

高聚物包膜尿素的氮素释放特性及其评价方法

张玉凤 曹一平 陈凯 张福锁

(中国农业大学 农业部植物营养学重点开放实验室,植物-土壤相互作用教育部重点实验室,北京 100094)

摘要 采用水浸法和土壤培养法测定了高聚物包膜尿素肥料的氮素释放特性,并用相关分析确定2种方法的应用范围;通过盆栽试验评价了包膜尿素氮素释放特性与水稻需肥规律的吻合性。结果表明:1)水浸法可用于高聚物为主要膜材料的包膜尿素氮素释放特性的评价;2)土壤培养法可用于评价包膜肥料的实际释放特性;3)自行研制的包膜尿素 CH50 和 CH51 在水中的释放曲线分别符合对数方程和乘幂方程,而日本出品的包膜尿素(LPS)的氮素释放曲线为S型;4)LPS在水浸法和土壤培养法中的氮素释放过程可分3阶段即延迟释放阶段(迟释期)、快速释放阶段和缓速释放阶段,而CH50和CH51两种肥料的氮素释放没有明显的阶段区分;5)盆栽试验证明LPS的养分释放特征更接近于水稻的需肥规律。

关键词 包膜尿素;水浸法;土壤培养法;释放特性

中图分类号 S 143.1; S 143.15

文章编号 1007-4333(2003)05-0083-05

文献标识码 A

N-releasing characteristics of polymer-coated urea and its evaluation method

Zhang Yufeng, Cao Yiping, Chen Kai, Zhang Fusuo

(Key Laboratory of Plant Nutrition, Ministry of Agriculture; Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract Both "Dip in water" and "Incubation in soil" methods were used to investigate the releasing characteristics of the coated urea. The applied scope of the two methods was ascertained according to the correlation analysis. Pot experiments were conducted to evaluate the relationship between N-releasing curve of the coated urea and the N-absorbing model of crops. The results showed that: 1) The method "Dip in water" could be used to evaluate the releasing characteristics and control production quality on-line; 2) The releasing characteristics of polymer-coated urea in soil was in accordant with those in potted rice; 3) The N-releasing curve of CH50 in water could be simulated by logarithmic equation; but could be by power equation for CH51 and S shape for LPS. 4) The N-releasing process of LPS in water and soil could be divided into three stages: (a) No releasing, (b) Quick releasing, (c) Slow releasing. However, there were no distinct stages in N-releasing process of CH50 and CH51. 5) The N-releasing process of LPS (coated urea, produced by Japan) was in accordance with the nutrients uptake model of rice.

Key words coated urea; "marinate in water" method; "incubation in soil" method; releasing characteristics

包膜缓/控释肥料养分释放特性的测定和评价对于该类新型肥料的质量控制、市场规范与健康发展具有极其重要的意义。国外同行在这方面进行了大量研究,曾报道过以下几种方法:水或盐溶液浸泡法^[1]、土壤培养法^[2]、扩散和渗透率法^[3]、电超滤法^[4]和同位素法^[5]。其中以前二法为评价包膜控释肥分释放特性的常用方法,另几种方法由于成本高、需要特殊仪器而一般实验室难以完成,所以目前该方面的报道较少。近年来缓/控释肥的研究在我国已日益受到重视。但是国内对缓/控释肥料测定方

法尤其是对评价方法与标准的研究还相当滞后,大部分集中在水和土壤培养法上^[6,7]。不同包膜材料和包膜工艺所形成的包膜层结构的多样性使包膜肥料的养分释放机理各异,而且不同研究者和肥料制造商采用不同测试方法测定结果相差较大,不能进行相互比较。因此,迫切需要建立统一和规范的评价方法,以评价包膜肥料的质量,便于对其机理作深入的研究和确保应用效果。针对上述问题,本研究对包膜控释肥料养分释放特性的评价方法进行了探讨,在实验室条件下建立了包膜肥料养分释放的数

收稿日期:2003-04-08

基金项目:国家科技攻关重大资助项目(2002BA516A03);国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA246023)

