

PIXE 法を用いたアジサイ中の Al 分布測定

(環境計測) 柳川 昌逸

1. はじめに

Al は土壤中に多く存在する元素であるが、土壤の酸性度が増すと溶け出して Al^{3+} となる。近年、酸性雨の影響で土壤の酸性度が増し Al や他の重金属が溶け出し植物に大きな被害を与えている。特に、 Al^{3+} は植物に対して強い毒性を示し、根の伸張阻害などを引き起こす。酸性土壤を農業に利用できる土地として活用できるように、土地改良や Al 耐性のある品種や遺伝子の調査が様々な分野で行われている。

その Al イオンを無毒化して体内に蓄積する植物はお茶や熱帯雨林の植物などで確認されており、アジサイもその 1 つとされている。アジサイはさらに青色の発色に Al を用いていると言われていて、色素のアントシアニンに Al イオンを加えると安定的な青色を発色することから、アントシアニンと錯体構造を形成することで Al を無毒化して青色を発色すると考えられている。青色の花弁には Al が多く含まれているが、アジサイの種類は非常に豊富で花の形や色も様々である。そこで、アジサイの種類を増やして品種が異なっても Al 量は花の色によって同じような傾向を示すのかを測定した。

また、植物にとって有害である元素が植物内で無毒化され葉や花に輸送された後に、どのような位置に蓄積されているのかを特定するために μ -PIXE を用いてアジサイ葉での元素分布をマッピングした。 μ -PIXE は入射イオンを数 μm に絞り 2 次元にスキャンすることで試料内の元素分布を測定する手法である。 μ -PIXE は目的元素の分子構造やイオン状態の特定はできないが、試料内に含まれている他の元素を同時にマッピングできるために元素同士の相関関係などを知ることができる。この手法を用いアジサイの葉を葉脈に対して垂直方向に切り断面を作成してアジサイ中の Al 分布を測定した。

2. 試料作成

2.1 濃度測定試料

試料として、青い花のアジサイ 5 種類 (城ヶ崎:Ab1、ホンアジサイ:Ab2、ブルースカイ:Ab3、クリスマス:Ab4、ロゼア:Ab5)、赤い花のアジサイ 2 種類 (ロシタ:Ar1、サンセット:Ar2)、白い花のアジサイ 1 種類 (ヤマアジサイ:Aw1) を京都府立植物園で採取した。さらに、同じ品種で花の色が異なる紫陽花で Al 濃度の比較を行うために、京都府立大学に咲いていた同じ品種の青色と赤色のアジサイ (府大アジサイ青:Ab6、府大アジサイ赤:Ar3) をそれぞれ採取した。アジサイはさらに花、葉、茎の 3 種類に分類し合計 30 サンプルを用意した。

採取したアジサイは凍結乾燥し粉末にして、マイラー膜の上に 200 μg 程度を載せた。そこに濃度測定のための標準元素として濃度 1,000 mg/l の Co 標準液 2 μl を滴下した。ターゲットのサイズは測定するビーム径よりも小さくなるように作成した。

2.2 μ -PIXE を用いた葉断面での Al マッピング試料

測定は真空中で行うので生体内の脱水が必要であるが、その際にも断面構造を破壊しないように作成する必要がある。そこで、凍結乾燥したアジサイで断面を作成した。

測定に用いるアジサイは Al 濃度や pH を制御するために水耕栽培で栽培した。ポットの中に Al 濃度 2.0 mg/l の養分液を入れ、イオン化するように pH4 に調整して 3 ヶ月間栽培した。その葉を凍結乾燥して、幅 2mm 程度に切り出して、ピスに挟みこんでカミソリ刃により断面を作成した。作成した試料は後で示すように乾燥の際にも断面が押し潰されていないことが確認できた。

3. PIXE 測定

PIXE はイオンビームを試料に照射し、試料内の元素の内殻電子を弾き飛ばすことで、外郭の電子が内郭に落ちてくる際に放出する特性(蛍光)X 線を検出する。それにより、試料内の元素を特定する方法である。

測定は若狭湾エネルギー研究センターの 5 MV タンデム型加速器で濃度測定は 2.5 MeV、 μ -PIXE 測定は 3.5 MeV の He^{2+} を用いて行った。PIXE では一般的に H^+ ビームを使って測定を行うが、このときのアブゾーバーは 80 μm の厚さが必要となる。アブゾーバーは H^+ の散乱粒子が検出器に侵入して測定の妨害を起こさないように最低限の厚さが必要となる。しかし、Al(1.49 keV)の X 線エネルギーが

低くアブゾーバーにより大きく減衰する。図 1 は横軸に X 線エネルギー、縦軸に X 線透過率としたときの厚さによる変化を示している。8 μm は入射粒子を He^{2+} にしたときに必要な膜厚である。この図から Al の透過率は 4 桁程の違いが出るので、Al を計測するには He^{2+} イオンを用いて行った。

