

學術論述

## 水膠於土壤保水性及農用化學品傳輸之應用簡介

陳羿樺<sup>1</sup> 陳奕君<sup>1\*</sup>

【摘要】全球氣候變遷造成水循環系統改變，目前降雨的多寡和分佈變化影響水資源供應及利用。臺灣水源主要仰賴降雨，然而雨季期間，大部分的雨水都以地表逕流方式，沿著坡面流入溪流、河川、湖泊，而陡峭地形及偏短河川，使河水易流失，在降雨多又集中時，易造成土砂崩落、泥流成災，國土360萬公頃的面積中森林及農用地覆蓋率分別占58與29%，水資源對植物極為重要，有效利用水資源為重要議題。水膠 (Hydrogel) 為親水性聚合物組成，具三維網狀結構並能吸收大量水分，其於食品、生物材料、農業、水純化等領域具應用潛力。然而應用於土壤改質的水膠材料以聚丙烯醯胺高分子及其衍生物為主，其分解後單體有毒性，為改善上述問題，水膠研究以生質基材料為方向之一，並將其做為農用化學品傳輸系統之應用。

【關鍵詞】農業、農用化學品、水膠、土壤保水性。

Review article

## Introduction to Hydrogels for Water Retention and Delivery of Agrochemicals

Yi-Hua Chen<sup>1</sup> Yi-Chun Chen<sup>1\*</sup>

【Abstract】The global climate change causes the impact of the water cycle and the water resource management. Water resource relies on rainfalls in Taiwan. However, most of the rainwater runoff along the slope flow into streams, rivers, lakes and concentrated rainwater lead to mudflow. Rainwater run from high mountains in steep courses or lose from short rivers during rainy season. 3.6 million hectares of forest and agricultural coverage is 58 and 29% in Taiwan. Therefore, soil water retention is important property of our environment. Hydrogels are three-dimensional network of hydrophilic polymers which have the ability to imbue a large quantity of water. Hydrogels have wide potential applications in the fields of food, biomaterials, agriculture, water purification, etc. The main material of soil conditioners is polyacrylamide. However, acute toxicity of acrylamide was demonstrated. For solving the problems, the materials of water retention and delivery of agrochemicals are used bio-based hydrogels in recent progress.

【Key words】Agriculture; Agrochemicals; Hydrogels; Water retention of soil.

---

1. 國立中興大學森林學系。

Department of Forestry, National Chung Hsing University.

\* 通訊作者，40227台中市南區興大路145號。

Corresponding author. 145 Xingda Rd., South Dist., Taichung City 40227, Taiwan Email: chenyc@nchu.edu.tw.

## 一、前言

農業對全球健康、營養及經濟發展有重要貢獻，由於臺灣為亞熱帶 (Subtropical) 氣候，可種植各種植物，因此農業亦為台灣重要經濟來源之一。根據經濟部水利署統計顯示臺灣農業用水將近七成取自河川水及地面水，取自水庫及地下水者分別占13.9及17%。臺灣降雨量豐富，但降雨時間分布不均。75%年平均降雨量發生在5-10月，地形陡峭區域降雨期間需防治洪水，缺雨則需有效保護及利用水分。由於農業用水量，灌溉用水量以使用作物生長所需最低量，並使水資源於田間的蒸發、滲透及流失達最小化為目的 (Chang et al. 2001)，又為增加農作物產量，農用化學品 (Agrochemicals) 使用量明顯增加 (Zohuriaan-Mehr et al. 2010)，農用化學品定義為農業上使用於作物及食物生產上之產品，包括農藥、肥料、飼料添加物、獸藥及其它相關用途之化學成分，過度使用及不當處置使有毒物質透過淋洗 (Leaching)、降雨及灌溉流失至地下水或揮發至空氣，造成環境汙染 (Bajpai & Giri 2002)，因此積極尋找解決方法為目前農業研究方向。

水膠 (Hydrogel) 為三維網狀之親水性聚合物，具備可吸收大量水分及生物流體 (Biological fluids) 之能力，有高膨潤率、機械強度、透明性、生物可降解性和生物相容性，廣泛應用於農業、工業、生醫材料及生理衛生。(Bain et al. 2010; Tang et al. 2014)，農業上使用水膠可減少灌溉水之頻率，防止土壤侵蝕 (Erosion) 及水逕流並增加土壤曝氣 (Aeration) 及微生物活動 (El-Rehim et al. 2004)。控釋劑型 (Controlled release formulations) 用水膠使有效成分緩慢釋放於指定目標物，減少化學品對環境之危害。

