

1955—1979

腐植酸化学文摘

黄永奎 编

科学出版社

腐植酸化学文摘

(1955—1979)

黄永奎 编

科学出版社

1982

内 容 简 介

本书是从 580 种国内外期刊中搜集的近 25 年 (1955—1979) 以来有关腐植酸化学的研究与应用方面的文摘, 共 2000 余条。内容包括腐植酸的结构、性质、制备、分离与应用。应用方面包括腐植酸类肥料和饲料等在农业上的应用; 腐植酸在工业上的应用, 如腐植酸在电池、电镀、硅酸盐、耐火材料、陶瓷、水泥、混凝土、原子能、煤炭、采掘、石油钻井、冶炼、机械、有机合成、医药、染料、橡胶、木材、造纸、食品、皮革和其他轻工方面的应用。

本书对于从事腐植酸的科研、教学、生产和应用的工作者有参考与实用价值。

腐植酸化学文摘

(1955—1979)

黄永奎 编

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982 年 2 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1982 年 2 月第一次印刷 印张: 18 1/2

印数: 精: 1—1,300

插页: 精 2

平: 1—1,150

字数: 537,000

统一书号: 13031·1782

本社书号: 2423·13—4

定价: 布脊精装 3.40 元
平 装 2.90 元

前 言

腐植酸的研究,已有将近二百年的历史。在此期间,通过对腐植酸的研究与应用已积累了大量丰富的知识。然而,就腐植酸的化学实体、生成机理、功能与结构而论,仍有许多不明之处。而且,就已获得的大量知识而论,也有混乱或自相矛盾的情况。可以说,腐植酸化学仍处于未成熟的阶段,还没有建立起一个统一的科学体系。自五十年代以来,无论在国内或国外,对腐植酸的研究颇为活跃,而且在基础科学与应用科学高速发展的前提下,腐植酸化学正趋于建立统一的科学体系。展望未来,腐植酸化学的研究与应用是令人兴奋的,这将对我国农业、工业、环境保护和医学的发展产生重大影响。

为促进我国腐植酸化学的研究与应用的发展,我们选编了这本腐植酸化学文摘。本书摘自1955—1979年我国公开发行的有关刊物和美国化学文摘、苏联化学文摘与日本化学总览(后改为日本科学技术文献速报,国内和国外化学、化学工业编)等。文摘内容包括近25年以来腐植酸化学的研究与应用的主要文献。

在本书编写过程中,有胡俊龄、邓少霖、吴初茂、陶余炯、宋秉蔚和严舫等同志参与部分文摘的检索和翻译工作,并得到刘康德、陈步时、郑平和张德和等同志的帮助,对此表示感谢。

由于时间仓促、水平所限,不妥之处在所难免,敬希读者批评指正。

目 录

一、综 述

1-1 腐植物质	1
1-1-1 土壤腐植质	8
1-1-2 腐植土	14
1-1-3 沉积物中腐植质	17
1-1-4 水中腐植质	18
1-1-5 其他腐植质	19
1-2 纤维素、木素	22
1-3 泥炭	24
1-4 煤	33
1-4-1 风化煤	36
1-4-2 氧化煤	37
1-4-3 褐煤	38

二、腐植酸、富里酸

2-1 腐植酸	41
2-1-1 土壤腐植酸	46
2-1-2 木素腐植酸	56
2-1-3 泥炭腐植酸	57
2-1-4 煤腐植酸	58
2-1-5 霉菌腐植酸	62
2-1-6 人造腐植酸	63
2-2 富里酸	67

