

RBS Lab. 専門編

自然浄化法リアクターシステム[®]

腐植物質による電子移動プロセス



JNC エンジニアリング株式会社

改定日：2026.07

専門編 目次

1. 腐植物質はどのような構造をもつと考えられているのか	2
2. 腐植物質の構造が生み出す「電子メディエーター」機能	5
3. 自然浄化法汚泥における腐植物質還元の実証	7
4. 好気条件における還元型腐植物質の反応	(近日公開)
5. ヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) の実測	(近日公開)

1. 腐植物質はどのような構造をもつと考えられているのか

自然浄化法で用いている腐植物質は、嫌気・好気条件が切り替わる処理プロセスの中で、電子移動反応に関与する重要な役割を果たしていると考えられます。本章では、その前提として、腐植物質がどのような構造を有すると考えられているのかを整理し、後続章で述べる電子メディエーター機能との関係を明確にします。

1-1. 腐植物質の定義と画分（フルボ酸・フミン酸・ヒューミン）

腐植物質（Humic Substances; HS）は、植物残渣や微生物代謝物が、長期にわたる分解・重合・縮合反応を経て生成した天然由来の有機物集合体です^[1]。土壌、堆積物、天然水、排水処理系など、さまざまな環境中に広く存在しています。

腐植物質は、化学構造そのものの違いではなく、酸およびアルカリに対する溶解性の違いに基づいて、以下の3つの画分に分類されます(Table 1)^[1]。

Table 1. 腐植物質の分類（溶解性に基づく画分）

画分	アルカリ可溶性	酸可溶性	特徴
フルボ酸 (Fulvic acid)	○	○	比較的分子量が小さく、水溶性が高い特徴があります。
フミン酸（腐植酸） (Humic acid)	○	×	芳香族性が比較的高く、腐植物質の代表的成分として扱われることが多くあります。
ヒューミン (Humin)	×	×	複数の有機成分が集合した大きな構造をとり、環境中で安定に存在する成分群です。

この分類は操作的定義に基づくものであり、各画分が本質的に全く異なる物質であることを意味するものではありません。共通する構造的要素を持ちながら、溶解性や分子集合状態が異なると理解されています。

1-2. 腐植物質は単一分子ではなく「複雑な有機集合体」である

腐植物質は、単一の分子式や明確な一次構造で表現できる物質ではありません^[2]。そのため、文献や資料で示される腐植物質の構造図は、あくまで想定構造の一例であり、「この構造が唯一の正解である」という意味ではありません(Fig. 1-1)。

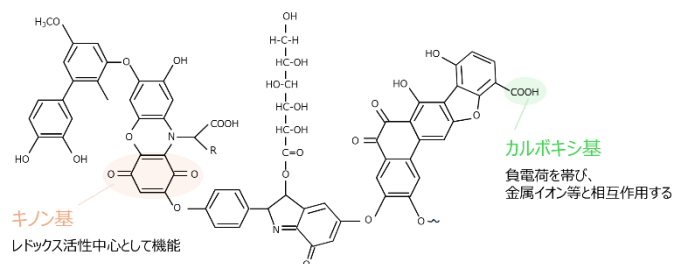


Fig. 1-1. 腐植物質想定構造の一例（文献[1]をもとに作図）。

縮合芳香族骨格を基盤に、キノン/ヒドロキノン骨格や酸性官能基が分布しており、これらが後述する電子移動機能に関与します。

むしろ、縮合芳香族構造を基盤としてさまざまな官能基をもつ分子が集合し環境条件に応じて形態や反応性が変化する、という点が、腐植物質の本質的特徴といえます。

この「単一分子ではない」「構造が固定されていない」という性質こそが、腐植物質が多様な環境で幅広い機能を発揮する理由の一つとなっています。

1-3. 腐植物質に共通すると考えられている主要な構造要素

腐植物質は多様で不均一な集合体ですが、多くの分析結果から、共通して含まれると考えられている構造要素がいくつか知られています。ここでは、特に関係の深い構造要素を整理します。

1-3-1. 縮合芳香族骨格

腐植物質には、複数のベンゼン環が連結した縮合芳香族骨格が広く分布しています。この構造は電子密度が高く、 π 電子系が発達しているため、電子を一時的に保持しやすい性質を有しています。この芳香族骨格は、腐植物質全体の「基盤」となる構造であり、後述するレドックス反応や金属イオンとの相互作用の土台として機能します。

