

## 秸秆制备拟羧甲基壳聚糖的吸水保水性能研究

胡磊<sup>1</sup>, 尹应武<sup>1, 2\*</sup>, 陈思瑞<sup>2</sup>, 彭云贵<sup>1\*</sup>, 张文军<sup>3</sup>, 杨少梅<sup>4</sup>

(1. 西南大学化学化工学院, 重庆 400715; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361000; 3. 内蒙古自治区林业科学研究院, 内蒙古 呼和浩特 010013; 4. 北京紫光英力化工技术有限公司, 北京 100085)

**摘要:** 评价了用秸秆粉经磺化及甘氨酸钙取代新工艺得到的拟羧甲基壳聚糖混合物(6-氨基乙酸取代的纤维素、半纤维素、木质素混合产物)吸水及保水性能, 对其在室外土壤中的吸水保水性能研究表明: 拟羧甲基壳聚糖混合物无论是吸湿率还是保湿率都优于天然壳聚糖原料合成的羧甲基壳聚糖产品; 特别是拟羧甲基壳聚糖混合物与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物具有更好的吸湿效果, 其在土壤中的最大饱和吸水量甚至优于聚丙烯酰胺, 达到了 35.5 g/g, 并具有显著提高土壤含水量、有机质、机械稳定的团聚体含量, 降低土壤容重的土壤调理作用; 这一通过秸秆半合成的拟羧甲基壳聚糖混合物具有原料易得, 生产工艺简单, 生产成本低, 使用性能优异的性价比优势, 具有开发潜力。

**关键词:** 拟羧甲基壳聚糖; 羧甲基壳聚糖; 聚丙烯酰胺; 土壤保水; 生物基保水剂

天然壳聚糖是从虾蟹壳中提取和转化的天然氨基多糖生物高聚物<sup>[1]</sup>, 由于其分子结构中含有大量氨基和羟基容易形成分子间的氢键<sup>[2]</sup>, 导致壳聚糖水溶性差, 影响了其使用效果和应用范围, 因此, 天然壳聚糖常用稀酸溶解成水溶液使用<sup>[3]</sup>。壳聚糖羧甲基化衍生物即羧甲基壳聚糖具有良好的水溶性, 特别是在成膜、吸湿保湿、抗菌等方面性能优异<sup>[4]</sup>。为了提高羧甲基壳聚糖保水性, 通常是将羧甲基壳聚糖进行结构修饰合成交联的高分子。甘颖等<sup>[5]</sup>用微波辐射法将羧甲基壳聚糖与 N, N-二甲基丙烯酰胺制备复合水凝胶, 去离子水溶胀率可达 154 g/g; 王萍等<sup>[6]</sup>将羧甲基壳聚糖氧化改性合成的双醛羧甲基壳聚糖具有良好的保湿性和纸张增强作用, 可作为纸张增强、保湿方面的新型助剂。目前壳聚糖及羧甲基壳聚糖存在价格昂贵, 产物主要是 6-O-羧甲基壳聚糖, 难以获得 2-N-羧甲基壳聚糖<sup>[7-8]</sup>。现有壳聚糖生产行业存在原料虾蟹壳难以大量获得, 提取过程中碱解副反应严重<sup>[9]</sup>, 获得率低; 废酸、废碱、废盐有机水产生量大, 污染严重; 合成工艺繁琐冗长, 生产及治理成本高、

环保经济压力大等系列问题<sup>[10]</sup>, 行业发展受到严重制约。

纤维素是自然界产量最大的天然聚合物<sup>[11]</sup>, 其结构单元与壳聚糖的结构单元相似, 秸秆等生物质原料中含纤维素、半纤维素和木质素。本课题组前期曾以微晶纤维素或植物秸秆为原料合成了系列纤维素硫酸单酯盐, 拓展了其应用范围<sup>[12-14]</sup>。前期的应用评价结果表明, 生物基磺酸盐与无机肥复配可作为肥料及土壤改良剂, 盐碱地葵花增产 16% ~ 100%, 番茄产量增加 5% ~ 47%<sup>[15]</sup>; 生物基磺酸盐作为微生物培养基能使食用真菌平菇菌丝生长加快 39%<sup>[16]</sup>; 生物基磺酸盐的保水性能可达聚丙烯酰胺的 50%<sup>[17]</sup>。

鉴于纤维素硫酸单酯盐中硫酸根容易离去的特性, 本课题组开发了以微晶纤维素和秸秆为原料合成的纤维素硫酸单酯钙盐为中间体, 开发了在醇水溶剂中用甘氨酸钙进行亲核取代制备 6-N-羧甲基壳聚糖(拟羧甲基壳聚糖)的半合成工艺<sup>[17]</sup>。这一生物质分拆解聚及衍生化工艺的成功开发为来源丰富的廉价秸秆等植物源原材料的大规模、低成本合成拟羧甲基壳聚糖混合物开辟了新的途径。这一类用植物原料合成的包括纤维素、半纤维素、木质素三大高分子衍生物的吸水保水性能如何? 与吸水保水性能优异的聚丙烯酰胺、原料纤维素硫酸单酯盐、天然羧甲基壳聚糖的性能提升效果如何? 能否开发出保水性能更好的土壤绿色保水剂, 将是评价上述新工艺价值和产品应用前景的基础工作, 也是

