

土壌の保温処理に伴う腐植酸の色調、並に紫外部 吸収スペクトルの変化について

長井 武雄 (鳥取大学農学部農芸化学科)

On the Changes in Color-tone and Absorption Spectra of Soil Humic Acids with Progress in the Humification Processes

Takeo NAGAI

(Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Tottori University)

1961年2月1日受理

筆者は既に、二・三の供試土壌から得られる土壌腐植酸の可視、及び紫外部吸収スペクトルについて研究^{1,2,3)}を行い、クロマトグラフによつて分別されるフラクションの特徴について若干の検討を行つた。即ち、土壌腐植酸の各フラクションは、同一供試土壌から得られるものであつても、色調のみならず 吸光曲線の形状に可成りの差がある事を明らかにすると共に、それらフラクションの色調と吸光曲線の形状の間の密接な関係について、考察を行つたのである。

本実験に於いては、腐植質火山灰土及び低位泥炭に、リグニン、セルローズ、ペントーザン等の植物基礎構成物質を混合、夫々3~12ヶ月に亘つて保温処理を為し、溶出腐植酸の色調及び吸収スペクトルに、如何なる変化が見られるかを明らかにせんとした。

次に得られた結果について報告したいと思う。

I 実験法

(1) 供試土壌

実験に用いた土壌は、大山腐植質火山灰土(大山山麓榎水原, 0~10cm)及び低位泥炭(北海道美瑛)の2種である。土壌に添加された有機物は、リグニン、ペントーザン、セルローズ、ペクチン及びタンニン酸の5種である。リグニン⁴⁾、ペントーザン⁵⁾は水稻葉から分離抽出されたものであり、葉からリグニン、樹脂様物質及びペントーザンを除いた残物を、水洗、風乾後、細粉してセルローズの試料とした。ペクチン、タンニン酸は夫々市販(和光純薬製品)のものである。上記の各有機物試料のうち、ペクチン及びタンニン酸は約5%、他種のは約10%の割合で、夫々、第1表に示す如く、兩種土壌に添加混合された。第1表に示した2系列のものを、4組用意し、その各50gを径7cm、高さ12cmの無色

ガラス瓶に採り、1組は保温せず、他の3組は25~30°Cの定温器中に、夫々、3、5、12ヶ月間放置した。保温期間中は時々水道水を加え、湿潤状態を持續せしめた。一定期間保温の後、定温器より取り出し、風乾後、褐色の有栓ビン中に貯え、腐植酸抽出のための供試土とした。これらの供試土の保温前のC及びN含量、C含量より算出された腐植含量、灼熱損失量を第1表に示した。

第1表 供試土壌と添加物

土壌	添加物	添加量 (%)	全炭素 ^{**} (%)	全窒素 (%)	腐植量 (%)	灼熱損失量 (%)
腐植質火山灰土	無添加	—	19.2	1.10	33.1	36.7
	リグニン*	10	26.7	1.27	46.0	44.5
	タンニン酸	5	21.6	1.21	37.2	39.9
	セルローズ	10	22.9	1.04	39.6	48.2
	ペントーザン	10	24.3	1.09	41.8	44.1
	ペクチン	5	19.4	1.17	33.4	38.2
低位泥炭	無添加	—	31.4	2.03	54.1	50.9
	リグニン*	10	32.5	2.20	59.0	55.9
	タンニン酸	5	29.9	1.96	51.6	53.1
	セルローズ	10	32.8	1.79	56.5	59.3
	ペントーザン	10	30.8	1.87	53.2	53.9
	ペクチン	5	28.9	2.04	48.8	54.5

* 水稻葉より抽出

** チューリンの簡易滴定法

(2) 腐植酸の抽出

各供試土20gを秤取、0.25% NaOH 溶液を加えて腐植酸を反覆抽出し、全抽出量を500mlとした。抽出液に塩酸を加え、pH2として生ずる沈澱を水洗後、1% Na-Oxalate に溶解し、1N-MgSO₄ 溶液を加えて、A型及びB型腐植酸に分別した。沈澱の分別処理は遠心分離によつて行つたが、遠沈管内のA型及びB型腐植酸の沈

澱を, 未だ湿潤状態にあるうちに, アルコール・ベンゾール混液を加えて攪拌し, 一夜放置する。翌朝, 遠心分離によつて可溶のピチューメン部分を除去する。反復可溶物を除去し, 最後に得られる腐植酸の沈澱を低温にて減圧乾燥した。斯くして得られた腐植酸を林等の常法¹⁾により, 活性アルミナコラムを用いてフラクション-I, II, III) に分別し, 吸収スペクトル測定を試料とした

(3) 可視部及び紫外外部吸収スペクトルの測定

クロマトグラフによつて得られた腐植酸の各フラクションを 0.04% (N/100) NaOH 溶液に溶解し, 夫々の波長240, 260, 270, 280, 400及び500m μ に於ける吸光度を測定した。

