J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 105, p. 23～30 (2007)

土壌腐植物質の化学構造とその機能

平　舘　俊太郎*

Soil Humic Substances : their Chemical Structures and Functions

Syuntaro HIRADATE*

* Biodiversity Division, National Institute for Agro-Environmental Sciences (NIAES), 3-1-3 Kan-nondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, Japan

Key words : Soil humic substances, Humic acids, Fulvic acids, Humins, Hydrophilic fulvic acids

1.　はじめに

土壌腐植物質とは，土壌中に長期間安定的に存在する着色化した巨大有機分子のヘテロな集合体の総称であり，植物や微生物などを構成する分子が何らかの変化を受けて二次的に生成したものと考えられている。このため，分解の程度の弱い生物遺体や生体構成分子などは腐植物質とみなされない（Soil Science Society of America, 1997)。しかし，この定義はどれも曖昧であり，研究者によっても時代によっても，腐植物質の捉え方は異なる。結果的に，腐植物質は定義すらはっきりせず，従って実態もつかみにくいという大きな問題点を抱えている。とくに近年では，研究の進展により，上記の概念では包含しきれないケースも多数報告されるようになってきた。本報告では，土壌腐植物質の化学構造と機能に関する最近の研究の中からトピックスを紹介し，今後解決すべき課題を整理する。

2.　土壌腐植物質の分画

腐植物質はヘテロな化学構造を持った物質の集合体であるため，その構造解析研究は(1)化学構造が似ているグループに分画し(2)その官能基組成を調べる，という手順が一般的になっている。ここでは，まず分画法について紹介する。

土壌腐植物質は，酸およびアルカリに対する溶解性により，ヒューミン（アルカリ不溶，酸不溶)，腐植酸（アルカリ可溶，酸不溶)，およびフルボ酸（アルカリ可溶，酸可溶）の3画分に分けられる。土壌腐植物質に関するこれまでの研究の多くは腐植酸を対象としてきた。これは，土壌中における腐植酸の含量が高いという理由のほかに，精製が容易であるという理由も大きかったと思われる。しかし，腐植酸の土壌中における移動性などはヒューミンとフルボ酸の中間的な性質を持つと考えられることから，土壌における腐植物質の安定化機構の解明にはより安定なヒューミンが，土壌中における低分子化合物の移動現象にはより移動性の大きいフルボ酸がより重要であると考えられる。このような背景から，近年はヒューミンやフルボ酸も高回収率の抽出・精製法が提案されている。新たな方法の開発にあたっては，対象とする腐植物質が土壌中においてどのような形態で保持されているかを理解することが大変重要であった。

2.1　ヒューミンの抽出法

土壌腐植物質は水素結合によって保持されているとの考察から，尿素（H_2NCONH_2）を添加することにより水素結合を切断し，ヒューミンを土壌から分離する方法が提案されている。同様の考察から，DMSO（Dimethylsulfoxide, H_3CSOCH_3）を添加して土壌からヒューミンを抽出する方法，および尿素とDMSOによる抽出を組み合わせる方法などが提案されている（Guixue *et al.*, 2006)。なお，土壌から腐植酸とフルボ酸を抽出した残渣（ヒューミン＋無機鉱物画分）にフッ化水素処理をほどこし，無機鉱物を溶解・除去することによってヒューミンを調製する方法もあるが，フッ化水素処理によってヒューミンもある程度分解される欠点もある。

2.2　フルボ酸の抽出・精製法

フルボ酸を土壌から抽出することは比較的容易である。しかし，単に抽出した状態では，通常NaClなどの塩類および水が含まれているため（以下，粗フルボ酸溶液)，このままでは化学分析に供試できない。また，この粗フルボ酸溶液中には，腐植物質の定義から外れる化合物群も含まれている可能性がある。フルボ酸は，酸およびアルカリのいずれに対しても可溶性であるため，塩類を多

