

# ジメチルホルムアミドを溶媒とした泥炭フミン酸 の可視部吸収スペクトル

佐々木 満 雄

岡 宏

大 野 豊

(昭和 41 年 10 月 28 日受理)

## Studies on Visible Spectra of Peat Humic Acid in Dimethylformamide Solution

by Mitsuo SASAKI, Hiroshi OKA and Yutaka ONO

### Abstract

To studies on peat humic acid, a spectrophotometric method in a solution of dimethylformamide was proposed. It was determined absorption spectrum which have not characteristic absorption except for the absorption minima  $580\text{ m}\mu$  and  $750\text{ m}\mu$ .

The outstanding characteristics of this solution were as follows;

- 1) supported with the Beer's absorption law,
- 2) very stable although contaminating with air,
- 3) will last several months if protected from the light.

According to the results obtained, it was assumed that the method of this article was more predominant than alkaline solution method known.

This solution was also faded as same as alkaline solution, and it was shown that the light of ultraviolet rays caused fading in both solutions.

### 緒 言

従来、フミン酸の溶媒としてはアルカリ水溶液がほとんど唯一であった。その水溶液が、特徴的な赤褐色を呈することを利用して、比色あるいは分光分析などによってフミン酸類の定量や特性の研究などが古くから行なわれて来ている<sup>(1)~(9)</sup>。しかしながら、これらの報告を総括するとフミン酸アルカリ水溶液は、(1) 経時変化 (退色) が著しく比色用標準溶液の選定と保存が困難、(2) アルカリ水溶液の濃度、種類によって吸光度に差があらわれる、(3) フミン酸濃度と吸光度との間で精密な直線関係が得られない——などの問題点が指摘され、比色あるいは定量法としては良好とはいえない。

筆者らは、先にジメチルホルムアミド (D. M. F.) がフミン酸の良好な溶媒であることを発表したが<sup>(10)</sup>、これを用いて泥炭フミン酸の可視部吸収スペクトルを測定し、アルカリ法の場合

