

泥炭フミン酸に関する研究 (第2報)

佐々木満雄

岡 宏

(昭和37年10月10日受理)

Studies on Peat Humic Acid. II

Mitsuo SASAKI

Hiroshi OKA

Abstract

For the investigation of chemical properties and structure of peat humic acid, we have compared natural humic acid with the humic acid treated with oxidizing reagents, by the aid of the infrared spectrophotometric analysis and chemical analysis.

In this case, the oxidation of humic acid was carried out with H_2O_2 aq. and HNO_3 aq.. The results of the above researches were as follows.

By oxidation with H_2O_2 and HNO_3 aq., humic acid was not converted step by step to low molecular humic acid but the oxidized part of humic acid was converted to oxalic acid, CO_2 gas, and soluble organic substances in water.

緒 言

フミン酸に関する研究の歴史は古く、X線による検討¹⁾をはじめ熱分解によるもの²⁾水添あるいは還元反応による生成物の研究³⁾、赤外線または紫外線吸収スペクトルによる検討⁴⁾イオン交換反応からの研究⁵⁾、合成フミン酸についての研究⁶⁾、示差熱分析による研究⁷⁾など多くの報告がなされている。しかしフミン酸とは、石炭類および土壤有機物などの成分中、アルカリに溶解し、鉍酸によって遊離する赤褐色ないし黒褐色の有機物質の総称であって、単一の組成の物質ではない故に、いまだに構造や形成に関して明らかにされていない。

筆者らは、泥炭フミン酸の性質および化学構造に関する知見を得る一手段として、泥炭フミン酸の過酸化水素水および希硝酸による酸化を行ない、得られた生成物ならびにフミン酸抜き泥炭を酸化して得た再生フミン酸について、赤外吸収スペクトルと化学的分析法による分析の結果とを比較検討して一応の結果が得られたので報告する次第である。

実 験 の 部

(1) 試料の調整

試料は一年間風乾した石狩金沢産低位泥炭を使用した。試料の工業分析の結果は第1表に

示す通りである。

10メッシュに粉碎した泥炭を、塩酸可溶灰分を除去すると共に糖類その他を加水分解して除くために、2% 塩酸 20 cc/試料 g の割合で加え、70°C で 1 hr 処理し、終了後ろ過、洗浄し、のちフミン酸を抽出した。抽出方法は 1% カ性ソーダを 20 cc/試料 g 用いて、60°C で 1 hr 抽出し、ろ過後 2% 塩酸を加えてフミン酸を遊離した。これをろ過し、洗液に塩素イオンの認められなくなるまで十分に湯洗し、70°C で減圧乾燥して試料とした。次に、フミン酸中の樹脂、ロウ、脂肪などを除去するために、上記の乾燥試料をソックスレー抽出器を用いて、アルコール、ベンゾール (1:1) 混合溶剤で充分抽出を行ない、ついでニトロフミン酸についての考察を考慮して、アセトン可溶分をアセトンにて抽出除去した。後再びアルカリ抽出を行なって精製し、60メッシュに粉碎して試料に供した。

