

煤矸石源保水剂的制备及改良盐碱土性能

王逸博^{1,2}, 韩果萍², 谢会东^{2*}, 徐立珍¹, 王淑娟^{1*}, 刘 嘉³

(1. 清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084; 2. 西安建筑科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710055; 3. 华清农业开发有限公司, 北京 100084)

摘要: 以煤矸石中提取的腐植酸 (CG-HA)、羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)、海藻酸钠 (SA) 和丙烯酸 (AA) 为原料, 过硫酸钾 (KPS) 为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂, 制备了煤矸石源保水剂 (CG-WRG)。采用 FTIR、SEM 对 CG-WRG 进行了表征, 通过单因素实验考察了 KPS 用量、MBA 用量、AA 中和度、 $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA})$ 对 CG-WRG 吸水倍率、保水倍率的影响, 探究了不同环境条件 (温度、pH、金属阳离子类型及质量浓度) 对 CG-WRG 环境适应性的影响, 通过其在盐碱土中的淋溶实验和水肥蒸发实验研究了其保水保肥效果。结果表明, CG-WRG 的最佳制备条件为 KPS 用量 0.25 g、MBA 用量 0.06 g、中和度为 65% 的 AA 用量 9.00 g、 $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA}) = 9 : 1 : 1 : 1$, 在该条件下制备的 CG-WRG 吸水倍率可达 370.1 g/g, 保水倍率为 94.1 g/g。CG-WRG 在 5~60 °C 都具有良好的保水效果, 在碱性环境 pH=11 的吸水倍率 (228.6 g/g) 高于酸性环境 pH=3 (154.4 g/g)。CG-WRG 用量为 2% (以盐碱土质量计) 的土壤持水率为 55%。埋置在土壤中 16 和 20 d 后, CG-WRG 的降解率分别为 10.3% 和 15.8%。CG-WRG 用量由 0.05% 增至 0.20% 时, 钾元素 5 次累积损失量降幅达 37.1%~58.8%, 氮元素损失量降幅为 15.7%~30.4%, 且当 CG-WRG 用量为 0.20% 时, 土壤含水率比空白组同比提升 4.67%。当 CG-WRG 用量为 0.05% 时, 土壤中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量达到最大 (7.935 和 1.529 mg)。添加 CG-WRG 的幼苗发芽率为 90%, 平均根长为 2.7 cm, 发芽指数为 486%, 而不添加 CG-WRG 的幼苗发芽率为 50%, 平均根长为 1.0 cm。

关键词: 保水剂; 煤矸石; 盐碱土; 淋溶; 以废治废; 功能材料

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 05-0998-10

Preparation of coal gangue-based water retention agent for improving saline-alkali soil

WANG Yibo^{1,2}, HAN Guoping², XIE Huidong^{2*}, XU Lizhen¹, WANG Shujuan^{1*}, LIU Jia³

(1. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 3. Tsinghua Agriculture Development Co., Ltd., Beijing 100084, China)

Abstract: Coal gangue-based water-retaining agent (CG-WRG) was prepared using coal gangue-based humic acid (CG-HA), sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na), sodium alginate (SA), and acrylic acid (AA) as raw materials, potassium persulfate (KPS) as initiator, and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent, and then characterized by FTIR and SEM. The influence of KPS dosage, MBA dosage, neutralization degree of AA and $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA})$ on the water absorbency and water retention of CG-WRG was evaluated through single-factor experiments, followed by exploration on the environmental adaptability of CG-WRG under different environmental conditions (temperature, pH, type and mass concentration of metal cations). The water and fertilizer retention effects were further studied through leaching experiments and water-fertilizer evaporation experiments in saline-alkali soil. The results showed that under the optimal CG-WRG preparation conditions of KPS dosage 0.25 g, MBA dosage 0.06 g, 65% neutralization AA 9.00 g, and $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA}) = 9 : 1 : 1 : 1$, the water

收稿日期: 2025-04-12; 定用日期: 2025-06-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250257

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFF1303304)

作者简介: 王逸博 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 840962054@qq.com。联系人: 谢会东 (1973—), 男, 教授, E-mail: xiehuidong@tsinghua.org.cn; 王淑娟 (1972—), 女, 教授, E-mail: wangshuj@tsinghua.edu.cn。

absorbency of CG-WRG reached 370.1 g/g, and the water retention was 94.1 g/g. CG-WRG exhibited good water retention effects at temperatures ranging from 5 to 60 °C, with a higher water absorbency (228.6 g/g) in the alkaline environment pH=11 than in the acidic environment pH=3 (154.4 g/g). The water retention of saline-alkali soil with 2% CG-WRG (based on the mass of saline-alkali soil) was 55%. After being buried in soil for 16 and 20 d, the degradation of CG-WRG was 10.3% and 15.8%, respectively. When the CG-WRG dosage was increased from 0.05% to 0.20%, the cumulative loss of potassium decreased by 37.1%~58.8%, and the loss of nitrogen decreased by 15.7%~30.4%. When the CG-WRG dosage reached 0.20%, the soil water content increased by 4.67% compared with the control group. When the CG-WRG dosage was 0.05%, the contents of NO_3^- -N and NH_4^+ -N in the soil reached the maximum (7.935 and 1.529 mg). The seedling germination with CG-WRG addition was 90%, and the average root length was 2.7 cm, higher than that with no CG-WRG, which was 50% and 1.0 cm, respectively. In addition, the germination index of the CG-WRG addition group was 486%.

Key words: water retention agents; coal gangue; saline-alkali soil; leaching; treating waste with waste; functional materials

煤基固废是煤炭开采、运输和利用过程中不可避免的副产品,主要包括煤矸石、粉煤灰、煤气化渣等。随着煤炭资源的开发和利用,煤基固废的排放量不断增加,成为中国最为严重的工业固废之一^[1]。有效治理煤基固废,既是环保的迫切需求,也是推动资源化利用、实现可持续发展的关键。盐碱土问题在全球范围内已成为农业生产中的重大挑战,严重制约了农作物的生长和农业发展^[2]。煤基固废用于盐碱土治理具有显著的协同效应^[3],不仅能够缓解煤矿开采过程中的环境污染,还能在盐碱地的改良中提供必要的矿物质,优化土壤结构,提升土壤的水肥保持能力。相较于其他煤基固废,如粉煤灰^[4]、煤气化渣^[5],煤矸石因未经历高温燃烧/汽化过程,保留了更多的有机质,尤其长期露天堆积的煤矸石,因风化作用及微生物降解,其有机组分,如木质素、腐殖化中间产物,更易转化为腐植酸。

腐植酸在改善土壤环境、促进作物生长方面发挥了重要作用。自 1786 年 ACHARD 首次提取出泥炭腐植酸至今,腐植酸发展已有 200 多年历史。WANG 等^[6]研究发现, H_2O_2 作为氧化剂处理褐煤提取得到的腐植酸含氧官能团含量和生物活性高。 H_2O_2 氧化体系不仅规避了氮氧化物等有害气体的生成,而且在反应过程中金属离子溶出量显著降低,从源头上消除重金属污染风险,简化了后续分离纯化流程,既符合现代绿色化学理念,又提升了腐植酸产品的品质。水钠锰矿主要用于催化 H_2O_2 的分解,可以避免对水体造成污染, H_2O_2 分解成氧气和水避免了污染。焦磷酸钠和 NaOH 混合溶液作为提取剂,可以利用腐植酸碱溶酸析的特性从煤矸石中提取腐植酸,得到酸性官能团更多的腐植酸,提高腐植酸和水分子之间的氢键作用。ZHANG 等^[7]用水

钠锰矿催化氧化风化煤后,以焦磷酸钠和 NaOH 混合溶液为碱液提取剂,使腐植酸形成水溶性盐类或离子化的有机物质,从而从风化煤中提取出来,随后采用盐酸进行酸化处理,将腐植酸从溶液中沉淀出来,此法提取的腐植酸的总酸性官能团含量较高。彭龙贵等^[8]先用硝酸预氧化,再用焦磷酸钠和 NaOH 混合溶液作提取剂,从煤矸石中提取出腐植酸,为煤矸石的资源化利用提供了新的途径。

