曹胜磊, 耿增超, 王月玲,等. 化学改性提高木质素水溶性及其对 Zn<sup>2</sup>的络合能力[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2216-2223. CAO Sheng-lei, GENG Zeng-chao, WANG Yue-ling, et al. Modification of lignin for improvement it's water-soluble property and ability to complex with Zn<sup>2+</sup> [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11): 2216-2223.

# 化学改性提高木质素水溶性及其对 Zn<sup>2+</sup>的络合能力

曹胜磊1, 耿增超1\*, 王月玲1, 尚杰3, 孙润仓2

(1.西北农林科技大学资源环境学院,陕西 杨凌 712100; 2.北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083; 3.陕西省土地工程 建设集团,陕西地建土地工程技术研究院,西安 710075)

摘 要:以生物炼制并通过酸沉淀获得的玉米芯工业碱木质素(L)为原料,经过酚化(PL)及酚化+羟甲基化(HPL)两种前处理,增加 反应活性位点,再分别对前处理产物 PL 和 HPL 进行羧甲基化改性得到 CMPL 和 CMHPL。以期通过化学改性增强木质素水溶性和 对 Zn<sup>2</sup>·的络合能力,从而使改性木质素具有作为水溶性螯合微肥施用的价值,进一步运用红外、热重、荧光显微镜、元素、电位滴定 分析方法对木质素和改性木质素的结构及化学性质进行了探究,结果表明:通过酚化和羟甲基化两步前处理再经羧甲基化改性可 以显著提高木质素的水溶性和对 Zn<sup>2</sup>·的络合能力。

关键词:木质素;酚化;羟甲基化;羧甲基化;螯合剂

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)11-2216-08 doi:10.11654/jaes.2016-0629

Modification of lignin for improvement it's water-soluble property and ability to complex with Zn<sup>2+</sup>

CAO Sheng-lei<sup>1</sup>, GENG Zeng-chao<sup>1\*</sup>, WANG Yue-ling<sup>1</sup>, SANG Jie<sup>3</sup>, SUN Run-cang<sup>2</sup>

(1.College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2.College of Materials Science and Technol– ogy, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 3.Shaanxi Land Construction Group, Shaanxi Construction Land Engineering Technol– ogy Institute, Xi'an 710075, China)

Abstract: In this study, corn cob lignin(L) from biorefining followed by acid precipitation was pretreated to increase the reaction activity sites. Lignin was modified by phenolation to obtain PL and further treatment by hydroxymethylation to obtain HPL. Then the acquired PL and HPL were modified through carboxymethylation to synthesize CMPL and CMHPL, respectively. L, PL, HPL, CMPL and CMHPL were further characterized by FTIR and elemental analyses, and L and CMHPL were determined by thermogravimetric analysis. The microscopic states of L, CMPL and CMHPL dispersed in water were observed by using a fluorescence microscope. The acid-base properties and the complexation phenomenon between lignins and  $Zn^{2+}$  were further analyzed by using a potentiometric titrator. Results showed that CMHPL had the best water-soluble property and the strongest ability to complex with  $Zn^{2+}$ .

Keywords: lignin; phenolation; hydroxymethylation; carboxymethylation; chelating agent

木质素作为自然界最丰富的生物质资源之一,其 产量仅次于纤维素,工业木质素通常作为制浆造纸工 业的废弃物排出<sup>11</sup>。随着化石燃料的大量消耗,燃料资 源的逐渐匮乏,及人们对环境问题的不断重视,可再

基金项目:国家自然科学基金项目(31430092,31110103902)

作者简介:曹胜磊(1990—),男,山东菏泽人,硕士研究生,从事农林废 弃物的资源化利用研究。E-mail:15600928980@163.com \* 通信作者:耿增超 E-mail:gengzengchao@126.com 生资源的开发利用成为新的研究热点<sup>[2]</sup>。木质素作为 一种无定型的天然聚合物含有酚羟基、甲氧基、醚键 及羰基等多种官能团,但木质素仅具有较弱的金属 离子吸附能力<sup>[3-4]</sup>,通过化学改性向木质素中引入氨 基和磺酸基等官能团可以提高其对金属离子的吸附 性能<sup>[2,5]</sup>。木质素通过接枝改性搭建的多孔且富含官能 团的材料而具有较好的重金属去除能力<sup>[6-8]</sup>。另外木质 素也可被用来合成树脂<sup>[9]</sup>。

