植物营养与肥料学报 2005,11(3):334-339
Plant Nutrition and Fertilizer Science

保水剂包膜尿素的特征与性能

何绪生[1,2], 张夫道[1]
(1 中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081;
2 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 保水肥料是缓/控释肥料研究的新方向,本文利用聚合化学反应制备出了一种保水剂包膜尿素肥料,并对该肥料的包膜特征、养分控释性能及其对土壤水分的影响进行了研究。结果表明:保水剂包膜尿素的实际包膜量低于设计包膜量,一般低10%～12%。扫描电镜成像图显示:保水剂包膜尿素包膜上存在纤维网状孔隙,膜厚度为0.15～0.25mm。7d水溶出率的实验结果表明,保水剂包膜尿素养分控释效果低于塑料包膜尿素,保水剂包膜尿素的养分缓释作用主要来自包膜对尿素的吸附作用。保水剂包膜尿素处理土壤的土壤水分脱水曲线测定结果说明,保水剂包膜尿素可提高土壤水分含量,增加土壤水分的有效性,改善土壤的保水、释水性能。因此,保水剂包膜尿素肥料是具有开发应用前景的新型缓/控释肥料。

关键词: 保水剂包膜尿素; 特征; 评价
中图分类号: S145.6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1008-505X(2005)03-0334-06

Characteristics and performance of water-adsorbent polymer coated urea

HE Xu-sheng[1,2], ZHANG Fu-dao[1]
(*1 Soil and Fertilizer Inst, CAAS, Bei jing 100081, China;*
2 Envir. and Resour. College, Northwest Sci-Tech Univ of Agric and For, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Absorbed fertilizers is new trend to research and development of slow/controlled release fertilizers (SRFs/CRFs). In this article, the author prepared water absorbent polymer coated urea (WACU) by using chemical polymerization reaction, and study coatings characteristics, performance of nutrient-controlling release, and effects of the coated urea on soil water. Test results of WACU show that the actual coating rate is lower than that of the designed coating rate of WACU, generally 10%—12%. The photograph of SEM (Scanning Electronic Microscopy) show that there are lot of fiber-network-like porosity in coatings of fertilizers, the coatings is 0.15mm—0.25 mm in thickness. The results of "7d water solution rate" experiment indicate that the capability of nutrient-controlling release of WACU is inferior to that of plastic coated, or water adsorbent plus plastic coated urea, the slow release effect of WACU is mainly attributed to the absorption of urea by water absorbent. The measurement results of soil water characteristic curve show that WACU can increase water content and availability in soils treated by WACU, improve water-holding and releasing properties of soil. Thus, WACU is one of new slow/controlled release fertilizers that have the potential of development and application.

Key words: water-adsorbent coated urea; characteristics; evaluation

包膜肥料(Coated Fertilizers, CF)是缓/控释肥料(Slow/Controlled Release Fertilizers, SRFs/CRFs)发展最快的一类肥料,也是最有控释意义的控释肥料[1]。包膜肥料是在速水溶性肥料颗粒核芯表面形成保护性膜,延缓或控制其养分释放的一类控释肥料。AAPFCO(Association of American Plant Food Control Officials)的定义为:"含有水溶性养分材料,其养分释放受肥料颗粒表面覆膜控制的一类肥料产品"[2]。

收稿日期: 2004-03-25　　**修改稿收到日期**: 2004-05-13
基金项目: 国家863计划课题(2002AA4Z3171-3,2001AA218041)资助。
作者简介: 何绪生(1962—),男,陕西周至人,助研,博士,主要从事新型肥料研制,现进行博士后研究工作。

