

腐植酸中のラジカルは主としてセミキノン型のもので推定されている (Lakatos ら 1977). 石灰質土壌のような特殊な土壌条件や一般に腐植化の進行は、キノンが関与する共役系を腐植酸中に発達させる。長い共役系をもつキノンでは、不対電子が非局在化されることにより、還元の間段階であるセミキノンラジカルが安定化される。ラジカルの電子は移動しやすく、電荷移動型の吸収をもたらす (半田・相川 1968). 還元による吸光度の増大には、このような機構も含まれていると思われる。

ある種のフェノール類とキノン類、カルボン酸などの間では、強く着色した分子化合物——錯化合物——が生成されること、そして錯化合物の電子供与成分から電子受容成分への電荷移動に伴う電荷移動型スペクトルが発現すること、さらに、この種の化合物の生成によって、電子の励起エネルギーは大幅に低下することが知られている (サンドルフィ 1963). 腐植酸分子内および分子間には、このような錯化合物的結合が元来存在することも予想されるところである。

以上の検討結果に基づけば、水素化ホウ素ナトリウム還元による 600 nm の吸光度の減少率は、キノンを含めたカルボニル基全体の可視部吸収に対する寄与率とみなすことができる。また、pH 7 でのヒドロサルファイト還元による 600 nm の吸光度の減少率は、キノンの寄与率とみなしうる。表 2-35 はこれらの寄与率を、土壌の種類と腐植酸の型ごとにまとめたものである。

これによれば、カルボニル基全体の寄与率は、腐植酸の型によらず、その他の寄与と相半ばするほど高い。この中でも、A₀ 層 Rp(2) 型と P_{4~5} 型では

表 2-35 腐植酸の 600 nm の吸光度に対するカルボニル基の寄与率

土壌の種類	型	カルボニル基全体の寄与率 ^{a)}	キノンの寄与率 ^{b)}
石灰質土壌	A型	32 - 61%	0 - 9.8%
"	B, P ₀ 型	35 - 59%	15 - 46%
"	Rp(1)型	35 - 59%	21 - 62%
火山灰土壌	A型	35 - 45%	2 - 15%
森林土壌	B, P ₀ 型	37 - 58%	16 - 59%
A ₀ 層	Rp(2)型	53 - 79%	60 - 77%
水田土壌	B, P ₀ , Rp(1)型	37 - 49%	22 - 48%
埋没土・その他	P _{4~5} 型	50 - 89%	39 - 65%

a) pH 10.2 での水素化ホウ素ナトリウム還元による 600 nm 吸光度の減少率。

b) pH 7.0 でのヒドロサルファイト還元による 600 nm 吸光度の減少率。

とくに高く、これらではキノンの寄与率も高い。キノンの寄与率には、土壌の種類や腐植酸の型による相違があり、Rp 型ではカルボニル基の寄与率の大部分を占めるが、P₀, B, A 型の順にキノン以外のカルボニル基の寄与率が増大している。ともかく、可視部吸光度に対し、カルボニル基が大きく寄与していることが認められる。

2-5-6 腐植酸の光吸収機構に関する考察

P型以外の腐植酸溶液の吸光曲線は、吸光度の対数値を縦軸に、波長を横軸にとって表わせば、短波長域から長波長側に向かって下降する、ほぼ直線状の形状をとる。また、同一濃度溶液の吸光曲線を図示すれば、個々の曲線はほとんど互いに交差することなく、吸光度の大きいものほど波長軸に対する傾きは小さい (図 2-2). 吸光度は pH や還元処理によって変化し、それらの差スペクトルは腐植酸の型によって異なる特徴を示すとはいえ、吸光曲線の形状に顕著な相違は認められない。

一般に、腐植酸の吸光曲線がこのような高度の均斉性をもつ理由は何であろうか。換言すれば、粉末腐植酸の色には、黄褐-赤褐-暗褐-黒褐-黒など、その暗色調に相違がみられる (p. 23) が、この暗色調の発現機構はどのようなものであろうか。

