

軟 X 線 XAFS による *Corbicula* sp. の殻皮中の酸素と鉄の局所構造解析Local structure analysis of Fe and O in the periostracum of *Corbicula* sp. by soft X-ray absorption fine structure

竹本邦子^a, 山岸弘奈^b
Kuniko Takemoto^a, Hirona Yamagishi^b

^a 関西医科大学医学部物理学教室, ^b 立命館大学 SR センター

^a Department of Physics, Kansai Medical University, ^b The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: takemoto@hirakata.kmu.ac.jp

Corbicula sp. の貝殻を黒色化させる原因物質解明のため、黒色化との関連が示唆されている Fe が殻皮中でどのような化学状態で存在しているのかを調べた。配位子場を含んだ *d* 軌道の情報を反映している Fe の L 吸収端 XAFS スペクトル測定と Fe に配位していると考えられる O の K 吸収端 XAFS スペクトル測定を行った。解析の結果、Fe 原子は、6 個の O で囲まれた正八面体構造ではなく、タンニン酸鉄に近い局所構造をしていることが分かった。

We aim to elucidate the origin of the expression of black color in the periostracum of *Corbicula* sp. The iron and the black color correlate with each other. Therefore, the bonding configuration of iron atoms in the periostracum of the *Corbicula* clams was investigated by iron L-edge XAFS because L-edge XAFS reflects on the information of the ligand orbitals and the metal *d* orbitals. In addition, oxygen K-edge XAFS measurements were also performed because the iron center seems to be bound to oxygen ligands. As a result, it is revealed that the local structure around iron atoms is not the octahedral structure surrounded by six oxygens but the iron-tannin-like structure.

Keywords: *Corbicula* sp., Fe L-XAFS, O K-XAFS, Fe-tannin

背景と研究目的

琵琶湖産シジミ (*Corbicula* sp.) の貝殻の色は、環境により異なることが知られている。貝殻が黒色のシジミは泥質で、黄色は砂質で良く獲れる。砂質はシジミの生息に適した環境とされる。

本研究の目的は、貝殻の色が黒色と黄色に変化するメカニズムを解明し、貝殻の色から育ってきた底質環境を理解することにある。そのため、黒色の原因物質の同定を目指している。二枚貝の貝殻は、腹縁 (蝶番とは反対側の貝殻が開く側) を起点とし、内臓塊全体を覆う外套膜の縁辺部から分泌される殻皮と呼ばれる皮膜と石灰質層で形成される。このため、貝殻は、腹縁に沿った貝殻の層を、年輪のように日々積み重ねながら成長する。殻皮は有機物を基材とする厚さ 5~15 ミクロンの薄膜で、シジミの貝殻の色は、主として殻皮の色を反映している。これまでの研究で、色が黒いほど殻皮の中に Fe が多く存在していること、Fe は殻皮の中に 3 価の状態が存在していることが明らかとなっている [1]。

L₃ 吸収端スペクトルは配位子場を含んだ *d* 軌道の情報を反映していることが知られている [2]。そこで、殻皮中の Fe と O の結合状態に関する情報を得ることを目的とし、Fe の L 端 XAFS と O の K 端の XAFS を行った。

実験

試料は、琵琶湖で採取した殻の色が黒色を帯びた *Corbicula* sp. (黒色タイプ) と黄色を帯びた *Corbicula* sp. (黄色タイプ) を用いた。中身を取り除いた後、貝殻を自然乾燥し、測定までの間、デシケーター内で保管した。

参照試料として、L-3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA)、 α -Fe₂O₃ とタンニン酸鉄を用いた。タ

ンニン酸鉄は、硫酸鉄(II)7水和物(0.75 g)とタンニン酸(0.5 g)を50 mlの純水に溶解した後、一日静置させ、生成した沈殿物を吸引ろ過し、自然乾燥後したものを用いた。

立命館大学SRセンターの BL-11でOのK吸収端XAFSとFeのL吸収端XAFSを実施した。測定は、全部分電子収量法 (TEY) と部分蛍光収量法 (PFY) で行った。貝殻は丸のまま、導電性テープでホルダーへ固定した。参照試料は、粉末を金属In板へ埋め込むことによってホルダーへ固定した。測定は真空条件下で行った。

結果, および, 考察: Fig. 1, 2 に参照試料と黒タイプと黄色タイプの Fe の L 吸収端 XAFS と O の K 吸収端 XAFS 測定の結果を示す。

α -Fe₂O₃ の Fe の L 吸収端 XAFS にも、706-713 eV に 720-725 eV にピークが見られる。それぞれ、L₃ ピークと L₂ ピークである。 α -Fe₂O₃ は、6 個の O と結合した正八面体構造で、Fe の 3d 軌道は O の 2p 軌道と相互作用し t_{2g} および e_g に分裂する。L₃ と L₂ にホワイトラインでピーク分離がみられる。O の K 吸収端 XAFS には、530 eV 付近に Fe の 3d バンド関連のピークと、540 eV 付近に Fe の 4s, 4p バンド関連のピークがみられる。530 eV 付近のピークは、結晶場分裂により 2 つのピークが現れている。

タンニン酸鉄の Fe の L 吸収端 XAFS にも 706-713 eV に L₃ ピーク、720-725 eV に L₂ ピークが見られる。 α -Fe₂O₃ でみられたピーク分離は見られないが、708 eV 付近に肩構造が見られる。O の K 吸収端 XAFS には、531.5 eV 付近にプレエッジピークと 539 eV に緩やかなピークが見られる。531.5 eV 付近のプレエッジピークが Fe の結合に関連すると考えられる。

