

包膜控释肥料氮素释放动力学研究^{*}

王小利, 周建斌, 段建军, 翟军海

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 采用7 d静置法和土壤培养试验, 对聚合物包膜控释肥料养分释放动态进行了研究。结果表明, 供试的7种包膜肥料初期溶出率均小于12%, 微分溶出率为0.26%~2.49%; 培养期间, 7种肥料配比的养分释放曲线斜率均随时间的延长而逐渐下降; 养分释放曲线根据其斜率可分为3组: 2种控释肥单施或配合施用的最低, 单施尿素最高, 尿素与控释肥配合施用的居中; 各处理的氮释放动力学方程均达到显著或极显著水平, 可用一级动力学方程描述其养分释放特性; 速率常数 k 既可反映控释肥料氮素释放速率的快慢, 又可描述肥料的配比效应。与控释肥单施或其配合施用相比, 尿素与控释肥配比施用, 氮素释放速率增加了65.4%~164.5%, 释放期缩短了11~44 d。

[关键词] 包膜控释肥; 养分释放; 养分溶出率; 动力学方程

[中图分类号] S143.1⁺9

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)05-0035-04

我国是农业大国, 化肥的生产量和施用量均居世界首位, 但肥料的养分利用率却不是很高, 氮肥一般为30%~35%, 磷肥为10%~25%, 钾肥为35%~50%^[1~3], 这既造成极大的资源浪费, 同时也带来一系列的环境问题。因此, 提高肥料利用率, 减轻或消除肥料污染, 发展优质、高产、高效可持续农业已成为当今世界各国共同关注的问题。

由于控释肥料具有养分释放与作物需求同步, 一次施用即能满足作物整个生育期的要求, 挥发、淋溶、固定少, 施用方便, 对环境污染小等优点。因此, 20世纪80年代以来, 控释肥料已成为新型肥料的研究热点之一^[4]。从已有研究报道看^[5~7], 国内外有关控释肥料及其供肥机理的研究均以包膜肥料居多。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。关于控释肥料控释性能的评价, 国内外已有一些报道, 但并不系统, 也无统一标准。日本采用测定肥料在水中的溶出率的方法对肥料进行初步评价^[8], 但应看到, 肥料在水中的溶出率并不能说明肥料在土壤中的迁移转化情况。所以, 如何将水、土壤、作物三者结合起来综合考虑, 成为目前研究者共同关注的问题。此外, 由于单一的控释肥料很难满足不同作物不同生育期的需肥要求, 所以应根据不同作物不同生育期的需肥规律, 将几种具有不同养

分释放速率的肥料配合施用, 才能有效调节养分供应速率, 降低肥料成本^[9]。

本研究以收集到的7种控释肥料为材料, 采用7天静置法^[10]对其养分控释效果进行了初步评价, 从中选出2种控释肥料, 与普通尿素一起采用{3, 3}单形重心设计^[11], 组成7个不同肥料配比, 进行土壤培养试验, 并对控释肥料及其配比在土壤中的供氮动力学特征进行了研究, 拟合了其供氮动力学方程, 以为控释肥供氮效果的评价及控释肥的研制和合理施用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 控释肥料养分溶出率的测定

试验设7个肥料品种: 以色列Haifa化学公司生产的聚合物多层包膜NPK复合肥(18-6-12)、MAP磷肥(12-46-0)、KNO₃(12-0-43)、Sample 1(16-8-10)、Sample 2(16-8-10)及加拿大Agrium公司生产的Duration^R(41-0-0, D60)和Duration^R(41-0-0, D90)。试验时, 取每种肥料各5 g, 加入盛有20 mL蒸馏水的容器中, 加盖, 置于25℃恒温箱中培养, 每隔24 h取样1次, 共取样7次, 测定浸出液中的全氮含量, 并计算养分的初期溶出率和微分溶出率。

^{*} [收稿日期] 2002-10-19

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30232030, 49890330); 国家“863”计划项目(2001AA 246021)

[作者简介] 王小利(1979-), 女, 山西柳林人, 在读硕士, 主要从事植物营养及新型肥料研究。

[通讯作者] 周建斌(1964-), 男, 陕西大荔人, 教授, 博士, 主要从事植物营养与合理施肥研究。

初期溶出率: 测定在 25 ℃ 下恒温培养 24 h 后的养分溶出率。其计算公式为:

$$\text{初期溶出率} / \% = \frac{24 \text{ h 溶出的养分量}}{\text{肥料中养分含量}} \times 100\% \quad (1)$$

