

## ELEMENTAL MAPPING IN PLANTS USING SUBMILLI-PIXE CAMERA

Hiromichi Yamazaki<sup>A)</sup>, Keizo Ishii<sup>B)</sup>, Shigeo Matsuyama<sup>B)</sup>, Ryouhei Watanabe<sup>C)</sup>, Kumiko Tashiro<sup>C)</sup>,  
Chihiro Inoue<sup>C)</sup>, Youhei Kikuchi<sup>B)</sup>, Yu Kawamura<sup>B)</sup>, Ryouhei Oyama<sup>B)</sup><sup>A)</sup> Cyclotron and Radioisotope Center,

Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

<sup>B)</sup> Department of Quantum Science and Energy Engineering,

Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

<sup>C)</sup> Graduate School of Environmental Studies

Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

## Abstract

We have developed an in-air PIXE analysis system which provides elemental distribution images in a region of  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  with a spatial resolution of  $\sim 0.5 \text{ mm}$ . We call this system an in-air submilli-PIXE camera. This system consists of a submilli-beam line, beam scanners and a data acquisition system for elemental mapping. We applied the in-air submilli-PIXE camera to phytoremediation research. Phytoremediation is a technology for cleaning metal-contaminated soils using plant physiology. *Pteris vittata*, which is known as a hyper-accumulator of As, was analyzed by the in-air submilli-PIXE camera. Elemental images of leaves were obtained *in-vivo* without sample preparation. Elemental map of the leaves showed that arsenic was accumulated in the edges of *Pteris vittata* leaves. From these findings, it is possible to reveal the distribution of heavy metals and their location in the plant using the submilli-PIXE camera. PIXE analysis is an effective tool for undertaking phytoremediation research.

## 大気サブミリPIXEカメラによる植物内元素マッピング

## 1. はじめに

PIXE(Particle Induced X-ray Emission)分析法とは、試料に粒子ビームを照射し放出される特性X線を測定することにより、試料中に含まれる元素の同定をする分析法である<sup>1)</sup>。通常のPIXE分析法では、直径数mmのビームスポットで試料を照射するため、微量元素が一様に分布しているか、不均一に分布しているかの情報を得ることはできない。そこで、試料を破壊することなく、そのままの状態で元素分析することをめざして、サブミリメートルの空間分解能を持ち、数 $\text{cm}^2$ の領域内で、試料を破壊することなく分析できる大気サブミリPIXEカメラの開発を行い、植物の葉と根のそのままでの分析に応用した。

## 2. サブミリPIXEカメラ

大気サブミリPIXEカメラは、東北大学工学部のダイナミトロン実験室に設置した。ダイナミトロン加速器は最大電圧4.5MVのシングルエンド型で、高電圧ターミナル内にデュオプラズマトロン型イオン源が備えており、水素、重水素、ヘリウムイオンの加速が可能である。ビームブライツネスは $3.3 \text{ pA} \cdot \text{mrad}^{-2} \text{mm}^{-2} \text{MeV}^{-1}$ で、最大電流は3mAである。サブミリビームの形成は、四重極レンズを用いることも考えられるが、ビームのブライツネスが高いことに着目し、二連のスリットを用いて、発散成分の少な

いビームのみを取り出し形成することにした。図1にサブミリビーム形成システムの模式図を示す。

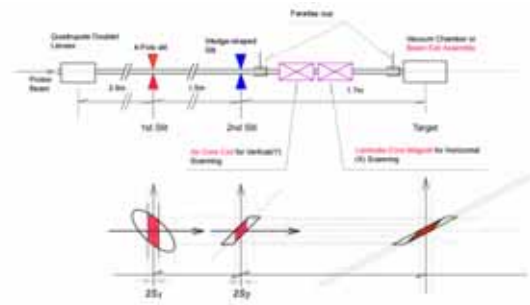


図1 サブミリビーム形成システムの模式図

2連のスリット間距離は1.5mとした。上流側のスリットは2mm厚の銅製で4極型とした。大電流に耐えるため水冷としている。下流側のスリットは、ビームの半値幅を決定するため、精度良く設定が可能ないように、0.1mm厚のタンタル製のくさび形スリットとした。空間分布を測定するためには、ビームをスキャンするか試料を動かす必要があるが、試料のダメージを防ぐためには、ビームを高速にスキャンすることが望ましい。そこで広い範囲を高速でスキャンするために、垂直方向については空芯電磁石、水平方向については積層電磁石を用い、最大 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ の範囲での高速スキャンが可能となった。