迄今为止，已对包膜缓/控释肥料的许多包膜材料进行过研究[3-7]，并有一些包膜材料已成功地商业化为包膜缓/控释肥料[8-9]。总体来看，缓/控释肥的包膜控释材料按其功能可分为两类，即附加功能型材料和无附加功能型材料。附加功能型膜材料是指包膜材料除具有控制肥料养分释放的功能外，还有较明显的其它功能，这包括营养功能和保水功能。营养功能型如包硫尿素、难溶性矿物作包膜材料的"肥包肥"型肥料，其包膜材料除了控制水溶性肥料养分的释放外，还具有营养功能[10-11]。保水功能是包膜材料除了具有一定的养分控释性能外，还有保水剂的功能，能够吐纳水分及改善土壤结构[12]。无附加功能型包膜材料就是包膜材料仅具有养分控释性能，而不具有营养或土壤保水释水功能，甚至其在土壤中残留对土壤生物与作物有毒害作用，这类材料主要是高分子聚合物，如塑料、普通树脂、沥青及软性橡胶。由于旱地农业生产发展的需要，保水剂作为包膜材料制备缓/控释肥料成为保水型缓/控释肥料研发的动因，如 Mikkelsen[13]、杜建军[14]用保水剂作为包膜材料研制出了保水剂包膜缓/控释肥料。但是，国内外在保水剂包膜尿素的特征、养分控释及其对土壤水分影响方面的研究偏少；而且用于肥料包膜的保水剂尚未有用超强保水剂直接反应成膜制备包膜尿素的报道，所谓超强保水剂是指其吸水量超过自身重量达百倍至千倍以上的吸水材料。本文主要报道一种新型超强吸水材料用作包膜材料制备的包膜肥料的特征、养分控释及其对土壤水分的影响。

1　材料与方法

1.1　包膜肥料样品的制备

样品 1：一种有机分子高聚物(PPA)超强保水剂的单体首先与尿素颗粒反应半小时，然后加入交联剂和诱发剂，反应半小时后中止反应，倒出产物，搅拌烘干即为样品 1—保水剂包膜尿素(WACU)。

样品 2：上述超强保水剂的单体首先与尿素反应半小时，然后加入交联剂和诱发剂，反应半小时后中止反应，倒出产物，搅拌烘干后，再在其表面喷涂溶剂溶解的塑料泡沫溶液，形成包膜层，烘干即为样品 2—保水剂 + 塑料包膜尿素(WAPCU)。

样品 3：尿素颗粒表面热涂上一层塑料薄膜，调理后即为样品 3—塑料包膜尿素(PCU)。

1.2　包膜特征评价

1.2.1　包膜量测定　10g 包膜肥料溶解在一定体积的蒸馏水中，溶解后用定量滤纸过滤，用蒸馏水淋洗 4～5 次，滤纸和肥料膜一同烘干，放入干燥器干燥恒温后称量，减去滤纸重量得到肥料膜重量。

1.2.2　包膜材料及包膜肥料电镜扫描　取少量肥料样品，每种肥料样品的完整颗粒样和肥料颗粒剖面样粘在电镜观察载样板上，肥料颗粒剖面向上。包膜材料直接粘在载样板上。样品全部粘排好后，用离子溅射仪在观测样品表面全部喷覆金粉，然后用日本制造的日立 S-570 型扫描电镜观察，并记录其扫描图。

1.3　包膜肥料缓/控释性能评价

采用 Boulin[15] 的 7d 静置溶解量法测定。称量 5.00g 包膜肥料样品多份，分别放入盛有 250mL 蒸馏水的烧杯中，放置在室温环境(15℃)，按 1、2、3、4、5、6、7d 的时间序列吸取肥料溶液 10mL，按照《土壤农业化学分析方法》[16]中尿素总氮量测定方法中的蒸馏滴定法分析。用累积释放量和每天释放量占肥料总氮量的百分率评价包膜肥料的氮素释放性能。

1.4　保水型包膜缓/控释肥料对土壤释水性能的影响

称 25.0g 通过 1mm 筛子的风干土样多份，按照 1)对照(CK)；2)尿素(U)；3)保水剂(WA)；4)保水型包膜尿素(WACU)设置处理，重复 4 次。尿素、保水剂及保水型包膜尿素分别以 1% 的量混入土中，处理好的土样装入已称量好的橡胶圈 + 滤纸 + 橡皮圈组成的盛土皿中，然后将其放置在吸力板上，将吸力板放在去离子水容器中，充分吸水饱和。之后按照土壤水分特征曲线的压力室测定法测定土壤脱水曲线[17]。

2　结果与分析

2.1　包膜肥料的含氮量和包膜量

虽然在肥料表面喷涂或生成包膜的反应过程中，大粒尿素和成膜反应物都是按反应式计算后计量加入的，但是由于容器粘附及反应不完全性，使得包上去的肥料包膜量与通过计量反应计算得到的包膜量不相符合，而包膜量多少与包膜肥料缓/控释性能和肥料养分含量有关。因此，包膜量是包膜肥料设计和质量控制中需要检测的参数。表 1 看出，设计膜量与实际包膜量存在着差异，着膜率能够达到设计膜量的 88.2%～89.9%，着膜量的降低可能会影响肥料膜的厚度。而对肥料的实际养分含量也有一定的影响。

