

全国第二次腐植酸化学学术讨论会

论文集

中国化学会

1981·11·太原

目 录

全国第二次腐植酸化学学术讨论会会议纪要(代序)

一、基础研究

- 吐鲁番风化煤黄腐酸的结构表征……中国科学院化学研究所 张德和 刘登良(4)
- 吐鲁番风化煤黄腐酸的结构研究(I)
……中国科学院化学研究所 张德和 刘登良 张文信 王光辉(11)
- 吐鲁番风化煤黄腐酸的结构研究(II)
……中国科学院化学研究所 张德和 刘登良 张文信 王文辉(16)
- 巩县风化煤黄腐酸的结构研究
……中国科学院化学研究所 张德和 刘登良 张文信 王文辉(22)
- 论腐植酸中的醌基……中国科学院化学研究所 郑平(24)
- 腐植酸核磁共振波谱的研究 II. 风化煤黄腐酸 ^{13}C 弛豫时间的研究
……河南化学研究所 陈荣峰 赵天增 余守志(31)
- 腐植酸核磁共振波谱的研究 III. 几种腐植酸的 ^1H -NMR谱和 ^{13}C -NMR谱
……河南化学研究所 陈荣峰 余守志 赵天增(35)
- 腐植酸核磁共振波谱的研究 IV. 几种甲基化腐植酸中各类碳的 T_1 值和相对含量
……河南化学研究所 陈荣峰 余守志 赵天增 林素凤 曹凯临(41)
- 风化烟煤稀硝酸氧化的研究 I. 制取硝基腐植酸的工艺条件与硝基腐植酸的结构特征……中国科学院山西煤炭化学研究所 孙淑和
成绍全 董庆年 吴奇虎(48)
- 风化烟煤稀硝酸氧化的研究 II. 结讲参数和平均分子结构单元的考察
……中国科学院山西煤炭化学研究所 成绍全 孙淑和 吴奇虎(61)
- 风化烟煤稀硝酸氧化的研究 III. 电化学分析法研究腐植酸及硝基腐植酸的酸性功能团
……中国科学院山西煤炭化学研究所 李善祥 孙淑和 吴奇虎
西安大学化学系 连建平(72)
- 风化烟煤稀硝酸氧化的研究 IV. 腐植酸及硝基腐植酸的溶液热化学性质
……中国科学院山西煤炭化学研究所 李善祥 吴奇虎
中国科学院青海盐湖研究所 霍宗奎 山东大学化学系 于建生(80)
- 腐植酸中酸性官能团相对位置的研究……中国科学院化学研究所 刘康德 郑平(88)
- 富里酸各酸性基团的当量点和质子化常数的同时电位测定
……郑州大学化学系 车得基 王蕾(95)
- 腐植酸钠的表观解离度……中国科学院南京土壤研究所 陆长青 朱燕婉(100)

- 水体腐植酸及其络合物 III 松花江腐植酸的提取、表征及与重金属的络合作用
中国科学院环境化学研究所 彭安 王文华(105)
- 黄腐酸与稀土金属离子络合行为的研究
中国科学院化学研究所 招禄基 张德和(106)
- 高压纸上电泳研究汞的络合水解状态
中国科学院环境化学研究所 庞淑薇 赵克熙(113)
- VPO法测多元有机酸和富里酸分子量的电离校正
郑州大学化学系 车得基 王桂华 王蕾(118)
- 腐植酸与二价铜、铅和镉离子的络合作用
山西大学化学系 马信忠 王争鸣 石敬民(122)
- 合成腐植酸“模型”的研究.....中国科学院化学研究所 刘康德 郑平(128)
- 黄腐酸金属络合物的X—射线光电子能谱(XPS)研究
中国科学院化学研究所 王殿勋 招禄基 张德和
 吉林化学工业公司研究所 陈传正 李少羽 康炳杰(133)
- 甲基化现县风化煤黄腐酸的研究(II)
河南化学研究所 林素凤 曹凯临 蔡名方 陈荣峰(140)
- 黄腐酸的选择性甲基化.....中国科学院化学研究所 张德和 刘登良(450)
- 用大同风化煤及其腐植酸处理含镍、含镉废水机理的考察
华东化工学院 余鋈扬 朱之培 陈丕亚 王曾辉(153)
- 黄腐酸的离子交换法分级.....华南师范学院 徐和德 黄玉萍(161)
- 醇溶腐植酸不同pH值沉淀分级的初步研究.....大同利群制药厂 穆为凡 常金萍(165)
- 海水腐植质的氨基酸组成
中国科学院海洋研究所 曹文达 纪明候 韩丽君(169)
- 底泥腐植酸在粘土矿物上的吸附特性.....中国科学院环境化学研究所 薛含斌(171)
- 风化煤中腐植酸存在形式的初步探讨.....河南化学研究所 王天立 杨文庆(177)
- 金属离子对风化煤黄腐酸的凝聚作用.....河南化学研究所 祁辉 王天立(183)
- 水体中腐植酸吸附剂的选择试验
中国科学院长春地理研究所 任淑芬 张学林(186)
- 富里酸分子量分布的探讨.....昆明植物研究所 张世聪(190)
- 硝基腐植酸铵的热稳定性及其在不同条件下受热后的质量变化
吉林省石油化工研究所 张久华 张立岩(193)
- 腐植酸中羰基、醌基对紫外和可见光谱的影响
中国科学院山西煤炭化学研究所 成绍鑫 孙淑和 吴奇虎(197)
- 腐植酸样品中天然放射性元素的测定方法.....生物物理所 马玉琴 于明珠整理(205)

二、工业应用

- 腐植酸在低压锅炉水中阻垢缓蚀作用的研究.....
 中国科学院山西煤炭化学研究所 吴家珊 潘允珍 刘程艳 张春爱(209)

大同风化煤净化含重金属离子废水的研究

.....华东化工学院 陈丕亚 杭月珍 余肇扬(219)

麻山风化煤处理单一金属废水和多金属复杂组分废水的研究

.....华东化工学院 王曾辉(231)