この設問は、土壌固有の暗色構成成分 (p. 5) とされる腐植物質とは何かとの設問とはほぼ同義であり、腐植(酸)の化学における基本的命題である。しかしながら、この命題に本格的にとり組んだ研究は、これまでほとんどみられない。筆者の実証的知見もきわめて少ない現状であるが、以下に腐植酸(腐植物質)の光吸収機構に関する考察を述べる。

熊田 (1961) はかつて、「腐植酸は、その構造中に、無秩序に分布し、かつ共役度を異にする多数の共役二重結合系をもつ高分子物質であり、この共役二重結合系群が、腐植酸の暗色部分の本体、すなわち、腐植物質にほかならない」とする考え方を発表した。以下の考察は、この考え方をさらに展開したものである。

腐植酸の共役二重結合系は、環状・線状の炭素-炭素二重結合 (C=C)_n (n は共役度)、キノンその他のカルボニル基などからなり、これらは混成 π 軌道を形成する。カルボキシル基やフェノール性水酸基の陰イオンの電子も、pH の

上昇に伴い、この軌道に参加する。

腐植物質が上記のようなものとすれば、腐植酸は有機半導体（三川・艸林 1977）に属することになり（この証明はまだ得られていない）、価電子帯（ π 電子軌道）と伝導体からなる電子エネルギー帯構造をもつと想定される。なお、この種の構造モデルは、グラファイトなどの炭素材料（水島・岡田 1970）や半導体一般に適用されている。

ところで、腐植酸の紫外および可視部の光吸収能は、腐植酸ごとに異なり、かなりの幅がある（表 2-34）。ちなみに、600 nm における吸光度の最小値と最大値の開きは 10 倍以上である。また、各型腐植酸の吸光曲線の形状には、多少とも相違が認められる。

光吸収能の相違は共役二重結合系の多少あるいは π 電子密度の高低により、また吸光曲線の形状の相違は共役二重結合系の内容の相違を意味する。これらの点について、Rp 型、B 型および A 型をとりあげれば、次のようになるであろう。

Rp 型と B 型では、なお多少ともリグニン様構造が保有されているが、その程度は前者に比べて後者为少なく、無秩序に分布する共役二重結合系は後者のほうが多い。なお、Rp(2) 型の中には、タンニンやクロロフィル変質物の混在の明らかなものもあるが（Suzuki・Kumada 1972）、このような特定の化学構造に基づく吸収は除外する。

A 型腐植酸は、X 線回折において、グラファイトの (002) 面に相当する回折像を示すことから（p. 30, 117）、縮合度の低い多環芳香核の乱層構造をもつと考えられる。また、不飽和度、カルボニル基含量およびカルボキシル基含量も高く、共役度の高い共役二重結合系を最も多く含有する。

このように、Rp 型、B 型および A 型腐植酸の共役二重結合系の内容には、特定の化学構造を除外するとしても、なお相違があると考えられる。とくに、Rp 型と B 型の間は漸移的であるのに対し、これらと A 型との間には、かなり画然とした相違があるとならなければならないようである。このことは、これらの型の生成機構に本質的な相違のあることを示唆するものである。ともかく、各型腐植酸の共役二重結合系は、いずれも無秩序に分布するとはいえ、無秩序さの内容がそれぞれ異なっている。このことが実は、腐植酸を上記のような型

に区分することの実質的な意味付けとなる。これまでに述べてきた吸光曲線に関する実験は、この無秩序さを解明する手掛りでもある。

しかしここで、共役二重結合系群の無秩序さの内容の相違を捨象すれば、腐植化の進行は共役二重結合系の発達にはかならない。そして、この発達に伴う腐植酸の電子エネルギー帯構造の変化は、図 2-47 のように描けるであろう。

この図は、① 伝導帯における遷移エネルギーの分布密度は高準位のものほど高く、低準位のものほど低いこと、② Rp 型、B 型、A 型の順に、価電子帯の π 電子密度の増加に比例して、伝導帯の遷移エネルギー密度も増加すること、さらに、③ Rp 型、B 型、A 型の順に、後者ほど低準位の遷移エネルギーが増加することを表現している。

