

炭水化物より作成せる人工腐植酸の吸収スペクトルに就て

長井武雄・荒尾裕仁・城戸謙次・渡辺泰之輔 (鳥取大学農学部農芸化学科)

On the Absorption Spectra of Artificial Humic Acids

Prepared from Carbohydrates

Takeo NAGAI, Yuji ARAO, Kenji KIDO and Yasunosuke WATANABE

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

I. 緒 言

人工腐植酸の研究は極めて古くより行われ、BERZELIUS が糖類に酸を作用せしめて Humin 及び腐植酸を得たのは1839年と云われる⁽¹⁾。その後多くの研究が行われて炭水化物、フェノール類、タンニン質物及び蛋白質物等から酸、熱等の作用により腐植質物が生成せられる事が明らかにされている⁽²⁻⁶⁾。最近熊田氏⁽⁷⁾はハイドロキノンより得た人工腐植酸の吸光曲線の形状を多数の土壤腐植酸のそれと比較し、或る種土壤腐植酸は殆んど完全な一致を示す事を報告した。勿論氏も指摘する如く吸光曲線の類似性は必ずしも本質の類似性を示すものではないが、これら人工腐植酸の物理化学的研究は土壤中に於ける腐植酸の生成過程を追求する際のモデルとして極めて価値あるものと考えられる。

筆者等は二・三の炭水化物を材料として種々なる条件の下に人工腐植酸を作成し、その吸収スペクトルを測定して各種炭水化物腐植酸の特徴、並に各種処理が生成腐植酸の色調に及ぼす影響を検討せんとして若干の実験を行った。次にその結果を報告したいと思う。

II. 實 験

1. 実験法

i) 試料の調製

腐植化せしめる炭水化物としてキシロース、蔗糖、ペントーザン、セルローズ及びヘミセルローズを選んだが、キシロース及び蔗糖は市販品を、ペントーザン及びヘミセルローズは水稲葉より夫々 H. A. HAMPTON & W. N. HAWORTH⁽⁸⁾ 及び H. W. BUSTON⁽⁹⁾ 氏法により抽出した。特にヘミセルローズはその抽出液に川村⁽¹⁰⁾ 氏の行つた方法を適用し、全ヘミセルローズを集めて使用した。セルローズは瀧紙パルプ (東洋瀧紙 No. 82) を1% HCl で90分間煮沸して繊維を細かくし、水洗後常温で乾燥して粉末としたものを使用した。

ii) 人工腐植酸の作製

下記に示す如く、上記各試料の一定量 (乾物として) を内容500cc、或は1L. の三角フラスコに採り、種々濃度の硝酸、硫酸又は苛性ソーダ溶液の200~300ccを加え、砂皿上で還流冷却器を附し10~50時間加熱煮沸して腐植化を行つた。酸処理の場合は煮沸後濾過水洗し、次いで0.25%苛性ソーダ溶液に溶解、濾過してアルカリに不溶の所謂フミン (酸濃度の低い場合はペントーザン、セルローズ及びヘミセルローズの未分解のものが多く含まれる) を分離し、その濾液に塩酸を加えて腐植酸の沈澱を生成せしめ、濾別水洗後乾燥した。一方アルカリ処理の場合は煮沸後未分解物 (フミンを含む) を濾別し、濾液に塩酸を加えて腐植酸を沈澱せしめ濾別し、水洗、乾燥を行つた。別に蔗糖又はセルローズに窒素化合物として尿素、Na-glutamate (市販味の素) を炭素率が10となる如く計算量を添加して腐植化せしめた。

斯くして得た腐植酸は更に1%醋酸ソーダに溶解し、同量の1N-MgSO₄を加え沈澱せるもの (A型) と然らざるもの (B型) に分別した。

iii) 吸収スペクトルの測定

人工腐植酸の一定量を0.04%苛性ソーダ溶液に溶解し適当に稀釈して、その吸光係数を日立製分光光度計 EPB-U

型により波長220~550m μ の範囲に亘つて測定し、溶液100cc中腐植酸1mgを含む濃度の場合に換算して吸光曲線を作成した。

腐植酸の色調は吸光曲線を、波長を横軸にとり各波長に於ける吸光係数kの対数(log k)を縦軸にとつて表わした場合、その波長軸に対する可視部域の傾斜角によつて表わされ、傾斜角の小なる程黒色化の進んだ状態にある事を示すものであるから、近似的⁽¹⁾に波長550m μ 及び400m μ の各log kの差即ち $\Delta \log k_3$ (log k 400 - log k 550)をもつて色調を表わすこととした。更に吸光曲線の形状を検討する際、紫外部及び近紫外部域の形状を波長軸に対する各域の傾斜によつて示す事が便利であると思はれるので、各試料の $\Delta \log k_1$ (log k 260 - log k 280) 及び $\Delta \log k_2$ (log k 320 - log k 370)を求めその形状の特徴を表わす事とした。

2. 実験結果

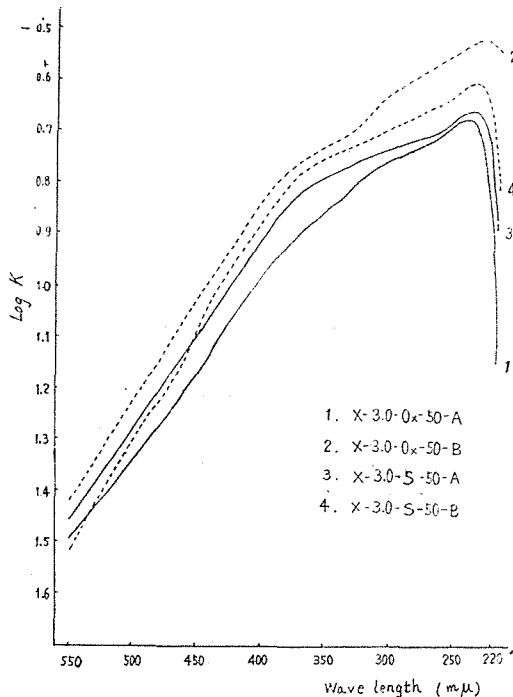
i) キシロース腐植酸

キシロース10gを3% 砒酸又は硫酸で50時間加熱して得た腐植酸の収量及び吸収スペクトル測定の結果を Table 1 及び Fig. 1 に示した。

Table 1. Yields of humic acid prepared from xylose by boiling with sulfuric and oxalic acid

Weight of xylose	Solvent	Duration of boiling	Yields of humin	Yields of humic acid			Note
				Total	A type	B type	
10 g	3% (COOH) ₂	50 hrs	0.1 g	0.072 g	0.040 g	0.032 g	X-3.0-Ox-50-A(B)
10	3% H ₂ SO ₄	50	0.3	0.047	0.012	0.035	X-3.0-S-50-A(B)

Fig. 1 Absorption curves of humic acids prepared from xylose



キシロース腐植酸はA型及びB型何れも230~240m μ 間に吸収極大をもち、他種炭水化物腐植酸に見られぬ特徴を示している。而して各腐植酸の吸収極大を示す波長は各々238m μ (砒酸A型), 236m μ (硫酸A型), 234m μ (硫酸B型) 及び230m μ (砒酸B型)であつて、A型はB型に比し幾分長波長に認められる。色調はA型がB型より黒色化が進んでおり、砒酸処理によつて得た腐植酸は硫酸処理によつて得たものより黒色化が進行している。吸光曲線は砒酸処理では近紫外部より可視部にいたる吸光能が単調な減少を示す反し、硫酸処理によつて得た腐植酸は近紫外部短波長に於ける傾斜は小さいが波長360m μ 附近より長波長側に急激に吸光能を減少する。