* 独立行政法人農業環境技術研究所生物多様性研究領域　〒305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3
キーワード : 土壌腐植物質，腐植酸，フルボ酸，ヒューミン，親水性フルボ酸

量に含んだ水溶液中からフルボ酸を粉末として精製するためには，透析や減圧濃縮といった手間のかかる作業が必要であった。これらの問題を解決するために，Thurman and Malcolm（1981）はフルボ酸をアクリルエステルタイプの疎水性樹脂 Amberlite XAD-8（Rohm and Haas社製）に吸着させ，フルボ酸を塩類や水と分離する手法を開発した。この方法は，フルボ酸精製のための操作を大幅に簡略化しており，標準法としてもふさわしいため，国際腐植物質学会（IHSS : International Humic Substances Society）の推奨する方法（http : //www.ihss.gatech.edu/）としてフルボ酸研究の進展に大きく寄与してきた。しかし，この方法では回収されない有機物画分（XAD-8 非吸着画分）が非常に大きいという欠点もある。もともと，XAD-8 樹脂に吸着される化合物とは疎水性の強い分子であるので，本法は疎水性フルボ酸を収集する方法であると考えて良い。Kuwatsuka *et al.*（1992）は，火山灰土壌および褐色森林土壌において，粗フルボ酸画分に占める XAD-8 非吸着画分の割合が 50% を超える事例を示している。

著者らは，XAD-8 非吸着画分も含めて，効率的にフルボ酸を回収することを目的として，いくつかの検討を行った。まず，土壌中におけるフルボ酸の存在形態と抽出操作に伴って起こる反応を図-1 のように推定した。フルボ酸は，比較的低分子の有機化合物であり，土壌中における移動性は高いと考えられているにもかかわらず，土壌中では安定的に存在しうるという性質は他の腐植物質と大きく変わらない。これは，土壌中においてフルボ酸や腐植酸は，Al や Fe など金属原子による配位結合により安定化されているためと考えた（図-1A）。すなわち，フルボ酸を高回収率で沈殿として分離するためには，この状態を再現すれば良いものと考えた。一般的な腐植物質の調製法では，まず土壌にアルカリを添加して pH 13 程度の強アルカリ性とし，腐植酸とフルボ酸を混合物として抽出する（図-1B）。この時点で，Al はアルカリに対して高い溶解性を持っているためアルミン酸イオン（$Al(OH)_4^-$）として同時に抽出されるが，Fe はアルカリ状態では溶解性は低いため抽出されないものと考えられる。アルカリ抽出液に酸を添加して pH 1 程度の強酸性とすると腐植酸が沈殿する（図-1C）。この時点で，アルミン酸イオンは Al^{3+} イオンに変換され，一部は腐植酸と複合体を形成して沈殿するが，他の Al は溶液中に Al^{3+} イオンとして存在すると考えられる。すなわち，この上澄み液（粗フルボ酸溶液）中では，フルボ酸に加えて Al^{3+} も共存していると考えられる。そこで，この溶液をもとの土壌 pH 程度まで部分中和すれば，Al^{3+} は Al 水酸化物として沈殿し，その表面に配位した酸素原子を介してフルボ酸も沈殿・回収される可能性があると考えた（図-1D）。

このような回収法が可能であるかどうかを確かめるため，アロフェン黒ぼく土，赤褐色石灰質土，灰色沖積土から粗フルボ酸溶液を調製し，その溶液 pH を変化させることによって生じる沈殿を定量した。その結果，pH 4–7

