

《総説》

北海道における腐植物質研究の重要性

永 洞 真 一 郎

要 約

腐植物質は自然界にきわめて多く存在する有機物質であるが、その化学的構造や由来物質、生成過程は明らかにされていない。しかし近年、腐植物質が自然環境中でいろいろな化学反応に関与している事が示唆されている。北海道には腐植物質を多く含む泥炭質土壌地域、腐植物質の溶存した湖沼や河川が多く存在するため、北海道の自然環境を理解する上で腐植物質に関する知見を深めることは非常に重要であると考えられる。今回、筆者は自身の研究結果をふまえ、腐植物質の研究の意義について最近の研究報告をまじえて概説する。

Key words : 腐植物質、フミン酸、フルボ酸

1 はじめに

腐植物質 (humic substances) とは、「土壌中に含まれる有機物のなかで、暗褐色ないし黒色を呈し、酸性、無定形高分子、微生物的に安定である性質を持つ部分のこと」¹⁾ である。すなわち、動植物の遺体が自然環境中

で分解された残りかすのような物質であり、泥炭質土壌に多く含まれている。腐植物質の化学的な性質はおおまかには定められているが、元素組成や化学構造もはっきりと定まっているわけではない。この腐植物質は、樹木の構成成分であるリグニンと並び地球上に最も多く存在する有機物であるといわれている。腐植物質はその化学的な性質からさらに3つに分類されている。すなわち、アルカリ溶液に対しても不溶性である分画をヒューミン (humins)、アルカリ溶液に対しては溶解するがpH 2以下の酸性溶液に対して不溶性である分画をフミン酸 (humic acid)、アルカリ溶液に対しても、pH 2以下の酸性溶液に対しても溶解する分画をフルボ酸 (fulvic acid) と呼んでいる。この中でフミン酸とフルボ酸に関しては土壌や泥炭などから抽出することが可能であり、その方法は国際腐植物質学会 (IHSS) (ホームページアドレス <http://www.ihss.gatech.edu>) で図1のようにまとめられている。

腐植物質は世界中の天然水中や土壌中に広く存在している。そのため自然界における化学反応や化学物質の挙動に大きな影響を及ぼしていると考えられており、古くから世界中で様々な分野において多くの研究がなされている。北海道に関して見ると、泥炭質土壌が占める地域が比較的広く存在し、ゆえに腐植物質の溶存した湖沼あるいは河川が点在している²⁾。その特徴は水が黄色ないし褐色を帯びている (いわゆる谷地水) ため容易に確認することができる。しかしながら、北海道における腐植物質に関する研究報告はそう多くはない。

これらのことをふまえ、腐植物質の環境化学的な分野の研究について、自らの研究結果もふまえていくつかのテーマに分けて紹介するとともに、北海道における腐植物質研究の意義についても概説する。

