

控释肥料(CRF)与控释肥包(CRFP)供氮动力学研究*

樊小林, 廖松

(华南农业大学 资源环境学院, 广州 510642)

[摘要] 采用好气培养-间隙淋洗法, 在恒温条件下培养12周, 研究控释肥料与控释肥包在土壤中的供氮情况。结果表明, 控释肥料与控释肥包在土壤中的供氮规律可用一级动力学方程描述, 拟合方程的 r 达极显著水平。6个处理的供氮速度常数 k 分别为0.314 8, 0.253 1, 0.246 9, 0.386 5, 0.323 3, 0.313 2, 最大供氮量分别为1 204, 2 200, 2 125, 1 400, 1 670和1 600 mg/kg, 半时值 $t_{1/2}$ 分别为2.20, 2.74, 2.81, 1.79, 2.14和2.21周。控释肥料可使供氮半时值延长3 d, 加控释肥包后半时值又比无控释肥包的增加3~4 d。尿素包膜制成控释肥料, 制作肥包均可以明显延长其供氮时间。

[关键词] 控释肥料; 控释肥包; 一级动力学; 供氮速度常数; 最大供氮量

[中图分类号] S145.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2001)04-029-05

控释肥料能逐渐供应养分, 因而比传统肥料具有对作物伤害小、硝态氮养分渗漏少、氮挥发少、适合于免耕和地膜覆盖耕作等优点^[1]。为使控释肥料能够更有效地给作物提供养分, 必须了解它的各种特性, 以便能预知控释肥料在不同条件下的养分释放情况^[2]。近年来, 一些学者^[3-5]对控释肥料的养分释放速率已进行了系统的研究, 并建立了一些养分释放速率模型。Garcia等^[5]认为, 试验测定的控释肥料在水中的养分释放速率与一级动力学方程吻合性很好, 相关系数达极显著水平。从已有研究报告看^[1, 3-7], 国内外有关控释肥料及其供肥机理的研究均以包膜肥料为对象。由此可见, 包膜控释肥料是当前研制控释肥料的一个主要方面。然而包膜控释肥料, 特别是树脂包膜或其他高分子材料包膜肥的成本很高, 不便于推广和普遍应用。为降低生产成本并在大田作物推广应用控释肥, 笔者在筛选材料的基础上, 以普通水溶性肥料(尿素)和自制复合包裹型控释肥料(以尿素为核心)为供试肥料, 进一步研制了廉价控释肥包。并对控释肥料和控释肥包在土壤中供氮的动力学特性进行了研究, 拟合其在土壤中的供氮动力学方程, 为评价控释肥包供氮效果及研制和合理施用控释肥料与控释肥包提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为植物园耕层土(赤红壤)。土壤风干后过3 mm筛备用。供试土壤的基本理化性状: pH为3.9(水土比5:1), $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为45.08 mg/kg, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为72.00 mg/kg, 全N为0.53 g/kg, 全P(P_2O_5)为0.53 g/kg, 有机质碳为4.1 g/kg, 阳离子交换量(CEC)为4.37 cmol/kg, 速效P(P_2O_5)为19.92 mg/kg, 电导率(水土比5:1)为316 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。供试珍珠岩的颗粒为2~3 mm。试验前将珍珠岩用0.1 mol/L HCl溶液洗涤, 再用自来水冲洗至珍珠岩的pH值为6~7后晾干备用。供试肥料包括: 尿素(常规肥料), 每包装2 g(含氮量46%); 自制控释肥料(氮磷钾20-8-8), 每包装4.6 g(与尿素处理的氮量相等), 肥料中氮素形态均为酰胺态氮。

1.2 控释肥包的制作方法及其试验处理

控释肥包的制包材料为涂有抗腐性材料的纸膜(记作A)、不涂有抗腐性材料的纸膜(记作B)及纸膜表面热合抗破裂性膜后的复合膜(记作C)。肥包由两层纸膜组成, 其制包过程如下: 分别把A、B纸膜裁成长13 cm, 宽11 cm, 用塑料胶封好三边制成控释肥包内袋, 再用一层C膜包裹这两种控释肥料袋, 并在C袋外涂上防水层, 晾干后即成AC肥袋。