1-3-2. キノン/ヒドロキノン骨格（レドックス活性中心）

腐植物質の機能を考えるうえで、最も重要な構造要素がキノン/ヒドロキノン骨格です。この骨格は、電子の授受に応じてヒドロキノン様の還元型とキノン様の酸化型の間を可逆的に行き来する性質をもちます。この可逆的な電子授受機能により、腐植物質は酸化剤と還元剤の両方として振る舞うことが可能となります(Fig. 1-2)。

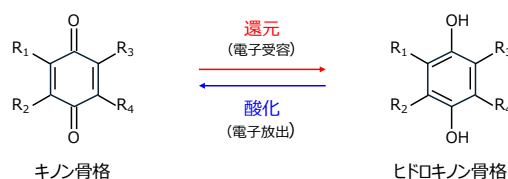


Fig. 1-2. 電子授受によるキノン/ヒドロキノン骨格の変換

本技術で中心的に扱う、還元型腐植物質（HSred）の生成や、HSred による Fe(III) 還元および酸素還元（H₂O₂ 生成）といった一連の反応は、いずれもこのキノン/ヒドロキノン様骨格の存在を前提としています。

1-3-3. カルボキシル基・フェノール性水酸基などの酸性官能基

腐植物質には、カルボキシル基やフェノール性水酸基などの酸性官能基も多く含まれています。これらの官能基は、金属イオン（Fe など）との錯形成や、水溶性・親水性の制御、ならびに電子授受反応の補助といった役割を担います。特に金属イオンとの相互作用は、腐植物質と鉄の反応性を高め、後続章で述べる鉄の酸化還元サイクルを支える重要な要因となります。

1-4. 腐植物質の構造と機能の関係

以上のような構造的特徴から、腐植物質は単なる「難分解性有機物」ではなく、電子を一時的に受け取り、別の反応系へと受け渡す能力をもつ機能性有機物として理解することができます。すなわち、腐植物質は嫌気条件下で電子を受け取って還元され、その後に金属イオンや酸素へ電子を受け渡すという一連の反応を仲介する電子メディエーターとして振舞います。次章では、このような構造的特性をもつ腐植物質が、実際に嫌気条件下でどのように還元され、どのような反応経路を形成するのかについて説明します。

【参考文献】

- [1] Stevenson, F. J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd Edition. Wiley: New York, 1994.
- [2] Sutton, R.; Sposito, G. Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39 (23), 9009–9015.

[▶ 目次に戻る](#)

2. 腐植物質の構造が生み出す「電子メディエーター」機能

前章では、腐植物質が縮合芳香族骨格、キノン/ヒドロキノン骨格、酸性官能基などから構成される複雑な有機集合体であり、可逆的な電子授受が可能な構造を有していることを示しました。本章では、これらの構造的特徴にもとづいて、腐植物質が自然浄化法システムにおいてどのように電子メディエーターとして機能するのかを説明します。

2-1. 嫌気条件における腐植還元微生物による腐植物質の還元

嫌気条件下では、微生物群集の中に 腐植物質を電子受容体として利用できる微生物（腐植還元微生物）が存在することが知られています^[1]。これらの微生物は、溶存酸素や硝酸などの一般的な電子受容体が乏しい環境において、腐植物質中のキノン骨格を電子受容体として利用し、嫌気呼吸を行います。

この微生物呼吸の過程で、腐植物質（HS）は電子を受け取り、還元型腐植物質（HSred）へと変換されます(Fig. 2-1(a))^[2]。すなわち、腐植物質は単に系内に存在する有機物ではなく、微生物のエネルギー代謝に直接関与する反応性物質として振る舞います。

このように、嫌気条件では

微生物 → 腐植物質（電子受容）→ HSred 生成

という反応が成立します。

2-2. 還元型腐植物質（HSred）による Fe(III) 還元の媒介

嫌気条件で生成した 還元型腐植物質（HSred）は、そのまま系内に蓄積するだけでなく、次の電子移動反応に関与します。HSred は、キノン/ヒドロキノン骨格を介して 三価鉄 Fe(III) に電子を受け渡し、二価鉄 Fe(II) を生成することができます(Fig. 2-1(b))^[3]。

この反応では、腐植物質自身が最終電子受容体となるのではなく、電子の受け渡しを仲介する「電子メディエーター」として機能しています。すなわち、以下の二段階の電子移動が成立します。

微生物 → 腐植物質（HSred 生成）

HSred → Fe(III)（還元）

この「微生物 → 腐植物質 → Fe(III)」という電子移動経路は、腐植物質を含む嫌気系に特徴的な反応であり、腐植物質のキノン/ヒドロキノン構造が存在するからこそ成立するものです。

