

BL-4A, BL-12C

### 放射光マイクロビームを用いた蛍光 X 線分析と XAFS による モエジマシダのヒ素蓄積機構の研究

○保倉明子<sup>1</sup>, 柏原輝彦<sup>1</sup>, 小沼亮子<sup>1</sup>, 福田直樹<sup>1</sup>, 中井 泉<sup>1</sup>,  
北島信行<sup>1,2</sup>, 寺田靖子<sup>3</sup>, 齋藤宏之<sup>4</sup>, 阿部知子<sup>4</sup>

(1: 東京理科大学理学部, 2: フジタ, 3: JASRI SPring-8, 4: 理研)

【はじめに】最近、イノモトソウ科のモエジマシダ (*Pteris vittata* L.) はヒ素汚染土壌で生育すると、乾燥重量あたりのヒ素濃度に換算して  $22000 \mu\text{g g}^{-1}$  という非常に高濃度のヒ素を蓄積することが初めて見いだされ[1]、植物を用いて土壌などの環境修復を行うファイトレメディエーション技術実用化の切り札として期待が高まっている。しかし、モエジマシダがヒ素を高濃度に蓄積する生理機構については未解明の点が多い。これは植物などの生体試料を非破壊で分析する手法が限られていたことが原因のひとつといえる。我々は、放射光マイクロビームを用いた蛍光 X 線分析による 2 次元の元素分布および蛍光 XAFS によるヒ素の状態分析から、このシダにおけるヒ素の蓄積機構について知見を直接得ることを目的として研究を行なっている。

【実験】BL-4A では、多層膜モノクロメーターで単色化した放射光を Kirkpatrick-Baez (K-B) ミラーで集光して得られる 5 ミクロン程度のマイクロビームを利用できる。マイクロビームを試料に照射し、試料ステージを走査して蛍光 X 線 2 次元イメージングを行った。X 線はヒ素の励起効率がよいエネルギーに設定し、試料から発生した蛍光 X 線は Si(Li) 半導体検出器を用いて検出した。

一方、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを蛍光法で測定し、ヒ素の化学状態、特にその価数についての評価を行った。シダを生きたままの状態での分析をするため、ビームラインのハッチ内に栽培した鉢植えのシダを持ち込み、非破壊分析を実施した。ビームサイズは約 1 mm 程度であり、この空間分解能で各部位の化学状態分析を行うことができる。測定箇所は X 線の照射位置を示すレーザーポインターを使って選択・調整した。また栽培に用いたヒ素汚染土壌も測定に供した。検出器には多素子の Ge 半導体検出器を用い、試料から発生する As K $\alpha$  線を検出した。

【結果と考察】 $\mu$ -XRF イメージングにより、羽片周縁の断面におけるヒ素、カリウム、カルシウムの 2 次元分布が得られた。その結果、ヒ素は孢子嚢基部において、特に高濃度に蓄積されていることが明らかとなった。また植物の必須元素であるカリウムやカルシウムが孢子嚢にも分布しているのに対しヒ素はほとんど含まれておらず、孢子嚢基部に蓄積することにより孢子嚢にヒ素が移行するのを止めているという非常に興味深い結果となった[2]。

各組織で得られたヒ素の XANES スペクトルを、価数が既知の 3 価と 5 価のヒ素化合物 ( $\text{As}_2\text{O}_3$  と  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) のスペクトルと比較を行なった。栽培土壌ではヒ素は 5 価で存在しているが、植物体に取り込まれた後では、XANES スペクトルの吸収端のエネルギーは低エネルギー側に移動し、ヒ素が 3 価に還元されたことによる明瞭なケミカルシフトが見られた。葉状体の上部に位置する羽片や孢子嚢周辺においてヒ素は 3 価として存在していたことから、土壌から取り込まれたヒ素がシダの中で 3 価へと還元されていることがわかった。一方、中軸部分では 3 価と 5 価のヒ素が共存しているが、その割合が下部から上部へと徐々に変化するような系統的な変化は見られなかった。輸送の過程で次第に還元されているのか、それともある特定の組織で還元されているのか、詳細な検討が今後の課題である。少なくとも根においてヒ素が全て 3 価へ還元されるわけではなく、地上部でも還元作用が働いていることが示された[2]。

[1] L. Q. Ma, K. M. Komar, C. Tu, W. Zhang, Y. Cai and E. D. Kennelley: *Nature*, **409**, 579 (2001).

[2] A. Hokura, R. Onuma, Y. Terada, N. Kitajima, T. Abe, H. Saito, S. Yoshida and I. Nakai, *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 321 (2006).