

高聚物土壤结构改良剂的研究

I. 淀粉接枝共聚物改良赤红壤的研究*

龙明杰¹ 张宏伟 曾繁森

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

STUDIES ON POLYMERIC SOIL STRUCTURE AMENDMENTS

I. STUDY OF AMELIORATION TO LATERITIC RED SOIL BY STARCH-GRAFTED COPOLYMER

Long Ming-jie, Zhang Hong-wei Zeng Fan-sen

(Department of Polymer Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640)

关键词 淀粉接枝共聚物, 土壤改良剂, 赤红壤, 水稳性团粒结构

中图分类号 S156.2

以天然或合成的聚合物作为土壤结构改良剂在近年来引起了人们的关注^[1~3], 聚合物土壤结构改良剂通过其带功能基团的分子和分散土壤颗粒之间以缠绕、包裹、贯穿、吸附乃至形成化学键等方式创建和稳定水稳性团粒结构, 在提高土壤物理肥力, 改善土壤保肥性、保水性、改良盐碱土以及特别在抑制水土流失方面具有重要作用^[4]。

本文选取代表南亚热带地区土壤的赤红壤为实验土样, 该土壤酸度大, 养分含量低, 表层砂化普遍, 有机质含量一般较低, 质地较轻, 结构性能较差, 团粒结构水稳性差, 极易分解, 因此, 土壤的保水和保肥能力差, 水土流失严重^[5]。本文以淀粉接枝共聚物作为改良剂改良赤红壤, 研究了施用聚合物改良剂后土壤理化性质的变化。实验表明, 淀粉接枝共聚物不仅能提高赤红壤 > 0.25mm 水稳性团粒结构数量, 降低土壤容重, 增大毛管持水量、渗透系数, 水分含量; 而且还显著影响土壤对肥料元素的吸附作用。

1 实验方法

1.1 聚合物改良剂的制备

淀粉为市购食用木薯淀粉, 未做进一步处理; 引发剂硝酸铈铵为化学纯试剂; 丙烯酸、丙烯腈和

* 广东省自然科学基金资助项目(No. 970510)

- 通讯作者, longmj@163.net

收稿日期: 2000-01-12; 收到修改稿日期: 2000-03-21

醋酸乙烯酯,均为工业级,经减压蒸馏提纯;丙烯酰胺,烯丙基磺酸钠,未做进一步处理。

淀粉接枝烯丙基磺酸钠(简记为 St-AS,下同),淀粉接枝丙烯酸(St-AA),淀粉接枝丙烯腈(St-AN),淀粉接枝丙烯酰胺(St-AM),淀粉接枝醋酸乙烯酯(St-VAC)均按文献[6]合成:取一定量的淀粉,加入盛有蒸馏水的三口烧瓶中,搅拌分散,氮气保护,90℃下糊化1小时,冷却,加入引发剂、单体和交联剂,在35℃~40℃下反应3~4小时,冷却,出料。

1.2 实验土样

土样取自广州五山,为荒地非耕作土壤,有机质0.69%,pH值5.1。

1.3 实验处理

本实验为室内表施法:将一定量的风干土样装入塑料桶中,聚合物改良剂配成水分散体系由土表施入,同时按盆栽实验法加入定量的氮磷钾肥料^[7],聚合物的施用量分别是干土质量的0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%,对照处理(CK)不加聚合物,一定时间后取土样进行理化性质分析。

1.4 分析方法

水稳性团粒结构、容量、毛管持水量、土壤含水量等按常规分析方法测定^[8];渗透系数用 WS-55 型渗透仪测定^[9];土壤淋洗液中的肥料元素按文献^[10]测定:纳氏试剂光度法测量 NH_4^+ ,紫外分光光度法测量 NO_3^- ,火焰光度计法测量 K^+ ,钼锑抗分光光度法测量 PO_4^{3-} 。

2 结果与讨论

2.1 聚合物改良剂对形成土壤团粒结构的效果

颗粒直径大于0.25mm的团粒对土壤的农学价值起主要的结构作用,通常把粒径大于0.25mm的团粒作为评价土壤结构的标准。由表1可看出,淀粉接枝共聚物在形成土

表1 各类土壤改良剂用量对>0.25mm水稳性团粒含量的影响

施用量(%)	共聚物改良土壤的>0.25mm团粒含量(%)				
	St-AS	St-AA	St-AN	St-AM	St-VAC
CK	20.33	20.33	20.33	20.33	20.33
0.05	21.81	32.85	33.20	41.58	38.57
0.10	24.95	34.98	37.74	43.46	40.75
0.20	26.01	39.21	41.53	44.05	46.19
0.30	27.82	49.69	42.01	48.68	47.54
0.40	29.31	54.73	45.75	62.78	54.19

