

不同粒径保水剂对锌肥吸附及缓释性能研究

甄倩, 王百田*

(北京林业大学水土保持学院, 北京 100083)

摘要: 针对锌肥直接使用到土壤中利用率低的问题, 选取4种粒径保水剂(M、L、 L_1 和 L_2), 通过吸附与缓释实验研究其对锌的吸附特性及其重复缓释性能。结果表明: 采用Langmuir和Freundlich等温吸附方程对4种粒径保水剂的吸附实验数据进行拟合分析, 得出4种粒径保水剂适合Freundlich等温吸附模型, 为多分子层吸附, 且其吸附为适中吸附; 保水剂对 Zn^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型($R^2>0.99$), 化学吸附是控制吸附速率的主要因素, 其吸附平衡时间为60 min (M) < 240 min (L) < 1320 min (L_2) < 1360 min (L_1), 平衡吸锌量大小顺序为 $L_1>L_2>L>M$, 即 L_1 (4 ~ 6 mm) 粒径吸附平衡时间较长, 最大吸锌量高; 保水剂累积释锌量表现为 $L_1、L_2>M、L$, 较大粒径保水剂 L_1 (4 ~ 6 mm)、 L_2 (6 ~ 10 mm) 在相同条件下可以释放更多锌离子, 具有更好的释肥效果; FT-IR分析表明高分子保水剂内部官能团的离子交换与络合对于 Zn^{2+} 的吸附固定起重要作用。综合来看, 所供试的4种不同粒径保水剂, 从不同浓度溶液中吸肥、释肥性能来看, L_1 (4 ~ 6 mm) 粒径保水剂的性能最佳, 推荐作为锌肥缓释载体的适宜粒径, 可避免直接施锌肥造成土壤中锌的生物有效性低而导致肥料利用率低的问题。

关键词: 粒径; 保水剂; 锌; 吸附动力学; 等温吸附方程

化肥对于提高我国粮食农作物的产量具有极其重要的意义, 然而当前肥料利用率普遍较低, 这不仅会使农作物产量与品质受到影响, 而且会造成很严重的环境、经济与社会问题, 并且此部分污染具有参与面广、外部性强、排放较随机等特点^[1-2]。导致肥料利用率低的原因之一是其极易溶解, 在土壤中养分释放快, 但农林作物吸收慢, 因此研究保水剂对肥料内在的吸附、缓释规律尤为重要^[3]。

锌是重要的微量元素, 对植物生长具有重要的作用, 同时锌也是人体生长必须的元素, 通过食物进行补充, 据报道世界上超过20亿人口存在不同程度缺锌问题^[4]。中性、石灰性和淋溶强烈的酸性砂质土壤易缺锌, 水田因长期淹没, 也易缺锌, 将外源锌肥施入土壤能显著提高土壤有效锌含量^[5]。生产上常用的锌肥品种有硫酸锌、氯化锌等, 锌肥施用有基施、追施、叶面喷施、浸种、拌种等方法。锌元素是作物生长不可或缺的微量元素之一, 参与生长素和蛋白质的合成、代谢过程, 可

以促进根系生长发育、作物花芽分化, 并能提高作物抗逆性, 预防病虫害的发生。合理补充锌肥对提高农作物产量和品质有非常重要的作用, 水稻育苗过程中若缺锌会造成红苗、僵苗等现象, Zhang等^[6]研究表明锌肥可以明显提高作物籽粒产量。

保水剂是一种具有超高吸水保水能力的高分子树脂网状材料, 有“微型水库”之称, 在吸水的同时还可以通过溶胀与成键吸液将溶液中的离子包裹固定并随着水分释放与树脂网络结构松弛将吸附的离子缓慢释出, 具有离子吸附与缓释特性^[7-9]。目前对保水剂作为肥料缓释的载体研究主要集中于其吸水能力^[10]及对大量元素氮^[11]、磷^[12]和钾^[13]的研究, 而关于微量元素吸附与释放过程的研究较少。施肥后锌肥以多种化学形态在土壤中存在, 锌的化学形态又与其生物有效性密切相关, 因此锌肥的载体会影响锌肥的利用效率。当把锌作为基肥或追肥使用时, 保水剂作为离子型肥料的通用载体, 对锌离子是否有效需要进行研究。同时, 保水剂粒径对其吸附性能的影响不同研究的结果不一, 宫辛玲等^[14]认为粒径会影响到保水剂吸肥与释肥能力, 且较大粒径的保水剂吸水能力较高; 林雄财等^[15]认为不同粒径保水剂吸水能力是相同的, 以保水剂作为锌的缓释载体也需要了解粒径对锌的吸附性能。因此, 本文选择4种粒径保水剂, 研究浓

