

自然光和土培条件下膜材红外吸收光谱变化

刘兴斌^{1,3}, 陈利军¹, 武志杰^{1*}, 王月², 张玉兰^{1,3}, 李东坡¹

1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016
2. 沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161
3. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 新型可降解包膜肥料是目前肥料研究领域中的热点。相关研究主要集中在包膜材料对包膜肥养分释放的作用机制上,而膜材施入土壤后结构是否发生变化的可用信息较少,这些信息是评价膜材是否环境友好的关键。研究分别以聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚碳酸酯(PC)为主要材料配制的膜材为对象,研究它们在自然光照、土培前后红外吸收光谱的变化,来研究这3类物质在自然光照和土培条件下的降解。为期4个月培养后膜材的红外光谱显示:3种膜材在培养期间都有不同程度的结构变化,这说明3种膜材均具有降解性能,且膜材土培降解强度大于自然光照降解。PC的降解性能最强,其次是PLA和PBS。PLA和PC在黑土中的降解性能强于棕壤,而PBS则相反。

关键词 红外光谱;降解;聚乳酸;聚丁二酸丁二醇酯;聚碳酸酯

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)02-0323-04

引言

化肥利用率和过量施用给环境带来的污染日益受到关注。包膜肥能在提高养分利用率的同时减少养分流失,成为肥料研究领域的热点^[1],但目前包膜肥所用包膜材料多难降解或不可降解,长期施用会对土壤造成白色污染。为既提高养分利用率又减轻环境压力,开发新型可生物降解包膜肥料具有重要的现实意义。目前对可生物降解包膜肥料的研究主要集中在肥料养分释放速率的测定^[2,3]及包膜肥料的肥效等研究上^[4,5],对包膜材料在土壤中实际降解情况的研究较少。可降解包膜肥料虽采用可降解材料包膜,但这些材料降解性能的评价多是在特定试验条件下(如老化箱、堆肥^[6,7]等)进行的,这种利用有别于大田施用条件对包膜材料降解性能的实际结果,能否评价施入土壤后的实际降解性能,有待于进一步商榷。本研究从可降解包膜材料实际施用环境着手,研究包膜材料土壤实际降解效果。3种材料在自然状况下均可不同程度地降解,目前对这3种材料降解性能研究多集中在医学及材料科学领域^[8,9],对其在土壤中降解性能的研究很少。对高分子材料降解最简便有效的检验方法就是看其基团组成变化。红外光谱能够快速、准确地反映物质基团

组成,红外光谱分析可以有效鉴定包膜材料在培养前后基团组成情况,进而对膜材的降解性能做出初步判断。本研究选用以PLA、PBS和PC为膜材对尿素进行包膜,分别观察3种不同包膜材料在自然光下和在不同土壤中培养前后膜材红外吸收变化,根据3种不同膜材在培养过程中基团组成变化的情况,探讨膜材的降解性能。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

3种包膜材料主要成分分别为市售聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚碳酸酯(PC),其他均为不溶于水的助剂。

红外吸收光谱仪:美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus 470 傅里叶变换(原位)红外光谱仪;分辨率:0.5 cm^{-1} ;波数精度:0.01 cm^{-1} ;扫描次数:75 s^{-1} 。

1.2 试验处理

3种包膜尿素分别为:以聚乳酸为主要膜材的包膜尿素(A)、以聚丁二酸丁二醇酯为主要膜材的包膜尿素(B)、以聚碳酸酯为主要膜材的包膜尿素(C);自然光照培养:将包膜尿素置于自然光照下培养;供试土壤根据酶学活性的不

收稿日期:2009-04-07,修订日期:2009-07-16

基金项目:财政部、农业部国家公益性行业科研专项计划项目(2007-3)和国家科技支撑计划项目(2006BAD10B01)资助

作者简介:刘兴斌,1977年生,中国科学院沈阳应用生态研究所博士研究生 e-mail:liuxingbin@hotmail.com

*通讯联系人 e-mail:wuzj@iae.ac.cn

同^[10]选择了棕壤与黑土,具体处理方法如下。

棕壤培养:将包膜尿素与过 20 目筛的棕壤鲜土按每公斤干施用 1 g 纯 N 土的比例混合均匀后装入塑料盆,在室外培养;黑土培养:处理与棕壤相同。

培养时间:2008 年 7 月—2008 年 11 月,共 120 d。

1.3 测试样品的制备

1.3.1 培养开始前红外样品制备

取 3 种包膜尿素,用工具将肥料颗粒碾碎,用超纯水将包膜尿素中的尿素溶出,将剩下的包膜材料在遮光容器中自然风干。膜材风干后,分别称取一定质量的风干膜材溶解于一定体积的特定溶剂中,重新配制成包膜液,分别在载玻片上喷涂成膜,待薄膜自然干燥后用于红外吸收检测。由于样品的干湿度会影响红外光谱的检测结果^[11],所以在检测中保持一致的样品干燥度和化验室空气湿度。3 种膜材称取的质量及所用的溶剂体积均相同。

