

木质素作为包膜材料包裹尿素的缓释效果研究

肖传绪^{1,2}, 杜晓燕^{1,2}, 莫海涛¹, 张小勇¹

(1. 中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 用盆栽实验的方法研究施用添加有脲酶抑制剂(nBPT)的木质素包裹尿素(nBPTLCU)对土壤的生化效应。与施用普通尿素相比, 加有nBPTLCU的土壤尿素态氮和铵态氮含量较多, 说明nBPTLCU可以减缓尿素的释放; 在土壤深处的硝态氮含量和脲酶活性较低, 说明硝化作用受到抑制; 土壤微生物碳氮含量差异不显著, 说明施用nBPTLCU对土壤微生物没有不良的影响。结果表明, nBPTLCU是一种具有较好缓释性能的肥料。

关键词: 木质素; 包裹尿素; 盆栽实验; 缓/控释肥料

中图分类号: S 143.1+5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2007)06-0167-04

肥料是重要的农业生产资料之一, 占农业生产成本的 50% 左右。肥料的科学使用是实现高产、优质、高效农业的关键。在我国, 化肥的使用存在着如下突出的问题: ①肥料利用率低, 尤其是氮肥, 利用率仅为 30%~35%, 远低于世界发达国家的平均水平^[1]。②肥效短。施入田间的肥料在土壤的理化和生物学性质的共同作用下迅速释放和转化, 导致施肥初期养分供给过剩, 而在作物生长中后期养分供应不足, 造成肥料供应的失衡。③环境污染严重。过量施肥使多余营养元素随水渗流, 使河流湖泊富营养化, 导致海湾赤潮发生^[2]。造成化肥利用率低的主要原因是肥料养分从肥料颗粒中释放太快, 作物不能及时吸收而损失, 其中氮肥损失最为严重, 主要是淋溶损失及土壤的硝化和反硝化作用造成的损失。对颗粒肥料进行包裹, 控制其释放速度是一种有效的方法。包裹氮素肥料是目前的研究热点^[3~5], 利用包裹材料的孔径大小、厚度等来控制氮素养分从肥料颗粒释放出的速度。另外, 用脲酶抑制剂降低土壤微生物的硝化作用, 也是控制氮素损失的一种方法。

常用的包裹材料有矿物材料和高分子有机物, 矿物材料包括硫、天然矿粉、磷矿粉、滑石粉等; 高分子有机物主要是树脂类的高分子化合物, 高分子有机包裹材料由于其不可降解性, 长期使用对土壤的长远影响难以预测。工业木质素直接排放到自然界中, 既造成了资源的浪费有污染了环境。本研究采用工业木质素作为包裹材料, 目的是为了开发木质素更多的用途, 达到利用资源和减轻环境压力的目的。木质素在肥料方面的应用, 国内外有较多的研

究^[6~13], nBPT(正丁基硫代磷酸三胺)是一种效果很好的脲酶抑制剂, 关于nBPT的研究很多^[14~18], 但是将nBPT和工业木质素结合起来的研究鲜见报道。本实验旨在探讨nBPT和木质素包裹尿素对土壤生化效应的影响, 为农业应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

土壤: 取自北京市昌平区回龙观的田间耕层土壤, 经测定, 土壤有机质 30.21 g/kg, 全氮 1.14 g/kg, 全磷 0.57 g/kg, 全钾 19.24 g/kg, 碱解氮 55.21 mg/kg, 速效磷 24.37 mg/kg, 速效钾 71.29 mg/kg, pH 6.5。

木质素: 从碱法制浆黑液中提取的工业木质素, 木质素含量 48.99%, 碳 54.56%, 氢 5.95%, 氮 0.72%, 灰分 6.63%。

肥料: ①大颗粒尿素(U)氮含量 46.4%—中国石化宁夏石化公司。②木质素包裹尿素(LCU)。实验室自制, 采用团粒法对大颗粒尿素包裹, 用石蜡油等作封闭剂。包裹层厚度为 0.3 mm 左右, 氮含量 35.7%, 经柱洗脱法测定, 有较好的缓释作用。③加有nBPT的木质素包裹尿素(nBPTLCU)。在木质素包裹材料中加入一定量的nBPT, 氮含量为 33.6%。④过磷酸钙(P_2O_5 质量分数 14%)—工业级, 山东明友。⑤氯化钾(K 质量分数 52.3%)—分析纯, 北京化学试剂公司。