* [收稿日期] 2001-03-26

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(39870433); 广东省自然科学基金资助项目(98036); 教委骨干教师计划(2000-65-34); 广东省科技攻关项目(2KB05601N)

[作者简介] 樊小林(1958-), 男, 陕西西原人, 教授, 博士, 主要从事土壤植物营养与肥料研究。

(A 纸膜加 C 膜涂防水层)和 BC 肥袋(B 纸膜加 C 膜涂防水层)。在这两种肥袋内分别装入尿素、自制控释肥料与 2 g 珍珠岩,封好第四边即成普通肥料 AC 控释肥包(UACP)、普通肥料 BC 控释肥包(UBCP)和控释肥料 AC 控释肥包(CRFACP)、控释肥料 BC 控释肥包(CRFBCP)。

试验分 6 个处理。处理 1 为控释肥料无肥包(简称 CRF);处理 2 为 CRFACP;处理 3 为 CRFBCP;处理 4 为常规肥料无肥包对照(简称 UCK);处理 5 为 UACP;处理 6 为 UBCP。每处理重复 4 次。

1.3 培养方法

各处理供氮速度采用 Stanford 和 Smith^[8]的氮素矿化好气培养-间隙淋洗法(改良的流液法或混合置换法)测定。把粒径在 0.5 mm 以下,用 0.1 mol/L HCl 洗过的细砂 60 g 装入直径为 6 cm,长 10 cm (直桶管)的锥底硝化管,再把等体积比土壤与珍珠岩混合物(11 g 珍珠岩+ 80 g 土,此即自然接种硝化菌的培养基质)装至距管口 8 cm 处,然后放入控释肥包(UCK、CRF 处理,均匀地把 2 g 珍珠岩+ 肥料的混合物撒在硝化管),覆土壤与珍珠岩的混合物至距管口 5 cm 处,混合物上加覆 2 cm 的上述细砂 40 g。称量并标记各管的总重量。培养前第一次加入(Hoagland)无氮营养液^[9]60 mL。管口用半透膜封闭(膜上留 5 个透气孔)备用。将上述处理好的培养管在 35 °C 恒温条件下培养 84 d。分别于培养后 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 70, 77, 84 d 用 100.00 mL 0.02 mol/L 的 CaCl₂ 溶液,分 2 次淋洗各个硝化管,并分别收集淋洗液,用于测定矿质态氮(N_{min}),即硝态氮和铵态氮含量之和(NH_4^+ + NO_3^-)。然后加入 15 mL 无氮营养液并在 80.13 kPa 压力下抽除多余水分后继续培养。

土壤淋洗液中铵态氮、硝态氮均用 HP751-GW 紫外可见分光光度计测定。前者采用靛酚蓝比色法测定^[10],后者用紫外分光光度法测定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 控释肥包供氮动力学方程

各处理在 0~ 12 周培养期间,每周累计供氮量随培养时间的变化关系见图 1。图 1 中每条曲线的斜率均随时间的延长而逐渐下降,到达某点后斜率为零,曲线达最高点。这一点就是对照、控释肥料和控释肥包各处理在试验条件下的最大供氮量。曲线的斜率代表各处理的供氮速度,即单位时间(周)供氮的数量。控释肥料和控释肥包在好气培养-间歇淋

洗的硝化培养过程中,供氮量与时间的这种关系恰巧与土壤氮素矿化^[8]、土壤铵态氮交换吸附^[12]、土壤固定态铵释放的动力学方程^[13]吻合。从理论上讲,由于控释肥料和控释肥包的供氮量取决于肥包中氮素的多少,所以控释肥料和控释肥包在培养期间的供氮量可以用一级动力学描述。控释肥料和控释肥包供氮的动力学模型如下:

$$d(N_o - N_t)/dt = -k(N_o - N_t), \quad (1)$$

式中, N_t 为 t 时刻由控释肥料或控释肥包供应的硝态氮和铵态氮之和,即矿质态氮(N_{min})的实测值; N_o 为控释肥料或控释肥包最大供氮量; k 为控释肥料或控释肥包供氮速度常数。

