

# 木质素锌肥在粤北石灰性土壤上的生物有效性研究\*

王德汉\*\* 林辉东 彭俊杰 肖雄师 廖宗文

(华南农业大学环境科学与工程系, 广州 510642)

**【摘要】** 木质素锌肥是利用造纸工业副产品木质素为原料合成的一种有机微肥, 通过淋溶与盆栽试验研究了木质素锌肥与无机锌肥在粤北两种石灰性土壤上的生物有效性差异. 结果表明, 木质素螯合锌被土壤固定、吸附量要明显小于无机锌, 对于土壤 B, 当 Zn 用量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 木质素锌肥处理锌溶出量比无机锌高 65.2%; 施用木质素锌肥的处理玉米长势好, 不仅生物量高过无机锌肥, 而且更有利于玉米对锌的吸收, 在土壤 A 上, 当 Zn 用量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 木质素锌肥处理的生物量比无机锌增产 16.3%, 植株锌含量比无机锌肥高 81.2%, 木质素锌肥的生物有效性优于无机锌肥.

**关键词** 木质素锌肥 无机锌肥 玉米

**文章编号** 1001-9332(2004)07-1236-04 **中图分类号** S143.7 **文献标识码** A

**Biological availability of zinc lignosulfonate on calcareous soil of north Guangdong Province.** WANG Dehan, LIN Huidong, PENG Junjie, XIAO Xiongshi, LIAO Zongwen (*Department of Environmental Science and Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China*). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2004, 15(7): 1236~1240.

Zinc lignosulfonate (Zn-LS) is a kind of organic fertilizers made from the by-products of paper industry. With leach and plot treatments, this paper studied the difference of the biological availability between Zn-LS and an inorganic Zn-fertilizer on calcareous soil of north Guangdong Province. The results indicated that the Zn of Zn-LS was less absorbed by calcareous soil. In soil B, when applying  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Zn, the dissolved amount of Zn-LS was 65.2% higher than that of inorganic Zn-fertilizer, corn grew well, and its biomass was higher. In soil A, when applying  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Zn of Zn-LS, the biomass of corn increased by 16.3%, and its Zn content was 81.2% higher. Therefore, biological availability of Zn-LS was better than that of inorganic Zn fertilizer.

**Key words** Zinc lignosulfonate, Inorganic Zn fertilizer, Corn.

## 1 引言

众所周知, 锌是动植物的生命元素, 不可缺少, 锌肥对缺锌土壤上作物生长有良好的促进作用, 我国土壤缺锌面积很大, 多达 20% 以上, 因此推广锌肥对提高我国农作物的产量与品质意义重大<sup>[5,6]</sup>.

石灰性土壤由于富含活性碳酸钙, 土壤中的锌元素大多以  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{ZnCO}_3$  形式存在, 作物对锌元素吸收困难, 诱发锌的缺乏. 施用无机锌肥, 锌被大量固定, 造成锌资源浪费与施肥成本过高<sup>[13]</sup>. 为了克服这个问题, 人们开始施用螯合锌肥 (Zn-EDTA) 代替  $\text{ZnSO}_4$ 、Zn-EDTA 在石灰性土壤中扩散较慢且浸出均匀, 易被作物吸收, 较好地解决了石灰性土壤锌肥使用问题, 但是 Zn-EDTA 成本太高, 必须寻找一种廉价的螯合剂<sup>[13]</sup>.

木质素是造纸工业制浆废液的主要成分, 木质素的磺化产物对微量元素有较强的螯合作用<sup>[1,2,12]</sup>. 利用麦草造纸碱木质素为螯合剂, 经磺化改性, 引入 Zn 元素, 可制得木质素锌肥 (Zn-

LS)<sup>[8,9,11]</sup>. 本研究旨在探讨木质素锌肥在粤北石灰性土壤上的生物有效性, 为造纸工业副产品木质素的农用资源化技术提供参考.

