

造纸黑液木素稀硝酸氧化及其螯合锌肥的初步研究*

乐学义¹ 卢其明¹ 肖雄师² 廖宗文²

(1 华南农业大学理学院, 广州, 510642; 2 华南农业大学资源环境学院)

Preliminary Study on the Oxidation of Black-Liquor Lignin by Dilute Nitric Acid and its Chelated Zn-Fertilizer

Le Xueyi¹ Lu Qiming¹ Xiao Xiongshi² Liao Zongwen²

(1 College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642;

2 College of Natural Resources and Environmental Science, South China Agric. Univ.)

关键词 黑液木素; 锌肥; 稳定常数

Key words black-liquor lignin; Zn-fertilizer; stability constant

中图分类号 S 143.7

造纸黑液木素是一类酚型网状结构大分子,其结构单元具有较大的反应活性,表现出较强的螯合性能和胶体性能,因而广泛地应用于工业方面.例如:利用黑液木素制备表面活性剂,作为乳化剂对陶土、水泥、颜料和杀虫剂起扩散作用;作为高分子材料原料制取聚酯纤维和碳素纤维等(张珂等,1992).然而,对黑液木素在农业肥料中的应用研究较少.本文旨在通过对黑液木素进行结构修饰引入功能性基团来研制高效的黑液木素螯合 Zn 肥,为黑液木素的利用探索新途径.这对发展造纸工业、净化环境及农业资源开发有着重要意义.

1 材料、仪器与方法

1.1 材料和仪器

粉末态造纸黑液木素(山东晨鸣纸业集团碱木素车间),732型强酸性阳离子交换树脂(广州市化学试剂二厂),其它试剂均为分析纯;供试土壤来自粤北阳山县水口镇鱼水村,呈石灰性反应,供试作物玉米(金银1号).

WFX-1C型原子吸收光谱仪(北京第二光学仪器厂),岛津UV-120型紫外可见分光光度计(日本),DDS-11A型电导率仪(上海第二分析仪器厂).

1.2 方法

(1) 木素稀硝酸氧化及其功能基的测定.将稀硝酸与黑液木素按一定比例混合、加热和搅拌0.5h,冷却制得红棕色固体.干燥后,分别用冰点降低法和电导率法测定其平均分子量、离子交换量及-COOH含量.

(2) 氧化木素-Zn肥制备及其肥效试验.按一定比例将氧化木素和氧化锌分散于热水中,恒温下搅拌0.5h,冷却过滤得棕色固体即氧化木素-Zn.盆栽试验设置3种处理,Zn用量分别为每kg土中含 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.44mg和含氧化木素-Zn 128mg;每处理重复4次,每盆装土2kg,N、P、K用量分别为N 150mg/kg、 P_2O_5 150mg/kg和 K_2O 150mg/kg.

(3) 氧化木素对Zn的螯合作用.应用离子交换法(文启孝等,1984)测定氧化木素对Zn的螯合作用.

1998-12-03收稿 乐学义,男,36岁,副教授,博士

*广东省自然科学基金(974207)和广东省高教厅资助项目

2 结果与讨论

2.1 氧化木素的结构特性

黑液木素稀硝酸氧化产物为红棕色固体,其平均相对分子质量由原来 796 降至 578,水溶性有较大提高.由电导率法测得其离子交换量和 $-COOH$ 含量分别为 285.6 和 132.4 $cmol/kg$,比原造纸黑液木素分别提高了 2.1 和 3.1 倍.

2.2 氧化木素-Zn 肥的肥效试验

经消化氧化及 EDTA 络合滴定测得氧化木素-Zn 肥中 Zn 为 7.8%,其水溶性较氧化木素低,但比原造纸黑液木素高.盆栽试验结果如表 1 所示.

结果表明:硫酸锌和氧化木素-Zn 对玉米生长均有促进作用,表明 Zn 是该作物生长的必需元素.更有趣的是:氧化木素-Zn 对玉米生长的促进作用要较硫酸锌大得多,这可能主要归因于氧化木素-Zn 肥料效应.

2.3 氧化木素对 Zn 的螯合作用

为了揭示氧化木素对 Zn 有效性的影响,应用离子交换法测定了氧化木素(OLG)对 Zn 的螯合作用,即: $Zn + X(OLG) = Zn(OLG)_X$,相关的平衡常数 K 按 $\log(\lambda_0/\lambda - 1) = \log K + X \log[A]$ 计算(文启孝,1984).其中: λ 和 λ_0 分别为氧化木素存在和不存在时 Zn 在离子交换树脂和溶液之间的分配系数, X 为络合物的配位数, A 为氧化木素的平衡浓度.以 $\log(\lambda_0/\lambda - 1)$ 对 $\log[A]$ 作图,由截距求得 $\log K$ 为 4.83,表明氧化木素对 Zn 有较强的螯合作用.

综上所述,与硫酸锌相比,氧化木素-Zn 在石灰性土壤中具有较高的肥效.有关氧化木素-Zn 肥结构及其在土壤中稳定性变化正在研究之中.

表 1 氧化木素-Zn 肥盆栽试验结果(供试玉米:金银 1 号)¹⁾

处理号	株高/cm	生物鲜质量/g
1	56.2b	34.0b
2	59.8b	38.4b
3	65.9a	49.0a

1) 表中数字为 4 次重复的平均值;同一列数字后字母同时表示数字差异不显著;邓肯氏检测, $P=0.05$

参 考 文 献

文启孝.1984.土壤有机质研究法.北京:农业出版社,247

张 珂,周思毅.1992.造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术.北京:中国轻工业出版社,48

【责任编辑 张 砾】