

生物质炭包裹缓释肥料的制备及养分释放特性^①

王 剑, 张砚铭, 邹洪涛*, 张玉龙, 于 洋, 刘 洋, 徐 萌

(沈阳农业大学土地与环境学院, 农业部东北耕地保育重点实验室, 土肥资源高效利用国家工程实验室, 沈阳 110866)

Preparation and Nutrient Release Characteristics of Coated Slow-release Fertilizer with Biochar

WANG Jian, ZHANG Yan-ming, ZOU Hong-tao*, ZHANG Yu-long, YU Yang, LIU Yang, XU Meng
(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Key Laboratory of Soil in Northeast, Ministry of Agriculture, Soil Resources Use Efficiency of National Engineering Laboratory, Shenyang 110866, China)

摘 要:为探讨生物质炭作为膜材料制备包裹缓释肥料的可行性,以生物质炭(碳化稻壳)为包裹材料制备 3 种不同包裹厚度的包裹型缓释肥料,采用恒温土柱淋洗试验方法对肥料氮素释放特性进行分析。结果表明:包裹层越厚缓释效果越明显,包裹材料用量占被包裹肥料重量 20% 的肥料(SRF20)明显好于占 15% 和 10% 的肥料(SRF15、SRF10); Logistic 曲线能很好地描述生物质炭包裹缓释肥料的氮素释放过程,其方程参数可以描述氮素释放特性, R 值越大,肥料氮素释放越快, R 值大小为 SRF10>SRF15>SRF20; a 值越大,说明包裹层越密实,肥料缓释效果越好, a 值大小为 SRF20>SRF15>SRF10; 生物质炭(碳化稻壳)可以用来制备包裹型缓释肥料。

关键词: 生物质炭; 包裹型缓释肥料; 氮素释放特性; Logistic 曲线

中图分类号: X712

缓释肥料不仅能提高肥料利用率,还能减少施肥对环境的负面影响,近年来引起了学者的广泛关注^[1-3]。当前包膜缓释肥料的研究主要集中在包膜材料的选择和研发上,有机高分子聚合物包膜缓释肥料可以减缓养分释放,提高肥料利用效率,已得到普遍的认同。但其在生产过程中大都使用脂溶性物质,施用后容易对环境造成污染,加之价格昂贵等原因,限制了这类肥料的推广应用。因此,寻求环境友好、价格低廉、缓释效果好的膜材料成为该领域的研究热点^[4]。生物质炭具有高度的孔隙结构,可以增加土壤孔隙度及增强土壤保水能力,降低土壤体积质量^[5-6],有利植物根系生长;同时含有大量植物所需的营养元素,促进土壤养分循环和植物生长^[7];还具有较高的生物学稳定性,较强的抵抗微生物分解的能力,可以增强土壤的固碳作用^[8],减少碳向大气的释放^[9-12]。如果将生物质炭作为膜材料制备包裹型缓释肥料,不仅能减缓

肥料养分释放速度,提高肥料利用率^[13],而且能带来良好的生态环境效益^[14]。因此,本文利用碳化稻壳为主要膜材料制备 3 种不同厚度的包裹型缓释肥料,重点探讨了生物质炭的厚度对包裹型缓释肥料的养分释放特性的影响,以期为我国环境友好型缓释肥料的研发和应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为褐土,采自辽宁省阜新市旱作农业示范区,其基本理化性质见表 1。

1.2 供试肥料

1.2.1 大颗粒尿素 直径 3.0 ~ 4.0 mm,含氮量 46.2%,购于中石油西北销售公司宁夏分公司。

1.2.2 包裹材料 生物质炭(碳化稻壳),采自沈阳

基金项目:国家自然科学基金项目(31000936)、辽宁省优秀人才支持计划项目(2012)、中国博士后科学基金项目(20090450158)、教育部重点项目(209032)和“十一五”国家科技支撑项目(2007BAD89B02)资助。

* 通讯作者(snzht@yahoo.com.cn)

作者简介:王剑(1983—),男,辽宁沈阳人,硕士研究生,主要从事固体废弃物处理与资源化方面研究。E-mail: 56.332@163.com

表 1 供试土壤基本理化性质

pH	全氮 (g/kg)	速效钾 (mg/kg)	速效磷 (mg/kg)	铵态氮 (mg/kg)	硝态氮 (mg/kg)	体积质量 (g/cm ³)	有机质 (g/kg)
7.26	8.6	151.96	12.23	10.16	7.37	1.25	12.43

市铁西区,其化学组分为,粗纤维 40.5%、木质素 26.3%、灰分 16.4%、二氧化硅 21.3%,将碳化稻壳研磨、筛分,制成粒径为 60 目的供试样品;粘结剂为浓度 5.0% 的聚乙烯醇水溶液。