表1 包膜肥料的设计包膜量与实际包膜量

Table 1 The design coatings rate and actual coatings rate of coated fertilizers

包膜材料 Coated materials	设计膜量 Design coatings rate (%)	实际膜量 Actual coatings rate (%)	着膜率 Coating rate (%)	包膜肥料含氮量 N content(%)	
				理论值 Calculated value	实测值 Tested value
保水剂包膜 Water-absorbent coatings	10	8.8±0.4	88.2	41.4	41.8±0.5
保水剂+塑料包膜 Water-absorbent plus plastic coatings	15	13.2±1.1	88.3	39.1	39.5±0.6
塑料包膜 Plastic coatings	8	7.2±0.3	89.9	42.3	42.7±0.2

2.2 包膜材料及其包膜缓/控释尿素结构特征

扫描电镜结果看出,在100倍放大倍数下,保水剂材料聚集体电镜扫描图呈现纤维状网状多孔,每平方厘米网状孔数达13600个,网状孔大小按长径计算在0.05～0.58mm(图1a)。这种网状孔隙是保水剂材料合成完成后抽吸排除有机溶剂造成的。通过固—液反应使上述保水剂在尿素颗粒表面形成包膜后的电镜图(图1b)可以看到,样品表面粗糙,有隆起和凹陷,说明包膜厚度是不均匀,这是包膜反应结束后,在烘干搅拌过程中肥料颗粒之间粘连和摩擦造成的。图1c看到,总体上尿素与保水剂包膜层间具有较明显的反差,尿素和保水剂结构不同,尿素为块状晶体,保水剂膜呈犬牙交错网状结构。但尿素颗粒表面由于溶剂溶解使尿素晶体变小,尿素分子吸附到接触的保水剂膜内侧,使尿素和保水剂层之间有相互作用,而且靠近尿素颗粒表面的保水剂膜由于吸附了尿素使得保水剂空隙填充,膜内壁比外侧密实。保水剂膜存在深陷部位,从剖面结构也说明膜厚度是不均匀。计算可知,膜厚度在0.15～0.25mm之间(图1d)。图1e是保水剂的内膜,废泡沫材料做外膜的包膜尿素的表面,其表面反光性好,说明废泡沫形成的包膜结构致密;但是,由于内膜厚度不均,包膜肥料颗粒表面也凹凸不平滑。同时,由于溶剂溶解废泡沫不完全,膜表面上还存在着未溶解完全的泡沫材料细颗粒,有待通过完善工艺和泡沫处理技术来改进。图1f是保水剂+废泡沫包膜尿素的剖面结构,计算得知,保水剂和废泡沫构成的膜厚度在0.17～0.37mm之间。图1g和1h是塑料包膜尿素(样品3)的剖面不同放大倍数图。由于是热喷涂,肥料颗粒滚动过程中喷涂热熔塑料形成的包膜厚度较为均匀,塑料包膜也十分致密,质地均一,与尿素表面边界清晰;而外边的调理层较为松散,质地不均一。塑料膜厚度在21μm左右,调理层在12～18μm之间。

2.3 包膜肥料的缓/控释性能

采用7d静置法测定包膜肥料养分释放速率,结果见图2。从每天累积释放氮素总量看,保水剂包膜尿素养分释放量高于保水剂塑料包膜尿素的释放量,远高于塑料包膜尿素的释放量,其7d的总释放量依次为肥料氮素的89%、79%和67%。

从每天释放百分率(图3)看,保水剂包膜尿素释放高峰偏前,保水剂塑料包膜尿素释放高峰滞后;而塑料包膜尿素释放高峰则在第4天出现。说明保水剂包膜尿素养分易于释放,这与保水剂膜易于吸水而导致其膜内氮素溶解释放有关。而在保水剂包膜表面包裹塑料膜后,塑料膜对保水剂膜的吸水起到了阻隔、延缓及抑控作用,从而延缓了内核肥料的溶解释放。保水剂塑料包膜尿素的每天释放百分率出现两个高峰,第一高峰可能是为塑料包膜不完全的肥料颗粒,第二高峰是水分溶解了塑料包膜的开孔剂后水分进入内膜,进而进入内核引起养分溶解释放。塑料包膜尿素的累积释放量较低,释放高峰远滞后保水剂包膜尿素和保水剂塑料包膜尿素肥料,说明塑料包膜尿素具有良好的养分控释性能。

