

## 保水缓释氮肥水分状态与吸持特征研究

何绪生<sup>1,2,3</sup>, 黄培钊<sup>1,2</sup>, 廖宗文<sup>2\*</sup>, 段继贤<sup>1</sup>, 葛仁山<sup>1</sup>, 李洪波<sup>1</sup>

(1. 深圳市芭田生态工程公司企业博士后工作站, 深圳 518105; 2. 华南农业大学植物保护学博士后流动站, 广州 510642;  
3. 西北农林科技大学资环学院, 杨凌 712100)

**摘要:** 保水肥料的水分有效性不但取决于保水肥料的吸水倍率, 还取决于水分在保水肥料中的存在状态及吸持特征。首次用差示扫描量热仪(DSC)和水分特征曲线方法对实验合成的保水缓释氮肥水分状态及吸持特征进行了研究。发现保水缓释氮肥的自由水+束缚水含量随着平衡含水量增大而提高, 保水缓释氮肥平衡含水量中 94% 以上为自由水+束缚水, 其与普通水具有相同或相近的热力学性质, 其相当于土壤重力水, 毛管水和薄膜水之和, 保水缓释氮肥所持水分 90% 以上是植物有效水。保水缓释氮肥的结合水占 5% 以下, 其相当于土壤吸湿水, 是植物难利用水。DSC 测定的有效水(94%)和水分特征曲线测定的有效水(91%)十分接近, 因此, DSC 可作为评价吸水保水缓释肥料有效性快速方法。保水缓释肥料可增加土壤持水量, 降低土壤水分蒸发, 提高土壤保水和释水量。保水缓释氮肥合成过程中待聚液保温时间是一个重要工艺参数。  
**关键词:** 保水缓释氮肥; 水分状态; 水分吸持特征; DSC

中图分类号: S143.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2006)11-0010-06

何绪生, 黄培钊, 廖宗文, 等. 保水缓释氮肥水分状态与吸持特征研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 10-15.

He Xusheng, Huang Peizhao, Liao Zongwen, et al. State and retention characteristics of water in hydrogel of water-absorbent slow release nitrogen fertilizer[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(11): 10-15. (in Chinese with English abstract)

### 0 引言

自 Fantna 等<sup>[1]</sup>合成超强保水剂以来, 保水剂在农业上已广泛应用。保水剂改善土壤持水性能, 提高土壤持水量及降低土壤水蒸发<sup>[2-4]</sup>研究有许多文献报道。土壤持水量及蒸发大多是在实验室进行测定<sup>[5,6]</sup>。保水缓释肥料提高土壤持水量和降低土壤水分蒸发也有报道<sup>[7,8]</sup>。

保水剂所保水分的植物有效性是人们更为关心的问题。植物永久萎蔫点可反映保水剂所保水分对植物的有效性<sup>[5,6]</sup>, 保水剂可延迟植物萎蔫发生<sup>[9]</sup>。

测定保水剂或土壤水分特征曲线也可衡量保水剂所保水分对植物的有效性, 水分特征曲线是反映土壤水分对植物有效性的能量概念<sup>[10]</sup>, 其是在给吸水饱和的保水剂或土壤与保水剂混合样品施加不同压力或吸力势下, 了解保水剂或土壤吸持或排出水分的能力及数量。Oliverira 等<sup>[11]</sup>发现在沙质黏壤土和黏质土上, 在基质势低于-1.0 MPa 时, 保水剂用量不影响土壤水分吸持, 而当基质势大于-1.0 MPa 时, 随着保水剂用量增加, 土+保水剂混合物的持水量增大。蔡典雄<sup>[6]</sup>、杜太生等<sup>[3]</sup>及黄占斌等<sup>[12]</sup>报道保水剂可提高不同吸力势下土壤的持水量。何绪生等<sup>[13]</sup>报道了保水剂包膜尿素肥

料可提高不同压力势下土壤的持水量和释水量。

保水剂、保水缓释肥料及土壤所持水分有效性受其对水分的吸持力影响, 其根本上与其所持水分的存在状态有关。保水剂或水凝胶水分状态测定最常用的方法为差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC), DSC<sup>[14,15]</sup>根据熔融点或冰点划分凝胶中的水分状态, 并依据凝胶中水分相转变焓的测定值计算出不同状态水分含量。保水剂或水凝胶的水分, 根据其状态分为三类: 1) 自由水(free water): 即在相变温度和相变热焓等热力学行为与纯水相同的水分, 或者在正常冰点冻结的水, 也称为冻结水, 其可在水凝胶中自由扩散; 2) 束缚水或中间水(freezable bound water or intermediate water): 即相变温度和相变热焓偏离于纯水的水分, 或低于正常冰点冻结的水分; 3) 结合水(non-freezing bond water): 即在很低温度下(通常为-30~0℃)观测不到相变的水分, 也称为不冻结水, 是与聚合物基质极性基团直接氢键结合的或与聚合物基质离子残基强作用的水, 通常观察不到其结晶放热或熔化吸热特征<sup>[16,27]</sup>的水分。上述三类水分之和为保水剂或水凝胶的总含水量(即平衡水含量, EWC: Equilibrium Water Content)。

