

# 包膜缓释肥料养分释放特性评价及快速测定方法研究

孙叶笛, 孙啸天, 魏 亚, 王语嫣, 章力干\*, 常 江, 郜红建

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

**摘 要:** 不同缓释肥料养分释放期有较大差异, 一般为 2~9 个月或更长, 因此建立一个快速测定和评价其养分释放期的方法和手段尤为重要。根据菲克定律和质量守恒定律结合数学与物理计算方法建立了快速预测包膜肥料缓释过程的数学模型, 该模型也提供了一种解决扩散类机制过程的处理方法。同时, 本研究还对 3 种不同包膜缓释肥料利用 25℃浸提法进行测定, 应用 100℃快速浸提法测定的结果与之拟合, 并对拟合方程进行评价和检验。在此基础上, 还对 100℃快速浸提液进行了电导率法的测定。结果表明: (1) 该模型能有效地预测出在扩散机制下包膜缓释肥的养分释放情况, 拟合相关系数  $R^2$  分别为 0.9997、0.9978 和 0.9994。(2) 3 种不同包膜的缓释肥料在 100℃的快速浸提结果与 25℃浸提结果的拟合回归方程的拟合度均达到极显著水平, 在 25℃释放期为 2~6 个月的包膜缓释肥在 100℃下快速浸提只需 8~48 h 就可初步测定出养分释放期; 在 25℃释放期为 2 个月的缓释肥料, 100℃快速测定的养分释放期最大误差为 3 d (1.12%); 缓释期为 6 个月的最大误差为 8 d (4.44%)。(3) 100℃电导率法能在较短时间内准确预测出缓释肥料的养分释放率, 其对释放期为 6 个月的包膜肥料预测值最大误差为 10 d (5.60%)。

**关键词:** 包膜缓释肥料; 快速浸提; 养分释放期; 数学模型

中图分类号: S145.5; X592

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2016)01-0128-06

## Evaluation of nutrient release characteristics of the coated slow-release fertilizer and its rapid determination method

SUN Yedi, SUN Xiaotian, WEI Ya, WANG Yuyan, ZHANG ligan, CHANG Jiang, GAO Hongjian  
(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

**Abstract:** Differences in the duration of nutrient release in slow-release fertilizers were generally ranged from 2 to 9 months or longer; therefore a method for rapid determination and evaluation of nutrient release period is important. According to fick's law and the law of conservation of mass combined with the mathematical and physical calculation method, a mathematical model for the coated slow-release fertilizer process was established. The model also provides a solution diffusion mechanism in the process of treatment. In the meantime, the nutrients of three different coated slow-release fertilizers extracted at 25℃ were determined and then the results were fitted with those from the fast extraction measurement at 100℃. The fitted equations were further evaluated and mensurated. Furthermore, the electrical conductivity of the fast extracted solution of coated slow-release fertilizers at 100℃ was determined. The result showed: (1) the model could effectively predict the nutrient release of the coated slow-release fertilizers under diffusion mechanism, and the fitting correlation coefficients  $R^2$  were 0.9997, 0.9978 and 0.9994, respectively. (2) the fitted regression equations of three different coated slow-release fertilizers between the fast extraction measurement at 100℃ and the measurement at

收稿日期: 2015-08-25

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2013BAD07B08) 和中盐安徽红四方肥业股份有限公司共同资助。

作者简介: 孙叶笛, 硕士研究生。E-mail: 1156613142@qq.com

\* 通信作者: 章力干, 副教授。E-mail: zhangligan1965@163.com

25 °C reached very significant level in degree of fitting. The nutrient release periods of the coated slow-release fertilizers ranging from 2-6 months at 25 °C can be determined in 8-48 h using the fast extraction at 100 °C; the slow-release fertilizers with release longevity of 2 months at 25 °C could be determined using fast extraction method at 100 °C with the maximum error of 3 days (1.12%), and slow-release period of 6 months with the maximum error of 8 days (4.44%); (3) electrical conductivity at 100 °C can be used to accurately predict the nutrient release rate of slow-release fertilizer in a relatively short time, and the release period of the coated slow-release fertilizer in 6 months could be predicted with the maximum error of 10 days (5.60%).

