

File No. 65

缓释性肥料的构造和机理

化肥大多数是水溶性的，施用在土壤后很快就会被土壤水分所溶解，含有的养分以离子状态释放出来被作物吸收利用，发挥出养分的作用。与有机肥料相比，化肥具有较高的水溶性，施用后肥效很快就会表现出来，这就是化肥具有速效性的最大原因。但是，施用到土壤中的化肥因降雨或灌溉，在短期间内一齐溶解释放出养分的话，会带来以下的弊害。

1. 肥害：施肥后肥料养分一齐溶解释放的话，会导致土壤溶液中的养分浓度急速上升。若土壤溶液中的养分浓度超出界限值（阈值），即其渗透压超出了作物根细胞渗透压的话，根不仅不能从土壤中吸收水分，反而根细胞内的水分会流出到土壤溶液里，使得植物缺水，叶片萎蔫下垂，严重时会使整个植株枯死。

2. 污染水质：施肥后肥料养分在短期间内溶解释放过多的话，未能被作物吸收的养分会随着雨水或灌溉水流失到河川或地下水中，造成水质污染。特别是尿素和含有硝态氮的化肥释放出的脲态氮和硝态氮不被土壤吸附，很容易随水而流失。2001年的数据表明，日本每年从耕地流失的氮养分数量约80万吨，中国则更加厉害，据推算每年从耕地流失的氮养分数量高达2000万吨（资料1）。

3. 大气污染：施用到耕地里的氮肥受到土壤微生物的氨化作用，变成氨气挥发到大气中与大气中的硫氧化物(SO_x)和氮氧化物(NO_x)反应生成硫酸铵和硝酸铵的大气气溶胶(aerosol)，成为PM2.5粒子的重要组成部分。据中国有关研究机构的报道，中国大气中的PM2.5粒子约有50%是硫酸盐和硝酸盐的气溶胶，其中从耕地挥发的氨生成的气溶胶约占PM2.5粒子的15~35%（资料2，资料3）。

作物对肥料养分的吸收利用效率因肥料种类和耕地土壤而有较大的变动。常用化肥的养分有效利用率大概是氮30~50%，磷5~20%，钾40~60%左右（资料4）。施用的化肥释放出的养分有一半以上没能被作物吸收利用，而是流失或挥发了，不仅浪费了资源，还造成了环境污染的恶果。

抑制化肥的溶解性，让其按照农作物的生长周期和养分需要时期溶解释放出养分来供作物吸收利用，不仅可以减少施肥量和施肥次数，降低生产成本，还能够起到保护环境的作用。从该思维出发，从1950年代就开发出了缓释性肥料。

所谓缓释性肥料（Slow release fertilizer或Delayed release fertilizer）是指施用后能够缓慢地释放出养分，使得肥效能够长期维持的肥料，又称为肥效调节型肥料。有机肥料因为主要成分是有机质，不溶于水，必须经过微生物分解后才能释放出养分供作物吸收利用，在某种意义上可以归纳为缓释性肥料。但是，在农业生产上被称为缓释性肥料的是指经过化学或物理加工，具有缓释性功能的化肥，并不包括有机肥料。具体地说，是指使用化学或物理手段来控制肥料养分的溶解释放速度，使其能够按照预定的周期释放出养分供作物吸收，以达到提高养分的吸收率，改善肥料效果的化肥。

现阶段的缓释性技术主要是应用于氮肥，还有部分钾肥和复合肥也可以采用缓释性处理。这是因为磷肥本身就有很多是枸溶性和可溶性的，加上具有容易被土壤吸附固定的特性，不

需要另外使用理化学手法赋予其缓释性。

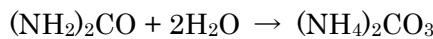
大量的试验数据表明,与未加缓释性处理的化肥相比,缓释性肥料的养分利用率要高出10~30%。但是,缓释性肥料的生产成本高,还需要有一定的施用技术和经验,到目前为止日本的缓释性肥料只是普及在水稻和部分蔬菜的栽培上,并没能得到全面的应用。外国也是基本上是同样的情况。2015年的数据是缓释性肥料的施用量只占整个化肥施用量的1~2%,并且主要集中在先进国家。

缓释性肥料按照其加工方式,性能和机制可以分为生物型稳定肥料,化学型缓释肥料和物理型缓释肥料3大类型。以下就对这些缓释性肥料的构造和机理进行简单的解说。

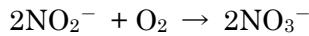
1. 生物型稳定肥料

生物型稳定肥料(Biostable fertilizer)是指在尿素,硫酸铵和硝酸铵等氮肥中添加特殊的具有杀菌效果的某些药品,通过这些药品来抑制土壤微生物的活动来减缓氮肥的氨化作用,硝化作用以及脱氮,以达到延长氮肥的肥效期间的目的。现在主要是添加脲酶抑制剂和硝化作用抑制剂。

