

泥炭フミン酸に関する研究 (第5報)

—— 遊離フミン酸の凍結処理 ——

岡 宏

佐々木 満雄

大野 豊

(昭和40年10月11日受理)

Studies on Peat Humic Acid (V)

Freezing Treatment of Free Humic Acid

by Hiroshi OKA, Mitsuo SASAKI and Yutaka ŌNO

Abstract

In the process of extraction of humic acid from peat, the most difficult operations were filtration, washing and drying of free humic acid.

So, in order to speed up the above operations, freezing treatment of free humic acid has been tried. This treatment of the precipitates of free humic acid (moisture content was about 700~900% on dry bases) was carried out at -10 , -20 and -30°C . And frozen matter was melted at a room temp., and then the humic acid was separated by means of Buchner's funnel from the liquor.

The humic acid has been obtained in the form of about 16~30 meshes of even grains (moisture content was about 100~170% on dry bases). In this case, operations as filtration, washing and drying of free humic acid were carried out very easy, and the necessary time was about one-tenth in comparison with the usual methods.

The humic acid, obtained by the freezing method, was soluble in organic solvents more readily than that by the usual methods, and ion exchange type carboxyl group was decreased.

緒 言

フミン酸の抽出法は、種々^{1),2),3),4)}報告されている。それらはおおむね、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物 (NaF など) や、またはアンモニア水などのアルカリでフミン酸を溶解抽出し、鉍酸をもって中和して遊離フミン酸を得ている。しかしながら、この遊離フミン酸はコロイド状物質であるために、ろ過、水洗、乾燥が困難であって、この抽出過程において操作上の大きな障害となっている。また、乾燥を早めるために 70°C 以上の高温で処理すると、フミン酸が熱的变化を受けることもわかった。これらの問題を解決するため、遊離フミン酸の凍結処理を行ない、期待した成果を得ることができたので報告する。

実験の部

1. 試料および抽出操作

試料泥炭は、北海道宗谷郡豊富産高位泥炭を使用した。

フミン酸の抽出は、Arnold 法⁴⁾に準拠して行なった。その抽出工程を略記すると第1図に示す通りである。

まず泥炭から、塩酸可溶灰分および糖、ヘミセルローズを除く目的で2%塩酸を用いて加水分解を行ない、処理後ろ過、水洗を行なう。これはブフネルロートで容易にろ過される。つぎに1% かせいソーダーを用いてフミン酸の抽出を行なう。この場合は、麻布を用いて、抽出液と残渣とをろ別する。このろ液を、塩酸を用いて中和するとフミン酸が遊離する。これをろ過、水洗、乾燥して粗フミン酸が得られる。

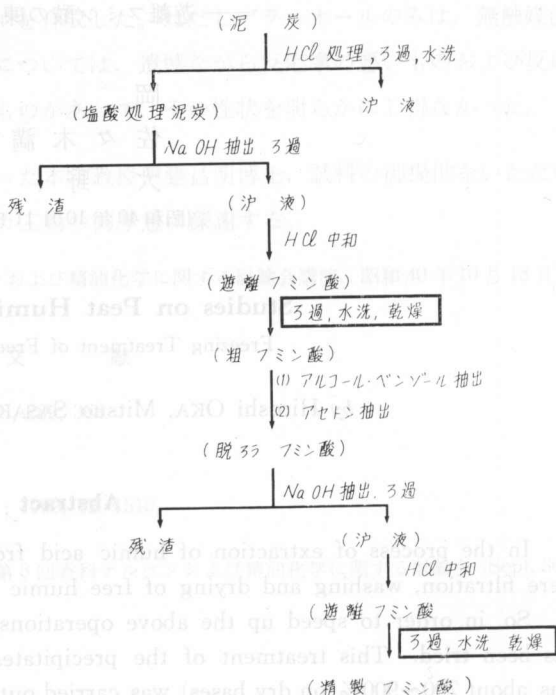
ついで、粗フミン酸から、樹脂、ロウ、脂肪などを除去するため、アルコール・ベンゾール (1:1) 混合溶剤で、ソックスレー抽出器を用いて抽出を行ない、続いてニトロフミン酸などアセトン可溶性物質を除くために、アセトン抽出を行なったのち、再び1% かせいソーダーを用いてフミン酸を再抽出する。この液を遠心分離器にかけたのち、ブフネルロートを用いてろ過し、ろ液を塩酸で中和して遊離フミン酸を得、これをろ過、水洗、乾燥して精製フミン酸を得る訳である。

この工程中、遊離フミン酸のろ過、水洗、乾燥操作を各2回行なわなければならないのであるが、これが非常に困難であって、抽出工程の律速段階となっている。そこで、この問題を解決するため、遊離フミン酸の凍結処理を試みた。

2. 凍結処理方法

遊離フミン酸を、ブフネルロートを用いてろ過すると、含水率800% (乾量基準) 程度までには比較的容易にろ過できるが、それ以下の水分にするのに非常に時間がかかる。さらに、 Cl^{-1} イオンの無くなるまで洗浄を行なうと、3ないし4日かかるのが普通である。

