赤外吸収スペクトルから見た現世堆積物中の腐植物質の特徴

(昭 和 40 年 7 月 15 日 受 理)

石 渡 良 志・半 谷 高 久†

有機物の地球化学を進歩させるには、堆積物中の腐植物質の化学構造を明らかにし、その地球化学的变化を研究することが重要である。著者らは赤外吸収スペクトルを測定することによって現世堆積物中の腐植物質の化学構造の諸特徴を明らかにすることを試みた。試料として湾底泥(九州水俣湾)、淡水湖底泥(榛名湖)、泥炭(北海道)および堆積岩(埼玉県)を用いた。これらの試料からピチューメンとフミン酸を分離し、ピチューメンをさらに液体カラムクロマトグラフィーを使って *n*-ヘプタン、ベンゼンおよびメタノールの各フラクションにわけた。これらの各成分の赤外吸収スペクトルを測定してつぎの結果を得た。

1) 堆積物中の腐植物質の芳香族性の大きさは、

泥炭>湾底泥>堆積岩>湖底泥

の順序で減少した。また湖底泥では事実上ほとんど芳香族性が認められなかった。

2) 1640 cm^{-1} および 1530 cm^{-1} の吸収帯から、湾底泥および湖底泥からのフミン酸中にペプチド類似の結合が存在すると推定された。泥炭および堆積岩ではこれらの吸収帯が認められないことから、フミン酸の化学構造には原料物質と地球化学的環境が関与することが推定された。

1 緒 言

土壌、各種の堆積物およびある種の岩石中にはいわゆる「腐植物質」と総称される暗褐色をした一群の有機化合物が存在する。Kononova によれば、土壌中の腐植物質は生物の遺骸が微生物の作用で分解し、その分解生成物や微生物の代謝産物などがふたたび生体外で合成して生じたものである¹⁾。したがって腐植物質の化学構造は、その原料物質(生物の遺骸)や生成の環境によって異なる可能性がある。腐植物質の化学構造を明らかにして、それらの地球化学的な変化を明らかにすることは有機物の地球化学の重要な課題の一つである。

これまで通常の土壌中の腐植物質の化学構造に関しては比較的研究されているのに対して、堆積物や岩石中の腐植物質に関してはほとんど研究されていない。

Karavaev らは淡水湖腐泥中のフミン酸を酸化分解して生じた有機酸を定性分析して芳香族性の有機酸が少ないことから、淡水湖腐泥中のフミン酸は土壌中に広く存在するフミン酸にくらべて芳香族性がきわめて少ないと報告している²⁾。また桑野らは外洋浅海の表層底泥に含まれるフミン酸の光学的性質を調べて、これらのフミン酸の基本構造は土壌中のフミン酸と同じであろうと報告している³⁾。現在必要なことは、さまざまな堆積物中の腐植物質の化学構造に関する知識を提供することである。その方法の一つとして赤外吸収スペクトルの測定がある。

堆積物中の有機物の赤外吸収スペクトルを測定した例は比較的数量多いが、これまでの研究では主として石油母岩類中の有機物のピチューメン部分にかぎられ^{4)~10)}、淡水湖底泥および海底泥中の

ピチューメンについてはわずかな研究例があるにすぎず¹¹⁾、ピチューメン以外の有機物については研究例がほとんどない¹²⁾。土壌中の有機物についてはフミン酸およびフルボ酸が測定されているがピチューメンはほとんど測定されていない¹³⁾。吸収スペクトルの解析も若干のものをのぞいて、不十分である。

著者らは堆積物中の腐植物質を全体的にとらえ、各種堆積物中の腐植物質の赤外吸収スペクトルを相互に比較してはじめて腐植物質の特徴を明らかにすることができると考えて、湾底泥、湖底泥、泥炭および堆積岩から腐植物質を分離し赤外吸収スペクトルを測定して化学構造について二、三の特徴を明らかにすることができたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

実験に用いた試料、採取地点および試料中の有機炭素含量を表 1 に示す。

表 1 試 料

試料名	採 取 地 点	有機炭素含量 ¹⁾
湾 底 泥	熊本県(水俣湾)	3.5
湖 底 泥	群馬県(榛名湖)	5.2
泥 炭	北海道石狩郡	17.1
堆 積 岩 ²⁾	埼玉県春日部	0.84

