

葡萄糖改性尿素的反应特征及其对尿素转化率的影响

张英强^{1,2}, 袁亮¹, 张水勤¹, 李燕婷¹, 王立艳², 赵秉强^{1*}

[1 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081;

2 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083]

摘要:【目的】利用葡萄糖对尿素改性可延缓尿素水解, 提高尿素氮肥利用率。从葡萄糖与尿素的反应特征、产物结构方面, 研究其作用机理及葡萄糖添加量对尿素分解的影响。【方法】将葡萄糖按 10% 的比例加入到熔融尿素中获得葡萄糖改性尿素, 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析葡萄糖改性尿素的化学结构、物质组成和相对分子质量。将葡萄糖按照 0.2%、0.5% 和 1.0% 的比例添加到熔融尿素中制备出 3 种比例的葡萄糖改性尿素, 在 3 个样品分别加入脲酶溶液(1 U/mg), 于(25±2)℃ 恒温箱中培养 30 min 后, 用比色法测定剩余尿素的含量, 计算尿素的分解率。【结果】1) 葡萄糖与尿素反应后, FTIR 位于 1599 cm⁻¹ 处伯酰胺 NH₂ 变角振动消失, 3441 cm⁻¹ 处伯胺 NH₂ 反对称伸缩振动强度减弱, 推测葡萄糖与尿素氨基发生反应, XPS C 1s 和 N 1s 图谱分别出现未知形态的碳结构(-C_x) 和氮结构(-N_x), 醛基碳(-CHO) 消失, O 1s 图谱发现醛基的 C=O 化学键发生断裂, 证明葡萄糖的醛基与尿素的氨基反应生成了新的产物。依据 LC-MS 分析, 葡萄糖中的醛基与尿素的氨基发生亲核加成反应, 生成了含有 C=N 结构的物质。2) 与普通尿素的分解率(20.16%)相比, 添加 0.2%、0.5% 和 1.0% 比例的葡萄糖改性尿素的转化率分别为 15.5%、3.3%、11.0%, 其中葡萄糖添加比例为 0.5% 的改性尿素处理降幅高达 16.9 个百分点。【结论】尿素熔融条件下加入葡萄糖, 葡萄糖的 C=O 化学键断裂, 碳原子与尿素中的氮原子结合形成 C=N 键。C=N 键结构的存在延缓了尿素的水解, 进而显著降低了脲酶对其分解率。葡萄糖添加量对葡萄糖改性尿素的分解率影响显著, 以葡萄糖添加比例为 0.5% 的处理效果最佳。

关键词: 尿素; 葡萄糖; 化学结构; 傅里叶变换红外光谱; X 射线光电子能谱; 液相色谱-质谱联用;
尿素分解率

Reaction characteristics of glucose-modified urea and its effects on the urea conversion rate

ZHANG Ying-qiang^{1,2}, YUAN Liang¹, ZHANG Shui-qin¹, LI Yan-ting¹, WANG Li-yan², ZHAO Bing-qiang^{1*}

(1 Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China; 2 China University of Mining and Technology, School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing 100083, China)

Abstract:【Objectives】Glucose-modified urea (GMurea) has high fertilizer use efficiency but low decomposition. We investigated the mechanism responsible for decreasing the conversion rate of glucose-modified urea from its structural perspective under various glucose addition rate.【Methods】Glucose (10%) was added to molten urea to produce glucose-modified urea. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) were employed to characterize the chemical structure, material composition and relative molecular mass of the glucose-modified urea. Glucose-modified urea containing 0.2%, 0.5% and 1.0% of glucose were prepared, then urease solution (1 U/mg) was added and incubated at (25±2)℃ for 30 min. The remaining urea was tested using spectrophotometer.【Results】1) In the mixture of glucose and melted urea, the FTIR at 1599 cm⁻¹, the primary amide NH₂ variable

收稿日期: 2021-07-05 接受日期: 2021-10-27

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0200403)。

联系方式: 张英强 E-mail: zhangyqysu123@163.com; *通信作者 赵秉强 E-mail: zhaobingqiang@caas.cn

angle vibration disappeared, and the primary amine NH₂ at 3441 cm⁻¹ weakened the asymmetric stretching vibration intensity. It was speculated that glucose reacted with the urea amine group. In addition, XPS C 1s and N 1s spectra showed unknown carbon structure (—C_x) and nitrogen structure (—N_x), and aldehyde-based carbon (—CHO) disappeared, and the O 1s spectrum showed that the C=O chemical bond of the aldehyde group was broken, indicating that the aldehyde group of glucose reacted with the amine group of urea to form a new product. The aldehyde group in glucose underwent a nucleophilic addition reaction with the amine group of urea to produce a substance containing a C=N structure through LC-MS analysis. 2) All the three ratios of glucose-modified urea reduced the decomposition rate of urea. The decomposition rate of urea and GMurea containing 0.2%, 0.5% and 1.0% glucose were significantly different vis – 20.16%, 15.5%, 3.3%, and 11.0%, respectively. Reduction in the rate of urea decomposition was markedly higher by 0.5% modification treatment, with 16.9 percentage points lower than that of ordinary urea. **[Conclusions]** The formation of C=N bond between glucose and urea slowed down the decomposition of urea by urease. The glucose addition ratio has significant impact on the decomposition of glucose-modified urea, with an optimal glucose addition of 0.5%.

