

色法による定量値は、差し引き法による定量値の約  $1/2$  程度の値であった。図 10 に、比色法によるフェノール性水酸基含量と RF の関係を示す。比色法による定量値の変動の範囲は、差し引き法の場合よりも狭かった。フェノール性水酸基含量と RF の間には、いずれの定量法によっても、有意な相関は認められなかった。相関係数は比色定量値の場合  $0.234$ 、差し引き法の場合  $-0.216$  であった。

しかしフェノール性水酸基含量の腐植酸の型ごとの違いは、統計的に有意であった。いずれの定量法によっても、フェノール性水酸基含量は  $R_p(2)$  型腐植酸（森林土壌  $A_0$  層または腐朽木由来）で最も多く、 $R_p(1)$  型腐植酸で最も少なく、 $A$ 、 $B$ 、 $P_0$  型腐植酸では両者の中間の値を示した（表 5）。 $R_p(2)$  型腐植酸のフェノール性水酸基含量が多いのは、これらの腐植酸中に、リグニン、タンニン、フラボノイド等のフェノール性植物成分が、それ程大きい変化を受けないままに残存しているため

と推察される。森林土壌 A<sub>0</sub>層の有機物は A層の有機物の給源と考えられるが、A層または作土層由来の R<sub>p</sub>(1)型腐植酸中にフェニール性水酸基含量が少ないのは、腐朽の進行に伴って、フェニール性植物成分が分解されることによるものと推定される。A、B、P<sub>0</sub>型腐植酸のフェニール性水酸基含量が R<sub>p</sub>(1)型よりも高いのは、土壌固有の腐植物質中に含まれるフェニール性水酸基が腐植化の進行とともに増加することによるものと思われる。

#### 4) アルコール性水酸基含量

腐植物質中のアルコール性水酸基含量に対しては、現在のところ適切な直接定量法が知られていない。従って本研究でも、従来通り全水酸基含量とフェニール性水酸基含量の差を、アルコール性水酸基含量とした。本研究ではフェニール性水酸基を2種類の方法で求めたため、アルコール性水酸基も2種類の値が得られた。

アルコール性水酸基含量は、差し引き法によるフェノール性水酸基含量を用いて求めた場合は  $-0.16$  から  $3.7$  me/g, 比色法でのフェノール性水酸基含量を用いて求めた場合は  $0.94$  から  $5.01$  me/g の間に分布した (表 4)。

全水酸基含量に対するアルコール性水酸基含量の割合は、A 型腐植酸では  $50$  から  $74\%$ , B 型,  $R_p(1)$  型,  $R_p(2)$  型,  $P_0$  型では  $77$  から  $86\%$ ,  $P_{+ \sim \#}$  型では  $51$  から  $79\%$  であった。すなわちこの値は多くの腐植酸で類似していた。

図 11 に示すように、アルコール性水酸基の酸素の全炭素に対する比率と RF 値の間には高い負の相関が認められた。腐植酸中の糖含量については次章で取り扱うが、腐植酸中の糖成分はアルコール性水酸基含量のかなりの部分を説明した。アルコール性水酸基含量の腐植化の進行にともなう減少分は、カルボニル基含量の増加分とほぼ等しかった。このことは腐植酸中のアルコール性水酸基が、腐植化の進行とともにカルボニル基に変換されるこ