作者简介:张玉凤,博士研究生;曹一平,教授,博士生导师,联系作者,主要从事新型肥料研究,Tel: 010-62892493

学模型,为这类新型肥料的研制、生产、使用与规范市场提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试肥料

试验采用3种包膜肥料样品,分别为:1)中国农业大学研制的以聚烯烃类材料M1包膜的尿素CH50,含氮量42%,膜材料含量9%;2)中国农业大学研制的以聚烯烃类和小分子有机物组成的复合材料M2包膜的尿素CH51,含氮量42%,膜含量9%;3)日本窒素公司出品的以聚烯烃包膜尿素LPS,含氮量41.4%,膜含量10%。

1.2 测试方法

1.2.1 水浸法 称取10.00g供试肥料样品各5份,置于尼龙网袋中浸入盛有200.0mL去离子水的容器中,置于25℃恒温培养箱中。分别于第1、2、5、7、10、15、20、28、35、45、50和100天时,取出容器中的浸出液,重新加入200.0mL去离子水,继续浸泡该供试肥料样品。采用对二甲氨基苯甲醛-分光光度法测定浸出液中 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-N}$ 含量。

1.2.2 土壤培养法 称取2.00g供试肥料样品各24份,与过1mm筛的200.0g风干土(土壤基本理化性质为:有机质1.3%、全氮0.085%、速效氮 $32.8\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效磷 $10.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效钾 $16.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、pH8.19)混匀,置于100mL塑料杯中,浇水达田间持水量的60%,用封口膜密封,置于25℃恒温培养箱中,分别于第7、14、21、35、49、63、77和100天取样,每次3个重复。将包膜肥料颗粒筛出,冲洗干净,晾干,研碎,测定 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-N}$ 的含量。利用差减法算出包膜肥料的氮素释放量。

1.2.3 水稻施肥效果的检验

1) 水稻盆栽试验共设4个处理:对照(CK)、CH50、CH51和LPS。每个处理重复20次,分5次取样,每次4个重复。3个处理的氮肥用量按 $0.3\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土,将其均匀分为两部分,各装入尼龙网袋中,分2层施入。4个处理的磷、钾肥用量相同。氮、磷、钾肥按 $w_{\text{N}}:w_{\text{P}_2\text{O}_5}:w_{\text{K}_2\text{O}}=1:0.75:2$,于插秧前与土壤混匀施入。

2) 供试作物为籼稻(优7号)。

3) 试验采用高35cm、直径为28cm的塑料盆,每盆装10kg土(理化性质同上)。先将磷、钾肥混于土壤中,将包膜肥分别施于8cm和16cm土壤中。于2002-06-22移栽稻秧68d的秧苗,每盆3穴,

每穴3株。定苗后浇水。分别于不同生育期取样即:分蘖期(07-22,为移栽后30d)、拔节期(08-14,移栽后53d)、孕穗期(09-03,移栽后73d)、乳熟期(09-19,移栽后89d)、完熟期(10-28,移栽后128d)。将地上部烘干称重,用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 凯氏定氮法^[8]测定含氮量。每次取样时取出肥料袋,冲洗干净,将肥料颗粒晾干、研碎,测定 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-N}$ 的含量。利用差减法算出氮素释放量。

2 结果与分析

2.1 包膜尿素在水浸法中的养分释放特性

CH50、CH51和LPS三种肥料28d的累积释放率分别为36.1%、54.1%和9.9%,均达到了欧洲标准委员会规定的缓/控释肥料28d的累积释放率不超过75%^[11]的标准。对图1A中包膜尿素在水中的养分累积释放率曲线进行数学模拟发现:在1~100d内,CH50的N素累积释放率曲线符合对数方程,其方程为 $Y=11.18\ln(X)+2.7646$ (其中Y为累积释放率%,X表示时间d, R^2 为0.994, $F=763>F_{0.01}=4.71$);CH51的释放特征基本符合乘幂方程 $Y=1.6833X^{0.6228}$ (R^2 为0.998, $F=1223>F_{0.01}=4.71$);LPS的释放曲线呈S型,其方程为 $Y=100/(1+92.31e^{-0.0745x})$ 。在相同浸提条件下,3种肥料的模拟方程各异,可能是由于膜材料不同所致(CH50、CH51和LPS的膜材料分别为单一高聚物、高聚物与小分子物质组成的复合膜材料、不同聚烯烃组成的共聚物)。

