

桐油包膜材料在土壤中的降解性能研究



SHI Wei-sheng

施卫省¹, 戈振扬¹, 唐辉², 王亚明^{2*}

(1. 昆明理工大学现代农业工程学院, 云南 昆明 650224;

2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 以桐油为包膜材料, 利用盆栽土壤试验法, 并引入土壤降解、失重率测定方法, 研究桐油包膜材料在土壤中的降解性能。结果表明: 桐油包膜材料随土壤含水量和温度的增加, 降解速率加快; 土壤 pH 值增加, 降解速率减慢。用动力学方程 $C = C_0 e^{-kt}$ 曲线模型进行模拟, 土壤含水质量分数

20% 时, 半衰期 116 d; 土壤含水质量分数 30% 时, 半衰期只有 52 d; 当土壤温度从 15 °C 上升到 35 °C 时, 降解速率常数从 0.003 6 g/d 上升到 0.008 9 g/d。土壤 pH 值从 4.0 上升到 6.0 时, 速率常数下降 0.009 2 g/d。

关键词: 桐油; 包膜材料; 降解性能

中图分类号: TQ351.47; O636

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)03-0049-04

Study on Degradation Behavior of Tung Oil as Coating Material in Soil

SHI Wei-sheng¹, GE Zhen-yang¹, TANG Hui², WANG Ya-ming²

(1. Faculty of Modern Agriculture Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Faculty of Chemistry Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: Degradation behavior of tung oil as coating material in soil was studied. Tung oil was applied as coating material, using potted plant soil experiment method and the method of determining mass loss in the soil was introduced. Results show that the speed of degradation of tung oil in soil was increased with the increase of temperature and soil moisture, the speed of degradation of tung oil as coating material in soil was decreased with increase of pH value of soil. Using the curve of $C = C_0 e^{-kt}$ for imitation. At soil moisture 20%, the half life of tung oil as coating material was 116 d and at soil moisture 30%, the half life of tung oil as coating material was 52 d. When temperature of soil increased from 15 to 35 °C, degradation speed constant of tung oil as coating material was increased from 0.003 6 to 0.008 9 g/d. When the pH value of the soil increased from 4.0 to 6.0, degradation speed constant of tung oil as coating material was decreased 0.009 2 g/d.

Key words: tung oil; coating material; degradation behavior

油桐属大戟科油桐属, 是我国特产的油料树种, 原产于我国, 栽培历史悠久。桐油是将采摘的桐树果实经机械压榨, 加工提炼制成的工业用植物油, 其化学组成为: 脂肪酸甘油三酯混合物。桐油是一种优良的带干性植物油, 具有干燥快、相对密度小、光泽度好、附着力强、耐热、耐酸、耐碱、不导电等特性, 用途广泛。它是制造油漆、油墨的主要原料, 大量用作建筑、机械、兵器、车船、渔具、电器的防水、防腐、防锈涂料, 并可制作油布、油纸、肥皂、农药和医药用呕吐剂、杀虫剂等。根据桐油的性质^[1], 对桐油包膜材料在土壤中降解情况进行研究, 有利于对桐油包膜肥料的环境效应作出评价, 有利于桐油包膜肥料的推广和应用。从已有研究材料降解的方法看: 形态特征法^[2], 只能从表观上对膜的破损程度作出描述, 并不能从本质上说明膜的降解程度; 质量法^[3-4], 不能明确降解后的产物性质; 红外光谱法^[5-6], 可以比较精确地测定降解产物的相对分子质量和降解程度, 但是分析过程比较复杂, 需要较精密的仪器, 而

收稿日期: 2009-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20264002)

作者简介: 施卫省(1964-), 男, 陕西户县人, 副教授, 硕士, 从事农业工程材料研究; E-mail: shiweisheng888@163.com

* 通讯作者: 王亚明(1961-), 女, 云南昆明人, 教授, 博士, 从事化学材料研究。

且费用昂贵。从已有的降解材料看^[7-13]:对单质物质降解性能分析较多,但对混合物降解性能分析较少。因此,如何快速检测和掌握桐油包膜材料降解性能,就成为本研究的关键问题。作者引入土壤试验——土壤降解失重率测定方法,设置不同土壤含水量、不同土壤温度、不同土壤 pH 值,并进行数学建模,快速计算桐油包膜材料的降解速度,以期对桐油包膜材料的开发、利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

