

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (A)
 研究期間：2006 ~ 2008
 課題番号：18201013
 研究課題名(和文) 難分解性有機塩素化合物の酸化分解促進を目的とした腐植酸の高機能化
 研究課題名(英文) Modifications of Humic Acid Functions to Enhance Oxidative Degradation of Recalcitrant Organic Chlorinated Compounds
 研究代表者
 福嶋 正巳 (FUKUSHIMA MASAMI)
 北海道大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：40344113

研究成果の概要：鉄 - ポルフィリン触媒は、木材腐朽菌(キノコ類に含まれる)が生産する酸化酵素の活性中心を模倣した触媒として知られている。これは、穏和な条件で安価かつ易分解性の酸化剤であるオクソン(KHSO_5)共存下で、クロロフェノール(CPs)など有害な有機塩素化合物を穏和な条件にて酸化分解出来ることが報告されており、CPs で汚染された土壌・水圏環境の浄化剤として応用が期待できる。しかし、酸化剤共存下で、触媒自身が自己分解し不活性化する問題点がある。本研究では、鉄 - ポルフィリン触媒を天然高分子である腐植酸へ共有結合することにより、自己分解の抑制と CPs に対する酸化分解率の向上を達成した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2007 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	17,400,000	5,220,000	22,620,000

研究分野：環境有機化学

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：環境修復技術、水質汚濁・土壌汚染防止・浄化、環境負荷低減技術、グリーンケミストリー、超分子化学、生体機能利用、触媒設計・反応、錯体・有機金属触媒

1. 研究開始当初の背景

これまで、クロロフェノール(CP)や塩素化ダイオキシン(PCDD)など難分解性有機塩素化合物で汚染された土壌の浄化方法が種々開発されてきた。汚染土壌の浄化方法として、汚染土壌を掘削・回収し多量の薬剤で洗浄する方法が行われている。しかし、このような手法は莫大なエネルギーを必要とするとともに土壌にも大きな負荷を与えるため、土壌本来の機能が損なわれると考えられる。また、原位置における対策技術としてバイオレメディエーションが挙げられるが、新たな微生物の導入による土壌生態系への影響が懸念

される。したがって、浄化に伴う二次的な環境負荷を最小限にすることができるソフトケミカルな浄化方法が今後必要とされるであろう。

鉄ポルフィリン触媒は CP や PCDD の分解に効果があると言われてきた木材腐朽菌が生産する酸化酵素の活性中心を模倣したバイオミメティック触媒として知られている。このような触媒は、毒性も低く少量で CP や PCDD 等を酸化できるので、ソフトケミカルな土壌浄化剤としての可能性を秘めている。

当研究室では、ペンタクロロフェノール(PCP)のような難分解性有機塩素化合物で汚

染された土壌の浄化に対してバイオミメティック触媒の適用を図る目的で、PCPの酸化に及ぼす土壌有機物、すなわち腐植酸、の影響について検討を行ってきた。腐植酸とは、植物の遺骸などが腐植後縮重合し生成した無定型の高分子有機物であり、土壌の種類により化学組成や構造が大きく異なる。これまでの申請者の研究から、泥炭あるいは堆肥土壌起源の腐植酸を共存させると、バイオミメティック触媒によるPCPの酸化は大きく促進することがわかっている。その理由について検討を行った結果、これら腐植酸を加えるとバイオミメティック触媒と疎水的に結合して複合体を形成し、触媒自身が安定化され分解され難くなることを明らかにした。この結果は、触媒と腐植酸との複合体形成が触媒の自己分解抑制の手段として有用であり、PCPの酸化分解の効率向上に繋がることを示唆している。

しかし、疎水的な結合は平衡反応であるため、腐植酸を多量に加える必要がある。腐植酸が多量に共存する場合、腐植酸自身も触媒により酸化されるためPCPの酸化分解と競合する。そして、PCPの酸化物と腐植酸が重合してさらに分解され難い副生成物が生じるという問題点が生じた。ゆえに、添加する腐植酸の量を低減し触媒を強く結合する手法が必要と考えられる。

