



引用格式:王赫,李晶晶,魏宏亮,等.水凝胶在缓/控释肥料中应用的研究进展[J].轻工学报,2017,32(6):43-55.

中图分类号:TQ440 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.6.006

文章编号:2096-1553(2017)06-0043-13

水凝胶在缓/控释肥料中应用的研究进展

Applied research progress of hydrogels in slow/controlled fertilizer

关键词:

水凝胶;超吸水高分子;保水缓/控释肥料;复合凝胶;原位包埋;天然高分子

Key words:

hydrogel; superabsorbent polymer; water retention and slow/controlled release fertilizer; composite gel; in situ encapsulation; natural polymer

王赫,李晶晶,魏宏亮,王刚,楚晖娟,朱靖

WANG He, LI Jing-jing, WEI Hong-liang, WANG Gang, CHU Hui-juan, ZHU Jing

河南工业大学 化学化工与环境学院,河南 郑州 450001

School of Chemistry, Chemical and Environmental Engineering, He'nan University of Technology, Zhengzhou 450001, China

摘要:对水凝胶应用于缓/控释肥料的研究进展进行了综述,发现将水凝胶用于缓/控释肥料制备,可以得到性能优异的保水缓/控释肥料,显著提高肥料和水资源的利用率。但保水缓/控释肥料存在成本高、不适宜工业化生产和不能完全实现肥料的释放周期与农作物的养分需求周期相一致等问题。探索肥料释放的机制与规律,通过控制保水缓/控释肥料特别是水凝胶的结构与组成,调控肥料的释放性能,制备出智能保水缓/控释肥料体系,以满足不同环境变化和不同农作物生长的需求,将是未来研究的重点和方向。

收稿日期:2017-07-20

基金项目:河南省科技攻关项目(152102110073);河南工业大学博士基金项目(2016BS024)

作者简介:王赫(1992—),男,河南省平顶山市人,河南工业大学硕士研究生,主要研究方向为肥料缓释材料。

通信作者:魏宏亮(1968—),男,河南省林州市人,河南工业大学教授,主要研究方向为功能高分子材料。

Abstract: The research progresses of hydrogels applied to slow/controlled release fertilizers were reviewed. It was found that water retention and slow/controlled fertilizer with distinguished properties could be obtained by applying hydrogels to slow/controlled fertilizer, resulting in raising utilization rate of fertilizer and water resources at the same time; and the limitations to the wide application of water retention and slow/controlled fertilizer were high cost, unsuitable to industrial production and difficult to realize the complete accord between release circle of fertilizer and demand circle of crops to nutrients. By exploring mechanism and laws of fertilizer release and controlling structure and component of fertilizer, especially structure and component of hydrogels, tuning its release properties, smart retention and slow/controlled fertilizer system could be fabricated. The fertilizer system can satisfy the need of different surroundings and the growth of different crops, which will be the further focus and direction of research.

0 引言

水凝胶是通过化学或物理交联而形成的亲水性聚合物三维网络,在水溶液中能够吸水溶胀,但不会溶解,可吸收和保留相当多的水或生物流体,甚至在一定压力下也较难释放^[1].由于有着这种特殊的性质,水凝胶被广泛应用于许多领域,比如药物控释^[2]、组织工程^[3]、生物传感器^[4]、重金属和染料吸附剂^[5-6]等.其中,能够吸收并保持自身重量几十倍甚至上千倍的水凝胶称为超吸水水凝胶,也称为超吸水树脂,它在农业生产、卫生用品等领域展示了巨大的应用潜力.

肥料是农作物增产增收的保证,在现代农业生产中发挥着重要作用.然而,肥料特别是氮肥的利用率偏低,这一方面增加了农业生产的成本,另一方面也降低了农作物的品质,同时还会造成地下水污染、湖泊富营养化等环境问题.缓/控释肥料因能实现养分持续释放从而具有提高肥料利用率、减少施肥频率等优点,已成为肥料领域的研究热点.

近年来,随着水凝胶,特别是超吸水水凝胶的发展,出现了一类新型肥料,即保水缓/控释肥料,它将水凝胶的吸水性、保水性与缓释性结合在一起,以水促肥,使营养物质更为有效地释放和吸收,可明显提高肥料的利用效率;同时,水凝胶优异的吸水、保水性可以降低灌溉水的

消耗和农作物的死亡率,改善土壤的物理性质.然而,单独使用水凝胶会增加农民的经济负担,而且农作物增产效果并不明显.但将水凝胶与肥料结合使用,可以减少化肥的用量,从而大大降低农业生产成本^[7].由于保水缓/控释肥料的优良性能及巨大的应用前景,科学工作者对其进行了大量研究.本文拟对近年来水凝胶应用于保水缓/控释肥料的研究成果进行归纳总结,对不同原料类型的水凝胶、不同形成原理的水凝胶、以不同方式与肥料结合的水凝胶在缓/控释肥中的应用进行综述,对该领域研究前景进行展望,以期制备性能优异的保水缓/控释肥,进而提高肥料与水资源的利用率提供参考.

1 不同原料类型制备的水凝胶在缓/控释肥料中的应用

制备保水缓/控释肥料中水凝胶的原料类型很多,可以从小分子单体通过聚合反应来制备,可以通过纤维素、淀粉、壳聚糖等天然高分子材料的交联或接枝共聚得到,也可以在水凝胶中加入一些无机物,得到有机/无机复合水凝胶,以降低成本,改善肥料性能.

1.1 合成高分子型

合成高分子型是指通过单体聚合,将小分子聚合为大分子链/网状聚合物,在其小分子聚合过程中,通过引入营养元素来制备缓/控释肥料. N. E. Rabat 等^[8]通过比较分别由丙烯酸、丙

烯酰胺、丙烯酸-丙烯酰胺形成的水凝胶的性能差异,来探究适合农作物生长的合成方案.研究发现,聚丙烯酸水凝胶具有更好的溶胀能力,而聚丙烯酰胺水凝胶溶胀能力较差;在土壤保水能力测试中发现,聚丙烯酰胺水凝胶拥有最优异的保水能力,在15 d和30 d后,仅分别失水30.84% (下文如无特指,百分数均指质量分数)和44.06%. B. L. Ni等^[9]将丙烯酰胺和丙烯酸聚合得到的水凝胶作为外涂层包覆肥料内核,制得的保水缓/控释肥料其吸水率能达到自身重量的70倍.然而,合成的高分子材料往往降解困难,在土壤中累积会成为污染源,而且成本较高,这就促使人们不断探索,开发利用环境友好的可降解水凝胶.

