

环境因素对甲壳素包裹缓释肥料 养分释放特性的影响

夏 玮¹, 张文清^{1,*}, 赵显峰², 王文青¹

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院; 2. 华东理工大学药学院, 上海 200237)

摘要:探讨了土壤中水分、温度、pH 值及水蒸气压、介质盐分浓度对甲壳素包裹肥料 (CCF) 养分释放特性的影响。结果表明: CCF 具有良好的缓释效果, 养分释放速率与包裹层内水蒸气压差呈线性关系; CCF 的养分释放速率随介质盐分浓度的增高而降低, 随着土壤水分的增加而增大, 并随着温度的升高而增大, 温度每提高 10℃, 养分释放速率提高约 1.3 ~ 1.4 倍, 但不同温度下养分累积释放曲线具有相似性和规律性。土壤 pH 值对 CCF 养分释放速率的影响不显著。

关键词:甲壳素; 包裹尿素; 蒸汽压; 土壤水分; 温度; 土壤 pH 值; 释放特性

文章编号: 1000-0933(2009)08-4560-05 中图分类号: X171 文献标识码: A

Effects of environmental actors on nutrient release characteristic of chitosan coated slow release fertilizers

XIA Wei¹, ZHANG Wen-Qing^{1,*}, ZHAO Xian-Feng², WANG Wen-Qing¹

1 School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology

2 School of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(8): 4560 ~ 4564.

Abstract: The experiments for nutrient release of chitosan coated slow release fertilizers (CCF) were carried out to elucidate the effects of soil moisture, temperature, and soil pH, water vapor pressure and ion concentration on nutrient release characteristic of CCF. The results showed that CCF was a good slow-release fertilizer. The nutrient release rate was linearly related to the water vapor pressure, and it was decreased with the increase of the ion concentration of liquid medium. With the increase of soil moisture, the nutrient release rate was increased. Nutrient release rate of CCF was increased with the increasing incubation temperature, and when the temperature enhanced every 10℃, the nutrient release rate would enhance approximately 1.3 — 1.4 times. However, the cumulative release curves of CCF at the different temperature were of similarity and regularity. The effect of soil's pH on the nutrient release rate of CCF was not significant.

Key Words: chitin; coated urea; water vapor pressure; soil moisture; temperature; soil pH; release characteristic

甲壳素 (chitin) 又名甲壳质、几丁质, 是一种天然多糖类高分子化合物, 在自然界中广泛存在于虾蟹等甲壳动物的外壳、昆虫表皮以及许多真菌的细胞壁中, 是自然界中仅次于纤维素的第二大天然聚合物, 也是地球上除蛋白质外数量最大的含氮类天然有机化合物^[1]。近年来, 甲壳素在农业上的应用日趋广泛, 可作为新型植物生长调节剂^[2]、土壤改良剂^[3]和植物病害诱抗剂^[4]。采用含甲壳素的天然虾蟹壳粉末来包裹肥料, 制成包裹型缓释肥料, 不仅解决了虾蟹壳的污染和浪费问题, 还实现了减少肥料损失、提高肥料利用率的目的, 而且虾蟹壳降解生成的甲壳素和壳聚糖还能起到改良土壤、抑制病菌生长、增强植物生长活力等作用。目前, 甲

基金项目:上海市科委重点攻关资助项目 (073919109); 上海市重点学科建设资助项目 (B507)

收稿日期: 2008-03-10; 修订日期: 2009-05-19

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhwqing@ecust.edu.cn

壳素包裹缓释肥料作为一种成本低廉、生产工艺简单、用途广泛、具有缓释和改良土壤双重功能的环保型缓释肥料,已引起国内外学者的广泛关注,但对甲壳素包裹缓释肥料的研究报道主要集中在其对农作物生长作用方面的研究,而关于外部环境对这类缓释肥料养分释放性的具体影响的研究尚未见报道。

本文从影响甲壳素包裹缓释肥料养分释放的几种环境因素出发,首次考察了水蒸气压、介质离子浓度、土壤水分、温度及土壤 pH 值对甲壳素包裹缓释肥料养分释放特性的影响,以期研究此类缓释/控释肥料的养分释放规律和控释机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 甲壳素包裹缓释肥料(CCF)的制备

甲壳素包裹肥料由本实验研制、生产,制备工序包括:包裹、涂层、蜡封等。

1.2 实验土壤

土壤为取自上海市交通大学农学院的园土,其理化性状为:质地为砂粒 22.5% (粒径 2.0 ~ 0.02mm);有机质含量 34.3g/kg; pH 6.9; 水分 15%。