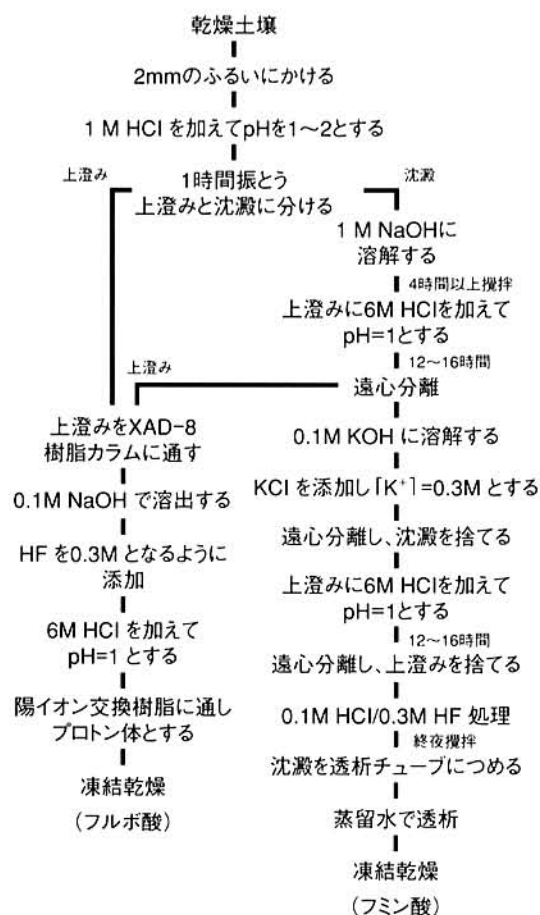
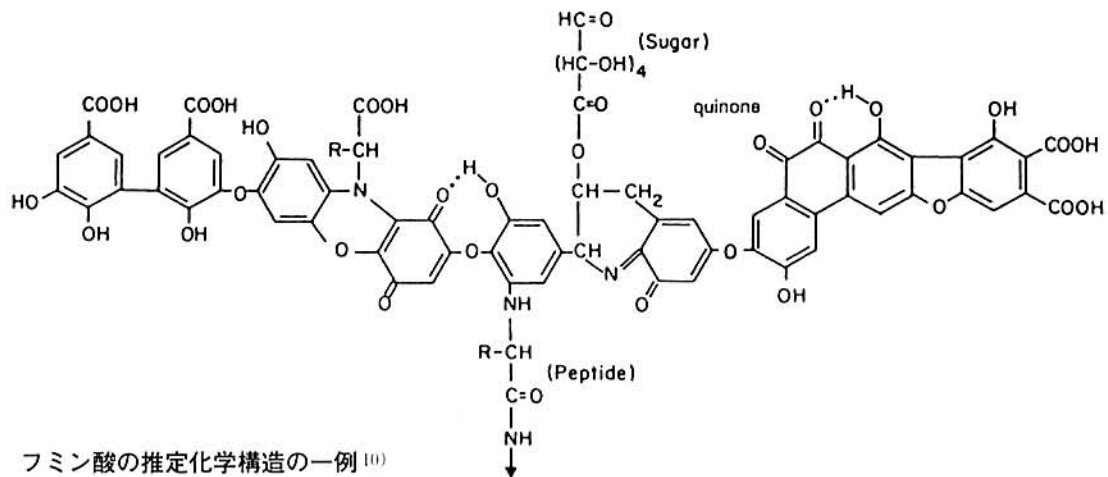


図1 土壌からのフミン酸およびフルボ酸の抽出法

図2 フミン酸の推定化学構造の一例¹⁰⁾

2 腐植物質の構造の解明

腐植物質の構造に関する研究は歴史が長く、古くは1930年の貴志（当時満州鉄道中央試験所撫順炭鉱研究所研究員）の報告や1931年のFuchs（当時カイザーウィルヘルム石炭研究所研究員）の報告にまで遡るとされている³⁾。現在の構造解析において基本となるのは元素分析や滴定による官能基含量^{1), 5)}、赤外線分光法による化学構造解析⁶⁾、ゲル浸透クロマトグラフィーや限外ろ過法による分子量の推定⁷⁾、¹Hや¹³Cの核磁気共鳴分析(NMR)^{8), 9)}であり、これらの分析結果について多くの研究が報告され、これらの結果からフミン酸およびフルボ酸の化学構造が推定され、いくつものモデルが提唱されている（図2および図3）。北海道においても泥炭地の腐植物質に関する研究が帯広畜産大の筒木らによって発表されているが¹²⁾、筆者も風蓮川流域および風蓮湖の土壌や底質、表層水からフミン酸とフルボ酸をIHSSの方法に準じて抽出し、元素組成や官能基含量について分析してみたところ、過去の文献¹⁰⁾に照らしておよそ妥当な結果を得た（表1）。

3 腐植物質の由来

腐植物質は決まった化学構造を持たず、その由来物質も多様であると考えられているが、基本的には植物の基本骨格であるリグニンに由来すると考えられている。そして、腐植物質の特徴である暗色は、複雑な化学反応の結果と思われるが、たんばく質の構成要素であるアミノ酸とリグニンやセルロースの構成要素である炭水化物の縮合反応であるMaillard反応（メラノイジン反応とも呼ばれるが、食品の分野では褐変反応あるいはアミノカルボニル反応とも呼ばれる）が関与していると考えられている¹⁾。現実的には、腐植物質を分解し、それによって生成した分解産物（腐植物質の構成要素）の分析によって、腐植物質の起源を推察する研究が報告されている。分解法としては、熱分解法（パイロリシス）^{13), 14)}や酸化分解法^{15), 16)}が多く採用されており、こういった分析により、腐植物質には芳香環に水酸基やカルボキシル基が結合したものが多く含まれるという結果が得られている。そしてこの手法により、腐植物質の主な起源となる植物が被子植物か裸子植物か、草本であるか木本である

