



O₃ 氧化褐煤腐植酸对盐胁迫条件下油菜种子发芽的影响

杨志颖¹ 李 麒¹ 柴瑞娜¹ 赵英淋¹ 刘云颖¹ 成建国^{1, 2, 3*}

1 内蒙古科技大学化学与化工学院(硅业学院) 包头 014000

2 生物煤化工综合利用内蒙古自治区工程研究中心 包头 014000

3 内蒙古自治区煤化工与煤炭综合利用重点实验室 包头 014000

摘 要: 通过探究臭氧(O₃)氧化褐煤腐植酸的最佳反应时间,运用凝胶渗透色谱(GPC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术,对氧化前后褐煤腐植酸进行表征,并研究了其对Na₂CO₃胁迫条件下油菜种子发芽的影响。结果表明,经O₃氧化处理后,褐煤腐植酸含量显著增加,溶液pH由9.7降至4.0;经GPC、FTIR分析结果进一步证明,O₃氧化处理可将褐煤腐植酸大分子通过断键、加成、氧化等化学反应过程将其转化为更多的小分子有机酸;同时促使生成更多的羟基、羧基、羰基等含氧活性官能团。在Na₂CO₃胁迫下油菜种子发芽试验结果表明,浓度为3 g/L的褐煤腐植酸溶液经氧化7 min处理,对油菜种子的发芽率促进作用最明显,发芽率可达78%。综上研究表明,O₃氧化是提高褐煤腐植酸资源利用效率的有效手段。

关键词: 褐煤; 腐植酸; O₃氧化; Na₂CO₃胁迫; 有机酸

中图分类号: TQ314.1, S565.4 文章编号: 1671-9212(2025)03-0035-08

文献标识码: A

DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2025.03.005

Effects of O₃ Oxidation of Lignite Humic Acid on Germination of Rapeseed under Salt Stress

Yang Zhiying¹, Li Qi¹, Chai Ruina¹, Zhao Yinglin¹, Liu Yunying¹, Cheng Jianguo^{1,2,3*}

1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology
(School of Silicon Industry), Baotou, 014000

2 Engineering Research Center of Inner Mongolia Autonomous Region for Comprehensive Utilization of
Biocoal Chemical Industry, Baotou, 014000

3 Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of Coal Chemical Industry and Coal Comprehensive
Utilization, Baotou, 014000

Abstract: By investigating the optimal reaction time for oxidizing lignite humic acid with ozone (O₃), gel permeation chromatography (GPC) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques were employed to characterize the lignite humic acid before and after oxidation. Its effect on rapeseed germination under Na₂CO₃ stress conditions was also studied. The results showed that after O₃ oxidation treatment, the lignite humic acid content significantly increased, with the solution pH decreased from 9.7 to 4.0. GPC and FTIR analysis further demonstrated that O₃ oxidation could convert large molecules of lignite HA into more small molecules organic acids through chemical reactions such as bond cleavage, addition, and oxidation. O₃ oxidation also promoted the generation of more oxygen-containing active functional groups, including hydroxyl, carboxyl and carbonyl groups. Rapeseed germination tests under Na₂CO₃

[基金项目] 内蒙古自然科学基金项目(项目编号 2022QN02007); 高等教育改革发展项目(项目编号 0404052406)。

[收稿日期] 2025-03-07

[作者简介] 杨志颖,女,2002年生,本科在读,研究方向为煤转化技术,E-mail: 3202664121@qq.com。*通讯作者:成建国,男,副教授,E-mail: cjq143@126.com。

stress showed that a 3 g/L solution of lignite humic acid oxidized for 7 min provided the most significant promotion effect, and the germination rate achieved 78%. In summary, this study indicated that O₃ oxidation was an effective method to enhance the utilization efficiency of lignite humic acid resources.

Key words: lignite; humic acid; O₃ oxidation; Na₂CO₃ coercion; organic acid

褐煤腐植酸大分子的基本结构是芳环和脂环,环上连有羧基、羟基、羰基、醌基、甲氧基等含氧官能团,具有较高生物活性,在开发腐植酸肥料方面具有较好的利用价值。目前,利用褐煤改性制备腐植酸肥料的方法主要有微生物法、H₂O₂氧化法、冷冻-微波活化法、水热-碱提法等^[1~5]。臭氧(O₃)氧化法在农业、环保、化工等多个领域具有应用广泛^[6~8],但利用O₃氧化褐煤腐植酸制备液体肥料的研究鲜有涉足。O₃氧化技术氧化后的产物主要是O₂,不会像化学试剂改性那样产生大量含重金属或化学药剂的废水、废渣等污染物,减少了对环境的危害,降低了后续的环保处理成本。本研究利用O₃氧化褐煤腐植酸溶液培育油菜种子,旨在利用O₃可无选择性地大分子褐煤腐植酸降解为小分子,增加腐植酸含氧官能团含量,提高其生物活性,从而实现褐煤的高附加值转化与利用^[9~12]。

1 材料和方法

1.1 褐煤腐植酸提取

褐煤样品取自内蒙古自治区赤峰市平庄矿区,以下简称平庄褐煤。

将平庄褐煤粉碎至80目,用0.5 g/mol NaOH溶解褐煤[煤:碱液为1:1(w:v)],浸渍处理42天,每隔7天取样1次,测定腐植酸溶出率。

腐植酸溶出率测定方法:称取碱溶褐煤样品10 g,加去离子水100 mL,超声波促溶10 min,然后在5000 rpm条件下离心15 min,取上清液备用。继续用50 mL去离子水洗涤残渣1次。将未溶解残渣置于120 °C条件下烘干2 h,恒重后测定褐煤腐植酸溶出率。腐植酸溶出率=(溶出腐植酸的质量/褐煤中腐植酸的质量)×100%。

