

包膜控释尿素氮素释放特性的研究^①

刘俊松^{1,2}

1. 日本智索株式会社水保环境技术研究所, 熊本水保 867-8501;

2. 湖北大学 资源环境学院, 武汉 430062

摘要: 试验分析了 15 °C, 25 °C 和 35 °C 水培条件下 6 种包膜控释尿素的氮素释放特性, 结果表明, 6 种包膜控释尿素均属温度调节型控释肥料, LPcodoH10, SRcodo180, JTcodo, MScodo120, Agroum 和 Huda80 的初期溶出(3%)天数分别为 63, 50, 17, 5, 0.4 和 0.4 d, 后期溶出(80%)天数分别为 148, 267, 160, 110, 35 和 78 d. 6 种包膜控释尿素的温度依存性(Q_{10})在 1.4~2.8 之间, 其中, MScodo120 大于 2, 而 SRcodo180, JTcodo 和 Huda80 均小于 2.

关键词: 包膜控释尿素; 氮素释放; 温度依存性(Q_{10})

中图分类号: S145.5

文献标志码: A

环境保护型农业发展中的肥料及其施肥技术科学管理所面临的课题, 应该包括如下两个方面: 一是让植物高效率地吸收利用施用到土壤中的肥料养分; 二是尽最大可能地抑制不被植物所吸收的肥料养分向土壤圈外无效流失. 为此, 需要探求一种可以满足作物在所需要的时间提供作物所需要的养分量的科学的施肥方法, 而这种施肥方法应包括可以满足上述条件的肥料, 以及使这种肥料的特性得到充分发挥的施肥技术. 此外, 了解对象作物在一定条件下主要营养物质的动态变化是实现上述目的的基础. 关于后者, 作者曾以我国主要园艺作物柑橘中的温州蜜柑为例做过相关报道^[1-3].

控释肥料的问世证明可以满足上述要求. 为了提高控释肥料的施肥效果, 人们开发了电脑模拟技术, 目的是针对作物选择最合适的控释肥料品种和确定最佳施肥量. 例如, 2001 年藤泽英司报道在甜瓜和包菜实施一次性+20%减施控释尿素和控释复合肥, 获得了与对照区相同的高品质高产蔬菜^[4]. 2009 年作者报道了对晚熟柑橘品种实施一次性+30%减施控释尿素处理后, 柑橘产量和品质均优于对照区^[5]. 上述控释肥料试验中的施肥设计和施肥模拟技术, 需要对各种类型的供试控释肥料的特性, 尤其是在不同温度条件下控释肥料养分的释放特性进行分析和比较, 在此基础上建立土壤—作物—肥料数据库, 为科学施肥提供技术支撑.

本试验设定 15 °C, 25 °C 和 35 °C 温度处理, 对 6 种不同膜材料、加工工艺和释放期的包膜控释尿素的初期溶出率、氮素释放期、释放特性及温度依存性进行了分析和初步评价, 目的是为控释肥料在农业上的高效利用和施肥设计提供参考.

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验中的 6 种包膜控释尿素的基本性状如表 1 所示, 它们的尿素含氮量均为 42.0%, 但是制造工艺和氮素释放期不同.

① 收稿日期: 2010-04-21

作者简介: 刘俊松(1963-), 男, 湖北黄梅人, 博士, 教授, 主要从事果树生理生态和控释肥料研究.

表 1 包膜控释尿素的基本性状

编号	包膜控释肥料	释放期/d	总氮量/%	来源
1	SRcodo180	180	42.0	日本住友化工
2	Agrium		42.0	美国 Agrium 公司
3	MScodo120	120	42.0	日本三菱化工
4	JTcodo		42.0	日本烟草产业
5	LPcodoH10		42.0	日本智素旭化工
6	Huda80	80	42.0	湖北大学控释肥中心

1.2 包膜控释尿素氮素释放特性

依据作者已报道的方法^[6], 6 种供试肥料各称取 3 份 10.0 g 的样品, 分别放入长×宽为 70 mm×50 mm 的尼龙袋置于 250 mL 广口瓶内, 添加 200 mL 无离子水, 盖紧瓶盖, 在 25 °C 恒温培养箱中培养待用. 试验在第 3 d 第一次取样, 以后每隔 7 d 取样一次, 每次取样重复 3 次. 取样时将瓶中溶液全部倒出(不能损坏瓶中控释肥颗粒), 然后, 向瓶内添加 200 mL 新鲜无离子水继续培养, 直到肥料中氮素累计释放 80% 为止. 氮素溶出率以累积率计算.

