

腐植酸接枝共聚物对赤红壤改良的研究

张宏伟, 龙明杰, 曾繁森

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 研究了腐植酸与丙烯酸、丙烯酰胺的接枝共聚物对赤红壤改良的作用。试验结果表明, 该类共聚物显著改善了赤红壤的结构性能, 大于0.25 mm 水稳性团粒结构由空白样的26.9% 提高到43.7%~67.5%, 渗透系数由 $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ 增加到最高的 $20.7 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 土壤容重由 1.36 g/cm^3 降低到 $1.26 \sim 1.02 \text{ g/cm}^3$ 。改良后的土壤毛管持水量、含水量明显增加。

关键词: 赤红壤; 腐植酸接枝共聚物; 土壤改良剂

中图分类号: S157.41

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2001)02-0115-04

Study of Amelioration to Lateritic Red Soil by Copolymer of Humic Acids Grafted Vinyl Monomer

ZHANG Hong-wei; LONG Ming-jie; ZENG Fan-sen

Department of Polymer Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: It was studied that graft copolymers of humic acids with acrylic acid and acrylamide affected on amelioration to the lateritic red soil. The results showed that copolymer significantly ameliorated the structure of the lateritic red soil, the production of > 0.25 mm waterstable aggregates was increased from 26.9% to 67.5% (Max), the permeability coefficient of the soil ($\times 10^{-5} \text{ cm/s}$) was raised from 1.8 to 20.7 (Max), the bulk density of the soil was lowered from 1.36 g/cm^3 to 1.02 g/cm^3 (Min). The capillary water and the moisture of amended soil significantly increased.

Key words: lateritic red soil; humic acids graft copolymer; amendment

腐植酸、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及腐植酸与丙烯酸接枝共聚物均具有改善土壤结构、性能等作用^[1~3]。但由于各地形成土壤的母质不同, 导致各地土壤组成的差异很大, 因此即使是同种土壤改良剂, 在不同的土壤中其作用效果也不同。本实验选择硝基腐植酸代替原生腐植酸, 并使它与丙烯酸、丙烯酰胺进行接枝共聚(因为硝基腐植酸是腐植酸硝酸氧化的产物, 其比原生腐植酸具有更高的化学、生物活性和优良的胶体性质^[4]), 通过改变共聚物的组成, 研究共聚物对赤红壤的改良作用。

1 实验材料与研究方法

1.1 实验材料

硝基腐植酸(NHA), 太原化肥厂生产, 含量75%~78%。

丙烯酰胺(AM), 市购, 工业级。

丙烯酸(AA), 市购, 工业级。

土样: 取广州市天河区五山荒地非耕作土壤, 有机质含量0.69%, pH值5.1。

* 收稿日期: 2000-11-15

广东省自然科学基金资助项目(970510)。

1.2 腐植酸接枝共聚物的制备

硝基腐植酸溶于 5% NaOH 溶液中, 除去不溶物(杂质), 备用; 丙烯酰胺用丙酮重结晶; 丙烯酸使用前重蒸。

1.2.1 腐植酸接枝丙烯酰胺 将一定量硝基腐植酸碱液加入四口烧瓶中, 搅拌下加热至 60~ 65 °C, 通氮气保护。10 min 后加入少量的双氧水反应一定时间后, 调节体系 pH 值至中性, 再依次加一定量的丙烯酰胺、过硫酸钾、氯化亚铁, 3 h 后停止反应, 冷却, 出料, 备用。

1.2.2 腐植酸接枝丙烯酸 方法同 1.2.1, 反应温度为 50~ 55 °C。

1.3 土样处理

将已除去杂草、较大石头等杂质的风干土定量装于塑料桶中, 把腐植酸接枝共聚物配制成一定浓度的水溶液, 再由表层施入土样中。

1.4 土样性能研究方法

将按 1.3 处理的土样放置一定时间后, 测定其水稳性团粒结构含量、容重、毛管持水量^[5]、土壤渗透系数^[6]和在自然条件下土壤含水量的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 腐植酸接枝共聚物对赤红壤水稳性团粒结构的影响