腐植酸の色調は, 波長400m μ 及び500m μ に於ける吸光係数の対数値の差, 即ち, $\Delta k_1 (= \log k_{400} - \log k_{500})$ によつて近似的に示され, Δk_1 が小さい値である程, 黒色化の進んだ状態にあるものと判断される。紫外外部吸収曲線の形状は, 便宜的に, $\Delta k_2 (= \log k_{270} - \log k_{280})$, $R\Delta (\Delta k_3 / \Delta k_2 = [\log k_{260} - \log k_{270}] / [\log k_{270} - \log k_{280}])$ 及び $\Delta k_4 (= \log k_{240} - \log k_{270})$ の3つの要素によつて特徴づけられる。即ち, Δk_2 は270~280m μ 間の曲線の波長軸に対する傾斜の程度を示すものである。負の値は, 明らかに波長軸に対するリグニン様の吸収の谷を表わし, Δk_2 値が0であるときは, 波長軸に平行, 即ち, 該波長区間に吸光能の差が明らかでない事を表わすものである。R Δ は260~280m μ 間の形状の凹凸の状態を表わすものである。夫々, R $\Delta < 1$ の場合は凸状を, R $\Delta = 1$ の場合は直線状を, 更に R $\Delta > 1$ なる場合は凹状を表わすものである。 Δk_1 は紫外外部短波長域の吸光曲線の波長軸に対する傾斜の程度を表わすものである。

II 実験結果

(1) 腐植酸の色調

3, 5及び12ヶ月間, 保温処理して得た供各試土の腐植酸から, クロマトグラフによつて分別し得た200余ヶのフラクションについて, Δk_1 値を算出し, A型及びB型腐植酸の各フラクション毎の平均値を求めて, 第2表に示した。これによると, A及びB型共に, 黒色調はフラクション-I < II < III, 或は, 各フラクション何れも, A型 > B型となつている。A型のフラクション-I及び-IIは, 両土壤共に, フラクション-IIIに較べて偏差大きく, Δk_1 値の分布が広範囲に亘つてゐることが示された。こ

れは, A型のフラクション-I及び-IIにはリグニンの添加の影響により, 色調の浅いフラクションが数多く含まれている事によると思われるので, 3及び12ヶ月後に於ける各フラクションの色調を, 第3表及び第4表によつて検討した。これらの表によると, 3ヶ月後では, リグニン添加の影響はA型のフラクションのみの色調に現

第2表 Δk_1 の平均値

腐植酸の種類	平均値±標準偏差 ($\bar{x} \pm S$)		
	フラクション-I	フラクション-II	フラクション-III
腐植質火山灰土			
A型腐植酸	0.397±0.074	0.343±0.071	0.252±0.007
B型 "	0.439±0.041	0.402±0.063	0.293±0.032
低位泥炭			
A型腐植酸	0.473±0.062	0.466±0.065	0.371±0.038
B型 "	0.518±0.046	0.477±0.047	0.424±0.071

第3表 溶出腐植酸の Δk_1 値 (3ヶ月後)

土壤	添加物	A型腐植酸			B型腐植酸		
		I	II	III	I	II	III
腐植質火山灰土	—	0.375	0.371	0.241	0.439	0.359	0.297
	リグニン	0.564	0.499	0.272	0.441	0.483	0.304
	タンニン酸	0.345	0.307	0.265	0.450	0.391	0.373
	セルローズ	0.369	0.289	0.247	0.445	0.389	0.328
	ペントーザン	0.368	0.322	0.248	0.448	0.453	0.293
低位泥炭	—	0.455	0.436	0.386	0.550	0.505	0.456
	リグニン	0.582	0.567	0.426	0.528	0.505	0.421
	タンニン酸	0.480	0.447	0.369	0.602	0.547	0.502
	セルローズ	0.460	0.407	0.336	0.497	0.467	0.431
	ペントーザン	0.446	0.438	0.413	0.484	0.450	0.415
ベクチン	0.392	0.382	0.363	0.485	0.450	0.406	

第4表 溶出腐植酸の Δk_1 値 (12ヶ月後)

土壤	添加物	A型腐植酸			B型腐植酸		
		I	II	III	I	II	III
腐植質火山灰土	—	0.341	0.306	0.244	0.406	0.322	0.243
	リグニン	0.555	0.496	0.243	0.539	0.434	0.285
	タンニン酸	0.390	0.315	0.244	0.380	0.313	0.241
	セルローズ	0.370	0.280	0.236	0.368	0.293	0.277
	ペントーザン	0.364	0.300	0.243	0.424	0.520	0.273
低位泥炭	—	0.431	0.392	0.352	0.480	0.455	0.389
	リグニン	0.629	0.592	0.446	0.589*	0.552*	—
	タンニン酸	0.435	0.421	0.344	0.472	0.413	0.379
	セルローズ	0.484	0.413	0.338	0.474	0.423	0.339
	ペントーザン	0.431	0.391	0.372	0.493	0.448	0.368
ベクチン	0.406	0.439	0.295	0.462	0.433	0.410	

* 5ヶ月後の試料

第5表 腐植酸の溶出量 (ml-N/10KMnO₄/0.1g-試料)

