

麦饭石混合物包膜尿素的肥效及成膜理化特征研究

冯新, 毛小云*, 卢其明, 廖宗文

(华南农业大学新肥料资源研究室, 广东广州 510642)

摘要: 以麦饭石和有机粘结剂为包膜材料, 采用开放式旋转包膜工艺, 制得麦饭石混合物包膜尿素(简称包膜尿素)。盆栽试验结果表明, 施用包膜尿素玉米生物量显著高于尿素对照, 氮素利用率提高 13 ~ 32 个百分点; 应用红外光谱对包膜尿素膜层结构的研究结果看出, 膜层结构发生较大的变化, 出现了新基团并发生了峰形变化; 通过电镜扫描技术对膜结构的研究结果显示, 麦饭石包膜前后的结构差异明显, 包膜前为分散的单个颗粒, 而包膜后是固体粉末颗粒间紧密排列并通过液体胶联的多层堆叠而形成包膜层, 这些变化是麦饭石包膜尿素的膜层结构紧密而使其控释性能增强的原因。

关键词: 麦饭石; 包膜尿素; 肥效; 成膜特征

中图分类号: S145.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-505X(2005)04-0508-06

Fertilizer efficiency of Maifan stone coated urea and its film-forming physical-chemical properties

FENG Xin, MAO Xiao-yun*, LU Qi-ming, LIAO Zong-wen

(New Fertilizer Resources Lab. of South China Agric. Univ, Guangdong, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The fertilizer efficiency of a newfashioned coated urea, coated with Maifan stone and organic agglomerant by means of the open and rotating coating-craft, and its film-forming physical-chemical properties were studied. Pot experiment results showed that Maifan stone coated urea significantly increased the biomass comparing to the control (single application of conventional urea) and the nitrogen utilization ratio increased by 13%~32%. Analysis results on the coating layer structure of Maifan stone coated urea using FT-IR indicated that there was a big structure change. New radicals appeared and peak shape changed. The film structural characteristics were also observed using scanning electron microscope. Results indicated that there was a big difference on the structure of Maifan stone between before and after coating. Maifan stone existed as separate single particles before coating, but after coating, these single particles were closely arranged, moreover, they were piled on by liquid glues forming a film. These changes gave rise to a more compacted film structure, which resulted in a better controlled-release capability of Maifan stone coated urea. Maifan stone, as a coating material, was worthwhile to ulterior study due to its low price and good performance.

Key words: Maifan stone; coating urea; fertilizer efficiency; film-forming feature

控释肥作为一种可以对养分释放速度进行调节、提高肥效、减少污染的环境友好型肥料, 对农业可持续发展的重大意义已引起了世界各国政府和科研部门足够的重视^[1-2]。然而经过近 50 年的研制、生产和应用, 至今其在发达国家(美国、日本、西欧)的消费量仅为化肥用量的 1% 左右^[3]。控释肥生产

和推广应用进展缓慢的主要原因在于生产工艺复杂、控释材料昂贵, 生产成本低, 其销售价格一般是同类普通化肥的 2—10 倍, 因而无法在大田作物上推广应用。要充分发挥控释肥在农业生产中的作用, 包括减少和消除因施肥造成的严重的农业面源污染, 就必须在大田范围内推广使用控释肥, 而控释

收稿日期: 2004-06-14

修改稿收到日期: 2004-10-11

基金项目: 广东省重点项目(A20405); 国家科技部“863”项目(2001AA246023)资助。

作者简介: 冯新(1976—), 男, 湖南衡阳人, 硕士, 主要从事土壤与环境方面研究。* 通讯作者

肥要在大田作物上推广必须大幅度降低生产成本,这需从简化生产工艺、采用廉价且控释性能良好的控释材料等多方面进行研究开发。近年来,美国、日本、德国等世界主要的控释肥生产国加紧了新型包膜材料的开发和相应的生产工艺改进,新型包膜控释肥产品的生产和研究取得了很大的进展^[4-5]。从国外新包膜材料的开发和生产工艺的改进研究进展看,重点在于提高肥料控释性能和开发可降解包膜材料,主流仍是聚合物包膜,但成本仍居高不下。

