



腐植酸 / 黄腐酸的抗硬水产品测定研究进展

周霞萍^{1, 2} 韩明磊³ 沈天瑞² 张佳辉⁴ 陈国栋⁵

1 华东理工大学资源与环境工程学院 上海 200237

2 上海臻衍生物科技有限公司 上海 201700

3 新疆亘农生态农业有限公司 阿克苏 843000

4 宁夏金海德亿工贸有限公司 石嘴山 753000

5 山西广宇通科技股份有限公司 灵石 031300

摘 要：水的硬度是水质检测中一项极为重要的内容，一般指水样中钙、镁离子的总浓度。本文着重介绍腐植酸 / 黄腐酸抗硬水技术进展的同时，提出了抗硬水性能测定的规范与统一问题，为研制开发不同级别低碳环保的腐植酸 / 黄腐酸，抗硬水技术与产品提供参考。

关键词：腐植酸；黄腐酸；水硬度；抗硬水性能；检测标准

中图分类号：TQ314.1 **文章编号：**1671-9212(2024)03-0001-06

文献标识码：A **DOI：**10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2024.03.001

Research Progress in the Determination of Resistance to Hard Water of Humic Acid / Fulvic Acid

Zhou Xiaping^{1, 2}, Han Minglei³, Shen Tianrui², Zhang Jiahui⁴, Chen Guodong⁵

1 School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237

2 Shanghai Zhen Derivative Technology Co. Ltd., Shanghai, 201700

3 Xinjiang Gennong Ecological Agriculture Co. Ltd., Aksu, 843000

4 Ningxia Jinhaideyi Industry and Trade Co. Ltd., Shizuishan, 753000

5 Shanxi Guangyutong Technology Co. Ltd., Lingshi, 031300

Abstract: The hardness of water is a very important parameter, which generally refers to the total concentration of calcium and magnesium ions in water samples. This paper summarized mainly the development of the technology of resistance to hard water of humic acid / fulvic acid, and put forward the standard and unification of the determination of resistance to hard water. All these provided reference for research and development of different levels of low-carbon environmental protection humic acid / fulvic acid resistance to hard water technology and products.

Key words: humic acid; fulvic acid; water hardness; resistance to hard water; testing standards

水的硬度一般指水样中钙、镁离子的总浓度，硬度是水质检测中一项极为重要的内容^[1]。腐植酸 / 黄腐酸的抗硬水性能，指的是腐植酸 / 黄腐酸在硬水中抵抗絮凝、不沉淀等性质。凝聚限度（絮凝值）

是可以表征腐植酸 / 黄腐酸抗硬水性能强弱的一个重要指标。在腐植酸产业蓬勃发展的近几十年中，如何使腐植酸产品具有好的抗硬水性能，并规范地测定腐植酸 / 黄腐酸的抗硬水性能，一直是行业内

[收稿日期] 2023-10-05

[作者简介] 周霞萍，女，1953 年生，教授，主要从事煤、生物质（腐植酸）基础及应用化学研究工作，E-mail: zxp@ecust.edu.cn。



关注的重点。

各种腐植酸 / 黄腐酸类液体肥料, 尤其是用于滴灌的腐植酸 / 黄腐酸水溶肥, 因腐植酸 / 黄腐酸阴离子容易和水中的钙、镁离子生成难溶的盐, 从而导致稀释液絮凝; 不同地区的自来水硬度不同, 高硬度自来水下腐植酸 / 黄腐酸絮凝后会堵塞滴灌设备的小孔, 影响滴灌; 如果将其喷施在植物表面, 会封堵植物叶片的气孔, 影响植物呼吸, 降低肥效。腐植酸 / 黄腐酸食品医用制剂, 工业用途的钻井防塌剂、减水剂等也需要溶液稳定, 能抗硬水、抵抗絮凝。因此, 有研究表明, 可采取硝酸氧化、双氧水氧化等降低分子量、增加亲水基团的方法来提高腐植酸的抗硬水性能。山东师范大学测试中心的研究表明: 解决腐植酸 - 微量元素肥料抗硬水的途径有两个, 一是通过化学反应使之改性, 二是用高效螯合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 复配, 把易与腐植酸生成沉淀的金属离子, 通过 EDTA 的螯合方式“隐蔽”, 后者优于前者^[2]。金正大等多家企业测定改性后的褐煤腐植酸含量、抗硬水性能与对照组相比均有不同程度的提高^[3, 4]。采用磺化、磺甲基化的改性方法, 也能提高腐植酸 / 黄腐酸的抗硬水性能, 但磺甲基化的产品是否普遍适用值得探讨^[5, 6]。