三、腐植酸结构与化学组成

3-1 腐植酸结构	72
-----------------	----

3-2 腐植酸化学组成	83
3-2-1 腐植酸元素组成	91
3-2-2 腐植酸结构的官能团	94

四、腐植酸性质

4-1 物理性质	108
4-2 化学性质	109
4-2-1 离子交换性质	113
4-2-2 与有机化合物的反应	118
4-2-3 与金属及其化合物络合	124
4-2-3-1 金属	124
4-2-3-2 铜	127
4-2-3-3 锰	129
4-2-3-4 铅	129
4-2-3-5 铁	130
4-2-3-6 钴	133
4-2-3-7 钒	134
4-2-3-8 汞	134
4-2-3-9 铈	134
4-2-3-10 铀	135
4-2-3-11 锌	136
4-2-3-12 金属离子	136
4-2-3-13 金属盐	141
4-2-3-14 粘土	143
4-2-3-15 蒙脱土与蒙脱石	145
4-2-4 腐植酸与其他物质的作用	146
4-2-5 氧化	151
4-2-6 还原	155
4-2-7 降解	159
4-2-8 碳化	168
4-3 物化性质	168
4-3-1 分子量	180
4-3-2 电化学性质	184

4-3-3	光化学性质	187
4-3-4	胶体化学性质	189
4-3-5	溶解性质	194
4-3-6	吸附性质	198
4-3-6-1	对除草剂、除莠剂和杀虫剂的吸附	200
4-3-6-2	对 NH_4 的吸附	202
4-3-6-3	对钙、钛、铜、镉、镓及其他金属的吸附	203
4-3-6-4	对铀和其他放射同位素的吸附	205
4-3-6-5	对其他物质的吸附	207
4-4	生化性质	214

五、腐植酸的制取

5-1	碱处理	225
5-1-1	土壤碱处理	225
5-1-2	泥炭碱处理	226
5-1-3	煤碱处理	230
5-1-4	其他物质碱处理	240
5-2	酸处理	241
5-3	氧化	242
5-3-1	空气氧化	251
5-3-2	加压氧化	253
5-3-3	催化氧化	254
5-3-4	电解氧化	255
5-3-5	硝酸氧化	256
5-3-5-1	泥炭硝酸氧化	256
5-3-5-2	煤硝酸氧化	257
5-3-5-3	聚氯乙烯硝酸氧化	268
5-4	氯化	269
5-5	精制	271
5-6	灰分	272
5-7	分离	272
5-7-1	酸碱处理法	272
5-7-2	离子交换法	277

5-7-3	冷冻法	277
5-7-4	超声波法	278
5-7-5	浮选分离与分散法	279
5-7-6	其他分离法	280
5-8	分级	281

六、腐植酸的分析与鉴定

6-1	腐植酸的分析	288
6-2	腐植酸的测定	292
6-2-1	土壤腐植酸的测定	295
6-2-2	泥炭腐植酸的测定	297
6-2-3	煤腐植酸的测定	299
6-2-4	水中腐植酸的测定	301
6-2-5	其他腐植酸的测定	303
6-2-6	官能团的测定	304
6-2-7	高锰酸钾氧化法	309
6-2-7-1	土壤腐植酸高锰酸钾氧化	310
6-2-7-2	泥炭腐植酸高锰酸钾氧化	314
6-2-7-3	煤腐植酸高锰酸钾氧化	315
6-2-7-4	水中腐植酸高锰酸钾氧化	371
6-2-8	焦磷酸钠法	319
6-2-9	还原滴定法	321
6-2-10	胶态滴定法	322
6-2-11	离子交换滴定法	322
6-2-12	高频滴定法	323
6-2-13	电导滴定、电位滴定法	324
6-2-14	酸碱滴定和量热滴定法	329
6-2-15	电子显微镜法	329
6-2-16	极谱法	331
6-2-17	渗析法	332
6-2-18	光谱法	333
6-2-18-1	土壤腐植酸光谱	334
6-2-18-2	泥炭腐植酸光谱	337
6-2-18-3	煤腐植酸光谱	338