土壌	添加物	浸出部	沈澱部	A型腐植酸*	B型腐植酸*
腐植質火山灰土	—	14.5	10.2(100)	6.3(100)	0.65(100)
	リグニン	26.4	21.5(211)	14.4(229)	0.53(82)
	タンニン酸	14.3	11.1(109)	8.3(132)	0.81(125)
	セルローズ	13.7	10.5(103)	7.4(118)	0.80(125)
	ベントーザン	14.7	12.3(121)	7.7(123)	0.30(46)
ベクチン	10.3	6.5(63)	3.6(57)	0.21(32)	
低位泥炭	—	15.5	11.9(100)	7.7(100)	1.03(100)
	リグニン	21.4	19.4(164)	12.1(156)	0.13(13)
	タンニン酸	15.8	12.3(104)	7.8(101)	0.95(92)
	セルローズ	15.1	12.4(104)	8.2(106)	0.96(92)
	ベントーザン	14.5	12.1(102)	6.9(89)	1.22(118)
ベクチン	10.3	9.1(76)	4.3(56)	0.43(39)	

* ピチューメンを除去したもの

第6表 A型腐植酸の各フラクシヨンの割合 (腐植質火山灰土, 12ヶ月後)

添加物	I		II		III (IV)	
	%	ml	%	ml	%	ml
—	22.1	1.4	3.7	0.2	74.2	4.7
リグニン	19.5	2.8	17.6	2.5	62.9	9.1
タンニン酸	20.0	1.7	7.4	0.6	72.6	6.0
セルローズ	13.0	1.0	14.3	1.0	72.7	5.4
ベントーザン	16.3	1.3	9.1	0.7	74.6	5.7
ベクチン	14.4	0.5	9.4	0.4	76.2	2.5

われており、B型のフラクシヨンのI及び-IIに於いては、12ヶ月後の試料で影響が見受けられる。而して、リグニン添加土壌から得られる腐植酸に限って、フラクシヨンのI及び-IIの黒色調はA型<B型となつている事から、リグニンのB型腐植酸の色調に対する影響は、A型腐植酸の場合程、顕著とは思われない。

この点を明確にするため、供試土の乾物 0.1g 当りの溶出腐植酸量を0.1N-KMnO₄消費量 (ml) によつて第5表に示した。主として、リグニン添加による溶出腐植酸量の増加は、A型腐植酸量の増加によるものであり、腐植質火山灰土では、有機物無添加土壌の2.3倍、低位泥炭では1.6倍となつている。B型腐植酸には、全く、溶出量増加の影響が見られない。更に、腐植質火山灰土について、A型腐植酸の各フラクシヨンの定量⁶⁾を行い、第5表の溶出A型腐植酸量を基にして、夫々のフラクシヨンの溶出量を 0.1N-KMnO₄消費量 (ml) により、第6表に示した。本結果から、必ずしも土壌中の各フラクシヨンの蓄積量を示し得ないが、大体に於いて、リグニン添加により、フラクシヨンのI及び-IIが著

しく増大している事が窺える。

腐植質火山灰土のA及びB型、或は低位泥炭のA型等のフラクシヨンのIIIは、夫々他のフラクシヨンの較べて、 Δk_1 値小さく、又、その分布域も小さい。これらの腐植酸は黒色化の進んだ段階にあり、その性状が比較的安定しているため、保温等の人為処理による色調の変化が少なかつた事を示すものであろう。

(2) 腐植酸の色調と吸光能

本実験では、波長500m μ に於ける吸光係数を、腐植酸溶液の10mlが0.1N-KMnO₄1mlを消費する溶液濃度の示す値に換算して腐植酸単位量当りの吸光量とした。各フラクシヨンのk₅₀₀及びlog k₅₀₀の平均値を示すと第7表及び第8表の如くである。これによれば、両型腐植酸共に、単位量当りの吸光能は、フラクシヨンのI<-II<-IIIであり、又各フラクシヨンの何れも、A型>B型であつて、黒色調の大きなフラクシヨンの程、吸光能の高い事が知られる。吸光

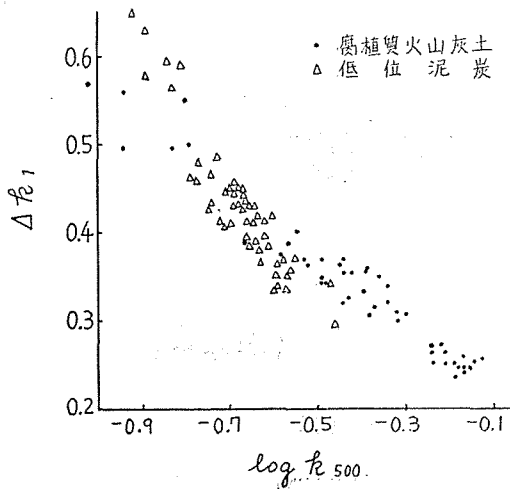
第7表 log k₅₀₀の平均値

腐植酸の種類	平均値 ± 標準偏差		
	フラクシヨンのI	フラクシヨンのII	フラクシヨンのIII
腐植質火山灰土			
A型腐植酸	-0.572 ± 0.170	-0.455 ± 0.190	-0.190 ± 0.034
B型 "	-0.821 ± 0.120	-0.717 ± 0.121	-0.356 ± 0.101
低位泥炭			
A型腐植酸	-0.736 ± 0.083	-0.692 ± 0.068	-0.583 ± 0.053
B型 "	-0.882 ± 0.069	-0.742 ± 0.069	-0.644 ± 0.078

