

表2-27 わが国土壤のアントラキノン色素含量

試料	土壤型	層位	pH (H ₂ O)	全炭素(%)	アントラキノン		chrysotalunin
					ppm ^{a)}	ppm ^{b)}	
猪之頭	黒色土	A	5.2	23.0	30	6.7	+
宮原	黒色土	A	5.4	14.1	16	2.3	-
大沢	黒色土	A	5.5	9.1	7	0.7	+
草地研 I	黒色土	A	4.9	15.6	65	10.4	+
草地研 II	褐色森林土	A	4.7	7.9	37	2.8	+
闇苧	褐色森林土	A	4.6	8.6	22	1.9	+
東山	褐色森林土	A	3.9	8.1	tr.	tr.	-
太郎平	高山湿草地土	1	4.2	41.1	tr.	tr.	+
		3	4.6	9.0	127	11.4	+
		4	4.9	4.1	65	2.7	+
五色原	高山草原土	A	4.8	11.8	93	11.0	+
		B ₂	5.2	2.0	tr.	tr.	-

a) 全炭素当り.

b) 乾土当り.

chrysotalunin は新物質であり, McGrath はこれらのキノンをいずれも糸状菌の代謝産物と推測している.

筆者らは, McGrath 氏より chrysotalunin を恵与され, わが国の土壤についてその存在を検索した結果, chrysotalunin, chrysophanol のほかに, chryszin と skyrin を同定し, oxyskyrin の存在を推定した(Matsui・Kumada 1974). 表 2-27 は筆者らの定量結果である.

筆者らの実験結果は, McGrath の得た知見を確認したものであるが, 供試したすべての土壤(A層)でアントラキノン系色素が認められたこと, 多くの場合 chrysotalunin が主成分であるが, この化合物以外のアントラキノン系色素をもつ土壤が2例あったことなど, McGrath の結果とは多少異なっている.

いずれにせよ, 土壤中には, ペリレンキノ系色素とアントラキノン系色素がかなり広く分布している. 既に述べたように, これらのキノ系色素またはその分解物が, 腐植酸の芳香環として同定されたもの一部として含まれている可能性がある.

一方において, 自然界においては動植物の代謝産物として非常に多くのキノ

ン系色素が生成され, それらはいずれ土壤に移入されるであろうことを考えると, 土壤に見出されたキノ系色素は, その種類もごく少なく, かつ微量にすぎないことに気付かれる. おそらくは, これらのキノ系色素は, タンニン類と同様に, 土壤微生物によって速やかに代謝分解されるためであろうが, その一部が腐植酸の構成単位としてとりこまれることも予想される. そして, いったん腐植酸の構成成分となれば, 現在の手法によっては, 元の母核を回収できない形に変化してしまうことも考えられる. キノン系色素の土壤における形態変化も, 腐植生成論の立場からみて, 注目すべき研究課題であろう.

なお, Pg 含量のとくに高い P 型腐植酸は, 後述するように, 高山湿草地土の埋没腐植質土層(熊田・大角 1967) や鹿児島県大野原の火山性土壤の中位層(大塚 1974a) にも見出されている. このような事例はまだきわめて少数にすぎないが, 筆者は Pg が古土壤にむしろ多いのではないかと推測している.

さらに, アントラキノンは瀝青質岩の化石その他地質的推積物中に存在することが知られている (Treibs・Steinmetz 1933, Dunning 1963). ペリレンその他の縮合芳香環も堆積岩中に広く分布するとされている (Orr・Grady 1967).

これらの縮合芳香環のかなりの部分は, 陸成腐植に由来するであろう. それゆえ, 土壤中のキノ系色素は, 古土壤学のみならず, 有機地球化学や地質学との関連からも, さらに研究されなければならない.

2-5 腐植酸の化学的性質 (3)

腐植酸の諸性質がその型や腐植化度によって異なることは, 前節までの記述から明らかである. しかしこれに関する知見は, 比較的少数の腐植酸試料について得られたにすぎない. 諸性質の相違にみられる規則性を明確にするためには, 多くの試料について, 多面的, かつ包括的に調べる必要がある.

