

柠条沙柳生物基磺酸钙盐的 保水固沙和生态修复性能研究^①

牟帅¹, 胡磊², 尹应武^{1,2},
张文军³, 彭云贵², 刘泽涵¹, 郑文德¹

1. 北京紫光英力化工技术有限公司, 北京 100085; 2. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715;
3. 内蒙古自治区林业科学研究院, 呼和浩特 010013

摘要: 以西部沙区平茬柠条沙柳粉和水泥为原料合成了营养成分全面、生产成本低廉的水溶性生物基磺酸钙盐, 探究了保水固沙和土壤改良的效果. 以柠条磺酸钙盐、沙柳磺酸钙盐和聚丙烯酰胺为材料, 评价了抗风蚀性能, 并在恒温培养箱、盆栽和户外 3 种典型环境中, 评价其保水固沙性能, 研究了对土壤理化性质的影响. 结果表明: 该生物基磺酸钙盐具有昼夜交替蒸发-吸水的水平衡功能, 较对照组具有良好的土壤和沙子保水能力, 能显著提高土壤有机质含量, 并能使微生物菌群数量增加 1~20 倍, 在生态绿色、保水供肥、固沙结皮和提供全元营养等生态治理功能方面比聚丙烯酰胺等更具优势. 施用生物基磺酸钙盐可以防沙固沙和恢复土壤生态, 具有巨大的经济、社会和生态效益.

关键词: 生物基保水剂; 废弃生物质利用; 生物基磺酸钙盐; 结皮固沙剂

中图分类号: S156.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2022)11-0105-10

The Performance of Water Retention, Sand fixation and Ecological Restoration of Bio-macromolecular Sulfonate Based on the *Salix* and *Caragana*

MOU Shuai¹, HU Lei², YIN Yingwu^{1,2},
ZHANG Wenjun³, PENG Yungui², LIU Zehan¹, ZHENG Wende¹

1. TH-UNIS Insight Co., Ltd., Beijing 100085, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China;

3. Inner Mongolia Academy of Forestry Science, Hohhot 010013, China

Abstract: The effects of water-soluble bio-based sulfonates with comprehensive nutrients and low produc-

① 收稿日期: 2022-04-08

基金项目: 内蒙古自治区科技重大专项(zdxx2018060).

作者简介: 牟帅, 硕士, 主要从事精细化工合成与应用研究工作.

通信作者: 尹应武, 教授; 彭云贵, 教授.

tion cost were synthesized from *Salix* and *Caragana* powder and cement as raw materials in the western sandy area for water retention, sand fixation and soil improvement. Using calcium salt of *Caragana* sulfonate, calcium salt of *Salix* sulfonate and polyacrylamide as materials to evaluate its wind erosion resistance, its water retention and absorption performance and its effect on soil physicochemical properties were also evaluated under the three systems of constant temperature incubator, potted plant and outdoors. The results showed that the bio-based sulfonate presented the water balance function of alternating day and night evaporation and water absorption, and had better soil and sand water retention capacity than the control group, which can significantly improve soil organic matter and increase the number of microbial flora by 1 to 20 times; it had more advantages than polyacrylamide in terms of ecological conditioning functions such as greenness, water retention and fertilizer supply, sand fixation and crusting, and comprehensive nutrition. The application of bio-based sulfonates for sand control, sand fixation and soil ecological restoration had huge economic, social and ecological benefits.

Key words: bio-based water retention agent; utilization of waste biomass; bio-based sulfonate; crust sand fixer

全球沙漠化问题日益严重,中国作为沙漠化较快的国家之一,沙化土地面积约占全国陆地总面积的 13%,近几年沙漠化直接造成的经济损失高达 540 亿元,严重制约了社会经济可持续发展^[1-2]. 目前国内外固沙技术主要有机械固沙、生物固沙和化学固沙三大类. 机械治沙虽有一定效果,但难以持久,需要生物治沙配合,常用草方格成本为 1.9 万~2.9 万元/hm²,高成本制约了推广;采用防风固沙人工林在年降水量为 100~200 mm 的地区其治理成本为 0.2 万~0.8 万元/hm²,在降水量小于 50 mm 的地区更是高达 4.2 万~5.8 万元/hm²^[3];生物固沙周期较长,沙流动和缺水缺养分导致生长困难和治沙成本高;使用改性水溶性聚氨酯、聚丙烯酰胺和改性醋酸乙烯酯高分子聚合物等合成高分子材料的传统化学固沙方法,存在环境污染、不可持续、养分不足和生产成本高等系列应用难题^[4]. 本课题组曾以葵花秆、葡萄枝、玉米秆和竹子等生物质为原料,通过在三氧化硫/二氯乙烷体系的高效磺化合成了生物基磺酸钙盐,该产品具有促进土壤修复和保水、提高土壤和沙子的肥力、结皮固沙的优异特性^[5]. 研究发现,以葵花秆为原料合成的磺酸钙盐很容易在喷施的沙土表面形成固结层(结皮),能抵抗风蚀,室外连续跟踪 8 d 的保水率仍高达 35%~40%,保水效果可达到聚丙烯酰胺的一半,沙土中的微生物丰度显著提高,可以低成本、快速实现沙漠和盐碱地的生态修复^[6]. 李娜等^[7]通过盐碱地盆栽实验发现生物基磺酸钙盐能降低土壤全盐质量分数,提高盐碱地油葵的生长. 同时将生物基磺酸钙盐作为主要成分制作一种低成本和营养增强型的食用菌新型营养液,用于糙皮侧耳(平菇)液体培养和栽培^[8]. 陈亚兰等^[9]采用生物基磺酸钙盐研究沙漠沙土的改良作用,表明添加 2%生物基磺酸钙盐,土壤中有有机质、全氮、速效钾、速效磷含量和土壤持水量均显著增加. 在前期工作的基础上,本研究利用柠条和沙柳等沙区的优势植物,因地制宜地开发了高价值绿色生态的沙漠修复产品.