これらの電磁石はファンクションジェネレーターによりコントロールされる。

そのままの分析のためには、ビームを大気に取り出し、試料を大気中に置く必要がある。そこで、12.5 $\mu$ mカプトン膜を通してビームを取り出すことにした。カプトン膜のビームに対する寿命は十分長く、直径0.7mm、100nAのビームに対しても2000秒以上であった<sup>2)</sup>。図2にビーム取り出し部を示す。3 $\times$ 3cm<sup>2</sup>のスキャンビームが取り出し可能なように、取り出し部の膜の直径を50mmとした。一般的な試料を分析する際、低エネルギーX線は発生量が多く、またX線のエネルギーの間隔が狭い。そのため低エネルギーのX線を測定するためには、薄い入射膜と分解能が要求される。一方、高エネルギーのX線は発生量が少ないが、X線のエネルギー間隔が広い。そのために、分解能はさほど要求されないが、面積の大きい検出器が要求される。この相反する要求を満たすために、低エネルギー用と高エネルギー用の2台のX線検出器を使用するシステムを構築した。大気中でのエネルギーの損失や広がり、X線の吸収を最小にするため、試料は膜のすぐ後に取り付ける。

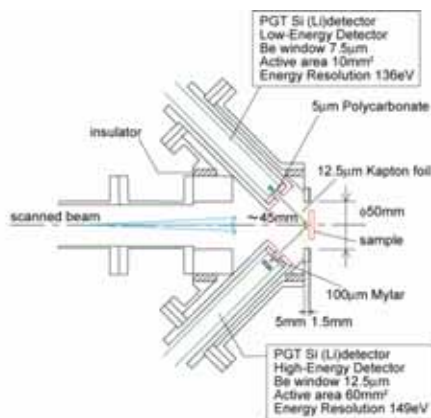


図2 ビーム取り出し部

試料は元素の空間分布は、先に述べたようにビームを二次元的にスキャンし、X線を検出すると共に、位置情報をリストデータとして収集する方式とした。図3に、開発したデータ収集装置とビームのスキャンシステムの概略図を示す。汎用のマルチパラメータデータ収集装置に位置測定用のADCを加えたものであり、パルス波高用のADCと位置測定用のADCからなる。2台のX線検出器を用いる事により、低エネルギーから高エネルギーのX線を、パイルアップ等によるスペクトルの歪みを受けることなく検出可能となった。本システムは、4台までの検出器の接続が可能で、PIXE分析ばかりでなくRBSやPFS法等の他のイオンビーム分析法との併用も可能である[3]。

システムの中核は汎用のマルチパラメータデータ

集装置 (Laboratory Equipment, LN-9000) であるが、位置測定用のADCは市販品がないので、逐次比較型ADCを用いて製作した。4台の波高用のADCの内の1台に信号が入ると位置測定用のADCがビームのコントロール用の電圧を読み込む。AD変換後に (ADC Noと波高、X座標、Y座標)の形式でリストデータとして1イベント毎にハードディスクに取り込まれる。2台以上のADCに信号が入った場合はADC No.と波高が追加されて1イベントとして取り込まれる。本システムは、測定中においてもデータのソーティングが可能で、指定した元素の空間分布や、領域毎のX線のエネルギー分布を表示することができる。