保水剂作为一种土壤改良材料,因其优异的保水、保肥功能而备受关注^[9]。但传统保水剂存在制备成本高、耐盐性差、生物降解性不足等缺陷,难以适应盐碱地特殊环境。因此,研究高效、耐盐且环保的保水剂,成为当前的研究热点。LIU 等^[10]研究发现,腐植酸中含有的亲水性酰胺基、羟基等基团的协同吸水作用可以提高保水剂的吸水、保水性,聚合物链上羧基之间的氢键相互作用会因为腐植酸的加入而减弱,水凝胶网络扩张从而有利于吸水作用。腐植酸基高吸水性保水剂是采用接枝共聚或共混的方式将保水剂与高吸水性水凝胶结合形成的聚合物体系。冯婷怡等^[11]将腐植酸接枝到酒糟纤维素上,制备的保水剂比其他同类产品具有更好的吸水、吸盐和复吸性。利用煤基固废作为原料提取腐植酸,与其他高分子材料结合制备保水剂,不仅能增强材料的吸水性,还能提升其溶胀能力和凝胶强度^[12],已经成为一种新兴的研究方向。

本文拟采用 H_2O_2 为氧化剂,水钠锰矿作为催化剂,以煤矸石中所提取的腐植酸(CG-HA)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、海藻酸钠(SA)、丙烯酸(AA)为原料,过硫酸钾(KPS)为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,制备煤矸石源保水剂(CG-WRG),用于盐碱土改良。优化制备条件,测试保水剂的吸水性、保水性、持

水性、稳定性以及对水肥的保持能力。通过种植实验测试植物发芽指数。以期制备兼具保水保肥与土壤结构修复功能的保水剂,为解决盐碱土改良技术效果单一、持效性差等问题提供技术支持。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

煤矸石来自山西省清洁能源所;盐碱土(pH=8.43,电导率 0.664 mS/cm)取自新疆准东。

SA、KPS,广东省科启化学技术有限公司;CMC-Na、焦磷酸钠,上海麦克林生化科技股份有限公司;AA、浓盐酸(质量分数为 36%)、 H_2O_2 (质量分数 30%)、NaOH,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;KMnO₄、MBA,国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯,无需纯化,直接使用。

YXQM-0.4L 型行星球磨机,长沙米淇仪器设备有限公司;Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;Gemini SEM 500 型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Carl Zeiss AG 公司;UV 2600i 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis),日本 Shimadzu 公司;ICP-5000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),聚光科技(杭州)股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 水钠锰矿制备

称取 4.0 g 高锰酸钾,研磨后放入马弗炉中,于 2 h 内升温至 1000 °C,焙烧 5 h 后,冷却至室温,用去离子水洗涤产物数次,于 105 °C 真空干燥至恒重,得到 2.3 g 棕黑色固体,即水钠锰矿,储存备用。

1.2.2 腐植酸提取

将 20 g 煤矸石和 100 g 研磨球(直径为 5 mm)加入到行星球磨机中,以 350 r/min 转速球磨 4 h,

分离研磨球,得到球磨后煤矸石;将 10 g 球磨后煤矸石加入到 300 mL 烧杯中,按固液比(g:mL,下同)1:10 加入浓度为 0.6 mol/L 的盐酸,于 60 °C 恒温水浴中搅拌 1 h,冷却至室温后,抽滤,在 100 °C 鼓风干燥箱中烘干 4 h,得到酸处理后的煤矸石。

首先,以质量分数 20% 的 H_2O_2 为氧化剂^[13],按酸处理后煤矸石与 H_2O_2 质量比为 5:1 投料(酸处理后煤矸石质量为 9.28 g,质量分数 20% 的 H_2O_2 用量为 8.77 mL),以水钠锰矿为催化剂,投加量为酸处理后煤矸石质量的 2%,于室温下催化氧化反应 30 min;然后,以焦磷酸钠和 NaOH(两者质量分数均为 5%)混合液为提取剂^[14],按提取剂体积与酸处理后煤矸石液固比(mL:g,下同)100:1 加料,在提取温度 60 °C 下提取 120 min。随后,以 9000 r/min 离心处理 3 min,收集上清液,用浓度为 3 mol/L 的盐酸调节上清液 pH≤1^[15],静置,离心、收集沉淀,在 60 °C 鼓风干燥箱中烘干 12 h 后,得到 4.636 g 黑色固体,即煤矸石源腐植酸,记为 CG-HA。

1.2.3 保水剂制备

首先,用浓度为 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节 AA 至不同的中和度,得到固体粉末。将 1.00 g CMC-Na 和 1.00 g CG-HA 溶解于 50 mL 蒸馏水中。随后,加入 1.00 g SA 和 9.00 g 中和度为 65% 的 AA,升温至 40 °C,缓慢地滴加 0.25 g KPS 引发剂和 0.06 g MBA 交联剂,氮气(N_2)吹扫 30 min 以去除溶解氧。以每 30 min 升温 10 °C 的速率,升温至 80 °C,保温反应 2 h,反应体系变得黏稠并出现爬杆现象时,停止反应。用蒸馏水浸泡产物洗涤 2~3 次,洗去未反应化合物。最后,用无水乙醇进行脱水处理,于 80 °C 真空干燥 6 h、粉碎,得到黑色凝胶状固体,即煤矸石源保水剂,记为 CG-WRG。其制备示意图如图 1 所示。

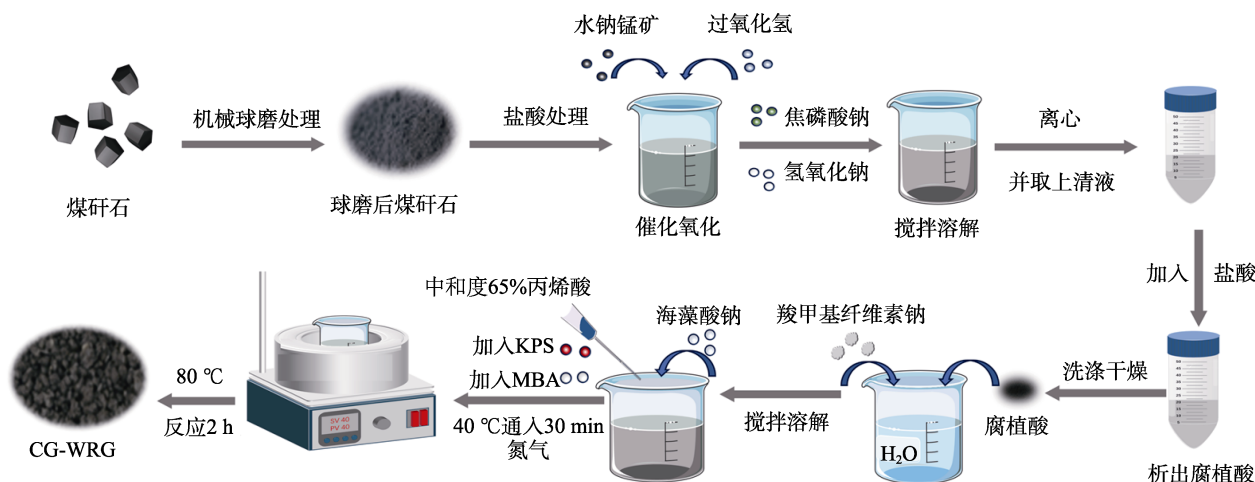


图 1 CG-WRG 制备示意图
Fig. 1 Schematic diagram of preparation of CG-WRG

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

FTIR 测试:KBr 压片法,波数范围 4000~1000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。SEM 测试:样品喷金,低位二次电子(LEI)模式,电子加速电压 3.0 kV。UV-Vis 测试:波长范围为 200~800 nm,参考 GB/T 32737—2016 测试,以氯化钾为参比物,测定淋溶实验中淋溶液氮元素和磷元素含量、土壤水肥蒸发实验中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量;ICP-OES 测试:向 5 mg 样品中加入 0.5 mL 浓度为 16 mol/L 的硝酸,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下消解 6 h,所得溶液加水定容至 25 mL,稀释一定倍数后进行钾元素含量测试(参考 GB/T 11904—1989)。

