



# 腐植酸: 结构性质、来源、制备与应用研究进展

赵奇丰<sup>1</sup>, 杨悦<sup>1</sup>, 邱欣悦<sup>1</sup>, 杨博<sup>1</sup>, 赵东叶<sup>3</sup>, 张蔚<sup>4</sup>, 宿新泰<sup>1,2\*</sup>

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东省固体废物污染控制与资源化重点实验室, 广州 510006

2. 中新国际联合研究院, 广州 510000

3. 圣地亚哥州立大学土木、建筑和环境工程系, 圣地亚哥 92182

4. 中国石油集团西部钻探工程有限公司钻井液分公司, 克拉玛依 830046

\*通讯作者, E-mail: [suxintai@scut.edu.cn](mailto:suxintai@scut.edu.cn)

收稿日期: 2023-04-07; 接受日期: 2023-07-05; 网络版发表日期: 2023-07-31

国家自然科学基金-广东省联合基金重点项目(编号: U1901216)、广东省科技厅项目(编号: 2020B121201003)和新疆维吾尔自治区科技厅重点研发项目(编号: 2022B01042)资助

**摘要** 腐植酸是一类具有代表性的功能型天然高分子化合物, 其商业价值较高, 发展前景良好. 但天然腐植酸的形成需要很长时间, 因此采用人工方法合成腐植酸被认为是一种优秀的增值方法. 本文综述了腐植酸的结构性质、来源、制备与应用方面的研究进展. 首先, 介绍了腐植酸的结构性质和功能; 接着按照来源将腐植酸分为矿源腐植酸和生物腐植酸两类; 然后阐述了微生物分解法、水热法、催化/氧化法和热解法四种增强腐植酸制备方法的研究现状, 并进一步介绍了腐植酸在农业、工业、医药、环保和新型材料领域的应用情况; 最后还根据腐植酸在增强制备和应用方面存在的挑战, 进行了展望.

**关键词** 腐植酸, 结构性质, 来源, 制备, 应用

## 1 引言

腐殖质是一种具有较高分子量、不易降解的黑棕色、无定形、多分散的有机物质, 是由动植物遗骸经过物理、化学、微生物的分解和转变而形成, 因而大量存在于土壤、泥炭、褐煤、水体和沉积物中<sup>[1-3]</sup>. 腐殖质中的主要活性成分是腐植酸(humic acid, HA)和黄腐酸(fulvic acid, FA), 并含有少量的胡敏素(humin, HM)<sup>[4,5]</sup>. 由于HA溶于碱不溶于酸, FA溶于酸和碱<sup>[6]</sup>, HM不溶于酸和碱<sup>[7]</sup>, 因此在一定程度上可以通过溶解性对它们进行分离和提纯. 腐植酸是由芳香族及多种活性官能团构成的大分子有机酸, 有较高的反应活性,

被广泛应用于农业<sup>[8]</sup>、医药<sup>[9]</sup>和环保<sup>[10]</sup>等领域. 目前, 商业腐植酸的来源主要有两种: 一种是从褐煤、风化煤和泥炭等原料中提取的, 称为矿源腐植酸; 另一种则以动植物残骸、有机废物和动物粪便等生物物质为原料, 通过生物或非生物手段将其分解转化而成, 称为生物腐植酸, 其性质与矿源腐植酸相似. 天然腐植酸的形成漫长且复杂, 故采用人工方法合成生物腐植酸被认为是一种良好的增值方法.

腐植酸是地球碳循环的一环. 土壤是生物圈碳储量最大的碳库, 而腐植酸又是土壤有机碳的主要来源, 因此, 要解决土壤的固碳问题, 必须要有腐植酸<sup>[11]</sup>. 2021年中国腐植酸工业协会下发《关于大力发展腐植

引用格式: Zhao Q, Yang Y, Qiu X, Yang B, Zhao D, Zhang W, Su X. Humic acid: research progress in its structural properties, sources, preparation and application. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1437-1454, doi: [10.1360/SSC-2023-0080](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0080)

酸低碳肥料加快开展“土壤碳中和”行动的通知》, 要求通过腐植酸、腐植酸低碳肥料, 加快开展“土壤碳中和”工作, 助力国家“双碳目标”的实现。

腐植酸商业价值较高, 发展前景良好。因此, 对腐植酸制备及应用的研究是具有重要意义的。为了更好地了解腐植酸的开发难点和应用进展, 本文先对腐植酸的结构特性进行了探讨, 并将其与腐植酸的功能作用相联系。接着将腐植酸按来源分为矿源腐植酸和生物腐植酸进行介绍, 而后对四种常用的腐植酸制备方法进行了详细的探讨, 同时提出了一些技术的研发思路以供学者参考。此外, 还对腐植酸在应用方面的最新研究进行了综述。最后, 根据研究现状, 对腐植酸的未来发展前景提出了一些建议, 以促进该资源的进一步开发。

## 2 腐植酸的结构性质及其功能

### 2.1 腐植酸的结构性质

腐植酸不是纯物质, 而是一种带电的、复杂的高分子多相胶态混合物, 它的组成和结构随来源、气候、形成时间等因素的不同而不同, 因此通过不同来源或方法合成的腐植酸具有不同的元素组成、结构和多相分子组成<sup>[12]</sup>, 这也导致了腐植酸结构的复杂性。目前, 腐植酸的具体分子结构尚不清楚, 但其二维和三维结构模式的研究已成为环境化学、土壤化学、有机地球化学领域研究的热点。

1978年, Schnitzer<sup>[13]</sup>提出了一种FA化学结构(图1a)。“构件”间的连接由氢键组成, 这使结构具有弹性, “构件”可以根据pH值、离子强度等进行可逆地聚集和分散。

1993年, Schulten等<sup>[14]</sup>通过元素分析、核磁共振碳谱、热解质谱和氧化降解数据等导出了土壤中HA的二维模型(图1b)。基于广泛的质谱数据, 初步研究表明, 腐植酸碳骨架以烷基苯结构为主。该二维模型将氧、氢和氮元素插入到腐植酸的碳骨架中, 使腐植酸碳骨架更加完善。

2003年, Diallo等<sup>[15]</sup>将实验表征、计算机辅助结构说明和原子仿真技术相结合建立了用于腐植酸结构的三维结构模型(图1c)。有几种模型的分子结构和热力学性能与切尔西土壤HA的测量结果相符, 具有很好的一致性。但该三维结构模式仅能代表从有机土壤表

面分离出来的腐植酸, 水、土、矿物质-水界面里的腐植酸的三维结构仍然是一个亟待解决的问题。

2017年, Petrov等<sup>[16]</sup>通过分析源自土壤的HA的结构特性并将其与计算机技术相结合, 类似地给出了HA结构的三维模型(图1d)。该模型系统与一系列此类性质的实验相匹配, 表明它们确实代表了标准褐藻土腐植酸。该研究证实了GROMOS力场在腐植酸类物质模式中的应用, 原则上它可以生成任何的土壤有机质或腐殖质模型。通过对该技术和实验手段的深入研究, 也许可以帮助我们更好地理解由腐殖质组成的地球化学过程。

尽管HA的来源不同, 但HA家族均具有相似的分子结构和性质。HA的分子量大概在0.3~100 kDa之间<sup>[17]</sup>, 主要的元素组成是C、H、O, 且含有Mg、Fe、Ca、K等微量元素。其中, C含量约为50%~66%, O含量为20%~46%, 其余大部分为H<sup>[18,19]</sup>。一般情况下, 从同一土壤中提取的HA, 相较于FA含有更多的C、H和N, 更少的O和S<sup>[13]</sup>。HA分子单体以芳香环为核心, 含有多种活性基团, 如羧基(-COOH)、醇羟基(R-OH)、酚羟基(Ph-OH)、甲氧基(-CH<sub>3</sub>O)、羰基(-C=O)和醌<sup>[5,20]</sup>, 并与侧链上的多肽或脂族基团相连接。因为-OH和-COOH基团的多取代结构, 使HA具有很强的离子亲和力, 能够捕获基质中的污染物质; 同时, 以酚类和羧基基团为代表的功能基还具有促进植物生长、保持水分和营养、防治病害等多种农艺作用<sup>[7,21]</sup>。

通过对HA的结构模式进行分析, 可以看出HA与FA在结构组成上的异同。虽然HA和FA都含有芳香环结构, 但是HA的芳香环数目多于FA, 并且彼此间的联系紧密, 而FA包含的芳香环数目少, 主要由脂肪族链组成。羧基、酚基和氨基是高酸性物质中最常见的官能团, 构成腐植酸总酸度的主要基团是酚羟基和羧基<sup>[20]</sup>。HA的芳香度高于FA; 而FA具有较高的羧基和酚基含量, 因此总酸度较高。HA分子量远大于FA, HA能够与其他小分子或杂聚物通过疏水相互作用和氢键作用进行聚合, 这使其分子量大大增加<sup>[22]</sup>。HA和FA的亲水基团包括羟基和羧基基团, 位于结构的外部。HA疏水部分主要包括脂肪族链和芳香环<sup>[23]</sup>。

HA的结构多样性有助于其物理化学性质的多样性。在HA所具有的基团中, 醌可以生成活性氧(reactive oxygen species, ROS), 而酚和羧酸在中性和碱性条件下进行脱质子化, 使HA具有不同的作用<sup>[24]</sup>。因此, HA

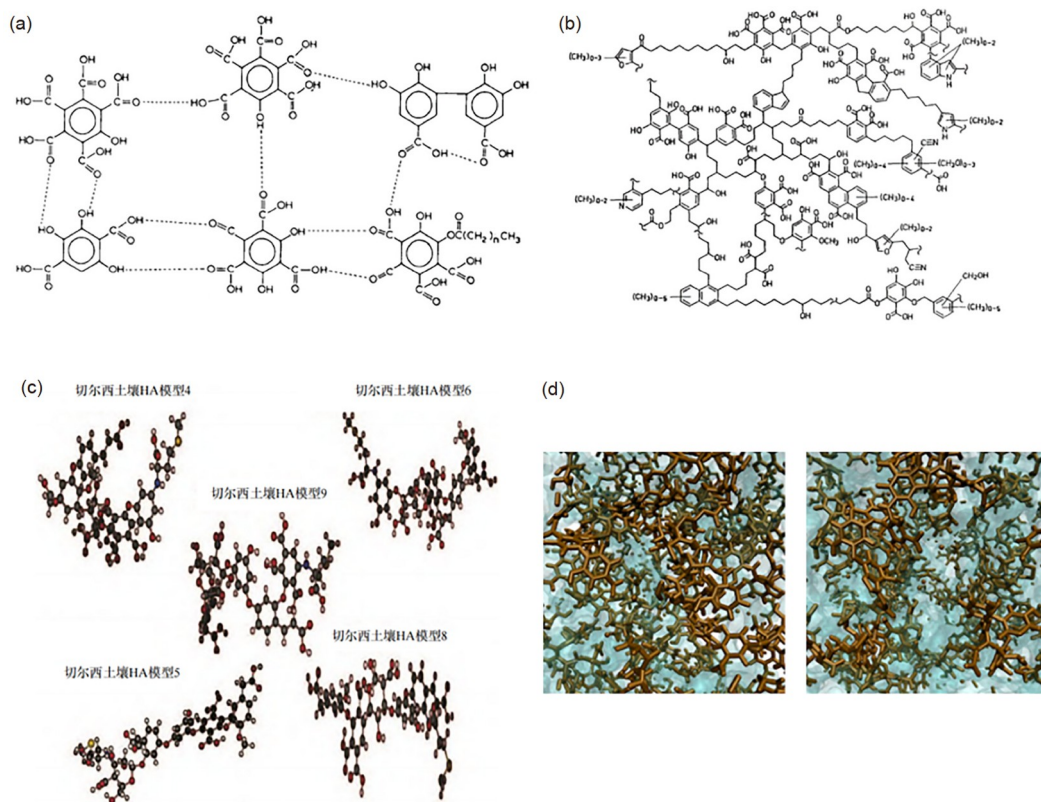


图1 腐植酸的基本结构。(a) FA化学结构<sup>[13]</sup>; (b) HA微分子结构<sup>[14]</sup>; (c) 切尔西土壤HA模型异构体的三维结构<sup>[15]</sup>; (d) 褐藻土HA的三维模型<sup>[16]</sup>(网络版彩图)

Figure 1 Basic structures of humic acids. (a) Chemical structure of FA [13]; (b) micromolecular structure of HA [14]; (c) 3D structures of HA model isomers in Chelsea soil [15]; (d) 3D model of HA in brown algal soil [16] (color online).

