

鸡毛交联纤维素多功能锌肥制备与性能研究

许晨阳¹ 曹胜磊¹ 耿增超¹ 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)

摘要: 以鸡毛(CF)和纤维素(Cell)为原料, 氢氧化钾/水/尿素(KOH/H₂O/CO(NH₂)₂)体系为复合溶剂, 碱解鸡毛得到鸡毛碱解液, 然后向鸡毛碱解液加入纤维素形成凝胶化的混合物, 为发挥凝胶基质中官能团的保肥作用向其内部加入微量元素 Zn, 经过干燥并造粒, 最后得到含 N(150.6 mg/g)、K(136.7 mg/g)、Zn(13.9 mg/g)并同时含有硫、多肽和氨基酸等营养成分的鸡毛交联纤维素凝胶肥料(Cell-CF)。利用红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、荧光显微镜对 Cell-CF 水凝胶的交联结构及形成机理进行分析与表征。结果表明: 经复合溶剂处理后鸡毛和纤维素原料的结晶结构破坏较完全, Cell-CF 中的多肽和纤维素进行了分子间的穿插折叠并形成了较强的分子间作用力, Cell-CF 中的官能团与锌离子进行了络合反应。另外, 土壤培养实验和玉米盆栽实验结果表明, Cell-CF 中锌的生物有效性高、肥效期长, 可作为一种长效锌肥。

关键词: 鸡毛; 纤维素; 水凝胶; 长效锌肥

中图分类号: X712 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)11-0271-09

Preparation and Properties of Multi-functional Zinc Fertilizer
Made by Cross-linking Chicken Feathers and Cellulose

XU Chenyang¹ CAO Shenglei¹ GENG Zengchao¹ SUN Runcang²

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The development of new fertilizers from agricultural and industrial wastes could be both environmentally-friendly and low-cost. High-value utilization of chicken feather (CF) and cellulose (Cell) has always been a challenging endeavor. A multi-functional zinc-rich fertilizer was developed by cross-linking CF and Cell with KOH/H₂O/CO(NH₂)₂ (KOH, 1.5 mol/L; CO(NH₂)₂, 0.12 g/mL) being a composite solvent, which was named Cell-CF. The main procedures were: the CF was firstly gone through alkaline hydrolysis in the composite solvent with ratio of solid to water of 1:10 at temperature of 75℃ for 2 h, then the polypeptide solution was obtained and cooled at -12℃; secondly, the Cell (0.06 g/mL) was immersed into the polypeptide solution and the Cell-CF hydrogel was obtained after high-intensity stirring for 30 min; thirdly, dilute H₂SO₄ solution was used to adjust the pH value of Cell-CF gel to 6.5; fourthly, ZnSO₄·7H₂O was added to the gel followed by constant stirring of 1 h; finally, the above gel was prilled with a 1 cm × 1 cm × 1 cm cubic mould and dried at 60℃ in oven. Chemical analyses of the granulated Cell-CF fertilizer showed that it contained nitrogen of 150.6 mg/g, potassium of 136.7 mg/g and zinc of 13.9 mg/g. Water sorption measurement indicated that Cell-CF had good swelling capacity in water. Hydrostatic nutrients release experiment revealed that Cell-CF could slow down the release of potassium and zinc into water. The formation mechanism of cross-linking structure of Cell-CF was investigated by FTIR and X-ray. It was demonstrated that the crystal structures of CF and Cell were destroyed after being treated with the composite solvent, and there was hydrogen bond interaction between the polypeptide and Cell. After the Cell-CF was immersed into water for 8 h, strong fluorescence signal was detected from the crossed Cell-CF while there was no fluorescence around Cell-CF, meaning that the polypeptide was not dissolved in water and the molecular interactions between

收稿日期: 2017-03-06 修回日期: 2017-04-18

基金项目: 国际科技合作与交流专项(2015DFG31860)

作者简介: 许晨阳(1987—), 女, 讲师, 博士, 主要从事土壤化学与农林废弃物资源化利用研究, E-mail: xuchenyang.ms@163.com

通信作者: 耿增超(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事森林土壤及农林废弃物的资源化利用研究, E-mail: gengzengchao@126.com

Cell and CF were strong. Photoelectron spectroscopy results showed that zinc was chelated with the functional groups of Cell – CF. Soil incubation experiment and pot experiment showed that Cell – CF could release high bio-available zinc in a long term.

Key words: chicken feathers; cellulose; hydrogel; long-term effect zinc fertilizer

引言

纤维素是自然界第一大生物质资源,被广泛地应用于造纸、纺织、新材料等多个领域^[1]。角蛋白存在于羽毛、毛发、动物蹄角及鳞片中,是一类丰富的可再生蛋白质^[2]。纤维素是一种具有高度结晶区的超分子稳定结构,溶剂及反应物难以进入纤维素的结晶区限制了纤维素的开发与利用^[3]。羽毛角蛋白是一种硬性蛋白,其结构通过分子间二硫键、氢键、盐式键和其他交联作用而具有很高的稳定性,水溶性和生物降解性差^[4]。因此开发优良的纤维素及羽毛角蛋白的溶解剂是提高这两大自然资源开发与利用价值的前提与基础。近年来张俐娜课题组开发的碱/尿素体系的新一类纤维素复合溶剂,有着价格低廉绿色环保的优点^[5-6]。较多的研究表明,羽毛水解后产生的多肽及氨基酸等小分子物质官能团暴露出具有较好的亲水性和金属离子络合能力,并且生物有效性得到提高^[7-9]。无机微肥例如铁、锌等施入土壤后容易受到 pH 值以及土壤矿物质和环境的影响而快速转化为无效态,与有机物螯合可以提高微肥在土壤中的有效性^[10-11]。另外,利用亲

水高分子之间穿插交联制成的水凝胶基质,在保水保肥方面具有广阔的应用前景^[12]。例如羧甲基纤维素与金属离子交联而制成的凝胶肥料,作为根际肥料可以显著提高肥料的利用率^[13]。

本文利用氢氧化钾/水/尿素 (KOH/H₂O/CO(NH₂)₂) 为复合溶剂,来处理鸡毛和纸浆纤维素,制备一种多肽交联纤维素的凝胶缓释锌肥,研究该凝胶肥料的结构和性能。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

纤维素(Cell)、鸡毛(CF):家禽屠宰场收集,除去杂质后用自来水冲洗数次并晾干;氢氧化钾,尿素,硫酸,七水合硫酸锌,硫酸钾,磷酸二铵(均为市售分析纯试剂)。

1.2 缓释锌肥的制备

鸡毛交联纤维素多功能锌肥的制备路径如图 1 所示。首先鸡毛经过氢氧化钾/水/尿素 (KOH/H₂O/CO(NH₂)₂) 复合溶剂 (KOH, 1.5 mol/L; CO(NH₂)₂, 0.12 g/mL) 的碱解(鸡毛与复合溶剂固液比 1:10, 75℃下反应 2 h),其次向鸡毛碱解液中加入纤维素

