

保水缓释钙肥的特征与性能

何绪生, 耿增超

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 采用化学聚合反应将保水剂与硝酸钙聚合为一体物质,并以吸水倍率、pH 值、土壤水分特征曲线、元素分析、红外光谱、电子显微镜及 7 d 溶出率法表征保水钙肥的吸水持水能力、化学性质、形貌结构及养分释放性能。结果表明:保水缓释吸水倍率约为 165 g·g⁻¹,含钙量为 103 g·kg⁻¹,pH 值近中性;保水剂通过化学键结合,基质包埋负载钙盐;网络孔隙及基质是保水钙肥吸水保水的物理结构;与对照相比,保水钙肥添加量为 1% 时,在测试吸水段可增加土壤容积含水量平均 14.0%。此外,保水钙肥显示较好的钙素养分延缓释放性能,可将钙素较长时间保持在水凝胶基质内而延长水溶性钙有效期。

关键词: 保水钙肥;化学聚合;特征;性能

中图分类号: S143.7⁺2 **文献标志码:** A

Characteristics and performance of water-absorbent
slow-release calcium fertilizer

HE Xu-sheng, GENG Zeng-chao

(College of Natural Resources and Environment, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Incorporating super absorbent polymer (SAP) and calcium nitrate into one body by chemical polymerization, and then water-absorbent/-retaining capability, some chemical properties, morphology and nutrient release performance of water-absorbent calcium fertilizer (WACF) were characterized by water absorbency, soil water characteristic curve, ultimate analysis, IR, SEM and 7-day dissolution rate. The results show that the WACF has water-absorbency of approximately 165 g·g⁻¹, 103 g·kg⁻¹ of calcium content, nearly neutral pH. The SAP incorporated with calcium fertilizer by chemical bond and substrate occlusion. The pores of cross-linked network of WACF are space to storing water. In comparison with the check treatment, WACF can increase volumetric water content of soil by average 14.0% between tested suction when the ratio of WACF to soil is 1% wt. Also, WACF show better slow-release performance of calcium nutrient which retain calcium nutrient in hydrogel substrate much more time that increase available duration of soluble calcium.

Keywords: water-absorbent calcium fertilizer; chemical polymerization; characteristics; performance

钙是植物必需的中量营养元素,其与果实营养及外观品质有着重要关系,如苹果的苦豆病、痘斑病及水心病^[1-3],马铃薯空心病^[4]。虽然干旱半干旱土壤中存在大量的钙素,但由于土壤 pH 值呈碱性及钙与磷反应,土壤钙常以难溶性钙化合物存在,加之土壤干旱缺水,土壤中水溶性钙不足。另一方面,钙在植物体内主要依靠水分蒸腾作用通过木质部运输和分配^[2],由于果实蒸腾作用小,因而极易导致一些果实缺钙营养问题^[2,5]。研究表明:增加土壤水分有效性如充足灌溉可保障植物蒸腾水需求、改善土壤钙素有效性及钙素吸收^[6]。但是,对于干旱半干旱灌溉难以保障的地区,土壤水分亏缺制约土壤水溶性钙素的有效供给,而保水剂在改善土壤钙素养分有效性^[7]及植物钙素吸收上有促进作用^[8]。保水剂与钙肥复合一体化制成凝胶基钙肥,可吸水膨胀形成不溶散的水凝胶颗粒,如同一个个“水肥库”,有利于植物根系的趋水、趋化性生长,并且根系可簇生于或穿透水凝胶颗粒^[9]通过接触交换吸收而增加钙养分的吸收。此外,凝胶基质还可将肥料养分保护在凝胶基质中,并赋予其养分延缓释放的特征,延长养分有效期及增强水肥交互作用,从而有利于植物吸收其养分^[10],有助于改善果实营养及品

