



## 腐植物質とその類縁モデル化合物の構造解明

PHAM, Minh Duyen<sup>1</sup>、笠井拓哉<sup>1,2</sup>、出町豊子<sup>1</sup>、片山新太<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>名古屋大学未来材料・システム研究所、<sup>2</sup>名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：細胞外電子伝達，腐植物質，腐植酸，イオウ

### 1. 背景と研究目的

近年、微生物と電極の間の電子授受を利用した環境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、固体腐植物質ヒューミン（以下、ヒューミン）が細胞外電子伝達機能を有しており、食品中に含まれるキノン構造や有機イオウの構造が明らかにされた<sup>[1,2]</sup>。そこで、ヒューミン中の細胞外電子伝達を担う化学構造の更なる解明を進めるとともに、ヒューミンをリード化合物として細胞外電子伝達能を有する物質を探索している。今回は、腐植酸と鉄が水に溶けない複合体を形成すると細胞外電子伝達能を有することがわかっていることから、腐植酸に含まれるイオウの特性を調べた。

### 2. 実験内容

シグマアルドリッチ腐植酸（以下、腐植酸）を超純水に溶かし（1.5g/L）、不溶性画分を遠心分離（15,000×G、15分）で除去した後、0.1N塩酸または0.1N NaOHでpH7に調製した。次に、セルロース透析チューブ（分画分子量12,000–14,000）を用いて4日間透析して塩を取り除いた後、凍結乾燥した。各地から得た土壌・底質から、NaOHとHFを用いた洗浄を繰り返し、不溶性残渣としてヒューミンを抽出し凍結乾燥した。試料調製は大気環境下で行った。凍結乾燥試料を、十分に混ぜ均一化した後、直径5mm、厚さ約1mmのペレットとし、測定に供試した。XAFSスペクトル測定時には、ペレット試料を1気圧のヘリウムガス内におき、部分蛍光法を用いて測定した。標準物質としてL-システインおよびシスチンを用いた。

### 3. 結果および考察

腐植酸中のイオウの酸化還元状態を調べた。システインのホワイトラインが2472.8 eVにみられた。 $-C-S-H$ 構造の吸収と考えられる。また、シスチンのホワイトラインにおける2471.8 eVと2473.5 eVの二つの吸収は、 $-C-S-S-C-$ 構造と考えられる。シグマアルドリッチ腐植酸のスペクトルをこれらと比較したところ、シスチンの2473.5 eVの吸収が、腐植酸の吸収とほぼ一致し、還元型イオウが主であることが示唆された。また2482 eVの吸収は、スルファニル酸または硫酸イオウの吸収と考えられる。また、腐植酸は大気環境下で調製したことから、還元型イオウの還元状態は大気環境下で維持されることが示唆された。

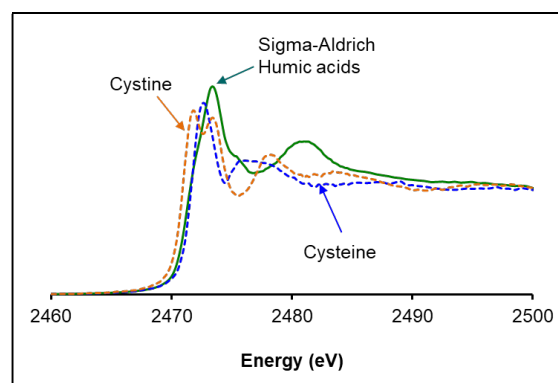


Fig. 1 S K-edge of Sigma-Aldrich humic acids at pH 7 in comparison with Cystine and Cysteine.

### 4. 参考文献

1. D.M. Pham, T. Kasai, M. Yamaura, A. Katayama (2021) Humins: No longer inactive natural organic matter, *Chemosphere*, 269, 128697.
2. D.M. Pham, H. Oji, S. Yagi, S. Ogawa, A. Katayama (2022) Sulfur in humin as a redox-active element for extracellular electron transfer, *Geoderma*, 408, 115580.