2.4 保水型包膜肥料对土壤水分含量的影响

图4看出,在土壤中分别加入1%的尿素,保水剂及保水剂包膜尿素,充分吸水饱和后的含水率分别为59%、80%和72%,分别比对照的含水率(56%)增加了3、24和16个百分点。加保水剂包膜尿素的土壤饱和含水量也比尿素肥料提高13个百分点。随着水势压力的增大,土壤水分呈现指数函数降低,到0.4MPa的压力势时,对照土壤水分降低到9%,尿素土壤含水率降到11%,而保水剂和保水包膜尿素为21%和18%,说明保水剂包膜尿素能够起到保水作用,但其比保水剂的保水效果低。

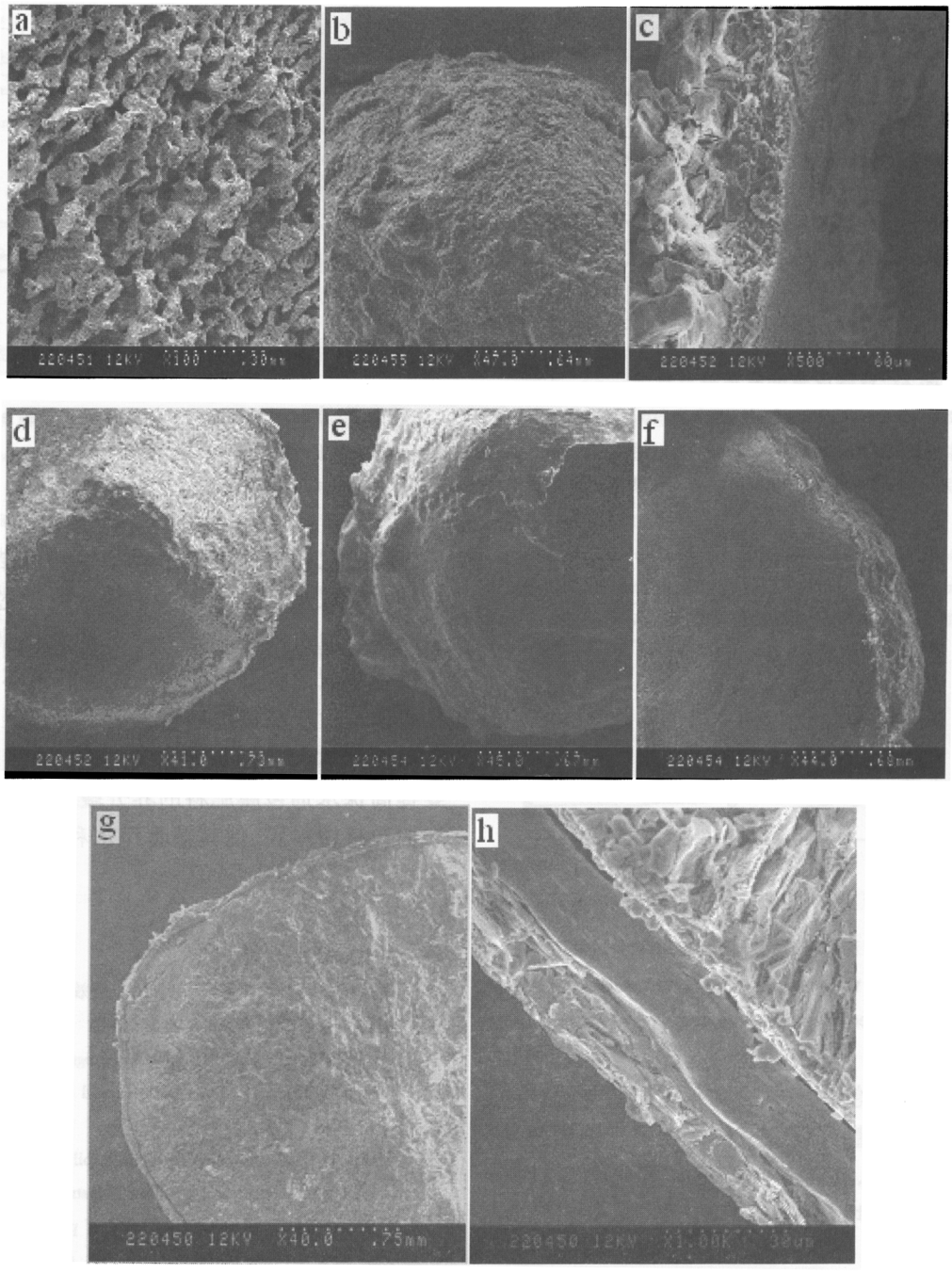

图 1　包膜材料及其包膜尿素表面及剖面扫描电镜图

Fig.1　SEM of coating materials, the surface and cross-section of coated urea

3　讨论

对于包膜缓/控释肥料，除了包膜材料的自身属性如溶解性及降解性对肥料养分的缓/控释起作用之外，肥料颗粒表面的包膜量、包膜厚度及膜均匀度是影响包膜肥料养分缓/控释的主要工艺因素。包膜量和包膜厚度是紧密联系的两个工艺参数。包膜量是用于包膜肥料制备前的计量加料的参数；包膜厚度则是用于包膜肥料制成品的缓/控释性能描述的参数。一般地讲，随着包膜量的增加，包膜厚度增大。包膜均匀度是相对独立的评价参数，它包含膜厚度的均匀性及膜的密封性，包膜不均匀及存在孔洞会加速膜的破裂及养份释放，降低包膜肥料的缓/控释效果。

