

魔芋超强吸水剂的保水性及水分活度研究

钱虹¹, 刘毅¹, 王勖¹, 余文洁¹, 柯百胜¹, 倪学文¹, 姜发堂^{1,2}

(1. 湖北工业大学 生物工程学院, 湖北 武汉 430068; 2. 武汉力诚生物科技有限公司, 湖北 武汉 430068)

摘要: 对魔芋超强吸水剂(KSAP)粒径,溶液的pH值以及不同种类化肥溶液对KSAP吸水能力的影响进行了分析研究;测试了不同吸液率凝胶水分活度,并与植物根系水分活度进行了比较;且对KSAP的农林保水应用进行了尝试。结果表明,KSAP在pH值为6~8,KSAP粒径>1mm时,吸液性能最好;不同种类的化肥溶液对保水剂吸液倍率的影响按:(NH₄)₂SO₄>KH₂PO₄>Na₂SO₄>KNO₃>KCl>(NH₂)₂CO>去离子水的顺序递增;吸液率大于100倍时KSAP的水分活度高于植物根部水分活度,可充分提供植物生长所需水分且可有效减缓水分的自然流失和蒸发。

关键词: 魔芋超强吸水剂;吸水性能;水分活度;保水性能

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2011)04-0126-04

中图分类号: S157, TS2

Water Absorption Ability and Water Activity of Konjac Superabsorbent Polymer

QIAN Hong¹, LIU Yi¹, WANG Xu¹, YU Wen-jie¹, KE Bai-sheng¹, NI Xue-wen¹, JIANG Fa-tang^{1,2}

(1. College of Biological Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, Hubei 430068, China; 2. Wuhan Li-cheng Biotechnology Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430068, China)

Abstract: The effect of the grain size of the konjac superabsorbent polymer (KSAP), the pH of the solution, the different kinds of fertilizer on the absorbent ability was studied, and water activity of different water absorbent gel was measured and compared with that of root. A preliminary application in water conservation forestry was also attempted. The results indicated that the water absorption ability of the resin was the best at the pH value 6~8 and the grain size about 1 mm. The effect of different fertilizers on the water absorbent ability of KSAP followed the order of (NH₄)₂SO₄>KH₂PO₄>Na₂SO₄>KNO₃>KCl>(NH₂)₂CO>(NH₄)₂SO₄>donized water. When KSAP water absorption was greater than 100 folds, the water activity is higher than that of plant roots, suggesting KSAP can not only provide adequate moisture for plant growth but also effectively slow down the natural loss of moisture and evaporation.

Keywords: konjac superabsorbent polymer; water absorption ability; water activity; retention-water properties

超强吸水剂(SAP)是一种含有羧基、羟基等强亲水性基团并具有一定交联度的水溶胀型的高分子聚合物,能够吸收自身重量的几百倍甚至上千倍去离子水^[1-4],且吸水凝胶具有良好的保水性和耐候性。近30 a来,超强吸水剂在医疗卫生、农林、园艺、建筑等各个领域都得到了广泛的应用^[5-6]。魔芋超强吸水剂(KSAP)在农林业保水应用方面已做了初步的探索^[7-8]。魔芋超强吸水剂的吸水性、保水性、吸水速度等性能除了与材料本身的结构有关外,还受到诸多因素的影响,如吸水剂的粒径大小、粒径分布等。本研究对自合成的魔芋超强吸水剂在不同外部环境下的

吸水性能进行了分析,探讨各种因素及不同化肥溶液对KSAP吸水性能的影响,尝试为其农林业应用领域的拓展提供理论和实践基础,并首次将水分活度作概念引入到植物根系的水分传递过程中,对植物的水分及养分物质的转移机理研究提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

魔芋超强吸水剂(自制)^[9],氯化钠,氯化钾,硫酸铵,磷酸二氢钾,尿素等均为国药分析纯试剂。鄂水芹一号(武汉市水生蔬菜研究所提供);HygroPalm

收稿日期: 2010-12-06

修回日期: 2010-01-11

资助项目: 国家自然科学基金“改性魔芋葡甘聚糖与大豆分离蛋白复合物的流变特性研究”(31071520);武汉市科技局科技攻关项目(200720422140)

