

有机合成类土壤改良剂的制备及其对沙化土壤抗蚀性的改良效果

王竞铮¹, 赵串串¹, 王羽琴¹, 谢林花¹, 王御钦¹, 王嘉怡¹, 张莎¹, 贾东瑾²

(1.陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2.西安绿环林业

技术服务有限责任公司 旱区生态水文国家林业和草原局重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: [目的] 探究以玉米芯、腐殖酸为原料制备纤维素基土壤结构改良剂对沙质土壤抗侵蚀性能的改良效果, 为区域性水土流失治理工作提供科学参考。[方法] 选择漆酶(Lac)和木素过氧化物酶(Lip)的单酶类型和双酶协同, 设置3个酶活水平, 2个玉米芯生物质添加处理, 固定腐殖酸用量, 通过水溶液聚合方法制备纤维素基土壤改良剂。利用红外光谱对酶解产物及改良剂官能团进行表征, 基于溶胀特性分析土壤保水持水能力和改良剂的网状特征, 基于机械性和水稳性团聚体相关参数分析改良剂对沙质土壤抗蚀性的改良效果。[结果] ①纤维素基土壤改良剂的吸水水倍率为纯腐殖酸基改良剂的0.61~4.84倍。添加4 g漆酶(20 U)+木素过氧化物酶(20 U)酶解产物制备的土壤改良剂(LLP₃₋₄)的吸水水倍率最高, 为66.7 g/g。改良剂溶胀过程符合Schott二级动力学模型。②与CK相比, 3种酶解方案制备的改良剂(Lac₃₋₄, Lip₃₋₄和LLP₃₋₄)1%添加处理, 土壤的饱和持水量提高了20%~60%; LLP₃₋₄可使机械性大团聚体和水稳性大团聚体(粒径>0.25 mm)含量分别增加了6倍和14倍, 使土壤平均重量直径和几何平均直径分别增加了70.59%和46.67%, 分形维数降低了21.36%。[结论] 双酶预处理方案制备的纤维素基土壤改良剂可显著提升沙化土壤的保水持水能力及抗蚀性能。

关键词: 腐殖酸; 玉米芯; 酶解; 土壤改良剂

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2024)02-0032-09

中图分类号: S156.2, 157.1

文献参数: 王竞铮, 赵串串, 王羽琴, 等. 有机合成类土壤改良剂的制备及其对沙化土壤抗蚀性的改良效果[J]. 水土保持通报, 2024, 44(2): 32-40. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.20240304.001; Wang Jingzheng, Zhao Chuanchuan, Wang Yuqin, et al. Preparation of organic synthetic soil amendments and its effects on improving erosion resistance of sandy soil [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2024, 44(2): 32-40.

Preparation of Organic Synthetic Soil Amendments and Its Effects on Improving Erosion Resistance of Sandy Soil

Wang Jingzheng¹, Zhao Chuanchuan¹, Wang Yuqin¹,

Xie Linhua¹, Wang Yuqin¹, Wang Jiayi¹, Zhang Sha¹, Jia Dongjin²

(1.School of Environmental Science and Engineering, Shannxi University of Science & Technology,

Xi'an, Shaanxi 710021, China 2.Key Laboratory of Ecological Hydrology in Dry Areas of National Forestry and Grassland Administration, Xi'an Lvhuang Forestry Technology Service Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: [Objective] The effects of cellulose-based soil amendments prepared from corn cobs and humic acid on erosion resistance of sandy soil were assessed in order to provide a scientific reference for the management of regional soil erosion problems. [Methods] One or two mixtures of laccase and lignin peroxidase, three enzyme activities, two corn cob biomass addition levels, and a fixed amount of humic acid were used to synthesize cellulose-based soil amendments through aqueous solution polymerization. Infrared spectroscopy was used to characterize enzymatic hydrolysis products and functional groups of amendments. The water retention capacity and network characteristics of the amendments were analyzed based on their swelling

收稿日期: 2023-09-23

修回日期: 2023-11-17

资助项目: 企事业单位(青海省林业工程咨询中心)委托项目“青海省黄土丘陵区公益林生态效益监测项目”(210170051)

第一作者: 王竞铮(1999—), 女(汉族), 河北省保定市人, 硕士研究生, 研究方向为固废资源化及荒漠化治理。Email: wjz5200125@163.com。

通信作者: 赵串串(1976—), 女(汉族), 陕西省西安市人, 硕士, 副教授, 主要从事区域水土流失问题监测与生态修复方研究。Email: zhaochuanchuan@sust.edu.cn。

characteristics. In addition, the effect of amendments on erosion resistance of sandy soil was also evaluated based on the parameters related to mechanical and water-stable aggregates. [Results] ① The water absorbency of the cellulose-based soil amendments was about 0.61—4.84 times that of pure humic acid-based amendments for which the soil amendment prepared by adding 4 g of enzymatic hydrolysis products of laccase (20 U) and lignin peroxidase (20 U) hydrolysate had the highest water absorbency value (66.7 g/g). The swelling process of the soil amendment corresponded to Schott's second-order kinetic model. ② Compared with the control group, the addition of 1% amendments (Lac_{3-4} , Lip_{3-4} , and LLP_{3-4}) synthesized by the three different enzymatic hydrolysis schemes increased the soil saturated water content by 20%—60%. LLP_{3-4} increased the content of mechanical macroaggregates and water-stable macroaggregates (>0.25 mm) by 6 and 14 times, respectively, and increased the average weight diameter and geometric average diameter of soil by 70.59% and 46.67%, respectively. The fractal dimension was decreased by 21.36%. [Conclusion] Cellulose-based soil amendments prepared by a dual-enzyme pretreatment scheme can significantly increase the water retention capacity and erosion resistance of sandy soil.

Keywords: humic acid; corn cobs; enzymatic hydrolysis; soil amendments

据第六次全国荒漠化和沙化监测结果^[1],全国具有明显沙化趋势的土地面积 $2.79 \times 10^5 \text{ km}^2$, 占国土面积的 2.91%。青海省是我国荒漠化土地面积最大的省份之一,截至 2020 年底,青海省现有沙化土地面积 $1.24 \times 10^5 \text{ km}^2$, 占全省土地总面积的 17.7%。开发沙质土壤改良剂,对于减缓土地荒漠化进程,改善退化土壤具有重要意义。

土壤改良剂按性质可分为有机和无机两大类^[2]。有机改良剂原材料主要有农业废弃物、腐殖酸、城市污泥、畜禽粪便、生物炭等。农业废弃物中含有的木质素、纤维素等都属于可再生资源^[3],富含醇羟基、羧基等多种官能团,具有抗氧化、比表面积大等特点。但木质素与纤维素、半纤维素的交织结构和木质素的异质性结构限制了其高值化利用^[4]。周佳丽等^[5]通过对玉米秸秆碱解预处理,破坏、去除木质素结构制备纤维素地膜,再生纤维素亲水性官能团的活化度越高,复合材料保水性能越好。乙醇燃料与造纸等行业也常以碱法+蒸煮的方法脱除木质素,实现纤维素资源化利用^[6-7]。除此之外,Zhang 等^[8]研究木质素过氧化物酶(lignin peroxidase, LiP)、锰过氧化物酶(manganese peroxidase, MnP)和漆酶(laccase, Lac)混合应用较其单一应用,有效破坏了木质素的大分子结构,打开了苯环,产生了更多的活性基团。生物酶预处理法具有高效、环保的优势,在国内外发展快速,显示出了良好的应用前景。目前生物酶预处理木质纤维素主要应用于纺织行业的脱胶,且多为单一生物酶处理^[9]。