注 a) 柱状試料(深さ 2877 m)。

b) 単位: 風乾試料に対する重量パーセント。

水俣湾底泥は表層泥で、これらは主として陸上から運ばれたものと考えられるので、泥中の有機化合物は家庭排水、とくに沿岸にある新日本窒素株式会社水俣工場などからの排水の影響をよく受けているものと予想される。

榛名湖は海拔 1084 m の中栄養型の淡水湖であって、底泥中の有機化合物の供給源は主として湖水中のプランクトン類であると考えられる。

泥炭試料は地表よりの深さ約 50 cm までのもので、枯草の葉茎や根が比較的よく残っている粗雑質の黄褐色の泥炭であった。

1) E. A. Globovskaya, "Bitumooobrazovanie v Chetvertichnykh Osadkakh i Genezis Nefti" Gostoptekhnizdat(1960)p. 222.

12) 熊田, 相沢, "赤外線吸収スペクトル(第9集)" 南江堂(1960)p. 21.

† Ryoshi ISHIWATARI, Takahisa HANYA 東京理科大学理学部化学教室, 東京都世田谷区深沢町

1) M. M. Kononova, "Soil Organic Matter" Pergamon Press(1961).

2) N. M. Karavaev, N. F. Buryak, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **132**, 192(1960).

3) 桑野, 資源研究報 **56**~**57**, 33(1962).

4) 桑野, 資源研究報 **60**, 13(1963).

5) P. V. Smith, Jr., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* **38**, 377(1954).

6) J. M. Hunt, F. Stewart, P. A. Dickey, *ibid.* **38**, 1671(1954).

7) F. M. Swain, *ibid.* **40**, 600(1956).

8) N. P. Stevens, E. E. Bray, F. D. Evans, *ibid.* **40**, 975(1956).

9) E. B. Proskuryakova, *Geokhim. Sbornik* **2**, 193(1959).

10) L. H. King, F. E. Goodspeed, D. S. Montgomery, Dept. Mines Tech. Surv., Mines Branch Res. Rep. **R114**(1963).

表 2 ビチューメンのクロマトグラフィーの結果

試料名	泥中のビチューメン量 (%)	全有機物に対するビチューメンの割合 (%)	ビチューメン中の各成分の割合 (%)			
			<i>n</i> -ヘプタンフラクション	ベンゼンフラクション	メタノールフラクション	シリカゲル上に残留
湾底泥	1.18 ^{a)}	17	17.4	16.5	36.6	29.7
湖底泥	0.85 ^{a)}	8.2	5.9	2.8	57.5	33.9
泥炭	4.86	14	0.7	3.8	45.2	50.5
堆積岩	0.057	3.5	8.1	15.1	58.4	18.4

注 a) 同時に抽出されたイオウを補正した。

b) 有機物の 50% は炭素からなると仮定して、表 1 中の有機炭素の値から (全有機物) = (有機炭素) × 2 として算出した。

堆積岩試料は通産省地質調査所が行なったボーリング・コアから選んだ。試料は海成の灰色泥岩である¹³⁾。

2.2 腐植物質の抽出と分離

堆積物からの腐植物質の抽出法は Tyurin 法に準じたり。

風乾し粉末にした (100 メッシュ以下) 試料 50~100 g を大型ワックスレー抽出器に入れて、精製したエタノール・ベンゼン (1:1) 混液約 1.5 l で 40 時間連続抽出した。抽出後溶媒を蒸発させてビチューメンを得た。このビチューメンはカラムクロマト用の試料として使った。つぎに有機溶媒を蒸発させた試料泥を分液漏斗に移し 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を加えて約 2 時間ふりまぜてフミン酸とフルボ酸を抽出した。抽出液を遠心分離 (約 4000 rpm) し混入した泥を取り除き、これに濃硫酸を加えてフミン酸を沈殿させ、遠心分離してフミン酸とフルボ酸をわけた。フミン酸をふたたび 0.1N 水酸化ナトリウム溶液に溶かし遠心分離してわずかに混入した泥を取り除いたのち、濃硫酸を加えてフミン酸を沈殿させた。沈殿を蒸留水で何度も洗い乾燥させ (40°C 以下) 測定試料とした。フルボ酸は今回は測定しなかった。

