

青口贝壳和生蚝壳提取腐殖酸的研究进展

杨 思

广州市华测检测认证技术有限公司 广州市黄埔区 510555

摘 要: 本文选用青口贝壳、生蚝壳提取腐殖酸的研究进展。阐述了研究背景与意义; 探讨其发展前景, 分析了该技术在未来的潜在应用与拓展方向; 系统解析了提取机理, 涵盖吸附作用与离子交换机制; 总结了不同贝壳种类、处理条件等因素对腐殖酸提取效果的影响, 为污水资源化利用及相关领域的研究与实践提供参考资料。

关键词: 提取; 腐殖酸

1. 绪论

1.1 研究背景

腐殖酸是一种广泛存在于土壤、水体沉积物和有机废弃物中的天然有机大分子物质, 具有复杂的化学结构和丰富的官能团, 在土壤肥力提升、生态环境修复以及农业可持续发展等方面都扮演着关键角色^[1]。在农业领域, 腐殖酸能够改良土壤结构, 增强土壤保水保肥能力, 促进植物对养分的吸收, 提高农作物产量和品质。随着现代农业的发展以及人类活动对自然生态系统的影响, 大量富含腐殖酸的有机物料被不合理利用或废弃。水体中的腐殖酸会产生令人不适的色泽与气味, 同时它可以吸附和络合有毒有机物和重金属离子^[2], 治理水体中的腐殖酸污染变得困难。因此, 从废水中提取腐殖酸对于实现污水资源化利用具有重要的现实意义, 也能为废水的处置提供新视角^[3]。

贝壳作为渔业加工的主要副产物, 来源广泛且产量巨大^[4]。其主要成分为碳酸钙, 具有独特的物理化学性质, 如较大的比表面积和良好的吸附性能等。近年来, 将贝壳废弃物进行资源化利用的研究受到关注。利用贝壳回收腐殖酸, 一方面可以有效解决贝壳废弃物的处置难题, 减少其对环境的不良影响^[5]; 另一方面能够实现腐殖酸资源的高效回收与再利用, 变废为宝, 为农业和环境领域提供一种可持续的、绿色的解决方案^[6]。

2. 发展前景

2.1 环保与资源回收双重效益

随着环保意识的增强和资源循环利用理念的推广, 利用贝壳提取腐殖酸技术有望在污水处理行业得到更广泛的应用。该技术能够将污水中的腐殖酸有效回收, 减少了有机

污染物的排放, 同时将废弃贝壳转化为有价值的资源, 实现了废弃物的减量化和资源化, 具有环保与资源回收的效益。在未来的污水处理厂升级改造或新建项目中, 可考虑将贝壳提取腐殖酸工艺纳入整体工艺流程, 提高污水处理的综合效益。

2.2 新型材料研发

腐殖酸本身具有独特的物理化学性质, 可作为原料进一步开发新型材料。例如, 与纳米材料复合制备具有高效吸附性能的复合材料, 用于环境污染物的深度处理; 或者与高分子材料共混, 制备功能化的聚合物材料, 应用于农业、医药等领域。贝壳经过提取腐殖酸后的剩余残渣, 其主要成分碳酸钙也可进行二次开发, 如制备生物活性材料、建筑材料添加剂等^[4], 进一步拓展了贝壳资源的综合利用价值, 为新型材料研发领域提供了丰富的资源和创新思路。

2.3 农业可持续发展

在农业领域, 腐殖酸作为土壤改良剂和肥料增效剂的应用前景广阔。利用贝壳提取的腐殖酸具有天然、环保、成本低等优势, 可大规模应用于土壤改良和农作物种植。通过长期施用, 能够改善土壤结构, 增加土壤有机质含量, 提高土壤保水保肥能力, 促进土壤微生物活性, 减少化肥使用量, 从而实现农业的可持续发展^[5]。

3. 机理

3.1 吸附作用

3.1.1 静电引力

贝壳表面的碳酸钙晶体在水溶液中会发生解离, 产生钙离子(Ca^{2+})等阳离子, 带有一定的正电荷。而腐殖酸分子在不同的pH值条件下会发生解离, 呈现出不同的带电状

态。当溶液 pH 值低于腐殖酸的羧基解离常数 (pKa) 时, 腐殖酸分子主要以分子形式存在, 略带正电荷或呈电中性; 当 pH 值高于 pKa 时, 羧基大量解离, 腐殖酸分子带负电荷。因此, 在适当的 pH 值条件下, 贝壳表面的正电荷与腐殖酸分子的负电荷之间会产生静电引力, 促使腐殖酸分子向贝壳表面靠近并吸附。

