

泥炭フミン酸とアンモニアとの反応*

岡 宏**

井上 貞信**

佐々木 満雄**

(昭和49年9月30日受理)

Studies on the Reaction of Peat Humic Acid with Ammonia

by Hiroshi OKA, Sadanobu INOUE
and Mitsuo SASAKI

For the explanation of the ammoniation mechanism of peat, we have studied the reaction of peat humic acid with gaseous ammonia for 2 hr. at 200°C, through the use of infrared spectrophotometric analysis and chemical analyses. The δ -lactone of *o*-carboxyphenyl-glyceric acid was used as the model substance of peat humic acid.

As a result, the carboxyl groups in peat humic acid were converted to the primary amide, the lactam configurations were formed from the δ -lactone, and part of the aromatic hydroxy groups were converted to the amine. Continual existence of other N-containing groups such as ammonium, nitrile, amidine, imino group and iso-indol configuration was not found.

A schematic representation of the above reaction is shown in figure 3.

1. 緒 言

泥炭とアンモニアの反応によって、有機質窒素肥料を製造する研究は古くから行われているが¹⁻⁹⁾、その反応機構はほとんど究明されておらず、窒素の結合形態も明らかでない。しかしながら、泥炭中で最も活性な反応性成分が、泥炭フミン酸であることは周知のことであって、本研究の共著者は泥炭とアンモニアとの反応においても主に泥炭中のフミン酸が関与し、生成物中の窒素量はフミン酸量に比例することを指摘し、フミン酸量増加を目的とした種々の酸化条件について研究を行なっている⁶⁾。しかし、泥炭フミン酸とアンモニアとの反応機構については深く言及していない。そこで本研究は、泥炭を泥炭フミン酸とフミン酸抽出残渣とに分離して反応を行ない、さらにそれぞれの酸化物についての反応を行なうとともに、泥炭フミン酸のモデル物質での反応を比較して、反応機構および窒素の結合形態についての検討を行なった。

* 日本化学会・日本分析化学会北海道支部1974年夏季研究発表会にて講演(昭和49年7月25日)

** 北見工業大学工業化学科

2. 実 験

2-1 試料の調製

試料泥炭は、北海道石狩金沢産低位泥炭および豊富産高位泥炭を用いた。

泥炭フミン酸は Arnold 法¹⁰⁾に準拠し、凍結処理法¹¹⁾を用いて抽出した。抽出残渣は、pH 7.5 まで水洗後風乾して試料に供した。

2-2 泥炭フミン酸および抽出残渣の酸化

泥炭フミン酸とフミン酸抽出残渣の反応性を増加させるために、硝酸酸化ならびに空気酸化を行なった。酸化条件は、前述の泥炭のアンモニア化の研究⁶⁾で最も高い窒素含有物の得られた条件で行なった。すなわち、硝酸酸化は、6% 硝酸を試料の 10 倍量 (重量比) 用いて、80°C で 6 時間反応させた。さらに、フミン酸抽出残渣については上記条件の他に、試料に対し 1% の鉄粉を触媒として用い、反応時間 3 時間で反応させて比較を行なった。なお、これらの反応生成物中にニトロ基が導入されていないことを、Zn-HCl 法による還元後の窒素量の定量から確認している。

空気酸化は、縦型管状炉で加熱した 20 mm 径のガラス管中に試料 3 g を装入し、20 ml/min の空気を流しながら 140°C で 6 時間反応させた。

2-3 各種官能基の定量

アンモニアとの反応性を有する官能基の定量を、下記の方法に従って行なった。

(1) 全カルボキシル基およびフェノール性水酸基

Ubaladini 法¹²⁾すなわち酒精カリ溶液によるけん化法によって定量した。なお本研究では、第 2 段階指示薬としてブロムクレゾールグリーンを用いた。

(2) イオン交換性カルボキシル基

NaCl 溶液中での H-Na 交換量から算出した¹³⁾。

2-4 泥炭フミン酸のモデル物質の合成

泥炭フミン酸の一部が δ -lactone であることを著者らは先に報告したが¹⁴⁾、モデル物質として δ -lactone of *o*-carboxyphenylglyceric acid を Johnston ら¹⁵⁾の方法で合成した。

2-5 アンモニアとの反応

約 60 mesh に粉碎した試料 3 g を、内径 20 mm の石英管中にとりつけた 150 mesh のステンレス製金網上に充填し、縦型管状電気炉で加熱しながら、下部よりアンモニアを流入し、アンモニア流量 100 ml/min で反応させた。前述の泥炭のアンモニア化においては、窒素含有量は反応温度とともに増加するが、反応温度が、200°C 以上になると泥炭の熱的安定性から窒素含有量が低下することが報告されている⁶⁾、また反応時間約 24 時間で窒素量が最大になり以後平衡に達するが、最初の 2 時間までは急激に反応して平衡量の約 85~90% の窒素含有率になり、以後は漸増するにすぎない、したがって本研究の反応条件は反応温度は 200°C で、2 時間反応

