

# 土壤电场与有机大分子的耦合对土壤团聚体稳定性的影响\*

黄学茹 李航<sup>†</sup> 李嵩 余正洪

(西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

**摘要** 团聚体稳定性是土壤中一个重要的物理性质。土壤有机大分子可提高团聚体的稳定性, 而土壤电场则降低其稳定性。因此, 本文研究了土壤电场与有机大分子(聚丙烯酰胺和腐殖质)的耦合作用对团聚体稳定性的影响, 采用不同浓度的  $\text{KNO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  调节土壤电场, 通过不同含量腐殖质和聚丙烯酰胺(PAM)来调节土粒间分子引力, 以团聚体破坏后释放的  $< 10 \mu\text{m}$ 、 $< 5 \mu\text{m}$  和  $< 2 \mu\text{m}$  微团聚体和单粒的数量来表征团聚体的水稳定性。结果表明: (1) 土壤电场在团聚体破坏中起关键作用, 在高的电场条件下不论有无有机大分子, 团聚体均可以发生猛烈的破裂; (2) 在相同土壤电场条件下, 向土壤中加入有机大分子, 团聚体遇水破裂强度显著降低, 且降低程度最高可达到 60% 以上; (3) 电场与腐殖质以及电场与 PAM 的耦合程度不同, 团聚体的破坏强度存在差异; (4) 电场可使团聚体发生爆裂式破碎, 随着加入有机大分子量的增加, 团聚体发生爆裂式破碎的临界电位相应地减小。

**关键词** 团聚体稳定性; 土壤电场; 聚丙烯酰胺(PAM); 腐殖质

**中图分类号** S153.3; S157.1 **文献标识码** A

降雨或灌溉过程中, 土壤团聚体遇水发生膨胀或破裂, 导致水土流失的发生<sup>[1]</sup>, 进而引发土壤养分流失、水体富营养化和农田面源污染等环境问题<sup>[2]</sup>。最新的研究表明, 土壤团聚体破坏的根本原因是土壤颗粒内部相互作用下的颗粒间静电斥力和水合斥力。相应地, 维持土壤团聚体稳定性, 阻止团聚体破裂分散的主要因素来自颗粒间的长程范德华吸引力, 而有机大分子可以显著增强土粒间的范德华引力, 从而起到稳定土壤团聚体的作用<sup>[3-4]</sup>。

土壤腐殖质和聚丙烯酰胺(PAM)分别是天然和人工的高分子有机物, 在土壤团聚体稳定性和水土保持研究中得到了大量关注。PAM 是一种广泛应用的土壤改良剂<sup>[5-7]</sup>, 本身带有电荷, 并通过搭桥效应(本质是范德华引力)来促使土壤团聚体凝聚, 提高团聚体的稳定性<sup>[8]</sup>。然而, 其如何利用这种搭桥效应来削弱颗粒间因电场而引起的颗粒间排斥作用, 促进团聚体的形成和稳定的机制和效应有待于进一步探讨。腐殖质作为一种结构稳定剂, 被作

为一种胶结物质(本质仍为范德华力)来形成稳定性团聚体<sup>[9-11]</sup>。Edwards 和 Bremner<sup>[12]</sup>提出土壤团聚体形成的可能原因是腐殖质作为“胶结剂”与黏粒以多价阳离子为“键桥”而“粘”在一起, 该观点得到了普遍认可。然而, 最新研究表明, 水体系中土壤腐殖质存在的真实形态是颗粒状(直径 100 ~ 300 nm)<sup>[13]</sup>, 土粒与腐殖质之间的凝聚作用也是一种形式的胶粒间的凝聚<sup>[14]</sup>, 因此多价阳离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ )以“桥键”的方式促进腐殖质与黏粒的胶结这一看法似乎很难成立。众所周知, 土壤黏粒和腐殖质颗粒周围都带有大量负电荷, 这些负电荷所形成的电场将通过库仑力作用吸附多价阳离子。然而这些吸附态的阳离子由于受热运动的作用并非固定在黏粒和腐殖质表面的某个位置, 而是以扩散的形式随机分布在这些颗粒的周围并形成“扩散双电层”。因此, 这种情况下, 扩散双电层中在不停地作热运动的离子不可能以“桥键”的形式连接腐殖质与黏粒。其次, 在水体系中, 离子和颗粒表面都呈水化态<sup>[15-16]</sup>, 每一个离子和颗粒周围都有大量水分子包裹。因

\* 973 计划前期研究专项(2010CB134511)、重庆市科委自然科学基金计划项目(CQ CSTC 2011BA7001)资助

<sup>†</sup> 通讯作者: Tel: 023-68250674, E-mail: hli22002@yahoo.com.cn

作者简介: 黄学茹(1987—), 女, 宁夏中卫人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: huangsiguo432@163.com

收稿日期: 2012-11-13; 收到修改稿日期: 2013-02-05

此离子与颗粒表面之间由水分子相隔开,颗粒之间也不可能通过离子键作用来连接腐殖质与黏粒。根据 DLVO 理论,在水体系中,腐殖质与黏粒之间同样只存在静电斥力和分子引力这两种长程作用力。高价离子促进腐殖质与黏粒的结合的根本原因是:高价离子充分地压缩了双电层,使颗粒周围的静电斥力被显著降低,从而使它们之间可借助于分子力作用而凝聚。

以上表明,在土壤团聚体的形成和稳定方面,静电作用始终扮演着重要角色。加之,腐殖质颗粒与矿物颗粒表面存在的本质差异,也将导致腐殖质存在下的团聚体较没有腐殖质的团聚体更加稳定。由此看出土壤电场带来的是斥力(包括静电斥力和水合斥力),它导致团聚体分散;有机大分子增强的是引力,它阻止团聚体的分散。因此,在土壤团聚体的形成、稳定与分散方面,电场和有机大分子将共同扮演重要角色。然而在电场与有机大分子耦合作用对土壤团聚体的形成、稳定与分散的影响研究方面,至今未见报道。因此研究电场和有机大分子的耦合作用在土壤团聚体稳定中的作用,无疑将具有重要意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与样品制备