用 DSC 研究医用水凝胶<sup>[16-19]</sup>、软镜片<sup>[20]</sup>及色谱用凝胶<sup>[14]</sup>水分状态有较多的报道。Lee Wen fu<sup>[21]</sup>报道过丙烯酸钠和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(DMAPS)共聚物吸水材料中 DMAPS 用量与不同状态水含量的关系。

保水剂中水分状态还可利用核磁共振(NMR)<sup>[22,23]</sup>研究测定, 核磁共振通过氢质子的弛豫时间分辨保水剂及凝胶中水分状态。在 NMR 测定中, 不同状态水的弛豫时间是不同的, 结合水、可冻结束缚水及自由水的弛豫

收稿日期: 2005-11-28 修订日期: 2006-09-13

作者简介: 何绪生(1962-), 男, 汉族, 陕西周至人, 博士, 主要从事植物营养与施肥, 新型肥料研究。深圳 深圳市芭田生态工程公司企业博士后工作站, 518105。Email: hexiao2001bj@yahoo.com

\*通讯作者: 廖宗文(1947-), 男, 广东新会人, 教授, 博士生导师, 主要从事废弃物资源利用及新型肥料研究。广州 华南农业大学资源环境学院, 510642。Email: zwliao@sohu.com

时间分别为  $10^{-6}$  s,  $10^{-9}$  s,  $10^{-12}$  s, 其中弛豫时间  $10^{-6}$  s 的为可冻结束缚水, 而在  $10^{-12}$  和  $10^{-9}$  的水与普通水相似。由核磁共振测定水中氢质子弛豫时间 T1 和 T2, 可以计算可冻结束缚水和非束缚水含量<sup>[24]</sup>。

由于保水剂中水分状态不同, 其表现出的热力学行为不同, 从而保水剂中水分的植物有效性也不相同。保水剂中的非冻结水由于与分子中亲水基团结合, 结合力强, 植物利用难度大。可冻结束缚水和自由水与保水剂分子为吸附作用, 作用力弱, 是植物有效水。

尽管关于保水剂或水凝胶水分状态研究有一些报道, 但是关于保水缓释肥料所吸纳水分的状态国内外尚未有研究报道。土壤水分特征曲线测定与 DSC 同时使用来反映保水缓释氮肥水分状态及有效性的也尚未见文献报道。因此, 笔者在本文中运用这些方法对合成保水缓释氮肥的水分状态及吸持特征进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

实验所用 3 个保水缓释氮肥样品为作者在实验室通过聚合反应合成的, 主要利用化学共聚合反应将原料氮肥和保水材料聚合成为一种超强吸水聚合物, 该聚合物是亲水凝胶, 固态时, 为干凝胶, 呈白色不定形块状物质, 在水中吸水膨胀而不溶解, 其吸水膨胀为水凝胶, 呈无色透明水凝胶, 其一些特征如表 1。其中 AF<sub>1</sub>, AF<sub>2</sub> 和 AF<sub>3</sub> 在聚合时, 其他条件相同, 差异在引发聚合前的共聚液保温时间不同。因此, 在含氮量差异不大时, 其吸水倍率差异明显。

表 1 保水缓释氮肥样品特征

Table 1 Characteristics of samples of water-absorbent slow release nitrogen fertilizer (WASRNF)

	AF <sub>1</sub>	AF <sub>2</sub>	AF <sub>3</sub>
含氮量/%	29.24	30.21	30.96
吸水倍率/g · g <sup>-1</sup>	101.45	125.95	166.78
pH 值	6.94	6.85	7.02
待聚液保温时间	短	中	长

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 保水缓释氮肥的吸水倍率(膨胀率), 平衡水含量

为了测定吸水倍率和平衡水含量, 称量先前烘干的保水缓释氮肥样品, 然后浸入水中。充分吸水膨胀后, 用滤纸吸去样品表面多余水分, 称量膨胀样品的质量。用下列公式计算保水缓释氮肥的吸水倍率和平衡水含量(EWC):

