浅谈矿物源腐植酸的理化性质、活化提取及应用展望

任麒帆 刘海飞 李 洋 许美玲 张会平 冯梦喜*
河南黑色生态科技有限公司 新乡 453700

摘 要：腐植酸是一种含有多种官能团的有机弱酸混合物，具有独特的物理和化学性质。就腐植酸的形态结构和官能团，简要讨论了腐植酸的物理和化学性质。根据腐植酸的性质，将现有的腐植酸活化、提取、纯化方法进行了描述和总结，并进行了展望。

关键词：腐植酸 理化性质 应用 提取
中图分类号：TQ314.1 **文章编号：**1671-9212(2021)04-0007-06
文献标识码：A **DOI：**10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2021.04.002

Talking About the Physical and Chemical Properties, Activation Extraction and Application Prospects of Mineral Humic Acid

Ren Qifan, Liu Haifei, Li Yang, Xu Meiling, Zhang Huiping, Feng Mengxi*
Henan Black Ecological Technology Co. Ltd., Xinxiang, 453700

Abstract: Humic acid is a kind of organic weak acid containing a variety of functional groups that mixed with unique physical and chemical properties. In this paper, the physical and chemical properties of humic acid were briefly discussed according to its morphological structure and functional groups. Based on the trait of humic acid, the activation, extraction, and purification methods of humic acid were summarized to give future developing prospect.

Key words: humic acid; physical and chemical properties; application; extract

腐植酸的来源十分广泛，分为天然腐植酸和人造腐植酸。在天然腐植酸中按照存在领域分为土壤腐植酸、矿物源腐植酸（煤炭腐植酸）、水体腐植酸和霉菌腐植酸[1]。随着腐植酸应用的扩展，腐植酸的理化性质逐渐被深入研究，不同的理化性质会发挥不同的作用。例如，在农业上，刺激生理代谢、改变化肥特性、为作物提供营养元素、改良土壤结构、增强抗逆性、促进微生物的繁殖与活动、改善子实质量[2]；在石油钻井方面，腐植酸可作为降粘剂、并且具有防坍塌作用和降滤失作用；在医药方面，腐植酸具有降低血糖[3]、醒酒[4]、改善心脑血管[5]、抗病毒活性、抗肿瘤、抗炎、活血止血、调节内分泌作用[6]等等。因此，人们对腐植酸的各种提取、提纯方法展开了相应的研究，本文主要介绍矿物源腐植酸。

1 矿物源腐植酸的理化性质

1.1 腐植酸的物理性质

腐植酸在常温下一般为黑色或褐色的固态物质，不同的生产工艺制备的腐植酸或腐植酸盐具有不同的形状，有片状、粉剂、颗粒等。不同的形状使得腐植酸的触感也不同，比如颗粒状的硬度较强，有沙粒触感；粉剂状的比较柔软，有面粉触感。腐植酸无刺激性气味。腐植酸无固定熔点、沸点，在常温下比较稳定，在 150 ℃时，容易发生分解甚至

[收稿日期] 2020-10-22
[作者简介] 任麒帆，男，1997 年生，初级工程师，主要从事腐植酸新产品的开发与应用，E-mail：1023073141@qq.com。
*通讯作者：冯梦喜，男，农艺师，E-mail：2352486618@qq.com。

自燃。

腐植酸按照分子量的大小可分为黑腐酸（分子量 1×10^4 ~ 1×10^6 Da）、棕腐酸（分子量 2×10^3 ~ 2×10^4 Da）、黄腐酸（分子量 300 ~ 400 Da）[7]。腐植酸因为具有复杂的分子组合，因此也无特定的密度，密度一般为 1.5 g/cm^3[8]，随着平均分子量的增加，密度也逐渐增加。

1.1.1 溶解性

根据腐植酸分子量分类，分成的 3 个组分在不同的溶剂下具有不同的溶解性，可以对其进行分离。黑腐酸仅溶于碱，棕腐酸能溶于碱也能溶于丙酮、乙醇等极性溶剂，黄腐酸不仅能溶于碱、丙酮、乙醇等有机溶剂，还可以溶于稀酸和水 [9]。由此可见，腐植酸的分子量越小，溶解性越好。