我国在包膜控释肥方面的研究起步较晚,目前仍停留在研制阶段,包膜控释肥商品性的大规模生产能力尚待形成。国内在新型控释肥的研制及应用、控释肥养分控释机理等方面进行了大量研究^[6-10],并取得了较大进展。近年来有用松香、紫胶、羧甲基纤维素钠、硅藻土粉、沸石粉、膨胀珍珠岩粉等有机无机材料包裹尿素^[11],聚合物包膜肥^[12],尿醛树脂包膜肥^[13]等的研制和应用报道,显示了控释材料开发方面的进步。对我国控释肥技术的发展及加速其推广应用产生了积极的影响。

然而,在众多的研究中,采用廉价控释材料和简捷工艺研制包膜控释肥的报道较少,特别是对新型包膜控释肥结合其成膜特征和肥效等进行研究的更少。作为一个发展中的农业大国,开发新型廉价包膜控释材料和以常规设备、简捷工艺生产包膜控释肥,大幅度降低包膜控释肥的生产成本,是实现控释肥走向大田的技术关键。

麦饭石是花岗岩类中的一种云母二长岩,具有特殊的硅酸盐四面体结构,富含微孔结构。其矿产在我国分布广泛,储量丰富,价格低廉,但尚未有作为控释材料制造包膜控释肥的报道。本研究采用国内资源丰富的麦饭石作为主要的包膜控释材料,研制出麦饭石复合材料包膜尿素,并对其肥效和成膜

机理、膜微观结构等进行研究,为深入认识该类包膜尿素的控释性能及其优化调控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

研制麦饭石包膜尿素的供试材料与设备:麦饭石,产自湖南岳阳,过 $75\mu\text{m}$ 筛;液体有机粘结剂,由本研究室配制;大颗粒尿素,粒径 $2\sim 4\text{mm}$,含氮 46% ,产地四川;开放式旋转型包衣机,自行研发。

盆栽试验的供试材料:供试肥料为麦饭石包膜尿素 RSUI(N 28%)、RSUII(N 30%)及 RSUIII(N 33%),包膜层厚度分别为 $180\mu\text{m}$ 、 $160\mu\text{m}$ 和 $130\mu\text{m}$;尿素,含 N 46%;过磷酸钙,含 P_2O_5 12%;氯化钾,含 K_2O 60%。供试土壤取自华南农业大学资环农场水稻土,质地为沙壤土,其土壤有机质含量 20.9g/kg ,全量 N、P、K 含量分别为 1.42 、 0.45 、 3.86g/kg ,碱解 N、速效 P、K 分别为 66.52 、 22.88 、 57.22mg/kg ,pH 6.01。供试作物为玉米,品种是超甜一号。

1.2 试验方法

1.2.1 包膜尿素生产方法 在匀速转动的开放式包膜机中加入颗粒尿素,喷淋占尿素重量约 $0.5\%\sim 1\%$ 左右的有机粘结剂,使尿素表面形成一层粘溶液,撒施 $15\%\sim 30\%$ 的包裹材料粉末,转动片刻,使尿素表面形成一层紧密的包裹层。再加占尿素重量约 $0.5\%\sim 1\%$ 左右的有机粘结剂以浸润包膜层,撒施 $15\%\sim 30\%$ 的包裹粉末,继续转动,直到粘结剂完全浸润包裹层中,外表出现油亮光澤为止,重复上述过程 $2\sim 3$ 次。包膜完毕可直接包装,得到麦饭石包膜尿素产品。整个工艺过程中保持颗粒充分运动,以防颗粒间粘结,其工艺流程图如图 1。该工艺省却了干燥、冷却及溶剂回收等过程,具有开放、简捷、成本低廉等特点。

