

适用于半干旱条件微水溶性胶结包膜缓释肥的研制及评价

I. 性能测试与氮素溶出规律

肖强, 邹国元, 左强, 张琳, 刘宝存, 王甲辰*

(北京市农林科学院 植物营养与资源研究所, 北京 100097)

摘要: 采用性能测试、砂柱淋洗、模拟降雨及不同田间持水量下室内土壤培养试验, 研究了适用于半干旱条件的微水溶性胶结包膜缓释肥料的材料性质及氮素溶出规律. 结果表明, 微水溶性包膜材料致密, 透水率为 27.52 g/(m²·h), 且具有一定的生物降解性能. 与普通尿素相比, 微水溶性胶结包膜缓释肥料具有明显的缓释作用, 8.5% 田间持水量为氮素溶出下限, 随降雨或灌水可缓慢释放出一定的氮素, 微水溶性效果已初步体现.

关键词: 微水溶性; 胶结包膜材料; 缓释肥; 半干旱区

中图分类号: S14-33 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2010)01-0082-05

Development and evaluation of slightly-water-soluble felted and coated slow-release fertilizer applied under the semi-arid conditions:

I. Performance test and nitrogen dissolved rule

XIAO Qiang, ZOU Guo-yuan, ZUO Qiang, ZHANG Lin, LIU Bao-cun, WANG Jia-chen*

(Institute of Plant Nutrition & Resources, Beijing Academy of Agriculture & Forestry Sciences, Beijing 100097)

Abstract: Experiments of performance test, sand column leaching, rainfall simulation and indoor soil training test under different field moisture capacity were carried out to study the material characters and mechanism of nitrogen leaching of slightly-water-soluble felted and coated fertilizer applied under the semi-arid conditions. It showed that water soluble coated material was compact by 27.52 g/(m²·h) for its permeability and had certain biodegradable characters. Compared to urea, slightly-water-soluble felted and coated fertilizer has an obvious slow-release effect and may release certain amount of nitrogen with rainfall or irrigation in time and 8.5% field capacity is a lower limit for nitrogen releasing. Its preliminary results of slight water solubility have been reflected.

Key words: micro water solubility; felted and coated materials; slow release fertilizer; semi-arid conditions

目前, 缓控释肥料以温度依赖型控释肥料品种为主^[1], 在土壤田间持水量大于 40% 的条件下, 其养分随积温变化有效地释放^[2]; 当土壤田间持水量小于 40% 时, 养分释放受到抑制, 因此, 这种在一定水分条件下受积温影响的肥料适合施用于雨水、灌溉水丰富的湿润地区, 而在干旱、半干旱雨养农业地区, 由于土壤田间持水量时常低于 40%^[3-4], 如

果缓控释肥料不能随降雨及时释放出养分, 其所含养分就很难有效地满足作物需求. 另外, 包膜控释肥料成本高, 在一定时期内还存在环境风险^[5-6], 加上雨养农业区农民比较贫困无力购买, 因此, 进一步限制了此种肥料在干旱、半干旱雨养农业区的应用.

北京 1999—2007 年为严重干旱年, 农业用水非常紧张, 此外, 北京有 2/3 的地区为山区, 属于

收稿日期: 2009-10-15

基金项目: 北京市科技新星计划 B 类(2008B38); 北京市农林科学院博士基金; 北京市科委项目(d0706004040431); 北京市自然科学基金(6092019)

作者简介: 肖强(1978—), 男, 辽宁辽阳人, 博士, 主要从事缓控释肥料与面源污染研究, 010-51503095, xqiang1978@163.com;

*通讯作者, hbwjc@tom.com

雨养农业区,因此,以温度依赖型为主的缓控释肥料在北京难以应用.笔者研制一种适用于半干旱条件的微水溶性胶结包膜缓释肥料.这种肥料遇到降雨就能及时释放出一定养分,且成本低,生物可降解.下面就这种微水溶性胶结包膜缓释肥料的性能及氮素溶出规律予以报道.

1 材料与方法

1.1 微水溶性胶结包膜材料与肥料的制备

羧甲基壳聚糖,脱乙酰度为94%.将羧甲基壳聚糖溶于50℃的水中,配制成4%的羧甲基壳聚糖溶液.PVA聚合度为1750.按固含量25%,在装有搅拌器、冷凝器、温度计的三口烧瓶中加入一定量的PVA,溶解后依次加入羧甲基壳聚糖水溶液、水、滴加渗透剂和交联剂,搅拌反应1h,减压脱气,在玻璃或钢板上流延成膜,于70℃干燥15~20min,揭膜检测相关指标.之后,以大颗粒尿素为原料,以风化煤为填料,加入制得的胶结与包膜材料(3%用量),采用圆盘造粒机制备微水溶性胶结包膜肥料,用肥料快速烘干机60℃烘干.产品纯N含量23%.