1.2.3 包膜设备 转鼓式糖衣包膜机、空气压缩机、高压喷漆枪。

1.2.4 包裹缓释尿素制备 称取 1.0 kg 粒径均匀的颗粒尿素倒入转动的转鼓中,加热到 40℃ 左右,按照每千克肥料用 50 ml 粘结剂的用量,向颗粒尿素上喷洒粘结剂,将一定量的碳化稻壳加入到转鼓中,同时喷洒粘结剂,使物料滚动成粒,反复几次,直到将所有碳化稻壳包裹完毕,即得产品。按包裹材料用量占被包裹肥料重量的 10%、15%、20% 的比例,共制备 3 种包裹型缓释肥料,分别表示为 SRF10、SRF15、SRF20。

1.3 试验设计与方法

1.3.1 试验设计 用 200 目的塑料滤布对内径 4.72 cm、高 15.24 cm 的 PVC 管封底做成淋洗柱,以土壤为淋洗介质,肥料用量按 N 0.6 g/kg 风干土的比例添加自行研制的包裹型缓释肥料;同时设置对照(施用未经包裹的尿素,CK 表示)和空白共 5 个处理,每一处理重复 3 次。有肥料混入的土柱在填装时先装入 50 g 未混入肥料的风干土,余下的风干土与试验肥料充分混匀后再装入 PVC 管内,其上铺少许石英砂。

土柱制成后用 100 ml 蒸馏水缓慢而多次地滴加土柱使土壤充分润湿,但不至有过量的水自土柱渗出,静置 24 h 后开始第一次淋洗。淋洗加水时将装有 100 ml 蒸馏水的容量瓶倒置于土壤表面,使土柱上形成厚约 1.0 cm 的水层,保证淋洗水头恒定。用三角瓶接收淋洗液,每次淋洗结束后用刺有小孔的塑料薄膜封土柱上口,并放在 30℃ 培养箱中培养。每隔 3 天后取出土柱,进行下一次淋洗,共淋洗 8 次,淋洗液用定氮仪(FOSS Kjeltac TM 8100)测定全氮含量。

1.3.2 数学模型及统计分析 包裹型缓释肥料的养分释放过程可以用 Logistic 曲线来描述,该曲线的表达式如式(1)。

$$y = \frac{k}{1 + e^{a - Rt}}$$

(1)

式中, y 为氮素累积释放率, k 为氮素最大累积释放量(一般取 $k = 100\%$) a 和 R 为常数, t 为淋洗时间(天)。用 Excel 软件进行数据统计分析及绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 缓释肥料氮素累积释放特征

土柱模拟耕层试验能很好地展示肥料的缓释效果。包裹型缓释肥料及对照处理的氮素累积释放率为各施肥处理的全氮累积释放量与未施肥处理的全氮累积释放量之差占各施肥处理氮素总量的百分比,结果见图 1。

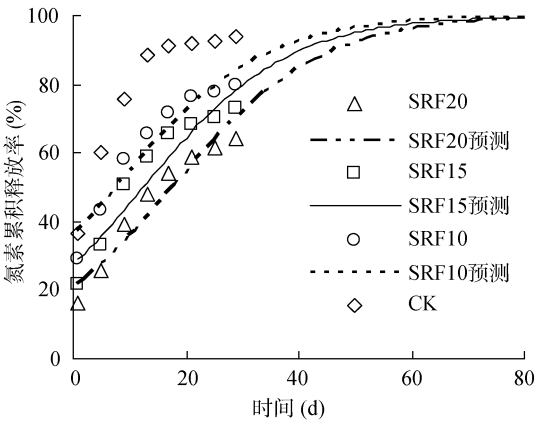


图 1 肥料的氮素累积释放率曲线

从图 1 可以看出,CK 肥料在前 3 天就有 50% 的养分释放,在第 10 天时释放了约 90% 的养分。这一累积氮素释放量随时间变化过程可以用下式表达:

$$y = ke^{b/t} \quad (k > 0, b < 0)$$

(2)

式中, k 为肥料最大氮素累积释放量; b 为释放速度常数。用(2)式对未包裹尿素的累积氮素释放量进行数值拟合结果为: $y = 0.911\ 65e^{-0.963\ 3/t}$,该式的相关系数为 0.95,达到了 $P < 0.01$ 显著相关水平。

3 种包裹型缓释肥料与 CK 肥料相比,氮素累积释放过程比较平缓,且在培养第 30 天左右养分累积释放量约为 80%,说明该包裹型缓释肥料可适用于生育期较短作物的营养需求。

