植物营养与肥料学报 2006,12(3):431－436
Plant Nutrition and Fertilizer Science

热固性树脂包膜控释肥料肥效期的快速预测方法

戴建军，樊小林*，喻建刚，吴飞龙
(华南农业大学资源与环境学院,广东广州 510642)

摘要：采用静水溶出率的方法,在25 ℃、40 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃和100 ℃条件下,探讨了控释肥料中养分累积释放率与温度的变化规律,以期建立控释肥料肥效期或养分释放期的快速预测方法。结果表明,从低温到高温的各种温度处理下，Scotts公司的Osmocote热固性树脂包膜控释肥料养分累积释放曲线都呈二次曲线，相关指数 R^2 均大于0.996。温度与包膜控释肥料肥效期间呈极显著的负相关,并符合一元二次方程,相关指数 R^2 大于0.993。在高温下培养3或8 h建立的预测预报回归方程,可以快速而准确地预测预报包膜控释肥料在常温下(25 ℃)的肥效期,预测值与实测值只相差2.4 d；而习惯上的微分溶出率法却相差29～42 d。表明用高温下的肥效期预测预报回归法可以在数小时内准确、迅速地预测控释肥料的肥效期。同时该方法可作为控释肥料在线生产质量控制和市场上控释肥料质量检验的候选方法。

关键词：控释肥料；热固性树脂包膜；肥效期；养分释放期；快速预测法
中图分类号：S145.5　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1008-505X(2006)03-0431-06

The method of quickly predicting longevity of controlled release fertilizer coated with heat-solidified resin

DAI Jian-jun, FAN Xiao-lin*, YU Jian-gang, WU Fei-long
(*College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China*)

Abstract: Pattern of accumulative nutrients release rate from coated controlled release fertilizer(CRF), Osmocote, was tested at 25℃, 40℃, 60℃, 70℃, 80℃ and 100℃ respectively to study and establish a quick method to predict longevity of CRF by use of regression equation. Results showed that the pattern of accumulative nutrients release curve would fit one factor quadric regression equation at each given temperatures, and all of R^2 was bigger than 0.996. There was a significant negative correlation between temperature and the longevity of the CRF, which the one factor quadric regression equation could also be used to describe the relationship, and its R^2 was greater than 0.993. The regression equation between temperature and the longevity could be applied to predict longevity of CRF within a relatively short period of 3 to 8 hours. Based on this one variable factor quadric regression equation the longevity of CRF could be quickly and precisely predicted, and the difference of longevity between the measured and the predicted one is only 2.4 days. However, the difference of longevity between measured and predicted by use of widely or commonly applied method of differential release rate is 29 to 42 days. It could be concluded that the one variable factor quadric regression equation method is more superior to the commonly used one of differential release rate. Longevity of coated CRF could be quickly and precisely predicted in a few hours by application of one factor quadric regression equation method. This method could also be applied to quality control of coated controlled release fertilizer production online and to test CRF quality in the fertilizer market.

收稿日期：2005-10-08　　**修改稿收到日期**：2005-11-28
基金项目：国家自然科学基金(39870433,30270769)；广东省科国际科技计划(2004B50201015,C50406)；广东省教育厅"千百十工程"优秀人才培养基金(Q02070)资助。
作者简介：戴建军(1968—),男,江苏丹徒人,博士后,副教授,主要从事植物营养与肥料研究。* 通讯作者

Key words: controlled release fertilizer(CRF); coated with heat-solidified resin; longevity of CRF; quickly predicting method

控释肥料的肥效期或养分释放期是反映控释肥料质量的重要指标,一般认为肥效期是指在25 ℃条件下,包膜控释肥料在静水中的释放率达到75%所需的天数。但至今还没有比较准确和快速的控释肥料肥效期的预测方法。有关控释肥料评价标准主要有欧洲标准委员会,日本以及一些缓/控释肥料公司自行拟定的标准。这些标准只规定,若肥料养分在25 ℃、24 h的释放不大于15%及28 d释放不超过78%和规定时间内至少75%被释放,则该肥料可称为缓释肥料[1-7];然而,并没有规定控释肥料肥效期等重要指标的测定方法。控释肥料肥效期的检测方法通常是在25 ℃下,采用静水溶出率试验。该方法虽可检测控释肥料的肥效期,但是测定时间长,测定结果仅适于评价已经生产好的控释肥料的质量,而不适合控释肥料在线生产控制质量的要求。控制控释肥料的质量(主要是肥效期或养分释放期)的关键期在生产的过程,即在生产中应该及时地将生产过程的产品质量反馈给生产者,以便调整生产的参数,保障制造产品的合格。此种质量控制方法就是控释肥料的在线生产质量控制法,其最基本的要求是快速和准确。