我国某些泥炭处理含铅、镉、锌、镍废水适应性的初步研究

.....华东化工学院 袁钧卢 朱之培 王曾辉 陈丕亚(243)

FH¹型腐植酸重金属废水净化剂对汞、镉、铅等金属离子吸附能力的研究

.....中国科学院地理研究所 巴音 王兰(249)

腐植酸系离子交换树脂治理无氰镀镉废水试验研究.....五机部第六设计院 赵钰(260)

粒状腐植酸碳质净化剂处理汞含废水

.....芜湖市环境保护监测站 李峰雷 芜湖市化工厂 忻元锡(263)

硝基腐植酸钠浮选胶磷矿

.....沈阳化工学院 王锡伍 秦玉秋 李淑凤(270)

高钙镁风化煤的酸洗和磺化

.....洛阳地区腐植酸研究所 高云彩 刘加龙(278)

三、农业应用

腐植酸氧化降解产物对土壤中磷的固定和植物吸收磷素的影响

.....北京农业大学 阎光第 杨志福 张振中 马义兵(282)

氚标记硝基腐植酸(NHA)及其进入植物体的研究

.....中国科学院原子能利用研究所 李京淑 杨秀

中国科学院原子能研究所 仪明光 北京农业大学 杨志福(289)

腐植酸对小麦临界期干旱生理调节作用的初步研究

.....河南生物研究所 许旭旦 诸涵素

河南省农科院 朱保本(296)

风化煤腐植酸改土效果 II. 几种风化煤与土壤复合程度的研究

.....中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所

李述刚 余其立 黄玉琳(302)

过度金属液相催化氨氧化法制高氮腐肥

.....广东省韶关地区工业科学研究所 曾德 宋瑞章 王晋良(306)

高氮腐氨对水稻的效果.....广东省韶关地区农科所 付美兰(312)

新疆风化煤对碱化土的解磷初报

.....中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所 李述刚 黄玉琳(315)

四、医药应用

黄腐酸钠对家兔血液流变性的影响.....袁申元 冯理达 翁维良 朱良湘 钱菊卿

- 刘城仪 王 怡 李素英 张国欣 王志彦 叶长生 申 容 付卫东(319)
- 泥炭腐植酸对大鼠慢性实验性胃溃疡愈合的影响
北京医学院 王德明 苏秉雯 王志均
 中国科学院化学研究所 张德和 郑 平 刘康德(326)
- 泥炭腐植酸钠对大鼠慢性实验性胃溃疡愈合的影响
北京海淀医院 苏秉文 锦州医学院 李彦 王景贵
 中国科学院化学研究所 张德和 郑 平 刘康德(331)
- 泥炭腐植酸对大鼠胃酸分泌的影响.....北京医学院 王德明 金文海 王志均
 中国科学院化学研究所 张德和 郑 平 刘康德(334)
- 泥炭腐植酸对小鼠胃肠推进运动的影响.....北京医学院 于吉人 顾猛进 王德明
 中国科学院化学研究所 张德和 郑 平 刘康德(337)
- 泥炭腐植酸对家兔血糖浓度的影响.....北京医学院 于吉人 王德明 顾猛进
 中国科学院化学研究所 张德和 郑 平 刘康德(341)
- 腐植酸对红细胞ATP酶活性的影响.....湛江医学院 凌光鑫 周克元 陈伟珠(344)
- 北京延庆泥炭腐植酸钠抗炎症作用的研究
北京医学院 孙曼琴 曹似兰 林志彬 刘喜成 焦 珂 丛 铮
 中国科学院化学研究所 张德和 郑 平 刘康德(348)
- 腐植酸抗炎作用的研究 二、生物检定方法与几个组份的抗炎作用
湛江医学院 郭澄泓 林振洪 黄锦杰 刘莎莎(352)
- 腐植酸抗炎作用的研究 三、“02”组分抗消化性溃疡作用的初步研究
湛江医学院 邢连影 郭澄泓 陈志东 吴崇杰(356)
- 北京延庆泥炭腐植酸钠对血清与肝脏旦白质合成及药物代谢功能的影响
北京医学院 孙曼琴 林志彬 关洪昌 焦珂(360)

编 后

根据“全国第二次腐植酸化学学术讨论会纪要”精神,本论文集由中国科学院山西煤炭化学研究所吴奇虎、中国科学院化学研究所张德和、郑平,河南化学研究所王天立等同志负责组稿审议。中国科学院山西煤炭化学研究所负责编辑、印刷、发行。参加编辑工作的主要有李善祥、赵冰清、李燕生、成绍鑫、孙淑和等同志。编辑出版中,承“燃料化学学报”编委徐晓同志多方指导和热忱帮助。朱凌浩同志曾协助审阅部分稿件,邢树福同志为论文集图表书写付出了辛勤劳动,王晓光同志对封面设计提供初稿。在编辑过程中还得到兄弟单位有关同志的大力协助,山西医学院印刷厂为论文集印刷出版、予以热情支持,在此一并表示感谢。由于我们水平所限,论文集的编辑定有不少缺点或错误,敬请广大读者不吝指正。

全国第二次腐植酸化学学术讨论会论文集编辑委员会。

一九八二年八月

全国第二次腐植酸化学学术讨论会

纪 要

(1981年11月20日太原)

一九七九年十月在郑州举行第一次全国腐植酸化学学术讨论会时,正值下达国务院200号文件。从那时起,国家对腐植酸的研究和应用更为重视,多次召开专业会议进行布置。国家经委、农委于一九八〇年六月召开了全国腐植酸工作会议,今年九月国家经委又召开了腐植酸工业应用经验交流会。其后各有关部门和省、市也召开了相应的会议,成立了有关泥炭和腐植酸方面的学术团体,加强了学术活动,举办短训班,出版有关腐植酸的刊物,组织参加国际学术会议,赴日考察,加强了国际间学术交流。当前国内腐植酸的研究和应用正在进入稳步发展的阶段,科研力量有所加强,许多单位近二年做了不少工作。为了交流研究成果,推动今后工作,根据郑州会议精神,组织了这次会议。