市售土壤保水劑材料大部分為聚丙烯醯胺 (Polyacrylamides, PAM) 或聚丙烯酸酯 (Polyacrylates)。PAM之單體對動物具毒性，且兩者之原料為化石原料，其環境成本高、分解性低亦會造成環境汙染及健康危害。因此，目

前開發可有效保水及緩釋肥料之水膠於農業之應用為重要課題，為響應環保更以生物可分解性的生質基質高分子為研發原料。本文介紹水膠之定義與分類，並淺談現今應用農業研究和發展。

## 二、水膠之定義及分類

凝膠 (Gel) 之定義是由大量溶劑膨潤之三維網狀 (Three-dimensional) 高分子，水膠為可吸收大量水分網狀結構高分子，包含親水性官能基，如 $\text{NH}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CONH}_2$ 、 $\text{CONH}$ 及 $\text{SO}_3\text{H}$ ，纖維素基質水膠外觀及冷凍乾燥後掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 影像如圖1，顯示可保留大量水分於其結構及具有多孔洞結構。水膠依照交聯方式可分為化學水膠 (Chemical hydrogel) 及物理水膠 (Physical hydrogel)，化學水膠透過共價鍵而形成，物理水膠則藉由離子鍵、氫鍵自組裝 (Self-assembly)、凡得瓦爾力或物理纏結 (Entanglements) 結合 (Qiu & Park 2001; Klouda & Mikos 2008; Chang & Zhang 2011)。依據原料來源可分為天然水膠 (Natural hydrogel) 及合成水膠 (Synthetic hydrogel)。合成高分子為基質之水膠可藉由聚乙二醇 (Poly (ethylene glycol))

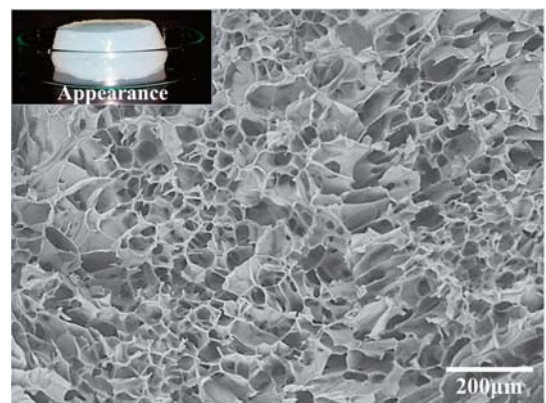


圖1 纖維素基質水膠外觀及其SEM顯微影像  
Figure 1. Appearance and SEM image of cellulose-based hydrogel

)、聚乙烯醇 (Poly (vinyl alcohol) )、聚醯胺-胺 (Poly (amido-amine) )、聚氮-異丙基丙烯醯胺 (Poly (N-isopropylacrylamide) )、聚丙烯醯胺 (Polyacrylamide) 及其共聚物交聯而成；天然高分子為基質之水膠則可使用海藻酸鹽 (Alginate)、澱粉 (Starch)、纖維素 (Cellulose)、幾丁聚醣 (Chitosan) 及其衍生物製備成。

表1為環境敏感性水膠及其應用之介紹，水膠可設計使其具備「感測」(Sensor) 性質，水膠若於環境發生物理及化學刺激時，發生可逆性 (Reversible) 體積相轉變 (Volume phase transitions) 或凝膠-溶膠 (Gel-sol) 之相轉變，

則稱為環境敏感性 (Environment sensitive) 水膠或智能 (Intelligent/smart) 水膠，其中物理刺激包含溫度、電場、溶劑組成、光、壓力、聲音及磁場；化學刺激則包括pH值、離子性和特殊分子之識別 (Qiu & Park 2001)，應用智能水膠之各種應答而控制其性質。有鑑於水膠之多樣性，因此可應用於衛生產品 (Hygienic products)、農業 (Agriculture)、藥物傳遞 (Drug delivery systems)、生物醫學 (Bio-medical)、組織工程和再生醫學 (Tissue engineering and regenerative medicines) 及傷口敷料 (Wound dressing) 等 (Ahmed 2015)。

表1. 不同環境敏感性水膠之應用

Table 1. Application of different environmental sensitive hydrogels

	Type of stimulus	Polymer	Application	Reference
physical	Temperature-sensitive hydrogels	Poly (N-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm)	Cell culture	Okano et al. 1993
	Light-sensitive hydrogels	(Bis (4-dimethylamino) phenylmethyl leucocyanide)	Drug delivery	Mamada et al. 1990
	Electro-sensitive hydrogels	(poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-co-n-butylmethacrylate) )	Drug delivery	Kwon et al. 1991
Chemical	pH-sensitive hydrogels	Alginate	Drug delivery	Liang et al. 2004
	Glucose-sensitive hydrogels	Copolymerizing allyl glucose (AG)	Drug delivery	Obaidat & Park 1997

