



分子模拟在腐植酸领域中的应用

彭敬贤 芮玉兰 吴博涵 孙晓然*

华北理工大学化学工程学院 唐山 063210

摘要: 腐植酸 (HA) 是一种复杂的天然有机高分子混合物, 广泛存在于土壤、水体和沉积物中, 凭借其独特的物理化学性质在工业、农业、环保和医药等领域展现出巨大的应用潜力。本文综述了分子模拟技术在 HA 研究中的应用进展, 概述了 HA 的结构与性质, 详细介绍了量子化学计算、分子动力学模拟和蒙特卡罗方法等分子模拟技术在 HA 结构解析、性质研究、环境治理及农业应用中的实践成果。同时, 对分子模拟技术面临的挑战和未来发展的趋势进行展望, 着重强调了提高计算效率、开发更精确模拟方法和跨学科研究的重要性, 为推动腐植酸领域的深入研究与应用提供理论参考。

关键词: 腐植酸; 分子模拟; 结构解析

中图分类号: TQ314.1 文章编号: 1671-9212(2025)03-0001-13

文献标识码: A DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2025.03.001

Research and Application of Molecular Simulation in the Field of Humic Acid

Peng Jingxian, Rui Yulan, Wu Bohan, Sun Xiaoran*

School of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210

Abstract: Humic acid (HA) is a complex mixture of organic polymers formed by natural, and exists widely in soil, water and sediment. HA exhibits significant application potential in industry, agriculture, environmental protection and medicine due to its unique physicochemical properties. The application progress of molecular simulation technologies in HA studies, the structures and properties of HA were both summarized, the practical achievements of molecular simulation techniques such as quantum chemistry calculation, molecular dynamics simulation and Monte Carlo method in structural analysis, property research, environmental remediation and agricultural application of HA were introduced in detail. Furthermore, the challenges and future trends of molecular simulation technology were discussed, emphasizing the importance of improving computational efficiency, developing more accurate simulation methods, and promoting interdisciplinary research to advance the theoretical understanding and practical utilization of HA.

Key words: humic acid; molecular simulation; structural analysis

在当今世界, 随着科学技术的不断进步, 分子模拟技术已成为研究复杂有机分子结构与性质的重要工具。在腐植酸 (HA) 研究领域, 分子模拟技术的应用日益广泛。HA 是一种广泛存在于自然界

中的天然有机高分子混合物, 以其独特的结构和性质在环境、农业、工业、医药等多个领域展现出巨大的应用潜力。然而, 由于 HA 分子结构的复杂性和高度异质性, 传统分析技术难以全面揭示其详细

[收稿日期] 2025-03-20

[作者简介] 彭敬贤, 男, 2000 年生, 硕士研究生, 主要研究方向为精细化学品合成, E-mail: pjx1219@foxmail.com。

* 孙晓然, 女, 教授, E-mail: xiaoranhb@sohu.com。

的结构和功能。因此，分子模拟技术以其强大的理论计算和动态模拟能力，成为破解 HA 结构与功能奥秘的关键利器。

本文综述了分子模拟技术在腐植酸领域的研究与应用进展，概述了 HA 的结构与性质，重点介绍了量子化学计算、分子动力学模拟和蒙特卡罗方法在 HA 结构解析与性质研究中的具体应用。同时，文章探讨了分子模拟技术在环境治理和农业中的应用案例，并对该技术的挑战与未来发展趋势进行了剖析和展望，旨在从多维度为读者呈现分子模拟技术如何推动 HA 研究向纵深发展，助力相关领域的科研创新与技术突破。

1 腐植酸的结构与性质

HA 由动植物残体经一系列地球物理、化学作用和微生物分解而形成，广泛存在于土壤、水体和沉积物等自然环境中。根据来源不同，可将其主要分为矿物源 HA 和生物质 HA^[1]，其中矿物源 HA 包括从泥炭、褐煤和风化煤等天然矿物中提取的 HA，生物质 HA 则包括由农作物、农业废弃物、动物粪便、木材及其加工边角料等生物质通过微生物分解和发酵形成的 HA^[2]。

HA 是一种分子结构高度复杂的高分子有机

物，其分子量约在 0.3 ~ 100 kDa 之间，主要由碳、氢、氧和氮等元素组成。HA 分子可被视为以芳香环为核心，含有大量活性官能团，如羧基、醇羟基、酚羟基、甲氧基、胺基、羰基和醌基等，这些活性官能团赋予了 HA 独特的化学活性与反应特性，形成了高度分支性且不对称的非均一脂肪-芳香族大分子有机弱酸混合物。然而，HA 与其他大分子（如蛋白质、多糖和脂质）不同，其分子式并不规则，难以用单一的化学结构式表示，其组成和化学结构由于来源、形成环境和年龄等因素的不同存在较大差异。尽管 HA 的具体分子结构尚未完全清楚，但其相似的二维和三维结构模型已有众多研究者进行了相关研究，其中 Stevenson^[3]、Davies 等^[4]、Niederer 等^[5] 分别构建的 3 种不同的 HA 模型获得了较高的认可度（图 1 ~ 图 3）。

HA 结构的多样性造就其物理化学性质的多样性，使其具有良好的亲水性、络合能力、离子交换能力和吸附能力等，进而在工业、农业、环境和医药等领域均具有广阔的应用前景。例如，在 HA 分子结构中，羟基属于亲水部分，而脂肪链和芳香环则属于疏水部分，这种两亲性特征使其在中性至酸性条件下形成类胶束结构，进而使其能够在农业、污染修复、医药和制药等领域发挥积极作用^[6]。

