

細菌のセレン代謝を利用した半導体ナノ粒子の合成



研究ノート

黒田 真史*

Bioproduction of semiconductor nanoparticles
using bacterial selenium metabolism

Key Words : cadmium selenide, nanoparticle, bacterial selenium metabolism,
bioproduction

1. はじめに

原子番号 34、周期表において硫黄の真下に位置するセレンは、一般にはあまり馴染みのない元素かもしれないが、実は様々な形で我々の生活に関係している。まず、セレンは生物の必須微量元素であり、ギ酸デヒドロゲナーゼ等の酸化還元反応を担う酵素に含まれている。一方で、セレンは過剰に摂取した場合に毒性を発揮することから環境汚染物質の一つとしても数えられており、日本では水質及び土壌の環境基準項目にも挙げられている。

産業上では、以前はコピー機の感光ドラムでの利用が主であったが、近年は、半導体材料として様々な用途で利用されている。特に、銅・インジウム・ガリウム・セレンから成る化合物半導体を用いたCIGS太陽電池は、製造コストが安い等の理由から大規模に生産され、日本でも普及が始まっている。セレン化カドミウムのナノ粒子は量子ドットと呼ばれる特異な電子状態を示し、蛍光材料として利用されているだけでなく、量子コンピューターなどの次世代技術への利用が期待されている。セレン化ビスマスやセレン化鉛は、熱電変換素子という熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換することができる電子部品の材料として用いられており、未利用排熱からの電力回収技術への利用が期待されている。

筆者らの研究グループではこれまで、セレン代謝

細菌を利用したセレン含有排水・廃棄物からのセレンの除去と回収について研究を進めてきたが、最近になって、細菌のセレン代謝を利用することでセレン化合物系半導体ナノ粒子を合成できることを見出した。細菌が生成する金属粒子は、直径数 nm ～数百 nm 程度であることが多く、半導体ナノ粒子の簡便な製造法となる可能性を秘めている。本稿では、筆者らが行った細菌によるセレンの代謝の解析と、それを利用した半導体ナノ粒子の合成の試みについて紹介したい。

2. 細菌によるセレンの代謝

環境中でセレンは、セレン酸 (SeO_4^{2-} ; 酸化数+VI)、亜セレン酸 (SeO_3^{2-} ; 酸化数+IV)、元素態セレン (Se^0 ; 酸化数 0)、セレン化物 (酸化数 -II)、有機セレン化合物 (セレノシステイン等; 酸化数 -I または -II) などの形態で存在する (図 1)。一部の細菌は、酸化数の大きいセレンを還元し、酸化数の小さいセレンに変換する能力を持つことが知られている。我々がセレンの製錬工場排水設備より取得した細菌、*Pseudomonas stutzeri* NT-I は、極めて高いセレン代謝能力を持っていることから、細菌のセレン代謝を理解する格好の材料であると考えられ、遺伝子レベルの解析も含めた詳細な特徴づけを行っている。

NT-I 株は、当初、セレン酸を、亜セレン酸を経て元素態セレンにまで還元する細菌として見出された¹⁾。セレン酸・亜セレン酸は水溶性が高いが、元素態セレンは水に不溶であるため、NT-I 株の代謝を利用することで、セレン含有排水からセレンを除去することができる。セレン酸、亜セレン酸からの元素態セレンの生成自体は、他の細菌でも報告されており、微生物学的に珍しい反応ではないが、NT-I 株のセレン代謝能力の極めて優れた点は、元素態セレンとして一度固形化したセレンをさらに還元し、



* Masashi KURODA

1980年11月生
大阪大学大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 (2012年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科
環境・エネルギー工学専攻 生物環境
工学領域 助教 博士(工学)
生物環境工学
TEL : 06-6879-7673
FAX : 06-6879-7675
E-mail : kuroda@see.eng.osaka-u.ac.jp

