植物营养与肥料学报 2005,11(1):71-78
Plant Nutrition and Fertilizer Science

不同浸提条件对包膜控/缓释肥水中溶出率的影响

杜建军[1], 王新爱[1], 廖宗文[2], 田吉林[3], 陈静虹[2]
(1 仲恺农业技术学院植物营养与新型肥料研究室,广东广州 510225; 2 华南农业大学新肥料资源研究室,广东广州 510642; 3 上海市农业科学院生态研究所,上海 201106)

摘要: 以几种不同包膜材料控/缓释肥为供试肥料,研究不同肥(养分)水比、浸提方式(连续浸提和更换浸提液)、温度和 pH 条件对控/缓释肥水中溶出率的影响。结果表明,浸提液中肥料浓度是影响养分释放的重要因素,加大肥水比、更换浸提液可以显著减小这种影响。升高温度,有机和无机材料包膜控/缓释肥水中溶出率均显著加快。肥料类型、肥水比对浸提液的 pH 都有显著影响,但在连续浸提和更换浸提液方式下,7d 内浸提液的 pH 有着不同的变化趋势。控/缓释肥在 pH 5 的磷酸盐缓冲液中的溶出率显著高于在 pH 7 的磷酸盐缓冲液中的溶出率。因此,对于不同包膜材料控/缓释肥以一定 pH 值的微酸性缓冲溶液作为浸提剂,定期更换浸提液或采用动态流法,相同的氮(或磷、钾)水比,30℃左右的浸提条件是较为合理的。

关键词: 控释肥; 缓释肥; 浸提条件; 水中溶出率
中图分类号: S145.6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**:1008-505X(2005)01-0071-08

Effects of different extract conditions on water dissolution rate of coated controlled/slowed-release fertilizer

DU Jian-jun[1], WANG Xin-ai[1], LIAO Zong-wen[2], TIAN Ji-lin[3], CHEN Jing-hong[2]
(*1 Lab. of Plant Nutrition and New Fertilizer, Zhongkai Agrotech. College, Guangzhou 510225, China;*
2 Lab. of New Fertilizer Resour., South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;
3 Ecology Inst., Shanghai AAS, Shanghai 201106, China)

Abstract: Using water to extract coated controlled /slowed-release fertilizers(CRFs/SRFs) and calculate the amount of released nutrient in stated time was an popular method for evaluating nutrient release characteristic of CRFs/SRFs. For different researchers and manufacturers, however, the extract modes and conditions were much different. So in this paper the effects of different fertilizer(nutrient)-water ratio[1∶100、1∶20、1∶5(Fert.-water ratio), 1∶100、1∶50(N-water ratio)], extraction modes(continuous and renewing eluant), temperature(25℃、35℃、60℃), and eluant pH(using pH 5.0 and pH 7.0 phosphate buffer)on water dissolution rate of coated CRFs/SRFs with different materials were studied. All the fertilizer were extracted for 7 days and their dissolution rate were measured every day. The results showed that the fertilizer concentration in the solution continuously increased under continuous extraction. The fertilizer concentration of the eluant was an important factor affecting on nutrient release of CRFs/SRFs. So enlarging fertilizer-water ratio, renewing eluant could decrease this effect. Temperature had a very important effect on nutrient release of CRFs/SRFs. For both organic and inorganic material-coated fertilizers, increasing temperature could significantly speed up water dissolution rate. But too low or high extraction temperature was not good because too low temperature would spend more time for the CRFs/SRFs to release their nutrients and too high temperature would conceal or reduce the differences of both rate and model of nutrient release among the CRFs/SRFs because the nutrient of the fertilizer released very fast in 1 to 7 day. The fertilizer type and fertilizer-water ratio had significant effects on pH values of the eluants. For the 5 tested fertilizer types,

收稿日期: 2004-01-02　　**修改稿收到日期**: 2004-03-10
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2001AA246023);广东省重点科技攻关项目(A20405);上海市科技兴农重点攻关项目[农科攻字(2002)第 4-3-5 号]资助。
作者简介: 杜建军(1966—),男,陕西商州人,副教授, 博士,主要从事植物营养与新型肥料、工农业废弃物资源化利用方面的研究。

the trends of pH changing were different under continuous extracting and renewing extraction mode in seven days. Under continuous extraction, the pH value increased continuously as time prolonging, the highest pH was about 2.81 unit higher than the lowest one from 1 to 7 day. But under renewing extraction, the pH value decreased a little as time prolonging. The release rates of CRFs/SRFs in pH5 phosphate buffer were much higher than that in pH7 phosphate buffer. Therefore, for CRFs/SRFs, using a certain acid-ascent pH buffer, periodic renewing the eluant or under dynamic flow and same N (P, K)-water ratio at about 30℃ was more reasonable.