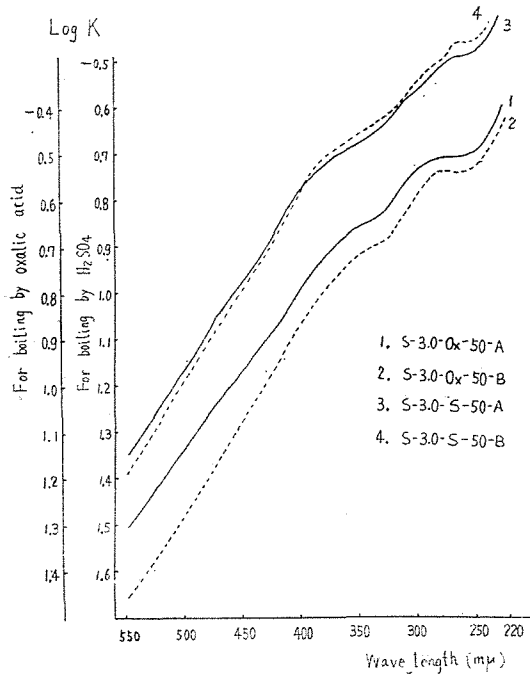
ii) 蔗糖腐植酸

蔗糖100gを3% 砒酸又は硫酸で50時間加熱煮沸して得た腐植酸の収量及び吸収スペクトル測定の結果を Table 2 及び Fig. 2 に示す。

Table 2. Yields of humic acid prepared from sucrose by boiling with sulfuric and oxalic acid

Weight of sucrose	Solvent	Duration of boiling	Yields of humin	Yields of humic acid			Note
				Total	A type	B type	
100 g	3% (COOH) ₂	50 hrs	8.35 g	2.65 g	2.40 g	0.25 g	S-3.0-Ox-50-A(B)
100	3% H ₂ SO ₄	50	7.30	2.98	2.56	0.42	S-3.0-S-50-A(B)

Fig.2 Absorption curves of humic acids prepared from sucrose



キシロース腐植酸に比し蔗糖腐植酸は収量が高く特にA型の生成量が多い。蓚酸, 硫酸共にA型はB型より黒色化が進んでおり, キシロース腐植酸同様蓚酸処理によつて硫酸処理の場合より黒色化の進んだ腐植酸が得られる。蓚酸処理によつて得た蔗糖腐植酸はキシロース腐植酸の場合と異なり, 波長 272 m μ に特徴ある吸収極大を示し, 此の特徴はその $\Delta \log k_1$ (A:0.008, B:0.001) 値より知られる如くB型がより顕著である。硫酸処理によつて得た腐植酸には斯る特徴はなく, 265m μ 附近に微少な特徴を示すのみで紫外部長波長部より近紫外部に亘つては単調な吸光能の減少を示している。

iii) 蔗糖腐植酸: 窒素化合物添加の場合

次に蔗糖 30 g に窒素化合物として尿素又は Na glutamate を添加して夫々3% 蓚酸, 3% 硫酸又は0.1% 苛性ソーダ溶液で10~50時間加熱して得た腐植酸の収量及びその窒素含量を示すと Table3及び4の如くである。

Table 3. Yields of humic acid prepared from sucrose mixed with nitrogen compounds

Weight of sucrose	Solvent	Duration of boiling	Yields of humin	Yields of humic acid			Note
				Total	A type	B type	
Mixed with Urea (2.82g)							
30 g	3% (COOH) ₂	10hrs	0.461g	0.085g	0.076g	0.009g	S-3.0-Ox-U-10-A(B)
		30	0.921	0.195	0.177	0.016	" -3C-A(B)
		50	0.104	1.505	1.469	0.036	" -5C-A(B)
30	3% H ₂ SO ₄	10	0.103	3.890	3.890	trace	S-3.0-S-U-10-A
		30	0.253	3.325	3.325	trace	" -3C-A
		50	2.121	1.984	1.984	trace	" -5C-A
30	0.1% NaOH	10	trace	0.006	0.006	trace	S-0.1-Na-U-10-A
		30	trace	0.014	0.014	trace	" -3C-A
		50	trace	0.042	0.042	trace	" -5C-A
Mixed with Na-glutamate(26.67g)							
30	3% (COOH) ₂	10	0.038	0.038	trace	0.038	S-3.0-Ox-G-10-B
		30	0.191	0.191	trace	0.191	" -3C-B
		50	0.228	0.228	trace	0.228	" -5C-B
30	3% H ₂ SO ₄	10	0.433	0.433	0.162	0.271	S-3.0-S-G-10-A(B)
		30	0.429	0.429	0.054	0.375	-3C-A(B)
		50	0.511	0.511	0.052	0.459	-5C-A(B)
30	0.1% NaOH	10	trace	trace	trace	trace	S-0.1-Na-G-50-B
		30	trace	trace	trace	trace	
		50	trace	0.109	trace	0.109	

Table 4. Nitrogen contents in humic acid prepared from sucrose mixed with nitrogen compounds

Solvent	Duration of boiling	A type		B type	
		* Nitrogen contents	** Nitrogen fixed	* Nitrogen contents	** Nitrogen fixed
Mixed with Urea					
3% (COOH) ₂	10 hrs	0.66%	0.038%	—%	—%
	30	0.38	0.051	—	—
	50	0.05	0.057	—	—
3% H ₂ SO ₄	10	9.14	26.93	—	—
	30	9.06	22.81	—	—
	50	9.96	14.97	—	—
Mixed with Na-glutamate					
3% (COOH) ₂	10	—	—	—	—
	30	—	—	4.15	0.359
	50	—	—	2.26	0.233
3% H ₂ SO ₄	10	—	—	1.70	0.209
	30	1.63	0.039	1.56	0.264
	50	2.02	0.047	1.85	0.384

* Nitrogen contained in humic acid

** Proportion of nitrogen contained in humic acid to nitrogen added

蔗糖腐植酸は Table 2 と比較して見るに、尿素添加によつて明らかにその収量を増加する。蓚酸処理では加熱時間の増加によつて A 型及び B 型共にその収量の増加が見られるが、硫酸処理に於いては加熱時間の増加はかえつて収量を減ずる傾向がある。B 型の生成が痕跡程度であり、且つフミンの生成量が増加する点より、黒色化の進行と共に苛性ソーダ不溶のフミンへの移行が考えられる。Na-glutamate 添加の際は無添加の場合よりかえつて腐植酸の生成量が減じ、尿素添加によるものと比較すると、A 型の生成量は少いが B 型の生成増加が顕著である。腐植酸の窒素含量は尿素添加の際は硫酸処理によつて得た腐植酸が高含量であるが、Na-glutamate 添加の場合は蓚酸処理によつて得た腐植酸が高含量であり、両化合物添加区共に加熱時間の増加による窒素含量の変化は蓚酸処理では減少の傾向があるが、硫酸処理によつて得たものでは大差ないか或は若干の増加が認められる。

吸収スペクトル測定の結果はその一部を Fig. 3, 4 に示した。即ち窒素化合物を添加した場合の蔗糖腐植酸は無添加のものに比較して、色調は浅く、Na-glutamate を添加して蓚酸で処理して得た腐植酸を除き、短時間の加熱によつて得た腐植酸は何れも 270~290m μ 間に吸収極大を示し、加熱時間の増加によつて黒色化の進行と共にその特徴の消失する傾向が見られる。而して硫酸処理によつて得たものと蓚酸処理のものとを比較すると、