第8表 Δk_1 とk₅₀₀の相関及び回帰

腐植酸の種類	Δk_1 の平均 (\bar{x})	k ₅₀₀ の平均 (\bar{y})	回帰係数 (a)	相関係数
腐植質火山灰土				
A型腐植酸 I	0.379	0.286	-0.569	-0.675
" II	0.343	0.378	-0.529	-0.959
" III	0.252	0.642	-0.030	-0.335
B型腐植酸 I	0.439	0.157	-0.913	-0.913
" II	0.402	0.204	-0.758	-0.878
" III	0.293	0.449	-0.219	-0.704
低位泥炭				
A型腐植酸 I	0.473	0.187	-1.892	-0.985
" II	0.466	0.205	-1.948	-0.869
" III	0.371	0.264	-0.787	-0.765
B型腐植酸 I	0.518	0.133	-1.410	-0.673
" II	0.477	0.176	-1.722	-0.840
" III	0.424	0.229	-1.945	-0.877

註 $X - \bar{x} = a(Y - \bar{y})$, $X; \Delta k_1$, $Y; k_{500}$



第1図 A型腐植酸の Δk_1 と $\log k_{500}$ の関係

能の分布巾を $\log k_{500}$ 値の標準偏差によつて見れば、腐植質火山灰土では、A型のフラクシオン-Ⅲを除き、本実験の処理によつて、明らかに泥炭より広範囲な吸光能の変化があつた事が窺える。

次に腐植酸の色調と吸光能の関係を検討するため、 k_{500} 値と Δk_1 値間の相関係数及び回帰係数を算出して第8表に示した。これらの結果によれば、腐植質火山灰土のA型腐植酸のフラクシオン-Ⅲを除き、各フラクシオン何れも、明瞭な負の相関を示している。 k_{500} 値が大きい腐植酸程、小さい Δk_1 値を有する傾向が明らかであり、腐植酸の吸光能の増大に伴う黒色化の進行と云う、一般的な傾向⁷⁾を示すものと云える。

回帰係数より見れば、腐植質火山灰土のA型及びB型腐植酸、或は低位泥炭A型腐植酸等のフラクシオン-Ⅲは、夫々他のフラクシオンに比較して、吸光能の増大に伴う色調の変化は小さい。

A型腐植酸の Δk_1 と $\log k_{500}$ の関係を第1図に示したが、第8表からも明らかな如く、低位泥炭では、B型腐植酸の一部を除き、腐植質火山灰土に較べて、吸光能の増大に伴う色調の変化は一層大きい。既述の如く、腐植質火山灰土は $\log k_{500}$ 値の示す巾広く、A型腐植酸について云えば、色調の接近せるフラクシオンであつても、低位泥炭より吸光能の高い場合多く、両土壤に於ける夫々の腐植酸形成過程の特徴を示しているものと解される。

(3) 紫外外部吸光曲線の特徴

i) 240~270m μ 間の特性

紫外外部短波長域の吸光性を検討するため、供試フラクシオンの Δk_4 (= $\log k_{240} - \log k_{270}$) と k_{500} の相関係

数及び回帰係数を求めた。A型及びB型腐植酸共に、フラクシオン-I及び-IIを1グループとして処理した結果は第9表に示す如くである。

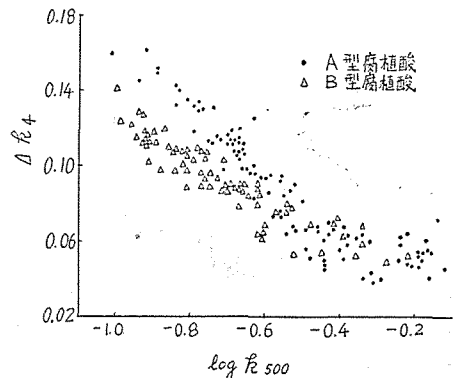
腐植質火山灰土のA型腐植酸のフラクシオン-Ⅲを除いて、何れも、明瞭な負の相関が認められる。 k_{500} の大きなフラクシオン程、波長240m μ と270m μ の吸光係数の差が小さい、という一般的な傾向が認められ、 k_{500} と Δk_1 との関係で見られた傾向に類似している。