微分溶出率: 测定在 25 ℃ 下恒温培养 7 d 后的养分溶出率, 计算出第 2~7 天的每天平均溶出率^[12], 即为微分溶出率。其计算公式为:

$$\text{微分溶出率} / \% = \left(\frac{7 \text{ d 溶出的养分量}}{\text{肥料中养分含量}} \times 100\% - \text{初期溶出率} \right) \div 6 \quad (2)$$

1.2 控释肥料配比试验

采用土壤模拟试验, 供试土壤取自西北农林科技大学农作一站, 其理化性状为: pH 8.4, 有机质 9.5 g/kg, 全 N 0.74 g/kg, 碱解氮 51 mg/kg, 速效磷

7.2 mg/kg, 速效钾 181 mg/kg。

供试肥料为普通尿素(U), D90, D60, 采用{3, 3}单形重心设计, 共 7 个处理, 以不施肥为对照, 重复 3 次(见表 1)。称取 0.20 g N 量的肥料与 200.0 g 过 2 mm 筛的风干红油土混匀(采用称重法保持土壤含水量), 装入玻璃瓶中, 加入适量水, 用塑料膜封口(膜上留 5 个透气孔), 于 25 ℃ 下培养 5, 10, 20, 30, 50 d 后, 分别取土样, 测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量, 扣除不施肥土壤相应的养分含量即为肥料养分的释放量。

土壤及溶出液中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和酰胺态 N 分别采用紫外分光光度法^[13]、靛酚蓝比色法和二甲氨基苯甲醛法测定^[14], 全氮采用凯氏定氮仪测定^[15]。

表 1 U, D90, D60 配比{3, 3}单形重心设计

Table 1 Simplex centroid design of {3, 3} of U, D90 and D60

处理 Treatment	编码值 Coding value			实际施 N 量/(g · kg ⁻¹) Actual amount of N added		
	$x_1(\text{U})$	$x_2(\text{D90})$	$x_3(\text{D60})$	U	D90	D60
1	1	0	0	1.00	0.00	0.00
2	0	1	0	0.00	1.00	0.00
3	0	0	1	0.00	0.00	1.00
4	1/2	1/2	0	0.50	0.50	0.00
5	1/2	0	1/2	0.50	0.00	0.50
6	0	1/2	1/2	0.00	0.50	0.50
7	1/3	1/3	1/3	0.33	0.33	0.33

表 2 控释肥料的氮释放速率

Table 2 Rate of N released from the controlled-release fertilizers (CRF) %

肥料 Fertilizer	初期溶出率 Preliminary solubility	微分溶出率 Differential solubility
NPK	2.89	1.81
MAP	0.73	1.89
KNO ₃	11.16	2.49
Sample 1	0.29	0.27
Sample 2	0.18	0.26
D60	3.09	2.17
D90	4.76	2.45

2 结果与分析

2.1 不同控释肥料的氮素释放速率

由表 2 可知, 7 种包膜肥料的初期溶出率均小于 12%, 微分溶出率为 0.26%~2.49%, 符合国际上所公认的缓/控释肥的初期溶出率小于 15%、微分溶出率为 0.25%~2.5% 的指标^[16]。在供试的 7 种包膜肥料中, KNO₃ 的初期溶出率和微分溶出率均最高, D60 和 D90 次之, NPK 和 MAP 居中, Sample 1 和 Sample 2 的初期溶出率和微分溶出率均最低。初期溶出率过高的肥料表明控释性能较差, 包膜不完整的颗粒多, 一次性施肥可能出现烧苗或抑制幼苗生长等现象。微分溶出率太低的控释肥料, 由于释放速率过慢, 单独施用, 在作物需肥高峰期, 容易造成养分供应不足。由于这几种控释肥的氮素释放速率有所差异, 因此, 其作物适应性也是有所区别的, 施用时应合理选择。

