

李万涛,霍培书,李会侠,等. 高分子材料对腐殖酸水溶效应的影响[J]. 江苏农业科学,2017,45(12):224-227.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.12.057

# 高分子材料对腐殖酸水溶效应的影响

李万涛<sup>1</sup>, 霍培书<sup>2</sup>, 李会侠<sup>1</sup>, 樊 华<sup>1</sup>, 王开勇<sup>1</sup>

(1. 石河子大学农学院, 新疆石河子 832000; 2. 中建水务环保有限公司, 北京 100195)

**摘要:**矿物型腐殖酸用于速效肥、液体肥等诸多农业生产时,其水溶性至关重要。通过筛选高分子材料试验,运用两因素二次饱和 D-最优设计,分析其促进腐殖酸溶解的效果。研究表明,三聚磷酸钠(STPP)、羧甲基纤维素(CMC)、三聚氰胺甲醛树脂(MF)3种材料可显著增加腐殖酸的溶解量,溶解效应最好的是 STPP,其次是 MF,再次是 CMC。其他材料溶解腐殖酸的效果不佳。单效应和交互效应的分析进一步表明,CMC 在 -0.131 5 水平下,HA 各添加水平的溶解量均有所增大;STPP 在各水平下,HA 各添加水平溶解量增加趋势较快;MF 在 1 水平下,HA 各添加水平溶解量均显著正向线性增加。

**关键词:**腐殖酸;高分子材料;水溶效应

**中图分类号:** S153.6<sup>+</sup>22 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)12-0224-04

腐殖酸(HA)是堆肥过程中生成的最具代表性的次生产物<sup>[1]</sup>,是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机物质,是一种优良的有机肥料<sup>[2]</sup>,且类型众多,资源丰富。腐殖酸溶于水后,属于有机-无机非均相胶体分散系统,除稀的腐殖酸钾(钠)、腐殖酸尿素之类的溶液外,多数腐殖酸类液体肥料(HA-F)溶解度不好<sup>[3-4]</sup>,或不是真溶液,为多相混合体系(真溶液、溶胶、悬浮体、粗分散体系),在水中容易表现为聚结和沉降不稳定性<sup>[4-5]</sup>。而 HA-F 要求相对均质稳定和易于流动,这增加了其生产与使用的难度。通过对原有基团或桥键的转化、裂解和激活(包括水解、氧化、解离等),增加 HA

含氧官能团的数量及其活性,是 HA 类物质活化机制的两大类型之一<sup>[6]</sup>。活化的目的是提高 HA 的溶解性,溶解性的大小一方面取决于物质本身的性质,一方面也与外界的环境(温度、pH 值、压强等)有关,在实际农业生产中,外界环境条件是相对稳定的,要提高 HA 的溶解性,只能从 HA 本身入手。

随着滴灌技术在新疆大面积应用<sup>[7-8]</sup>,随水滴肥的施肥方式使溶解性低的 HA-F 难以适应农业生产需求,因此,提高 HA-F 的溶解性,是实现其在农业领域推广应用的一项重要举措。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

试验所用腐殖酸为市场上常见的瓶装分析纯腐殖酸(HA)。

供试高分子材料有聚丙烯酸类 3 种,分别是聚丙烯酸(PAAS)、阴离子型聚丙烯酸钠盐(P-19)、碱溶胀聚丙烯酸乳液类增稠剂(T-117);木质纤维素类 3 种:木质素磺酸盐(LN)、丙烷葡聚糖 S-200、羧甲基纤维素(CMC);磺酸类 2 种:三聚氰胺甲醛树脂(MF)、直链烷基苯磺酸钠(LAS);无机

收稿日期:2016-03-05

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2014BAC14B030-2);国家自然科学基金(编号:31560169);国际科技合作项目(编号:2011DFA93140、2015DFA11660);石河子大学高层次人才基金(编号:RCZX201314);公益性行业(农业)科研专项(编号:201503120)。

作者简介:李万涛(1992—),男,河南人,硕士研究生,主要从事土壤环境与生态安全研究。E-mail:1078957657@qq.com。

通信作者:王开勇,博士,副教授,主要从事土壤环境与生态安全研究。E-mail:wky20@163.com。

布特点及关系分析[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2007,33(3):290-297.

[11]肖汉乾,罗建新,王国宝,等. 湖南省植烟土壤养分丰缺状况的分析[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2003,29(2):150-153.