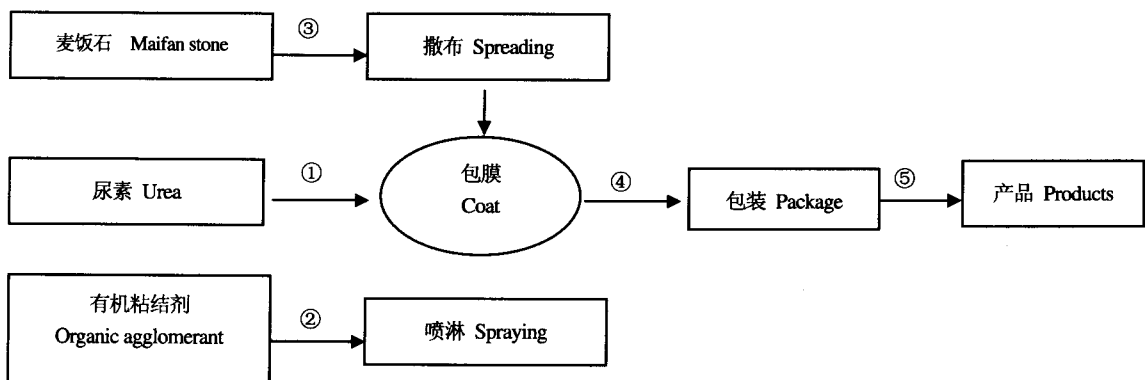


图 1 麦饭石包膜尿素生产工艺流程

Fig. 1 Process flow of coating urea by Maifan stone

1.2.2 盆栽试验 设 5 个处理,4 次重复,每盆装土 4kg。按等 N、P₂O₅、K₂O 设计,用量分别为 120、100、100mg/kg,作基肥与土混匀。肥料种类及用量见表 1。第一茬玉米于 2002 年 9 月 6 日育苗,8 日移栽,每盆 3 株,11 月 1 日收割,生长期 52d。收获时收割

玉米地上部分,烘干后称干重,并分析玉米植株内全 N 含量。再将盆中土壤破碎,上茬玉米根置于盆底,不施肥,种植第二茬。第二茬玉米于 2002 年 11 月 11 日育苗,13 日移栽,每盆 3 株,12 月 28 日收割,盆栽生长期 45d。

表 1 麦饭石包膜尿素盆栽试验设计

Table 1 Pot experiment design of urea coated by Maifan stone

处理 Treatment	包膜肥料 Coating fertilizers		过磷酸钙 Superphosphate	氯化钾 Potassium chloride
	种类 Kinds	用量 Rate (g/pot)	(g/pot)	(g/pot)
CK0	—	—	—	—
CK1	尿素 Urea	1.04	3.33	0.67
T1	RSUI	1.72	3.33	0.67
T2	RSUII	1.60	3.33	0.67
T3	RSUIII	1.45	3.33	0.67

1.3 分析方法

收获后的植株经烘干粉碎,测定全氮,采用 H₂SO₄-H₂O₂ 消煮蒸馏定氮法。盆栽后的土壤按 5 点法采取土样,每盆取土 200g 左右,混匀,风干过 0.85mm 筛,分析土壤碱解氮,其测定方法为碱解氮扩散法。土壤基础养分用常规方法,其中土壤碱解 N、速效 P 和速效 K 分别采用碱解扩散法、NH₄F-HCl 浸提,钼蓝比色法, NH₄OAc 浸提、火焰光度法测定^[14]。

膜层结构分析:取麦饭石包膜尿素 RSUII 若干克置于研钵中,用磨棒敲破其外膜,用蒸馏水洗涤,以除去膜内壁粘附的尿素粉末,40~45℃ 下通风干燥。取一部分膜样品研磨,过 75μm 筛,制得红外光谱分析样品;取另一部分片状膜,为电镜扫描分析样品。红外光谱 (FTIR) 分析采用华南理工大学的 Perkin-Elmer1725X 型红外谱仪,称质量 1mg,溴化钾压片;电镜扫描采用华南农业大学测试中心的 PHILIPS XL 30 ESEM 电镜仪,在真空 1B5.0 离子喷镀仪上喷金,测定条件:Acc.V20Kv,Spot4.0。