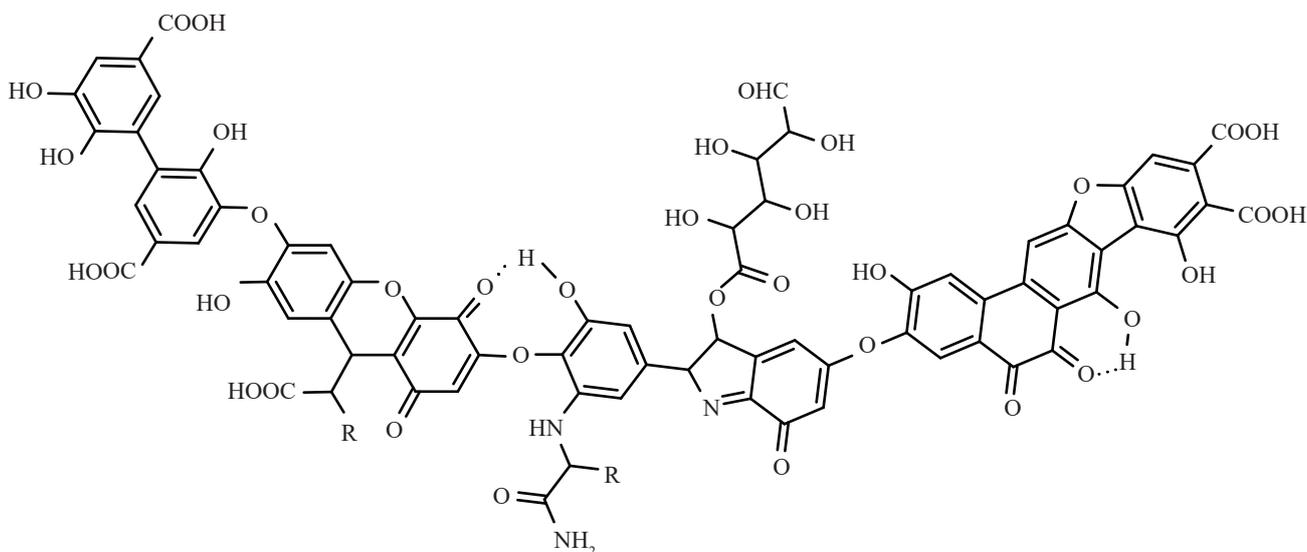


图 1 Stevenson 构建的 HA 模型^[3]

Fig.1 HA model built by Stevenson^[3]

但量子力学计算需要大量的计算资源和时间，对于复杂的 HA 大分子体系，计算能力往往会受到限制。为了降低计算难度，通常需要进行一些近似处理，但这可能会影响计算结果的准确性，特别是对于一些复杂的体系，单一量子力学方法可能难以完全准确地描述。

2.2 分子动力学在 HA 研究中的应用

分子动力学 (molecular dynamics, 简称 MD) 是一种基于牛顿力学的模拟方法，它通过对运动方程进行数值积分，产生体系的连续构型，进而得到所有原子的运动轨迹。MD 模拟可以揭示分子运动的客观规律，预测体系未来的位置、速度和动能。具体而言，MD 模拟通过模拟原子或分子在给定势能面上的运动，研究分子体系的动态行为和热力学性质。

在 HA 研究领域，MD 的应用主要是模拟 HA

分子与周围环境的相互作用，以及 HA 在溶液中的构象变化和动力学行为。通过 MD 模拟，可以研究 HA 的溶解性、分散性以及与其他分子的相互作用过程等。Ai 等^[9]利用 MD 模拟技术研究不同 pH 条件下，金属离子溶液中 HA 的凝聚机制 (图 4)。研究分析了最大聚集尺寸、径向分布函数、分子间相互作用能和氢键形成等参数，以定性表征 HA-金属复合物的凝聚过程。模拟结果显示，HA 的凝聚行为显著依赖于环境 pH 条件：在中性 pH 下，金属离子种类起主导作用，其中重金属离子更易与 HA 形成稳定的配合物，其促凝聚能力显著强于普通金属离子；而在低 pH (酸性) 环境中，HA 的凝聚则主要依靠氢键等弱相互作用来维持。这一研究不仅揭示了 pH 和金属离子类型对 HA 凝聚行为的协同调控机制，也凸显了 MD 在解析复杂环境体系中 HA 分子相互作用动态过程的独特优势。

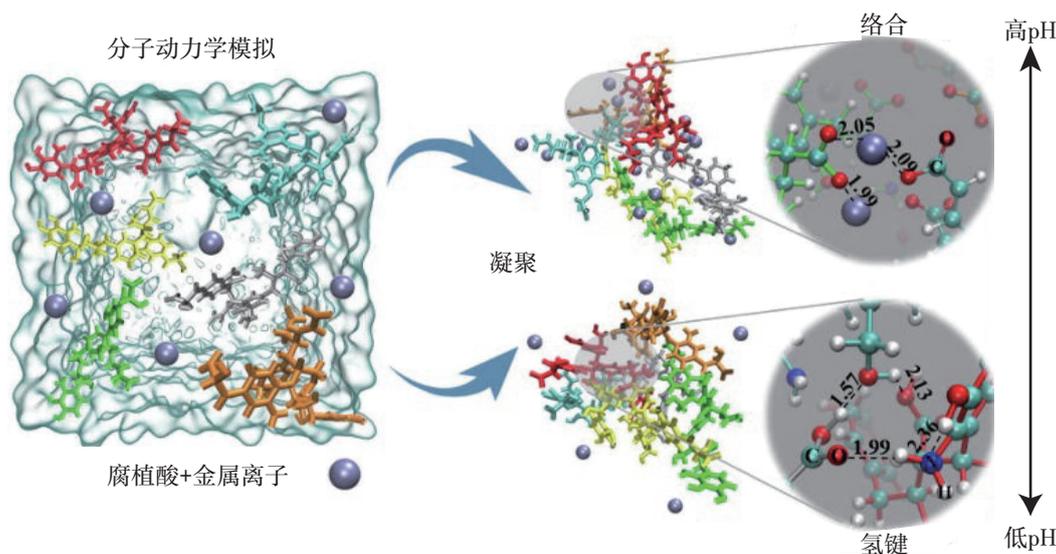


图 4 不同 pH 条件下金属离子溶液中 HA 的凝聚机制^[9]

Fig.4 HA coagulation mechanism in metal ion solution under different pH conditions^[9]

在 HA 研究与应用中，MD 能够探究 HA 与其他分子或离子之间的相互作用，包括范德华力、静电相互作用等多种分子间作用力，为从微观层面理解 HA 提供了有力支撑。Lan 等^[10]使用 GROMACS 5.1.5 软件包中的 GROMOS 力场进行 MD 模拟，分别研究了刚性黄腐酸 (FA) 和柔性 FA 与氧化石墨烯协同作用下对铈酰离子的吸附机

制 (图 5)。在模拟过程中，通过伞形取样技术评估系统的自由能变化，计算势能平均力以评估吸附过程中的自由能变化情况，研究发现柔性 FA- 铈酰离子- 氧化石墨烯三元复合物具有更高的结合能，更有利于吸附。同时，通过非共价相互作用分析，利用电子密度和减少密度梯度等手段，揭示了刚性与柔性 FA 分子在吸附过程中与铈酰离子的相互作



用差异,从微观角度深入理解了吸附过程的本质。Song 等^[11]使用分子模拟技术设计并优化 HA 基仿生膜结构,研究其在海水淡化中的应用。通过 MD 模拟,成功揭示了水和离子在膜内的传输遵循“跳跃-运输”机制。考察了 12 种含不同阴阳离子的盐溶液中膜的水通量和脱盐性能,为后续的膜材料设计与应用提供了科学依据。综上,这些研究共同体现了 MD 模拟在解析 HA 相互作用机制及指导其功能化应用中的重要价值。

