

令和 2 年 5 月 14 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05711

研究課題名(和文) アモルファスシリカの溶解速度に及ぼすアミノ酸の影響の定量評価

研究課題名(英文) Evaluation of amino acid effect on the dissolution rates of amorphous silica

研究代表者

河野 元治 (Kawano, Motoharu)

鹿児島大学・理工学域理学系・教授

研究者番号：80224814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファスシリカの溶解速度に及ぼす溶解速度の影響を定量的に評価するため、フロースルー系での10 mmol/L アミノ酸(Cys、Asn、Ser、Trp、Ala、Thr、His、Lys、Arg)を含むpH6、5、4の溶液中でのアモルファスシリカの溶解実験を行った。実験の結果、塩基性アミノ酸(His、Lys、Arg)はアモルファスシリカの溶解速度を8倍程度増大させ、その他のアミノ酸では最大2倍程度の溶解速度の増大が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球表層環境は鉱物圏と生命圏の重複領域であるため、この環境での鉱物の生成や溶解は生命研の影響を強く受けていることが想定される。今回の実験使用したアミノ酸はタンパク質を構成する主要分子であるため、アミノ酸分子によるアモルファスシリカの溶解促進効果が認められたことは、生命圏による鉱物圏への影響を評価するうえで重要な意義がある。

研究成果の概要(英文)：Dissolution experiments of amorphous silica by interaction of amino acid were performed to evaluate the effect of biological organic molecules on the dissolution rates of amorphous silica. Additionally, adsorption experiments of amino acids on the amorphous silica surface were carried out to conform the adsorption affinity of amino acids for the amorphous silica. The dissolution experiments were conducted by the flow through system using 0.1 g of amorphous silica and 10 mmol/L amino acids solutions (Cys, Asn, Ser, Trp, Ala, Thr, His, Lys, Arg) at constant solution pH of 6, 5, 4. Results indicated that the basic amino acids (His, Lys, Arg) increased the dissolution rate by about 8-fold, and other amino acids showed about 2-fold increase. These enhancement of dissolution by interaction with amino acids was consistent with the concentrations of cationic species of amino acids molecules, and also with the adsorption affinity of amino acids for the amorphous silica surface..

研究分野：鉱物科学

キーワード：アモルファスシリカ アミノ酸 溶解速度 吸着

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球表層環境で進行している鉱物の溶解反応には微生物等の生命圏の作用が大きく関与していると考えられている。これまでの研究で、微生物の関与による鉱物の溶解は微生物細胞から放出されたタンパク質や多糖などの種々の有機分子による表面錯体形成が主要な因子として機能していることが示唆されている (Barns and Nierzwicki-Bauer, 1997)。そこで本研究では、微生物細胞から放出される有機分子のうちタンパク質を構成するアミノ酸に焦点を絞り、鉱物-アミノ酸相互作用による鉱物の溶解促進機構を明らかにするため、固相試料としてアモルファスシリカを用いてアミノ酸を含む溶液中での溶解実験を行う。なお、アモルファスシリカ-アミノ酸相互作用の素反応レベルでの反応機構を明らかにするため、アモルファスシリカ表面へアミノ酸の吸着実験を行う。

