

腐植酸的分离和应用

化学系 王海华 张启兴*

腐植酸的研究和应用国内外早有报导⁽¹⁾⁽²⁾。腐植酸的分离方法,一般采用碱液提取,再用酸析分离出腐植酸。由于腐植酸及其盐是大分子亲水化合物和具有强烈的吸着性能,所以用上述分离方法,不但费时和过滤操作不便,而且所得腐植酸产品一般纯度不高。文献报导的腐植酸盐杀菌剂,是不溶化合物,不便于制造和使用。

本文从大分子观点研究了腐植酸的分离改进方法,可溶性腐植酸铵铜杀菌剂的合成和应用,以及腐植酸类物质在水稻栽培中的应用。

试验部分

一、腐植酸的分离和提纯

I 原料: 坭炭土(含14%腐植酸), 实验试剂氢氧化钠, 化学纯36%浓盐酸, 工业纯7%聚丙烯酰胺水溶胶。

II 实验方法:

1)原料处理: 将坭炭土晾干(含水30~40%), 粉碎至0.3~0.5cm直径大小颗粒, 筛除草木等有机残体备用。

2)试剂配制:

1%聚丙烯酰胺(PAM)溶液: 将7%PAM水溶胶加水至7倍体积, 在搅拌下加热至沸腾, 稍溶解后将溶液转移至瓶中, 并间歇摇动, 使PAM继续扩散溶解三至四天, 备用。

0.5~2%NaOH和1:1盐酸溶液: 依常规方法配制。

3)腐植酸的分离提纯: 将经处理的坭炭土1公斤, 混加七倍重量的0.5%NaOH溶液(腐植酸含量高于20%的原料采用1~2%的NaOH溶液)。在搅拌下煮沸约10分钟, 静置半小时后, 采用倾出或虹吸法初步分离出粗腐植酸钠溶液, 残渣用二至三倍重量

* 本文是作者于1975—1976年参加基本路线教育工作队期间, 在高要县河台公社推广使用腐植酸肥料的经验基础上, 开展研究工作而写成的。参加推广使用工作的还有中山大学路线教育工作队员, 化学系部分师生, 河台公社农技站, 河台中学。

的0.5% NaOH作第二次提取。两次提取液合并。在搅拌下趁热加进1% PAM溶液80毫升,使提取液含PAM浓度为~0.01%,缓慢搅匀后,静置冷却沉淀半小时,用孔径接近150目的纱布过滤,虹吸滤出清液。若需制备纯度较高的腐植酸,可再加50~70毫升1% PAM,进一步絮凝除去杂质,并重复上述虹吸过滤操作。然后,在不断搅拌下,逐渐加进1:1的盐酸,调至溶液的PH值为2~3,此时腐植酸呈胶状沉淀析出。再加进1% PAM 50~70毫升,使其迅速聚沉,用虹吸或抽吸过滤分离。用蒸馏水(或含0.002% PAM的蒸馏水)洗涤沉淀三至四次,抽干后,在低于80℃烘箱中干燥,可得到深棕黑色腐植酸。

4) 腐植酸含量测定按部颁标准方法进行⁽⁸⁾。

二、腐植酸类物质在水稻栽培中的应用

Ⅰ 腐植酸类物质的制备:

1) 腐植酸钾原液:用1斤草木灰,2斤含10~14%腐植酸的坭炭土,经粉碎后,加水10斤。搅拌下煮沸,静置过夜,虹吸出上层清液,用比色法⁽⁸⁾测定腐植酸含量为~0.5%。

2) 腐植酸铵磷肥:用100斤经粉碎晒干含腐植酸8~14%的坭炭土(粒度大小直径约为3~5mm),15%浓氨水7斤或碳酸氢铵4~5斤、粉碎磷肥(含P₂O₅~15%)7斤。先将氨水或碳酸氢铵加水20~25斤,淋洒在坭炭土上,再与磷肥混匀,密封堆沤10至15天后,备用。

3) 依2)制腐植酸铵磷肥方法,不加磷肥则制得腐植酸铵肥。

4) 腐植酸铵铜杀菌液:用上述制得的腐植酸肥5斤,加水100斤搅拌溶解,静置过夜后,吸出上层棕色清液,在搅拌下加进用半两硫酸铜配制的浓溶液(亦可用提纯腐植酸加氨水溶解,调节溶液PH值~9,配制0.5%腐植酸铵100斤,然后加进半两硫酸铜配制的浓溶液,搅拌均匀)。

Ⅱ 试验方法:

1) 浸种催芽:将腐植酸钾原液稀释20倍,加热至50~55℃,在搅拌下浸泡或淋洗经水浸二至三天的稻谷种子,放进热溶液中约半分钟。然后取出继续保温催芽。三天后,随机取样,与对照谷种比较出芽率。

2) 育秧:采用合适秧田,每亩加施三至五百斤腐植酸铵磷作基肥,当秧苗长至三叶期后,追施100斤腐植酸铵磷配制的液肥1千斤。与对照田比较成活率,并观察烂秧基部有无绵腐病菌。

3) 腐植酸铵铜和各种腐肥的施用:在早稻育秧过程中,遇低温阴雨气候,易发生绵腐病时,每亩秧田喷施100斤上述腐植酸铵铜杀菌液,观察防治绵腐病效果。在水稻大田中分别使用腐植酸铵,腐植酸铵磷,腐植酸钾作水稻大田的基肥,追肥、叶面追肥,亩施量一般为三至五百斤。在水稻孕穗、抽穗期喷施用腐植酸钾原液稀释20倍制得的~0.02%溶液,每亩喷施量为100斤。设对照田作比较。