吸水倍率

$$SR = (W_s - W_d) / W_d (g \cdot g^{-1}) \quad (1)$$

平衡水含量

$$EWC(\%) = [(W_s - W_d) / W_s] \times 100 \quad (2)$$

式中  $W_s$ ——室温下吸水膨胀状态保水缓释氮肥的质量;  $W_d$ ——保水缓释氮肥烘干样品质量。

#### 1.2.2 最大持水量测定

用土柱法来测定土壤最大持水量, 在两端开口, 底

部以滤纸加封的 PVC 管(直径 77 mm, 高 120 mm)中, 先装入 450 g 风干土, 然后添加肥料, 肥料分为深施和混施两种方式, 深施是将 1 g(精确至 0.01 g)肥料放入先前装入土柱土的表面, 之后再装填 220 g 风干土, 肥料埋深在土面下 5 cm 层内, 土柱加水分为由土柱上部加水和下部接触吸水两种方式。混施是将 1 g(精确至 0.01 g)肥料与 220 g 土混合后装入预先装入土柱中的土上, 装好土柱后, 所有土柱土表面加盖滤纸, 保证有足量定量水分使土壤与肥料均吸水饱和, 水分穿透土柱土壤后, 定时测定土柱总质量, 直至质量基本恒定时记下总质量。用下式计算最大持水量。

$$W_{\max} = [(W_2 - W_1) / m] \times 100 \quad (3)$$

式中  $W_{\max}$ ——土壤最大持水量;  $m$ ——烘干土壤质量;  $W_1, W_2$ ——分别为土柱总干质量和湿质量。

#### 1.2.3 水分蒸发测定

按照试验处理为: 1、空白(土+水); 2、对照(土+尿素); 3、土+水+保水肥料, 重复 3 次。在容量为烧杯(杯口面积为 48 cm<sup>2</sup>) 300 mL 中分别加入通过 1 mm 筛孔的风干土 100 g, 保水缓释氮肥(AF<sub>1</sub>)加入量为 2.00 g, 肥料与土壤混匀, 加水量为 200 g, 静置放在实验台上, 在室温环境中观测水分蒸发, 定期测定总质量。以下列公式计算水分蒸发率(EP)

$$EP(\%) = (m_0 - m_i) / 200.00 \times 100\% \quad (4)$$

式中  $m_0$ ——烧杯和其内混合物的初始质量;  $m_i$ ——定期测定时刻烧杯与其内混合物的质量。

#### 1.2.4 差示量热分析(DSC)

实验用美国 TA 公司 Q 1000 型差示扫描量热仪。3 ~ 15 mg 吸水饱和和平衡水凝胶样品, 用滤纸擦去表面的水后放入样品池中, 密封样品池, 从 -40℃ 开始, 以 2℃/min 的升温速度至 30℃, 得到水凝胶的 DSC 热流图。自由水和可冻结束缚水含量( $W_f + W_{fb}$ )由水凝胶样品各自相应的熔融热焓计算。下列方程假定保水缓释氮肥凝胶中自由水熔化热( $Q_{endo}$ )与冰中自由水熔化热( $Q_f$ , 79.92 cal/g = 340 J/g)相同<sup>[17]</sup>。不同状态水含量计算公式如下:

自由水和可冻结束缚水

$$W_f + W_{fb} = (Q_{endo} / Q_f) \times 100 \quad (5)$$

结合水

$$W_b(\%) = W_t - (W_f + W_{fb}) = W_t - (Q_{endo} / Q_f) \times 100 \quad (6)$$

式中  $Q_{endo}$ ——水凝胶由 DSC 测定图吸热峰面积计算的单位质量热焓;  $W_t$ ——保水缓释氮肥的平衡含水量(EWC%)。

#### 1.2.5 水分特征曲线测定

保水缓释氮肥(AF<sub>1</sub>)吸水饱和后, 用滤纸除去多余水分, 用吸力板测定 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05 和 0.1 MPa 吸力势下平衡后的含水量, 0.5, 1.0 和 1.5 MPa 下的含水量用压力室法测定, 重复两次<sup>[25]</sup>。

按照处理: 1) 尿素(0.5%); 2) 保水缓释氮肥 AF<sub>1</sub> (用量与处理 1 的尿素等质量); 3) 保水缓释氮肥 AF<sub>1</sub>

(用量与处理 1 的尿素等氮量) 处理称取肥料样品, 将肥料分别与同质量的土壤样品混合, 装入水分特征曲线测定专用土样容器内, 在盛水盘内让土+ 肥样品充分吸水饱和后, 擦去明水后, 称重, 然后用吸力板和压力室与上述同样吸力势下测定平衡后的含水量, 实验重复两次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最大持水量

土壤最大持水量往往相当于田间持水量, 它可反映一个土壤的持水能力, 是土壤水分特征的一个重要指标。

表 2 保水缓释氮肥对土壤最大持水量的影响

Table 2 Effects of water-absorbent slow release nitrogenous fertilizer on maximum water-holding capacity of soils