柠条(小叶锦鸡儿)是一种原生豆科灌木,具有极强的耐旱性,在北方沙漠地区被用于防风固沙、保持水土^[10]. 研究表明,柠条有机碳可达到 453.90 g/kg,粗蛋白可达到 11.21%~36.27%,是玉米的 2~4 倍,营养成分与苜蓿相当^[11-12]. 沙柳同样是耐旱、抗逆性强、易繁殖的作物,是“三北防护林”首选的植物品种. 沙柳的粗蛋白养分达到 6.30%~10.07%,粗纤维可达 45.7%,均比作物秸秆和竹木等蛋白质含量高得多,富含磷元素及钾元素^[13]. 另一方面,我国的水泥年产量已达到了 23 亿 t,占全球的 55%,市场价格在 300~500 元/t^[14-15]. 水泥是廉价、量大、易得、产能过剩的无机原料,钙元素含量高具有强碱性,并含有硅、铝、钾、铁、镁等植物需要并可溶出的中微量元素. 此外,西北地区煤化工及有色金属硫化物矿副产的大量硫磺、石膏及二氧化硫和三氧化硫等过剩硫化物也需要开辟大量消纳的渠道. 因此,因地制宜地利用西部地

区柠条、沙柳和秸秆等丰富废弃生物质资源,过剩的硫化物资源及廉价水泥等原料开发水溶性生物基产业链,对于建立绿色可持续的原料保障体系及大规模、低成本生产高性能和全营养保水固沙供营养性能优异的沙漠及各种土壤生态修复产品,对于西部生态修复和生物质产业的发展意义重大^[16].

1 材料与方法

1.1 试验材料与试验设计

水溶性生物基磺酸钙盐的合成:称 100 g 在 150 ℃ 左右烘干 25 min 以上的 300 目的柠条或沙柳粉料,将其放入三颈瓶中,按生物质原料与三氧化硫的质量比为 1∶1 的比例,慢慢加入 360 mL 浓度为 3 mol/L 的 SO₃/DCE 混合溶液,搅拌,控制反应温度不高于 40 ℃,反应 2 h 后,停止反应.过滤或抽滤回收溶剂,将固体残余物缓慢加入 36 g 水泥和 400 g 水的混合液中,控制液体温度不超过 40 ℃,调节 pH 值至 6~8,过滤、洗涤除去固体残渣,合并滤液及洗涤液,即可得到以水溶性生物基磺酸钙为主要成分的液体产品(植物原料的转化率 60%左右)和可以作为有机营养基质的残渣.测定液体产物的固含量后的生物基磺酸钙样品,直接进行性能评价.

室外试验于 2019 年 5 月至 2020 年 4 月在北京光华创业园园区内进行(经度:116°19′39″,纬度:40°2′31.85″),该地区属于温带季风性气候,全年平均温度 10~12 ℃,年降水量 644 mm.供试沙土取自内蒙古自治区阿拉善盟沙产业园内;柠条及沙柳为内蒙古和宁夏地区沙生植物,取自内蒙古自治区阿拉善盟沙产业园;水泥及聚丙烯酰胺(阴离子型)为市售产品.试验分别于恒温培养箱、盆栽和户外 3 种典型环境中,喷施按本研究所述通用方法生产的柠条水泥磺酸钙盐、沙柳水泥磺酸钙盐(无特殊说明,本文简称柠条磺酸钙盐、沙柳磺酸钙盐),以清水为对照.

1.2 样品的吸水保水性能分析

1.2.1 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐固体负载于滤纸上的吸水性能分析

分别称取一定质量(折合固体约 1 g)的柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐溶液于培养皿中,将烘干的滤纸置于培养皿中,使其饱和和吸附待评价的液体和清水样品.置于在 90 ℃ 烘箱中烘至恒定质量,称量测算实际磺酸钙盐固体质量.将吸附生物基磺酸钙盐经干燥的 0.98 g 滤纸及培养皿置于室外,定期用电子天平测量质量,根据吸收水量的变化考察负载柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐样品的滤纸的吸水情况,并与只吸附清水的滤纸的吸水情况进行对照.

1.2.2 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐溶液喷洒到沙子表面后在加热保水性能分析

称 130 g 烘干后的沙子置于表面皿中,按沙子质量的 0.5%,1.0%和 2.0 %称取对应折固质量的柠条或沙柳磺酸钙盐并溶于总计 26 g 水中(水量为沙子最大持水量,即 20%,柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐溶液中包含的水已算入其中),均匀喷洒在沙子表面,用电子天平称量,获得初始质量.放置于 50 ℃ 恒温箱中,每隔 1 h 测质量一次,计算保水率,以此评价磺酸钙盐产品的保水效果(添加量参见表 2).

