

# 高分子载体控释尿素的研制\*

杜昌文 周健民 王火焰

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

## UREA WITH CARRIERS OF HIGH MOLECULE MATERIALS

Du Changwen Zhou Jianmin Wang Huoyan

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

关键词 聚酰胺; 壳聚糖; 载体尿素; 交联

中图分类号 TQ440.2 文献标识码 A

载体法是指利用适宜的高分子材料包埋或吸收肥料养分而形成的供肥体系, 这是控制肥料养分释放的重要方法之一。利用高分子聚合物来阻滞肥料中养分释放的研究已开展得较多, 并取得了较好的进展<sup>[1]</sup>; Henderson 和 Hensley<sup>[2]</sup> 利用淀粉接枝的聚丙烯酰胺盐及聚丙烯酰胺共聚物作为阻滞剂, 土壤淋溶试验表明, 铵态氮利用率由对照的 25% 提高到 85%, 但对硝态氮没有任何作用; Smith 和 Harrison<sup>[3]</sup> 利用聚烯烃类及淀粉类多聚物和肥料做室内培养试验, 与对照相比, 尽管大多数氮在一周内就释放出来, 但多聚物能相对延迟养分的释放和扩散; Magalhaes 等<sup>[4]</sup> 利用聚乙烯醇和丙烯酰胺共聚物作为氮的载体做淋洗试验, 发现该聚合物对铵离子有很强的阻滞作用, 但对硝态氮没有影响。Mikkelsen 等<sup>[5]</sup> 用很多亲水性多聚物做了一系列温室和室内试验, 结果表明, 在土柱淋溶试验中, 多聚物可减少氮的淋溶, 最高可达 45%, 同时对作物的生长有明显的促进作用。

以上研究表明, 将高分子材料和肥料养分共混制成的载体肥料将会具有缓控释作用。Slack 对熔融法制备载体肥料作了一些介绍<sup>[6]</sup>, 但在材料的选择和制备方法上都存在不足。本文选用高分子材料作载体, 以改进的方法研制载体尿素, 并检测其淋溶特征。

## 1 材料与方法

### 1.1 载体肥料的控释原理

根据载体肥料的基本原理, 熔融法对液态或难于熔融的材料是行不通的, 本文提出了吸附法和束缚法。

**1.1.1 吸附法** 利用合成高分子网状骨架, 将养分离子或分子吸附到网络结构中。用作载体肥料的载体材料, 其吸附空间必须足够大, 同时, 吸附进去的养分要能缓慢释放出来。养分释放的速度主要受扩散作用控制, 扩散系数的大小一方面受高分子骨架的阻滞作用的影响, 另一方面受养分分子与高分子骨架的相互作用力(如氢键、共价键等)的影响。对于可生物降解的载体材料而言, 养分的释放还可能受材料降解的控制。如果降解速度快于扩散作用, 则降解作用为主控因子, 否则扩散作用为主控因子, 或者两者都有较大影响。

研究表明, 利用吸附法较难达到满意的吸附量, 而肥料则要求有足够高的负载量, 否则就很难有应用前景。

**1.1.2 束缚法** 主要利用高分子材料先与肥料进行物理混合, 然后加交联剂交联成形。根据材料性质, 可以直接共混(如果是液态), 或者通过介质共

\* 中国科学院资源环境领域知识创新重要方向项目(KZX2-402)、国家自然科学基金农业倾斜项目(39870431)和国家高技术研究发展计划(863)项目(2001AA246021)资助

作者简介: 杜昌文(1974~), 男, 湖北鄂州人, 博士, 主要从事缓控释肥料的研究。E-mail: chwdu@issas.ac.cn

收稿日期: 2003-09-20; 收到修改稿日期: 2003-12-27

混(如果是固态)。当养分分子或离子均匀分散到线性高分子或单体中间去后,加入交联剂,在一定条件下形成疏水性或亲水性小的固态载肥体系。束缚法的负载量要比吸附法高得多,而且交联过程比吸附过程相对容易。束缚法负载量较高,能达到较好的控释效果,但是对载体材料也有较高的要求。要达到较长时间的控释目的,亲水性材料显然不行。

## 1.2 载体肥料的制备

本研究利用束缚法制备了2种肥料样品,代号分别设为A1和A2。

**1.2.1 A1的制备** 称取8份(以质量计)聚酰胺(液态),加入10份结晶态尿素,用电动搅拌机充分混匀,再加入2份环氧树脂交联剂,再次充分共混,共混后加入0.5份丙酮,充分混匀,增加样品的流动性,将液体样倾入特制的模具中(模具为3mm厚的钢板,钢板上打有直径分别为5mm、7.5mm、10.0mm的圆孔),摇动,使肥料液体均匀装填进圆孔中,然后将装有肥料的模具放入50℃烘箱中放置24h,液体肥料在交联剂的作用下固化,可得到三种不同颗粒规格的载体肥料片。

