

## 沿岸域植物プランクトンによるシデロフォアを介した鉄利用性の評価

東北大学大学院 学生員 ○伊藤 絃晃  
 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

鉄は沿岸域や海域において、植物プランクトンの生長を制限し得る重要な因子のひとつである。陸域から沿岸域に供給される鉄の多くは、自然由来有機物質(NOM)と錯形成した形で供給され、植物プランクトンの鉄摂取は、NOM 鉄錯体の化学的变化を介してなされるものと考えられている。

植物プランクトンによる鉄摂取戦略としては、スーパーオキシド等の還元反応を利用した手法や、生体由来有機物質であるシデロフォアを利用した手法が知られている。シデロフォアによる鉄摂取の有効性は、NOM 鉄錯体からシデロフォア鉄錯体へのリガンド交換反応の速度によって大きく決定づけられると考えられる<sup>1)</sup>。

リガンド交換反応の反応速度定数は、反応に関わる物質の濃度により変化することが知られている。また、海水中においては、高濃度で存在する  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  などの二価金属イオンがリガンド交換反応速度に大きく関わると推測される。筆者らはこれまでにクエン酸鉄錯体と菌類由来シデロフォア desferrioxamine B(DFB)とのリガンド交換反応について、二価金属イオン存在下における反応動力学モデルを構築した<sup>2)</sup>。本研究においては、自然由来有機物質の多くを占めるとされているフルボ酸について、その鉄錯体と DFB のリガンド交換反応を観察し、リガンド交換反応の観点から沿岸域における生物の鉄利用性について評価した。フルボ酸には段戸土壌由来フルボ酸(DFA)を用いた。

## 2. 方法

## 2.1 実験方法

DFA と鉄の錯体の存在する溶液に DFB を添加し、形成された Fe(III)-DFB 錯体濃度を測定した。Fe(III)-DFB 錯体は波長 429 nm で最大吸光を示す。比色分析法と 10 cm セル分光器システムを組み合わせ、波長 429 nm の吸光度を観察することで鉄濃度を測定した。

リガンド交換反応のバックグラウンド溶液として、NaCl 0.5 M および  $\text{NaHCO}_3$  0.2 mM から構成される溶液(pH 8)と、これらにさらに  $\text{CaCl}_2$  または  $\text{MgCl}_2$  を 1, 10, 25, 35, 50 mM

含む溶液(pH 8)を使用した。これらの溶液中に、Fe(III)濃度を 250 nM, DFA 濃度を 2 mg/L から 8 mg/L となるよう加え、Fe(III)-DFA 錯体溶液を作成した。この溶液に DFB 濃度を 250 nM となるよう添加し、Fe(III)-DFB 濃度の時間変化を観測した。DFA 濃度は既知の分子量 2,400 Da を用いて換算した(0.8  $\mu\text{M}$  から 3.3  $\mu\text{M}$ )。実験は 25°C の恒温室で行った。

## 2.2 反応動力学モデル

リガンド交換反応には、初期の有機錯体から金属イオンが解離し、その遊離金属イオンと競合リガンドが結合する経路(disjunctive 経路)と、競合リガンドが直接的に初期の有機錯体と結合し、錯体を解離させる経路(adjunctive 経路)が存在する<sup>3)</sup>。これまでに、クエン酸鉄錯体を用いたリガンド交換反応にて、リガンドと二価金属とが錯形成することで disjunctive 経路での錯体の生成反応を抑制する作用と、クエン酸鉄錯体への二価金属付加により 3 元錯体が形成されリガンド交換反応を促進する作用が存在することが示された。

一方、フルボ酸は多種の酸性官能基を有する不均一なリガンドである。これまでなされてきた多くの研究においては、フルボ酸に含まれるリガンドを 2 つのクラスに分類することで、おおよその結合特性が表されてきている。クエン酸と同様のモデルを DFA に適用すると、二価金属存在下における Fe(III)-DFA と DFB によるリガンド交換反応は図 1 に示す反応系によって進行するものと考えられる。

Fe(III)-DFA と DFB から Fe(III)-DFB が生成される全体の反応式と反応速度式は、速度定数  $k_{\text{overall}}$  ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) を用いて次のように表される。



$$\frac{d[\text{Fe(III)-DFB}]}{dt} = k_{\text{overall}} [\text{Fe(III)-DFA}][\text{DFB}]$$

全体の反応に対して、図 1 に示したそれぞれの反応を考える。各反応速度定数  $k$  を図 1 の数字を添字として表すと  $k_{\text{overall}}$  は次式で表される。

$$k_{\text{overall}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 [\text{DFA}] + k_4 [\text{Me-DFA}] + k_3 [\text{DFB}]} + \frac{k_5 k_7}{k_6} + \frac{k_8 k_{11} [\text{Me}]}{k_9 + k_{10} [\text{DFA}] + k_{11} [\text{DFB}]}$$

キーワード 鉄, フルボ酸, クエン酸, desferrioxamine B, リガンド交換反応, 沿岸域

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学 環境水質工学研究室 TEL 022-795-7483

それぞれの速度定数のうち、 $k_2, k_3, k_4$ は既往の研究にて報告されている値を用いた(表 1)。残りの速度定数については、DFA 濃度や二価金属濃度と測定された全体の速度定数の関係から、単独あるいは統合したものを推定値として求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 モデルの適用可能性

Ca による影響について、有意な反応速度の変化は観察されなかった。一方、Mg は全体の反応速度を大きく変化させた。Mg 存在下での反応について、予測モデルに関する各速度定数を推定し(表 1)、それに基づき  $k_{\text{overall}}$  を推定したところ、図 2 に示すように測定値を良好に再現できた。したがって、Mg 存在下における Fe(III)-DFA と DFB のリガンド交換反応について、図 1 の反応モデルはその反応速度を推定するのに有効であると考えられる。

