



木质素衍生腐植酸制备与应用最新进展

Shrikanta Sutradhar¹, Pedram Fatehi¹ 著

袁晓娜² 译

1 加拿大湖首大学生物精炼研究所 桑德贝 P7B5E1

2 中国腐植酸工业协会 北京 100120

摘要: 腐殖质 (HS) 来源于自然腐烂的生物质。HS 的主要产物是腐植酸、黄腐酸和腐黑物。HS 是从自然资源 (如煤、褐煤、森林和河流沉积物) 中提取的。然而, 从这些资源生产 HS 并不环保, 可能会对生态系统造成影响。早期的理论认为 HS 可以通过酶促或有氧氧化从木质素转化而来; 另一方面, 木质素是纸浆和纸张生产过程的副产物, 可通过商业获得, 然而它仍未得到充分的利用。为了解决环境友好型 HS 生产和适应木质素增值化进程的挑战, 木质素衍生 HS 的生产引起了人们的关注。目前木质素转化为类 HS 物质的化学改性途径有碱性有氧氧化、碱性氧化消化、氧化氨解等。本文全面论述了木质素转化为 HS 的基本要素。综述了天然 HS 和木质素衍生 HS 在土壤富集、肥料、废水处理、水净化、医药等领域的应用。此外, 还介绍了目前木质素生产和利用 HS 所面临的挑战。

关键词: 腐植酸; 木质素; 肥料; 腐殖化; 氧化

中图分类号: TQ444.6, S666 文章编号: 1671-9212(2024)02-0009-15

文献标识码: A

DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2024.02.002

Latest Development in the Fabrication and Use of Lignin-derived Humic Acid

Shrikanta Sutradhar¹, Pedram Fatehi¹ write

Yuan Xiaona² translate

1 Biorefining Research Institute, Lakehead University, Canada, Thunder Bay, P7B5E1

2 China Humic Acid Industry Association, Beijing, 100120

Abstract: Humic substances (HS) are originated from naturally decaying biomass. The main products of HS are humic acids, fulvic acids, and humins. HS are extracted from natural origins (e.g., coals, lignite, forest and river sediments). However, the production of HS from these resources is not environmentally friendly, potentially impacting ecological systems. Earlier theories claimed that the HS might be transformed from lignin by enzymatic or aerobic oxidation. On the other hand, lignin is a by-product of pulp and paper production processes and is available commercially. However, it is still under-utilized. To address the challenges of producing environmentally friendly HS and accommodating lignin in valorized processes, the production of lignin-derived HS has attracted attention. Currently, several chemical modification pathways can be followed to convert lignin into HS-like materials, such as alkaline aerobic oxidation, alkaline oxidative digestion, and oxidative ammonolysis of lignin. This review paper discusses the fundamental aspects of lignin transformation to HS comprehensively. The applications of natural HS and lignin-derived HS in various fields, such as soil enrichment, fertilizers, wastewater treatment, water decontamination, and medicines, were comprehensively discussed. Furthermore, the current challenges

[收稿日期] 2024-03-18

[译者简介] 袁晓娜, 女, 1987 年生, 硕士, 主要从事《腐植酸》杂志编辑工作, E-mail: chaia@126.com。

associated with the production and use of HS from lignin were described.

Key words: humic acid; lignin; fertilizer; humification; oxidation

尽管全球人口一直在以惊人的速度增长，但农业用地并没有显著扩大。在这种情况下，提高人类在有限空间（例如小块田地）种植谷物的能力是至关重要的。农民利用无机化肥来保持耕种的土壤肥沃。然而，从长远来看，过度使用化肥的土地会变得贫瘠和盐碱化。土壤盐碱化的特征是土壤含有大量的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} ，影响植物的生长。此外，土壤总碳含量还会降低。土壤中的有机质包括植物和动物的残体以及在土壤生物物质分解过程中形成的其他有机化合物。在这种情况下，大约 60% 的土壤有机质是腐殖质（HS），它们对土壤健康起着至关重要的作用。

HS 主要由腐植酸（HAs）、黄腐酸（FAs）和腐黑物组成。从结构上看，HA 和 FA 具有相似的基团，但 FA 的分子量比 HA 低。由于 HS 是降解的生物物质（如木质素）的氧化产物，它们含有许多含氧基团，如脂肪族 / 酚羟基、羧基和醌。这些物质也许可以用其他原料制成。

HS 在管理土壤实际有机质含量方面可以发挥重要的作用。它们复杂的化学结构不容易被土壤微生物降解。此外，它们与土壤矿物质的紧密相互作用有助于它们在长时间内保持完整。堆肥和牛粪等有机肥主要用于平衡腐殖土（Humus）和矿物质含量，并作为天然农药。HS 与有机肥一样被一些国家用来改善土壤质量。有研究表明，HS 在大气氮素管理中发挥着至关重要的作用，它可以增加土壤中的可交换态 NH_4^+ 和速效态 NO_3^- ，从而防止氮淋溶和刺激硝化细菌。此外，HS 的络合反应阻碍了铁和铝等土壤矿物质的沉淀。前人研究也表明，HS 可以与土壤矿物质（包括有毒金属）、氢氧化物和有机化合物形成络合物。天然 HS 的来源有限。因此，利用天然生物聚合物（如木质素）人工生成 HS 的是很有前景的。

木质素是地球上最丰富的芳香族生物聚合物，含有许多活性基团，如脂肪族和酚类基团。木质素是一种三维的、高度交联的大分子，由酶促聚

合生成的松柏醇、芥子醇、对香豆醇三种取代酚组成，含大量基团和键。木质素的主要来源是植物生物物质，主要是木材和其他植物资源制浆工艺的副产物。木质素的化学特性因制浆工艺和木质素资源来源的不同而不同。虽然未经改性的木质素目前的应用有限，但化学改性的木质素衍生物应用广泛，如精细化学品、乳化剂、絮凝剂、合成地板、隔离剂、粘合剂、热固性材料、涂料、粘合剂和燃料等。木质素的增值改性方法有多种，如热解、水解、氢解、气化、水热转化、氧化等。氧化是木质素改性和解聚用于香草醛和有机酸生产的最常用途径，可使用不同的氧化剂或各种催化剂和酶。碱性有氧氧化则是将木质素和木质纤维素生物物质转化为 HS 的有效化学方法。

早期的研究表明，自然腐殖化与木质素之间存在直接联系，这是由于 HS 和木质素中均发现了芳香结构和其他常见的基团。还有研究表明，通过碱性氧化或氧化氨解 / 氨氧化对工业木质素进行人工腐殖化是可行的。本文综述了 HS 的完整历史起源以及 HS 与木质素的相似之处。此外，还广泛讨论了自然腐殖化过程和将木质素转化为类 HS 物质的最新方法。此外，本文还对木质素衍生物 HS 的应用进行了综述。

1 HS 的起源：历史回顾

1761 年，Wallerius 首次将分解的有机质定义为 HS。1786 年，Achard 用 KOH 溶液从土壤和泥炭中提取出一种棕色物质，并将其命名为 HA。Humus 是一个拉丁词，意为类似土壤的物质，由 de Saussure 1804 年首次提出，指的是深色土壤有机质。1837 年，Sprengel 开发了几种制备 HA 的方法，即在碱液提取前先用稀无机酸对土壤进行预处理。1919 年，Sven Oden 假定 HS 是浅至深棕色的未知物质，是自然界中微生物作用下有机质的分解或实验室中化学试剂氧化而形成的。还有人认为 Humus 是碳水化合物和氨基酸在无微生物环境下



缩合反应的产物。也有人指出,苯酚、醌和对苯二酚在碱溶液中氧化产生类似 HAs 的物质。

1936年, Waksman 提出了“木质素-蛋白质理论”,认为微生物对木质素的攻击可以生成 HS。根据这一理论,微生物对木质素分子的不完全攻击将其分裂成更小的单元和残体,成为土壤 Humus 的一部分。在降解过程中,木质素的甲氧基分解为邻羟基酚,脂肪族侧链氧化为羧基。此外, Waksman 还报道了 HS 中氮化合物的存在可能是木质素与微生物蛋白和其他含氮化合物的缩合所致。然而,从理论上讲,改性木质素残体最终转化为 HA 和 FA 的过程尚不清楚。尽管 Waksman 理论的

