

File No. 21

腐植酸系肥料仅限于硝基腐植酸？

日本的肥料管理法律上规定腐植酸铵，腐植酸磷，腐植酸钾，腐植酸镁等腐植酸系肥料使用的腐植酸必须是以煤炭或亚炭为原料，用硝酸或硝酸和硫酸的混酸分解处理过的腐植酸。而且日本的地力增进法规定的政令指定土壤改良资材中的腐植酸也仅限于用硝酸或硝酸和硫酸的混酸分解处理过的腐植酸。这类经过硝酸或硝酸和硫酸的混酸处理过的腐植酸被称为硝基腐植酸（Nitrohumic acid），与通常的天然腐植酸有一定的区别。

腐植酸是动植物遗体掩埋在土壤里，受到土壤微生物或地壳压力和地热的作用，反复多次进行分解重合等化学反应生成的具有复杂构造的一群大分子有机物的统称。按照其生成过程，腐植酸可分为以下 3 种。

- ① 掩埋在地表土壤里的动植物遗体受到土壤微生物的分解和合成等作用生成的土壤腐植酸。各种土壤中的土壤腐植酸含量有很大的差异。这是因为动植物遗体数量，分解环境等不同而造成的。通常，粘土质土壤的土壤腐植酸含量高，砂质土含量低，保水性好通气性不良的土壤含量高，通气性和透水性的土壤含量低。土壤腐植酸集中分布在表层的耕作土层里，下层土壤几乎没有土壤腐植酸。
- ② 被深埋在地层里的古代植物遗体受到地壳压力和地热的作用发生变质炭化，但仍停滞在炭化初期而形成的腐植酸。这类腐植酸多存在于劣质褐煤（日本称为亚炭）中。
- ③ 被深埋在地层里的古代植物遗体受到地壳压力和地热的作用发生变质炭化形成了煤炭后，再次露出或接近地面，受太阳光线和雨雪等的风化作用形成的腐植酸。这类腐植酸多与风化煤一起产出。

土壤腐植酸的含量低，而且全是与粘土矿物颗粒结合形成土壤胶体的状态存在于土壤里，难以将其抽提出来商品化。因此，市面上销售的天然腐植酸全部都是从褐煤或风化煤中提取的煤炭系腐植酸。

褐煤是炭化不完全，含碳量低于 78% 的煤炭的统称。炭化度低，含有多量的水分，氧和挥发性成分，属劣质煤炭。特别是含碳量在 70% 以下，可以看出尚未炭化木屑的劣质褐煤又被称为亚炭。日本各地有相当多的褐煤资源，从明治时期到昭和前期被大量开采制成蜂窝煤和煤球作为家庭用燃料使用。随着天然气的普及，现在褐煤作为燃料已经被完全淘汰了，只有少量的褐煤作为原料生产腐植酸供土壤改良资材和饲料添加物等使用。

风化煤则是因为地壳变动，埋藏在地下的煤层露出或接近地表，长期受到太阳光线和雨雪的风化作用，被大气中的氧所氧化生成的变质煤炭。风化后的风化煤颜色呈暗黑色，失去光泽，挥发性成分增多，易碎成粉状。风化煤的最大特征是组成元素的变化，碳含量大大减少，氧含量增多，最大可达 35% 以上，氢含量也有所增加。

通常，与褐煤相比，风化煤的腐植酸含量较高，特别是褐煤风化后形成的风化煤的腐植酸含量经常超出 50%。所以天然腐植酸多以风化煤为原料。中国山西省的大同，灵石，黑龙江省的鹤岗，七河台，新疆的准东地区等是优质风化煤腐植酸的产地。风化煤腐植酸最有名的是美国北达科他州产出的 Leonardite，腐植酸含量高达 80%。

风化煤是长年累月经过大气中的氧气将煤炭中的碳自然氧化后的产物，若使用硝酸或双氧水之类的强氧化剂进行处理，可以将煤炭的氧化过程极端缩短。通过强制氧化处理可以将褐煤的腐植酸含量提高 15~35%。即使是腐植酸含量较高的风化煤，经过强制氧化处理后腐植酸含量也可以提高 5~15%，达到 60% 以上。表 1 是著者实际上使用硝酸进行强制氧化处理后测得的褐煤或风化煤的腐植酸含量的变化。

表 1. 中国产褐煤和风化煤的腐植酸含量与硝酸处理后得到的硝基腐植酸的腐植酸含量比较

| 原料产地 | 原料煤炭 种类 | 腐植酸含量 (%) | | |
|-------|------------|-----------|-------|--------------|
| | | 天然腐植酸 | 硝基腐植酸 | 硝酸处理后的腐植酸增加量 |
| 江西省 | 褐煤 | 30.0 | 55.0 | 15.0 |
| 湖南省 | 褐煤 | 42.5 | 65.1 | 22.6 |
| 新疆 | 风化煤 | 65.2 | 70.8 | 5.6 |
| 黑龙江省 | 风化煤 | 54.8 | 65.2 | 10.4 |
| 山西省灵石 | 风化煤 | 60.1 | 70.8 | 10.7 |
| 山西省临汾 | 风化煤 | 49.8 | 62.6 | 12.8 |

注： 供试样品全部都是著者从中国各地的腐植酸厂家取得的。硝酸处理也是著者自己进行的。

日本是最早实现硝基腐植酸工业化生产的国家。其原因是日本的褐煤产地基本上都在山区，地势峻削加上降雨量多，风化后形成的风化煤容易流失，不能形成满足工业生产的储量。所以，日本国内没有优质的天然腐植酸资源。为了得到优质的腐植酸作为改良土壤资材，日本厂家选择了用硝酸或硝酸和硫酸的混酸来处理褐煤，进行强制氧化来提高腐植酸含量的方法。