Fig. 3 Absorption curves of humic acids prepared from sucrose mixed nitrogen compounds by boiling with oxalic acid

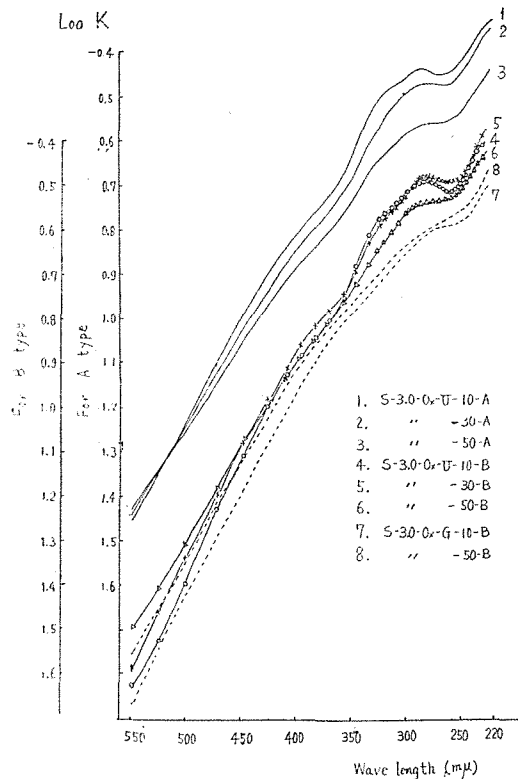
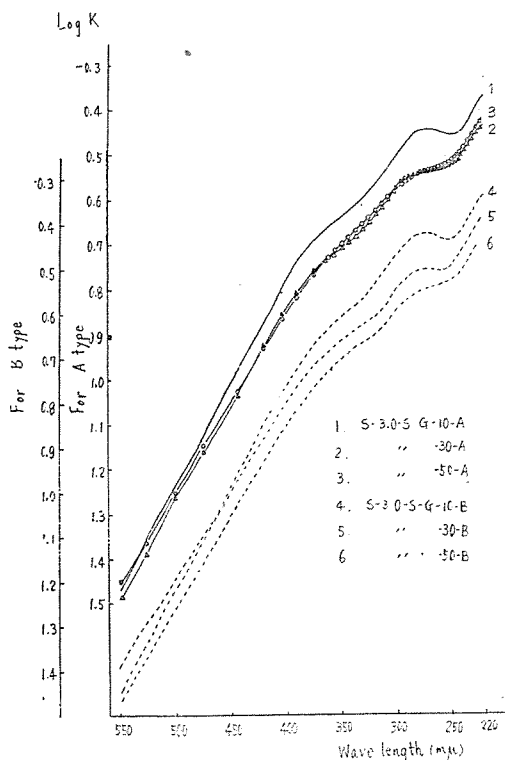


Fig.4 Absorption curves of humic acids prepared from sucrose mixed nitrogen compounds by boiling with sulfuric acid



前者の紫外部吸収極大点は270~280 μ 間にあり、近紫外部に於ける $\Delta \log k_2$ ($\log k_{320} - \log k_{370}$)は0.1~0.12であるが、後者の吸収極大点は280~290 μ 間で約10 μ 長波長に現われ $\Delta \log k_2$ は0.16~0.23であつて、波長軸に対する近紫外部の傾斜が急である。斯る相異が加熱に用いた溶剤の相異によるか、或は添加窒素化合物の相異にもとづくものであるかは不明であるが、Na-glutamateを添加して蔭酸で加熱して得たB型腐植酸の吸光曲線を尿素を添加して得たB型腐植酸のそれと比較すると、色調は尿素を添加して10及び50時間加熱して得たその中間にあるにかゝらず、紫外部に於ける吸収極大はなく、又近紫外部の波長軸に対する傾斜も小である。

iv) ペントーザン腐植酸

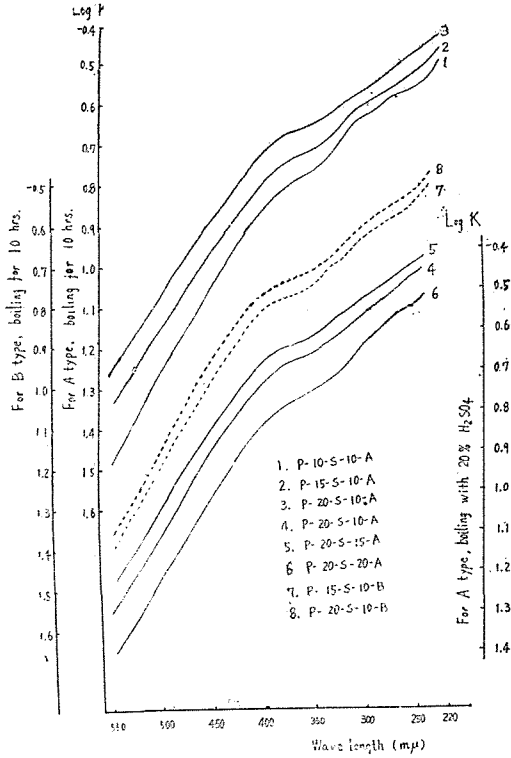
ペントーザン0.5gを各種濃度の硫酸で10~20時間加熱して腐植化せしめて得た腐植酸の収量及び吸収スペクトル測定結果の一部を示すとTable5及びFig.5の如くである。

硫酸が低濃度である場合は加熱時間の延長は全腐植酸の収量を増加せしめるが、高濃度即ち20%硫酸ではA型及びB型共に時間の増加と共にその収量を減じフミンの生成量を増加する。各種硫酸濃度で10時間加熱して得た腐植酸の色調はA型に於いては濃度の増加と共に黒色化が進んでおり、B型に於いては20%硫酸処理によつて得

Table 5. Yields of humic acid prepared from pentosan by boiling with sulfuric acid

Weight of pentosan	Concn. of Solvent	Duration of boiling	Yields of humin	Yields of humic acid			Note
				Total	A type	B type	
0.5 g	10%	10 hrs	0.180 g	0.031 g	0.018 g	0.013 g	P-10-S-10-A(B)
0.5	10	15	0.200	0.048	0.018	0.030	" -15-A(B)
0.5	10	20	0.090	0.014	0.005	0.009	" -20-A(B)
0.5	15	10	0.250	0.155	0.095	0.060	P-15-S-10-A(B)
0.5	15	15	0.260	0.163	0.098	0.065	" -15-A(B)
0.5	15	20	0.270	0.198	0.108	0.090	" -20-A(S)
0.5	20	10	0.170	0.234	0.120	0.114	P-20-S-10-A(B)
0.5	20	15	0.250	0.166	0.090	0.076	" -15-A(B)
0.5	20	20	0.300	0.112	0.037	0.025	" -20-A(B)

Fig.5 Absorption curves of humic acids prepared from pentosan



たものは15%硫酸処理によつて得たものより幾分色が浅い。又20%硫酸による加熱では長時間の処理はかえつて色調を浅くする傾向が見受けられる。

吸光曲線は各処理によつて何れも類似した形状を示し、一般に紫外部短波長より360~370mμまで長波長に到る吸光能の減少は比較的単調且つ急激でないが、360~370mμより可視部長波長に亘つて吸光能の急激な直線的減少が認められる。而して色調の浅い腐植酸は硫酸処理によつて得た蔗糖腐植酸に類似した形状であるが、黒色化の進行或は加熱処理の増加に伴い紫外部の特徴が消失すると共に、 $\Delta \log k_2$ の減少即ち波長軸に対する近紫外部曲線の傾斜が小となる。