## 2 材料与方法

### 2.1 木质素锌肥 (Zn-LS)

麦草碱木质素 (AL) 取自山东寿光晨鸣造纸集团公司木质素车间, 采用  $\text{SO}_2$  酸析法从造纸黑液中提取, 木质素呈浅褐色粉末状. Zn-LS 的合成路线为: 先将碱木质素磺化, 变成水溶性木质素磺酸盐, 然后与  $\text{Zn}^{2+}$  在特定的条件下发生螯合反应制得木质素锌肥. 碱木质素磺化、磺化木质素与  $\text{Zn}^{2+}$  螯合反应均在 15 L 电热回转式压力蒸煮锅中进行, Zn-LS 中锌含量为 1.86%.

### 2.2 供试土壤

供试土壤采自广东省粤北阳山县水口镇不同村的耕层土壤, 母质为石灰岩<sup>[4]</sup>, 该土壤多呈石灰反应, pH 近于微酸

\* 广东省科技攻关项目 (2002C31602)、科技部“863”计划项目 (2001AA246023)、广东省自然科学基金项目 (990704) 和教育部分重点资助项目.

\*\* 通讯联系人.

2003-03-31 收稿, 2004-03-09 接受.

性,但大多为中性或碱性,尤其在土体中富含碳酸钙,这有利于腐植酸累积,其理化性质见表 1。

表 1 供试石灰性土壤的理化性质

Table 1 Physio-chemical properties of experimental calcareous soil

土壤编号 Soil No.	采样地点 Sample site	pH	CaCO <sub>3</sub> 含量 CaCO <sub>3</sub> content (%)	有机质 O. M. (mg·kg <sup>-1</sup> )	全量 Total (mg·kg <sup>-1</sup> )				速效 Available (mg·kg <sup>-1</sup> )			
					N	P	K	Zn	碱解氮 N Alkali-N	P	K	Zn
A	鱼水村	8.91	1.79	24.9	1.77	3.46	21.1	105.32	79.97	40.35	91.11	0.97
B	水口村	5.94	0.46	17.9	0.50	1.48	3.5	102.51	35.60	19.25	105.56	1.41

### 2.3 锌肥淋溶试验

按表 2 称取锌肥与 250 g 土壤充分混匀后装入淋溶柱中,每次用 50 ml 水淋溶,一天后将杯中淋溶液定容至 50 ml,测锌含量,一共进行 5 次淋溶,前两次时间间隔为 5 d,以后均为 7 d。

### 2.4 盆栽试验设计与玉米栽培管理

每种土壤分别设 7 个处理,4 次重复(方案见表 2),每盆装土 2 kg,肥料施用量为:200 mgN·kg<sup>-1</sup>土、100 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·kg<sup>-1</sup>土、150 mgK<sub>2</sub>O·kg<sup>-1</sup>土。氮肥用尿素,磷肥为磷酸二氢钾,钾肥用磷酸二氢钾和氯化钾,锌肥有两种:一种是硫酸锌(ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,分析纯),另一种为木质素锌肥。按上述用量将氮、磷、钾配成溶液与土壤充分混匀后在播前做基肥施入土壤,4 d 后再把锌肥作基肥施入土壤。供试作物为玉米,品种是金银 1 号,玉米连续种两茬,种植第二茬玉米时,每盆按 50 mgN·kg<sup>-1</sup>、50 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·kg<sup>-1</sup>土追施基肥。

表 2 Zn-LS 的淋溶与盆栽试验方案

Table 2 Leaching and pot treatment of Zn-LS

处理 Treatment	锌肥品种 Zinc fertilizer	锌肥用量 Zinc rate (Zn, mg·kg <sup>-1</sup> soil)	
		淋溶试验 Leaching test	盆栽试验 Pot test
CK	-	0	0
ZS1	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2	2
ZS2	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10	10
ZS3	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-	20
ZL1	Zn-LS	2	2
ZL2	Zn-LS	10	10
ZL3	Zn-LS	-	20

盆栽试验在玻璃网室进行。第一茬于 4 月 18 日种植,6 月 5 日收获,生长期为 48 d,第二茬于 6 月 11 日种植,7 月 23 日收获,生长期为 43 d,每盆种植 4 株玉米,齐土面收获地上部称鲜重,用去离子水洗干净,在 105℃ 高温杀青 15 min 后在 75℃ 恒温烘干至恒重,称重并制样供化学分析。