概念对许多研究人员来说存在争议,但科学家们认同 HS 起源于植物残体和木质素基材料的理论。1982年, Stevenson 提出 HS 生成的多酚理论,如图 1 所示。根据这一理论,木质纤维素生物质分解为木质素、纤维素和其他非木质素化合物(单宁、类黄酮、类胡萝卜素等)。在土壤微生物的作用下,木质素被分裂成酚醛和酚酸。这些酚类化合物(主要是酚酸)的某些部分可以通过不同的酶氧化成二氧化碳。然后,这些酚类化合物和非木质素化合物受土壤微生物攻击,转化为多酚。通过酶促氧化,多酚转化为醌。最后,土壤中的动物蛋白氨基酸化合物/酸与醌发生缩合,转化为土壤中的天然 HS。

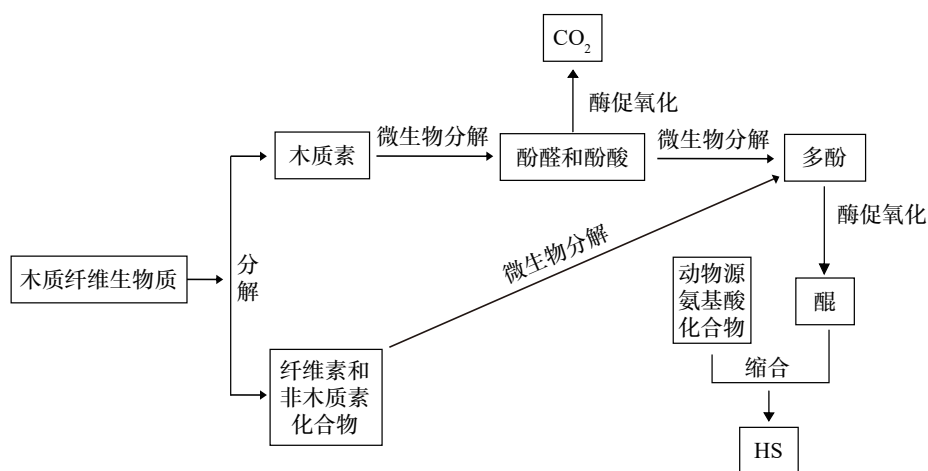


图 1 生物质生成 HS 的多酚理论

Fig.1 Polyphenol theory of HS formation from biomass

1988年, Flaig 提出了一个自然腐殖化过程的模型反应方案(图 2)。根据该模型,木质素大分子会分裂成前体(1)。通过微生物作用和去甲基化,来自非木质素部分(2, 3)的木质素单元和其他酚类化合物会转化为儿茶酚(4, 5)。这些化合物进一步有氧或酶促氧化形成醌。经过缩合反应,蛋白质中的氨基酸和氨(通过厌氧消化从蛋白质中降解的)与醌反应,转化为含有氮的深棕色 HS 聚合物。还假定木质素的碳和甲氧基含量会降低,其他基团,如羟基、羰基和羧酸会因氧化反应而增加。据报道,当木质素在压力下氧化时,木质素转化为类 HA 物质,最后转化为含有酸基的芳香物质。

1.1 HS 的性质

HS 的来源、产地和提取方法是影响其不同化学性质的主要因素。HS 的主要成分是腐黑物、HA 和 FA。图 3 表示 HA 和 FA 的暂定结构,表 1 描述了这些物质的物理化学性质。

腐黑物是 HS 的不溶组分,而 HA 和 FA 是可溶组分。HA 的溶解度取决于 pH 值(表 1)。当 HA 分散在碱溶液中时,发生去质子化作用,阴离子亲水基团如羧酸盐和酚盐的阴离子在溶液中解离出来。另一方面,在酸性介质中,由于质子化作用,HA 沉淀。FA 聚合度小,有机碳含量少,氧含量高,酸度高。因此,与 HA 相比,FA 的溶解度更高。根据来源的不同,HA 具有丰富的基团,如羧基、

羟基（包括脂肪族的和芳香族的）、醌、氨基酸和碳水化合物。由于含有大量的羧基和酚羟基，HA和FA表现出酸性（表1），HA相对于FA具有更高的分子量（表1）。碳氮比（C/N）是HS的基

本性质之一。由于微生物的作用，降解和与土壤中的氨基化合物缩合，天然HS富含氮。因此，HA和FA中的氮含量要高于木质素（表1）。此外，较小的C/N更有利于植物生境应用，包括农业用地。

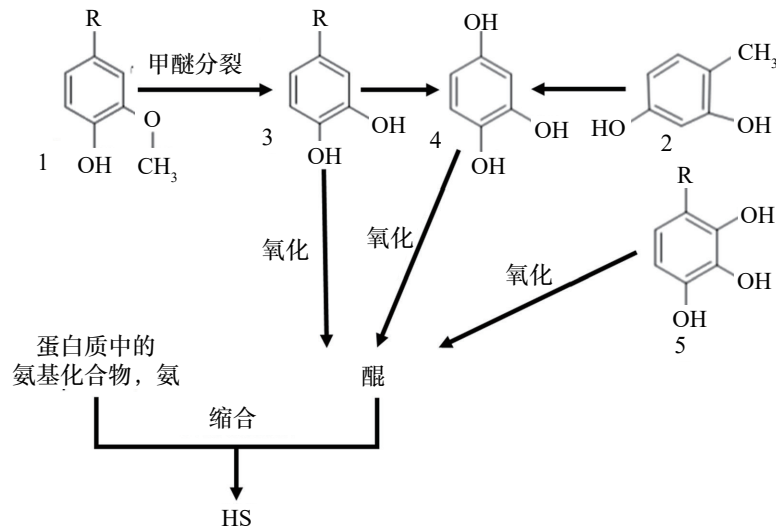


图2 自然腐殖化反应方案

Fig.2 Reaction scheme for natural humification

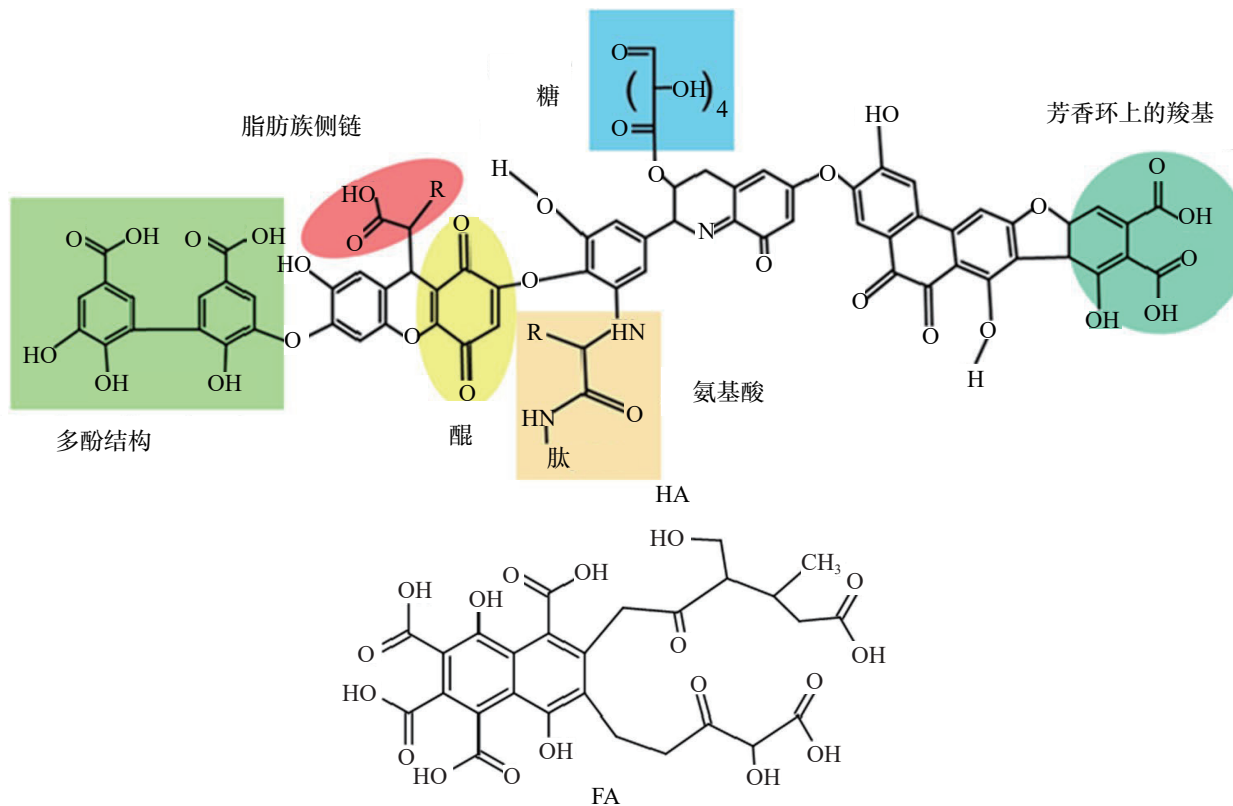


图3 HA和FA的化学结构

Fig.3 Chemical structures of HA and FA



表 1 腐黑物、HA、FA 和不同类型木质素的化学性质
Tab.1 Chemical properties of humin, HA, FA, and different types of lignin