猶ペントースンを苛性ソーダ溶液で処理した場合は2%濃度で20時間加熱煮沸によつても、黒色化が進まず腐植質物は得られなかつた。

v) セルローズ腐植酸

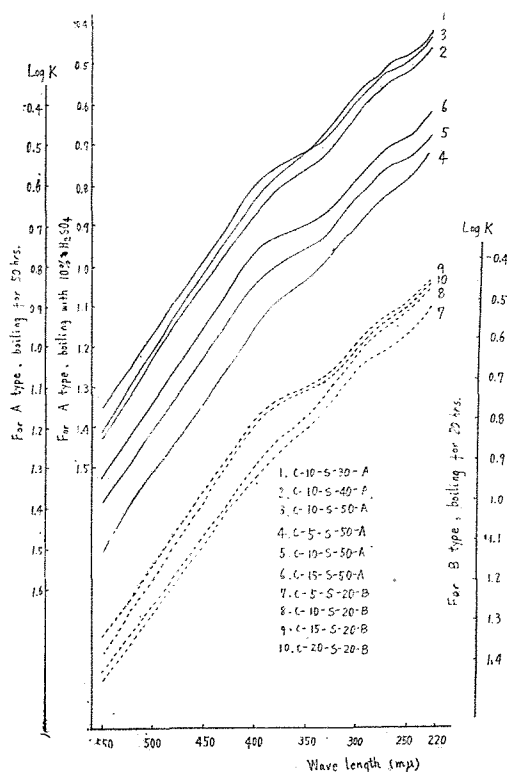
セルローズ10gを5~20%硫酸で20~50時間加熱煮沸して得た腐植酸の取量及び吸収スペクトル測定結果の一部を Table 6 及び Fig. 6 に示した。

セルローズは5%硫酸処理によつては殆んど黒色化されず、50時間の加熱によつて僅かに生成されるのみである。然しながら10%濃度以上では加熱時間の増加によりA型及びB型いずれもその生成量の増加を示し、20%硫酸で処理したペントースン腐植酸の如き加熱時間の

Table 6. Yields of humic acid prepared from cellulose by boiling with sulfuric acid

Weight of cellulose	Concn. of solvent	Duration of boiling	Yields of humin	Yields of humic acid			Note
				Total	A type	B type	
10 g	5%	50hrs	6.68 g	0.09 g	0.00g	0.08 g	C-5·S-20-A(B)
10	10	20	7.85	0.06	0.01	0.04	C-10·S-20-A(B)
		30	6.14	0.12	0.07	0.04	" -30-A(B)
		40	5.31	0.25	0.07	0.15	" -40-A(B)
		50	4.76	0.28	0.09	0.16	" -50-A(B)
10	15	20	5.96	0.27	0.18	0.07	C-15·S-20-A(B)
		30	4.15	0.32	0.20	0.09	" -30-A(B)
		40	3.35	0.41	0.24	0.13	" -40-A(B)
		50	2.48	0.69	0.36	0.25	" -50-A(B)
10	20	20	3.03	0.74	0.37	0.24	C-20·S-20-A(B)
		30	2.01	0.92	0.57	0.23	" -30-A(B)
		40	1.75	1.75	0.93	0.74	" -40-A(B)
		50	0.95	3.77	2.09	1.44	" -50-A(B)

Fig.6 Absorption curves of humic acids prepared from cellulose by boiling with sulfuric acid



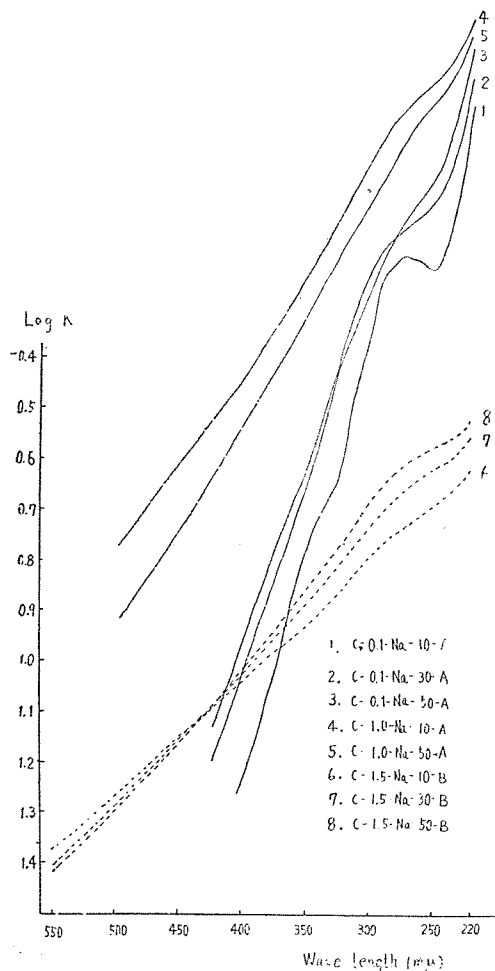
増加による生成量の減少は、加熱時間が長いにも拘らず認められない。表中フミンの量は未分解のセルローズを多く含むものであつて、処理濃度或は加熱時間の増加により減少する傾向があるが、処理により黒色化物の増加に伴つて未分解物の分解が進められた為めと考えられる。吸収スペクトル測定の結果は処理により何れも類似した吸光曲線を示すが、10%硫酸処理で得たA型では加熱時間の増加により黒色化の進行と同時に340m μ 及び380m μ 附近に特徴ある吸光性が出現する。これは $\Delta \log k_2$ の減少に見られる如く黒色化の進行と同時に近紫外部曲線の波長軸に対する傾斜が漸次小となる傾向であつて、5~15%硫酸で50時間加熱して得たA型に就ても硫酸濃度の増加によつて同様な傾向が見られる。一般的な吸光曲線の形状並に色調変化に伴う形状の変化はベントザン腐植酸のそれらと全く類似しているが、20時間加熱して得たB型腐植酸では硫酸濃度の増加により $\Delta \log k_2$ は減少するが色調は浅く、且つ低濃度で得たものはその $\Delta \log k_2$ は0.510及び0.517であつていづれのA型よりも黒色化が進んでいる。

次にセルローズを0.1~2.0%苛性ソーダ溶液で10~50時間加熱煮沸して得た腐植酸の収量及び吸収スペクトル測定の結果を示すとTable 7及びFig.7の如くである。本処理に於てはA型の生成量は極めて僅少で殆んどB型のみ生成であつた。従つてA型の吸収スペクトル測定に際しては測定液の濃度決定が出来ず、溶液100cc中腐

Table 7. Yields of humic acid prepared from cellulose by boiling with NaOH

Weight of cellulose	Concn. of solvent	Duration of boiling	Yields of humic acid			Note
			Total	A type	B type	
10 g	0.1%	10 hrs	0.003 g	trace g	0.003 g	C-0.1-Na-10-B
		30	0.005	trace	0.005	" Na-30-B
		50	0.009	trace	0.009	" Na-50-B
10	0.5	10	0.009	0.002	0.006	C-0.5-Na-10-A(B)
		30	0.019	0.006	0.011	" Na-30-A(B)
		50	0.028	0.006	0.020	" Na-50-A(B)
10	1.0	10	0.025	0.008	0.016	C-1.0-Na-10-A(B)
		30	0.035	0.008	0.023	" Na-30-A(B)
		50	0.038	0.002	0.034	" Na-50-A(B)
10	1.5	10	0.038	0.009	0.023	C-1.5-Na 10 A(B)
		30	0.044	0.009	0.025	" Na 30-A(B)
		50	0.092	0.009	0.080	" Na 50-A(B)
10	2.0	10	0.190	0.006	0.180	C 2.0-Na 10 A(B)
		30	0.220	0.006	0.190	" Na 30-A(B)
		50	0.346	0.006	0.230	" Na-50-A(B)

