

羧甲基纤维素钠与土壤复合后对吸附磷素的影响

杨雪芹^{1,2}, 王旭东^{1*}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 7121001; 2. 河南科技学院, 河南 新乡 453003)

摘要: 用不同浓度的羧甲基纤维素钠处理土壤(塋土), 研究塋土被处理前后对磷素的吸附特性特征。结果表明: 土壤经 0.1%、0.2% CMC 处理后, 与对照相比, 在低加入磷浓度(小于 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$)时, 增加了磷的吸附量, 在高加入磷浓度(大于 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$)时, 减小了磷的吸附量; 0.4% CMC 处理土样, 总体增加了磷的吸附量。吸附热力学参数显示, CMC 处理土壤后(0.4% CMC 处理除外), 土壤对磷的最大吸附量(X_m)降低, 但吸附强度和最大缓冲容量(MBC)呈增大趋势。

关键词: 羧甲基纤维素(CMC); 磷吸附; 塋土

中图分类号: S156.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2008)06-0097-04

羧甲基纤维素(CMC)作为絮凝剂、螯合剂、乳化剂、增稠剂、保水剂、上浆剂、成膜材料等多种用途被广泛应用于电子、农药、皮革、塑料、印刷、陶瓷、日用化工等多种领域^[1~5], 在农业方面作为肥料添加材料或包膜材料被应用, 可以控制化肥养分的释放^[6]。由于其具有很强的粘结作用和保水作用, 近年也有人把它作为土壤结构改良剂应用, 能够促进土壤团聚体的形成, 增强土壤的保水性能。国外一些研究表明, 使用羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺这类土壤结构改良剂, 使土壤颗粒的水稳性提高, 减少土壤水蚀从而降低土壤颗粒磷随水流失, 对环境具有重要意义^[7]。羧甲基纤维素在土壤颗粒表面形成膜状物质, 改变了土壤颗粒的表面性质, 势必会影响到土壤颗粒本身对磷素的吸附, 但这方面的研究却鲜有报道。为此本研究以不同浓度的羧甲基纤维素来处理土壤(塋土), 研究其对土壤吸附磷素的影响, 为在农业中广泛应用这类物质提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

所用土壤(塋土)采自西北农林科技大学试验田, 采样深度 0~20 cm, 土壤质地为粘壤土。其基本性质见表 1。

1.2 土样预处理

称取过 1 mm 筛的风干土样 250 g 三份, 分别加入 75 ml 不同浓度的羧甲基纤维素钠水溶液(溶液中分别含 0.25、0.5、1.0 g CMC), 饱和湿润静置过夜后, 在塑料布上风干, 然后再过 1 mm 筛供试验

用(即土壤样品中分别添加了 0.1%、0.2%、0.4% 的 CMC)。同时称 250 g 风干土作对照土样。

表 1 供试土壤基本性状

Table 1 The primary properties of soil sample

项目 Item	测定值 Determination of value
有机质 SOM(g/kg)	12.5
全氮 Total Nitrogen(g/kg)	0.89
速效磷 Available Phosphorus(mg/kg)	8.5
速效钾 Available K(mg/kg)	160
pH	8.17
CaCO ₃ (g/kg)	53

1.3 等温吸附试验

称取上述 CMC 处理的风干土样 2.5 g 各 12 份, 置于离心管中, 分别加入浓度为 0、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的磷溶液 50 ml(内含 0.01 mol/L KCl), 并加入氯仿 3 滴以防微生物繁殖, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下振荡 1 h 后, 置于同样温度的恒温箱中培养 3 d, 此间每天振荡 2 次(间隔 12 h), 每次 1 h。然后离心 5 min, 测定上清液中的磷含量, 计算土壤的吸附磷量。同时作对照土样试验(没有用 CMC 处理的原土样)。

2 结果与分析

2.1 对照土样吸附磷的特性

对照土样吸附磷的数量, 随加入磷浓度的增大而增加(见表 2), 加入 P 浓度为 0~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 磷的吸附量迅速增长(加入 P 浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时的吸

收稿日期: 2008-03-12

基金项目: 陕西省自然科学基金(2003C106); 西北农林科技大学专项(01140506)

作者简介: 杨雪芹(1980-), 女, 助教, 主要从事土壤化学方向的研究。E-mail: linyang8077@yahoo.com.cn.

* 通讯作者: 王旭东, 博士生导师, 主要从事土壤化学方向的研究。E-mail: xdwang365@yahoo.com.

