

包膜尿素养分释放特性测定方法的研究

孙又宁, 王旭, 余梅玲, 保万魁

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要: 分别以水、砂子、热硼酸溶液为介质, 研究不同浸提方式对缓/控释肥养分溶出率的影响及两种缓/控释肥料的溶出特征。结果表明, 同一种肥料在不同的介质中溶出率趋势无显著差异, 以热硼酸溶液为介质, 可提高检验速度, 是检验长释放期控/缓释肥料产品质量的有效方法。

关键词: 包膜尿素; 缓释特性; 测定方法

中图分类号: S145.5 文献标识码: A 文章编号: 1008-505X(2008)00-0587-05

Study on determination of nutrient release characteristics of coated urea

SUN You-ning, WANG Xu, YU Mei-ling, BAO Wan-kui

(Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, CAAS, Beijing 100081, China)

Abstract: Several medias (water, sand and boric acid) were used to study the nutrient release characteristics of two controlled-release fertilizers. The result showed that, with different medias, there is not significant difference in the release rate of the same fertilizer simples. The method that boric acid be used as leach media, can improve experiment speed, and can be a effective measure in detecting long-term Slow/Controlled-release fertilizers simples.

Key words: coated urea; release characteristics; determination

发展缓/控释肥料是可持续农业的需要, 已受到各国农业研究者的重视。缓/控释肥料的特点是施用以后逐渐释放养分供农作物吸收利用, 还可以大大减少由于肥料的分解挥发、冲洗流失及硝化和反硝化作用所造成的养分损失, 从而提高肥料的利用率^[1]。

测定养分释放速度的方法, 一般有浸泡法和淋溶法两种。但是, 迄今为止, 国际上尚无统一的标准方法来测定评判缓/控释肥料的养分释放特性^[2]。近年来, 国内也开始研究各类缓/控释肥料养分释放的测定方法和评价标准^[3]。由于起步较晚, 还没有统一的想法。目前国内外常用的方法有水浸法^[4]、土培法^[5]、模拟土壤法^[6-7]和渗透法^[8]等等。不同研究者和肥料制造商所采用的肥水比、浸提方式和温度差异较大^[9-10], 影响了对此类肥料产品科学、公正的评价。本试验采用 2 种包膜控/缓释肥料—包膜尿素为材料, 研究不同浸提剂、不同浸提方式、温

度对控/缓释肥溶出率的影响, 旨在为确定控/缓释肥养分控释性能的检验及评价方法提供依据。

1 材料与方法

供试肥料为北京首创公司生产的包膜尿素 1 (CU-1, 释放期为 60 d) 和包膜尿素 2 (CU-2, 释放期为 90 d)。

1.1 水浸提法

采用国际常用的肥水比 1:20, 温度 25℃, 进行连续浸提和每日更换浸提液 2 种浸提试验。

1.1.1 连续浸提 称取 24 份 5 g (精确至 0.001 g) 供试肥料, 分别放入 250 mL 三角瓶中, 准确加入 100 mL 水, 轻轻晃动, 尽量使肥料不漂浮于水面。将三角瓶置于 25℃ 恒温培养箱中, 分别于 1、2、3、4、8、18、25、39、50、60、70、90 d 每次取出 2 份, 用全自动定氮仪测定溶液中总氮含量, 换算出溶出率和平均值。

1.1.2 每日更换浸提液 每个样品称取 2 份 5 g

收稿日期: 2007-05-15 接受日期: 2007-09-20

作者简介: 孙又宁 (1957—), 女, 北京人, 副研究员, 主要从事土壤肥料检验检测研究。Tel: 010-68918635, E-mail: ynsun@caas.ac.cn

(精确至 0.001 g)置于 250 mL 三角瓶中,准确加入 100 mL 水,轻轻晃动,尽量使肥料不漂浮于水面。放入 25℃ 恒温培养箱,每隔 24 h 取出样品,过滤,用全自动定氮仪测定滤液中总氮含量,换算出溶出率和平均值。将剩余肥料再放入三角瓶中,加入 100 mL 水,步骤同前,直至肥料溶出率达到 80%。