6-2-18-4	合成腐植酸光谱	339
6-2-18-5	其他腐植酸光谱	340
6-2-19	紫外光谱法	342
6-2-20	比色法	343
6-2-21	红外光谱法	344
6-2-21-1	土壤腐植酸红外光谱	345
6-2-21-2	泥炭腐植酸红外光谱	350
6-2-21-3	煤腐植酸红外光谱	352
6-2-21-4	沉积物中腐植酸红外光谱	356
6-2-21-5	合成腐植酸红外光谱	356
6-2-21-6	其他腐植酸红外光谱	357
6-2-22	萤光法	359
6-2-23	X 射线谱分析	360
6-2-24	X 射线小角衍射	362
6-2-25	色谱法	363
6-2-25-1	柱型色谱分离法	363
6-2-25-2	吸附色谱法	366
6-2-25-3	纸色谱	366
6-2-25-4	薄层色谱	369
6-2-25-5	气相色谱与质谱	369
6-2-25-6	气-液色谱	371
6-2-25-7	凝胶色谱法	372
6-2-26	电泳	376
6-2-27	顺磁共振	382
6-2-27-1	土壤腐植酸顺磁共振	382
6-2-27-2	泥炭腐植酸的顺磁共振	385
6-2-27-3	煤腐植酸的顺磁共振	387
6-2-28	核磁共振	389
6-2-29	差热分析	390
6-2-30	量热滴定	392
6-2-31	胶滤法	392
6-2-32	超离心法	398
6-2-33	粘度法	399

6-2-34 冰点下降法.....	400
-------------------	-----

七、腐植酸的应用

7-1 在农业方面的应用	402
7-1-1 土壤改良剂	403
7-1-1-1 土壤改良剂的施用与效能	403
7-1-1-2 泥炭土壤改良剂	404
7-1-1-3 煤土壤改良剂	405
7-1-1-4 纤维素、木素腐植酸土壤改良剂.....	407
7-1-1-5 废纸浆土壤改良剂	408
7-1-2 腐植酸类肥料	408
7-1-2-1 草炭肥料	418
7-1-2-2 泥炭肥料	419
7-1-2-3 煤肥料	421
7-1-2-4 其他有机肥料	422
7-1-2-5 腐植酸类肥料的制造	424
7-1-2-6 腐植酸铵肥料	435
7-1-2-7 腐植酸钠肥料	447
7-1-2-8 腐植酸磷肥料	449
7-1-2-9 其他腐植酸盐肥料	452
7-1-2-10 腐植酸复合肥料.....	453
7-1-2-11 硝基腐植酸肥料.....	456
7-1-2-12 腐植酸类肥料的施用方法.....	467
7-1-2-13 腐植酸类肥料对植物的作用机制.....	470
7-1-2-14 活化磷.....	472
7-1-2-15 腐植酸类肥料的肥效.....	475
7-1-3 腐植酸类植物激素	492
7-1-4 农药	496
7-1-5 除草剂	498
7-1-6 种子涂敷剂	498
7-1-7 落叶活化剂	498
7-1-8 腐植酸类饲料	499
7-1-9 在渔业方面的应用	501

7-1-10 在水库和灌溉渠道方面的应用.....	502
7-2 在工业方面的应用	503
7-2-1 一般化学工业	503
7-2-1-1 三废处理	503
7-2-1-2 水处理	519
7-2-1-3 油份处理	530
7-2-2 电池工业	531
7-2-3 电镀工业	534
7-2-4 硅酸盐工业	534
7-2-4-1 耐火材料	535
7-2-4-2 陶瓷	536
7-2-4-3 水泥	537
7-2-4-4 混凝土	539
7-2-5 原子能工业	540
7-2-6 煤炭工业	543
7-2-7 采掘工业	546
7-2-7-1 钻井泥浆调整剂	546
7-2-7-2 封井材料	556
7-2-7-3 铁矿浮选剂	556
7-2-7-4 提金	557
7-2-7-5 提汞	558
7-2-8 冶炼工业	558
7-2-9 机械工业	559
7-2-10 有机合成工业.....	561
7-2-11 医药工业.....	562
7-2-12 染料与颜料工业.....	567
7-2-13 橡胶工业.....	568
7-2-14 木材加工.....	571
7-2-15 造纸工业.....	572
7-2-16 食品工业.....	573
7-2-17 洗涤工业.....	575
7-2-18 石油工业.....	575
7-2-19 航空燃料.....	575

7-2-20 皮革工业..... 576

7-2-21 消火工业..... 576

7-2-22 牙膏工业..... 577

一、综 述

1-1 腐植物质

- 1 腐植物质有机化学的一些数据 Schuffelen, A. G., *Landbouwkund Tijdschr*, 66 (5/6), 385—391 (1954).