[12]李良勇,谢鹏飞,刘 峰,等. 湖南浏阳烟区气候土壤因素和烟叶质量特点[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2006,32(5):497-501.

[13]王树会,邵 岩,李天福,等. 云南植烟土壤有机质与氮含量的研究[J]. 中国土壤与肥料,2006(5):18-20,27.

[14]张春华,张正杨,刘国顺,等. 植烟土壤有效态微量元素空间变异特征[J]. 土壤,2010,42(1):20-25.

[15]连 纲,郭旭东,傅伯杰,等. 黄土高原县域土壤养分空间变异

特征及预测——以陕西省横山县为例[J]. 土壤学报,2008,45(4):577-584.

[16]庞 凤,李廷轩,王永东,等. 县域农田土壤铜、锌、铬含量空间变异特征及其影响因子分析[J]. 中国农业科学,2010,43(4):737-743.

[17]Hernandez-Stefanoni J L, Ponce-Hernandez R. Mapping the spatial variability of plant diversity in a tropical forest: comparison of spatial interpolation methods [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006,117(1/2/3):307-334.

[18]吴秀芹,张洪岩,李瑞改,等. ArcGIS9 地理信息系统应用与实践:下册[M]. 北京:清华大学出版社,2012:463-517.

[19]郝黎仁,攀 元,郝哲欧. SPSS 实用统计分析[M]. 北京:中国水利水电出版社,2003:110-135.

聚合物类 2 种:三聚磷酸钠(STPP)、聚合氯化铝(PAC)。各高分子材料的主要性质及浓度配比见表 1。

1.2 试验设计

首先筛选出对 HA 水容量有效的高分子材料,然后对这些高分子材料进行最优设计试验,分析高分子材料与腐殖酸溶解的关系,得出高分子材料的最佳添加量。

1.2.1 与腐殖酸作用的高分子材料筛选试验 根据高分子物料的浓度配比,高分子材料中液态高分子材料因溶于水可忽略其质量,固态高分子材料质量为  $m_1$ ,HA 的添加量  $m_2$  为 0.500 0 g,蒸馏水 100 mL。每个处理重复 3 次,并以仅添加腐殖酸的处理为对照组(CK)。通过比较各处理得出 HA 平均溶解量,筛选出明显有作用于 HA 水容量的高分子物料。

表 1 有机物主要性质

聚合物类型	种类	pH 值	黏度 (mPa·s)	分子量	总含固量 (%)	是否溶于水	产品粒度	浓度配比 (%)
聚丙烯酸	P-19	6.0~8.0	>40		40±2	溶	浅黄色黏稠液体	0.10
	T-117	2.0~4.0	<50		20±2	溶	白色乳液	0.10
	PAAS	8.0~9.0	2 000~2 500	$3 \times 10^7$	>8	胶体	白色粉末	0.10
木质纤维素	CMC	6.5~8.5				胶状	乳白色纤维状粉末	0.02
	LN	5.5		$800 \times 10^5$		溶	咖啡色粉末	0.05
	S-200	5~8	2 500~400			溶	浅白色粉末	0.10
磺酸	MF	7~9			≤0.05	易溶	棕色粉末	0.05
	LAS	弱酸		326.49	≤4	溶	棕色黏稠液体	0.10
无机聚合物	STPP	弱碱		367.86		易溶	白色粉末	0.02
	PAC	碱性		133.35		易溶	淡黄色颗粒或片状固体	0.10

表 2 试验设计矩阵

水平	1	2	3	4	5	6
$x_1$	-1.000 0	1.000 0	-1.000 0	-0.131 5	1.000 0	0.394 4
$x_i$	-1.000 0	-1.000 0	1.000 0	-0.131 5	0.394 4	1.000 0

2 结果与分析

2.1 高分子材料对腐殖酸的溶解量影响

高分子材料溶解腐殖酸的效果见图 1。不同高分子材料对腐殖酸的溶解量影响显著。与 CK 相比,STPP、MF、CMC 3 种材料对腐殖酸的溶解量影响显著,分别增加了 56.1%、26.7%、10.5%,其他材料对腐殖酸的溶解量没有明显促进作用。