ビチューメンの相互分離は Smith の方法 (液体カラムクロマトグラフィー) に準じて行なった¹⁴⁾。すなわち前記のエタノール・ベンゼン抽出液から得られたビチューメンをシリカゲル*1 0.5 g と均一にまぜあわせ、あらかじめ *n*-ヘプタンで湿らしたシリカゲルカラム (内径 1 cm, 高さ 20 cm) の上端にのせた。つぎに *n*-ヘプタン、ベンゼン、メタノールの順序でのおおの 50 ml 流した。それぞれのフラクションをあらかじめ重量をはかってあるガラスビンに分取し、溶媒を蒸発させて (約 60°C) 重量を求めた。またこれを吸収スペクトル測定用試料とした。文献によれば、ビチューメンの *n*-ヘプタン・フラクションにはパラフィン系炭化水素が、ベンゼン・フラクションには芳香族炭化水素が、メタノール・フラクションにはいわゆるアスファルト類似化合物が含まれ、シリカゲルに残留する物質は極性物質であるはずである¹⁵⁾。しかし相互分離はかならずしも完全に行なれるわけではない¹⁶⁾。たとえば湖底泥の場合には、クロロフィル分解物はメタノール・フラクション中とシリカゲル上にわかれた*2。

2.3 赤外吸収スペクトルの測定とその解釈

赤外吸収スペクトルの測定には島津製作所製、複光束式簡易赤外分光光度計 (IR 27A 型) を使用した。フミン酸*3 は試料約 2 mg を臭化カリウム 200 mg と乳バチ上ですりまぜたのち錠剤にして測定した。ビチューメンは吸収セル (KR-6) 上に直接ぬりつけて

測定した。ビチューメンをクロマト展開した試料は四塩化炭素または二硫化炭素に溶かし液体セル (厚さ 0.5 mm) を使って測定した。

吸収スペクトルの解釈にあたっては Bellamy と中西の著書¹⁵⁾¹⁶⁾ を主として参考にした。解釈にあたっては 1300~900 cm⁻¹ の吸収帯は補助的に使うにとどめ、またあまり特殊な化合物*4 は解釈から除外した。

3 結果と考察

3.1 ビチューメンのクロマトグラフィー

結果を表 2 に示す。表 2 からわかるようにビチューメンの量は堆積物中の全有機物の 4~17% を占めている。これらの値は文献に見られる土壌や堆積物中のビチューメン量とほぼ一致している¹⁷⁾。その中で泥炭と湾底泥のビチューメン量は比較的高い値を示している。その理由は、泥炭では他の堆積物にくらべて腐植物質や低分子の分解生成物が多く含まれ、また湾底泥では家庭排水や工場排水に由来する有機物が含まれているためだろう。さらに泥炭と堆積岩では芳香族炭化水素 (ベンゼン・フラクション) の量がパラフィン系炭化水素 (*n*-ヘプタン・フラクション) より多く、湾底泥ではほぼ同量で、湖底泥では逆の関係が認められた。これらの関係は、あとに示すように赤外吸収スペクトルから得られた結論とある程度対応している。

3.2 ビチューメンの赤外吸収スペクトル

ビチューメン、それらを相互分離した成分およびフミン酸の吸収スペクトルの結果を図 1-1~1-4 に示す。

3.2.1 ビチューメン全体としての特徴 (図 1-3)

a) 3500~3400 cm⁻¹ の吸収: いずれの試料についてもこの付近に幅広い吸収が認められた。これは水素結合した OH によるものと考えられる。

b) アルカンの特性吸収: いずれの試料についてもメチル基およびメチレン基に基づく吸収帯 (2920, 2860, 1470, 1380 cm⁻¹) が顕著に認められた。さらに湖底泥、泥炭、堆積岩からの試料では、720 cm⁻¹ に吸収が認められることからメチレン連鎖 $[-(CH_2)_n-]$, $n \geq 4$ の存在の可能性がある。また堆積岩では (1380 cm⁻¹ の吸収) > (1470 cm⁻¹ の吸収) なのでアセトキシル基が存在するかも知れない。

c) 芳香族の特性吸収: 3030 cm⁻¹ の吸収帯はいずれの試料についても顕著には認められなかったが、1600~1500 cm⁻¹ と 900 cm⁻¹ 以下に表 3 に示すような吸収帯が認められた。