以采集自重庆北碚 0~20 cm 土层的恒电荷中性紫色土作为供试土壤。去杂风干后过 1 mm 筛保存。其基本理化性质采用常规法测定,其结果为:有机质含量  $10.15 \text{ g kg}^{-1}$ , pH 为 7.08。同时采用 Li 等<sup>[17]</sup>提出的物质表面参数联合测定法测定其比表面积为  $48.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 阳离子交换量为  $14.5 \text{ cmol kg}^{-1}$ 。聚丙烯酰胺(PAM)为阴离子型,其分子量为 1 400 万~1 500 万,水解度为 30%。腐殖质的制备参照 Pallo 法和国际胡敏酸协会(HISS)的标准方法<sup>[18]</sup>,所需土样采自重庆北碚区缙云山竹林。

紫色土  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  饱和样的制备:称取 1 kg 新鲜紫色土,放置于 5 000 ml 大烧杯中,加入  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{KNO}_3$  溶液 4 500 ml,搅拌 24 h 后离心弃去上清液,再加入  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{KNO}_3$  溶液 4 500 ml,重复 3 次;其后,加入 4 500 ml 纯水搅拌 24 h 后离心弃去上清液以洗去本体中多余盐分,重复 2~3 次或至离心后上清液为浑浊悬液。将饱和土样在  $70^\circ\text{C}$  下烘干,过筛取 1~5 mm 的土壤团聚体装袋备用。制取 Ca 饱和样采用  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液,方法同上。

不同腐殖质和 PAM 含量的  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  饱和样制备:实验设置土样腐殖质含量分为 0%、1%、2.5% 和 5%。分别称取 500 g 饱和样,加入制备好的腐殖质悬液(腐殖质 pH 调至中性),使得饱和样中腐殖质含量分别为 0%、1%、2.5% 和 5%,搅拌均匀后在  $70^\circ\text{C}$  下烘干。较高浓度腐殖质的加入在烘干过程中遵循少量多次的原则。土样烘干后过筛取 1~5 mm 的土壤团聚体装袋备用。

设置土样 PAM 含量分为 0%、0.005%、0.01% 和 0.03%。分别称取 0、0.005、0.01 和 0.03 g 的 PAM 于 500 ml 的烧杯中,加入 200 ml 纯水,待搅拌至溶解后,再分别加入 100 g 的  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  饱和样。再次搅拌均匀后在  $70^\circ\text{C}$  下烘干,并过筛取 1~5 mm 的土壤团聚体装袋备用。

### 1.2 实验步骤

分别称取 20 g 制备好的团聚体土样,放入预先盛有 450 ml 不同浓度的  $\text{KNO}_3$  或  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液的量筒中(实验设置  $\text{KNO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液的浓度分别为  $10^{-5}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$ 、 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  和  $10^{-5}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ),然后加入同浓度的电解质溶液至 500 ml 刻度。将量筒在 5 min 内上下轻轻颠倒二次,使团聚体充分破裂后静止放置。利用 Stokes 定律分别计算  $<10 \mu\text{m}$ 、 $<5 \mu\text{m}$ 、 $<2 \mu\text{m}$  粒径微团聚体沉降一定距离所需要的时间。时间到达后,用虹吸法吸取该段距离内的所有悬液并倒入铝盒中。将悬液在  $105^\circ\text{C}$  条件下烘干称重(去除电解质质量),得到吸出液中的土壤微团聚体的质量,将其换算成整个量筒中破裂释放的该粒径微团聚体质量后,计算其占整个土样的质量百分比。

### 1.3 数据计算与处理

通过不同  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  电解质条件下的颗粒表面电位值,可以计算出颗粒表面附近 100 nm 空间内各点的电场强度<sup>[19]</sup>。

$\text{KNO}_3$  体系中土粒周围的电位分布由下式计算:

$$\varphi(x) = \frac{4RT}{F} \tanh^{-1}(ae^{-\kappa x}) \quad (1)$$

式中,  $\kappa = (8\pi F^2 c_k^0 / \epsilon RT)^{1/2}$ ,  $a = \tanh(ZF\varphi_0 / 4RT)$ 。

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  体系中土粒周围的电位分布由下式计算:

$$\varphi(x) = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{3}{2} \tanh^2 \left( \frac{1}{2} \kappa x + f \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (2)$$

式中,  $\kappa = (24\pi F^2 c_{Ca}^0 / \epsilon RT)^{1/2}$ ,  $f = \tanh^{-1} [1/3 + 2/3 \exp(F\varphi_0 / RT)]^{1/2}$ 。

将式(1)和式(2)计算得到的电位值代入式

(3),就可得到土壤颗粒周围的电场分布。

$$E(x) = - \sqrt{\frac{8\pi RT}{\varepsilon}} \left[ c_i^0 \left( e^{-\frac{z_i F \varphi(x)}{RT}} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

式中,  $E(x)$  为距离土粒表面  $x$  处的电场强度 ( $\text{V dm}^{-1}$ );  $i$  为  $\text{K}^+$  或  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\varphi_0$  为土粒表面电位 ( $\text{V}$ );  $R$  为气体常数 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  为绝对温度;  $F$  为法拉第常数;  $c_i^0$  为本体溶液中  $\text{K}^+$  或  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度 ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $C_T$  为土壤电荷数量 ( $\text{mol g}^{-1}$ ), 此处  $C_T = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ;  $\varepsilon$  为介电常数, 此处  $\varepsilon = 8.9 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤颗粒表面电位与表面电场