Key words: urea; glucose; chemical structure; Fourier transform infrared spectroscopy;

X-ray photoelectron spectroscopy; liquid chromatography-mass spectrometry; urea conversion rate

尿素是农田氮肥的主要品种，占我国氮肥总量的近65%^[1]。尿素施入土壤后很快水解为氨和水，大量的铵极易通过氨挥发、硝化反硝化和淋溶等途径损失，成为环境氮污染的主要来源^[2]。

将增效材料与尿素科学配伍，对尿素进行改性以降低尿素的转化速率，提高尿素肥料利用率是当前的一个研究热点。常用的增效剂主要为腐殖酸、海藻酸等天然活性有机高分子。如袁亮等^[3]将腐殖酸、海藻酸和氨基酸加入到熔融尿素中制得系列改性尿素，其氮肥表观利用率较普通尿素提高了3.1~15.6个百分点，小麦籽粒产量增加了3.7%~13.6%。Zhang等^[4]将腐殖酸与尿素熔融制得腐殖酸改性尿素，其在玉米上施用的增产效果较普通尿素增加了5.6%~8.7%，玉米氮素吸收量提高了11.5%~29.5%。小分子有机物葡萄糖的化学结构简单，同样含有较高反应活性的羟基和醛基官能团。已有研究表明葡萄糖改性尿素可降低尿素损失^[5-6]。王彬^[7]通过将葡萄糖与尿素在130℃熔融条件下制备出葡萄糖改性尿素，在室内培养试验中，葡萄糖改性尿素短期(1天)内的水解速率低于尿素，在田间试验中，较尿素提高了土壤矿质态氮含量、玉米产量和氮肥表观利用率。陈栓虎等^[8]、张蕾等^[9]、Viswanathan等^[10-11]研究发现，葡萄糖在加热条件下水解得到的5-羟甲基-2-糠醛(HMF)的醛基可能与尿素的氨基发生聚合反应。王彬等^[6]通过傅里叶变换红外光谱表征发现葡萄糖加入到熔融尿素中，会与尿素分子发生结合，减少尿素结构中伯酰胺氮含量。赵蕊^[12]利用傅里叶红外光谱表征发现，尿素氨基可能与糖类醛基发生

交联反应，将部分氨基保护起来，减少尿素损失。上述研究表明，葡萄糖中的活性官能团(羟基/醛基)可与尿素发生化学反应。但对葡萄糖与尿素熔融时的反应特征及其产物的具体化学结构研究相对较少，产物的化学结构与减缓尿素水解之间的关系尚不清晰。因此，我们通过傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、X射线光电子能谱法(XPS)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)等方法，研究了葡萄糖与尿素的反应位点及其产物化学结构，通过生物脲酶法探究葡萄糖对尿素转化调控效应与反应产物结构之间的关系，旨在为高效氮肥研发提供理论和技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验仪器与试剂

Nicolet IS10红外光谱仪(FTIR，美国Nicolet公司)，ESCALab250型X射线光电子能谱仪(XPS，美国Thermo Scientific公司)，安捷伦Agilent 1100高效液相色谱仪(HPLC，日本岛津公司)-Thermo Scientific TSQ Quantum Ultra质谱联用(LC-MS，安捷伦Agilent公司和美国Thermo Scientific公司)。

葡萄糖(Glucose, Glu, 分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，尿素(Urea, 分析纯，含量≥99.0%，国药集团化学试剂有限公司)，脲酶试剂(活力：~1 U/mg, Sigma公司)。

1.2 葡萄糖改性尿素的制备

将葡萄糖(Glu)按照10%的添加量加入到130℃熔融尿素中，搅拌30 s，冷却后粉碎，过0.15 mm

筛, 制得葡萄糖改性尿素 (GluU)^[6]。同时制备仅熔融不添加葡萄糖的普通尿素 (U) 作为对照。将以上样品利用 FTIR、XPS 和 LC-MS 等仪器表征其特征。预试验表明, 当葡萄糖添加量较小时, 葡萄糖改性尿素中葡萄糖与尿素的反应产物含量过低, 未达到仪器检测阈值范围, 因此, 选择添加 10% 的葡萄糖与尿素熔融反应后所得产物进行结构表征, 以明晰葡萄糖与尿素之间的反应特征, 而添加量的变化对结构表征过程中反应产物的结构无影响。

同时参考上述肥料制备方式, 分别制备葡萄糖添加比例分别为 0.2%、0.5% 和 1.0%, 反应时间 30 s 的葡萄糖改性尿素系列, 分别记为 GluU0.2、GluU0.5 和 GluU1.0, 同时制备仅熔融不添加葡萄糖的普通尿素 (U) 作为对照。供试尿素性质见表 1。

表 1 供试尿素中葡萄糖添加比例及含氮量

Table 1 Additive proportion of glucose and N content in prepared urea

样品 Sample	葡萄糖比例 (%) Proportion of glucose	全氮含量 (%) Total N content
U	0	46.0
GluU0.2	0.2	45.8
GluU0.5	0.5	45.6
GluU1.0	1.0	45.3
GluU	10.0	42.1

1.3 材料结构表征

1.3.1 官能团结构测定 试验通过美国尼高力公司的 IS10 型红外光谱仪对材料官能团结构分析。测试条件: 将 2 mg 样品和 200 mg 光谱纯溴化钾混合后, 在红外灯的烘烤下进行研磨、压片, 通过傅里叶红外光谱仪记录 $4000\text{ cm}^{-1}\sim400\text{ cm}^{-1}$ 波段内样品的红外光谱特征。每个样品扫描 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 供试肥料表面原子成键测定 试验通过美国赛默飞公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪对材料表面元素组分、化学价态和形式进行表征。测试条件: 激发源为单色化 $\text{Al K}\alpha$ X 射线, 功率为 150 W。分析时的基础真空约为 $6.5\times10^{-10}\text{ mbar}$ 。结合能用烷基碳 C 1s 峰 (284.8 eV) 校正。

1.4 供试尿素有机组分测定

试验通过安捷伦公司的 1100 高效液相色谱仪和赛默飞 TSQ Quantum Ultra 质谱联用分析样品的物质组成。测试过程中流动相为乙腈 : 水 = 95 : 5, 流速

为 0.3 mL/min ; 质谱的离子源为电喷雾离子源, 模式为 ESI positive, 电离电压为 8 kV, 鞘气压力为 45 psi, 辅助气压力为 15 psi, 毛细管温度为 350°C , 以液相色谱进样方式进入, 不流入色谱柱, 进入质谱仪进行分析。