1.2 天然高分子型

天然高分子广泛存在于自然界中,具有价格低廉、可降解、绿色环保等特点,而且天然高分子含有羟基、羧基、氨基等活性基团,便于进行化学修饰或化学交联.通过天然高分子的接枝共聚,可以得到不同性能和结构的水凝胶.壳聚糖^[10-12]、淀粉^[13-15]、纤维素^[16-18]等天然高分子被广泛用于制备保水缓/控释肥料.近年来,研究人员将研究重点放在以小麦秸秆、玉米秸秆等农业废弃物来制备保水缓/控释肥料方面,以进一步降低肥料成本,且有利于农业废弃物的综合利用.

S. Ibrahim等^[19]使用过氧接枝共聚技术,通过从废弃鸡肉中提取明胶,然后接枝聚丙烯酰胺,制备了低成本绿色水凝胶缓/控释肥料.通过条件优化,水凝胶的溶胀率达到800%.肥料释放速率比较平缓,4 h释放率约25%,10 h释放率约40%.而且,接枝后共聚物的热稳定性得到了显著提高. L. H. Xie等^[20]首先以N,N'-二羟甲基脲和磷酸二氢钾为原料制成新型低水溶性氮磷肥料粉末,然后与羧甲基纤维素充分混合,再加上适量尿素得到肥料内核.以小

麦秸秆、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸和N-羟甲基丙烯酰胺为原料合成超吸水水凝胶,将其涂覆在肥料内核上得到保水缓/控释肥料,测试发现,在第1 d,3 d和30 d土壤中的氮释放率分别为10.8%,35.5%和68.6%.当交联剂含量为3%时,降解率最大为47.7%. Y. C. Yang等^[21]研究制备了双涂层水凝胶缓/控释肥料,第一层为由液化玉米秸秆、异氰酸酯、二乙烯三胺合成的生物基聚氨酯,第二层为鸡毛蛋白和丙烯酸聚合形成的水凝胶聚合物.土壤保水能力测试发现,土壤的持水量随双涂层缓/控释肥料用量的增加而增加,200 g土壤加入4 g双涂层缓/控释肥料,相比较200 g土壤来说,保水率增加了36.8%;使用10 g双涂层缓/控释肥料时,保水率达到28.1%;添加20 g双涂层缓/控释肥料时,保水率增加至34.5%.周昌^[22]从新疆昌吉地区废弃棉秆中提取木质素,并将其处理为木质素磺酸钠,然后将其与丙烯酸、丙烯酰胺接枝共聚制得水凝胶.该水凝胶吸水量可达到2176 g/g.以其为包膜材料,包裹微晶石蜡处理过的尿素制得保水缓/控释肥料.该肥料在1~4 d内尿素释放率低于20%,4~12 d尿素释放率为60%,12~68 d尿素释放率为80%.

由于天然高分子有诸多优点,人们在天然高分子型保水缓/控释肥料方面进行了较多的研究,但纯天然高分子的性能往往不能满足保水缓/控释肥料的要求,需要与其他单体接枝共聚以改善其性能.如何控制它们的组成以降低成本、改善性能是人们研究的重要方向.

1.3 复合高分子型

复合高分子型是指将无机填料(如高岭土、膨润土、凹凸棒、蒙脱石等)引入到聚合物基体中,从而得到更高强度和刚度的水凝胶.同时利用矿物质本身较大的空间体积和高比表面积等特点,使制备的保水缓/控释肥料的释放速

率能得到较大提升.

A. Bortolin 等^[23]研究了由聚丙烯酰胺、甲基纤维素和蒙脱石制备的保水缓/控释肥料水凝胶. 研究发现, 不含蒙脱石的缓/控释肥料在 24 ~ 48 h 内释放结束, 而含有蒙脱石的缓/控释肥料释放时间则延长到 72 h, 且释放营养量也有所增加. L. H. Xie 等^[24]将磷酸钙和凹凸棒石混合后涂覆在尿素上作为肥料核, 小麦秆/海藻酸钠混合物用作内涂层, 丙烯酸、N-羟甲基丙烯酰胺、小麦秸秆制备的水凝胶作为外涂层来制备缓/控释肥料. 在 1 d, 3 d 和 30 d 内该肥料

中氮的释放率分别为 30.5%, 40.3% 和 98.5%, 磷的释放率分别为 6.3%, 18.7% 和 42.6%, 表现出优异的缓释性能. A. Rashidzadeh 等^[25]通过海藻酸钠、丙烯酸、丙烯酰胺和斜发沸石的自由基聚合制备了一种新型水凝胶缓/控释肥料. 该水凝胶的溶胀度随着体系 pH 值的增加而增加, pH = 10 时得到最大吸水量, 在第 1 d, 3 d 和 30 d, 肥料释放率分别为 13.44%, 16.12% 和 54.23%.