土壤结构是土壤肥力的基础, 它主要通过调节土壤中的水、气、热和四周养分供应从而影响植物的生长。通常认为, 大于 0.25 mm 水稳性团粒对土壤肥力有重要的影响。表 1 是硝基腐植酸(NHA)与不同配比的丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)的接枝共聚物对赤红壤水稳性团粒结构的影响。从表 1 可以看出, 腐植酸接枝共聚物明显改善赤红壤的土壤结构, 使土壤中大于 0.25 mm 的水稳性团粒结构的含量大大提高, 由空白样的 26.9% 增加到 43.7%~ 67.5%; 共聚物的种类、投料比、施用量均影响土壤

表 1 腐植酸接枝共聚物对赤红壤大于 0.25 mm

水稳性团粒结构含量的影响 %

施用量 /%	腐植酸接枝丙烯酸			腐植酸接枝丙烯酰胺		
	*NA II	NA 12	NA 14	NM 11	NM 12	NM 14
	大于 0.25 mm 水稳性团粒结构含量/%					
0.00	26.9					
0.05	52.8	52.7	59.8	43.7	48.6	52.4
0.10	53.6	54.5	56.9	48.8	49.8	54.3
0.20	54.3	58.0	57.9	51.2	52.6	57.1
0.30	56.0	62.2	67.5	51.6	55.6	61.5

* NA、NM 分别表示硝基腐植酸接枝丙烯酸、丙烯酰胺共聚物, 11 表示腐植酸与接枝单体的投料比(重量)为 1:1, 12 表示腐植酸与接枝单体的投料比为 1:2, 以此类推。

水稳性团粒结构的含量。可以发现腐植酸与丙烯酸共聚物对土壤的改良效果比与丙烯酰胺共聚物好, 这是由于两类共聚物的极性不同, 与土壤的作用机制不同, 导致其对土壤作用效果的差异; 丙烯酰胺共聚物的酰胺基是非离子型基团, 它通过范德华力与土壤粒子发生作用的, 而丙烯酸共聚物的羟基是离子型基团, 它在土壤中电离而使其本身带负电荷, 与土壤溶液中的阳离子发生离子交换, 并与带负电荷的土壤粒子发生作用, 其作用力强, 表现为对土壤结构改变效果更明显。另外, 与腐植酸共聚单体的投料比影响土壤水稳性团粒结构含量, 在 0.05%、0.10%、0.20%、0.30 四种施用量下的作用效果相同, 即共聚的单体投料比越大, 其作用效果越明显; 我们认为这是由于共聚物分子结构、形态变化所致; 腐植酸的分子形态为球形或无规律线团状^[7], 当其与丙烯酸或丙烯酰胺单体进行共聚后, 共聚物中的丙烯酸、丙烯酰胺支链分布在腐植酸分子周围, 并向外伸展, 共聚物的分子体积较原来腐植酸的分子更大; 共聚单体的投料比越大, 共聚物接枝的支链越长, 体积越大, 在土壤中伸展的越远, 捕捉土壤粒子的能力越强, 越有利于土壤形成团粒。对同一种共聚物, 在土壤中的施入量越大, 大于 0.25 mm 水稳性团粒结构含量也就越高, 这是因为共聚物的施用量越大, 与土壤作用的极性基团的数量越多, 越有利于形成团粒结构; 但从表 1 的数据来看, 团粒结构增加的幅度不大, 这是因为实验所用的土样含砂较多的缘故。