壤结构上的效果非常显著,有着良好的胶结土粒作用,实验发现这种作用也是迅速发生的。对五种改良剂而言,不同的施用量下,其>0.25mm的水稳性团粒结构总量均比对照高,且随施用量的增大而增高,在施用量从0.05%增至0.4%时,>0.25mm的水稳性团粒结构总量比对照增加的范围依次为:1.48%~8.98%(改良剂为St-AS,下同)、12.52%~34.40%(St-AA)、12.87%~25.42%(St-AN)、21.25%~42.45%(St-AM)、18.24%~33.86%(St-VAC)。实验发现,未经改良剂处理的对照样中小粒级团粒含量多,而经改良剂处理的土样中大粒级团粒含量多,且随改良剂施用量的增大,所形成的大粒级团粒越多,这和文献的结论是一致的^[11]。聚合物分子链和土粒之间的吸附作用是改良剂创建和稳定团粒结构的基础,改良剂分子和土粒吸附时存在着高分子链段的吸附和解吸平衡。

St-AM 分子的酰胺基团以阳离子桥与土粒表面的阴离子活性吸附点通过静电作用连接,其作用力强于其他几类基团,因而分子链段解吸作用较弱,St-AM 分子对土粒的吸附作用较强,因此,St-AM 对土壤团粒结构的形成效果比较好,许多工作证明了酰胺基团和土粒的强烈吸附作用^[12~14]。由于 St-AS 分子中磺酸基团的强亲水性,它和土粒吸附时其分子链节扩散到土壤液相中的趋势较强,因而 St-AS 分子对土粒的吸附作用较弱,因此 St-AS 形成 > 0.25mm 团粒结构的作用相对较差。

2.2 聚合物改良剂对土壤紧实状况的影响

土壤容重(或总孔隙度)是反映土壤紧实状况的物理参数,适宜的容重使土壤具有合适的气液固三相比,提高土壤的农学价值。由表 2 可知,施用改良剂后的土壤,由于其结构的改善,使其内部孔隙增多,因而其土壤容重(或总孔隙度)比对照土样小,毛管水量比对照土样多;而且随改良剂施用量的增大,土壤容重变小,毛管水量增大。在施用量从 0.05% 增至 0.4% 时,五种淀粉接枝共聚物改良土壤的容重比对照减少的范围依次为:0.05~ 0.08g cm⁻³(St-AS)、0.13~ 0.15g cm⁻³(St-AA)、0.12~ 0.15g cm⁻³(St-AN)、0.13~ 0.17g cm⁻³(St-AM)、0.03~ 0.12g cm⁻³(St-VAC),可见改良剂对水稳性团粒的创建和稳定作用,可使土壤的孔隙度特别是毛管孔隙度增大^[15]。几类改良剂对容重和毛管水量的作用效果和改良剂对 > 0.25mm 水稳性团粒的影响结果基本一致,说明创建和稳定水稳性团粒结构是改良剂改善土壤紧实状况的基础。还可以看出,改良剂对容重和毛管水量的作用效果和改良剂对 > 0.25mm 水稳性团粒的影响结果又不完全相同,其中的差异可能是因为改良剂形成 > 0.25mm 水稳性团粒中各级颗粒含量不同以及改良剂对水分的吸附作用不同所致。

表 2 各类土壤改良剂对土壤容重及毛管水的影响

施用量 (%)	共聚物改良的土壤的容重(g cm ⁻³)和毛管水(%) ¹⁾				
	St-AS	St-AA	St-AN	St-AM	St-VAC
CK	1.38(29.6)	1.38(29.6)	1.38(29.6)	1.38(29.6)	1.38(29.6)
0.05	1.33(33.1)	1.25(33.0)	1.26(29.7)	1.25(34.7)	1.35(30.6)
0.10	1.34(32.5)	1.27(33.2)	1.24(32.6)	1.24(33.4)	1.31(32.8)
0.20	1.32(33.0)	1.25(34.4)	1.25(32.5)	1.24(36.5)	1.30(33.8)
0.30	1.30(33.3)	1.24(35.5)	1.23(34.0)	1.23(37.4)	1.29(34.5)
0.40	1.30(33.7)	1.23(36.1)	1.23(36.6)	1.21(39.1)	1.26(36.5)