Key words: controlled-release fertilizer; slowed-release fertilizer; extract condition; water dissolution rate

用水浸提包膜控/缓释肥,以计算一定时间内养分的溶出量,是评价包膜控/缓释肥养分释放特性的最常用方法,但不同研究者和肥料制造商所采用的肥水比、浸提方式和温度却大不相同。Blouin 等[1] 1971 年提出的 7 天溶出率法被认为是硫包膜尿素(sulfur-coated urea, SCU)和聚合物包膜尿素(polymer-coated urea)控释性能的常用测定方法,该法所采用的肥水比为 1∶5,温度为 25℃左右,定期更换浸提液;日本对包膜肥料则采用初级溶出率法和微分溶出率法来评价缓释性能,该法肥水比为 1∶20,温度为 30℃,连续浸提[2]。Martin[3] 不完全列举了世界主要品牌控/缓释肥制造商所采用的方法达 15 种之多,常见的肥水比(m/V)有 1∶100、1∶20、1∶10、1∶5,还有 1∶200、1∶80 和 1∶50,温度有 20℃、25℃、30℃、40℃、60℃。这些方法,不仅肥水比和温度不统一,而且浸提方式也不同,有些采用连续浸提的方式,有些在浸提过程中间隔一定时间更换浸提液,间隔时间也因方法而异。另外,由于肥料成分不同,或肥料组分溶于水后发生化学变化改变了浸提液的 pH 值,也可能对控/缓释肥的溶出率产生影响。浸提条件不同,测定结果大相径庭,也很难相互比较,势必造成很多混乱。为此,以几种国内外不同包膜材料控/缓释肥为供试肥料,研究不同肥水比、浸提方式、温度和 pH 条件对控/缓释肥水中溶出率的影响,并确定包膜控/缓释肥水中溶出率法最适宜的测定方法和最佳测定条件,为控/缓释肥养分控释性能的测定和评价方法提供参考。

1 材料与方法

1.1 不同肥水比和浸提方式对控/缓释肥水中溶出率的影响

供试肥料为 Osmocote(14-14-14):聚合物包膜复合肥(荷兰生产);Luxecote1(20-6-10):金属磷酸铵钾盐包膜复合肥(深圳市芭田复合肥有限公司生产);Lujin1(41-0-0):绿劲牌长效塑料包膜尿素(广东省新会市科农长效肥有限公司生产);PRCU1(25-0-0):改性矿物包膜尿素(自制);ZECU1(25-0-0):改性矿物包膜尿素(自制)等 5 种。

分别在连续浸提和更换浸提液两种方式下比较 5 类控/缓释肥在不同肥水比下氮素在水中溶出率差异。按 Blouin 等[1]提出的方法在不同的肥水比下浸提培养 7d。准确称取肥料样品 2.00g、5.00g 或 10.00g 放入 0.15mm 尼龙袋中,分别置于 200mL 塑料瓶中,按肥水比 1∶100、1∶20、1∶5 加入一定体积的蒸馏水,于 30℃下培养。连续浸提方式,即在培养的 1,2,3,4,5,6,7d 取出尼龙袋,淋净浸提液;更换浸提液方式,即在 1～7d 内每天以同体积水更换浸提液。两种浸提方式每个处理均重复 3 次,测定每次浸提液中全氮含量和 pH 值。等氮量下的溶出率,即按含氮量 1.00g 分别称取肥料,分别加入 50mL,100mL 水,置于 30℃下培养,在连续方式和更换浸提液方式下浸提。

1.2 不同温度对控/缓释肥水中溶出率的影响

当肥水比 1∶20 时供试肥料同 1.1。当肥水比 1∶10 时,选用 Osmocote(14-14-14),同 1.1;Luxecote(20-6-10):金属磷酸铵钾盐包膜复合肥(郑州大学乐喜施磷复肥技术研究推广中心提供);Lujin(41-0-0):长效塑料包膜尿素(北京市农林科学院植物营养与资源研究所提供);PRCU(25-0-0):改性矿物包膜尿素(自制);ZECU(25-0-0):改性矿物包膜尿素(自制)。

准确称取肥料样品 10.00g,用 0.15mm 尼龙袋包好,置于 200mL 塑料瓶中,按肥水比 1∶20 加入一定体积的蒸馏水,于 60℃下分别在连续浸提和更换浸提液方式下提取;肥水比为 1∶10 时,分别置于 25℃、35℃下在更换浸提液方式下提取。

1.3 不同 pH 对控/缓释肥水中溶出率的影响

供试肥料同 1.1 中的 Osmocote、Lujin1、PRCU1。准确称取肥料样品 10.00g,用 0.15mm 尼龙袋包好,置于 200mL 塑料瓶中,按肥水比 1∶20,加入一定体积的 pH5、pH7 的 H_3PO_4-NaH_2PO_4 缓冲溶液,于 30℃下分别以连续浸提和更换浸提液方式提取。

1.4 分析方法和数据统计

水浸液中的铵态氮测定用蒸馏法,硝态氮用紫外分光光度法[4]。所得数据用 SAS6.12 软件进行统计。

2 结果与分析

2.1 不同肥水比和浸提方式对控/缓释肥水中溶出率的影响

表 1 看出,不同包膜材料的控/缓释肥在连续浸提方式下的氮素溶出率差异很大:无机材料包膜控/缓释肥的溶出率明显大于有机材料包膜控/缓释肥,但无论那种材料包膜,肥水比对 5 种控/缓释肥的氮素溶出率均有极显著影响,同种肥料不同肥水比时氮素溶出率均随肥水比的增大而增大,且达显著差异($Pr = 0.01$)。PRCU1 肥水比 1:100,ZECU1 肥水比 1:100、1:20 时,不到 7d 时氮素则全部溶出;对于溶出率较慢的有机材料包膜肥料,随着肥水比的增大,不仅初级溶出率增大,而且微分溶出率(第 2 到 7d 的平均溶出率)也随之增大:Osmocote 肥水比 1:100、1:20、1:5 时的微分溶出率分别为 3.55%、3.11%、2.93%;Lujin1 肥水比 1:100、1:20、1:5 时的微分溶出率分别为 5.21%、5.10%、4.85%。对于无机材料包膜肥料,随着浸提时间的后延,包膜内残留的少部分肥料在很长时间内溶解不完,溶出率表现出很明显的拖尾现象。

