

S24015

Corbicula japonica の殻皮中に含まれる鉄カテコール錯体の局所構造解析

Local structure analysis of iron-DOPA complex in *Corbicula japonica* periostracum by X-ray absorption fine structure

竹本 邦子^a, 稲田 康宏^b
Kuniko Takemoto^a, Yasuhiro Inada^b

^a 関西医科大学, ^b 立命館大学
^aKansai Medical University, ^bRitsumeikan University

e-mail: takemoto@hirakata.kmu.ac.jp

Fe-DOPA 錯体は *Corbicula* sp. の貝殻を黒色化させる原因物質である。黒色を帯びた *Corbicula* sp. の殻皮中の Fe-DOPA 錯体の Fe の局所的な立体構造を明らかにするため、*Corbicula* sp. の殻皮と調整した Fe-DOPA 錯体について Fe の K 吸収端 XAFS 測定を行った。XANES と EXAFS から、Fe-DOPA 錯体はモノ体、ビス体、トリス体で Fe の局所構造は大きく変化せず、八面体構造に似た立体的な構造であることがわかった。

Fe-DOPA complex is an original matter that blackened the *Corbicula* clam's shell. Iron K-edge XAFS was performed to elucidate the local structure around Fe atoms in the periostracum of blackish *Corbicula* spp. and prepare Fe-DOPA complexes. As a result of XANES and EXAFS analyses, the local structures around the Fe atom do not depend on mono-, bis-, and tris-Fe-DOPA complexes. It was also found that the local structure of the Fe-DOPA complex resembles an octahedral geometry, where six O atoms are coordinated to the Fe atom.

Keywords: *Corbicula* sp., K-XAFS, Fe-DOPA complex

背景と研究目的

シジミ貝 (*Corbicula* spp.) の殻の色は、河川、湖沼などの水底を構成している表層（底質）環境と強い相関があることが知られている。泥質の底質に生息するシジミの殻の色は黒色、砂質の底質に生息しているシジミの殻の色は黄色を帯びている。

申請者はこれまでの研究で、シジミの代謝物から合成されたカテコール(cat)である DOPA (L-3,4-dihydroxyphenylalanine) と環境水中の溶存体の有機態鉄(Fe)中の Fe が結合し形成した Fe-DOPA 錯体が、本来黄色である有機皮膜（殻皮）に形成されることで黒色化することを明らかにした[1]。

Fe-DOPA 錯体には、モノ体、ビス体、トリス体が存在し、可視吸収スペクトルが大きく変化する。これがシジミの殻の色の多様性を引き起こしていると考えている。これを実験的に明らかにするため、黒色を帯びたシジミの殻皮の自己支持膜について、透過法での Fe-K XAFS 測定を行った。

実験

宍道湖で採取され *C. japonica* (ヤマトシジミ) の貝殻を中性の EDTA 液で脱灰し、殻皮の自己支持膜を得た。

モノ体、ビス体、トリス体の Fe-DOPA 錯体液体は、Sever 等の方法を用い調整した[2]。硝酸鉄(III)九水和物 (Fe(NO₃)₃) (富士フイルム和光純薬) とピロカテコール(富士フイルム和光純薬)を用い、Fe の濃度が 0.3 mol/L となるように調整した水溶液に、鉄1原子あたり 2.0 N、4.0 N、7.5 N の NaOH を加え、モノ体、ビス体、トリス体の Fe-DOPA の作成を試みた。NaOH を 2.0 N 加えた溶液は沈殿を含んだ濃緑色、4 N 加えた溶液は青紫色、7.5 N 加えた溶液は濃い赤紫色をしていた。

標準試料として、鉄(III)アセチルアセトナート(Fe(acac)₃) (Sigma-Aldrich 社) とオキシ水酸化第二鉄 (α-FeOOH) (高純度化学) を用いた。それぞれ、BN と良く混合し、直径 10 mm の錠剤に成形したも