2.2 腐植酸接枝共聚物对土壤渗透性能的影响

土壤渗透性是土壤重要的物理性能指标之一, 它反映了水在土壤中的运动及贮存情况。渗透性好的土壤, 水完全进入土壤, 并在其中贮存起来; 而渗透性差的土壤, 水沿土表流走, 造成水土流失。腐植酸接枝共聚物可改善土壤的渗透性, 表 2 是施加共聚物前后各土样渗透系数的测定结果。可以看到, 施加共聚物后, 土壤的渗透性能明显好转, 由空白样的 1.8×10^{-4} 增加到 $2.11 \times 10^{-4} \sim 20.7 \times 10^{-4}$ cm/s, 增加幅度由最低的 1.2 倍(NM 11, 施入量为 0.05%)到最大的 11.2 倍(NA 14, 施放量为 0.3%); 当施入 0.05% 的 NA 14 共聚物, 土壤的渗透系数增加 3.6 倍, 作用效果非常明显。共聚物的种类、投料比、施用量影响土壤的渗透性能; 总体来看, 丙烯酸接枝共聚物对改善土壤渗透性能的效果比丙烯酰胺接枝共聚物好; 同一类共聚物, 与腐植酸共聚的单体比例越大, 作用效果越好; 每种共聚物, 在土壤中的

施用量越大, 作用效果也越好。这些与前面讨论的对土壤团粒结构的影响是一致的。因为土壤的渗透性能与土壤的结构有重要的关系, 共聚物改善了土壤的结构, 也改善了水在土壤中的运动方式, 因而土壤的渗透性变好。土壤的渗透性好, 可减少地表径流, 从而可大大减少水土流失。

表 2 腐植酸接枝共聚物对土壤渗透系数的影响

施用量 /%	腐植酸接枝丙烯酸			腐植酸接枝丙烯酰胺		
	NA 11	NA 12	NA 14	NM 11	NM 12	NM 14
0.00	1.5					
0.05	2.1	2.4	6.4	2.2	4.7	2.6
0.10	4.6	4.1	8.5	—	5.1	3.5
0.20	5.5	6.5	13.0	4.8	6.2	4.6
0.30	10.2	13.3	20.7	5.2	12.8	8.1

2.3 腐植酸接枝共聚物对土壤容重的影响

土壤容重是土壤肥力的指标之一, 通过测定土壤的容重, 可知道土壤的孔隙度及空气的含量等。腐植酸接枝共聚物对土壤容重的影响见表 3, 发现施加共聚物的各土样容重较空白样都有明显的下降。也就是说, 施加了共聚物后, 土壤变得疏松, 土壤的孔隙增多了。疏松的土壤有利于土壤中的水、气、热等的交换及微生物的活动^[8], 有利于土壤中养分对植物的供应, 从而提高了土壤肥力。与前面讨论的结果相似, 与丙烯酸接枝的共聚物对土壤容重的改善效果大于丙烯酰胺共聚物; 同一种共聚物施用量越大, 作用效果越明显; 但两类共聚物当投料比为 1 2 时, 在 0.05%、0.10%、0.20%、0.30% 四种施用量下均对容重的影响最明显, 即形成的土壤结构总孔隙度最大; 共聚物中加入接枝的单体比例越大, 在腐植酸分子上形成的支链越长, 越有利于大于 0.25 mm 水稳性团粒结构的形成, 从表 3 的结果推测, 单体比例为 1 2 时, 共聚物形成的土壤团粒粒径较大, 或者说大团粒含量较多。这可能是由于共聚物的分子结构、形态不同, 而导致其在土壤中的作用效果不同; 当投料比为 1 1 时, 共聚物的分子中支链较短, 每条支链极性基团的数量较少, 限制了其捕捉土壤粒子的能力, 故形成的团粒较小, 土壤的孔隙度增

