

## 腐植酸肥料

土壌中の腐植物質は動植物の遺体が微生物に分解されながら、長い時間をかけて変化した暗色の高分子化合物の集まりである。腐植物質は酸とアルカリの水溶液に対する溶解性の違いからアルカリ溶液にも酸溶液にも溶ける「フルボ酸」、アルカリ溶液に溶けて酸溶液には溶けない「フミン酸」、アルカリ溶液にも酸溶液にも溶けない「ヒューミン」に分けられる（図1）。

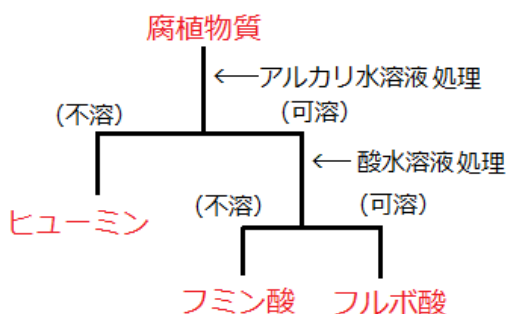


図1. 腐植物質の分画法

フミン酸（Humic acid）は、腐植物質に於いてアルカリ溶液に可溶で、酸溶液で沈殿する赤褐色ないし黒褐色を呈する、糖や炭水化物、タンパク質、脂質などに分類されない有機物画分のことを指す。化学構造がとても複雑で、具体的には芳香族（ベンゼン）環などをたくさん持つ酸性の複素芳香環無定形高分子有機物の集まりである。弱酸性を示すのはカルボキシル基（-COOH）やフェノール性ヒドロキシ基（-OH）を主体とする多塩基性の高分子有機酸群を含むためである。

フルボ酸（Fulvic acid）は、腐植物質に於いてアルカリ溶液と酸溶液ともに可溶で、黄色を呈する有機物画分のことを指す。フルボ酸はフミン酸同様に無定形高分子化合物の集まりであるが、その分子量がフミン酸より小さく、カルボキシル基、アルコール性ヒドロキシ基を多く含んだ鎖状と環状多価有機酸の混合物である。土壌だけではなく、天然水中にも広く分布している。

ヒューミン（Humin）は、腐植物質に於いてアルカリにも酸にも溶けない黒褐色または暗黒色を呈する有機物画分のことを指す。主に活性官能基が乏しい難分解性巨大高分子物質から構成される。

通常、腐植酸と呼ばれる物質はその広義ではフミン酸とフルボ酸、狭義ではフミン酸だけを指す。本章では狭義を採用し、腐植酸はフミン酸だけを指す。

農業分野に於いて腐植酸の役割は、

① 土壌改良作用： 腐植酸は有機高分子のコロイド状物質であるため、粘土粒子同士をくっつけて団粒の形成に役立つ。土壌の団粒構造は通気性と保水性、透水性を良くし、植物根系の発育伸長を促進する。腐植酸は、耐水性マイクロ団粒を形成するうえで接着剤のよう

な働きをしていると考えられている。

② 腐植酸の官能基がマイナス帯電して、カリウムイオン、カルシウムイオンなど金属イオンのほか、アンモニアイオンなどプラス帯電の陽イオンと結合して、保持する役割がある。腐植酸が多く含まれる土壌は CEC（陽イオン交換容量）が高く、りん酸、加里、カルシウム、苦土などの肥料効果を長く持続させる。また、腐植酸が土壌アルミニウム、重金属や放射性物質など有害物質を吸着保持して、植物への悪影響を軽減する。

③ 土壌微生物は腐植酸をエサとして利用し、増殖して土壌の物理性・化学性の改善に寄与する。また、微生物の分解作用により腐植酸の一部が無機化して窒素、りん酸などの養分を供給するほか、微生物の働きで土壌に固定されて吸収しづらい養分の有効化を通じて、植物の養分吸収を改善する。

④ 腐植酸が黒いであるため、太陽の熱線を多く吸収して、地温を上げる効果がある。

本邦の肥料取締法とその関連施行令と規則により、腐植酸肥料は腐植酸アンモニア、腐植酸りん肥、腐植酸加里、腐植酸苦土の 4 種類だけに限定される。ほかに地力増進法により有機物の含有量が 20%以上の腐植酸質資材は土壌改良資材として販売・使用されることが認められる。

## 一、天然腐植酸

天然腐植酸は褐炭、泥炭など腐植物質含有量が 20%以上の原料を粉砕して得たものである。天然腐植酸はそのまま土壌改良資材として使用できるほか、ニトロ腐植酸の原料にもなる。

### 1. 原料

腐植物質は土壌に存在しているが、その含有量が数%以下で低く、集めて利用することに無理がある。一方、褐炭、泥炭など炭化度の低い若い石炭には腐植物質の含有量が多く、特に褐炭が自然の風化作用により酸化された風化炭（ほや炭）には腐植物質が 20~90%もある。従って、天然腐植酸は主に風化炭を原料として作られたものである。なお、風化炭に含まれている腐植物質（有機物）と腐植酸の含有量との関係は、大体 1 : 0.75~0.80 である。すなわち、腐植物質の約 75~80%が腐植酸である。