1.3.2 保水剂吸水倍率测定

称取 0.1 g (m_1) CG-WRG,置于盛有 300 mL 去离子水的烧杯中,浸泡 24 h 后取出,用无尘布擦干表面水分,测定吸水后样品的质量 (m_2 , g)。根据式 (1) 计算样品的吸水倍率 (A , g/g)^[16]。重复实验 3 次,取算术平均值。

$$A = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

1.3.3 保水剂保水倍率测定

称取充分吸水并滤干水分的保水剂质量 (m_3 , g) 后,将其在 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下烘干至恒重再称重 (m_4 , g)。根据式 (2) 计算保水剂的保水倍率 (R , g/g)^[17]。重复实验 3 次,取算术平均值。

$$R = m_3 / m_4 \quad (2)$$

1.3.4 保水剂持水率测定

将一定质量的干燥保水剂(保水剂用量为保水剂质量占干燥盐碱土质量的百分比,下同)与 200 g 干燥盐碱土搅拌混合后,倒入直径为 4.5 cm、长 15 cm 的 PVC 管中。管底部使用 300 目的尼龙网密封,记录装料的初始质量 (m_5 , g)。然后,将管子垂直悬挂在铁架台上,在管顶部缓慢地加入自来水,水分从底部开始渗出,当管底部不再有水分渗出时,再次记录湿润土的质量 (m_6 , g)。根据式 (3) 计算土壤的最大持水率 (WH, %)^[18]。

$$\text{WH}/\% = (m_6 - m_5) / m_5 \times 100 \quad (3)$$

1.3.5 保水剂降解率测定

称取 4 g (m_0) 保水剂 (3 cm×3 cm),将其埋在距表面 10 cm 的盐碱土中,下垫塑料纸,每隔一定时间挖开土层取出保水剂,用去离子水冲洗,于 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重,称重 (m_i , g)。根据式 (4) 计算保水剂的降解率 (Dc, %)^[19-20]。

$$\text{Dc}/\% = (m_0 - m_i) / m_0 \times 100 \quad (4)$$

1.3.6 保水剂重复吸水性能测定

将 1 g CG-WRG 放入 500 mL 烧杯中,向其中加入 500 mL 去离子水,一定时间后取出,晾至无水滴落,称量吸水后保水剂的质量;然后,放回烧

杯中继续进行吸水,一定时间后再取出,晾至无水滴落;再次称量吸水后保水剂的质量,直至两次质量不再变化。根据式 (1) 计算保水剂在吸水饱和状态下的吸水倍率;然后,将吸水后的凝胶于烘箱烘干 (40 $^{\circ}\text{C}$),再次进行吸水饱和状态下的吸水倍率测定,反复测量 5 次。

1.4 单因素实验

1.4.1 保水剂制备

按照 1.2.3 节制备方法和步骤,保持交联剂 MBA 用量为 0.06 g、AA 中和度为 65%, $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA}) = 9 : 1 : 1 : 1$,考察引发剂 KPS 用量 (0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 g) 对保水剂吸水倍率和保水倍率的影响。按照 1.2.3 节制备方法和步骤,保持引发剂 KPS 用量为 0.25 g、AA 中和度为 65%, $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA}) = 9 : 1 : 1 : 1$,考察交联剂 MBA 用量 (0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 g) 对保水剂吸水倍率和保水倍率的影响。按照 1.2.3 节制备方法和步骤,保持引发剂 KPS 用量为 0.25 g、交联剂用量为 0.06 g, $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA}) = 9 : 1 : 1 : 1$,考察 AA 中和度 (55%、60%、65%、70%、75%) 对保水剂吸水倍率和保水倍率的影响。按照 1.2.3 节制备方法和步骤,保持引发剂 KPS 用量为 0.25 g、交联剂用量为 0.06 g, AA 中和度为 65%,考察 $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA})$ [分别为 8 : 1 : 1 : 1、9 : 1 : 1 : 1、10 : 1 : 1 : 1、11 : 1 : 1 : 1、12 : 1 : 1 : 1、9 : 1 : 1 : 0 (空白)] 对保水剂吸水倍率和保水倍率的影响。

1.4.2 保水剂稳定性实验

量取适量去离子水倒入烧杯中,置于恒温冰箱或干燥箱中,待水温恒定一定值后加入 0.1 g 保水剂,恒温密封保存 24 h。待保水剂吸水饱和后,测定其吸水倍率,考察不同温度 (5、10、20、30、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$) 对保水剂吸水倍率的影响。

量取适量去离子水倒入烧杯中,用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液或盐酸调节去离子水的 pH,然后加入 0.1 g 保水剂,在室温下密封保存 24 h,待保水剂吸水饱和后,测定其吸水倍率,考察 pH (分别为 3、5、6、7、8、9、11) 对保水剂吸水倍率的影响。

量取不同质量浓度 (0.1、0.3、0.5、0.7 和 0.9 g/L) 的不同金属阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 氯化物溶液于烧杯中,加入 0.1 g 保水剂,在室温下密封保存 24 h,待保水剂吸水饱和后,测定其吸水倍率,考察阳离子类型及质量浓度对保水剂吸水倍率的影响。

1.5 保水剂淋溶实验

保水剂添加量分别为盐碱土质量的 0、0.05%、

0.10%、0.20%，每组进行 3 次重复实验。将不同添加量的保水剂、150 mg 尿素、150 mg 氯化钾、150 mg 磷酸氢二铵和 250 g 盐碱土混合均匀后，灌入用封口膜密封的下端垫有 15 g 石英砂和 250 g 盐碱土的淋溶柱中。为防止加水时扰动土层，以 15 g 石英砂作为覆盖层加入到淋溶柱中进行淋溶实验。初次淋溶时，首先向淋溶柱中加入 200 mL 去离子水，静置 1 d，待保水剂、土壤与水分充分混合（淋溶柱下端出水口有液滴产生）。为防止淋溶过程中水分蒸发损失的影响，用输液管缓慢滴加 200 mL 去离子水于淋溶柱中，3 d 后收集淋溶液。同样加入 200 mL 去离子水于淋溶柱中进行第 2 次淋溶，以后每隔 3 d 按相同操作进行淋溶，并收集淋溶液，共 5 次。淋溶液收集到 250 mL 容量瓶中进行定容后按 1.3.1 节方法测定氮、磷、钾含量。同时，将上述淋溶柱在室温下存放 14 d 后，采集淋溶柱中土壤表层以下不同间隔处土样，于 110 °C 烘干至恒重，根据烘干前后的质量差，计算含水率。

1.6 保水剂土壤水肥蒸发实验

称取 250 g 过 10 目筛的盐碱土、一定量的保水剂和硝酸铵，将三者混合均匀后倒入 250 mL 烧杯中，缓慢地向烧杯中加入 100 mL 去离子水，待水分完全渗入土壤后，将其置于 30 °C 恒温箱中自然蒸发 10 d，期间相同时间间隔内对烧杯进行称重，并计算土壤水分蒸发损失量。蒸发实验结束后，倒出烧杯内的土壤，自然风干后测定土壤中 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 含量，考察保水剂对土壤水分和肥料蒸发损失的影响，实验材料用量如表 1 所示，共设置 8 个处理组（ $C_1 \sim C_8$ ）和 1 个空白组（ C_9 ），每个处理组设置 3 个重复实验。硝酸铵添加量分别为 0.25 和 0.50 g，保水剂用量分别为 0.05%、0.10% 和 0.20%。

表 1 水肥蒸发实验材料用量

Table 1 Material dosage in water and fertilizer evaporation test

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
保水剂用量/%	0	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.10	0.10	0
硝酸铵添加量/g	0.25	0.50	0	0	0	0	0.25	0.50	0

1.7 保水剂育苗实验

以青菜为种植对象，通过早期幼苗生长法反映保水剂对植物幼苗的毒性大小，其结果通过发芽指数（GI）来表示。首先，将 0.1 g 保水剂颗粒均匀地放置在实验组培养皿中，加入 50 mL 去离子水浸泡一段时间使其溶胀，之后，将 10 粒青菜种子分散在保水剂表面，确保种子之间有适当的间隔距离，在 100 g 土壤中进行培育，播种深度约为 1~2 cm。空白

对照组不添加保水剂。根据式（5）计算发芽指数^[21]。

$$GI/\% = \frac{A_1 \times A_2}{B_1 \times B_2} \times 100 \quad (5)$$

式中： A_1 为实验组发芽种子的平均根长，cm； B_1 为空白组发芽种子的平均根长，cm； A_2 为实验组种子的发芽率，%； B_2 为空白组种子的发芽率，%。发芽率为发芽种子数占供试种子总数的百分比。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 FTIR