收稿日期: 2022-02-24; 录用日期: 2022-06-07

基金项目: 内蒙古自治区科技重大专项 zdx2018060。

作者简介: 胡磊(1996-), 硕士研究生, 主要从事精细化工合成与运用研究。E-mail: 1612958272@qq.com。

通讯作者: 尹应武, E-mail: ywy@xmu.edu.cn; 彭云贵, E-mail: pyg@swu.edu.cn。

本论文的研究重点。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验地概况

室外试验于2021年8至10月在北京光华创业园园区内进行(116° 19' 39" E, 40° 2' 31.85" N), 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; 室内试验于北京光华创业园室内温室培养和室外进行; 土壤均为普通褐土, 经测定土壤粒径>0.25 mm颗粒含量为50.21%, pH 7.75, 有机质12.50 g/kg, 全氮0.82 g/kg, 有效磷17.12 mg/kg, 碱解氮65.71 mg/kg, 速效钾61.32 mg/kg。

### 1.2 供试材料

纤维素硫酸单酯钙、纤维素硫酸单酯通过本课题组开创SO<sub>3</sub>/DCE(1, 2-二氯乙烷)磺化工艺自制<sup>[12]</sup>, 聚丙烯酰胺(分子量约500万)、羧甲基壳聚糖由内蒙古自治区林业科学研究院提供; 拟羧甲基壳聚糖由本课题组发明的一步法合成拟羧甲基壳聚糖工艺自制<sup>[10]</sup>, 发芽第7 d的黄瓜幼苗; 按照NY/T 886-2016《农林保水剂》测定拟羧甲基壳聚糖产品, 粒径1 mm, 深棕黄色粉末状, 其在纯水和0.9% NaCl溶液中的吸水倍率分别为20.9和4.8 g/g; 拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物产品, 粒径1 mm, 浅棕色粉末状, 在纯水和0.9% NaCl溶液中的吸水倍率分别为29.8和7.2 g/g。

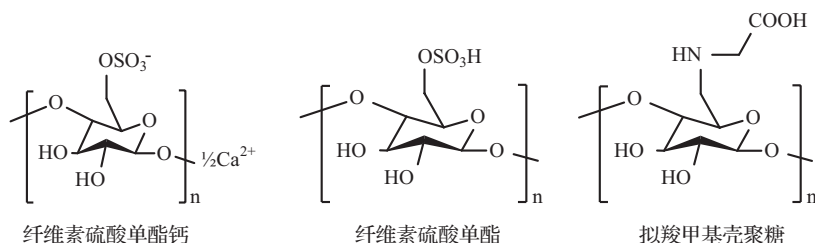


图1 纤维素硫酸单酯钙、纤维素硫酸单酯、拟羧甲基壳聚糖分子结构示意图

### 1.3 试验设计与测定方法

#### 1.3.1 吸湿性能评价

准确称取0.5 g干燥待测样品2份, 分置于直径3 cm, 高3 cm的称量瓶中, 再将称量瓶转移到放有饱和硫酸铵水溶液(保持相对湿度81%)的干燥器内, 最后将干燥器放入20℃恒温箱中, 放置10、22、30、44 h后分别称量, 计算吸湿率。吸湿率(%) =  $100 \times (m_n - m_0) / m_0$ ,  $m_0$ 和 $m_n$ 分别为放置前后样品的质量<sup>[18]</sup>。

#### 1.3.2 保湿性能评价

准确称取两份干燥样品0.5 g和样品量质量分数10%的水放于直径3 cm、高3 cm的称量瓶中, 再将称量瓶转移到放有变色硅胶的干燥器中, 最后将干燥器放入20℃恒温箱中, 放置10、22、30、44 h后分别称量, 计算保湿率。保湿率(%) =  $100 \times H_n / H_0$ ,  $H_0$ 和 $H_n$ 分别为放置前后样品中水分的质量<sup>[18]</sup>。

#### 1.3.3 土壤饱和吸水倍率测定

将土壤在烘箱烘至恒重, 称取50 g土壤和1 g保水剂样品, 将其混合均匀后装入层析柱中, 称重, 记为 $W_a$ , 向层析柱中加入清水, 当水完全浸润土壤后即层析柱下方有水流出, 静置至层析柱下方无水流出, 称重, 记为 $W_0$ <sup>[10]</sup>。土壤饱和吸水倍

