



腐植酸应用丛书

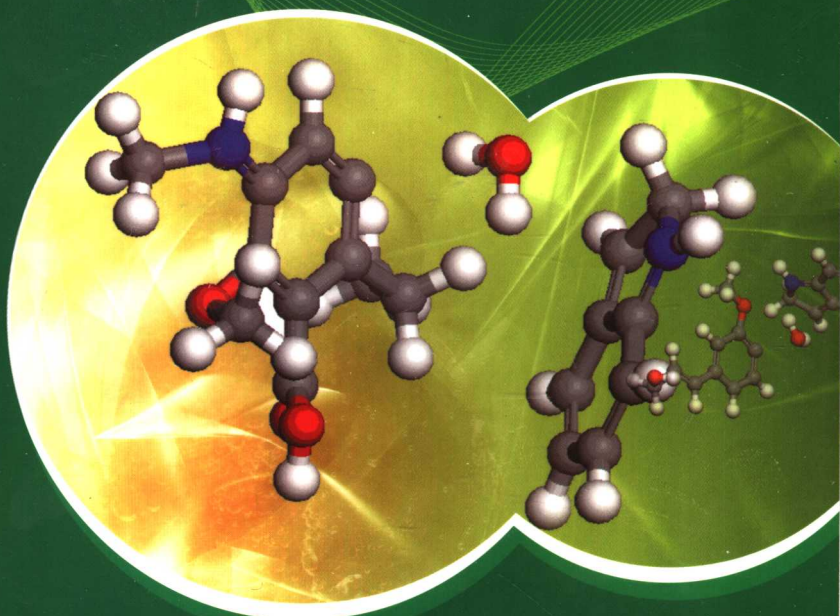
中国腐植酸工业协会 组织编写

腐植酸

FUZHISUAN
YINGYONGZHONG DE
HUAXUEJICHU

应用中的化学基础

周霞萍 主编



化学工业出版社



腐植酸应用丛书

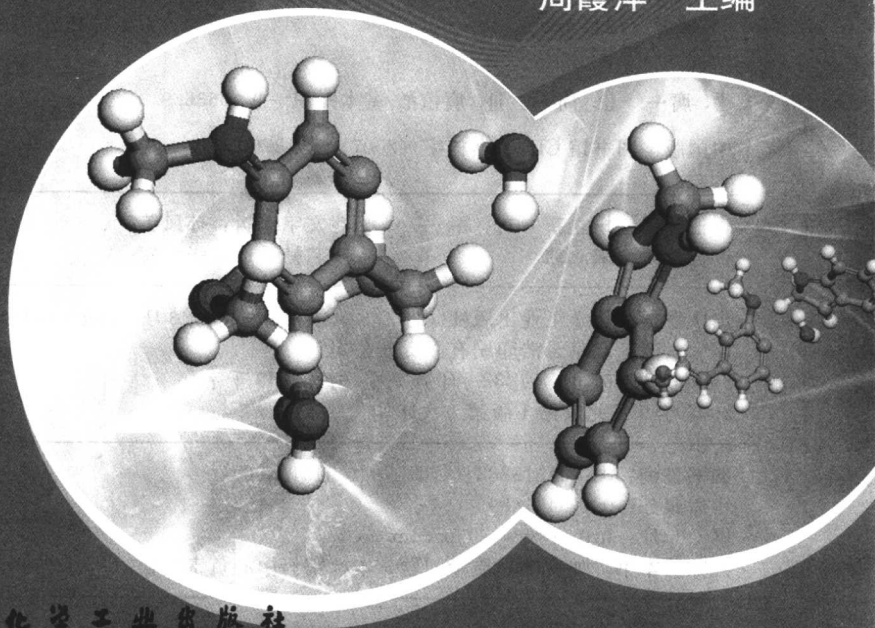
中国腐植酸工业协会 组织编写

腐植酸

FUZHISUAN
YINGYONGZHONG DE
HUAXUEJICHU

应用中的化学基础

周霞萍 主编



化学工业出版社

·北京·

本书是《腐植酸应用丛书》之一。

本书从应用角度出发,概述了各种腐植酸的成因和分类,着重介绍了腐植酸在工业、农业、医药以及环境应用中的化学基础,力求将腐植酸的理化性质和用途通过分析化学、生物化学、无机化学、物理化学、有机高分子化学、信息化学、环境化学等相应化学基础知识加以阐述,使读者直观地了解腐植酸的特异性,更好地利用腐植酸。本书反映了近年来腐植酸领域的最新研究成果,也融入了华东理工大学在腐植酸领域的教学和科研内容,借以推动腐植酸应用研究的深入开展。