1.5 尿素转化率测定

依据 GB/T 35113—2017 标准, 将制得的 GluU0.2、GluU0.5、GluU1.0 和 U 分别加入脲酶溶液 (活力 $\sim 1\text{ U/mg}$), 置于 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温箱中培养 30 min 后, 在分光光度计上比色, 计算尿素分解率^[13]。

$$\text{尿素分解率} (\%) = (\text{初始尿素态氮含量} - \text{转化后剩余尿素态氮含量}) / \text{初始尿素态氮含量} \times 100$$

1.6 数据处理方法

傅里叶变换红外光谱图用 OMNIC 9.0 软件进行基线校正和数据平滑校正, 所有数据采用 Origin 2021 进行绘图, 采用 SPSS 17.0 和 Duncan 新复极差法进行方差分析和处理间差异显著性分析 ($P < 0.05$), 采用 XPS PEAK41 软件对 XPS 数据进行分峰拟合。

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖改性尿素的官能团结构

由傅里叶变换红外光谱 (图 1) 可知, 与 Glu 和 U 相比, GluU 保留了更多的普通尿素 U 特征, 表现为在 3441 cm^{-1} 左右出现了伯胺 NH_2 反对称伸缩振动, 3348 cm^{-1} 左右出现了 NH_2 对称伸缩振动, 1680 cm^{-1} 处出现了伯酰胺 C=O 伸缩振动, 1625 cm^{-1} 左右出现了 NH_2 变角振动, 1466 cm^{-1} 左右出现了伯胺 C—N 伸缩振动, 1154 cm^{-1} 左右出现了脂肪族伯胺 C—N 伸缩振动。不同的是, 与 U 相比, GluU 在 1599 cm^{-1} 并没有出现伯酰胺 NH_2 变角振动, 且 GluU 在 $3441\text{ cm}^{-1}\sim3348\text{ cm}^{-1}$ 范围伯胺 NH_2 双峰伸缩强度减弱, 推测葡萄糖与尿素胺基发生反应, 影响了 $-\text{NH}_2$ 的振动强度, 这与王彬等^[6]发现 10% 的葡萄糖添加量熔融尿素在 1600 cm^{-1} 处伯酰胺 NH_2 变角振动消失的结果相吻合^[6,14]。与 Glu 相比, GluU 同样在 $1078\sim1034\text{ cm}^{-1}$ 左右出现糖类 C—OH 伸缩振动, 这与 Mohsin 等^[15]表征葡萄糖结构结果一致, 但不同的是 Glu 在 $3441\text{ cm}^{-1}\sim3348\text{ cm}^{-1}$ 的糖类 O—H 伸缩振动峰的振动强度和峰宽均低于 GluU, 这可能是 GluU 同时含有 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$, 二者在此处的特征峰发生堆叠, 形成一个较宽的特征峰。红外光谱对材料官能团结构进行了初步的分析但是由于特征峰的重叠, 不能准确地判定葡萄糖与尿素发生反应的官

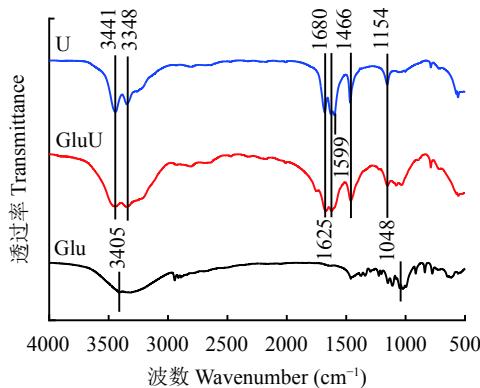


图1 傅里叶变换红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of samples

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量 10% 的葡萄糖改性尿素; Glu—葡萄糖。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition; Glu—Glucose.

能团结构,还需要通过 XPS 和 LC-MS 等手段对材料做进一步分析。

2.2 葡萄糖改性尿素的表面原子成键

由 U、GluU 和 Glu 的 XPS 全谱图(图 2)可知, GluU 和 U 中主要含有 C、N、O 3 种元素, Glu 中主要含有 C、O 两种元素。XPS 测得的各元素相对含量为测试材料表面 10 nm 以内的相对原子百分比含量。对 GluU、U 和 Glu 所含各元素所在区间进行窄扫, 其分峰拟合图见图 3、图 4 和图 5, 各材料表面元素及元素不同形态的相对含量见表 2、表 3 和表 4。由表面元素含量(表 2、表 3 和表 4)对比可知, 与普通尿素相比, 葡萄糖与尿素熔融后, 葡萄糖改性尿素中碳元素和氮元素所占比例有所降低,

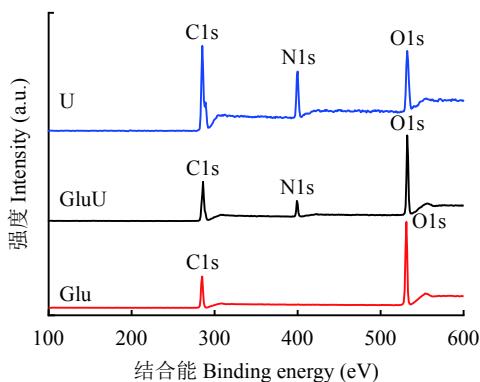


图2 XPS全谱图

Fig. 2 The XPS full spectra of samples

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量 10% 的葡萄糖改性尿素; Glu—葡萄糖。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition; Glu—Glucose.