Fig.7 Absorption curves of humic acids prepared from cellulose by boiling with NaOH



植酸1mgを含む濃度の場合にその吸光度を換算出来なかつた為、吸光曲線の形状のみを図示した。

A型に於ては0.1%濃度では短時間の加熱により270~280m μ 間に吸収極大を有する腐植酸が生成されるが、加熱時間の延長により漸次此の特徴の消失する様子が見られる。1%濃度によつて得た腐植酸のA型は色調も著しく黒色化が進んでおり、紫外部に於ける上述の特徴は認められない。而して短時間加熱によつて得たものは長時間加熱によつて生成された腐植酸よりも黒色化が進んだ状態にある。後にも述べる如くセルローズより苛性ソーダ処理によつて得た腐植酸B型は炭水化物腐植酸中最も黒色化の進んだものが得られ、吸光曲線も他種炭水化物腐植酸と異つた特徴を有している。即ち1.5%濃度で10~50時間加熱して腐植化せしめたものを図示した。紫外部長波長(約300m μ)より可視部長波長に到るまでその吸光曲線は殆んど直線状であり、加熱時間の延長と共に色調が浅くなる傾向が見られ、且つ紫外部に凸状の形状進行が認められる。即ち黒色化の進行に従つて紫外部に見られる凸状の形状が消失する傾向が知られる。斯の如き紫外部の凸状を示す特徴はA型に於ても認められるが、A型では黒色化の進行に伴つて認められておりB型の場合と逆な関係にある。

vi) セルローズ腐植酸：窒素化合物添加の場合

セルローズ 20g に窒素化合物として尿素又は Na-glutamate を添加して0.1%苛性ソーダ又は3%硫酸で30~50時間加熱して得た腐植酸の収量及び窒素含量を Table 8及び9に示した。

即ち0.1%苛性ソーダ処理では Na glutamateを添加した場合黒色化が殆んど進行せず腐植質物が得られなかつたが、尿素添加によつて著しく収量を高め、無添加の場合に比し特にA型の生成量が顕著である。15%硫酸処理

Table 8. Yields of humic acid prepared from cellulose mixed with nitrogen compounds

Weight of cellulose	Solvent	Duration of boiling	Yields of humin	Yields of humic acid			Note
				Total	A type	B type	
Mixed with Urea							
20 g	0.1% NaOH	10 hrs		0.032 g	0.010 g	0.022 g	CU 0.1-Na-10 A(B)
		30		0.036	0.017	0.019	" Na-30-A(B)
		50		0.041	0.022	0.019	" Na-50-A(B)
20	15% H ₂ SO ₄	10	9.042	0.971	0.945	0.026	CU-15-S-10-A(B)
		30	1.943	3.572	3.572	trace	" -30-A
		50	0.510	1.931	1.931	trace	" -50 A
Mixed with Na-glutamate							
20	15% H ₂ SO ₄	10	7.111	0.495	0.278	0.217	CG 15-S-10-A(B)
		30	3.115	1.748	0.960	0.788	" -30 A(B)
		50	2.630	1.520	1.086	0.434	" -50-A(B)

Table 9. Nitrogen contained in humic acid prepared from cellulose mixed with nitrogen compounds

Solvent	Duration of boiling	A type		B type	
		Nitrogen content	Nitrogen fixed	Nitrogen content	Nitrogen fixed
Mixed with Urea (1.98g)					
15% H ₂ SO ₄	10 hrs	9.95 %	10.13 %	%	%
	30	7.46	26.70		
	50	7.60	15.82		
Mixed with Na glutamate (18.7g)					
15% H ₂ SO ₄	10	0.84	0.15	0.67	0.093
	30	0.07	0.04	0.03	0.015
	50	0.74	0.52	0.84	0.234

* Nitrogen contained in humic acid

** Proportion of nitrogen contained in humic acid to nitrogen added

では両窒素化合物添加によつて何れも無添加の場合に比し生成量が増加しているが、特に尿素添加によつて著しい。然しながら長時間に亘る加熱はかえつて生成量を減ずる。窒素含量は蔗糖腐植酸の場合と同様、尿素添加によつて得た腐植酸がより大である。

上記の如く窒素化合物を添加して得た腐植酸の吸収スペクトル測定結果の一部を示すと Fig. 8 の如くである。即ち尿素を添加して 0.1% 苛性ソーダで加熱した場合、得られるセルローズ腐植酸は無添加で得られた腐植酸より著しく黒色化が進んでおり、且つ 260~280m μ 間の特徴はなく、吸光曲線の一般的形状は高濃度の苛性ソーダ溶液で処理して得た B 型腐植酸に類似した形状を示す。15% 硫酸で加熱した場合に於ては、Na-glutamate 添加によつて得た腐植酸は無添加で得られた腐植酸と極めて類似した形状を示し、Na-glutamate 添加による顕著な影響は認められない。然しながら尿素を添加した場合には無添加の場合に比し、得られた腐植酸は一般に色調浅く、且つ短時間 (10 時間) 加熱して得た腐植酸は A 型及び B 型共に 270~290 m μ に吸光の特徴を示しており、この特徴は加熱時間の延長によつて黒色化の進行と相伴つて消失している。

vii) ヘミセルローズ腐植酸

ヘミセルローズ 3g を 5~15% 硫酸で 10~50 時間煮沸して腐植化した腐植酸の取量及び吸収スペクトル測定結果の一部を Table 10 及び Fig. 9 に示した。

Fig. 8 Absorption curves of humic acids prepared from cellulose mixed nitrogen compounds

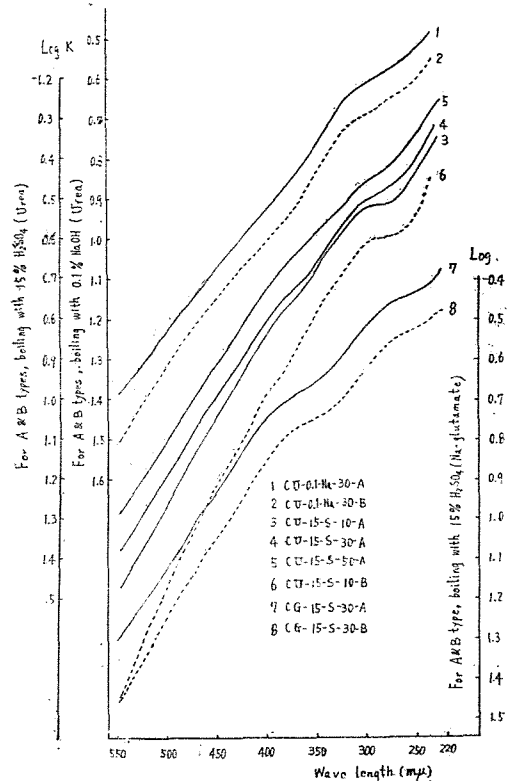
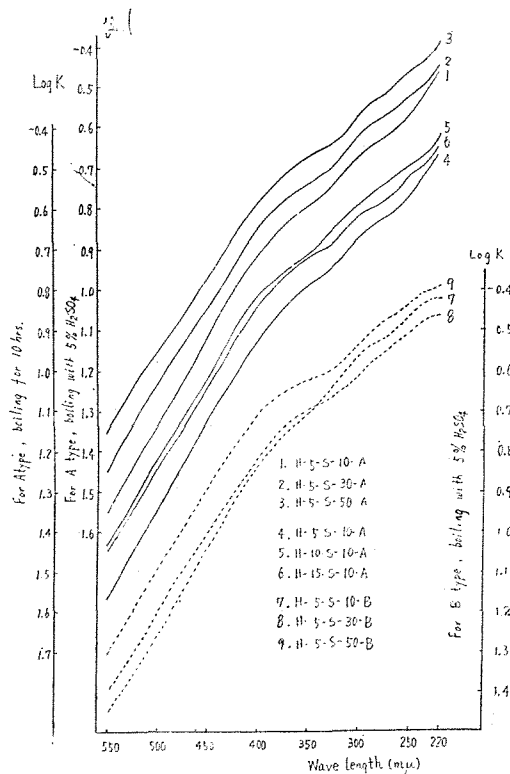


