

# 水解聚丙烯腈对土壤氮磷影响的初步研究\*

贾恒义

(中国科学院西北水土保持研究所)

水解聚丙烯腈是一种土壤结构改良剂,它具有大量的活性功能基,如羧基( $-\text{COOH}$ ),胺基( $-\text{NH}_2$ ),酰胺基( $-\text{CONH}_2$ )等等。这些活性功能基在溶液中离解,产生剩余价键,使聚合物离解成具有许多活性点的带电荷的离子。这种具有大量活性功能基的土壤结构改良剂,在土壤介质这一分散系统中,引起土壤胶体和金属离子发生一系列复杂的化学、物理化学、胶体化学变化和力学作用,使分散的土粒形成具有水稳性团粒结构的土壤,使土壤容重降低,土壤总孔隙度增加,有效地防止土壤板结龟裂<sup>[2,3]</sup>,对作物出苗和根系发育有良好的作用<sup>[6]</sup>。这个过程不仅改善了土壤的物理及化学性质,而且也改善了作物的营养状况。

本文着重研究水解聚丙烯腈对土壤氮磷的影响,为提高磷素活化而寻找途径。

## 一、材料和方法

### (一) 供试材料

水解聚丙烯腈的原料是兰州化学纤维厂生产腈纶的下脚料,经洗清杂质和有害物质后,加碱加热水解,产物为灰白色糊状物。水解聚丙烯腈干物质含量14.67%,全氮和钠的含量分别为干物质的4.79%和17.25%,水解液pH为10.9。

应用 Specozd 71 IR 型红外分光光度计测定结果(图1)。图谱表明了波数  $3260\text{cm}^{-1}$  为胺基,  $1650\text{cm}^{-1}$  为酰胺 I,  $1540\text{cm}^{-1}$  为酰胺 II,  $1846\text{cm}^{-1}$ ,  $794\text{cm}^{-1}$  为亚胺基。

### (二) 试验方法

1. 室内试验 试验设对照,水解聚丙烯腈浓度分别为0.01%、0.05%、0.10%和0.20%(按干土重计)共五个处理,重复二次,水解聚丙烯腈加一定量的水后分别喷施土样,自然干燥后备用。

2. 田间试验 同前述<sup>[3]</sup>。有效磷分析土样为10个样点混合样(0—20厘米深);磷素固定和释放的分析土样采原状土。

### (三) 测定方法

1. pH 用25型酸度计测定,水:土=2.5:1。

2. 有效磷 用0.5MNaHCO<sub>3</sub>法测定。

磷素固定和释放:称取风干原状土50克放置于瓷孔漏斗,加入含有P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 150ppm的溶液(水:土=1.5:1),静置24小时,过滤,测定滤液中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量,随后在瓷孔漏斗中加入蒸馏水50毫升,静置24小

\* 本文承姚振镐、彭琳同志审改;贾义端同志在工作上给予帮助;文中红外光谱由本所周力同志分析,并由中国科学院上海有机化学所张及贤先生认谱,特此一并致谢。

时,过滤、测定滤液中  $P_2O_5$  含量,如此用蒸馏水淋洗直至滤液中几乎没有  $P_2O_5$ 。重复三次。以氯化亚锡还原,钼兰比色法测定。

3. 土壤代换性钙 用原子吸收分光光度计法<sup>1)</sup>。

4. 氨态氮 用纳氏试剂比色法。

氨态氮的保持和释放: 称取风干的原状土 50 克,放置于瓷孔漏斗,加入含有  $NH_4-N$  100ppm 的溶液(水:土=1.5:1),静置 24 小时,过滤,测定滤液中  $NH_4-N$  含量,随后再加入蒸馏水 50 毫升,静置 24 小时,过滤,测定滤液中  $NH_4-N$  含量。如此用蒸馏水淋洗,直至滤液中没有  $NH_4-N$  为止。重复三次。用纳氏试剂比色法测定。

