

陈晓晓,陈明川,王晓俊,等. 改性玉米秸秆吸附剂的工艺优化及表征[J]. 江苏农业科学,2016,44(9):472-476.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.09.132

改性玉米秸秆吸附剂的工艺优化及表征

陈晓晓,陈明川,王晓俊,王红蕾,薛冬桦

(长春工业大学化学与生命科学学院,吉林长春 130012)

摘要:以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为反应介质,二乙烯三胺为交联剂,对玉米秸秆进行改性研究。Box-Behnken 试验优化工艺条件为二乙烯三胺量 1.25 mL、反应温度 101 °C、接枝反应时间 2.15 h,改性玉米秸秆对废水中 Cr^{6+} 吸附量约为 176.5 mg/g, Cr^{6+} 去除率为 99.9%, 吸附效率提高 15 倍。经傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重(TG)和比表面积(BET)结构分析表明,改性玉米秸秆在 200~400 °C 内发生热分解反应,部分官能团发生交联后具有很高的热稳定性,并增加了其比表面积,可通过改性形成生物基吸附材料,为玉米秸秆的资源化利用提供了新途径。

关键词:改性玉米秸秆;生物吸附剂;吸附 Cr^{6+} ;结构表征

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)09-0472-04

随着工业的发展,重金属离子的污染日趋严重,并通过食物链在机体内引起生理或神经损伤等健康问题。在这些重金属离子中,铬(Cr)是对环境污染最严重和对人类健康危害极大的主要污染源之一,含 Cr^{6+} 的废水主要来源于采矿、冶金和电镀行业以及制革、染料和纺织工业^[1-3]。目前,用来处理水中 Cr^{6+} 的技术包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法、电解法、膜分离法等^[4-9]。其中,吸附法是一种较为高效、经济的处理含 Cr^{6+} 废水的方法,工业上应用最多的吸附剂是活性炭,但其价格昂贵、再生率低,所以寻找较为廉价的重金属离子废水吸附材料,降低废水处理的成本,提高净化效率已成为亟待解决的问题^[10]。

玉米秸秆纤维素来源广泛、价格低廉,具有良好的亲水性和多孔性结构,纤维素分子中的羟基可发生酯化、醚化、接枝共聚反应。通过化学改性,在其活泼羟基上引入大量的功能性基团与废水中的金属离子发生作用,可作为重金属污染的水处理吸附剂^[11-12],有效地充分利用农作物秸秆,解决水体中重金属离子污染的问题成为研究的热点^[13-15]。张继义等以小麦秸秆为吸附材料,发现其对废水中 Cr^{6+} 的最大吸附量为 24.6 mg/g^[16];李荣华等以玉米秸秆为吸附材料,发现其对 Cr^{6+} 的饱和吸附量为 14.46 mg/g^[17]。研究结果表明,直接利用天然纤维素材料作为水处理吸附剂,其吸附容量较小。如何充分利用纤维素这类地球上最丰富的可再生资源,开发新型高效吸附剂成为研究的关键。

本研究以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为反应介质,二乙烯三胺为交联剂,通过季胺基团接枝反应对玉米秸秆进行改性研究。探讨关键因素交联剂投入量、反应温度、反应时间对

改性玉米秸秆在废水中对 Cr^{6+} 吸附效率的影响。通过 Box-Behnken 试验设计优化改性玉米秸秆吸附剂工艺参数并采用热重(thermogravimetry, TG)分析、傅里叶变换红外光谱(Fourier translation infrared spectroscopy, FT-IR)以及比表面积对改性玉米秸秆进行结构表征分析,以期对玉米秸秆资源化利用提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

玉米秸秆,长春大成实业集团有限公司; N,N -二甲基甲酰胺、三乙胺,西陇化工股份有限公司;环氧氯丙烷、二乙烯三胺,国药集团化学试剂有限公司;丙酮、硫酸、盐酸,北京化工厂;溴化钾,光谱纯,天津市福晨化学试剂厂;重铬酸钾,沈阳试剂一厂;磷酸,天津市盛森精细化工有限公司;二苯碳酰二肼,天津市光复精细化工研究所;以上试剂除溴化钾外,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