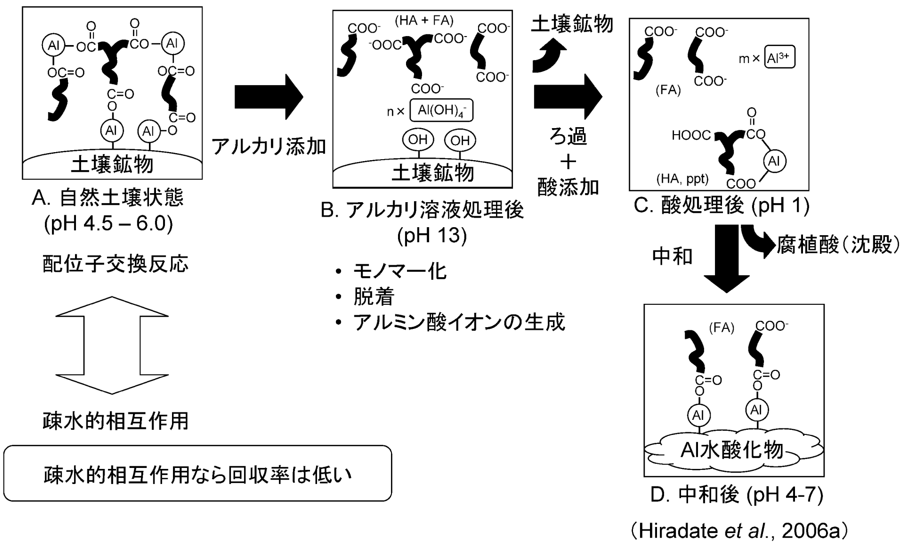


図-1 フルボ酸の抽出・精製過程において想定される化学反応模式図．A : 土壌中における腐植酸（HA）およびフルボ酸（FA）の存在状態．B : アルカリの添加によって起こる化学反応．C : 酸の添加によって起こる化学反応．D : 部分中和によって起こる化学反応．

において大部分の着色成分が沈殿として回収されることが明らかになった。このことは，図–1 において想定したフルボ酸の土壌中における存在状態およびその抽出操作に伴って起こる反応が，ほぼ正しいことを示している。ただし，図–1A および 1D において想定しているフルボ酸の吸着状態については，ファンデルワールス力などによる疎水的相互作用の寄与も考えられる。このことを確かめるため，上記の沈殿実験を強い配位子であるリン酸およびピロリン酸の共存下で行ったところ，フルボ酸の沈殿はほぼ完全に阻害された。このことから，土壌中におけるフルボ酸の存在状態には配位子交換反応の寄与が大きく，疎水的相互作用の寄与は小さいと結論した。粗フルボ酸溶液に占める回収されたフルボ酸の割合は，XAD-8 吸着画分を集める IHSS 法では 18–35% であったのに対して，部分中和により沈殿として回収する方法では 86–97% に達し（400 nm における吸光度ベース），後者は IHSS 法を補完するフルボ酸調製法として有用な原理を含んでいることが確かめられた。現在著者らは，従来法により腐植酸およびフルボ酸（疎水性フルボ酸）を精製し，その後 XAD-8 樹脂に吸着されなかった画分（親水性フルボ酸）を部分中和によって沈殿として回収する方法を提案している（図–2．Hiradate *et al.,* 2006a）。この方法により調製した腐植酸，疎水性フルボ酸，親水性フルボ酸の ^{13}C-NMR スペクトルの例を図–3 に示した。この親水性フルボ酸画分の量は，疎水性フルボ酸画分の 3–5 倍量に達することもあるが，XAD-8 樹脂カラムに通す溶離液の pH を制御することなどにより，さらに細分画することもできる（Hiradate *et al.,* 2006b）。