当 $t = 0$ 时, $N_t = 0$, (1) 式积分得

$$\ln(N_o - N_t) = \ln N_o - kt \quad (2)$$

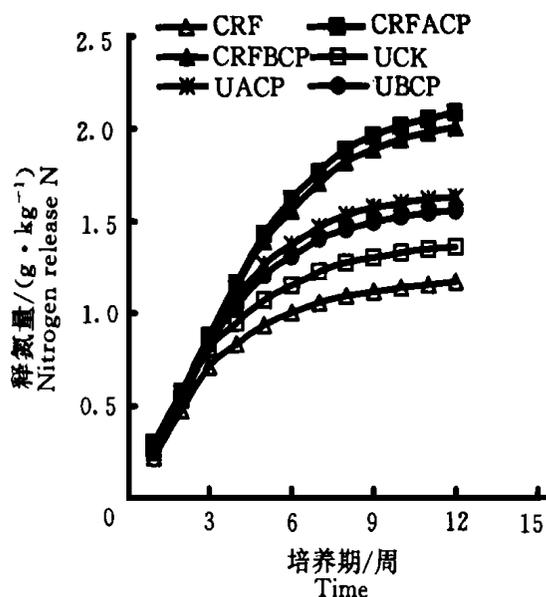


图 1 供氮量和时间的关系

Fig 1 The relationship between the amount and time of nitrogen supplying

由上式可见,拟合控释肥料和控释肥包供氮动力学方程的关键,在于确定控释肥料和控释肥包在培养期间的最大供氮量 N_o (N_{min} 累积释放量)。当然,从理论上讲最大供氮量等于肥包中的总氮量,但是在培养期间,因为肥包中的氮在 35 °C 高温下,部分会挥发损失或以其他的形式损失,田间情况也如此,所以不能用肥包中的总氮量代替肥包最大供氮量而拟合控释肥料和控释肥包的供氮动力学方程。培养期间,控释肥料和控释肥包的供氮结果(图 1)表明,供氮量随时间的变化与 Logistic 生长曲线相符,故可用下列 Logistic 生长曲线模型计算控释肥

料和控释肥包的最大供氮量。

$$\ln [(A - Y)/Y] = \ln a - Kt, \quad (3)$$

式中, A 为生长上限, 在本研究中为最大供氮量; Y 为 t 时间的增长量, 即 t 时的累积供氮量; K , a 为待定参数。因此通过实测数据拟合(3)式, 便可计算出最大供氮量, 即控释肥料和控释肥包动力学理论最大供氮量 N_0 。由于供试肥料不同, 加之肥包本身的缓释作用和肥包中的保肥材料(珍珠岩)的吸附作用^[14], 所以每周各处理的供氮量不同。事实上理论最大供氮量的计算目的有二, 第一, 为了建立该处理在培养条件下供氮累计量达最大时段内的动力学方程; 第二, 为了利用在一定时间(相对较短时间)获得的该处理的供氮量, 模拟该处理可能在相当长一段时间后才能达到的上述最大供氮量(为了节约培养时间, 使研究具有参考价值)。如前所述, 由于无包处理的尿素与土壤直接接触, 其水解和氨化作用强, 所

以在培养的前期损失严重。而肥包中的尿素处于相对通气的条件, 并与保肥材料(珍珠岩)混合在一起(没有与土壤接触)且分装在两层肥包中^[12], 所以理论最大供氮量不可能相等。在培养的初期(图 1 前 3 周), 各处理供氮量差异小的原因是设计肥包所致, 设计肥包的目的是为了了一次施用足量的肥料(培养管中肥包的氮量相当于耕层土壤施用纯氮 25.88 t/hm²), 并探讨高施氮量下肥包的保氮效果(如果有效, 肥包更有意义), 因此在高氮量和高温高湿条件下, 图形绘制过程掩盖了培养前期各处理供氮量的差异(如尿素和控释肥各周的差异为 11% ~ 14%)。

本研究采用枚举选优法拟合控释肥料和控释肥包供氮量的 Logistic 方程计算 N_0 , 并将 N_0 和时间(t)实测的累计供氮量(N_t)按式(2)拟合的一级动力学方程列于表 1。

表 1 各处理的最大供氮量、一级动力学方程及其相关系数和标准误

Table 1 The theoretical maximum amount of nitrogen supplying (N_0), the first-order equations and their correlation coefficients (r) and standard errors (SE) of different treatments

