

缓释多功能生物质炭包衣尿素的制备及性能研究

朱晓旭, 张忠庆, 刘金华, 刘 硕, 杨靖民*

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘 要: 利用玉米秸秆生物质炭和改性植物油粘结剂作为主要包衣材料制备5种缓释多功能生物质炭包衣尿素。采用25℃恒温静水培养试验法和玉米盆栽试验对肥料养分释放性和肥效进行研究。结果表明: 增加包衣层质量(厚度)和添加密封剂皆可以延长肥效期, 包衣层质量比为10%、15%、20%时, 肥效期分别为8 d、9 d和12 d; 表面喷涂密封剂后, 肥效期可延长3 d; 施用生物质炭包衣尿素的CP3处理与施用普通尿素的CP1处理相比, 玉米在株高、茎粗及各产量构成要素方面均有显著提高, 产量提升14.6%。

关键词: 包衣尿素; 缓释; 生物质炭; 肥效期

中图分类号: S145.5

文献标识码: A

文章编号: 1003-8701(2016)05-0056-06

Preparation of Slow-Released Multifunctional Biochar Coated Urea and Studies on Their Properties

ZHU Xiaoxu, ZHANG Zhongqing, LIU Jinhua, LIU Shuo, YANG Jingmin*

(College of Resources and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Five kinds of slow-released multifunctional biochar coated ureas were prepared mainly with corn straw biochar and binder modified vegetable oil. 25 °C constant water dissolution rate method and corn pot cultured experiment was used to study the release performance of fertilizer nutrient and the fertilizer effect. The results showed that increasing the quality of coating layer (thickness) and adding sealant could be applied to extend the period of supplying nutrient. when the coating layer weight ratio were 10%, 15%, 20%, the fertilizer effective period were 8, 9 and 12 days, respectively. The period can be extended 3 days by spraying sealant on the surface. Compared with urea treatment CP1, the plant height, stem diameter and yield component of maize of coated urea treatment CP3 were better, which the maize grain yield increased by 14.6%.

Key words: Coated urea; Slow-released; Biochar; Period of supplying nutrient

尿素具有含氮量高、价格低廉等优点, 目前已成为中国农业生产中使用量最大的氮肥品种^[1-2]。然而由于尿素易挥发和淋失, 氮素利用率较低, 不但造成资源浪费, 还会引发一系列环境污染问题^[3]。包衣尿素能够提高养分利用率, 在保证作物产量的前提下, 减少环境污染。然而常见的包衣材料通常仅起到阻隔养分释放的作用, 功能单一, 生物质炭具有改良土壤和固碳作用,

并可以吸附和负载肥料养分, 减少土壤中的养分流失^[4], 此外, 生物质炭与肥料配施还具有促进作物生长、提高产量的效果^[5], 因此, 以生物质炭为包衣材料制备既具有缓释性能, 同时包衣材料又能够促进生长, 提高作物产量的多功能肥料, 为包衣材料多功能化的研究提供依据。

本文以生物质炭为包衣材料, 改性植物油为粘结剂制备生物质炭包衣尿素, 研究其养分释放性能并验证肥效。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

大颗粒尿素(筛选粒径为3~5 mm); 生物质炭: 由玉米秸秆制取, 热解温度400℃, 过200目; 改性植物油粘结剂(自制): 淡黄色粘稠液体; 降

收稿日期: 2016-04-30

基金项目: 吉林省商品粮基地资源可持续利用重点实验室项目(20140622007jc); 吉林省科技厅项目(20100581)

作者简介: 朱晓旭(1984-), 男, 在读硕士, 主要从事平衡施肥与新型肥料研制方面研究。

通讯作者: 杨靖民, 男, 博士, 教授, E-mail: yangjingmin2001@163.com

解剂(一种淀粉);供试土壤,采自吉林农业大学玉米试验田,理化性质见表1。

主要供试仪器:意大利UDK142凯式定氮仪、德国宾得KB400生化培养箱、by-600包衣机。

表1 供试土壤基础理化性质

有机质(g/kg)	全氮(g/kg)	全磷(g/kg)	全钾(g/kg)	碱解氮(mg/kg)	速效磷(mg/kg)	速效钾(mg/kg)
23.89	0.77	0.55	11.89	92.44	13.75	85.8