1 抗硬水技术应用研究进展

据报道, 腐植酸 / 黄腐酸抗硬水产品有抗硬水腐植酸钠 (钾)、抗硬水棕黄腐植酸、超强腐植酸抗

硬水腐植酸钠 (钾)、抗硬水腐植酸 - 微量元素液肥等。抗硬水腐植酸钠, 对稻谷秧苗有良好的促进根系发育的作用^[7]; 抗硬水棕黄腐酸“农家赞一号”增产增收效果明显^[8]; 超强腐植酸抗硬水腐植酸钠 (钾) 制备可广泛适用于农作物生长调节剂、水泥减水剂、钻井泥浆调节剂、锅炉水处理剂等方面^[9]。抗硬水腐植酸 - 微量元素液肥喷施可促进苗木生长^[10]。

也有学者对提高腐植酸的抗硬水性能进行了研究。杭波等^[11]利用硝酸氧化的方法降解来自不同地区 8 种原料煤制得的腐植酸钾后, 对其凝聚限度的比较发现 (表 1), 除黑龙江褐煤凝聚限度由 10.3 mmol/L 增至 10.8 mmol/L 外, 其余 7 种来源不同的腐植酸钾的凝聚限度变化不大, 虽然黑龙江褐煤经过硝酸氧化后凝聚限度虽有所提高, 但从工业生产成本上增加了许多, 按照褐煤与 40% 浓度的硝酸以 10 : 3 的比例, 在 75 °C 氧化 40 min, 提高凝聚限度 4.9%。强鑫等^[12]确定了 H₂O₂ 氧化褐煤的实验条件: 煤液比为 1 : 0.6、氧化温度 70 °C、氧化时间 60 min; 确定了改性腐植酸钾最佳助剂加入配比: 磺化剂 Na₂SO₃ 5%, 分散剂 NNO 5%, 润湿剂 SDBS 7.2% 以及崩解剂 (NH₄)₂SO₄ 5%。得到了在 12° DH 硬水中不发生絮凝以及在弱酸溶液中溶解的产品。张艳玲等^[3]采用硫酸作为氧化剂来改性不同地方的褐煤腐植酸, 改性后的褐煤腐植酸含量、抗硬水性能与对照组相比较均有不同程度的提高, 表现最好的黑龙江褐煤, 腐植酸含量提高了 3.2%, 抗硬水性能达到 14° DH。

表 1 原料煤硝酸氧化降解后生成腐植酸钾的凝聚限度

Tab.1 Cohesion limits of potassium humate after nitric acid oxidation degradation of raw coal mmol/L

原料煤	河南 风化煤	内蒙 风化煤	山东 风化煤	黑龙江 褐煤	山西 风化煤	贵州 风化煤	新疆 风化煤	河北 风化煤
活化前凝聚限度	3.7	3.8	3.5	10.3	2.8	4.4	3.6	4.1
活化后凝聚限度	3.8	3.9	3.5	10.8	2.8	4.5	3.7	4.2

此外, 将腐植酸钠溶液直接磺甲基化制备的水煤浆分散剂, 稳定性较好 (抗絮凝性较好), 虽然物料比中, 甲醛和 Na₂SO₃ 分别占比 40% 和 30%, 但工业应用是允许的^[13]。而扩大应用范围, 以风