1.2 砂柱淋洗法

称取 200 g 过 1 mm 筛的细砂置于直径为 5 cm,高为 40 cm 底部布有砂芯及控制速度的活塞的淋洗柱中,砂子中层均匀混入 10 g (精确至 0.001 g) 供试肥料。先加少量水使砂土水分接近饱和,然后加水 200 mL,淋洗柱下方用 200 mL 容量瓶在 8 h 接满淋出液(控制流出速度,接近容量瓶刻度时,通过控制淋溶装置活塞定容),关闭活塞,取出容量瓶,每日重复上述步骤。以不加肥料的砂柱作为对照。收集的淋洗液用自动定氮仪测定总氮含量,计算出肥料的累计溶出率,直至溶出率达到 80%。每个样品做 2 次平行测定。

1.3 硼酸热提取法

每个样品称取 2 份 5 g (精确至 0.001 g) 放入 250 mL 具塞三角瓶中,准确加入 3% 的硼酸溶液 100 mL,轻轻晃动,尽量使肥料不漂浮于水面。然后加塞,用密封带密封,放于已升温至 80℃ 的恒温烘箱中,溶液分别在 1、2、4、8、16、24、48、72、96、120、144h 取出冷却、过滤,用全自动定氮仪测定滤液中氮含量,换算出溶出率。剩余肥料再放入三角瓶中,准确加入 3% 的硼酸溶液 100 mL,按上述步骤操作。反复进行,直至肥料溶出率达到 80%。

2 结果与讨论

2.1 包膜尿素水浸提法的溶出特性

2.1.1 连续浸提法 随着浸提天数的增加,包膜尿素氮素溶出率呈逐渐升高的趋势。图 1 看出,试验前 25 d 溶出率增幅较大,25 d 后随着溶液中氮浓度的增加,溶出率增幅趋于平缓,到 60 d 时,两种包膜尿素溶出率均能达到 80%,并基本稳定在这一浓度水平。此方法测定步骤较少,易操作,可考虑用于释放期较短的缓/控释肥料释放特性的测定。

2.1.2 每日更换浸提液法 连续浸提法受溶液浓度的影响,随着浸提天数的增加,浸提液中氮浓度越来越高,可能对肥料养分的进一步溶出产生抑制作用。为考虑这一影响,采用每日更换浸提液的方法。溶出率结果(图 2)可知,包膜尿素 I(CU-1)在 45 d、包膜尿素 II(CU-2)在 40 d 氮素溶出率能达到 75%。

60 d 时 CU-1 氮溶出率达到 83.6%,90 d 时 CU-2 氮溶出率达到 92.0%。两种肥料用每日更换浸提液法均比连续浸提法溶出稍快。

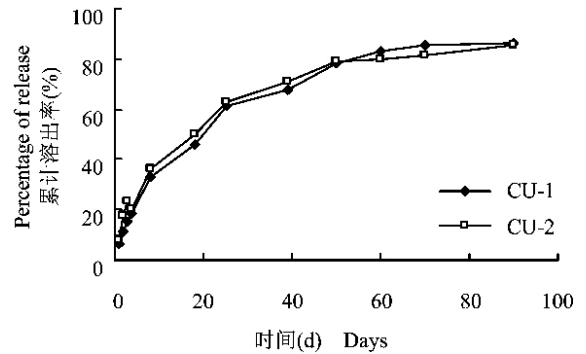


图 1 不同包膜尿素累计溶出率曲线(水浸提法-连续浸提)

Fig. 1 Curve of release rate of different coated urea (25°C, continuous extraction)