桐油:云南省红河州弥勒县荣华油脂有限公司生产,酸值为 2.52 mg/g,黏度为 250 mPa·s;滑石粉:云南云化公司生产;桐油包膜材料:桐油和滑石粉按一定比例进行混合,自制。

1.2 土壤降解失重率研究

1.2.1 土壤情况 试验位于昆明理工大学校园内,其海拔高度在 1 900~2 000 m,土壤为红壤,pH 值在 4.5~5.5 之间变化,有机质 13.1 g/kg、碱解氮 600 mg/kg、速效磷(P_2O_5)为 11.6 mg/kg、速效钾(K_2O)为 76 mg/kg。

1.2.2 降解材料准备 称取一定量的桐油包膜材料放入 500 mL 烧杯中,加适量水搅拌 30 min,置于水浴锅中加热糊化,同时加入氧化剂和催化剂并进行搅拌,糊化好后,升温至 80 ℃,反应完全后取出晾至室温,然后在玻璃板上涂膜。

1.2.3 试验设置 试验用盆规格为上口直径 45 cm、下口直径 24 cm、高 30 cm 的硬脂塑料桶,每盆装土 22 kg,先在花盆中放入 16 kg 土(厚度约 25 cm),取桐油包膜材料每份 5 g,平铺放置在土上,避免重叠,覆上 6 kg 土(厚度约 6 cm)。试验各重复 5 次,试验设置如下:

1)设置土壤含水量为 20%、24%、30% 和 33% (质量分数,下同),土壤温度为 25 ℃,土壤 pH 值 6.0;2)设置土壤温度为 15、25 和 35 ℃,土壤含水量为 24%,土壤 pH 值 6.0;3)设置土壤 pH 值为 4.0、5.0 和 6.0,土壤温度为 25 ℃,土壤含水量为 25%。

1.2.4 土壤降解失重率计算 将桐油包膜材料置于土壤中,每隔一定时间进行取样,计算失重率(L),并以 L 表征降解程度。每次取样用水洗净膜材表面的泥土,然后在培养箱 60 ℃ 烘干称质量。

$$L = (m_{n-1} - m_n) / m \times 100 \%$$

式中: m —为降解前试样质量,g; m_n —第 n 次取样时试样质量,g; m_{n-1} — $n-1$ 次取样时试样质量,g。

2 结果与讨论

2.1 对桐油包膜材料降解失重率评价

2.1.1 土壤湿度 由图 1(a)可知,土壤含水量对桐油包膜材料降解速率有显著影响,总的趋势为:随着土壤含水量的增加,桐油包膜材料在土壤中的失重率在增加,降解速率加快。如在第 15 d,土壤含水量为 20% 时,桐油包膜材料失重率为 2.6%;当土壤含水量为 30% 时,桐油包膜材料失重率为 5.6%。

因此,干燥土壤不利于桐油包膜材料的降解,其原因可能是土壤含水量增加,有利于土壤微生物活动和酶活性的发挥。

2.1.2 土壤温度 由图 1(b)可知,在土壤含水量为 24% 的条件下,土壤温度对桐油包膜材料降解速率有显著影响,总的趋势为:随着土壤温度的增加,桐油包膜材料在土壤中的失重率在增加,降解速率加快。如在第 15 d,土壤温度为 15 ℃ 时,桐油包膜材料失重率为 2.6%;当土壤温度为 35 ℃ 时,桐油包膜材料失重率为 9.6%。

因此,在土壤含水量保持不变情况下,升高温度有利于桐油包膜材料的降解。因为随着环境温度逐渐升高,接近于微生物生长的最适温度,土壤微生物活动及酶活性大大提高,使桐油包膜材料降解速率加快,失重率增加。

2.1.3 土壤 pH 值 由图 1(c)可知,在土壤温度 25 ℃、含水量 25% 条件下,土壤 pH 值不同,对桐油

包膜材料降解失重率影响较大,总的趋势为:随着土壤 pH 值的增加,桐油包膜材料在土壤中的失重率在减少,降解速率减慢。如在第 20 d,土壤 pH 值为 4.0 时,桐油包膜材料失重率为 25.8 %;当土壤 pH 值为 6.0 时,桐油包膜材料失重率为 13.3 %。

