

File No. 20

## 腐植酸是肥料还是土壤改良资材？

腐植酸又称作胡敏酸 (humic acid)，是堆埋在土壤里的动植物遗体反复经过土壤微生物的分解和重合或地壳压力和地热的作用生成的具有复杂构造的一群大分子有机化合物的统称。胡敏酸的这个化学名称来自 1820 年代的德国化学家 Sprengel 对以腐朽的植物体为原料，用碱性溶液抽提出来的可溶于碱不溶于酸的褐色胶状沉淀物进行的命名，后成为了对土壤中抽提出来的可溶于碱不溶于酸的有机物的称呼。

腐植酸按照其来源可分为「天然腐植酸」和「再生腐植酸」2 大类。天然腐植酸再按照其生成过程又可以分为「土壤腐植酸」和「煤炭系腐植酸」2 类。

天然腐植酸是自然形成的腐植酸，其生成过程有以下 3 种。

① 现代动植物的遗体被埋没在地表土壤里，受到土壤微生物的作用，经过分解，裂变，合成等生物和化学过程生成的腐植酸。通常，这类腐植酸绝大多数是以与粘土矿物粒子结合成土壤胶体的形态存在于土壤里，被称为土壤腐植酸。

② 古代的植物因地壳运动被埋到地下深处，长期受到地壳压力和地热的作用发生变质炭化，但仍停滞在炭化的初期状态，未能形成煤炭的腐植酸。这类腐植酸多存在于褐煤（日本称为亚炭）中。

③ 古代的植物因地壳运动被埋到地下深处，长期受到地壳压力和地热的作用发生炭化形成煤炭后，再次露出或接近地面，受阳光雨雪等的风化作用后形成的腐植酸。这类腐植酸通常与风化煤一起产出。

②和③的过程生成的腐植酸合称为煤炭系腐植酸。

再生腐植酸则是将含有煤炭系腐植酸的褐煤和风化煤用强酸或强碱进行化学处理而得到的腐植酸。用硝酸处理褐煤和风化煤得到的硝基腐植酸就是再生腐植酸的代表。现在，日本工业化生产的再生腐植酸只有硝基腐殖酸 1 种。

土壤腐植酸很难从土壤中分离出来，市面上销售的腐植酸都是煤炭系腐植酸或再生腐植酸。通常，市面上销售的称之为天然腐植酸的都是煤炭系腐植酸。

腐植酸是动植物遗体经过生物性分解，化学性分解和合成以及物理性压力和热力等作用生成的产物。作为其起源的动植物有多种多样，各有不同的易分解和难分解组织，加上所经历的不同的分解和合成过程使得生成的腐植酸并不是具有特定结构的单一物质，而是多数具有复杂结构的不同化合物结合而形成的一群大分子有机物的混合物。

构成腐植酸的主要元素是碳，氧和氢，还有少量的氮，硫，磷等元素。碳，氧和氢是有机物的构成成分，而氮，硫，磷则是作为腐植酸起源的动植物遗体分解后残留下来的成分。表 1 是构成腐植酸的各种元素成分的含量范围。

表 1. 构成腐植酸的各种主要元素成分的含量

碳 (C)	氧 (O)	氢 (H)	氮 (N)	硫 (S)	磷 (P)
50~67%	28~45%	3~6%	0.5~3%	<1%	<1%

从表 1 可以看出腐植酸的氮和磷含量很低，基本上没有钾，按照日本的肥料管理法律，完全不能满足作为肥料的条件，所以，在日本，腐植酸不能作为肥料登记销售和使用，只能作为土壤改良资材使用。

腐植酸能够作为土壤改良资材的理由来自其特殊的分子结构和所带的功能性基团。腐植酸从化学结构来看是一种芳香族化合物，由多数的芳香族环（苯环等环状结构）构成了腐植酸分子的基本骨骼，通过 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $=\text{N}-$ ， $-\text{NH}-$ ， $=\text{CH}-$ ， $-\text{O}-$ ， $=\text{S}-$ 之类的化学键将这些芳香族环链接在一起构成了网状的巨大腐植酸分子。

构成腐植酸分子的芳香环上还带有多数的羟基（ $-\text{OH}$ ）和羧基（ $-\text{COOH}$ ）等活性基。这些活性基多数结合在苯核近旁的邻位碳原子上，带有弱电解质的作用，可以与包括重金属在内的金属元素以螯合状态进行结合。腐植酸还存在少量的 $-\text{OCH}_3$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{SO}_3$ ， $-\text{CH}_3$ ， $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ， $=\text{N}-$ 等活性基。这些活性基使得腐植酸具有酸性，亲水性，盐基性和配位错体性，可以与多数物质结合。腐植酸的这些特性使得其在工业和农业领域得到广泛的应用。