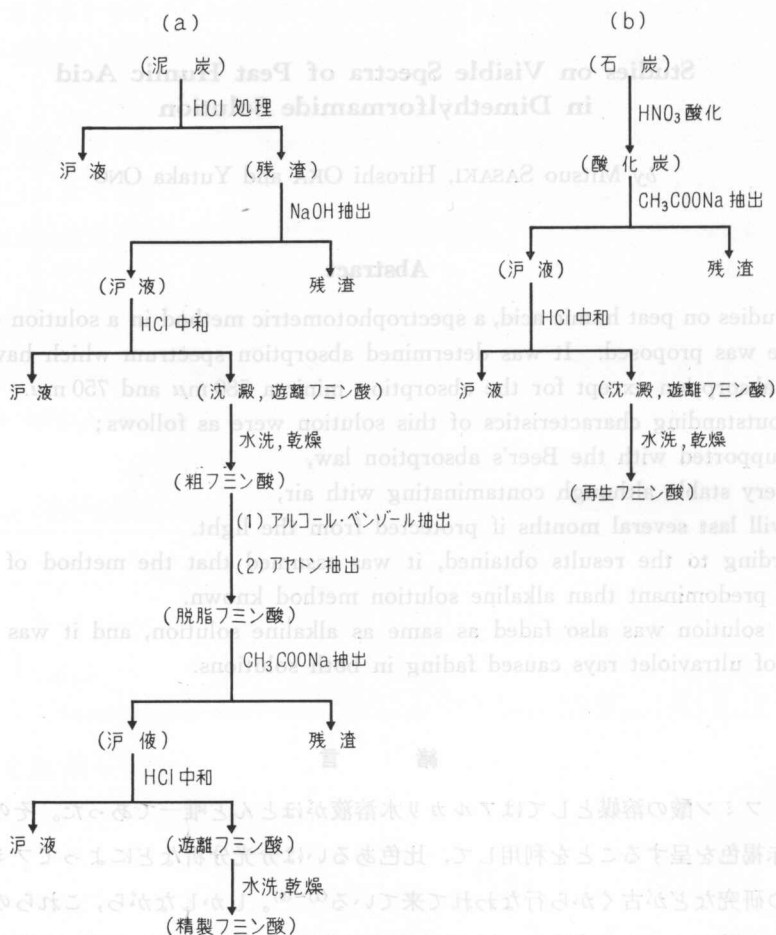
と比較して種々優れた点を見出したので報告する。

## 実験の部

### 1. 試料

試料泥炭は、北海道石狩金沢産低位泥炭、宗谷郡豊富産高位泥炭および釧路産高位泥炭の3種類を用いた。

フミン酸の抽出は Arnold 法<sup>(11)</sup> に準拠して、第1図(a) に略記した方法で行なった。



第1図 フミン酸抽出工程

まず泥炭から塩酸可溶灰分および糖、ヘミセルローズなどを加水分解させて除くため、2%塩酸を用いて70°Cで1hr処理し、水洗したのち、1%カセイソーダを用いて60°Cで1hrフミン酸の抽出を行なった。これを塩酸で中和して遊離フミン酸を得、凍結処理法<sup>(12)</sup>により乾燥した。ついで樹脂、ロウ、脂肪などを除くためアルコール・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のアセトン可溶物質を除くためにアセトン抽出を行なった。つぎにフミン酸中の灰分をできるだけ少なくするため、3% 酢酸ソーダを用いて 60°C で 1 hr 抽出し、塩酸で中和後凍結処理して水洗し、70°C で減圧乾燥して精製フミン酸を得た。

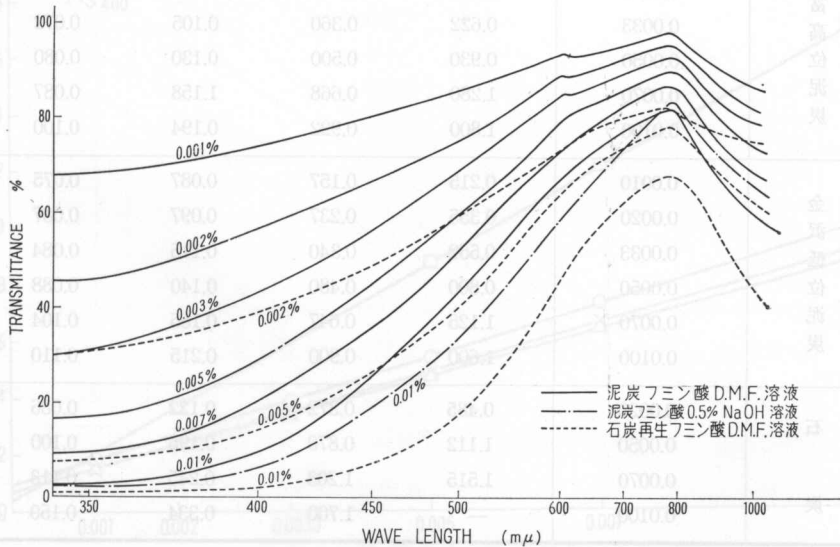
さらに比較のため、石炭再生フミン酸を第1図(b)に示した方法で製造した。すなわち釧路上尾幌炭を 10% 硝酸を用いて 70°C で 3 hr 酸化を行ない、得られた酸化炭から 3% 酢酸ソーダを用いて 60°C で 1 hr 抽出を行なって再生フミン酸試料とした。

## 2. 可視部吸収スペクトルの測定

上記によって得た3種類の泥炭フミン酸と石炭再生フミン酸を、約 60 メッシュに粉碎して減圧下  $P_2O_5$  上で 70°C で 24 hr 乾燥したのち、D.M.F. を溶媒として所定の濃度の溶液を作成した。フミン酸の溶解を完全にするため、溶液調整後 12 hr 放置してから可視部吸収スペクトルの測定を行なった。なお、この場合泥炭フミン酸は、0.90~0.95% の灰分を含んでいたが、試料による差がほとんど無いので無灰分としての換算は行なっていない。

測定は、厚さ 10 mm のガラス製セルを使用し、島津製作所製 RS-27 型 自記光電分光光度計を用いた。

可視部吸収スペクトルは第2図に示した。



第2図 フミン酸の各濃度における吸収

泥炭フミン酸の場合、全試料ともほとんど同じ形状の曲線であったが、その吸収スペクトルは短波長側で大きく長波長側で順次減少し、580  $m\mu$  と 750  $m\mu$  とに最小吸収が現われるなど特徴のない曲線で示された。この曲線の形状は、カセイソーダ水溶液を用いた場合(第2図鎖線)とはほぼ類似しているが、400  $m\mu$  より長波長側では總体的に D.M.F. 溶液の方が