1.2 褐煤腐植酸氧化处理

称取25 g碱溶褐煤样品溶于500 mL蒸馏水中,充分搅拌溶解,静置24 h测定溶液浓度,然后用蒸馏水分别配制成3、5、8 g/L溶液,利用O₃进行氧化处理。将3种不同浓度的碱溶褐煤腐植酸溶液注入100 mL烧杯中,并将连接O₃的曝气头放入烧杯中,打开冷凝水,打开电源,将储存在氧气瓶内的O₂,经过聚四氟乙烯管,输送至O₃发生器(长天市立道电子有限公司,立道-15G,O₃浓度50 mg/L,产量15 g/h)将O₂转化为O₃。试验过程中,严格控制O₃流量为1.0 L/min,氧化时间设置0、2、5、7、10、12 min共6个梯度,得到不同氧化时间的褐煤腐植酸溶液。反应完成后,利用pH计(梅特勒-托利EL-20)测定氧化后褐煤腐植酸溶液的pH。

1.3 紫外-可见分光光度计分析方法

利用紫外-可见分光光度计(UV-5500PC)对氧化前后的褐煤腐植酸溶液进行吸光度的测量,分别对浓度为3 g/L且处于不同氧化时间的褐煤腐植酸溶液进行检测。以蒸馏水为空白对照,在200~800 nm的波长范围内进行全扫描,记录每个波长对应的吸光度数据,绘制吸光度-波长曲线。

为了检测氧化前后的褐煤腐植酸溶液是否含有黄腐酸,利用紫外-可见分光光度计继续对上述浓度为3 g/L且不同氧化时间的腐植酸溶液进行二次检测。以蒸馏水为空白对照,在200~400 nm的波长范围内进行全扫描,并记录每个波长对应的吸光度数据,绘制相应的吸光度-波长关系图。

1.4 凝胶渗透色谱(GPC)分析方法

分别量取浓度为3 g/L氧化7和12 min的褐煤腐植酸溶液各30 mL,用Agilent infinity1260(Agilent公司)进行GPC分析,色谱柱为两根PL aquagel-OH MIXED(8 μm,300 mm×7.5 mm,



Agilent 公司), 柱温设定为 30 °C, 以 0.1 g/mol 的 NaNO_3 水溶液作为流动相, 控制流速在 1.0 mL/min, 检测器为 RI 示差检测器, 整个分析时间设定为 30 min。进样前, 用 0.45 μm 膜过滤, 进样 50 μL 。用 PEO/PEG (聚环氧乙烷/聚乙二醇) 标准样品校正曲线, 计算不同氧化时间下褐煤腐植酸的相对分子量, 作分子量分布曲线图。

1.5 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析方法

分别量取浓度为 3 g/L 氧化 7 和 12 min 的褐煤腐植酸溶液各 50 mL, 放置于鼓风干燥箱 120 °C 干燥 2 h。干燥完成后, 将烘干的褐煤腐植酸固体研磨成粉末并过 300 目筛。利用 FTIR 仪器 (型号: PE SPECTRUM3, USA) 进行测试。测试前, 以空气为背景, 波数扫描范围 500 ~ 4000 cm^{-1} 。为确保测试准确性, 每个样品测试前均用含无水乙醇的布或棉纱擦拭金刚石探头测试区, 用洗耳球吹干残留的无水乙醇, 待探头干燥后, 取一定量褐煤腐植酸粉末放置于测试区域, 进行红外光谱测试。

1.6 油菜种子发芽率试验

设置了 3 个试验, 分别对不同盐浓度下、不同浓度及不同氧化时间的褐煤腐植酸溶液对油菜种子发芽率的影响进行探究^[13]。

(1) 不同氧化时间和不同盐浓度对油菜种子发芽率的影响。取 21 个样品盒, 各放入 8 层纱布, 分为 7 组, 每组 3 个样品盒分别加入 10 mL 浓度为 25、50、75 mmol/L Na_2CO_3 溶液将纱布润湿。每个样品盒均匀放置 100 粒油菜种子后, 将其中 6 组样品盒, 对应加入 O_3 氧化时间 0、2、5、7、10、12 min, 浓度为 5 g/L 的褐煤腐植酸溶液 10 mL 进行油菜种子培养; 剩余的 1 组样品盒为空白对照, 用等量的蒸馏水溶液培养油菜种子; 期间所有样品用保鲜膜密封, 扎 50 个小孔供种子进行正常有氧呼吸代谢; 培养周期 7 天, 观察油菜种子发芽率, 每组试验 3 个平行。发芽率 = 7 天种子发芽数 / 100 粒种子发芽数 $\times 100\%$ 。

(2) 不同氧化时间和不同浓度褐煤腐植酸对油菜种子发芽率的影响。取 19 个样品盒, 同样各放入 8 层纱布, 并加入 10 mL 浓度为 25 mmol/L Na_2CO_3 溶液将纱布润湿。每个样品盒放 100 粒油