处理	最大持水量/%		
	深施(保水肥料埋在土内, 距土柱表面 5 cm)		混施(保水肥料与土壤混匀装入土柱内)
	土柱底部供水	土柱上部加水	土柱上部加水
空白 BK	36.77c	36.74c	36.69c
对照 U*	36.67e	36.47e	36.52e
AF <sub>1</sub>	39.23d	40.34d	43.65c
AF <sub>2</sub>	46.38b	47.96b	60.28a
AF <sub>3</sub>	因高吸水倍率的 AF <sub>3</sub> 膨胀造成土壤溢出土柱, 没有得到数据		

注: \* U: 尿素肥料(含氮 46.3%)。

从表 2 中可以看出, 无论是从土表供水, 还是土柱从底部吸水, 空白(不添加肥料的土壤)和尿素(对照)土壤的最大持水量差异不大, 统计检验没有达到显著水平, 但添加保水缓释氮肥土壤的最大持水量明显与空白和加尿素土壤的最大持水量存在差异, 统计检验也达显著水平。这说明保水肥料可增大土壤持水量, 这有助于在灌溉和降雨时使肥料颗粒周围土壤保持更多的水分。此外, 保水肥料深施比保水肥料混施处理土壤的最大持水量较小, 二者差异达显著水平, 这与保水肥料混施后肥料颗粒在土内分布深度不等有关, 因为距土表浅或裸露的保水肥料颗粒吸入受土壤盐分影响小的水分, 而盐分浓度越高, 保水肥料吸水量降低越大。

### 2.2 保水缓释氮肥对土壤水分蒸发的影响

图 1(由于 AF<sub>1</sub> 吸水倍率小于 AF<sub>2</sub> 和 AF<sub>3</sub>, 此处只列出 AF<sub>1</sub> 实验测定结果) 是土壤水分蒸发量百分率与时间的关系图, 可以看出, 除了保水缓释氮肥可增加土壤持水量外, 还可明显降低土壤的蒸发量, 这与保水缓释氮肥降低水分的表面自由能及隔断毛细管上升水有关。

### 2.3 保水缓释氮肥的水分状态

吸水饱和的保水缓释氮肥样品的 DSC 热流图 and 不同状态水含量计算结果分别如图 2 和表 3 所示。

在此 DSC 热流图中, 峰向上是吸热峰, 熔融峰温度区间表示在 -40℃ 冷冻的保水缓释氮肥水凝胶在升温过程中的熔融起始温度和熔融终止温度, 熔融转变点是水凝胶中的冰熔融转变温度, 峰温是冰熔融吸热最大温

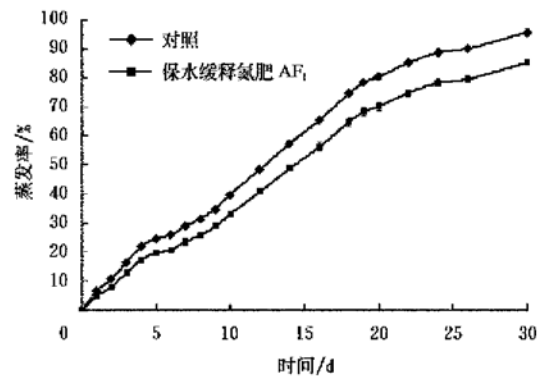


图 1 保水氮肥(AF<sub>1</sub>) 对土壤水分蒸发的影响

Fig. 1 Effects of WASRNF(AF<sub>1</sub>) evaporation of water in soil

度点。由熔融峰区间温度点连成的基线与熔融吸热峰间的面积可以计算出水凝胶的单位热焓(由与仪器相连的计算机及软件处理后自动标注在热图中), 在根据公式 2, 5 和 6 可计算出不同状态水含量(见表 3)。

表 3 保水缓释氮肥不同状态水分含量及热焓

Table 3 Content of different states and enthalpies of water in WASRNF

样品	吸水倍率 /g · g <sup>-1</sup>	平衡含水率 EWC/%	热焓 Q /J · g <sup>-1</sup>	自由水 + 可冻结 束缚水 W <sub>f</sub> + W <sub>fb</sub> /%	结合水 W <sub>b</sub> /%
AF <sub>1</sub>	101.45	99.02	319.74	94.04	4.98
AF <sub>2</sub>	125.95	99.22	326.26	95.96	3.26
AF <sub>3</sub>	166.78	99.40	329.33	96.86	2.54

由表 3 可看出, 保水缓释氮肥随着平衡水含量增大, 单位质量保水缓释氮肥熔融热焓也相应递增, 其自由水含量递增, 结合水含量递减。这说明保水缓释氮肥含水量较低时, 其结合水占总水量的百分比较高, 而随着总水量增大, 其结合水比率就降低。

其次, 可以看出, 保水缓释氮肥无论吸水倍率多大, 其自由水含量均在 94% 以上, 而自由水在力学和热力学性质上与普通水相同, 从状态上讲是植物有效水。因此, 保水缓释氮肥所吸持水分与普通水一样, 94% 以上都是植物可以利用的有效水。这是保水缓释氮肥所吸水分可被植物利用的热力学依据。