腐植酸在农业上应用比较广泛，但是腐植酸本身难溶于水，如果制备成腐植酸盐的形式，不但可以增加溶解性，也可以引入植物生长所需要的元素，比如腐植酸钾可以引入 K^+。只需要少量的腐植酸盐，溶于水后为棕黑色液体。随着加入腐植酸盐量的增多，颜色会不断加深，液体的黏度也会不断增大，但不会出现结晶，最后成为胶类黏稠状态。可以说，腐植酸盐没有特定的溶解度，可与水互溶。

腐植酸盐的溶解性在实际的应用中，有一个特定的参数，叫抗硬水能力。一般地，在具有腐植酸结构特征的前提下，腐植酸分子量越小，抗硬水能力越强，腐植酸盐类产品的抗硬水能力越强，产品效果就越好。抗硬水弱的腐植酸盐在使用的过程中可能会出现絮凝的情况，从而影响使用。腐植酸盐的抗硬水能力与原料煤有着直接关系。原料煤中的亲水基含量越多，提取的腐植酸盐抗硬水能力就越好；原料煤中提取的腐植酸分子越小，抗硬水能力就越好。在提高腐植酸盐抗硬水方面，一般都朝着上述两个方向去解决，如引入亲水基 [10]、氧化 [11]、超声波 [12]、紫外线照射 [13]、加入螯合剂 [14] 等。

1.1.2 物理吸附性

由于腐植酸是一类无定形的高分子混合物，其各个分子之间交错纵横，形成复杂的空间结构，使得腐植酸具有了疏松的“海绵状”结构，为腐植酸制备成吸附剂提供了理论依据 [15]。腐植酸存在分散性差、粘结性低、机械强度低等问题，之前研究人员一般都采用添加粘结剂来提高制备的吸附剂的性能。物理混合的方式虽然好，但腐植酸一旦与粘结剂结合，会导致吸附作用降低，吸附性不稳定 [16]。现多利用腐植酸的理化性质或进行改性，制备出不同的腐植酸复合材料，如腐植酸硅类复合吸附材料、腐植酸磁性复合吸附材料、腐植酸有机复合吸附材料、腐植酸炭质吸附材料 [16] 等。

1.2 腐植酸的化学性质

1.2.1 弱酸性

腐植酸的弱酸性是腐植酸最基本的一个化学性质，它具有一些酸性官能团，如羧基、酚羟基。这些官能团可以释放出 H^+ 使溶液显酸性，腐植酸属于弱电解质，H^+ 并不会完全地电离出来。因此，腐植酸具有弱酸性 [8]。

1.2.2 氧化还原性

腐植酸中含有的羟基、醌基、羧基 3 种官能团之间经过氧化还原可以相互转化。羟基经过氧化变成醌基，醌基经过氧化变成羧基，同样的，羧基经过还原变成醌基，醌基经过还原变成羟基。腐植酸中基本上大多数分子都可以被一些强氧化剂氧化，如酸性重铬酸钾、酸性高锰酸钾、双氧水等。因此，腐植酸物质具有氧化还原性，既可以是氧化剂又可以是还原剂。

1.2.3 络（螯）合性

由于腐植酸具有大量的官能团和环状结构，因此可以与一些二价及二价以上的金属离子形成螯合物和络合物 [8]。腐植酸中苯环上的羧基得到电子形成配位体，多价金属失去电子形成配位原子，通过配位键结合在一起，形成络（螯）合物。向腐植酸溶液中，加入氯化钙、氯化镁或者其他二价以及二价以上的可溶性无机盐溶液，会发现原来清澈稳定的体系发生了絮凝，这是因为腐植酸与这些金属离子发生了络（螯）合作用，形成了不溶物质。