率 $W_H$ 的计算公式为:  $W_H = (W_0 - W_a) / 1g$

#### 1.3.4 在烘箱中保水性能测定

将过2 mm筛的400 g干燥土壤放在直径10 cm(面积 $S=0.00785 \text{ m}^2$ )的圆形塑料碗中, 按照75 g/m<sup>2</sup>施加量换算称取拟羧甲基壳聚糖、拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物、羧甲基壳聚糖、聚丙烯酰胺、纤维素硫酸单酯钙溶于80 g的蒸馏水中, 用喷洒器均匀地喷洒在土壤表面, 以无添加任何样品的80 g蒸馏水作为对照, 每一个处理设置3个平行。将制备好的样品放入60℃烘箱中, 共12 h, 在试验期间每隔一段时间称取各处理质量, 计算保水率。

$$\text{保水率}(\%) = \frac{\text{样品剩余水的质量}}{\text{水的施用量}} \times 100$$

#### 1.3.5 在室外土壤环境下保水性能测定

将过5 mm筛的4.0 kg土壤填入直径30 cm、深度20 cm的圆形土坑中, 每个处理都使其最开始保持20%的土壤持水量, 即总施加水的质量为800 g; 除空白组以外, 拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物、拟羧甲基壳聚糖、天然羧甲基壳聚糖、纤维素硫酸单酯钙、聚丙烯酰胺处理均按照

75 g/m<sup>2</sup> 的施用量, 土坑表面积  $S=0.0707 \text{ m}^2$  进行换算 (表 1), 然后, 将其均匀地喷洒在每个处理的表面。对每个处理进行第 2、7、15、25、35 d 的取样, 同时对每一个处理用土钻对土层深度 0 ~ 10、10 ~ 20 cm 取样, 对取得的样品进行土壤含水量的测定。

$$\text{土壤含水量}(\%) = \left( \frac{\text{湿土壤质量} - \text{绝干土壤质量}}{\text{绝干土壤质量}} \right) \times 100$$

表 1 不同样品在室外土坑中保水试验方案

| 处理                             | 土壤质量<br>(g) | 样品施用量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 换算后施用量<br>(g) | 水施加量<br>(g) |
|--------------------------------|-------------|------------------------------|---------------|-------------|
| 拟羧甲基壳聚糖                        | 4000        | 75                           | 5.3           | 800         |
| 羧甲基壳聚糖                         | 4000        | 75                           | 5.3           | 800         |
| 拟羧甲基壳聚糖与<br>纤维素硫酸单酯<br>1:1 复配物 | 4000        | 75                           | 5.3           | 800         |
| 纤维素硫酸单酯钙                       | 4000        | 75                           | 5.3           | 800         |
| 聚丙烯酰胺                          | 4000        | 75                           | 5.3           | 800         |
| 空白组                            | 4000        | 0                            | 0             | 800         |

### 1.3.6 在温室条件下不同处理对黄瓜幼苗的影响

挑选在表面皿中第 7 d 发芽长势一样的黄瓜幼苗移栽至直径 20 cm、高 15 cm 的花盆中, 每盆装土 2.0 kg, 设 4 个处理, 即不添加任何产品为空白组 (CK)、拟羧甲基壳聚糖 (T1)、拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物 (T2)、聚丙烯酰胺 (T3) 分别按照 75 g/m<sup>2</sup> 施用量与土壤混合, 设为处理 T1、T2、T3, 每个处理 3 个重复; 每 3 d 喷施一次水分, 培养周期共 21 d, 温室培养条件为湿度 60%, 温度 25℃, 光照时间 14 h、黑暗时间 10 h; 最后测定幼苗的株高、根长、鲜重、须根数、叶绿素、粗纤维含量、可溶性糖等生长指标。

### 1.3.7 土壤理化性质及黄瓜幼苗生化指标测试方法

对第 2、7、15、25、35 d 每一个处理的 0 ~ 10、10 ~ 20 cm 土层土壤通过烘干法测定土壤含水率, 对第 35 d 每一个处理的 0 ~ 10、10 ~ 20 cm 土层土壤采用环刀法测定土壤容重, 通过萨维诺夫干筛法测定大于 0.25 mm 的机械稳定性团聚体含量 ( $\text{DR}_{0.25 \text{ mm}}$ ), 通过重铬酸钾-硫酸法测定土壤有机质含量; 对第 21 d 黄瓜幼苗采用分光光度法测定叶绿素含量; 采用重量法测定黄瓜幼苗粗纤维含量; 采用比色法测定黄瓜幼苗可溶性糖含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 拟羧甲基壳聚糖及其复配物土壤饱和吸水性能研究

由表 2 可知, 当拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯的质量比为 1:4 时, 吸水倍率增加显著, 已经超过两种单一原料, 可作为最经济的配方。随配比增加拟羧甲基壳聚糖复配物的吸水倍率呈现先增加后下降的趋势, 当拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯的质量比为 1:1 时, 吸水倍率最高达 35.5 g/g, 比单一的纤维素硫酸单酯及拟羧甲基壳聚糖都高, 说明了两者的复配可能形成了保水性更强的互穿网络高分子结构, 这种网状和成盐的离子结构更有利于滞留游离水分和缔合水分, 大幅提升吸水性能<sup>[19]</sup>。因此, 通过秸秆原料合成的拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯中间体的简单复配, 可以得到绿色高效保水剂, 拓展农作物及生态保水节水的新途径。

表 2 拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯  
不同配比复配物的土壤饱和吸水倍率

| 拟羧甲基壳聚糖与纤维素<br>硫酸单酯的质量比 | 土壤饱和吸水倍率 |
|-------------------------|----------|
| 0:1                     | 9.5      |
| 1:4                     | 29.4     |
| 2:3                     | 31.6     |
| 1:1                     | 35.5     |
| 3:2                     | 33.1     |
| 1:0                     | 27.9     |

