

# 泥炭フミン酸アルカリ水溶液の紫外線による 退色におよぼすフミン酸中の金属の影響

佐々木 満雄

岡 宏

井上 貞信

(昭和42年10月31日受理)

## The Influence of the Metals contained in the Components of the Peat Humic Acid on the Fade of the Peat Humic Acid in Alkali Solution exposed to Ultraviolet Rays

by Mitsuo SASAKI, Hiroshi OKA and Sadanobu INOUE

The colour of the humic acid in sodium hydroxide aqueous solution is destroyed in the presence of oxygen and ultraviolet rays. It was shown that the humic acid extracted through the medium of NaOH,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  and  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in aqueous solution, differs in the rate of colour-fading respectively, and that the different rates of colour-fading were caused by the difference in the quantities and the components of the ash contained in the peat humic acid.

The effect of restraining the colour-fading was examined by adding various metal ions components of the ash in the peat humic acid in sodium hydroxide aqueous solution, when it is irradiated with ultraviolet rays.

The result showed that the effect produced by restraining the colour-fading arises regularly in the order of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 緒 言

フミン酸のアルカリ水溶液が、特徴ある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るフミン酸類の定量や化学的特性および化学構造についての研究などに古くから用いられてきている<sup>1)~6)</sup>。しかしフミン酸アルカリ水溶液は不安定で、放置すると赤褐色が次第に退色する。この退色変化は光の照射や酸素の存在により促進されることが報告されているが<sup>7),8)</sup>、筆者らは種々の抽出方法によって得た泥炭フミン酸のアルカリ水溶液に紫外線照射を行なって、退色変化を可視部吸収スペクトルの測定によって追究した結果、抽出方法の異なる泥炭フミン酸は退色変化も異なることを見出した。これら抽出方法の異なるフミン酸は、灰分量と灰分中の金属組成に差があることが認められたので、フミン酸と結合している種々の金属の退色におよぼす影響について検討を行なった。また酸素および温度による影響についてもあわせて考察した。

## 実験の部

### 1. 試料

試料泥炭は、北海道石狩金沢産低位泥炭を用い、フミン酸の抽出は Arnold 法<sup>9)</sup> に準拠して行なった。

まず泥炭から塩酸可溶灰分、糖およびヘミセルロースなどを加水分解させて除くため、2% 塩酸を用い、70°C で1時間処理した。この残渣を水洗したのち、1% カセイソーダを用いて60°C で1時間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>10)</sup> により乾燥した。ついで樹脂、ろう、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、つづ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。このようにして得られた脱ろうフミン酸を、1% カセイソーダ、3% 酢酸ソーダ、1.8% ピロリン酸ソーダの3種のアルカリ水溶液を用いて、それぞれ60°C で1時間抽出を行ない (以下それぞれの抽出フミン酸を、第1表のように略記)、塩酸で中和後、凍結処理して水洗し、70°C で真空中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上で24時間乾燥し実験試料に供した。

第1表 実験に使用した試料

No.	Humic Acid
I	1% NaOH extracted
II	3% CH <sub>3</sub> COONa extracted
III	1.8% Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> extracted

### 2. 紫外線照射と可視部吸収スペクトルの測定

実験に用いたフミン酸アルカリ水溶液は、0.5 N カセイソーダ水溶液にフミン酸を溶解し、濃度 0.01% に調整した。この試料溶液の 250 cc を理工社製光化学反応装置 (反応容器 300 cc、シリカ製 100 W 高圧水銀灯使用) にとり、酸素あるいは窒素を吹き込み、一定温度に保ちながら紫外線照射を行ない、所定時間ごとに試料溶液を約 10 cc とり出して可視部吸収スペクトルの測定を行なった。