参照上述方法, 对 6 种供试肥料作 15 °C 和 35 °C 水培处理, 使用同样的方法分别测定其养分溶出率. 15 °C, 25 °C 和 35 °C 水培法中的氮素释放率测定均采用对二甲氨基苯甲醛一分光光度法. 方法是取尿素溶液在室温下静止 5 min 后, 用移液管取 5 mL 上清液转入 15 mL 试管中, 再添加 10 mL PDAB 反应液, 震动 3 s 使反应充分, 室温静止 30 min 后用分光光度计测定吸光度. 根据尿素含量—吸光度的标准曲线换算尿素溶出率.

1.3 温度依存性和 D_1 和 D_t

温度依存性(Q_{10})定义为 15 °C, 25 °C 和 35 °C 水培处理下养分溶出率达 80% 时所需日数之比值, 计算公式如下:

$$(Q_{10 \ 25\text{°C}/15\text{°C}}) = T_{25\text{°C}}/T_{15\text{°C}}$$

$$(Q_{10 \ 35\text{°C}/15\text{°C}}) = T_{35\text{°C}}/T_{25\text{°C}}$$

D_1 为初期溶出时间, 为水培处理下养分溶出率达 3% 所需日数, D_t 为后期溶出时间, 为水培处理下养分溶出率达 80% 所需日数.

1.4 其它测定指标

$$\text{微分溶出率}(\eta_{\Delta t}) = \eta_m / (t_n) \times 100\%$$

其中, t_n 为第 n 天, η_m 为第 n 天累积溶出率.

$$\text{养分溶出率}(\eta_m)(\%) = (\eta_{m-1} + \eta_n)$$

以累计溶出率计算.

2 结果与分析

2.1 包膜控释尿素养分释放特性

表 2 表明了 6 种包膜控释尿素在 25 °C 水中氮素的初期溶出(3%)时间, 后期溶出(80%)时间, 微分溶出率和拟合方程式特性. 初期溶出时间由大到小的排列顺序是 LPcodoH10 为 63 d, SRcodo180 为 50 d, JTcodo 为 17 d, MScodo120 为 5 d, Agrium 和 Huda80 各为 0.4 d. 从初期时间看, Agrium, Huda80 溶出最快, MScodo120, JTcodo 次之, LPcodoH10, SRcodo180 溶出慢.

表 2 包膜尿素水中 25 °C 达 3% 和 80% 溶出率所需日数

包膜肥料	初期时间 (D_1)	初期微分溶出率 ($\eta_{\Delta t}$)	后期时间 (D_t)	后期微分溶出率 $\eta_{\Delta t}$	拟合的方程	R^2
SRcodo180	50	0.06	267	0.30	$y=0.351 \ 3x-8.845 \ 4$	0.974 \ 1
Agrium	0.4	7.5	35	2.35	$y=1.477x+23.865$	0.870 \ 9
MScodo120	5	0.6	110	0.68	$y=0.754 \ 3x-9.184$	0.962 \ 3
JTcodo	17	0.18	160	0.51	$y=0.427 \ 1x+8.793 \ 6$	0.900 \ 9
LPcodoH10	63	0.05	148	0.54	$y=4.533 \ 6x-26.943$	0.854 \ 5
Huda80	0.4	7.5	78	1.03	$y=6.224 \ 6x-11.377$	0.973 \ 5

初期微分溶出率 LPcodoH10 和 SRcodo180 最低, 为 0.05~0.06, Agrium 和 Huda80 为 7.5, MScodo120 为 0.6, JTcodo 为 0.18. 后期溶出时间由大到小的排列顺序是 SRcodo180 为 267 d, JTcodo 为 160 d, LPcodoH10 为 148 d, MScodo120 为 110 d, Huda80 为 78 d, Agrium 为 35 d. 表明 SRcodo180 释放期最长, 后期微分溶出率最低, 相反, Agrium 释放期最短, 后期微分溶出率最高.

2.2 包膜控释尿素不同温度下的氮素释放

6 种包膜控释尿素在 15 °C, 25 °C 和 35 °C 水培处理养分释放曲线, 分别如图 1—6 所示.

SRcoto180: 35 °C 的方程式为 $y = 0.4012x + 4.83$, $R^2 = 0.884$, 15 °C 的方程式为 $y = 0.1825x - 6.3691$, $R^2 = 0.9688$. 15 °C 曲线方程式和相关系数同 25 °C 接近(图 1). 35 °C 加速了养分中期释放, 而低温区溶出曲线趋向直线型.