包膜肥料第1天的微分溶出率(指任一段时间内养分平均每天的溶出率,表示养分释放速率,用于评价某时段内供肥强度)即为初期溶出率,初期溶出率反映包膜不完整的肥料粒子数量,包膜不完整的粒子越多,初期溶出率就越大,肥料的均匀性也越差。由图1B可看出,CH50、CH51和LPS的初期溶出率分别为6%、1.5%和0.5%,因此3种肥料的均匀性顺序为 $\text{CH50}<\text{CH51}<\text{LPS}$ 。图1B中的曲线还表明:CH50的微分溶出率在1~45d呈下降趋势,由6.1%降为0.3%,但50d时又上升为0.87%,100d后基本无养分释放;CH51的变化趋势与CH50大致相同,只是在1~45d内的供肥强度显著低于CH50,而50~100d内稍高于CH50,都呈现二阶段特征;LPS在1~20d内微分溶出率低于0.5%,属于极缓慢释放;20~50d速率加快,峰值达3.39%。之后逐渐下降,至100d降为0.24%。因此LPS养分释放过程可分3阶段:1)迟释期,养分基本不释放阶段;

2) 快速释放阶段; 3) 减速释放阶段。

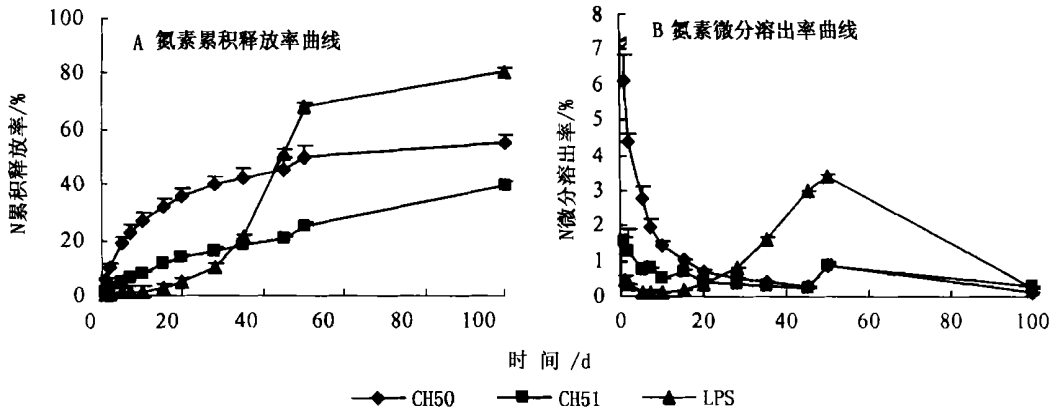


图 1 包膜尿素在水中的氮素释放曲线

Fig. 1 Time curve of N-release from coated urea in water

2.2 包膜尿素在土壤培养中的释放特性

CH50 的养分释放曲线基本符合对数方程 $Y = 13.173 \ln(X) - 24.56 (R^2 = 0.998, F = 667 > F_{0.01} = 8.10)$; CH51 的累积释放率曲线大体符合乘幂方程 $Y = 0.328 2 X^{1.073} (R^2 = 0.965, F = 55 > F_{0.01} = 8.10)$; LPS 的累积释放率曲线呈现 S 型, 曲线方程为 $Y = 100 / (1 + 28.07 e^{-0.0359 x})$ (图 2A)。

CH50 在前 14 d 微分溶出率达到最高, 在以后

的较长时段内呈现逐渐降低的趋势。而 CH51 分别在 21 d 和 63 d 出现 2 次释放高峰, 又以 63 d 的速率最高。与 CH50 和 CH51 相比, LPS 微分溶出率呈一单峰曲线的形式, 高峰出现在 49 d 左右, 其峰值分别为 CH50 和 CH51 峰值的 3 倍和 2.3 倍。高峰期 (35 ~ 63 d) 后的微分溶出率也明显高于前 2 种包膜肥。而它在 0 ~ 35 d 之间微分溶出率却很低, 达到了控释的目的 (图 2B)。