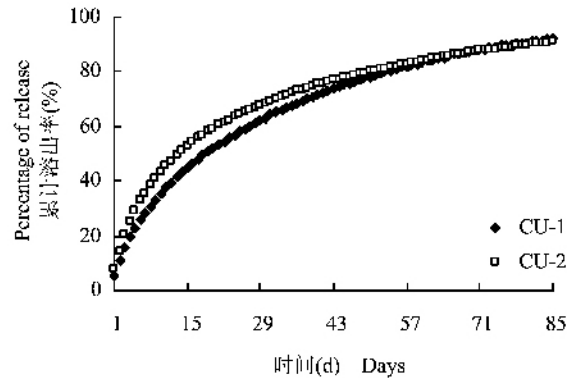


图 2 不同包膜尿素累计溶出率曲线(水浸提法-每日更换浸提液)

Fig. 2 Curve of release rate of different coated urea (Replacing impregnant every day)

2.2 包膜尿素砂柱淋洗法的溶出特性

为了更好地模拟缓释肥料在土壤中养分释放速率,考虑到全国各地土壤质地有较大差异,用砂子代替土壤做了淋洗试验。

2.2.1 淋洗条件的确定 由于砂柱淋洗法的淋洗时间、用水量、砂与肥的比例等因素直接影响溶出率的测定,首先对砂柱淋洗法的淋洗条件进行了研究。

以普通尿素为比对,选择不同淋洗条件,对包膜尿素进行淋洗试验,结果见表 1。

表 1 显示,砂柱淋洗法的肥砂比对溶出率检验结果无显著影响,淋洗速度(体现在淋出体积和淋洗时间上)对缓/控释肥料溶出率检验结果的准确性起重要的作用。当淋洗速度过快时,普通尿素在砂中

表 1 浸提条件对砂柱淋洗中氮溶出率的影响
Table 1 Experiment condition of eluviating with sand

样品 Sample	肥砂比 Ratio of fertilizer and sand	淋洗时间 Eluviate time (h)	流出液体积 Volume (mL)	接收液中总氮含量 Nutrient content (%)	砂中总氮释放率 N release rate in sand (%)	溶出率 N release rate (%)
CU-1	1:50	1	100	0.13	0.31	0.89
Urea	1:50	1	100	16.23	35.0	
CU-1	1:50	2	100	0.17	0.40	0.87
Urea	1:50	2	100	21.43	46.2	
CU-1	1:50	4	100	0.38	0.9	0.91
Urea	1:50	4	100	45.78	98.7	
CU-1	1:50	8	200	0.38	0.90	0.91
Urea	1:50	8	200	46.10	99.4	
CU-1	1:20	8	200	0.38	0.90	0.91
Urea	1:20	8	200	46.01	99.2	

注 (Note): 试样普通尿素 (Urea) 总氮含量为 46.38%, 包膜尿素 (CU-1) 总氮含量为 42.17%。Urea N content is 46.38% and coated urea N content is 42.17%.

的释放率仅有 35%, 而不是 100%, 这种条件下不能科学地反映缓/控释肥料溶出情况, 需以普通尿素为对照进行数据处理。淋洗速度降低到 4 h 流出液为 100 mL 时, 普通尿素在砂中释放率达 99%。由于此条件下, 淋洗速度很慢, 约为 0.4 mL/min, 试验过程难控制一致, 平行测定误差较大。因此, 采取延长淋洗时间 (8 h), 加大淋洗水量的 (200 mL) 方式, 可保证测量精度。

2.2.2 砂柱淋洗溶出特性 试验所得总氮素溶出率曲线 (图 3) 表明, 砂柱淋洗至 60d 时, 氮溶出率均能达到 75% 左右, 90 d 时 CU-1 氮溶出率为 82.4%, CU-2 溶出率为 83.5%。说明砂柱淋洗法测得的氮溶出率比水浸法所得的数据略低, 但其趋势一致, 随着淋洗天数的增加, 氮溶出率趋于平缓。