### 2.2 拟羧甲基壳聚糖及其复配物吸湿保湿性能评价

#### 2.2.1 拟羧甲基壳聚糖及其复配物恒湿环境中的吸湿性能评价

由图 2 可知, 在相对湿度为 81% 的环境下, 所有样品吸湿性大小依次为: 拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物 > 聚丙烯酰胺 > 拟羧甲基壳聚糖 > 羧甲基壳聚糖 > 纤维素硫酸单酯钙, 其中拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物和拟羧甲基壳聚糖处理相对羧甲基壳聚糖的吸湿率分别提升 41.31% 和 8.22%, 由于拟羧甲基壳聚糖在外侧链 C-6 上引入氨基和羧基相比于在 C-2 环上氨基和羧基更容易与水分子形成氢键和大空腔, 吸湿性更好, 同时拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯复配表现出的吸湿性比聚丙烯酰胺还好, 可能的原因是两者中和成盐, 形成松散网状结构, 使其有更多空腔储水保水, 高分子更加舒展, 亲水基团可更好与水分子结合、亲水性能得到进一步提升。



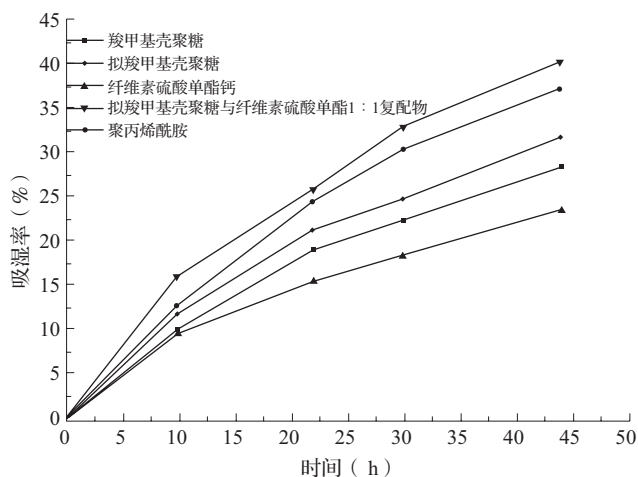


图2 不同样品吸湿率变化曲线

### 2.2.2 拟羧甲基壳聚糖及其复配物在放置硅胶的干燥器中的保湿性能评价

由图3可知,所有样品在硅胶干燥器中湿度极低的环境下,保湿性大小依次为:拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物>聚丙烯酰胺>拟羧甲基壳聚糖>羧甲基壳聚糖>纤维素硫酸单酯钙,拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物和拟羧甲基壳聚糖处理相比,羧甲基壳聚糖的保湿率分别提高47.20%和22.51%。

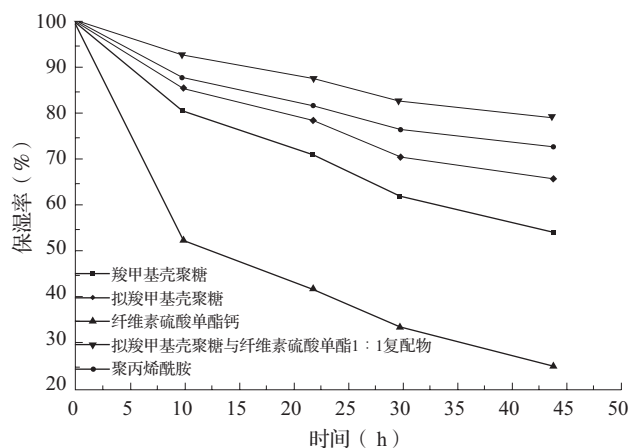


图3 不同样品保湿率变化曲线

### 2.3 在烘箱中不同样品对土壤的保水效果

如图4所示,在60℃烘箱中12h后,不同处理的土壤保水率分别是聚丙烯酰胺>拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物>拟羧甲基壳聚糖>羧甲基壳聚糖>纤维素硫酸单酯钙>空白组,分别为30.11%、26.54%、22.19%、19.94%、18.89%、16.79%。相比空白处理经拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配处理后的土壤保水率提高

58.07%,达到聚丙烯酰胺保水效果的90%,可能是两类高分子成盐形成高分子网络结构,同时粘度增大、分子间更加紧密,分子中的羟基、氨基、羧基亲水基团与土壤形成离子键、络合键、氢键等物化作用来更好地阻止水分的蒸发,所以能起到很好的保水作用。