中国是农业大国,农业废弃物玉米芯年产量约 $5.50 \times 10^7 \text{ t}$ ^[10]。玉米芯中富含纤维素和半纤维素,通过化学法与生物法开展预处理将其转化制备成环境友好型功能材料成为研究热点。为此,本研究以腐殖

酸为主要原料,将玉米芯生物质作为一种多组分物料,在丙烯酸单体低添加量下,选择漆酶和木素过氧化物酶单酶作用和双酶协同设计酶解方案,与腐殖酸、丙烯酸水溶液聚合制备的纤维素基土壤改良剂,探究改良剂的性能及其对沙化土壤抗蚀性改良效果,为区域性水土流失问题治理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

(1) 供试土壤。土壤样品于 2022 年 9 月 21 日采自青海省海西州都兰县察汗乌苏镇西沙滩村($36^{\circ}23'25.03''\text{N}$, $97^{\circ}59'16.83''\text{E}$)。该地靠近柴达木沙漠,属于高原干旱大陆性气候类型,年降雨量 179.1 mm,主要集中在 7—9 月,年平均气温 $4 \sim 9^{\circ}\text{C}$,沙丘、灌丛纵横交错分布。试验地土壤 pH 值为 $8.1 \sim 8.5$,电导率为 $179 \mu\text{S}/\text{cm}$,有机质含量为 $0.012 \text{ g}/\text{kg}$,用环刀法测得其容重为 $1.48 \sim 1.52 \text{ g}/\text{cm}^3$,取回土样风干,过 0.177 mm 筛后备用。利用 MS2000 激光粒度分析仪(英国 Mastersizer)测定砂粒、粉粒和黏粒体积分数分别为 91.43%, 6.82% 和 1.75%,根据国际制土壤质地分类标准,供试土壤属于砂土。

(2) 试验试剂。漆酶(Lac, 120 U/g, 源叶);木素过氧化物酶(Lip, 100 U/g, 源叶);玉米芯(corn cob, Cor, 市售);腐殖酸(humic acid, HA, 山西灵石县风化煤提取);丙烯酸(acrylic acid, AA);N,N-亚甲基双丙烯酰胺(N,N-methylene bisacrylamide, MBA);过硫酸钾(potassium persulfate, KPS);氢氧化钾;双氧水。试剂均采用分析纯级,购于天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 原料预处理及土壤改良剂制备

(1) 玉米芯酶解预处理方案。根据 Zhang 等^[8]

研究确定酶解预处理条件,采用 0.2 mol/L 的磷酸氢二钠和 0.1 mol/L 柠檬酸缓冲溶液调整酶解最适 pH (3.5~4.5)。以玉米芯(Cor)为原料,选取漆酶(Lac)、木素过氧化物酶(Lip)为作用酶,单一酶处理设置 3 个酶活水平 10 U, 20 U 和 40 U, Lac 处理依次记为 Lac₁, Lac₂ 和 Lac₃; Lip 处理依次记为 Lip₁, Lip₂ 和 Lip₃; 双酶共同处理依次记为 LLP₁, LLP₂, LLP₃, 双酶为漆酶和木素过氧化物酶按 1:1 添加,混合体系总酶活水平分别取 10 U, 20 U 和 40 U。

(2) 土壤改良剂的制备方案。采用水溶液聚合法制备玉米芯生物质+腐殖酸基土壤改良剂。取 5 g 腐殖酸(HA), 玉米芯生物质添加处理分别取 1 g 和 4 g, 丙烯酸(AA) 4 g, 引发剂(KPS) 0.6 g, 交联剂(MBA) 0.5 g, 水浴 60 ℃ 反应 3 h, 冷却、干燥粉碎过筛后得到土壤改良剂产品。

纯腐殖酸基改良剂(H₀)作为对照,依据玉米芯生物质量用量和木质素降解酶种类,制备成型的 10 组改良剂产品,未酶解产品标记为 G₀₋₁和 G₀₋₄,酶解产品依次标记为 Lac₁₋₁, Lac₁₋₄, Lac₂₋₁, Lac₂₋₄, Lac₃₋₁, Lac₃₋₄, Lip₁₋₁, Lip₁₋₄, Lip₂₋₁, Lip₂₋₄, Lip₃₋₁, Lip₃₋₄, LLP₁₋₁, LLP₁₋₄, LLP₂₋₁, LLP₂₋₄ 和 LLP₃₋₁, LLP₃₋₄。

1.3 吸水倍率测定

测定 10 组改良剂的吸纯水性能,改良剂的吸纯水倍率计算公式为:

$$Q = \frac{M-m}{m} \quad (1)$$

式中:Q 为吸水倍率(g/g); M 为改良剂吸纯水后质量(g); m 为改良剂自身质量(g)

为探究改良剂吸水溶胀机理及空间结构形态对吸水性能的影响,利用 Fick 一级动力学模型、Schott 二级动力学模型分析溶胀特性^[11]。Fick 动力学模型和 Schott 二级动力学模型为:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = Kt^n \quad (2)$$

式中:Q_t 为 t 时刻改良剂的吸纯水倍率(g/g); Q_∞ 为吸纯水达到平衡时溶胀倍率(g/g); K 为溶胀速率(g/g); t 为改良剂溶胀时间(min); n 为特征数值(n≤0.5, 扩散机制为 Fick 溶胀型,改良剂吸纯水过程主要为水分子扩散; n>0.5, 扩散机制为 non-Fick 溶胀型,吸水过程由改良剂空间结构与水分扩散协同控制)。

$$\frac{t_1}{Q_{t_1}} = \frac{t_2}{Q_{t_2}} + \frac{1}{K_s Q_\infty^2} \quad (3)$$