また泥炭のフミン酸抽出残渣を十分に水洗、風乾して、フミン酸抜き泥炭とし、再生フミン酸を得る試料とした。

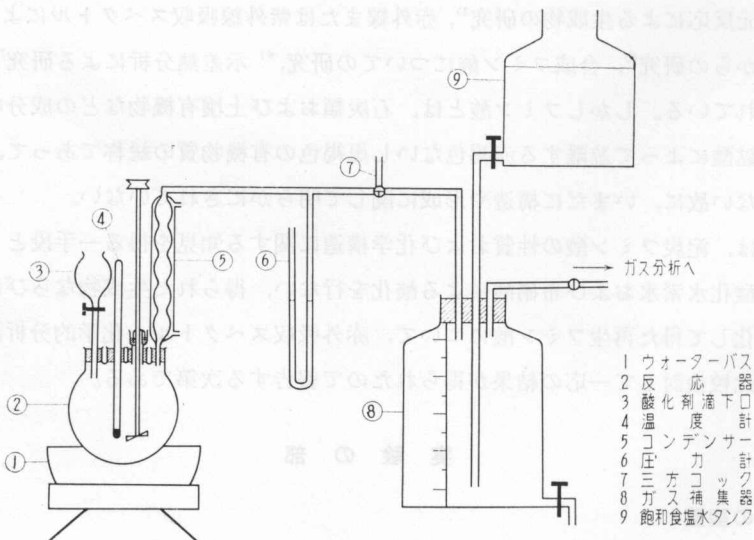
(2) フミン酸の酸化

[酸化条件] 酸化剤として、5%、10%、20% の硝酸と、0.5%、3%、5% の過酸化水素水とを用いて酸化を行なった。

精製フミン酸 10 g に対し、酸化剤溶液 300 cc を使用して反応温度 60°C で酸化を行なった。

酸化時間は過酸化水素水の場合 0.5% で 6 hr、3%、5% ではそれぞれ 1 hr、6 hr、12 hr、24 hr 行ない、硝酸の場合はいずれも 6 hr 行なった。

[装置] 第 1 図に示した装置を用いた。



第 1 図 酸化装置

第 1 表 石狩金沢産低位泥炭分析結果

水分 (%)	灰分 (%)	フミン酸量 (%)
13.1	9.3	34.0

反応器として1ℓの4つ口フラスコを用い、中央口には水銀シールした攪拌機を設け充分にかきまぜを行なった。1つの口は温度計挿入口と試料入口とを兼ね、もう1つの口は酸化剤滴下口とし、残りの口は発生ガスの出口としコンデンサーを通してガス捕集器へと導き、途中には圧力計を設けた。

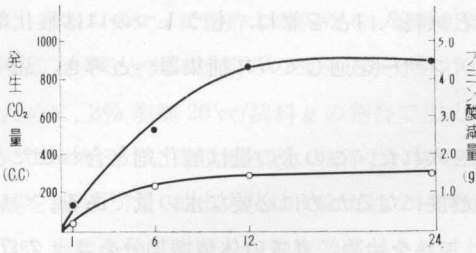
【操作】 フラスコ中にあらかじめ一定量の水を入れた。この水の量は酸化剤と合わせたとき全量が300 ccとなり、かつ、それぞれの所定の濃度になるために必要な水の量である。ついで、反応器中の空気を不活性ガス(He)で置換し、加熱を始め、ガスの体積増加分をコック(7)より排出させた。水温が60°Cに達したとき試料を入れ、その後(3)より酸化剤を滴下し反応を行なわせた。ガス捕集器はあらかじめ飽和食塩水を満たしておき、ガス発生と同時に反応器内は加圧になるため、圧力計を見ながら圧力目盛0になるまで捕集器中の飽和食塩水を抜くことにより、ガスを捕集器中に捕集した。反応終了後は、フラスコ中に水を注入し、中に残ったガスを完全に捕集器へ送り集めた。この集めたガス中には、最後に水を注入して押出したガスと同量のヘリウムガスが初めから含まれているので、これを補正してガス分析を行なった。ガス分析はOrsatのガス分析装置を用いた。また、反応器中の残渣を遠心分離し、アルカリ抽出を行なってフミン酸を得、70°Cで減圧乾燥したものからアルコールおよびアセトン可溶部を除いて、酸化フミン酸として定量した。

【分析結果】 分析の結果は第2表に示した通りである。なお、0.5% 過酸化水素水の6 hr 酸化では、反応が起らなかった。

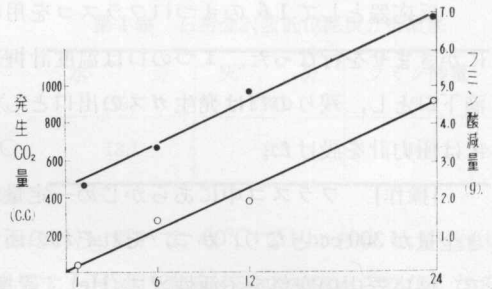
第2表 分析結果

酸化条件	試料 (g)	残量 (g)	減量 (g)	ガス総量 (cc)	発生ガス量(cc)		
					CO ₂	O ₂	N ₂
3% H ₂ O ₂ 1 hr	9.655	9.046	0.609	808	28	0	60
" 6 hr	9.655	7.036	2.619	1039	206	13	135
" 12 hr	9.655	5.450	4.205	1267	260	17	215
" 24 hr	9.655	5.333	4.322	1284	275	29	275
5% H ₂ O ₂ 1 hr	9.655	7.283	2.372	870	53	1	92
" 6 hr	9.655	6.198	3.457	1069	241	9	112
" 12 hr	9.655	4.696	4.959	1203	334	23	133
" 24 hr	9.655	2.668	6.987	1977	823	98	342

