

土壤“乌金”腐植酸助力碳中和

"Black gold" humic acid in soil facilitates carbon neutrality

■文 / 马妍 郑红光 阮子渊 尚秀芳 黄占斌

从“幽灵的恶作剧”到“最好的有机质”，人们对土壤“乌金”腐植酸（Humic acids, HA）的认知随着相关研究的发展发生了巨大改变。如今不同来源的腐植酸已被广泛运用于农牧业、环保、工业和医疗等领域。2020年第七十五届联合国大会上中国国家主席习近平向国际社会郑重承诺了中国“碳达峰、碳中和”远景目标。其中农业碳排放是碳减排的一大重要切入点，而作为土壤“储碳器”、碳循环“缓冲器”和维护地球碳循环的“安全卫士”的腐植酸无疑是开展“土壤碳中和”工程的绿色动力资源库，可以为中国碳中和目标乃至全球碳中和目标的早日实现作出贡献。本文对腐植酸及其历史、分类、应用等进行综述，让读者对这一同时兼具功能性、环境协调性和经济性的环境材料有初步的认识。

一、结识腐植酸

200多年前，人们对土壤中的“黑东西”搞不明白，总以为“幽灵”在作怪。后来土壤学家把它称之为“暗色物质”。1761年华莱士在世界上第一部农业化学著作《农业化学原理》中首次提出了“腐殖质”的概念，1786年德国的Achard首次使用碱溶酸析法从泥炭中提取了腐植酸，1797年德国的Vauguelin和Thomson用碱液分别从腐解的植物残体和土壤提取出腐植酸，人们这才明白了土壤中的“暗色物质”就是腐植酸。

目前，腐植酸被认为是一种有机高分子化合物的聚合物，是由自然界植物残体经腐解和微生物分解和转化，以及地球物理化学系列作用累积起来，主要元

素组成为碳、氢、氧、氮、硫的多价酚型芳香族化合物与氮化合物缩聚物。《腐植酸原料及肥料术语》（GB/T 38073-2019）将腐植酸定义为“腐植物质中一组相对分子质量较大的，只能溶于稀碱溶液，不能溶于酸和水，具有芳香族、脂肪族及多种官能团结构特征的，呈黑色或棕黑色的无定形有机弱酸混合物”。

1. 腐植酸的发展历程

中国较早就开始运用腐植酸，明朝著名医书《本草纲目》中提到的乌金散有效成分实际就是现在的腐植酸，但当时并未对腐植酸进行深入研究。直到19世纪初到20世纪初，在实验技术、经典有机化学、胶体化学和微生物学理论飞速发展的支撑下，腐殖质化学研究才在国外得到发展。1902年，德国人率先使用泥炭回收气体中的氮制取了腐植酸铵，并作为氮肥使用。20世纪上半叶，腐植酸化学理论基本成型，在农业等领域也有了一定的应用。

新中国成立后，腐植酸行业逐渐得到发展。20世纪50年代，中科院山西煤炭化学研究所率先开展了“煤中腐植酸的组成和性质”项目课题，迈出了中国腐植酸行业发展前进的第一步；1974年和1979年国务院相继发布《国务院转发燃料部、农林部关于积极试验、推广和发展腐植酸类肥料报告的通知》（国发〔1974〕110号）和《国务院批转国家经委关于加强腐植酸综合利用工作的请示报告》（国发〔1979〕200号），全面推动中国腐植酸行业的发展；1979年，《腐植酸》杂志创刊并开始汇总发布有关腐植酸的技术、成果和产品等；1987年，中国腐植酸工业协会经国家经济委员会正式批准成立，主要负责对全国腐



图1 腐植酸在土壤中的主要功效

植酸行业的发展进行组织和管理。多年来,国家尤为重视腐植酸行业的规范发展,先后发布了《煤中腐植酸产率测定方法》(GB/T 11957-2001)和《腐植酸原料及肥料术语》(GB/T 38073-2019)等多项国家标准以及多项国家或地方优惠政策。