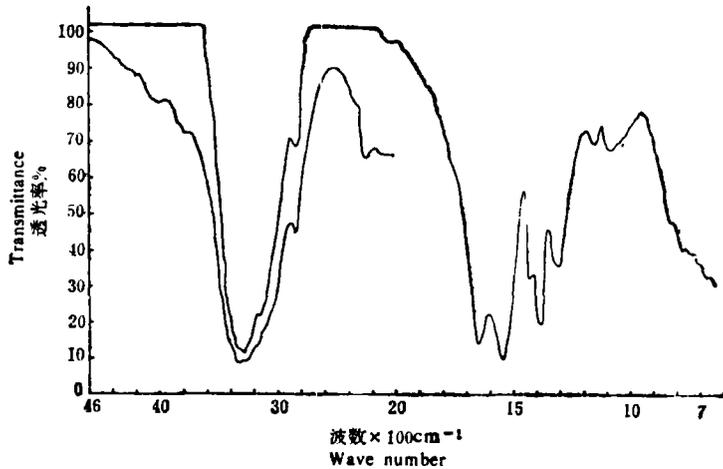


图 1 水解聚丙烯腈的红外光谱(KBr 压片)

Fig. 1 IR spectrum of hydrolyzed polyacrylonitrile in KBr

## 二、结果与讨论

### (一) 水解聚丙烯腈对土壤磷素的影响

采用陕西两种垆土(红油土和黑垆土)进行试验,施用水解聚丙烯腈使土壤有效磷的绝对增加量分别为 0.1—0.95ppm 和 2.49—6.42ppm,有效磷含量分别提高了 1.7—15.8% 和 12.6—32.5% (表 1)。水解聚丙烯腈的施用浓度与有效磷呈正相关,说明施用水解聚丙烯腈对改善土壤的磷素状况有良好的作用。

红油土和黑垆土中碳酸钙含量分别为 9.44% 和 15.94%。随着水解聚丙烯腈施用浓度的增加,pH 值分别由 8.05 和 8.14 降低到 7.88 和 7.87。这个结果和池田实等人<sup>[4]</sup>的结论是一致的。据我们试验,水解聚丙烯腈施用浓度与土壤 pH 值呈负相关(红油土  $r = -0.9007^*$ ,黑垆土  $r = -0.9537^*$ )。

三井等认为<sup>[4]</sup>: 从土壤结构改良剂的稳定的高分子酸的特性来看,施用土壤结构改良剂增加了土壤的酸性,降低了磷素的固定,从而增加了磷素的有效性。根据我们的试验,pH 值和有效磷呈负相关(图 2)。这是土壤有效磷提高的原因之一。

1) 中国农林科学院综合分析室: 原子吸收分光光度计测土壤、植株中的金属元素。

表 1 水解聚丙烯腈对土壤有效磷的影响

Table 1 The effect of the hydrolyzed polyacrylonitrile on available phosphate of soil

处 理 Treatment		CK	0.01%	0.05%	0.1%	0.2%	r 值
红油土 Hongyou soil	有效磷 (P ppm) Available P	6.00	6.10	6.25	6.85	6.95	0.9310*
	增加 (%) Increased	0.00	1.67	4.17	14.17	15.83	
黑垆土 Heilou soil	有效磷 (P ppm) Available P	19.77	22.26	24.88	26.19	26.19	0.8055
	增加 (%) Increased	0.00	12.59	25.85	32.47	32.47	

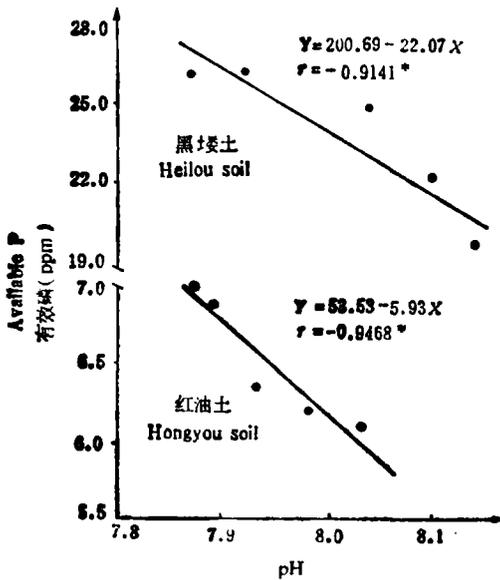


图 2 水解聚丙烯腈施后土壤的 pH 和磷的有效性的关系

Fig. 2 The relationship between pH and availability of phosphate of soil after the application of hydrolyzed polyacrylonitrile