质^[11-15],有研究者称这类肥料为植物根系定向输送养分肥料(Root-targeted delivery)^[16]。硝酸钙是一个水溶性很好的钙肥,是许多作物补钙的首选肥料,但其在沙质土中易淋失、粘质土中易于反应沉淀而失效。为此,我们将一种保水剂材料和硝酸钙肥料通过聚合反应复合一体化为保水缓释钙肥,为改善干旱半干旱土壤-植物钙素营养供应探索潜在技术产品。

1 材料与方法

1.1 保水钙肥制备

羧甲基纤维素(CMC)加去离子水,加热搅拌溶解,其形成粘稠溶液,按比例在羧甲基纤维素粘稠溶液中加入硝酸钙(分析纯)溶液,搅拌后呈稀糊状溶液,在其中加入丙烯酸 50 mL + 40% wt KOH 32 mL 的中和溶液 25.4 mL,并搅拌形成均匀混合液,将反应器放在 60℃ 水浴上,在混合液中加入亚甲基双丙烯酰胺交联剂 0.0105 g,搅拌均匀后,再加入偶氮二异丁腈 0.028 g,搅拌均匀后,让其在水浴上加热反应 30 min 后,升温至 70℃,15 min 后发生聚合反应,10 min 后结束反应,得到反应产物,其为透明、高弹性块体,无气泡,粘着性小,光滑细腻,有肉质感,用无水乙醇洗涤两遍后,表面转白色,烘干产物质地坚硬,无肉眼可见孔隙,如肥皂般细腻。

1.2 吸水倍率及速度的测定

称量 1.0 g(W_1)保水缓释钙肥 3 份,分别放在 300 ml 蒸馏水的烧杯中,于不同时间过滤称量水凝胶重量(W_i),然后将保水缓释钙肥水凝胶再次放入盛有蒸馏水的烧杯中,再过一定时间,过滤称量,记录重量,如此重复,直到水凝胶重量不再增加为止。这样可得到保水缓释钙肥的吸水倍率和吸水达到饱和时所需的时间,这个时间就是保水缓释钙肥的吸水速率。

$$SR(\text{吸水倍率或膨胀率})(g \cdot g^{-1}) = (W_i - W_1) / W_1$$

1.3 pH 值测定

称量保水缓释钙肥 1.0 g 3 份,分别放入 300 ml 蒸馏水的烧杯中,待保水缓释钙肥充分吸水膨胀后,搅拌水凝胶溶液,然后用 pH 计测定 pH 值。

1.4 钙含量测定及元素分析

保水缓释钙肥含钙量测定采用原子吸收光谱法,方法见《土壤分析技术规范》^[17]。

1.5 电镜观察及 EDX 分析

烘干的保水缓释钙肥样品小颗粒放在扫描电镜的样台上,在蒸镀仪中喷涂纳米金粉后,样品用环境

扫描电镜观察。扫描电镜为 PhilipsFEG XL3 环境扫描电镜,记录电镜图,并用 EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy-能量色散 X-射线光谱仪)测定其元素组成。

吸水膨胀保水钙肥电镜观察:保水缓释钙肥若干颗粒,放入蒸馏水的烧杯中,充分吸水膨胀后,切取其一小块,放在尼康(Nikon E801)显微镜下观察,保存电子图。

1.6 红外图谱

取保水缓释钙肥样品少许,用玻璃研钵研磨为粉末,与 KBr 粉末共同压片后,用傅立叶红外光谱仪(FTIR-60SXR 美国尼高力仪器公司)扫描记录红外光谱。红外图谱数据记录为 CSV 格式,用 Origin 8.0 作各样品红外图谱,并将每个样品红外图谱复制后粘贴到 WORD 文档中,将图谱放大到同一比例大小,然后打开 WINDOWS 附件中的图画软件,将 WORD 中的样品红外图分别复制后粘贴到图画界面内,并在一个大像素空白图内将所有样品红外图复制粘贴在一个图内,粘贴过程中保持“透明选择”状态,最后去除纵坐标。