这次会议是由国家经委、中国科学院、中国化学会组织,得到山西省腐植酸领导小组的支持,由中国科学院山西煤化所、化学所、河南化学所等具体筹备,于一九八一年十一月十六日到二十日在太原晋祠招待所举行。到会的有二十个省、市、自治区七十一个单位,其中有三十个研究所(上次会议十六个)、十五所大专院校(上次七个)一百零四位代表(上次五十九人),包括化学、化工、土壤农化、医务、地理、环保等方面科技人员。山西省腐植酸领导小组组长、省计委副主任康宇同志在开幕会上讲了话,付省长霍泛同志会见了全体代表。会议期间,我国女排荣获世界冠军的消息传来,使与会代表受到鼓舞,表示要学习她们实干、苦干的作风。

这次论文自在今年五月份的“化学通报”上公开征集以来,共收到论文报告七十一篇(上次三十五篇),特约报告四篇,其中化学基础方面三十二篇,工业应用基础十七篇,农业七篇、医药十五篇。论文摘要在会议前汇集成二册,论文分别在全体或分组会上宣读,另外还安排了讨论时间。特约报告介绍了参加第六次国际泥炭会议和泥炭医药会议以及赴日本考察腐肥的情况,对国内腐植酸的工、农、医应用近况也作了介绍,使与会代表对国际、国内腐植酸的科研、利用动向有所了解。

这次会议宣读的论文有以下几个明显特点:

1. 结构研究方面取得了可观的进展。如黄腐植酸组成的分离鉴定取得比国外同类工作更细一些的结果,风化煤硝基腐植酸的制备条件和结构分析对生产实际有指导意义;对腐植酸的核磁谱研究比较系统深入;对碳、氢的归属作了初步的定量估算;对不同类型腐植酸的芳香碳和脂环碳的比例和官能团的配置也找到一些规律性的区别;对腐植酸的含氧官能团的性质、位置、解离、络合及络合物的结构和行为等方面都作了细致的探索并提出了一些新的见解,引起了热烈的争论。此外,对腐植酸的分级采用了一些

新的方法。

2. 不少现代物化分析手段和研究方法引入到腐植酸的研究中来。如色谱质谱联用, 核磁共振、电子能谱、电子显微镜、温度滴定等使基础研究较深入进行。

3. 科研队伍的质量有所提高。参加这次会议的代表中有付研究员、付教授以上的专家二十余人, 中青年的科技人员中有不少从事腐植酸科研已经多年, 他们兢兢业业、埋头苦干、有丰富的经验、精力充沛、是腐植酸科研队伍的骨干力量。还有六位是攻读有关腐植酸专业的研究生, 是科研队伍中新生力量。他们在会上宣读了论文, 受到代表们赞扬。

4. 腐植酸医药方面的基础研究也取得很好进展。腐植酸对血液的各种影响的研究是从未见诸国外文献的, 腐植酸钠对肝脏旦白质合成及药物代谢功能的影响, 对消炎和溃疡治疗机理等的研究也作了多方面的探讨。

5. 联系工业应用方面。如对腐钠用于锅炉防垢的机理作了较好的阐明, 受到国内的好评。对用于含有毒金属离子的废水处理方面的论文, 这次也比较多。并在技术上和机理上都进行了系统的研究, 正在迈向实际应用。

6. 联系农业实际效果的论文虽不是这次主要征集对象, 但宣读的论文涉及到一些有重要意义的问题, 如腐植酸类物质防止磷固定的问题, 腐植酸抗干热风机理, 用同位素标记法研究植物吸收腐植酸的过程, 煤炭腐植酸和土壤的复合、腐植酸刺激作用的结构因素的新见解以及不同原料腐植酸的生物活性等都得到与会代表的重视。

7. 水域中腐植酸的研究是第一次腐植酸化学会以后开始的, 进展也较快。已经找到了一种从极稀的水体中富集腐植酸的好方法, 对它们的结构作了初步表征, 并对它们的络合性能和与金属在水体中的积累迁移关系得出初步的研究结果。

总的说来, 这次会议无论在论文数量、论文质量以及参加人数上均有较大提高, 反映了我国腐植酸基础研究工作已比较扎实的有了良好的开端, 二年来所取得的成果是可喜的, 涉及到的都是带有根本性的、十分重要的问题。与会代表通过交流经验、互相学习, 讨论想法, 表示今后将加强协作。代表们满怀信心地展望今后将会有更多更好的论文发表, 特别是希望这些基础理论工作能在推动我国腐植酸用于工、农、医、环保等方面作出贡献。会议不足之处是在分组报告和讨论时, 分得太细, 如在农业、医药等方面所提出的一些共同性的化学问题, 不能充分交换意见, 如能组织一些小型的专业会议就更好一些。为了促进今后腐植酸科研工作的发展, 与会代表提出如下几项建议:

1. 希望国家经委对腐植酸的科学研究继续给予支持, 并根据资源、生产和应用的重点, 组织和落实科研项目。

2. 加强学术交流, 建议有关刊物选登腐植酸方面的稿件; 不定期地, 灵活地召开一些小型讨论会, 例如: “腐植酸的分子量测定”、“腐植酸的络合常数测定”等问题, 可以讨论得深入一些, 解决得具体一些。

3. 下次腐植酸化学学术讨论会建议在1984年召开, 并争取与第七次国际泥炭会议衔接, 以便可推荐论文去参加。请中国化学会列入学术活动计划, 委托中国科学院化学研究所筹备, 地点待定。

4. 建议成立编辑小组将这次会上宣读的论文, 进一步审编, 争取以论文集形式正式出版, 希望论文作者在今年年底以前把修改后的论文(字数限在五千字以内包括图表)

