

File No. 73

## 腐植酸肥料的种类和特征

近年来改良土壤的重要性得到注目，在日本「造土养地」的观点受到广泛的支持。腐植酸和腐植酸肥料具有改良土壤作用的功能，获得了一定的人气，销售额也有较大的上升。为了使读者能够对腐植酸和腐植酸肥料有正确的认识，本编就腐植酸和腐植酸肥料的种类与特征做简单的介绍。

腐植酸可大致分类为「天然腐植酸」和「再生腐植酸」2大类。天然腐植酸又可按照其生成途径再细分为「土壤腐植酸」和「煤炭系腐植酸」。

天然腐植酸中的土壤腐植酸通常与土壤中的粘土矿物结合成土壤胶体，不易分离提取。市面上销售的天然腐植酸全部都是煤炭系腐植酸。所以作为土壤改良资材的天然腐植酸一般都是指煤炭系腐植酸。

煤炭系腐植酸的原料来源于褐煤（亚炭）和风化煤。褐煤是古代的植物遗体炭化不完全，停滞在炭化初期的煤炭，其特征是碳元素含量在 78% 以下，富含挥发性成分。腐植酸就是褐煤中尚未炭化残留下来的有机物。风化煤则是地下的煤炭因地壳变动而露出或接近地表，长期受到太阳光线和雨雪的风化作用而成的低发热量的劣质煤炭。风化煤中的碳元素被氧化变质形成了腐植酸。通常，风化煤的腐植酸含量要比褐煤高，特别是褐煤风化后形成的风化煤的腐植酸含量多在 50% 以上。最有名的美国北达科他州产出的称之为 Leonardite 的风化褐煤，腐植酸含量可达到 80%。

再生腐植酸是使用强酸或强碱对褐煤或风化煤进行化学处理后得到的腐植酸。通过化学处理，复杂的天然腐植酸大分子结构被切开，裂解成数个分子量较小的腐植酸，增加了活性基团的数量，水溶性和螯合能力得到增强，可以提高离子吸附和保持能力。再生腐植酸的代表是使用硝酸进行氧化分解得到的硝基腐植酸 (nitrohumic acid)。此外还有使用硫酸进行处理得到的磺基腐植酸 (sulfonated humic acid)，使用臭氧或双氧水处理得到的氧化腐植酸 (oxidized humic acid)，使用氨水处理得到的腐植酸铵，使用氢氧化钾处理得到的腐植酸钾等。

在日本的肥料管理法律上关于腐植酸肥料的公定规格是「仅限于使用硝酸或硫酸分解煤炭或亚炭分解得到的腐植酸」。设定这一限制的理由是在制订腐植酸系肥料的公定规格时，为了与国际基准接轨，公定规格规定了腐植酸铵和腐植酸钾的腐植酸含量要达到 50% 以上，腐植酸镁的腐植酸含量要达到 40% 以上。但是日本国内采掘的褐煤的天然腐植酸含量只有 20~40%，若没有经过强酸的化学处理，远远达不到腐植酸肥料的公定规格。因此，在公定规格中加入了「仅限于使用硝酸或硫酸分解煤炭或亚炭分解得到的腐植酸」一文。

美国，俄国，中国新疆地区等产出的风化煤中腐植酸含量很高，可达到 50~70%。不必特意使用硝酸来氧化分解生成硝基腐植酸，天然的腐植酸就可以满足腐植酸系肥料的公定规格。因此，在工业上专门生产肥料用硝基腐植酸的只有日本和中国的厂家，而且中国的厂家生产的硝基腐植酸全部都是出口到日本的。另外，在日本，腐植酸肥料中的腐植酸磷和腐植酸镁是完全以硝基腐植酸为原料，而腐植酸铵和腐植酸钾则可以用天然腐植酸为原料制造的。这