受不同浓度的土壤本体电解质的影响,土壤胶体颗粒双电层厚度受到反离子不同程度的压缩,使土壤电荷受到不同程度的屏蔽,进而影响到土壤颗粒表面电位和表面电场强度。

单一电解质体系中,土壤颗粒表面电位可以采用 Li 等<sup>[19]</sup>得到的方法计算,其土壤颗粒表面电位如表 1 所示。

表 1 不同浓度  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  电解质下的土壤颗粒表面电位

Table 1 The surface potentials of  $\text{K}^+$  - and  $\text{Ca}^{2+}$  -saturated soil particles at different electrolyte concentrations (mV)

电解质 Electrolyte solution	电解质浓度 Electrolyte concentration ( $\text{mol L}^{-1}$ )			
	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$\text{KNO}_3$	-382.3	-264.6	-206.5	-150.2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-194.7	-135.9	-106.7	—

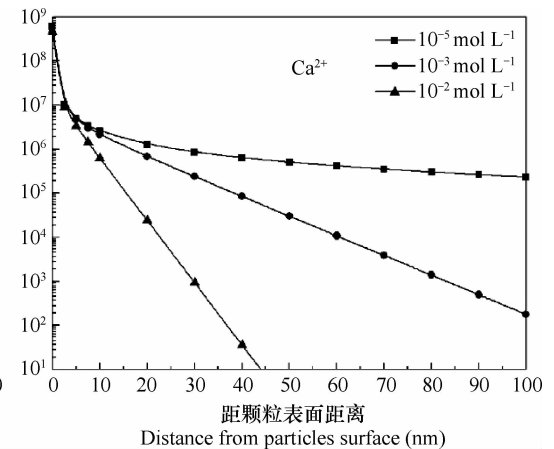
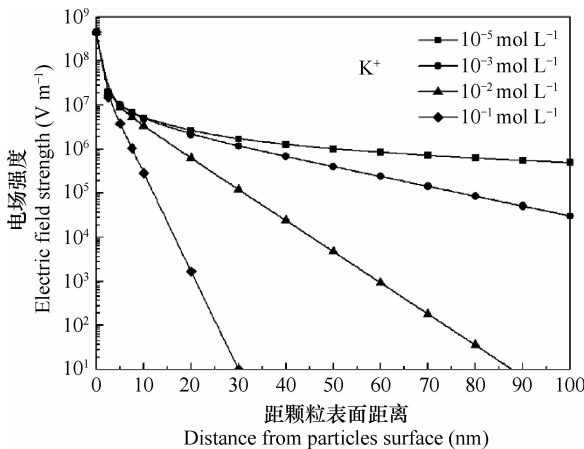


图 1 不同电解质浓度下,土粒周围空间中静电场强度分布

Fig. 1 Distribution of electrostatic field strength around soil particles in electrolytes different in concentration

由表 1 可知,随着电解质溶液浓度的增加,颗粒表面电位相应地降低,这是因为高电解质浓度能够更充分地压缩颗粒双电层,使其屏蔽颗粒表面电荷的能力增强。同理,由于高化合价的  $\text{Ca}^{2+}$  较一价的  $\text{K}^+$  具有更强的压缩作用,因而  $\text{Ca}^{2+}$  体系下的颗粒表面电位较  $\text{K}^+$  体系更低,且约为同浓度  $\text{K}^+$  体系的一半。

图 1 是供试土壤在不同电解质浓度下  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  两体系土粒周围的电场分布曲线。从图中可以看出:(1)各电解质浓度下,在接近颗粒表面处的电场强度均可达到  $10^8 \sim 10^9 \text{ V m}^{-1}$ ,而随距离的增大,电场强度不同程度地减弱。(2)在同一电解质浓度下, $\text{Ca}^{2+}$  体系中的电场强度及其作用距离远小于  $\text{K}^+$  体系中的电场强度和电场作用距离。因此, $\text{Ca}^{2+}$  将显著降低颗粒间的静电斥力而促进团聚体稳定。(3)  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  两体系中,随着溶液中电解质浓度的增加(表面电位降低),颗粒周围电场强度的作用距离均表现出减小的趋势。比如在  $\text{K}^+$  体系中,当电解质浓度为  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (表面电位值高达  $-382.3 \text{ mV}$ ) 时,电场的作用距离可达  $1000 \text{ nm}$  以上,但当电解质浓度为  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  (表面电位值低至  $-150.2 \text{ mV}$ ) 时,电场的作用距离可缩小至  $30 \text{ nm}$  以内。

除了 DLVO 理论中的静电斥力和长程范德华吸引力影响团聚体的稳定性外,最近研究发现表面水合所产生的水合斥力也是颗粒相互作用的一个重要作用力,而且该作用力强弱同样由土壤电场决定。因此,这三种力将共同主导团聚体的形成与稳

定。在自然土壤中,土壤电场强度是通过调节土壤含水量来实现的。当降雨或灌溉时,土壤电解质被稀释,土壤电场迅速增强,水合斥力和静电斥力随之增大,团聚体发生破坏。当降雨停止后,因水分蒸发、蒸腾和土壤水传导,使土壤含水量降低,土壤电解质浓度随之升高,土壤静电斥力减弱,土壤颗粒发生凝聚。在含水量趋于零的情况下,电解质浓度趋于无穷大,水合斥力和静电斥力消失,长程范德华吸引力将土壤颗粒紧密地吸引在一起,形成坚固而致密的团聚体。