### 2.5 分析方法<sup>[12]</sup>

土壤基本性质测定按:pH 计测定(水:土=2.5:1);有机质:重铬酸钾法;全氮:半微量开氏法;全磷:HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>法;全钾:NaOH 熔融、火焰光度法;全锌:酸溶法、原子吸收光谱法;速效氮:碱解扩散法;速效磷:0.5M NaHCO<sub>3</sub> 浸提、钼兰比色法;速效钾:NH<sub>4</sub>OAc 浸提、火焰光度法;速效锌:DTPA 浸提、原子吸收光谱法。植物含锌量测定方法为:三酸消煮-原子吸收光谱法。

## 3 结果与分析

### 3.1 木质素锌肥在两种石灰性土壤中锌淋出量比较

影响土壤溶液中锌含量的两个重要因素是土壤溶液的 pH 值与活性 CaCO<sub>3</sub> 含量,在碱性且活性 CaCO<sub>3</sub> 含量高的土壤中,锌是很难变成可溶解形式<sup>[3,10,15]</sup>。一般来说,石灰性土壤中有有效锌测定以 DTPA 溶液提取,其有效锌含量在 0.5~1.0 mg·kg<sup>-1</sup>,为低水平。由表 1 可以看出,两种土壤均为石灰岩母质,土壤全锌含量相近,两种土壤的有效锌含量介于缺锌临界值附近,而且土壤 A 中有效锌含量比土壤 B 低 45.4%,说明土壤 pH 值越高,其有效锌含量越低。通常土壤有效锌含量越低,施用锌肥的增产效果越明显。

锌肥在石灰性土壤中的化学有效性,不仅与锌的形态有关,而且也受土壤 pH 值的影响,图 1 是施用 2 mg·kg<sup>-1</sup> 锌肥在两种石灰性土壤中锌累积淋溶曲线,图 2 是锌肥 5 次淋溶锌淋出量总和,从图 1、2 可以看出,不管是木质素锌肥还是无机锌肥,分别在两种不同的土壤中淋溶,其锌淋出量不同,土壤 A 对锌的吸附、固定作用大于土壤 B, pH 值低的土壤 B,其水溶性锌含量明显高于 pH 值高的土壤 A,说明锌肥在石灰性土壤 B 上的化学有效性要比在土壤 A 上高。

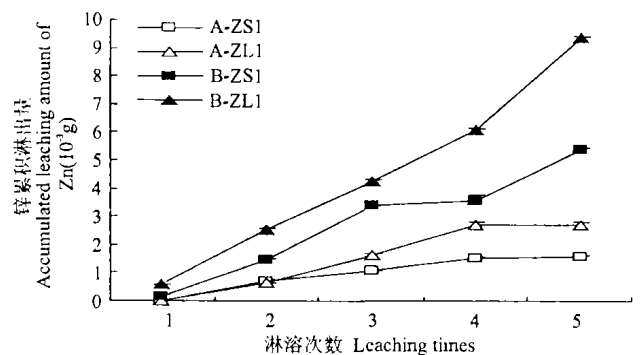


图 1 锌肥在两种石灰性土壤中锌累积淋出量  
Fig. 1 Leaching Zn of Zn-LS in two calcareous soils.

另外,从图 1、2 还可以看出,在同一种土壤上,施入相同锌水平,木质素锌肥锌淋出量总是大于无机锌肥,表明木质素作为锌肥载体在土壤中移动性

大,螯合态锌被土壤固定、吸附的量要明显小于无机态锌,因而木质素锌肥的化学有效性高于无机锌肥.

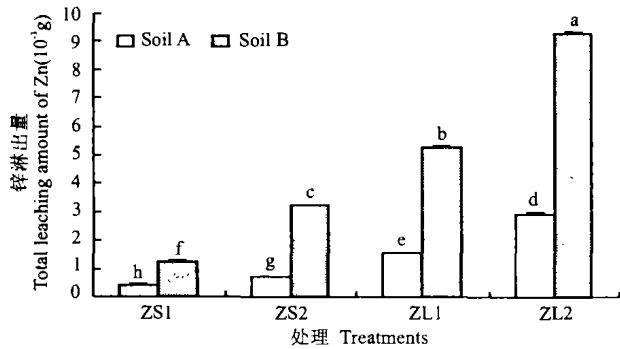


图2 锌肥在石灰性土壤中锌淋出总量

Fig.2 Total leaching amount of Zn in two calcareous soils.

