

# ■ 重元素キレート錯体と微生物の相互作用

重元素マイクロバイオロジー研究グループ ■ 吉田 崇 宏 ■

## Interactions of Heavy Elements-chelating Complexes with Microorganisms

Takahiro YOSHIDA

Research Group for Heavy Elements Microbiology

Interaction of actinides and rare earth elements (REEs) with microorganisms in the presence of a siderophore was examined. Adsorption of Eu(III), Th(IV), and Pu(IV) on *Pseudomonas fluorescens* cells in the presence of desferrioxamine B (DFO) decreased in the following order : Eu(III)>Th(IV)>Pu(IV). REEs adsorption on *P. fluorescens* cells in the presence of DFO decreased from lighter REEs to heavier REEs, except Ce. DFO forms a stable Ce(IV) complex, lowering the Ce adsorption on the cells compared to that of neighboring REEs, La(III) and Pr(III).

### 1. はじめに

土壌や地下水等の環境中でのアクチノイドや希土類元素存在量は極低濃度である。これらの元素で水に溶存しているイオンは水流や拡散などにより環境中を移行する。アクチノイドの環境挙動を把握することは高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価をするうえで重要である。環境中でアクチノイドは3、4、5および6価の酸化状態で存在する。酸化状態はアクチノイドの溶解度や錯体形成などの化学的性質に反映され、環境挙動を支配する重要な因子となる。一方、環境中の希土類元素の分布や移行挙動は地球科学の分野において元素循環や古環境を推定するための有効なツールとして使われる。希土類元素の主要な酸化数は3価であり、ランタノイド収縮によるイオン半径の減少とともにそれらの化学的性質は原子番号の増加とともに連続的に変化する。また希土類元素の化学的性質

は3価アクチノイドの性質と類似しているため、希土類元素の環境移行挙動を知ることは3価アクチノイドの移行挙動の推定に役立つ。中性pH付近でのアクチノイドや希土類元素は加水分解しやすいため溶解度が低く、また鉱物や微生物等の固相表面に吸着しやすい。一方、環境中に存在する有機物は安定な錯体を形成することにより、これらの元素の環境移行を促進させる可能性がある。

### 2. シデロフォア

シデロフォアは微生物が分泌する配位子であり、3価鉄Fe(III)と極めて安定な錯体を形成しFe(III)の溶解度を高める。この配位子はアクチノイドや希土類元素とも安定な錯体を形成し、それらの環境中での移行に影響を及ぼす。電荷/イオン半径比が3価鉄と同程度である4価プルトニウムPu(IV)とシデロフォアと

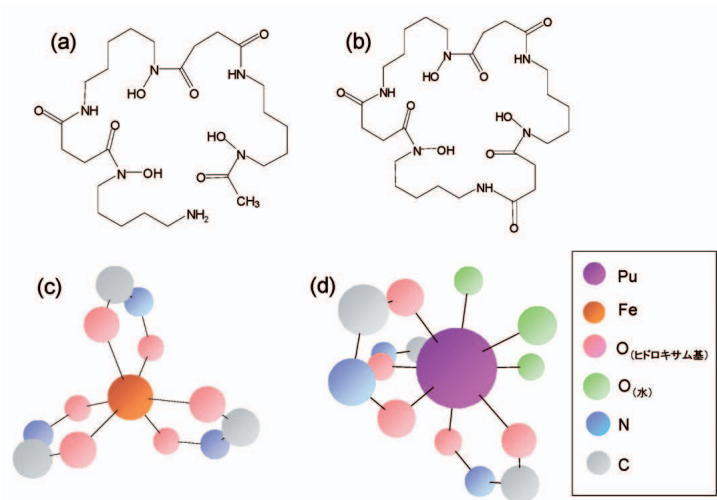


図1 デスフェリオキサミンと金属イオンとの配位構造。(a) desferrioxamine B、(b) desferrioxamine E、(c) Fe(III)-desferrioxamine B 錯体の中心 Fe(III)の配位構造、(d) Pu(IV)-desferrioxamine E 錯体の中心 Pu(IV)の配位構造。

