

File No. 21 腐植酸系肥料はニトロフミン酸に限られる？

本邦の肥料取締法には、腐植酸アンモニア、腐植酸りん肥、腐植酸加里などの腐植酸系肥料に使われる腐植酸は必ず石炭又は亜炭を硝酸又は硫酸で分解しものに限られる。また、地力増進法に規定される腐植酸質資材も石炭又は亜炭を硝酸又は硝酸及び硫酸で分解したものだけに限定される。この硝酸または硝酸および硫酸で分解処理した腐植酸はニトロフミン酸（Nitrohumic acid、ニトロ腐植酸）と呼ばれ、通常の腐植酸いわゆる天然腐植酸と区別している。

腐植酸は動植物の遺体が土に埋もれ、土壌中の微生物の働きと圧力によって分解・重合を繰り返し生成した構造が複雑な有機化合物の総称である。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いわゆる土壌腐植というものである。土壌種類によりその含有量が異なり、黒ぼく土が多く、砂質土が少なく、表層土壌に集中して、下層土壌にはほとんど含まれていない。
- 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もので、褐炭に多く含まれる。その含有量が大体 20～40%程度である。
- ③ 古代の動植物がいったん石炭化された後に風化されて生成するいわゆる風化炭に含まれるものである。褐炭由来の風化炭に多く含まれ、70%を超えたものもある。

土壌腐植はその含有量が少なく、抽出して商品化することが非現実である。従って、市販されている天然腐植酸はすべて石炭由来の石炭系腐植酸である。

褐炭は炭素含有量 78%以下の石炭の総称で、炭化度が低く、水分や酸素、揮発分を多く含んでいる。石炭としての品質は低く、練炭や豆炭の原料として利用されている。特に炭素含有量が 70%以下の品質の悪い褐炭は亜炭と呼ばれ、あまり炭化しきっていないものもあり、木片等の木組織が残っていることもある。本邦各地で大量に産出されたため、明治から昭和の初期にかけて一般家庭用の燃料として利用されていたが、都市ガスやプロパンガスの普及に伴い、現在では燃料としては使用されておらず、土壌改良材や飼料などの添加物などに少量利用されている。

風化炭は地殻変動等により地下の石炭層が地表に露出し、長い年月にわたって太陽光、雨や雪に晒して、大気中の酸素に酸化され、風化変質した石炭である。色が暗黒に変化し、光沢がなく、揮発性成分が多く、脆くて粉状になったことが多い。一番の特徴は元素含有量の変化である。酸素が多く増え 35%を超えた場合もあるが、炭素と水素が大きく減少した。

通常、風化炭の腐植酸含有量が多く、特に褐炭由来の風化炭は腐植酸含有量が 50%を超えるものがざらにある。従って、天然腐植酸は風化炭を原料とするものが多い。中国山西省の大同、靈石、黒竜江省の鶴岡、七台河、新疆の準東地域では良質の風化炭腐植酸の産

地である。風化炭腐植酸が一番有名なのはアメリカノースダコタ州産出の Leonardite で、その腐植酸含有量が 80%を超えている。

風化炭は長い年月を経て大気中の酸素による自然酸化の産物であるが、硝酸、過酸化水素のような強酸化剤を使って、その酸化過程を極段に短縮することもできる。強制酸化によって褐炭の腐植酸含有量をさらに 15~35%引き上げることが可能である。また、風化炭を強制酸化によりその腐植酸含有量を 5~15%引き上げることが可能である。表 1 は筆者が実際に測定した中国産天然腐植酸と硝酸処理したニトロ腐植酸の腐植酸含有量を示す。

表 1. 中国天然腐植酸とニトロフミン酸の腐植酸含有量の比較

原料産地	原料炭種類	腐植酸含有量 (%)		
		天然腐植酸	ニトロフミン酸	硝酸処理による増加量
江西省	褐炭	30.0	55.0	15.0
湖南省	褐炭	42.5	65.1	22.6
新疆	風化炭	65.2	70.8	5.6
黒竜江省	風化炭	54.8	65.2	10.4
山西省靈石	風化炭	60.1	70.8	10.7
山西省臨汾	風化炭	49.8	62.6	12.8

註：サンプルはすべて筆者が中国各地の腐植酸メーカーから直接入手し、計測したものである。

本邦では褐炭産地がほとんど山地にあり、降雨量が多く、風化された石炭が流されやすく、工業生産に採算の取れる埋蔵量がない。即ち、国内には良質の天然腐植酸原料が存在していない。その苦肉の策として、褐炭（亜炭）を原料にして、硝酸または硝酸・硫酸の混酸で強制酸化を行い、腐植酸含有量を押し上げるに着目するようになった。

第 2 次世界大戦後、本邦が高度経済成長期に入って、エネルギーと化学原料に石油や天然ガスの使用が急速に普及し、品質の悪い国産褐炭が使わなくなった。また、化学工業の発展に伴い、硝酸が廉価で入手することができるようになったことにより、褐炭の有効利用を目的とするニトロフミン酸の生産が始まった。

昭和 37 年に日本重化学工業が岩手県花巻工場に腐植酸苦土肥料（商品名：アズミン）、昭和 38 年テルライトが山形県酒田工場に腐植酸アンモニア肥料（商品名：テルアン）を生産することから腐植酸系肥料の始まりであった。現在、国内で生産登録されている腐植酸系肥料は合計 24 件である。