2. 研究の目的

腐植酸の量を低減し触媒を強く結合する手段として、触媒と腐植酸との共有結合が考えられる。本研究では、触媒の自己分解の抑制とCPsなど難分解性有機塩素化合物の酸化分解促進を目的として鉄ポルフィリン触媒を腐植酸のカルボキシル基あるいは水酸基など官能基への共有結合により導入した新規超分子触媒の創生を試みる。

合成した超分子触媒に関して、

- (1) どのような触媒と腐植酸官能基との組み合わせが触媒を安定化しCPsの分解率向上に有用であるか？
- (2) それによる触媒の安定化およびCPsの分解メカニズムはどうなっているのか？を明らかにする。

3. 研究の方法

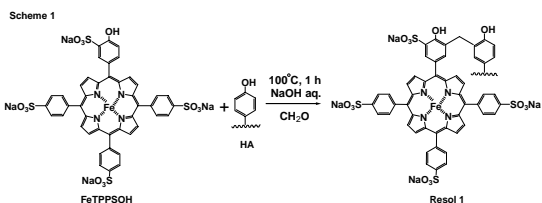
(1) 超分子触媒の合成

ホルムアルデヒド縮重合反応

- 1 一官能基型

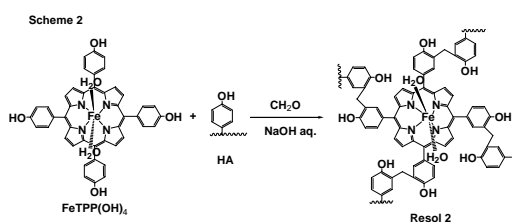
ヒドロキシテトラフェニルスルホン酸ポルフィリン鉄(III) (FeTPPSOH) 30 mg および 60 mg のHAを0.02M NaOH水溶液 50 mLに溶解し、ホルムアルデヒド 99 mmol、0.5% NaOH水溶液 10 mLを加え100 で1.5時間加熱した。この溶液をアイスバスにて急冷し、硫酸で中和後、限外濾過(1000 Da)により脱塩・濃

縮した。その後、濃縮液は透析(500 Da)により十分に脱塩後、凍結乾燥して粉末化した。合成スキームを以下 Scheme 1 に示す。この触媒を Resol 1 と呼ぶ。



- 2 四官能基型

テトラヒドロキシテトラフェニルスルホン酸ポルフィリン鉄(III) (FeTPP(OH)₄) 30 mg および 30 mg のHAを0.02M NaOH水溶液 50 mLに溶解し、ホルムアルデヒド 22 mmol、0.5% NaOH水溶液 10 mLを加え100 で1.5時間加熱した。この溶液をアイスバスにて急冷し、硫酸で中和後、限外濾過(1000 Da)と透析(500 Da)により精製し、凍結乾燥して粉末化した。合成スキームを以下 Scheme 2 に示す。この触媒を Resol 2 と呼ぶ。



尿素 - ホルムアルデヒド縮重合反応

テトラヒドロキシテトラフェニルスルホン酸ポルフィリン鉄(III) (FeTPP(OH)₄) 30 mg および 30 mg のHAを0.02M NaOH水溶液 50 mLに溶解し、尿素 5 mmol、ホルムアルデヒド 22 mmol、0.5% NaOH水溶液 10 mLを加え100 で1.5時間加熱した。この溶液をアイスバスにて急冷し、硫酸で中和後、限外濾過(1000 Da)と透析(500 Da)により精製し、凍結乾燥して粉末化した。合成スキームは尿素を添加する以外、基本的に Scheme 2 に従う。この触媒を Resol U と呼ぶ。