1.3.2 培养结束后红外样品制备

120 d 后,将培养过的 3 种包膜尿素颗粒从土壤中筛选出来,称取一定质量的包膜尿素,用工具将肥料颗粒碾碎,用超纯水将包膜尿素中的尿素溶出,将剩下的包膜材料在遮光容器中自然风干。膜材风干后,分别称取一定质量的风干膜材溶解于一定体积的特定溶剂中,重新配制成包膜液,分别在载玻片上喷涂成膜,待薄膜自然干燥后用于红外吸收检测。膜材保存条件与 1.3.1 相同。3 种膜材称取质量及所用溶剂体积均与没有进行培养的测试样品相同。

2 结果与讨论

2.1 A 膜材在不同培养条件下红外吸收的变化

A 膜材在不同培养条件下红外吸收的变化情况见图 1。

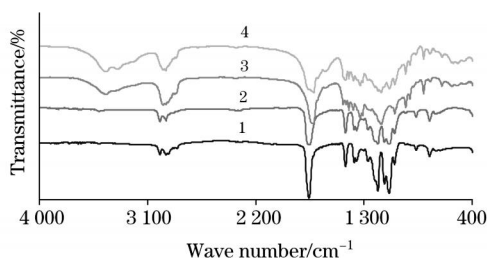


Fig 1 IR-spectra of the film A

- 1: IR-spectra of A before incubation
- 2: IR-spectra of A after outdoor illumination
- 3: IR-spectra of A after brown soil incubation
- 4: IR-spectra of A after black soil incubation

从图 1 可以看出 A 膜材在自然光照条件下,培养前后主要的红外吸收峰位置几乎没有发生变化。如: 2 995 cm^{-1} 处 $-\text{CH}-$ 不对称伸缩振动、2 945 cm^{-1} 处 $-\text{CH}-$ 对称伸缩振动、1 383 cm^{-1} 处 $-\text{CH}-$ 对称弯曲振动和 1 363 cm^{-1} 处 $-\text{CH}-$ 不对称弯曲振动的红外吸收强度变化不大, 1 454 cm^{-1} 处是由 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动形成的红外吸收峰, 1 268 cm^{-1} 处 $-\text{C}=\text{O}$ 弯曲振动, 869 和 956 cm^{-1} 处 $-\text{C}-\text{C}-$ 伸缩振动的红外吸收强度变化较小。

与此形成鲜明对比的是: 无论光照培养、黑土培养或棕壤培养, A 膜材在 1 757 cm^{-1} 处由 $\text{C}=\text{O}$ 基团伸缩振动形成的吸收峰^[12, 13], 由 $-\text{C}-\text{N}$ 基团伸缩振动引起的 1 185 cm^{-1} 处以及指纹区中由 $-\text{C}-\text{O}-$ 的伸缩振动形成的 1 092 和 1 131 cm^{-1} 处吸收峰的红外吸收强度发生了极大变化。另外两个显著的变化是在棕壤与黑土培养中出现了 3 445 和 3 347 cm^{-1} 处由于 OH 伸缩振动形成的红外吸收峰。2 964 cm^{-1} 处由于 CH 伸缩振动形成的红外吸收峰也有所增强。黑土培养处理出现的红外吸收峰较棕壤的更为显著, 峰的分离度更好。这说明经过 120 d 不同条件的培养, A 膜材主体结构发生了变化。就 3 种培养条件而言: 自然光照对膜材影响最小, 黑土比棕壤对膜材降解作用要强。这可能与自然光照培养膜材仅受到光照和温湿度变化的影响, 而黑土与棕壤培养, 膜材除受到温度变化的影响外, 还受到土壤生物学活性的作用。由于黑土酶的生物活性高于棕壤^[10], 所以对 A 膜材的降解能力较棕壤强。

2.2 B 膜材在不同培养条件下红外吸收的变化

图 2 是 B 膜材在不同条件培养前后红外光谱, 从中可以看出无论培养前后, 各处理膜材红外吸收峰出现的波数位置几乎一致, 只是培养后红外吸收强度均较未培养的大。如在 2 961 cm^{-1} 处出现的甲基不对称伸缩吸收峰以及在 2 946 cm^{-1} 处出现亚甲基的伸缩振动峰^[14], 2 850 和 1 472 cm^{-1} 波数处对应长链烷基的特征峰, 1 331 和 1 425 cm^{-1} 为 $\text{R}-\text{OH}$ 的吸收峰, 1 161 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 结构的伸缩振动的特征振动产生的吸收峰。