供试作物: 棉花, 品种为新陆早—9 号。

1.2 试验方法

试验设 5 个处理, 每个处理做 3 次重复。分别

收稿日期: 2007-06-23

作者简介: 肖传绪 (1981—) 男, 山东潍坊市寒亭区人, 硕士研究生。

通讯作者: 张小勇, 研究员, 从事农业生化工程与环境工程研究。E-mail: xzyzhang@home.ipe.ac.cn。

为:①CK,不施氮肥;②T 1,施用大颗粒尿素(U);③T 2,施用工业木质素跟大颗粒尿素的混合物(LU);④T 3,施用工业木质素包裹大颗粒尿素缓释肥料(LCU);⑤T 4,加入了nBPT 的工业木质素包裹尿素(nBPTLCU)。各处理施肥量见表 1。

盆栽实验,用土量 10 kg /盆,盆底开孔与外界联通,盆内装土至 25cm 高,埋入地下,与大田的生态环境基本一致,依靠自然降雨补充水分。将肥料与土壤混合均匀装盆,每盆棉花留苗 9 株,播种 32 天后取土分析,分析指标为土壤尿素态氮、硝态氮、铵态氮、脲酶、微生物量碳、微生物量氮。

表 1 试验设计			
Table 1 Scheme of experiment (g)			
处理 Treat ment	氮肥 Nitrous fertilizer	过磷酸钙 Superphosphate	氯化钾 Potassiu m chloride
CK	0	7.14	2.38
T 1	2.16	7.14	2.38
T 2	2.80	7.14	2.38
T 3	2.80	7.14	2.38
T 4	2.98	7.14	2.38

1.3 分析方法

土壤尿素态氮采用对二甲氨基苯甲醛的方法测定^[19];硝态氮采用紫外分光光度法测定^[20];铵态氮采用靛酚兰分光光度法测定^[21];脲酶采用土壤氨生成量的差值方法测定^[22];微生物量碳和氮采用熏蒸浸提法测定^[23],微生物量碳、氮的换算系数分别取

0.45^[24]和 0.54^[23]。

2 结果与讨论

2.1 试验肥料对土壤中尿素态氮的影响

肥料施入土壤一段时间后测定土壤中尿素态氮的含量高低可以判断控/缓释肥料的缓释性能以及养分供应时间的长短。施入土壤的肥料从肥料颗粒中溶解出来,并且进行水解和转化。尿素态氮是指施入土壤中已经溶解但是还没有水解转化的那一部分。由表 2 可知,在棉花幼苗期间,不同的肥料处理中尿素态氮含量的差异很大,T 4 尿素态氮含量最多,为 19.23 mg /kg 土,其次是 T 3,为 7.54 mg /kg 土,与其他处理的差异显著;T 2 尿素态氮的含量最低,为 1.77 mg /kg 土,在 T 1 中没有检测到尿素态氮。CK 也没有检测到尿素态氮,说明在土壤中不存在尿素或者尿素的含量甚微,检测不到;T 1 的结果表明在棉花苗期施入土壤中的尿素在土壤脲酶等自然条件的作用下已经全部水解转化,有文献^[29]证明尿素在土壤中的转化时间为 3~7 天;处理 2 的结果表明,可能由于木质素的持水作用,减缓了尿素的溶解,最后溶解的部分尿素还没有来得及转化;T 3 的结果表明,尿素被工业木质素完整的包裹起来,不容易溶解出来,从而限制了尿素的水解和转化;T 4 的结果表明,在脲酶抑制剂和工业木质素包裹的共同作用下,不仅延缓了尿素从肥料颗粒中的溶解速度,而且还减缓了尿素在土壤中的水解转化速度,相对于其他的处理,T 4 肥料具有最好的缓释性能。

表 2 不同肥料处理土壤氮素养分差异显著性比较
Table 2 Significant differences about nitrogen of soil in treat ments