2. 腐植酸的分类

根据腐植酸来源的不同,可将腐植酸分为矿物源腐植酸和生物质腐植酸。矿物源腐植酸即从风化煤、褐煤、泥炭、油母页岩等有机矿物提取的腐植酸;生物质腐植酸则是将工农业生产的非矿物源生物质副产物经过生物或化学工艺技术而制得的腐植酸。根据存在形态,还可将腐植酸分为游离态腐植酸和结合态腐植酸,游离态腐植酸即酸性官能团保持游离状态的腐植酸;酸性官能团与钙、镁等高价金属离子结合的腐植酸则称为结合态腐植酸。根据生产方式的不同,还可将腐植酸分为原生腐植酸(泥炭、褐煤等矿物在成矿过程中形成的腐植酸)和再生腐植酸(风化煤中因微生物作用、氧化作用产生的腐植酸)。

3. 中国腐植酸的主要来源

腐植酸在土壤、水体中均有广泛的分布,但其含量平均不足1%。因此中国腐植酸的工业来源主要是腐植酸含量达30%-70%的褐煤、风化煤和泥炭等低热值煤炭。此外中国煤炭资源丰富,是世界上最大的煤炭生产国和消费国,褐煤储量达到了1300亿吨,风化煤和泥炭的储量也分别达到了125亿吨、2000亿吨。这些水分含量高、化学性质不稳定且热值低的煤炭直接作为能源物质不仅经济效益低,还会造成较严重的污染。因而,将褐煤、风化煤和泥炭作为腐植酸的工业来源对于中国煤炭资源的清洁、高效利用具有重要的意义。此外,利用诸如秸秆、禽畜粪便、糠醛渣、木屑和造纸黑液等工农业废弃物生产的生物质腐植酸

也因其含有较高的生物活性有机酸等特点,成为工业腐植酸的另一重要来源。

二、腐植酸的应用

腐植酸含有大量诸如羧基基团、酚醛羟基基团、羰基基团和甲氧基基团等活性基团,具有吸附性、亲水性、络合性、氧化还原性和离子交换性等多种特性,因而被广泛地应用于农牧业、环保、工业和医疗等领域。

1. 腐植酸在农牧业领域的应用

腐植酸在农牧业领域的研究开发利用是最广泛的。目前,腐植酸已成为农业上应用的土壤保水剂、土壤改良剂、腐植酸肥料、腐植酸类农药、畜禽和水产养殖饲料添加剂、植物生长激素等产品的主要成分,在提高作物抗旱和抗病能力、促进植物生长、提高肥料的使用效率和作为饲料添加剂等方面发挥巨大功效。

腐植酸中溶于水和稀酸且分子量较小,稀溶液呈现黄色或棕黄色的组分被称为黄腐酸,相关研究表明黄腐酸对植物生长具有调节作用,因此可被制成黄腐酸叶面肥,来提高作物微量元素吸收率、增强抗病性和抗硬水能力。腐植酸中溶于丙酮或乙醇溶剂不溶于酸和水且含量较少的组分被称为棕腐酸,其刺激植物生长的功效虽逊于黄腐酸,但具有部分吸附和螯合功能,因而可用于制作腐植酸螯合肥。但腐植酸单作肥料时肥效较低,一般多与化肥配施制成复混肥,以提高化肥利用率、增强肥效,还可改良土壤、培肥地力。此外,施入土壤中的腐植酸可通过吸附农药,实现对农药的增溶、增效、分解,能起到防治农药污染的作用。

2. 腐植酸在生态环保领域的应用

近年来,腐植酸在生态环保领域的效用也逐渐被发掘出来,开始应用于土壤重金属污染的治理、盐碱

地修复、退化草场修复、污废水处理、抗雾霾功能制剂和环保型复合融雪剂制作等领域。

腐植酸中只溶于碱而不溶于稀酸、水且分子量较大,呈现出黑色的组分称为黑腐酸,有研究表明其具有一定的有机物污染和重金属污染治理的潜力。施入土壤环境的腐植酸类土壤改良剂可通过吸附、络合、沉淀、晶格包裹等作用机制改变重金属形态,降低重金属的溶解性、迁移性和化学活性,从而降低重金属的生物毒性。此外,通过腐植酸自身的吸附沉淀、氧化还原作用以及对土壤微生物的促进作用,可实现对土壤有机污染物的降解。腐植酸中黄腐酸制成的环保型复合融雪剂具有良好的融雪性能,此外还具有对金属腐蚀小、可改善土壤和促进植物生长等特点,在道路融雪和环境改善等方面具有良好应用前景。