\* 图中同类数据采用 Duncan 检验法 ( $P = 0.05$ ) 进行多重比较, 含相同字母的表示差异不显著, 大写字母为极显著水平 ( $P = 0.01$ ). Note: SAS for Duncan's multiple test, the values with same letters are not significantly different ( $P = 0.05$ ), and capital letters are significantly different ( $P = 0.01$ ). 下同 The same below.

### 3.2 木质素锌肥在石灰性土壤上对玉米生长的影响

图3是施用木质素锌肥与无机锌肥在两种石灰性土壤上盆栽玉米的株高, 观察第一茬盆栽的玉米, 发现所有处理植株生长较好, 叶片呈深绿色, ZL1处理长势最好, 施锌肥后, 土壤B上玉米长势明显比土壤A上好, 施木质素锌肥的玉米株高在两种土壤上都比无机锌肥处理高. 从图3a可以看出, ZL1处理与其他处理间差异显著, ZL1处理最大.

从图3b可以看出, 所有植株生长均正常, 无锌中毒症状, 但土壤B上玉米生长却比土壤A上缓慢, 施用木质素锌肥的玉米比施无机锌肥植株稍高, 其中ZL3处理长势最好, 叶宽茎秆粗, ZS1处理植株稍矮, 茎秆较细, 其它处理间玉米长势无明显差异.

### 3.3 木质素锌肥在石灰性土壤上对玉米生物量的影响

由图4可看出, 土壤A上第一茬CK的生物量较高, 无机锌肥的3个处理随锌用量增加而生物量下降, 而木质素锌肥的3个处理生物量差异不大. 可以认为, 土壤肥力较高, 土壤有效锌含量为  $0.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 锌含量偏低, 但不缺锌, 补充  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的有效锌对玉米生物量变化不大(即少量 Zn 被  $\text{CaCO}_3$  吸收), 但施用  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  锌时明显发现, 施无机锌肥的玉米生长受到抑制, 而施木质素锌肥的玉米生物量仍较高, 这可能与锌的结合态有关. 木质素处于螯合态, 在土壤中的释放受到土壤中原有锌浓度的影响, 并且可能存在一种动态平衡, 在土壤 Zn 充裕时, 其释放速度较慢, 缺 Zn 时, 其释放速度加快, 而无机 Zn 无此缓冲作用, 导致游离锌过量. 第二茬

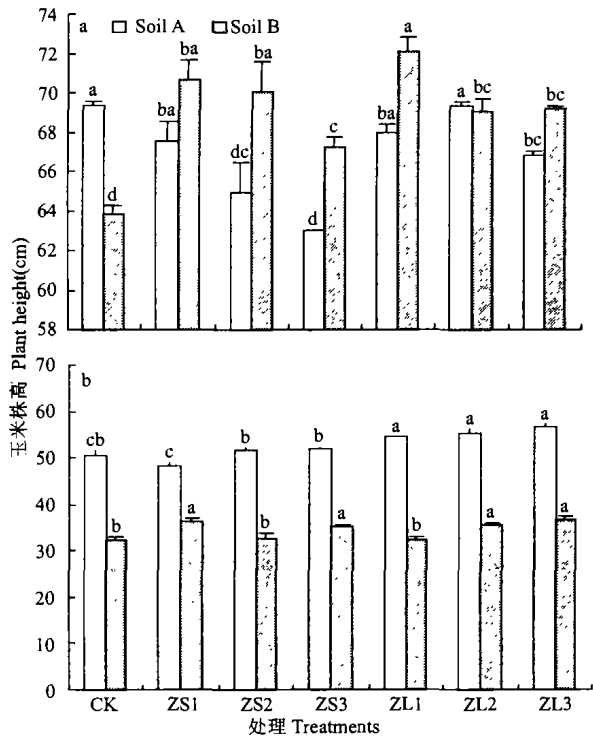


图3 锌肥对石灰性土壤上第一茬(a)和第二茬(b)玉米生长的影响

Fig.3 Effect of Zn-LS on first(a) and second (b) group in corn in calcareous soil.

