

# 聚苯乙烯包膜尿素的缓释效果研究

张景振, 李菊梅\*, 崔 静, 马义兵

(农业部作物营养与施肥重点实验室, 国家土壤肥力与肥料效益监测站网,  
中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

**摘 要:** 采用实验室不同温度水培和淋洗试验, 研究了膜材料比例、膜厚度、堵孔材料加入量以及尿素颗粒大小与包膜尿素养分释放的关系, 温度对养分释放的影响, 以确定不同释放速率系列包膜尿素配方。结果表明, 膜材料增加、膜厚度增加, 包膜尿素养分释放速率降低; 单用网孔状膜材料包裹尿素, 养分释放速率过快, 肥料氮从土壤淋出量大, 不可能用于水田作物; 加入堵孔材料 2% 后, 30℃ 水中养分释放期超过 70 d, 膜材料抗水性、耐挤压性好; 在温度低于 30℃ 条件下, 温度对养分释放影响不大, 温度高于 45℃ 影响膜稳定性。

**关键词:** 聚苯乙烯包膜尿素; 缓释效果; 膜厚度

中图分类号: S145.5 文献标识码: A 文章编号: 1673-6257(2013)05-0034-06

化肥是农业生产中最大的物质投资, 约占其全部生产投资的 50%<sup>[1]</sup>。常规肥料养分释放过程与作物吸收养分过程差别很大, 肥料利用率不高<sup>[1]</sup>, 尤其是氮肥, 养分损失严重<sup>[2]</sup>, 作物生长后期需要二次追肥, 不仅是劳动力和资源的浪费, 而且有环境污染风险。缓释肥是调节养分供应过程与作物吸收过程尽量同步, 以提高肥料利用率、节约资源, 同时减少劳动成本以及环境污染风险为研发重点<sup>[3]</sup>, 是国内外最有研发前景的新型肥料。世界一些发达国家都将提高肥料利用率的重点放在新型缓释、复合高效和环境友好肥料的研制上, 我国《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006~2020年)》将研发新型环保型肥料、缓释肥料等列为优先发展主题。包膜尿素是缓释肥料的代表产品, 国内外有许多产品的增产和环境友好效果非常显著<sup>[4-8]</sup>。目前, 包膜尿素主要用于高尔夫球场、观赏草坪等, 在农业中的应用只占缓释肥总量的 10%<sup>[9]</sup>, 其中一方面原因是包膜尿素养分释放过程不能和作物吸收过程同步, 根本原因是包膜尿素养分释放机理、养分释放的数学模型没有完全弄清楚。因为, 包膜尿素养分释放速率不仅受到膜材料性质、膜厚度、膜孔度影响<sup>[10]</sup>, 并且受到尿素颗粒大小<sup>[11]</sup>以及复杂

的土壤性质、水分、温度等影响<sup>[12, 13]</sup>。聚苯乙烯包膜尿素是以专利号 200810103916.4 工艺制作, 以聚苯乙烯为膜材料, 二氯甲烷为溶剂, 高分子有机化合物为堵孔材料。本文系统阐述了聚苯乙烯包膜尿素的膜材料加入量和膜厚度、尿素颗粒大小、温度等对养分释放的影响, 包膜尿素在砂质潮土中养分淋失及土壤残余肥料的生物试验效果, 为缓释肥研究建立养分释放模型提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试土壤为河北廊坊的潮土, 质地为沙土。pH 值 8.51、有机质 8.69 g/kg、全氮 0.41 g/kg、全磷 (P) 0.55 g/kg、全钾 (K) 11.9 g/kg、碱解氮 84.0 mg/kg、有效磷 (P) 8.82 mg/kg、速效钾 (K) 45.2 mg/kg。

供试肥料: 尿素; 系列聚苯乙烯包膜尿素: A 系列为未堵孔包膜尿素, 根据膜含量增加依次编为 2、3、4、5、6、7 号肥料, A+ 系列为堵孔包膜尿素, 根据膜含量增加分别编为 2+、3+、4+、5+、6+、7+ 号肥料。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 分析包膜尿素膜表面形态