具有抗氧化、离子交换、络合、抗菌、吸附和氧化还原等特性<sup>[25-27]</sup>。在特定的环境中, HA可以与大部分重金属、放射性元素发生化学反应, 从而降低毒性, 减轻污染; HA对大部分农药、染料、酚类、多环芳烃、石油化学品等均有一定的吸附和清除效果。

## 2.2 腐植酸的功能作用

腐植酸具有复杂多样的结构, 由于其结构的不同, 它具有多种功能和作用。

首先, 腐植酸的结构决定了它具有良好的亲水性。腐植酸分子中存在大量的羟基、羧基等官能团, 使得其可以与水分子发生氢键作用, 形成溶液。这种亲水性使得腐植酸能够促进土壤颗粒的团聚和聚集, 增加土壤的结构稳定性, 改善土壤的透水性和保水性<sup>[28]</sup>。

其次, 腐植酸具有良好的络合能力。腐植酸分子中的羧基、酚羟基等官能团可以与金属离子形成络合

物<sup>[29]</sup>。这种络合作用可以改变土壤中金属离子的活性和可溶性, 减少金属的毒性。同时, 腐植酸的络合作用还可以促进营养元素的释放和供应, 提高土壤肥力, 促进植物的生长发育<sup>[30]</sup>。

此外, 腐植酸还具有良好的离子交换能力。腐植酸分子表面带有大量的负电荷, 可以与阳离子发生离子交换反应。这种离子交换作用可以增加土壤的离子交换容量, 提高土壤的肥力和养分保持能力<sup>[31]</sup>。腐植酸还可以吸附和解吸植物营养元素, 调节土壤中营养元素的有效性和可利用性<sup>[32,33]</sup>。

最后, 腐植酸还具有良好的吸附能力。由于其分子结构中存在丰富的芳香环和大量的官能团, 腐植酸可以吸附有机和无机物质。腐植酸的吸附作用可以降低土壤中有毒物质的毒性, 减少污染物的迁移和扩散<sup>[34]</sup>。同时, 腐植酸还可以吸附和稳定土壤中的养分和水分, 减少养分的流失和水分的蒸发<sup>[35,36]</sup>。



综上所述, 腐植酸的结构性质与其功能密切相关. 腐植酸的结构决定了它们具有良好的亲水性、络合能力、离子交换能力和吸附能力, 这些功能使得腐植酸在土壤和水体中起到重要的生态和环境作用, 对于维持土壤健康和生态平衡具有重要意义.

### 3 腐植酸的来源

按照来源的不同可将腐植酸分为矿源腐植酸和生物腐植酸. 矿源腐植酸是以煤炭为原料获得的腐植酸, 目前, 商业化开采以矿源腐植酸为主. 生物腐植酸是一种人造腐植酸, 是腐植酸的新来源, 其原料为工农业有机废物, 而非自然资源. 生物腐植酸的产生不仅扩大了腐植酸的生产, 还实现了对生物质废弃物的资源化利用, 是一种绿色经济的腐植酸生产新途径. 近年来, 国内外学者对矿源腐植酸和生物腐植酸的研究已有较多的进展.

#### 3.1 矿源腐植酸

矿源腐植酸主要是从褐煤、风化煤、泥炭等原料中活化提取得到. 其中褐煤的腐植质含量最高, 褐煤属于低阶煤, 储量丰富, 但属于不可再生资源<sup>[3,20]</sup>. 需要活化处理才能提取腐植酸. 煤炭中的腐植酸虽然总量大, 但含量低、杂质多、开发难度较大、经济成本较高. 目前, 将一些劣质煤转化为具有良好物理化学性能、便于应用的腐植酸原料, 已成为腐植酸资源利用的热点之一.

Rashid等<sup>[37]</sup>对来自巴基斯坦拉赫拉(Lakhra)的两个煤样品进行硝酸氧化, 然后使用KOH溶液提取腐植酸. 他们考察了KOH浓度、萃取时间和pH值对腐植酸提取效率的影响. 结果表明, 最优条件下煤样1和煤样2的HA提取效率分别为89.32%和87.04%; 煤样1相对洁净, 灰分、砷、铅含量较低, HA提取效率较高. 从该研究的结果可以看出, 腐植酸的提取效率受到金属杂质和pH值的显著影响. 获得的腐植酸可使土壤肥沃, 改善植物的生长条件.

Tang等<sup>[38]</sup>利用自制的多功能钼磷分层空心纳米球催化剂固相活化氧化褐煤, 以制备水溶性小分子腐植酸. 该研究表明, 自制催化剂活化褐煤中的腐植酸时, 总腐植酸和水溶性腐植酸的产量分别比原来提高了36.5%和60.1%. 将活化腐植酸用于种子萌发和幼苗

生长实验, 发现活化后腐植酸有利于种子萌发和幼苗生长, 对其有积极作用.

Zhang等<sup>[39]</sup>以白云石作为催化剂、 $H_2O_2$ 为氧化剂从风化煤中提取腐植酸, 得到的腐植酸具有较高的酸性官能团含量. 研究采用单因素实验和响应面法对提取条件进行优化, 结果表明, 腐植酸的最佳提取条件为粉碎时间105.7 min、 $H_2O_2$ 浓度20.0%、白云石用量2.0%. 在最佳条件下, 该方法获得的腐植酸在促进钙质土壤团聚方面优于商品腐植酸和常规提取的腐植酸.

#### 3.2 生物腐植酸

在天然环境中, 煤炭腐植质的形成过程是一个漫长复杂的过程. 近几年, 由于腐植酸市场需求的日益增长, 将矿源腐植酸作为单一来源是不现实的, 高品质腐植酸的开发与应用成为了人们关注的焦点.

腐植酸的主要成分来源于植物生物分子, 如木质素、脂质、单宁、碳水化合物等<sup>[12]</sup>. 而生物质主要由纤维素(40%~50%)、半纤维素(25%~35%)和木质素(15%~20%)组成<sup>[40,41]</sup>, 这些成分可以通过生物化学转化为生物质腐植酸. 生物腐植酸的原材料有很多, 主要为农副产品和可再生的工业原料废弃物, 包括农作物秸秆、木屑、动物粪便、造纸废液等.

微生物降解或植物残渣发酵是生物腐植酸的产生途径之一. 赵建亮等<sup>[42]</sup>以海藻生产排放的废弃物海藻渣为原料, 经微生物发酵得到含有生物腐植酸的发酵海藻渣. 该研究通过碱提法将经过发酵的废弃海藻渣中的生物腐植酸提取出来, 然后使用酸析的手段对所提取的生物腐植酸进行分离纯化, 通过控制变量法, 研究不同提取温度(40~120℃)、固液比(1/12~1/6(g/g))、氢氧化钾用量(4~12 g)、提取时间(0.5~2.5 h)对生物腐植酸提取含量的影响, 在最优条件下所得生物腐植酸含量为37.5%, 所提取的生物腐植酸分子含有芳环结构和羟基、羧基等含极性氧基团, 谱图与腐植酸经典谱图相似. 王楠<sup>[43]</sup>以农作物秸秆为原料, 通过接种污泥进行好氧发酵, 研究了不同污泥接种量、基质目数和通气量对腐植酸生成以及秸秆有机质降解的影响, 获得秸秆好氧发酵生产腐植酸的优化工艺条件, 在最佳条件下腐植酸产量可达302.59 mg/g, 木质素、纤维素和半纤维素降解率分别达到36.07%、61.38%和17.59%; C/N降至4.64, 发酵基质达到腐熟标准.

此外, 还可以利用氧化剂(硝酸、空气氧、高锰酸钾、过氧化氢等)与生物质废物反应生成生物腐植酸, 该过程对酸碱强度、温度、压力有一定要求. Chen等<sup>[44]</sup>将食物垃圾通过水热条件转化成生物腐植酸(HA<sub>a</sub>), 当处理温度为215℃, 处理时间为1 h时, 食物垃圾HA<sub>a</sub>的产率最高, 达43.5%. 表征分析表明, HA<sub>a</sub>的结构和组成与矿物腐植酸相似, 含氮量高于矿物腐植酸. Wang等<sup>[45]</sup>以玉米秸秆预处理液为前驱体, 在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化条件下合成类腐植酸, 并评价其电子转移能力和金属结合潜力. 结果表明, 在8% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、40℃、2 h的反应条件下, 可得到2.9 g/L的生物腐植酸. 与商品腐植酸相比, 该腐植酸粒度更均匀, C(22.5%)、N(2.3%)、O(33.8%)、K(4.5%)、P(11.2%)含量更高, 羟基和羧基的含量分别是商品腐植酸的3.3倍和2.0倍. 此外, 该腐植酸具有比商业腐植酸更强的电子传递能力和金属结合潜力, 在重金属污染土壤的修复中具有巨大的应用潜力.

目前, 商业化开采以矿源腐植酸为主, 但褐煤、风化煤等属于不可再生资源, 从中提取腐植酸已不能满足目前的市场需求, 利用资源丰富的生物废弃物生产生物腐植酸, 是一种绿色经济的腐植酸生产新途径, 也是一种极具发展前景的生物质增值战略, 有望成为今后腐植酸的主要来源.

## 4 腐植酸的增强制备方法

天然腐植酸一般是指动植物遗骸通过物理、化学和微生物分解和转化等一系列过程所得到的一类大分子有机物质, 其广泛存在于土壤、泥炭、褐煤、水体和沉积物等自然环境中<sup>[46]</sup>. 但是, 在自然条件下, 腐植酸的形成需要很长的时间, 这给腐植酸的大量应用带来了不便. 此外, 天然腐植酸尽管总量很大, 但是天然化合物所存在的不可预测的多样性和结构异质性<sup>[47]</sup>也是限制其广泛应用的因素. 此外, 煤基或生物质制备腐植酸的传统方法产率较低. 因此, 为了解决这些问题, 一些研究小组对人工腐植酸的增强制备方法进行了研究, 以促进煤基黄腐酸增量和促进生物质发酵, 进一步提高腐植酸的产率.

### 4.1 微生物分解法

微生物分解法是利用真菌、细菌等微生物的分解转化能力对样品进行降解以提取腐植酸的方法. 表1总

结了一些微生物分解法制备腐植酸的工作.

早在20世纪60年代, 便有人提出微生物可能能够溶解天然煤, 由于煤, 特别是低阶煤具有与木质素纤维素材料类似的结构, 而微生物会与木质素降解发生相互作用, 因此学者开始研究微生物对低阶煤的分解作用<sup>[52]</sup>. 此后, 芽孢杆菌<sup>[48]</sup>、黄链霉菌<sup>[50]</sup>、青霉菌<sup>[51]</sup>、MWI真菌<sup>[49]</sup>等微生物被不断应用于低阶煤提取腐植酸. 煤的生物降解主要可以分为增溶、解聚和利用三部分<sup>[50]</sup>. 增溶主要是发生在碱性环境中, 属于煤的非酶溶解; 解聚主要在pH低于6时在酶的作用下进行<sup>[50]</sup>. 在这三个阶段中, 生物增溶效率是影响煤微生物降解的重要因素, 而氧含量又是影响生物增溶效率最重要的因素, 因此通常会采用氧化剂对煤样进行预处理, 以增加煤的氧化度. 硝酸作为最有效提高氧化度的方法, 既可以促进煤的微生物溶解, 又可以提高腐植酸的产量和增加氧氮官能团的数量<sup>[53]</sup>.