另一方面, 结合表 1 分析可知, 保水缓释氮肥合成过程中, 待聚液保温时间长短对聚合产物也有影响, 随着保温时间延长, 聚合产物的自由水含量增大, 结合水含量降低, 这可能与保温时间长有助于聚合单体与氮肥充分作用形成更多或大的网络结构有关, 多或大的网络空隙有助于吸持较多自由水, 则结合水含量所占百分率会降低。

### 2.4 保水缓释氮肥吸水特征及其对土壤水分吸持的影响

吸水饱和的保水缓释氮肥脱水特征曲线显示于图 3(由于 AF<sub>1</sub> 的吸水倍率小于 AF<sub>2</sub> 和 AF<sub>3</sub>, 做脱水曲线时仅考虑使用了 AF<sub>1</sub>)。可以看出, 随着压力势的增大, 保水缓释氮肥的持水含量呈幂函数趋势降低。

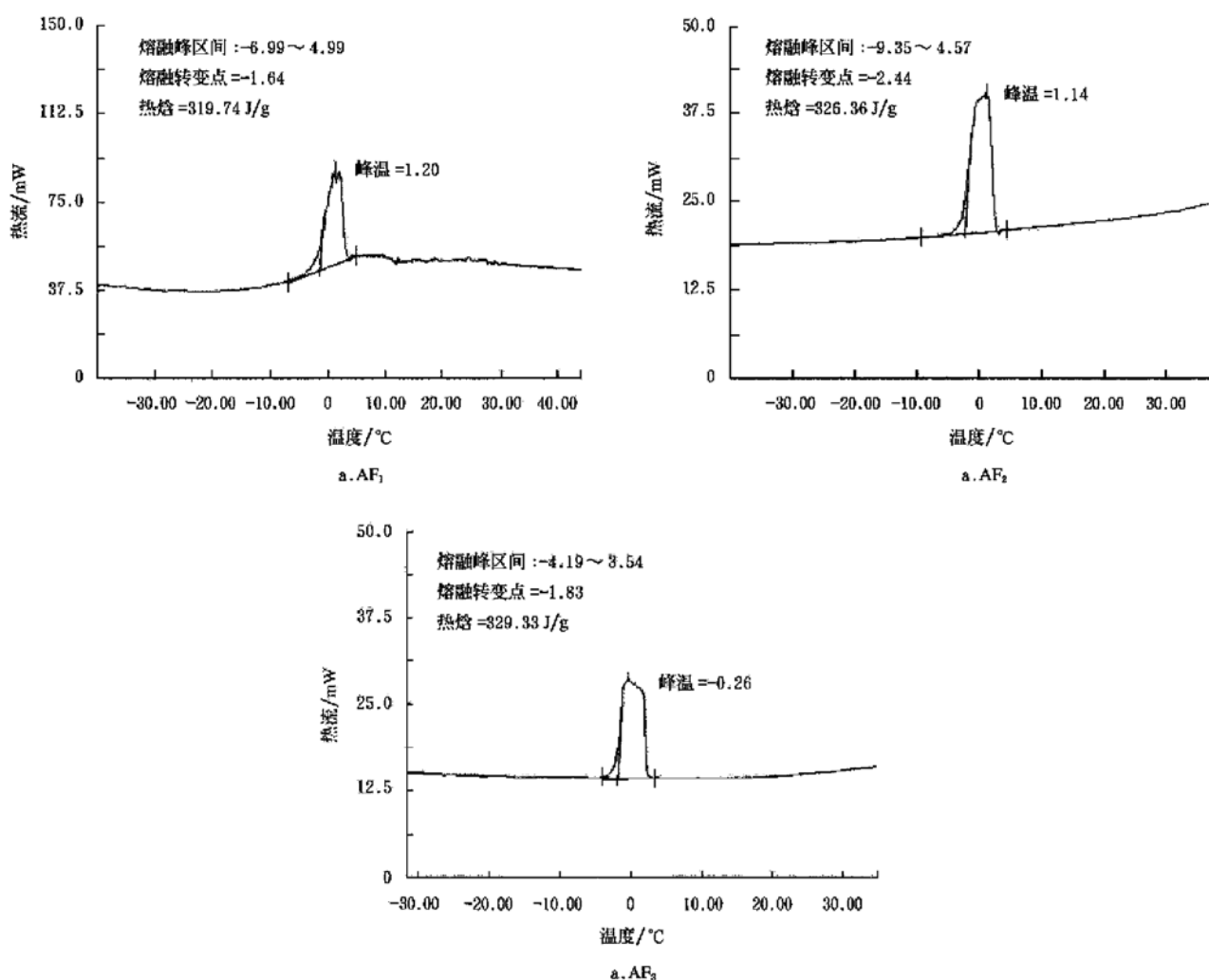


图 2 在蒸馏水中充分吸水膨胀的保水缓释氮肥(吸水后)的 DSC 热流图  
Fig. 2 DSC thermograms of WASRNF that were fully swollen in distilled water

