

控释肥料的研制及其进展

杜昌文 周健民

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 简要阐述了控释肥料(CRF)研究的起因及其作用;重点阐述了控释肥料的种类及实现控释的可能机制。控释肥料主要分为3种:高分子有机氮化合物,包囊肥料(包膜和包裹型肥料)和载体肥料。其中高分子有机氮化合物及包膜肥料的研究较为多见,载体肥料(胶粘肥料)的研究则较少。本文还提出纳米材料在载体肥料中应用的可能性。文中列出了控释肥料在世界范围内的主要产品,收集了近200种有控释作用的材料(主要为有机材料),并对其进行分类,为控释肥料的研究提供参考。此外,就控释材料的选择、控释肥料的效益(质量)评价作了一些探讨,提出了控释肥料的研究方法及今后控释肥料研究的发展方向。

关键词 控释肥料; 控释材料; 控释机制; 养分利用率; 效益评价

近40年来,世界化肥施用量增加了15倍,而粮食产量仅增加了3~4倍。从80年代到现在的近20年时间,是我国化肥施用量增加最快的时期,但粮食产量并没有相应的增长。这就意味着施用肥料的利用率越来越低。目前我国化肥的当季利用率中,氮约为30~35%,磷约为10~25%,钾为35~50%,远低于世界发达国家水平^[1]。导致肥料利用率低的一个很重要原因是肥料的淋溶损失,尤其是氮肥和钾肥。肥料的大量淋失不但造成了直接的巨大经济损失(保守估计,如果使我国肥料利用率提高10个百分点,以我国现有的化肥消费水平计算,每年可节约化学成本100亿元以上),而且对环境和可持续发展带来了越来越大的影响,并由此对人类的健康构成了严重的威胁,从而引起了世界各国的高度重视^[2]。利用不同的技术方法来提高肥料利用率是研究如何阻止或减少养分淋失问题中的核心,而控释肥料(Controlled Release Fertilizers, 简称CRF)又是解决这一核心问题的重要手段。理想中的控释肥料是指能够根据作物生长的需要而将养分逐渐释放出来的新型肥料。从严格的意义上讲,控释肥料和缓释肥料(Slow Release Fertilizers, 简称SRFs)是有区别的^[3],缓释肥料只能延缓肥料的释放速度,达不到完全控释的目的,现在所谓的控缓释肥料包括了控释肥料和缓释肥料。

美国、日本、加拿大、德国、以色列、印度、埃及等对肥料的控释都作了较多的研究,各具特色,并形成了各自的产品^[4,5]。早在1974年,中国科学院南京土壤研究所就开始了包膜缓释肥料的研究,自此,控释肥料开始在我国的一些高等院校及科研院所开展起来,并形成了相应的产品^[4]。尽管控释肥料具有潜在的经济及社会效益,然而,现有的控释肥料在控释的机理,控释的条件,释放周期和控释材料等方面还存在不少问题^[2,6,7],因此,价格居高不下,对环境存在着负效应,很难现在在大田的推广应用,大多数控释肥料多用于草坪和花卉等园艺作物。正因为如此,许多科技工作者正在对控释材料和控释机理开展更深入的研究工作。

1 实现养分控施的方法

控释的观点始于药物,并取得了卓有成效的进步^[10-13]。农业化学家们将其研究方法用于肥料的释放,并展示了巨大的应用前景。总体来说,养分的控释有3种方法,一是用有机氮化合物,二是包囊法,三是载体法。每一种方法中都有很多种实现机制。

1.1 有机氮化合物(Organic nitrogen compound)