MD 适用于研究 HA 的动态行为和分子间相互作用,可以处理较大的分子体系和复杂的相互作用,对研究 HA 与周围环境的相互作用较为适用。然而,MD 模拟结果依赖于所选用力场的准确性,且无法直接描述分子的电子结构和电子转移等量子力学效应,对于涉及电子转移等过程的研究存在局限性。

2.3 蒙特卡罗方法在 HA 研究中的应用

蒙特卡罗方法(Monte Carlo method,简称 MCM)是一种依赖于模拟过程中重复随机抽样来

获得数值结果分布的数值计算方法,主要基于概率论、统计力学和系综理论。MCM 本质上是一种统计模拟方法,通过对多相复杂系统随机抽样来计算系统物理量。MCM 通过随机产生尝试构象并计算其对应的能量,然后根据一定规则接受或拒绝这些构象,从而获得体系的统计平均性质。在 HA 领域,MCM 常通过随机抽样和统计分析,模拟 HA 在不同条件下的行为和性质,用于研究 HA 的构象变化、吸附行为以及与其他分子的结合概率等。徐良伟^[12]从云南华宁县褐煤中提取 HA,并分别制备了热改性 HA(IHA)和膨润土复合改性 HA(BHA),利用 Materials Studio 软件进行了分子结构模型的构建和优化。通过 MCM 确定 HA、IHA 和 BHA 对 Cr^{6+} 吸附能力的大小顺序为 $\text{HA} > \text{BHA} > \text{IHA}$,这与吸附实验的研究结果基本保持一致(图 6)。

MCM 的优势在于能够处理复杂系统和不确定性问题,但需要大量的计算资源进行抽样,且结果的准确性很大程度上依赖于所建立模型的准确性和随机数生成的质量。

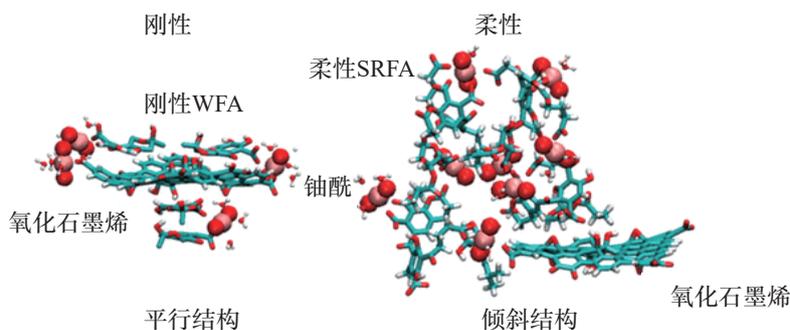


图 5 刚性 FA 和柔性 FA 与氧化石墨烯协同作用下对铀酰离子的吸附^[10]

Fig.5 Adsorption of uranyl ions by rigid FA and flexible FA in synergy with graphene oxide^[10]

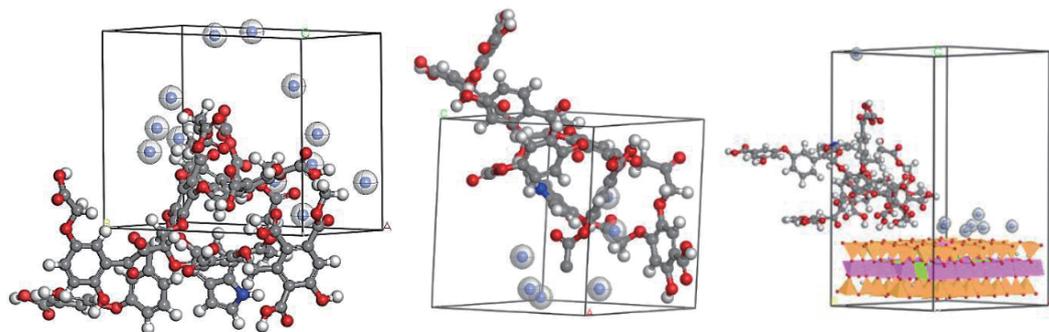


图 6 HA、IHA、BHA 对 Cr^{6+} 的饱和吸附构型^[12]

Fig.6 Saturation adsorption configurations of Cr^{6+} by HA, IHA and BHA^[12]

3 分子模拟在腐植酸结构解析中的应用

HA 的结构复杂且异质性高,传统的分析方法难以全面揭示其详细结构。因此,分子模拟作为一种有效的补充分析手段,对于深入理解 HA 的结构和功能至关重要。

3.1 分子模拟驱动的 HA 结构模型构建

在腐植酸结构研究领域,已有较多的研究案例通过分子模拟技术构建并优化了 HA 分子结构模型,这些研究主要采取表征图谱与模型理论图谱对比的方法对最终的分子结构模型进行可靠性评估^[13]。其中,常用¹³C核磁共振(¹³C NMR)和红外光谱 (FTIR) 验证其官能团组成,质谱则主要用于分子量分布的验证。通过对 HA (FA) 样品进行详细的表征和分析后,将获取到大量与 HA 结构相关的数据参数,根据这些参数按照二维结构绘制、三维结构构建和能量最低结构优化的流程,构建 HA 分子结构模型,最终通过图谱对比验证即认为 HA 分子结构模型构建有效^[14]。具体而言,获取建立 HA 分子结构模型所需要的参数常用的表征方法有:元素分析、FTIR、¹³C NMR 和 XPS 等。元素分析能够确定 HA 中主要元素 C、H、O 和 N 所占的比重,根据实验分析结果预先设置业内认可度较高的分子量范围,推导 HA 分子初步的分子式。FTIR 用于确定主要的官能团种类,部分研究也通过对 FTIR 图进行区分峰拟合积分,用于辅助判断各官能团含量比例和芳香碳比例。核磁则主要用于确定 HA 分子的碳骨架结构,常与 XPS 联用对 C 的分峰拟合结果分析,判断各化学形态 C 的组成,确定官能团含量和甲基碳、亚甲基碳、羰基碳、接氧脂肪碳等不同类型碳含量。部分研究也直接采用滴定实验法测定含氧官能团含量,其中酸性含氧官能团主要由酚羟基和羧基组成^[15]。此外,热解气相色谱-质谱 (Py-GC-MS) 也被用于 HA 分子结构解析,通过分析 HA 的热解产物,能够识别出一些组成 HA 分子的结构碎片,如苯环、杂环、羧基、酚羟基、甲氧基和氨基等^[16]。汤海燕^[17]通过 FTIR、Py-GC-MS 和¹³C 固体 NMR 推断棕腐酸分子模型结构,利用 Gaussian 09 计算优