1.3 水汽饱和培养法^[5]

在 3 个干燥器的底部,分别加入适量的去离子水、 KH_2PO_4 饱和溶液、KCl 饱和溶液,以不淹没隔板为准。密封,30℃ 恒温箱中放置一天使其内部饱和。精确称取 1g 供试肥料散放在铺有滤纸片(总重量已事先准确称毕)的培养皿内,将培养皿放在干燥器内的隔板上,密封后放入 30℃ 恒温箱中保温静置。分别在 12h、1d、2d、3d、4d、5d 取样,取样后,漂洗样品表面并压碎,凯氏蒸馏法测定肥料中 N 含量^[6],计算不同时间内 N 的释放率,每个处理重复 3 次。

1.4 介质离子浓度对养分释放的影响^[7]

称取 10g 供试肥料置于纱布袋中,封口后分别放入盛有 200ml 去离子水、 KH_2PO_4 和 KCl 饱和溶液的广口瓶中,放入 30℃ 恒温箱静置培养。自培养之日起,每隔一定时间移取浸泡液 10ml,然后向广口瓶中补充 10ml 新鲜去离子水,混匀。浸泡液中的氮含量用凯氏蒸馏法测定^[6],计算不同取样时间内的氮素累积释放量,每个处理重复 3 次。

1.5 土壤水分对养分释放的影响^[7]

采用土肥混合培养法:将土壤水分含量调成 30%、25%、20%、15%、10% 5 个等级(相当于田间持水量的 120%,100%,80%,60%,40%),从中各取相当于 500 g 干土的土壤,分别加入 2g 供试肥料,充分混合后装入塑料袋密封。每个水分等级装 8 袋,放入 25℃ 恒温箱中培养。每隔 5d 从每个水分等级中取出 1 袋,倒入 60 目筛子中,挑选出肥料粒子,除去肥料表面的泥土,漂洗肥料表面并压碎,凯氏蒸馏法测定^[6]肥料中 N 含量,计算肥料 N 的释放率,每个处理重复 3 次。

1.6 温度对养分释放的影响^[8]

称取肥料样品 10g 置于广口瓶中,加入 200ml 蒸馏水,分别放入 20、30、40℃ 的恒温箱中培养。自培养之日起,每隔一定时间移取浸泡液 10ml,然后向广口瓶中补充 10ml 新鲜去离子水。浸泡液中的氮含量用凯氏蒸馏法测定^[6],计算不同取样时间内的氮素累积释放量,每个处理重复 3 次。

1.7 土壤 pH 值对养分释放的影响

采用土肥混合培养法:把水分含量为 15% 的土壤分成 3 部分,一份维持 pH 值不变,另两份用 0.1mol/L HCl 或 0.1mol/L NaOH 分别调 pH 值为 5.6 和 8.5。从中各取出相当于 500 g 干土的土壤,分别加入 2g 供试肥料,充分混合后装入塑料袋密封。每个 pH 等级装 8 袋,放入 25℃ 恒温箱中培养。每隔 5d 从每个等级中取出 1 袋,倒入 60 目筛子中,挑选出肥料粒子,除去肥料表面的泥土,漂洗肥料表面并压碎,凯氏蒸馏法测定肥料中 N 含量^[6],计算肥料 N 的释放率,每个处理重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 肥料暴露于不同水蒸气压下的养分释放

在 30℃ 条件下,暴露于去离子水、 KH_2PO_4 和 KCl 饱和溶液的蒸气中的养分释放情况见图 1,结果表明,

CCF 的养分释放速率表现为 KCl 饱和溶液 < KH_2PO_4 饱和溶液 < 去离子水。在 30℃ 时,纯水、 KH_2PO_4 饱和溶液、KCl 饱和溶液与尿素饱和溶液的水蒸气压之差分别为 1164、868、488Pa。因此释放率和尿素饱和溶液水蒸气压差呈线性关系,这与 Malka Kochba^[9] 的观点是一致的。

CCF 暴露于一定的水蒸气压下,在最初几小时内,能够发现颗粒有轻微膨胀,但还没有养分向外释放,这可以定义为释放的滞后阶段,但在水中溶出时基本观察不到。同时,在颗粒表面也出现水分聚集的微小液滴,这是包裹层中部分速溶尿素成分吸取水分并溶解的原因。而把未进行包裹的大颗粒尿素直接暴露于水蒸气中,会很快溶解,说明 CCF 具有较好的缓释效果。