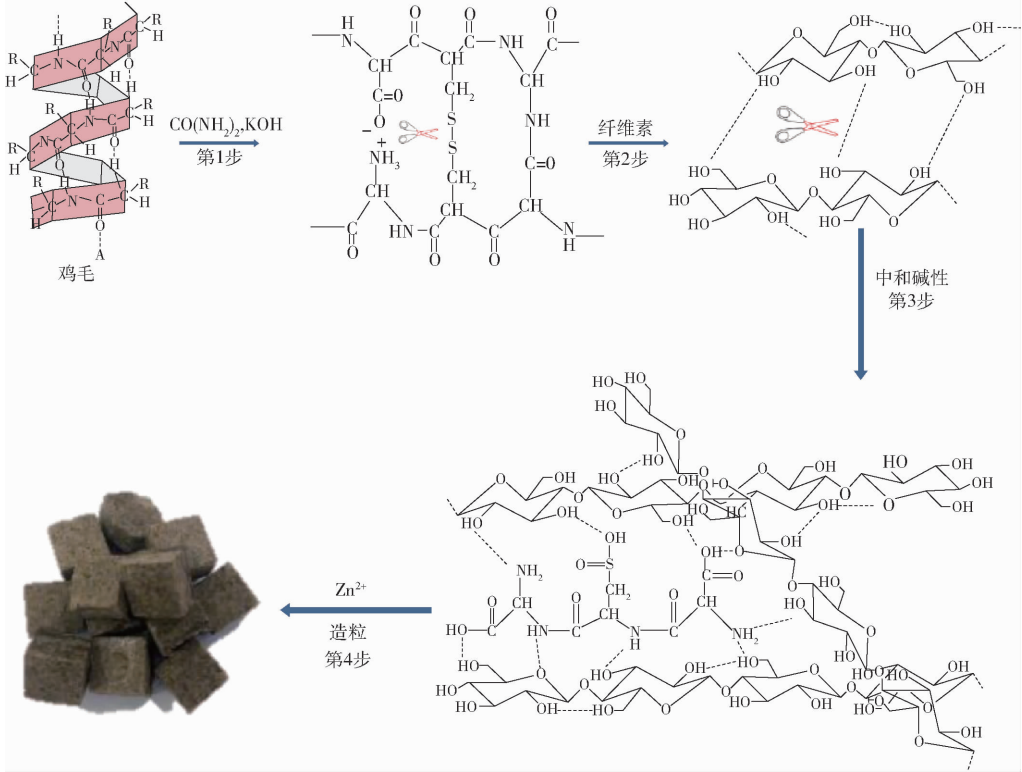


图 1 Cell – CF 的合成步骤
Fig. 1 Synthesis procedure of Cell – CF

(每毫升液体加入 0.06 g 纸浆),第 3 步用稀硫酸将复合凝胶的 pH 值调节为弱酸性 6.5,第 4 步向凝胶中加入七水合硫酸锌,并继续搅拌 1 h,最后将凝胶肥料倒入模具(具有尺寸为 1 cm×1 cm×1 cm 的小方格)于 60℃干燥箱中干燥成型。

1.3 凝胶基质的 X 射线衍射分析与红外分析

鸡毛原料(CF)、复合溶剂鸡毛碱解液干燥后的样品(U-CF)、纤维素原料(Cell)、纤维素的复合溶液干燥后的样品(U-Cell)以及合成的凝胶肥料(Cell-CF)均进行 X 射线衍射(XRD)和红外光谱(FTIR)测试。XRD 测试方法:样品磨成极细粉状,安放在样品架上,稳定后进行测试。测试条件:Cu 靶 K α 射线,Ni 片滤波消除(Cu K α 辐射),入射波波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 2($^{\circ}$)/min,扫描范围 5 $^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 。FTIR 测试:试样与 KBr 一起压片后采用 Nicolet 750 型傅里叶红外光谱仪在 400~4 000 cm^{-1} 范围内扫描并记录。

1.4 凝胶基质的 X 射线光电子能谱分析

采用 ESCALAB 250Xi 型(Thermo Fisher 公司,美国)光电子能谱仪(XPS)对合成的凝胶肥料(Cell-CF)进行全谱扫描分析,光源为单色 Al K α (能量 $h\nu$ 为 1 486.6 eV)。XPS 测试由清华大学材料学院实验室完成。

1.5 凝胶基质在水中的结合状态和溶胀性能分析

分别将 U-CF、U-Cell 和 Cell-CF 少许粉末放在载玻片上,并各滴 1 滴去离子水,保持样品一直处于液滴包裹状态达 8 h 以上,期间注意补充水分。然后盖上盖玻片采用 LEICA DM2500 型荧光显微镜分别采集样品的明场图像和荧光图像。切取块状 U-Cell 和 Cell-CF 各约 0.5 g,放入预先加了 200 mL 自来水的表面皿中,用体视显微镜采集 2 种样品在水中的吸水溶胀图像(U-CF 可以完全分散在水中)。

1.6 凝胶基质中 Zn、K 的静水养分溶出曲线及 N 的 24 h 溶出率测定

Zn 和 K 的静水养分溶出曲线测定在参考文献[14]的基础上设计如下:称取块状 Cell-CF 0.5 g,装入 100 目尼龙纱网做成的小袋中并封口,随后将小袋置于 250 mL 具塞三角瓶中,并准确加入 100 mL 去离子水,加塞密闭,随后置于已预热到 38℃的恒温水浴锅中,每隔 2 h 取出三角瓶,轻轻地将三角瓶上下颠倒 3 次,使瓶内溶液浓度均匀,移取 1 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中并定容。分别用原子吸收仪(Z-2000 型)和火焰光度计(FP6410 型)进行锌和钾浓度的测定。另外,于 24 h 后将三角瓶内剩余液体进行干过滤,吸取 50 mL,在 60℃干燥箱中

