

天然生物聚合物基水凝胶及其在农业领域研究进展

杨晨曦^{1,2,3,4*}, 王健^{1,2,3,4}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

收稿日期: 2023年7月18日; 录用日期: 2023年7月30日; 发布日期: 2023年8月16日

摘要

水凝胶因其安全性、生物相容性和生态友好性而被用于多种领域, 如医学、化妆品、个人护理产品、水净化等。本文综述了天然高分子水凝胶在食品和农业中的应用。描述了不同类型的生物聚合物和交联剂, 以及水凝胶形成的各种方法, 总结了生物聚合物基水凝胶在农业领域中的应用, 并在最后展望了未来智慧农业所需的水凝胶性质。

关键词

生物基聚合物, 水凝胶, 农业

Natural Biopolymer Based Hydrogels and Their Research Progress in Agriculture

Chenxi Yang^{1,2,3,4*}, Jian Wang^{1,2,3,4}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Land and Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Received: Jul. 18th, 2023; accepted: Jul. 30th, 2023; published: Aug. 16th, 2023

*通讯作者。

Abstract

Hydrogels are used in many fields, such as medicine, cosmetics, personal care products, water purification and so on, due to their safety, biocompatibility and ecological friendliness. In this paper, the applications of natural polymer hydrogels in food and agriculture were reviewed. This paper describes different types of biopolymers and cross-linking agents, as well as various methods of hydrogel formation, summarizes the application of biopolymer based hydrogels in the field of agriculture, and finally looks forward to the properties of hydrogels needed for future smart agriculture.

Keywords

Bio-Based Polymer, Hydrogel, Agriculture

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

水凝胶是一种高分子材料,它具有吸水性能,在水中可以吸收并固定大量的水分。水凝胶通常由交联聚合物制成,其交联结构能够形成三维立体网络,以便于水分分子被吸收并存储在其中[1] [2]。水凝胶广泛应用于医疗、卫生、农业、工业等领域,例如用于医疗敷料、食品保鲜剂、植物土壤改良剂等。

水凝胶的结构主要取决于聚合物之间的共价或非共价相互作用的组分和形成机制,使用天然来源的聚合物制备水凝胶具有良好的环境优势。目前,蛋白质和多糖通常用于制备生物聚合物水凝胶网络[3] [4]。许多研究报告了基于天然聚合物的水凝胶在各个领域的应用,例如,水凝胶具有对人体生理刺激(pH 变化、离子强度、温差)的反应能力,加上其生物降解性,因此其用于控制药物释放的潜在载体,与微球或宏观递送系统相比,水凝胶的释放曲线较短。此外,水凝胶具有良好的物理力学性能和生物相容性,因此在医学领域具有较强的潜力[5] [6]。

研究表明,水凝胶可用于农业领域,水凝胶良好的保水和缓释能力可用于改善土壤性质和减少肥料损失。本文综述了形成水凝胶的生物聚合物类型,详细阐述了使用不同交联剂制备水凝胶的交联方法,综述了基于多糖的高吸水性水凝胶作为土壤调理剂和聚合物载体在农业应用中释放养分的合成、表征和应用,并总结了生物基水凝胶在农业领域的应用。

2. 形成水凝胶的生物聚合物类型

天然来源的生物聚合物,如蛋白质和多糖,由于其安全性、生物相容性、生物降解性、丰度和相对较低的价格,因此可用于制备水凝胶。

2.1. 蛋白质

蛋白质除了在人类饮食中作为营养成分发挥着许多重要作用,蛋白质还含有与其他分子相互作用并促进其封装的官能团[7] [8]。由于其营养价值、封装能力和公认的安全(GRAS)状态,利用可食用蛋白质制备水凝胶通用于控制释放维生素、矿物质、益生菌、抗氧化剂、食品添加剂等。基于蛋白质的水凝

胶主要由蛋白质自身之间的非共价相互作用形成, 如氢键, 以及疏水和静电相互作用[9] [10]。热处理、高压、酸、盐或酶催化可改变水凝胶性质, 例如, 加热乳清和大豆蛋白等球状蛋白可导致疏水斑块和硫醇部分的分子展开和暴露, 从而导致疏水。外部交联剂也可用于形成基于蛋白质的水凝胶, 使用温和的条件维持蛋白质的 3D 结构可增强蛋白质水凝胶特性。