の錯体は Fe(III)シデロフォア錯体と同程度の錯体安定度である<sup>1)</sup>。図1にシデロフォアの一つであるデスフェリオキサミン (DFO)、及び Fe(III)-DFO と Pu(IV)-DFO 錯体の配位構造を示す<sup>2, 3)</sup>。DFO は構造中にヒドロキサム基 (O=C-N-OH) と呼ばれる官能基を3つ有しており、それぞれの2つの酸素が中心金属イオンと二座配位する。微生物は Fe(III)シデロフォア錯体を細胞膜タンパクを介して摂取するが、微生物とその他の元素のシデロフォア錯体との相互作用についてはよくわかっていない。筆者らはアクチノイドおよび希土類元素のシデロフォア錯体と微生物との相互作用を明らかにするために、シデロフォア存在下で希土類元素、Th(IV)、Pu(IV)の *Pseudomonas fluorescens* への吸着挙動について検討した。

### 3. シデロフォア存在下での微生物による Eu(III)、Th(IV)、Pu(IV)の濃集

図2に DFO 存在下での Eu(III)、Th(IV)、Pu(IV)のグラム陰性菌 *Pseudomonas fluorescens* (*P. fluorescens*) への単位細胞乾燥重量あたりの吸着濃度を示す<sup>4, 5)</sup>。実験では 20 μM の Eu(III)-DFO、Th(IV)-DFO、Pu(IV)-DFO 錯体と細胞を接触させ、遠心分離法で細胞を分離し、上清中の Eu(III)、Th(IV)、Pu(IV)濃度を定量し、

初期濃度との差から吸着濃度を求めた。比較のために Fe(III)-DFO 錯体の吸着実験も行った。*P. fluorescens* は土壌などの環境中に広く分布する微生物である。微生物へのこれらの元素の吸着濃度は Eu(III) > Th(IV) > Pu(IV) > Fe(III)の順序で減少した。Eu(III)の微生物への吸着は pH5.4で極大値を示した。Fe(III)、Th(IV)、Pu(IV)の吸着濃度は pH が9から3に減少するにつれて増加した。高速液体クロマトグラフィーによる DFO 分析により、金属イオンは微生物細胞に吸着

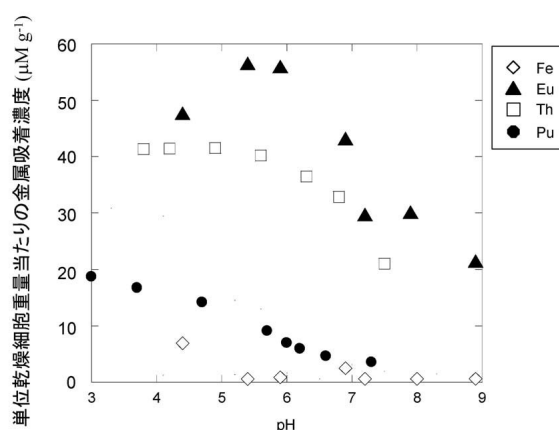


図2 DFO 存在下での *P. fluorescens* 細胞への Fe(III)、Eu(III)、Th(IV)、Pu(IV)の吸着。

するが、DFO は吸着しないことが分かった。これらの結果は細胞との接触により錯体が解離することを示す。細胞への吸着濃度が Eu(III) > Th(IV) > Pu(IV) の順序で減少するのは、DFO 錯体の安定度 (log K) が Eu(III) (15) < Th(IV) (26.6) < Pu(IV) (30.8) と増加するため、錯体安定度の小さい錯体ほど微生物との接触により解離しやすいことによると考えられる。グラム陰性菌の細胞外膜表面にはリポポリ多糖類が存在する。リポポリ多糖類の構造中にはカルボキシル基やリン酸基などの金属イオンと親和性の高い官能基が存在する。このような細胞表面官能基は金属イオンの吸着部位として重要である。Fe(III)-DFO 錯体の錯体安定度は 30.6 であり、Pu(IV) (30.8) のそれよりわずかに小さいが、微生物への Fe(III) の吸着は Pu(IV) よりも小さかった。この原因として、錯体構造が挙げられる。イオン半径の小さい Fe(III) は DFO により原子が包み込まれるのに対し、イオン半径の大きい Pu(IV) の場合は DFO の配位が Pu(IV) 原子の片側に偏っており、微生物の表面官能基が Pu(IV) に水が配位する側から容易に配位しやすい。