式中:Q_{t₁}, Q_{t₂} 为 t₁, t₂ 时刻改良剂的吸纯水倍率(g/g); Q_∞ 为吸纯水达到平衡时溶胀倍率(g/g); t₁,

t₂ 为溶胀时间(min); t_∞ 为溶胀平衡时间(min); K_s 为溶胀速率常数。

利用傅立叶变换红外光谱对酶解前后玉米芯的及改良剂的官能团进行表征。

1.4 土壤培养试验

根据吸纯水性能测定结果,兼顾酶解处理方案,选择吸纯水倍率较好的土壤改良剂开展试验。模拟试验于 2023 年 6—8 月进行,试验采用底部带孔花盆(底部直径 6 cm, 高 9 cm),每盆装风干沙化土壤 300 g,改良剂按土样质量 1% 添加^[12],并设置空白对照组记为 CK,每种改良剂土培处理设置 3 个平行,共 18 个样品。根据质量差法对土样进行补水,使土壤相对含水量保持在 60% 左右,依据《土壤调理剂效果试验和评价要求(NY/T2271—2016)》和高维森等^[13-14]研究,设计土壤抗蚀性评价方案,选取机械性团聚体含量、水稳性团聚体含量、>0.25 mm 机械性团聚体含量(DR_{0.25})、>0.25 mm 水稳团聚体含量(WR_{0.25})、平均重量直径(MWD)、几何平均直径(GMD)和分形维数(FD)为效果评价指标,分别于 6 月 13 日(T₁), 6 月 23 日(T₂), 7 月 13 日(T₃),依次取土样 50 g 按 2, 0.25, 0.053 mm 网筛,进行干筛,测定各级机械性团聚体比例,按各级机械性团聚体比例取 20 g 土样以 1, 0.5, 0.25, 0.15 mm 网筛,进行湿筛,测定各级水稳性团聚体比例。培养 30 d 后测定土壤最大饱和持水量和土壤日累计失水量。

1.5 数据处理

采用 Origin 2021 软件进行数据处理和图表绘制,采用 SPSS 26.0 软件对数据进行回归分析、方差分析以及显著性分析(p<0.05)。

2 结果与分析

2.1 改良剂吸水性能及溶胀特性分析

各组土壤改良剂吸纯水倍率如图 1 所示。由图 1 可知,相同玉米芯生物质添加处理下双酶处理组吸纯水倍率远高于单一酶处理组。与对照组 H₀(吸纯水倍率 13.72 g/g)相比,G 处理组和 Lac 处理组改良剂的吸纯水倍率差异不显著;Lip 处理组与 LLP 处理组的吸纯水倍率存在显著性差异(p<0.05)。G 组,Lac 组,Lip 组和 LLP 组四组纤维素基土壤改良剂的吸纯水倍率为纯腐殖酸基改良剂(H₀)的 0.61~4.84 倍。Lac 处理组内漆酶酶活增加,改良剂吸纯水倍率差异性不显著。Lip 处理组与 LLP 处理组土壤改良剂吸纯水倍率与玉米芯酶解过程中施加的酶活水平呈正相关性,不同酶活水平改良剂吸纯水倍率差异性显著(p<0.05),均以 40 U 酶活的条件最优,且

LLP₃₋₄, LLP₃₋₄ 较 Lip₃₋₄, Lip₃₋₄ 的吸纯水倍率分别提高了 90.56% 和 100.51%, 双酶处理效果较好, LLP₃₋₄ 的吸纯水倍率是 G₀₋₄ 的 7.90 倍, H₀ 的 4.84 倍。各酶活水平下, Lac 组、Lip 组和 LLP 组的 4 g 生物质添加处理较 1 g 添加处理的吸纯水倍率分别提升了 31.93%~43.44%, 40.40%~58.78% 和 43.77%~67.07%。与 G₀₋₁ 相比, G₀₋₄ 的吸纯水倍率下降了 33.39%, 可能是未预处理玉米芯生物质中木质素与纤维素、半纤维素的交织结构限制了其亲水基团与单体接枝共聚。

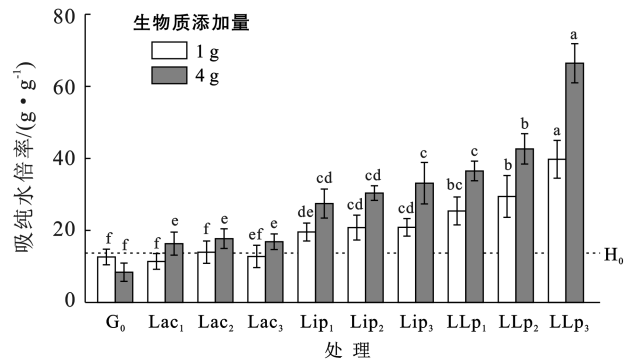


图 1 土壤改良剂的吸纯水倍率

Fig.1 Water absorption rate of soil amendments

2.2 改良剂溶胀特性分析

以 H₀, G₀₋₄ 为对照, 选取 Lac₃₋₄, Lip₃₋₄, LLP₃₋₄, 分析土壤改良剂的吸水作用原理, 溶胀特性如图 2 所示。采用 Fick 动力学模型、Schott 二级动力学模型对土壤改良剂的溶胀动力学拟合曲线如图 3 所示。扩散特征指数(*n*)、Schott 二级溶胀速率常数(*K_s*)以及拟合指数(*R*²)等溶胀动力学相关参数详见表 1。由图 2 可知, 改良剂在快速溶胀过程主要发

生在前 200 min, 其中吸纯水倍率低的最先达到平衡状态。从表 1 可知, 在溶胀时间 2 h 内, 拟合系数(*R*²)均高于溶胀平衡时的 *R*², 说明合成的纤维素基土壤改良剂的初期溶胀主要是由于水分子自由扩散引起的, 改良剂的溶胀特性较符合 Fick 溶胀动力学模型。伴随分子链松弛, 致使扩散特征指数 *n* 升高, 2 h 后改良剂的溶胀过程体现出 non-Fick 反常扩散, 与钱爽等^[14]的研究结果相似。采用 Schott 二级动力学模型对改良剂的溶胀特性进行拟合, 所有改良剂的拟合系数都在 0.99 以上, 说明有机类土壤改良剂的溶胀特性更符合 Schott 二级动力学模型。G₀₋₄, Lac₃₋₄, Lip₃₋₄ 和 LLP₃₋₄ 这 4 种改良剂 *R*² 均略低于 H₀ 的 *R*², 可能是未降解木质素对制备体系有一定分散作用。溶胀速率常数越小, 达到溶胀平衡时间越长, 溶胀过程越稳定。LLP₃₋₄ 的溶胀速率常数(*K_s*)最小, 且 LLP₃₋₄ 比 H₀ 溶胀度高, 说明玉米芯双酶处理的生物质可维持改良剂吸水结构, 提高改良剂的吸水倍率及溶胀稳定性。

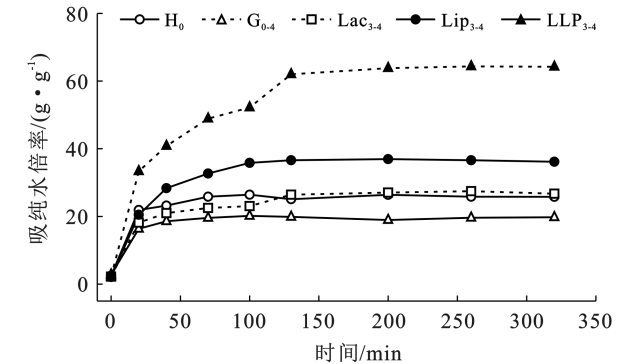


图 2 土壤改良剂溶胀动力学

Fig.2 Swelling kinetics of soil amendments

表 1 土壤改良剂溶胀动力学模型相关参数

样品	Fick 动力学模型(0—120 min)		Fick 动力学模型(>120 min)		Schott 二级动力学模型(0—24 h)	
	<i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>K_s</i>	<i>R</i> ²
H ₀	0.291 1	0.920 1	0.711 7	0.841 7	0.000 44	0.999 2
G ₀₋₄	0.373 9	0.990 4	0.785 9	0.769 3	0.000 92	0.998 1
Lac ₃₋₄	0.237 6	0.954 5	0.679 8	0.787 5	0.000 77	0.992 3
Lip ₃₋₄	0.243 0	0.940 2	0.722 3	0.741 6	0.000 53	0.998 3
LLP ₃₋₄	0.363 9	0.869 4	0.766 6	0.842 2	0.000 33	0.995 3