腐植酸系肥料の肥料公定規格を制定する際に、腐植酸アンモニアと腐植酸加里は腐植酸が 50%以上、腐植酸苦土は腐植酸が 40%以上含有されること、腐植酸りん酸は腐植酸 70%以上のものに限ると規制され、本邦の褐炭由来の天然腐植酸はその規格値をクリアすることが当然不可能である。当時、外国から風化炭由来の腐植酸を輸入するも困難であるため、その規格をクリアできるのは硝酸処理したニトロフミン酸しかなかった。従って、公定規

格に「石炭又は亜炭を硝酸又は硫酸で分解しものに限定される」の文句を入れた。その後、に制定された土壌改良資材に関する法律（地力増進法）もその流れを汲むようになった。

本邦と異なり、諸外国ではわざわざ硝酸等を使って、コストをかけてニトロフミン酸を生産することが稀である。一部の中国メーカーは少量のニトロフミン酸を生産しているが、それは日本向けに輸出するもので、中国国内ではほとんど使用されていない。

石炭系腐植酸は5～6個の芳香環（ベンゼン環、ナフタレン環、アントラキノン環、フラン環、ピリジン環など）とそれを連結する架橋結合を一つのユニットとして、さらに数～10数個のユニットが絡まった構造となっている。分子量が数百～数万となっている。芳香環の間に、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $=\text{S}-$ 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。それぞれの芳香環には $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $=\text{N}-$ 等の活性官能基が存在し、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。

褐炭や風化炭に硝酸を加えて酸化処理すると、腐植酸の芳香環ユニットを連結する架橋結合の一部が切断され、一つの腐植酸が2～3個の腐植酸に分割される（図1）。分析結果によると、天然腐植酸の平均分子量が3000～5000であるが、硝酸処理した後のニトロフミン酸の平均分子量が1500～2000に下がってきた。

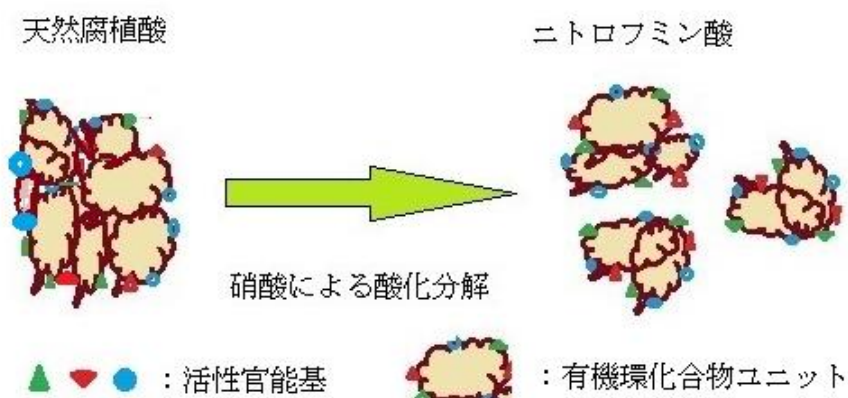


図1. 硝酸処理による天然腐植酸の酸化分解模式図

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が、最終に水素や酸素がほとんど抜けて、無機態の炭素だけが残った。これは石炭化と呼ばれる。硝酸処理を通じて石炭に残存している有機態炭素を腐植酸に転化させることができる。

そのメカニズムは、まず、一部の芳香環が酸化開裂し、脂環となる。また、芳香環や脂環に結合していた水素が置換反応によりフェノール性水酸基やカルボキシ基、アミン基を生成する。これらの活性基が芳香環または脂環化合物を一重または二重結合で架橋結合し、有機環化合物のユニットを生成する。数個の有機環化合物ユニットが更に架橋結合により

三次元網状に絡まって、腐植酸分子となると推定される（図 2）。石炭化度の低い褐炭（亜炭）はその構造上の特徴により腐植酸への転化率が高い。

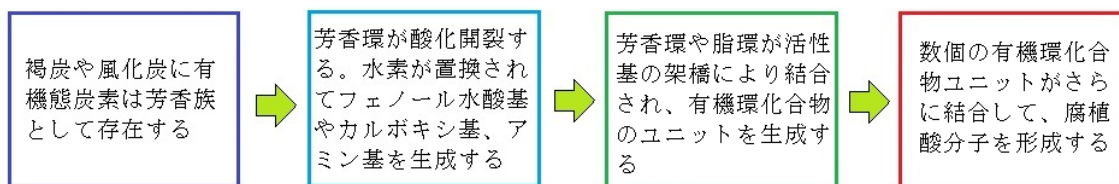


図 2. 硝酸処理による腐植酸の推定生成過程

硝酸処理のもう一つの特徴は、酸化作用により芳香環や脂環に水酸基（ $-OH$ ）やカルボキシル基（ $-COOH$ ）に代表される酸性基、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $=N-$ などの窒素を有するアミン基が多く生成され、反応性が高くなることである。

ニトロフミン酸は腐植酸含有量が高く、活性官能基の数量が多く、酸性、親水性、塩基性さらにはキレート性が高いが、生産コストが嵩み、販売価格が大幅に跳ね上がる。コストパフォーマンスが劣り、腐植酸系肥料や土壌改良資材の普及に障害となったことが否定できない。

現在、国産腐植酸系肥料のシェアが微々たるもので、その原料も外国から輸入された風化炭またはニトロフミン酸に依存しているが、関連法令を改正しない限り、本邦の腐植酸系肥料や土壌改良資材はガラパゴスの状態を続けるだろう。