光の吸収は、価電子帯の電子が光エネルギーを吸収し、伝導帯に遷移することによって起こる。遷移エネルギー (ΔE) と光の波長 (λ) の間には、反比例の関係 $\Delta E = hc/\lambda$ (h はプランクの定数、 c は光速) があるから、高エネルギー準位への電子の遷移によって短波長の光が吸収され、遷移エネルギー準位が低いほど、より長波長の光が吸収される。共役二重結合系を $(C=X)_n$ (X は C または O、 n は共役度) とすれば、 ΔE_n (共役度 n の共役二重結合系の遷移エネルギー) は、 n が増すほど低い値をとり、より長波長の光が吸収されることになる。

ここで、上記①に述べたことから、 $(C=X)_n$ なる二重結合の個数 m_n は $n=1$ で最も多く、 n に比例して指数関数的に減少すると仮定する。また、無秩序

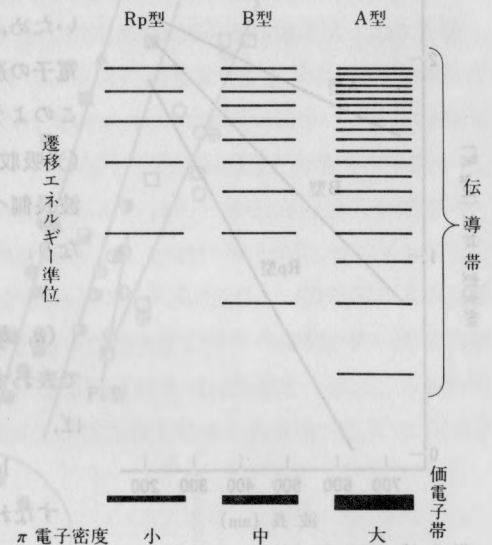


図 2-47 腐植酸の共役二重結合の遷移エネルギー準位
横線の間隔がせまいほど遷移確率が高いことを意味する。

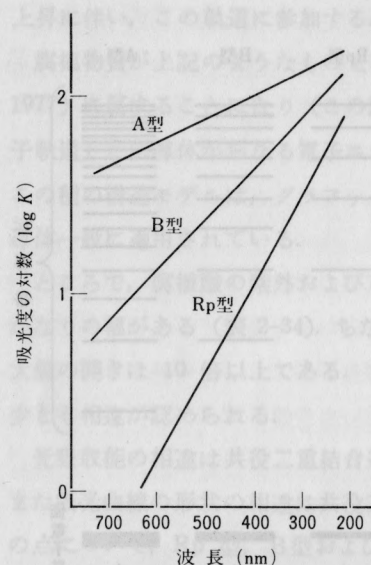


図 2-48 腐植酸の紫外・可視部吸収スペクトルの模式図

に分布する共役二重結合の数が十分に多いため、 m_n と n は連続的な値をとり、電子の遷移確率はすべて等しいとする。このような前提のもとでは、吸光度 K (光吸収) は短波長域で最も大きく、長波長側へと指数関数的に減少することになり、

$$K = a 10^{-b\lambda} \quad (1)$$

(a , b は腐植酸ごとに異なる定数)

で表わすことができる。対数値をとれば、

$$\log K = \log a - b\lambda \quad (2)$$

すなわち、腐植酸の吸収スペクトル ($\log K - \lambda$ 曲線) は、一般に短波長域から長波長側に向かって、一方向的、かつ

連続的に下降する直線となる (図 2-48)。なお、 RF は λ が 600 nm のときの K 値に相当し、これには a , b が関係し、一方 $\Delta \log K$ は $200b$ である。

さらに、上記②、③のように、Rp 型、B 型、A 型の順に遷移エネルギーの分布密度が増加すれば、これらの吸光曲線は図 2-48 のようになる。

これまで、 RF の増加と $\Delta \log K$ の低下は、ともに腐植化の進行を意味すると考えてきた。しかし、上述のように、 RF には a と b が、 $\Delta \log K$ には b が関係するから、 RF と $\Delta \log K$ の関係は単純でない。なお、 RF には定義上、腐植物質の a , b のほかに、非腐植物質の量も関係するが、この量は、腐植化の進行に伴い減少すると考えられる (p. 33)。