吸収が少なく現われた。また、石炭再生フミン酸の場合(第2図破線)は、泥炭フミン酸に比べて  $400\text{ m}\mu\sim 600\text{ m}\mu$  の吸収が強く、長波長側に大きくくずれた曲線で示された。これらの吸収スペクトルの測定に際し、D.M.F. 溶液は各濃度とも3度ずつ溶液調整を行なったが非常に再現性が良かった。

### 3. Beer の法則の適否

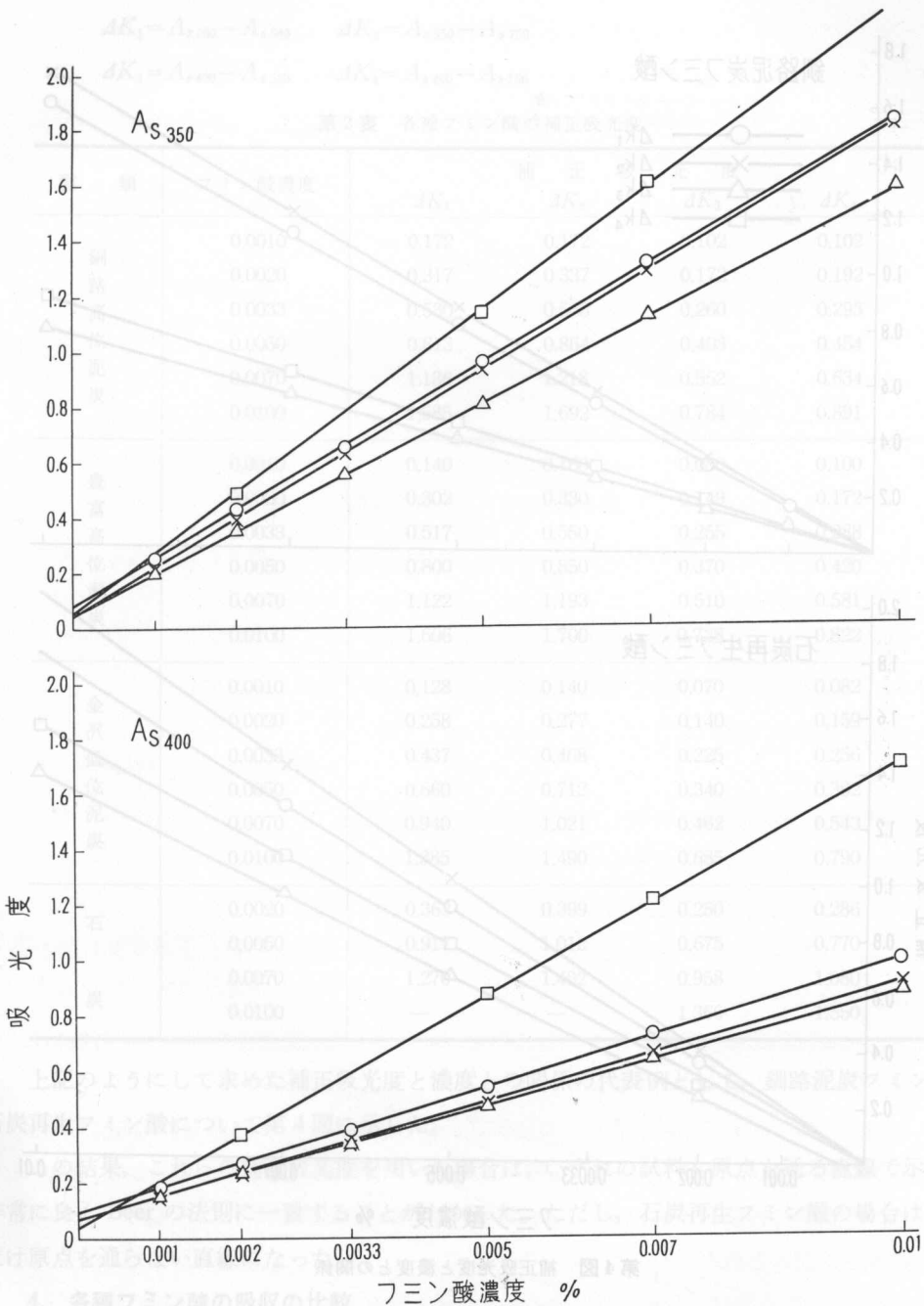
上記の可視部吸収スペクトルについて Beer の法則の適否を検討するため、代表的な各波長における吸光度を求めて第1表に示した。