#### 3. 2 沿岸域におけるリガンド交換反応速度定数の遷移

沿岸域において、マグネシウム濃度は、河口から離れるにしたがい一般的な海水の濃度に近づいていく。また、フルボ酸や鉄の濃度は河口から離れるにしたがい、塩濃度の上昇による凝集や拡散によって減少する。すなわち沿岸域では、河口から離れるに従い鉄濃度が減少する中、リガンド交換反応速度定数は図 3 の右下から左上へと上昇していくと予想される。

この範囲の反応速度定数に対して、孤立した細胞の場合は、細胞近傍からシデロフォアが拡散する効果が大きく、シデロフォアによる鉄摂取は非効率的であると考えられている<sup>1)</sup>。一方で、藻類ブルームが生じた場合には、シデロフォアによる鉄摂取が効率的に機能すると考えられている。

#### 4. まとめ

本研究で用いた動力学モデルは二価金属存在下でのフルボ酸鉄錯体と DFB のリガンド交換反応を良好に表すことができた。この動力学モデルにより、沿岸域において、河口から離れるにしたが生じるフルボ酸と Mg の濃度変化は、共にリガンド交換反応速度定数を上昇させる効果をもたらすことが示された。

#### 謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費特別研究員奨励費(04725)によって行われたことを報告する。

#### 参考文献

- 1) Völker and Wolf-Gladrow (1999) *Mar. Chem.* **65**, 227-244.
- 2) 伊藤ら (2007) 環境工学研究論文集 **44**, 115-125.
- 3) Celso et al. (2001) *Environ. Sci & Technol.* **35**, 1084-1089.
- 4) Fujii et al. (2008) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **72**, 1335-1349.
- 5) Pham et al. (2006) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **70**, 640-650.

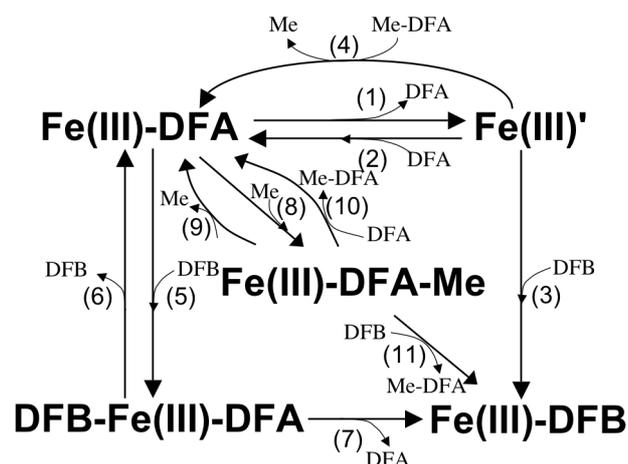


図 1. 本研究にて用いたリガンド交換反応モデル

表 1.  $k_{\text{overall}}$  の推定に使用した反応速度定数

$k_1^a)$	$k_2^b)$	$k_3^b)$	$k_4^c)$	$k_5 k_7 / k_6^a)$	$k_8 k_{11} / k_9^a)$	$k_{10}^a)$	$k_{11}^a)$
(s <sup>-1</sup> )	(M <sup>-1</sup> •s <sup>-1</sup> )	(M <sup>-1</sup> •s <sup>-1</sup> )	(M <sup>-1</sup> •s <sup>-1</sup> )	(M <sup>-1</sup> •s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )	(M <sup>-1</sup> •s <sup>-1</sup> )
$1.2 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^6$	$0.0 \times 10^6$	$1.6 \times 10^6$	900	$0.5 \times 10^6$	N. D.	N. D.

a) 本研究での推定値, b) Fujii et al. (2008)<sup>4)</sup>, c) Pham et al. (2007)<sup>5)</sup>

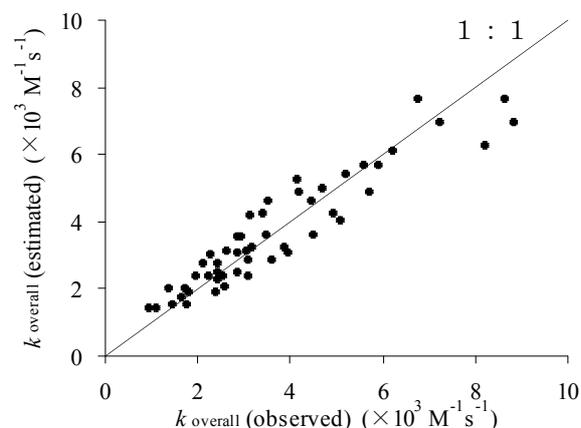


図 2.  $k_{\text{overall}}$  の測定値と推定値の比較

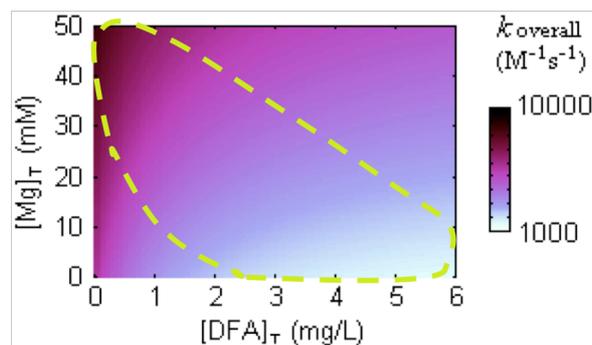


図 3. 沿岸域濃度レベルにおけるリガンド交換反応速度定数。破線の囲いは沿岸域で想定される濃度範囲を示す。