收稿日期: 2020-03-25; 录用日期: 2020-05-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0501704); 国家科技支撑(2015BAD07B02)。

作者简介: 甄倩(1995-), 女, 山西吕梁人, 硕士研究生, 研究方向为农业基础科学。E-mail: zhenqian@bjfu.edu.cn。

通讯作者: 王百田, E-mail: wbaitian@bjfu.edu.cn。

度、时间参数对于锌的吸附性能及其重复缓释性能的影响,探索保水剂吸附锌肥的机理,以期筛选出合适粒径保水剂作为锌肥的缓释载体提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

保水剂:北京汉力森新技术有限公司生产,主要成分均为交联聚丙烯酰胺,呈白色晶体,粒径大小分别选用 M (0.85 ~ 1.6 mm)、L (1.6 ~ 4 mm)、L₁ (4 ~ 6 mm)、L₂ (6 ~ 10 mm)。

锌肥:选用常见的硫酸锌分析纯。

1.2 实验方案

(1) 等温吸附实验:准确称取 0.5 g 不同粒径保水剂分别置于 4 个不同的 250 mL 烧杯中,分别加入不同浓度 (2.5、3、4、5 mg · L⁻¹) 硫酸锌溶液,溶液初始 pH 为 6.8,常温常压静置 24 h 后过滤,称取保水剂凝胶质量,测定滤液体积及锌离子浓度。

(2) 吸附动力学实验:准确称取 0.5 g 不同粒径保水剂分别置于 4 个不同的 250 mL 烧杯中,分别加入浓度为 3 mg · L⁻¹ 硫酸锌溶液,溶液初始 pH 为 6.8,常温常压静置一定时间 (30 min、1 h、2 h、3 h、5 h、11 h、22 h、24 h) 后过滤,称取保水剂凝胶质量,测定滤液体积及锌离子浓度。

(3) 保水剂对 Zn²⁺ 重复释肥:准确称量不同粒径保水剂 0.5 g 分别加入到 250 mL 一定浓度的硫酸锌溶液中静置 24 h,溶液初始 pH 为 6.8,待保水剂吸附饱和后过滤,称量保水剂凝胶的质量,收集滤液。之后将保水剂凝胶放入烘箱烘干至恒重,放入蒸馏水静置 24 h 后过滤,称取保水剂凝胶质量,测定滤液体积及锌离子浓度,之后再置于烘箱烘干至恒重,如此重复 7 次,分别计算保水剂的释锌量。

1.3 项目测定与方法

(1) 红外光谱分析:吸附锌肥前后的保水剂凝胶由冷冻干燥系统冷冻后,将其放入傅里叶红外光谱仪 Nicolet iN 10 扫描测定,扫描波数范围 4000 ~ 500 cm⁻¹。

(2) 滤液中锌离子浓度测定:均采用多参数水质分析仪 GDYS-201M PAN 测定。

(3) 吸锌与释锌量:保水剂吸锌量 Q (mg · g⁻¹)、吸锌速率 v (mg · g⁻¹ · h⁻¹) 与释锌量 Q_s (mg · g⁻¹) 计算方法如下:

$$Q = (C_0 V_0 - C_1 V_1) / m$$

$$v = \Delta Q / \Delta t$$

$$Q_s = C_2 \cdot V_2 / m$$

式中: C_0 ——原溶液浓度, mg · L⁻¹; V_0 ——加入溶液体积, L; C_1 ——加入溶液过滤后滤液浓度, mg · L⁻¹; V_1 ——加入溶液过滤后滤液体积, L; C_2 ——加入蒸馏水过滤后滤液浓度, mg · L⁻¹; V_2 ——加入蒸馏水过滤后滤液体积, L; m ——加入溶液前的保水剂质量, g; ΔQ 为一定时间内的吸锌量, mg · g⁻¹。所有测定均在室温下进行。

(4) 吸附等温模型

$$\text{Langmuir 等温吸附方程 } C/Q = C/Q_{\max} + 1/K_L Q_{\max} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 等温吸附方程 } \ln Q = \ln K_f + \ln C/n \quad (2)$$

