

改性造纸黑液木质素氮素释放规律

朱兆华, 廖宗文, 王德汉

(广州华南农业大学资源环境学院新肥料研究室, 广东 广州 510642)

摘要:利用 Stanford 的间歇淋洗法研究了 AOL 作为控释氮肥的氮素矿化释放特性。结果发现,通气状况对 AOL 的氮素矿化与释放有较大的影响。在相同的时间里加砂处理比未加砂的氮素矿化量大, 并且加砂处理可以显著提高施入 AOL 后的土壤矿化势, 表明改善通气状况可以提高土壤有机质的矿化强度和供氮潜力。通过回归分析,建立了 AOL 所含的有机键合态氮在土壤中矿化释放的动力学预报模型。

关键词: AOL; 间歇淋洗法; 一级动力学模型; 土壤矿化势

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**1000 – 0267(2002)02 –

Nitrogen Release of Modified Lignin in Wastewater from Paper – Making Mill

ZHU Zhao-hua, LIAO Zong-wen, WANG De-han
(New Fertilizer Resources Lab, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, P. R. China)

Abstract: The mineralizing and nitrogen releasing characteristic of modified lignin in wastewater from paper – making—Ammoxidized Lignin(AOL) was studied through intermittent leaching method. The result indicated that aeration status had a great effect on the mineralization and release of nitrogen in AOL. AOL in treatment with sand showed a higher percentage of nitrogen was mineralized than that of without sand, and so was the mineralisable nitrogen potential in the soil. That means the degree of mineralization of AOL is strengthened in the treatment with sand. First order kinetic equations of two treatments (with or without sand) have been established through regression analysis indicating that the mineralization or release of nitrogen in AOL when being fertilized to the soil.

Keywords: amoxidized lignin; intermittent leaching method; first order kinetic equation; mineralisable nitrogen potential

造纸工业的污染主要来源于造纸黑液,造纸黑液的主要成分是木质素。处理造纸黑液的最佳途径是进行综合治理,将其中的木质素进行资源化开发利用,变废为宝。在工业上,已有一些以造纸黑液木质素及其降解产物为原料的木质素产品出现^[1、2]。造纸黑液木质素在农业领域的应用研究才刚刚开始,一般都是将造纸黑液木质素进行化学改性,作为控释氮肥、磷肥活化剂、氮肥增效剂及拌种剂等^[3-5]。

木质素是一种网状高分子物质, C/N 高(250 左右),活性基团多,在土壤中分解缓慢,是土壤腐殖质的前体^[5、6]。在造纸过程中木质素大分子大部分已经降解,从造纸黑液中分离出的木质素多数由数个或数十个苯基丙烷单元组成,具有多种活性基团,因而表现出较大的反应活性,体现出较强的螯合性和胶体性质^[1]。当利用氨氧化法在黑液木质素分子结构上接上

收稿日期: 2001 – 05 – 07
基金项目: 广东省高教厅六校联合科研项目(9753); 国家自然科学基金(39870433)联合资助
作者简介: 朱兆华(1973—),男,硕士,现在深圳市芭田复合肥有限公司生态肥业研究所工作。

氮素时,这些氮素绝大多数就成为有机键合态氮,表现出较强的缓效性,可以在土壤微生物的作用下逐渐分解释放出来,因而这种含氮的木质素可以作为一种控释氮肥使用。

控释肥的养分释放机理是控释肥研究的重要内容。研究者希望能够建立控释肥施入土壤后的养分释放预报机制,找到控释肥养分的释放量与时间的定量关系,以便能够定量预报控释肥的养分释放。氨氧化木质素的氮素控释机制完全不同于现在常用的包膜控释肥,它所含氮素很大一部分是有机键合态氮,是缓效氮,有小部分则是速效氮,因此氨氧化木质素是一种缓急相济的非包膜控释肥,其氮素的释放不同于包膜控释肥的养分释放,实际上是所含有有机键合态氮的矿化。本文利用 Stanford^[7、8]的间歇淋洗培养法对改性造纸黑液木质素作为控释氮肥的氮素矿化释放特性进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料

土壤:河流冲积物发育的水稻土,采于华南农业大学农场三区。其基本理化性质如表1。

胶体状,其全N量为13.02%,固体含量为15.26%,pH为8.87。

氨氧化木质素(AOL):从造纸黑液中分离出的木质素通过氨氧化导入氮素而制成的一种控释氮肥,呈

1.2 方法

该试验方案见表2。在筒型漏斗的底部放几粒玻

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil studied

pH	全氮	HO ₃ -N	NH ₄ -N	有效磷	速效钾	有机质	阳离子交换量
水:土=2.5:1	/g·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/%	/cmol(+)·kg ⁻¹
6.07	1.56	10.55	18.51	49.3	206.70	2.34	6.69