13) 米谷, 比留川, 地球化学討論会講演要旨集 (1964) p. 9.

14) P. V. Smith, Jr., *Science* **118**, 437 (1952).

*1 Mallinklodt 製, 100 メッシュ。

*2 肉眼的にはっきりと認められた。

*3 フミン酸中の炭分は、湾底泥=5% 以下、湖底泥=2% 以下、泥炭=2% 以下、堆積岩=不測であった。

15) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" Methuen (1958).

16) 中西, "赤外吸収スペクトル" 南江堂 (1960).

*4 たとえば、結合のきわめて不安定な化合物や特殊な金属を含んだ化合物など。

図 1-1 ビチューメンのベンゼン・フラクション
図 1-2 ビチューメンのメタノール・フラクション

図 1-3 ビチューメン
図 1-4 フミン酸

表 3 ビチューメンの 1600~1500 cm^{-1} および 900 cm^{-1} 以下の吸収帯*

試料名	吸 収 帯 (cm^{-1})			
湾底泥	1600sh	1580sh	740w	700w
湖底泥	1615w	1600w	1510w	835w
泥炭	1615w	1600sh	1580sh	740w
堆積岩	1615w	1600sh	1580sh	730w

表 3 からわかるように、湖底泥では芳香族の特徴はまったく認められなかった。湖底泥以外についても芳香族の吸収が全体として小さいことから、ビチューメン中で芳香族の占める割合はあまり大きくないことがわかる。また泥炭および堆積岩での 1615 cm^{-1} の吸収帯は縮合環によるものかも知れない。さらに 900~700 cm^{-1} の吸収帯から、湾底泥では隣接水素 5 個、泥炭では隣接水素 2 個、堆積岩では隣接水素 4~5 個のベンゼン核の存在が予想される。

d) カルボニル基の特性吸収: いずれの試料についても 1740 cm^{-1} の吸収帯が認められた。さらに湖底泥と泥炭では 1720 cm^{-1} に吸収帯が認められた。1740 cm^{-1} に吸収をもつものはケトンまたはエステルと考えられ、5 員環ケトン、 α -, β -, γ -ケトエステル、 δ -ラクトン、 $\text{R}_s\text{-COO-R}^*$ および $\text{A}_r\text{-COO-A}_r^{*7}$ が可能性としてあげられる。また 1720 cm^{-1} の吸収から、6 員環

ケトン、 α -ジケトン、 $\text{R}_s\text{-CO-R}_s$ 、 $\text{R}_s\text{-COOH}$ 、 R-COSH 、 $\text{A}_r\text{-COO-R}$ および C=C-COOR の存在が予想される。

e) その他の吸収: 湾底泥では 1625 cm^{-1} に比較的つよい吸収帯が認められた。ビチューメンをクロマト展開した成分にこの吸収帯が認められないので、1625 cm^{-1} の吸収は不安定なものが極性のあるものであろう。イミン類の存在の可能性もある。また 1300~900 cm^{-1} の吸収からは、湖底泥ではアルコール性 OH、それ以外の試料では $\text{A}_r\text{-COOR}$ およびアルコール性 OH の存在が予想される。

3.2.2 n-ヘプタン・フラクションの特徴: いずれの試料のヘプタン・フラクションもアルカンの存在を示す吸収帯以外ははっきり認められなかった。またメチレン連鎖による吸収帯がいずれの試料についても認められ、1380 cm^{-1} の枝わかれは認められなかった。