生物质含有大量的木质素, 其作为一种可再生的天然芳香族高分子化合物, 具有含有多种反应基团的三维网状结构, 是腐植酸的重要前体物质<sup>[54]</sup>. 堆肥法是最常用的利用微生物从生物质提取腐植酸的方法. 在堆肥过程中, 有机物被剧烈降解, 涉及多种生化反应, 产生多种简单的低分子有机物, 而腐植酸正是堆肥过程中重要的副产物<sup>[55]</sup>. 众多学者<sup>[56,57]</sup>对生物质堆肥制备腐植酸进行了相关研究, 研究表明, 有机固废在适宜水分、气氛、酸碱性、碳氮比等条件下经120~240天的堆肥过后, 其中可降解的有机物能转化为腐殖质, 验证了堆肥法制备腐植酸的科学性. 根据堆肥过程中温度的变化, 可以将其分为中温阶段、高温阶段、冷却和成熟阶段三个阶段<sup>[7]</sup>. 在第一阶段, 生物质中的有机物被微生物分解, 产生腐植酸的前体, 包括多酚、羧基和氨基酸等; 而后形成的小分子有机物在第二和第三阶段发生聚合形成稳定的腐植酸<sup>[55]</sup>. 在堆肥化的过程中, 涉及多种微生物的共同作用, 这也与三个阶段的演替有关, 其中涉及的微生物可以分解特定的有机物以满足其生长要求, 并且对于后期腐植酸分子的合成也有着重要的作用<sup>[46]</sup>. 由于传统的生物堆肥所需时间较长, 因此, 一些学者对堆肥过程进行了增强技术的开发, 包括预处理<sup>[58]</sup>、加入添加剂<sup>[59]</sup>、蚯蚓堆肥<sup>[60]</sup>、加入细菌制剂<sup>[61]</sup>等.

但是, 采用微生物分解法制取腐植酸, 存在菌种的筛选和富集技术不成熟、耗时较长、腐植酸产率低等

缺点, 这使得该方法存在一定的局限性。

## 4.2 水热法

水热法主要基于亚临界水可以溶解有机物的理论<sup>[62]</sup>。该方法以高温液态水作为反应介质和反应物, 具有能量高、反应速度快、物料通量大、产物分离效率高等技术优势<sup>[63]</sup>。主要的水热法制备腐植酸的工作如表2所示。

Liu等<sup>[67]</sup>研究了水热处理过程中褐煤的结构变化, 发现, 当水热温度低于240℃时, 褐煤中的弱键会断裂, 氧官能团逐渐减少。王知彩等<sup>[68]</sup>探究了水热处理对神华煤溶胀、抽提及液化性能影响, 研究表明, 水热处理具有加氢、脱灰和脱挥发作用, 同时水热处理会改变煤分子中氢键等非共价键作用, 以及导致醚键、酯键等弱共价键水解和芳环侧链的断裂。针对传统水热法黄腐植酸含量较低等问题, 张小宇等<sup>[64]</sup>加入了纳米氧化铜催化剂与过氧化氢氧化剂以提高腐植酸与黄腐植酸产率。腐植酸可以在接近中性的pH条件下通过顺序溶解分离4个馏分——2个水溶性产物和2个不溶性产

物<sup>[69]</sup>。由此, Cheng等<sup>[62]</sup>将褐煤进行水热处理以破坏其大分子结构, 增加含氧官能团的数量, 后采用KOH溶液从褐煤中提取腐植酸。

受自然环境中腐殖质形成过程和原理的启发, Yang等<sup>[65]</sup>模拟自然煤化或腐殖化的温和化学过程, 通过在灰烬或碱存在下对植物残留物进行水热处理来制备腐植酸, 开创了HTH技术。该技术利用“自动中和”原理, 反应从适当的碱性溶液开始, 在自中和阶段中刺激精确产生相应数量的羧基团<sup>[65]</sup>。然后多糖裂解转化为呋喃衍生物, 如5-羟甲基糠醛(HMF), 最后与有机酸和酚类缩合形成腐植酸<sup>[65]</sup>。采用该方法制备的腐植酸富含-OH和-COOH等含氧官能团以及具有浓缩的大分子结构, 与天然腐植酸高度相似<sup>[70]</sup>。而后, 许多学者<sup>[71,72]</sup>对HTH技术进行了研究, 实现多种生物质原料制取人工腐植酸。此外, HTC技术作为一种热化学工艺, 广泛应用于生产150~350℃范围内的水热碳<sup>[46]</sup>。在这个过程中, 采用无机酸催化剂转化纤维素和半纤维素时, 会产生很多化合物, 依次为葡萄糖(或果糖)、HMF和糠醛(FF)以及最后的乙酰丙酸(LA)<sup>[73]</sup>, 而这过

表1 微生物分解法制备腐植酸

Table 1 Preparation of humic acid by microbial decomposition

原料	微生物	研究结果	参考文献
褐煤	芽孢杆菌	采用芽孢杆菌属Y7对中国褐煤进行降解, 所得的增溶产物与化学过程提取的腐植酸相似, 且具有更高的N/O和H/C比	[48]
	MWI真菌	采用MWI真菌对钻井岩心煤进行处理, 可以使得氧含量、E4/E6比以及与腐殖质材料相关的吸收带改善	[49]
	黄链霉菌	采用黄链霉菌K59对褐煤进行处理, 经化学处理及其随后的生物溶解与新分离物的结合可以显著提高生物溶解的效率	[50]
	青霉菌MJ51	采用青霉菌MJ51的无细胞滤液对褐煤进行处理, 可以使得腐植酸提取收率达到63.9%	[51]
有机固废	多种微生物	采用好养堆肥法对有机固废进行处理, 在适宜的条件下, 可以使得其中的有机物降解产生腐殖质	[7]

表2 水热法制备腐植酸

Table 2 Preparation of humic acid by hydrothermal method

原料	方法	研究结果	参考文献
风化煤	催化氧化水热法	采用水热法处理奇台风化煤, 纳米氧化铜催化剂和过氧化氢氧化剂的协同作用可以将腐植酸和黄腐酸的产率提高至73.23%和8.98%	[64]
褐煤	KOH-水热法	采用KOH-水热法从褐煤中提取腐植酸, 在190℃和7 h的反应温度和时间下, 从煤样品的0.250~0.180 mm尺寸部分可以获得最大HA产率(90.2%)	[62]
郁金香树叶、葡萄糖	水热腐殖化技术(HTH)	采用碱性水热条件, 从两种废弃生物质中生产人工腐植酸, 与黑土中提取的腐植酸具有高度相似性	[65]
甘蔗渣、酒糟	水热碳化技术(HTC)	采用HTC从甘蔗渣和酒糟中提取腐植酸, 并将其应用于玉米种子的萌发	[66]



程中的糖脱水不可避免地会产生腐殖质等副产物<sup>[74]</sup>。因此, 腐殖质的形成与糖加工和HMF的酸催化转化过程有关<sup>[46]</sup>。Patil等<sup>[75]</sup>发现以HMF为原料, 采用水热法, 在较高的温度和压力下也可以形成腐殖质。Bento等<sup>[66]</sup>采用该技术以甘蔗渣和酒糟为原料, 成功提取了腐植酸, 并发现以此方法制得的腐植酸更有利于玉米种子的萌发, 由此认为HTC技术是一种新的腐植酸制备方法。

但是, 水热法制备腐植酸的条件比较苛刻, 且产物复杂, 目前对腐植酸产物分子结构的形成和阐明机制的研究相对较少, 因此需要进一步对其进行研究。

### 4.3 催化/氧化法

催化/氧化法是利用催化剂或氧化剂对原料进行处理, 促进原料中的大分子链结构向小分子链的转化, 进而提高腐植酸产量的方法<sup>[76]</sup>。常用的氧化剂包括硝酸、过氧化氢等; 催化剂包括铁等过渡金属催化剂、复合催化剂等。表3总结了不同催化/氧化法制备腐植酸的工作。

通常仅仅依靠碱液无法充分提取低阶煤中的腐植酸, 因此需要对其进行预处理。氧化可以释放酚类化合物并降解含氧的芳环, 增加腐植酸中羟基、酮和羧基等含氧官能团<sup>[79]</sup>。硝酸作为一种常用的氧化剂, 被广泛用于低阶煤中腐植酸的提取<sup>[77,82]</sup>。但是, 硝酸具有强氧化性, 需要严格控制反应条件, 在氧化过程中有

废水、废气的产生, 会造成环境污染等局限性。而过氧化氢具有环保、氧化性强等优点, 这使得其在作为氧化剂用于腐植酸生产的领域备受关注, 许多学者对此进行了相关研究<sup>[78,79]</sup>。过氧化氢可以使煤中的弱-C-O-键断裂, 使其形成大量的羧基并分解产生小分子酸, 而一些芳香环也会氧化产生小分子酸, 这使得产物具有较高的腐植酸含量。此外, 加入一定的催化剂也可进一步提高腐植酸的产率。刘光鹏等<sup>[80]</sup>进行了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、碳纳米管负载Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及镀镍碳纳米管负载Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对风化煤氧解制备腐植酸的催化性能研究, 结果表明, 加入催化剂后, 腐植酸的产率均得到了提高, 这验证了铁系催化剂在矿源腐植酸制备中的催化作用。

美拉德反应被认为是一种自然腐殖化过程中重要的途径, 它包括多酚的环裂解, 氨基酸的脱氨、脱羧和脱烷基化, 酚类化合物的聚合及其与氨基酸的缩合, 以及还原糖和氨基酸的缩合等途径<sup>[83]</sup>。作为生物源腐植酸产生的重要途径, 加速美拉德反应的进行是促进腐植酸产生的重要方法。采用氧化剂或者催化剂可以促进酚转化为相应的自由基, 进而与其他化合物偶联以促进腐植酸的形成<sup>[46]</sup>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为一种绿色的氧化剂, 被广泛应用于生物腐植酸的制备<sup>[45]</sup>。此外, 催化剂在促进腐植酸形成的方面也表现出了巨大的作用, 在有氧条件下, 含有Mn、Fe、Al、Si等的氧化物可以增强前驱体小分子的缩合反应, 进而促进腐植酸的形成<sup>[84]</sup>。MnO<sub>2</sub>被证明可以增强腐植酸的形成, 且制得的腐植酸

表3 催化/氧化法制备腐植酸

Table 3 Preparation of humic acid by catalytic/oxidation method

原料	氧化剂/催化剂	研究结果	参考文献
褐煤	硝酸	采用超声-硝酸联合氧化法处理褐煤制取腐植酸, 结果表明, 在最佳条件下, 可使提取率达到50%以上	[77]
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	采用H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 对褐煤进行氧化处理, 结果表明, 经过H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化后提取腐植酸较不氧化直接提取可提高33.9%的腐植酸产率	[78]
风化煤	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	在不同条件下采用H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化风化煤制取腐植酸, 结果表明H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化过程会降低腐植酸中H和N含量, 而增加其中的O含量, 还会降低腐植酸的疏水指数, 其中温度是影响腐植酸性能的最重要因素。	[79]
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	研究了Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、碳纳米管负载Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及镀镍碳纳米管负载Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂在风化煤氧解制备腐植酸中的催化性能, 表明加入催化剂后均可使得腐植酸产率提高	[80]
生物质预处理液	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	采用H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化玉米秸秆预处理液制备腐植酸, 研究表明, 加入8% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 在40℃下反应120 min, 可使腐植酸含量达到2.9 g/L, 且相比于商业腐植酸, 具有更高的羟基和羧基官能团含量	[45]
儿茶酚、葡萄糖、甘氨酸	MnO <sub>2</sub>	采用MnO <sub>2</sub> 对作为腐植酸前体代表的儿茶酚、葡萄糖和甘氨酸进行处理, 证明可以增强腐植酸的形成, 而且所制得的腐植酸具有与天然腐植酸类似的分子结构和官能团组成	[81]

具有与天然腐植酸相似的分子结构和官能团组成<sup>[81]</sup>; 铁系催化剂同样可以应用于生物质提取腐植酸, 有研究表明, 纳米级三氧化二铁催化合成人造腐植酸中的生长素类似物以促进水稻生长<sup>[85]</sup>. 在这些金属氧化物中, 促进腐殖质聚合物形成方面,  $\text{Fe(III)} > \text{Mn(IV)} > \text{Al} > \text{Si} \gg$  无催化剂<sup>[84,86]</sup>.

