茶園土壌の腐植に関する研究(第4報)*

各種腐植酸の赤外線吸収スペクトル

農林省茶業試験場 池ヶ谷賢次郎

Studies on Humus of Tea Soil (Part 4)

The Infrared Spectra of Various Humic Acids

By Kenjirô Ikegaya

1 は し が き

茶園土壌の腐植についてこれまでに、主として各種茶園土壌の腐植酸の形態について検討を加えてきた。すなわち、腐植酸の形態分別法としては各種の方法があるが、そのうち、小坂、本田の方法によるメトキシ基含量、さらに、GOLDSCHMID³⁾の腐植酸の示差吸光曲線を求める方法によって、腐植化度および土壌の種類との関係を明確に区別することができた。しかし、これらの方法はいずれも、腐植酸の一部の反応基の多少によって、腐植化度、酸化の程度を判定するものであり、化学的な構造について検討するまでには至らなかった。今回は熊田、相沢の行なった方法に準じて、各種腐植酸の赤外線吸収スペクトルを求めて検討を加えたので報告する。

2 実 験 方 法

供試材料は表1に示すとおりである。すなわち、腐植酸類似物質としてリグニン、稲わらたい肥、泥炭質土壌改良剤(テンポロン)およびニトロフミン酸系土壌改良剤(アヅミン)を供試した。土壌は牧之原、磐田原および京都の赤黄色土、富士および枕崎の腐植質火山灰土、牧之原、磐田原および新城の「黒ボク」を供試した。なお、東海地区の腐植質土壌は加藤により主要粘土鉱物が火山灰土壌とは異なることが指摘され、「黒ボク」とされているので、前報に引き続き「黒ボク」と表示することにした。

まず、これら試料の腐植酸の形態を弘法、大羽によるSimon¹⁾の修正法により調べた。測定法は前報に示したとおりである。

赤外線吸収スペクトル測定用腐植酸試料の精製および調製は熊田の方法に準じてつぎのとおりに行なった。すなわち、各試料を0.5%水酸化ナトリウムに浸漬して一夜放置後、12000回転で10分間遠心分離して浸出液を得る。浸出液100mlに対し、1mlの割合で濃硫酸を加え沈殿させ、これを遠心分離(5000回転)、水洗を繰り返

表1 試料の区別

試 料	試料の内容および土壌の採取地点
リグニン	メルク社製
稲わらたい肥	稲わらに人ふん尿を加えてたい積したもの
泥炭質改良剤	リグノセルローズ・フミン酸カルシウム(テンポロン)
ニトロフミン酸	ニトロフミン酸マグネシウム(アヅミン)
牧之原赤黄色土	静岡県榛原郡榛原町六本松
磐田原赤黄色土	磐田市見付
京都赤黄色土	宇治市、京都府立茶業研究所
富士火山灰土	吉原市石坂、静岡県茶試富士分場
枕崎火山灰土	枕崎市別府茶試枕崎支場
磐田原「黒ボク」	磐田市見付
新城「黒ボク」	愛知県新城市
牧之原「黒ボク」	静岡県榛原郡金谷町茶業試験場

す。再び0.5%水酸化ナトリウムに溶解し、硫酸を加えて再沈殿させ、前記同様に水洗を繰り返して精製腐植酸を得る。この腐植酸をデシケーター内で乾燥し、さらに、100~105℃で数時間乾燥する。この乾燥した腐植酸をブロムカリに対して約0.5%となるように採取し、メノール乳鉢でよくすりつぶし、ブロムカリとよく混合する。これを錠剤成型器にかけ真空下で200kg/cm²の圧力を加えて、透明なブロムカリ錠(直径1cm、厚さ約1mm)を作成し、吸湿しないようにこれをただちに赤外分光光度計により赤外線吸収スペクトルを求めた。