式中: Q 为单位吸锌量, mg · g⁻¹; C 为溶液中锌离子的平衡浓度, mg · L⁻¹; $Q_{\max}$ 为最大吸锌量, mg · g⁻¹; K_L 是 Langmuir 等温吸附常数, L · mg⁻¹; K_f 和 n 是 Freundlich 等温吸附常数, L · mg⁻¹。

(5) 吸附动力学模型

$$\text{准一级动力学方程 } 1/Q_t = (k_1/Q_e \times 1/t + 1/Q_e) \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学方程 } t/Q_t = 1/Q_e^2 k_2 + t/Q_e \quad (4)$$

$$\text{颗粒内扩散方程 } Q_t = k_3 t^{0.5} + c \quad (5)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸锌量, mg · g⁻¹; Q_e 为吸附平衡时的吸锌量, mg · g⁻¹; t 为吸附时间, min; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, g · mg⁻¹ · min⁻¹; k_2 为准二级动力学吸附速率常数, g · mg⁻¹ · min⁻¹; k_3 为颗粒内扩散速率常数, mg · kg⁻¹ · min^{-0.5}, c 为截距,与膜扩散边界层的厚度有关。

1.4 数据处理

本实验数据采用 SPSS 25.0 进行方差分析,多重比较采用 Duncan 方法。等温吸附与动力学曲线用 OriginPro 9.1 拟合并作图。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线

由方差分析与 Duncan 多重比较 (表 1) 可知,不同粒径保水剂对吸附平衡时的吸锌量有显著影响 ($P < 0.05$), L₁、L₂ 要显著高于 M、L,而两种较大粒径 L₁、L₂ 之间差异不显著,显然, L₁ 粒径保水剂在网状分子结构内部更容易吸附固定更多的锌肥;不同 Zn²⁺ 初始浓度对平衡吸锌量有显著影响 ($P < 0.05$),即浓度越高,平衡吸锌量越大。

表 1 不同粒径保水剂在不同浓度溶液中平衡吸锌量 (mg · g⁻¹)

粒径	溶液浓度			
	2.5 mg · L ⁻¹	3 mg · L ⁻¹	4 mg · L ⁻¹	5 mg · L ⁻¹
M	1.452 ± 0.005Aa	1.672 ± 0.004Ba	2.171 ± 0.015Ca	2.656 ± 0.003Da
L	1.467 ± 0.007Aa	1.690 ± 0.011Ba	2.209 ± 0.004Ca	2.657 ± 0.014Da
L ₁	1.581 ± 0.006Ab	1.824 ± 0.013Bb	2.315 ± 0.008Cb	2.786 ± 0.004Db
L ₂	1.520 ± 0.009Ab	1.743 ± 0.006Bb	2.249 ± 0.006Cb	2.713 ± 0.006Db

注：不同大写字母表示同一行间差异显著 (P<0.05)；不同小写字母表示同一列间差异显著 (P<0.05)。

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对 4 种粒径保水剂的实验吸附数据进行拟合分析, 拟合结果见表 2。由相关系数 R^2 值可看出, Langmuir 等温吸附方程的相关系数均小于 Freundlich 等温吸附方程, 表明保水剂对锌离子的吸附更符合 Freundlich 等温吸附模型。4 种粒径保水剂 Freundlich 等温吸附模型参数 K_f 大小依次为 $L_1>L_2>L>M$, 参数 n 值均介于 1 ~ 2 之间。

表 2 等温吸附模型拟合参数

粒径	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
	R^2	K_L (L · mg ⁻¹)	Q (mg · g ⁻¹)	R^2	n	K_f (L · mg ⁻¹)
M	0.9437	0.0416	15.3139	0.9966	1.1862	0.6727
L	0.9294	0.0425	15.1515	0.9963	1.1927	0.6824
L ₁	0.9761	0.0475	14.6628	0.9991	1.2227	0.7462
L ₂	0.9252	0.0439	16.6113	0.9972	1.1827	0.7171

2.2 吸附动力学

由图 1 可知, 4 种粒径保水剂对锌离子的单位吸锌量随时间的增加而增加, 最后吸锌量逐渐稳定达到吸附相对平衡。其平衡吸锌量大小顺序为 $L_1>L_2>L>M$, 达到吸附平衡的时间为 60 min (M) <240 min (L) <1320 min (L₂) <1360 min (L₁), 即与较小粒径 M、L 相比, L₁、L₂ 两种较大粒径达到平衡时的最大吸锌量较高, 其吸附速率呈缓慢上升趋势, 达到吸附平衡时间相对较长。