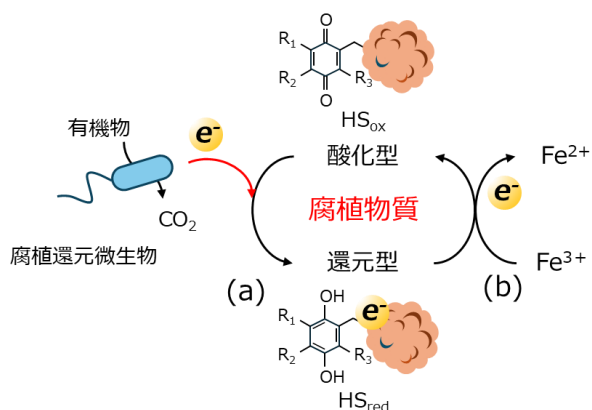


Fig. 2-1. 嫌気条件における腐植物質を介した電子移動フロー。腐植物質を電子メディエーターとして Fe(III) 還元が進行する。

次章では、このような腐植物質の還元反応が、実際に自然浄化法汚泥中で生じているのかを検証するために、腐植物質のモデル化合物である アントラキノン-2,6-ジスルホン酸 (AQDS) を用いた検討結果を示します。

【参考文献】

- [1] Lovley, D. R.; Coates, J. D.; Blunt-Harris, E. L.; Phillips, E. J. P.; Woodward, J. C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature* **1996**, 382 (1), 445–448.
- [2] Scott, D. T.; McKnight, D. M.; Blunt-Harris, E. L.; Kolesar, S. E.; Lovley, D. R. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (19), 2984–2989.
- [3] Stern, N.; Meija, J.; He, S.; Yang, Y.; Ginder-Vogel, M.; Roden, E. E. Dual Role of Humic Substances As Electron Donor and Shuttle for Dissimilatory Iron Reduction, *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52 (10), 5691–5699.

[▶ 目次に戻る](#)

3. 自然浄化法汚泥における腐植物質還元の実証

前章では、嫌気条件下において腐植物質が電子メディエーターとして機能し、還元型腐植物質（HS_{red}）が生成する反応モデルを示しました。本章では、この反応が理論的仮定にとどまらず、実際の自然浄化法汚泥中で起きている現象であることを示すことを目的とします。

腐植物質は、複雑で不均一な集合体であるため、汚泥中で直接その酸化還元状態を定量的に追跡することは容易ではありません。

そこで本実験では、腐植物質の主要なレドックス活性部位であるキノン構造を代表するモデル化合物として、アントラキノン-2,6-ジスルホン酸（anthraquinone-2,6-disulfonate; AQDS）を用いて検討を行いました。

3-1. 腐植物質のレドックス挙動評価に AQDS を用いる理由

AQDS は、アントラキノン骨格を有する水溶性の有機化合物であり、腐植物質中に含まれる キノン/ヒドロキノン骨格の機能を模擬できるモデル化合物として、これまで多くの研究で用いられてきました^[1-3]。

AQDS は嫌気条件下で電子を受け取ると、対応するヒドロキノン型（AH₂QDS）へと変換されます。この還元反応は可逆的であり、再び電子を放出することで酸化型へ戻るという特徴を持っています(Fig. 3-1)。このようなレドックス特性は、腐植物質のキノン/ヒドロキノン骨格の性質とよく対応しており、AQDS の挙動を観測することで、汚泥中で腐植物質がどのように振る舞っているかを間接的に評価することが可能となります。

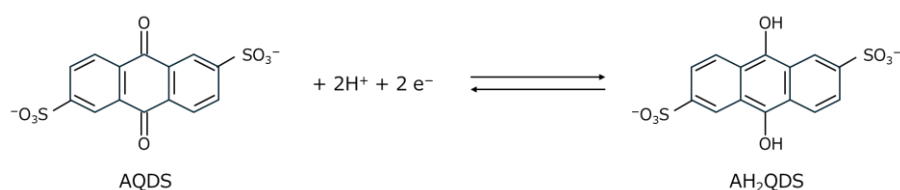


Fig. 3-1. AQDS の還元による AH₂QDS の変換

3-2. AQDS 水溶液における還元挙動の確認

まず、AQDS が還元型 (AH_2QDS) へ移行した際に示す典型的な変化を明確にするため、AQDS の水溶液に既知の還元剤を添加し、還元前後の挙動を確認しました。

還元剤添加前の AQDS 水溶液は、酸化型 AQDS に特有の色調および UV-Vis 吸収特性を示していました。一方、還元剤を添加すると、溶液の色調が明確に変化し、あわせて UV-Vis 吸収スペクトルにも特徴的な変化が観測されました(Fig. 3-2)。このように、色調および UV-Vis 吸収特性の変化を指標として、AQDS の還元に伴う構造変化を評価することができます。