利用 BCPCAS4800 扫描电镜对 A 系列和 A+ 系列肥料表面及剖面进行微观观察, 其中包膜尿素表面放大 250 倍, 剖面放大 400 倍。

#### 1.2.2 不同温度条件下肥料养分释放测定

收稿日期: 2012-12-06; 最后修订日期: 2013-03-26

基金项目: 国家“973”项目(2005CB121102); 支撑计划项目(2006BAD25B07)。

作者简介: 张景振(1987-), 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 研究方向为新型高效肥料。通讯作者为李菊梅。

称取 5.00 g 包膜尿素, 放入 100 mL 烧杯中, 加入 80 mL 去离子水, 并用保鲜膜封住杯口。在恒温培养箱中 25℃、30℃、45℃ 温度下分别培养。培养时间视不同缓释肥的释放速率决定。将达到培养时间的肥料取出, 准确称取滤纸重量 (a), 将培养好的肥料过滤, 放入干燥箱 60℃ 烘干至恒重, 准确称其质量 (A)。计算出肥料的释放率 (%) =  $(5.00 - A + a) / 5.00 \times 100$ 。

1.2.3 尿素粒级与包膜尿素养分释放测定

从普通尿素中筛选出 1~2 mm、2~3 mm、3~4 mm、4~5 mm 4 个粒级的尿素, 粒级分别用 a、b、c、d 来表示。每种粒级尿素再用包膜量与尿素重量比为 2%、4%、6% 来包膜和堵孔, 制得 A+ 系列肥料共 12 种即 2+a、2+b、2+c、2+d、4+a、4+b、4+c、4+d、6+a、6+b、6+c、6+d。测出 30℃ 水中养分释放曲线。

1.2.4 肥料在土壤中淋洗试验

试验设 CK (对照)、Ua、Ub、Uc、Ud、2+、4+、6+、2+a、4+a、6+a、2+b、4+b、6+b、2+c、4+c、6+c、2+d、4+d、6+d 共 20 个处理。3 次重复。其中, 2+、4+、6+ 表示未分粒级的不同包膜量尿素, Ua、Ub、Uc、Ud 分别表示 1~2 mm 尿素、2~3 mm 尿素、3~4 mm 尿素、4~5 mm 尿素, 其它同上。

供试土壤使用前过 2 mm 筛。淋洗管为 PVC 管, 高 12 cm, 直径 4 cm, 底部有均匀的直径为 2 mm 的小孔。淋洗管底部垫滤纸, 再取适量石英砂铺匀, 称取供试土壤 50 g, 供试肥料 2.5 g, 土壤与肥料拌匀后装入淋洗管, 根据沙土田间持水量 19.85% 计算, 保持最大持水量培养, 土壤中加入 10 mL 去离子水。上层再均匀加一层石英砂防止浇水时直接冲散土肥。用保鲜膜封住烧杯, 分别培养 1、3、5 d。

淋洗前将培养管放入 500 mL 烧杯中, 烧杯中加 2 mL 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 以防止 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的转化。向淋洗管中加入 50 mL 去离子水淋洗, 收集淋洗液定容至 50 mL, 再过 0.45 μm 膜, 用 FOSS 注射流动分析仪测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。

2 结果与分析

2.1 包膜尿素的微观形态分析

本包膜尿素膜为网孔膜, 膜性质和表面形态是决定包膜尿素释放性能的关键, 膜表面网孔均匀

度、网孔大小决定释放速率。通过扫描电镜很清楚看到网孔膜纹理、网孔形态及截面尿素核、膜层。图 1 A 系列肥料表面包膜成网状, 孔洞较多, 网孔直径在 1~100 μm 之间; 图 2 A+ 系列肥料表面致密, 经堵孔处理后可以使表面孔隙减小或消失。图 2 中深色部分为扫描面电镜拍照时喷金形成, 非肥料表面状态; 图 3 A 系列肥料包膜剖面呈层状, 空隙较大; 图 4 A+ 系列肥料剖面中可以看出, 堵孔材料渗入包膜材料中, 有效地填补了包膜缝隙。从剖面图中可以确定包膜层的厚度。