を行なっている。しかしモデル物質の δ -lactone (融点 207~209°C) については、アンモニアとの反応物が 200°C では溶融固化するので、180°C で反応を行なった。また反応終了後室温で 12 時間以上のエアレーションを行ない、吸着性のアンモニアを除去した。

2-6 窒素の定量

反応生成物中の窒素の定量は下記の方法によって行なった。

(1) 全窒素

2% ホウ酸溶液を吸収液とする Kjeldahl 法によって求めた¹⁶⁾。

(2) アンモニア, アミド態窒素

加水分解法¹⁶⁾によって求めた。

2-7 赤外線吸収スペクトル

KBr 錠剤法により測定した。装置は島津製 IR-27 G 型自記分光光度計を用いた。

3. 結果および考察

3-1 各種官能基量

各試料の官能基量は、表 1 に示す通りであった。

表 1 の結果から、石狩泥炭フミン酸 (No. 1) は、全カルボキシル基が 15.6%、イオン交換性カルボキシル基が 2% であるが、この分析値の差はジヒドロイソクマリン型のラクトン環に起因することを先に報告している¹⁴⁾。また、この泥炭フミン酸を硝酸酸化したもの (No. 2) は全カルボキシル基、イオン交換性カルボキシル基とともに、約 2 倍に増加しているが芳香族性水酸基量は約 1.1 倍で、あまり増加していないことがわかった。

フミン酸抽出残渣 (No. 3) は、原泥炭の 65% であったが、全カルボキシル基、イオン交

表 1 各種官能基の分析結果

Table 1. Analyses of functional groups

No.	Samples Description	Functional groups (%)		
		COOH		OH
		Total	Ion-exchange type	Aromatic
1	Ishikati peat humic acid	15.60	1.97	1.46
2	after treatment of No. 1 with 6% HNO ₃	32.67	4.14	1.65
3	residue of Ishikari peat without humic acid	5.17	1.15	0.23
4	after air-oxidation of No. 3	6.74	3.22	0.24
5	after treatment of No. 3 with 6% HNO ₃	16.43	4.10	2.85
6	" , in presence of Fe as a cat.	15.99	3.70	2.37
7	Toyotomi peat humic acid	14.00	1.85	2.61
8	after treatment of No. 7 with 6% HNO ₃	33.55	7.46	6.44

換性カルボキシル基、芳香族性水酸基ともに少ないものである。しかしこのものの酸化物は、空気酸化の場合 (No. 4) はそれほど増加しないが、硝酸酸化の場合 (No. 5, No. 6) は各官能基ともに非常に増加した。これは、フミン酸抽出残渣に含まれるフムス質が分解して、いわゆる再生フミン酸が生成しているためである。No. 5, No. 6 中の再生フミン酸量は、それぞれ 24.0%, 23.2% であった。また、鉄粉触媒を使用した場合でも (No. 6) 官能基量、再生フミン酸量ともに大差なく、反応速度増加の効果のみが認められた。

豊富泥炭フミン酸の場合は、石狩泥炭フミン酸に比較して、酸化によってイオン交換性カルボキシル基と芳香族水酸基の増加が著しいことが認められる (No. 7, No. 8)。

なお、モデル物質の δ -lactone of *o*-carboxyphenylglyceric acid は、全カルボキシル基 43.27%, イオン交換性カルボキシル基 21.63% である。

3-2 反応生成物中の窒素含有量

アンモニアとの反応物の窒素含有量は、表 2 に示す通りであった。

石狩泥炭フミン酸のアンモニアとの反応物 (No. 1-a) は、全窒素量が 6.2% であるが、フミン酸抽出残渣のアンモニアとの反応物 (No. 3-a) の全窒素量は 2.2% にしかならず、アンモニアとの反応にはフミン酸が大きく寄与していることがわかる。さらに泥炭フミン酸を硝酸酸化したのちアンモニアと反応させた場合には、13.7% の高窒素含有量の反応物が得られている。また、フミン酸抽出残渣の酸化物の場合も、硝酸酸化したものはかなり高い窒素含有量のものが得られたが、これは前述のごとく約 24% の再生フミン酸を含むためである。