尿素与醛类的缩合(尤其是与甲醛)是缓释肥常用的制备方法。脲甲醛(UF)是最常见的作为缓释氮肥的有机氮化合物,目前仍是世界范围内控释和缓释肥占比例最大的一类。脲甲醛是在控制 pH 值、温度、尿素和甲醛的比例和反应时间的条件下通过甲醛和过量的尿素反应而制备的,产品是由分子量不等的二聚体和低聚体组成的混合物,含氮量一般为 37~40%,链越长,氮的释放就越慢。此外还有几种由尿素和醛类反应制备的氮化合物,如异丁叉二脲(IBDU)是世界范围内生产量仅次于脲甲醛的一种有机氮化合物,含氮量 31%,大多数可以溶于水,氮释放率主要是由于化学分解作用引起的,因此取决于肥料颗粒的大小和土壤水分含量;丁烯酰环脲(CDU)是在酸催化下,尿素与乙醛的反应产物,是一个环状结构的产品,约含氮 30%^[7],在水解和生物降解作用下释放氮,释放率也受产品颗粒大小、土壤温度、水分和 pH 值的影响。

有机氮化合物只限于作为缓释氮肥,且其缓释速度受很多因素的影响,难以控制,因此有必要开发能控制养分释放速度的控释肥料。

1.2 包囊法(Encapsulated method)

包囊法是指用某种物质将养分包起来,再通过这种包囊物质的某种特性将养分释放出来的方法^[2,3,14]。这种肥料又包括包裹型肥料和包膜型肥料。

1.2.1 包裹型肥料 依靠渗透性涂层,水分可从包裹层中断开的裂隙或微孔中进入,溶解包裹在核心的肥料,并使之从孔中释放出来。中国科学院南京土壤研究所 70~80 年代研究成功了由钙镁磷肥包裹碳酸氢铵或尿素的包裹肥料。郑州工学院磷肥与复肥研究所也开发出了 3 种类型的包裹型复合肥,以钙镁磷肥为包裹层的第 1 类产品,以部分酸化磷矿为包裹层的第 2 类产品及以二价金属磷酸铵钾盐为包裹层的第 3 类产品^[3]。美国以硫磺包裹的硫衣尿素(SCU)仍在美国控释肥料中占主导地位。

包裹型肥料的包囊物质多为低分子有机或无机化合物,可溶性养分的释出速率取决于该种肥料的性质及平均粒度、包裹层材料的理化性质及其厚度、比表面积、制造工艺、水分、温度、土壤等条件^[15]。因此,尽管这种肥料价格相对较低,但由于影响因素太多,难以达到满意的控释效果。

1.2.2 包膜法 依靠渗透性涂层,通过摩擦,化学或生物作用打开这种涂层后释放可溶性肥料。根据包膜粒径的大小可将包膜方法分为宏包膜和微包膜。

a 宏包膜

宏包膜是指通过包膜物质包裹肥料,并形成毫米级的颗粒。美国 TVA(美国国家肥料发展中心)在 1961~1981 年间首先开发了涂硫尿素(SCU),日本也研制出了一种,其释放速率只受温度控制的包膜肥料^[4]。此外还有许多有机物包膜而成的肥料,如醇酸类树脂包膜肥料、聚胺脂类树脂包膜肥料、热固性树脂包膜肥料、天然多糖及其衍生物包膜肥料等^[7,8]。影响这类肥料释放的因素还是较多,一方面,在不同的土壤环境下,肥料的释放

模式可能会发生显著的变化,因此有可能达不到预期的目的。另外一方面,这类肥料的粒径一般较大,大的可达2 mm以上,而一般施于土壤的这类肥料难以混合均匀,利用难度大。同时这些包膜成本较高,难以降解,容易带环境的负效应,因此限制了它们的推陈出新广应用。

b 微包膜

微包膜是指通过包膜物质包裹肥料,并形成微米级的颗粒。它是利用合成的或天然的高分子材料将固体肥料包裹成1~5000 μm大小的微囊^[16]。这种包膜技术是近些年来在药剂学领域得到发展和应用的一种新技术,其在肥料学领域的应用将具有广阔的前景,值得开展进一步的研究。相对于宏包膜,微包膜技术在控释机理上是较明确的,主要是通过膜的渗透和降解来达到缓释目的,因此在控释效果上可能优于宏包膜,不失为今后包膜肥料发展的一个方向。另外必须指出的是,宏包膜和微包膜只是一个相对的概念,没有绝对的界线。