利用腐植酸的络（螯）合性可以做阻垢剂。腐植酸分子的部分官能团可以吸附在金属盐正在形成的晶体（晶核）表面的活性点上，抑制晶体生长，

这样也就增加了难溶盐在水中的溶解度 [17]。

1.3 腐植酸的胶体性质

用一束光线透过腐植酸溶液，从垂直入射光方向可以观察到腐植酸溶液里出现的一条光亮的“通路”，并且腐植酸溶液是均匀稳定的液体，所以可以说腐植酸溶液就是胶体。腐植酸溶液不单具有丁达尔效应，还具有胶体的介稳性。腐植酸为有机多元弱酸，在水溶液中能电离出 H^+（或金属阳离子）和带负电的腐植酸负离子，带有同种电荷的腐植酸负离子之间相互排斥，形成稳定的体系。如果向腐植酸液体中加入无机盐，则会发现絮凝状态，这是因为无机盐的加入，打破了原有的电荷平衡 [18]。

研究腐植酸的学者在几十年前就对腐植酸的胶体性质有了以下的描述：腐植酸是一种高分子聚合体，它的稳定性是由双电子层及外表面的水化层界面决定的；腐植酸分子是卷曲着的长链，在空间里交联，它的聚合态是可逆的，它是具有一定膨胀度的疏松结构；腐植酸类物质胶体颗粒的表面电荷由其在溶液中电离形成，可电离出腐植酸负离子、氢离子、金属阳离子，当两种带相同电荷的腐植酸负离子相互排斥时，使粒子过度展开，形成稳定相态，当带正电的阳离子比较多时，阴阳离子相互纠缠，就会造成结絮 [8]；腐植酸与同类有机胶体类似，在固态时是一种干胶质，在相应的溶剂中可以在短时间内解离，成为属于二相平衡状态的溶胶 [19]。

1.4 腐植酸的有机化学性质

腐植酸也具有很多常见的有机化学反应，因为腐植酸是有机混合物，所以大多数有机物能够发生的化学反应，腐植酸也能够发生。比如：加成反应、取代反应、甲基化反应、磺化反应、硅烷化反应、酰胺化反应、酯化反应、接枝共聚反应等。

腐植酸发生磺化反应一般是为了增加其亲水性，通过改性在腐植酸分子上加入亲水基团，来提高腐植酸的水溶性 [10]。

腐植酸发生硅烷化反应，可以提高腐植酸的吸附性能，硅烷化腐植酸也具有明显降低表面张力的能力，硅烷化腐植酸具有两亲表面活性 [20]。

腐植酸分子中的大量羧基和羟基为接枝共聚反应的进行提供了良好的条件，其中利用腐植酸与 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸、N，N- 二甲基丙烯胺、反丁烯二酸接枝共聚，可以合成一种抗高温失水剂，并且对水泥浆的稠化时间、抗压强度无副作用，与多种水泥浆体系配伍性好，是一种普适性优良的抗高温产品 [21]。

2 矿物源腐植酸的活化、提取、纯化及应用

腐植酸一般存在于泥炭、褐煤、风化煤中。泥炭中的腐植酸易改性，但是腐植酸含量低，而风化煤中的腐植酸含量高，由于长期暴露于地表，氧化程度深，性质稳定，导致不易被改性。现在的矿物源腐植酸基本都是从褐煤和风化煤中提取的。目前最常用的提取办法是用碱做萃取剂，即碱溶酸析。这个方法简单、有效、经济、实用，被大多数腐植酸生产厂家所接受并一直采用。被提取的腐植酸还有一些提纯办法，如离子交换树脂法、硫酸丙酮、电渗析法等 [22]。这些方法都是利用腐植酸的酸性、螯合性、大分子结构来提纯。

2.1 腐植酸原料的活化原理

腐植酸含量高的风化煤、褐煤原料不多，为了提高原料中腐植酸的含量，增加腐植酸的活性，就要对原料进行活化处理。活化处理主要是针对三点：一是增加含氧官能团，二是降低腐植酸的分子量，三是在腐植酸分子上增加含氮化合物 [23]。活化腐植酸的方法主要分为物理法、化学法、微生物法。

