

腐植酸共聚物土壤改良剂对土壤化学性能的影响

张宏伟, 陈志泉, 宁平, 唐爱民, 陈港, 谢国辉

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了以腐植酸共聚物作为土壤结构改良剂改良赤红壤后对该土壤化学性能的影响。实验结果表明, 改良后的土壤比表面积、电荷量、阳离子交换量随共聚物在土壤中施入量的增加而增大, 土壤的酸性减弱, pH 提高。共聚体系中丙烯酸组分投料比的增加对土壤比表面积的影响不同于对电荷量及阳离子交换量的影响。

关键词: 腐植酸共聚物; 土壤; 改良; 化学性能

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2003)06-0036-03

中图分类号: S156.2

Effects of Humic Acid Copolymers on Soil Chemical Properties in Amended Soil

ZHANG Hong-wei, CHEN Zhi-quan, NING Ping, TANG Ai-min, CHEN Gang, XIE Guo-hui

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong Province, China)

Abstract The effects of humic acid copolymers on chemical properties of the soil are studied. The experimental results showed that specific surface area, the charge amount and the cation exchange capacity of the soil increased with dose of the copolymers in the soil. The effect of acrylic acid amount of the copolymers on specific area was different from that on the charge amount and the cation exchange capacity of the soil. The pH of the soil amended was raised.

Keywords humic acid copolymer; soil amendment; chemical property

土壤结构及其变化有宏观方面的,也有微观的。在宏观方面,土壤是由不同粒径的颗粒组合而成的不同大小的团聚体和土块所构成,可以用肉眼看到。在微观方面,土壤是由各种原生矿物和次生矿物以及有机质以复杂的方式组合而成,而且还有许多微生物,这是可以利用现代科学仪器观测的。聚合物土壤结构改良剂通过与土壤粒子发生一系列的物理化学作用来达到改良土壤结构的目的,其改良土壤物理性能的本身是改善土壤化学性能的结果。本文在研究了腐植酸共聚物作为土壤结构改良剂改善土壤物理性能(包括水稳性团粒结构含量、容重、渗透性、保水性等)的基础上^[1],研究其同时对土壤化学性能的影响

1 实验材料与实验方法

1.1 主要实验材料及实验仪器

实验土壤取自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。实验用腐植酸共聚物(简称共聚物)的合成及表征见参考文献^[1-2],共聚物 NM₁~NM₆的共聚组分及共聚投料比见表 1

表 1 各共聚物共聚组分的投料比

组 分	NM ₁	NM ₂	NM ₃	NM ₄	NM ₅	NM ₆
硝基腐植酸 (NHA)	34	34	34	34	34	34
丙烯酸 (AA)	0	16	25	33	41	50
丙烯酰胺 (AM)	66	50	41	33	25	16

注: NHA 太原化肥厂生产,含量 75%~78%; AA 市购; AM 市购。

1.2 实验方法

土壤的比表面积、土壤的电荷量按参考文献 [3] 测定;土壤的阳离子交换量按参考文献 [4] 测定;土壤的 pH 按参考文献 [5] 测定

2 结果与讨论

2.1 共聚物对土壤比表面积的影响

土壤比表面积是土壤胶体的重要特性之一。土壤胶体的表面类型可分为内表面和外表面。在土壤中不同组分、不同类型的表面不是单独存在的,而是交错混杂、互相影响交织在一起。表 2 是 6 种共聚物改良土壤后土壤比表面积的变化情况。从表中的结果可以看到,施加共聚物后土壤的比表面积明显增加,从空

收稿日期: 2003-03-20 修回日期: 2003-06-09

资助项目: 广东省自然科学基金项目 (970510); 广东省自然科学基金团队项目 (20003011); 华南理工大学自然科学基金项目 (E5302205)

作者简介: 张宏伟 (1962-), 女 (满族), 辽宁省辽阳市人, 讲师, 工学博士。研究方向为高分子合成、改性及应用电话 (020) 87111225, E-mail: hwzhang@scut.edu.cn

白样 (CK) 的 $22.58 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $26.66 \sim 44.81 \text{ m}^2/\text{g}$, 增加了 $18.10\% \sim 98.45\%$; 其中共聚物 NM_1 对土壤比表面积的影响最大, 当其在土壤中的施入量仅为 0.05% 时, 土壤的比表面积增加了 22.30% ; 同种共聚物在土壤中的施入量越大, 土壤的比表面积越大; 在实验范围内, 在施入量相同的情况下, 随着共聚物 $\text{NM}_1 \sim \text{NM}_6$ 共聚组成分丙烯酸投料比的增大, 土壤的比表面积有减小的趋势, 但相对于空白样仍有增加。共聚物改良后土壤比表面积的增加, 主要来自两方面的原因, 一方面是共聚物本身的比表面积大, 共聚物中的腐植酸有巨大的比表面积, 另一方面是共聚物与土壤中的膨胀性黏土矿物相互作用^[6-8], 其分子极性基团和链节进入晶层, 起到扩层和剥离作用, 使膨胀性黏土矿物的内表面更完全地暴露出来^[1]。同种共聚物在土壤中的施入量越大, 共聚物对土壤比表面积的贡献越大, 土壤的比表面积相应增加。共聚物中丙烯酸组分的增加使土壤的比表面积相对减小的原因, 可能是带负电荷的羧基增加了共聚物与土壤表面带正电荷部分的相互作用力, 令扩层效果有所削弱所致。因为在土壤中的黏土矿物表面包裹着一些水合氧化铁或水合氧化铝胶体或腐殖质胶体, 可将黏土矿物的一部分表面遮蔽^[9]。共聚物 NM_1 由于丙烯酸组分为零, 与其它共聚物相比对土壤表面的覆盖作用最小, 因此对土壤比表面积的贡献最大。