表 2 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐的保水效果评价

磺酸钙盐施用量 (按照沙子质量分数添加)	沙子质量 /g	磺酸钙盐固体 含量/%	加入磺酸钙盐溶液 质量/g	实际加水量 /g
未添加	130	0	0.00	26.00
0.5%柠条磺酸钙盐	130	15.31	4.25	22.40
1.0%柠条磺酸钙盐	130	15.31	8.49	18.81
2.0%柠条磺酸钙盐	130	15.31	16.98	11.62
0.5%沙柳磺酸钙盐	130	22.41	2.90	23.75
1.0%沙柳磺酸钙盐	130	22.41	5.80	21.50
2.0%沙柳磺酸钙盐	130	22.41	11.60	17.00

1.2.3 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐喷洒到沙子表面在室外环境下的保水吸水性能分析

称 400 g 烘干后的沙子于小花盆(表面积 $S=0.007\ 85\ \text{m}^2$)中,按 75 g/m²,150 g/m²,225 g/m² 称取

相应质量的柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐将其溶于总计 80 g 水中(柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐溶液中包含的水已算入其中),将该溶液均匀喷洒在沙子表面,用电子天平测量质量,获得初始质量.放置于室外大气中(图 1),定时测质量并记录温度,计算保水率,观察柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在室外的保水吸水情况,试验方案参见表 3.

表 3 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在室外大气环境中的保水性能测试

磺酸钙盐添加量	沙子质量 /g	磺酸钙盐固体 含量/%	加入磺酸钙盐溶液 质量/g	实际加水量 /g
未添加	400	0	0.00	80.00
柠条磺酸钙盐(75 g/m ²)	400	15.31	3.85	76.74
柠条磺酸钙盐(150 g/m ²)	400	15.31	7.71	73.47
柠条磺酸钙盐(225 g/m ²)	400	15.31	11.56	70.21
沙柳磺酸钙盐(75 g/m ²)	400	22.41	2.63	77.96
沙柳磺酸钙盐(150 g/m ²)	400	22.41	5.27	75.91
沙柳磺酸钙盐(225 g/m ²)	400	22.41	7.90	73.87



图 1 部分室外保水吸水样品照片

1.2.4 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在室外土坑中的保水效果评价

准确称取 2.5 kg 烘干至恒定质量的沙子放置于直径为 30 cm,深 15 cm 的土坑中,在最大持水量 20%,即 1 kg 水的前提下,按表面积 0.070 65 m²,以 150 g/m² 的磺酸钙盐添加量,分别往土坑中均匀喷洒柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐,并以等量的清水和聚丙烯酰胺作为对照组.定期用取土器钻取 10 cm 深的沙子,烘干测沙子或土壤的含水率,沙子或土壤含水率=(所取沙或土质量-烘干后沙或土质量)/所取沙或土绝对干燥质量,实验方案参见表 4.

表 4 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在室外的保水性

磺酸钙盐	沙、土质量/g	磺酸钙盐施用量/(g·m ⁻²)	补加水量/g
柠条磺酸钙盐	2 500	150	941.36
沙柳磺酸钙盐	2 500	150	963.30
聚丙烯酰胺	2 500	150	1 000.00
清水	2 500	0	1 000.00

1.2.5 土壤理化性质及细菌数量测试方法

采用数显游标卡尺测定结皮厚度,YYW-II 电动石灰土无侧限压力试验仪进行抗压强度测定.细菌数量采用涂布平板法,土壤有机质采用重铬酸钾-硫酸氧化法测定.

风蚀试验测定由风机和便携式风速仪系统完成.将装有结皮后的沙子或土壤的小花盆摆放在风机前端,分别以 8,16,20 m/s 的净风速直吹固结沙层,采用称质量法测定各风速下沙盘的风蚀情况,在风速 8 m/s 下吹 20 min,16 m/s 下吹 10 min,20 m/s 下吹 5 min.

2 结果与分析

2.1 柠条磺酸钙盐及沙柳磺酸钙盐元素分析

柠条磺酸钙盐及沙柳磺酸钙盐元素分析结果列于表 5. 可以看出, 沙柳磺酸钙盐碳元素含量高于柠条磺酸钙盐, 柠条磺酸钙盐产品的氢、氮、硫的元素含量均高于沙柳磺酸钙盐, 说明其取代度和蛋白质更高. 用柠条和沙柳制备出的水溶性磺酸钙盐的平均取代度(DS)在 0.71~0.78 之间, 元素分析结果见表 5.

表 5 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐样品的元素分析

样品	C/%	H/%	N/%	S/%	DS
柠条磺酸钙盐	23.47	4.79	0.85	8.14	0.78
沙柳磺酸钙盐	24.01	4.36	0.62	7.58	0.71

2.2 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐的周期性蒸发-吸水自我调节平衡水分的特性

研究发现, 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐具有随昼夜变化周期性吸水-脱水的特性. 从图 2 滤纸的状态也可清楚地看到, 每天 9:00~17:00 随着温度升高水分蒸发量增大, 吸附柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐滤纸呈现失水卷曲状态; 从 17:00 到次日 9:00 随着环境温度降低, 空气湿度增加, 负载磺酸钙盐的滤纸会吸水重新变平. 表 6 结果进一步表明, 两种磺酸钙盐样品均可吸收大气环境中的水分, 并且柠条磺酸钙盐的吸水能力大于沙柳磺酸钙盐, 柠条磺酸钙盐最高吸收自身质量 0.78 倍量的水, 这可能与其原料中蛋白质含量较高有关. 磺酸钙盐能够从大气中捕捉水分的特性为严重缺水西北地区的生态修复和自然补水提供了新的可能, 也可为发展叶面肥实施农业节水工程提供价廉物美的绿色生态产品.

