

# 利用大豆秸秆制备农用保水剂及其保水性能研究

左广玲, 叶红勇, 李入林, 史恒欣

(南阳理工学院 生物与化学工程学院, 河南 南阳 473004)

**摘要:** 利用改性大豆秸秆(CMSS)与丙烯酸(AA)接枝共聚制备出新型农用保水剂(AWRA), 采用正交优化设计及单因素试验确定合成条件中各因素的最佳水平; 最佳条件下合成的保水剂, 对自来水吸水率达 427 g/g; 对秸秆改性前后及接枝产物进行红外图谱分析, 发现 AA 和 CMSS 纤维接枝共聚良好; 通过模拟土壤柱法研究了保水剂对土壤的保水性能, 结果表明, 保水剂能显著抑制土壤水分的损失, 抑制作用随保水剂施用量的增加而增强。

**关键词:** 大豆秸秆; 农用保水剂; 接枝共聚; 保水性能

**中图分类号:** S157.9      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1004-3268(2010)04-0050-04

## Synthesis and Water-holding Performance of Agricultural Water Retaining Agent Made from Soybean Straw

ZUO Guang-ling, YE Hong-yong, LI Ru-lin, SHI Heng-xin

(Department of Biology and Chemical, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China)

**Abstract:** Agricultural water retaining agent (AWRA) was synthesized by the graft copolymerization of acrylic acid (AA) onto chemically modified soybean straw (CMSS). The optimized reaction conditions were determined basing on the orthogonal experiment and the single factor experiment. The maximum absorbency of the optimized final product was 427 g/g in tap water. The chemical structures of soybean straw before and after modification and the product were characterized by IR spectra. It was validated that the pretreatment was proper and AA were grafted on to soybean straw fiber successfully. A method of simulation soil column was used to measure the soil water retaining capability of agricultural water retaining agent, the results showed that it reduced water loss obviously and the higher application amounts will produced the better effects.

**Key words:** Soybean straw; Agricultural water retaining agent; Graft copolymerization; Water-holding performance

我国干旱半干旱地区面积占国土总面积的 47%, 大部分地区由于水资源短缺或灌溉条件的限制无法灌溉, 天然降水成为这些地区农业生产的主要水源<sup>[1,2]</sup>。然而近几年, 这些地区降水普遍减少, 如何实现对自然降水的有效保持和高效利用就成为决定这些地区农业可持续发展的关键<sup>[3]</sup>。

农用保水剂是一种具有超强吸水、保水性能的新型高分子材料, 对抑制土壤水分流失效果显著, 能很好地缓解因降水偏少对农业生产造成的影响<sup>[4-7]</sup>。目前农用保水剂按原料分主要有 3 类: 淀粉类、纤维

素类、合成类。淀粉类保水剂原料来源广, 但淀粉类保水剂耐霉性差; 合成类保水剂性能较好, 但聚丙烯酸类的降解性能差, 易对环境造成污染; 纤维素类保水剂具有可生物降解、耐霉性突出等优点, 目前相关研究大多集中在纤维素衍生物上, 但将纤维素制成衍生物无疑增加了成本<sup>[8]</sup>。部分研究者转向利用天然植物秸秆制备农用保水剂, 并得到了理想的结果<sup>[9,10]</sup>, 但以大豆秸秆作为原料制备保水剂的研究尚未见报道。

大豆秸秆中含有丰富的纤维素和半纤维素<sup>[11]</sup>,

收稿日期: 2009-10-30

作者简介: 左广玲(1979-), 女, 河南南阳人, 讲师, 硕士, 主要从事高分子功能材料制备研究。

E-mail: zuoguangling2009@163.com

且改性大豆秸秆(CMSS)可以作为接枝交联的骨架材料加以利用<sup>[12]</sup>。本研究以大豆秸秆为原料,通过CMSS与丙烯酸(AA)的接枝共聚反应,制备出了耐霉性好、无污染、生产成本低、适于农业生产应用的新型保水剂,并通过模拟土壤柱法验证其在土壤中的保水作用。

