

沿岸域での有機鉄錯体の解離機構において二価金属イオンの及ぼす影響の解明

東北大学大学院 学生会員 伊藤 紘晃
 東北大学大学院 正 会 員 藤井 学
 東北大学大学院 正 会 員 大村 達夫

1. はじめに

鉄は植物プランクトン等海洋性植物の光合成や窒素固定等の為に必要とされる微量必須栄養素である。河口・沿岸域においては、陸域を起源とする自然由来有機物質(Natural Organic Matter: NOM)が比較的高濃度で供給され、鉄と錯体(Fe(III)-NOM)を形成する。Fe(III)-NOM 錯体は、化学反応性が高く、生物利用性が高い。しかしながら、NOMの構造は不均一であり、海洋性植物プランクトンは、Fe(III)-NOM 錯体から解離した鉄を摂取している¹⁾。このため、鉄錯体の形成及び解離速度を明らかにすることは重要な課題である。

有機鉄錯体の形成及び解離速度を測定する方法として、競合リガンド法がある²⁾。しかし、海水中の二価金属イオンが存在すると、これらの金属が対象有機リガンドや競合リガンドと錯形成を行うため、測定に大きく影響を及ぼすと考えられる³⁾。本研究では、競合リガンド法において、溶液中でのCa²⁺濃度を变化させた実験を行うことで、有機鉄錯体の解離機構に対する二価金属イオンの影響を検証した。モデル有機リガンドとしてクエン酸を使用した。

2. 方法

2.1 実験方法

測定対象リガンド(Citrate)と鉄の錯体が存在する溶液にDFBを添加し、形成されたFe(III)-DFB錯体の濃度を測定した。Fe(III)-DFB錯体濃度は、比色分析法と10cmセル分光器システムを組み合わせ、波長429nmの吸光度を観察することで測定した。

NaCl 0.5 M, NaHCO₃ 0.2 mM, CaCl₂ からなる溶液を作成し、CaCl₂を添加することでCa濃度が10μMから100μMの溶液を作成した。この溶液のpHは8に調整した。続いてFe(III)-Citrate錯体を加え、吸光度ゼロ設定を行った後にDFBを添加し、Fe(III)-DFBの生成速度を観察した。実験条件としてFe(III)濃度を1μM、DFB濃度を1μMとし、Citrate濃度を0.5 mMから5 mMで变化させた。実験は25℃の恒温室で行った。

2.2 解析方法

測定対象リガンドと錯形成した鉄(FeL)が存在する溶液にDFBを加え、FeDFBが生成される全体の反応の化学反応式と反応速度式は、速度定数 $k_{overall}$ (M⁻¹s⁻¹)を用い

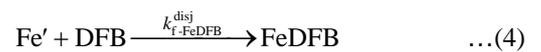
て以下のように表される。



$$\frac{d[\text{FeDFB}]}{dt} = k_{overall}[\text{FeL}][\text{DFB}] \quad \dots(2)$$

FeL から FeDFB が形成される反応経路は、(i)鉄が初期の錯体から解離し、競合リガンドと結合する経路(disjunctive 経路)、(ii)初期の錯体と競合リガンドが直接反応し、3重複合体が形成され、続いて測定対象リガンドが解離する経路(adjunctive 経路)の2つの経路からなるものと考えられる。

disjunctive 経路は次の反応式で表される。



ここでFe'は溶存態無機鉄、 $k_{d-\text{FeL}}^{\text{disj}}$ はFeLの錯解離速度定数(s⁻¹)、 $k_{f-\text{FeL}}^{\text{disj}}$ はFeLの錯形成速度定数(M⁻¹s⁻¹)、 $k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{disj}}$ はFe'とDFBの反応によりFeDFBが生成される反応の速度定数(M⁻¹s⁻¹)を表す。

adjunctive 経路は次の反応式で表される。



ここで、 $k_{f-\text{ternary}}^{\text{adj}}$ はFeLとDFBの反応による3重複合体の形成速度定数(M⁻¹s⁻¹)、 $k_{d-\text{ternary}}^{\text{adj}}$ は3重複合体からFeLが形成される速度定数(s⁻¹)、 $k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{adj}}$ は3重複合体からFeDFBが形成される速度定数(s⁻¹)である。これら2つの反応経路より、 $k_{overall}$ は次のように表される⁴⁾。