物理法有：机械活化、紫外线照射 [12]、超声波 [24] 等。机械活化是将风化煤、褐煤采用机械的手段对其粉碎研磨，微观上看，是通过机械的手段破坏腐植酸分子结构，降低分子量；宏观上看，是将大块的煤块粉碎，在抽提时，增加反应接触面积，提高反应速率，使得反应充分。紫外线照射活化腐植酸是因为在紫外线照射后，由于光催化二氧化钛降解了烷基并因此引入了含氧的亲水基团 [25]。超声波活化是利用高频率的震动产生的能量将腐植酸分子的化学键断裂，从而达到降低腐植酸分子量的

目的[26]，另一方面超声波可以增加腐植酸的活性官能团，提高腐植酸的活性[24]。

化学法有：臭氧氧化、硝酸氧化、双氧水氧化等[27, 28]。化学方法主要是通过氧化活化腐植酸，氧化处理可以增加腐植酸含量，又可以使腐植酸大分子链氧化断裂成小分子链，将苯环上的烃基氧化成羧基、羟基，提高总酸基含量，增加活性基团。

微生物法：利用微生物较强大的分解转化能力，在微生物生长代谢过程中产生大量的酶，这些酶可将腐植酸大分子催化降解为小分子，从而提高腐植酸的活性[29]。程娟等[30]对微生物降解昭通褐煤进行研究，试验结果表明，菌株降解褐煤产生游离腐植酸可使褐煤中游离腐植酸提高 35.87%。

2.2 腐植酸的提取原理

腐植酸分子中有大量羧基、酚羟基等酸性官能团，为用碱提取提供了条件。褐煤、风化煤中除了含有腐植酸还含有其他的物质，比如蛋白质、纤维素、木质素、无机盐等成分，所以一般在抽提过程中，需要进行固液分离，分离出这些非腐植酸类物质，碱溶得到的腐植酸类盐溶液中，加入酸就可以得到腐植酸。一般沉淀出来的是棕腐酸和黑腐酸，还在酸溶液中的是黄腐酸。实践表明，提取液在不同的 pH 下，可以溶解不同种类的腐植酸。随着加碱量的增大，提取的腐植酸含量逐渐增加趋向于稳定。在制备腐植酸产品时，此方法目前应用最为广泛，并且在检测腐植酸类物质的各种标准上，也都有涉及。在腐植酸提取时，除了用碱做萃取剂外，还有其他的萃取剂，提取的腐植酸组分也不同，如焦磷酸钠 + 氢氧化钠做萃取剂，可提取出高钙镁腐植酸。

在实际生产中一般将褐煤、风化煤制备为腐植酸钾的较多，腐植酸钾多适用于农业，与肥料复配使用[2]。腐植酸钾的生产，首先利用粉碎机和筛煤机，将风化煤或褐煤粉碎并分选出细小颗粒状，为后续的充分反应提供保证。将处理好的风化煤或褐煤在反应釜中与氢氧化钾、水混合，在一定的温度下搅拌一定的时间，再利用分离设备固液分离即可，液体就为腐植酸钾。李晓峰等[31]对宝清褐煤提取腐植酸钾进行了研究，找到了最优的工艺条件：反应温度 90 ℃，液固比 9 ∶ 1，氢氧化钾浓度 2.5%，反应时间 50 min，腐植酸的提取率可以达到 82.9%。

2.3 腐植酸的提纯原理

目前，市面上大多数腐植酸产品都为腐植酸盐类产品，提纯腐植酸还要对腐植酸盐进一步处理，因为无机盐以及其他非腐植酸有机物的存在，导致腐植酸含量不高。腐植酸的提纯也就是进一步的提取，将腐植酸和无机盐、其他非腐植酸有机物分离开来。黄腐酸是腐植酸类物质中分子量最小的组分[32]，黄腐酸的提纯一直是比较棘手的问题，所以关于黄腐酸的提纯研究较多。黄腐酸由于亲水性强、界面活性高和优良的阳离子交换能力等性质[33]，广泛应用于农业[34]、医疗、养殖业、环保和工业[35]等重要领域。