3% 過酸化水素水酸化で発生するCO₂、O₂は酸化時間と共に増加しておるが、12 hr以上ではガスの発生は認められなかった。これは酸化剤が消費されたためと考えられる。なお、5% 過酸化水素水酸化においては、発生するCO₂、O₂は3%の場合よりも非常に多かつた。これは酸化剤濃度が高いためで、3%の場合のように酸化剤が消費されず、24 hrでもガスの発生をみた。また、CO₂発生量とフミン酸の減量との関係は第2図、第3図に示す通りで、フミン酸減量が増加するにつれてCO₂の量も増加した。



第2図 フミン酸減量と発生炭酸ガス量
(3% H₂O₂ 酸化)



第3図 フミン酸減量と発生炭酸ガス量
(5% H₂O₂ 酸化)

なお、発生ガス中の CO, H₂, CH₄ の存在は確認されなかった。

(3) 再生フミン酸の製造

フミン酸抽出後の泥炭を過酸化水素水および硝酸を用いて酸化を行ない、再生フミン酸を得た。

フミン酸抜き泥炭からアルコール、ベンゾール(1:1)混合溶剤とアセトンで可溶部分を除いた試料 100 g を 3% 過酸化水素水 1000 cc 中に加え、60°C に保ちながら良く攪拌し、6 hr 酸化を行なった。終了後ろ過、水洗し、アルカリ抽出を行なって再生フミン酸を得た。また、硝酸の場合は、試料 100 g を 5% 硝酸 1000 cc 中に加え、60°C で 6 hr 酸化し、同様にして再生フミン酸を得た。

各々の酸化条件による、再生フミン酸の収量は第3表の通りであった。

第3表 再生フミン酸収量

酸化条件	再生フミン酸量
3% H ₂ O ₂ 6 hr 酸化	26.0%
5% HNO ₃ 6 hr 酸化	29.0%

(4) フミン酸の水酸基およびカルボキシル基の定量

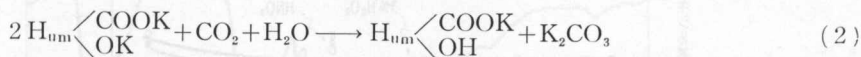
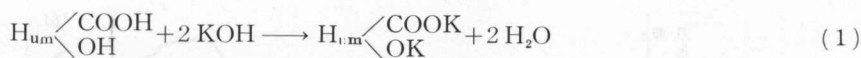
フミン酸の活性基としてはカルボキシル基、水酸基、メトキシル基、カーボニル基などの存在が知られているが、本研究においては酸化以前のフミン酸と酸化処理後のフミン酸、および再生フミン酸について Ubaldini 法⁹⁾に基づいてカルボキシル基、水酸基のみについて定量を行ない、一方 KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルを測定して比較検討した。

Ubaldini 法

60 シッシュに粉碎した試料フミン酸約 0.25 g を 100 cc の三角フラスコに精秤し、N/5 酒精カリ 25 cc を添加し、1 時間湯浴上でけん化を行ない、冷却後ろ過し、残渣を 80% アルコールで十分に洗滌し、洗滌はろ液に合し、フェノールフタレインを指示薬として N/10 塩酸で滴定した(第一段滴定)。

次に残渣を 80% アルコール 50 cc に浮遊せしめ、攪拌下に 25 min. CO₂ ガスを通じた。終わってろ過し、残渣を 80% アルコールで充分洗浄し、洗液はろ液に合し、メチルオレンジを指示薬として N/10 塩酸で滴定した(第二段滴定)。

上記反応は次の式で示す通りである。



(1), (2) の反応式に基づき、次式よりカルボキシル基、および水酸基の量を求めた。

$$-\text{COOH} (\text{当量}) = \frac{10,000 S}{\{V - (v_1 + v_2)\} f}$$

$$-\text{COOH} (\%) = \frac{45}{\text{当量}(\text{COOH})} \times 100$$

$$-\text{OH} (\text{当量}) = \frac{10,000 S}{v_2 f}$$

$$-\text{OH} (\%) = \frac{17}{\text{当量}(\text{OH})} \times 100$$

ただし S = 試料 (g)

V = 空試験の滴定量 (cc)

v_1 = 第一段滴定量 (cc)