吸収スペクトルは島津製作所製 MPS-50 型自記分光光度計により、懸濁用セルを用いて 340~1,000 m $\mu$  の波長域について測定した。

### 3. 退色におよぼす酸素量と温度の影響

試料 II を用いて退色におよぼす酸素量の影響を代表的波長として 400 m $\mu$  について検討した結果を第1図に示した。

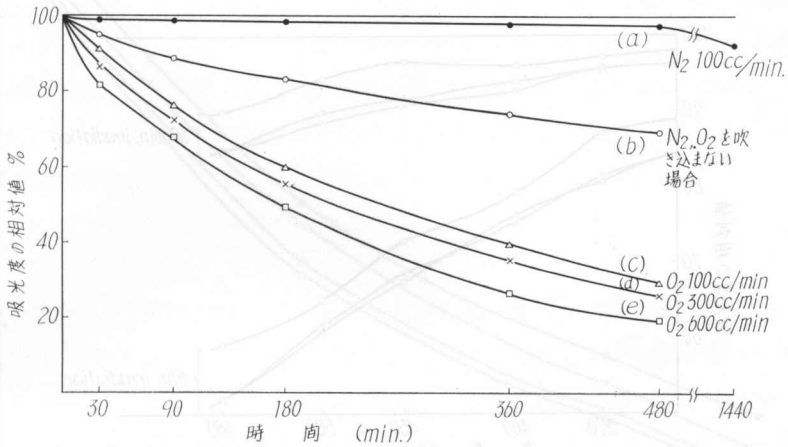
退色変化は、溶液調整直後の原液の吸光度を 100 とした吸光度の相対値 (%) で示した。

第1図の結果から、フミン酸のアルカリ水溶液は吹き込む酸素量の増加にともなって退色速度が増加することがわかった (c, d, e)。

なお酸素を通じない場合 (b) でも 480 分で約 30% 退色しているが、これはアルカリ水溶液中に溶存する酸素の影響を受けているものと思われる。このことは溶存酸素を除いた試料溶液に窒素を吹き込みながら紫外線照射を行なった場合 (a)、退色があまり認められなかったこと