HCP-100 型华晨高速多功能粉碎机,浙江省永康市金穗机械厂;723 型可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;2 L 真空反应器,上海豫康科教仪器设备有限公司;PHS-3C 型数显酸度计,雷磁分析仪器厂;THZ-82B 型气浴恒温振荡器,江苏省金坛市医疗仪器厂;Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技分子光谱;TA Instruments 2050 TGA 热重分析仪,美国 Pike 公司;ASAP 2020 HD88 微孔分析仪,美国麦克仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 改性玉米秸秆吸附剂制备 玉米秸秆经粉碎过筛 250~350 μm ,在 90~110 °C 搅拌反应 1~3 h 条件下,以 N,N -二甲基甲酰胺为有机溶剂,2 g 玉米秸秆与环氧氯丙烷发生醚化反应生成纤维素醚,再加入二乙烯三胺,发生交联反应生成含氮纤维素醚,最后加入过量的三乙胺进行接枝反应,引入三乙胺中的季胺基团,合成产品抽滤干燥为改性玉米秸秆吸附剂。

1.3.2 改性玉米秸秆吸附试验 准确称取 0.282 9 g 重铬酸

收稿日期:2015-07-14

基金项目:吉林省科技发展计划(编号:20126035);吉林省长春市科技支撑计划(编号:2012213)。

作者简介:陈晓晓(1989—),男,山东滨州人,硕士研究生,研究方向为应用化学。E-mail:1035100989@qq.com。

通信作者:薛冬桦,教授,研究方向为生物有机化学。E-mail:xue-donghua@ccut.edu.cn。

钾,用1 000 mL去离子水溶解,定容制得100 mg/L的储备液。试验过程所用含Cr⁶⁺废水,从上述储备液获得。准确加入一定质量的吸附剂和一定体积、浓度的Cr⁶⁺溶液,用HCl溶液调节Cr⁶⁺溶液的pH值,吸附达平衡时取出过滤,应用分光光度法(波长为540 nm)测定滤液中Cr⁶⁺的浓度^[18-19]。吸附量及去除率计算如式(1)和(2)所示。

$$Q_c = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}; \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%。 \quad (2)$$

式中: m 为吸附剂质量,g; V 为Cr⁶⁺溶液体积,mL; C_0 、 C_e 分别为Cr⁶⁺溶液初始质量浓度、吸附后溶液质量浓度,mg/L; Q_c 为吸附量,mg/g; η 为去除率,%。

1.3.3 Box - Behnken 优化组合试验 在单因素试验基础上,根据Box - Behnken 试验原理^[20],以改性玉米秸秆对Cr⁶⁺吸附量为目标参数,选取改性玉米秸秆交联剂用量、接枝反应温度、接枝反应时间3因素进行优化试验。统计分析软件为Design - Expert 8.0,试验因素和水平见表1。

表1 Box - Behnken 试验因素编码与水平

编码水平	交联剂用量 (mL)	接枝反应时间(h)	接枝反应温度(℃)
-1	0	1	90
0	1	2	100
1	2	3	110

1.3.4 改性玉米秸秆吸附剂表征分析

1.3.4.1 FT - IR 分析 本试验采用的红外光谱仪分辨率为4 cm⁻¹,扫描范围为450 ~ 4 000 cm⁻¹,扫描次数32次,KBr压片(改性玉米秸秆与KBr质量比为1:100),KBr做背景扫描。测试前样品在50℃条件下干燥至质量恒定。

1.3.4.2 TG 分析 采用热重分析仪在程序控制温度条件下测试样品的质量与温度变化关系,研究样品的热稳定性和组分。样品于N₂环境下以10℃/min速率升温,测试温度范围为25 ~ 600℃。

1.3.4.3 BET 分析 采用全自动比表面积分析仪,对改性玉米秸秆比表面积进行分析。将一定质量干燥后的吸附材料放入测量弯管中,在液氮环境中完成样品对氮气的吸附和解吸过程,根据吸附和解吸的峰形面积计算吸附材料的比表面积。

2 结果与分析

2.1 交联剂用量对改性玉米秸秆吸附效率的影响

以二乙烯三胺为交联剂,按用量0 ~ 2 mL、反应温度100℃、反应时间2 h,考察交联剂用量对改性玉米秸秆Cr⁶⁺吸附效率的影响(图1)。二乙烯三胺用量为1 mL时,改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附量为181.2 mg/g,相应的Cr⁶⁺去除率为80.40%,表明二乙烯三胺可有效促进纤维素醚基与三乙胺的接枝反应,提高改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附效率。当二乙烯三胺用量大于1 mL时,改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附效率下降,这是因为随着交联剂用量的增加,参与反应的环氧化纤维素的活性位点不足,胺化反应逐渐趋于平衡。

