



## 腐植物質とその類縁化合物の構造解明

宮田康史<sup>1</sup>、PHAM Minh Duyen<sup>2</sup>、土屋貴之<sup>2</sup>、栗田貴宣<sup>2</sup>、  
小川智史<sup>2</sup>、八木伸也<sup>2</sup>、片山新太<sup>2</sup>  
1 名古屋市工業研究所、2 名古屋大学

### 1. 背景と研究目的

近年、電気と微生物の相互作用を利用して、微生物の活性化や汚染物質から発電する技術が開発されつつある。この技術は、太陽電池を用いた自立分散型の土壌や水の微生物生物浄化システムや、汚染土や汚染水から浄化とともに発電してエネルギー回収する次世代技術として大きく期待されている。この微生物電気化学反応は、細胞外電子伝達を行う能力のある特異的微生物や細胞外電子伝達物質 (EETM) によってシステム効率が大きく影響を受ける。そのため、多様な環境条件で安定な細胞外電子伝達を行える EETM の開発が期待されている。本研究グループは、野外応用性の高い固体の細胞外電子伝達物質として、自然界に存在する酸アルカリに不溶で化学的に安定な有機無機複合体である腐植物質ヒューミンが EETM として機能することを見だし (参考文献 1)。更に鉄と水溶性腐植酸から得られる非水溶性複合体も EETM として機能することを明らかにした (参考文献 2)。本研究では、鉄-腐植酸複合体 (FeHA) の細胞外電子伝達機能を担う酸化還元中心の化学構造を明らかにすることを目的として研究を行った。

### 2. 実験内容

既報 (参考文献 2) に従って蒸留水に溶かしたアルドリッチ腐植酸 (1.5g/L) に、pH7 に保ちながら硫酸鉄粉末を最終濃度 5mM になるように加え、室温で 1 週間攪拌して、FeHA 沈殿物を得た。凍結乾燥処理して粉末として実験に供した。FeHA 粉末試料を多孔質炭素の空隙に充填して作用電極とした。参照電極は Ag-AgCl 電極とし、対極には白金メッシュを用いた。電解液は培地 (MOPS 緩衝液) を用いた。サイクリックボルタモグラム測定は、掃引速度 10 mV/sec、電位範囲は -400 mV から +800 mV とした。電圧-電流特性が安定するまで 50 回程度の繰り返し測定を行った。FeHA 中の鉄原子が電気化学的に酸化還元される状態を in-situ 観測するために、鉄-K 吸収端の電気化学 XAFS 測定を行った。測定には上記セルに FeHA 沈殿物を充填しポテンシオスタットで電位を保った状態で 30 分以上待って酸化還元平衡を得てから、鉄-K 吸収端の XAFS 測定を BL5S1 で行った。

### 3. 結果および考察

サイクリックボルタモグラムからは、3つの酸化還元中心 C1 (400 mV) , C2 (200 mV) , C3 (0 mV) の存在が推察された。そこで、それぞれの酸化還元中心の中間電位である -60 mV、130 mV、350 mV、500 mV にポテンシオスタット電位を維持し、セル内の FeHA と電位平衡になるまで 30 分以上待った後、鉄-K 吸収端の EXAFS を測定した。その結果、-60 mV と 130 mV の間で鉄の酸化還元電位に変化が起こることが観察されたが、そのほかの電位では、変化が見られなかった。このことから、複数の酸化還元中心を持つ FeHA の 0 mV 付近の酸化還元中心には鉄の酸化還元が関与していることが示唆された。

### 4. 参考文献

1. Chunfang Zhang, Arata Katayama (2012) Humin as an electron mediator for microbial reductive dehalogenation, *Environmental Science and Technology*, 46, 6575-6583.
2. Chunfang Zhang, Dongdong Zhang, Zhiling Li, Tetsuji Akatuka, Suyin Yang, Daisuke Suzuki, Arata Katayama (2014) Insoluble Fe-HA complex as solid-phase electron mediator for microbial reductive dechlorination, *Environmental Science and Technology* 48, 6318-6325.