回帰係数によれば、A型及びB型腐植酸共に、フラクシオン-I、-IIが、-Ⅲよりも吸光能の増大に伴う Δk_4 の変化が大きい。又、これらの回帰係数は、A型腐植酸に於いては両土壤間に大差が認められるに拘らず、B型腐植酸では各フラクシオン共に、両土壤間の差は極めて小さい。全フラクシオンをA型とB型について大別し、 Δk_4 と $\log k_{500}$ の関係を図示すると、第2図の如くなる。第2図に於いては、明らかにA型とB型の分離が認められ、B型腐植酸の Δk_4 の分布域はA型腐植酸のそれに較べて、小さい事が示される。先述の回帰係数の特徴と合わせ考えると、B型腐植酸に於いてはA型腐植酸

第9表 Δk_4 と k_{500} の相関及び回帰

腐植酸の種類	Δk_4 の平均 (\bar{x})	k_{500} の平均 (\bar{y})	回帰係数 (a)	相関係数
腐植質火山灰土				
A型腐植酸 I, II	0.072	0.332	-0.233	-0.857
" III	0.055	0.642	-0.034	-0.170
B型腐植酸 I, II	0.091	0.179	-0.286	-0.823
" III	0.057	0.449	-0.173	-0.845
低位泥炭				
A型腐植酸 I, II	0.116	0.196	-0.515	-0.918
" III	0.091	0.264	-0.325	-0.881
B型腐植酸 I, II	0.107	0.154	-0.251	-0.735
" III	0.086	0.229	-0.199	-0.710

註 $X - \bar{x} = a(Y - \bar{y})$, X: Δk_4 , Y: k_{500}



第2図 腐植酸の Δk_4 と $\log k_{500}$ の関係

に較べて、紫外外部吸収スペクトルの多様性少なく、何れも比較的類似した吸収スペクトルを示す事のあらわれと解される。

ii) 260~280m μ 間の特性

従来、腐植酸の重要な給源物質の一つとしてリグニンが挙げられており、リグニンは波長 260~280m μ 間に特有な吸収帯を有している。土壤腐植酸の一部には、明らかにリグニンよりの漸進的な変化を推定せしむる吸収帯を有するものがあり、黒色化の進展と共に消失するのが認められている。従つて、腐植酸の紫外外部吸収曲線では 260~280m μ 間の状態が極めて重要であると云えよう。

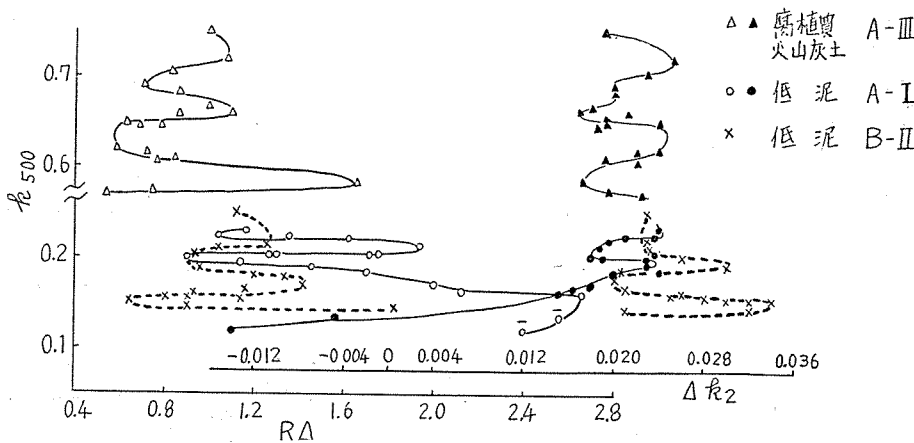
本実験に於いては、260~280m μ 間の特徴を Δk_2 と

R Δ によつて示した。即ち、供試各フラクシヨンの Δk_2 及びR Δ の平均値を示すと、第10表の如くである。A型腐植酸に於いては、腐植質火山灰土及び低位泥炭共に、各フラクシヨン類似の Δk_2 値を示すに拘らず、腐植質火山灰土ではR Δ <1であり、低位泥炭ではR Δ >1であつて、R Δ 値に明らかな差が認められる。即ち、260~280m μ 間の吸光曲線の形状は、前者では凸を、後者にあつては明らかな凹状を示す傾向がある。一般に、低位泥炭では Δk_2 及びR Δ の分布域が一層広く、前述の Δk_4 値を考慮すれば、低位泥炭ではリグニン添加の影響を受け、黒色化の進んでいないフラクシヨンが多い事によるものと解される。この傾向は腐植質火山灰土のA型腐植

第10表 Δk_2 及び R Δ の 平均 値 ($\bar{x} \pm S^*$)

フラクシヨン	Δk_2		R Δ	
	A型腐植酸	B型腐植酸	A型腐植酸	B型腐植酸
腐 植 質 火 山 灰 土				
フラクシヨン I	0.015 \pm 0.012	0.025 \pm 0.007	0.554 \pm 1.303	1.061 \pm 0.317
" II	0.012 \pm 0.002	0.023 \pm 0.007	0.557 \pm 0.741	1.145 \pm 0.413
" III	0.021 \pm 0.002	0.018 \pm 0.003	0.847 \pm 0.224	1.256 \pm 0.127
低 位 泥 炭				
フラクシヨン I	0.017 \pm 0.009	0.029 \pm 0.006	1.192 \pm 1.402	1.107 \pm 0.287
" II	0.017 \pm 0.009	0.026 \pm 0.005	1.217 \pm 3.101	1.174 \pm 0.410
" III	0.018 \pm 0.006	0.027 \pm 0.006	1.773 \pm 1.904	0.968 \pm 0.351