3.1.2 氢键作用

腐殖酸分子中的羧基、酚羟基等官能团能够与贝壳表面的羟基 (-OH) 或水分子形成氢键。这种氢键作用在吸附过程中起到了辅助作用, 增强了腐殖酸分子与贝壳之间的相互作用力, 使得腐殖酸更易于吸附在贝壳表面或内部孔隙中。即使在静电引力较弱的情况下, 氢键作用也能维持一定的吸附稳定性^[8]。

3.1.3 范德华力

腐殖酸分子与贝壳表面之间还存在范德华力, 这种分子间作用力虽然相对较弱, 但在整个吸附过程中也起到了一定的作用。范德华力的大小与分子间的距离、分子的极性和极化率等因素有关。由于腐殖酸分子结构复杂且具有一定的极性, 与贝壳表面的碳酸钙晶体及其他成分之间会产生范德华力, 促进了吸附的发生。尤其是在吸附初期, 当腐殖酸分子靠近贝壳表面时, 范德华力能够使分子初步附着在贝壳表面, 为后续更强的静电引力和氢键作用的形成创造条件。

3.2 离子交换

贝壳中的碳酸钙在水溶液中存在一定程度的溶解平衡, 钙离子 (Ca²⁺) 会溶解到溶液中, 同时溶液中的其他阳离子也可能与贝壳中的钙离子发生交换。腐殖酸分子在溶液中解离出氢离子 (H⁺), 当贝壳与腐殖酸溶液接触时, 腐殖酸分子的氢离子与贝壳中的钙离子发生离子交换反应。反应式

可表示为: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HA} \rightarrow \text{CaA}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ (HA 为腐殖酸分子)。通过离子交换, 腐殖酸分子以钙盐的形式被固定在贝壳表面或内部孔隙中, 实现了腐殖酸的提取。离子交换容量与贝壳的组成、结构以及处理条件 (如温度、溶液离子强度等) 密切相关。一般来说, 贝壳的比表面积越大、孔隙结构越丰富, 离子交换的活性位点就越多, 离子交换容量也就越大^[9]。

4. 测试步骤

4.1 碳酸钙含量测试

1. 清洗: 将贝壳放入清水中浸泡, 以去除表面的泥沙和杂质。

2. 烘干: 清洗后的贝壳进行烘干处理, 确保贝壳中的水分完全蒸发。

3. 破碎: 烘干后的贝壳用破碎机进行破碎。后通过筛网进行筛选, 以确保颗粒大小符合要求。

参照 GB/T 19281-2014《碳酸钙分析方法》, 测定贝壳颗粒中的碳酸钙含量。

4.2 扫描电镜

在样品盘上涂抹导电胶, 然后涂上适量样品, 经过溅射仪沉积金属薄膜后, 胶面将固定样品, 使用扫描电子显微镜进行扫描分析。

4.3 热重测试

测样品进行如干燥处理, 以去除样品中的水分和气体, 确保实验结果的准确性。准备待测样品, 将其均匀分布在坩埚底部。将样品坩埚放置于 TG 仪器的样品室中。程序控温, 升至设定温度, 并在此温度下保持一定时间。

5. 结果分析

5.1 不同处理方式下贝壳的碳酸钙含量

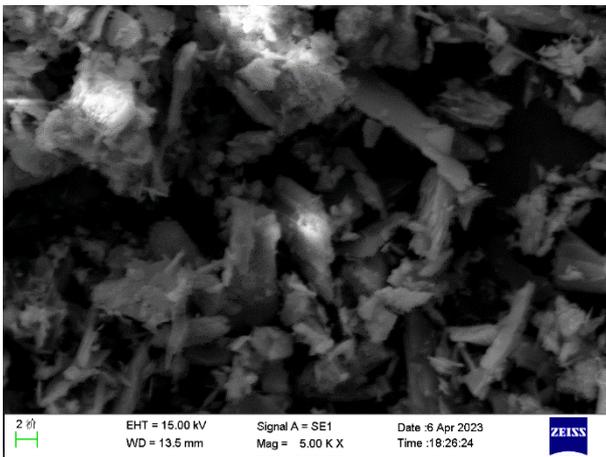
表 1 为不同处理方式生蚝壳、青口贝壳碳酸钙含量比对

	生蚝壳 (煅烧后)	粉状生蚝壳	粒状生蚝壳	粉状青口贝壳	粒状青口贝壳	青口贝壳 (煅烧后)
CaCO ₃ %	87.52	82.93	85.48	77.74	79.56	82.16