## 2.2 土壤不同电场作用下,PAM 对土壤团聚体稳定性的影响

由图 2 可以看出:(1)在高电场强度作用下,不含 PAM 的团聚体发生了猛烈的破裂并释放出大量的微团聚体。随着电场强度的降低, $K^+/Ca^{2+}$  两体系团聚体破裂释放出的微团聚体的百分含量均呈逐渐降低的趋势。在该过程中,表面电位大于  $-270$  mV 的  $K^+$  体系团聚体发生了猛烈的破裂,而当表面电位小于  $-270$  mV 时,团聚体破裂释放出的微团聚体的量迅速降低,表明  $-270$  mV 是使其发生爆裂式破碎的临界电位。(2)在同一电场强度下,加入 PAM 的团聚体破裂释放出的微团聚体的百分含量逐渐降低。例如, $K^+/Ca^{2+}$  两体系分别在  $-382.3$  mV 和  $-194.7$  mV 表面电位条件下,加入  $0.005\%$ 、 $0.01\%$  和  $0.03\%$  的 PAM 使团聚体破裂释放出  $<10$   $\mu\text{m}$  的微团聚体的量分别降低了  $27.2\%$ 、 $44.6\%$ 、 $71.5\%$  和  $36.3\%$ 、 $63.2\%$ 、 $60.0\%$ 。但当 PAM 浓度继续增加时,结合  $<5$   $\mu\text{m}$  和  $<2$   $\mu\text{m}$  微团聚体的百分含量可以发现,团聚体破裂的强度不再发生较大的变化。(3)随着加入 PAM 量的增加,团聚体发生爆裂式破碎的临界电位逐渐降低。不加 PAM 的  $K^+$  饱和团聚体的爆裂临界电位为  $-270$  mV,而加入  $0.005\%$ 、 $0.01\%$  和  $0.03\%$  的 PAM,其爆裂临界电位分别降低为  $-230$  mV、 $-210$  mV 和  $-200$  mV。

上述结果表明,PAM 的加入不仅提高了团聚体的稳定性,降低了团聚体破坏的强度,而且也降低了团聚体发生爆裂式破碎的临界电位。在以往研究 PAM 对团聚体稳定性的影响中,主要将其归因于土壤颗粒与 PAM 间通过搭桥效应发生凝聚,完全忽略了土壤电场的作用。而从本实验结果看出,二价  $Ca^{2+}$  因较一价的  $K^+$  具有更强的压缩双电层的能力,其屏蔽颗粒表面电场的能力更强,而导致  $Ca(NO_3)_2$  对提高团聚体稳定有着较  $KNO_3$  更好的效果。当向团聚体土样中加入有机大分子 PAM 后,即

使在强电场条件下,团聚体也仅发生微弱的膨胀和释放出少量的微团聚体。可见,土壤电场的强度决定了团聚体发生破碎的程度,而 PAM 的加入,增加了土壤颗粒间的吸引力。因此,土壤电场与 PAM 的耦合在团聚体抵抗外力侵扰、阻止其遇水发生猛烈破裂的过程中起着至关重要的作用。PAM 水解度为  $30\%$  时,其水解后可表现出强的聚沉能力。PAM 也是一种表面活性剂,它可以在粒子表面形成一层分子膜阻碍颗粒之间相互接触,降低表面张力,减少毛细管吸附力以及产生空间位阻效应。当 PAM 以适当的浓度在极性表面吸附时,可以导致表面的疏水化,引起颗粒在水中桥联团聚,但当其浓度过大时,PAM 则会在颗粒表面形成表面胶束吸附,使得颗粒表面由疏水向亲水转化,此时的团聚又转化为分散<sup>[20]</sup>。这就解释了 PAM 浓度为  $0.03\%$  的团聚体的破坏强度与浓度为  $0.01\%$  时破坏强度呈相近的趋势。PAM 的搭桥效应受到颗粒间距离的限制。如果胶粒的扩散双电层很厚,斥力作用范围很大,以致超出 PAM 分子链的作用范围,则“搭桥效应”不能发生<sup>[21]</sup>。此时,如果本体电解质浓度增加或加入高价电解质溶液,将颗粒双电层厚度压缩,降低土壤电场强度和斥力的作用距离与大小,以致达到 PAM 分子链的作用范围时,“搭桥效应”就可以形成了。因此,PAM 的搭桥效应增强了颗粒间的范德华吸引力,提高了团聚体的稳定性,从而降低了团聚体因电解质溶液被稀释,电场强度增加而发生猛烈破裂的可能性。

经上述分析,可以得出以下结论:(1)土壤颗粒周围的电场强度决定了团聚体发生破碎的程度, $K^+$  较  $Ca^{2+}$  具有更强的引发团聚体破裂分散的能力。(2)土壤颗粒由于 PAM 的搭桥效应增强了颗粒间的吸引力,凝聚产生较无 PAM 团聚体更稳定的团聚体。(3)适宜浓度的 PAM 可以提高团聚体的稳定。本实验中,加入 PAM 的量为  $0.03\%$  时,阻止团聚体发生爆裂的效果最好。(4)PAM 的加入不仅提高了团聚体的稳定性,降低了团聚体破坏的强度,而且也同时降低了团聚体发生爆裂式破碎的临界电位。

## 2.3 土壤不同电场强度下,腐殖质对土壤团聚体稳定性的影响

由图 3 可以看出:(1)团聚体随着电场强度的降低,其破裂释放出  $<10$   $\mu\text{m}$ 、 $<5$   $\mu\text{m}$  和  $<2$   $\mu\text{m}$  微团聚体的百分含量均表现出相同的降低趋势。即在高电场强度下,团聚体破裂释放出大量的微团聚体,而在低电场强度下,团聚体破裂释放出少量的