2.2 反应温度对改性玉米秸秆吸附效率的影响

温度是控制化学反应速率和方向的重要因素,将季胺基

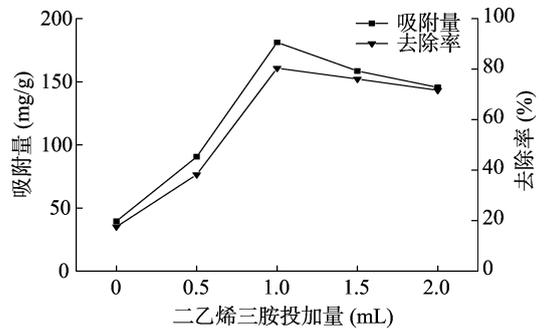


图1 二乙烯三胺加量对改性玉米秸秆吸附效率的影响

团接枝到纤维素醚上必然受到温度的影响,从而影响改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附效率。在交联剂用量1 mL,反应时间2 h条件下,考察不同接枝反应温度条件下改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附效率(图2)。当反应温度为100℃时,改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附量为174.4 mg/g,对Cr⁶⁺去除率达99.7%,超过100℃时改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附效率有明显下降趋势。

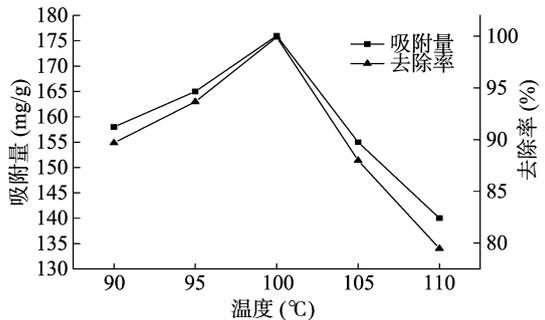


图2 反应温度对改性玉米秸秆吸附效率的影响

2.3 反应时间对改性玉米秸秆吸附效率的影响

在交联剂用量为1 mL,接枝反应温度100℃的条件下,研究不同接枝反应时间改性玉米秸秆对Cr⁶⁺吸附效率的影响(图3)。由图3可知,接枝反应时间60 ~ 120 min时,改性玉米秸秆对Cr⁶⁺吸附量从141.6 mg/g增加到181.4 mg/g,其对Cr⁶⁺的去除率从80.84%增加到90.64%;当接枝反应时间超过120 min后,改性玉米秸秆对Cr⁶⁺的吸附效率基本保持不变,接枝共聚反应趋于平衡。

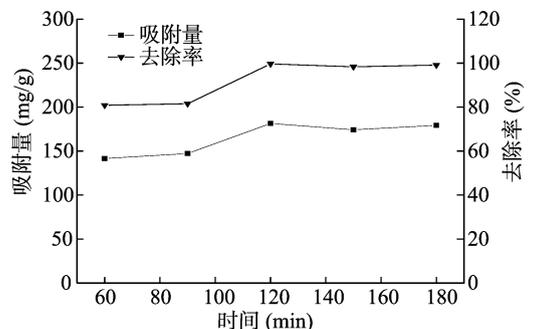


图3 反应时间对改性玉米秸秆吸附效率的影响

2.4 改性玉米秸秆制备工艺参数优化

Box - Behnken 试验方案及响应值见表2,回归方程的各项分析见表3。拟合方程为: $Y = -4\ 055.38 + 198.384 +$

304.38B + 75.23C - 4.00AB - 0.38AC - 1.58BC - 61.75A² - 31.75B² - 0.35C²。由回归方程的方差分析结果可知,模型显著水平远小于0.05,回归模型高度显著。一次项A、C显著,交互项仅BC显著,二次项显著。表明3个因素对改性玉米

表2 Box - Behnken 试验设计与结果

试验号	交联剂用量 A(mL)	接枝反应时间 B(h)	接枝反应温度 C(°C)	Cr ⁶⁺ 吸附量 (mg/g)
1	-1	0	1	45
2	1	0	-1	118
3	1	0	1	107
4	0	-1	1	121
5	0	0	0	175
6	0	1	-1	126
7	-1	-1	0	40
8	1	-1	0	96
9	0	-1	-1	58
10	1	1	0	115
11	0	1	1	126
12	0	0	0	176
13	-1	0	-1	41
14	0	0	0	177
15	0	0	0	174
16	-1	1	0	75
17	0	0	0	174