保水缓释氮肥( $AF_1$ ) 在吸力势 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.5, 1.0 及 1.5 MPa 时相应含水量分别为 100.57, 99.74, 97.61, 72.34, 60.87, 53.42, 28.67, 6.12 g/g, 在 0~0.01 MPa(田间持水量) 吸力范围内每克保水缓释氮肥保水或释水量为 2.96 g/g, 占保水缓释氮肥总吸水量的 2.94%; 0.01~1.5 MPa(田间持水量~永久萎蔫点) 间每克保水缓释氮肥保水释水量为 91.49 g/g, 占到保水缓释氮肥总吸水量的 91.0%, 这部分水为保水缓释氮肥的有效持水量, 其中, 在 0.01~0.05 MPa 内每克保水缓释氮肥释水量为 36.74 g, 占保水缓释氮肥总吸水量的 38.9%, 占保水缓释氮肥有效持水量的 40.2%。小于吸力 0.01 MPa 的水分重力水, 这部分水分在田间条件下可因重力作用而排出土壤。而在 0.01~0.05 MPa 之间的水是植物容易利用的水分, 保水缓释氮肥所吸水分的 40% 在此范围内可释放出来, 其余部分水分在 1.5 MPa 以前可释放出来, 在 1.5 MPa 以前释水量占保水氮肥总吸水量的 91% 以上, 因此, 保水缓释氮肥所吸水分绝大部分是植物可以利用的水分。大于 1.5 MPa 吸力的水分仅占很小的比例, 这部

分水分从能量角度看, 植物难以利用。

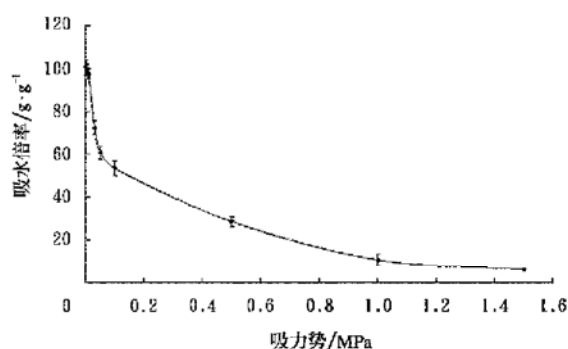


图 3 保水缓释氮肥  $AF_1$  的水分特征曲线  
Fig. 3 Moisture characteristics curve of WASRNF  $AF_1$

从图 4 可看出, 与尿素相比, 土壤加入保水缓释氮肥后, 保水缓释氮肥( $AF_1$ ) 可明显提高的土壤的保水和释水量, 改善土壤水分有效性, 这种改善作用在肥料颗粒周围微区域内十分明显。图 5 是在等质量情况下, 尿素与保水缓释氮肥对花生生长和根系的影响的初步观

察实验结果,可以看出,由于受保水缓释氮肥水肥影响,延缓了花生萎焉,花生根系生长方式和形态也受影响,施用保水缓释氮肥的花生根多,大部分根簇生或穿透生长在保水缓释氮肥颗粒上(图 5b)。

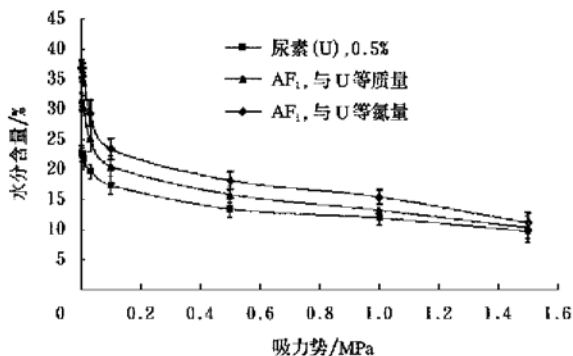


图 4 保水缓释氮肥 AF<sub>1</sub> 对土壤水分吸持特征的影响

Fig. 4 Effects of WASRNF AF<sub>1</sub> on retention characteristics of soil moisture