将公式(1)化为 $\ln\left(\frac{k}{y} - 1\right) = \ln a - Rt$,通过实测数

据,建立 3 种包裹型缓释肥料的 $\ln\left(\frac{k}{y} - 1\right)$ 与 t 之间关

系的直线方程, 求出参数 a 和 R 。SRF10、SRF15、SRF20 肥料的 $\ln\left(\frac{k}{y}-1\right)$ 与 t 之间均有极显著的相关关系, 相关系数 r 值分别为 0.983、0.940、0.952。用 Logistic 曲线不仅能够表达 3 种包裹型缓释肥料的氮素累积释放率随时间的变化过程, 还可以把肥料的养分释放特性分别用不同参数加以描述。表 2 列出了 3 种包裹型缓释肥料氮素累积释放曲线常数 a 和 R 的拟合结果。

表 2 缓释肥料累积释放率的 Logistic 曲线拟合参数

参数	肥料类型		
	SRF20	SRF15	SRF10
a	1.349 5	0.975 1	0.605 1
R	0.076 1	0.078 4	0.078 1
相关系数 r	0.952**	0.940**	0.983**

注: $n=8$, $r_{0.01}=0.834$, ** 表示达到 $P<0.01$ 显著水平。

从表 2 还可以看出 3 种缓释肥料的 a 值相差较大, 从大到小排列为 SRF20 > SRF15 > SRF10, 说明 3 种包裹材料均能形成相对完整的包裹层覆被于尿素颗粒之上, a 值随包膜厚度的增加而增大。SRF20 的 a 值大, 说明该包裹材料对颗粒肥料包裹完整, 使肥料初期释放率小^[16]。SRF10、SRF15、SRF20 肥料的 R 值分别为 0.078 1、0.078 4、0.076 1, 差异不大, SRF20 的 R 值略小于 SRF15 和 SRF10。说明随着包裹层厚度的增加, 肥料氮素释放速率减小。

将包裹型缓释肥料氮素释放率的实测值与数学模型的预测值加以比较, 如图 1 所示, 分析造成误差的原因是: 产品肥料所包裹的尿素颗粒并不是规则的球形, 造成养分释放不均匀^[19-21]; 同时产品肥料表面的包裹层并不是完全均匀, 这就无法避免养分从包裹层较薄或破裂的部位先行释放出来, 导致肥料氮素释放速率不断变化, 而数学模型中假设氮素释放率为常数 R 是定值。实测值与数学模拟预测值虽有误差, 但结果基本相符, 因此用 Logistic 曲线能很好地描述包裹型缓释肥料氮素释放的规律, 为包裹型缓释肥料养分释放机理的研究提供一些参考。

2.2 缓释肥料氮素释放速率特征

对图 1 所示包裹型缓释肥料及 CK 的氮素累积释放量拟合方程求导即是氮素释放速率曲线, 结果见图 2。通过氮素释放速率曲线能够预测养分释放速率最大值及出现最大释放速率的时间。未包裹肥料第一天氮素释放速率为 33.5%, 以后随着时间的延长而迅速下降, 一周以后就降到了每天释放 0.9% 左右。说

明肥料施入土壤后, 在水分充足的条件下是十分易于移动的, 难以稳定地将营养供给作物。SRF10、SRF15、SRF20 在第一天的氮素释放速率大小分别为 1.82%、1.61%、1.33%, 氮素释放速率明显放缓, 为肥料释放养分速度与作物吸收养分速度同步提供了可能, 说明 3 种肥料对氮素释放都有较好的缓释能力。SRF20 初期释放率明显小于其他两种肥料, 即肥料包裹层越厚, 肥料在第一天的氮素释放率越小^[22], 说明包裹层颗粒与颗粒之间可视为孔状物质, 水分子通过这些孔洞散至肥料核心, 包裹层厚度增加, 水分进入肥心时间长^[23], 导致 SRF20 释放氮素时间滞后造成初期氮素释放率最低。SRF10、SRF15、SRF20 氮素每天释放速率最大值分别为 1.95%、1.96%、1.95%, 分别出现在淋洗开始后的第 8、12 和 18 天。3 种肥料释放速率最大值差异不明显, 但是出现最大值的时间随着包裹层厚度增加而明显延长, 这种变化主要是由于包裹材料的厚度不同造成的。