1.7 水分特征曲线测定

将通过 0.25 mm 的粘质土土壤装填满高速离心机测定水分特征曲线的土样容器,然后将土倒出,添加 1% 的保水钙肥,然后重新装填到容器内,称量记录重量后,将其放到盛有水分的平底盘内,让其充分吸水平衡后,用吸水纸擦除明水,称量记录重量。然后用高速离心机在不同离心速度下离心平衡,测定不同离心速度离心平衡后的重量,计算出容积含水量,用 EXCEL 绘制水分特征曲线。

1.8 水溶出率测定

采取改进的 7 d 溶出率法,称取 1 g(精确至 0.001 g)保水缓释钙肥样品 3 份,分别放入 300 mL 烧杯中,首次加入 250 ml 蒸馏水,让保水缓释钙肥在其中充分吸水膨胀,在 24 h 后过滤,收集保存好滤液,然后将水凝胶状保水缓释钙肥样品仍放回各自烧杯中,以后每天加入 100 ml 蒸馏水,静置 24 h 后过滤,收集滤液。过滤收集样品时间为 1、2、3、4、5、6、7 d。每次收集的滤液转入 100 mL 容量瓶内,定容至 100 mL,用原子吸收分析仪分析其中的钙含量。数据用 SAS6.2 做统计分析,用 Origin 8.0 作图。

1.9 土柱淋洗测定

0.25 mm 的粘质土装填 30 cm × 5 cm 层析柱土层深度达 25 cm,然后倒出一半土壤,再用倒出土壤回填至 20 cm 高度时,将实验肥料样品 0.25 g(精确至 0.01 g)放置在土柱表面,然后用剩余土壤样品覆

盖肥料,实验设置空白(无肥料)、硝酸钙及保水钙肥 3 个处理,每处理重复 3 次。第一天用 250 ml 去离子水淋洗,之后每天用 100 ml 去离子水淋洗,淋洗 7 d,并每天收集淋洗液,将淋洗液分别定容至 100 ml,用原子吸收仪分析其钙含量。数据用 SAS 6.2 做统计分析,用 Origin8.0 作图。

1.10 供试土壤

土柱淋洗及土壤水分特征曲线测定供试土壤采自杨凌渭河一级阶地农田的瘠土,土壤质地为粘质土,pH 值为 8.12 ± 0.23 ,土壤有机质为 $16.8 \pm 1.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效氮为 $40.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效磷为 $7.8 \pm 1.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效钾为 $178.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 保水缓释钙肥的特征

由表 1 可以看出,保水钙肥的吸水倍率约为

$165 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,也就是 1 克干的保水钙肥可吸收去离子水约为 165 g,说明该钙肥是一种超强吸水保水钙肥,其吸水达到饱和状态所需时间约为 2.8 h 左右,说明保水钙肥具有较快的吸水速率,这有助于保水钙肥在土壤中及时吸水和保持多余水分。

化学分析结果表明保水钙肥含钙量为 $103 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,与 EDX 分析结果相比,化学分析结果低于 EDX 分析结果,这是由于化学分析是样品整体分析法,而 EDX 是一种表面点分析法,前者反映的是样品均质化的分析结果,而后者是样品表面局部分析的结果,两种方法测定结果表明保水钙肥是一种含钙量较高的钙肥,可满足肥料的养分要求。

保水钙肥的 pH 值为 6.67,其接近中性,这有助于在肥料颗粒基质微环境中维持钙离子的有效性,从而有利于植物根系吸收。

表 1 保水钙肥的性质

Table 1 Properties of water-absorbent calcium fertilizer

钙含量 Ca content/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)		pH	吸水倍率 Water absorbency /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	吸水饱和时间/h Time of water-absorbing to saturation
CHEM	EDX			
103 ± 1.8	189	6.67 ± 0.23	165.7 ± 1.2	2.8 ± 0.1

注:CHEM—化学消解 + 原子吸收 Note: CHEM—chemical digest + atomic adsorption spectrophotometer