褐炭とは石炭の中でも石炭化度が低く、水分や不純物の多い、最も低品位なものである。水分、腐植酸、酸素に富む。本邦では、一部の褐炭を亜炭と呼ぶことがあるが、これは行政上の用語であり、学術用語として使わない。

風化炭は、地面に露出または近接している褐炭が空気、太陽光、雨雪等の作用を受けて風化し、特に空气中酸素の酸化作用によりゆっくり酸化してできた産物である。石炭の風化過程はまず、大気中の酸素が石炭の有機物質に作用し、少量の CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O を放出して複雑の有機物質を生成する。次いで、雨雪等水分の存在環境に有機物質の酸化がさらに進み、活性酸素が発生し、腐植酸を生成する。無機物が流失して、有機物質が酸化していくことにつれ、腐植酸含有量が次第に増える。一定値に達した後、腐植酸自体も無機物質

に分解されるため、含有量が減っていく。なお、褐炭が風化により生成された腐植酸の増加に伴い、その発熱量が減り、燃焼力が低下する。

地下水には常にカルシウムとマグネシウム塩類が溶解している。地下水によく接触していた風化炭は腐植酸の生成過程にその官能基がカルシウムやマグネシウムイオンと結合して、難溶性の腐植酸カルシウムまたはマグネシウムとなる。カルシウムとマグネシウムイオンに飽和される腐植酸は CEC（陽イオン交換容量）活性が低く、品質が劣る。天然腐植酸の原料として不適で、注意が必要である。

## 2. 生産工程

天然腐植酸の生産工程が図 2 に示す。

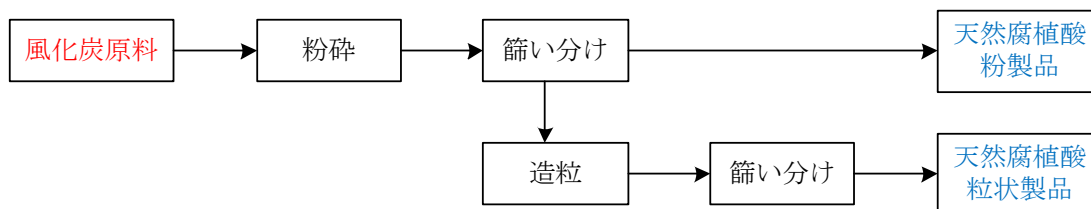


図 2. 天然腐植酸生産工程図

採掘された風化炭原料をロールミルなどの粉砕機に投入して、100 メッシュ（0.15mm）以下に粉砕して、篩分けしただけである。また、必要に応じ、粉砕した天然腐植酸粉末をパン造粒機またはドラム造粒機などを使って粒状品に造粒することもできる。

## 3. 注意事項

天然腐植酸の生産に下記の事項を注意すべきである。

### 3-1. 原料の腐植酸含有量

原料の腐植酸含有量が高いほど、製品の品質が良くなる。また、原料の腐植酸含有量が高いほど、硬度が低くなり、粉砕しやすく、生産効率が高い。従って、腐植酸含有量の高い良質原料を使用すべきである。

腐植酸含有量の高い風化炭を簡易的に鑑定する方法は次である。

① 外観： 良質の風化炭は光沢のない暗黒色を呈し、柔らかく、指先で強く押すと簡単に潰れて粉にすることができる。光沢あり、硬くて指で押しつぶせないものは風化不完全またはカルシウムまたはマグネシウムの多い風化炭である。

② アルカリ溶解性： アルカリ溶液として 10%アンモニア水または 1%水酸化ナトリウム液を用意する。少量の原料粉をアルカリ溶液に入れると、すぐ溶液が濃い口醬油色に変色するものは腐植酸含有量の高い良質の風化炭で、溶液がわずかに黄色または土色に変色して、粒子が懸濁しているものはカルシウムやマグネシウムの多い風化炭または腐植酸の少ない褐炭、泥炭である。

③ 塩酸処理後のアルカリ溶解性： 10%塩酸液を用意する。少量の原料粉を塩酸溶液に入れて約 10 分間攪拌してから静置して固液を分離させる。上澄みを捨てて、さらに水で沈殿を 3 回洗滌してから上記②のアルカリ溶液に入れる。溶液が醤油色に変色するものは風化炭で、変色しないものは風化が進んでいない褐炭、泥炭である。

## 2-2. 異物の除去

風化炭や褐炭にはぼた（捨て石）、泥炭の場合には未分解の植物小枝など固い異物が混ざっていることがあり、事前に除去した方は粉碎効率が高くなるうえ、製品の品質も良くなる。

## 2-3. 粉じん爆発の予防

腐植酸が有機物質である。粉碎の際に発生する微細な粉塵は体積に対する表面積の占める割合（比表面積）が大きい。そのため空気中で周りに十分な酸素が存在すれば、燃焼反応に敏感な状態になり、火気があれば爆発的に燃焼するいわゆる粉じん爆発が発生する恐れがある。粉じん爆発を予防するには粉碎する際に原料の含水率を 20%以上にして、粉碎機からの粉じん漏洩を防ぎ、作業場での火気管理などが重要である。

