

微水溶性胶结包膜肥料氮素释放速率与预测

肖 强^{1,4}, 隗公臣², 吕 东³, 孙 鹏⁵, 衣文平^{1,4},
倪小会^{1,4}, 徐秋明^{1,4}, 李丽霞^{1,4}, 曹兵^{1,4}

(1.北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097; 2.北京市房山区农业科学研究所, 北京 100015;
3.鞍山市国土资源勘测设计院, 辽宁 鞍山 114002; 4.北京市缓控释肥料工程技术研究中心, 北京 100097;
5.辽宁省国土资源厅征转用地管理处, 辽宁 沈阳 110032)

摘 要:应用恒温培养试验研究了适用于半干旱气候条件下的微水溶性胶结包膜肥料在不同土壤含水量条件下的氮素释放速率,并基于一级化学反应、采用田间试验数据构建了氮素释放预测方程。结果显示:微水溶性胶结包膜肥料氮素累积释放量与土壤含水量呈一定的正相关关系,在 75 d 左右的时候,在 22% 土壤含水量下其氮素释放达到了 85% ~ 90%, 14% 土壤含水量下达到了 60% ~ 82%, 6% 土壤含水量下达到了 35% ~ 42%。同时,田间试验结果也说明了微水溶性胶结包膜肥料氮素瞬时释放速率受降雨及土壤含水量的影响显著;在降雨后或土壤含水量高的情况下,微水溶性胶结包膜肥料的释放速率加快。在此基础上,通过最小二乘法求参等方式构建了以土壤含水量为主要因子的微水溶性胶结包膜肥料氮素释放预测方程,预测值与实测值拟合程度较好,决定系数达到了 0.976。

关键词:微水溶性胶结包膜肥料;半干旱气候;氮素释放速率;预测

中图分类号: S145.5 **文献标志码:** A

Nitrogen release rate and prediction of micro water
soluble cement and coated fertilizer

XIAO Qiang^{1,4}, WEI Gong-chen², LU Dong³, SUN Peng⁵, YI Wen-ping^{1,4},
NI Xiao-hui^{1,4}, XU Qiu-ming^{1,4}, LI Li-xia^{1,4}, CAO Bing^{1,4}

(1. Institute of Plant Nutrition and Resources, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China;
2. Agricultural Science Research Institute, Fangshan District, Beijing 100015, China;
3. Institute of Anshan City Land and Resources Survey and Design, Anshan, Liaoning 114002, China;
4. Slow and Controlled Released Fertilizer Engineering and Technology and Research Center of Beijing, Beijing 100097, China;
5. Department of Land and Resources of Liaoning Province, Administration of Land Levy Turning to Utilization, Shenyang, Liaoning 110032, China)

Abstract: Incubation test was used to investigate nitrogen release rate of micro water soluble felted and coated fertilizer that was applied to semiarid climatic environment under the condition of different soil moisture levels, and a prediction equations was built based on the one-level chemical reaction and the field test. The results showed that the accumulation of nitrogen release was positively correlated with soil water content. At 75 days when soil water contents were 22%, 14% and 6%, the nitrogen releases reached 85% ~ 90%, 60% ~ 82%, and 35% ~ 42%, respectively. In addition, the field experiments implied that nitrogen release rate was significantly influenced by rainfall and soil water content. After a rainfall or under high soil moisture conditions, nitrogen release rate became increased and vice versa. Therefore, a prediction equation was built through the least square method for parameters and soil water content was the main parameter. The predicted values fitted well with the measured values with an $R^2 = 0.976$.

Keywords: micro-water soluble felted and coated fertilizer; arid and semi-arid area; nitrogen release rate; prediction

收稿日期:2015-01-10
基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(31301847,31301846);国家科技支撑计划(2011BAD11B02,2012BAD15B02-1);北京市缓控释肥料工程技术研究中心阶梯计划(Z111105055311092);北京市科技计划项目“控释肥料新产品产业化研发”(Z131100003313004)
作者简介:肖 强(1978—),男,辽宁辽阳人,副研究员,主要从事新型肥料与环境治理研究。E-mail:xqiang1978@163.com。
通信作者:曹 兵(1970—),湖北宜昌人,副研究员,主要从事新型肥料与环境治理研究。E-mail:Caobing@baafs.net.cn。