传统水凝胶较高的生产成本和较低的凝胶强度限制了它们的广泛应用, 将无机填料引入

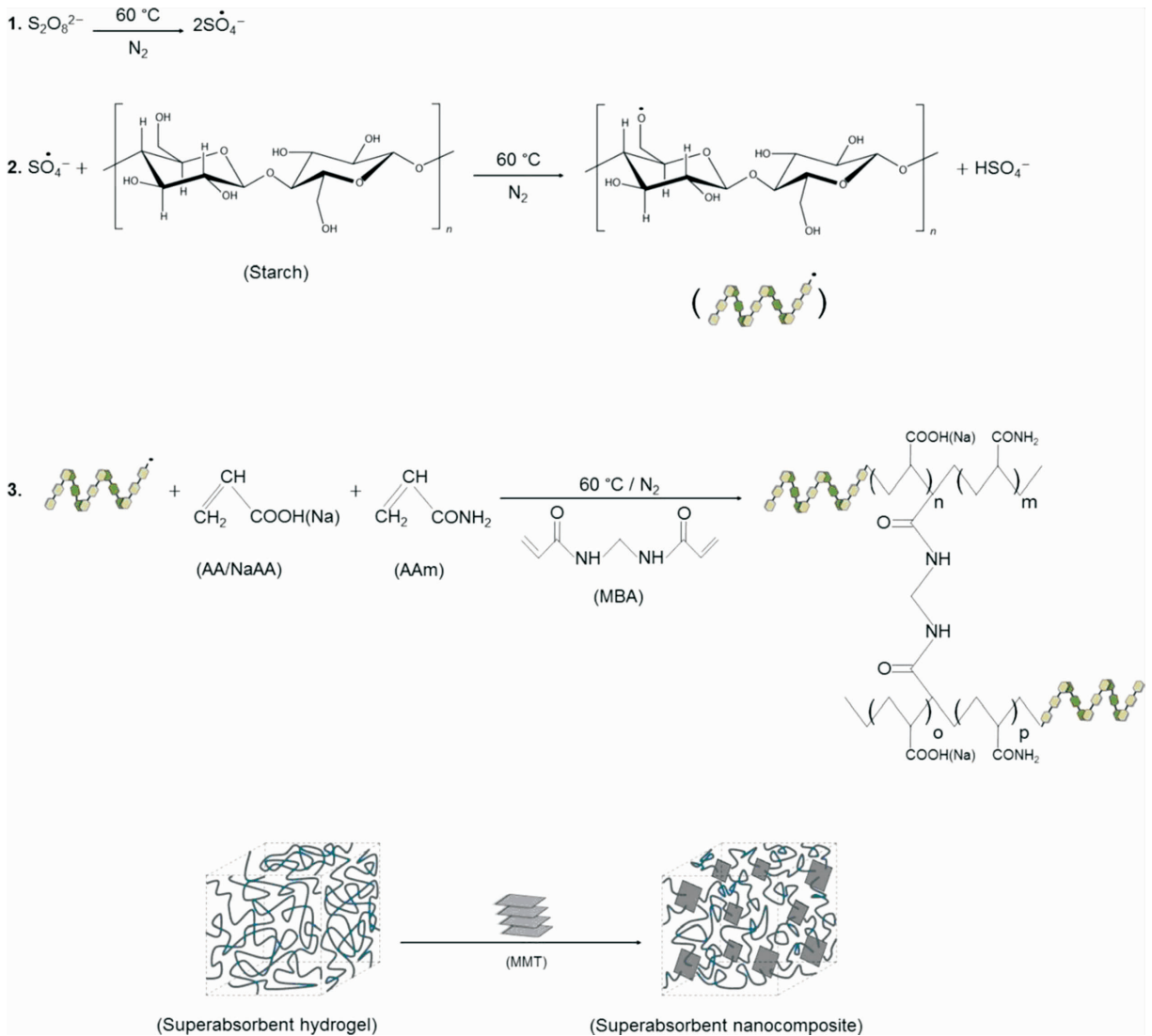


图 1 制备纳米复合水凝胶的接枝共聚机理^[26]

Fig. 1 Graft copolymerization mechanism for synthesis of nanocomposite hydrogel^[26]

聚合物基体,不仅可以降低成本,增加水凝胶的强度和刚度,而且还可以利用矿物质本身较大的空间体积和高比表面积等特点,进一步提升复合材料的释放性能^[26](见图1),使得复合型高分子保水缓/释肥料具有广泛的应用前景。

2 不同形成原理的水凝胶在缓/控释肥料中的应用

水凝胶是保水缓/控释肥料的重要组成部分,其形成原理可分为两大类:物理交联和化学交联。通过物理交联形成的水凝胶机械强度较低,在土壤中使用容易流失,影响肥料的保水与缓释性能,这就限制了物理交联的水凝胶在肥料制备中的应用。而通过化学交联形成的水凝胶有较大的机械强度,在土壤中使用性质比较稳定,因而化学交联形成的水凝胶广泛应用于保水缓/控释肥料的制备。常用的化学交联方法一般有以下4种。

2.1 共价交联型

共价交联是指在小分子交联剂的作用下,使两个或多个分子通过共价键交联为大分子聚合物,常用的交联剂有戊二醛、甲醛、柠檬酸等。

A. M. Senna 等^[27]以乙酸纤维素为原料,用三乙胺催化的乙二胺四乙酸二酐进行酯化交联,制备了可生物降解的水凝胶,然后将该水凝胶浸泡在氮磷钾溶液中,吸附平衡后,得到保水缓/控释肥料。研究发现,该水凝胶在水溶液中的吸水率达到了 $(990 \pm 15)\%$,施用该保水缓/控释肥料的植物,其平均高度生长和平均直径生长均大于不施加保水缓/控释肥料的植物。S. K. Bajpai 等^[28]制备了环氧氯丙烷交联的纤维素水凝胶,并研究其对尿素的控释性能,结果表明,随着交联剂含量增加,水凝胶溶胀度减小,尿素释放速率减小。S. Mohammadi-Khoo 等^[29]以溴乙酰化纤维素为原料,以尿素作交联剂,制备了基于纤维素的水凝胶,然后通过溶胀吸附法制备了载有尿素的保水/缓控释肥料,并研究了其在土壤中的保水性及对尿素的

控释性能:15 d内,0.5%、1%和2%的样品保水率分别为16.85%、19.98%和32.75%;21 d内,0.5%、1%和2%的样品仍含有1.85%、15.47%和22.39%的水。在1 d、3 d、6 d、10 d和21 d后,尿素的累积释放率分别为22.9%、49.5%、75.6%、91.3%和95.71%。

通过交联剂的作用,将原料分子以共价键的形式交联起来,得到三维的网络结构,制备的水凝胶机械强度往往较高,但有些交联剂具有较大毒性,其使用会对环境造成一定的影响。

2.2 离子交联型

离子交联一般是指含有羧基的高分子,通过与金属离子(Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等)形成金属键产生交联形成水凝胶。

