

# 蛍光 XAFS による環境浄化植物における重金属蓄積機構の解明 Study on Accumulation Mechanism of Heavy Metal Accumulation in Phytoremediation Plants by Fluorescence XAFS Analysis

保倉明子<sup>1,2\*</sup>, 北島信行<sup>3</sup>, 寺田靖子<sup>4</sup>, 中井 泉<sup>2</sup>  
Akiko Hokura<sup>1,2\*</sup>, Nobuyuki Kitajima<sup>3</sup>, Yasuko Terada<sup>4</sup>, and Izumi Nakai<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University, Waseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8050, Japan.

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8601, Japan

<sup>3</sup>Fujita Co., Ono, Atsugi, Kanagawa, 243-0125, Japan

<sup>4</sup>SPring-8, JASRI, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan.

\*e-mail: hokura@rs.kagu.tus.ac.jp

ある種の植物は生育の過程で土壌や水から鉛やカドミウムなどの重金属を取り込み、体内において高濃度に蓄積することが知られている。最近、このような植物を用いて重金属汚染土壌の浄化を行うファイトレメディエーションが環境にやさしい技術として注目され、既にわが国や米国では、ヒ素やカドミウム汚染除去技術として実用化されつつある。しかし、特定の植物だけが重金属に耐性を持ち、かつ高濃度に蓄積できる機構についてはよくわかっていない。我々は放射光マイクロ蛍光 X 線イメージングと蛍光 XAFS 解析をこれらの植物に適用し、重元素の蓄積部位と化学形態を明らかにすることで、その蓄積機構の解明を目指している[1-3]。本講演では、ヒ素を蓄積するモエジマシダ (*Pteris vittata* L.) およびカドミウムを蓄積する数種の植物についての研究成果を紹介する。

## 【ヒ素を蓄積するモエジマシダ】

ヒ素汚染土壌で栽培したモエジマシダを試料とした。植物に吸収されたヒ素の化学状態を調べるため、鉢植えのシダをそのまま生きた状態でヒ素の XAFS 測定に用いた。測定は PF BL-12C で行った。1 mm 程度の放射光 X 線を使い、モエジ

マシダの葉や中軸など各部位におけるヒ素の *in vivo* 化学状態分析を行った結果を図 1 に示す。土壌中でヒ素は 5 価で存在するが、モエジマシダの葉 (羽片) ではほとんどのヒ素は 3 価として存在することが明らかになった。中軸では 5 価と 3 価のヒ素が共存していることから、モエジマシダの根だけではなく、地上部、特に中軸から羽片にかけて還元作用がはたらいっているといえる。シダに取り込まれたヒ素の 90% は葉に蓄積されることから、このヒ素の還元機構にヒ素大量蓄積の謎をとく鍵がありそうである。

## 【カドミウムを蓄積する植物】

ハクサンハタザオ、ヘビノネゴザ、タバコをそれぞれ Cd 添加条件で栽培した。根、茎、葉の部位別に採取し、凍結乾燥後に粉碎し錠剤化して XAFS 測定に用いた。各試料の XAFS スペクトルは、PF BL-9A、PF-AR NW10A で、それぞれ Cd LIII 吸収端 (3.54 keV)、Cd K 吸収端 (26.7 keV) について測定した。また CdO、酢酸 Cd、ペクチン酸 Cd、CdS、メタロチオネイン Cd、ファイトケラチン (PC)Cd などの参照物質も測定した。

ハクサンハタザオの XAFS スペクトル解析の結果、根、茎、葉のいずれの部位

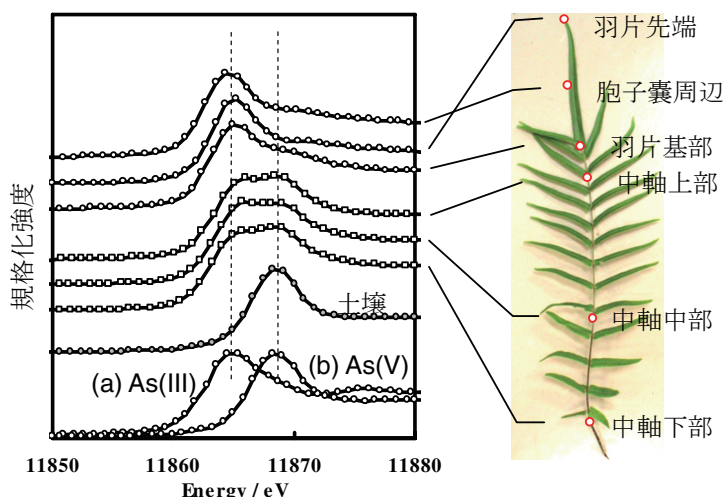


図 1 モエジマシダの各部位および栽培土壌におけるヒ素の K 吸収端 XANES スペクトル  
参照物質(a)  $As_2O_3$ , (b)  $H_3AsO_4$   
ビームサイズ 1 mm×1 mm, エネルギーステップ 0.86 eV, 測定時間 1-3 秒/点.