对吸附动力学实验结果分别采用准一级动力学方程、准二级动力学方程进行拟合, 拟合参数见表 3。从表 3 可知, 准一级动力学模型对 4 种粒径保水剂拟合得到的相关系数 R^2 值低于准二级动力学模型拟合得到的 R^2 值, 且模拟所得平衡吸锌量 Q_{e1} 与实际平衡吸锌量相差较大; 准二级动力学方程拟合的相关系数 $R^2>0.99$, 且计算所得平衡吸锌量 Q_{e2} 更加接近实验值。因此, 4 种粒径保水剂对锌离子的吸附过程符合准二级动力学模型。

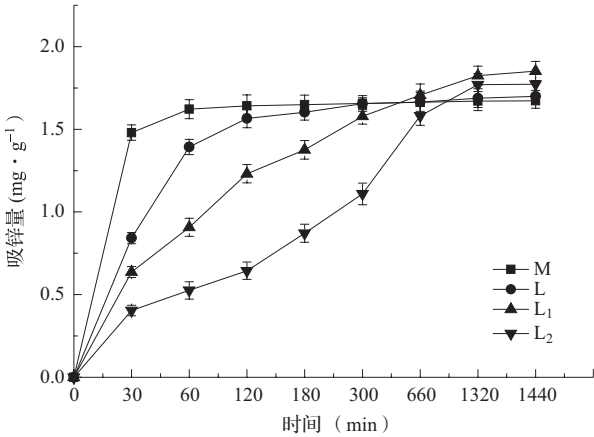
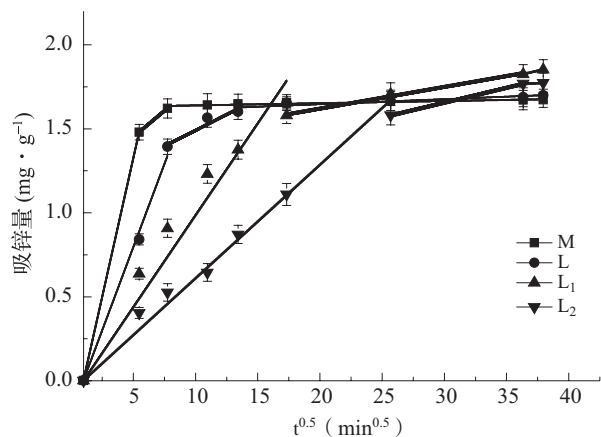


图 1 不同粒径保水剂对锌肥的吸附动力学曲线

表 3 吸附动力学模型拟合参数

粒径	准一级动力学方程		准二级动力学方程		
	R^2	Q_{e1} (mg · g ⁻¹)	R^2	K	Q_{e2} (mg · g ⁻¹)
M	0.9344	1.7027	0.9990	0.2190	1.6750
L	0.9189	1.8447	0.9999	0.0348	1.7150
L ₁	0.9968	1.8619	0.9998	0.0098	1.9026
L ₂	0.9092	1.4393	0.9937	0.0042	1.8502

为确定材料扩散机制, 采用颗粒内扩散方程来分析其扩散机制。依据颗粒内扩散模型理论, 如若 Q_t 与 $t^{0.5}$ 所做曲线通过原点, 则颗粒内扩散是吸附速率的唯一限制步骤, 反之, 若不通过原点, 表示颗粒内扩散并非唯一控制步骤, 还受其他作用控制。根据图 2 可知, 可用 3 个阶段来描述 4 种粒径保水剂对锌离子的扩散吸附过程。第 1 阶段发生在保水剂表面, 锌离子迅速扩散与吸附剂表面形成一条过原点直线; 第 2 阶段锌离子进入内部, 颗粒内扩散减缓, 可能受到其他因素影响; 第 3 阶段为吸附平衡阶段, 这是由于吸附剂表面空闲活性点位已被全部占据。由图 2 可知, 对于第 2 阶段缓慢吸附阶段拟合直线未通过原点, 说明颗粒内扩散并不是控制其吸附速率的唯一因素。