而氧元素所占比例有所增加, 这是由于葡萄糖不含氮元素, 其碳元素含量为 51.2%, 低于普通尿素 13 个百分点; 葡萄糖氧元素含量为 48.8%, 高于普通尿素 30.9 个百分点。

由 XPS C 1s 分峰拟合结果(图 3 和表 2)可知, 普通尿素 U 中有两个不同碳类型的峰, 结合能分别为 289.0 和 284.8 eV, 其中位于 284.8 eV 处的峰属于空气中污染碳, 不参与尿素分子中碳类型的认定, 因此普通尿素中的碳是以酰胺态碳(N—CO—N, 289.0 eV)的形式存在^[16]。Glu 存在 3 个不同碳类型的峰, 结合葡萄糖分子结构判断, 这 3 种碳类型分别是醛基碳(—CHO, 286.6 eV)、羟基碳(C—OH, 285.2 eV)和亚甲基碳/次亚甲基碳(C—C/C—H, 284.8 eV), 这 3 种形式的碳占所有含碳键比例分别为 15.0%、35.1% 和 49.9%; 葡萄糖与尿素熔融后的 GluU 除了含有上述的酰胺态碳(N—CO—N, 289.1 eV)、羟基碳(C—OH, 286.7 eV)和亚甲基碳/次亚甲基碳(C—C/C—H, 284.7 eV)外, 还检测到了结合能为 286.1 eV 的碳, 该碳可能是葡萄糖与尿素熔融反应结合的碳(—C_x), 这 4 种形式的碳占所有含碳键比例分别为 9.0%、45.6%、20.1% 和 25.2%^[17-19]。

进一步分析发现, 与含有 15.0% 醛基碳(结合能 286.6 eV)的 Glu 相比, GluU 并未检测到醛基碳(—CHO)的存在, 该碳的结合能由 286.6 eV 偏移至 286.1 eV, 说明该碳的化学环境发生改变, 与该碳相连的新原子电负性低于醛基碳中与碳相连的氧原子, 该原子对碳原子吸电子能力变弱, 导致该碳结

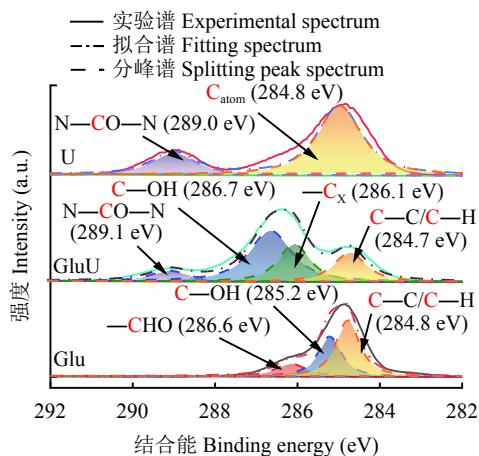


图3 XPS C 1s 分峰拟合图

Fig. 3 XPS C 1s peak fitting spectra of samples

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量 10% 的葡萄糖改性尿素; Glu—葡萄糖。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition; Glu—Glucose.

表 2 肥料表面碳原子含量及 C 1s 峰中各形态碳的比例 (%)

Table 2 Surface carbon atoms content in fertilizer and the contribution of each carbon form to C 1s peak

样品 Sample	表面碳元素含量 Surface C content	各形态碳占总碳比例 The proportion of each form of carbon to the total carbon			
		N—CO—N	C—OH	—C _x	C—C/C—H
GluU	54.6	9.0	45.6	25.2	20.2
Glu	51.2	0	35.1	0	49.9
U	64.2	100	0	0	0

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量10%的葡萄糖改性尿素; Glu—葡萄糖。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition; Glu—Glucose.

合能降低^[20], 推测醛基碳与尿素发生化学反应, 生成另一种类型的碳形态(—C_x), 同时发现羟基碳(C—OH)的结合能由285.2 eV(Glu)偏移至286.7 eV, 说明GluU中羟基碳周围的电子云密度增加^[21-22], 这表明葡萄糖与尿素发生反应的位置与羟基碳相邻。综合以上结果认为, 葡萄糖的醛基与尿素发生反应过程中, 葡萄糖中与羟基碳相邻醛基上的碳氧双键发生断裂, 形成电负性低于醛基碳的结构—C_x, 导致葡萄糖改性尿素中羟基碳周围电子云密度高于葡萄糖^[23]。

由XPS O 1s的分峰拟合结果(图4和表3)可知, U中只含有羰基碳(C=O, 531.8 eV), Glu含有两个不同氧形态的峰, 根据葡萄糖分子结构可知, 这两种氧类型分别是羟基氧(C—OH, 531.4 eV)和醛基氧(—CHO, 530.7 eV), 其占所有含氧键总量分别为51.1%和48.9%。需要指出, 对O 1s谱图中531.4和530.7 eV进行峰归属时通过对羟基氧与醛基氧的负电性, 发现羟基氧的负电性较低, 相应的结合能相对较高, 对比二者的相对含量, 发现峰归属结果一致^[21,24], 同时葡萄糖的羟基氧(C—OH)结合能(531.4 eV)与Chen等^[25]发现羟基氧(C—OH)的结合能位于531.4 eV结果吻合。此外, GluU中的氧以羟基氧(C—OH, 532.9 eV)和羰基氧(C=O, 532.3 eV)的形态存在, 其占所有含氧键总量分别为50.65%和49.35%。

对Glu和GluU中羟基氧(C—OH)和羰基氧(C=O)相对含量分析发现, 葡萄糖与尿素熔融后并没有大幅度提升羰基氧(C=O)相对含量, 同时GluU羟基氧(C—OH)含量与Glu含量相当, 这可能是由于尿素分子虽然含有羰基氧(C=O), 但葡萄糖在与尿素熔融时, 葡萄糖中的醛基氧(—CHO)参与反应, C=O化学键发生断裂, 与尿素反应生成新物质, 导致羰基氧相对含量并未大幅提高^[8-9]。该结果与XPS C 1s中并未检测到醛基碳(—CHO), 同时检

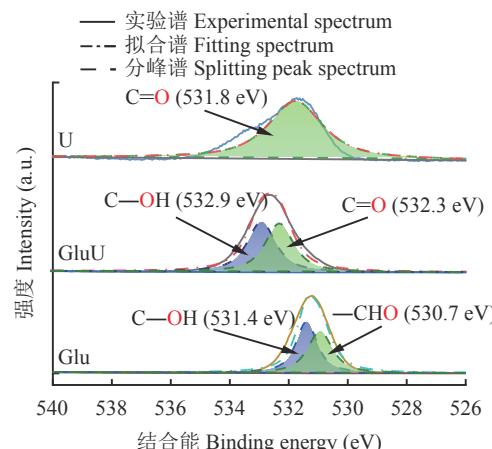


图 4 XPS O 1s 分峰拟合图

Fig. 4 XPS O 1s peak fitting spectra of samples

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量10%的葡萄糖改性尿素; Glu—葡萄糖。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition; Glu—Glucose.