筆者らは、そこでこの含水率800%程度のものを約3×3×5 cm ほどのブロックにしてポリビーカーに移し、一定時間凍結させたのち室温に放置して融してから、ブフネルロートを用



第1図 フミン酸抽出工程

いてろ過するという方法を用いた。その結果、凍結処理をして融したフミン酸は粘性が著しく減少し、小さな粒状になって、ろ過が非常に容易になった。従って水洗も簡単で、30分程度で完全に Cl^{-1} イオンを除くことが出来た。

種々の凍結条件で実験を行ない、第1表に示す如き結果を得た。

第1表

No.	凍 結 温 度 °C	凍 結 時 間 hr	含水率 % (乾量基準)		水 分 比
			凍 結 処 理 前	凍 結 処 理 後	
1	-10	4	834	176	4.7:1
2	"	6	758	137	5.5:1
3	-20	3	664	125	5.3:1
3'		3	859	177	4.8:1
4		4	720	121	5.9:1
4'		4	525	102	5.2:1
5		12	938	187	5.0:1
6	-30	3	822	160	5.2:1
7		4	870	178	4.9:1
7'		4	630	110	5.7:1

凍結温度は、-10, -20, -30°C の3条件で行なった。なお、凍結時間は、冷凍機に装入されていた時間であらわした。凍結処理後の水分は、凍結フミン酸をブフネルロートでろ過した時の水分で、そのろ過は数分でできた。

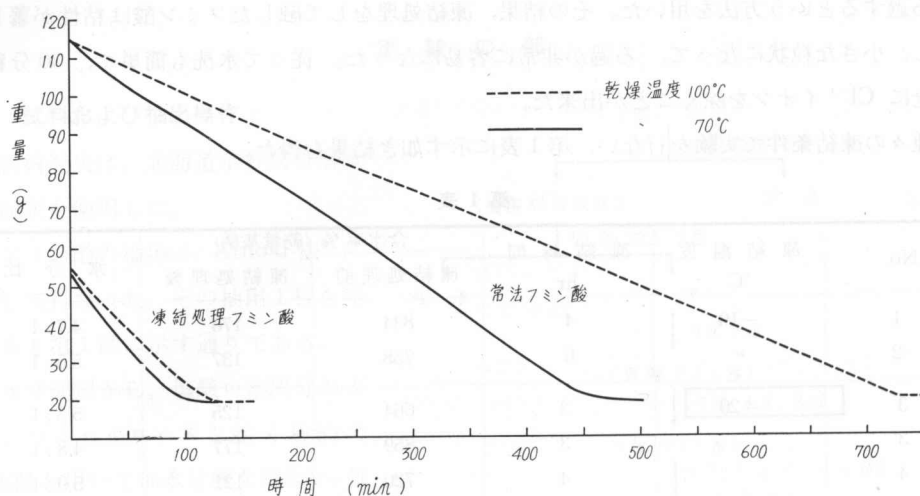
この結果、凍結温度の影響はほとんどみられず、含水率は処理前の約 1/5~1/6 にすることができた。また、凍結時間の影響もほとんど無いことがわかった。この冷凍は、フミン酸の含有水を凍結させるだけ良く、凍結させてからそのままに置いていても、あまり変化がないことがわかった。結局、より低温で凍結処理をすると、凍結までの間時間が短くなるため、処理が早くできる訳である。

3. 凍結処理フミン酸の乾燥

凍結処理をしたフミン酸の乾燥曲線を、常法フミン酸のそれと比較して第2図に示した。これはフミン酸 20 gr をアルカリに溶かし、塩酸で中和して遊離フミン酸にしてろ過したものを、直径 12 cm のシャーレ中に入れて乾燥させた。

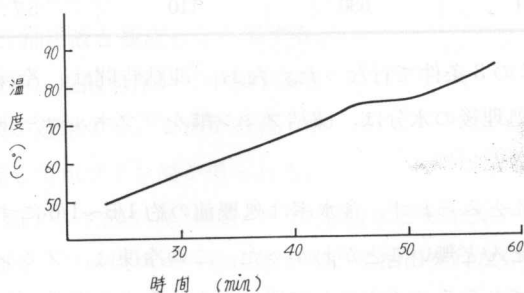
この結果、凍結処理をしたフミン酸は常法フミン酸に比べて乾燥し易く、常法フミン酸の乾燥速度は 100°C で 12.6 gr/hr, 70°C では 8.3 gr/hr であるのに対し、凍結フミン酸の乾燥速度は 100°C で 28.0 gr/hr, 70°C では 21.6 gr/hr で、100°C の時は 1/2.0, 70°C の時は 1/2.5 の乾燥速度であることがわかった。

また、乾燥を早めるためには高温で乾燥する必要があるが、泥炭フミン酸は 70°C 以上で処理をすると熱的变化を受けることがわかった。すなわち、第3図(a)に示す如く、未乾燥の