据泥糊法电极测定, 黄土地区土壤 pH 值 7.81—7.97 或略高一点, 此种土壤富含碳酸钙。石灰性土壤中的钙离子对磷素起固定作用。红油土和黑垆土施用水解聚丙烯腈, 代换性钙分别降低 1.70—6.32% 和 3.05—10.36%。可能是施用水解聚丙烯腈后, 钙离子形成了比较稳定的络合物, 降低了磷素的固定, 相应的促进了磷素的有效化。代换性钙与土壤有效磷呈负相关(图 3)。

不少研究者认为结构改良剂可降低土壤对磷素的固定。K. C. 阿赫维多夫用电子显微镜研究 K-4 结构剂说明, 结构剂在高浓度范围内, 使土壤对磷酸吸收力降低<sup>[4]</sup>。试验结果表明, 施用水解聚丙烯腈后降低了土壤磷素的固定(表 2), 施用浓度与土壤磷素固定呈负相关, 红油土和黑垆土相关系数分别为  $-0.9971^{**}$  和  $-0.9972^{**}$ 。磷素释放累积过程方程式  $\frac{1}{y} = a + \frac{b}{x}$ , 以 0.2% 处理为例,

回归方程  $\frac{1}{y} = 0.0498 + \frac{0.1239}{x}$ ,  $\frac{1}{y}$  与  $\frac{1}{x}$  的相关系数  $r = 0.9908^{**}$ , 达到 0.01 水

准。淋洗 20 次后, 对照、0.10% 和 0.20% 处理的磷素固定率分别降低 52.75%、35.2% 和 20.99%, 仍以对照处理的磷素固定率为最高。各个处理磷素释放强度(图 4) 在六次淋洗以前有较大的差异, 以 0.20% 释放强度最大, 对照释放强度最低。六次淋洗以后各处理释放强度的差异没有前面明显, 但仍以对照较低。造成上述现象的原因之一可能与

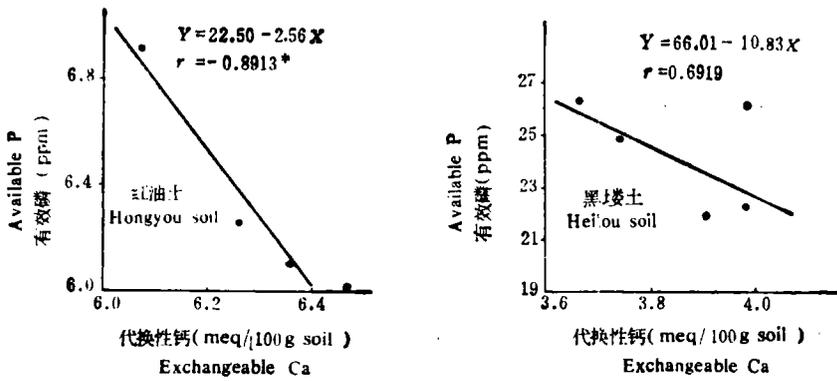


图3 施用水解聚丙烯腈后土壤代换性钙和有效磷的关系

Fig. 3 The relationship between exchangeable calcium and available phosphate of soil after the application of hydrolyzed polyacrylonitrile

表2 水解聚丙烯腈对磷素固定的影响

Table 2 The effect of the hydrolyzed polyacrylonitrile on phosphorus fixation of soil

处 理 Treatment	红 油 土 Hongyou soil		黑 楼 土 Heilou soil	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100g soil)	%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100g soil)	%
CK	22.09	98.10	21.40	95.12
0.01%	22.00	97.78	20.99	93.31
0.05%	21.87	97.22	20.67	91.86
0.10%	21.61	96.04	20.49	91.07
0.20%	21.23	94.36	18.99	84.40
回归方程 Regression equation	Y = 22.07 - 4.23X		Y = 21.30 - 10.98X	
相关系数 (r) Correlation coefficient	-0.9971**		-0.9772**	

