

# 离子交换树脂膜吸附控释肥钾素养分的动力学特征

李方敏<sup>1,2</sup>, 樊小林<sup>1</sup>, 汪强<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup>华南农业大学资源与环境学院, 广州 510642; <sup>2</sup>长江大学化学与环境工程学院, 荆州 434023; <sup>3</sup>河南农业大学资源与环境学院, 郑州 450002)

**摘要:** 在土柱淋溶-培养条件下, 以离子交换树脂膜模拟作物根系吸收, 研究了几种速度复合型控释肥钾素释放动力学特性。结果表明, 树脂膜对各控释肥处理累积吸附  $K_2O$  净量的大小顺序为: FT1>FT4>FT2=FT7>FT5>FT6=FT3。在试验前期, 树脂膜每周吸附钾的净量与其相应的淋溶量间呈显著正相关; 而在试验后期, 每两周吸附量与其相应的淋溶量之间相关性不显著, 树脂膜在第3周和第7周吸附养分净量较大。各处理的 Richards 函数  $M$  值均很接近, 且大于实测值;  $k$  值范围为 0.1130~0.2722, 可以准确地反映出不同控释肥养分释放速率的差异; 而各处理 Logistic 函数中  $M$  值差异较大, 且均小于实测值;  $k$  值范围为 0.5066~0.6006, 差异不大, 难以准确地反映控释肥养分释放速率。因此, Richards 函数比 Logistic 函数能更准确地描述和预测树脂膜对不同控释肥养分释放动力学特性。

**关键词:** 离子交换树脂膜; 控释肥; 吸附; 动力学

## Dynamic Characteristics of Potassium Release from Controlled Release Fertilizer by Using Ion Exchange Resin Membrane

LI Fang-min<sup>1,2</sup>, FAN Xiao-lin<sup>1</sup>, WANG Qiang<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup>College of Natural Resource and Environmental Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642; <sup>2</sup>College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023; <sup>3</sup>College of Natural Resource and Environmental Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002)

**Abstract:** The characteristics of potassium release dynamics of multi-longevity controlled release fertilizers (CRFs) were investigated by using ion exchange resin membrane (IERM) adsorption method in a soil-column leaching experiment. The results showed that the accumulated net  $K_2O$  adsorbed by IERM was in the order of FT1>FT4>FT2=FT7>FT5>FT6=FT3 among the treatments. There was a significant correlation between the net amounts of  $K_2O$  adsorbed and the amount of  $K_2O$  in leaching solution every week during early stages of the experiment. However, there was no significant correlation between the net amount of  $K_2O$  adsorbed and  $K_2O$  in leaching solution of every fortnight in late stage of the experiment. The accumulated net amount of  $K_2O$  adsorbed by IERM was greater at the third and the seventh times of extraction. Results also indicated that the value of  $M$  in Richards equation was no significant difference among treatments and bigger than that measured. The value of  $k$  was in a larger range of 0.1130 to 0.2722 which was able to reflect the difference of  $K_2O$  release from the CRFs accurately. Nevertheless, the value of  $M$  in Logistic equation varied among treatments and smaller than that measured. The value of  $k$  was in a narrow range of 0.5066 to 0.6006 which could hardly reflect the difference of  $K_2O$  release from the CRFs accurately. It is concluded that Richards equation is better than Logistic one to describe and forecast nutrient release dynamic properties of the multi-longevity CRFs by using ion exchange resin membrane.

**Key words:** Ion exchange resin membrane; Controlled release fertilizer; Adsorption; Dynamics

离子交换树脂膜(简称树脂膜)吸附土壤溶液中液中的养分离子向树脂膜迁移。这与植物根系吸收养分离子可导致膜周围离子浓度下降, 从而使土壤溶液中的养分离子向树脂膜迁移。这与植物根系吸收养分的机制相似, 故称离子交换树脂膜为“植物根系模

收稿日期: 2005-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(30270769, 39870433)、广东省国际科技合作项目(2004B50201015)、湖北省自然科学基金项目(2005ABA206)和广东省教育厅“千百十工程”优秀人才培养基金项目(Q02070)资助

作者简介: 李方敏(1965-), 男, 湖北公安人, 副教授, 博士, 主要从事植物营养与施肥研究。E-mail: lifangmin@yeah.net。樊小林为通讯作者, E-mail: xlfan@scau.edu.cn

拟器”<sup>[1,2]</sup>。树脂膜吸附的土壤养分与植物吸收的养分之间有显著的正相关<sup>[3-6]</sup>。因此,离子交换树脂膜被广泛地应用于土壤养分释放、迁移、淋溶等动力学特性的研究中<sup>[1,7,8]</sup>。