2.3 改良剂红外光谱表征分析

本研究将玉米芯生物质(Cor), 3 种玉米芯酶解产物(Lac₃, Lip₃ 和 LLP₃), HA 原粉和 3 种改良剂产品(Lac₃₋₄, Lip₃₋₄ 和 LLP₃₋₄) 进行 FTIR 分析。分析结果如 4 所示。

在 2 930 cm⁻¹ 处的吸收峰表示木质素中的 -CH₃ 和 -CH₂ 基团的反对称伸缩振动。图 4g 中 LLP₃ 双酶

作用下该峰强度明显减弱, 表明木质素被部分降解。在 1 037 cm⁻¹ 处的峰代表愈创木基单元的 C-H 振动, 图 4g 中该峰强度降低表明愈创木基结构被破坏, 进一步表明木质素被部分降解。1 375~1 430 cm⁻¹ 代表纤维素 C-H, -CH₂ 和 -CH₃ 的弯曲振动。图 4g 中该峰段强度较图 4c, 4e 大, 峰强度越大表明纤维素含量越多; 且 859 cm⁻¹ 处 β-糖苷键振动吸收峰在酶

解预处理前后均有一定峰值强度,表明酶预处理只改变了纤维的形态,未破坏纤维素的特征基团^[15]。

图 4d,图 4f 和图 4h 中 $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度减小,代表木素中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 基团发生了反应;图 c,e,g 中 $3\,300\sim 3\,450\text{ cm}^{-1}$ 宽峰代表纤维素中-

OH 振动,改良剂谱图 d,f,h 中该峰逐渐向低波数移动,说明存在氢键作用,活性官能团参与了聚合反应; $1\,500\sim 1\,675\text{ cm}^{-1}$ 处出现多峰表明双键伸缩振动,究其原因,HA、玉米芯酶解产物和丙烯酸发生有效聚合,有新化学键的生成。