木质素的类型	溶解度	羧基 (mmol/g)	酚羟基 (mmol/g)	脂肪族羟基 (mmol/g)	分子量 (Mw, g/mol)	C/N
腐黑物	不溶	3 ~ 4	2	—	>300000	—
HA	pH > 2	2 ~ 5	2 ~ 6	1 ~ 4	2000 ~ 1000000	8 ~ 61
FA	可溶	8 ~ 9	3 ~ 6	3 ~ 5	600 ~ 900	6.7 ~ 9.2
硫酸盐木质素 (KL)	pH > 7	0.3	2.6	2.45	1000 ~ 15000	135
木质素磺酸盐 (LS)	可溶	0.1 ~ 0.53	1.5 ~ 2	1.9 ~ 4	1000 ~ 50000	240
有机溶剂木质素 (OL)	pH > 7	0.05 ~ 0.25	2.6 ~ 5.1	1.3	500 ~ 5000	203
碱木质素 (SL)	pH > 7	0.9 ~ 1	2.5 ~ 3.7	2.4	800 ~ 3000	68

1.2 废弃生物质和非木质素生物质材料的腐殖化

表 2 描述了通过水热法 (HT) 和碱预处理将废弃生物质和非木质素生物质材料转化为 HS 的最新进展。

一种两步 HT 工艺 (200 °C) 被开发, 成功地从玉米秸秆中生成了 28 wt% 的 HA。该研究报道了通过 HT 将生物质转化为 HA 取决于溶液的

pH。在酸性 HT 的第一阶段, 玉米秸秆生成前体, 如碳水化合物、呋喃、酚类和不同的有机酸。随后, 碱性 HT 工艺将这些前体转化为人工 HA。早期的研究也报道, 在酸性条件下 (pH 1 ~ 5), 碳水化合物 (即葡萄糖或糖类) 会通过脱水转化为 5-羟甲基糠醛 (HMF)。有机酸与 HMF 发生缩合反应, 生成支链类 HS 产物 (HA 和 FA)。

表 2 生物质和非木质素材料腐殖化的替代方法
Tab.2 Humification of biomass and non-lignin materials by alternative methods

原料	化学工艺	条件	产率
玉米秸秆	两步 HT	180 °C, 4 h, pH 1 180 °C, 4 h, pH 13	HA-28.7%
小麦秸秆	HT	220 °C, 4 h	HA-30.2%
西兰花茎	HT	204 ~ 220 °C, 10 min	HS-198 g/kg HA-50.7 g/kg FA-28 g/kg
甘蔗外皮	HT	200 °C, 1 h	HA-14.85%
白菜叶	碱性 HT	KOH (25%), NH ₄ OH (20%), 195 °C, 4 h	—
葡萄糖、锯末、郁金香树叶	碱性 HT	KOH	HA-1.8%
食物垃圾 (大米、肉、卷心菜、土豆)	HT	215 °C, 1 h	HA-43.5%
发酵糠醛	碱溶和酸化	KOH (8%), 70 °C, 2.5 h	HA-49%
碳水化合物单体	HT	[BMIM]Cl (10 g), CrCl ₃ (0.74 g), 110 °C, 4 h	HA-56.6%

反应条件对 HA 生产特性的影响很大。一般来说, 酸性条件下主要形成不溶性腐黑物, 而碱性条

件下形成可溶性 HA。HT 工艺中 HS (HA 或 FA) 的产率也取决于反应温度。早期的一项研究报道

称, 温度升高会促进 HS 的形成。在这种情况下, HT 处理西兰花茎时, 温度从 184 °C 提高到 220 °C, 会使 HA 产率从 30.9 g/kg 提高到 50.7 g/kg。此外, 碱性 HT 工艺下 HA 的形成取决于碱的强度。通过研究 KOH 和 NH₄OH 等不同碱对白菜叶片 HA 形成的影响, 发现强碱可以提高脱木质素率, 从而提高 HA 的产率。直接碱性 HT 工艺 (表 4) 的主要缺点是产率较低 (1.8% ~ 2.3%), 这可能是强碱性环境阻碍了 HMF 的形成。鲜有研究报道中性 HT 处理 (水) 废弃生物质 (即小麦秸秆、甘蔗外皮和食物垃圾) 的 HA 产率 (15% ~ 44%)。由于高温下的自电离作用, 水可以生成 H⁺ 离子, 将生物质的分子 (即纤维素、半纤维素、木质素和蛋白质) 水解成它们的单体 (即葡萄糖、木糖、HMF、酚类单体、甲酸、乳酸、氨基酸等)。此外, 在酸性环境下 (生成有机酸), 氨基酸、酚类化合物和 HMF 衍生物可能聚合形成 HS。HT 工艺是在较高的操作温度下进行的, 以生成 HS 形成的基本前体之一 HMF (表 2)。

除了这些酸性和碱性 HT 外, 碳水化合物单体 (如葡萄糖、果糖) 在不同的离子液体 [如 1-丁基-3-甲基咪唑氯 ([BMIM]Cl)] 存在下, 以过渡金属盐作为催化剂 (如 CrCl₃), 在相对较低的温度下可通过 HMF 形成转化为 HS。Xu 等报道在 110 °C 条件下, 水溶性 HA 的产量可达 56.6%。对预发酵糠醛 (FR) 残渣进行碱处理 (8% KOH 溶液) 也可进行人工腐殖化, 然后酸化, 得到含 49% HA 的材料。然而, 碳水化合物形成的腐黑物会降低 HMF 的产率, 被认为是一种不良的副产物。

1.3 木质素: 类型、性质和应用

植物生物质含有纤维素、半纤维素、木质素和少量提取物。木质素是最丰富的天然芳香化合物。木质素的基团包括甲氧基、羰基、羧基和羟基, 它们以不同的数量和比例与芳香族或脂肪族基团连接, 使木质素具有不同的化学结构。地球上高达 30% 的有机碳来自木质素。典型的木质素含量软木为 24% ~ 33%, 硬木为 19% ~ 28%, 草本为 15% ~ 25%。图 4 显示了木质素分子中的各种键。

三维非均相木质素结构是在植物体内由对香豆醇、松柏醇和介子醇三种芳香前体自由基聚合形成的。在植物木质素的生物合成过程中, 这些木质素单体相互之间会发生自由基偶合, 形成不同的单元间键, 如 β -O-4 (45% ~ 50%)、5-5 (18% ~ 25%)、 β -5 (9% ~ 12%)、 β -1 (7% ~ 10%)、 α -O-4 (6% ~ 8%) 和 β - β (0 ~ 3%)。由于其酚类前体含量高, 木质素可能成为芳香化学品生产的可再生来源。

常生产的工业木质素有硫酸盐木质素 (KL)、木质素磺酸盐 (LS)、碱木质素 (SL) 和有机溶剂木质素 (OL)。不同木质素的一些化学性质见表 1。KL 由硫酸盐制浆工艺生产, KL 占世界木质素总产量的近 85% ~ 90%, 主要用于现场燃烧产生蒸汽。在这个过程中, 木材生物质在 140 ~ 170 °C 的 NaOH 和 Na₂S 水溶液中脱木质素。回收的 KL 不溶于水, 但可在碱性溶液中高度溶解 (表 1)。由于 β -芳基键大量裂解, KL 具有最多的酚羟基。此外, 由于氧化条件下的脱木质素作用, 它还含有大量的醌、儿茶酚和羧基。亚硫酸盐制浆过程产生 LS, 在碱金属亚硫酸盐和二氧化硫存在下, 在 120 ~ 180 °C 下进行脱木质素作用。LS 含有许多阴离子基团 (表 1), 如羧基、磺酸基和酚羟基。LS 独特的功能和结构特性使其成为分散剂、粘结剂、胶粘剂、人工 HS 和水泥助剂的优良原料。由于缺乏经济可行性, 只有 2% 的木质素用作增值产品, 如香草醛。相比之下, 其余的则作为低品位的能源燃烧了。SL 主要是一年生植物制浆的副产物, 如亚麻、秸秆、甘蔗渣等。在这个过程中, 生物质在 140 ~ 170 °C 下, 用 13 ~ 16 wt% 的 NaOH 溶液脱木质素化。SL 的纯度很高, 因为它是在无硫制浆过程中生产的。SL 可用于酚醛树脂、动物营养和聚合物合成中的分散剂。OL 是从有机溶剂制浆的黑液中分离出来的, 其生物质在 100 和 190 °C 的温度范围内用有机溶剂 (如乙酸、甲酸和乙醇) 消化。这种木质素的硫含量极低, 化学纯度很高。由于其较低的分子量, 人们认为 OL 在油墨配方、清漆和油漆中有潜在应用 (表 1)。此外, OL 还被用于木材胶粘剂和填料的制备。