上記の (1) または (2) 式に、腐植酸アルカリ溶液 (炭素 1 g/100 ml) における K_{600} と $\Delta \log K$ の実測値を入れて、 a と b の値を算出した結果を図 2-49 に示した。図に付記したように、腐植酸の型ごとに異なる回帰曲線が得られ、 a と b の間には有意な相関が認められた。ただし、 a と b の物理的意味づけは今後の課題である。

これまでに述べてきたのは、腐植酸の色、すなわち可視部の光吸収機構に関

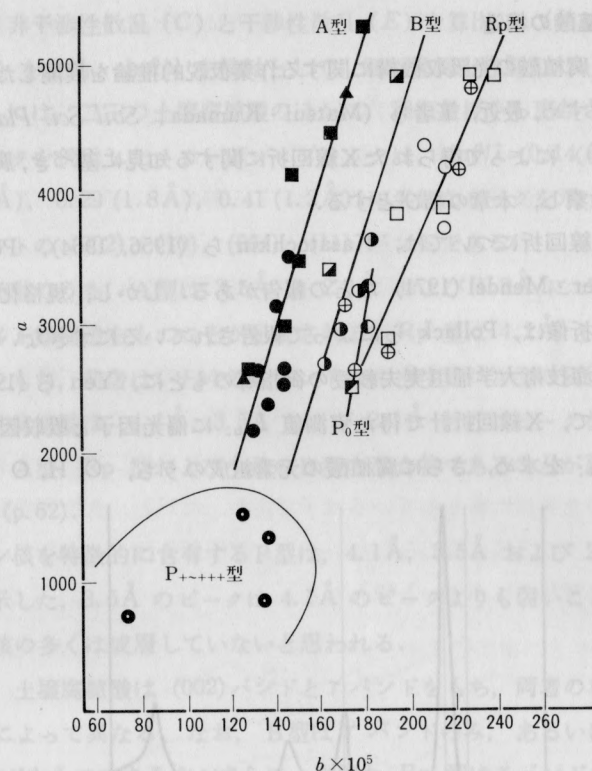


図 2-49 各型腐植酸の可視部吸収スペクトルを指数関数 ($K = a 10^{-b\lambda}$) として表わした場合の定数項 a と b の関係
図中の記号は図 2-38 と同じ。

回帰直線および相関係数

A型 $a=5.656-4876$, $r=0.918^{***}$ Rp型 $a=4.026-4455$, $r=0.878^{***}$

B型 $a=5.676-6396$, $r=0.895^{**}$ Po型 $a=9.656-14196$, $r=0.921^*$

*~*** は表 2-33 の註と同じ。

する、かなり大胆、かつきわめて素朴な仮説であって、この仮説の妥当性は今後の検証に俟たねばならない。それはそれとして、腐植酸の紫外および可視部吸収曲線は、明瞭な吸収帯をもたず、したがって腐植酸の特徴づけには役立たないという理由から、多くの研究者によって無視されている。しかし、一見したところ特徴のない吸光曲線であること自体が最も注目すべき特徴であり、その実体の解明、すなわち腐植酸の光吸収機構の実験的、理論的研究は、腐植酸の化学が真に科学の名に値するものとなるための必須不可欠な課題であると信ずるものである。

2-5-7 腐植酸の構造

前項では、腐植酸の光吸収機構に関する作業仮説的推論を展開した。ここでさらに一步すすみ、最近、筆者ら (Matsui・Kumada, *Soil Sci. Plant Nutr.* に投稿準備中) によって得られたX線回折に関する知見に基づき、腐植酸の構造について考察し、本章の結びとする。

腐植酸のX線回折については、Kasatochkin ら (1956, 1964), Pollack ら (1971), Visser・Mendel (1971) などの報告がある。しかし、規格化した還元強度による回折像は、Pollack らによって報告されているにすぎない。そこで筆者らは、東海技術大学稲垣実夫教授の御指導のもとに、Yen ら (1961) の報告を参考として、X線回折計で得た実測値 I_{obs} に偏光因子と吸収因子の補正を加えて I'_{obs} を求め、さらに腐植酸の元素組成のうち、C, H, O の分析値