高分子包膜控释肥料的养分释放率主要受温度影响,随温度的升高,包膜肥料养分释放率成倍增加。因此,要缩短检测时间就必须提高检测温度,但要注意温度过高时,会造成有些不耐高温的控释肥膜层的破裂,从而加快控释肥养分的释放速度而非正常透性时释放的养分,进而影响对控释肥包膜完整性的准确测定。因此在确立控释肥在线生产质量控制标准时,应在一定的范围内,通过提高培养介质的温度而缩短检测时间,并通过一系列温度的研究,找到肥料释放率与温度的关系,建立两者的数学模型而预测预报。然而,到目前为止,国内外尚无此方面的报道。为此,本试验通过从常温到高温的几个温度下控释肥料在静水中的释放率变化规律的研究,探讨温度对控释肥料养分释放的影响规律,建立温度与肥效期或释放期的关系,以期为探索控释肥料肥效期快速、准确的检测方法提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

以美国Scotts公司的氮、磷、钾比例为13-13-13的热固性树脂包膜的Osmocote商品控释肥料为供试肥料。因为该肥料的性质稳定、可靠,是全球公认的高质量商品控释肥料。

试验用电导率仪选用Orion 105A型,电导率量程为0~199 mS/cm。

1.2 不同温度下Osmocote的养分释放量测定

1.2.1 控释肥料肥效期或释放期的测定 将供试肥料12.500 g放入1mm孔径的指形网袋中,重复3次,放置于盛有250 mL纯水的容器中,置于放入(25±0.5)℃和(40±0.5)℃的恒温培养箱培养。每周分别测定培养液电导率,测定前将网袋取出,把培养液摇匀后测定电导率。用100 mL纯水冲洗肥料,然后用吸水纸吸干网袋表面液体,再置于装有250 mL纯水另一容器继续培养,以待下一次测定。溶出率达到75%以上时停止测定。用标准曲线法测定包膜控释肥料静水溶出率[7]。

1.2.2 控释肥料肥效期或释放期的快速测定 供试肥料、肥水比同1.2.1,分别放入(60±0.5)℃、(70±0.5)℃、(80±0.5)℃和(100±0.5)℃的恒温水浴中培养,培养期间加盖小漏斗回流水蒸气。每30 min分别测定一次电导率。测定时将溶液摇匀,测定后换水,再继续培养,直至在高温下控释肥料的养分释放曲线形状与实测的曲线形状相似为止。预备试验结果表明,在培养温度下,连续培养8h即可达到此效果,故此本试验连续测定8h。

1.3 控释肥料的电导率标准曲线测定

称取上述供试肥料12.5 g,研钵研碎,用蒸馏水冲洗,全部转入250 mL容量瓶中,定容摇匀,过滤后保存,此为肥料的标准母液。以此标准液配制相对释放率分别为0%、5%、10%、20%、30%、40%(假设1份肥料全部溶于20份水中时的相对溶出率为100%)时的溶液,以电导率为自变量x,肥料实际含量的百分率为因变量y,进行回归分析,得出电导率与肥料含量百分率的相关曲线方程。利用此回归方程再计算实测电导率下的养分浓度[7-8]。

1.4 肥效期预测预报回归方程

根据上述结果,计算各个温度处理下养分释放量达75%时的释放期,并以释放期与温度进行回归分析,建立两者的回归方程(一元二次方程)。此方程便是肥效期预测预报回归方程。利用这一高温下快速测定释放率的方法称肥效期预测预报回归法。

2 结果与分析

2.1 控释肥料养分释放特征曲线和肥效期实测结果

Osmocote 包膜控释肥料养分释放曲线结果(图 1)表明，在 25 ℃和 40 ℃温度下，包膜控释肥料释放率达到 75% 时的养分释放特征均呈二次曲线。25 ℃常温下达到 75% 释放率的时间为 73 d，40 ℃下为 38 d。