但是, 目前催化/氧化法制备的人工腐植酸与天然腐植酸相比, 研究者们对自由基特性等关键性质的研究仍不够深入, 需要进一步的探索.

#### 4.4 热解法

热解法是无氧或者少量空气的条件下, 利用热化学转换, 使得有机物转变为气、液、固三相产物的方法<sup>[87]</sup>. 调节温度、时间等工艺参数, 可以调控固液气三相产物的比例和产率, 生产含有腐植酸的产物. 目前, 采用热解法制备腐植酸的主要研究如表4所示.

有学者对热解温度、粒度、煤等级和热解时间等不同热解条件对褐煤热解特性的影响进行了深入研究<sup>[91]</sup>. Ye等<sup>[92]</sup>也对褐煤热解过程中物质的演变进行了相关的研究, 探究了热解的化学途径, 其中羧基会在250~400℃发生分解. 为防止高温将有机质碳化成碳链结构, 本课题组<sup>[88]</sup>开发了一种低温热解技术, 先将污泥在碱性条件下在200~450℃隔氧焙烧, 将其中的有机物转化为腐植酸, 而后在150~300℃空气氧化焙烧, 以优化腐植酸结构, 并将其用于土壤修复.

生物质泛指各类的有机物质, 包括了所有的生物体及其废物, 大部分适用于热解技术以实现资源化. Tian等<sup>[93]</sup>对6组生物质组分: 淀粉、纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质和油的热解行为及其产物的分布进行了研究. 此外, Tian等<sup>[89]</sup>还开发了快速热解技术以处理生物质, 该方法是基于高温快速(500~600℃, 数秒)热解得到含有腐植酸的产物, 同时得到木醋液和木

焦油等副产物. 此外, 本课题组<sup>[90]</sup>将低温热解技术运用于农林生物质固废提取腐植酸, 将农林废弃物与碱进行低温共热解, 使得生物质中的主要成分裂解-重组形成人造腐植酸.

由此可见, 热解技术这一热化学方法在制备腐植酸方面已经展现出了巨大的潜力. 但是, 高温热解制备腐植酸存在产物复杂、副产物较多、投资较大、能耗较高等缺点. 热解技术制备腐植酸才刚刚起步, 因此在很多方面值得进行深入研究.

## 5 腐植酸的应用

腐植酸是腐殖质中重要的营养成分, 其来源广泛, 无固定结构, 含有酚基、羧基和醌基等官能团. 酚基和羧基具有去质子化作用, 而醌基能产生活性氧<sup>[94]</sup>. 腐植酸中含氧官能团的这些特性与其在农业、工业、医药和环保等方面的应用息息相关. 本文主要从5个方面介绍腐植酸的应用: (1) 作为土壤改良剂和肥料应用于农业领域; (2) 作为钻井助剂、陶瓷减水剂和水煤浆分散剂的合成原料应用于工业领域; (3) 作为药物应用于医学领域; (4) 作为废水处理剂和土壤重金属污染修复剂应用于环保领域; (5) 作为新型电极材料.

### 5.1 农业应用

土壤改良剂是指能改善土壤结构的制剂, 可以促进土壤形成水稳性团粒结构和土壤胶体复合体<sup>[95]</sup>. 腐植酸通过改善土壤的团粒结构、提高养分的利用效率、维持土壤的酸碱平衡和促进土壤中微生物的活性来对退化的土壤进行改良<sup>[96]</sup>. 向土壤施加腐植酸可以改善土壤的物理(土壤孔隙度、体积密度和持水量)、化学(pH、电导率、营养元素)和生物(微生物量和矿化或降解程度)参数, 对作物的养分吸收、生理作用以

表4 热解法制备腐植酸

Table 4 Preparation of humic acid by pyrolysis

原料	方法	研究结果	参考文献
污泥	低温热解	采用低温热解技术, 将污泥在碱性条件下隔氧焙烧使其中的有机物转化为腐植酸, 后中低温空气焙烧优化其结构	[88]
废松木锯屑	高温快速热解	采用高温快速热解技术, 将废松木锯屑热解得到含有腐植酸的产物, 同时得到木醋液、木焦油等副产物	[89]
农林废弃物	低温热解	采用低温热解技术, 将农林废弃物与碱低温共热解, 使得其中的主要成分裂解-重组, 形成人造腐植酸	[90]



及防御机制具有积极的影响<sup>[97]</sup>。腐植酸分子结构中的酸性官能团能够解离氢离子, 并与黏土表面的多价阳离子(如Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>等)发生反应, 形成腐植酸-金属-黏土络合物。腐植酸的这一化学特性既能对不同土壤的田间水容量、空气容量、渗透性和孔隙度产生积极的影响, 又可以通过增加植物生长所需的矿质营养(P、Fe、Mn或Zn)来提高土壤肥力<sup>[98]</sup>。此外, 其分子结构中的含氧官能团还能够促进有机质的矿化, 从而增强土壤的活性。

腐植酸是促进种子萌发和植物生长的刺激剂, 它的作用类似于植物生长激素, 对植物的养分吸收和营养元素的运输起到积极的作用<sup>[97]</sup>。如表5所示, 它对番茄、玉米、马铃薯、百香果和一些观赏性植物的生长具有积极的影响<sup>[99-102]</sup>。施用肥料的最佳浓度取决于具体植物和施用方式。

腐植酸对植物的根系构型和周边土壤环境具有积极的影响。它会刺激植物根细胞的分裂和生长, 增加根的数量, 延长根的长度, 使作物吸收更多的水分和养分, 从而促进作物的生长并提高作物的品质<sup>[103]</sup>。Olivares等<sup>[99]</sup>在田间试验中, 采用叶面喷施的方式对番茄施加腐植酸盐和有益微生物的复合物, 研究发现番茄根质量的比例增加60%, 果实产量提高44%~80%, 这与前期温室实验中复合物增加了叶片中苯丙氨酸解氨酶和根质膜中H<sup>+</sup>-ATP酶的活性有关。可见, 向土壤中施加腐植酸盐和有益菌可以有效促进作物根生长, 并实现果实增产。

目前, 养分利用率低是肥料的关键问题之一。价格越来越高的化学肥料流失会导致水体、土壤和大气环境的污染。与无机肥料相比, 腐植酸肥料有控氮、释磷和促钾的作用<sup>[96]</sup>, 能增加植物对N、P和K的摄取和吸收, 提高养分利用的效率<sup>[97]</sup>。其中, 腐植酸中的亲水官

能团能快速吸附氮肥将其水解成铵根离子, 并氨化成解离度较低的腐植酸铵盐, 从而有效减少氨损失。张水勤等<sup>[104]</sup>通过实验表明, 对玉米植株施加腐植酸尿素比单施加尿素可使氮肥的利用率提高4.8%, 玉米的部干质量增加13.8%, 籽粒的产率提高14.2%。此外, 腐植酸在石灰性的土壤中还能使难溶的磷酸盐的溶解度增加10倍, 并促进其迁移转化, 促进植物对其吸收利用。不仅如此, 腐植酸能使钾活化, 让钾肥缓慢地分解, 从而提高肥料的利用率。王振振等<sup>[105]</sup>研究发现腐植酸缓释肥能增加20%钾的利用率, 并且使甘薯块的根产率提高22.83%。Selladurai等<sup>[106]</sup>通过田间试验发现对马铃薯植株施用腐植酸多元素肥Grow Flow 45H比施用化肥增产9.3%, 且N、P、K的利用率比施用化肥分别提高了16.4%、9.3%和18.3%。可见, 施用含腐植酸肥料可以有效提高养分的利用效率, 增加植物对大量元素的吸收。

## 5.2 工业应用

常用的钻井液在施工后产生的重金属、石油类和有机处理剂等废弃物会造成环境污染。近年来, 随着环保政策的实施和人们环保理念的深入, 以腐植酸、木质素、淀粉、丹宁等天然材料为基础的环保型钻井液成为了目前的研究热点之一<sup>[107]</sup>。

腐植酸来源丰富、价格低廉、环境友好, 是一种高分子聚电解质, 它由于长碳链和芳环结构而具有热稳定性, 由于其表面含有丰富的活性官能团具有优异的亲水、络合和分散等特性, 因此腐植酸盐钻井助剂是应用最早、用量最大的钻井助剂之一, 主要作为降滤失剂、降黏剂和页岩抑制剂使用<sup>[108-110]</sup>。但以天然材料为基础的钻井助剂通常耐高温抗盐钙性能较差, 不能够满足深井、超深井的使用, 因此其使用范围受

表5 施用含腐植酸肥料对作物的影响

Table 5 Effect of application of humic acid-containing fertilizers on crops

作物	实验内容	结果	参考文献
番茄	从蚯蚓粪中提取腐植酸并与有益菌复合; 叶面喷施; 田间试验	番茄果实产量提高44%~80%; 降低蔓延疫霉的发病率	[99]
马铃薯	将不同剂量的腐植酸施用于马铃薯; 田间试验	马铃薯的产量从11%提升到22%	[102]
百香果	腐植酸、细菌悬浮液和细胞壁真菌肽半乳糖露聚糖复合; 田间试验	根干生物量显著增加约32%, 植物的叶数增加约38.7%。	[101]
兰属	施用从粪便中提取的不同剂量的腐植酸、温室试验	减少兰属适应环境所需的时间	[100]

到了限制<sup>[107]</sup>。为了提升腐植酸钻井助剂的性能, 可以采用金属络合、磺化、硝化等方式对腐植酸进行无机改性, 也可以采用烯类、有机硅、胺等有机单体对腐植酸进行枝接改性, 从而增强腐植酸钻井助剂的耐温抗盐性<sup>[111,112]</sup>。Liu等<sup>[113]</sup>以铝酸钠和腐植酸合成了铝配合物作为页岩稳定剂。在pH为9~11的水基钻井液中, 溶解的氢氧化铝和腐植酸絮凝物能迅速沉淀出来, 有效地堵塞和密封页岩裂缝。Xu等<sup>[114]</sup>以腐植酸、木质素和多功能单体为原料, 制备了一种非磺化降滤失剂FLO-H和耐高温降黏剂VR-H。研究结果表明, 有FLO-H和VR-H的水基钻井液在200℃的高温下具有优异的稳定性和滤失性, 满足高温深井钻井的要求。

除了作为钻井助剂之外, 腐植酸经过改性后还可以作为陶瓷减水剂和水煤浆分散剂。邹苑庄等<sup>[115]</sup>将五水偏硅酸钠、三聚磷酸钠、腐植酸钠加入陶瓷配方土, 结果表明复配后的陶瓷减水剂能提高泥浆的性能, 达到陶瓷的生产要求。Zhang等<sup>[116]</sup>将腐植酸与苯乙烯磺酸钠枝接共聚制备出了具有新型拓扑结构的分散剂HA-g-PSSNa, 结果表明, 使用HA-g-PSSNa作为水煤浆分散剂表现出优异的表现黏度和静态稳定性。可见, 腐植酸是一种环保友好的多功能材料, 在工业上的应用具有很大的潜力。

### 5.3 医学应用

早在16世纪出版的《本草纲目》中就已经有关于类似腐植酸作为药物使用的记载<sup>[117]</sup>。如表6所示, 腐植酸在医学、药物和化妆品中的应用与其结构特性对应, 可以起到抗炎、抗氧化、抗病毒和抗癌等作用。腐植酸中的醌基负责活性氧簇的形成, 可以用于抗菌或促进初级伤口的愈合; 羧基在中性到碱性的条件下具有去质子化作用, 可以用于抗氧化和抗炎; 而酚基具有自由基的清除能力, 能进一步加强腐植酸的抗氧化性能<sup>[20]</sup>。