土壤腐植酸和煤炭系腐植酸都是起源于动植物遗体，但所经历的分解和合成过程不同，在元素成分和活性基上有很大的差异。

土壤腐植酸是现代的动植物遗体直接腐败生成的，没有经历过漫长的炭化过程。所以土壤腐植酸分子结构中环状结构少，链状结构多，分子量较小。多数分析结果亦表明土壤腐植酸的碳含量要少于煤炭系腐植酸，而氧和氢含量则多于煤炭系腐植酸。另外，氮，磷的含量也要比煤炭系腐植酸高出很多。例如，煤炭系腐植酸的氮含量多在 1%以下，不会超出 1.5%，而土壤腐植酸的氮含量基本上都在 1%以上，高的超过 2%。这是因为现代动植物遗体内的氮还多数残留在土壤腐植酸里。分子量也是土壤腐植酸的要比煤炭系腐植酸小。另外，土壤腐植酸的活性功能团含有较多的醇类羟基（ $-\text{OH}$ ）。

煤炭系腐植酸的特征是，化学构造上是含有多数苯环的大分子，芳香族性要比土壤腐植酸强很多。这是因为形成煤炭系腐植酸的古代植物在炭化过程中受到压力和地热的作用，有机物中的氧原子和氢原子随着炭化的进展而逐渐流失，剩下的碳原子与碳原子之间的键接增多，容易形成环状结构。随着环状结构的增加，氧原子和氢原子减少的结果是煤炭系腐植酸的活性基中的羟基和羧基的数量减少，而环状结构的活性基数量增多，吸附能力要比土壤腐植酸低，但螯合能力要比土壤腐殖酸高。因此，在化学特性上煤炭系腐植酸与金属原子形成螯合状态的活性要比土壤腐植酸高。另外，煤炭系腐植酸分子的苯核和烷基复杂地结合在一起，在三次元上形成了球状或椭圆状的外形，直接表现出胶体特性。因为经过漫长的炭化过程，分子量比较集中，用分子量为横轴的分布图上在中央位置显示出比较峻陡的山形曲线。

关于再生腐殖酸，日本在工业上只生产将褐煤和风化煤用硝酸进行氧化分解制成的硝基腐植酸一种。但在其他国家，还有使用硫酸或盐酸对褐煤和风化煤进行分解制成的磺基腐植酸和氯基腐植酸，或用混酸进行分解得到的混合再生腐植酸。

硝基腐植酸是用硝酸将褐煤和风化煤进行强制性的氧化分解，使煤炭的大分子降解成较小分子，增加羟基和羧基等活性基的数量。所以，生成的硝基腐殖酸的腐殖酸含量要比原料褐

煤和风化煤中的腐植酸含量增多 10~25%。硝基腐植酸的分子量分布比较平缓，以分子量为横轴的分布图上呈现台状曲线。因为硝基腐植酸是以褐煤和风化煤为原料制成的，其化学性质和物理性质与煤炭系腐植酸极为相似。除了硝酸处理后硝基腐植酸的含氮量达到 1.5%以上（通常的煤炭系腐植酸的含氮量在 1%以下），小分子量的区画增多之外，一般难以明确区分这两者。

腐植酸在农业领域中主要起到以下的作用。

### 1. 增大土壤阳离子交换容量 (CEC)

腐植酸可以与粘土矿物粒子结合形成复合体，也可以吸附铝，铁等的金属氧化物和氢氧化物形成难溶性化合物而成为土壤胶体存在于土壤中。腐植酸与粘土矿物粒子结合后形成的土壤胶体在其表面带有更多的负电荷，可以吸附保持更多的阳离子。粘土矿物粒子附加上腐植酸后形成的土壤胶体对阳离子的吸附保持能力不是  $1+1=2$  的单纯算数和，而是会发挥出更大的相乘效果，(图 1)。