土壤氮素指标 Soil nitrogen index	CK	处理 1 T 1	处理 2 T 2	处理 3 T 3	处理 4 T 4
尿素(mg /kg 土) Urea	0A	0A	1.77±0.067B	7.54±0.303C	19.23±0.692D
铵态氮(mg /kg 土) Ammoniu m nitrogen	8.23±0.076A	32.96±1.481B	31.83±1.533B	32.30±2.589B	41.29±1.895C

注:表中的数值为平均值,“±”后数字是标准差,字母不同表示差异显著, $P<0.05$,下同。
Note : The numbers in the table were mean value , and the standard deviations were showed after the ±. Significant differences of treat ments were showed by capital letters , and the significant differences were showed by different letters in table , significant at $P<0.05$ level , same as follows .

2.2 不同肥料对土壤的硝态氮含量的影响

在无淋失的情况下,土壤硝态氮含量可以表征土壤硝化作用的强弱。硝化作用所产生的 N 素,由于不能被土壤胶体所吸附,除供植物吸收外,其余部分或随水流(径流和渗漏)离开土体,或经反硝化作用而还原为 N₂和 N₂O,逸入大气之中,加重温室效应和氮素的损失。影响土壤硝化作用的因素很多,

如pH 值、水分、温度等,在本实验开始时,这些因素大致相同。盆中土壤不同深度的硝态氮含量由图 1 可以看出,在 0~5cm、10~15cm、20~25cm 不同深度硝态氮含量由少到多的顺序分别是CK<T 1<T 4<T 2<T 3,CK<T 1<T 3<T 2<T 4 和CK<T 4<T 3<T 1<T 2。硝态氮可以被作物直接利用,0~5cm 和 10~15cm 处的硝态氮在棉花的需肥旺季

被吸收利用,而在 20~25 cm 处硝态氮的浓度过高则容易随水渗流到环境中,进而加重温室效应和氮素损失等。由图 1 可知在 20~25 cm 深度,T 4 产生的硝态氮为 78.34 mg/kg,, 低于 T 2 的 92.32 mg/kg,并略低于 T 3 的 82.26 mg/kg。土壤深处的硝态氮含量较低,是硝化作用较弱的表现^[27],由此说明,nBPTLCU 对硝化作用有一定的抑制作用。

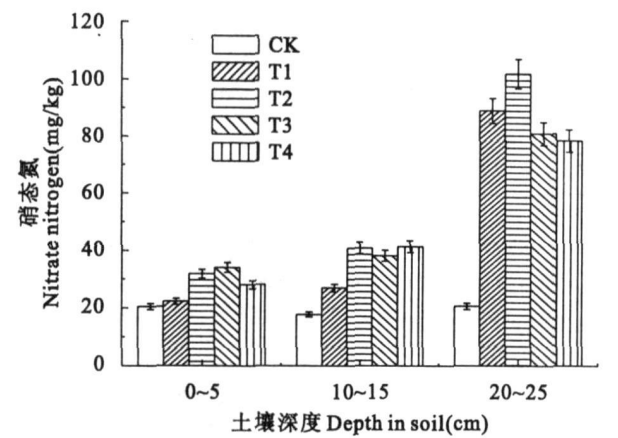


图 1 不同土壤深度的硝态氮含量

Fig. 1 Nitrate nitrogen in different depth

2.3 不同肥料对土壤铵态氮的影响

铵态氮可以被棉花直接吸收利用,并且铵态氮的吸收不受温度的影响。土壤中存在一定含量的铵态氮,有利于作物吸收养分和土壤氮素的保持,在中性或者弱碱性的条件下可以有效减少氮素的损失,提高肥料的利用率。实验结果表明(表 2),在棉花幼苗期,T 4 中铵态氮的含量最高,为 41.29 mg/kg 土,与其他处理差异显著,而 T 1、T 2、T 3 差别不大,其数值分别为 32.96、31.83、32.30 mg/kg 土。肥料颗粒释放的氮素有如下几个去处:① 被作物吸收利用;② 以氨气和氮的氧化物的形式进入大气;③ 随水渗流;④ 矿化。本研究的结果表明:T 1、T 2、T 3 中的氮素从肥料颗粒中释放出来,除了被作物直接吸收利用以外,随水渗流或进入大气;T 4 的尿素态氮和铵态氮都最多,说明包裹层不仅对尿素有一定的缓释作用而且nBPT 阻碍了硝化作用和反硝化作用的正常进行。