是因为液氨和氢氧化钾是强碱，可与天然腐植酸发生化学反应，将天然腐植酸大分子分解成数个～数 10 个较小的分子，增大腐植酸含量，达到日本的腐植酸系肥料的公定规格。

日本的肥料管理法律所认可的腐植酸肥料只有腐植酸铵，腐植酸磷，腐植酸钾和腐植酸镁 4 种。硝基腐植酸则是地力增进法律所认可的政令指定土壤改良资材。天然腐植酸既不是法律认可的腐植酸肥料，也不是政令指定土壤改良资材，但在习惯上作为土壤改良资材使用亦不违法。以下对作为土壤改良资材的天然腐植酸和硝基腐植酸，作为腐植酸肥料的腐植酸铵，腐植酸磷，腐植酸钾和腐植酸镁的制造方法和特征进行简单的介绍。

表 1 是日本常用的腐殖酸类土壤改良资材和法律认可的腐植酸肥料的种类，制法和特征，主要用途的一览表。

表 1. 腐植酸类土壤改良资材和腐植酸肥料的种类及特征一览表

种类	原料和制法	腐植酸含量	pH	特征	主要用途
天然腐植酸	风化煤或褐煤单纯粉碎而成	40～55%	4.5～6.0	廉价。可以增大土壤 CEC，减轻磷的土壤固定，缓冲土壤 pH 变动，增加土壤团粒结构等	土壤改良资材，复合肥的造粒添加材料
硝基腐植酸	用硝酸或硝酸和硫酸的混酸处理风化煤或褐煤	50～70%	<3	腐植酸含量高，分子量小，土壤改良效果好于天然腐植酸	土壤改良资材，腐植酸肥料原料
腐植酸铵	用氨水处理风化煤或硝基腐植酸	>50%	8～11	含有缓效性氮，可以增大土壤 CEC，减轻磷的土壤固定，增加土壤团粒结构等	单肥，复合肥原料
腐殖酸钾	用氢氧化钾处理风化煤或硝基腐植酸	>50%	10～11	水溶性高，可以增大土壤 CEC，减轻磷的土壤固定，增加土壤团粒结构等	水溶肥原料，复合肥原料
腐植酸磷	在硝基腐植酸中添加钙镁磷肥或磷矿粉	15～30%	6.5～8.0	含有枸溶性磷，可以增大土壤 CEC，减轻磷的土壤固定，增加土壤团粒结构等	单肥，复合肥原料
腐植酸镁	在硝基腐植酸中添加轻烧镁	>40%	6.0～8.0	廉价，含有枸溶性镁，可以增大土壤 CEC，减轻磷的土壤固定，增加土壤团粒结构等	单肥，复合肥原料

## 1. 天然腐植酸

日本市场上流通的天然腐植酸都是进口商品，大部分是以风化煤为原料粉碎而成的。以褐煤为原料的很少。腐植酸含量多在 40~55% 之间，通常寒冷干燥地区产出的风化煤为原料的腐植酸含量较高，而从亚热带地区进口的以褐煤为原料的廉价品的腐植酸含量较低，只有 30~40%。

构成天然腐植酸的主要元素是碳，氧和氢，还有少量的氮，硫和磷。其元素的组成范围是碳 50~67%，氧 28~45%，氢 3~6%，氮 0.5~1.5%，硫和磷在 1% 以下。

天然腐植酸分子的基本骨骼是由数 10 到上百个芳香族环（苯环等）构成的，存在多数的共轭双键结构，全体呈三次元网状结构。

芳香族环上的羟基和羧基等活性基多数是结合在芳香族环核的邻位碳原子上，使得腐植酸带有弱电解质的性质，亦容易与各种金属原子形成螯合结合，吸附固定这些金属元素。腐植酸分子还含有较多的甲氧基，氨基，硫酸基，甲基，磷酸基等活性基，这些活性基团使得腐植酸具有酸性，亲水性和碱基性。因为存在多数的羟基和羧基，所以天然腐植酸大体上表现出 pH4.5~6.0 的弱酸性。另外，以褐煤为原料的天然腐植酸的酸性要比以风化煤为原料的强一些。