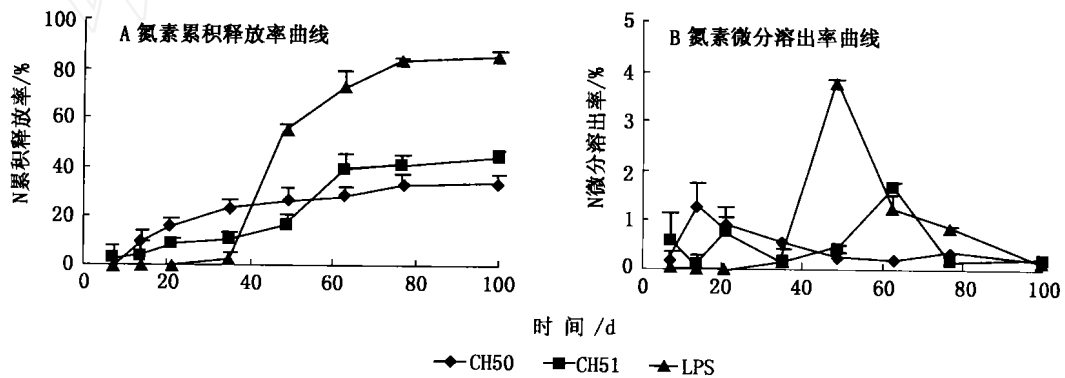


图 2 包膜尿素在土壤中的氮素释放曲线

Fig. 2 Time curve of N-release from coated urea in soil

2.3 不同包膜尿素养分释放特性与水稻吸收的关系

2.3.1 水稻盆栽中包膜尿素的养分释放曲线 在水稻移栽后 30 ~ 128 d 时段内, CH50 的累积释放率曲线可用对数方程模拟, 方程为 $Y = 5.706 5 \ln(X) + 7.821 8$, 其中 Y 为累积释放率 (%), X 表示时间 (d), X 的范围在 30 ~ 128 d 内, ($R^2 = 0.986, F = 106 >$

$F_{0.01} = 28.24$); CH51 的累积释放率可用二次多项式曲线模拟, 方程为 $Y = -0.004 9 X^2 + 1.243 8 X - 23.604 (R^2 = 0.973, F = 57 > F_{0.01} = 28.24)$; LPS 的累积释放率也可用二次多项式曲线模拟, 方程为 $Y = -0.010 2 X^2 + 2.122 6 X - 10.714 (R^2 为 0.997, F = 368 > F_{0.01} = 28.24)$ (图 3A)。

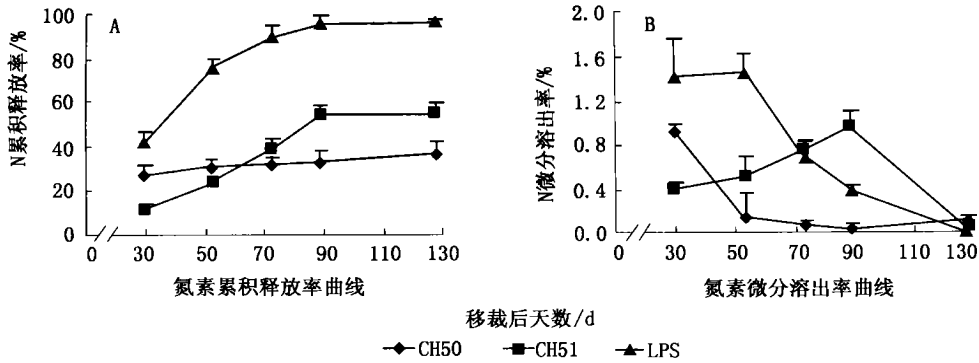


图3 包膜尿素在水稻盆栽中的氮素释放曲线

Fig. 3 Time curve of N-release from coated urea at potted rice experiment

CH50 供肥强度的最高值(0.91%)出现在30 d时,30 d后逐渐下降,60 d后其微分溶出率维持在约0.06%较低水平;CH51在30 d(分蘖期)养分微分溶出率最低,供肥不足。30 d后微分溶出率逐渐升高,至89 d(乳熟期)出现释放高峰,其值达0.95%,供肥能力最高;LPS在30 d时养分微分溶出率高达1.42%,是CH50的1.5倍;至拔节期(53 d)其微分溶出率达到高峰1.46%,其后呈下降趋势;到孕穗期(73 d)降为0.67%(图3B)。

