

硝化反应对泥炭腐植酸反应性官能团的影响

田世明, 杜丽宏

(哈尔滨市农作物种子管理处 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要:系统分析了硝化条件对泥炭腐植酸中反应性官能团含量的影响,讨论了腐植酸反应性官能团在硝化反应中的变化规律. 研究表明,泥炭腐植酸的反应性官能团总酸性基和羧基在硝化反应中有较大幅度的增加,而酚羟基只是稍有增加. 醌基含量随氧化降解的程度先增加,在达到最大值后开始下降. 腐植酸中酚羟基大多处于多取代芳核上,不易被氧化. 醌基含量的增加是稠环芳烃被氧化的结果.

关键词:泥炭腐植酸; 硝化反应; 反应性官能团

中图分类号: S14-33

文献标志码: A

文章编号: 1007-2683(2010)01-0064-03

Effects of Nitrification Reaction on Reactive Functional Groups of Peat Humic Acid

TIAN Shi-ming, DU Li-hong

(Harbin Crops Seed Administrative Office, Harbin 150040, China)

Abstract: The effects of nitrification reaction on reactive functional groups of peat humic acid have been systematically analyzed, the change orderliness being discussed of reactive functional groups of peat humic acid with nitrification reaction. The results show that the reactive functional group and carboxyl of the peat humic acid in the nitrification reaction has a big range increase, but the phenolic hydroxyl group only has a little increase. Earlier the content of the quinone group was increased with the degree of oxidative degradation, it began to reduce when it reach to the max. The phenolic hydroxyl group in the humic acid mostly on the polysubstitution fragrant nucleus, oxidation was not easy. The increase of the quinone group is the result of the oxidation of the stiffcyclic aromatic hydrocarbon.

Key words: peat humic acid; nitrification reaction; reactive functional groups

0 引 言

腐植酸是一类有重要生物功能,成分复杂的物质,主要来源有风化煤、褐煤和泥炭. 腐植酸可以促进植物代谢过程,具有提高植物生长过程的多种酶活性,提高叶绿素含量,提高植物抗旱、抗冻、抗病能力,改善作物品质等多方面的作用^[1-7]. 腐植酸的生

物功能随原料来源不同和分子量的不同而异. 一般而言,腐植酸的分子量越小,生物活性越高. 在各种不同来源的腐植酸中泥炭腐植酸活性最高. 硝基腐植酸比泥炭腐植酸有着更强的生物活性,因而引起人们的广泛重视^[8-9]. 关于硝基腐植酸的制备工艺、生物活性、分子量以及理化性质等已经有一些研究报道^[10-11],但对泥炭硝基腐植酸分子结构特性的研究未见详细、系统的研究工作报道.

硝化反应无疑会使腐植酸的结构发生变化,而这种变化应是硝基腐植酸具有较强生物活性的根本原因.本文对硝基腐植酸的结构特性进行了系统的研究,得出了腐植酸反应性官能团在硝化反应中的变化规律.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

腐植酸:桦川泥炭腐植酸;
其余所用试剂均为市售分析纯级.

1.2 腐植酸的硝化

1.1.1 硝酸浓度的影响

硝酸浓度分别为 5%,10%,20%,30%,40%,50%,70%. 具体操作如下:

将一定浓度的硝酸溶液与泥炭腐植酸以 2:1 的浴比混合,回流反应时间为 90 min,冷却,过滤,水洗,至 pH=4,然后在 80 ℃ 下真空干燥,得产品.

1.1.2 反应时间的影响

硝酸浓度分别为 5% 和 70%,反应时间分别为 30,90,180,240 min,其他具体操作同上.

2.2.3 反应性官能团测定

总酸性基、羧基、酚羟基含量及 E_4/E_6 值按文 [6] 规定的方法测定. 羰基、醌基含量按文 [7] 规定的方法测定.