1 材料和方法

1.1 供试材料与主要仪器设备

AA、过硫酸铵(APS)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、氢氧化钠、硫酸,以上试剂均为分析纯;大豆秸秆。

79-1型磁力搅拌器、TC-15型恒温箱、万能粉碎机、AR110/C型电子天平、Nicolet 410 FTIR光谱仪。

1.2 保水剂的制备

大豆秸秆经粉碎、碱蒸煮和硫酸处理后,在氮气保护和一定温度下,通过引发剂(APS)和交联剂(MBA)的作用与一定中和度的AA单体发生接枝共聚反应,反应至溶液呈黏稠状,经蒸馏水和乙醇冲洗后,烘干、粉碎,即得颗粒状保水剂胶体。试验中各影响因素的最佳水平利用正交优化试验和单因素试验进行确定。

1.3 吸水性能测定

称量1g( $m_1$ )过0.15mm孔径筛网的保水剂样品,置于1000mL烧杯中,向烧杯中加入自来水,充分吸水后用0.31mm孔径的筛网( $m_2$ )过滤未吸收的水分,静置1h后称质量( $m_3$ )。吸水率计算如下:

吸水率= $\frac{m_3-m_2-m_1}{m_1}$ 。

1.4 保水效果测定

保水效果试验在模拟土壤柱中进行,测试土壤为黄土,采自河南南阳。取风干土(含水率7.1%)12份,将最佳条件下合成的保水剂,以质量百分比分别为0.0%、0.1%、0.3%和0.5%的比例拌入土壤中,3次重复。常温下,将土样装入12个玻璃柱(80cm×5cm,封底并留有细孔)至柱高40cm处,每个玻璃柱按田间持水量加等量自来水,置于实验室通风良好处,测定自然条件下土壤损失的水分,至土壤含水量接近风干土含水量为止,隔天称一次质量。

2 结果与讨论

2.1 正交优化试验( $L_8(2^7)$ )结果

根据上述试验条件,以AA中和度(A,%)、反

应时间(B,h)、AA与CMSS质量比(C)、烘干温度(D,℃)、MBA用量( $E, \times 10^{-2}$ mol/L)、APS用量( $F, \times 10^{-3}$ mol/L)和反应温度(G,℃)为考察因素,以吸自来水的吸水率为考察目标,作七因素两水平 $L_8(2^7)$ 正交设计,试验结果及其极差分析见表1。

表1 正交试验( $L_8(2^7)$ )结果

编号	A	B	C	D	E	F	G	吸水率/(g/g)
1	30	2	7	60	3.25	1.24	40	289.1
2	30	2	7	80	5.42	3.51	60	356.6
3	30	3	9	60	3.25	3.51	60	487.2
4	30	3	9	80	5.42	1.24	40	382.3
5	50	2	9	60	5.42	1.24	60	369.5
6	50	2	9	80	3.25	3.51	40	467.2
7	50	3	7	60	5.42	3.51	40	343.1
8	50	3	7	80	3.25	1.24	60	294.7
$K_1$	378.8	370.6	320.9	372.2	384.6	333.9	370.4	
$K_2$	368.6	376.9	426.6	375.2	362.9	413.5	377.0	
R	10.2	6.3	105.7	3.0	21.7	79.6	6.6	

表1表明,对保水剂吸水率影响最大的前4个因素依次是,AA与CMSS质量比( $C \gg$  APS用量( $F \gg$  MBA用量( $E \gg$  AA中和度(A)。另外,反应温度、反应时间和烘干温度对保水剂的制备也有较大影响,极差分析显示其最佳水平分别为60℃、3h和80℃。

2.2 正交优化试验  $L_9(3^4)$  结果

以正交试验  $L_8(2^7)$  为基础,即固定对保水剂吸水率影响较小的反应温度(60℃)、反应时间(3h)和烘干温度(80℃)为其最佳水平,以确定AA与CMSS质量比(A)、MBA用量(B)、AA中和度(C)、APS用量(D)各因素最优水平为考察目标,进行四因素三水平正交设计  $L_9(3^4)$ ,试验结果及其极差分析见表2。