含腐植酸的药物有助于抑制炎症相关的细胞因子(TNF- $\alpha$ 、IL-1 $\beta$ 和IL-6)、黏附因子、氧化剂或补体系统成分的释放, 能减轻患者类风湿性关节炎、湿疹、过敏性鼻炎和骨关节炎的症状<sup>[9,118]</sup>。此外, Gandy等<sup>[119]</sup>发现腐植酸钾能降低患有过敏性鼻炎患者的风团和耀斑反应, 减少鼻嗜酸性粒细胞的数量, 可以用于治疗花粉症等炎症性疾病。

迄今为止, 有许多研究表明腐植酸中的醌基能够

表6 腐植酸的应用及其与结构相关的功能效应<sup>[20]</sup>

Table 6 Application of humic acids and their structure-related functional effects [20]

应用	结构特性	功能效应
医学治疗	产生活性氧(ROS)	杀细菌/真菌、伤口愈合、癌症诊疗
	-OH/-OOH去质子化	抗病毒、抗炎、朊病毒病治疗
药物和化妆品	存在-OOH	抗突变性
	吸收紫外-可见光	紫外-可见光防护
	存在-OH	抗氧化性
	两亲性	药物增溶剂和载体

通过各种机制产生活性氧簇, 引起氧化应激从而导致癌细胞的凋亡, 并进一步充当细胞间级联凋亡的信号, 可以用于预防食管肿瘤, 治疗乳腺癌、甲状腺肿瘤和宫颈癌<sup>[20,118]</sup>。据报道, 腐植酸还可以用于抗病毒, 它对人体免疫缺陷病毒、牛痘病毒和巨细胞病毒等多种病毒具有抗病毒活性, 能够抑制病毒复制的早期阶段, 对病毒性疾病的治疗具有预防性的作用<sup>[120]</sup>。可见, 腐植酸是抗癌和抗病毒的有效药物, 具有良好的发展前景。

## 5.4 环保应用

### 5.4.1 废水处理

腐植酸是一种环保的水处理材料, 如表7所示, 能够作为吸附剂去除水体中的阳离子和疏水性有机污染物。阳离子化合物主要通过静电作用力与腐植酸的羧基发生相互作用, 而疏水性化合物与腐植酸主要发生疏水效应、氢键作用和 $\pi$ - $\pi$ 相互作用<sup>[121]</sup>。

根据《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《污水综合排放标准》(GB8978-1996)等国家标准可知我国对于废水中对总有机质有一定的浓度要求, 因此, 溶解态的腐植酸通常不能直接用于水处理, 需要通过某些磁性材料、黏土矿物或者有机物发生相互作用生成不溶性的腐植酸复合物用于去除有机物污染物<sup>[121,126]</sup>。Peng等<sup>[122]</sup>以铁盐和腐植酸为原料, 采用共沉淀法制备出了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/腐植酸材料。该材料在最佳的pH条件下, 对水体中罗丹明B的去除率达到98.5%以上, 最大吸附量为161.8 mg/g。高岭土改性样品由于其阳离子交换能力和表面层较低, 因此对药品的吸附能力最低(21.12%~59.05%)。Yang等<sup>[123]</sup>将腐植酸与苯乙烯枝接共聚形成了腐植酸枝接共聚物PSt-g-

表7 腐植酸基吸附剂对阳离子和疏水性有机污染物的吸附效果

Table 7 Adsorption of cationic and hydrophobic organic pollutants by humic acid-based adsorbents

吸附剂	吸附物质	吸附效果	参考文献
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /腐植酸	罗丹明B	在最佳的pH下, 该材料对水体中罗丹明B的去除率达到98.5%以上, 最大吸附量为161.8 mg/g	[122]
腐植酸与苯乙烯枝接共聚物 PSt-g-HA	克百威、甲萘威和甲基对硫磷	该复合材料对三种农药的吸附量提高了64.1%~95.2%	[123]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /腐植酸	Cu <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 、Hg <sup>2+</sup> 、Cd <sup>2+</sup>	在最佳pH值下, 该材料能够去除天然水和自来水中超过99%的Hg <sup>2+</sup> 和Pb <sup>2+</sup> 以及超过95%的Cu <sup>2+</sup> 和Cd <sup>2+</sup>	[124]
腐植酸包裹炭纳米管	Pb <sup>2+</sup>	表面结合腐植酸的炭纳米管显著地促进了对Pb <sup>2+</sup> 的吸附	[125]

HA, 该材料对克百威、甲萘威和甲基对硫磷三种农药的吸附量提高了64.1%~95.2%。

腐植酸对重金属有较强的络合能力, 可以与纳米颗粒复合用于去除水体中的重金属. Liu等<sup>[124]</sup>以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/腐植酸为吸附剂, 在最佳pH值下, 该材料能够去除天然水和自来水中超过99%的Hg<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>以及超过95%的Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>. 然而, 由于腐植酸在地下水中广泛存在, 它与重金属之间的协同作用值得关注. 有研究表明, 腐植酸会通过络合、吸附和催化等相互作用影响不同纳米材料对水体中重金属的迁移和去除<sup>[125]</sup>.

#### 5.4.2 土壤重金属污染修复

我国约有2万多平方公里的耕地受到了重金属的污染, 许多工业发达区域的重金属浓度已超过了临界值<sup>[127]</sup>. 土壤重金属污染具有普遍性、隐蔽性、不可逆性和危害性等特点, 不仅会影响土壤的肥力, 还会通过食物链进入人体, 最终导致人类中毒. 因此, 需要采取一定的方法对这些受到污染的土壤进行修复.

腐植酸是一种带负电荷的大分子胶体, 它的主要结合位点是羧基和酚羟基, 能通过离子键与土壤中的碱金属、碱土金属结合, 并趋向于通过配位作用与其他的二价或多价金属离子形成配位化合物<sup>[128]</sup>. 重金属在土壤中主要以可溶交换态、碳酸盐结合态、锰(铁)氧化物结合态、有机结合态和残渣态存在. 腐植酸能通过吸附、络合和钝化等作用将其转变为不易被生物吸收的形态, 并将其固定在土壤中从而影响重金属的迁移转化. Zhao等<sup>[129]</sup>研究了生物基和煤基腐植酸能通过离子交换、络合、沉淀和静电吸引等作用将土壤中不稳定的Pb<sup>2+</sup>转化为稳定的Pb<sup>2+</sup>, 是可回收和低成本的修复剂. Zhu等<sup>[130]</sup>将腐植酸与生物炭、木醋液合成了金属污染土壤固定材料(BHW), 结果表明, 该材料

有生物炭的物理吸附和沉淀作用, 有腐植酸和木醋液的化学络合和吸附作用, 可以有效增强土壤中Ni吸附化和固定化.

据报道, 向土壤中施用腐植酸或者其他肥料能够有效增强微生物和各种酶的活性, 从而影响重金属的固定化<sup>[128]</sup>. Tan等<sup>[131]</sup>研究了纳米FeS包裹的腐植酸复合物结合微生物对Cr污染土壤的影响, 研究表明, 使用这种材料的实验组比对照组中六价铬的浓度降低了89.14%. 它作为一种缓释酸, 能够持续性地降低强碱性土壤的pH值, 改善土壤的理化性质, 土壤微生物酶活性脱氢酶、水解酶、脲酶和转化酶活性和土壤微生物生态多样性. Xu等<sup>[132]</sup>采用共沉淀法合成了铁水化合物-腐植酸(FA-HA)共沉淀物, 结果表明, 当其添加量为10%时, 脲酶、过氧化氢酶和碱性磷酸酶的活性分别提高到62.7%、50.8%和38.5%, 该沉淀物促进了土壤中Pb、Cd从不稳定态向稳定态转化. 此外, 土壤的pH、氧化还原电位、腐植酸组分、重金属特征以及作用时间等因素也会影响受重金属污染土壤的修复<sup>[133]</sup>.

#### 5.5 新型电极材料

腐植酸是一种具有代表性的功能型天然高分子化合物, 它可以作为合成电极的原料, 在钠/锂离子电池和超级电容器表现出了优异的性能.

锂/钠离子电池因其具有较大的能量密度而受到了广泛的应用. 目前, 电池阳极的原料大部分是化学原料, 成本较高且存在一定的问题, 因此, 采用腐植酸作为合成电池阳极的原料具有成本低廉且环境友好的优点. Zhu等<sup>[134]</sup>以风化煤制取的腐植酸为原料通过一步热解法合成了硬炭, 该炭基材料作为钠离子阳极具有较高的可逆容量、中等的初始库仑效率和优异的



循环稳定性. Duraia等<sup>[135]</sup>以腐植酸和氯化锡为原料, 采用分段加热法合成了石墨烯-SnO<sub>2</sub>纳米复合材料, 该复合材料作为锂离子阳极材料在多次循环后表现出高容量保持率.

此外, 腐植酸还可以制备出用于高性能超级电容器的炭材料. 超级电容器是一种新型的辅助能源材料, 它不仅具有超长的循环寿命和快速充放电的能力, 并且还兼具廉价环保的优势<sup>[136]</sup>. 本课题组<sup>[137]</sup>以污泥制取的腐植酸钾为原料, 经过氯化焙烧、水淬制备出了HA-K-650-M-Q, 该材料作为超级电容器的电极材料时显示出高的比电容和能量密度, 在多次循环后电容保持率仍达到87%. 本课题组<sup>[138]</sup>以棉花秸秆制取腐植酸钾为原料, 通过与尿素、铁盐混合焙烧后制备出了多孔Fe-N-C复合材料, 该掺杂材料在超级电容器中的能量密度达到了33.16 Wh kg<sup>-1</sup>, 并且在多次循环之后电容保持率达到92.6%.

## 6 腐植酸的挑战与展望

### 6.1 腐植酸增强制备的挑战与展望

腐植酸所具有的独特结构及其优异性能, 使其备受关注. 目前, 已有多种方法实现了腐植酸的增强制备, 并实现其广泛应用, 有效提高了资源的利用率. 但是, 实际的生产过程中, 仍存在着许多的问题.

微生物分解法是利用微生物实现对样品的降解以提取腐植酸的方法, 已经实现了适应于不同原料及地区的腐植酸生产. 但是, 目前的微生物分解法普遍存在耗费时间长、产率低且菌种筛选富集技术的不成熟等问题. 以堆肥为例, 在微生物分解过程中, 有14%~51%的有机碳<sup>[139]</sup>和16%~74%的初始氮<sup>[140]</sup>会损失, 这就使得产品质量的下降. 因此, 未来的研究可以从进一步优化相关参数, 分析分解过程中的代谢物及相关菌种以缩短时间, 加入生物碳等添加剂以减少温室气体排放并起到固碳固氮的作用等方面考虑.

水热法也实现了长足的发展, 目前研究者们对水热过程中的转化途径等已有深入的研究, 但是对于其分子结构与形成机制的研究仍然较少<sup>[141]</sup>. 因此, 这就需要进一步的研究. 此外, 由于水热过程的产物复杂, 对后续的纯化分离等带来了一定的挑战性. 因此, 需要进一步采用红外光谱(FTIR)、三维荧光(EEM)、核磁共振(<sup>1</sup>H NMR/<sup>13</sup>C NMR)等方式以阐明水热过程中产

物的结构及性质, 以进一步优化水热过程. 与此同时, 采用水热法制备腐植酸是以水作为反应介质与反应物, 而制备腐植酸的原料如煤和生物质并不能很好地溶解在水相之中, 因此溶解性问题的解决也是未来可以发展的方向.