目前,控释肥养分释放特性的评价方法一般采用水中溶出率法和土柱淋溶法<sup>[9,10]</sup>。由于水是均一体系,而土壤则是由固、液、气三相共存的非均质体系,土体内强烈的物理、化学和生物过程必然影响到肥料中养分的释放及释放出养分的形态和有效性。因此,水中溶出率法测定的控释肥料养分释放特性并不能完全反映出它在土壤中的实际释放性能,而土柱淋溶法的测定结果也受到土柱长度的影响。同时两种方法都不能反映在有作物消耗养分的情况下控释肥料释放养分的性能。

本文以离子交换树脂膜模拟作物根系对养分的吸收,通过土柱培养和淋溶试验,研究各处理树脂膜吸

附的养分与淋溶养分间的相关性;同时以单形重心设计法<sup>[11,12]</sup>,即各试验因子在混料中以不同比例组合的设计方法,研究了3种控释肥的不同配比即速度复合型控释肥<sup>[13]</sup>的养分释放动力学特性。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验设计

供试肥料是采用流化床包膜机生产的3种供肥速度单一的高分子聚合物包膜型控释肥料,N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O含量为14.1-14.1-14.1;按照文献<sup>[14]</sup>的方法测定其肥料的静态水中养分溶出率,确定其养分释放期分别为2个月、5个月和9个月,分别以代号FP<sub>2</sub>、FP<sub>5</sub>和FP<sub>9</sub>表示。以此3种肥料为原料,应用单形重心试验设计,配制成7种速度复合型控释肥料,其肥料配方见表1。同时设一对照,共计8个处理。

### 1.2 淋溶试验

表1 速度复合型控释肥料配比的单形重心设计

Table 1 Treatments in the experiment by using a simple center design {3,3}

处理 Treatment	编码值 Coding value			因子配比 Proportion of three factors		
	X <sub>1</sub> (FP <sub>2</sub> )	X <sub>2</sub> (FP <sub>5</sub> )	X <sub>3</sub> (FP <sub>9</sub> )	FP <sub>2</sub>	FP <sub>5</sub>	FP <sub>9</sub>
FT1	1	0	0	0.30	0.40	0.30
FT2	0	1	0	0.00	0.70	0.30
FT3	0	0	1	0.00	0.40	0.60
FT4	1/2	1/2	0	0.15	0.55	0.30
FT5	1/2	0	1/2	0.15	0.40	0.45
FT6	0	1/2	1/2	0.00	0.55	0.45
FT7	1/3	1/3	1/3	0.10	0.50	0.40
CK	0	0	0	0.00	0.00	0.00

1.2.1 供试土壤性质 供试土壤为华南农业大学实验农场的赤红壤性水稻土,pH值为6.15,有机质含量为29.13 g·kg<sup>-1</sup>,全氮(N)含量0.89 g·kg<sup>-1</sup>、全磷(P)0.97 g·kg<sup>-1</sup>、全钾(K)2.02 g·kg<sup>-1</sup>,土壤矿质氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)25.8 mg·kg<sup>-1</sup>,速效磷(P)32.6 mg·kg<sup>-1</sup>,速效钾(K)41.4 mg·kg<sup>-1</sup>。土壤经风干、磨细、过5 mm筛,备装土柱之用。

1.2.2 土柱淋溶装置 土柱为外径11 cm、内径10.6 cm的PVC管装土而成,分为上、下两段。上段管高12.0 cm,装土前在上段的下端口箍上200目的尼龙网,然后按容重1.28 g·cm<sup>-3</sup>先装土600.0 g。随后在其表面分别撒施25.0 g上述各处理的控释肥料,再按同一容重装入400.0 g土壤,最后覆盖约1.5 cm厚的石英砂。用带有针孔的保鲜膜封住管口以防水分大量蒸发。下段管高5.0 cm,底部同样箍上200目尼龙网,按容重

为1.28 g·cm<sup>-3</sup>装满,约装564.5 g土壤。将直径为11.0 cm,用0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>饱和后的树脂膜放置在上、下两层土柱之间,两土柱外面用胶带密封以防水分渗出。随后,将土柱放在上装石英砂、下接盛液瓶的漏斗上,并置于温度为(25±1)℃的恒温室内培养。以不加肥料的土柱为对照,每个处理重复3次。

1.2.3 间歇淋溶方法 首先用550 ml蒸馏水饱和各土柱土壤,随后采用滴流控制器,调节淋溶速率为每分钟6滴,并以此速率用蒸馏水淋溶约30 h,间隔55 h后进行下一次的淋溶。每周收集1 000 ml淋溶液,如此反复淋溶、培养14周,培养期的淋溶量相当于1 587.6 mm降雨量。