处理 Treatments	$N_0/$ ($mg \cdot kg^{-1}$)	$\ln(N_0 - N_t) = \ln N_0 - kt$	SE	r
CRF	1 204	$\ln(1\,204 - N_t) = 3\,080\,6 - 0\,314\,8t$	36.12	-0.9993**
CRFACP	2 200	$\ln(2\,200 - N_t) = 3\,342\,4 - 0\,253\,1t$	158.46	-0.9985**
CRFBCP	2 125	$\ln(2\,125 - N_t) = 3\,327\,4 - 0\,246\,9t$	132.77	-0.9985**
UCK	1 400	$\ln(1\,400 - N_t) = 3\,146\,1 - 0\,386\,5t$	48.28	-0.9997**
UACP	1 670	$\ln(1\,670 - N_t) = 3\,222\,7 - 0\,323\,3t$	104.61	-0.9993**
UBCP	1 600	$\ln(1\,600 - N_t) = 3\,204\,1 - 0\,313\,2t$	98.01	-0.9996**

由表 1 可以看出, 各处理动力学方程的拟合性均很好, 相关系数均达到极显著水平, 实测值与拟合值的标准差 SE 也较小。说明表 1 中拟合的控释肥料和控释肥包动力学方程能描述各肥包供氮量随时间的变化规律, 即可用一级动力学方程描述控释肥料和控释肥包供肥特性。

2.2 控释肥料和控释肥包的供氮速度常数(k)与半时值($t_{1/2}$)

k 值反映了控释肥料和控释肥包供氮速度的快慢或供氮的强度。从表 1 动力学方程来看, CRFACP 与 CRFBCP 处理的供氮速度常数 k 较其他处理的均小。CRFACP 与 CRFBCP 处理的 k 值分别为 0.253 1, 0.246 9, 即两种肥包每周供氮量占该周开

始时可供氮量的 25.31% 与 24.69%。而 CRF、UCK、UACP、UBCP 各处理的 k 值分别为 0.314 8, 0.386 5, 0.323 3, 0.313 2, 即每周各处理的供氮量分别占该周开始时可供氮量的 31.48%, 38.65%, 32.33%, 31.32%。

比较 CRFACP、CRFBCP 与 CRF 的 k 值可以判定肥包本身的作用, 前者分别比后者降低了 19.6% 和 21.6%, 即肥包本身可以使控释肥料的供氮速度再降低 19% ~ 22% (表 2)。由表 2 还可看出, UACP、UBCP 与 UCK 的 k 值也可以判定肥包本身的作用, 前者分别比后者降低了 16.4% 和 19.0%, 即肥包本身可以使尿素的供氮速度降低 16% ~ 19%。可见肥包本身有明显的延效、增效作用。

表 2 各处理反应速度常数及其与无包处理相比的减少率、各处理的反应半时值

Table 2 The half time ($t_{1/2}$) and velocity coefficient of the dynamics equation of each treatment and their decreasing rate (%) compared with no package

处理 Treatment	速度常数 Velocity coefficient	减少率/% Decreasing rate	半时值/周 Half time $t_{1/2}$	处理 Treatment	速度常数 Velocity coefficient	减少率/% Decreasing rate	半时值/周 Half time $t_{1/2}$
CRF	0.314 8		2.201 7	UCK	0.386 5		1.793 3
CRFACP	0.253 1	19.599 7	2.738 4	UACP	0.323 3	16.351 9	2.143 8
CRFBCP	0.246 9	21.569 3	2.807 2	UBCP	0.313 2	18.965 1	2.213

比较 CRF 与 UCK 的 k 值可以判断控释肥料的供氮效果, 前者的 k 值比后者降低了 18.6%。同理, 比较 CRFACP 与 UACP、CRFBCP 与 UBCP 也可以判断控释肥料的缓释效果, 前者分别比后者降低了 21.7% 和 21.2%。由此可以肯定, 将尿素制成控释肥料后, 可使尿素的供氮速度降低 18%~21% (表 2)。

控释肥料和控释肥包均有明显缓释尿素供氮的作用。两者共同配合施用可以使供氮速度或强度降低 35.1%~36.1% (比较 CRFACP、CRFBCP 与 UCK)。