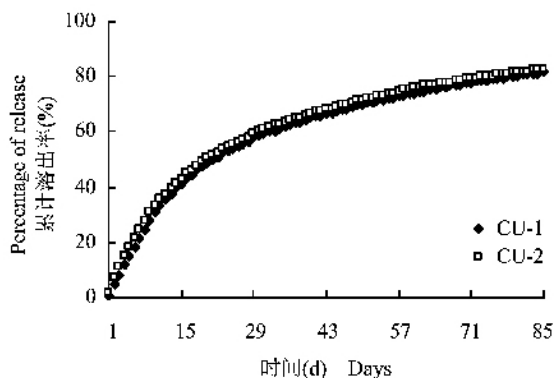


图 3 不同包膜尿素累计溶出率曲线 (砂柱淋洗法)
Fig.3 Curve of release rate of different coated urea (Leaching in sand)

2.3 常温下包膜尿素不同浸提方式比较

将 CU-2 按以上 3 种方式检验的溶出率进行比较可以看出, 3 种处理以水浸提法 (每日更换浸提液) 的方式溶出最快, 砂柱淋洗法溶出最慢 (图 4)。检验结果符合溶剂对缓/控释肥的溶解程度起主要作用的推断。从溶出率曲线趋势看出, 3 种处理无明显差异, 25℃ 下水浸提法 (连续浸提) 的方式最简单易行, 可考虑将其作为测定短效缓/控释肥料的氮素溶出率的有效方法。

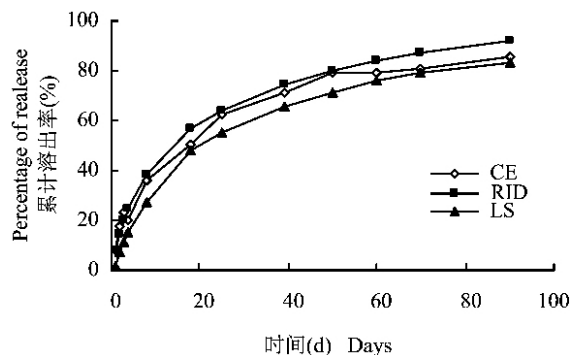


图 4 包膜尿素 2 不同处理方式溶出率曲线比较
Fig.4 Comparison of release rate in different methods (Coated urea - 2)
(CE—连续浸提 Continuous extraction; RID—每日更换浸提液 Replacing impregnant every day; LS—砂柱淋洗 Leaching in sand.)

2.4 硼酸热提取法

长效缓释肥料养分释放时间较长, 使用常温检验方法不能在短时间内确定产品质量。为缩短检验

周期,进行了包膜尿素的热浸提研究。热浸提法需要解决的主要问题是尿素的水解。因高温下尿素水解,溶液中的氨气将会逸出损失,可能导致溶出率检验误差。

2.4.1 浸提温度的确定 分别吸取 50.0 mL 普通尿素溶液(2.0 g/L)置于 10 个 250 mL 具塞三角瓶中,加塞,用密封带封住瓶口。将三角瓶分别放入 40、60、80、90、100℃ 的恒温水浴中保温 8 h,取出冷却,用全自动定氮仪检验三角瓶内溶液总氮含量,以未加热的尿素溶液为对照,计算不同温度尿素溶液回收率(表 2)。

结果显示,80℃ 以下尿素水解缓慢,尿素溶液总

表 2 温度对尿素回收率的影响

Table 2 Effect of hydrolyzation of urea with temperature

温度 Temp. (℃)	检验值 1	检验值 2	平均值 Mean	回收率 Recovery (%)
	Value 1	Value 2		
w(N)(%)				
25	46.36	46.40	46.38	
40	46.17	46.23	46.20	99.6
60	46.08	46.10	46.09	99.4
80	45.91	45.83	45.87	98.9
90	45.25	45.37	45.31	97.7
100	44.30	44.20	44.25	95.4