* 標準偏差



第 3 図 腐植酸の k_{500} と R Δ 及び Δk_2 の関係

酸のフラクシヨン -I 及び -IIの一部にも見られ、リグニンの添加土のフラクシヨンでは、明らかにリグニンの特徴である吸収の谷が認められている。

一方、B型腐植酸では、両土壤ともに、A型腐植酸に較べて Δk_2 値大きく、又 R Δ =1で、その分布も巾狭く、両土壤間に大差は認められない。主なフラクシヨン3種について、 k_{500} と Δk_2 及び R Δ の関係を第3図

に示した。これによると、 k_{500} 値の変化に伴う Δk_2 及びR Δ の変化の様相は、3種フラクシヨンによつて、夫々異つた傾向が示される。腐植質火山灰土A型腐植酸のフラクシヨン -III は Δk_2 及び R Δ 値の分布域狭く、 k_{500} の増大に伴う Δk_2 及び R Δ 値の変化の傾向も明らかでない。色調の変化も少ない点より考えれば、本フラクシヨンが極めて安定であり、保温処理等によつて、

吸収スペクトルに変化を受けにくい事を示すものであろう。腐植質火山灰土のA型腐植酸のフラクシオン -I 及び -II に於いても、リグニンの影響を受けたフラクシオンを除き、類似の傾向が認められた。低位泥炭A型腐植酸のフラクシオン -I は明らかにリグニンの影響を反映し、 k_{500} 値が0.2 以下に於いては、 Δk_2 値は k_{500} の増加に伴い (-) から (0) への変化を経て、更に (+) 値の増大が認められる。

Δk_4 及び $R\Delta$ 値と対比して吸光曲線の形状を考察すれば、リグニンに見られる吸収の谷が浅くなると共に、260~280 μ 間は水平となり、更に、波長軸に対する傾斜角を増大させながら、波長軸に対する凸状の程度が減じ、直線的となる傾向が示される。低位泥炭A型腐植酸のフラクシオン -III はフラクシオン -I 及び -II に類似の傾向を示すが、 k_{500} の大きいものは、腐植質火山灰土のA型腐植酸との中間的な変化が示された。低位泥炭B型腐植酸のフラクシオン -II はA型腐植酸のフラクシオン -I に比べ、 k_{500} 値には大差ないが、 Δk_2 値は大きく、 $R\Delta$ は分布域狭く、 k_{500} 値の大きいフラクシオン程、 $R\Delta = 1$ に接近している。吸光曲線の形状は、リグニンの影響が明らかでなく、 Δk_4 値をも考慮すれば、A型腐植酸より波長軸に対する傾斜度大きく、又、形状の多様性も少ない。短波長域より波長の増加に伴い、大概、直線的に単調な吸光能の減少を示すものであると云える。この事は、既報²⁾ に於いて、B型腐植酸の吸収スペクトルについて考察せる結果の妥当性を裏付けるものである。

尚、三種タイプのフラクシオン共に、 k_{500} に伴う Δk_2 及び $R\Delta$ 値の変化は、その増減両傾向を伴う如くであり、興味深いものがある。

III 考 察

腐植酸の示す属性中、色調は最も重要なものの一つである。これらの色調は、従来、可視部吸光曲線の波長軸に対する傾斜の程度によつて数値化されている。

本研究に於いては、波長 400 μ 及び 500 μ に於ける吸光係数の対数値の差 (Δk_1) をもつて示した。

供試腐植酸の各フラクシオンの Δk_1 は、保温処理によつて、広範囲な分布を示し、その平均値は、黒色調が両土壤ともに A型 > B型、又、両型腐植酸ともにフラクシオン -I < -II < -III である事を示している。夫々のフラクシオンの色調の分布域を Δk_1 値の標準偏差をもつて比較すれば、一般に、A型のフラクシオン -I 及び -II がB型のフラクシオンより分布域広く、これはA型のフラクシオン -I、-II がリグニンの影響を受けた Δk_1 値

の大きなフラクシオンを含む事にもよる。リグニンは土壤中に於ける分解が遅く、分解の進まぬ状態のまま NaOH 溶液によつて抽出され、 Mg^{++} によつて沈澱し、(アセチルプロマイド処理は行われていないので) A型腐植酸として分離された事が考えられる。この事は紫外外部域の吸光曲線からも明らかであろう。B型腐植酸では、保温初期に於いてリグニンの影響ほとんど無く、A型腐植酸より遅れて5ヶ月後、或は12ヶ月後に現われており、又、その影響を受けた程度はA型程顕著ではない。この点より観れば、B型腐植酸の形成に対するリグニンの影響は、むしろ、二次的のものであると云える。即ち、A型に於けるリグニンは、その骨格構造を多少とも保有せるまま、腐植酸として溶出されたものであり、一方、第5表から推察される如く、リグニンはピチューメン様物質の生成にも関係があると思われるので、リグニン組成が土壤有機物の腐植化の進行に伴つて、一部分分解し、低分子化した後B型の形成に関与するのではなからうか。土壤中でのリグニン分解が遅く、且つ、極く一部分に過ぎなければ、B型腐植酸の性状、或は形成量に及ぼす影響も少ないものと思われる。

