

聚天冬氨酸在水溶肥中的应用研究

赵龙梅, 焦永康

(河北协同化学有限公司, 河北 石家庄 050000)

摘要: 对我国水溶肥的应用现状进行了研究。分析了水溶肥应用过程中产生的结垢、腐蚀及土壤问题及对水肥一体化的影响, 并对聚天冬氨酸在增强化学肥料的螯合分散性、减缓肥料对管路的腐蚀、增产提质及其环境保护特性等方面进行了系统的分析, 认为聚天冬氨酸在水溶肥的应用方面机遇与问题共存。指出了聚天冬氨酸在水溶肥中可能的应用方向。

关键词: 聚天冬氨酸; 水溶肥; 分散; 缓蚀; 增效提质

中图分类号: S147.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2022)03-0081-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1463.2022.03.017

Application of Polyaspartic Acid in Water-soluble Fertilizers

ZHAO Longmei, JIAO Yongkang

(Hebei Think-Do Chemicals Co., Ltd., Shijiazhuang Hebei 050000, China)

Abstract: The application status of water soluble fertilizer in China was studied in this paper. The scaling, corrosion, soil problems in the application of water soluble fertilizer and its influence on the integration of water and fertilizer were analyzed. The effects of Polyaspartic acid had been also systematically analyzed in the aspects of enhancing the chelation and dispersion of chemical fertilizers, reducing the corrosion of fertilizers to pipelines, increasing production and improving quality, and its environmental protection characteristics. It is considered that the application of Polyaspartic acid in water-soluble fertilizer has both opportunities and problems. At the end of the article, the author points out the possible application direction of Polyaspartic acid in water-soluble fertilizer.

Key words: Polyaspartic acid; Water-soluble fertilizer; Dispersion; Corrosion inhibition; Efficiency and quality improvement

据联合国粮农组织 2017 年统计, 全球粮食产量为 26.27 亿 t, 其中我国 6.18 亿 t, 在同期全球粮食总产量中占比 23.5%。为了维持如此高的产量, 我国农业生产中每年需要消耗大量的农田资源和淡水资源。但我国上述资源的匮乏极其明显, 据统计人均耕地面积不足 0.1 hm², 人均数量仅为世界的 1/3, 不足美国的 1/7; 我国淡水资源人均不足 2 200 m³, 仅为世界平均水平的 1/4, 是全球人均水资源最贫乏的国家之一。因此, 我国农业生产中必须使用大量的化学肥料来保证总体产量。

但在我国农业生产中, 肥料的利用率并不尽人意。以氮肥为例, 2017 年我国氮肥总施用量达到了 2 220.6 万 t, 占世界总量的 35%, 而我国氮

肥综合利用率当年却不足 35%, 造成了极大的浪费。因此, 我国农业科技工作者们逐渐开始研究高端水溶肥以适应水肥一体化进程^[1-2]。据全国农技推广中心调研, 我国目前适合水肥一体化的耕地超过 0.3 亿 hm², 而目前全国的应用比例仅 3.2%, 因此水溶肥在我国的发展潜力非常巨大, 是未来肥料发展的重点^[3-4]。

水溶肥是一种可完全溶于水的多元素复合型、速效性肥料^[5-6], 具有水溶性好、无残渣、能被作物的根系和叶面直接吸收利用的特点。作为水肥一体化的重要组成部分, 水溶肥具有明显优势。首先, 能够显著的提高肥料的利用率^[7]。据统计, 我国常规肥料利用率约为 30%, 而水溶肥的利用

收稿日期: 2022-01-05

基金项目: 横向合作项目“新型复合肥料的研制、应用与推广”(2019110001000850)。

作者简介: 赵龙梅(1983—), 女, 河北秦皇岛人, 工程师, 硕士, 主要从事新型环保元素在肥料中的应用及推广的研究工作。联系电话: (0311)86510810。Email: zlmcumthg@163.com。

通信作者: 焦永康(1984—), 男, 河北石家庄人, 工程师, 硕士, 主要从事新型肥料的研究及推广、新化合物在肥料中的应用及推广、土壤重金属修复等方向的研究工作。联系电话: (0311)86510810。Email: jiaoyongkang@126.com。