菜种子后, 将其中 18 个分为 6 组, 对应加入 O_3 氧化时间为 0、2、5、7、10、12 min 的褐煤腐植酸溶液; 每组 3 个样品盒分别添加浓度为 3、5、8 g/L 褐煤腐植酸溶液 10 mL 进行油菜种子培养, 剩余 1 个样品盒为空白对照, 用等量的蒸馏水溶液培养油菜种子。培养条件、密封方式、平行设置及发芽率计算方法同 (1)。

(3) 褐煤腐植酸对油菜幼苗根茎长度的影响。在相同环境条件下, 对浓度为 3 g/L、氧化 7 min 的褐煤腐植酸溶液和空白对照 (25 mmol/L Na_2CO_3 , 蒸馏水) 培育的油菜种子继续培育 5 天, 使用直尺测量幼苗根茎长度。

2 结果与分析

2.1 褐煤腐植酸溶出率

褐煤腐植酸溶出率曲线结果如图 1 所示。从图中可以看出, 随着碱液浸渍时间的延长, 褐煤腐植酸的溶出率逐渐增加; 当浸渍处理 28 天后, 褐煤腐植酸的溶出率曲线趋于平缓; 当浸渍处理 42 天后, 褐煤腐植酸的溶出率由 2% 增加到 75%。本方法在较少碱液用量的条件下, 通过延长浸渍处理时间, 可以使褐煤中的活性成分特别是腐植酸结构中含氧官能团和脂肪族侧链在 OH^- 作用下破坏较弱的化学键、氢键等, 促使褐煤逐渐解聚, 从而实现腐植酸的高效释放。

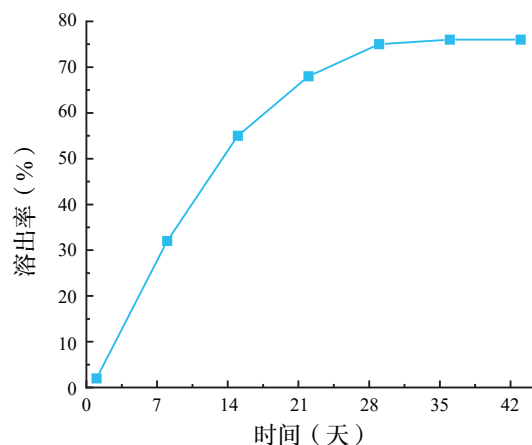


图 1 褐煤腐植酸溶出率曲线

Fig.1 Solubility curve of lignite humic acid

2.2 O₃ 氧化对褐煤腐植酸 pH 的影响

对浓度为 3 g/L 的褐煤腐植酸溶液用 O₃ 进行氧化处理发现,随着氧化时间的延长,褐煤腐植酸溶液颜色从图 2a ~ 图 2f 逐渐变浅。pH 测定结果显示(图 3),随着氧化时间的延长,褐煤腐植酸溶液逐渐由碱性变为酸性,未氧化褐煤腐植酸 pH 在 9.3 ~ 9.7 之间,氧化 12 min 后, pH 显著降低至 4.0 ~ 4.8。究其原因,在 O₃ 氧化过程中,褐煤腐植酸溶液中形成了较多的羧基。一方面,腐植酸结构中侧链被氧化生成羧基;另一方面,腐植酸大分子发色基团中一些大的芳环结构被氧化断键,形成羧基。这些反应不仅改变了腐植酸的化学结构,还导致溶液中有机酸含量持续上升,进而促使溶液 pH 下降,并使褐煤腐植酸颜色变浅。

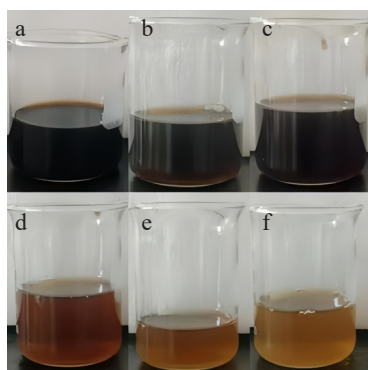


图 2 O₃ 氧化 3 g/L 的褐煤腐植酸溶液

Fig.2 3 g/L lignite humic acid solution by O₃ oxidation

注: a, 氧化 0 min; b, 氧化 2 min; c, 氧化 5 min, d, 氧化 7 min; e, 氧化 10 min; f, 氧化 12 min。

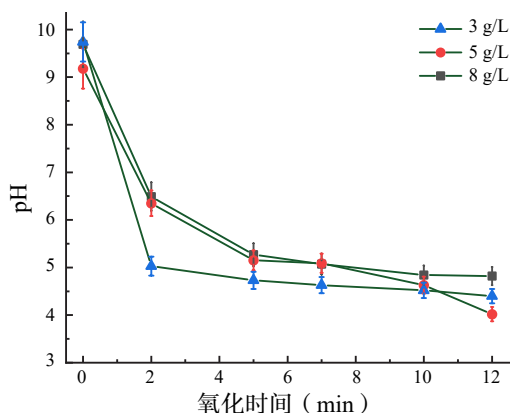


图 3 O₃ 氧化褐煤腐植酸溶液 pH

Fig.3 pH of lignite humic acid solution by O₃ oxidation

2.3 紫外 - 可见分光光度计分析

由图 4a 可以看出,褐煤腐植酸溶液的吸光度峰值与氧化时间无线性关系。未氧化的褐煤腐植酸吸光度峰值为 1.75,氧化 5 min 的褐煤腐植酸溶液的吸光度峰值最高(2.25),而氧化 7 min 的褐煤腐植酸溶液吸光度峰值降至最低(1.20)。