按出版要求，寄到太原中国科学院山西煤炭化学研究所。

5. 加强国际联系，积极创造条件争取参加有关的国际学术会议，有目的的组织科学家互访讲学，以及联合举行学术会议。

这次会议已完满结束，全体代表对使会议得以顺利举行的有关单位和会议工作人员所作的努力表示深切感谢。

全国第二次腐植酸化学学术会议

吐鲁番风化煤黄腐酸的结构表征

张德和 刘登良*

(中国科学院化学研究所)

存在于土壤、褐煤、风化煤、泥炭和江海湖泊中的黑腐酸(HA)和黄腐酸(FA),由于成因与腐植化条件的不同,在结构上可能反映出它们之间的差异。我们曾用化学分析、IR、UV、ESR和凝胶过滤、凝胶电泳、等电聚焦等方法对河南省巩县风化煤黄腐酸进行过综合性的表征^[1-3],介绍了它们的结构特征。吐鲁番风化煤黄腐酸(吐FA)是在很特殊的自然环境和条件下经强烈的氧化作用后形成的,因而不同于一般的风化煤FA。在对该FA初步表征的基础上^[4],本工作主要以甲基化后的FA(吐MFA)进一步进行结构表征,同时提出了初步看法。

实验与方法

样品的来源与制备

吐鲁番黄腐酸 由新疆吐鲁番地区化工厂提供的药用FA,含量在98%以上。

吐鲁番甲基化黄腐酸 将1克吐FA溶于20毫升的无水甲醇中,冷却至0°C,加入由10克亚硝基脒制得的 CH_2N_2 -乙醚溶液^[5],并保持在0°C反应24小时。减压蒸去溶剂后,再用 CH_2N_2 重复反应二次直到产物的甲氧基含量不变为止。减压蒸去溶剂。

吐鲁番甲基化黄腐酸的分级

硅胶柱层法 将50克已活化的硅胶用湿法装填在300×25毫米的层析柱中。以1.13克吐MFA溶于少量氯仿中并加到层析柱上,依次用250毫升的氯仿、乙酸乙酯、丁酮和无水甲醇淋洗。收集到的各淋洗液在旋转蒸发器内减压蒸去溶剂。分级得到S1—S4四个级分,样品保存在 P_2O_5 干燥器中。

溶剂梯度淋洗分级 将氯仿和己烷配成不同比例的混合溶剂,然后按文献[1]的方法进行分级,共得G1—G12十二个级分。

吐鲁番黄腐酸和甲基化黄腐酸的表征

元素组成,官能团分析,IR,ESR,E4/E6,数均分子量($\bar{M}_n$),凝胶电泳和等电聚焦的测定方法详见以前的工作

^1H -NMR的测定 吐FA以DMSO- d_6 为溶剂配成浓度为50毫克/0.5毫升的溶液。溶液在56°C的真空干燥器中加热除痕量水后,用250兆高分辨核磁共振仪(CAMECA RMN-250)以HMDS为外部参考,在0-20PPm范围内扫描,测定后的样品再用 D_2O 进行交换并再扫描一次。吐MFA的G3级分用 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 为溶剂,G11级分

用 CDCl_3 为溶剂, 分别配成浓度为25毫克/0.5毫升的溶液, 并在0—10ppm范围内扫描。

结果与讨论

表1汇集了吐FA和经 CH_2N_2 甲基化后表征得到的部分结果。

表1 吐FA和吐MFA的表征结果

样 品	数 均 分子量 ($\bar{M}_n$)	元素组成%			官能团含量, 毫克当量/克					自由基, 自旋数/克	$\frac{E_4}{E_6}$
		C	H	N	总 酸基	-COOH	酚-OH	醇-OH	-OCH ₃		
吐FA	426	50.70	3.15	1.59	10.7	9.1	1.6	0.2	0	1.7×10^{16}	3.83
吐MFA	618	67.20	4.70	1.43	未测	未测	未测	未测	8.97	1.06×10^{16}	未测

与过去曾表征过的巩县(河南)风化煤FA[1]和晋城(山西)风化煤FA[7]相比较, 吐FA的 $\bar{M}_n$ 、C/H(原子比)与自由基含量都相对地要小些, 而羧基含量与 E_4/E_6 则明显地要大些。图1是吐FA与巩县FA在20%聚丙烯酰胺凝胶上的电泳图。吐FA只有c, d, e三条属于小分子量组分的区带, 而巩县FA还有b, b'二条属于中等分子量组分的区带[3]。图2是上面二种FA在聚丙烯酰胺凝胶上的等电聚焦图。吐FA有十条左

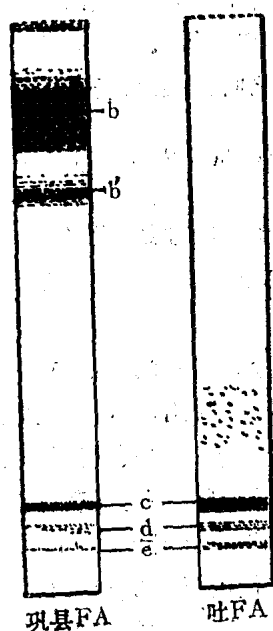


图1 巩县FA和吐FA在20%聚丙烯酰胺凝胶上的电泳示意图

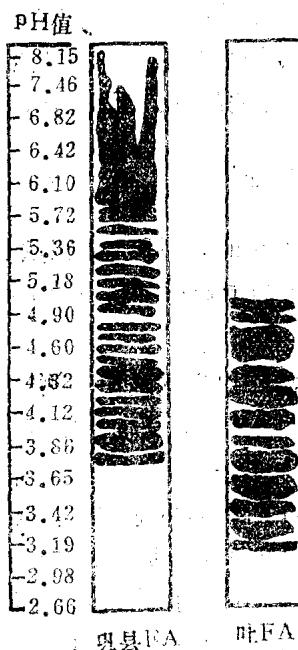


图2 巩县FA和吐FA在聚丙烯酰胺凝胶上的等电聚焦示意图

右的色带集中在pH3.2~5.00小范围内,而巩县FA有更多的色带分布在 pH3.85~8.15 范围内,说明前者所含的组分相对地要简单些,而且含有较多的、 pK_2 较小的 酸性基团。