でも Cd は酸素と結合しており、カルボキシル基をもつような有機酸との結合であることがわかった。一方、タバコでは

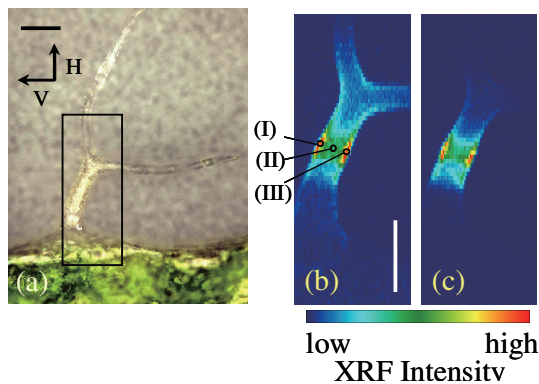


図2 Cd蓄積植物ハクサンハタザオの毛状突起細胞トライコームにおける $\mu$ -XRFイメージング (a)測定範囲, (b) Cd, (c) Zn. 測定範囲  $204 \mu\text{m}$  (H)  $\times 81 \mu\text{m}$  (V), ビームサイズ  $3.8 \mu\text{m}$  (H)  $\times 1.3 \mu\text{m}$  (V), ステップサイズ  $3 \mu\text{m}$  (H)  $\times 1 \mu\text{m}$  (V), 測定時間  $0.3$  秒/点. (I)-(III) :  $\mu$ -XANES の測定点. スケールバー :  $50 \mu\text{m}$ .

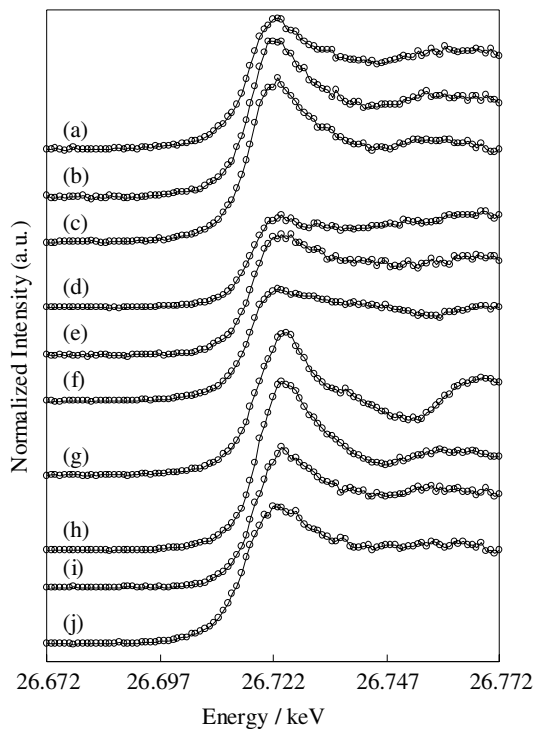


図3 ハクサンハタザオのトライコームに蓄積された Cd の K 吸収端  $\mu$ -XANES スペクトル (a)-(c) : 図2の I-III に対応, (d)-(j) : Cd 参照物質. (d) フタル酸-Cd, (e) マロン酸-Cd, (f) CdS, (g) CdO, (h) 硝酸 Cd 水溶液, (i) 酢酸 Cd, (j)  $(\text{Im})_6\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . ビームサイズ  $3.8 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$ , エネルギーステップ  $1 \text{ eV}$ , 測定時間  $1-4$  秒/点

いずれの部位でも PC-Cd のような硫黄と結合した化学種であることが示唆された。

また SPring-8 BL37XU において、ハクサンハタザオの蛍光 X 線イメージングを行った。分析には、ビームサイズ約  $1 \mu\text{m}$  角の高エネルギー X 線 ( $37 \text{ keV}$ ) を用いた。その結果、Cd は葉表面の毛状突起細胞において高濃度に蓄積されていることが明らかとなった。直径  $20 \mu\text{m}$  程度の微細な細胞において Cd はリング状に分布していた (図2)。ハクサンハタザオのトライコームは一つの細胞から構成されているので、細胞内において Cd が隔離 (Compartmentation) されているといえる。この蓄積部位において、Cd の K 吸収端  $\mu$ -XANES スペクトルを測定したところ、Cd は酸素あるいは窒素と結合していることがわかった (図3)。高エネルギー X 線マイクロビームの有用性を実証することができたといえよう。

このように、蛍光 XAFS 解析は植物中の重金属元素の非破壊分析に大変適した手法であり、特に X 線マイクロビームを用いることで、植物に蓄積された重金属元素の化学形態を細胞レベルで明らかにすることができた。しかしながら、生体における重金属化合物の吸収、輸送に関しては、まだ未解明の部分が多い。植物の生理機能とあわせて理解するためには、できるだけ非破壊測定が望ましいことから、今後も放射光を利用した分析の活躍が期待される。

#### References (参考文献)

- [1] A. Hokura, et al.: *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 321 (2006).
- [2] A. Hokura, et al.: *Chem. Lett.*, **35**, 1246 (2006).
- [3] N. Fukuda, et al.: *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 1068 (2008).