化棕腐酸大分子结构模型,并根据模型计算频率得到计算 FTIR 图,将其和实验谱图比对,最终得到计算谱图与测试谱图吻合度较高的棕腐酸三维立体结构模型。张殿凯^[18]通过氧化法从褐煤中提取了 HA,并根据¹³C NMR、XPS 以及元素分析等结果,确定了 HA 的大分子碳骨架及侧链基团的种类和数量,将大分子碳骨架与侧链基团连接起来,构建出初始结构模型(图 7)。由于初始构型局部能量较高且热力学稳定性较差,与平衡状态稳定的构型还有较大差异。因此,采用 Gaussian 09 程序中的半经验法 MP3 对分子结构模型进行初步优化,然后采用 DFT 框架下的全电子 M06-2X 泛函对分子结构模型进行进一步优化,至局部能量达到最小,以实现该模型的能量优化。

分子模拟技术在 HA 研究领域的应用,除了对研究单一的 HA 分子结构有帮助外,还能够用于构建 HA 衍生物或复合物分子结构模型。卢山^[19]通过水溶剂法制备了 HA 尿素,根据元素分析、FTIR、XPS 以及¹³C-NMR 测试分析数据构建出分子量为 1083 的 HA 尿素 (PHAU) 分子结构,其分子式为 C₄₆H₆₁O₂₅N₅。在此基础上,采用软件 Materials Studio 的 DMol3 模块对 PHAU 分子构型进行能量最小化优化并计算 FTIR 图。最终,模拟计算得到 FTIR 图,且该图与实验谱图高度相似,从理论层面验证了所构建 PHAU 分子结构模型的合理与可靠性。

3.2 分子模拟分析 HA 分子构象

分子模拟技术可用于研究 HA 在不同环境条件下的构象变化,为理解其结构-功能关系提供关键信息。Zhao 等^[16]根据 HA 元素组成和碳类型分布等基本信息建立了二维结构模型,并使用 HyperChem 软件,通过优化势能液体模拟 (OPLS) 力场对 HA 单体进行初始的三维结构构建与能量优化(图 8)。研究还考察了 HA 的去质子化过程,发现随着 HA 离子化程度加深,其电负性及范德华能量同步增加,其中带有 -4 电荷的 HA 三维结构最为稳定,且去质子化过程为吸热过程。采用模拟退火方法,在温度从 298 K 逐步升至 700 K 后再冷却回 298 K 的循环过程中,观察热反应并评估局部

能量障碍, 寻找最低能量构象; 之后采用半经验量子化学计算方法 PM3 进行单点能计算, 进一步确认

去质子化为吸热过程, 以及随着质子解离增多, 总能量降低, 说明 -4 电荷状态下的 HA 结构最为稳定。

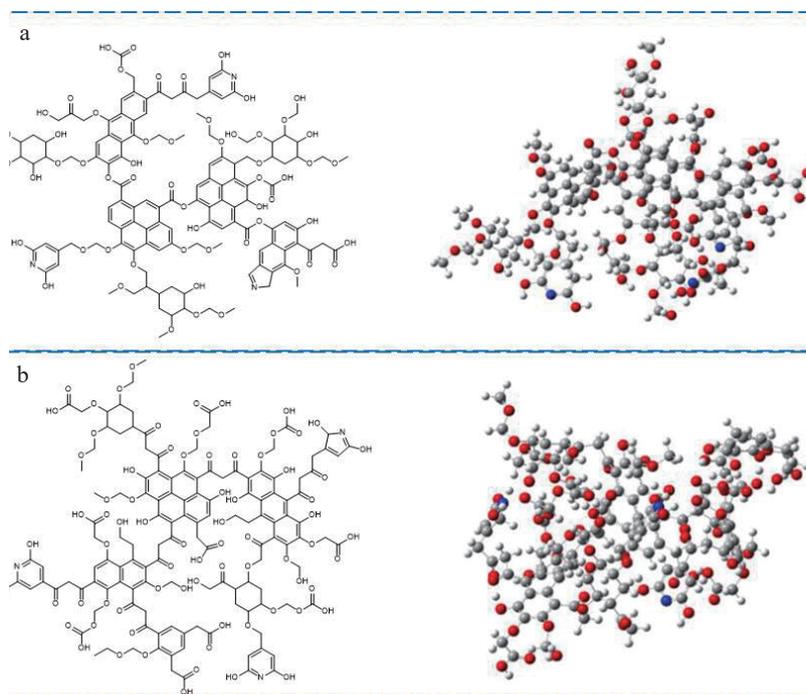


图 7 FYHA (a) 和 XYHA (b) 的分子结构模型^[18]

Fig.7 Molecular structure models of FYHA(a) and XYHA(b)^[18]

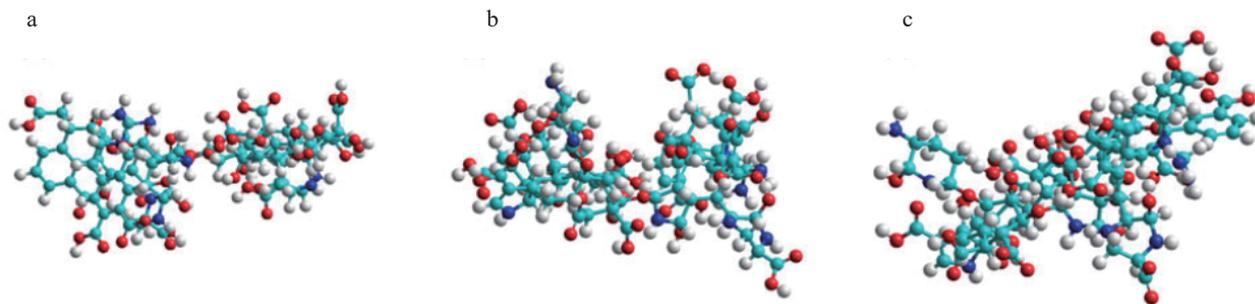


图 8 原始 (a)、非电离 (b) 和带 -2 电荷 (c) HA 的 3D 结构^[16]

Fig.8 3D structure of the original(a), non-ionized(b) and with -2 charge(c) of HA^[16]

4 分子模拟在腐植酸性质与应用中的研究

4.1 分子模拟在 HA 物理化学性质研究中的应用

通过分子模拟能够研究不同环境下 HA 的溶解性、迁移能力和聚集能力等物理性质, 在考虑到分子间相互作用时, 也能够进一步研究 HA 的吸附能力和反应活性等化学性质。例如, 将 HA 分子置于不同的溶剂环境中, 计算出 HA 在各种溶剂中的溶

解能、溶剂化自由能等参数, 能够预测 HA 在不同溶剂中的溶解性。

Diallo 等^[20]为切尔西土壤 HA 构建了三维结构模型, 并通过分子模拟估算了其堆积密度和溶解度参数。Lan 等^[21]基于 Stevenson 提出的 HA 结构模型 (图 1), 结合 HA 的仪器表征参数, 构建了 HA 分子模型 (图 9), 并通过对比发现与实际 HA 样品的 FTIR 图 (图 10) 存在一定偏