表2 正交试验( $L_9(3^4)$ )结果

编号	A	B	C	D	吸水率/(g/g)
1	8	4.53	45	2.13	315.6
2	8	5.27	55	3.17	357.3
3	8	8.36	65	4.40	324.2
4	10	4.53	55	4.40	348.1
5	10	5.27	65	2.13	402.9
6	10	8.36	45	3.17	378.4
7	12	4.53	65	3.17	413.5
8	12	5.27	45	4.40	385.4
9	12	8.36	55	2.13	356.2
$K_1$	332.4	359.1	359.8	358.2	
$K_2$	376.5	381.9	353.9	383.1	
$K_3$	385.0	352.9	380.2	352.6	
R	52.6	29.0	26.3	30.5	

由表2可确定MBA和APS用量的最优水平,分别为 $5.27 \times 10^{-2}$ mol/L和 $3.17 \times 10^{-3}$ mol/L。

而 AA 与 CMSS 质量比和 AA 中和度未出现最佳水平,需对其进行单因素试验确定。

2.3 单因素试验结果

根据以上 2 个正交优化试验结果,固定由正交试验得出的各因素最佳水平,进一步考察 AA 与 CMSS 质量比对保水剂吸水率的影响,以确定其最佳水平。

图 1 为 AA 与 CMSS 质量比对吸水率的影响。从图 1 可以看出,随着 AA 与 CMSS 质量比的增加,吸水率呈现先增大后下降的趋势,最佳值为 14。

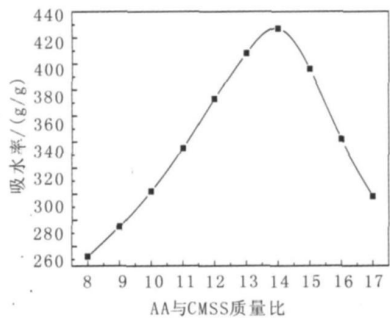


图 1 AA 与 CMSS 质量比对保水剂吸水率的影响

继续固定其他各因素为最佳水平,取 AA 与 CMSS 质量比为其最佳值 14,考察 AA 中和度对吸水率的影响。结果如图 2 所示,当 AA 中和度为 75%时,保水剂对自来水吸水率可达本试验最大值,为 427 g/g。

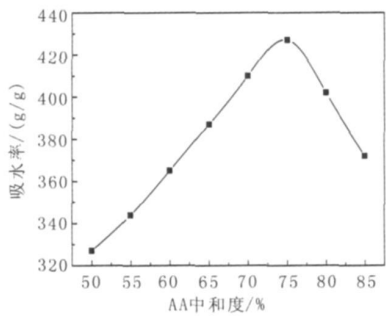


图 2 AA 中和度对保水剂吸水率的影响

2.4 样品结构表征

图 3 为大豆秸秆改性前后及保水剂红外吸收图谱。图 3a、图 3b 显示,大豆秸秆经过改性处理后,在  $2921\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收仍然存在,在  $1409\text{ cm}^{-1}$ 、 $1042\text{ cm}^{-1}$  和  $871\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收有所增强,这些突出了纤维素的特征;而在  $1597\text{ cm}^{-1}$  和  $1724\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,表明改性处理能较好地去除木质素和半纤维素成分。对纯化后的保水剂进行红外图谱分析发现(图 3c),在  $1721\text{ cm}^{-1}$  和  $1584\text{ cm}^{-1}$  处,RCOO 特征

吸收峰明显,表明纤维素链上出现羧基特征结构。同时,在  $2945\text{ cm}^{-1}$ 、 $1044\text{ cm}^{-1}$ 、 $829\text{ cm}^{-1}$  处存在纤维素的特征峰。由此可以证明,AA 和 CMSS 纤维接枝共聚成功。