なお、測定装置は日本分光KK、回折格子赤外分光光度計IR-G型である。

* 茶業技術研究 No. 37, 39~46 (1969) より転載

表 2 Simon の修正法 (弘法, 大羽) による供試腐植酸の形態

試料	比色液 30 ml 当たり 0.1 N K- MnO ₄ 消費量	k 600	Rf	$\Delta \log k$
リグニン	2.07	0.092	44.4	0.825
稲わらたい肥	3.15	0.070	22.2	0.978
泥炭質改良剤	3.59	0.110	30.6	0.803
ニトロフミン酸	1.36	0.092	67.6	0.869
牧之原赤黄色土	11.30	0.275	24.4	0.514
磐田原 "	1.58	0.080	50.6	0.730
京都 "	0.99	0.102	103.0	0.637
富士火山灰土	2.14	0.265	123.8	0.376
枕崎 "	2.25	0.305	135.5	0.358
磐田原「黒ボク」	1.09	0.160	146.7	0.544
新城 "	0.98	0.200	204.0	0.512
牧之原 "	3.29	0.480	145.8	0.360

3 実験結果および考察

3.1 Simon の修正法 (弘法, 大羽) による腐植酸の形態

腐植酸類似物質 および各種土壌の腐植酸の形態を Simon の修正法により調べた結果は表 2 に示すとおりである。

まず、腐植酸類似物質についてみると、腐植化度の低い稲わらたい肥や泥炭質土壌改良剤では Rf 値 (単位炭素量当たりの黒色化度) が小さく、 $\Delta \log k$ が大きい。

ニトロフミン酸系土壌改良剤 (アヅミン) は亜炭を硝酸で処理したものであるから、酸化の程度が高く、したがって、 Rf 値は大きく、 $\Delta \log k$ は小さいものと予想したが、この場合には Rf 値が 67.6 であまり小さくなく、 $\Delta \log k$ は 0.869 と大きい値を示した。この数値からみれば腐植化度の低い腐植酸ということになる。しかし、つぎに示す赤外線吸収スペクトルによればこの腐植酸は腐植化度の高いものであることが確認される。したがって、このような特殊な腐植酸については Simon の修正法による検討は不適当であることが認められた。

土壌の種類別にみると赤黄色土腐植酸溶液の Rf 値は火山灰土および「黒ボク」のものより小さく、 $\Delta \log k$ は概して大きい。すなわち、赤黄色土の腐植酸は火山灰土および「黒ボク」のものより腐植化度が低いことを示している。

火山灰土と「黒ボク」についての比較では牧之原「黒ボク」腐植酸は Rf 値、 $\Delta \log k$ の値からみると火山灰土と同程度の腐植化度を示している。磐田原および新城の「黒ボク」腐植酸の Rf 値は火山灰土腐植酸より大きな数値を示しているが、 $\Delta \log k$ は赤黄色土腐植酸に相当する数値を示している。したがって、磐田原および新城の「黒ボク」腐植酸は Rf 値からみれば火山灰土および牧之原「黒ボク」腐植酸より腐植化度が高く、 $\Delta \log k$ からみれば赤黄色土と同程度に腐植化度が低いことになる。

以上のように土壌の場合についても Simon の修正法では正確に形態を分別し、その差異を求めることが困難である。

3.2 腐植酸類似物質および各種土壌腐植酸の赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルの吸収帯とその帰属について、KASATOCHKIN, ENSLIN および熊田、相沢らが示したものを総合すると表 3 のとおりである。以後これをもとにして各種腐植酸の形態について検討を加える。

1) 腐植酸類似物質の赤外線吸収スペクトル

腐植酸類似物質の腐植酸相当部の赤外線吸収スペクトルは図 1～4 のとおりである。すなわち、スペクトルの形状を概観するといずれも水素結合した OH、脂肪族 CH グループ、カルボキシル基、カルボニル基、C=C 二重結合、各種の C=O 結合などをもち、キノン、フェノール、エーテルおよびアルコールなどの構造を含む脂肪族と芳香族化合物の複雑な混合物であることを示している。