秸秆吸附效率的影响大小顺序依次为交联剂用量、接枝反应温度、接枝反应时间。

表3 回归方程的方差分析

变异来源	均方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	38 664.78	9	4 296.09	33.61	< 0.000 1
A	6 903.00	1	6 903.13	54.01	0.000 2
B	2 016.13	1	2 016.13	15.77	0.123 4
C	392.00	1	392.00	3.07	0.005 4
AB	64.00	1	64.00	0.50	0.502 1
AC	56.25	1	56.25	0.44	0.528 3
BC	992.25	1	992.25	7.76	0.027 1
A ²	16 055.00	1	16 055.00	125.60	< 0.000 1
B ²	4 244.47	1	4 244.47	33.21	0.000 7
C ²	5 306.32	1	5 306.32	41.51	0.000 4
残差	894.75	7	127.82		
失拟项	888.75	3	296.25	197.50	< 0.000 1
纯误差	6.00	4	1.50		
总和	39 559.53	16			

注:P<0.05,差异显著;P<0.01,差异极显著。

通过回归方程的响应面曲线图(图4)对模型方程进行典型性分析,结果表明该模型有最大稳定点,即交联剂用量1.25 mL、接枝反应温度101.5 °C、接枝反应时间2.15 h,改性玉米秸秆对Cr⁶⁺吸附量预测值为175.00 mg/g。

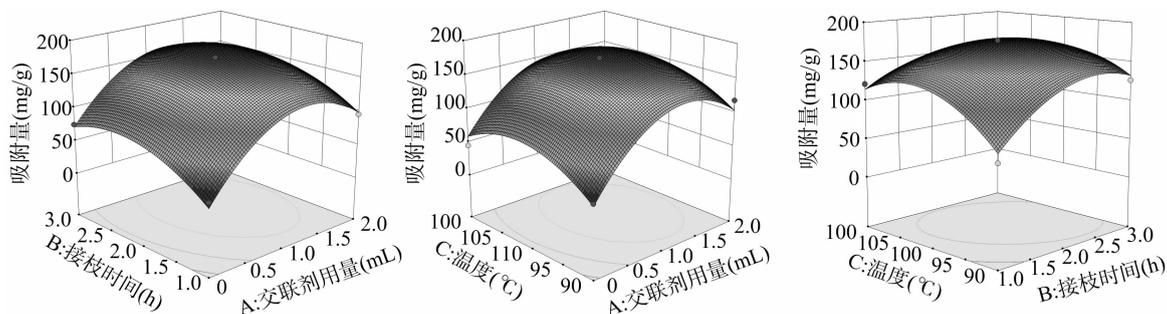


图4 各因素交互作用改性玉米秸秆对Cr⁶⁺吸附效率影响的响应面图

2.5 改性玉米秸秆吸附效率验证试验

在优化工艺参数为交联剂二乙烯三胺用量1.25 mL、接枝反应温度101.5 °C、接枝反应时间2.15 h的条件下,对玉米秸秆原料进行4批次玉米秸秆改性验证试验,试验结果见表4,改性玉米秸秆平均吸附量为176.1 mg/g,验证试验结果与预测值很接近,说明回归方程能够比较真实地反映各因素对改性玉米秸秆吸附效率的影响。

表4 改性玉米秸秆吸附效率验证试验

试验批次	Cr ⁶⁺ 吸附量(mg/g)
1	176.5
2	175.7
3	176.3
4	175.9
平均	176.1

2.6 改性玉米秸秆吸附效率的分析

对于浓度为100 mg/L的Cr⁶⁺废水,在改性玉米秸秆吸附剂加量为0.03 g、吸附时间2 h、pH值为2的条件下,比较改

性玉米秸秆的吸附效率(表5)。玉米秸秆原料对Cr⁶⁺吸附量为11.36 mg/g,对Cr⁶⁺的去除率为6.44%。改性玉米秸秆对Cr⁶⁺吸附量约为176.5 mg/g,对Cr⁶⁺的去除率为99.9%。揭示经改性的玉米秸秆,对Cr⁶⁺的吸附量和去除率提高了约15倍,大幅度提高了玉米秸秆的吸附性能。

