

# 载体缓控释尿素研制初探

杜昌文 周健民 王火焰 陈小琴 李寿田

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

**摘要** 本文提出载体缓控释肥料的概念,研制这种肥料的关键在于寻找或合成适当的功能高分子。以天然多糖 A 和尿素研究了载体缓控释体系。结果表明,天然多糖 A 与尿素有很好的相溶性,共混后加入少量交联剂对尿素起到了十分明显的缓控释作用。红外分析和 X-衍射分析表明,天然多糖 A 和尿素之间发生了相互作用,这种作用主要表现为氢键的相互作用力,而这种氢键相互作用使得天然多糖 A 和尿素形成了  $\alpha$ -螺旋或高分子网络结构的载体体系。

**关键词** 载体;缓控释肥料;尿素;多糖

**中图分类号** TQ440.2

目前,我国尿素年消费量达 2000 多万 t,为我国农业生产作出了巨大的贡献。但大量尿素的施用又给环境带来了众多的污染,如影响人体健康和水体富营养化。为此“十五”环保计划涉及到了肥料行业的诸多环保课题,无论是对改善我国环境质量,还是持续健康发展化工都是十分重要的。进入 21 世纪,农业结构的调整要求化肥的总量要压缩;环境友好缓释、控释肥料要增加<sup>[1,2]</sup>。

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。目前商品化的缓控释肥料主要是各种包膜肥料,然而因为成本和环境等因素,这种肥料在我国 N 肥消费中所占的份额几乎为零。开发出对环境友好的新型肥料既是肥料创新也是农业持续发展的要求。近年来,国外正在研究一种新型的控释肥料---载体肥料 (Matrix-based fertilizer, 笔者译作 Carrier fertilizer),利用某些功能材料与肥料养分混合,以降低肥料的溶出率,从而达到缓控释的目的。已有些材料被用于这种研究,如凝胶、橡胶以及热塑性多聚物等,但研究还处于起步阶段<sup>[3-6]</sup>,因此这种肥料的应用还仅限于家庭的庭院。本文试图利用天然的高分子的分子骨架,通过共价键、氢键作用力及分子骨架的物理阻滞力(空间位阻)来达到肥料的缓控释目的,本文通过对材料的筛选<sup>[7]</sup>,选用了天然多糖 A 开展了初步研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

尿素(分析纯),天然多糖 A(食用),石英砂(分析纯),电动搅拌器,蕙氏粘度计,手动冲压机,恒流泵,自动部分收集器,FT-IR 红外分析仪(Nicolet),X-衍射分析仪(岛津)。

### 1.2 研究方法

称取 1g 天然多糖 A 于 50ml 沸水中,加入 10g 尿素,于电动搅器下搅拌 30min,加入 0.05g 交联剂,充分混匀,然后置烘箱中 50℃ 烘干至恒重,同时用尿素做对照。将烘干样品用研钵磨成粉状,称取 0.0560g 用冲压机压成柱状颗粒(柱直径 2mm,柱高 6mm),另称取 0.0500g 尿素造出同样粒径的颗粒。为了便于检测肥料样品的缓控释性能,采用柱淋洗法,玻璃柱的长度为 200mm,内径为 15mm,下为陶瓷滤网。测定时,先放入 3g 石英砂,再放入肥料颗粒,然后再放入 2g 石英砂,用蒸馏水淋洗,恒流泵恒流,流速为 2 ml/min,淋洗液用自动部分收集器收集,每分钟收集 1 管,每样收集 25 管,用脲酶-靛酚蓝法测定收集液中尿素的浓度<sup>[8]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 粘度的测定

称 0.5g 天然多糖 A 于 200ml 水中,以蒸馏水为对照,用蕙氏粘度计测定粘度(每 200ml 溶液流完

所需的时间 (s), 重复 3 次。室温下蒸馏水的粘度为  $25.02\text{S} \pm 0.24\text{S}$ , 天然多糖溶液的粘度为  $26.90\text{S} \pm 0.45\text{S}$ 。该结果表明, 天然多糖溶液的粘度明显高于蒸馏水, 加入交联剂后粘度大大增加 (因粘度太大, 蒺氏粘度计难以测定); 此外, 该多糖为一种长链大分子, 在溶液中带负电荷, 具有一定的化学阻滞力和物理阻碍滞力, 有可能用于控释肥料的载体材料。

## 2.2 控释效果的检测

关于控释肥料效果的检测, 目前还没有统一的标准, 因为不同的作物、不同的土壤以及不同的气候条件对肥料的控释要求不一样, 很难有统一标准。针对载体肥料, 本文采取直接淋洗、分部收集的办法 (图 1)。