因此,酸性土壤有利于桐油包膜材料的降解。因为随着土壤 pH 值升高,碱性土壤不利于微生物的生长活动,土壤微生物活动及酶活性大大受到影响,使桐油包膜材料降解速率减慢。

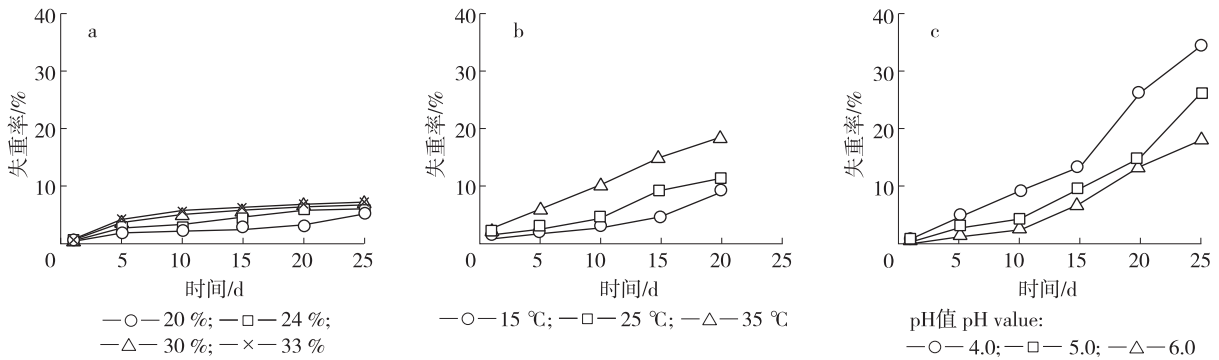


图 1 土壤含水量(a)、温度(b)和 pH 值(c)对包膜材料降解的影响

Fig. 1 Effects of soil moisture(a), temperature(b) and pH value(c) on degradation of coating material

2.2 桐油包膜材料降解失重率建模分析

根据桐油包膜材料在土壤中的降解情况,符合降解动力学方程: $C = C_0 e^{-kt}$,其中 C 为降解某时的质量分数,%; C_0 为初始质量分数,%; k 为速率常数,g/d; t 为时间,d。回归分析表明,土壤中桐油包膜材料的残留量随时间的变化符合一级动力学方程,相关系数在显著水平以上,其结果见表 1。

从表 1 可以看出,随着土壤含水量的增加,桐油包膜材料降解的速度常数在增加,半衰期在减少。如土壤含水量 20 % 时,速率常数 0.006 0 g/d,半衰期 116 d;土壤含水量 30 % 时,速率常数 0.013 4 g/d,半衰期只有 52 d。土壤含水量提高 13 %,半衰期减少 68 d。

当温度从 15 °C 上升到 35 °C 时,桐油包膜材料降解的速率常数从 0.003 6 g/d 上升到 0.008 9 g/d,半衰期从 193 d 下降到 78 d。

当土壤从酸性到弱酸性变化时,即 pH 值从 4.0 上升到 6.0 时,桐油包膜材料降解的速率常数从 0.017 3 g/d 下降到 0.008 1 g/d,半衰期从 40 d 上升到 78 d。

表 1 桐油包膜材料在土壤中降解的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the coating material degradation in soils

土壤条件 soil conditions	降解动力学方程 $C = C_0 e^{-kt}$ equation of degradation	速度常数/(g·d ⁻¹) speed constant	半衰期/d half life	相关系数(r) correlation coefficient
含水质量分数/% moisture mass fraction	20 $c = 4.6193e^{-0.0060}$	0.0060	116	-0.979
	24 $c = 4.6193e^{-0.0066}$	0.0066	105	-0.952
	30 $c = 4.6193e^{-0.0134}$	0.0134	52	-0.989
	33 $c = 4.6193e^{-0.0144}$	0.0144	48	-0.994
温度/°C temperature	15 $c = 4.6206e^{-0.0036}$	0.0036	193	-0.958
	25 $c = 4.6183e^{-0.0051}$	0.0051	136	-0.979
	35 $c = 4.6279e^{-0.0089}$	0.0089	78	-0.993
pH 值 pH value	4.0 $c = 4.6634e^{-0.0173}$	0.0173	40	-0.969
	5.0 $c = 4.6550e^{-0.0119}$	0.0119	58	-0.953
	6.0 $c = 4.6390e^{-0.0081}$	0.0081	86	-0.957