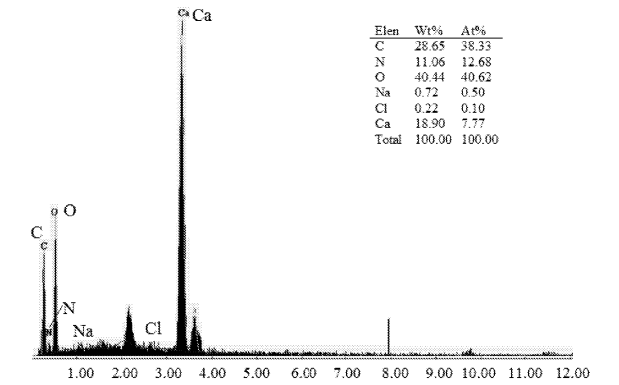


图 1 保水钙肥 EDX 谱图

Fig.1 EDX spectra of water-absorbent calcium fertilizer

2.2 保水缓释钙肥的红外光谱

由图 2 可以看出,硝酸钙、羧甲基纤维素及 PAA 保水材料的红外光谱大不相同,保水钙肥在 3447 cm^{-1} 的吸收峰为羧酸羟基吸收,其是 PAA 保水材料及羧甲基纤维素复合峰的表现,峰型较 PAA 保水材料和羧甲基纤维素的原羧基峰窄且深,这说明原材料分子内氢键弱化,并形成了离子键。保水钙肥在 $3000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 间吸收峰与 PAA 保水材料吸收峰位置和峰型相似,说明保水钙肥中 PAA 保水材料是一个主要成分。保水钙肥的 1719 cm^{-1} 的 C=O 吸

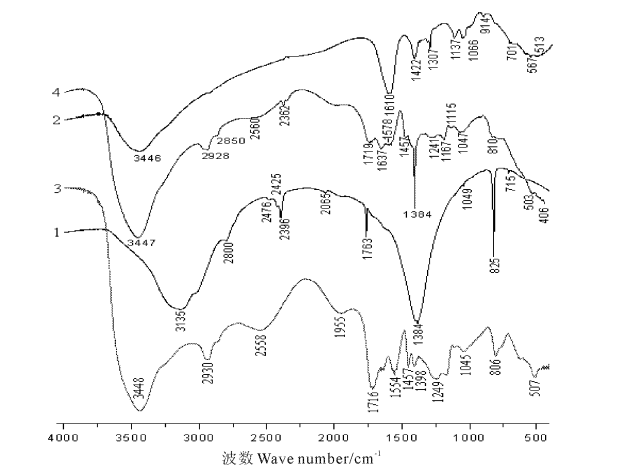


图 2 保水钙肥及其起始原料的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of water-absorbent calcium fertilizer and its initial raw materials

注 Note: 1—硝酸钙 calcium nitrate; 2—羧甲基纤维素 carboxyl methyl cellulose; 3—PAA 保水材料 PAA hydrogels; 4—保水钙肥 water-absorbent calcium fertilizer

收峰来自 PAA 保水材料的 1716 cm^{-1} 的羰基吸收,保水钙肥的 $1637, 1578 \text{ cm}^{-1}$ 则是钙离子与羧甲基纤维素中的羟基及丙烯酸羟基反应离子键结合新生的峰。保水钙肥的 1457 cm^{-1} 则来自 PAA 保水材料的 1457 cm^{-1} 吸收峰。保水钙肥 1384 cm^{-1} 吸收

峰则来自硝酸钙的 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,此峰属于 NO_3^- 的特征峰,说明硝酸根存在于保水钙肥中,但硝酸钙在 825 cm^{-1} 的盐特征峰未出现在保水钙肥中,说明钙离子未与硝酸根离子结合,而与保水剂和羧甲基纤维素结合。在 $1\,300\text{ cm}^{-1}$ 以下的指纹区,保水钙肥的吸收峰与保水剂及羧甲基纤维素和硝酸钙吸收峰有较大差异,说明保水钙肥不是简单地叠加反应物的吸收峰,而是反应物之间化学反应的表现。因此,保水钙肥是硝酸钙、羧甲基纤维素及 PAA 保水材料共聚反应形成了新型肥料。

