

## 微生物による重元素シデロフォア錯体の濃集

### Accumulation of heavy element - siderophore complexes by bacteria

# 吉田 崇宏[1], 尾崎 卓郎[2], 大貫 敏彦[3], Arokiasamy J. Francis[4]

# Takahiro Yoshida[1], Takuo Ozaki[2], Toshihiko Ohnuki[3], Arokiasamy J. Francis[4]

[1] 原研・先端基礎, [2] 原研・先端基礎

, [3] 原研・マイクロバイオ研究Gr, [4] ブルックヘブン国立研究所

[1] Adv. Sci. Res., JAERI, [2] Adv. Sci. Res., JAERI

, [3] HEMG, JAERI, [4] Brookhaven National Laboratory

#### 1. はじめに

土壌などの環境中には生物起源あるいは産業活動により排出されるキレート剤が存在する。このようなキレート剤はアクチノイド等の重元素と錯体を形成し、それらの地層中での移行を促進すると考えられる。シデロフォアは3価鉄を錯形成により可溶化するために微生物が分泌する生物起源のキレート剤であるが、このキレート剤はアクチノイドとも安定な錯体を形成する。微生物によるアクチノイドキレート錯体の分解および吸着もまた環境中での元素移行に影響を与えと考えられるが、詳細な機構は不明である。本研究では好気性細菌 *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 55241) を用いて、シデロフォアの一つであるデスフェリオキサミン B (ДФО) と重元素とのキレート錯体の微生物への濃集を調べ、キレート錯体の安定性を検討した。実験には3価アクチノイドのアナログとして Eu(III)、また4価アクチノイドのアナログとして Ce(IV) と Hf(IV) を使用した。Pu(IV) についても検討した。また、化学的性質が詳しく調べられている Fe(III)-ДФО 錯体を用いて、*P. fluorescens* による鉄の摂取挙動を調べ、重元素 ДФО 錯体の生物利用性について検討した。

#### 2. 実験方法

重元素-ДФО 錯体の化学的性質を調べるために、Fe(III)-, Eu(III)-, Hf(IV)-ДФО 錯体を酸塩基滴定した。濃集実験では、*P. fluorescens* と 16 micromol の 1:1 重元素-ДФО 錯体を 0.1 M トリスバッファー溶液 (pH = 7.3) 中で接触させた。時間毎に溶液の一部を採取し、0.2 mm のフィルターでろ過した。これを試料溶液として微生物に濃集されなかった金属イオンと ДФО 濃度を ICP-AES および紫外可視分光法により定量した。また、微生物に濃集した Ce の価数は高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設 BL27B ラインにて XAFS 測定により決定した。

#### 3. 結果と考察

滴定の結果、pH7 では、すべての金属イオンが ДФО 中の3つのヒドロキサム基と配位していることがわかった。また Hf(IV)-ДФО 錯体は Fe(III)-ДФО と同程度の錯体安定度を示すが、Eu(III)-ДФО 錯体の安定度はそれらより低かった。

Fe(III)-ДФО 錯体の濃集実験から、*P. fluorescens* は鉄を Fe(III)-ДФО 錯体の化学形で利用できないことがわかった。Fe(III)-ДФО と同様に、Hf(IV)-, Pu(IV)-ДФО 錯体は、どちらも微生物に濃集されなかった。Eu(III)-ДФО 錯体と Ce(IV)-ДФО 錯体を微生物と接触させると、Eu と Ce は3時間で微生物にそれぞれ約50%と60%濃集した。金属イオンの電荷/イオン半径比 ( $Z/r$ ) は Eu(III):2.8, Fe(III):4.7, Ce(IV):4.1, Hf(IV):4.8, Pu(IV):4.0 であり、Eu(III)以外の金属イオンは4から5の間の高い値になり、類似した化学的性質を有すると考えられる。しかしながら4種類の高い  $Z/r$  比を持つ金属イオンの中で Ce(IV)のみが微生物に濃集したため、微生物に濃集した Ce の価数を XANES で測定したところ3価に還元されていることがわかった。Ce(III)の  $Z/r$  比は2.6であるため、Ce が Eu(III)と同じ濃集挙動を示したと考えられる。また、熱殺菌処理した微生物細胞に濃集した Ce も3価に還元されていたため、Ce の還元が代謝活動による効果ではないことがわかった。Ce が3価になる原因として、Ce(IV)-ДФО と Ce(III)-ДФО 錯体間の酸化還元ポテンシャルが高く、Ce(IV)-ДФО 錯体に他の配位子が結合すると Ce(III)-ДФО に還元される可能性が考えられる。

Eu(III)-ДФО 錯体の濃集において、Eu が微生物に濃集される一方で ДФО は微生物に摂取されず水溶液中に残っていた。また、ДФО 濃度を増加させると Eu(III)の濃集度が低下することから、微生物による Eu(III)の濃集は ДФО と細胞表面官能基との競合反応によるものと考えられる。

これらの結果は微生物への重元素-ДФО 錯体の濃集挙動が錯体の安定度に依存することを示している。3価アクチノイド-ДФО 錯体は微生物との接触により解離するためアクチノイドは微生物に濃集しやすいが、Fe(III)-ДФО と類似した錯体安定度を示す4価アクチノイド-ДФО 錯体は解離せず、環境中を錯体として移動しやすいことを示唆する。