姜安龙等^[30]以尿素为肥料,将其与海藻酸钠溶液混合后滴入氯化钙溶液中,制得海藻酸钠包裹的凝胶尿素小球。研究发现,相比于尿素颗粒,该实验制备的缓释肥料其尿素释放速率降低了约300倍。D. W. Davidson 等^[31]将羧甲基纤维素水溶液和肥料混合,并使用铁盐和钙盐进行交联得到水凝胶保水缓/控释肥料。研究发现,50 d后,施用该保水缓/控释肥料的植物的高度明显高于未施肥的植物,且产量是未施肥植物的2倍。S. P. Jin 等^[32]首先利用尿素、磷酸和氧化铁合成了一种不溶于水的肥料,随后将其与羧甲基壳聚糖混合后加入氯化钙溶液中,通过离子交联形成肥料颗粒,最后,将羧甲基壳聚糖肥料颗粒放入部分中和的丙烯酸、丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺和活性炭混合液中,加入环己烷和Span-80,搅拌升温,制备出具有水凝胶包膜的保水缓/控释肥料。研究发现,该保水缓/控释肥料在第2 d、第5 d和第31 d磷酸盐的释放率分别为9%、14%和40%。Y. Zhang 等^[33]以桑树枝为原料,经预处理后与丙烯酸、丙烯酰胺自由基接枝共聚制备出超吸水水凝胶,然后将该水凝胶与尿素、海藻酸钠混合搅拌,滴加到氯化钙溶液中,制备出尿素保水缓/控

释肥料(见图2)。研究表明,10 d后,不含保水缓/控释肥料的土壤的保水率约为2.0%,而对于每100 g土壤施加0.1 g,0.3 g和0.5 g保水缓/控释肥料的样品,保水率在10 d后分别为22.4%,67.1%和79.0%,在15 d后分别为0.3%,40.5%和59.7%。25 d后,每100 g土壤中施加0.5 g保水缓/控释肥料的样品的保水率仍为7.2%。

离子交联型水凝胶形成速度较快,而且这种交联是可逆的,在一定条件下凝胶能够重新变成溶液。通过离子交联可以制备出具有良好保水缓释性能的肥料,人们之所以对该方法格外关注,一方面是由于其具有反应速度快和反应可逆的特点,另一方面是由于交联剂所含有的金属离子往往也是农作物生长所需的营养元素。

2.3 辐射交联型

辐射交联是指共价键吸收高能辐射线产生活性中心,并以此引发单体聚合形成交联的过程。

N. A. Maziad 等^[34]使用 γ -辐射技术合成羧甲基纤维素/聚丙烯酰胺/二氧化硅的水凝胶,并通过溶胀吸附硝酸钾制备出保水缓/控释肥料。研究发现,溶胀比随着水凝胶中羧甲基纤维素含量的增加而增加,而二氧化硅的加入也极大地影响了水凝胶的溶胀比,其中含有5%的二氧化硅水凝胶具有最好的溶胀能力。P. Wen 等^[35]将含有尿素、部分中和的丙烯酸、膨润土、交联剂、引发剂的溶液与含有棉茎粉末、聚乙烯吡咯烷酮的溶液混合后加入微波反应器中,通过微波辐射引发聚合,制备了半互穿网络保水缓/控释肥料(见图3)。研究发现,在1 d,3 d和30 d内该肥料中尿素释放率分别为11.8%,26.9%和60.8%的肥料,这表明该肥料具有优异的缓释性能。不含保水缓/控释肥料的土壤在12 d后失去所有吸收的水,而当施用2.0 g保水缓/控释肥料时,失水时间延长至27 d。

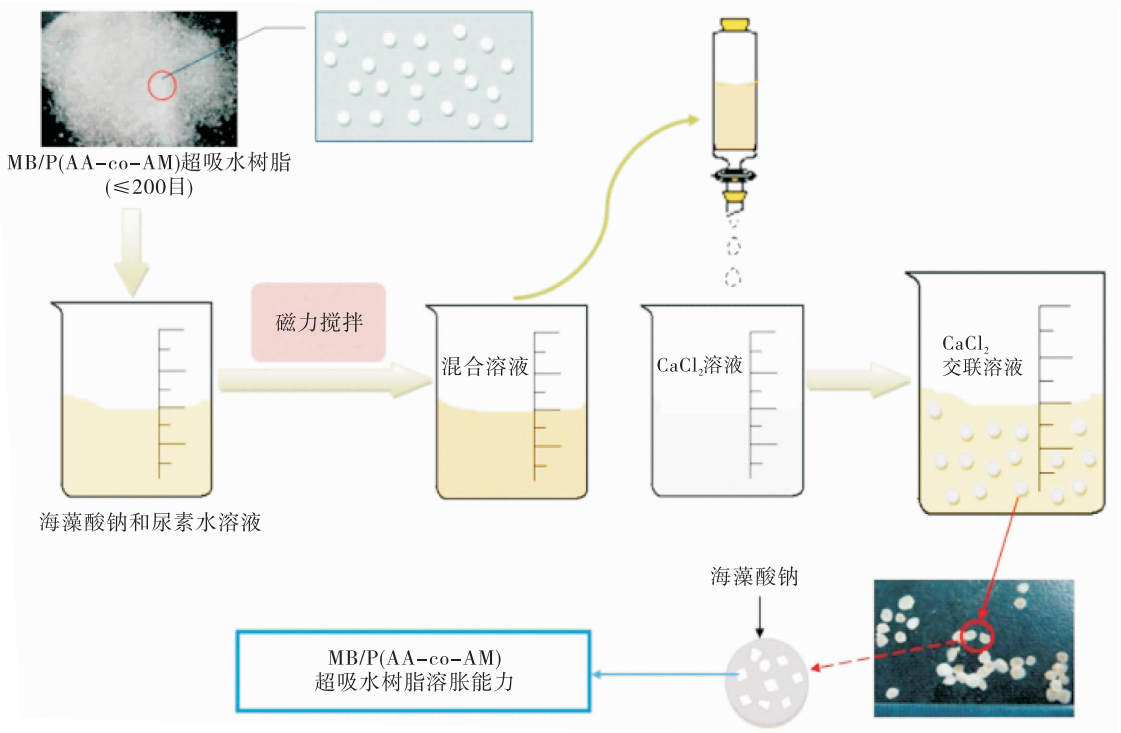
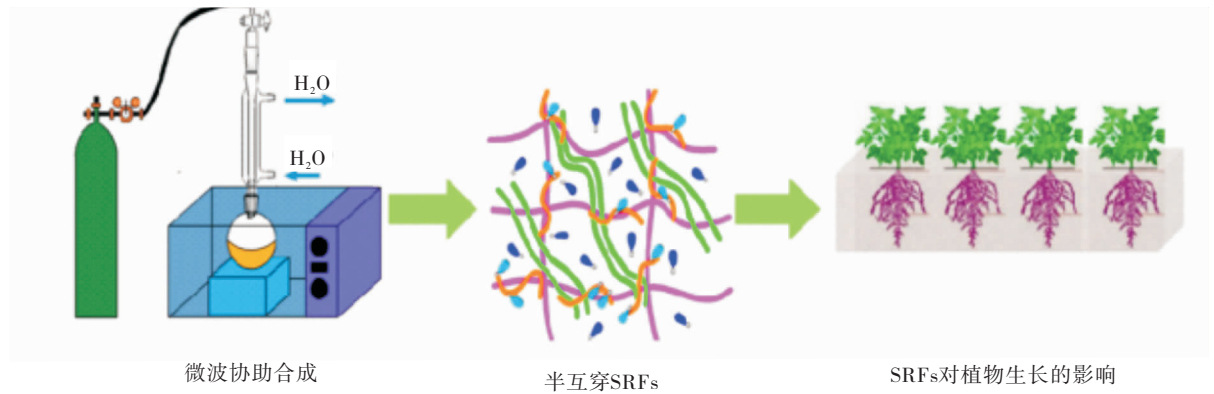