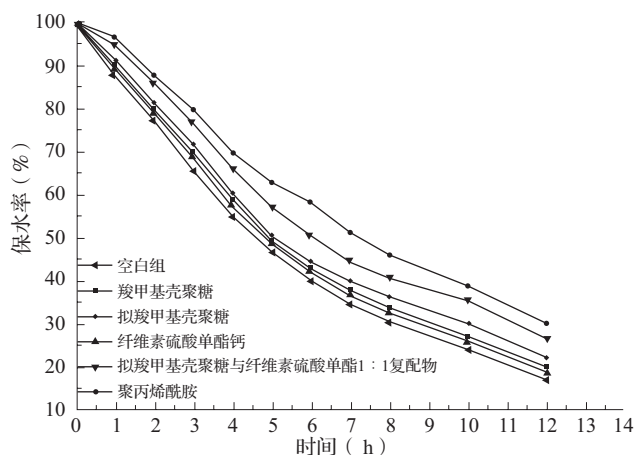


图4 不同处理对土壤保水率的影响

### 2.4 不同样品对室外土壤理化特征的影响

#### 2.4.1 不同样品对室外土壤含水量的影响

如图5可知,在35d,不同处理对0~10、10~20cm土层土壤含水率呈现先减少后增加再减少的趋势,这是由于前15d基本是晴天,15~24d期间基本是雨天。且土壤含水率表现出聚丙烯酰胺>拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物>拟羧甲基壳聚糖>羧甲基壳聚糖>纤维素硫酸单酯钙>空白组;同时聚丙烯酰胺与拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物处理在2、7、15、25、35d的10~20cm土层土壤含水量都大于0~10cm土层,其中两者对0~10cm土层土壤含水量较空白组增幅分别为6.83%~36.92%和4.83%~30.65%,对10~20cm土层土壤含水量较空白组增幅分别为11.85%~35.43%和9.27%~27.30%,说明0~10cm土层土壤含水量变化更大,同时不同处理都表现出土壤含水量越低保水性能越好的现象。

#### 2.4.2 不同样品对室外土壤有机质的影响

如图6可知,不同处理的0~10、10~20cm土层土壤有机质含量分别是纤维素硫酸单酯钙>拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯1:1复配物>拟羧甲基壳聚糖>羧甲基壳聚糖>聚丙烯酰胺>空白组;且不同处理10~20cm土层土壤有机质含量都小于0~10cm土层,其中纤维素硫酸单酯钙、

拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物处理相比空白组 0 ~ 10 cm 土层有机质含量增幅分别为