表 2 共聚物对土壤比表面积的影响 m^2/g

施入量 /%	NM_1	NM_2	NM_3	NM_4	NM_5	NM_6
CK	—	—	—	22.58	—	—
0.05	37.61	27.94	26.66	28.91	27.58	26.69
0.10	38.08	34.02	32.19	30.65	29.20	28.91
0.20	42.46	37.99	37.80	36.99	33.58	34.08
0.30	44.81	42.87	41.37	39.46	38.21	35.81

注: 施入量指共聚物对土壤的重量百分数 (下同)。

图 1 是共聚物种类、施入量对土壤比表面积增量的影响。从图中可以清楚地看到, 在不同施入量下各共聚物对土壤比表面积的影响。土壤表面积增大, 表明土壤的反应活性增加。

2.2 共聚物对土壤电荷量的影响

土壤所带的电荷主要集中在土壤的胶体部分。土壤表面所带电荷的种类、数量以及电荷密度影响土壤与土壤溶液中离子的相互作用, 从而影响土壤的性质。表 3 是土壤施加共聚物前后土壤所带的负净电荷量。由表中的结果可以看到, 施加共聚物后土壤的电荷量提高, 由空白样 (CK) 的 17.02 cmol/kg 提高到 $24.91 \sim 67.53 \text{ cmol/kg}$; 同种共聚物在土壤中的施入量越大, 土壤电荷量越高; 在相同施入量的情况下, 共

聚体系中丙烯酸组分投料比增大, 土壤的电荷量增加。根据共聚物的结构特性, 认为共聚物对土壤电荷量的影响主要来源于共聚物中所含的带负电荷的阴离子基团, 即丙烯酸组分所贡献的羧基。腐植酸所贡献的羧基和酚羟基。共聚物 NM_1 丙烯酸组分为零, 其对负电荷的贡献只来自腐植酸组分的羧基和酚羟基, 因此对土壤电荷量的贡献最小; 而共聚物 NM_6 由于共聚组中丙烯酸含量最大, 因此对土壤电荷量的贡献最大。

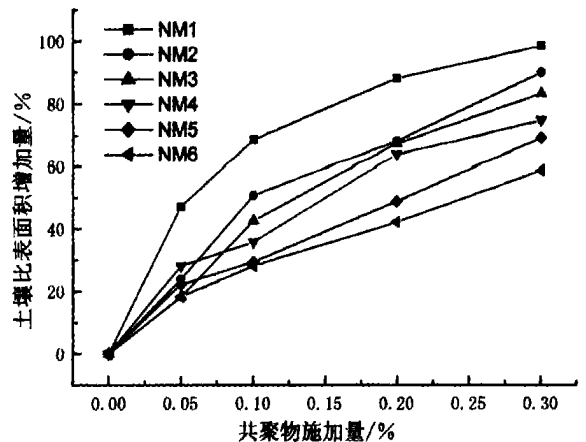


图 1 共聚物种类及施入量对土壤比表面积增量的影响

表 3 共聚物对土壤电荷量的影响 cmol/kg

施入量 /%	NM_1	NM_2	NM_3	NM_4	NM_5	NM_6
CK	—	—	—	17.02	—	—
0.05	24.91	26.36	28.70	32.79	44.18	50.01
0.10	26.07	27.82	36.00	44.76	55.85	60.23
0.20	28.70	30.04	43.01	49.14	61.11	64.32
0.30	30.45	36.88	48.26	55.85	63.15	67.53

2.3 共聚物对土壤阳离子交换量的影响

土壤阳离子交换量是土壤一个很重要的化学性质, 它直接反映了土壤的保肥、供肥性能和缓冲能力。阳离子交换量与土壤胶体表面电荷有关。表 4 是共聚物对土壤阳离子交换量的影响。由表中的结果可知, 共聚物增加了土壤的阳离子交换量, 土壤的阳离子交换量从空白样 (CK) 的 2.31 cmol/kg 增加到 $2.94 \sim 9.08 \text{ cmol/kg}$, 其中共聚物施入量对土壤的阳离子交换量影响很大, 同种共聚物在土壤中的施入量越大, 土壤的阳离子交换量越高。在实验的 4 种施入量情况下, 共聚物 $\text{NM}_1 \sim \text{NM}_6$ 随着共聚组成分丙烯酸投料比的增大, 土壤的阳离子交换量也增加。比较表 4 和表 3 相对应的结果可以发现, 共聚物对土壤阳离子交换量的影响与对土壤表面电荷的影响相同, 这是因为土壤对阳离子的吸附是由土壤表面负电荷与阳离子间的库仑静电力引起的, 土壤所带的电荷量越大, 吸附的阳离子越多, 土壤的阳离子交换量越大。