表 1　30℃,连续浸提方式时不同肥水比的控/缓释肥氮素溶出率(%)

Table 1　N dissolution rate of the CRFs/SRFs at different fertilizer-water ratio under the conditions of continuous extraction, 30℃

肥料 Fertilizer	肥水比 Fert.-water ratio	时间(d) Time						
		1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	1:100	9.61 ± 0.72	12.25 ± 0.62	12.67 ± 0.62	17.45 ± 1.92	21.98 ± 0.28	23.87 ± 1.35	30.90 ± 1.54
	1:20	6.45 ± 0.17	9.17 ± 0.57	11.64 ± 0.43	16.17 ± 0.50	20.31 ± 0.58	22.09 ± 0.55	25.10 ± 0.51
	1:5	6.14 ± 0.42	6.89 ± 0.22	11.20 ± 0.62	15.70 ± 0.67	16.41 ± 0.25	19.59 ± 0.05	23.70 ± 1.05
Luxecote1	1:100	84.99 ± 0.73	88.43 ± 1.92	90.30 ± 1.85	95.32 ± 2.50	97.18 ± 2.51	97.30 ± 1.19	97.30 ± 1.17
	1:20	82.39 ± 1.49	87.85 ± 0.97	87.73 ± 0.45	90.30 ± 1.10	91.84 ± 0.73	93.05 ± 0.45	93.38 ± 0.18
	1:5	73.59 ± 0.27	84.36 ± 0.30	86.29 ± 0.05	87.70 ± 0.27	88.30 ± 0.36	88.61 ± 0.12	89.01 ± 0.15
Lujin1	1:100	31.81 ± 1.24	42.72 ± 0.57	49.92 ± 1.36	53.79 ± 3.59	55.61 ± 2.48	60.16 ± 3.25	63.07 ± 2.06
	1:20	23.84 ± 1.32	36.84 ± 2.34	38.70 ± 0.80	44.40 ± 1.20	47.96 ± 0.79	52.95 ± 1.32	54.45 ± 1.51
	1:5	19.22 ± 0.97	30.15 ± 0.48	33.11 ± 0.38	40.68 ± 0.83	44.36 ± 0.90	49.75 ± 1.03	48.30 ± 0.69
	1:100	64.59 ± 0.58	84.65 ± 0.93	93.99 ± 2.26	100.00 ± 2.14			
PRCU1	1:20	58.42 ± 1.04	77.65 ± 0.14	84.22 ± 0.51	92.50 ± 0.50	93.33 ± 0.65	95.57 ± 0.32	97.70 ± 0.62
	1:5	55.27 ± 0.93	74.64 ± 0.76	82.88 ± 1.41	85.28 ± 0.25	90.33 ± 1.04	90.42 ± 0.57	92.40 ± 0.28
	1:100	72.71 ± 0.70	95.70 ± 2.47	100.00 ± 1.17				
ZECU1	1:20	67.18 ± 0.83	91.56 ± 0.44	93.30 ± 1.26	94.60 ± 1.30	97.33 ± 0.62	100.00 ± 0.57	
	1:5	65.75 ± 1.35	88.99 ± 2.25	89.59 ± 2.35	90.44 ± 0.15	93.60 ± 0.37	93.71 ± 0.30	94.88 ± 0.25

初级溶出率、7 天溶出率和微分溶出率是评价控/缓释肥控释性能的重要指标。一般认为,初级溶出率是反映那些包膜不完整的肥料粒子数量,显然,包膜不完整的粒子越多,初级溶出率就越大。而初级溶出率高的包膜肥料有可能引起作物烧苗或初期疯长,通常要求初级溶出率不大于 40%;而微分溶出率是评价包膜完整的肥料粒子,平均每天释放总养分的百分率。大多数聚合物包膜控/缓释肥微分溶出率为 0.25%/d～2.5%/d[5]。可见,如果在不统一浸提肥水比情况下,以这些指标来评价控/缓释肥控释性能和肥效,势必得出错误的结论。

根据包膜肥料养分释放机理[6-7],包膜肥料养分释放过程实际上就是膜内肥料养分通过包膜向膜外扩散的过程,其养分扩散速率或扩散通量同时与包膜内外养分浓度差和浓度之比成正比例关系[8]。因此,肥水比越大,意味着溶出同样质量的肥料,外部溶液浓度越小,其扩散速率和溶出速率必然增大。连续浸提方式下,随着时间后延,外部溶液浓度是一个持续增加的过程,必然影响到肥料溶出速率。因而有人采用更换浸提液的办法,有人采用动态液流法以尽量减少影响[9]。表 2 与表 1 的结果比较表明,采用更换浸提液的办法,各类肥料的溶出速率显

著加快,但肥水比对溶出率依然有显著影响($Pr = 0.05$)。

不同的控/缓释肥,由于肥料养分相差悬殊,即使采用相同的肥水比,也会对肥料养分的溶出产生影响。基于这个考虑,采用相同的氮水比比采用相同的肥水比更合理一些(表3、表4),但此时氮水比为1:100和1:50条件下,氮素溶出率无显著差异,这与两者氮水比差异较小有关。

表2 30℃,更换浸提液方式时不同肥水比的控/缓释肥氮素溶出率(%)

Table 2 N dissolution rate of the CRFs/SRFs at different fertilizer-water ratio under the conditions of renewing eluate extraction, 30℃

