

第9章 総合考察

本研究はこれまで各章において腐植酸の元素組成、官能基組成、各種窒素成分、糖成分、KOH分解生成物等の諸性質を縦の系とし、腐植化度、腐植酸の型、土壌の種類等を横の系とし、相互の関連を検討し、明らかにしてきた。また、腐植酸の紫外および可視部吸収スペクトルまたはその暗色の発現に關与する化学構造を解明するため、吸光度 - pH 曲線、pH 変化にともなう紫外および可視部吸収スペクトルの变化、カルボニル基、キノンの還元による吸収スペクトルの变化等を検討した。

本章では縦系と横系を置き換え、1. R_p 型腐植酸の諸性質の遷移性、2. R_p (I), B, および A 型腐植酸の間の腐植化過程、3. P 型腐植酸について、4. 土壌の種類が腐植酸の性質に及ぼす影響、5. 腐植酸の紫外および可視部吸収と化学構造の関連、6. 腐植酸と各種関連物質の各項目について、本研究で得

られた知見を総合的に考察する。

1. R_p 型腐植酸の諸性質の遷移性

R_p 型腐植酸は、その可視部吸収に関する指標のみからすれば、それ以上の細分化が困難な最小の分類単位に属する腐植酸群であると考えられる。しかし、 R_p 型腐植酸のいくつかの性質は、 R_p 型腐植酸内で大きく変動した。 R_p 型腐植酸は、分解の程度が様々に異なった植物遺体、森林土壌のA₀層、堆厩肥、泥炭、各種土壌の無機層位等の、非常に多様な起源の試料から抽出されている。従ってそれらの性質を比較し整理するためには、 R_p 型腐植酸をさらに細かく分類することが必要となる。同様の観点からSuzukiら(15)は、各種の腐朽植物遺体から得られた R_p 型腐植酸をさらに4つのグループに分類している。しかしこの分類は腐朽植物遺体の R_p 型腐植酸のみに適用されたものであるため、この研究で用いた腐植酸にはあてはめられなかった。

本研究で用いた R_p 型腐植酸の起源は、森林土壌の A_0 層または腐朽木、水田土壌の作土層、石灰質土壌の3種類に大別される。 A_0 層および腐朽木は主として植物遺体そのものであり、後の2者は無機層位の土壌である。また森林土壌が主として木本植生であったのに対して、後の2者は主として草本植生であった。これらの各種の要因の中で、 R_p 型腐植酸の各種性質の変動と最もよく対応したのは、層位の違いであった。従って、森林土壌の A_0 層または腐朽木から得られた R_p 型腐植酸を $R_p(2)$ 型、石灰質土壌、水田土壌等の無機層位から得られた R_p 型腐植酸を $R_p(1)$ 型とした。 $R_p(1)$ 型が由来する無機層位の土壌中の有機物は、 $R_p(2)$ 型が由来する A_0 層の有機物よりも、生物的、化学的分解をより強く受けているものと推定される。従って $R_p(1)$ 型および $R_p(2)$ 型への分類は、それぞれの腐植酸が由来する有機物の分解の程度あるいは腐朽の程度と対応するものと考えられる。

表19に、本研究で検討した各種の性質を、 $R_p(1)$ 型と $R_p(2)$ 型の間で比較してまとめた。これらの性質の遷移性は、以下の5つの特徴にまとめられた。

(1) $R_p(1)$ 型および $R_p(2)$ 型の間でRF値、 $\Delta \log K$ 、および水素含量に有意差は認められなかった。このことは、腐植酸中の共役二重結合系の長さや量が両者の間でほとんど異ならず、従って腐植化度によってもこれらのグループが区別できないことを示している。ただし第7章で述べたように、溶液のpH変化にともなう紫外部吸光度の変化は $R_p(1)$ 型と $R_p(2)$ 型腐植酸の間でかなり差があった。すなわち250 nmおよび360 nmにおける示差吸光度 ΔE (pH 12.4 - 7) は、 $R_p(1)$ 型よりも $R_p(2)$ 型のほうが高かった(表16)。リグニン試料のこれらの示差吸光度は非常に高かったため、 $R_p(2)$ 型腐植酸中のリグニン構造の変質の程度は $R_p(1)$ 型腐植酸よりも低いものと考えられる。また、 NaBH_4 還元および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元による600 nmの吸光

Table 19. Comparison of some properties of Rp(1) and Rp(2) type humic acids.

