

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.23479

## 稻秸秆基腐植酸钾制备过程中原料结构变化特征研究

陆爱灵<sup>1</sup>, 廖广东<sup>1\*</sup>, 李艳玲<sup>2\*</sup>, 陈曦<sup>2</sup>, 任素霞<sup>2</sup>, 刘鹏<sup>2</sup>, 雷廷宙<sup>2</sup>

(1. 上田环境修复有限公司, 江苏 常州 213000; 2. 常州大学城乡矿山研究院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 生化腐植酸是由农作物秸秆、木屑、蔗渣等农业废弃物通过化学或微生物发酵工艺制取的一种非煤腐植酸的新资源, 是我国绿色环保肥料的重要资源, 也是实现农业废弃物综合利用的重要途径。以稻秸秆为原料, HNO<sub>3</sub> 为氧化剂, 采用 HNO<sub>3</sub> 氧化法及碱提取法制备并提取了生化黄腐酸 (FA) 和生化腐植酸钾 (HA-K), 采用三组分分析、热重分析、固体碳核磁 (<sup>13</sup>C NMR) 等分析方法探究了提取 HA-K 前后稻秸秆结构的变化。结果表明: 经 HNO<sub>3</sub> 氧化及碱提后, 残渣 (ER) 中纤维素占比高达 91.26% ~ 96.78%; 主要失重温度聚集于 350 ~ 420℃ (失重占比达 75.49%), 此温度属纤维素裂解范围; ER-10% 60 min 的 <sup>13</sup>C NMR 谱图中, 木质素乙酰氧基中的羰基、半纤维素中的羧基 (N° 1) 和木质素中的芳香碳 (N° 2 ~ 6) 消失。这些现象反映出 HNO<sub>3</sub> 氧化和碱提过程打破了稻秸秆中连接三组分的氢键及酯键, 木质素、半纤维素中的羰基和羧基官能团 (N° 1) 以及木质素中的芳香碳 (N° 2 ~ 6) 进入了 FA 和 HA-K 中, ER 中仅剩纤维素为主要组分。

**关键词:** 生化腐植酸钾; HNO<sub>3</sub> 氧化; 稻秸秆; 黄腐酸; 固体碳核磁

腐植酸钾 (HA-K) 是腐植酸 (HA) 中的酸性基团与氢氧化钾反应生成的腐植酸盐。HA-K 分子结构中的羟基和羧基官能团能以离子键的形式与金属离子经螯合作用, 形成有机质-金属-粘粒复合体<sup>[1]</sup>, 在改善酸性和酸性土壤的团聚体稳定性方面具有潜在的效果, 可以抵御季节性循环干湿条件的不利影响<sup>[2]</sup>。

HA-K 的来源主要有两种途径, 一种是从泥炭、风化煤、褐煤等矿物中提取而来 (矿源 HA-K), 一种是以工农业废弃物资源经过生物发酵/化学法制备而来 (生化 HA-K)。我国的农作物秸秆资源丰富, 各类农作物约为  $7 \times 10^9$  t, 其中水稻、小麦和玉米等约有  $5 \times 10^9$  t<sup>[3]</sup>, 是制取生化黄腐酸 (FA) 和 HA 的优质原料。将有机质含量较高的农林废物制备生化 HA-K, 不仅能降低废弃物用地压力、减少环境污染, 在不进行干预的情况下, 还能将代谢后转化为 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的农林废弃物中的碳利

用起来, 是生化 HA-K 参与地球碳循环的重要一环。

近年来, 生化 HA、FA 及其钾盐的制备及应用相关研究受到了越来越多的关注。路亚楠等<sup>[4]</sup> 研究了不同液体酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl、HPO<sub>3</sub>) 对碱溶酸析法提取 HA 的光谱学特性的影响, 结果表明, HNO<sub>3</sub> 是碱溶酸析法提取泥炭 HA 的最佳液体酸, HNO<sub>3</sub> 酸析得到的 HA 含 O-H 基团最多, 存在较多的脂肪碳链结构、烷基、醇羟基。成绍鑫<sup>[5]</sup> 对比了生化 FA 与其他来源 FA 的化学组成、结构和性质, 推断生化 FA 是一种富含糖苷配键、羟基、甲氧基和氨基的低芳香度水溶性脂肪酸。吕品等<sup>[6]</sup> 以稻草为原料, 采用低酸催化水解工艺在高温、高压条件下水解制备 HA, 研究了操作参数对水解过程中稻草纤维素转化率和 HA 产率的影响, 特别关注了纤维素水解是级联反应: 纤维素→晶体结构破坏→HA 等降解产物。李斌斌等<sup>[7]</sup> 采用 HNO<sub>3</sub> 氧化法硝解稻秸秆制备 FA 和 HA, 产品中羧基、羟基等酸性官能团是芳核的侧链或桥碳原子被氧化的结果, 得到 FA 和 HA 的碱溶液在可见光波长 465 nm 与 665 nm 时吸光度的比值 (E4/E6) 均高于矿源 FA 和 HA 的相应值, 说明了生化 FA 和 HA 的活性更高。Liu 等<sup>[8]</sup> 采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学氧化法从棉花茎秆皮中制备 HA-K, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入使 HA-K 产率由 7.92% 增加到了 49.87%, 且制备的 HA-K 含有丰富的含氧官能团。

收稿日期: 2023-08-10; 录用日期: 2024-01-26

基金项目: 常州市应用基础研究计划 (CJ20220138); 常州市科技支撑计划 (农业) (CE20222034); 国家重点研发计划项目 (2021YFC2101604, 2022YFB4201901)。

