

率は、溶媒を問わず E_{600} が高くなるほど減少した。すでに述べたように腐植酸中のキノンが関与する共役系は腐植化の進行とともに発達するものと推定されるので、この傾向は一見矛盾しているものと思われる。しかし腐植酸の可視部吸収にはキノン以外の構造も関与しており、 E_{600} の増大すなわち腐植化度の増大にともなってキノン以外の構造の可視部吸収に対する寄与も増大するため、キノンの寄与率が相対的に低下するものと推定される。

また、腐植酸中のキノンとキノン以外の構造が関与する双方の共役系は互いに独立に存在するのではなく、互いに共役しあい、また腐植化の進行とともに互いの共役の程度を高めるものと推定される。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ によるキノンの還元は生成物がジフェニールであるため共役系を短縮はするが切断しない。従って、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による共役系の短縮の度合いおよび可視部吸収に対する影響の程度は、キノンとキノン以外の構造の共役の程度が高くなる

るほど小さくなるものと推定される。

いくつかの腐植酸，特にA型腐植酸の600 nmの吸光度は0.1 N NaOH中での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元によって増加し，表18に見られるように，これらの腐植酸の吸光度の減少率は負の値を示した。A型腐植酸のように長く発達した共役系を持つ腐植酸では，還元によって生成したフェニール性水酸基の解離による深色効果のほうが，共役系の短縮にともなう可視部吸光度の減少効果よりも大きくなるものと推定した。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による600 nm吸光度の減少率と異なり， NaBH_4 還元による600 nm吸光度の減少率は腐植化度と関わりなくかなり大きな値を示した。これは NaBH_4 がカルボニル基を対応するアルコールに変換し，カルボニル基の位置で共役系を切断するためと推定される。

腐植化度の低い腐植酸， $\text{P}_{+ \sim m}$ 型腐植酸，ハイドロキノンおよびグルコースから調製した各人工腐植酸等においては， NaBH_4 還元および

が pH 7 での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による 600 nm の吸光度の減少率は互いに近い値を示した。このことは、これらの腐植酸においてはカルボニル基の関与する共役系のなかでキノンの占める割合が非常に高いことを示している。

他方、 NaBH_4 還元および pH 7 での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による 600 nm の吸光度の減少率の差は、 E_{600} の増大にともない拡大した。このことは腐植化度の増大にともない、先にも述べたように、キノン以外のカルボニル基の可視部吸収への寄与率が増大すること、およびキノンとキノン以外の構造の共役の程度が増大することによるものと推定される。

6) 土壌の種類および腐植酸の型とカルボニル基の還元による腐植酸の可視部吸光度の変化率の関係

NaBH_4 および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ での還元にとまなう腐植酸の可視部吸光度の変化率は、腐植酸の型および土壌の種類と密接な関連を示した。

Table 8 Decreasing rates of the absorbance of HAS by the reduction of carbonyl groups.