		Rp(1)	Rp(2)	Statistical order	Probability
Elementary composition					
C	(%)	55.2	58.2	Rp(2) > Rp(1)	3.17 %
H		5.66	5.48	Rp(1) = Rp(2)	21.6 %
N		5.20	3.45	Rp(1) > Rp(2)	4.48 %
O		33.9	32.9	Rp(1) = Rp(2)	19.5 %
Functional groups					
CO ₂ H	(me/g)	2.78	2.73	Rp(1) = Rp(2)	41.1 %
CO		3.15	3.26	Rp(2) = Rp(1)	36.3 %
Phenolic OH	(Dif.)	1.95	3.25	Rp(2) > Rp(1)	0.82 %
Phenolic OH	(Col.)	0.825	1.18	Rp(2) > Rp(1)	0.57 %
Alcoholic OH		3.30	2.52	Rp(1) = Rp(2)	11.0 %
Methoxyl		0.97	0.85	Rp(1) = Rp(2)	49.0 %
Functional group O/total O	(%)	69.6	78.1	Rp(2) > Rp(1)	3.78 %
Acid hydrolysis					
N (Kjeldahl)	(%)	6.47	2.78	Rp(1) > Rp(2)	0.017%
Hydrolysable N		5.57	2.33	Rp(1) > Rp(2)	0.060%
Amino acid N		2.90	1.32	Rp(1) > Rp(2)	0.080%
Unhydrolysable N		0.90	0.45	Rp(1) > Rp(2)	2.43 %
Hydrolysable phenol	(me/g)	0.42	0.24	Rp(1) > Rp(2)	0.044%
Hexose	(%)	1.33	1.11	Rp(1) = Rp(2)	14.5 %
Uronic acid	(%)	0.51	0.39	Rp(1) = Rp(2)	18.1 %
Hydrolysable OM	(%)	25.5	16.1	Rp(1) > Rp(2)	0.05 %
KOH degradation					
Succinic acid	(me/g)	9.69	8.38	Rp(1) = Rp(2)	21.9 %
Glutaric acid		2.80	1.67	Rp(1) > Rp(2)	0.05 %
p-OH benzoic acid		5.64	2.19	Rp(1) > Rp(2)	0.74 %
Phloroglucin		0.57	4.83	Rp(2) > Rp(1)	0.09 %
Vanillic acid		1.36	1.23	Rp(1) = Rp(2)	7.84 %
Protocatechuic acid		9.46	8.78	Rp(1) = Rp(2)	38.6 %
Dih. m. benzoic acid		2.21	1.09	Rp(1) = Rp(2)	8.6 %
Gallic acid		1.02	0.26	Rp(1) = Rp(2)	6.29 %
Total KOH hydrolysate identified		32.7	28.7	Rp(1) = Rp(2)	13.8 %
Degree of humification					
RF		26.1	23.8	Rp(1) = Rp(2)	18.0 %
ΔlogK		0.799	0.840	Rp(2) = Rp(1)	20.0 %

度の減少率も Rp 型腐植酸内で差があったが、これには層位の違いよりも、水田土壌、石灰質土壌および森林土壌 A₀ 層のそれぞれの特徴が大きくあらわれた (第 8 章, 表 18)。

(2) 腐植酸の全窒素含量, 加水分解性窒素含量, アミノ酸態窒素含量, 8 N 硫酸加水分解性フェニール含量, 加水分解性有機物総量等は Rp (2) 型から Rp (1) 型にかけて増加した。これは, Rp (2) 型腐植酸の由来した腐朽植物遺体が, 炭水化物, リグニン等の C/N の高い有機物に富んでいるのに対し, Rp (1) 型腐植酸が由来した無機層位土壌の有機物においては, C/N の高い有機物の微生物による資化と分解が進み, 生物体やその死体および代謝物の含量が相対的に増加していることによるものと推定した。加水分解性フェニールは窒素成分との共存により安定化しているものと推定した (第 4 章)。

(3) 腐植酸中の糖またはリグニン成分の指標となる性質の中では, フェニール性水酸基

含量が $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけて減少したほか、メトキシル基含量、アルコール性水酸基含量、ヘキソース含量、 KOH 分解によるプロトカテキユ酸およびバニリン酸含量等は、 $R_p(1)$ 型と $R_p(2)$ 型の間で有意な差を示さなかった。この結果は、 $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけての腐植酸の性質の変化を、腐朽植物遺体中の C/N の高い有機物が微生物により分解および資化されることと結びつけた上述の推定とは一見矛盾する。しかし腐植酸画分に含まれる糖やリグニン成分はかなり安定であることがこれらの結果から推定され、おそらく植物遺体中のフルボ酸画分の高 C/N 有機物が微生物によって優先的に分解・資化されて、 $R_p(1)$ 型腐植酸中の含窒素代謝物の増加をもたらしたものと推察される。

(4) $R_p(1)$ 型腐植酸は、 $R_p(2)$ 型腐植酸よりも非加水分解性窒素含量 (第4章)、 KOH 分解によるコハク酸 (1例を除く) およびグルタル酸生成量が高かった (第5章)。このこと