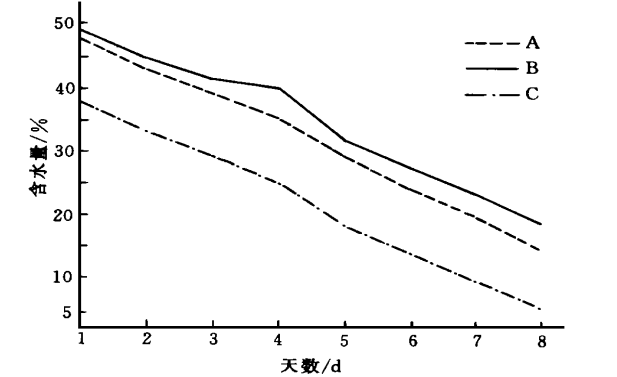
表 3 腐植酸接枝共聚物对土壤容重的影响 g/cm³

施用量 /%	腐植酸接枝丙烯酸			腐植酸接枝丙烯酰胺		
	NA 11	NA 12	NA 14	NM 11	NM 12	NM 14
0.00	1.36					
0.05	1.20	1.09	1.26	1.26	1.24	1.26
0.10	1.20	1.08	1.24	1.26	1.23	1.25
0.20	1.11	1.07	1.22	1.23	1.20	1.23
0.30	1.10	1.02	1.18	1.21	1.16	1.20

加较小, 土壤的容重改变也较小; 当投料比为 1 2 时, 共聚物分子中的支链较长, 极性基团数量较多, 分子的体积较大, 捕捉土壤粒子的能力大大增加, 其所形成团粒较大, 土壤总孔隙度明显增加, 故显著减低了土壤容重; 而当投料比为 1 4 时, 共聚物分子中支链更长, 尽管分子中含有更多的极性基团, 但当其存在于土壤中时, 支链向外伸展、扩散, 每条支链如同一个单独作用的分子单元与土粒接触并形成团粒结构; 然而作为独立的作用单元, 每条支链的长度较短, 极性基团的数量较少, 因此它只能形成较小的团粒结构, 土壤的总孔隙度较小, 土壤的容重又提高了(与接枝单体比例为 1 2 的共聚物对土壤容重的影响相比)。

2.4 腐植酸接枝共聚物对土壤水分的影响

水是土壤的重要组成部分之一, 土壤水是一切陆生植物水分的汲源。土壤中的许多物理化学及生物学的过程常常需要在一定的水分的条件下进行^[9]。



A: 施用量为 0.05%; B: 施用量为 0.20%; C: 为空白样
图 1 腐植酸接枝共聚物对土壤含水量的影响

2.4.1 对毛管持水量的影响 毛管水是土壤颗粒间的微小孔隙中由于毛管力的作用而保持的水分, 其对保证植物用水的供给有很大的作用。表 4 是各接枝共聚物对土壤毛管持水量的影响, 可以看出, 施用共聚物的土壤其毛管持水量均有所提高, 由空白样的 22.5% 增加到 24.1%~44.8%, 施加 0.05% 的 NA 12 共聚物后, 毛管持水量增加了近一倍, 但实验结果与共聚物的种类、投料比、施放量无明显的对应关系。这可能与形成的各土样团粒结构有关, 即团粒大小、含量不同, 孔隙度不同, 毛管孔隙度含量也不同(即成总孔隙度相同, 其毛管孔隙度也不一定相同); 正是由于各个土样中的毛管孔隙度的差异, 导致了表 4 的结果。

表4 腐植酸接枝共聚物对土壤毛管持水量(%)的影响

施加量 /%	腐植酸接枝丙烯酸			腐植酸接枝丙烯酰胺		
	NA 11	NA 12	NA 14	NM 11	NM 12	NM 14
0.00			22.5			
0.05	33.9	44.8	24.1	28.6	26.8	36.2
0.10	28.2	27.4	30.5	27.6	34.8	32.5
0.20	31.6	38.1	46.1	29.4	36.0	28.5
0.30	31.4	35.2	43.4	29.3	32.5	35.5

