



# フ ミ ン 酸 (Humic Acid)

## その生成・特性・用途

(株)テルナイト

### 1. はじめに

フミン酸は、動植物に由来する天然物質であり、日本語では腐植酸と呼ばれている。いわゆるフミン質（腐植質）を構成する一成分である。フミン質（腐植質）とは、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複雑に分解・重合を繰り返して生成した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 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。

### 2. フミン酸の生成と定義

フミン酸は、土壌および堆積物の構成成分であるフミン質のうち、アルカリ性水溶液に可溶でかつ酸性水溶液に不溶な酸性区分の総称である。すなわち、酸不溶・アルカリ可溶の不定形高分子有機酸ということができる。

フミン酸は、大きく「天然フミン酸」と「再生フミン酸」に分類される。天然フミン酸はその生成過程によって、さらに土壌フミン酸と石炭系フミン酸に分けられる。

天然フミン酸の生成過程としては、以下の三通りがある。 で得られるのが土壌フミン酸、 および で得られるのが石炭系フミン酸である。

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。

古代の動植物が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。

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。

一方、再生フミン酸とは、工業的に得られるフミン酸を指す。工業的にといてもその原料は生物由来のものであり、通常は亜炭や褐炭などの若年炭類（地中に堆積した動植物が時間をかけたにも拘らず、石炭化への変成が不十分で原形をまだとどめている有機物のこと。炭化度が低く、発熱量が低いために燃料として不適当な物質）を酸化分解して製造されている。この再生フミン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。

天然フミン酸、再生フミン酸のどちらも、その起源は動植物であるから、化学的・物理的性質が極めて類似しており、明確に区別することは難しい。したがって、ここでは特に断らない限り区別しない。

これらのフミン酸の詳細（各論）については後述する。

### 3. フミン酸の分離

フミン酸は、土壤中あるいは堆積物中に存在しており、これらを酸およびアルカリ水溶液で処理することによって分離することができる。すなわち、土壌あるいは堆積物をまずアルカリ水溶液で処理し、その可溶区分に酸を加えると沈殿物として分離してくるのがフミン酸である。

土壌や堆積物中のフミン質にはフミン酸以外にもいろいろな成分が含まれており、アルカリおよび酸に対する挙動から以下のように3つに分類される。

- (1) アルカリ性水溶液に可溶・酸性水溶液に不溶区分・・・フミン酸
- (2) アルカリ水溶液に可溶・酸性水溶液に可溶区分・・・フルボ酸
- (3) 酸性水溶液に不溶・アルカリ性水溶液に不溶区分・・・フムス質（不活性炭素類）

### 4. フミン酸の物理化学的特性

#### 4.1 フミン酸の化学的構造

フミン酸は、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。

すなわち、フミン酸は不定形の高分子物質であり、その分子量は  $10^2 \sim 10^6$  の範囲であるといわれている。分子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、リン等が認められている。窒素、硫黄、リン等は起源とされる動植物の構成物質（蛋白質など）の名残りであるとされている。おおよその元素組成範囲は、以下のとおりである。

炭素 C :	50	~	67%	窒素 N :	1.5	~	3%
水素 H :	3	~	6%	硫黄 S :	<	1%	
酸素 O :	28	~	45%	リン P :	<	1%	

フミン酸は、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。芳香族環の主なものとしては、ベンゼン、ナフタリン、アントラセン、ピロール（pyrrol :  $C_4H_5N$ ）、フラン、チオフェン、ピリジン、インドール等が知られており、それらが一つまたはそれ以上の単一また複素環状に結合している。酸化または還元分解において、一時的にキノイド構造を示すこともある。

これらの芳香族環には、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $=N-$ 、 $-NH-$ 、 $=CH-$ 、 $-O-$ 、 $=S-$ 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。

芳香族環には、水酸基（ $-OH$ ）やカルボキシル基（ $-COOH$ ）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。このことから、フミン酸はポリフェノール型カルボン酸であるといえる。