1.3 载体法(Carrier method)

载体法是指利用适宜的高分子材料为载体包裹或吸收肥料养分而形成的供肥体系,这实际上是利用分子骨架包膜的控释肥料。目前开展以无机物沸石为载体的控释肥料,特别是沸石-尿素控释肥不少人在研制,看起来似乎有较大的应用前景^[17,18],实际上,沸石绝对的肥料负载量不大以及沸石大量的施用对土壤质地造成的影响使得这种肥料应用前景并不乐观。

近些年来,利用高分子有机物载体开展了相应的控释肥料的研究,并取得了较好的进展^[19~22],胶粘肥料(Gel Fertilizer)就是其中的一种^[23],具体方法如下^[24]:(1)配制聚合物系统,该聚合物系统应与肥料配方相配伍,聚合物必须是可溶的并能产生粘性,一般为多糖化合物,制成粉末。(2)配制氮磷钾液体肥料,液体肥料的浓度及性质因地制宜而定。(3)将聚合物粉末倒入盛有液体肥料的大槽内,搅拌5~10min,直至达粘性蜂窝状,聚合物粉末用量占混合物总体积的1%。以上是一个非常粗糙的制作步骤,实际上可能要复杂一些,但最关键的问题是如何选择或合成这种聚合物系统。首先这些聚合物必须有粘性,其次是必须有相当的网状结构,并能通过一定的物理的或化学的机制控制养分的释放。理想中的聚合物应具有较好的吸湿性,亲水性以及滞留养分的能力。考虑到该肥料的适用性,该材料还必须廉价易得。除胶粘肥料外,还可设想将养分分子放入某些难溶于水且具有很大分子内空间的网络型高分子化合物(如某些共混改性或化学改性的橡胶)^[25],利用载体疏水性,空间位阻或化学降解的速度来控制养分的释放,这也是载体肥料发展的一个方向。其关键问题是如何让养分分子进入到这些高分子的网络空间。当然这种高分子聚合物必须是能降解的,也就是说必须是对环境友好的。

近年来,纳米技术开辟了一个非宏观和非微观层次上研究物质结构和特性的新领域。其基本内涵是在纳米尺度(0.1~100nm)范围内认识和改造结晶形态和结构,通过特异技术直接操作和安排原子和分子而创造新的物质。随着材料粒径的减小,比表面积增大,表面的原子数增多,使表面能力与体积能力之比增加,从而使纳米材料显现出许多独特的性质,具有十分广阔的应用前景。纳米材料已开始应用于控释肥料,长效碳酸氢铵是在普通碳酸氢铵的生产过程中,添加少量的DCD(一种纳米材料),而形成共结晶体的改性碳酸氢铵,达到长效的功能^[26]。这只是一个初步的研究,通过不同的研究方法和配方设计,纳米材料

有可能给载体肥料的研究带来一次技术革命。

2 控释材料的种类

目前笔者查到的能起控释作用的材料近 200 种, 哪些材料适合用于制作控释肥料则需要深入的研究, 本文分为缓释材料, 包囊材料和载体材料 3 类。

2.1 缓释材料

缓释材料多为高分子化合物, 根据其在缓释肥料中的作用可把它们分为 3 类^[16]:

a 阻滞剂(Retardants) 是疏水性强的脂肪、蜡类高分子材料。肥料在这类熔融材料中混悬或混溶冷却, 被脂溶性材料包裹。

b 骨架材料(Matrix Materials) 这种高分子材料具有较大的分子内空间, 如海藻酸钠, 聚乳酸等, 以这种高分子材料为载体, 可制成载肥体系。

c 增粘剂 增粘剂是一类水溶性高分子材料, 如聚乙二醇等, 通过减小养分扩散作用来控制养分的释放。

2.2 包囊材料

包囊材料按来源可分成 3 类:

a 天然高分子材料 这类材料具有囊材要求的多种基本特性, 无毒、稳定、成膜性好、价廉易得, 如阿拉伯胶、明胶、海藻酸钠等。

b 半合成高分子材料 此类材料以纤维素的衍生物为主, 粘度大、成膜性良好、易水解, 如羟甲基纤维素钠、乙基纤维素等。

c 合成高分子材料 此类囊材化学稳定性高、成膜性能优良, 特别是生物可降解材料作为囊材更受到关注。但其在实用性方面还需作进一步研究。

按溶解性能也可分成 2 类:

a 水溶性囊材 包括天然的胶类、纤维素衍生物的盐、亲水性聚合物等, 如明胶、聚乙二醇等。

b 非水溶性材料 包括水不溶性高分子、纤维素的衍生物、类脂类、蜡类。如醋酸纤维素、硬脂酸等。

2.3 载体材料

载体材料按来源分:

a 天然载体材料, 如明胶、淀粉。

b 合成高分子载体材料, 如聚酰胺、聚乳酸等。

按溶解性能分:

a 水溶性载体材料, 如甲壳糖、明胶等。

b 水不溶性载体材料, 如丁苯橡胶、聚酰胺等。

2.4 控释材料的选择

控释肥料的研究在于提高肥料资源的效益, 并减小化学肥料对环境的威胁, 因此在选择控释材料时应着重考虑 3 个方面的因素:

a 价格问题 目前妨碍控释肥料在农业上广泛应用是肥料的价格问题, 这是控释肥料过高的成本使然。因此, 在选择控释材料时, 首先应考虑的是这种材料的成本。必须尽量选用价廉易得的材料, 以适合当时的社会及经济条件。

b 环境问题 控释肥料的目的之一是为了减轻化肥的损失对环境造成的压力,如果控释材料本身又对环境构成二次污染,这实际上是违背了控释肥料的研究初衷。因此应选用对环境没有影响或影响小的材料。

c 控释效果 控释肥料必须有一定的控释效果,理想的控释效果是控释肥料中养分的释放和作物的需求量相一致或基本相一致,兼顾肥料效益和作物的经济效益。

控释材料的选择是控释肥料研制的关键,必须建立在实验基础上,它包括选材,加工改性,合成及效益评价等,因此一种满意的控释肥料的研制需要相当长时间的摸索过程。

3 控释肥料的效益评价

一种给定的控释肥料只有达到一定的社会 and 经济效益方可应用。目前,对控释肥料还没有统一的评价标准,不同地区在评价方法上可能存在比较大的差异,但最根本的评价原则应是一致的。

3.1 经济效益评价

经济效益的评价主要是对控释肥料成本及其控释效果的评价。对肥料成本评价是比较容易的,它主要取决于控释材料的成本。而对控释效果的评价则有一定的难度。我国已有一些测定办法^[27, 28],但还不够成熟。国外对此做了不少工作^[29~33],欧洲标准委员会对评判缓释肥料作了如下说明:若肥料中的养分在25℃下能满足下列3个条件,则该肥料可称为缓释肥料:a. 24h 释放不>15%;b. 28d 释放不超过75%;c. 在规定的时间内,至少有75%被释放。另外,通常以控释肥料在水中的溶出速率来表征控释效果。如测定肥料在一定温度和一定时间内的溶出速率,可根据时间的长短分为初期溶出率和微分溶出率,显然这只是考虑了控释效果本身,而忽视了其与作物的关系,评价结果可能偏颇。亦可以用土壤作介质来测定控释肥料的控释效果,但这种测试变异性很大,因为不同的土壤环境对控释肥料的控释因素的影响可能存在着很大差异,因此这种测试结果作横向比较是不适合的,但不失为某一具体控释肥料控释效果的直接的检验方法。

当然,控释肥料经济效益的评价还包括该肥料的加工工艺、包装、运输、贮藏等,相对来说这些因素是较次要的,本文不作分析。总的来说,对控释肥料经济效益的评价还十分不明确,还有待于建立一个完善的评价标准,笔者认为,除了考虑控释效果外,这个标准还应考虑控释肥料的控释周期及控释肥料的控释周期同作物的需肥周期的关系。