因为天然腐植酸具有较强的螯合能力，可以改良土壤的化学性，特别是可以有效地增大土壤的阳离子交换容量，抑制土壤对磷的固定。天然腐植酸还有缓冲土壤酸碱度的变动，改良和调节酸性和碱性土壤。腐植酸可以粘附周围的粘土矿物形成耐水性的团粒结构，有助于改善土壤物理性。腐植酸是大分子有机物，可以作为土壤微生物的住所和食料，促进微生物的增殖和提高活性，对改善土壤生物性有良好的作用。

虽然天然腐植酸的效果不如硝基腐植酸，没能被认可为政令指定土壤改良资材，但其价格远远低于硝基腐植酸，性价比很高。所以作为土壤改良资材和复合肥的造粒添加剂和着色剂得到广泛的使用。

## 2. 硝基腐植酸

将风化煤或褐煤粉碎后，添加硝酸进行强制氧化，将腐植酸的大分子切割分成数个~数 10 个小的腐植酸分子成为硝基腐植酸。通过硝酸处理，腐植酸的某些芳香族环被导入了硝基 (-NO<sub>2</sub>) 和一部分活性基被硝化置换成硝基，所以被称为硝基腐植酸。使用硝酸进行强制氧化的结果，褐煤可以提高腐植酸含量 15~35%，使原本只有 20~40% 的腐植酸含量提高到 40~60%。硝酸处理对风化煤的效果较差一些，但也可以提高腐植酸含量 5~15%，达到 60% 以上。

硝基腐植酸的元素组成与天然腐植酸基本相同，只是氧和氢会高一些，氮则要达到 1.5~3%，比天然腐植酸高出 1 倍以上。这是因为天然腐植酸被硝酸强制分解，生成的硝基腐植酸分子量较小，单位重量的活性基团数量增多，使得氧，氢和氮所占的比例增大。随着活性基团的数量增多，硝基腐植酸的亲水性，碱基性以及螯合能力增大，土壤改良效果要好于天然腐植酸。另外，因为受到了硝酸处理，硝基腐植酸的酸性增强，大概呈 pH<3 的强酸性。

硝基腐植酸虽然增加了氮的含量，但仍未能达到氮肥登记的标准，所以不能作为肥料销售使用。但是，硝基腐植酸是地力增进法所认可的政令指定土壤改良资材，其效果要高于天然腐植酸。但是价格高，作为土壤改良资材的话，其性价比要低于天然腐植酸，所以主要用作腐植酸类肥料的原料。

### 3. 腐植酸铵

腐植酸铵是以天然腐植酸或硝基腐植酸为原料，用浓氨水进行处理后得到的产物。处理后，腐植酸分子被分割成数个～数 10 个小分子，腐植酸的羟基和羧基与氨起反应生成氨基，增加了水溶性成分。质量好的腐植酸铵的水溶性成分可达 50～70%，呈 pH8～11 的碱性。

按照日本的肥料管理法律，腐植酸铵需要达到以下的规格才能作为肥料登记使用，「使用硝酸或硫酸将煤炭或亚炭分解后得到的硝基腐植酸中添加氨进行处理得到的产物。氨态氮含量高于 4%，腐植酸含量高于 50%，硫酸盐含量在 10% 以下」。日本没有厂家生产腐植酸铵，全部都是依靠进口。但是进口的腐植酸铵绝大部分不是使用硝基腐植酸，而是以天然腐植酸为原料生产的。这是因为若使用硝基腐植酸为原料的话，硝酸处理后再用氨水处理需要消耗更多的氨来中和酸性，使成本增高。另外，用天然腐植酸为原料生产出来的腐植酸铵的氨态氮和腐植酸含量也能满足日本的肥料登记标准，并且从外观上亦难以与硝基腐植酸为原料的腐植酸铵进行区别。所以进口的腐植酸铵基本上是以天然腐植酸为原料生产的。

腐植酸铵除了具有腐植酸的效果之外，还可以供给氮养分，具有氮肥的肥效。特别是氨态氮是以与腐植酸结合的形态存在，有一定的缓效性。另外，腐植酸铵是弱碱性的肥料，与碱性肥料混合也不易出现氨游离挥发现象。还有相当高的水溶性，不仅可以单独使用，还可作为复合肥的原料。