腐植酸は腐植化の過程においてリグニンが酸化、重合を繰り返し、メトキシル基やフェノール性水酸基、その他脂肪族側鎖が酸化されてカルボキシル基が増大することは熊田、小坂が指摘したとおりであり、また、著者もこれを認め、すでに第 1～第 2 報に報告した。

リグニンの赤外線吸収スペクトルは図 1 に示すとおりである。これによると、 3450 cm^{-1} に大きな吸収がみられ水素結合した OH を多く含んでいる。 2850 cm^{-1} および 1370 cm^{-1} における吸収は脂肪族の CH_2 と CH_3 の伸縮振動および変角振動でメトキシル基などの存在を示している。 2640 cm^{-1} はカルボキシル基の OH に基づく吸収、(伸縮)、 $1690\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ は同じくカルボキシル基の CO (カルボニル基) に基づく吸収を示し、また、 1590 cm^{-1} の吸収はコノノバによれば共役二重結合炭素 C=C の原子価振動で芳香族炭素網の存在を示し、この吸収が大きいことは、キノンおよびオキシキノン、さらには C=N 窒素、すなわち、環状窒素化合物 (ピリミジン、インドール、プリンなど) の存在を示している。

1282 cm^{-1} および 1138 cm^{-1} の吸収は C-O の伸縮振動でエステル、エーテル、キノン、フェノールおよび

表 3 赤外線吸収スペクトルの吸収帯とその帰属

波 数	波 長	吸 収 帯 の 帰 属
cm^{-1}	μ	
3450	2.9	水素結合した OH
2940	3.4	脂肪族 CH の伸縮振動
2850	3.5	脂肪族 CH_2 と CH_3 の伸縮振動
2640	3.8	カルボキシル OH の伸縮振動
2000	5.0	$\text{C}=\text{C}=\text{N}$ または $\text{C}\equiv\text{C}$ の振動
1925	5.2	?
1720~1690	5.8~5.9	カルボキシル基 (カルボニル) の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動
1640	6.1	キノンの $\text{C}=\text{O}$, 共役二重結合 $\text{C}=\text{C}$ の伸縮振動
1612	6.2	縮合芳香族の共役二重結合 $\text{C}=\text{C}$
1590	6.3	共役二重結合 $\text{C}=\text{C}$, 芳香族炭素網 (キノン, オキシキノン, $\text{C}=\text{N}$)
1540	6.5	ニトロ基 $\text{N}=\text{O}$ の伸縮振動
1512	6.6	脂肪族側鎖をもつ置換芳香核 (γ -band)
1470~1450	6.8~6.9	脂肪族 CH の変角振動
1409	7.05	脂肪族 CH, OH の変角振動
1390	7.2	脂肪族 CH の変角振動およびフェノール類
1370	7.3	脂肪族 CH_2 , CH_3 の変角振動およびフェノール類
1335	7.5	脂肪族 CH の変角振動および $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動
1282	7.8	$\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動 (エステル, エーテル, キノン, フェノールおよび酸)
1250	8.0	カルボキシル基の $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動
1245	8.12	芳香族 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ およびフェノール OH と CHO
1205	8.3	$\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動 (エステル, エーテル, キノン, フェノールおよび酸)
1138	8.8	脂肪族エーテル $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動
1125	8.9	?
1110	9.0	ケイ酸
1075	9.3	?
1050	9.5	?
1025	9.75	第一級アルコール $\text{C}-\text{O}$ の変角振動, エーテル $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動
925	10.8	?
910	11.0	OH の変角振動
885	11.3	?
855	11.7	?
830	12.02	フェニルリングの置換基
828	12.05	ケイ酸
770	13.0	?
610	16.4	?
589	17.0	$\text{Al}-\text{O}$
560	17.8	Fe_2O_3
540	18.5	カオリナイト
490	21.25	カオリナイト

酸の存在を示している。⁵⁾ 1512 cm^{-1} の吸収は置換芳香核の存在, 1025 cm^{-1} の吸収は第一級アルコール $\text{C}-\text{O}$ の変角振動およびエーテルの $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動である。