图 2 为 CMC-Na、SA、CG-HA、市售 HA 和最佳条件制备的 CG-WRG 的 FTIR 谱图。

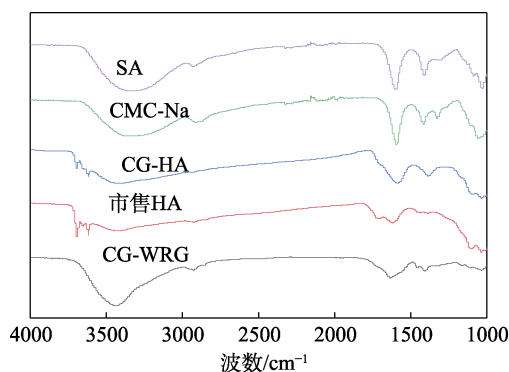


图 2 CMC-Na、SA、CG-HA 和 CG-WRG 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of CMC-Na, SA, CG-HA and CG-WRG

从图 2 可以看出，在 SA 的 FTIR 谱图中，1602 和 1411 cm^{-1} 处峰归属于羧酸根的不对称和对称伸缩振动；1035 cm^{-1} 处宽峰归属于 C—O(H) 的伸缩振动。在 CG-HA 的 FTIR 谱图中，1036 cm^{-1} 处峰可能是醚或酯中 C—O—C 的伸缩振动；1380 cm^{-1} 处峰归属于环状结构中甲基、亚甲基以及叔丁基中 C—H 键的变形振动；1590 cm^{-1} 处峰是酰胺 I 键的 C=O 拉伸振动和酰胺 II 键的 C—N 弯曲振动；2930 cm^{-1} 处峰归属于腐植酸脂肪链的 C—H 伸缩振动；3424 cm^{-1} 处峰归属于腐植酸官能团中各种氢键相缔合的 O—H 键（包括酚和醇）的伸缩振动和 N—H 键（包括胺和酰胺）的伸缩振动。CG-HA 与市售 HA 的 FTIR 谱图基本一致，前者较后者含氧官能团的峰更强，说明氧含量更高。在 CMC-Na 的 FTIR 谱图中，1345 cm^{-1} 处峰对应于纤维素分子中羟基（O—H）的弯曲振动，1054 cm^{-1} 处峰归属于纤维素分子中 C—O 键的伸缩振动；1594 和 1418 cm^{-1} 处峰归属于羧酸根的不对称和对称伸缩振动^[22]。在 CG-WRG 的 FTIR 谱图中，3457 cm^{-1} 处宽峰是由于 AA 聚合的聚丙烯酸盐、SA 和腐植酸的伸缩振动重叠引起的，峰宽增加归因于多种功

能基团之间相互作用导致的分子内氢键的形成。CG-HA 和 SA 特征峰发生了位移且强度减弱, 说明形成了交联共聚物。

2.1.2 SEM

图 3 为最佳条件制备的 CG-WRG 的 SEM 图。

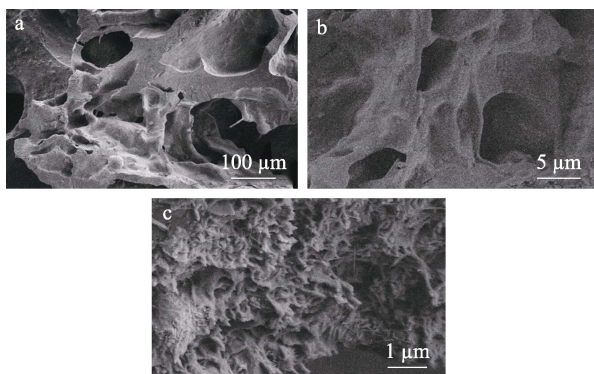


图 3 CG-WRG 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of CG-WRG at different magnifications

从图 3 可以看出, CG-WRG 呈现出多孔三维网络结构, 类似微型水库, 这种结构可高效吸/锁水分, 维持湿润状态, 确保干旱或湿度波动环境中的稳定性。其粗糙表面增大了其比表面积, 可以促进水分与养分的吸附、渗透及植物根部均匀分布与吸收。这是因为, 腐植酸通过参与聚合物反应并与分子链结合, 提升了交联密度, 形成有序交联网络及丰富的孔隙结构, 这为土壤改良与植物生长提供了有效支撑。

2.2 制备工艺对保水剂性能的影响

图 4 为引发剂 KPS 用量、交联剂 MBA 用量、AA 中和度、 $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA})$ 对 CG-WRG 的吸水倍率和保水倍率的影响。

从图 4 可以看出, 当 KPS 用量为 0.25 g、MBA 用量为 0.06 g、AA 中和度为 65%、 $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA}) = 9 : 1 : 1 : 1$ 时, CG-WRG 的性能最佳, 吸水倍率可达 370.1 g/g, 保水倍率为 94.1 g/g。后续性能测试使用此条件制备的 CG-WRG。

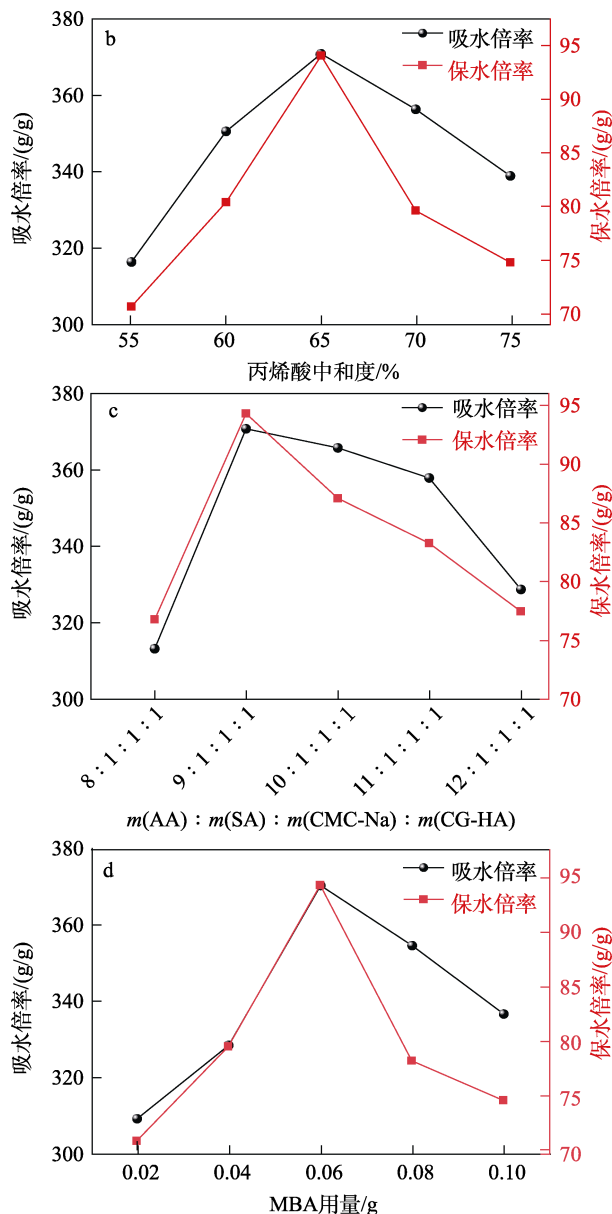
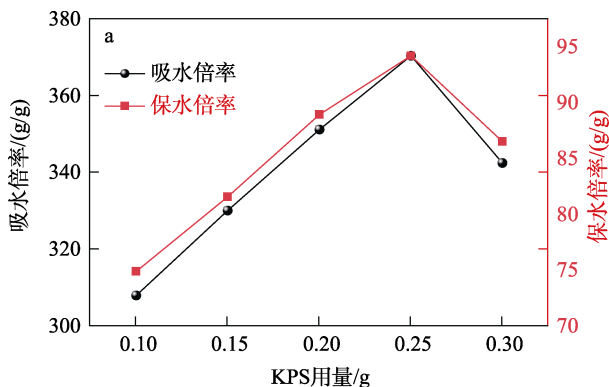