は、腐朽植物遺体の分解過程において、同時に難分解性の腐植物質と結合した窒素含量、糖の褐変重合物の含量等が増加することを示唆している。

(5) KOH分解生成物のなかで、p-ヒドロキシ安息香酸は $R_p(1)$ 型腐植酸から、フロログルシンは $R_p(2)$ 型腐植酸から多く生成した。これらの分解生成物の収量の違いは、腐朽植物遺体の分解の進行にともないこれらのフェニールのもとになる成分の量が変化したと考えるよりも、両型の腐植酸の起源が草本植生 ($R_p(1)$ 型)、木本植生 ($R_p(2)$ 型) と異なっていることと、草本リグニンの特殊性 (32) によるものと推定した。

2. $R_p(1)$, B および A 型腐植酸の間の腐植化過程

$R_p(1)$ 型と $R_p(2)$ 型の間と同様に、 $R_p(1)$, B および A 型腐植酸の間でも、起源の異なる各種腐植酸の性質は互いに無関係なものではなく、腐植酸の生成過程および腐植酸が由来

した土壤有機物の組成および構造の変化を反映するものと推定した。土壤有機物の組成および構造の変化を分解と腐植化に分けるならば(5), R_p (I)型からB型を経てA型に到る変化は, 可視部吸収の著しい増加をともなっていることから, 腐植化過程に相当するものと考えられる。

R_p (I)型からB型を経てA型に到る腐植化過程における腐植酸の各種性質の変化は, 以下のようまとめられた。

(1) 腐植化過程においては水素含量および $\Delta \log K$ が減少し, RF, 酸素含量, カルボキシル基, カルボニル基, フェニール性水酸基, 非加水分解性窒素が増加した。これは, 腐植化の進行とともに腐植酸の脱水素が進行し, 腐植酸中の暗色高分子の量およびその共役二重結合系の長さが増加すること, 従ってまた暗色高分子中に含まれるカルボキシル基, カルボニル基, フェニール性水酸基等の含量および暗色高分子と結合した非加水分解性窒素

の含量も増加したものと推定される(第2, 3, 4章)。

(2) $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけて増加した全窒素含量, 加水分解性窒素含量, アミノ酸窒素含量, 加水分解性フェノールおよび加水分解性有機物の総量は, $R_p(1)$, BおよびA型腐植酸の間では腐植化度が高くなるほど減少した。また, 各アミノ酸の構成比は腐植化度および土壌の種類が異なる各種の腐植酸の間で極めて類似していた。

この結果は, 腐植酸中のタンパク質様構造部分が極めて安定であること, しかし長期間に及ぶ腐植化過程では無機化消失, または重合して暗色高分子の形成に寄与することを示すものと推定した(第4章)。

(3) 腐植酸中のリグニン・多糖類・タンニン等の植物成分含量の指標となるメトキシル基およびアルコール性水酸基含量, 分子内架橋酸素や環内酸素のような, 官能基として定量されたい酸素の割合, ヘキソースおよびウ

ロニ酸含量, KOH分解による各種フェニール性酸収量は, $R_p(1)$ 型および $R_p(2)$ 型の間ではあまり差はなかったが, $R_p(1)$ 型からB型を経てA型に到る腐植化過程では著しく減少し, RFとの間に高い負の相関を示した。腐植酸中の上記の成分はかなり安定なものと推定されるが, 長期間の腐植化過程では, 生物学的および非生物的作用によって徐々に分解あるいは重合し, 炭酸ガスや暗色高分子物質へと変換していくものと推定される。

(4) KOH分解によるコハク酸とグルタル酸の生成量は, $R_p(2)$ 型から $R_p(1)$ 型にかけて増加し, $R_p(1)$ 型とB型の間ではあまり変わらず, A型腐植酸の分解物では少なかった。コハク酸とグルタル酸は腐植酸においては糖の褐変重合物から生成するものと推定したが(第5章), これらの結果から腐植酸中の糖の褐変物の含量は, 腐植化過程の初期から中期にある腐植酸で高いものと推定される。

3. P型腐植酸について

本研究でP型腐植酸に対して付け加えた知見は多くないが、以下の点があげられる。

無P_g画分の吸光度とpHの関係から、P_g色素は高分子電解質として挙動し、4,9-ジヒドロキシペリレン-3,10-キノンの第1解離はpH 4.8を中心として、第2解離はpH 10.4を中心として行われることを明らかにした(第6章)。

また、測定した4種類の差スペクトルには、いずれもP_g色素による吸収が非常に強められてあらわれた。これによりP₊~_m型以外にも多数の腐植酸にP_g色素が含まれることが明らかになった(第7, 8章)。