吐FA在甲基化后,它的甲氧基含量由原来的0增加到8.97毫克当量/克,因而 $\bar{M}_n$ 也相应地自426增加到618。FA经甲基化后,大大地改进了它在 很多有机溶剂中的溶解性,同时也消除了存在于FA分子间的氢键作用以及它与其它物质间的作用,因而非常有利于组分的分离、分级与结构表征。依次用氯仿、乙酸乙酯、丙酮与甲醇四种洗提液在硅胶填装的层析柱上将吐MFA进行洗提,可以得到S1—S4四个级分。它们的表征结果列于表2。从表上可以看到各个级分的 $\bar{M}_n$ 随洗提液能力的增强而上升。 $\bar{M}_n$ 为548的S1级分占吐FA总量的70%左右

表2 吐MFA用硅胶柱层析分级得到的各级分的表征结果

级 分	洗提的溶剂	$\bar{M}_n$	元素组成, %			-OCH ₃ 含量, 毫克当量/克	级 分 重 量	
			C	H	N		毫克	%
S1	氯 仿	548	57.92	4.82	1.02	9.72	798.2	70.0
S2	乙酸乙酯	773	57.62	4.72	1.78	8.00	188.0	16.5
S3	丙 酮	850	55.71	5.05	2.55	7.06	66.4	5.8
S4	甲 醇	1330	43.89	3.95	3.54	5.79	88.8	7.7

依次用不同配比的氯仿—己烷混合溶剂对同一吐MFA进行溶剂梯度淋洗分级,可以分成G1—G12十二个分子量有序递增的级分。表3是各个级分的表征结果。从上面二种分级方法的效果来看,后一种显然要优异得多。同时,它从4.54克吐MFA中回收得到总量为4.525克的级分。因而利用表3所列的数据并考虑到每一级分仍然是多

分散的,采用 $\frac{1}{2}W_j + \sum_{i=1}^{j-1} W_i$ 与 $\bar{M}_n$ —作图[8] (式中 $W, W_j \dots$ 是 $i, j \dots$ 级分的重量

分数)就能得到的吐MFA累积重量分布曲线和微分重量分布曲线(图3)。从图上所求出的吐MFA的重均分子量($\bar{M}_w$)为705,所以 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.14$,说明分级效果是很好的。

凝胶过滤法已广泛地用于测定HA与FA的分子量分布[9-15]。但在前一工作中[16]我们已证明HA与FA在葡聚糖凝胶上有异常的排阻与吸附作用,因而得到的凝胶色谱图不能真正反映它们的分子量分布。FA经甲基化后,分子间的氢键作用以及它们与凝胶间的相互作用就明显地被减弱甚至消除,因而用有机溶剂洗提时能获得合理凝胶色谱图。图4(a)和(b)是吐MFA在甲基化的葡聚糖凝胶(Sephadex G-25和LH-20)[17]填充柱上用氯仿作为洗提液得到的凝胶色谱图。它们的形状完全一样。样品在G-25和LH-20二种胶的分离范围(分子量100~5000)内,即在该胶空隙容积(V_o)与总床容积(V_t)之间,基本上全部洗提出来。凝胶过滤法与溶剂梯度淋洗分级法的分级原理是不同的,但从这两种方法测得吐MFA的分子量分布曲线是相吻合的。

表3 吐MFA用溶剂梯度淋洗分级得到各级分的表征结果

级 分	溶 剂 氯仿：己烷	$\overline{M}_n$	元 素 组 成，%			级分重量		自由基，
			C	H	N	克		自旋数/克
G 1	0：100	未测	55.77	4.92	1.20	0.0221	0.49	—
G 2	5：95	340	56.76	5.73	1.08	0.2929	6.47	—
G 3	8：92	362	56.31	4.98	1.24	0.2170	4.79	—
G 4	10：90	472	55.77	4.92	1.20	0.2940	6.50	—
G 5	15：85	523	57.27	4.88	1.13	0.6720	14.86	—
G 6	20：80	663	57.58	4.84	1.50	0.9027	19.95	—
G 7	30：70	834	56.94	4.32	1.44	1.2156	26.87	—
G 8	40：60	1164	56.69	4.25	1.78	0.5588	12.35	1.2×10^{18}
G 9	50：50	1700	56.82	4.44	1.97	0.0785	1.73	3.52×10^{18}
G10	60：40	2211	54.62	4.44	2.02	0.0717	1.58	3.93×10^{18}
G11	80：20	5597	51.14	3.98	1.74	0.1320	2.92	4.12×10^{18}
G12	100：0	6601	49.56	3.41	1.57	0.0674	1.49	4.37×10^{18}

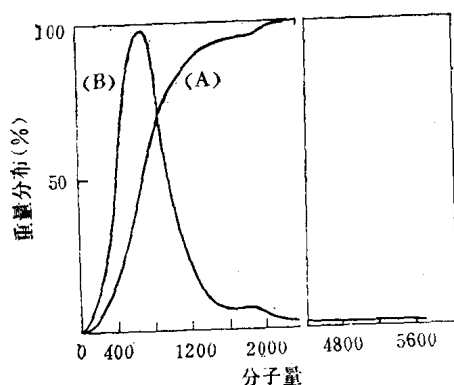


图3 吐FA的累积重量分布曲线 (A) 和微分重量分布曲线 (B)