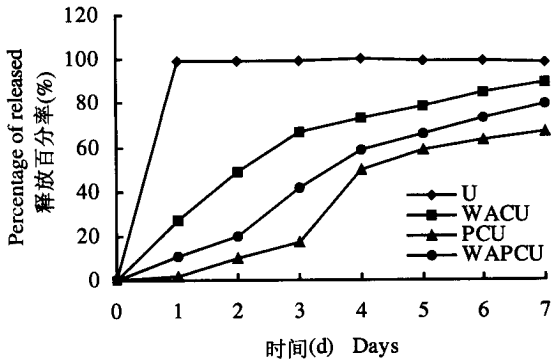

图2 包膜尿素的氮素释放曲线

Fig.2 The release curves of nitrogen from coated urea

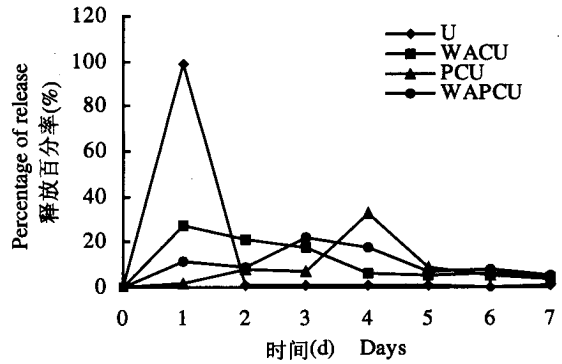

图3 包膜尿素每天氮素释放率

Fig.3 The N release rate of coated urea each day

(U—尿素 Urea; WACU—保水剂包膜尿素 Water absorbent coated urea; PCU—塑料包膜尿素 Plastic coated urea; WAPCU—保水剂塑料包膜尿素 Water absorbent plastic coated urea)

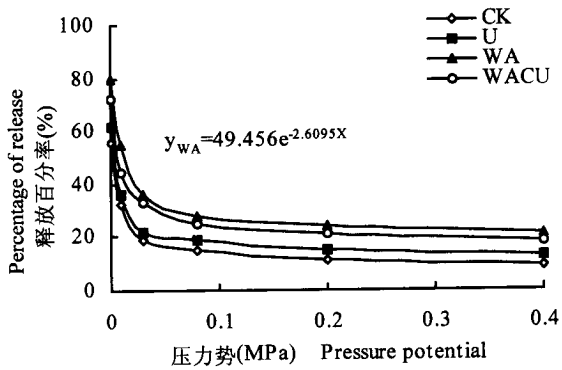

图4 不同压力势下不同处理土壤的释水过程

Fig.4 The water release of treated soils under different pressures

实验室制备的包膜肥料的实际包膜量与设计的膜量有所不同。膜量降低在一定程度上影响膜的厚度及均匀度。因此,在工厂生产时需要提高设计膜量或在涂膜工艺段增加肥料包膜次数,以获得预期的膜量。

实验室制备的保水剂包膜尿素的包膜是反应生成的膜,其包膜受搅拌和反应产物粘连影响而厚度不均匀,其不均匀性导致随后在其表面涂覆废弃塑料膜的厚度不均匀。因此,聚合化学反应成膜性能有待完善工艺来解决。