とを示唆している。

O Alc.OH / C VERSUS RF

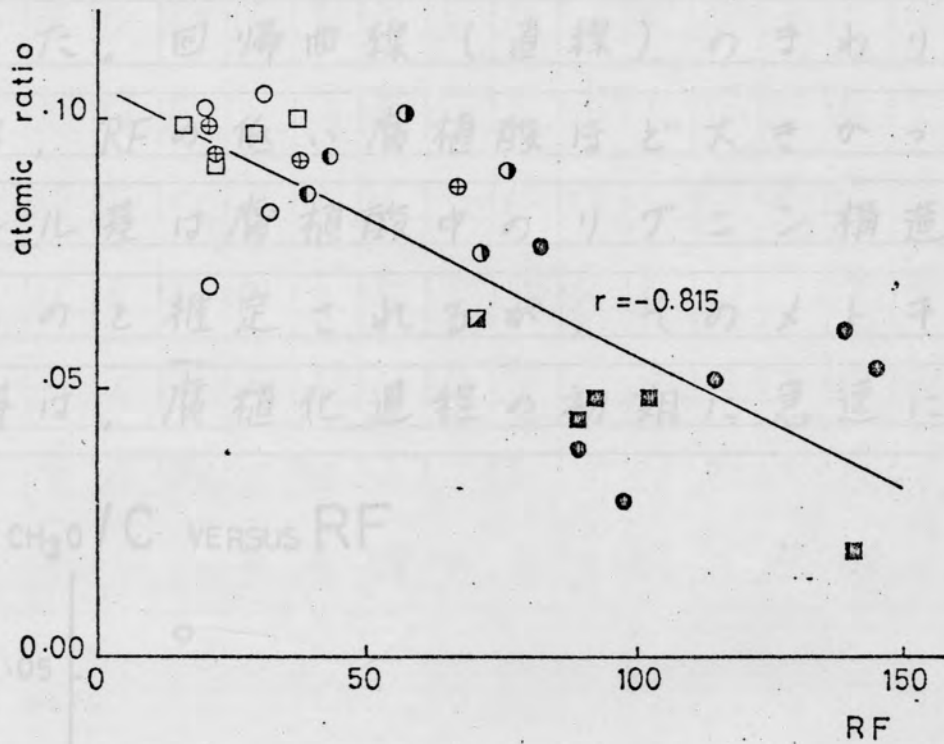


Fig. 11. Relationship between the atomic ratio of alcoholic hydroxyl oxygen to the total carbon and RF value

6) メトキシル基含量

メトキシル基含量は 0.01 から 2.62 me/g の間に分布し, Rp(2)型腐植酸に最も多く, 以下 Rp(1), B, P<sub>0</sub>, A型の順に減少した。メトキシル基の酸素の全炭素に対する比率とRFの関係を, 図12に示した。メトキシル基含量は, RFの増大とともに急速に減少した。また対数

回帰分析の結果 ( $r = -0.768^{***}$ ) は、直線回帰分析の結果 ( $r = -0.715^{**}$ ) よりも有意であった。回帰曲線 (直線) のまわりのバラツキは、RFの低い腐植酸ほど大きかった。メトキシル基は腐植酸中のリグニン構造に由来するものと推定されるが、そのメトキシル基の分解は、腐植化過程の初期に急速に進行

