



腐植物質とその類縁化合物の構造解明

PHAM Minh Duyen¹、宮田康史²、太田象三¹、
笠井拓哉¹、出町豊子¹、小川智史¹、八木伸也¹、片山新太¹
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汚染物質の微生物分解によって発電する技術を利用し、自立分散型の微生物浄化システムや、電気エネルギー回収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^[1]を見だし、固体腐植ヒューミンの酸化還元に関わる化学的構造を明らかにすることを目的としている。これまでに、イオウが酸化還元中心に関係している可能性が示唆されてきた。そこで、酸化型と還元型の固体腐植の調製法を改善し、炭素とイオウの酸化還元状態を XPS で測定した。

2. 実験内容

鎌島土壌由来の固体腐植ヒューミン粉末を、リン酸緩衝液（0.1M、pH7）または硫酸ナトリウム溶液（0.5M）中で電気化学的に酸化（Ag/AgCl 参照電極に対し+300mV）または還元（同-600mV）した。酸化還元は、1 槽式容器法と H 型 2 槽式容器法の両方で行った。乾燥後、銅粉末と混和（1:1 容量比）し、ペレット化^[2]した。両面カーボンテープとワッシャー・スクリューで試料台に固定し、XPS 測定に供した。C1s および S2p の定性（ワイドスキャン）分析と高感度（ナロースキャン）分析を行った。

3. 結果および考察

イオウ S2p の分析では、定性分析では検出されたが、高感度分析では測定に十分な感度が得られなかった。炭素 C1s の高感度分析では、結合エネルギーが 292eV より大きな範囲に大きなピークが得られた (Fig.1)。これまで、この様な高い結合エネルギーを持つピークは観察されてない一方で、銅粉末と混和して作製するペレット試料にチャージアップの可能性は低い。この点、今後の検討が必要である。なお、試料調製に用いた溶液組成（リン酸緩衝液、硫酸ナトリウム溶液）、および酸化還元方法（1 槽式容器、2 槽式容器）の違いによるスペクトルの違いは見られなかった。

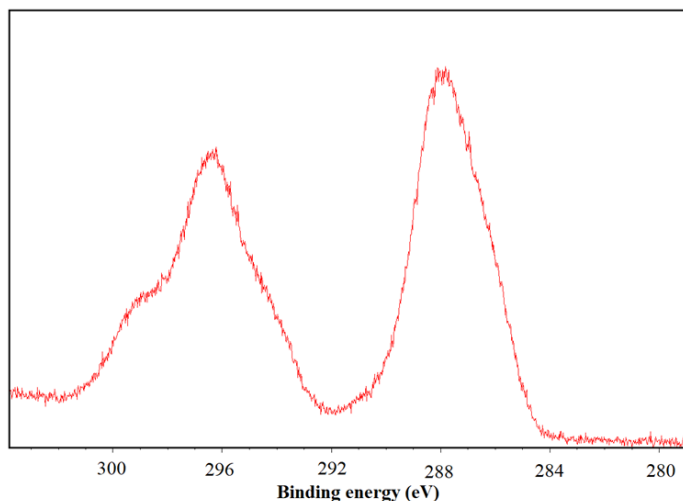


Fig. 1 C1s XPS of Kamajima humin reduced at -600mV (vs.Ag/AgCl) in phosphate buffer (0.1M, pH7)

4. 参考文献

1. C.F. Zhang, A. Katayama (2012) Humins as an electron mediator for microbial reductive dehalogenation, Environ. Sci. Technol., 46, 6575-6583.
2. D.M. Pham, Y. Miyata, T. Awata, et al (2019) Development of Sample Preparation Technique to Characterize Chemical Structure of Humins by Synchrotron Radiation Based X-ray Photoelectron Spectroscopy, Surface and Interface Analysis, 51, 226-233