图2 以桑树枝为为原料制备尿素保水缓/控释肥料的过程^[33]

Fig.2 Preparation process of the water retention and slow/control urea fertilizer based on mulberry branches^[33]

图3 微波辐射合成半互穿网络水凝胶过程^[35]Fig. 3 Preparation of semi-IPN hydrogel by microwave radiation^[35]

辐射交联可在低温条件下进行,具有反应不受温度影响、制得的产品较纯净等优点,作为一种绿色的凝胶合成方法而受到广泛关注。

2.4 自由基聚合交联型

自由基聚合交联是指在引发剂作用下,以自由基为活性中心引发单体聚合形成交联。

X. D. Li 等^[36]以过硫酸铵、硝酸铈铵为引发剂, N, N - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 小麦秸秆纤维素、部分中和的丙烯酸、聚乙烯醇、尿素、磷酸二氢钾为原料, 通过溶液自由基聚合制得具有半互穿网络结构的氮磷保水缓/控释肥料, 并研究了其在不同盐溶液中的溶胀和控释行为, 结果表明, 该肥料在氯化钠溶液中溶胀能力最强, 其次是氯化钾和硫酸钠溶液, 在氯化钙溶液中溶胀能力最差。肥料中的磷在氯化钙溶液中释放速率最慢, 在氯化钠溶液中释放最快, 其次是氯化钾和氯化钙溶液; 肥料中的氮在氯化钠和氯化钾中释放速率较为接近, 且在氯化钾中释放量更多。S. Ghazali 等^[37]以丙烯酸和丙烯酰胺为单体, N, N - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸铵为引发剂, 加入热解后的碳颗粒, 通过溶液聚合合成水凝胶, 包覆肥料后制得保水缓/控释肥料。研究表明, 添加碳颗粒后的肥料提高了其吸水值, 但是与不含碳颗粒的肥料相比, 它需要更长的溶胀时间才能得到最大

吸水值。S. Y. Lu 等^[38]以过硫酸铵为引发剂, 基于 L - 天冬氨酸的化合物为新型交联剂, 魔芋葡甘露聚糖为原料制备了水凝胶, 并将其涂覆在肥料上制备出保水缓/控释肥料。研究发现, 在 1 d, 15 d 和 30 d 内, 土壤中氮的释放率分别为 9.32%, 61.8% 和 79.8%, 30 d 后磷的释放率为 64.4%。A. Rashidzadeh 等^[39]以过硫酸铵为引发剂, N, N - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 海藻酸钠、丙烯酸、丙烯酰胺和蒙脱石为原料, 通过自由基聚合制备了保水缓/控释肥料。研究表明, 在水溶液中, 该保水缓/控释肥料在第 1 d, 7 d 和 30 d 的释放率分别为 14.66%, 28.54% 和 57.66%; 在土壤中, 该保水缓/控释肥料在第 1 d, 7 d 和 30 d 的释放率分别为 13.7%, 39.42%, 60.69%。在第 15 d 和第 30 d, 含有该保水缓/控释肥料的土壤的保水率分别为 90.44% 和 78.09%。

自由基交联具有适用单体广、操作简单等优点, 而且肥料、无机物的存在往往对聚合反应的发生没有明显影响, 可用于肥料的原位包覆和复合凝胶的制备, 是目前缓/控释肥料制备中应用最广泛的方法。

3 与化肥结合方式不同的水凝胶在缓/控释肥料中的应用

氮、磷、钾是农作物生长所必需的主要营养

元素,除此之外,农作物的正常生长还需多种微量元素,比如硫、铁、硼、锰、锌、钼等.为了制备保水缓/控释肥料,人们尝试通过不同的方法将这些营养元素负载在水凝胶中,常用的方法大致可分为以下4种.

3.1 直接混合法

直接混合法是直接将水凝胶与缓/控释肥料混合在一起使用,通过控制水凝胶与肥料的比例,制备出具有一定保水缓/控释性能的肥料. A. Gunes 等^[40]将高度交联的聚丙烯酰胺和磷肥混合施用来研究水凝胶对磷肥使用效率的影响规律.研究发现,该保水缓/控释肥料的加入使土壤含水量明显增高,农作物灌溉间隔也由6 d增加至11 d.同时,添加水凝胶后磷肥的利用率增加,农作物产量也有所提高.

直接混合法简单易行,但水凝胶与肥料不容易混合均匀,且二者协同作用较小,因此,该法研究和应用较少.

3.2 溶胀吸附法

溶胀吸附法是将制备好的干胶浸泡在含肥料的溶液中,通过水凝胶的溶胀,将肥料吸附进三维网络中,待溶胀平衡后,将生成物干燥、粉碎得到保水缓/控释肥料. A. Pourjavadi 等^[41]在 Salep 淀粉磷酸盐水溶液中加入丙烯酸、N,N-亚甲基双丙烯酰胺和过硫酸铵,经过自由基聚合得到水凝胶,干燥后在硝酸钾水溶液中溶胀,制得保水缓/控释肥料,并对其溶胀性能和缓释行为进行了研究.溶胀吸附法能够减少肥料对水凝胶合成过程的影响,得到的水凝胶性能较好,但肥料在水凝胶中的装载量相对于其他方法来说较少,而且制备所需时间较长.