1.2 研究方法

1.2.1 缓释多功能生物质炭包衣尿素的制备及释放性能研究

将经充分搅拌的改性植物油粘结剂倒入浆液桶中,取一定质量的大颗粒尿素投入包衣锅中,加热至60℃后,喷涂一定质量的改性植物油粘结剂,待粘结剂均匀附着于尿素表面后,向包衣锅中投放足量的生物质炭形成第一层包衣层,待尿素颗粒彼此不再粘结时,重复上述操作流程,形成第二层包衣层,以此反复,直至包衣结束,即得生物质炭包衣尿素。依照试验设计,在包衣过程中,向部分肥料添加密封剂。

按包衣层占肥料质量比和添加密封剂方式的不同共制备5种生物质炭包衣尿素,分别记为SU1(包衣层质量比10%,无密封剂)、SU2(包衣层质量比15%,无密封剂)、SU3(包衣层质量比20%,无密封剂)、SU4(包衣层质量比20%,表面喷涂密封剂)、SU5(包衣层质量比20%,逐层喷涂密封剂)。

采用25℃恒温静水培养方法和凯式定氮法研究肥料氮素初期养分溶出率和累积养分释放率[缓释肥料国家标准(GB/T 23348-2009)]。初期养分溶出率是指肥料中有一部分养分没有缓释效果而提前释放出来,这部分养分占该养分总量的质量分数,以该养分在25℃静水中浸提24 h的释放量占该养分总量的质量分数表示;累积养分释放率是指某种缓释养分在一段时期内的累积释放量占该养分总量的质量分数,以该养分在25℃静水中某一定时期内各连续时段养分释放量的总和占该养分总量的质量分数表示。

1.2.2 缓释多功能生物质炭包衣尿素的玉米盆栽试验

玉米盆栽试验设置如表2所示,5个处理,4次重复,共20个桶,每桶添加15 kg土壤,播4粒玉米种子,加水至20%持水量,各处理均一次性施肥,定期测量株高、茎粗。

表2 不同试验处理及肥料用量

g

处理代号	处理	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
CK	不施氮肥	0	0	0
CP1	普通尿素全量	7.1	5.19	4.8
CP2	普通尿素全量+包衣层残壳(质量比5:1)	7.1+1.42	5.19	4.8
CP3	SU4生物质炭包衣尿素全量	8.52	5.19	4.8
CP4	SU4生物质炭包衣尿素全量的80%	6.6	5.19	4.8

1.2.3 缓释多功能生物质炭包衣尿素表征

对包衣尿素及养分释放后所剩的包衣残壳进行电镜(SEM)分析。

1.3 数据处理

数据采用Excel 2007、Origin1.0和SPSS18.0统计分析软件处理,包衣尿素养分释放特性采用Richards方程来描述,表达式为: $N=N_0 \times \{1+d \times \exp[-k \times (t-t_i)]\}^{-1/d}$,式中的N为包膜控释尿素的氮素累积释放率,N₀为养分最大累积释放率,d为曲线形状参数,k为释放速率常数,t为释放时间,t_i为曲

线拐点出现的时间。当k、t、t_i≥0时,d具有生物学意义^[6]。

2 结果与分析

2.1 Richards方程拟合包衣尿素养分释放特征

Richards方程利用Origin1.0的非线性回归分析模块对SU1、SU2、SU3、SU4、SU5处理的数据进行拟合,结果如表3所示,各处理拟合度达极显著水平,说明Richards方程适合描述上述5种包衣控释尿素的氮素释放特征。

表3 缓释多功能生物质炭包衣尿素养分释放速率 Richards 方程特征参数

处理	N ₀ (%)	d	k(d ⁻¹)	ti(d)	n	拟合度
SU1	93.138 6	1.048 0	1.229 4	6.344 3	5	0.999 9
SU2	83.695 7	1.531 4	1.595 8	6.616 0	5	0.999 9
SU3	93.911 0	-0.071 5	0.448 9	6.875 2	6	0.996 6
SU4	96.168 4	-0.158 9	0.230 9	8.963 7	7	0.996 6
SU5	93.438 5	-0.108 5	0.314 7	8.055 4	7	0.993 7

2.2 不同包衣层处理对缓释多功能生物质炭包衣尿素养分初期溶出率的影响

养分初期溶出率可以反映包衣控释尿素的包衣完整程度^[7],由图1可知,SU1、SU2、SU3、SU4、SU5处理的初期溶出率分别为0.28%、0.30%、0.12%、0、0。SU4和SU5处理由于添加了密封剂,在培养期的前24 h内并没有养分释放。SU3处理包衣层质量比最大(最厚),因此,完整性优于SU1和SU2处理。