保水剂是一个亲水高水分子聚合物,它能够吸水,同时又能够吸纳其它分子及离子,尤其用作保水剂材料而制备的包膜肥料,易于吸水溶胀,从而使其内部养分释放早,初始释放量大。保水剂能够吸附大量的尿素分子[18],但其吸纳的尿素养分会缓慢地释放出来,因而保水剂包膜对养分有一定的缓释作用。实验肥料对土壤保水释水性能的结果表明,保水剂包膜尿素能改善土壤的保水释水过程。因此,从改善旱地土壤中肥料与水分的关系来看,单用保水剂包膜尿素或其它肥料的包膜肥料不失为一种可取技术。由于在保水剂包膜表面再包裹塑料膜能提高单独保水剂包膜尿素的养分缓/控释效果,因此,要提高保水剂包膜肥料的养分缓/控释效果,可在其表面包裹塑料膜,使其兼具保水和养分缓/控释的作用。

参考文献:

[1] 何绪生,李素霞,李旭辉,吕殿青. 控效肥料的研究进展[J]. 植物营养与肥料学报,1998,4(2): 1-9.
He X S, Li S X, Li X H, Lu D Q. Progress in studies on controlled release fertilizers[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 1998, 4(2): 1-9.

[2] Martin E T. Controlled-release and stabilized fertilizer in agriculture [M]. USA: International Fertilizer Industry Association, 1997.

[3] Tomaszewska M, Jarosiewicz A. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations[J]. J. of Agric. and Food Chem, 2002, 50(16): 4634-4639.

[4] Jarosiewicz A, Tomaszewska M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes [J]. J. of Agricu. and Food Chem., 2003, 51(2): 413-417.

[5] Keel K R, Gilliam C H, Wehtje G R *et al*. Herbicide adsorption and release properties of five oxadiazon-coated fertilizers [J]. J. of Envir. Hortic., 1998, 16(4): 230-234.

[6] Notario Del Pino J S, Arteaga Padron I J, Gonzalez Martin M M, Garcia Hernandez J E. Response of alfalfa to a phillipsite-based slow-release fertilizer [J]. Commun. in Soil Sci. and Plant Analy., 1994, 25(13&14): 2231-2245.

[7] Hester R D, Posey T. Developing a biodegradable film for controlled release of fertilizer[J]. Plastics Engineering L., 1994, 1 (Jan.): 19

-21.

[8] 联合国工业发展组织. 化肥手册[M]. 北京:中国对外翻译出版公司,1984.401-404.
Industry Development Agency, FAO. Chemical fertilizer manual[M]. Beijing: Chinese Press Corporation of Foreign Translation, 1984.401-404.

[9] Sadao Shojc, Gandeza A T. Controlled release fertilizers with polyolefin resin coating [M]. Sendai: Kon-noPrinting Co. Ltd., Japan, 1992. 12-13.

[10] Hummel N W Jr, Waddington D V. Sulfur-coated urea for turfgrass fertilization [J]. Soil Sci. Soc. of Am. J., 1984, 48: 191-195.

[11] 李茵萍. 我国一种新型可控缓释肥料在美国的实验简况[J]. 磷肥与复肥,1996,3: 77.
Li D P. An introduction to experiment on one of chinese new controlled release fertilizers in USA[J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 1996, 3: 77.

[12] Bajpai A K, Giri A. Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53(3): 271-279.

[13] Mikkelsen R L. Using hydrophilic polymers to control nutrients release [J]. Fertilizer Research, 1994, 38: 53-59.

[14] 杜建军,廖宗文,冯新,等. 高吸水性树脂在赤红壤及砖红壤上的保水保肥效果研究[J]. 水土保持学报,2003,17(2): 137-140.
Du J J, Liao Z W, Feng X *et al*. Study on effect of high water absorbent resin on fertilizer and water conservation in latosol red soil and latosol[J]. J. of Soil and Water Conserv., 2003, 17(2): 137-140.

[15] Blouin M, Rindt D W, Moore O E. Sulfur coated fertilizers from control release: pilot plant production [J]., J. Agric. Food Chem., 1971, 19: 801-808.

[16] 谢建昌. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000.
Xie J C. Analytical methods of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Scientech Press, 2000.

[17] Ove Emteryd (同延安,徐明刚,杨江峰, 译). 植株—土壤—水和空气中无机营养元素的物理化学分析[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1991.
Ove Emteryd (Tong Y A, Xu M G, Yang J F, Translation). Physical and chemical analysis of inorganic nutrient elements in plant-soil-water and air[M]. Xian: Shaanxi Sci-Tech Press, 1991.