表 4 共聚物对土壤阳离子交换量的影响 cmol/kg

施入量 /%	NM ₁	NM ₂	NM ₃	NM ₄	NM ₅	NM ₆
CK	—	—	—	2.31	—	—
0.05	2.94	3.20	3.34	3.47	4.81	5.34
0.10	4.01	4.14	4.27	4.40	5.07	6.94
0.20	4.40	4.67	4.81	4.94	5.34	7.21
0.30	4.94	5.07	5.34	5.60	6.41	9.08

2.4 共聚物对土壤 pH 的影响

供试土样赤红壤 pH 4.56, 属强酸性土壤, 不利于植物生长。在土壤中施加共聚物后, 土壤的酸性减弱, 土壤 pH 提高 (见图 2)。从图 2 中可以看到, 共聚物 NM₁~NM₄ 在土壤中的施入量越大, 土壤的 pH 越高, 而共聚物 NM₅, NM₆ 随着施入量的增加先逐渐增加, 后又降低。其中共聚物 NM₁ 对土壤 pH 的影响最大, 当其在土壤中的施入量仅为 0.05% 时, 土壤的 pH 为 5.38, 土壤的酸性由强酸性变为酸性; 当施入量为 0.30% 时, 土壤的 pH 为 6.34, 土壤酸性较小, 已近为中性。共聚物对土壤 pH 的影响与共聚体系单体的投料比有直接关系, 尤其是丙烯酸组分。在相同施入量的条件下, 随着丙烯酸含量增加, 土壤的 pH 减小。共聚物通过与土壤中的各组分发生多种物理、化学作用, 改善土壤的物理性能, 从而影响并改变了土壤的酸性。

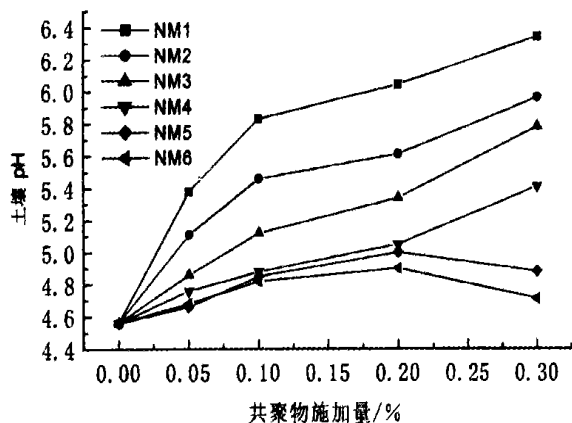


图 2 共聚物对土壤 pH 值的影响

3 结 论

腐植酸与不同配比丙烯酸、丙烯酰胺 (重量比) 共聚制得一系列共聚物 NM₁~NM₆, 它作为土壤结构改良剂可明显改善土壤的化学性能。当共聚物施入量分别为 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.30% 时, 土壤的比表面积、电荷量、阳离子交换量分别由空白样 (CK) 的 22.58 m²/g, 2.31 cmol/kg, 17.02 cmol/kg 增加到 26.66~44.81 m²/g, 2.91~6.41 cmol/kg, 2.94~9.08 cmol/kg, 且随共聚物在土壤中施入量的增加而增大。随共聚物中丙烯酸组分投料比的增大, 土壤的比表面有所降低, 而电荷量、阳离子交换量同步增加; 共聚物改良后的土壤 pH 有不同程度的提高。

[参 考 文 献]

- [1] 张宏伟. 腐植酸共聚物对土壤改良的研究 [D]. 华南理工大学工学博士学位论文, 2000. 32-47.
- [2] 张宏伟, 陈港, 等. 腐植酸接枝共聚物对赤红壤 K⁺ 吸附与解吸的影响 [J]. 离子交换与吸附, 2001, 5: 296-302.
- [3] 李学垣. 土壤化学及实验指导 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1995. 247-252, 262-263.
- [4] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1983. 127-180.
- [5] 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法 (修订本) [M]. 北京: 科学出版社, 1976. 356-375.
- [6] Singer A, Huang P M. Division S-9- Soil Mineralogy Humic Acid Effect on Aluminum Interlayering in Montmorillonite [J]. Soil Sci. Soc. Am. J. 1993, 57: 271-279.
- [7] Violante A, A. De Cristofaro, Rao M A, Gianfreda L. Physicochemical Properties of Protein-Smectite and Protein-Al(OH)_x-Smectite Complexes Clay Minerals [M]. 1995, 30: 325-336.
- [8] Violante A, Arienzo M, Sannino F, et al. Formation and Characterization of OH⁻ Al⁺ Humic-Montmorillonite Complexes Organic Geochemistry [M]. 1999. 461-468.
- [9] 黄昌勇. 土壤学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.