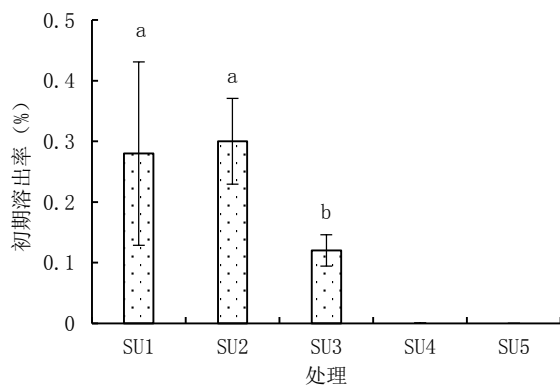


图1 缓释多功能生物质炭包衣尿素初期溶出率

由图2中SU1、SU2、SU3、SU4、SU5处理的养分释放曲线变化可知,5种包衣尿素的养分释放速率均呈现先慢后快、再变慢的趋势,SU1处理养

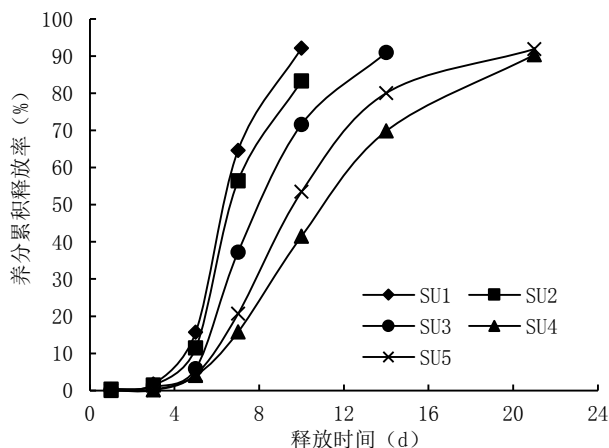


图2 缓释多功能生物质炭包衣尿素对养分累积释放率的影响

分释放速度最快,肥效期(养分累积释放率达到80%所需要的时间)仅为8 d,SU2处理养分释放曲线与SU1相接近,肥效期稍长,养分累积释放速率在第9天达到80%,SU3处理肥效期延长至12 d,由此可以看出,包衣尿素的肥效期随着包衣层质量比的增加而增加,SU4和SU5处理在培养期的前3天均出现了养分释放抑制现象,肥效期分别达到17 d和15 d,这说明添加密封剂可以延长包衣尿素的肥效期。在培养期的前5天,SU5处理养分累积释放率低于SU4处理,但是此后,SU5处理的养分释放速度突然加快,最终肥效期低于SU4大约2 d,这说明逐层喷涂密封剂的包衣尿素不如表面喷涂密封剂的肥效期长。

2.3 不同处理对玉米生长及产量结构的影响

玉米盆栽试验于5月14日播种,6月1日定苗,分别于6月1日、6月10日、6月18日、6月24日、7月1日、7月9日、7月22日、8月7日、8月21日、9月3日、9月16日和9月25日测量玉米株高和茎粗,由图3可知,6月1日时,不同处理的玉米之间株高差较小,株高范围在33.1~36.3 cm之间,6月10~18日,玉米生长速度加快,同时各处理株高差异逐渐增大,CP1处理最高,较其他处理高出2.9~16.8 cm,这是由于生物质炭包衣尿素养