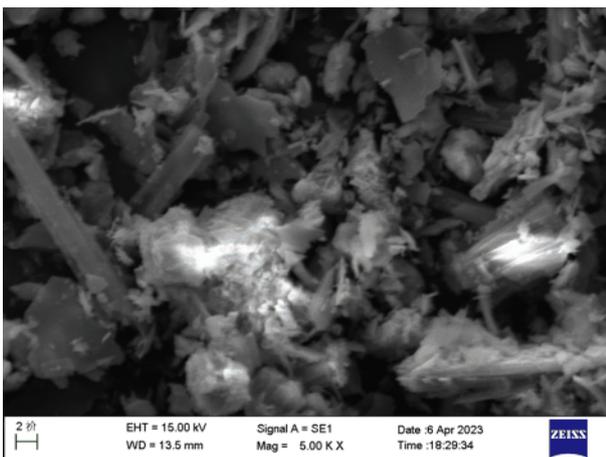
贝壳主要由碳酸钙组成, 高温煅烧的反应过程有利于碳酸钙的留存和富集, 贝壳高温煅烧时主要发生的化学反应是碳酸钙的分解反应。在这个过程中, 贝壳中的有机物等杂质会在高温下被氧化分解或者挥发掉。贝壳中可能含有少量的蛋白质、糖类有机杂质。这些有机杂质在高温煅烧时会发生燃烧反应, 变成二氧化碳和水等物质逸出。而碳酸钙在高温下分解产生的氧化在固体产物中, 煅烧后的产物暴露在空

气中时, 发生反应, 使得碳酸钙的相对含量进一步提高。同时, 高温煅烧还可以去除贝壳中的一些水分等易挥发成分, 减少了其他非碳酸钙成分的比例, 从而使碳酸钙在剩余物质中的含量相对变高。

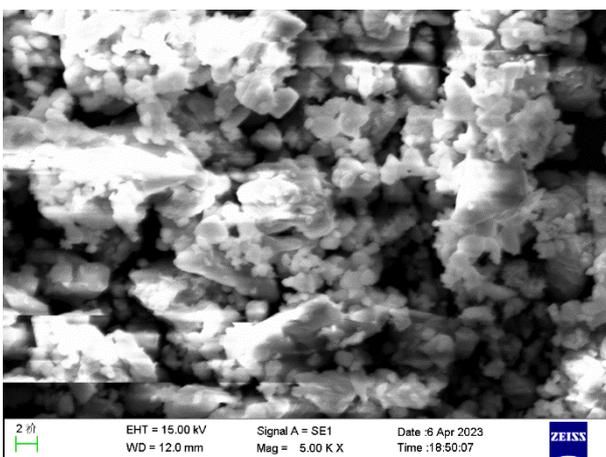
5.2 贝壳扫描电镜分析



(a) 青口贝表面形态



(b) 生蚝壳表面形态



(c) 碳酸钙表面形态

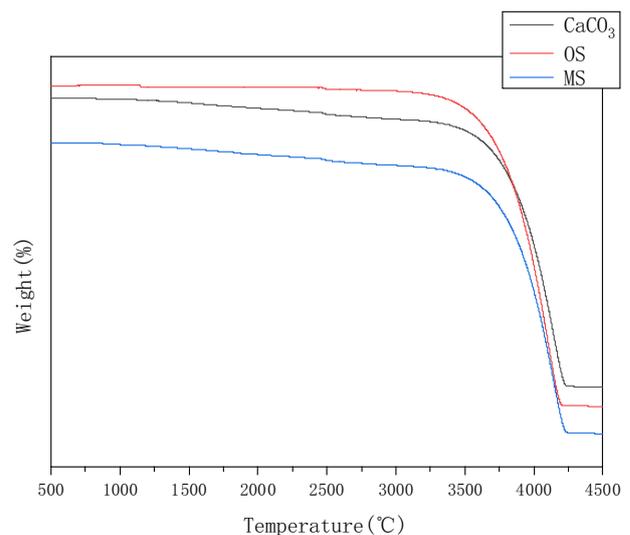
青口贝表面呈现出不规则的形状，青口贝表面的部分微孔接近圆形或椭圆形，其分布相对较为分散，在贝壳表面

的不同区域都有出现，在某些部位可能会相对密集一些，还存在一些多边形的微孔，它们相互连接或与圆形、椭圆形微孔交错分布，多种形状的组合或贝壳表面的局部变化而形成的独特形状，其大小和分布也没有明显的规律可循。