**1.2.2 A2的制备** 称取4份(以质量计)聚酰胺(液态),加入10份结晶态尿素,用电动搅拌机充分混匀,再加入5份壳聚糖,充分搅匀,然后加入2份

环氧树脂交联剂,再次充分共混,以后操作同A1。

## 1.3 载体肥料的溶出特征

**1.3.1 在石英砂柱中溶出率** 利用 Du Changwen 等设计的淋洗装置<sup>[7]</sup>,采用间歇淋洗,每次20ml(相当于120mm降雨量),流量为 $1\text{ ml min}^{-1}$ 。试验在室温下进行。水中的尿素用电导法测定<sup>[8]</sup>,重复3次。

**1.3.2 在水中的溶出率** 取肥料样A1和A2的三种规格的肥料片,分别放入30ml磨口广口瓶中,加入10ml蒸馏水,密封后,放至25℃培养箱中,每隔一定时间取样(全部取出),再加入10ml蒸馏水。水中的尿素含量利用电导法测定,重复4次。

## 1.4 红外分析

取约0.1g样品和KBr粉末一起放在玛瑙研钵中研磨,然后在模具中进行压片。所用仪器为Bruker公司的红外傅里叶转换扫描仪(Vector 22)。将压好的样品片放在样品架上,后面的操作及数据处理均由计算机完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 载体肥料样品

以上述方法在实验室制备的部分载体肥料样品见图1。

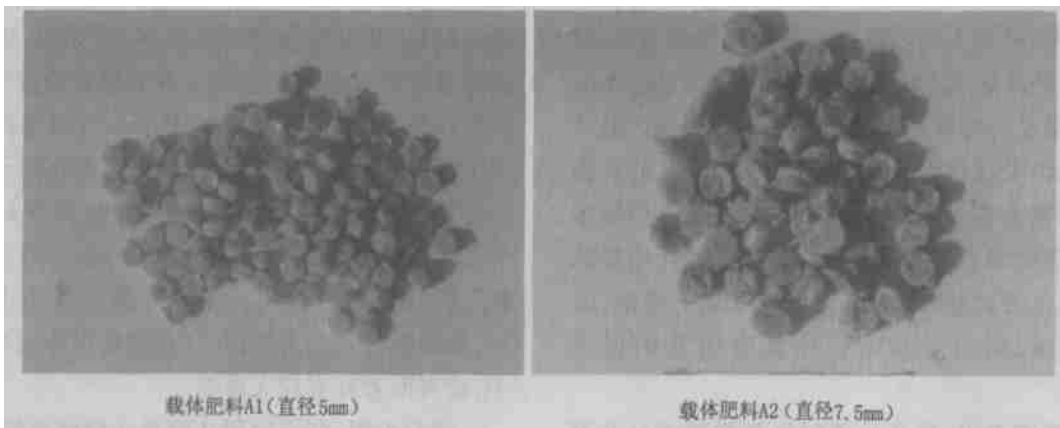


图1 高分子载体肥料

### 2.2 载体肥料的溶出特征

**2.2.1 载体肥料在水中的溶出率** 如图2所示(25℃),无论是A1还是A2,尽管大片的溶出率慢于中片,中片的慢于小片,但三种肥料片溶出速度很相近,因此,肥料片的大小对载体肥料在水中的溶出影响不是很大。三种片状肥料在开始的30h内均较快的释放,可达到总量的80%。

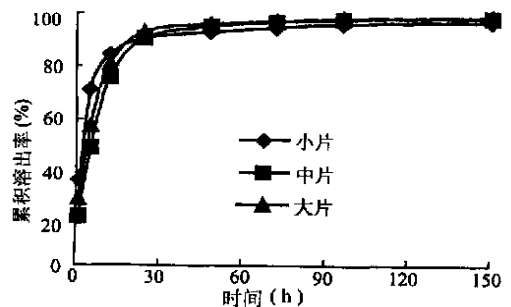


图2 A1在水中溶出率

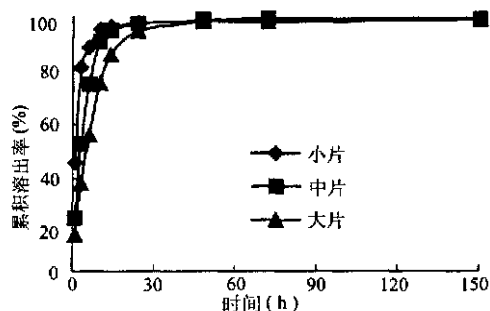


图3 A2 在水中溶出率

从图3可看出,载体中加入一定量的壳聚糖后(A2),尿素的溶出率明显加快(与A1相比),这是壳聚糖的亲水性造成的。根据以上结果,通过调整载体中树脂和壳聚糖的比例,然后调整固化剂(交联剂)的比例,应该可以更好地进行缓控释。