目前的包膜缓控释肥料其养分释放类型主要属于温度依存型,特点是在土壤含水量达到一定数值(一般是田间持水量的 40%)以上时,养分释放主要受温度影响^[1-3],在达到一定积温时,随温度的变化发生相应的变化。因此,聚合物包膜肥料一般应用在灌水或降雨充足的农业地区效果较好,特别是在夏季高温条件下的作物上^[4-13]。而在我国北方干旱半干旱雨养农业地区(占国土面积的 21.7%,其中耕地面积约有 2 000 万 hm²)的春季,由于温度低、雨水少、风干速度快,土壤含水量常年处于较低水平,这种条件下施用聚合物包膜肥料后,如果水分或温度条件达不到要求就会影响其养分释放^[14-22],此时如果又不能随降雨或灌水释放出一定量的养分,就会影响作物对养分的吸收。因此,针对我国北方干旱半干旱雨养农业地区的气候和土壤条件,成本高、温度依存型的聚合物包膜肥料应用受到一定

程度的限制。

鉴于课题组已开发出一种微水溶性胶结包膜肥料^[23],遇水即缓慢释放出一定量的养分,随水分扩散迁移,且在水分影响下养分溶出具有一定的缓释性,在北方半干旱区的春玉米上的应用取得了一定效果,但是对于其氮素释放预测的研究目前尚缺乏。能够较好地预测微水溶性胶结包膜肥料氮素释放规律,对于其推广应用、作物专用肥的开发、选择和性能的进一步优化具有重要的作用。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试验设计

供试土壤为褐潮土(表 1),采自北京延庆康庄镇。供试肥料:微水溶性胶结包膜肥料(直径约 1.0 cm,含 N = 22%,简称微肥 W,下同)。

表 1 土壤基础性状
Table 1 Basic properties of soil

土壤质地 Soil texture	pH	有机质 Organic matter /(g·kg ⁻¹)	全氮 Total nitrogen /(g·kg ⁻¹)	铵态氮 NH ₄ ⁺ - N /(mg·kg ⁻¹)	硝态氮 NO ₃ ⁻ - N /(mg·kg ⁻¹)	有效磷 Avail - P /(mg·kg ⁻¹)	有效钾 Avail - K /(mg·kg ⁻¹)	田间持水量 Field moisture capacity/%	吸湿系数 Coefficient of soil moisture absorption/%
砂壤土 Sandy loam	7.38	9.8	0.74	2.72	5.97	9.2	58.5	35	6.1

试验肥料为微水溶性胶结包膜肥料;土壤含水量(重量)设置为 6%、14%、22%;温度处理为 10℃、25℃、35℃。培养试验于 2012 年 4—7 月进行。

微水溶性胶结包膜肥料氮素释放规律研究的试验步骤:称取约 300 g 风干土壤并将其土壤含水量分别调成 6%、14% 和 22% (重量比),按照 N 7 000 mg·kg⁻¹风干土称取微水溶性肥料并将其均匀埋入土壤中,然后将土壤装入塑料自封袋中分别放置于 10℃、25℃、35℃光照恒温箱中进行连续培养,每种土壤含水量处理 3 次重复。从培养之日起,在第 2, 5, 9, 14, 20, 27, 36, 46, 60, 74 天进行破坏性取样,每种土壤含水量处理取出 3 袋,每袋倒入 60 目(0.25 mm)的筛子中,挑选出肥料粒子,用刷子与镊子将肥料粒子上的泥土仔细去除干净,然后测定肥料全氮。为保证土壤培养期间,土壤含水量各自保持不变,不定期加水(采用称重法),使土样和肥料的混合物总重量保持不变。肥料全氮含量测定采用浓硫酸消煮-凯氏定氮法。

在 2013 年 5—9 月春玉米种植期间(北京延庆康庄镇),采用微水溶性缓释肥料埋袋法布置试验。称取 5.0 g 微水溶肥料,与 20 g 土混合后装入纱网

中将口缝好,埋入种植春玉米的土壤 10~20 cm 土层中,并在两株玉米之间,在第 2, 4, 7, 15, 27, 42, 56, 73, 93, 112 天取出肥料袋样测定微水溶肥料氮素溶出量,每次取 3 袋。肥料全氮含量测定采用浓硫酸消煮-凯氏定氮法。通过 TDR 时时监测耕层土壤含水量的变化,通过温度自动记录仪(Logtag)时时记录耕层土壤温度。