综述。分析并研究了腐植酸及其相似的几种主要有机物,其中包括木素、碳化物、酚和含氮化合物的结构。

- 2 腐植酸的生成、结构与反应 Ionescu, N. M., *Rev. Minclor*, 9(6), 284—292 (1958).

扼要地描述了由煤中原植物体生成腐植物质的条件。论述了腐植物质的研究现状,并列举了以氧化还原法测定腐植物质结构的结果。

- 3 最近关于腐植物质的研究(II)、(III) 熊田恭一, *農業および園藝*, 33, 1019—1022; 1169—1172 (1958).

- 4 什么是有机质和腐植质 科学大众, 1958 (2), 84.

是一篇科普性文章,扼要地介绍了腐植质的性状。

- 5 腐植物质 Isakovski, Slobodan. *Kemija u Industriji*, 9(5), 133—136 (1960).

测定了腐植物质并描述了以天然的方法由褐煤和纤维素中形成腐植物质以及用蛋白质、糖类、木素和酚的方法制取人造腐植物质。作者认为,腐植物质的存在对于由煤制取的煤砖和煤的焦化都有影响。

- 6 关于腐植物质化学研究的评论 Wojciechowski, J., *Acta Agrobot*, 9(1), 11—28 (1960).

- 7 腐植物质化学 Flaig, W., *Suomen Kem.* 33(12), A229—251 (1960).
综述。附参考文献 55 篇。

- 8 腐植质与聚合物制剂在农业中的应用 Рыжов, С. Н., *Узб. ССР, «Найка»* (1961).

本书介绍了苏联塔什干灌溉土壤使用腐植物与聚合物制剂作为结构形成物质、新型肥料以及阻滤物质的实验结果。确认了腐植酸类肥料在提高棉花产量和改善土壤的水分状况方面所起的优良作用。本书包括下列十三篇文献:

- (1) 关于使用人造的结构形成剂的文献资料 (Гуссак, В. Б.).
- (2) 应用煤和水解木素生产腐植酸类肥料和降低钻井泥浆粘度的产品 (Забрамный, А. Т., Таджиев, А. Т., Софиев, И. С., Чёрный, В. В.).
- (3) 用于中亚土壤的人造结构形成剂的制备 (Зайнутдинов, С., Ахмедов, К. С.).
- (4) 关于应用腐植酸类肥料的文献资料 (Муханова, В. Л.).
- (5) 腐植质与聚合物制剂对土壤物理性质的影响 (Гуссак, В. Б.).
- (6) 用聚合物制剂制造土壤的人造结构 (Сидорова, Т. М., Ахмедов, К. С.).
- (7) 人造结构形成剂对灰壤中粒子聚集作用的影响 (Смолина, Л. Б., Волкова, В. Я.).
- (8) 聚合物制剂对灰壤的形成和胶体淤泥中粗大组分的影响 (Беседин, П. Н.).
- (9) 1959—1960 年间在培养试验和田间试验时使用聚合物制剂技术的影响 (Паганяс, К.).
- (10) 腐植酸盐和聚合物制剂——结构形成剂对棉花生长、发育和收获的影响 (Панков, М. А., Мукольянц, В. М.).
- (11) 腐植酸类肥料和聚合物对土豆的生长与收获的影响 (Балашев, Н. Н., Кевхаянц, Н. Н.).
- (12) 褐煤腐植酸类肥料对棉花生长、发育和收获的影响 (Муханова, В. Л.).
- (13) 腐植酸钠在森林土中的阻滤影响 (Смолина, Л. Б., Кутутова, О. Ф., Бейнисович, Б. С.).