1.2 包膜材料与肥料测试

(1)膜超微结构观察:以电子显微镜观察最后制得的膜材料和包膜肥料的表面形态,放大倍数为250倍.

(2)耐水性能测试:参照GB1034—70,取10cm×10cm的薄膜,于(105±3)℃干燥1h,称量;浸入(25±2)℃蒸馏水24h,用滤纸吸干表面,称量;每个样品取3~5块膜为一组,取平均值^[7].

(3)透水性能测试:用膜密封盛有变色硅胶的测试杯,根据24h变色硅胶的质量变化,计算膜的透水率.测定温度(25±2)℃,相对湿度99%.每个样品取3块膜为一组,取平均值^[7].

(4)降解性能测试:用土壤掩埋法(室内培养法).土壤取自北京延庆果园,pH值7.2.将膜材料(5.00cm×5.00cm×0.05mm)70℃烘干4h.将1kg土壤与已知重量的1块膜材料混匀,尽量使接触面积大,于28℃置于培养箱内培养,湿度控制为田间持水量的70%.第30天时第1次取胶结包膜材料,4

次重复.用萃取法取出膜,水洗,70℃烘干称重,测其质量.3次重复.

1.3 砂柱淋洗检测氮素释放速率

肥料研制出来以后,首先要进行养分溶出速率的检测,以此来判断其是否具有缓释性.目前检测缓控释肥料养分释放期快速简便的方法是25℃下的静水释放方法,但这一方法对于微水溶性胶结包膜肥料不合适,因此,笔者模拟自然土壤条件,设计砂柱淋洗试验来检测其养分释放速率.肥料处理为微水溶性胶结包膜肥料(W)、树脂包衣肥料(S,释放期60d)与普通尿素(N).100g烘干砂子放于淋洗管(内径3cm,长度25cm)中,灌入蒸馏水使砂柱饱和一昼夜,之后放入2.00g肥料,在其上放20g砂子,灌入蒸馏水开始淋洗砂柱.第1次用24mL蒸馏水,之后每次用20mL蒸馏水,间隔1h淋洗1次,用100mL容量瓶接淋滤液,定容后用消煮蒸馏法测定总氮.试验期间温度15℃左右.3次重复.

1.4 微水溶性胶结包膜肥料水分临界点测试

试验土壤取自北京市农林科学院试验田.土壤为褐土,耕层土壤有机质含量为10.15g/kg,全氮含量为0.75g/kg,碱解氮、有效磷、有效钾含量分别为51.2、6.1、53.2mg/kg.所用肥料为微水溶性胶结包膜肥料(W)和普通尿素(N).称取500g风干土放入塑料瓶中,加入蒸馏水,使土壤田间持水量分别为6.0%、6.5%、7.0%、7.5%、8.0%、8.5%、9.0%、9.5%、10.0%、15.0%、20.0%、25.0%、30.0%,混匀土壤,密封放置1d.分别称取含0.8g纯氮(换算成微水溶性胶结包膜肥料为3.478g,尿素为1.739g.下同)的肥料与每个田间持水量土壤混匀,25℃下培养,定期称土重保持水分恒定,根据一般肥料养分释放规律,于第1、2、4、7天取肥料样判断其具体氮素释放情况.判断方法是采用观察法,如从表观上看尚未溶解,则用小毛刷将肥料上的杂质刷去,称重,分析其养分变化.

1.5 模拟降雨条件下微水溶性胶结包膜肥料氮素释放试验

取1.4试验土壤与肥料.称取500g风干土放

入塑料瓶中，加水至 8.5%田间持水量(土壤含水量为 2.1%)，混匀土壤，密封放置 1 d。分别称取含 0.8 g 纯氮的肥料与 8.5%田间持水量的土壤混合，25 ℃培养。培养 7 d 之后，灌水 14.5 mL 至塑料瓶内土壤含水量为 5%(田间持水量的 20.8%)，继续取样，称重，保持水分恒定。于第 1、2、4、7、8、9、11、14、19、23、31、37 天取样。3 次重复。

2 结果与分析

2.1 包膜材料的表征与性能

2.1.1 包膜材料的表征

通过电镜观察(图1)，膜材料表面光滑、无缝、致密，虽略有凸起，但整体厚薄较均一，能起到一定的包膜作用。由图2可看出，尿素已与复植酸融合，期间可能存在一定分子键的连接。包膜肥料由于有膜的存在，剖面呈圪性。非包膜肥料表面光亮，孔隙较大。通过对材料和肥料的表观观察可看出，包膜肥料与未包膜肥料表观上差别显著，膜材料可包覆于肥料颗粒表面。