化煤、褐煤、泥炭等为原料, 在碱性介质 [氢氧化钾 (KOH)] 中进行磺化或磺甲基化, 对含少量天然黄腐酸的腐植酸钾进行化学改性, 引入磺酸基 (-SO₃H) 或磺甲基 (-HSO₃H) 制成磺化腐植酸



钾, 提高腐植酸钾水溶性和反应活性的农业应用是否合适? 尤其是作为液肥, 有的直接注入菌菇类养殖, 就会出现甲醛超标的问题; 据生产企业介绍, 现在的磺甲基化腐植酸钾作为叶面肥的稀释倍数在 5000 ~ 7000 倍, 否则会出现作物叶片烧焦的问题, 它对作物的吸收问题没有数据证明。换个角度思考, 即使作为稀释后的叶面肥, 游离的甲醛含量没有超标, 但是该肥通过下雨、下雪等, 转移到江河湖泊, 转移到露天的养鱼池塘, 在鱼类水产中的积累是不容忽视的。从表 2 数据看, 磺甲基化腐植酸钾抗硬水性能(凝聚限度)很低。表 2 的凝聚限度数据虽然没有对应的腐植酸钾絮凝数据比较, 但磺甲基化改性可增加的凝聚限度极低。

表 2 某磺甲基化腐植酸钾的检测报告
Tab.2 Test report of a sulfonated potassium humate

项目	检测标准
总腐植酸 HA_{td} , 63.95%	GB/T 11957—2001
黄腐酸 FA_d , 55.25%	HG/T 5334—2018
钾 (K_2O) _d , 12.75%	GB/T 33804—2017
凝聚限度, 2.00 mmol/L	—
水分 M_{ad} , 20.20%	GB/T 212—1991

注: 测试时间为 2023 年 9 月 23 日。

2 抗硬水测定方法研究进展

抗硬水测定方法, 其实是一种定量的测定抗水中钙、镁离子的能力。因此了解水质硬度测定, 在该硬度水中放上一定浓度的腐植酸/黄腐酸产品, 就能了解该腐植酸/黄腐酸的抗硬水性能。目前水质硬度已有多种测定标准。(1) 锅炉用水 EDTA 测定法: 使用浓度为 0.01 mol/L 的 EDTA 为标准液, 铬黑 T 为指示剂。(2) 电位滴定法: 腐植酸/黄腐酸有颜色干扰, 可以采用电位滴定水溶液的硬度。该法规定了浓度范围, 超过范围需适当稀释, 电位滴定浓度范围是 0.25 ~ 10 mmol/L, 以钙、镁为基本单元, 根据 EDTA 的消耗值, 算出水的硬度值^[14]。

(3) 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)法: 实际也是测定水溶液中钙、镁离子的浓度, 再根据公式计算出水的总硬度。与 EDTA 测定法

测定结果的相对误差 <2.42%, 能满足监测分析的要求。可见, 腐植酸/黄腐酸的硬水测定比普通水溶液, 包括食品、农药标准用硬水的测定都要复杂些^[15]。(4) 流动注射可见分光光度法: 采用 IFIS-C 型智能流动注射进样器, 722N 可见分光光度计等, 测定饮用水和天然矿泉水的总硬度, 可通过蠕动泵实现连续测定, 这为食品级黄腐酸饮品的总硬度检测提供了参考。

腐植酸/黄腐酸抗硬水性能强弱的指标凝聚限度, 是评价腐植酸抗电解质絮凝能力的重要指标, 它的数值越大说明抗硬水性能越强。而腐植酸的 E_4/E_6 值(即在 465 nm 和 665 nm 波长处吸光度的比值)可评估腐植酸的分子量, E_4/E_6 值越大, 表示腐植酸分子量越小。故凝聚限度和 E_4/E_6 值也有良好参考借鉴价值^[4]。从目前中国腐植酸工业协会腐植酸质量检测中心(太原)给出的某磺甲基化产品的检测报告(表 2)看, 抗硬水性能是按照凝聚限度进行测定的。腐植酸的凝聚限度是指腐植酸碱溶液(5 mL, 0.02%)在 1 h 内凝聚时需要加入电解质(氯化钡或氯化钙)的最小毫克当量数。实验方法: (1) 准确称取样品 20 mg(准确到 0.0002 g, 按腐植酸含量计算), 溶解于 0.05 mol/L 的碳酸氢钠溶液中, 定容到 100 mL, 使浓度为 0.02%; (2) 同时配制系列浓度的电解质溶液; (3) 将配制的 0.02% 腐植酸溶液加到电解质溶液中, 在 1 h 内观察开始发生絮凝的浓度值。当初还没有建立测定标准, 上述方法也是腐植酸行业内通用的测定法^[16]。

