



[编者按] 本期刊出 2022—2023 年在非《腐植酸》杂志上发表、腐植酸基础研究相关的外文文献摘要 14 篇，供读者参阅。

中外腐植酸文摘

一、不同来源风化煤腐植酸化学特征与生物活性研究

探究不同来源风化煤所含腐植酸的生物活性差异及其与风化煤性质特征的关系，为寻找高活性腐植酸风化煤提供依据。选用山西左权、五台、静乐 3 地的风化煤，以不同方法处理、进行植物培养试验，采用紫外光谱、红外光谱、根系扫描的方法，比较分析不同风化煤的加工化学特征、产出腐植酸的生物活性。左权、五台、静乐三地风化煤总腐植酸含量在 37.1% ~ 40.9%，但游离腐植酸含量差异较大，分别为 1.92%、10.09% 和 30.62%；总酸性官能团酚羟基含量差异明显，其含量比为 1.00 : 1.22 : 1.83，静乐风化煤的羟基含量和羧基含量最高；钙镁含量比为 2.65 : 1.25 : 1.00；不同风化煤的 E_4/E_6 差异较小，但提取出的腐植酸 E_4/E_6 差异较大，分别为 7.5、6.2 和 4.39。生物活性研究表明，3 地风化煤腐植酸对绿豆再生根均有促进作用，呈现与 IAA 具有的相同功效的典型激素反应；其腐植酸促生活性依次为静乐 > 五台 > 左权，左权和五台腐植酸浓度在 0.01%、静乐腐植酸浓度在 0.05% 时最高。左权、五台、静乐 3 地风化煤提出的腐植酸以静乐生物活性最高，五台次之，左权最低；风化煤中的钙镁含量越低、游离腐植酸含量越高，羟基红外光谱吸收峰越宽、总酸性基团含量越高腐植酸的生物活性就高。可为腐植酸加工选用优质的风化煤原料，为腐植酸应用选择适宜浓度范围提供参考。

来源：《土壤通报》，2022，53（3）：540 ~ 547。

二、稀酸酸析对褐煤腐植酸结构的影响

为了促进褐煤非燃料化利用，探索硫酸、硝酸、盐酸、磷酸酸析对褐煤腐植酸结构的影响。采用碱溶酸析法提取腐植酸，以氢氧化钠为萃取剂、不同

稀酸酸析沉淀，通过容量法测定褐煤腐植酸的纯度，并对提取腐植酸进行紫外可见光谱、傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱表征。结果表明，不同稀酸酸析对褐煤腐植酸产率影响很小，而对纯度和腐植酸结构影响较为明显；褐煤腐植酸均含有羟基、甲基、亚甲基、羰基、羧基、醚键和苯环等官能团；硝酸酸析的褐煤腐植酸芳香度较低、纯度（质量分数）最高，达到 82.54%；盐酸酸析的褐煤腐植酸芳香度最高、相对分子质量最大，达到 79211。硝酸是提取褐煤腐植酸的最佳酸析稀酸，提取的褐煤腐植酸中苯环结构较少、芳香度较低。

来源：《化学工程》，2022，50（11）：55 ~ 59。

三、风化煤腐植酸提取试验研究

为了充分提取风化煤腐植酸，利用多因素逐项试验、正交试验，分别探索氧解法、碱溶酸析法提取风化煤腐植酸的最优条件，试验结果表明：氧解法提取风化煤腐植酸的最优条件搭配为 H_2O_2 溶液的氧化时间为 35 min、浓度为 0.4%，NaOH 溶液的浓度为 1.4 mol/L、浸泡时间为 62 min、固液比为 1 : 12，腐植酸的最佳提取率为 51.89%；碱溶酸析法提取风化煤腐植酸的最优条件搭配为 HCl 溶液浓度 12%、浸泡时间为 25 min，NaOH 溶液的浓度为 1.4 mol/L、浸泡时间为 60 min、固液比为 1 : 9，腐植酸的最佳提取率为 51.31%。氧解法与碱溶酸析法均能获得较高的腐植酸提取率，且氧解法的最高提取率比碱溶酸析法高 0.58%，但碱溶酸析法的提取流程较短。