1.2 数据处理

采用 Microsoft Excel 2003 软件对数据进行处理和绘图,采用 SPSS 11.5 统计分析软件对数据进行差异显著性检验(LSD 法,α = 0.05)。肥料氮素释放量模拟及预测采用 SUGIHARA 模型 $N_t = N_0 \times [1 - \exp(-kt)]$ 计算^[25]。式中 N_t 为 t 时间氮素的溶出率(%); N_0 为氮素最大溶出率(%); k 为氮素溶出速率常数; t 为释放时间(d)。

2 结果与分析

2.1 微水溶性胶结包膜肥料氮素释放规律

从每一种温度下 3 种土壤含水量对微水溶性胶结包膜肥料氮素累积释放量的影响来看(图 1),微水溶性胶结包膜肥料氮素累积释放量与土壤含水量

呈一定的正相关关系,随着土壤含水量的增大,氮素累积释放量增加。在 75 天左右的时候,22% 土壤含水量下其氮素释放达到了 85%~90%,14% 土壤含水量下达到了 60%~82%,6% 土壤含水量下达到了 35%~42%,说明微水溶性肥料氮素释放受水分影响显著。从温度影响来看,3 种土壤含水量下

15℃、25℃和 35℃对微水溶性胶结包膜肥料氮素释放速率的影响差异不显著;说明土壤含水量对氮素释放的影响大于温度。图 1 中负值为拟合曲线表现出的拟合趋势,不具有实际意义,不影响肥料的真正释放规律。

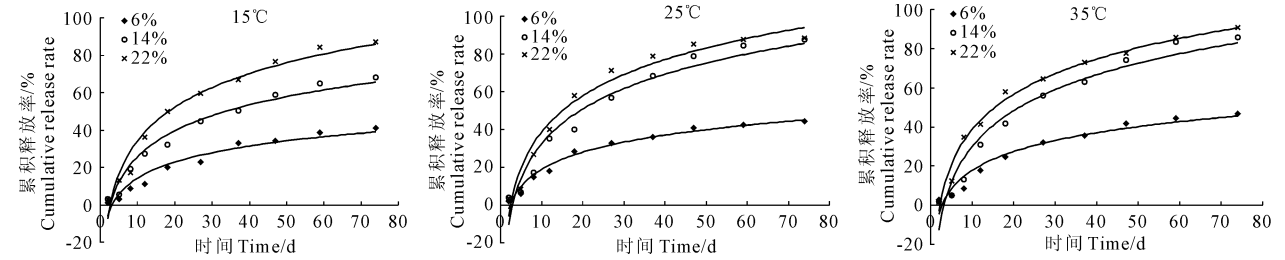


图 1 不同温度与土壤含水量下微水溶性胶结包膜肥料氮素释放规律

Fig.1 Effects of temperature and soil water content on nitrogen release patterns of micro water soluble felted and coated fertilizer

2.2 田间自然条件下温度与水分对肥料氮素释放的影响机制

将微水溶性肥料埋入种植春玉米的田间土壤中,通过分析温度、降雨量和土壤含水量的变化规律,来分析三者对微水溶性胶结包膜肥料氮素释放规律的影响程度,进而为进行氮素释放的模拟提供参考依据。从试验结果可看出(图 2),在整个春玉米生长期,0~20 cm 土层温度的变化呈现低-高-低的趋势,五月初土温在 10℃~20℃,7—8 月土温在 20℃~26℃,到 9—10 月份的时候土温又降到 10℃~20℃,说明本实验设定的室内培养温度梯度符合实际情况,另外,温度曲线比较平滑,没有出现大起大落的情况。

从降雨和土壤含水量变化可看出,整个春玉米生育期共降了 10 次雨,降雨过后土壤含水量都迅速增加然后又逐渐降低,整个实验时期土壤含水量呈现低-高-低的趋势,数值范围从 5%~23%,与培养实验设定的土壤含水量范围吻合。但是在整个生育期,大约有 50% 以上的时间土壤含水量都在 14% 以下,而 14% 的土壤含水量大约相当于田间持水量的 60%,这说明春玉米生长周期中大部分时间土壤是处于较干旱的状态下,对于粘土来说 10% 土壤含水量下的水分作物几乎不能吸收利用的。田间试验的这种情况进一步说明只有随降雨或灌溉能瞬时释放出一定氮素的微水溶性肥料是适合应用于此地区的。