由于上述改性产物多数不溶于水,要将木质素作

收稿日期:2016-05-07

为螯合微肥(螯合态微肥可以稳定存在于土壤环境中 使金属离子不易因产生沉淀而失效),增加其在土壤 中的运移能力以及配合水肥一体化施用,一方面要 增加其水溶性,另一方面要提高其对金属离子的络 合能力。羧甲基化作为一种经典的改性方法被广泛用 于改性纤维素<sup>[10-11]</sup>、改性半纤维素<sup>[12]</sup>、改性木聚糖<sup>[13]</sup>、 改性玉米粉<sup>[14]</sup>、改性松针<sup>[15]</sup>,并可以显著改善硫酸盐 木质素的水分散性<sup>[16]</sup>。羧基的亲水性和对金属离子的 配位能力都很强,因此可以通过增加木质素中羧基的 含量来使其具有作为水溶性螯合微肥的潜力。

工业处理不但会使天然木质素的结构发生改变, 同时引入杂质<sup>[17]</sup>,而且其本身反应活性位点暴露较 少,限制了改性效率,而酚化前处理可以提高木质素 的反应活性。关于酚化的机理、条件选择及结构变化 已有较多的研究<sup>[18]</sup>,也有报道指出通过酚化和羟甲基 化两步前处理可以增加硫酸盐木质素的磺化反应位 点,且产物具备较好的水分散性<sup>[19]</sup>。而目前有关羧甲 基化改性木质素的报道主要关注在酚羟基这一种反 应位点上,至于是否可以通过羟甲基化使引入的羟甲 基作为进一步羧甲基化反应位点或一事实,本研究通 过对工业碱木质素进行酚化和羟甲基化两步前处理 增加羧甲基化反应位点,来对工业碱木质素进行改性 得到产物 CMHPL。合成 CMHPL 的实验路线如图 1 所示。在此基础上我们初步测试了 CMHPL 的水溶性 和对 Zn<sup>2</sup>\*的吸附性能。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 原料及主要设备

玉米芯工业木质素,其总木素含量 94.42%,碳水 化合物含量 0.63%,灰分 2.16%,山东龙利生物科技股 份有限公司。硫酸、苯酚、甲醛、氢氧化钠、氯乙酸、异 丙醇、氯化锌均为分析纯。实验全程用水为去离子水。

恒温磁力搅拌器,50 mL 和 100 mL 三口烧瓶,冷冻干燥设备,vario EL Ⅲ型元素分析仪,Nicolet 750 型傅里叶红外光谱仪,LEICA DM 2500型荧光显微 镜,DTG-60型热重分析仪,ET 18型电位滴定仪,Z 5000型原子吸收光谱仪等。

### 1.2 实验方法

1.2.1 木质素酚化

取工业碱木质素(用 L 表示)1g 与苯酚 2g 混合 在 50 mL 三口烧瓶中,加入 72%浓硫酸并占混合物质 量的 6.7%,110 ℃下搅拌 20 min, 然后转入 1000 mL 圆底烧瓶中并加入 560 mL 去离子水,终止反应,将悬



浮液煮沸3h,趁热过滤并用温水充分洗涤沉淀,最后 将沉淀物于60℃下烘干得到酚化木质素(PL),保存 备用<sup>[18]</sup>。

1.2.2 酚化木质素进行羟甲基化改性

取 PL 1 g 加入到 50 mL 三口烧瓶中,并用 10 mL 氢氧化钠(2 mol·L<sup>-1</sup>)进行溶解,加热到 60 ℃并磁力搅拌,加入 10 mL 甲醛反应 2 h 后再加入甲醛 10 mL 反应 2 h<sup>[19]</sup>。反应结束用 HCl 进行酸化(pH 为 2),离心分离 5 min(3900 r·min<sup>-1</sup>)并洗盐 3 次,沉淀物冷冻干燥即得产物 HPL。