在棉花苗期,对土壤铵态氮的含量分析表明,LCU 和nBPTLCU 都有一定的缓释作用,均可以从一定程度上控制尿素水解和铵态氮的转化,另一方面,由于棉花还没有进入生长旺盛期,需要的氮肥量也少,也是在后四个处理中铵态氮含量都比较高的一个原因。

2.4 不同肥料处理对土壤生物指标的影响

2.4.1 对脲酶活性的影响 土壤中尿素水解的速

度以及脲酶抑制剂对脲酶的作用效果可以用脲酶活性的强弱来表征。表 3 表明:棉花苗期 T 1 脲酶的活性最强,为 55.64 mgNH₃-N/(kg 土·24h),与其他处理差异显著,说明单纯施用尿素有激活脲酶的作用。尿素在土壤中迅速转化分解,可以为土壤微生物提供大量可以直接利用的氮源,需氮微生物数量增多,活性增强,反过来又促进了土壤脲酶的产生;其他的三个处理脲酶的活性均比 T 1 的脲酶活性小,T 4 的尿酶活性最低 38.11 mgNH₃-N/(kg 土·24h)。说明nBPTLCU 对尿酶有一定的抑制作用。

2.4.2 对土壤微生物量碳的影响 在棉花苗期,由表 3 表明:T 1 和 T 2 的微生物量碳最高,分别为 233.50 和 225.18 mg/kg 土,与其他处理差异显著,原因可能是T 1 和 T 2 处理 N、P、K 等营养元素供应充足,有利于微生物的生长繁殖,微生物数量增多。T 3 和 T 4 土壤微生物量碳基本一致,原因可能为:① 土壤原有一部分可以直接被微生物吸收利用的氮能够维持微生物的生长需要,随着时间的延长,包裹层对尿素的控释性减弱,释放出的氮素提供给微生物生长繁殖;② nBPT 只抑制分泌脲酶的微生物种群而对于其他微生物种群没有影响或者影响甚微。

2.4.3 对土壤微生物量氮的影响 微生物作为土壤氮库的构成部分,微生物衰亡后,微生物中的氮素释放出来供作物吸收利用。然而考察肥料对土壤微生物量氮的影响比较困难,原因为:① 土壤当中存在固氮微生物,可以固定大气中的氮,而这部分微生物不一定受脲酶抑制剂的影响;② 土壤中的有机质含有少量的氮且其存在状态可变,一部分可以被微生物利用;③ 施用氮肥,虽然部分氮源会固定到微生物体内增加土壤当中的微生物量氮,但是土壤中微生物可利用氮素过高,碳源相对不足,不一定会增加微生物的数量;④ 固有的矿化作用使微生物量氮下降。表 3 表明:施氮肥的三个处理比未施氮肥的对照有显著差异,表明不施肥会造成土壤中微生物数量或种群的衰退,降低微生物氮库的存量,而三个处理之间的微生物量氮相差不大,说明 nBPTLCU 对微生物氮库储备没有不良影响。

3 结 论

将颗粒尿素用木质素包裹并且用nBPT 进行处理,可以减缓尿素的释放,进而提高肥料的利用率。这种肥料从化学成分上来说是有有机无机复合肥,从功能上来说是缓释肥料。nBPTLCU 可以成为一种

有应用潜力的缓/控释肥料新品种,开辟了木质素利用的新途径,既可以有效减轻由于木质素的随意排放带来的环境污染,又能为降低农业生产成本,对于促进资源综合利用、环境保护和发展可持续性农业具有重要意义。

表 3 不同处理的土壤生物指标差异显著性比较
Table 3 Significant differences about soil biological activities in treatments