附量是加入 $5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时的 2 倍);加入 P 浓度在 $20\sim 100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 之间, P 吸附量的增加相对缓慢。吸附磷百分率随加入磷的浓度的升高而呈下降趋势, 而且, 从下降的幅度看, 当加入 P 浓度 $<40 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 随磷浓度增大, 吸附百分数迅速减小, 当加入 P 浓度在 $40\sim 100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 之间, 吸附百分率缓慢减小至基本保持稳定在 20% 左右, 这与前人研究结果相

似^[8,9]。以前的研究表明, 当加入磷的浓度较低时, 土壤对磷的吸附以化学吸附为主, 吸附速度快; 随着磷浓度的增加, 土壤对磷的吸附以物理吸附为主, 吸附速度较慢。本研究发现吸附量基本以加入磷浓度 $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ 为转折点, 小于 $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ 为快速吸附阶段, 大于 $20 \mu\text{g}/\text{ml}$, 为慢速吸附阶段。

表 2 对照土样吸附磷

Table 2 Phosphorus absorption of the contrast soil

序号 Serial number	加入磷浓度 Phosphorus concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	平衡液浓度 Equilibrium concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	吸附量 Absorption amount ($\mu\text{g}/\text{g}$)	吸附百分率 Absorption percentage (%)
1	0	0.0000	0.0000	0
2	5	1.6110	67.7802	67.78
3	10	4.7579	104.8414	52.42
4	20	12.0201	159.5982	39.90
5	30	19.8148	203.7037	33.95
6	40	28.7727	224.5461	28.07
7	50	36.1680	276.6400	27.66
8	60	44.5679	308.6420	25.72
9	70	52.5200	349.6006	24.97
10	80	63.2099	355.8025	22.24
11	90	70.2542	394.9165	21.94
12	100	77.6616	346.7683	17.34

2.2 CMC 处理土样吸附磷的特征

土样经 CMC 处理后对磷的吸附特征(表 3)表明, 和对照相比, 在加入相同的磷浓度条件下, 0.1% 、 0.2% CMC 处理的土样, 在低磷浓度(小于

$50 \mu\text{g}/\text{ml}$)时, 增加了磷的吸附量和吸附百分率, 但在高磷浓度时(大于 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$)时, 磷吸附量减小; 0.4% CMC 处理土样, 总体趋势是增加磷的吸附量和吸附百分率。

表 3 CMC 处理土样对磷的吸附

Table 3 Phosphorus absorption of soil with different ratio of CMC

P 浓度 P concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	CMC(0.1%)			CMC(0.2%)			CMC(0.4%)		
	平衡液浓度 Equilibrium concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	吸附量 Absorption amount ($\mu\text{g}/\text{g}$)	吸附百分率 Absorption percent (%)	平衡液浓度 Equilibrium concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	吸附量 Absorption amount ($\mu\text{g}/\text{g}$)	吸附百分率 Absorption percent (%)	平衡液浓度 Equilibrium concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	吸附量 Absorption amount ($\mu\text{g}/\text{g}$)	吸附百分率 Absorption percent (%)
0	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00
5	2.6943	46.11	46.11	1.4263	71.47	71.47	1.4626	70.75	70.75
10	4.0317	119.36	59.68	4.2193	115.61	57.81	3.8017	123.96	61.98
20	11.3060	173.88	43.47	11.5359	169.28	42.32	11.0094	179.81	44.95
30	19.3186	213.63	35.60	18.7146	225.71	37.62	18.4241	231.52	38.59
40	27.9618	240.76	30.10	28.2280	235.44	29.43	27.3929	252.14	31.52
50	36.3859	272.28	27.23	36.7248	265.50	26.55	37.0516	258.97	25.90
60	45.6330	287.34	23.94	45.2723	294.55	24.55	45.9259	281.48	23.46
70	54.5171	309.66	22.12	54.6405	307.19	21.94	51.2273	375.45	26.82
80	63.4277	331.44	20.72	63.5924	328.15	20.51	60.5664	388.67	24.29
90	73.5948	328.10	18.23	74.9697	300.60	16.70	70.6124	387.75	21.54
100	81.8010	363.98	18.20	84.7737	304.53	15.23	75.2118	400.25	20.01

不同浓度 CMC 处理的比较,0.2%CMC 土样吸附磷量低于 0.1%处理的吸附磷量,吸附量平均降低 2.55%;0.4%CMC 呈现高于 0.1%CMC 和 0.2%CMC 的吸附磷量趋势,吸附量平均分别增加 9.83%、12.71%。