表5 玉米秸秆原料与改性玉米秸秆吸附性能比较

试验材料	Cr ⁶⁺ 吸附量 (mg/g)	Cr ⁶⁺ 去除率 (%)
玉米秸秆原料	11.36	6.44
改性玉米秸秆	176.5	99.9

2.7 改性玉米秸秆表征分析

2.7.1 FT-IR 分析 通过FT-IR对改性玉米秸秆进行分析(图5)。3 434 cm⁻¹处为—OH和—NH的伸缩振动峰,吸收峰强度较大,说明相对含量较高。在607、2 920 cm⁻¹处出现C—H伸缩振动吸收峰,在1 350 cm⁻¹出现C—N官能团伸缩振动峰,在1 049、1 654 cm⁻¹处出现胺基N—H官能团的伸缩振动峰,且在1 049 cm⁻¹处吸收峰强度较大,可能是由接枝

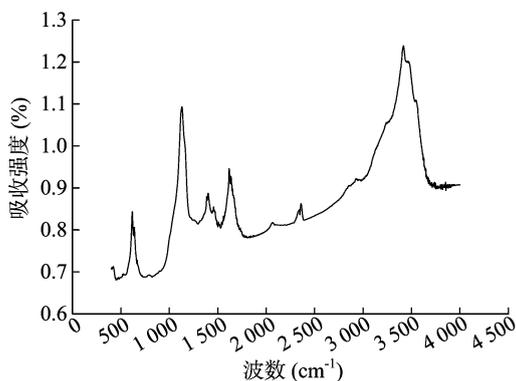


图5 改性玉米秸秆 FT-IR 图

到玉米秸秆上的胺基引起的。

2.7.2 热重分析 在改性玉米秸秆 TG 曲线中(图 6), a 和 b 分别代表改性玉米秸秆的 TG 曲线和改性玉米秸秆 TG 一次微分后(derivative thermogravimetric analysis, DTG)曲线。结果表明改性玉米秸秆的热解是复杂过程。改性玉米秸秆热解范围广,经历不同的质量损失阶段。从初始温度到 200 °C 的质量损失,主要是吸附水分的蒸发。200 ~ 400 °C 分解速率较大且发生明显质量损失,主要是纤维素与半纤维大量分解。400 °C 开始为木质素发生分解,高于 500 °C 基本为玉米秸秆的碳化过程。热重分析表明改性玉米秸秆中的部分官能团形成了交联结构,具有较高的热稳定性。

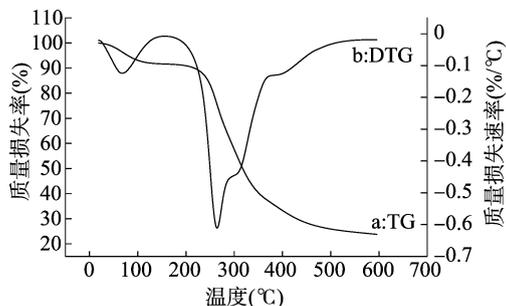


图6 改性玉米秸秆 TG 图

2.7.3 比表面积分析 采用比表面积分析仪对改性玉米秸秆比表面积进行分析(表 6),结果说明,改性玉米秸秆的比表面积(BET)以及孔容、孔径与玉米秸秆原料相比发生相应了变化。改性玉米秸秆外表面积约为玉米秸秆原料的 5 倍,内表面积约为玉米秸秆的 1/22。表明在玉米秸秆化学改性过程中有效的增加物理吸附的表面积,部分进入纤维素微孔使内表面积减小。

表 6 改性玉米秸秆比表面积分析

样品名称	外表面积 (m ² /g)	内表面积 (m ² /g)
玉米秸秆原料	0.105 7	1.112 2
改性玉米秸秆	0.527 4	0.049 8

3 结论

玉米秸秆纤维素具有良好的亲水性和多孔性结构,经化学改性-接枝共聚反应在其活泼羟基上引入季胺基团,既保留秸秆纤维素固有的优点不被破坏的同时又赋予秸秆纤维素

新的性能和用途。改性玉米秸秆工艺过程关键为交联剂二乙烯三胺用量、接枝反应时间和温度的协同作用,通过 Box - Behnken 试验得到改性优化条件为交联剂用量 1.25 mL、接枝反应温度 101 °C、接枝反应时间 2.15 h。在此优化工艺条件下改性玉米秸秆对 Cr⁶⁺ 吸附量为 176.5 mg/g,去除率为 99.9%,其吸附效率与改性前相比约提高 15 倍。

