放射性核種移行挙動に対する微生物影響因子の分子科学的研究
（3）*Saccharomyces cerevisiae* 由来の細胞外放出物と希土類元素間の相互作用

Molecular Science for the role of microorganisms governing migration of radionuclides
(3)Interaction of Extracellular polymeric substances from *Saccharomyces cerevisiae* and Rare Earth Elements

*市吉 健太[1]，落合 朝須美[1]，宇都宮 聡[1]
[1]九州大学理学府化学専攻

抄録:アクチノイドの代替元素である希土類元素と微生物の細胞外放出物(EPS)による結晶化プロセスを調べ、無機的合成と同様のラブドフェン構造希土類リン酸塩に EPS の取り込みが起きた。

キーワード:細胞外放出物(EPS)、バイオミネラリゼーション、セリウムリン酸塩、ホスホジエステル結合

1. 緒言

希土類元素(REE)は三価アクチノイドの代替元素として用いられるため、その地下圏での地球化学的挙動の解明は放射性核種移行挙動の予測に重要な知見を与える。地下水帯には微生物が普遍的に存在し、元素移行を支配するプロセスの一つと考えられている。これまでの研究では微生物を Ce 溶液と反応させると細胞内部から放出されるリン酸と微生物表面に吸着した Ce^{3+}が結合して $CePO_4$ ナノ結晶を生成することが分かっている[1]。この反応は微生物の表面官能基、代謝、EPS が関与しているが、各プロセスを詳細に解明した研究は少ない。本研究では EPS のみの反応性に注目し、EPS によるナノ結晶化プロセスの解明を目的とした。

2. 実験操作

YPD 培地で *S. cerevisiae* X-2180 を 24 時間培養し、培地を除去した後 1mM NaCl 溶液中で 72 時間 EPS を放出させた。EPS 放出開始時の pH を 3 か 5 とし、その後の EPS による pH 変化はそのままとした(pH3, pH5)。初期 pH3 の溶液は Ce イオンを加える前に pH3 に再調整した条件も作成した(pH3→3)。EPS を微生物から分離した後、それに Ce^{3+}溶液を加えて 72 時間撹拌させながら反応させ、0.10 μm メンブレンフィルターでろ過した。この時$[P]/[Ce^{3+}] > 1$ と$[P]/[Ce^{3+}] < 1$ の 2 通りを用意した。回収した EPS、上澄み液は誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)で測定した。固体は X 線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、フーリエ変換赤外分光光度(FTIR)で分析した。また、$[Ce^{3+}]$, pH に関して同様の実験を RNA で行った。

3. 結果・考察

EPS 中のリン酸基と Ce^{3+}によって $CePO_4$ が形成された。溶液中の全リンのうち約 80%がオルトリン酸で残りは有機リンであり、反応後は pH5(P/Ce<1, P/Ce>1)でリン濃度が～0 となったため、有機リンも沈殿形成に関与したことが分かる。ナノ結晶は針状のラブドフェン構造で結晶子サイズが pH3 は 3~12 nm, pH3→3 は 3~25 nm, pH5 は 2~5 nm であった。リン酸塩の結晶子サイズ依存性は無機的なものと同様であった。また、FT-IR によってアミド結合中の N-H 結合(変角振動)、C-N 結合(伸縮振動)に由来する 1541～1576cm^{-1} の範囲のピーク、核酸由来のホスホジエステル骨格に由来する 1200cm^{-1} 周辺のピークが検出され、ラブドフェンが結晶化するときにタンパク質、核酸が取り込まれることが示唆された。pH5, $[P]/[Ce^{3+}] > 1$ 条件では希土類炭酸塩のランタナイトが析出したことから、EPS 中の CO_2 の存在も示唆された。また RNA と Ce^{3+} による沈殿形成も確認され、ホスホジエステル結合中のリンも反応性を有することが分かった。この時、ナノ結晶は針状ではなく球状であった。本研究の結果として EPS のみでも希土類と反応し、希土類リン酸塩ナノ結晶を形成することが分かった。

参考文献

[1] M. Jiang, T. Ohnuki, N. Kozai, K. Tanaka, Y. Suzuki, F. Sakamoto, E. Kamiishi, S. Utsunomiya *Chem. Geol.* 277(2010) , 61-69

*Kenta Ichiyoshi[1], Asumi Ochiai[1] and Satoshi Utsunomiya[1]
[1]Kyushu Univ.