### 三、水膠於農業之應用

聯合國防治沙漠化公約 (United Nations Convention to Combat Desertification, UNCCD) 指出全世界將近 40% 的陸地面積為旱地 (Drylands)。旱地包含乾旱 (Aird)、半乾旱 (Semi-aird) 及半濕潤 (Dry sub-humid) 地區，如中國蒙古戈壁、歐亞草原、澳洲牧場以及非洲熱帶草原。乾旱及半乾旱地區缺乏黏性土壤或有機質含量低，因此土壤保水力 (Water holding capacity, WHC) 低，低WHC土壤表層導致雨水

或灌溉水在作物根部以下排水過度，且無法有效利用水分及肥料 (Yu et al. 2012)。地球暖化使乾旱與洪水現象頻繁發生，而供應水分對植物生長為重要關鍵，此現象對農業生產及糧食安全皆帶來威脅。為提高WHC並降低水分減少、土壤侵蝕與逕流對於作物之威脅，水膠已應用於農業及園藝用介質，藉以提高WHC (Chen et al. 2016)。植株澆水時，水膠可吸附並保留水分，避免因蒸發或排水作用而快速流失水分。當土壤乾燥時，水膠藉由擴散機制將儲

存之水分持續釋放，延長土壤濕潤時間。水膠顆粒於乾燥狀態與土壤顆粒有相同之尺寸，膨潤時增加土壤孔隙率並提供植物根部之氧合作用 (Oxygenation) (Sannino et al. 2009 ; Demitri et al. 2013)。

#### (一) 合成水膠於農業之應用

聚丙烯酸酯與聚丙烯醯胺為化學交聯水膠，高分子量及帶負電荷可被水膨潤並保留大量水分，含水量大於自身重量500倍。將水膠與土壤混合後發現可降低土壤整體容積密度 (Soil bulk density) 及土壤滲透阻力 (Penetration resistance)，增加土壤聚集性、滲透性、孔隙度及保水力，水膠的應用可減少植物受到水分逆境 (Water stress)，亦可延長連續灌溉之時間點，提高植物生長速度、性狀及根重 (Yu et al. 2012)。

#### (二) 天然水膠於農業之應用

表2分別為合成及天然水膠於植物保水用，可應用於木本及草本等植物，目前農業應用保水劑之材料為聚丙烯醯胺及丙烯酸酯，聚丙烯醯胺之單體丙烯醯胺 (Acrylamide, AMD) 為一種神經毒素且可能為致癌物 (Sadeghi et al. 2016)；文獻指出丙烯酸酯不可被生物分解，丙烯酸酯對植物之影響尚未有報告，但對於動

物具低毒性，因此以丙烯酸酯水膠應用於農業或食品為受關注之議題 (Demitri et al. 2013 ; Chen et al. 2016)。由於多數的水膠之基質為石油聚合物 (Petroleum-based polymers)，不僅昂貴、分解性低又造成環境汙染 (Feng et al. 2014)，因此天然多醣 (Natural polysaccharides) 基質的水膠於農業領域之應用廣泛引起興趣，優點如成本低、生物可分解性、低密度、可回收、無健康之風險及環境友善。目前已知的天然多醣如澱粉、纖維素、幾丁聚醣、木質素、海藻酸鈉 (Alginate) 及車前子多醣 (Psyllium polysaccharide) 為環境友善性與可再生性之資源 (Bai et al. 2015)。

#### 四、天然基質材料包覆農用化學品之應用

農業社會前，全球約4萬人以狩獵採集方式為生；現代農業則養活60億人口，農業科技貢獻之效益極大。全球穀物產量相對過去40年增加一倍，主要是藉由肥料 (Fertilizer)、水分控制、農藥 (Pesticides)、新的農作品種及其他綠色革命技術增加產量，提升全球食物供給量、降低飢餓人口數、改善人類所得營養 (Tilman et al. 2002)。肥料及水分在農業為

表2. 合成及天然水膠於農業之應用

Table 2. Application of synthetic and natural hydrogels in agricultural application

