

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  
シダにおける重金属蓄積機構の研究

保倉明子<sup>1</sup>, 三尾咲紀子<sup>1</sup>, 柏原輝彦<sup>1</sup>, 中井 泉<sup>1</sup>, 北島信行<sup>1,2</sup>, 後藤文之<sup>3</sup>, 阿部知子<sup>4</sup>

(1: 東理大理, 2: フジタ, 3: 電中研, 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。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 による元素の状態分析から、このような重金属蓄積植物における高集積機構の解明を目的として研究を行なっている[2]。本研究では、銅、鉛、亜鉛、カドミウムなど様々な重元素の高集積植物であるヘビノネゴザに着目した。ヘビノネゴザは日本固有種であり、古くから金属鉱床地帯の指標植物として用いられている。

【実験】足尾銅山(栃木県)および多田銀山(兵庫県)で採取されたヘビノネゴザ胞子体を試料とした。適宜重金属を添加して栽培して試料とした。胞子体の茶色く変色した古い根、比較的若い根、古い葉柄、若い葉柄について、垂直スライサーで厚さ  $200 \sim 300 \mu\text{m}$  の切片を作成した後、凍結乾燥処理を行った。調製した試料をアクリル製ホルダーに保持し、蛍光 X 線二次元イメージング測定を行った。放射光蛍光 X 線 2 次元イメージング測定は PF BL-4A で行った。分光結晶 Si(111)または複多層膜ミラーで単色化し、K-B ミラーまたはポリキャピラリーを用いて形成した X 線マイクロビームを用いた。一方、PF BL-9A および 12C で、Pb L 吸収端と Cu K 吸収端について蛍光 XAFS 測定を行った。分光結晶 Si(111)で単色化した X 線を照射し、試料から発生した蛍光 X 線を 19 素子 SSD で検出した。測定試料にはヘビノネゴザ胞子体を根、古い葉柄、地上部に分けて、凍結乾燥処理後、粉碎して錠剤成型したものをを用いた。また比較のための参照試料として、酸化鉛、硝酸鉛、酢酸鉛、酸化銅、硝酸銅、酢酸銅などを測定した。

【結果と考察】蛍光 X 線二次元イメージングの結果、古い根では Cu、Pb はいずれも表皮と皮層の細胞壁に分布していたのに対し、若い根では Cu は根の組織全体に、一方 Pb は表皮に多く蓄積されていた。同様の試料について SEM による観察を行ったところ、古い根は細胞内が空洞であるのに対し、若い根では細胞内組織が密な様子がみられ、このような構造の違いが重金属の蓄積に反映されていることが示された。また、地下部の古い葉柄では維管束周囲にある細胞に Cu、Pb が蓄積されていたのに対し、若い葉柄では維管束とその周囲の細胞層に Pb が分布しており、この細胞組織が Pb の輸送および蓄積に関与している可能性が示された。一方、Pb の XANES 分析の結果、根、古い葉柄、地上部において、その化学形態の違いは見られなかった。Cu も同様であった。また、鉛も銅も 2 価であることがわかった。さらに鉛は酢酸鉛のようなカルボキシル基を持った化合物と結合している可能性が示された。

[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, I. Nakai: *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 321 (2006).



図 重金属蓄積植物ヘビノネゴザ