实验中发现单个肥料颗粒的释放速率存在不同程度的差异,约有 5% 颗粒在大多数颗粒刚开始释放时,其颗粒内的养分就已经基本释放完,而约有 5% 颗粒很晚才释放,大多数颗粒的养分需要在相当长的时间内逐渐释放,这反映了包裹的不统一性,所以包裹肥料的养分释放是不同时间内释放养分的累积行为。可见,CCF 的养分释放特性是由大多数颗粒遵循扩散机制的释放和少数颗粒在不同时间段的崩溃释放加合的结果。因此,提高包裹层的伸展性和耐压性,不仅能够延长肥效,而且可以提高 CCF 释放的可控性。

2.2 介质离子浓度对 CCF 养分释放的影响

由图 2 可以看出,把 CCF 直接浸入水、 KH_2PO_4 饱和溶液、KCl 饱和溶液中的养分释放规律与暴露于不同水蒸气压条件下是一致的,即 KCl 饱和溶液 < KH_2PO_4 饱和溶液 < 去离子水。在 30d 时,CCF 在水中的释放量为 40.56%, KH_2PO_4 饱和溶液中的释放量为 34.37%,而在 KCl 饱和溶液仅为 29.59%。当 CCF 浸泡在纯水中时,包裹层内的尿素溶液能完全与水交换而不断释放;当 CCF 浸泡在盐溶液中时,当包裹层内尿素溶液水蒸气压与盐溶液水蒸气压达到平衡时,释放停止。因此在盐浓度较高的土壤中 CCF 的养分释放速率及最大释放量均会降低。

2.3 土壤中水分对 CCF 养分释放的影响

土壤水分含量影响养分离子扩散的曲折程度、有效截面积以及土壤中所发生的物理、化学过程,所以土壤水分含量的变化,对缓释肥料养分释放速率有较大的影响。由图 3 可以看出,CCF 的养分释放速率随着土壤水分含量的增加而增大。在土壤水分含量为 25% 时,CCF 在 25℃ 经 10d 培养,养分累积释放量达到 68%;而在土壤水分含量为 5% 时,养分释放较慢,10d 养分累积释放量仅为 23%。当土壤水分含量低时,养分溶出液集中在肥料颗粒表面和周围,包裹层外溶液溶度增加,阻碍了养分的进一步溶出,同时干的土壤会吸附水蒸气,使渗透到肥料中的水蒸气速度缓慢。并且土壤水势随着含水

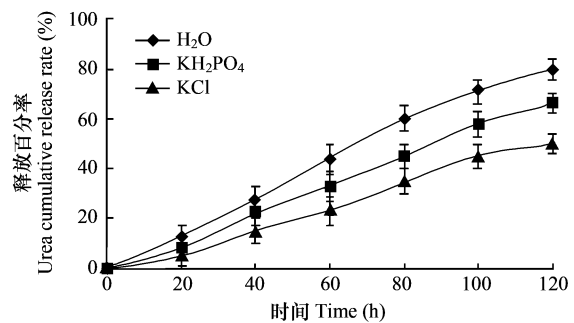


图 1 CCF 暴露于不同水蒸气压下的养分释放

Fig. 1 The nutrient release of CCF in different vapor

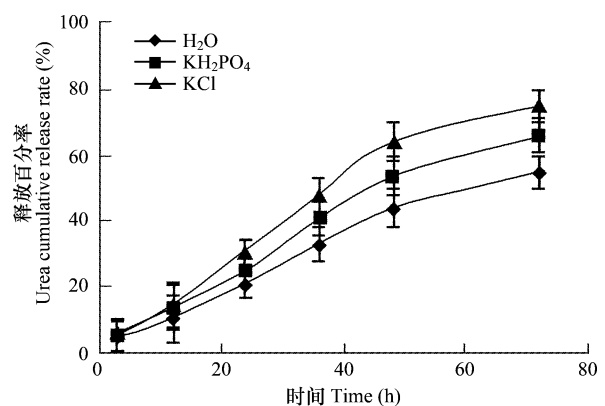


图 2 CCF 在不同介质中的养分释放速率(30℃)