エーテル架橋反応

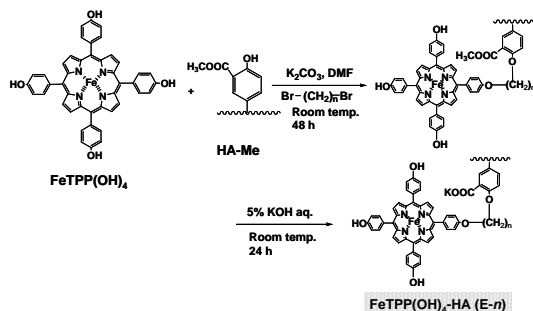
アルキル鎖を介したエーテル結合によるHAへのFeTPP(OH)₄の導入は、Williamson反応により可能と考えられる。この反応では、HAのフェノール性水酸基がアルカリ共存下で解離しフェノキッドを生成することに起因する。しかし、HAのフェノール部位はカルボン酸が付加したフェノール酸として存在していることが多い。一般に、フェノール性水酸基付近に酸が存在すると起こりにくくなり、フェノキッドが生成しにくくなるためにエーテル化が困難になる。ここでは、HAのフェノール酸におけるカルボキシル基をエステル化により隠蔽し、エーテル結合によ

り FeTPP(OH)₄ を導入する方法を開発した。

HA 100 mg を 27 mL 無水 DMSO へ N₂ 雰囲気下 60 °C の条件で溶解した。また、カリウム tert-ブトキッド 11.8 g を同様の条件で DMSO へ溶解した。これらの溶液を混合し CH₂I₂ 12 mL を加え 2 時間超音波照射した。これをジクロロメタン 50 mL に溶解し、何度か水洗した後、有機相をエバポレータにて除去した。その残渣を水に懸濁し透析により精製後、凍結乾燥して HA メチル化物(HA-Me)の粉末試料を得た。

HA-Me 25 mg と FeTPP(OH)₄ 25 mg を 100 mL DMF に溶解し、K₂CO₃ 0.15 g とジブromoアルカン 0.04 mmol を添加し 2 日間室温で攪拌した。その後、DMF をエバポレータで除去し、残渣に 5% KOH 水溶液 300 mL を加え 1 日攪拌し溶解した。溶液を中和後、限外濾過と透析により十分脱塩を行い、凍結乾燥により粉末試料を得た。ここではジブromoアルカンとして、1,6-ジブromoヘキサン (E-6) および 1,10-ジブromoデカン (E-10) を用いた超分子触媒を合成した。この合成反応を Scheme 3 に示す。

Scheme 3



ヒドロキノン修飾腐植酸への導入

ここで HA は、北海道新篠津の泥炭(SHA) および塘路湖岸黒ボク土(THA)から国際腐植物質学会(IHSS)法に準拠し調製した。これら HA へのヒドロキノン(HQ)の導入は Perminova らの手法(*Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8518-8524) に従い行った。まず、30 mg の FeTPP(OH)₄ (ここでは FeTHP と記す) および HQ-HA 連結化合物 (HQ-HA) を 0.02 M NaOH 水溶液 50 mL に溶解し、ホルムアルデヒド 4.4 mmol、0.5% NaOH 水溶液 10 mL を加え 100 °C で 1.5 時間加熱した。この溶液をアイスバスにて急冷し、硫酸で中和後、限外濾過 (1000 Da) により脱塩・濃縮した。その後、濃縮液は透析(500 Da)により十分に脱塩後、凍結乾燥して超分子触媒(HQ-HA-FeTHP)を粉末化した。合成反応を Scheme 4 に示す。

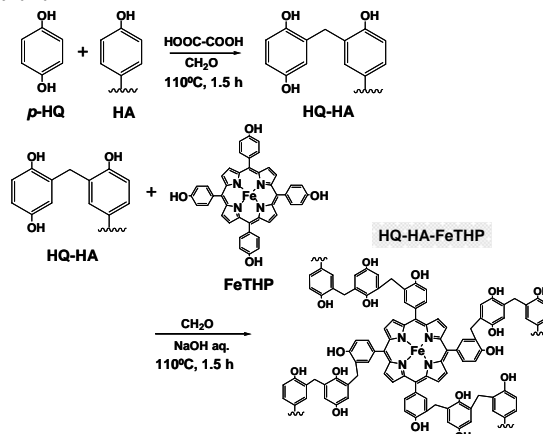
(2) 超分子触媒の分析

超分子触媒のモル数の決定

合成した触媒 1 mg を精秤し、1 mL 0.1 M NaOH 水溶液で溶解後、35% H₂O₂ 1 mL を加

え超音波照射下で分解し水で 10 mL 定容とした。その溶液中の鉄を ICP-AES で分析して鉄の濃度から触媒のモル数を決定した。

Scheme 4



元素分析、官能基分析

触媒中の有機元素 (C, H, N, S) は北海道大学機器分析センターに分析依頼した。酸素は、100% からこれらの値と灰分含量を差し引き計算した。酸性官能基 (全酸度、カルボキシル基) は、Ba(OH)₂ および Ca(CH₃COO)₂ 滴定法により分析した。フェノール性水酸基の含有量は、全酸度からカルボキシル基含有量を差し引くことにより計算した。