のを用いた。

殻皮はポリエチレンの袋に入れ固定した。水溶液の試料は5枚重ねたろ紙に染み込ませたものをポリエチレンの袋に入れ固定した。

FeのK吸収端のXAFS測定は、立命館大学SRセンター BL-3にて透過法で行った。XAFS測定によりEXAFS領域のスペクトルを取得した。

結果, および, 考察: Fig. 1 に *C. japonica*, NaOH を 2.0 N 加えた溶液 (2.0 N), 4.0 N 加えた溶液 (4.0 N), 7.5 N 加えた溶液 (7.5 N) および標準試料の Fe K 吸収 XANES スペクトルを示す。エネルギーは Fe 金属箔の測定結果で校正し、強度は吸収端の高エネルギー側の高さで規格化した。*C. japonica* の XANES スペクトルの形状は α -FeOOH に似ているが 7125 eV 付近のピークは α -FeOOH よりもややブロードで、Fe(acac)₃ よりもシャープである。ホワイトラインのエネルギー位置は α -FeOOH とほぼ一致している。NaOH を 4.0 N と 7.5 N を加えた Fe-DOPA 錯体の XANES スペクトルも *C. japonica* の XANES スペクトルと同様の傾向にある。一方、NaOH を 2 N 加えた Fe-DOPA 錯体の XANES スペクトルの形状は α -FeOOH とよく似ているが、ホワイトラインの位置は約 6 eV 低エネルギー側にシフトしてる。これより NaOH を 2.0 N 加えた Fe-DOPA 錯体の Fe は Fe²⁺, これ以外の Fe は Fe³⁺で、*C. japonica* と調整した Fe-DOPA 錯体の Fe の局所的な立体構造は、 α -FeOOH や Fe(acac)₃ の局所構造と似ていると推定される。

Sever らの報告[2]によると、NaOH を 2.0 N 加え作成した Fe-DOPA 錯体は溶解度が低く沈殿が起こり、Fe³⁺のモノカテコール錯体 {Fe(cat)·(OH)}, または {Fe^{II}(cat)}などの Fe²⁺ 錯体に起因する中性種が形成する[2]。NaOH を 4.0 N まで加えると沈殿は溶解し濃い青紫色の Fe³⁺のビスカテコール錯体が、NaOH を 7.5N 添加するとワインレッドの Fe³⁺のトリステコール錯体が形成される。Fig. 1 の結果より、NaOH を 2.0 N 加えると Fe²⁺のモノ体、4.0 N 加えると Fe³⁺のビス体、7.5 N 加えると Fe³⁺のトリステ体の Fe-DOPA 錯体が形成されたことがわかった。

α -FeOOH と Fe(acac)₃ の局所構造は Fe 原子に酸素が 6 配位する八面体構造である[3,4]。よって、*C. japonica* および調整した Fe-DOPA 錯体の局所構造は、配位数によらず八面体構造に似た立体的な構造であると推定される。

Fig. 2 に EXAFS 振動関数を抽出し、Fourier 変換して得られた動径分布関数を示す。*C. japonica* と全ての調整した Fe-DOPA 錯体は 1.5 Å 付近に第一近接元素による大きなピークと、2.0~1.5 Å に第第二近接および第三近接元素によるとと思われる小さなピークが認められる。しかし、*C. japonica* の第二近接および第三近接元素によるピーク位置や形状はどの Fe-DOPA 錯体とも似ていない。