最近, Kuwatsuka ら (1978), Tsutsuki・Kuwatsuka (1978 a, b, 1979 a~e) は, 40 試料の腐植酸を対象として, 諸性質を調べた. この研究により, 上記の規則性はかなりの程度明らかになると考えられるので, その概要を述べる. なお, 以下の記述内容には, Kuwatsuka らのデータに基づき, 筒木・熊田 (1980) がさらに考察を加えたものが含まれている. また, この研究では, Rp 型を A₀ 層, 腐朽植物遺体などに由来する Rp(2) 型と土壤の A 層に由来する

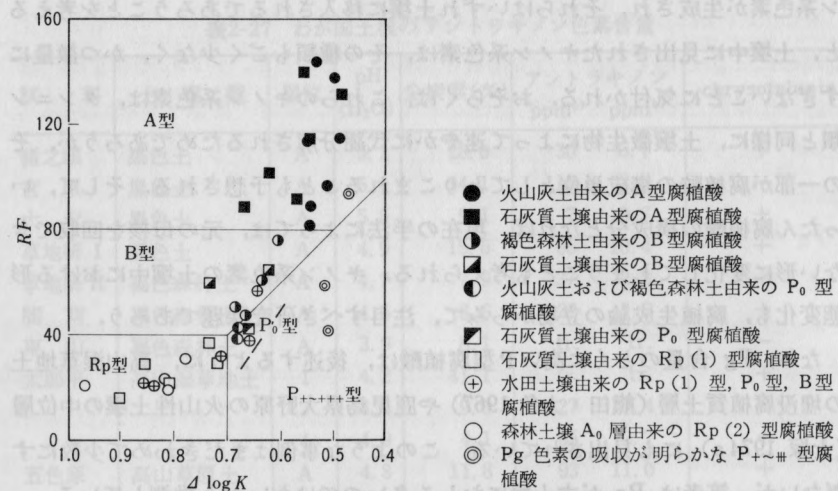


図 2-38 腐植酸の分類

Rp(1)型に細区分し、供試腐植酸は、Rp(2)型-Rp(1)型-P₀型-B型-A型に系列づけ、さらに、各型腐植酸はRF値によって配列してとり扱った。P_±型については、吸収スペクトルに関する事項のみとりあげる。用いた腐植酸の分類とその由来は、図 2-38 に示してある。

この一連の研究によって、腐植酸の諸性質がその型と腐植化度(RF)によって異なり、かつ上記の系列に沿って遷移することが実証された。同時に、腐植酸の諸性質には、その由来する土壤の特性を反映する面のあることも明らかとなった。

2-5-1 元素組成

表 2-28 に、腐植酸の元素組成を各型ごとの平均値で示した。

Rp(2)型はRp(1)型に比べて、窒素含量はかなり低く、炭素含量はわずかに高く、水素と酸素含量には有意な差はない。Rp(2)型からRp(1)型への変化過程では、土壤生物による易分解性有機物の消費と菌体蛋白質の増加があり、その結果、窒素含量は増加するのであろう。水素と酸素の含量にあまり変化のないことから明らかなように、この段階では腐植酸分子の酸化はほとんど進行していない。

Rp(1)、P₀、B および A 型の間では、腐植化度の上昇に伴い、水素と窒素の

表 2-28 腐植酸の元素組成 (平均値)

型	土壤の種類	試料数	重量 % (無水, 無灰分当り)				不飽和度 ^{c)}
			C	H	N	O	
A	火山灰土	7	57.8	3.73	3.13	36.1	64.9
	石灰質土壤	6	57.0	3.48	3.08	36.5	67.0
B	各種 ^{a)}	6	56.8	4.82	4.13	34.3	53.9
P ₀	各種 ^{b)}	4	57.5	6.00	4.08	32.4	42.4
Rp(1)	石灰質土	5	55.2	5.72	4.92	34.2	43.0
"	水田土壤	3	55.2	5.57	5.67	33.6	45.8
Rp(2)	森林土壤 A ₀ 層	4	58.2	5.48	3.45	32.9	47.8