Group	a) Sample	Type	b) Symbol	c) E ₆₀₀	d) ΔE/E at 600 nm			ΔE/E		h) Carbonyl atomic ratio
					e) Na ₂ S ₂ O ₄ NaOH	f) Na ₂ S ₂ O ₄ pH 7	g) NaBH ₄	320 nm	285 nm	
								NaBH ₄	NaBH ₄	
1	Jaana P	A	■	97.7	-0.153	0.043	0.320	0.167	0.153	0.087
	Nagara P	A	■	89.4	-0.224	-0.005	0.606	0.137	0.108	0.189
	Kinshozan P-3	A	■	70.7	-0.122	0.084	0.545	0.265	0.219	0.136
	Kinshozan P-1	A	■	70.5	-0.151	0.098	0.463	0.224	0.153	n.d.
	Nagara F	A	■	62.1	-0.256	0.034	0.407	0.196	0.173	0.385
	Nagara OH	A	■	52.4	-0.251	0.027	0.454	0.234	0.198	0.292
	Jaana F	B	▣	48.0	-0.049	0.153	0.350	0.209	0.176	n.d.
	Kinshozan F	B	▣	31.7	-0.048	0.302	0.548	0.307	0.238	0.148
	Ishimakisan P	Po	▣	27.2	0.288	0.457	0.591	0.288	0.192	0.066
	Ishimakisan F	Rp(1)	□	25.1	0.248	0.575	0.590	0.270	0.174	0.083
	Jaana OH	Rp(1)	□	20.9	-0.061	0.213	0.354	0.266	0.202	0.086
	Ishimakisan OH	Rp(1)	□	15.2	0.208	0.621	0.534	0.285	0.195	0.066
	Kinshozan OH-1	Rp(1)	□	13.9	0.000	0.427	0.505	0.273	0.195	0.095
	Kinshozan OH-3	Rp(1)	□	10.1	-0.111	0.380	0.522	0.325	0.226	0.050
2	Inogashira-1	A	⊙	86.2	-0.138	0.051	0.406	0.214	0.199	0.123
	Temmondai	A	⊙	82.6	-0.154	0.033	0.430	0.142	0.137	0.129
	Shitara-black	A	⊙	80.6	-0.162	0.037	0.451	0.213	0.138	0.140
	Inogashira-2	A	⊙	76.0	-0.136	0.024	0.350	0.167	0.153	0.231
	Fujinomiya-3	A	⊙	69.7	-0.017	0.148	0.401	0.215	0.190	0.105
	Komagahara	A	⊙	63.0	0.021	0.139	0.450	0.235	0.197	0.121
	Fujinomiya-2	A	⊙	60.4	-0.028	0.152	0.350	0.433	0.188	0.101
	Onobaru	Po	⊙	27.6	0.212	0.389	0.496	0.315	0.202	0.085
3	Shitara-brown	B	⊙	41.4	-0.029	0.164	0.366	0.215	0.179	0.240
	Kuragari-1	B	⊙	37.2	0.086	0.255	0.423	0.267	0.195	0.119
	Higashiyama (A)	B	⊙	32.9	0.342	0.594	0.571	0.336	0.233	0.115
	Hichiso	B	⊙	32.3	0.309	0.532	0.584	0.281	0.204	n.d.
	Kuragari-2	Po	⊙	30.6	0.100	0.370	0.528	0.298	0.202	0.092
4	Higashiyama (FH)	Rp(2)	○	20.7	0.260	0.601	0.526	0.351	0.218	0.099
	Higashiyama (L)	Rp(2)	○	15.8	0.281	0.675	0.608	0.342	0.209	0.053
	Kisokoma (F)	Rp(2)	○	14.3	0.266	0.639	0.586	0.329	0.191	0.054
	Yamamomo	Rp(2)	○	13.4	0.259	0.773	0.788	0.426	0.261	0.065
5	Anjo black	B	⊕	37.5	-0.032	0.216	0.367	0.217	0.169	0.080
	Sanage-2	Po	⊕	28.4	0.013	0.278	0.379	0.223	0.166	0.054
	Sanage-1	Rp(1)	⊕	20.5	0.092	0.313	0.387	0.257	0.203	0.051
	Gifu	Rp(1)	⊕	13.4	0.158	0.470	0.492	0.290	0.203	0.050
	Anjo	Rp(1)	⊕	13.2	0.218	0.479	0.479	0.271	0.197	0.064
6	Tsubame Pg	P+++	⊙	114	0.668	0.636	0.886	0.182	0.210	0.134
	Tsubame 4	P+	⊙	59.2	0.421	0.614	0.611	0.268	0.225	0.104
	Tsubame 1	P++	⊙	38.6	0.467	0.645	0.661	0.281	0.207	0.075
	Shishi	P++	⊙	25.8	0.394	0.388	0.500	0.222	0.194	0.052
7	H.Q.-HA	A		102	0.293	0.654	0.795	0.382	0.239	n.d.
	Glu.-HA	A		57.8	0.177	0.696	0.853	0.447	0.319	n.d.

Table 18.

Notes

- a) Groups: 1; HAs obtained from calcareous soils, 2; from kuroboku soils, 3; from forest soils, 4; from Ao layer and rotted wood of forest soils, 5; from paddy soils, 6; P_{++++} type HAs, 7; artificial HAs.
- b) Symbols are used in Figs.
- c) E_{600} : The absorption at 600 nm of HAs at the carbon concentration of 1g/100 ml.
- d) $\Delta E/E$: decreasing rate of absorbance.
- e) $Na_2S_2O_4$ -NaOH: by $Na_2S_2O_4$ reduction in 0.1 N NaOH
- f) $Na_2S_2O_4$ -pH 7: by $Na_2S_2O_4$ reduction in pH 7 buffer
- g) $NaBH_4$: by $NaBH_4$ reduction in pH 10.4 buffer
- h) Carbonyl content: ratio of carbonyl carbon to total carbon in HAs.

これらの結果は、A型腐植酸がキノンとキノン以外の構造の共役した長くて複雑な共役二重結合系を持つことを示唆している。

石灰質土壌の腐植酸（表18, グループ1）においては、A型に限らずB型およびRp型腐植酸のなかにも0.1 N NaOH中での $Na_2S_2O_4$ 還元で600 nmの吸光度を増加させるものが多かった。また、0.1 N NaOH中およびpH 7のリン酸緩衝液中での $Na_2S_2O_4$ 還元による600 nmの吸光度の減少率が他の種類の腐植酸より小さく、互いに $NaBH_4$ 還元による600 nmの吸光度の減少率は他の種類の腐植酸より大きかった。石灰質土壌の腐植酸は高いpHの下で生

A型腐植酸の600 nmでの吸光度は、駒ヶ原腐植酸1点を除き、すべて0.1 N NaOH中での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元により増加した。また駒ヶ原腐植酸でも吸光度の減少は極めてわずかであった。また、A型腐植酸では NaBH_4 還元による600 nmの吸光度の減少率はpH7での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による減少率よりもはるかに大きかった。これらの結果は、A型腐植酸がキノンとキノン以外の構造の共役した長くて複雑な共役二重結合系を持つことを示唆している。