表 3 肥料表面氧原子含量及 O 1s 峰中各形态氧的比例 (%)

Table 3 Surface oxygen atoms content in fertilizer and the contribution of oxygen species to O 1s peak

样品 Sample	表面氧元素 含量 (%) Surface O content	各形态氧占总氧的比例 (%) The proportion of each form of oxygen to the total oxygen	
		C—OH	C=O
GluU	34.8	50.7	49.3
Glu	48.8	51.1	48.9
U	17.9	0	100

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量10%的葡萄糖改性尿素; Glu—葡萄糖。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition; Glu—Glucose.

测出另一种未知碳形态(—C_x)的结果吻合, 推测是葡萄糖的醛基与尿素发生反应。

由XPS N 1s的分峰拟合结果(图5和表4)可知,

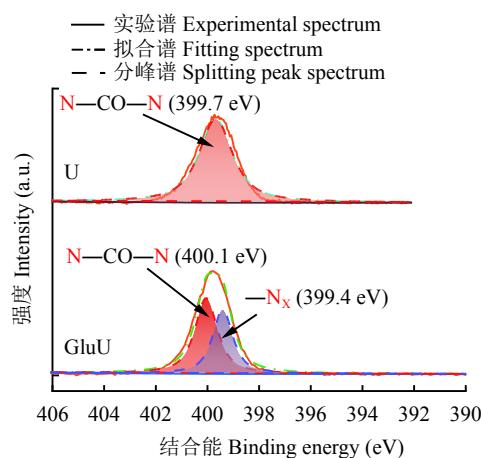


图 5 XPS N 1s 分峰拟合图

Fig. 5 XPS N 1s peak fitting spectra of samples

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量 10% 的葡萄糖改性尿素。
Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition.

表 4 肥料表面氮原子含量及 N 1s 峰中各形态氮的比例

Table 4 Surface nitrogen atom content in fertilizer and the contribution of each nitrogen form in N 1s peak

样品 Sample	表面氮元素 含量 (%) Surface N content	各形态氮占总氮的比例 (%) The proportion of each form of nitrogen to the total nitrogen	
		N-CO-N	-N _x
GluU	10.6	56.8	43.2
U	17.9	100	0

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量10%的葡萄糖改性尿素。
Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition.

U 中的氮形态是以酰胺态氮的形式 (N—CO—N, 399.7 eV) 存在, 在 GluU 中的氮主要是以酰胺态氮

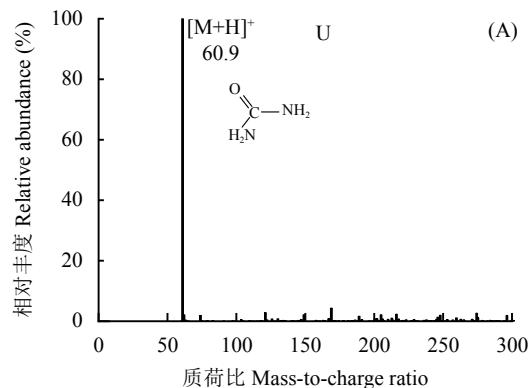


图 6 尿素 (A) 和葡萄糖改性尿素 (B) 特征峰质谱图

Fig. 6 MS spectra of urea (A) and glucose-modified urea (B) characteristic peaks

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量 10% 的葡萄糖改性尿素。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition.

的形式 (N—CO—N, 400.1 eV) 存在, 同时还检测到了结合能为 399.4 eV 的氮, 该氮可能是葡萄糖的醛基与尿素的氨基反应结合的氮 (—N_x), 其占所有含氮键总量的 43.2%^[19]。结合 GluU C 1s 图谱中检测到含有未知的碳结构 (—C_x), 醛基碳 (—CHO) 结构消失, O 1s 谱图结果表明部分羰基 C=O 化学键发生断裂, 从这两个依据进行推测, 可能是葡萄糖的醛基与尿素的酰胺基发生了反应, 导致未知氮结构 (—N_x) 的结合能降低。该结果与 FTIR 图谱 (图 1) 中 GluU 位于 3441 cm⁻¹ 处伯胺 NH₂ 反对称伸缩振动强度减弱, 在 1599 cm⁻¹ 并没有出现伯酰胺 NH₂ 变角振动结果相一致。然而葡萄糖醛基与尿素氨基发生反应后产物的物质组成和产物结构尚不清晰, 还需通过 LC-MS 进一步分析。

2.3 葡萄糖改性尿素的物质组成

液相色谱-质谱联用可以很好地根据物质的相对分子质量来推测物质的化学结构。采用 LC-MS 方法在正离子模式下对 U 和 GluU 进行分析, 其质谱图如图 6 所示, 根据相对分子质量的大小在质谱库中寻找到对应的产物。