**Key words:** coated slow-release fertilizer; rapid extraction; nutrient release period; mathematical model

缓释肥料因其具有提高植物对养分的吸收利用率, 延长肥效期, 减小环境污染和资源浪费等特点, 已渐渐成为肥料界研究领域中新热点<sup>[1]</sup>。目前, 我国当季氮、磷、钾肥的利用率分别为 30%~35%、10%~25%和 35%~50%, 其中氮肥的损失尤为严重<sup>[2]</sup>。肥料利用率低不仅造成资源的巨大浪费, 还严重污染环境。在常规的测定方法上, 当前评价和测定缓释肥效期, 还没有一个统一和规范的标准。目前, 缓释肥料养分释放率的检测和评价方法有: 扩散和渗透率法、土壤培养法、电超滤法、水浸出率法和同位素法等<sup>[3]</sup>。其中水浸出率法逐渐成为常用方法, 但此种方法只能粗略的评价其养分释放规律。目前, 不仅我国缓释肥料国家标准(GB/T 23348-2009)采用水浸法, 欧美等国家也常用此法进行包膜肥料产品控释性能的在线检测, 可以准确快速地检测和评价缓释肥料的养分释放率<sup>[4]</sup>。日本 Chisso Asahi 肥料公司规定在 25 °C 的水中养分释放 75% 作为聚合物包膜肥料的在线检测方法和评价标准<sup>[5]</sup>。欧洲标准化委员会认为在 24 h 内养分释放量小于等于 15%, 在 28 d 内释放量不大于 75%, 在确定的释放期内养分释放量要超过 75% 作为评价缓释肥的标准<sup>[6]</sup>; 美国 Puresell 公司、以色列 Haifa 化学公司则认为在 21 °C 的静水和确定的时间内养分释放达到 80% 作为聚合物包膜肥料的评价标准<sup>[7]</sup>。但是, 这些标准都没有给出一个明确的检测方法。因此, 结合以上情况, 在前人的研究基础上, 本研究采用 100 °C 水浸提释放法对 3 种不同膜厚度品牌包膜缓释肥、2 种市售普通包膜缓释肥等 5 种不同的缓释肥的养分释放速率进行测定, 得出不同肥料养分释放规律的差异。通过 100 °C 快速浸提法, 建立起线性回归方程拟合 25 °C 的测定结果, 进行评价和验证; 同时在数学模型的预测判定下探讨缓释尿素氮素水溶出特征, 为缓释尿素标准制定和登记提供一定的参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

本试验采用 3 种不同膜厚度品牌包膜缓释肥: 3.5% 膜厚度包膜缓释肥(养分为 45-0-0, 缓释期 4 个月), 4.0% 膜厚度包膜缓释肥(养分为 45-0-0, 缓释期 6 个月), 5.0% 膜厚度包膜缓释肥(养分为 45-0-0, 缓释期 2 个月)。2 种市售普通包膜缓释肥: CCRF1(热固性树脂包膜缓释肥, 养分为 46-0-0, 缓释期 2 个月), CCRF2(热塑性树脂包膜缓释肥, 养分为 46-0-0, 缓释期 4 个月)。试验设 2 个温度水平: 25 °C、100 °C; 2 种测定方法: 凯氏定氮法<sup>[8]</sup>和电导率测定法<sup>[9]</sup>。

### 1.2 试验内容与方法

#### 1.2.1 运用数学模型拟合的函数方程预测包膜缓释

**肥料的养分释放速率** (1) 模型假设<sup>[10]</sup>。1) 包膜肥料的粒度和核心养分为相同的球体。2) 有效扩散系数  $D_{\text{eff}}$  为常量, 并且溶解均匀, 膜厚相同, 相同半径球面上尿素释放浓度相同(即满足膜层内尿素质量浓度为球坐标系下的矢径  $r$  和时间  $t$  的函数关系) 记作。3) 包膜肥料在实验过程中物理性质不变, 空间任一矢径方向上完全相同。4) 膜层外侧质量浓度均一, 只满足时间函数。5) 满足菲克定律, 养分的释放遵循膜层的扩散机制。