2.2 控释肥料及其配比氮素供应特性

各处理在 0~50 d 培养期间, 养分累积溶出率随培养时间的变化见图 1。由图 1 可见, 各曲线的斜率均随时间的延长而逐渐下降, 曲线的斜率代表肥料的养分释放速率。显然, D60, D60+D90, D90 的养分释放曲线斜率最低; U 的最高, 10 d 之后趋于稳定; U+D90, U+D60, U+D90+D60 的居中。第 5 天时, U 的养分溶出率已达 77.7%, 而 D90 和 D60 的仅为 11.6% 和 6.9%, U+D90, U+D60, U+D90+D60 的养分溶出率分别为 26.9%, 21.8%,

19.9%。第 50 天时, 控释肥料中的氮素还有相当部分没有释放, 而普通肥料氮素已全部释放。可见单施尿素时, 氮素在土壤中释放最快, 10 d 后趋于稳定, 说明尿素在培养期间很快转化为对作物有效的速效态氮。2 种控释肥单施或配比施用, 土壤氮素释放最慢, 随着培养时间的延长, 其所含的养分在缓慢释放。控释肥料 D90、D60 与普通肥料 U 配合施用后, 养分释放速率居于普通尿素和控释肥之间, 这样既弥补了未包膜肥料养分释放太快, 不能满足作物需肥高峰期对养分需求的缺点, 也弥补了包膜肥料养分释放量太小, 在作物生育前期可能造成养分供应不足的缺憾。显而易见, 将这些养分释放性能不同的肥料进行有效搭配, 可以达到缓急相济、优势互补、平衡供肥的目的。

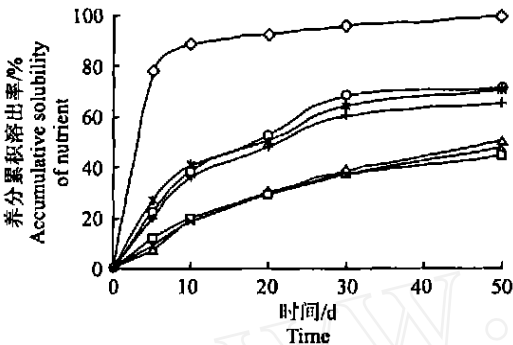


图 1 不同控释肥与尿素配比的养分释放曲线

—◇— U; —□— D90; —△— D60; —■— D60+D90
—●— U+D90; —○— U+D60

Fig. 1 The accumulative solubility of N from different combinations of the CRF and urea

2.3 控释肥料及其配比养分释放动力学方程

从理论上讲, 由于控释肥的释氮量取决于肥料中氮素的多少, 所以控释肥在培养期间的养分释放曲线可以用一级动力学方程来描述。由图 1 可看出, 控释肥料及其配比的养分释放速率均随时间的延长而逐渐下降。培养期间, 对肥料养分浓度变化的分析结果表明, 各肥料的养分溶出速度随时间延长而降低的快慢各异, 反映出曲线呈指数线型特征, 与 Logistic 生长曲线相符, 故可用 SUGIHARA 模型^[17]进行模拟, 该模型为:

$$N = N_0 [1 - \exp(-kt)] \tag{3}$$

式中, N 为 t 时间的释放率, %; N_0 为最大释放率, %; k 为释放速率常数, d^{-1} ; t 为时间, d。

将(3)式两边求对数, 整理得

$$\ln N_0 - \ln(N_0 - N) = kt \tag{4}$$

由上式可见, 拟合其养分释放动力学方程的关键, 在于确定控释肥在培养期间的氮最大释放率 N_0 。从理论上讲, 氮最大释放率应等于 100%, 但是在培养期间控释肥及其配比溶出的养分可能以挥发或其他形式部分损失, 所以氮最大释放率不可能达到 100%。本研究先假定某处理的 N_0 为 100%, 然后通过实测数据拟合(4)式, 再根据拟合方程计算出新的 N_0 , 并重新拟合曲线, 直到 N_0 收敛于某一值为止。最后得到的 N_0 和 k 值即为该处理的氮最大释放率和释放速率常数。由表 3 可以看出, 各方程的拟合性都很好, 相关系数均达到显著水平, 实测值与拟合值的标准差 SE 也较小。说明各处理在培养期间的养分释放特性可以用一级动力学方程来描述。

表 3 各处理氮素释放一级动力学拟合方程的参数及其释放期

Table 3 The parameters of the first-order dynamics equations of N released and their correlation coefficients (r) and standard errors (SE) and their releasing periods of different treatments