从微水溶性胶结包膜肥料在田间实际的释放情况来看,也是呈现低-高-低的趋势,五月初埋入微水溶性肥料,六月份达到释放高峰期,之后释放量逐

渐下降。对比土温、降雨和土壤含水量的变化规律,微水溶性胶结包膜肥料的释放曲线与土壤含水量变化曲线相接近,土壤含水量增高的时候也是微水溶性肥料瞬时释放大量的时候,土壤含水量降低的时候也是微水溶性肥料瞬时释放量小的时候(对比图 2 中土壤含水量和微水溶性肥料释放图可以看出);而土壤温度高的时候,微水溶性肥料瞬时释放量没有增大,土壤温度降低的时候微水溶性肥料瞬时释放量也没有变小(对比图 2 中温度和微水溶性肥料释放图可以看出)。综合以上分析说明微水溶性肥料氮素瞬时释放速率显著受降雨及土壤含水量的影响,受温度影响较小。

2.3 氮素释放的模拟

从不同温度和土壤含水量下的肥料氮素释放试验可看出,微水溶性胶结包膜肥料氮素的释放与土壤含水量相关性较大。微水溶性胶结包膜肥料氮素释放的模拟,本文试採用 SUGIHARA 模型来描述。SUGIHARA 模型可由下式表达:

$$N_t = N_0 \times [1 - \exp(-kt)] \tag{1}$$

式中, N_t 为 t 时间氮素的溶出率,%; N_0 为氮素最大溶出率,%; k 为氮素溶出速率常数; t 为释放时间, d。通过利用每种温度、土壤含水量下的氮素释放数据,采用最小二乘法算法可求出模型参数。SUGIHARA 模型拟合结果如表 2,由表 2 可看出,3 种水分的拟合曲线的相关系数均达显著水平 ($P < 0.01$)。3 种水分下的氮素溶出速率常数(k)大小差异较大,在 0.0157~0.0326 之间,表明氮素溶出速率常数受土壤含水量影响较大。