**2.2.2 载体肥料在石英砂柱中的溶出率** 对于肥料A1,小片的淋溶率大于中片,中片和大片的溶出率差别较小。对于肥料A2,三种不同规格的肥料片之间存在差别较明显,小片淋溶率明显快于中片,中片明显快于大片(图4和图5)。显然,在淋洗的条件下,肥料片状的大小对养分的释放具有一定的影响。此外,亲水性壳聚糖的加入并没有明显改变载体肥料的淋溶行为,但壳聚糖的加入使得该种肥料对环境的相容性大为改善。壳聚糖是一种天然多糖,自身可以降解,与树脂共混后,可能会加快该种树脂的降解,有研究表明,聚氨酯/壳聚糖共混制得的互穿聚合物网络能被微生物缓慢分解成芳香醚

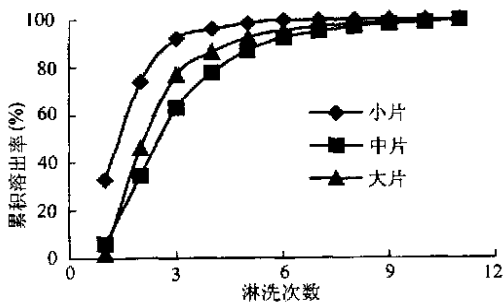


图4 A1 在石英砂柱中的溶出率

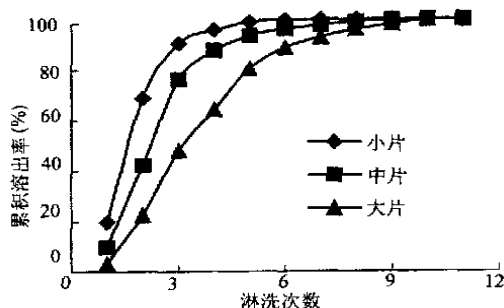


图5 A2 在石英砂柱中的溶出率

和单糖衍生物,因而是完全可以生物降解的<sup>[9]</sup>。

### 2.3 载体及载体尿素的红外分析

从图6可看出,交联树脂和载体肥料A1、A2的红外图谱存在很大差别,交联树脂的特征峰在A1和A2红外图谱中几乎没有反映出来。A1和A2中表现出尿素的双峰,没有其他明显的特征峰出现,只是在3000波数附近有些变弱。因为3000波数处的吸收峰主要是G-H伸缩振动所致,所以载体肥料中载体和尿素产生了较强的氢键,限制了G-H的伸缩振动。综合以上分析,载体肥料中尿素主要以游离态存在。

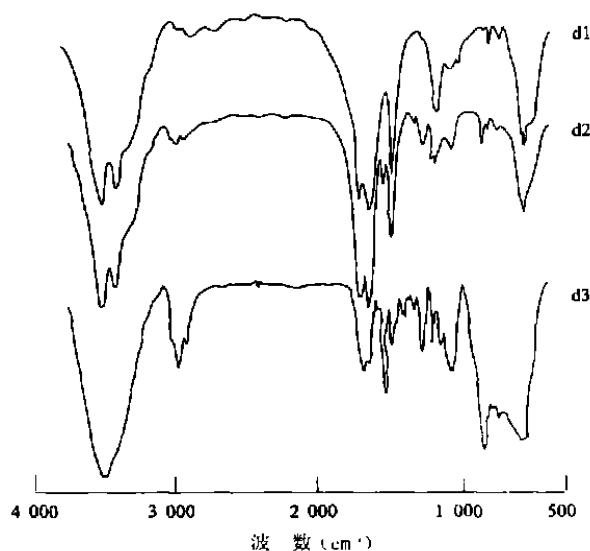


图6 交联树脂(d3)、载体肥料A1(d2)和载体肥料A2(d1)红外图谱

## 3 讨论

载体肥料研究已有30多年的历史,而我国目前几乎没有涉及到这种肥料的研究。国外载体肥料的研制主要选用蜡质材料,其特点是制作工艺简单,但载体材料的比例高(一般高于30%),控释效果不理想。本文选用了人工合成材料聚酰胺和天然材料壳聚糖作载体(在一定的时间内均可降解),并利用了束缚法,结果表明,束缚法是研制该载体肥料的有效方法。养分释放的快慢受亲水性强弱的影响,材料的强亲水性势必导致养分很快释放出来,而材料的强疏水性则可能导致养分释放不出来。

