

泡腾颗粒药肥中除草剂的释放特性

化全县^{1,2}, 胡斌¹, 汤建伟¹, 刘咏¹, 王立锁¹

1. 郑州大学化工与能源学院国家钙镁磷复合肥料技术研究推广中心, 郑州 450001
2. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008

摘要 为提高颗粒药肥中除草剂的释放性能, 制备了具有泡腾特性的除草药肥颗粒, 以亚甲基蓝比色法评价其泡腾特性, 研究了除草药肥颗粒中苯噻酰草胺和苄嘧磺隆的释放过程。结果表明, 颗粒药肥具有显著的泡腾作用, 苯噻酰草胺和苄嘧磺隆释放平衡时间为 15 和 11min, 仅为传统型颗粒药肥的 33.3% 和 36.7%。两种除草剂的释放过程均遵循双常数方程和 Logistic 方程, 且相关性达到极显著水平 ($P < 0.001$), 释放速率由液膜扩散和颗粒内扩散联合控制。

关键词 颗粒药肥; 泡腾; 苯噻酰草胺; 苄嘧磺隆; 释放动力学

中图分类号 TQ449*.1, TQ450.6

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.26.003

Release Kinetics of Herbicide in Fertilizer-herbicide Granules with Effervescent Characteristics

HUA Quanyan^{1,2}, HU Bin¹, TANG Jianwei¹, LIU Yong¹, WANG Lisuo¹

1. National Centre of Research & Popularization on Calcium, Magnesium, Phosphate and Compound Fertilizer Technology, School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China
2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract The fertilizer-herbicide granule with effervescent agent coating was prepared to increase the herbicide release rate. The effervescency of the granule enjoys a remarkable performance, which was evaluated with the methylene blue spectrophotometric method. The experiments revealed the release kinetics of mefenacet and bensulfuron-methyl (BSM) in the granule. The results show that the release equilibration time of mefenacet and bensulfuron-methyl in the effervescent granule is 15 and 11min, respectively, 33.3% and 36.7% of that in the common fertilizer-herbicide granule. The release kinetics of mefenacet and bensulfuron-methyl follows the dual constant equation and Logistic equation, with a correlation coefficients highly significant ($P < 0.001$). Their release rates are controlled by the Boyd film diffusion model and the Kannan-Sundaram intraparticle diffusion one.

Keywords fertilizer-herbicide granule; effervescent; mefenacet; bensulfuron-methyl; release kinetics

0 引言

除草药肥是集肥料和除草剂为一体的新型农用化学制品, 具有除草、增产、肥田和省工节本等特性。研究表明, 除草药肥具有显著的生物效应^[1-3]。但是颗粒型除草药肥在施用过程中, 若不能充分释放和扩散, 会形成高浓度局部微域, 对当季和后续作物的生长及农业生态产生不良影响^[4-6]。因此颗粒型除草药肥研发须充分考虑除草剂的分散性。本文将泡腾技术引入到除草药肥颗粒的制备工艺^[7-9], 通过酸碱反应释放气体

使药肥颗粒包裹层快速崩解, 实现了除草剂的快速释放和扩散, 为除草药肥颗粒的研究和应用提供了理论基础和科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

尿素(颗粒, 含 N 46.7%)(以下均为 W/W); 苯噻酰草胺·苄嘧磺隆除草剂(粉剂, 含苯噻酰草胺 3.80%, 苄嘧磺隆

收稿日期: 2011-06-03; 修回日期: 2011-08-25

基金项目: 土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金项目(Y052010015); 河南省自然科学基金项目(82300430150)

作者简介: 化全县(中国科协所属全国学会个人会员登记号:A034100085M), 讲师, 研究方向为新型肥料研究开发与植物营养, 电子邮箱:huaqx@zzu.edu.cn; 汤建伟(通信作者), 教授, 研究方向为生态化工, 电子邮箱:tangjw@zzu.edu.cn