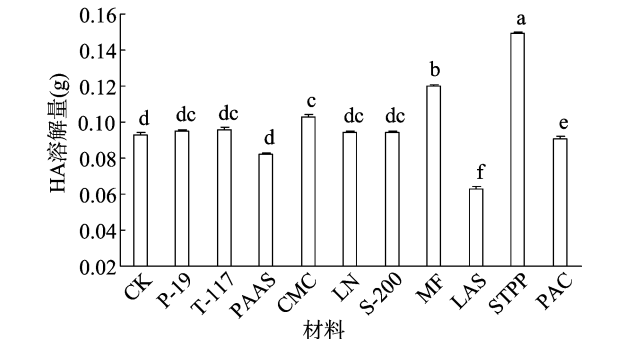


图1 高分子材料溶解腐殖酸的效果

2.2 高分子材料最佳添加量分析

2.2.1 最优设计处理结果 根据试验结果,运用两因素二次回归饱和 D-最优设计分别对 CMC、STPP、MF 与 HA 设计试

1.2.2 高分子材料最佳添加量试验 实施两因素二次回归饱和 D-最优设计方案。此方案中的两因素分别为 HA( $x_1$ )和试验一中筛选出的高分子物料  $x_i$ ( $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ ……),应变量为 HA 在水中的溶解量。每个处理重复 3 次,得出数据后建立回归方程并作分析。两因素二次回归饱和 D-最优设计的试验设计矩阵编码见表 2。

1.3 测定方法

试验中不溶物质量  $m_3$  的测定方法以中华人民共和国农业行业标准 NY/T1993—2010 水溶肥料水不溶物含量测定中的重量法为准。HA 的溶解量  $m$  等于固态高分子材料质量  $m_1$  与 HA 添加量  $m_2$  之和减去不溶物质量  $m_3$ ,单位为 g。

验,得出 HA 溶解量结果见表 3。

表 3 不同处理腐殖酸的溶解量

处理	HA 溶解量(g)		
	CMC( $x_2$ )	STPP( $x_3$ )	MF( $x_4$ )
1	0.000 0±0.000	0.000 0±0.000	0.000 0±0.000
2	0.617 0±0.010	0.602 0±0.000	0.590 5±0.009
3	0.289 0±0.003	0.196 5±0.001	0.991 0±0.003
4	1.365 5±0.046	0.356 0±0.006	0.715 5±0.016
5	0.923 5±0.129	0.567 5±0.056	1.304 5±0.001
6	0.713 5±0.008	0.458 0±0.014	1.403 0±0.001

2.2.2 回归模型的建立与优化 根据表 3 结果,运用计算机分别建立 CMC、STPP、MF 对 HA 溶解量的目标回归模型。

$$y_{\text{CMC}} = 1.407\ 5 + 0.159\ 2x_1 - 0.004\ 8x_2 - 0.149\ 3x_1x_2 - 0.486\ 4x_1^2 - 0.617\ 4x_2^2 (P < 0.01);$$
 (1)

$$y_{\text{STPP}} = 0.392\ 7 + 0.232\ 5x_1 + 0.029\ 8x_3 - 0.068\ 5x_1x_3 - 0.038\ 9x_1^2 - 0.023\ 1x_3^2 (P < 0.01);$$
 (2)

$$y_{\text{MF}} = 0.819\ 9 + 0.295x_1 + 0.495\ 2x_4 - 0.000\ 3x_1x_4 - 0.001\ 2x_1^2 - 0.028\ 2x_4^2 (P < 0.01)。$$
 (3)

对模型(1)、(2)、(3)进行解析,模型(1)中的  $x_2$  未达到显著水平,模型(2)中的二次项未达到显著水平,模型(3)中的交互项未达到显著水平,进行优化后,分别获得预测分析的最优回归方程:

$$y_{\text{CMC}} = 1.407\ 5 + 0.159\ 2x_1 - 0.149\ 3x_1x_2 - 0.486\ 4x_1^2 - 0.617\ 4x_2^2;$$
 (4)

$$y_{\text{STPP}} = 0.392\ 7 + 0.232\ 5x_1 + 0.029\ 8x_3 - 0.068\ 5x_1x_3;$$
 (5)

$$y_{MF} = 0.8199 + 0.295x_1 + 0.4952x_4 - 0.0282x_4^2 \quad (6)$$

从方程(4)、(5)、(6)可知,3种材料对腐殖酸的溶解效应不同,需要进一步分析。

### 2.3 单效应分析

**2.3.1 HA 与 CMC 的溶解量单效应分析** 根据最优回归方程,采用降维法固定一个因子取 0 水平就可以得到另一个因子与溶解量的关系。据模型(4)预测单因子对 HA 溶解量影响的方程为:

$$y_{HA} = 1.4075 + 0.1592x_1 - 0.4864x_1^2; \quad (7)$$

$$y_{CMC} = 1.4075 - 0.6174x_2^2 \quad (8)$$

据公式(7)、公式(8)作图 2,并令一阶导数为零,得  $x_1 = 0.1637$ ,说明在同等水容积中,HA 的施用量有一个最优值,在这个值下,HA 的溶解性最好。从图 2 可以看出,CMC 材料在  $-1 \sim -0.1315$  水平略微增加了 HA 的溶解量,但大于该水平后,HA 溶解量显著降低。