- a) B型腐植酸は褐色森林土3点, 石灰質土壤2点, 水田土壤1点からなる。
 b) P₀型腐植酸は火山灰土, 褐色森林土, 石灰質土壤, 水田土壤各1点からなる。
 c) 不飽和度は C, H, N の重量%から次式によって計算した。

$$\text{不飽和度} = \frac{(C\%) - 6(H\%) + 0.429(N\%) + 12}{(C\%)} \times 100$$

本文中に示した式は原子数比を用いての計算法であり、この式と同一のものである。

この表の値は Kuwatsuka ら (1978) のデータから計算した。

含量は著しく低下し、炭素と酸素の含量はわずかに増加した。この過程では、腐植酸の酸化が進み、不飽和結合の数の増加と暗色、無定形高分子物質の生成があり、他方、窒素成分は無機化によって失われてゆくものと思われる。

図 2-39 は、腐植酸を石炭、泥炭、リグニンその他の植物成分とともに、H/C-O/C (原子数比) 図上にプロットしたものである。腐植酸は図の中心部に広く分布しており、このことから腐植酸と呼ばれる物質群の多様性がうかがわれる。また、腐植酸の分布域は石炭およびリグニン以外の植物成分とは異なる位置を占め、リグニンと泥炭を包含し、リグニンよりも酸素に富む。全体として、脱水素の方向 (H/C 比の低下) は腐植化度の上昇に対応する。

腐植酸のうち、リグニンと泥炭の分布域の下方に分布するのはほとんどすべて A 型であって、これらは脱水方向に配列している。それゆえ、A 型腐植酸の生成には、脱水縮合 (炭化反応) が関与するであろう。なお、火山灰土埋没腐植層の腐植酸は、表土腐植酸とは異なる位置に分布し、埋没後の年代経過とともに、酸素付加 (O/C 比の上昇) が進行することを示唆している。

この図は、自然界に存在する多様な有機物群の中で、腐植酸がどのような位置にあるかを明示するものである。

上述の H/C-O/C 図のほかに、元素組成の総合的表現の一つとして、腐植酸

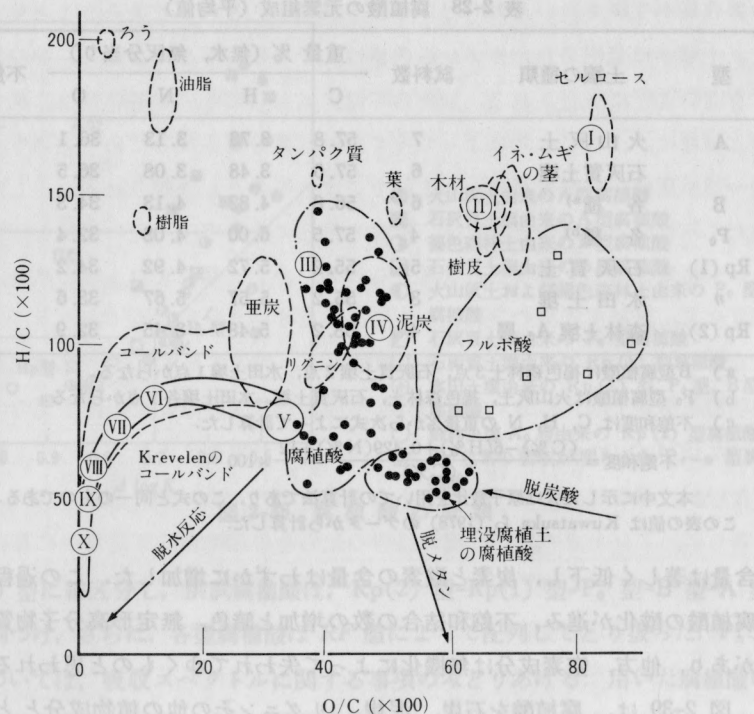


図 2-39 H/C-O/C 図 (腐植酸と石炭または各種植物体成分の比較)
 各種植物体成分およびコールバンドの領域は van Krevelen (1950) および村田 (1964) の報告から引用した。埋没腐植土腐植酸は Yoshida ら (1979b) による。
 I セルロース, II 木材, III リグニン, IV 泥炭, V 褐炭, VI 低品位瀝青炭, VII 中品位瀝青炭, VIII 高品位瀝青炭, IX 半無煙炭, X 無煙炭