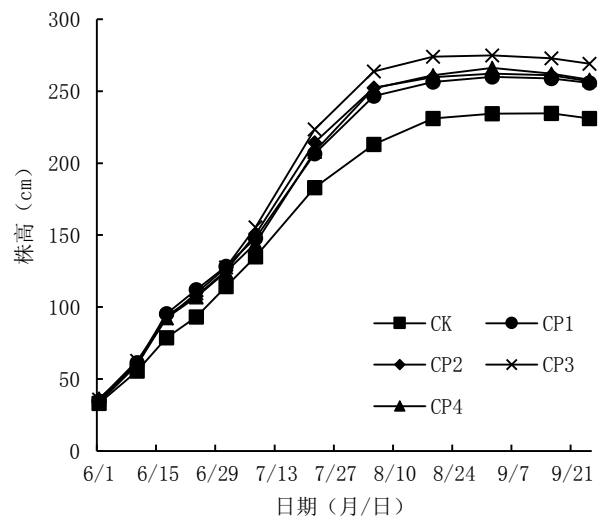


图3 不同处理对玉米全生育期株高的影响

分释放缓慢,氮素供应量尚不如采用普通尿素的CP1和CP2处理。6月18日~24日期间,由于连续多天高温干旱,导致各处理玉米长势有所减缓,株高由高到低依次为:CP1、CP3、CP2、CP4、CK,但从6月24日开始,各处理玉米一直处于生长旺盛状态,从7月9日开始,CP2、CP3处理株高反超CP1处理,这是由于普通尿素养分供应期短,在玉米生长中后期,出现氮素供应不足的情况,而包衣尿素肥效期更长,在玉米生长中后期依然可以提供相对更多的氮素,CP4处理虽然肥效期长,但总氮含量少,因此相对于CP1处理,在长势上并没有显现出明显优势。CP2处理由于添加生物质炭包衣残壳,对玉米生长具有促进作用^[8],因此长势优于CP1处理,8月7日后,各处理株高逐渐停止增长,9月3日时,株高由高到低依次为CP3、CP4、CP2、CP1、CK。

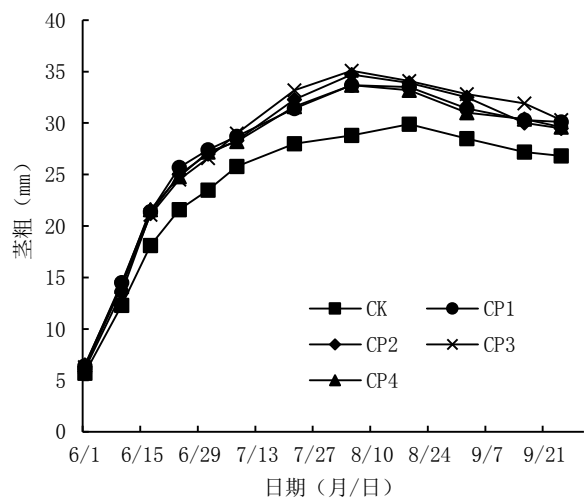


图4 不同处理对玉米全生育期茎粗的影响

由图4可见,不同处理的玉米茎粗在定苗时差异很小,从6月1~24日,各处理茎粗增长迅

速,但CK处理增长相对缓慢,仅为21.6 mm,与其他处理差异逐渐增大,CP1处理茎粗最大,达到25.7 mm,此后各处理茎粗进入缓慢增长期,至8月7日左右停止生长,此时CP3处理茎粗最大,达35.1 mm,CP2与CP4处理茎粗相当,CP1处理和CK处理茎粗分别为33.7 mm和28.8 mm。8月7日之后,由于玉米植株水分逐渐损失,各处理茎粗逐渐缩小。

由表4可以看出,不同处理对玉米产量结构的影响不同,CP1、CP2、CP3、CP4处理在穗干重、穗粒数、子粒重和百粒重方面均显著高于CK处理,在穗干重方面,CP3处理显著高于其他处理,CP2处理次之,CP1与CP4处理之间无显著差异。

各施肥处理对穗长的影响均显著长于CK处理。在穗粒数方面,CP3处理子粒最多,但与CP2处理差异不显著,CP1与CP4处理之间无显著差异。在子粒重方面,CP3处理最高。在百粒重方面,CP3处理高于其他处理,CP1与CP4处理之间无显著差异。不同施氮肥处理对玉米产量(子粒重)的影响较大,产量由高到低依次为CP3、CP2、CP1、CP4、CK,由于CK处理未施用肥料,子粒重仅为91.3 g,CP1处理为160.7 g,CP2处理由于添加生物质炭包衣残壳,子粒重较CP1处理有所提升,达到177.2 g,产量最高的CP3处理达到184.1 g,较CK和CP1处理分别提升101.6%和14.6%,CP4与CP1处理产量差异不显著,这表明获得相同玉米产量,生物质炭包衣尿素较普通尿素用量可降低20%。由以上分析可以看出,施肥可以显著提高玉米产量,而生物质炭包衣尿素较普通尿素具有更高的肥料利用率,可获得更高的玉米产量,这与朱红英等^[9]的研究结果相一致。