DOPA の O の K 吸収端 XAFS には、532 eV 付近にプレエッジピークが見られる。これはカルボン酸の $\pi^*(C=O)$ に由来し、539 eV の緩やかなピークは $\sigma^*(C-OH)$ に由来する[3]。Fig.3 に示す分子構造から、タンニン酸鉄の 539 eV のピークも $\sigma^*(C-OH)$ によるものであると考えられる。

殻皮の XAFS 測定は、殻皮が形成されてから経過した時間が短い腹縁に近い場所で行った。黒タイプと黄色タイプの Fe の L 吸収端 XAFS にも 706-713 eV に L₃ ピーク、720-725 eV に L₂ ピークが見られる。L₃ ピークにピーク分離は見られず、709 eV 付近に肩構造が見られる。O の K 吸収端 XAFS には、531.5 eV 付近に強いプレエッジピークと 539 eV に緩やかなピークが見られる。それぞれカルボン酸の $\pi^*(C=O)$ と $\sigma^*(C-OH)$ に由来することから、殻皮には DOPA のような構造が存在することが示唆される。Fe のスペクトルはタンニン酸鉄の特徴に近い。

タンニン酸の Fe に配位する O は、生成時の pH により 2 配位から 6 配位に変化する[4]。Fe の L₃ ピークが α -Fe₂O₃ の L₃ にピークに比べブロードなのは他の配位数も含まれている可能性があることを示唆している。今後、異なる pH でタンニン酸鉄を作製し、O の K 吸収端 XAFS と Fe の L 吸収端 XAFS を行い、他の手法の結果と合わせ、殻皮の中の Fe の局所構造の確定を行いたい。

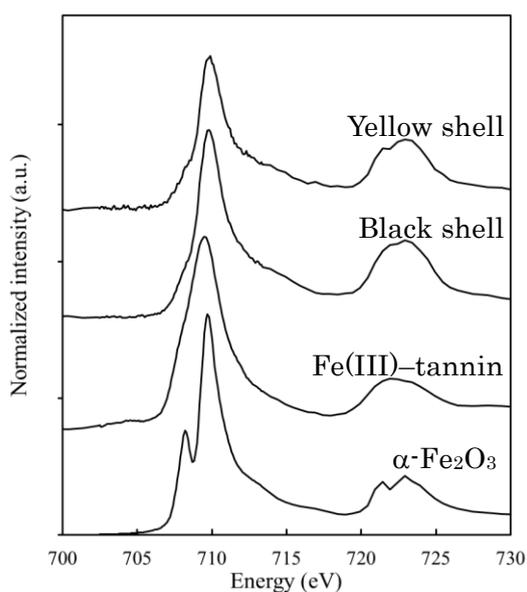


Fig. 1. Observed Fe L-edge XAFS spectra collected in PFY mode.

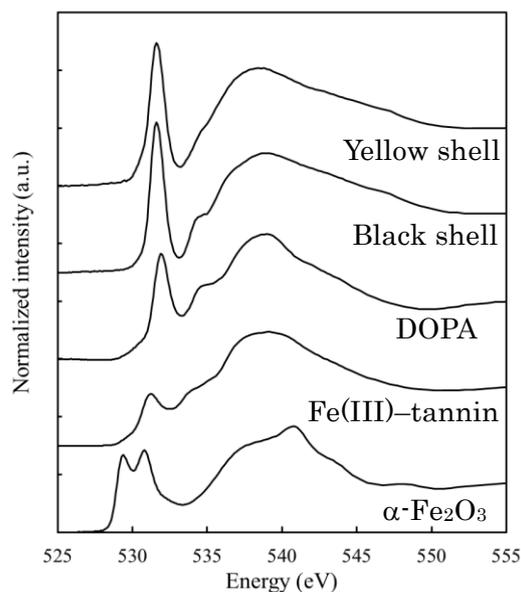


Fig. 2. Observed O K-edge XAFS spectra collected in TEY mode.

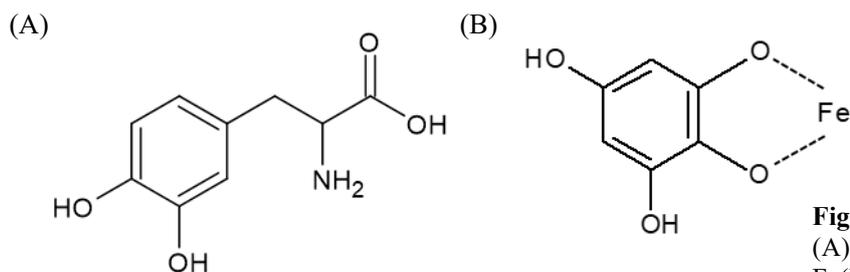


Fig. 3. Molecular structure of DOPA (A) and a part of molecular structure of Fe(III)-tannin connected to the iron (B).

参考文献

- [1] K. Takemoto, K. Mitsuhashi, M. Tabuchi, Y. Segawa, D. Bamba, T. Ohta., Chemical State Analysis of the Periostracum in the Corbicula Clam Hatched in Lake Biwa, *J. Wat. Env. Technol.*, 18 (2020) 62-69.
- [2] P. S. Miedema, F.M.F. de Groot, The iron L edges: Fe 2p X-ray absorption and electron energy loss spectroscopy, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 187 (2013) 32-48.
- [3] F. Frati, M. O. J. Y. Hunault, F. M. F. de Groot, Oxygen K-edge X-ray Absorption Spectra. *Chemical Reviews*, 120 (2020) 4056-4110.
- [4] E. D. Bartzoka, H. Lange, G. Poce, C. Crestini, Stimuli-Responsive Tannin-FeIII Hybrid Microcapsules Demonstrated by the Active Release of an Anti-Tuberculosis Agent, *ChemSusChem*, 11 (2018) 3975 -3991.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・放射光学会年会および水環境学会または水処理生物学会にて成果公開予定である。