来源：《煤炭技术》，2022，41，（4）：220 ~ 223。

四、昭通褐煤浮选及腐植酸提取实验

腐植酸是昭通褐煤的重要组成部分，为了高效地提取腐植酸，采用正浮选、反浮选工艺探索了



昭通褐煤的较优浮选条件,并分别利用氧解法、碱溶酸析法设计正交实验,对浮选精煤进行腐植酸提取,探索了腐植酸提取的较优条件。实验结果表明:正浮选捕收剂消耗量大,在司盘 80 进行表面改性的条件下,浮选精煤产率较高为 26.64%,灰分较低为 20.08%;反浮选较佳条件为十二胺 5 kg/t、糊精 3 kg/t、起泡剂 260 g/t,较佳浮选指标为浮选精煤产率 84.35%、灰分 20.52%,浮选尾煤产率 15.65%、灰分 36.75%,浮选完善指标 12.08;氧解法较佳的提取条件为 H_2O_2 浓度 0.7 mol/L、 H_2O_2 活化时间 35 min、NaOH 浓度 0.3 mol/L、NaOH 浸泡时间 30 min,腐植酸提取率 37.14%;碱溶酸析法较佳的提取条件为 HCl 浓度 10%、HCl 活化时间 30 min、NaOH 浓度 0.7 mol/L、NaOH 浸泡时间 30 min,提取率 43.80%。反浮选相对正浮选可以获得更高产率的高灰浮选精煤,碱溶酸析法提取昭通褐煤的腐植酸时,提取率更高。

来源:《矿产综合利用》,2023(6),169~175。

五、萃取剂对碱溶酸析法提取风化煤腐植酸结构的影响

为了研究萃取剂对风化煤腐植酸的结构特性的影响,进而优选最佳萃取剂,实现风化煤腐植酸的高效提取,采用鄂尔多斯风化煤为原料,通过碱溶酸析法提取腐植酸,提取时采用氢氧化钾、氢氧化钠作萃取剂,硫酸、盐酸、硝酸、磷酸酸析,对得到的腐植酸进行产率、纯度、紫外、红外、核磁谱图分析。结果表明,萃取剂对碱溶酸析法提取风化煤腐植酸结构的影响主要表现在官能团含量。且氢氧化钾、氢氧化钠萃取磷酸酸析风化煤腐植酸产率均最高,分别为 39.10%、42.70%。

来源:《煤炭技术》,2023,42(8):240~244。

六、复合菌剂转化褐煤产腐植酸机理研究

以新疆褐煤为转化底物,构建复合菌剂[菌剂(100 mL)中枯草芽孢杆菌、苏云金芽孢杆菌、米曲霉和微紫青霉菌的体积分数分别为 1.5%,1.5%,1.0%,2.5%]作为研究对象,通过工业分析、元素分析、X 射线衍射分析、傅立叶红外光谱分

析、X 射线光电子光谱分析和紫外-可见光光谱分析等方法,研究了复合菌剂转化褐煤前后煤的腐植酸质量分数、元素组成、矿物组成、有机官能团、碳元素赋存形态的变化,以及转化褐煤过程中,复合菌剂和单一微紫青霉产生的锰过氧化物酶、木质素过氧化物酶、漆酶的活性变化。结果表明:经复合菌剂转化后,煤中总腐植酸和可溶性腐植酸质量分数分别由 29.75% 和 6.24% 增加到 66.41% 和 33.44%;复合菌剂转化后,煤中灰分质量分数和固定碳质量分数分别由 8.91% 和 55.72% 降至 8.07% 和 52.99%,而挥发分质量分数则由 38.83% 增加至 42.36%。元素分析结果表明:经复合菌剂转化后,煤中 C 元素相对含量由 71.56% 降至 69.93%;H、O、N 等元素相对含量均升高,其中 N 元素相对含量上升最明显,由 0.65% 升至 1.26%。经复合菌剂处理后,煤中无机矿物组成变化不明显,但 C-C/C-H 官能团和 O=C-O 官能团增加,且部分不饱和 C 被饱和。微紫青霉产生的锰过氧化物酶、木质素过氧化物酶、漆酶的活性较单一,复合菌剂产生的锰过氧化物酶、木质素过氧化物酶、漆酶的活性均明显提高,其中漆酶活性达到 16.09 U/mL。以上结果说明复合菌剂可将褐煤中大分子结构转化生成小分子腐植酸。与单一菌种相比,复合菌剂产生更多的胞外酶有助于腐植酸的产生。

来源:《煤炭转化》,2023,46(2):36~44。

七、直接抽提腐植酸与氧化褐煤抽提腐植酸性质对比

褐煤直接抽提腐植酸过程缓慢、产率不高,通过加入氧化反应后可显著提高产物抽提产率。硝酸氧化不仅可以提高腐植酸产率,还可以提高腐植酸中活性官能团数量,是一种比较有前途的方法。为了促进褐煤非燃料化的利用,本研究探索了直接抽提与氧化抽提对褐煤腐植酸结构的影响。结果表明,褐煤腐植酸均含有羟基、甲基、亚甲基、羰基、羧基等,但氧化抽提褐煤腐植酸水分、灰分更低,挥发分更高。