在氧化初期(0 ~ 5 min),褐煤腐植酸溶液吸光度可能会增加。这是因为 O₃ 具有强氧化性,会使腐植酸分子中的一些官能团如芳环等被氧化,生成更多具有共轭结构的物质。这些共轭结构能够吸收更多特定波长的光,从而导致吸光度上升。此外,腐植酸分子可能会发生部分降解,产生一些相对分子量较小的物质,这些物质也可能使吸光度增加,进一步证明了 O₃ 氧化能够产生许多小分子^[14]。

随着氧化时间进一步延长(7 ~ 12 min),吸光度显著降低。分析认为,这是由于腐植酸分子在 O₃ 的持续作用下,其结构中的多环芳香族部分不断被氧化破坏,共轭体系逐渐减小,导致对光的吸收能力下降。同时,过度氧化也可能产生苯酚及其衍生物。前人研究表明,黄腐酸在波长为 200 ~ 400 nm 的范围内有较强的吸收峰^[15]。对比图 4b,未经过氧化处理的腐植酸溶液在此波长区间并不存在黄腐酸,但经过 O₃ 氧化处理的褐煤腐植酸溶液均在 290 ~ 320 nm 的波长范围内出现吸光度峰值,且吸光度存在一定差异。这一现象直接证明了 O₃ 氧化过程中使得褐煤腐植酸大分子结构发生断裂,产生了黄腐酸。结合 pH 检测结果,进一步证实氧化过程褐煤腐植酸大分子结构容易断裂,形成富含羧基、醇羟基等官能团的低分子量黄腐酸。

2.4 凝胶渗透色谱(GPC)分析

分别对氧化处理 7 和 12 min 的褐煤腐植酸溶液进行 GPC 分析(图 5),结果显示,经过 O₃ 氧化处理后,褐煤腐植酸的重均分子量分布范围逐渐变宽,未氧化样品重均分子量分布范围约为 1320 ~ 3300 g/mol 之间,氧化 7 min 重均分子量分布范围增加到 1100 ~ 5200 g/mol,继续延长氧化时间至 12 min 时重均分子量范围增加至 1100 ~ 6200 g/mol。分析其原因,可能是在 O₃ 氧化作用下,褐煤腐植酸大分子与氧化剂发生较多的化学反应,



通过氧化断键、加成、羧基化等反应使褐煤腐植酸溶液中小分子化合物增多,同时部分化学基团发生聚合反应,生成分子量更大的化合物。已有研究表明,随着氧化时间增加,溶液所含的分子、基团持续增加,由原本比较单一的大分子聚合物变成了含

更多小分子的化合物^[16, 17]。针对本试验氧化后的褐煤腐植酸溶液的重均分子量高于氧化前的重均分子量的现象,在以后的研究中,将通过优化氧化剂的用量、控制反应时间和温度、引入特定的抑制剂和分散剂等方法进行调整,以满足实际应用需求。