フミン酸の外観は、赤褐色ないし黒褐色を呈している。これは、フミン酸が上述のような芳香族性高分子であるとともに、その分子内には共役二重結合構造が多く存在しているためである。なお、この共役二重結合は紫外線の吸収にも寄与するため、フミン酸には紫外線の遮断効果がある。

芳香族環に直接結合した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、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-NH-$ 、 $=N-$ 等の活性基の存在も認められている。これらの活性基は、フミン酸に酸性、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。

#### 4.2 物理化学的性質

フミン酸は、コロイド性、界面活性、良分散性などの特性を示す。

フミン酸のコロイドは、アルカリ性水溶液中では球状ないし楕円形状で存在していることからスフェロコロイドであるとされている。その大きさは、 $0.05\sim 0.07\ \mu m$ と比較的一定していて、表面は負に帯電している。

フミン酸のアルカリ水溶液の粘性は、濃度とともに変化し、フミン酸の濃度が15%以上となると粘性が $10,000\ cP$ を超える。また、粘性はpHによっても変化し、酸性サイドではフミン酸は凝集して懸濁状態になるため粘性は低くなる。

フミン酸は親水基と親油基を持っているので、そのアルカリ水溶液には界面活性作用がある。しかし、フミン酸の分子は球形ないし楕円形であるため、水溶液中では親水基が水との界面に多く存在し、単分子膜を形成し難いとされている。この点が一般の界面活性剤とは少し異なる点である。フミン酸のアルカリ水溶液の表面張力は一定した値を示さず、常に変動していて測定毎に測定値が変動する。これは、フミン酸のコロイド性に帰因する

ブラウン運動等による影響であると考えられる。

フミン酸の界面活性特性のもう一つの特徴は、粘土懸濁液の粘性の調整や、流動性を向上することができることである。フミン酸のコロイド粒子が粘土粒子の表面に吸着し、粘土粒子表面の電気二重層を厚くして、粘土粒子間の反発を大きくするため、懸濁液の粘性が下がるものと考えられている。

フミン酸は、以上のように界面活性、キレート性等の機能を有していることから、土壌中では、地力保持、肥効推進等に効果があり、有機質肥料および土壌改良剤としての役割を果たしている。これは、古くから農業で用いられている堆肥と同じ効果を示すものであることから、フミン酸は化学堆肥であるということもできる。

## 5. 各論

### (1) 土壌フミン酸

土壌中のフミン酸は、草や木の枯れ葉・落葉、倒木、あるいは稀には動物の死骸などが土に埋もれ、これらが土壌中の微生物による腐敗作用によって分解・合成が繰り返され、さらに空気中の酸素によって緩慢な酸化分解を受けることで、これ以上変質しない最終的物質へと変化して生成するものである。このような有機物質が多く含まれている土壌は、黒褐色を呈し、団粒構造が発達しているためにふわふわの状態をしている。このような土壌を一般に肥沃土という。すなわち、フミン酸が多いことは植物の育成に都合のよい土壌環境であるといえる。

土壌フミン酸は、上述のように直接動植物が腐敗してできる物質であり、石炭のような炭化行程を経ていない。このため、石炭系フミン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といえる。分析結果でも、炭素含有量が石炭系フミン酸に比較して低く、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、石炭系フミン酸に比べると小さいことが、多くの研究論文に発表されている。

土壌フミン酸の活性基の種類としては、アルコール性の水酸基が比較的多く含有されているという報告もある。

### (2) 石炭に含まれるフミン酸

石炭系フミン酸は、亜炭や褐炭などの若年炭類あるいは風化炭中に多く含まれており、土壌フミン酸と同様に酸不溶・アルカリ可溶の画分として得られることから、化学的・物理的特性は、土壌フミン酸に極めて類似している。

石炭に含まれるフミン酸は、2つに分けることができる。一つは太古の植物が堆積して炭化する過程で生成するフミン酸であり、もう一つは太古の植物が堆積して炭化が進み石炭化したあと、それが風化してできるフミン酸である。