1.2.4 淋溶液收集方法 在第1~8周内每周采集1次各土柱的淋溶液,第9~14周每2周采集1次。用火焰分光光度计测定各个淋溶液样品中K<sub>2</sub>O的含量。

### 1.3 树脂膜的解吸

1.3.1 树脂膜的预处理 采用北京环宇利达环保设备有限公司生产的 JCM-I-5 型阳离子交换树脂膜(最大阳离子饱和吸附量约为  $2\,200\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 将树脂膜裁成直径为  $11.0\ \text{cm}$  的圆形小片后, 用 95% 的乙醇溶液浸泡 1 h, 再用  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  溶液饱和 2 d, 中间更换  $\text{NaHCO}_3$  溶液 3 次, 被  $\text{Na}^+$  饱和后的树脂膜放入蒸馏水中备用<sup>[4]</sup>。

1.3.2 树脂膜的解吸 平铺一张经上述预处理后的树脂膜于上、下两土柱之间, 在第 1~8 周淋溶过程中每周更换 1 次树脂膜, 第 9~14 周每 2 周更换 1 次树脂膜, 用蒸馏水洗掉膜表面上的土壤后放入盛有 250 ml,  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液的振荡瓶中, 振荡 1 h, 使用火焰光度计测定各浸提液中  $\text{K}_2\text{O}$  的含量。浸提后的树脂膜洗净后重新按上述方法用  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  溶液饱和和以备再次使用。

### 1.4 树脂膜的养分累积吸附净量

1.4.1 Richards 函数模拟方程 用 Richards 函数模拟树脂膜的养分累积吸附净量(减去对照), 其表达式为:

$$y = M \times \{1 + d \times \exp[-k(t-t_i)]\}^{-1/d} \quad (1)$$

其中,  $y$  为  $t$  周时树脂膜的养分累积吸附净量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $M$  为树脂膜的养分最大累积吸附净量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $d$  为曲线形状参数,  $k$  为吸附速率常数 (/周),  $t$  为吸附时间(周),  $t_i$  为曲线拐点的吸附时间(周)。

1.4.2 Logistic 函数模拟方程 用 Logistic 函数模拟树脂膜的养分累积吸附净量, 其表达式为:

$$Y = M / [1 + \exp(A + k \times t)] \quad (2)$$

其中,  $Y$  为  $t$  周时树脂膜的养分累积吸附净量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $M$  为树脂膜吸附的养分最大累积净量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $k$  为吸附速率常数 (/周),  $t$  为吸附时间(周),  $A$  为  $t=0$  时树脂膜吸附的初始参数值。

利用 STATISTICA 统计分析软件分别确定上述(1)式中的 4 个参数值 ( $M$ 、 $d$ 、 $k$ 、 $t_i$ ) 和(2)式中的 3 个参数值 ( $M$ 、 $k$ 、 $A$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 树脂膜对钾的吸附累积净量

在淋溶-培养期间, 土柱中树脂膜对各处理的  $\text{K}_2\text{O}$  吸附累积净量(减去对照)随吸附时间的变化趋势见图 1。由图中曲线斜率所反映的养分吸附净增量可以看出: 第 1 周吸附的养分净增量最小, 而以第 3 周和第 7 周吸附的  $\text{K}_2\text{O}$  净增量最为明显。第 3 周增加明显

的原因是土壤中原有速效态钾经 3 周淋洗后开始大量被下部的离子交换树脂膜所吸附; 同时, 释放期短的  $\text{FP}_2$  肥料也已进入养分快速释放期, 故此周吸附的养分净增量比第 2 周明显增大。

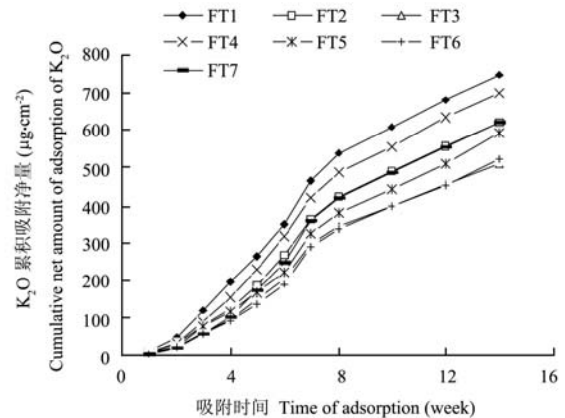


图 1 各处理树脂膜累积吸附的  $\text{K}_2\text{O}$  净量

Fig. 1 Accumulated net amount of  $\text{K}_2\text{O}$  adsorbed by IERM during soil-column leaching