本书可供从事腐植酸生产和应用领域的科研、教学、技术、管理人员阅读,也可作为高等学校资源、环境、应用化学等专业本科生和研究生的教学参考书,以及强化腐植酸基础知识的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

腐植酸应用中的化学基础/周霞萍主编. —北京:化学工业出版社, 2007.9

(腐植酸应用丛书)

ISBN 978-7-122-01026-1

I. 腐… II. 周… III. 腐植酸-基本知识 IV. 0636.9

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第137006号

责任编辑:杨立新 刘军
责任校对:宋玮

文字编辑:孙凤英
装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京云浩印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张9½ 字数249千字
2007年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

序

纵观汪洋书海，腐植酸类图书甚少。在已出过的腐植酸类图书中，唯郑平先生主编的《煤炭腐植酸的生产和应用》（1991年出版）一直在业内独享清教，这与博大精深的腐植酸类物质的客观存在极不相称。

在浩瀚广袤的地球生物圈里，蕴藏着一种不引人注目的暗色有机物，这就是腐植酸类物质。腐植酸是天然高分子有机化合物，广布于土壤、江河、湖泊、沼泽、森林等自然界中，是地球碳循环的重要组成部分，亦是“维持生命的贮库和生物圈的保护者”。

人类真正认识腐植酸，自1786年德国 Achard 首次从泥炭中提取腐植酸后，德国 Vauquelin 和 Thomson 分别于1797年、1807年用碱液从腐解植物残体和土壤中提取出腐植酸，距今只有221年。如果以我国“药圣”明代著名医药学家李时珍《本草纲目》著作中编入的“乌金散”（国家中医药保护品种，“乌金”系指腐植酸）为个例的话，说明我国腐植酸的应用已有四百多年的悠久历史。

自1957年3月起，我国开始煤炭腐植酸的研究、生产和应用，走过了从理论到实践、从论证到创新、从示范到推广的过程，取得了由量变到质变的一系列重要成果，确立了腐植酸对国民经济一、二、三产业有益补充的历史地位。50年中，我国腐植酸产业先后经历了基础研究的“开拓期”（1957~1966年）、“文革”时期的“间歇期”（1966~1974年）、国家推动的“黄金期”（1974~1985年）和市场化发展的“自然生育期（1985~2006年）”四个阶段。现在，伴随着国民经济可持续发展的需要，终于迎来了市场成长的最好时期。

人类从土壤、水体等中获取腐植酸原料几乎不可能，而煤炭腐植酸的开发利用则成为必然。工业利用的腐植酸，主要从富含腐植酸的矿源（褐煤、风化煤、泥煤）中提取。我国煤炭腐植酸资源丰富，已知的褐煤约 1265 亿吨，风化煤约 1000 亿吨，泥炭约 125 亿吨，价值高达人民币百万亿元。20 世纪 60 年代初，我国开始煤炭腐植酸生产，至今已形成工业化规模，主要有腐植酸、硝基腐植酸、腐植酸盐等三大类数以百计的产品。这些原创产品由最初在农业开发中的应用，逐步渗入工业、矿业、医药、保健乃至环境治理等众多应用领域，并已在绿色环保产业中彰显出独有魅力。而且，中国腐植酸产品种类之多、应用范围之广，均居世界前列。

20 世纪 90 年代初，“生物腐植酸”脱颖而出，这是我国科技工作者师法自然而取得的一项重要成果。“生物腐植酸”称谓缘于两个显著特点：一是原料均系生物物质，二是产物依靠生物发酵，两者可不断优化和再生利用。生物腐植酸具有广泛的生物活性。目前，在大农业各领域中均得到了很好的应用，如腐植酸可降解液态地膜、腐植酸水产健康养殖、腐植酸植物康复制剂等新品新秀。

人类认识腐植酸是一个渐进的过程。在我国计划经济条件下，腐植酸在国民经济分类中只是一个小类，产品多以稳定剂、调节剂、助剂等形式存在，只是经济发展中“公益性”的“润滑剂”。当人类在工业领域极尽扩张，大量消耗初级资源，生态环境遭到破坏，直至民生安全受到威胁时，腐植酸的作用和地位才得以凸显出来。