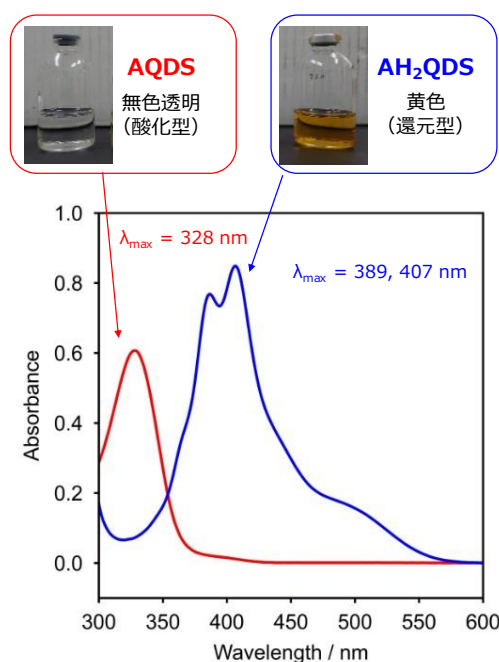


Fig. 3-2. AQDS, AH_2QDS の外観と UV-Vis スペクトル

3-3 自然浄化法汚泥懸濁液中における AQDS 還元挙動

次に、自然浄化法汚泥懸濁液中に AQDS を添加し、嫌気条件下で処理した際の AQDS の挙動を観測しました。

AQDS 添加直後の汚泥懸濁液と比較して、嫌気条件で 72 h 処理した後の懸濁液では、AQDS の色調に変化が認められました(Fig. 3-3(a))。さらに、汚泥懸濁液の上清を用いて測定した UV-Vis 吸収スペクトルにおいても、時間経過とともに AQDS の吸収が減衰し、還元体である AH_2QDS の吸収が徐々に増加していく様子が認められました(Fig. 3-3(b))。

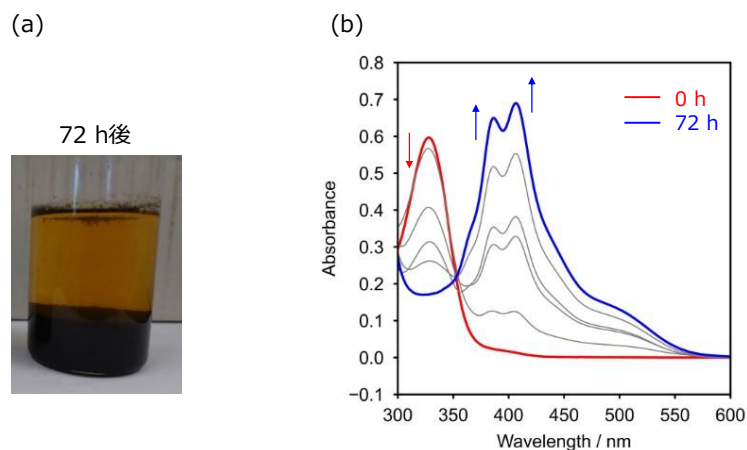


Fig. 3-3. 0.1 mM の AQDS を添加した自然浄化法汚泥懸濁液の(a)色調 (72 h 後) および (b) UV-Vis 吸収スペクトルの時間変化 (0 h ~ 72 h)

これらの結果から、自然浄化法汚泥懸濁液中において、AQDS がキノン構造を有する電子受容体として機能し、還元体が生成していることが確認されました。AQDS は腐植物質中のキノン/ヒドロキノン骨格の機能を代表するモデル化合物であることから、この結果は、自然浄化法汚泥中において、腐植物質中のキノン骨格も同様に嫌気条件下で還元され得る反応環境が形成されていることを示すものと考えられます。

【参考文献】

- [1] Lovley, D. R.; Coates, J. D.; Blunt-Harris, E. L.; Phillips, E. J. P.; Woodward, J. C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature* **1996**, 382 (1), 445–448.
- [2] Cervantes, F. J.; Van der Velde, S.; Lettinga, G.; Field, Jim, A. Competition between methanogenesis and quinone respiration for ecologically important substrates in anaerobic consortia. *FEMS Microbiol. Ecol.* **2000**, 34 (2), 161–171.
- [3] Scott, D. T.; McKnight, D. M.; Blunt-Harris, E. L.; Kolesar, S. E.; Lovley, D. R. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (19), 2984–2989.

[▶ 目次に戻る](#)