## 二、 ニトロ腐植酸

ニトロ腐植酸は天然腐植酸を原料にして、硝酸で処理して得たものである。本邦では土壌改良資材として使用するほか、すべての腐植酸肥料の原料になる。

### 1. 反応原理

硝酸は強酸化剤で、加熱する際に分解して原子態の活性酸素を放出し、強い酸化力を有する。活性酸素が腐植物質中のアルカリにも酸にも溶けないヒューミンに多く含まれる高分子環状不飽和有機化合物（芳香族化合物）の結合を切断して、フミン酸に転化させる。また、フミン酸のカルボキシル基、ヒドロキシ基などの活性官能基を増やすほか、ニトロ基（ $-NO_2$ ）を導入して、化学活性を高める。従って、原料に比べ、硝酸で処理したニトロ腐植酸は腐植酸含有量が約 10~15%増えるほか、窒素含有量が 1%以上も高くなる。

### 2. 生産工程

ニトロ腐植酸の生産工程は図 3 に示す。

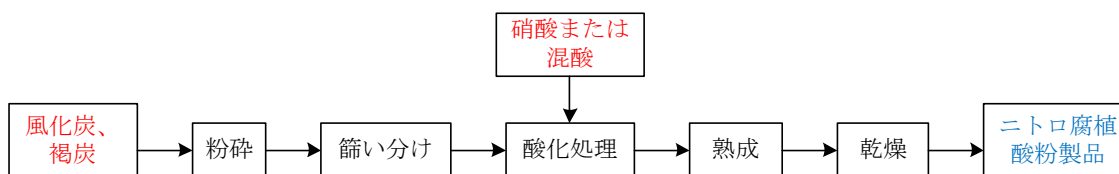


図 3. ニトロ腐植酸生産工程図

風化炭、褐炭等の原料をロールミルなどの粉砕機で 100 メッシュ (0.15mm) 以下に粉砕して篩を通して酸化槽に移し、攪拌しながら 20~30%の硝酸液を添加して、反応させる。原料と硝酸液の重量比は 1 : 0.2 である。反応温度を 80~100℃に制御して、反応時間が 5~10min である。

反応後、できたニトロ腐植酸を熟成ヤードに送り、さらに熟成させる。熟成期間は 3~10 日である。熟成過程に水分が蒸発して、次第に乾燥する。出荷する際にさらに乾燥機を使って水分 15%以下に乾燥して、製品とする。次に述べる腐植酸肥料の原料とする場合は、熟成した後に乾燥する必要がなく、そのまま供用する。

腐植酸カルシウムまたはマグネシウムの多い風化炭など腐植酸含有量の低い原料を使用する場合、硝酸を節約して生産コストを抑えたい場合は、硫酸と硝酸の混酸を利用することが有効である。通常、20%硫酸と 20%硝酸を 1 : 1 の割合で混合し、原料と混酸液の重量比は 1 : 0.2 である。反応温度 80~100℃に制御して、反応時間が 5~10min である。その生産工程は硝酸だけを使う生産工程 (図 3) と同じである。

また、製品のニトロ腐植酸含有量を上げるために、熱風予備酸化法を試みる価値がある。その方法は次の通りである。ロールミルなどの粉砕機で 100 メッシュ (0.15mm) 以下に粉砕した原料はスクリーコンベアで流動床式加熱器に送り、熱風と接触させることにより、原料中の腐植物質等が加速的に酸化される。熱風温度 150~200℃、処理時間が 1~5 時間である。熱風処理した原料を硫酸と硝酸の混酸で処理する。

硝酸だけの処理に比べ、硫酸と硝酸の混酸処理は腐植物質中のヒューミンに対する分解能力が高い。特に熱風予備酸化法処理を加えた場合は、原料に比べ、製品の腐植酸含有量が 15~25%増加することもある。

### 3. 注意事項

#### 3-1. 硝酸液の濃度

処理に使う硝酸液の濃度は原料の水分率により決める。水分の高い原料では硝酸濃度の高い硝酸液を使う。但し、硝酸濃度が高すぎると、原料腐植酸が分解され過ぎ、処理後の腐植酸含有量が下がることもあり、注意が必要である。

#### 3-2. 反応温度

硝酸と原料の反応は放熱反応で、熱が発生する。反応温度が低い場合は腐植物質の分解速度が遅く、温度が高すぎると、水分が水蒸気として蒸発して、原料が乾燥して腐植物質の分解速度が遅くなる恐れがある。硝酸液の添加速度と攪拌速度を制御して、90~100℃に維持することが一番良い。