2.2 高温条件下的包膜控释肥料释放曲线

图 2 为 60 ℃、70 ℃、80 ℃和 100 ℃下，Osmocote 包膜控释肥料养分释放曲线。结果看出，在高温下，8 h 内 Osmocote 包膜控释肥料释放曲线形状与 25 ℃和 40 ℃(图 1)下相似，也呈二次曲线。但是在沸水中的曲线与 25 ℃和 40 ℃有所不同，但相关指数 R^2 均在 0.996 以上，达到了 25 ℃和 40 ℃下的水平，如果将培养时间缩短至 3 h，那么均能明显提高高温下回归方程的相关指数(表 2)。这为短时间内预测控释肥料释放率提供了依据。

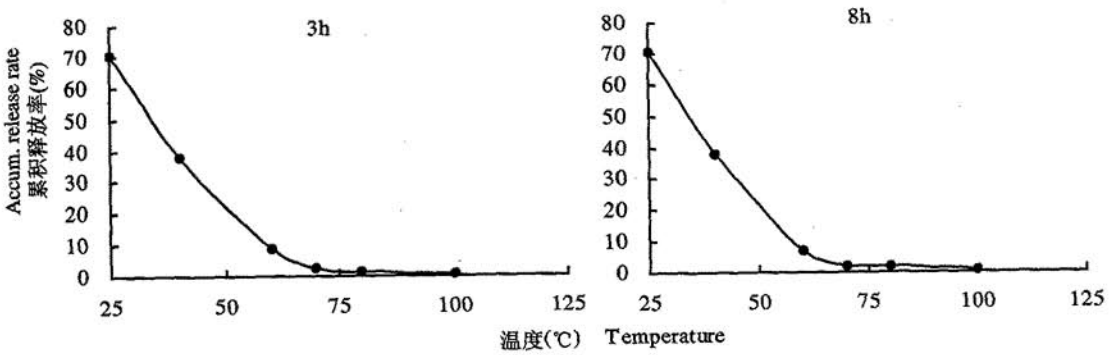

图 1　25 ℃和 40 ℃条件下包膜控释肥料的养分释放特征曲线

Fig.1　Nutrients release curve of Osmocote at 25 ℃ and 40 ℃

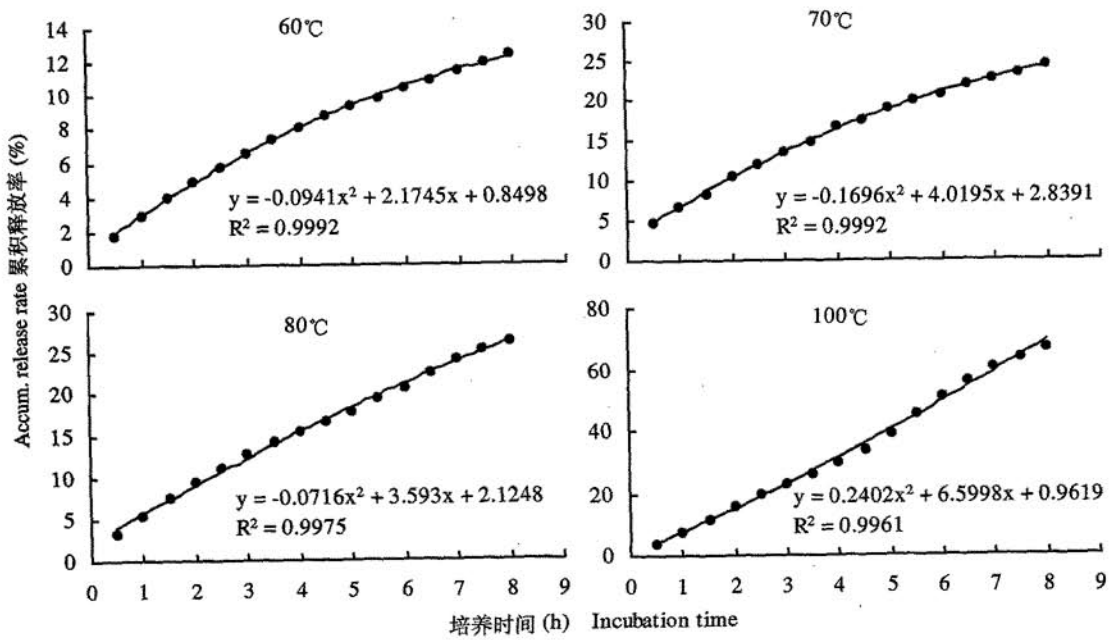

图 2　60 ℃、70 ℃、80 ℃、100 ℃度下包膜控释肥料养分释放特征曲线

Fig.2　Nutrients release curve of Osmocote at 60 ℃, 70 ℃, 80 ℃ and 100 ℃, respectively.