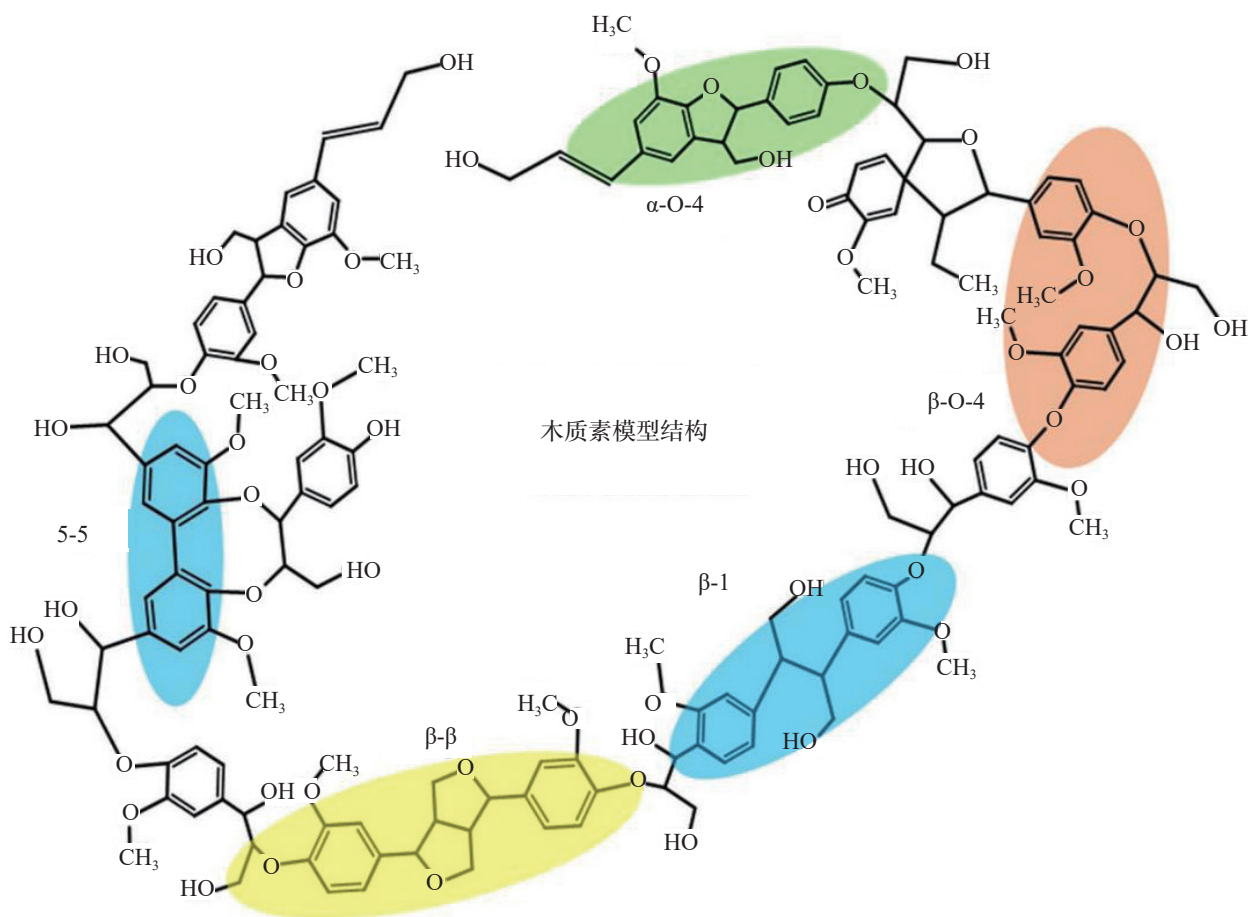


图4 木质素和常见木质素键的模型结构

Fig.4 A model structure of lignin and common lignin linkages

1.4 木质素与HS间的结构相似性

最近的研究支持木质素和HS具有相似性。在化学上，木质素和HA具有相似的基团，如羧基、酚/脂肪族羟基和甲氧基，以及最重要的芳香族基团。在土壤有机质中，多酚和芳香族羧酸被认为是由木质素降解和几种微生物合成形成的。氧化木质素衍生的苯丙烷也被证实存在于煤基HS中，这表明HS和木质素之间具有相似的基团。此外，HS热解鉴定出的小的芳烃属于木质素部分。

HA和FA的氧化（在碱性环境下使用CuO、KMnO₄和H₂O₂）产物与木质素芳香族基团相似。Yan等报道，在不同来源的HAs中发现了2~3 mmol/g酚羟基。也有研究表明HS的降解产物与木质素基酚类化合物相似。其他研究

表明木质素转化为HS的过程中保留了结构单元和一些典型的单元间键。最近对堆肥草本木质素和HA的调查表明，这两种材料的酚羟基含量范围相似（1.2~1.5 mmol/g）。该研究中木质素和HAs中羧基分别为~0.8和2.3~2.7 mmol/g。此外，木质素的甲氧基几乎是HA的5倍。这些结果支持了关于HS中羧基和去甲基化高于木质素的早期理论。有趣的是，草本木质素和HA的碱性硝基苯氧化产生了类似的酚类化合物，如香草醛、香草酸、丁香酚基和愈创木基，但含量不同。

2 HS的起源和挑战

腐殖化是一个复杂的生化过程。据观察，HS

的多酚结构来源于植物的木质素。一些氮键的来源可能是微生物的蛋白质降解和其他死亡动物的生物质。HS 的特征因其来源和提取方法的不同而不同。目前, HS 的主要来源是泥炭、风化煤、褐煤和河流沉积物, 这些都是不可再生资源。此外, 从自然资源中过度提取 HS 可能会造成严重的健康危害和生态干扰, 从长远看类似于煤炭开采, 会导致全球变暖、气候变化和土地侵蚀。据报道, 煤炭或褐煤开采可能释放出有害的有机物质, 与地表水混合, 饮用这些水可能导致严重的肾衰竭。此外, 从河流沉积物中收集 HS 会去除水下微生物, 直接阻碍水生生态系统。有益微生物促进死亡生物质的分解, 以调节生态平衡。由于天然 HS 资源的缺点, 考虑从木质素等可再生资源中制备 HS 的替代方法是必要的。如上所述, 许多 HS 与生物质转化(主要是木质素)直接相关, 人工腐殖化工艺可以为利用木质素打开机会之窗。然而, 由于木质素结构的复杂

性, 工业木质素的腐殖化尚未实现商业化。将工业木质素转化为 HS 的主要方法有两种: 直接氧化和氧化氨解(OA)。

2.1 直接氧化工业木质素的腐殖化

木质素具有活性羟基, 是氧化裂解和生产各种芳香族精细化学品的优良原料, 包括有机酸、醛和亲水阴离子木质素。木质素的氧化涉及芳醚键和其他键的解聚和断裂。木质素的碱性湿法氧化需要空气或分子氧存在下的高温(125 ~ 320 °C)和高压(高达 2 MPa)条件。而且, 从混合物中分离化学物质的后处理在经济上是不可行的。根据目前的研究进展, 将工业木质素直接氧化转化为类 HS 物质的方法主要分为工业木质素的碱性有氧化(AAO)、H₂O₂对木质纤维素生物质的碱性氧化消化(AOD)和H₂O₂对木质素的Fenton试剂氧化。表3总结了木质素和生物质人工腐殖化氧化的不同方法。

表3 木质素和生物质生产类 HS 木质素材料的不同氧化方法

Tab.3 Different oxidation approaches for lignin and biomass conversion for HS-like lignin material productions