1.2.3 羧甲基化改性

羧甲基化改性反应条件是在参考改性废纸<sup>[20]</sup>和 改性磺酸盐木质素<sup>[19]</sup>的基础上设计的。取 HPL 1g于 100 mL 三口烧瓶中,加入 60 mL 异丙醇后再加入 3.6 g NaOH,室温搅拌 1h。然后升温到 40 ℃,加入 1g 氯 乙酸反应 2h,再加入 1g 氯乙酸继续反应 2h,反应 全程磁力搅拌。反应结束用稀盐酸调节溶液的 pH 为 7,并将其装入透析袋(去除分子量为 3500 g·mol<sup>-1</sup>)每 8h 换一次水,持续透析 3d,将盐分和未反应的氯乙 酸等杂质除去。透析袋内的样品经冻干得到 CMHPL。 另外 1g PL 在相同的实验条件下进行羧甲基化改性, 得到 CMPL 作为对比。

1.3 改性产物的表征

#### 1.3.1 红外光谱分析

取 L、PL、HPL、CMPL 和 CMHPL 样品少量,在 105 ℃烘箱中干燥,然后与 KBr 一起压片制备成红外 扫描样品,用 Nicolet 750 型傅里叶红外光谱仪在 400~4000 cm<sup>-1</sup>范围内扫描并记录样品红外光谱图。 1.3.2 元素分析

取 L、PL、HPL、CMPL 和 CMHPL 样品少量,在 105 ℃烘箱中干燥,然后分别用 Vario EL Ⅲ 型元素分 析仪在 CHN 模式下进行碳、氢、氮元素的分析,剩余 部分被认为是氧元素(100%-C%-H%-N%)<sup>[21]</sup>。

#### 1.3.3 溶解性和水分散性分析

测定 L、CMPL 和 CMHPL 的溶解率,并用荧光显 微镜观察样品在水中分散状态(PL 和 HPL 两种前处 理产物均由沉淀的方法获得,因此不再做接下来的分 析测试)。取样品 0.1 g 放入 50 mL 离心管中并加入 20 mL 去离子水,室温下在往返振荡器上振荡 1 h 后 从每个样品取出两滴,用荧光显微镜观察各样品颗粒 在水中的聚集状态。之后将样品溶液离心(3500 r· min<sup>-1</sup>)10 min,倒出并收集上部悬浮液部分及下部沉 淀部分分别进行烘干称重。利用下式计算不同样品的 农业环境科学学报 第 35 卷第 11 期

溶解率,重复三次取平均值:

$$a = \frac{W_t - W_s}{W_t} \times 100$$

式中:a为样品的溶解率,%; $W_t$ 为样品的质量,g; $W_s$ 为样品沉淀部分的质量,g。

1.3.4 改性木质素对 Zn<sup>2+</sup>吸附量的测定

样品溶解性部分和沉淀部分可能对锌离子具有 不同的吸附能力,样品(L、CMPL和CMHPL)通过离 心被分成了沉淀部分和水溶性部分。各样品不同组分 约 0.05 g 放入 20 mL 含锌溶液中(Zn<sup>2+</sup>浓度 0.05 mol· L<sup>-1</sup>)。室温下振荡 24 h。将混合液全部移入透析袋中 (去除分子量为 3500 g·mol<sup>-1</sup>)每 8 h 换一次水,透析 3 d,除去未被吸附的 Zn<sup>2+</sup>。然后将透析袋内的液体转移 到 50 mL 三角瓶中,在 105 ℃的烘箱中进行烘干,再 加入 5 mL 混合酸(HNO<sub>3</sub> 3 mL+HClO<sub>4</sub> 2 mL)用电热板 低温加热消解,直至剩余少量澄清透明的液体,用去 离子水稀释并转移到 50 mL 容量瓶中定容,用原子吸 收光谱仪(Z 5000)测定并计算各样品不同组分对 Zn<sup>2+</sup> 的吸附量。计算公式如下:

$$Q_{s} = \frac{C_{s} \times V_{s}}{m_{s} \times 1000}$$
$$Q_{l} = \frac{C_{l} \times V_{1}}{m_{l} \times 1000}$$