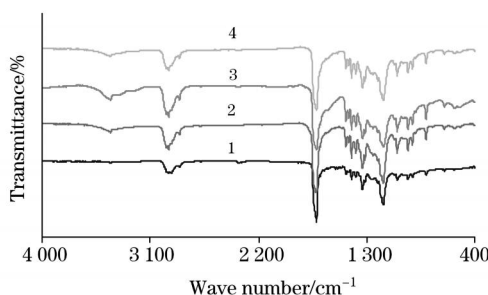


Fig 2 IR-spectra of the film B

- 1: IR-spectra of B before incubation
- 2: IR-spectra of B after outdoor illumination
- 3: IR-spectra of B after brown soil incubation
- 4: IR-spectra of B after black soil incubation

比较 4 种处理的红外吸收光谱可以发现: 各处理间最大的变化就是在自然光照、棕壤和黑土培养的处理出现了一个较为明显的吸收峰, 该峰出现在 3 430 cm^{-1} 处, 是由羟基吸收峰与羰基倍频吸收峰叠加形成的峰。比较 3 种培养处理可以看到, 棕壤处理该峰最为明显, 黑土次之, 自然光照的培养最弱。这说明在这 3 种处理中, 棕壤培养试验对 B 膜材结构影响最大, 其次是黑土和自然光照培养, 这与 Ogawa 等^[15]得出的 PBS 堆肥培养降解速度 > 自然光照培养 > 浸水培养的研究结果相似。比较 A 和 B 2 种膜材的红外谱图可以发现, A 膜材在黑土中的降解能力要强于棕壤, 而 B 膜材则相反, 出现这一结果的原因可能是因为黑土与棕壤所含酶的

种类不一致,使其对不同膜材具有一定的特异性。

2.3 C膜材在不同培养条件下红外吸收的变化

图3是C膜材在不同培养条件下红外吸收的变化曲线。

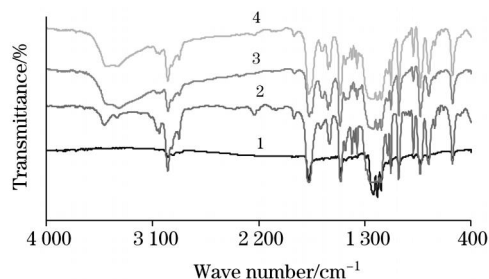


Fig 3 IR-spectra of the film C

- 1: IR-spectra of C before incubation
2: IR-spectra of C after outdoor illumination
3: IR-spectra of C after brown soil incubation
4: IR-spectra of C after black soil incubation

从图3中可以看出C膜材在自然光照培养前后各红外吸收峰有显著的变化,特别是光照培养后各吸收峰吸收强度均有所增强。就3种培养条件而言,在培养结束后:由C—C骨架振动形成 $1\,195\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,芳香化合物C—H面内弯曲震动形成的 $1\,229\text{ cm}^{-1}$ 处的次强峰以及在 $1\,164$ 和 $1\,106\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰均有较大程度的增强^[14]。C=O高强度伸缩振动形成的 $1\,774$ ^[16]和 $1\,505\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰;C—O—C基团对称伸缩振动引起 $1\,014\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰;由C—H变角振动和对-苯环C—H面外弯曲振动形成的 $1\,081$ 与 831 cm^{-1} 处的红外吸强度在培养后较培养前增加了很多。

无论是自然光照、棕壤还是黑土培养,在 $2\,800\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 波数区间均出现了两个明显的红外吸收带,分别是由CH和 CH_3 键伸缩振动形成的 $2\,969$ 与 $2\,874\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰^[12]。以及 $3\,482$ 和 $3\,386\text{ cm}^{-1}$ 处出现的羟基特征吸收峰,这说明本研究中这3种培养条件均引起C膜材结构的变化。从羟基红外吸收特征峰的出现可以看出,C膜材疏水性能有所降低,亲水性较培养前有不同程度的增强。

从处理后红外光谱分析可以看出:3种培养条件中对膜材结构影响最大的是黑土培养处理,其次是棕壤土培处理,对C膜材结构影响最小的是自然光照培养。这与土壤中具有大量的生物学活性物质有关^[9],王淑芳等^[17]用土壤浸出液培养也得出了相似的结论。

3 结 论

通过以上分析可以看出,3种膜材在为期4个月的自然光照、黑土和棕壤培养结束后,红外吸收均有不同程度的变化,这说明无论光照还是土壤培养,都引起了膜材结构的变化,从侧面也说明了这3种培养条件都造成了膜材的降解。