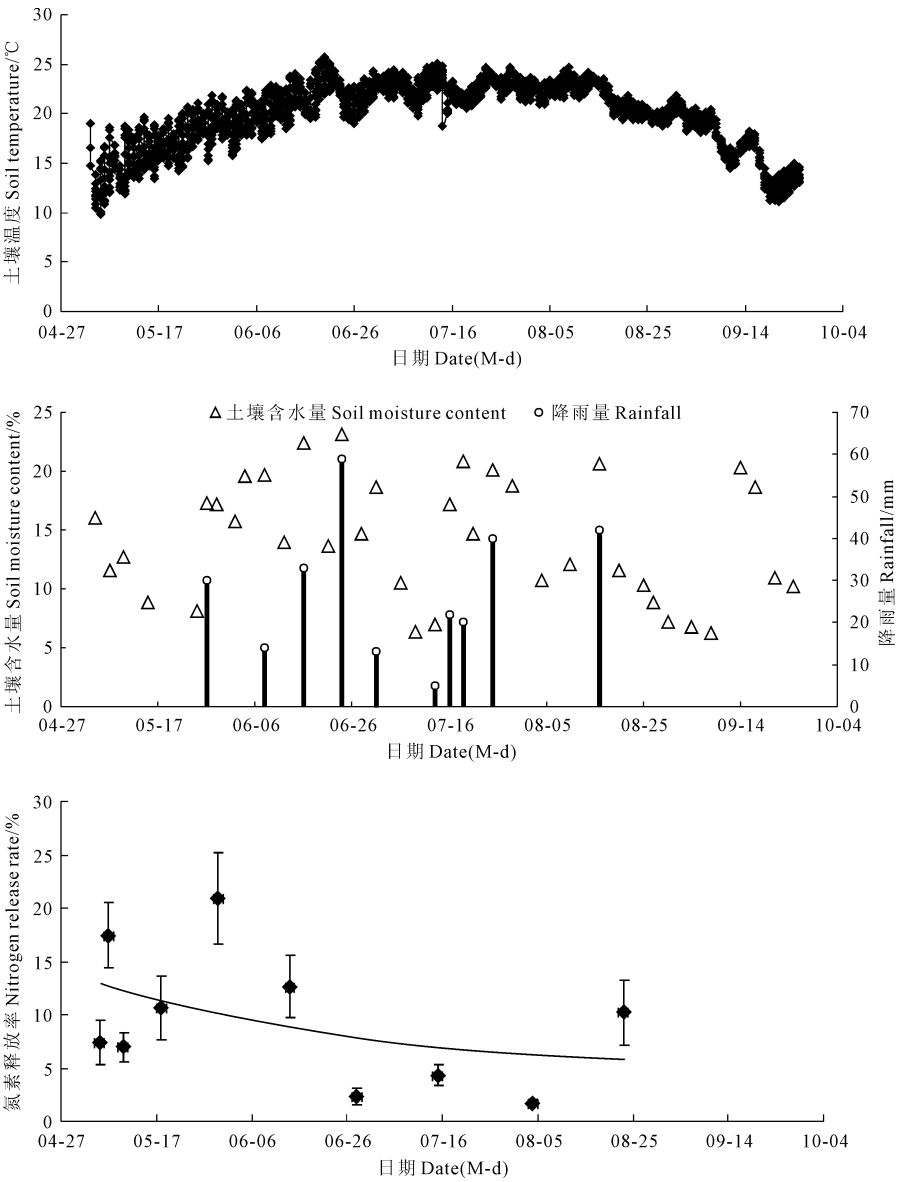


图 2 田间试验土壤温度、含水量、降雨量及微水溶胶结包膜肥氮素释放的变化

Fig.2 Changes of soil temperature, water content, rainfall, and release of water soluble fertilizer nitrogen in the field experiment

表 2 SUGIHARA 模型的氮素溶出速率常数(*k*)及相关系数(*r*)
Table 2 Stripping rate constants and coefficients of determination for SUGIHARA model

培养温度/℃ Culture temperature	土壤含水量/% Soil water content	<i>k</i>	<i>r</i>
15	6	0.0157	0.999 **
25	6	0.0162	0.988 **
35	6	0.0173	0.985 **
15	14	0.0242	0.997 **
25	14	0.0305	0.995 **
35	14	0.0284	0.996 **
15	22	0.0289	0.989 **
25	22	0.0326	0.999 **
35	22	0.0310	0.994 **

注：* * 为极显著水平 ($P < 0.01$)。
Note: * * shows significant difference at $P < 0.01$.

因此,通过明确氮素溶出速率常数与土壤含水量的定量关系,本文构建了其函数方程,见表 3 的序号 1 方程,达到了显著相关性 ($P < 0.05$)。在此基础上,通过 *k* 值将土壤含水量代入修正后的 SUGIHARA 模型中,本文初步构建了微水溶肥料氮素释放的预测方程,见表 3 的序号 2 方程。

至于方程预测的效果如何,本文通过田间试验进行了验证。方法是将微水溶性肥料埋入田间土壤,通过定期取样检测其释放特性(见 1.1.2),同时监测田间土壤含水量,将获取的土壤含水量数值、埋入时间等参数代入方程 2 中预测出了微水溶性胶结包膜肥料的氮素溶出速率,与其实氮素溶出速率比较结果如图 4,从曲线可看出拟合程度较好,决定系数达到了 0.976,显著相关 ($P < 0.01$)。说明预测

方程具有一定的效果。

表 3 氮素溶出速率常数与土壤含水量函数关系
及微肥氮素释放预测方程

Table 3 Function relationship of nitrogen release rate and soil water content and the prediction equations for nitrogen release of micro-water soluble felted and coated fertilizer

序号 Number	方程 Equations	R ²
1	$y = -0.00003x^2 + 0.002x + 0.002$	0.922
2	$N_t = N_0 - 95\exp[-(-0.00003W^2 + 0.002W + 0.002)t]$	