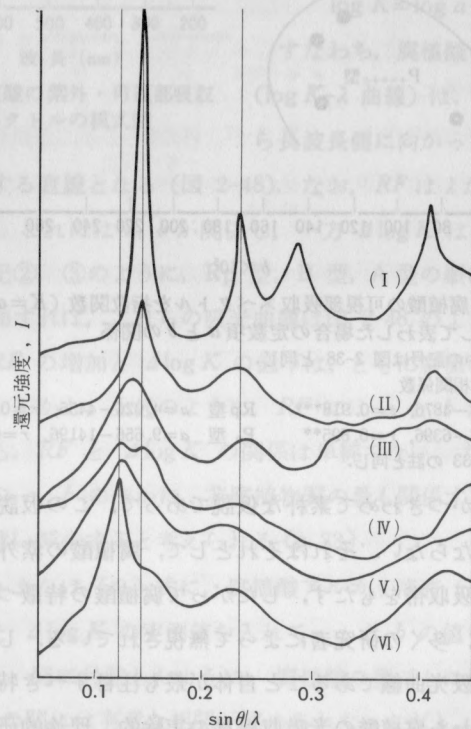


図 2-50 腐植酸とカーボン・ブラックのX線回折像

(I) カーボン・ブラック, (II) 猪之頭 (A型), (III) 猪之頭 (還元後) (P₀型)
(IV) 蘭刈 (A型), (V) 東山 (Rp型), (VI) 五色原 (P型)

を用いて、非干渉性散乱 (C) と干渉性散乱 (E) を算出し、 $(I'_{\text{obs}} - C)/E = I$ (還元強度) を縦軸、 $\sin\theta/\lambda$ を横軸として、回折像図を作製した。

図 2-50 には、二三の土壤腐植酸のほか、稲垣教授から恵与されたカーボン・ブラックを例示した。カーボン・ブラックは、 $\sin\theta/\lambda = 0.14$ ($d = 3.5 \text{ \AA}$), 0.23 (2.1 \AA), 0.29 (1.8 \AA), 0.41 (1.2 \AA) に尖鋭なピークを示す。それぞれグラファイトの (002), (10), (004), (11) バンドである。

土壤腐植酸のうち、A型は 3.5 \AA と 2.1 \AA および 1.2 \AA にピークを示し、グラファイト様構造をもつことが示唆される。Rp型は 4.2 \AA と 2.1 \AA 付近にピークをもち、前者はいわゆる γ バンドに相当する。A型に属するが RF 値の低い蘭刈腐植酸は、 4.1 \AA , 3.5 \AA および 2.1 \AA 付近にピークをもち、この腐植酸は、A型、Rp型および少量のB型の混合物であることが証明されたものである (p. 62)。

ペリレン核を特徴的に含有するP型は、 4.1 \AA , 3.5 \AA および 2.1 \AA 付近にピークを示した。 3.5 \AA のピークは 4.1 \AA のピークよりも弱いことからみて、ペリレン核の多くは成層していないと思われる。

一般に、土壤腐植酸は (002) バンドと γ バンドをもち、両者の相対強度は腐植酸の型によって異なる。なお、B型は γ バンドのみ、あるいは γ バンドと (002) バンドをもつであろう。さらに、未熟な Rp型は γ バンドのみをもち、Rp型 → B型 → A型へと、腐植化の進行につれてこのバンドの強度は減少し、(002) バンドの強度が増大すると結論できるようである。

猪之頭腐植酸 (A型) は、6N HCl 中で6時間、煮沸処理したものである。この処理によって、未処理腐植酸に比べて、 3.5 \AA と 2.1 \AA のピークの強度は若干増大し、RF 値も 126 から 158 へ増加した。腐植酸中の無色または弱く着色した部分が多少とも除去されたためであろう。この腐植酸を Na アマルガムで還元処理したのちの回収腐植酸 (回収率 59%, Matsui・Kumada 1977) では、 3.5 \AA のピークは 3.8 \AA に移動し、その他のピークも変化した。回収腐植酸は橙色を呈し、RF 値は 24 で P₀ 型に変わり、元の腐植酸に比べて、炭素と酸素含量は低く、水素含量は高い。