紫外可視吸収スペクトル

触媒をリン酸緩衝液 (0.02 M, pH 4) へ 10 μM になるように溶解し、日本分光製 V-630 型紫外可視分光光度計にて 800 nm – 300 nm までの吸収スペクトルを測定した。

赤外吸収スペクトル

触媒粉末を KBr 粉末と共にめのう乳鉢上で粉碎・混合して錠剤を形成した。4000 – 400 cm⁻¹ の波数範囲における赤外吸収スペクトルを日本分光製 FT/IR 600 型赤外分光光度計にて測定した。

(3) 自己分解速度の評価

FeTHP あるいは HQ-HA-FeTHP を含みリン酸緩衝液で pH を 4 に調整した溶液 (10 μM) と KHSO₅ 水溶液 (1 mM) それぞれ等量を、RSP-1000-02 型ストップフロー分光測定システム (UNISOKU) で急速混合後、395 nm (FeTPPSOH および Resol 1 のみ) あるいは 420 nm (FeTPP(OH)₄ および他の超分子触媒) における吸光度の減衰をモニターした。

(4) 触媒活性の評価

0.02 M リン酸 / クエン酸緩衝溶液に、PCP (25 あるいは 37.5 μM)、触媒 (5 μM) を加えた後、KHSO₅ (500 μM) を添加し反応を開始した。60 分反応後、HPLC により PCP を分析した。

4. 研究成果

(1) 超分子触媒のキャラクタリゼーション

図 1 は、FeTHP (あるいは FeTPP(OH)₄) と HQ-HA-FeTHP 超分子触媒の紫外可視吸収ス

ペクトルを示している。他の Resol 2 や Resol U に関して、HQ-HA-FeTHP 同様、FeTHP のソーレー帯の波長が超分子生成に伴い低波長側にシフトする傾向が見られた。しかし、FeTPPSOH と Resol 1 および FeTPP(OH)₄ と E-6、E-10 との間には波長のシフトは見られなかった。しかし、ソーレー帯のモル吸光係数は、いずれも超分子を生成することにより増加する傾向が示された。

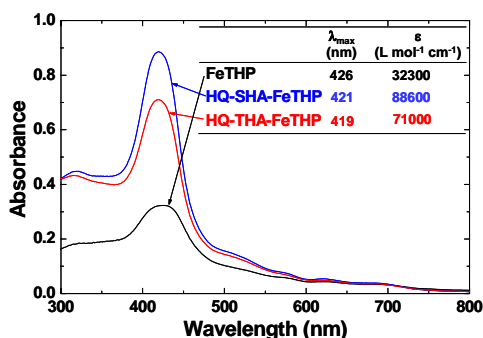
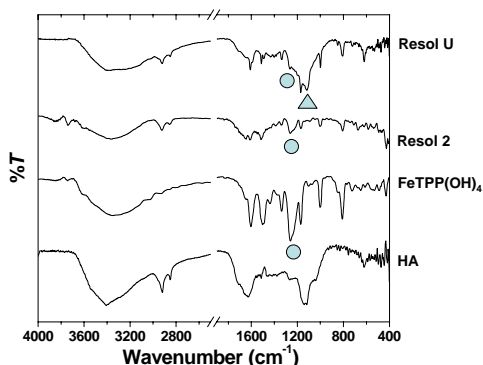