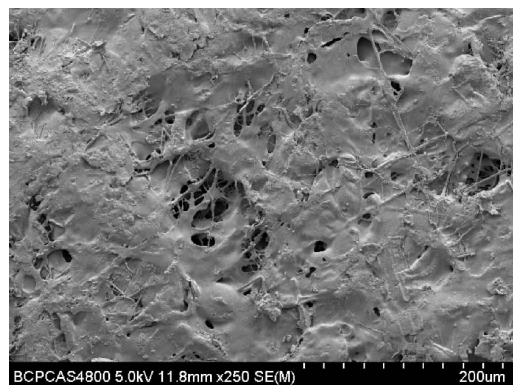


图 1 A 系列肥料表面 (放大 250 倍)

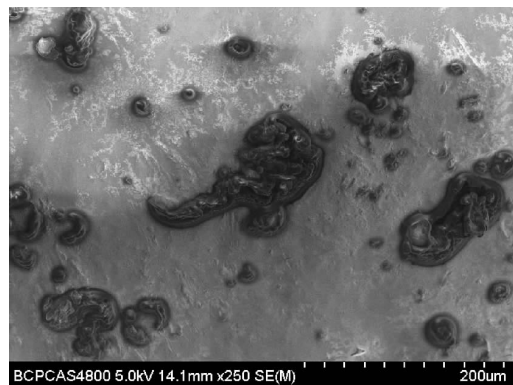


图 2 A+ 系列肥料表面 (放大 250 倍)

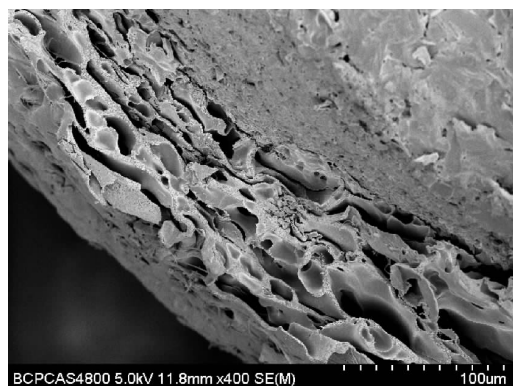


图 3 A 系列肥料剖面 (放大 400 倍)

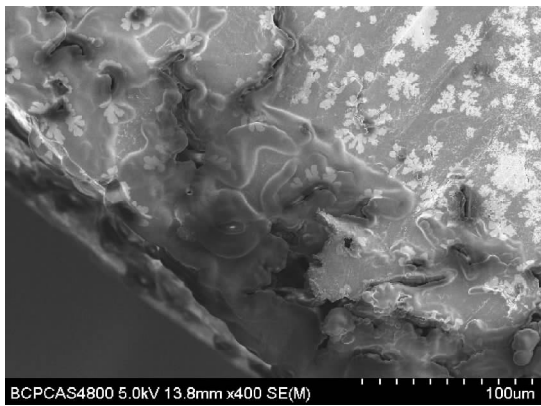


图4 A+系列肥料剖面(放大400倍)

### 2.2 不同温度下包膜尿素的养分释放

从图5和图6可以看出,温度越高养分释放

曲线之间差距越大,膜厚度越大受温度影响越大。从图5中可以看出,未堵孔的A系列包膜尿素在25℃和30℃下,温度对肥料养分释放曲线影响差异不大。但温度在45℃时,与25℃和30℃下相比,24h内养分溶出率随包膜量的增加而影响加大。温度变化对2号和3号肥料的24h内溶出量基本无影响,释放率都在80%左右。当温度为45℃时,4号、5号和6号肥料24h内的养分溶出量较25℃和30℃时提高了10%~15%;7号肥料24h溶出量较25℃和30℃时提高了25%。比较图5和图6可知,堵孔后包膜尿素养分释放时间大大延长,在25℃~30℃下,释放时间大大延长。2+、3+、4+、5+包膜尿素养分释放曲线之间差异不大,6+、7+包膜尿素养分释放受温度影响差异显著。