(2) 模型的建立<sup>[11]</sup>。准确称取 10.0 g 包膜缓释尿素于 250 mL 带磨口的锥型瓶中, 加 200 mL 蒸馏水在 25 °C 温度条件下密闭静置浸泡, 第 2 天用移液管取出全部浸泡液, 用凯氏定氮法测定氮素含量, 然后更换水后仍在 25 °C 温度条件下密闭静置浸泡, 隔 1 d 后再重复上述操作测定氮素含量, 最后做出溶出的氮素质量分数与测定相对应氮素含量的天数之间的曲线; 以菲克定律和质量守恒为基础结合偏微分方程的计算方法, 在满足所有假设的前提下可得质量分数形式表示包膜缓释肥料养分释放速率

模型的方程式:

$$\frac{M(t)}{M_0} = \frac{3r_1 D_{eff} \rho_s}{\rho'(r_1 - r_0)r_0^2} + \frac{6r_1 D_{eff} \rho_s}{\rho'(r_1 - r_0)r_0^2} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \left[ \frac{(r_1 - r_0)^2}{D_{eff} \pi^2 m^2} - \frac{(r_1 - r_0)^2}{D_{eff} \pi^2 m^2} \exp\left(-\frac{D_{eff} \pi^2 m^2}{(r_1 - r_0)^2} t\right) \right]$$

式中  $r_1(m)$  表示膜层外半径,  $r_0(m)$  为膜层内半径,  $\rho'$  为相同温度下尿素的密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $D_{eff}$  ( $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ ) 为虚拟膜的有效扩散系数,  $t$  为释放时间,  $M(t)$  ( $\text{kg}$ ) 表示单粒尿素在时间  $t$  内, 通过扩散释放尿素的质量,  $M_0(\text{kg})$  为包膜尿素所含的初始尿素质量,  $m$  和  $\rho_s$  分别为相同温度条件下浸泡液的质量和尿素的饱和和质量浓度。令方程式中加号前半部分为 A, 后半部分为 B, 在  $25^\circ\text{C}$  温度条件下  $\rho'^{[12]}$  和  $\rho_s^{[12]}$  分别为:  $1.4 \times 10^3$  和  $0.603 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 。用游标卡尺测定 3 种包膜肥料的平均内径 ( $\text{m}^{-3}$ ) 和外径 ( $\text{m}^{-3}$ ) 分别为: 3.5%膜 1.564 和 1.756; 4.0%膜 1.564 和 1.785; 5.0%膜 1.564 和 1.798。通过方程式计算得 3 种包膜肥料的 A ( $\text{d}^{-1}$ ), B 和  $D_{eff}$  ( $10^{-8} \text{m}^2 \text{d}^{-1}$ ) 值分别为 0.0861、0.1825 和 1.7621; 0.0642、0.1532 和 1.6341; 0.0423、0.1035 和 1.3567, 从而计算得出数学模型模拟曲线。

**1.2.2  $25^\circ\text{C}$  温度条件下浸提试验** 称取完好样品 12.50 g 放入 100 目的尼龙网袋中(尼龙网袋规格是宽 2~3 cm, 长 15~20 cm, 封口处留封口绳, 并系上标签), 封口后(封口时将网袋封口绳上系的标签留在瓶外, 然后盖紧盖子), 将其放入事先放在  $25^\circ\text{C}$  下装好 250 mL 蒸馏水的塑料瓶(肥水比为 1:20)中, 置于  $25^\circ\text{C}$  的生化恒温培养箱中静置培养。取样时间为 1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、13 d、25 d、42 d、56 d、84 d 和 112 d。每次每瓶取 3 个样, 直至累积释放率达 80% 以上(累积释放率达 80% 以后再取样 2~4 次)。每次取样时将塑料瓶上下颠倒 3 次, 使瓶内的溶液浓度达到一致, 然后移入另一小瓶中, 作为测定养分样品。然后用水冲洗尼龙网袋 3 次, 洗涤已释放出来、吸附在网袋和缓释肥料表面上的肥料, 以免影响下一次培养液的浓度。洗涤后用纸巾将网袋及试料表面的水分吸干, 再置于事先放在  $25^\circ\text{C}$  下装有 250 mL 水的塑料瓶或玻璃瓶中, 继续放入培养箱中培养至下一次取样, 每组 3 次平行。

**1.2.3  $100^\circ\text{C}$  温度条件下快速浸提试验** 准确称取样品 12.50 g 放入 100 目尼龙网袋中(尼龙网袋规格是宽 2~3 cm, 长 15~20 cm, 封口处留封口绳, 并系上标签), 封口后(封口时将网袋封口绳上系的标签留在瓶外, 然后盖紧盖子), 将其放入事先放在