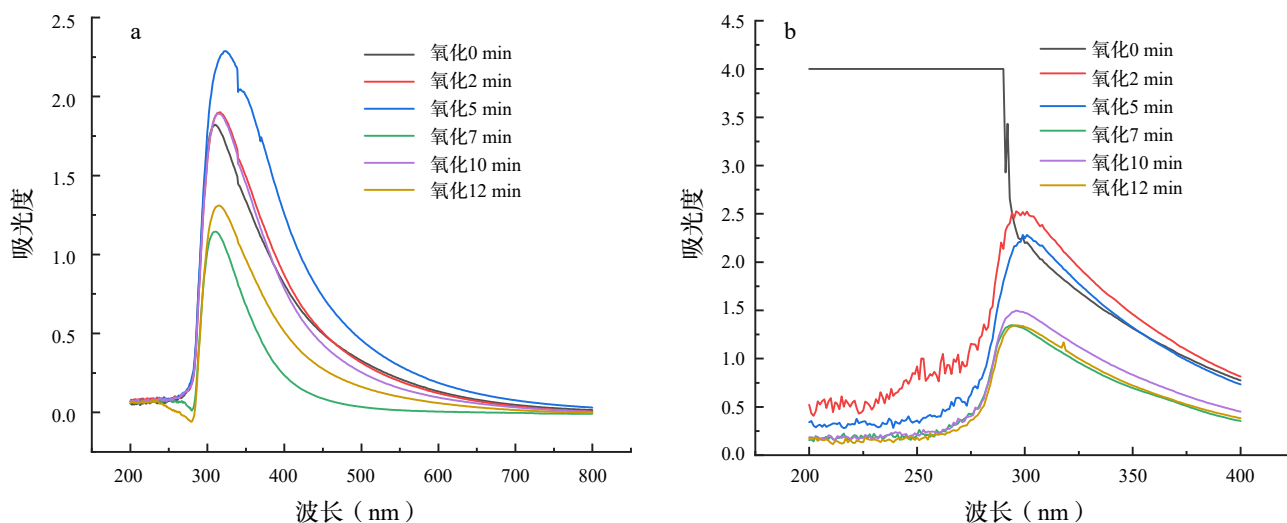


图 4 褐煤腐植酸和黄腐酸吸光度曲线

Fig.4 Absorbance curve of lignite humic acid and fulvic acid

注: a, 褐煤腐植酸吸光度曲线; b, 黄腐酸吸光度曲线。

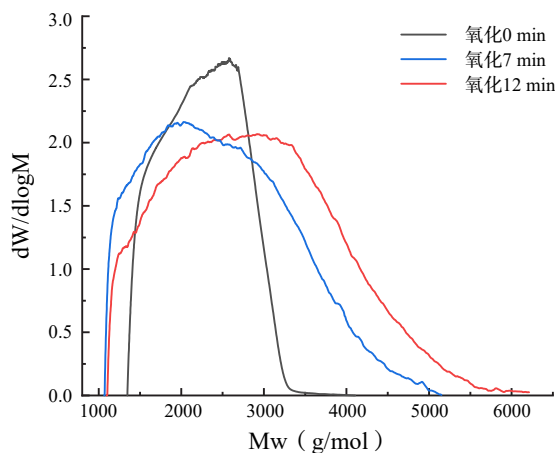


图 5 褐煤腐植酸 GPC 分析结果

Fig.5 GPC analysis results of lignite humic acid

2.5 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析

分别对氧化处理 7 和 12 min 的褐煤腐植酸溶液进行 FTIR 分析 (图 6、表 1)。结果显示,氧化后 3200 ~ 3500 cm^{-1} 处宽吸收峰呈现先增加 (7 min)

后减小 (12 min) 的趋势,该吸收峰主要对应各种氢键缔合的 -OH 吸收,表明经过 O_3 氧化处理的褐煤腐植酸逐渐断键, -OH 含量随氧化时间逐渐增多,氧化至 7 min 时含量最高,继续延长氧化时间羟基化合物被进一步氧化成小分子物质; 2840 ~ 2970 cm^{-1} 处为烷基 C-H 的伸缩振动吸收峰,氧化 7 min 时在 2853、2911 cm^{-1} 处出现 2 个弱吸收峰,继续氧化至 12 min 时吸收峰消失,表明经过 O_3 氧化腐植酸大分子通过化学键断裂暴露出更多烷基,可被 O_3 氧化成醛基或羧基,直至烷基消失;未氧化的褐煤腐植酸在 1558 cm^{-1} 处有一中等吸收峰,经过氧化后 1558 cm^{-1} 的吸收峰向短波方向迁移,氧化 7 min 时在 1611 cm^{-1} 出现强吸收峰,说明经过 O_3 氧化后褐煤腐植酸中 C=C 键断裂形成更多的羧基和羰基;同时,经过 O_3 氧化后原褐煤腐植酸在 1350 cm^{-1} 处吸收峰分裂为 1392、1310 cm^{-1} 2 个峰,且强度增加,表明褐煤腐植酸

大分子中 $-CH_2-$ 、 $-HC=CH-$ 饱和或不饱和烷基或烯烃键被氧化，形成了更多的含 C-O 键化合物（如醇类、醚类以及酚羟基等）；经过 O_3 氧化后的褐煤腐植酸在 1082 、 772 cm^{-1} 处吸收强度也明显增加，表明经过氧化后褐煤腐植酸形成了大量的醇类、酯类、醛类等含氧官能团。综上，FTIR 分析结果表明，经过 O_3 氧化可以破坏褐煤腐植酸大分子中 C-C、C=C 以及芳环（-Ar）结构，形成更多小分子的含氧官能团，如有机酸、醛类、醇类等化合物，使褐煤腐植酸的活性增加，更有利于被植物吸收。

2.6 褐煤腐植酸对油菜种子发芽率的影响

在 Na_2CO_3 胁迫条件下， O_3 氧化后的褐煤腐植酸对油菜种子发芽率的影响见图 7a。结果表明，在相同 Na_2CO_3 浓度条件下，不同氧化时间的褐煤腐植酸均有缓解盐胁迫、提高种子发芽率的效果，且经过 O_3 氧化后褐煤腐植酸溶液比未氧化的褐煤腐植酸溶液效果更明显；与对照组相比，氧化处理 7 min，pH 为 4.6，浓度为 5 g/L 的褐煤腐植酸溶液，在 25、50、75 mmol/L Na_2CO_3 浓度条件下，油菜种子发芽率分别由 50%、28%、18% 增加到 71%、65%、36%，提升了 1.4 ~ 2.3 倍。不同浓度褐煤腐植酸经过不同时间氧化后对盐胁迫条件下种子发芽的影响试验结果表明（图 7b），较低浓度的褐煤腐植酸对盐胁迫解除作用更明显，浓度为 3 g/L 的褐煤腐植酸经过不同时间氧化对油菜种子

发芽率促进作用最明显。如在 25 mmol/L Na_2CO_3 条件下，对照油菜种子发芽率为 50%；浓度为 3 g/L、氧化 7 min 的褐煤腐植酸溶液培育的油菜种子发芽率为 78%，而浓度为 8 g/L、氧化 7 min 的褐煤腐植酸溶液培育的油菜种子发芽率为 52%，远低于前者，进一步证明高浓度的褐煤腐植酸溶液对种子发芽率的促进作用不明显。综上，经过 O_3 氧化后，低浓度褐煤腐植酸可以更有效地缓解盐胁迫对油菜种子的抑制作用，提高种子发芽率。