3.3 原位包埋法

原位包埋法是将肥料与水凝胶原料直接混合在一起,在形成水凝胶的同时得到保水缓/控释肥料. A. Olad 等^[42]以稻壳灰、藻酸钠、丙烯酸、丙烯酰胺和尿素、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵

等为原料,通过原位自由基接枝共聚制备保水缓/控释肥料.研究表明,当交联剂含量为0.45%时,溶胀比可达830 g/g;当体系中稻壳灰含量为15%时,溶胀比可达1070 g/g.在水溶液中,第1 d,7 d,30 d内肥料的释放率分别为14.85%,29.36%和70.4%;在土壤中,第1 d,7 d,30 d内肥料释放率分别为14.98%,31.86%和71.26%. P. Wen 等^[43]以处理过的玉米芯、丙烯酸、膨润土、聚乙烯吡咯烷酮、尿素为原料,通过自由基聚合制备出保水缓/控释肥料.研究发现,在1 d,3 d,30 d内,氮肥释放率分别为10.4%,23.8%和56.6%.同时在盆栽实验中也发现,施用该缓/控释肥料的棉花发芽率高达(86.67 ± 5.77)%,棉花苗的株高、根长、鲜重和干重分别提高了37.76%,33.48%,44.07%和64.29%.

相对于溶胀吸附法,原位包埋法能将更多的肥料负载在水凝胶中,增加了保水缓/控释肥料的载肥量,而且制备所用时间较短.不过,肥料的存在有时会对水凝胶的形成反应和水凝胶的性质产生不利影响.

3.4 涂层包膜法

涂层包膜法是以肥料作为内核,水凝胶作为外壳制成的核壳结构保水缓/控释肥料.肥料内核可以是单一的尿素,可以是氮磷钾复合肥,也可以加入一些聚合物、无机物调节其性能.外壳可以是一层吸水保水凝胶,可以是二层或多层,也可以加入一层疏水聚合物以延缓肥料的释放.一般是将肥料内核包裹在具有吸水、保水能力的水凝胶中,使其达到水分缓释的作用.

赵利^[44]以磷酸酯双淀粉为原料,加入部分中和的丙烯酸、交联剂、引发剂,通过紫外光聚合制备复合保水剂,然后以聚乙烯醇为粘合剂,将其包裹尿素颗粒制备出保水缓/控释肥料.杨鸿嘉^[45]以玉米芯为原料,与部分中和的丙烯酸、聚乙二醇二丙烯酸酯共聚合成了水凝胶,并

以聚乙烯醇为粘合剂,将其包裹尿素制备出保水缓/控释肥料.当聚乙二醇二丙烯酸酯相对分子质量为 1000 时,水凝胶的最大吸水量达 3648 g/g,在盐溶液中可达 545.8 g/g. Y. Z. Shen 等^[46]合成了用有机硅氧烷和氮丙啶交联剂改性的水性丙烯酸乳液,然后将其与甲基硅油混合包覆 NPK 肥料颗粒制得保水缓/控释肥料.该肥料显示了优异的释放性能,30 d 的累积营养释放率为 16%,预计营养释放持续时间超过 190 d. A. Rashidzadeh 等^[47]以商业氮磷钾肥料为内核,将通过藻酸钠、丙烯酸、丙烯酰胺和斜发沸石的自由基聚合制备的复合水凝胶涂覆在肥料内核上,制备出新型保水缓/控释肥料.结果表明,在 1 d, 3 d, 30 d, 保水缓/控释肥料在水中的释放率分别为 16.58%, 18.94% 和 76.08%, 该肥料在土壤中的释放率分别为 13.85%, 17.53% 和 56.42%. S. Noppakundilokrat 等^[48]将肥料颗粒浸入质量浓度为 7% 的聚乙烯醇溶液中,移出后在空气中干燥得到聚乙烯醇层,然后再将其浸入壳聚糖的乙酸水溶液中,通过戊二醛交联形成壳聚糖层,最后通过丙烯酰胺、丙烯酸、过硫酸铵、N, N - 亚甲基双丙烯酰胺的反相悬浮聚合对肥料进行第 3 次包覆,制备了三涂层包覆的保水缓/控释肥料(见图 4). 该肥料在水中浸泡 1 d 后,释放的氮,磷和钾营养物质的质量浓度分别为 (26.2 ± 13) mg/L, (53.5 ± 11) mg/L 和 (18.9 ± 8) mg/L; 在水中浸泡 30 d 后,释放的氮,磷和钾营养物质的质量浓度分别为 (103.9 ± 22) mg/L, (182 ± 30) mg/L 和 (92.7 ± 32) mg/L, 以 30 d 后的总释放百分比来看,营养释放顺序为氮 $((83.9 \pm 18)\%) >$ 磷 $((62.3 \pm 12)\%) >$ 钾 $((36.2 \pm 15)\%)$. B. L. Ni 等^[49]以尿素、磷酸二氢钾和凹凸棒石混合制备肥料内核,瓜尔胶作为肥料内涂层,瓜尔胶、衣康酸、腐植酸和丙烯酰胺为原料制备的水凝胶用作外涂层制备双

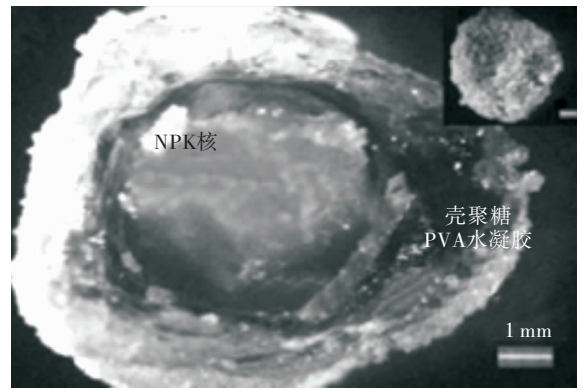


图 4 三层包膜的 NPK 肥料颗粒的光学显微图片^[48]

Fig. 4 Optical microscope image of trilayer-coated NPK fertilizer granule^[48]

