

第11章 要約

腐植酸は、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する混合物として得られる。従来多数の研究が行なわれているにもかかわらず、その物質論的解明はあまり進んでいない。

本研究は、腐植酸の化学組成および構造を腐植酸の型および腐植化度ならびに土壤の性質との関連のもとに解明することを目的とした。試料には各種腐植酸計40点および各種関連物質を用い、各種の分析を行ない、統計的検討を加え、以下の結果を得た。

1. 元素組成 (第2章)

本研究では R_p 型腐植酸を腐朽植物遺体から抽出された $R_p(2)$ 型と無機層位の土壤から抽出された $R_p(1)$ 型とにさらに区分した。 $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけては、窒素含量が著しく増加し、水素含量があまり変化しないことが特徴であった。また、炭素含量はわずかに減少し、

酸素含量はわずかに増加した。すなわち、この過程は易分解性有機物の分解過程に相当し、酸化は若干進行しているが、不飽和度はほとんど変化せず、成分中の窒素化合物が増加した。Rp (1), P₀, B および A 型の間では、腐植化度の増大にともない炭素含量および酸素含量は増加し、水素含量と窒素含量は減少した。この過程は腐植酸中の暗色高分子物質の形成過程（腐植化過程）に相当し、酸化が進行し、不飽和度が増し、一旦増加した窒素化合物は再び減少した。H/C - O/C 相関図によれば、腐植酸の元素組成はリグニンの酸化物としての特徴を示し、プロットは全体として脱水素反応の方向に配列した。ただし、大部分の A 型腐植酸は脱水反応の方向に配列し、これらの腐植酸の生成に脱水縮合反応が関与したことを示唆した。

2. 官能基組成 (第3章)

腐植酸中のカルボキシル基とカルボニル基は腐植化の進行とともに増加し、また、両官

能基含量の間には非常に高い正の相関が認められた。フェニール性水酸基は、植物遺体を主体とする A_0 層から得られた $R_p(2)$ 型腐植酸中に最も多く、無機層位の土壌から得られた $R_p(1)$ 型腐植酸中に最も少なく、 $R_p(1)$ 型から B, A 型にかけては増加した。 $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけては植物体成分由来のフェニールが減少し、 $R_p(1)$ 型から B, A 型にかけては土壌中で酸化生成したフェニールが増加するものと推定した。アルコール性水酸基、メトキシル基は $R_p(1)$ 型と $R_p(2)$ 型の間では差がなく、 $R_p(1)$ 型から P_0 , B, A 型へ腐植化度が高くなるほど減少した。また、腐植化度の高い腐植酸ほど、上述の官能基以外の酸素含量が減少した。このような酸素は、主として多糖類、リグニン、フニパフ質の架橋酸素および環内酸素によるものと推定した。

3. 酸加水分解性成分 (第4章)

土壌腐植酸中の加水分解性有機物はアミノ酸、加水分解性フェニール、糖、ウロニ酸に

よってその大部分が説明された。

腐植酸のアミノ酸組成は、土壤の種類、腐植化度が異なっているにもかかわらず互いに非常に類似していた。全窒素、加水分解性窒素、アミノ酸、加水分解性フェニール、加水分解性全有機物の各含量は、 $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけて増加し、 $R_p(1)$ 、 P_0 、 B および A 型腐植酸の間では腐植化度の増大とともに減少した。加水分解性窒素成分は、主として、土壤および植物遺体中の易分解性有機物を微生物が資化して生成したものと推定した。

非加水分解性窒素は腐植化度の増大とともにわずかに増加した。また、その全窒素中に占める割合は、 A 型腐植酸の間で著しく増加した。

ヘキソースおよびウロン酸含量は、 $R_p(1)$ 型と $R_p(2)$ 型の間では差が認められなかったが、全体として腐植化度の増大とともに減少した。これらの含量と腐植化度 RF は、特に石灰質土壤の腐植酸で非常に高い負の相関を示した。

4. KOH分解生成物

土壌腐植酸の KOH 分解生成物としては、コハク酸、グルタル酸、フロログルシン、p-ヒドロキシ安息香酸、バニリン酸、プロトカテキエ酸、3,4-ジヒドロキシ-5-メトキシ安息香酸、および没食子酸が検出された。コハク酸とグルタル酸の生成量の間には非常に高い正の相関が存在し、またこれらのジカルボン酸はグルコースから調製した人工腐植酸およびヒューミンからも同程度生成することから、これらは糖類の褐変物に由来するものと推定した。

没食子酸を除き、各フェニール性酸の収量は相互間に高い正の相関を示した。これらのフェニール性酸は腐植酸中のリグニン構造から由来するものと推定した。p-ヒドロキシ安息香酸の収量は、草本植生の土壌から得られた Rp (1) 型腐植酸で高く、木本植生の土壌および A₀ 層から得られた B 型および Rp (2) 型腐植酸では低かった。没食子酸は加水分解性タニニ