つぎに稲わらたい肥腐植酸の赤外線吸収スペクトルを

示すと図2のとおりである。すなわち, リグニンに類似したパターンを示しているが, リグニンにみられた 1590 cm^{-1} , 1450~1478 cm^{-1} の吸収がみられず, 新たに 1640 cm^{-1} と 1245 cm^{-1} の吸収がみられリグニンとやや異な

図 1 リグニンの赤外線吸収スペクトル

図 3 泥炭質改良剤腐植酸部の赤外線吸収スペクトル

図 2 稲わらたい肥腐植酸の赤外線吸収スペクトル

図 4 ニトロフミン酸の赤外線吸収スペクトル

った点がある。しかし、 1640 cm^{-1} の吸収は $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ の伸縮振動で 1590 cm^{-1} と同様共役二重結合炭素 $\text{C}=\text{C}$ の振動と考えられ、芳香族炭素網の存在を示している。 1245 cm^{-1} の吸収は芳香族 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ およびフェノール性 OH と CHO の存在を示している。稲わらたい肥の腐植酸は稲わらリグニンに由来するものであり、このスペクトルは稲わらリグニンに近似している。また、 1540 cm^{-1} にニトロ基 $\text{N}=\text{O}$ の存在を示すわずかな吸収がある。この吸収はリグニン、泥炭質改良剤（テンボロン）には認められないが、のちに述べるニトロフミン酸および赤黄色土腐植酸には $\text{N}=\text{O}$ の吸収がわずかではあるが認められている。

つぎに泥炭質改良剤（テンボロン）の腐植酸部の赤外線吸収スペクトルを示すと図 3 のとおりである。これによると図 1 に示したリグニンとほとんど同じ位置に各吸収帯がみられる。 1282 cm^{-1} の吸収がリグニンより小さくなり、エステル、エーテル、キノンおよび酸などの存在がリグニンより少ないようである。 828 cm^{-1} にみられる吸収はケイ酸によるもので、ケイ酸が相当強く結びついていることが推察される。

ニトロフミン酸の赤外線吸収スペクトルを示すと図 4 のとおりである。ニトロフミン酸は亜炭を硝酸で処理し

であるので、リグニンにみられた $1250\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 間の吸収、すなわち、脂肪族 CH 、 OH 、 CH_2 、 CH_3 および $\text{C}-\text{O}$ の変角あるいは伸縮振動がきわめて少なくなり、わずかに $1450\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ 付近に脂肪族 CH の存在を示す弱い吸収が認められるにすぎない。一方、カルボキシル基 $\text{C}=\text{O}$ による $1690\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ の吸収が顕著であり、さらに、カルボキシル基 $\text{C}-\text{O}$ による 1250 cm^{-1} の吸収が強く、カルボキシル基のきわめて多いことを示している。すなわち、脂肪族側鎖は酸化され大部分がカルボキシル基になっているものと考えられる。

1612 cm^{-1} の吸収は縮合芳香族の $\text{C}=\text{C}$ の存在を示し、 1590 cm^{-1} の吸収は共役二重結合炭素 $\text{C}=\text{C}$ の原子価振動で芳香族炭素網の存在を示している。 1540 cm^{-1} の吸収はニトロ基の伸縮振動である。これは亜炭を硝酸で処理した際に一部ニトロ化されたものと推察される。

589 cm^{-1} に顕著な吸収がみられ、その帰属は明確ではないが GLEMSER¹⁵⁾ によればこれは $\text{Al}-\text{O}$ によるものと推察されている。

2) 各種土腐植酸の赤外線吸収スペクトル

赤黄色土腐植酸の赤外線吸収スペクトルは図 5 に示すとおりである。

すなわち、3 種の赤黄色土を供試したが、いずれもき

図5 赤黄色土腐植酸の赤外線吸収スペクトル

わめてよく似た形状を示しており、これが赤黄色土腐植酸の特徴を表わす形状と考えられる。熊田、相沢はこれをB型腐植酸として分別した。

リグニンにおいては芳香族炭素網の吸収が 1590 cm^{-1} と 1205 cm^{-1} に認められたが、赤黄色土腐植酸では稲わらたい肥腐植酸と同様に芳香族炭素網による吸収帯は 1640 cm^{-1} に認められた。また、リグニンや他の腐植酸に比較して $1690\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ の吸収が小さく、カルボキシル基が比較的少ないようである。また、赤黄色土腐植酸の特徴として 1025 cm^{-1} の吸収がきわめて強い。これはその側鎖に第一級アルコールやエーテルが多量に存在することを示している。