涂层保水缓/控释肥料. 研究发现,土壤中的氮在 20 d 内达到释放平衡,而钾和磷在 1 个月后分别释放 $(88.2 \pm 2.3)\%$ 和 $(92.4 \pm 2.6)\%$. 同时,制备的水凝胶也可作为土壤调节剂将土壤的 pH 值调整至中性. S. Y. Lu 等^[50]将尿素和凹凸棒石混合后作为内核,淀粉乙酸酯为内涂层,羧甲基淀粉交联黄原胶为原料制备的水凝胶为外涂层制备了保水缓/控释肥料. 研究发现,未涂覆的肥料第 1 d 氮的释放率为 79.7%, 而制备的保水缓/控释肥料在 10 d 达到释放平衡,证明涂层改善了肥料的释放能力. 同时,在土壤中施加保水缓/控释肥料有助于提高土壤的保水能力. X. G. Wang 等^[51]以磷酸铵锌和尿素作为肥料内核,乙酸丁酸纤维素作为内涂层,羧甲基壳聚糖、丙烯酸、凹凸棒聚合制备的复合水凝胶作为外涂层,制备了双涂层保水缓/控释肥料. 研究发现,该保水缓/控释肥料含量越多的土壤保水量越高. 该保水缓/控释肥料在 3 d, 15 d 和 30 d, 氮肥释放率分别为 9.2%, 53.1% 和 81.4%. D. L. Qiao 等^[52]使用丙烯酰胺和 3 种植物来源(玉米,马铃薯和木薯)的淀粉,通过自由基聚合合成淀粉水凝胶,然后以尿素颗粒作为肥料核心,使用乙基纤维素作为内涂层,

淀粉基水凝胶聚合物作为外涂层,制备了保水缓/控释肥料.研究发现,马铃薯淀粉制备的水凝胶具有最好的吸水能力,玉米淀粉和木薯淀粉制备的水凝胶的吸水性相对较小.24 h后,涂有乙基纤维素颗粒的营养物释放量明显减少(约60%).与仅具有乙基纤维素涂层的肥料相比,进一步涂覆水凝胶的肥料在一定程度上延缓了营养释放.

涂层包膜法虽然过程复杂,产品成本较高,但它能够综合各方面的因素,通过不同类型的涂层涂覆,使制备的保水缓/控释肥料具有优良的性能,从而满足对保水与缓/控释两方面的要求,因此受到研究者的广泛关注,成为研究的重要方向.

4 结语

本文综述了近年来保水缓/控释肥料的研究进展,归纳总结了不同类型保水缓/控释肥料的特点及应用,得出将水凝胶用于缓/控释肥料的制备,可以得到具有优异性能的保水缓/控释肥料,从而显著提高肥料和水资源的利用率.

近年来,随着世界人口的增长和人们环保意识、安全意识的增强,许多国家加大了在保水缓/控释肥料研究方面的投入,取得了许多研究成果,但还有一些问题需进一步解决.一是成本问题,保水缓/控释肥料的原料制备过程往往比较复杂,导致其价格较高,只能应用于一些高附加值的农作物生产或园艺种植,不能在农作物生产中广泛推广使用.目前,研究人员逐渐将研究重心转移到以可降解的天然高分子及农业废弃物为主要原料的保水缓/控释肥料的制备中,而且在制备过程中尽量减少有机溶剂的使用,对解决成本高、环境污染等问题有望起到积极的作用.二是目前大多数的研究尚处于实验室阶段,如何将性能更好的保水缓/控释肥料投入到工业生产中,依旧是研究人员所面临的重大

难题.三是目前许多肥料只具有缓释作用,并不能完全控制肥料的释放,不能完全实现肥料的释放周期与农作物的养分需求周期相一致.这就需要探索肥料释放的机制与规律,控制保水缓/控释肥料的结构与组成,特别是通过控制水凝胶的结构与组成,调控肥料的释放性能,制备出智能保水缓/控释肥料体系,以满足不同环境变化和不同农作物生长的需求,这将是以后研究的重点及方向.

参考文献:

- [1] ZHANG M Y, CHENG Z Q, ZHAO T Q, et al. Synthesis, characterization, and swelling behaviors of salt-sensitive maize branpoly (acrylic acid) superabsorbent hydrogel [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62 (35):8867.
- [2] WANG X, WANG C P, WANG X Y, et al. A polydopamine nanoparticle-knotted poly (ethylene glycol) hydrogel for on-demand drug delivery and chemo-photothermal therapy [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(3):1370.
- [3] JORDAN A M, KIM S E, DE VAN VOORDE K, et al. In situ fabrication of fiber reinforced three-dimensional hydrogel tissue engineering scaffolds [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2017, 3(8):1869.
- [4] LIAN M L, CHEN X, LU Y L, et al. Self-assembled peptide hydrogel as a smart biointerface for enzyme-based electrochemical biosensing and cell monitoring [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(38):25036.
- [5] LI D K, LI Q, BAI N N, et al. One-step synthesis of cationic hydrogel for efficient dye adsorption and its second use for emulsified oil separation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6):5598.
- [6] IM K, DUONG NGUYEN N, KIM S, et al. Gra-

- phene-embedded hydrogel nanofibers for detection and removal of aqueous-phase dyes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (12):10768.
- [7] AZEEM B, KUSHAARI K, MAN Z B, et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. *Journal of Controlled Release*, 2014, 181:11.
- [8] RABAT N E, HASHIM S, MAJID R A. Effect of different monomers on water retention properties of slow release fertilizer hydrogel [J]. *Procedia Engineering*, 2016, 148:201.
- [9] NI B L, LIU M, LYU S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations [J]. *Chemical Engineering Journal* 2009, 155 (3):892.
- [10] ESSAWY H A, GHAZY M B M, ABD EL-HAI F, et al. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 89:144.
- [11] SIAFU S I. Silicone doped chitosan-acrylamide coencapsulated urea fertilizer: an approach to controlled release fertilizers [J]. *Journal of Nanotechnology*, 2017, 2017:1.
- [12] RATTANAMANEE A, NIAMSUP H, SRISOMBAT L O, et al. Role of chitosan on some physical properties and the urea controlled release of the silk fibroin/gelatin hydrogel [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2015, 23(3):334.
- [13] XIAO X M, YU L, XIE F W, et al. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309:607.
- [14] ZHONG K, LIN Z T, ZHENG X L, et al. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2):1367.
- [15] QIAO D L, LIU H S, YU L, et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147:146.
- [16] IBRAHIM S, NAGIEB Z A, SULTAN M. Eco-friendly hydrogel based on cellulose as controlled-urea release packaging system [J]. *Annals of Advanced Sciences*, 2017, 1(1):18.
- [17] NI B L, LIU M Z, LU S Y, et al. Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(18):10169.
- [18] BAJPAI S K, SWARNKAR M P, AHUJA S. On-demand release of urea from a cellulosic hydrogel using a sprinkler based irrigation (SBI) model [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A—Pure and Applied Chemistry*, 2015, 52(10):779.
- [19] IBRAHIM S, NAWWAR G A M, SULTAN M. Development of bio-based polymeric hydrogel: green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1):203.
- [20] XIE L H, LIU M Z, NI B L, et al. Utilization of wheat straw for the preparation of coated controlled-release fertilizer with the function of water retention [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(28):6921.
- [21] YANG Y C, TONG Z H, GENG Y Q, et al. Biobased polymer composites derived from corn stover and feather meals as double-coating materials for controlled-release and water-retention urea fertilizers [J/OL]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(34):8166.
- [22] 周昌. 棉秆基保墒缓/控释肥料的制备及其应用研究 [D]. 昌吉:昌吉学院, 2016.
- [23] BORTOLIN A, AOUADA F A, MATTOSO L H