玉米累积生物量数据经 Duncan 检验结果表明, 在缺锌较明显的土壤A上, 与CK和无机锌肥比较, 具有显著差异, 施木质素锌肥的处理玉米均有较好的增产作用, 肥效比无机锌肥好, 施木质素锌肥的玉米生物量增加, 无机锌肥处理均减产, 且无机锌肥用量越多, 减产越明显, 对于3个木质素锌肥处理来说, 玉米累积生物量变化不大, 这说明木质素锌肥供锌很平稳, 即实现了锌元素养分的纵向平衡, 有一定缓释效果, 施  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  木质素锌肥可取得施  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  无机锌肥的效果, 表明木质素螯合锌是一种高效的有机微肥.

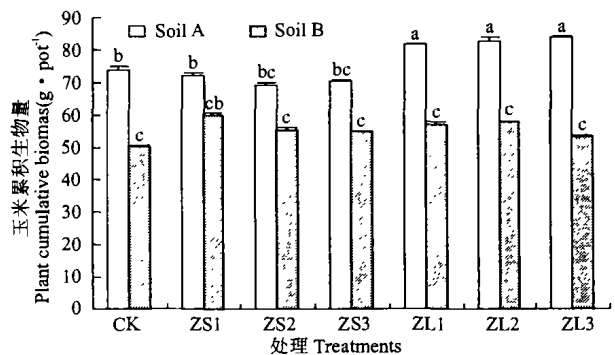


图4 在石灰性土壤上施用锌肥玉米累积生物量

Fig.4 Cumulative biomass of corn in calcareous soil with Zn-LS.

在石灰性土壤B上施用锌肥后两茬玉米的生物量, 由图4可以看出, 在土壤B上无论是施无机锌肥

或是木质素锌肥,种第一茬玉米均有不同的增产作用,但随着锌肥施用量的增加,增产作用减退,第二茬所有处理生物量变化不大,同图 3b 中玉米株高变化不大一样;与 CK 比较,施用锌肥的两茬玉米累积生物量均有增加,其中施  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  无机锌肥增产效果最好,施  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  木质素锌肥的增产效果不大,这可能是木质素螯合态锌的化学有效性较高,锌在植株内过量积累而影响玉米对其它养分的吸收所致。

### 3.4 木质素锌肥在石灰性土壤上对玉米吸收锌的影响

由图 5 可以看出,土壤 B 上玉米对锌吸收效率高,说明土壤本底的有效锌含量越高,越能促进作物对锌的吸收。同时还发现,不管在土壤 A 或土壤 B 上,锌肥形态不同,玉米植株锌含量也有明显的差异,施用木质素锌肥各处理,玉米植株地上部锌含量明显高于无机锌肥处理,而且相同锌用量的处理,施用木质素锌处理玉米植株锌含量也高于施无机锌肥处理,这表明在石灰性土壤上,木质素锌肥比无机锌肥更有利于玉米对锌的吸收,螯合态锌供锌能力大于无机态锌,这与前研究结果相符。