原料	使用的化学品 / 试剂	温度(°C), 时间(min)	羧基 (mmol/g)	Mw (g/mol)	应用效果
LS	NaOH, H ₂ O ₂ /空气	170 ~ 190, 180	—	—	将 LS 转化为 HA, 产率为 77 wt%
LS	KOH, 空气/O ₂	—	—	—	在 1 mg/L 剂量下, 玉米根系干重和叶绿素含量分别提高 18% 和 45%
KL	KOH, O ₂	195, 30	2.6	3500 ~ 4000	在 10 mg/L 剂量下, 鲜玉米株高、干重和叶绿素含量分别增加 27%、92% 和 32%
KL	FeSO ₄ , H ₂ O ₂	RT, 120	—	—	在 860 ppm 剂量下, 种子萌发增加, 叶片叶绿素含量翻倍
芦竹	KOH/H ₂ O ₂	50, ON	—	—	在 10 ppm 剂量下, 番茄种子萌发率和早期下胚轴生长提高 10%
芦竹和芒草	KOH, H ₂ O ₂	50, ON	1.02	—	在 10 ppm 剂量下, 玉米种子萌发率和根系伸长提高 50%
菜蓟、桉树、黑杨木	NaOH, H ₂ O ₂	50, ON	0.4 ~ 1.4	—	在 10 ppm 剂量下, 可使玉米幼苗生长提高 72%

注: RT, 室温; ON, 过夜。



2.1.1 木质素的碱性有氧氧化 (AAO)

图5为工业木质素用AAO生产人工木质素腐植酸盐(ALH)的示意图。在这个过程中,木质素溶解在碱性溶液中,如KOH或NaOH(作为催化剂),激活木质素的酚羟基,然后被空气/氧气或 H_2O_2 氧化。反应后的产物可直接以液体或固体形式使用。然而,因为 Na^+ 作为肥料施用时可能会增加盐度并抑制植物生长,因此,该法用NaOH作催化剂处理的产物可能需要通过透析纯化。

图6为木质素用AAO形成类HA物质的简化机制。最初,木质素的游离酚羟基在碱性环境中电离产生酚盐。然后, O_2^- 与酚盐反应形成苯氧基自由基,即第一个氧化产物。超氧自由基阴离子($O_2^{\cdot-}$)在间位攻击木质素,破坏木质素的甲氧基,转化为醌。进一步氧化导致芳香环裂解并形成二羧酸(或任何正醌类化合物)。图6中的路线B为酚盐离子的不良偶合形成联苯化合物,导致木质素的再聚合。

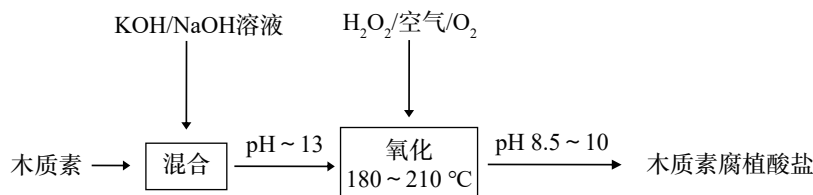


图5 碱性有氧氧化木质素生产木质素腐植酸盐的示意图

Fig.5 A schematic flow diagram of alkaline aerobic oxidation for lignohumate production from lignin

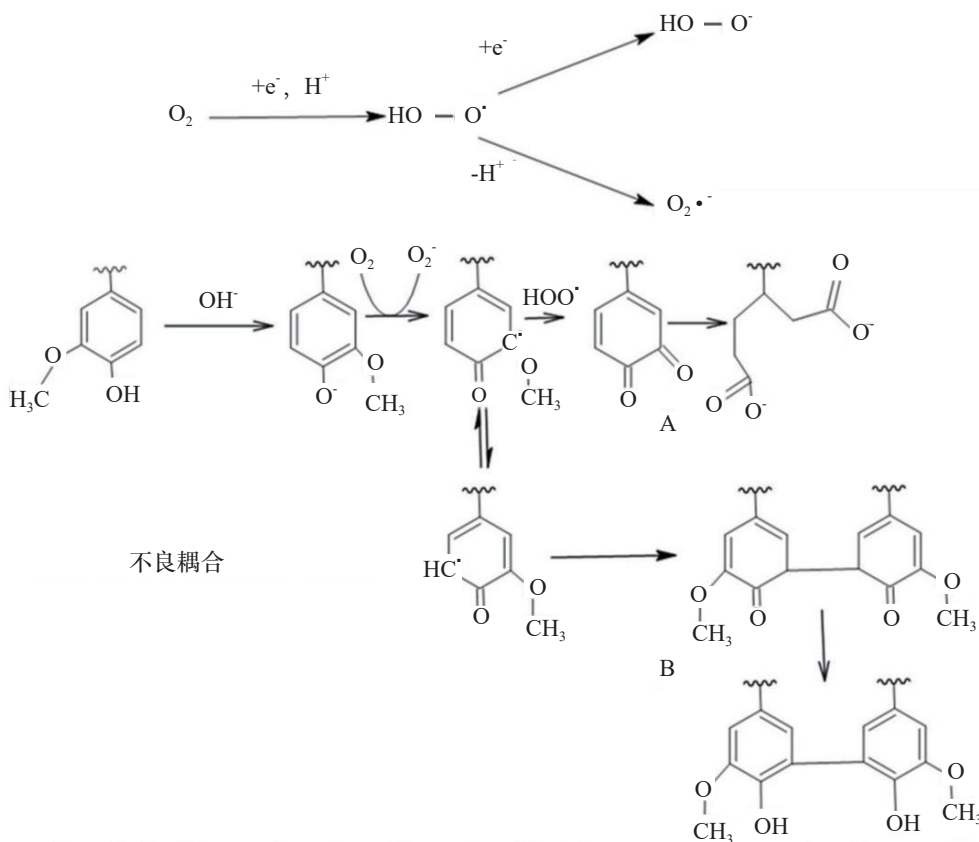


图6 木质素碱性有氧氧化的反应途径

Fig.6 Reaction pathways for the alkaline aerobic oxidation of lignin

注: 路径A, 降解(简化); 路径B, 不良耦合。

天然 HS 富含有机酸基团。因此, AAO 法的基本目标是将木质素的酚羟基和脂肪族羟基转化为羧基。在氧化过程中观察到显著的结构变化, 如甲氧基、脂肪族羟基和酚羟基减少, 而脂肪酸和芳香酸基团增加。这些阴离子基团增加了氧化木质素材料的亲水性, 并在向根系运输矿物质方面发挥重要作用。在一项研究中, LS 在有氧系统中用 H_2O_2 氧化, 使 HA 的产率增加到 77%。据报道, 与天然 HS 类似, 氧化后的 KL 和 LS 对植物生长产生了积极的生理影响, 如增加植物的高度、干重、碳水化合物 / 糖的合成和叶片的叶绿素含量。无论如何, 木质素的 AAO 生成了丰富的酚类单体和衍生物, 这些酚类单体和衍生物不仅改善了上述生理效应,

还刺激了激素活动, 如生长素 (IAA) 和赤霉素 (GA)。然而, 根据结构构象和浓度的不同, 一些酚酸可能对植物生长和其他生物活性有抑制作用。

2.1.2 生物质的碱性氧化消化 (AOD)

在另一种途径中, 木质纤维素生物质通过 AOD 法被改性为水溶性木质素, 以生产类 HS 物质。该工艺示意图如图 7 所示。在该系统中, 生物质在氧化剂 (如 H_2O_2) 存在的碱性 (KOH/NaOH) 氧化环境中消化。消化后, 通过过滤去除不溶性纤维素纤维, 并对滤液进行酸化, 从木质素中分离半纤维素 / 糖。之后, 分离后的木质素悬浮在水中, 被中和得到水溶性组分, 被认为是 ALH。木质素的氧化反应机制遵循与碱性有氧化相似的途径。

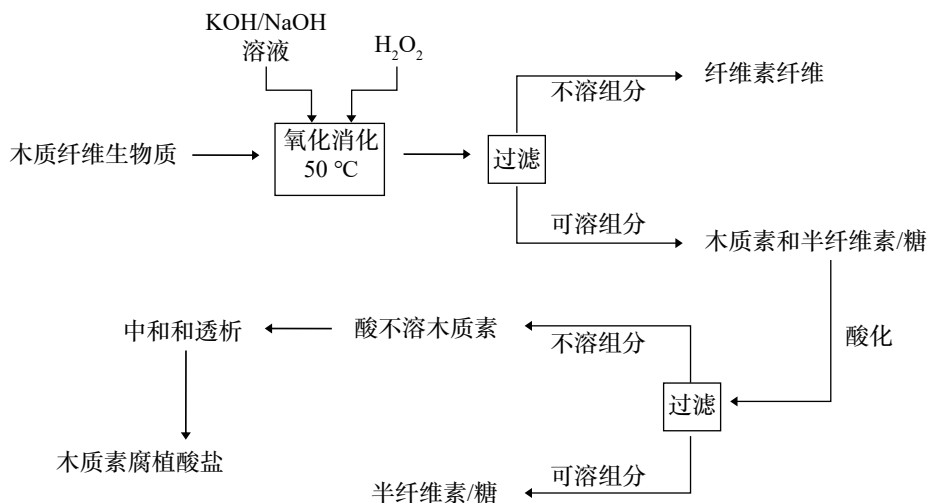


图 7 碱性氧化消化木质素生产木质素腐植酸盐的示意图

Fig.7 A schematic flow diagram of alkaline oxidative digestion for lignohumate production from lignin