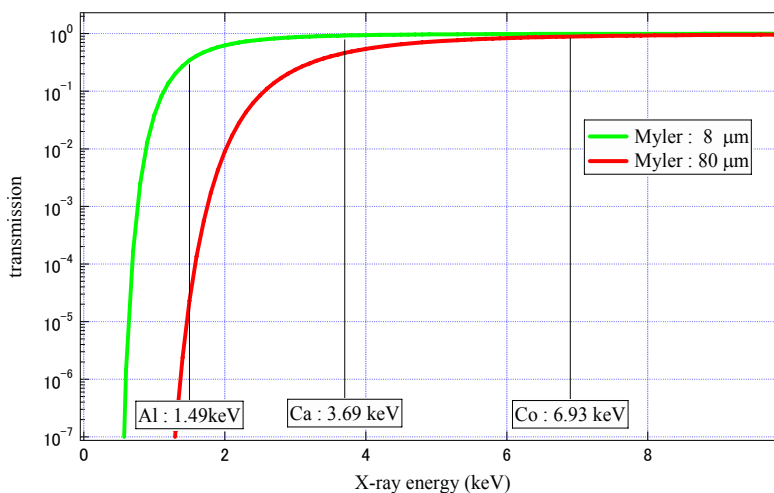


図 1 X 線のマイラー膜での透過率

3.1 Al 濃度測定での測定条件

ビームサイズはターゲットを覆うことのできるよう 5×5 mm^2 程度の大きさにした。X 線検出には、分解能 152 eV 程度の Si(Li)検出器を用いて、アブゾーバーは 8.5 μm 厚のマイラー膜を取り付けた。ビーム電流量は 30 nA、積分電荷量は 10 μC 、測定時間は 6 分程度であった。

3.2 μ -PIXE 測定

μ -PIXE 測定は、ビーム径 10×10 μm^2 、電流量 150 pA、測定範囲 500×500 μm^2 で行った。

4. 結果

4.1 アジサイ中の Al 濃度測定結果

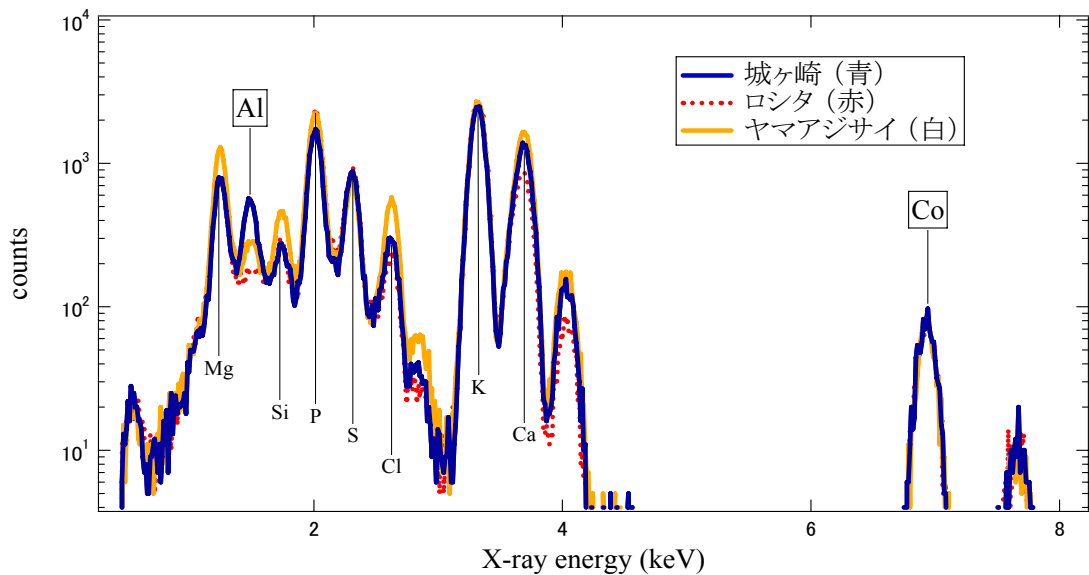


図2 アジサイ花のスペクトル

測定したアジサイの花での PIXE スペクトルを図2に示す。横軸は X 線のエネルギー、縦軸はカウント数である。濃い実線は花が青い城ヶ崎(Ab1)、点線が赤い花のロシタ(Ar1)、淡い実線が白色であるヤマアジサイの花(Aw1)でのスペクトルである。Al でのスペクトルのピークを比較すると、最もピークの高いのが青い花である城ヶ崎(Ab1)、次に白色のヤマアジサイ(Aw1)、そして赤い花であるロシタ(Ar1)の順にカウント数が多いことがわかる。濃度は Al のピークエリアと内部標準として滴下した Co のピークエリアの比から算出した。

Al 濃度の計算結果を図3にグラフで示した。横軸にアジサイの品種で花、葉、茎の順に示している。縦軸は濃度 ppm (mg/kg)で、誤差はエラーバーで表示している。誤差は大体 10%以下で、最も多いもので 17%程度であった。