表 3 浸提剂对尿素回收率的影响

Table 3 Choice of impregnants

时间 Time (h)	0.5 mol/L H ₂ SO ₄				3% H ₃ BO ₃				
	检验值 1	检验值 2	平均值	回收率	检验值 1	检验值 2	平均值	回收率	
w(N)(%)					w(N)(%)				
Value 1					Value 1				
Value 2					Value 2				
Mean					Mean				
Recovery					Recovery				
(%)					(%)				
24	45.18	45.26	45.22	97.5	46.32	46.38	46.35	99.9	
32	45.33	45.29	45.31	97.7	46.45	46.42	46.44	100	
40	44.90	44.91	44.90	96.8	46.31	46.29	46.30	99.8	
48	44.47	44.57	44.52	96.0	46.15	46.23	46.19	99.6	
72	44.08	43.94	44.01	94.9	45.70	45.79	45.74	98.7	

注(Note): 试样普通尿素总氮含量为 46.38%。Urea N content is 46.38%.

2.4.3 硼酸热提取法溶出特性 在 80℃ 时,包膜尿素溶出速率明显加快,浸提 3 d 溶出率就能达到 75.0% 以上,浸提 6 d 溶出率能达到 92%(图 5);其溶出曲线和砂柱淋洗及水浸提法溶出曲线趋势一致。热硼酸浸提 3 d 相当于 25℃ 水浸提 40 d,能大大缩短检验周期,可操作性强。

氮含量变化不显著;当温度超过 90℃ 时,尿素水解程度加快,尿素溶液总氮含量随温度升高而降低,此时有较多氨气逸出损失。考虑缓释肥料溶解速度和尿素水解两方面因素,选择 80℃ 为热浸提法温度。

2.4.2 浸提剂的选择 80℃ 热浸提条件下,短时间浸泡缓释肥料,尿素水解不显著,但浸泡时间超过 24 h 后,尿素溶液出现明显的氨逸出现象(有氨味,且气体使 pH 试纸呈弱碱性)。为了解决尿素溶液水解引起氨气逸出问题,对浸提剂种类进行了选择。浸提剂选择应是与包膜材料不发生化学反应,并能抑制尿素水解或与氨定量反应,以防止氨逸出损失。

选择稀硫酸溶液(0.5 mol/L)和硼酸溶液(3%)进行试验。称取 0.5g 普通尿素于 20 个 250 mL 具塞三角瓶中,分别加入 50.0 mL 稀硫酸溶液或硼酸溶液,盖紧瓶塞,用密封带封住瓶口。将三角瓶放入已升温至 80℃ 恒温烘箱中,保温 24、32、40、48 h 后取出冷却,开启瓶塞后用湿润的广泛 pH 试纸检验瓶中气体,使用全自动定氮仪检验溶液中总氮含量。

表 3 结果显示,硫酸溶液不能抑制尿素水解和氨的逸出。硼酸溶液由于可与氨形成硼氨络合物,对尿素水解产生的氨起到固定作用,避免了氨逸出损失。随着浸提时间延长,肥料中溶出氮量的增加,水解产生的氨增加,硼酸对氨的络合作用可能饱和,因此热浸提法宜采取更换硼酸浸提剂的方式。

3 小结

控/缓释肥料在农业中的应用越来越广泛,而至今仍国内没有建立统一检测标准,鉴于此原因,进行了上述摸索性的试验。结果表明,60 d 释放期(CU-1)和 90 d 释放期(CU-2)的包膜尿素在溶出率上并没有显著差异。影响缓/控释肥料的释放时间的因素