3种肥料的养分释放过程(累积释放率和微分溶出率)与土壤培养法中相应处理的35~100 d内的释放规律(图2A、B)基本一致,表明土壤培养法能较准确预测养分的释放特性。

2.3.2 施不同包膜尿素水稻的吸N曲线 CK处理的吸氮量最低,原因是基础土壤肥力较低,养分严重供应不足,导致植株生长势弱,其吸氮量最低。随生育进程的推进,吸氮量的增加幅度较小(图4)。

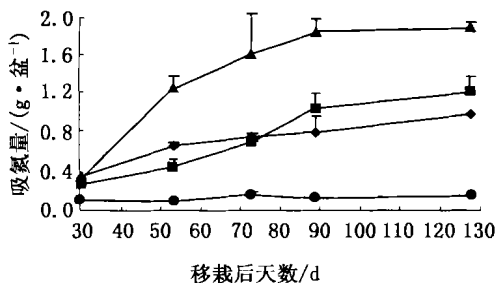


图4 施不同肥料对水稻各生育期吸氮量的影响

Fig. 4 Effect of different fertilizers on N uptake at different growth stages of rice

施用CH50处理的吸氮量较高,随生育进程的推进而升高,因为不同生育期都有一定的养分供应。

CH51处理水稻的吸氮量较高,尤其在拔节后增

加迅速,超过了施用CH50的,这是由于拔节期后肥料养分的释放速率加快,这是造成后期吸氮量显著高于CH50的原因。

LPS的吸氮量显著高于CH50和CH51,原因是在水稻需肥临界期(拔节期)LPS的养分释放速率最高,能满足水稻的营养生长,且后期依然有养分释放,因此其吸氮量逐渐升高。

CH50的吸氮量曲线符合对数方程 $Y = 0.4173 \ln(X) - 1.0466$ (其中Y为吸氮量%,X表示移栽后时间,范围为30~128 d, R^2 为0.990, $F = 149 > F_{0.01} = 28.24$); CH51的吸氮量曲线符合二次多项式方程 $Y = -0.00005X^2 + 0.0163X - 0.2332$ (R^2 为0.978, $F = 60 > F_{0.01} = 28.24$); LPS的吸氮量曲线也符合二次多项式方程 $Y = -0.0003X^2 + 0.0573X - 1.1279$ (R^2 为0.996, $F = 32.67 > F_{0.01} = 28.24$)。3种肥料的吸氮量曲线均与相应处理的肥料中养分释放曲线一致。

3 结论与讨论

1) 通过用水浸法和土壤培养法对包膜尿素N素累积释放率的测定结果进行相关分析可知,在某时段内两者有一定相关性。如CH50在7~100 d内,水中的溶出率高于土中,两者的关系基本呈线性: $Y_{\pm} = 0.957 Y_{\text{水}} - 18.909$ (Y 为氮素累积释放率%, R^2 为0.986, $F = 644 > F_{0.01} = 4.71$); CH51在7~49 d时段内水中溶出率显著高于土中,其关系符合方程: $Y_{\pm} = 0.8816 Y_{\text{水}} - 4.6106$ (R^2 为0.974, $F = 75.02 > F_{0.01} = 15.21$)。63~100 d时段内土中溶出率高于水中,其关系方程为 $Y_{\pm} = 0.3405 Y_{\text{水}} + 29.572$ (R^2 为0.971, $F = 9.20 > F_{0.05} = 9.01$); 21 d前LPS在水和土中溶出率极低,在水中30 d后开始快速释放,而在土中35 d后才开始较快速释放,至49 d时水、土中养分释放