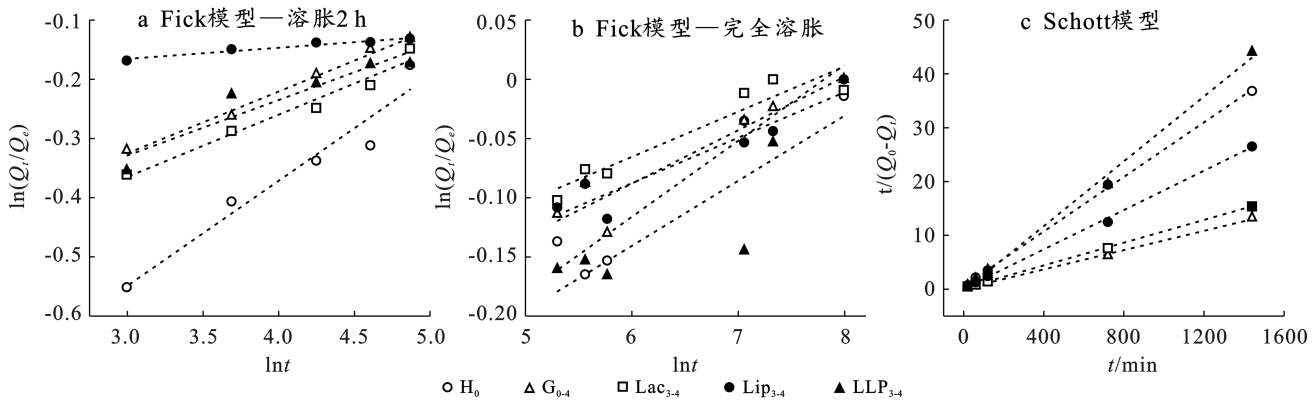


图 3 土壤改良剂溶胀动力学拟合曲线
Fig.3 Fitting curve of swelling kinetics of soil amendments

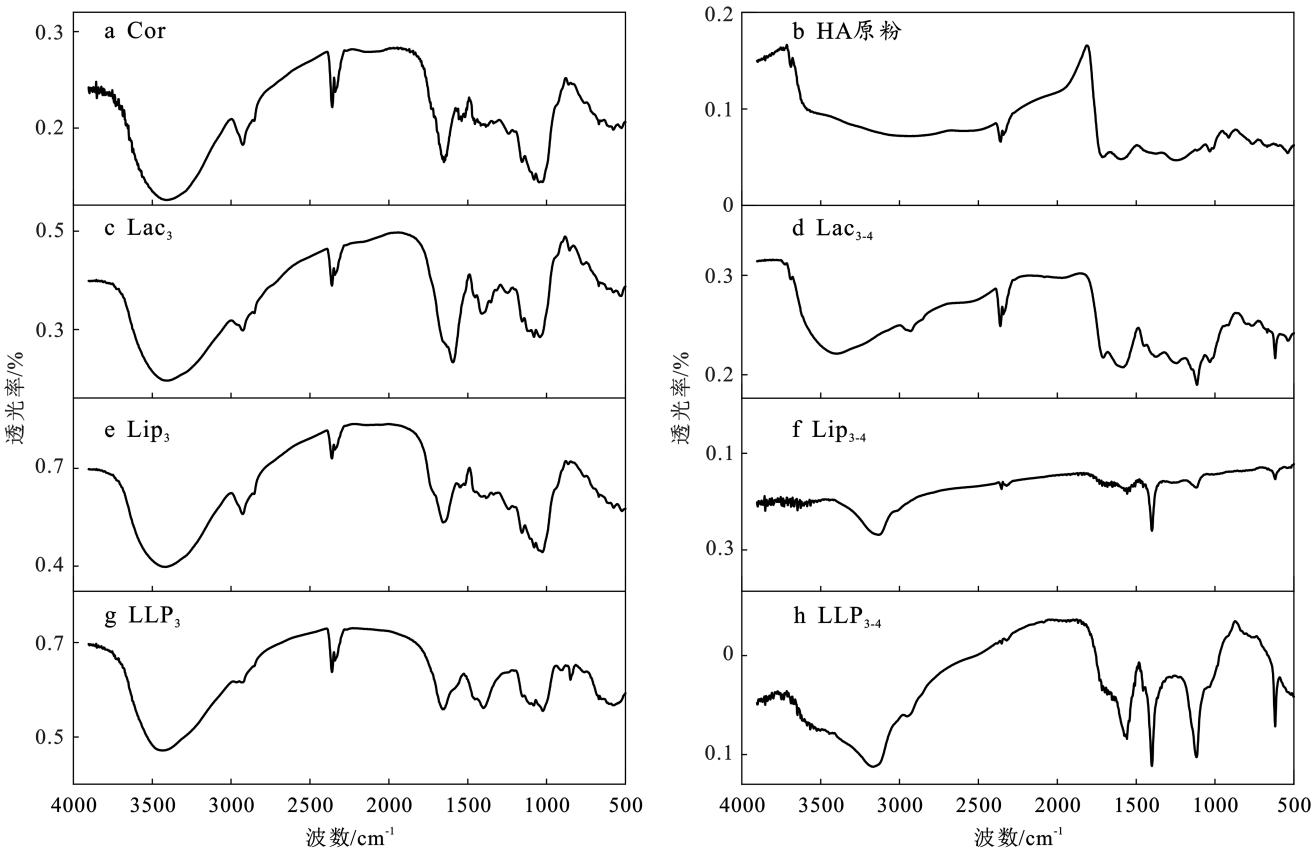


图 4 玉米芯生物质及土壤改良剂红外测试谱图
Fig.4 Infrared testing spectrum of corn cob biomass and soil amendments

2.4 土壤改良剂对沙化土壤的改良效果分析

2.4.1 土壤持水性能优化 施加改良剂培养 30 d 后,土壤持水性能测定效果如图 5 所示。由图 5a 可知,相较于 CK,改良剂添加处理后土壤饱和持水量均

有显著提升($p<0.05$),提升变幅为 $22.98\%\sim 58.19\%$ 。其中 LLP_{3-4} 土样的饱和持水量增幅最大。由图 5b 可知,CK 的 12 d 累计水分蒸发量接近 99% , Lip_{3-4} 和 LLP_{3-4} 处理 12 d 累计水分蒸发量相对较低,分别

为 90.74%和 85.91%。

杨军等^[16]研究高聚物对黄绵土的改良中发现土壤固水持水能力与聚合单体的用量(AA)存在一定正

相关性,本研究表明在 AA 添加量一定的条件下,加入玉米芯酶解产物的改良剂可有效提高土壤固水保墒能力。

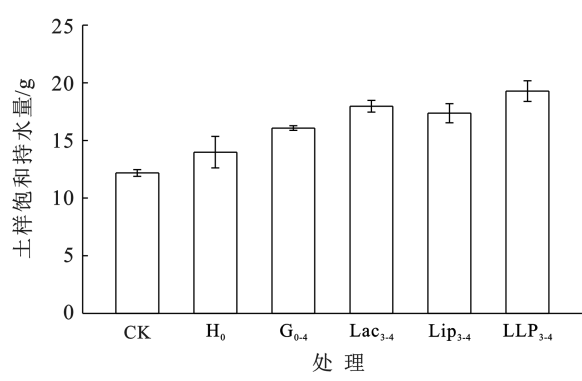
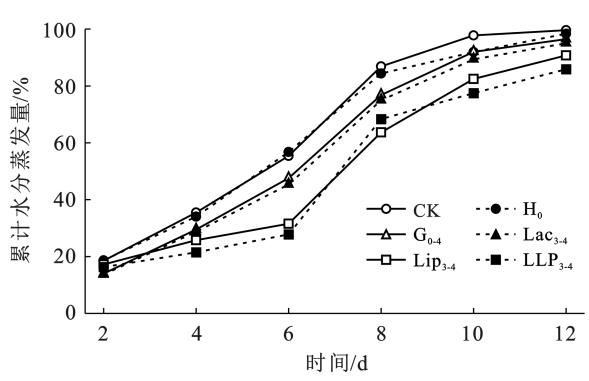


图 5 土壤改良剂对土壤持水能力的影响

Fig.5 Impacts of soil amendments on soil water holding capacity



2.4.2 团聚体质量分布改良 团聚体既是土壤结构的基本单元,土壤中大团聚体(>0.25 mm)的机械性比例和水稳性比例对土壤稳定性起主导作用,大团聚体比例是表征土壤抗侵蚀性能的重要因子。改良剂对沙化土壤各级机械团聚体质量比例的影响如图 6 所示。由图 6 可知,随着培养时间延长,施加改良剂后土壤机械性大团聚体(>0.25 mm)和微团聚体(0.25~0.053 mm)的含量显著增加,<0.053 mm 粒

径的团聚体质量比例显著减少($p < 0.05$),符合 Tisdall和 Oades 提出的等级发育模型,与刘亚龙^[17]的研究结论一致。T₃ 阶段,施加改良剂处理较 CK 差异性显著($p < 0.05$),但各处理间土壤差异性不显著。LLP₃₋₄处理的土壤各级机械团聚体改良效果最好,与 CK 相比,DR_{0.25} 比例增加了 9.97 倍,粒径 0.053~0.25 mm 的机械性团聚体质量比例增加了 12.88%,粒径<0.053 mm 的团聚体质量比例减少了 40.96%。

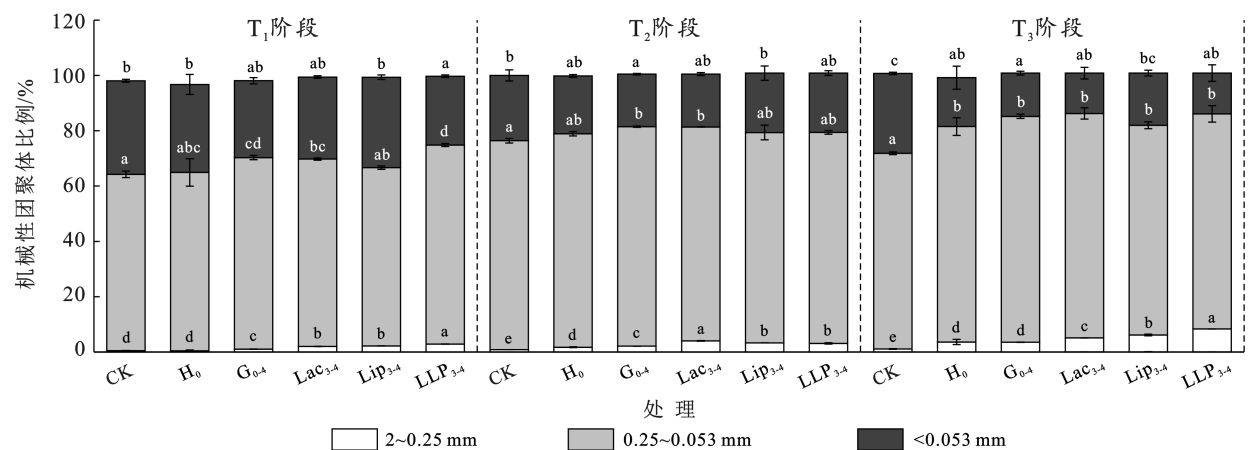


图 6 土壤改良剂对沙化土壤各级机械团聚体质量比例的影响

Fig.6 Effect of soil amendments on proportion of mechanical aggregates at different levels in sandy soil