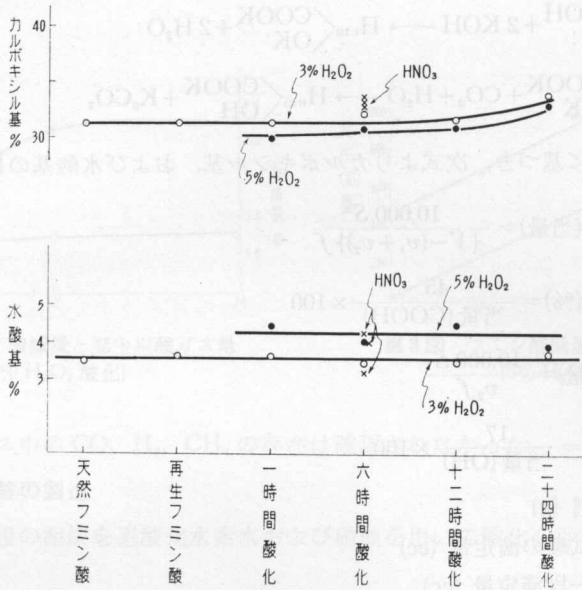
v_2 = 第二段滴定量 (cc)

f = $N/10$ HCl の力価

実験結果は第4表、第4図に示す通りである。

第4表 ラジカルの定量結果

フミン酸の種類	COOH 基 (当量)	OH 基 (当量)	COOH 基 (%)	OH 基 (%)
天然フミン酸	146	510	30.8	3.5
再生フミン酸 3% H ₂ O ₂	145	495	31.1	3.6
" 5% HNO ₃	134	480	33.3	3.7
3% H ₂ O ₂ 1 hr 酸化	143	496	31.4	3.6
" 6 hr 酸化	138	489	32.8	3.5
" 12 hr 酸化	138	492	32.5	3.5
" 24 hr 酸化	130	460	34.7	3.7
5% H ₂ O ₂ 1 hr 酸化	152	376	29.7	4.5
" 6 hr 酸化	145	422	30.9	4.0
" 12 hr 酸化	148	366	31.2	4.6
" 24 hr 酸化	136	476	33.1	3.7
5% HNO ₃ 6 hr 酸化	135	532	33.5	3.2
10% HNO ₃ 6 hr 酸化	130	414	34.5	4.1
20% HNO ₃ 6 hr 酸化	132	423	33.3	4.0

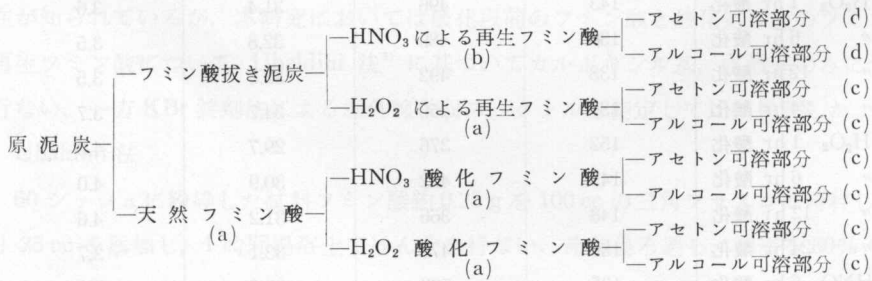


第 4 図

実験結果から、水酸基は 4% 前後のほぼ一定した値を示し、酸化剤の濃度差および酸化時間変化による特別な差異は認められなかった。また、カルボキシル基は酸化時間増加と共に幾分増加の傾向がある。しかしこの場合の数%の変化は総体的に見た場合ほとんど一定と見なし得るものと推定される。