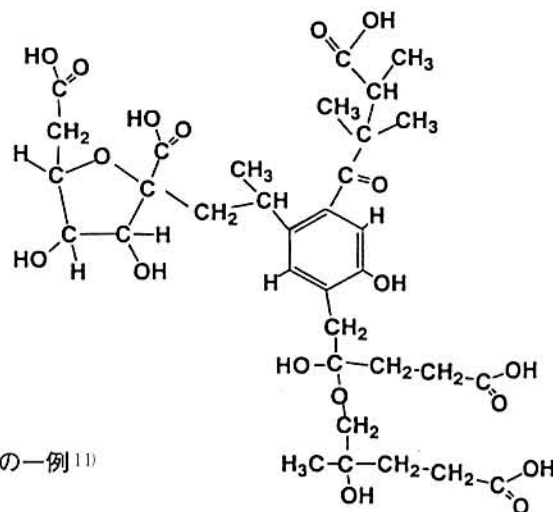
図3 フルボ酸の推定化学構造の一例¹¹⁾

表1 風蓮湖および風蓮川流域から採取した土壌、底質、表層水から抽出したフミン酸、フルボ酸の定性結果

	風蓮川上流 土壌HA	風蓮川下流 泥炭HA	風蓮湖 底質HA	風蓮川上流 土壌FA	風蓮川下流 泥炭FA	風蓮湖 表層水FA	Humic Acids 文献値	Fulvic Acids 文献値
%C	51.70	53.80	49.35	47.65	41.36	47.37	53.8~58.7	40.7~50.6
%H	3.69	5.76	5.63	3.81	3.87	4.63	3.2~6.2	3.8~7.0
%N	3.63	4.40	4.89	1.35	1.75	1.49	0.8~4.3	0.9~3.3
%S	0.42	2.15	1.86	0.49	6.56	2.61	0.1~1.5	0.1~3.6
%O	10.56	33.89	38.27	46.70	46.46	43.90	32.8~38.3	39.7~49.8
不飽和度 (%)	83.40	61.58	60.11	78.42	74.69	68.04		
[C] / [H] (%)	117.93	78.61	73.79	105.28	89.95	86.13		
[O] / [C] (%)	58.84	47.25	58.16	73.51	84.25	69.50		
[N] / [C] (%)	6.01	7.00	8.49	2.42	3.63	2.68		
[S] / [C] (%)	0.30	1.49	1.41	0.38	5.95	2.05		
[O+S+N] / [C] (%)	65.16	55.74	68.05	76.30	93.82	74.24		
$\Delta \log K$	0.544	0.856	0.781	0.573	0.520	0.586		
RF	147.3	23.9	38.7	-----	-----	-----		
全酸度	5.90m eq/g	4.29m eq/g	4.20m eq/g	-----	-----	-----		
カルボキシル基含量	3.23m eq/g	2.11m eq/g	1.93m eq/g	-----	-----	-----		
フェノール性水酸基含量	2.67m eq/g	2.18m eq/g	2.27m eq/g	-----	-----	-----		

$$\Delta \log K = \log K_{400} - \log K_{600}$$

$$RF = K_{600} \times 1000 / (\text{腐植酸溶液30mlあたりの0.1M KMnO}_4\text{消費量ml})$$

$$\text{不飽和度} = \{ (C\%) - 6 (H\%) + 0.429 (N\%) + 12 \} \times 100 / (C\%)$$

かといった事が推察できる¹⁷⁾。また、炭素の安定同位体である¹³Cの存在比をGC/IRMS法によって測定した結果からも起源となる植物の種類を推定できる¹⁸⁾。こういった手法によって、湾などの底質が河川を通じてどの地域からの有機物であるか特定できる¹⁹⁾、炭素の放射性同位体である¹⁴Cの残存量から年代を推定することによって過去の植物環境をも推定できる⁸⁾。