Cheng 等人[11]基于牛血清白蛋白的模拟细胞外基质特征, 通过巯基与银离子(Ag^+)的配位交联, 成功构建了具有血管化和抗菌能力的可注射多肽蛋白水凝胶, 用于感染伤口的再生。在这种蛋白质-水凝胶系统中, Ag^+ 作为交联剂, 不仅可以提供无菌的微环境和强大的抗菌能力, 还引入多肽以赋予水凝胶血管化行为。此外, 体内数据显示, 多肽蛋白水凝胶在伤口愈合的早期阶段具有相当大的胶原沉积和血管化能力, 导致新组织的快速再生, 具有新出现的毛囊的特征。

2.2. 多糖

多糖是无毒、安全、低致敏、高效、生物相容和可生物降解的聚合物, 其含有多个羟基和其他官能团, 因此其可进行化学和物理相互作用。果胶、淀粉、壳聚糖、甲壳素、透明质酸和纤维素衍生物等已被用于制备具有生物相容性的水凝胶。

Chen 等人[12]以蜡质玉米淀粉为原料, 利用酸、碱和酸碱协同预处理制备羟基丁酸淀粉, 之后利用羟基丁酸淀粉制备温敏水凝胶。相对于天然淀粉, 羟基丁酸淀粉颗粒的表面光滑, 有利于后续应用。之后测定了温度敏感水凝胶的形成、微观结构和性能, 结果表明含羟基丁基淀粉的温敏水凝胶具有不规则的孔结构和较高的吸水率, 随着淀粉含量的增加, 水凝胶的孔径先增大后减小, 吸水率增加, 去溶胀率降低。

多糖和蛋白质均可以形成水凝胶, 但它们的结构和性质有所不同。多糖水凝胶的形成通常是通过多糖分子之间的氢键作用和范德华力相互作用, 形成三维网络结构。这种网络结构在水中可以形成一定浓度的黏稠溶胶, 在外界刺激(如温度、pH 值变化)下可以凝胶化为固体状。多糖水凝胶具有多孔性、生物相容性和生物降解性等特点, 在生物医学、药物控释和组织工程等领域有广泛的应用。蛋白质水凝胶的形成则是通过蛋白质分子之间的氢键作用、静电相互作用和疏水相互作用等多种作用力, 在水中形成三维结构。蛋白质水凝胶通常比多糖水凝胶更为结实和稳定, 同时具有更多的生物活性, 如酶活性、细胞识别和信号传递等。蛋白质水凝胶也在组织工程、药物控释和细胞培养等领域有着广泛的应用。多糖水凝胶和蛋白质水凝胶的形成机理和应用领域存在差异, 但均具有重要的生物医学和生物化学应用。

2.3. 交联方法

(1) 外部交联剂分子

在水凝胶合成过程中, 可通过添加外部交联剂而使水凝胶内部产生共价键, 交联剂可防止亲水性聚合物链在水中溶解。聚合物链之间添加交联剂会影响聚合物的物理性能以及结晶度, 在交联过程中, 聚合物的化学结构发生了变化, 不同交联化合物都可用于共价交联, 如二醛(乙二醛、戊二醛)、环氧化合物(环氧氯丙烷)、碳二亚胺(1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺与 N-羟基琥珀酰亚胺; EDC-NHS)和二硫醇[13]。

(2) 醛基交联剂

双醛交联剂可以通过席夫碱反应与伯胺结合, 从而形成两个亚胺键。二醛可用于含有 NH_2 的多糖和蛋白质水凝胶, 例如, 乙二醛可以与多糖壳聚糖反应, 葡萄糖醛可快速形成稳定交联。

(3) 基于碳二亚胺的交联

1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(EDC)可用于交联含有不同 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 基团的聚合物,

EDC 通常与 N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)共同使用以增强反应性。在交联反应中, EDC 和 NHS 作为催化剂可在反应完成后释放, 首先, EDC 与聚合物的 COOH 基团共价结合, 然后 NHS 攻击并释放 1-(3-二甲氨基)丙基 3-乙基脲, 形成可与另一种聚合物链的 NH₂ 基团反应的化合物[14]。