その他の注意事項は天然腐植酸の生産と同じである。

### 4. ニトロ腐植酸と天然腐植酸の判別方法



ニトロ腐植酸と天然腐植酸は見た目がほぼ同じで、混同することが多い。通常、次の方法で総合的に判別する。

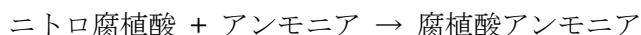
- ① 色： 天然腐植酸は暗黒色で、ニトロ腐植酸は黄色を帯びる黒褐色である。
- ② pH： 天然腐植酸の pH が 4.5～6.0 で、ニトロ腐植酸の pH が 3 以下である。
- ③ 腐植酸含有量： 天然腐植酸の腐植酸含有量が最大でも 60% ぐらいで、腐植酸含有量が 65% 以上のものはニトロ腐植酸の可能性が高い。
- ④ 窒素含有量： 天然腐植酸の窒素含有量が 1% 未満のものが多い。ニトロ腐植酸は硝酸処理で生成したニトロ基の存在で 1.5～2.0% 以上の窒素を含有する。

### 三、 腐植酸アンモニア

腐植酸アンモニアは、肥料取締法では次のような規格が決められている。石炭または亜炭を硝酸または硫酸で分解したニトロ腐植酸にアンモニアを加えたもので、アンモニア性窒素 4.0% 以上、腐植酸 50% 以上含有され、硫酸塩 10% 以下である。

#### 1. 反応原理

腐植酸アンモニアは風化炭などの原料とするニトロ腐植酸にアンモニアを添加して、腐植酸のカルボキシル基、ニトロ基と中和反応してできたものである。その反応式は、



#### 2. 生産工程

腐植酸アンモニアの生産工程は図 4 に示す。

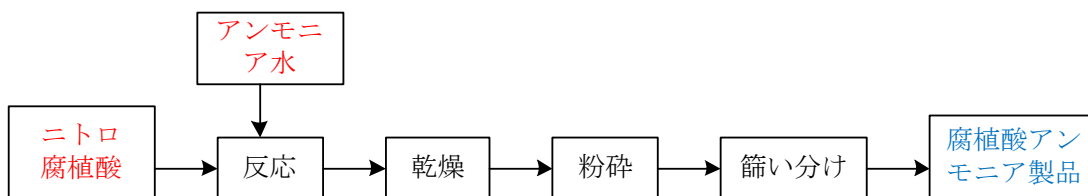


図 4. 腐植酸アンモニア生産工程図

ニトロ腐植酸粉末を反応缶に投入し、攪拌しながらアンモニア水を添加して、反応させる。アンモニアの揮発を防ぐため、反応温度を 45℃ 以下に制御すべきである。アンモニア水の濃度が 25～28%、ニトロ腐植酸とアンモニアの重量比（乾物重）は 1 : 0.1 である。

反応で生成した産物が濃厚なクリーム状を呈し、pH8～10 のアルカリ性を有し、水溶物が 70～90% もある。わずかなアンモニア臭をする。

反応産物を乾燥機で水分 15% 以下に乾燥して、粉碎し、篩を通して腐植酸アンモニア製品とする。なお、乾燥温度は 100℃ 以下である。

一方、中国では図 5 に示す腐植酸アンモニア生産方法が流行っている。

腐植酸含有量 55% 以上の良質風化炭をロールミルなどの粉碎機で 100 メッシュ (0.15mm)

以下に粉碎して篩を通して反応槽に移し、攪拌しながら炭酸水素アンモニア ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) 液を添加して、反応させる。炭酸水素アンモニア液は濃度 20%の飽和液を使い、原料と炭酸水素アンモニア液の重量比は 1:0.15~0.2 である。アンモニア性窒素量を増やすために、反応槽に粉末状の炭酸水素アンモニアを直接に添加することもできる。反応温度を常温に制御して、反応時間が 10~30min である。

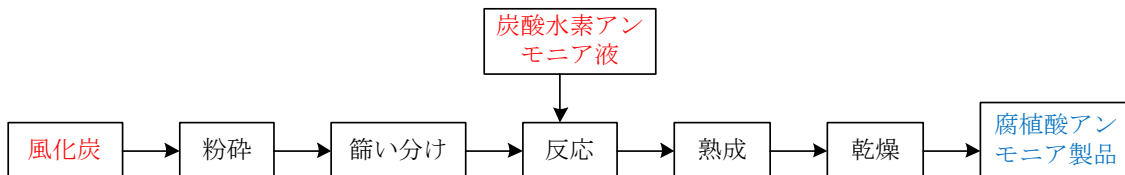


図 5. 中国の腐植酸アンモニア生産工程図

反応産物を熟成ヤードに移し、数日の熟成期間を経て、乾燥して、腐植酸アンモニア製品とする。

この方法で生産した腐植酸アンモニアは pH が 8~9 の弱アルカリ性を呈するが、水溶物が 20~30%しかなく、アンモニア臭が強い。配合比率と生産工程の工夫により日本の肥料取締法に規定された腐植酸アンモニア肥料の規格に満たすことができるが、腐植酸は天然腐植酸で、ニトロ腐植酸ではないため、注意すべきである。

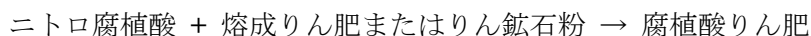
#### 四、 腐植酸りん肥

腐植酸りん肥は、肥料取締法ではその規格が決められている。石炭または亜炭を硝酸で分解したニトロ腐植酸に熔成りん肥、焼成りん肥、りん鉱石、塩基性のマグネシウム若しくはマンガン含有物又はほう酸塩及び硫酸又はりん酸を加えたものである。く溶性りん酸 15.0%、水溶性りん酸 1.0%、腐植酸 15~30%を含む。