2 结果与分析

2.1 对玉米生物量和氮素利用率的影响

表 2 看出,麦饭石包膜尿素处理的两茬玉米累积生物量比等氮对照处理有明显的增产效果,增产幅度在 11% 以上,其中 RSUII 和 RSUIII 处理比尿素等氮对照处理增产达显著水平;而 RSUI 比等氮对照虽有增产效果,但未达到显著水平,这是由于 RSUI 膜层结构过于严密使氮素释放稍缓,略滞后于作物需 N 时间。3 种不同厚度的麦饭石包膜尿素,

盆栽玉米生物量以 RSUII 处理的生物量增产最高,比等氮对照增产 23.28%,表明包膜层过厚或过薄,即养分释放过快或过慢均不利于作物产量的提高。

从氮素利用率来看(表 2),麦饭石包膜尿素处理的氮肥利用率比尿素等氮对照处理均显著提高。3 种不同厚度的麦饭石包膜尿素处理中,以 RSUII 处理氮肥利用率最高,其次为 RSUIII 和 RSUI,这与生物量增产结果相一致。表明随着包膜厚度的增加,氮素释放速率变得缓慢,有利于保肥,但释放过慢 (RSUI) 却不能及时满足作物需氮要求,因而不利于提高肥料利用率。试验中,RSUII 处理的包膜厚度 (160 μm) 既能有效地控制过多氮素释放,又能及时地满足作物需求并能适当减少包膜成本,是 3 种包膜肥中的最适包膜厚度。

从土壤碱解氮含量来看,麦饭石包膜尿素处理的土壤碱解氮显著高于等氮对照。这是由于包膜尿素对养分释放的控释作用延缓了尿素溶入土壤的时间,从而减少了挥发、反硝化等损失的氮量;同时还与包膜材料特性有关。麦饭石是花岗岩类中的一种云母二长岩,具有特殊的硅酸盐四面体结构,富含微孔,有利于对氮的吸持而保留较高的土壤碱解氮。不同包膜厚度的麦饭石包膜尿素以 RSUI 的处理土壤碱解氮最高,其次是 RSUII 的处理和 RSUIII 的处理。这主要是由于随着包膜层厚度的增加氮素释放速度减慢,作物吸收量减少和损失相对减少的缘故。

各处理盆栽收获后土壤碱解氮含量的差别也说明了控释肥的肥效高是肥料利用率高、养分损失少的结果,并非过多地消耗地力,相反,施用控释肥还增加了土壤养分的积累。

表 2 麦饭石包膜尿素盆栽玉米生物量和氮肥利用率

Table 2 Dry corn biomass and N use rate in pot experiment of urea coated by Maifan stone

处理 Treatment	包膜肥料 Coating fertilizers	生物量 Biomass (g/pot, DW)		累积生物量 Total biomass (g/pot, DW)	增产 Increase (%)	第一茬氮肥利用率 N use rate in 1st harvest (%)	土壤碱解氮 Alkalinized N in soil (mg/kg)
		第一茬 1st harvest	第二茬 2nd harvest				
CK0		21.32 c	1.36 a	22.68 c	—	—	44.51 c
CK1	尿素 Urea	35.05 b	1.62 a	36.67 b	—	38.13 c	46.28 c
T1	RSUI	39.35 ab	1.48 a	40.83 ab	11.33	52.33 b	85.68 a
T2	RSUII	43.80 a	1.41 a	45.21 a	23.28	70.86 a	72.33 ab
T3	RSUIII	41.83 a	1.25 a	43.08 a	17.49	62.71 ab	70.13 ab

注 (Note): 一列数据后不同字母表示差异达 5% 显著水平, 下同。Different letters in each column mean significant at 5% level, same as follows.