而第 7 周吸附的养分净增量增加明显的原因是: 释放期为 2 个月的  $\text{FP}_2$  肥料此时可能出现了包膜吸水膨胀、膜孔增大现象, 导致养分大量释放; 而释放期为 9 个月的  $\text{FP}_9$  肥料此时也已进入养分快速释放期。含  $\text{FP}_2$ 、 $\text{FP}_9$  最大比例的处理, 此时吸附的养分净增量也均较大。各处理吸附量的增量从第 8 周开始下降, 并趋于平稳, 从第 8 周到第 14 周间的增量变化差异不明显。表明释放期短的  $\text{FP}_2$  肥料在此淋溶-培养期间养分释放已基本完毕。

图 1 还显示, 树脂膜对各控释肥处理累积吸附  $\text{K}_2\text{O}$  净量的大小顺序为:  $\text{FT1} > \text{FT4} > \text{FT2} = \text{FT7} > \text{FT5} > \text{FT6} = \text{FT3}$ , 表明含  $\text{FP}_2$  较大比例的处理 (FT1、FT4) 释放出的养分较多; 含  $\text{FP}_9$  较大比例的处理 (FT3、FT5、FT6) 释放出的养分较少; 含  $\text{FP}_5$  较大比例的处理 (FT2、FT7) 释放出的养分介于较大比例的  $\text{FP}_2$  和较大比例的  $\text{FP}_9$  处理之间。树脂膜分次吸附的养分净量基本上可以反映出速度复合型控释肥料养分释放速率的差异性。

### 2.2 膜吸附 $\text{K}_2\text{O}$ 净量的动力学方程

2.2.1 Richards 函数模拟方程 将各处理树脂膜分次吸附的养分量减去相应对照后, 按吸附时间-养分累积净量整理试验结果, 进行 Richards 函数模拟。首

先假定各处理树脂膜吸附的养分最大累积净量 ( $M$ ) 基本一致, 并根据其最大实测值, 确定初始值为  $800 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 参数  $d$  的初始值确定为 1, 即不考虑曲线的形状;  $k$ 、 $t_i$  的初始值分别按照试验数据估算的养分吸附速率和曲线拐点来确定, 取步长为 0.01 进行迭代, 得到  $M$ 、 $d$ 、 $k$ 、 $t_i$  等 4 个参数值。再将其作为初始值重新代入方程后进行迭代, 直到  $M$  收敛于某一数值为

止, 记录各个参数值、回归方程的复相关系数和估计标准误 (表 2)。由表 2 可以看出, 各方程的拟合性都很好, 复相关系数均达到极显著水平, 方程的估计标准误 (SE 值) 也较小。表明使用 Richards 函数模拟控释肥料养分释放动力学特征曲线的拟合度高, 能够准确地描述和预测养分的释放速率。

表 2 各处理树脂膜吸附钾净量的 Richards 方程参数估计值及拟合度

Table 2 Parameters of Richards equations of net amount of  $\text{K}_2\text{O}$  adsorbed by IERM and their verification

处理 Treatments	参数值和拟合度			Parameters of Richards equations and their verification		
	$M$	$d$	$k$	$t_i$	$r$	SE
FT1	801.84	-0.1962	0.2722	4.8090	0.9986	16.49
FT2	806.90	-0.5441	0.1628	4.7399	0.9971	19.88
FT3	795.59	-0.6409	0.1130	4.9352	0.9948	21.79
FT4	798.36	-0.5000	0.2103	4.4369	0.9985	16.16
FT5	805.32	-0.5776	0.1385	4.9626	0.9970	18.67
FT6	793.55	-0.5900	0.1208	5.3684	0.9951	21.46
FT7	802.48	-0.4742	0.1766	5.2260	0.9961	23.70

SE 为回归方程的估计标准误

SE was standard error of Richards regression equation

各处理的方程式中  $k$  反映了不同处理达到养分最大吸附净量时的吸附速率, 与累积吸附量  $y$  呈非线性的正相关关系。比例较大、释放期短的处理 (FT1、FT4、FT7),  $k$  值较大; 比例较大、释放期长的处理 (FT3、FT6),  $k$  值较小 (表 2)。各处理  $k$  值的大小顺序与图 1 中显示的累积吸附  $\text{K}_2\text{O}$  净量的大小顺序极为吻合。曲线的形状 ( $d$ ) 代表着控释肥的释放特性, 表中各处理方程的参数  $d$  均为大于 -1 的负值, 表明所有处理的养分释放曲线均呈 S 型曲线。不同处理的曲线拐点差异不大, 可能与释放期长的肥料没有释放完全有关。