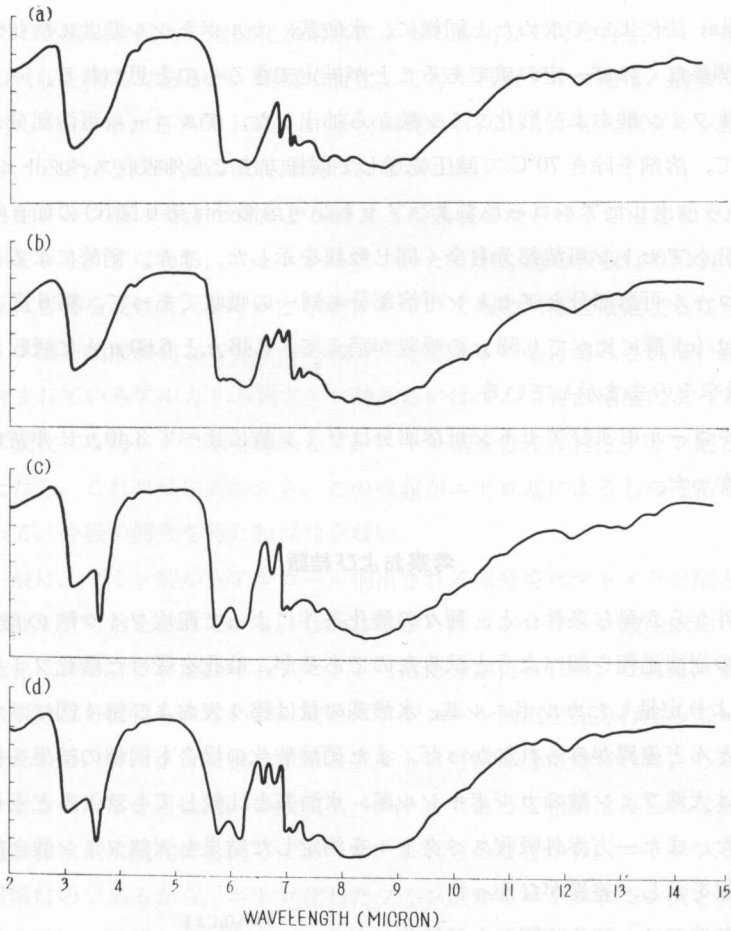
(5) 赤外吸収スペクトル

前項(1), (2), (3)で得られた天然フミン酸、酸化フミン酸および再生フミン酸、さらにそれらより得られたアルコールおよびアセトン抽出物を第5図の如くに分類し、それぞれの赤外吸収スペクトルを測定し、比較した。



第 5 図

測定方法は KBr 錠剤法により測定した。すなわち、200°C で一昼夜乾燥した 200 メッシュの KBr に、0.91% の試料を混合し、その 200 mg を径 12 mm、厚さ 0.57 mm の錠剤に成型し、島津 IR 27 型赤外分光光度計を使用して測定した。なお測定に際しては同厚の標準用 KBr を使用した。



第 6 図

測定した結果、天然フミン酸、過酸化水素水および硝酸酸化フミン酸、過酸化水素水による再生フミン酸(第5図a群)は第6図(a)に示す如き同一の吸収であって、これらの間には差異は認められなかった。

しかし硝酸による再生フミン酸は第6図(b)の如き吸収であって(a)に見られる6.58 μ の吸収に変わって6.48 μ と6.60 μ に新たな吸収が現われていることが認められる。また、これらの測定結果から、カルボキシル基、水酸基と目される5.88 μ および3.03 μ の吸光度を比較すると第5表に示す通りで、この結果

第5表 フミン酸の種類と吸光度

フミン酸の種類 \ 波長	3.03 μ	5.88 μ
天然フミン酸	0.480	0.550
5% HNO ₃ 再生	0.450	0.580
3% H ₂ O ₂ 再生	0.464	0.550
3% H ₂ O ₂ 1 hr 酸化	0.462	0.560
" 6 hr 酸化	0.440	0.562
" 12 hr 酸化	0.450	0.544
" 24 hr 酸化	0.470	0.578
5% H ₂ O ₂ 24 hr 酸化	0.466	0.556
5% HNO ₃ 6 hr 酸化	0.450	0.560
10% HNO ₃ 6 hr 酸化	0.486	0.572
20% HNO ₃ 6 hr 酸化	0.468	0.566

も前記 Ubaldini 法によって求めたと同様に、水酸基、カルボキシル基共に酸化時間、酸化剤種類、濃度に関係なくほぼ一定の値であることが推定できるものと思われる。