これに関連して興味あることは、A型とB型は Mg^{++} に対する感受性に大きな差あるのみならず、夫々の各フラクシオンの吸光能の増大に伴う色調変化、或は紫外外部に於ける吸光の特性に明瞭な差が見られる事である。第2図及び第3図から明らかな如く、両型腐植酸の夫々のフラクシオンに吸光能、或は色調の接近が認められても、吸光曲線の形状変化の様相は異つている。この相異は、両型腐植酸の黒色化に伴う吸収スペクトルの発現によつて示される構造変化の、夫々の特徴のあらわれとも云う可く、本実験処理に於けるA型及びB型腐植酸の、夫々独立した腐植化過程を示すものと考えられる。

腐植化の進行に従い腐植酸の吸光能の増大と、黒色化を伴うものとすれば、第7表から明らかな如く、両土壤ともにフラクシオン -I < -II < -III 及び A型 > B型の順で、より腐植化の進んだ段階にあるものと考えられる。

而して、吸光能の増大に従う色調変化の程度は、供試土壤或はフラクシオンによつて一律でなく、腐植質火山灰土に於いては、両型腐植酸ともに腐植化のより進んだ段階にあると思われるフラクシオン -III は、吸光能の増大に伴う色調の変化少なく、又保温処理による $\log k_{500}$ 値、及び Δk_1 値変化も少い。一般的に云つて、黒色化の進んだフラクシオンに於いては、保温処理或は有機物添加による色調、或は吸光能の変化少く。色調の浅いフラクシオンでは、これらの影響受けやすく、その変化も大きいものと思われる。

低位泥炭では、色調及び吸光能の変化が一層大きく、腐植質火山灰土に対する低位泥炭の特徴と云える。泥炭土は分解の不充分な植物遺体を多く含み、その一部はNaOH溶液によつて溶出され、中でもリグニン様物質は更に腐植酸として酸により沈澱され、又保温処理によつては速かに分解し、腐植化の進行も促進された事が考えられる。而して第3図により、低位泥炭の腐植酸ではその吸収スペクトルに、リグニンよりの連続的な変化を推定せしめる一連の過程が窺われ、第1図からは、色調が接近していても、腐植質火山灰土より吸光能の小さいフラクションの数が多し事が知られる。これらの事實は、両土壤に於けるA型腐植酸の形成過程に、夫々特徴的な差を含む事を示唆するものである。

本実験に於いては、保温期間の延長が必ずしも、各フラクションの吸光能と黒色調の増大を結果しない場合が認められた。この事は、クロマトグラフによつて分別される個々のフラクションが類似構造を有するも、尚、色調の種々異つた物質群によつて構成されたものと考えれば、容易に理解されよう。従つて、有機物添加等の影響について、更に定量的にも考慮しつつ実験を進めて検討したいと考えている。

IV 要 約

腐植質火山灰土及び低位泥炭に、リグニン、タンニン酸、セルロース、ペントーザン、及びペクチン等を5~10%の割合で添加混合し、25~30°Cで保温処理をした。夫々3、5及び12ヶ月間保温した土壤より、0.25% NaOHで溶出される腐植酸を集め、Mg⁺⁺によつてA型とB型に分離し、更にピチューメンを除去した後、アルミナコラムを用いて夫々腐植酸の基礎的構成物質群（フラクション-I、-II、-III）に分別した。

各フラクションの波長、240、260、270、280、400及び500m μ に於ける吸光係数を測定して、保温処理による腐植酸の色調、並に紫外部吸収スペクトルの変化について検討した。

得られた結果を要約すれば、次の如くである。

(1) 一般に保温処理によつて、フラクション-I、-II

には広範囲に亘る色調の変化が認められた。A型腐植酸のフラクション-I、-IIはリグニンの添加により著しく色調が浅くなるが、B型腐植酸ではA型腐植酸より遅れてリグニンの影響が現われ、且つ、その程度はA型腐植酸程顕著ではなかつた。一方、黒色化がより進んだ状態にあるフラクション-IIIは保温処理による色調の変化が極めて少なかつた。

(2) 各フラクション何れも保温処理により、吸光能の増大に伴つて、黒色調が増大する傾向が示された。然しその色調の変移の程度は、夫々のフラクションによつて一様でなく、一般にフラクション-IIIは夫々他のフラクションに比較して小さかつた。又、一般に泥炭は腐植質火山灰土より、吸光能の増大に伴う色調の変化が一層大きい事が認められた。