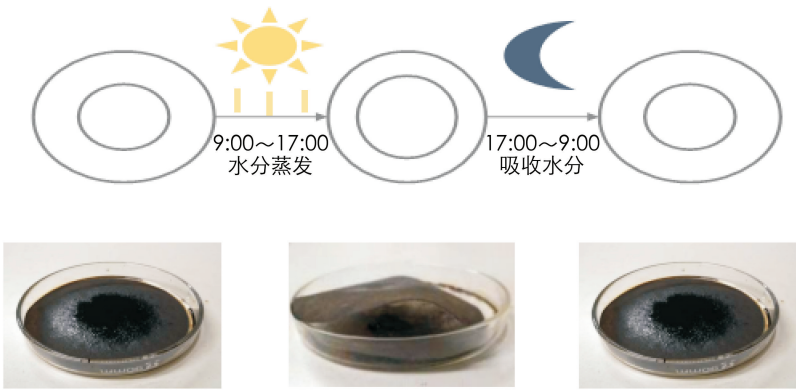


图 2 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐的蒸发-吸水

表 6 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐室外环境吸水性能

磺酸钙盐名称	磺酸钙盐固体质量/g	最大吸水量/g	吸水量与磺酸钙盐质量之比
未添加	0	0.09	/
柠条磺酸钙盐	1.38	1.16	0.78
沙柳磺酸钙盐	1.32	0.95	0.65

2.3 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在恒温箱中的保水性能分析

图 3 为柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在不同喷施量和加热条件下的保水率测定结果, 可看出混合产物的保水性随着喷施量的增加而增强.

当柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐喷施量都为沙子质量的 2.0% 时, 在 50 ℃ 恒温箱中烘 5 h 后, 保水率分别为 62.54% 和 60.08%, 而未添加组的保水率只有 30.73%. 10 h 后, 两个实验组的保水率分别降至 29.58% 和 27.04%; 施用量为 1.0% 的两个实验组的保水率为 22.81% 和 13.42%, 施用量 0.5% 的两个实

验组的保水率为 12.15%和 6.88%，未添加组的保水率降到了 2.12%。可见，柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐具有同样出色的保水性能，其保水能力是对照组的 3~6 倍。

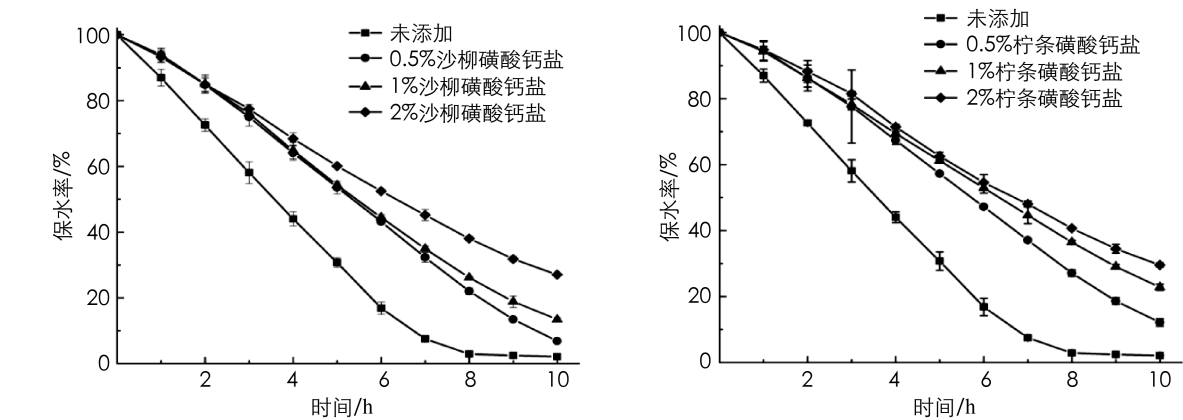


图 3 不同用量柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在恒温箱中(50 °C)沙土的保水性能

2.4 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐在室外大气环境中的保水吸水性能分析

表 7 是柠条磺酸钙盐喷洒在沙子表面后置于室外阳光照射环境下的持水情况. 结果同样证明柠条磺酸钙盐的保水效果随施用量增加而增加. 在室外 82 h 后, 未添加组的含水量降至 0.08%, 而喷洒了 75,150, 225 g/m² 的柠条磺酸钙盐持水量仍能保持 0.94%,1.41%,1.94%, 基本达到了沙生植物生长的最低含水量要求.

表 7 沙子表面不同喷施量的柠条磺酸钙盐的保水效果

磺酸钙盐用量 /(g·m ⁻²)	持水量/%								
	初始	1 h 后	4 h 后	8 h 后	21 h 后	30 h 后	45 h 后	58 h 后	82 h 后
未添加	100.00 ±0.00	91.13 ±0.92	67.14 ±5.02	53.71 ±1.15	34.15 ±2.03	6.06 ±0.05	3.23 ±0.23	0.18 ±0.00	0.08 ±0.01
75	100.00 ±0.00	91.38 ±2.17	69.64 ±5.65	58.13 ±5.78	42.54 ±2.33	9.15 ±0.14	4.99 ±0.10	1.12 ±0.11	0.94 ±0.02
150	100.00 ±0.00	91.16 ±1.94	70.49 ±2.03	59.90 ±1.25	45.53 ±2.71	15.51 ±2.30	9.91 ±1.00	2.43 ±0.08	1.41 ±0.18
225	100.00 ±0.00	91.29 ±1.98	72.58 ±2.00	63.10 ±0.79	49.96 ±2.70	22.69 ±1.01	16.89 ±1.33	6.26 ±0.05	1.94 ±0.05