$25^\circ\text{C}$  下装好 250 mL 蒸馏水的塑料瓶(肥水比为 1:20)中, 置于密闭沸水器<sup>[13]</sup>(由温度控制系统, 内部密闭浸提室, 外部加热保温室组成。内部密闭浸提室温度控制为  $100^\circ\text{C}$ )中, 浸提时间为: 1、3、6、12、24、37 和 52 h, 然后按时间点分别取样。其他操作参照 1.2.2。

#### 1.2.4 运用电导率法测定包膜缓释肥料养分释放速率

电导率法标准系列浓度的配制: 分别准确称取 10.0 g 缓释肥放入万能粉碎机中粉碎, 从中称取 5.00 g(包括膜壳)放入 100 mL 的塑料杯中, 用适量的蒸馏水溶解, 过滤于 250 mL 的容量瓶中, 5~6 次冲洗, 然后定容至 250 mL, 分别从中吸取 0、10、20、40、60、80、100 和 120 mL 溶液定容于 250 mL 的容量瓶中, 缓释肥料的浸提液可直接用电导率仪测定电导值; N,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  总养分浓度值可从标准曲线上查得; 将标准系列浓度中的 N,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  总养分浓度值与电导率仪测定的电导值做相关曲线, 然后算得缓释肥的养分释放量和累积释放百分数。

## 2 结果与分析

### 2.1 运用数学模型预测包膜缓释肥料的养分释放速率

3 种品牌包膜缓释肥料在  $25^\circ\text{C}$  温度下尿素释放的实验值和模型计算值的拟合曲线如图 1, 拟合相关系数  $R^2$  分别为: 0.9978、0.9963 和 0.9987。表明二者之间的曲线基本吻合, 拟合度达到相当高的水平, 在开始释放阶段曲线表现为抛物线状, 表示释放相对缓慢, 随后曲线斜率增加, 释放速率加快, 达到一定速率之后表现为平稳释放阶段。该实验为运用数学模型预测缓释肥料的养分释放速率提供了科学和理论依据。

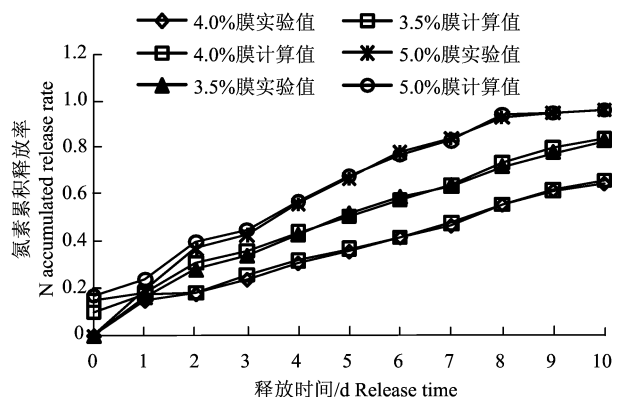


图 1 3 种品牌包膜缓释肥料在  $25^\circ\text{C}$  温度下氮素释放的实验值和模型计算值的拟合曲线

Figure 1 Fitting curves of experimental values and the model calculation values of three coated slow-release ferti-