31.56%、23.26%，相对 10 ~ 20 cm 土层土壤有机质含量增幅分别为 28.79%、22.37%。

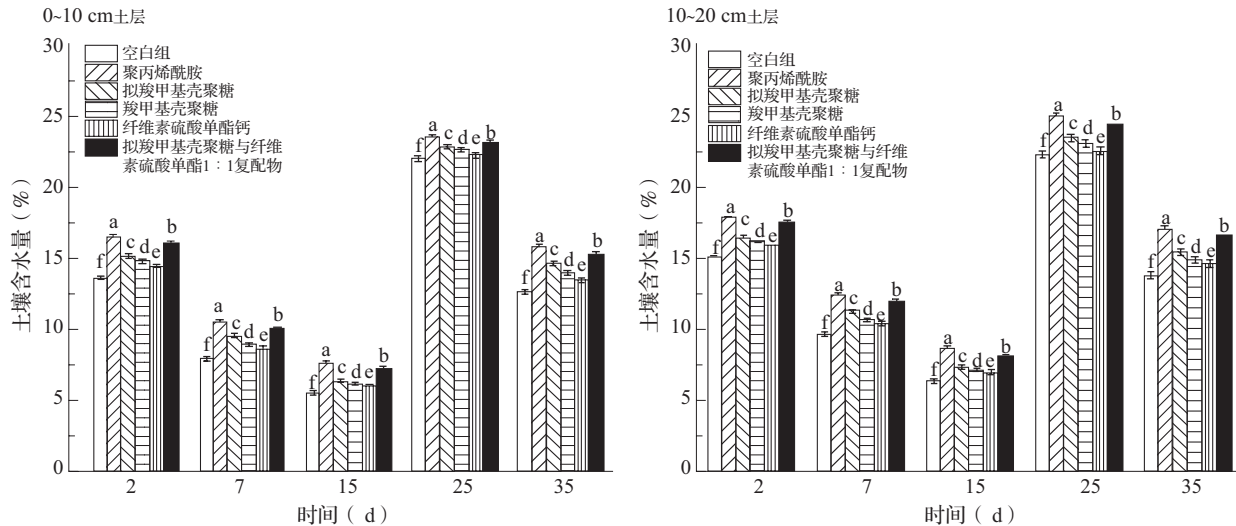


图 5 不同处理土壤含水量

注：不同小写字母表示各处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。下同。

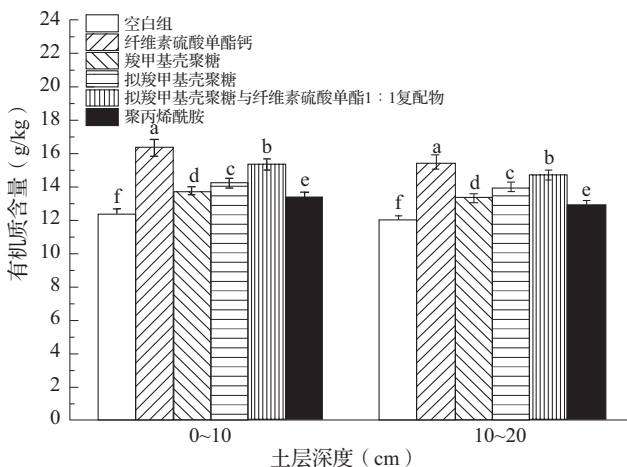


图 6 第 35 d 不同处理 0 ~ 20 cm 土壤有机质含量

#### 2.4.3 不同样品对室外土壤容重的影响

从图 7 可以看出，所有处理后的土壤容重都比空白组显著下降，不同处理的 10 ~ 20 cm 土层土壤容重均大于 0 ~ 10 cm 土层，其中聚丙烯酰胺和拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物处理 0 ~ 10、10 ~ 20 cm 土层土壤容重较空白组处理分别降低 12.70% 和 8.77%、12.28% 和 9.40%；同时纤维素硫酸单酯钙处理的土壤容重小于羧甲基壳聚糖处理，可能是纤维素硫酸单酯钙及其降解物促进了微生物的生长，从而改善了土壤结构，降低了土壤容重。

#### 2.4.4 不同样品对室外土壤机械稳定团聚体的影响

由图 8 可知，不同处理都表现出土层深度为 10 ~ 20 cm 的土壤机械稳定团聚体含量高于土层深度 0 ~ 10 cm，同时土层深度为 0 ~ 10 和 10 ~ 20 cm 不同处理的土壤机械团聚体含量高低均是聚丙烯酰胺 > 拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物 > 拟羧甲基壳聚糖 > 羧甲基壳聚糖 > 纤维素硫酸单酯钙 > 空白组，其中土层深度 0 ~ 10 和 10 ~ 20 cm 的聚丙烯酰胺、拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物处理相比空白处理土壤机械稳定团聚体含量分别提升 26.84%、19.97% 和 32.41%、26.83%。

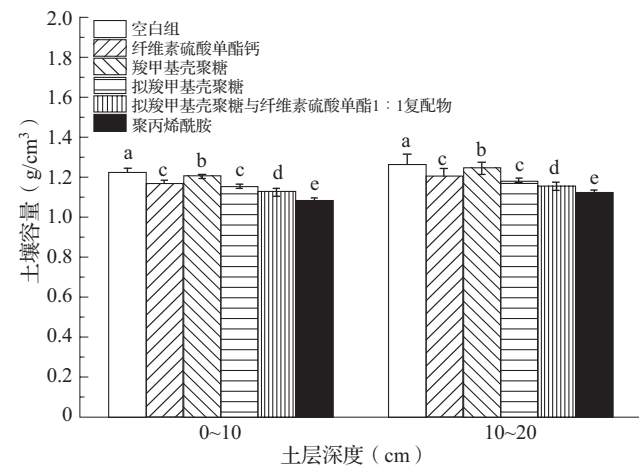


图 7 第 35 d 不同处理 0 ~ 20 cm 土壤容重

2.4.5 不同处理对黄瓜幼苗生长指标的影响

由表 3 可以看出,与空白组相比,拟羧甲基壳聚糖和拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物处理均显著提高黄瓜幼苗的株高、根长、鲜重、须根数,聚丙烯酰胺处理效果不显著。效果最好的拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物处理相比空白组株高、根长、鲜重、须根数分别提高 15.54%、19.49%、12.26%、91.54%,这可能是由于拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯复配物具有保水供肥促进植物生长的功能,可为植物和微生物提供更好的生态环境和营养源。

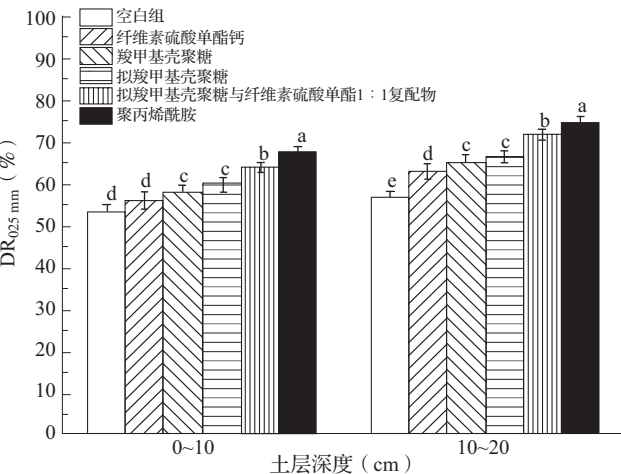


图 8 第 35 d 不同处理 0 ~ 20 cm 土壤机械稳定团聚体含量

表 3 不同浓度拟羧甲基壳聚糖对黄瓜幼苗生长指标的影响

| 处理                      | 株高<br>(cm) | 根长<br>(cm) | 鲜重<br>(g) | 须根数<br>(条) |
|-------------------------|------------|------------|-----------|------------|
| 空白组                     | 6.50b      | 6.62b      | 1.55b     | 4.61c      |
| 拟羧甲基壳聚糖                 | 7.01a      | 7.11a      | 1.71a     | 7.33b      |
| 拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物 | 7.51a      | 7.91a      | 1.74a     | 8.83a      |
| 聚丙烯酰胺                   | 6.81b      | 6.98ab     | 1.67ab    | 5.50c      |