Table 10. Yields of humic acid prepared from hemicellulose by boiling with sulfuric acid

Weight of hemicellulose	Concn. of solvent	Duration of boiling	Yields of humin	Yields of humic acid			Note
				Total	A type	B type	
3 g	5%	10 hrs	0.03 g	0.016g	0.007g	0.009g	H-5-S-10-A(B)
		30	0.04	0.025	0.009	0.016	" -30-A(B)
		50	0.09	0.067	0.024	0.033	" -50-A(B)
3	10	10	0.12	0.069	0.028	0.041	H-10-S-10-A(B)
		30	0.28	0.120	0.032	0.088	" -30-A(B)
		50	0.43	0.176	0.043	0.133	" -50-A(B)
3	15	10	0.75	0.430	0.210	0.220	H-15-S-10-A(B)
		30	0.68	0.560	0.243	0.320	" -30-A(B)
		50	0.96	0.940	0.610	0.310	" -50-A(B)

Fig. 9 Absorption curves of humic acids prepared from hemicellulose by boiling with sulfuric acid



ヘミセルローズはセルローズ同様硫酸処理によりその濃度及び加熱時間の増加に伴つてフミン及び腐植酸の生成量を増加する。色調は5%硫酸で10~50時間加熱して得たものに就て見るに、A型及びB型共に加熱時間の増加によつて黒色化の進行が見られ、同時に $\Delta \log k_2$ の減少、即ち波長軸に対する近紫外部の吸光曲線の傾斜の減少が見られる。特にB型腐植酸は同一処理によつて得たA型腐植酸より $\Delta \log k_2$ が小さく、従つて波長軸に対する近紫外部の傾斜がゆるやかであつて、その吸光曲線はA型腐植酸より一層酸処理をして得たペントーザン腐植酸、或はセルローズ腐植酸に類似した形状を示す。

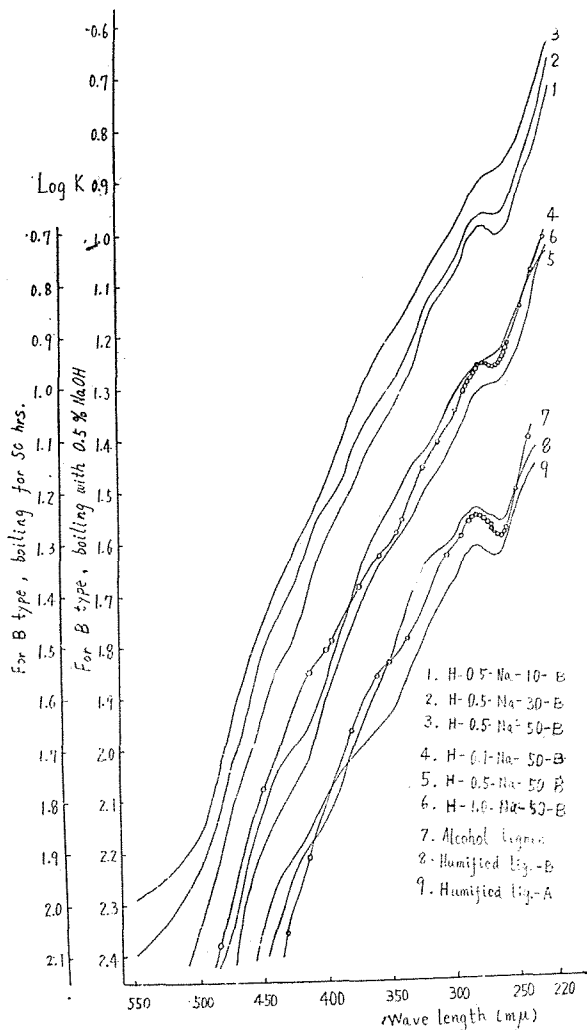
次に0.1~1.0%苛性ソーダで10~50時間加熱して得た腐植酸の収量及び吸収スペクトル測定の結果をTable 11及びFig. 10に示した。

セルローズ腐植酸同様A型の生成は痕跡量で殆んどB型のみが得られるが、その生成量はセルローズ腐植酸の場合より著しく多い。吸収スペクトル測定の結果は0.5%苛性ソーダ溶液で10時間の加熱により280m μ に極大吸収を有する腐植酸が得られ、著しくリグニンに類似した形状を示すが加熱時間の増加により、黒色化の進行と同時に此の特徴が漸次消失し、且つ $\Delta \log k_2$ の減少する傾向が見られる。更に0.1~1.0%苛性ソーダ溶液で50時間加熱を行つた場合に於ても濃度の増加によつて、黒色化の進行に伴う斯る特徴の消失する変化が認められ、窒素化合物を添加して硫酸で腐植酸せしめた蔗糖腐植酸、或は0.1%苛性ソーダ処理によつて得たセルローズ腐植酸に認められる傾向に類似するものである。

Table 11 Yields of humic acid prepared from hemicellulose by boiling with NaOH

Weight of hemicellulose	Concn. of solvent	Duration of boiling	Yields of humic acid		Note
			Total	B type	
3 g	0.1%	10 hrs	0.037 g	0.037 g	H-0.1-Na-10-B
		30	0.038	0.038	" -30-B
		50	0.042	0.042	" -50-B
3	0.5	10	0.038	0.038	H-0.5-Na-10-B
		30	0.050	0.050	" -30-B
		50	0.073	0.073	" -50-B
3	1.0	10	0.110	0.110	H 1.0-Na 10 B
		30	0.142	0.142	" -30-B
		50	0.189	0.189	" -50-B

Fig.10 Absorption curves of humic acids from hemicellulose and lignin prepared by boiling with NaOH



III 考 察

炭水化物を酸或は苛性ソーダで加熱煮沸して得られる腐植酸は使用溶剤の濃度或は加熱時間の増加によつて、一般にその収量を増加すると共により黒色化の進んだ状態で得られるが、高濃度及び長時間に亘る加熱処理はかえつて其の収量を低下し且つ色調の浅いものが得られる傾向がある。筆者等はこゝに得た人工腐植酸をペーパークロマトグラフ法⁽¹²⁾により約3個の組成群に分離しうる事を認めているが、もとよりこゝに生成される腐植酸が単一な組成のものとは考えられず加熱処理により或る点まで黒色化が進行し、それに伴う性状変化により一部は苛性ソーダ不溶性の所謂フミンへ移行するか、或は分解するかによつて比較的色調の浅い部分が残存する事も考えられる。