図1 FeTHP と HQ-HA-FeTHP の紫外可視吸収スペクトル

図2 に FeTPP(OH)₄ と Resol 2, Resol U の赤外吸収スペクトルの比較を示す。超分子触媒の赤外スペクトルの形状は鉄ポルフィリン触媒のものに支配された。ゆえに、FeTPP(OH)₄ と Resol 2, Resol U を比較すると、1270 cm⁻¹ 付近のフェノール C-O 伸縮振動が大きく縮小している(図2)ところに特色があった。このような傾向は Resol 1 や HQ-HA-FeTHP に関しても見られ、FeTPP(OH)₄ のフェノール性水酸基部位がメチレンで架橋されたフェノール樹脂様化合物の生成を示唆している。また、Resol U では 1170 – 1150 cm⁻¹ 付近に脂肪族アミンの C-N 伸縮振動を示すピークが特徴的であった(図2)。ゆえに、尿素を入れた場合、アミンによる架橋が考えられる。

図2 FeTPP(OH)₄ と Resol 2, Resol U に対する



赤外吸収スペクトル

(2) 自己分解速度

触媒の自己分解キネティックカーブの形状はシグモイダルとなり、様々な分解過程の複合反応と考えられ、擬一次反応を仮定した速度定数の評価は困難であった。したがって、自己分解速度の指標として半減期($t_{1/2}$)を用い評価した。表1は各超分子触媒($t_{1/2}^{\text{HA}}$)に対する未修飾の鉄ポルフィリン触媒($t_{1/2}^{\text{non}}$)の半減期の比を示しており、 $t_{1/2}^{\text{HA}}/t_{1/2}^{\text{non}}$ が大きくなれば大きな遅延効果があることを意味している。どの触媒も、未修飾の鉄ポルフィリン触媒 (FeTPPSOH および FeTPP(OH)₄ (あるいは FeTHP)) より半減期が長くなっており、HA への修飾により自己分解が遅延したことを示した。しかし、修飾方法により半減期には大きく異なった。HQ-HA へホルムアルデヒド縮重合反応を用い FeTPP(OH)₄ を架橋させた、HQ-HA-FeTHP 超分子触媒が最も大きな遅延効果を示した。

表1 各超分子触媒の自己分解遅延効果

Catalysts	$t_{1/2}^{\text{HA}} / t_{1/2}^{\text{non}}$
Resol 1	1.36
Resol 2	3.21
Resol U	7.26
E-6	2.62
E-10	4.08
HQ-SHA-FeTHP	15.8
HQ-SHA-FeTHP	9.49

(3) 触媒活性

各超分子触媒の活性をペンタクロロフェノール (PCP) の酸化分解率として評価し、比較検討した。表2は、超分子触媒を用いたときの PCP 分解率と未修飾の鉄ポルフィリン触媒を用いた場合の PCP 分解率の比 ($\delta(\text{PCP})_{60}$) を示しており、HA への鉄ポルフィリン触媒の導入による触媒活性向上の度合いを意味している。どの触媒についても HA へ修飾することにより活性の向上が見られた。特に、エーテル架橋による E-10 と泥炭腐植酸をヒドロキノンで修飾した HQ-HA へ鉄ポルフィリン触媒を導入した HQ-SHA-FeTHP 超分子による活性向上の度合いが大きくなった。表1および2における自己分解抑制効果の序列と触媒活性向上の度合いの序列は、大きく異なった。ゆえに、

超分子化による触媒活性の向上に及ぼす要因は、自己分解の遅延だけではないものと考えられる。

表2 各超分子触媒の活性向上の度合い

Catalysts	$\delta(\text{PCP})_{60}$
Resol 1	1.13
Resol 2	1.11
Resol U	1.19
E-6	1.18
E-10	1.27
HQ-SHA-FeTHP	1.25
HQ-SHA-FeTHP	1.14

(4) 総括

HA への鉄ポルフィリン触媒の共有結合による導入方法を見出すことが出来た。鉄ポルフィリン触媒の導入には、HA 中のフェノール性水酸基が有用であることが分かった。触媒の自己分解速度は、HA への導入による超分子化により遅延したが、HQ を導入した HA を用いた場合、その効果は大きくなった。