本书共 181 页, 引用文献百余篇.

9 腐植物及其矿物——有机衍生物性质的近代概念 Александрова, Л. Н. *Пробл. почвовед. АН СССР Всес. Общество Поч.*

Вовед. 1962, 77—100.

是一篇综述性文章,引用了大量文献。

10 腐植质与植物 沈阳农学院,土壤通报, 1963(6), 45—48.

近十年来,关于腐植质对植物直接影响的科学研究有巨大进展,尤其捷克斯洛伐克、波兰、苏联、法国做出许多出色的研究。作者认为,腐植质对植物具有下列影响:

(1) 腐植质能够为植物直接吸收,从胡敏酸施用植物的试验研究中证明腐植酸的分子能够被植物吸收。

(2) 腐植质对植物的直接影响是其有机部分的作用,用不同来源的胡敏酸作小麦的生长试验都证明了这一点。如用 H_2O_2 破坏腐植质中的有机部分,腐植质对植物的生长促进作用就大为降低。

(3) 腐植质对植物器官的发育及养分吸收、利用的影响。腐植质能使植物中柱强壮发育,细胞强健而数量多,促进薄壁组织的发育,提高无机氮的效果和磷元素的利用率。

(4) 腐植质对植物细胞中酶系统的影响。胡敏酸能促进植物对 O_2 的吸收。这与胡敏酸中酚型和醌型芳香核有关。腐植质还能提高植物中各种糖类水解酶的活性。因此,腐植质能干预植物的糖代谢过程。

(5) 腐植质对铁、锰、铜有螯合作用,具有螯合特性,能与铁形成稳定的螯合物。

附参考文献 16 篇。

11 研究腐植质的新方法 Стадникова, М.В., Сб. сред. и процес. нефтеобразования, М., «Наука», 1964, 153—163.

改进了以前发表过的 (СА. 56:9924g) 测定丹宁酸和腐植酸中羟基的方法,并将其应用于测定煤、褐煤和泥炭中的羟基。以 $NaOH$ 、醇-水溶液处理过的试样吸收氧作为测定的基础。新方法在试样吸收氧时采用机械搅拌。用此种新方法测定苏联不同矿区的煤、褐煤和泥炭都是成功的。

为阐明腐植物质的结构特征,测定了上述腐植物质对于在 $20^\circ C$ 的条件下在碱溶液和乙醇碱溶液中以间苯二酚和间苯三酚吸收氧的影响。褐煤腐植酸、泥炭腐植物质和褐煤的实验都证明,所有上述物质对于与香草醛和丁香醛相似的酚吸收氧起了活化作用。作者认为,所研

究的物质具有与上述醛相似的结构。

- 12 腐植酸的颜色** 1. 关于腐植物质及腐植化作用的概念 熊田恭一, *Soil Sci. and Plant Nutr.* 1965(4), 151—156.

研究了具有各种性质的、带有多数共轭双键的非均质高分子缩聚物褐变物质-腐植酸的概念以及腐植化在土壤中生成褐变物质的作用。作者还强调指出可见光谱和紫外光谱对腐植酸分类的重要性。

- 13 可溶于碱的腐植质化合物的表面活性** Wachalewski, T., *Roczn. Glebozn.*, 19 (1), 175—183(1966).

测定了从酸性棕色森林土中提取的腐植化合物水溶液的表面张力。表面张力随着浓度在 0.1—1% 的范围内的增加而减少。表面活性的变化顺序: 腐植酸 < 吉马多美朗酸 < 富里酸。腐植酸和吉马多美朗酸表面张力与 pH 的关系曲线在 pH 8 与 5 时分别有一个最小值, 这是由于沉淀作用所致。在富里酸溶液的情况下, 曲线随 pH (在 pH 为 2—12 的范围内) 递增。

- 14 腐植质的新分类** Карабаев, Н. М., *Кокс хим.*, 1966 (12), 1—7.