#### 4. シデロフォア存在下での微生物への希土類元素の濃集

図 3 に DFO 存在下での *P. fluorescens* 細胞への希土類元素の吸着率結果を示す<sup>6)</sup>。実験では 0.5mM の DFO 存在下で 11 種の希土類元素 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) を各元素が 1 mg L<sup>-1</sup> になるように混合し、*P. fluorescens* と pH7.1 で接触させた。大気条件下での細胞への希土類元素の吸着率は Ce を除いて La から Er まで原子番号が増加するにつれて減少した。Ce の吸着率は隣接する La と Pr と比較して著しく低かった。還元剤 (ヒドロキシルアミン) を添加すると *P. fluorescens* への希土類元素の吸着は Ce を含めて La から Er まで原子番号の増加とともに連続的に減少した。希土類元素-DFO 錯体の錯体安定度定数は La(III) (12) < Eu(III) (15) < Yb(III) (17) と原子番号とともに増加する。錯体安定度の小さい希土類元素ほど DFO から解離しやすく *P. fluorescens* への吸着率が増加したと考えられる。

図 4 に Ce-DFO 錯体の X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) スペクトルを示す<sup>6)</sup>。DFO 錯体中の Ce の

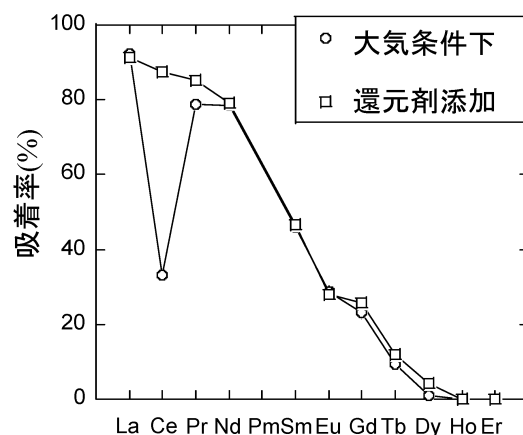


図 3 DFO 存在下での *P. fluorescens* 細胞への希土類元素の吸着。

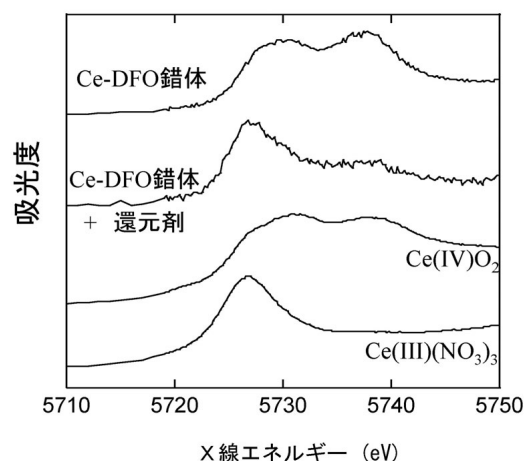


図 4 Ce-DFO 錯体の XANES スペクトル。

XANES スペクトルには 5730 と 5738eV にピークが見られたが、これらのエネルギーは 4 価 Ce(IV)O<sub>2</sub> の XANES スペクトル中のピーク位置と一致した。一方、ヒドロキシルアミンを添加した系では DFO 錯体中の Ce の XANES スペクトルは 5726eV に一つだけのピークが見られ、3 価の Ce(III)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> についての結果と一致する。これらの結果は DFO 錯体中の Ce は 4 価で存在すること、また還元剤添加により Ce が 3 価に還元されることを示す。