2.3 保水缓释钙肥的形貌结构

由图 3 可以看出,在扫描电镜下,保水钙肥表面形貌表现为致密基质上分布着晶体颗粒,大部分为

近圆状颗粒(图 3A,放大倍数为 1 000 倍),进一步放大,可看到颗粒为棱角的条状晶体,其中一些颗粒中具有凹陷或孔洞,这些晶体粘结在致密的基质体上(图 3B,放大倍数为 2 500 倍),放大到 5 000 倍(图 3C)时,看到多数多边块状晶体粘结在致密基质之上,还有个别为白色小颗粒晶体,有的粘结在灰白色块状晶体上,有的直接粘结在暗色致密基质上。放大到 10 000 倍时(图 3D),块状晶体更加清晰,块状晶体不但与暗灰色基质粘结,块状晶体之间也有粘结,晶体颗粒尺寸多数约在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下。暗灰色基质为羧甲基纤维素与 PAA 共聚吸水剂,而晶体可能是钙离子与羧甲基纤维素及丙烯酸羧基离子键交联形成的钙盐。

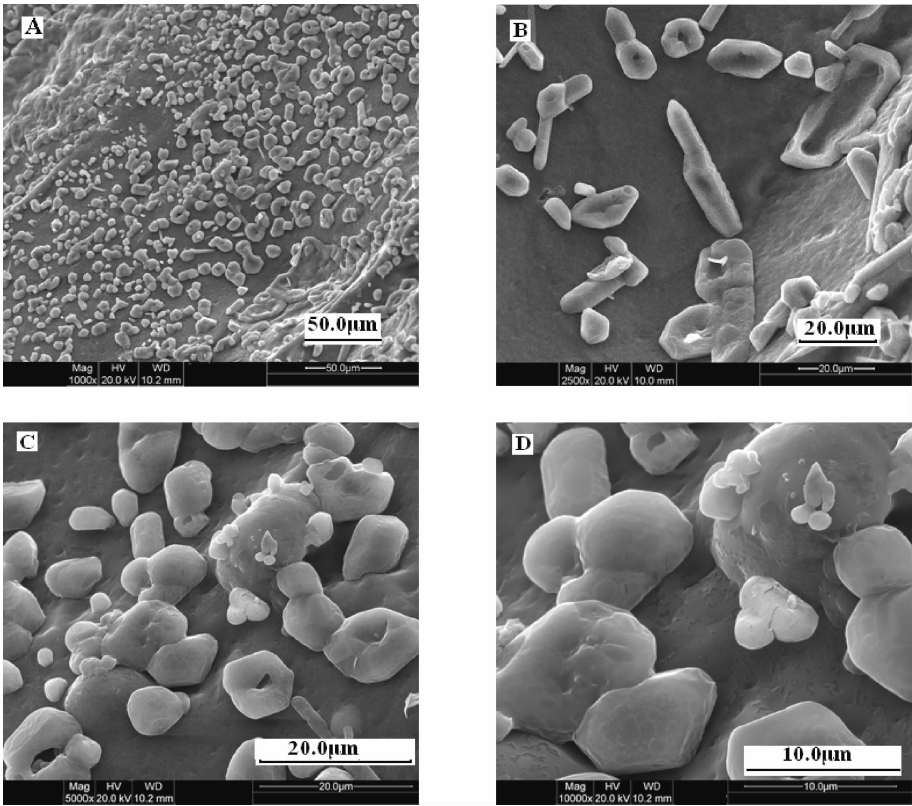


图 3 保水钙肥的扫描电镜图(A: $\times 1\,000$ 倍;B: $\times 2\,500$ 倍;C: $\times 5\,000$ 倍;D: $\times 10\,000$ 倍)

Fig.3 SEM images of water-absorbent calcium fertilizer(Magnitude A: $\times 1\,000$;B: $\times 2\,500$;C: $\times 5\,000$;D: $\times 10\,000$)

