

高分子土壤结构改良材料的研究及应用

李建法, 宋湛谦

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042)

摘要:介绍了高分子土壤结构改良材料的发展简史、主要种类及其作用机理,提出了这种材料在沙漠化治理、防治水土流失、以及在水利和道路工程建设等方面的应用前景。

关键词:高分子材料; 土壤结构改良剂; 土壤稳定剂; 土壤改良

有机高分子材料因其特有的结构和优异的性能正逐渐被用于生态环境的修复与改善^[1]。比如,交联结构的聚丙烯酸盐高吸水树脂具有超强吸水和保水能力,施用在土壤中可以显著提高土壤的持水能力、抑制土壤水分的无效损耗^[2],提高水资源利用效率,在干旱半干旱地区的农业生产中已逐步推广应用。利用某些聚合物与土壤颗粒的结合作用,可以显著改良土壤结构、提高土壤稳定性及抗侵蚀能力,在沙漠化治理^[3]、防治水土流失^[4]、改良盐碱地^[5]以及工程建设^[6]中具有广阔的应用前景。根据土壤结构改良的目的不同,它们分别被称为土壤改良剂、土壤稳定剂、土壤抗侵蚀剂等,为了与改良土壤保水性能的高吸水树脂相区别,本文将这类聚合物统称为高分子土壤结构改良材料。

国内外对高分子土壤结构改良材料的应用研究报道很多,但从高分子科学角度对这些材料进行总结与分析的文章很少。与其它功能性高分子材料相似,用于改良土壤结构的高分子材料的效能与其分子量和有效基团类型等聚合物性质有密切关系,因此有必要对这种关系进行分析,为高分子土壤结构改良材料的开发及推广应用提供参考。

1 发展简史

早在 20 世纪初,西方国家中就开展了利用天然高分子如腐殖酸等改良土壤结构的研究,但由于它们效能较低且持效时间短,并未引起人们的广泛注意。到 20 世纪 50 年代,美国首先开发了商品名为 Krilium 的合成类高分子土壤结构改良剂,它不仅能促使分散土粒形成团粒结构、提高土壤水稳定性,而且具有良好的耐降解能力,面市以后受到土壤科研工作者的密切关注。随后日本、前苏联以及欧洲部分国家或引进了该产品,或开发了具有类似功能和结构的其他合成类高分子土壤结构改良剂。我国科研工作者也及时了解到这一动向,1965 年朱永绥^[7]报道了水解聚丙烯腈对土壤物理性质的影响,结果表明水解聚丙烯腈不仅能够改良土壤结构而且可使春小麦增产。70 年代末吴增芳^[8]根据当时的国外研究现状,曾对土壤结构改良剂的发展、品种及应用进行了总结。当时的考虑重点是改善土壤的物理性质并以提高农作物产量为主要目的,由于产品价格和施用成本较高,未能大面积推广应用。

人们对水土流失、土地沙漠化等生态环境问题的重视是推动土壤结构改良材料从研究向实用

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目资助(2001AA242043);

作者简介:李建法(1968—),男,在职博士生,从事高分子土壤改良材料的研究与开发。

发展的重要因素。到 20 世纪 80 年代,人们已经对现有的合成类高分子土壤结构改良材料有了充分的认识,并发现其中比较理想的是高分子量的水溶性聚丙烯酰胺。到 1996 年,聚丙烯酰胺作为土壤改良剂在美国的推广应用面积已达到 $2 \times 10^5 \text{ hm}^2$ ^[9]。与此同时,出于降低成本和环境友善性等方面的考虑,人们还对天然高分子改性产物的土壤改良作用进行了研究;并将高分子土壤结构改良材料的应用研究逐步扩展到治理沙漠、裸土固定、工程建设等方面。

2 主要种类

2.1 天然高分子改性产品

2.1.1 木质素衍生物 木质素磺酸盐是木质或非木质纤维原料经亚硫酸盐法制浆工艺处理后得到的纸浆副产品。因其来源于可再生资源而且价格低廉,在土壤改良中得到了一定的应用。单纯的木素磺酸盐改良土壤结构的能力有限,要使沙土得到理想的抗风蚀效果,用量通常在 $500 \sim 2000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ^[10]。通过与丙烯酸或丙烯酰胺等乙烯基类单体接枝共聚,可以显著提高它的效能,当用量为 0.2% 时,钙质粘土中 $>0.5 \text{ mm}$ 的水稳性团粒含量可以提高 43.5%^[11];用量 $100 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时沙土可以抵御 $70 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的风蚀,并且接枝丙烯酰胺的产物与接枝丙烯酸的产物相比可以更好地提高沙土的抗水蚀能力^[12]。最近作者直接将亚硫酸盐制浆废液浓缩,然后与丙烯酰胺、丙烯酸等单体接枝共聚,得到的产品也有良好的沙土稳定作用,用量为 $120 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时沙土可以抵抗 $70 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上的风蚀。