2.2 包膜尿素膜层结构的电镜分析

麦饭石包膜尿素的控释特性与膜的厚度、致密度和孔隙度等结构特征密切相关。从图 2 的电镜扫描照片可以看出,包膜前,麦饭石为分散的单个颗粒(图 2A),而包膜后,麦饭石与有机粘结剂紧密结合胶联固化而成包膜层(图 2B、C 和 D)。RSU II 膜厚度范围在 154~168 μm 之间,平均厚度约为 160 μm 。

膜内表面(图 2B)是膜层与尿素的接触面,该面呈现不规则、结构紧密、孔隙少的特征,能有效阻止尿素分子的溶出。膜外表面(图 2C)覆盖一层较完

整的有机胶联物膜,这是包膜过程中加入的有机粘结剂从麦饭石固体粉末颗粒缝隙中渗出到表面后反应形成的,这层有机胶联膜是水分子进入包膜肥颗粒的第一道屏障。膜断面的基本结构(图 2D)为不规则的堆叠层状分布,其间分布许多大小不一的孔隙,这是水进入膜内和尿素溶出的通道。麦饭石包膜层这一结构是麦饭石固体粉末细粒间紧密排列并通过液体胶联的多层堆叠而成,肉眼看起来光滑油亮的包膜层在微观结构中却呈凹凸不平的不规则面。麦饭石包膜尿素膜层结构具有结构致密,膜孔

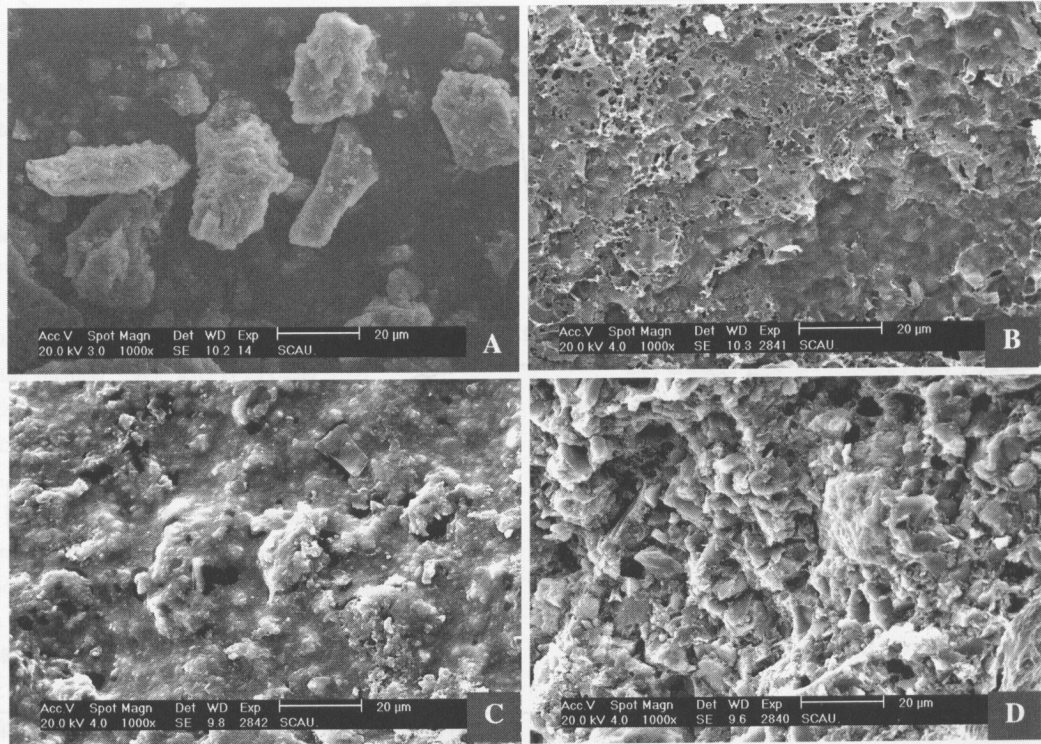


图 2 麦饭石及其包膜尿素的膜表面与断面 1000 倍扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photos of 1000 times for the surfaces and cross-section of the coating film made of Maifan stone