ンおよびリグニンから生成するものと推定した。フラボノイド、縮合型タンニン等に由来するものと推定されるフロログルシンは、木本植生の土壌およびA₀層から得られたB型およびRp(2)型腐植酸で多かった。

フロログルシンを除き、各分解生成物の収量は、腐植化度が高くなるほど減少した。ただし、コハク酸、グルタル酸の収量は、Rp(1)型およびB型腐植酸で高く、またあまり差がなく、A型腐植酸では低かった。フロログルシンの収量は腐植化度RFに対して有意な相関を示さなかった。

5. 吸光度 - pH曲線 (第6章)

腐植酸溶液の吸光度 - pH曲線から、腐植酸の紫外および可視部吸収に関与している解離基のpK_a値が、測定したpH 3 ~ 13の全域にわたって分布することが示された。また、腐植化が進んだ腐植酸では、特にカルボキシル基の解離域で、各解離基の解離域が重なって曲線中の変曲点が少なくなることを示された。

さらに、腐植化度の高い腐植酸のカルボキシ
 ル基は高分子電解質の解離様式に従って解離
 していること、燕 P_g 中のジヒドロキシペリレ
 ニキノン誘導体のフェニール性水酸基は酸性
 とアルカリ性で2段階に解離し、これもまた
 高分子電解質の解離様式に従って解離してい
 ることを示した。

6. アルカリ性領域および酸性領域での pH
 変化に基づく差スペクトル (第7章)

アルカリ性 - 中性差スペクトル [ΔE (pH
 12.4 - 7) スペクトル] のピークの波長は、
 R_p 型および B 型腐植酸ならびに稲わらミルド
 ウッドリグニンに共通して 250, 300, 360
 nm 付近に存在したが、腐植化の進行とともに
 可視部および 280 nm 付近の示差吸収が増大し、
 A 型腐植酸では 280 nm に最大ピークが、可視
 部にブロードでかつ大きい示差吸収帯が存在
 した。600 nm の ΔE (pH 12.4 - 7) はフェニ
 ル性水酸基含量とは相関を示さず、600 nm の
 吸光度とほぼ比例して増加した。また 600 nm

の吸光度の変化率はいずれの型の腐植酸も40~50%の高い値を示し、腐植化度をとわず、腐植酸の可視部吸収に対するフェニールの寄与が大きいことを示した。

中性-酸性差スペクトル [ΔE (pH 7 - 3.5) スペクトル] は、285 nm にピークを、320 nm に肩を示した。紫外部の吸光度変化および変化率は、腐植化度が高くなるほど増大した。

酸性域でのpH変化にともなう吸光度変化は、腐植酸分子の分散-会合現象と関連するものと推定した。また、腐植化の進行にともない、カルボキシル基含量が増加し、分散-会合現象も著しくなるものと推定した。可視部吸光度の酸性域での変化率は、アルカリ域と比べて小さかった。

7. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元および NaBH_4 還元による差スペクトル (第8章)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による差スペクトル、および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元した腐植酸の ΔE (pH 12.4 - 7) スペクトルから、腐植化の進行とともにキノ

この関与する共役二重結合系が長くなり、その量も増加することが示された。NaBH₄還元による差スペクトルにおいては、Rp型およびβ型腐植酸ならびに縮めらニルドウツドリグニニに共通して、320 nmにピークが存在した。しかし、腐植化の進行とともに可視部および280 nm付近の示差吸収が増大し、A型腐植酸は280 nmに最大ピークを、可視部に中左く大きい示差吸収帯を示した。

NaBH₄還元による600 nmの吸光度の減少値とカルボニル基含量の間には高い正の相関が認められた。また600 nmの吸光度は、水田土壌の腐植酸を除いて、いずれの型の腐植酸においてもNaBH₄還元によって顕著に減少し、腐植化度いかんを問わず、カルボニル基、特にキノンが腐植酸の可視部吸収に大きく寄与していることを示した。さらに、NaBH₄還元およびNa₂S₂O₄還元による600 nmの吸光度の減少率の比較により、Rp型、P₊型腐植酸および人工腐植酸は単純なキノン共役系を持ち、

腐植化の進んだ腐植酸は、キノンとキノン以外の二重結合系が共役した、長くて複雑な共役系を持つことが推定された。

8. 総合考察 (第9章)

以上は、各々の分析手段ごとに本研究の結果をまとめたものである。第9章では、腐植酸の生成過程を示す、 $R_p(2)$ 型 \rightarrow $R_p(1)$ 型 \rightarrow (P.型) \rightarrow B型 \rightarrow A型の系列に従って、諸結果を総合的に考察し、腐植酸の化学構造、組成、それらの遷移性、土壌の種類や植生の影響等について論及した。