 $Q_t = Q_s \times (1-a) + Q_1 \times a$ 

式中: $Q_s$  为沉淀部分对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $Q_l$  为水 溶性部分对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $Q_l$  为 Zn<sup>2+</sup>的总吸附 量,mg·g<sup>-1</sup>;a 为样品的溶解率,%; $C_s$  为沉淀部分 Zn<sup>2+</sup> 浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $C_l$  为水溶性部分 Zn<sup>2+</sup>浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $V_s$  为 沉淀部分液体体积,mL; $V_l$  为水溶性部分液体体积, mL;m<sub>s</sub> 为沉淀部分质量,0.05 g;m<sub>l</sub> 为水溶性部分质 量,0.05 g。

1.3.5 电位滴定分析

使用自动电位滴定仪测定样品官能团的酸性并分 析样品对 Zn<sup>2+</sup>的螯合过程。以去离子水 25 mL(pH1.6) 作为溶剂,样品 L、CMPL 和 CMHPL 各 0.05 g 分散其 中,分别记为 L,CMPL 和 CMHPL。氯化锌溶解于去离子 水(Zn<sup>2+</sup>浓度为 0.05 mol·L<sup>-1</sup>),作为锌溶液和形成待分析 样品记为 Zn<sup>2+</sup>。取 0.05 g L、CMPL 和 CMHPL 加入到 25 mL 锌溶液中(pH1.6),分别形成分析样品并记为 L-Zn<sup>2+</sup>、CMPL-Zn<sup>2+</sup>和 CMHPL-Zn<sup>2+</sup>;以 25 mL 去离子水 (pH1.6)作为对照记为 H<sub>2</sub>O。用氢氧化钠溶液(pH 11.5) 作为滴定液,记录随碱的加入各样品的 pH 变化曲线。 1.3.6 热重分析

未反应木质素 L 和终产物 CMHPL 的样品各约

7.5 mg,用 DTG-60 型热重分析仪记录随温度上升样品的重量损失曲线及其一阶导数曲线。测试条件:氦 气流速 50 mL·min<sup>-1</sup>,升温速率 10 ℃·min<sup>-1</sup>,从室温升 到800 ℃。

#### 1.4 数据处理

数据采用 SPSS 20.0 软件统计分析及 Origin Pro8 软件作图。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 木质素改性前后的红外光谱表征

各样品的红外光谱图如图 2 所示。羟基的吸收峰 位于波数大于 3000 cm<sup>-1</sup> 处,五种材料在大于 3000 cm<sup>-1</sup>的位置均有吸收,表明各材料中均含有羟基。 1602、1504、1454 cm<sup>-1</sup> 处的吸收为苯环的骨架伸缩振 动,L在这些峰位的吸收较弱,是因为木质素中的芳 香结构在工业生产中遭到了一定的破坏。PL 的苯环 振动增强,说明酚化使苯环成功接入到木质素中。 2929 cm<sup>-1</sup> 处的吸收是由于甲基和亚甲基的 C-H 伸 缩振动<sup>[22]</sup>, CMPL 和 CMHPL 在此处有较强的吸收是 因为羧甲基化改性形成了较多的亚甲基。C=O的伸缩 振动在 1900~1650 cm<sup>-1</sup>范围内, 而强烈的氢键作用会 使吸收峰向低波长方向移动。由于 L、PL 和 HPL 含有 C=O,都在1700 cm<sup>-1</sup> 附近有吸收, CMHPL 和 CMPL 在 1700 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰消失,因其中的羧基以羧酸盐 的形式存在,而-COO-无羰基的伸缩振动吸收,故出 现新的吸收峰 1605 cm<sup>-1</sup><sup>[13]</sup>和1420 cm<sup>-1</sup>表明羧基的 存在<sup>[10,23]</sup>。-COO-是一个多电子共轭体系,由于两个 C=O 振动耦合,在两个地方出现其强吸收,其中反对 称伸缩振动在 1610~1560 cm-1, 对称伸缩振动在 1440~1360 cm<sup>-1</sup>。1605 cm<sup>-1</sup> 和 1420 cm<sup>-1</sup> 处的吸收强弱 可以用来表明羧基含量的多少,与 CMPL 相比,