4.06%);羧甲基纤维素钠(工业级);酸性辅料(工业级);碱性辅料(工业级);苯噻酰草胺和苄嘧磺隆标样;亚甲基蓝(分析纯);甲醇(分析纯)。包裹层材料白土、滑石粉和麦饭石,其化学组成和平均粒径如表 1 所示。

表 1 除草药肥颗粒填料的主要组成

Table 1 Main components of the fillers in fertilizer-herbicide granule

成分	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	K ₂ O/%	MgO/%	Fe ₂ O ₃ /%	CaO/%	烧失量/%	粒径/μm	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
白土	73.45	15.34	—	0.71	1.76	0.17	5.91	1.21	4.88
滑石粉	60.84	—	—	31.71	0.16	0.17	5.21	2.86	2.36
麦饭石	65.21	10.69	3.27	—	1.06	0.40	1.54	2.78	2.58

1.2 试验方法

1.2.1 泡腾制剂效能试验

设定制备泡腾颗粒总量为 1kg,按照表 2 进行配料,以浓度为 0.5%(W/V)的羧甲基纤维素钠为黏结剂。首先将称量好的尿素置于圆盘造粒机中,开动造粒机,喷洒黏结剂于尿素表面,将 5g 麦饭石与泡腾制剂酸性辅料混匀后进行包裹,之后将滑石粉包裹于其表面以隔离泡腾制剂的接触,继而将白土和泡腾制剂碱性辅料混合均匀后再包裹,最后将剩余的麦饭石和亚甲基蓝混匀后包裹于最外层。把制得的样品在 70℃ 下恒温烘干。同时制备不含泡腾制剂的样品作为对照,即传统型药肥颗粒。

表 2 泡腾颗粒中主要成分(单位:%)

Table 2 Main compositions of the effervescent granule (unit: %)

尿素	泡腾剂	亚甲基蓝 (或除草剂)	填料		
			白土	滑石粉	麦饭石
39.25	10	0.75	20	20	10

称取烘干后的样品 5g,密封于 0.45mm 孔径网袋中,置于装有 50mL 去离子水的烧杯中,室温静置培养,分别于 0,5,10,15,30,45,60,90,120,180,240,300,360s 取出样品,测定该时间点水溶液亚甲基蓝含量,计算其释放率。重复 3 次以衡量样品的泡腾效果。

1.2.2 泡腾颗粒药肥中除草剂释放性能试验

以苯噻酰草胺·苄嘧磺隆除草剂替代亚甲基蓝,按照上述制备泡腾颗粒的方法操作,除草剂用量为 7.5g·kg⁻¹。

称取除草药肥泡腾颗粒 5g,密封于 0.45mm 孔径的网袋中,置入 50mL 浓度为 30%(V/V)的甲醇水溶液中,室温静置培养,分别于 0,1,2,3,4,5,7,9,11,13,15,17,19,21min 取出样品,测定溶液中苯噻酰草胺和苄嘧磺隆的含量,重复 3 次以计算药肥颗粒中除草剂的释放量和释放率。

1.3 分析方法

亚甲基蓝的含量通过分光光度法测定,测定波长为 665nm^[9-10]。苯噻酰草胺和苄嘧磺隆的含量由高效液相色谱法测定,操作条件:色谱柱为 Nova-pakC18,3.9×150mm 不锈钢柱;流动相为甲醇:水=65:35 (V/V);流速 0.75mL·min⁻¹;柱温

40℃;检测波长 235nm;进样体积 20μL;苯噻酰草胺、苄嘧磺隆的保留时间分别为 6.1 和 9.7min。

2 结果与讨论

2.1 泡腾制剂对包裹层崩解性能的影响

从图 1 和图 2 可以看出,以传统工艺所制备的药肥颗粒中亚甲基蓝在 180s 时达到释放平衡,其释放率为 65.4%,含量为 147.2mg·L⁻¹。泡腾工艺所制备的药肥颗粒中亚甲基蓝仅用 15s 即达到扩散平衡,其释放率达 73.8%,含量为 166.0 mg·L⁻¹。可以得出结论,泡腾剂显著地促进了亚甲基蓝的释放和扩散,即缩短了平衡时间 165s,释放量增加了 8.4%。