これらの知見は、A型腐植酸の強い光吸収がグラファイト様構造の存在に起因すること、また、この構造は Na アマルガム処理によってゆるめられ、かつ

水素で飽和されるため、(002) バンドの d 間隔は拡大し、光吸収も著しく減退することを示唆している。

(002) バンドと (10) バンドの半価幅から算出した A 型 4 試料の L_c と L_a の値はそれぞれ、 $9.4 \sim 10.5 \text{ \AA}$ と $11.8 \sim 12.7 \text{ \AA}$ であった。これらの値からみると、グラファイト様構造は平均して 4 ないし 5 個のベンゼン核から成る縮合環が 3 枚程度、いわゆる乱層構造をとって成層したものと考えられる。

Kasatochkin ら (1956, 1964) は、この縮合環が図 2-17 のように側鎖を持ち、 γ バンドはこの側鎖の存在に起因するものとした。側鎖は主に飽和あるいは不飽和の脂肪族性線形高分子であり、ベンゼン核やキノイド構造も含むであろう。カルボキシル基、カルボニル基などの官能基はこの側鎖に、または縮合環に結合しているのであろう。側鎖はまた、多様な共役二重結合系を含み、これも可視部の光吸収に寄与しているはずである。ただし、A 型腐植酸の回折像では、 γ バンドの存在は認められないから、側鎖部分はごく少なく、その光吸収への寄与も相対的に小さいと思われる。

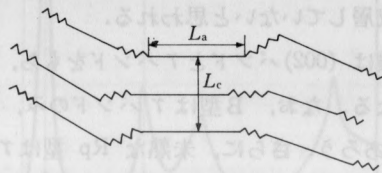


図 2-51 A 型腐植酸の構造単位モデル
— 縮合環, \sim 側鎖

A 型腐植酸の構造に関する上述の考え方は、基本的には Kasatochkin らの見解に一致し、その構造単位は図 2-51 のように模式化される。この図は Yen ら (1961) がアスファルテンについて示したように、 a 軸方向から描いたものである。これに対し、Kasatochkin らの模式図 (図 2-17) は c 軸方向からのものと解釈される。

Rp 型腐植酸は (002) バンドを欠くから、上述の側鎖のみから成る不均質な線形高分子であり、その共役二重結合系や官能基の含有量は A 型に比べて少なく、光吸収も弱いものとみなすことができる。

腐植酸の X 線回折像に関連して、次のコメントを付しておきたい。

(1) Pollack らの提示したポドゾル腐植酸では、(002), (10) バンドが明

らかであって、 γ バンドは認められない。しかし、筆者らの経験によれば、ポドゾル腐植酸の多くは Rp 型または P 型であって、例外的に見出された A 型は森林火災によって生成された木炭に由来すると考えられた (熊田 1967, p. 134)。Pollack らのポドゾル腐植酸も、おそらくはこの種の A 型に属するであろう。

(2) Matsuda・Schnitzer (1972) は、日本の火山灰土と黒ボク土のメチル化した腐植酸の酸化分解物から高収量のベンゼンカルボン酸が得られたことから、これらの腐植酸はポドゾル A₀ 層の腐植酸よりも腐植化度が低いと結論した。しかし、彼らの腐植酸は A 型に属すると思われる。筆者の腐植化度の定義によれば、A 型は Rp 型よりも腐植化度ははるかに高い。それゆえ、上記のベンゼンカルボン酸はグラファイト様構造に由来したものと解するのが妥当であろう。

腐植酸の X 線回折は、とくに B 型や P₀ 型について調べることを含め、なお検討すべき余地が多い。そして、ここに提出した腐植酸の構造単位モデルは、腐植酸の化学的性質の統一的理解や腐植物質の本質の究明にとり不可欠な基盤として、さらに精緻なものとする必要がある。



図 2-1 土壌の腐植酸型