#### 320 280 CMHPL 240 200 CMPL 禿过率/% 160 120 HPL 80 PL 40 L 0 3500 3000 2500 2000 1500 1000 波数(cm<sup>-1</sup>)

图 2 L、PL、HPL、CMPL 及 CMHPL 的红外光谱图 Figure 2 IR spectra of L, PL, HPL, CMPL and CMHPL

CMHPL 在 1605 cm<sup>-1</sup> 和 1420 cm<sup>-1</sup> 处有较强的吸收, 表明木质素经酚化和羟甲基化两步前处理后更有利 于通过羧甲基化引入羧基。1000~1100 cm<sup>-1</sup> 处是 C-O-C 的非对称伸缩振动吸收,1030 cm<sup>-1</sup> 处 CMHPL 和 CMPL 与 L 相比吸收增强,则是因为羧甲基化改性生 成了许多醚键<sup>[9]</sup>。1200 cm<sup>-1</sup> 处的吸收是由于甲氧基的 C-O 伸缩振动,1335 cm<sup>-1</sup> 是羟基或者亚甲基的非平 面摇摆振动,3500 cm<sup>-1</sup> 是羟基的振动<sup>[24]</sup>。红外光谱表 征结果初步表明了木质素各步改性反应的成功。

#### 2.2 元素分析

元素分析结果表明,L 含碳 60.0%,含氧 33.8%,含氢 5.2%(表 1)。苯酚、CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>3</sub>COOH 的 C:H:O 的比例分别为 76.6:6.4:17、12:4:16 和 6:1:8。元素的变化可以直观地反映官能团的变化。

表 1 木质素及其改性后的元素组成 Table 1 Element content of lignin and modified lignin

材料 -	元素含量/%			
	Ν	С	Н	0
L	1.0	60.0	5.2	33.8
PL	0.7	65.0	5.3	29.0
HPL	0.6	61.5	5.5	32.4
CMPL	0.7	57.0	5.2	37.1
CMHPL	0.7	55.4	5.2	38.7

与L相比,PL的碳含量增加而氧含量降低,因为 木素酚化引入的苯环具有较高的C/O比。羟甲基化 反应和羧甲基化反应都会引入较低C/O比的官能团 (-CH<sub>2</sub>OH,-CH<sub>2</sub>COOH),所以与PL相比,HPL、CMPL 和CMHPL的碳含量有所降低而氧含量有所提高,而 且CMHPL与其他材料相比具有最高的氧含量和最 低的碳含量。这表明,CMHPL在增加含氧官能团含量 的性质上优于CMPL。

#### 2.3 热重分析

热重分析结果如图 3 所示,L 和 CMHPL 都呈现 三个阶段的重量损失。第一阶段发生在 40~250 ℃范 围内,源于样品水气及易挥发物质的损失。与L 相比, CMHPL 在低于 250 ℃时表现较多的重量损失,由于 改性反应向木质素中引入了较多羧基(亲水性官能 团),在进行分析前 CMHPL 吸收了较多的水蒸汽。

当温度高于 250 ℃时聚合物开始热解。L 在 250~ 450 ℃之间约有 50%的重量损失,CMHPL 在 300~450 ℃之间约有 22%的重量损失。CMHPL 在 800 ℃时具 有 45%的质量残留,而L 仅有不到 10%的质量残留,







CMPL 在水中分散性图像 Image of CMPL dispersed in water



L 在水中分散性图像 Image of L dispersed in water



CMHPL 在水中分散性图像 Image of CMHPL dispersed in water



CMHPL 相比于 L 热稳定性提高,是由于羧甲基化改性生成了热稳定性好的醚键<sup>166</sup>。

#### 2.4 溶解性分析

水溶性结果如图 4a 所示。L 具有非常低的水溶性(低于 8.7%),CMPL 水溶率为 34.7%,CMHPL 水溶 率为 69.7%。这表明木质素经酚化、羟甲基化两步前 处理以及羧甲基化改性,可在很大程度上提高材料