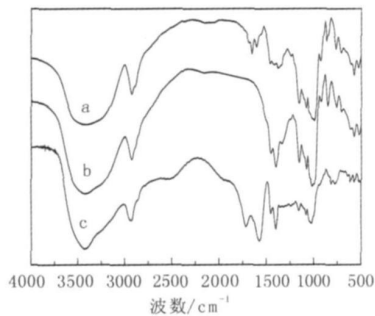


图 3 大豆秸秆改性前后及保水剂红外吸收图谱

2.5 保水性能

图 4 为保水剂对土壤中水分损失的抑制作用。从图 4 可以看出,试验第 5 天,0.5%保水剂拌土与 0.0%拌土处理的含水率差异最大。在试验第 20 天,0.0%拌土处理的含水率接近风干土含水率(7.1%),而 0.1%、0.3%和 0.5%保水剂拌土处理与 0.0%拌土处理相比,土壤含水率分别高出 10.60、14.77 和 19.82 个百分点,说明在试验第 20 天,保水剂的使用对抑制土壤水分损失效果依然十分显著。而王志玉等<sup>[13]</sup>以淀粉为原料制备的高吸水树脂保水试验结果表明,在试验 15 d 以后,含吸水树脂土壤的含水率已接近风干土含水率。由此表明,本研究制备的保水剂对土壤水分损失的抑制作用显著,并且这种作用随保水剂用量的加大而增强。但是,研究土壤的保水性,还必须考虑植物生长和土壤中水分的循环和平衡,并要注意旱田对氧化性环境的要求。作物的生长要求土壤的固相、液相、气相三者有一个合适的容积比例,因此,保水剂在土壤中的适宜质量百分比以 0.3%左右为宜。

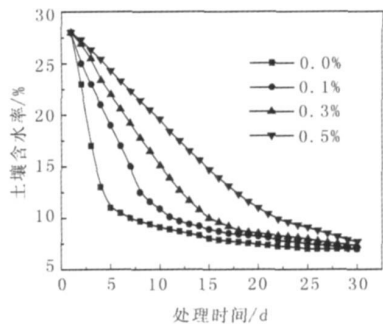


图 4 保水剂对土壤水分损失的抑制作用

(下转第 56 页)

由图 1 可知,项目区整理以后,区域生态环境指数下降,但下降幅度不大,为 2.32%,说明工程对区域生态环境的负向影响大于正向影响。整理前,除建设用地外,系统其他土地利用景观的环境指数均高于耕地。整理工程实施以后,环境指数高于耕地的 5 项土地利用景观有 4 种消失,仅有部分水域得到保留,区域整体环境指数下降。

3 结论与讨论

- 1) 项目区整理以后,土地利用程度指数上升,但同时带来的负向生态环境影响大于正向生态环境影响,区域环境质量下降。
- 2) 建立了科学易用的土地整理绩效评价模型。本研究采用的区域环境指数—土地利用程度指数耦合技术易于操作,便于量化,且选取指标简便,因此建议采用该项技术对土地整理规划进行综合效益评价。评价标准为在确保土地利用程度指数上升时,区域环境指数不降低。
- 3) 尽快在土地整理项目中引入生态补偿机制,对于受损或低效的农田生态系统进行结构完善和功能提升,达到可持续的土地整理要求。

(上接第 52 页)

由于模拟土壤柱的柱高和柱体直径都较小,试验结果会有一定的误差,这需要以后进行中试对误差进行校正,同时保水剂对农作物生长发育的影响也需进一步研究。

3 结论

- 1) 利用 CMSS 与 AA 接枝共聚法制备农用新型保水剂(AWRA),采用正交优化设计及单因素试验确定合成条件中各因素的最佳反应条件为:AA 与 CMSS 比为 14,APS 用量为  $3.17 \times 10^{-3}$  mol/L;MBA 用量为  $5.27 \times 10^{-2}$  mol/L;AA 中和度为 75%,反应温度为 60℃,反应时间为 3 h,烘干温度为 80℃,得到的保水剂对自来水吸水率达 427 g/g。
- 2) 土壤保水效果试验表明:所得保水剂具有显著的保水作用,并且这种作用随保水剂用量的加大而增强。由于作物的生长要求土壤的固相、液相、气相三者有一个合适的容积比例,因此保水剂在土壤中的适宜添加量以 0.3%(质量百分比)左右为宜。

参考文献:

[ 1 ] 李仲谨,李小燕,郭焱. 农用高吸水性树脂及其研究进

参考文献:

[ 1 ] 曲晨晓,岳岩,孟庆香,等. 中原地区土地整理工程理论与实践[ M ]. 北京: 中国农业出版社, 2008.