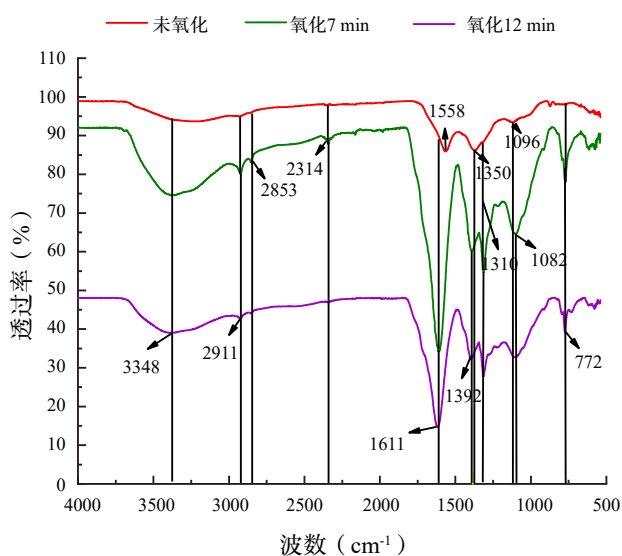


图 6 褐煤腐植酸 FTIR 分析结果

Fig.6 FTIR analysis results of lignite humic acid

表 1 煤的 FTIR 各吸收峰基团分析表^[18~20]

Tab.1 Analysis of each absorption peak group in the FTIR of coal^[18~20]

| 波数 (cm ⁻¹) | 官能团 |
|------------------------|---|
| 3200 ~ 3600 | 氢键缔合的 -OH 等 |
| 3030 | 芳烃 -CH |
| 2840 ~ 2970 | 烷烃基 C-H 伸缩振动 |
| 2314 | C=O、C-H、O-H 的伸缩振动 |
| 1650 ~ 1750 | 羰基、羧基中 C=O 键伸缩振动 |
| 1510 ~ 1570 | 芳烃 C=C 伸缩振动 |
| 1360 ~ 1440 | -CH ₃ 、-CH ₂ 弯曲振动 |
| 1110 ~ 1350 | 酚、醇、醚、酯的 C-O 伸缩振动 |
| 1020 ~ 1100 | 醇类 C-O、醚类 h 和酯类 C-O-C、酮类 C-C 伸缩振动 |
| 660 ~ 960 | 醛类、醇类 C-H 弯曲振动 |

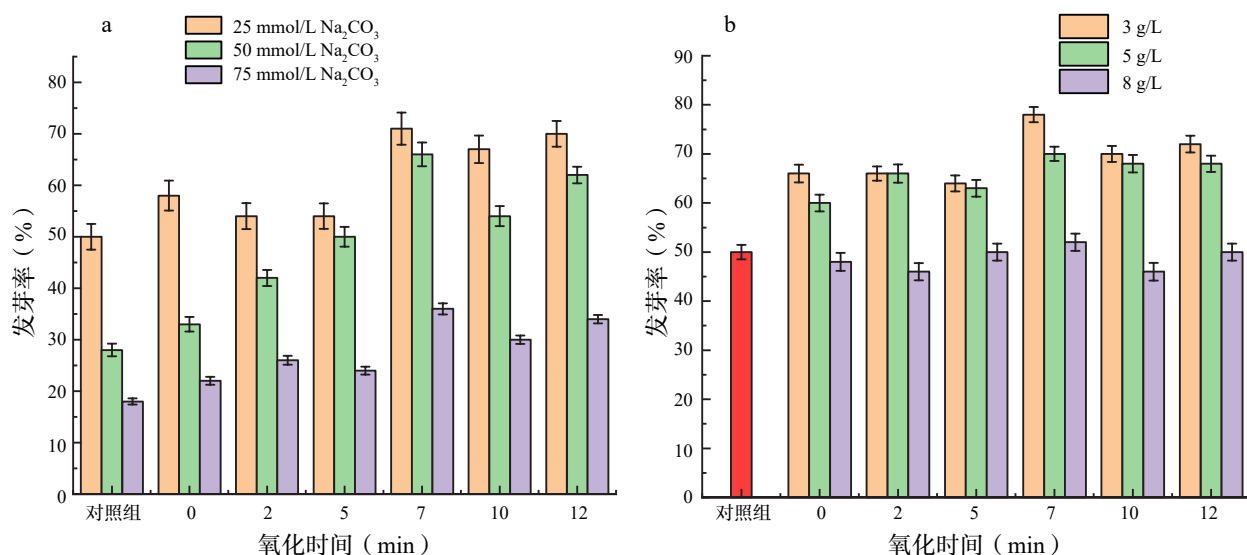


图7 褐煤腐植酸溶液对油菜种子发芽率的影响

Fig.7 Effects of lignite humic acid solution on germination rate of rapeseed

注: a, 不同浓度 Na₂CO₃ 胁迫条件下添加不同氧化时间褐煤腐植酸对油菜种子发芽率的影响; b, 在 25 mmol/L Na₂CO₃ 胁迫条件下不同浓度褐煤腐植酸经不同氧化时间处理后对油菜种子发芽率的影响。

O₃ 氧化褐煤腐植酸溶液对油菜幼苗株高的影响见图 8。



图8 褐煤腐植酸溶液对油菜幼苗株高的影响

Fig.8 Effects of lignite humic acid solution on plant height of rape seedlings

注: a, 蒸馏水处理油菜幼苗; b, 3 g/L 氧化 7 min 的褐煤腐植酸溶液处理油菜幼苗。a、b 2 个处理均在 25 mmol/L Na₂CO₃ 胁迫条件下进行。