由于生蚝壳的主要成分是钙碳酸盐，含有少量有机物质，所以生蚝壳表面晶体形态多样，呈不规则的立方状，有棱柱状、短柱状和不规则形状，生蚝壳表面的微孔结构则缺乏一致性，由图还可以看出生蚝壳呈多层重叠结构形成了复杂的微孔网络，生蚝壳表面的微孔结构则缺乏一致性。

碳酸钙通常颗粒细腻，质地均匀，松散。在扫描电镜下观察，其颗粒边缘清晰，表面光滑。三者共同的特点都具有纳米级微孔结构，能满足实验的需求，所以选用生蚝壳或青口贝壳替代碳酸钙进行水体中腐殖酸提取率的实验是可行的。

4.3 热重结果分析



从图2-1中可见，碳酸钙与青口贝壳、生蚝壳的热重曲线相似。失重过程分为3个阶段，第一阶段室温至600℃，由于生蚝壳表面除了有碳酸钙和水分以外，还含有微量元素，例如铜、镁、钾、磷、铁和锌，所以在高温下，这些元素随着温度的升高，此时样品中的水分，有机质在高温中分解，在第二阶段，主要发生钙盐类物质的分解；而在第三阶段，不会再发生明显的失重，说明分解反应已经结束。

由于分析纯碳酸钙中主要成分是碳酸钙，所以失重曲线较为陡峭，在约600℃时碳酸钙开始分解失重，至750℃时热重曲线趋于平缓。所以碳酸钙与生蚝壳热重曲线有相似

的规律,所以选用生蚝壳替代碳酸钙进行水体中腐殖酸提取率的实验是可行的。

6. 结论

6.1 贝壳种类对提取效果的影响

不同种类的贝壳由于其组成结构、微观形貌和物理化学性质的差异,对腐殖酸的提取效果存在显著不同。生蚝壳通常具有层状结构,内部孔隙较为发达,且碳酸钙晶体的结晶度和纯度相对较高,使贝壳在吸附和离子交换过程中具有较大的优势。贝壳表面的官能团分布和电荷特性不同,对腐殖酸的吸附选择性和吸附动力学过程有一定的差异。生蚝壳的结构相对较为致密,但其表面结构不平整,在预处理过程中需要更加注重有机质的去除,以充分发挥其碳酸钙成分对腐殖酸的提取作用。

6.2 预处理方式对提取效果的影响

贝壳的处理方式对腐殖酸的提取效果起着关键作用。粉碎处理能够减小贝壳的粒径,增加其比表面积,从而提高吸附和离子交换的效率。通过高温煅烧,贝壳中的有机质被去除,碳酸钙发生分解,形成具有更大比表面积和更多活性位点的氧化钙(CaO)。煅烧温度和时间是影响煅烧效果的重要因素。一般来说,适当提高煅烧温度和延长煅烧时间能够增加贝壳的活性,但过高的温度和过长的时间可能会导致贝壳烧结,降低其活性。研究发现,在600–800°C的煅烧

温度范围内,贝壳对腐殖酸的提取效果较好。酸处理可以使贝壳表面的碳酸钙部分溶解,形成更多的孔隙和活性位点。

参考文献:

- [1] 王亚军,马军. 水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展[J]. 腐殖酸,2013(1):1.
- [2] 田中·粒径分馏奥德里奇腐殖酸的官能团及反应活性[J]. 热化学学报,2012,532:60–64.
- [3] 李威,邹立壮,朱书全. 近十年腐殖酸应用研究综述[J]. 腐殖酸,2006,30(3):3
- [4] 吕伟东,杨俊佳,王桥山,等. 一种提取制备泥炭黄腐殖酸的方法和药物应用:.
- [5] 卢静,朱琨,赵艳锋,等. 腐殖酸在提取水体和土壤中有有机污染物的作用[J]. 环境科学与管理,2006(8):4.
- [6] 张亚锋,雷俊,郑晓坤,等. 珠海牡蛎养殖业现状初步调查分析和思考[J]. 水产科技,2010(5):3.
- [7] 苗建银,赵海培,李超柱,等. 牡蛎壳的开发利用[J]. 水产科学,2011,30(6):4.
- [8] 张琪,张益霞,薛彩丽,等. 海蛎壳生物质资源再利用的研究进展[J]. 中国生物工程杂志,2022,42(11):14.
- [9] 任刚,崔福义. 用吸附工艺提取饮用水中阴离子表面活性物质的研究实验[J]. 高技术通讯,2006,11(6):88–93.