

水溶性合成高分子对磷在土壤中有有效性的影响^①

化全县^{1,2}, 李见云³, 周健民¹, 杜昌文¹, 汤建伟²

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 国家钙镁磷复合肥技术研究推广中心, 郑州大学化工学院, 郑州 450001; 3 郑州航空工业管理学院工业工程系, 郑州 450015)

Effects of Water-Soluble Polymeric Compounds on Phosphorus Availability in Ferrosols

HUA Quan-xian^{1,2}, LI Jian-yun³, ZHOU Jian-min¹, DU Chang-wen¹, TANG Jian-wei²

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science), Nanjing 210008, China;

2 National Centre of Research & Popularization on Calcium, Magnesium, Phosphate and Compound Fertilizer

Technology, School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3 Department of Industrial Engineering, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

摘要: 通过恒温培养试验研究了水溶性高分子材料聚乙烯醇、聚乙二醇和聚丙烯酰胺对 P 肥 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) 在土壤中有有效性的影响。结果表明: 水溶性高分子材料改变了 P 在土壤中的吸附过程。添加聚乙烯醇和聚乙二醇的土壤 pH 和水溶性 P 含量随培养时间增加而降低; 前者的土壤 Olsen P 含量随培养时间增加先降低后升高, 后者的土壤 Olsen P 含量则较为恒定, 为 P 52 mg/kg。添加聚丙烯酰胺的土壤水溶性 P 和 Olsen P 含量均随培养时间增加而增加, 至培养 60 天时, 水溶性 P 和 Olsen P 含量分别为 P 0.62、60.01 mg/kg; pH 变化不显著, 约为 4.74。

关键词: 磷; 聚乙烯醇; 聚乙二醇; 聚丙烯酰胺

中图分类号: S158.5; TQ440.4

磷 (P) 是现代农业粮食安全的重要物质保障, 但是 P 的利用率较低, 加之 P 肥的长期不合理施用, 造成土壤耕层处于富 P 状态。残留于土壤中的 P 以颗粒态和可溶态通过不同方式流失而进入水体, 加剧了水体富营养化^[1-3]。提高 P 肥利用率和合理施肥是解决该问题的关键。

合成高分子材料分子量大、结构复杂、有丰富的网络状结构和多种基团, 在土壤改良中有着广泛的应用, 尤其是水溶性高分子材料, 易于降解、对土壤不构成污染, 并且在改善土壤物理性状的同时, 提高了土壤微生物活动和有机质含量, 促进了作物生长^[4-6]。合成高分子在提高 N 肥利用率方面有着深入的研究

[7-8], 但其在提高 P 肥有效性方面还有待于进一步的研究^[9-10]。本文在水溶性高分子对 P 在土壤中吸附解吸研究的基础上^[11], 通过恒温培养试验进一步研究了其对 P 在土壤中有有效性的影响, 为研究 P 肥增效技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自江西省鹰潭市中国科学院红壤生态实验站红壤耕作表层 (116° 55.763' E, 28° 12.214' N), 土样风干, 过 1 mm 筛备用。其基本理化性状见表 1。

表 1 试验所用土壤的基本理化性状

pH	有机质 (g/kg)	总 P (g/kg)	有效 P (mg/kg)	游离 Fe (Fe_2O_3) (g/kg)	游离 Al (Al_2O_3) (g/kg)	质地组成 (g/kg)		
						黏粒 (<2 μm)	粉粒 (2~50 μm)	细砂粒 (50~100 μm)
4.57	11.7	0.59	23.08	7.94	1.58	302	524	88

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (30400273) 和加拿大钾磷研究所项目 (PPI/PPIC) 共同资助。

作者简介: 化全县 (1974—), 男, 河南濮阳人, 博士研究生, 主要从事控释肥料的研究。E-mail: huaqx@zzu.edu.cn

供试高分子材料为聚乙烯醇（聚合度 1750 ± 50 ，分析纯，PVA）、聚丙烯酰胺（MW ≥ 300 万，分析纯，PAM）和聚乙二醇（MW 4000，分析纯，PEG）。

P 源为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP, 分析纯), 烘干, 过 1 mm 筛, 备用。