から確認された。

また図示していないが、フミン酸アルカリ水溶液に酸素を吹き込んでも紫外線照射を行わない場合には退色は起らなかった。

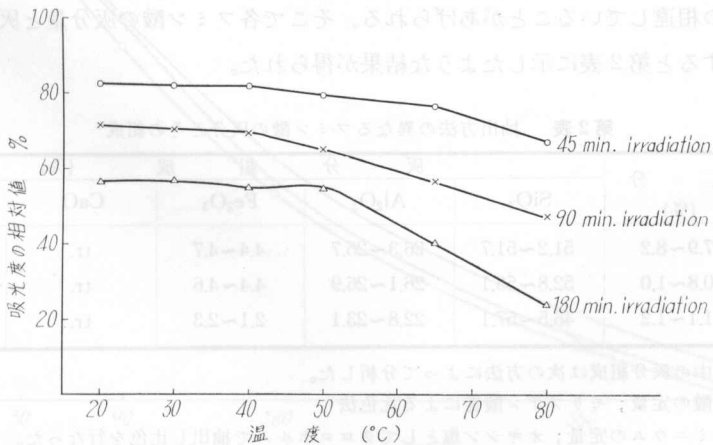


第1図 退色におよぼす酸素の影響  
室温, CH<sub>3</sub>COONa 抽出フミン酸, 波長 400 m $\mu$

以上の結果から、フミン酸アルカリ水溶液の退色は酸素と紫外線の相互作用によって起こることがわかった。

つぎに退色におよぼす温度の影響を酸素量 300 cc/min, 20~80°C の範囲で検討した。

その結果、代表的波長として 400 m $\mu$  について比較して第2図に示した。

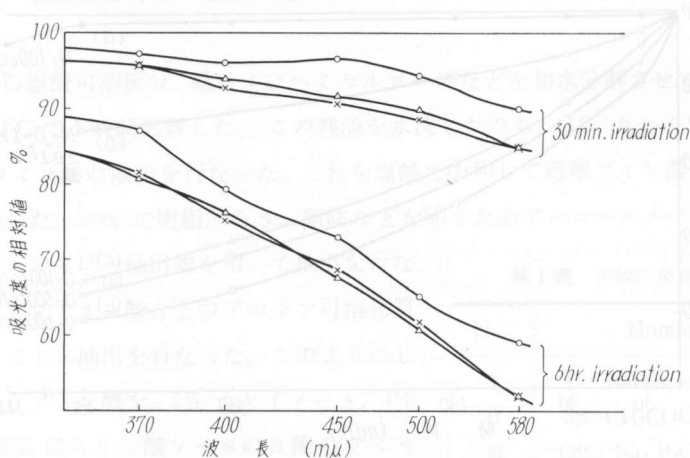


第2図 温度と退色変化との関係  
CH<sub>3</sub>COONa 抽出フミン酸, 波長 400 m $\mu$ , O<sub>2</sub> 300 cc/min.

この図から、50°C 以下の温度範囲では、各紫外線照射時間とも温度による影響はほとんど認められないが、50°C 以上では温度が高いほど退色速度は増加することがわかった。

#### 4. 抽出方法の異なるフミン酸の退色変化

抽出方法の異なるフミン酸の退色速度の比較を全波長域にわたって、紫外線照射時間 30 分と 360 分について行ない、その結果を第 3 図に示した。



第 3 図 抽出方法の異なるフミン酸の退色変化

室温, O<sub>2</sub> なし

—○—: NaOH 抽出フミン酸

—△—: CH<sub>3</sub>COONa 抽出フミン酸

—×—: Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 抽出フミン酸

この結果、照射時間 30 分の場合には、退色速度は試料 II > 試料 III > 試料 I の順に遅くなり、360 分では試料 II と III にはほとんど差がなくなっているが、試料 I は他の試料に比較して退色速度ははるかに遅かった。これら抽出方法の異なるフミン酸の大きな相違点の一つとしては、灰分量の相違していることがあげられる。そこで各フミン酸の灰分量と灰分中の成分を分析して比較すると第 2 表に示したような結果が得られた。