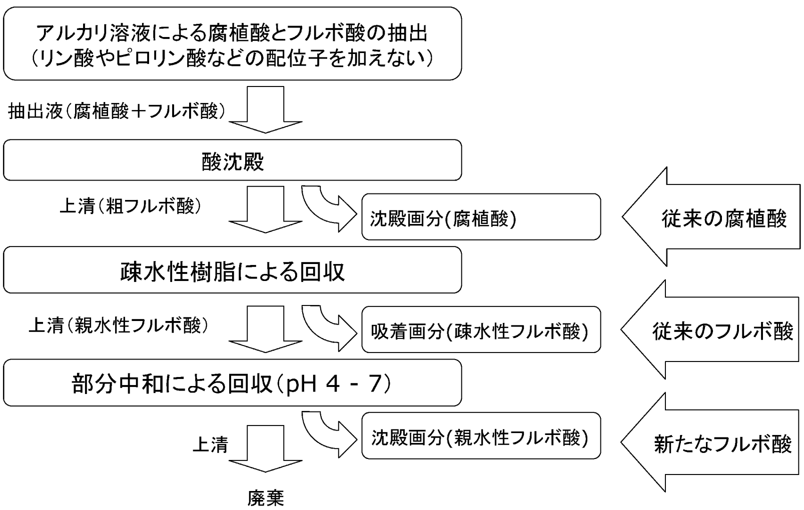
3.　腐植物質の化学構造

3.1　腐植物質の分子量

かつて腐植物質の分子量は数万〜数十万程度と考えられてきたが（ポリマーモデル），最近の HPSEC（High-pressure Size-exclusion Chromatography）分析，二次元 DOSY（Diffusion-ordered Spectroscopy）NMR（Nuclear Magnetic Resonance）分析，高分解能質量分析などの結果によると，分子量は数百からせいぜい数千程度（多くは 5000 Da 未満）であり，これらの分子が疎水結合や水素結合など比較的弱い結合（ファンデルワールス力，*π-π* 結合，CH-*π* 結合などを含む）を介してポリマー化していることが示され（低分子物質会合モデル：Piccolo, 2002 ; Sutton and Sposito, 2005），このような考え方が広く支持を集めるようになってきた。しかし，これらの分析結果は，土壌から抽出・精製した腐植物質に対して得られたものであり，土壌中においては必ずしも疎水結合や水素結合だけで会合体を形成しているとは限らないと考えられる。とくに，日本の火山灰土壌のような環境では，Al や Fe 上の酸素原子を介した配位子交換反応の方が重要である可能性もある。土壌中における腐植物質の蓄積メカニズムについては，より多くの種類の土壌を対象として，さらに検討が必要であろう。

3.2　腐植物質の官能基組成

腐植物質の官能基組成分析は，かつては精製した腐植物質の溶液を滴定する手法が一般的だったが，現在では粉末試料を固体 ^{13}C NMR により分析する手法が主流となっている。ただし，NMR で観測可能な ^{13}C の天然同位



図–2　腐植酸，疎水性フルボ酸，および親水性フルボ酸の精製スキーム

体比は1.1％しかないため，炭素原子近傍に化学結合しているHを励起し，このHに発生した磁化をCに移してCのシグナルとして観測する手法（CP, cross polarization）が一般的に採用されている。また，固体試料中では分子の動きが制限されているため磁場に対する異方性が消去されずNMRシグナルは幅広となるが，この効果を軽減するためにマジック角（NMR測定における双極子-双極子相互作用および化学シフト異方性が帳消しになる静磁場-試料間角度；54.7°）にて高速回転させながら測定を行う（MAS, magic angle spinning)。これら二つのテクニックを組み合わせたCPMAS ^{13}C NMR法が現在では最も一般的に腐植物質の構造解析に用いられている。

NMR法を用いると，腐植物質に含まれている脂肪族C（アリファティックC），*O*-アルキルC，二重結合性C（アロマティックC），カルボキシルCなどの各シグナルが分離して観測される（図-3）。CPMAS法を用いた場合，これらのシグナルは定量的ではない（それぞれのCごとに感度が異なる）という欠点はあるが，サンプル間の比較を行うのであれば大きな問題は生じない。黒味の強いわが国の黒ぼく土から抽出した腐植酸は，他の土壌と比較して二重結合性CおよびカルボキシルCの割合が高く，脂肪族Cや*O*-アルキルCの割合が低い（Hiradate *et al.,*