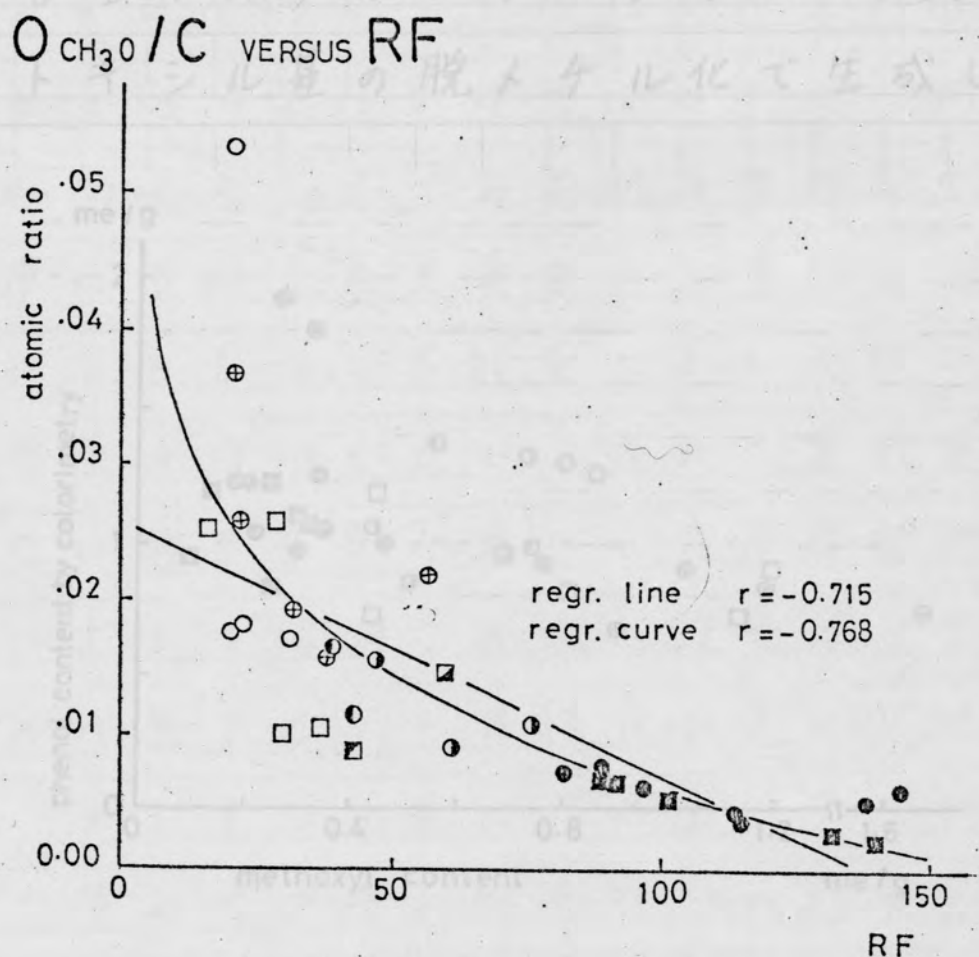


Fig. 12. Relationship between the atomic ratio of methoxyl oxygen to the total carbon and RF value.

することを，これらの結果は示している。

図13に，フェノール性水酸基含量とメトキシシル基含量の相関を示した。プロットは，腐植酸の型と対応した集合を示した。A型およびB型腐植酸のフェノール性水酸基含量はRp(1)型よりも多かったが(表5)，その差はRp(1)型からB型およびA型にかけてのメトキシシル基含量の減少分よりも少なかった。従って，メトキシシル基の脱メチル化で生成したフ

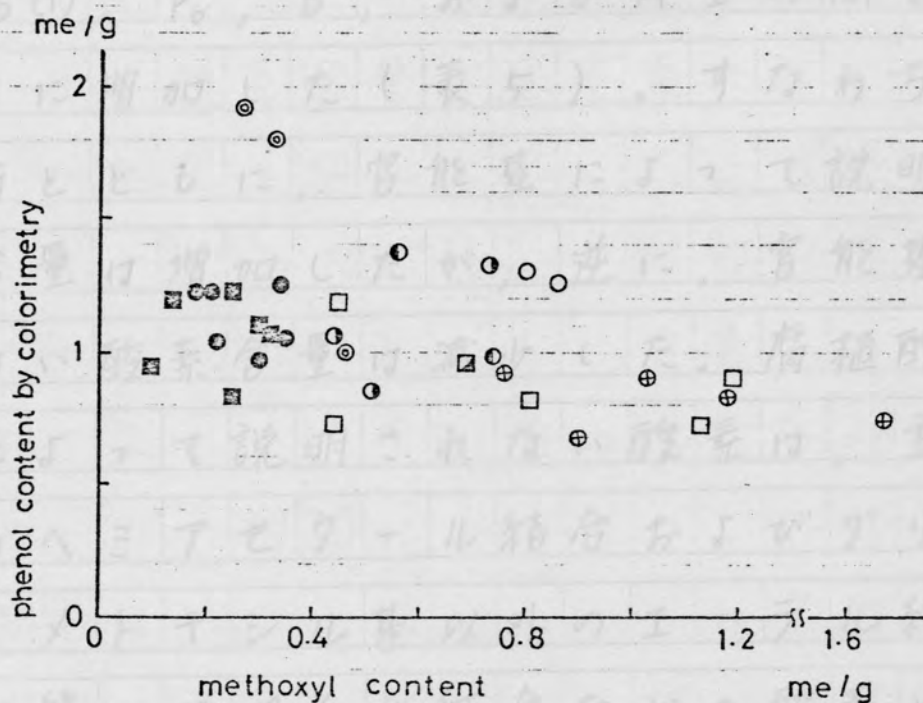


Fig. 13. Relationship between phenol and methoxyl contents of humic acids.