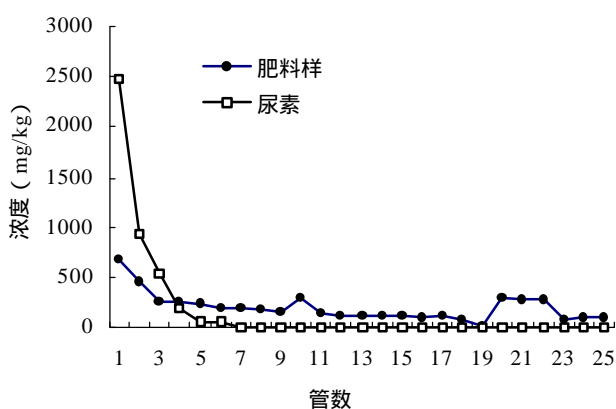


图 1 尿素和载体尿素的淋溶曲线

Fig. 1 Release curves of urea from fertilizer of urea and carrier urea

通过淋洗试验, 可以得到养分释放的淋洗曲线, 如图 1 所示。该图表明, 尿素很快就淋溶下来, 第 1 管淋洗液中 N 素度高达近  $2500\text{mg/kg}$ , 随后很快降至 0, 而肥料样品的第 1 管浓度约为  $600\text{mg/kg}$ , 相对尿素的淋洗而言, 随后浓度的下降明显缓慢得多。

## 2.3 结构分析

### 2.3.1 红外分析

图 2 为天然多糖 A、尿素和载体尿素的红外图谱。天然多糖 A 在  $3420$  波数处有一个明显的特征峰, 该峰是由 O-H 键或 N-H 键的伸缩振动形成的。 $2900$  波数处的峰则是 C-H 键伸缩所致, 此外, 天然多糖 A 从波数  $600\sim 1751$  存在很多指纹峰, 它们来源于 C-H 键的弯曲振动、C-C 键或 C-O 键骨架振动, 以及 C=C 键的伸缩振动等。尿素的红外图谱最明显的特征是在波数  $3300\sim 3500$  处的双峰, 这是 N-H 伸缩振动所致, 余下各峰则分别是 C-H 键伸缩振动或 C-H 键弯曲振动所致。载体尿素的红外图谱类似于尿素, 但 N-H 键和 C-H 键伸缩

振动明显减弱, 特别是 C-H 键的伸缩振动, 此外, 天然多糖的特征峰也没有出现, 这表明尿素和天然多糖之间产生了较强的 H 键, 限制了 C-H 键及 N-H 键的伸缩振动, 从而使其强度减弱。

### 2.3.2 X-衍射分析

图 3 是天然多糖 A、尿素及载体尿素的 X-衍射图。天然多糖的结晶度很低, 晶态与非晶态“两相”差别明显, 但基本处于一种无定形的形态, 只有 2 个较明显的弱衍射峰; 尿素的衍射峰尖锐, 基线缓平, 表明尿素的结晶程度好, 远高于天然多糖 A, 尿素有一个十分明显的强衍射峰, 同时还有 3 个小的衍射峰。尿素的衍射峰均出现在载体尿素中, 但衍射强度均明显减弱, 表明其结晶度明显高于天然多糖 A, 同时也明显低于尿素。此外, 载体尿素中出现了 3 个既不同于尿素也不同于天然多糖 A 的新的弱衍射峰。这同样表明天然多糖 A 和尿素之间产生了相互作用。

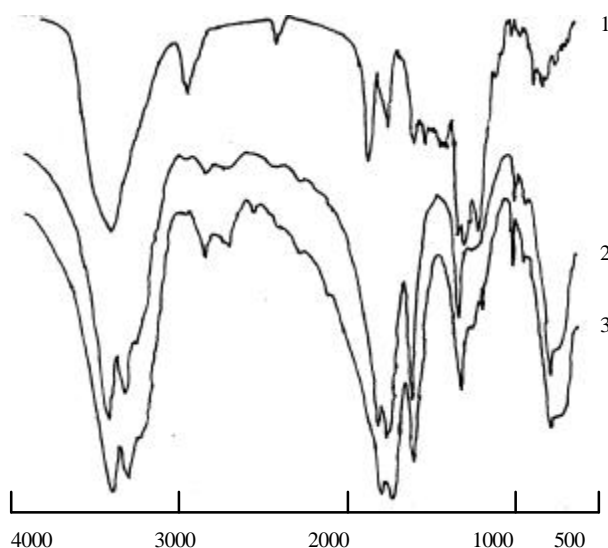


图 2 载体及载体尿素的红外图谱

(1: 天然多糖 A; 2: 载体尿素; 3: 尿素)