Substrate	Materials	Application	Reference
Synthetic	Stockosorb K 400	<i>Pinus halepensis</i>	Hüttermann et al. 1999
	Polyacrylamide, Potassium polyacrylate	<i>Zea mays</i>	Abd El-Rehim et al. 2006
	Acrylic acid, Potassium acrylate, N-isopropyl acrylamide, Sulfopropyl methacrylate potassium salt	Water retention capacity of sandy soil	Gonçalves et al. 2016
Bio-based	Carboxymethylcellulose sodium salt	Tomatoes	Demitri et al. 2013
	Chitin	Rapeseed	Tang et al. 2014
	Cellulose acetate	Water retention of soil	Senna et al. 2015

兩大重要因素，需最佳化使用水資源及肥料養分 (Liang et al. 2007; Li et al. 2015)，活性成分 (Active ingredient) 為農藥中具有生物活性之成分，然傳統農藥缺點為活性成分立即釋放，因此產生製劑產品，即為活性成分與惰性材料混合，如傳統農藥快速將活性成分釋放，則由於光分解、水解及微生物分解等反應流失，田間因水分的揮發、蒸發、淋洗而流失，導致田地農藥濃度快速降低，且低於最低有效殺微生物或昆蟲濃度，為維持濃度則需要增加農藥施用次數，因此造成環境及健康問題，目前對食物之需求日益增加，因此農藥使用量明顯增加，過量的農藥可能導致作物具有毒性，農用化學品會隨水分向下移動至地下，農藥和肥料對地表水及地下水的影響為重要議題。發展生物可分解性之新型活性物質劑型，使用控制釋放技術使活性成分增加使用時間 (Campos et al. 2015)，緩釋劑型 (Slow release formulations) 為農藥或其他生物活性劑與高分子基質摻合之劑型，為傳統劑型最佳替代品之一，使活性成分緩慢且穩定之速率釋放，進而減少流失，維持其生物作用及有效濃度將農藥，使環境危害之影響降低 (Campos et al. 2015)。

多醣類 (Polysaccharides) 可做為農用化學品傳輸系統之生物高分子，其由糖苷鍵 (Glycosidic) 連接之單醣 (Monosaccharide) 組成高分子，多醣類廣泛存在自然界生物中，包含藻類 (海藻酸鹽)、植物 (纖維素、果膠 (Pectin)、環糊精 (Cyclodextrin) 和澱粉)、微生物 (葡聚醣 (Dextran)) 及動物 (幾丁聚糖)，結構可為線性 (如幾丁聚糖) 或環狀 (環糊精)，且於電荷方面可為中性、正電及負電性，多醣類的優點為成本低及獲得容易，有利於大規模生產。水膠為網狀聚合物，可吸收大量水分並保水，前述有機化合物合成之水膠成分會造成環境與健康問題，因此發展天然多醣 (Natural polysaccharides) 基質水膠於農業領域之研究 (Bai et al. 2015)，高分子、載體系統及生物有效成分於農業應用概述，目前

已使用海藻酸鈉、澱粉、纖維素及幾丁聚醣等天然材料為基質，包覆肥料 (Fertilizer)、殺蟲劑 (Insecticide)、殺菌劑 (Fungicide)、生物性農藥 (Biopesticide)、激素 (Hormones) 及營養 (Nutrient) 等生物有效成分 (Campos et al. 2015)。

## 五、結論

世界各地經濟發展皆仰賴農業與林業做為基礎，然而全球農地和森林受氣候變遷及人為因素導致農作物及森林水資源短缺，可能造成土地永久無法使用。近年來隨著環保意識增加，天然且可被生物分解之生質材料倍受注目，因此已有許多生質材料製備之水膠於農藝和園藝應用，目前生質基水膠亦研究應用於森林林地，本文介紹期望有助於水膠研究領域未來發展。

## 致謝

本研究承蒙國立中興大學實驗林研究計畫 (1061011A-8) 和科技部計畫 (105-2313-B-005-006-) 補助，特此申謝。

## 六、引用文獻

- Abd El-Rehim HA, Hegazy ESA, Abd El-Mohdy HL (2006) Effect of various environmental conditions on the swelling property of PAAm/PAAcK superabsorbent hydrogel prepared by ionizing radiation. *Journal of Applied Polymer Science* 101(6): 3955-3962.
- Ahmed EM (2015) Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research* 6(2): 105-121.
- Bai C, Zhang S, Huang L, Wang H, Wang W, Ye Q (2015) Starch-based hydrogel loading with carbendazim for controlled-release and water absorption. *Carbohydr Polym* 125: 376-383.
- Bain MK, Bhowmik M, Maity D, Bera NK, Ghosh S, Chattopadhyay D (2010) Control of