差, 但所有特征峰的偏差均控制在 6% 以内; 而与 Stevenson 模型的理论计算图谱具有良好的一致性。研究运用 MD 模拟, 跟踪 HA 分子在溶液中的运动轨迹, 分析其在不同 pH 和温度条件下的微观动

态, 发现 HA 结构在高 pH 下趋向于形成线状结构以增加水接触, 而低 pH 下 HA 则形成滴状聚集体减少与溶剂接触, 此模拟结果与动态光散射和透射电子显微镜的实验数据基本吻合。

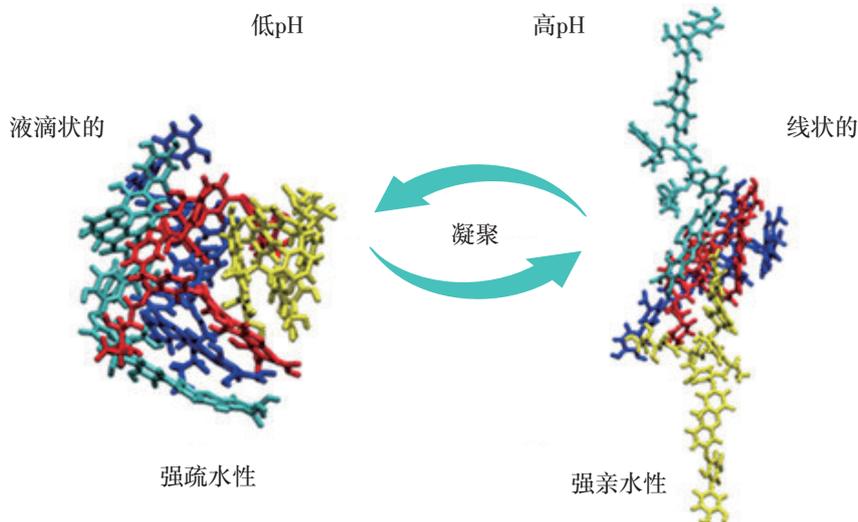


图 9 不同 pH 下 HA 结构的微观动态^[21]

Fig.9 Microscopic dynamics of HA structure at different pH values^[21]

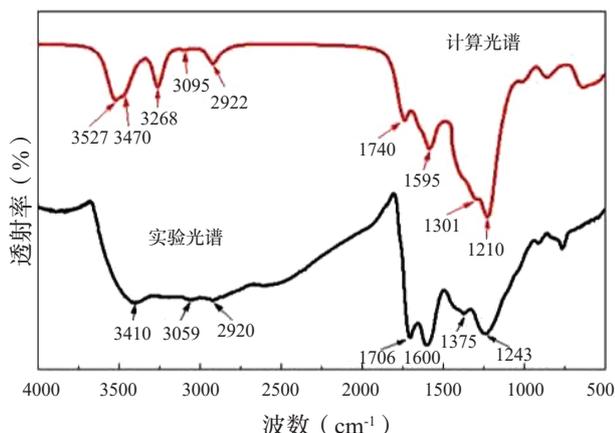


图 10 HA 的实验和计算 FTIR^[21]

Fig.10 Experimental and calculated FTIR of HA^[21]

注: 所有特征峰的偏差均在 6% 以内。

考虑到 HA 分子上带有大量的电荷, 分子模拟可以探究不同离子或分子存在时对 HA 溶解性的影响。通过分析离子与 HA 分子之间的静电相互作用和络合作用等参数, 可以揭示不同环境下的 HA 溶解和聚集行为。

Chen 等^[22] 使用 GROMACS 软件包和 OPLS-

AA 力场对微塑料 (MPs) 和 HA 之间的相互作用进行了 MD 模拟, 展示了相互作用的动态过程导致 HA 域内氢键数量的减少, 同时发现水分子桥的形成主要发生在 MPs-HA 聚集体的外部区域。基于 MD 模拟结果进行计算, 发现在 MPs 的存在下, HA 的溶剂可随表面积显著增大, 构型变得更加开放和松散, 在溶液中的迁移能力降低。使用 Gaussian 09 程序进行 DFT 计算, 确定了 MPs 的表面电静态势和 HA 域内氢键的角度和长度, 结果显示在 MPs 存在的情况下, HA 分子内的水分子桥接氢键的强度增加。

赵超峰^[23] 采用了实验研究和计算化学相结合的方法, 通过 MD 模拟研究了 HA 与金属离子络合的内在机制。研究表明, 在中性条件下, 溶液中金属阳离子的存在不仅能够中和体系的电荷, 而且还能够通过相同或不同的 HA 分子中官能团配位形成分子内或分子间的桥键。而在低 pH 条件下, HA 分子聚集的主要驱动力分别是金属阳离子与羧基的配位作用以及 HA 分子中不同官能团之间形成的氢键。



4.2 分子模拟在 HA 环境治理中的应用

HA 具有多种活性官能团,能够通过离子交换、吸附、络合等机制与重金属离子、有机污染物等发生作用,从而实现对环境污染物的控制和治理。

4.2.1 重金属污染修复

通过 DFT 计算和分子对接可从电子结构层面阐明 HA 与金属离子的结合特性。刘伟新^[24]使用 Gaussian 09 以能量最低原理构建了 FA 分子和黄腐酸锌分子结构,并计算得出 Zn^{2+} 在 FA 的邻苯二甲酸、氨基位点上能量最低,揭示了金属离子的特异性结合位点。Gu 等^[25]构建了 3 种不同复杂度的 HA 模型,使用 Gaussian 09 中的 DFT 模块优化模型结构,并使用 Autodock 4.2.3 程序的拉马克遗传算法进行分子对接模拟,研究结果表明 $[Cr_2O_7]^{2-}$ 中的 =O 原子在结合过程中起重要作用,且可能通过氢键与 HA 分子相互作用,并发现其中含有活性基团和结合腔较多的模型与 $[Cr_2O_7]^{2-}$ 结合能力更强。这些结果表明,HA 的复杂结构及其官能团的多样性是决定其金属结合能力的关键因素。