Agium: 35 °C 的方程式为 $y = 1.8759x + 25.502$, $R^2 = 0.8206$, 15 °C 的方程式为 $y = 1.0534x + 19.931$, $R^2 = 0.8273$. 35 °C 曲线方程式和相关系数同 15 °C 接近(图 2). 25 °C 和 15 °C 的第 7 d 养分溶出均出现拐点, 35 °C 加速养分溶出效果不明显, 呈现初期溶出快后期慢的特点.

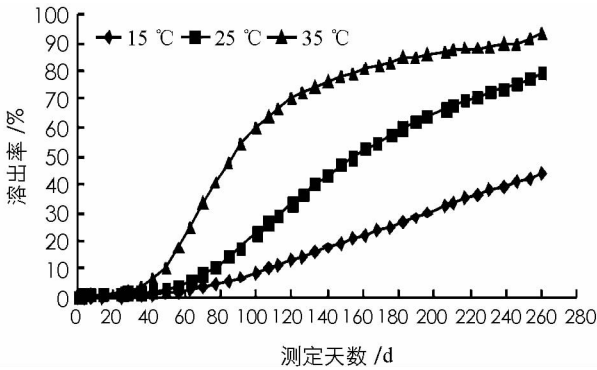


图 1 SRcodo180 水培下养分溶出率

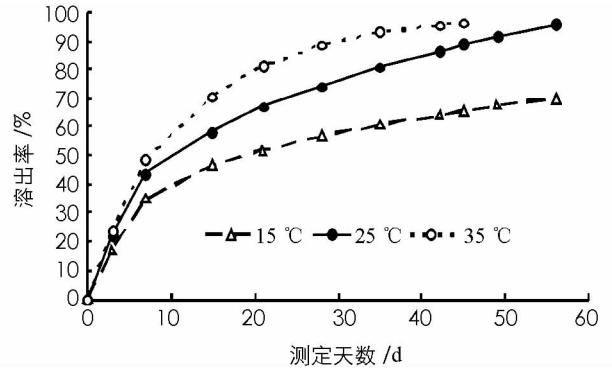


图 2 Agrium 水培下养分溶出率

JTcodo: 35 °C 的方程式为 $y = 0.8267x + 4.2994$, $R^2 = 0.9334$, 15 °C 的方程式为 $y = 0.3789x - 5.3525$, $R^2 = 0.9821$. 35 °C 曲线方程式和相关系数同 25 °C 接近(图 3). 35 °C 加速了养分释放, 低温区溶出缓慢, 趋直线型.

MScodo120: 35 °C 的方程式为 $y = 1.1091x + 14.023$, $R^2 = 0.8248$, 15 °C 的方程式为 $y = 0.3639x - 8.1892$, $R^2 = 0.7687$. 35 °C 曲线方程式和相关系数同 15 °C 接近(图 4). 35 °C 和 15 °C 处理分别第 14 d 和第 107 d 养分溶出出现明显拐点, 呈现 S 型溶出特性.