表2 AOL的矿化试验方案

Table 2 Protocol for test of mineralization of AOL		
处理号	处理	称样量
1	CK	土:50 g
2	CK+砂	土:50 g,石英砂:10 g
3	AOL	土:50 g, AOL: 0.251 7 g
4	AOL+砂	土:50 g, AOL: 0.251 7 g, 石英砂: 10 g

璃珠,然后加入30 g用稀硫酸处理并洗净的砂(过40目筛),在砂上面垫2层200目的尼龙滤布。再将各处理的样品按表2方案称取,加入10 mL蒸馏水(由于AOL呈胶体状,不好混合,处理3和4要先将蒸馏水加入到AOL中并将其稀释成溶液),充分搅拌,混合均匀,置入漏斗中,在样品上方再垫2层200目的尼龙滤布,滤布上加洗净的砂30 g(约1.5 cm)以防止淋洗时搅动样品。每个处理重复3次。培养管装好后,用100 mL 0.01 mol·L⁻¹CaCl₂溶液分4次淋洗土壤中的起始矿质氮,测定滤液中的硝态氮和铵态氮。淋洗完毕后向培养管中加入25 mL无氮营养液(0.002 mol·L⁻¹CaSO₄·2H₂O, 0.002 mol·L⁻¹MgSO₄·7H₂O, 0.005 mol·L⁻¹Ca(H₂PO₄)₂·2H₂O, 0.0025 mol·L⁻¹K₂SO₄),以补充被淋走的矿质离子。用橡皮塞塞紧管口,在600 mmHg下抽去多余的水,然后去掉橡皮塞,用塑料薄膜密封管口并在其上扎两个小孔,以利于通气,放在35℃下恒温培养。分别于7、14、21、35、49、63、77、98、120 d用100 mL 0.01 mol·L⁻¹CaCl₂溶液淋洗培养过程中产生的硝态氮和铵态氮。

2 结果与分析

2.1 AOL的累积矿化量

AOL的累积矿化量列于表3。第1 d淋洗出来的氮实际上都是AOL可溶性无机氮或土壤本身的矿质氮,因此在计算累积量时都将第1 d的氮除外。在计算AOL的矿化氮时,“AOL”的累积矿化氮=“AOL”的累积氮量-“CK”的累积氮量,“AOL+砂”的累积矿化氮=“AOL+砂”的累积氮量-“CK+砂”的累积氮量。到120 d时两处理AOL的最大矿化氮量分别为39.76 mg·kg⁻¹和47.76 mg·kg⁻¹,每个培养管装土50 g,按100 mgN·kg⁻¹土加入AOL,实际上每管施入纯氮为5 mg,“AOL”和“AOL+砂”都扣除第1 d淋洗出来的矿质氮2.11 mg,得出每管施入AOL中的有机态氮约为2.89 mg,因此两处理的矿化率分别为68.79%、82.63%,在培养期间AOL的氮分别释放了81.48%、89.96%。AOL的矿化曲线如图1。从图1可以看出,“AOL+砂”处理的矿化量比“AOL”处理的大。加砂处理的目的在于调节矿化的强度,因为加砂后土壤的质地发生了变化,改变了土壤的通气状况,利于土壤微生物进行好氧分解。试验结果证明,加砂处理确实提高了矿化强度,增加了矿化氮的释放量。

从图1 AOL的累积矿化曲线可以看出,AOL的累

图1 AOL的矿化曲线

Figure 1 Mineralization curve of AOL

表3 矿化参数求解及动力学方程的建立

Table 3 Mineralization parameters gained and establishment of kinetic equatuion

处理	累积矿化量/mg·kg ⁻¹									矿化参数		
	7 d	14 d	21 d	35 d	49 d	63 d	77 d	98 d	120 d	N ₀ /mg·kg ⁻¹	K /d ⁻¹	r
AOL	9.22	13.50	26.02	29.80	34.24	36.30	38.56	39.28	39.76	41.22	0.040 7	0.996 8*
AOL+砂	10.76	16.72	30.90	35.06	43.20	44.90	46.60	47.16	47.76	51.43	0.045 1	0.995 8*

积矿化量在 14—21 d 内增加较快,然后逐渐趋缓。这是由于 AOL 施入土壤的初期土壤微生物种群在数量上会出现“激增”,这使得有机质分解较快,甚至加强了土壤本身有机质的矿化^[9]。当 AOL 旺盛分解的初期阶段过去之后,由于可供微生物利用的养分的淋洗、消耗及难分解化合物的累积而转入缓慢矿化阶段。