肥料 Fertilizer	肥水比 Fert.-water ratio	时间 Time (d) 1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	1:100	9.61 ± 0.72	16.82 ± 1.55	23.68 ± 2.00	34.17 ± 2.56	39.20 ± 2.69	43.83 ± 2.62	46.72 ± 2.54
	1:20	6.45 ± 0.17	11.37 ± 0.75	14.80 ± 2.00	17.82 ± 0.80	20.02 ± 0.78	22.68 ± 0.67	25.83 ± 0.62
	1:5	6.14 ± 0.42	10.12 ± 0.21	13.12 ± 0.78	16.19 ± 0.40	19.11 ± 0.53	21.78 ± 0.69	24.54 ± 0.75
Luxecote1	1:100	84.99 ± 0.73	100.00 ± 2.68					
	1:20	82.39 ± 1.49	100.00 ± 0.83					
	1:5	73.59 ± 0.27	97.65 ± 2.10	100.00 ± 2.54				
Lujin1	1:100	31.81 ± 1.24	45.62 ± 2.10	49.45 ± 2.59	59.87 ± 2.64	63.06 ± 3.40	65.45 ± 3.32	69.07 ± 3.14
	1:20	23.84 ± 1.32	37.71 ± 1.00	43.48 ± 1.27	48.49 ± 1.29	50.81 ± 1.09	53.25 ± 1.24	56.29 ± 1.26
	1:5	19.22 ± 0.97	31.20 ± 0.41	39.08 ± 0.50	44.11 ± 0.76	48.37 ± 0.99	51.69 ± 1.12	54.68 ± 1.20
PRCU1	1:100	64.59 ± 0.58	91.47 ± 2.38	96.54 ± 2.33	100.00 ± 1.41			
	1:20	58.42 ± 1.04	85.01 ± 2.58	95.50 ± 2.51	100.00 ± 2.51			
	1:5	55.27 ± 0.93	84.69 ± 1.21	94.45 ± 1.13	100.00 ± 1.00			
ZECU1	1:100	72.71 ± 0.70	98.60 ± 2.18	100.00 ± 2.54				
	1:20	67.18 ± 0.83	94.08 ± 0.81	100.00 ± 0.95				
	1:5	65.75 ± 1.35	92.87 ± 2.37	100.00 ± 2.64				

表3 30℃,连续浸提方式时不同氮水比的控/缓释肥氮素溶出率(%)

Table 3 N dissolution rate of the CRFs/SRFs at different N-water ratio under the conditions of continuous extraction, 30℃

肥料 Fertilizer	氮水比 N-water ratio	肥水比 Fert.-water ratio	时间 Time (d) 1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	1:100	1:14	5.58 ± 0.35	11.74 ± 0.51	13.67 ± 0.87	17.39 ± 1.25	20.36 ± 0.60	21.25 ± 1.56	25.67 ± 0.44
	1:50	1:70	5.33 ± 0.55	7.48 ± 0.29	12.27 ± 0.40	15.80 ± 1.11	20.14 ± 0.51	21.29 ± 0.34	23.42 ± 1.05
Luxecote1	1:100	1:20	82.39 ± 1.49	87.85 ± 0.97	87.73 ± 0.45	90.3 ± 1.10	91.84 ± 0.73	93.05 ± 0.45	93.38 ± 0.18
	1:50	1:10	74.62 ± 0.85	88.74 ± 0.33	95.60 ± 0.21	93.66 ± 0.19	93.94 ± 0.98	92.91 ± 0.23	91.64 ± 1.10
Lujin1	1:100	1:41	29.24 ± 1.07	32.95 ± 1.05	45.73 ± 1.72	47.04 ± 1.29	50.82 ± 1.27	58.10 ± 2.58	58.29 ± 1.86
	1:50	1:20.5	24.95 ± 1.34	30.45 ± 1.84	46.01 ± 0.25	52.48 ± 1.38	54.22 ± 1.81	57.76 ± 1.88	58.35 ± 1.38
PRCU1	1:100	1:25	66.17 ± 1.66	87.57 ± 0.34	94.43 ± 0.74	97.17 ± 0.84	97.77 ± 1.63	97.65 ± 0.97	100.00 ± 1.09
	1:50	1:12.5	60.38 ± 0.73	81.99 ± 0.68	92.82 ± 0.81	96.22 ± 0.08	96.30 ± 0.89	96.97 ± 0.96	97.83 ± 0.33
ZECU1	1:100	1:25	74.03 ± 1.72	95.99 ± 0.42	97.25 ± 0.53	98.14 ± 0.21	99.17 ± 0.15	99.19 ± 1.93	99.28 ± 0.50
	1:50	1:12.5	70.47 ± 1.29	94.48 ± 0.65	96.75 ± 0.57	98.00 ± 1.26	98.18 ± 0.80	99.56 ± 0.31	100.00 ± 1.23

2.2 不同温度对控/缓释肥水中溶出率的影响

温度对聚合物包膜肥料养分溶出率的影响是大家所熟知的,Osmocote、Meister、Nutricote等聚合物包膜肥料的养分释放被认为仅受温度影响。日本研究表明,聚合物包膜尿素颗粒中氮溶解速率的$Q_{10} = 2$,其与植物体内的化学反应和土壤中许多微生物活性的$Q_{10} = 2$相匹配[10]。由于包膜肥料在水中溶出速率较慢,即使在更换浸提液方式下浸提,80%养分溶出也需几周,甚至更长时间,给测定带来很多麻烦,也不利于工厂生产线监控。有些人提出通过提高温度,以缩短浸提时间。但这些研究多集中于聚合物包膜肥料,对于无机材料包膜肥料的研究则鲜见报道。表5～表7列出了在25、35和60℃不同控/缓释肥的氮素溶出率。结果表明,有机材料和无机材