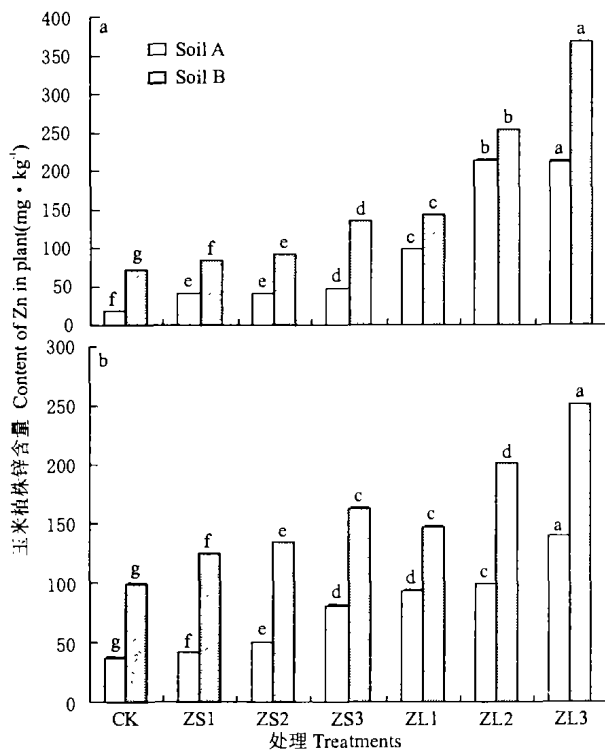


图 5 锌肥在石灰性土中第一茬(a)和第二茬(b)植株锌含量  
Fig. 5 Content of Zn on first(a) and second(b) group corn in calcareous soil.

### 3.5 锌肥在石灰性土壤上对玉米磷吸收的影响

磷与锌是一对颉颃元素,土壤磷含量过高会导致植物缺锌,磷在植物根部抑制了锌的吸收和在植物体内的迁移,施磷肥对作物吸锌有一定影响<sup>[7]</sup>。由

图 6 可以看出,土壤 A 上植株磷含量大于土壤 B,这也正是土壤 A 玉米产量高于土壤 B 的主要原因。在土壤 A 上,不管是施木质素锌肥还是无机锌肥,施锌量低的处理(ZS1、ZL1),植株中磷含量均高于对照 CK,但随着锌用量增加,植株中磷含量呈下降趋势;在土壤 B 上,同样是施锌量低的处理(ZS1、ZL1),植株中磷含量均高于对照 CK,但其它两个锌水平,植株中磷含量与对照 CK 差异不大。由于木质素锌肥中锌是以螯合态形式存在,其与磷之间的相互作用较无机态锌弱,施入土壤中的无机锌肥较木质素锌肥更易与磷形成微溶性的磷酸锌或难溶性的螯合物,虽然磷酸锌仍是植物的锌源,但在一定时间内可能会影响到土壤有效磷的供给,因此,磷、锌互作不仅影响土壤中锌肥的化学有效性,而且还影响作物对磷的吸收,进而影响作物的生长。

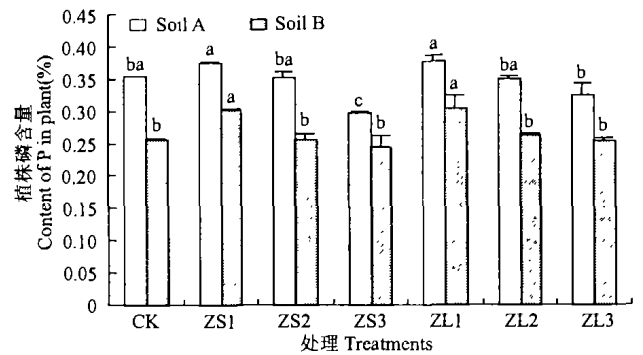


图 6 在石灰性土壤上施锌肥对第一茬玉米磷吸收的影响  
Fig. 6 Effect of Zn-LS on absorbing P in first group corn in calcareous soil.

## 4 结 论

4.1 土柱淋溶试验结果表明,锌肥在石灰性土壤中的化学有效性,不仅与锌的形态有关,而且也受到土壤 pH 值的影响,在两种石灰性土壤中,木质素锌肥锌的淋出量均比无机锌肥高,木质素锌肥被土壤固定吸附量要小于无机锌肥,pH 值高的土壤 A 对锌吸附、固定作用大于 pH 值低的土壤 B,对于土壤 B,当 Zn 用量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,木质素锌肥处理锌溶出量比无机锌高 65.2%,故木质素锌肥的化学有效性高于无机锌肥。

4.2 盆栽试验结果表明,在两种石灰性土壤中,施用木质素锌肥处理,对玉米有明显的增产效果,而且土壤 A 优于土壤 B。在有效锌含量较低的石灰性土壤 A 上,施加木质素锌肥处理的生物量比无机锌肥高,当 Zn 用量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,木质素锌肥处理的生物量比无机锌增产 16.3%,木质素锌肥供锌平缓,施  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  木质素锌肥与施  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  无机