图2 不同粒径保水剂吸附 Zn^{2+} 的颗粒内扩散拟合曲线

2.3 保水剂重复释肥性能

图3为4种粒径保水剂累积释锌量随释肥次数的变化情况,保水剂凝胶在蒸馏水中锌缓释速率呈现先快后慢的趋势。保水剂表面的 Zn^{2+} 优先释放到溶液中,而保水剂内部的 Zn^{2+} 溶解在保水剂吸收的水溶液中后,会与外界水溶液动态交换而缓慢释放。在粒径大小方面,每次的保水剂累积释锌量均表现为 L_1 、 $\text{L}_2 > \text{M}$ 、 L ,即较大粒径保水剂 L_1 、 L_2 在相同条件下具有更好的缓释效果。

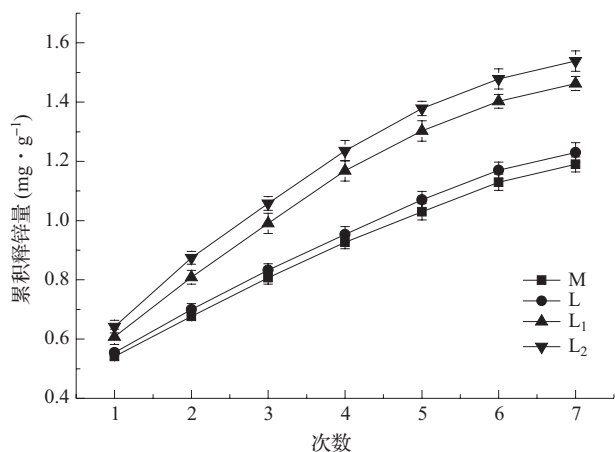
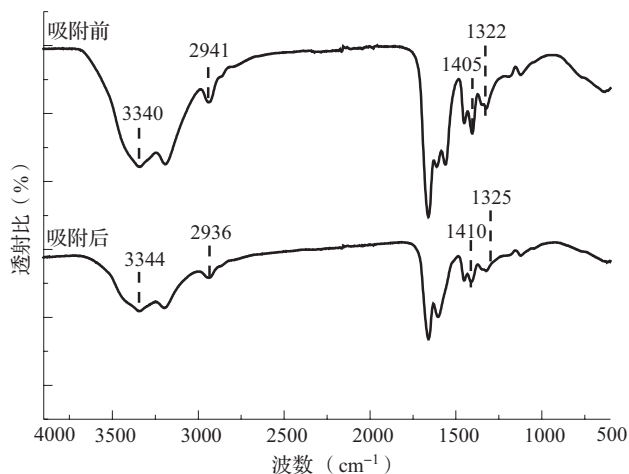


图3 不同粒径保水剂累积释锌量变化

2.4 保水剂吸肥前后的红外光谱分析

图4为保水剂吸附锌离子前后的红外光谱图,保水剂吸附锌离子后在 1322 cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、 2941 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动等减弱,说明 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 等官能团可能参与了保水剂对 Zn^{2+} 的络合作用^[16]。此外,保水剂在 1322 、 1406 、 2941 、 3340 cm^{-1} 等处发生位移,这可能是由于含氧官能团 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 等与锌离子发生了螯合反应或离子交换^[17-18]。

图4 保水剂吸附 Zn^{2+} 前后红外光谱图分析

3 讨论

3.1 保水剂对 Zn^{2+} 的吸附特性

3.1.1 保水剂对 Zn^{2+} 的吸附作用

高分子保水剂主要是通过分子成键和溶胀两种方式吸肥,保水剂内部的 COO^- 、 OH^- 等亲水官能团在发生电离后与 H_2O 结合为极性氢键,进一步增强吸水与吸肥能力,同时保水剂内部的官能团会通过离子交换、范德华力、静电引力等吸附和交换溶液中的离子,达到吸肥与释肥效果;而溶胀吸肥是由于保水剂凝胶内外渗透势差的作用^[19-20]。实验中红外光谱 FT-IR 分析表明 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 等官能团参与了保水剂对锌离子的吸附过程,与龚磊等^[21] 对于高吸水树脂吸附 Cu^{2+} 的研究结果一致。