P₀型腐植酸はR_p(I)型とB型の中間的な性質を示したが、試料数が少ないこともあって、腐植化過程における独自の位置付けはできなかった。

4. 土壌の種類と腐植酸の性質の関係

石灰質土壌から得られた腐植酸と水田土壌から得られた腐植酸は、それぞれの土壌の性質に起因する若干の特殊性を示した。

石灰質土壌の腐植酸のカルボキシル基含量は、腐植化度が同程度の他の種類の土壌の腐植酸と比べて高かった(第3章, 図6)。また、アルコール性水酸基含量、ヘキソース含量およびウロン酸含量とRF値の相関においては(図11, 21, 22)、腐植酸全体では回帰直線の回りのバラツキが大きいが、石灰質土壌のみをとれば非常に高い負の相関が認められた。また石灰質土壌の腐植酸においては、ウロン酸/ヘキソースの比率が高かった(第4章)。また、カルボニル基の還元による紫外および可視部吸収の変化からは、腐植化度は低くても石灰質土壌の腐植酸ではカルボニル基の関与する共役二重結合系が発達していることが推定された(第8章)。

これらの特徴は、石灰質土壌のpHが高いの

で、有機物（特に新鮮な植物遺体）の酸化および分解が促進され、また一方では、カルシウムとの錯体形成によって、腐植物質をはじめの錯体形成能を持つ有機物が安定化されることによるものと推定した（第3, 4章）。石灰質土壌が土壌有機物の分解および腐植化過程においてこのような両面的な役割を果たしていることは、Kononova (1) によっても指摘されている。

水田土壌は、刈株や根、収穫後の生ぬら施用などによって、毎年多量の新鮮有機物が土壌中に供給され、また還元的土壌環境下において有機物の酸化分解が緩慢であること等の点で、石灰質土壌とは対照的な環境にあるものと思われる。水田土壌のこの還元的環境を反映して、その腐植酸のカルボキシル基、カルボニル基、フェノール性水酸基含量は、腐植化度が同程度の他の種類の腐植酸よりも低く、反対にメトキシル基含量は高かった（第3章）。また $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元および NaBH_4 還元

による可視部吸光度の減少率は小さく、カルボニル基の関与する共役系があまり発達していないことが推定された(第8章)。

石灰質土壌と水田土壌では土壌環境が非常に異なっているにもかかわらず、両土壌の腐植酸は互いに類似した性質も示した。すなわち $R_p(1)$ 型腐植酸は石灰質土壌の腐植酸5点および水田土壌の腐植酸3点を供試したが、両種の腐植酸の間で元素組成、各種窒素成分含量、各種 KOH 分解生成物収量に差は認められなかった。

また、A型腐植酸としては黒ぼく土の腐植酸7点および石灰質土壌の腐植酸6点を供試したが、それらの間では元素組成、カルボキシル基を除く各種官能基含量、各種窒素成分含量、各種 KOH 分解生成物収量等に、差は認められなかった。

これらの結果から、腐植酸の各種性質の変化をとらう腐植化過程が、土壌の種類の影響をあまり受けないことも、腐植化過程の重

要の一側面であると推定される。

5. 腐植酸の紫外および可視部吸収と化学構造の関係

本研究は腐植酸の紫外および可視部吸収と化学構造の関係を解明することも目的のひとつとした。先にも述べたように、腐植酸のカルボキシル基、フェニール性水酸基およびカルボニル基の含量は腐植化の進行とともに増加し、これらが腐植酸中の暗色高分子物質の構造に寄与していることが推定された(第3章)。従って、本研究では主としてこれらの官能基と腐植酸の紫外および可視部吸収の関連について検討した。

吸光度 - pH 曲線(第6章)により、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、これらの曲線を測定した pH 範囲の全域 (pH 3 ~ 13) にわたって分布すること、また腐植化の進行にともなって、カルボキシル基の解離域では各解離基の解離域が重

なるため、曲線が非常に滑らかになることを示した。また、A型腐植酸中のカルボキシル基が高分子電解質の解離様式に従って解離していることを推定した(図30)。熟P_gについて得られた結果はすでに本章でも述べた(3.)。

リグニンとR_p型腐植酸の ΔE (pH 12.4 - 7) スペクトルは互いに類似し、同一波長(250, 300, 360 nm付近)にピークを持っていた(第7章)。 ΔE (NaBH₄) スペクトルも同様に、リグニンとR_p型腐植酸は同一波長(320 nm)にピークがあった(第8章)。ただし、いずれの差スペクトルも腐植酸のほうがブロードであった。その他の点でも ΔE (pH 12.4 - 7) スペクトルと ΔE (NaBH₄) スペクトルは類似した特徴を示した。すなわち、両スペクトルは腐植化の進行にともなって可視部の示差吸収が増大し、リグニン構造に基づかないピーク(両スペクトルとも280 nm付近)が増大し、A型腐植酸ではそれが最大ピークとなった。