通过 MD 模拟,计算 HA 与金属离子间的吸附自由能、结合常数和饱和吸附量等数值,能够量化 HA 与重金属离子的结合能力。Su 等^[26]使用 Materials Studio 中的 Forcite 模块对 HA 与 Zn^{2+} 之间的吸附行为进行 MD 模拟,结果显示,随着 HA 分子中羧基解离数量的增加,其与 Zn^{2+} 之间的吸附能逐渐增加。该研究还预测了不同水合 Zn^{2+} 形态与 HA 的吸附能力,表明 Zn^{2+} 的水解作用会减小 HA 与 Zn^{2+} 之间的静电吸引力。Wu 等^[27]利用 MD 模拟研究了金属离子和 HA 在水溶液中的相互作用及 HA 的聚集行为,揭示了 HA 聚集体形成主要是由 HA 与金属离子间的相互作用驱动,特别是金属离子与 HA 分子上 COO^- 基团的桥梁联结作用;同时还发现 Ca^{2+} 可与不同 HA 分子的 COO^- 基团形成单齿和双齿配位,而 Mg^{2+} 仅形成单齿配位(图 11)。该研究具体借助 COMPASS 力场进行能量计算,并采用多种算法优化系统能量,使用 NPT 系统在指定温度下进行长时间模拟,当模拟系统温度、能量和密度的变化在 200 ps 内波动小于 3% 时,

表明系统已达到热力学平衡状态,确保所得数据有效。此外,该研究还计算了不同离子环境下离子和 HA 分子平均平方位移和扩散系数,并利用径向分布函数分析 HA 模型与金属离子间的相互作用距离和强度,同时计算了特定原子周围配位数,帮助理解微观层次的相互作用机制。赵煜帆等^[28]使用 MD 模拟 3 种不同来源的 HA 模型与 U^{6+} 在水溶液中的相互作用,发现单个 HA 分子与 U^{6+} 的配位在很短时间内完成。通过分析模拟过程中 U 原子与 HA 非氢原子之间的最小距离,计算铀酰中 U 原子周围 O 原子的径向分布函数及其积分,证明了 HA 中的羧基官能团是主要的结合位点。在水溶液中,HA 与 U^{6+} 可自发形成具有显著差异的 HA- U^{6+} 配位结构,通过分析模拟过程中 U^{6+} 与 HA 的静电和范德华相互作用,发现 HA 与 U^{6+} 配位的主要驱动力为静电相互作用。这些研究表明,HA 与金属离子的相互作用主要依赖于羧基等含氧官能团,其中静电吸引力是结合的主要驱动力,配位模式和水解状态也会显著影响结合强度与聚集形态。

结合实验数据构建 HA 模型,计算 HA 与重金属的结合常数、饱和吸附量等参数,能够为量化 HA-金属相互作用提供直接依据。Wang 等^[29]对苏万尼河水样中的 HA 进行傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)分析,根据所获取的分子组成、分子量和元素组成等数据,将其分为 3 个代表性的组,使用维也纳土壤有机质模型分别构建了 3 个 HA 的分子模型,并通过 SPARC 和 LFER 分别计算了 HA 分子模型的质子和铜离子结合常数,量化了 HA 的质子与 Cu^{2+} 的结合能力。徐恒山^[30]构建了 FA 分子结构模型,借助 Materials Studio (MS) 软件中 Sorption 模块计算了 FA 对 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 的饱和吸附量,分别为 12、15 和 5 molecular/u.c.。根据浓度分布曲线及径向分布函数计算结果,FA 吸附各金属的主要位点为羧基或羰基,其中羟基对 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 的亲合力更大,而羟基对 Cr^{6+} 同样具有较大的亲合力,且与前两者近似一致。这些研究不仅验证了分子模拟结果的可靠性,还为预测 HA 在实际环境中对重金属的吸附行为提供了定量参数。

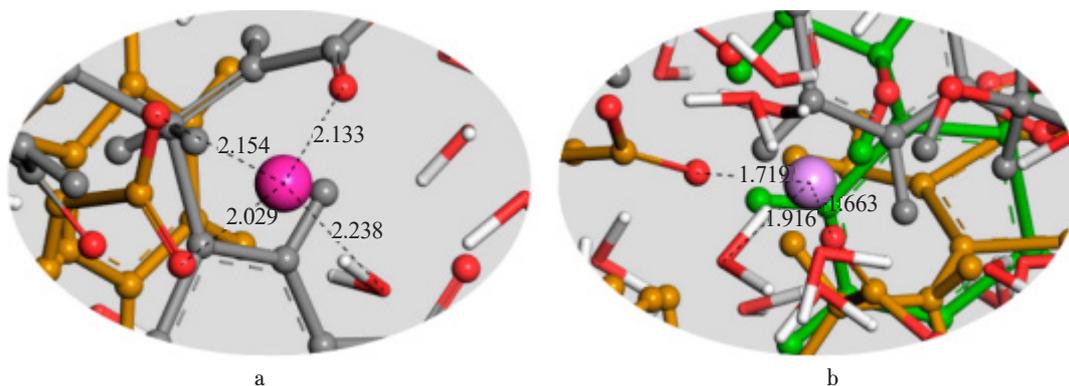

 图 11 分子动力学模拟中 TNB 与 Ca^{2+} (a) 和 Mg^{2+} (b) 的配位^[27]

 Fig.11 Coordination of TNB with Ca^{2+} (a) and Mg^{2+} (b) in molecular dynamics simulations^[27]

4.2.2 有机污染物处理

HA 与有机分子间的相互作用也能够通过分子模拟进行计算，用于估算 HA 与有机化合物的吸附强度。

Feng 等^[31] 使用 Materials Studio 研究了 HA 如何影响纳米塑料对苯并芘和重金属离子的吸附，通过计算 HA 分子之间的相互作用能、HA 与纳米塑料之间的相互作用能以及苯并芘和 Cu^{2+} 与 HA 分子之间的作用能，由接触图和径向分布函数等方法进行分析，发现 HA 分子由于具有两亲性质，能够自发地聚集形成类似胶束的结构，其中疏水核心和带电外壳分别与苯并芘和 Cu^{2+} 接近。

Petrov 等^[13, 32] 构建了标准伦纳德岩 HA 的分子结构模型，并使用 MD 模拟研究不同类型小有机分子在伦纳德岩 HA 中的吸附过程。基于统计热力学，通过扰动自由能计算方法，计算了溶质可及表面积、Kirkwood-Buff 积分等微观性质，以量化分子间的相互作用强度和类型。研究发现，这些性质与吸附自由能之间显示出高度的相关性，并将模拟结果与实验数据对比，验证了模型的准确性。

4.3 分子模拟在 HA 农业中的应用

分子模拟技术能够用于研究 HA 与土壤颗粒的相互作用和 HA 在土壤中的转化等方面，从而有助于深入理解 HA 如何改善土壤团粒结构与维持土壤酸碱平衡。腐殖质是土壤有机质中的主要成分，相关研究对土壤生态系统意义重大。Escalona 等^[33] 使用 GROMOS 软件包和联合原子 GROMOS 力场