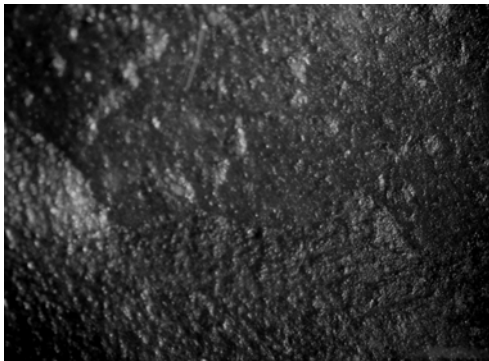
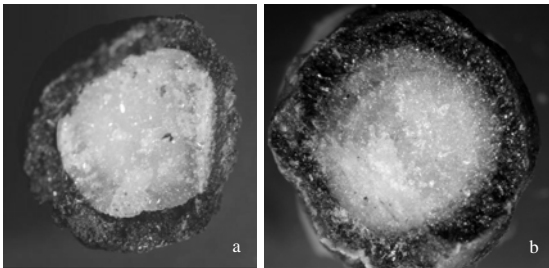


图 1 包膜材料电镜观察结果
Fig.1 Surface construction of coated material



a 未包膜；b 包膜。

图 2 未包膜与包膜肥料的剖面结构

Fig.2 Profile structure comparison of fertilizer and coated fertilizer

2.1.2 微水溶性胶结包膜材料的透水性能

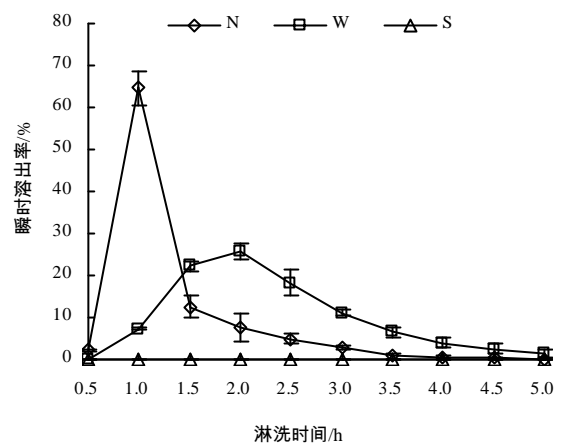
微水溶性胶结包膜材料透水性能体现的是水蒸气进入膜内溶解内部养分的速率。通过测试，微水溶性胶结包膜材料的透水率为 27.52 g/(m²·h)，具有一定的透水性能。膜材料的这种性质可使水蒸汽缓慢溶解养分，使养分缓慢溶出^[7-14]。

2.1.3 膜材料的生物降解性能

由膜材料降解试验结果可知，30 d 内膜已分解 12.06%，说明此种膜材料在一定程度上属于生物可降解材料^[15-18]。

2.2 砂柱淋洗氮素的释放速率

从图 3 可看出，由于树脂包衣肥料属于温度依赖型的控释肥料，在室温 15 ℃下砂柱淋洗 5 h 内氮素几乎没有溶出，说明在达到一定积温之前，树脂包衣肥料氮素溶出几乎不受水分影响，而普通尿素肥料的氮素在第 2 次淋洗时已全部溶出，属于速溶性肥料；微水溶性胶结包膜肥料氮素瞬时溶出高峰期的出现比尿素高峰期晚 2 个淋洗时段，高峰值为 26.95%，比尿素高峰值低 38.72%，从第 3 次淋洗开始到淋洗结束，氮素释放率都高于普通尿素肥料，表现出明显的缓释趋势。从各时段累积溶出率(图 4)可看出，微水溶性胶结包膜缓释肥氮素累积溶出曲线具有明显的 S 型趋势，比尿素更适合于一般作物的需肥规律，说明微水溶性胶结包膜肥料能够随降雨及时地释放出一定的氮素，同时还具有一定的缓释功能。