1.2 试验方法

称取风干土样 200 g, 以溶液形式加入高分子材料 0.4 g, 使其含量为 2 g/kg, 添加 MCP 0.1 g, 混匀。以去离子水调节土壤含水量为田间持水量的 70%, 然后装入 300 ml 的具塞玻璃瓶中, 在 25°C 下恒温分别培养 0、5、15、30、45、60 天, 每 3 天开口通气 1 h。处理分别标示为土壤（为添加任何高分子材料）、聚乙烯醇、聚乙二醇和聚丙烯酰胺, 所有处理均重复 3 次。

培养结束后, 样品风干, 过 1 mm 筛, 以 ICP 分别测定水溶性 P 和 Olsen P。所有数据用 SPSS 和 Microsoft Excel 进行方差分析和多重比较 (Tukey, $P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 高分子材料对水溶性 P 含量的影响

如图 1 所示, 随着培养时间的延长, 水溶性 P 含量逐步趋于平衡, 至 60 天时对照处理和添加聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙烯酰胺处理水溶性 P 含量分别为 P 0.79、0.65、0.62 和 0.54 mg/kg。各处理趋于平衡的过程不同, 未添加高分子材料和添加聚乙烯醇的处理在起始时含量很高, 随着培养时间的增加含量逐步降低至平衡; 添加聚丙烯酰胺的处理在起始点水溶性 P 含量只有 P 0.42 mg/kg, 随着培养时间的增加水溶性 P 含量逐步升高至平衡; 而聚乙二醇处理水溶性 P 含量则是随培养时间变化差异不显著。

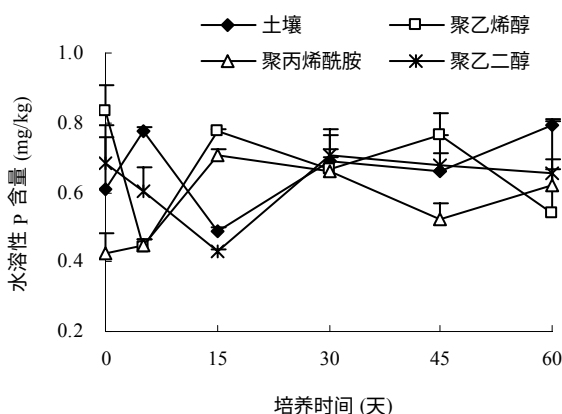


图 1 高分子材料对水溶性 P 含量的影响

聚乙烯醇、聚乙二醇和聚丙烯酰胺的分子量大小、溶解性以及所含官能团的差异, 使得它们在土壤中对 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的作用产生了不同的影响。聚丙烯酰胺的分子量远大于聚乙烯醇和聚乙二醇, 其分子量的差异导致了 3 种材料对土壤物理性质产生了不同的作用; 聚乙烯醇和聚乙二醇含 OH, 在每个结构单位中前者含有 1 个 OH, 后者含有 2 个 OH。聚乙烯醇在冷水中溶解性小, 遇盐易凝胶化; 而聚乙二醇则易在冷水中溶解。聚丙烯酰胺含 $\text{CO}(\text{NH}_2)$, 在水中易于溶解, 耐盐性高^[12], 这些功能团与土壤中大量的 H^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子相互作用, 从而影响了土壤对 P 的吸附。有许多研究证明, 水溶性高分子材料能够改善土壤物化特性, 提高土壤含水量和入渗率, 增加土壤团聚体^[13-16]。

2.2 高分子材料对土壤 Olsen P 含量的影响

如图 2 所示, 3 种高分子材料对 Olsen P 含量的影响不同。未添加高分子材料和添加聚乙烯醇处理的 Olsen P 含量在培养起始时较高, 随培养时间的增加先降低, 而后又逐步回升, 至培养结束 (60 天) 时, Olsen P 含量分别为 P 54.27、49.63 mg/kg; 添加聚乙二醇处理的 Olsen P 含量自始至终较为恒定, 约为 P 52 mg/kg; 添加聚丙烯酰胺处理 Olsen P 含量则随培养时间增加而增加, 至 60 天时, Olsen P 含量为 P 62.01 mg/kg。