3.2.3 ベンゼン・フラクションの特徴^{*8} (図 1-1): このフラクションには主として芳香族化合物が含まれるはずにもかかわらず

*5 吸収帯の強さを定性的につぎの記号で示した。

s=強い, m=比較的強い, w=弱い, vw=きわめて弱い, sh=肩。

*6 R_s = 飽和脂肪族。

*7 A_r = ベンゼン族。

*8 堆積岩の吸収スペクトルのうち、1260, 1080, 1010, 800 cm^{-1} は試料が少なかったための汚染と考えられたので、結果の解釈の際除外した。

ず全体としてアルカンの特徴が顕著であった。このことはアルキルベンゼンの存在の可能性を示すものであるが、一方このフラクション中に芳香族以外の化合物が混在している可能性もある。このことはすでに Stevens らによって指摘されている⁹⁾。またあとに示すように湖底泥では芳香族の特徴がほとんど認められなかったことから、芳香族以外の化合物の混在が確認された。いずれの試料でも 3400 cm^{-1} 付近に吸収帯が存在しないことから、混在物質はケトンまたはエステル化合物であろうと考えられる。

a) アルカンの特性吸収: いずれの試料についてもはっきりとしたアルカンの特性吸収帯およびメチレン連鎖の吸収帯(720 cm^{-1})^{*10}が認められた。

b) 芳香族の特性吸収^{*11}: 湖底泥をのぞく他の試料で 3030 cm^{-1} の吸収が肩として認められた。このことは湖底泥では他の試料にくらべて芳香族の占める割合が小さいことを示す。つぎに $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯から、湾底泥、泥炭および堆積岩では隣接水素 2~4 個をもつベンゼン核の存在が考えられる。しかしいずれの試料でも縮合環の存在を示す特徴は認められなかった。

c) カルボニル基の特性吸収: カルボニル基の特性吸収はいずれの試料についても認められた。すなわち、湾底泥(1740 sh , 1690 m)、湖底泥(1740 s , 1690 sh)、泥炭(1740 s , 1670 m)および堆積岩(1740 m , 1690 w)。 1740 cm^{-1} はケトンまたはエステルの存在を示す(3.2.1.d)。 1690 cm^{-1} の吸収帯は $\text{A}_r\text{-COR}$, $\text{R-CO-SR}'$, $\text{A}_r\text{-CO-SA}_r$, 1670 cm^{-1} の吸収帯は $\text{A}_r\text{-CO-A}_r$, $\alpha, \beta\text{-}\gamma, \delta$ -または $\alpha\beta\text{-}\alpha'$, $\beta'\text{-}$ 不飽和ケトン, 1,2-または 1,4-キノン, $\text{A}_r\text{-CO-SR}$ の存在の可能性を示す。

3.2.4 メタノール・フラクションの特徴(図 1-2): 表 2 に示したようにメタノール・フラクションはピチューメン中でも大きな割合を占めている。そのためにメタノール・フラクションの吸収スペクトルは相互分離前のピチューメンの吸収スペクトルの特徴にほぼ一致した。

a) $3500\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ の吸収: いずれの試料についてもこの吸収帯が認められた。

b) アルカンの特性吸収: いずれの試料についてもアルカンの特性吸収帯が認められた。また湾底泥をのぞいて、メチレン連鎖の吸収帯が認められた。

c) 芳香族の特性吸収: 湾底泥と堆積岩で 3030 cm^{-1} の吸収が肩として認められた。また湖底泥をのぞく他の試料では縮合環に基づくと思われる 1615 cm^{-1} の吸収帯が認められた。さらに $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯から、湖底泥では芳香族はほとんど存在せず、湾底泥では隣接水素 4~5 個、泥炭および堆積岩では隣接水素 5 個のベンゼン核の存在が考えられる。

d) カルボニル基の特性吸収: カルボニル基の特性吸収はいずれの試料についても認められた。すなわち、湾底泥(1740 s)、湖底泥(1740 sh , 1720 s)、泥炭(1740 sh , 1720 s)、堆積岩(1740 sh , 1720 s)。これらの吸収帯の解釈はすでに 3.2.1.d) で述べた。湾底泥のピチューメンで見られた 1625 cm^{-1} の吸収帯(3.2.1.e)) はこのフラクションでは認められなかった。このことは 1625 cm^{-1} に吸収をもつ物質がシリカゲルに残ったか、他の物質に変化したことを示す。