第1表 各種フミン酸の吸光度

種 類	フミン酸濃度 Wt/Vol %	各波長における吸光度			
		$A_{s\ 350}$	$A_{s\ 400}$	$A_{s\ 580}$	$A_{s\ 750}$
釧路 高位 泥炭	0.0010	0.250	0.180	0.078	0.078
	0.0020	0.415	0.270	0.098	0.078
	0.0033	0.650	0.380	0.120	0.087
	0.0050	0.954	0.544	0.141	0.090
	0.0070	1.310	0.726	0.174	0.092
	0.0100	1.800	0.999	0.215	0.108
豊富 高位 泥炭	0.0010	0.220	0.160	0.080	0.060
	0.0020	0.398	0.240	0.091	0.068
	0.0033	0.622	0.360	0.105	0.072
	0.0050	0.930	0.500	0.130	0.080
	0.0070	1.280	0.668	1.158	0.087
	0.0100	1.800	0.922	0.194	0.100
金沢 低位 泥炭	0.0010	0.215	0.157	0.087	0.075
	0.0020	0.355	0.237	0.097	0.087
	0.0033	0.552	0.340	0.115	0.084
	0.0050	0.800	0.480	0.140	0.088
	0.0070	1.125	0.647	0.185	0.104
	0.0100	1.600	0.900	0.215	0.110
石 炭	0.0020	0.485	0.372	0.122	0.086
	0.0050	1.112	0.870	0.195	0.100
	0.0070	1.515	1.203	0.245	0.113
	0.0100	—	1.700	0.334	0.150

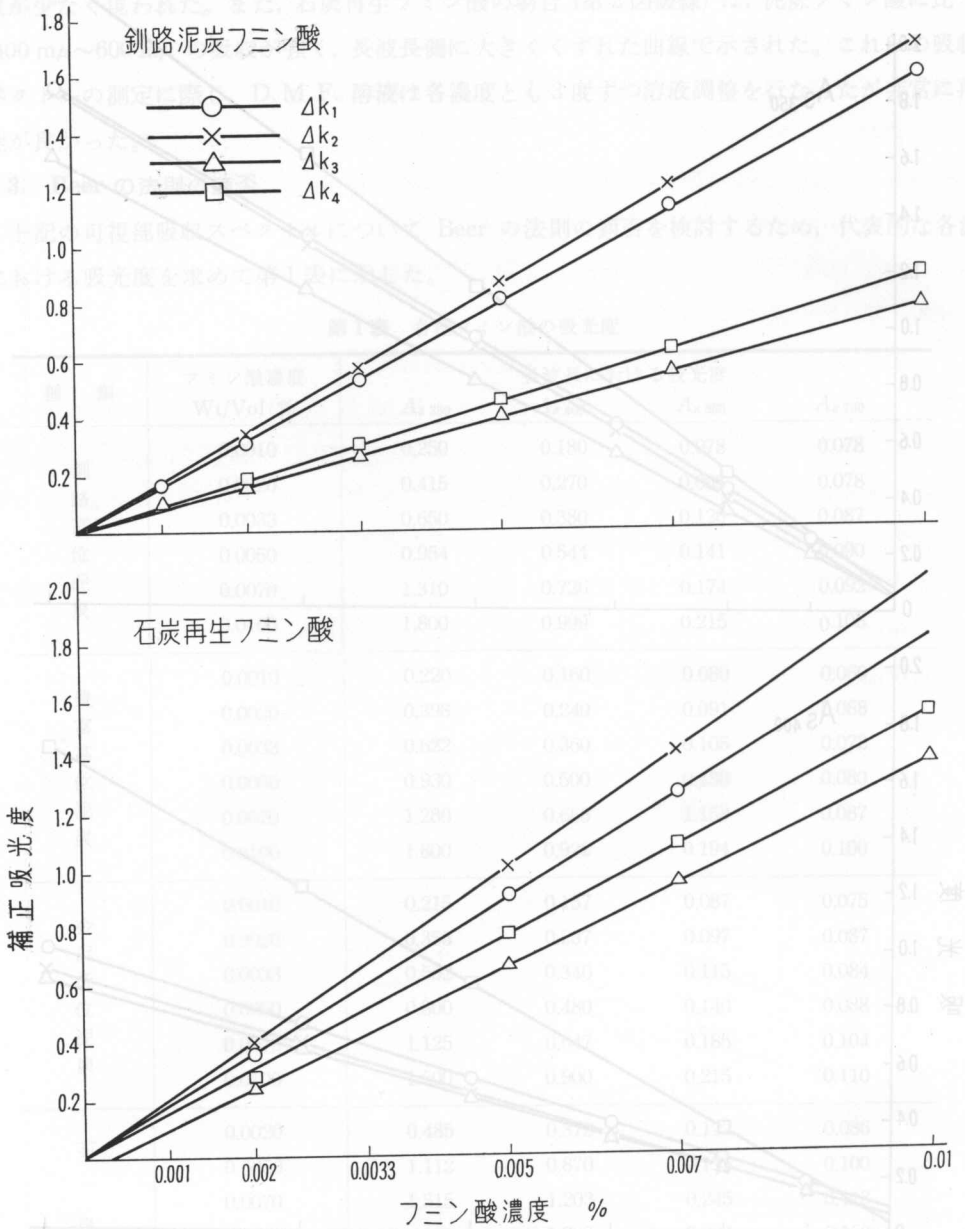
これらの吸光度と濃度との関係をプロットすると直線関係を示すことがわかった。がいずれも原点を通らない直線で示された。代表的な吸光度として、 $A_{s\ 350}$  と  $A_{s\ 400}$  について第3図に示した。

