

File No. 20

腐植酸は肥料？土改材？

腐植酸 (humic acid) は、フミン酸とも呼ばれ、動植物の遺体が土に埋もれ、土壌中の微生物の働きによって分解・重合を繰り返して生成した構造が複雑な有機化合物の総称である。なお、フミン酸という名称は、1820 年代にドイツの Sprengel 氏が、腐朽した植物体から得た褐色のゲル状沈殿物（アルカリに溶け、酸に溶けない物質）に対して付けたとされている。

腐植酸は大きく「天然腐植酸」と「再生腐植酸」に分類される。天然腐植酸はその生成過程によって、さらに土壌腐植酸と石炭系腐植酸に分けられる。

天然腐植酸の生成過程は、以下の三通りがある。

- ① 動植物の遺体が地表の土壌中において土壌微生物によって分解、変成、さらに合成等を経て生成する。
- ② 古代の動植物が深く地中に埋もれ石炭化の初期で、炭化があまり進まない段階で生成する。褐炭（亜炭）に多く含まれる。
- ③ 古代の動植物がいったん石炭化された後に風化が進む段階で生成する。いわゆる風化炭に含まれるものである。

①で得られるのが土壌腐植酸、②および③で得られるのが石炭系腐植酸である。

一方、再生腐植酸とは、酸やアルカリ薬品を使って褐炭や風化炭を工業的に処理して得られた腐植酸を指す。この再生腐植酸の中で代表的なものは、酸化剤として硝酸を用いて製造されるニトロフミン酸である。なお、現在、我が国において工業的に製造されているのはニトロフミン酸だけである。

腐植酸は動植物の遺体が生物学的分解、化学的分解・合成、さらには微生物が関与した合成等を経ることにより生成するものであり、その生成過程には種々の分解・合成反応が関与している。さらに、もともとの起源である動植物の種類も多岐にわたっていること、動植物においても分解しやすい部分および分解しにくい部分があることなどから、特定の構造を持った単一物質ではなく、複雑な構造を持った複数の化合物の混合物であることが容易に推測される。

腐植酸を構成する元素としては、炭素、酸素、水素が主たるものであるが、そのほかに若干の窒素、硫黄、りんなどが含まれている。窒素、硫黄、りんは起源とされる動植物の構成物質の名残りである。おおよその元素組成範囲は、表 1 に示すとおりである。

表 1. 腐植酸の元素組成

炭素 (C)	酸素 (O)	水素 (H)	窒素 (N)	硫黄 (S)	りん (P)
50～67%	28～45%	3～6%	0.5～3%	<1%	<1%

腐植酸は、その分子内に基本骨格として芳香族環（ベンゼン環など）を多数有すること

から芳香族化合物の一種であるといえる。これらの芳香族環には、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $=\text{S}-$ のような一重または二重結合をもつ基が結合して架橋し、全体として三次元網目状構造となっている。

また、芳香族環には水酸基 ($-\text{OH}$) やカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) に代表される酸性基が一つまたはそれ以上直接結合している。これらの水酸基やカルボキシル基は、ベンゼン核のオルトの位置 (隣り合わせの位置) に結合している部分が多い。このことから、弱電解質としての特性を持っており、重金属を含む各種金属類とキレート結合を作ることができる。このほか、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $=\text{N}-$ 等の活性基の存在も認められている。これらの活性官能基は、腐植酸に酸性、親水性、塩基性さらにはキレート性を与えるものであり、工業的、農業的応用面で有用な役割を果たしている。

土壌腐植酸、石炭系腐植酸のどちらもその起源は動植物であるが、その成り立ちが異なるため、元素組成や活性官能基に差が見られる。

土壌腐植酸は、直接動植物が腐敗してできたものであり、石炭のような長い炭化過程を経していない。このため、石炭系腐植酸に比較すると芳香族性が低く、鎖状化合物が多く含まれている。分析結果でも、炭素含有量が石炭系腐植酸に比較して低く、水素や酸素の含有量が比較的多いことが示されている。さらに、分子量についても、石炭系腐植酸に比べると小さいことが多いという研究論文に発表されている。

土壌腐植酸の活性官能基の種類としては、アルコール性の水酸基 ($-\text{OH}$) が比較的多く含有されているという報告もある。

一方、石炭系腐植酸の化学的構造の特徴は、土壌腐植酸に比べて芳香族性が強い、すなわちベンゼン核を多く持った分子形態をしていることである。太古の植物が炭化する過程で、炭化が進むにつれて炭素と炭素の結合が多くなり、炭素の水素や酸素との結合が少なくなる。これによって形成する分子はより芳香族性が高く、より高分子へと変化して行く。結果として有機酸としての活性官能基として水酸基、カルボキシル基の単位重量当たりの量は、土壌腐植酸と比較すると小さい値を示す。さらに、アルキル基やベンゼン核が三次元的により複雑に結合しているために、分子の形態は球状または楕円形状を呈し、コロイド質としての特徴もある。また、時間をかけて炭化過程を経ているため、分子量が比較的揃っており、その分布は分子量を横軸にとると中央付近が高い山形をしている。

これらのことから石炭系腐植酸は、化学的特性として土壌腐植酸よりもキレート機能が高いことが確認されている。

再生腐植酸について、我が国において工業的に製造されているのは褐炭や風化炭を硝酸で酸化分解して得られるニトロフミン酸である。

ニトロフミン酸は工業的に強制的に酸化分解しているので、得られる腐植酸は土壌腐植酸と石炭腐植酸より分子量分布の幅が広がって、分布図は台形状になっている。但し、化学的・物理的性質が石炭系腐植酸と極めて類似しており、硝酸処理により窒素含有量が1~2%増えたこと、分子量の小さい分画が多くなったことを除き、明確に区別することは難