2.3.1 离子交换树脂法

该提纯方法是利用黄腐酸的酸性官能团、可溶于水的性质进行提取的。煤炭中的黄腐酸一般是与金属离子结合的形式存在，采用阳离子交换树脂可以产生 H^+ 取代黄腐酸结合的金属离子。由于离子交换树脂是不溶于水的，黄腐酸溶于水，因此可以用水作萃取剂，将黄腐酸抽提出来[36]。碱溶酸析的方法提取的黄腐酸会含有蛋白质、纤维素、或中和作用产生的无机盐，导致提取的黄腐酸纯度偏低。离子交换树脂法可以将黄腐酸进行提纯[37]。在使用碱溶酸析得到粗腐植酸后，再使用离子交换树脂法就可以得到纯度较高的黄腐酸，目前该法应用于医药方面制备医用黄腐酸。

在制备医用黄腐酸中，对黄腐酸纯度的要求比较高，黄腐酸含量必须达到 98% 以上。周少丽等[38]对离子交换树脂提取黄腐酸进行了研究。将粗级的黄腐酸溶液加入到离子交换树脂中，恒温震荡一定的时间，收集滤液并将其烘干，可以得到高纯度的黄腐酸产品。周少丽等[38]通过采用不同的离子交换树脂，恒温震荡不同的时间和不同的树脂加入量，得到了最佳的反应条件：树脂和黄腐酸比值为 2.5 ~ 3.0 左右时，黄腐酸的纯度基本趋于稳定，黄腐酸溶液依次通过 1 个 001 × 7 Na^+ 型、2 个 D751 Na^+ 型、1 个 001 × 7 H^+ 型树脂柱，其流速为 1.5 mL/min 时，得到的黄腐酸纯度可达

99% 以上。

2.3.2 硫酸丙酮法

硫酸丙酮法本质就是强酸制弱酸，将腐植酸盐中的黄腐酸置换出来，再利用腐植酸中各组分的溶解性关系，将黄腐酸与其他组分分离开来。其方法是，在腐植酸盐中加入适量浓度的硫酸溶液，硫酸会与腐植酸中的棕黑腐植酸盐、黄腐酸盐发生反应，生成硫酸盐、不溶于稀酸的棕黑腐植酸、溶于稀酸的黄腐酸。方程式如下：

$2HA^- + H_2SO_4 \longrightarrow 2HA\downarrow + SO_4^{2-}$

$2FA^- + H_2SO_4 \longrightarrow 2FA + SO_4^{2-}$

再根据腐植酸中各个组分的溶解性关系：黄腐酸溶于稀酸，棕黑腐植酸不溶于稀酸 [39]。将黄腐酸提取到稀酸中，再利用黄腐酸能溶于丙酮的性质，从而用丙酮将黄腐酸在稀酸中提取出来，与其他可溶于酸的物质分离，达到提纯的目的。焦元刚等 [40] 采用硫酸丙酮法提纯黄腐酸，确定了最佳提取条件：丙酮提取液含水 10%，液固比 7.5 ： 1，酸煤比 0.05 ： 1，反应时间 30 min，提纯率可达 41%。

2.3.3 电渗析法

电渗析法是在外加直流电场作用下，利用离子交换膜对溶液中离子的选择透过性，使溶液中阴、阳离子发生离子迁移，分别通过阴、阳离子交换膜而达到除盐或浓缩的目的 [41]。同样的，电渗析法也是利用腐植酸的羧基（羧基的存在使得腐植酸带负电）进行分离。不同的是，在同样带负电的情况下，利用腐植酸的大分子结构，来分开同样为负电的非腐植酸类小分子物质。使用电渗析法提纯腐植酸实际上就是将腐植酸大分子与无机盐和小分子等非腐植酸类物质相分离。在电场力的作用下可以将金属离子与带负电的阴离子相分离。同时，离子交换膜具有的选择透过性与空间位阻有关，一些小分子氯离子、甲酸根、醋酸根等可以透过，但黄腐酸负离子无法通过，达到提纯黄腐酸的目的 [42]。使用此法黄腐酸含量可由 79% 提升到 95% 以上，适用于一些对黄腐酸纯度要求较高的行业，比如医药、分析化学。