处理 Treatment	拟合方程的参数 The parameters of the simulated equations				释放期/d Releasing period
	$N_0/\%$	k/d^{-1}	r	SE	
D90	97.9	0.0107	0.9841	12.21	159.0
D60	95.8	0.0143	0.9894	15.42	79.9
D90+D60	97.0	0.0127	0.9914	13.66	137.0
U+D90	98.4	0.0283	0.9746	16.28	116.6
U+D60	82.0	0.0399	0.9554	18.17	68.7
U+D90+D60	83.1	0.0210	0.9660	16.28	93.5

2.4 控释肥料及其配比的氮素释放速率常数 k

拟合方程中, k 值既可反映控释肥料及其配比的氮素释放的快慢, 也可描述其配比效应。从表 3 来看, 处理 D90、D90+D60、D60 的 k 值均小于其他 3 个处理, 其氮素日释放速率分别为 1.07%、1.27%,

1.43%。而处理 U+D90、U+D90+D60、U+D60 的氮素日释放速率分别为 2.83%、2.1%、3.99%。U+D90 的 k 值比 D90 增加了 164.49%, U+D90+D60 比 D60+D90 增加了 65.35%, U+D60 比 D60 增加了 179.02%, 说明尿素与控释肥配比施用比 2

种控释肥单施或配比施用的氮素释放速率提高了 65.4%~164.5%。

2.5 控释肥料及其配比的养分释放期

各处理的养分释放期,即释放 80% 养分所需的时间,也能说明其氮素释放特性。由表 3 可知,U + D90 的养分释放期比 D90 缩短了 42.4 d, U + D90 + D60 的养分释放期比 D60 + D90 缩短了 43.5 d, U + D60 的养分释放期比 D60 缩短了 11.2 d, 即控释肥与尿素配比施用比单施控释肥的养分释放期缩短了 11~44 d。可见尿素与控释肥配比处理的养分释放期明显短于单施控释肥处理。

3 结 论

本研究发现,单施尿素,培养初期在土壤中的养分溶出率可达 77.7%,说明普通尿素养分释放快,

一次大量施用可能会对作物生长发育造成不利影响。而微分溶出率太低的控释肥料,由于释放速率过慢,单独施用后在培养初期,可能会造成作物生育前期养分供应不足的问题。养分释放特性不同的普通尿素和控释尿素搭配后,缓急相济,协调了肥料中的养分释放特性,是平衡供肥的手段之一。

控释肥料及其配比的氮释放特性可用一级动力学方程进行描述,速率常数 k 不仅能够反映控释肥及其配比的氮素释放速率,而且可以描述肥料的配比效应。

在具体的生产实践中,应根据不同作物不同生育期的需肥规律,有选择地对养分释放速率不同的控释肥及普通肥料进行配比,这样可以达到省工、省时,提高肥料利用率,减少环境污染,高产、稳产的目的。

[参考文献]

- [1] 朱兆良. 我国氮肥的使用现状、问题和对策[A]. 李庆逵, 朱兆良, 于天仁. 中国农业持续发展问题[C]. 南昌: 江西出版社, 1998
- [2] 鲁如坤. 我国磷肥生产、使用的现状[A]. 李庆逵, 朱兆良, 于天仁. 中国农业持续发展问题[C]. 南昌: 江西出版社, 1998
- [3] 谢建昌. 世界肥料使用的现状与前景[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(4): 21-33
- [4] 何绪生, 李素霞, 李旭辉, 等. 控效肥料的研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(2): 97-106
- [5] 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): 442-445
- [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] 段平. 缓效多营养包硫尿素氮溶出速率的实验研究[J]. 磷肥与复肥, 2000, 15(2): 21-23
- [8] 山添文雄, 越野正义, 藤井国博, 等. 肥料分析方法详解(修订版)[M]. 韩辰极, 付玉振, 陈国绥, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 483-486
- [9] 翟军海, 高亚军, 周建斌. 控释/缓释肥料研究概述[J]. 干旱地区农业研究, 2002, 20(1): 45-48
- [10] Blouin M, Rindt W, Moore O. Sulfur-coated fertilizers from controlled release: pilot plant production[J]. J Agric Food Chem, 1971, 19: 801-809
- [11] Scheffe H. Experiments with mixtures[J]. J Roy Stat Soc B, 1958, 20: 344-360
- [12] 徐和昌, 柯以侃, 郭立新, 等. 几种缓释肥料包膜的性质和分析方法[J]. 中国农业科学, 1994, 28(4): 72-79
- [13] 易小林, 李西开, 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
- [14] 中国土壤学会农业化学委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983
- [15] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1994. 44-47
- [16] Tremble M E. Improving fertilizer use efficiency- Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture[M]. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1997. 11-12
- [17] Ender M T, Peppsa N A. Transport of ionizable drugs and protein in Crosslinked poly (acrylic acid) and polycarboxylic acid-cohydroxyethyl methacrylate hydrogels. II. Diffusion and release studies[J]. Journal of Controlled Release, 1997, 48: 47-56