**2.2.2 Logistic 函数模拟方程** Logistic 函数常用来模拟作物的生长, 用上述同样的试验结果进行 Logistic 函数模拟。参数  $M$ 、 $k$ 、 $A$  的初始值分别按试验结果估计, 步长取 0.01 进行迭代, 经多次迭代后得到各处理 Logistic 函数方程的参数模拟值 (表 3)。由表 2、表 3 可见, 在试验期间, Logistic 函数模拟树脂膜吸附养分累积净量的方程复相关系数虽然达极显著水平, 但除 FT3 处理外, 其余大部分处理的方程估计标准误均比 Richards 方程的估计标准误大; 由 Logistic 方程估算的各处理养分最大累积净量却分别小于实际测定值, 这对于利用该方程预测超出试验期的某一时间内树脂

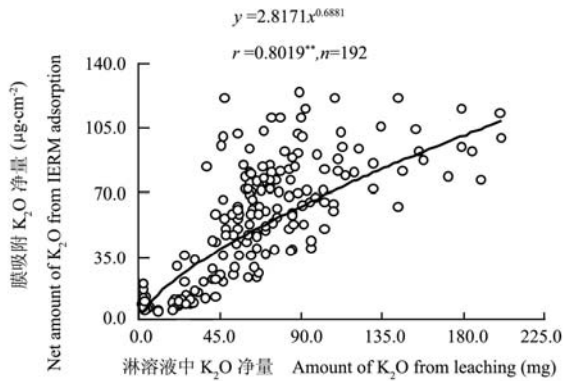
膜吸附养分累积净量的准确性会产生一定的影响; 而 Richards 方程式中  $M$  值均很接近, 且均大于实测值, 表明用 Richards 函数预测试验期内或超出试验期的某一时间内树脂膜吸附养分累积净量更为准确。而且 Logistic 方程模拟的各处理吸附速率常数  $k$  差异较小, 比 Richards 方程中的速率常数  $k$  所表现的几何意义弱, 难以准确地反映出不同控释肥处理的养分释放速率。因此, 由 Logistic 函数模拟的养分累积净量受各处理的最大累积量的影响较大, 但受吸附速率常数  $k$  的影响较小。

### 2.3 膜吸附净量与淋溶液净量的相关性

为了探讨树脂膜吸附的钾素养分净量与淋溶液中钾素养分净量间的相关关系, 将各处理树脂膜第 1~8 周每周吸附的  $\text{K}_2\text{O}$  量与其对应的淋溶液中  $\text{K}_2\text{O}$  量绘制成散点图 (图 2), 进行线性函数、幂函数、指数函数的回归模拟, 发现均呈极显著的回归关系, 而以幂函数方程的回归标准误为最小, 相关性最好。但将各处理树脂膜第 9~14 周每两周吸附的  $\text{K}_2\text{O}$  量与其对应的淋溶液中  $\text{K}_2\text{O}$  量绘制成散点图后, 并未发现有显著的相关关系。表明在试验前期用树脂膜每周吸附 1 次的  $\text{K}_2\text{O}$  量能够较准确地反映出淋溶液中  $\text{K}_2\text{O}$  量的数量关系, 即淋出液

表 3 各处理的 Logistic 函数方程及其  $K_2O$  最大累积吸附净量Table 3 Logistic equations of  $K_2O$  absorbed and the maximum accumulated net amount of  $K_2O$  absorbed (MANA)

处理 Treatment	最大累积吸附净量 MANA ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$Y=M/[1+\exp(A+k*t)]$	SE	$r$
FT1	723.65	$Y = 723.65 / [1 + \exp(3.2790 - 0.5407t)]$	25.59	0.9961
FT2	598.67	$Y = 598.67 / [1 + \exp(3.5676 - 0.5543t)]$	21.29	0.9962
FT3	490.35	$Y = 490.35 / [1 + \exp(3.6379 - 0.5568t)]$	18.08	0.9959
FT4	672.95	$Y = 672.95 / [1 + \exp(3.4811 - 0.5554t)]$	25.89	0.9956
FT5	569.32	$Y = 569.32 / [1 + \exp(3.4302 - 0.5066t)]$	25.19	0.9938
FT6	502.78	$Y = 502.78 / [1 + \exp(3.6506 - 0.5375t)]$	20.79	0.9948
FT7	591.72	$Y = 591.72 / [1 + \exp(3.9233 - 0.6006t)]$	23.34	0.9956

图 2 膜每周吸附  $K_2O$  净量与其淋溶液中  $K_2O$  净量的相关性Fig. 2 Correlation between the net amount of  $K_2O$  adsorbed by IERM and that in leaching solution every week