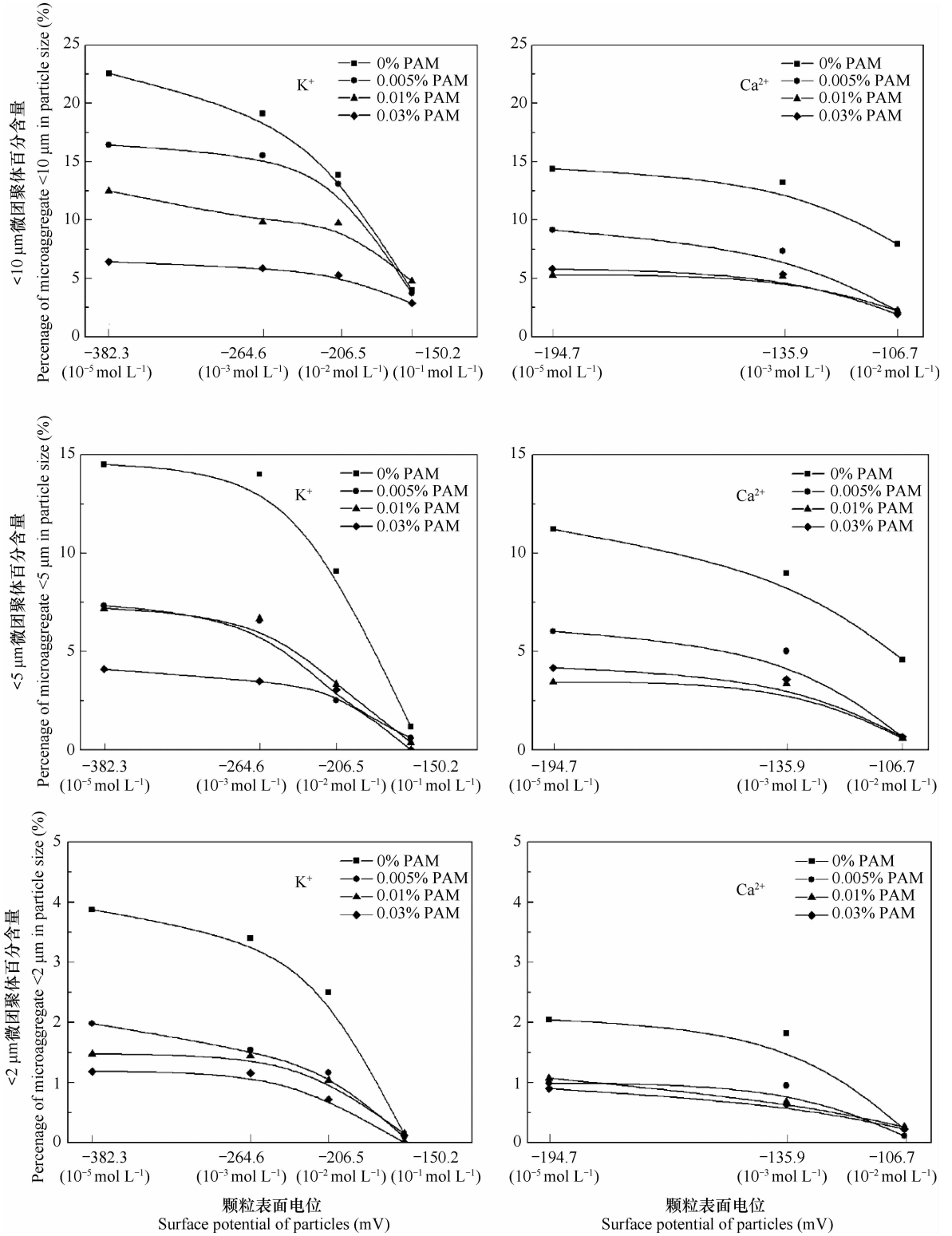


图 2 不同土壤电场条件下,含 PAM 的团聚体破裂释放的微团聚体的百分含量

Fig. 2 Percentage of microaggregates released from breaking-down PAM-containing aggregates under different soil electric field strengths