催化/氧化法是利用催化剂或者氧化剂对原料进行处理以促进腐植酸提取的方法, 这就会导致处理成本的增加. 催化剂的价格较为昂贵, 成本较高, 在腐植酸的分离过程中会存在于渣中, 如何分离以重复利用也是需要研究的方向. 催化/氧化技术主要包括催化和氧化两个方面. 催化通过加入催化剂进行, 金属氧化物作为最常用的催化剂, 可以催化酚类的环裂解, 进而形成腐植酸. 但是有研究表明, 在水热碳化过程中, 催化剂的加入会导致CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等温室气体的释放<sup>[142]</sup>. 因此, 这就需要进一步优化相关参数, 以减少温室气体的排放同时降低一定的成本. 氧化主要是利用氧化剂实现的. 由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有绿色环保等优点, 值得进行进一步的研究. 此外, 无需加入化学试剂的臭氧处理也是不错的选择.

热解法是利用热化学转换, 实现其中有机物向腐植酸转化的方法, 表现出了巨大的潜能. 但是, 高温热解存在产物复杂、副产物较多、投资较大、能耗较高等缺点, 这使得其仅仅停留于实验室阶段. 低温热解技术, 可以适用于多种原料, 成本较低且产物可以直接作为腐植酸肥料使用, 这为大规模工业化生产带来了可能性. 但是, 热解过程使得不同类型的腐植酸相混合, 难以有效地将其中不同类型的腐植酸完全分离与纯化, 这需要进一步的研究与开发.

最后, 由于低温热解技术具有显著的优越性, 建议未来的研究可以考虑将低温热解方法与其他方法相结合, 进一步优化参数, 改进腐植酸制备工艺, 最终实现腐植酸的工业化应用.

### 6.2 腐植酸应用的挑战与展望

腐植酸因其独特的性质结构以及优异的性能, 得到了广泛的应用. 现有研究已经证明腐植酸在农业、工业、医药、环保和新型材料等领域得到了广泛的应用. 腐植酸具有的酚羟基、羧基、醌和聚合物等分子结构, 赋予了其两亲性、聚电解质、光学和氧化还原等特性<sup>[143]</sup>, 这使其具有巨大的应用潜力.

腐植酸作为一种两亲聚合物能稳定许多界面, 在

颗粒稳定、纳米颗粒桥接和固定化方面<sup>[47]</sup>具有一定的应用前景. 同时, 腐植酸结构中丰富的含氧官能团为其带来了聚电解质的特性, 这使其可以应用于催化领域, 例如, Sha等<sup>[144]</sup>将煤基腐植酸与金属Zr相结合制备了氢转移催化剂, 实现了糠醛向糠醇的催化转化(收率达到97%). 此外, 腐植酸具有的氧化还原特性使其可以作为多种微生物的电子受体<sup>[145]</sup>和重金属的解毒剂<sup>[146]</sup>. 腐植酸的原位改性可以显著提高其中介能力, 使其具有小分子量以及更多的发色基团<sup>[147]</sup>, 可以打破传统芬顿反应中的缺陷, 是一种具有前途的新技术. 与此同时, 腐植酸还是一种生物聚合物, 可以对其进行化学方向的修饰<sup>[47]</sup>, 这或许还能使其带动其他领域的发展.

其中, 生物腐植酸作为目前研究的焦点, 许多学者对其应用进行了深入的研究, 包括催化剂、土壤改良剂、吸附剂等. Liu等<sup>[148]</sup>通过郁金香、百合合成的生物腐植酸与尿素进行高温交联制备了腐植酸基碳质载体材料, 并证明了该材料可以制备稳定的Pt单原子催化剂; Yuan等<sup>[149]</sup>研究发现由玉米秸秆和葡萄糖制备的生物腐植酸可以增加土壤中磷的可用性以及刺激健康土壤微生物组的形成, 表明其可以作为有机改良剂; Tang等<sup>[150]</sup>将水热合成的生物腐植酸添加到黑土中, 有效提高了黑土的SOC量, 也通过微有机反应和光化学反应间接加强了土壤肥力, 显示出土壤固碳的能力; Zhang等<sup>[72]</sup>将玉米秸秆制备的生物腐植酸制备成腐植酸改性生物炭用以吸附水中的汞, 去除效率大于95%; Wang等<sup>[151]</sup>对常温下采用尿素辅助水稻秸秆人工腐殖化进行了研究, 成功制得腐植酸和保留了超过90%的纤维素于固体残留物中, 可用于后续的利用. 由此可见, 生物腐植酸的应用开发仍具有非凡的潜力, 值得进一步深入研究. 此外, Tian等<sup>[89]</sup>采用快速热解技术以处理生物质, 成功得到含有腐植酸的产物, 但是所得到的产物较为复杂, 因此对于分离物的提纯应用也需要进一步的研究.

尽管腐植酸具有广阔的前景, 但是在应用过程中也面临着许多的挑战.

对于腐植酸的分子深度分离是目前腐植酸基础研究的薄弱环节, 如何进一步分离和小分子化是促进应用的基础工作, 但是目前这一基础研究较为薄弱, 需要进一步对该方面进行深入研究.

对于矿源腐植酸, 目前对于如何将组分混合物进行细分并没有深入地研究, 而这是研发新型产品的关

键. 而且各类组分效应以及相互关系也没有进行很深入的研究, 导致关系不清, 这也是可以研究的方向. 目前, 随着生物腐植酸的不断开发, 已成为人们关注的焦点, 但是生物腐植酸与矿源腐植酸的相互配合并没有进行深入的研究, 因此在研发和实际应用中, 加强这两种腐植酸的相互配合与应用值得进一步研究. 总体而言, 腐植酸资源的稳定与差异性分利用等问题都是值得进一步研究的点.

此外, 在腐植酸的提取过程中, 还会产生大量的腐植酸渣, 其具有较高的pH值, 含有大量的胡敏素(HM), 不仅会破坏我们的环境, 也造成了巨大的资源浪费. 目前其主要用于热解制备甲烷、CO等气体<sup>[152]</sup>, 但是利用率并不高. 有研究表明, 腐植酸渣中所含有的有机物对重金属阳离子具有一定的络合作用<sup>[153]</sup>, 这为其利用带来了新的方案. 由于腐植酸渣结合重金属的能力较弱, Huang等<sup>[154]</sup>采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对其进行改性, 增加了吸附位点以及含氧官能团, 以提高对土壤中Hg和Pb的钝化. 因此, 对于腐植酸渣的进一步开发应用, 也具有广阔的发展前景, 建议可以对该领域进行进一步的研究.

## 7 总结与展望

本文在第一部分中综述了腐植酸的结构性质和来源, 阐明了其性质结构与功能之间的关系. 目前, 腐植酸已被证明具有较高的商业价值和发展前景. 但天然腐植酸的形成需要很长的时间, 而且具有多样性和结构异质性等缺点, 这限制了其进一步发展. 因此, 采用人工方法合成腐植酸被认为是一种良好的增值方法. 本文综述了不同人工方法增强制备腐植酸的研究现状, 包括微生物分解法、水热法、催化/氧化法和热解法.

目前, 绝大部分的商业腐植酸是从低阶煤(包括褐煤、风化煤、泥炭等)中提取的, 而低阶煤是一种不可再生资源. 因此, 从可再生的生物质(树叶、枣木、棉秆等)中提取腐植酸是一种更佳的策略, 其产物与天然提取的腐植酸具有很高的相似性. 但是目前生物源腐植酸的提取主要还停留于实验室阶段, 尚未实现工业化规模生产, 因此需要进一步设计和开发研究, 以使得基于生物质的腐植酸工艺和产品具有更强的竞争力. 腐植酸因其独特的性质结构以及优异的性能, 使其

在农业、工业、医药、环保和新型材料等领域的得到了广泛的应用. 除了上述的应用领域之外, 腐植酸在界面稳定、原位改性、化学修饰、催化和调节固碳等其他新型领域也有着巨大的潜力.

人工增强腐植酸制备的方法是国内外研究的新热点化学技术之一, 该技术能够有效缓解我国日益枯

竭的资源问题和大量农林有机固废污染环境的问题, 对于众多的腐植酸生产厂家以及腐植酸肥料厂家具有重要的参考意义, 因此具有深刻的研究意义. 本综述的目的是为了让更多的人意识到人工腐植酸的增强制备和应用具有的巨大潜力, 并提供一些技术和应用的研究思路, 促进人工腐植酸的大力开发和推广.

## 参考文献

- 1 Fookien U, Liebezeit G. *Mar Geol*, 2000, 164: 173–181
- 2 Kang KH, Shin HS, Park H. *Water Res*, 2002, 36: 4023–4032
- 3 Wang M, Li Y, Zhang Y, Hu X, Li Q, Su Y, Zhao W. *ACS Omega*, 2021, 6: 24051–24061
- 4 Chiou CT, Malcolm RL, Brinton TI, Kile DE. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 502–508
- 5 Lee JG, Yoon HY, Cha JY, Kim WY, Kim PJ, Jeon JR. *Biotechnol Adv*, 2019, 37: 107416
- 6 Coccia F, Tonucci L, Bosco D, Bressan M, d'Alessandro N. *Green Chem*, 2012, 14: 1073–1078
- 7 Guo X, Liu H, Wu S. *Sci Total Environ*, 2019, 662: 501–510
- 8 Ozfidan-Konakci C, Yildiztugay E, Bahtiyar M, Kucukoduk M. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 155: 66–75
- 9 Junek R, Morrow R, Schoenherr JI, Schubert R, Kallmeyer R, Phull S, Klöcking R. *Phytomedicine*, 2009, 16: 470–476
- 10 Zingaretti D, Lominchar MA, Verginelli I, Santos A, Baciocchi R. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 22225–22234
- 11 Chen BY, Liu Y, Ma XF, Liu DY, Xu LZ, Wang Q. *Humic Acid*, 2022, 6: 1–6 (in Chinese) [陈柏杨, 刘阳, 马献发, 刘丹阳, 许连周, 王琪. 腐植酸, 2022, 6: 1–6]
- 12 Orlov AA, Zhrebek A, Eletskaia AA, Chernikov VS, Kozlovskaya LI, Zhernov YV, Kostyukevich Y, Palyulin VA, Nikolaev EN, Osolodkin DI, Perminova IV. *Sci Rep*, 2019, 9: 12066
- 13 Schnitzer M. *Developments in Soil Science*. Ottawa: Elsevier, 1978
- 14 Schulten HR, Schnitzer M. *Naturwissenschaften*, 1993, 80: 29–30
- 15 Diallo MS, Simpson A, Gassman P, Faulon JL, Johnson JH, Goddard WA, Hatcher PG. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1783–1793
- 16 Petrov D, Tunega D, Gerzabek MH, Oostenbrink C. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5414–5424
- 17 Wallinga J, van Mourik JM, Schilder MLM. *Quaternary Int*, 2013, 306: 60–70
- 18 Girisuta B, Janssen LPBM, Heeres HJ. *Green Chem*, 2006, 8: 701–709
- 19 Hu X, Lievens C, Larcher A, Li CZ. *Bioresource Tech*, 2011, 102: 10104–10113
- 20 de Melo BAG, Motta FL, Santana MHA. *Mater Sci Eng-C*, 2016, 62: 967–974
- 21 Quiroz-Urzola H, Castro-Suarez J, Colpas-Castillo F. Extraction of Humic Acids from Different Origins: A Review. In: Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Bristol: IOP Publishing, 2021
- 22 Canellas LP, Olivares FL, Aguiar NO, Jones DL, Nebbioso A, Mazzei P, Piccolo A. *Sci Horticult*, 2015, 196: 15–27
- 23 Aquino AJA, Tunega D, Schaumann GE, Haberhauer G, Gerzabek MH, Lischka H. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 16468–16475
- 24 Motta FL, Melo BAG, Santana MHA. *New Biotechnol*, 2016, 33: 773–780
- 25 Panettieri M, Knicker H, Murillo JM, Madejón E, Hatcher PG. *Soil Biol Biochem*, 2014, 78: 170–181
- 26 Jin P, Song J, Yang L, Jin X, Wang XC. *Environ Pollution*, 2018, 233: 290–298
- 27 Ma B, Ding Y, Li W, Hu C, Yang M, Liu H, Qu J. *Chemosphere*, 2018, 197: 793–802
- 28 Guo TK, Mao WB, Sun YX, Xia LJ. *J Irrigat Drainage*, 2020, 39: 32–36, 55 (in Chinese) [郭同铠, 毛伟兵, 孙玉霞, 夏立娟. 灌溉排水学报, 2020, 39: 32–36, 55]
- 29 Song J, Jin X, Wang XC, Jin P. *Chemosphere*, 2019, 234: 478–487
- 30 Jindo K, Martim SA, Navarro EC, Pérez-Alfocea F, Hernandez T, Garcia C, Aguiar NO, Canellas LP. *Plant Soil*, 2012, 353: 209–220
- 31 Pandey AK, Pandey SD, Misra V. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2000, 47: 195–200
- 32 Luo J, Guo W, Yan H, Yang Q, Dong X, Yang W. *J Hunan Agricul Univ*, 2011, 37: 103–106 (in Chinese) [罗建新, 郭维, 燕慧, 杨琼, 董心亮, 杨