腐植酸与环境和谐共生的天然本色，必将造就腐植酸成为关怀人类的新产业。毫不夸张地说，人类赖以生存的土壤、水体、空气、动植物、有益微生物等环境因子，不可回避地都要牵涉到腐植酸类物质；人们生产生活使用的肥料、农药、处理剂、吸附剂、化学品和医药保健品等，凡是涉及绿色环保和食品安全产业链上的要素，无不把注意力转向腐植酸的开发应用上来。正如世界知名土壤化学家 M. 斯尼茨尔教授所说：“腐植酸类物质广泛分布于地球表面，直接或间接地控制着许多反应，影响着这个地球上人类的生

存，并继续地向许多久经考验的科学家的的好奇心和智慧发起挑战。”

回顾历史，我们付出了辛勤的劳动，获得了丰硕的果实，积累了宝贵的经验和教训。中国腐植酸工业协会组织全国从事腐植酸研发、生产和应用等领域的专家和科技工作者编写《腐植酸应用丛书》，其目的正是：总结过去，分享成果；浓缩精华，推进未来！

曾宪成

2007 年 8 月于北京

前 言

腐植酸是一类成分复杂的高分子有机物质，应用面广泛。随着科学技术的迅速发展，可形成腐植酸类物质的原材料在不断地增多，腐植酸的产品也在不断地增加。当今的腐植酸生产除了取源于泥炭、褐煤、风化烟煤以外，还可以大量消纳工农业生产中的纤维素废弃物、人们生活中的厨余物等。不同的腐植酸从化学的角度探究，彼此间的差异主要源于地质化学的成岩（成煤）条件；风化氧化的自然条件，人工合成的强制或仿生条件等。

迄今，对腐植酸的研究已有 200 多年，若要追溯到明朝的“乌金散”药物应用，其历史更加悠久。然而由于腐植酸类物质组成结构的多样性、不定性，在腐植酸的应用中，有时还会出现界定不清或互相矛盾的情况，不能用腐植酸常规的分析数据很好地解释作用机理。

本书受中国腐植酸工业协会的委托，从应用角度概述各种腐植酸的起因和分类，并着重介绍腐植酸在工业、农业、医药以及环境保护应用中的化学基础，力求将腐植酸的理化性质和腐植酸的用途通过分析化学、生物化学、无机化学、物理化学、有机高分子化学、信息化学、环境化学等相应化学基础知识加以阐述，并且尽可能多地参考了已建立的相关国家标准、部级标准，用客观的分析数据、图谱等，使读者直观地了解煤炭腐植酸与生化腐植酸等不同腐植酸之间的相似性和相异性，以便更好地利用好各类腐植酸资源，进一步推动腐植酸应用研究向纵深发展。

本书汇集了近些年活跃在腐植酸领域的国内外科技工作者、企业家的研究成果，也融入了华东理工大学腐植酸原有的教学科研基础（如选取了 1980 年华东化工学院朱之培教授的煤化工专业研究生内部试用教材《腐植酸化学》的部分内容；选取了华东化工学院

关于腐植酸处理重金属废水的专业实验内容等)及最新的科研基础工作(如复旦大学核磁共振测试中心的吴泰琉老师对提供的煤炭腐植酸和生化腐植酸进行了 ^{13}C 组成结构的比较;华东理工大学分析测试中心的潘铁英老师、史新梅老师对提供的煤炭腐植酸和生化腐植酸进行了核磁共振 ^1H 和 ^{13}C 化学结构的比较;华东理工大学生物工程学院、国家生物中心重点实验室的许学书教授及研究生对提供的煤炭腐植酸和生化腐植酸进行了毛细管电泳的组成比较)等。

本书从实用性出发,较详细地介绍了中国矿业大学研究的腐植酸类复合保水剂的方法原理及影响因素;提及了山东科技大学腐植酸液态地膜的专利,探讨了华东理工大学关于对腐植酸复合地膜(棚膜)的化学改性问题;包括腐植酸环境化学研究中的定量构效(QSAR)内容和初步的分子模拟内容。