(4) 天然交联剂

尽管合成交联剂可用于制备天然来源的聚合物基水凝胶, 但使用天然交联剂可进一步提高水凝胶的环保性能, 单宁酸、咖啡酸、原花青素和柠檬酸等都可用于形成基于生物聚合物的水凝胶的天然交联剂 [15] [16] [17]。

3. 农业应用

在农业中, 水凝胶可用于输送和控制养分或肥料释放, 并为农产品提供所需物质[18] [19]。植物生长过程中水分至关重要, 减少水分蒸发与沉降可为植物生长创造更好的条件。高吸水性水凝胶可吸附大量水分, 在农业种植过程中使用高吸水性水凝胶可减少灌溉频率、侵蚀、径流、增加土壤通气和微生物活性, 超吸收性水凝胶还可作为养分或肥料的控制释放系统, 显著提高产量[20] [21] [22]。

Raafat 等人[23]利用羧甲基纤维素(CMC)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备了超吸收性水凝胶, 分析了原料溶液组成和吸收辐照剂量等制备条件对凝胶化和溶胀度的影响。利用傅里叶变换红外光谱技术(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)对超吸收性 CMC/PVP 水凝胶的结构和形态进行了表征。将尿素作为农用化学模型负载到 CMC/PVP 水凝胶上, 研究了 CMC/PVP 的保水性能和尿素释放行为, 结果表明制备的 CMC/PVP 水凝胶具有良好的溶胀度, 由于其尿素释放速度慢、保水性好、经济、环境友好, 可能有助于其在农业领域的应用。

Das 等人[24]以柠檬酸(CA)为交联剂, 合成并表征了羧甲基纤维素钠盐(CMCNa)和羟乙基纤维素(HEC)基生物可降解水凝胶。通过酸水解工艺合成纤维素纳米晶体(CNCs), 并将其掺入水凝胶基质中, 评估了 CNCs 对水凝胶性能的影响, 研究了 CA 对水凝胶溶胀性能的影响, 并且对于使用 2% 的 CA 交联剂合成的水凝胶, 观察到约 600% 的溶胀。SEM 结果表明使用 CNCs 作为水凝胶复合材料的增强剂降低了水凝胶的拉伸强度, 该材料可控制的吸收和释放水, 提高农业应用可用水资源的利用率。

Bauli 等人[25]通过与 CA 化学交联制备了羧甲基纤维素(CMC)水凝胶, 并填充了不同含量的纳米纤维素(NC)、蒙脱石或蛭石。FTIR 结果表明, NC 或蛭石与 CMC 之间存在强烈的化学相互作用, 通过填料交联增加了氢键能, 填料含量越高, 与基质的相互作用越多, 导致水凝胶越致密, 吸水量越低。蒙脱石由于与 CMC 的相容性低, 不会改变水凝胶的结构, 在低含量时使吸水量加倍。将肥料添加到选定的配方中, 结果表明肥料封装成功, 并显示出缓慢的释放行为, 释放速率由填料类别, 所有填料都显示出比 CMC 原始水凝胶低的速率。Korsmeyer-Peppas 模型表明, 由于扩散机制, 蛭石不足以用于农业应用, 而纳米纤维素和蒙脱石在该领域显示出关键的结果。体内测试表明, 3% NC 或 1% 蒙脱石填充的水凝胶在养分控制释放中的效率。

水凝胶在农业领域具有广泛应用, 主要可以总结为以下几个方面: 1) 保水保肥。水凝胶可以吸收大量的水分, 并将其保持在植物生长期间缓慢释放, 从而延长灌溉间隔时间, 并保持土壤湿度, 降低植物因干旱而死亡的风险[26] [27]。另外, 水凝胶还可以吸附土壤中的营养物质, 缓慢释放给植物, 提高植物的养分利用效率; 2) 提高土壤质量。水凝胶可以增加土壤的有机质含量和保水性, 改善土壤结构, 增加土壤通气性, 提高土壤的肥力和种植效益[28] [29]; 3) 减少植物生长周期。水凝胶可以配合肥料和植物生长调节剂, 提高植物的养分吸收和利用效率, 促进植物的生长和发育, 从而缩短植物生长周期, 提高收成; 4) 应用于生态环境修复。水凝胶可以在绿化、固沙、治理沙漠化等方面发挥作用, 帮助植物在干旱、高温、盐碱等恶劣环境下生长[30] [31]。同时, 水凝胶还可以在土地复垦和盖被退耕地等方面发挥重