图 4 KPS 用量 (a)、AA 中和度 (b)、 $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA})$ (c) 和 MBA 用量 (d) 对 CG-WRG 的吸水倍率和保水倍率的影响

Fig. 4 Effects of KPS dosage (a), AA neutralization (b), $m(\text{AA}) : m(\text{SA}) : m(\text{CMC-Na}) : m(\text{CG-HA})$ (c) and MBA dosage (d) on water absorbency and water retention of CG-WRG

2.3 保水剂重复吸水性能分析

图 5 为 CG-WRG 重复吸水条件下的吸水倍率。

从图 5 可以看出, CG-WRG 的吸水倍率随着吸水次数的增加而递减。重复吸水 5 次后, 其吸水倍率降至 303.1 g/g, 较初次吸水倍率 (370.1 g/g) 降低了 18.1%。这是因为, 理论上, 由于交联作用, 保水剂在水中发生溶胀而不发生溶解, 溶胀后可形成水凝胶, 并长时间保持足够的强度。但是, 重复吸水-脱水的 CG-WRG 经历了多次高温烘干后, 部分大分子在此过程中会发生裂解, 从而造成大分子

网络结构的断裂,交联度和凝胶强度降低,吸水性能降低。另外,保水剂在一次吸水后部分凝胶会发生溶解,也会导致吸水倍率降低。

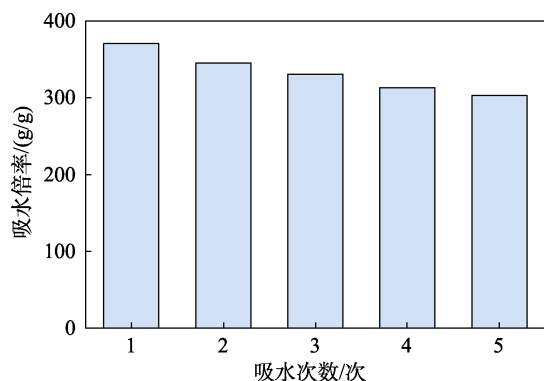


图 5 CG-WRG 的循环吸水性能
Fig. 5 Cyclic water absorbency of CG-WRG

2.4 保水剂稳定性分析

图 6 为 pH、温度、金属阳离子类型及其质量浓度对 CG-WRG 吸水倍率的影响。

从图 6a 可以看出,CG-WRG 的吸水倍率受溶液 pH 影响非常明显,这是因为,酸性条件 ($\text{pH} < 5$) 下,羧基质子化 ($-\text{COOH}$) 降低静电斥力,导致网络收缩及吸水倍率下降;而碱性条件 ($\text{pH} > 9$) 下,高质量分数 Na^+ 引发静电屏蔽效应^[23],削弱 $-\text{COO}^-/\text{SO}_3^-$ 基团间斥力,限制其溶胀。但腐植酸的酸性官能团通过络合阳离子,部分缓解屏蔽效应,使碱性环境吸水倍率仍优于酸性条件,在碱性环境 $\text{pH}=11$ 的吸水倍率 (228.6 g/g) 高于酸性环境 $\text{pH}=3$ (154.4 g/g)。

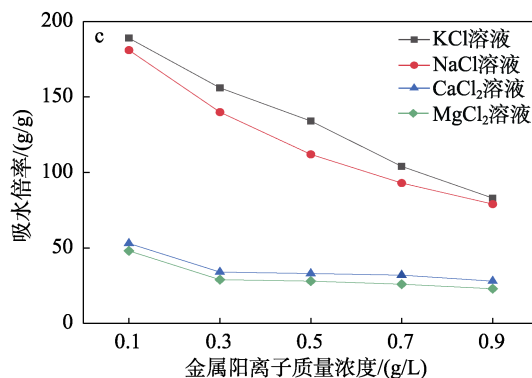
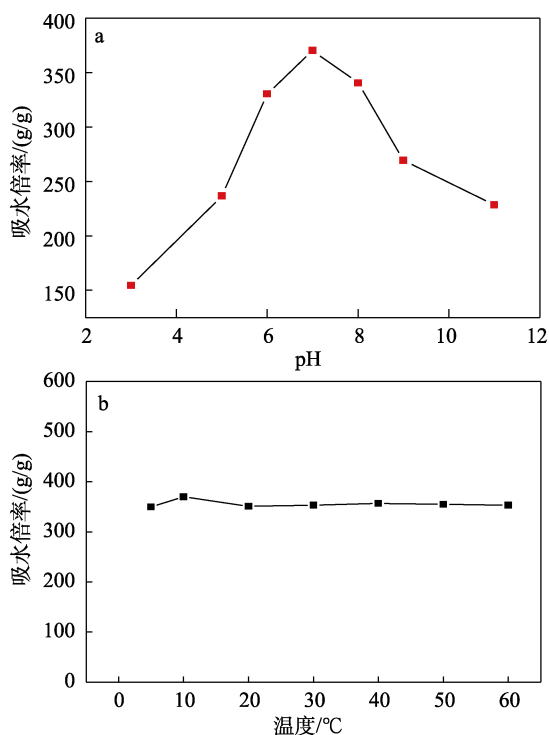


图 6 pH (a)、温度 (b)、金属阳离子类型及其质量浓度 (c) 对 CG-WRG 吸水倍率的影响
Fig. 6 Effect of pH (a), temperature (b) and type concentration of metal ions (c) on water absorbency of CG-WRG

已有研究表明,腐植酸的引入可以使亲水性基团多样化,并产生协同作用,从而使高吸水性树脂的吸水(盐水)性能得到不同程度的提高^[24]。作为对比,不添加腐植酸制备的保水剂吸水倍率仅为 113.7 g/g ,明显低于 CG-WRG 的吸水倍率 (370.1 g/g),证实了腐植酸通过氢键交联与离子缓冲双重作用增强保水剂性能,改善了盐碱土中高离子强度对吸水网络的抑制效应。

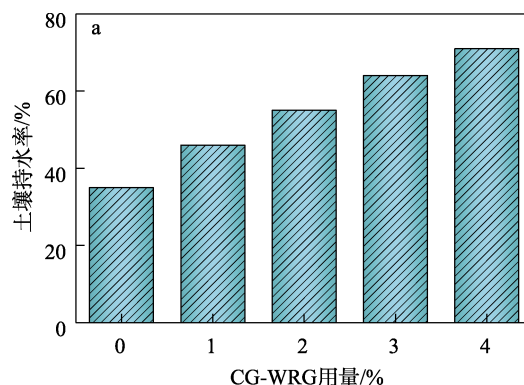
从图 6b 可以看出,CG-WRG 的吸水倍率受温度 ($5\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的影响不明显,其吸水倍率稳定在 $349\sim 370 \text{ g/g}$,证实 CG-HA 可以增强 CG-WRG 的耐温性^[25],其亲水基团主导吸水行为且受温度影响微弱。

从图 6c 可以看出,CG-WRG 的吸水倍率受盐溶液影响而被抑制,阳离子抑制能力高低顺序为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,这是因为,高价阳离子 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 与羧基/酰胺基形成离子交联,同时, Cl^- 增加了溶液离子含量,降低了渗透压差,共同作用抑制了 CG-WRG 的溶胀,降低了其吸水倍率。

2.5 保水剂持水率和降解率分析

图 7a 为 CG-WRG 用量对土壤持水率的影响。图 7b 为 CG-WRG 在土壤中降解性的测定结果。

从图 7a 可以看出,随着 CG-WRG 用量 ($0\sim 4\%$) 的增加,土壤持水率 ($35\%\sim 71\%$) 呈线性增加趋势。



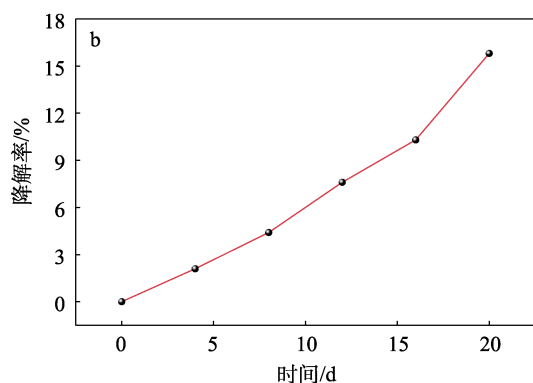


图7 CG-WRG用量对土壤持水率的影响(a); CG-WRG在土壤中的降解率随时间的变化(b)