N、W、S 分别表示尿素、微水溶性胶结包膜肥料、树脂包衣肥料。下同。

图 3 砂柱淋洗不同肥料氮素瞬时溶出率

Fig.3 Nitrogen release rate of sand column

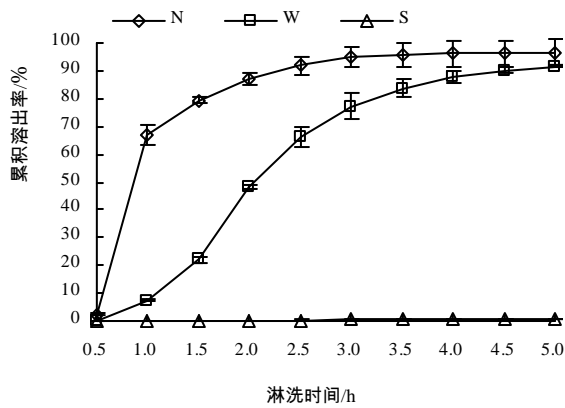


图 4 砂柱淋洗不同肥料氮素累积溶出率
Fig.4 Nitrogen release rate of sand column

2.3 微水溶性胶结包膜肥料的水分临界点

微水溶性胶结包膜肥料在干旱、半干旱地区适应性较强，不降雨时氮素溶出很少或几乎不溶出，降雨时氮素才随水分缓慢溶出，而尿素几乎随时都有氮素溶出而导致氮素损失，因此，微水溶性胶结包膜肥料与尿素肥料之间应该有一个水分区分点，在区分点之下尿素溶解，微水溶性胶结包膜肥料氮素不溶出；在区分点之上微水溶性胶结包膜肥料开始溶解。本研究结果表明，在培养 1 d 之后，在 7.0% 田间持水量以下，尿素与微水溶性包衣肥料颗粒都未溶解，在 7.0% 田间持水量以上，尿素颗粒已溶解，在尼龙袋中已找不到。在 7.0% ~ 8.0% 田间持水量，微水溶性包衣肥料未溶解，重量几乎无变化；8.0% ~ 8.5% 田间持水量，重量变化小于 1%；8.5% ~ 9.0% 田间持水量以上，已开始溶解，因此，微水溶性包衣肥料与尿素养分溶出的水分区分点约在 8.5% 田间持水量，相当于褐土土壤重量含水量的 2.1%。由于微水溶性包衣肥料的研究还处于起步阶段，目前相关的经验和理论都还不成熟，适合农业生产的水分临界点还有待研究。

2.4 模拟自然降雨条件下微水溶性胶结包膜肥料氮素溶出规律

从表 1 可看出，在 8.5% 田间持水量的土壤中培养一段时间后，尿素已溶解并逐渐释放出铵态氮和硝态氮，在降雨前的 7 d 内，尿素处理土壤铵态氮含量为 14.15 ~ 35.48 mg/kg，硝态氮含量为 3.69 ~ 4.24 mg/kg，微水溶性胶结包膜肥料氮素基本没有

释放。在第 7 天降雨之后，土壤田间持水量达 20.8% 时，尿素进一步溶解，微水溶性胶结包膜肥料开始释放出养分。尿素处理铵态氮上升较快，在 14 d 时明显高于微水溶性胶结包膜肥料处理；微水溶性胶结包膜肥料处理在降雨后铵态氮呈缓慢上升趋势，14 d 后明显高于尿素处理。硝态氮变化与铵态氮不同，从硝态氮的变化可看出，微水溶性胶结包膜肥料处理硝态氮含量低于尿素处理，整个培养期呈现出高一低一高的趋势，但硝态氮含量都不高。其原因可能是试验模拟的是干旱区的土壤与气候特点，土壤水分含量低，影响了硝化细菌的活性。通过以上分析可看出，与尿素相比，微水溶性胶结包膜肥料遇到降雨能缓慢释放出一定的铵态氮和硝态氮，硝态氮含量低于尿素处理，减少了硝态氮的淋失。

表 1 模拟自然降雨条件下不同肥料土壤氮素随培养时间的变化

培养时间/d	铵态氮含量		硝态氮含量	
	N	W	N	W
1	14.15	2.51	4.24	1.90
2	22.96	2.34	4.90	2.00
4	30.28	2.56	4.22	2.00
7	35.48	2.71	3.69	2.06
8	62.51	5.71	4.82	3.23
9	112.80	52.81	4.67	2.96
11	289.02	54.11	3.22	3.43
14	267.60	286.68	4.74	2.30
19	379.69	550.21	3.53	2.03
23	436.02	525.53	4.63	2.07
31	244.72	575.59	4.76	3.06
37	388.68	591.30	4.77	3.51

