

報告番号 \* 甲 第 2371 号

# 主論文の要旨

題名

土壌フルボ酸の化学的研究

氏名 渡邊 貢

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第2371号	氏名	渡辺 彰
<p>土壌有機物（腐植）の酸およびアルカリ可溶成分であるフルボ酸は、腐植酸、ヒューミンとともに主要な腐植画分の一つであり、土壌環境中において、金属の移動や集積、植物や微生物に対する栄養の供給、pHや人工有機物に対する緩衝作用等、多くの役割を果たしていることが知られている。フルボ酸の化学構造の解明は、フルボ酸のこれら諸機能の解明や、土壌の生成機構の解明にとって重要な問題である。しかしながら、フルボ酸が複雑な高分子物質の混合物であるのに加え、これまで腐植の研究が腐植酸を中心に行なわれてきたため、その化学構造に関しては未だに不明な点が多い。</p> <p>本研究は、フルボ酸の化学組成や構造を、その由来する土壌の種類および性質との関連、腐植酸の性質との関連に注目しながら、解明することを目的として以下の研究を行なった。</p> <p>1. 各種土壌のフルボ酸含量と腐植組成</p> <p>各種土壌型の土壌19種を用い、土壌の全炭素量とフルボ酸炭素量との間の関係を調べた。両者の間には、高い正の相関関係が認められ、土壌の種類の間にかかわらず、有機物の蓄積に伴ってフルボ酸含量も増加することが示された。フルボ酸の全有機物に対する相対含量は、総体的にみると褐色森林土で最も高く、黒ボク土、低地水田土（灰色および褐色低地土）および赤黄色土の順であった。また、各種の土壌は特徴的な腐植組成（フルボ酸、腐植酸、ヒューミンの構成比）を示し、ヒューミン画分の含有率の差によって(a)褐色森林土および黒ボク土と、(b)低地水田土および赤黄色土の2グループに明確に分かれた。</p>			

## 2. フルボ酸のPVPによる分画

各種土壌のフルボ酸を、樹脂PVP (polyvinylpyrrolidone) に対する吸着性に基づいて、褐色の吸着画分と淡黄色の通過画分とに2分画した。

フルボ酸のPVP吸着画分とPVP通過画分の元素組成、IRスペクトル、分子粒径分布、 $^{13}\text{C}$ -NMRから算出した炭素組成等の諸性質は、両画分間で大きく異なっており、芳香環構造を中心とした高分子化合物である腐植物質は主に吸着画分に、炭水化物、ペプチド等の非腐植物質は主に通過画分にそれぞれ分画されたことを示した。

フルボ酸のPVP吸着画分、通過画分への分配割合、すなわち、腐植物質と非腐植物質の構成比は、明らかに土壌の種類によって異なっており、PVP吸着画分の割合は、褐色森林土>黒ボク土>低地水田土および赤黄色土であった。

PVP吸着画分のpH12-7 ( $\Delta E_{7-12}$ ) スペクトルおよびpH7-3 ( $\Delta E_{3-7}$ ) スペクトルは、土壌の種類に対応した3つのグループに分かれ、同画分の化学構造が土壌の種類によって異なることを示した。また、黒ボク土のフルボ酸が、縮合芳香環を含んでいることが推定された。

同一土壌から得られたフルボ酸PVP吸着画分と腐植酸の $\Delta E_{7-12}$ スペクトルは類似しており、各土壌におけるフルボ酸中の腐植物質と腐植酸の構造の類似を示した。一方、PVP通過画分の $\Delta E_{7-12}$ および $\Delta E_{3-7}$ スペクトルには、土壌間の差は認められず、いずれも側鎖に共役系をもたないフェノールが分配されたことを示した。

## 3. PVP吸着画分のエタノールに対する溶解性に基づく分画

フルボ酸PVP吸着画分を、さらにエタノールに対する溶解性に基づいて細分画した。両細画分への分配割合は、エタノール可溶画分がPVP吸着画分の主要成分であることを示した。