54A7 进行 MD 模拟，分析了 4 个独立的土壤 HA 模型的物理化学性质（图 12）。利用主成分分析将复杂的有机化合物信息简化为 2 个主成分，二者分别与 HA 中羧基和芳香族基团数量相关，结果表明这 2 个主成分能够代表 HA 有机组成信息的 90% 以上，并由此进行化学组成的简化表示，参与后续模拟结果的分析。通过模拟结果计算了密度、总势能、分子间非键相互作用、静态相对介电常数和插入甲烷分子的自由能等，发现羧基含量较高的系统具有更高的稳定性、紧凑性和甲烷分子亲和力。此外，对 HA 与水分子之间氢键和与阳离子之间盐桥的数量分析结果表明，HA 中羧基含量是影响土壤系统稳定性和紧凑性的关键因素。

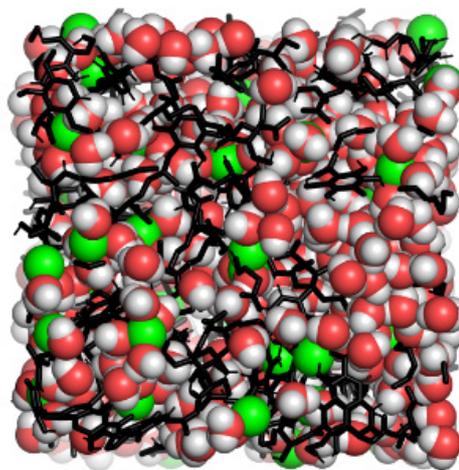

 图 12 腐殖质、钙和水分子的分子相互作用^[33]

 Fig.12 Molecular interactions of humus, calcium and water molecules^[33]



Gao 等^[34]利用大数据技术,处理和分析了大量的 HA 分子结构数据。结合使用 ChemDraw、HyperChem 和 GaussView 5.0 等多种软件,针对黑土、棕土、褐土和耕种黄土 4 种土壤中的 HA,分别构建了具有普遍性和稳定性的 HA 分子结构模型(图 13)。该研究还使用 HyperChem 软件,在 3 种力场(MM+、Amber 和 OPLS)条件下,对黑土、棕土、褐土和耕种黄土 4 种土壤中的 HA 构象进行优化,使用半经验 PM3 方法计算并挑选出在

真空中的生成焓最低的分子构象作为最稳定的构象,基于这一最稳定构象计算 HA 分子的静电势能。计算发现,黑土和棕土中的 HA 更容易与金属阳离子反应,适合用于土壤污染修复;而褐土和耕种黄土中的 HA 更容易与阴离子反应形成土壤胶体。该研究成果不仅为深入理解不同类型土壤中 HA 的结构与性质提供了重要的理论依据,还为基于 HA 的土壤污染修复和土壤质量改良提供了有针对性的指导。

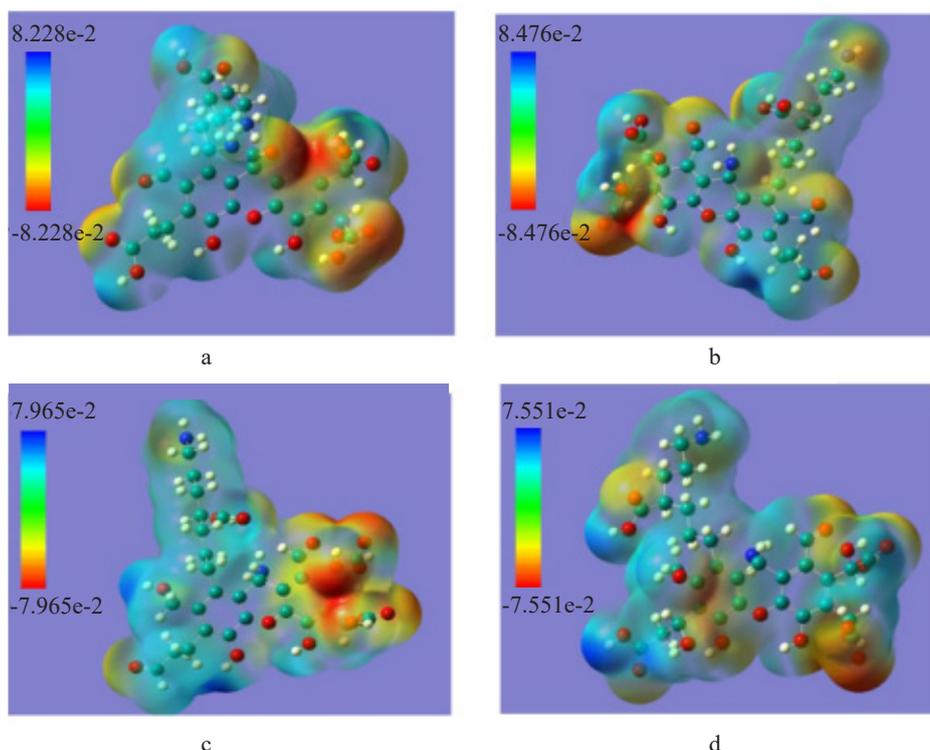


图 13 黑土(a)、棕土(b)、褐土(c)和耕种黄土(d)中腐植酸分子结构单元^[34]

Fig.13 HA molecular structure units in black soil (a), brown soil (b), cinnamon soil (c) and cultivated loess (d)^[34]

5 挑战与展望

5.1 发展潜力与挑战

(1) 计算资源需求较高。由于 HA 分子结构复杂,其分子模拟计算所需计算资源较大,尤其在当前人工智能迅猛发展的时代背景下,计算资源十分有限,因此提高计算效率成为亟待解决的问题。

(2) 分子模拟方法的选择和验证。分子模拟结果的准确性依赖于所采用的方法和参数。在 HA

研究中,目前仍缺乏被普遍认可且具高准确性的模拟方法。

(3) 天然产物药物及部分大的超分子体系其实很复杂,至少比图 2 或图 3 的结构模型复杂,均有合成或分离到的实物进行验证,如维生素 B₁₂(V-B₁₂)的结构或强效广谱抗生素 Amicolamicin 的结构^[35]。然而,目前模拟的 HA 结构还很少用合成方法得到实际的化合物进行实质性验证。这是 HA 结构真实性确定的一个瓶颈。

(4) HA 结构具有异质性和不确定性, 且其构象随环境变化大。目前, 分子模拟通常使用简化的 HA 分子模型, 难以反映真实的 HA 结构多样性和动态特性, 导致模拟结果与实验结果偏差较大。因此, 业界需要构建通用型 HA 分子结构模型, 用以揭示 HA 分子结构与功能之间的关系。

5.2 发展趋势与机遇

(1) 随着 AI 技术的快速发展, 分子可以与“深度学习”等 AI 技术结合, 将成为进一步提升模拟精度和效率的重要方向。例如, 通过机器学习算法优化分子力场参数, 或利用神经网络预测 HA 的分子结构和性质, 将大大加速 HA 研究的进程。