2. 研究の目的

地球物質圏の形成と進化、さらに地球環境の変遷、変動メカニズム、維持機構を地球システムを構成する様々なサブシステムの相互作用として総合的に理解するには、地球物質圏に対する生命圏の影響を定量的に評価する必要がある。これまで、鉱物と微生物との相互作用については、主に微生物細胞表面でのイオン濃集や鉱物生成、鉱物とバクテリア細胞や有機酸など高反応性有機分子との反応による鉱物の溶解速度への影響などが検討され、バクテリア細胞との反応では珪酸塩鉱物の溶解反応が数倍から 100 倍以上促進されることが報告されている (Barker et al., 1997)。一方、有機酸との反応においては、有機酸分子の構造により溶解反応への影響に大きな違いがあり、通常、反応に関与する官能基の解離状態等が反応に大きく影響することが知られている (Ullman and Welch, 2002)。しかしながら、鉱物-微生物相互作用の定量化や素反応レベルの反応機構、さらに各素反応の反応全体の中での定量的な評価についてはほとんど検討されていない。特に、微生物細胞から放出される主要有機分子であるタンパク質の影響の定量的な評価や反応機構の詳細な検討はこれまでほとんど行われていない。そこで本研究では、このような鉱物-微生物相互作用のうち鉱物の溶解速度に及ぼすアミノ酸の影響に焦点を絞り、アミノ酸の作用による鉱物の溶解促進の定量的評価と反応機構の解析を行うための溶解実験を行う。

3. 研究の方法

実験は固相試料としてアモルファスシリカ、アミノ酸としてタンパク質を構成する主要アミノ酸 9 種を使用し、これらのアミノ酸を含む反応系でのアモルファスシリカの溶解実験、またアモルファスシリカ表面への各アミノ酸の吸着実験を行う。使用する試料として、市販の化学試薬から調整したアモルファスシリカ、アミノ酸は市販試薬のうち酸性から塩基性の 9 種類のアミノ酸 (Cys, Asn, Ser, Trp, Ala, Thr, His, Lys, Arg) を用いる。溶解反応はフローズン系で行い、溶液中の Si 濃度から溶解速度の算出を行う。また、アミノ酸については既知の解離定数を基にアミノ酸分子の解離状態を解析して溶解速度への影響を評価する。溶解実験はアミノ酸を含まない無機反応系とアミノ酸を含むアミノ酸系の 2 つに区分される (Table 1)。なお、すべての溶解実験の基本条件は、アモルファスシリカ量: 0.1 g/100 ml、反応溶液: 1.0 mmol/L NaCl、反応溶液の流速: 0.05 ml/分、反応時間: 240 時間程度、反応溶液の採取間隔: 24 時間、温度: 25 とし、pH 条件を 4、5、6 の 3 条件に調整した反応溶液を用いる。また、無機反応系では塩濃度の影響を評価するため 0.1 及び 10.0 mmol/L NaCl 条件についてもの実験を行い、アミノ酸系ではアミノ酸濃度をすべて 10.0 mmol/L に統一した。

アミノ酸吸着実験では、アモルファスシリカ量: 0.01 g にアミノ酸を含む溶液 10 ml を添加し、溶液 pH を 3~10 領域で変化させた 10 種類の反応系を準備して、24 hr 振とう後、各反応系

Table 1. Solution conditions of dissolution experiments for the control (C1 to C3) and organic systems (Cys to Arg).

System	NaCl (mmol/L)	pH	Amino acids (mmol/L)
Control system			
C1	0.1	6, 5, 4	-
C2	1.0	6, 5, 4	-
C3	10.0	6, 5, 4	-
Amino acid system			
Cys	0.1	6, 5, 4	10.0
Asn	0.1	6, 5, 4	10.0
Ser	0.1	6, 5, 4	10.0
Trp	0.1	6, 5, 4	10.0
Ala	0.1	6, 5, 4	10.0
Thr	0.1	6, 5, 4	10.0
His	0.1	6, 5, 4	10.0
Lys	0.1	6, 5, 4	10.0
Arg	0.1	6, 5, 4	10.0