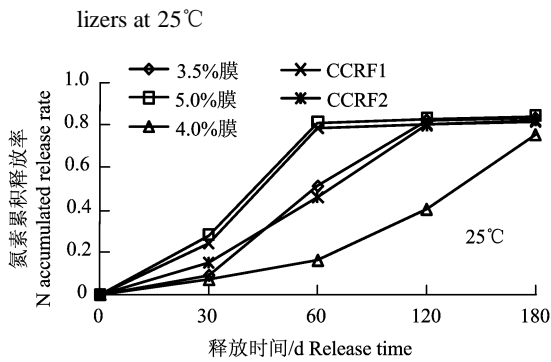


图 2 25°C条件下氮素累积释放曲线

Figure 2 Curves of N accumulation release at 25°C

## 2.2 缓释肥在静水中浸提试验的养分释放特性

### 2.2.1 两种浸提温度对缓释肥料养分释放特性的影响

25°C温度条件下和 100°C温度条件下的浸提试验所得氮素累积释放曲线如图 2 和图 3。各种肥料表现情况为 CCRF1 缓释肥和 CCRF2 缓释肥刚开始大量释放, 随后减缓, 然后持续增加, 最后缓慢释放。3 种品牌缓释肥料 5.0%的膜刚开始释放量相对较大, 3.5%的膜次之, 然后是 4.0%的膜。释放速率都是刚开始较缓慢, 随后加快, 然后在平稳增加。25°C温度条件下, 5 种缓释包膜肥料氮素养分累积释放曲线基本一致, 可概括描述为 3 个过程: 养分释放速率相对较缓慢, 表现为滞后期; 养分释放速率加快表现为线性趋势和养分释放速率减速, 表现为衰退期。然而, 温度的升高改变了这 3 个过程的表现, 在 100°C温度条件下, 3 种缓释肥养分释放速率一致加快, 3 个过程表现为滞后期时间减少, 线性期斜率增加, 衰退期提前。因此, 高温可以加快缓释肥料前期养分的释放, 这为 100°C温度条件下快速浸提测定缓释肥料养分释放期的方法提供理论和实验依据。

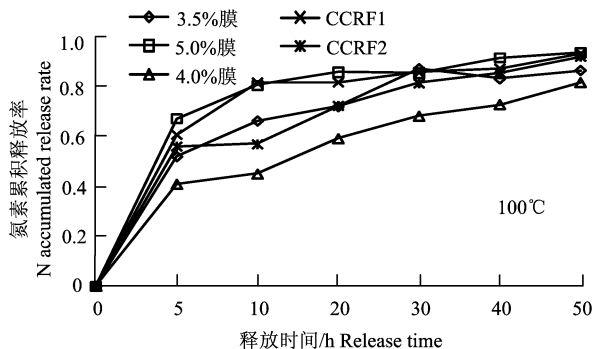


图 3 100°C条件下氮素累积释放曲线

Figure 3 Curves of N accumulation release at 100°C

### 2.2.2 25°C浸提法与 100°C快速浸提法相关性

拟合 100°C快速浸提法与 25°C浸提测定法的相关线性回归方程, 首先运用化学测定法得到 2 种温度下养分释放量。结果表明: 25°C温度条件下 3 种缓释肥释放期为 2~6 个月, 在 100°C温度条件下释放期只需要 8~48 h。因此, 只需要找出 2 种温度条件下的拟合关系, 就可以用 100°C快速浸提法预测 25°C温度条件下的养分释放期。测出 2 种温度条件下的拟合方程的累积养分释放百分数 (Y) 的实测值, 100°C温度条件定为 Y1, 25°C温度条件定为 Y2, 令  $Y1=Y2$ 。并且依次等于相当于累积释放率的 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%和 80%, 计算出当  $Y1=Y2$  时所对应的时间记为  $X1, X2$ , 然后将  $X1$  作为自变量,  $X2$  为因变量, 进行数学函数模型模拟(表 1)。5 种缓释肥料 3.5%膜、4.0%膜、5.0%膜和 CCRF1, CCRF2 线性相关系数分别达到了 0.9921、0.9978、0.9947、0.9887 和 0.9890。通过方程可得 5 种肥料在达到养分释放期 (累积养分释放率达到 75%), 在 25°C温度条件下浸提测定分别需要 118 d、178 d、61d、63 d 和 121 d 而在 100°C温度条件下快速测定则分别只需要 28 h、48 h、8 h、10 h 和 30 h。由图 2 和图 3 可知, 在 25°C释放期为 2 个月的缓释肥料, 100°C快速测定的养分释放期最大误差为 3 d (1.12%); 缓释期为 6 个月的最大误差为 8 d (4.44%)。由图还可看出, 3 种缓释肥比热塑性树脂膜材料的缓释肥 CCRF1 和 CCRF2 在前期 100°C快速浸提法测定结果的误差小。可见 100°C温度条件下的快速浸提测定结果拟合 25°C温度条件下浸提结果建立的线性函数回归方程可以准确的预测缓释肥料的养分释放期, 并且很大程度缩短了试验时间, 节省了科研资源, 也降低了长时间周期所带来的实验误差。