Fig. 7 Effect of CG-WRG dosage on water holding capacity of soil (a); Change of degradation rate of CG-WRG in soil over time (b)

一般来说, 持水率 $\geq 50\%$ 的保水剂能够显著改善土壤的水分保持能力, 减少水分蒸发, 保持土壤湿润, 尤其在干旱时期能为植物提供足够的水分^[26]。而持水率 $>70\%$ 的保水剂能确保极端干旱条件下土壤的改良效果, 但如果保水剂用量过高, 可能会导致土壤通气性下降, 影响植物根系生长。因此, 选取CG-WRG最佳用量为2%, 此时持水率为55%, 最适宜干旱盐碱土下作物的生长, 避免因土壤持水率过高引发作物缺氧等危害。

从图7b可以看出, 将CG-WRG埋置在土壤中4、8、12、16和20 d后, CG-WRG降解率分别为2.1%、4.4%、7.6%、10.3%和15.8%。初始阶段, CG-WRG的快速降解主要是由于土壤中微生物侵入CG-WRG网络, 导致SA的降解。随后, 在微生物和相关酶的作用下, CG-WRG网络的分子链开始断裂, 其他成分开始缓慢降解, 相较于石油基材料, CG-WRG可显著减少微塑料残留风险。现有聚丙烯酸类保水剂在盐碱环境中易受高价离子(如 Ca^{2+} 等)抑制导致吸水倍率下降, 而CG-WRG可以缓解阳离子屏蔽效应。传统保水剂降解性差, 与文献^[27]中环境友好型羧甲基纤维素钠保水剂(16 d降解率为6.41%)对比, CG-WRG的降解性能更优。

2.6 保水剂对盐碱土壤肥力淋溶损失的影响

图8为土壤肥力淋溶钾、氮元素损失量和盐碱土淋溶含水率。

受盐碱土对磷元素的强固定作用影响^[28-29], 淋溶实验中磷元素含量未达检测限, 故重点分析了氮、钾元素的迁移规律。从图8可以看出, CG-WRG通过离子交换与物理吸附双重作用, 锁定盐碱土中钾元素(图8a)、氮(图8b)元素, 显著降低了淋溶损失, 且效果随CG-WRG用量的增加而增强。

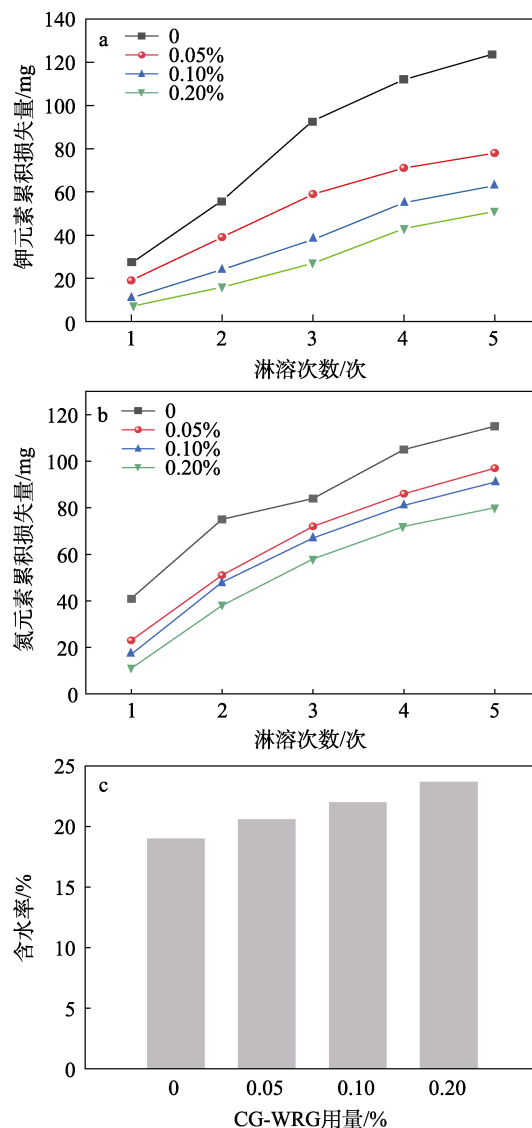


图8 CG-WRG用量对土壤肥力淋溶钾(a)、氮(b)元素损失量及盐碱土淋溶含水率(c)的影响

Fig. 8 Effect of CG-WRG dosage on potassium loss (a), nitrogen loss (b), and water content (c) in the soil fertility leaching test

当CG-WRG用量由0.05%增至0.20%时, 淋洗5次钾元素累积损失量降幅为37.1%~58.8%, 氮元素累积损失量降幅为15.7%~30.4%, 有助于提高土壤肥力的稳定性。这可归因于, CG-WRG分子的吸附和离子交换作用, 其通过网状结构或表面官能团与土壤中的可溶性营养元素形成复合物, 使其保留在土壤中。当环境条件变化(如水分流动、降雨等)时, CG-WRG可以缓慢释放养分, 降低养分的流失速率, 从而有效减少肥料的淋溶损失。当CG-WRG用量为0.20%时, 含水率较空白组同比提升4.67%(图8c)。现有盐碱土改良剂(如石膏、有机肥)仅调控单一指标(pH或肥力), 缺乏水盐协同调控能力, 而CG-WRG既促进了盐碱土壤肥力的保持, 又能够有效缓解盐碱土壤干旱, 提高了盐碱土壤的

含水率。

2.7 保水剂对盐碱土壤水肥蒸发损失的影响

图 9a 和 b 分别为不施氮和施氮条件下, CG-WRG 用量对盐碱土壤的水分损失量的影响。图 9c 和 d 为 CG-WRG 用量对盐碱土壤的 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 含量的影响。

从图 9a 和 b 可以看出, 不施氮条件下, 空白处理 (未加入 CG-WRG) 组盐碱土壤水分蒸发损失量显著高于添加 CG-WRG 处理组。随着 CG-WRG 用量的增加, 水分蒸发损失量逐渐减少 (图 9a)。结果表明, CG-WRG 能够有效改善土壤水分保留能力, 减少水分蒸发损失。无论单独施加 CG-WRG (图 9a) 还是 CG-WRG 与氮肥混施 (图 9b), CG-WRG 的加入都能够抑制盐碱土中水分的蒸发损失, 且随 CG-WRG 用量的增加抑制作用越发明显。但加入氮肥后, CG-WRG 在盐碱土中的保水效果受到影响, 土壤水分蒸发量明显增大, 氮肥添加量越大, CG-WRG 的保水效果越差, 土壤含水率越低。

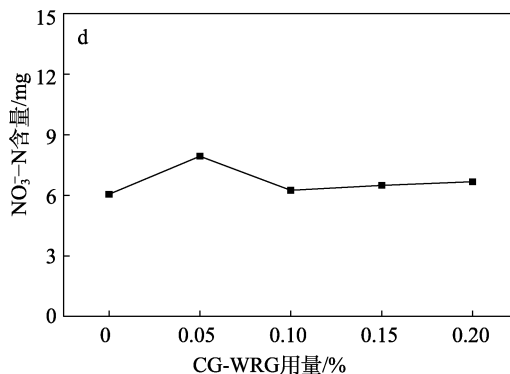
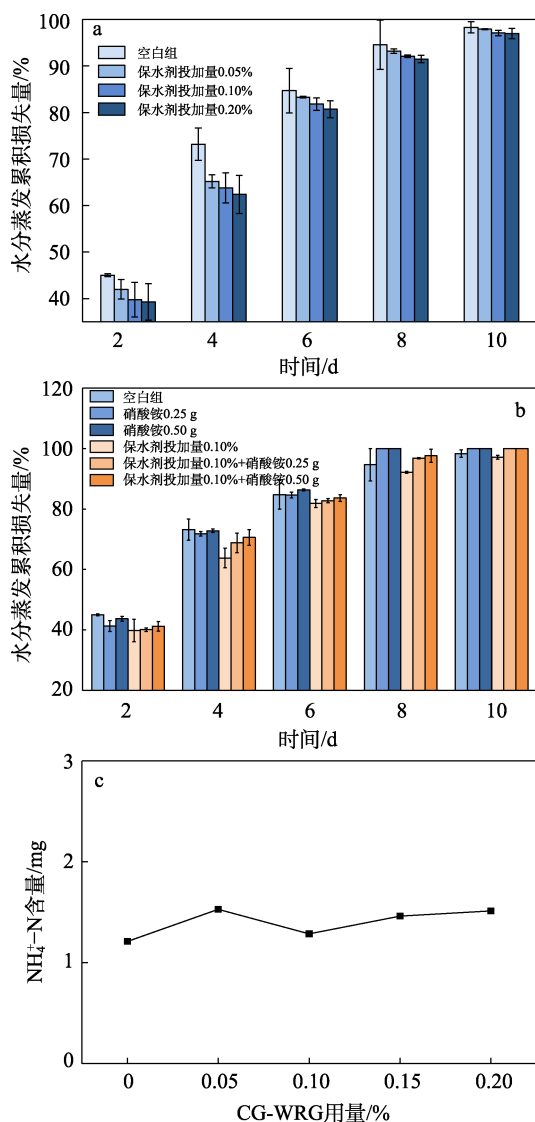