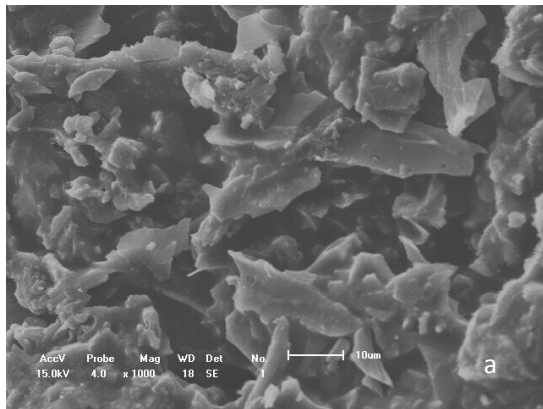
表4 不同施肥处理对玉米产量结构的影响

处理	穗干重(g)	穗长(cm)	子粒重(g)	穗粒数(粒)	百粒重(g)
CK	117.9d	13.8c	91.3d	312c	31.4d
CP1	199.3c	17.6 b	160.7c	438b	35.7c
CP2	218.4b	18.6ab	177.2b	479a	36.4b
CP3	228.0a	19.7a	184.1a	490a	37.6a
CP4	198.6c	17.9b	156.3c	441b	35.4c

注:不同字母的值在P=0.05水平上差异显著

2.4 包衣尿素电镜扫描

由图5(a)可见,右侧的尿素与左侧包衣层连接紧密,包衣层可见生物质炭颗粒之间密布众多



孔隙,整体结构相对松散。图5(b)可见包衣残壳表面呈疏松多孔状态,比表面积大,有利于对铵态氮的吸附^[10]。

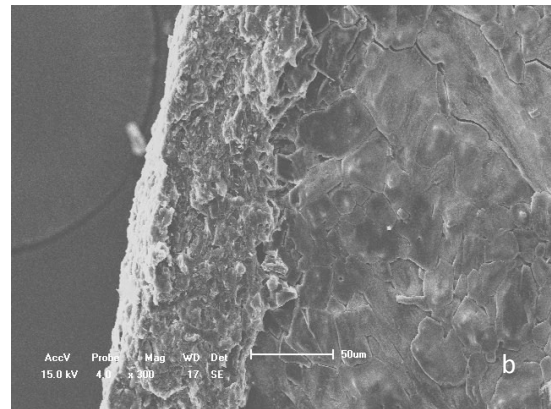


图5 包衣尿素电镜扫描图

(a)包衣尿素剖面电子扫描图片,放大500倍;(b)包衣层残壳表面电子扫描图片,放大2000倍

3 讨论

喻建刚等研究发现 Richards 方程适合拟合控释肥料的抛物线型^[6],利用 Richards 方程对生物质炭包衣尿素的养分释放进行拟合,养分释放曲线与拟合曲线相关系数均超过 0.99,拟合度极高。包衣尿素的肥效期随包衣层质量(厚度)的增加而增加,但单纯通过增加包衣层质量(厚度)来延长肥效期效果并不理想,SU3 较 SU1 包衣层质量增加一倍,但肥效期仅增加了 4 d,这是因为包衣层的生物质炭颗粒彼此连接松散,孔隙较多,单纯增加包衣层厚度,对水分的阻隔效率较差。SU4 处理添加密封剂后,肥效期较 SU3 提高了 5 d,这是因为密封剂可以在一定程度上渗透进入包衣层的孔隙中,凝固后可有效阻隔水分的进入,同时密封剂是一种疏水材料,可在包衣尿素表面形成疏水层,增加肥料的疏水性^[11]。SU5 处理的密封剂采用多层添加的方式,密封剂与包衣层接触面积更大,进入包衣层孔隙的密封剂更多,SU5 在培养期的前 3 天,溶出率低于 SU4,然而从第 5 天开始,SU5 处理溶出率超过 SU4,最终肥效期较 SU4 短 2 d,这可能是由于多层添加密封剂对包衣层的结构产生了破坏作用,降低了包衣层的机械性能,在培养初期,SU5 处理因为密封性好于 SU4,因此通过包衣层进入肥料内部的水分更少,溶化释放出的养分也就更少,但随着养分溶解量的增加,肥料内外产生的压力差持续增大,由于 SU5 处理的包衣层机械性能较差,在压力的作用下,产生了更多和更大的裂缝,导致养分释放速度更快,最终肥效期比 SU4 短。

生物质炭对玉米具有增产作用已被国内外证实^[8,12-14],在玉米盆栽试验初期,各施肥处理差异不显著,但最终,施用生物质炭包衣尿素的处理在株高、茎粗和各产量构成因素方面均获得最佳结果,这是由于速溶性的普通尿素氮挥发严重,导致中后期供肥不足,而生物质炭包衣尿素向土壤中缓慢释放氮素,较普通尿素具有更长的肥效期,此外,由 CP2 处理的结果可以看出,生物质炭包衣残壳对玉米生长也显示出一定的正效应,这可能是由于包衣残壳上的生物质炭部分脱落进入土壤,对土壤理化性质和微生物产生了影响^[15],从而对玉米生长产生了促进作用,同时,生物质炭对铵态氮具有一定的固持作用,可减少氮损失^[16],进一步提高氮肥利用率。