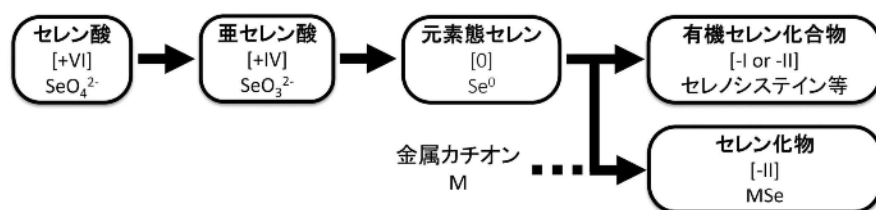


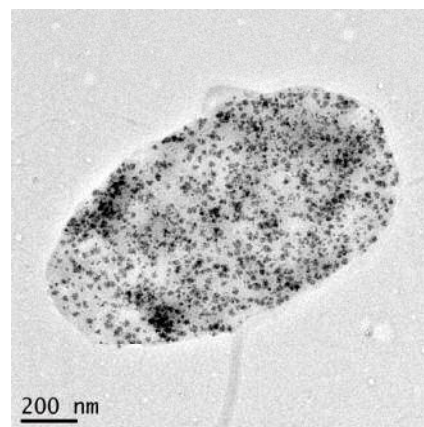
図1 環境中に存在する様々な形態のセレン。

有機セレン化合物を生成することである²⁾。初期濃度 1mM のセレン酸を添加した 100 mL の培地中に NT-I 株を植菌し、好氣的に培養を行ったところ、亜セレン酸を経由して約 14 時間で元素態セレンが生成した。これをさらに継続して培養を続けたところ、元素態セレンの量は徐々に減少し、96 時間経過後には初期に添加したセレンの約 8 割が液相部および固相部から消失していたことから、セレンは揮発化したものと考えられた。この時の気相部からは、ジメチルジセレナイド ($\text{CH}_3\text{Se}_2\text{CH}_3$) 等のカルコゲン化メチル化合物が検出された。それまで、細菌によるセレンの揮発化反応は定性的には知られていたが、添加したセレンの大部分の揮発化を定量的に捉えた例は他にない。NT-I 株による活発なセレン揮発化は細菌のセレン代謝の利用の新たな可能性を示すものであると言える。

3. 細菌によるセレン化物系半導体ナノ粒子合成

セレン化物系半導体の合成法として、これまでに、主として粒子サイズ、形状、及び半導体特性の制御性の観点から様々な方法が提案されているが、従来の合成法の多くは、有害な溶媒を用いることや、材料の合成や粉碎に多くのエネルギーを消費することなど、環境適合性において不十分であることが多い。そこで我々は、有害物質を必要とせず、常温・常圧反応であることからエネルギー消費が少ないという生物反応の特性に着目し、細菌のセレン代謝を利用したセレン化物系半導体ナノ粒子合成を試みた。

土壌より単離した細菌 *Pseudomonas* sp. RB を用いて、セレン化カドミウムナノ粒子の合成を試みた³⁾。亜セレン酸とニトリロ三酢酸でキレート化した塩化カドミウムをそれぞれ 1mM の濃度で含む乳酸無機塩培地で RB 株を 30℃ で培養したところ、培養開始後、水相に含まれる亜セレン酸とカドミウムは徐々に減少し、10 日間でセレンは全量が除去され、

図2 *Pseudomonas* sp. RB によるセレン化カドミウムナノ粒子の合成 (参考文献³⁾より一部修正して転載)。透過型電子顕微鏡により観察。細胞内部または表面に無数のナノ粒子が生成している。

カドミウムは約 8 割が除去された。この菌体を電子顕微鏡で観察したところ、細胞内部または表面に直径 10-20 nm ほどの粒子が分散しており (図 2)、元素分析の結果、硫黄 (20.7%)、セレン (42.9%)、カドミウム (36.5%) を含む粒子であることが明らかとなった。これは、上述の NT-I 株によるセレン代謝と同様に、RB 株によって亜セレン酸が酸化数 -II のセレン化物イオンにまで還元され、カドミウムイオンと結合したことにより生じたものと考えられた。また、同様の培養液から細胞を除去して粒子を回収し、青色 LED 光の照射による選択的光エッチングを行ったところ、粒子径が 5 nm 前後になり、紫外線の照射に対して量子ドット特有の蛍光を発するようになった⁴⁾ (図 3)。