- 文强. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2011, 37: 103–106]
- 33 Li Y, Fang F, Wei J, Wu X, Cui R, Li G, Zheng F, Tan D. *Sci Rep*, 2019, 9: 1–9
- 34 Yu Y, Liu M, Yang J. *Chem Ecol*, 2018, 34: 548–564
- 35 Deng A, Wu X, Su C, Zhao M, Wu B, Luo J. *Chem Geol*, 2021, 583: 120473
- 36 Fashina B, Novák F, Kučerík J. *J Therm Anal Calorim*, 2021, 145: 3031–3039
- 37 Rashid T, Sher F, Jusoh M, Joya TA, Zhang S, Rasheed T, Lima EC. *Environ Res*, 2022, 220: 115160
- 38 Tang Y, Hou S, Yang Y, Cheng D, Gao B, Wan Y, Li YC, Yao Y, Zhang S, Xie J. *J Agric Food Chem*, 2020, 68: 13620–13631
- 39 Zhang Z, Chen Q, Ma G, Zhang K, Qu Z, E G, Wang C, Zhang P, Liu Z, Zhang M, Geng J. *ACS Omega*, 2022, 7: 47192–47201
- 40 Huang YB, Fu Y. *Green Chem*, 2013, 15: 1095–1111
- 41 Feng Y, Long S, Tang X, Sun Y, Luque R, Zeng X, Lin L. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 6042–6093
- 42 Zhao JL, Wang YY, Zhao XW. *Humic Acid*, 2021, 5: 44–47 (in Chinese) [赵建亮, 王玉珏, 赵新巍. 腐植酸, 2021, 5: 44–47]
- 43 Wang N. Study on aerobic solid-state fermentation characteristics of lignocellulose based on humic acid biosynthesis. *Dissertation for Master's Degree*. Chongqing: Chongqing University, 2019 (in Chinese) [王楠. 基于腐殖酸生物合成的木质纤维素好氧固态发酵特性研究. 硕士学位论文. 重庆: 重庆大学, 2019]
- 44 Chen P, Yang R, Pei Y, Yang Y, Cheng J, He D, Huang Q, Zhong H, Jin F. *Sci Total Environ*, 2022, 828: 154440
- 45 Wang X, Muhmood A, Dong R, Wu S. *J Cleaner Prod*, 2020, 255: 120243
- 46 Wei S, Li Z, Sun Y, Zhang J, Ge Y, Li Z. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 170: 112984
- 47 Yang F, Tang C, Antonietti M. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 6221–6239
- 48 Jiang F, Li Z, Lv Z, Gao T, Yang J, Qin Z, Yuan H. *Fuel*, 2013, 103: 639–645
- 49 Haider R, Ghauri MA, Akhtar K. *Geomicrobiol J*, 2015, 32: 944–953
- 50 Sobolczyk-Bednarek J, Chojińska-Pulit A, Łaba W. *Fuel*, 2021, 301: 121082
- 51 Li S, Tan J, Wang Y, Li P, Hu D, Shi Q, Yue Y, Li F, Han Y. *RSC Adv*, 2022, 12: 528–539
- 52 Scott CD, Strandberg GW, Lewis SN. *Biotechnol Prog*, 1986, 2: 131–139
- 53 Huang Z, Liers C, Ullrich R, Hofrichter M, Urynowicz MA. *Fuel*, 2013, 112: 295–301
- 54 Meier D, Zúñiga-Partida V, Ramírez-Cano F, Hahn NC, Faix O. *Bioresource Tech*, 1994, 49: 121–128
- 55 Wu J, Zhao Y, Zhao W, Yang T, Zhang X, Xie X, Cui H, Wei Z. *Bioresource Tech*, 2017, 226: 191–199
- 56 Aylaj M, Lhadi EK, Adani F. *Compost Sci Utilizat*, 2019, 27: 11–23
- 57 Al-Faiyz YS. *Arab J Chem*, 2017, 10: 839–853
- 58 Wu D, Wei Z, Qu F, Mohamed TA, Zhu L, Zhao Y, Jia L, Zhao R, Liu L, Li P. *Bioresource Tech*, 2020, 303: 122849
- 59 Wang W, Hou Y, Huang W, Liu X, Wen P, Wang Y, Yu Z, Zhou S. *Bioresource Tech*, 2021, 320: 124361
- 60 Das D, Bhattacharyya P, Ghosh BC, Banik P. *Ecol Eng*, 2016, 86: 154–161
- 61 Zhu N, Zhu Y, Liang D, Li B, Jin H, Dong Y. *J Cleaner Production*, 2021, 315: 128211
- 62 Cheng G, Niu Z, Zhang C, Zhang X, Li X. *Appl Sci*, 2019, 9: 1356
- 63 Yang B, Sun YW, Zhang XZ, Zhen JL, Yang JC, Su XT. *Humic Acid*, 2022, 3: 41–47 (in Chinese) [杨博, 孙怡伟, 张香照, 郑继亮, 杨进昌, 宿新泰. 腐植酸, 2022, 3: 41–47]
- 64 Zhang XY, Zhen WJ, Sun MG. *Modern Chem Ind*, 2017, 37: 116–119 (in Chinese) [张小宇, 甄卫军, 孙明广. 现代化工, 2017, 37: 116–119]
- 65 Yang F, Zhang S, Cheng K, Antonietti M. *Sci Total Environ*, 2019, 686: 1140–1151
- 66 Bento LR, Melo CA, Ferreira OP, Moreira AB, Mounier S, Piccolo A, Spaccini R, Bisinoti MC. *Sci Total Environ*, 2020, 708: 135000
- 67 Liu P, Zhou Y, Lu X, Wang L, Pan T, Zhang D. *J Fuel Chem Technol*, 2016, 44: 129–137
- 68 Wang ZC, Shui HF, Zhang DX, Gao JS. *J Fuel Chem Technol*, 2006, 5: 524–529 (in Chinese) [王知彩, 水恒福, 张德祥, 高晋生. 燃料化学学报, 2006, 5: 524–529]
- 69 Swiech WM, Hamerton I, Zeng H, Watson DJ, Mason E, Taylor SE. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 508: 28–38
- 70 Lan Y, Du Q, Tang C, Cheng K, Yang F. *J Environ Manage*, 2021, 296: 113340
- 71 Zhang S, Du Q, Cheng K, Antonietti M, Yang F. *Chem Eng J*, 2020, 394: 124832
- 72 Zhang S, Song J, Du Q, Cheng K, Yang F. *Chemosphere*, 2020, 250: 126606
- 73 Patil SKR, Heltzel J, Lund CRF. *Energy Fuels*, 2012, 26: 5281–5293

- 74 Hu X, Wu L, Wang Y, Song Y, Mourant D, Gunawan R, Gholizadeh M, Li CZ. *Bioresource Tech*, 2013, 133: 469–474
- 75 Patil SKR, Lund CRF. *Energy Fuels*, 2011, 25: 4745–4755
- 76 Liu C, Zhao JL, Yin CY, Tao R, Zhao XW, Zhou P. *Agricul Technol*, 2022, 42: 45–48 (in Chinese) [刘超, 赵建亮, 尹春艳, 陶然, 赵新巍, 周平. 农业与技术, 2022, 42: 45–48]
- 77 Gao LJ, Yang XY, Wang SQ, Zhao XF. *Chin J Spectr Lab*, 2013, 30: 2955–2959 (in Chinese) [高丽娟, 杨小莹, 王世强, 赵雪飞. 光谱实验室, 2013, 30: 2955–2959]
- 78 Doskočil L, Grasset L, Válková D, Pekař M. *Fuel*, 2014, 134: 406–413
- 79 Zhou L, Yuan L, Zhao B, Li Y, Lin Z. *PLoS One*, 2019, 14: E0217469
- 80 Liu GP, Zhou W. *Fine Chem Intermed*, 2019, 49: 56–59 (in Chinese) [刘光鹏, 周文. 精细化工中间体, 2019, 49: 56–59]
- 81 Zhang Y, Yue D, Wang X, Song W. *J Environ Sci*, 2019, 77: 167–173
- 82 Xu C, Yu SS, Cong XS, Ma JS, Nie N, Chen JX. *J Shenyang Univ Chem Technol*, 2011, 25: 35–38, 52 (in Chinese) [许灿, 于三三, 丛兴顺, 马婧舒, 聂宁, 陈家祥. 沈阳化工大学学报, 2011, 25: 35–38, 52]
- 83 Hardie AG, Dynes JJ, Kozak LM, Huang PM. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 308: 114–126
- 84 Chen YM, Tsao TM, Liu CC, Huang PM, Wang MK. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 2010, 81: 217–223
- 85 Zhi Y, Li X, Lian F, Wang C, White JC, Wang Z, Xing B. *Sci Total Environ*, 2022, 848: 157536
- 86 Wang MC, Huang PM. *Soil Sci*, 2000, 165: 934–942
- 87 Qiao Y, Xu F, Xu S, Yang D, Wang B, Ming X, Hao J, Tian Y. *Energy Fuels*, 2018, 32: 10801–10812
- 88 Su XT, Huang YF, Lin Z, Zhang LJ, Liu XM, Wan JJ, Deng H. China Patent, CN113399417A, 2021-09-17 (in Chinese) [宿新泰, 黄彦锋, 林璋, 张丽娟, 刘学明, 万娟娟, 邓洪. 中国专利, CN113399417A, 2021-09-17]
- 89 Zhang J, Sekyere DT, Niwamanya N, Huang Y, Barigye A, Tian Y. *ACS Omega*, 2022, 7: 4245–4256
- 90 Zheng JL, Su XT, Liu T, Zhang L, Wang J, Hu YF, Li X, Ma RJ, Liu CL, Wang GR. China Patent, CN113277492B, 2022-10-04 (in Chinese) [郑继亮, 宿新泰, 刘涛, 张莉, 王静, 胡艳飞, 李雪, 马瑞杰, 刘成龙, 王改荣. 中国专利, CN113277492B, 2022-10-04]
- 91 Zhang K, Li Y, He Y, Wang Z, Li Q, Kuang M, Ge L, Cen K. *J Energy Institute*, 2018, 91: 1045–1056
- 92 Ye C, Huang H, Li X, Li W, Feng J. *Fuel*, 2017, 207: 85–92
- 93 Zong P, Jiang Y, Tian Y, Li J, Yuan M, Ji Y, Chen M, Li D, Qiao Y. *Energy Convers Manage*, 2020, 216: 112777
- 94 Amir S, Jouraiphy A, Meddich A, El Gharous M, Winterton P, Hafidi M. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 524–529
- 95 Feng YQ. *Humic Acid*, 1993, 1: 1–9 (in Chinese) [冯元琦. 腐植酸, 1993, 1: 1–9]
- 96 Huang ZB, Hao WJ, Feng ZK, Kong LJ, Ma Q, Zhao P. *Bull Soil Water Conserv*, 2022, 42: 354–361, 376 (in Chinese) [黄占斌, 郝文静, 冯泽坤, 孔令健, 马倩, 赵鹏. 水土保持通报, 2022, 42: 354–361, 376]
- 97 Tiwari J, Ramanathan AL, Baudhh K, Korstad J. *Pedosphere*, 2023, 33: 237–249
- 98 Tan KH. *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. London: CRC press, 2003
- 99 Olivares FL, Aguiar NO, Rosa RCC, Canellas LP. *Sci Horticult*, 2015, 183: 100–108
- 100 Baldotto LEB, Baldotto MA, Gontijo JB, Oliveira FMd, Gonçalves J. *Ciênc Rural*, 2014, 44: 830–833
- 101 Santos-Jiménez JL, de Barros Montebianco C, Olivares FL, Canellas LP, Barreto-Bergter E, Rosa RCC, Vaslin MFS. *Plant Gene*, 2022, 30: 100357
- 102 Seyedbagheri MM. *Potato Res*, 2010, 53: 341–349
- 103 Shi B, Zhang WX. *Fertil Health*, 2015, 42: 86–89 (in Chinese) [石冰, 章卫星. 化肥工业, 2015, 42: 86–89]
- 104 Li J, Yuan L, Zhao BQ, Li YT, Zhang SQ, Wen YC, Li W, Lin ZA. *J Plant Nutrit Fertil*, 2017, 23: 524–530 (in Chinese) [李军, 袁亮, 赵秉强, 李燕婷, 张水勤, 温延臣, 李伟, 林治安. 植物营养与肥料学报, 2017, 23: 524–530]
- 105 Wang ZZ, Zhang C, Shi CY, Liu HJ, Shi YX. *J Plant Nutrit Fertil*, 2012, 18: 249–255 (in Chinese) [王振振, 张超, 史春余, 柳洪娟, 史衍玺. 植物营养与肥料学报, 2012, 18: 249–255]
- 106 Selladurai R, Purakayastha TJ. *J Plant Nutr*, 2016, 39: 949–956
- 107 Leng WL. Research on the development and mechanism of humic acid modified environmentally friendly filter loss agent. *Dissertation for Master's Degree*. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019 (in Chinese) [冷文龙. 腐殖酸改性环保型降滤失剂研制及作用机理研究. 硕士学位论文. 成都: 西南石油大学, 2019]
- 108 Wang Q. Study on the synthesis of AMPS/AM/AA, AMPS/AM/NaHm copolymers and sulfomethylphenol formaldehyde resin as filtrate