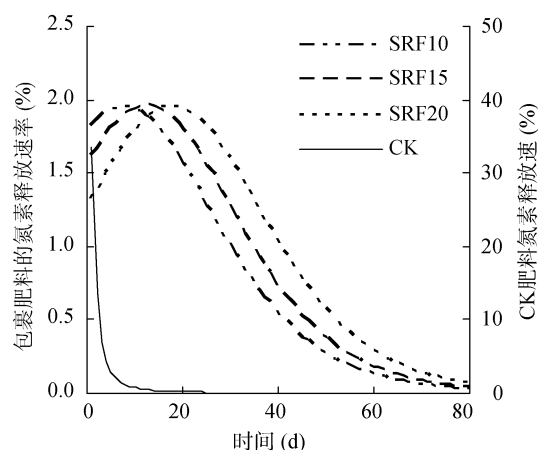


图 2 包裹型缓释肥料及 CK 肥料的氮素释放速率曲线

3 结论

(1) 恒温室内土柱淋洗模拟试验结果表明, 利用生物质炭(碳化稻壳)为包裹材料, 5.0% 的聚乙烯醇水溶液制备包裹型缓释肥料是可行的, 养分释放速度随着包裹层增厚而变小。

(2) 用 Logistic 曲线能很好地描述生物质碳包裹型缓释肥料的氮素释放过程, 该方程参数可以用来描述氮素释放特性, R 值越大, 肥料氮素释放越快, a 值越大, 说明包裹层越密实。

参考文献:

- [1] 刘宁, 孙振涛, 韩晓日, 战秀梅. 缓/控释肥料的研究进展及存在问题[J]. 土壤通报, 2010, 41(4): 4-5
- [2] 李庆远, 朱兆良, 于天仁. 中国持续农业发展中的肥料

- 问题[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1998: 1-5
- [3] 韩晓日. 新型缓/控释肥料研究现状与展望[J]. 沈阳农业大学学报, 2006, 37(1): 3-8
- [4] 杜昌文, 周健民. 控释肥料的研制及其进展[J]. 土壤, 2002, 34(3): 127-133
- [5] Novak JM, Busscher WJ, Laird DL, Ahmedna M, Watts DW, Niandou MAS. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. Soil Science, 2009, 174(2): 105-112
- [6] 宋延静, 龚骏. 施用生物质炭对土壤生态系统功能的影响[J]. 鲁东大学学报, 2010, 26(4): 361-365
- [7] Laird DA. The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality[J]. Agronomy Journal, 2008, 100(1): 178-181
- [8] Goldberg ED. Black Carbon in the Environment[M]. New York: Wiley, 1985
- [9] Harder B. Smoldered-earth policy: Created by ancient Amazonia natives, fertile, dark soils retain abundant carbon[J]. Science News, 2006, 169: 133
- [10] Lehmann J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 443: 143-144
- [11] Marris E. Black is the new green[J]. Nature, 2006, 442: 624-626
- [12] 刘玉学, 刘微, 吴伟祥, 钟哲科, 陈英旭. 土壤生物质炭环境行为与环境效应[J]. 应用生态学报, 2009, 20(4): 977-982
- [13] 何绪生, 张树清, 余雕, 耿增超, 高海英. 生物质炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(15): 16-25
- [14] 张文玲, 李桂花, 高卫东. 生物质炭对土壤性状和作物产量的影响[J]. 中国农学通报, 2009, 25(17): 153-157
- [15] 曹嘉浏, 刘书琦, 王文青, 张文清. 甲壳素包裹型缓释肥料养分释放特性研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(23): 10 059-10 060, 10 081
- [16] 熊又升, 陈明亮, 袁家富, 赵书军, 彭成林, 徐祥玉. 包膜肥料结构及养分释放动力学特性[J]. 华中农业大学学报, 2008, 27(6): 736-740
- [17] 熊又升, 陈明亮, 熊桂云, 巴瑞先, 张行峰, 乔艳, 喻永熹, 邓波儿. 包膜控释肥料养分释放速率测定方法的研究[J]. 华中农业大学学报, 2000, 19(5): 442-445
- [18] 牟林, 韩晓日, 于成广, 聂大杭, 吴正超. 不同无机矿物应用于包膜复合肥的氮素释放特征及其评价[J]. 植物营养肥料学报, 2009, 15(5): 1 179-1 188
- [19] 张玉玲, 张玉龙, 党秀丽, 虞娜, 岡本昌広. 包膜尿素氮素的释放特性研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(5): 1 383-1 389
- [20] 邹洪涛. 环境友好型包膜缓释肥料研制及其养分控释机理的研究 (博士学位论文)[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2007
- [21] 谷守玉, 王光龙, 许秀成. 包裹型控释肥料养分释放动力学的研究[J]. 化肥工业, 2003, 30(2): 15-17
- [22] 喻建刚, 小林, 李宁, 刘芳. Richards 方程在描述包膜控释肥料氮素释放特征中的运用[J]. 中国农业科学, 2006, 39(9): 1 853-1 858
- [23] 陈可可, 张保林, 侯翠红, 王杰. 包裹型缓释肥料氮素释放的数学模拟[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(5): 2 729-2 730