アジサイ中の Al 濃度を部位ごとで比較すると、アジサイの品種にかかわらず花と葉では同程度もしくは葉のほうが高く、茎では色や品種に限らずほぼ同程度の Al が存在した。

花の色ごとで見ると、測定した全ての品種の花と葉において赤い花のアジサイよりも青い花のアジサイのほうが高く、平均すると 4 倍程度の差が出た。ブルースカイ(Ab3)の葉で 2100 ppm と測定した中で最も多く、花での最大は城ヶ崎(Ab1)で 810 ppm であった。一方、茎ではほとんどの品種で一番少なく青い花でも 300ppm と低濃度であった。また、白い花のアジサイでの Al 濃度値は花と葉では青い花よりは低い赤い花よりは高いという結果になった。京都府立大学に咲いていた同じ品種で色の異なるアジサイは、同じ品種であっても青い花の紫陽花のほうが花、葉、茎全てで赤い花のものよりも濃度が高かった。以上の結果から、どのような品種であっても青色の花のアジサイには、赤色や白色のものよりも Al 濃度が高いことがわかった。

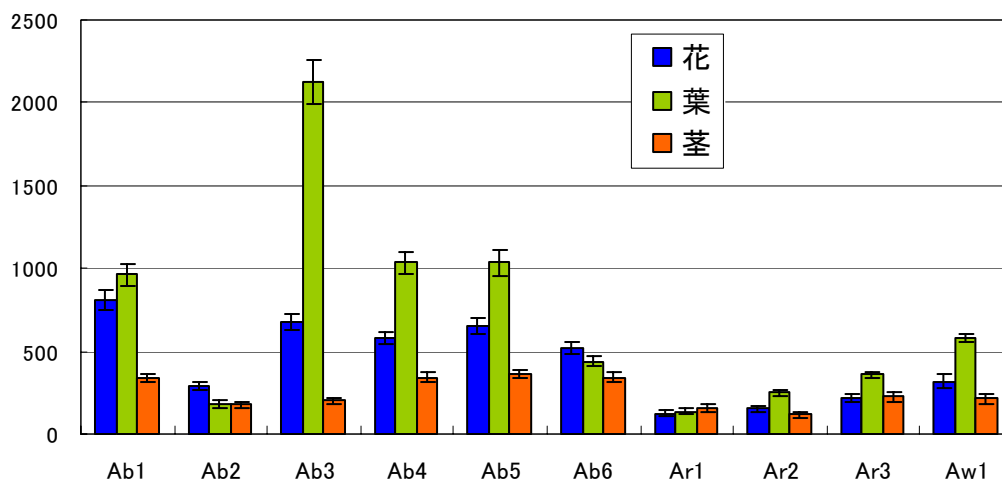


図3 品種ごとでのアジサイ中のAl濃度[ppm(mg/kg)]

4.2 μ -PIXEを用いた葉断面でのAl分布

図4はアジサイ葉の断面(図3)でのAl分布をマッピングした結果である。縦軸、横軸とも測定領域を示しており単位は μm である。葉の断面は幅 $250\mu\text{m}$ 程度であった。濃淡はAlの相対比で示しており、Alのカウント数はKやPと比べて一桁ほど少なかった。

Alの分布を見ると、全体的にほぼ均一に分布しているが維管束の周りに少し多く存在していた。植物の必須元素であるPやKにも同じような分布がみられたことから、これは根から吸い上げられた養分と共にAlが送られてきて輸送経路である維管束から細胞に送られる途中であるためと思われる。比較として同じAl蓄積植物であるお茶の葉で測定を行なったところ、お茶は表皮に局在していた。一方、アジサイはお茶の葉とは異なりAlを葉全体に蓄積していた。アントシアニンは植物細胞内の液胞に存在していることから、Alも葉全体に蓄積していると考えられる。



図3 アジサイ葉の断面

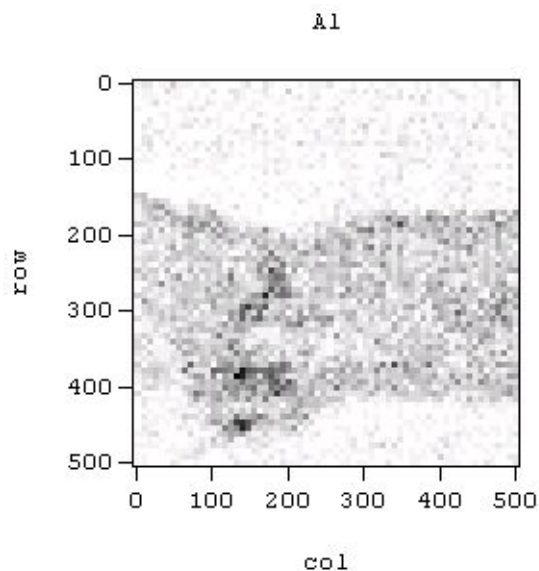


図4 アジサイ葉の断面でのAl分布