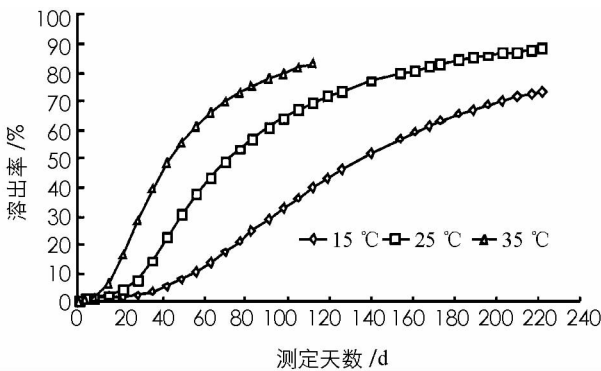


图 3 JTcodo 水培下养分溶出率

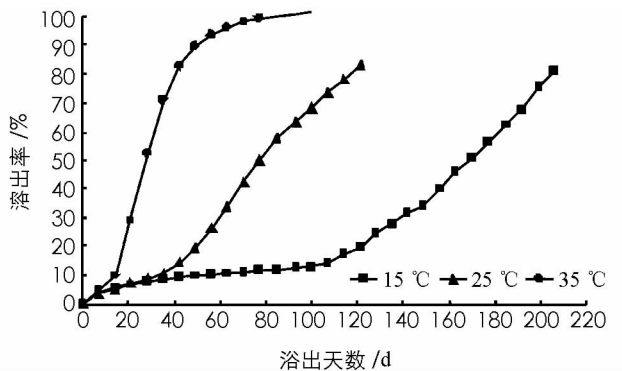


图 4 MScodo120 水培下养分溶出率

LPcotoH10: 35 °C 的方程式为 $y = 8.4946x - 25.244$, $R^2 = 0.9202$, 15 °C 的方程式为 $y = 2.5074x - 20.142$, $R^2 = 0.6816$. 15 °C 曲线方程式和相关系数同 25 °C 接近(图 5). 3 种温度处理区分别第 34, 76 和 151 d 出现拐点, 均呈现 S 型溶出特性.

Huda80: 35 °C 的方程式为 $y=9.6776x-17.209$, $R^2=0.9377$, 15 °C 的方程式为 $y=4.7512x-13.365$, $R^2=0.9491$. 15 °C 曲线方程式和相关系数同 25° 接近(图 6). 3 种温度处理区均呈现直线型溶出特性.

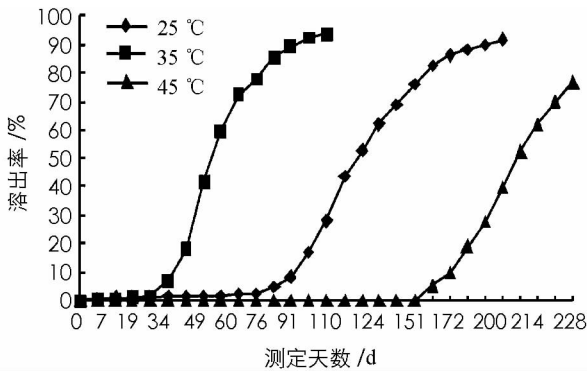


图 5 LPcodoH10 水培下养分溶出率

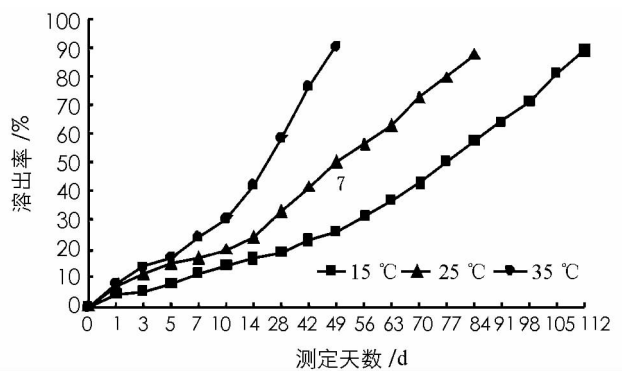


图 6 Huda80 水培下养分溶出率

2.3 包膜控释尿素温度依存性

包膜控释尿素 15 °C, 25 °C 和 35 °C 氮素溶出率达 80% 时所需天数, 如表 3 所示, 结果表明, SRcodo180 35 °C 为 155 d, 25 °C 为 267 d, 15 °C 为 380 d, 表明温度越高氮素释放率达到 80% 所需天数越少, 其它 5 种包膜控释尿素有相同趋势. 但是, 6 种包膜控释尿素温度依存性(Q_{10})变化范围在 1.4~2.8 之间, 除 Agrium 外, 4 种包膜控释尿素温度依存性(Q_{10})都是高温区大于低温区, JTcodo 无变化. 此外, MScodo120 温度依存性(Q_{10}) 高温区和低温区均大于 2, 而 SRcodo180, JTcodo 和 Huda80 均小于 2.

表 3 包膜控释尿素温度依存性 (Q_{10})

包膜肥料	达 80% 释放率的天数/d			温度依存性	温度依存性
	35 °C	25 °C	15 °C	(25 °C/35 °C)	(15 °C/25 °C)
SRcodo180	155	267	380	1.7	1.4
Agrium	21	35	75	1.7	2.1
MScodo120	40	110	240	2.8	2.2
JTcodo	98	160	250	1.6	1.6
LPcodoH10	63	148	280	2.4	1.9
Huda80	43	78	105	1.8	1.4