图 9 不施氮 (a) 和施氮 (b) 条件下, CG-WRG 用量对盐碱土壤水分蒸发损失量的影响; CG-WRG 用量对盐碱土壤的 NO_3^- -N (c) 和 NH_4^+ -N (d) 含量的影响

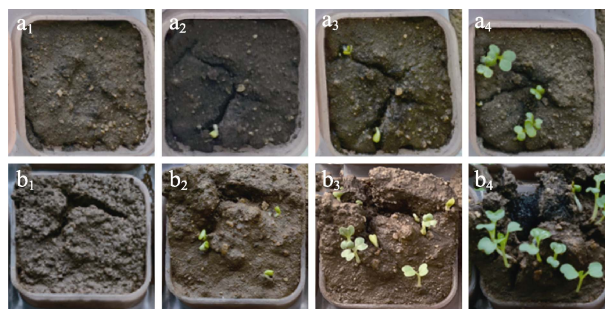
Fig. 9 Effect of CG-WRG dosage on evaporation loss of water in saline-alkali soil without (a) or with (b) ammonium nitrate; Effect of CG-WRG dosage on content of NH_4^+ -N (c) and (d) NO_3^- -N (d)

造成这种现象的原因可能是, 氮肥的加入提高了土壤含盐量, 降低了 CG-WRG 的吸水倍率, 导致 CG-WRG 分子内的结合水减少, 土壤水分蒸发速率加快, 从而导致土壤含水量急剧下降。

从图 9c 和 d 可以看出, 随着 CG-WRG 用量的增加, 盐碱土壤中 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 含量呈现出先增加后降低并趋于稳定的趋势, CG-WRG 的加入提高了土壤中 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 的持留能力, 当 CG-WRG 用量为 0.05% 时, NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 含量达到最大值, 分别为 7.935 和 1.529 mg, 相对于不加保水剂的空白对照组, NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 的含量分别增加了 31.16% 和 26.26%。

2.8 植物发芽指数分析

图 10 为添加 CG-WRG 组和空白对照组幼苗生长不同时间的实物照片。



a₁、b₁—1 d; a₂、b₂—7 d; a₃、b₃—10 d; a₄、b₄—20 d

图 10 空白对照组 (a₁~a₄) 和 CG-WRG 组 (b₁~b₄) 不同时间育苗生长结果

Fig. 10 Seedling growth test for different days with blank control group (a₁~a₄) and CG-WRG (b₁~b₄)

从图 10 可以看出, CG-WRG 组幼苗长势明显比未添加 CG-WRG 的空白对照组长势好。CG-WRG 组的发芽率为 90%, 平均根长为 2.7 cm, 经计算,

其GI值为486%。空白对照组发芽率为50%,平均根长为1.0 cm。一般认为,GI值>80%时^[30],保水剂无毒性,对种子发芽无不良影响。结果表明,CG-WRG在改善植物生长和增强水分保持方面具有很好的效果。

3 结论

以煤矸石中所提取的腐植酸(CG-HA)、CMC-Na、SA和AA为原料,KPS为引发剂,MBA为交联剂,合成了保水剂CG-WRG。

(1) CG-WRG的最佳制备条件为:KPS用量为0.25 g、MBA用量为0.06 g、AA中和度为65%、 $m(\text{AA}):m(\text{SA}):m(\text{CMC-Na}):m(\text{CG-HA})=9:1:1:1$,在此条件下制备的CG-WRG吸水倍率可达370.1 g/g,保水倍率为94.1 g/g。

(2) CG-WRG在不同温度(5~60℃)下都具有良好的保水效果,在碱性环境下吸水倍率高于酸性环境。CG-WRG用量为2%的盐碱土壤持水率为55%。将CG-WRG埋置在土壤中16和20 d后,其降解率分别为10.3%和15.8%。当CG-WRG用量为0.05%时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量达到最大值,分别为7.935和1.529 mg。

本文制备的CG-WRG兼具控肥与抗旱功能,能够有效缓解盐碱土壤干旱,提高盐碱土壤的含水量;CG-WRG的制备以煤矸石为原料,达到了“以废治废”的效果;可为干旱区盐碱土水肥一体化管理提供新材料策略。

参考文献:

- [1] ZHU T (竹涛), HAN Y W (韩一伟). Research on high-value utilization of coal-based solid waste[J]. China Coal (中国煤炭), 2020, 46(12): 86-94.
- [2] ZHAO W B (赵维彬), WANG S (王松), LIU L L (刘玲玲), *et al.* Effect of biochar amendment on saline-alkaline soil amelioration and plant growth: A literature review[J]. Chinese Journal of Soil Science (土壤通报), 2024, 55(2): 551-561.
- [3] GAO F D (高富东), HE J (何俊), LI M (李敏), *et al.* Improving alfalfa growth through amending alkalized soil with mixture of desulfurization gypsum and fly ash[J]. Journal of Irrigation and Drainage (灌溉排水学报), 2024, 43(4): 59-65.
- [4] LI Q (李琴), YANG Y B (杨岳斌), LIU J (刘君), *et al.* Present status and prospect of fly ash utilization in China[J]. Energy Research and Management (能源研究与管理), 2022(1): 29-34.
- [5] FENG X G (冯向港), WANG H Y (王海燕), GE F F (葛奋飞), *et al.* Research progress and application prospect of high-value utilization of coal gasification slag[J]. Clean Coal Technology (洁净煤技术), 2023, 29(11): 122-132.
- [6] WANG M, LI Y H, ZHANG Y Q, *et al.* Exploration of the H_2O_2 oxidation process and characteristic evaluation of humic acids from two typical lignites[J]. ACS Omega, 2021, 6(37): 24051-24061.
- [7] ZHANG Z X, CHEN Q, XU K Y, *et al.* Selective modifier-assisted humic acid extraction: Implications for soil quality enhancement[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(22): 9896-9907.
- [8] PENG L G (彭龙贵), CHEN S S (陈姝杉), CHENG H Q (程焕全), *et al.* Extraction of humic acid from coal gangue[J]. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2023, 43(3): 359-364.
- [9] ZHAO J B (赵俭波), LUO L (罗楠), CAO H (曹辉). Preparation of PASP/PAA interpenetrate networks hydrogel and its application in water retaining agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(8): 1601-1607, 1635.
- [10] LIU L, SAWUT A, ABLIZ S, *et al.* Ultraviolet-induced polymerization of superabsorbent composites based on sodium humate and its urea release behavior[J]. RSC Advances, 2016, 6(103): 101123-101132.
- [11] FENG T Y (冯婷怡), WANG Y Q (王羽琴), ZANG H Y (臧汇宇), *et al.* Preparation and properties of humic acid grafted distiller's grains cellulose-based water-retaining agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2026, 43(1): 199-211.
- [12] YANG M, SHI Y. Categories and application fields and manufacturing process and action mechanism of water retaining agent[J]. Advances in Polymer Technology, 2022, 1: 2211441.
- [13] DOSKOČIL L, BURDÍKOVÁ-SZEWIECZKOVÁ J, JENEV V, *et al.* Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites[J]. Fuel, 2018, 213: 123-132.
- [14] BAKINA L G, DRICHKO V F, ORLOVA N E. Regularities of extracting humic acids from soils using sodium pyrophosphate solutions[J]. Eurasian Soil Science, 2017, 50: 210-217.
- [15] BOGUTA P, D'ORAZIO V, SENESI N, *et al.* Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 245: 367-374.
- [16] HUI F (惠璠), GAO L (高乐), GAO Z Y (郭志英), *et al.* Effect of adding weathered coal humic acid on acrylic acid absorbent resin performance[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2020, 51(2): 2144-2149.
- [17] RUAN H (阮欢). Preparation and properties of humic acid based hydrogel sustained release material[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2020.
- [18] CAO B (曹兵), WANG M (王孟), YANG K J (杨凯劲), *et al.* Preparation of P(AA-AM)/ SiO_2 composite water-retaining material and its application in water-retaining slow-release fertilizer[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报), 2020, 36(14): 167-173.
- [19] FENG J Y (冯俊义), ZHAO M M (赵萌萌), TAN J (谭菁), *et al.* Effects of a single application of four environmental materials on soil structure and properties in a coal mining area[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment (农业资源与环境学报), 2024, 41(1): 72-82.
- [20] ZHU J C (朱佳辰), ZHONG Y (钟源), WU J (武均), *et al.* Preparation and properties of corn stover biochar composite hydrogel materials[J]. Chinese Polymer Bulletin (高分子通报), 2024, 37(7): 944-955.
- [21] YANG X R (杨雄锐). Preparation of sludge-derived humic acid-based superabsorbent hydrogel and its application in soil as water-retaining agent[D]. Guangzhou: Guangzhou University (广州大学), 2023.
- [22] MUGHAL A, GILLANI H M S, AHMED S, *et al.* 3D-printed polyether-ether ketone/carboxymethyl cellulose scaffolds coated with Zn-Mn doped mesoporous bioactive glass nanoparticles[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2024, 156: 106581.
- [23] LIU L M (刘立名), CHEN X W (陈学文), LIANG A Z (梁爱珍), *et al.* Research progress on the mechanisms and influence factors of colloids and microplastic particles migration in agricultural soils[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science (植物营养与肥料学报), 2023, 29(9): 1713-1724.
- [24] LIU Z Y (刘忠阳), LI Y M (李艳梅), HE L Q (贺龙强). Study on synthesis and agricultural application of superabsorbent resin base on humic acid[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2021, 49(1): 255-258.