进行蒸发浓缩至 10 mL,然后按照文献[15]中的规定进行 24 h 总氮溶出量的测定。

1.7 多功能锌肥的肥效评价实验

实验所用土壤的主要养分含量为:有机质 11.2 g/kg,全氮 0.68 g/kg,全磷 0.92 g/kg,有效钾 260.31 mg/kg,有效锌 2.66 mg/kg(均为质量比)。合成肥料 Cell-CF 养分含量:N(150.6 $\pm$ 4.5) mg/g, K $_2$ O(329.3 $\pm$ 5.8) mg/g, Zn(13.9 $\pm$ 0.3) mg/g。肥效评价方案设置 5 个处理:CK0、CK1、CK2、Cell-CF 及 -20%。除空白对照及 -20% 处理外其他处理为等养分施肥。每千克风干土具体施肥量为:CK0,对照不施肥;CK1,尿素 0.322 7 g,磷酸二铵 0.20 g,硫酸钾 0.304 6 g,七水合硫酸锌 0.061 0 g;CK2,尿素 0.322 7 g,磷酸二铵 0.20 g,硫酸钾 0.304 6 g, EDTA 螯合锌肥 53.1 mL(0.01 mol/L 的 EDTA 与七水合硫酸锌以物质的量比 1:1 进行螯合);Cell-CF,凝胶肥料 1.00 g,磷酸二铵 0.20 g;-20%,凝胶肥料 0.80 g,磷酸二铵 0.20 g。

1.7.1 土壤培养实验

按照 CK0、CK1、CK2、Cell-CF 及 -20% 处理的施肥设置将 2.5 kg 土壤与肥料混合均匀后装入育苗盆(尺寸为 190 mm×135 mm×170 mm),底部留有小孔,放置于户外向阳处,每天每盆于 8:30 和 19:00 各浇灌 200 mL 自来水。土壤培养实验起始于 2016 年 7 月 21 日,分别在之后的 5、15、25、35、45、55 d 每盆各取土约 50 g,风干后进行土壤有效锌^[16]、有效钾^[17]、全氮含量的测定^[18]。

1.7.2 玉米盆栽实验探究锌肥的生物有效性

玉米盆栽实验与土壤培养实验的施肥处理一致,并同期进行,将 2.5 kg 土肥混合物装盆,每盆播种 4 穴玉米,每穴播种玉米种子 2 粒。放置于户外向阳处,出苗 7 d 后进行间苗,每盆保留生长一致的玉米苗 4 株。玉米苗生长早期每天每盆于 08:30 和 19:00 各浇灌 200 mL 自来水。随玉米苗生长至 5 叶期蒸腾作用强烈,每次增加灌水量至 250 mL。玉米苗生长 55 d 后,分别收获地下部分和地上部分,进行杀青、干燥、粉碎、灰化处理后,测定锌含量。

2 结果与分析

2.1 凝胶肥料的合成

首先羽毛经过氢氧化钾/水/尿素(KOH/H $_2$ O/CO(NH $_2$) $_2$)复合溶剂的碱解,其过程破坏了维系角蛋白空间结构的氢键,断开二硫键和肽键,使得羽毛角蛋白变成分子量小、水溶性好的蛋白肽以及氨基酸。其次向鸡毛碱解液中加入纤维素,此过程纤维素因吸收鸡毛水解液而溶胀(伴随有蛋白肽、氨基

酸及尿素渗透到纤维素的内部),纤维素结晶区与非结晶区的氢键被破坏,结晶度下降,反应可及度提高,该过程中纤维素链和蛋白肽链进行高度的穿插折叠。第3步用稀硫酸将复合凝胶的pH值调节为弱酸性6.5,因硫酸中和了凝胶肥料的碱性,碱对纤维素的溶胀效应消失,蛋白肽链和纤维素链间形成大量氢键^[19],从而两者间形成较强作用力,纤维素链被改性成为亲水性及金属离子络合能力更强的纤维素多肽复合链,并且链与链间轻度交联折叠构成三维网状结构。第4步向凝胶中加入七水合硫酸锌,利用凝胶中的官能团与锌离子进行络合。

复合溶剂中的氢氧化钾和尿素作为Cell-CF合成所需的化学试剂又可分别为植物提供钾和氮素营养。鸡毛的碱解产物为多肽和氨基酸,有研究表明甘氨酸、丝氨酸、精氨酸、谷氨酰胺等小分子氨基酸可被作物直接吸收利用,另外可刺激作物生长^[8,20]。凝胶中含有的羟基、羧基、氨基、亚磺酸基等官能团可以与微量元素发生络合反应^[21],使金属离子吸持在凝胶体系中,使微量元素得到保护,不易在土壤环境中转化为无效态养分。虽然鸡毛的碱解会破坏部分氨基酸并产生较浓气味,但是鸡毛交联纤维素多功能锌肥制备过程无废水废渣的产生,投入物料的元素利用率几乎达到100%。纤维素经鸡毛碱解产物改性后构成一种亲水性的三维网状结构,吸水溶胀失水收缩,可以在提高土壤持水量和改善土壤结构上发挥积极作用^[22]。另外凝胶在土壤中吸水溶胀后有利于植物根系在其内部穿插生长,植物根系生长具有向水向肥性,可以直接从其内部汲取营养和吸收水分。

2.2 X射线衍射分析与红外光谱分析

图2a为CF和U-CF的红外谱图。 $3\,297\text{ cm}^{-1}$ 附近为羟基特征吸收峰和仲酰胺N—H的伸缩振动峰。伯酰胺N—H的伸缩振动为2个中等强度的峰,分别在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近(相应于N—H的反对称伸缩振动),由于氢键的影响分别向低频区移动^[23]。 $3\,080\text{ cm}^{-1}$ 附近为多肽(—CO—

NH—)的特征吸收峰, $1\,630\sim 1\,690\text{ cm}^{-1}$ 波长范围为C=O伸缩振动(称为酰胺I带)吸收峰, $1\,512\text{ cm}^{-1}$ 附近为仲酰胺N—H弯曲振动(酰胺II带)的吸收峰,酰胺C—N吸收带称为酰胺III带,仲酰胺的C—N吸收带处在 $1\,305\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内,伯酰胺的C—N吸收带处在 $1\,420\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内, $2\,929\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收是由于甲基和亚甲基的C—H伸缩振动^[24]。CF属于角蛋白表现出多肽特征,富含酰胺键(仲胺)。U-CF的仲胺特征吸收峰减弱而伯胺的吸收峰增强,可能是由于尿素与多肽形成氢键并包被在多肽颗粒的外围^[25],反映在红外光谱中U-CF的甲基和亚甲基的C—H伸缩振动吸收峰被尿素所掩盖。