中  $K_2O$  量越多，则树脂膜吸附的  $K_2O$  量也越多。

### 3 讨论

#### 3.1 离子交换树脂膜的埋置时间

据报道，离子交换树脂膜埋置在土壤中具有模拟植物根系吸收的作用<sup>[1,15]</sup>。一般树脂膜埋置在土壤中的时间越长，被吸附出来的养分就越多，不同埋置时间的吸附量与其化学吸附法测定值均呈显著相关，但埋置时间长的相关性比埋置时间短的相关性好<sup>[16]</sup>。这可能与养分离子的扩散受土壤水分的影响有关，当土壤田间含水量小于饱和含水量时，养分扩散路径变得弯曲，扩散系数变小<sup>[2]</sup>。而在本试验淋溶-培养条件下，树脂膜在试验前期每周 1 次的吸附量与其相应养分净淋溶量间的相关性达显著水平，而与试验后期每两周 1 次的相关性未达显著水平，这可能是在土柱间歇淋溶下维持了土壤饱和含水量，肥料养分易于向树脂膜扩散，同时也易遭受淋洗的缘故。

#### 3.2 控释肥料的释放阶段

包膜型控释肥是利用底喷流化工艺在速溶性肥料

外表包覆一定厚度高分子聚合物而成的肥料，能有效控制肥料中养分的释放。土壤中控释肥料释放养分的机理是：(1) 由包膜内外的水势差驱动土壤中的水分透过膜表面进入膜内；(2) 水分溶解肥料形成饱和溶液，产生膜内外的渗透势差；(3) 当包膜能抵抗膜内较高的渗透势时，肥料养分向外释放的时间就会延长；反之，当包膜不能抵抗膜内较高的渗透势而造成膜孔增大时，此时肥料就会快速释放<sup>[17]</sup>。因此，控释肥料养分的释放可分为 3 个阶段：初期的延迟释放阶段、中期的快速释放阶段和后期的拖尾释放阶段。本试验采用离子交换树脂膜分次吸附控释肥料养分释放量，发现以第 3 周和第 7 周吸附的养分净量的增量最为明显，经 3 周淋溶-培养后，除将土壤中原有速效态钾淋洗出来外，还与释放期短的  $FP_2$  肥料进入养分快速释放期导致第 3 周吸附量增大有关；第 7 周吸附量增大可能与此时  $FP_2$  肥料出现了膜孔增大养分释放加快、释放期长的  $FP_9$  肥料也进入养分快速释放期有关。

目前，常用水中溶出率法作为实验室对包膜型控释肥料养分释放性能测试中常规的评价方法。通过此方法的测定结果，可以对不同肥料溶出率的快慢进行相对比较。但肥料在水、土壤、砂等不同介质中的养分释放特性或肥效期，往往差异较大<sup>[18]</sup>。一般土壤胶体带有负电荷，肥料养分释放后，很大程度上要被土壤颗粒吸持，对土柱淋洗出来的钾素养分起到了一定的缓冲作用。因此，土柱淋溶法测定的肥料有效期往往比水中溶出率法测定的有效期要长。

#### 3.3 速度复合型控释肥的钾素养分释放特性

理想的控释肥是一种能够调节养分释放速率，使养分的释放量与作物养分需求量基本同步的肥料。然而，目前的控释肥供肥速度一般比较固定和单一，难与作物的需求保持同步<sup>[13]</sup>。但是可以根据不同作物各个生长阶段的营养特性，设计和制造几种供肥速度各

异、氮磷钾等养分比例相同或不同的单一型控释肥料，并依据不同作物的营养特性和肥料的释放特征，将其按照一定的比例合理搭配，形成速度复合型控释肥<sup>[13]</sup>。这样既可以节省肥料的生产成本，又可以与作物的需求基本同步。

有研究表明，在刺柏树木盆景植物上施用不同释放速率的混合控释肥（Nutricote 40 d : Nutricote 100 d = 1 : 3），在植物生长的头 2 个月，其干物重和茎秆含氮量均比施用单一释放速率的肥料（Nutricote 100 d）要高<sup>[19]</sup>。因此，根据作物不同生育期对养分的不同需求，制成释放速度不同的复合型控释肥，该控释肥的供肥数量和比例可望与作物的养分需求基本一致。采用单形重心设计以释放速度分别为 2 个月（FP<sub>2</sub>）、5 个月（FP<sub>5</sub>）和 9 个月（FP<sub>9</sub>）的控释肥配制成的 7 种处理，在淋溶-培养 14 周后，不同处理树脂膜吸附 K<sub>2</sub>O 累积净量间的差异明显。比例较大、释放期短的肥料 FP<sub>2</sub> 或释放期中等的肥料 FP<sub>5</sub> 及其混和肥料处理（FT1、FT2、FT4）吸附的养分累积净量较多；比例较大、释放期中等或较长的肥料及其混和肥料处理（FT3、FT5、FT6）吸附的养分累积净量较少。