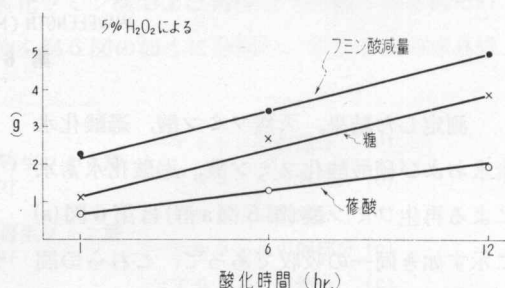
次に、再生フミン酸および酸化フミン酸から抽出した、アルコール可溶部分とアセトン可溶部分について、溶剤を除き 70°C で減圧乾燥して同様方法で赤外吸収スペクトルを求めたが、第5図(a)群から抽出したアルコールおよびアセトン可溶部分は第6図(c)の如き吸収で、アルコール可溶部分もアセトン可溶部分も全く同じ吸収を示した。また、硝酸による再生フミン酸から得たアルコール可溶部分とアセトン可溶部分も同一の吸収であって、第6図(d)の如くであった。これは(c)群に比べて 6.58μ の吸収が消えて、 6.48μ と 6.60μ とに吸収が現われるという(b)の特徴をそのまま示している。

また、アルコールおよびアセトン可溶部分はフミン酸に比べて 3.40μ に非常に強い吸収があることがわかった。

考察および結語

緩慢な条件からか酷な条件へと、種々の酸化条件によって泥炭フミン酸の酸化を行なうて、フミン酸の崩壊過程を調べようと試みたのであるが、酸化を受けた酸化フミン酸について Ubaldini 法により定量したカルボニル基、水酸基の量は第4表および第4図に示す通りに各酸化条件共にほとんど差異がみられなかった。また硝酸酸化の場合も同様の結果を得ている。そして、これらは天然フミン酸のカルボキシル基、水酸基と比較してもほとんど変化していないことがわかった。また一方赤外吸収スペクトルを測定した結果も天然フミン酸と酸化フミン酸とは同様の吸収を示し、差異がなかった。

また酸化条件では、酸化時間および酸化剤濃度の増大につれてフミン酸は減少していることは第2表からわかり、フミン酸減量の増加につれて発生 CO_2 ガス量は増加した。同時に第7図に示す如く、蔞酸、糖の量も増加して行くことがわかった。なお蔞酸の定量は電導度滴定法により、糖の定量は Partamsky 法⁹⁾ により行なった。



第7図 フミン酸減量と生成した糖および蔞酸の関係

以上のことから泥炭フミン酸は、酸化によって崩壊するが、高分子のフミン酸から低分子のフミン酸へと段階的に酸化されて行くのではなく、酸化を受けたフミン酸はもはやフミン酸と言われる物質ではなく、シュウ酸あるいは糖その他の水溶性の有機物質、あるいはまたさらに炭酸ガスにまで分解されるのであって、酸化処理終了後残っているフミン酸は、酸化以前のフミン酸と同一のものであることがわかった。

つぎに(5)項による赤外吸収スペクトルの結果から、

i) フミン酸抜き泥炭を過酸化水素水によって酸化して得た再生フミン酸の吸収は、天然フミン酸の吸収と同じであるが、硝酸で酸化して得た再生フミン酸は、前者では 6.58μ にあった吸収が消えて、 6.48μ と 6.60μ に新しい吸収が現われた。しかし天然フミン酸を硝酸で酸化した場合には、 6.48μ と 6.60μ の吸収は現われなかった。

硝酸再生フミン酸の場合 6.48μ と 6.60μ とに吸収の現われる理由として、つぎのように考えることができる。すなわち、フェニル核についた $-\text{NO}_2$ 基の吸収は 6.51μ にあるが、 6.58μ の吸収と互に影響を受けて、 6.48μ と 6.60μ にずれて現われると仮定するならば、以上の結果から、フミン酸を硝酸酸化してもフミン酸分子中にニトロ基は導入されないが、フミン酸抜き泥炭中に含まれているアルカリ不溶フミン酸あるいはフムス質が硝酸によって酸化され、再生フミン酸に変化する時ニトロ基を導入して、ニトロ基を含んだ再生フミン酸となるものと推定される。ただし、これだけの資料から、この吸収がニトロ基によるものであると断定するのは早計であって、今後の研究を待たねばならない。

ii) 一般に、フミン酸からアルコール抽出される部分をヒマトメラン酸と称し、ニトロフミン酸はアセトン可溶とされている。しかしながら、ニトロフミン酸生成の可能性のない過酸化水素水酸化によるフミン酸からもアセトン可溶部分が得られた。これは、最初にアセトンで抽出しても可溶部分は得られないが、初めにアルコール抽出を充分行なってヒマトメラン酸を完全に除いたのち、アセトンで抽出するとアセトン可溶部分が得られた。しかし、ヒマトメラン酸とアセトン可溶部分とは同一の吸収スペクトルであって相異はみられなかった。また硝酸酸化でも過酸化水素水酸化でも同じであった。これらのことから、ニトロフミン酸でなくてもアセトン可溶なのであるから、ニトロ化したフミン酸からニトロフミン酸と称して、アセトン抽出をする方法には疑問があるものと思われる。