不同培养方式对不同膜材降解程度的影响有显著区别,从红外吸收光谱可以看出:对于A和C膜材来说黑土的降解作用强于棕壤,而B膜材却是棕壤的降解作用强于黑土。3种膜材都是在自然光照条件下降解最慢。

就红外光谱反映出来膜材的降解情况来看:C膜材的降解速率最为明显,其次是A膜材,降解速率最小的是B膜材。

参 考 文 献

- [1] WU Zhi-jie, ZHOU Jian-min(武志杰,周健民). Review of China Agricultural Science and Technology(中国农业科技导报), 2001, 3(1): 73.
- [2] CHEN Jian-hui, CAO Yi-ping, XU Han, et al(陈剑慧,曹一平,许涵,等). Plant Nutrition and Fertilizer Science(植物营养与肥料学报), 2002, 8(1): 44.
- [3] ZHANG Yu-feng, CAO Yi-ping, CHEN Kai, et al(张玉凤,曹一平,陈凯,等). Journal of China Agricultural University(中国农业大学学报), 2003, 8(5): 83.
- [4] YANG Xiang-dong, CAO Yi-ping, JIANG Rong-feng, et al(杨相东,曹一平,江荣凤,等). Plant Nutrition and Fertilizer Science(植物营养与肥料学报), 2005, 11(4): 501.
- [5] DU Jian-jun, LIAO Zong-wen, MAO Xiao-wen, et al(杜建军,廖宗文,毛小文,等). Phosphate & Compound Fertilizer(磷肥与复肥), 2003, 18(2): 11.
- [6] ZHAO Jian-hao, WANG Xiao-qing, ZENG Jun, et al(赵剑豪,王晓青,曾军,等). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2006, 22(2): 137.
- [7] YU Jing-hua, JI Jun-hui, ZHOU Yuyang(于镜华,季君晖,周玉杨). New Chemical Materials(化工新型材料), 2007, 35(2): 76, 86.
- [8] LI Jie-hua, TAN Hong, XIE Xing-yi, et al(李洁华,谭鸿,谢兴益,等). Chinese Journal of Biomedical Engineering(中国生物医学工程学报), 2004, 23(4): 300.
- [9] Artham T, Doble M. Macromolecular Bioscience, 2008, 8(1): 14.
- [10] ZHOU Li-kai(周礼恺). Soil Enzymology(土壤酶学). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1987. 167.
- [11] SHAO Qiong-fang, DONG Ming, CHEN Shuai-hua, et al(邵琼芳,董明,陈帅华,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2445.
- [12] Koji Nakanshi, Solomon P H. 100 Cases of Infrared Absorption Spectroscopy(红外光谱分析100例). Translated by WANG Xu-ming(王绪明,译). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1984. 8.
- [13] HO Chang-hong, WANG Chaw-hui, LIN Chim-i, et al. Polymer, 2008, 49(18): 3902.

- [14] MAO Xiao-yun, FEN Xin, WANG De-han, et al(毛小云, 冯 新, 王德汉, 等). *Scientia Agricultura Sinica*(中国农业科学), 2004, 37(5): 704.
- [15] Ogawa Toshio, Adachi Makoto, Tsukegi Takayuki, et al. *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, 2003, 60(11): 652.
- [16] Samios C K, Kalfoglou N K. *Polymer*, 2000, 41(15): 5759.
- [17] WANG Shu-fang, TAO Jian, GUO Tian-ying, et al(王淑芳, 陶 剑, 郭天瑛, 等). *Ion Exchange and Adsorption*(离子交换与吸附), 2007, 23(1): 1.

Variations in IR Spectra of Three Coating Materials under Outdoor Illumination and Pot Incubation

LIU Xing-bin^{1,3}, CHEN Li-jun¹, WU Zhi-jie^{1*}, WANG Yue², ZHANG Yu-lan^{1,3}, LI Dong-po¹

1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2. College of Land and Environmental Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract In the present paper, polylactic acid (PLA), poly (butylenes succinate) (PBS) and polycarbonate (PC) were selected as test coating materials, and the variations in their IR spectra under conditions of outdoor illumination and pot incubation were studied, aimed to approach the degradability of these coating materials under sunlight and in soil. The IR spectra showed that after 4 months under outdoor illumination and pot incubation with brown soil and black soil, all the test coating materials had definite variations in their structural configuration, being more obvious under pot incubation than under outdoor illumination, which suggested that the test materials were degradable, and the degradability was greater in soil than under sunlight. PC had the greatest degradability, followed by PLA, and PBS. The degradability of PLA and PC was greater in black soil than in brown soil, while that of PBS was reverse.

Keywords IR-spectra; Degradability; Polylactic acid; Poly(butylenes succinate); Polycarbonate

(Received Apr. 7, 2009; accepted Jul. 16, 2009)

* Corresponding author