### 3.4 Richards 方程的应用

由于 Richards 方程是包含 4 个参数（ $M$ 、 $d$ 、 $k$ 、 $t_i$ ）的方程。因此，比仅含 3 个参数的方程如 Bertalanffy 方程，在模拟包膜肥料氮素养分释放时，拟合的效果更好<sup>[20,21]</sup>。本试验的结果也表明了用 Richards 方程比用 Logistic 方程模拟树脂膜吸附钾离子累积净量拟合性要好。Richards 方程拟合效果好的一个重要因素在于能够反映出曲线形状的参数  $d$ ，这是与其它描述 S 型曲线方程明显不同之处，它可在一定范围内任意取值，直到与实测值吻合。

另一参数  $k$  反映了树脂膜对钾离子的吸附速率，Richards 方程中的参数  $k$  值大小可以准确地反映出不同速度复合型控释肥达到树脂膜养分最大吸附净量时的吸附速率，而 Logistic 方程中的参数  $k$  值差异不大，难以准确地反映出树脂膜对不同控释肥处理的养分吸附速率。另外，其吸附速率还与环境温度有关，结合使用 Arrhenius 方程<sup>[21]</sup>，将环境温度转换成标准温度（25℃）。这样，在田间使用离子交换树脂膜后，就可在自然温度波动的情况下，比较不同的控释肥料在田间状况下肥料养分的释放特性。

Richards 方程还是当前描述生物生长过程最准

确、适用性最强的生长方程<sup>[22]</sup>。生物体在生长发育过程中的生长速度通常具有慢—快—慢的共同特征，是一条拉长的 S 型曲线。以前常用 Mitscherlich 方程和 Logistic 方程来描述，但由于这些方程具有固定的拐点，只能准确地描述出一个特定的生长过程，而且一旦采用了该种特定的模型，就只能在这种特定的模型上进行比较，若使用的模型不同或拟合效果不好，就失去了可比性。Richards 方程在控释肥料养分释放曲线和作物生长过程方面均能很好地进行模拟。因此，在模型上可以统一，便于检验控释肥料养分释放特性与作物生长规律是否协调一致。

使用 Richards 方程还可以在实验室或田间条件下检验新开发的控释肥料是否达到了预期的效果，并利用其理想的预测功能指导速度复合型控释肥料的生产，并改进其生产工艺。

## 4 结论

在土柱淋溶-培养试验前期，树脂膜每周吸附 K<sub>2</sub>O 的净量与其相对应的养分淋溶量间呈显著正相关性，而在试验后期每两周的吸附净量与其相应的淋溶量之间相关性不显著，树脂膜每周吸附的 K<sub>2</sub>O 净量能够较准确地反映出不同速度复合型控释肥释放的养分量。Richards 函数比 Logistic 函数更能准确地反映树脂膜对不同处理控释肥养分吸附特性的影响，其  $k$  值大小可以准确反映不同控释肥养分释放速率的差异。

## References

- [1] Qian P, Schoenau J J. Practical applications of ion exchange resins in agricultural and environmental soil research. *Canadian Journal of Soil Science*, 2002, 82: 9-21.
- [2] 钱佩源, Schoenau J J. 离子交换树脂膜原位吸附土壤有效性养分的探讨. *植物营养与肥料学报*, 1996, 2(4): 322-330.  
Qian P Y, Schoenau J J. Ion exchange resin membrane(IERM): A new approach of in situ extraction of plant available nutrients in soil. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1996, 2 (4): 322-330. (in Chinese)
- [3] 程明芳, 金继运, 黄绍文, 杨莉苹. 应用离子交换树脂膜测定土壤钾素有效性的研究. *土壤肥料*, 2000, (2): 41-43.  
Cheng M F, Jin J Y, Huang S W, Yang L P. Study on determining available potassium of soil by use of ion exchange resin membrane. *Soils and Fertilizers*, 2000, (2): 41-43. (in Chinese)
- [4] 刘兆辉, 聂燕, 李缙杨, 江丽华, 宋国菡. 离子交换树脂膜埋置法测定土壤中的有效养分. *土壤学报*, 2000, 37(3): 424-428.  
Liu Z H, Nie Y, Li J Y, Jiang L H, Song G H. Assessing soil plant