次に、これらの吸光度から、最小吸収波長である  $580\text{ m}\mu$  および  $750\text{ m}\mu$  の吸光度を差し引いた値  $\Delta K_1\sim\Delta K_4$  を次式により求め、第2表に示した。



第3図 濃度と吸光度の関係

- 釧路泥炭フミン酸
- △ 石狩金沢泥炭フミン酸
- × 豊富泥炭フミン酸
- 石炭再生フミン酸



第4図 補正吸光度と濃度との関係

$$\Delta K_1 = A_{s350} - A_{s580} \quad \Delta K_2 = A_{s350} - A_{s750}$$

$$\Delta K_3 = A_{s400} - A_{s580} \quad \Delta K_4 = A_{s400} - A_{s750}$$

第2表 各種フミン酸の補正吸光度

種類	フミン酸濃度	補正吸光度			
		$\Delta K_1$	$\Delta K_2$	$\Delta K_3$	$\Delta K_4$
鉏路高位泥炭	0.0010	0.172	0.172	0.102	0.102
	0.0020	0.317	0.337	0.172	0.192
	0.0033	0.530	0.563	0.260	0.293
	0.0050	0.813	0.864	0.403	0.454
	0.0070	1.136	1.218	0.552	0.634
	0.0100	1.585	1.692	0.784	0.891
豊富高位泥炭	0.0010	0.140	0.160	0.080	0.100
	0.0020	0.302	0.330	0.149	0.172
	0.0033	0.517	0.550	0.255	0.288
	0.0050	0.800	0.850	0.370	0.420
	0.0070	1.122	1.193	0.510	0.581
	0.0100	1.606	1.700	0.728	0.822
金沢低位泥炭	0.0010	0.128	0.140	0.070	0.082
	0.0020	0.258	0.277	0.140	0.159
	0.0033	0.437	0.468	0.225	0.256
	0.0050	0.660	0.712	0.340	0.392
	0.0070	0.940	1.021	0.462	0.543
	0.0100	1.385	1.490	0.685	0.790
石炭	0.0020	0.363	0.399	0.250	0.286
	0.0050	0.917	1.012	0.675	0.770
	0.0070	1.270	1.402	0.958	1.080
	0.0100	—	—	1.366	1.550