正离子条件下 U 出现准分子离子峰 [M+H]⁺, 离子碎片质荷比为 60.9, 结合表 5 中该离子碎片分子式为 CH₄N₂O 分析, 这是 U 中尿素成分的体现, 相对丰度为 100%。正离子条件下 GluU 出现 [M+H]⁺ 和 [M+Na]⁺ 两种准分子峰离子峰, 离子碎片质荷比分别为 60.9 和 245, 相对丰度分别为 100% 和 85%。结合表 5 离子碎片分子式分析, CH₄N₂O 为 GluU 中尿素的成分, C₇H₁₄N₂O₆ 为尿素与葡萄糖反应的产物。该物质有较高的超离域度和完整的共轭体系, 强配位的氧原子和合适的空间构型, 易与 Na⁺ 形成金属络合

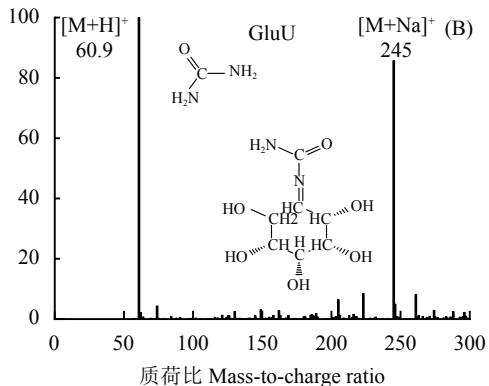


表 5 U 和 GluU 的质谱数据
Table 5 Date for the MS spectra of U and GluU

样品 Sample	相对丰度 (%) Relative abundance	$[M+H]^+$ (Mass-to-charge ratio)	$[M+Na]^+$ (Mass-to-charge ratio)	分子式 Molecular formula	结构式 Proposed structure
U	100	60.9	/	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	<chem>N#Cc1cc(O)cc(O)c(O)c1</chem>
GluU	100	60.9	/	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	<chem>N#Cc1cc(O)cc(O)c(O)c1</chem>
	85	/	245	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$	<chem>N#Cc1cc(O)cc(O)c(O)c1</chem>

注: U—普通尿素; GluU—葡萄糖添加量10%的葡萄糖改性尿素。 “/” 表示不存在与 H^+ 或 Na^+ 结合的准分子离子峰。

Note: U—Ordinary urea; GluU—Modified glucose urea with 10% glucose addition. “/” indicates that there is no excimer ion peak binding to H^+ or Na^+ .

物^[26]。推测葡萄糖在与尿素反应过程中, 葡萄糖中的醛基和尿素的氨基发生了反应, 生成 $\text{C}=\text{N}$ 的同时脱去一分子水, 其结构式如图 6 B 所示。LC-MS 测试结果表明葡萄糖的醛基 ($-\text{CHO}$) 与尿素的氨基 ($-\text{NH}_2$) 发生反应, 发生亲核加成反应, 生成含有 $\text{C}=\text{N}$ 结构的新物质, 这充分印证了 FTIR 和 XPS 的结果, 即尿素的伯胺 ($-\text{NH}_2$) 与葡萄糖的醛基发生反应, 尿素伯胺发生变化, 葡萄糖的醛基 ($-\text{CHO}$) 双键发生断裂, 与尿素胺基结合生成含有新的碳形态 ($-\text{C}_x$, 286.1 eV) 的物质。3 种测试结果相互佐证和支持, 证明葡萄糖的醛基与尿素的氨基发生了反应, 生成了含有 $\text{C}=\text{N}$ 结构的物质, 该结果印证了 XPS C 1s 测试结果, 即与碳相连的新原子电负性低于醛基碳中与碳相连的氧原子。同时 XPS 发现的未知碳形态 ($-\text{C}_x$, 286.1 eV) 结合能与 Chiang 等^[27]发现 $\text{C}=\text{N}$ 的 C 1s 结合能位于 286.1~286.3 eV 结果相吻合, XPS 发现未知氮结构 ($-\text{N}_x$, 399.4 eV) 的结合能小于尿素态氮 (400.1 eV) 与 Dong 等^[28]和 Steffan 等^[29]发现 $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ (398.5 eV) 结合能小于 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ (401.2 eV) 结果相一致。

2.4 不同葡萄糖添加量对尿素转化的影响

一般来说, 增效剂可能会影响脲酶活性, 从而影响尿素在土壤中的转化速率, 改变土壤供氮强度^[30]。将一定量的脲酶溶液分别加入系列尿素溶液中, 模拟尿素在土壤中被脲酶分解的过程, 通过检测溶液

中剩余的尿素态氮含量, 进而计算此过程中的尿素转化率。本研究中, 葡萄糖以不同比例添加到熔融尿素中制备得到葡萄糖改性尿素 (GluU0.2、GluU0.5 和 GluU1.0) 和仅熔融不添加葡萄糖的普通尿素 (U) 的尿素转化率结果 (图 7)。

本试验条件下, 普通尿素转化率为 20.16%, GluU0.2、GluU0.5、GluU1.0 3 个葡萄糖改性尿素的尿素分解率分别为 15.5%、3.3%、11.0%, 均显著低

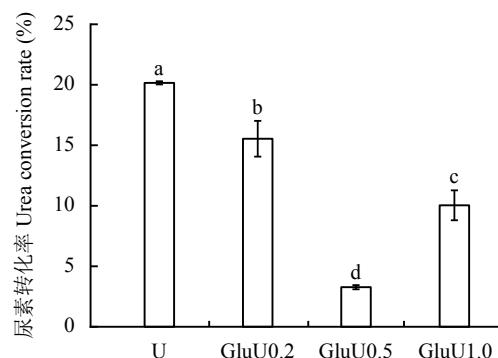


图 7 不同葡萄糖添加量下 3 类尿素的转化率

Fig. 7 Urea conversion rates of glucose-modified urea products as affected by inclusion rate of glucose

注: U—普通尿素; GluU0.2、GluU0.5 和 GluU1.0 代表葡萄糖添加量分别为 0.2%、0.5% 和 1.0% 的葡萄糖改性尿素。柱上不同字母表示处理间在 5% 水平差异显著; $n=3$ 。

Note: U—Ordinary urea; GluU0.2、GluU0.5 and GluU1.0 represent modified urea with glucose addition rate of 0.2%, 0.5% and 1.0%, respectively. Different letters above the bars indicate significant difference between treatments at the 5% level; $n=3$.