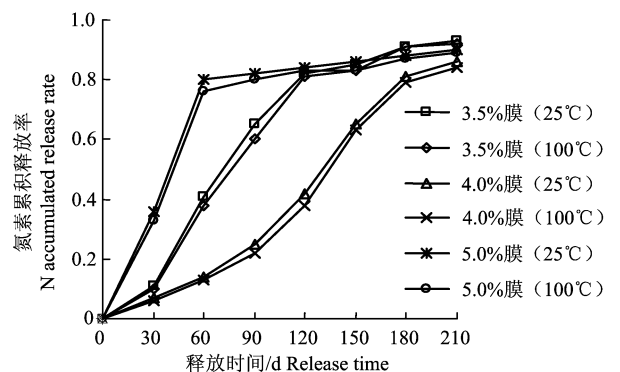


图 4 包膜缓释肥料的养分累积释放曲线

Figure 4 Curves of coated slow-release fertilizer nutrient ac-

cumulation release

### 2.3 运用电导率法快速测定包膜缓释肥料养分释放速率

#### 2.3.1 不同包膜肥料浓度拟合电导率曲线之间的差异

不同包膜肥料浓度和电导率之间的曲线不同,因此必须要分别做出不同肥料养分浓度与电导率之间的回归方程曲线,结果如表 2。由于包膜肥料制作的相对复杂性,包膜内肥料离子之间得作用力和扩散机制的影响,回归曲线方程表现为 3 次幂函数,并且  $R^2$  均达 0.99 以上,表明用此方法来分析测定包膜缓释肥料养分释放速率是科学合理的。

#### 2.3.2 运用 100°C 电导率法预测 25°C 温度条件下包膜缓释肥料的养分释放速率

3 种品牌缓释肥料在 25°C 温度条件下的化学实测法和 100°C 温度条件下的电导率法所测得包膜缓释肥料的养分累积释放

曲线基本吻合(如图 4)。如在 25°C 温度条件下,应用电导率法计算 3.5%膜, 5.0%膜和 4.0%膜 3 种缓释肥料在第 10 天、第 20 天和第 30 天的养分累积释放率的结果分别为 4.21%、7.56%和 14.67%; 10.12%、24.23%和 33.78%; 2.66%、4.25%和 7.15%,而应用化学实测法所测结果分别为 4.97%、8.06%和 15.12%; 11.38%、25.34%和 36.18%; 3.37%、4.95%和 7.83%,由此可见 2 种方法的结果误差不大,并且 100°C 温度条件下电导率法拟合度高于 25°C 温度条件下化学实测法(见表 3)。这足以说明电导率法快速预测包膜缓释肥料养分释放速率的科学合理性。因此将电导率法计算所得养分累积释放量作为自变量 X, 化学实测法所测得养分累积释放量作为因变量 Y, 2 种方法拟合的 3 种不同包膜肥料的回归线方程相关系数均大于 0.99, 所以运用电导率法通过拟合回归线方程能够快速预测和计算包膜缓释肥料的养分实际释放速率。

表 1 100°C 快速浸提测定法与 25°C 浸提测定法的相关关系

Table 1 The correlation between fast extraction measurement at 100°C and extraction measurement at 25°C

肥料 Fertilizer	温度/°C Temperature	拟合方程 Fitted equation	$R^2$	关系方程 Relation equation	$R^2$
3.5%膜	25	$Y=-0.0014X_1^2+0.8983X_1+3.86$	0.9923	$X_1=-0.0978X_2^2+9.4218X_2+7.4677$	0.9921
	100	$Y=-0.0703X_2^2+5.6725X_2+16.028$	0.9417		
4.0%膜	25	$Y=-0.0478X_1^2+2.3615X_1-2.318$	0.9674	$X_1=-0.0007X_2^2+3.6743X_2-5.3548$	0.9978
	100	$Y=0.0078X_2^2+3.4718X_2+8.3232$	0.9978		
5.0%膜	25	$Y=-0.0045X_1^2+2.3729X_1+0.3174$	0.9912	$X_1=-0.0543X_2^2+5.3836X_2+6.7124$	0.9947
	100	$Y=0.0875X_2^2+5.9734X_2+13.35$	0.9983		
CRF1	25	$Y=0.0023X_1^3-0.1625X_1^2+4.1536X_1+0.1002$	0.9917	$X_1=0.0012X_2^2+4.8351X_2-1.2327$	0.9887
	100	$Y=0.3365X_2^3-5.1335X_2^2+34.2646X_2+2.3503$	0.9938		
CRF2	25	$Y=0.0003X_1^3-3.2462X_1^2+3.4137X_1+4.7014$	0.9923	$X_1=-0.0023X_2^2+13.091X_2-0.3106$	0.989
	100	$Y=0.4106X_2^3-7.2038X_2^2+29.7816X_2+6.1247$	0.9947		