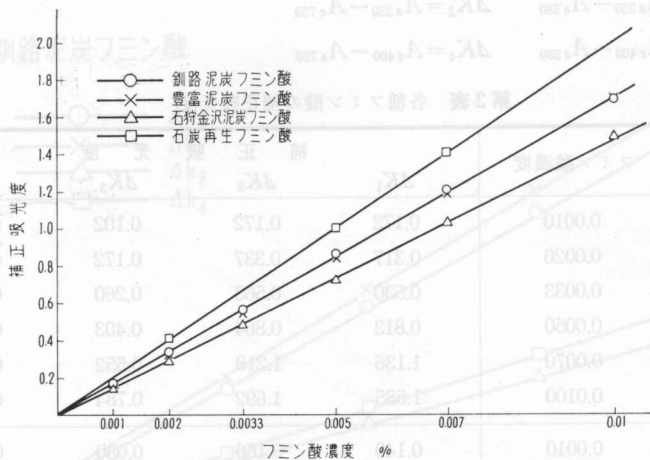
上記のようにして求めた補正吸光度と濃度との関係の代表例として、鉏路泥炭フミン酸と石炭再生フミン酸について第4図に示した。

この結果、これらの補正吸光度を用いた場合は、いずれの試料も原点を通る直線で示され、非常に良く Beer の法則に一致することがわかった。ただし、石炭再生フミン酸の場合は  $\Delta K_3$  だけ原点を通らない直線になった。

#### 4. 各種フミン酸の吸収の比較

試料が異なった場合の吸収の相違について検討した。代表的吸収として  $\Delta K_2$  を例にとって比較を行ない第5図に示した。

この結果、高位泥炭である豊富フミン酸と鉏路フミン酸とは同一直線であるが、低位泥炭の石狩金沢フミン酸は吸収が少なく、また石炭再生フミン酸は吸収が最も強かった。これらの

第5図 各種フミン酸の  $\Delta K_2$ 

結果から、試料が異なれば吸光度が異なるため、定量にあたっては各々の検量線を作成する必要があることがわかった。

### 5. 経時変化および保存条件の検討

D.M.F. 溶液を用いた場合の経時変化については、豊富泥炭フミン酸を用いて、次に示した種々の保存条件下で検討を行なった。

保存条件は

- (1) 窓際机上； 約半日ガラス越しに日光照射を受ける場所、
- (2) 薬品棚中； 直射日光はあたらぬが明るい場所、
- (3) 暗所； 褐色ガラス製保管用容器中

の各条件で、容器は 100 cc の無色広口ビンを使用し、各条件とも開封およびロウ封密栓の 2 通りの保存を行なった。

経時変化は、溶液調整直後の原液の吸光度を 100% とした、吸光度の相対値であらわした。結果は第 6 図に示した通りであった。

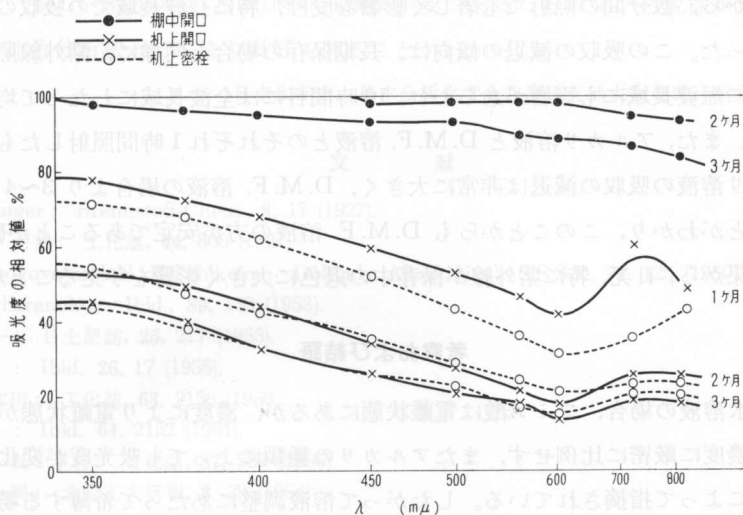
この結果、最も吸収の減退が著しいのは保存条件 (1) の試料で、1 カ月目に長波長域で 50% ほど吸収が減退した。減退の割合は、初期にはアルカリ水溶液の場合<sup>(8)</sup> と類似して、長波長域で著しいが、次第に短波長域も減退し、長期間保存すると全波長域にわたって同じような割合で吸収の減退が認められた。