又セルローズを苛性ソーダ溶液で加熱して得た腐植酸B型は本実験によつて得た炭水化物腐植酸中最も黒色化の進んだものであり、同一処理によつて得られるA型は色調が浅く、吸収スペクトル測定結果からは其の性状がいちぢるしくB型と相異している事が考えられる。黒色化に伴う性状変化と Mg^{++} の如き Cation を添加して起る凝固沈澱性との問題は極めて興味ある問題であり、更に検討される可きものと考えられる。

人工腐植酸生成に対する窒素化合物添加の影響について、熊田⁽⁷⁾氏は先に人工腐植酸の生成に於て尿素添加はその生成量を増加せしめる事を明らかにし、更に窒素有無は人工腐植酸の吸光曲線の形状には何ら顕著な変化を生じしめ

ない事を報告している。筆者等の実験によつても蔗糖腐植酸及びセルローズ腐植酸の生成に於いて Na-glutamate の添加はかえつて其の生成量を減ずるが、尿素の添加は著しく生成量を増加する事が認められた。又吸収スペクトル測定の結果は蔗糖腐植酸に於いては窒素化合物を添加して得た腐植酸は幾分色調が浅く、且つ紫外部に於ける特徴が若干顕著に認められるのみで、吸光曲線の形状には大差が認められなかつた。然しながらセルローズに尿素を添加して 0.1% 苛性ソーダで加熱して得られた腐植酸は無添加によつて得られた腐植酸より著しく黒色化が進んでおり、且つ 260~280m μ 間に見られる特徴はなく、又 15% 硫酸で加熱して得た腐植酸は色調浅く、短時間加熱して得た腐植酸には A 型及び B 型共に 270~290m μ に吸光の特徴を示した。

本実験によつて得た人工腐植酸は土壤腐植酸同様、可成りの水分を吸着しているため秤量に當つて正確なる水分量の算出が極めて困難である事、或は得られた腐植酸が微量であつた場合一定容量を蒸発乾固して其の濃度を決定した事などの為め、吸収スペクトル測定溶液の濃度決定に正確を欠く場合のあつた事が考えられる。然しながら各 $\Delta \log k$ 値は各腐植酸の色調或は吸光曲線の形状の特徴を十分に示すものと考えられるので、色調と吸光曲線の形状との関係を検討する為め、本実験に於いて得た全ての人工腐植酸について其の $\Delta \log k_3$ と $\Delta \log k_1$ 及び $\Delta \log k_3$ と $\Delta \log k_2$ との関係を作図して Fig. 11 及び 12 に示した。Fig. 11 に明らかな如く本実験によつて得られた人工腐植酸の色調は多種多様である。然しながらこれを $\Delta \log k_3$ 値に就て大概 4 つの Group に大別し得る。即ち $\Delta \log k_3$ が 1.2~0.8 のものを Group 1 とし、その値が 0.8~0.5 の範囲にあり然も $\Delta \log k_1$ が -0.02~+0.03 及び +0.03~+0.08 にあるもの

Fig. 11 Relationship between $\Delta \log k_3$ and $\Delta \log k_1$ of humic acid prepared from carbohydrates

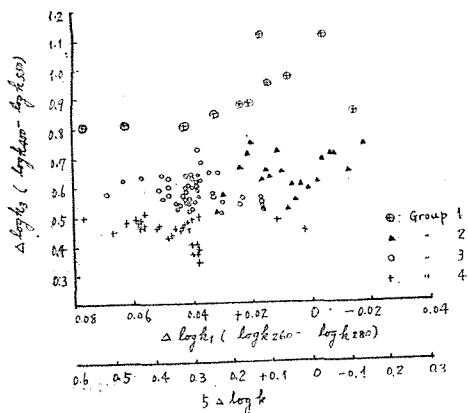
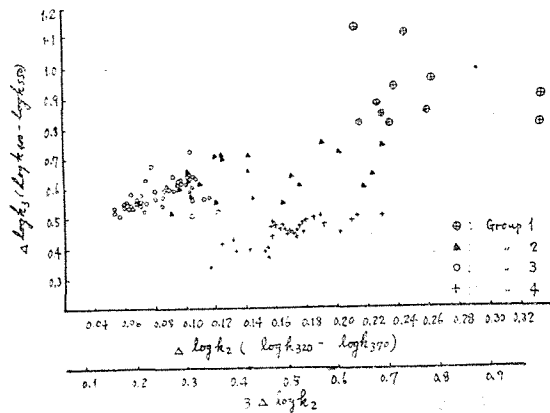


Fig. 12 Relationship between $\Delta \log k_3$ and $\Delta \log k_2$ of humic acids prepared from carbohydrates



を夫々 Group 2 及び 3 とし、更に $\Delta \log k_3$ が 0.5 以下のものを Group 4 とする。此れらの各 Group は Fig. 12 に掲げた $\Delta \log k_3$ と $\Delta \log k_2$ との関係によつても大別しうるものである。此れを要するに化学処理によつて得た炭水化物腐植酸の色調と吸光曲線の形状との間には密接なる関係のある事がうかがい知れる。

Group 1 はセルローズを苛性ソーダで処理して得られる腐植酸 A 型及びヘミセルローズを苛性ソーダで処理して得られる腐植酸の A 型及び B 型で、最も色調浅く、短時間の処理によつては波長 270~280m μ 附近にリグニンに類似した吸収極大を有し、黒色化の進行に伴いその特徴の消失と共に波長軸に対する近紫外部の傾斜が漸次小さくなる傾向が見られるものである。

Group 2 は蔗糖に窒素化合物を添加し酸で処理することによつて得られ、Group 1 より黒色化の進んだ状態にあり、紫外部に Group 1 類似の顕著な吸収極大を有し黒色化に伴い斯る特徴が漸次減少するが、酸の種類によつてはその色調を異にし、 $\Delta \log k_2$ 値にも広い分布が見られる。

Group 1 及び 2 の紫外部に見られるリグニン類似の特徴は斯る処理によつて得た人工腐植酸の芳香族性⁽¹³⁾を示すものであり、R. C. SMITH & H. C. HOWARD⁽¹⁴⁾等はセルローズを 190~400°C の範囲で加熱して所謂人工リグニンを得ているが、斯る処理によつてセルローズは環状構造を構成する事を確め、アルカリ酸化によつて得られる環状化合物は大部分がベンゼンである事を明らかにした。又舟坂⁽¹⁵⁾氏等はセルローズ炭を合成し、アルカリ性過マンガン酸加里酸化により多量のベンゼンカルボン酸を得ている。

Group 3 は蔗糖, ペントーザン, セルローズ及びヘミセルローズより酸処理を行つて得たものであり, キシローズ腐植酸及び窒素化合物を添加して得た蔗糖腐植酸の一部も此の Group に含まれる。Group 2 より波長軸に対する紫外部曲線の傾斜は小さく又黒色化の進んだ状態にあるもの多く, 一般に黒色化の進行に伴つて波長軸に対する近紫外部の傾斜が小となる傾向がある。酸濃度及び加熱時間の増加によつて黒色化が進行するが, 高濃度及び加熱時間の過ぎたる場合は, かえつて其の取量を減じ且つ色調も浅くなる傾向が見られる。一般的に見て吸光曲線の形状は紫外部短波長より370~380m μ までは波長軸に対する傾斜は比較的小さく, 長波長に到るに従い吸光能の単調な減少が見られるが, 370~380m μ より長波長となるに及び急激にその吸光能を減少する事によつて特徴付けられる。