注: Y 表示氮素累积量;  $X_2$  表示 100°C 温度条件下释放时间;  $X_1$  表示 25°C 温度条件下释放时间。

Note: Y means N accumulation amount;  $X_2$  means release time at 100°C;  $X_1$  means release time at 25°C

表 2 包膜缓释肥料溶液标准浓度与电导率之间的关系

Table 2 The relationship between standard solution concentration of coated slow-release fertilizer and conductivity

肥料 Fertilizer	温度/°C Temperature	拟合方程 Fitted equation	$R^2$
3.5%膜	100	$Y=0.0087x^3-0.0418x^2+0.3412x-0.0023$	0.992
4.0%膜	100	$Y=0.0017x^3+0.0628x^2+0.4322x-0.0076$	0.996
5.0%膜	100	$Y=0.0032x^3+0.0276x^2+0.2447x+0.0034$	0.998

表 3 100°C 温度电导率法与 25°C 化学实测法的相关关系

Table 3 The correlation between temperature conductivity method at 100°C and chemical measurement method at 25°C

肥料 Fertilizer	温度/°C Temperature	拟合方程 Fitted equation	$R^2$	关系方程 Relation equation	$R^2$
3.5%膜	25	$Y=0.0006x_1^2+0.3216x_1-0.4866$	0.9782	$X_1=-0.0248x_2^2+5.5211x_2-0.6624$	0.9993
	100	$Y=0.0089x_2^2+1.4231x_2+1.5349$	0.9674		
4.0%膜	25	$Y=-0.002x_1^2+0.9017x_1-3.8368$	0.9876	$X_1=-0.2746x_2^2+15.7512x_2-0.1267$	0.9978

	100	$Y=-0.2671x_2^2+10.513x_2-2.7536$	0.9872		
5.0%膜	25	$Y=-0.0057x_1^2+1.6238x_1-1.5870$	0.9934	$X_1=-0.1138x_2^2+1.7233x_2+0.8351$	0.9968
	100	$Y=-0.0158x_2^2+1.3251x_2+0.5418$	0.9913		

注:  $Y$  表示氮素累积释放量;  $X_1$  表示 25℃ 化学测定法计算值 25℃ (d);  $X_2$  表示 100℃ 电导率法计算值 (h)。

Note:  $Y$  means N accumulation amount;  $X_1$  means calculated value at 25℃ with chemical measurement method;  $X_2$  means calculated value at 100℃ with electrical conductivity method.

**2.3.3 电导率法和化学测定法的相关性** 参照 2.2.2, 设 25℃ 温度条件下拟合结果为  $Y_2$ , 100℃ 温度条件下电导率法拟合结果为  $Y_1$ , 令  $Y_2=Y_1$ , 并且依次等于累积释放率的 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70% 和 80%, 计算出当  $Y_2=Y_1$  时所对应的时间记为  $X_2$ ,  $X_1$ , 然后将  $X_2$  作为自变量,  $X_1$  为因变量, 进行数学函数模型模拟(表 3), 3 种缓释肥料 3.5% 膜, 4.0% 膜和 5.0% 膜线性相关系数分别达到了 0.9993、0.9978 和 0.9968。在快速测定包膜养分释放速率之后, 将所对应的时间  $X$  代入相应的拟合方程, 可得 25℃ 温度条件下的养分释放时间 ( $t$ ), 此时将  $t$  作为横坐标, 相应的养分累积释放率作为纵坐标, 可得 25℃ 温度条件下包膜缓释肥料养分释放曲线, 进一步计算出其养分释放速率。以上表明应用电导率法能够快速预测包膜缓释肥料在 25℃ 温度条件下静水中的养分释放率。