の不飽和度を算出した。ここにいう不飽和度とは、C, H, N, O からなる有機物について、同じ数の C と N をもつ飽和化合物と比べた場合の水素分子の脱離数を、炭素 100 個当り で表わすものであって、H/C 比より直截的な不飽和度の表現である。

計算は次式による。

$$\text{不飽和度} = \frac{2[C] + 2 - [H] + [N]}{2[C]} \times 100$$

ただし、[C], [H], [N] は原子数である。なお、酸素含量は不飽和度に関係しない。

各型腐植酸の不飽和度の平均値は、表 2-28 に併記した。不飽和度は、Rp および P₀ 型で低く、B 型、A 型の順に増大した。

A 型腐植酸の不飽和度の平均値、65, 67 は非常に高い値である。ちなみに、共役ポリエン H-(C=C)_n-H の不飽和度も 50 にすぎない。一方、ベンゼンカルボン酸の不飽和度は高く、たとえば、安息香酸 71, フタル酸 75, ベンゼントリカルボン酸 78, キノンでは 83 である。A 型腐植酸の高い不飽和度には、これらの構造が大きく寄与しているのであろう。

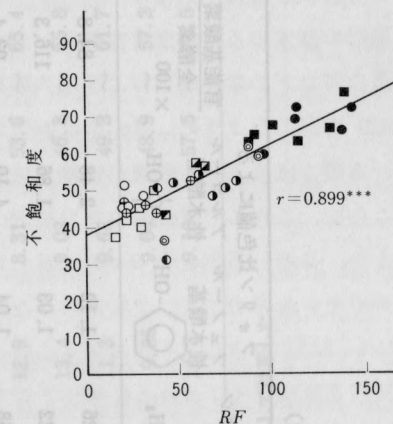


図 2-40 腐植酸の不飽和度と腐植化度の関係
 記号については図 2-38 の註を参照。

不飽和度と RF 値の関係を示した図 2-40 から明らかなように、両者の間には高い正の相関 ($r=0.899***$) が認められた。この高い相関は、H/C-O/C 図において腐植酸が幅広く分布するのと対照的である。このことはまた、可視部吸光度から導かれた RF が腐植酸の基本的性質と緊密な関係をもっており、したがって腐植酸の生成過程や分類の指標として妥当であることを示している。

2-5-2 官能基組成

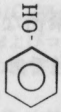
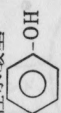
腐植酸の各種官能基量を各型ごとの平均値で表 2-29 に示した。

全酸度 (酸性官能基の総量) は、Rp(2) 型から Rp(1) 型にかけて減少するが、これは主にフェノール性水酸基の減少によるものであり、腐朽植物遺体中のフェノール性物質の分解が推察される。Rp(1) 型から A 型にいたる過程では、フェノール性水酸基量にはあまり変化はなく、全酸度の増加はカルボキシル基量の増加によっている。

カルボニル基はカルボキシル基より多く、腐植化度に比例して増加する。この両者が腐植酸の主要な官能基である。

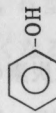
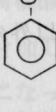
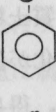
アルコール性水酸基とメトキシル基は、腐植化度が高くなるほど減少し、RF 値との間に高い負の相関がみられた。腐植化の進行に伴う炭水化物やリグ

表 2-29 腐植酸の官能基組成 (平均値 mc/g)