豊富泥炭フミン酸の場合は、アンモニア・アミド態窒素が多いが、これは官能基のイオン交換性カルボキシル基量が多いことによるものと考えられる。

表 2 アンモニアとの反応生成物中の窒素含有量

Table 2. Content of nitrogen in reaction products with ammonia

No.	Samples Description	Content of nitrogen (%)	
		Total, as ammonia and amide	
1	Ishikari peat humic acid	2.04	0.16
1-a	reaction products of No. 1	6.21	1.59
2-a	reaction products of HNO ₃ treated No. 1	13.66	1.89
3	residue of Ishikari peat without humic acid	0.57	—
3-a	reaction products of No. 3	2.15	0.55
4-a	reaction products of air-oxidised No. 3	3.05	0.58
5-a	reaction products of HNO ₃ treated No. 3	9.12	1.90
6-a	reaction products of HNO ₃ treated No. 3 with cat.	9.15	1.88
7	Toyotomi peat humic acid	2.58	0.23
7-a	reaction products of No. 7	7.64	2.45
8-a	reaction products of HNO ₃ treated No. 7	13.42	3.03

モデル物質のアンモニアとの反応生成物は、全窒素量が11.02%、アミド態窒素が6.03%であった。

3-3 赤外線吸収スペクトル

モデル物質およびそのアンモニアとの反応生成物の赤外線吸収スペクトルを図1に示した。

モデル物質のスペクトラム (a) は、 3400 cm^{-1} の O-H 伸縮振動による吸収、 1760 cm^{-1} のラ

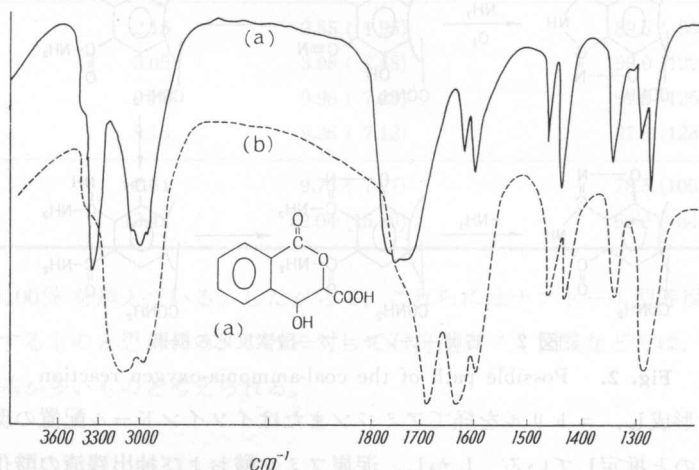


図1 δ -lactonとそのアンモニアとの反応物のI.R.スペクトル

Fig. 1. I.R. spectrum of δ -lactone (a) and after reaction with ammonia (b)

クトン環の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動および 1710 cm^{-1} 付近のカルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動による吸収が特徴的にあらわれている。しかしアンモニアとの反応後 (b) は、 3400 cm^{-1} の OH による吸収がかなり消失し、代って 3100 cm^{-1} 付近に NH_2 の伸縮振動による幅広い吸収が新たにあらわれ、さらに 1630 cm^{-1} にアミドの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動によるいわゆる“アミド I 吸収帯”が強くなりあらわれている。また、 1760 cm^{-1} の吸収が消失し、 1690 cm^{-1} に強い吸収が新たに出現しているが、これはラクトン環がアンモニアとの反応によってラクタムとなったため、 $\text{C}=\text{O}$ の吸収がソフトしたものと考えられる。さらに 1300 cm^{-1} の吸収の増大は、ラクタムの N-H 変角および C-N 伸縮振動による吸収の混合によって生じたものと推定される。また、 1400 cm^{-1} 付近に強い吸収があらわれないことから、アンモニウム塩の形の結合形態はとっていないものと思われる。したがって、アンモニアとの反応によってイオン交換性カルボキシル基は、アミドとなり、ジヒドロイソクマリン型ラクトン環はラクタムを形成するものと考えられる。

泥炭フミン酸等試料およびアンモニアとの反応生成物の赤外線吸収スペクトラムも、上述のモデル物質と類似した特徴を示している。

Chakrabartty ら¹⁷⁾ は、石炭のアンモニア-酸素反応を行ない、その反応機構を図2のように報告している。すなわち、石炭構造の一部が酸化されて、酸無水物型あるいはフタル酸構