2.3 不同处理土样对磷的吸附参数比较

以平衡浓度(C)为横坐标,磷吸附量为纵坐标作供试土壤的磷吸附等温曲线(图 1)。结果显示,在加入磷浓度范围 0~100 μg/ml 之内,其吸磷过程都接近平衡。由图 1 可知:对照在平衡液浓度较高时方接近平衡。图 1 进一步显示,土壤经 CMC 处理后,在低磷浓度时增加了土壤对磷的吸附量,在高磷浓度时降低了对磷的吸附量,尤其是 0.1%CMC 和 0.2%CMC 的处理。

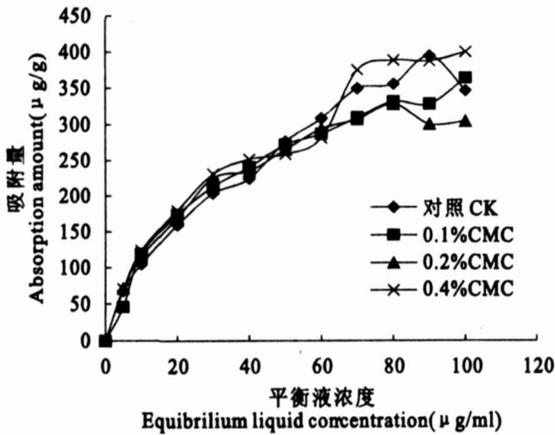


图 1 CMC 处理土样对磷的吸附

Fig. 1 Phosphorus absorption of soil with different CMC ratio

根据 Langmuir 方程 $C/X = C/X_m + 1/(K \times X_m)$ 可计算磷吸附的一些物理化学参数。式中: C 为平衡溶液的浓度(μg/ml); X 为每克土壤吸附磷的毫克数即磷的吸附量; X_m 为最大磷吸附量; K 为

吸附平衡常数。其结果见表 4。

表 4 磷等温吸附曲线的 Langmuir 方程表示

Table 4 Langmuir equation of phosphorus absorption isotherm

序号 Serial number	处理 Treatment	Langmuir $C/X = C/X_m + 1/(KX_m)$	相关系数 Correlation coefficient
1	对照 Contrast soil	$y = 2.2 \times 10^{-3}x + 0.0372$	0.8939
2	0.1%CMC	$y = 2.6 \times 10^{-3}x + 0.0333$	0.9638
3	0.2%CMC	$y = 3.0 \times 10^{-3}x + 0.0207$	0.9848
4	0.4%CMC	$y = 2.3 \times 10^{-3}x + 0.0292$	0.9198

表 4 显示,吸附量和平衡浓度之间均可用 Langmuir 方程表示,相关系数均达极显著相关。由土壤最大磷吸附量看出,供试土样最大磷吸附量(X_m)的大小顺序:0.4%CMC > 对照 > 0.1%CMC > 0.2%CMC。即除 0.4%CMC 处理土样外,其他 CMC 处理土样 X_m 均小于对照土样,与各土样加入不同磷浓度时磷吸附量平均值大小顺序一样。表明最大磷吸附量可较好表征供试土样对磷吸附的容量特征。

土壤对磷吸附反应自由能与吸附平衡常数显示(见表 5),供试土样对磷吸附的自由能 ΔG^0 均为负值,表明各土样与磷酸根之间的吸附反应是自发进行的。表 5 显示各土样 $-\Delta G^0$ 大小顺序为 0.2%CMC > 0.1%CMC > 0.4%CMC > 对照。表明 CMC 处理土样可增强对磷吸附趋势。吸附平衡常数大小顺序与 $-\Delta G^0$ 的大小顺序一致,说明 CMC 处理使土壤对磷吸附亲和力增加。土壤磷最大缓冲容量(MBC)顺序为:0.2%CMC > 0.1%CMC > 0.4%CMC > 对照。说明向土壤中添加 CMC,可以增加土壤对磷的缓冲能力。

表 5 Langmuir 方程参数

Table 5 Index of Langmuir equation

处理 Treatment	最大吸磷量 $X_m(\mu\text{g/g})$ Maximum P absorption amount	平衡常数 K Equilibrium constant	最大缓冲容量* MBC($\mu\text{g/g}$) Maximum buffer capacity	吸附反应自由能 $\Delta G^0(\text{kJ/mol})$ Absorption energy
对照 Contrast soil	394.92	0.059	23.30	-18.32
0.1%CMC	363.98	0.078	28.39	-18.99
0.2%CMC	328.15	0.145	47.58	-20.50
0.4%CMC	400.25	0.068	27.22	-18.64

* $MBC = K \times X_m$; $\Delta G^0 = -RT \ln(K \times 30974)$ [9]