作物根基本上不能直接吸收尿素,需要通过土壤微生物将尿素进行加水分解成碳酸铵后才能吸收。尿素被水解成碳酸铵的过程称为氨化作用。其反应式如下:

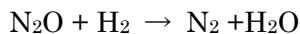
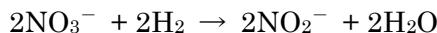


氨离子在通气性好的好气环境下会被土壤微生物继续分解成亚硝酸,再分解成硝酸。氨被分解成硝酸的过程被称为硝化作用。其反应式如下:



施用后的尿素基本上是要被分解成氨和硝酸后才能被作物吸收,而硫酸铵和硝酸铵则可以以氨态氮的形态以及经硝化作用分解成硝酸后以硝态氮的形态被作物吸收。另外,除了水稻主要是吸收氨态氮之外,其他的农作物大都是嗜好吸收硝态氮。

但是,硝态氮是阴离子,与土壤胶体的阴电荷相排斥,不会被土壤粒子吸附,容易随水流失。另外,硝态氮在厌氧环境下会被土壤微生物中的脱氮菌还原成氮分子,逸散到大气里。这个过程称为脱氮。其反应式如下:



氨化作用是由土壤微生物分泌的脲酶,硝化作用是由土壤中的亚硝酸菌和硝酸菌中介发生的。因此,只要能够控制这些微生物的活性,就可以减缓氨化作用和硝化作用,使得氮肥以氨态氮或硝态氮的形态在土壤中维持较长的时间,缓慢地分解成氨态氮和硝态氮,减少硝态氮的流失和脱氮,达到延长肥效期间,提高氮肥的利用率。

现在,生物型稳定性肥料主要是在氮肥里添加可以抑制脲酶和亚硝酸菌,硝酸菌活性的药品来实现的。其机理如图1所示。

脲酶抑制剂主要有对苯二酚(HQ),N-(正丁基)硫代磷酸三酰胺(NBPT),苯基磷二酰

胺 (PPD)，硝化作用抑制剂主要使用硫脲，双氰胺，氯啶等药品。

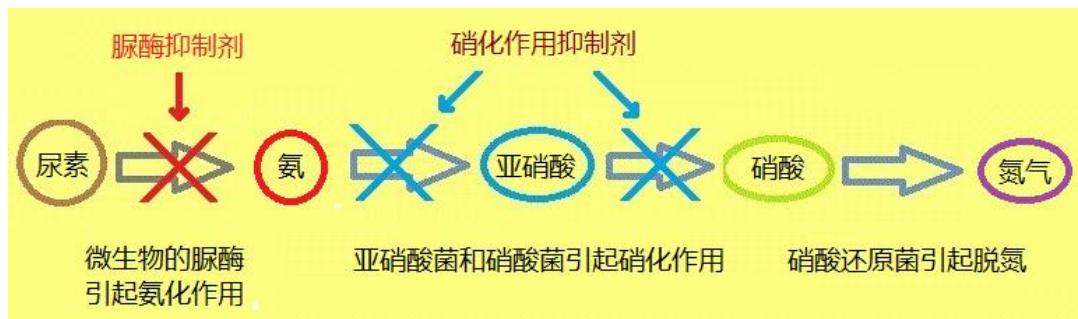


图 1. 生物型稳定肥料的机理模式图

2. 化学型缓释肥料

化学型缓释肥料 (Controlled release fertilizer by chemical modification) 是指使用化学手段来抑制肥料的水溶性，使得化肥不溶于水或难溶于水，以达到缓慢释放养分的要求。这类化学型缓释肥料在施用后需要经过一定时间的加水反应或微生物降解，分解后释放出尿素或氨来被作物吸收。

在日本，被批准使用的化学型缓释肥料有脲甲醛，IB，CDU，脒基脲和草酰胺共 5 种。其中脲甲醛是 1955 年德国的 BASF 公司开始生产的最早的化学型缓释肥料，因为原料成本低，工艺成熟，缓释效果好，现在仍是化学型缓释肥料中生产和施用最多的肥料。

脲甲醛 (urea formaldehyde、UF) 是尿素与甲醛在一定的条件下进行缩合反应生成的产物。脲甲醛不能直接被作物吸收，必须经过土壤微生物的加水分解，离解出尿素后，再经由土壤微生物的氨化作用和硝化作用分解成氨态氮和硝态氮后才能被作物吸收。脲甲醛的化学构造和分解的机理如图 2 所示。

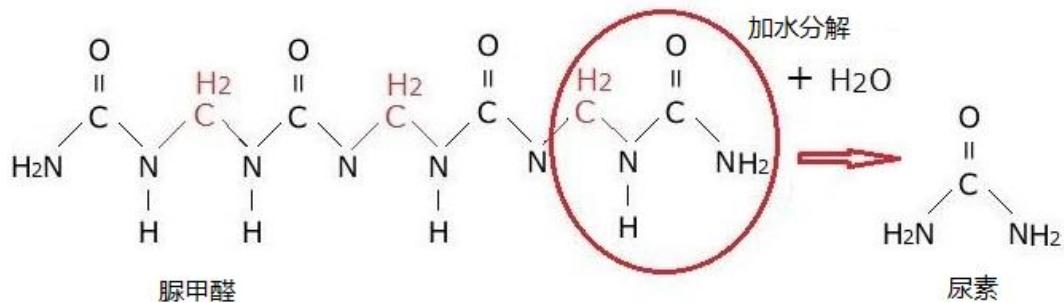


图 2. 脲甲醛的构造和分解机理模式图

3. 物理型缓释肥料

物理型缓释肥料 (Controlled release fertilizer by physical modification) 是指将球状的肥料粒子表面覆盖上一层不透水或半透水的薄膜，使肥料颗粒不能直接与水接触的化肥。由于肥料颗粒不能直接与水接触，不会马上溶解释放出养分，而是通过覆盖膜上的微细孔隙渗入的微量水分缓慢地溶解后，将养分通过微细孔隙释放到土壤中给作物吸收。物理型缓释肥

料通常又被称为包膜肥料 (Coated fertilizer)。覆盖膜的材料种类和厚度决定了膜的透水性和分解性，在理论上可以相当精密地控制肥料成分的溶解释放速度，能够按照农作物的生长阶段和对养分的需求来供应所需的养分种类和数量，是目前最理想，最有效的缓释肥料。物理型缓释肥料根据覆盖膜的材料又分为树脂包膜肥料和硫磺包膜肥料以及其他包膜肥料。现在，主流是树脂包膜肥料和硫磺包膜肥料。

树脂包膜肥料是在肥料颗粒的表面用不透水的树脂覆盖上一层很薄的不透水膜。为了控制肥料养分的溶出时期和速度，在树脂材料里添加了淀粉等碳水化合物，滑石粉等无机矿物质，乙烯·乙酸乙烯酯共重合体，乙烯乙烯醇共重合体等脂肪族聚合物作为溶解释放调节材料。施用后，树脂膜中的溶解释放调节材料因水分的浸润而溶解或膨润崩坏，在树脂膜上形成针孔，水分从膜上的针孔渗入，将肥料颗粒逐渐溶解，溶解后的养分通过针孔渗出覆盖膜外，进入到土壤溶液中被作物吸收。树脂包膜肥料的构造和溶出过程如图 3 所示。

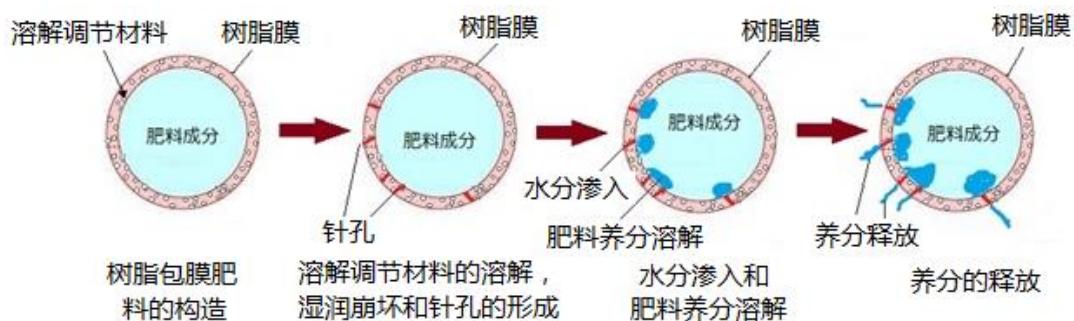


图 3. 树脂包膜肥料的构造和溶出机理模式图

树脂包膜肥料的缺点是作为膜材料的树脂很难自然分解，容易残留在土壤里或飞散流失，造成环境污染。

硫磺包膜肥料是使用加热溶解的硫磺在肥料颗粒表面覆盖上一层硫磺薄膜，再在硫磺膜的外围覆盖上一层生物降解性密封材料（石蜡或聚氨酯）来控制肥料养分的溶解释放速度。

施用后，膜最外层的生物降解性密封材料被土壤中的微生物分解而消失，露出硫磺膜上的龟裂和针孔。水分从硫磺膜上的龟裂和针孔渗入，将肥料颗粒逐渐溶解，溶解后的养分通过龟裂和针孔渗出覆盖膜外，进入到土壤溶液中被作物吸收。硫磺包膜肥料的构造和溶出过程如图 4 所示。

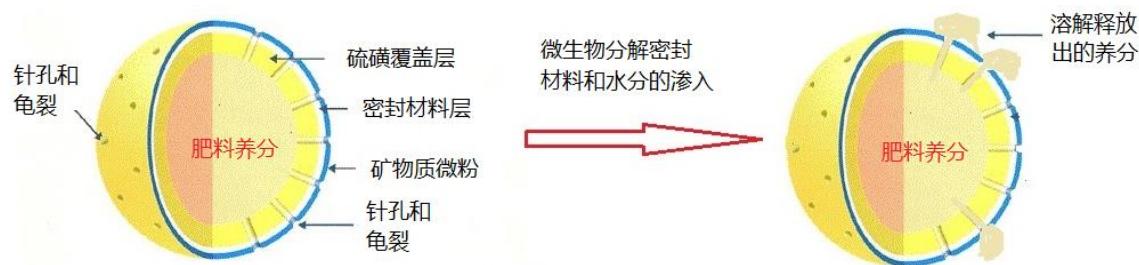


图 4. 硫磺包膜肥料的构造和溶出机理模式图

硫磺包膜肥料的养分溶解释放速度由密封材料厚度和分解速度以及硫磺膜上的龟裂和针孔数量有关。通常，硫磺膜上的龟裂和针孔数量多，一旦密封材料分解后养分的溶解释放速度会较快，所以在下雨或灌溉后会有较大量溶出，最适合于旱地作物，不太适用于水田。

硫磺是植物的必须元素之一，肥料养分溶出后，残存的硫磺空壳非常脆弱，很快就会变成粉末，在微生物的作用下和化学反应生成硫酸离子，被植物和微生物吸收利用。不会残留在土壤里。

包膜肥料的养分溶解释放模式分成线性模式和 S 型曲线模式 2 大类型。包膜肥料属于哪种类型是由覆盖材料和生产工艺所决定。

① 线性模式：施用后肥料养分按一定速度溶解释放，其溶解释放量的累计曲线基本上近似直线。

② S 型曲线模式：施用后的初期是抑制期（释放滞后期），只有少量的养分释放。过了抑制期后养分开始溶解释放，其溶解释放量的累计曲线为 S 字型。

图 5 是包膜肥料的线性模式和 S 型曲线模式的养分溶解释放模式图。

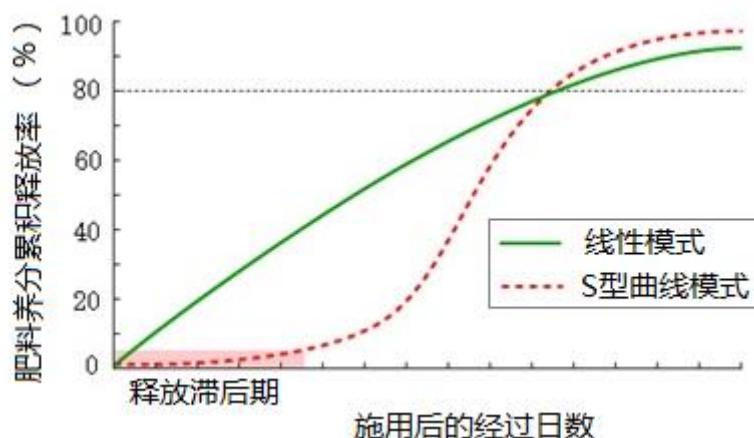


图 5. 包膜肥料的养分溶解释放模式图

在上述 3 种缓释性肥料里，能够比较精密地控制养分溶解释放时期和释放量的只有物理型缓释肥料。但是，因为生产成本最高，成了普及的瓶颈。

资料 1：(独) 農業環境技術研究所のプレスリリース（2009 年 8 月 18 日，日文）

(<http://www.naro.affrc.go.jp/archive/niaes/techdoc/press/090818/press090818.html>)

资料 2：中国环境保护部环境与经济政策研究中心资料（中文）

(<http://www.prcee.org/article/content/view?id=254344>)

资料 3：余进海：氨气-不可忽视的雾霾元凶（中文）

(www.iap.cas.cn/kxcb/kpwz/201604/t20160408_4580748.html)

资料 4：日本大百科全書(ニッポニカ)、肥効率の解説（日文）

(<https://kotobank.jp/word/%E8%82%A5%E5%8A%B9%E7%8E%87-609571>)