图2b为Cell和U-Cell红外谱图。 $3\,345\text{ cm}^{-1}$ 处为纤维素的羟基特征吸收峰, $2\,929\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收是由于甲基和亚甲基的C—H伸缩振动, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是纤维素所吸收水分的吸收峰, $1\,355\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收为O—H的面内弯曲振动及CH₂的摇摆振动,CH₂的剪切振动吸收峰在波长 $1\,431\text{ cm}^{-1}$ 处(纤维素I的结晶谱带), $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处是纤维素特征峰之一C—O的伸缩振动峰, $1\,164\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是C—O—C的不对称伸缩振动, 896 cm^{-1} 为环状C—O—C不对称面外伸缩振动或CH₂(CH₂OH)非平面摇摆振动产生的特征峰,与纤维素的非结晶区有关^[26-27]。与Cell相比,U-Cell红外特征峰的峰位及峰强度发生了明显变化,纤维素结晶区的吸收峰消失,纤维素的特征吸收峰减弱而尿素的吸收峰增强(伯酰胺的特征吸收峰占据主导地位)。因为在氢氧化钾/尿素溶剂体系中,碱破坏纤维素分子间氢键并溶胀纤维素,尿素破坏分子内氢键并包被在纤维丝外面起到稳定剂的作用^[5]。

Cell-CF的红外谱图见图2c。其红外光谱与U-CF和U-Cell相比发生了较大变化,在波长 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近伯酰胺N—H的反对称伸缩振动的2个中等强度的峰消失, $2\,929\text{ cm}^{-1}$ 处

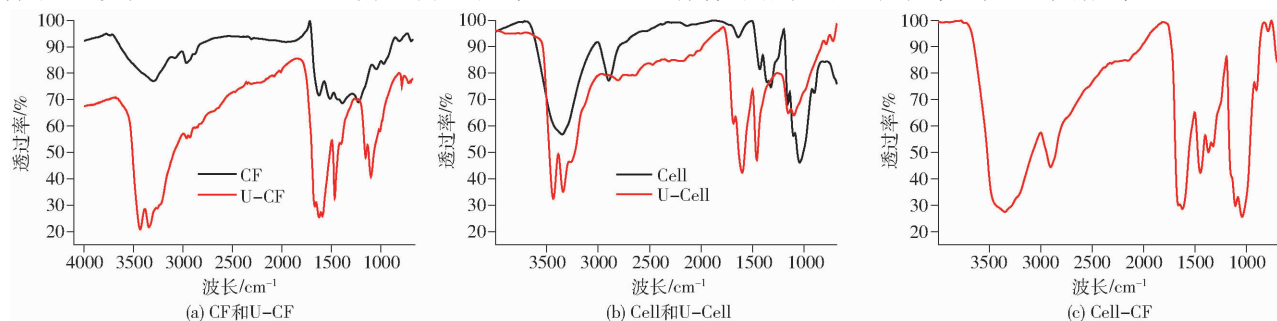


图2 样品的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of samples

有较强的甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动,以及指纹区纤维素和蛋白肽特征峰呈现出来。 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 波长附近为 C=O 伸缩振动(称为酰胺 I 带)的吸收峰; $1\,355\text{ cm}^{-1}$ 波长处的吸收峰为 O—H 的面内弯曲振动及 CH_2 的摇摆振动, $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 为 C—O 伸缩振动峰是纤维素的特征峰, 896 cm^{-1} 为环状 C—O—C 不对称面外伸缩振动或 $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})$ 非平面摇摆振动产生的特征峰^[28]。说明 Cell—CF 表面是以纤维素的特征吸收峰为主,可能是尿素与多肽的结合体在纤维素的溶胀过程穿插到纤维丝的内部。

CF 和 U—CF 的结晶性分析结果如图 3a 所示。CF 在 2θ 为 10° 附近有微弱的衍射峰,为角蛋白 α -螺旋结构衍射^[29],在 2θ 为 20° 附近为角蛋白 β -折叠结构衍射^[30], 2θ 为 30° 附近是角蛋白 β -折叠结构与 β -转角结构的重叠^[24]。U—CF 的角蛋白 α -螺旋结构、角蛋白 β -折叠及 β -转角结构的衍射峰消失,表

明经过复合溶液的水解 CF 的结晶结构被完全破坏。U—CF 在 2θ 为 $20^\circ\sim 27.5^\circ$ 范围内出现了许多窄的衍射峰,同时对比 U—Cell(图 3b)和 Cell—CF(图 3c)的 XRD 谱图,发现它们衍射峰的出峰位置一致,说明 2θ 在 $20^\circ\sim 27.5^\circ$ 范围内的衍射峰为复合溶剂中无机盐的衍射峰。

Cell 和 U—Cell 的 XRD 谱图见图 3b。未经溶解的阔叶木纸浆纤维素(Cell)为纤维素 I 型结晶结构,其 101 和 002 晶面分别对应的衍射峰为 15° 和 22.8° ^[31-32],经复合溶剂处理后结晶区的衍射峰消失,表明复合溶剂对 Cell 的结晶结构破坏较完全。

Cell—CF 的 XRD 谱图见图 3c。除了无机盐的衍射峰外,并无其他的衍射峰,表明鸡毛碱解产物和纤维素的结合物具有无序结构,这是由于鸡毛的水解产物大小不一并且分子之间的穿插折叠无规则所致。

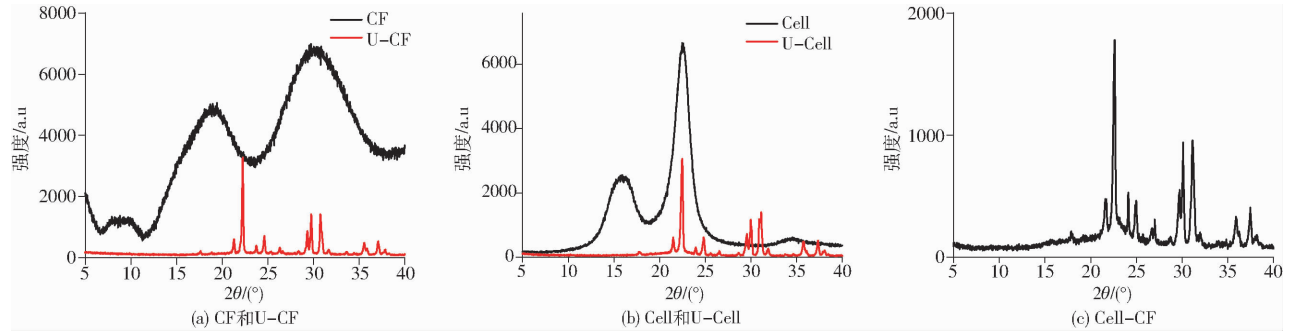


图 3 样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD spectra of samples

2.3 X 射线光电子能谱分析

XPS 元素全扫描图谱(图 4a)显示 Cell—CF 的表面除含有大量的 C、N、O、S、Zn 元素外,还具有许多其他元素,这是因为鸡毛和纸浆纤维素均为天然有机物料,元素组成多样。对 C1s(281~291 eV)、N1s(395~405 eV)、Zn 2p 3/2(1 019~1 025 eV)利用高斯分析进行高分辨率的光电子能谱解析,探索可能存在的化学键的结合形式,不同化学键间的电子结合能的区分,主要参照 XPS 分析手册^[33]。图 4b 所示 C1s 主要有 4 个不同性质的峰,分别位于 284.61、286.2、287.9、288.7 eV,分别代表 C—C、纤维素碳、羧基碳以及尿素态碳,4 种不同碳键的特征峰,揭示了 Cell—CF 的表面主要有有机成分是纤维素,少量氨基酸和少量尿素。图 4c 所示 N1s 主要有 2 个不同性质的峰,分别位于 399.5 eV 和 400.6 eV,分别代表尿素态氮和氨基酸态氮。图 4d 所示 Zn 2p 3/2 主要有 3 个不同性质的峰,分别位于 1 021.8、1 022、1 023.1 eV,分别代表 Zn—O、Zn—S 以及 ZnSO_4 态锌,表示加入的锌离子部分与 Cell—CF 中