(A: 麦饭石单个颗粒 Single particles of Maifan stone; B: 麦饭石包膜尿素的膜内表面 Inner surface of the coating film;

C: 麦饭石包膜尿素的膜外表面 Outer surface of the coating film; D: 麦饭石包膜尿素的膜断面 Cross-section of the coating film)

隙数量少,细粒间紧密堆积程度高等特点,这是膜的微观结构特征使氮素能有效控释的内在原因。

2.3 膜层结构的红外光谱分析

图3并参考有关文献^[15-18]可知,麦饭石包膜尿素膜层的红外光谱与麦饭石的相比,结构变化明显,主要表现为新峰的出现和峰形的变化。麦饭石的红外光谱中,3696 cm⁻¹、3619 cm⁻¹和3440 cm⁻¹为氢键-OH的伸缩振动吸收峰ν_{OH},在与有机粘结剂作用形成的麦饭石包膜层后,该峰强度增强,峰形变化大,表明膜层中-OH数量明显增加并产生累积,这是麦饭石与有机粘结剂反应的结果。麦饭石红外光谱的1634 cm⁻¹是NH₄⁺的面内变形振动吸收峰δ_{NH}或羰基伸缩振动吸收峰ν_{CO},而在麦饭石包膜层中,

该峰发生了分裂,变成了1662 cm⁻¹和1623 cm⁻¹两个吸收峰,这是酰胺基团和羰基的振动吸收峰,表明氮素由无机态NH₄⁺变成有机态-NH₂,羰基数量也明显增加。麦饭石包膜层的1508 cm⁻¹这一新峰表明有机粘结剂在2276 cm⁻¹伸缩振动的不饱和碳碳三键与麦饭石反应使三键断裂形成的碳碳双键,2928 cm⁻¹和2852 cm⁻¹是链状烷烃-CH₂-的伸缩振动,这是有机粘结剂的吸收谱1608 cm⁻¹、1578 cm⁻¹、1108 cm⁻¹的不饱和碳碳双键与麦饭石反应断裂而成。麦饭石包膜层中,这些新峰的出现和峰强度的增强表明了麦饭石与粘结剂产生了分子键合作用形成紧实致密结构,这是麦饭石包膜有效控制氮素释放的有力保证。