改性玉米秸秆分析表明,改性玉米秸秆纤维素的羟基活性位点引入大量的胺基基团,部分官能团形成了交联结构,具有较高的热稳定性。比表面积分析表明,改性玉米秸秆的比表面积有所增加,物理吸附能力有所提高。吸附效率比较试验表明改性玉米秸秆对 Cr⁶⁺ 的吸附效率显著,表明玉米秸秆经改性处理后,接枝季胺基团对 Cr⁶⁺ 的吸附选择性强、化学吸附位点增多。

改性玉米秸秆吸附剂既具有活性炭的吸附能力又具有特殊的吸附选择性,比离子交换树脂价格低且可循环利用。充分利用秸秆纤维素等这类地球上最丰富的可再生资源,进一步开发新型的纤维素类衍生物吸附剂并扩大其应用范围,将成为生物吸附剂的重点研究发展方向,提高玉米秸秆的附加值,为玉米秸秆资源化利用提供重要途径。

参考文献:

- [1] Gatto N M, Kelsh M A, Mai D H, et al. Occupational exposure to hexavalent chromium and cancers of the gastrointestinal tract; a meta-analysis[J]. *Cancer Epidemiology*, 2010, 34(4): 388 - 399.
- [2] Nickens K P, Patierno S R, Ceryak S. Chromium genotoxicity: a double-edged sword[J]. *Chemico - Biological Interactions*, 2010, 188(2): 276 - 288.
- [3] 杨 阳, 许 群. 六价铬污染与健康损害研究进展[J]. *基础医学与临床*, 2012, 32(8): 974 - 978.
- [4] Demirbas A J. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials; a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2/3): 220 - 229.
- [5] Suksabye P, Thiravetyan P. Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith[J]. *Journal of Environmental Management*, 2002, 102(10): 1 - 8.
- [6] Chen S H, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 909 - 917.
- [7] Mirbagheri S A, Hosseini S N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse[J]. *Desalination*, 2005, 171(1): 85 - 93.
- [8] 李 静, 岳艳艳, 李 倩, 等. 阳离子聚合物改性膨润土对六价铬的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1738 - 1743.
- [9] 卢会霞, 王建友, 傅学超. EDI 过程处理低浓度重金属离子废水的研究[J]. *天津工业大学学报*, 2008, 27(3): 15 - 18.
- [10] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. *水处理技术*, 2010, 36(6): 17 - 21.
- [11] 蓝 静, 刘敬勇, 黄曼雯, 等. 吸附剂的制备及其改性技术研究进展[J]. *安徽农学通报*, 2011, 17(16): 189.
- [12] 杨 杨, 康 燕, 蔡志楠, 等. 纤维素接枝反应的研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2009, 17(3): 53 - 58.
- [13] Orlando U S, Baes A U, Nishijima W. A new procedure to produce

唐玉邦, 虞利俊, 裴勤, 等. 丘陵土壤施用有机复合保水树脂后的物理性状变化[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(9): 476-478.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.09.133

丘陵土壤施用有机复合保水树脂后的物理性状变化

唐玉邦¹, 虞利俊¹, 裴勤¹, 徐磊¹, 罗佳², 范如芹², 王东升³

(1. 江苏省农业科学院农业设施与装备研究所, 江苏南京 210014; 2. 江苏省农业科学院资源与环境研究所, 江苏南京 210014;

3. 南京市蔬菜研究所, 江苏南京 210042)

摘要:以江苏省丘陵荒坡地土壤为对象, 利用农业养殖废弃物发酵熟化的有机肥与保水树脂类材料进行复配, 研究施用后对土壤理化性状的影响并进行相关分析, 以期降低丘陵坡地雨季地表径流造成的肥水损失、增加土壤蓄水能力、改善土壤物理性状提供科学数据。通过测定试验土壤的紧实度、总孔隙度和通气孔隙度等物理指标, 分析供试土壤这些物理指标的变化趋势, 明确有机复合保水树脂的施用对改善土壤物理状况的作用。研究结果显示, 有机复合保水树脂不同配合比例对丘陵土壤的物料性状有着不同的影响, 土壤孔隙度随保水树脂用量的增加而增加, 对照组的土壤总孔隙度从 S_0 处理的 43.47% 升至 $S_{0.6}$ 处理的 61.68%; 土壤容重可从 S_0 处理的 1.40 g/cm^3 降至 $S_{0.6}$ 处理的 0.96 g/cm^3 , 配合施用可减少这种差异使土壤物理性状趋于稳定; 土壤紧实度稳定在 $20 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ 之间。得出结论: 保水剂和有机物料配合施用可改善丘陵荒坡地土壤的物理性状, 可参照趋势变化走势, 结合土壤肥力、作物种类、灌溉条件控制有机物料的用量比例, 以满足作物生长对水肥的需求。