利用造纸黑液中的木质素与苯酚、甲醛等一起合成的固沙剂可使沙层坚实度提高 44 倍,并具有保水和抗风化功能^[13]。制浆造纸废液一直是我国水体环境污染的重要源头,其中含有大量木质素类聚合物,如果能对其进行无害化处理并应用于防治沙漠化等土壤改良领域,前景是非常广阔的。

2.1.2 多糖类衍生物 淀粉、纤维素都是一类由糖苷键连结形成的天然均聚多糖,是自然界中分布最广的一类天然高分子物质。通过醚化、接枝共聚等反应可以对其进行改性,得到的亲水性聚合物具有良好的土壤改良效能,耐降解能力也得以提高。对淀粉接枝共聚物的土壤改良作用研究表明,用量 0.2% 时,接枝丙烯酸和丙烯酰胺的改性淀粉可使土壤中的水稳定性团粒结构含量分别提高 18.88% 和 23.72%^[14]。更有报道,当淀粉接枝丙烯酸甲酯的用量为 0.1% 时,土壤中的水稳定性结构可高达 90% 以上^[15]。

纤维素醚化改性得到的羧甲基纤维素(CMC)也是一种很好的土壤改良剂^[16],对氨基甲醛聚合物稳定沙土的试验结果表明,添加 0.1% 的 CMC 可以使沙土的抗压强度从 0.58 MPa 提高到 1.57 MPa^[17]。瓜尔胶也可以作为辅助土壤改良剂与聚丙烯酰胺一起使用,二者之间具有协同作用^[18]。此外,淀粉黄原酸酯、壳聚糖^[19]等天然多糖类改性产物也曾被研究作为土壤结构改良剂应用。

上述天然高分子改性产物的成本比聚丙烯酰胺低,另外这些天然高分子降解后还可以为植物生长提供所需的有机肥料,与全合成类土壤结构改良剂相比具有更好的环境友善性,在植被恢复期间稳定土壤方面具有很好的应用前景。

2.2 合成类高分子产品

2.2.1 聚丙烯酰胺(PAM) 具有交联结构的聚丙烯酰胺是一种高吸水树脂,用于改良土壤结构的通常是水溶性的线形聚合物。研究表明,分子量过低,则其稳定土壤的效能太低,因此用于改良土壤结构的一般为高和超高分子量(分子量 $>10^6$)的聚丙烯酰胺^[20]。但分子量过高,生产成本增加,并且产品粘度过大导致施用困难;另外,分子量过大,聚丙烯酰胺难以渗透到沙土内部,也会影响它

对沙土的稳定效果,研究表明用于稳定沙土的合适分子量为 1×10^6 左右,用量 $0.15\% \sim 0.2\%$ 时可以有效地控制沙土的风蚀和水蚀^[21]。聚丙烯酰胺的离子类型不同,对改良土壤的效果也有所不同。其中含有部分阳离子的两性聚丙烯酰胺效果最好,阴离子型较好,非离子型略差^[22],但阳离子型和含有部分阳离子的两性聚丙烯酰胺生产工艺复杂,价格高昂,因此用于改良土壤的通常是阴离子型聚丙烯酰胺^[20]。

聚丙烯酰胺是一种高效的土壤改良剂,对赤红壤的改良研究表明,当聚丙烯酰胺占干土重量的 0.05% 时, $>0.25\text{mm}$ 的水稳性团粒含量可以提高 30% 以上^[22],当施用量为 $0.3 \sim 1.4\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,对不同质地土壤的侵蚀率可减少 $52.5\% \sim 97.2\%$ ^[4]。

2.2.2 氨基聚合物 脲醛树脂(UF)是一种成本最为低廉的氨基聚合物,脲醛摩尔比小于 1 的脲醛树脂通常用做木材工业的胶粘剂,粘度大、水溶性差,并不是很好的土壤结构改良材料。虽然有报道脲醛聚合物对提高土壤团聚度有一定效果^[23],但更多是将它用在工程固沙中,例如在沙区道路建设中,在沙土中加入 7.5% 的脲醛缩合物,并与酸性固化剂掺混在一起施工,沙土的抗压强度可以达到 4.7MPa ^[24]。由于脲醛聚合物固化后形成不溶性的交联结构,建造的土建工程可以抵御水蚀风蚀影响,而且无须使用水泥,因此在沙区简易道路、机场及水利工程建设中有一定应用前景。