型	土壌の種類	全酸度	カルボキシシル基 CO ₂ H	フェノール性水酸基 	カルボニル基 C=O	アルコール性水酸基 -C-OH	メトキシル基 -OCH ₃	フェノール性水酸基 	フェノール性水酸基 -C-OH	官能基による炭素の合計	官能基炭素/全炭素 × 100
A	火山灰土	7.01	4.71	2.30	6.60	1.20	0.26	1.12	2.48	84.8	
	石灰質土壌	7.90	5.56	2.34	10.26	0.54	0.22	1.03	1.86	116.3	
B	各種	7.05	3.92	2.13	6.63	2.98	0.68	1.04	4.10	93.4	
P ₀	各種	5.91	2.93	2.99	3.55	2.48	0.62	1.07	4.29	77.2	
Rp(1)	石灰質土壌	5.16	2.96	2.20	3.40	3.22	0.80	0.87	4.40	72.9	
	水田土壌	4.01	2.49	1.52	2.52	3.42	1.25	0.75	4.18	65.2	
Rp(2)	森林土壌 A ₀ 層	5.99	2.73	3.25	3.26	2.53	1.29	1.18	4.42	78.1	

定量法: 全酸度は水酸化バリウム法, カルボキシシル基は酢酸カルシウム法, フェノール性水酸基は全酸度とカルボキシシル基の差, カルボニル基はオキシム化法, アルコール性水酸基はアセチル化で求めた全水酸基含量からフェノール性水酸基含量を差し引いたもの, メトキシル基はヨウ化水素分解法. 詳細については Tsutsuki・Kuwasuka (1978 a) を参照.

表 2-30 官能基炭素が腐植酸炭素中に占める割合 (全炭素に対する%)

型	土壌の種類	カルボキシシル基 CO ₂ H	フェノール性水酸基 	カルボニル基 C=O	アルコール性水酸基 -C-OH	メトキシル基 	フェノール性水酸基 	官能基による炭素の合計	官能基による炭素の割合 (%)
A	火山灰土	9.76	28.8	13.6	2.51	3.86	14.0	5.14	44.9
	石灰質土壌	11.76	29.6	21.8	1.17	3.30	13.0	3.98	57.8
B	各種	8.18	25.0	14.0	7.43	10.1	12.9	8.31	53.6
P ₀	各種	6.15	37.3	7.42	5.23	9.15	13.4	9.03	46.8
Rp(1)	石灰質土壌	6.59	28.6	7.58	7.07	12.4	11.3	9.68	49.3
	水田土壌	5.40	19.8	5.49	7.45	15.3	9.85	9.04	48.9
Rp(2)	森林土壌 A ₀ 層	5.65	40.2	6.81	5.24	18.6	14.7	9.10	57.5

フェノールおよびメトキシシル基についてはベンゼン環の炭素6個を官能基炭素として計算した. 官能基による炭素の合計は, フェノールおよびメトキシシル基のついたベンゼン環に重複がないものとして計算した. 計算に用いたデータは Tsutsuki・Kuwasuka (1978 a) のものである.

ニンの分解によるのであろう。

腐植酸の酸素のうち含酸素官能基以外のものは、おそらくは多糖類、リグニン、蛋白質などの架橋酸素および環内酸素として存在するであろう。しかし、表 2-29 に示したように、Rp 型においても官能基態酸素以外の酸素は多くはなく、A型では大部分の酸素が官能基態で説明される。

ところで、これらの官能基の含む炭素は、腐植酸の全炭素の何%を占めるであろうか。この計算例を表 2-30 に示した。

カルボキシル基の炭素は全炭素の 5 ないし 12% を、カルボニル基の炭素は 5 ないし 22% を占める。カルボニル基の量は石灰質土壌の場合に、とくに高い。炭酸石灰によるアルカリ性条件下で有機物の酸化が促進され、カルボニル基やカルボキシル基が増加することは考えられるが、得られた値は異常に高いと思われる。カルボニル基の定量には、ヒドロキシルアミンによるオキシム化法を用いたが、ヒドロキシルアミンがカルボニル基以外の官能基と反応しないかどうか、検討の余地がある。