另外还可以通过物理絮凝、强螯合剂、表面活性剂等方法提纯腐植酸。

3 展望

腐植酸的研究大多都是从实际应用出发，再到理论的研究。人们对腐植酸复杂的分子结构和多样的官能团了解的不够彻底，阻碍着腐植酸行业的发展。若有朝一日，腐植酸的有效成分被成功甄别和分离，结构被完全掌握，进而可被人工合成，那将使腐植酸的应用更加有的放矢，使腐植酸的作用效果更加突出。

参考文献

[1] 曾宪成，成绍鑫 . 腐植酸的主要类别 [J]. 腐植酸，2002（2）：4 ~ 6.

[2] 冯粉 . 腐植酸肥料的发展及应用 [J]. 化工管理，2016（31）：87 ~ 88.

[3] 何静 . 黄腐酸及黄腐酸钠的药理实验研究——醒酒、降血糖 [J]. 腐植酸，2010（1）：34.

[4] 毕艳艳 . 黄腐酸及黄腐酸钠的药理实验研究 [D]. 昆明理工大学硕士学位论文，2009.

[5] 杨静，何静，丁亚芳，等 . 云南昭通年青褐煤黄腐酸钠对血管新生作用的影响 [J]. 天然产物研究与开发，2015，27（4）：691 ~ 694，714.

[6] 秦谊，张敉，向诚，等 . 中华腐植酸医药研究现状与展望 [J]. 腐植酸，2018（3）：30 ~ 41.

[7] 樊兴明，张义超，张钊，等 . 腐植酸的选择性降解及其分子量测定研究 [J]. 腐植酸，2011（1）：20 ~ 24，34.

[8] 成绍鑫 . 腐植酸类物质概论（第二版）[M]. 北京：化学工业出版社，2020.

[9] 刘博，周安宁 . 腐植酸的分级提纯方法研究进展 [J]. 现代化工，2011，31（S2）：18 ~ 20，22.

[10] 吴红运，高丽娟，杨小莹，等 . 褐煤腐植酸磺化改性工艺及表征 [J]. 洁净煤技术，2014，20（6）：42 ~ 45.

[11] 张艳玲，高建仁，邢士玉，等 . 褐煤腐植酸氧化改性后的抗硬水性能研究 [J]. 山东化工，2017，46（18）：4 ~ 6.

[12] 李家家，徐玉新，徐睿，等 . 超声波对风化煤中腐植酸活性的影响研究 [J]. 磷肥与复肥，2014，29（4）：15 ~ 16.

[13] 李君文，子祚斌，高明，等 . 紫外线分解腐植酸的研究 [J]. 环境保护，1995（4）：45 ~ 47.

[14] 周忠平 . 解决腐植酸抗硬水的途径 [J]. 腐植酸，2003（3）：9 ~ 11.

[15] 孙志国，贾世超，黄浩，等 . 腐植酸净化烟气多污染物的研究进展 [J]. 腐植酸，2018（6）：20 ~ 27.

[16] 边思梦，孙晓然，尚宏周，等 . 腐植酸复合吸附新材料研究进展 [J]. 腐植酸，2018（4）：15 ~ 21.

[17] 冯先明，王保明，刘咏，等 . 腐植酸螯合剂研究现状与应用前景 [J]. 应用化工，2019，48（1）：169 ~ 172.

[18] 乔军利 . 浅议胶体性质 [J]. 中学生数理化(学习研究)，2018（12）：78.

[19] 张振民 . 腐植酸类物质的胶体化学性质 [J]. 江西腐植酸，1981（1）：3 ~ 11，2.