作者简介: 钱虹(1985—),女(汉族),湖北省武汉市人,硕士研究生,研究方向为生物材料。E-mail: qianhong1110@foxmail.com。

通信作者: 姜发堂(1964—),男(汉族),湖北省仙桃市人,博士、教授,主要从事生物化学材料及食品的研究。E-mail: JIANGFT@mail.hbut.edu.cn。

AW1(便携式水分活度仪); DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); DELTA 320 pH 计(梅特列公司)。

1.2 测定方法

1.2.1 KSAP 吸液率的测定 采用滤袋法^[4], 使用 150 μm 滤袋分别测试了 KSAP 在去离子水和不同浓度的氯化钠、氯化钾、硫酸铵、磷酸二氢钾、尿素等化肥溶液中的吸液率, 考察 KSAP 在去离子水中的吸水倍率(WAR)及不同化肥溶液对 KSAP 吸液性能的影响。

1.2.2 不同吸液率 KSAP 水分活度的测定 利用 HygroPalm AW₁ 测定不同含水率的 KSAP 水分活度, 以 A_w 表示, 得到吸液率和水分活度的关系。

1.2.3 水芹菜根部水分活度及含水率的测定 在 25 ℃室温下, 取新鲜水芹菜根部适量, 用滤纸拭干根部表面水分, 将其切成适宜的小段放入样品盒中, 测定样品水分活度和含水率。采用 HygroPalm AW₁ 测定样品水分活度。采用国标烘箱法测定样品含水率, 样品的初始质量为 M₁, 放入烘箱烘干至样品恒重时质量 M₂, 样品含水率用 W 表示, 所有试验 3 个平行样, 结果取平均值。

$$W = (M_1 - M_2) / M_1$$

1.2.4 KSAP 保水性能的测试

(1) KSAP 吸水凝胶保水性能测定。精确称取干基 KSAP 0.2 g, 放入装有 200 g 去离子水的烧杯中, 静置, 待 KSAP 充分吸水后过滤多余的水, 称重后将吸水凝胶放入直径为 9 cm 的培养皿中, 在室温下, 每 2 d 测一次吸水凝胶的质量, 持续 16 d, 观察其水分散失情况。同时, 称取同等质量的去离子水放入直径为 9 cm 的培养皿中进行对照试验。

(2) 施加 KSAP 吸水凝胶的苗床保水性能测试。将沙土分装在 3 个自制的苗床中, 对 KSAP 采用不同的施加方式处理: ①空白沙土不施加 KSAP; ②在沙土表层施加 KSAP; ③在沙土中间层施加 KSAP。施加量均为 4 g/m² (面积质量)。在温室中让水分自然蒸发, 采用 aut-32 植物生长环境数据采集系统在线观测沙土含水率, 观察水分自然蒸散情况。

2 结果与分析

2.1 粒径对 KSAP 吸液性能的影响

由图 1 可以看出, 粒径对吸液性能有较大的影响。粒径小于 1 mm 时, 吸液率随 KSAP 粒径的增加而显著增加, 当粒径大于 1 mm 时吸液率变化不显著, 这是因为 KSAP 在结构上是轻度交联的空间网络结构。当与水接触时, 先是其表面富含的—OH

和—COO 等强亲水基团和水分子作用形成氢键, 由于吸水剂骨架上均为带负电荷的羧基离子, 同性电荷之间的相斥作用, 使 KSAP 网束随之扩展, Na⁺ 由于受网络骨架上羧基离子负电荷的吸引、束缚只能存在于吸水剂空间网络中。这样 KSAP 网络内部和外部产生了浓度差, 在渗透压的作用下, 水分子向 KSAP 的网络中渗透, 渗透进入网络的是自由水^[10]; 同时自由水又与 KSAP 内部亲水基团形成氢键, 于是进一步有基团的水解和渗透压差, 所以水分不断进入 KSAP 聚合物网络。但是, 当吸水剂粒径太小时, 可溶部分的量增加, 则导致吸液率有所下降。粒径越小则表面积越大, 吸收越快, 然而, 粒径太小则会形成“粉团”, 使样品颗粒聚集在一起, 影响吸收率。因此, 吸收性能在粒径约为 1.5 mm 时, 吸收能力为最佳。