4 有害化学物質との相互作用

腐植物質はいろいろな化学物質と吸着や結合などの相互作用を起こす事が知られている。特に土壌中や地下水において、化学物質の移動や分解に大きな影響を及ぼしていると考えられている。例えば、地表あるいは地下に廃棄された有害化学物質が、予想よりも速い速度で広範囲に移動拡散するという現象が報告されており²⁰⁾、地下に浸透し移動する水中に存在する溶存有機物質あるいはコロイド状物質のはたらきが注目されている。フミン酸やフルボ酸は基本的に酸性物質であり、カルボキシル基やフェノール性水酸基を多く有している^{4), 5)}。そのため金属カチオンに対して錯形成能を有しており²¹⁾、土壌中において地中に埋没された放射性核種の拡散を助長する可能性が示唆されている²²⁾。

一方、六価クロムのような毒性の強い金属カチオンを毒性の弱い三価のカチオンに還元し毒性を減ずるという報告もなされている²³⁾。腐植物質によってはその構造中

に硫黄原子を多く含むものがあり、そういった腐植物質は水銀のような硫黄原子と強い親和性をもつ有害化学種と強い相互作用を起こすことが予想される。実際、腐植物質による環境中の水銀の取り込みに関する報告がなされている²⁴⁾。

また、農薬や多環芳香族炭化水素のような疎水性の有害化学物質と相互作用を起こすことが知られている^{25), 26)}。化学物質の疎水性の度合いを示す尺度としてKow（オクタノール／水分配係数）が用いられているが、多くの化学物質に関してKoc（有機炭素吸着平衡定数）という概念も広く認知されており、その数値が報告されている²⁷⁾。この数値は、化学物質の環境中における移動性などを評価する際に重要な意味を持つためKowからKocを評価する試みも発表されている²⁸⁾。

水中に溶存する疎水性有害化学物質が、水中の腐植物質など有機炭素の存在によって、生物への有害性が弱められるという効果についても多くの報告がなされている^{29), 30)}。これは、有害化学物質が水中の腐植物質と相互作用を起こす事によって生物体内へのとりこみを弱めているか、有害化学物質を変性させていると考えられている。

一方、この相互作用は現在実施している環境中の農薬の分析にも影響を及ぼすことが報告されている^{31), 32)}。つまり、試料水中の腐植物質の存在により農薬の「みかけの水溶解度」が上昇し、試料水からの農薬の回収率を下げる（つまり実際の濃度より低い分析結果が出てしま

う)とされている。このことから、腐植物質を多く含む土壌からの農薬の流出を測定する場合には腐植物質の影響を考慮すべきかも知れない。

5 腐植物質に由来する化学物質の影響

腐植物質は基本的には自然環境中で安定であるが、土水における塩素処理によってトリハロメタンのみならず、強い変異原活性を持つ有機塩素化合物MX (3-クロロ4-(ジクロロメチル)5-ヒドロキシ2(5H)フラノン) (図4)

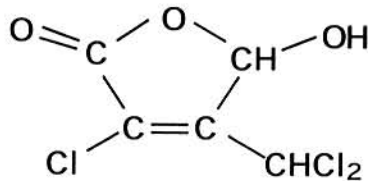


図4 MX(3-chloro 4-(dichloromethyl)5-hydroxy 2(5H) furanone) の化学構造

の生成が指摘されている^{33), 34)}。また、この塩素処理によって弱いながらもエストロゲン活性(いわゆる環境ホルモン活性)を持つ物質の生成を示唆する報告もなされている³⁵⁾。一方、腐植物質が水中に溶けている農薬の分解を促進するという研究が報告されている³⁶⁾。特に鉄イオンが共存するとき、紫外線を受けたときにヒドロキシラジカルが生成し(光Fenton反応)、このヒドロキシラジカルが環境中の有害化学物質の酸化分解を促進するという報告も発表されている³⁷⁾。筆者も殺虫剤フェンチオン(MPP)を溶解した緩衝溶液に蛍光灯の光を照射し、農薬の減少および農薬代謝物の生成を測定する実験を試みたところ、腐植物質の存在によって農薬濃度の減少および代謝物(MPPスルホキシド)の生成が促進されることを示唆する結果が得られた(図5)。