于普通尿素，降低幅度为4.6~16.9个百分点。这可能是葡萄糖醛基与尿素发生反应，醛基能够结合尿素的—NH₂，降低尿素的转化速度，同时葡萄糖改性尿素中存在C=N不饱和键，C=N不饱和键在一定程度上能够抑制脲酶活性，进而影响尿素转化^[31-32]。3个葡萄糖添加量处理之间的尿素转化率也差异显著，以葡萄糖添加量为0.5%时最低，添加0.2%最高，这可能是葡萄糖在高添加量时会使GluU1.0溶液中pH下降，对脲酶产生一定的激活效应，对脲酶的抑制作用减弱，导致GluU1.0尿素转化率高于GluU0.5^[33]，但不饱和键对脲酶抑制作用和pH对脲酶激活效应之间的关系有待进一步研究。不同葡萄糖添加量的葡萄糖改性尿素之间差异显著，表明在中低添加量(0.2%和0.5%)已达到显著降低尿素转化率的效果，为高效氮肥研发提供理论和技术依据。

本研究，葡萄糖改性尿素制备过程中，葡萄糖的添加量较低，基本不改变尿素原有的理化性质^[34]，但是能够显著延缓尿素分解(图7)，抑制尿素转化的效果以添加0.5%的葡萄糖最好^[7]。田间试验增加玉米产量的效果也以0.5%葡萄糖添加量最好。王彬等^[6]对葡萄糖改性尿素的土培试验结果发现，在培养至3~14天时葡萄糖改性尿素较普通尿素提高土壤脲酶活性6.9%~8.5%，这可能因为葡萄糖改性尿素在土壤中分解后，葡萄糖为微生物提供了碳源，促进了微生物的活性^[35]。张威等^[36]研究表明葡萄糖与氮素配施加速了土壤有机氮的矿化速率，从侧面证明了葡萄糖作为有机碳源可提高土壤微生物活性，在一定程度上促进氮肥转化。因此，还需开展更加系统的土壤培养试验，更全面深入地研究葡萄糖改性尿素在短期内抑制、在后期促进尿素转化的机制。

3 结论

葡萄糖的醛基与尿素的氨基发生亲核加成反应，具体表现在葡萄糖醛基的C=O化学键断裂，碳原子与尿素的氮原子发生结合，生成含有C=N结构的物质。该结构解释了葡萄糖改性后尿素分解在培养前期显著降低的原因。不同葡萄糖添加量对葡萄糖改性尿素的转化率影响显著，以0.5%的葡萄糖添加量降低尿素转化率的效果较为适宜。

参 考 文 献：

- [1] 赵秉强. 传统化肥增效改性提升产品性能与功能[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(1): 1-7.
Zhao B Q. Modification of conventional fertilizers for enhanced property and function[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2016, 22(1): 1-7.
- [2] 朱兆良. 农田中氮肥的损失与对策[J]. 土壤与环境, 2000, 9(1): 1-6.
Zhu Z L. Loss of fertilizer N from plants-soil system and the strategies and techniques for its reduction[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2000, 9(1): 1-6.
- [3] 袁亮, 赵秉强, 林治安, 等. 增值尿素对小麦产量、氮肥利用率及肥料氮在土壤剖面中分布的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(3): 620-628.
Yuan L, Zhao B Q, Lin Z A, et al. Effects of value-added urea on wheat yield and N use efficiency and the distribution of residual N in soil profiles[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2014, 20(3): 620-628.
- [4] Zhang S Q, Yuan L, Li W, et al. Effects of urea enhanced with different weathered coal-derived humic acid components on maize yield and fate of fertilizer nitrogen[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2019, 18(3): 656-666.
- [5] 赵秉强, 杨相东, 李燕婷, 等. 我国新型肥料发展若干问题的探讨[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(3): 1-4.
Zhao B Q, Yang X D, Li Y T, et al. Discussions on development of new type fertilizer in China[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2012, 27(3): 1-4.
- [6] 王彬, 袁亮, 张水勤, 等. 尿素融合葡萄糖对潮土中尿素的水解及相关酶活性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2020, 26(10): 1827-1837.
Wang B, Yuan L, Zhang S Q, et al. Fusion of glucose into urea affects the urea hydrolyzation and enzyme activities in fluvo-aquic soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2020, 26(10): 1827-1837.
- [7] 王彬. 含葡萄糖氮、磷肥在石灰性潮土中的转化特征及其肥效研究[D]. 北京: 中国农业科学院硕士学位论文, 2020.
Wang B. Transformation and efficiency of nitrogen and phosphorus fertilizer containing glucose in calcareous fluvo-aquic soil[D]. Beijing: MS Thesis of Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.
- [8] 陈栓虎, 张蕾, 胥学旺. 葡萄糖缩二脲树脂胶黏剂的合成[J]. 化学与粘合, 2007, (1): 10-12.
Chen S H, Zhang L, Xu X W, et al. Synthesis of biuret-glucose resin adhesive[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2007, (1): 10-12.
- [9] 张蕾, 陈栓虎. 葡萄糖尿素树脂人造板胶粘剂的合成[J]. 热固性树脂, 2002, (6): 15-17.
Zhang L, Chen S H. Synthesis of urea-glucose resin adhesive[J]. *Thermosetting Resin*, 2002, (6): 15-17.
- [10] Viswanathan T, Richardson T. Thermosetting adhesive resins[P]. US: 4524164, 1985-06-18.
- [11] Viswanathan T, Richardson T. Thermosetting adhesives resins from whey and whey by-products[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1984, 23(4): 644-647.
- [12] 赵蕊. 尿素-壳聚糖微球缓释材料的制备与表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学硕士学位论文, 2012.
Zhao R. Preparation and characterization of urea-chitosan sustained-release microspheres[D]. Harbin: MS Thesis of Harbin University of Science and Technology, 2012.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T