注: \*\*P = 0.01 水准; 磷素固定 % = 100(V<sub>1</sub> - V<sub>2</sub>)/V<sub>1</sub>. V<sub>1</sub>: 加入 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (毫克/100 克土)。V<sub>2</sub>: 滤液中被测出 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (毫克/100 克土)。

土壤中孔隙状况及其稳定性有一定的关系。据田间试验测定结果表明<sup>[3]</sup>, 施用水解聚丙烯腈, 非毛管孔隙度较对照增加了 48.1%—102.8%, 总孔隙度增加了 10.4%—16.0%。在施用浓度范围内, 施用浓度与土壤容重呈负相关; 与总孔隙度呈正相关。同时还表明, 对照的紧实度在第一次灌水后大大增加, 并趋于稳定, 而施用水解聚丙烯腈, 虽然灌水四次, 但土壤紧实度的增加是比较缓慢的, 且因施用浓度不同而有差异。施用浓度不同的土壤, 用磷的溶液浸渍 24 小时, 并将浸渍液滤尽后, 残留在土体中的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 并不是全部被土粒吸附固定, 而仍然有相当一部分游离磷素保存在土体内的孔隙中, 残留量与孔隙密切相关。随着淋洗次数增加, 所形成的水稳性团粒结构被破坏, 土壤变得比较紧实, 这部分游

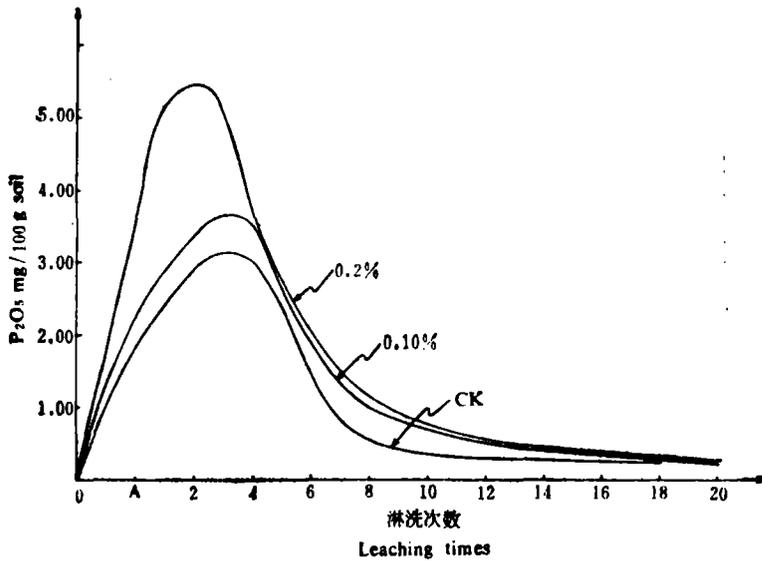


图 4 水解聚丙烯腈不同处理磷素释放强度曲线

(A点是用含有  $P_2O_5$  液浸渍土壤后滤液中  $P_2O_5$  量)

Fig. 4 The intensity curves of releasing phosphate of soil by various treatments of hydrolyzed polyacrylonitrile

离的磷素被逐渐淋出。对照可能由于孔隙性差而残留在孔隙中的游离磷素较少，因之磷素释放强度也较小。以黑垆土为例，淋洗 20 次后磷素固定率从 95.12—84.40% 降到 52.75—20.99%，相应的磷素释放率从 4.88—15.60% 增加到 47.25—79.01%。

## (二) 对土壤氨态氮的影响

水解聚丙烯腈施入土壤后，使土壤氨态氮的含量增加(表 3)。据室内外试验，红油土和黑垆土中  $NH_4-N$  分别增加了 1.4—7.7ppm 和 0.4—2.0ppm。水解聚丙烯腈施用浓度与  $NH_4-N$  的含量呈正相关。其原因是否由于施用水解聚丙烯腈后使土壤疏松，因而通气性好，从而有利于土壤微生物的活动，增加了有机物质的分解转化，这还有待于进一步研究。