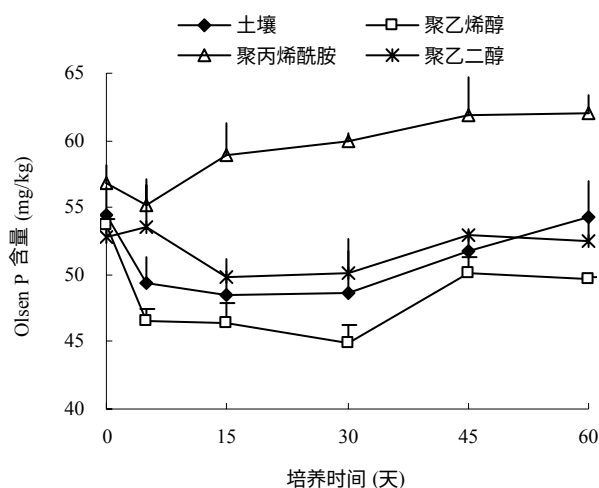


图 2 高分子材料对土壤 Olsen P 含量的影响

从图 2 可以看出, 与对照相比, 添加聚乙烯醇降低了 Olsen P 含量, 添加聚丙烯酰胺提高了 Olsen P 含量, 而添加聚乙二醇对 Olsen P 含量的影响不显著。在培养起始 (0 天) 时, 添加聚丙烯酰胺处理的 Olsen P 含量与对照相当; 随培养时间增加, 其 Olsen P 含量高出对照, 至培养 30 天时, 添加聚丙烯酰胺处理的 Olsen

P 含量比对照增加了 23.2%；培养结束时（60 天），该处理的 Olsen P 含量是对照的 1.14 倍，添加聚乙烯醇处理的 Olsen P 含量仅为对照的 91.4%。

有研究发现将聚丙烯酰胺施入土壤后减少了农业土壤 P 的流失^[17-18]，在利用土柱模拟淋溶试验时发现，经聚丙烯酰胺处理后的土壤淋溶液中 P 浓度比未经聚丙烯酰胺处理降低了 49.4%，即聚丙烯酰胺增加了土壤 P 吸附量，并且随聚丙烯酰胺用量的增加 P 溶液中全 P 累积量呈下降趋势^[19]。

2.3 高分子材料对土壤 pH 的影响

从图 3 可以看出，在培养起始（0 天）时，添加聚丙烯酰胺处理的 pH 值最小，添加聚乙烯醇处理的 pH 值最大，而添加聚乙二醇处理和未添加高分子材料处理的 pH 值介于两者之间。随着培养时间的增加，对照、添加聚乙二醇和添加聚乙烯醇处理的 pH 值随之而降低，并且该过程中 pH 为聚乙烯醇>聚乙二醇>对照，至培养结束时，3 个处理土壤 pH 值分别为 4.74、4.71、4.67。而聚丙烯酰胺处理 pH 值在培养期间变化不显著，平均为 4.74，而在该 pH 处， $H_2PO_4^-$ 活性较高，表明聚丙烯酰胺能够提高土壤有效 P 含量。

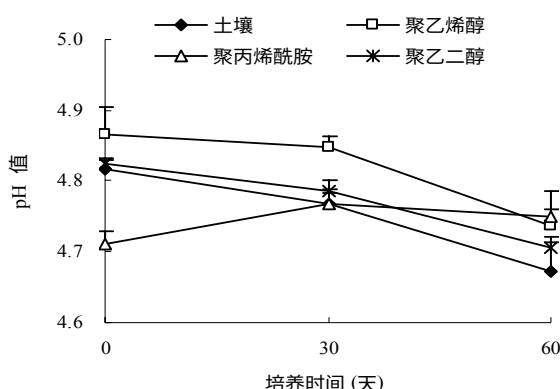


图 3 高分子材料对土壤 pH 的影响

3 结论

在本试验中水溶性 P 含量随培养时间逐步趋于平衡，但各处理的平衡过程不同，未添加高分子材料处理和添加聚乙烯醇处理的水溶性 P 含量随培养时间增加而降低；添加聚丙烯酰胺处理的变化与其相反，水溶性 P 含量随培养时间增加逐步升高；而添加聚乙二醇处理的水溶性 P 含量随培养时间的增加变化不显著。

未添加高分子材料和添加聚乙烯醇处理的土壤 Olsen P 含量随培养时间增加为先降低而后升高，添加聚乙二醇处理的 Olsen P 变化不显著，约为 P 52 mg/kg，而添加聚丙烯酰胺处理的 Olsen P 含量随培养

时间增加而增加，至培养结束（60 天）时，各处理 Olsen P 含量大小依次为聚丙烯酰胺>未添加高分子材料≈聚乙二醇>聚乙烯醇。

土壤水溶性 P 和 Olsen P 的变化与土壤 pH 密切相关。在培养起始时，添加聚丙烯酰胺处理的 pH 最小，且随培养时间变化基本保持稳定值，约为 4.74。而添加聚乙烯醇、聚乙二醇和未添加高分子材料处理的 pH 在培养起始时较高，但随培养时间增加而降低，至培养结束时，pH 值分别为 4.74、4.71 和 4.67。