通过 AOD 法转化生物质有几个优点, 如直接利用生物质进行转化, 操作温度低 (50 °C, 过夜), 并获得纤维素纤维作为副产物。此外, 有毒酚类化合物单体 (也被称为植物毒性化学物质) 可以通过酸化步骤获得 (图 7)。羧基可以达到 1.4 mmol/g。植物提取木质素的生物活性取决于木质素样品的亲水性。几项关于生物质氧化消化的研究表明, 非木材水溶性木质素 (即从芦竹、芒草、菜蓟等中分离出来的) 对植物生长具有更高的亲水性和生物刺激性能。另一方面, 氧化后的桉树木质素对植物的刺激效果最差, 这可能是因为它们的亲

水性较差, 因为羟基化的长脂肪链较少, 抑制了生物活性分子向水环境的释放。

2.1.3 生物质的 Fenton 试剂氧化

在 Fenton 试剂催化剂的存在和室温下, 利用 H_2O_2 氧化木质素 (如 KL) 的新方法被开发出来。图 8 给出了该方法的示意图。在这个过程中, 木质素与 H_2O_2 溶液混合。混合后, 在室温下, 溶液在七水硫酸铁 (II) 存在的条件下氧化。氧化反应后, 将溶液离心, 用去离子水洗涤几次除去未反应的化学物质和一些有毒酚类化合物, 固体残渣 (氧化木质素) 被冻干后作为 ALH 进一步应用。



基于 Fenton 试剂的木质素解聚被认为是一种非特异性氧化过程。由于氧化铁基无机物沉积在木质素基产物上，Fenton 反应可使木质素颗粒模拟商品 HA。这种氧化的主要目的是增加 O/C 比，这表明氧化木质素中会形成含氧基团，如醌、羰基和羧

基。这一过程的结果主要取决于木质素的有机结构和 H_2O_2 与硫酸铁(II)的比例。然而，Fenton 诱导的氧化可能生成一些植物毒性酚类化合物。因此，建议对可溶性组分(含酚类物质)进行分离，以获得纯化产物。

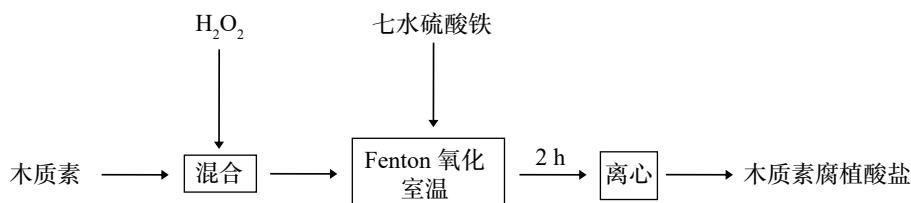


图 8 基于 Fenton 试剂氧化木质素生产木质素腐植酸盐的示意图

Fig.8 A schematic flow diagram of Fenton reagent-based oxidation for lignohumate production from lignin

2.2 氧化氨解(OA)木质素的腐殖化

人工腐殖化可以通过木质素的 OA 工艺进行，该工艺可以在腐殖化的木质素中以不同的形式掺入相当数量的氮。一般来说，土壤有机质，如 HS，必须含有氮才具有高效的生物降解亲和性。研究表明，C/N 比低于 20 有利于生物降解，高于 25 会阻碍降解过程。通过将工业木质素与 NH_4OH /氨溶液反应，进行人工腐殖化，以提高 C/N 比和作物生产力。

图 9 展示了 OA 工艺制备富氮木质素腐植酸盐(N-ALHs)。在这种方法中，木质素悬浮在不同浓度的 NH_4OH 溶液中。该反应在 $130 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行，用或不用任何氧化剂(空气/氧气)处理。反应后分离水溶性和不溶性组分，可用作不同等级的肥料。OA 工艺的反应机制如图 10 所示。可以看出，在 OA 工艺中，木质素在脂肪侧链上发生断裂，导致 β -O-4 键裂解。木质素的芳香部分提供取代酸衍生物，如酰胺和腈化合物。由于氧化环境，木质素的一些芳香环通过醌的生成被降解转化为脂肪族二羧酸。随后，这些脂肪酸可能与可用的铵离子反应形成它们的盐。此外，由于 OA 是在相当高的温度和压力下进行的，产生的 CO_2 可以与未反应的氨气反应生成最终产物尿素。

表 4 列出了 OA 改性木质素的不同方法。OA 工艺的主要目标是将氮以铵盐、酰胺和尿素型结构的形式掺入木质素分子中，而不是胺或杂环。过去有研究利用 OA 将 KL、LS 和 OL 转化为富氮肥

料。KL 因含有丰富的酚羟基，在所有木质素中对 OA 工艺表现出较高的反应活性。一些研究考察了反应参数对木质素中氮掺入的影响。在 OA 反应过程中，木质素的甲氧基含量和碳含量随着氮的掺入而降低。有趣的是，反应溶液 pH 的增加增加了木质素的氧化速率，从而增加了其氮的掺入。有研究表明，当 NH_4OH 浓度从 0.4 M 增加到 1.6 M 时，木质素在反应混合物中的溶解度增加到近 75%，从而增强了对 OA 的反应活性，增加了氮的掺入。此外，OA 反应的速率决定步骤是非酚类部分的氧化裂解和芳香环的氧化，因为氮的掺入速率与这些步骤直接相关，并与氧压成正比。

这些 N-ALHs 的施肥效果也在较早的时候进行了研究。在一项研究中，将高达 14% 的氮掺入木质素中，作为盆栽试验的肥料。早期对 OA 工艺的研究表明，C/N 比可以降低到 3 ~ 7(表 1 和表 4)。Meier 等研究了 N-木质素(经 OA 改性，C/N 4 ~ 7)在 1385 kg/hm^2 (含氮量 180 kg/hm^2) 剂量下对高粱植株的影响，结果显示作物产率提高 82%。另一项研究表明，与商品尿素相比，在不同木本植物上施用 ALH(富氮，总氮含量 10% ~ 24%)可使植物绿量增加 50% 以上，氮淋溶减少近 75%。因此，通过 OA 工艺将工业木质素转化为氮肥可能是一条很有前景的农业途径，因为它具有可用的有机碳和氮。此外，N-木质素的氧合部分(即羧基端)参与矿物质运输。

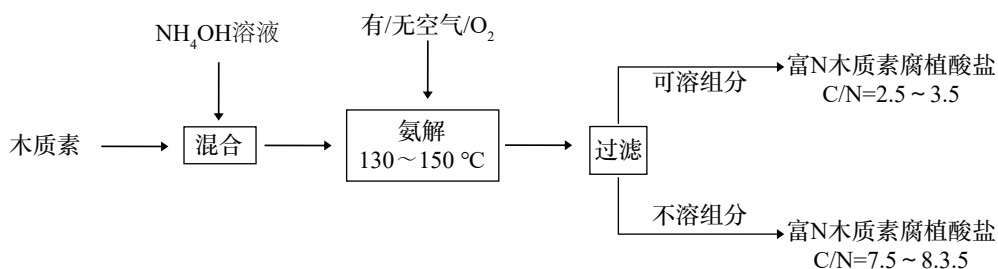


图 9 氧化氨解木质素生产富 N 木质素腐植酸盐的示意图

Fig.9 A schematic flow diagram of oxidative ammonolysis for N-enriched lignohumate production from lignin