#### 的水溶性。

图 4b、图 4c、图 4d 分别为 L、CMPL 和 CMHPL 分散在水中的荧光图像。L 多为直径范围 0~80 μm 的 大颗粒,由于碱木质素的疏水性使其在水中容易聚集 成大颗粒,而 CMPL 和 CMHPL 多为 0~20 μm 粒径范 围内的小颗粒。另外,L 和 CMPL 的荧光图像中存有 暗色的斑块,表明在这些暗色部分不含有木质素成 分,而CMHPL的荧光图像整个背景荧光较强,且不存 在暗色斑块,说明 CMHPL 较多地溶解于水中。CMPL 和 CMHPL 的颗粒较小且分散性好,一方面是因为亲 水性官能团增加,另一方面是因为羧基通过-O-C-或 者-C-O-C-与芳香环相连(图 1),倾向于分布在聚合 物颗粒的表面,从而改性产物的颗粒表面带电性相 同,造成颗粒间互相排斥<sup>[22]</sup>。CMHPL 颗粒表面含有较 多的羧基使其与 CMPL 和 L 相比具有最好的分散性。 2.5 L、CMPL 和 CMHPL 对 Zn<sup>2</sup>\*的吸附量分析

由图 5 可知,三种样品的水溶性部分对 Zn<sup>2+</sup>的吸 附量均大于沉淀部分。木质素水溶性组分与沉淀组分 具有不同的结构和性质,水溶性部分的亲水性官能团 含量高,这些官能团对 Zn<sup>2+</sup>的吸附也起到至关重要的 作用。L 的沉淀部分对  $Zn^{2+}$ 的吸附量仅有 50.5 mg·g<sup>-1</sup>, 而 CMPL 和 CMHPL 的沉淀部分对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量分别 为101.6、120 mg·g<sup>-1</sup>。由于化学改性改变了木质素的 官能团组成,尤其是羧基的引入增强了 CMPL 和 CMHPL 沉淀部分对 Zn<sup>2+</sup>的吸附能力。L、CMPL 和 CMHPL 的水溶性组分对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量分别为 88.4、 134.7、126.1 mg·g<sup>-1</sup>, CMPL 和 CMHPL 之间差异不大 但均显著高于 L。各样品(L、CPL 和 CHPL)的  $Zn^{2+}$ 吸 附总量分别为 53.8、113.1、124.2 mg·g<sup>-1</sup>。在 CMHPL 沉淀组分相对于 CMPL 对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量较大的情况 下,虽然 CMHPL 水溶性组分相对于 CMPL 对  $Zn^{2+}$ 的 吸附量差异不显著,但其水溶率较高且水溶性部分 对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量均大于沉淀部分,所以 CMHPL 的水 溶性组分对于 Zn<sup>2+</sup>的总吸附量占有较大比例,因而





图 5 L、CMPL 和 CMHPL 的沉淀部分(Q<sub>s</sub>)、水溶性部分(Q<sub>l</sub>)及 总的 Zn<sup>2</sup>·吸附量(Q<sub>l</sub>)

Figure 5 The amount of  $Zn^{2+}$  adsorbed by precipitation fraction of L, CMPL and CMHPL(Q<sub>s</sub>), the amounts of  $Zn^{2+}$  adsorbed by dissolved fractions of L, CMPL and CMHPL(Q<sub>1</sub>), and the total  $Zn^{2+}$  adsorption of L, CMPL and CMHPL(Q<sub>1</sub>)