3.1.2 保水剂对 Zn^{2+} 的等温吸附

为分析4种粒径保水剂与硫酸锌之间的吸附机制,通过 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合分析。Langmuir 等温吸附方程属于理论公式,认为被吸附到吸附剂上的吸附质是单分子层,且吸附位分布均匀而有限^[22]。Freundlich 等温吸附方程是经验模型,是多分子层的不均匀吸附^[23]。实验表明 Freundlich 等温吸附方程能很好描述保水剂对 Zn^{2+} 的吸附过程,即该吸附以多分子层吸附为主。Freundlich 等温吸附模型的参数 K_f 与吸附量密切相关,一般情况下 K_f 越大,吸附量越高^[24],4种粒径保水剂 K_f 参数依次为 $\text{L}_1 > \text{L}_2 > \text{L} > \text{M}$,即 L_1 粒径保水剂对溶液中锌离子的吸附量较大。Freundlich 等温吸附模型参数 n 为吸附强度指标,当 $n < 1$ 为差吸附, $1 < n < 2$ 是适中吸附, $2 < n < 10$ 为良好吸

附^[25], 4种粒径保水剂的 n 值均介于1~2之间, 说明4种粒径保水剂对锌离子的吸附为适中吸附。因此, 相对于直接施入土壤的锌肥在与土体相接触时易被固定而导致肥料利用率极低^[26], 以保水剂作为锌肥的载体会减少锌肥与土壤接触面积进而降低对锌肥的固定, 稳定性较强, 肥效较好。

3.1.3 保水剂对 Zn^{2+} 的动力学吸附

4种粒径保水剂对锌肥的吸附动力学过程表现为在吸附初始阶段, 吸附剂表面存在着大量活性基团和吸附点位, 随着吸附进行, 活性基团减少, 吸附点位被占据, 吸锌量增加幅度逐渐减缓, 最终达到吸附平衡。对比4种粒径吸附速率与吸锌量, 小粒径吸附剂吸附速率较快是由于粒径较小、比表面积较大从而使其有效吸附点位增加, 与此同时吸附质到达吸附剂表面的吸附点位距离会减小^[27]; 而其平衡吸锌量低于较大粒径可能是因为小粒径保水剂在切割时受到剪切应力使其交联结构遭到破坏, 因此较大粒径保水剂相对可吸附固定更多锌肥, 作为锌肥载体使用时粒径不能太小。

对吸附动力学实验结果分别采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程拟合保水剂对 Zn^{2+} 的吸附过程, 得出该吸附过程符合准二级动力学模型, 化学吸附是控制吸附速率的主要因子^[28]; 颗粒内扩散方程分析表明颗粒内扩散并不是控制其吸附速率的唯一因素, 可能受到内扩散与表面扩散的共同控制^[29]。

3.2 保水剂对 Zn^{2+} 的缓释性能

保水剂可通过络合、包裹等方式将溶液中的养分固定^[30], 并对养分供应起到一定的缓释作用^[31-32]。保水剂重复释肥性能是研究其缓释性能的重要参考, 能判断其使用有效期长短^[33]、使用次数及作用效果^[34]。本实验中保水剂凝胶表面的 Zn^{2+} 优先释放, 而保水剂凝胶内部的 Zn^{2+} 会与保水剂发生相互作用而缓慢释放。保水剂内外的渗透势差是释放的动力, 而保水剂交联状结构及内部官能团与 $ZnSO_4$ 的相互作用能阻止锌肥的释放, 因此具有缓释性能^[35]。研究表明保水剂在粒径大小方面表现为较大粒径保水剂 L_1 、 L_2 在相同条件下具有更好的缓释效果, 这是由于较大粒径保水剂 L_1 、 L_2 可吸附固定更多锌肥, 而保水剂吸肥凝胶的外界环境是蒸馏水, 因此吸肥量大的保水剂凝胶内外浓度差大, 锌肥释放量

大。在实际应用中直接土施锌肥一方面由于石灰性土壤高 $CaCO_4$ 、高 pH 等特殊的性质容易使施入土壤的锌肥被固定, 导致有效性降低; 另一方面直接施入土壤的锌肥以扩散方式在土壤中迁移, 速度缓慢且接触面积大, 易被固定; 而以保水剂作为锌肥缓释载体不仅能减少锌肥施用次数与用量, 而且可维持作物生长期间土壤有效锌含量, 保证了土壤有效锌持久供应能力, 提高了锌肥利用率^[36]。从不同浓度溶液中吸肥、释肥性能综合来看, 粒径为 L_1 的保水剂性能最佳, 与魏琛琛等^[10]得出的较大粒径保水剂在吸水、释水和养分性能方面最佳的结论相一致。