随着土壤阳离子交换容量的增大，可以增加土壤的保肥能力，减少养分流失，提高肥料利用率。土壤阳离子交换容量的增大也会增强对土壤酸碱度变化的缓冲能力，有助于改良土壤。

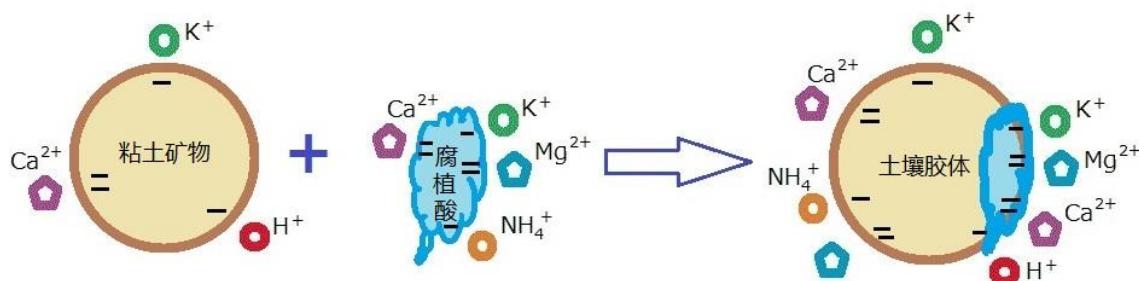


图 1. 腐植酸增大土壤阳离子交换容量 (CEC) 的示意图

### 2. 增加耐水性土壤团粒

腐植酸可以起到粘结剂的作用将周围的粘土矿物粒子黏附在一起形成团粒。其步骤是先是几个粘土矿物粒子黏附结合成小的团粒（微团粒），然后数个微团粒黏附成大团粒。一些大团粒再相互黏结形成巨大的土壤团粒。由于有腐植酸的存在，形成的团粒具有一定的耐水性，不易因土壤水分过多而溃散，在保持土壤团粒结构上起着重要的作用（图 2）。

### 3. 有利于土壤微生物的增殖

腐植酸是有机物，可以作为土壤微生物的住所和食物。腐植酸含量多的土壤有利于微生物的增殖和提高微生物的活性，增大土壤微生物的多样性。土壤微生物的多样性和有益微生物的增多可以有效地拮抗土壤病原菌的活动和增殖，有利于抑制和减轻作物病害的发生。

### 4. 强化土壤的螯合能力

腐植酸带有多量的活性基，具有强大的螯合能力，能够使得被土壤中的铁，铝固定了的磷

酸离子等养分释放出来供给作物吸收利用。腐植酸还可以螯合土壤中的重金属和放射性元素等有害物质，减轻土壤中的有害物质对作物生育的危害。

腐植酸是黑色物质，容易吸收太阳光，具有提高地温等效果。

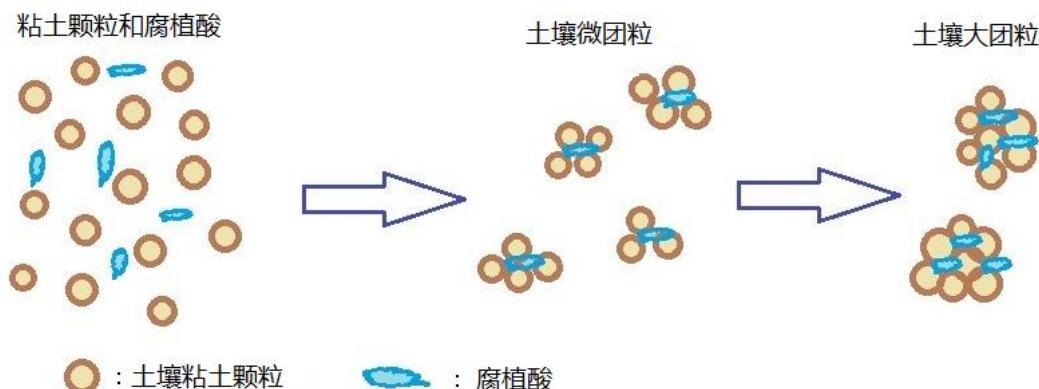


图 2. 腐植酸在土壤团粒结构的形成上所起的作用

如上所述，腐植酸具有改良土壤的效果，间接地有助于作物生长。但是，氮磷钾的含量很低，达不到日本的肥料管理法律所规定的肥料登记标准。因此，腐植酸本身并不能作为肥料登记使用。但是，用硝酸分解处理生成的硝基腐植酸与氨，钾，镁，磷酸混合反应后生成的腐植酸铵，腐植酸钾，腐植酸镁和腐植酸磷若所含的养分量达到了肥料登记标准，可以作为腐植酸肥料进行登记后销售使用。

虽然腐植酸不能作为肥料，但日本的「地力增进法」规定，用硝酸或硝酸和硫酸的混酸分解后，再用石灰或白云石粉等钙或镁化合物中和了的腐植酸，即再生腐植酸中的硝基腐植酸可以被认定为政令指定土壤改良资材。市面上销售的天然腐植酸虽然不是政令指定土壤改良资材，但在习惯上亦被作为土壤改良资材而占有一定的市场份额。

最后回到本编文章的题目上来进行说明。从法律上的定义来说，未经过加工过的煤炭系腐植酸并不属于肥料，也不属于政令指定土壤改良资材。但是，在土壤改良上有着显著的效果，在农业现场上作为土壤改良资材的作用是不能抹消的。