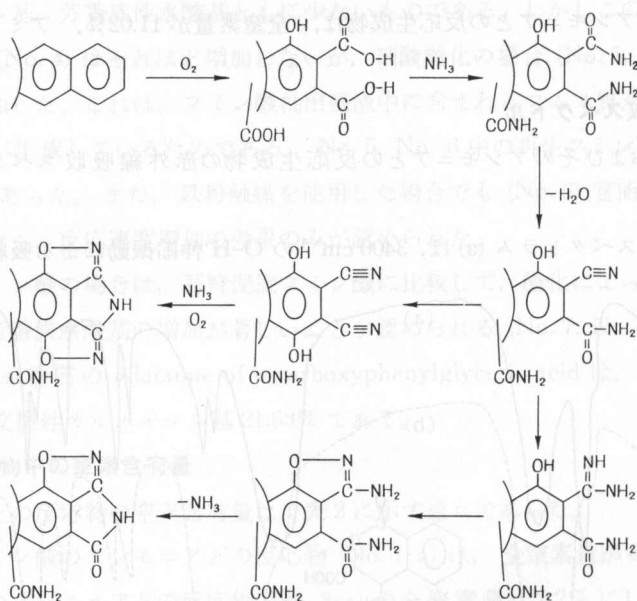


図 2 石炭—アンモニア—酸素反応の機構

Fig. 2. Possible path of the coal-ammonia-oxygen reaction

造からアミドを形成し、ニトリルを経てアミジンまたはイソインドール配置の環状構造をとって安定化するものと推定している。しかし、泥炭フミン酸および抽出残渣の酸化物の赤外線吸収スペクトルからは、酸無水物構造の 1850 cm^{-1} 付近の吸収は認められず、またアンモニアとの反応物についても、 2200 cm^{-1} 付近の $\text{C}\equiv\text{N}$ の吸収およびイソインドールにみられる $930\sim 960\text{ cm}^{-1}$ の $\text{N}-\text{O}$ の吸収も確認されなかった。したがって本研究では、彼らの機構に従った反応ではなく、モデル物質で確認したようにラクタム、アミドを生成するものと推定した。

3-4 反応率についての検討

表 1 に示した官能基のうち、イオン交換性カルボキシル基がアミドとなり、全カルボキシル基とイオン交換性カルボキシル基との差に相当する量がラクタムに変化するとした場合の窒素含有量の理論値を算出した。さらに表 1 には芳香族性水酸基量を示してあるが、このうちフェノール型の場合には反応し難いが、ナフトール以上の骨核では気相のアンモニアと比較的容易に反応し、ナフチルアミン等の第 1 アミンを生成することが知られている。したがって、芳香族性水酸基がアミンを形成するとして、これを含めた窒素含有量の理論値を全窒素含有量として算出し、実測窒素含有量と比較して、反応率を求めて表 3 に示した。

全理論窒素含有量に対する実測値の反応率は、泥炭フミン酸では $73\sim 78\%$ 、フミン酸抽出残渣の場合は $90\sim 99\%$ であることから、アンモニアとの反応はほとんど表 1 の官能基によって行なわれるものと思われる。また、芳香族性水酸基との反応を除外した理論値を用いて計算した場合には、反応率が 100% を越えるもののがかなりあることから、水酸基との反応によるアミンも生成していると考えざるを得ない。特にフミン酸抽出残渣の酸化物の場合には反応率が

表3 反 応 率
Table 3. Rate of reaction

Sample No.	Content of N (%)		Rate of reaction (%)
	Measured	Calculated Total (Without OH)	Total (Without OH)
1-a	6.21	8.57 (7.20)	72.5 (86.3)
2-a	13.66	17.54 (15.99)	77.9 (85.4)
3-a	2.15	2.55 (1.95)	89.6 (96.8)
4-a	3.05	3.08 (2.48)	99.0 (122.9)
5-a	9.12	9.96 (7.28)	91.6 (125.3)
6-a	9.15	9.36 (7.13)	97.8 (128.3)
7-a	7.64	9.73 (7.27)	78.5 (105.7)
8-a	13.42	22.04 (15.98)	60.9 (84.0)

高く、大きく100%を越えている。したがって、これらにはナフトール型等反応性の高い水酸基が多く存在するものと思われる。これに対して石狩泥炭フミン酸などでは、フェノール型の芳香族性水酸基が多いものと考えられる。

4. 結 語

赤外線吸収スペクトルの所見、および各種結合様式の窒素の定量結果ならびにモデル物質の反応を検討した結果、泥炭およびその酸化物の200°Cにおけるアンモニアとの反応では、石炭についてChakrabarttyらが報告している図2のような反応機構に従った反応が進行しないことが確認された。また、そのほかの従来の研究では、吸着型のアンモニアが安定型の窒素として何らかの“ポリメリゼーション”が起ること⁸⁾や、あるいはヘテロサイクリックな構造の生成を示唆⁹⁾しているが、その機構、形態について明らかにしているものは見あたらない。

