

カルボニル基と共役したフェニール性水酸基に基づく  $360 \text{ nm}$  の  $\Delta E$  (pH 12.4 - 7) も大きく、この種のフェニール性水酸基が pH 7 以下での吸光度変化にも影響を及ぼしているものと推察される。

燕 Pg の  $\Delta E$  (pH 7 - 3.5) スペクトル (図 33, No. 8) は  $260$ ,  $285$ ,  $430$ ,  $460$ ,  $535$ ,  $570 \text{ nm}$  にピークがあった。これらはジヒドロキシペリレンキノンの第 1 解離のフェニール性水酸基によるものと推定される。Pg 色素の影響はその他の  $\Delta E$  (pH 7 - 3.5) スペクトル (図 33, No. 1, 2, 4, 9) にも認められた。

フルボ酸分画試料, Fr. B<sub>4</sub> および Fr. D<sub>1</sub> の  $\Delta E$  (pH 7 - 1) スペクトル (図 33, No. 13, 14) は、土壌腐植酸の  $\Delta E$  (pH 7 - 3.5) スペクトルと同様に、 $280 \text{ nm}$  にピークを、 $320 \text{ nm}$  にピークまたは肩を示した。ただし可視部の示差吸収は非常に小さかった。

ポリマレイン酸の  $\Delta E$  (pH 7 - 1) スペクトル

ル (図 33, No. 12) も  $280 \text{ nm}$  と  $315 \text{ nm}$  にピークがあったが, 最大ピークは  $390 \text{ nm}$  にあり, これは土壤腐植酸およびフルボ酸の場合 ( $280 \text{ nm}$ ) と異なっていた。

ハイドロキノン腐植酸の  $\Delta E$  ( $\text{pH } 7 - 3.5$ ) スペクトル (図 33, No. 10) は  $260 \text{ nm}$  にピークが,  $320$ ,  $390$ ,  $450$ ,  $550 \text{ nm}$  付近に肩があった。この差スペクトルは可視部の示差吸光度が高い点で A 型および  $P_{\text{H}} \sim \text{III}$  型腐植酸の差スペクトルと類似した。

グルコース腐植酸の  $\Delta E$  ( $\text{pH } 7 - 3.5$ ) スペクトル (図 33, No. 11) は  $280 \text{ nm}$  および  $370 \text{ nm}$  にピークがあり, その形状は土壤腐植酸やフルボ酸の差スペクトルとは異なっていた。

表 17 に,  $\text{pH } 7$  から  $12.4$  および  $\text{pH } 7$  から  $3.5$  への  $\text{pH}$  変化にともなう腐植酸の吸光度の変化率を, 各型ごとの平均値によってまとめた。波長は, 可視部吸収を代表して  $600 \text{ nm}$  を,  $\Delta E$  ( $\text{pH } 12.4 - 7$ ) スペクトルのピークの波長として  $360 \text{ nm}$  を,  $\Delta E$  ( $\text{pH } 7 - 3.5$ ) スペクト

Table 7. The rates of change in absorbance with change in pH from 7 to 12.4 or 3.5.

Type	Sample number	$\Delta E(\text{pH } 12.4-7)/E(\text{pH } 7)$			$\Delta E(\text{pH } 7-3.5)/E(\text{pH } 7)$			
		600nm	360nm	285nm	600nm	360nm	285nm	
A	13	$\bar{x}^{\text{a)}$	46.0	14.2	8.59	11.8	10.9	9.12
		s <sup>b)</sup>	6.8	1.9	1.11	2.2	1.8	0.96
B	6	$\bar{x}$	46.2	18.3	5.53	10.0	8.25	6.05
		s	11.3	4.8	1.79	2.3	2.18	1.22
Po	4	$\bar{x}$	42.2	18.3	5.20	9.45	8.58	6.73
		s	13.4	2.9	1.18	0.44	1.17	1.17
Rp(1)	8	$\bar{x}$	49.9	25.9	4.16	11.4	6.14	5.14
		s	10.3	6.5	1.51	5.3	2.36	1.43
Rp(2) <sup>c)</sup>	3	$\bar{x}$	50.3	27.5	4.77	14.7	10.9	4.53
		s	4.3	1.1	0.91	3.1	1.0	0.57
Mean Square Ratio		0.60	13.7	16.6	1.47	8.65	21.6	
Probability <sup>d)</sup>		0.67	$2.2 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-7}$	0.24	$1.0 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-8}$	

a)  $\bar{x}$ : average value, b) standard deviation, c) Yamamomo HA, which was extracted from the rotted wood of *Mirica rubra*, was excluded because its ultraviolet spectrum was different from the spectra of the other Rp type HAs to some extent, d) The probability for the null hypothesis was calculated according to the F-distribution at degrees of freedom 4, 29.