提出了一种新的腐植质系统的分类方法。此种分类法是由原子百分比和 H 与 C 的原子比率两种指标组成的。这两种指标表示了有机物组分元素。在新的分类表中表示了碳百分比和氢与碳的关系。根据实用的组分与成分, 将褐煤分为三部分。氧含量与氢和碳的比率变化呈直线关系。此外, 还列举了两三种煤腐植质的这一关系。附图3、表3。

- 15 腐植物质的化学** Flaig W., *J. Appl. Radiation Isotopes*, 1966, 103—127.

- 16 关于大阪市港区田中元町九〇七米深的钻探试样中的有机物质** 黑田纪子 *ベドロジスト* 10(2), 95—103, (1966).

以了解含有变质动物和植物遗体的沉积岩中有机物含量与腐植物形态为目的, 分析了第三纪中期、后期至第四纪初期和中期的沉积物。其结果, 除个别者外, 总碳量在 1.5% 以下, 而碱溶的有机物碳平均含量为 0.26%。腐植酸随深度的增加而逐渐减少, 而富里酸不减少。腐植物质的吸光曲线与土壤相似, 相对色度 (RF) 为 49—145, 色调系数 ($\Delta \log k$) 为 0.5—0.9, 集中在 0.7 附近。附参考文献 11 篇。

- 17 腐植酸** Ларина, Н. К., Касаточкин, В. И., “Структ. химич.

углерода углей”, СССР, М., «Наука», 249—256(1969).

综述,引用参考文献 66 篇。

- 18 环境中的腐植质** Schnitzer, M. M., Khan, S. U., “Humic Substances in the Environment” Marcel, Dekker. Inc., New York(1972).

随着科学技术的发展,人们日益认识到腐植质参与并控制土壤和水中的许多反应。强有力的分析技术,如气相色谱-质谱联用、核磁共振及顺磁共振技术的发展,使人们能更深入地了解这些复杂物质的化学结构和反应。本书旨在阐述现阶段对腐植质的了解,可供高年级学生及研究人员参阅。

本书共分八章。第一章腐植质概况,其中包括腐植质发展史、分类、分布、合成、使用。第二章腐植质的提取、分级和纯化。第三章用化学法研究腐植质,其中包括元素分析和官能团的化学分析法。第四章腐植质物理性质的研究。第五章腐植质的化学结构。第六章腐植质与金属离子、水合氧化物的反应。第七章腐植质和矿物粘土的反应。第八章腐植质与有机化合物和含氮化合物的反应及其生理活性。本书共 327 页,引用文献 505 篇。

- 19 由有机岩石提取腐植物质** Комиссаров, И. Д., Виленский, И. И., Федченко, О. И., *Науч. тр. Тюмен. С-Х. Инст.*, **1970(1971)**, 14, 10—23.

研究了提取剂类型及其浓度对于由不同原料提取腐植酸产率的影响。褐煤、天然氧化煤和低位泥炭的腐植酸产率最大。腐植酸在碱和试剂中的溶解度以生成易离解的盐为前提。中性盐溶液提取腐植酸的能力低。在近 100℃ 的条件下,提取腐植酸的程度高。二甲基甲酰胺是有效的提取剂。

- 20 腐植物质——腐植物质的化学及农业化学** Kickuth, R., *Chem. Lab. und Betr.*, **23(11)**, 481—486(1972).

- 21 腐植物质——腐植物质的化学及生态学** Kickuth, R., *Chem. Lab. und Betr.* **23(11)**, 540—544(1972).

综述。研究了腐植物质的起源、分布及其结构、腐植物质对土壤物理结构的影响以及在微生物的作用下腐植物质的变化等问题。

- 22 腐植质的亲水性及腐植酸盐起稳定分散作用时的结构形式**