フェノール性水酸基が結合しているベンゼン環の炭素は、常法（全酸度とカルボキシル基含量の差）によって求めた場合、20 ないし 40%、フォルリン試薬による比色で求めた場合、9.9 ないし 15% を占める。

メトキシル基およびメトキシ基が結合したベンゼン環によって説明される炭素は、全炭素の 3 ないし 19% を占めるが、ヤマモモ腐朽木の腐植酸では、この値は 38% にも達した。

アルコール性水酸基が結合している炭素の数は全炭素の 1 ないし 7.5% であった。

これら官能基炭素の合計値は、メトキシル基とフェノール性水酸基が同じベンゼン環に結合しているか、別々のベンゼン環に結合しているかによって異なる。ここでは後者の場合を採用したが、その証明はない。フェノール性およびアルコール性水酸基含量をフォルリン法で得た値から求めた場合の合計値は全炭素の 45 ないし 58%、常法によった場合には 57 ないし 77% となった。

以上の計算には仮定のあること、さらに、分析法の信頼性にも問題があることから、確実なことは言えないが、腐植酸の炭素のおそらく 5 割程度が官能基炭素で説明されることになろう。

2-5-3 酸加水分解性成分

腐植酸の酸加水分解物中のアミノ酸、フェノール、ヘキソースおよびウロン酸の量を、全炭素に対する割合として表 2-31 に示した。アミノ酸とフェノールは腐植酸を 8N 硫酸中で 110°C、20 時間加水分解することにより、またヘキソースとウロン酸は 1N 硫酸中で沸とう水浴中、2 時間加水分解することにより得られたものである。

アミノ酸態炭素によって、腐植酸の全炭素のうち 7% から 22% が、また、表示していないが、窒素としては全窒素の 25% から 60% が説明された。このことから、蛋白質またはアミノ酸は腐植酸の構造の重要な部分を構成していること、しかしその比重は腐植化度の上昇とともに減退することが考えられる。

なお、蛋白質の末端アミノ基や遊離のアミノ基の中には、腐植酸中のキノンやフェノールに求核付加し、容易には加水分解されない形になっているものもあるであろう。

加水分解によるアミノ酸生成量は、図 2-41 に示したように、Rp(2) 型から Rp(1) 型にかけて著しく増加し、Rp(1) 型から P₀ 型、B 型をへて A 型へと、腐植化度が高くなるほど減少し

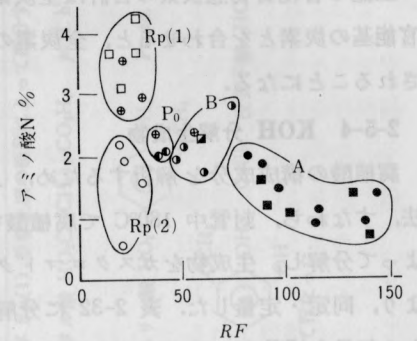


図 2-41 腐植酸の 8N 硫酸加水分解によるアミノ酸生成量

表 2-31 腐植酸の酸加水分解生成物（炭素換算の収率）

型	土 壤	全炭素に対する各化合物態炭素 %					ウロン酸 ヘキソース
		アミノ酸	フェノール	ヘキソース	ウロン酸	合 計	
A	火山灰土	7.77	2.02	1.85	0.784	12.4	0.461
	石灰質土壌	6.78	1.55	0.87	0.526	9.62	0.747
B	各 種	12.9	3.62	2.21	0.926	19.6	0.465
P ₀	各 種	12.2	4.45	2.12	0.870	17.5	0.461
Rp(1)	石灰質土壌	21.9	5.51	2.18	1.012	30.8	0.517
	水田土壌	18.2	5.56	2.78	0.768	27.3	0.299
Rp(2)	森林土壌 A ₀ 層	8.72	2.92	1.89	0.668	20.1	0.380

計算に用いたデータは Tsutsuki-Kuwatsuka (1979 a) のものである。