从图 4 吸水后的保水钙肥电镜图观察可看出,明亮反光的不规则环状结构为保水剂分子膨胀后的网络状结构,为分子主链及侧链交联形成,其内部包围的暗灰物质为盐水,这不规则网络空隙是保水钙肥保水、保肥的物理结构。

2.4 保水缓释钙肥对土壤持水特征的影响

从图 5 可看出,当保水钙肥加入土壤后,其能增加土壤持水容量,这主要是保水钙肥具有每克可吸收自身重量 165 倍的吸水能力产生的,而且在低吸

力段保水钙肥所吸持水分明显高于对照,这说明其所吸持水分主要处于有效水分范围。与对照硝酸钙相比,在 1% 的保水钙肥添加量情况下,在低吸力 10.2 cm 水柱时,土壤容积含水量提高 22.6%,在高吸力 $7\,142\text{ cm}$ 水柱时,土壤容积含水量提高 8.4%,测试吸力段范围内,土壤容积含水量平均比对照增加 14.0%,进一步说明保水钙肥在土壤中吸水保水及增加土壤持水量。

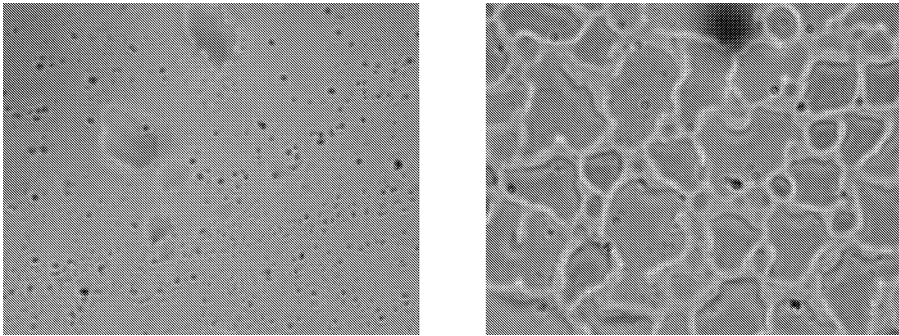


图 4 保水钙肥吸水后的电镜图(Nikon E801)

Fig.4 SEM images of hydrated water-absorbent calcium fertilizer

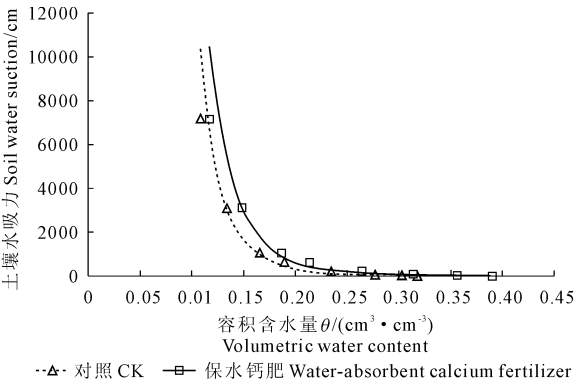


图 5 保水缓释钙肥对土壤水分吸持的影响

Fig.5 Effects of water-absorbent calcium fertilizer on retention of water in soils

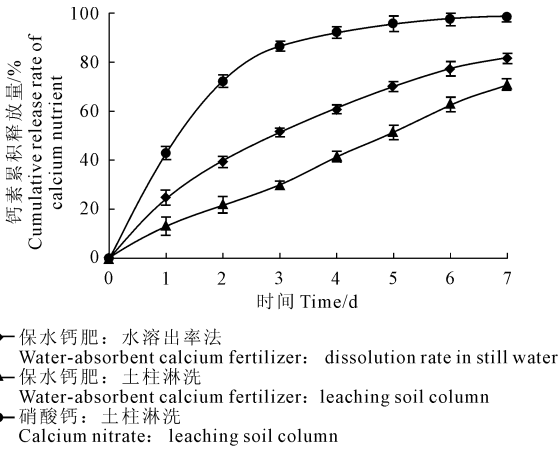


图 6 保水钙肥在水及土柱中的钙素累积释放量

Fig.6 Cumulative release rate of calcium nutrient of water-absorbent calcium fertilizer in water and leaching soil column