的官能团进行了结合,也有部分以游离的状态存在。

2.4 多功能锌肥在水中的结合状态和溶胀性能分析

图 5a 显示 U—CF 水溶液含有许多小颗粒状物质,为鸡毛经复合溶液碱解后的残留物,因为鸡毛的羽柄和羽轴较硬且较难分解,但残留物的颗粒粒度均在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下,对鸡毛碱解液的水溶性影响较小。图 6a 显示 U—CF 的水溶液呈现较强且均匀的荧光,说明鸡毛碱解液中多为水溶性好的多肽和小分子氨基酸。如图 5b 所示 U—Cell 在水中呈现相互穿插的三维网状结构。U—Cell 荧光图像如图 6b 所示,整个视野为黑色,因纤维素为非荧光材料。如图 5c 所示 Cell—CF 在水中以三维网状结构存在,凝胶化过程纤维素溶胀吸收了全部的鸡毛碱解液,水溶性物质渗透到纤维丝的内部,另有较大的鸡毛角蛋白颗粒部分穿插进入纤维丝内部。Cell—CF 荧光图像如图 6c 所示,纤维丝与鸡毛碱解液的结合物呈现出较强的荧光,且在水溶液中经过了长达 8 h 的浸泡后,Cell—CF 丝装物笼络的荧光没有减弱的趋势,证明了纤维丝与鸡毛碱解液中的多肽及氨基

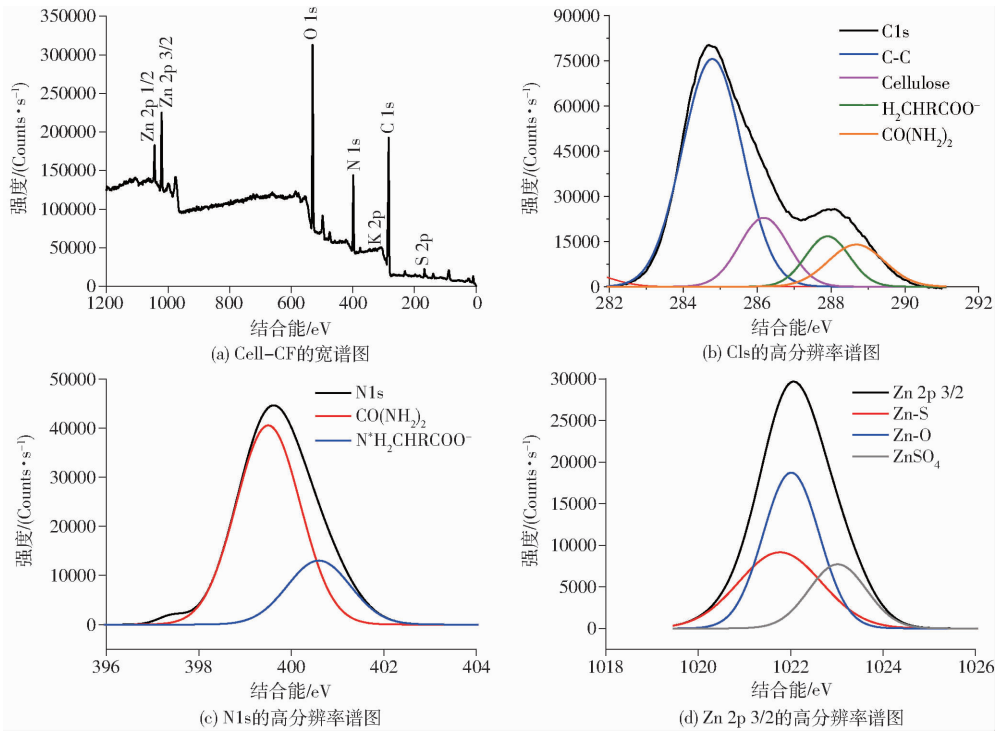


图 4 Cell - CF 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS patterns of Cell - CF