作者简介: 陆爱灵 (1980-), 工程师, 硕士, 研究方向为固废资源化利用。E-mail: luail@cebenvironment.com.cn。

通讯作者: 李艳玲, E-mail: liyl@cczu.edu.cn; 廖广东, E-mail: liaogd@cebenvironment.com.cn。

然而,前人研究多集中于HA、FA、HA-K的理化、生化性质,而对提取HA、FA、HA-K前后生物质结构变化相关的研究还需进一步深入。因此,本文以稻秸秆为原料,对HNO<sub>3</sub>氧化及碱提HA-K前后稻秸秆结构的变化进行了探究。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

实验所用原料为来自苏北地区的稻秸秆(RS),原料经粉碎机粉碎,过0.25 mm筛密封保存。实验所用试剂(HNO<sub>3</sub>、焦磷酸钠、硫酸亚铁铵、1,10-菲罗啉、氢氧化钠、硫酸、重铬酸钾、氢氧化钾、盐酸)均为分析纯。

### 1.2 试验设计

HNO<sub>3</sub>氧化、碱提的流程简图如图1所示。实验以RS为原料,以不同质量分数(5%、10%、20%)的HNO<sub>3</sub>溶液为活化剂,按照固液比为1:20(g:mL)在反应温度80℃、振荡速率150 r/min的条件下分别氧化20、40、60 min。冷却至室温后抽滤并充分洗涤HNO<sub>3</sub>氧化残渣至中性,得到FA母液及硝酸活化样品(NR)。将活化样品用3% KOH按固液比1:11(g:mL)置于80℃水浴中碱提90 min,冷却至室温后抽滤并充分洗涤HNO<sub>3</sub>氧化残渣至上清液无色,得到HA-K母液和残渣(ER)。分别将FA母液及HA-K母液放入60℃真空干燥箱烘干至恒重,得到FA及HA-K产品,称重并计算收率。将ER在105℃鼓风干燥箱中烘干至恒重,称重并计算其收率。为了方便,后文将采用ER-xy来代表在不同HNO<sub>3</sub>氧化条件下得到的ER,其中,x代表HNO<sub>3</sub>浓度、y代表HNO<sub>3</sub>氧化时间。

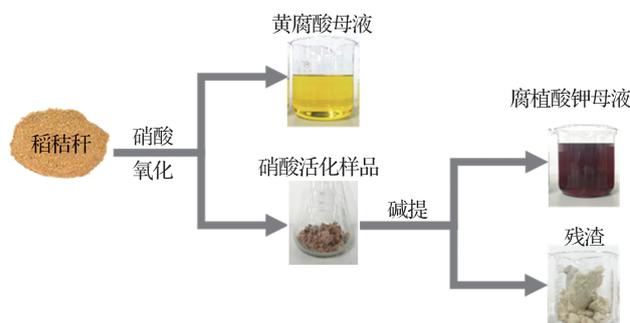


图1 稻秸秆HNO<sub>3</sub>氧化、碱提流程简图

### 1.3 分析方法

为探究提取HA-K前后原料组分及结构的变化,对RS及ER进行了以下分析表征。

#### 1.3.1 三组分含量分析

RS的主要成分为纤维素、半纤维素及木质素,测定方法采用范氏洗涤剂法。其测定原理是先用中性洗涤剂处理原料中的蛋白质、脂肪及糖类物质,后用酸性洗涤剂处理去除半纤维素,再使用浓度为72%的硫酸溶液去除纤维素,余下木质素和灰分,最后置于马弗炉中灼烧余下灰分,经过每一步的差值即可得到纤维素、半纤维素和木质素的含量。

#### 1.3.2 工业分析与元素分析

样品中的水分、灰分与挥发分根据《固体生物质燃料工业分析方法》(GB/T 28731—2012)进行测定与计算<sup>[9]</sup>。原料的元素分析使用元素分析仪(EDS, Vario EL cube, Elementar, GER)进行测定,分析基准为干燥无灰基。测定方法为将原料粉碎至0.149 mm并在60℃下烘干备用,启动设备,将燃烧管和还原管加热,称取50 mg的原料并加入助燃剂,包好样品进行元素分析。检测结束后所得数据与标准样进行校正即得试验值。

#### 1.3.3 热失重分析

热失重特性采用法国Setaram公司生产的TG-DTA/DSC热综合分析仪进行分析,测试条件:样品质量为(5±0.1) mg;载气为N<sub>2</sub>,其流量为60 mL/min,升温速率为5℃/min;起始温度为室温;终温为800℃。

#### 1.3.4 固体碳核磁

使用500 MHz的固体碳核磁共振波谱仪(<sup>13</sup>C NMR)(Avance II 500 mhz, BRUKER, Germany)对RS及ER的化学结构和官能团转换进行了更深入地研究。测试条件为接触时间1 ms,循环延迟3 s,扫描次数>2000次。此外,采用Origin 8.0中的曲线拟合程序<sup>13</sup>C NMR谱图进行峰分离和定量计算<sup>[10]</sup>,通过各位置分峰的面积在总的峰面积所占的相对百分含量来确定各种类型碳的相对百分含量。

### 1.4 数据处理与统计分析

为减少实验误差、确保实验平行性,本论文中每组实验至少重复3次,取平均值。采用Excel 2021对数据进行统计整理,采用SPSS 25.0对数据进行单因素方差分析(ANOVA)及显著性检验(LSD),采用Origin 2018进行作图及方程拟合。