前者が、亜炭や褐炭に含まれているフミン酸であり、後者が風化炭中に含まれているフミン酸である。これらのフミン酸は、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とが多くの研究者によって確かめられている。

石炭系フミン酸の化学的構造の特徴は、土壌フミン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。すなわち、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。したがって、土壌フミン酸より高分子であり、結果として有機酸としての活性基として水酸基、カルボキシル基の単位重量当たりの量は、土壌フミン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。

これらのことから化学的特性として、土壌フミン酸よりもキレート機能が高いことが確認されている。

### (3) ニトロフミン酸

我が国において工業的に最も多く製造されているのは、亜炭や褐炭などを硝酸で酸化分解して得られるニトロフミン酸である。

原料の亜炭や褐炭は、太古の植物が地中において炭化したものであるが、石炭のように炭化が完全に進んでいない地下資源である。しかし、炭素と炭素結合部分が多く存在し、芳香族性に富んでいる。また、炭化の過程でできるフミン酸分も含んでいる。

若年炭を粉砕し、希硝酸溶液と混合して酸化分解し、酸不溶・アルカリ可溶の粉末をろ過分離するとフミン酸分が得られる。ただ、酸化分解する際に硝酸を用いるため副反応としてニトロ化が若干起きる。そのため、他の再生フミン酸と区別して、ニトロフミン酸と呼んでいるのである。

ニトロフミン酸は、工業的に強制的に酸化分解しているため、得られるフミン酸分は、土壌フミン酸や石炭フミン酸より分子量分布の巾が広がって、分布図は台形状になっている。

なお、我が国においては肥料および土壌改良剤として販売可能な資材は肥料取締法および地力増進法において規定されている。腐植酸質資材は両法において販売可能な資材として認められているが、ニトロフミン酸のアンモニウム塩、カリウム塩およびマグネシウム塩に限られており、天然フミン酸は認められていない。ただし、肥料あるいは土壌改良剤として実際に販売するためには、別途農林水産大臣に登録申請する必要がある。

## 6. フミン酸の用途

### 6.1 工業的応用面

フミン酸は、Na、K、Ca、Co、Bi あるいはCrのような金属元素またはNH<sub>4</sub>のような元素グループ等と結合して、いろいろなフミン酸塩を作る。フミン酸自身およびこれらの塩類は、以下のように工業的に幅広く利用されている。

(1) 塩基性置換容量およびキレート性能機能により、工業排水中の有毒重金属を除去できるイオン交換樹脂として働く。例えば、排水中の水銀を 40ppb 以下まで下げることが出来る。

(2) フミン酸ナトリウムは、水中でカルシウムおよびマグネシウムと速やかに反応するので、硬水を軟水化することに使われる。例えば、ボイラー水にフミン酸ナトリウム塩を 0.01~0.1% 添加すると、ボイラースケールの生成が妨げられ、水を連続的に使用することが出来る。ボイラー水を有効に使用できるうえ、ボイラーの腐食防止も図れるので、コストの低下につながる。

(3) フミン酸のいろいろな塩は、石油などの掘削泥水(でいすい)の添加剤として使われ、種々の効果を発揮する。すなわち、フミン酸は泥水の粘性を下げ、より流動的にする。また、フミン酸を添加した泥水は、分散状態が維持され、坑壁の崩壊も防ぐことができる。さらにこの泥水は、良好な潤滑性、熱的安定性を有し、容易に汚染されることがなく、また乾燥もしない。

(4) フミン酸塩は、セメント工業や陶器工業でも使用されている。セメントには、フミン酸ナトリウムを 0.1~0.2% 添加することによって、セメント原料を水中に分散させると同時に粘性を下げる。これによって、セメントの製造に際して、エネルギーおよび燃料コストの低減効果が得られる。