由图 7 可知,随着培养时间延长,CK 的水稳性团聚体总量减少,添加改良剂处理组的水稳性团聚体总量均呈增加趋势。G₀₋₄, Lac₃₋₄, Lip₃₋₄ 和 LLP₃₋₄ 处理的土壤 WR_{0.25} 比例较 CK 差异性显著($p < 0.05$), LLP₃₋₄ 处理的土壤 WR_{0.25} 比例增幅最大,较 CK 提升了 14 倍。

在 T₂ 和 T₃ 阶段,G₀₋₄, Lac₃₋₄, Lip₃₋₄ 和 LLP₃₋₄ 粒径 0.1~0.25 mm 的水稳性微团聚体质量比例较 CK 和添加纯腐殖酸土壤改良剂土壤 H₀ 明显增加且

差异性显著($p < 0.05$), Lac₃₋₄, Lip₃₋₄ 和 LLP₃₋₄ 3 个处理各级水稳性团聚体质量比例均显著高于 G₀₋₄ 处理($p < 0.05$),粒径>0.5 mm 的水稳性大团聚体也逐步形成。T₃ 阶段相较 T₂ 阶段,各处理的 WR_{0.25} 比例有一定减少,LLP₃₋₄ 处理的土壤 WR_{0.25} 比例降幅最小,仅有 4.59%;H₀ 处理的土壤 WR_{0.25} 比例的降幅最大,高达 41.50%。玉米芯双酶解生物质制备的改良剂更有利于沙化土壤水稳性团聚体的形成,维持土壤结构的稳定性。

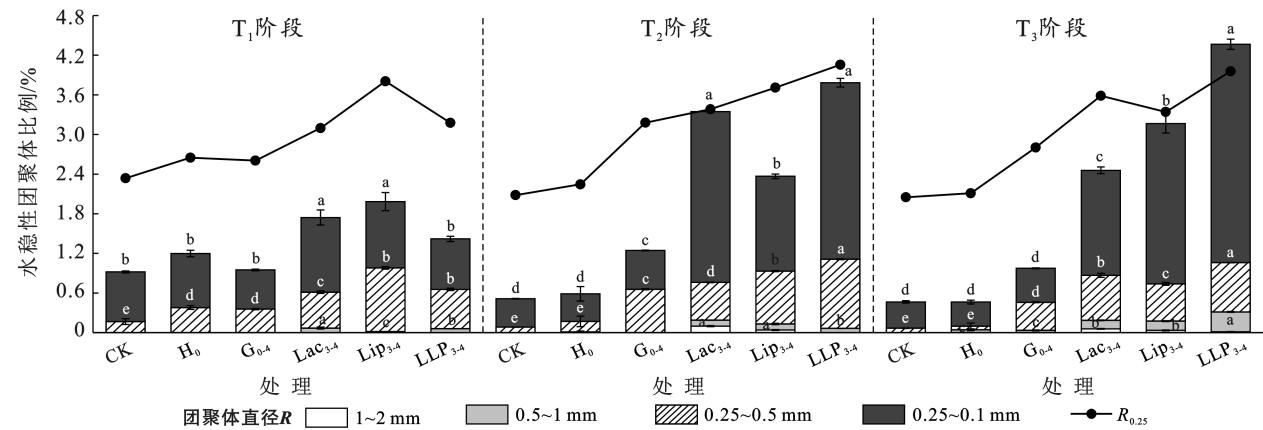


图 7 土壤改良剂对沙化土壤水稳性团聚体质量比例的影响

Fig.7 Effect of soil amendments on proportion of water stable aggregates in sandy soil

2.4.3 土壤抗蚀性的改良 土壤的平均重量直径(MWD)、几何平均直径(GMD)和分形维数(FD)可表征土壤抗蚀性。各组改良剂对土壤团聚体 MWD, GMD 和 FD 的影响详见表 2。

表 2 土壤团聚体 MWD,GMD 和 FD 的变化				
Table 2 Effects of MWD, GMD and FD in soil aggregates				
取样阶段	处理	MWD/mm	GMD/mm	FD
T ₁ (3 d)	CK	0.19±0.01 ^{Ac}	0.17±0.01 ^{Abc}	2.78±0.05 ^{Ab}
	H ₀	0.21±0.01 ^{Ab}	0.18±0.01 ^{Aab}	3.01±0.07 ^{Ab}
	G ₀₋₄	0.19±0.01 ^{Abc}	0.15±0.01 ^{Ac}	2.67±0.03 ^{ABc}
	Lac ₃₋₄	0.18±0.01 ^{Ac}	0.16±0.00 ^{Ac}	2.53±0.03 ^{Ad}
	Lip ₃₋₄	0.24±0.01 ^{Aa}	0.19±0.01 ^{Aa}	2.51±0.01 ^{ABd}
	LLP ₃₋₄	0.20±0.01 ^{Bbc}	0.17±0.01 ^{Aabc}	2.55±0.03 ^{Ad}
T ₂ (10 d)	CK	0.17±0.01 ^{Bc}	0.16±0.02 ^{Bb}	2.83±0.01 ^{Aa}
	H ₀	0.21±0.03 ^{Abc}	0.18±0.02 ^{Aab}	2.61±0.02 ^{ABab}
	G ₀₋₄	0.19±0.02 ^{Abc}	0.17±0.01 ^{Ab}	2.55±0.001 ^{Babc}
	Lac ₃₋₄	0.21±0.03 ^{Abc}	0.18±0.02 ^{Aab}	2.36±0.01 ^{Bc}
	Lip ₃₋₄	0.26±0.01 ^{Aa}	0.20±0.01 ^{Aa}	2.50±0.5 ^{ABc}
	LLP ₃₋₄	0.22±0.01 ^{Bb}	0.18±0.01 ^{Aab}	2.49±0.1 ^{ABbc}
T ₃ (30 d)	CK	0.17±0.01 ^{Bc}	0.15±0.01 ^{Bb}	2.95±0.05 ^{Aa}
	H ₀	0.22±0.01 ^{Aabc}	0.17±0.01 ^{Aab}	2.52±0.07 ^{Bab}
	G ₀₋₄	0.20±0.01 ^{Abc}	0.19±0.02 ^{Aab}	2.75±0.04 ^{Aa}
	Lac ₃₋₄	0.23±0.05 ^{Aabc}	0.19±0.04 ^{Aab}	2.37±0.05 ^{Bb}
	Lip ₃₋₄	0.26±0.01 ^{Aab}	0.21±0.02 ^{Aa}	2.37±0.05 ^{Bb}
	LLP ₃₋₄	0.29±0.04 ^{Aa}	0.22±0.01 ^{Ba}	2.32±0.04 ^{Bb}

注:大写字母表示不同培养阶段下,同一处理间土样平均重量直径(MWD)、几何平均直径(GMD)和分形维数(FD)的差异显著性($p<0.05$);小写字母表示同一培养阶段下,不同处理间土样 MWD, GMD 和 FD 的差异显著性($p<0.05$)。