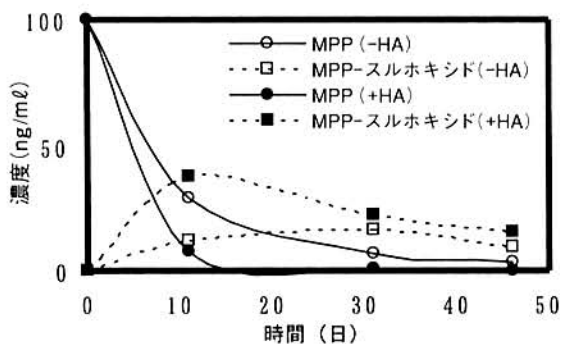


図5 腐植物質存在下における殺虫剤MPPとその代謝物MPPスルホキシドの濃度変化
(+HA: フミン酸濃度を20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となるように添加)
(実験温度: $25 \pm 1^\circ\text{C}$)

また、前述の有害化学物質との相互作用を利用して、化学物質で汚染された地域環境の修復(Environmental

Remediation)についても多くの研究が発表されている³⁸⁾。

6 腐植物質の環境中における役割

地球上において、腐植物質は土壌のみならず天然水中、底質中など幅広く存在しており、炭素総量としては生物体の $7 \times 10^{11}\text{t}$ をはるかに上回る $60 \times 10^{11}\text{t}$ と見積もられている¹⁰⁾。すなわち、炭素を固定化しておくカーボンプールとしての役割を果たしている。また、前述したとおり腐植物質は金属と錯体を形成する。特に鉄などの水溶性の低い金属と強力な錯体を形成し可溶化することが知られており、この腐植物質-鉄錯体がプランクトンの増殖を促進するという研究結果が報告されている^{39), 40)}。北海道大学水産学部の松永らは森林や湿原などから河川を通して腐植物質の鉄錯体が海に運ばれ、この鉄分を利用してプランクトンが増殖し、このプランクトンをエサとして魚が増殖すると指摘している⁴¹⁾。すなわち、陸上の、特に森林に由来する腐植物質が水産業の漁業資源を支えていると考えられている^{42), 43)}。実際、腐植物質が多く溶け込んでいる河川の河口域では石灰分が海底を被って海藻が全滅してしまう磯やけがおこりにくいとされている⁴²⁾。

また、環境中に腐植物質が多く存在する場合、河川や湖沼の汚染を調査する上で、CODやTOCの値のどの程度が人為的なもので、どの程度が非人為的な(つまり腐植物質などの天然に存在する有機物質)ものなのかを知る必要があるのだが、腐植物質がある決まった構造を持つ化学物質ではないために困難が伴う。これについてはいくつかのアイデアが報告されている⁴⁴⁾ものの明確な解答は得られていない。

さらに、北海道においても休廃止鉱山からの酸性廃水が問題となっているが、フルボ酸などの有機酸が鉱山廃水の酸性化を抑制するという研究報告も小樽商大の笹木によって発表されている⁴⁵⁾。

7 まとめ

腐植物質は我々人間にとって有益な化学反応にも関与するし、有害な化学反応にも関与する物質であると言える。よって、有益な化学反応をおおいに利用し、有害な化学反応はできるだけ抑えるという知恵が必要となる。このために腐植湖沼などが点在する北海道においては、腐植物質に関して、多角的な基礎的研究の推進が重要といえるだろう。