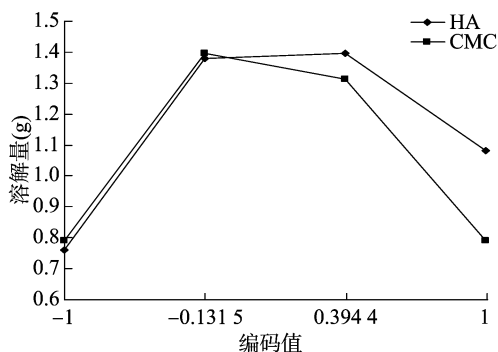


图2 HA 与 CMC 的单效应

**2.3.2 HA 与 STPP 的溶解量单效应分析** 据模型(5)预测单因子对 HA 溶解量影响的方程为:

$$y_{HA} = 0.3927 + 0.2325x_1; \quad (9)$$

$$y_{STPP} = 0.3927 + 0.0298x_3 \quad (10)$$

据公式(9)、公式(10)作图 3,从  $-1 \sim 1$  水平,随 HA 的添加,其溶解量变化不大,但随 STPP 的添加,HA 在水中的溶解量呈直线正相关。但在实际生活生产中,无限添加 STPP 是很不现实的,需要依据 pH 值和产品应用的效果进一步确定最佳添加量。从试验中确实可以明显地看出,加入 STPP 后,HA 的溶解量有所增加,这可能与 STPP 本身的性质有关。STPP 属于弱碱性物质,而 HA 在碱性环境中更易解离。同时试验过程中,STPP 的分散力会受含量、成分、水解程度的影响而发生变化<sup>[9]</sup>。

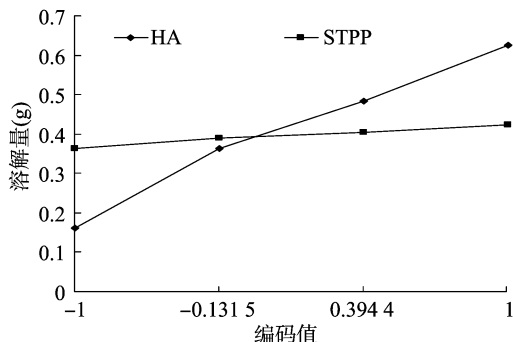


图3 HA 与 STPP 溶解量单效应

**2.3.3 HA 与 MF 溶解量单效应分析** 据模型(6)预测单因子对 HA 溶解量影响的方程为:

$$y_{HA} = 0.8199 + 0.295x_1; \quad (11)$$

$$y_{MF} = 0.8199 + 0.4952x_4 - 0.0282x_4^2 \quad (12)$$

据公式(11)、公式(12)作图 4,令公式(12)式一阶导数为零,得  $x_4 = 8.7801$ ,说明在同等水容积中,MF 的施用量有一个最优值,在这个值下,MF 的溶解性最好。同时从图 4 可以看出,在  $-0.1315 \sim 1$  水平,MF 在水中的溶解性要优于 HA。HA 溶解量受到 MF 溶解量影响,随着 MF 的用量增加,HA 的溶解量也随之增加。