### 4. 腐植酸钾

腐植酸钾是以天然腐植酸或硝基腐植酸为原料，用碳酸钾或氢氧化钾进行处理后得到的产物。从原料成本和生产效率的观点来衡量，绝大部分是以天然腐植酸为原料，用氢氧化钾进行处理后的产物。经过氢氧化钾处理后，腐植酸的大分子被分割成数个～数 10 个小分子，活性基也与钾结合，大大增加了水溶性。

在日本的肥料管理法律上，腐植酸钾需要达到以下的规格才能进行肥料登记和销售。「使用硝酸将煤炭或亚炭分解后得到的硝基腐植酸中添加碱基性的钾进行处理得到的产物。水溶性钾含量高于 10%，腐植酸含量高于 50%，硫酸盐含量在 10% 以下，碳酸盐含量在 2% 以下」。

通常，用氢氧化钾处理天然腐植酸后再进行沉淀过滤或离心分离，将不溶物分离除去后留下的水溶性成分干燥成粉末状腐植酸钾产品。这样生产的腐植酸钾是 pH 为 10～12 的全水溶性产品。

亦有部分厂家将氢氧化钾处理天然腐植酸后的产物不进行液固分离，直接干燥成粉状产物。这样生产的腐植酸钾的水溶性成分含量大概是 60～80%。

腐植酸钾含有 10% 以上的水溶性钾，可以作为具有改良土壤作用的钾肥施用。但是，腐植

酸钾的价格较高，不合适直接施用于大田。通常，腐植酸钾多是作为液体肥料的原料，既可有效地利用其水溶性，又能够将腐植酸钾作为液体肥料的着色剂。没有进行不溶物分离的腐植酸钾则多作为复合肥的原料使用。

### 5. 腐植酸磷

腐植酸磷是以风化煤等为原料，用硝酸或硝酸和硫酸的混酸进行处理后，添加碱性的钙镁磷肥或磷矿粉将硝基腐殖酸的酸性中和而得到的产物。

在日本的肥料管理法律上，关于腐植酸磷的公定规格是，「使用硝酸将煤炭或亚炭分解后得到的硝基腐植酸中添加钙镁磷肥，烧成磷肥，磷矿石，碱基性镁或锰，或者硼酸盐以及硫酸或磷酸而得到的产物。枸溶性磷 15.0% 和水溶性磷 1.0% 以上，腐植酸含量 15~30%」。

腐植酸磷的特征是所含的磷是枸溶性，加上腐植酸所具有的强大的螯合作用，可以螯合土壤中的活性铝和活性铁离子，减轻磷的土壤固定，提高磷的利用率。

腐植酸磷可作为基肥使用。亦可以作为复合肥的原料或混入到家畜粪尿堆肥后作为有机-无机混合肥料使用。

### 6. 腐植酸镁

腐植酸镁是以天然腐植酸为原料，用硝酸处理后的硝基腐植酸中添加轻烧镁粉末，将硝基腐植酸中和到中性～弱碱性后得到的产物。

在日本的肥料管理法律上，关于腐植酸镁的公定规格是，「使用硝酸将煤炭或亚炭分解后得到的硝基腐植酸中添加碱基性镁含有物而得到的产物。含有枸溶性镁 3.0%，水溶性镁 1.0%，腐植酸 40% 以上」。

所谓的碱基性镁含有物是指轻烧镁，氢氧化镁，蛇纹岩等含镁的碱性化合物。以前多使用蛇纹岩，但后来发现蛇纹岩可能含有致癌的石棉后，现在基本上是使用廉价的轻烧镁。若需要提高腐植酸镁的水溶性镁含量的话，可以添加部分硫酸镁。

腐植酸镁作为具有改良土壤效果的镁肥，其用途较广泛。既可以单独使用，又可以作为复合肥原料或 BB 摻混肥原料使用。在日本，因为腐植酸镁是腐植酸类肥料中价格最便宜的，所以使用量最大。