[20] 李善祥，李燕生 . 煤炭腐植酸的硅烷化 [J]. 燃料化学学报，1995（3）：260 ~ 265.

[21] 宋维凯，王清顺，侯亚伟，等 . 一种固井用腐植酸 -AMPS/DMAM/FA 接枝共聚物降失水剂 [J]. 钻井液与完井液，2017，34（1）：101 ~ 105.

[22] 李亚军，巩冠群，石侃，等 . 黄腐酸提取及其分子结构的研究 [J]. 应用化工，2016，45（5）：940 ~ 943.

[23] 许恩光 . 腐植酸的活性探讨 [J]. 腐植酸，2013（3）：1 ~ 5.

[24] 胡一奇，张强，杨治平，等 . 超声波 -KOH 联合提取腐植酸工艺研究 [J]. 山西农业科学，2019，47（2）：235 ~ 238.

[25] 芦琼，翟莉慧，肖寒，等 . TiO_2 掺杂改性提高光催化剂有机物降解能力技术研究进展 [J]. 广东化工，2021，48（1）：37 ~ 39，59.

[26] 李思岐，车丽君，王晓雪，等 . 超声波技术在有机废水处理中的研究进展 [J]. 应用化工，2017，46（7）：1405 ~ 1408.

[27] 彭健，肖颖，周文，等 . 催化氧解风化煤、褐煤制备腐植酸的研究综述 [J]. 腐植酸，2021（1）：20 ~ 23，44.

[28] 金鹏康，王晓昌，白帆 . 腐植酸臭氧氧化和过氧化氢催化氧化处理特性比较 [J]. 环境化学，2005（5）：533 ~ 537.

[29] 李秋月，林连兵，杨雪娇，等 . 微生物发酵中草药的研究现状 [J]. 微生物学通报，2021，48（6）：2232 ~ 2244.

[30] 程娟，何环，衡曦彤，等 . 微生物降解昭通褐煤提高游离腐殖酸含量 [J]. 江苏农业科学，2020，48（17）：296 ~ 301.

[31] 李晓峰，张福水，张翠清，等 . 宝清褐煤提取腐植酸钾实验研究 [J]. 神华科技，2019，17（8）：69 ~ 71，81.

[32] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会 . 黄腐酸原料及肥料 术语：GB/T 38072-2019[S]. 北京：中国标准出版社，2019.

[33] 张永振 . 曲靖褐煤黄腐酸的提取及其分级与表征 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文，2019.

[34] 李亚军，巩冠群，郑红磊，等 . 煤基黄腐酸在农业方面的应用研究 [J]. 湖北农业科学，2015，54（7）：1543 ~ 1546.

[35] 郑红磊，巩冠群，李亚军，等 . 黄腐酸法处理重金属离子的作用机理研究 [J]. 腐植酸，2017（6）：50.

[36] 王怀亮，王青蕾 . 离子交换法提取黄腐酸最佳条件的选择 [J]. 腐植酸，2003（4）：19 ~ 21.

[37] 薛慧玲，于家伊，赵晞瑛，等 . 采用离子交换法纯化餐厨废弃物发酵产黄腐酸的工艺条件研究 [J]. 河北农业科学，2014，18（5）：95 ~ 99.

[38] 周少丽，贺燕 . 离子交换法制取高纯度黄腐酸的研究 [J]. 当代化工，2016，45（5）：893 ~ 896.

[39] 周剑林，刘伟银，张欣 . 风化煤中黄腐酸的提取及其表征研究进展 [J]. 广州化工，2017，45（15）：1 ~ 2，8.

[40] 焦元刚，朱红，邹静，等 . 风化煤中黄腐酸的提取研究 [J]. 化工时刊，2007（1）：30 ~ 32.

[41] 周长征 . 制药工程原理与设备 [M]. 北京：中国医药科技出版社，2015.

[42] 裘余丹 . 用电渗析法分离煤中的黄腐酸研究 [J]. 煤炭加工与综合利用，2000（3）：25 ~ 28.