## 2 结果与分析

### 2.1 HNO<sub>3</sub> 浓度及氧化时间对各产物收率的影响

RS 经过 HNO<sub>3</sub> 氧化后得到 FA、HA-K 及 ER 3 种产物, 经过不同浓度及时间的 HNO<sub>3</sub> 氧化处理后得到的 ER、FA、HA-K 收率如图 2 所示, 图中数据为平均值 ± 标准差。通过 HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间对各产物收率进行方差分析得出, 两个影响因素均与产物收率呈极显著相关 ( $P < 0.01$ )。

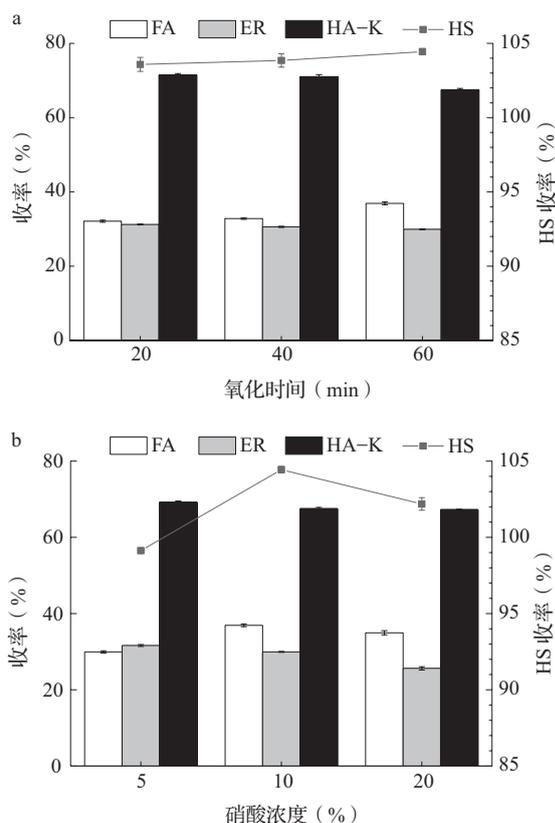


图 2 HNO<sub>3</sub> 氧化时间及浓度对各产物收率的影响

注: FA 为黄腐酸; ER 为残渣; HA-K 为腐植酸钾; HS 为 FA 与 HA-K 的总称。a 为 HNO<sub>3</sub> 浓度 10%; b 为氧化时间 60 min。

图 2a 展示了 HNO<sub>3</sub> 氧化时间 (20 ~ 60 min) 对 ER、FA、HA-K 收率的影响 (HNO<sub>3</sub> 浓度为 10%)。HNO<sub>3</sub> 氧化时间由 20 min 增至 60 min 时, FA 收率增加明显, 从 32.12% 升至 36.92%; HA-K 收率有所降低, 从 71.46% 降至 67.52%; ER 收率略有降低, 分别为 31.23%、30.59% 和 29.94%。由于 HNO<sub>3</sub> 氧化时间为 60 min 时腐植酸类物质 (HS, 即 FA 与 HA-K 的总称) 收率最高, 后续实验的 HNO<sub>3</sub> 氧化时间定为 60 min。

图 2b 显示了 HNO<sub>3</sub> 浓度对 RS 进行 60 min 氧化及碱提后 ER、FA、HA-K 的收率。随 HNO<sub>3</sub> 浓度

的增大, HS 和 FA 的收率均呈现先上升后下降的趋势, HNO<sub>3</sub> 浓度 10% 时 HS 和 FA 的收率最大, 分别为 104.44% 和 36.92%。这可能是由于 HNO<sub>3</sub> 浓度增加到 10% 时, HNO<sub>3</sub> 氧化反应加快, 促进 HA 分解为分子量较小的 FA, FA 收率增加; 相应的, HA-K 收率有所降低。但当 HNO<sub>3</sub> 浓度继续提高到 20% 时, HNO<sub>3</sub> 对 RS 和 HA-K 继续氧化以及对 FA 大量分解, 导致了 FA、HA-K 和 ER 的收率下降<sup>[7]</sup>。

### 2.2 RS 提取 HA-K 前后三组分含量变化

生物质中木质素具有三维空间交联结构, 木质素通过一定的共价键 (特别是酯键) 和氢键与纤维素和半纤维素交联在一起, 使植物细胞壁具有足够的强度<sup>[11]</sup>。RS 提取 HA-K 前后三组分含量如图 3 所示。在原料中, 纤维素、半纤维素和木质素的相对含量分别为 39.22%、30.57% 和 15.96%。经 HNO<sub>3</sub> 氧化及碱提后, ER 中三组分含量变化非常明显 ( $P < 0.01$ ), 其中, 半纤维素和木质素含量大大降低。这是因为半纤维素分子链中含有游离羟基, 具有亲水性, 比较容易被稀酸水解, 将在 HNO<sub>3</sub> 氧化过程中形成聚糖进入 FA 中; 具有三维空间结构的木质素分子也在 HNO<sub>3</sub> 氧化过程碎化, 可能在碱