锌肥的肥效相当,表明木质素螯合锌是一种高效的有机微肥。

4.3 玉米植株分析结果表明,在两种石灰性土壤中,土壤B上玉米对锌吸收明显优于土壤A,而且施用木质素锌肥的植株锌含量也明显高于无机锌肥处理,植株锌含量比无机锌肥高81.2%,这表明在石灰性土壤上,木质素锌肥比无机锌肥更有利于玉米对锌的吸收,木质素锌肥的生物有效性比无机锌肥好。另外,在石灰性土壤上,施 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 锌肥对作物磷吸收有一定促进作用,但施锌水平为 $10、20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,植株中磷含量下降。

#### 参考文献

- 1 Chen J-X(陈嘉翔). 1996. Slurrying Chemistry. Beijing: Light Industry Press. (in Chinese)
- 2 Gao J(高洁译). 1988. Lignin Chemistry—Basic and Application. Beijing: Light Industry Press. (in Chinese)
- 3 Gao M-R(高美荣), Zhu B(朱波), Jiang M-F(蒋明富). 1999. Distribution of zinc forms and its influence factors in calcareous purple soils. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), 10(4): 415~418(in Chinese)
- 4 Liu A-S(刘安世). 1993. Guangdong Soil. Beijing: Science Press. 217~227(in Chinese)
- 5 Li Q-K(李庆远), Zhu Z-L(朱兆良), Yu T-Y(于天仁). 1997. The Fertilizer Issue of Chinese Agricultural Sustainable Development. Beijing: Agricultural Press. (in Chinese)
- 6 Li S-D(李书鼎), Zou B-J(邹邦基), Zhu X(朱玺). 1995. Existent forms and their diffusion of Zn supplemented into drab soil. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), 6(4): 401~405(in Chinese)
- 7 Liao Z-W(廖宗文), Lu Q-M(卢其明). 1996. A preliminary comparative study on P-fixation due to Mn, Fe, and Al. *J South China Agr Univ*(华南农业大学学报), 17(2): 117~118(in Chinese)
- 8 Maria IR, et al. 1996. Efficiency of zinc ethylene diamine-tetraacetate and zinc lignosulfonate soluble and coated fertilizer for maize in calcareous soils. *J Agric Food Chem*, 44: 3219~3223
- 9 Ma T(马涛), Zhan H-Y(詹怀宇), Wang D-H(王德汉). 1997. Recent study situation of lignin from paper making liquor in agricultural field. *Guangdong Paper Making*(广东造纸), (5~6): 125(in Chinese)
- 10 Qian J-H(钱金红), Xie Z-Z(谢振翅). 1994. Effect of carbonate on desorption of soil zinc. *Acta Pedol Sin*(土壤学报), 31(1): 105~108(in Chinese)
- 11 Rico MI, et al. 1995. Preparation of fertilizers with rosin and tricalcium phosphate coated zinc chelates. *J Agric Food Chem*, 43: 2758~2761
- 12 Sun L-C(孙连超). 1995. Engineering technology of reusing of paper making black liquor. *Environ Sci*(环境科学), 16(4): 1~2(in Chinese)
- 13 Tan L-X(谈留雄). 1993. Production and application of trace fertilizer in home and abroad. *Humic Acid*(腐植酸), (2): 6~12(in Chinese)
- 14 The Committee of Agricultural Chemistry of Soil Science Society of China. 1983. The General Analysis Methods of Soil and Agricultural Chemistry. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- 15 Zou B-J(邹邦基), Wang H(王虹), Mo R-C(莫润苍). 1994. Transformation of P and Zn in a cinnamon soil and its relation to sustainable agriculture in easily dried region. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), 5(4): 365~370(in Chinese)

---

作者简介 王德汉,男,1965年生,工学博士,农学博士后,环境工程副教授。主要从事工农业有机废弃物的化学和生物转化,肥料与农业生态环境研究和教学工作,发表学术论文30多篇。E-mail: dehanwang@scau.edu.cn

---