Lahalih 将脲醛聚合物与磺化氨基甲醛聚合物结合使用于稳定沙土结构,可以大幅度提高脲醛的沙土稳定效率,在用量为 $1.0\% + 1.0\%$ 时,沙土的抗压强度可以达到 1.87MPa ^[17]。通过对脲醛聚合物进行部分磺化改性并加入少量改性剂参与聚合反应,作者制备的氨基甲醛聚合物产品具有良好的水溶性,并对沙土有良好的稳定效果,当用量为 0.2% 时,沙土中 $>0.25\text{mm}$ 的稳定性团粒含量可以提高到 40% 以上。

聚氨酯(PU)是另外一种用途非常广泛的氨基聚合物,近年来也被研究用做土壤稳定剂^[25],聚氨酯乳液具有特殊的常温自固化性能,固化后形成不溶性交联结构,因此与脲醛聚合物类似多用于工程方面的土壤稳定。

2.2.3 其它合成类聚合物 为了降低聚丙烯酰胺土壤改良剂的生产成本,人们设计利用工业生产中的聚丙烯腈废品经强碱水解,制备的水解聚丙烯腈(HPAN)高分子链上含有与阴离子型聚丙烯酰胺相似的酰胺和羧酸基团,当施用量为 0.05% 时,轻壤质褐土的水稳性团粒含量可以提高到 43.8% ^[24]。丙烯酸类聚合物一般是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯类等的聚合物和共聚物,它们对控制沙土风蚀的效果较好,用量为 $30 \sim 40\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,沙土可以抵抗风速为 $22\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的连续侵蚀^[27]。

聚乙烯醇(PVA)高分子链上含有大量的羟基,通过氢键作用可以结合在土壤颗粒上,也是一种有效的土壤改良剂,用量 0.05% 时,面砂土的水稳性团粒含量可以提高 21.7% ^[28];用量 $5 \sim 10\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,聚乙烯醇可以有效降低沙土风蚀侵害^[29]。

其它曾被研究用做土壤结构改良剂材料的合成类聚合物还包括醋酸乙烯^[30]等,由于成本效能和安全性等方面的考虑,对这些聚合物的研究远不如聚丙烯酰胺那样充分。

3 作用机理

为了研究方便,对高分子土壤结构改良材料的作用机理研究多采用较纯净的粘土矿物如蒙脱石为研究对象,影响其效能的主要聚合物性质包括分子量、有效基团类型和高分子构型。单纯从作用效果看,分子量越高,单个分子链上所能够结合的土壤颗粒越多,聚合物的土壤稳定效果越好,许

多研究报道已经证实了这种结果^[20,22,31]。但从成本效能比看,不同种类的聚合物应该有其合适的分子量范围。

聚合物所带基团对其效能的影响比较复杂,上文中介绍的各种聚合物中都含有大量能与土壤颗粒结合的有效基团如羧基、羟基、胺基、磺酸基、季铵盐基等,按照这些基团的离子类型,可将这些聚合物分为阳离子型、非离子型和阴离子型。一般认为,非离子基团主要通过氢键和范德华力与粘土颗粒结合,阳离子基团则是与带负电的粘土颗粒通过静电引力来结合,阴离子基团通过共用粘土颗粒上的多价金属阳离子来相互结合^[31]。在粘土矿物的悬浮液中,由于静电吸引或排斥,不同离子类型聚合物的吸附能力如下排列:阳离子型>非离子型>阴离子型^[32]。但在天然土壤的悬浮液中,阴离子型聚合物的吸附能力却强于非离子型聚合物^[33],对赤红壤的改良研究也得到了相同的结果^[22]。Letey认为天然土壤的团聚体结构与纯净的粘土矿物不同,人工添加的聚合物无法贯穿天然团聚体内部与粘土矿物结合,因此静电作用影响很小,影响聚合物对天然土粒吸附能力的主要因素是分子量和分子构型,其中含阴离子基团的聚合物伸展性较好,可以与更多的土壤颗粒结合^[33]。但作者以为,这种差异可能还与不同离子类型基团与土壤颗粒的结合作用强弱有关。

除了聚合物本身的性质外,土壤矿物的化学构成、土壤中的有机质含量、土壤湿度等土壤状况也会影响高分子土壤改良材料的作用效能。在干燥的沙漠化地区,聚合物与土壤的结合显然不适用上述基于悬浮液的理论。在扫描电镜下,作者观察到经聚合物处理后的沙土颗粒紧密地粘接在一起,并且由于亲水性较强,阴离子型的聚合物可以更好地渗透到沙土深层,因此具有更好的抗风蚀能力。