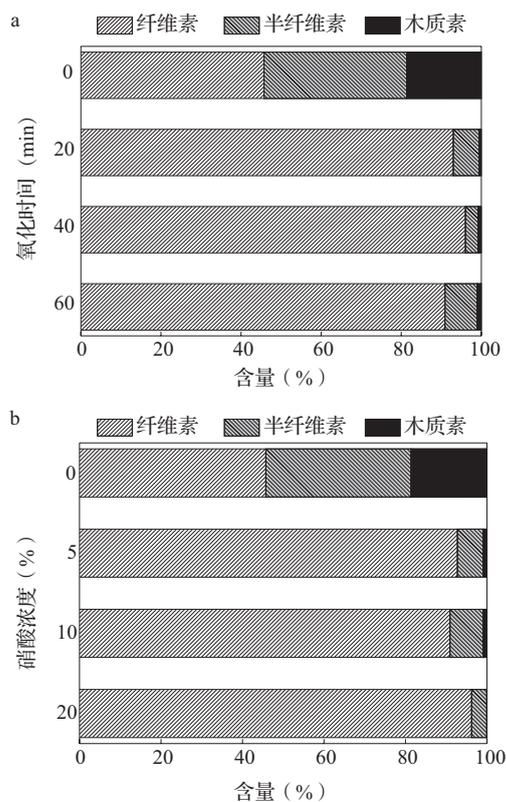


图 3 HNO<sub>3</sub> 氧化时间及浓度对稻秸秆中三组分含量的影响

注: a 为 HNO<sub>3</sub> 浓度 10%; b 为氧化时间 60 min。

提过程中被溶解进入 HA-K 中。纤维素在 ER 中相对含量高达 91.26% ~ 96.78%，说明 HNO<sub>3</sub> 氧化和碱提过程打破了氢键及酯键。随着 HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间的增加，ER 中纤维素的绝对质量逐渐减少 ( $P < 0.05$ )，半纤维素与木质素的绝对质量变化不明显 ( $P > 0.05$ )，说明 HNO<sub>3</sub> 氧化和碱提过程中半纤维素与木质素的硝解和溶解反应速度很快。

### 2.3 RS 提取 HA-K 前后工业分析及元素分析变化

RS 及 HA-K 提取后 ER 的工业分析及元素分析如表 1 所示，HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间均与 ER 的灰分呈极显著相关 ( $P < 0.01$ )，由原来的 12.38% 明显降至 0.42% ~ 1.13%，这是由于秸秆中的无机物被脱除，溶解到了 HNO<sub>3</sub> 溶液中<sup>[12]</sup>，即进入了 FA 母液中。HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间均与 ER 的

挥发分呈显著相关 ( $P < 0.05$ )，挥发分由原料的 80.91% 增至 88.78% ~ 92.08%，这可能是由于 HNO<sub>3</sub> 氧化过程打断了原料中纤维素的长链结构，生成了更多易挥发的低分子有机质（低阶糖类）。元素分析结果可以看出，ER 的碳含量增加了约 2%，氢含量增加了约 1%，氧含量降低了 3% 左右，这应该归因于富氧的半纤维素组分的降低；氮和硫含量也明显降低，这与灰分的降低息息相关。

对比不同 HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间处理的 ER，发现 HNO<sub>3</sub> 氧化时间越长，固定碳含量越低 ( $P < 0.05$ )，说明纤维素断裂的程度随 HNO<sub>3</sub> 氧化时间的延长而加重；随着 HNO<sub>3</sub> 浓度的增加，灰分和固定碳先降后升、挥发分先升后降，HNO<sub>3</sub> 浓度 10% 为转折点。

表 1 腐植酸提取后 ER 的工业分析及元素分析 (%)

样品名称	工业分析				元素分析				
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	FC <sub>daf</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	S <sub>d</sub>	O <sub>daf</sub> <sup>a</sup>
RS	8.41	12.38	80.91	19.09	42.00	5.41	0.64	0.28	51.67
时间									
ER-10% 20 min	2.36	0.42	91.96	5.68	44.40	6.73	0.19	0.07	48.60
影响									
ER-10% 40 min	2.80	0.72	91.86	5.35	44.72	6.60	0.51	0.09	48.08
ER-10% 60 min	3.14	0.48	92.08	4.78	44.41	6.61	0.25	0.05	48.68
浓度									
ER-5% 60 min	3.74	0.99	91.37	4.89	45.33	6.71	0.21	0.07	47.69
影响									
ER-10% 60 min	3.14	0.48	92.08	4.78	44.41	6.61	0.25	0.05	48.68
ER-20% 60 min	3.91	1.13	88.78	7.30	44.37	6.47	0.21	0.04	48.91

注：M 为水分，A 为灰分，V 为挥发分，FC 为固定碳，C 为碳，H 为氢，N 为氮，S 为硫，O 为氧；下标表示基准，ad 为空气干燥基，d 为干燥基，daf 为干燥无灰基；上标 a 表示差减法得到。

### 2.4 RS 及 ER 的热失重分析

RS 及不同 HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间下 ER 的热失重曲线如图 4 所示。与 RS 相比，ER 的热失重

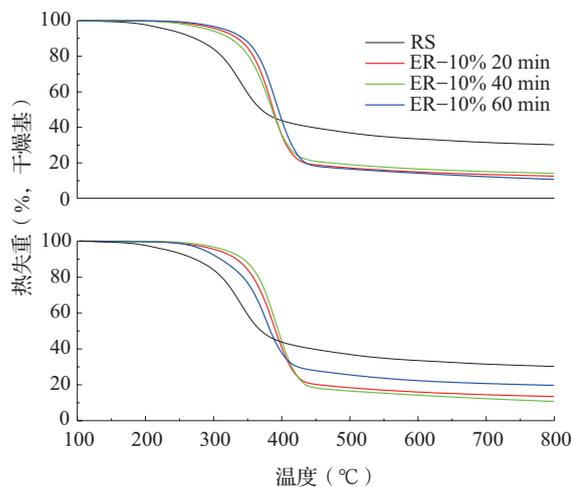


图 4 RS 及不同 HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间下 ER 的热失重曲线  
注：RS 为稻秸秆，ER 为残渣。下同。