注: 同列数字后不同小写字母表示不同处理间差异显著 ( $P<0.05$ ), 下同。

2.4.6 不同处理对黄瓜幼苗生化指标的影响

由表 4 可以看出,与空白组相比,拟羧甲基壳聚糖和拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物处理对黄瓜幼苗的粗纤维、可溶性糖、叶绿素含量都显著提高,聚丙烯酰胺处理提高不显著。拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物效果最好,相比空白组粗纤维含量、可溶性糖含量、叶绿素含量分别提高 24.60%、16.56%、15.79%,这可能是拟羧甲基壳聚糖灌根能促进根系对养分的吸收和生物合成,使幼苗叶绿素含量和干物质含量增加。

表 4 不同浓度拟羧甲基壳聚糖对黄瓜幼苗生化指标的影响

| 处理                      | 粗纤维含量<br>(%) | 可溶性糖含量<br>(%) | 叶绿素含量<br>(mg/g) |
|-------------------------|--------------|---------------|-----------------|
| 空白组                     | 1.26c        | 3.14b         | 0.57b           |
| 拟羧甲基壳聚糖                 | 1.47b        | 3.50a         | 0.62b           |
| 拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物 | 1.57a        | 3.66a         | 0.66a           |
| 聚丙烯酰胺                   | 1.36bc       | 3.38a         | 0.59b           |

3 讨论

土壤含水量是作物生长的重要指标<sup>[20]</sup>。本研究结果表明,拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯的复合物具有比天然半合成羧甲基壳聚糖及合成聚丙烯酰胺更良好的保水和土壤调理性能,这是因为复合物中的羧基、羟基等亲水基团能很好地与土壤进行结合胶黏在一起,在土壤表面形成凝胶,降低蒸发的水力梯度,减缓土壤水分子的扩散速度<sup>[21]</sup>。两种生物基水溶性混合产物既有良好的保水供肥效果,又促进了微生物生长,增加土壤有机质含量,效果超过了聚丙烯酰胺。纤维素硫酸单酯钙处理的土壤有机质含量最高,可能其作为微生物营养源更易被微生物降解。土壤中粒径大于 0.25 mm 的团聚体含量越高,土壤的结构与性质越好<sup>[22]</sup>。纤维素硫酸单酯、拟羧甲基壳聚糖及其复合物都比空白组的 DR<sub>0.25</sub> mm 有显著提高,10 ~ 20 cm 土层土壤团聚体含量变化更大。这可能是拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯的复配物可以和土壤有较好的粘性,同时形成的大分子舒展性更好,土壤团聚会更好,生物基胶结物质有利于土壤团聚体的形成,不易降解的高分子聚丙烯酰胺性能更佳。

4 结论

以来源丰富的廉价秸秆为原料,通过生物质高效磺化合成纤维素硫酸单酯钙中间体,用甘氨酸钙亲核取代合成的拟羧甲基壳聚糖混合物具有较好的保水吸水性和调理土壤的性能,特别是拟羧甲基壳聚糖与纤维素硫酸单酯 1:1 复配物,具有比天然羧甲基壳聚糖及聚丙烯酰胺更低的生产成本和更好的土壤吸水性能,并且对土壤含水量和土壤有机质含量及增加土壤机械稳定性的团聚体含量提高显著,并能降低土壤容重。显然,两类生物大分子形成的互穿网络的大腔体凝胶结构具有更好的亲水和储水性。本研究为纤维素硫酸



单酯及拟羧甲基壳聚糖系列水溶性生物基系列产品在干旱、沙漠、盐碱地中的应用推广提供了很好的试验依据,同时为前期大田试验中农作物的快速生长和丰收提供有力的试验支持。

本文研究成果可以促进秸秆等生物质原料的水溶性产品开发,提供了具体应用场景支持。前期成果和本研究结果表明,生物基磺酸盐及拟壳聚糖生产工艺简单、原料丰富、生产成本低、产品绿色环保,在固沙保水、抑盐、保湿等荒漠化治理和土壤改良方面已经显示了广泛的应用前景,值得深入研究和应用推广。