关键词:有机复合树脂; 土壤紧实度; 土壤容重; 孔隙度; 丘陵土壤

中图分类号: S157 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)09-0476-03

江苏省丘陵坡地分布广泛, 除泰州、南通和盐城外, 全省其他市都有丘陵山区, 地势落差大, 土壤结构及其透水性、保水性差, 土薄缺水, 植被覆盖率低^[1-2]。雨季降水绝大部分因径流等流失或被蒸发, 渗入到土壤中的水分很少, 植物可利用的就更有限了^[3]。雨后天在阳光辐射作用下, 表土很快呈现干旱现象, 对植物的生长发育极为不利。因此, 丘陵地区荒坡地的生态问题首先是要控制水土流失, 增加雨水入渗率, 提高土壤肥力和改善土壤理化结构等。

目前, 国内关于利用保水剂改善土壤水分状况的报道多集中在沙质土壤, 在农田抗旱保水、作物保苗增产等方面展现出广阔的发展前景^[4-7]。另有报道指出, 吸水材料在保水保肥的同时改善土壤内部结构, 增加团粒数, 降低沙质土壤雨后板结度, 提高透气性能^[8]。然而目前就江苏地区丘陵坡地黄棕壤利用吸水保水材料改善土壤物理状况的报道较少。

本研究综合考虑丘陵坡地肥水流失的因素, 利用农用废弃物为主的有机物料与淀粉基丙烯酸系吸水材料复配, 根据荒地的环境条件和土壤肥力情况, 采用深耕混合实现土肥交融, 跟踪测定土壤紧实度、总孔隙度和通气孔隙度等物理指标, 分析供试土壤中以上各物理指标的变化趋势, 以期明确有机复合保水树脂的施用对改善土壤物理状况的作用, 为综合改良丘陵荒坡地土壤理化性状提供数据支持, 达到提高作物产量的目的。

1 材料与方

1.1 试验材料

供试土壤取自江苏省南京市周边丘陵荒坡地, 土壤自然风干去除石子、根茎等杂物后过筛备用。土壤基本理化性状: 总氮含量 661.76 mg/kg , 总磷含量 227.33 mg/kg , 速效氮含量 85.87 mg/kg , 速效磷含量 5.97 mg/kg , 速效钾含量 22.5 mg/kg , 有机质含量 8.59 g/kg , 容重 1.40 mg/kg 。试验用保水材料为江苏省农业科学院自主合成的淀粉基丙烯酸系高吸水树脂(SAP), 粒度 $30 \sim 40$ 目, 对去离子水及几种溶液的吸水倍率(质量分数, g/g)见表1。

收稿日期: 2016-06-03

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(14)2099]。

作者简介: 唐玉邦(1959—), 男, 上海人, 研究员, 从事设施种植环境监控研发工作。E-mail: tangyubang_007@sina.com。

lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(3): 195-198.

[14] Ding Y, Jing D B, Gong H L, et al. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 20-25.

[15] Jacques R A, Lima E C, Dias S L P, et al. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(1): 193-198.

[16] 张继义, 梁丽萍, 蒲丽君, 等. 小麦秸秆对 Cr(VI) 的吸附特性及

动力、热力学分析[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(12): 1546-1552.

[17] 李荣华, 张增强, 孟昭福, 等. 玉米秸秆对 Cr(VI) 的生物吸附及热力学特征研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(7): 1434-1441.

[18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 346-349.

[19] 陈育翔. 二苯碳酰二肼分光光度法测定电镀废水中六价铬的改进研究[J]. *化学工程与装备*, 2008(6): 109-111.

[20] 余先纯, 孙德林. 响应面法优化固体酸水解玉米秸秆制备乙酰丙酸的研究[J]. *湖北农业科学*, 2010, 49(10): 2517-2520.