曲线有了明显变化，对比发现，HNO<sub>3</sub> 浓度比氧化时间对 ER 热失重曲线的影响更显著 ( $P < 0.05$ )，即 HNO<sub>3</sub> 浓度对 RS 的氧化及后续 HA 的提取影响更大。

为了进一步探究 HS 提取前后原料结构的变化特征，后文以 RS 及 ER-10% 60 min 为对比，深入分析了 RS 和 ER-10% 60 min 的热失重及碳结构特性。

生物质热解过程中的自由基反应主要包括：共价键断裂生成自由基和自由基片段重组生成产物两个过程<sup>[13]</sup>。生物质由木质素、纤维素和半纤维素组成，据文献报道，在 200 ~ 500 °C 区间，按半纤维素、纤维素、木质素的顺序大部分生物质组分依次分解<sup>[14]</sup>，C<sub>al</sub>-C<sub>al</sub>、C<sub>ar</sub>-C<sub>al</sub>、C<sub>ar</sub>-O 和 C<sub>al</sub>-O 等共价键均将断裂。生物质的热失重 (TG) 及热失重速率 (DTG) 曲线与这些共价键的断裂行为有关。对比 RS 及 ER-10% 60 min

的 TG 和 DTG 曲线 (图 5) 发现, 提取 HA 后, 稻秸秆的热失重曲线发生了明显变化: (1) TG 曲线显示, 800 °C 终温时失重率由 28.47% 明显降至 9.23%, 这应该是由提取 HA 后残渣内部结构变化及灰分降低引起的; (2) DTG 曲线显示, 最大失重速率由 0.62%/°C 明显增至 1.21%/°C; (3) 失重温度范围有所变化, 最大失重速率对应的温度由 339 °C 移至 389 °C。以上变化均表明 HNO<sub>3</sub> 氧化、提取 HA 过程中稻秸秆的内部结构发生了明显改变。

半纤维素在酸性物质中比纤维素易降解, 因而半纤维素开始分解较早, 大部分分解发生在温度为 220 ~ 315 °C 时。纤维素的分解主要局限在温度 315 ~ 400 °C, 400 °C 后固体残渣的残留非常少。木质素是最难分解的物质, 它在很大的温度范围 (160 ~ 900 °C) 内缓慢分解<sup>[15]</sup>。

将 DTG 曲线在 origin 中进行分峰拟合<sup>[16]</sup> (表 2), RS 的 DTG 曲线被拟合为 8 个峰, RS 的 DTG 曲线被拟合为 5 个峰, 分散在 137 ~ 635 °C。其中, 137 和 203 °C 的峰 (Peak 1 ~ 2) 是由原料内在水分和结晶水的挥发造成的。Peak 3 (295 °C) 可能是由于稻秸秆三素之间的解聚 (连接半纤维素主分支的 C-C 和 C-O 键断裂和脱落) 及羰基 (C-O-C) 和羧基 (C=O) 断裂引起。Peak 4 ~ 5 和 Peak 1' ~ 3' 主要是 C-O 键和弱的 C<sub>al</sub>-C<sub>al</sub> 键的裂解, 与纤维素热解和弱芳香侧链断裂有关。在末端热解阶段, 即 420 °C 以上 (Peak 6 ~ 8 和 Peak 4' ~ 5'), 由木质素的强芳香侧链断裂和芳香环缩合导致, 失重率最低。