2.2 AOL 矿化动力学模型的建立与参数求解

土壤氮素的矿化量可表示为土壤有机氮含量(N)、矿化过程中环境条件(湿度、水分、pH、C/N 等)和时间(T)等因素的函数^[10],即:

$$dN/dt = f(N, E, T) \quad (1)$$

根据上述函数关系,研究者们建立了一系列土壤有机氮素的矿化量及其动态与环境因素的模拟模型。在这些模型中,应用最多的是一级动力学模型,其基本思想是土壤有机氮的矿化量与矿化时间成正比,可表示为:

$$dN/dt = -K \cdot N \quad (2)$$

其积分形式为:

$$N_t = N_0 \{1 - \exp(-K \cdot t)\} \quad (3)$$

式中, dN/dt 为矿化速率, K 为一级相对矿化速率常数(t^{-1}); N_0 为有机氮矿化势。矿化势是表示土壤有机质供氮潜力的一种指标,即一定量的有机物可以最大程度地提供氮素的理论值。矿化势越大,土壤有机质就越容易分解,供氮的潜力也就越大。

采用数字叠代法,利用(3)式可以求出 N_0 , 最初 N_0 可根据双曲线

$$1/N_t = 1/N_0 - b/t \quad (4)$$

估计, N_t 为培养试验中所测得的矿化氮。以 $\log(N_0 - N_t)$ 对 t 回归,求得第一个 N_0 值,将新求得的 N_0 值再次代入 $\log(N_0 - N_t)$ 中,对 t 回归求得第二个 N_0 值。如此反复进行,即可求得多个 N_0 值。从多个 N_0 值中,选择相关系数 r 最大的 N_0 作为优选出的土壤矿化势。

应用上述方法对试验数据进行分析,当 AOL 和 AOL + 砂处理的 N_0 分别为 40.07、47.97 时进行回归,可以获得最大的相关系数并都达到极显著差异水平,由此得到这两个处理的回归方程为:

$$\text{AOL: } N_t = 41.22 \{1 - \exp(-0.0407t)\} \quad (5)$$

$$\text{AOL + 砂: } N_t = 51.43 \{1 - \exp(-0.0451t)\} \quad (6)$$

根据方程(5)(6)可以得出 AOL 和 AOL + 砂处理的矿化势 N_0 和矿化速率 K (见表 3)。

由回归结果可以看出, AOL 和 AOL + 砂处理的矿化势发生了变化,而矿化速率 K 值并没有明显的变化。这是由于加砂处理后土壤质地发生了变化,改善了土壤的通气状况,加强了微生物的活动,即使在土壤有机质总量没有变化的情况下,在相同时间里也可以降解释放出更多的氮素。这说明加砂处理使 AOL 变得更加容易分解。建立 AOL 矿化的回归方程的目的在于建立一种 AOL 在田间矿化与释放的预报机制,以期得到在某一时刻 AOL 的矿化量,把握矿化的进程及深度。

3 结语

通过对 AOL 矿化特性的研究,建立了 AOL 作为控释氮肥的氮素释放一级动力学模型。从模型回归结果可以看出,通气状况对 AOL 的氮素矿化释放有较大的影响。在相同的时间里加砂处理比未加砂的氮素矿化量大,并且加砂处理可以显著提高施入 AOL 后的土壤矿化势,表明改善通气状况可以提高 AOL 的矿化强度和供氮潜力。

参考文献:

- [1] 张珂,周显毅. 造纸工业蒸煮废液的综合利用污染防治技术[M]. 北京:中国轻工出版社,1992.
- [2] 马涛,詹怀佑,王德汉,等. 造纸黑液 AOL 在农业领域的应用研究近况[J]. 广东造纸,1997,5-6:125-127.
- [3] 范秀英. 木质素拌种对作物生长影响的初步研究[J]. 环境科学,1996,16(4):42-45,48.
- [4] 刘可星,廖宗文,王德汉. 造纸黑液及木素对磷矿粉活化的研究初报[J]. 广东造纸,1998,3:14-15.
- [5] Meier D. Conversion of technical lignins into slow-release nitrogenous fertilizer by ammoxidation in liquid phase[J]. *Bioresource Technology*, 1994,49(2): 121-128.
- [6] 曹玲,全金英. 氧化氮解木质素化学结构的研究[J]. 南京农业大学学报,1998,2(22):66-70.
- [7] Standford G, Sminth S.J. Nitrogen mineralization potentials of soils[J]. *Sci Soc Am Proc*, 1972,36: 465-472.
- [8] Standford G, Fere L, Schwaninger M. Temperature coefficient of soil nitrogen mineralization[J]. *Soil Sci*, 1973,119: 222-226.
- [9] 朱兆良,文启孝. 中国土壤氮素[M]. 南京:江苏科技出版社,1992.
- [10] 穆兴民,樊小林. 土壤氮素矿化的生态模型研究[J]. 应用生态学报,1999,10(1):114-118.