2.5 保水缓释钙肥的养分缓释特征

从图 6 可以看出,保水钙肥在水中的 24 h 内的溶出率超过 20% 以上,显然比缓/控释肥料的初始溶出率要高,这可能是部分未能与保水剂分子结合的游离钙肥产生的。而保水钙肥在水中的 7 d 总溶出量略大于 80%,这说明保水钙肥对其所负载的钙素养分还是具有较好延缓释放效果。然而,保水钙肥在土柱淋洗中,其钙素初始及累积释放总量都比保水钙肥在水中的释放量明显要低,而且比硝酸钙在土柱中的淋洗显著低,这说明保水钙肥是一种具有缓释功能的保水钙肥。

3 讨 论

本研究将钙肥与保水剂通过化学聚合反应制成一体化凝胶基质保水肥料,钙含量为 $103\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,符合肥料的养分要求。其次,保水钙肥具有接近中性的 pH 值,适应大部分植物的 pH 值要求,而且保水钙肥在其所载养分释放后,其仍可吸收水分和吸附养分,可起到保水剂及吸附剂的作用。

实验测试表明保水钙肥在去离子水中可吸收其

自身重量 165 倍的水,但由于土壤中含有盐分,保水钙肥在土壤中的吸水倍率会有一定程度降低^[19],因此,在测试保水钙肥对土壤持水量的影响时,保水钙肥的添加量占到土壤重量的 1%,在测试吸力段范围内其增加土壤容积水量平均达 14%,这反映保水钙肥在土壤中仍有吸水保水能力,这也说明钙养分是保持在一个吸水膨胀的凝胶基质内,可延缓及减少钙与周围土壤作用形成难溶性沉淀物的机会,从而延长肥料颗粒微环境内钙的有效性。其次,由于保水钙肥在土壤中能够吸水保水,并膨胀为一个微型“水肥库”,这可促进植物根系趋水性和趋化性生长,从而诱导植物根系簇生于凝胶基肥料颗粒表面或穿透进入膨胀肥料颗粒内,进而可能有利于钙素吸收或其他养分吸收^[8-9,12],保水剂促进植物对 $\text{N}^{[20-22]}$ 、 $\text{K}^{[22]}$ 、 $\text{Ca}^{[22]}$ 、 $\text{Fe}^{[23]}$ 、 $\text{Mn}^{[24]}$ 吸收已有研究文献报道。

测试的保水钙肥在水溶液和土壤中都表现较好的养分缓释特征,其在土壤中的养分淋出率低于水

中溶出率,这可能与钙素在土壤淋移过程中与土壤物质作用而吸附或固定有关。然而,保水钙肥的缓释性是 与肥料本身有很大关系,一方面与钙离子和羧甲基纤维素及聚丙烯酸化学官能团的化学键结合或静电吸引有关,另一方面与凝胶基质的包埋阻隔及其在膨胀基质内迁移曲折路径有关^[25]。

总之,小样制备及测试分析表明,保水钙肥是既可吸收保水,又可延缓钙素养分释放的钙肥,其作物肥效有待进一步制备大量样品和作物试验验证。

参 考 文 献:

[1] Tagliavini M, Marangoni B. Major nutritional issues in deciduous fruit orchards of northern Italy[J]. Horttechnology, 2002,12(1):26-31.

[2] 张新生,熊学林,周 卫,等.苹果钙素营养研究进展[J].中国土壤与肥料,1999,(4):3-6.

[3] 杨 华,刘 志,张广仁,等.几种钙肥防治苹果水心病的对比试验[J].北方果树,2012,(3):6-7.

[4] Conway W S, Sams C E, McGuire R G, et al. Calcium treatment of apples and potatoes to reduce postharvest decay[J]. Plant Disease, 1992, 76:329-334.