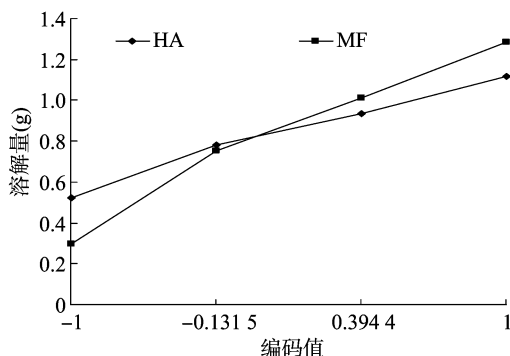


图4 HA 与 MF 溶解量单效应

### 2.4 交互效应分析

**2.4.1 CMC 与 HA 溶解量交互效应** 据最优方程(4)得出 CMC 与 HA 溶解量大小的交互效应关系见图 5、图 6。二者相互影响的变化趋势基本一致,由  $-1 \sim 1$  水平,溶解量先增大后减小。从图 5 可以看出,CMC 在  $-0.1315$  水平下,HA 各添加水平溶解量均大于 CMC 其他各水平,且在该水平下,随 HA 添加量增加,溶解量先增大后减小,在  $0.3944$  水平下达到最大值,在  $-1$  水平下,溶解量较小。从图 6 可以看出,HA 在  $-0.1315$  或  $0.3944$  水平下,CMC 各添加水平溶解量均大于 HA 其他水平,且在该水平下,随 CMC 添加量增加,溶解量先增大后减小,在  $-0.1315$  水平下达到最大值,在  $-1$  水平下,溶解量最小。

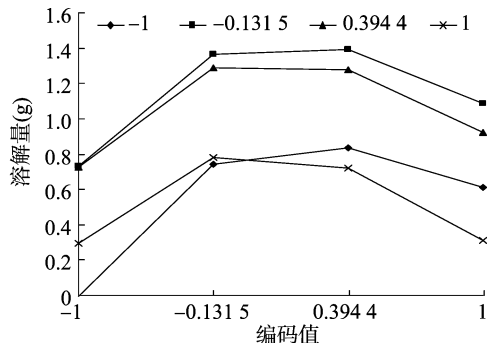


图5 添加 HA 对 CMC 溶解量的交互效应

**2.4.2 STPP 与 HA 溶解量交互效应** 据最优方程(5)得出 STPP 与 HA 溶解量的交互效应关系见图 7、图 8。图 7 结果表明,STPP 与 HA 有相互促进的效果,在 STPP 的各添加水平 STPP 溶解量均随 HA 添加水平增加而增大。图 8 结果表明,在 STPP 各水平下,HA 添加水平溶解量变化趋势不同,在  $-1$  和  $-0.1315$  水平下,随 STPP 添加量增加 HA 溶解量增大;在

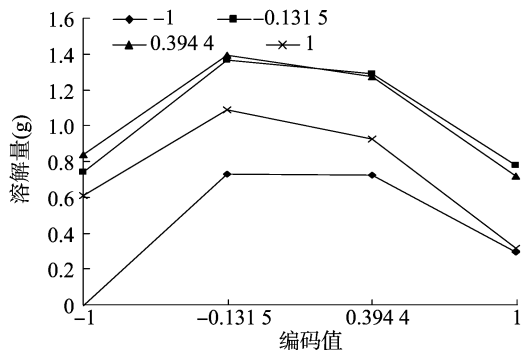


图6 添加 CMC 对 HA 溶解量的交互效应

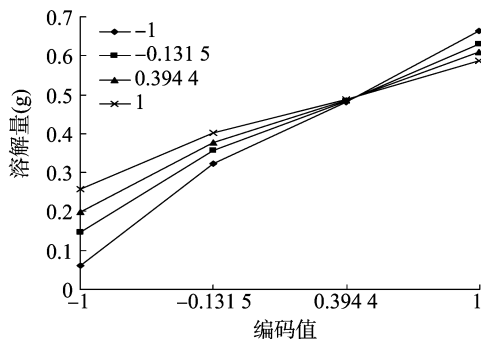


图7 添加 HA 对 STPP 溶解量的交互效应

0.394 4 水平下,随 STPP 添加量增加溶解量变化不大;在 1 水平下,随 STPP 添加量增加 HA 溶解量反而减小。

2.4.3 MF 与 HA 溶解量交互效应 根据最优方程(6)得出 MF 与 HA 溶解量大小的交互效应关系见图 9、图 10。二者相互影响的变化趋势基本一致,由 -1 ~ 1 水平,溶解量逐渐增

大。从图 9 可以看出, MF 在 1 水平下, HA 各添加水平溶解量均大于 MF 其他各水平,且在该水平下,随 HA 添加量增加,溶解量逐渐增加;在 -1 水平下,溶解量最小。从图 10 可以看出, HA 在 1 水平下, MF 各添加水平溶解量均大于 HA 其他添加水平,且在该水平下,随 MF 添加量增加,溶解量逐渐增加,在 -1 水平下,溶解量最小。