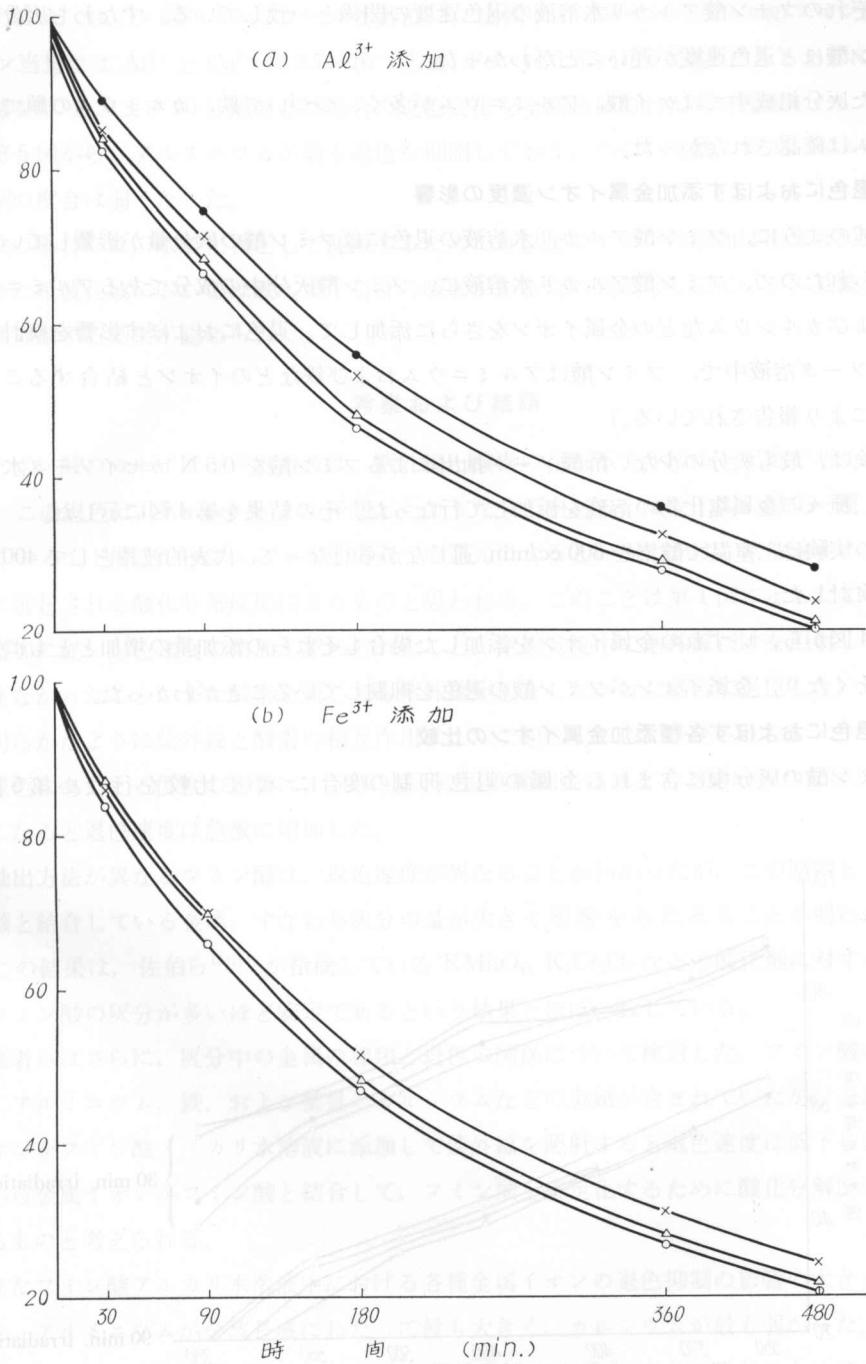
第 2 表 抽出方法の異なるフミン酸の灰分とその組成\*

No.	灰 分 (%)	灰 分 組 成 (%)				不 溶 残 分
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
I	7.9~8.2	51.2~51.7	26.3~26.7	4.4~4.7	tr.	9.1~ 9.5
II	0.8~1.0	52.8~53.1	26.1~26.9	4.4~4.6	tr.	7.3~ 7.6
III	1.1~1.2	46.5~57.1	22.8~23.1	2.1~2.3	tr.	10.1~10.5

\* フミン酸中の灰分組成は次の方法によって分析した。

- (1) ケイ酸の定量; モリブデン酸青による比色法
- (2) アルミニウムの定量; オキシソルとしてクロロホルムで抽出し比色を行なった。
- (3) 鉄の定量; 0-フェナンスロリン法
- (4) カルシウム; キレート滴定

第 2 表からわかるように、試料 I は試料 II, III に比較して灰分量が極めて多く、試料 II と III とでは III の方がわずかに多いが大差は認められなかった。このことは、第 3 図に示し



第4図 添加金属と退色の関係

室温,  $CH_3COONa$  抽出フミン酸, 波長  $400 m\mu$ ,  $O_2$  600 cc/min.