率基本一致,说明LPS在水中的迟释期比在土壤中的短,迟释期过后两者的释放情况基本一致。

上述现象说明,高聚物包膜肥在开始的时段内,水中溶出率高于土中,此后水、土中基本呈线性关系。第一时段的长短取决于膜材料和肥料的均匀性。材料的控释性能好,肥料的均匀性优,则时段短,反之则长。结果表明水浸法能用于测定包膜肥料的养分释放,而且与土壤培养法相比,水浸法操作简便,快速,可用于生产线的质量检测。在该方法中肥水比、温度等条件影响测试结果^[6]。因此,测定条件须一致。

2) 由于水是一均相体系,影响因素单一,而土壤水分实际上是各种养分离子的盐溶液,因此包膜肥料在水中的溶出率与在土壤中溶出率、实际肥效之间有一定差距,但本试验相关分析的结果可用于水浸法的校正,校正结果表明包膜肥在水、土中的释放率间基本呈线性,因此水浸法可用于包膜缓/控释肥料的养分释放特性的评价。

土壤培养法与盆栽试验的条件基本一致,该方法测定的结果与水稻盆栽的情况基本吻合(CH50和CH51在盆栽水稻中的养分释放率稍高于土培;30 d时LPS在盆栽中的养分释放率显著高于土培中,30 d后两者基本一致)。因此该方法可用于评价包膜肥料的释放特征,并可据此选择与作物生育期相匹配的肥料。

3) 高聚物包膜尿素在水稻盆栽土中的养分释放曲线与作物的吸收曲线基本吻合。综合各方面因素分析,3种肥料中LPS的养分释放更接近于水稻生长的需求(一般水稻需肥规律为前期少、中期高、后期低。在移栽-穗分化、穗分化-抽穗、抽穗-成熟3阶段中的吸氮量一般分别约占全生育期的35%、50%、15%^[9]),虽然CH50、CH51的初期溶出率和28 d的养分累积溶出率均没有超过15%和75%的标准^[1],但在水稻生育期内其累积释放率仅分别达

36.1%和54.1%,各自还有45%~64%的养分未释放出来。说明该2种肥料的释放期与水稻的需肥高峰不相匹配,不能满足水稻的要求。而LPS在水稻生育期内的释放率达到了80%以上。因此,针对目标作物的营养期,设定所施包膜肥料在该期内的养分释放率必须达到80%以上。

参 考 文 献

- [1] Trenkel M E. Controlled-Release and stabilized fertilizers in agriculture [M]. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1997. 11
- [2] Lunt O R, Oertli J J. Controlled release of fertilizer minerals by encapsulating membranes: Efficiency of recovery, influence of soil moisture, mode of application and other consideration related to use [J]. Soil Sci Soc Am Proc, 1962, 26:584~587
- [3] Hauke R D. Synthetic slow-release fertilizers and fertilizer amendments [A]. In: Göring C A I, Hamaker J W ed. Organic Chemicals in the Soil Environment [C]. 1972, 2:82~89
- [4] Diez J A, Cartegna M C, Vallejo A, et al. Establishing the solubility kinetics of N in coated fertilizers of slow-release by means of electro-ultrafiltration [J]. Agrc Med, 1991, 121:291~296
- [5] Gandeza A T, Shaoji S, Yamada I. Divisions-8-fertilizer management & technology. Simulation of crop response to polyurea-coated urea: Field dissolution [J]. Soil Sci Soc Am J, 1991, 55:1462~1467
- [6] 陈剑慧,曹一平,许涵,等. 有机高聚物包膜控释肥氮释放特性的测定与农业评价 [J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(1):44~47
- [7] 熊又升,陈明亮,熊桂云,等. 包膜控释肥料养分释放速率测定方法的研究 [J]. 华中农业大学学报, 2000, 19(5):442~444
- [8] 南京农业大学主编. 土壤农化分析(第二版) [M]. 北京:农业出版社, 1994
- [9] 王树安主编. 作物栽培学各论(北方本) [M]. 北京:中国农业出版社, 1995