土壤生物指标 Soil biological index	CK	处理 1 T 1	处理 2 T 2	处理 3 T 3	处理 4 T 4
脲酶活性 mgNH ₃ -N/(kg 土·24h) Urease activities	40.32±1.77A	55.64±1.38B	44.43±1.65A	40.39±1.88A	38.11±1.41A
微生物量碳 mg/kg 土 Microbial biomass carbon	131.87±1.25A	233.50±3.75B	225.18±8.27B	216.09±3.44C	213.40±2.94C
微生物量氮 mg/kg 土 Microbial biomass nitrogen	21.47±1.08A	34.23±3.04B	32.87±2.52B	33.11±1.33B	33.77±3.76B

参 考 文 献:

[1] 张 民,杨越超,宋付朋,等.包膜控释肥料研究与产业化开发[J].化肥工业,2005,32(2):7—13.

[2] 赵世民,唐 辉,王亚明,等.包膜型缓释/控释肥料的研究现状和发展前景[J].化工科技,2003,11(5):50—54.

[3] 郭亚利,武忠亮,袁 玲.我国控释肥料的研究进展[J].磷肥与复肥,2005,20(4):12—14.

[4] 赵世民,唐 辉,王亚明,等.包膜型缓释/控释肥料的研究现状和发展前景[J].化工科技,2003,11(5):50—54.

[5] 王小利,周建斌,段建军,等.包膜控释肥料氮素释放动力学研究[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2003,31(5):35—38.

[6] Ramirez F, Gonzalez V, Crespo M, et al. Ammoxidized Kraft lignin as a slow release fertilizer tested on sorghum vulgare[J]. Bioresource Technology, 1997,(61):43—46.

[7] Bruce D, Riggle, Donald Penner. Kraft lignin adsorption of metribuzin as a controlled release function evaluation[J]. J. Agric. Food Chem., 1992, 40:1710—1712.

[8] Felipe Ramirez-Cano, Antonio Ramos-Quirarte, Oskar Faix, etc. Slow release effect of Nfunctional Kraft lignin tested with sorghum over two growth periods[J]. Bioresource Technology, 2001, 76:71—73.

[9] Garcia M C, Diez J A, Vallejo A, et al. Use of Kraft pine lignin in controlled release fertilizer formulations[J]. Ind. eng. Chem. Res., 1996, 35:245—249.

[10] 李小建,王德汉,张玉帅,等.多介质环境下木质素对化肥中 N 素的迁移转化积累的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(2):458—463.

[11] 穆环珍,刘 晨,郑 涛,等.木质素的化学改性方法及其应用[J].农业环境科学学报,2006,25(1):14—18.

[12] 张小勇,张建安,韩润林,等.草浆木质素化学加氮[J].化工冶金,1999,20(2):215—219.

[13] 张小勇,张建安,韩润林,等.天然木质素原料的氨化[J].化工冶金,2000,21(2):204—207.

[14] 王天元,宋雅君,滕鹏起.土壤脲酶及脲酶抑制剂[J].化学工程师,2004,107(8):22—24.

[15] Mali S S, Grant C A, Johnston A M, et al. Nitrogen fertilization management for no till cereal production in the Canadian Great Plains :a review[J]. Soil & Tillage research, 2001, 60:101—122.

[16] L L Hendrickson, E A Douglass. Metabolism of the urease inhibitor n (n butyl) thiophosphoric triamide (nbpt) in soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1993, 25(11):1613—1618.

[17] Luo qui xiang, Freney J R, Keert hisinghe D G, et al. Inhibition of urease activity in flooded soils by phenylphosphorodiamidate and n (n butyl) thiophosphoric triamide[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1994, 26(8):1059—1065.

[18] Keert hisinghe D G, Freney J R. Inhibition of urease activity in flooded soils : Effect of thiophosphoric triamides and phosphoric triamides[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1994, 26(11):1527—1533.

[19] 应贤强.对二甲氨基苯甲醛比色法测定尿素水解系统中的微量尿素[J].化肥工业,1999,26(4):50—52,55.

[20] 陈明昌,张 强,杨晋玲.土壤硝态氮含量测定方法的选择和验证[J].山西农业科学,1995,23(1):31—36.

[21] 蒋岳文,陈淑梅,马 英.靛酚蓝光度法测定海水中的氨氮最佳条件的选择[J].海洋环境科学,1997,16(4):43—47.