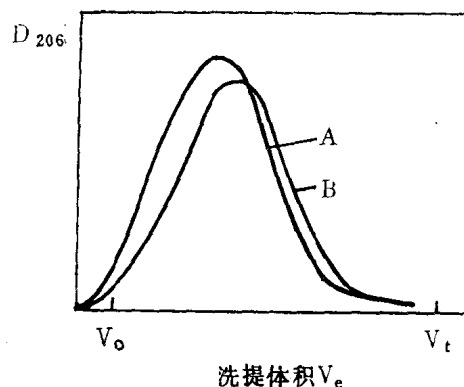


图4 吐MFA在甲基化的葡聚糖凝胶 Sephadex G—25 (A) 和 LH—2 (B) 上的凝胶色谱图

吐MFA的各个级分的红外光谱(图5和图6)都很相似,只是级分G7—G12的谱图上表征苯环 $D_c=c$ 的 1600厘米^{-1} 吸收带随着级分的 $\overline{M}_n$ —的增大有所增强,并向 1630厘米^{-1} 高波数位移。此外,属于 $-\text{CH}_2$ 的 1350 , 1480 与 2890厘米^{-1} 各条吸收带的强度也有增强。从大量有关芳香环碳氢化合物的标准红外光谱图[18]中,可以看到单苯环化合物的 $D_c=c$ 一般都在 $1600\sim 1615\text{厘米}^{-1}$,而二个以上的,特别是三个以上的稠环化合物的 $D_c=c$ 则大都在 $1620\sim 1635\text{厘米}^{-1}$ 。因此很可能G1—G7级分都是单苯环化合物,而G7以后的几个级分有可能含有一些稠环结构。

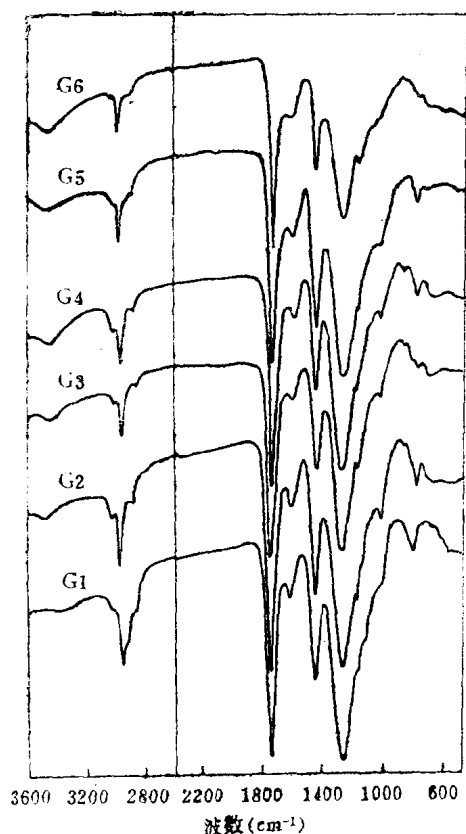


图5 吐MFA线分子G1—G6的红外光谱图

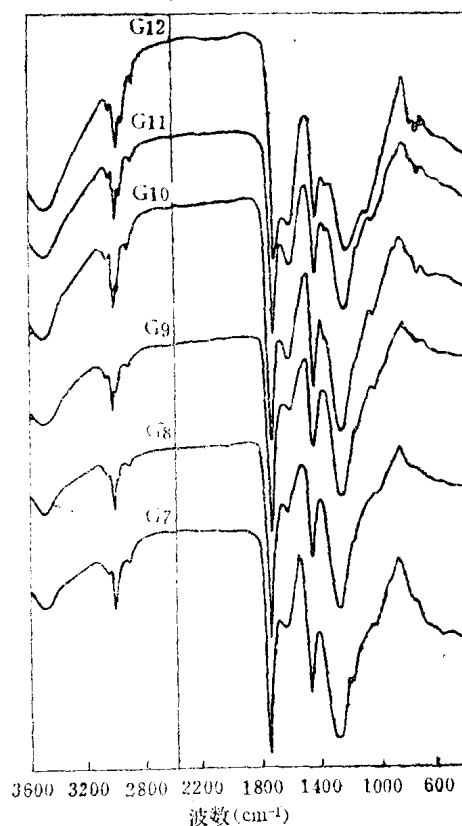


图6 吐MFA级分子G7—G12的红外光谱图

与巩县FA和MFA不同, 不论吐MFA的分子量是大或小, 在 1660 cm^{-1} 处都没有出现吸收带。有人[19,20]认为这条谱带属于没有氢键结合的 酞基的 $\text{Dc}=\text{o}$ 。我们对此

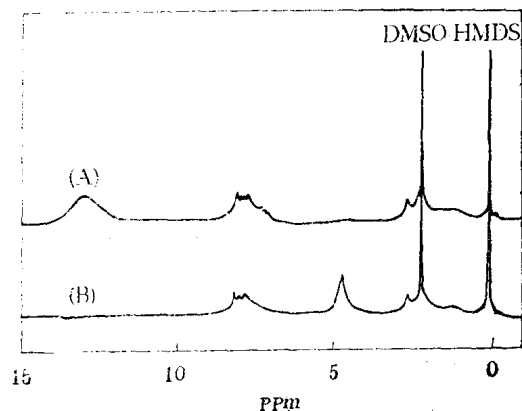


图7 吐FA¹H-NMR谱图(A)原料吐FA溶於DMSO-d₆ (浓度为100mg/ml) (B) 用D₂O交换后

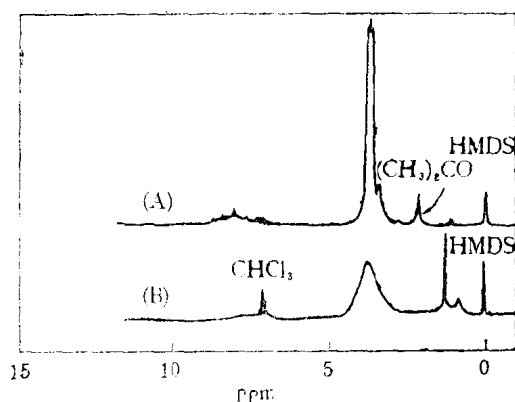


图8 吐MFA级分子G3和G11的¹H-NMR谱图(A) G3, 溶於 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (浓度为50mg/ml) (B) G11, 溶於 CDCl_3 (浓度为50mg/ml)