表 8 是沙柳磺酸钙盐喷洒在沙子表面后置于室外大气中的保水情况. 数据表明, 随着沙柳磺酸钙盐施用量的增多, 保水效果增强. 在室外 82 h 后, 未添加组的水含量仅有 0.08%, 而喷洒了 75 g/m², 150 g/m², 225 g/m² 的柠条磺酸钙盐含水量分别为 0.89%,0.96%,1.46%. 其中 225 g/m² 柠条磺酸钙盐含水量是未添加的 18.25 倍.

表 8 沙子表面喷洒不同量的沙柳磺酸钙盐在室外阳光照射下的保水效果

磺酸钙盐用量 /(g·m ⁻²)	持水量/%								
	初始	1 h 后	4 h 后	8 h 后	21 h 后	30 h 后	45 h 后	58 h 后	82 h 后
未添加	100.00 ±0.00	91.13 ±4.12	67.14 ±1.69	53.71 ±3.50	34.15 ±2.70	6.06 ±0.17	3.23 ±0.12	0.18 ±0.01	0.08 ±0.01
75	100.00 ±0.00	90.63 ±1.42	68.81 ±4.43	57.40 ±2.19	42.76 ±1.52	9.59 ±0.09	4.65 ±0.30	1.06 ±0.06	0.89 ±0.02
150	100.00 ±0.00	90.85 ±2.64	71.19 ±0.61	61.07 ±1.86	48.20 ±1.00	20.00 ±0.79	12.50 ±2.16	2.30 ±0.10	0.96 ±0.07
225	100.00 ±0.00	91.41 ±2.10	73.00 ±2.42	64.74 ±2.43	53.68 ±6.42	27.26 ±5.58	20.41 ±4.85	6.12 ±0.09	1.46 ±0.43

当沙子或土壤中的含水量基本稳定后, 进一步观察发现, 沙子持水量呈上下周期波动. 图 4 是沙子表面喷洒柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐后, 大气环境下室外阳光照射下的水分变化图. 持续观察结果表明, 在室外自然状况下长时间放置, 沙子表面喷洒磷酸钙盐结皮的沙子水分并非一直减少, 同样呈现上下周期波动的趋势. 在每天的 9:00—17:00 为水蒸发期, 该阶段柠条磷酸钙盐喷洒结皮的沙子最高含水率达到 0.88%, 沙柳磷酸钙盐喷洒结皮的沙子最高含水率达 0.66%, 均显著高于对照, 可以波动维持水平衡. 进一步证明生物基大分子凝胶体具有从环境大气中捕捉环境水分的能力. 因此, 优良的保水和吸水性可能正是生物基大分子磷酸钙盐能够促使植物和微生物在沙漠和盐碱地中顺利生长的重要原因.

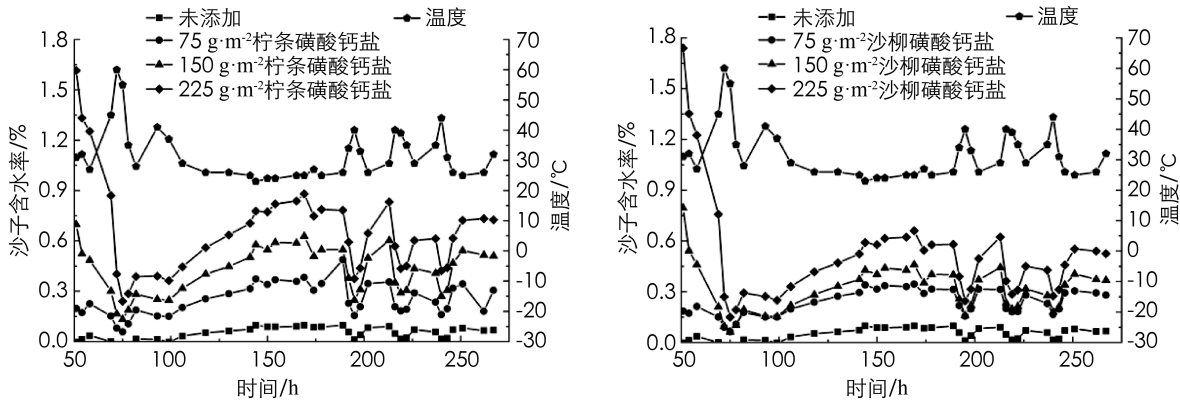


图 4 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐喷涂的沙子在室外大气环境中的水分波动图

2.5 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在室外土坑中保水分析

土壤含水率是作物生长的最重要指标^[17], 为了进一步考察生物基磷酸钙盐在大气和土壤的自然环境中的保水-吸水能力, 本研究还将喷洒结皮的柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐沙子和未添加生物基磷酸钙盐的沙子, 置于室外土坑中, 结果见图 5. 经过 40 d 室外自然放置, 未添加生物基磷酸钙盐的空白组沙子含水率为 0.33%, 聚丙烯酰胺对照组沙子含水率为 1.47%, 喷洒了柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐实验组的沙子含水率分别为 0.92% 和 1.05%. 与未添加空白组相比, 喷洒了柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐的实验组的沙子含水率提高了 1.5~2 倍; 与聚丙烯酰胺组相比, 喷洒了柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐的实验组的沙子含水率达到其 53%~71%. 由于聚丙烯酰胺的生产成本至少 5 倍于柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐. 因此, 生物基磷酸钙盐比聚丙烯酰胺更具生产工艺简单、原料丰富、产品绿色安全、营养全面的高性价比优势.