[22] 关松荫.土壤酶及其研究[M].北京:中国农业大学出版社,2002.188—199.

[23] 陈国潮.土壤微生物量测定方法现状及其在红壤上的应用[J].土壤通报,1999,30(6):284—287.

[24] 何振立.土壤微生物量的测定方法,现状和展望[J].土壤学进展,1994,22(4):36—44.

[25] 俞 慎,李振高.熏蒸提取法测定土壤微生物量研究进展[J].土壤学进展,1994,22(6):42—50.

[26] 李东坡,梁成化,武志杰,等.玉米苗期施用缓/控释氮素肥料养分释放特点与土壤生物活性研究[J].沈阳农业大学学报,2006,37(1):48—52.

[27] Alva A K, paramasivam S, Fares A, et al. Nitrogen best management practice for citrus trees. II. Nitrogen fate, transport, and components of N budget [J]. Scientia Horticulturae, 2006, 109:223—233.

(英文摘要下转第 176 页)

Effects of different fertilizers on the spatial temporal variations of soil nitrate

XI ONG Shu ping¹, JI Xingjie¹, ZHAO Qiao mei², MA Xin ming^{1*}

(¹. College of Agronomy, He'nan Agricultural University, Zhengzhou, He'nan 450002, China;

². Agriculture Administration of Xuchang City, Xuchang, He'nan 461000, China)

Abstract : The effects of different fertilizers on the Temporal spatial variations of soil nitrate are studied by virtue of soil column methods . The results show that the max value of nitrate content occurs approximately during grain filling stage , the min value of nitrate content occurs approximately during flowering stage in different depth of soil under different fertilizers . Nitrate contents in different depth of soil are the highest during jointing stage and take second place during over winter stage without exception . Nitrate contents are highest in the soil layer of 0~20cm in different depth of soil , the contents of nitrate decrease with the increasing depth of soil layer . Nitrate contents of the mixed fertilizer treatment in the soil layer of 0~20cm during all the growth stages without exception are the highest except the active grain filling stage and mature stage , while nitrate contents in the soil layer of 40~120cm in different treatments don't have obvious laws . Nitrate accumulates mostly in the soil layer of 0~40cm and less in deep soil layers . Nitrate contents in the soil layer of 0~20cm and 20~40cm each take possession of the total nitrate contents in the total soil of 1.2 m with 5.6% and 24.9% under carbamide treatment , with 23.8% and 24.8% under organic fertilizer treatment , with 8.2% and 20.2% under mixed fertilizer treatment . Nitrate contents in the total soil of 1.2m decrease during active growth stage and increase during latter growth stage . Basically , there is no possibility of groundwater pollution existed because of nitrate leaching under three fertilizer treatments because the highest and the lowest value is 3.441 mg/kg and 0.944 mg/kg respectively in the depth of 1.2 m . Synthetically , the mixed fertilizer treatment is the best choice between the three different fertilizers taking into account the benefits of yield , quality and ecological environment .

Key words : different fertilizer ; NO_3^- -N ; spatial temporal variation

(上接第 170 页)

Study on slow release effects of urea coated with lignin used as coating material

XI AO Chuan xu^{1,2}, DU Xiao yan^{1,2}, MO Hai tao¹, ZHANG Xiao yong¹

(¹. Nidbe, I Peca S, Beijing, 100080, China ; ². Gucas, Beijing, 100039, China)

Abstract : The biochemical effects of soil after using coated urea with lignin (nBPTLCU) were studied through pot experiment . Results showed that the contents of $\text{CO}(\text{NH})_2$ -N and NH_4^+ -N in the soil were more than that of normal urea , which indicated nBPTLCU could slow down the release rate of urea , and that the content of NO_3^- -N in the deep soil and urease activity were lower than that of normal urea , which indicated the nitrification was inhibited , and that the microbial biomass carbon and nitrogen were not significantly influenced by nBPTLCU , which indicated that nBPTLCU had no negative influence on soil biomass . All the results mentioned above proved that nBPTLCU will be of slow-release characteristic .

Key words : lignin ; coated urea ; pot experiment ; slow /controlled release fertilizer