

植物中に見られる生体鉱物の結晶学的研究—シュウ酸カルシウムの水和物—

The crystallographic study of biomineral, calcium oxalate crystal in higher plants

土肥 輝美[1], 芳賀 信彦[2], 田賀井 篤平[3]

Terumi Dohi[1], Nobuhiko Haga[2], Tokuhei Tagai[3]

[1] 東大・理・地球惑星, [2] 姫路工大・理, [3] 東大・博物館

[1] Earth and Planetary Sci., Tokyo Univ, [2] Fac. of Sci., Himeji Inst. Tech., [3] University Museum, Tokyo Univ

はじめに

シュウ酸カルシウム(C₂O₄xH₂O)結晶は植物、動物、微生物、地衣等の生体内に形成される生体鉱物として、その存在が広く知られている。植物中ではこの結晶が形成される場所は様々な器官や組織に及び、それらは主に異形細胞中の液胞の中と細胞壁に生じることが明らかにされている。特に液胞内に存在する結晶については、それらの周囲が membrane chamber と呼ばれる膜で覆われていることが知られている。

結晶は植物生体内ではシュウ酸カルシウム一水和物と二水和物の鉱物として存在しており、前者は whewellite、後者は weddellite と呼ばれている。一水和物の方が二水和物よりも安定な状態であることから、植物中に多く見られるのは一水和物の結晶を含むものである。ただし、二水和物結晶を含むものや一、二両水和物結晶を含む植物も知られている。

本研究ではこれまでの研究からは触れられなかった結晶そのものに着目し、一水和物、二水和物のそれぞれの結晶内、結晶周囲の含有元素を分析することで、それらが形成される環境が鉱物種の選択性にどのように関わっているのかを明らかにすることを目的とした。

実験

植物中に含まれるシュウ酸カルシウム一水和物 (COM)、二水和物 (COD) を XRD を用いて同定した。各水和物結晶の植物組織内での存在状態を調べるのに、光学顕微鏡及び微分干渉顕微鏡を利用した。また、それぞれの結晶の微細な形態の観察には FE-SEM を用いた。両結晶内含有元素を分析する際には、EPMA を使用した。更に、結晶内の微量元素

の分布を調べるのに放射光蛍光 X 線分析装置を使用した。遷移金属元素の価数は XANES 測定から明らかにした。

結果と考察

上記の実験の結果、アジサイには一水和物、ハウレンソウには二水和物が含まれることが判明したため、これらをそれぞれの鉱物を含む植物の標準試料とした。顕微鏡観察結果からは、植物中における双方の結晶の分布については特に規則性は無く、結晶の分布位置による特異性は見つからなかった。SEM・光学顕微鏡を用いて COM 結晶は針状、COD 結晶は粒状の形態をとることが観察できた。EPMA による両結晶断面の元素分析結果からは結晶と重なる位置に Sr, Mn, P が分布していた。Sr, Mn は両結晶内の Ca のサイトに入っているものと推測できる。P は各々の微結晶の周囲を取り囲む membrane chamber の構成成分であることから、その分布は妥当であることがわかる。また、微量元素分析結果から COD にのみ Fe の存在が確認できた。また、その Fe について XANES 測定を行った結果 3 価であることがわかった。Fe³⁺の有効イオン半径を考慮すると、COD の結晶内に Fe³⁺があることは考えにくく、よって Fe³⁺は結晶を覆う membrane chamber に含まれている可能性が考えられる。従って、COM の membrane chamber とは異なった Fe³⁺を含む membrane chamber の存在が COD 形成要因の一つとして考えられる。