本书根据腐植酸杂志郑平主编的意见、华东理工大学王曾辉老师的意见、中国科学院山西煤化所成绍鑫老师的意见进行了相关的修改;研究生孙多志参与了本书第二章部分内容的编写;研究生黄琛参与了本书第三、四章及附录部分内容的编写;本书也得到了腐植酸工业协会理事长兼腐植酸杂志常务主编曾宪成,中国腐植酸工业协会副秘书长俞晓芸,中国腐植酸工业协会办公室主任兼腐植酸杂志编辑秦秀芝,腐植酸杂志编辑韩慧英、金丽娜,腐植酸工业协会秘书郑蕾,研究生秦松波、王琰靓、王震亚,还有沈天瑞、杜雯翀、陆捷、张银灵的帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于腐植酸科学本身在技术上的不成熟,以及作者知识上的局限性,不完善之处在所难免,欢迎提出各方面的宝贵意见,以便今后补充修正。

编者
2007年7月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 腐植酸成因分类中的化学基础	1
一、可构成腐植酸的原材料	5
二、各类腐植酸及其特征	7
第二节 腐植酸应用研究进展	15
参考文献	21
第二章 腐植酸应用中的分析化学基础	24
第一节 腐植酸分离分级的方法	25
一、腐植酸的溶剂分级法	26
二、黄腐酸提纯方法的比较	29
三、浓缩与干燥	32
第二节 表征腐植酸组成的化学分析基础	33
一、腐植酸含氧官能团定量分析方法的改进	33
二、腐植酸含量的比较测定	39
第三节 腐植酸应用中的仪器分析	47
一、紫外和可见光谱法	47
二、荧光分析法	48
三、红外光谱法	49
四、核磁共振波谱法	51
五、电子自旋共振 (ESR)	59
六、X 射线衍射分析 (XRD)	60
七、毛细管电泳 (电色谱)	61
第四节 腐植酸结构解析的方法	62
一、化学降解分析法	62

二、热降解分析法	63
参考文献	67
第三章 腐植酸应用中的生物化学基础	70
第一节 腐植酸与微生物酶的相互作用	70
一、腐植酸与微生物酶作用的检验技术	71
二、腐植酸对酶活性的影响分析	76
三、腐植酸对酶抑制作用机理的剖析	82
第二节 腐植酸类天然激素和生长调节剂	83
一、煤炭腐植酸的激素作用	84
二、土壤腐植酸、人工氧化腐植酸及生化腐植酸的激素作用	88
第三节 腐植酸与植物光合作用	92
一、不同植物对光合作用的需要	93
二、腐植酸与植物光合作用	99
参考文献	102
第四章 腐植酸应用中的物理化学基础	105
第一节 腐植酸的电化学性质	105
一、电位和电导滴定	106
二、电泳和等电聚焦	107
三、标准氧化还原电位	108
四、腐植酸的溶解性能	109
第二节 腐植酸的胶体化学性能	112
第三节 腐植酸的表面化学(吸附)性能	115
一、腐植酸表面化学性能	116
二、腐植酸的吸附性能	116
三、腐植酸的多孔特征	124
第四节 腐植酸制备油田化学品的基础	131
参考文献	133

第五章 腐植酸应用中的无机化学基础	137
第一节 腐植酸的络合(配位)化学基础	137
一、腐植酸络合物的形成	137
二、腐植酸络合位的特征	138
三、腐植酸络合位的表示方法	141
四、腐植酸金属络合物的稳定常数的测定	142
第二节 腐植酸的离子交换性能	145
第三节 腐植酸/腐植酸盐与化肥土壤矿物质养分间的 反应	147
一、腐植酸与化肥/微肥的协同作用	148
二、腐植酸类物质与黏土矿物之间的反应	149
参考文献	159
 第六章 腐植酸应用中的有机高分子化学基础	 161
第一节 腐植酸的氧化改性	161
第二节 腐植酸的酰化和烷基化	163
第三节 腐植酸的接枝共聚	164
第四节 腐植酸类保水剂的制备原理及影响因素	170
一、腐植酸类复合保水剂的制备原理	171
二、影响腐植酸类保水剂性能的主要因素	175
第五节 腐植酸/淀粉-聚乙烯醇类复合地膜(棚膜)研制 中的化学改性问题	191
一、腐植酸/淀粉-聚乙烯醇类复合地膜(棚膜)研制中的 PVA 改性技术	192
二、腐植酸/淀粉-聚乙烯醇类复合地膜(棚膜)研制中 淀粉的接枝技术	195
三、腐植酸/淀粉-聚乙烯醇类复合地膜(棚膜)研制中 与 HA 的复合技术	197
参考文献	197
 第七章 腐植酸应用中的环境化学基础	 201
第一节 腐植酸对水土环境的修复	201