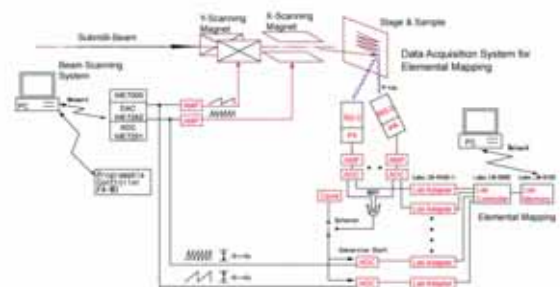


図3 データ収集系の模式図

### 3. サブミリPIXEカメラの性能

サブミリPIXEカメラの性能を評価するには、ビーム径の評価とPIXE分析システムの性能を総合的に評価する必要がある。試料上をビームでスキャンし、試料から発生するX線を用いて分解能を評価することにした。そこで、サブミリビームで幅1.5mmのタングステンリボンを走査し、それから発生する特性X線の収量曲線から分解能を評価することにした。この場合の収量曲線は、ビームプロファイルと試料の幅とのコンボリューションとなる。ビームプロファイルが既知の場合には、この積分曲線を数値的に求め、フィッティングすることにより、半値幅等を導出することが可能であるが、ビームプロファイルが未知であるため不可能である。そこで、導出した収量曲線を微分することでビームプロファイルを導出し、ビーム径を求めた。図4に得られたX線収量曲線を示す。その結果、真空中では、X:0.48mm, Y:0.25mm、大気中ではX:0.65mm, Y:0.54mmのビームを得ることができた。これらは同じ条件で求めたものであるが、大気中の場合には、カプトン膜と大気での散乱によりビーム径が広がったものと考えられる。また、真空中での場合にはビームハローは本心の1/1000程度であったが大気中の場合には、1/200程度となり大幅に悪化していることが分かった。しかしながら、ビームを大気に取り出しても0.6mm程度の分解能のビームが得られ、ハローについても、試料取り付け部を工夫すれば

影響を緩和できるので大きな問題にならないと考えられ、大気サブミリPIXE分析が可能になったといえる。

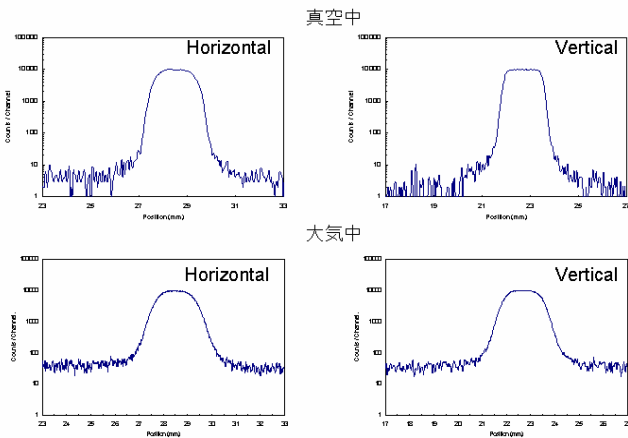


図 4 X線収量曲線

次に実際にプリント基板（ピッチ2.54mm）上を二次元的に走査し、Cuの元素分布画像を取得した。に得られたプリント基板のCuの元素分布画像を示す。直径1mmの穴の部分が見えただけでなく、0.5mmの基板の間隔についても明瞭に分離できていることが分かる。これにより、本システムはビームだけでなく、データ収集系についても正常に動作していることが分かった。

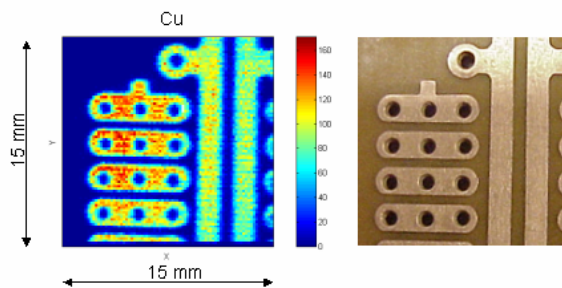


図 5 プリント基板の銅元素の元素分布画像

#### 4. 植物内元素のマッピング

開発した大気サブミリPIXEカメラを植物の重金属蓄積メカニズムの研究に応用した。これは、近年問題となっている土壌の重金属汚染を、植物が持つ生理的作用や、植物と土壌に生息する微生物などの共生関係を利用して修復するファイトレメディエーション（Phytoremediation）[4]技術を確立する上で非常に重要である。これまでの研究では、植物に吸収された重金属類を分析する際、植物体を灰化した後分析し全含有量を求める方法が広く採用されているが、大量の植物体試料を必要とし、時間と手間がかかる上、平均的な濃度しか求めることができ

なかった。大気サブミリPIXEカメラは、多元素を同時に分析することができるだけでなく、 $3 \times 3\text{cm}^2$ の領域で元素の空間分布を測定することが可能であるために、たとえば葉全体で多くの元素の空間的な分布を知ることができるため、これらの研究に非常に有効である。また、水分を多く含む植物を乾燥させることなく生きたままの状態での分析が可能であるので、乾燥の際の元素の移行による元素分布の変化を考慮する必要もないことから非常に有効であると考えられる。