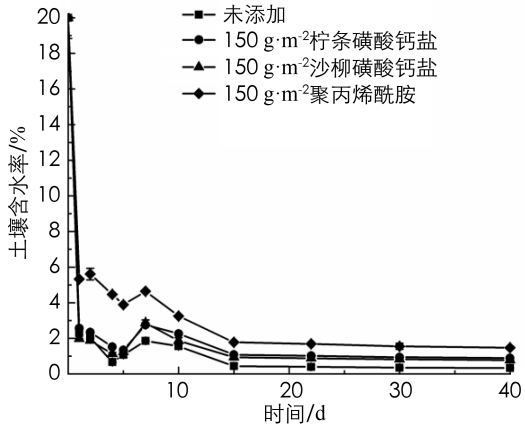


图 5 喷洒柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐结皮的沙子在室外土坑中自然环境下保水性

2.6 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在沙土形成结皮后结皮厚度分析

柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在沙子表面会形成结皮, 结皮厚度如表 9 所示. 结果显示生物基磷酸钙盐的用量增加结皮厚度也增加, 喷洒清水的空白组不结皮. 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在 75 g/m² 的施用量下(前期沙漠生态修复的优化用量为 75~150 g/m²)就能形成稳定的结皮. 各种柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在 75 g/m² 施用量下结皮厚度在 3~4.5 mm 之间, 150 g/m² 施用量下结皮厚度在 4~5.5 mm 之间, 225 g/m² 施用量下结皮厚度在 6~9 mm 之间. 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在沙子表面形成的结皮厚度并无太大差异, 均能起到固结沙子、防止水分蒸发的作用.

表 9 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐喷施量对沙子结皮厚度的影响

磷酸钙盐类型	磷酸钙盐用量($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	平均结皮厚度/mm
未应用	/	0
柠条磷酸钙盐	75	3.54
柠条磷酸钙盐	150	5.34
柠条磷酸钙盐	225	6.04
沙柳磷酸钙盐	75	3.81
沙柳磷酸钙盐	150	5.46
沙柳磷酸钙盐	225	5.50

2.7 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在沙土形成结皮后结皮抗风蚀能力分析

沙漠结皮及抗风蚀是在沙漠治理中较为重要的两个指标，结皮厚度和抗风蚀能力会影响最终固沙效果^[16]。表 10 是沙子在喷洒不同施用量的柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐后所形成的结皮的抗风蚀情况。由表 10 可看出，柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐在 75 g/m^2 的施用量下就已经有了较好的抗风蚀性。在 20 m/s 的净风风速下吹 5 min 均未出现表皮层破裂的现象。当柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐的施用量为 30 g/m^2 时，净风风速 8 m/s 下吹风 20 min ，结皮层并未发生破裂，风速达 16 m/s 和 20 m/s 时结皮层会慢慢被吹破裂，下层未结皮的沙子会逐渐被吹走；当施用量为 45 g/m^2 时，在风速为 8 m/s 和 16 m/s 时，结皮层并未发生破裂，加大风速至 20 m/s 结皮层会慢慢被吹坏，下层未结皮的沙子会被吹走；当施用量为 75 g/m^2 ， 150 g/m^2 时，在风速 20 m/s 下风吹 5 min ，结皮层并未发生破裂。实验结果表明，在沙子表面喷洒 75 g/m^2 的柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐后，所形成的结皮就已经能抗净风风速 20 m/s 的风蚀(相当于折毁树枝的大风)，说明其具有较好的固定流沙的作用。

表 10 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐施用量对沙子结皮抗风蚀的影响

磷酸钙盐类型	磷酸钙盐施用量	净风风速 8 m/s 时	净风风速 16 m/s 时	净风风速 20 m/s 时
	$/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	沙样质量的损失率/%	沙样质量的损失率/%	沙样质量的损失率/%
未应用	0	100	100	100
柠条磷酸钙盐	30	0	100	100
柠条磷酸钙盐	45	0	0	100
柠条磷酸钙盐	75	0	0	0
柠条磷酸钙盐	150	0	0	0
沙柳磷酸钙盐	30	0	100	100
沙柳磷酸钙盐	45	0	0	100
沙柳磷酸钙盐	75	0	0	0
沙柳磷酸钙盐	150	0	0	0

2.8 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐处理的室外土壤中细菌生长状况

微生物生长状况是土壤生态环境修复的重要考察内容，菌群数量是土壤健康评价的关键指标之一^[18]。图 6 显示，通过定期采集沙土样品，测试喷施了柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐的土壤菌群数量，结果证明有显著影响。原始沙土由于缺水基本无细菌，用清水处理 40 d 后，菌群数量最高可到 $0.05 \times 10^5 \text{ cfu/g}$ 。喷洒了含柠条磷酸钙盐或沙柳磷酸钙盐后的沙土样品 40 d 内的菌群数量均高于未添加，并在第 5 d 就达到了最高值 $0.57 \times 10^5 \text{ cfu/g}$ 或 $0.30 \times 10^5 \text{ cfu/g}$ ，分别是未添加沙土样的 11.4 倍和 6 倍，并在 $20 \sim 40 \text{ d}$ 期间，柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐的菌群数量均高于聚丙烯酰胺沙土样，证明了其具有出色的生态修复及营养源功能。

