生物に高濃度に濃縮された元素に対する蛍光 XAFS 測定
Fluorescence XAFS Study for Elements Highly Accumulated in Living Organisms

沼子　千弥
Chiya Numako

The University of Tokushima,Minami-josanjima 1-1, Tokushima, 770-8502, Japan.
*e-mail: numako@ias.tokushima-u.ac.jp

１．生体濃縮現象

生物は、常に環境と物質・エネルギーのやりとりをしている。進化・淘汰の歴史の中で、生物は環境の中から自らの生命活動に有用な元素を選択し、積極的に体内に取り込む機構を発達させてきた。生物が環境より高濃度に特定元素を濃縮する現象を、生体濃縮現象と呼ぶ。生物の種類により、取り込まれる元素の種類と量は異なり、時に、重元素を非常に高濃度に濃縮する生物も発見されている（表１）。これらの生物が、生命活動に伴う低いエネルギーで、環境から高効率に特定の元素を選択的に濃集しているメカニズムを解明することができれば、遠くない将来に迫る資源の枯渇問題や低エネルギーでの材料合成に、大きく貢献することが可能である。また、これらの元素が生体内でどのような役割を果たしているのかという問題を解決することも重要であり、そのためには、生物が生きた状態で、または生体内に存在する状態を保持したまま、これらの元素の化学状態を調べることが必要である。

2.　蛍光 XAFS 法の利点

この生体濃縮の研究を行う上で、Ｘ線吸収微細構造法(XAFS)は、以下のような様々利点を有している。

1) 特定元素の酸化状態や局所構造など多くの情報が得られる
2) 基本的にはＸ線吸収スペクトルの測定であり、入射Ｘ線と透過Ｘ線（蛍光収量）を計測することのできる航路に試料を置くことができれば、気体・液体・固体などどのような状態の試料でも測定を行うことが可能
3) 種々の元素が混在する試料の中で特定元素の吸収端スペクトルを選択的に測定することができる

加えて、蛍光法を適用することで、試料が不均質で、また目的元素が透過法の適切な濃度より低い場合でも XAFS 測定が可能となった。このように蛍光 XAFS 法は、生物に濃縮された重元素の非破壊状態分析に、最も適した分析法の一つである。

表１　重元素を高濃度に濃縮する生物

生物種	主要沈着組織	局在場所	濃縮元素	濃度(ppm)	濃縮係数**
エラコ	エラ	表皮細胞	V	5100	2× 106
マダコ	エラ心臓	細胞内顆粒	Co, Ni, U	120	4× 105
ワスレガイ	腎臓	細胞外顆粒	Mn, Zn, Ca, P	44200	2× 107
シャコガイ	腎臓	細胞内顆粒	Mn, Zn, Ca, P	3270	3× 10^5
ヒザラガイ	歯舌	歯冠	Fe, Ca, P	101000	4× 10^8
カサガイ	歯舌	歯冠	Fe, Si	41200	1× 10^8

３．エラコに濃縮したバナジウムに対する蛍光 XAFS 測定

ホヤは血球細胞に鉄ではなくバナジウムを用いている。このことから、バナジウムが鉄に代わる酸素運搬物質として活用されているのではないかと考えられ、研究が行われてきている。一方、ゴカイの一種であるエラコ(*Pseudopotamilla occelata*)がホヤよりもさらに高濃度にバナジウムを濃集していることが明らかとなった。エラコは環形動物・ケヤリムシ科に属し、主に東北地方の海に生息している。エラコの場合、バナジウムは血球細胞ではなく、呼吸と摂餌を行う鰓冠の上皮細胞の液胞に局在しており、その濃度は体全体で 500 μg/g、鰓冠で 5,500μg/g、上皮細胞の液胞で 100,000μg/g にも達する。このエラコに濃集したバナジウムの XAFS 測定を PF BL7C に既設の XAFS 測定システムと Lytle 型検出器を用いて行った。エラコは石巻で採集を行い、３個体分をポリエチレンの袋に入れて、生きたまま測定に用いた。１スペクトルにつき約 1 時間の測定時間をかけたが、測定終了後もエラコは生きていた。また比較のために、死んでから乾燥させたエラコについても、同様に測定を行った。バナジウムの酸化状態を確認するために V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}を含む構造既知の標準試料もエラコと同様の条件で測定を行った。

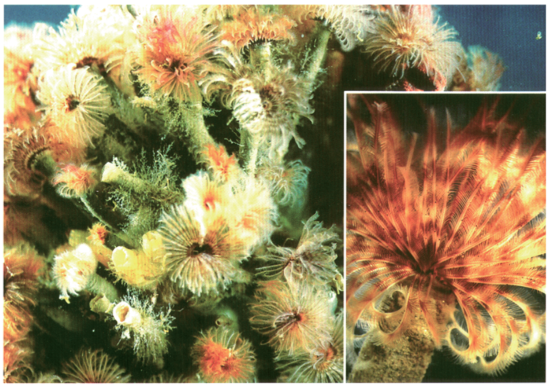

写真１　エラコ(*P. occelata*)

図１に標準試料とエラコの V K-edge XANES スペクトルを示す。V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}を含む標準試料の XANES スペクトルを比較すると、V^{3+} から価数が高くなるにつれ、プレエッジピークの強度が高くなることがわかった。エラコのスペクトルでは、生きたままではプレエッジピークがほとんど見られず、V^{3+}の状態で損存在すること、また死後乾燥させたものでは、プレエッジピークの強度が高くなっており価数の高いバナジウムが混在してきていることが示唆された。これらより、エラコは生きたままではバナジウムを３価に保っているが、死ぬとそのシステムがなくなり、バナジウムが空気酸化を受け高価数になっていると、推察された。

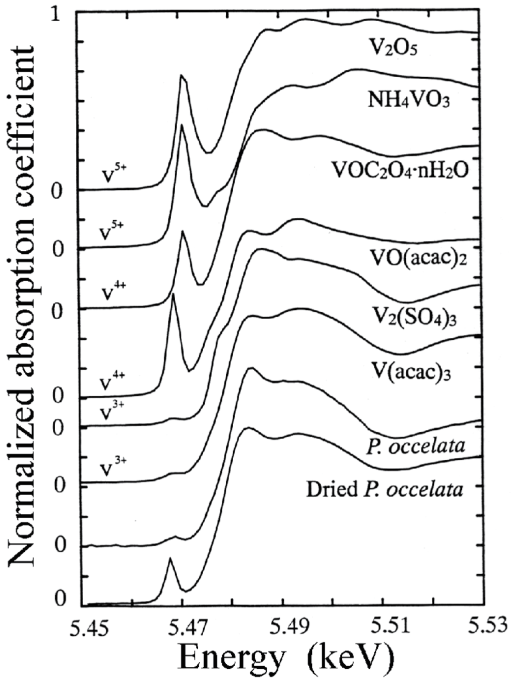

図１　エラコと標準試料の V K-edge XANES スペクトル

Reference：
1) T. Ishii *et al*, *Naturwissenschaften*, **80**, 268-270 (1993).