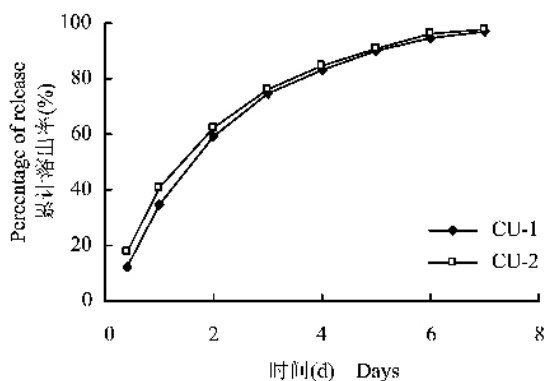


图5 不同包膜尿素累计溶出率曲线(硼酸热提取法)

Fig.5 Curve of release rate of different coated urea (80°C, Boric acid)

很多把控/缓释肥料量化到具体的释放天数有待商榷,建议将缓释肥料释放期的长短按月划分。对于释放期较短的,可以用水提取法 25°C 连续浸提的方式进行检验;而对于长释放期的,用硼酸热提取法能够快速简便地检测出缓释肥中氮素释放的速率,其溶出率曲线和水浸提法的溶出率曲线符合性好,可以考虑将此法作为测定长释放期控/缓释肥料氮素释放率的有效方法。

参考文献:

- [1] 许秀成,李葭萍,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]. Phos. & Comp. Fert., 2000, 15(3): 1-6.
- [2] 许秀成,李葭萍,王好斌.包裹型缓释/控制释放肥料专题报告第三报包膜(包裹)型控制释放肥料各国研究进展(续)B.欧洲[J].磷肥与复肥,2001,16(2):10-12.
Xu X C, Li D P, Wang H B. A special report on coated slow/controlled release fertilizer. A review on coated controlled release fertilizer

- (3) European countries[J]. Phos. & Comp. Fert., 2001, 16(2): 10-12.
- [3] 许秀成,李葭萍,王好斌.包裹型缓释/控制释放肥料专题报告第三报包膜(包裹)型控制释放肥料各国研究进展(续)A.中国[J].磷肥与复肥,2001,16(4):4-8.
Xu X C, Li D P, Wang H B. A special report on coated slow/controlled release fertilizer. A review on coated controlled release fertilizer (cont'd)(4) China[J]. Phos. & Comp. Fert., 2001, 16(4): 4-8.
- [4] 杜建军,廖宗文,宋波,等.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 *et al.* Progress on evaluation methods for nutrient release characteristic of coated controlled release fertilizers[J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2002, 8(1): 16-21.
- [5] 熊又升,张行峰,熊桂云,等.包膜缓释肥料养分释放速率评价方法的探讨[J].磷肥与复肥,1999,1(2):21-22.
Xiong Y S, Zhang X F, Xiong G Y *et al.* Evaluation method for nutrient release rate of coated slow release fertilizer[J]. Phos. & Comp. Fert., 1999, 1(2): 21-22.
- [6] 徐和昌,黄沛成,武冠英.包膜肥料释放养分速度的测定[J].北京化工学院学报(自然科学版),1994,21(3):33-37.
Xu H C, Huang P C, Wu G Y. Determination of controlled release rate of membrane coating fertilizer[J]. J. Beijing Univ. Chem. Techn. (Nat. Sci. Ed.), 1994, 21(3): 33-37.
- [7] Blouin M, Rindt W, Moore O. Sulfur-coated fertilizers from controlled release: Pilot plant production[J]. J. Agric. Food Chem., 1971, 19: 801-808.
- [8] Savant N K, Clertonbors J R, James A F. A technique for predicting urea release from coated urea in wetland soil[J]. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 1982, 13(9): 793-802.
- [9] 侯翠红.控制释放肥料养分释放特性的研究[J].磷肥与复肥,1998,13(4):6-8.
Hou C H. Study on evaluation methods for nutrient release characteristic of controlled release fertilizers[J]. Phos. & Comp. Fert., 1998, 13(4): 6-8.
- [10] Kochba M, Gambash S, Avnimelech Y. Studies on slow-release fertilizers II. A method for evaluation on nutrient release rate from slow-releasing fertilizers[J]. Soil Sci., 1990, 150(1): 446-450.