Fig. 2 IR analysis of carrier and carrier fertilizer

(1: Natural polysaccharide; 2: Urea; 3: Carrier urea)

## 3 讨论

有关控释效果的检测, 目前很难统一。我国已有一些测定办法<sup>[9,10]</sup>, 但还不够成熟。国外对此做了不少工作<sup>[11-15]</sup>, 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: (1) 24h 释放不  $>15\%$ ; (2) 28d 释放不超过  $75\%$ ; (3) 在规定的时间内, 至少有  $75\%$  被释放。另外, 通常以控释肥

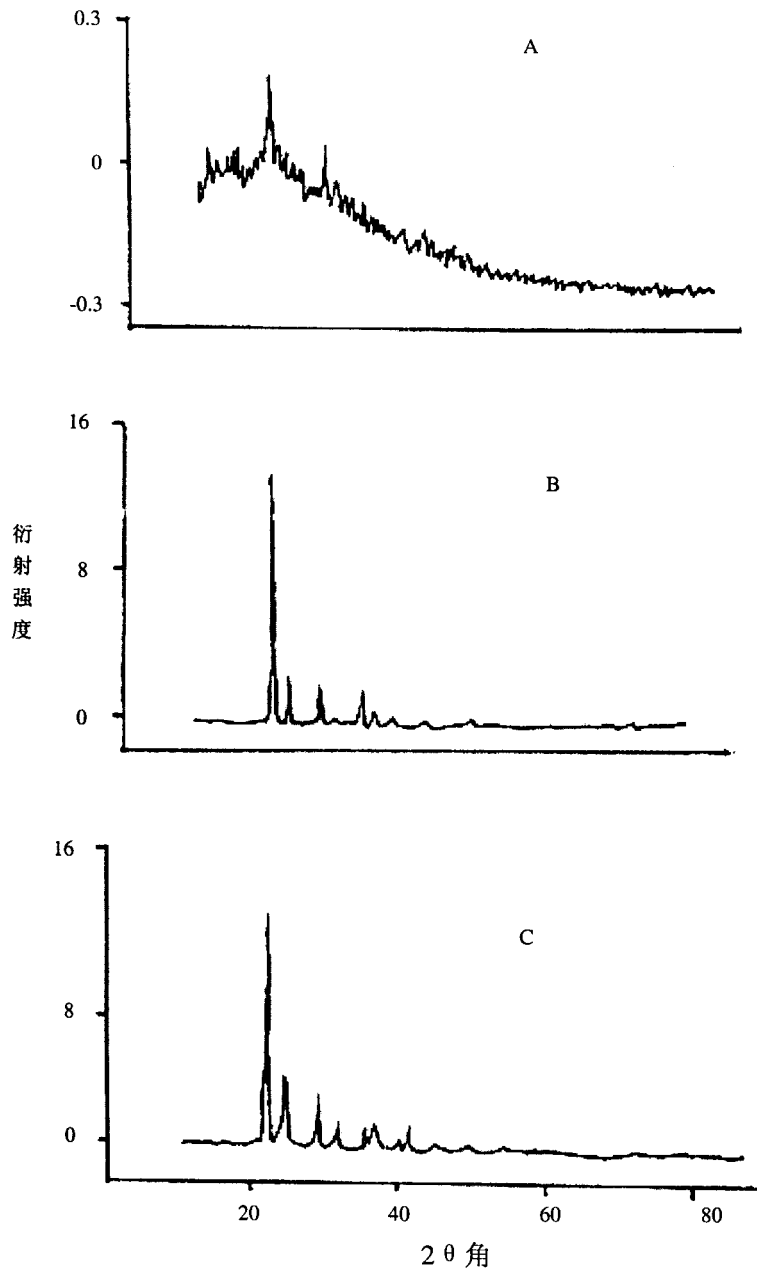


图 3 载体及载体尿素 X-衍射图谱 (A: 天然多糖 A; B: 尿素; C: 载体尿素)  
Fig. 3 X-Diffraction of carrier and carrier urea (A: Natural polysaccharide; B: Urea; C: Carrier urea)

料在水中的溶出速率来表征控释效果。以上一些检测方法主要针对包膜肥料，虽然不失为有效评价方法，但对载体肥料就有些困难。最直接的方法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，虽然不失为某一具体控释肥料控释效果的直接的检验方法，但试验周期太长，用于载体肥料的研究不太适合。本文设计的方法能快速完成检测（半小时即完成淋洗），这有