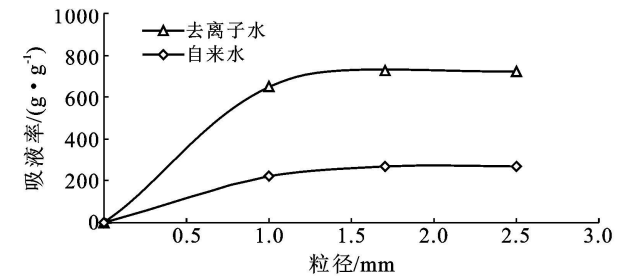


图 1 不同粒径对吸液率的影响

2.2 pH 值对 KSAP 吸液率的影响

由表 1 可以看出, pH 值在偏中性时 KSAP 的吸液率最大, pH < 4 时吸液率下降比较快, 在 pH > 10 时吸液率有所下降较为平稳。在强酸性条件下吸液率较在强碱性条件下吸液率下降更明显, 这是因为 KSAP 的亲水基团主要是一COONa, 在强酸条件下, 羧酸钠基上的 Na⁺ 有可能被溶液中大量游离态的 H⁺ 所置换, KSAP 内部亲水基团—COONa 被部分替换成—COOH, —COOH 为弱电解质电解能力不强, 只能发生部分电离, 因此使 KSAP 内部离子浓度降低, 渗透压下降, 最终导致吸液率显著下降。而在碱性条件下, 由于外部凝胶体系的离子浓度增加, 导致渗透压有所下降, 对吸液率有一定影响, 但影响不如酸性条件明显。

表 1 不同 pH 条件对 KSAP 吸液率的影响							g/g
pH 值	1	2.25	3.47	5.67	7.02	10.00	11.60
吸液率	280.0	300.8	372.5	388.3	390.5	370.0	366.2

2.3 不同化肥溶液对 KSAP 吸液率的影响

由 Flory—Huggins 热力学理论, 电解质降低了凝胶体系内外的渗透压差, 减小水分扩散动力项, 从而影响了 KSAP 分子的溶胀扩展。不同的电解质对

KSAP 溶胀行为也有不同的影响。图 2 为不同的化肥溶液溶胀曲线。由图 2 可知,同种盐溶液中,随盐离子浓度的增加,KSAP 的吸液量呈下降趋势,这是由于随着溶液中的盐浓度的增加会使聚合物网络不能充分扩张并逐渐屏蔽有利于凝胶扩张的排斥自由能。而在较稀的盐离子溶液中($< 0.02\text{ M}$),KSAP 对不同盐溶液吸附能力大小顺序为: $\text{KCl} > \text{KNO}_3 > \text{KH}_2\text{PO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。在相同浓度不同种类的盐溶液中,低价盐中的 KSAP 吸液率明显高于高价盐中的吸液率。这是因为在相同浓度下高价盐电离的离子数目比低价盐的多,溶液中游离态的离子越多对亲水基团的电离影响越大,对 KSAP 的溶胀影响也就越大。

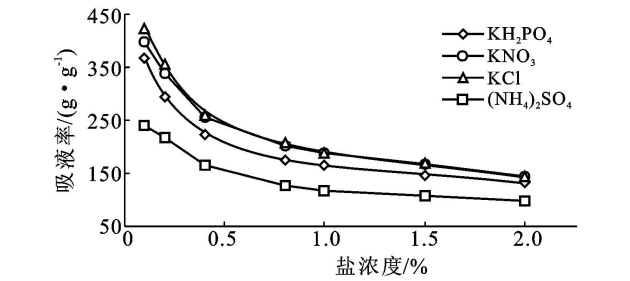


图 2 不同浓度离子溶液对吸液率的影响

由图 3 可以看出,不同浓度的尿素溶液对 KSAP 吸液率的影响与相同条件下电解质类盐溶液,氯化钾和硫酸铵溶液对 KSAP 吸液率的影响相比,KSAP 的吸液率无明显变化。可能是由于尿素属于非电解质,当水溶液中有电解质盐类存在时,就会使水向 KSAP 内部的渗透压降低,结果 KSAP 吸液能力显著降低,而非电解质的尿素则对其影响并不明显。