3 结论

3.1 桐油包膜材料随土壤含水量和土壤温度的增加,失重率在增加,降解速率加快。桐油包膜材料随土壤 pH 值的增加,降解速率减慢。

3.2 桐油包膜材料在土壤中的降解过程,符合降解动力学方程: $C = C_0 e^{-kt}$,相关系数在显著水平以上。经降解动力学方程分析,土壤含水量提高 13%,半衰期减少 68 d;当土壤温度从 15 ℃ 上升到 35 ℃ 时,桐油包膜材料降解速率常数从 0.003 6 g/d 上升到 0.008 9 g/d;土壤 pH 值从 4.0 上升到 6.0 时,速率常数下降 0.009 2 g/d。

参考文献:

- [1] 李萍,唐辉. 桐油成膜材料的生物降解性研究[J]. 化肥工业,2008,35(2):33-35.
- [2] WILLIAM P M. Reacted layer technology for controlled release[J]. Science,1990,7(3):1-8.
- [3] JIAO Xiao-guang, LIANG Wen-ju. Effect of controlled urea on urea N transformation and yield[J]. System Sciences and Comprehensive Studies,2003,19(4):297-299.
- [4] 王华林,盛敏刚,史铁钧,等. PLA 及 PLA 复合材料降解性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(6):20-24.
- [5] 赵祖虎. 尼龙和凯夫拉降落伞材料降解动力学[J]. 航天返回与遥感,1994,15(4):61-65.
- [6] 蒋元力,尚雪亚,李梦露,等. 玉米秸秆包装材料降解过程红外光谱研究[J]. 包装工程,2001,22(6):20-25.
- [7] WAN D J, JIA X S. Characterization and distribution of polychlorinated organic pollutants in soils with some areas of Pearl River Delta as example[J]. Acta Scientiae Circumstantial,2005,25(8):1078-1084.
- [8] 那天海,宋春雷,莫志深. 可生物降解聚合物的现状及生物降解性研究[J]. 功能高分子学报,2003,16(3):423-426.
- [9] 王建武,冯远娇. Bt 玉米秸秆 Bt 蛋白的土壤降解及其拟合模型比较[J]. 生态学杂志,2005,24(9):1063-1067.
- [10] UWE S, PETER R, HELMUTT S, et al. Development and evaluation of an online CO₂ evolution test and a multicomponent biodegradation test system[J]. Applied and Environmental Microbiology,2004,70(8):4621-4628.
- [11] VAZ C M, FOSSEN M, VAN T R F, et al. Casein and soybean protein-based thermoplastics and composites as alternative biodegradable polymers for biomedical applications[J]. J of Biomedical Materials Research-part A, 2003,65A(1):60-70.
- [12] YUAN S Y, SU C J, CHANG B V. Microbial dechlorination of hexachlorobenzene in anaerobic sewage sludge[J]. Chemosphere,1999,38(5):1015-1023.
- [13] TSUJI H, SUZUYOSHI K, TEZUKA Y, et al. Environmental degradation of biodegradable polyesters(3). Effects of alkali treatment on biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) and poly(*R*)-3-hydroxybutyrate films in controlled soil[J]. J of Polymers and the Environment,2003,11(2):57-65.



☆ 中国林业青年学术年会定于 2010 年 7 月 30-31 日在四川省成都市召开。林化分会场主题是“林业工程与资源利用技术”,分会场主席为中国林科院林化所周永红副所长,秘书长为中国林科院林化所王春鹏研究员。联系电话:025-85482476,13951605561。请林化青年科技人员积极提交论文参加会议。

☆ 2009 年 10 月林化分会编撰的 30 周年纪念专集在许多会员中产生较好反响,不少外地会员来电索取,办公室现还有部分专集,需要的会员请与分会办公室联系,电话:025-85482422。