Osaka University Knowledge Archive

Title	Microscopic characterization of diatoms and their changes with heating by infrared (IR) micro-spectroscopy
Author(s)	Alipour, Leila
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/54026
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

Form 3

Abstract of Thesis

Name (Alipour Leila)	
Title	Microscopic characterization of diatoms and their changes with heating by infrared (IR) micro-spectroscopy (顕微赤外分光による珪藻の特性とその加熱変化の評価)

Abstract of Thesis

In order to characterize a representative biomineral, washed present day centric diatom samples (Diameter: 100-350μm) have been analyzed and imaged by infrared (IR) micro-spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). After careful evaluation of void effects, maturity of diatom silica frustules is considered to increase with $1220cm^{-1}/1070cm^{-1}$ peak height ratios (opposite trend to the void effect) by IR micro-spectroscopy, associated with the increase of average thicknesses by optical microscope and the decrease of void area percentages by SEM. These IR micro-spectroscopic data with careful void effect evaluation may be applied to physicochemical structures of many other bionanomaterials including biominerals.

In situ heating IR transflection micro-spectroscopy has been conducted on unwashed diatom frustules on Al plates to examine transformation processes upon heating of aliphatic CHs, proteins and silica for simulating their changes with burial-diagenesis. Assuming the two first order reaction model (faster and slower rates), the kinetic parameters (reaction rate constants k_1 and k_2 and activation energies E_a) for aliphatic CHs (CH_2 and CH_3), proteins (amide I and amide II bands) and silica (the $3650cm^{-1}$ band due to stretching of O-H bound to Si and the $805cm^{-1}$ band due to symmetric Si-O-Si stretching vibration) were evaluated. The obtained results suggest possible interactions of 1) decreases of aliphatic CH_2 and amide I and 2) silica transformation (SiOSi increase) and slower decrease rates k_2 of aliphatic CHs and amide I, during the heating of diatom frustules.

Comparison of obtained results with literature data suggest that organic transformation reactions including protein degradation and generation of aliphatic hydrocarbons inside the diatom silica frustules might be different from those of proteins and/or kerogens separated from the biological structures. Although further studies are needed, importance of organic-inorganic interactions should be noted during the burial-diagenesis of diatom frustules.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　Leila Alipour　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	中嶋　悟
	副 査	教授	近藤　忠
	副 査	教授	佐々木　晶
	副 査	教授	寺田　健太郎
	副 査	准教授	久冨　修

論文審査の結果の要旨

生物の体にはしばしば無機物（鉱物）が用いられ，体の支えや防御等の役割を果たしているが，生物がどのように鉱物を形成するか（生体鉱物化作用）はよくわかっていない．珪藻は，数十ないし数百ミクロメートルの大きさの光合成を行う藻類の仲間で，地球表層水圏に普遍的に存在し，地球表層の炭素循環の大きな割合を占め，石油・天然ガスのもととなる代表的な生物の一つである．珪藻殻は美しいミクロ・ナノ構造を持つものとして知られ，しばしばナノマテリアルのモデルとされている．珪藻の細胞を覆う殻は含水非晶質シリカでできているが，シリカ殻の詳しい形成機構は不明である．

そこで Leila Alipour 氏は，まず現生海産大型円形珪藻(クモノス珪藻，Arachnoidiscus 属)の顕微赤外分光分析を行い，中空部分の存在による吸収帯のゆがみを慎重に評価した上で，珪藻殻の成長によって，シリカ殻の厚さが増し，SEM 画像から殻のミクロ・ナノ構造が複雑化するとともに，赤外吸収帯の解析から SiOH/SiOSi(950/800 cm^{-1} ピーク比)が減少し，SiO 重合度(1220/1070cm^{-1} ピーク比)が増加することを見出した．またこれらのピーク比の赤外面分析結果から，珪藻シリカ殻のミクロな形成モデルを提案した．

博士論文の後半では，珪藻を加熱ステージ上で一定温度で加熱しながら顕微赤外分光その場観測を行って，脂肪族炭化水素(CH_2, CH_3)，タンパク質（アミド帯 I,II），シリカ(SiOH, SiOSi)の加熱変化速度を調べた．その結果，これらの赤外吸収ピーク強度の 260-300℃での時間変化は，1 次反応 2 つの組み合わせで近似することができ，速い反応と遅い反応の速度定数，及びそれらの温度依存性から活性化エネルギーを求めることができた．これらの相互比較から，珪藻中の脂肪族炭化水素の減少過程は，タンパク質のそれらと関連しており，また脂肪族炭化水素及びタンパク質の遅い減少過程とシリカ(SiOSi)の増加過程が関連していることが示唆された．またこれらと文献値との比較から，珪藻からの脂肪族炭化水素減少速度は，従来の炭化水素発生速度よりもはるかに速いことがわかった．

以上のように，Leila Alipour 氏は，主に顕微赤外分光法を用いて，珪藻のミクロな特性評価手法を確立し，また，珪藻の埋没・続成作用の過程では，シリカ・脂質・タンパク質間での有機無機相互作用が起き，鉱物及び有機物の変化速度に大きな影響を与えていることを示した．これらは，地球表層の物質循環，生体鉱物化作用，生体鉱物の埋没・続成作用，石油・天然ガスの発生過程における有機無機相互作用の重要性を定量的に示したものである．

よって，本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める．