[5] 姚振领.苹果树的钙素营养失调及防止缺钙的措施[J].落叶果树,2013,45(4):23-24.

[6] 杨希田,姚华军.果树的钙素营养[J].中国果菜,2004,(4):25.

[7] Jane Aiken, Ng L T. Calcium delivery using UV polymerised HEMA: NVP hydrogel in soil[C]//Gilkes R J, Prakongkep N. Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world. Brisbane, Australia; International Union of Soil Sciences, 2010.

[8] Chen S L, Zommodi M, Fritz E, et al. Hydrogel modified uptake of salt ions and calcium in *Populus euphratica* under saline conditions[J]. Trees, 2004,18(2):175-183.

[9] Nanzyo M. Unique properties of volcanic ash soils[J]. Global Environmental Research, 2002,6(2):99-112.

[10] 刘丽娟.果树袋控缓释钙肥的制作与应用效果研究[D].泰安:山东农业大学,2009.

[11] Saruchi B S, Kaith R, Jindal G S. et al. Synthesis, characterization and evaluation of Gum tragacanth and acrylic acid based hydrogel for sustained calcium chloride release-enhancement of water-holding capacity of soil[J]. Journal of the Chinese Advanced Materials Society, 2014,2(1):40-52.

[12] Wang Y T, Boogher C A. Effect of a medium-incorporated hydrogel on plant growth and water use of two foliage species[J]. J Environ Hort, 1987,5(3):125-127.

[13] 杜 强,李朝周,秦舒浩,等.钙水平对马铃薯试管薯产量、质量和生理病害的影响[J].植物营养与肥科学报,2013,19(6):1502-1509.

[14] 王富林,丁 宁,李洪娜,等.喷施不同钙肥对富士苹果果实品质和矿质元素含量的影响[J].安徽农业科学,2013,41(6):2403-2406.

[15] 杨利玲,刘 慧.北方石灰性土壤番茄缺钙症的发生原因及防治措施[J].现代农业科技,2010,24:289,291.

[16] Davidson D W, Verma M S, Gu F X. Controlled root targeted delivery of fertilizer using an ionic ally cross linked carboxymethyl cellulose hydrogel matrix[J]. SpringerPlus, 2013,(2):318-327.

[17] 杜 森,高祥照.全国农业技术推广服务中心.土壤分析技术规范[M].第二版.北京:中国农业出版,2006.

[18] Nanzyo M, Shibata Y, Wada N. Complete contact of Brassica roots with phosphates in a phosphorus-deficient[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2002,48:847-853.

[19] Ramezani M, Jafari M, Tavili A, et al. The effect of calcium and sodium chloride levels on the dehydration power of hydrophilic polymer[J]. Journal of Food, Agriculture & Environment, 2012, 10(3&4):1448-1450.

[20] 俞满源,黄占斌,方 锋,等.保水剂、氮肥及其交互作用对马铃薯生长和产量的效应[J].干旱地区农业研究,2003,21(3):15-19.

[21] Syvertsen J P, Dunlop J M. Hydrophilic gel amendments to sand soil can increase growth and nitrogen uptake efficiency of citrus seedlings[J]. Hortscience, 2004,39(2):267-271.

[22] Khadem S H, Rousta M J, Chorom M, et al. The effects of different rates of super absorbent polymers and manure on corn nutrient uptake [C]//Gilkes R J, Prakongkep N. Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world. Brisbane, Australia; International Union of Soil Sciences, 2010.

[23] Mortvedt J J, Mikkelsen R L, Kelsoe J J. Crop response to ferrous sulfate in banded gels of hydrophilic polymers[J]. Soil Sci Soc Am J, 1992,56:1319-1324.

[24] Mikkelsen R L. Using hydrophilic polymers to improve uptake of manganese fertilizers by soybeans[J]. Fertilizer Research, 1995,41(2):87-92.

[25] 詹发禄,柳明珠,郭明雨,等.具有缓释肥功能超强吸水树脂研究[J].兰州大学学报(自然科学版),2003,39(6):62-66.