另外,土壤结构改良的不同目的决定了对聚物品种的选择及其作用机理的不同。道路工程首先考虑的是土壤的机械强度,因此所用的聚合物最好能在施用后形成交联的不溶性结构,而农业用土壤改良还要考虑土壤具有良好的渗水性和孔隙结构。某些聚合物通过亲水性基团与粘土结合,然后又通过憎水性基团将粘土中的水排除,使路基土壤固化^[6],而在沙漠化土壤改良中希望聚合物具有良好的与水结合的能力以抑制水分蒸发。因此对高分子土壤结构改良材料的作用机理还需要结合具体的土壤条件和使用要求进行深入的分析研究。

4 应用前景

4.1 沙漠化治理

长期的风蚀水蚀作用使沙漠化土壤结构松散、营养物质大量流失、肥力下降,导致植物根系裸露、成活率低、生长发育不良。高分子土壤改良剂可以显著提高沙漠化土壤的稳定性、减少风蚀危害,亲水性的高分子土壤改良剂对肥料和水分具有吸附作用,可以减少肥料流失、抑制水分蒸发,为植物生长创造良好的条件、提高植树种草、防沙治沙的质量和效率。

4.2 防治水土流失

据报道,我国水土流失面积超过 $1.5 \times 10^6 \text{ km}^2$,每年流失土壤 50 多亿吨。高分子土壤结构改良材料可以提高土壤的渗水能力、减少地表径流,同时增强土壤水稳定性、减轻径流对土壤的冲蚀,这两方面的协同作用可以有效控制水土流失,并为植被恢复创造良好的土壤条件。

4.3 水利与道路工程建设

据报道,为解决防洪大堤的水浸泡软化问题,德国巴斯夫化工公司采用聚合物改变土方的颗粒结构,使其变得更加坚固且不透水,而且处理过的堤坝与传统的混凝土堤坝不同,人们可以在堤坝上种植花草树木。如能借鉴这种方式,将高分子土壤结构改良材料用于西部地区的防渗水渠建设,

预计将在成本、环境友善性等方面有良好的竞争力。在道路工程建设方面,高分子土壤结构改良材料可以用于粘土路基处理^[6]和道路护坡的强制绿化^[34]。另外修建沙区道路时直接利用沙土以高分子材料粘结固化建造路基,可以就地取材,不仅可以降低工程成本、而且施工方便^[35]。

此外,高分子土壤结构改良材料还可以用在园林和苗圃建设、人工草皮、裸土稳定等方面,抑制扬尘发生,减轻空气污染;还可以将高分子土壤改良材料与肥料、农药配合使用,利用聚合物的控制释放作用,提高肥料和农药利用率,减少农产品中的化肥和农药残留。

参考文献:

- [1] 王天民,主编.生态环境材料.天津:天津大学出版社,2000,335~336.
- [2] 张林栋,李佐邦,任志宽.精细化工,1995,12(2):64~66.
- [3] 李岩.CN,1327028,2001-12-19.
- [4] 夏卫生,雷廷武,刘纪根.土壤通报,2002,33(1):78~80.
- [5] Zahow M F, Amrhein C. Soil Sci Soc Am J, 1992, 56(4):1257~1260.
- [6] 何天白,胡汉杰,主编.功能高分子与新技术.北京:化学工业出版社,2001,332~333.
- [7] 朱永绥.土壤学报,1965,13(1):92-94.
- [8] 吴增芳编.土壤结构改良剂.北京:科学出版社,1976,24~146.
- [9] Sojka R E, Lnetz R D, Westermann D T. Soil Sci. Soc Am J, 1998, 62:1672~1680.
- [10] Romanov I A. Nauchno-Tekh Byull Agron Fiz, 1983, 53:3~7.
- [11] Zaslavsky D, Rozenberg L V. US, 4303438.1981-21-1.
- [12] 李建法,宋湛谦.林产化学与工业,2002,22(1):17~20.
- [13] 吴玉英,张力平,赵永虎等.北京林业大学学报,1998,20(5):42~46.
- [14] 龙明杰,张宏伟,曾繁森.土壤学报,2001,38(4):584~589.
- [15] Weaver M O. J Polym Mater, 1989, 6(4):271~276.
- [16] Wurz E. EP, 374125.1990-6-20.
- [17] Lahalih S M. Ind Eng Chem Res, 1998, 37:420~426.
- [18] Wallace A, Wallace G A. Soil Sci, 1986, 141(5):313~316.
- [19] Orts W J, Glenn G M. Ind Crops Prod, 2000, 11(1):19~29.
- [20] Barvenik F W. Soil Sci, 1994, 158(4):235~243.
- [21] El-Hady O A, Abd El-Hady B M. Egypt J Soil Sci, 1989, 29(1):51~65.
- [22] 龙明杰,张宏伟,陈志泉等.土壤通报,2002,33(1):9~13.
- [23] Shama P K. Soil Sci, 1988, 146(3):185~191.
- [24] Ajarwal K B, Ram B S. Trans. Indian Sco. Desert Technol Univ Cent Desert Stud, 1981, 6(2):116~119.
- [25] Tanak K, Tani K. JP, 09132634.1997-5-20.
- [26] 徐金印,罗亦云,孙全先等.土壤学报,1984,21(3):320~323.
- [27] Aly S M, Miller W P. Egypt J Soil Sci, 1995, 35(1):71~83.
- [28] 王久志,巫东堂.土壤学报,1988,25(3):303~307.
- [29] El-Asswad R M, Groenevelt P H, Nickling W G. Soil Sci, 1986, 141(2):178~184.
- [30] Ritter W, von Tapavicza S, Hoeltgen C. DE, 4428269.1996-2-15.
- [31] Wallace A, Wallace G A, Cha J W. Soil Sci, 1986, 141(5):381~386.
- [32] Ben-Hur M, Malik M, Letey J, et al. Soil Sci, 1992, 153(5):349~356.
- [33] Letey J. Soil Sci, 1994, 158(4):244~248.
- [34] 韩烈保,刘德荣,马永林等.北京林业大学学报,2000,22(2):46~49.
- [35] 葛铁军,赵国权,毕胜等.中国胶粘剂,1997,6(6):24~27.

- [22] Miller J M, Dunn B, Valentine, et al. *J Non-Crystalline Solids*, 1996, 202, 279~280.
- [23] Obert R, Dave B C. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 12192~12193.
- [24] 姜忠义, 吴洪, 许松伟, 等. *催化学报*, 2002, 23(2), 162~164.
- [25] 孙继红, 张晔, 范文浩, 等. *化学进展*, 1999, 11(1), 80~85.
- [26] 孙继红, 巩雁军, 范文浩, 等. *高等学校化学学报*, 2000, 21(1), 95~98.
- [27] Zhmud B V, Sonnefeld J. *J Solids*, 1996, 195, 16~27.
- [28] Hoshino Y, Mackenzie J D. *J Sol-Gel Sci&Tech*, 1995, 5, 83~92.
- [29] Buelna G, Lin Y S. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 42, 67~76.
- [30] 李清文, 王义明, 罗国安. *化学通报*, 2000, 5, 14~19.
- [31] Pierre A, Buisson P. *J Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2001, 11, 639~647.

Problems and Solutions of Enzyme Encapsulation through Sol-gel Process

HUANG Shu-fang¹, JIANG Zhong-yi^{1,2}, WU Hong¹, XU Song-wei¹

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. State Key Laboratory of C1 Chemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The typical problems encountered in enzyme encapsulation through sol-gel process, such as too long gelation time, small gel pore size, low gel mechanical strength and so on, are briefly outlined. These problems can result in three dimensional conformation alteration and the active site shielding of the immobilized enzyme, the slow diffusion rate and the inaccessibility of substrate to the immobilized enzyme. The corresponding tentative solutions are presented herein; the gelation time can be considerably shortened by the appropriate screening of precursors and encapsulation conditions. The gel pore size can be enlarged and structure can be tailored with the introduction of chemical modifiers such as polyethylene glycol, glucose, cyclodextrin and other nonsurfactants. The mechanical strength of gel can be increased by the suitable drying process and drying control additives. In addition, other approaches are also mentioned to avoid enzyme denaturation, such as the special treatment during the aging stage and the suitable selection of buffer solution.

Key words: Sol-gel; Enzyme; Immobilization; Problems; Solutions

(上接第 74 页)

Development and Applications of Polymer Materials for Improving Soil Structure

LI Jian-fa, SONG Zhan-qian

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjiang 210042, China)

Abstract: The development and major kinds of polymer materials for improving soil structure were introduced, as well as their performing mechanisms. Their application prospects on combating desertification, controlling water loss and soil erosion, and in the construction of irrigation works and roads were proposed.

Key words: Polymer material; Soil-structure improving agent; Soil stabilizing agent; Soil improvement