



## 腐植物質とその類縁化合物の構造解明

PHAM Minh Duyen<sup>1</sup>、宮田康史<sup>2</sup>、太田象三<sup>1</sup>、  
粟田貴宣<sup>1</sup>、小川智史<sup>1</sup>、八木伸也<sup>1</sup>、片山新太<sup>1</sup>  
1 名古屋大学、2 名古屋市工業研究所

### 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、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)。これまでの鉄の K-吸収端に着目した XAFS 測定によって、鉄-腐植酸複合体では鉄が酸化還元反応中心の一つであるが、異なる酸化還元電位の反応中心が有機物画分にあると考えられること、また固体腐植ヒューミンの場合は酸化還元中心が主に有機物画分と考えられることがわかってきた。そこで本研究では、有機物の酸化還元に伴う変化を、XPS を用いた C1s の測定によりモニタリングできないか調べることを計画した。前回の測定で試料が非常にチャージアップしやすいことから、インジウムプレート上の試料量を微量として観察を試みた。

### 2. 実験内容

XPS 測定用 SUS プレート上に炭素テープでインジウム板を接着した。インジウム板にはあらかじめニードルで沢山の傷をつけておき、固体腐植ヒューミンの粉末を傷の中に埋め込む様に押し込んで試料を用意した。試料の量は肉眼でわずかに見えるか見えないかという程度に少なくした。試料として、固体腐植ヒューミンの酸化型と還元型、鉄腐植酸複合体の酸化型と還元型を用意した。また標準試料としてキノン骨格を有する化合物およびポルフィノイド骨格を有する化合物を用意した。XPS 測定は、ワイドスキャンを行って試料観察位置を決めた後、C1s および O1s の測定を行った。

### 3. 結果および考察

得られた C1s 測定結果には、固体腐植ヒューミンおよび鉄腐植酸複合体ともに、酸化型と還元型の間に違いが見られたが、違いが大きかった範囲は結合エネルギーが 290eV よりも大きい範囲での違いであった。炭化水素構造が酸素で酸化されている様な骨格の場合の C1s は 282 eV から 290 eV までの範囲での増減が観察されるはずである。290eV から 294eV の範囲に大きなピークが観られたことから、有機ハロゲン化合物が含まれている可能性が示唆された。チャージアップの可能性も残った。

### 4. 参考文献

1. Chunfang Zhang, Arata Katayama (2012) Humic 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.