2 结果与讨论

考察了 5%,10%,20%,30%,40%,50% 和 70% 硝酸浓度对泥炭腐植酸总酸性基、羧基、酚羟基、醌基、以及 E_4/E_6 值的影响,不同硝酸浓度对硝化反应产物中反应性官能团含量的影响列见表 1.

表 1 不同硝酸浓度对硝化反应产物中反应性官能团含量的影响

单位:(mmol/g)					
硝酸浓度/(%)	总酸性基	羧基	酚羟基	醌基	E_4/E_6
0	5.05	3.39	1.17	2.24	2.04
5	5.36	4.04	1.28	2.60	4.14
10	5.44	4.26	1.41	2.76	4.71
20	5.86	4.48	1.48	4.12	4.89
30	6.03	4.60	1.51	3.66	5.02
40	6.13	4.63	1.56	3.64	5.11
50	6.30	4.71	1.66	3.61	5.28
70	6.77	4.89	1.78	2.56	5.69

注:硝化反应条件为回流 90 min.

与此同时,还考察了不同硝化反应时间 30,90,180 和 240min 对泥炭腐植酸总酸性基、羧基、酚羟基、醌基、以及 E_4/E_6 值不同程度的影响,硝酸浓度分别为 5% 和 70%. 不同硝化反应时间对泥炭腐植酸硝化产物中反应性官能团含量的影响见表 2.

表 2 不同硝化时间产物中反应性官能团含量

单位:(mmol/g)						
反应时间/min	硝酸浓度	总酸性基	羧基	酚羟基	醌基	E_4/E_6
30	5%	5.22	3.96	1.18	2.37	3.55
90		5.36	4.04	1.28	2.61	4.14
180		5.58	4.13	1.42	2.82	4.31
240		5.40	3.96	1.38	1.99	4.29
30	7%	5.88	4.38	1.46	3.13	5.47
90		6.77	4.89	1.78	2.56	5.69
180		6.96	5.15	1.82	2.10	6.69
240		4.82	3.56	1.19	1.84	6.30

注:泥炭腐植酸与硝酸浴比为 1:2.

从表 1 的实验研究结果可以看出,硝化反应对泥炭腐植酸分子中反应性官能团总酸性基、羧基、酚羟基、醌基含量的影响较大.总酸性基随硝酸浓度的增加而增加,但随反应时间的变化却是先增加后下降.分析这一结果产生的原因,合理的解释认为泥炭腐植酸的硝化过程中一个重要的反应就是氧化反应,首先是腐植酸分子中芳核的侧链或桥碳原子被氧化,此时总酸性基(主要是羧基)含量不断增加.达到一定程度后,开始发生芳香酸的脱羧反应,结果使羧基含量下降.

在硝化过程中酚羟基含量略有增加,这与酚羟基的化学性质有些矛盾.因为在泥炭腐植酸的结构基元中,酚羟基是最容易被氧化的基团之一,所以在硝化过程中酚羟基的含量应不断减少.实验事实表明,腐植酸中的酚羟基是处于多取代芳核上的“惰性”酚羟基,这可以从酚羟基的氧化机理中得到证实.在硝化过程中,酚羟基的氧化是按图 1 的途径进行的.

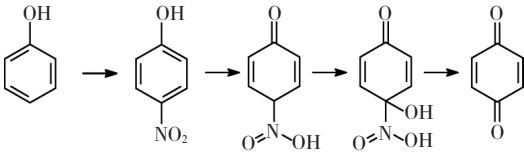


图 1 苯酚硝酸氧化历程示意图

研究结果还表明,邻硝基酚经历类似图 1 的机理得到邻苯醌.

从机理的分析可以看出,在硝化条件下,酚羟基的氧化首先是从邻对位开始的.如果邻对位已有其

它基团存在,则不能发生氧化反应.另外在硝化反应过程中,氧化降解使泥炭腐植酸的部分易氧化,被氧化为小分子进入溶液,使其质量不断下降,这样,相对稳定的酚羟基含量就呈缓慢上升趋势.