8 参考文献

- 熊田 恭一(1977): 土壌有機物の化学, 学会出版センター

- 2) 北海道公害防止研究所 (1990): 北海道の湖沼
- 3) 山口 達明 (1999): 腐植酸の分子モデル提案に関する化学史的発掘～貴志二郎(1930)とW.Fuchs(1931). 第15回日本腐植物質研究会講演要旨集
- 4) K.Tsutsuki, S.Kuwatsuka(1978): Chemical Studies on Soil Humic Acids II. Composition of Oxygen-Containing Functional Groups of Humic Acids. *Soil Science and Plant Nutrition* 24 547-560
- 5) K.Yonebayashi, T.Hattori(1988): Chemical and Biological Studies on Environmental Humic Acids I. Composition of Elemental and Functional Groups of Humic Acids. *Soil Science Plant Nutrition* 34 571-584
- 6) M.Fukushima, S.Tanaka, H.Nakamura, S.Ito(1996): Acid-Base Characterization of Molecular Weight Fractionated Humic Acid. *Talanta* 43 383-390
- 7) I.V.Perminova, F.H.Frimmel, D.V.Kovalevskii, G.Abbt-Braun, A.V.Kudryavtsev, S.Hesse(1998): Development of a Predictive Model for Calculation of Molecular Weight of Humic Substances. *Water Research* 32 872-881
- 8) R.L.Malcolm(1990): The Uniqueness of Humic Substances in each of Soil, Stream and Marine Environment. *Analytica Chimica Acta* 232 19-30(1995)
- 9) J.A.Leenheer, R.L.Wershaw, M.M.Reddy (1995): Strong-Acid, Carboxyl-Group Structures in Fulvic Acid from the Suwannee River, Georgia. 1.Minor Structures. *Environmental Science and Technology* 29 393-398
- 10) F.J.Stevenson(1994): *Humus Chemistry* (2nd edition) ~Genesis, Composition, Reactions~. John Wiley & Sons, Inc
- 11) 米林 甲陽, 児玉 宏樹: 琵琶湖湖水中のフルボ酸の平均化学構造モデル. 第15回日本腐植物質研究会講演要旨集
- 12) 谷 昌幸, 近藤 鍊三, 筒木 潔(1999): 十勝太平洋沿岸泥炭地における湖沼・河川の水質特性. *水環境学会誌* 22 232-237
- 13) F.Gadel, A.Bruchet(1985): Application of Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry to the Characterization of Humic Substances Resulting from Decay of Aquatic Plants in Sediments and Waters. *Water Research* 21 1195-1206
- 14) H-R.Schulten, G.Abbt-Braun, F.H.Frimmel(1987): Time-Resolved Pyrolysis Field Ionization Mass Spectrometry of Humic Material Isolated from Freshwater. *Environmental Science and Technology* 21 349-357
- 15) 松原 英隆, 中山 貞治(1990): フミン質構成因子としての芳香族ヒドロキシ化合物類および芳香族カルボン酸化合物類のメチル化方法に関する検討. *水環境学会誌* 13 827-833
- 16) 松原 英隆, 浦野 紘平(1994): フミン質を構成する芳香族成分の分析方法の検討. *水環境学会誌* 17 50-59
- 17) J.I.Hedges, D.C.Mann (1979): The Lignin Geochemistry of Marine Sediments from the Southern Washington Coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 1809-1818
- 18) 安藤 喬志, 和田 英太郎(1985): 沈黙の同位体は何を語るか. *化学* 40 633-639
- 19) M.A.Goni, K.C.Ruttenberg, T.I.Eglinton(1998): A Reassessment of the Sources and Importance of Land-Derived Organic Matter in Surface Sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 3055-3075
- 20) J.F.McCarthy, J.M.Zachara(1989): Subsurface Transport of Contaminants. *Environmental Science and Technology* 23 496-502
- 21) 宮島 徹, 森 めぐみ(1996): 腐植物質の溶液内錯平衡. *分析化学* 45 369-399
- 22) D.M.Nelson, W.R.Penrose, J.O.Karttunen, P.Mehlhaaf (1985): Effects of Dissolved Organic Carbon on the Adsorption Properties of Plutonium in Natural Waters. *Environmental Science and Technology* 19 127-131
- 23) M.S.Elovitz, W.Fish(1995): Redox Interaction of Cr(VI) and Substituted Phenols: Products and Mechanism. *Environmental Science and Technology* 29 1933-1943
- 24) K.Xia, U.L.Skylberg, W.F.Bleam, P.R.Bloom, E.A.Nater, P.A.Helmke(1999): X-ray Absorption Spectroscopic Evidence for the Complexation of Hg(II) by Reduced Sulfur in Soil Humic Substances. *Environmental Science and Technology* 33 257-261
- 25) J-M.Bollag, C.J.Myers, R.D.Minard(1992): Biological and Chemical Interactions of Pesticides with Soil Organic Matter. *The Science of the Total Environment* 123/124 205-217
- 26) M.A.Schlautman, J.J.Morgan(1993): Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials. *Environmental Science and Technology* 27 961-969
- 27) F.Xu, X.M.Liang, F.Su, Q.Zhang, B.C.Lin, W.Z.Wu, A.Yediler, A.Kettrup(1999): A Column Method for Determination of Soil Organic Partition Coefficients of Eight Pesticides. *Chemosphere* 39 787-794
- 28) R.Seth, D.Mackay, J.Muncke(1999): Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals. *Environmental Science and Technology* 33 2390-2394