(3) A型腐植酸の紫外部吸光曲線の形状には、両土壤間に明確な差があり、260~280m μ の特徴は腐植質火山灰土では凸状であるのに反し、低位泥炭では凹状である。又低位泥炭の吸光能の増大に伴う形状変化には、吸収の谷が漸減し、更に波長軸に対する傾斜の度合が減少すると共に、直線的となる傾向が認められた。

B型腐植酸の紫外部吸光曲線の形状は、A型腐植酸程多様性なく、吸光能増大に伴う吸光曲線の形状変化の様相は、A型腐植酸とは明らかに異つている。

本研究の実施にあたり終始御懇篤なる御指導を賜つた農学部林常孟教授、並に吸収スペクトル測定に御助力願つた農学士坂田祐氏に深甚なる謝意を表する次第である。

文 献

- (1) 林・長井；土肥誌，**25**，286 (1955)。
- (2) 林・長井；土肥誌，**27**，305 (1956)。
- (3) 林・長井；鳥取農学会報，**11**，243(1958)。
- (4) Phillips, M.; J. Am. Chem. Soc., **50**, 1986 (1928)。
- (5) Hampton, H.A. and Haworth, W.H.; J. Chem. Soc., 1739 (1929)。
- (6) 林・長井；土肥誌，**29**，567 (1959)。
- (7) 熊田；土肥誌，**25**，217 (1955)。

Summary

To humus volcanic ash soil and low moor peat, lignin, tannic acid, cellulose, pentosan and pectin were added at the rates of 5 or 10%, and the soils were incubated at 25-30°C for 3, 5 and 12 months. After incubating, humic acids were extracted from the soils with 0.25% NaOH solution. The humic acids were divided into A- and B-types, and then the bituminous substances were removed from both types of humic acid by treating with ethanol-benzene mixture. The humic acids thus obtained were separated into three fractions through activated alumina-columns, namely Fraction-I, -II and -III. Then, the extinction of each fraction at wavelengths of 240, 260, 270, 280, 400 and 500m μ was measured by using electric

spectrophotometer, and the process of humification was examined from a view point of the changes in color-tone and absorption spectra of the fractions with incubation times.

When the gradient of the absorption curves towards the axis of wavelength, especially in the visible region was indicated by Δk_1 ($=\log k_{400}-\log k_{500}$), Δk_1 represents approximately the color-tone of humic acid. That is to say, the more advanced fraction in blackish color-tone has the smaller value of Δk_1 . Also, when Δk_2 , Δk_3 and Δk_4 represent $\log k_{270}-\log k_{280}$, $\log k_{260}-\log k_{270}$ and $\log k_{240}-\log k_{270}$ respectively, the shape of absorption curves in the ultraviolet region is characterized by three factors such as Δk_2 , $R\Delta$ ($=\Delta k_3/\Delta k_2$) and Δk_4 . Firstly, Δk_2 represents the gradient of the absorption curves in the range of 270 and 280m μ towards the axis of wavelength. When its values are a minus number, it is found that absorption spectra have an absorption band like to that of lignin. If the lignic character of humic acid gradually disappears with progress in the humification, the values of Δk_2 continuously convert into a positive number. Secondly, $R\Delta$ indicates whether the shape of the absorption curve is concave, or convex. Especially, when the value of $R\Delta$ equals 1, it is found the shape is linear. Finally, Δk_4 represents the gradient of the absorption curves in the range of 240 and 270m μ towards the axis of wavelength.

The results thus obtained are as follows:-

(1) Fraction-I or -II of A- and B-types humic acid were greatly affected by incubating and their color-tones covered a wide range. Especially in A-type humic acid the fractions from the soil mixed with lignin were light color even in the final stage of the incubation, However, on changes in color-tone of B-type humic acid, lignin has a slower effect than in A-type humic acid, and the effect was not so great as in the case of A-type humic acid. The color-tone of Fraction-III, which the fraction most advanced in blackish color-tone among three fractions, changed only a little by incubating.

(2) All the fractions indicated a tendency to increase their blackish color-tones with extinction increases, but this tendency was not in the same degree for each fraction. Generally, the degree of the color-change with extinction increase for Fraction-III was small in comparison with the other fractions. And also, the degree of the color-change in low moor peat was larger than that in humus volcanic ash soil.

(3) Referring to the absorption spectra in ultraviolet region for A-type humic acids, a clear difference was seen between the two soils. Especially in the range of 260 and 280m μ , the absorption curves of the fraction from humus volcanic ash soil were concave on the wavelength-axis side, but that of the fraction from low moor peat was inverse. In A-type humic acid of low moor peat, a regular change with progress of the humification was shown in the absorption spectra. Accordingly, a lignic character which arose on the spectrum in the early stage of the incubation gradually disappeared with increase of blackish color-tone, and lastly spectrum in the ultraviolet region became a linear curve, decreasing the gradient of the absorption curve towards the wavelength-axis. The adsorption spectra of B-type humic acid from both soils had not so wide a variety as A-type humic acid. Also, the aspect of change in the absorption spectra with progress of the humification differed clearly from that of A-type humic acid.