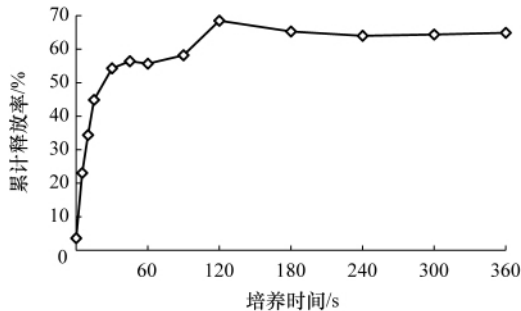


图 1 传统药肥颗粒中亚甲基蓝的释放过程

Fig. 1 Release kinetics of methyl blue in the fertilizer-herbicide granule with the traditional technology

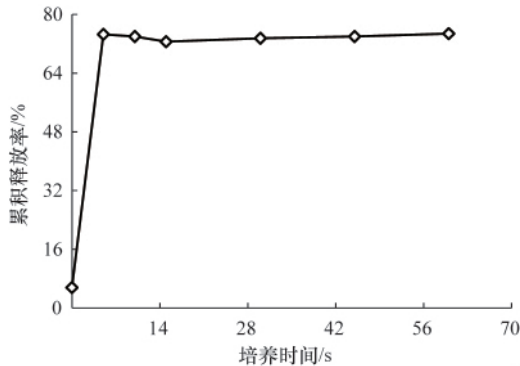


图 2 泡腾药肥颗粒中亚甲基蓝的释放规律

Fig. 2 Release kinetics of methyl blue in the fertilizer-herbicide granule with the effervescent technology

2.2 泡腾制剂对除草剂释放的影响

除草药肥泡腾颗粒中苯噻酰草胺和苄嘧磺隆完全释放时理论含量分别为 25.8 和 $30.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图 3 和图 4 可以看出,苯噻酰草胺在 15min 时释放达到平衡,含量为 $25.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,释放率为 98.8%。苄嘧磺隆释放平衡时间为 11min,含量为 $27.6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,释放率为 90.5%。无泡腾剂的传统型除草药肥颗粒中苯噻酰草胺(0.2%, W/W)、苄嘧磺隆(0.02%, W/W)释放达到平衡的时间分别为 40 和 30min,而释放率仅为 23.8%、26.7%^[11]。其原因可能是泡腾剂的酸碱辅料在水体中溶解并相互作用而产生驱动力,促使包裹层迅速崩解,从而增强了苯噻酰草胺、苄嘧磺隆的释放和扩散,显著地降低了除草剂的释放时间。

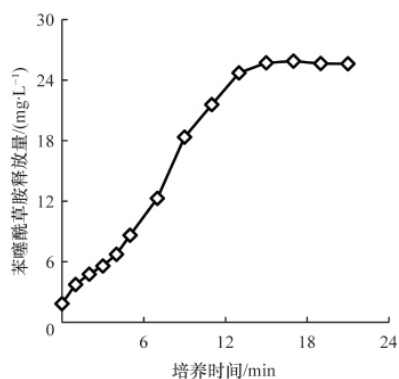


图 3 除草药肥泡腾颗粒中苯噻酰草胺的释放过程

Fig. 3 Release kinetics of mefenacet in the fertilizer-herbicide granule coated with effervescency

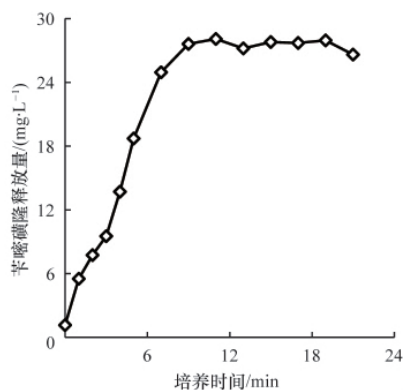


图 4 除草药肥泡腾颗粒中苄嘧磺隆的释放过程

Fig. 4 Release kinetics of BSM in the fertilizer-herbicide granule coated with effervescency