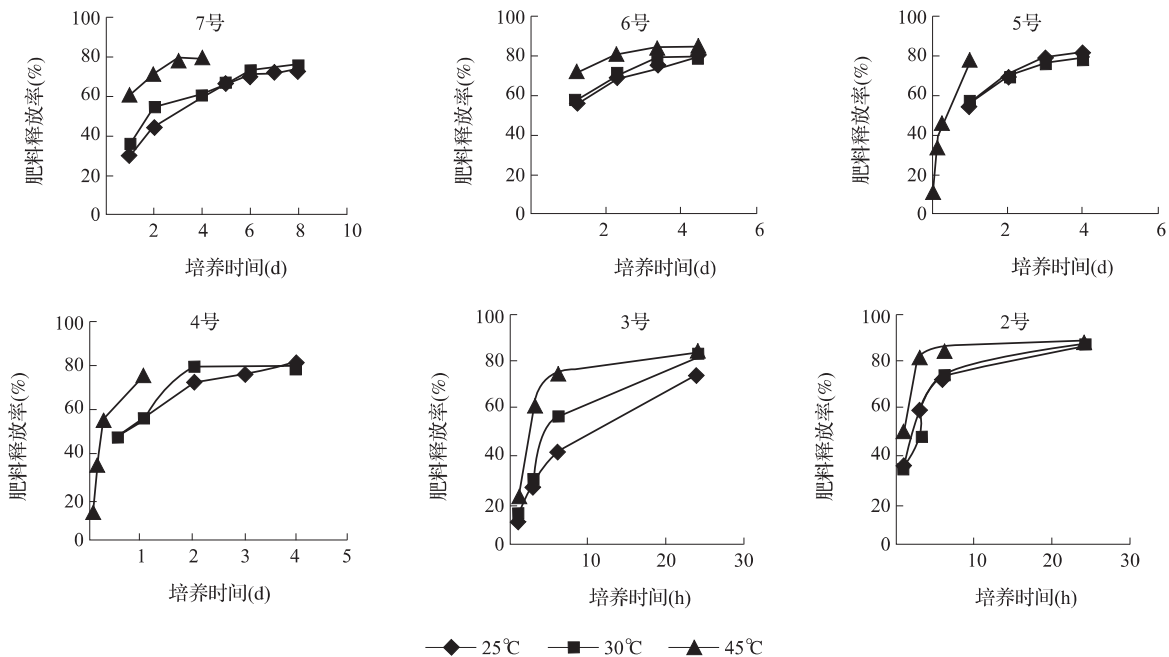


图5 A系列肥料不同温度下水中的释放曲线

### 2.3 30℃时包膜尿素的释放曲线

从2.2的分析可知,在25℃和30℃水中温度对包膜尿素养分释放影响不大。考虑到夏季水田水温可能达到30℃,所以,后面测定包膜尿素养分释放采用30℃培养。未堵孔A系列肥料释放曲线随编号增大(膜厚度增加)释放速率减缓,释放时间延长,3号比2号肥料释放曲线差异不大,且80%释放时间接近24h(图7);4、5、6号肥料释放时间比2号、3号肥料释放时间长了5d,三者差异不明显;7号肥料比其它肥料释放80%的时间明显延长至7d(图8),但总的来说A系列肥料释

放速率太快,达不到缓释目的。A+系列肥料2+、3+、4+、5+的释放期在18~30d依次延长,6+、7+肥料释放曲线为S型,水中释放期达到了70d(图9)。说明该种膜材料网孔太大,仅通过增加膜厚度不可能达到理想缓释效果,堵孔材料可以填充网孔空间,减少孔度,有效降低包膜尿素释放速率,延长释放时间,可以通过控制堵孔材料比例达到理想释放速率。虽然网孔膜材料在控制尿素释放速率方面不理想,但它是很好的堵孔材料载体,增加膜稳定性,抗挤压,不易破碎,特别是在水中稳定性好。