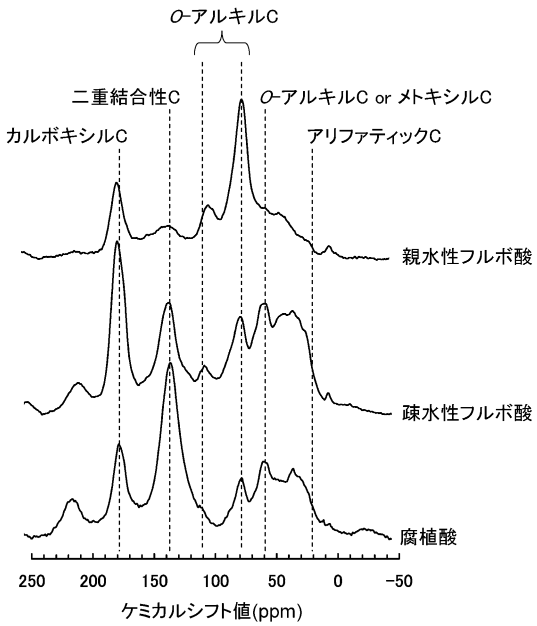


図-3　アロフェン黒ぼく土（つくば市，畑土壌表土）から抽出・精製した腐植酸，疎水性フルボ酸，および親水性フルボ酸の固体高分解能CPMAS ^{13}C NMRスペクトル

2004)。黒ぼく土に含まれる腐植物質中では，親水性フルボ酸は糖鎖にカルボキシル基が結合したウロン酸様の構造あるいはペプチド構造に富んでいること，疎水性フルボ酸は親水性フルボ酸と腐植酸の中間的な構造を持っていることなどが示されている（図-3，Hiradate *et al.,* 2006b)。

4.　腐植物質の機能

土壌腐植物質は，土壌無機鉱物の表面を被覆するように存在していることから，土壌の特性や機能を支配している主要な成分となっている。腐植物質の機能は，その化学構造からある程度推定することができる。

4.1　腐植物質の吸着能

腐植物質のイオン交換機能は，ほとんどがカルボキシル基に起因すると考えて良い。ペプチド構造やアミノ基に由来する陰イオン交換能は，通常非常に小さい。また，この腐植物質中のカルボキシル基は，土壌中のAlやFeと配位することによってこれら金属原子同士の重合反応・ポリマー化反応を阻害し（Hiradate and Yamaguchi, 2003；Yamaguchi *et al.,* 2004)，金属元素上の活性な表面水酸基を高い吸着活性の状態に保つ機能を持っていると考えられる（Gerke, 1993；Hiradate and Uchida, 2004；Hiradate *et al.,* 2007)。腐植物質が関わる疎水的相互作用には，腐植物質中の二重結合性CやアリファティックCが関与していると考えられる。

一例として，除草剤2,4-D（2,4-Dichlorophenoxyacetic acid）の土壌吸着に対する腐植物質の関与の例を紹介する。2,4-Dは分子内にカルボキシル基を一つ持っており，この解離定数（p*K*値）は2.8である。すなわち，pHが2.8より高い通常の土壌では，このカルボキシル基は解離し負荷電を発生している（図-4)。このため，この負荷電が土壌中に発生している正荷電との間で引き合えば，静電的相互作用（イオン交換反応）により吸着反応が起こる可能性がある。また，カルボキシル基は配位子交換反応によって土壌中の金属元素と強く配位結合する可能性もある（図-1参照)。さらに，2,4-Dの分子内に