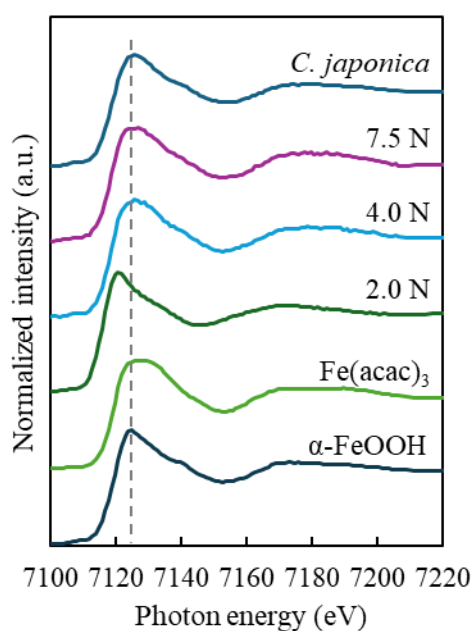


Fig. 1 Fe K 吸収端の XANES スペクトル

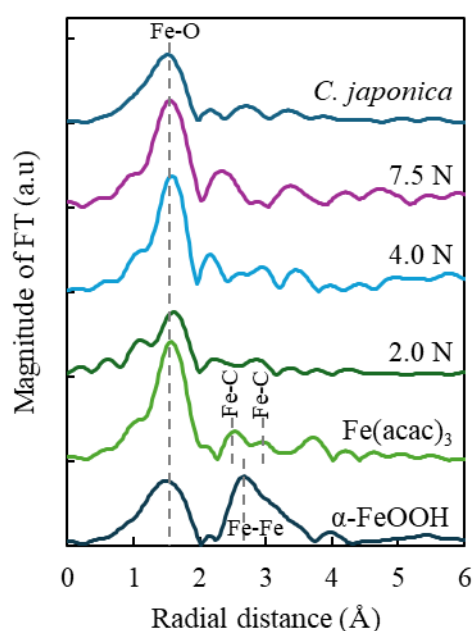


Fig. 2 Fe K 吸収端の Fe まわりの動径分布関数 (位相シフトは考慮せず)

α -FeOOH の 1.5 Å 付近のピークは Fe-O に, 2.7 Å 付近のピークは Fe-Fe に帰属される[3]。Fe(acac)₃ の 1.5 Å 付近の 2.5 Å と 3.0 Å 付近のピークは Fe-C に帰属される[4]。これより *C. japonica* および調整した Fe-DOPA 錯体の 1.5 Å 付近のピークは Fe-O に帰属することができたが, 第二近接, 第三近接元素の同定はできなかった。

今回, モノ体, ビス体, トリス体の Fe-DOPA 錯体を調整し, その XAFS 測定の結果から黒色を帯びた *C. japonica* の殻皮の中に形成された Fe-DOPA 錯体の Fe の局所構造を明らかにすることを試みた。調整した Fe-DOPA 錯体がモノ体, ビス体, トリス体であることは確認できたが, それらの XAFS の結果からは, *C. japonica* の Fe の局所構造に関し新しい情報は得られなかった。これは, 水溶液試料の試料量(厚さ)の調節不良などが原因であると考えられる。次回は, 各種 Fe-DOPA 錯体を固体化し, 殻皮の中の Fe の局所構造の確定を行いたい。

参考文献

- [1] K.Takemoto, M. Murakami, Y. Ueno, D. Bamba, H. Yamagishi, Formation mechanism of iron-catechol complexes in the colored periostracum of *Corbicula* spp. Metallomics (2024) DOI: 10.1093/mtomcs/mfae055.
- [2] M.J. Sever, J.J Wilker, Visible Absorption Spectra of Metal-Catecholate and Metal-Tironate Complexes. Dalton Transition, 7 (2004) 1061-1072.
- [3] S. Suzuki, T. Suzuki, M. Kimura, Y. Takagi, K. Shinoda, K. Tohji, Y. Waseda, EXAFS characterization of ferric oxyhydroxides. Appl. Surf. Sci. 169–170 (2001) 109–112.
- [4] A. Pattammattel, V.J. Leppert, H.J. Forman, P.A. O'Day, Environ. Sci.: Processes Impacts, 21 (2019) 548-563.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は放射光学会年会および水環境学会または水処理生物学会にて成果公開予定である。