しい。

農業における腐植酸は主に次のような働きがある。

1. 土壤陽イオン交換容量（CEC）を大きくさせる

土壤中の腐植酸は、粘土鉱物粒子の表面に吸着して複合体になったり、アルミニウム、鉄などの酸化物や水酸化化合物と結合して難溶性の化合物を形成したりして、土壤コロイドとして存在する。粘土鉱物粒子と腐植酸との結合で生成した土壤コロイドは表面に負電荷が増えて陽イオンを保持する能力が高くなる。陽イオン保持能力の増え方は $1+1=2$ の単純な算数和ではなく、それ以上の相乗効果が表れる（図 1）。

土壤陽イオン交換容量が大きくなることにつれて、保肥力が増大するほか、酸度およびアルカリ度の緩衝作用もあるので、酸性土壤の改良にも有効である。

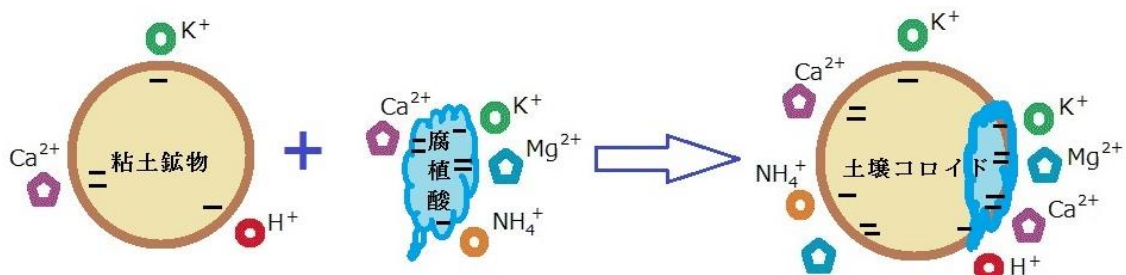


図 1. 腐植酸が土壤 CEC を増大させる模式図

2. 耐水性団粒を増やす

腐植酸は粘土鉱物粒子の表面に吸着されて、接着剤のように粘土粒子同士をくっ付けて団粒を作る。まず、幾つかの鉱物粒子同士がくっ付いて小さな団粒（マイクロ団粒）ができ、次に小さな団粒がくっ付いて大きな団粒（マクロ団粒）ができ、さらにそれらが複雑にくっ付合うことでより巨大な団粒（粗大団粒）ができる。腐植酸の存在によりできた団粒は耐水性があり、形成したマクロ団粒と巨大団粒を安定的に存続することに重要な役割を果たす（図 2）。

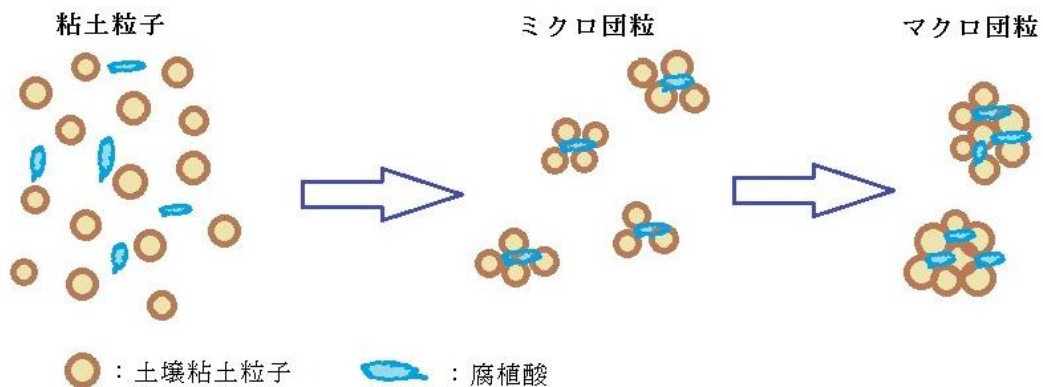


図 2. 腐植酸と土壤団粒の形成の模式図

3. 土壌微生物を増やす

腐植酸は有機物であるため、土壌微生物の棲家とエサとして利用される。土壌微生物多様性の維持と有益微生物の増殖による土壌病原菌への拮抗作用を通じて、植物の病害や生育不良を抑制する効果がある。

4. キレート作用の強化

腐植酸は多数の活性官能基を有するため、キレート作用により土壌に固定されているりん酸など養分の有効化、重金属や放射性物質など有害物質を吸着して排除する作用がある。

ほかに腐植酸の黒さにより地温を上げる効果など、さまざまな役割を果たしている。

上述のように腐植酸の役割は多様にわたり、植物生育を間接的に促進する効果があるが、窒素、りん、加里の含有量が僅かで、肥料取締法に規定されている肥料登録基準に達していない。そのために腐植酸そのものでは肥料として認められていない。但し、硝酸で処理されたニトロフミン酸にアンモニア、カリウム、マグネシウム、りん酸を加えたものに限って、腐植酸質肥料として登録販売ができる。

一方、地力増進法において腐植酸は硝酸又は硝酸及び硫酸で分解し、カルシウム化合物又はマグネシウム化合物で中和したもの、いわゆる再生腐植酸に属するニトロフミン酸だけが政令指定土壌改良資材に認められている。ただし、慣習として天然腐植酸という名前で販売されている石炭系腐植酸も土壌改良資材として使用されることが多い。

本篇のタイトルに戻るが、法律に厳密に従えば、天然腐植酸は肥料にも政令指定土壌改良資材にも属しない。しかし、土壌改良に顕著な効果があることは確かであるので、農業現場でもよく施用することは抹殺されることができない。