1) 括号内数值为毛管水含量

2.3 聚合物改良剂对土壤渗透性能的影响

水土流失已成为土壤环境保护的首要问题,我国各类水土流失面积达 492 万 km²,占国土面积的 51.5%;每年流失土壤 50 亿 t。全球每年流失肥料达 4000 万 t^[16]。应用聚合物土壤结构改良剂,已成为一项用来防止土壤侵蚀,保持水土,保护耕层的新技术^[14,17~19]。它通过抑制表层板结的形成,提高土壤透水性,减少地表径流,增强土粒间内聚力及提高其抗水蚀性,达到水土保持的目的。渗透系数是衡量土壤的表层板结度和抗风蚀及抗水蚀的参数之一。如图 1 所示,改良剂的施入使土壤的渗透系数增大,而且改良剂的用量越多,渗透系数亦越大。在施用量从 0.05% 增至 0.4% 时,接枝共聚物使土壤的

渗透系数比对照增加的范围依次为:

0.07~0.36 (St-AS, 单位为 $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, 下同)、0.12~0.77 (St-AA)、-0.01~0.68 (St-AN)、0.26~1.06 (St-AM)、0.10~0.72 (St-VAC)。显然这也是由于土壤结构的改善导致孔隙增多,使土壤的渗透性增强,从而减少降雨或灌溉时的地表径流,降低水土流失。五种改良剂提高土壤渗透系数的效果和改良剂对形成 $> 0.25\text{mm}$ 水稳性团粒的效果相一致,这说明土壤水稳性团粒结构量的增加不仅是土壤结构改良和物理肥力提高的标志,亦是土壤抗水蚀和风蚀能力增强的内在体现。

2.4 聚合物改良剂对土壤水分含量的影响

高聚物改良剂以两种途径改善包括沙漠在内的干旱土壤的水分物理状况,一是通过

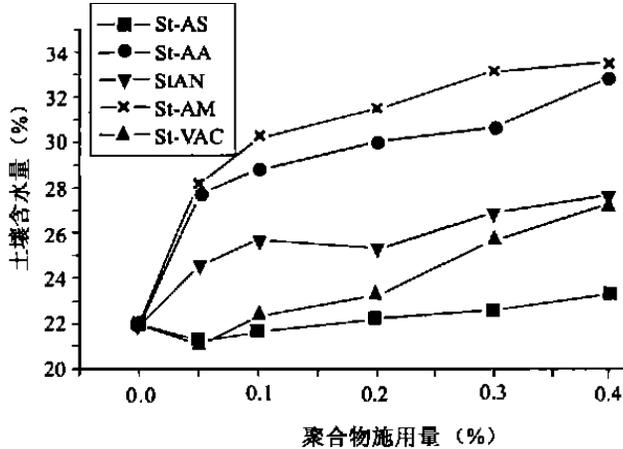


图1 聚合物施用量和土壤渗透系数的关系

图2 聚合物施用量和土壤含水量的关系

创建和稳定水稳性团粒结构,减少表层蒸发和底层渗漏;二是通过聚合物吸收水分并缓慢地释放,相当于微水源作用。在施用淀粉接枝共聚物四周后,测量表层土壤的含水量,其结果如图2所示,从图2可知,改良剂提高了表层土的含水量,且随着改良剂施用量增加而增加,在施用量从0.05%增至0.4%时,土壤的表层含水量比对照样增大的范围依次是,-0.7%~1.3% (St-AS)、7.7%~10.9% (St-AA)、2.6%~5.6% (St-AN)、6.2%~11.6% (St-AM)、-1.9%~5.3% (St-VAC),这显示改良剂改善了土壤的水分物理状况,达到增强土壤保水性的目的。五种改良剂对土壤水分及物理状况的改善效果和改良剂对 $> 0.25\text{mm}$ 水稳性团粒的增加效果相类似,说明土壤水稳性团粒结构量的增多是抑制土壤表层蒸发,提高土壤保水能力的主要因素^[11, 20, 21]。

2.5 聚合物改良剂对土壤肥料元素的影响

取两端开口的玻璃管,下端用脱脂棉球塞口,将定量风干土样装入玻璃管,从玻管上端以120ml蒸馏水淋洗,淋洗完成后分析淋洗液中含肥料元素的离子浓度,重复三次,取平均值,所得结果如表3所示,由表3可见,对 NH_4^+ 和 K^+ 而言,在经改良剂处理土壤的淋

土壤含水量 (%)

聚合物施用量 (%)	St-AS	St-AA	St-AN	St-AM	St-VAC
0.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
0.05	21.5	28.0	24.5	28.0	21.5
0.1	21.8	29.0	25.8	30.2	22.5
0.2	22.2	30.0	25.5	31.5	23.5
0.3	22.5	30.5	27.0	33.2	26.0
0.4	23.5	33.0	27.5	33.8	27.5