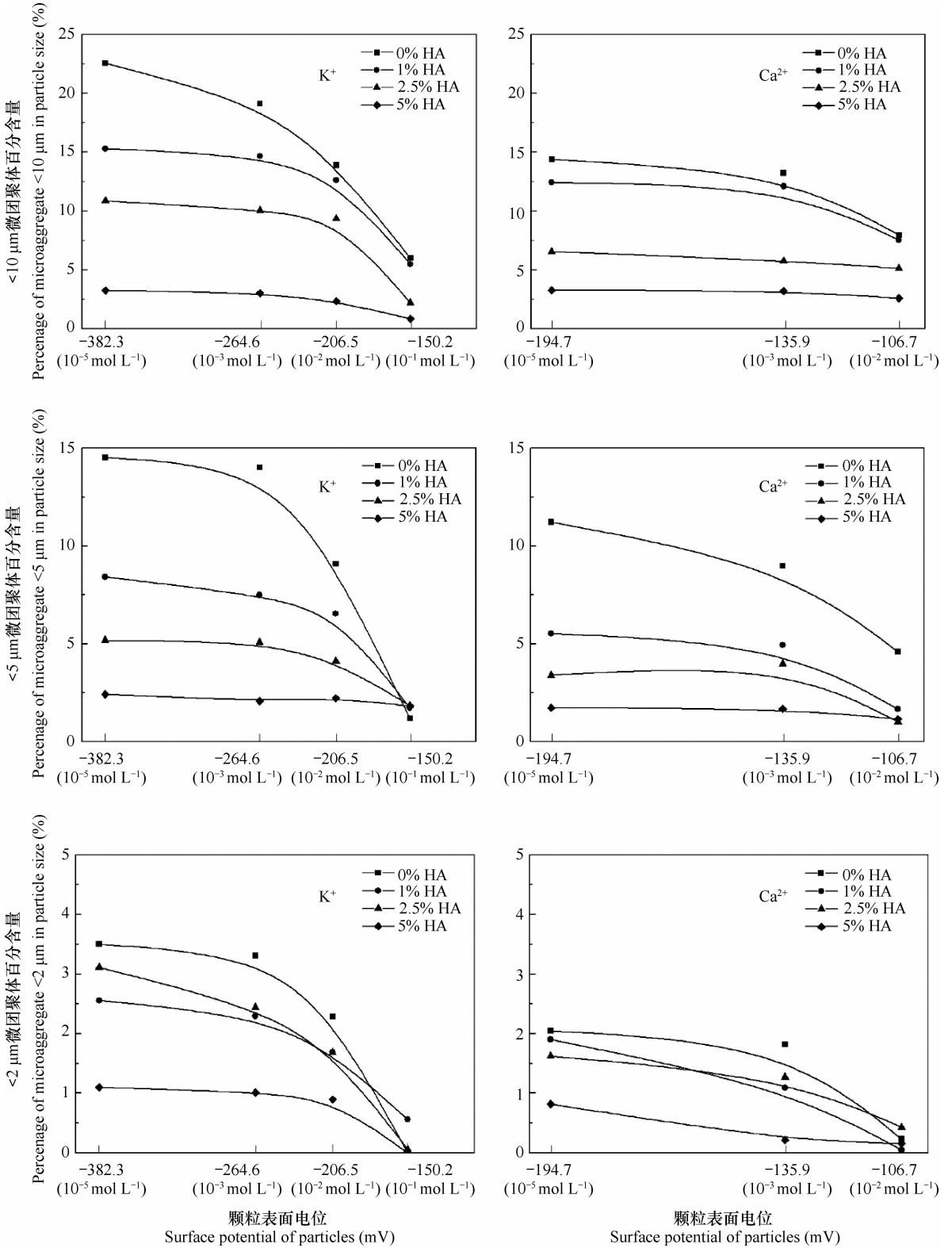


图 3 不同土壤电场条件下,含腐殖质的团聚体破裂释放的微团聚体的百分含量

Fig. 3 Percentage of microaggregates released from breaking-down humus-containing aggregates under different soil electric field strengths

微团聚体。(2)相同电场强度条件下,随着腐殖质含量的增加,团聚体破裂释放出的微团聚体的量逐渐降低,比如,表面电位分别在  $-382.3\text{ mV}$  和  $-194.7\text{ mV}$  的  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  体系中,加入腐殖质量分别为 1%、2.5% 和 5% 的团聚体破裂释放出  $<10\ \mu\text{m}$  微团聚体的量分别降低了 32.2%、51.9%、85.6% 和 13.8%、54.6%、77.3%。(3)腐殖质加入后, $\text{K}^+$  体系团聚体的爆裂临界电位从  $-270\text{ mV}$  降低为  $-230\text{ mV}$ 。

由此表明,腐殖质与 PAM 一样对团聚体稳定有促进作用,但腐殖质所产生的稳定作用主要受腐殖质的含量以及土壤表面电场强度的大小影响。一方面,含腐殖质的量越多,腐殖质与土壤颗粒黏结的能力越强,进而产生了稳定性高的团聚体,降低了团聚体遇水破坏的强度和团聚体发生爆裂式破碎的临界电位。其原因可能是腐殖质密度越大,它与土壤颗粒碰撞的机率越大,进而发生凝聚的可能性增加,并且腐殖质表面大量的分子链和羟基促使它形成的团聚体更紧实且产生硬团聚<sup>[22]</sup>。另一方面,在高电场强度下,团聚体中腐殖质含量的增加明显地降低了其破裂的强度,释放出少量的微团聚体;在低电场强度下,其作用效果更明显,团聚体只发生微弱膨胀或破碎。 $\text{Ca}^{2+}$  因具有较  $\text{K}^+$  更强的压缩双电层的能力而产生更稳定的团聚体。在同一电场强度下,团聚体破坏强度的降低率最高可达 80% 左右。而在同一腐殖质浓度下的团聚体发生爆裂式破碎的临界电位,与无腐殖质的团聚体相比也降低了 15%。因而,腐殖质引发土壤颗粒凝聚的过程,其形成机制强烈地受到土壤颗粒表面电场的影响。在高价或高浓度阳离子的作用下,颗粒外双电层被压缩,降低了土壤电场强度,水合斥力和静电斥力减弱,当颗粒间距离达到腐殖质与土粒通过胶结力和分子力作用的尺度时,腐殖质与土壤颗粒凝聚形成硬而紧实的团聚体。由此表明,电场强度的大小直接关系到团聚体破坏的强度,而腐殖质的加入,使团聚体破坏的强度降低并且也降低了团聚体发生爆裂式破碎的临界电位。朱华玲等<sup>[14]</sup>利用光散射技术,对不同  $\text{CaCl}_2$  浓度下黄壤/胡敏酸混合胶体的凝聚动力学进行的研究中,发现胡敏酸的参与没有改变黄壤胶体凝聚态的结构性质,但显著地提高了所形成的凝聚体结构的稳定性;并且得到腐殖质的存在能够显著提高土壤颗粒凝聚体的稳定性,并能促进土壤颗粒凝聚成自相似特征更加明显、更加疏松和更加开放的结构体的结论。这一结果也

证实了本文中所得到的土壤颗粒凝聚形成紧密的团聚体,主要与腐殖质与土壤颗粒通过颗粒相互作用以及腐殖质的胶结和分子力作用增加了颗粒间的范德华吸引力有关。

这一结果给出了两点重要的启示:(1)土壤电场强度的大小在整个团聚体破坏过程中起着重要的作用;而腐殖质的加入增加了团聚体的稳定,较不含腐殖质的团聚体更稳定。这主要是因为腐殖质在表面电位降低到一定程度时,腐殖质颗粒与土壤颗粒间因胶结力和分子力的作用而形成了硬而紧实的团聚体。(2)团聚体凝聚过程中,含腐殖质量越多,其形成的团聚体越稳定。腐殖质的加入不仅降低了团聚体破裂的强度,而且也降低了团聚体发生爆裂式破碎的临界电位。