各处理供氮的半时值 ($t_{1/2}$), 即供氮量达到最大供氮量一半时的时间, 也能说明这一点, CRF、CRFACP、CRFBCP、UCK、UACP、UBCP 的 $t_{1/2}$ 分别为 2.20, 2.74, 2.81, 1.79, 2.14 和 2.21 周。控释肥料与尿素相比, 前者的供氮半时值比后者延长 3 d。控释肥料再加控释肥包后, 即 CRFACP、CRFBCP 处理的半时值又比控释肥料增长 3~4 d (表 2)。对尿素加控释肥包而言, 加包后约延长 2.5~3 d。可以肯定, 尿素包膜制成控释肥料可以明显延长供氮时间, 制作肥包也能显著延长水溶性肥料的供氮时间。

2.3 控释肥料和控释肥包的最大供氮量 (N_e)

培养期间, 由于肥料中的氮(尿素)在 35℃ 下只需 2~3 d 即可完全水解, 因此在试验期间回收的矿质态氮越多, 说明肥料和肥包保氮和供氮(可供作物利用的有效氮素)效果越好。故此, 用最大供氮量(表

1) 也能评价控释肥料和控释肥包的肥效优劣。表 1 各处理的最大供氮量结果表明, CRFACP、CRFBCP 处理可回收的矿质氮最多, 可以推测这两种处理在土壤中保氮的效果最好; UBCP 与 UACP 处理的保氮效果较差, UCK 与 CRF 的 N_e 最小。CRFACP 与 CRFBCP 的最大供氮量分别是 CRF 的 1.83 和 1.76 倍; UACP 与 UBCP 的最大供氮量分别是 UCK 的 1.19 和 1.14 倍。说明控释肥包分别使控释肥料在整个试验期间的供氮量提高了 83% 和 76%, 使尿素在整个试验期间的供氮量提高了 19% 和 14%。因此, 控释肥料和控释肥包具有明显的保效、延效作用。

试验结果还表明, ACP 包和 BCP 包对控释肥料的增效作用比对尿素的好。其中 ACP 包对控释肥料和尿素的增效作用又比 BCP 包的效果好。这是因为供试控释肥料实际上是尿素经过包膜后制成的, 不仅包膜具有长效作用, 同时控释肥包本身和肥包中保氮材料也起到延长肥效的作用。

综上所述, 控释肥料、控释肥料加控释肥包处理在试验期间的供氮速度或供氮强度小, 最大供氮量和供氮半时值大, 因此控释肥料、控释肥料加控释肥包处理的控释效果最好, 其中 ACP 控释肥包处理的效果又比 BCP 控释肥包的好。应用控释肥料和控释肥包的最大供氮量并结合供氮速度常数, 就可预测作物某一生长期控释肥料和控释肥包的供氮量。本研究结果也为在高温下提高肥料利用率及控释肥料、控释肥包的制作提供了有价值的参照。

[参考文献]

- [1] Jiménez S, Cartagena M C, Vallejo A, et al Efficiency of resin and tricalcic phosphate coated urea fertilizers in ryegrass[J]. *Agric Med*, 1992, 122: 328- 333.
- [2] Owa N, Kurihara K Nitrogen fertilizer efficiency under different soil conditions[J]. *ASPA Food Fert Tech Ctr Tech Bull*, 1985, 1: 87.
- [3] Díez J A, Cartagena M C, Vallejo A, et al Establishing the solubility kinetics of N in coated fertilizers of slow release by means of electroultrafiltration[J]. *Agric Med*, 1991, 121: 291- 296.
- [4] Jiménez S, Cartagena M C, Vallejo A, et al Kinetic properties of urea coated with resin and tricalcic phosphate[J]. *Agric Med*, 1993, 123: 47- 54.
- [5] García C, García L, Vallejo A, et al Forecasting by laboratory tests of nitrogen leached and absorbed in soil-plant system with urea-based controlled-release fertilizers coated with lignin[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1998, 29(15): 2479- 2481.
- [6] 樊小林, 廖宗文 控释肥料与平衡施肥和提高肥料利用率[J]. *植物营养与肥料学报*, 1998, 4(3): 219- 223.
- [7] Fan Xiao-lin, Liao Song, Huang Cai-long Controlled release fertilizer for clean and efficient and sustainable agro-production in China[A]. *China Association of Agricultural Science Society. Research Progress in Plant Protection and Plant Nutrition [C]*. Beijing: China Agricultural Press, 1999.
- [8] Stanford G, Smith S J Nitrogen mineralization potentials of soils[J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1972, 36: 465- 472.
- [9] 西北农业大学 农业化学研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1987. 94.
- [10] 中国土壤学会农业化学专业委员会 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.