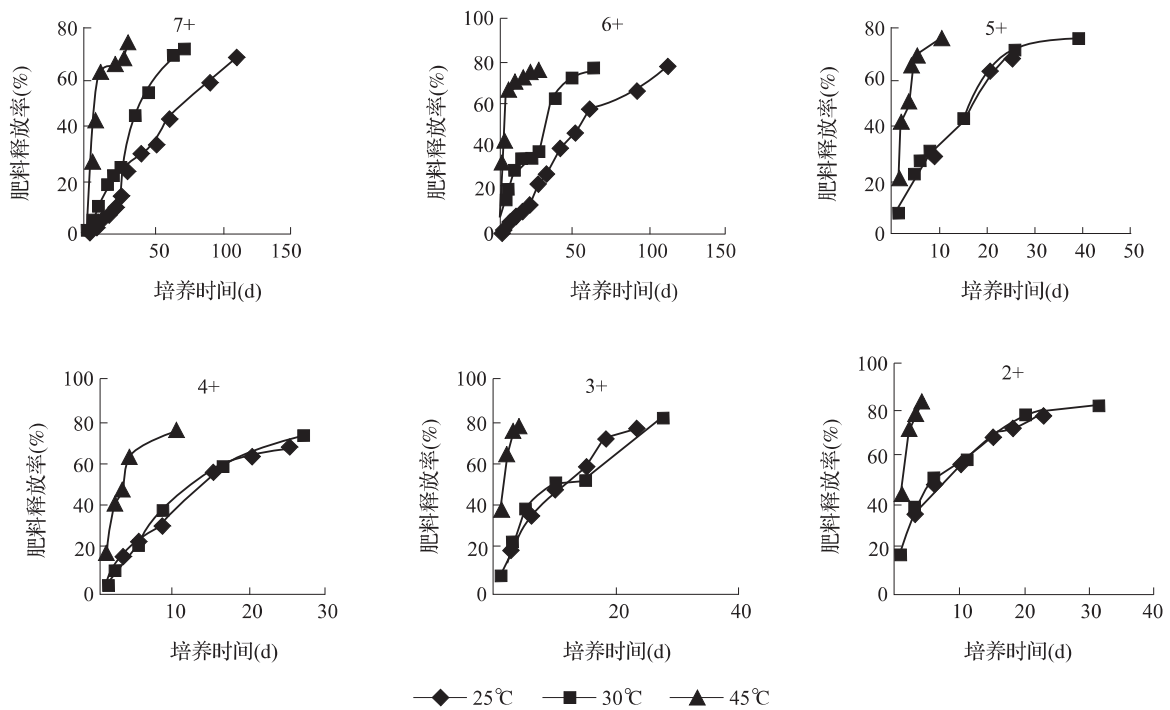


图6 A+系列肥料不同温度下水中的释放曲线

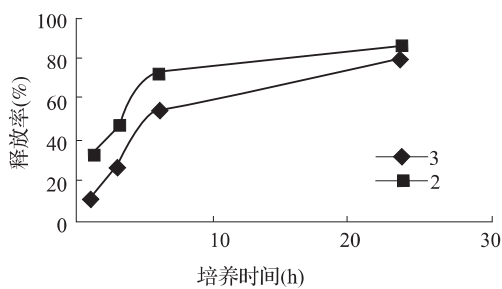


图7 未堵孔2、3号肥料30°C水中的释放曲线

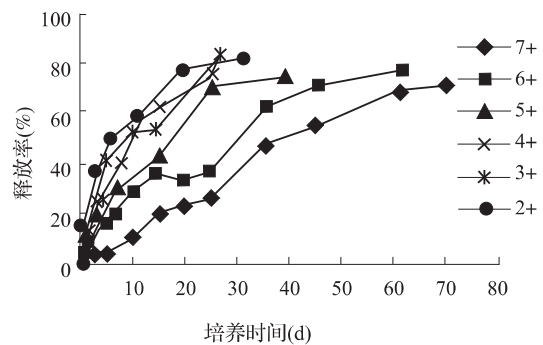


图9 A+系列肥料30°C水中的释放曲线(堵孔)