由于腐植酸分子结构中所含的活性基团能与金属离子进行离子交换、络合或螯合反应,因此可用来处理重金属离子废水、印染废水和其他工业废水。相关研究表明,腐植酸类水处理剂具有非磷系、无公害、易降解、抑制菌的生存与繁殖、受氨的干扰较小并且可在高浓缩倍数和高pH值的条件下运行等多种特点,有效弥补了传统磷系配方在使用过程中容易引起菌藻滋生、水体富营养化的缺点,因而在工业水处理领域具有广阔的应用前景。

腐植酸中含羧基、酚羟基和醌基等多种官能团,因而具有胶体性质和表面吸附性质,可以与形成雾霾的氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)、氨(NH_3)和易挥发有机组分构成的气溶胶以及与 $\text{PM}_{2.5}$ 的二次颗

粒物(NH_4) $_2$ SO_4 、 NH_4NO_3 等发生作用,具有抗雾霾的效果。利用腐植酸制得的抗雾霾功能制剂(液体或固体制剂),可广泛应用于燃煤供热、煤发电等工业源头抗雾霾,也可以应用于农业、城市环境和汽车尾气等抗雾霾领域。

3. 腐植酸在工业领域的应用

腐植酸类物质主要以添加剂的形式在工业领域应用,包括陶瓷添加剂、煤球黏合剂、蓄电池膨胀剂、酿酒促醇剂、钻井液添加剂、蒸汽锅炉防垢剂和腐植酸类降滤失剂等。其中,腐植酸制成的煤球黏合剂,具有成本低、无污染、强度高、活性大、不增加煤球的灰分等优点;腐植酸铅蓄电池阴极板膨胀剂有提高蓄电池容量,提高蓄电池低温、常温启动性能,防止阴极活性物质在循环中结块,提高阴极保温解冻工作能力,节省铅粉,延长蓄电池使用寿命等作用,弥补了单独使用一种膨胀剂时造成铅蓄电池某一性能下降的不足,成为目前铅蓄电池生产不可缺少的添加剂。

三、腐植酸与碳中和

腐植酸是地球碳循环的重要一员。在地球上,腐植酸类物质约占土壤碳库的80%,是环境和大气中二氧化碳(CO_2)浓度变化敏感的碳聚集体,是绿色植被的摇篮、土壤肥力的基础和巨大的碳库。在2021年全国“两会”上,“碳达峰”“碳中和”被首次写入政府工作报告,习近平总书记也多次强调要把“碳达峰”“碳中和”纳入生态文明建设整体布局。实现“土壤碳中和”,离不开作为碳循环“缓冲器”、土壤“储碳

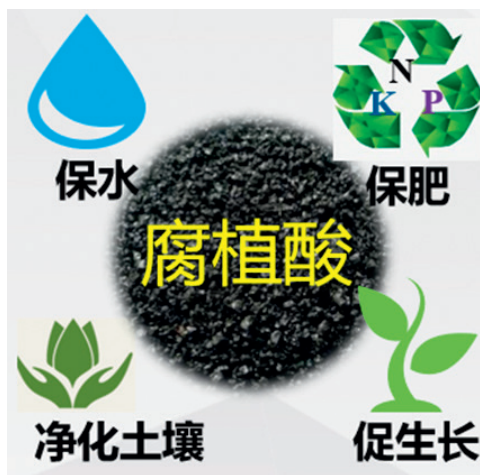


图2 腐植酸土壤改良剂在退化土壤中的示范应用

器”和维护地球碳循环的“安全卫士”的腐植酸以及腐植酸低碳肥料的核心力。

1. 腐植酸与碳源

土壤呼吸是一个极为重要的CO₂排放源,土壤呼吸的CO₂年通量达到了工业CO₂排放量的10倍。土壤碳占生态系统中总碳的81.2%以上,对于地球上整个土壤碳循环来讲,较小的波动就会引起较大的气候变化。腐植酸作为土壤的“储碳器”,在碳循环中“扮演着重要的角色,诸如腐植酸肥料的施用可提高土壤有机碳的矿化速率,且腐植酸具有缓冲温室气体从土壤向大气排放的功能,对于土壤呼吸这一重要碳源的CO₂年通量具有重要的作用。