2.3 温度与累积释放率达到75%所需时间的关系及肥效期的预测

根据图1和表2的曲线方程，可以计算出25～100 ℃间，不同温度下供试肥料累积释放达75%时所需时间(d)。以温度与养分累计释放率达75%所需时间(图3)表明，无论是用3 h还是8 h培养期的回归方程得到的结果，控释肥料达到75%累积释放率所需时间均随着温度的升高而迅速减少。两者间呈极显著的反相关，相关关系可用一元二次方程表达。即3 h培养期的曲线方程为：$y = 0.0200x^2 - 3.4007x + 142.21$，$R^2 = 0.9935$；8 h培养期的曲线方程为：$y = 0.0194x^2 - 3.3333x + 140.84$，$R^2 = 0.9962$。式中y为累积释放率达到75%时所需天数，x为温度(℃)。

用上述的一元二次方程可以预测在25～100 ℃内任何温度下，控释肥料养分释放率达到75%所需要的时间，即该控释肥料的肥效期或养分释放期。即预测的25 ℃时达75%所需时间即肥效期为69.7 d(检测3 h的方程，简称3 h预测方程)和69.6 d(检测8 h的方程，简称8 h预测方程)。用3或8 h的预测方程预测的肥效期仅相差0.1 d。由3和8 h预测方程得到的肥效期与25 ℃下实测的肥效期72 d分别相差2.3和2.4 d，较实测值的偏差分别为3.29%和3.20%。可见，利用高温培养回归方程预测预报控释肥料的肥效期，不仅可以大大缩短检测时间，而且还能获得准确的预测预报结果。

表2 不同温度下供试包膜控释肥料养分累积释放率曲线方程比较

Table 2 Comparison of regression equations of accumulative nutrients release rate from controlled release fertilizer

温度(℃) Temperature	曲线方程 Regression equations			
	培养3 h Incubation 3 hours		培养8 h Incubation 8 hours	
60	$y = -0.2116x^2 + 2.6633x + 0.4583$	$R^2 = 0.9996$	$y = -0.0940x^2 + 2.1731x + 0.8461$	$R^2 = 0.9992$
70	$y = -0.3321x^2 + 4.7332x + 1.4048$	$R^2 = 0.9994$	$y = -0.1768x^2 + 4.1201x + 1.8729$	$R^2 = 0.9992$
80	$y = -0.2978x^2 + 4.787x + 1.0183$	$R^2 = 0.9999$	$y = -0.0716x^2 + 3.593x + 2.1248$	$R^2 = 0.9975$
100	$y = -0.1885x^2 + 8.3961x - 0.2324$	$R^2 = 0.9992$	$y = 0.2402x^2 + 6.5998x + 0.9619$	$R^2 = 0.9961$

注(Note)：x为释放时间(小时) Release time (hours)；y为累积释放率(%) Accumulative release rate

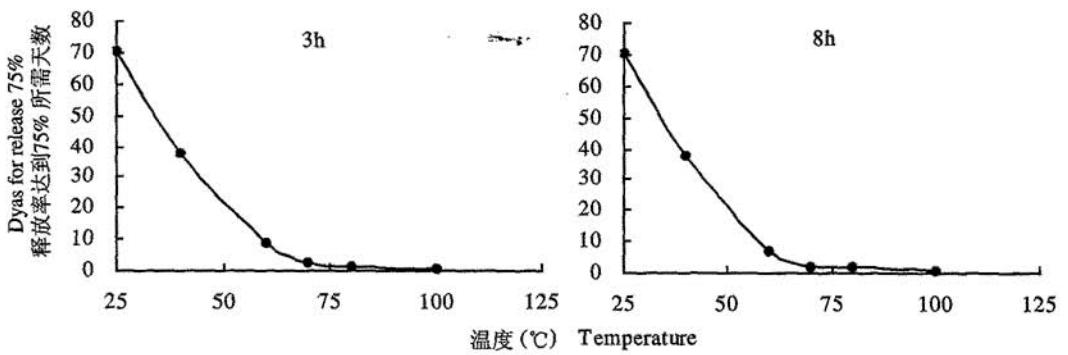

图3 3和8小时培养期拟合养分释放率达75%时所需天数与温度的关系曲线

Fig.3 Relationship between temperature and time (days) needed to achieve 75% of nutrients released by use of the date within 3 and 8 h incubation equation