土壤对  $NH_4-N$  的保持有不少报道，有的研究者认为土壤吸收  $NH_4-N$  的强度与有机质含量及代换量呈正相关。熟化度较高的土壤中，其微团聚体吸氮量较高<sup>[4]</sup>。我们的试

表 3 水解聚丙烯腈对土壤氨态氮的影响

Table 3 The effect of the hydrolyzed polyacrylonitrile on ammoniacal nitrogen of soil

处 理 Treatment		CK	0.01%	0.05%	0.10%	0.20%	r 值
红油土 Hongyou soil	$NH_4-N$ (ppm)	16.75	18.15	20.05	23.90	24.40	0.9163*
	增加(%) Increased	0.00	8.36	19.70	42.69	45.67	
黑垆土 Heilou soil	$NH_4-N$ (ppm)	33.80	35.40	35.40	34.20	35.80	0.4688
	增加(%) Increased	0.00	4.73	4.73	1.18	5.92	

表 4 水解聚丙烯腈对氨态氮保持能力的影响

Table 4 The effect of the hydrolyzed polyacrylonitrile on absorption of ammoniacal nitrogen by soil

处 理 Treatment	红 油 土		黑 垆 土	
	NH <sub>4</sub> -N (mg/100g soil)	保持率(%) Absorption	NH <sub>4</sub> -N (mg/100g soil)	保持率(%) Absorption
CK	13.74	91.58	13.50	90.01
0.01%	13.79	91.90	13.74	91.60
0.05%	13.88	92.50	13.89	92.61
0.10%	13.97	93.12	14.17	94.43
0.20%	13.99	93.23	14.25	95.03
回归方程 Regression equation	$Y = 13.78 + 1.25X$		$Y = 13.66 + 3.43X$	
相关系数(r) Correlation coefficient	0.9130*		0.9099*	

注: \* P = 0.05 水准。

NH<sub>4</sub>-N 保持率% = 100(V<sub>1</sub> - V<sub>2</sub>)/V<sub>1</sub>。V<sub>1</sub>: 加入 NH<sub>4</sub>-N (毫克/100 克土)。V<sub>2</sub>: 滤液被测出 NH<sub>4</sub>-N (毫克/100 克土)。

验结果表明, 不论红油土, 还是黑垆土, 在水解聚丙烯腈施用浓度范围内, 土壤对 NH<sub>4</sub>-N 的保持能力与水解聚丙烯腈浓度呈正相关 ( $r = 0.9130^*$ ,  $r = 0.9099^*$ ), 达到 0.05 水准。这个结果和前述研究者的结论是相吻合的。以黑垆土为例, 用含有 NH<sub>4</sub>-N 100ppm 溶液浸渍各个处理, 24 小时后, 过滤, 滤液中 NH<sub>4</sub>-N 的含量: 对照、0.05% 和 0.20% 处理分别是 1.50 毫克/100 克土、1.10 毫克/100 克土和 0.75 毫克/100 克土, 占加入 NH<sub>4</sub>-N

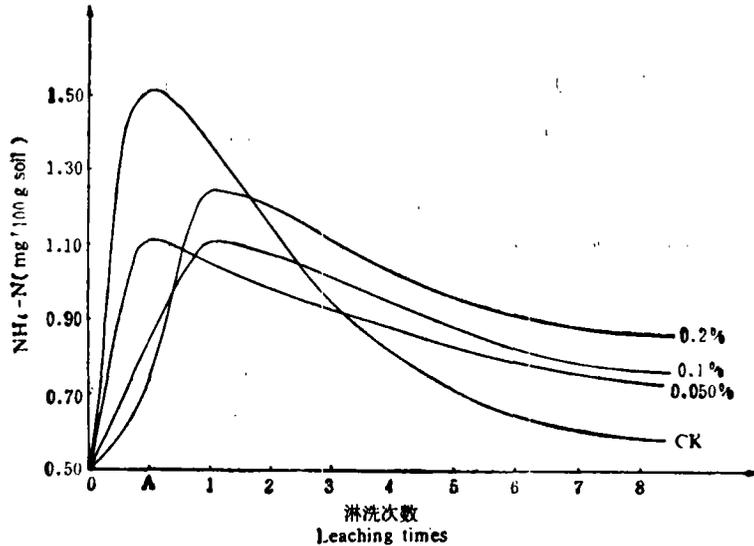


图 5 水解聚丙烯腈不同处理淋洗氨态氮强度曲线(图中 A 点同图 4)