谱带的归属曾提出了异议⁽¹⁾。从吐MFA的谱图分析结果中我们再次证实 1660厘米^{-1} 的吸收带与醌基无直接联系。

吐FA的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图7)上清晰地显示出有四个峰,其中 2.5 ppm 来源于溶液中残留的DMSO, 13 ppm 属于各种羧基和与羰基邻位的酚羟基的质子峰^[21]。当用 D_2O 交换后,此谱带就消失,同时在 4.7 ppm 出现了HDO的峰。 $0.8\sim 2.4\text{ ppm}$ 的平坦弱峰属于各类饱和碳原子上的氢的吸收峰^[22]。在 2.8 ppm 有一个尖锐的但较弱的峰,很可能属于强烈拉电子基团取代的苯环上取代甲基或其它类型的质子吸收。以 8 ppm 为中心的谱带最有可能是苯环上的质子和碳—碳双键上的质子的吸收^[23]。当用 D_2O 交换以排除微量水和酚羟基的可交换质子对这一谱带的干扰后,此谱带的相对面积及形状并没有产生明显的改变,只是 $7.0\sim 7.5\text{ ppm}$ 处的小峰消失了。这充分说明吐FA中确实存在芳香环结构,而且芳香质子的吸收强度比脂肪质子的吸收强度要强得多,进一步证实了吐FA是以芳香结构为主的结构特点。反之,土壤FA、海洋沉积物中的FA和天然水中的FA的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图^[24-26]上明显地呈现出脂肪链的结构。吐MFA的 $^1\text{H-NMR}$ 有明显的不同,图8是小分子量级分G3与大分子量级分G11的谱图。前者在 0.8 , 1.2 和 2.5 ppm 附近只有微弱的峰,而在 $3\sim 4.2\text{ ppm}$ 处有很强的属于各种 OCH_3 的谱带及以 8 ppm 为中心的芳香质子的谱带。后者在 $0.8\sim 1.2\text{ ppm}$ 处有显著的脂肪链— CH_3 和— CH_2 的吸收,其强度大于 8 ppm 的芳香质子的吸收。以上结果说明分子量大的级分中具有更多的脂肪结构特点,这与红外光谱和元素分析结果吻合。

吐FA的自由基含量比巩县FA的以及一般FA的[4]要低一个数量级左右。甲基化后,吐MFA的自由基含量会增大6倍,但级分G1—G7在ESR谱图上都不出现自由基的信号, G8—G12的自由基含量则随分子量的增大而增多。

综合以上各项表征结果,可以推断吐FA的整体结构要比巩县FA简单,特别是吐FA的小分子量级分必然是由缩合程度很低的芳香族化合物所构成。关于该FA的小分子量级分中的各个组分的分离及其结构研究正在进行中。

致谢: 凝胶电泳、等电聚焦和分子量测定分别由卢世琳和杨国仪同志帮助进行。核磁共振谱和元素分析由陈德俊同志和元素分析组测定, 谨致谢意。

参 考 文 献

- (1) 张德和, 宋恩兰, 杨国仪, 秦文懋, 李允阁, 化学学报, 39, 401 (1981).
- (2) 张德和, 戴慕伉, 招禄基, “腐植酸化学学术讨论会论文集”, (1979) 郑州, 82页
- (3) 张德和, 卢世琳, 同上90页.
- (4) 刘康德, 郑平, 燃料化学学报, 8, 1 (1980).
- (5) Bolatt, A. H. (ed.) “Organic Synthesis”, Collective Vol, John. Wiley, New York, Vol. II, 165 (1943).
- (6) 张德和, 杨国仪, 宋恩兰, 秦文懋, 化学通报[11], 17 (1981).
- (7) 张振桴, 董庆年, 吴奇虎, “腐植酸化学学术讨论会论文集”, (1979) 郑州, 30页,

- (8) 张德和, 陈康, 钱人元, **化学学报**, 21, 63 (1955).
- (9) 成绍鑫, 孙淑和, “**腐植酸化学学术讨论会论文集**”, (1979) 郑州, 60页.
- (10) 陈荣峰, 王天立, 林素凤, 王栓柱, 同上, 52页
- (11) Sohnitzer, M. and Skinner, S. I. M., “**Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies**”, IAEA, Vienna, 1968, P. 41.
- (12) Gjessing, E. T. **Nature**, 208, 1091 (1965).
- (13) Posner, A. M., *ibid*, 198, 116 (1963).
- (14) Goh, K. M. and Reid, M. R., **J. Soil Sci**, 26, 207 (1975).
- (15) Tan, K. H. **Plant Soil** 48, 89 (1977).
- (16) 张德和, 戴慕仇, 李允阁, 李晋, “**腐植酸化学学术讨论会论文集**”, (1979) 郑州, 73页.
- (17) 张德和, 刘登良, 未发表.
- (18) Pouchert, C. J., “**The Aldrich Library of Infrared Spectra**”, Aldrich Chemical Co. Ltd., 1970.
- (19) Mathur, S. P., **Soil Sci**, 113, 136 (1972).
- (20) Rashid, M. A., *ibid*, 113, 181 (1972).
- (21) Silverstein, R. M. and Bresser, G. C., “**Spectrometric Identification of Organic Compounds**”, John Wiley, New York, 1974.
- (22) Stuermer, D. H. and Payne, I. R., **Geochim. Cosmochim. Acta**, 40, 1109 (1976).
- (23) Ruggiero, P. and Interesse, F. S., *ibid*, 43, 1771 (1976).
- (24) Ruggiero, P., Sciacovelli, C. and Interesse, F. S. *ibid*, 43, 1771 (1979).
- (25) Hatcher, P. G., Rowan R. and Mattingly M., A., **Org. Geochem.** 2, 77 (1980).
- (26) Sposito, G., Holzclaw, K. M. and Baham, J., **Environ. Sci. Tech.** 12, 931 (1978).