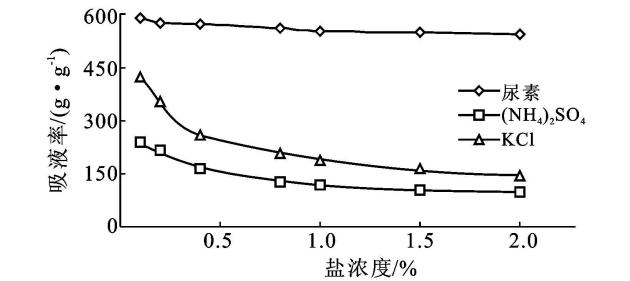


图 3 不同浓度盐溶液对 KSAP 吸液率的影响

2.4 水分活度

2.4.1 KSAP 吸液率与水分活度的关系 水分活度的原理通过测试含水物品表面与样品周围密闭环境气体达成平衡状态的特性,该方法为国际近年来关注的新型理化测试原理。由图 4 可以看出,随着吸水倍率的逐渐增加水分活度值也在逐渐增加。同吸液率

的盐溶液水分活度较之略有下降,由于水分活度与密闭环境中样品表面游离水分子多少密切相关,因为低吸液率的 KSAP 的空间结构没有得到完全伸展,较高吸液率 KSAP 争夺环境中水分的能力更强,因此在相同条件下,低吸液率的 KSAP 对环境中的水分子吸附的更多,而样品表面的水分活度也随之下降。溶液中存在的盐离子对空间结构扩张的阻碍也影响了表面水分的吸收因而降低了水分活度。

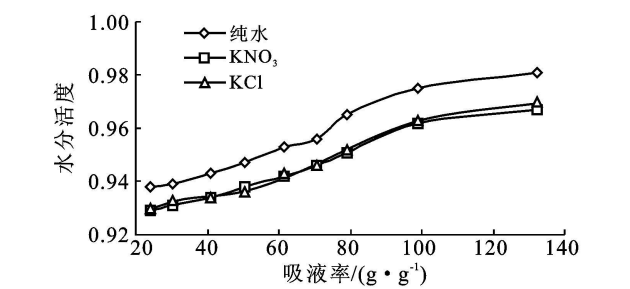


图 4 KSAP 吸液率与水分活度的关系

2.4.2 水芹菜根部水分活度 表 2 为按照 1.2.3 中的方法测得的结果,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 室温下测得水生蔬菜水芹菜的根部水分活度平均值在 0.948 7,根部含水量 93.63%,与 100 倍吸水倍率的魔芋超强吸水剂的水分活度相比,明显偏低,除去植物蒸腾作用作为动力可帮助植物吸收水分,理论上 KSAP 也可以充分提供水芹菜生长所需的水分,因此魔芋超强吸水剂不仅可作为土壤改良添加剂也可作为一种新型栽培基质应用于无土栽培中。

表 2 水芹菜根部水分活度及含水率				
组 别	1	2	3	平均值
水分活度	0.946 0	0.952 0	0.948 0	0.948 7
含水率/%	93.5	93.8	93.6	93.63

2.5 KSAP 的保水性能

由图 5 可知,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水分散失缓慢,KSAP 的保水率随着时间的延长,含水量逐渐降低,KSAP 的含水量与纯水相比下降速度更为缓慢,这说明其具有良好的保水、持水能力。

由图 6 可知,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,KSAP 施加量均为 4 g/m^2 (面积质量)沙土中,空白样品明显比施加保水剂的样品体积分含水量下降速度要快,而在中间层施加比表层施加的保水效果更为明显。由于加入保水剂一方面可以将液态水固化,减小水分的自然流失,另外可以降低水分的自然蒸发率。这是因为 KSAP 特殊的三维网络结构,且具有大量亲水基团可以将水分