赤黄色土腐植酸には稲わらたい肥腐植酸より少ないが、 1540 cm^{-1} にわずかな吸収が認められ、ニトロ基がわずかに存在するものと推察される。また、リグニン、泥炭質改良剤およびニトロフミン酸などには認められず、稲わらたい肥にみられる 1245 cm^{-1} の吸収、すなわち、芳香族 C-O-C、C-O およびフェノール性 OH と CHO の存在が認められた。

図6 火山灰土腐植酸の赤外線吸収スペクトル

540 cm^{-1} および 490 cm^{-1} に小さな吸収が認められるが、これはカオリナイトによる吸収である。すなわち、一般の腐植酸精製法では除去できないほど強く結合しているものと思われる。

つぎに火山灰土腐植酸の赤外線吸収スペクトルを示すと図6のとおりである。

すなわち、富士火山灰土と枕崎火山灰土を比較してみたが、これらはきわめてよく似た形状を示しており、これが火山灰土腐植酸の特徴を示す吸収曲線と思われる。熊田、相沢はこれをA型として分別した。

火山灰土腐植酸の赤外線吸収スペクトルはニトロフミン酸の形状に類似している。すなわち、その特徴は 1250 cm^{-1} および 1720 cm^{-1} の強い吸収が、カルボキシル基の多量の存在を示し、さらに、 $1590\sim 1612\text{ cm}^{-1}$ の吸収が強く、芳香核の縮合が強く行なわれていることで、同時にカルボキシル基以外の各種脂肪族側鎖の反応がきわめて少なくなっており、腐植化が著しく進んでいることを示している。

牧之原、磐田原および新城の「黒ボク」腐植酸について赤外線吸収スペクトルを求めた結果は図7のとおりである。

これによると、一般に「黒ボク」腐植酸ではスペクトルの形状および吸収帯の位置が火山灰土腐植酸ときわめてよく似ている。しかし、牧之原「黒ボク」腐植酸のみ $1925\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 付近にこれまでに認められたことのない吸収帯がある。しかし、図6に示した火山灰土腐植酸にもわずかながらゆるやかな吸収があるようにみられる

図 7 「黒ボク」腐植酸の赤外線吸収スペクトル

が、牧之原「黒ボク」ほど明確ではない。

腐植酸の赤外線吸収スペクトルを求めた報告は数多くあるが、この $1925 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 付近における吸収帯は現在までには認められなかった位置であり、その帰属については明らかでない。

しかし、ジ・フェニルケトン-*p*-トリリミンの赤外線吸収スペクトルには $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ の逆対照伸縮振動が 2000 cm^{-1} に認められ、また、フェニルアセチレンでは $\text{C}\equiv\text{C}$ の反応が 2050 cm^{-1} に認められる。したがって、 $1925 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ における吸収帯の帰属については今後の研究に待たなければならないが、 $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ あるいは $\text{C}\equiv\text{C}$ をもった化合物が含まれているのではないと思われる。

菅野、徳留¹⁷⁾は東海地方の「黒ボク」腐植酸と腐植質火山灰土腐植酸の赤外線吸収スペクトル、X線回折像などを求め、比較検討している。この場合も 2000 cm^{-1} 付近にゆるやかな吸収がみられるが、これについては直接的な考察が加えられていない。ただ総括として「黒ボク」

腐植酸はきわめて古い火山灰土腐植酸に近い形状を示すことを認めている。これらのことから、菅野らは東海地方の「黒ボク」は火山灰土のきわめて古いものか、あるいは特殊な泥炭、沼泥土などによるものであろうと推察している。