要作用。总之, 水凝胶在农业领域应用广泛, 能够提高土壤质量, 促进植物生长, 改善环境等方面发挥重要作用, 有着广阔的市场前景。

4. 结论

基于生物聚合物的水凝胶具有良好的生物相容和环保性能, 这种高性能水凝胶可利用蛋白质、多糖等原材料通过不同的物理和化学方法来制备, 基于良好的环保性能吸附与释放性能, 生物聚合水凝胶可用于绿色农业领域, 通过负载营养、生物活性等成分, 输送营养物质或肥料, 控制农作物营养与水分供给。尽管基于生物聚合物制备的水凝胶在农业领域取得了广泛的进展, 但优化制备过程、降低成本对于规模化应用具有重要意义。此外, 制备响应外部环境条件(pH、离子强度、温度、湿度等)的水凝胶对于实现智慧化农业发展至关重要。

基金项目

陕西省重点研发计划(2022NY-082), 中央高校基本科研业务费资助项目(300102292504), 陕西省土地工程建设集团内部科研项目(DJNY-YB-2023-23)。

参考文献

- [1] 赵中楠, 张兴群, 翟志毫, 何明宇, 夏鑫, 王颖. 负载石榴皮提取物的聚乙烯醇基水凝胶伤口敷料的制备与表征[J]. 功能高分子学报, 2023, 36(2): 136-145.
- [2] 尹富强, 许啸, 李赵春. 聚乙烯醇导电水凝胶增强剂的研究进展[J]. 功能材料, 2023, 54(2): 2036-2042+2108.
- [3] Li, J., Zhang, J. and Yan, Y. (2022) Fabrication of Heteroatom-Self-Doped Hierarchical Porous Carbon from Soy Protein Isolate Hydrogel for High-Performance Supercapacitors via a Double-Effect Strategy of Template-Activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **338**, Article ID: 111912. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111912>
- [4] Yong, Y., Zhu, L., Li, F., *et al.* (2021) Positive-Charge Tuned Gelatin Hydrogel-siSPARC Injectable for siRNA Anti-Scarring Therapy in Post Glaucoma Filtration Surgery. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 8874. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80542-4>
- [5] 傅超萍, 黄伟森, 卢晓畅, 王士斌, 张黎明, 陈爱政. 自修复水凝胶材料的设计合成及生物医学应用[J]. 科学通报, 2022, 67(21): 2473-2481.
- [6] 鲍丙坤, 刘湍, 林秋宁, 朱麟勇. 光交联水凝胶材料的研究与生物医学应用进展[J]. 高分子学报, 2021, 52(6): 646-662.
- [7] Guerrero, P., Stefani, P., Ruseckaite, R., *et al.* (2011) Functional Properties of Films Based on Soy Protein Isolate and Gelatin Processed by Compression Molding. *Journal of Food Engineering*, **105**, 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.003>
- [8] Murota, K., Sakamoto, S. and Kudo, K. (2007) Reversible Immobilization of Protein into Hydrogel Using Designed Coiled-Coil Peptides. *Chemistry Letters*, **36**, 1320-1321. <https://doi.org/10.1246/cl.2007.1320>
- [9] 王硕, 王永贵, 肖泽芳, 谢延军. 生物基水凝胶制备与应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2022, 42(5): 122-136.
- [10] 薛高飞, 王伟国, 白天, 叶美丹. 蛋白质基水凝胶的制备及应用研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(5): 396-407.
- [11] Cheng, L., Cai, Z., Ye, T., *et al.* (2020) Injectable Polypeptide-Protein Hydrogels for Promoting Infected Wound Healing. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 2001196. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001196>
- [12] Chen, Y., Hao, Y., Li, S., *et al.* (2021) Preparation of Hydroxybutyl Starch with a High Degree of Substitution and Its Application in Temperature-Sensitive Hydrogels. *Food Chemistry*, **355**, Article ID: 129472. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129472>
- [13] Binetti, V., Fussell, G. and Lowman, A. (2014) Evaluation of Two Chemical Crosslinking Methods of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels for Injectable Nucleus Pulposus Replacement. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, 5829-5836. <https://doi.org/10.1002/app.40843>
- [14] Klein, M. and Poverenov, E. (2020) Natural Biopolymer-Based Hydrogels for Use in Food and Agriculture. *Journal of*