のアミノ酸濃度を測定して吸着量を算出した。なお、すべての系の塩濃度は溶解実験と同じ 1.0 mmol/L NaCl とした。

4. 研究成果

溶解実験の結果、無機反応系では溶液 pH の低下に伴ってアモルファスシリカの溶解速度の低下が認められた。また、反応溶液の塩濃度上昇により溶解速度の著しい増大が確認された (Table 2)。アミノ酸系の溶解実験では、アモルファスシリカの溶解速度はアミノ酸の種類によって大きな影響を受けることが明らかとなった。特に塩基性アミノ酸の His、Lys、Arg は pH6-4 の全領域で 8 倍程度の溶解速度の増大を示した (Fig. 1)。一方、その他のアミノ酸 (Cys、Asn、Ser、Trp、Ala、Thr) は塩基性アミノ酸と比較して溶解速度への影響は小さく、溶液 pH の低下に伴って溶解速度を増大が進行して pH4 で最大 2 倍程度の増大を示した。今回使用したアミノ酸は溶液中では両性イオンとして存在するため、溶液中の各アミノ酸のイオン種形態がアモルファスシリカの溶解速度に大きく影響している可能性がある。そこで、これらのアミノ酸に関する既存の解離定数 (Dawson et al., 1986)) を用いて各アミノ酸の陽イオン化学種濃度を算出し、溶解速度への影響を検討した。その結果、陽イオン化学種濃度の上昇に伴って溶解速度の著しい増大が進行することが確認された (Fig. 2)。アモルファスシリカの表面官能基 (Si-OH) は pH < 2 領域では負電荷を帯びるため (Dove and Rimstidt, 1994)、これらの負電荷サイトへのアミノ酸陽イオン化学種の静電結合による表面錯体形成がアミノ酸による溶解速度増大の反応機構として想定される。

そこで、アモルファスシリカ表面へのアミノ酸の吸着特性を検討するための吸着実験を行った。実験の結果、塩基性アミノ酸は弱酸性領域から中性領域において溶液 pH の上昇に伴ってアモルファスシリカへの吸着量が増大し、吸着量の大きさは Lys > Arg >> His の傾向が認められた (Fig. 3)。一方、Ser、Gly、Ala もアモルファスシリカへの吸着を示すものの、これらの吸着量は塩基性アミノ酸と比較すると著しく小さい。これらの結果はアモルファスシリカ表面とアミノ酸陽イオン化学種との表面反応がアモルファスシリカの溶解反応を促進している可能性を示唆するもので、アミノ酸陽イオン化学種濃度の上昇により溶解速度が増大する実験結果と調和する。

Table 2. Dissolution rates of amorphous silica in the control system.

System	NaCl (mM)	pH (Average)	Log rate (mol/m ² /s)	Enhancement factor
C1	0.1	5.95	-11.60	-
	0.1	4.89	-12.11	-
	0.1	3.96	-12.60	-
C2	1.0	5.91	-11.33	1.9
	1.0	4.96	-11.84	1.9
	1.0	3.96	-12.32	1.9
C3	10.0	5.92	-11.06	3.4
	10.0	4.86	-11.60	3.2
	10.0	3.94	-12.06	3.5

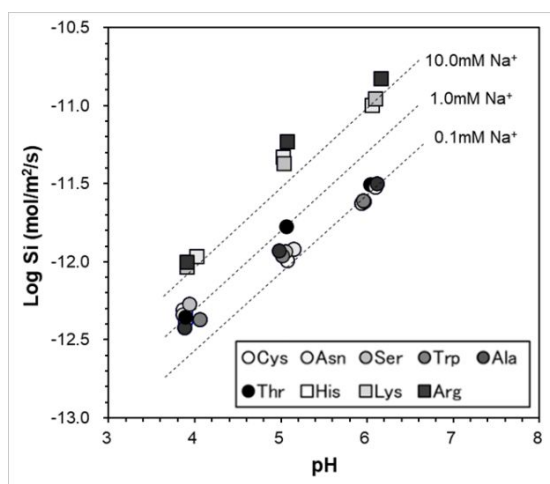


Fig.1 Dissolution rates of amorphous silica in the amino acids system as a function of solution pH. The dotted lines indicate amorphous silica dissolution rates in the inorganic system.