以上腐植酸類似物質および各種土腐植酸の赤外線吸収スペクトルについて考察したが、これを総括するときのとおりである。すなわち、腐植酸はリグニンを骨格とした高分子化合物であることには異論がないと思われる。腐植化過程においてはリグニンの反応基が酸化され、カルボキシル基が増加し、あわせて芳香核の重合が進行する。この腐植化過程において窒素化合物の重合、富化が行なわれ、さらに、腐植化が進むと窒素の離脱が行なわれる。

FLAIG¹⁸⁾は麦稈の腐植化過程について410日にわたって調べたが、腐植酸部の窒素のフラクションについてみると、70日目ではα-アミノ態窒素が最も多くなり以後漸減している。アンモニア態窒素は340日目に最も多くなり、410日目ではアンモニア態窒素が減少し、ヘテロサイクリックの窒素化合物が増加している。その410日目の腐植酸部の赤外線吸収スペクトルの形状は前述の赤黄色土腐植酸の形状と類似している。

赤外線吸収スペクトルから窒素化合物の面について論ずることは危険であるが、FLAIGの結果から推論すると、栄養腐植としての効果、すなわち、易分解性の窒素化合物が腐植酸に多くとりこまれるのは2ヵ月から12ヵ月の間と思われる。

赤黄色土腐植酸は腐植化過程における中間段階のものであるが、さらに、腐植化の進んだ腐植酸が赤黄色土に認められない原因については現在の段階においては不明である。

火山灰土腐植酸および「黒ボク」の腐植酸はきわめて腐植化の進んだものでカルボキシル基が最も多く、他の脂肪族側鎖はきわめて少なくなり、芳香核の重合が著しく進んだものであることが明らかにされた。

火山灰土腐植酸にはきわめて少なく牧之原の「黒ボク」腐植酸に明らかに認められた 2000 cm^{-1} 付近の吸収を示す $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ あるいは $\text{C}\equiv\text{C}$ をもった化合物が東海地方の「黒ボク」にすべて含まれているのか否かは明らかでない。菅野、徳留¹⁷⁾も火山灰土腐植酸と東海地方の「黒ボク」腐植酸の差異について検討をしているので、いずれ、この面についても明らかにされるものと思われる。

終わりに、本研究を行なうにあたり、御懇切なる御配慮を賜った河合栽培部長、赤外線吸収スペクトル測定について御指導を賜った製茶部原利男技官、また、赤外線吸収スペクトルの解析について御指導を賜った製茶部化学研究室長坂本裕技官に深甚なる謝意を表わす。

4 要 約

腐植酸類似物質（リグニン，稲わらたい肥，泥炭およびニトロフミン酸）および各種土壌（赤黄色土，火山灰土および「黒ボク」）の腐植酸の赤外線吸収スペクトルを KBr 錠法により測定した。その結果を要約するとつぎのとおりである。

1) いずれの腐植酸も水素結合した OH，脂肪族 CH グループ，カルボキシル基，カルボニル基，C=C 二重結合，各種の C=O 結合などをもち，キノン，フェノール，エーテルおよびアルコールなどの化合物を含むことが認められた。

2) 赤外線吸収スペクトルの形状から赤黄色土腐植酸と火山灰土腐植酸および「黒ボク」腐植酸を区別した。

3) 赤黄色土腐植酸では 1025 cm^{-1} に強い吸収があり，第一級アルコールおよびエーテル類の多いことが認められた。 $1690\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ における吸収は弱く，他の腐植酸よりカルボキシル基が少なかった。

4) ニトロフミン酸，赤黄色土および稲わらたい肥腐植酸では， 1540 cm^{-1} に弱い吸収があり，ニトロ基の存在が認められた。

5) 火山灰土および「黒ボク」腐植酸では $1690\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ （カルボキシル基の C=O）， 1612 cm^{-1} （縮合芳香核 C=C）および 1250 cm^{-1} （カルボキシル基 C-O）に強い吸収があり，他の吸収帯はきわめて弱かった。