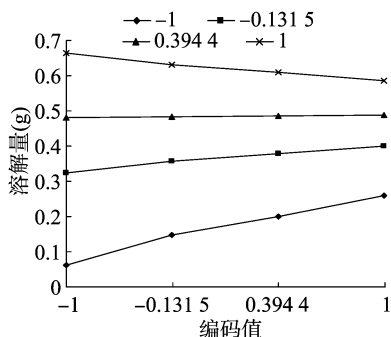


图8 添加 STPP 对 HA 溶解量的交互效应

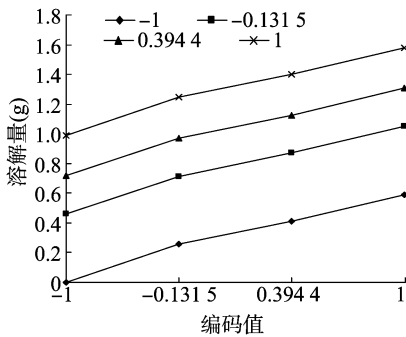


图9 添加 HA 对 MF 溶解量的交互效应

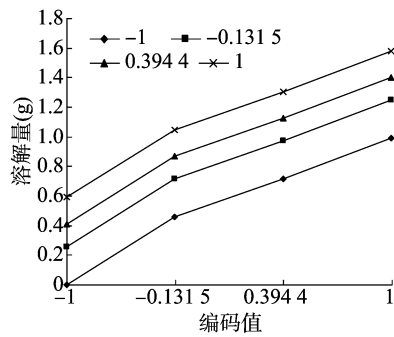


图10 添加 MF 对 HA 溶解量的交互效应

### 3 结论与讨论

STPP、MF、CMC 3 种材料可显著增加腐殖酸的溶解量,溶解效应最好的是 STPP,其次是 MF,再次是 CMC。其他材料溶解腐殖酸的效果不佳。LAS、PAAS、PAC 3 种材料不能提高 HA 的溶解量。其中 PAAS 和 PAC 同属于无机聚合物类,这类物质与 HA 反应主要是通过引入新的功能团直接提高 HA 的活性。LAS 是磺酸基类的一种,通过取代 HA 上的芳香 H 或脂肪 H 增加 HA 的活化能,与同样是磺酸基物料的 MF 相比, LAS 的作用微乎其微,甚至由于它本身的黏稠性质,使得 HA 难以与水接触,平均溶解量远远小于对照组。木质纤维素类的 3 种物质(LN、S-200、CMC)或均可提高 HA 的溶解量,尤其是 CMC 作用明显。

从单效应和交互效应分析可知, CMC 在 -0.1315 水平下, HA 各添加水平溶解量均有所增大; STPP 在 -1 水平下, HA 各添加水平均显著增加,且增加趋势最大。 MF 在 1 水平下, HA 各添加水平均显著正向线性增加。此 3 种材料促进 HA 溶解的效应, CMC 溶解效果最差,其溶解效应可能是由于 CMC 所带羧基功能团作用所致; MF 对于 HA 具有明显随添加量增加交互促溶作用,其最大添加量有待进一步分析; STPP 对于 HA 有明显的促溶效果,添加 STPP 大大增加了 HA 的溶解性,但其最大添加量还有待进一步分析。

### 参考文献:

- [1] 唐景春, 孙青, 王如刚, 等. 堆肥过程中腐殖酸的生成演化及应用研究进展[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(5): 73-77, 88.
- [2] 牛育华, 李仲谨, 郝明德, 等. 腐殖酸的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(11): 4638-4639, 4651.
- [3] 朱之培. 腐植酸的化学反应[J]. 化学世界, 1980(12): 376-377.
- [4] 刘康德. 腐植酸的应用领域及生产现状[J]. 精细与专用化学品, 1999(20): 13-14.
- [5] Erhayem M, Sohn M. Effect of humic acid source on humic acid adsorption onto titanium dioxide nanoparticles[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470/471(2): 92-98.
- [6] 成绍鑫. 腐植酸类物质的活化与钝化及其在绿色肥料中的应用[J]. 腐植酸, 2003(5): 1-14.
- [7] 朱庆超. 膜下滴灌技术应用现状、面临的问题及应对措施[J]. 水利发展研究, 2015, 15(2): 53-55.
- [8] 侯宪文, 王曰鑫. 腐植酸资源农业利用的现状与前景[J]. 腐植酸, 2005(1): 1-4, 15.
- [9] Stern J C, Foustoukos D I, Sonke J E, et al. Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments; Metal loading and pH effects[J]. Chemical Geology, 2014, 363(1): 241-249.