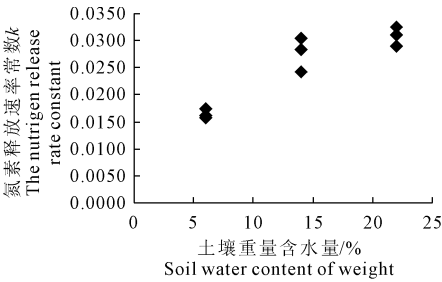


图 3 土壤含水量与氮素释放速率常数(k)的关系
Fig.3 Soil water content and nitrogen release rate

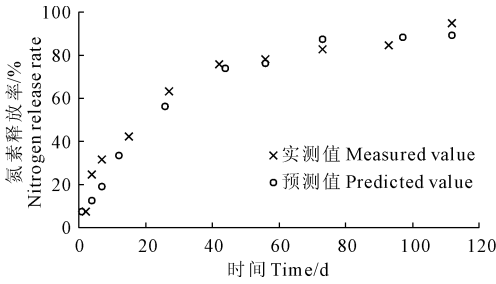


图 4 氮素释放预测值与实测值比较

Fig.4 Comparison between predicted and measured values in nitrogen release

3 讨 论

微水溶性胶结包膜肥料是针对温度依赖型的控释肥料而开发出来的一种主要受降雨或灌溉水影响的缓控释肥料。从制造工艺上来看,首先是制备一种微水溶性的胶结包膜材料,之后通过转鼓或者滚筒工艺对肥料原材料进行胶结成粒,最后对成粒的肥料进行包膜。胶结过程主要是通过分子键或者机械胶结的作用实现的,胶结包膜材料性质的优劣、胶结包膜过程中材料用量的多少、何时加入材料都会影响到胶结包膜肥料的微水溶性。而温度依赖型的包膜控释肥料主要是采用不溶于水的有机聚合物直接包到尿素颗粒上。由于二者所用的材料、制备工艺的显著不同,产生了微水溶性方面的本质区别。

即温度依赖型控释肥料氮素释放速率随温度变化而变化,而微水溶性胶结包膜肥料氮素释放速率主要随土壤水分变化而变化,温度对其影响不如水分因素显著。目前对微水溶性胶结包膜肥料氮素释放速率的研究鲜见报道,郑圣先^[24]、陈强^[25]和藤泽英司^[26]等研究过土壤水分、水蒸汽压对控释肥料颗粒氮素释放速率的影响。陈强等^[25]研究认为土壤水分对壳聚糖包膜尿素养分释放速率是有一定影响的,但是其研究是在室内培养方式下设定土壤水分梯度来研究的,与大田实际降雨条件的情况是不一样的,不能完全反映出在大田实际降雨条件下水分对壳聚糖包膜尿素养分释放速率的影响;其采用的包膜材料壳聚糖属于有机聚合物,养分释放主要还是受温度影响。郑圣先^[24]和藤泽英司^[26]主要是针对不溶于水的有机聚合物来研究水蒸汽压对控释肥料颗粒氮素释放速率的影响,而水蒸汽压又与温度呈正相关,所以,其二人所研究的角度还是温度依赖型的包膜控释肥料氮素释放的机制。另外,前人研究采用的室内培养法,虽说研究较深入,但模型略微复杂,参数获取难度加大,预测缺乏田间实际效果验证,应用性难以确定。而本文建立的水分作为参数的微水溶性胶结包膜肥料的预测模型是经过大田试验获得,属于简单实用型的模型。因此,无论是从材料、工艺、养分释放类型与研究角度等方面,都是本文所研究的微水溶性胶结包膜肥料与前人研究不同的地方。

4 结 论

- 1) 采用室内培养试验探明微水溶性肥料氮素释放时间达到 75 天前时,22%土壤含水量下微水溶性肥料氮素释放累积达到了 85% ~ 90%,14%土壤含水量下累积达到了 60% ~ 82%,6%土壤含水量下累积达到了 35% ~ 42%,说明微水溶性胶结包膜肥料氮素累积释放量与土壤含水量呈正相关关系。
- 2) 在田间春玉米种植期间,随时间延长微水溶性胶结包膜肥料氮素的释放曲线与土壤含水量变化曲线相接近,与温度曲线差异较大。在降雨后或土壤含水量高的情况下,微水溶性胶结包膜肥料的释放速率加快。田间试验表明微水溶性肥料氮素瞬时释放速率受土壤含水量影响显著,而受温度影响较小。
- 3) 在室内和田间试验基础上,构建了以土壤含水量为主要影响因子的微水溶性胶结包膜肥料氮素释放预测方程 $N_t = N_0 - 95\exp[-(-0.00003W^2 +$

0.002W + 0.002)t],在春玉米田间试验条件下得到了较好的验证。

参 考 文 献:

[1] Sadao Shoji. Meister-controlled release fertilizers[M]. Sendai, Japan: Konno Printing company of limited Senda, 1999:59-104.

