

文章编号: 1000-6524(2003)04-0442-03

改性尿素的结构变化及其肥效的盆栽试验研究

吴平霄¹, 廖宗文², 冯新²

(1. 华南理工大学 环境科学与工程系, 广东 广州 510640; 2. 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要: 利用有机-无机(矿物)控释材料对尿素进行改性, 制成改性尿素。盆栽试验结果显示, 在等重条件下, 改性尿素较普通尿素有较大幅度的增产效果。运用X射线衍射及红外光谱分析对改性尿素的结构进行研究, 发现其晶体结构发生了较大变化, 增加了改性尿素的稳定性, 从而延长了其肥效并提高了氮的利用率。

关键词: 改性尿素; 盆栽试验; 结构; 增效

中图分类号: S143.1⁺4; P579

文献标识码: A

Potting experimental researches on structural changes and fertilizer efficiency of modified urea

WU Ping_xiao¹, LIAO Zong_wen² and FENG Xin²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Organic-inorganic (minerals) controlled release material was used to modify urea and develop two new kinds of controlled release N fertilizers—modified urea. The result of potted plant shows that two modified kinds of urea are better than the normal urea under the condition of equal weight. XRD and IR were also used to analyze the crystal structure of the new kinds of modified urea, and found that their crystal structure changed greatly. It is the crystal structure change that increases the stability of modified urea. In this way we can raise the fertilizer efficiency and increase the utilization ratio of N.

Key words: modified urea; potting experiment; structure; raising efficiency

氮肥的施用一直是农业增产的关键, 然而普通氮肥施入土壤后经挥发、淋溶和反硝化损失高达70%, 这种巨大的浪费及其对环境、水质的污染已引起普遍关注(杜建军等, 2002)。尿素是一种含氮量高、不挥发、肥效较快、肥效期较长的优质氮肥, 到1995年在我国氮肥中占40%以上(赵其国, 1997), 但它也具有易淋溶和反硝化损失等特点。因此, 提高氮素的利用率, 减少淋溶损失, 延长肥效期, 减少环境污染已成为我国氮肥研究领域的热点(武志杰, 2001)。提高化肥氮素利用率有多种途径, 通常是添加硝化抑制剂和脲酶抑制及应用包膜技术制造控释氮肥等(张玉凤等, 2003)。笔者利用有机和无机(矿物)控释材料对尿素进行改性, 制成改性尿素, 在盆栽试验中显示了较好的效果。

1 材料与方法

1.1 试验材料

改性尿素是在普通尿素的生产工艺中分别加入一定比例的从造纸黑液中提取的有机改性剂A、吸附了造纸黑液的粘土矿物改性剂B后制得的, 简称为GXNS I、GXNS II, 改性剂添加量少于普通尿素质量的10%。供试土壤为华南农业大学菜地赤红壤, 母质类型为花岗岩, pH值5.7, 有机质含量为35.2 g/kg, 全量氮(N) 1.7 g/kg, 全量磷(P₂O₅) 0.27 g/kg, 全量钾(K₂O) 5.30 g/kg, 速效(碱解)氮(N) 72.58 mg/kg, 速效磷(P₂O₅) 4.73 mg/kg, 速效钾(K₂O) 8.50 mg/kg。

收稿日期: 2003-06-13; 修订日期: 2003-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40202007); 广东省自然科学基金资助项目(000623, 020938)

作者简介: 吴平霄(1969-), 男, 副教授, 博士, 主要从事环境矿物学、环境工程学研究, E-mail: pppxwu@scut.edu.cn, 电话: 020-87111279。

1.2 试验处理

盆栽试验设 4 个处理, 4 次重复, 其中 CK1 为施予改性尿素等质量的纯尿素的对照处理, CK2 为施予改性尿素等氮量的纯尿素的对照处理, 其余两个处理为 GXNS I、GXNS II。每盆装风干土 2 kg, K₂O、P₂O₅ 施肥量均为 150 mg/kg, CK1 施纯尿素量为 0.36 g/kg, CK2 施纯尿素量为 0.325 g/kg, GXNS I、GXNS II 均施 0.36 g/kg, N、P、K 均作基肥施放。盆栽作物为蔬菜, 于 1999 年 6 月 18 日播种, 每盆 5 株, 7 月 9 日收获第 1 茬, 称鲜重。7 月 11 日补施追肥 P₂O₅、K₂O 100 mg/Kg, 7 月 30 日收获第 2 茬, 称鲜重。

1.3 测试方法及条件

用中国科学院广州化学研究所的日本理学 D/MAX_1200 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定样品的 XRD 谱及 *d* 值。实验条件为: 电压 40 kV, 电流 30 mA, 样品为粉末状, 用封闭式铜靶射线源, 石墨单晶干涉器, 扫描速度 10°/min; 红外光谱 (IR) 分析采用中国科学院广州地球化学研究所的 Perkin-Elmer 1725X 型 FT_IR 红外谱仪, 称重 1 mg, 用 KBr 压片。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 1 为普通尿素 (NS) 及改性尿素的 X 射线衍射图。普通尿素有两个特征峰 0.4011 nm 和 0.2815 nm, 其中 0.4011 nm 的衍射峰有一分裂的侧峰, 其 *d* 值为 0.3976 nm, *I* = 23 568 cps。改性后尿素的晶体结构发生了变化: GXNS I 特征衍射峰 1 的 *d* = 0.3979 nm, *I* = 17 340 cps, 特征衍射峰 2 强度降低, *d* = 0.2826 nm, *I* = 3653 cps; GXNS II 特征衍射

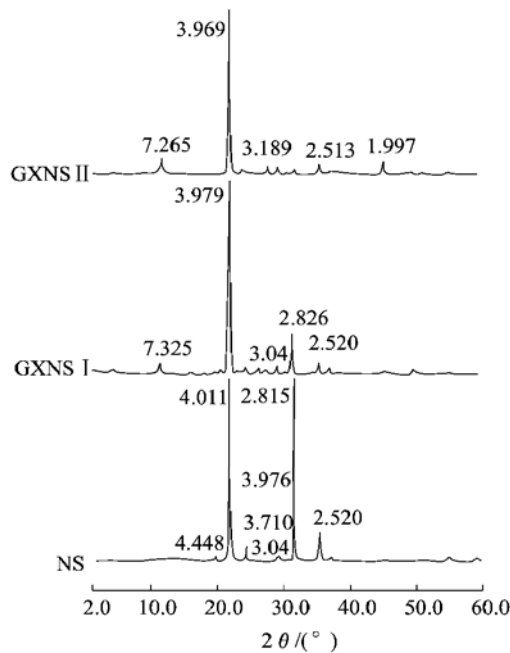


图 1 样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples

峰 1 的 *d* = 0.3969 nm, *I* = 49 220 cps, 特征衍射峰 2 消失。改性剂 A 为非晶态, 改性剂 B 的特征峰为 2.3 nm, 且它们的用量小, 因此并未对改性尿素的谱峰产生干扰。

2.2 红外光谱 (IR) 分析

图 2 为普通尿素及改性尿素的红外光谱图。普通尿素的红外光谱在高频区的主要吸收谱为 3 437.5 cm⁻¹、3 348 cm⁻¹, 分别归属于尿素分子的 N—H 的反对称和对称伸缩振动, 而 3 259 cm⁻¹ 则是尿素分子吸附水的羟基伸缩振动; 在中频区的主要吸收谱为 1 683.5 cm⁻¹、1 614.5 cm⁻¹, 分别归属于伯酰胺的酰胺 I 和酰胺 II 带, 而 1 466 cm⁻¹ 则归属于尿素分子的 N—H 弯曲振动。在低频区的主要吸收谱为 1 156 cm⁻¹、1 053 cm⁻¹、1 005 cm⁻¹, 归属于尿素分子的 C—N 伸缩振动和 N—H 弯曲振动的共同作用结果, 而 788 cm⁻¹、717 cm⁻¹、575 cm⁻¹、561 cm⁻¹ 则应归属于尿素分子的变形振动。GXNS I 在高、中频区的主要吸收谱基本未变, 在低频区的主要吸收谱 1 053 cm⁻¹、1 005 cm⁻¹ 分别向高频区飘移至 1 094 cm⁻¹ 和 1 041 cm⁻¹, 而 1 156 cm⁻¹、788 cm⁻¹、717 cm⁻¹、575 cm⁻¹、560 cm⁻¹ 也基本保持不变。GXNS II 在高频区的主要吸收谱基本未变, 中频区 1 403 cm⁻¹ 附近出现一小的吸收谱。在低频区主要的吸收谱为 1 155 cm⁻¹, 而 1 102 cm⁻¹、1 093 cm⁻¹ 吸收谱趋于消失, 其余吸收谱则基本保持不变。

2.3 盆栽试验结果

盆栽结果表明, 第 1 茬中两种改性尿素在等重及等氮条件下均比对照普通尿素增产, 其中 GXNS I 对 CK1 (等重条件) 增产 23.9%, 对 CK2 (等氮条件) 增产 39.26%; GXNS II 对 CK1 (等重条件) 增产 15.64%, 对 CK2 (等氮条件) 增产 29.96%。第 2 茬中 2 种改性尿素在等重及等氮条件下也均比对照普通尿素增产。改性尿素盆栽生物量见表 1。

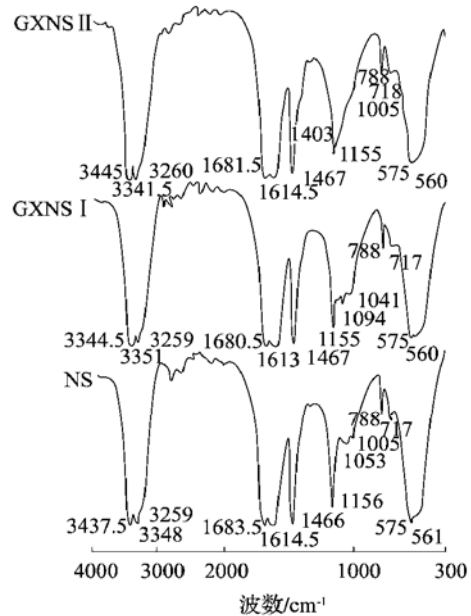


图 2 样品的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of the samples

表1 改性尿素盆栽生物量

Table 1 Output of potted plants by using modified urea

编号	第1茬			第2茬		
	生物量/g	较CK1增产/%	较CK2增产/%	生物量/g	较CK1增产/%	较CK2增产/%
CK1	31.77 bc	—	12.38	25.19 c	—	2.4
CK2	28.27 c	-11	—	24.60 c	-2.34	—
GXNS I	39.37 a	23.9	39.26	35.40 a	40.53	43.9
GXNS II	36.74 ab	15.64	29.96	28.70 b	13.93	16.67

注:表中数据的多重比较采用SSR法, $P=0.05$,表中同列数据中,具相同字母数据间无显著性差异。

3 讨论

从X射线衍射来看,未经处理的尿素结晶度非常高,经改性后,由于有机-无机(矿物)控释材料中各种活性位置与尿素发生吸附,形成氢键或较弱的共价键,使晶体结构发生较大变化,结晶度也有所下降。尿素与改性剂作用后,其第2个特征峰要么降低,要么消失,应与其肥效有关。改性后,尿素的红外光谱在低频区有明显变化,GXNS I在低频区主要的吸收谱向高频方向漂移约 40 cm^{-1} 。GXNS I使用的改性剂是有机改性剂,其中的活性基团与尿素分子反应后增强了对 $\text{C}-\text{N}$ 和 $-\text{NH}_2$ 基团的化学吸附作用,使有机材料与尿素分子形成一种弱键。GXNS II在中频区 1403 cm^{-1} 附近则出现一小的吸收谱,在低频区主要的吸收谱 1102 cm^{-1} 、 1093 cm^{-1} 趋于消失。GXNS II选用的改性剂是无机粘土矿物,由于粘土矿物独特的晶体结构,其层间域是一个特殊的化学反应场所(吴平霄等,2002,2003),尿素分子进入后受硅氧骨干静电场的极化作用(1102 cm^{-1} 、 1093 cm^{-1} 吸收谱趋于消失),增强了硅氧四面体片与尿素分子成键合吸附作用(1403 cm^{-1} 附近出现一小的吸收谱)。GXNS I和GXNS II的吸收谱发生变化表明,有机-无机控释材料与尿素反应后, $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{N}-\text{H}$ 键与材料表面的键合作用增强,达到增强 $\text{S}\cdots\text{N}-\text{H}$ 键性($\text{S}\cdots$ 代表控释材料表面)的效果,从而延长了其肥效并提高了氮的利用率。

4 结论

(1) 未经处理的尿素结晶度非常高,经改性后,其晶体结构发生了较大的变化,结晶度也有所下降。

(2) 尿素与改性剂作用后,其第2个特征衍射峰降低或消失,表明尿素分子与改性剂之间存在着成键作用。

(3) 有机-无机控释材料与尿素反应后, $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{N}-\text{H}$ 键与材料表面的键合作用增强,形成氢键或较弱的共价键,从而延长了其肥效并提高了氮的利用率。

Reference

Du Jianjun, Liao Zongwen, Song Bo, *et al.* 2002. Progress on evaluar

tion methods for nutrient release characteristic of coated controlled release fertilizers[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 8(1): 16~21 (in Chinese).

Wu Pingxiao. 2003. The interface reaction between pollutants and montmorillonite interlayer and its environmental significance[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 4(5): 37~41, 65 (in Chinese).

Wu Pingxiao, Ye Daiqi and Ming Caibing. 2002. The character of pillared clay interlayer and its environmental significance[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21(4): 228~233 (in Chinese).

Wu Zhijie and Zhou Jianmin. 2001. Present situation, trend and strategy of control-released fertilizer and slow-released fertilizer in China [J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 3(1): 73~76 (in Chinese).

Zhang Yufeng, Cao Yiping and Chen Kai. 2003. The effect of coated materials and its structure on the release properties of controlled release fertilizers[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 9(2): 170~173 (in Chinese).

Zhao Qiguo. 1997. Problems challenging the development of modern agriculture of China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 34(1): 1~9 (in Chinese).

附中文参考文献

杜建军, 廖宗文, 宋波, 等. 2002. 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*, 8(1): 16~21.

吴平霄. 2003. 污染物与蒙脱石层间域的界面反应及其环境意义[J]. *环境污染治理技术与设备*, 4(5): 37~41, 65.

吴平霄, 叶代启, 明彩兵. 2002. 柱撑粘土矿物层间域的性质及其环境意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(4): 228~233.

武志杰, 周健民. 2001. 我国缓释、控释肥料发展现状、趋势及对策[J]. *中国农业科技导报*, 3(1): 73~76.

张玉凤, 曹一平, 陈凯. 2003. 膜材料及其构成对调节控释肥料养分释放特性的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 9(2): 170~173.

赵其国. 1997. 我国现代农业发展中的若干问题[J]. *土壤学报*, 34(1): 1~9.