- 35113—2017 稳定性肥料[S]. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, and Standardization Administration of The People's Republic of China. GB/T 35113—2017 Stabilized fertilizer[S].
- [14] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- Weng S F. Fourier transform infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [15] Mohsin G F, Schmitt F J, Kanzler C, et al. Structural characterization of melanoidin formed from D-glucose and L-alanine at different temperatures applying FTIR, NMR, EPR, and MALDI-ToF-MS[J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 761–767.
- [16] 张英强, 张水勤, 袁亮, 等. 小分子有机酸改性尿素的多谱学分子结构表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(10): 3129–3136.
- Zhang Y Q, Zhang S Q, Yuan L, et al. Multispectral structural characterization of low-molecular-weight organic acids modified urea[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(10): 3129–3136.
- [17] Binlak S, Szyma G, Siedlewski J, et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups[J]. *Carbon*, 1997, 35(12): 1799–1810.
- [18] 吴正龙. 表面分析(XPS和AES)引论[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008.
- Wu Z L. An introduction to surface analysis by XPS and AES[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2008.
- [19] 曹立礼, 邓宗武. 聚合物表面分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- Cao L L, Deng Z W. Polymer surface analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [20] 李兴林, 张瑞峰, 崔勐, 等. 锡、锗化合物的光电子能谱和质谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(4): 33–37.
- Li X L, Zhang R F, Cui M, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and mass spectrum study of tin and germanium compounds[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1997, 17(4): 33–37.
- [21] 常海洲, 王传格, 曾凡桂, 等. 不同还原程度煤显微组分组表面结构XPS对比分析[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(4): 389–394.
- Chang H Z, Wang C G, Zeng F G, et al. XPS comparative analysis of coal macerals with different reducibility[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(4): 389–394.
- [22] 高磊, 郜贵生, 徐文青, 等. V_2O_5/TiO_2 催化剂中 Sb_2O_3 掺杂对硫酸氢铵分解行为的影响[J]. *应用化工*, 2019, 48(4): 755–761.
- Gao L, Qi G S, Xu W Q, et al. Effects of Sb_2O_3 doping on ammonium bisulfate decomposition behavior in V_2O_5/TiO_2 catalysts[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(4): 755–761.
- [23] Fan Y M, Zhuo Y Q, Zhu Z W, et al. Zerovalent selenium adsorption mechanisms on CaO surface: DFT calculation and experimental study[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 121(39): 7385–7392.
- [24] Kundu S, Wang Y, Xia W, et al. Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: A quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(43): 16869–16878.
- [25] Chen Y X, Ji X B, Paul B, et al. Room temperature photocatalytic conversion of aldehydes to esters using gold supported cerium oxide nanoparticles under visible light irradiation[J]. *Materials Letters*, 2018, 237: 113–117.
- [26] 李自红, 魏悦, 范毅, 等. 芦丁的电喷雾离子阱质谱分析[J]. 分析试验室, 2015, 34(2): 186–189.
- Li Z H, Wei Y, Fan Y, et al. Analysis of rutin by electrospray iontrap mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(2): 186–189.
- [27] Chiang Y C, Lee C Y, Lee H C, et al. Surface chemistry of polyacrylonitrile- and rayon-based activated carbon fibers after post-heat treatment[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 101(1): 199–210.
- [28] Dong M N, Yu J, Wang J L, et al. Construction of phenyl-grafted carbon nitride for enhancing the visible-light activity[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 737: 1–8.
- [29] Steffan M, Klasovsky F, Arras J, et al. Carbon-carbon double bond versus carbonyl group hydrogenation: Controlling the intramolecular selectivity with polyaniline-supported platinum catalysts[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2008, 350(9): 1337–1348.
- [30] 马芬, 杨荣全, 郭李萍. 控制氮肥施用引起的活性氮气体排放: 脲酶/硝化抑制剂研究进展与展望[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(4): 908–922.
- Ma F, Yang R Q, Guo L P, et al. Decrease the emission of active nitrogen gases in nitrogen fertilizer application: Research progresses and perspectives of urease/nitrification inhibitors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(4): 908–922.
- [31] Dong L H, Yang J S, Yuan H L, et al. Chemical characteristics and influences of two fractions of Chinese lignite humic acids on urease[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2008, 44(2): 166–171.
- [32] Haruna A O, Husin A, Husni M. Ammonia volatilization and ammonium accumulation from urea mixed with zeolite and triple superphosphate[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science*, 2008, 58(2): 182–186.
- [33] 殷陶刚, 李玉泽. 土壤酶活性影响因素及测定方法的研究进展[J]. *矿产勘查*, 2019, 10(6): 1523–1528.
- Yin T G, Li Y Z. Research progress on factors affecting soil enzyme activity and its determination methods[J]. *Mineral Exploration*, 2019, 10(6): 1523–1528.
- [34] 赵秉强. 增值肥料概论[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2020.
- Zhao B Q. Overview of value-added fertilizer[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2020.
- [35] 张乐, 何红波, 章建新, 等. 不同用量葡萄糖对土壤氮素转化的影响[J]. *土壤通报*, 2008, 39(4): 775–778.
- Zhang L, He H B, Zhang J X, et al. Effect of glucose addition with different amount on extraneous nitrogen transformation in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(4): 775–778.
- [36] 张威, 何红波, 解宏图, 等. 葡萄糖对东北黑土有机氮矿化的调控作用[J]. *生态与农村环境学报*, 2009, 25(4): 52–54.
- Zhang W, He H B, Xie H T, et al. Effect of glucose on mineralization of organic nitrogen in black soil, northeast of China[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2009, 25(4): 52–54.