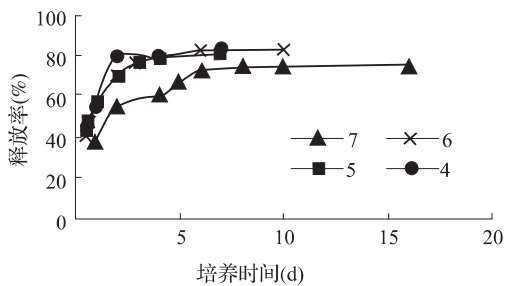


图8 未堵孔4、5、6、7号肥料30°C水中的释放曲线

#### 2.4 包膜量、膜厚和养分释放时间的关系

包膜尿素是通过包膜量、膜厚度调节释放速率，包膜量和膜厚度与养分释放时间有密切关系，是包膜尿素工艺重要参数。利用扫描电镜可测出包

膜尿素膜厚度，A+系列比A系列肥料释放时间明显延长，按70%释放量计算，2+肥料比2号肥料释放延长近85倍。3+肥料释放时间延长近40倍；4+、5+、6+、7+肥料释放时间延长13~16倍。可见，堵孔更有效地延长了养分释放的时间。

肥料释放期(30°C水中)与膜厚度之间关系如图10，包膜量越大，厚度越厚，释放速率越慢，释放时间越长。A肥料释放时间很短，膜厚度对其影响相对小。膜厚度对A+肥料有显著影响，当包膜量小于5% (厚度为130 μm)，膜厚度对释放时间影响较小，当包膜量大于6%，A+肥料释放时间延长了6倍，即当包膜量大于6%以后，肥料释放

速率大幅度减小,膜含量6%和7%时A+包膜尿素在30℃水中释放期分别达到48和60 d。在实际的大田应用中已经能满足作物的生长期需求。

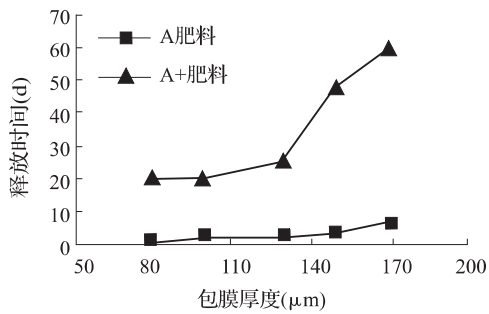


图10 膜厚度与释放时间的关系

### 2.5 不同粒径包膜尿素在30℃条件下养分释放率

从图11中可知,同等包膜量条件下,粒径越小释放率越大,粒级越大释放越缓慢。一方面,尿素溶解与比表面积有关,粒径越小,比表面积越大,溶解越快;另一方面,粒径越小,比表面积越大,则包膜厚度越薄,膜稳定性相对小,孔度相对大,养分释放相对快。c粒级与d粒级缓释肥养分释放曲线之间差距不大,a、b与c和d粒级之间养分释放曲线差异显著。2+c、4+b、6+a 3种肥料的释放期相当,释放时间在18 d左右;4+c与6+b的释放期相当,释放时间为20 d。