2.4 回归方程法与微分溶出率法预测肥效期的比较

25 ℃下供试肥料第1～7 d，每天的养分溶出率或释放率分别为5.15%、3.17%、2.43%、2.14%、2.02%、1.78%和2.49%。其中初期溶出率超过5%，微分溶出率为2.34%。如果按照欧洲标准委员会的建议，严格地讲，肥效期=(75%－初期溶出率)/微分溶出率。依次估算，那么供试肥料的肥效期为29.85 d；与实际测定的72 d相差42.15 d，偏差高达58.54%。如果按照欧洲标准委员会的建议，粗略地估算，微分溶出率的倒数即可视为控释肥料的肥效期。如此，供试肥料的肥效期也只为42.75 d；与实际测定的72 d相差29.25 d，偏差高达40.63%。然而，利用本研究的高温培养3 h或8 h

回归方程预测的肥效期与实测值仅差 2.3 和 2.4 d，偏差分别为 3.29% 和 3.20%。可见，高温培养回归方程预测预报法较微分溶出率法更准确、更快速。

3 讨论

3.1 方法的可行性分析

肥效期(Longevity)或释放期是包膜控释肥料的一个重要质量标准。传统上肥效期是采用静水中释放率达到 75% (25 ℃) 的时间，也就是肥料包装袋上规定或标注的肥效期。一般它是用微分溶出率的倒数推算出的肥效期(天数)。然而，控释肥料肥效期检测方法是否可行，先取决于该方法的预测结果与实测值的误差大小。虽然微分溶出率法是欧洲标准委员会建议的方法，也是大多数人引用的方法，但是根据上述试验结果(2.4 的分析)，即使用国际信誉度较高的 Osmocote 为供试肥料，采用传统微分溶出率法预测的肥效期与实测值相差 40%～58%。其原因在于初期溶出率和前 7 d 的溶出量太少，往往不能完全反映控释肥料包膜的完整性和包膜控制养分释放的趋势。然而，利用高温培养，回归方程预测的方法，不仅缩短了释放时间，还可以反映控释肥料包膜控制养分释放的趋势。本研究的结果证明，高温培养回归方程预测法预测的供试肥料肥效期与实测值的误差小于 5%，而微分溶出率法的误差高达 40.63%～58.54%。可见，高温培养回归方程预测法较微分溶出率法更能准确、可靠预测控释肥料的肥效期。在包膜控释肥料的生产中，对已经定型的包膜肥料肥效期来说，应用该方法前首先应判断包膜材料所能耐受的温度，即在高温度的静水中包膜未达到破裂的温度。然后测定系列温度下的释放特征曲线，并拟合温度与释放期的一元二次回归方法，据此推导出常温下达到 75% 释放率时所需时间，即肥效期。

3.2 肥效期预测回归方程在控释肥料在线生产质量控制中的应用

控释肥料的质量控制，主要是肥效期的控制。在生产过程中，重点在于如何保障产品的肥效期即设计的肥效期。目前生产厂家和研究单位大多沿用欧洲标准[8]或日本标准，即：24 h 的释放率小于 15%；28 d 的释放率小于 75%；在标注的肥效期内的释放率至少为 75%。传统上和习惯上厂家和研究者均根据此标准，通过测定 25 ℃水中的溶出率来衡量控释肥料的控释性能。但是常温静水溶出率法的最大缺点是检测时间太长，不能适应控释肥料工业生产中在线快速检测肥料的质量。所测定的肥效期充其量只能是对产品性能的评价，而做不到在生产中迅速反馈信息而指导控释肥料的生产从而保障控释肥料的质量；利用这种方法也不利于肥料执法部门在市场上快速准确地检验肥料的质量而对市场实行监督。故此，通过高温加快控释肥料的释放，并建立温度与释放期的关系，用回归方程快速准确地预测预报控释肥料肥效期在控释肥料制造和对市场上的控释肥料实行质量监督。