[2] Eiji Fujisawa, Tomoji Hanyu. A mechanism 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]. Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition, 2000,71(6):607-614.

[3] Kochab M, Gambash 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.

[4] 衣文平,毕长海,屈浩宇,等.树脂包膜尿素与普通尿素不同配比在春玉米上的应用研究[J].核农学报,2013,27(9):1385-1390.

[5] Babar Azeem, Ku Zilati Ku Shaari, et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. Journal of Controlled Release, 2014,181:11-21.

[6] 纪洋,张晓艳,马静,等.控释肥及其与尿素配合施用对水稻生长期 N₂O 排放的影响[J].应用生态学报,2011,22(8):2031-2037.

[7] Kun LI, Xiaofeng SIMA, Shiqi DING, et al. Effects of controlled release fertilizer on loss of nitrogen and phosphorus from farmland[J]. Agricultural Science and Technology, 2012,13(8):1727-1732.

[8] 衣文平,屈浩宇,许俊香,等.不同释放天数包膜控释尿素在春玉米上的应用研究[J].核农学报,2012,26(4):0699-0704.

[9] 许俊香,徐秋明,倪小会,等.包膜尿素对甜瓜产量、氮素吸收和氮肥利用率的影响[J].华北农学报,2009,24(3):215-218.

[10] 颜晓,张民,孙玲丽,等.一种树脂包膜尿素养分速测的方法及其评价[J].磷肥与复肥,2010,25(3):69-70,78.

[11] 颜晓,张民,魏宗强,等.控释尿素养分速测及在田间土壤中氮素释放率研究[J].水土保持学报,2010,24(1):167-171.

[12] 衣文平,朱国梁,武良,等.不同量的包膜控释尿素与普通尿素配施在夏玉米上的应用研究[J].植物营养与肥料学报,2010,16(6):1497-1502.

[13] 范本荣,沈玉文,江丽华,等.聚合物包膜缓/控释肥料的研究

进展[J].山东农业科学,2011,9:76-80.

[14] 刘宁,孙振涛,韩晓日,等.缓/控释肥料的研究进展及存在问题[J].土壤通报,2010,41(4):1005-1009.

[15] 陈润,张文.包膜型缓控释肥料的研究综述[J].化学工程与装备,2010,10:126-128.

[16] 肖强,徐秋明,衣文平,等.不同灌溉量下微水溶性缓释肥料在春玉米的肥效及环境效应研究[J].核农学报,2012,26(6):0930-0935.

[17] Shaviv A, Raban S, Zaidel E. Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: Diffusion release from single granules[J]. Environment of Science and technology, 2003,37(10):2251-2256.

[18] Du C, Zhou J, Shaviv A. Release Characteristics of nutrients from polymer coated compound controlled release fertilizers[J]. Journal of polymet and environment, 2005,14:223-230.

[19] Ryosuke Fujinuma, Nick J. Balster, John M. Norman. An improved model of nitrogen release for surface-applied controlled-release fertilizer[J]. Soil science society of america journal, 2009,73:2043-2050.

[20] Agehara S, Warncke D D. Soil moisture and temperature effects on nitrogen release from organic nitrogen sources[J]. Soil science society of america journal, 2005,69:1844-1855.

[21] Broschat T K. Release rates of soluble and controlled-release boron fertilizers[J]. Hort technology, 2008,18:471-474.

[22] Shaviv A, S Raban, E Zaidel. Modeling controlled nutrient release from a population of polymer coated fertilizers: Statistically based model for diffusion release[J]. Environment of Science and technology, 2003,37(10):2257-2261.

[23] 肖强,刘宝存,曹兵,等.一种微水溶性肥料及其制备方法:中国,ZL201110168964[P].2013-04-17.

[24] 郑圣先,肖剑,易国英.控释肥料养分释放动力学及其机理研究.第2报,水蒸气压对包膜型控释肥料养分释放的影响[J].磷肥与复肥,2002,17(5):22-25.

[25] 陈强,吕伟娇,吴建宏,等.水分对壳聚糖包膜尿素养分释放特性的影响[J].华东理工大学学报(自然科学版),2005,31(6):760-763.

[26] 藤泽英司,小林新,羽生友治.被覆尿素的盐类饱和溶液中的溶出与水蒸气压的关系[J].土肥,1998,69:555-560.