- thermo reversible gelation of methylcellulose using polyethylene glycol and sodium chloride for sustained delivery of ophthalmic drug. *Journal of Applied Polymer Science* 118(2): 631-637.
- Bajpai, A. K., & Giri, A. (2002). Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals. *Reactive and Functional Polymers*, 53(2): 125-141.
- Campos EVR, de Oliveira JL, Fraceto LF, Singh B (2014) Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. *Agronomy for Sustainable Development* 35(1): 47-66.
- Chang C, Zhang L (2011) Cellulose-based hydrogels: present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers* 84(1): 40-53.
- Chang YC, Kan CE, Lin GF, Chiu CL, Lee YC (2001) Potential benefits of increased application of water to paddy fields in Taiwan. *Hydrological Processes* 15(8): 1515-1524.
- Chen X, Mao X, Lu Q, Liao Z, He Z (2016) Characteristics and mechanisms of acrylate polymer damage to maize seedlings. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 129: 228-234.
- Demitri C, Scalera F, Madaghiele M, Sannino A, Maffezzoli A (2013) Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. *International Journal of Polymer Science* 2013: 1-6.
- El-Rehim HAA, Hegazy ESA, El-Mohdy HLA (2004) Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance. *Journal of Applied Polymer Science* 93(3): 1360-1371.
- Feng E, Ma G, Wu Y, Wang H, Lei Z (2014) Preparation and properties of organic-inorganic composite superabsorbent based on xanthan gum and loess. *Carbohydrate Polymers* 111: 463-468.
- Goncalves AAL, Fonseca AC, Fabela IGP, Coelho JFJ, Serra AC (2016) Synthesis and characterization of high performance superabsorbent hydrogels using bis [2-(methacryloyloxy) ethyl] phosphate as crosslinker. *Express Polymer Letters* 10(3): 248-258.
- Hüttermann A, Zommodi M, Reise K (1999) Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought. *Soil and Tillage Research* 50(3): 295-304.
- Klouda L, Mikos AG (2008) Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. *Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 68(1): 34-45.
- Kwon IC, Bae YH, Okano T, Kim SW (1991) Drug release from electric current sensitive polymers. *Journal of Controlled Release* 17(2): 149-156.
- Li X, Li Q, Su Y, Yue Q, Gao B, Su Y (2015) A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 55: 170-179.
- Liang HF, Hong MH, Ho RM, Chung CK, Lin YH, Chen CH, Sung HW (2004) Novel method using a temperature-sensitive polymer (methylcellulose) to thermally gel aqueous alginate as a pH-Sensitive hydrogel. *Biomacromolecules* 5(5): 1917-1925.
- Liang R, Liu M, Wu L (2007) Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *Reactive and Functional*

- Polymers 67(9): 769-779.
- Mamada A, Tanaka T, Kungwatchakun D, Irie M (1990) Photoinduced phase transition of gels. *Macromolecules* 23(5): 1517-1519.
- Obaidat AA, Park K (1997) Characterization of protein release through glucose-sensitive hydrogel membranes. *Biomaterials* 18(11): 801-806.
- Okano T, Yamada N, Sakai H, Sakurai Y (1993) A novel recovery system for cultured cells using plasma-treated polystyrene dishes grafted with poly (N-isopropylacrylamide). *Journal of Biomedical Materials Research* 27(10): 1243-1251.
- Qiu Y, Park K (2001) Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 53(3): 321-339.
- Sadeghi SH, Hazbavi Z, Younesi H, Bahramifar N (2016) Trade-off between runoff and sediments from treated erosion plots and polyacrylamide and acrylamide residues. *Catena* 142: 213-220.
- Sannino A, Demitri C, Madaghiele M (2009) Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications. *Materials* 2(2): 353-373.
- Senna AM, Braga do Carmo J, Santana da Silva JM, Botaro VR (2015) Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2): 996-1002.
- Tang H, Zhang L, Hu L, Zhang L (2014) Application of Chitin Hydrogels for Seed Germination, Seedling Growth of Rapeseed. *Journal of Plant Growth Regulation* 33(2): 195-201.
- Tilman D, Cassman KG, Matson PA, Naylor R, Polasky S (2002) Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature* 418(6898): 671-677.
- Yu J, Shi JG, Dang PF, Mamedov AI, Shainberg I, Levy GJ (2012) Soil and polymer properties affecting water retention by superabsorbent polymers under drying conditions. *Soil Science Society of America Journal* 76(5): 1758-1767.
- Zohuriaan-Mehr MJ, Omidian H, Doroudiani S, Kabiri K (2010) Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. *Journal of Materials Science* 45(21): 5711-5735.