PVP吸着-エタノール可溶画分には、さらに腐植物質が濃縮され、窒素含量および糖含量はきわめて低く、一方、腐植酸に匹敵する高い芳香族炭素含有率を示した。しかしながら、可視部吸収は、腐植酸との間に依然として著しい差が認められ、腐植酸とフルボ酸中の腐植物質の違いは芳香環の数にはなく、その縮重合度にあることが明らかになった。

このほか、フルボ酸中の腐植物質と腐植酸との間には、窒素含量（腐植酸>フルボ酸）、分子量（腐植酸>フルボ酸）およびカルボキシル基含量（フルボ酸>腐植酸）に明確な差が存在することが明らかになった。

元素分析と $^{13}\text{C}$ -NMRおよび $^1\text{H}$ -NMRの結果から、エタノール可溶画分に含まれるベンゼン環の平均置換基数は4-5で、うちフェノール性水酸基を1つ含むことが推定された。また、カルボニル炭素含有率はいずれも30%を越えており、 $\text{Na}^+$ 型試料のIRスペクトルおよび $^{13}\text{C}$ -NMRは、ベンゼン環に複数のカルボキシル基がついているのみでなく、側鎖にもカルボキシル基が存在するほか、さらに、エステル、カルボニル基も存在することを示した。

一方、PVP吸着-エタノール不溶画分は、エタノール可溶画分の7-8倍の糖含量および2倍の平均分子量を示し、腐植物質と多糖とが結合した物質から成ることが推定された。

#### 4. PVP通過画分のエタノールに対する溶解性に基づく分画

フルボ酸PVP通過画分もまた、エタノール可溶画分とエタノール不溶画分とに細分画した。両細分画への分配割合は、エタノール不溶画分がPVP通過画分の主要成分であることを示した。

PVP通過-エタノール不溶画分の主成分は多糖であり、芳香族炭素の含有率はPVP通過画分の1/2以下にすぎなかった。糖含量は土壌間で異なり、ペントース含量は低地水田土由来の試料で、ウロン酸含量は黒ボク

土由来の試料で、それぞれ高い傾向が認められた。また、多糖の主要な結合形態は1-4結合であることが推察された。糖含量は、低地水田土、黒ボク土、褐色森林土の順で減少し、逆にその順で、飽和脂肪族炭素の含有率が高かった。

PVP通過-エタノール不溶画分はまた、全炭素の22-23%にあたるカルボニル炭素が含んでいた。そのうち、ウロン酸のカルボキシル基は10%前後にすぎず、主なものは脂肪族鎖についたカルボキシル基であると推定された。

一方、PVP通過-エタノール可溶画分は、糖含量が低く、構造中に長いアルキル鎖と多くの水酸基、カルボキシル基を含んでいることが明らかになった。エタノール可溶画分の平均分子量は9,000-11,000で、フルボ酸各画分中で最も小さかった。

PVP通過画分については、さらに、水-エタノールによる分別沈殿を行ない、同画分が糖鎖と脂肪族鎖の構成比が少しずつ異なるきわめて多種類の物質から構成されていることを明らかにした。

以上のように本研究では、フルボ酸を、①腐植物質、②腐植物質と多糖を中心とする非腐植物質とが結合した物質、③多糖を中心とした非腐植物質および④脂肪族鎖を中心とした非腐植物質の4画分に分画した。各画分の多くの化学的性質は土壤間で類似しており、各画分の構成比が、各種土壤におけるフルボ酸の特徴を端的に示した。また、フルボ酸中の腐植物質の蓄積過程および構造が、腐植酸の蓄積や構造と密接に関連している反面、腐植酸とフルボ酸の間で分子量、縮重合度、カルボキシル基含量に明確な差が存在することを明らかにした。非腐植物質に関しては、土壤間で糖鎖と脂肪族鎖の割合あるいは糖組成が異なることを明らかにした。