

## 脲甲醛 (UF)

脲甲醛 (Urea formaldehyde, UF) 是尿素和甲醛在特定条件下进行缩合反应生成的有机化合物。1930 年代美国在进行尿素甲醛树脂的研究开发时发现若改变了反应条件, 合成的反应物不是尿素树脂, 而是脲甲醛。1955 年德国的 BASF 公司开始了脲甲醛的肥料商业化生产。1958 年日本的东洋高压公司 (现在的 SUNAGRO 公司) 也开始了脲甲醛的生产和销售。现在, SUNAGRO 公司是日本最大的脲甲醛生产商, 此外还有数家公司也生产少量的脲甲醛。

脲甲醛因为原料成本低, 生产技术成熟, 缓释性效果也较好, 是世界上生产量最大的化学型缓释肥料。但是, 因为不适合施用于水田, 在日本的生产量和施用量低于异丁醛缩合尿素和乙醛缩合尿素, 仅占第 3 位。

### 1. 成分和性质, 缓释性的评价

脲甲醛是尿素与甲醛发生脱水缩合反应而生成的有机化合物。外观为白色粉末, 没有熔点, 加热到 230℃ 以上就会分解成氧化氮, 二氧化碳和炭等。不溶于冷水, 重合度低的可溶于热水。重合度高的则完全不溶于水。

根据脲甲醛的重合度, 可分为亚甲基二脲 (M2U), 二亚甲基三脲 (2M3U), 三亚甲基四脲 (3M4U), 四亚甲基五脲 (4M5U) 或更长链的分子。这些重合度不同的脲甲醛的结构如图 1 所示。

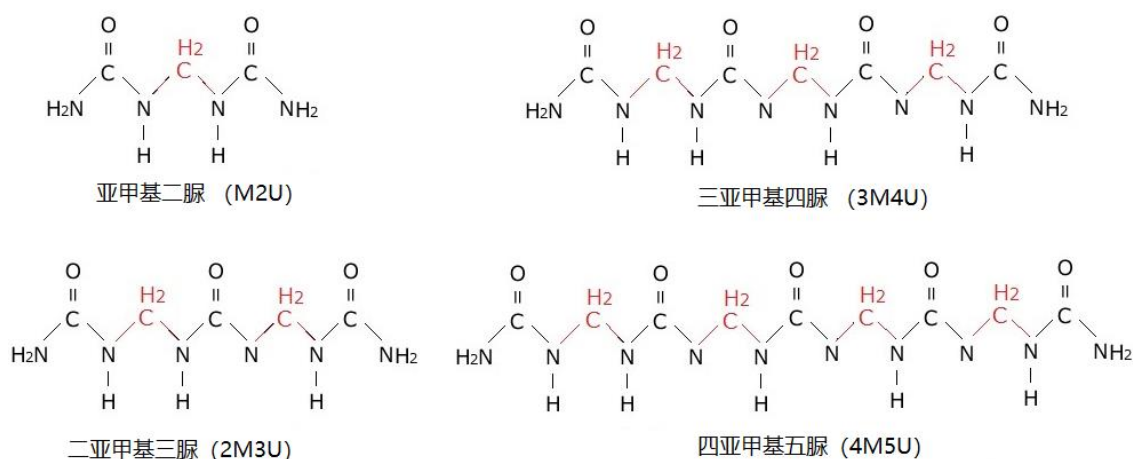


图 1. 重合度不同的脲甲醛的结构图 (黑色是来自尿素, 红色是来自甲醛的部分)

通常, 合成的脲甲醛是不同重合度产物的混合物。重合度由尿素 (U) 和甲醛 (F) 的比率 (U/F 比) 来表示, U/F 比越小则表示重合度越大。脲甲醛的含氮量因混合物的重合度不同而在 37~40% 之间。

脲甲醛不能被作物吸收。需要在施用后被土壤微生物加水分解, 释放出尿素, 再经过微生物的氨化作用和硝化作用变成铵态氮和硝态氮后才能被作物吸收。脲甲醛的加水分解模

式如图 2 所示。



图 2. 脲甲醛的加水分解模式图

脲甲醛的加水分解速度与其重合度有关，重合度越大分解就越难。在通常的土壤环境里，五亚甲基六脲以上的高重合度脲甲醛基本上不会被分解。

脲甲醛的缓释性和肥料效果可使用下面记载的冷水可溶性氮，冷水不溶性氮，热水可溶性氮和热水不溶性氮等数据来测定和评价。

- ① 冷水可溶性氮 (cold water soluble nitrogen、CWN)：可以溶解在 25℃的 pH7.5 磷酸缓冲液的氮。其本质是未反应的尿素。
- ② 冷水不溶性氮 (cold water insoluble nitrogen、CWIN)：在 25℃的 pH7.5 磷酸缓冲液中搅拌 15 分钟后仍未能溶解的氮。其本质是脲甲醛。
- ③ 热水可溶性氮 (hot water soluble nitrogen、HWN)：可以溶解在 100℃的 pH7.5 磷酸缓冲液中的氮。其本质是重合度低的脲甲醛。
- ④ 热水不溶性氮 (hot water insoluble nitrogen、HWIN)：在 100℃的 pH7.5 磷酸缓冲液中搅拌 30 分钟后仍未能溶解的氮。其本质是重合度高的脲甲醛。
- ⑤ 活性指数 (activity index、AI)：用来表示土壤中脲甲醛的肥料缓释性效果的指数。其计算式是，

$$\text{AI} = \frac{\text{CWIN} - \text{HWIN}}{\text{CWIN}} \times 100\%$$

因为脲甲醛不溶于水，所以冷水可溶性氮被推定为来自未反应的尿素。另一方面，脲甲醛在热水中的溶解度因重合度而不同。重合度低的亚甲基二脲 (M2U)，二亚甲基三脲 (2M3U)，三亚甲基四脲 (3M4U) 可溶于热水，超过了四亚甲基五脲 (4M5U) 的高重合度的脲甲醛则完全不溶于热水。

冷水可溶性氮是未反应的尿素，没有缓释性。热水不溶性氮则是重合度高的脲甲醛，在土壤中的分解速度极其缓慢，需要 2~3 年或更长时间才能完全分解，没有作为氮肥的价值。

冷水不溶但可溶于热水的亚甲基二脲，二亚甲基三脲和亚甲基四脲容易受到土壤微生物的加水分解释放出尿素，因重合度不同，加上土壤温度和土壤种类的影响，完全分解约需要 20~60 天。脲甲醛的肥料缓释性由冷水不溶性氮与热水可溶性氮的比率来决定。

日本的肥料法律规定，脲甲醛的全氮量要达到 35% 以上。另外，若全氮量（TN）中的水溶性氮（WN）占 50% 以上时，其中未反应的冷水可溶性氮不能超过 20%。若全氮量（TN）中的水溶性氮（WN）低于 50% 时，活性指数（AI）需要高于 40。即脲甲醛的缓释性效果是按照速效性尿素的含量和需要微生物分解的脲甲醛的含量之比率来进行评价。

脲甲醛基本没有单独施用，通常是作为原料用来生产复合肥或配合肥料。含有脲甲醛的复合肥中全氮量的 20~50% 是来自脲甲醛的氮。

## 2. 用途和效果

配合了脲甲醛的复合肥主要是作为旱地作物和茶园，牧草，果树的基肥专用一次性肥料。在日本主要施用于蔬菜，茶园和草坪上。

涉及脲甲醛分解的土壤微生物是好气性细菌，在缺氧的还原环境中不能发挥出活性。因此，脲甲醛不适宜施用于水田。在潜水状态下脲甲醛难以分解，得不到期待的缓释性效果。

## 3. 施用后在土壤中的举动

施用后，脲甲醛在土壤中受到微生物的加水分解，释放出尿素。尿素被含有脲酶的土壤微生物的氨化作用分解成铵态氮，再经过土壤微生物的硝化作用变成硝态氮后被作物吸收。

因为脲甲醛的分解速度较慢，施用后不会出现因尿素的集中氨化作用而导致土壤 pH 暂时性上升，使土壤中积累较多的亚硝酸而引起作物生育障害的情况。在干燥土壤和碱性土壤里，亦不容易出现因尿素的氨化作用生成的铵态氮变成氨气挥发，对作物发芽和初期生长产生不良影响的情况。

支配脲甲醛分解速度的因素可分为内因和外因。

内因是脲甲醛的重合度。重合度越高，加水分解所需的时间就越长。最理想的重合度是亚甲基二脲（M2U），二亚甲基三脲（2M3U），三亚甲基四脲（3M4U）这 3 种，通常可以在 20~60 天内完全分解。重合度在五亚甲基六脲（5M6U）以上的长链脲甲醛在土壤中可保持 1~2 年或更长期间而不被分解。

外因是土壤种类和土壤温度，土壤水分。一般来说，通气性和保水性好的壤土，有机物（腐植质）多的土壤有利于脲甲醛的分解。到 35℃ 为止的土壤温度越高则分解速度就越快。在通常的旱地环境里，脲甲醛的分解期间加上尿素的肥效期间，配合了脲甲醛的复合肥的氮养分肥效可维持 60~150 天。

## 4. 施用上的注意事项

单独施用脲甲醛的场合很少，多数是作为原料用来生产复合肥。含有脲甲醛的复合肥的肥效受到土壤物理性，化学性和生物性的强烈影响。若条件不具备，很有可能发挥不出脲甲醛的缓释性效果。在施用时要注意以下事项。

- ① **避免与石灰，草木灰等碱性肥料混合施用。** 复合肥中的铵态氮与碱性物质混合会出现化学反应，产生氨气挥发出来，不仅降低了肥效，还会影响作物生育。

- ② **避免在水田施用。** 脲甲醛需要好气性细菌来进行分解。在湛水状态下好气性细菌的活性受到抑制，不能正常地分解脲甲醛。但是，在采用水稻干田直播栽培方式时，播种后到秧苗出齐，开始灌水的这段期间里水田保持着干田状态，脲甲醛有可能显示出一定的缓释性效果。
- ③ **不能过分相信缓释性效果。** 脲甲醛的分解受到较多内外因素的支配。因为条件不适合，有可能会得不到预想的缓释性效果。施用后，需要时常观察作物的生育情况，在生育中后期出现氮养分不足的症状时，需要及时追肥，保证作物能够吸收到足够的养分。