本研究では、泥炭のアンモニアとの反応において、官能基の定量値と反応率についての検討から、芳香族性水酸基の一部はアミンとなるものと考えたが、アミンの赤外線吸収スペクトルの吸収帯がフミン酸の3350 cm⁻¹付近のブロードな強い吸収と重なることと、前述の加水分解法による窒素定量法ではアミンが非定量的に反応するため、直接的には確認されていない。またほかに官能基から予想される反応としては、イミノ基、アミジンなどの生成反応も考えられるが確認されない。さらにニトリルは、イオン交換性カルボキシル基の多い豊富泥炭フミン酸の場合でも測定されなかったことから、本研究の条件では生成しないものと思われる。

本研究の結果を総括して図3に示すような機構で反応するものと推定した。すなわち、カルボキシル基はアンモニウム塩からアミドとなり、芳香族性水酸基の一部はアミンとなる。さらにジヒドロイソクマリン構造が開環したのちラクタムを形成して安定型の窒素形態となって

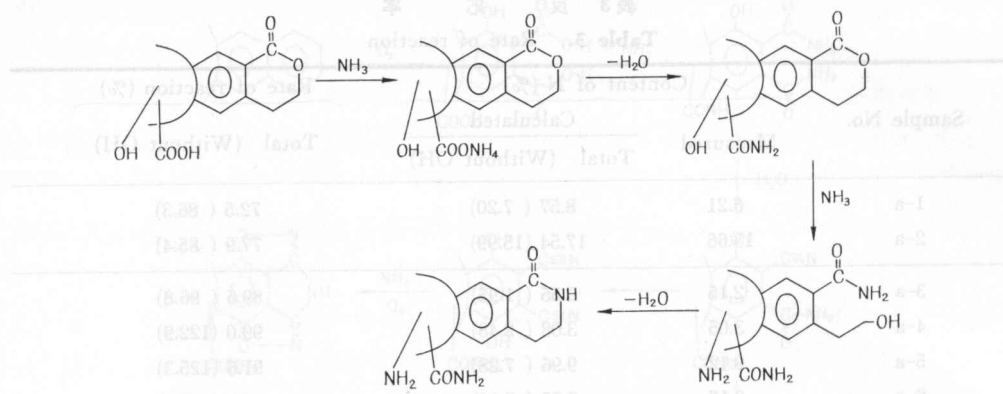


図3 泥炭フミン酸とアンモニアの反応機構

Fig. 3. Possible path of the peat humic acid-ammonia reaction

いわゆる“遅効性型窒素”の大部分をしめるものと考えられる。

終りに、本実験に御助力をいただいた、佐藤敏一、中島純夫両君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) Scholl, Davis: *Ind. and Eng. Chem.* **25**, 1074 (1933).
- 2) Logvinov Z.: *Brit.Chem. Absts.*, 820 (1937).
- 3) Dragunov S. et al.: *J. Appl. Chem. (U.S.S.R.)* **11**, 1494 (1938).
- 4) 斎藤 肇・他: *工化誌* **52**, 203 (1949).
Ibid, **53**, 20 (1950).
Ibid, **53**, 83 (1950).
Ibid, **54**, 122 (1951).
Ibid, **54**, 124 (1951).
Ibid, **54**, 125 (1951).
- 5) Dragunov S.: *Trudy Moskow Trof. Inst.* No. 8 224 (1958), *Chem. Absts.* 68461 (1959).
- 6) 佐々木満雄: 学位論文, 北海道大学 (1960).
- 7) Fatchikhina et al.: *Trudy Tsentral Torobolotn Opytu Santsii* **1**, 157 (1960).
- 8) Stepanov V. V.: *Soviet Soil Sci.* 167 (1969).
- 9) Lindbeck M. R., Young J. L.: *Anal. Chem. Acta.*, **32**, 73 (1965).
- 10) Arnold C. et al.: *Fuel* **19**, 107 (1935).
- 11) 岡・佐々木・大野: 北見工短大研報 No. 4, 71 (1966).
- 12) Ubaldini L.: *Brenstoff-Chem.* **18**, 273 (1939).
- 13) 佐々木・八幡: 室蘭工大研報 **2**, No. 3, 141 (1957).
- 14) 岡・佐々木・伊藤・鈴木: *燃協誌* **48**, No. 505, 295 (1969).
- 15) Johnston et al.: *J. Org. Chem.* **13**, 477 (1948).
- 16) 有機微量分析法: 南江堂 (昭和44年).
- 17) Chakrabartty S. K.: Berkowitz N., *Fuel* **48**, 151 (1969).