表 4　30℃,更换浸提液方式时不同氮水比的控/缓释肥氮素溶出率(%)

Table 4　N dissolution rate of the CRFs/SRFs at different N-water ratio under the conditions of renewing eluate extraction, 30℃

肥料 Fertilizer	氮水比 N-water ratio	肥水比 Fert.-water ratio	时间 Time (d) 1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	1:100	1:14	5.58 ± 0.35	8.31 ± 0.37	11.42 ± 0.50	14.16 ± 0.51	17.01 ± 0.53	20.43 ± 0.51	23.09 ± 0.59
	1:50	1:7	5.33 ± 0.55	7.82 ± 0.40	11.02 ± 0.25	13.67 ± 0.31	16.66 ± 0.28	19.48 ± 0.30	21.98 ± 0.32
Luxecote1	1:100	1:20	82.39 ± 1.49	100.00 ± 0.83					
	1:50	1:10	74.62 ± 0.85	100.00 ± 0.44					
Lujin1	1:100	1:41	29.24 ± 1.07	43.19 ± 1.06	48.56 ± 0.72	52.24 ± 1.00	55.28 ± 1.31	60.16 ± 1.41	62.82 ± 1.51
	1:50	1:20.5	24.95 ± 1.34	41.91 ± 1.75	46.98 ± 0.73	51.28 ± 0.63	54.94 ± 1.04	57.91 ± 1.78	60.89 ± 1.52
PRCU1	1:100	1:25	66.17 ± 1.66	93.98 ± 3.19	100.00 ± 2.99				
	1:50	1:12.5	60.38 ± 0.73	83.86 ± 1.67	93.19 ± 1.53	100.00 ± 1.33			
ZECU1	1:100	1:25	74.03 ± 7.72	100.00 ± 2.60					
	1:50	1:12.5	70.47 ± 1.29	87.24 ± 1.30	97.42 ± 0.94	100.00 ± 0.93			

料包膜肥料的氮素溶出率均强烈地依温度而变化,温度对氮素溶出率有着极显著的影响(Pr = 0.0001)。Osmocote、Luxecote、Lujin、PRCU 和 ZECU 35℃时较 25℃ 7d 溶出率分别增加(Q_{10})6.91%、3.24%、3.7%、12.9%和 8.87%。60℃时影响更大,所有养分,在 1d～7d 内全部溶出,溶出时间明显缩短,肥料间溶出率差异变小,而且掩盖了溶出模式的差异,因而浸提温度并非越高越好。30℃左右与田间实际温度较接近,浸提温和,容易操作,因而较为适宜。

温度会对包膜肥料的养分溶出率产生这么大的影响,主要原因一是影响包膜材料的性质,有机包膜材料由于温度升高,膜材料结构发生变化,微孔增大,扩散阻力减少;无机包膜材料虽然没有有机包膜材料受温度影响大,但也可能在膜材料中有胶粘剂成分而受温度影响。二是影响溶解和扩散作用。例如尿素的溶解速度随温度呈指数增加,穿透膜的尿素浓度梯度越高,扩散速率也随之增加[11]。

表 5　肥水比 1:10、更换浸提液时不同温度的控/缓释肥的氮素溶出率(%)

Table5　N dissolution rate of the CRFs/SRFs at different temperatures under the conditions of renewing eluant extraction, fertilizer-water ratio of 1 to 10

肥料 Fertilizer	氮水比 Fert.-water ratio	时间 Time (d) 1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	25	3.67 ± 0.27	6.49 ± 0.48	8.84 ± 0.67	11.05 ± 0.76	13.23 ± 0.65	15.66 ± 0.61	17.79 ± 0.76
	35	5.16 ± 0.32	8.51 ± 0.38	12.21 ± 0.42	15.55 ± 0.57	18.73 ± 0.28	21.76 ± 0.29	24.70 ± 0.45
Luxecote	25	68.09 ± 0.44	86.69 ± 0.51	92.84 ± 0.54	95.25 ± 0.51	95.73 ± 0.58	96.30 ± 0.57	96.76 ± 0.56
	35	81.34 ± 0.36	87.60 ± 0.30	93.57 ± 0.53	95.71 ± 0.50	96.41 ± 0.20	97.46 ± 0.21	100.00 ± 0.35
Lujin	25	9.50 ± 0.29	14.48 ± 0.50	21.72 ± 0.70	26.78 ± 0.77	30.95 ± 0.67	34.62 ± 0.64	37.58 ± 0.59
	35	10.31 ± 0.10	17.81 ± 0.40	24.41 ± 0.23	29.79 ± 0.43	34.93 ± 0.51	38.41 ± 0.26	41.34 ± 0.43
PRCU	25	4.66 ± 0.47	9.07 ± 0.61	12.64 ± 0.76	15.73 ± 0.80	18.87 ± 0.84	21.54 ± 0.78	23.75 ± 0.73
	35	9.78 ± 0.17	13.64 ± 0.32	19.78 ± 0.38	24.49 ± 0.19	28.61 ± 0.42	32.76 ± 0.56	36.65 ± 0.38
ZECU	25	40.01 ± 1.12	53.41 ± 0.89	66.70 ± 0.74	74.45 ± 0.64	79.41 ± 0.49	82.70 ± 0.34	84.64 ± 0.16
	35	41.07 ± 0.28	60.63 ± 0.31	72.73 ± 0.42	80.69 ± 0.56	86.91 ± 0.48	90.70 ± 0.17	93.51 ± 0.32

表6 60℃、肥水比1:20、连续浸提方式时控/缓释肥氮素溶出率(%)