また、PCP の酸化分解に対する触媒活性についても調べたが、自己分解の遅延は大きな影響を及ぼさなかった。むしろ、触媒活性中心近傍の疎水性が大きく関与するという結果を得た。この結果から、有機基質と触媒との親和性とその酸化分解に対して大きな影響を及ぼすことがわかった。

以上の検討結果は、今後の超分子触媒の開発に対して有用な知見を与えた。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 14 件)

1. M. Fukushima, S. Shigematsu, S. Nagao, Oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol in contaminated soil suspension using a supramolecular catalyst prepared via formaldehyde polycondensation between tetrakis(hydroxyphenyl)porphine-iron(III) and humic acid, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, in press. (査読有)
2. M. Fukushima, A. Miura, M. Sasaki, K. Izumo, Effect of an allophanic soil on humification

reactions between catechol and glycine: spectroscopic investigations of reaction products, Journal of Molecular Structure, 917, 142-147 (2009). (査読有)

3. M. Fukushima, K. Yamamoto, K. Ohtsuka, T. Aramaki, T. Komai, S. Ueda, K. Horiya, Effects of the maturity of wood-waste compost on the structural features of humic acids, Bioresource Technology, 100, 791-797 (2009). (査読有)
4. H. Yabuta, M. Fukushima, M. Kawasaki, F. Tanaka, T. Kobayashi, K. Tatsumi, Multiple polar components in poorly-humified humic acids stabilizing free radicals: Carboxyl and nitrogen-containing carbons. Organic Geochemistry, 39, 1313-1335 (2008). (査読有)
5. M. Fukushima, S. Shigematsu, Oxidative degradation of chlorophenol by iron-porphyrin catalyst bound to humic acid via formaldehyde polycondensation, Proceeding Papers of International Humic Substances Society 14th Conference, Moscow-Saint Petersburg, Russia, September, 513-516, 2008. (査読有)
6. S. Shigematsu, M. Fukushima, Oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol by an iron(III)-porphyrin-humic acid supramolecular catalyst, Proceeding Papers of 5th International Conference on Interface Against Pollution 2008, Kyoto, Japan, 163-163, 2008. (査読有)
7. M. Fukushima, Detoxification of organic pollutant by multi-functionalities of humic substances, Proceeding Papers of 5th International Conference on Interface Against Pollution 2008, Kyoto, Japan, 64-64, 2008. (査読有)
8. M. Fukushima, Oxidative degradation of pentachlorophenol by an iron(III)-porphyrin catalyst bound to humic acid via formaldehyde polycondensation, Journal of Molecular Catalysis A. Chemical, 286, 47-54 (2008). (査読有)
9. 福嶋正巳, 土壤中の自然浄化作用の促進に寄与する腐植物質の機能解明, 地学雑誌, 116, 906-914 (2007). (査読有)
10. M. Fukushima, S. Shigematsu, Introduction of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphineiron (III) into humic acid via formaldehyde polycondensation. Journal of Molecular Catalysis A. Chemical, 293, 103-109 (2008). (査読有)
11. M. Terashima, M. Fukushima, S. Tanaka, Coagulation characteristics of humic acid modified with glucosamine or taurine, Chemosphere 69, 240-246 (2007). (査読有)
12. M. Fukushima, K. Tatsumi, Oxidative degradation of pentachlorophenol in contaminated soil suspensions by potassium monopersulfate catalyzed with a supramolecular catalyst between iron(III)-porphyrin and

hydroxypropyl- β -cyclodextrin, Journal of Hazardous Materials, 144, 222-228 (2007). (査読有)

13. M. Fukushima, Y. Tanabe, K. Morimoto, K. Tatsumi, Role of humic acid fraction with higher aromaticity in enhancing the activity of a biomimetic catalyst, tetra(p-sulfonatophenyl) porphineiron(III), Biomacromolecules, 8, 386-391 (2007). (査読有)

14. 松永烈、駒井武、徳永修三、杉田創、川辺能成、丸茂克美、今井登、木村克己、田尾博明、中里哲也、辰巳憲司、飯村洋介、澤田章、福嶋正巳、産業技術総合研究所における土壤汚染に関わる分野融合研究の成果 - 土壤汚染調査・評価・管理手法の開発 -、地質ニュース、No.628、6-13 (2006). (査読有)