原料コスト、生産効率および製品品質の点から、りん肥原料は熔成りん肥（熔りん）またはく溶性りん酸含有量の高いりん鉱石粉を使うところが多い。

##### 1. 反応原理

腐植酸りん肥は風化炭などの原料を硝酸または硫酸と硝酸の混酸で処理した後、アルカリ性の熔成りん肥またはりん鉱石粉等を添加して、腐植酸のカルボキシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基と中和反応してできたものである。その反応式は、



##### 2. 生産工程

腐植酸りん肥の生産工程は図 6 に示す。

風化炭などの原料をロールミルなどの粉碎機で 100 メッシュ (0.15mm) 以下に粉碎して篩を通して酸化槽 (3) に移し、攪拌しながら 20~30%の硝酸液または硫酸と硝酸の混酸液を添加して、反応させ、ニトロ腐植酸を得る。原料と硝酸液または混酸液の重量比は 1 :

0.2 である。反応温度を 80～100℃に制御して、反応時間が 10～30min である。生成したニトロ腐植酸を混合機に移す。

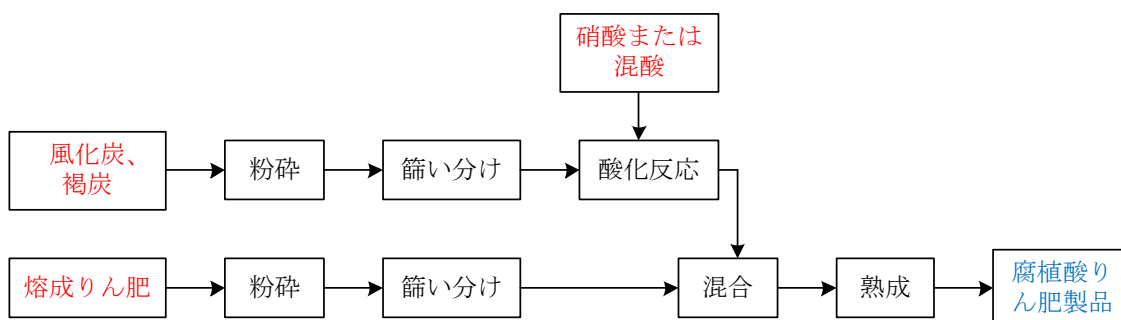


図 6. 腐植酸りん肥生産工程図

一方、熔成りん肥等を粉碎機で 180 メッシュ (0.08mm) 以下に粉碎して篩を通して、混合機に投入し、ニトロ腐植酸と混合させる。ニトロ腐植酸と熔成りん肥の重量比は 1 : 3～3.5 である。

混合したものを熟成ヤードに移し、5～10 日の熟成期間を経て、乾燥する必要がなく、そのまま腐植酸りん肥製品として出荷できる。

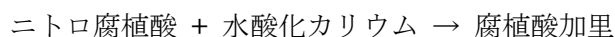
## 五、 腐植酸加里

腐植酸加里は、肥料取締法ではその規格が決められている。石炭または亜炭を硝酸で分解したニトロ腐植酸に塩基性のカリウム又はマグネシウム含有物を加えたものをいう。水溶性加里 10%、腐植酸 50%以上、硫酸塩 10%、炭酸塩 2%以下を含む。

塩基性カリウム原料は水酸化カリウムと炭酸カリウムなどがあるが、原料コストと生産効率からほとんど水酸化カリウムを使う。

### 1. 反応原理

腐植酸加里は風化炭などを原料とするニトロ腐植酸に水酸化カリウム等を添加して、腐植酸のカルボキシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基と中和反応してできたものである。その反応式は、



### 2. 生産工程

腐植酸加里の生産工程は図 7 に示す。

ニトロ腐植酸を反応槽に投入して、攪拌しながら水酸化カリウム液を添加し、加熱反応させる。水酸化カリウム液の濃度が 20%、ニトロ腐植酸と水酸化カリウムの重量比 (乾物比) は 1 : 0.15～0.2 である。反応温度を 85～100℃に制御する。