目前企业采用的德国度(° DH)源于 GB 7477—1987《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》。该标准通过反应计算得出水的硬度。

计算方法: $C(\text{总硬度}) = C_1 V_1 / V_0$

其中: C_1 ——EDTA 二钠标准溶液的浓度, 单位: mol/L;

V_1 ——消耗 EDTA 二钠标准溶液的体积, 单位: mL;

V_0 ——试样体积, 单位: mL。

但是在测定腐植酸的抗硬水强度, 与絮凝法数据比较时, 是先配制不同德国度的硬水(表 3),



各取 10 mL 至试管内，再将絮凝法配制的腐植酸标准溶液滴至不同德国度硬水中，在 1 h 内絮凝的

试管既有了明确的德国度，又有了絮凝值，该比较法是通过 2 个标准值获得的。

表 3 德国度硬水的配制
Tab.3 Preparation of German degree hard water

名称	分子量	用量 (g)	稀释 (mL)	德国度 (° DH)
无水氯化钙	110.984	0.7927	1000	40.00
	110.984	0.6937	1000	35.00
	110.984	0.5946	1000	30.00
	110.984	0.4955	1000	25.00
	110.984	0.3964	1000	20.00
	110.984	0.2973	1000	15.00
	110.984	0.1982	1000	10.00
	110.984	0.0991	1000	5.00
	110.984	0.0480	1000	1.00

目前，腐植酸土壤调理剂化工行业标准（HG/T 5782—2020）还没有将抗硬水抗絮凝能力作为质量指标，而在山西煤炭化学研究所早年的抗硬水产品（表 4）应用中，李善祥等^[17]详细地比较化学降解工艺不同阶段得到的高活性黄腐酸、棕腐

酸的抗硬水性能，化学降解获得的高活性黄腐酸、棕腐酸抗硬水性能较不降解产品要好很多。但降解的高活性黄腐酸、棕腐酸采用自来水测定抗硬水性能，由于不同地区的自来水硬度有差异，测得的只是相对值。

表 4 降解黄、棕腐植酸的抗硬水性能^[17]
Tab.4 Resistance to hard water of fulvic acid and hyamatomelanin acid by degradation

样品名称	稀释倍数	外加抗絮凝剂 (降解样：抗絮凝剂)	抗硬水性能
云南 DFA ₁ + DFA ₂	1000 ~ 10000	—	7 d 无絮凝
云南 DFA ₁ + DFA ₂ + DHyA	1000 ~ 10000	—	7 d 无絮凝
霍林河 DFA ₁ + DFA ₂	1000 ~ 10000	—	7 d 无絮凝
霍林河 DFA ₁ + DFA ₂ + DHyA	1000 ~ 10000	—	7 d 无絮凝
桦川泥炭 DFA + DHyA	1000 ~ 10000	—	7 d 无絮凝
七台河 DFA ₁ + DFA ₂	1000 ~ 10000	—	7 d 无絮凝
七台河 DFA ₁ + DFA ₂	2000	1 : 0.5	3 d 无絮凝
山西灵石 DFA ₁ + DFA ₂	2000	—	3 d 无絮凝
晋城 FA*	2000	—	数秒絮凝
	2000	1 : 1	1 h 絮凝
旱地龙**	2000	—	10 min 絮凝