エノール性水酸基の一部は、さらにキノン等への酸化や、酸化的重合を受けるものと推定される。

### 7) 腐植酸の酸素含量と腐植化度の関係についての総合的考察

上述の各種官能基の合計によって説明される酸素含量が全酸素含量中に占める割合は、 $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけてはわずかに減少したが、 $R_p(1)$ 、 $P_0$ 、 $B$ 、および $A$ 型の間では、この順序に増加した(表5)。すなわち腐植化の進行とともに、官能基によって説明される酸素含量は増加したが、逆に、官能基で説明されない酸素含量は減少した。腐植酸中の官能基によって説明されない酸素は、主として、糖のヘミアセタール結合およびグリコシド結合、メトキシル基以外のエーテル結合、タンパク質のペプチド結合などの酸素として存在することが推察される。これら以外にも多糖類の水酸基は、定量的アセチル化法によ

る回収率が低く、例えばセルロースパウダー (300 mesh) では15%以下であった。すなわち、腐植酸中の官能基で説明されない酸素は、主として多糖類、リグニン、タンパク質等の成分によるものと推察される。本章に示した諸結果から、これらの成分およびこれらに由来する官能基は腐植化の進行とともに減少し、これに替って土壌固有の腐植物質と、それに含まれる官能基が増加することが推定される。

本研究で定量した各種官能基の合計によって説明される酸素含量の全炭素に対する原子数比とRFの相関を図14に示した。直線回帰分析の結果 ( $r = 0.723^{***}$ )、対数回帰分析の結果 ( $r = 0.733^{***}$ ) とともに有意であった。

前章図4に示した、全酸素の全炭素に対する原子数比とRFの相関においては、RFの低い腐植酸の間では、RFの増加とともに全酸素の減少する傾向が認められたが、図14の官能基の合計による酸素含量は増加した。図14には、個々の官能基に対する回帰直線および回帰曲