Fig. 5 The intensity curves of NH<sub>4</sub>-N leached from soils by various treatment of hydrolyzed polyacrylonitrile

量的 9.99%、7.39% 和 4.97%。残留在土壤中的  $\text{NH}_4\text{-N}$ ，用蒸馏水淋洗 8 次， $\text{NH}_4\text{-N}$  淋洗累积的结果是水解聚丙烯腈各个处理符合  $y = a + bx$  方程，以 0.20% 处理统计： $r = 0.9974^{**}$ ，达 0.01 水准。0.05% 和 0.20% 处理  $\text{NH}_4\text{-N}$  淋洗 8 次累积量为 8.16 毫克/100 克土和 8.96 毫克/100 克土，占加入  $\text{NH}_4\text{-N}$  量的 54.38% 和 59.75%。而对照， $\text{NH}_4\text{-N}$  淋洗 8 次累积量是 8.132 毫克/100 克土，占加入  $\text{NH}_4\text{-N}$  量的 54.21%，其累积过程不同于前述，符合幂函数  $y = ax^b$ ， $r = 0.9527^*$ 。氨态氮的释放强度不同于磷素释放强度(图 5)。在前二次淋洗，对照释放强度大，以后急剧下降，其下降的幅度大于水解聚丙烯腈各个处理。水解聚丙烯腈的各个处理，前二次淋洗，释放强度比对照相对较小，但以后释放强度下降较平缓，而且释放强度高于对照。这个过程是否与水解聚丙烯腈施入土壤后，土壤吸收性能的改变有关，有待进一步研究。

综上所述本文研究了土壤结构改良剂水解聚丙烯腈对土壤氮磷的影响。结果表明，在水解聚丙烯腈施用浓度为 0.01—0.20% 范围内，随着施用浓度的增加，降低了土壤对磷素的固定；相应地增加了磷素的释放，土壤磷素被活化，有效磷含量提高；同时还提高了氨态氮的含量，增加了氨态氮的释放量。

### 参 考 文 献

- [1] 吴增芳, 1976: 土壤结构改良剂。102—109 页, 139—142 页, 科学出版社。
- [2] 徐富安, 1975: 水解聚丙烯腈改土和增产作用。土壤, 第 1 期, 34—40 页。
- [3] 贾恒义, 1979: 水解聚丙烯腈对土壤板结的改良。土壤通报, 第 6 期, 34—36 页。
- [4] 熊毅, 1975: 土壤有机无机复合 V. 有机无机复合体的性质和反应。土壤农化, 第 1 期, 1—15 页。
- [5] Садов, Ф. Н., 1965: Известия высших учебных заведения технология. Текстильной промышленности, Том 47, No. 4, 91.
- [6] Патаняс, К. П., Яковлева, Э. Ф., 1973: Сложение И Структура как факторы плодородия орошаемых почв при культуре хлопчатник. Почвоведение, No. 9, 48—55.

## THE INFLUENCE OF THE HYDROLYZED POLYACRYLONITRILE ON PHOSPHATE AND NITROGEN IN SOIL

Jia Hengyi

(Northwestern Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica)

### Summary

The present paper deals with preliminary study on the influence of hydrolyzed polyacrylonitrile on phosphate and nitrogen in loessal soils, the results obtained are summarized as follows:

1. The phosphorus fixation in soil is decreased and the available phosphorus is increased with the increase of the concentration of hydrolyzed polyacrylonitrile applied phosphate.
2. The ammoniacal nitrogen content and the ammoniacal nitrogen released from soil are increased with the increase of the concentration of hydrolyzed polyacrylonitrile applied.