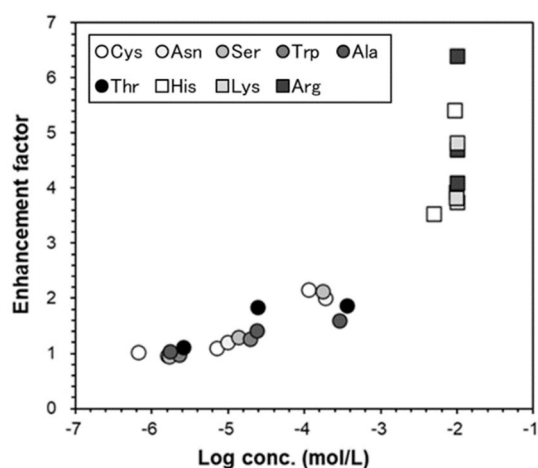


Fig.2 Enhancement factors of amorphous silica dissolution in the amino acid system as a function of concentrations of amino acid cationic species.

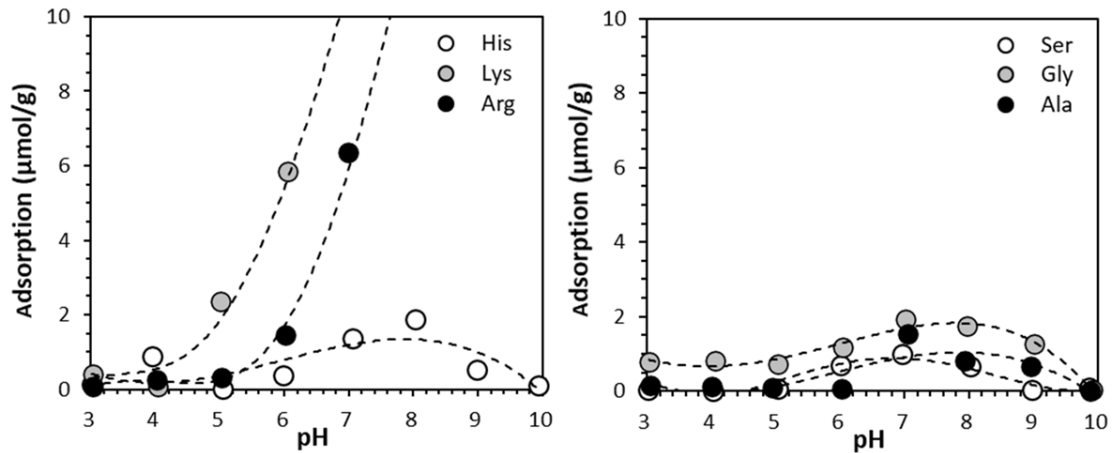


Fig.3 Adsorption of amino acids (His, Lys, Arg, Ser, Gly, Ala) on the amorphous silica surface as a function of solution pH.

< 引用文献 >

- Barns, S.M. and Nierzwicki-Bauer, S.A. (1997) Microbial diversity in ocean, surface and subsurface environments. Pp. 3579 in: *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals* (J.F. Banfield and K.H. Nealson, editors). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 35. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Barker, W.W., Welch, S.A., and Banfield, J.F. (1997) Biogeochemical weathering of silicate minerals. Pp. 391428 in: *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals* (J.F. Banfield and K.H. Nealson, editors). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 35. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Dawson, R.C., Elliott, D.C., Elliott, W.H., and Jones, K.M. (1986) *Data for Biochemical Research*, third edition. Clarendon Press, Oxford, UK, 580 pp.
- Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1994) Silica-water interface. Pp. 259-308 in: *Silica, Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications* (P.J. Heaney and C.T. Prewitt, editors). *Reviews in Mineralogy*, 29. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Ullman, W.J. and Welch, S.A. (2002) Organic ligands and feldspar dissolution. Pp. 335 in: *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crearar* (R. Hellmann and S.A. Wood, editors). Special Publication. No. 7, Geochemical Society, St. Louis, Missouri.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----