4 结论

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对4种粒径保水剂的吸附实验数据拟合发现, 4种粒径保水剂更适合 Freundlich 等温吸附模型, 为多分子层吸附, 且其吸附为难度适中的吸附。浓度越高, 平衡吸锌量越大; L_1 粒径达到吸附平衡时的最大吸锌量较高。

保水剂对 Zn^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.99$), 以化学吸附为主, 且颗粒内扩散是影响吸附过程的因素, 但不是唯一的控制因素。

高分子保水剂主要是通过分子成键和溶胀两种方式吸肥, FT-IR 分析表明保水剂高分子内部官能团的离子交换、络合与氢键对于 Zn^{2+} 的吸附固定起重要作用。

与小粒径 M、L 相比, 较大粒径保水剂 L_1 、 L_2 在相同条件下可以释放更多锌离子, 具有更好的缓释效果。综合来看, 本文所供试4种不同粒径保水剂, 从不同浓度溶液中吸肥、释肥性能来看, 4~6 mm 粒径保水剂性能最佳, 推荐作为锌肥缓释载体的适宜粒径, 避免直接土施锌肥造成土壤中锌的生物有效性低而导致肥料利用率低的问题。

参考文献:

- [1] Wilson C, Tisdell C. Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs [J]. *Ecological Economics*, 2001, 39 (3): 449-462.
- [2] 吕悦风, 谢丽, 孙华, 等. 基于化肥施用控制的稻田生态补偿标准研究——以南京市溧水区为例 [J]. *生态学报*, 2019, 39 (1): 63-72.
- [3] 覃莉莉, 万涛, 熊磊, 等. 改性玉米秸秆复合高吸水树脂

- 的尿素吸收及缓释性能[J]. 农业工程学报, 2013 (21): 196–201.
- [4] Li M, Wang S X, Tian X H, et al. Zn distribution and bioavailability in whole grain and grain fractions of winter wheat as affected by applications of soil N and foliar Zn combined with N or P [J]. Journal of Cereal Science, 2015, 61: 26–32.
- [5] 叶廷红, 张赓, 李小坤. 水稻锌营养及锌肥高效施用研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2019 (6): 1–6.
- [6] Zhang Y, Shi R, Rezaul K M, et al. Iron and zinc concentrations in grain and flour of winter wheat as affected by foliar application [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58 (23): 12268–12274.
- [7] Liao R K, Yang P L, Zhu Y H, et al. Modeling soil water flow and quantification of root water extraction from different soil layers under multi-chemicals application in dry land field [J]. Agricultural Water Management, 2018, 203: 75–86.
- [8] He X S, Liao Z W, Huang P Z, et al. Characteristics and performance of a new water-absorbent slow release nitrogen fertilizer [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, 6 (3): 338–346.
- [9] Liang R, Liu M L, Wu L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention [J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67 (9): 769–779.
- [10] 魏琛琛, 廖人宽, 王瑜, 等. 保水剂吸释水分与养分动力学规律研究[J]. 农业机械学报, 2019, 50 (1): 282–291.
- [11] Wen P, Han Y, Wu Z, et al. Rapid synthesis of a corn-cob-based semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10 (7): 922–934.
- [12] Rashidzadeh A, Olada A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly (AA-co-AAm) /MMT superabsorbent nanocomposite [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 114: 269–278.
- [13] Olad A, Zebhi H, Salari D, et al. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil [J]. Materials Science and Engineering C, 2018, 90: 333–340.
- [14] 宫幸玲, 刘作新, 尹光华, 等. 土壤保水剂与氮肥的互作效应研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24 (1): 50–54.
- [15] 林雄财, 李云开, 许廷武, 等. 不同粒径农用高吸水树脂的吸水特性及溶胀动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2008 (5): 120–124.
- [16] Bruun E W, Ambus P, Egsgaard H, et al. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2012, 46: 73–79.
- [17] Xu X, Cao X, Zhao L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20 (1): 358–368.
- [18] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass [J]. Bioresour. Technol., 2012, 110: 50–56.
- [19] 廖人宽, 杨培岭, 任树梅. 高吸水树脂保水剂提高肥效及减少农业面源污染[J]. 农业工程学报, 2012, 28 (17): 1–10.
- [20] 黄占斌, 孙朋成, 钟建, 等. 高分子保水剂在土壤水肥保持和污染治理中的应用进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32 (1): 125–131.
- [21] 龚磊, 刘倩, 戴润英, 等. 柚皮粉复合高吸水树脂吸附溶液中 Cu^{2+} 的行为及机理[J]. 精细化工, 2019, 36 (8): 1660–1664.
- [22] 王帅, 王楠, 张晋京, 等. 白浆土 NH_4^+ 吸附特征的影响因素[J]. 中国土壤与肥料, 2015 (2): 22–28.
- [23] Wang P, Wang X, Yu S, et al. Silica coated Fe_3O_4 magnetic nanospheres for high removal of organic pollutants from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 280–288.
- [24] 焦巨龙, 杨苏文, 谢宇, 等. 多种材料对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2019 (8): 3633–3641.
- [25] Ma J, Qi J, Yao C, et al. A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200–202: 97–103.
- [26] Ma Y B, Uren N C. Effect of aging on the availability of zinc added to a calcareous clay soil [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2006, 76 (1): 11–18.
- [27] 李政剑, 石宝友, 王东升. 不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究[J]. 环境科学, 2013, 34 (11): 4319–4324.
- [28] 摄晓燕, 魏孝荣, 马天娥, 等. 砒砂岩改良风沙土对磷的吸附特性影响研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21 (5): 1373–1380.
- [29] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139 (1): 2–10.
- [30] 井大炜, 王明友, 马海林, 等. 畦灌与保水剂配施对杨树根际土壤微环境特征及生长的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23 (1): 62–70.
- [31] 朱法厅, 张保林, 程亮, 等. 具有保水功能的缓释肥料的制备研究[J]. 中国土壤与肥料, 2013 (3): 100–105.
- [32] Liang R, Liu M, Wu L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention [J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67 (9): 769–779.
- [33] 张浣中. 保水剂对土壤理化性质的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2009.
- [34] 刘瑞凤, 张俊平, 王爱勤. PAM-atta 复合保水剂的保水性能及影响因素研究[J]. 农业工程学报, 2005 (9): 54–57.