3 结 论

a. 制备的微水溶性胶结包膜材料表面光滑、无缝、致密，虽略有凸起，但整体厚薄较均一，可起到一定的包膜作用；微水溶性胶结包膜肥料的内部物质能够与膜较好地嵌接，包膜明显；微水溶性胶结包膜材料的吸水、透水性能优良，且具有一定的生物降解效果。

b. 砂柱淋洗试验表明，微水溶性胶结包膜肥料氮素瞬时溶出高峰期的出现比尿素高峰期晚 2 个淋

洗时段, 高峰值为26.95%, 比尿素高峰值低38.72%, 表现出明显的缓释趋势。

c. 微水溶性胶结包膜肥料水分临界点选取试验表明, 8.5%的田间持水量为尿素与微水溶性胶结包膜肥料水分临界点。在此水分之下, 尿素溶解, 微水溶性胶结包膜肥料养分不溶出。模拟自然降雨条件下肥料养分释放试验结果表明, 微水溶性胶结包膜肥料能随降雨缓慢释放出一定的铵态氮和硝态氮, 与普通尿素相比, 减少了由于氨挥发和淋溶引起的氮素养分损失, 且中后期养分供应充足。

由于对微水溶性包膜肥料的研究还刚刚起步, 其工艺还不成熟, 肥效还不理想, 对养分释放特点的研究还不充分, 因此, 关于微水溶性包膜肥料养分释放的微水溶性及缓释性效果还有待研究。

参考文献:

- [1] Sadao Shoji . Meister-controlled Release Fertilizers [M] . Sendai : Konno Printing Co. Ltd. , 1999 : 59-104 .
- [2] Eiji Fujisawa , Tomoji Hmenyu . A mechenism of nutrient release from resin-coated fertilizers and its estimation by kinetic methods 7 : Simulation of nutrient release from coated fertilizers as influenced by soil moisture[J] . Jpn J Soil Sci Plant Nutr , 2000 , 71(6) : 607-614 .
- [3] 孙占祥 . 风沙半干旱区旱地农业综合发展研究[M] . 北京 : 中国农业出版社 , 2008 : 40-95 .
- [4] 马耀光 , 张保军 , 罗志成 , 等 . 旱地农业节水技术[M] . 北京 : 化学工业出版社 , 2003 : 21-150 .
- [5] 许秀成 , 李芮萍 , 王好斌 . 包裹型缓释/控制释放肥料专题报告 3 : 包膜(包裹)型控制释放肥料各国研究进展 [J] . 磷肥与复肥 , 2002 , 17(1) : 10-12 .
- [6] 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 , 7(2) : 97-106 .
- [7] 陈强 , 张文清 , 吕伟娇 , 等 . 可生物降解的壳聚糖肥料包膜材料的研究[J] . 高分子材料科学与工程 , 2005 , 21(3) : 290-293 .
- [8] 邹国享 , 邹新良 , 瞿金平 . 淀粉/PVA降解塑料耐水性能的研究[J] . 塑料科技 , 2008 , 36(2) : 54-58 .
- [9] Jarrell W M , Boersma L . Release of urea by granules of sulfur-coated urea[J] . Soil Science Society of America Journal , 1980 , 40 : 418-422 .
- [10] Jarrell W M , Boersma L . Model for the release of urea by granules of sulfur-coated urea applied to soil[J] . Soil Science Society of America Journal , 1979 , 43 : 1044-1050 .
- [11] Savant N K , James A F . Urea release from OSMOCOAT fertilizer in water and simulated wetland rice soil [J] . Communications in Soil Science and Plant Analysis , 1985 , 16 : 1071-1078 .
- [12] Kochba M S , Avnimelech Y . Studies on slow release fertilizers I : Effects of temperature , soil moisture , and water vapor pressure[J] . Soil Science , 1990 , 149 (6) : 339-343 .
- [13] Kochba M . Slow release rate : Individual granules and population behavior[J] . Fertilizer Research , 1994 , 39 : 39-42 .
- [14] 郑圣先 , 肖剑 , 易国英 . 淹水稻田土壤条件下包膜控释肥料养分释放的动力学与数学模拟[J] . 磷肥与复肥 , 2005 , 20(4) : 8-11 .
- [15] 戈进杰 . 生物降解高分子材料及其应用[M] . 北京 : 化学工业出版社 , 2002 : 345-371 .
- [16] 张东平 , 吴岳英 , 夏春娟 . 淀粉-丙烯酸接枝共聚物的生物降解研究[J] . 上海大学学报 : 自然科学版 , 2002 , 8(3) : 261-263 .
- [17] 喻夜兰 , 刘强 , 荣湘民 , 等 . 酒糟型生物有机肥降解过程中水溶物含量的变化[J] . 湖南农业大学学报 : 自然科学版 , 2009 , 35(1) : 28-32 .
- [18] 何丽娜 , 赵仕林 , 苏瑞 , 等 . 可生物降解高吸水材料研究新进展[J] . 广东化工 , 2009 , 36(1) : 38-41 .

责任编辑: 王赛群
英文编辑: 罗文翠