注：（1）DFA₁、DFA₂ 表示降解的黄腐酸，DHyA 表示降解的棕腐酸；* 晋城 FA 表示采用离子交换树脂法提取的黄腐酸，在数秒中絮凝了，说明没有经过降解，该黄腐酸的分子量相对大，即使通过离子交换树脂精制也不能改变抗硬水性能；** 旱地龙表示没有经过降解的腐植酸或黄腐酸产品。（2）采用实验室自来水。



图 1 先配制了标准硬水（没有 1000、2000 或者 10000 的稀释倍数制备腐植酸 / 黄腐酸的测试浓度），以 1% 的浓度点样（大大高于腐植酸凝聚限度指定的 0.02% 的浓度值），快速地絮凝了，此

时的水硬度为 $DH=22^{\circ}$ ，而点样浓度低于 0.02% 时，水硬度在 $50^{\circ} DH$ ，多天后仍不会絮凝。说明，同一标准硬水样品，加入腐植酸的浓度不同，腐植酸的凝聚限度不一样。



22° DH



50° DH

图 1 同一标准硬水不同样品浓度产生的测定偏差

Fig.1 Measurement deviation caused by different sample concentrations of the same standard hard water

表 5 为水的硬度的不同表示法对照表，而凝聚限度是在不用硬度水中的抗絮凝能力。因此，标准

硬度水的配制是腐植酸 / 黄腐酸抗絮凝能力测定的第一步。

表 5 水的硬度的不同表示法对照表^[18]

Tab.5 Comparison table of different representations of water hardness

德国度° DH 表示法	凝聚限度（0.02%）mmol/L 表示法
≤8° DH 的水称为软水	≤3 mmol/L 的水称为较软的水
8 ~ 16° DH 的水称为偏硬水	3 ~ 6 mmol/L 的水称为普通水
16 ~ 30° DH 的水称为硬水	6 ~ 8 mmol/L 的水称为较硬的水
30 ~ 50° DH 的水称为超硬水	10 mmol/L 以上的水称为高硬度的水

对照表 5，比较表 1、表 2 腐植酸 / 黄腐酸产品的硬水测定值以及要求，可以看出不同地区原料煤活化前后，抗絮凝性略有改变，但是数据显示黑龙江褐煤的凝聚限度为 10.3 ~ 10.8 mmol/L，可以抗高硬水；而相比表 2 的某磺甲基化腐植酸钾产品凝聚限度 2.0 mmol/L，只能应用于软水。

3 对腐植酸 / 黄腐酸抗硬水研究建议和展望

近些年，中国腐植酸工业协会在发挥腐植酸 / 黄腐酸的低碳环保效应，促进“碳达峰”“碳中和”

的技术交易，开展化肥减量、农药减量、土壤污染治理等行动方面做了很多引领工作。

2019 年 4 月 18 日协会发布了《关于举办“首届走进腐植酸水溶肥新时代论坛”的通知》（中腐协〔2019〕9 号），引起社会各界对腐植酸水溶肥的关注。2019 年第 3 期《腐植酸》杂志摘编了《含腐植酸水溶肥料》（NY 1106—2010）^[19] 和《水溶肥料 腐植酸含量的测定》（NY/T 1971—2010）^[20] 标准的主要内容，方便行业同仁参照执行，并指出未来《含腐植酸水溶肥料》标准应增加中量元素型产品技术指标和抗硬水指标，提高水不溶物

指标要求^[21]。

水质硬水测定、农药检测用硬水测定等的电位滴定法、ICP-OES 法、流动注射可见分光光度法等,如果测定腐植酸/黄腐酸的浓度较高,还需要微波消解预处理后,才能用仪器精准测定。流动注射可见分光光度法,适合于生产过程中抗硬水指标的连续化测定。腐植酸含有机质,因此用 ICP-OES 法等测定时需要预处理,可以认为腐植酸/黄腐酸的硬水测定比普通水溶液,包括食品、农药标准用硬水的测定都要复杂些。对于腐植酸/黄腐酸的抗硬水产品测定,还是采用与凝聚限度表征一致的德国度(°DH)测定法比较直观。该法既能与国际接轨,又能与国内早先的凝聚限度经典测定方法统一,从可持续发展的生态效益,多元开发抗硬水的腐植酸/黄腐酸类产品。让腐植酸/黄腐酸在工农业、食品医药大健康领域及“碳达峰”“碳中和”等可持续发展的生态领域中发挥更大的作用。