此前一些学者也曾试图结合数学方法预测控释肥料养分释放率。Gandeza 等[9]对包膜肥料在田间释放规律进行同位素示踪法研究时发现，在 10～30 ℃间释放累积氮量与时间(天数)的关系可用一元二次方程描述。同时，释放累积氮量可用温度或气温积温作自变量的一元二次方程预测。本研究的结果与这些学者的结果类似，并发现在 25～80 ℃之间，Osmocote 包膜控释肥料的养分释放率与温度呈极显著的一元二次线性相关(相关指数在 0.99 以上)，但在 100 ℃沸水中，虽然相关指数都在 0.99 以上，但释放曲线的形状看起来更接近直线，说明 100 ℃时 Osmocote 包膜控释肥料的释放性能已不再稳定。因此，80 ℃以下是比较合适的快速检测温度。可以肯定，25～100 ℃高温下，释放率与温度的一元二次线性方程是包膜控释肥料养分释放速率快速准确的预测方法。该方法不仅适于评价控释肥料的质量，而且可以方便地用于控释肥料在线生产质量检测和市场上控释肥料质量检验。但是对于其他释放曲线更复杂的包膜控释肥料肥效期的预测，还有待进一步研究。

参 考 文 献：

[1] 张海军，武志杰，梁文举，解宏图. 包膜肥料养分控释机理研究进展[J]. 应用生态学报，2000，14(12)：2337-2341.
Zhang H J, Wu Z J, Liang W J, Xie H T. Research advances on controlled release mechanisms of nutrients in coated fertilizers [J]. Chinese J. of Applied Ecology, 2000, 14(12): 2337-2341.

[2] 张民，史衍玺，杨守祥，杨越超. 控释和缓释肥的研究现状与进展[J]. 化肥工业，2001，28(5)：27-30.
Zhang M, Shi Y X, Yang S X, Yang Y C. Status and progress of study of controlled release and slow release fertilizers and progress made in this respect [J]. J. of Chemical Fertilizer Industry, 2001, 28(5): 27-30.

[3] 张民，杨越超，宋付朋，史衍玺. 包膜控释肥料研究与产业化开发[J]. 化肥工业，2005，32(2)：7-12.
Zhang M, Yang Y C, Song F P, Shi Y X. Study and industrialized development of coated controlled release fertilizers [J]. J. of Chemical

Fertilizer Industry, 2005, 32(2): 7-12.

[4] 杜建军,廖宗文,宋波,朱兆华.包膜控释肥养分释放特性评价方法的研究进展[J].植物营养与肥料学报,2002,8(1): 16-21.
Du J J, Liao Z W, Song B, Zhu Z H. Progress on evaluation methods for nutrient release characteristic of coated controlled release fertilizers [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science 2002, 8(1): 16-21.

[5] 许秀成,李荫萍,王好斌.包裹型缓释/控制释放肥料专题报告.第一报概念区分及评判标准[J].磷肥与复肥,2000,15(3): 1-6.
Xu X C, Li D P, Wang H B. A special report on coated slow controlled release fertilizer-Part 1: Definitions and evaluation [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2000, 15(3): 1-6.

[6] 杨相东,曹一平,江荣风,张福锁.几种包膜控释肥氮素释放特性的评价[J].植物营养与肥料学报,2005, 11(4): 501-507.
Yang X D, Cao Y P, Jiang R F, Zhang F S. Evaluation of nutrients release feature of coated controlled-release fertilizer [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(4): 501-507.

[7] 戴建军,樊小林,梁有良,孙丽霞.应用电导法测定肥料溶液浓度标准曲线的校验研究[J].磷肥与复肥,2005,20(4): 15-17.
Dai J J, Fan X L, Liang Y L, Sun L X. Study on calibration of standard regression curve of fertilizer solution concentration by conductivity method [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2005, 20(4): 15-17.

[8] Trenkel M E. Controlled-Release and stabilized fertilizers in agriculture [M]. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1997.

[9] Gandeza A T, Shoji S, Yamada I. Simulation of crop response to polyolefin coated urea I. Field dissolution [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1991, 55: 1462-1467.