反応で生成した産物が濃厚なクリーム状を呈し、pH9～11 のアルカリ性を有し、水溶物が 70～90%もある。



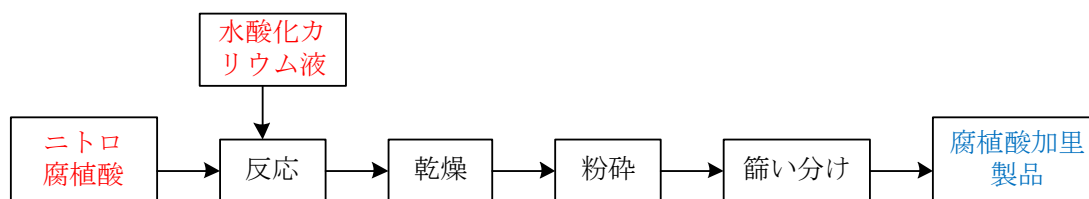


図 7. 腐植酸加里生産工程図

反応産物を乾燥機で水分 15%以下に乾燥してから粉碎し腐植酸加里製品とする。なお、乾燥温度は 150～200℃である。

一方、中国ではニトロ腐植酸ではなく、風化炭を原料とする生産方法が主流である。その生産工程は図 8 に示す。

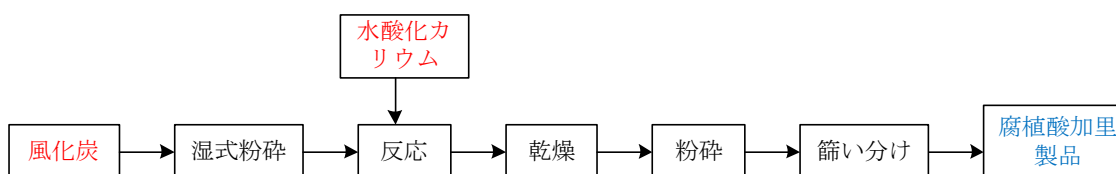


図 8. 中国の腐植酸加里生産工程図

風化炭に水を加えて湿式粉碎して粒径 60 メッシュ (0.25mm) 以下のスラリーとする。または 100 メッシュ (0.15mm) 以下に粉碎して、水を加えてスラリー状とする。原料と水の比率が 1 : 1～2 である。風化炭スラリーをジャケット付反応缶に移し、攪拌しながら所定量の水酸化カリウムを添加して、スラリーの pH が 11 になるように調節する。蒸気で 85～90℃に加熱して反応させる。反応時間は 30～60min である。

反応後、反応缶からクリーム状の生成物を取り出し、乾燥してから粉碎し製品とする。生成した腐植酸加里は pH10～11 のアルカリ性を有し、水溶物が 60～90%もある。

一方、工業用の腐植酸カリウムの生産方法は、風化炭スラリーに水酸化カリウム液を添加して、固液比を 1 : 5～9 にしてから加熱反応させる。反応後、反応スラリーを沈殿槽に移し、未反応の固形物を沈殿させる。分離した上部の上澄みを取り出し、蒸発濃縮器で濃縮して、噴霧乾燥を経て粉末状の製品を得る。得た腐植酸カリウムは完全水溶性で、腐植酸含有量>50%、カリウム含有量>10%である。

## 六、 腐植酸苦土

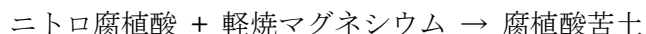
腐植酸苦土は、肥料取締法ではその規格が決められている。石炭または亜炭を硝酸で分解したニトロ腐植酸に塩基性のマグネシウム含有物を加えたものである。く溶性苦土 3.0%、水溶性苦土 1.0%、腐植酸 40%以上を含む。

塩基性マグネシウム含有物が軽焼マグネシウム、水酸化マグネシウム、蛇紋岩などがある。一昔は蛇紋岩を使うところが多かったが、アスベストを含んでいる疑いがあり、現在

ほとんど軽焼マグネシウム（軽焼マグ）を使う。

### 1. 反応原理

腐植酸苦土は風化炭などの原料を硝酸または硫酸と硝酸の混酸で処理した後、アルカリ性の軽焼マグネシウム等を添加して、腐植酸のカルボキシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基と中和反応してできたものである。その反応式は、



### 2. 生産工程

腐植酸苦土の生産工程は図 9 に示す。

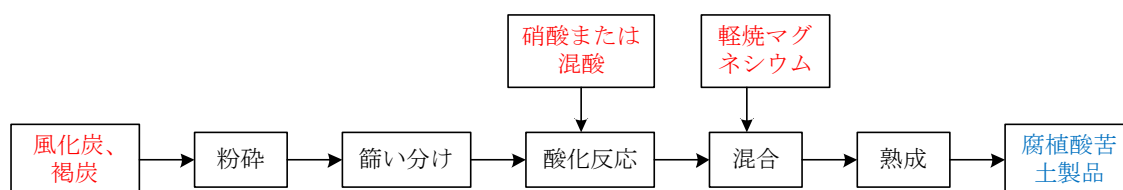


図 9. 腐植酸苦土生産工程図

風化炭などの原料をロールミルなどの粉砕機で 100 メッシュ (0.15mm) 以下に粉砕して篩を通して酸化槽に移し、攪拌しながら 20～35%の硝酸液または硫酸と硝酸の混酸液を添加し、反応させ、ニトロ腐植酸を得る。原料と硝酸液または混酸液の重量比は 1 : 0.2 である。反応温度を 80～100℃に制御して、反応時間が 10～30min である。生成したニトロ腐植酸を混合機に移す。

一方、軽焼マグネシウム等を粉砕機で 180 メッシュ (0.08mm) 以下に粉砕して篩を通して、混合機に投入し、ニトロ腐植酸と混合させる。ニトロ腐植酸と軽焼マグネシウムの重量比は 1 : 0.1～0.3 である。