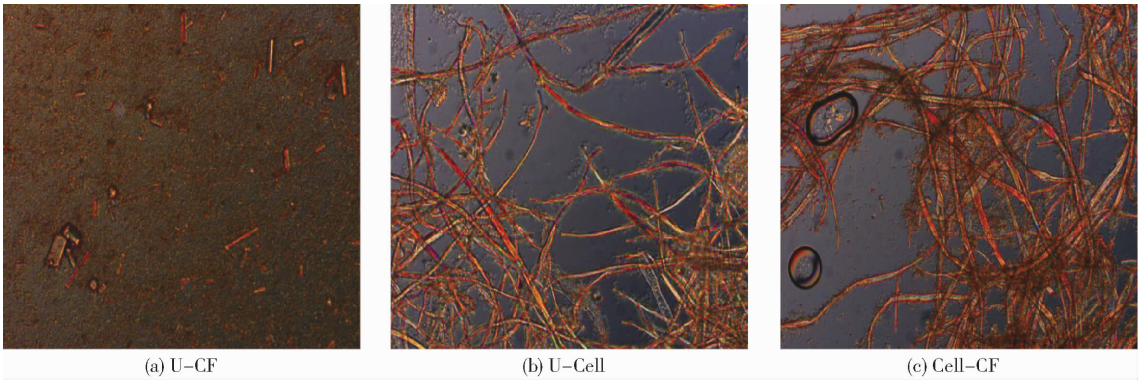


图 5 样品浸泡在水中的明场图像

Fig. 5 Bright-field images of samples immersed into water

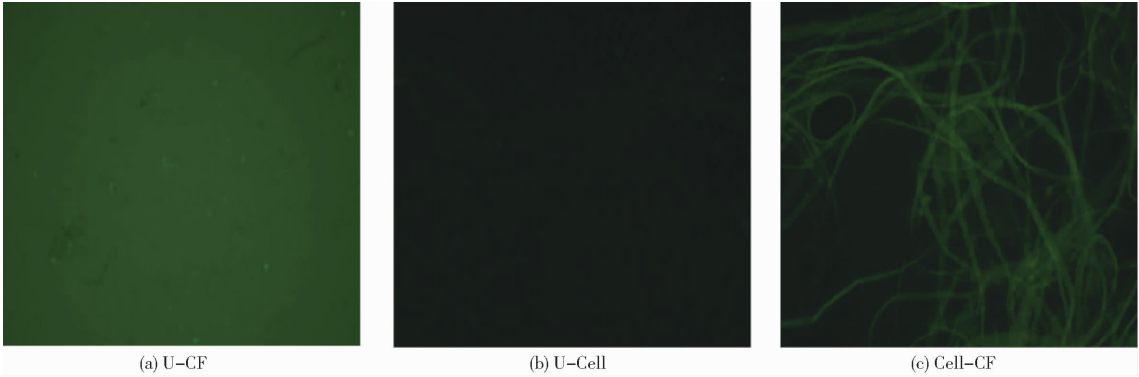


图 6 样品浸泡在水中的荧光图像

Fig. 6 Fluorescence images of samples immersed into water

酸的结合强度较大。

如图 7 所示,Cell - CF 入水后表现出极强的吸水溶胀性,10 min 内体积迅速溶胀为原来的 4 ~ 5 倍,而U - Cell 入水后没有表现出明显的溶胀性。

多肽和氨基酸含有大量的亲水性官能团,多肽和氨基酸与纤维素的结合可以显著改善纤维素的吸水性能,而纤维丝间呈现互相穿插的网状结构又可使 Cell - CF 吸持较多水分。

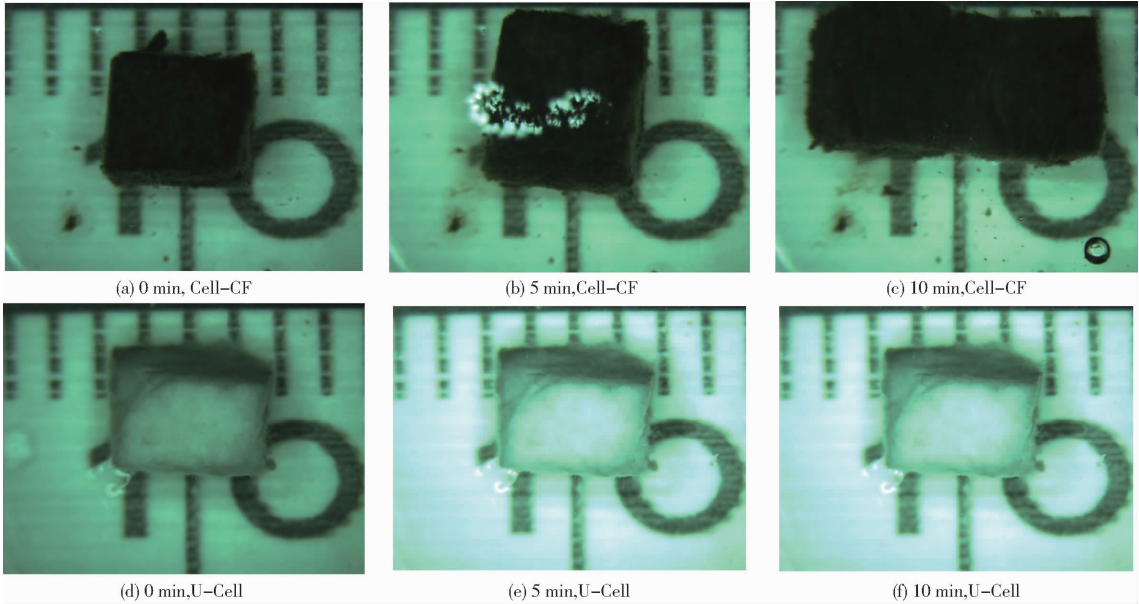


图 7 样品入水 10 min 内的吸水溶胀图像

Fig. 7 Water-absorbing swelling images of samples immersed into water during the first 10 min

2.5 多功能锌肥的静水养分溶出率的测定

如图 8 所示,Cell - CF 中的 Zn 和 K 在 24 h 内的静水释放曲线均符合对数式,前 4 h 的释放速率高,随后释放缓慢且约在 12 h 后达到稳定。Zn 的 24 h 溶出率为 50.2%,K 的 24 h 溶出率为 55.5%。Cell - CF 的吸水溶胀性能突出,吸水后凝胶内部养分溶解并形成渗透压,另外溶胀后纤维丝间的孔隙迅速增大,造成 Cell - CF 内部未结合的锌、钾、尿素养分的快速释放。随凝胶内部与溶液养分浓度梯度的降低扩散速率下降。另外凝胶肥料中的官能团具有较强络合能力及电荷吸引力,金属阳离子养分可被束缚在凝胶肥料的内部形成缓效养分。在后续植物根系穿插生长以及伴随凝胶肥料的降解可使这部分养分变的有效。K 的释放速度和溶出率高于 Zn,因为 Zn 可以与凝胶内部的官能团进行络合具有更强的结合力。

经测定氮素的 24 h 溶出率为(93.8 ± 4.2)% ,认为 Cell - CF 在 24 h 内溶出了全部的尿素态氮,剩余未溶出的氮为与纤维素结合了的 多肽和氨基酸。Cell - CF 中氮素主要为尿素,而尿素水溶性较好且为中性分子,所以尿素在溶胀的凝胶肥料中的扩散速率快且溶出率高。

2.6 多功能锌肥的肥效评价

传统化肥施入土壤后因肥料自身性质及土壤环境的影响易转化为无效态养分,肥料利用率低^[34]。如图 9a 所示,土壤培养的 55 d 内同一种处理土壤全氮含量的变化不大。总体上 CK1、CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理的全氮含量显著高于 CK0,而 CK1、CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理间的差异不显著。