(下转第 42 页)

- range of symptom-like phenotype and accumulate inclusion bodies[J]. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 1997, 10(9): 1094-1101.
- [7] 张广辉, 巩振辉, 薛万新, 等. 大白菜和油菜真空渗入遗传转化法初报[J]. *西北农业大学学报*, 1998, 26(4): 1-4.
- [8] CAO Ming-qing, LIU Fan, YAO Lei, et al. Transformation of pakchou (*B. rassaica rapa* L. ssp. *chinensis*) by *Agrobacterium* infiltration[J]. *Molecular Breeding*, 2000, (6): 67-72.
- [9] 金万梅, 巩振辉. 芥菜真空渗入遗传转化体系适宜苗态的建成[J]. *西北农业学报*, 2000, 9(4): 22-25.
- [10] Bechtold N, Ellis J, Pelletier G. *In Planta Agrobacterium* mediated gene transfer by infiltration of adult *Arabidopsis thaliana* plants[J]. *C. T. Acad. Sci. Paris Life Science*, 1993, 316: 1194-1199.
- [11] 巩振辉, Cecchini E, Millner J J. 以 PCR 鉴定转基因植株的微量 DNA 提取方法[J]. *西北农业大学学报*, 1997, 25(1): 45-48.

Transformation of mustards (*B. rassaica juncea* Coss.) by the plant in situ vacuum infiltration

JIN Wan-mei^{1,2}, GONG Zhen-hui¹, SONG Zheng-xu¹, SONG Xian-jun¹, YAN Hui-ling¹

(1 College of Horticulture, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Institute of Forestry and Pathology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science, Beijing 100093, China)

Abstract: Mustards (*B. rassaica juncea* Coss.) ecotype Xuelihong and Yuanyejie were transformed with in planta vacuum infiltration by an *Agrobacterium tumefaciens* strain GV3101 carrying hygromycin resistance gene and CaMV Bari-1 gene VI. The T1 seeds of mustards were screened through medium with 25 mg/L hygromycin and some resistant seedlings were obtained. PCR molecular analyses showed that target genes were transferred to the plant cells.

Key words: CaMV gene VI; In planta vacuum infiltration; genetic transformation; *Agrobacterium tumefaciens*; *B. rassaica juncea*

(上接第 38 页)

The kinetics of nitrogen released from the coated controlled-release fertilizers

WANG Xiao-li, ZHOU Jian-bin, DUAN Jian-jun, ZHAI Jun-hai

(College of Resources and Environment, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Seven-day no-shaking method and soil incubation experiment were used to study the nutrient release dynamics of polymer-coated-released fertilizers. The result shows that the N released from seven kinds of coated fertilizers were increasing as the prolonging of incubation time and reached a remarkable or much-remarkable level, with a preliminary solubility less than 12.0% and a differential solubility between 0.26% and 2.49%. The gradients of nutrient release curves of seven combinations of controlled-release fertilizers (CRF) and urea all decreased with time increasing during soil incubation period. It can be divided into three groups: the lowest gradients were the two kinds of CRF and their combinations; the highest was urea treatment; and urea combined with CRF was in between of the two groups. The first-order kinetics equation could be used to fit the nutrient release characteristics of different treatments. Both the nitrogen release rate and their combining effective can be reflected by velocity coefficient. In comparison with applying two kinds of CRF separately or their combinations, applying urea combined with CRF significantly increased the rate of nitrogen released, with the increase of 65.4% to 164.5%, and decreased the nitrogen release period by 11 to 44 days.

Key words: coated controlled-release fertilizer; nutrient release; nutrient dissolved percentage; kinetic equation