2.9 柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐处理后室外土坑有机质变化情况

施用柠条磷酸钙盐和沙柳磷酸钙盐的沙土有机质变化见图 7，原始沙土有机质含量为 2.24 g/kg ，第 5 d 时，柠条磷酸钙盐及沙柳磷酸钙盐、未添加均有上升趋势，其中柠条磷酸钙盐有机质含量为 3.67 g/kg ，沙柳磷酸钙盐有机质含量为 9.92 g/kg ，两种磷酸钙盐评价组在整个 40 d 内均显著高于空白组和起始含量，

分别是空白组的 1.50 倍和 4.05 倍. 第 30 d 后, 两种磺酸钙盐处理组的有机质含量均高于聚丙烯酰胺处理, 证明了其促进了微生物繁殖及固碳作用, 这与上述微生物丰度显著增加的规律完全一致, 可以相互印证.

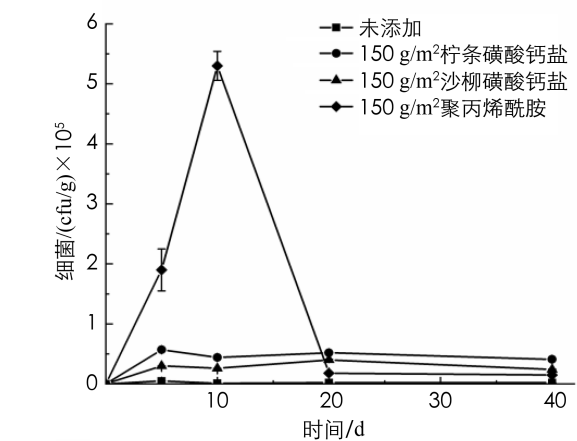


图 6 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐处理样微生物生长情况

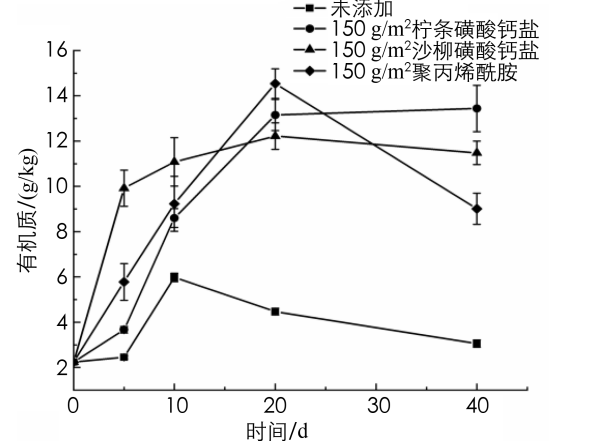


图 7 柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐处理样有机质含量

3 讨论

以柠条磺酸钙盐或沙柳粉料作为生物质原料, 再用水泥中和磺化生成的生物基磺酸, 可得到大分子磺酸钙混合产物水溶液, 通过滤纸、沙土两种介质, 试验在恒温箱、室外大气及室外土壤大气 3 种典型环境中的保水和吸水特性的研究结果表明: 无论是恒温箱还是在室外大气环境或土壤大气环境中合成的生物基磺酸钙盐混合产物的保水吸水能力和有机质含量都有很大提高, 微生物菌群数量相比空白对照增加 1~20 倍, 在室外环境下, 磺酸钙盐产品具有宝贵的蒸发-吸水自动维持水平衡的特性, 在土壤中后期的保水性能、微生物丰度及有机物含量高于聚丙烯酰胺, 性价比优势更突出. 两种磺酸钙盐在沙子表面可以形成 3~9 mm 结皮厚度, 柠条磺酸钙盐的抗风蚀能力最佳, 在 75 g/m² 以上正常施肥喷洒量情况下, 可抵御 20 m/s 的大风.

室外环境中沙土表面喷洒两种磺酸钙盐 40 d 后, 检测的微生物数量从多到少依次为: 柠条磺酸钙盐、沙柳磺酸钙盐、聚丙烯酰胺、未添加处理, 显然富含蛋白质的生物基磺酸钙盐是很好的微生物营养源, 能提供更多微生物利用的组分^[19], 从而显著促进微生物生长繁殖, 柠条蛋白质含量高所以微生物丰度最高^[20]; 需要关注的是喷洒聚丙烯酰胺水溶液的沙土在后期的水分和微生物都呈下降趋势, 聚丙烯酰胺由于合成成本高、水溶性差、持久保水性差, 在土壤生态修复方面显然不及原料丰富、生产成本低和性价比优势明显, 并具有多功能性的生物基磺酸钙盐. 值得一提的是, 沙土中原始有机碳含量较低, 在第 40 d 时柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐的有机质含量大幅高于初始含量, 为空白组的 4.39 和 3.75 倍. 显然, 生物基磺酸钙盐发挥了营养源和生物质能源的作用. 可改善微生物生态, 促进固碳固氮菌的繁殖, 显著增加沙土有机质含量^[21-22]. 柠条磺酸钙盐或沙柳及水泥为原料合成的生物基磺酸钙盐与前期由葵花秆、玉米秸秆等低蛋白质含量的生物质原料用石灰或氨水中和合成的混合钙盐或混合铵盐保水吸水性能更为突出.