利于载体控释肥料样品的研制和快速筛选，从而开展进一步的机理和应用性研究（土壤为介质的淋洗试验或田间试验），提高试验效率。

红外分析和 X-衍射分析均表明，天然多糖 A 与尿素之间发生了相互作用，这种相互作用可能主要源于 H 键的相互作用力，是否产生共价键有待于进一步探讨。天然多糖 A 是一种长链高分子，可降解，具有一定的粘性，微溶于冷水，在热水中与尿素共混后形成一种包裹体系，这种体系可能是基于天然多糖 A 长链卷曲而成  $\alpha$ -螺旋，也可能是基于天然多

糖 A 与尿素之间的 H 键而形成的肥料-载体网络结构, 抑或两者兼有。图 1 中肥料样品之所以能出现明显的缓控释效果可能主要是因为这种包裹体系。然而, 如何衡量这种包裹体系的强度以及这种强度是否能满足养分控释的需要则是下一步工作中所面临的重要问题。

在方法上, 载体缓控释肥料是完全不同于包膜缓控释肥料, 它类似于分子骨架包膜的肥料, 这种研究的关键是寻找或合成分子骨架材料, 显然, 这种骨架材料必然是高分子, 结合当前农业发展的需要, 这种高分子材料应是环境友好的。本文初步研究表明, 研制载体缓控释肥料是可行的。值得注意的是, 这种肥料的控释时间虽然明显慢于尿素, 但仍然太短, 弄清其缓控释的具体机理, 加强骨架包膜强度, 并模拟和预测养分的释放将是进一步需要做的工作。

#### 参考文献

- 1 “十五”规划中化肥行业环保任务, 化工市场快讯(电子版), 2001 年第 36 期
- 2 化肥工业面对“入世”挑战的对策, 化工市场快讯(电子版), 2001 年第 36 期
- 3 Hebburn C and Arizal R. A controlled release urea fertilizer I. The encapsulation of urea fertilizer by rubber: Processing and vulcanization procedures. *Plast. Rub. Proc. Appl.*, 1989, 12: 129~134
- 4 Mikkelsen RL. Using hydrophilic polymers to control nutrient release. *Fertil. Res.*, 1994, 38: 53~60
- 5 Shavit U, Shavit A and Zaslavsky D. Solute diffusion coefficient in the internal medium of a new gel based controlled released fertilizer. *J. Controlled Release*, 1995, 37: 21~32
- 6 Shavit U, Shavit A and Zaslavsky D. Release characteristics of a new type of CRF. *J. Controlled Release*, 1994, 43: 131~138
- 7 杜昌文, 周健民. 控释肥料的研制及其进展. *土壤*, 2002, 35 (3): 127~133
- 8 杜昌文, 周健民. 水溶液中微量尿素的测定. *土壤肥料*, 2002, (4): 41~43
- 9 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
- 10 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
- 11 Savant NK, Clemmons JR, James AF. A technique for predicting urea release from coated urea in wetland soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 1982, 13: 793~802
- 12 Holcomb EJ. A technique for determining potassium release from a slow release fertilizer. *Comm. Soil Plant Anal.*, 1981, 12: 271~277
- 13 Sharon GH. Studies on slow release fertilizers II. A method for evaluation of nutrient release rate from slow releasing fertilizers. *Soil Sci.*, 1990, 150: 446~450
- 14 Oertli JJ. Controlled-release fertilizers. *Fertilizer research*, 1980, 1: 103~123
- 15 Shavit A and Mikkelsen RL. Slow release fertilizers for a safer environment maintaining high agronomic use efficiency. *Fertilizer research*, 1993, 35: 1~12

## PRELIMINARY STUDY ON CONTROLLED/SLOW RELEASE CARRIER NITROGEN FERTILIZERS

Du Changwen Zhou Jianmin Wang Huoyan Cheng Xiaoqin Li Shoutian

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

**Abstract** The view of Carrier Fertilizer was put forward in this paper, and the key step to research this fertilizer lies in searching or synthesizing the higher functional molecule material. The controlled release tablet containing a natural polysaccharide and urea was initially studied. The results showed: Mixing of this natural polysaccharide and urea led to significantly control over urea release. Further research of IR analysis and X-diffraction analysis showed: Natural polysaccharide(NP) interacted with urea, which came from the interaction of hydrogen bond or covalent bond, and the these bonds made fertilizer carrier system of  $\alpha$ -helix or high molecule network from the interaction of NP and urea came into being.

**Key words** Carrier, Controlled release fertilizer, Nitrogen fertilizer, Polysaccharide