- reducing agents. *Dissertation for Master's Degree*. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2008 (in Chinese) [王庆. 降滤失剂 AMPS/AM/AA, AMPS/AM/NaHm 共聚物和磺甲基酚醛树脂的合成研究. 硕士学位论文. 青岛: 青岛科技大学, 2008]
- 109 Liu DD, Deng H, Guo QS, Ming Q. *Humic Acid*, 2012, 3: 11–17 (in Chinese) [刘丹丹, 邓何, 郭庆时, 明强. 腐植酸, 2012, 3: 11–17]
- 110 Wang ZH. *Oilfield Chem*, 2008, 4: 381–385 (in Chinese) [王中华. 油田化学, 2008, 4: 381–385]
- 111 Sun WJ, Tian GQ, Huang HJ, Lu GM, Ke CY, Hui JF, Zhang XL. *Environ Earth Sci*, 2018, 77: 1–8
- 112 Shen H. Preparation and properties of multi branched humic acid. *Dissertation for Master's Degree*. Jinan: Qilu University of Technology, 2016 (in Chinese) [申焕. 多枝化腐殖酸的制备与性能. 硕士学位论文. 济南: 齐鲁工业大学, 2016]
- 113 Liu J, Qiu Z, Huang W. *J Pet Sci Eng*, 2015, 135: 433–441
- 114 Xu J, You FC, Zhou SS. *Polymers*, 2022, 14: 4433
- 115 Zou YZ, Li XH, Hu F, Xiong W, Fu MQ, Yu H. *J Ceram*, 2015, 36: 52–57 (in Chinese) [邹苑庄, 李小红, 胡飞, 熊伟, 付梦乾, 余浩. 陶瓷学报, 2015, 36: 52–57]
- 116 Zhang W, Luo J, Huang Y, Zhang C, Du L, Guo J, Wu J, Zhang X, Zhu J, Zhang G. *Fuel*, 2020, 262: 116576
- 117 Xie DW. *Humic Acid*, 1993, 4: 6–7 (in Chinese) [谢大伟. 腐植酸, 1993, 4: 6–7]
- 118 van Rensburg CEJ. *Phytother Res*, 2015, 29: 791–795
- 119 Gandy JJ, Meeding JP, Snyman JR, van Rensburg CEJ. *Drug Dev Res*, 2010, 71: 358–363
- 120 Jacob KK, Prashob P, Chandramohanakumar N. *Int J Appl Pharm*, 2019, 11: 1–4
- 121 Chianese S, Fenti A, Iovino P, Musmarra D, Salvestrini S. *Molecules*, 2020, 25: 918
- 122 Peng L, Qin P, Lei M, Zeng Q, Song H, Yang J, Shao J, Liao B, Gu J. *J Hazard Mater*, 2012, 209–210: 193–198
- 123 Yang C, Zeng Q, Yang Y, Xiao R, Wang Y, Shi H. *J Industrial Eng Chem*, 2014, 20: 1133–1139
- 124 Liu J, Zhao Z, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6949–6954
- 125 Lin D, Tian X, Li T, Zhang Z, He X, Xing B. *Environ Pollut*, 2012, 167: 138–147
- 126 Lv X, Wang M. Review of Humic acid composite adsorption materials. In: *Proceedings of the 2021 Annual Conference of the Chinese Society of Environmental Sciences on Science and Technology*. Beijing: China Academic Journal (CD) Online magazine Co., Ltd., 2021 [吕潇枫, 王梅. 腐植酸复合吸附材料研究综述. 见: 中国环境科学学会2021年科学技术年会论文集(一). 北京: 《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司, 2021]
- 127 Song W, Chen B, Liu L. *Res Soil Water Conserv*, 2013, 2: 6 (in Chinese) [宋伟, 陈百明, 刘琳. 水土保持研究, 2013, 2: 6]
- 128 Li J. Study on the effect of ultrasonic activation of weathered coal on the morphology of hg in soil and the activity of soil enzymes. *Dissertation for Master's Degree*. Taian: Shandong Agricultural University, 2014 (in Chinese) [李家家. 超声波活化风化煤对土壤中Hg形态及土壤酶活性的影响研究. 硕士学位论文. 泰安: 山东农业大学, 2014]
- 129 Zhao P, Wang A, Wang P, Huang Z, Fu Z, Huang Z. *Chemosphere*, 2023, 318: 137963
- 130 Zhu J, Gao W, Ge L, Zhao W, Zhang G, Niu Y. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 215: 112159
- 131 Tan H, Wang C, Li H, Peng D, Zeng C, Xu H. *Chemosphere*, 2020, 242: 125251
- 132 Xu M, Zhao Z, Song Y, Li J, You Y, Li J. *Geoderma*, 2020
- 133 Wang G. Study on the effect of ultrasonic activation of coal on chromium forms and soil enzyme activities in soil. *Dissertation for Master's Degree*. Taian: Shandong Agricultural University, 2013 (in Chinese) [王国静. 超声波活化煤对土壤中铬形态和土壤酶活性影响研究. 硕士学位论文. 泰安: 山东农业大学, 2013]
- 134 Zhu Y, Chen M, Li Q, Yuan C, Wang C. *Carbon*, 2017, 123: 727–734
- 135 Duraia ESM, Niu S, Beall GW, Rhodes CP. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2018, 29: 8456–8464
- 136 Liu X. Preparation and properties of electrode materials for lithium/Sodium-ion battery and supercapacitors *Dissertation for Doctoral Degree*. Guangzhou: South China University of Technology, 2017 (in Chinese) [刘旭东. 锂/钠离子电池与超级电容器电极材料的制备及性能研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2017]
- 137 Liu T, Lan Y, Zhu Q, Du G, Su X, Lin Z. *Chem Eng J*, 2021, 421: 129993
- 138 Song Y, Wu J, Zheng J, Sun Y, Ivanets A, Du G, Su X. *J Electrochem Soc*, 2022, 169: 053505
- 139 Barrington S, Choinière D, Trigui M, Knight W. *Bioresource Tech*, 2002, 83: 189–194
- 140 Ren L, Schuchardt F, Shen Y, Li G, Li C. *Waste Manage*, 2010, 30: 885–892
- 141 van Zandvoort I, Wang Y, Rasrendra CB, van Eck ERH, Bruijninx PCA, Heeres HJ, Weckhuysen BM. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1745–1758



- 142 Heidari M, Dutta A, Acharya B, Mahmud S. *J Energy Instit*, 2019, 92: 1779–1799
- 143 Yang F, Antonietti M. *Adv Sci*, 2020, 7: 1902992
- 144 Sha Y, Xiao Z, Zhou H, Yang K, Song Y, Li N, He R, Zhi K, Liu Q. *Green Chem*, 2017, 19: 4829–4837
- 145 Peretyazhko T, Sposito G. *Geoderma*, 2006, 137: 140–146
- 146 Peng XX, Gai S, Cheng K, Yang F. *J Hazard Mater*, 2022, 435: 129070
- 147 Dai H, He H, Lai C, Xu Z, Zheng X, Yu G, Huang B, Pan X, Dionysiou DD. *Water Res*, 2021, 190: 116740
- 148 Liu K, Badamdorj B, Yang F, Janik MJ, Antonietti M. *Angew Chem*, 2021, 133: 24422–24428
- 149 Yuan Y, Gai S, Tang C, Jin Y, Cheng K, Antonietti M, Yang F. *Appl Soil Ecol*, 2022, 179: 104587
- 150 Tang C, Li Y, Song J, Antonietti M, Yang F. *iScience*, 2021, 24: 102647
- 151 Wang R, Li D, Zheng G, Cao Z, Deng F. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140916
- 152 Wang Y, Huang Z, Sheng L, Zhao M, Feng J. *Environ Tech Innovation*, 2022, 28: 102920
- 153 Xu J, Dai Y, Shi Y, Zhao S, Tian H, Zhu K, Jia H. *Sci Total Environ*, 2020, 725: 138413
- 154 Wang Y, Huang Z, Sheng L, Wang A, Huang Z. *J Mol Structure*, 2023, 1282: 135250

## Humic acid: research progress in its structural properties, sources, preparation and application

Qifeng Zhao<sup>1</sup>, Yue Yang<sup>1</sup>, Xinyue Qiu<sup>1</sup>, Bo Yang<sup>1</sup>, Dongye Zhao<sup>3</sup>, Wei Zhang<sup>4</sup>, Xintai Su<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> School of Environment and Energy, Guangdong Provincial Key Laboratory of Solid Wastes Pollution Control and Recycling, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

<sup>2</sup> China-Singapore International Joint Research Institute, Guangzhou 510000, China

<sup>3</sup> Department of Civil, Construction, and Environmental Engineering, San Diego State University, San Diego 92182, the United States

<sup>4</sup> Drilling Fluid Branch of CNPC Xibu Drilling Engineering Company Limited, Karamay 830046, China

\*Corresponding author (email: [suxintai@scut.edu.cn](mailto:suxintai@scut.edu.cn))

**Abstract:** Humic acid is a representative class of functional natural polymer compound with high commercial value and good development prospects. However, the formation of natural humic acid takes a long time, so the synthesis of humic acid by the artificial methods is considered to be an excellent value-added method. This study reviews the research progress in structural properties, sources, preparation and applications of humic acids. Firstly, we introduce the structural properties and function of humic acids; and then by classifying it into two categories according to their sources: mineral humic acids and biological humic acids, we describe the current research status of four enhanced humic acid preparation methods: microbial decomposition, hydrothermal method, catalytic/oxidation method and pyrolysis method, as well as the applications of humic acids in agriculture, industry, medicine, environmental protection and new materials. Finally, we give a outlook according to the challenges in the enhanced preparation and applications of humic acids.

**Keywords:** humic acid, structural properties, sources, preparation, applications

**doi:** [10.1360/SSC-2023-0080](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0080)