来源:《当代化工研究》,2023(11):27~29。



八、腐植酸与矿物质的纳米级相互作用揭示了土壤碳保护机制

近几十年来,陆地来源的溶解性有机质(DOM)浓度在整个水生生态系统中不断增加。尽管土壤中矿物质的吸附是土壤有机质固存的主要途径之一,但有机质与矿物质的相互作用机制尚未完全了解。本文研究了在模拟土壤溶液中添加和不添加粘土矿物蒙脱石(Mt)条件下,磷酸钙矿化对腐植酸(HA)固定的影响。结果发现,由于无定形磷酸钙在Mt表面的聚集和聚结,溶液中的Mt促进了磷酸钙(CaP)的成核和结晶,从而有助于HA的长期存留和累积。根据动态力谱观察,HA上具有特定化学基团的有机配体与CaP-Mt的结合能高于与CaP/Mt的结合能。此外,溶液中形成的CaP-Mt对HA具有较强的吸附能力,最大吸附量为156.89 mg/g。本研究结果直接证明了Mt通过促进CaP的沉淀/转化,对DOM固定具有至关重要的作用。这不仅会影响我们对DOM长期周转的有效理解,也将有助于填补解决至关重要的土壤固碳问题的知识空白。

译者:中国腐植酸工业协会李双;

译自: Nanoscale interactions of humic acid and minerals reveal mechanisms of carbon protection in soil, *Environmental Science & Technology*, 2022, 57(1): 286~296。

九、褐煤中腐植酸提取参数优化及结构特征分析

腐植酸(HA)是一种由小分子组成的复杂有机物。生产HA的原料多种多样,因此HA的结构和组成差别很大。在本研究中,对来自巴基斯坦Lakhra的两种煤样进行硝酸氧化,然后用2.5%、3.0%和3.5% KOH溶液提取HA。对HA提取率的不同操作参数如KOH浓度、KOH/煤的比例、提取时间和pH范围等进行了优化研究。商品HA的应用面临许多挑战,包括有价值的应用和欠佳的提取技术。传统实验方法的一个主要限制是一次只能研究一个成分。为满足市场需求,有必要改善目前的工艺条件,这只能通过对工艺条件的建模和优化来实现。本研究也首次报道了响应面分析

法(RSM)对HA提取的综合评价和预测。煤样1和煤样2在最低pH为1.09(煤样1)和1.00(煤样2)的条件下,HA提取率最高,分别为89.32%和87.04%,明显低于文献报道的常规碱性提取工艺。通过决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)和平均绝对误差(MAE)对两种煤样的模型进行了评估。煤样1($R^2=0.9795$, RMSE=4.784)和煤样2($R^2=0.9758$, RMSE=4.907)的RSM结果表明,该模型非常适合于HA提取率的预测。采用元素分析、紫外-可见分光光度法和傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术对褐煤中提取的腐植酸进行了分析。利用扫描电子显微镜(SEM)分析提取的HA经3.5% KOH溶液处理后的形态变化。上述获得的HA具有生物活性,可以满足土壤富集、改善植物生长条件和创造绿色能源解决方案等农业目标。本研究不仅为褐煤中HA的优化提取研究奠定了基础,而且为褐煤的高效清洁利用开辟了新的途径。

译者:中国腐植酸工业协会韩立新;

译自: Parametric optimization and structural feature analysis of humic acid extraction from lignite, *Environmental Research*, 2022, DOI: 10.1016/j.envres.2022.115160。

十、利用本土真菌分离物对低阶煤腐殖物质进行生物转化和定量分析

世界上煤资源中褐煤占比较大,这些低阶煤(Irc)燃烧在产生能量的同时,也会向环境中释放有害气体。另一方面,煤炭是化石碳化合物的巨大来源,可以用于各种碳/有机工业。生物增溶是一种最安全、最经济的利用Irc的方法,可用于工业生产腐植酸和黄腐酸。目前的研究涉及本土分离真菌对来自巴基斯坦旁遮普5个不同矿井的煤样品的增溶作用。从许多本土分离的真菌菌株中,根据其在固体沙氏培养基上的溶解潜力选择了菌株NF-2。在 28 ± 2 °C时,煤样B-1的生物增溶强度最大(59%),煤样B-26的生物增溶强度最低(17.2%),矿浆密度为5% (w/v)。煤样B-1生物增溶产物的腐殖化指数(A4/A6)为6.18,远高于市售标准腐植酸的A4/A6值(4.27)。煤样B-1