一、腐植酸渗透（吸附）反应墙技术	202
二、腐植酸的缓冲抗盐碱/抗酸雨技术	205
三、土壤性能改良修复技术	206
四、利用腐植酸地膜的环境和成本优势	207
五、利用腐植酸地膜的肥料/农药复配优势	208
第二节 腐植酸环境科学研究中的定量构效关系	211
一、QSAR 方法的研究体系	213
二、定量构效关系的研究功能	217
三、定量构效关系的相关研究	222
四、定量构效关系研究中的参数及相关模型	230
参考文献	238
 第八章 腐植酸应用中的信息化学基础	241
第一节 腐植酸实用数据库建立的化学基础	242
一、实验化学数据与信息采集接口的关系	245
二、腐植酸结构模拟的方法概要	247
三、腐植酸数据信息的归类与应用	249
第二节 腐植酸（模型）定量构效关系方法的研究	263
一、腐植酸（模型）的定量构效关系探讨	265
二、人工神经网络模型研究	268
第三节 腐植酸信息资源的管理和应用	275
参考文献	278
 附录 腐植酸应用中涉及的主要化学基础名词	282

第一章 绪 论

第一节 腐植酸成因分类中的化学基础

腐植酸 (humic acid, 简写 HA) 是动、植物遗骸, 主要是植物遗骸经过微生物的分解和转化, 以及地球化学的一系列过程形成和积累起来的一类有机物质。腐植酸不是纯物质, 而是一种非均一的高分子缩聚物, 也可看成是一种不定型的高分子胶体。腐植酸的成因取决于原材料、温度、压力、时间等, 可分为天然形成和人工合成。

天然形成的腐植酸广泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋水及其沉淀物中, 也广泛存在于泥炭、褐煤、各类风化煤和页岩等含碳沉积岩中。天然形成的腐植酸主要指: 煤炭腐植酸、土壤腐植酸、水体腐植酸。有关腐植酸的形成有四种假说。

(1) 植物转化假说 认为腐植酸是能耐微生物作用的植物遗骸, 是木质化了的组织。

(2) 化学聚合假说 认为腐植酸是在微生物作用下由植物残体进一步降解为酚类、氨基酸等小分子后, 经化学氧化和聚合作用形成的。

(3) 细胞组织自溶假说 认为腐植酸是植物和微生物细胞残体, 借助于自溶酶作用形成的, 因此形成物是不均一的。

(4) 微生物合成假说 认为腐植酸是微生物以植物组织作为碳源和能量, 在细胞组织内合成、分裂形成的。

人工合成的腐植酸原材料更丰富, 广义上包括煤类腐植酸用空气氧化或硝酸氧化的再生腐植酸, 而主要是指用人工方法从非煤类物质中制成的腐植酸, 通常为以下两类。

① 用化学方法合成的腐植酸, 如“采用蔗糖与胺反应所得的碱

腐植酸应用中的化学基础

可溶物”，曾是上海试剂二厂“合成腐植酸”的产品。F. J. Stephenth 等人用邻苯二酚、对苯醌、葡萄糖、甘氨酸或甘氨酸胺为原料，反应制得了合成腐植酸。可以通过化学合成方法制备腐植酸的原料还有焦油沥青、石油焦、多糖（淀粉、半乳糖、甘露聚糖）、废轮胎橡胶、树皮等。

② 用生物化学方法合成的腐植酸，原材料可以和化学法相似，只是合成条件和手段不一样。近些年所谓的生化腐植酸（bio-humic acid，简写 BHA）常常利用轻工、农业等生产活动过程的废液、废渣，如：酿酒、制糖、农作物秸秆等生产活动所得的水解木质素，酒精发酵废液，制糖废液等合成 BHA；而为了探讨合成机理或获取纯的类腐植酸，有时也以多羟基苯、多羟基苯的同系物或衍生物等合成腐植酸（图 1-1～图 1-4）。