由表 2 可知,随培养时间延长,CK 处理土壤 MWD 和 GMD 减小,FD 增大,土壤结构稳定性降低,施加改良剂的土壤 MWD 和 GMD 增大,FD 值减小,土壤抗蚀性增强。T₁, T₂ 阶段,不同改良剂处理组间土壤团聚体 MWD 或 GMD 没有显著差异,施加改良

剂的土壤 FD 值降低且与 CK 差异性显著($p<0.05$)。T₃ 阶段,H₀, G₀₋₄, Lac₃₋₄ 处理土壤间 MWD 和 GMD 与 CK 相比有一定增加但差异性不显著, Lip₃₋₄ 和 LLP₃₋₄ 处理的土壤较 CK 的 MWD 和 GMD 差异性显著($p<0.05$), MWD 分别增加了 52.94% 和 70.59%, GMD 分别增加了 40% 和 46.67%, FD 减小 19.66% 和 21.36%, 可知,双酶玉米芯生物质制备的土壤改良剂作用效果较好,玉米芯酶处理合成的纤维素基土壤改良剂有利于增大沙化土壤的 MWD 和 GMD,降低土壤 FD,提高沙土结构稳定性,与李新平等^[18] 研究结论一致。

3 讨论

3.1 酶解方案对改良剂吸水持水能力的影响

改良剂吸水性能一定程度上可反映材料结构特性以及原料亲水基团活化程度。本研究表明,酶活水平的提高以及酶解产物增加,改良剂的吸纯水倍率增加, LLP₃₋₄ 的吸纯水倍率较 G₀₋₄ 提高了 7.90 倍。双酶处理对玉米芯木质素降解具有一定协同作用,其土壤改良剂吸纯水倍率较单一酶解制备的吸纯水倍率高,较 H₀ 差异性显著, LLP₃₋₄ 较 CK 土壤饱和和持水量显著提升 58.19%, 12 d 累计水分蒸发较 CK 提高了 13.22%, 有效提高了土壤固水保墒能力。究其原因,酶解预处理破坏了木质素结构使更多纤维素外露,纤维素的羟基与水分子形成的氢键可以吸引固定水分子,其比表面积大可为聚合单体提供更多吸附位点,促进三维网状结构形成。漆酶因其电势较低只作用于酚型木素单元,木素过氧化物酶作用于酚型和非酚型的木素化合物^[19], 双酶协同作用可实现对木质素的深度降解。因此 LLP 组较 Lac 组、Lip 组吸纯水倍率高,与 Zhang 等^[6] 的研究结论一致。

结合红外光谱图分析, LLP₃ 相较 Cor, Lac₃ 和

Lip₃,木质素中的-CH₃和-CH₂的吸收峰峰强显著降低,说明部分木质素被降解;亲水官能团-OH和-COOH被活化,亲水基团与土粒分子之间形成的氢键作用,可实现对水分的吸收储存^[20]。从溶胀动力学角度分析,土壤改良剂的溶胀特性均符合 Schott 二级动力学模型,在聚合单体(如 AA)低添加量条件下依然发生接枝共聚形成了三维网状结构,玉米芯酶解产物可提高材料的吸水性能、维持吸水结构,与王丹^[21]的研究结论一致。

3.2 改良剂对土壤抗蚀性的优化

有机质作为土粒团聚的重要胶结物质,可以促进土壤团聚,团聚体的组成及稳定性能够客观地反映土壤抗侵蚀性^[22]。本研究表明,施加有机类改良剂,随培养时间延长,土壤机械性、水稳性大团聚体(>0.25 mm)质量比例、MWD、GMD 值增大,FD 值降低,提升了土壤稳定性及抗蚀性。施加 LLP₃₋₄ 改良剂处理最好。土壤的机械性大团聚体含量和水稳性大团聚体质量比例分别较 CK, H₀ 和 G₀₋₄ 增加了 2.31 倍、-9.96 倍和 1.31 倍、-14.71 倍,MWD 和 GMD 值分别较 CK 增加了 70.59% 和 40.67%,FD 显著减少 21.36%。与程思远,李婷等^[23-24]的研究结论一致。分析原因,玉米芯酶解产物富含羧基、羟基等亲水活性基团,制备的土壤改良剂亲水基团含量增多,可与土粒间形成氢键缔结,与土粒间也可产生“阳离子桥”效应,诱导阳离子与土壤细颗粒团聚,可增大土壤重量平均直径和几何平均直径。双酶解处理玉米芯中木质素被深度降解,β-糖苷键发生振动,纤维素、多糖类物质外露,制备的改良剂吸水倍率高,形成三维网状结构稳定,反复失水—吸水改良剂舒展收缩过程中可包裹团聚体,也可通过游离出的多糖类物质在土粒表面形成多糖涂层进而降低土壤分形维数,提高土壤抗蚀能力。腐殖酸作为一种惰性有机碳,易与土壤中钙、镁离子络合形成有机—无机复合胶体,难以被微生物降解,增强团聚体稳定性。玉米芯和腐殖酸复合可有效提高改良剂对沙化土壤结构的改良。范家伟等^[25]对多年农田退耕还林地的研究发现随退耕年限延长,土壤水稳性团聚体比例增多,FD 下降了 0.6%~5.6%。与本文研究结论一致,水稳性团聚体质量比例与 MWD、GMD 和 FD 值有一定相关性,水稳性团聚体质量比例越高,MWD、GMD 值越高,FD 值越小。团聚体作为土壤形成和发育的基础,其水稳性越强,土壤抗蚀性、稳定性越高。

4 结论

(1) 在聚合单体丙烯酸低添加下,制备的土壤改

良剂可形成三维网状结构,其溶胀特性符合 Schott 二级动力学模型,提高沙化土壤的抗透水性。

(2) 与纯腐殖酸基改良剂比,双酶处理的玉米芯纤维素基土壤改良剂的吸纯水倍率显著增加,施加进土壤后沙化土壤的饱和持水量增加了 20%~60%,显著提高沙化土壤的保水持水能力。

(3) 改良剂施入显著增加了机械性和水稳性大团聚体的含量,符合团聚体等级发育模型。土壤平均重量直径和几何平均直径显著增加,分形维数显著降低,有效提高沙化土壤的稳定性与抗蚀性。

参考文献(References)