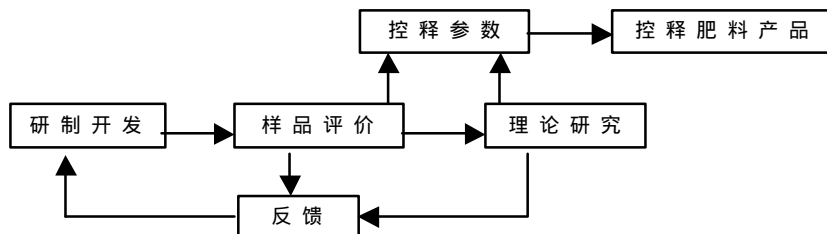
3.2 社会效益评价

社会效益的评价主要是控释肥料的环境评价。比如控释肥料对水质的影响,对作物品质的影响,乃至对人体健康的影响^[31]。这种影响包括肥料控释所带来的正面影响,也可能包括控释材料带来的负面影响。目前对这些影响都有相应的卫生标准来评价,但缺乏一个系统的二级标准将这些标准组合起来。评价系统的建立将有利于指导和规范控释肥料的研制,生产和应用。

4 我国控释肥料研制及展望

总体来说,我国控释肥料的研究还处于起步阶段,将会有很长的路要走。因此,总的研究思路应为:利用有起控释作用的材料,通过一定的方法和配方设计,研制出样品,然后通过样品进行评价,如结果满意的话,再开展详细具体的控释机制的研究,得出控释

参数，从而指导控释肥料产品的生产。评价分析和理论分析的结果可以反馈给研制开发部门，逐步积累理论上的依据。整个开发过程是一个相互作用的体系，如图所示。



以纯合成的高分子材料作为控释材料因其高昂的成本而在应用中受到限制，天然或半天然的高分子有机物在今后的控释材料中将会占主导地位，更进一步的研究需要一定的创新性思维，着眼于新技术，新概念和新理论的应用，并开展多学科交叉与合作。随着人们对控释肥料认识的不断深入，控释肥料的研究也会不断深入，为国民经济持续稳定的发展做出更大贡献。

参 考 文 献

- 1 中国化工信息中心. 我国化肥历年生产量, 进口量, 施用量. 化肥市场周报, 1997年10月15日, 第40期
- 2 A. Shaviv & R.L. Mikkelsen. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation—A review. *Fertilizer research*. 1993, 35: 1~2.
- 3 许秀成, 李的萍, 王好斌. 包裹型肥料/控施肥料的专题报告—第一报: 概念的区分及评判标准. *磷肥与复肥*. 2000, 15(3): 1~12.
- 4 许秀成, 李的萍, 王好斌. 包裹型肥料/控释肥料的专题报告—第三报: 包膜(包裹)型控释肥料各国研究进展. *磷肥与复肥*. 2000, 15(3): 1~12.
- 5 P. tangboriboonrat and C. Sirichaiwat. Urea fertilizer encapsulation using natural rubber latex. *Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications*. 1996, 25(7): 340~346.
- 6 F. M. Helaly. Minimization of Water Pollution and environmental problems via controlled release styrene butadiene rubber formulations containing ammonium nitrate. *Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications*. 1993, 19(2): 111~115.
- 7 张民. 控施和缓释肥研究现状与进展. 见: 冯峰, 张福锁等主编, *植物营养研究—进展与展望*. 北京, 中国农业大学出版社, 2000, 177~179.
- 8 Varghese Siby, Kuriakose Baby, Joseph Reethamma. Preparation and evaluation of natural rubber coated prilled urea. *Indian Journal of Natural Rubber Research*. 10(1~2). 1997. 39~42.
- 9 何绪生, 李素霞, 李旭辉, 吕殿青. 控释肥料的研究进展. *植物营养与肥料学报*, 1998, 4(2): 97~106.
- 10 陈义镛主编. *功能高分子*. 上海科学技术出版社, 1988, 587~610.
- 11 马建标主编. *功能高分子材料*. 北京, 化学工业出版社, 2000, 320~350.
- 12 李振华, 皮洪琼, 何炳林. 盐酸维拉帕药物树脂复合物的制备及体外释药动力学. *应用化学*, 2000, 17(1): 1~5.