从上述可以看出，聚丙烯酰胺对 $Ca(H_2PO_4)_2$ 在土壤中有有效性的影响显著地高于聚乙二醇和聚乙烯醇，且使土壤 pH 保持在 $H_2PO_4^-$ 活性较高的范围。所以聚丙烯酰胺比聚乙烯醇和聚乙二醇更适宜于作为 P 肥改性材料，但是它们对 P 肥有效性的生物效应需要进一步确定。

参考文献：

- [1] 周全来, 赵牧秋, 鲁彩艳, 史奕, 陈欣. 磷在稻田土壤中的淋溶和迁移模拟研究. 土壤, 2006, 38(6): 734-739
- [2] 杨芳, 何园球, 李成亮, 王艳玲, 林乐. 不同施肥条件下旱地红壤磷素固定及影响因素的研究. 土壤学报, 2006, 43(2): 267-272
- [3] Han XZ, Song CY, Wang SY, Tang C. Impact of long-term fertilization on phosphorus status in black soil. Pedosphere, 2005, 15(3): 319-326
- [4] Chiellini E, Corti A, Solaro R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(2): 305-312
- [5] Entry JA, Sojka RE, Watwood M, Ross C. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants. Environmental Pollution, 2002, 120(2): 191-200
- [6] Sojka RE, Entry A, Furrhmann JJ. The influence of high application rates of polyacrylamide on microbial metabolic potential in an agricultural soil. Applied Soil Ecology, 2006, 32(2): 243-252
- [7] Blaise D, Prasad R. Effect of blending urea with pyrite or coating urea with polymer on ammonia volatilization loss from surface-applied prilled urea. Biology and Fertility of Soils, 1995, 20(1): 83-85
- [8] Tomaszewska M, Jarosiewicz A. Polysulfone coating with starch addition in CRF formulation. Desalination, 2004, 163(1-3): 247-252
- [9] Pauly DG, Nyborg M, Malhi SS. Controlled-release P fertilizer concept evaluation using growth and P uptake of barley from three soils in a greenhouse. Canadian Journal of Soil Science,

- 2002, 82(2): 201-210
- [10] Jones CA, Jacobsen JS. Effects of dust control coatings on phosphorus fertilizer dissolution and uptake. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2003, 34 (13/14): 1791-1801
- [11] 化全县, 周健民, 王火焰, 杜昌文. 水溶性有机高分子对红壤磷吸附特征的影响. *水土保持学报*, 2005, 19 (3): 5-8
- [12] 严瑞瑄. 水溶性高分子. 北京: 化学出版社, 2003
- [13] Shoemaker JKL, Watwood ME, Sojka RE, Lentz RD. Soil amidase activity in polyacrylamide-treated soils and potential activity toward common amide-containing pesticides. *Soil Biology and Fertilizer of Soils*, 2000, 31(2): 183-186
- [14] Wright D, Rajper I. An assessment of the relative effects of adverse physical and chemical properties of sodic soil on the growth and yield on wheat (*Triticum aestivum* L.). *Plant and Soil*, 2000, 223: 277-285
- [15] 龙明杰, 张宏伟, 陈志泉, 陈港, 曾繁森. 高聚物对土壤结构改良的研究. III. 聚丙烯酰胺对赤红壤的改良研究. *土壤通报*, 2002, 33(1): 9-13
- [16] 谢立亚, 郑娟, 李纯乾. 关于聚丙烯酰胺和秸秆覆盖控制水土流失的研究. *水土保持科技情报*, 2004, 5: 14-15, 18
- [17] Entry JA, Phillips I, Stratton H, Sojka RE. Polyacrylamide + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and polyacrylamide + CaO remove coliform bacteria and nutrients from swine wastewater. *Environmental Pollution*, 2003, 121: 453-462
- [18] Walker P, Kelley T. Solids, organic load and nutrient concentration reductions in swine waste slurry using a polyacrylamide (PAM)-aided solids flocculation treatment. *Bioresource Technology*, 2003, 90: 151-158
- [19] 员学锋, 汪有科, 吴普特, 冯浩. 聚丙烯酰胺减少土壤养分的淋溶损失研究. *农业环境科学学报*, 2005, 24(5): 929-934