2.4.2 对土壤含水量的影响 本实验的目的是考察共聚物土壤改良剂可否抑制土壤中水分的表面蒸发,提高土壤的含水量。将一定量经过NA 11 共聚物处理的风干土样(表层5 cm)和空白样置于底部带

孔并放有滤纸的铝盒中,在水中充分饱和,除去重力水,常温放置,每天称重,其结果见图1。施入共聚物后,土壤的饱和含水量由空白样的37.9%增加到48.0%~49.2%,增加了26.6%~29.8%。随着时间的增加,水不断蒸发,土壤中的含水量减少,且减少的速率相近,第8天时,空白样含水量为6.1%,而施加0.05% 丙烯酸共聚物的土样其含水量为15.2%是空白样的2.5倍,施加0.20% 丙烯酸共聚物的土样其含水量为19.1%,是空白样的3.1倍,由此可见,共聚物的施用明显提高了土壤的含水量,但在此实验的时间范围内未能抑制土壤中水分的表面蒸发。

参考文献:

- [1] 吴增芳. 土壤结构改良剂[M]. 北京: 科学出版社, 1976
- [2] Nedler, A. E, E, Perfect et al, Effect of polyacrylamide application on the stability of dry and wet aggregates[J]. Soil Soc, Am, J, 1996(60): 55~ 561.
- [3] Dzhanpeisov et al, Research of semi-synthetic soil structure - forms, based on humic acids[J]. Izv. Akad. Nauk, Kaz, SSR, Ser. Biol. 1996(5): 71~ 75
- [4] 成鑫, 等. 腐植酸和硝基腐植酸的结构研究[J]. 燃料化学学报, 1983, 11(2): 26~ 39
- [5] 中国科学院南京土壤研究所土壤物理研究室. 土壤物理性质的测定[M]. 北京: 科学出版社, 1979
- [6] 中华人民共和国交通部发布公路土工实验规程. 中华人民共和国行业标准[S]. 北京: 人民交通出版社, 1993
- [7] 熊毅, 等. 土壤胶体(第一册). 土壤胶体的基础物质[M]. 北京: 科学出版社, 1993
- [8] 中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤[M]. 北京: 科学出版社, 1978
- [9] 姚贤良, 等. 土壤物理学[M]. 北京: 农业出版社, 1986

(上接第111页)

- [2] 陈成, 龚文平等. 荷兰的海岸线管理[J]. 海洋开发与管理, 1998(2).
- [3] Human populations and coastal wetlands: conservation and management in Brazil[J]. Antonio Carlos Diegues, Ocean & Coastal Management, 1999, 42: 187~ 210
- [4] Diegues A, Oliverira E, Moreira A, Marone E. The vulnerability of principal coastal ecosystems to climatic change and human impacts[A]. Proceedings of 18th IUCN General Assembly, Perth, 1992, 113~ 33
- [5] Diegues A. Managing Brazil's wetlands: the contribution of research and the realities of politics[M]. Paper presented at the 3rd International Seminar on Wetlands Conservation, Rennes, September, 1988, 87~ 96
- [6] Carter R W G. Coastal environments[M]. Academic Press, 1988, 516~ 518
- [7] 陈吉余. 开发浅海滩涂资源, 拓展我国的生存空间[J]. 中国工程科学, 2000(3).
- [8] 浙江省水利志[M]. 中华书局, 1998, 623~ 647.
- [9] 莫杰. 当代海洋高技术发展概况与趋势[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1996(9).
- [10] 张云吉, 金秉福. 向海洋要淡水解决沿海水荒问题探讨[J]. 海洋湖沼通报, 1999, (2).
- [11] 梁喜新, 等. 辽宁海岸带开发概论[M]. 北京: 海洋出版社, 1993, 133
- [12] 孟宪民. 湿地与全球环境变化[J]. 地理科学, 1999(10).
- [13] 余国营. 湿地研究进展与展望[J]. 世纪青年学者论坛, 1999, 22(3).