- 13 全大萍, 袁润章, 卢泽俭, 廖凯荣, 王海华. 高分子量聚 DL-丙交酯的合成用其热降解. 应用化学, 2000, 17 (3): 268~271.
- 14 Zhang Mi., Nyborg, M., and Ryan, J. T. Determining permeability of coatings of polymer-coated urea sulfur/plastic coated fertilizers. Fertilizer Research. 1994, 38 (1): 47~51.
- 15 Kochba M.Gambash S and Avnimelech Y. Studies on slow release fertilizers: I effect of temperature, soil moisture and water vapour pressure. Soil Science. 1990, 149: 339~343
- 16 罗明生, 高云惠主编. 药剂辅料大全. 成都: 四川科学技术出版社. 1993, 131~132.
- 17 傅乐峰, 王仰东, 黄震, 董家录, 须沁华. 新型洗涤剂用沸石 MAP 的合成及其性能表征. 无机化学学报. 2000, 16 (3): 421~426.
- 18 卫伟, 段连运, 谢有畅. 尿素在斜发沸石上的自发单层分散. 物理化学学报. 16 (5): 472~475.
- 19 龙明节, 张宏伟, 谢芳, 曾繁森. 高聚物土壤结构改良剂的研究—II 高聚物对土壤肥料的影响. 土壤肥料, 2000 (5): 13~18.
- 20 刘义新, 李忻, 丁荔萍. 聚乙烯醇对土壤钾的吸附及抗淋溶效果的研究. 土壤通报, 1996, 27 (6): 283~281.
- 21 何腾兵, 杨开琼等. VAMA 对土壤保肥供肥性能的研究. 土壤通报, 1997, 28 (6): 257~260.
- 22 Mikkelsen R L. Using hydrophilic polymers to control nutrient release. Fertilizer research. 1994, 38: 53~60.
- 23 Shavit U., Shaviv, A. and Zalazvsky, D.. Solute diffusion coefficient in the internal medium of a new gel based controlled release fertilizer. J. of controlled release, 1995, 37: 21~32.
- 24 陆建明, 周莺. 国内外新型肥料的研究. 化肥工业. 1991(3): 8~11.
- 25 Lu SM and Lee SF. Slow release of urea through latex film. J. of controlled release, 1992, 18:171~180.
- 26 张志明, 冯元琦著. 新型氮肥—长效碳酸氢铵. 北京, 化学工业出版社, 2000, 40~67.
- 27 熊又升, 陈明亮, 熊桂云等. 包膜控释肥料养分释放速率测定方法的研究. 华中农业大学学报, 2000, 19 (5): 442~445.
- 28 段平. 缓效营养包硫尿素氮溶出速成率的实验研究. 磷肥与复肥, 2000, 15 (2): 21~22.
- 29 Savant N K, Clemmons J R, James A F. A technique for predicting urea release from coated urea in wetland soil. Comm. Soil Sci. Plant Anal, 1982, 13: 793~802.
- 30 Holcomb E J. A technique for determining potassium release from a slow release fertilizer. Comm. Soil Plant Anal, 1981, 12: 271~277.
- 31 Sharon G H. Studies on slow release fertilizers: II A method for evaluation of nutrient release rate from slow releasing fertilizers. Soil Sci., 1990, 150: 446~450.
- 32 Oertli, J J. Controlled-release fertilizers. Fertilizer research. 1980, 1: 103~123.
- 33 Shaviv A. and Mikkelsen, R L. Slow release fertilizers for a safer environment maintaining high agronomic use efficiency. Fertilizer research, 1993, 35: 1~12.