- [1] 曾国盛,王翠萍,李锋,等.第六次全国荒漠化和沙化调查主要结果及分析[J].林业资源管理,2023(1):1-7.
Zan Guosheng, Wang Cuiping, Li Feng, et al. Key data results and trend analysis of the sixth national survey on desertification and sandification [J]. Forest Resources Management, 2023(1):1-7.
- [2] 李赞,刘迪,范如芹,等.土壤改良剂的研究进展[J].江苏农业科学,2020,48(10):63-69.
Li Yun, Liu Di, Fan Ruqin, et al. Research progress of soil ameliorants [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2020,48(10):63-69.
- [3] 邱卫华,陈洪章.木质素的结构、功能及高值化利用[J].纤维素科学与技术,2006,14(1):52-59.
Qiu Weihua, Chen Hongzhang. Structure, function and higher value application of lignin [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2006,14(1):52-59.
- [4] Kayan G Ö, Kayan A. Composite of natural polymers and their adsorbent properties on the dyes and heavy metal ions [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021,29(11):3477-3496.
- [5] 周佳丽.基于玉米秸秆的纸复合纤维素晶胶制备功能保水地膜的研究[D].云南昆明:昆明理工大学,2020.
Zhou Jiali. Study on the preparation of functional water retaining plastic film based on corn straw and paper composite cellulose crystal gel [D]. Kunming, Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [6] 黄青盈,吕嘉昕,何秋愉,等.纤维素降解菌种的筛选测定及其对秸秆的降解[J].复旦学报(自然科学版),2022,61(1):34-42.
Huang Qingying, Lü Jiaxin, He Qiuyu, et al. Screening and determination of cellulose-degrading strains and their utilization in degrading straw [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2022,61(1):34-42.
- [7] 马晶,张鉴达,申哲民.秸秆生产燃料乙醇的研究进展[J].环境监控与预警,2010,2(3):45-49.
Ma Jing, Zhang Jianda, Shen Zhemin. Advancement of research on fuel ethanol by straw [J]. Environmental

- Monitoring and Forewarning, 2010, 2(3):45-49.
- [8] Zhang Sitong, Dong Zijian, Shi Jia, et al. Enzymatic hydrolysis of corn stover lignin by laccase, lignin peroxidase, and manganese peroxidase [J]. Bioresource Technology, 2022, 361:127699.
- [9] 贺倩妮.生物酶预处理水稻秸秆及其应用研究[D].湖南湘潭:湘潭大学, 2022.
- He Qianni. Study on biological enzyme pretreatment of rice straw and its application [D]. Xiangtan, Hunan: Xiangtan University, 2022.
- [10] 陈文敏, 谭志强, 张家泉, 等.铁氧化物改性玉米芯生物炭对水体中砷的吸附特性研究[J].安全与环境工程, 2023, 30(5):266-272, 288.
- Chen Wenmin, Tan Zhiqiang, Zhang Jiaquan, et al. Adsorption characteristics of arsenic in water body by Iron oxide-modified corncob biochar [J]. Safety and Environmental Engineering, 2023, 30(5):266-272, 288.
- [11] 牛育华, 赵栋, 朱晓斌, 等.腐植酸钾/明胶缓释凝胶的合成及性能研究[J].现代化工, 2021, 41(12):130-135.
- Niu Yuhua, Zhao Dong, Zhu Xiaobin, et al. Synthesis and properties of potassium humate/gelatin sustained release gel [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(12):130-135.
- [12] 韦武思.秸秆改良材料对沙质土壤结构和水分特征的影响[D].重庆:西南大学, 2010.
- Wei Wusi. Effects of straw improvement materials on the structure and water characteristics of sandy soil [D]. Chongqing: Southwest University, 2010.
- [13] 高维森, 王佑民.土壤抗蚀抗冲性研究综述[J].水土保持通报, 1992, 12(5):59-63.
- Gao Weisen, Wang Youmin. Review on the study of soil anti-erosibility and anti-scourability [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 1992, 12(5):59-63.
- [14] 钱爽, 任浩.木质素—聚丙烯酸钠高吸水树脂的制备及性能[J].林产化学与工业, 2018, 38(2):21-28.
- Qian Shuang, Ren Hao. Process conditions and performance of polyacrylate-based super absorbent resin prepared with lignin-related compounds [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2018, 38(2):21-28.
- [15] Zhang Sitong, Xiao Jianlong, Wang Gang, et al. Enzymatic hydrolysis of lignin by ligninolytic enzymes and analysis of the hydrolyzed lignin products [J]. Biore-source Technology, 2020, 304:122975.
- [16] 杨军, 康玉茹, 张传卫, 等.高聚物对黄绵土的改良研究[J].土壤通报, 2005, 36(2):274-276.
- Yang Jun, Kang Yuru, Zhang Chuanwei, et al. Researches on the amelioration of loess soil by polymers [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2005, 36(2):274-276.
- [17] 刘亚龙, 王萍, 汪景宽.土壤团聚体的形成和稳定机制:研究进展与展望[J].土壤学报, 2023, 60(3):627-643.
- Liu Yalong, Wang Ping, Wang Jingkuan. Formation and stability mechanism of soil aggregates: progress and prospect [J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(3):627-643.
- [18] 李新平, 张力, 常慧, 等.纤维素骨架支撑的高吸水性树脂的制备及性能研究[J].中国造纸, 2021, 40(2):1-12.
- Li Xinping, Zhang Li, Chang Hui, et al. Preparation and properties of cellulose-supported superabsorbent resin [J]. China Pulp & Paper, 2021, 40(2):1-12.
- [19] Qiu Weihua, Zhang Wenyan, Chen Hongzhang. Natural laccase mediators separated from water-washed solution of steam exploded corn straw by nanofiltration and organic solvent fractionation [J]. Bioresource Technology, 2014, 156:368-371.
- [20] Kumar A, Saha A. Effect of polyacrylamide and gypsum on surface runoff, sediment yield and nutrient losses from steep slopes [J]. Agricultural Water Management, 2011, 98(6):999-1004.
- [21] 王丹.纤维素改性耐盐性高吸水树脂的合成及性能研究[D].北京:中国林业科学研究院, 2006.
- Wang Dan. Synthesis and performance study of cellulose modified salt resistant high water absorbent resin [D]. Beijing: China Academy of Forestry Sciences, 2006.
- [22] 李婧, 李占斌, 李鹏, 等.黄土高原丘陵沟壑区退耕生态系统土壤水分动态变化规律研究[J].水土保持研究, 2009, 16(5):153-156.
- Li Jing, Li Zhanbin, Li Peng, et al. Dynamic changes of soil moisture on the recultivated ecosystem in the loess hilly-gully region [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2009, 16(5):153-156.
- [23] 程思远, 李欢, 梅慧玲, 等.接种蚯蚓与添加有机物料对茶园土壤结构的影响[J].土壤学报, 2021, 58(1):259-268.
- Cheng Siyuan, Li Huan, Mei Huiling, et al. Effects of earthworms and organic materials on soil structure in tea plantation [J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58(1):259-268.
- [24] 李婷, 朱立安, 林梓, 等.土壤改良剂(CMC)在新垦耕地土壤改良中的应用[J].中国农学通报, 2023, 39(21):88-93.
- Li Ting, Zhu Li'an, Lin Zi, et al. The application of soil conditioner(CMC)in soil improvement of new cultivating farmland [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2023, 39(21):88-93.
- [25] 范家伟, 朱广宇, 上官周平, 等.黄土丘陵区刺槐林土壤团聚体稳定性和土壤可蚀性动态变化[J].水土保持学报, 2023, 37(3):19-26.
- Fan Jiawei, Zhu Guangyu, Shanguan Zhouping, et al. Dynamics changes of soil aggregate stability and soil erodibility of *Robinia pseudoacacia* plantations in hilly region of the Loess Plateau [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2023, 37(3):19-26.