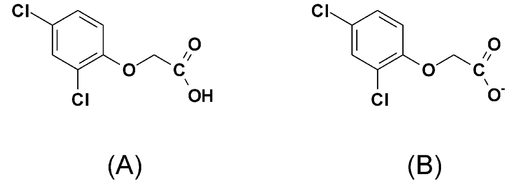


図-4　2,4-Dichlorophenoxyacetic acid（2,4-D）の化学構造
A：プロトン型，B：解離型

含まれるCH_2および2,4-Dichlorobenzeneの部分構造は疎水性が高いため，腐植物質の疎水的な化学構造に対して，疎水的相互作用によって吸着される可能性もある。有機化合物の疎水性は，水/n–オクタノール分配係数（K_{OW}）によって示されるが，プロトン型2,4-Dでは29.23，解離型2,4-Dでは0.027と報告されている（Wang *et al.,* 1994)。この値から，2,4-Dは一般的な合成農薬よりは親水的であるが，多くの天然有機化合物よりは疎水的であると言える。著者らは，炭素含量が約7.2%のアロフェン黒ぼく土とこの土壌の有機物成分をH_2O_2処理によって除去した土壌について2,4-D吸着量を比較したところ，両者でほとんど差はみとめられなかった。一方，この土壌から遊離の鉄・アルミニウム（水）酸化物を取り除くと2,4-D吸着量は激減した。このことから，2,4-Dの土壌吸着には鉄・アルミニウム（水）酸化物表面で起こる配位子交換反応が主体的な役割を果たしており，土壌有機物の関与（疎水的相互作用の関与）は小さいと推定した。しかし，これまでの研究では土壌有機物が2,4-Dを吸着するとの報告も多くあるため（e.g., Benoit *et al.,* 1996 ; Cox *et al.,* 2001)，同じアロフェン黒ぼく土から腐植酸を精製し，Ca型，Al型，Fe型として腐植酸を調製し，2,4-D吸着量を比較した。その結果，Ca型腐植酸はほとんど2,4-Dを吸着しなかったのに対して，Al型およびFe型の腐植酸は2,4-Dを多量に吸着することがわかった。また，このAl型腐植酸とAl水酸化物の2,4-D吸着量をAlあたりで比較すると，Al型腐植酸の方が多量の2,4-Dを吸着できた。このことから，腐植酸はAlのポリマー化を阻害して，Al上の活性な表面水酸基が2,4-Dと配位子交換（吸着）可能な状態に保つ機能を持っていると考えられた（Hiradate *et al.,* 2007)。

4.2　物質の移動現象に対する腐植物質の寄与

土壌中における物質の移動現象には，腐植物質の中でも最も水溶解度が高いフルボ酸画分の寄与が大きいと考えられる。親水性フルボ酸は，糖鎖構造とカルボキシル基に富んでいるが，カルボキシル基は配位結合を通じて重金属類と複合体を形成させる一方で，結合に関与しない糖鎖構造は高い水溶性を付与するため，溶解度の高い重金属–腐植複合体が形成され，土壌中での重金属類の移動現象に寄与していることが考えられる。疎水性フルボ酸は疎水性構造とカルボキシル基に富んでいるため，疎水性有機化合物と疎水的相互作用を通じて複合体を形成し，土壌内で移動させる機能を持っていると考えられる（Hiradate *et al.,* 2006a)。

4.3　土壌の炭素蓄積機能と腐植物質

最近，土壌の炭素蓄積機能について，特に大きな関心が集まっている。地球全体における土壌有機物の総量は，14–15×10^{17} gに達すると見積もられており，無機質土壌ではその70–80%以上が腐植物質として存在しているとされている（Piccolo, 2002)。この量は，地上生物のバイオマス5.6×10^{17} gよりも多いことから，土壌の炭素蓄積機能をさらに発揮させれば，温室効果ガスであるCO_2の低減に寄与が期待できる。その中でもとくに日本の黒ぼく土は，厚い表層土に多量の炭素を蓄積するという際だった特徴を持っており，単位重量あたりの炭素蓄積量が100 g kg^{-1}を超えることも珍しくない。このことから，その炭素蓄積メカニズムには大きな注目が集まっている。