図 5 に pH 9 での Ce-DFO 錯体のサイクリックボルモグラムの示す<sup>6)</sup>。サイクリックボルモグラムは銀・

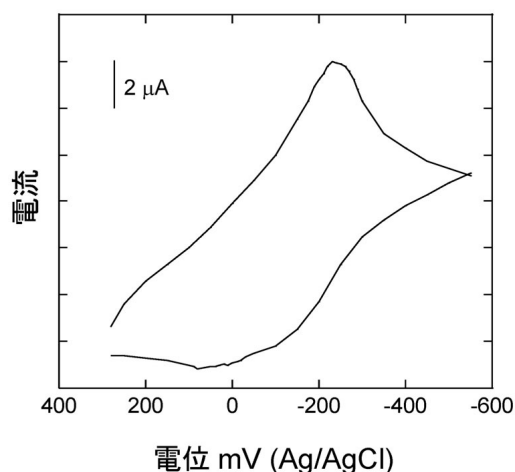


図5 Ce-DFO 錯体のサイクリックボルタモグラム。

塩化銀電極に対して Ce(IV)/Ce(III)の酸化還元電位が+50 から-250mVの範囲に存在することを示している。Ce(IV)/Ce(III)の標準酸化還元電位と比較すると DFO 錯体中の Ce の酸化還元電位は1.45から1.75V 低下することになる。ネルンスト式によると錯体形成による酸化還元電位の変化は錯体安定度の比  $K_{\text{Ce(IV)-DFO}}/K_{\text{Ce(III)-DFO}}$  に依存する。酸化還元電位の変化から Ce(IV)-DFO 錯体の錯体安定度が Ce(III)-DFO よりも  $10^{24}$  から  $10^{29}$  の程度で大きいことが明らかになった。このきわめて大きな錯体安定度比により、DFO と錯体形成した Ce(III)は大気条件下に存在する酸素により容易に Ce(IV)に酸化される。

以上の結果から、DFO が大気条件下で Ce(IV)と安定な錯体を形成することが、希土類元素の *P. fluorescens* への吸着パターンにおいて Ce の吸着率が特異的に低くなる原因であることが示唆された。

北太平洋の表層海水中に含まれる溶存希土類元素濃度パターンにおいて Ce 濃度が隣接する希土類元素と比較して特異的に高くなることが知られている<sup>7)</sup>。し

かしながら、そのような現象の機構についてはこれまで不明であった。本稿で紹介した研究結果はシデロフォア等の天然の配位子が Ce(IV)と安定な錯体を形成することにより溶存 Ce 濃度を特異的に高くする可能性があることを初めて示したものである。

## 5. おわりに

本稿で紹介したシデロフォアは環境科学の分野において鉄鉱物の溶解や生態系への溶存鉄の供給という役割について近年注目されつつある。アクチノイドや希土類元素とのシデロフォア錯体の環境挙動についての研究例は数少なく、本研究ではその過程で予期せぬ結果が次々と得られた。今後もアクチノイドや希土類元素以外についても重元素の環境移行に及ぼすシデロフォアの影響について興味深い現象を発見できる可能性がある。シデロフォアは従来の錯生成剤と比較して金属イオンの選択性が高いため、今後は原子力工学分野における金属イオンの抽出分離など工業的な観点からの研究開発についても期待できる。

## 参考文献

- 1) N. V. Jarvis and R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* **182**, 229 (1991).
- 2) D. van der Helm and M. Poling, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 82 (1976).
- 3) M. P. Neu, J. H. Matonic, C. E. Ruggiero, and B. L. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1442 (2000).
- 4) T. Yoshida, T. Ozaki, T. Ohnuki, and A. J. Francis, *Radiochim. Acta* **92**, 749 (2004).
- 5) T. Yoshida, T. Ozaki, T. Ohnuki, and A. J. Francis, in preparation.
- 6) T. Yoshida, T. Ozaki, T. Ohnuki, and A. J. Francis, *Chem. Geol.* **212**, 239 (2004).
- 7) H.J.W. De Baar, M.P. Bacon, P.G.. Brewer, *Nature* **301**, 324 (1983).