率在70%~80%，还可减少施肥总量，符合国家双碳循环的基本要求；其次，水溶肥养分含量高，营养全面，能显著提高作物产量与品质^[8-10]，是未来肥料产业的重点发展方向之一；最后，水溶肥的推广使用，伴随着水肥一体化的进程，可以节约大量淡水资源^[11]，有助于提高我国居民生活质量。

就目前而言，我国水溶肥的生产和使用仍有许多问题需要解决。水溶性较差，不溶物含量偏高，易产生水垢堵塞管路，尤其在灌溉水中钙镁离子浓度较高的区域。我国目前溶性肥中水不溶物相关要求为0.5%^[12]，而水肥一体化系统一般为固定或半固定，出水口极细且不易清洗，容易被水不溶物质堵塞。肥料中的部分盐分会腐蚀管路。目前，水肥一体化系统管路材质多为碳钢或者塑料，其中碳钢材质的管路易受到氧气、水、酸碱的腐蚀^[13]，缩短了系统的使用期限，导致使用成本增高。水溶肥的主要成分为化学肥料，长期使用容易造成土壤的板结^[14]、土壤菌群的失衡^[15]，最终可能导致土壤肥力的退化^[16-17]。基于上述原因，随着水肥一体化的发展，国内外各大化学品公司相继开发了具有阻垢缓蚀作用的化学品来解决水溶肥生产和使用方面的问题，其中聚天冬氨酸及其衍生物为研究最广泛的物质。

1 聚天冬氨酸在水溶肥中的应用

聚天冬氨酸(PASP)是一种人工合成的水溶性类蛋白质，天然存在于海洋有壳生物如牡蛎等的粘液中，是海洋有壳生物富集营养、营造贝壳的活性物质。聚天冬氨酸作为新型肥料增效剂，可以强化作物对氮、磷、钾及中微量元素的吸收；此外，聚天冬氨酸无毒、无害，可完全生物降解，是世界公认的绿色化学品。国内外的研究和应用效果显示，聚天冬氨酸作为水溶肥的增效剂，其主要作用表现在以下几个方面。

1.1 聚天冬氨酸的分散作用

水溶肥使用过程中引起管路堵塞的主要原因包括肥料间的化学反应产生沉淀、水体pH引起的溶解度降低、肥料中的水不溶物等，这些不同途径形成的水不溶物会逐渐粘附在管路的内部或出水口处，尤其是钙、镁等的水不溶性盐类，从而将整个系统堵塞。

聚天冬氨酸作为新型的绿色分散剂，应用于滴(喷)灌系统后能够预防和缓解无机盐垢的形成和聚集，可以将形成的垢分散形成细小的颗粒悬浮于水体系中，从而减少水溶肥在使用过程中对系统的堵塞问题。据研究，聚天冬氨酸作为水循环系统中的螯合分散剂，对铁氧化物、碳酸钙、二氧化钛、氢氧化锌、氢氧化镁、氧化镁、二氧化锰等具有很好的螯合、分散作用^[18-19]。而Koskan等^[20]认为聚天冬氨酸能防止水垢在传热表面和水系统管道上的沉积。

同时，关于聚天冬氨酸分子量、系统温度对阻垢效果的研究证实，聚天冬氨酸的阻垢效果与聚天冬氨酸的分子量有很大关系，而与系统温度关系不大。一般认为不同方法合成的聚天冬氨酸的阻垢作用与其对应的水垢有很大关系，如以天冬氨酸为原料的聚天冬氨酸对CaF₂垢效果较好，而以马来酸酐及其衍生物为原料的聚天冬氨酸对BaSO₄、SrSO₄、CaSO₄等的阻垢效果较好^[21]。Ross等^[22]证实，用于分散碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡等的聚天冬氨酸的最佳重均分子量范围是10 000~4 000。而全贞花等^[23]研究发现，聚天冬氨酸在水温低于60℃时，温度变化对阻垢率的影响不大；当Ca²⁺为800 mg/L时，聚天冬氨酸使用量仅为3 mg/L时，阻垢率仍可达到90%以上。在20℃条件下，聚天冬氨酸使碳酸钙成核滞后至少150 min^[24]。这些研究均表明聚天冬氨酸阻垢性能对温度的普适性。