结果和讨论

一、腐植酸改进分离方法的分离效果结果列表如下：

采用不同方法分离腐植酸所得结果

原 料	分 离 方 法	产品中 腐植酸含量	产品中 灰分含量
坭 炭 土 (含14%腐植酸)	未改进碱提取酸析法 ^(1,4)	28% (容量法)	56%
同 上	改进碱提取酸析法 (經一次分离操作)	47% (容量法) 56% (比色法)	45.3%
同 上	改进碱提取酸析法 (經兩次重复分离操作)	82% (容量法) 90% (比色法)	15.8%
同 上	改进碱提取酸析法 (經二次重复分离操作, 共三次加PAM除杂质)	96% (比色法)	1.5%

注：由于腐植酸組成和結構复杂，未准确鉴定，測定含量一般采用經驗公式計算，我們認為，測定分离产品中灰分含量能較好反映腐植酸含量。

在除杂质时，腐植酸钠溶液PH值大于11，温度60~80℃，PAM发生了部分水解。这样，0.01% PAM就具有良好的絮凝粘土等无机杂质微粒的能力。而腐植酸钠在溶液中电离，由于静电排斥作用，PAM对腐植酸钠不起絮凝作用。这样制得的腐植酸钠溶液纯度高、易过滤，静置沉降杂质的时间，可由一至二天缩短为半小时。当腐植酸钠溶液加盐酸酸析时，PH为2~3，PAM很少水解生成—COOH，腐植酸也很少电离；这时PAM就能很好絮凝腐植酸，使之容易洗涤、过滤。因此PAM是分离提纯腐植酸有效、便宜的絮凝剂，适于在工农业上推广使用。

二、腐植酸类物质在水稻栽培中的使用效果：

采用腐植酸钾溶液浸种催芽，能使种子出芽率从85—90%提高到90—95%，出芽时间缩短1~2天；用作叶面喷施，比用尿素作叶面追肥增产5~8%。还能提高水稻抗倒伏能力。

采用腐铵磷作基肥和追肥育秧，在未用薄膜覆盖条件下，长期低温阴雨天气也不发生绵腐病，秧苗成活率平均达85%，生长粗壮。而对照田，秧苗长势较差，普遍发生严重的绵腐病，造成烂秧，秧苗成活率只有60%。这表明腐铵磷能在恶劣的气候下提高地温，供应充足的养份，而且具有杀菌性能。我们认为，腐肥的杀菌作用和它含有芳香酚羟基结构⁽²⁾有直接关系（类似于具有杀菌性能的苯酚和水杨酸结

粘)。

采用腐植酸铵和腐铵磷作水稻大田基肥和追肥,均有明显增产效果。一般比对照田增产10~30%。对于低产田,如施用得法,可以获得成倍增产。

用腐植酸铵和较小当量数的 CuSO_4 合成腐植酸铵铜杀菌剂,能够有效地防治绵疫病。由于腐铵中的羧酸铵基团($-\text{COONH}_4$)和酚羟基当量浓度远大于 CuSO_4 的当量浓度。因此,只有部分 $-\text{COONH}_4$ 、酚羟基和硫酸铜反应,生成了可溶于水的腐植酸铵铜的盐类或络合物(复合物)胶状液,胶状液的PH值为6~7,适于水稻生长所需PH值,能被植物吸收。腐铵铜具有强烈的吸附作用,不易被雨水冲刷而流失。它克服了波尔多杀菌液的碱性对秧苗的药害作用和 CuSO_4 而流失的缺点,保持了硫酸铜和腐植酸类物质的良好杀菌性能。它容易制造和使用方便,优于文献报导的不溶性腐植酸铜杀菌剂^[5],易在农业上推广应用。

我们认为,采用腐铵和磷肥(过磷酸钙或磷酸氢钙)制取复合腐铵磷肥时,腐植酸铵因部分 NH_4^+ 基被交换变得稳定,不易受雨水冲刷而流失。同时过磷酸钙等因交换反应变成 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等,增加了磷肥的可溶性。此外,和腐铵大分子通过钙离子结合的 H_2PO_4^- ,由于受到大分子链保护,不易被土壤金属离子固定,而生成难溶于水的磷酸盐;又能继续不断和腐植酸铵分子的 NH_4^+ 交换,而析出可溶性的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或随同腐植酸铵分子一起被植物吸收,或遇到酸时重又释放出能被植物吸收的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。经交换反应生成的腐植酸钙具有大分子胶体的强烈吸附性能,促使土壤形成团粒。这就显著增加了磷肥,氮肥等的肥效。因此,制备腐铵磷复合肥,采用泥炭、氨水混合后,加过磷酸钙(或磷矿粉)同时堆沤,效果较好。加氮量可等于腐植酸的羧基当量或过量5—10%。

参 考 文 献

- [1] 吉林师范大学地理泥炭沼泽研究室,腐植酸类肥料的资源及其土法生产,1976。
- [2] Я. В. Цейзе, Биохимия Почв, 1961, 196—229。
- [3] 中华人民共和国煤炭工业部部颁标准:煤中腐植酸的测定方法(草案),1975年8月。
- [4] 青阳县腐植酸化肥厂等,安徽大学学报(自然科学),3(1975),501。
- [5] 田边伊佐男,特許公报,22(1967),4,8792。