- [35] 邱朝霞, 张若冰, 邱海霞, 等. 含多种天然组分保水剂的制备及其对 KH_2PO_4 的缓释效果研究 [J]. 中国土壤与肥料, 2013 (5): 86-91.
- [36] 国春慧, 赵爱青, 田霄鸿, 等. 锌源和施锌方法对石灰性土壤锌组分及锌肥利用率的影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21 (5): 1225-1233.

Study on the adsorption and sustained release performance of zinc fertilizers with different particle size water absorbent polymer

ZHEN Qian, WANG Bai-tian* (School of Soil and Water Conservation, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract: In order to solve the problem of low utilization of zinc micro-fertilizer being applied directly into soil, the adsorption characteristics and repeated slow-release properties of zinc with different particle sizes of Water Absorbent Polymer (WAP) were studied. The Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equations were used to fit and analyze the experimental adsorption data of the four particle sizes of WAP (M, L, L_1 and L_2), and the results showed that they were suitable for the Freundlich isotherm adsorption model, which was multi-molecular adsorption, and the adsorption difficulty was moderate. The adsorption of Zn^{2+} by WAP was fitted by the Pseudo-second-order model ($R^2 > 0.99$), which was mainly chemical adsorption. The adsorption equilibrium time was 60 min (M) < 240 min (L) < 1320 min (L_2) < 1360 min (L_1), the order of equilibrium adsorption was $L_1 > L_2 > L > M$, that is, L_1 (4 ~ 6 mm) particle size had the longest equilibrium time and the highest zinc adsorption capacity. The cumulative zinc release of the WAP is expressed as $L_1, L_2 > M, L$, larger-diameter water-retaining agent L_1 (4 ~ 6 mm) and L_2 (6 ~ 10 mm) released more zinc ions under the same conditions and had better fertilizer release effect. FT-IR analysis showed that the ion exchange and complexation of the functional groups in the WAP played an important role in the adsorption and fixation of Zn^{2+} . Taken together, among the four kinds of WAP with different particle sizes tested in this article, the WAP with a particle size of 4 to 6 mm (L_1) has the best performance from the perspective of absorption and release of fertilizers in different concentrations of solutions. It is recommended as a zinc fertilizer slow-release carrier to avoid the problem of low bioavailability of zinc in the soil caused by the direct application and low fertilizer utilization.

Key words: particle size; water absorbent polymer; zinc; adsorption kinetics; isothermal adsorption equation