- C, et al. Nanocomposite paam/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(31):7431.
- [24] XIE L H, LIU M Z, NI B L, et al. New environment-friendly use of wheat straw in slow-release fertilizer formulations with the function of superabsorbent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(10):3855.
- [25] RASHIDZADEH A, OLAD A, SALARI D, et al. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/clinoptilolite and its application as slow release fertilizer [J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(2):1.
- [26] OLAD A, GHAREKHANI H, MIRMOHSENI A, et al. Superabsorbent nanocomposite based on maize bran with integration of water-retaining and slow-release NPK fertilizer [J/OL]. *Advances in Polymer Technology* [2017 - 03 - 12]. DOI:10.1002/adv.21825.
- [27] SENNA A M, BOTARO V R. Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil [J]. *Journal of Controlled Release*, 2017, 260:194.
- [28] BAJPAI S K, SWARNKAR M P, AHUJA S. On-demand release of urea from a cellulosic hydrogel using a sprinkler based irrigation (SBI) model [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A—Pure and Applied Chemistry*, 2015, 52(10):779.
- [29] MOHAMMADI-KHOO S, MOGHADAM P N, FAREGHI A R, et al. Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: characterization and study of urea fertilizer slow release [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133:42935.
- [30] 姜安龙, 易晶晶, 余晓青, 等. 海藻酸钠水凝胶对尿素的缓释效果研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(7):86.
- [31] DAVIDSON D W, VERMA M S, GU F X. Controlled root targeted delivery of fertilizer using an ionically crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel matrix [J]. *Springer Plus*, 2013, 2(1):318.
- [32] JIN S P, YUE G R, FENG L, et al. Preparation and properties of a coated slow-release and water-retention biuret phosphoramidate fertilizer with superabsorbent [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(1):322.
- [33] ZHANG Y, LIANG X Y, YANG X G, et al. An eco-friendly slow-release urea fertilizer based on waste mulberry branches for potential agriculture and horticulture applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7):1871.
- [34] MAZIAD N A, ABOU E L FADL F I, ELKELESH N A, et al. Radiation synthesis and characterization of super absorbent hydrogels for controlled release of some agrochemicals [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 307(1):513.
- [35] WEN P, WU Z S, HE Y H, et al. Microwave-assisted synthesis of a semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12):6572.
- [36] LI X D, LI Q, XU X, et al. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 60:564.
- [37] GHAZALI S, JAMARI S, NOORDIN N, et al. Properties of controlled-release-water-retention

- fertilizer coated with carbonaceous-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent polymer [J]. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2017, 8(2):141.
- [38] LU S Y, F C, G C, et al. Multifunctional environmental smart fertilizer based on Laspactic acid for sustained nutrient release [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(24):4965.
- [39] RASHIDZADEH A, OLAD A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114:269.
- [40] GUNES A, KITIR N, TURAN M, et al. Evaluation of effects of water-saving superabsorbent polymer on corn (*Zea mays* L.) yield and phosphorus fertilizer efficiency [J]. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 2016, 40(3):365.
- [41] POURJAVADI A, DOULABI M, SOLEYMAN R, et al. Synthesis and characterization of a novel (salep phosphate)-based hydrogel as a carrier matrix for fertilizer release [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2012, 72(10):667.
- [42] OLAD A, GHAREKHANI H, MIRMOHSENI A, et al. Synthesis, characterization, and fertilizer release study of the salt and pH-sensitive NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/RHA superabsorbent nanocomposite [J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(8):3353.
- [43] WEN P, HAN Y J, WU Z S, et al. Rapid synthesis of a corncob-based semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses [J/OL]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017(3):2. [2017-03-12]. DOI:10.1016/j.arabjc.
- [44] 赵利. 磷酸酯双淀粉复合保水剂及其缓释肥的制备与性能研究 [D]. 长春:吉林农业大学, 2015.
- [45] 杨鸿嘉. 玉米芯高吸水树脂的制备及在缓释肥中的应用 [D]. 长春:吉林农业大学, 2016.
- [46] SHEN Y Z, ZHAO C, ZHOU J M, et al. Application of waterborne acrylic emulsions in coated controlled release fertilizer using reacted layer technology [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(1):309.
- [47] RASHIDZADEH A, OLAD A, REYHANITABAR A. Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(10):2667.
- [48] NOPPAKUNDILOGRAT S, PHEATCHARAT N, KIATKAMJORNWONG S. Multilayer-coated NPK compound fertilizer hydrogel with controlled nutrient release and water absorbency [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132:41249.
- [49] NI B L, LU S Y, LIU M Z. Novel multinutrient fertilizer and its effect on slow release, water holding, and soil amending [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(40):12993.
- [50] LU S Y, GAO C M, WANG X G, et al. Synthesis of a starch derivative and its application in fertilizer for slow nutrient release and water holding [J]. *Royal Society of Chemistry*, 2014, 4:51208.
- [51] WANG X G, LU S Y, GAO C M, et al. Biomass-based multifunctional fertilizer system featuring controlled-release nutrient, waterretention and amelioration of soil [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(35):18382.
- [52] QIAO D L, LIU H S, YU L, et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147:146.