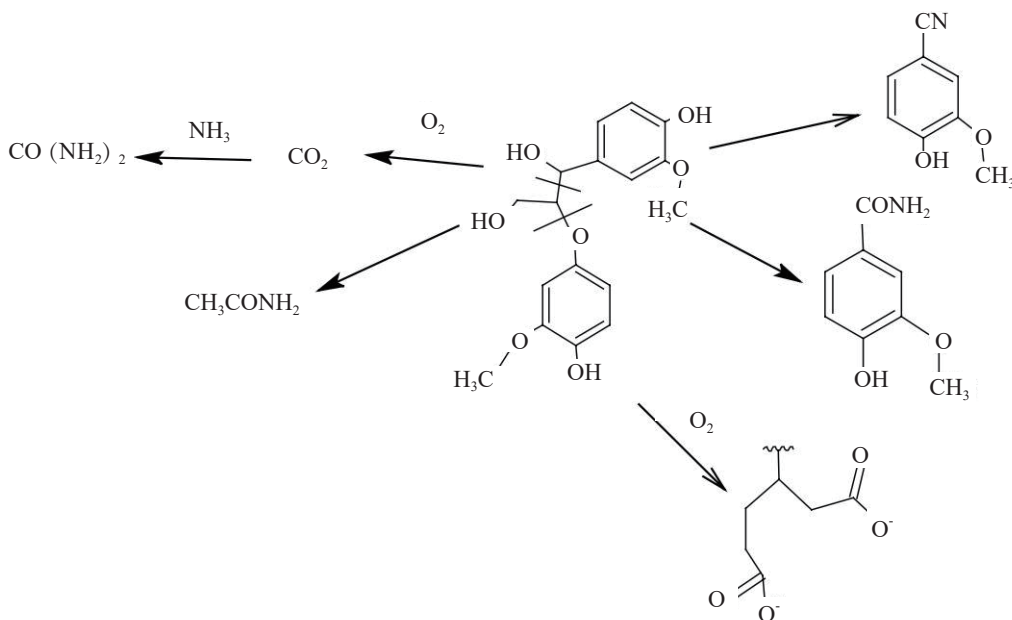


图 10 木质素氧化氨解的模型反应方案

Fig.10 Model reaction scheme for the oxidative ammonolysis of lignin

表 4 利用 OA 法改性木质素为 N-ALH 的不同方法

Tab.4 Different approaches for the modification of lignins by OA toward N-ALH

原料	化学品 / 试剂	温度 (°C), 时间 (min)	C/N	应用效果
KL, LS, OL	NH ₄ OH, O ₂	150, 120	4 ~ 7	高粱产量提高 3 倍
OL	NH ₄ OH, O ₂	130, 15 ~ 1455	3 ~ 5	氮掺入量增加 63%
OL	NH ₄ OH, O ₂	100, 15 ~ 180	—	在 pH 值为 11 时, 氮掺入量增加 67%

3 腐殖化木质素的潜在应用

3.1 土壤处理

虽然天然 HS 主要用作土壤调节剂, 但 HS 在土壤中还其他潜在的应用。HS 有助于疏松土壤, 减少土壤表面的水分蒸发, 并在微量营养素运输 (地

面到植物) 中发挥作用。人工腐殖化木质素衍生物也可能具有这些独特的性质。ALH 具有相似理化性质, 将成为土壤刺激剂的绝佳选择。由于木质素因碱性氧化导致产物中芳香族 / 脂肪族羟基和羧基含量增加 (表 3), 它们的功能应该与天然 HS 相似。在这种情况下, ALH 可能在土壤疏松、降低束缚水蒸

发速率和向植物输送必需养分方面具有潜在的应用。

图 11 展示了土壤中 ALH 的模型机制。路线 A 描述了 ALH 的羧基和羟基解离成它们的离子，亲水端会表现出螯合行为。阴离子亲水端会通过静电吸引与土壤中可用的必需矿物质（如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ）形成不稳定的络合物。据报道，天然 HS 在低分子量组分（LMW， $< 3500 \text{ g/mol}$ ）和高分子量组分（HMW， $> 3500 \text{ g/mol}$ ）时对矿物质的运输方式存在差异。HS 的 HMW 组分（HA）刺激根系质膜和酶活性，促进植物生长，而 LMW

组分（FA）则直接被共转运到植物的根系中。此外，LMW 组分在吸收 NO_3^- 和氮代谢中起着重要作用。HS 的 LMW 组分比 HMW 组分具有更好的矿物质结合能力，由于含氧基团（羧基和酚羟基）的相对丰度，提高了根系对养分的吸收。Nardi 和他的合作者报道，LMW 组分刺激激素，即生长素、赤霉素和细胞分裂素活动。然而，HMW 组分控制着 LMW 对植物代谢的有效性和活性。因此，由 AAO 得到的 ALH 可以分为 LMW 组分和 HMW 组分，用于特定的应用。

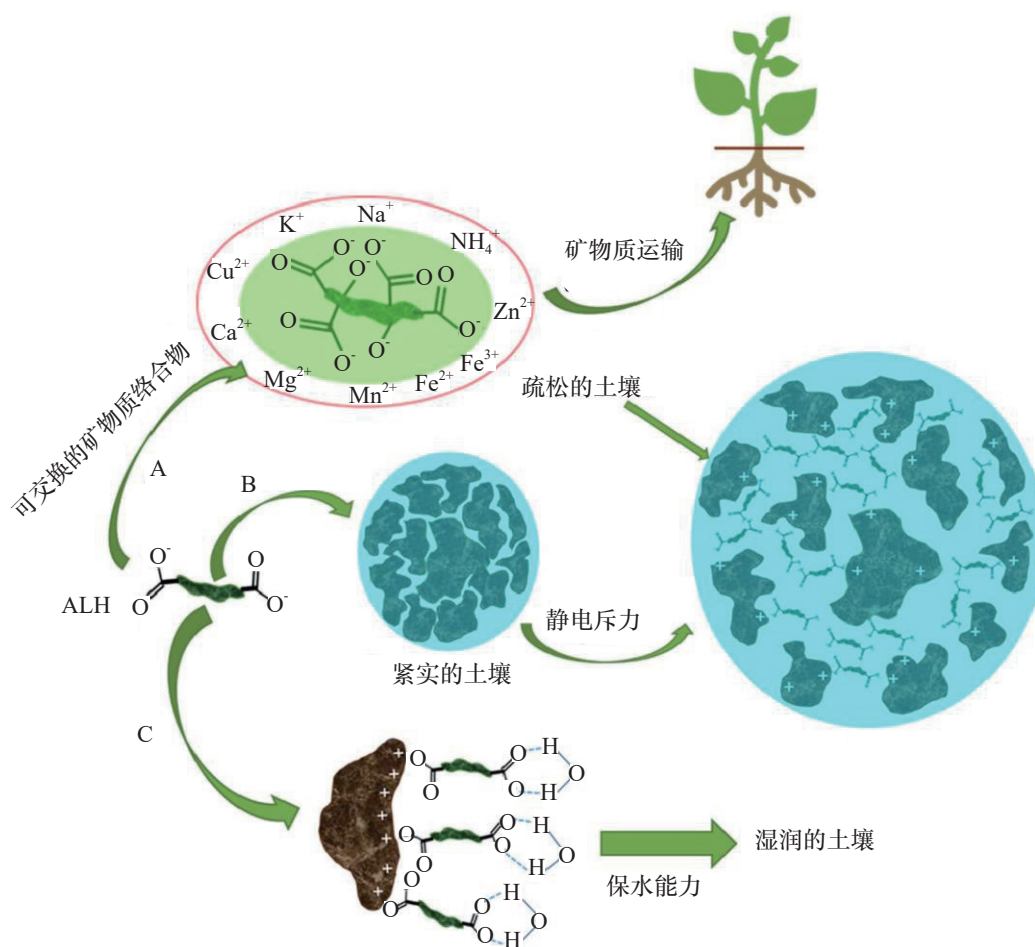


图 11 ALH 的矿物质运输、土壤调节和保水能力示意图

Fig.11 A schematic representation of mineral transportation, soil conditioning, and water retention capabilities of ALH

路线 B 表现了 ALH 在土壤中的扩散能力。一般来说，理想的土壤分别含有 45% 矿物质、5% 有机质、25% 的空气和水。如果土壤矿物质增加到 69%，有机质和空气将分别减少到 1% 和 5%，从

而使土壤结构更加紧实，水渗透到土壤中会受到阻碍。因此，解离的矿物质（矿物质阳离子和阴离子）会相互吸引形成盐。在这种情况下，使用 ALH 时，有机物含量会增加，这将有助于与矿物质阳离子相

互作用，并可能由于存在强阴离子亲水基团而吸附它们。通过这种方式，ALH将阴离子归还到土壤中。此外，ALH的阴离子亲水端会产生静电斥力，而酚端会增强空间位阻，使土壤颗粒分散，导致土壤松散。由AAO得到的ALH具有更高的羧基，因此其负电荷密度应该比AOD得到的ALH高（表3）。因此，AAO得到的ALH在土壤中应用表现出更大的分散性。