第 2 次世界大战结束后，日本经济进入了高度成长时期，石油和天然气在能源和化学工业上得到普及，品质低劣的国产褐煤失去了用途。加上化学工业的快速发展，硝酸生产量增加，促进了以褐煤的有效利用为目的的硝基腐植酸的工业化生产。

1962 年日本重工业化学公司在岩手县花卷工厂投产了以硝基腐植酸为原料的腐植酸镁肥料的生产线，1963 年 Tellurite 公司在山形县酒田工厂开始了以硝基腐植酸为原料的腐植酸铵的生产。现在，日本登记的国内生产的腐植酸系肥料共有 24 种。

日本政府在制订腐植酸系肥料的公定规格时，为了与欧美标准接轨，将腐植酸铵和腐植酸钾的腐植酸含量定为 50% 以上，腐植酸镁的腐植酸含量定为 40% 以上，腐植酸磷的腐植酸含量定为 15~30%。日本国产褐煤的天然腐植酸含量只有 20~40%，远远不能达到公定规格的要求。加上当时从外国进口天然腐植酸相当困难，要满足腐植酸系肥料的公定规格只能使用硝基腐植酸为原料。因此，在日本的肥料管理法律上的公定规格里专门加入了「仅限于使用硝酸或硫酸分解煤炭或亚炭得到的腐植酸」一文。以后在制订有关土壤改良资材的地力增进法律时也受到这一影响，仅指定硝基腐植酸为政令指定土壤改良资材。

与日本不同，外国，特别是欧美等先进国家拥有丰富的风化煤资源，不必特意使用硝酸来强制氧化风化煤也能得到腐植酸含量在 50% 以上的原料。所以在欧美等国基本上很少有硝基

腐植酸的生产。部分中国厂家也生产少量的硝基腐植酸，但几乎都是用于出口到日本的，中国国内基本上不使用硝基腐植酸作为肥料和土壤改良资材。

煤炭系天然腐植酸通常是 5~6 个芳香族环（苯环，萘环，蒽醌环，呋喃环，吡啶环等）连接成一个单元，数个~数 10 个单元再组合形成一个复杂的腐植酸分子。因为组合成腐植酸的芳香族环单元的数量不同，所以腐植酸分子的分子量大概是数百~数万之间。芳香族环之间是由 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $=\text{N}-$ ， $-\text{NH}-$ ， $=\text{CH}-$ ， $-\text{O}-$ ， $=\text{S}-$ 之类具有单键或双键的活性基进行架桥结合，全体构成了三次元的网状结构。各种芳香族环上还有 $-\text{OCH}_3$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{SO}_3$ ， $-\text{CH}_3$ ， $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ， $-\text{NH}-$ ， $=\text{N}-$ 等活性基，使得腐植酸分子具有酸性，亲水性，碱基性和螯合作用。

用硝酸处理褐煤或风化煤，硝酸的氧化作用可以切断部分链接芳香族环的架桥结合，使一个腐植酸分子分割成 2~3 个或更多的腐植酸分子（图 1）。根据分析结果，天然腐植酸分子的平均分子量是 3000~5000，硝酸处理后的硝基腐植酸的平均分子量降低到 1500~2000。



图 1. 使用硝酸进行氧化分解天然腐植酸生成硝基腐植酸的示意图

古代植物遗体在地层深处受到地壳压力和地热的作用下进行炭化的过程中，随着炭化的进展，结合在碳原子上的氧原子和氢原子逐渐减少，碳原子与碳原子的直接结合增多，容易形成环状的芳香族结构。最终氧原子和氢原子基本消失，只留下无机态的碳原子而成为煤炭。褐煤就是植物遗体的炭化还停滞在环状芳香族结构阶段的煤炭，而风化煤则多数是褐煤的环状芳香族结构再次被氧化和形成较多活性基，使得煤炭中的有机态碳结构增加。通过硝酸处理可以将褐煤和风化煤的有机态碳进一步转化成腐植酸。

用硝酸处理生成硝基腐植酸的机理如下。首先，受硝酸的氧化作用，部分芳香族环开裂变成脂肪族环。芳香族环和脂肪族环上的部分氢原子被置换生成酚羟基，羧基，氨基等活性基。这些活性基用单键或双键架桥方式将数个芳香族环和脂肪族环连接起来，形成有机环状物单元。数个有机环状物单元再被活性基的单键或双键架桥结合成三次元的网状大分子而成为腐植酸分子（图 2）。炭化程度低的褐煤（亚炭）因为残留的有机芳香族环多，所以经硝酸氧化处理后转化生成的腐植酸要比风化煤多。

使用硝酸进行氧化处理的另一个特征是氧化后，在有机环状结构上以羟基（ $-\text{OH}$ ）和羧基（ $-\text{COOH}$ ）为代表的酸性基和含氮原子的 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-$ ， $=\text{N}-$ 等活性基增多，化学反

应性增大，所以被称为硝基腐植酸。



图 2. 使用硝酸进行氧化分解生成硝基腐植酸的推断过程

硝基腐植酸因为腐植酸含量高，活性基数量多，酸性，亲水性，碱基性和螯合能力大大增加，作为土壤改良资材的效果好。但是，因为需要进行硝酸处理，生产成本低，性价比不如天然腐植酸，成了其作为腐植酸系肥料和土壤改良资材使用的障害。

现在，进口的腐植酸系肥料产品占领了日本市场，国产腐植酸系肥料销售量很少，其原料也基本上是依赖外国进口的。若不改正肥料管理法律的有关腐植酸系肥料的公定规格，日本的腐植酸系肥料和政令指定土壤改良资材很难得到普及推广。