- 29) S.K.Lee, D.Freitag, C.Steinberg, A.Kettrup, Y.H.Kim (1993): Effects of Dissolved Humic Materials on Acute Toxicity of Some Organic Chemicals to Aquatic Organisms. *Water Research* 27 199-204
- 30) M.L.Bao, S.G.Dai, F.Pantani (1997): Effect of Dissolved Humic Material on the Toxicity of Tributyltin Chloride and Triphenyltin Chloride to *Daphnia magna*. *Bulletin of the Environmental Contamination and Toxicology* 59 671-676
- 31) W.E.Johnson, N.J.Fendinger, J.R.Plummer (1991): Solid-Phase Extraction of Pesticides from Water : Possible Interferences from Dissolved Organic Material. *Analytical Chemistry* 63 1510-1513
- 32) S.A.Senseman, T.L.Lavy, J.D.Mattice, E.E.Gbur (1995): Influence of Dissolved Humic Acid and Ca-Montmorillonite Clay on Pesticide Extraction Efficiency from Water Using Solid-Phase Extraction Disks. *Environmental Science and Technology* 29 2647-2653
- 33) V.Langvik, B.Holmbom (1994): Formation of Mutagenic Organic By-Products and AOX by Chlorination of Fractions of Humic Water. *Water Research* 28 553-557
- 34) F.Bernacchi, I.Ponzanelli, R.Barale, N.Loprieno (1996): Mutagenic Activity of Some Coal-Derived Humic Compounds Evaluated by the Ames Test. *Mutation Research* 369 107-112
- 35) 伊藤 禎彦, 植田 洋行 (1998): 水中フミン物質の女性ホルモン様作用のレポーター遺伝子試験による検出. 第1回日本内分泌攪乱化学物質学会要旨集
- 36) U.Jensen-Korte, C.Anderson, M.Spiteller (1987): Photodegradation of Pesticides in the Presence of Humic Substances. *The Science of the Total Environment* 62 335-340
- 37) P.L.Huston, J.J.Pignatello (1999): Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-Assisted Fenton Reaction. *Water Research* 33 1238-1246
- 38) M.Rebhun, F.De Smedt, J.Rwetabula (1996): Dissolved Humic Substances for Remediation of Sites Contaminated by Organic Pollutants. Binding-Desorption Model Predictions. *Water Research* 30 2027-2038
- 39) M.A.Anderson, F.M.Morel (1982): The Influence of Aqueous Iron Chemistry on the Uptake of Iron by the Coastal Diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography* 27 789-813
- 40) 富田 重行 (1993): フミン物質と植物プランクトンの増殖(I) 瀬田川および琵琶湖南湖水中のフミン物質濃度の動態. *日本陸水学会誌* 54 97-108
- 41) K.Matsunaga, J.Nishioka, K.Kuma, K.Toya, Y.Suzuki (1998): Riverine Input of Bioavailable Iron Supporting Phytoplankton Growth in Kesennuma Bay. *Water Research* 32 3436-3442
- 42) 松永 勝彦 (1993): 森が消えれば海も死ぬ. 講談社ブルーバックス
- 43) 柳沼 武彦 (1999): 森はすべて魚つき林. 北斗出版
- 44) M.Susic, K.G.Boto, (1989): High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Humic Acid in Environmental Samples at the Nanogram Level Using Fluorescence Detection. *Journal of Chromatography* 482 175-187
- 45) 笹木 圭子 (1998): 黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究. *鉱物学雑誌* 27 93-103

The significance of comprehensive study on humic substances in Hokkaido

Shinichiro NAGAHORA

Abstract

Humic substances play important roles in the environment, but its generation, chemical structure and reaction still have not been elucidated. Recently, many researchers suggested that humic acid and fulvic acid is involved in various reactions in the environment. In Hokkaido, it is important to study the humic chemistry since there are some peat bog and humic lakes around us. Therefore the author introduces some investigations about humic substances in diverse fields and points out the significance of comprehensive research on humus.