混合したものを熟成ヤードに移し、5～10 日の熟成期間を経て、乾燥する必要がなく、そのまま腐植酸苦土製品として出荷できる。

## 七、フルボ酸

フルボ酸は、動植物の遺体が微生物により分解される最終生成物である腐植物質のうち、酸によって沈殿しない無定形高分子有機酸である。土壌や天然水中に広く分布している。

フルボ酸は黄色または黄褐色の粉末状で、水溶性が高く、匂いがない。フルボ酸が土の各種ミネラルと結合し植物への吸収を促進することにより、植物の生育を高める効果があると宣伝され、フルボ酸液単体またはフルボ酸入りの液肥が多数市販されている。但し、肥料取締法ではフルボ酸自体は肥料として認められていない。注意が必要である。

フルボ酸の製造方法は酸分解抽出法とアルカリ抽出法に大別される。

### 1. 酸分解抽出法

### 1-1. 原理

風化炭、褐炭、泥炭などの原料に硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸で処理し、腐植物質を分解して、酸不溶のフミン酸とヒューミンを沈殿して、フルボ酸を分離抽出する。また、フルボ酸の収量を高めるために過酸化水素等の酸化剤を添加して、複素芳香環または鎖状不飽和高分子有機物を切断し、水溶性高分子有機物を増やす。生産コストと製品品質から硫酸を使用するところがほとんどである。

### 1-2. 生産工程

硫酸を使う酸抽出法の生産工程は図 10 に示す。

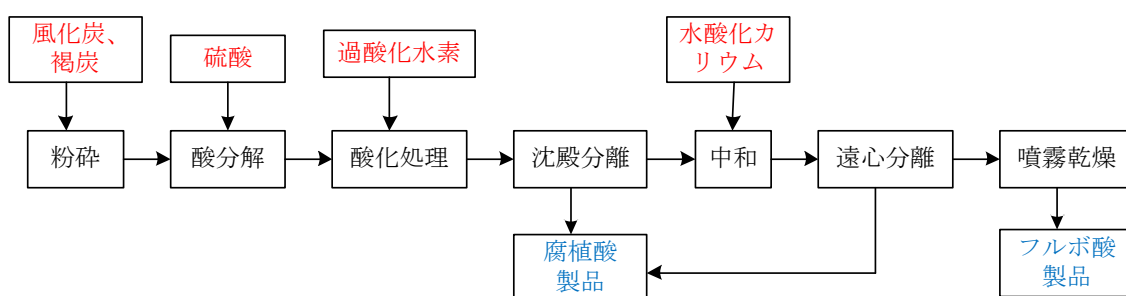


図 10. フルボ酸の硫酸分解抽出法生産工程図

風化炭などの原料を 100 メッシュ (0.15mm) 以下に粉碎して、水を加えてスラリー状とする。原料と水の比率が 1 : 3~6 である。スラリーを反応缶に移し、攪拌しながら濃硫酸を添加して、pH を 2.5~3.0 に調節する。温度を 60~80℃に上げて、2 時間攪拌して、風化炭を分解させる。

酸分解処理したスラリーに過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を添加して、さらに 3~6 時間を攪拌して酸化処理する。過酸化水素の添加量がスラリーの 2~5% である。

分解処理したスラリーを沈殿槽に移し、沈殿分離する。上澄みを中和槽に移し、pH を 7~8 になるように水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを添加する。中和した反応液を遠心分離機またはろ過機で不溶物を分離して、液体分を噴霧乾燥しフルボ酸製品とする。

沈殿槽と遠心分離機で分離した不溶物を乾燥して、腐植酸製品とする。

## 2. アルカリ抽出法

### 2-1. 原理

風化炭にアルカリ液で処理し、腐植物質からアルカリに可溶のフミン酸とフルボ酸を抽出する。また、フルボ酸の収量を高めるために過酸化水素等の酸化剤を添加して、複素芳香環または鎖状不飽和高分子有機物を切断し、水溶性高分子有機物を増やすことができる。

抽出液に硫酸を添加して、フミン酸を沈殿させ、フルボ酸だけを抽出する。

## 2-2. 生産工程

アルカリを使う抽出法生産工程は図 11 に示す。

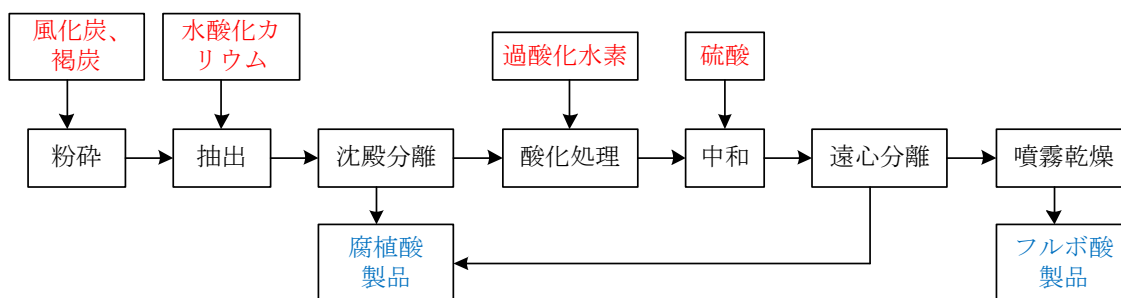


図 11. フルボ酸のアルカリ抽出法生産工程図

風化炭を 100 メッシュ (0.15mm) 以下に粉砕して、水を加えてスラリー状とする。原料と水の比率が 1 : 3~6 である。スラリーをジャケット付の反応缶に移し、攪拌しながら水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを添加して、pH を 10~13 に調節する。蒸気で反応温度を 60~80°C にして、1~2 時間攪拌する。