CMHPL 最终表现出最大的 Zn<sup>2+</sup>吸附量。

#### 2.6 电位滴定分析

通过电位滴定能够判断材料表面官能团的含量 和酸碱性<sup>[25]</sup>。随碱的加入,样品溶液 pH 的变化如图 6 所示。由图 6a 可以看出, CMHPL 消耗了最多的氢氧 化钠才达到 pH 曲线的转折点,表明 CMHPL 具有最 强的抗碱能力,因为其含有最多的羧基且其羧基表现 较强的酸性。L和 CMPL 达到 pH 曲线拐点处所消耗 的氢氧化钠量较少且抗碱能力低于 H<sub>2</sub>O,可能是由于 木质素中的官能团(如羟基和醚键等)及N、S元素质 子化束缚了 H<sup>+</sup>,表现出 Lewis 碱性。CMPL 比 L 的抗 碱能力弱,是由于酚化改性向木质素中引入了较多酚 羟基而其在木质素中表现碱性<sup>[26]</sup>。CMPL 经过了羧甲 基化改性向木质素中引入了羧基,但其并未表现出强 的抗碱性,原因可能有两个:一是羧甲基化的反应位 点较少,使引入的羧基量较少;二是羧甲基化的反应 位点是酚羟基,引入的羧基更倾向于是一种芳香性羧 基,酸性弱。CMHPL进行羧甲基化改性,其反应位点 主要是羟甲基位,反应位点多且引入的羧基受到芳香 环共轭体系的影响较小, 羧基更倾向于是脂肪族羧 酸,酸性强。从图 6b、图 6c、图 6d 可以看出,  $Zn^{2+}$ 的滴 定曲线有陡然的 pH 上升点(pH3.0), Zn<sup>2+</sup>在此 pH 处 开始形成沉淀。但L、CMPL 和 CMHPL 加入锌溶液 后,碱的加入均使 pH 上升曲线变平缓,且使曲线陡 然上升处斜率由小到大的顺序是 CMHPL-Zn<sup>2+</sup>、CM-PL-Zn<sup>2+</sup>、L-Zn<sup>2+</sup>。CMPL-Zn<sup>2+</sup>使 pH 曲线平缓的能力大 于L, 而 CMPL 与L 相比具有较弱的抗碱能力(图 6a)。这样一种反转的结果,证明羧甲基化引入的羧基 和 Zn²+之间的配位作用释放出 H+,进而激发了 CMPL 的抗碱能力,参见以下反应式:

#### $nROOH+Zn^{2+} \rightarrow (ROO_nZn)^{2-n}+nH^+$

Zn<sup>2+</sup>与 H<sup>+</sup>竞争结合位点促使 ROOH 释放更多的 H<sup>+</sup>。Zn<sup>2+</sup>和 ROO<sup>-</sup>进行配位,成功解释了 CMHPL 和 CMPL 对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量大于 L 的原因。CMHPL 与 CMPL 相比,抗碱能力的提高(图 6a)和使 pH 曲线平 缓的能力的增强(图 6c、图 6d),也说明酚化和羟甲基 化两步前处理可以显著提高羧甲基化改性的程度,从 而提高改性产物的络合能力。

#### 3 结论

(1)酚化和羟甲基化两步前处理与仅进行酚化 前处理相比,可以更多地增加木质素羧甲基化反应 的位点。

35

35

40

40



图 6 L、CMPL、CMHPL、Zn<sup>2+</sup>、L-Zn<sup>2+</sup>、CMPL-Zn<sup>2+</sup>、CMHPL-Zn<sup>2+</sup>和 H<sub>2</sub>O 的电位滴定曲线 Figure 6 Potential titration curves of L, CMPL, CMHPL, Zn<sup>2+</sup>, L-Zn<sup>2+</sup>, CMPL-Zn<sup>2+</sup>, CMHPL-Zn<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O

(2)材料溶解性结果分析表明,与 CMPL 和 L 相 比,CMHPL 具备最好的水溶性和分散性。与L相比, CMPL 和 CMHPL 的样品分散在水中以细小颗粒为主。

(3)与 CMPL 和 L 相比, CMHPL 综合表现出最好 的 Zn<sup>2+</sup>吸附和络合能力。

(4)电位滴定结果表明,与L和CMPL相比,CMHPL 具有最强的酸性;CMPL 和 CMHPL 与 Zn<sup>2+</sup>配位能力 强,并且此种配位作用能促使二者释放出更多H\*。

#### 参考文献:

- [1] Kriaa A, Hamdi N, Srasra E. Removal of Cu(  ${\rm I\!I}$  ) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation[J]. Desalination, 2010, 250(1): 179-187.
- [2] Laurichesse S, Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(7):1266-1290.
- [3] Mohan D, Pittman Jr C U, Steele P H, et al. Single, binary and multi component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin: A biosorbent[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 297(2):489-504.