保存条件 (2) の試料は、1 カ月では全く変化なく、2 カ月目で 2~3% 吸収の減退がみられ 3 カ月目では長波長域で約 10% ほどの吸収の減退があらわれた。

保存条件 (3) の場合は、開封試料も密栓試料も全く変化が認められず、さらに 6 カ月および 1 カ年経過しても異状がなかった。

次に、開口試料と密栓試料との相違を保存条件 (1) で比較すると、初期には開口試料の方が





第6図 保存条件と経時変化

吸収の減退が著しいが、2カ月目以後にはほとんど同程度の減退を示すことがわかった。

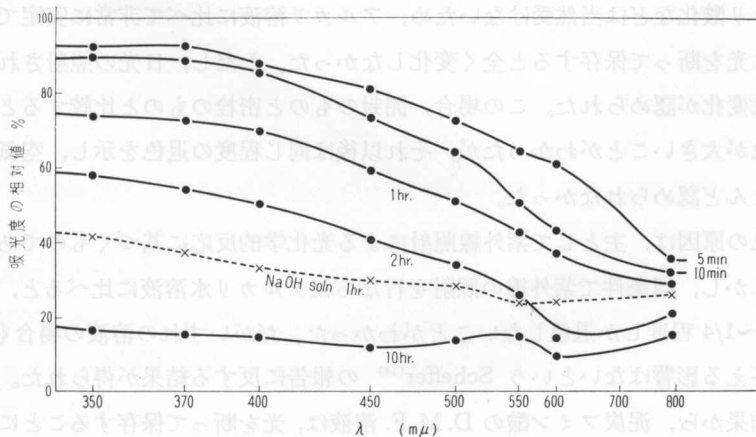
これらの結果から、フミン酸のD.M.F.溶液は、日光を避けて褐色容器中に密栓して保存すれば非常に安定であることがわかった。

## 6. 紫外線照射による影響

上記の実験結果から、フミン酸のD.M.F.溶液の退色の大きな原因として、日光の照射が考えられる。そこで、紫外線の照射を行なって吸収の減退を調べた。

実験は、東芝製600Wの高圧水銀ランプを使用して、高さ20cmの位置から開口試料を照射した。なお比較のため、アルカリ溶液についても同様実験を行なった。

結果は第7図に示した通りである。



第7図 紫外線照射による吸収の減退

この結果から、数分間の照射でも著しく影響を受け、特に長波長域での吸収の減退が大きいことがわかった。この吸収の減退の傾向は、長期保存の場合と同様に、紫外線照射時間が長くなると次第に短波長域にも影響があらわれ、10時間目には全波長域にわたって均等に吸収が減退していた。また、アルカリ溶液と D.M.F. 溶液とのそれぞれ1時間照射したものを比較すると、アルカリ溶液の吸収の減退は非常に大きく、D.M.F. 溶液の場合より3~4倍の影響を受けていることがわかり、このことから D.M.F. 溶液の方が安定であることが確認された。

以上の結果から、日光、特に紫外線が保存中の退色に大きく影響を与えることがわかった。

### 考察および結語

アルカリ水溶液の場合、フミン酸は電離状態にあるが、濃度により電離状態が異なるため当然吸光度が濃度に厳密に比例せず、またアルカリの種類によっても吸光度が変化することなどが山川<sup>(7)</sup>らによって指摘されている。したがって溶液調整にあたって希薄する場合に、アルカリ濃度の増加による吸収増加で退色を補償する必要があるが、D.M.F. 溶液の場合のフミン酸は電離状態ではないため、そのような難点もなく、第3図に示したごとく濃度と吸光度が非常に良く比例した。さらに  $\Delta K_1 \sim \Delta K_4$  などの補正吸光度は、再現性良く原点を通る直線上にのり、Beer の法則に一致することがわかった(第4図)。