3 结果与讨论

1985 年 Savant N K 和 James A F 在 38 °C 水中评价了 Osmocote 氮素释放特性^[7]. CHISSO-ASAHI 公司确定 25 °C 水中 75% 养分释放量为 Nutricoto 和 Meister 释放期的评价标准^[4]. 本试验设定 15 °C, 25 °C 和 35 °C 温度处理, 对 6 种不同膜材料的加工工艺和释放期的包膜控释尿素的初期溶出率、氮素释放期、释放特性进行分析, 结果表明, 初期溶出(3%)时间 SRcodo180, MScodo120, JTcodo, LPcodoH10, Agroum 和 Huda80 分别为 50, 5, 17, 63, 0.4 和 0.4 d, 其中, SRcodo180 释放期最长, Agrium 释放期最短, 而后期溶出(80%)时间 SRcodo180, JTcodo, LPcodoH10, MScodo120, Huda80 和 Agrium 分别为 267, 160, 148, 110, 78 和 35 d, 其中, SRcodo180 释放期最长, Agrium 释放期最短.

笔者曾以 LPcodo 为例, 就膜破损度和初期溶出率之间的相关性作过调查, 结果表明, 单位样品膜破损率越高, 包膜尿素初期溶出率越大, 而膜破损率同膜成分及加工工艺相关. 包膜控释尿素初期溶出率低, 一方面表明膜加工工艺完善, 包膜均匀, 同时, 表明膜成分中非亲水成分高, 相反, 则表明包膜加工工艺粗放而导致包膜不均匀或者是因为膜成分中的亲水成分较高. Jarrell 和 Boersma 报道, 水蒸气通透性不同的高分子聚合物材料组成, 矿物粉剂添加量和膜结构等是控释肥料控释机理不同的主要因素^[3]. 因此, 6 种

包膜控释尿素养分释放特性的差异,体现各自膜成分及加工工艺上的差异.关于包膜控释尿素养分释放机理的观点,一种是水蒸气进入包膜内部控制养分释放,另一种是肥料内部向外部扩散速度控制养分释放^[7-8].藤田认为LPcodo养分溶出经历3个过程,第一吸水,即包膜肥料从外部吸收水分过程;第二溶解,即包膜肥料吸水后内部形成饱和水蒸气压过程;第三溶出,即包膜肥料内部水溶液压力超过膜内压后穿过膜层向外释放养分过程.当温度和水分等外部条件一定时,控释尿素养分释放快慢主要受膜厚度、致密性及材料的亲水和疏水性比值等制约^[9].6种包膜控释尿素初期和后期溶出率差异产生的原因有待从膜材料、厚度及致密性等方面做进一步研究.

6种包膜控释尿素氮素溶出率均随温度升高而增大,这一特性同已有的报道一致^[7,10],表明它们均属温度调节型控释肥料,其中,SRcodo180,JTcodo,LPcodoH10,MScodo120和Agrium呈现S型溶出特性,Huda80呈现直线型溶出特性.

试验比较了6种包膜控释尿素的温度依存性(Q_{10}),结果表明,6种包膜控释尿素的温度依存性在1.4~2.8之间,与植物酶的温度系数(1.3~2.6)相似,其中,MScodo120的(Q_{10})高温和低温区均大于2,而SRcodo180,JTcodo和Huda80均小于2.有报道植物酶促反应与温度关系密切,其中,植物酶的温度系数(Q_{10})表示生物体内生化反应与温度关系的指标,温度每升高10℃,呼吸速率所增加的倍数.在0℃~35℃温度范围多种植物酶的温度系数大致为1.3~2.6^[11].6种包膜控释尿素温度依存性(Q_{10})变化范围为1.4~2.8,与植物温度系数变化范围相近.藤田等研究LPcodo后认为,包膜控释尿素温度依存性(Q_{10})为2是必要的,因为该值被认为与植物生化过程的植物酶的温度系数 Q_{10} 相同,包膜控释尿素温度依存性(Q_{10})大,意味着炎热夏日等高温条件下的氮素溶出率高,容易导致氮供应超过植物所需^[12].Prasertsak等研究尿素施肥位置对热带甘蔗氮素流失的影响后指出,尿素穴施比表施可以减低37.3%~5.5%氮损失,总氮损失减低59.1%~45.6%^[13].控释尿素穴施在柑橘根系下1个月,总氮流失仅为0~6%,对减少氮的流失作用大.由于高温环境下尿素容易溶解和发生流失,而利用计算机模拟技术事先进行控释尿素氮素溶出率模拟施肥设计,使优化筛选出的控释尿素养分释放与作物对氮肥的需求尽可能地同步,以解决环境保护型农业中的氮肥及其施肥技术中所面临的两大课题,而控释尿素氮素释放期、释放特性及其温度依存度等技术指标的分析 and 评价是帮助建立该计算机模拟系统的基础.1998年,笔者在柑橘上依据控释尿素温度依存性等参数,通过模拟施肥系统筛选出S型和直线型控释尿素进行实验室和柑橘大田施肥实证试验,结果表明2种控释尿素的模拟氮素溶出率和实际大田氮素溶出率十分接近,为多年生作物柑橘周年一次性节氮控氮施肥技术的确立提供了保证^[5].因此,控释尿素氮素释放特性和温度依存性(Q_{10})等技术指标的研究为控释尿素在农业上的合理应用提供了科学依据.