我々は、同様の培養方法で NT-I 株や RB 株を用いてセレン化ビスマス合成することにも成功しており⁵⁾、細菌の代謝の利用により様々なセレン化物系半導体ナノ粒子の合成が実現できるものと考えている。

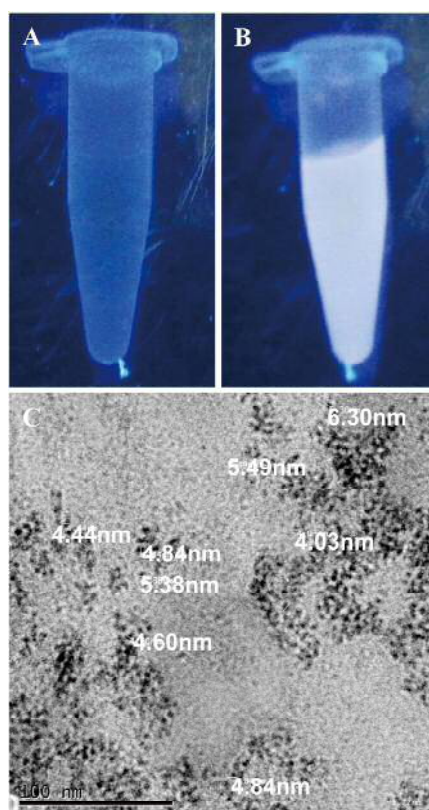


図3 サイズ選択的光エッチングによるセレン化カドミウムナノ粒子の粒径制御 (参考文献⁴⁾より一部修正して転載)。
A、選択的光エッチング実施前のセレン化カドミウム粒子懸濁液に紫外線を照射したところ。
B、青色LEDを24時間照射し選択的光エッチングを実施した後のセレン化カドミウム粒子懸濁液に紫外線を照射したところ。
C、選択的光エッチング実施後のセレン化カドミウム粒子の透過型電子顕微鏡像。

4. おわりに

十分な性能の半導体ナノ粒子を得るためには、粒子の元素組成や粒径を厳密に制御することが特に重要であると考えられ、現状では生物学的な合成法は化学的合成法に敵うものではない。一方で、製造に

おける有害物質使用量の低減や省エネルギー化といった低環境負荷化は、大量生産を行う段階では非常に重要な観点であり、半導体ナノ粒子を用いた各種技術の実用化に向けた技術オプションとして、本合成法を検討する意義は十分にあるものと考えている。

参考文献

- 1) Kuroda, M., Notaguchi, E., Sato, A., Yoshioka, M., Hasegawa, A., Kagami, T., Narita, T., Yamashita, M., Sei, K., Soda, S., and Ike, M. (2011) Characterization of *Pseudomonas stutzeri* NT-I capable of removing soluble selenium from the aqueous phase under aerobic conditions. *J. Biosci. Bioeng.*, **112**(3):259 – 264.
- 2) Kagami, T., Narita, T., Kuroda, M., Notaguchi, E., Yamashita, M., Sei, K., Soda, S., and Ike, M. (2013) Effective selenium volatilization under aerobic conditions and recovery from the aqueous phase by *Pseudomonas stutzeri* NT-I. *Water Res.*, **47**(3):1361 – 1368.
- 3) Ayano, H., Miyake, M., Terasawa, K., Kuroda, M., Soda, S., Sakaguchi, T., and Ike, M. (2014) Isolation of a selenite-reducing and cadmium-resistant bacterium *Pseudomonas* sp. strain RB for microbial synthesis of CdSe nanoparticles. *J. Biosci. Bioeng.*, **117**(5):576 – 581.
- 4) 綾野裕之 (2015) 微生物によるセレン化カドミウムナノ粒子の合成に関する研究. 大阪大学大学院工学研究科 博士学位論文.
- 5) 黒田真史, 須田奏志, 綾野裕之, 大石佑治, 惣田訓, 池道彦 (2015) セレン代謝細菌による熱電材料 Bi_2Se_3 の合成. 第 67 回日本生物工学会講演要旨集, 130.