次に、試料の異なった場合の吸収を比較すると、第5図に示したごとく、豊富と釧路の高位泥炭フミン酸は同一検量線で現わされたが、石狩金沢の低位泥炭フミン酸は大きく異なった検量線で示され、根源の異なる泥炭でもフミン酸の組成に差がないという Punstiarvi<sup>(13)</sup> の報告に反し、分光分析によれば試料によって差があることが認められた。これら試料により吸光度が異なることは、Kukharensko<sup>(4)</sup>、熊田<sup>(6)</sup>、山川ら<sup>(7)</sup> などがアルカリ法によって、石炭再生フミン酸あるいは土壌フミン酸について指摘していることと一致する。

経時変化は、アルカリ溶液の場合のような、空気に接触することによる溶媒の変化やフミン酸のアルカリ酸化などは当然受けないため、アルカリ溶液に比べて非常に安定であって、D.M.F. 溶液は光を断って保存すると全く変化しなかった。ただし、日光の照射される場所に保存すると退色変化が認められた。この場合、開封のものと密栓のものと比較すると、開封の方が初期の退色が大きいことがわかったが、それ以後は同じ程度の退色を示し、空気との接触による差はほとんど認められなかった。

この退色の原因は、主として紫外線照射による光化学的反応に基づくものであることが確認された。しかし、同条件で紫外線の照射を行なったアルカリ水溶液に比べると、D.M.F. 溶液の方は1/3~1/4程度しか退色しないことがわかった。だがいずれの溶液の場合も、紫外線のフミン酸に与える影響はないという Scheffer<sup>(14)</sup> の報告に反する結果が得られた。

以上の結果から、泥炭フミン酸の D.M.F. 溶液は、光を断って保存することにより従来のアルカリ法に比べて、溶液の安定性や退色経時変化の問題が無いこと、さらに Beer の法則に

対し正確に一致し、溶液調整(希薄)時の補償が不要であることおよび再現性が良いなど優れた点を有し、比色分析法としてより良好であることがわかった。

(日本化学会, 日本分析化学会北海道支部大会発表, 昭和41, 8, 30)

## 文 献

- 1) U. Springer: *Brennstoff-Chem.*, **8**, 17 (1927).
- 2) 多和田・河井: *工化誌*, **44**, 800 (1927).
- 3) M. Konovova and N. Bel'chikova: *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **72**, 125 (1950).
- 4) A. Kukharenoko: *Ibid.*, **89**, 133 (1953).
- 5) 熊田泰一: *日土肥誌*, **25**, 217 (1955).
- 6) " " : *Ibid.* **26**, 17 (1955).
- 7) 山川・本田: *工化誌*, **63**, 2156 (1960).
- 8) " " : *Ibid.* **64**, 2152 (1961).
- 9) 石渡・小坂・半谷: *日化誌*, **87**, 557 (1966).
- 10) 佐々木・岡: *北見工大研報*, **2**, 29 (1964).
- 11) C. Arnold, A. Lowy and R. Thissen: *Fuel*, **19**, 107 (1935).
- 12) 岡・佐々木・大野: *北見工大研報*, **4**, 71 (1966).
- 13) U. Punstiarvi: *P.D.B.* **73**, 274 (1956).
- 14) E. L. Scheffer: *Landw. Forschung* **1**, 190 (1950).

## 結 言

この研究は、泥炭の熱分解を加速させるために、高圧の熱分解と比較して生成物の収率、性状に種々の変化が認められる。1940年 H. Sustman 等<sup>1)</sup>が、生成ガス加圧下 600°C で石炭の熱分解を行えば、生成ガスおよびガスに対する圧力の影響を報告し、その後 Altschuler<sup>2)</sup>, Gryazkurin<sup>3)</sup>, Hatesha<sup>4)</sup> 等が 500~550°C 付近の温度で加圧効果を試験し若干の結果について報告している。また、生成ガスおよび大気圧について窒素加圧下 600°C で熱分解を行えば、生成物の収率に種々の変化が認められる。生成物の収率は、生成ガス中のメタンおよびエタンが減少し、水素、一酸化炭素等が増加する。また、生成物の性状も種々の変化が認められる。しかし、このような加圧効果の場合には、石炭の熱分解により生成物の収率、性状に種々の変化が認められる。生成物の収率、性状の变化は、生成物の収率、性状の变化に大きな因子を与えているものと推定された。

本報告では、メタンが生成しさらに二次的な変化を受けると考えられる温度範囲で、段階