吐鲁番风化煤黄腐酸的结构研究(I)

张德和 刘登良 张文信 王光辉

(中国科学院化学研究所)

各种不同来源的腐植酸(包括黑腐酸HA和黄腐酸FA)通过化学与物理的表征能显示出它们结构上的一些差异,但仍不能揭示出它们的基本结构特点^[1-5]。迄今为止,还没有一种HA或FA的结构已被完整地确定。Schnitzer等^[6-8]发展了一整套包括将FA甲基化,然后经不同的溶剂萃取,薄层色谱分离和气相色谱/质谱(GC/MS)鉴定其分离物的方法。他们成功地从一种灰壤FA中分离与鉴定出了(a)烷烃类;(b)脂肪酸类;(c)邻苯二甲酸酯类;(d)苯羧酸类和(e)酚酸类等化合物^[7],占所研究的FA总量中的1%左右。根据FA中含有廿余种苯羧酸和酚酸,Schnitzer^[8]提出了一个以这二类化合物作为“积木”(building blocks)并通过氢键将它们连在一起的FA结构模型。可惜这个方法在分离过程中样品的损失较多(达50%以上),同时只能鉴定FA中极少一部分的组分,因而未见有人采用这方法来研究其它FA的结构。

关于风化煤HA和FA的组分研究,Karavaev^[10]对永冻层风化煤中的水提取物用纸色谱法和采用多种展开剂分离和鉴定出了甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、草酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、酒石酸等大量脂肪酸以及少量的苯甲酸,羟基苯二酸和酮酸。Sary masakov^[11]对Kara-Kiccho风化煤的氧化产物用纸色谱分离和鉴定出了一些脂肪族的和芳香族的多元酸。Maximov^[12]对煤在低温下(永冻层)风化过程中产生的水溶性有机酸,用氧化硅薄层色谱法并采用9种不同的展开剂分离与鉴定出了11种苯羧酸和酚酸。这些早期工作所研究的物质实际上不是经碱溶酸析得到的HA和FA。在定性和定量方面都是比较初步与粗糙的,方法也较繁琐。

在前一工作中^[4]对吐鲁番MFA的研究结果表明:这种FA含有较大量的分子量较低的组分。在本工作中我们参考Schnitzer的基本方法,但在分离和分级上作了改进,使吐MFA中29%的组分得到鉴定,对它的结构有了进一步的介。

实验部分

样品的来源与制备

吐FA由新疆吐鲁番地区化工厂提供的药用FA。其含量达98%以上。

吐MFA^[4]将吐FA溶于无水甲醇,用 CH_2N_2 乙醚溶液于0℃重复进行三次甲基化反应,直到其 OCH_3 含量不变为止。甲基化反应的收率是定量的。

标准化合物 1,2,4-苯三酸, 1,2,3,4-苯四酸, 1,2,3,5-苯四酸, 苯五酸和苯六酸由Schnitzer教授(加拿大农业部化学与生物研究所)惠赠。这些酸由我们用 CH_2N_2 甲基化制得相应的甲酯。4-甲氧基-1,3-苯二酸二甲酯和3-甲氧基-邻苯二甲酸二甲酯由2,4-二甲基酚和2,3-二甲基酚按文献方法^[13]合成。3-甲氧基-1,2,4-苯三酸三甲酯, 2-甲氧基-1,3,5-苯三酸三甲酯, 4-甲氧基-1,2,3-苯三酸三甲酯分别由3,5-二甲基酚, 2,3-二甲基酚, 2,4-二甲基酚, 3,4-二甲基酚, 2,5-二甲基酚按文献方法^[14-17]合成。

吐MFA的分级^[4]

将吐MFA在硅胶柱上分别用氯仿, 乙酸乙酯, 丙酮和无水甲醇四种不同极性溶剂洗提。洗出液用旋转蒸发器减压蒸去溶剂后所得S1—S4四个级分, 回收率达98.7%。

将吐MFA用溶剂(氯仿/己烷)梯度淋洗分级法分成G1—G12十二个级分, 回收率达99%。

吐MFA的色谱/质谱分析

吐MFA的低分子量S1与G1—G6级分先在Chrom-4气相色谱仪上进行条件试验, 然后在Pye-Unicom104气相色谱仪上与质谱仪联用。色谱柱用1800×1.5毫米的不锈钢柱, 内装以涂有4%OV-11的Chromosorb W(AW)DMCS(60—80目)。色谱柱与热导池相联, 并用氦气作为载气, 气体流速为20毫升/分。柱温先在160℃恒温2分钟, 然后以5℃/分的程序升温速度提升到220℃, 并在此温度下恒温。

与色谱仪相联用的是AEI—MS50高分辨质谱仪。电子能量选用70ev, 离子源温度为170℃。硅薄膜分离器的界面温度控制在150℃。

在进行色谱定量时, 我们采用已知量的标准化合物在色谱图上标定的方法, 由此求得各个色谱峰的面积与样品量的对应关系。不同标准化合物的定量因子非常接近, 因而可以取其平均值来标定没有标准样品的一些色谱峰。

结果与讨论

FA分子上有为数众多的羧基与羟基在甲基化后不仅改进了分子在有机溶剂中的溶解性, 有利于用有机溶剂体系进行分离和分级, 同时也为用气相色谱进行组分分离提供了可能性。用不同的极性溶剂洗提吐MFA得到的S1—S4级分中, 只有S1级分($\bar{M}_n = 548$)^[4]能在220℃的色谱柱温下出峰, 其余的三个级分则因分子量较大而缺乏挥发性。图1是S1级分的气相色谱图。用溶剂梯度淋洗分级得到的12个级分中, 分子量较小的G1到G6($\bar{M}_n = 300—660$)^[4]可以在气相色谱柱上分离。有意义的是S1与G1—G6的各个色谱图中所出现的峰的数目以及每个峰的保留时间都是一样的。所不同的是各个峰的相对高度(即有关组分的含量)则随各个级分的 $\bar{M}_n$ 的不同而发生有规律的变化。 $\bar{M}_n$ 大的级分的色谱图中, 保留时间长的色谱峰的相对高度就相应地也要高些。同时, 各个级分中不能在色谱条件下挥发的部分也随级分的 $\bar{M}_n$ 的增大而增多。根据上述实验结果, 我们只需选择一个代表性的级分, 即S1级分, 进行色谱的定性与定量分析就可以确定吐MFA中这一部分组分的结构及其相对含量。