2.3 泡腾颗粒药肥中除草剂的释放动力学过程

除草药肥泡腾颗粒中苯噻酰草胺和苄嘧磺隆的释放过程可通过 Lagergren 准一级动力学方程、Lagergren 准二级动力学方程、双常数方程、Elovich 方程和 Logistic 方程进行描述^[12-13]。如表 3 所示,药肥颗粒中苯噻酰草胺和苄嘧磺隆的释放曲线均达到极显著水平($P<0.001$)。根据相关系数和标准误的变化可知,药肥颗粒中苯噻酰草胺和苄嘧磺隆的释放动力学过程可通过双常数方程和 Logistic 方程进行描述。

表 3 苯噻酰草胺和苄嘧磺隆释放动力学过程的拟合
Table 3 Fitting equations of mefenacet and bensulfuron-methyl release kinetics

方程	参数	苯噻酰草胺	吡嘧磺隆
准一级方程 $\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t$	k_1	0.319	0.512
	相关性	0.812***	0.896***
	标准差	1.548	0.716
准二级方程 $1/Q = 1/(k_2 Q_e^2) (1/t) + 1/Q_e$	Q_e	7.052	11.24
	k_2	0.525	0.118
	相关性	0.798***	0.955***
	标准差	0.091	0.071
双常数方程 $\ln Q = \ln K + m \ln t$	K	4.415	5.452
	m	0.539	0.691
	相关性	0.944***	0.993***
	标准差	0.290	0.125
Elovich 方程 $Q = K + b \ln t$	K	6.102	8.663
	b	4.558	5.945
	相关性	0.813***	0.877***
	标准差	4.971	4.736
Logistic 方程 $Q = Q_{\infty} [1 + B \exp(-k_3 t)]$	Q_e	28.62	28.96
	B	10.76	9.976
	k_3	0.316	0.574
	相关性	0.998***	0.995***
	标准差	0.513	0.966

注: t , 时间 (min); Q_t 时刻时药肥颗粒中除草剂的释放量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); Q_e , 平衡时刻时药肥颗粒中除草剂的释放量; $k_1, k_2, k_3, m, b, K, B$, 常数;
***, 相关性极显著。

Notes: t , duration time (min); Q , herbicide release amount from fertilizer-herbicide granules at t min ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); Q_{∞} , herbicide release amount from fertilizer-herbicide granules at equilibrium time ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); k_1 , k_2 , k_3 , m , b , K , B , constants; *** means significant correlation.

Elovich 方程表明苯噻酰草胺和苄嘧磺隆的释放过程近似非均相扩散过程^[4]。双常数方程和 Elovich 方程中参数 K 是与释放速率相关的常数,从表 3 的 K 值大小可以看出药肥颗粒中苄嘧磺隆的释放速率高于苯噻酰草胺。对双常数方程进行微分求导,可得出苯噻酰草胺和苄嘧磺隆释放速率随时间的变化方程:

$$\ln(dQ/dt) = \ln V = (m-1) \ln t + \ln m + \ln K \quad t \geq 1$$

其中, V 为除草药肥颗粒中苯噻酰草胺、苄嘧磺隆的释放速率 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), 常数 m 和 K 为双常数方程中的参数, $m-1$ 为苯噻酰草胺、苄嘧磺隆的释放速率对数与培养时间对数线性方程的斜率。苯噻酰草胺和苄嘧磺隆释放速率方程分别为:

苯噻酰草胺: $\ln V = -0.461 \ln t + 0.867$

芘嘧磺隆: $\ln V = -0.309 \ln t + 1.326$

通过上述方程可以求出任意时刻的苯噻酰草胺、苄嘧磺隆释放速率。从图 5 可以看出,除草药肥颗粒中苄嘧磺隆的释放速率始终高于苯噻酰草胺。