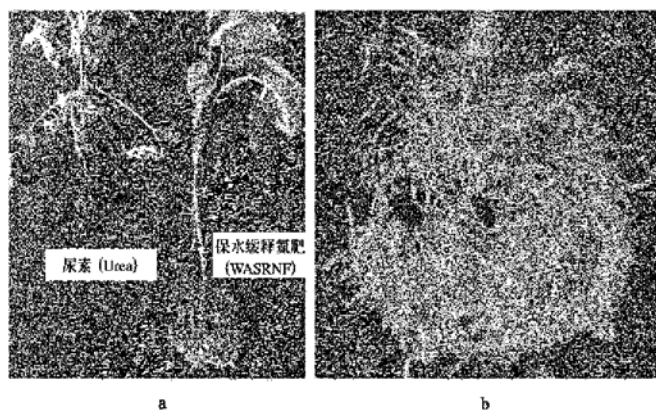


图 5 簇生在保水缓释氮肥颗粒上的花生根系

Fig. 5 Photo of peanut roots grown into/on granular of WASRNF

由 DSC 分析结果解释的热力学基础可知,自由水是与普通水完全一样,具有相同热力学和力学性质,它可在凝胶中自由扩散,这部分水分相当于土壤的重力水和毛管水,脱水特征曲线测定表明,保水缓释氮肥的重力水所占比例很小,占保水缓释氮肥总吸水量的 3% 左右,其余在 0.01~0.4 MPa 吸力势范围内,占保水缓释氮肥总吸水量的 63% 左右。可冻结束缚水是受分子间氢键作用吸附与结合水层外的水分,其热力学性质与普通水略有偏差,吸附能量低,这部分水相当于土壤中的薄膜水,其吸力势在 0.4~1.5 MPa 之间,是植物的有效水分。结合水则是水凝胶中通过氢键和亲水基团结合的水分,其即使在很低的温度下也不冻结的水,这部分水相当于土壤萎焉点以下水分(吸湿水,晶格水),极难被植物利用,其吸力势范围在 1.5 MPa 以上,脱水特征曲线测定表明这部分占保水氮肥总吸水量的 6% 左右,稍高于 DSC 测定计算的结合水含量。在 0.01~1.5 MPa 之间保水缓释氮肥有 91% 的水分释放出来,这与 DSC 测定计算的自由水和可冻结束缚水之和接近。因

此,水分状态和水分特征曲线都可表征保水缓释氮肥的水分有效性,DSC 法则是一种较为快速的方法。

### 3 结 论

1) 首次用 DSC 评价了保水缓释氮肥所持水分的状态,保水缓释氮肥中水分状态可以表征其水分的有效性,这与水分特征曲线测定结果较为接近。因此,DSC 可用于快速评价保水缓释肥料的水分有效性。

2) 保水缓释氮肥可以增加土壤的最大持水量,降低土壤水分的蒸发,使土壤有效水增加,可延缓植物萎焉和延长植物存活期,水肥互作影响植物根系生长方式和形态。

3) 保水缓释氮肥聚合反应时待聚液保温时间是合成保水缓释氮肥的重要工艺参数之一。

### [参 考 文 献]

- [1] Fanta G F, Robert C Burr, Doane W M, et al. Graft copolymers by simultaneous <sup>60</sup>Co-irradiation of starch, acrylamide, and N. N. N-Trimethylaminoethyl Methacrylate Methyl sulfate[J]. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 2205 - 2209.
- [2] 王小彬,蔡典雄,高绪科,等. 不同农业措施对土壤吃水特征的影响及其保水作用[J]. 植物营养与肥料学报, 1996, 2(4): 297- 303.
- [3] 杜太生,康绍忠,张富仓,等. 固体水的吸水特性及其抗旱节水效应[J]. 干旱地区农业研究, 2002, 20(3): 49- 53.
- [4] Johnson M S. Effect of soluble salts on water absorption by gel forming soil conditioners[J]. J Sci Food Agric, 1984, 35: 1063- 1066.
- [5] Akhter J, Mahmood K, Malik K A, et al. Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chick-pea[J]. Plant Soil Environment, 2004, 50(10): 463- 469.
- [6] 蔡典雄,王小彬,Keith Sax ton. 土壤保水剂对土壤持水特性及作物出苗的影响[J]. 土壤肥料, 1999, (1): 13- 16.
- [7] Zhan Falu, Liu Mingzhu, Guo Mingyu, et al. Preparation of superabsorbent polymer with slow-release phosphate fertilizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 3417- 342.
- [8] Guo Mingyu, Liu Mingzhu, Hu Zheng, et al. Preparation and properties of a slow release NP compound fertilizer with superabsorbent and moisture preservation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 2132 - 2138.
- [9] Gehring J M, Lewis A J. Effect of hydrogel on wilting and moisture stress of bedding plants[J]. J Amer Soc Hortscience, 1980, 105(4): 511- 513.
- [10] 希勒尔 D 著. 华 孟,叶和才译. 土壤和水—物理的原理和过程[M]. 北京: 农业出版社, 1981.
- [11] Oliverira Rubens A. de, Rezende Lucimar S, Martinez Mauro A, et al. Effect of a hydrogel polymer on the soil water retention[J]. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2004, 8(1): 160- 163.
- [12] 黄占斌,张国桢,李秧秧,等. 保水剂特性测定及其在农业中的应用[J]. 农业工程学报, 2002, 18(1): 22- 26.