(2) 针对 HA 分子结构的特点, 未来研究需着力开发和改进更适用于 HA 分子模拟的方法和算法。同时, 紧密结合实验数据, 不断优化模拟参数, 从而大幅度提高模拟结果的准确性与可靠性。

(3) 通过分子模拟技术深入研究 HA 与重金属 / 有机污染物的相互作用机制, 可为设计高效的环境修复策略提供关键理论支撑。

(4) 分子模拟可以揭示 HA 促进土壤团聚体形成、调控养分释放的分子机制, 指导人工腐植酸的合成, 从而推进其在农业生产与碳循环领域的创新应用。

参考文献

- [1] 赵奇丰, 杨悦, 邱欣悦, 等. 腐植酸: 结构性质、来源、制备与应用研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2023, 53(8): 1437 ~ 1454.
- [2] Wei S X, Li Z C, Sun Y, et al. A comprehensive review on biomass humification: recent advances in pathways, challenges, new applications, and perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 170: 112984.
- [3] Stevenson F J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions[M]. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [4] Davies G, Fataftah A, Cherkasskiy A, et al. Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1997(21): 4047 ~ 4060.
- [5] Niederer C, Goss K U. Quantum chemical modeling of humic acid/air equilibrium partitioning of organic vapors[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(10): 3646 ~ 3652.
- [6] De Melo B A G, Motta F L, Santana M H A. Humic acids: structural properties and multiple functionalities for novel technological developments[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 62: 967 ~ 974.
- [7] Lu Q Y, Wang Z J, Wang J Y, et al. Deciphering the specific interaction of humic acid with divalent cations at the nanoscale[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144097.
- [8] Tang Y M, Zhu H, Chen P, et al. Humic acid-based polyphenol-functionalized collagen fiber for efficient recognition capture of iodine vapor[J]. Applied Surface Science, 2024, 663: 160173.
- [9] Ai Y J, Zhao C F, Sun L, et al. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: a molecular dynamics simulation[J]. Science of the Total Environment, 2020, 702: 135072.
- [10] Lan T, Wu P, Yin X Y, et al. Rigidity and flexibility: unraveling the role of fulvic acid in uranyl sorption on graphene oxide using molecular dynamics simulations[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(28): 10339 ~ 10347.
- [11] Song X Y, Liu H C, Hu J B, et al. Bioinspired humic acid-based membranes for water desalination: mechanistic insights from molecular simulations[J]. Desalination, 2024, 571: 117092.
- [12] 徐良伟. 煤基腐植酸与 Cr(VI) 的作用机理及分子模拟 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2022.
- [13] Petrov D, Tunega D, Gerzabek M H, et al. Molecular modelling of sorption processes of a range of diverse small organic molecules in leonardite humic acid[J]. European Journal of Soil Science, 2020, 71(5): 831 ~ 844.
- [14] 刘文静. 呼伦贝尔褐煤黄腐酸非酸性基团分布规律研究 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2019.



- [15] 李亚军. 呼伦贝尔褐煤再生黄腐酸结构表征及分子模型构建 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2018.
- [16] Zhao N, Lv Y Z, Li G J. Characterization and three-dimensional structural modeling of humic acid via molecular mechanics and molecular dynamic simulation[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013, 29(6): 1180 ~ 1184.
- [17] 汤海燕. 胜利褐煤结构的研究及腐植酸分子结构模型的构建 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2016.
- [18] 张殿凯. 褐煤腐植酸的氧化提取及其结构特性研究 [D]. 昆明理工大学硕士学位论文, 2022.
- [19] 卢山. 煤基腐植酸尿素的制备及淋溶缓释效果研究 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2023.
- [20] Diallo M S, Simpson A, Gassman P, et al. 3-D structural modeling of humic acids through experimental characterization, computer assisted structure elucidation and atomistic simulations. 1. Chelsea soil humic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(9): 1783 ~ 1793.
- [21] Lan T, Wu P, Liu Z Y, et al. Understanding the effect of pH on the solubility and aggregation extent of humic acid in solution by combining simulation and the experiment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(2): 917 ~ 927.
- [22] Chen Y, Tang H, Cheng Y, et al. Interaction between microplastics and humic acid and its effect on their properties as revealed by molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 455: 131636.
- [23] 赵超锋. 腐植酸和二硫化钼基材料用于重金属离子和放射性核素污染物去除的理论研究 [D]. 华北电力大学硕士学位论文, 2021.
- [24] 刘伟新. 煤基黄腐酸锌制备及反应动力学研究 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2021.
- [25] Gu Y L, Yin M X, Zhang H M, et al. Study on the binding interaction of chromium (VI) with humic acid using UV-vis, fluorescence spectroscopy and molecular modeling[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 136: 1702 ~ 1709.
- [26] Su S P, Huang Y F, Han G H, et al. Study of the adsorption of humic acid with Zn^{2+} by molecular dynamic simulation and adsorption experiments[M]. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, 2019: 33 ~ 41.
- [27] Wu X, Xia Y, Yuan L H, et al. Molecular dynamics simulation of the interaction between common metal ions and humic acids[J]. *Water*, 2020, 12(11): 3200.
- [28] 赵煜帆, 吴鹏, 尹霄羽, 等. 不同来源腐植酸与 U(VI) 结合特性差异的实验与分子动力学模拟 [J]. *核化学与放射化学*, 2023, 45 (5) : 444 ~ 455.
- [29] Wang X Q, Lyu T, Dong R J, et al. Dynamic evolution of humic acids during anaerobic digestion: exploring an effective auxiliary agent for heavy metal remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320: 124331.
- [30] 徐恒山. 煤基黄腐酸与 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 结合特性研究 [D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2022.
- [31] Feng H, Liu Y J, Xu Y, et al. Benzo[a]pyrene and heavy metal ion adsorption on nanoplastics regulated by humic acid: cooperation/competition mechanisms revealed by molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127431.
- [32] Petrov D, Tunega D, Gerzabek M H, et al. Molecular dynamics simulations of the standard leonardite humic acid: microscopic analysis of the structure and dynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5414 ~ 5424.
- [33] Escalona Y, Petrov D, Galicia-Aandrés E, et al. Exploring the macroscopic properties of humic substances using modeling and molecular simulations[J]. *Agronomy*, 2023, 13(4): 1044.
- [34] Gao P Q, Dou S. Study on molecular structure model and visualization of humic acids in different soils based on statistics[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2022, 22(3): 2920 ~ 2932.
- [35] Yasuhiro M, Junya I, Kiyotaka N, et al. Total synthesis of the broad-spectrum antibiotic amycolamicin[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2022, 144(12), 5253 ~ 5257.