Table 6 N dissolution rate of the CRFs/SRFs under the conditions of continuous extraction, fertilizer-water ratio of 1 to 20, 60℃

肥料 Fertilizer	时间 Time (d)						
	1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	23.63 ± 0.90	37.68 ± 2.14	67.57 ± 2.20	74.65 ± 2.70	100.00 ± 1.16		
Luxecote1	92.03 ± 0.36	93.19 ± 2.27	94.17 ± 0.88	94.71 ± 0.65	95.57 ± 0.27	98.33 ± 0.18	100.00 ± 0.45
Lujin1	39.34 ± 1.15	54.07 ± 1.07	68.12 ± 0.10	68.73 ± 0.40	70.71 ± 1.99	84.84 ± 0.25	100.00 ± 0.32
PRCU1	93.41 ± 0.63	97.22 ± 0.10	100.00 ± 0.61				
ZECU1	97.79 ± 1.14	100.00 ± 0.61					

表7 60℃、肥水比1:20、更换浸提液方式时控/缓释肥氮素溶出率(%)

Table 7 N dissolution rate of the CRFs/SRFs under the conditions of renewing eluant extraction, fertilizer-water ratio of 1 to 20, 60℃

肥料 Fertilizer	时间 Time (d)						
	1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	23.63 ± 0.90	34.36 ± 0.72	44.14 ± 0.38	55.87 ± 0.42	70.51 ± 0.67	81.84 ± 0.52	90.12 ± 0.19
Luxecote1	92.03 ± 0.36	100.00 ± 0.70					
Lujin1	39.34 ± 1.15	61.14 ± 1.43	72.48 ± 0.94	79.97 ± 1.02	86.34 ± 0.89	91.24 ± 1.67	95.06 ± 1.00
PRCU1	93.41 ± 0.63	100.00 ± 1.10					
ZECU1	97.79 ± 1.14	100.00 ± 1.23					

2.3 浸提液不同pH对控/缓释肥水中溶出率的影响

对于包膜肥料来说,不论采用那一种肥水比,随着膜内养分的不断溶出,由于肥料中氮、磷、钾及其它中、微量元素配比和溶解性不同,势必会影响外部溶液的组成,溶液组成不同,其pH肯定会有差异。即使膜内核心物为尿素,由于溶出尿素的水解,溶液的pH也会有差异。pH差异的直接后果是影响包膜材料的稳定性,特别是无机物包膜材料。表8、表9的结果证明了这一推测。无论连续浸提还是更换浸提液,包膜肥料类型、肥水比对浸提液的pH都有显著影响(连续浸提时,2因子的Pr值分别为0.0001和0.03;更换浸提液时,2因子的Pr值均为0.0001)。随着浸提时间的后延,连续浸提时,溶液pH总体呈现持续升高的过程,第1d和第7d的溶液pH最大相差2.81个单位(PRCU1,1:100时),差异极显著;更换浸提液时,则恰好相反,多数呈现降低的过程,第1d和第7d的溶液pH最大相差1.68个单位(Lujin1,1:100时),差异极显著。两种浸提方式下,随着肥水比增大,浸提液pH显著降低。

水中溶出率法还忽视了水和土壤溶液的差异。因为土壤溶液实际上是溶解有各种离子的盐溶液,同时又是一复杂的缓冲体系,包膜肥料在水中和盐溶液中的溶出率当然不同。再者,为了在浸提过程中使浸提液维持一个恒定的pH值,使用缓冲溶液浸提是一个有效的解决办法。表10、表11结果表明,连续浸提时,包膜肥料在pH 5.0缓冲溶液中的溶出率明显快于在pH 7.0缓冲溶液中的溶出率,差异极显著,但有机物包膜肥料7d溶出率无显著差异。pH 7.0时,更换浸提液方式下的氮素溶出率亦显著大于连续浸提方式下的氮素溶出率。考虑到田间根系周围的微酸性环境,微酸性的缓冲溶液更接近实际。

3 小结

浸提液中肥料浓度是影响养分释放的重要因素,肥水比对控/缓释肥的水中溶出率有极显著的影响,水中溶出率随肥水比的增大而增加,连续浸提下,浸提液中肥料浓度是一个持续升高的过程。因此,加大肥水比、更换浸提液可以显著减小这种影响。温度对控/缓释肥养分释放速率有极显著的影响,对有机和无机材料包膜肥料来说,升高温度,水中溶出率均显著加快。但浸提温度不宜太高,30℃左右较为适宜。无论连续浸提还是更换浸提液,包

表 8　30℃、连续浸提、不同肥水比时浸提液的 pH 值

Table 8　pH value of the eluant at different fertilizer-water ratio under the conditionsof continuous extraction, 30℃