陶器工業では、粘土にフミン酸ナトリウムを 0.3~1.0% 添加することによって、成形性を容易にし、かつ離型性を良くして、表面になめらかさを与える。その結果、型の破損が減り、長く使うことができる。また、乾燥および焼成の際には、収縮を助け、多孔性を減じるため、機械的強度が高まるという効果がある。

(5) 高純度のフミン酸は、鉛蓄電池の陰極板に応用されている。充放電サイクルが伸びるので、バッテリーの寿命が長くなる。また、陰極板の脱落防止、出力容量の向上にも効果がある。

(6) フミン酸ナトリウムは、バインダーとしても使用されている。すなわち、鉄鋳物粉やノコギリ屑などを板状にする際に利用される。また、窒素肥料工業において、ブリケットの強度を得るために、石炭ブリケットのバインダーとして使用されている。量、コスト、そして使い易さの点で、相当有益である。

(7) 染料工業において、フミン酸は硫酸染料やアゾ染料の工業的原料として使用されてい

る。生成物は、良く溶け、単一染料として有用であり、コストは低い。

(8) 醸造工業において、フミン酸ナトリウムを使うと、イースト細菌 (yeast-cell) を強くし、繁殖を増進する。その結果、アルコールの生成を増大し、酸を減少し、味覚を刺激し、渋みを増大する。さらに hydrocyanic acid (シアン化水素酸) の生成濃度を抑えるという効果もある。

(9) 薬学工業において、フミン酸は血止め剤、解熱剤、炎症防止剤、筋肉更生機能剤など、多くの薬剤に使われている。皮膚病、潰瘍、外傷、胃痛、その他の炎症にも効果的である。

## 6.2 農業的応用面

フミン酸は、アンモニア、K、Na、Ca、Fe 塩あるいはリン酸化およびニトロ化誘導体として、いろいろな無機物や有機物等との複合肥料として用いられている。これらの複合肥料には次のような効果のあることが、多くの施肥データで示されている。

### (1) 土壌改良効果

フミン酸肥料は、陽イオン交換容量が大きいので保肥力を増大させるほか、リン酸の土壌への固定化を抑制することも実験的に確かめられている。また、酸度およびアルカリ度の緩衝作用があるために酸性土壌を改良するのにも有効である。

さらに、土壌、凝集土粒あるいは圧密土粒などの多孔質性を増大させ、いわゆる団粒化構造を形成する。

### (2) 生長刺激効果

フミン酸肥料は、植物の呼吸、種々の酵素活性、薄壁組成の発達、細胞薄膜の浸透性の活性化等を促進する。そのために、フミン酸肥料はホルモンの生長を活性化する。

### (3) 滋養の供給効果

フミン酸肥料には、植物にとって、重要な N、P、K の三要素が含まれている。フミン酸アンモニウムは、比較的安定であるため、窒素分が有効に働く。また、フミン酸は土壌に固定化されたリン酸を水に溶け易くする。これによって、フミン酸は N、P 肥料に対して肥効増進剤としての作用をする。

さらに、キレート機能によって土壌中の微量元素を植物に供給する働きをする一方、土壌中の微生物を繁殖させ、その活性化に寄与する。

フミン酸肥料を施すことによって、発芽の促進、根の伸長、枝や葉の繁茂、強い幹、大きな穂および豊富な穀粒、さらには、苗木から実りまでの期間短縮、そして植物の増殖の促進など、の効果が得られる。

### 6.3 家畜および養禽業への応用面

フミン酸塩、例えばフミン酸ナトリウムは家畜および家禽の新陳代謝を促進することから、飼料添加剤として使われている。これを食べた家畜等は食欲が増進することにより、生長が速くなる。例えば、0.1%のフミン酸ナトリウムを含む飼料を与えた牛および豚の体重は無添加の飼料を与えた場合に比べて増加し、ニワトリの産卵量も増大したという。

### 7. おわりに

以上のように、フミン酸およびナトリウムをはじめとする各種のフミン酸塩は、いまや多くの方面で応用されており、それぞれの分野で効果が認められている。

以 上

