

鉄酸化細菌由来のバイオ酸化鉄中に含まれる Si, P の局所構造解析 Local structural analysis of Si and P contained in the structure of biogenous iron oxide produced by iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix ochracea*

橋本 英樹^a, 藤井達生^a, 古谷充章^a, 三宅良佑^a, 木村倫康^a, 高田潤^a
Hideki Hashimoto^a, Tatsuo Fujii^a, Mitsuaki Furutani^a, Ryosuke Miyake^a, Noriyasu Kimura^a, Jun Takada^a

^a岡山大学 自然科学研究科

^aOkayama University Graduate School of Natural Science and Technology

鉄酸化細菌 (*Leptothrix ochracea*) が作る酸化鉄は非晶質であり, 主成分が Fe および O で僅かに Si および P を含む (Fe: Si: P = 73: 22: 5). この酸化鉄に大気中で加熱処理を施すと 800 °C 程度で α -Fe₂O₃ が生成する. 軟 X 線 XAFS 測定により加熱過程における Si および P 周りの局所構造変化を追跡した. その結果, 加熱処理温度の上昇と共に Si K 吸収端のホワイトラインが高エネルギー側にシフトすることが明らかとなった. また, P K 吸収端のスペクトル形状は加熱処理を施してもほとんど変化しないことが明らかとなった.

Iron oxide produced by iron-oxidizing bacterium (*Leptothrix ochracea*) is amorphous structure and mainly composed of Fe, O and small amount of Si and P (Fe: Si: P = 73: 22: 5). This iron oxide crystallizes to α -Fe₂O₃ after heat treatment under air atmosphere at ca. 800°C. In this study local structural changes around Si and P were studied by means of soft X-ray XAFS. The white line of Si K edge spectra shifted to higher energy with the increasing of heat treatment temperature. On the other hand, the shape of P K edge spectra didn't change after heat treatment.

背景と研究目的: 現在, 酸化鉄は工業的に生産されており触媒, 磁性材料, 顔料などとして幅広い分野で活躍する我々の生活に身近な機能性材料のひとつである. 一方, 自然界に目を向けてみると生物が作り出す酸化鉄が多数存在する. 最も有名な例として走磁性細菌と呼ばれるバクテリアが作る Fe₃O₄ のナノ粒子が挙げられる¹⁾. この Fe₃O₄ ナノ粒子は走磁性細菌の細胞内で作られることから細胞小器官のひとつとして考えられマグネトソームと呼ばれている.

また, 走磁性細菌とは異なり細胞外に極めて特異な形状の低結晶性酸化鉄を形成するバクテリアが存在する. それらは鉄酸化細菌と呼ばれており, 水中の Fe²⁺ イオンを Fe³⁺ に酸化する際に移動する電子を利用してエネルギーを獲得し, その副産物として酸化鉄を形成すると考えられている. 鉄酸化細菌はその種類によって形成する酸化鉄の形状が異なり, *Leptothrix ochracea* は中空繊維状の酸化鉄²⁾を *Gallionella ferruginea* は螺旋状の酸化鉄³⁾を形成する. 鉄バクテリアがなぜこのような形状の酸化鉄を形成するかわかっていないが, 材料科学的な観点から見るとこのような特異な形状の酸化鉄は極めて興味深い.

本研究では鉄バクテリアが作る酸化鉄を新規機能性材料と位置づけ “biogenous iron oxide (バイオ酸化鉄)” と名づけた. 本研究では特に *Leptothrix ochracea* が作る中空繊維状のバイオ酸化鉄に注目し材料科学的なキャラクタリゼーションを行ってきた. その結果, バイオ酸化鉄の構造は非晶質であるが, 簡単な加熱処理を加えることで緩やかに結晶質へと変化することを見出している. そこで軟 X 線 XAFS を用いて加熱処理による Si 及び P の局所構造変化を追跡した.

実験: 減圧下で乾燥したバイオ酸化鉄を大気中 100-800 °C (100 刻み) で 2 時間加熱した. 加熱したサンプルの XRD 測定結果から, 700 °C までは結晶相は見られずブロードな 2 本の回折線のみ確認された. 800 °C において結晶化し α -Fe₂O₃ のピークが現れた. 加熱処理サンプルの軟 X 線 XAFS 測定は, BL-10 にて全電子収量法により行った. Si の標準試料として Si ウエハー及び Quartz を, P の標準試料として FePO₄·4H₂O を測定した.