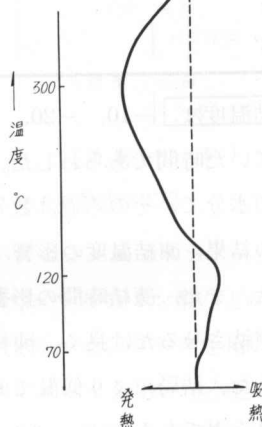


第2図 乾燥曲線

(a) 湿润遊離フミン酸の昇温曲線



(b) 示差熱曲線



第3図

遊離フミン酸を乾燥するために加温すると、70°C以下では一定の昇温速度で温度が上昇するが、80°C付近で急に昇温速度が遅くなること（すなわち吸熱現象）が認められた。また高温で乾燥していないフミン酸をアセトンによって脱水して、その示差熱曲線を測定したところ、70°C付近で吸熱を始めることがわかった（第3図b）。

この70°C付近のフミン酸の挙動については、別の機会に報告する予定である。

このような熱的变化を避けるためには、70°C以下の温度で乾燥を行なわれなければならないことになり、その点からも低温で乾燥速度が早くなる凍結処理法が有効である。

4. 凍結処理フミン酸の性状

元来不定形であるフミン酸は、凍結するとサラサラした約16~30メッシュの粒状物質に

なった。そしてこのものの有機溶剤に対する溶解性は、常法で得たフミン酸に比べてかなり増加していることがわかった。たとえば、常法フミン酸の場合、エタノール、アセトンなどにはほとんど不溶であるが、凍結フミン酸の場合は10%ほど溶解することが認められた。

その他の有機溶媒についてテストした結果を第2表に示した。

第2表

溶 剤 種 類	凍 結 フミン酸	常 法 フミン酸	溶 剤 種 類	凍 結 フミン酸	常 法 フミン酸
Dimethylformaide	◎	◎	Aniline	○	△
Dimethylsulfoxide	◎	○	Ethanol	○	△
Acetamide aq. soln.	◎	○	Methanol	△	△
Ethylenediamin hydrate	◎	○	Methylethylketone	△	×
Formamide	◎	○	Acetone	○	△
Pyridine	○	△			

◎ 完全に溶ける, ○ 相当に溶ける, △ わずかに溶ける, × とけない。

この結果でも、一般に凍結フミン酸の方が溶け易い傾向があった。

つぎに、官能基の定量を行なったところ、第3表に示す如く、カチオン交換性カルボキシル基⁵⁾が凍結法では非常に少ないことがわかった。

第3表

	凍結フミン酸	常法フミン酸
Ubdalini 法による COOH 基 %	29.4	31.5
" OH 基 %	3.8	4.0
カチオン交換性 COOH 基 %	0.85	2.88

また、Ubdalini 法⁶⁾による全カルボキシル基も凍結フミン酸の方が少なかったが、フェノール性水酸基の量は大差なかった。なお、定量法中、凍結フミン酸はアルコールに相当とけるため、メチルオレンジ指示薬では終点が見分け難いので、常法、凍結フミン酸共にブロムクレゾールグリーンを指示薬として用いた。

なお、KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルを測定した結果では、常法と凍結法による差はほとんど認められなかった。

考 察

遊離フミン酸を凍結処理することによって、ろ過、水洗、乾燥操作が容易になることがわかった。

凍結する時、遊離フミン酸のブロックをできるだけ小さくすることによって、 -10°C 程度でも比較的短時間に凍結ができるものと思われる。

また、乾燥はフミン酸の熱的变化を受けない低温域でも比較的速く、また Cl^{-} イオンの除去も非常に簡単になり、ろ過、水洗、乾燥工程を含めると従来の方法の約 1/10 程度の時間で処理ができることがわかった。

さらに、有機溶媒に対する溶解性の増加は、フミン酸の分別に関する研究の一助ともなるものと考えられる。

終りに、本研究は北海道庁研究補助金によって行なった。ここに深く感謝の意を表する。

(昭和 40 年 7 月 22 日 日本化学会北海道大会にて講演)

文 献

- 1) V. Springer: Bodenkunde u. Pflanzenernähr, **32**, 129 (1943).
- 2) N. P. Remezov: Pedology S. S. S. R., 303 (1945).
- 3) T. A. Kukhareenko: Doklady Akad. Nauk S. S. S. R., **68**, 317 (1949).
- 4) C. L. Arnold, A. Lowy and R. Thissen: Fuel, **19**, 107 (1935).
- 5) 佐々木満雄, 八幡寿雄: 室蘭工大研報, **2**, No.3, 141 (1957).
- 6) L. Ubaldinini: Brennstoff-Chem., **18**, 273 (1937).

抽出溶媒	抽出率 (%)	抽出率 (%)
水	2.5	2.5
10% 水	3.5	3.5
20% 水	4.5	4.5
30% 水	5.5	5.5
40% 水	6.5	6.5
50% 水	7.5	7.5
60% 水	8.5	8.5
70% 水	9.5	9.5
80% 水	10.5	10.5
90% 水	11.5	11.5
100% 水	12.5	12.5