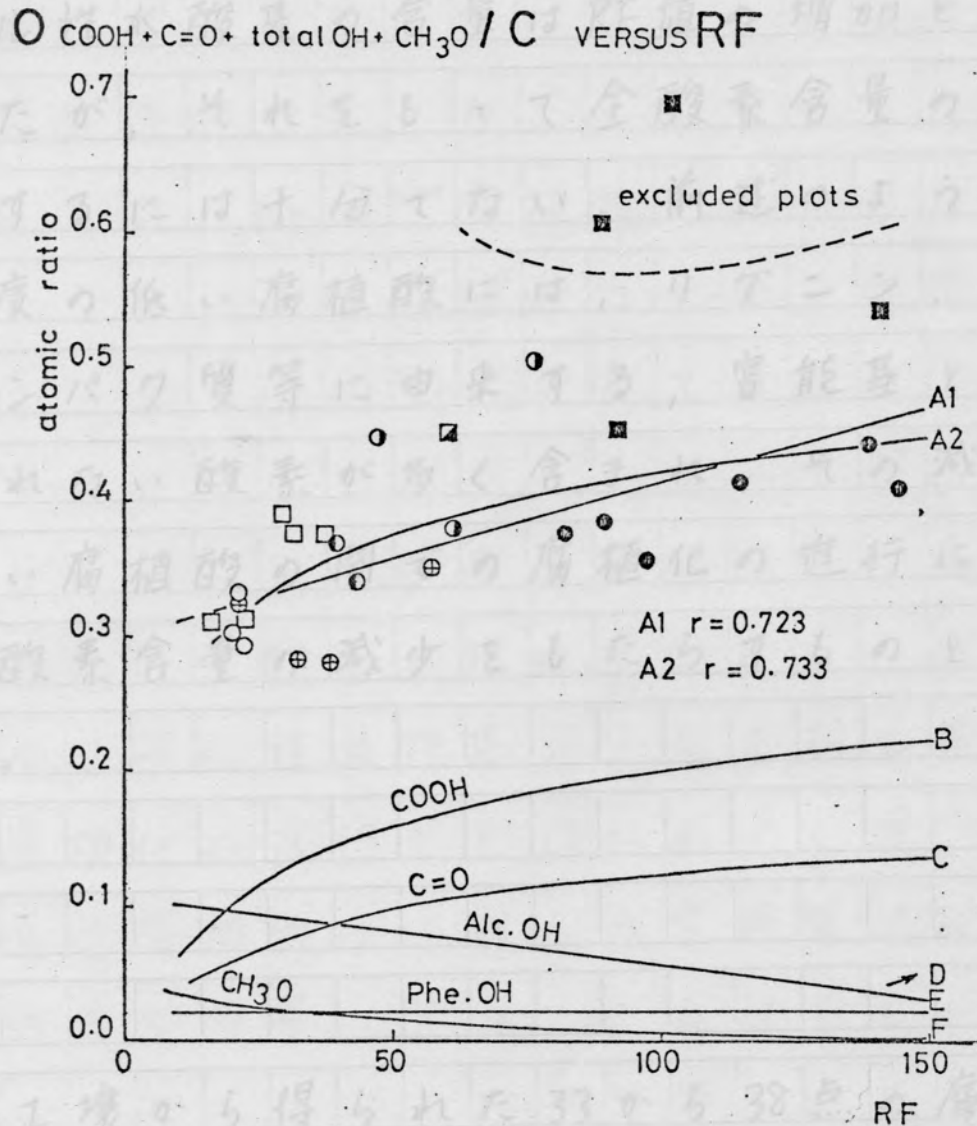


Fig. 14. Relationship between the sum of the atomic ratios of carboxyl, carbonyl, alcoholic and phenolic hydroxyl, and methoxyl oxygen to the total carbon and RF value.

A1 and A2 are the regression line and curve for the plots exhibited here, but plots for No. 9, No. 14, and No. 16 humic acids were excluded because of their extraordinarily high carbonyl contents.

B, C, D, E, and F are regression curves and lines for the relationships between the atomic ratios of each functional group oxygen to the total carbon versus RF value, where B, C, D, E, and F correspond to carboxyl, carbonyl, alcoholic hydroxyl, phenolic hydroxyl, and methoxyl groups, respectively.

線もあわせて示した。メトキシル基およびアルコール性水酸基の含量はRF値の増加とともに減少したが、それをもって全酸素含量の減少を説明するには十分でない。前述のように、腐植化度の低い腐植酸には、リグニン、多糖類、タンパク質等に由来する、官能基として定量されない酸素が多く含まれ、その減少が、RFの低い腐植酸の間での腐植化の進行にともなう全酸素含量の減少をもたらすものと推定される。

## 要約

各種土壌から得られた33から38点の腐植酸のカルボキシル基、カルボニル基、フェーラル性水酸基、アルコール性水酸基、およびメトキシル基を定量し、官能基含量と腐植化度または腐植酸の型の間関係を検討した。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、また両者の間には非常に高

い正の相関が認められた。フェノール性水酸基は、森林土壌A<sub>0</sub>層または腐朽木から得られたR<sub>p</sub>(2)型腐植酸で最も多く、A層または作土層から得られたR<sub>p</sub>(1)型腐植酸で最も少なく、R<sub>p</sub>(1)型からB、A型腐植酸にかけては増加した。R<sub>p</sub>(2)型からR<sub>p</sub>(1)型にかけては植物体成分由来のフェノールが減少し、続いて腐植化の進行とともに、土壌固有の腐植物質に属するフェノール性水酸基が増加するものと推定した。アルコール性水酸基とメトキシル基の含量は、腐植化の進行とともに減少した。腐植化度の低い腐植酸は、以上の官能基で説明されない酸素を多量に含み、これは主として多糖類、リグニン、タンパク質等の酸素であると推察した。このような酸素含量は、腐植化の進行とともに減少した。