結果, および, 考察: 図 1 に各加熱処理温度における Si K 吸収端の XANES スペクトルを示す. 標準試料として Si ウエハーと Quartz の XANES

スペクトルも示した。バイオ酸化鉄の XANES スペクトルは Quartz に類似しており、バイオジナス酸化鉄中の Si は O と結合し SiO_4 四面体ユニットを形成していると考えられる。加熱処理温度の上昇と共にホワイトラインが高エネルギー側にシフトした。一般的に SiO_4 四面体の重合が進むとホワイトラインが高エネルギー側にシフトすることが知られている⁴⁾ことから、加熱処理温度の上昇と共に Fe-O-Si 結合が切断され、 SiO_4 四面体の重合が進んだと考えられる。この結果は、これまでに得られた FTIR の結果と良い一致を示している。

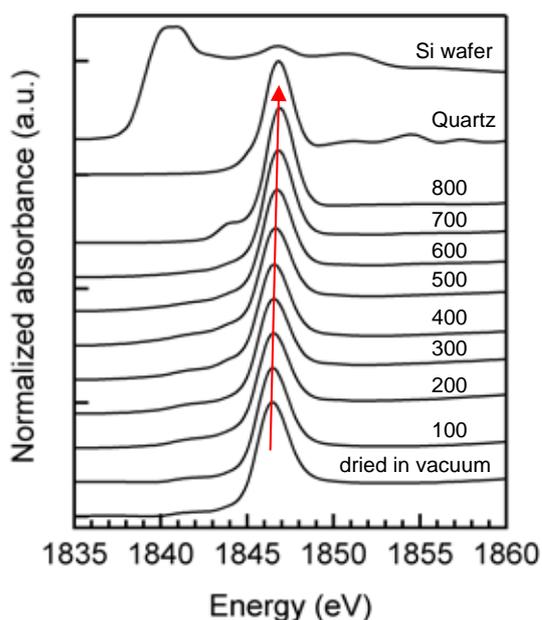


Fig.1. Si K XANES spectra of biogenous iron oxide after heat treatment, arranged in the upward sequence of increase in temperature of heat treatment. White lines shifted to higher energy with the increasing of temperature (arrow).

図 2 に各加熱処理温度における P K 吸収端の XANES スペクトルを示す。標準試料として $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルを示した。バイオ酸化鉄の P K 吸収端 XANES スペクトルは $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に類似しており、P は Fe と O を介して結合しリン酸基の状態が存在していることが明らかとなった。Si とは対照的に、P K 吸収端の XANES スペクトルは 700 加熱処理までは全く変化がなく、800 で僅かに高エネルギー側にシフトした。このことから 700 までの加熱処理では P 周りの結合状態がほとんど変化しないということが明らかとなった。

以上の結果から、これまで不明であったバイオ酸化鉄の Si 及び P の加熱処理による局所構造変化を捉えることに成功した。

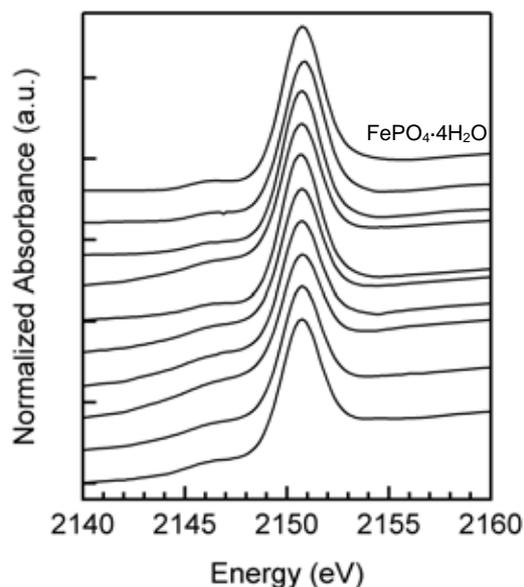


Fig.2. P K XANES spectra of biogenous iron oxide after heat treatment, arranged same as Fig.1. Upper spectrum was $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as standard sample.

論文発表状況・特許状況

- [1] T. Sakai et al., *Org. Biomol. Chem.*, Vol. 8 (2010) 336-338
- [2] H. Hashimoto et al., Proceedings of 2nd International Congress on Ceramics, Verona, June 29- July 4 (2008) 6-P011
- [3] H. Hashimoto et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.310 (2007) 2405-2407

参考文献

- 1) R. Blakemore, *Science* **190** (1975) 377
- 2) P. Hirsch, ed. M. Dworkin, "The prokaryotes", Springer New York, (2006) 986
- 3) S. Spring, ed. M. Dworkin, "The prokaryotes", Springer New York, (2006) 758
- 4) D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet and X. H. Feng, *Phys. Chem. Minerals* **22** (1995) 115

キーワード

・軟 X 線 XAFS 測定

XAFS 測定は物質の X 線吸収強度の波長依存性を測定することで、吸収原子の価数、配位数、結合距離などに関する情報を得ることができる測定方法である。軟 X 線 XAFS は低エネルギーの X 線を用いた XAFS 測定で軽元素の測定が可能となる。