

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	菊池 早希子
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Biogeochemical cycles of iron, carbon, and trace elements in biogenic iron oxyhydroxides (微生物生成水酸化鉄を介して生じる鉄・炭素・微量元素の生物地球化学的循環)			
論文審査担当者			
主 査	特任講師	田中 万也 (サステナブル・ディベロップメント実践研究センター)	
審査委員	教 授	片山 郁夫	
審査委員	教 授	須田 直樹	
審査委員	教 授	関根 利守	
審査委員	教 授	日高 洋	
審査委員	教 授	高橋 嘉夫 (東京大学大学院理学系研究科)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>鉄は地球上で最も多く存在する元素のひとつであり、酸化還元状態や pH に応じて起きる鉄鉱物の沈殿・溶解は地球上の他の元素の循環に大きな影響を与える。また鉄鉱物は、鉱物表面への吸着を通して微量元素の挙動を支配し、鉄の酸化還元反応を利用して生きる微生物にとって不可欠な物質であることから、地球化学・環境化学・環境微生物学などの様々な分野で重要な研究対象である。中でも微生物活動で生成される水酸化鉄は Biogenic iron (oxyhydr)oxides (以下 BIOS) と呼ばれ、天然に普遍的に存在し、微量元素吸着能の高い水酸化鉄と有機物の混合物であることが知られている。一方で BIOS が天然で担う役割を理解する上で必須な (i)BIOS の鉱物種、(ii)BIOS が示す吸着特性とその要因、(iii)沈殿後の BIOS の鉱物変化や有機物分解、などは充分理解されておらず、合成水酸化鉄が BIOS を模擬する物質として使用され続けてきた。そこで菊池さんは本論文において、BIOS が天然で担う役割をより明確に解明するために様々な研究を行った。以下に、本研究成果の概要を述べる。</p>			
(1) 天然で採取した BIOS が持つ鉄鉱物種			
<p>鉄鉱物種は、BIOS の微量元素吸着特性や生物利用性を解明する上で重要である。本論文では、(i)地下水浸出口、(ii)海底熱水孔、(iii)温泉などで採取した BIOS の全 9 試料に対し X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を適用し、天然 BIOS が持つ鉱物種を評価した。その結果、BIOS は異なる場所でも非晶質な水酸化鉄から成ることが明らかになり、また BIOS の模擬物質として考えられてきた合成 Ferrihydrite より結晶性が低いことが明らかになった。</p>			
(2) 微好気性鉄酸化菌の液体培養により得た BIOS の詳細な鉱物種・鉱物構造			
<p>天然で生成する BIOS には、非結晶質な水酸化鉄の生成を促進するシリカやリンなどが多く含まれ、天然サンプルの分析のみから BIOS の非晶質性を特徴づけることは困難である。また天然 BIOS 中の不純物は、BIOS そのものの吸着特性にも関与している。そこで本研究では、拡散セルを利用した液体培養法を新たに考案し、微好気性鉄酸化菌である <i>Mariprofundus ferrooxydans</i> PV-1 の培養に応用することで、初期吸着・沈殿の少ない BIOS の大量合成を実現し、溶存イオンの違いや培養日数の違いによる鉄鉱物種の変化の有無を</p>			

検討した。本研究で得た BIOS は、培養初期は主に非晶質な水酸化鉄から成るが、培養日数の増加とともにより結晶性の高い水酸化鉄である Lepidocrocite の沈殿を含んでいた。これは、天然 BIOS が非晶質性を維持する上でシリカなどの無機物が重要であることを示唆しており、培養法の確立がこのような新たな知見の解明につながった点が重要である。