肥料 Fertilizer	肥水比 Fert.-water ratio	时间 Time (d)						
		1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	1:100	5.66 ± 0.01	5.92 ± 0.03	5.99 ± 0.07	6.07 ± 0.02	6.30 ± 0.04	6.18 ± 0.10	6.21 ± 0.05
	1:20	6.01 ± 0.01	6.29 ± 0.08	6.15 ± 0.01	6.18 ± 0.01	6.23 ± 0.05	6.21 ± 0.04	6.20 ± 0.08
	1:5	6.08 ± 0.03	6.05 ± 0.05	6.04 ± 0.02	6.05 ± 0.02	6.06 ± 0.01	5.98 ± 0.03	6.04 ± 0.02
Luxecote1	1:100	8.58 ± 0.04	8.67 ± 0.01	8.53 ± 0.03	8.59 ± 0.03	8.74 ± 0.01	8.73 ± 0.01	8.85 ± 0.01
	1:20	9.00 ± 0.02	9.25 ± 0.01	9.17 ± 0.03	9.07 ± 0.02	9.11 ± 0.03	9.05 ± 0.04	9.11 ± 0.04
	1:5	9.30 ± 0.01	9.34 ± 0.02	9.41 ± 00.01	9.38 ± 0.03	9.38 ± 0.05	9.31 ± 0.03	9.44 ± 0.04
Lujin1	1:100	6.44 ± 0.22	6.73 ± 0.04	6.73 ± 0.10	8.12 ± 0.13	8.32 ± 0.08	8.72 ± 0.03	8.58 ± 0.11
	1:20	6.88 ± 0.15	7.21 ± 0.23	8.01 ± 0.31	8.55 ± 0.07	8.45 ± 0.13	7.56 ± 0.06	7.75 ± 0.15
	1:5	7.88 ± 0.13	7.94 ± 0.15	8.19 ± 0.20	8.03 ± 0.07	8.52 ± 0.18	8.96 ± 0.04	8.73 ± 0.15
	1:100	5.80 ± 0.06	5.88 ± 0.26	5.68 ± 0.10	6.83 ± 0.70	8.56 ± 0.02	8.62 ± 0.05	8.61 ± 0.06
PRCU1	1:20	5.61 ± 0.03	6.20 ± 0.18	6.02 ± 0.11	7.84 ± 0.12	8.52 ± 0.08	7.26 ± 0.16	6.67 ± 0.04
	1:5	6.12 ± 0.07	6.64 ± 0.03	6.78 ± 0.21	7.37 ± 0.44	7.07 ± 0.10	8.24 ± 0.13	8.03 ± 0.16
	1:100	6.17 ± 0.17	6.13 ± 0.06	6.84 ± 0.50	8.09 ± 0.17	8.65 ± 0.04	8.54 ± 0.03	8.56 ± 0.13
ZECU1	1:20	6.13 ± 0.04	6.46 ± 0.03	7.29 ± 0.33	8.40 ± 0.05	8.26 ± 0.14	8.53 ± 0.12	8.75 ± 0.10
	1:5	7.04 ± 0.06	7.21 ± 0.11	7.69 ± 0.29	8.42 ± 0.09	8.08 ± 0.04	8.59 ± 0.13	8.47 ± 0.17

表 9　30℃、更换浸提液、不同肥水比时浸提液的 pH 值

Table 9　pH value of the elutant at different fertilizer-water ratio under the conditions of renewing eluant extract, 30℃

肥料 Fertilizer	肥水比 Fert.-water ratio	时间 Time (d)						
		1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	1:100	5.66 ± 0.01	6.16 ± 0.09	5.48 ± 0.08	6.52 ± 0.17	5.55 ± 0.06	5.70 ± 0.07	5.36 ± 0.04
	1:20	6.01 ± 0.01	6.16 ± 0.06	5.88 ± 0.04	6.30 ± 0.03	5.95 ± 0.02	5.99 ± 0.02	5.84 ± 0.02
	1:5	6.08 ± 0.03	6.31 ± 0.03	6.25 ± 0.02	6.30 ± 0.02	6.33 ± 0.01	6.17 ± 0.01	6.09 ± 0.02
Luxecote1	1:100	8.58 ± 0.04	9.00 ± 0.03	8.39 ± 0.02	8.86 ± 0.03	7.75 ± 0.01	7.93 ± 0.04	7.67 ± 0.04
	1:20	9.00 ± 0.02	9.28 ± 0.04	8.96 ± 0.09	9.82 ± 0.03	8.50 ± 0.05	8.68 ± 0.03	8.48 ± 0.03
	1:5	9.30 ± 0.01	9.57 ± 0.01	9.73 ± 0.02	9.82 ± 0.03	9.56 ± 0.02	9.71 ± 0.03	9.52 ± 0.03
Lujin1	1:100	6.44 ± 0.22	7.27 ± 0.12	6.22 ± 0.15	6.66 ± 0.27	5.37 ± 0.12	5.50 ± 0.15	5.09 ± 0.06
	1:20	6.88 ± 0.15	7.73 ± 0.24	6.87 ± 0.22	7.86 ± 0.01	6.49 ± 0.14	6.73 ± 0.12	6.48 ± 0.13
	1:5	7.88 ± 0.13	8.15 ± 0.05	8.04 ± 0.03	7.86 ± 0.01	7.97 ± 0.03	7.98 ± 0.06	7.47 ± 0.03
	1:100	5.80 ± 0.06	6.81 ± 0.01	5.49 ± 0.04	6.17 ± 0.38	4.90 ± 0.04	5.12 ± 0.06	4.79 ± 0.06
PRCU1	1:20	5.61 ± 0.03	6.4 ± 0.04	5.10 ± 0.02	5.72 ± 0.02	7.59 ± 0.10	7.57 ± 0.15	7.22 ± 0.13
	1:5	6.12 ± 0.07	6.78 ± 0.15	5.98 ± 0.05	5.72 ± 0.02	6.66 ± 0.25	7.48 ± 0.25	7.26 ± 0.15
	1:100	6.17 ± 0.17	6.33 ± 0.14	5.62 ± 0.01	5.55 ± 0.02	5.40 ± 0.19	5.58 ± 0.31	4.99 ± 0.11
ZECU1	1:20	6.13 ± 0.04	6.62 ± 0.10	6.54 ± 0.58	6.56 ± 0.28	7.38 ± 0.25	7.42 ± 0.28	7.17 ± 0.28
	1:5	7.04 ± 0.06	6.99 ± 0.03	6.43 ± 0.04	6.56 ± 0.14	7.73 ± 0.13	7.61 ± 0.15	7.09 ± 0.18