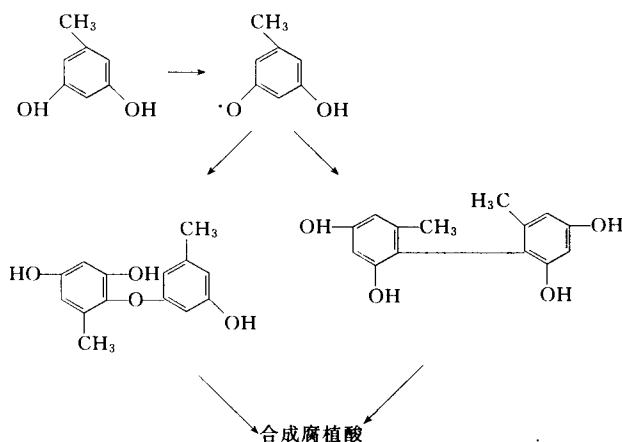


图 1-1 间苯二酚（模型物）氧化聚合成腐植酸的路径

不同的腐植酸从化学的角度探究，彼此间的差异主要源于地质化学的成岩（成煤）条件；风化氧化的自然或加工条件，人工合成的强制或仿生条件等。

从应用角度对腐植酸进行分类，若注重腐植酸成因的多样性，注重检测的统一性，可规范各种合成腐植酸（生化腐植酸）；而按

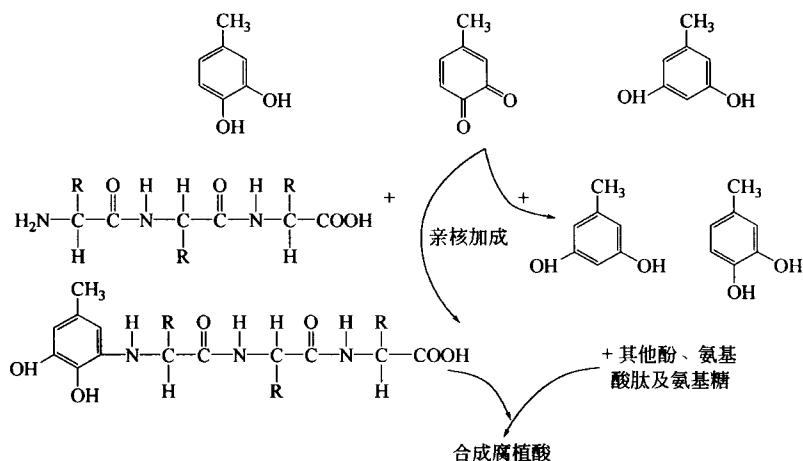


图 1-2 邻羟基酚类以醌-肽键的氧化合成腐植酸的路径

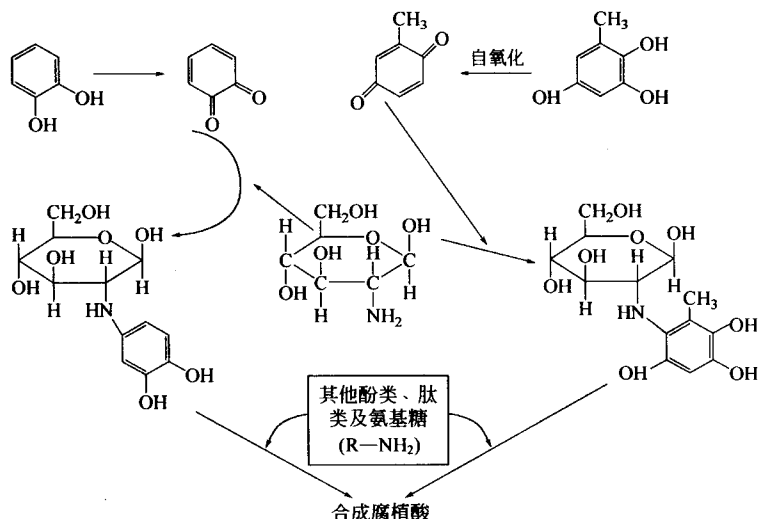


图 1-3 氨基糖-酚类氧化聚合成腐植酸的路径

地球碳的循环作用，也可将多种腐植酸物质的成因和对地球化学的影响归在一起。当然在实验室条件下模拟有机质的热演化过程，最

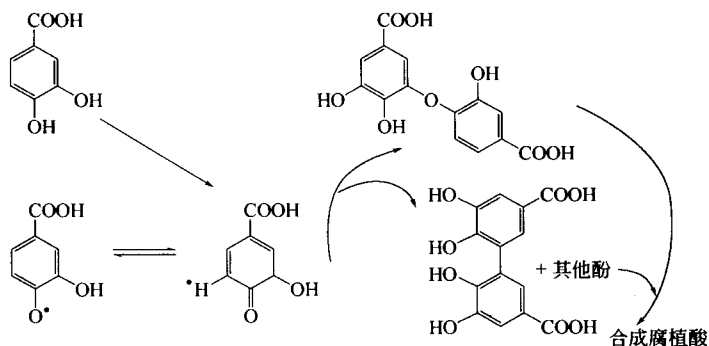


图 1-4 羟基水杨酸-酚类氧化聚合成腐植酸的路径

大的困难是无法再现百万年以上的地质时间；用提高实验温度加快反应速率的方法来弥补漫长的煤化过程可以为基础研究提供依据，但是有局限性。

本章节以构成腐植酸的原材料为基线，按天然腐植酸（煤炭腐植酸）和合成腐植酸（生化腐植酸）已有的分类基础，结合图 1-5 中 HA/BHA 成因的共性和特性进行分类，主要由以下内容组成。

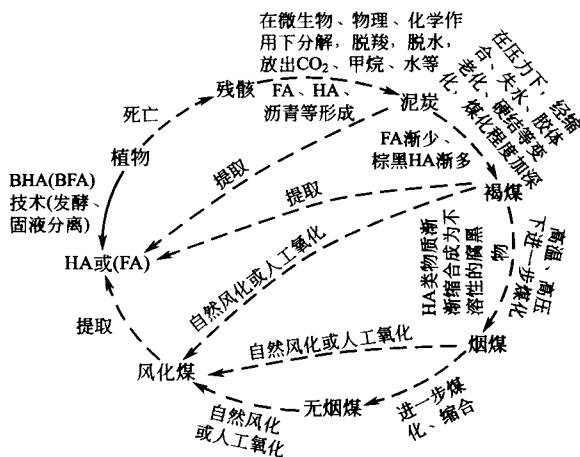


图 1-5 HA/BHA 形成示意

一、可构成腐植酸的原材料