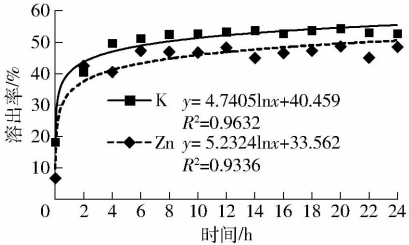


图 8 Cell - CF 中 K 和 Zn 的静水溶出率曲线

Fig. 8 Hydrostatic dissolution rate curves of K and Zn in Cell - CF

如图 9b 所示,同一种处理土壤有效钾含量随培养时间的延长呈现逐渐下降的趋势。不同处理间 CK1、CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理的有效钾含量显著高于 CK0。而 CK1、CK2 和 Cell - CF 之间的有效钾含量差异不显著。短期的土壤培养实验表明,Cell - CF 作为氮肥和钾肥在施用性能上与 CO(NH₂)₂ 和 K₂SO₄ 相比没有体现出优势。如图 9c 所示,土壤培养的 55 d 内 CK1、CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理的有效锌含量均显著高于 CK0;前 35 d 内 CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理的有效锌含量均显著高于 CK1,说明无机锌肥在施入土壤后短时间内就变得无效;前 15 d 内 CK2 的有效锌含量高于其他处理,但与 Cell - CF 的差异不显著;CK2 的有效锌含量在土壤培养试验前 15 d 含量较高,随后迅速下降,土壤培养 35 d 后 CK2 的有效锌含量甚至不再高于 CK1,说明 EDTA 螯合锌肥只是在施入土壤的初期可以保持较高的肥效,是一种速效锌肥;Cell - CF 在土壤培养实验的全期都保持较高的有效锌提取量,而且随培养时间的延长有效锌含量并没有表现出下降的趋势,说明 Cell - CF 中的锌是一种长效锌肥;Cell - CF

在减施 20% 的情况下土壤有效锌含量显著高于施 ZnSO_4 的土壤 (CK1), 而且培养实验 15 d 后土壤有效锌含量一直显著高于施 EDTA 螯合锌肥的土壤 (CK2)。

图 9d 是不同处理盆栽玉米植株体内的锌含量。根系及地上部分 CK1、CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理的锌含量均显著高于 CK0, 另外 CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理均显著高于 CK1; 根系中的锌含量 CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理均显著高于 CK1; 而 CK2、Cell - CF 以及 - 20% 处理三者之间差异不显著; 地上部分 CK2 的锌含量显著高于其他处理。值得指出的是按照最佳条件合成新型肥料 (Cell - CF), 那么它的元素组成是固定的, 其中锌肥减量施

用的同时, 氮和钾元素的施用量也是同比例的降低 (在这么一个多元肥料中单纯针对一种营养元素做减量施肥研究无法遵循单一因子变量原则)。但是鉴于 - 20% 处理土壤中有有效钾及全氮含量与 CK1、CK2、Cell - CF 处理的差异不大 (可能与土壤的基础肥力高而施肥量低有关), 也就是说 N、K 元素施用的不同对实验结果的影响较小, 此组对照也是有一定参考价值的。以上结果说明, 对于当季作物 EDTA 螯合态锌及 Cell - CF 中锌的生物有效性都比较高, 但 EDTA 螯合态锌与 Cell - CF 相比在植物内运移方面更有优势。综合考虑到 Cell - CF 制备过程的经济性、环境友好性和锌肥的长效性, 可以说明 Cell - CF 是一种性能优良的锌肥。

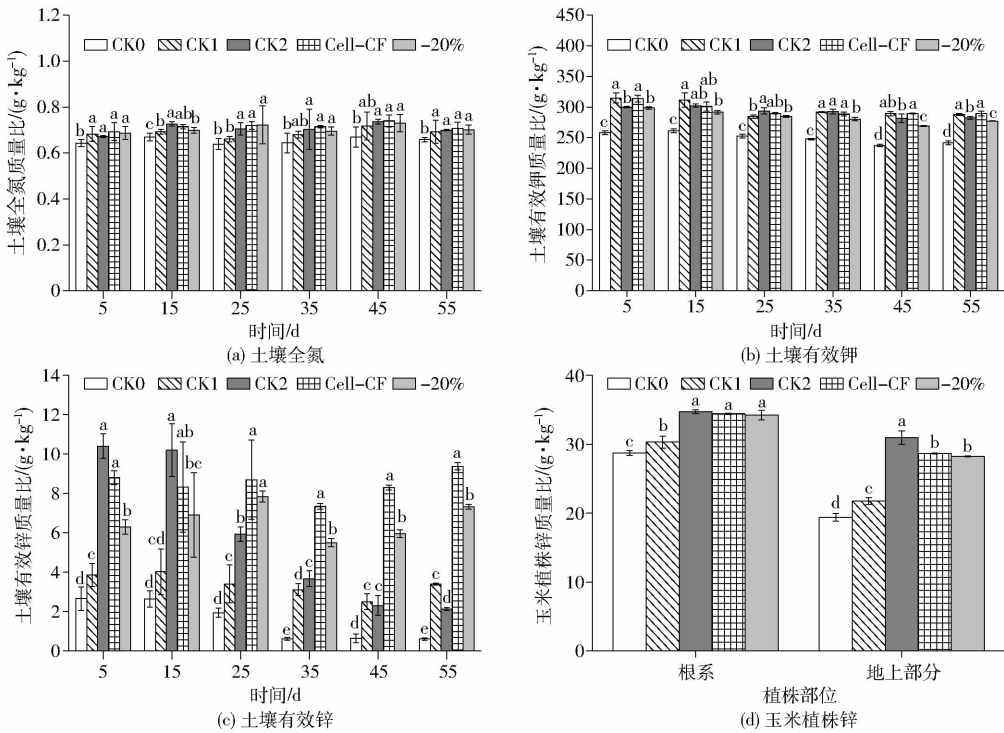


图 9 土壤及玉米植株营养元素含量

Fig.9 Contents of nutritional elements of soil and maize plant

3 结束语

本文利用氢氧化钾/水/尿素 ($\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 复合溶剂碱解鸡毛并接着溶胀纤维素, 制备了一种鸡毛交联纤维素水凝胶基质 (Cell - CF), 其制备过程充分利用了氢氧化钾和尿素的化学性质并可使凝胶富含氮和钾元素, Cell - CF 的制备过程经济且环境友好。研究结果表明, 经过复合溶剂处理纤维素 (Cell) 与鸡毛 (CF) 原料的结晶结

构破坏完全, 鸡毛碱解所得的水溶性多肽可与纤维素进行结合, 两者间形成了较强的作用力 (氢键、分子间穿插折叠), 其过程不需要任何化学交联剂。纤维素与多肽及氨基酸结合后亲水性能提高, Cell - CF 表现出较好的吸水溶胀性。Cell - CF 是一种富含官能团的基质, 可以与锌离子进行络合反应, 在制作长效锌肥上发挥了重要作用, 可以较长时间维持锌在土壤中的有效性, 而且生物有效性高。

参 考 文 献

1 宋孝周, 吴清林, 傅峰, 等. 农作物与其剩余物制备纳米纤维素研究进展 [J]. 农业机械学报, 2011, 42(11): 106 - 112.
SONG Xiaozhou, WU Qinglin, FU Feng, et al. Research progress of nanocrystalline cellulose prepared from crops and agricultural residues [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(11): 106 - 112. (in Chinese)