### 3 讨论

#### 3.1 运用数学模型拟合方程计算预测包膜肥料在 25℃ 条件下养分释放速率的可行性

根据质量守恒定律和 Fick 扩散定律结合偏微分方程的计算方法建立了包膜缓释尿素控制释放过程的数学函数模型, 解决了以往抽象式方程模型的不足, 以数学计算的方法表现出缓释尿素养分释放的 3 个阶段与缓释肥在静水中的养分释放特性的测定结果表现一致。因此, 运用本研究中数学模型预测包膜缓释肥料在 25℃ 温度条件下养分释放速率具有其科学合理性。这也弥补了采用经验方程式和类似化学反应级数的方法来处理包膜尿素释放行为缺乏理论依据的不足。

#### 3.2 100℃ 快速浸提法预测包膜缓释肥料养分释放速率的可行性

运用 100℃ 快速浸提法可以在较短时间内准确预测缓释包膜肥料在 25℃ 温度条件下的养分释放速率。在 25℃ 温度条件下缓释期为 2~6 个月的包膜肥料来说, 运用 100℃ 快速浸提测定法所得结果误差只有 3~8 d (1.12%~4.44%), 相对误差小于 6.0% 并且提高温度可以明显的加快缓释肥料的养

分释放速率; 和 25℃ 浸提测定法相比, 100℃ 快速浸提法测定养分释放量相同时对应的养分释放时间的关系方程均达到极显著水平, 并且测定 5 种肥料 3.5% 膜、4.0% 膜、5.0% 膜、CCRF1 和 CCRF2 的养分释放率达到 80% 所用的时间分别为 28 h、48 h、8 h、10 h 和 30 h, 其测定结果的最大误差只有 3 d (1.12%)。

#### 3.3 电导率法测定包膜缓释尿素养分释放速率的可行性

运用 100℃ 快速浸提电导率法能准确预测缓释包膜肥料在 25℃ 温度条件下的养分释放速率, 作为一种简便快速的测定方法, 5 种膜肥料 3.5% 膜、4.0% 膜、5.0% 膜、CCRF1 和 CCRF2 的养分释放率达到 80% 所用的时间与 100℃ 快速浸提测定法相比差异不大, 其对养分释放期的预测误差也分别只有 1 d、2 d、5 d、8 d 和 10 d, 最大误差为 10 d (5.60%)。

#### 参考文献:

- [1] 张红雨, 刘媛媛, 唐双凌, 等. 非水溶性材料包膜缓释氮肥的养分释放特性及其对小青菜产量的影响[J]. 江苏农业学报, 2012, 28(3): 519-523.
- [2] 何刚, 张崇玉, 王玺, 等. 包膜缓释肥料的研究进展及发展前景[J]. 贵州农业科学, 2010, 38(6): 141-145.
- [3] 段路路, 杨一, 商照聪, 等. 缓释和控释肥料快速检测方法及其养分释放特性评价研究[J]. 化肥工业, 2012, 39(2): 12-21.
- [4] 王晓巍, 蒯佳林, 刘晓静, 等. 4 种缓释氮肥在不同环境条件下的养分释放特性的研究[J]. 草地学报, 2013, 21(2): 332-337.
- [5] TRENKLE M E. Controlled release and stabilized fertilizers in agriculture IFA, Paris [C]//UK Strat ospheric ozone Review Group. London: Stratospheric Ozone HMSO, 1997.
- [6] FUJITA T. Invention of fertilizer coating technology using polyolefin resin and manufacturing of polyolefin coated urea[J]. Jap J Soil Sci Plant Nutr, 1996, 7(3): 45-56.
- [7] SHAVIV A. Plant response and environment aspects as affected by rate and pattern of nitrogen release from controlled release N fertilizers[M]// Van Clemp. Progress in nitrogen cycling studies. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996: 285-291.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 56-109; 163-179; 263-271.
- [9] 戴建军, 樊小林, 喻建刚. 电导率法快速检测缓释复合

- 肥养分释放的探讨[J]. 中国土壤与肥料, 2010, 14(4): 83-88.
- [10] 陈可可, 张保林. 聚合物包膜控释肥料氮素释放的数学模拟[J]. 农业工程学报, 2013, 29(9): 123-130.
- [11] 李月, 廖水姣. 聚合物包膜肥料养分控释研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2010, 28(2): 85-88.
- [12] 石油化学工业部化工设计院. 氮肥工艺设计手册[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1997: 234-237.
- [13] 杨越超, 张民, 马丽, 等. 包膜控释肥料养分释放率快速测定方法的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(4): 730-738.