- [4] Peternele W S, Winkler-Hechenleitner A A, Pineda E A G. Adsorption of Cd(  $\rm I\!I$  ) and Pb(  $\rm I\!I$  ) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse[J]. Bioresource Technology, 1999, 68(1):95-100.
- [5] Parajuli D, Inoue K, Ohto K. Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: A modified lignin gel[J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 62(2): 129-139.
- [6] Li Z L, Ge Y Y, Wan L. Fabrication of a green porous lignin -based sphere for the removal of lead ions from aqueous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285:77-83.
- [7] Ge Y Y, Li Z L, Yan K, et al. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6):4429-4436
- [8] Li Z L, Yan K, Ge Y Y. Synthesis of porous lignin xanthate resin for Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270:229-234.
- [9] Liang F B, Song Y L, Huang C P, et al. Synthesis of novel lignin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(3): 1267-1274.
- [10] Qi H S, Tim L, Meister F, et al. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution[J]. Reactive and Functional Polymers, 2009, 69(10):779-784.

#### 2016 年 11 月 曹胜磊,等:化学改性提高木质素水溶性及其对 Zn<sup>2</sup>的络合能力

- [11] Qi H S, Tim L, Meister F, et al. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the new alkaline solvent LiOH/urea aqueous solution [J]. Macromolecular Symposia, 2010, 294(2):125-132.
- [12] Ren J L, Sun R C, Peng F, Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(4):786-793.
- [13] Peng P, Zhai M Z, She D, et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl xylan-g-poly(propylene oxide) and its application in films [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133:117-25.
- [14] Lee S, Kim S T, Pant B R, et al. Carboxymethylation of corn starch and characterization using asymmetrical flow field-flow fractionation coupled with multiangle light scattering[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(27):4623-4628.
- [15] Chaushyam S C, Kalpana C, Sandeep C, et al. Functionalization of pine needles by carboxymethylation and network formation for use as supports in the adsorption of Cr<sup>6+</sup>[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(4): 415-421.
- [16] Konduri M K, Kong F, Fatehi P. Production of carboxymethylated lignin and its application as a dispersant[J]. European Polymer Journal, 2015, 70:371-383.
- [17] Yang S, Yuan T Q, Li M F. Hydrothermal degradation of lignin: Products analysis for phenol formaldehyde adhesive synthesis[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72:54-62.
- [18] Podschun J, Saake B, Lehnen R. Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets[J]. European Polymer Journal, 2015, 67:1-11.

- [19] Matsushita Y, Yasuda S. Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin[J]. Biore– source Technology, 2005, 96(4): 465-470.
- [20] Joshi G, Naithani S, Varshney V K, et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from office waste paper: A greener approach towards waste management[J]. Waste Management, 2015, 38 (1):33-40.
- [21] Xiao Z G, Li Y H, Wu X R, et al. Utilization of sorghum lignin to improve adhesion strength of soy protein adhesives on wood veneer[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 50(4):501-509.
- [22] Lu Q F, Huang Z K, Liu B, et al. Preparation and heavy metal ions biosorption of graft copolymers from enzymatic hydrolysis lignin and amino acids[J]. Bioresource Technology, 2012, 104(1):111-118.
- [23] Adebayo M A, Prola L D T, Lima E C, et al. Adsorption of Procion Blue MX - R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268:43-50.
- [24] Pitsari S, Tsoufakis E, Loizidou M. Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223(3):18-30.
- [25] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q. Adsorption of metal ions on lignin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151:134-142.
- [26] Lv J T, Luo L, Zhang J, et al. Adsorption of mercury on lignin:Combined surface complexation modeling and X-ray absorption spec – troscopy studies[J]. Environmental Pollution, 2012, 162(5):255-261.

## 更正

本刊 2016 年第 7 期第 1233-1241 页《盐土植物提取修复重金属污染盐土研究进展》一文中,第 1237 页 2.3.5 重金属化学特性 一节中第一句"土壤中重金属阳离子与有机质的亲和力的一般顺序为 Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>Pb<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>",更正为"土壤 中重金属阳离子与有机质的亲和力的一般顺序为 Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>Pb<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>",

由于我们工作的失误给大家造成的困扰深表歉意!

本刊编辑部