### 参考文献:

- [1] Cho M H, No H K, Prinyawiwatkul W. Chitosan treatments affect growth and selected quality of sunflower sprouts [J]. *Journal of Food Science*, 2010, 73 (1): S70-S77.
- [2] Kennedy P. Application of chitin and chitosan:; Mattheus F.A. Goosen (ed.), Basel, Switzerland, 1997, Technomic Publishing AG, xi+336 pp., Sfr. 314.00, ISBN 1-56676-449-1 [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 297 (2): 93-99.
- [3] Morita Y, Sugahara Y, Ibonai M, et al. Synthesis of deoxy (thiosulfato) chitin as the precursor for noncatalytic photoinduced graft copolymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71 (2): 189-195.
- [4] Jiang Z, Han B, Hui L, et al. Preparation and anti-tumor metastasis of carboxymethyl chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 125: 53-60.
- [5] 甘颖, 陈千仟, 叶翠情, 等. 羧甲基壳聚糖接枝 N, N-二甲基丙烯酰胺复合水凝胶的制备及性能研究 [J]. *精细石油化工*, 2018, 35 (1): 61-65.
- [6] 王萍, 吕勇, 龙柱. 双醛羧甲基壳聚糖的结构表征及应用研究 [J]. *化工新型材料*, 2014, 42 (2): 162-164.
- [7] Z S. Carboxymethyl chitosan: Properties and biomedical applications [Z]. 2018: 120, 1406-1419.
- [8] Rahmani S, Mohammadi Z, Amini M, et al. Methylated 4-N, N dimethyl aminobenzyl N, O carboxymethyl chitosan as a new chitosan derivative: Synthesis, characterization, cytotoxicity and antibacterial activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 149: 131-139.
- [9] Hjerde R, V Rum K M, Grasdalen H, et al. Chemical composition of O- (carboxymethyl) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 34 (3): 131-139.
- [10] 尹应武, 陈思瑞, 师雪琴, 等. 拟羧甲基壳聚糖及一步合成新工艺: 中国, CN202011075164. 2. [P]. 2021-01-05.
- [11] Jedvert K, Heinze T. Cellulose modification and shaping—a review [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2017, 37 (9): 845-860.
- [12] 莫云, 周光明, 周福亚, 等. 一种水溶性生物基硫酸酯/磺酸盐的制备工艺及作为绿色环保粘胶剂的用途: 中国, CN201410013595.4 [P]. 2014-01-13.
- [13] 樊媛婷, 尹应武, 赵玉芬, 等. 一种纤维素硫酸酯的简便合成工艺: 中国, CN201210104042. 0 [P]. 2012-04-11.
- [14] 卢慧萍, 尹应武, 陈良森. 一种木质素磺化新工艺: 中国, CN201310256676. X [P]. 2013-10-31.
- [15] 林薇, 周海霞, 兰攀谦, 等. 基于葵花秆硫酸铵生物基肥的番茄不同生育期配方肥的效果 [J]. *浙江农业学报*, 2019, 31 (5): 756-765.
- [16] 李德中, 尹应武, 孙响响, 等. 一种包含生物基磺酸盐的微生物高效培养基及其应用: 中国, CN201910077828. X [P]. 2019-01-25.
- [17] 尹应武, 保雄伟, 李德中, 等. 生物基磺酸盐在土壤沙漠化治理中的应用研究 [J]. *现代农业科技*, 2021, 783 (1): 185-192.
- [18] 吴迪, 刘桂萍, 刘辉, 等. O-羧甲基壳聚糖的吸湿、保湿性研究 [J]. *中国药师*, 2013, 16 (5): 639-641.
- [19] 陈凌云, 杜予民, 肖玲, 等. 羧甲基壳聚糖的取代度及保湿性 [J]. *应用化学*, 2001 (1): 5-8.
- [20] 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.
- [21] Xv J, Shainberg I, Yan Y L, et al. Superabsorbents and semiarid soil properties affecting water absorption [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75 (6): 2305-2313.
- [22] 蒋腊梅, 白桂芬, 吕光辉, 等. 不同管理模式对干旱区草原土壤团聚体稳定性及其理化性质的影响 [J]. *干旱地区农业研究*, 2018, 36 (4): 15-21.

### Study of water absorption and water retention properties of pseudo-carboxymethyl chitosan prepared from straw raw materials

HU Lei<sup>1</sup>, YIN Ying-wu<sup>1, 2\*</sup>, CHEN Si-rui<sup>2</sup>, PENG Yun-gui<sup>1\*</sup>, ZHANG Wen-jun<sup>3</sup>, YANG Shao-mei<sup>4</sup> (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361000; 3. Inner Mongolia Autonomous Region Forestry Research Institute, Hohhot Inner Mongolia 010013; 4. Beijing Ziguang Yingli Chemical Technology Co., Ltd, Beijing 100085)

**Abstract:** The water absorption and water retention properties of a mixture of pseudocarboxymethyl chitosan (a mixture of cellulose, hemicellulose and lignin substituted with 6-aminoacetic acid) obtained by sulfonation and calcium glycinate substitution with straw powder were evaluated. The research on its water absorption and water retention performance in outdoor soil shows that the mixture of pseudo-carboxymethyl chitosan is superior to the carboxymethyl chitosan products synthesized from natural chitosan raw materials in terms of moisture absorption rate and moisture retention rate; In particular, the 1:1 compound of pseudo-carboxymethyl chitosan mixture and cellulose sulfate monoester has better moisture absorption effect, and its maximum saturated water absorption in soil is even better than that of polyacrylamide, reaching 35.5 g/g, and has the soil conditioning effect of significantly increasing soil water content, organic matter content, mechanically stable aggregate content, and reducing soil bulk density. The semi-synthesized pseudo-carboxymethyl chitosan mixture from straw has the advantages of easy availability of raw materials, simple production process, low production cost and excellent performance, and has great potential for development.

**Key words:** pseudo carboxymethyl chitosan; carboxymethyl chitosan; polyacrylamide; soil water retention; bio-based water retention agent