由图 8 可以看出, 添加 O₃ 氧化后的褐煤腐植酸不仅可以提高油菜种子的发芽率, 更有效促

进了幼苗根茎生长, 长势明显优于对照组。在水、25 mmol/L Na₂CO₃ 条件下培育 5 天后, 油菜根茎长度约 12 cm; 而试验组使用浓度为 3 g/L、氧化时间为 7 min 褐煤腐植酸溶液培育 5 天后, 油菜根茎长度约 19 cm; 证明了氧化后的褐煤腐植酸溶液可以促进油菜幼苗的生长。分析其原因, 可能为 O₃ 氧化可以将褐煤腐植酸大分子通过化学键断裂、氧化生成更多的羧基和羰基化合物以及小分子有机酸, 有机酸可以中和碱性物质, 缓解盐胁迫, 同时小分子的有机酸也可以更好地被植物吸收利用, 为幼苗生长提供养分。此外, 经过 O₃ 氧化后不会在褐煤腐植酸溶液中引入其他有害离子, 安全性高, 为油菜幼苗营造了更适宜的生长环境。

3 结论与讨论

3.1 结论

通过对 O₃ 氧化褐煤腐植酸的分析表征以及盐胁迫条件下油菜种子发芽率试验, 得出以下结论:

(1) 褐煤经碱溶浸渍处理后, 随着浸渍时间的延长, 腐植酸的溶出率呈先上升后趋缓的趋势。其中, 碱溶破坏了褐煤中部分羧基、酚羟基和甲

氧基等官能团, 为后续 O_3 氧化技术奠定了一定的基础。

(2) GPC、FTIR 分析表明, 碱处理后的大分子褐煤腐植酸经过 O_3 氧化后, 促使褐煤腐植酸大分子物质、环状基团等转化为分子量分布更广的小分子物质, 而且经过氧化后小分子物质中羧基、羰基、醛基、羟基、酚类等活性物质增加。

(3) O_3 氧化后的褐煤腐植酸溶液可以明显改善盐胁迫条件下对植物种子发芽率和幼苗生长的影响, 通过中和、螯合碱性阴离子, 降低其对种子发芽的抑制作用, 同时小分子的有机酸类物质更有利于植物的吸收, 从而起到促进植物生长的作用。其中, 浓度为 3 g/L, 氧化时间为 7 min 的褐煤腐植酸溶液对油菜种子发芽率有更好的促进作用, 发芽率可达到 78%。

(4) 随着 O_3 氧化时间延长, 褐煤腐植酸溶液的 pH 由 9.7 降至 4.0, 油菜种子发芽率培养试验显示, 发芽率由 50% 提高至 71%, 更进一步证明腐植酸溶液的 pH 是影响种子发芽的原因之一, 适宜的酸碱环境是保障种子生理生化反应正常进行的关键。

3.2 讨论

结合发芽率的试验, 可以进一步证明经过 O_3 氧化后腐植酸的活性增强, 从而更有利于种子吸收, 提高发芽率。但过度氧化褐煤腐植酸也可能产生苯酚及其衍生物, 这些小分子酚类化合物对植物具有较大毒性, 可能会对种子发芽有抑制作用, 不利于幼苗生长, 如当氧化时间大于 7 min, 在胁迫条件下, 油菜种子的发芽率有所下降。因此, 严格控制氧化时间和氧化剂的投加剂量, 是利用褐煤制备腐植酸液体有机肥、提高土壤肥力和改善土壤结构的关键, 在今后的试验中还需进一步研究。

在 Na_2CO_3 胁迫条件下, O_3 氧化的褐煤腐植酸溶液中的酸性官能团可能与 Na_2CO_3 发生中和反应, 产生 CO_2 。而产生的 CO_2 是否可以起到“碳肥”的作用还有待进一步研究。

以褐煤为原料提取腐植酸, 经 O_3 氧化制备腐植酸液体有机肥, 为褐煤资源的高效利用开辟了新途径, 但 O_3 制备需要消耗大量的电能, 导致设备

初期投资和长期运行成本较高。同时, O_3 具有腐蚀性, 对设备的材质要求较高, 进一步增加了设备的维护成本。因此, 该氧化法与其他改性方法(如 H_2O_2 氧化法)相比的成本, 还需要进一步试验测算。

展望未来, 可以通过优化生产工艺、扩大应用范围, 让褐煤腐植酸液体有机肥在推动农业可持续发展中发挥更大作用, 为助力我国农业绿色可持续发展注入强劲动能。

参考文献

- [1] 王军山, 张建树. H_2O_2 氧解褐煤提取腐植酸的研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019, 39(12): 147 ~ 149.
- [2] 张水花, 李宝才, 张惠芬, 等. H_2O_2 氧解褐煤产腐植酸的试验研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(15): 8677 ~ 8679.
- [3] 张昊鹏, 张丹, 何环, 等. H_2O_2 预处理胜利褐煤镜质组的生物产气研究[J]. 微生物学报, 2024, 64(6): 1960 ~ 1971.
- [4] 彭龙贵, 陈姝杉, 程焕全, 等. 煤矸石中腐植酸的提取[J]. 化工环保, 2023, 43(3): 359 ~ 364.
- [5] 吴鹏, 王硕, 尹博星, 等. 水热-碱提条件与褐煤矿物成分对腐植酸提取率的耦合影响[J]. 煤炭技术, 2023, 42(5): 260 ~ 263.
- [6] 阙建磊, 王冠宇, 寇丽红, 等. 煤化工含酚废水脱酚技术研究进展[J]. 煤质技术, 2024, 39(5): 18 ~ 26.
- [7] 尚红卫. 臭氧氧化技术在水处理中的应用研究[J]. 煤炭技术, 2011, 30(6): 210 ~ 211.
- [8] 王博, 付宁. 臭氧氧化技术在环境科学中的应用[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(7): 128 ~ 133.
- [9] 刘玉民, 李香兰, 李涛, 等. 腐植酸有机液肥的研发[C]. 第二届全国绿色环保肥料新技术新产品交流会会议交流文集, 2002: 70 ~ 74.
- [10] 周崇峻, 邹德乙, 王春枝, 等. 腐植酸液肥在无土栽培中应用对番茄产量和品质的影响初报[J]. 辽宁农业科学, 2000(6): 45 ~ 47.
- [11] Zydlik Z, Zydlik P. The effect of (下转第 48 页)