- 2 何明, 窦瑶, 陈智鹏, 等. 角蛋白膜材料的制备及改性研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(9): 2839–2844.
HE Ming, DOU Yao, CHEN Zhipeng, et al. Research progress in preparation and modification of keratin films[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(9): 2839–2844. (in Chinese)
- 3 田龙, 马晓建. 丙酸预处理小麦秸秆的纤维素水解动力学[J/OL]. 农业机械学报, 2012, 43(9): 111–115. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20120921&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000.1298.2012.09.021.
TIAN Long, MA Xiaojian. Kinetics hydrolysis of cellulose of wheat straw pretreated with propionic acid[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(9): 111–115. (in Chinese)
- 4 HOLKAR C R, JADHAV A J, BHAUSAR P S, et al. Acoustic cavitation assisted alkaline hydrolysis of wool based keratins to produce organic amendment fertilizers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(5): 2789–2796.
- 5 CAI J, ZHANG L, ZHOU J, et al. Multifilament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution: structure and properties[J]. Advanced Materials, 2007, 19(6): 821–825.
- 6 CAI J, ZHANG L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1): 183–189.
- 7 AGUAYO-VILLARREAL I A, BONILLA-PETRICIOLET A, HERNÁNDEZ-MONTOYA V, et al. Batch and column studies of Zn^{2+} removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 67–76.
- 8 SCOTT E E, ROTHSTEIN D E. Amino acid uptake by temperate tree species characteristic of low- and high-fertility habitats[J]. Oecologia, 2011, 167(2): 547–557.
- 9 RAI S K, MUKHERJEE A K. Optimization for production of liquid nitrogen fertilizer from the degradation of chicken feather by iron-oxide (Fe_3O_4) magnetic nanoparticles coupled β -keratinase[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2015, 4(4): 632–644.
- 10 SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ A, CANASVERAS J, del CAMPILLO M C, et al. Iron chlorosis in field grown olive as affected by phosphorus fertilization[J]. European Journal of Agronomy, 2013, 51: 101–107.
- 11 NADAL P, GARCÍA-DELGADO C, HERNÁNDEZ D, et al. Evaluation of Fe-N, N'-Bis(2-hydroxybenzyl) ethylenediamine-N, N'-diacetate (HBED/ Fe^{3+}) as Fe carrier for soybean (Glycine max) plants grown in calcareous soil[J]. Plant and Soil, 2012, 360(1–2): 349–362.
- 12 井大炜, 邢尚军, 刘方春, 等. 保水剂施用方式对侧柏根际微生态环境的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(5): 146–154. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160520&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.05.020.
JING Dawei, XING Shangjun, LIU Fangchun, et al. Effect of application methods of super absorbent polymers on micro-ecological environment in rhizosphere soil of playcladus orientalis[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(5): 146–154. (in Chinese)
- 13 DAVIDSON D W, VERMA M S, GU F X. Controlled root targeted delivery of fertilizer using an ionically crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel matrix[J]. SpringerPlus, 2013, 2(1): Article 318.
- 14 HG/T 3997—2008 硫包衣尿素[S]. 2008.
- 15 GB/T 8572—2010 复混肥料中总氮含量的测定蒸馏后滴定法[S]. 2010.
- 16 PUGA A, ABREU C, MELO L, et al. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 159: 86–93.
- 17 STEINER F, LANA M do Carmo, ZOZ T, et al. Extraction methods and potassium availability for soybean in the parana state's soils, Brazil[J]. Revista de Agricultura Neotropical, 2015, 1(2): 83–92.
- 18 SHEPHERD M, GHANI A, RAJENDRAM G, et al. Soil total nitrogen concentration explains variation in pasture response to spring nitrogen fertiliser across a single farm[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2015, 101(3): 377–390.
- 19 ISOGAI A, ATALLA R. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions[J]. Cellulose, 1998, 5(4): 309–319.
- 20 WANG J, LIU Z, WANG Y, et al. Production of a water-soluble fertilizer containing amino acids by solid-state fermentation of soybean meal and evaluation of its efficacy on the rapeseed growth[J]. Journal of Biotechnology, 2014, 187: 34–42.
- 21 曹胜磊, 耿增超, 王月玲, 等. 化学改性提高木质素的水溶性及其对 Zn^{2+} 的络合能力[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2216–2223.
CAO Shenglei, GENG Zengchao, WANG Yueling, et al. Modification of lignin for improvement it's water-soluble property and ability to complex with Zn^{2+} [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(11): 2216–2223. (in Chinese)
- 22 王越, 王宇欣, 时光营. 纤维素保水剂对基质特性和黄瓜幼苗生长的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(1): 162–169. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160121&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.01.021.
WANG Yue, WANG Yuxin, SHI Guangying. Effects of cellulose aquasorb on properties of substrate and growth of cucumber seedling[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(1): 162–169. (in Chinese)
- 23 SMIDT E, MEISSEL K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management[J]. Waste Management, 2007, 27(2): 268–276.
- 24 SUN P, LIU Z T, LIU Z W. Particles from bird feather: a novel application of an ionic liquid and waste resource[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2): 786–790.
- 25 CAI J, ZHANG L, CHANG C, et al. Hydrogen-bond-induced inclusion complex in aqueous cellulose/LiOH/urea solution at low temperature[J]. ChemPhysChem, 2007, 8(10): 1572–1579.
- 26 PARK S, BAKER J O, HIMMEL M E, et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance[J]. Biotechnology for Biofuels, 2010, 3(1): 1–10.
- 27 ZHANG Q, BENOIT M, De OLIVEIRA VIGIER K, et al. Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization[J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(4): 1043–1046.
- 28 OH S Y, YOO D I, SHIN Y, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(15): 2376–2391.
- 29 XIE H, LI S, ZHANG S. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers[J]. Green Chemistry, 2005, 7(8): 606–608.
- 30 ALUIGI A, ZOCCOLA M, VINEIS C, et al. Study on the structure and properties of wool keratin regenerated from formic acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 41(3): 266–273.
- 31 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. 高分子学报, 2015(1): 49–56.
BAO Wenyi, XU Chen, SONG Fei, et al. Preparation and properties of cellulose/chitosan transparent films[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(1): 49–56. (in Chinese)
- 32 张晶晶, 容建华, 李文迪, 等. 细菌纤维素/聚丙烯酰胺水凝胶的制备及性能表征[J]. 高分子学报, 2011(6): 602–607.
ZHANG Jingjing, RONG Jianhua, LI Wendi, et al. Preparation and characterization of bacterial cellulose/polyacrylamide hydrogel[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(6): 602–607. (in Chinese)
- 33 MOULDER J, STIKLE W, SOBOL P, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Minnesota: Perkin-Elmer, 1995: 213–242.
- 34 GEISSELER D, SCOW K M. Long-term effects of mineral fertilizers on soil microorganisms—a review[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2014, 75: 54–63.