细胞是组成植物的基本单元。植物细胞壁主要有有机成分包括纤维素，半纤维素和木质素三部分。细胞壁中的半纤维素和木质素通过共价键联结成网络结构，纤维素束镶嵌在其中（图 1-6）。

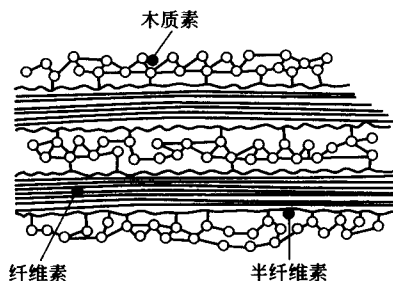


图 1-6 细胞壁组成示意

(1) 纤维素 纤维素 (cellulose) 是自然界中分布最广、数量最多的一种多糖，也是高等植物中最主要的结构材料。分子式可用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n 为聚合度) 表示。无论是形成煤炭腐植酸的造煤植物，还是制成生化腐植酸的秸秆等生物物质，几乎有 50% 的碳源于纤维素。纤维素的化学结构如图 1-7 所示。

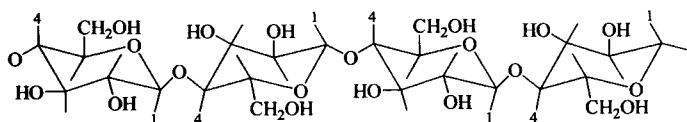


图 1-7 纤维素的化学结构

(2) 半纤维素 半纤维素 (hemicellulose) 是除纤维素和果胶以外的植物细胞壁聚糖。狭义的半纤维素系指 D-木糖的多聚物。

(3) 木质素 木质素 (lignin) 是最复杂的天然高聚物之一，其结构与天然纤维素及蛋白质相比，缺少重复单元间的规则性和有序性。大量的研究已经证明，木质素的先体是柏松醇 (I)、芥子醇 (II) 和香豆醇 (III) (图 1-8)；而从苯丙烷结构单元合成木质素大分子的途径则被证明为脱氢聚合 (图 1-9)。

(4) 果胶质 果胶类物质是一种胶状碳水化合物的复合体，与半纤维素一样同属于多糖类。在天然植物中，果胶质 (pectic substance) 的主要成分是半乳酸醛酸和果胶酸甲酯。