4 结论

生物质炭包衣尿素包衣完整性和肥效期随包衣层质量(厚度)的增加而增加,包衣层质量比为 10%、15%、20% 时,肥效期分别为 8 d、9 d 和 12 d。表面添加密封剂可提高肥料包衣层的完整性,延长肥效期,对包衣层质量比为 20% 的肥料添加密封剂,肥效期增加 3 d,由 12 d 延长至 15 d。

生物质炭包衣尿素相比普通尿素,可显著提高玉米产量。在玉米盆栽试验中,CP3 处理的株高、茎粗和产量最佳,穗干重、穗长、穗粒数、子粒重(产量)和百粒重等产量构成因素均显著高于 CP1 处理,提升幅度分别达到 14.4%、11.9%、14.6%、11.9%、5.3%。普通尿素与生物质炭包衣残壳配施,可提高玉米产量,CP2 处理较 CP1 处理在各产量构成因素方面均有提高,子粒重(产量)

提高幅度达10.3%。

参考文献:

- [1] 王宇婷,文祝友,熊海荣,等.包衣尿素研究现状及发展趋势[J].磷肥与复肥,2015,30(1):17-20.
- [2] 朱兆良,金继云,等.保障我国粮食安全的肥料问题[J].植物营养与肥科学报,2013,19(2):259-273.
- [3] 史海娃,宋卫国,赵志辉.我国农业土壤污染现状及其成因[J].上海农业学报,2008,24(2):122-126.
- [4] R J, Lee J W, Reicosky D. Valuable and stable carbon co-product from fossil fuel exhaust scrubbing[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 49: 352-355.
- [5] 何绪生,张树清,余 雕,等.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.
- [6] 喻建刚,樊小林,李 宁,等.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(3):1853-1858.
- [7] 刘海林,樊小林.聚氨酯/氧化锌复合控释材料对包膜尿素控释性能的影响[J].现代化工,2014,34(10):109-111.
- [8] 张 娜,李 佳,刘学欢,等.生物炭对夏玉米生长和产量的影响[J].农业环境科学学报,2014,33(8):1569-1574.
- [9] 朱红英,董树亭,胡昌浩.不同控释肥料对玉米产量及产量性状影响的研究[J].玉米科学,2003,11(4):86-89.
- [10] 刘玉学,吕豪豪,石 岩,等.生物质炭对土壤养分淋溶的影响及潜在机理研究进展[J].应用生态学报,2015,26(1):304-309.
- [11] 刘海林,樊小林.膜材用量及致孔剂和密封剂对植物油包膜尿素养分释放特性的影响[J].水土保持学报,2013,27(4):196-199.
- [12] K C Uzoma, M Inoue, H Andry. Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition[J]. soil use and management, 2011, 27(2): 205-212.
- [13] Major J, Rondon M, Molina D, et al. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol[J]. Plant and Soil, 2010, 333: 117-128.
- [14] Yamato M, Okimori Y, Wibowo I F, et al. Effects of the application of charred bark of Acacia mangium on the yield of maize, cowpea and peanut, and Soil chemical properties in South Sumatra Indones[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2006, 52: 489-495.
- [15] Johannes L, Jose P, Christoph S, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the Central Amazon basin[J]. Plant and Soil, 2003, 249: 343-357.
- [16] 王 浩,焦晓燕,王劲松,等.生物炭对土壤水分特征及水胁迫条件下高粱生长的影响[J].水土保持学报,2015,27(2):196-199.

(责任编辑:范杰英)

欢迎订阅《辽宁农业科学》

《辽宁农业科学》是辽宁省农业科学院与辽宁省农学会共同主办的综合性农业科技期刊,面向国内外公开发行。主要报道农业科研进展和成果,宣传农业新品种、新技术、新方法,传播新的学术思想、观点和科技知识。

刊号:ISSN 1002-1728 CN 21-11111/S 邮发代号:8-21 双月刊 双月18日出版

单价:6.00元 全年:36.00元 全国各地邮局均可订阅。

地址:沈阳市东陵路84号《辽宁农业科学》编辑部 邮编:110161

电话:024-31029927 E-mail:Lnnj@Chinajournal.net.cn