- the Science of Food and Agriculture*, **100**, 2337-2347. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10274>
- [15] Wu, C., Zhou, Z., You, X., *et al.* (2022) Tannic Acid-Loaded Hydrogel Coating Endues Polypropylene Mesh with Hemostatic and Antiinflammatory Capacity for Facilitating Pelvic Floor Repair. *Regenerative Biomaterials*, **9**, rbac074. <https://doi.org/10.1093/rb/rbac074>
- [16] Zhang, R., Xue, M., Yang, J., *et al.* (2012) A Novel Injectable and *in Situ* Crosslinked Hydrogel Based on Hyaluronic Acid and α,β - Polyaspartylhydrazide. *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 1116-1126. <https://doi.org/10.1002/app.34828>
- [17] Du, P., Chen, G.S. and Jiang, M. (2012) Electrochemically Sensitive Supra-Crosslink and Its Corresponding Hydrogel. *Science China Chemistry*, **55**, 836-843. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4515-z>
- [18] 管士强, 王好斌, 侯翠红, 王艳语, 黄成东. 智能新型肥料研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 46-50.
- [19] 崔航, 王思琪, 郭世好, 张伟. 水凝胶的制备及应用进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1): 47-51.
- [20] 许春丽, 曹立冬, 徐博, 冉刚超, 黄啟良. 天然高分子基水凝胶在农药缓释领域的研究进展[J]. 现代农药, 2020, 19(4): 1-7.
- [21] 李子怡, 顾丽莉, 佟振浩, 杜康, 师君丽, 孔光辉. 水凝胶功能改性研究与应用进展[J]. 高分子通报, 2019(8): 7-13. <https://doi.org/10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.002>
- [22] 赵俭波, 魏军, 曹辉, 谭天伟. 聚天冬氨酸水凝胶的研究与应用进展[J]. 化工进展, 2019, 38(7): 3355-3364. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2018-2292>
- [23] Raafat, A., Eid, M. and Arnaouty, M. (2012) Radiation Synthesis of Superabsorbent CMC Based Hydrogels for Agriculture Applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **283**, 71-76. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.04.011>
- [24] Das, D., Prakash, P. and Rout, P. (2021) Synthesis and Characterization of Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogel for Agriculture Application. *Starch—Stärke*, **73**, Article ID: 1900284. <https://doi.org/10.1002/star.201900284>
- [25] Bauli, C., Lima, G. and Souza, A. (2021) Eco-Friendly Carboxymethyl Cellulose Hydrogels Filled with Nanocellulose or Nanoclays for Agriculture Applications as Soil Conditioning and Nutrient Carrier and Their Impact on Cucumber Growing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **623**, Article ID: 1900284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126771>
- [26] 王思怿, 商照聰. 保水保肥凝胶的制备及性能研究[J]. 化肥工业, 2017, 44(1): 13-19+23+79.
- [27] 易菊珍, 梁子倩, 张黎明. 腐植酸钠/聚丙烯酰胺水凝胶吸水性能的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007(2): 36-40.
- [28] Spalding, B., Brooks, S. and Watson, D.B. (2010) Hydrogel-Encapsulated Soil: A Tool to Measure Contaminant Attenuation *in Situ*. *Environmental Science & Technology*, **44**, 3047-3051. <https://doi.org/10.1021/es903983f>
- [29] Hamdy, A.E., Khalifa, S. and Abdel-Aziz, H. (2020) Hydrogel as a Soil Conditioner Affecting the Growth, Yield, and Fruit Quality of “Murcott” Mandarin Trees under Arid and Semi-Arid Lands. *Al-Azhar Journal of Agricultural Research*, **45**, 76-85. <https://doi.org/10.21608/ajar.2020.148791>
- [30] 黄晓帆, 程茹, 赵娇娇, 邱丽娜, 包曙光, 李政, 李明, 王妍卿, 张华颖, 姜亚明, 谢晓东, 曹高焱. 纤维素基水凝胶调控藜麦种子逆境胁迫下的萌发特性[J]. 中国种业, 2023(2): 106-111.
- [31] 赵俭波, 罗楠, 曹辉. PASP/PAA 互穿网络水凝胶的制备及其作为保水剂的应用[J]. 精细化工, 2020, 37(8): 1601-1607+1635.