的生物增溶产物最多时, 用标准曲线法测定腐植酸浓度为 8681 mg/L。经 NF-2 处理的煤样 B-1 的傅里叶变换红外光谱和场发射扫描电子显微镜分析证实了煤的结构分解和增溶。菌株 NF-2 与黄曲霉分子鉴定的相似性为 100%。本研究利用褐煤进行真菌生物增溶以替代化学方法生产腐植酸, 为环境友好型低成本生产腐植酸铺平了道路。

译者: 中国腐植酸工业协会袁晓娜;

译自: Bioconversion and quantification of humic substances from low rank coals using indigenous fungal isolates, *Journal of Cleaner Production*, 2022, 376: 134102。

十一、褐煤黄腐酸的结构基团组成及生物活性

采用元素分析和工业分析对从俄罗斯 Tisul'skoe 和 Tyul'ganskoe 矿床的褐煤中分离的腐植酸和黄腐酸进行了表征。傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和交叉极化魔角自旋核磁共振波谱 (CP/MAS ^{13}C NMR) 数据显示, 腐植酸和黄腐酸的结构基团组成存在显著差异。以小麦品种“伊伦”种子为例, 介绍了褐煤黄腐酸生物活性的测试结果。结果表明, 与对照样品相比, 褐煤黄腐酸对小麦种子幼苗株高和根长的作用效果最大。来自 Tisul'skoe 矿床褐煤的自然氧化态黄腐酸表现出最高的生物活性。

译者: 中国腐植酸工业协会袁晓娜;

译自: Structural-group composition and biological activity of brown coal fulvic acids, *Solid Fuel Chemistry*, 2022, 56 (6): 418~425。

十二、哈萨克斯坦低硫页岩腐植酸的物理化学和抗氧化特性

测定了从 Kenderlyk 和 Kiin 油田页岩中分离出的腐植酸的结构、化学、物理化学特征和抗氧化性能。Kenderlyk 页岩和 Kiin 页岩的腐植酸氧化值分别为 -3.62 和 -4.06。因此, 页岩腐植酸是还原剂。红外 (IR) 光谱数据展示了羟基和羰基的清晰吸收带。电子顺磁共振 (ESR) 谱分析表明, Kenderlyk 页岩和 Kiin 页岩的腐植酸顺磁中心含量高, 分别为 9.3×10^{17} 和 9.5×10^{17} spin/g。腐植酸分子结构中的顺磁中心表明其作为抗氧化剂具有广阔的应用

前景。

译者: 中国腐植酸工业协会韩立新;

译自: Physicochemical and antioxidant properties of humic acids from low-sulfur Kazakhstan shales, *Coke and Chemistry*, 2023, 65 (9): 386~391。

十三、褐煤黄腐酸: 动态光散射分析

研究了从南乌拉尔褐煤中提取的腐植酸和黄腐酸。采用元素分析技术、傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和交叉极化魔角自旋核磁共振波谱 (CP/MAS ^{13}C NMR) 对煤、腐植酸和黄腐酸的组成进行了表征。提出了一种通过正丁醇的盐酸水溶液从褐煤中提取黄腐酸的方法。确定了黄腐酸的特点是含脂肪族含量较高, 以羧酸和复酯为主。而腐植酸的碳、氢和芳香碎片含量较高。动态光散射表明, 黄腐酸在水中的胶体聚集体是具有双峰 (低浓度) 和单峰 (高浓度) 纳米粒子和亚微粒大小分布的分散体系。水溶黄腐酸胶体 zeta 电位的低负值表明了其不稳定性 and 形成络合物的倾向。

译者: 中国腐植酸工业协会韩立新;

译自: Lignite fulvic acids: analysis by dynamic light scattering, *Coke and Chemistry*, 2023, 65 (9): 363~370。

十四、氧化煤机械加工条件对腐植酸性质的影响

介绍了用行星式球磨机对氧化煤进行机械加工的过程中, 机械能对腐植酸性质影响的研究结果。结果表明, 在以钢球为研磨体的行星式球磨机中, 碱性和氧化碱性试剂存在的条件下, 对氧化煤进行机械作用, 腐植酸的产率提高了 25%~33%; 且在该条件下所得到的腐植酸与用陶瓷球机械加工所得到的腐植酸相比, 分子量降低, 官能团浓度增加。因此表明, 球密度的变化会影响其运动力学和下落时的能量。

译者: 中国腐植酸工业协会袁晓娜;

译自: Influence of the conditions of mechanical processing of oxidized coal on the properties of humic acids, *Solid Fuel Chemistry*, 2023, 57 (1): 8~12。