洗液中的浓度比对照样低,对 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 来说,结果完全相反,在经改良剂处理土壤的淋洗液中的浓度比对照样高,这说明改良剂对含肥料元素离子的作用是不同的,改良剂增加了土壤对 NH_4^+ 和 K^+ 的吸附,同时减弱土壤对 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的吸附。高分子改良剂通过创建和稳定水稳性团粒结构以及对肥料元素吸附两方面的作用来加强土壤对肥料的保持作用,抑制肥料元素流失,提高肥料利用率,本实验所用的改良剂是阴离子型(S_f-VAC是带极性基团的中性高分子),对 NH_4^+ 和 K^+ 而言,团粒结构量的增加和阴离子改良剂对两种阳离子(NH_4^+ 、 K^+) 吸附都提高土壤对肥料的吸附,因而淋洗液中的浓度比对照样低。对 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 来说,团粒结构量的增加提高两种离子在土粒表面的吸附,而高分子链上的阴离子基团与 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 在土壤粒子表面竞争吸附,导致更多的 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 进入土壤液相,因而淋洗液中的浓度比对照高。由除 S_f-VAC 外的几种阴离子改良剂增加土壤淋洗液中 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的浓度可知,高分子链上的离子基团对土壤中异性离子的吸附以及和同性离子的竞争吸附作用,是高分子改良剂对土壤肥料元素影响的关键因素,可以预见,以两性聚合物或阴离子聚合物和阳离子聚合物复合使用,将减少含上述四种离子的氮磷钾肥料元素流失,我们将另文研究这个问题。

表3 各类土壤改良剂对肥料吸附特性的影响¹⁾

离子类型	改良土壤的淋洗液的离子浓度(mg L^{-1})					
	对照样	S _f -AS	S _f -AA	S _f -AN	S _f -AM	S _f -VAC
NH_4^+	14.61	13.84	2.60	4.26	4.67	12.37
K^+	34.67	32.87	31.11	18.67	24.00	30.23
NO_3^-	26.63	36.96	32.23	28.44	34.12	24.83
PO_4^{3-}	0.10	0.15	0.38	0.25	0.35	0.10

1) 改良剂的施用量为 0.1%

参 考 文 献

- Bouranis D L, Theodoropoulos A G. Designing synthetic polymers as soil conditioner. *Commun. Soil Soc. Plant. Anal.*, 1995, 21(9&10): 1455~ 1480
- Boodt M D. Soil conditioning, a modern procedure for restoring physical soil degradation. *Pedologie*, 1993, 13(1): 157~ 195
- 吴增芳. 土壤结构改良剂. 北京: 科学出版社, 1976
- 龙明杰, 曾繁森. 高聚合物土壤改良剂研究进展. *土壤通报*, 2000, 31(5): 199~ 202, 223
- 广东省土壤普查办公室编著. 广东土壤. 北京: 科学出版社, 1993
- 邹新禧. 超强吸水剂. 北京: 化学工业出版社, 1991. 62~ 84
- 周鸣铮编著. 土壤肥力测定与测土施肥. 北京: 农业出版社, 1988. 72~ 75
- 中国科学院南京土壤研究所土壤物理研究室编. 土壤物理性质测定法. 北京: 科学出版社, 1978. 26~ 95
- 中华人民共和国行业标准. 公路土工试验规程. 北京: 人民交通出版社, 1993, 123~ 127
- 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 王晗生. 应用水解聚丙烯腈改良黄绵土的效果研究. *水土保持通报*, 1997, 17(5): 23~ 26, 45
- Nadler A, Magaritz M, Leib L. PAM application techniques and mobility in soil. *Soil Sci.*, 1994, 158(4): 249~ 254
- Nadler A, Perfect E, Kay B D. Effect of polyacrylamide application on the stability of dry and wet aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 555~ 561

14. Zhang X C, Miller W P. Polyacrylamide effect on infiltration and erosion in furrows. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 866~872
15. 林长英, 徐富安. 聚合物的改土作用和持效性的初步研究. *土壤*, 1982, (5): 168~ 171
16. 郭廷辅. 水土保持的发展与展望. 北京: 中国水电水利出版社, 1997
17. Shainberg I, Levy G J, Frenkel H. Aggregates stability and seal formation as effected by drop' s impact energy and soil amendments. *Soil Sci.*, 1992, 145(2): 113~ 119
18. Smith H J C, Lctey G J, ShainBerg I. Water droplet energy and soil amendments: effect on iniltatation and erosion. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1084~ 1087
19. Levy G J, Levin J, GalM, Ben-Hur M. Polymers' effects on infiltration and soil erosion during conseutive simulated sprinkler irrigations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 56: 902~ 907
20. 王久志, 巫东堂. 沥青乳液、聚乙烯醇对土壤物理性质的影响. *土壤学报*, 1988, 25(3): 303~ 307
21. 张富仓, 康绍忠. BP 保水剂及其对土壤与作物的效用. *农业工程学报*, 1999, 15(2): 74~ 78