〔学会発表〕(計13件)

1. 重松聡子、福嶋正巳、鉄ポルフィリン 腐植酸超分子触媒によるペンタクロロフェノールの酸化分解、日本化学会第89春季年会、日本大学(千葉)、2009年3月28日。

2. 辻大輔、重松聡子、福嶋正巳、エーテル架橋による鉄ポルフィリン - 腐植酸超分子触媒の合成とその触媒活性、日本化学会北海道支部2009年冬季研究発表会、北海道大学(札幌)、2009年2月4日。

3. 福嶋正巳、長尾誠也、ヒドロキノン修飾した腐植酸への鉄ポルフィリン触媒の導入とその触媒活性評価、第24回日本腐植物質学会講演会、北海道大学(札幌)、2008年11月5日。

4. M. Fukushima, S. Shigematsu, Oxidative degradation of chlorophenol by iron-porphyrin catalyst bound to humic acid via formaldehyde polycondensation, International Humic Substances Society 14th Conference, a four-deck ship "Leonid Krasin", Moscow-Saint Petersburg, Russia, 2008年9月17日(招待講演)。

5. S. Shigematsu, M. Fukushima, Oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol by an iron(III)-porphyrin-humic acid supramolecular catalyst, 5th International Conference on Interface Against Pollution 2008, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2008年6月2日。

6. M. Fukushima, Detoxification of organic pollutant by multi-functionalities of humic substances, 5th International Conference on Interface Against Pollution 2008, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2008年6月2日(招待講演)。

7. 重松聡子、福嶋正巳、鉄ポルフィリン 腐植酸超分子触媒による 2,4,6-トリクロロフェノールの酸化分解、日本化学会第88春季年会、立教大学(東京)、2008年3月27日。

8. 福嶋正巳、重松聡子、レゾール型鉄ポルフィリン - 腐植酸超分子触媒による 2,4,6-トリ

クロロフェノールの酸化分解、日本化学会北海道支部2008年冬季研究発表会、北海道大学(札幌)、2008年1月30日。

9. 福嶋正巳、レゾール型鉄ポルフィリン - 腐植酸超分子の合成とその触媒活性、日本腐植物質学会第23回講演会、弘前大学(弘前)、2007年11月10日。

10. 福嶋正巳、腐植物質の酸化還元能による有害化学物質の無害化、「環境汚染と吸着現象」シンポジウム、京都大学(京都)、2007年6月7日(招待講演)。

11. 福嶋正巳、田邊恭明、森本研吾、辰巳憲司、バイオミメティック触媒の活性に及ぼす芳香族度の高い腐植酸分画の影響、第22回日本腐植物質学会講演会、創価大学(東京)、2006年11月4日。

12. 福嶋正巳、田邊恭明、森本研吾、辰巳憲司、鉄ポルフィリン触媒の活性に及ぼす腐植酸の構造特性、日本分析化学会第55年会、大阪大学(大阪)、2006年9月20日。

13. M. Fukushima, K. Tatsumi, Studies on the formation of supramolecular complexes between humic acid and porphyrins, 13th International Humic Substances Society Conference, University of Karlsruhe, Karlsruhe (Germany), 2006年、8月4日。

〔図書〕(計2件)

1. 福嶋正巳、田中俊逸、腐植物質の酸化還元能、In: 環境中の腐植物質：その特徴と研究方法、石渡良志、米林甲陽、宮島徹 編、三共出版、2008年11月10日、291頁(pp. 227-240)。

2. 福嶋正巳、赤外分光分析、In: 腐植物質分析ハンドブック - 標準試料を例にして -、日本腐植物質学会監修、渡辺彰、藤嶽暢英、長尾誠也 編、三恵社、2007年10月30日、142頁(pp. 43-50)。

〔その他〕

ホームページ等

http://www.eng.hokudai.ac.jp/edu/div/envcirc/cy clicmaterials/paper1/supra1_j.html

http://www.eng.hokudai.ac.jp/edu/div/envcirc/cy clicmaterials/paper1/supra1_e.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

福嶋 正巳 (FUKUSHIMA MASAMI)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40344113

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

無し