- [11] 易小琳, 李酉开, 韩琅丰. 紫外分光光度法测定土壤硝态氮[J]. 土壤通报, 1983, 6: 35- 40
- [12] 尉庆丰, 张一平, 吕殿青, 等译. 土壤物理化学[M]. 陕西杨陵: 天则出版社, 1990 70- 120
- [13] 樊小林, 张一平, 李玲. 土壤固定态铵释放动力学的研究[J]. 土壤学, 1996, 3: 287- 291.
- [14] 廖松. 控释肥包养分释放机理与肥效研究[D]. 广州: 华南农业大学资源环境学院, 2000

Kinetic study of nitrogen release of controlled release fertilizer (CRF) and CRF derived packages (CRFP)

FAN Xiao-lin, LIAO Song

(Laboratory of Fertilizer and Balanced Fertilization, College of Natural Resources and Environmental Science, SCAU, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The kinetics of nitrogen supplying from CRF and CRFP was investigated using aerobic incubation-intermittent leaching method. The incubation was lasted up to 12 weeks under constant temperature. The results showed that first-order kinetics equation could be used to describe the nitrogen supplying of CRFP as evidenced by high correlation coefficient (r) and low standard error (SE). From treatment 1 to treatment 6 nitrogen supplying velocity coefficient (k) was 0.3148, 0.2531, 0.2469, 0.3865, 0.3233 and 0.3132 respectively. The corresponding maximum amount and half time values of nitrogen supply was 1.204, 2.200, 2.125, 1.400, 1.670 and 1.600 mg/kg and 2.20, 2.74, 2.81, 1.79, 2.14, 2.21 weeks respectively. The half time values of CRF is about 3 days longer compared with uncoated urea. The half values of CRFP is about 3 to 4 days longer than that of no package. The results will be reference to make CRFP in the future.

Key words: nitrogen supplying of CRF; nitrogen supplying of CRFP; first-order kinetics; nitrogen supplying rate coefficient; the maximum amount of nitrogen supplying

欢迎订阅 2002 年《西北农林科技大学学报》

《西北农林科技大学学报》(自然科学版)是由西北农林科技大学主办的、国内外公开发行的综合性农业学术期刊,创刊于1936年,是西北地区创办最早的农业学术期刊。其前身为《西北农业大学学报》。本刊立足学校,面向社会,主要刊登农业科学、林业科学、植物保护、资源与环境科学、园艺科学、动物科学与动物医学、食品科学、农业水利与建筑工程、机械与电子工程、生物技术及基础学科等方面具有创新性或实用性的学术论文、研究简报、文献综述以及反映最新科技成果的快报。读者对象为国内外农林科技工作者、高等院校教师和研究生以及农林管理干部。

本刊为中国自然科学核心期刊、全国综合性农业科学核心期刊和中国科学引文数据库核心期刊。论文被国内外多家权威数据库和文摘期刊固定转载和收录。期刊的综合影响因子及被引频次自1994年以来,连续进入“被引频次最高的中国科技期刊500名排行表”。1989年以来,本刊在陕西省及全国综合质量评比中,先后20余次获奖。其中1995年获全国重点高校优秀学报一等奖,1997年获第二届全国优秀科技期刊二等奖,1999年获全国优秀高校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖,陕西省高校十佳学报及陕西省十佳期刊。

《西北农林科技大学学报》(自然科学版)为双月刊,逢双月25日出版。本刊为16K,每期128页,每期定价10元,全年60元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号52-82;国外总发行为中国出版对外贸易总公司。

欢迎赐稿, 欢迎订阅

编辑部地址: 陕西杨陵西北农林科技大学西农校区40号信箱

邮政编码: 712100 电话: 029-7092511