—○—: Original    —●—: 5 mg 添加  
 —×—: 3 mg 添加    —△—: 1 mg 添加

たそれぞれのフミン酸アルカリ水溶液の退色速度の関係と一致している。すなわち灰分量の多いフミン酸ほど退色速度が遅いことがわかった。

また灰分組成中ではケイ酸、アルミニウムが多く、つづいて鉄、カルシウムの順で、マグネシウムは確認されなかった。

### 5. 退色におよぼす添加金属イオン濃度の影響

前述のように、フミン酸アルカリ水溶液の退色にはフミン酸の灰分量が影響していることが認められたので、フミン酸アルカリ水溶液に、フミン酸灰分中の成分であるアルミニウム、鉄、およびカルシウムなどの金属イオンをさらに添加して、退色におよぼす影響を検討した。(カセイソーダ溶液中で、フミン酸はアルミニウムおよび鉄などのイオンと結合することが奥田ら<sup>11)</sup>により報告されている。)

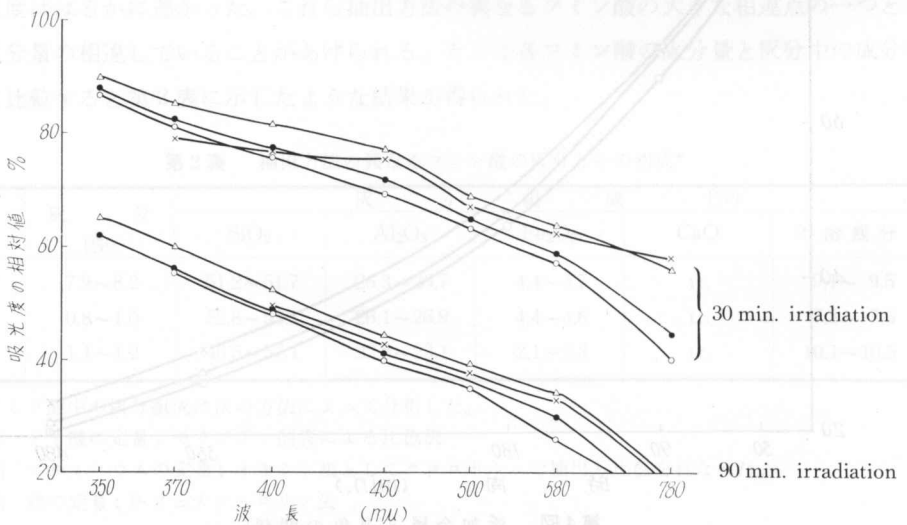
実験は、最も灰分の少ない酢酸ソーダ抽出によるフミン酸を0.5 N カセイソーダ水溶液に溶解し、種々の金属塩化物の溶液を添加して行なった。その結果を第4図に示した。

この実験は、室温で酸素を600 cc/min. 通じながら行なって、代表的波長として400 m $\mu$ について検討した。

第4図から、いずれの金属イオンを添加した場合もそれらの添加量の増加とともに退色速度はおそくなり、金属イオンがフミン酸の退色を抑制していることがわかった。

### 6. 退色におよぼす各種添加金属イオンの比較

フミン酸の灰分中に含まれる金属の退色抑制の度合について比較を行ない第5図に示した。



第5図 各種添加金属イオンの退色におよぼす影響

室温, CH<sub>3</sub>COONa 抽出フミン酸, O<sub>2</sub> 600 cc/min.

—○—: Original      —△—: Al<sup>3+</sup> 3 mg 添加

—×—: Fe<sup>3+</sup> 3 mg 添加      —●—: Ca<sup>2+</sup> 3 mg 添加

実験は、フミン酸のカセイソーダ水溶液に、金属イオンをそれぞれ 3 mg/フミン酸 25 mg (イオン当量では  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  は  $3.7 \times 10^{-5}$  当量,  $\text{Fe}^{3+}$  は  $1.8 \times 10^{-5}$  当量) になるように添加し、紫外線を 30 分および 90 分照射した場合の退色変化を全波長域にわたって比較した。