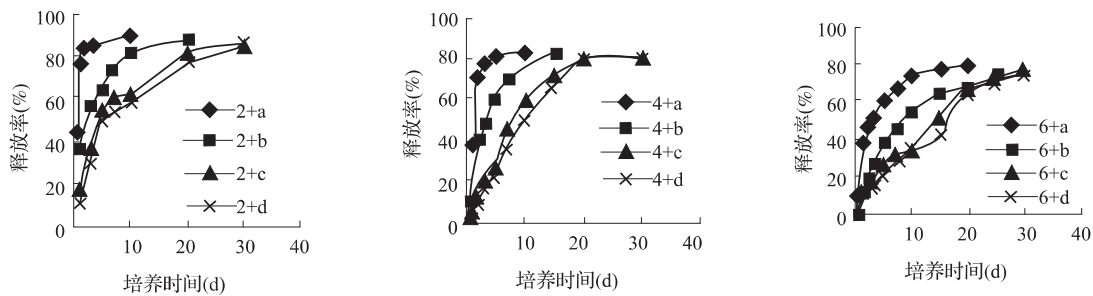


图11 不同粒级包膜尿素的释放曲线

### 2.6 不同粒径包膜尿素在土壤中的养分淋洗量

尿素与包膜尿素释放的氮素经过淋洗流出土体。尿素颗粒大小对淋出氮量影响极显著(图12),无论尿素还是包膜尿素随颗粒增大氮淋失量显著减少,特别是培养时间长(5 d)越明显。包膜尿素氮淋失量显著比尿素少,且随膜厚度增加而减少。不同粒级未包膜尿素培养1、3 d淋洗出氮量无差异,培养5 d后随粒径增大淋洗出氮量显著减少,a粒级到d粒级尿素淋洗出氮量以21 mg递减。

2+系列不同粒径缓释肥淋洗出氮量随粒径变大而逐渐减少,表现极显著,2+c、2+d培养3 d和5 d后淋洗量比2+a平均减少1倍;4+系列不同粒径缓释肥中4+a在第5 d淋洗量显著高于其他粒级;4+b、4+c、4+d与6+不同粒径包膜尿素氮淋洗量之间差异不大,说明膜孔大部分被堵住,膜也比较稳定,尿素粒径和膜厚度对氮素释放影响不大。这种趋势与水中释放曲线基本吻合。

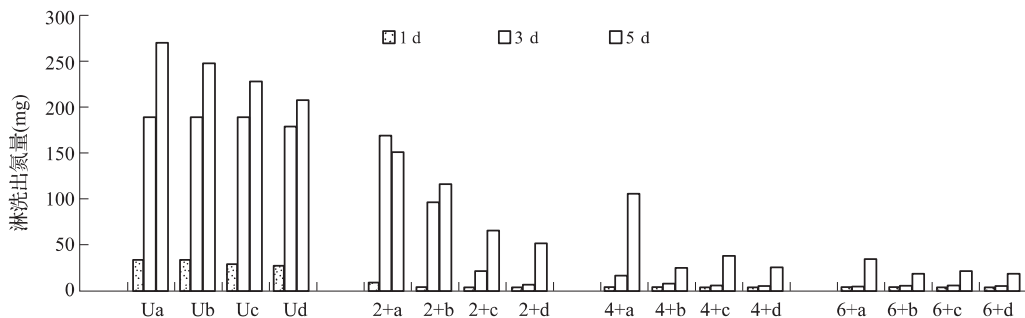


图12 不同粒径包膜尿素的淋洗氮比较

## 3 结论

### 3.1 膜稳定性、孔度决定包膜尿素养分释放

膜孔是包膜尿素养分释放通道,膜上没孔养分不能释放,必须经过开孔使养分释放;膜上孔度过大或者膜易破碎<sup>[14]</sup>都会使养分释放速率过快,起不到包膜

作用。试验结果表明,不加堵孔材料的包膜尿素释放速率过快,特别在水中释放时间最长不超过7 d。随堵孔材料加入后包膜尿素释放时间大大延长,30℃水中最长释放时间超过70 d,完全满足水稻生长需氮期。从包膜尿素外观和显微照片可见,聚苯乙烯膜材料为高分子聚合物,具有良好的成膜性、交联性和韧性,交联网状随膜材料比例增加,膜厚度增加,膜孔错位叠加,层状膜使得膜孔路径更加曲折复杂、孔度减小。肉眼观察包膜尿素在水中未出现肿胀现象,在水和土壤中释放结束后残留壳外观完整无破碎,说明膜材料与尿素表面结合紧密,抗水性、抗挤压性比较好,是良好的包膜尿素材料。

### 3.2 温度影响膜稳定性

温度达到45℃以后,同样包膜尿素养分释放速率显著加快,说明膜材料对高温不稳定。一方面高温可能引起膜材料变形、膜孔变形、膜硬度减小等,从而使养分释放加快。另一原因是水分进入膜内,随温度增加,膜内物质体积增大产生压力,进而撑大膜孔。此外,膜内尿素溶解在释放通道产生浓度梯度,这些都是促进包膜尿素养分释放加快的动力条件。但是在30℃以下,温度对养分释放影响不大。