3 结 论

壤土对磷素的吸附基本上以加入磷浓度 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 为转折点, 小于 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 是以化学吸附为主, 大于 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 是以物理吸附为主。土壤经 CMC 处理后, 0.1%、0.2% CMC 处理的土样与对照相比, 在低磷浓度(小于 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$)时, 增加了磷的吸附量, 但在高磷浓度时(大于 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$)时, 具有减小磷吸附的趋势; 使最大吸附量有所降低。说明 CMC 处理土壤后加强了土壤对磷的化学吸附而降低了土壤对磷的物理吸附, 这可能是 CMC 掩盖部分物理吸附点位所致。由于土壤对磷化学吸附的强度大于物理吸附的强度, 因此, CMC 对土壤物理吸附的抑制作用而使化学吸附所占比例相对较多, 从而总体使土壤对磷素的吸附强度增大, 所以平衡常数 K (反映吸附强度)增大。当用 0.4% CMC 处理时, 由于 CMC 浓度较高, CMC 在掩盖土壤表面物理吸附点位的同时, 由于本身与磷素根可以进一定程度的链接, 从而又增加了对磷的吸附量。因此, 0.4% CMC 的处理与 0.1%、0.2% CMC 处理表现出不同的变化趋势。

参 考 文 献:

[1] Lentz R D, sojika R E. Field results using polyacrlamide to fur-

row erosion and infiltration[J]. Soil Sci, 1994, 158: 247-282.

[2] 高 勃, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.

[3] 李 华, 牛生洋, 王 华, 等. 羧甲基纤维素钠对葡萄酒石稳定的研究[J]. 中国食品添加剂, 2003, (6): 35-38.

[4] Crachereau J C, Gabas N. Tartaric stabilization of wine by carboxymethylcellulose(CMC)[M]. Bulletin de O. I. V. 2001, 74: 841-842.

[5] Stefano D R, Borsari D. Polyphenols changes in coloured grapes during drying[J]. Rivista di Viticoltura e di Enologia(Italy), 2000, 53(4): 25-35.

[6] 关文玲, 王旭东, 王 虎, 等. 不同复合材料对氮肥在土壤中氨挥发的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(1): 140-143.

[7] Levy G J, Miller W P. Polyacrylamide adsorption and aggregate stability[J]. Soil Tillage Res, 1999, (51): 121-128.

[8] 李宪文, 张玉娜. 莱阳几种土壤磷等温吸附特性初步研究[J]. 1995, 12(2): 121-124.

[9] 潘 洁, 陆文龙, 等. 天津几种潮土吸磷和解磷特性研究[J]. 天津农业科学, 1995, 1(3): 1-2.

[10] Anderson D L. Soil sampling and nutrient variability in dairy animal holding[J]. Areas Soil Science, 1992, 153, (4): 314-321.

[11] 刘 祥. 高粘度羧甲基纤维素钠的研制[J]. 安徽工业大学学报, 2001, (2): 114-116.

[12] 蒋萍初, 白 曼. 离子型表面活性剂临界胶束浓度的研究——不同添加剂对 CMC 的影响[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 1994, (1): 44-46.

Effect of carboxymethylcellulose complexed with soil on phosphorus absorption

YANG Xue-qin^{1,2}, WANG Xu-dong¹

(1. Northwest A & F University, Yangling, Shannxi 712100, China;

2. Henan Institute of Science and Technology Xinxiang, Henan 453003, China)

Abstract: Carboxymethylcellulose was widely used as fertilizer and soil amendments for improving fertilizer utilization and soil structure. While, the effect of carboxymethylcellulose complexed with soil on nutrients absorption especially on phosphorus adsorption was less reported. In this paper, Lou soil was added with carboxymethylcellulose at different rate, and phosphorus adsorption of Lou soil with or without carboxymethylcellulose was studied. The results showed that compared with CK(Lou soil without carboxymethylcellulose), phosphorus adsorption amount increased in Lou soil with carboxymethylcellulose at the ratio of 0.1% and 0.2% (mass percent) when added phosphorus concentration was less than 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, but decreased when added phosphorus concentration was more than 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, while phosphorus absorption amount by Lou soil mixed with CMC at the ratio of 0.4% was generally increased. The thermodynamic indexes showed that although maximum absorption amount of phosphorus was decreased by soil with carboxymethylcellulose except the treatment at the ratio of 0.4%, the absorption affinity and maximum buffer capacity were increased.

Keywords: carboxymethylcellulose(CMC); phosphorus absorption; Lou soil