iii) ヒマトメラン酸およびアセトン可溶部分は第6図(c, d)の如く、フミン酸に比較して 3.40μ の吸収が非常に強く現われているのが特徴であった。これは脂肪族 CH ストレッチングによる吸収とされているが、泥炭フミン酸より得られるヒマトメラン酸はフミン酸にくらべて脂肪族 CH が少ないとされている従来の説に反して、本研究の結果、非常に脂肪族 CH の多いヒマトメラン酸が得られた。

ヒマトメラン酸は、起源を同じくするフミン酸と非常に良く似た性質を示すと言う Kukhorenko の報告¹⁰⁾があるが、本研究の吸収スペクトルの結果からも、硝酸再生フミン酸の吸収第6図(b)と硝酸再生フミン酸から得たヒマトメラン酸の吸収第6図(d)とは良く似ていて、共に 6.48μ と 6.60μ の吸収を有している。また、過酸化水素水再生フミン酸などの吸収第6図(a)とそれらから得たヒマトメラン酸の吸収第6図(c)とは共通の特徴を示しており、起源を同じくするフミン酸の特徴をそのまま受けついでヒマトメラン酸が得られていることがわかった。

終りに、本研究は北海道庁研究補助金によってなされた。ここに深く感謝の意を表す次第である。

(昭和37年7月19日 日本化学会北海道東北合同大会に講演)

引用文献

- 1) I. D. Sedletzki u. B. Brunovskii: *Kolloid Z.* **73**, 90 (1935)
E. Jung: *Z. Pflanzenernahr, Düngung u Boden.* **37**, 2 (1946)
N. I. Gorbunov: *Pedology* 1947, 240.
H. Brusset: *Bull. soc. chim. France* 1947, 317.
V. I. Kasatochkin: *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **74**, 775 (1950)
- 2) E. Ganz: *Ann. Chem.* **19**, 202 (1944)
Georges Bouilloux: *Bull. soc. chim. France* 1947, 227.
Mofizud-Din Ahmed & C. R. Kinney: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 556 (1950)
P. I. Bel'kevich & K. A. Gaiduk: *Trudy Inst. Torfa. Akad. Nauk. Belarus S.S.S.R.* **7**, 282, 291 (1959)
- 3) T. A. Kukhareno & A. S. Savel'er: *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **76**, 77 (1951)
梶山・横川・渡部・武上: *燃協誌* **38**, 86 (1959)
武上・梶山・横川: *燃協誌* **40**, 702 (1961)
- 4) Madeleine Gex & F. Firtion: *Arch. Phys. Biol.* **17**, Suppl., 28 (1944)
C. G. Cannon: *Farady Soc.* **41**, 279 (1945)
F. Scheffer & E. Welt: *Landw. Forschung* **1**, 190 (1950), **3**, 1 (1951)
I. A. Breger: *Fuel* **30**, 204 (1951)
M. Ceh & D. Hadzi: *Fuel* **35**, 77 (1956)
R. M. Elofson: *Canadian J. C.* **35**, 926 (1957)
W. Ziechmann: *Brennstoff-chem.* **39**, 353 (1958)
藤井修治: *燃協誌* **38**, 267 (1959)
山川・本田: *工化誌* **63**, 2156 (1960)
J. D. Brooks, et al.: *Fuel Abstr.*, **1**, 4409 (1960)
- 5) N. K. Larina, et al.: *Pochrovenie* 1957, No. 9, 28: *C.A.* **52**, 6683 (1957)
H. Kurapkat: *Mitt. Ver. Grosskessel Besitz* **67**, 242 (1960)
- 6) W. Eller: *Brennstoff-chem.* **2**, 129 (1921)
- 7) B. D. Mitchell: *Sci. Proc. Roy. Dnblin Soc. Ser., A. 1. No. 4*, 105 (1960)
- 8) L. Ubaldini: *Ibid.*, **18**, 273 (1937)
- 9) A. M. Partansky & H. K. Benson: *Paper Trade J.*, **102**, 29 (1936)
- 10) Kukhorenko: *Zhur Priklad Khim.*, **21**, 126 (1948)