### 3.3 尿素颗粒大小以及颗粒分布是包膜尿素需要考虑的重要因素

尿素颗粒越大,释放速率越慢,田间效果越好。在包膜尿素过程中要考虑尿素颗粒大小,是因为膜材料比例相同时,尿素颗粒越小表面积越大,包膜厚度越小,孔度越大,孔径曲折度越小,包膜效果越差。要达到相同好的效果就要计算比表面积,增加膜材料比例。同样,尿素颗粒大小均匀度也影响包膜尿素效果,颗粒大小越均匀,膜厚度越均匀,检测结果代表性就越好,否则会使包膜尿素

膜厚度不均,影响包膜效果。

### 参考文献:

- [1] 李庆逵,朱兆良,于天仁. 中国农业持续发展中的肥料问题 [M]. 南昌: 江西科学技术出版社,1998. 1-5.
- [2] 李生秀. 中国旱地土壤植物氮素 [M]. 北京: 科学出版社,2008. 599-600.
- [3] Anna J, Maria T. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations [J]. J. Agric. Food. Chem, 2002, (50): 4634-4639.
- [4] Li J M. Effects of polyolefin-coated urea on rice yield and ammonia volatilization in red soil region of southern China [R]. Tokyo, Japan: Japan International Research Center for Agricultural Sciences, 2010.
- [5] 樊小林,廖宗文. 控释肥料与平衡施用和提高肥料利用率 [J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4 (3): 219-223.
- [6] 邹洪涛,虞娜,张玉龙,等. PVA包膜缓释肥料在早稻上施用效果 [J]. 沈阳农业大学学报, 2006, 37 (2): 191-194.
- [7] 马丽,张民,陈剑秋,等. 包膜控释氮肥对玉米增产效应研究 [J]. 磷肥与复肥, 2006, 21 (4): 12-14.
- [8] 郑圣先,聂军,熊金英,等. 控释肥料提高氮肥利用率的作用及对水稻效应的研究 [J]. 植物营养与肥料学报, 2001, 7 (1): 11-16.
- [9] 许秀成. 包裹型缓释、控制释放肥料专题报告 [J]. 磷肥与复肥, 2001, 16 (4): 4-8.
- [10] 胡宗智,陈燕,桓光新. 缓释/控释肥料用包膜材料现状及发展探讨 [J]. 广州化工, 2004, 32 (2): 1-3.
- [11] 樊小林,王浩,喻建刚. 粒径膜厚与控释肥料的氮素养分释放特性 [J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11 (3): 327-333.
- [12] 郑圣先,肖剑,易国英. 旱地土壤条件下包膜控释肥料养分释放的实验与数学模拟 [J]. 磷肥与复肥, 2006, 21 (2): 16-21.
- [13] 郑圣先,肖剑,易国英. 淹水稻田土壤条件下包膜控释肥料养分释放的动力学与数学模拟 [J]. 磷肥与复肥, 2005, 20 (4): 8-11.
- [14] 苗晓杰,蒋恩臣. 包膜型控释肥包膜材料的研究与展望 [J]. 广东农业科学, 2009, 7: 112-114.

#### Study on the characteristics of coated urea

ZHANG Jing-zhen, LI Ju-mei, CUI Jing, MA Yi-bing ( Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrient Cycling, National Soil Fertility and Fertilizer Effects Long-term Monitoring Network, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081)

**Abstract:** Methods of dissolution in water with different temperature and N leaching from soil were used to study the relationship between amount of N-release from coated urea and film thickness, temperature affect on film stability. Results showed that the amount of N-release from coated urea reduced with film thickness increasement. Rate of N-release from coated urea was too quicker with only net film material coated to slow N-release. The method of 2% stem material permeate thorough film could slower N-release effectively, the period of N-release time was over 70 d in 30℃ water. Character of film material was water-resistant and extrusion. Affect of temperature on film stability was not significant below 30℃, and was significant over 45℃.

**Key words:** coated urea; N release; amount of film