#### 2.4 PAM 与腐殖质对团聚体稳定性影响的对比

将图 2 与图 3 进行对比可以发现,PAM 和腐殖质的加入均能有效降低团聚体遇水破裂的程度,且在本文研究的浓度范围内,随 PAM 和腐殖质浓度的增大,其提高团聚体稳定性的能力就越强。它们作为有机大分子,在促进团聚体稳定过程中,均依靠分子力与土壤黏粒结合,提高土壤颗粒间的吸引力,达到提高团聚体稳定性的目的。

然而,图 2 中,各电场条件(尤其是在高电场条件下),加入不同浓度的 PAM 使团聚体破裂所释放出  $<10\ \mu\text{m}$  微团聚体的量差异较明显,但  $<5\ \mu\text{m}$  和  $<2\ \mu\text{m}$  的微团聚体的量则相对集中在一个很小的范围内。例如  $\text{K}^+$  体系团聚体破裂释放出的  $<2\ \mu\text{m}$  微团聚体的百分含量仅在 1% 至 1.5% 的区间内变动。而在图 3 中,腐殖质作用下的团聚体破裂所释放的各粒径微团聚体量之间存在较明显的阶梯式变化,而不是集中于一个数值区域。因而,PAM 在阻止团聚体破裂释放出小颗粒的过程中发挥着不可忽视的作用。所以,对于 PAM 和腐殖质在与电场的耦合作用中,其对团聚体破裂的降低强度存在着明显的差异。但是过高浓度的 PAM 不仅不会更有效地提高团聚体稳定性,反而会适得其反。这些差异的产生均可为团聚体稳定性条件的评估提供有力的依据。

PAM 与腐殖质在阻止团聚体发生破裂的过程中受相同的土壤电场强度的影响,但团聚体发生破碎的程度不同,且在含量上产生了很大的差异。说明这一差异并非由颗粒表面电场强度所引起,而是由 PAM 和腐殖质自身的特性所决定。PAM 和腐殖质同为有机大分子物质,PAM 作为一种线性分子结

构的有机物和腐殖质作为颗粒状物质,产生了明显的差异。一方面,PAM 聚合物适当的浓度可以保证粒子表面部分被覆盖而不是全部被覆盖,这样,外来粒子的聚合物链节就可以吸附在其空白位置上而形成“搭桥效应”,而当 PAM 的浓度继续增加时,由于 PAM 分子大但对称性较差的特性,吸附在颗粒的界面后,它能阻止颗粒靠近,因而能阻止某些化学键和氢键的形成以及减少分子间的作用力,形成的团聚体只能是软团聚<sup>[22]</sup>,此时,团聚体遇水将发生猛烈的破裂。另一方面,腐殖质颗粒表面存在大量羟基,当腐殖质颗粒克服了斥力作用而充分靠近后,可能在腐殖质颗粒与土粒间产生各种短程作用力,加之腐殖质的胶结力作用以及腐殖质颗粒多孔而柔软的特性,从而使得腐殖质与黏粒链接后,其结合强度将远远大于黏粒与黏粒的结合强度,而腐殖质含量的增加,也加大了土壤颗粒与腐殖质颗粒间的碰撞几率,形成硬而紧实的团聚体,从而使团聚体遇水发生破坏的强度降低率可以高达 80% 左右。

### 3 结 论

土壤颗粒表面电场在团聚体破坏中起着关键作用。电场可使团聚体发生爆裂式破碎,随着加入有机大分子量的增加,团聚体发生爆裂式破碎的临界电位相应地减小。高电场强度下,不论有无有机大分子,团聚体均可以发生猛烈破裂,释放出大量的微团聚体甚至单粒;较低电场强度下,团聚体只能发生微弱的破裂和膨胀,仅释放出少量的微团聚体。而相同电场强度下,向土壤中加入有机大分子,可以促进土壤颗粒凝聚并形成稳定的团聚体,显著降低了团聚体遇水破裂强度和释放出的微团聚体的量。其中,当腐殖质与 PAM 的浓度均达到最大时,团聚体破裂强度可降低 60% 以上。电场与腐殖质以及电场与 PAM 的耦合程度不同,团聚体的破坏强度存在差异。在同一电场强度下,前者可使团聚体破坏强度降低 80% 左右,而后者最高达到 60% 左右。如果 PAM 浓度继续增大,其降低团聚体破坏的能力也不再增大。

### 参 考 文 献

[ 1 ] Truman C C, Bradford J M, Ferris J E. Antecedent water content and rainfall energy influence on soil aggregate breakdown. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, 54(5): 1385—1392  
 [ 2 ] 张维理,武淑霞,冀宏杰,等. 中国农业面源污染形势估计及

