

土壤腐植酸に関する化学的研究

名古屋大学農学部

土壤学教室

簡 本 潔

| 目 次 | | 頁 |
|-------|--------------------------------------|----|
| 第 1 章 | 緒 言 | 1 |
| 第 2 章 | 1 壤腐植酸の元素組成 | 7 |
| | 試料および方法 | 7 |
| | 結果および考察 | 11 |
| | 要 約 | 22 |
| 第 3 章 | 土 壤 腐 植 酸 の 含酸素官能基組成 | 24 |
| | 試料および方法 | 24 |
| | 結果および考察 | 30 |
| | 要 約 | 50 |
| 第 4 章 | 土 壤 腐 植 酸 中 の 窒 素 成 分 および酸加水分解性成分 | 52 |
| | 試料および方法 | 53 |
| | 結果および考察 | 61 |
| | 要 約 | 84 |

| | | |
|-----|----------|-----|
| 第5章 | 土壤腐植酸の | |
| | KOH分解生成物 | 86 |
| | 試料および方法 | 88 |
| | 結果および考察 | 97 |
| | 結 論 | 117 |
| | 要 約 | 118 |

| | | |
|-----|------------|-----|
| 第6章 | 土壤腐植酸の | |
| | 吸光度 - pH曲線 | 121 |
| | 試料および方法 | 122 |
| | 結果および考察 | 124 |
| | 要 約 | 136 |

| | | |
|-----|-------------|-----|
| 第7章 | 土壤腐植酸の紫外および | |
| | 可視部吸収スペクトルの | |
| | pH依存性 | 138 |
| | 試料および方法 | 139 |
| | 結果および考察 | 140 |
| | 要 約 | 162 |

| | | |
|-------|--------------|-----|
| 第 8 章 | 腐植酸の紫外および可視部 | 164 |
| | 吸収スペクトルに対する | |
| | カルボニル基の寄与 | 164 |
| | 試料および方法 | 165 |
| | 結果および考察 | 168 |
| | 要 約 | 189 |

| | | |
|-------|-------------------------------------|-----|
| 第 9 章 | 総 合 考 察 | 192 |
| 1. | R_p 型腐植酸の諸性質の 遷移性 | 193 |
| 2. | $R_p(1)$, B および A 型腐植 酸の間の腐植化過程 | 199 |
| 3. | P 型腐植酸について | 203 |
| 4. | 土壌の種類と腐植酸の 性質の関係 | 204 |
| 5. | 腐植酸の紫外および可視部 吸収と化学構造の関係 | 207 |
| 6. | 腐植酸と各種関連物質 | 213 |
| 7. | 総 括 | 220 |

第10章 結 論

221

第11章 要 約

225

謝 辞

235

引用文献

236

第 1 章 緒 言

土壌有機物に関する科学的研究の歴史は比較的新しく、18世紀後半に始まるとされている。20世紀に入ると、土壌有機物の研究も、他の分野の科学と同様、急速な進歩をみせたが、土壌有機物を物質論的な研究対象としてとらえ、化学的に研究が始められたのは、1950年代以降と言っても過言ではない。これらの土壌有機物の研究の歴史については、Kononova (1) の著書に詳細に述べられている。

土壌有機物は多種多様な物質から構成されているため、その物質論的な解明は容易ではないが、近年多数の研究者によってこの解明が行なわれつつある。最近の膨大な研究は、Kononova (1)、Schnitzer ら (2)、McLaren ら (3)、Gieseking (4)、熊田 (5) の著書および Ostow (6) の総説に詳しくまとめられている。

土壤有機物を物質として研究するためには、これを土壤から抽出し、分別する必要がある。このため、土壤有機物をアルカリ溶液、キシロト剤などで抽出し、抽出液を酸性（pH 1.5以下）にして沈殿する画分と沈殿しない画分に分ける方法が従来から用いられてきた。アルカリなどで土壤から抽出されない画分をヒューミンと称し、抽出されて酸で沈殿する画分を腐植酸、沈殿しない画分をフルボ酸と称している。