1.2 聚天冬氨酸的缓蚀作用

一般认为，聚天冬氨酸中的极性基团(含N、O集团)吸附于金属管道上，极大地提高了金属离子化过程的活化能，同时非极性基团(烷基R)远离金属定向排列，形成疏水薄膜，从而抑制水溶液对金属管路的腐蚀，有效地在水肥一体化中保护滴灌系统，延长设备的使用寿命，降低生产成本。聚天冬氨酸与多种体系的碳钢、铜、黄铜和白铜等金属材料均有缓蚀作用^[25]；当聚天冬氨酸使用浓度为100 mg/L时，对碳钢的缓蚀率可达到93%^[26]，且该浓度下聚天冬氨酸能减缓碳钢90%的腐蚀速率^[27]，从而有效地延长管路的使用寿命。

在相关的研究中，研究人员发现聚天冬氨酸对不同pH条件下水系统对管路的腐蚀都有很好的抑制作用。Benton^[28]的研究认为，在pH为

4.0~6.6的腐蚀性盐溶液介质中,使用分子量为1 000~5 000且浓度为25 mg/L的聚天冬氨酸及其盐类可以有效地抑制二氧化碳对碳钢的腐蚀。Kalota等^[29]和Silverman等^[30]对聚天冬氨酸在不同pH、温度、水分条件下对铁的缓蚀性能进行研究时发现,当pH大于10时,聚天冬氨酸具有较好的缓蚀性能。Mansfeld等^[31]则发现,在pH处于8~9时也能达到较好的效果。因此,聚天冬氨酸可以解决不同配方水溶肥的使用过程中对管路的腐蚀,有助于固定或半固定管路系统的应用。

1.3 聚天冬氨酸的增效提质作用

聚天冬氨酸作为肥料增效剂或营养强化剂,在缓释增效、提高肥料利用率、改善作物品质、增产增收等方面均有相关报道。研究证明,在水溶肥中添加聚天冬氨酸后可以延长肥料的持效性,保证作物在整个生长过程中均匀的吸收营养,从而保证肥料的有效利用。雷全奎等^[32]的试验表明,增施聚天冬氨酸后花生N、P、K肥利用率都有不同程度的提高,且花生的整个生长季不易发生缺素症状。曹丹等^[33]研究了聚天冬氨酸的持效性,证明1 a使用1次聚天冬氨酸对两季作物都有增产效果。

据报道,聚天冬氨酸能有效活化作物生长所必需的中微量元素,并能改善大量元素的吸收效率,从而增加肥料利用率,使用后有增强作物的抗逆性、调节作物体内酶的活性、增加产量以及改善作物品质等作用。李建刚等^[34]研究发现,将聚天冬氨酸施于青菜等作物上后,维生素C以及可溶性糖等含量均有不同幅度的提高,可有效改善蔬果品质。焦永康等^[35]通过叶面喷施不同类型聚天冬氨酸螯合盐发现,使用聚天冬氨酸不但能够增加黄冠梨产量、提高梨果品质,而且能够减少黄冠梨鸡爪病造成的损失。唐会会等^[36-37]通过对东北春玉米施用聚天冬氨酸态氮肥的研究发现,PASP-N在总氮量减少1/3条件下用于玉米栽培,玉米不减产,并能有效调节不同时期玉米体内酶的活性,有利于减肥增效。许焱炜等^[38]将含聚天门冬氨酸尿素施用于水稻后发现肥料的持效性有明显提高,在生长季中不脱肥。曹丹等^[33]研究发现,施用聚天冬氨酸培养杨树幼苗需要适当降低氮的使用量,以便减缓因氮素利用率偏高造成的

