

## バクテリア表面の希土類元素吸着サイトの pH 依存性

○山本美香、高橋嘉夫 (広島大・院理)

### 【はじめに】

希土類元素 (REE) は、地球科学試料の起源や生成過程を示す指標として有用であり、これまで様々な研究が行われてきたが、バクテリアとの相互作用については殆ど研究例がなかった。そこで我々は、バクテリアと水の間希土類元素の分配パターンに関する研究を行った。この REE 分配パターンは、中希土類元素 (MREE) 付近に極大を持ち、重希土類元素 (HREE) で著しく増加する特徴的な形状を示すことがわかった (Takahashi et al., 2005)。このような REE 分配パターンは、天然のバイオフィルムやバイオマット、バクテリアが生成に関与した鉱物相にも見出された (Takahashi et al., 2005, 2007)。このため REE パターンは天然のバクテリア相の指標となる可能性がある。しかしながら HREE の濃集のメカニズムはよくわかっておらず、その理解のためには原子レベルでの吸着機構を解明する必要がある。そこで本研究では、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) からバクテリア表面の REE 吸着サイトなどを特定することを目的とした。

### 【実験】

先行研究で吸着実験に用いられている *Bacillus subtilis* を培養して実験に用いた。様々な pH (3.0-6.0)、[REE]/[結合サイト]比におけるバクテリア-水間の REE 分配パターンを ICP-MS による REE 測定から調べた。同様の条件において La、Nd、Sm、Tb、Ho、Er、Yb、Lu を吸着させ、それぞれの吸着種の  $L_{III}$  吸収端 EXAFS を KEK-PF BL-12C で測定した。また比較のためのバクテリア細胞表面の類似物として、リン酸セルロース (CP)、カルボキシメチルセルロース (CC)、Ln resin (ジエチルヘキシルリン酸を含む疎水性支持体に覆われた樹脂) を用いて、同様の条件で EXAFS を測定した。

### 【結果と考察】

EXAFS から得られた動径構造関数より、pH 3.5 において Lu では [REE]/[結合サイト]比の増加と共に Lu-O 結合距離が長くなった。これは、Lu-O 結合距離の短い吸着サイトが Lu で飽和した後、Lu-O 結合距離が長いサイトへ Lu が吸着することを示す。また酸素の配位数や、第二近接原子として考えられるリンとの距離及び配位数も含めて類似物質と比較すると、*B. subtilis* への Lu の吸着種は [REE]/[結合サイト]比が小さい時は Ln resin への吸着種と類似した構造を示した。そして [REE]/[結合サイト]比が大きくなると、動径構造関数及び EXAFS スペクトルは Ln resin に加えて CC への吸着種と類似した。一方、Sm の吸着種の Sm-O 結合距離は、[REE]/[結合サイト]比が小さい時は CP と類似し、[REE]/[結合サイト]比が大きくなると CC と類似した。以上から、pH 3.5 において HREE はバクテリア細胞壁に含まれるリン酸基と多座 (Ln resin と類似) の、MREE はリン酸基と単座 (CP と類似) の表面錯体を生成し、これらの吸着サイトが飽和した後はカルボキシル基 (CC と類似) とともに表面錯体を生成すると考えられる。Ln resin は HREE 上がりの REE パターンを、CP 及び CC は MREE に極大を持つ REE パターンを示すので、この組み合わせでバクテリアの REE パターンが再現できる。また、より高い pH 領域 (pH 6.0) における EXAFS では、それぞれの REE についてカルボキシル基の寄与がより大きい結果が得られた。REE パターンにおいても HREE の濃集の程度が減少することから、中性 pH 領域ではカルボキシル基との結合が増加することが考えられる。以上のことは、低 pH でカルボキシル基が金属元素の主要な吸着サイトであり、pH が上昇するとリン酸基と結合するとの報告 (Fein et al., 1997; Daughney et al., 1998) と逆の結果となるが、低 pH でリン酸基と、より高い pH でリン酸基及びカルボキシル基と結合する、Kelly et al. (2002; 対象元素 U)、Boyanov et al. (2003; 対象元素 Cd) の報告と一致する。本研究では、バクテリアへの REE の吸着における第一の吸着サイトとしてリン酸基との表面錯体の生成が重要であり、pH が高くなるに従いカルボキシル基との結合が増加することが EXAFS の情報から示された。また、これらの吸着サイトが寄与する割合などは REE 分配パターンの形状にも反映されることがわかった。