子束缚在空间结构内,降低水流动性及水蒸气的逃逸能力,从而可减小水分自然流失及蒸发。

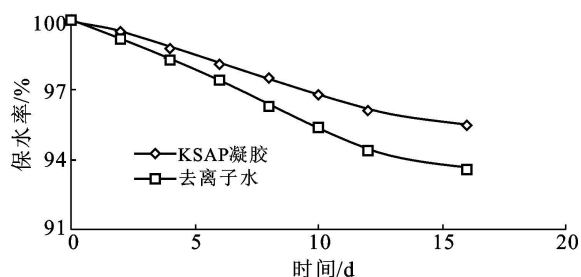


图5 KSAP在25 °C的保水能力

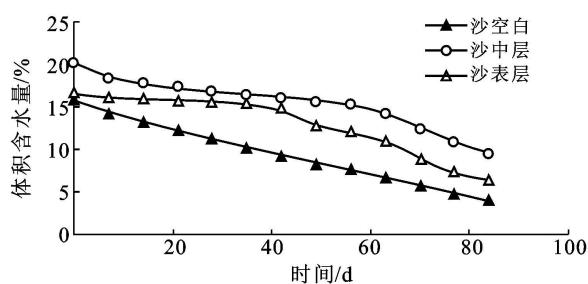


图6 沙土中体积含水量的变化

3 结论

魔芋超强吸水剂含有大量的亲水性基团,且具有轻度交联的三维网络结构,由于其自身的特殊性决定了其具备优良的吸水、保水性能并且具有生物降解性能,可减少环境污染^[12]。本研究通过测定不同环境下KSAP吸水能力及温室模拟自然条件下的保水性能,确定施加量为 4 g/m^2 (面积质量)时对沙土具有明显保水效果,对其在农林应用方法上具有一定指导意义,且对其应用领域的拓展提供了理论和实践依据。由于其吸水凝胶优越的保水性,可应用于水培方面更具观赏性;通过表层施加的方式有利于地表结皮,可应用于沙漠化的治理;还可以将其运用于干旱地区农林保水抗旱。经研究表明^[11],由于KSAP的

特殊基团及结构,当外部换成盐类溶液时,大量盐离子随水分子进入网状结构内部可通过离子交换吸附、配位、氢键和扩散等形式而吸持下来,当外界条件变化时又能缓慢地释放出来。当吸持的盐分是植物所需的养分时,可起到一定的缓释作用,这也是本研究下一步工作的重点。

[参考文献]

- [1] Shao H B, Chu L Y. Where is the road to bio-water saving for the globe[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, 55: 251-255.
- [2] Amelia Blanke, Scott Rozelle. Water saving technology and saving water in China[J]. Agricultural Water Management, 2007, 87: 139-150.
- [3] Akihiko Kamoshita, Masaya Ishikawa. Evaluation of water-saving rice-winter crop rotation system in a suburb of Tokyo[J]. Plant Prod. Sci., 2007, 10(12): 219-231.
- [4] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] 庄文化, 吴普特. 土壤中施用聚丙烯酸钠保水剂对冬小麦生长及产量影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 37-41.
- [6] 张祥胜, 田志宏. 固沙技术中控制释肥与吸水剂联用技术研究[J]. 中国水土保持科学, 2007, 5(3): 33.
- [7] 姚蕾, 柯百胜, 张艳. 魔芋超强吸水剂对土壤保水性能的影响[J]. 水土保持通报, 2009, 29(4): 76-80.
- [8] 姚蕾, 柯百胜, 王盛莉, 等. 魔芋超强吸水剂对土壤水分和狗牙根生长的影响[J]. 节水灌溉, 2009(9): 8-11.
- [9] 刘爱红, 姜发堂, 张声华, 等. 魔芋粉接枝丙烯酸(钠)超强吸水剂的制备[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4): 588-591.
- [10] 张立颖, 廖朝东. 高吸水树脂的吸水机理及吸盐性的改进[J]. 应用化工, 2009, 38(2): 282-285.
- [11] 苟春林, 杜建军, 曲东, 等. 氮肥对保水剂吸水保肥性能的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2006, 24(6): 78-84.
- [12] 刘爱红, 姜发堂. 魔芋超强吸水剂的生物降解性能研究[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(6): 52-54.