処理したスラリーを沈殿槽に移し、沈殿分離する。上澄みを反応缶に戻し、過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を添加して、さらに 3~6 時間を攪拌して酸化処理させる。過酸化水素の添加量が上澄みの 2~5% である。

酸化処理した反応液を中和槽に移し、硫酸または硝酸で pH を 6~7 になるように中和する。中和した反応液を遠心分離機またはろ過機で不溶物を分離して、液体分を噴霧乾燥しフルボ酸製品とする。

分離した沈殿物を乾燥して、腐植酸製品とする。

## 3. 「生化学フルボ酸」と呼ばれるものの生産方法

中国では、「生化学フルボ酸」と呼ばれる商品が多く市販されている。これは腐植物質から分離抽出したフルボ酸ではなく、植物に含まれるリグニンを主成分とする偽物である。注意が必要である。

「生化学フルボ酸」の原料は、わらなどの植物残渣や製紙黒液など植物系廃棄物である。その生産方法の例として図 12、図 13 に示す。

### 3-1. 植物残渣を原料とする「生化学フルボ酸」の生産方法

わらなどの植物残渣を 2cm 以下に切断して、発酵池に投入する。微生物の栄養剤として尿素やリン酸アンモニウムの水溶液を撒いて、充分湿潤してから密閉して 15~20 日嫌気性発酵させる。

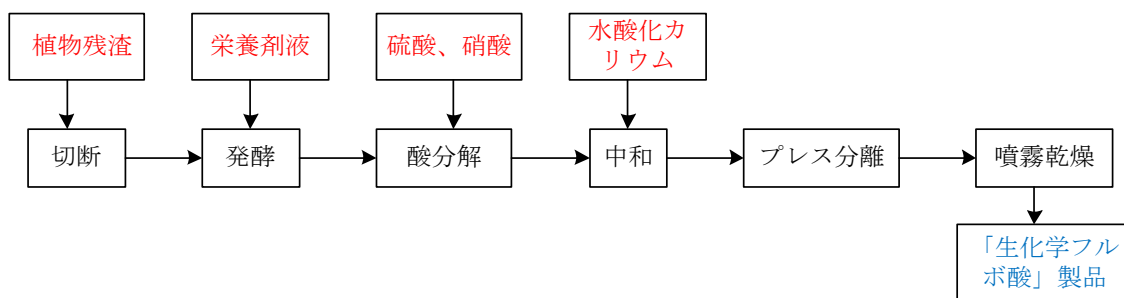


図 12. 中国の植物残渣を原料とする「生化学フルボ酸」生産工程図

発酵した植物残渣と発酵液を取り出し、ジャケット付の反応缶に移し、硫酸と硝酸を添加して、酸化分解させる。植物残渣と濃硫酸と 30%硝酸の重量比は 1 : 0.05 : 0.5~1 である。蒸気で 95~100℃に加熱して、2~5 時間維持する。

処理した反応物を中和槽に移し、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム液を添加して、pH7~8 に調節する。pH を調節した反応物をフィルタープレスで絞り、絞った液を噴霧乾燥して「生化学フルボ酸」とする。

この方法で生産した「生化学フルボ酸」は赤褐色で、発酵臭を有する。溶解して使用する際に気泡が発生することがある。

### 3-2. 製紙黒液を原料とする「生化学フルボ酸」の生産方法

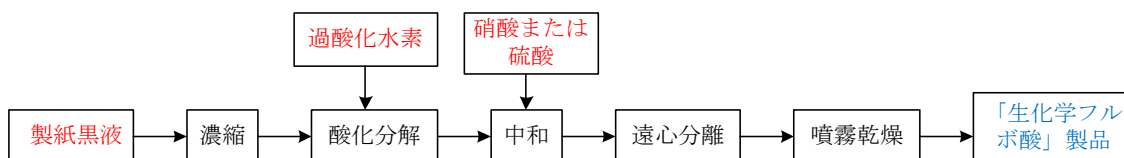


図 13. 中国の製紙黒液を原料とする「生化学フルボ酸」生産工程図

製紙工場が化学パルプ法で植物繊維を取出した後の黒液を固形分 30~40%まで蒸発濃縮する。濃縮した黒液を反応缶に移し、30%過酸化水素を添加して、酸化分解処理を行う。30%過酸化水素液の添加量は濃縮黒液の 8~10%である。混合後、65~80℃で 1~2 時間反応させ、褐色の反応液を生成する。

反応液を中和槽に移し、硝酸または硫酸を使って pH4.5~6 に調整する。遠心分離して、不溶物を除く。上澄みを噴霧乾燥して「生化学フルボ酸」とする。

この方法で生産した「生化学フルボ酸」は黄褐色で、特異の匂いを有する。