膜肥料类型、肥水比对浸提液的 pH 都有显著影响。控/缓释肥在连续浸提和更换浸提液方式下,7d 内浸提液的 pH 有着不同的变化趋势:连续浸提下,随着时间的后延,浸提液 pH 持续升高;而在更换浸提

表 10 30℃、肥水比 1:20、连续浸提、不同 pH 时的控/缓释肥氮素溶出率(%)

Table 10 N dissolution rate of the CRFs/SRFs at different pH value under the conditions of continuous extraction, fertilizer-water ratio of 1 to 20, 30℃

肥料 Fertilizer	pH	时间 Time (d)						
		1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	5.0	10.74±0.92	15.88±0.81	18.72±0.90	22.71±1.15	24.65±1.04	31.74±1.29	31.82±1.48
	7.0	6.82±0.49	11.22±0.70	15.09±0.71	18.84±1.25	22.11±0.98	25.47±1.84	29.04±1.19
Lujin1	5.0	24.15±1.06	33.49±0.60	45.41±1.26	53.13±0.73	56.18±0.60	56.23±0.56	60.55±0.56
	7.0	19.90±1.95	30.23±1.78	35.27±1.00	45.71±1.18	53.43±0.74	56.14±0.62	60.77±0.54
PRCU1	5.0	10.68±0.83	27.03±2.06	29.31±2.02	39.01±1.18	48.20±0.87	51.22±1.86	59.51±0.61
	7.0	8.62±0.31	15.01±0.68	24.01±0.31	31.70±0.28	42.34±1.10	44.52±0.20	50.74±0.55

表 11 30℃、肥水比 1:20、更换浸提液、pH7 时控/缓释肥的氮素溶出率(%)

Table 11 N dissolution rate of the CRFs/SRFs under the conditions of renewing eluant extraction, fertilizer-water ratio of 1 to 20, 30℃, pH7

肥料 Fertilizer	时间 Time (d)						
	1	2	3	4	5	6	7
Osmocote	6.82±0.49	14.55±0.36	18.95±0.54	23.24±0.62	29.18±1.20	30.72±1.18	31.05±1.08
Lujin1	19.90±1.95	32.96±1.21	42.15±1.08	48.32±0.76	53.33±0.77	57.25±0.82	61.32±0.43
PRCU1	8.62±0.31	21.43±0.56	34.89±0.43	47.31±0.58	58.08±0.21	66.59±0.43	73.42±0.19

液方式下,随着时间的后延,浸提液的 pH 有降低趋势。控/缓释肥在 pH 5 的磷酸盐缓冲液中的溶出率显著高于在 pH 7 的磷酸盐缓冲液中的溶出率,微酸性的缓冲溶液更接近田间实际。由于不同肥料养分含量差异悬殊,在确定肥料与浸提液比例时,按纯养分量与浸提液质量比确定肥料和浸提液用量较按肥料和浸提液质量比确定肥料和浸提液用量更科学。

综上所述,对于不同包膜材料控/缓释肥以一定 pH 值的微酸性缓冲溶液作为浸提剂,定期更换浸提液或采用动态流法,相同的氮(或磷、钾)水比,30℃左右的浸提条件是较为合理的。

参考文献:

[1] Blouin M, Rindt W and Moore O. Sulfur-coated fertilizers from controlled release: Pilot plant production[J]. J. Agric. Food Chem., 1971, 19: 801-808.

[2] 山添文雄,越野正义, 藤井国博,等(韩辰极,付玉振,陈国绥,等译). 肥料分析方法详解(修订版)[M]. 北京:化学工业出版社, 1983. 483-486.
Yamazoe Fumihiro, Koshino Masayoshi, Fujii Kunihiro *et al* (translated by Han C J, Fu Y Z, Chen G S *et al*). Fertilizer Analytical Method Explanation in Full (recension edition)[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1983. 483-486.

[3] Martin E T. Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture [M]. Paris: The International Fertilizer Industry Association, 1997. 47-53.

[4] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000. 28-385.
Lu R K. Analytical method of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. 28-385.

[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 speacial report on coated slow/controlled release fertilizer—Part 1: Definitions and evaluation [J]. Phosphate and Compound Fertilizer. 2000, 15(3): 1-6.

[6] Kochba M, Gambash S, Avnimelech Y. Studies on Slow-release fertilizers: Ⅰ. Effects of temperature, soil moisture and water vapor pressure [J]. Soil Sci. 1990, 149: 339-343.

[7] Gambash S, Kochba M, Avnimelech Y. Study on slow-release fertilizers: Ⅱ. A method for evaluation of nutrient release rate from slow-releasing fertilizers[J]. Soil Sci. 1990, 150(1): 446-450.

[8] Zhang M, Nyborg M, Ryan J T. Determining permeability of coatings of polymer-coated urea[J]. Fert. Res. 1994, 38: 47-51.

[9] 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.

[10] Fujita T. Coated granula fertilizer capable of controlling the effect of temperature on dissolution out rate[P]. U. S. Patent. 4369055. Dateissued: 18, January, 1983.

[11] 熊又升. 土壤中包膜肥料氮磷释放运移及作物吸收利用[D]. 武汉:华中农业大学,2001.
Xiong Y S. The release and transport of N P from coated fertilizers and the law of absorption and utilization by crop in soil[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2001.