- [13] 何绪生, 张夫道. 保水剂包膜尿素肥料的特征与性能[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(3): 334– 339.
- [14] Baba T, Sakamoto R, Shibukawa M, et al. Solute retention and the states of water in polyethylene glycol and poly(vinyl alcohol) gels[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1040(1): 45– 51.
- [15] Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry[J]. Textile Research Journal, 1981, 51(9): 607– 613.
- [16] Stenekes R J H, Talsma H, Hennink W E. Formation of dextran hydrogels by crystallization[J]. Biomaterials, 2001, 22: 1891– 1898.
- [17] Lee Sang Bong, Dong In Ha, Seong Kwan Cho, et al. Temperature/pH-Sensitive Comb-Type Graft Hydrogels Composed of Chitosan and Poly(N-isopropylacrylamide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 2612 – 2620.
- [18] Kim Seon Jeong, Sang Jun Park, Sun I Kim. Properties of smart hydrogels composed of polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) responsive to external stimuli[J]. Smart Mater Struct, 2004, 13: 317– 322.
- [19] Kim Seon Jeong, Sang Jun Park, Taek Dong Chung, et al. Properties of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(N-isopropylacrylamide)[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2005, 42(6): 811– 820.
- [20] 谭帼馨, 崔英德. HEMA 共聚物水凝胶中水的存在状态[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(5): 25– 28.
- [21] Lee Wen Fu, Wu Ren Jey. Superabsorbent polymeric materials. II. Swelling behavior of crosslinked poly[sodium acrylate-co-3-dimethyl(methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] in aqueous salt solution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(9): 1701– 1702.
- [22] Li Baohui, Ding Datong, Wang Yinong, et al. NMR characterization of absorbed water in equilibrium swollen hydrogel P(AM- $\text{NaA}$ ) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72(9): 1203– 1207.
- [23] 姚康德, 刘 静. 聚合物中的水[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 1: 5– 9.
- [24] Sasa Baumgartner, Gojmir Lahajnar, Ana Sepe, et al. Investigation of the state and dynamics of water in hydrogels of cellulose ethers by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy[J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2002, 3(4): 1– 7.
- [25] Ove Emteryd 著. 同延安, 徐明刚, 杨江峰, 译. 植株-土壤-水和空气中无机营养元素的物理化学分析[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1991.
- [26] 吴季怀, 林建明, 魏月琳, 等. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 203.
- [27] Ioannis Tranoudis, Nathan Efron. Water properties of soft contact lens materials[J]. Contact Lens & Anterior Eye, 2004, 27: 193– 208.

## State and retention characteristics of water in hydrogel of water-absorbent slow release nitrogen fertilizer

He Xusheng<sup>1,2,3</sup>, Huang Peizhao<sup>1,2</sup>, Liao Zongwen<sup>2\*</sup>, Duan Jixian<sup>1</sup>, Ge Renshan<sup>1</sup>, Li Hongbo<sup>1</sup>

(1. Post-Doctorate Research Center in Baitian Eco-Engineering Co., Ltd, Shenzhen 518105, China;

2. Postdoctoral Exchange Center for Plant Protection, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

3. College of Resources and Environmental Science, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China)

**Abstract:** The availability of water retained in water-absorbent fertilizer depends on not only absorbency, but also on state and retention characteristics of water in water-absorbent fertilizer. In the article, Differential Scanning Calorimetry(DSC) and moisture characteristics curve were firstly applied to measure state and retention characteristics of water in Water-Absorbent Slow Release Nitrogen Fertilizer(WASRNF) synthesized in the laboratory. The findings indicate that free and bound water content increased with the increments of equilibrium water content (*EW*C) of WASRNF, over 94% of *EW*C in WASRNF is free and bound water which has thermodynamic properties being equal or approximate to that of bulk water, and is equivalent to the sum of gravitation, capillary water and film-like water in soil, 90% of water retained in WASRNF is available for plant use. Less than 5% of the total water retained in WASRNF is non-freezing water which is equivalent to water which is inferior to permanent wilting point of soil, and difficult for plant use. The available water content(94%) in WASRNF measured by DSC is very close to that(91%) of WASRNF measured by water characteristics curve. Thus, DSC is suggested to be a rapid method to estimate the availability of water in WASRNF. Water-holding capacity of soil increased and evaporation reduced and retention and release water increased, the availability of water and nutrients in soil improves while applying WASRNF to soil. The heat preservation time of composite solutions to be polymerized during synthesis of WASRNF is an important process parameter.

**Key words:** water-absorbent slow release nitrogen fertilizer; water state; water retention characteristics; DSC