从表1和表2可以看出,硝化反应过程中醌基的变化幅度最大.在硝酸浓度20%,反应时间90 min条件下达到最大值4.12 mmol/g,但随着反应时间的延长和硝酸浓度的下降,它的含量也急剧下降.这一结果与腐植酸的特殊结构密切相关.醌基的生成主要有两个途径,一是酚羟基的氧化,二是稠环芳烃的氧化.由于酚羟基在硝化过程中的含量并未下降,可以得出这样的结论:泥炭腐植酸硝化过程中醌基的增加主要是由稠环芳烃的氧化引起的,如图2所示.

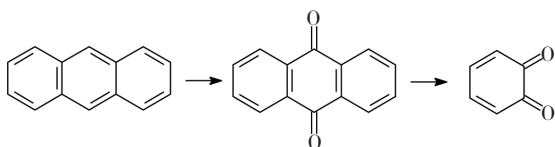


图2 稠环芳烃的氧化示意图

在硝化过程中随着反应时间的延长和硝酸浓度的增加,醌基含量在达到最大值后开始减少,而羧基含量不断上升的主要原因就是稠环芳烃氧化得到的醌基可以进一步氧化降解得到羧酸.另外,图2给出的反应历程也是腐植酸氧化降解的主要途径.

从表1和表2的实验结果可以看出, E_4/E_6 值总是与硝化反应条件的强度增加同步增加,说明泥炭腐植酸的分子量是不断降低的,这是氧化降解的原因.

3 结 论

1) 泥炭腐植酸的反应性官能团中总酸性基和羧基在硝化反应中有较大幅度的增加,而酚羟基只是稍有增加.醌基含量随氧化降解的程度先增加,在

达到最大值后开始下降.在研究条件下达到最大值的硝化条件为硝酸浓度20%,反应时间90 min,醌基含量为4.12 mmol/g.

2) 从实验结果可以推断出,腐植酸中酚羟基大多处于多取代芳核上,不易被氧化.

3) 醌基含量的增加不是由于酚羟基的氧化,而是稠环芳烃被氧化的结果,醌基含量的变化直接与氧化降解的程度有关.

参 考 文 献:

- [1] 徐冰, 邵日晶, 尹同波, 等. 活性腐植酸复合肥料对水稻产量和品质的影响 [J]. 辽宁农业科学, 2009, (3): 16-19.
- [2] 刘兰兰, 史春余, 万勇善, 等. 腐植酸和氨基酸肥料对花生生长和产量的影响 [J]. 山东农业科学, 2007, (1): 67-68.
- [3] 段春华, 邢尚军, 刘方春, 等. 腐植酸肥料对菠菜产量及品质的影响 [J]. 山东农业科学, 2007, (3): 85-87.
- [4] 李仲谨, 李铭杰, 王海峰, 等. 腐植酸类物质应用研究进展 [J]. 化学研究, 2009 (20): 103-107.
- [5] 李威, 邹立壮, 朱书全, 等. 腐植酸肥料应用新进展 [J]. 中国农资, 2006 (1): 56.
- [6] 薛世川, 刘秀芬, 邓景华. 施用腐植酸复合肥料对小麦抗旱防衰能力的影响及其机理 [J]. 中国生态农业学报, 2006 (1): 139-141.
- [7] 蒋庆筠. 腐植酸类物质的生产与应用 [J]. 天津化工, 1989 (3): 42-44.
- [8] STEVENSON F J 著. 腐殖质化学 [M]. 夏荣基, 等译. 北京: 北京农业大学出版社, 1994: 101-110.
- [9] 李文光. 优质矿物肥料泥炭在农业上的利用与研究 [J]. 化工矿产地质, 2002 (6): 115-118.
- [10] UKRAINCZYK L, A. Humic Acid Primi Sulfuron Sorption on Minerals and Soil [J]. Soil Science Society of America, 1996, 60: 460-467.
- [11] CELI L, NEGRE M, GENNARI M. Adsorption of the Herbicide Acifluorfen on Soil Humic Acids [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1996, 44: 3388-3392.

(编辑: 付长缨)