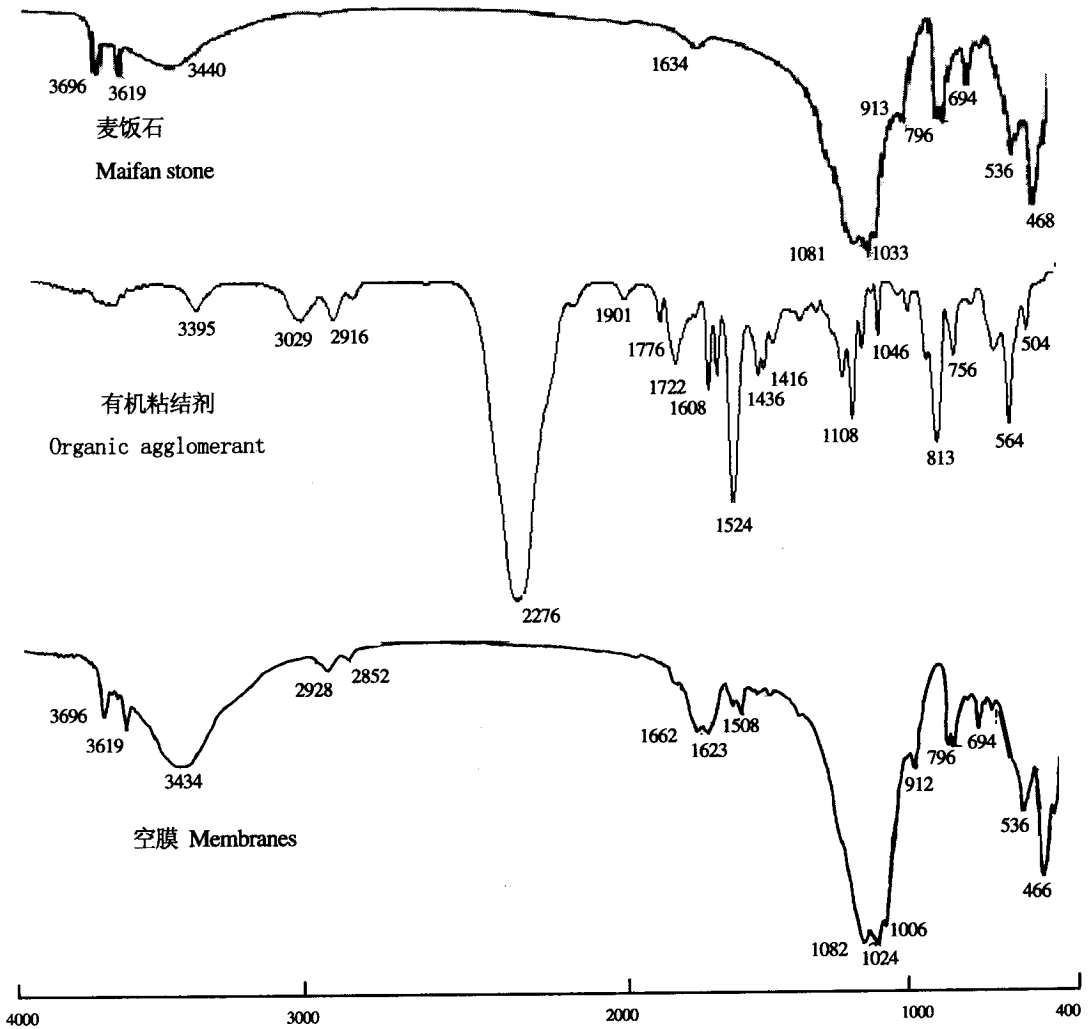


图3 麦饭石包膜尿素的红外线光谱图

Fig. 3 FTIR spectrograms of the coating film made of Maifan stone

3 结论

本研究以资源丰富且价格低廉的麦饭石为主要包膜控释材料,研发的麦饭石混合物包膜尿素不仅在盆栽试验中能显著地提高作物生物量、肥料利用率和保留较高含量的土壤氮素,而且通过膜的红外光谱和电镜微观结构可以看出其成膜机理及膜的特征与目前主流的聚合物包膜肥有明显的差别。麦饭石与有机粘结剂间的键合作用是膜形成的关键,固体颗粒间紧密的多层叠加是膜形成的基础。这种独特的成膜理化特征使其生产工艺简捷并可以使用常规开放式设备进行生产。应用这类廉价而控释性能良好的包膜控释材料通过简捷工艺和设备生产包膜控释肥将对推进控释肥进入大田应用产生积极的影响。

参考文献:

- [1] 李振声,李继云. 值得重视的前沿性研究课题[R]. 国家自然科学基金委员会,1994.
Li Z S, Li J Y. A valuable frontier research topic[M]. The National Nature Science Foundation of China, 1994.
- [2] Shaviv A, Mikkelsen R L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation—A review [J]. *Fertilizer Research*, 1993, 35: 1–12.
- [3] 武志杰,陈利军. 缓释/控释肥料: 原理与应用[M]. 北京: 科学出版社,2003.
Wu Z J, Chen L J. Slow release and controlled-release fertilizer: Theory and application [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [4] Mikkelsen R L. Using hydrophilic polymers to control nutrient release [J]. *Fertilizer Research*, 1994, 38(1): 53–59.
- [5] Garcia G, Vallejo A. Nitrogen use efficiency with the application of controlled release fertilizers coated with kraft pine lignin[J]. *Soil Science Plant Nutrition*, 1997, 43(2): 443–449.
- [6] 毛小云,冯新,王德汉,等. 固-液反应包膜尿素的微观结构与红外光谱特征及氮素释放特性研究[J]. *中国农业科学*,2004, 37(5): 704–710.
Mao X Y, Feng X, Wang D H *et al* . Study on membrane microstructures and characteristics of infrared spectra and nitrogen release of solid-liquid reaction coated urea[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2004, 37(5): 704–710.
- [7] 张民,杨守祥,杨越超,等. 控释和缓释肥的研究现状与进展[J]. *化肥工业*,2001,28(5): 27–30.
Zhang M, Yang S X, Yang Y X *et al* . Status and progress of study of controlled-release and slow-release fertilizers[J]. *Journal of the Chemical Fertilizer Industry*, 2001,28(5): 27–30.
- [8] 宋波,毛小云,杜建军,廖宗文. 控释技术处理碳铵、尿素的肥效及其机理初探[J]. *植物营养与肥料学报*,2003,9(1): 50–56.
Song B, Mao X Y, Du J J, Liao Z W. Study on fertilizer efficiency and its mechanism of urea and ammonium bicarbonate treated with controlled-release technology[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2003,9(1): 50–56.
- [9] 杜建军,廖宗文,宋波,朱兆华. 包膜控释肥养分释放特性评价方法的研究进展[J]. *植物营养与肥料学报*[J],2002,8(1): 16–21.
Du J J, Liao Z W, Song B, Zhu Z H. Progress on evaluation methods for nutrient release characteristic of coated controlled fertilizers [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 8(1): 16–21.
- [10] 张志明. 长效碳酸氢铵[M]. 北京: 化学工业出版社,2000.
Zhang Z M, Long lasting ammonium bicarbonate [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2000.
- [11] 陈慧泉,刘祥义,凌敏. 缓释肥料的研制[J]. *云南化工*,1998, (2): 37–40.
Chen H Q, Liu X Y, Ling M. Study on the slow released-fertilizer [J]. *Journal of the Yunnan Chemical Industry*, 1998, (2): 37–40.
- [12] 叶雪珠,马军伟,何念祖. 新型包膜尿素的氮释放动态研究[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*,2000, 26(1): 114–118.
Ye X Z, Ma J W, He N Z. Studies on nitrogen release dynamics of new coated ureas[J]. *Journal of Zhejiang University (Agric. and Life Sci.)*, 2000,26(1): 114–118.
- [13] 徐和昌. 包膜缓释肥料及其制法[P]. 北京化工学院, CN1074206A.
Xu H C. The coated released fertilizer and its manufacture[P]. Beijing Chemical Engineering College, CN1074206A .
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京: 农业出版社,2000.
Lu R K. Soil and agricultural chemical analysis [M]. Beijing: Agricultural Press, 2000.
- [15] 陈允彪. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1993.63–130.
Chen Y K. Infrared spectra analysis and its application[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1993.63–130.
- [16] 苏克曼,潘铁英,张玉兰. 波谱解析法[M]. 华东理工大学出版社, 2002.80–127.
Su K M, Pan T Y, Zhang Y N. Spectrum wave analytic transformation [M]. East China University of Science and Technology Press, 2002. 80–127.
- [17] 夏玉宇. 化验员实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社. 1999. 764–793.
Xia Y Y. Applied handbook to analyst [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1999.764–793.
- [18] 常建华,董绮功. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社, 2001.4–19.
Chang J H, Dong Q G. Spectrum wave principle and analytic transformation [M]. Beijing: Science Press, 2001. 58–65.