部吸収および暗色無定形高分子の構造に大  
く寄与していることを示している。

600 nmの吸光度変化率と異なり、285 nm  
および360 nmでの $\Delta E(\text{pH } 12.4-7)/E(\text{pH } 7)$   
と $\Delta E(\text{pH } 7-3.5)/E(\text{pH } 7)$ は腐植酸の  
型によってかなりの差があった。ただしこれらの  
変化率は、可視部吸光度の特に下ル方領域

ルのピークの波長として 285 nm を選んだ。

分散分析を行なったところ、600 nm では  $\Delta E(\text{pH } 12.4 - 7) / E(\text{pH } 7)$  も  $\Delta E(\text{pH } 7 - 3.5) / E(\text{pH } 7)$  も、ともに腐植酸の各型の間で有意な差が認められなかった。このことは、可視部吸光度に対するカルボキシル基およびフェニール性水酸基の寄与率は、腐植酸の型や腐植化度によってあまり異ならないことを示している。pH 7 から 12.4 への pH 変化にともなう 600 nm の吸光度の増加率は、表 17 のその他の吸光度変化率と比べて非常に高かった。このことは、いずれの型の腐植酸においても、フェニール性水酸基は腐植酸の可視部吸収および暗色無定形高分子の構造に大きく寄与していることを示している。

600 nm の吸光度変化率と異なり、285 nm および 360 nm での  $\Delta E(\text{pH } 12.4 - 7) / E(\text{pH } 7)$  と  $\Delta E(\text{pH } 7 - 3.5) / E(\text{pH } 7)$  は腐植酸の型によってかなり差があった。ただしこれらの変化率は、可視部吸光度の特にアルカリ域

での pH 変化にともなう変化率ほど大きくはな  
 かった。

$\Delta E$  (pH 12.4 - 7) /  $E$  (pH 7) の大きさは、  
 285 nm では  $R_p(2) \cong R_p(1) > P_0 \cong B > A$  型、360  
 nm では  $R_p(2) \cong R_p(1) < P_0 < B < A$  型の順序であ  
 り、両波長で全く逆の傾向を示した。360 nm  
 の吸光度変化率が腐植化の進行とともに減少  
 したことは、芳香環を通じてカルボニル基と  
 共役したフェニール性水酸基が腐植化ととも  
 に減少することによるものと推定した。285  
 nm の吸光度変化率は逆に腐植化の進行ととも  
 に増大した。図 31 にも示したように、腐植酸  
 の  $\Delta E$  (pH 12.4 - 7) スペクトルでは、腐植化  
 の進行とともに 280 nm 付近の示差吸光度が増  
 大し、A 型腐植酸では 280 nm が最大波 - 7 の  
 波長となった。従って 285 nm の  $\Delta E$  (pH 12.4 -  
 7) も腐植酸中の暗色無定形高分子に含まれ  
 るフェニール性水酸基の量と対応するものと  
 推定される。また 285 nm の吸光度変化率の腐  
 植化の進行にともなう増大は、暗色高分子に

含まれるフェニール性水酸基が増加すること  
 によるものと推定される。ちなみに腐植酸の  
 フェニール性水酸基含量は、Rp(1), B, A型  
 の間ではこの順序に増加した。

$\Delta E(\text{pH } 7 - 3.5) / E(\text{pH } 7)$  の大きさは、  
 285 nm では  $R_p(2) < R_p(1) < P_0 \approx B < A$  型, 360  
 nm では  $R_p(2) > R_p(1) < P_0 \approx B < A$  型の順序であ  
 った。すなわち、Rp(1)型とRp(2)型で順序が入  
 れ替ったほかは、どちらの波長でも腐植化の  
 進行にともなって酸性域での吸光度変化率が  
 増大した。これは腐植化の進行にともなうカ  
 ルボキシル基含量の増加と対応した。360 nm  
 においてRp(1)型とRp(1)型で順序が入れ替った  
 のは、先にも述べたように、芳香環を通して  
 カルボニル基と共役したフェニールが $\Delta E(\text{pH}$   
 $7 - 3.5)$ にも寄与していることによるもの  
 と推定した。

## 要約

39点の腐植酸および各種関連物質の紫外および可視部吸収スペクトルのpH依存性を検討するため、 $\Delta E$  (pH 12.4 - 7) および  $\Delta E$  (pH 7 - 3.5) スペクトルを測定した。 $\Delta E$  (pH 12.4 - 7) スペクトルのピークの波長 250, 300, 360 nm は 概ね MWL ならびに  $R_p$  型 および B 型 腐植酸で共通していたが、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 に最大ピークがあった。600 nm の  $\Delta E$  (pH 12.4 - 7) は、 $E$  (pH 7) とほぼ正比例した。また 600 nm の吸光度の変化率はいずれの型の腐植酸においても高く、42 ~ 50% を示した。このことは、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かを示している。 $\Delta E$  (pH 7 - 3.5) スペクトルは 280 ~ 285 nm に最大ピークを、320 nm に肩を示した。最大ピークの示差吸光度は腐植化の進行とともに増大し、320 nm の肩は減小した。紫外部および可視部吸光度の、

酸性域での pH 変化にともなう変化は、腐植酸分子の分散会合と関係するものと推定した。

第 6 章および第 7 章では、土壌腐植酸の紫外および可視部吸収に対するフェノール性水酸基およびカルボキシル基の解離の影響を検討した。他方、土壌腐植酸中のカルボニル基の炭素は全炭素の 5% 以内、20% 以下の腐植酸度が高くなるほど増加した (第 3 章)。従って、カルボニル基も、腐植酸中の暗色高分子の構造に大きく寄与し、紫外および可視部吸収にも大きな影響を及ぼしていることが予測される。Ailler ら (51) は、リガニンをその関連化合物を  $\text{NaBH}_4$  で還元し、その吸収スペクトルの変化を研究しているが、腐植酸についてはこの種の研究は行われていない。本章では、腐植酸の紫外および可視部吸収スペクトルに対するホムンやその他のカルボニル基の影響を明らかにするため、腐植酸および各種関連化合物の  $\text{NaBH}_4$  および  $\text{NaHSO}_3$  還