高氮胁迫。

1.4 聚天冬氨酸的环保特性

聚天冬氨酸主要成分为氨基酸的聚合物,在环境中能被微生物完全降解为可利用的低分子氨基酸、水和二氧化碳^[39-40]。有人采用OECD301A的方法对聚天冬氨酸的生物降解性研究发现,聚天冬氨酸处理的二氧化碳释放量接近参比的葡萄糖^[41]。另外,熊蓉春等^[42]亦证明聚天冬氨酸是一种可生物降解性优良的绿色化学品。

2 展望

随着我国农业“一控两减三基本”目标的逐步接近实现,水肥一体化进程也越来越迅速,对水溶肥,尤其是中高端水溶肥的需求越来越大。聚天冬氨酸作为绿色环保的螯合分散剂和肥料增效剂,不但能够有效阻止化学肥料的结垢和对管路的腐蚀,而且能够起到增效提质的效果,具有很强的应用前景。

针对目前聚天冬氨酸在水溶肥的应用现状,结合聚天冬氨酸促进根系生产、调节作物酶的活性、增强营养的吸收、螯合分散金属元素的特点,笔者认为聚天冬氨酸类水溶肥的开发应该集中于特种水溶肥和中高端水溶肥等方面,尤其是适合马铃薯等以收获块根、块茎类作物专用的水溶肥,以及存在营养元素吸收障碍的果蔬类专用水溶肥中,如梨树鸡爪病等。

参考文献:

- [1] 冯先明,王保明,彭全,等.我国水溶肥的发展概况与建议[J].现代化工,2018(1):6-11.
- [2] 熊思健,陈绍荣,刘园园.我国水溶性肥料的现状与市场前景探讨[J].化肥工业,2013,40(6):1-2;19.
- [3] 李久生,张建君,薛克宗.滴灌施肥灌溉原理与应用[M].北京:中国农业科学技术出版社,2003.
- [4] 彭世琪,吴勇主.灌溉施肥初级教程[M].北京:中国农业出版社,2010.
- [5] 崔云玲,张立勤,姜银春,等.马铃薯高效专用水溶肥肥效试验初报[J].甘肃农业科技,2021,52(12):48-52.
- [6] 崔云玲,张立勤,车宗贤,等.不同滴灌水溶肥在番茄上的肥效研究[J].甘肃农业科技,2020(4):7-10.
- [7] 岳焕芳,程明,王俊英,等.水溶肥应用现状和发展前景[J].蔬菜,2017(2):28-31.
- [8] 钱佳,马永刚.液体肥料的应用与发展[J].安徽化工,2009,35(1):17-19.