$$k_{overall} = \frac{k_{d-\text{FeL}}^{\text{disj}} k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{disj}}}{k_{f-\text{FeL}}^{\text{disj}} [\text{L}] + k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{disj}} [\text{DFB}]} + \frac{k_{f-\text{ternary}}^{\text{adj}} k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{adj}}}{k_{d-\text{ternary}}^{\text{adj}} + k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{adj}}} \quad \dots(7)$$

本実験条件では $k_{f-\text{FeL}}^{\text{disj}} [\text{L}] \gg k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{disj}} [\text{DFB}]$ が成り立っているため、分母の $k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{disj}} [\text{DFB}]$ を無視し得る。

$$k_{overall} = \frac{k_{d-\text{FeL}}^{\text{disj}} k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{disj}}}{k_{f-\text{FeL}}^{\text{disj}} [\text{L}]} + \frac{k_{f-\text{ternary}}^{\text{adj}} k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{adj}}}{k_{d-\text{ternary}}^{\text{adj}} + k_{f-\text{FeDFB}}^{\text{adj}}} \quad \dots(8)$$

すなわち、 $k_{overall}$ は1/[L]の線形一次方程式で表される。

Key Words; 有機鉄, 解離挙動, 二価金属イオン

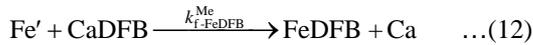
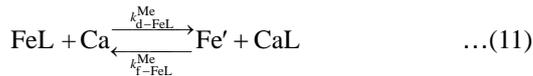
連絡先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 Tel: 022-795-7482 Fax: 022-795-7482

式8の第1項は, $k_{overall}$ のうち disjunctive 経路による速度定数, 第2項は adjunctive 経路による速度定数に対応し, 各項を $k_{disj} (M^{-1}s^{-1})$, $k_{adj} (M^{-1}s^{-1})$ とおく.

続いて, Ca が存在する場合を考える. Ca は, Citrate や DFB と反応し, 錯体を形成する.



従って, disjunctive 経路において式3, 4以外に新たに生じる反応が加わり, k_{disj} は以下のように表される.



$$k_{disj} = \frac{(k_{d-FeL}^{disj} + k_{d-FeL}^{Me}[Ca]) \left(k_{f-FeDFB}^{disj} + K_{CaDFB}[Ca] k_{f-FeDFB}^{Ca} \right)}{k_{f-FeL}^{disj} + K_{CaL}[Ca] k_{f-FeL}^{Ca}} \frac{1}{1 + K_{CaL}[Ca]} [L]$$

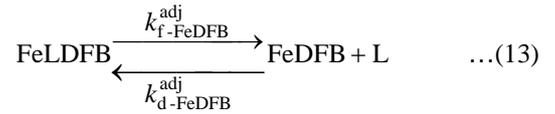
ここで, k_{d-FeL}^{Ca} は FeL と Ca による錯解離速度定数 (s^{-1}), k_{f-FeL}^{Ca} は Fe' と CaL による FeL 生成速度定数 ($M^{-1}s^{-1}$), $k_{f-FeDFB}^{Ca}$ は Fe' と CaDFB による FeDFB 生成速度定数 ($M^{-1}s^{-1}$)を表す.

3. 結果及び考察

各 Ca 濃度について, Citrate 濃度を变化させて FeDFB 生成速度定数 $k_{overall}$ を算出したところ, 式8にて表される $k_{disj}[L]$ 及び k_{adj} は表1に示すとおり決定された $k_{disj}[L]$ は Ca 濃度の増加に伴い, Ca 濃度 1 mM 以下は減少し, 1 mM 以上では上昇する傾向が観察された. 一方, k_{adj} は Ca 濃度の増加に伴い, 特に Ca 濃度 1 mM 以上で上昇する傾向が観察された.