在药物的控制释放中,壳聚糖是经常被用到的一种天然材料,而且已有很多应用,Valerie Dodane对壳聚糖在医药上的应用作了很全面的综述,其所具有的缓控释功能是最重要的应用之一,如各种控

释微球和微囊<sup>[10]</sup>。但因为壳聚糖具有一定的亲水性,作为缓控释载体,要达到较长的缓控释时间,必须对壳聚糖进行改性,最常见的办法就是化学交联,另外一个办法就是与疏水性材料共混。根据壳聚糖本身的性质,配合疏水性材料(如聚酰胺等)和适当的交联剂,它在缓控释肥料的研制中是具有很好应用前景的一种材料。

不同的测定办法均能在一定程度上反映缓控释肥料养分释放的特征,可以根据具体的研究目的来选择。熊又升等<sup>[11]</sup>、段平<sup>[12]</sup>设计了两种柱体,用于缓控释肥料养分释放速率的测定,本文在测定载体肥料养分释放时参照了他们的测定方法,但做了较大简化,利用了柱层析管,并用蠕动泵恒流。当然,最简单的测试办法是放在水中溶出,虽然与田间实际情况有很大不同,但目前仍是评价控释肥料最直接和最有效的方法。柱淋洗试验和水中溶出率试验表明,载体肥料的溶出可以分作两个时期:迅速释放期和衰减释放期,在各个时期内,养分基本都呈线性释放。在迅速释放期,养分释放主要受扩散作用控制,同时还受边缘效应的影响,所以释放较快,且大部分养分在这个时期释放出来;而在衰减释放期,养分释放主要受溶胀作用控制,这个时期释放的养分不多,且释放较慢。

进一步的研制工作就是要在材料的配伍、交联剂的利用及交联强度的选择等方面作深入研究。Pizarro用二次型拟合凝胶负载量与单体浓度 $C$ 、交联剂浓度 $M$ 之间的关系<sup>[13]</sup>。李伟等在此负载量的基础上模拟出刚性参数 $S$ ,并可在一定的设计范围内寻找到 $S_{max}$ ,以得到最优化负载量<sup>[14]</sup>,在载体肥料研制时,值得用参数 $S$ 进行优化,以寻找到最优的单体浓度和交联剂的浓度,这是以后我们开展载体肥料研制工作时需要做的。

## 参考文献

- [ 1 ] Lu S M, Lee S F. Slow release of urea through latex film. *J. of Controlled Release*, 1992, 18: 171~ 180
- [ 2 ] Henderson J C, Hensley D L. Ammonium and nitrate retention by hydrophilic gel. *Hort. Sci.* 1985, 20: 667~ 668
- [ 3 ] Smith J D, Harrison H C. Evaluation of polymers for controlled release properties when incorporated with nitrogen fertilizer solutions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1991, 22: 559~ 573
- [ 4 ] Magalhaes J R, Wilcox G E, Rodriguez F C. Plant growth and nutrient uptake in hydrophilic gel treated soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1987, 18: 1 469~ 1 478
- [ 5 ] Mikkelsen R L. Using hydrophilic polymers to control nutrient release. *Fertilizer Research*, 1994, 38: 53~ 60
- [ 6 ] Slack A V. *Fertilizer development and trend*. London, WI: England, Noyes Development Corporation, 1978
- [ 7 ] Du C W, Zhou J M, Wang H Y, *et al.* Preliminary study on the natural matrix materials for controlled release nitrogen fertilizer. *Pedosphere*, 2004, 14( 1): 45~ 52
- [ 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 ] 周金平,张俐娜,黄进,等. 聚氨酯/壳聚糖互穿聚合物网络涂层再生纤维素膜的生物降解性. *纤维素科学与技术*, 2000, 3: 15~ 21
- [ 10 ] Dodane V, Vilivalam V D. Pharmaceutical applications of Chitosan. *Pharmaceutical Science and Technology Today*, 1998, 1( 6): 246~ 255
- [ 11 ] 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
- [ 12 ] 段平. 缓效营养包硫尿素氮溶出速率的实验研究. *磷肥与复肥*, 2000, 15( 2): 21~ 22
- [ 13 ] Pizarro C, Fernandez-Torroba M A, Benito C, *et al.* Optimization by experimental design of polyacrylamide gel composition as support for enzyme immobilization by entrapment. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 53(5): 497~ 506
- [ 14 ] 李伟,孙建中,周其云. 适用于酶包埋的高分子载体材料研究进展. *功能高分子学报*, 2001, 14( 3): 365~ 369