参考文献:

- [1] 刘俊松,张上隆.柑橘花芽分化期结果和未结果树矿质元素和碳水化合物含量变化[J].西南大学学报:自然科学版,2010,32(2):26-32.
- [2] 刘俊松,张上隆.柑橘花芽分化期结果和未结果树氨基酸含量变化[J].西南大学学报:自然科学版,2008,30(2):71-76.
- [3] 刘俊松,张上隆.柑橘花芽分化期结果和未结果树核酸含量变化[J].西南大学学报:自然科学版,2008,30(6):56-59.
- [4] 藤澤英司.被覆肥料の溶出特性を利用した野菜の局所施肥法[G]//肥料季刊特集:持続型農業と局所施肥,2001(89):60-68.
- [5] 刘俊松.临湖(海)橘园节氮施肥及其增产效应[G]//中国环境科学学会.第十三届世界湖泊大会论文集(下卷).北京:中国农业大学出版社,2010:1810-1813.
- [6] 刘俊松.高温-超低温处理对控释肥氮素释放特性的影响[J].植物营养与肥料学报,2008,14(1):173-177.
- [7] SAVANT N K, JAMES A F. Urea Release from Osmocota Fertilizer in Water and Simulated Wetland Rice Soil [J].

- Commum Soil Sci Plant Anal, 1985(16): 1071 – 1078.
- [8] JARRELL W M, BOERSM A L. Release of Urea by Granule of Sulfur-Coated Urea [J]. Soil Sci Am J, 1980(44): 418 – 422.
- [9] SHANVIV A. Plant Response and Enviroment Aspects as Affected by Rate and Pattern of Nitrogen Rerelease Nfertilizers [G] //Van Clenpt(ed). Progress in Nitrogen Cycling Studies. Kluwer Academ, the Netherlands, 1996: 285 – 291.
- [10] 郑圣先, 肖 剑, 易国英. 控释肥料养分释放动力学及其机制研究. 第 1 报 温度对包膜型控释肥料分释放的影响 [J]. 磷肥与复肥, 2002, 17(4): 14 – 17.
- [11] 北京农业大学. 植物生理学 [M]. 北京: 农业出版社, 1979.
- [12] FUJITA T, TAKAHASHI C, USHIODA T, et al. Coated Granular Fertilizer Capable of Controlling the Effects of the Temperature Upon Dissolutionout Rate [J]. United States Patent, 1983(4): 369, 055.
- [13] PRASERTSAK P, FRENEY J R, DENMEAD O T, et al. Effect of Fertilizer Placement on Nitrogen Loss from Sugar-cane in Tropical Queensland [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2002(62): 229 – 239.

Study on the Nitrogen Release Characteristics of Coated Urea

LIU Jun-song^{1,2}

1. Chisso Co. Ltd. Minamata Institute Environment Science, Minamata 867-8501, Japan;

2. College of Resources and Environment, Hubei University, Wuhan 430062, China

Abstract: The nitrogen release characteristics of 6 kinds of controlled release coated urea were studied under 15, 25 and 35°C, using the water extraction method. The results showed that their nitrogen release characteristics were all controlled by temperature, and the 3% solubility time of LPcodoH10, SRcodo180, JTCodo, MScodo120, Agrium and Huda80 was 63, 50, 17, 5, 0.4 and 0.4 day, and their 80% solubility time was 148, 267, 160, 110, 35 and 7 days, respectively. Their Q_{10} (temperature dependency) varied from 1.4 to 2.8, Q_{10} of MScodo120 being >2 , while that of SRcodo180, JTCodo and Huda80 being <2 .

Key words: controlled release coated urea; nutrient release; Q_{10} (temperature dependency)

责任编辑 欧 宾