



## 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>、  
笠井拓哉<sup>1</sup>、出町豊子<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

キーワード：細胞外電子伝達物質、固体腐植物質、金属-腐植酸複合体、酸化還元

### 1. 背景と研究目的

近年、微生物の電気化学的活性化や発電する技術を利用した微生物浄化システムや発電システムの開発が期待されている。本研究グループは、その安定性から応用が期待される固体の細胞外電子伝達物質として、あらゆる pH で不溶の固体腐植物質ヒューミンを見だし、その機能に関わる化学的構造の解明を進めている。これまでに酸化還元中心構造となり得る鉄や炭素の解析を行ってきた<sup>[1]</sup>が、更にイオウの解析を進めている。今回は、ヒューミンの抽出方法のイオウへの影響を試験した。

### 2. 実験内容

鎌島水田土より異なる方法でヒューミンを抽出した。方法 1：土壌を、ベンゼン/メタノール、水酸化ナトリウム溶液、フッ化水素酸塩酸、水酸化ナトリウムの順に洗浄して固体腐植ヒューミン(KaP-HM1)を得た。方法 2：土壌を、水酸化ナトリウム、尿素入り水酸化ナトリウムで洗浄後、硫酸-ジメチルスルホキシドで抽出し、水酸化ナトリウム (pH9) で沈殿させ、更に水酸化ナトリウムで洗浄して固体腐植ヒューミン (KaP-HM2) を得た。ヒューミン粉末自体をペレット化し、サンプルプレートに両面カーボンテープで貼り付け、ヘリウム大気圧条件下での蛍光収量法により、イオウの K 吸収端を測定した。

### 3. 結果および考察

同じ土壌から異なる抽出法で得た二つの固体腐植ヒューミンを比較した。土壌イオウの解析例<sup>[2]</sup>を参考に、K 吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルの 2475 eV 以下の領域を還元型イオウ、2480 eV 以上の領域を酸化型イオウとした。両者の XANES スペクトルには明らかな違いが見られ (Fig. 1)、抽出方法によってイオウの酸化還元状態が変化することが明らかとなった。これまで、フッ化水素酸洗浄によってヒューミン中の炭素がフッ素化されることは明らかになっていたが、イオウの酸化還元型の変化は本結果から初めて明らかにされた。

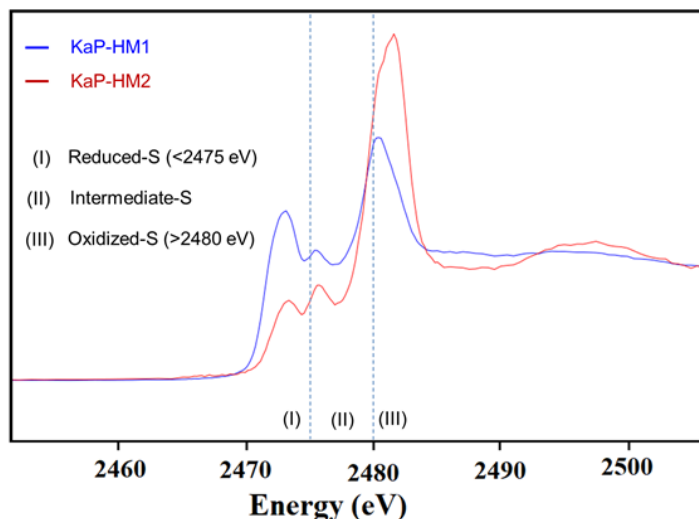


Fig. 2. S K-edge XANES spectra of humins extracted from Kamajima paddy soil using two different methods

### 4. 参考文献

1. D.M. Pham, A. Katayama (2018) Humins as an external electron mediator for microbial pentachlorophenol dechlorination: exploration of redox active structures influenced by extraction methods, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(12), 2753 (Online Publication, 17pages).
2. Y. Hashimoto, N. Yamaguchi (2013) Chemical Speciation of Cadmium and Sulfur K-Edge XANES Spectroscopy in Flooded Paddy Soils Amended with Zerovalent Iron. *Soil Science Society of America Journal* 77, 1189-1198.