控制对策 1:21 世纪初期中国农业面源污染的形势估计. *中国农业科学*, 2004, 37(7): 1008—1017. Zhang W L, Wu S X, Ji H J, et al. Estimation of agricultural non-point source pollution in China and the alleviating strategies I: Estimation of agricultural non-point source pollution in China in early 21 century (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2004, 37(7): 1008—1017  
 [ 3 ] Piccolo A, Pietramellara G, Mbagwu J S C. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. *Geoderma*, 1997, 75(3/4): 267—277  
 [ 4 ] 员学峰,吴普特,冯浩. 聚丙烯酰胺(PAM)在土壤改良中的应用进展. *水土保持研究*, 2002, 9(1): 2—5. Yuan X F, Wu P T, Feng H. Development of application of polyacrylamide to soil amelioration (In Chinese). *Research of Soil and Water Conservation*, 2002, 9(1): 2—5  
 [ 5 ] Ben-Hur M, Faris J, Malik M, et al. Polymers as soil conditioners under consecutive irrigations and rainfall. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53(4): 1173—1177  
 [ 6 ] 龙明杰,曾繁森. 高聚物土壤改良剂的研究进展. *土壤通报*, 2000, 31(5): 199—202, 223—241. Long M J, Zeng F S. Review on the study of polymer soil amendments (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(5): 199—202, 223—241  
 [ 7 ] 周继,陈晓燕,谢德体,等. 土壤改良剂聚丙烯酰胺对紫色土物理性质及其空间变异的影响. *水土保持学报*, 2009, 23(6): 171—177. Zhou J, Chen X Y, Xie D T, et al. Research on the effects of PAM application on the physical properties and spatial variability of purple soil (In Chinese). *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(6): 171—177  
 [ 8 ] Lentz R D, Bjorneberg D L. Polyacrylamide and straw residue effects on irrigation furrow erosion and infiltration. *Soil and Water Conservation Society*, 2003, 58(5): 312—318  
 [ 9 ] 窦森,李凯,关松. 土壤团聚体中有机质的研究进展. *土壤学报*, 2011, 48(2): 412—418. Dou S, Li K, Guan S. A review on organic matter in soil aggregates (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(2): 412—418  
 [ 10 ] 魏朝富,高明,谢德体,等. 有机肥对紫色水稻土水稳性团聚体的影响. *土壤通报*, 1995, 26(3): 114—116. Wei C F, Gao M, Xie D T, et al. Organic fertilizer on purple paddy soil water stability aggregate influence (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 1995, 26(3): 114—116  
 [ 11 ] 王清奎,汪思龙. 土壤团聚体形成与稳定机制及影响因素. *土壤通报*, 2005, 36(3): 415—421. Wang Q K, Wang S L. Forming and stable mechanism of soil aggregate and influencing factors (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(3): 415—421  
 [ 12 ] Edwards A P, Bremner J M. Microaggregates in soils. *Journal of Soil Science*, 1967, 18(1): 64—73  
 [ 13 ] Ikai A, Osterberg R. Atomic force microscopy of humic acids discussion. *Scanning Microscopy*, 1996, 10(44): 947—951  
 [ 14 ] 朱华玲,李航,贾明云等. 土壤有机/无机胶体凝聚的光散射研究. *土壤学报*, 2012, 49(3): 409—416. Zhu H L, Li H, Jia M Y, et al. Laser scattering study of soil organic/inorganic colloidal aggregation (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012,



- 49(3): 409—416
- [15] Pashley R M. DLVO and hydration forces between mica surfaces in  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Cs}^+$  electrolyte solutions: A correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 83(2): 531—546
- [16] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Measurement of forces in liquids using a force microscope. *Langmuir*, 1992, 8(7): 1831—1836
- [17] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 2128—2135
- [18] Kuwatsuka S. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1992, 38(1): 23—30
- [19] Li H, Qing C L, Wei S Q, et al. An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: Theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(1): 172—176
- [20] 冯拉俊, 刘毅辉, 雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制. *微纳电子技术*, 2003, 40(7): 536—539, 542. Feng L J, Liu Y H, Lei A L. The controlling of nanoparticle agglomerates (In Chinese). *Micronanoelectronic Technology*, 2003, 40(7): 536—539, 542
- [21] 胡纪华, 杨兆禧, 杨忠. 胶体与界面化学. 广州: 华南理工大学出版社, 1997: 314—321. Hu J H, Yang Z X, Yang Z. *Colloid and interface chemistry* (In Chinese). Guangzhou: South China University of Technology Press, 1997: 314—321
- [22] 邹兴. 纳米粉制备过程中团聚现象的探讨. *粉末冶金工业*, 2004, 14(5): 24—26. Zou X. Investigation on agglomeration in preparation of nanoscale powder (In Chinese). *Powder Metallurgy Industry*, 2004, 14(5): 24—26

## EFFECT OF COUPLING OF ELECTRIC FIELD AND ORGANIC MACROMOLECULAR ON SOIL AGGREGATE STABILITY

Huang Xueru Li Hang<sup>†</sup> Li Song Yu Zhenghong

(College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract** Aggregate stability is an important physical property of soils. As is known, organic macromolecules enhance stability of aggregates, while soil electric field acts reversely. Therefore, effect of coupling of electric field and organic macromolecules on soil aggregate stability, yet still unknown, is worthy of exploring.  $\text{KNO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solutions, different in concentration were used to adjust strength of soil electric field and humus and PAM added to control molecular attraction forces between soil particles in this experiment. Aggregate stability is characterized by content of the particles ( $<10\ \mu\text{m}$ ,  $<5\ \mu\text{m}$  and  $<2\ \mu\text{m}$  in particle size) released from aggregates after their breakdown. Results show that soil electric field plays a crucial role in breaking aggregates. When the electric field is strong enough, soil aggregates are likely to break up violently, no matter whether there exist organic macromolecules or not. Soil aggregates are ready to break down when they get wet. Addition of organic macromolecules significantly reduces the degree of aggregate breakdown by as much as 60% under the same electric field. Because of varying extent of the coupling between electric field and humus/PAM, clear discrepancies exist in extent of the breakdown. Strong electric field may lead to violent breakdown or explosion of aggregates. With increasing addition rate of organic macromolecules, the threshold potential triggering the explosion of aggregates declined correspondingly.

**Key words** Aggregate stability; Soil electric field; Polyacrylamide (PAM); Humus

(责任编辑: 卢 萍)