黒ぼく土における炭素蓄積メカニズムについては，これまで多くの議論がなされてきており，(1)火山灰から連続的に供給されるFeやAlが腐植分子の安定化に寄与しているとの自然地理的な解釈と，(2)ススキ草原などを維持するために行ってきた人為的な火入れ（野焼き）によって生成した燃焼炭が蓄積したものとの人文地理的な解釈がある。後者はススキなどの草本植生が腐植物質の給源となるのに対して，前者は木本植物も含めた幅広い植生が給源となる。著者らは，日本の自然植生を考えた場合に優占種となりうる植物の中でススキは特異的にC4植物であること，および植物を構成する炭素の安定同位体比$\delta^{13}C$値はC3植物（およそ−27‰）とC4植物（およそ−13‰）では明確に異なっていることに注目し，土壌腐植物質の$\delta^{13}C$を調べることによってその給源を推定した。その結果，日本の黒ぼく土7点では，腐植酸を構成する炭素に対するC4植物の寄与率は18–52%であった（Hiradate *et al.,* 2004)。このことから，ススキの寄与は大きくても50%程度であり，ススキ以外の植物も腐植物質の給源として重要であることが明らかになった。同様の実験結果が，Shindo *et al.*（2005）およびHiradate *et al.*（2006c）でも報告されている。ただし，その蓄積メカニズムについてはまだ不明な点も多い。たとえば，同じ火山灰を母材としている地域において，低地や台地の平坦部では多量の腐植物質が蓄積されているにもかかわらず，森林植生下では腐植物質がほとんど蓄積されていないケースがよく見られる。このような観察から，日本の黒ぼく土における多量の腐植物質の蓄積には人為的な要因が何らかの影響を与えている可能性が否定できない。今後の研究のさらなる進展が期待される。

5.　おわりに

これまでの腐植物質研究は，ほとんどが土壌から抽出・精製した成分についてのものである。これは，土壌中の非腐植物質を除去するためであるが，この抽出・精製操作によって失われる情報も非常に多い。とくに，土

壌の物理的特性に対する腐植物質の関与については，ほとんど有効な知見は見あたらない。腐植物質の研究は，定義の問題や研究方法を含めて解決すべき課題も多いが，腐植物質が土壌の特性や機能を支配する主要因子である点は間違いないと思われる。今後，より多面的な視点から研究を進める必要があるだろう。

引 用 文 献

Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S. and Calvet, R. (1996) : Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol. 2, 4-dichlorophenol and the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D). Eur. J. Soil Sci., **47** : 567–578.

Cox, L., Cecchi, A., Celis, R., Hermosín, M.C., Koskinen, W.C. and Cornejo, J. (2001) : Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2, 4-D in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., **65** : 1688–1695.

Gerke, J. (1993) : Phosphate adsorption by humic/Fe-oxide mixtures aged at pH 4 and 7 and by poorly ordered Fe-oxide. Geoderma, **59** : 279–288.

Guixue, S., Novotny, E., de Azevedo, E., Bonagamba, T., Byrne, C., Cross, P., Clapp, C.E. and Hayes, B. (2006) : Isolation of humin from the most recalcitrant components of the soil organic matter using aqueous urea and acidified dimethylsulfoxide. Proc. 13th Int. Meeting International Humic Substances Society, 45–1 : 197–200.

Hiradate, S. and Uchida, N. (2004) : Effects of soil organic matter on pH-dependent phosphate sorption by soils. Soil Sci. Plant Nutr., **50** : 665–675.

Hiradate, S. and Yamaguchi, U.N. (2003) : Chemical species of Al reacting with soil humic acids. J. Inorg. Biochem., **97** : 26–31.

Hiradate, S., Nakadai, T., Shindo, H. and Yoneyama, T. (2004) : Carbon source of humic substances in some Japanese volcanic ash soils determined by carbon stable isotopic ratio, δ^{13}C. Geoderma, **119** : 133–141.

Hiradate, S., Yonezawa, T. and Takesako, H. (2006a) : Isolation and purification of hydrophilic fulvic acids by precipitation. Geoderma, **132** : 196–205.