- cosmetics[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics* (香料香精化妆品), 2023(4): 66-71.
- [27] GUPTA S, CHAKRABORTY A, SEN P. Elucidation of intriguing methanol-dichloromethane binary solvent mixture: Synergistic effect, analytical modeling, NMR and photo-induced electron transfer studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 223: 274-282.
- [28] HAO S L (郝少莉), QIU N X (仇农学). Applications of precipitation separation technologies in handling protein[J]. *Cereal & Food Industry* (粮食与食品工业), 2007, 14(1): 20-22.
- [29] NICKERSON J L, BAGHALABADI V, DANG Z H, *et al.* Organic solvent-based protein precipitation for robust proteome purification ahead of mass spectrometry[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2022, 180: e63503.
- [30] CHANG Z G (常振刚), LIU Y J (刘彦君), PAN L (潘丽), *et al.* Optimization of preparation process of liposomes co-encapsulating phytosterol oleate and astaxanthin[J]. *China Oils and Fats* (中国油脂), 2023, 48(6): 108-113, 144.
- [31] RAMKAR S, SAH A K, BHUWANE N, *et al.* Nano-lipidic carriers as a tool for drug targeting to the pilosebaceous units[J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2020, 26(27): 3251-3268.

(上接第 997 页)

- [13] NGUYEN D K, BACH Q V, KIM B, *et al.* Synthesis of Cr-doped Al_2O_3 by Pechini sol-gel method and its application for reversible thermochromic sensors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 223: 708-714.
- [14] YU C F (禹崇菲). Preparation, characterization and photocatalytic properties of a novel nano- BiVO_4 [D]. *Xinxiang: Henan Normal University* (河南师范大学), 2013.
- [15] GAO S M (高善民), QIAO Q A (乔青安), ZHAO P P (赵培培), *et al.* Synthesis of different morphologies and structures of nano-sized BiVO_4 by precipitation method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2007, 23(7): 1153-1158.
- [16] LIU H H (刘欢欢), YUAN L (袁龙), LIU J H (刘景海), *et al.* Preparation and thermochromic property of Fe^{3+} -doped $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2019, 40(4): 652-658.
- [17] WANG J L (王捷琳), LIAO R (廖蕊), LI Y L (李园利), *et al.* Structural, morphological and spectral properties of BiVO_4 nanocrystals fabricated by a chemical protocol[J]. *Journal of Sichuan University: Natural Science Edition* (四川大学学报: 自然科学版), 2020, 57(2): 341-347.
- [18] SUN Y F, WU C Z, LONG R, *et al.* Synthetic loosely packed monoclinic BiVO_4 nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature[J]. *Chemical Communications*, 2009, 30: 4542-4544.

(上接第 1007 页)

- [25] GUO Y N (郭雅妮), LI J C (李金成), HUI F (惠璠), *et al.* Preparation of humic acid-acrylic acid absorbent resin from weathered coal by ultrasonic-assisted method[J]. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2020, 51(4): 4164-4169.
- [26] ZHANG X P (张笑培), CHANG X (常晓), YANG S J (杨慎骄), *et al.* Effects of water and straw mulching on soil respiration and carbon balance in summer maize farmland[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2024, 43(1): 1-8.
- [27] LIU Y (刘颖), GENG D D (耿丹丹), HAN Y S (韩永胜), *et al.* Environment-friendly superabsorbent: Development, property and application[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin* (中国农学通报), 2022, 38(7): 86-90.
- [28] ZHAI C Y (翟车宇), LUO J M (骆静梅), LIU C J (刘昌杰), *et al.* Effects of long-term manure fertilizer on saline-sodic properties and stoichiometric ratio of saline-sodic soil in songnen plain[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology* (中国农业科技导报), 2024, 26(2): 153-161.
- [29] XU C Z (徐长忠), YU J H (於金浩), LI Y L (李义连). Research progress of pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. *Safety and Environmental Engineering* (安全与环境工程), 2024, 31(1): 260-270.
- [30] ZHANG Y F, TIAN X Y, ZHANG Q Y, *et al.* Hydrochar-embedded carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) hydrogel as stable soil water retention and nutrient release agent for plant growth[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2022, 7(2): 116-127.

(上接第 1066 页)

- [14] SHINODA K, MINEGISHI Y, ARAI H. Correlation between melting points of alkanolic acids and Krafft points of their sodium salts[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80(18): 1987-1988.
- [15] DUAN S F, JIANG Y J, GENG T, *et al.* Wetting, foaming, and emulsification properties of novel methyltriphenylphosphonium carboxylate ionic liquid surfactants[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(1): 47-53.
- [16] BAI Y, PU C S, HUANG F F, *et al.* Effect of the hydroxymethyl groups of quaternary ammonium salt cationic surfactants on surface activity and corrosion[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 194: 143-151.
- [17] SIMMONS R N. Comparison of transport effects of perfluorinated and hydrocarbon surfactants on environmental co-contaminants[M]. East Lansing: Michigan State University, 2011.
- [18] JIAO J J, MA C, ZHANG L L, *et al.* Synthesis and aggregation behavior of hexameric quaternary ammonium salt surfactant $\text{Tz-6C}_{12}\text{QC}$ [J]. *Polymers*, 2023, 15(22): 4396.
- [19] DU Y (杜瑞), LI J (李杰), BAI L (白璐), *et al.* Synthesis and physicochemical properties of a branched quaternary ammonium salt trimeric surfactant[J]. *Science & Technology in Chemical Industry* (化工科技), 2023(4): 1-6.
- [20] ZHOU L M, JIANG X H, LI Y T, *et al.* Synthesis and properties of a novel class of gemini pyridinium surfactants[J]. *Langmuir*, 2007, 23(23): 11404-11408.
- [21] BENHUR A M, DIAZ J, AMIN S. Impact of polyelectrolyte surfactant interactions on the rheology and wet lubrication performance of conditioning shampoo[J]. *International Journal of Cosmetic Science*, 2021, 43(2): 246-253.