$k_{disj}[L]$ に関する速度及び平衡定数について, Fujii et al.⁵⁾より $k_{f-FeL}^{disj} = 2.8 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$, $k_{f-FeL}^{Ca} = 7.8 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$, $\log K_{CaL} = 1.8$ ⁵⁾, Pham et al.(2006)⁶⁾より $k_{f-FeDFB}^{disj} = 1.6 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ が算出されている. Rose and Waite(2003)と同様の手法を用いることで, 本研究の予備実験から $k_{d-FeL}^{disj} = 1.8 \times 10^{-2} s^{-1}$, $k_{f-FeDFB}^{Ca} = 4.2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ と算出された. また, $\log K_{CaDFB} = -1.4$ を用いた⁷⁾以上の定数を用いることで, $k_{disj}[L]$ の理論値を算出し, 実験値と理論値を比較したところ, 図1のように Ca 濃度 10 mM 以上の範囲で良好に近似できた. フィッティングの結果から, (11)式の正反応は無視できる(すなわち k_{d-FeL}^{Ca} は $0 s^{-1}$)と考えられる. Ca 濃度 1 mM 以下の範囲においては $k_{disj}[L]$ のフィッティングがうまくなされなかったが, この範囲では, $1/[L]$ が増加するに従い $k_{overall}$ の傾きが増加するという非線形性が観察された. この現象は, $L:CaL$ 比や $DFB:CaDFB$ 比では説明できず, ここまでで想定していない他の反応によるものと思われる. この現象は, $[L]$ の増加により $k_{overall}$ を減じているものと考えられ, adjunctive 経路

における式6を,



のように変化させ, L との反応により FeDFB が消費される反応が示唆される.

4. まとめ

FeCitrate 錯体と DFB のリガンド交換反応において, Ca の影響を含めた disjunctive 経路による FeDFB 生成モデルは, Ca 濃度 10 mM 以上に良好な近似を示した. ここで, Ca による k_{disj} 変化に大きく寄与する反応は, Fe' と Citrate による FeCitrate 生成反応であることが分かった. また, 全体の反応の中で, Ca 濃度上昇に伴い, disjunctive 経路よりも adjunctive 経路による寄与の方が卓越することが分かった. 今後, Ca の存在を含めた adjunctive 経路の反応機構を解明することが望まれる.

表1. 実験値より算出した $k_{disj}[L]$ 及び k_{adj}

[Ca]	0M	10uM	50uM	200uM	1mM	10mM	25mM	50mM	75mM	100mM
$k_{disj}[L]$	0.10	0.19	0.18	0.14	0.07	0.11	0.14	0.26	0.21	0.22
k_{adj}	18	-20	-9	0	75	149	265	275	388	358

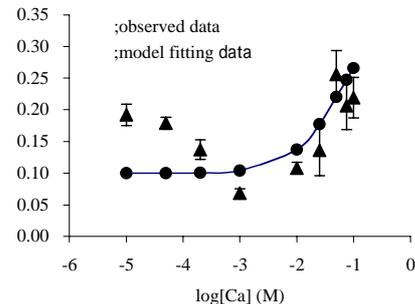


図1. $k_{disj}[L]$ についての実験値と理論値の比較

謝辞

本研究の一部は, 日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(A) 豪州 Moreton 湾における毒素生産シアノバクテリアの増殖メカニズムの解明」(研究代表者: 大村達夫)によって行われたことを報告する

参考文献

- 1) Garg S., Rose A. L., Waite T. D. (2007), *Environ. Sci. Technol.*, (In Press)
- 2) Rose and Waite (2003) *Mar. Chem.* 85-103.
- 3) Hudson R. J. M., Covault D. T., Morel F. M. M. (1992), *Mar. Chem.* **38**, 209-235
- 4) Celo V., Murimboh J., Salam M. S. A., Chakrabarti C. L. (2001), *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1084-1089
- 5) Fujii M., Rose A. L., Waite T. D., Omura T. (2007), *Geochim. Cosmochim. Acta* (Submitted)
- 6) Pham A. N., Rose A. L., Feitz A. J., Waite T. D. (2006), *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 640-650
- 7) Morel FMM and Hering JG (1993) *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley.