

海藻酸钠水凝胶对尿素的缓释效果研究

姜安龙¹, 易晶晶¹, 余晓青¹, 龙世军^{1,2*}, 李学锋^{1,2}

(1. 湖北工业大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430068;

2. 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068)

摘要:为研究海藻酸钠(SA)水凝胶在肥料缓释方面的应用效果,采用紫外分光光度法,通过测定SA“包裹”尿素水凝胶不同静水浸泡时间的氮元素的质量分数,计算“包裹”尿素在水中的扩散速率。结果表明,SA水凝胶对尿素起到明显的缓释作用,与纯尿素相比,SA水凝胶“包裹”尿素扩散时间延长了约300倍;同时,凝胶具有良好的吸水保水能力,其平均含水量高达88.9%。作为一种环境友好型材料与肥料缓释载体,海藻酸钠水凝胶具有一定的应用前景。

关键词:水凝胶;海藻酸钠;尿素;缓释

中图分类号:0632.51

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0086-03

Slow-releasing effect of sodium alginate hydrogel on urea

JIANG An-long¹, YI Jing-jing¹, YU Xiao-qing¹, LONG Shi-jun^{1,2*}, LI Xue-feng^{1,2}

(1. School of Materials Science & Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: To investigate the application of sodium alginate (SA) hydrogel in controlled-release fertilizer, the contents of nitrogen released from the SA “encapsulated” urea is monitored by UV spectrophotometry method through soaking the SA “encapsulated” urea in water for different time. The diffusion rates of “encapsulated” urea in water can also be calculated. The results show that the SA “encapsulated” urea exhibits excellent slow-releasing performance. Compared with pure urea, its diffusion time in water is increased by *ca.* 300 times. Interestingly, the SA hydrogel displays excellent absorbing and retaining capacity of water, *i. e.*, as high as 88.9% of the water retention. It is promising for SA hydrogel to be used as a sort of environment-friendly material and matrix, and opens a new window in the application of controlled-release fertilizer.

Key words: hydrogel; sodium alginate; urea; slow-releasing performance

目前我国水稻、小麦和玉米3大作物氮肥的平均利用率仅为33%^[1],远低于发达国家的40%~60%^[2]。为提高尿素的利用率,国内外科研人员开展了大量关于缓释尿素应用效果的研究。目前的研究主要是从肥料本身的特性着手,包括对传统肥料进行改良与研制新型缓释肥料^[3]。研制缓释肥料的主要手段有:采用包膜技术或添加抑制剂;控制氮素释放;延长作物对其吸收利用的有效期,最终提高利用率^[4-7]。缓释肥料能明显降低土壤中的氮浓度,减少氮素流失或避免植物因吸收过量氮而导致的氮含量严重超标等诸多问题,同时,缓释肥料能明显降低因氮的挥发带来的损失^[8];缓释肥能为植物长期提供足量的氮素^[9]。但是,包膜尿素中,作为包膜层开孔剂使用的有机或无机粉末,由于微生物分解等过程会造成大量重金属离子进入地表,同时,包膜层的高分子材料由于难以生物降解导致环境污染^[10-11]。

海藻酸盐作为一种天然高分子材料,来源丰富、价格低廉,并具有良好的生物降解性^[12]。海藻酸盐无毒、无臭,水溶液黏度高,能与二价金属阳离子迅速反应而物理交联,从而将水分子包裹于离子网络结构形成水凝胶^[13-14],在农药、药物缓释方面有广阔的应用前景^[15-18]。因而,借助于海藻酸钠,通过物理交联将尿素水溶液转为水凝胶,有望实现保水保肥。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;扫描电子显微镜, JSM-6390LV型,日本日立 JEOL 公司生产。海藻酸钠粉末,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氯化钙,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;尿素颗粒,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生

收稿日期:2015-01-24

基金项目:大学生创新创业训练计划(教高司函[2013]102号)

作者简介:姜安龙(1992-),男,本科,824358229@qq.com;龙世军(1984-),男,博士,讲师,主要从事功能高分子材料制备等研究,通讯联系人, longshijun.hp@163.com。

产;36%浓盐酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;95%乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;对二甲氨基苯甲醛,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,CC-J精密型分体式超纯水机,北京金志业生产。

1.2 SA“包裹”尿素水凝胶的制备

取1.0 g海藻酸钠、80 mL去离子水,在75℃条件下于三口烧瓶中搅拌1 h直至海藻酸钠全部溶解;取11.0 g尿素颗粒(可适量调整),在常温下溶于20 mL去离子水;待温度降至60℃时,将上述尿素水溶液加入至溶有海藻酸钠的三口烧瓶,并继续搅拌0.5 h;最后将溶有尿素与海藻酸钠的水溶液滴入溶有相同含量尿素的CaCl₂水溶液,得到SA“包裹”尿素水凝胶小球。

1.3 标准工作曲线绘制

称取2.0 g对二甲氨基苯甲醛并量取6.0 mL浓盐酸于100 mL容量瓶,混合均匀,并用95%乙醇定容,得到显色剂溶液^[19]。

称取0.375 g尿素于100 mL容量瓶,用去离子水溶解并定容;移取10.0 mL该溶液于100 mL容量瓶,定容,得到储备液(尿素质量浓度为375 μg/mL)。从储备液中分别取0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL和12.00 mL溶液于25 mL容量瓶,并加入10.0 mL显色剂溶液,摇匀,用去离子水定容,得系列不同质量浓度溶液。用去离子水作参比,测定不同质量浓度溶液在426 nm处的吸光度A(溶液的最大吸收波长为426 nm),并根据质量浓度和吸光度的对应关系绘制出标准工作曲线。对曲线进行线性拟合,得到校正方程为 $y = 0.0043x + 0.2468$ ($r^2 = 0.953$),结果如图1所示。

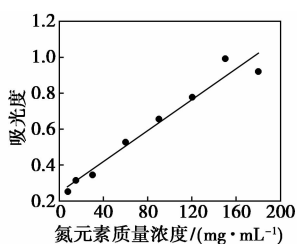


图1 标准曲线

1.4 SA“包裹”尿素水凝胶缓释效果的测试

分别取2.0 g水凝胶小球于40 mL去离子水中浸泡1、2、3、6、12、24 h和48 h;取浸泡液1.0 mL,并加入10 mL显色剂溶液,测定浸泡液在426 nm处的吸光度A,并根据标准工作曲线校正方程,算出氮元素质量分数。

为便于对比,称取等同水凝胶内尿素量的尿素颗粒,用纱布包缠后分别于等体积的去离子水中浸泡5、10、20、40、60、120 s和180 s,测定浸泡液在426 nm处的吸光度A,并根据标准工作曲线校正方程,算出氮元素质量分数。

1.5 水凝胶的微观结构分析

将待测样品置于温度为-20℃的冰箱冷冻1 d后,转移至冷冻干燥机冷冻干燥2 d至凝胶中水完全升华。完全干燥的样品经液氮脆断后,表面喷金,用扫描电子显微镜观察干凝胶表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 SA水凝胶的含水量

若SA水凝胶小球干燥前质量为 m_1 ,干燥后质量为 m_2 ,则其含水量为:

$$\text{SA水凝胶的含水量} = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\% \quad (1)$$

由式(1)可得,SA水凝胶的平均含水量约为88.9%,此结果表明水凝胶显示出优异的保水能力。

2.2 SA水凝胶“包裹”尿素的缓释效果

SA水凝胶“包裹”尿素不同静水浸泡时间的氮元素的质量浓度如图2所示。由图2可知,由于“包裹”尿素与水中N的质量浓度的差异较大,前3 h尿素的释放速率较快,直至6 h时,溶液中N的质量浓度达到最大,此后,浸泡液中N的质量浓度逐渐趋于平缓,表明SA水凝胶中尿素释放完全。纯尿素颗粒不同静水浸泡时间的氮元素质量浓度如图3所示,由图3可知,尿素颗粒置于水中后,溶解迅速,前

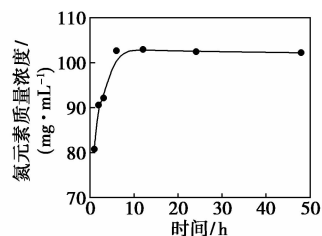


图2 SA水凝胶“包裹”尿素不同静水浸泡时间的氮元素质量浓度

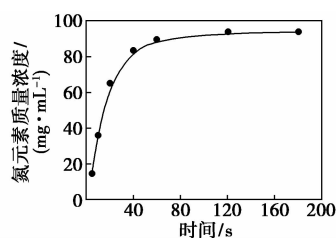


图3 纯尿素颗粒不同静水浸泡时间的氮元素质量浓度

20 s, 浸泡液中 N 质量浓度迅速增加, 此后, 增加速率变缓, 并于 120 s 后, 浸泡液中 N 质量浓度达到最大, 此后维持不变, 表明尿素在水中完全溶解。从图 2 与图 3 的对比可以看出, 尿素经 SA 水凝胶“包裹”后, 释放速率明显变慢, 扩散时间延长了约 300 倍。在 SA“包裹”尿素水凝胶中, 尿素分子会经历从水凝胶内部到水凝胶表面的扩散与从水凝胶表面到外部水相环境的扩散, “包裹”尿素由于海藻酸盐形成的物理交联网络的包埋作用, 其向水凝胶表面的扩散受阻而成为释放速率的控制步骤。而纯尿素颗粒

置于水中时, 尿素分子只会发生向外部水相环境的扩散。因而, 尿素分子经 SA 水凝胶“包裹”后, 能起到明显的缓释效果。

2.3 SA 水凝胶的微观形貌

溶液中的 Ca^{2+} 离子可与 SA 分子链上的 G 段形成“核壳”结构, 构成离子交联点, 从而形成网状结构的凝胶, 这种特性能用作保水剂, 如图 4 所示。SA 在 Ca^{2+} 离子水溶液中形成的水凝胶的微观形貌图如图 5 所示, 从图 5 中可以看出, 将冷冻干燥后的样品用液氮脆断后, 可看出明显的网络结构。

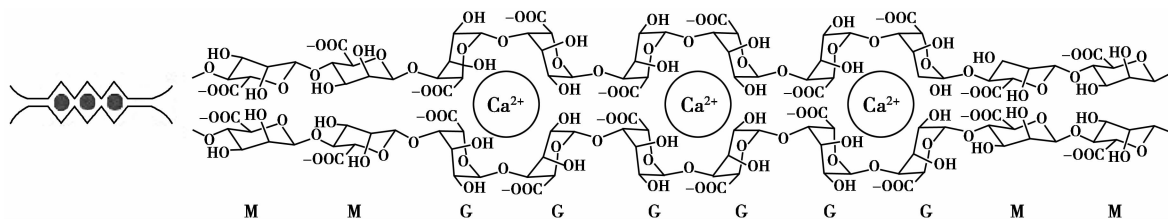


图 4 Ca^{2+} 离子溶液中 SA 水凝胶结构示意图^[14]

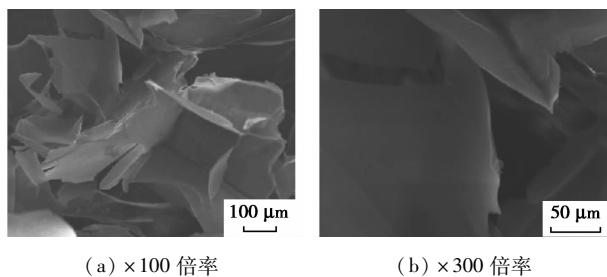


图 5 CaCl_2 溶液中形成的 SA 水凝胶冷冻干燥后的扫描电镜图

3 结论

通过将尿素“包裹”于海藻酸钠水凝胶制得了一种新型氮质量分数高达 30% 的缓释尿素肥料。缓释尿素平均含水量约为 88.9%, 同时相比纯尿素颗粒, 其释放速率降低了约 300 倍, 因此, “包裹”尿素对养分有很好的控释效果。海藻酸钠作为一种环境友好高分子材料, 有望在肥料缓释领域具备广阔的应用前景。

参考文献

[1] 农业部新闻办公室. 科学施肥促进肥料利用率稳步提高我国肥料利用率达 33% [J]. 农业工程技术·温室园艺, 2013, (10): 89-100.

[2] 刘英, 熊海蓉, 李霞, 等. 缓/控释肥料的研究现状及发展趋势 [J]. 化肥设计, 2012, 50(6): 54-57.

[3] 冯守疆, 龚成文, 赵欣楠, 等. 包膜缓/控释肥料的研究现状及发展趋势 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(26): 14409-14411.

[4] 谷守玉, 王光龙, 许秀成. 包裹型控释肥养分释放动力学研究

[J]. 化肥工业, 2003, 30(2): 15-18.

[5] 范本荣, 沈玉文, 江丽华, 等. 聚合物包膜缓/控释肥料的研究进展 [J]. 山东农业科学, 2011, 9: 76-80.

[6] 肖强, 张夫道, 王玉军, 等. 纳米材料胶结包膜型缓/控释肥料对作物产量和品质的影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 2008, 14(5): 951-955.

[7] Azeem B, KuShaari K, Man Z B, *et al.* Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer [J]. Journal of Controlled Release, 2014, 181: 11-21.

[8] 李方敏, 于广超, 樱井雄二. 控释肥料的环境效应研究进展 [J]. 河南农业科学, 2008, (8): 8-13.

[9] 于立芝, 李东坡, 俞守能, 等. 缓/控释肥料研究进展 [J]. 生态学杂志, 2006, 25(12): 1559-1563.

[10] 张民, 史衍玺, 杨守祥, 等. 控释和缓释肥的研究现状与进展 [J]. 化肥工业, 2001, 28(5): 27-30.

[11] 韩晓日. 新型缓/控释肥料研究现状与展望 [J]. 沈阳农业大学学报, 2006, 37(1): 3-8.

[12] 张小红, 崔英德. 可生物降解海藻酸钠高吸水性树脂的性能与结构 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 91-94.

[13] 王秀娟, 张坤生, 任云霞, 等. 海藻酸钠凝胶特性的研究 [J]. 食品工业科技, 2008, 29(2): 259-262.

[14] Sun J Y, Zhao X, Illeperumal Widusha R K, *et al.* Highly stretchable and tough hydrogels [J]. Nature, 2012, 489: 133-136.

[15] 王春艳, 孙苏宁, 王芳, 等. 海藻酸钙微胶囊制备方法及其在农药缓释中的应用 [J]. 农药, 2009, 48(10): 724-731.

[16] 李柱来, 天津, 陈莉敏, 等. 头孢曲松壳聚糖-海藻酸钠(钙)微胶囊制备及性能研究 [J]. 中国抗生素杂志, 2008, 33(6): 355-358.

[17] 陈河如, 邹湘辉, 马明智. 头孢唑啉钠-海藻酸钠微胶囊的制备及抗菌作用 [J]. 应用化学, 2007, 24(12): 1354-1358.

[18] 吴文果, 刘伟, 王士斌, 等. 海藻酸钙/聚精氨酸微胶囊的载药和缓释性能 [J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1271-1275.

[19] 左秀锦, 王祯鑫, 戴小敏, 等. 紫外分光光度法测定控释尿素的透膜扩散速率 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(6): 1151-1154. ■