路线C表示ALH的保水能力。由于具有亲水性阴离子基团（即羧基）（表3），ALH会被土壤中带正电的矿物质吸附，而另一端则由于电吸引力而保持水分子。因此，由AAO和AOD得到的ALH可增加土壤的保水能力。

另一方面，由OA工艺得到的N-ALH可能适合作为肥料，因为它含有较低的C/N比（表3）。直接施用N-ALH对作物生产力和缓释肥效能力的影响已有研究。然而，N-ALH对土壤的矿物质运输、土壤质地和保水能力等方面的影响尚未研究。

3.2 药物应用

由于HS具有抗病毒、抗癌、抗菌、抗氧化、抗炎和防腐等特性，其药用已有几个世纪的历史。木质素衍生材料的抗氧化性能也有报道，这是因为其含有酚基和酸性基团（脂肪族和芳香族），这些基团具有螯合和自由基清除特性。另一方面，HS的低分子量（即1500 g/mol）组分在体外显示出对HIV-1的抑制作用。FA组分的抗癌特性早前也有报道。此外，家畜口服HA可降低动物体内胆固醇、脂质和葡萄糖含量，增加红细胞和血红蛋白。最近的一项研究还报道了天然HS对COVID-19病毒具有潜在抗病毒作用。

在这种情况下，由木质素产物（即主要是低聚酚类衍生物）的直接碱性氧化（AAO和AOD）生成的较小分子量的ALH组分可用于药物应用。如上所述，由于富含酚基和羧基，ALH能够与金属（如铁）络合。与FA类似，ALH可以是一种新型物质，可以提高铁在血液中的吸附率，增加红细胞数量。抗氧化药物可降低由氧化应激引起的几种疾病的风险，氧化应激通常由活性氧（ROS）等自由基引起，如超氧阴离子、羟基自由基和 H_2O_2 。由于ALH具

有异构芳香成分（即酚类和醌类）和超分子结构，因此它可以中和这些ROS，从而成为一种潜在的抗氧化剂。氧化木质素的活性酚部分可能导致细菌和微生物细胞死亡。

此外，ALH的酸性基团（脂肪族或芳香族）会减少不同病毒（如HIV）的细胞结合。虽然天然HA和AAO/AOD得到的ALH化学性质相当，但需进行大量研究检验ALH材料的药用效果。最后，对于医疗应用，强烈建议对ALH进行后续纯化，以去除反应生成过量碱和其他有毒化学物质（即苯酚）。

3.3 废水处理

HA处理废水已经有大量研究。与它在土壤中的作用类似，它可以在溶液系统中与重金属离子形成络合物，降低饮用水、工业废水和地表水的毒性。HS处理废水的机制取决于各种因素，如HS的性质（特别是FA和HA含量）、土壤化学性质和水的化学性质（如酸性或碱性）。与HS一样，ALH也可以作为去除水中重金属和其他悬浮颗粒（如油、油脂和某些有机化合物）的替代产品。长的亲脂性脂肪链和亲水端应具有优异的表面活性剂性能，有助于去除油脂。ALH上羧基的阴离子特性表明其具有较高的阳离子交换能力，促进多价金属阳离子形成不溶性络合物。如果ALH具有所需的羧基含量，则可与重金属，如Pb、Cu、Cd、Ni、Co、Zn、Fe和Al络合。金属络合高度依赖于pH（pH 4~8），并与+2价氧化态金属离子形成强螯合物。此外，高分子量（14000~33700 g/mol）的ALH对废水的处理效果更好。虽然目前将木质素转化为ALH的方法（即有氧氧化）获得了足够的阴离子基团，但分子量显著降低（表3），使其对重金属去除应用的效果较差。无论如何，在ALH处理废水的范围内，对新方法的开发进行广泛的研究是必要的。

4 木质素腐殖化改性的挑战与未来方向

一般来说，木质素增值的主要不利条件是其复杂的异质芳香结构，而它向腐殖化的转变是一个优点。在木质素的直接氧化过程中，需要高温



(170 ~ 195 °C) 来分解木质素骨架, 使木质素的分子量显著降低, 这可能会限制所生产材料的应用。这是因为已知 HS 的高分子量组分具有更高的重金属去除和土壤疏松性能(可分散性)。因此, 较温和的反应条件更有利于保持木质素结构的完整, 以保护键和选择性氧化木质素结构。

据报道, 木质素氧化后可生成原儿茶酸、羟基苯甲酸和对香豆酸等酚类单体。这些酚类化合物被称为潜在的化感剂(植物毒性化学物质)并抑制植物生长。这些酚类化合物的负面影响取决于它们的使用浓度、化学结构和特定的植物物种。木质素腐殖化的直接氧化方法可能需要一个分离过程来去除植物毒性化学物质(图7和图8), 这可能会费用昂贵。因此, 可能需要引入新的选择性氧化催化剂或在氧化过程中取得技术进步, 以降低将木质素转化为 HS 的这些化学品的生产成本。

天然 HS 富含碳和氮。很少有研究表明 HS 的天然来源, 如褐煤(商品 HA 的主要煤炭来源之一)在多酚-铁络合物中含有大量的铁。过去的一项研究表明, HS 和木质素衍生 HS 具有相似的碳含量。然而, ALH 中不存在其他植物必需营养素(K、Fe、Ca、N、P等), 这是使用人工 HS 作为有机肥和土壤刺激剂的主要限制之一。将无机矿物质掺入 ALH 是木质素转化为类 HS 物质的另一个关键阶段。天然 HS 存在于不同过渡金属的络合物中, 如铁。由此, 在温和的条件下, Fenton 基的单阶段氧化可以将木质素转化为人工 HS 与 Fe 的络合物。在这一背景下, Jeong 等报道了一种基于 Fenton 的一锅高级氧化法来模拟真菌驱动的木质素腐殖化, 并在氧化的木质素样品中掺入铁。此外, Fenton 试剂碱性(KOH)氧化可提高木质素的反应活性, 转化为 HS 衍生物。

目前, 在 OA 工艺中, 木质素的反应活性存在一些挑战。Meier 等报道 LS 和 KL 对 OA 的反应活性高于其他木质素。而 ASAM(碱性亚硫酸盐蒽醌和甲醇)木质素磺化程度高、分子量低、灰分含量高, 不适合该工艺。此外, 目前的 OA 法用 NH_4OH 和氧化剂(如空气/氧气)进行。因其可用氮, OA 改性木质素通常仅限于施肥应用。除

NH_4OH 外, KOH 等碱均可改善木质素的溶解性, 增强木质素的氧化反应。这样, 改性木质素将以不同形式富集氮。KOH 会促进羧基的形成, 这可能为生产类 HS 木质素提供新途径。全球 HA 市场日益扩大, 主要在农业领域。据报道, HA 在农业领域的市场价值约为 3.65 亿美元, 预计到 2030 年将达到 9.34 亿美元。目前, HA 生产主要依靠自然资源(即煤、泥炭、褐煤和河流沉积物等), 这既不是一个可持续过程, 也不与环境友好。因此, 考虑到当前 HA 可再生性、可持续性和环境问题, 木质素材料向人工腐殖化的化学转化可能是一条潜在途径。

5 结论

天然 HS 含有不溶性腐黑物, 碱溶性 HA 和水溶性 FA 组分。由于 HA 具有丰富的含氧基团, 如酚羟基、醌和羧酸, 因此被广泛用作土壤调节剂。过去的研究表明, 这些基团可能起源于天然 HA 中的木质素分解。由于木质素和 HA 的溶解度、酚羟基和羧基等理化性质相似, 木质素化学转化为 HA 是可能的。将木质素/木质纤维素生物质转化为 HS 的最常用方法是碱性有氧氧化(AAO 和 AOD)。这些工艺的主要目的是通过将脂肪族/酚羟基转化为羧基来增加木质素材料的亲水性。另一方面, OA 旨在将氮以不同的形式, 如铵离子、酰胺、腈等, 纳入木质素的主要结构中。虽然 AAO 可以很容易地应用于木质素转化, 但为消除氧化过程中生成的植物毒性化学物质而对产物进行后续纯化的相关成本是具有挑战性的。最后, 为了满足生产高质量木质素衍生 HS 用于土壤、废水处理和药物的需求, 需要更多的研究来缓解将其他无机矿物质营养素(即 K、Fe、N 等)掺入木质素基 HS 中的挑战。此外, 木质素衍生 HS 纯化后需要消除有毒化学物质, 同时保持所需的特性, 如分子量和羧基。

缩略语、致谢和参考文献等(略)

译自: *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 2023, 16: 38。