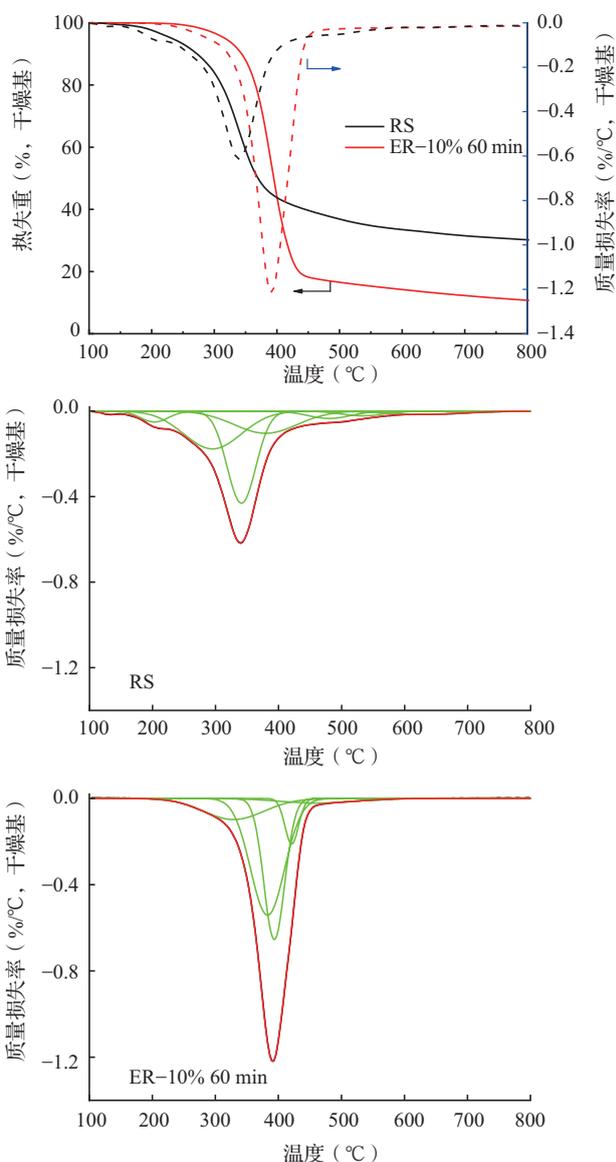


图 5 RS 及 ER-10% 60 min 的热失重速率曲线及其分峰拟合  
注: a 为热失重速率曲线; b、c 为其分峰拟合。

表 2 RS 及 ER 的热失重速率曲线的分峰拟合参数

峰	RS			峰	ER-10% 60 min		
	T <sub>p</sub> (°C)	W <sub>p</sub> (°C)	A <sub>p</sub> (%)		T <sub>p</sub> (°C)	W <sub>p</sub> (°C)	A <sub>p</sub> (%)
1	137	44	0.95	1'	329	113	13.95
2	203	52	4.13	2'	383	63	43.40
3	295	107	29.54	3'	394	39	32.09
4	341	54	35.98	4'	421	25	6.77
5	379	118	19.06	5'	462	139	3.79
6	481	80	4.26				
7	533	80	2.72				
8	635	144	3.36				

注: T<sub>p</sub> 为每个热失重峰对应的温度; W<sub>p</sub> 为每个热失重区间对应的温度范围; A<sub>p</sub> 为每个峰面积占总峰面积的百分比。

对比RS及ER发现,首先,提取HA-K后,ER中DTG曲线峰的数量有所减少且更加集中。RS中面积比例( $A_p$ )最高的峰为Peak 3~5,对应的温度分别为295、341和379℃,这是由三素之间的解聚及纤维素热解和弱芳香侧链断裂所致。而提取HA-K后,ER的热失重区间明显集中在Peak 1'~3',对应的温度分别后移至329、383和394℃。Peak 3~5三峰 $A_p$ 之和为84.57%,而Peak 1'~3'的 $A_p$ 之和增至89.44%。失重温度的后移和失重比例的增加是由一些低分子物质的溶出造成的。

其次,ER在热解初末段失重减少,是由于低温区断裂的半纤维素和高温区断裂的木质素被提取,ER主要失重温度更加聚集于350~420℃(纤维素裂解范围),500~600℃区间内属于木质素的热失重峰消失,说明稻秸秆中木质素含量大大减少,与三组分含量分析数据相一致。

## 2.5 RS提取HA-K前后的碳结构变化

采用 $^{13}\text{C}$  NMR对RS及ER-10% 60 min的碳结构进行了分析(图6a),研究它们在HA-K提取前后的碳结构变化。对比二者的 $^{13}\text{C}$  NMR谱图发现,相比于RS,ER-10% 60 min中碳核磁信号的强度明显减弱,峰的数量也减少了很多,且多集中在(50~110) $\times 10^{-6}$ 范围内。使用origin对 $^{13}\text{C}$  NMR谱图进行分峰拟合,结果如图6b、6c所示,各化学位移的峰对应的碳结构归属及峰面积如表3所示。

RS的碳微晶结构由羧基和羰基碳(N°1)、与氧相连的芳香碳(N°2~3)、非质子化芳香碳(N°4~5)、质子化芳香碳(N°6),与氧相连的脂肪碳(N°7~13)和甲基碳(N°14~17)组成(表4)。其中,与氧相连的脂肪碳比例最高,达80.83%;其次是甲基碳,比例为11.02%;芳香碳的含量则最低,N°2~6比例仅为4.53%。羧基和羰基碳(N°1)的峰是由木质素乙酰氧基中的羰基和半纤维素中的羧基贡献的,芳香碳(N°2~6)的峰是由木质素中芳香结构贡献的,而ER-10% 60 min中N°1~6消失,说明ER-10% 60 min中已不存在木质素;则ER-10% 60 min中与氧相连的脂肪碳(N°7~13)全部为纤维素中的碳结构贡献,与三组分分析和热失重

数据的分析结果均一致。这从侧面反映出木质素和半纤维素中的羰基和羧基官能团(N°1)以及木质素中的芳香结构(N°2~6)进入了FA和HA-K中。其他学者也发现了相同的实验结果,张辉<sup>[17]</sup>用稀 $\text{HNO}_3$ 对油茶壳进行酸解,发现提取的油茶壳纤维素粗品中不存在含有苯环结构的芳香族化合物,说明木质素层在硝解过程中被破坏去除。