4 结论

本研究以中国西北部平茬产生的大量废弃的柠条和沙柳等生物质资源、工业副产的过剩三氧化硫及廉价水泥为原料, 合成了蛋白质含量更高及中微量营养元素更均衡、保水吸水和抗风蚀能力性能更佳、营养品质更高的柠条磺酸钙盐和沙柳磺酸钙盐, 并发现了这一类水溶性大分子生物基混合产物具有昼夜交替蒸发-吸水的水平衡调节功能, 可以促进微生物快速增长, 显著增加土壤中的有机质. 本研究结果对于促进废弃生物质资源高效利用和生态修复, 发展绿色产业, 大幅降低生态修复成本, 推进可持续发展战略具有重

要意义. 展示了生物基磷酸钙盐在生物质资源的高附加值利用、“荒漠绿洲”工程、各种土壤的生态修复、高效生态固碳、提升土壤肥力, 特别是在“碳中和”与生态修复途径方面具有巨大的开发潜力.

参考文献:

- [1] 孙佳艺, 谭德庆. 沙漠治理的政策调控 [J]. 系统管理学报, 2021, 30(1): 150-158.
- [2] 游诗尧, 王荣, 周海霞, 等. 不同保水固沙措施对沙培番茄生长和基质环境的影响 [J]. 河南农业科学, 2018, 47(9): 106-113.
- [3] 周晓兵, 张丙昌, 张元明. 生物土壤结皮固沙理论与实践 [J]. 中国沙漠, 2021, 41(1): 164-173.
- [4] 赵洋, 潘颜霞, 苏洁琼, 等. 中国干旱区沙化土地绿色环保治理技术综述 [J]. 中国沙漠, 2021, 41(1): 195-202.
- [5] 张秀志, 郭甜丽, 焦学艺, 等. 商品有机肥配施对果园土壤肥力和“蜜脆”苹果果实品质的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(1): 65-74.
- [6] 尹应武, 保雄伟, 李德中, 等. 生物基磷酸盐在土壤沙漠化治理中的应用研究 [J]. 现代农业科技, 2021(1): 185-192.
- [7] 李娜, 张峰举, 许兴, 等. 生物基磷酸盐改良剂对盐碱土的改良效果及油葵生长的影响 [J]. 西北农业学报, 2018, 27(10): 1478-1484.
- [8] 尹应武, 李德中, 马杜媚, 等. 水溶性生物基磷酸盐营养液在食用菌培养上的应用研究 [J]. 食药菌, 2021, 29(2): 144-147.
- [9] 陈亚兰, 保雄伟, 尹应武, 等. 生物基磷酸钙对荒漠土壤的改良效果 [J]. 安徽农业大学学报, 2019, 46(5): 853-858.
- [10] YUE G Y, ZHAO H L, ZHANG T H, et al. Evaluation of Water Use of Caragana Microphylla with the Stem Heat-Balance Method in Horqin Sandy Land, Inner Mongolia, China [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2008, 148(11): 1668-1678.
- [11] WANG X Y, ZHENG W D, MA Y J, et al. Gasification Filter Cake Reduces the Emissions of Ammonia and Enriches the Concentration of Phosphorous in Caragana Microphylla Residue Compost [J]. Bioresource Technology, 2020, 315: 123832.
- [12] 左忠, 郭永忠, 张清云, 等. 柠条平茬利用技术研究 [J]. 当代畜牧, 2005(6): 31-34.
- [13] 薛树媛, 李九月, 金海, 等. 荒漠地区几种牧草和灌木中营养成分含量的动态变化 [J]. 饲料工业, 2011, 32(1): 44-47.
- [14] 丁美荣. 水泥行业碳排放现状分析与减排关键路径探讨 [J]. 中国水泥, 2021(7): 46-49.
- [15] YANG Y H, WU J C, ZHAO S W, et al. Effects of Long-Term Super Absorbent Polymer and Organic Manure on Soil Structure and Organic Carbon Distribution in Different Soil Layers [J]. Soil and Tillage Research, 2021, 206: 104781.
- [16] 尹应武. 科技创新导论 [M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2021.
- [17] 王荣莲, 莫彦, 王富贵, 等. 保水剂主要特性及对土壤和作物影响的研究进展 [J]. 节水灌溉, 2021(12): 75-80.
- [18] 党晓宏, 李小乐, 蒙仲举, 等. 毛乌素沙地不同植被生境下藓类结皮对土壤物理性质的影响 [J]. 干旱区资源与环境, 2021, 35(9): 158-163.
- [19] 侯建伟, 邢存芳, 邓晓梅, 等. 花椒园土壤养分质量比特征对秸秆生物质炭类型与施用量的响应 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2021, 46(2): 80-85.
- [20] 杨惠婷, 冷小云, 石春芳. 盐碱化土壤细菌群落研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2021, 44(6): 230-236.
- [21] 包建平, 袁根生, 董方圆, 等. 生物质炭与秸秆施用对红壤有机碳组分和微生物活性的影响 [J]. 土壤学报, 2020, 57(3): 721-729.
- [22] 尹应武, 孙瑞, 张雪艳, 等. 生物基磷酸盐在沙漠固沙、盐碱地改良中的应用示范与推广 [A]. 中国治沙暨沙业学会. 中国治沙暨沙业学会 2018 年学术年会论文集 [C]. 中国治沙暨沙业学会: 中国治沙暨沙业学会, 2018: 13.

责任编辑 潘春燕