3.3 フミン酸の赤外吸収スペクトル(図 1-4)

フミン酸の吸収スペクトルはピチューメンにくらべて全体として単純になっていることから、フミン酸の分子はより大きく複雑になっていることがわかる。

a) $3500\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ の吸収: いずれの試料についてもこの吸収帯が認められた。

b) アルカンの特性吸収: アルカン特徴(2940 cm^{-1})はいずれの試料についても認められたが、ピチューメンにくらべてその吸収はきわめて小さい。吸収帯が高波数にずれているのでメチル基の占める割合が大きいかも知れない。また、メチレン連鎖を示す吸収帯ははっきりとは認められなかった。以上のことからいずれのフミン酸もピチューメンにくらべて鎖式性が小さいことがわかった。

c) 芳香族の特性吸収: 3030 cm^{-1} の吸収はいずれの試料にも認められなかった。その他芳香族の特性吸収として湾底泥(1640 , 1530 , 870 cm^{-1})、湖底泥(1640 , 1530 cm^{-1})、泥炭(1620 , 1505 , 850 cm^{-1})および堆積岩(1620 , 880 cm^{-1})があげられる。しかしフミン酸をアルカリ加水分解すると 1640 cm^{-1} は 1620 cm^{-1} に移り、 1530 cm^{-1} の吸収は消えるので¹²⁾これらの吸収は芳香族によるものとは考えがたい。 1620 cm^{-1} の吸収帯は縮合環によるものかカルボニル基によるものかはっきりしない。 $880\sim 850\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は孤立水素~隣接水素 2 個のベンゼン核の存在を予想させる。泥炭での 1505 cm^{-1} は芳香族によるものと考えられる。以上のことから泥炭では芳香族性をもっとも大きく湖底泥では反対にもっとも小さいことがわかった。

d) カルボニル基の特性吸収: いずれの試料にも共通して 1720 cm^{-1} の吸収帯が認められた。この吸収帯の解釈はすでに 3.2.1.d) に述べた。 1720 cm^{-1} の吸収帯はフミン酸のカルボキシル基に基づくと考えられるので、 $\text{R}_s\text{-COOH}$ の存在の可能性が強い。 1640 と 1620 cm^{-1} はカルボニル基かアミノ基による可能性があるが、つぎに述べる。

e) 1640 , 1620 cm^{-1} と 1530 cm^{-1} の吸収: すでに 3.3.c) に示したようにこれらの吸収帯はたがいに関連している。すなわち 1640 cm^{-1} は 1530 cm^{-1} をかならずともない、 1620 cm^{-1} が現われるときには 1530 cm^{-1} は存在しない。 1640 と 1530 cm^{-1} に吸収帯をもつ物質として含窒素化合物の可能性があげられるが、著者らはこれをポリペプチドに似た結合による可能性が大きいと推定した。その理由として、1) タンパク質の吸収帯とフミン酸の吸収帯とが比較的良好に対応する(表 4)、2) アルカリ加水分解によって 1640 cm^{-1} は 1620 cm^{-1} に移り 1530 cm^{-1} は消える^{17)*12}、3) 湖底泥および湾底泥中にはタンパク質の供給源は十分ある、ことがあげられる。しかし直接の証明はまだしていない。

4 結 論

吸収スペクトルから得られた結果を表 5 に示す。以上の結果からつぎの結論を出すことができる。

1) 堆積物中の腐植物質の芳香族性の大きさはつぎの順序で減少した。

泥炭 > 湾底泥 > 堆積岩 > 湖底泥

*9 再クロマトによって完全に取り除けるかどうかは不明。

*10 ただし、湾底泥 sh, 湖底泥 w, 泥炭 w, 堆積岩 ww。

*11 $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は溶媒(二硫化炭素)の影響が強く、見えなかった。