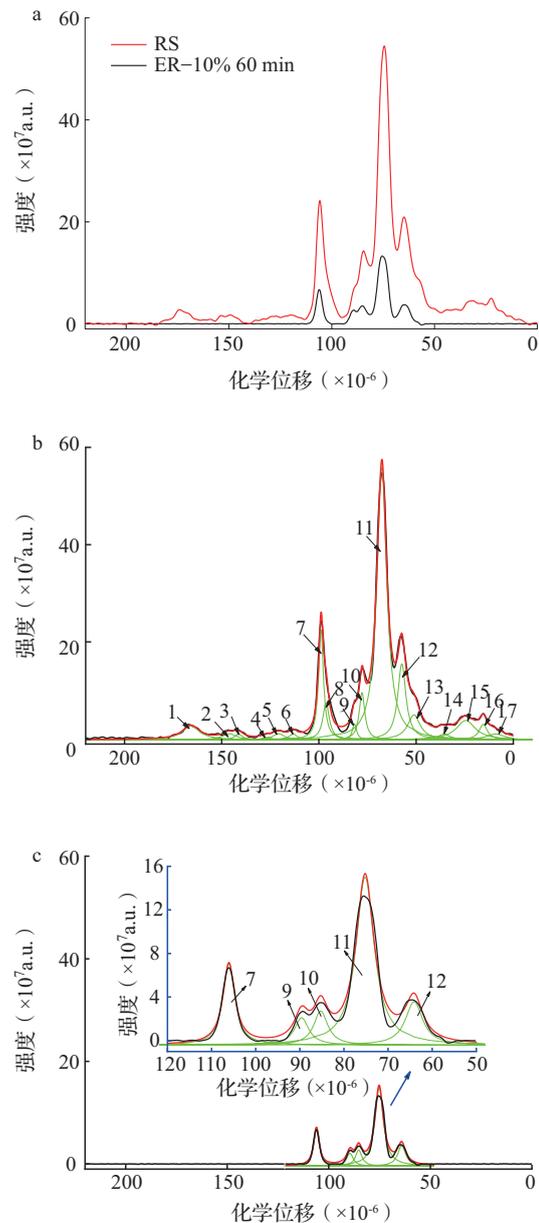


图6 RS和ER-10% 60 min的 $^{13}\text{C}$  NMR谱图及分峰拟合

注: a为RS及ER-10% 60 min的 $^{13}\text{C}$  NMR总谱图; b为RS的 $^{13}\text{C}$  NMR分峰拟合图; c为ER-10% 60 min的 $^{13}\text{C}$  NMR分峰拟合图。

表 3 RS 和 ER-10% 60 min 的 <sup>13</sup>C NMR 谱图中碳结构的化学位移归属及对应峰面积

N°	化学位移 ( × 10 <sup>-6</sup> )	归属	A <sub>p</sub> ( % )	
			RS	ER-10% 60 min
1	173	Lignin and Hemicelluloses	4.07	—
2	153	Lignin S <sub>3</sub> /S <sub>5</sub> ( e )	1.43	—
3	148	Lignin G <sub>4</sub> /G <sub>3</sub> , S <sub>3</sub> /S <sub>5</sub> ( ne )	0.76	—
4	134	Lignin G <sub>1</sub> , S <sub>1</sub> ( e )	0.35	—
5	128	Lignin G <sub>1</sub> ( e ), S <sub>1</sub> ( ne ), S <sub>4</sub> ( ne )	1.20	—
6	120	Lignin G <sub>2</sub> , G <sub>5</sub> , G <sub>6</sub> , Lignin S <sub>2</sub> , S <sub>6</sub>	0.79	—
7	106	Cellulose C <sub>1</sub>	9.15	17.18
8	103	Hemicelluloses C <sub>1</sub>	4.11	—
9	89	Cellulose ( ordered ) C <sub>4</sub>	1.16	6.97
10	85	Cellulose ( disordered ) C <sub>4</sub> , lignin C <sub>β</sub>	4.56	8.60
11	74	Cellulose C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> , Lignin C <sub>α</sub>	45.51	54.14
12	63	Cellulose C <sub>6</sub> , Lignin C <sub>γ</sub>	10.55	13.11
13	57	-OCH <sub>3</sub> in G and S	5.34	—
14	42	Aliphatic -CH-, -C	1.19	—
15	30	Aliphatic -CH <sub>2</sub>	6.05	—
16	21	-CH <sub>3</sub> in Hemicelluloses acetyl groups	2.14	—
17	15	-CH <sub>3</sub> in Hemicelluloses acetyl groups	1.64	—

注: S 表示丁香基; e 表示醚化; G 表示邻甲氧苯基; ne 表示非醚化。

表 4 <sup>13</sup>C NMR 谱图分析结果

样品	醛酮类		芳香类			脂肪类		f <sub>a</sub>
	N° 1	N° 2 ~ 3	N° 4 ~ 5	N° 6	N° 7 ~ 13	N° 14 ~ 17		
RS	4.07	2.19	1.55	0.79	80.83	11.02	4.53	
ER-10% 60 min	—	—	—	—	100.00	—	—	

注: N° 1 为羰基和醋酸盐; N° 2 ~ 3 为含氧芳香碳; N° 4 ~ 5 为非质子化芳香碳; N° 6 为质子化芳香碳; N° 7 ~ 13 为含氧脂肪碳; N° 14 ~ 17 为乙酸甲酯类; f<sub>a</sub> 为芳香族化合物。

### 3 结论

本文以稻秸秆为原料, 通过 HNO<sub>3</sub> 热氧化及碱提制备了生化 FA、HA-K, 并探究了稻秸秆的结构变化特征。得出以下结论:

(1) HNO<sub>3</sub> 浓度和氧化时间均与产物收率呈极显著正相关 (P < 0.01)。随 HNO<sub>3</sub> 浓度的增大, HA-K 收率逐渐降低, HS 收率和 FA 收率均先上升后下降。在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 10% 时 HS 收率和 FA 收率最大, 分别为 104.44% 和 36.92%。这可能是由于 HNO<sub>3</sub> 浓度增加到 10% 时, HNO<sub>3</sub> 氧化反应加快, 促进 HA 分解为分子量较小的 FA; 而当 HNO<sub>3</sub> 浓度继续提高到 20% 时, HNO<sub>3</sub> 对 RS 和 HA 继续氧化以及 FA 大量分解。随着氧化时间由 20 min 增至 60 min, FA 收率增加, HA-K 和 ER 收率略有降低。HNO<sub>3</sub> 氧化时间为 60 min 时, HS 收率最高。