参考文献

- [1] Cooray T, Wei Y S, Zhong H, et al. Assessment of groundwater quality in CKDu affected areas of Sri Lanka: Implications for drinking water treatment[J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2019, 16(10): 1698.
- [2] 周忠平. 解决腐植酸抗硬水的途径[J]. 腐植酸, 2003 (3): 9 ~ 11.
- [3] 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 (18): 4 ~ 6.
- [4] 袁蕊, 王学江, 李峰. 风化煤氧化改性对其提取物腐植酸钾抗硬水性能影响[J]. 磷肥与复肥, 2018 (11): 4 ~ 6.
- [5] Бендерский Н С, Куделина О М, Ганцгорн Е В, et al. Фульвовая кислота — биологически активная добавка или лекарство?[J]. Кубанский Научный Медицинский Вестник /Kuban Scientific Medical Bulletin, 2020, 27(3): 78 ~ 91.
- [6] Timothy S M, Ròbert G, John R E, et al. A toxicological evaluation of a fulvic and humic acids preparation[J]. Toxicology Reports, 2020, 7: 1242 ~ 1254.
- [7] 刘康德. 抗硬水腐植酸钠投产[J]. 腐植酸, 1995 (1): 35.
- [8] 戴庆林. 抗硬水棕黄腐植酸农家赞一号肥效试验总结[J]. 腐植酸, 1998 (4): 26 ~ 29, 44.
- [9] 哈尔滨工程大学. 超强腐植酸抗硬水腐植酸钠(钾)的制备方法: CN200410043694.3[P]. 2010-08-04.
- [10] 仇保荣, 周忠平, 吴宝刚, 等. 抗硬水腐植酸-微量元素液肥对苗木生长的影响[J]. 腐植酸, 2003 (6): 19 ~ 21.
- [11] 杭波, 王小宇, 杨晓军, 等. 硝酸氧化对腐植酸钾抗硬水性能的影响[J]. 腐植酸, 2013 (2): 17 ~ 21.
- [12] 强鑫. 褐煤制备改性腐植酸钾水溶肥的研究[D]. 西北大学硕士学位论文, 2018.
- [13] 吴江. 腐植酸的化学改性及其对煤粒的分散性能研究[D]. 陕西科技大学硕士学位论文, 2019.
- [14] 施洪. 电化学分析法在测定水总硬度中的应用[J]. 化工管理, 2022, 35 (6): 21 ~ 23.
- [15] 顾琳, 李墨, 胡霜. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地下水总硬度[J]. 河南化工, 2021, 38 (2): 49 ~ 50.
- [16] 李善祥. 腐植酸产品分析及标准[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [17] 李善祥, 窦琇云, 晃兵, 等. 化学降解法生产高活性黄腐酸及棕腐酸新技术——抗硬水中性及酸性水溶煤基酸[J]. 腐植酸, 1998 (4): 39 ~ 41.
- [18] 郭小朵. 水硬度的测定及其对人类生活水平的影响[J]. 化工管理, 2021 (7): 48 ~ 49.
- [19] 中华人民共和国农业部. 含腐植酸水溶肥料: NY 1106—2010[S]. 北京: 中国农业出版社, 2011.
- [20] 中华人民共和国农业部. 水溶肥料腐植酸含量的测定: NY/T 1971—2010[S]. 北京: 中国农业出版社, 2011.
- [21] 中国腐植酸工业协会. 《含腐植酸水溶肥料》标准主要技术指标及腐植酸含量的测定[J]. 腐植酸, 2019 (3): 61 ~ 63.