Group 4 はセルローズを苛性ソーダによつて加熱して得たB型腐植酸であり, 更に窒素化合物を添加して得た A型腐植酸も含まれる。本Group に属するものは本実験によつて得た人工腐植酸中最も黒色化の進んだ状態にあり, 吸光曲線の形状は紫外部長波長より可視部長波長に亘り殆んど直線状である。而して黒色化の進行に伴い $\Delta \log k_1$ 値及び $\Delta \log k_2$ 値が減少する場合と増加する場合があつて, 紫外部より近紫外部に亘る吸光曲線に見られる凸状形が黒色化の進行に伴つて, 漸次その出現と消失をくりかえす傾向が認められる。

斯る処理によつて見られる色調の黒色化過程と炭水化物の性状変化については今後更に実験を進めて検討したいと考える。

IV. 要 約

キシローズ, 蔗糖, ペントーザン, セルローズ及びヘミセルローズを材料として, 蔞酸, 硫酸及び苛性ソーダ溶液による加熱処理によつて人工腐植酸を作成し, その吸収スペクトルを測定して各種炭水化物腐植酸の特徴並に生成腐植酸の色調に及ぼす各種処理の影響を検討した結果,

- (1) キシローズ腐植酸は230~240m μ 間に吸収極大を示し, 他種人工腐植酸と明らかに異つた特徴を有する。
- (2) 人工腐植酸は溶剤濃度及び加熱時間の増加によつて, 一般に生成量の増加及びその黒色化が進められるが, 高濃度, 長時間に亘る処理はかえつて其の生成量を減じ, 且つ色調は浅くなる。
- (3) 吸光曲線の形状に依りA型とB型を区別し得ず, 又人工腐植酸B型はそのA型よりも黒色化の進行した状態にある場合が認められる。従つて黒色化に伴う性状変化と Mg^{++} 添加による凝固沈澱性については今後検討を要する。
- (4) 人工腐植化に及ぼす尿素添加の影響はセルローズを硫酸又は苛性ソーダで処理した場合に認められ, 生成量及び生成腐植酸の吸光曲線の形状に顕著な変化を生ぜしめる。
- (5) 炭水化物腐植酸の色調とその吸光曲線の形状との間には密接なる関係が見られ, 波長軸に対する紫外部及び近紫外部曲線の傾斜と色調とによつて, 炭水化物腐植酸を4つの Group に大別しうる。
- (6) Group 1 及び4はセルローズ及びヘミセルローズより苛性ソーダ処理によつて得られ, その色調は各両極端にあつて Group 1 は炭水化物腐植酸中最も色調浅く, 黒色化の初期には紫外部にリグニン類似の吸収極大を有する。Group 4 は黒色化の最も進んだ状態であつて, 吸光曲線の形状は紫外部長波長部より可視部に亘り殆んど直線状である。
- (7) Group 2 及び3は各種炭水化物より酸処理によつて得られ其の色調は Group 1 および4の中間にある。Group 2 は黒色化の初期に於いて紫外部にリグニン類似の吸収極大を有し, 黒色化の進行に伴い漸次其の特徴を消失する。Group 3 は Group 2 より幾分黒色化の進行した状態にあるもの多く, 波長370m μ 附近より長波長に亘り急激に吸光能を減少する。

本研究は鳥取大学農学部農芸化学科の卒業実験として肥科学研究室に於いて行われたものである。研究の実施にあたり終始御懇篤なる御指導, 並に論文の御校閲を賜つた農学部林常孟教授に深甚なる謝意を表する。

V. 文 献

- (1) 八浜・上代: リグニンの化学, P313 (1948).
- (2) ELLER, W. KOCH, K.: Ber., 53, 1469 (1920).
- (3) MARCUSSON, J.: Ber., 54, 542 (1921).
- (4) BURR, G.O.: J. Am. Chem. Soc., 46, 1224 (1924).
- (5) 佐久間・百瀬: 工化, 38, 553 (1935).
- (6) 舟阪・横川他: 工化, 54, 134 (1951).
- (7) 熊田恭一: 土肥誌, 26, 5(1955).
- (8) HAMPTON, H.A. & HAWORTH, W.H.: J. Chem. Soc., 1739(1929).
- (9) BUSION, H. W.: Biochem. J., 28, 1028 (1934).
- (10) 川村信一郎: 香川県立農科大学学術報告, 5, 190 (1953).
- (11) 熊

- 田恭一：土肥誌，25，217 (1955). (2) 林・長井：土肥誌，24，212 (1953). (3) HERZOG, R.O. & HILLMER, A.: Ber., 64, 1288 (1931). (4) SMITH, R.C. & HOWARD, H.C.: J. Am. Chem. Soc., 59, 234 (1937). (5) 舟飯・横川他：工化，55，35 (1952). (昭和31，9，14受理)

Summary

The writers have examined the absorption spectra of the artificial humic acids prepared by means of boiling such materials as xylose, sucrose, pentose, cellulose and hemicellulose in the solution of oxalic acid, sulfuric acid or sodiumhydroxyde, and have ascertained the characteristics of the artificial humic acids prepared from carbohydrates, and the various colorings of the said acids effected by each treatment. The following are a summary of the results thus obtained.

(1) When we indicate the inclination of the absorption curves towards the axis of wavelength, especially in the visible region by $\Delta \text{Log } K_3$ ($\text{Log } K_{100} \sim \text{Log } K_{550}$), and the characteristics of the shape of absorption curves in the ultraviolet and sub-ultraviolet regions by $\Delta \text{Log } K_1$ ($\text{Log } K_{260} \sim \text{Log } K_{280}$) and $\Delta \text{Log } K_2$ ($\text{Log } K_{320} \sim \text{Log } K_{370}$) respectively, we find a reciprocal relation between $\Delta \text{Log } K_3$ and $\Delta \text{Log } K_1$ or $\Delta \text{Log } K_2$. According to the relation mentioned above, these artificial humic acids, prepared from carbohydrates, can be classified into four groups, namely, Groups I, II, III and IV.

(2) The humic acids, prepared by boiling cellulose and hemicellulose in the solution of sodiumhydroxyde, belong to Groups I and IV. The coloring of the humic acids in Group I is the lightest and that in Group IV is the darkest in all the artificial humic acids. In an early process of boiling, the characteristics of the light absorption of Group I are very similar to those of lignin in the ultraviolet region, and its characteristics of the light absorption gradually disappears in an additional boiling, while the color of Group I becomes much darker. Group IV, that is Type B of humic acids, being non-flocculated by Mg^{++} , can be obtained from cellulose, and the shape of absorption curves is nearly straight in the range of parts of the longer wavelength in the ultraviolet region and the visible region.

(3) The humic acids, prepared by boiling each carbohydrate in the solution of oxalic acid and sulfuric acid, belong to Groups II and III. Group II is obtained from sucrose mixed with nitrogen compounds, i.e. urea and Na-glutamate, and has the same light absorption band in the ultraviolet region as Group I. The coloring in Group II is much darker than that of humic acids in Group I. Most of the colors in Group III are much darker than those in Group II, and the light absorption in the ultraviolet region gradually decreases its intensity in the increasing wavelength, but a sudden decrease of the light absorption can be seen in the range of about $370 \text{ m}\mu$ to the longer wavelength.