Fig. 2 The nutrient release of CCF in different liquid medium at 30℃

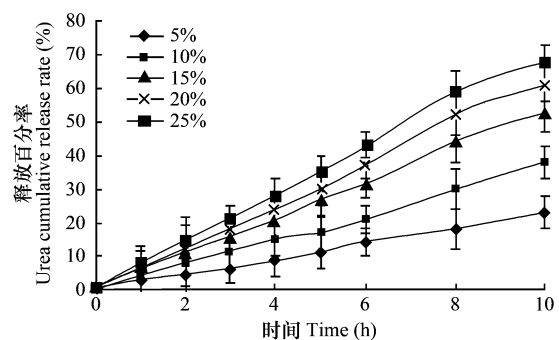


图 3 不同土壤水分含量条件下 CCF 的养分释放

Fig. 3 The nutrient release of CCF in different water capacity soils

量的增加而降低,土壤水势越大,进入包裹层内的水分越少,肥料养分释放速度将越小。常温条件下当土壤水分含量大于 20% 时,土壤空气中的相对湿度约为 100%,近似于饱和蒸气压,因此水蒸气压将无显著变化,但是由图 3 可以看出在土壤水分含量为 20% 和 25% 时的养分释放速率有所不同,这表明在土壤中影响养分释放的除了水蒸气压外,当水分含量达到或超过 20% 时,土壤溶液的扩散速度也是影响养分释放速率的限制性因素。

2.4 温度对 CCF 释放性能的影响

由图 4 可以看出,养分释放速率随温度的升高而增大。在 20、30、40℃ 水中,尿素累积释放 80% 的时间分别为 120h、72h、48h。表 1 为 20、30、40℃ 下 CCF 释放曲线的分段拟合,从中可以看出对数方程对不同温度下 CCF 衰退阶段的释放曲线具有很好的拟合性, R^2 均大于 0.99,且稳定阶段为一直线方程。当温度每提高 10℃,养分释放速率将提高 1.3 ~ 1.4 倍,这与温度对扩散系数的影响规律是一致的。可见,CCF 在水中的释放机制为扩散机制,且水蒸气扩散进入肥心的过程为速率控制步骤,其释放速率受到温度的影响。

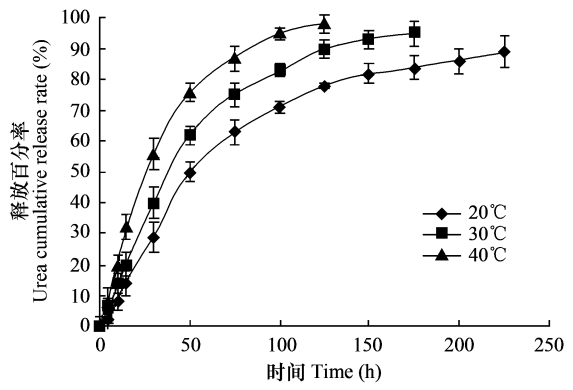


图 4 CCF 的累积释放量在不同温度下的变化
Fig. 4 Cumulative urea release from CCF at different temperature

表 1 CCF 不同温度下累积释放曲线的拟合方程
Table 1 Fitting equations of cumulative CCF release at different temperature

	温度(℃) Temperature	恒速阶段 Constant speed stage		衰退阶段 Recession stage	相关系数 Correlation coefficient
曲线拟合方程 Fitting equations	20	$M_t = 1.2771t - 1.7407$ $R^2 = 0.9965$		$M_t = 28.805\ln(t) - 60.496$ $R^2 = 0.9989$	
	30	$M_t = 1.8011t - 2.1004$ $R^2 = 0.9954$		$M_t = 29.337\ln(t) - 51.090$ $R^2 = 0.9945$	
	40	$M_t = 2.3864t - 0.4346$ $R^2 = 0.9900$		$M_t = 29.892\ln(t) - 39.014$ $R^2 = 0.9899$	
释放速率方程 Release rate equations	20	$dM_t/dt = 1.2771$ $1 \leq t \leq t_{20}$		$dM_t/dt = 28.805t^{-1}$ $t < t_{20}$	
	30	$dM_t/dt = 1.8011$ $1 \leq t \leq t_{30}$		$dM_t/dt = 29.337t^{-1}$ $t < t_{30}$	
	40	$dM_t/dt = 2.3864$ $1 \leq t \leq t_{40}$		$dM_t/dt = 29.892t^{-1}$ $t < t_{40}$	

2.5 土壤 pH 值对 CCF 养分释放的影响

土壤的质地各不相同,酸碱程度也有所区别,研究土壤 pH 值对 CCF 养分释放的影响具有重要的意义。由图 5 可以看出,在 pH 值为 5.6 ~ 8.5 的范围内,土壤 pH 值对 CCF 的养分释放情况几乎没有影响。普通尿素在土壤中受 pH 值的影响;但对于 CCF 而言,由于其养分释放缓慢,所以基本不受土壤酸碱性的影响,具有普遍的适用性。