6) 牧之原「黒ボク」腐植酸には $1925\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 付近に弱い吸収帯があった。

5 引 用 文 献

- 1) 河合惣吾，池ヶ谷賢次郎：土肥誌，**36**，214～218（1964）。
- 2) 池ヶ谷賢次郎，河合惣吾：茶技研，No. 33，32～39（1966）。
- 3) 小坂二郎，本田親史：土肥誌，**27**，435～438（1957）。
- 4) GOLDSCHMID, O. : *Anal. chem.*, **26**, 1421～1423（1954）。
- 5) KUMADA, K. and K. AIZAWA : *Soil and Plant Food*, **3**, 152～159（1958）。
- 6) 加藤芳朗：土肥誌，**30**，549～552（1960）。
- 7) 加藤芳朗：土肥誌，**32**，328～332（1961）。
- 8) 加藤芳朗：土肥誌，**33**，513～516（1962）。
- 9) 加藤芳朗：土肥誌，**33**，517～520（1962）。
- 10) KASATOCHKIN, V. I. and O. I. ZIL'BERBRAND : *Pochvovedenie*, No. 5, 78（1956）。
- 11) ENSLIN, P. R. : *J. Sci. Food. Agric.*, **4**, July（1953）。

- 12) KUMADA, K. and K. AIZAWA : *Soil and Plant Food*, **4**, 181～188（1959）。
- 13) 小坂二郎：農技研報 B，No. 13，253～352（1963）。
- 14) コノノワ，M. M. : 土壌有機物（新科学文献刊行会）pp. 19（1966）。
- 15) GLEMSER, O. : *Naturwiss.*, **40**, 552（1953）。
- 16) 中西香爾：赤外線吸収スペクトル（定性と実習），南江堂，pp. 60～65（1960）。
- 17) 菅野一郎，徳留昭一：九州農試，昭和40年度試験成績書（環境第2部）pp. 23（1965）。
- 18) FLAIG, W. : *Proc. Intern. Congr. Biochem.*, 4 th. Congr., Vinner, **2**, 227～244（1958）。
- 19) 弘法健三，和田秀徳：日本土肥学会講要，No. 3（1958），（化学の領域，増刊40号，赤外線吸収スペクトル，p. 31）。

Summary

The infrared spectra of humic acids from huminlike materials (lignin, rice straw compost, peat and nitro-humic acid) and various soils (red yellowish, volcanic ash and "Kuroboku" soil) were determined using the KBr-disk method.

The results are summarized as follows :

1) According to the infrared spectrum, it was detected that every humic acid contained such substituent groups as hydrogen-bonded OH, and aliphatic CH groups, COOH, C=O, C=C and various C=O bonds, and consisted of various aromatic and aliphatic compounds including phenoles, quinones, ethers and alcohols.

2) From the pattern of these spectra, humic acids from various soils were classified into three types, namely, red yellowish, volcanic ash and "Kuroboku" soil humic acid.

3) In the infrared spectrum of red yellowish soil humic acid, a fairly sharp absorption band was present at 1025 cm^{-1} indicating the presence of primary alcohols and ethers, and the carboxyl group content was less than the other humic acids by the weak absorption band at $1690\sim$

1720 cm^{-1} (COOH group).

4) In the infrared spectra of humic acids from nitro-humic acid, rice straw compos and red yellowish soil, a weak absorption band occurred near 1540 cm^{-1} indicating the presence of nitro-group (C-NO₂).

5) In the spectrum of humic acids from volcanic ash and "Kuroboku" soil, three strong absorption bands were present at 1690 cm^{-1} ~

1720 cm^{-1} (C=O of COOH group), 1612 cm^{-1} (C=C stretching polymeric aromatic ring) and 1250 cm^{-1} (C-O of COOH group), and the other bands were weak.

6) The weak absorption band was present at 1925~2000 cm^{-1} in the humic acid from Makinohara "Kuroboku" soil.

(Aug., 26, 1968)