ここでは高濃度のAsを体内に集積する植物として知られているモエジマシダ（*Pteris vittata*）を用い、As汚染土壌から移行したAsの植物体における分布状態を測定した。モエジマシダは農薬製造原料として使用していたAsに由来するヒ素汚染土壌を用いて栽培したものである。図に測定した羽片中での元素濃度分布の一例として、変色した羽片の元素分布画像を示す。CaとAsは羽片の周辺部に分布しており変色した部分と対応している。特にAsの場合は羽片の周辺部に顕著に集積している。Kは一樣に分布しているが、Asの濃度が高い部分はKの濃度が低くなっている。周辺部が枯死したために、電解質で移動度の高いKが抜け、Asが取り残されたのではないかと考えられる。

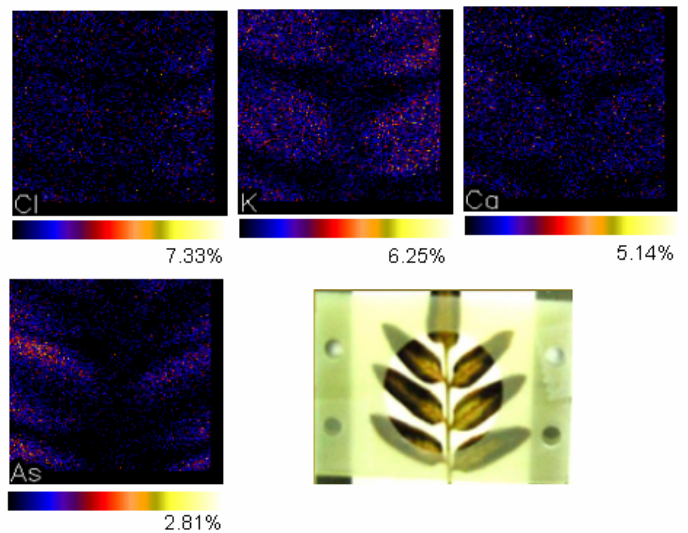


図 6 ヒ素汚染土壌で栽培したモエジマシダの変色  
が起きた羽片の元素分布画像

他の成長ステージで見ると、成長前期の羽片では、Caは一樣に分布しているがAsとKは先端部と羽片の端に分布しており、成長後期では、K, Ca, As共に羽片に一樣に分布している。このことから、As取り込み後、個体内でAsばかりでなく他の元素についても再配置が行われていると考えられる。変色が生じた羽片については、CaとAsは羽片の周辺部に分布しており変色した部分と対応している。また中軸では全く検出されておらず、土壌から吸収したAsは

すべて羽片に移行していることが分かった。

## 5. まとめ

植物試料をそのままの状態、元素の空間分布として測定することが可能な大気サブミリPIXEカメラを開発し、 $3 \times 3 \text{cm}^2$ の範囲を0.5mm程度の分解能で元素の空間分布を、大気中で測定することが可能となった。本システムをヒ素のハイパーアキュムレータであるモエジマシダの葉体中での元素分布の測定に応用した。その結果、葉の成長ステージによって元素の取り込まれ方が異なり、Asの取り込み後に濃縮箇所の再配置が行われ、更にAs濃度によって異なる集積機構が働いていることが分かった。葉全体での元素の空間分布を測定することの出来る大気サブミリPIXEカメラは、ファイトレメディエーション研究を進める上で必要な重金属の移行メカニズム解明において非常に有効な手段になると考えられる。

## 参考文献

- 
- [1] S.A.E.Johansson, J.L.Campbell and K.G.Malmqvist, Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry(PIXE) (John Wiley and Sons, 1995)
- [2] S.Matsuyama, J.Inoue, K.Ishii, H.Yamazaki, S.Iwasaki, K.Gotoh, K.Murozono, T.Sato and H.Orihara, AIP conference proceedings 475, Proc. 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, Denton, TX (1998), pp.480-483
- [3] S.Matsuyama, K.Ishii, A.Sugimoto, T.Satoh, K.Gotoh, H.Yamazaki, S.Iwasaki, J.Inoue, T.Hamano, S.Yokota, T.Sakai, T.Kamiya and R.Tanaka, International Journal of PIXE, **8**(2&3), 203(1998)
- [4] 角田英男、植生による環境浄化技術(ファイトレメディエーション)、資源・素材学会、平成13年学術講演要旨集、C2-2(2002)