2. 腐植酸与碳汇

土壤对固持碳有着很大的潜力,土壤碳汇是缓解全球气候变化的重要路径,是实现碳中和目标的重要补充途径。腐植酸作为维护地球碳循环的“安全卫士”,可通过多种途径提升土壤碳汇能力,主要包括以下几种:(1) 土壤碳截获过程实质就是有机碳、无机碳与土壤颗粒团聚的过程,因而更复杂多样的土壤团聚体意味着更大的碳截获,土壤团聚体结构的丰富与稳定性的提高往往意味着土壤碳汇能力的增加。腐植酸在土壤形成过程中与矿物质等在多重作用下形成的有机无机复合体是形成团聚体的核心与关键因子,且腐植酸含有大量利于微生物繁殖的营养元素,可通过大量微生物菌丝的缠绕作用直接形成大团聚体,因而腐植酸对于土壤团聚体的形成与增加具有重要的意义。此外腐植酸还具备改良团聚体的功能,可通过醇羟基、酚羟基、羧基和羰基等亲水性基团来提高土壤含水率,也可通过絮凝作用聚集松散的土壤颗粒形成水稳性好的团粒结构而增加土壤团聚体的稳定性;(2) 退化土壤具有最大的固定土壤有机碳的潜力,土壤有机碳固定量的增加也意味着大气中CO₂的减少,且当退化的土壤和生态系统得到恢复,转化为恢复性土地利用或重新种植多年生植被,可以大大提高土壤有机质(SOM)对大气中CO₂的碳汇能力。而腐植酸对于诸如退化草场、盐碱地、粉煤灰和矿区废弃地等退化土壤的修复与改良具有较好的效果;(3) 植物对于土壤固碳也具有重要的积极意义,腐植酸的施用则可以通过调节土壤微生物的活动与植物的光合作用匹配而提高植物固碳能力,中国腐植酸工业协会名誉会长曾完成等指出每施用1kg的腐植酸,植物吸收

CO₂的量可增加240kg。

3. 腐植酸与低碳

中国腐植酸工业协会发布的《关于大力发展腐植酸低碳肥料 加快开展“土壤碳中和”行动的通知》中指出加快推进化肥减量化是“土壤碳中和”的第一要务;加大腐植酸低碳肥料投放是“土壤碳中和”的主战场;创新腐植酸低碳肥料是“土壤碳中和”的行动指南。曾完成也曾提出通过“大量反哺腐植酸低碳肥料—稳定土壤气候变化—提高土壤储碳控碳能力”的科学机制,让“黑色腐植酸、腐植酸肥料从土壤中来去”,从而推进“土壤碳中和”行动。具体来讲,腐植酸可以通过提高化肥的质量、增强化肥的效果等方式来降低化肥的使用量和施肥的次数,从而间接减少CO₂等温室气体的排放量,同时还能保证作物产量的提高。有研究表明,500万吨腐植酸尿素的生产,可减少125万吨尿素的使用,间接可减少340万吨CO₂的排放。因而尽最大力量生产、投放和普及腐植酸低碳肥料,将为“土壤碳中和”行动的推进做出巨大贡献。

四、展望

在“十三五”期间,腐植酸凭借其功能性、环境协调性和经济性等优势在“蓝天保卫战”“碧水保卫战”“净土保卫战”“洁土净食行动”中发挥了重要的作用。2021年3月11日,《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标纲要》发布,节能减排、粮食生产能力、农产品安全、生态安全和生态修复是中国“十四五”重点关注的工作。而腐植酸作为一种环境材料,其绿色低碳、环境友好、经济实惠等特点以及在农牧业、环保、工业、医疗等领域的广泛应用昭示着腐植酸在“十四五”期间将拥有更为光明的前景。中国腐植酸工业协会发布的《中国腐植酸工业协会“十四五”发展规划纲要》中也提出,将创新与发展腐植酸在农牧业、环保、工业、医疗等领域的应用,同时也将重点推动腐植酸与化肥的深度融合,从而深化腐植酸与碳中和、土肥和谐的关系,让腐植酸低碳肥料与腐植酸环境友好型低碳材料在“碳中和行动”中贡献更大的力量。2021年是“十四五”的开篇之年,土壤“乌金”腐植酸未来在各领域的应用效果以及在“碳中和行动”中可发挥的作用值得期待。■

作者单位:中国矿业大学(北京)