Hiradate, S., Yonezawa, T. and Takesako, H. (2006b) : Fractionation of hydrophilic fulvic acids and their chemical characterization with solid-state CPMAS ^{13}C NMR. *In* Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Subsdtances Society, 229–232. Universitaet Karlsruhe (TH), Germany.

Hiradate, S., Hirai, H. and Hashimoto, H. (2006c) : Characterization of allophanic Andisols by solid-state ^{13}C, ^{27}Al, and ^{29}Si NMR and by C stable isotopic ratio, δ^{13}C. Geoderma, **136** : 696–707.

Hiradate, S., Furubayashi, A., Uchida, N. and Fujii, Y. (2007) : Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by an Andosol. J. Environ. Qual., **36** : 101–109.

Kuwatsuka, S., Watanabe, A., Itoh, K. and Arai, S. (1992) : Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method. Soil Sci. Plant Nutr., **38** : 23–30.

Piccolo, A. (2002) : The supramolecular structure of humic substances : a novel understanding of humus chemistry and imprecations in soil science. Adv. Agron., **75** : 57–134.

Shindo, H., Yoshida, M., Yamamoto, A., Honma, H. and Hiradate, S. (2005) : δ^{13}C values of organic constituents and possible source of humic substances in Japanese volcanic ash soils. Soil Sci., **170** : 175–182.

Soil Science Society of America. (1997) : Glossary of Soil Science Terms. Soil Science Society of America, Madison, WI.

Sutton, R. and Sposito, G. (2005) : Molecular structure in soil humic substances : the new view. Environ. Sci. Technol., **39** : 9009–9015.

Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. (1981) : Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ. Sci. Technol., **15** : 463–466.

Yamaguchi, N., Hiradate, S., Mizoguchi, M. and Miyazaki, T. (2004) : Disappearance of aluminum tridecamer from hydroxyaluminum solution in the presence of humic acid. Soil Sci. Soc. Am. J., **68** : 1838–1843.

Wang, Y.-S., Yen, J.-H., Hsieh, Y.-N. and Chen, Y.-L. (1994) : Dissipation of 2, 4-D glyphosate and paraquat in river water. Water Air Soil Pollut., **72** : 1–7.

要　　旨

土壌腐植物質（ヒューミン，腐植酸，フルボ酸）は，土壌の特性や機能を支配している主要成分である。これまでの研究の多くは，抽出・精製が容易な腐植酸を対象としてきたが，近年はヒューミンやフルボ酸についても高回収率の抽出・精製法が提案されている。腐植物質の分子量は数百〜数千程度と従来から考えられてきたサイズより小さく，これらが疎水結合や水素結合など比較的弱い結合（ファンデルワールス力，π-π 結合，CH-π 結合などを含む）および土壌中の金属元素を介した強い配位子交換反応などによって複合体を形成しているとの考え方が主流になってきた。腐植物質の官能基組成は，固体 ^{13}C 核磁気共鳴によりルーチン的に分析されるようになった。腐植物質の持つ吸着機能および物質移動機能などは，その官能基組成や化学構造からある程度推定可能である。地球温暖化問題が大きくなるにつれ，腐植物質研究に対する関心も高まりつつあるが，腐植物質の研究は定義や研究方法などに改善すべき点が多く残されている。今後は多面的な視点から研究が進むものと期待される。

受稿年月日 : 2006 年 10 月 18 日
受理年月日 : 2006 年 12 月 5 日

平舘俊太郎氏講演に関する質疑

質問：

δ^{13}C 値（C3 植物と C4 植物の寄与率を調べることができる）を腐植酸以外にもフルボ酸やヒューミン，あるいは土壌そのもので調べたデータはあるのか？

回答：

それらを調べた結果，フルボ酸では C3 植物の寄与率が若干低くなるが，その他はほとんど腐植酸と変わらなかった。