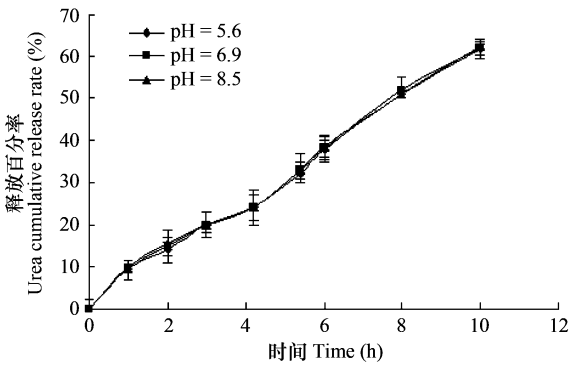


图 5 pH 值对 CCF 养分释放的影响
Fig. 5 The effect of pH value on nutrient release of CCF

3 结论

CCF 具有很好的缓释效果,水蒸气通过扩散作用进入包裹层,在肥心上凝聚并使之溶解、释放。肥料颗粒开始释放的时间不同,其养分释放是单个颗粒在不同时间内释放养分的累积行为,单个颗粒不能提供持续的养分释放,少数颗粒在不同时间出现大孔隙、裂痕甚至破碎,造成了养分的迅速释放。CCF 的养分释放特性是由大多数肥料颗粒遵循扩散机制释放和少数肥料颗粒在不同时间段的崩溃释放加合的结果,因此提高包裹层的伸展性和耐压性有利于提高 CCF 养分释放的可控性。

CCF 养分释放速率和水蒸气压差呈线性关系,介质离子浓度对养分释放有很大的影响,在盐分浓度高的土壤中 CCF 的养分释放速率及最大释放量均会降低。随着土壤水分的增加,CCF 的养分释放速率也随之增大,但土壤水分含量大于 20% 时,土壤溶液的扩散速度成为影响养分释放速率的限制性因素。温度改变了包裹层的通透性,CCF 养分释放速率随着温度的升高而增大,温度每提高 10℃,养分释放速率提高约 1.3 ~ 1.4 倍,但不同温度下养分累积释放曲线具有相似性和规律性。CCF 在土壤中养分释放速度缓慢,且土壤 pH 值对其养分释放速率的变化影响不大。

References:

- [1] Jiang T D. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 9.
- [2] Yamamoto H, Koga T, Hayakawa S, *et al.* Effect of chitin application on growth and yield of rice. *Japanese Journal of Crop Science*, 1998, 67 (4): 452—456.
- [3] Manucharova N, Yaroslavl'tsev A, Korn'yushenko E, *et al.* Methane production and growth of microorganisms under different moisture conditions in soils with added chitin and without it. *Eurasian Soil Science*, 2007, 40 (8): 860—865.
- [4] Chang W T, Chen Y C, Jao C L. Antifungal activity and enhancement of plant growth by *Bacillus cereus* grown on shellfish chitin wastes. *Bioresource Technology*, 2007, 98 (6): 1224—1230.
- [5] Sharon Gambash, Malka Kochb, Yoram Avnimelech. Studies on slow release fertilizers: Method for evaluation of nutrient release rate from slow-releasing fertilizers. *Soil Science*, 1990, 150 (1): 446—449.
- [6] Liu W F. Determination of urea nitrogen some improvements. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2005, 20(2): 20—25.
- [7] Zheng S X, Xiao J, Yi G Y. Nutrient-releasing kinetics of controlled release fertilizer and its mechanism part 1. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2002, 17(5): 22—25.
- [8] Du J J, Liao Z W, Mao X W. Progress in Evaluation Method Study on Nutrient Release Characteristics of Coated Controlled-Release Fertilizer. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2003, 18(2): 11—13.
- [9] Knochba M, Gambash S, Avnimelech Y. Studies on slow-release fertilizers: effects of temperature, soil moisture and water vapor pressure. *Soil Sci*, 1990, 149: 339—343.

参考文献:

- [1] 蒋挺大.壳聚糖.北京:化学工业出版社, 2001.9.
- [6] 刘文锋.尿素总氮含量测定方法的几点改进. *磷肥与复肥*, 2005, 20 (2): 20~25.
- [7] 郑圣先,肖剑,易国英.控释肥料养分释放动力学及其机理研究. *磷肥与复肥*, 2002, 17 (5): 22~25.
- [8] 杜建军,廖宗文,毛小文.包膜控/缓释肥养分释放特性评价方法的研究. *磷肥与复肥*, 2003, 18 (2): 11~13.