このうち腐植酸は、全土壤有機物の $1/3 \sim 1/2$ を占め、暗色高分子物質を主体とし、土壤固有の有機物としての特性を顕著に示すことと、固体粉末として得やすいことなどから、土壤有機物の中で最もよく研究されてきた。

1920年代の終りから1930年代にかけて、Simon, Springer, Hockらによつて、土壤型と腐植組成の関連、分離された腐植酸の性質などに関する研究が行なわれ、わが国でも戦後これを受け、林、弘法、奥田、熊田らによ

って研究が発展させられた。これらの経緯については、熊田(5)の著書に述べられている。一方、諸外国でもKononova(1)、Flaig(7)らは主として腐植酸の生成論に関する研究を行ない、最近ではSchnitzer(2)は主として腐植酸の化学構造について研究を発展させてきた。

これらの多くの研究によって、腐植酸の化学的、物理化学的性質および腐植酸の土壤中での機能についてはかなりの知見が得られてきた。しかし、腐植酸は暗色の高分子物質を主体とする多くの化合物の混合物であるため、その主要部分の化学構造は、まだ不明のまま残されている。この解明は、土壤中における腐植物質の機能、土壤有機物の各種成分の消長、土壤生成過程などの解明に貢献するものと思われる。

熊田(5)は、氏の腐植酸研究の中心課題を、腐植酸の暗色の発現に関与する腐植物質の本質の解明においている。また、「腐植酸

がその光吸収性によって定義された腐植化度によって定義づけられるとするならば、この腐植酸系列は、その他の諸性質においてもかなりの遷移性を示すであろう」(5)との推定のもとに、腐植酸の各種性質をその可視部吸収と関連させて整理している。また、腐植酸をその可視部吸収に関与する指標、RFおよび $\Delta \log K$ によってA、B、 R_p およびP型に分類し、各種土壌における土壌有機物の存在形態に関する研究にも適用している(8)。

本研究もまた熊田らの腐植酸研究と同様の立場に立ち、腐植酸の諸性質と腐植化度、型、土壌の種類との関連の検討を目的のひとつとした。元素組成(第2章)、官能基組成(第3章)、加水分解性および非加水分解性窒素(第4章)については、すでに熊田とその共同研究者によっても分析整理されているが(9, 10, 11)、本研究では分析点数を増やし統計的な検討を加え、また土壌の種類等との関連についても考察した。第4章では酸加

水分解による腐植酸中の各種窒素成分，フェニール性物質，糖，ウロン酸の含量について述べた。第5章ではKOH分解による分解生成物の組成から腐植酸の各種部分構造を推定し、同じく腐植化度，型，土壤の種類との関連について述べた。

しかし第4章および第5章で述べた腐植酸の各種の分解生成物は，腐植化の進行とともに減少した。従って，これらの分解的方法では，腐植化の進行とともに腐植酸中に増加する腐植物質の構造に関しては十分な知見を得ることができなかつた。熊田は，腐植物質が土壤中の暗色物質である以上，その本質の解明は暗色の発現機構の解明にまたねばならぬ(5)，と指摘している。著者もこの観点に立ち，腐植酸の紫外および可視部吸収に関する構造を解明しようとした。

このような目的から，第6章および第7章では，pH変化にともなう吸光度変化および吸収スペクトルの変化から，フェニールおよび

カルボキシル基の紫外および可視部吸収に対する寄与を、第8章では、還元による吸収スペクトルの変化からカルボニル基の寄与を、特にキノンに焦点を置いて検討した。

第9章では、以上の各章で得られた結果をまとめ、各型腐植酸の間での諸性質の遷移性、土壌の種類と腐植酸の性質の関連、腐植酸の紫外および可視部吸収と化学構造の関係について総合的知見を述べた。また、本研究では腐植酸の構造の推定に役立つため各種の関連物質（リグニン、フルボ酸、人工腐植酸等）を土壌腐植酸とともに分析したが、これらと土壌腐植酸の間の類似点、相違点についてもまとめた。