高草莓产量和改善草莓品质的双重突破。

此外，本试验中增产效果随着鱼蛋白添加量增加而递增的现象，与翟晓芳等^[12]的研究结果一致，进一步验证了该复配方案的有效性与剂量响应规律。

参考文献

[1] 张淑娟, 李利, 潘之政. 不同施肥处理对草莓产量及品质的影响 [J]. 特种经济动植物, 2023, 26 (6): 41 ~ 43.

[2] 任洪建, 程传东, 唐向军, 等. 含腐植酸水溶肥在草莓上应用效果初探 [J]. 中国农技推广, 2021, 37 (6): 85 ~ 86, 33.

[3] Trevisan S, Botton A, Vaccaro S, et al. Humic substances affect *Arabidopsis* physiology by altering the expression of genes involved in primary metabolism, growth and development[J]. Environmental and Experimental Botany, 2011, 74: 45 ~ 55.

[4] 祁瑞雪, 马慧, 林薇, 等. 鱼蛋白水解物对黄瓜幼苗促生和基质养分活化的效果 [J]. 江苏农业学报, 2022, 38 (1): 172 ~ 180.

[5] 黄娜, 柳建良, 马路凯, 等. 鱼蛋白多肽水溶肥对韭菜品质和土壤微生物的影响 [J]. 江苏农业科学,

2024, 52 (8): 209 ~ 218.

[6] Ceccarelli A V, Miras M B, Buffagni V, et al. Foliar application of different vegetal-derived protein hydrolysates distinctively modulates tomato root development and metabolism[J]. Plants, 2021, 10(2): 326.

[7] 陈环宇, 何苏南, 汤康, 等. 叶面喷施黄腐酸钾对玉米幼苗光合特性的影响 [J]. 大麦与谷类科学, 2024, 41 (1): 43 ~ 48.

[8] 孔繁荣, 李海平, 郭文忠, 等. 干旱低温复合胁迫下黄腐酸钾对西葫芦幼苗生长和生理生化特性的影响 [J]. 山东农业科学, 2024, 56 (1): 74 ~ 80.

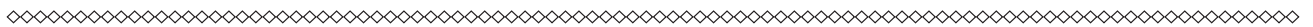
[9] 王思怿, 段路路, 孙华. 生物刺激素的分类、功效及作用机制概述 [J]. 肥料与健康, 2024, 51 (3): 10 ~ 14.

[10] 杨小奎. 黄腐酸钾对草莓氮素吸收分配及产量品质的影响 [D]. 山东农业大学硕士学位论文, 2018.

[11] 丛汝霞. 日光温室促成栽培‘艳丽’草莓产量和品质提升技术研究 [D]. 沈阳农业大学硕士学位论文, 2020.

[12] 翟晓芳, 赵京奇, 何瀛, 等. 鱼优蛋白肥料对草莓产量及品质的影响初报 [J]. 南方农业, 2021, 15 (4): 45 ~ 48.

[13] 谷旭琳. 深海鱼蛋白水溶肥在温室草莓上的应用效果评价 [J]. 电大理工, 2023 (1): 14 ~ 18.



(上接第 42 页) a preparation containing humic acids on the growth, yield, and quality of strawberry fruits[J]. Agronomy, 2023, 13(7): 1872.

[12] 陈阳, 沈春生, 周通, 等. 奥普尔有机腐殖酸液肥对油菜的应用效果 [J]. 福建农业科技, 1997 (6): 42 ~ 43.

[13] 王彬, 李诚志. 腐殖酸对 NaCl 胁迫下梭梭种子萌发及幼苗生长的影响 [J]. 水土保持通报, 2023, 43 (4): 95 ~ 102.

[14] 邢展, 戎晓坤. 影响水溶肥料中腐植酸检测结果的因素分析 [J]. 品牌与标准化, 2025 (2): 67 ~ 69.

[15] 沈红阁. 黄腐酸的提取及其在马铃薯专用液体肥中的应用 [D]. 南开大学硕士研究论文, 2013.

[16] 郜丽娟. 胜利褐煤碱解产物的转化研究 [D]. 安徽工业大学硕士学位论文, 2011.

[17] 吴秀梅. 含腐殖酸水溶肥料在黄瓜大棚栽培中的应用效果 [J]. 现代农业科技, 2023 (12): 60 ~ 62.

[18] 金伟, 樊玉萍, 马晓敏, 等. 基于傅里叶红外光谱褐煤官能团及腐植酸含量研究 [J/OL]. 太原理工大学学报, 2024: 1 ~ 13. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1220.N.20240423.1637.002.html>.

[19] 王海燕. 不同处置方式煤表面化学结构的傅里叶红外光谱分析 [J]. 煤矿安全, 2017, 48 (8): 177 ~ 181.

[20] 龙剑, 石开仪, 王远兰, 等. 昭通褐煤大分子结构的初步分析 [J]. 煤炭技术, 2017, 36 (5): 278 ~ 280.