第 5 図から、アルミニウムが最も退色を抑制しており、つづいて鉄、カルシウムの順に退色抑制の度合は弱くなった。

鉄の場合には、水酸化物として沈殿するためこれ以上のイオンの添加は出来なかった。

また短波長域においては鉄イオン自身の吸収があるため判然としにくい、長波長域においては抑制する効果が認められた。

### 考察および結語

フミン酸のカセイソーダ水溶液は、紫外線と酸素の存在下で非常に不安定であり退色しやすい。この退色は、Kinney ら<sup>12)</sup> が予想したような分子内あるいは分子間の酸化還元反応に基づくキノイド構造からフェノール性構造への還元によるというよりは、紫外線エネルギーによって励起される酸化分解反応によるものと思われる。このことは第 1 図に示したごとく酸素量の増加に従い退色速度の増加が認められたこと、窒素気流中で紫外線だけを照射しても退色が進まなかったこと、また酸素を通じても紫外線照射をしなかった場合に退色しないことなどから明らかのように紫外線と酸素の相互作用によって起こることが確認された。

退色にあたる温度の影響は、 $50^{\circ}\text{C}$  以下の温度範囲ではほとんど認められないが、 $50^{\circ}\text{C}$  以上になると退色速度は急激に増加した。

抽出方法が異なるフミン酸は、退色速度が異なることがわかったが、この原因として、フミン酸と結合している金属、すなわち灰分の量が大きく影響をあたえることが明らかとなった。この結果は、佐伯ら<sup>13),14)</sup> が指摘している  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  などの酸化剤に対する安定性が、フミン酸の灰分が多いほど安定であるという結果とほぼ一致している。

筆者らはさらに、灰分中の金属の種類と退色の関係について検討した。フミン酸の灰分中には、アルミニウム、鉄、および微量のカルシウムなどの金属が含まれていたが、これらの金属イオンをフミン酸アルカリ水溶液に添加して紫外線を照射すると退色速度は低下した。このことから金属イオンがフミン酸と結合して、フミン酸を安定化するために酸化分解反応が抑制されるものと考えられる。

またフミン酸アルカリ水溶液中における各種金属イオンの退色抑制の影響の大きさを比較すると、アルミニウムが全波長域にわたって最も大きく、カルシウムが最も弱かった。

鉄は長波長域では影響が認められたが、短波長域では  $\text{Fe}^{3+}$  自身の吸収のためにその影響は明らかにはできなかった。

以上の結果から、フミン酸のアルカリ水溶液を用いて分光学的に種々論ずる場合にフミン酸の本質的な問題のほかに結合金属類による影響を考慮しなければならないことがわかった。

このことは、泥炭その他フミン酸を含む根源物質の存在環境による影響が大きいことを示唆するものであって、従来行なわれてきたような<sup>4),6)</sup>などフミン酸アルカリ水溶液の吸光度の変化などを用いて構造特性あるいはフミン化度との関連性について検討する場合、充分留意する必要があることがわかった。(昭和42年7月28日、日本化学会北海道支部大会講演)

## 文 献

- 1) U. Springer: Brennstoff-Chem., 8, 17 (1927).
- 2) M. Konovova and N. Bel'chicova: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 72, 125 (1950).
- 3) A. Kukhareno: Ibid., 89, 133 (1953).
- 4) 熊田泰一: 日土肥誌, 25, 217 (1955). など
- 5) 山川・本田: 工化誌, 63, 2156 (1960). など
- 6) 石渡・小坂・半谷: 日化誌, 87, 557 (1966).
- 7) R. Kinney and L. Lovell: Fuel, Lond. 38, 38 (1959).
- 8) 佐々木・岡・大野: 北見工大研報, Vol. 2, No. 1, 73 (1967).
- 9) C. Arnold, A. Lowy and R. Thissen: Fuel, Lond. 19, 107 (1935).
- 10) 岡・佐々木・大野: 北見工大研報, 4, 71 (1966).
- 11) 奥田・堀: 日土肥誌, 26, 1 (1955).
- 12) R. Kinney and L. Love: Anal. Chem., 29, 1641 (1957).
- 13) 佐伯・東: 兵庫農大研, 4, 1 (1959).
- 14) H. Saeki and: J. Azuma: Soil and Plant Food, 6, 49 (1960).