- [9] 黄燕. 液体肥料的应用现状与发展前景[J]. 农机化研究, 2006(2): 198-200.
- [10] 王云霞. 液体肥料的应用现状与发展趋势[J]. 化肥设计, 2003, 41(4): 10-13.
- [11] 李庆朝. 节水灌溉与我国粮食生产[J]. 河北农业科学, 2010, 14(6): 123-124.
- [12] 中华人民共和国工业和信息化部. 水溶性肥料: HG/T 4365-2012[S]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [13] 王敏, 王茹, 殷正安. 表面处理工艺对碳钢在水溶液中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 1995, 24(4): 6-9.
- [14] 王红茹. 化肥污染与防治[J]. 内蒙古环境科学, 2009, 21(2): 15-17.
- [15] 郑世英, 沈亮. 化学肥料对农田土壤生态的影响[J]. 德州学院学报, 2003, 19(2): 82-84.
- [16] 张业海. 化学肥料对蔗地土壤肥力的影响[J]. 甘蔗糖业, 1993(5): 8-13.
- [17] 陈明智. 菠萝园土壤肥力退化的调查[J]. 土壤肥料, 2002(5): 29-31.
- [18] 韶晖, 冷一欣. 以马来酸为原料合成的聚天冬氨酸的阻垢性能[J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13(1): 18-21.
- [19] KOSKAN, LARRY P, KIM C, et al. Polyaspartic acid and its salts for dispersing suspended solids PCTInt : Appl, WO9215535. [P]. 1992-09-01.
- [20] KOSKAN, LARRY P, KIM C, et al. Polyaspartic acid and its salts for dispersing suspended solids: Unite States, US5284512[P]. 1994-02-15.
- [21] 周晓蔚, 周柏青. 聚天冬氨酸多元阻垢性能的研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(3): 31-33.
- [22] ROSS, ROBERT J, LOW, et al. Polyaspartate scale inhibitors biodegradable alternatives to polyacrylates [J]. Mater. Perform, 1997, 36(4): 53-57.
- [23] 全贞花, 陈永昌, 王秀荣, 等. 绿色阻垢剂聚天冬氨酸阻垢性能的实验研究[J]. 中国科学(B辑: 化学), 2008, 38(6): 545-549.
- [24] KOSKAN, LARRY P, LOW, et al. Polyaspartic acid as a calcium carbonate and a calcium phosphate inhibitor: States Patent, US5152902[P]. 1992-10-06.
- [25] 徐群杰, 黄诗俊. 绿色水处理缓蚀剂聚天冬氨酸的研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2006, 22(1): 71-74.
- [26] 王慧, 朱志良. 环境友好绿色清洗剂的研究[J]. 清洗世界, 2004, 20(3): 28-31.
- [27] 徐二仓, 韩柏平, 吴永华. 聚天冬氨酸的合成与阻垢缓蚀性能评述[J]. 江苏化工, 2003, 31(4): 22-24.
- [28] BENTON WILLIAM J. Inhibition of carbon dioxide corrosion of metals: US, WO9627696[P]. 1996-03-06.
- [29] KALOTA D J, SILVERMAN D C. Behavior of aspartic acid as a corrosion inhibitor for steel[J]. Corrosion (Houston), 1994, 50: 138-145.
- [30] SILVERMAN D C, KALOTA D J, STOVER F S. Effect of pH on corrosion inhibition of steel by polyaspartic acid[J]. Corrosion(Houston), 1995, 51: 818-825.
- [31] MANSFELD F, HSU H, ORNEK D, et al. Corrosion control using regenerative biofilms on aluminum 2024 and brass in different media[J]. Electrochemical Soc, 2002, 149: B138-B130.
- [32] 雷全奎, 郭建秋, 杨小兰, 等. 聚天门冬氨酸作为肥料增效剂的施用效果[J]. 中国农村小康科技, 2006(6): 50-52.
- [33] 曹丹, 王世震, 韩梅. 绿色环保肥料增效剂聚天冬氨酸对杨树幼苗生长的影响[J]. 植物研究, 2021, 41(5): 712-720.
- [34] 李建刚, 韩卫红, 马翔龙, 等. “聚天门冬氨酸”后效对小麦群体及产量的影响[J]. 中国农村小康科技, 2006(2): 43; 55.
- [35] 焦永康, 范占权, 刘书通, 等. 叶面喷施聚天冬氨酸盐对黄冠梨效应的研究[J]. 落叶果树, 2017, 49(4): 9-10.
- [36] 唐会会, 许艳丽, 王庆燕, 等. 聚天门冬氨酸螯合氮肥减量基施对东北春玉米的增效机制[J]. 作物学报, 2019, 45(3): 431-442.
- [37] 唐会会, 许艳丽, 王庆燕, 等. 东北春玉米 PASP 螯合氮肥减量全基施增效机理研究[C]//中国作物学会, 2018 中国作物学会学术年会论文集汇编, 出版地不详, 2018.
- [38] 许焱炜, 束维正, 陈广辙, 等. 含聚天门冬氨酸尿素创制及其在水稻上的应用[J]. 中国盐业, 2021(21): 46-49.
- [39] 陆柱, 梅庆慧, 黄光团, 等. 聚天冬氨酸作为营养吸收促进剂在叶菜作物中的应用: 中国专利, CN1268205C[P]. 2004-06-24.
- [40] GUITERREZ E, MILLER T C, GONZAIEZ J R, et al. Characterization of immobilized Poly-L-aspartate as a metal chelator[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(10): 1664-1670.
- [41] DIANA DARLING. Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors[J]. Materials Performance, 1998, 37(12): 12-16.
- [42] 熊蓉春, 董雪玲, 魏刚. 绿色生物高分子聚天冬氨酸的合成及其阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2001, 121(1): 17-20.