[ 2 ] 海热提,王文兴. 生态环境评价、规划与管理[ M ]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004; 3.

[ 3 ] 李林峰,朱德举,刘黎明,等. 土地整理项目对乡村景观多样性的影响研究[ J ]. 农业现代化研究, 2006, 27(3): 234-237.

[ 4 ] 高向军,鞠正山. 中国土地整理与生态环境保护[ J ]. 资源·产业, 2005, 7(2): 1-3.

[ 5 ] 田华文,孟庆香,曲晨晓,等. 土地整理对区域生态系统服务价值的影响分析[ J ]. 水土保持研究, 2008, 15(6): 167-169.

[ 6 ] 牛传军,贾云芳,马好霞,等. 土地整理对区域生态环境的影响[ J ]. 水土保持研究, 2008, 15(1): 193-196.

[ 7 ] 中华人民共和国环境保护部. 国务院法制办公室关于《规划环境影响评价条例(征求意见稿)》公开征求意见的通知[ EB/OL ]. <http://www.zhb.gov.cn/law/fg/gwyw>, 2008-05-20.

[ 8 ] 刘纪远. 中国资源环境遥感宏观调查与动态研究[ M ]. 北京: 中国科学技术出版社, 1996: 262-275.

[ 9 ] 刘云霞,陈爽,姚士谋,等. 南京市域土地利用变化对生态环境影响的圈层结构分析[ J ]. 南京林业大学学报, 2008, 32(2): 29-33.

[ 10 ] 张正峰,赵伟. 土地整理的生态效应分析[ J ]. 农业工程学报, 2007, 23(8): 281-285.

展[ J ]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 16-20.

[ 2 ] 史福刚,武继承,杨永辉. 旱作农业区不同田间集雨措施应用效果研究[ J ]. 河南农业科学, 2008(9): 61-64.

[ 3 ] 山仑. 黄土高原半干旱地区的农业发展与高 eff 用水[ J ]. 中国农业科技导报, 2000(4): 34-38.

[ 4 ] 邹新禧. 超强吸水剂[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 3-12.

[ 5 ] 柳明珠,江洪申. 高强度超强吸水剂研究[ J ]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2002, 38(2): 106-110.

[ 6 ] 崔湘浩,田元益,魏长平. 凝胶化土壤防渗研究[ J ]. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 289-291.

[ 7 ] 石伟,石勇,王金宇,等. 谈保水剂在节水农业中的应用[ J ]. 现代农业科技, 2009(17): 299-300.

[ 8 ] 李仲谨,李小燕,郭焱. 预处理方式对小麦秸秆制备高吸水性树脂的影响[ J ]. 精细化工, 2006, 23(1): 16-19.

[ 9 ] 苗永刚,刘作新,尹光华,等. 改性玉米秸秆制备农用保水剂及其性能研究[ J ]. 干旱地区农业研究, 2009, 27(2): 213-214.

[ 10 ] 郭焱,李小燕,李存本,等. 小麦秸秆制备农用高吸水性树脂[ J ]. 精细化工, 2006, 23(4): 322-326.

[ 11 ] 庄文化,冯浩,吴普特. 高分子保水剂农业应用研究进展[ J ]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 265-270.

[ 12 ] 徐忠,汪群慧,姜兆华. 氨预处理对大豆秸秆纤维素酶解产糖影响的研究[ J ]. 高校化学工程学报, 2004, 18(6): 773-776.

[ 13 ] 王志玉,刘作新,蔡崇光,等. 两种农用高吸水树脂的制备工艺及其土壤保水效果[ J ]. 农业工程学报, 2004, 20(6): 64-67.