17) 石渡, 半谷, 未発表。

*12 弘法, 立川によれば土壌フルボ酸で見られた 1540 cm^{-1} の吸収帯は塩酸処理により消失する¹²⁾。

表 4 タンパク質とフミン酸の吸収帯の比較¹⁸⁾

タンパク質の吸収帯 (cm^{-1})	フミン酸の吸収帯 (cm^{-1})	振動型(ν は伸縮, δ は変角振動の略)
3300		$\text{NH}\cdots\cdots\text{O}$ 水素結合の ν_{NH}
3080		" ?
2940	2940	ν_{CH}
~1650	1640	$\nu_{\text{C=O}}$ と $\nu_{\text{C-N}}$ の Coupling したもの アミド I
~1530	1530	$\delta_{\text{N-H}}$ 面内と $\nu_{\text{C=O}}$, $\delta_{\text{C-H}}$ の Coupling したもの アミド II
1460	1450	δ_{CH_2} または δ_{CH_3}
~1380	1380	δ_{CH_3}
~1250		$\nu_{\text{C-N}}$ と $\delta_{\text{N-H}}$ 面内の Coupling したもの アミド III
~725		$\delta_{\text{N-H}}$ 面外 アミド V

表 5 腐植物質の赤外吸収スペクトルのまとめ

試料名	OH	アルカン			芳香族		カルボニル基				ペプチド類似結合
		-CH ₂ -	-CH ₃	-(CH ₂) _n -	縮合環	1740 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹	1690 cm ⁻¹	1670 cm ⁻¹		
湾底泥	ビチューメン	○	○		○		○				
	ヘプタン・F		○								
	ベンゼン・F		○	○	○		w		○		
	メタノール・F	○	○		○	○	○				
	フミン酸	○	w			○		○			○
湖底泥	ビチューメン	○	○	○			○	○			w
	ヘプタン・F		○	○							
	ベンゼン・F		○	○	w		○		w		
	メタノール・F	○	○	○			○	○			
	フミン酸	○	w					○			○
泥	ビチューメン	○	○	○	○	○	○	○			
	ヘプタン・F		○	○							
	ベンゼン・F		○	○	○		○				
	メタノール・F	○	○	○	○	○	○	○		○	
	フミン酸	○	w		○	○		○			
炭	ビチューメン	○	○	○	○	○	○	○			
	ヘプタン・F		○	○							
	ベンゼン・F		○	○	○		○				
	メタノール・F	○	○	○	○	○	○	○			
	フミン酸	○	w		○	○		○			
堆積岩	ビチューメン	○	○	○	○	○	○	○			
	ヘプタン・F		○	○							
	ベンゼン・F		○	○	w		○		○		
	メタノール・F	○	○	○	○		○	○			
	フミン酸	○	w			○		○			

注 ○：存在，w：吸収が小さい。

湖底泥では事実上ほとんど芳香族性が認められなかった。一般に泥炭は芳香族性に富んでおり、反対に Kavayaev らによる湖底泥のフミン酸は芳香族性が小さいという結果²⁾は上記の結論と一致する。また上記の結論は、Glebovskaya によるビチューメンの芳香族性は(海底泥)>(湖底泥)という結果とも一致する¹¹⁾。湾底泥で比較的芳香族性が大きく、またビチューメン中でベンゼン・フラクションの占める割合が大きい原因の一つは工場排水の影響ではないかと考えられる。

2) 1640 cm^{-1} および 1530 cm^{-1} の吸収帯から湾底泥 および

湖底泥からのフミン酸中にペプチド類似の結合が存在すると推定された。これらの吸収帯が泥炭および堆積岩からのフミン酸に認められなかったのは興味深い。湾底泥および湖底泥中のフミン酸の化学構造にはプランクトン類起源のタンパク質が関係していると考えられる。泥炭のフミン酸に認められないのはタンパク質の供給源や物理化学的環境に原因があり、堆積岩で認められないのはタンパク質の分解が進んでいると考えることができる。

以上の赤外吸収スペクトル分析から推定された腐植物質の諸特徴を今後さらに直接証明する必要がある。

(1964 年 4 月, 日本化学会第 17 年会(一部)講演)

18) 千原, “赤外線吸収スペクトル第 5 集” 南江堂(1961)p. 51.