(3) BIOS が持つヒ素などの微量元素の吸着特性とその支配因子の解明

BIOS は水酸化鉄と有機物の混合物であり、BIOS を模擬する物質として使用されてきた合成水酸化鉄(Ferrihydrite)とは異なる吸着挙動を示すことが近年指摘されてきているが、その物理化学的要因は必ずしも明確ではない。本研究では、陰イオンであるヒ素、陽イオンであるイットリウムとセリウムなどを対象として、(i)天然で採取した BIOS (in situ BIOS), (ii)室内で鉄酸化菌を培養することにより得た BIOS (in vitro BIOS), (iii)合成 ferrihydrite の3つの吸着媒で吸着挙動を比較することで、BIOS が持つ吸着特性とその特性を生み出す要因を明らかにした。その結果、ヒ素吸着量は in situ、in vitro BIOS とともに合成 ferrihydrite より低いことが分かった。その原因を調べたところ、BIOS へのヒ素吸着量の減少は BIOS に含まれるリンや有機物が(i)水酸化鉄に吸着することでヒ素の吸着サイトを奪うこと、(ii)水酸化鉄の凝集を促すことで表面積を減少させること、(iii)表面電荷を負にすることでヒ素と BIOS の静電的反発を生じさせることの3つが重要であることが示された。陽イオンであるイットリウムとセリウムに対しても in situ BIOS で吸着量の低下がみられることから、上記3つの要因の中でも特に水酸化鉄の凝集効果が BIOS への微量元素の吸着を阻害する要因として重要であることが本研究から分かった。

(4) BIOS が堆積・初期続成作用を受ける際に生じる鉄鉱物種変化や有機物分解

(1)~(3)で明らかになった BIOS が持つ鉱物種や吸着特性は、BIOS の“沈殿時”に BIOS が示す微量元素循環を理解する上で極めて重要である。しかし、BIOS は堆積作用中に生じる微生物活動により、鉄還元や有機物分解を生じる。特に、BIOS 中の水酸化鉄や有機物は微量元素の吸着ホスト相や吸着を阻害する要因として働くため、BIOS の堆積・初期続成作用中に生じる鉄還元や有機物分解は、BIOS に吸着した微量元素の挙動を変化させる重要な因子となる。そこで本論文では、BIOS を主成分とする天然の堆積物を対象として、堆積・初期続成作用中に生じる BIOS の (i)鉄鉱物種の変化、(ii)有機物の分解プロセス、(iii)微生物種の変化を捉えることで、BIOS の沈殿・初期続成作用時に生じる鉄・炭素の循環について考察した。XAFS 解析、TEM 観察、DNA 解析により、BIOS の沈殿後は鉄還元菌による鉄還元・有機物分解が生じる結果、水酸化鉄の一部が Siderite (FeCO_3)や Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)へ変化することが明らかになった。しかし、これらの鉱物が水酸化鉄の周囲を覆ってしまうことで鉄の生物利用性が低下し、還元的な堆積物中でも多くの水酸化鉄は保存されることが明らかになった。一方鉄還元が抑制された下層堆積物中でも BIOS 中の有機物は利用可能なため、鉄還元菌に代わってメタン生成古細菌が有機物分解を担うことがわかった。また本研究で扱った BIOS の続成作用に関わる現象は、地球史の解明において重要な物質である縞状鉄鉱床の研究にも多くの示唆を与えるものである。

以上から分かる通り、本論文は、環境中に普遍的に存在する水酸化鉄（主に微生物起源と考えられる）が関わる地球化学、環境化学、環境微生物学などの幅広い分野の発展に貢献するものである。従って審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与されるに十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. Application of synchrotron based μ -XRF-XAFS to the speciation of Fe on a single stalk in bacteriogenic iron oxides (BIOS)
S. Kikuchi, H. Makita, S. Mitsunobu, Y. Terada, N. Yamaguchi, K. Takai, and Y. Takahashi
Chemistry Letters **40** (2011) 680–681.
2. Characterization of biogenic iron oxides collected by the newly designed liquid culture method using diffusion chambers
S. Kikuchi, H. Makita, K. Takai, N. Yamaguchi, and Y. Takahashi
Geobiology **12** (2014) 133–145.

参考論文

1. Bacteriogenic Fe(III) (oxyhydr)oxides characterized by synchrotron microprobe coupled with spatially resolved phylogenetic analysis
S. Mitsunobu, F. Shiraishi, H. Makita, B. N. Orcutt, S. Kikuchi, B. B. Jorgensen, and Y. Takahashi
Environmental Science & Technology **46** (2012) 3304–3311.
2. Prokaryotic abundance and community composition in a freshwater iron-rich microbial mat at circumneutral pH
S. Kato, S. Kikuchi, T. Kashiwabara, Y. Takahashi, K. Suzuki, T. Itoh, M. Ohkuma, and A. Yamagishi
Geomicrobiology Journal **29** (2012) 896–905.