(2) HNO<sub>3</sub> 氧化和碱提过程打破了氢键及酯键,

使得半纤维素及木质素在此过程中被解离, 半纤维素与木质素的硝解和溶解反应迅速。HNO<sub>3</sub> 氧化及碱提与 ER 中三组分含量变化呈极显著相关 (P < 0.01), 半纤维素和木质素含量大大降低, 纤维素占比高达 91.26% ~ 96.78%。ER 中属于木质素的热失重峰和固体碳核磁中属于木质素的 N° 1 ~ 6 峰消失, 热失重区间明显集中在纤维素裂解范围内。

### 参考文献:

- [1] 韩文质. 腐植酸类肥料对土壤的改良作用及施用方法 [J]. 甘肃农业科技, 1997 (6): 2.
- [2] Imbufe A, Patti A, Burrow D, et al. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia [J]. Geoderma, 2005, 125 (3-4): 321-330.
- [3] 宋大利, 侯胜鹏, 王秀斌, 等. 中国秸秆养分资源数量及替代化肥潜力 [J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24 (1): 1-21.
- [4] 路亚楠, 王晓霞, 马力通. 液体酸对碱溶酸析法提取泥炭

- 腐植酸光谱学变化特征的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 248-252.
- [5] 成绍鑫. 生化黄腐酸与其他来源黄腐酸组成性质的初步比较[J]. 腐植酸, 2009(2): 1-8.
- [6] 吕品, 于志民, 马献发. 低酸催化水解稻草制备腐植酸的工艺研究[J]. 腐植酸, 2011(2): 16-23.
- [7] 李斌斌, 吴诗勇, 吴幼青, 等. 稻秸秆硝解制备黄腐酸和腐植酸研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2021, 47(2): 189-194.
- [8] Liu T, Zhou H, Lan Y, et al. Preparation of high-performance, three-dimensional, hierarchical porous carbon Supercapacitor materials and high-value-added potassium Humate from cotton stalks[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 116: 108375.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 固体生物质燃料工业分析方法. GB/T 28731—2012[S]. 2012.
- [9] Dun W, Guijian L, Ruoyu S, et al. Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(10): 5823-5830.
- [10] 李艳玲, 陈曦, 张翠清, 等. 麦秸秆与黑龙江褐煤共热氧化法制备腐植酸及其结构分析[J]. 燃料化学学报, 2023, 51(2): 145-154.
- [11] Roger R. Handbook of wood chemistry and wood composites[M]. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [12] 杨天华, 孙海朋, 孙洋, 等. 脱灰预处理对水稻秸秆物化性/水蒸气气化反应特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(5): 598-606.
- [13] Kim K H, Bai X, Cady S, et al. Quantitative investigation of free radicals in bio-oil and their potential role in condensed-phase polymerization[J]. ChemSusChem, 2015, 8(5): 894-900.
- [14] Wang S, Dai G, Yang H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 62: 33-86.
- [15] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12): 1781-1788.
- [16] Liu P, Liu L, Zhou Z Z, et al. Insight into tar formation mechanism during catalytic pyrolysis of biomass over waste aluminum dross[J]. Applied Sciences, 2020, 11(1): 246.
- [17] 张辉. 油茶壳纤维素提取、改性及其对铜离子的吸附性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.

#### Structural changes of rice straw during the preparation of bio-chemical potassium humate

LU Ai-ling<sup>1</sup>, LIAO Guang-dong<sup>1\*</sup>, LI Yan-ling<sup>2\*</sup>, CHEN Xi<sup>2</sup>, REN Su-xia<sup>2</sup>, LIU Peng<sup>2</sup>, LEI Ting-zhou<sup>2</sup> (1. Suntime Environmental Remediation Co., Ltd., Changzhou Jiangsu 213000; 2. Institute of Urban and Rural Mines Changzhou University, Changzhou Jiangsu 213164)

**Abstract:** Bio-humic acid is a new non-coal humic acid resource, which was obtained from crop straw, wood chips, bagasse and other agricultural wastes by chemical or microbial fermentation process. It is an important resource of green fertilizer and an important way to solve the comprehensive utilization of agricultural wastes. Bio-chemical fulvic acid (FA) and bio-chemical potassium humate (HA-K) were prepared and extracted after nitrification and alkali extraction with rice straw (RS) as raw material and HNO<sub>3</sub> as oxidant in this study. The structural changes of RS before and after extraction were studied by three major components' contents analysis, thermogravimetric analysis and solid carbon nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C NMR) analysis. Results showed that after nitrification and alkali extraction, the proportion of cellulose in the residue (ER) reached as high as 91.26%-96.78%. The main weight loss temperature was concentrated at 350-420°C, which belonged to cellulose cracking range, accounting for 75.49%. In the <sup>13</sup>C NMR spectrogram of ER-10% 60 min, the carboxyl and carbonyl carbon (N° 1) contributed by the carbonyl group in the acetoxy group of lignin and the carboxyl group in hemicellulose and the aromatic carbon (N° 2-6) contributed by the aromatic structure of lignin disappeared. These phenomena reflected that the hydrogen bond and ester bond connecting the three major components were broken during nitrification and extraction. The carbonyl and carboxyl functional groups (N° 1) in lignin and hemicellulose and the aromatic structure (N° 2-6) in lignin entered FA and HA-K, and cellulose was left as the main component in ER.

**Key words:** bio-chemical potassium humate; HNO<sub>3</sub> oxidant; rice straw; fulvic acid; solid carbon nuclear magnetic resonance