石灰質土壌の腐植酸(表18, グループ1)においては、A型に限らずB型および R_p 型腐植酸のなかにも0.1 N NaOH中での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元で600 nmの吸光度を増加させるものが多かった。また、0.1 N NaOH中およびpH7のリン酸緩衝液中での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による600 nmの吸光度の減少率が他の種類の腐植酸よりも小さく、反対に NaBH_4 還元による600 nmの吸光度の減少率は他の種類の腐植酸よりも大きかった。石灰質土壌の腐植酸は高いpHの下で生

成するため、腐植酸分子の酸化およびキノンとキノン以外の構造が共役した長くて複雑な共役二重結合系の形成が促進されたものと推定される。

森林土壌の無機層位から得られた腐植酸(表18, グループ3)の還元による600 nmの吸光度の減少率は、黒ぼく土の腐植酸(グループ2)と森林土壌のA₀層の腐植酸(グループ4)の中間的な値を示した。

森林土壌A₀層の腐植酸(グループ4)は、0.1 N NaOHおよびpH7のリン酸緩衝液中でのNa₂S₂O₄還元による600 nmの吸光度の減少率がP₊型腐植酸に次いで高かった。さらに、pH7でのNa₂S₂O₄還元による600 nmの吸光度の減少率は、NaBH₄還元による吸光度減少率と等しいか、それよりも大きい値を示した。このことは、これらの腐植酸の可視部吸収に対してはキノンの関与する共役系が主として寄与しており、キノン以外のカルボニル基はほとんど寄与していないことを示唆している。

ただしこの推定は、キノン以外のカルボニル基含量が少ないことを意味するのではなく、その可視部吸収への寄与率が小さいことを意味している。

水田土壌の腐植酸(表18, グループ5)はいずれの還元法によっても600 nmの吸光度の減少率が他の種類の腐植酸よりも低かった。これらの腐植酸はカルボニル基含量が小さいため、カルボニル基の可視部吸収に及ぼす影響も小さいものと推定される。これらの腐植酸の NaBH_4 還元およびpH7での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による600 nmの吸光度の減少率は互いに近似した値を示したが、これらの減少率の差は E_{600} の増大にともなわらずかたがら拡大した。これらの結果は、水田土壌の腐植酸の可視部吸収に関与するカルボニル基共役系の中ではキノンが主要な役割を果たしているが、腐植化の進行にともなわってキノン以外のカルボニル基の役割も増大することを示唆している。

$\text{P}_4\sim\text{III}$ 型腐植酸(表18, グループ6)の600

nmの吸光度の減少率は、いずれの還元法によっても、非常に大きかった。これは、これらの腐植酸の可視部吸収に対するP_g色素(DH P Q誘導体)の寄与が非常に大きいことによるものと推定される。

ハイドロキノンまたはグルコースから調製した人工腐植酸(表18, グループ7)においては、NaBH₄還元およびpH7でのNa₂S₂O₄還元による600 nmの吸光度の減少率がいずれも非常に大きく、また互いに近似した値を示した。このことは、これらの人工腐植酸の可視部吸収に対しては、キノンの関与する共役系が主要でかつ非常に大きな役割を果たしていることを示唆している。

要約

腐植酸の紫外および可視部吸収に対するカルボニル基の寄与を解明するため、40点の土壌腐植酸と各種の関連化合物をNa₂S₂O₄およ

び NaBH_4 で還元し、吸収スペクトルの変化を調べた。pH 7での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による差スペクトルおよび $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ で還元した腐植酸の ΔE (pH 12.4 - 7) スペクトルは、腐植化の進行にともなって腐植酸中のキノンの関与する共役系が発達し増加することを示唆した。Rp型およびB型腐植酸ならびにリグニンの NaBH_4 還元による差スペクトルは 320 nm にピークがあったが、A型腐植酸は 285 nm に最大ピークがあり、また可視部の示差吸収も大きかった。腐植酸の NaBH_4 還元による紫外および可視部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。0.1 N NaOH 中および pH 7 のリン酸緩衝液中での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による 600 nm の吸光度の減少率は、腐植化度の増大とともに減少した。また 0.1 N NaOH 中の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元では、A型腐植酸および石灰質土壌の腐植酸の可視部吸光度は還元前よりも増加する場合があった。 NaBH_4 還元による可視部吸光度の減少率は腐植化度と関係

なく大きな値を示した。腐植化度の低い腐植酸、 P_{+H} 型腐植酸、ハイドロキノリンまたはグルコースから調製した人工腐植酸では、可視部吸収に関与するカルボニル基共役系の中でキノンの占める割合が非常に大きいことが推定された。しかし、腐植化の進行にともなって、キノン以外のカルボニル基の可視部吸収に対する寄与率およびキノンとキノン以外の共役二重結合系の共役の度合いが増加することが推定された。