- available nutrient elements by ion exchange resin membrane. *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(3): 424-428. (in Chinese)
- [5] Li G B, Schoenau J J, Greer K J, Qian P Y, Li G B. Use of cation exchange membrane in soil potassium release and wheat response to potassium. *Pedosphere*, 1995, 5(3): 203-214.
- [6] Abrams M M, Jarrell W M. Bio-availability index for phosphorus using ion exchange resin impregnated membranes. *Soil Science Society of American Journal*, 1992, 56(5): 1 532-1 537.
- [7] Agbenin J O, Raij B, van Raij B. Kinetics and energetics of phosphate release from tropical soils determined by mixed ion-exchange resins. *Soil Science Society of American Journal*, 2001, 65 (4): 1 108-1 114.
- [8] Sakadevan K, Hedley M J, Mackay A D. An in situ mini-lysimeter with a removable ion exchange resin trap for measuring nutrient losses by leaching from grazed pastures. *Australian Journal Soil Research*, 1994, 32 (6): 1 389-1 400.
- [9] 杜建军, 廖宗文, 宋波, 朱兆华. 包膜控释肥养分释放特性评价方法的研究进展. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(1): 16-21.  
Du J J, Liao Z W, Song B, Zhu Z H. Progress on evaluation methods for nutrient release characteristic of coated controlled release fertilizers. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 8(1):16-21. (in Chinese)
- [10] Paramasivam S, Alva A K. Nitrogen recovery from controlled release fertilizers under intermittent leaching and dry cycling. *Soil Science*, 1997, 162: 447-453.
- [11] 李隆. 肥料试验中应用的单形格子设计及其统计分析. *土壤通报*, 1992, 23 (6) : 275-276.  
Li L. Simple lattice design and its statistic test of fertilization experiment. *Chinese Journal of Soil Science*, 1992, 23 (6) : 275-276. (in Chinese)
- [12] 李方敏, 樊小林, 王浩. 混料设计法在控释肥配比中的应用研究. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(7): 125-130.  
Li F M, Fan X L, Wang H. Study on combination of controlled release fertilizer by use of mixture experiment design. *Journal of Northwest Science Technology University of Agriculture and Forestry (Natural Science Edition)*, 2005,33(7):125-130. (in Chinese)
- [13] 樊小林, 李方敏, 梁林洲. 异粒变速控释技术及异粒变速控释肥 (AgroBuBlen) 的研制简介. *中国农业科学*, 2002, 35(11) :1 389.  
Fan X L, Li F M, Liang L Z. Introduction to technique of manufacture multi-longevity controlled release fertilizers (AgroBuBlen). *Scientia Agricultura Sinica*, 2002, 35 (11): 1 389. (in Chinese)
- [14] 徐和昌, 柯以侃, 郭立新, 黄沛成. 几种缓释肥料包膜的性质和分析方法. *中国农业科学*, 1995, 28(4): 72-79.  
Xu H C, Ke Y K, Guo L X, Huang P C. Properties and analytical methods of coated membrane of several slow-release fertilizers. *Scientia Agricultura Sinica*, 1995, 28(4): 72-79. (in Chinese)
- [15] Cooperband L R, Logan T J. Measuring in situ changes in labile soil phosphorus with anion-exchange membranes. *Soil Science Society of American Journal*, 1994, 58:105-114.
- [16] Qian P, Schoenau J J. Assessing nitrogen mineralization from soil organic matter using anion exchange membranes. *Fertilizer Research*, 1995, 40(2): 143-148.
- [17] Shaviv A. Advances in controlled release fertilizers. *Advance of Agronomy*, 2001, 71: 2-49.
- [18] 杜建军, 廖宗文, 毛小云, 刘可星, 冯新. 控/缓释肥在不同介质中的氮素释放特性及其肥效评价. *植物营养与肥料学报*, 2003, 9(2): 165-169.  
Du J J, Liao Z W, Mao X Y, Liu K X, Feng X. Nitrogen release characteristics of controlled /slowed release fertilizer in different media and its effects evaluation. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2003, 9(2): 165-169. (in Chinese)
- [19] Hicklenton P R, Cairns K G. Solubility and application rate of controlled release fertilizer affect growth and nutrient uptake in containerized woody landscape plants. *Journal of American Society of Horticultural Science*, 1992, 117 (4): 578 - 583.
- [20] Hara Y. Application of the Richards function to nitrogen release from coated urea at a constant temperature and relationships among the calculated parameters. *Soil Science Plant Nutrition*, 2000, 46 (3): 683-691.
- [21] Hara Y. Estimation of nitrogen release from coated urea using the Richards function and investigation of the release parameters using simulation models. *Soil Science Plant Nutrition*, 2000, 46 (3): 693-701.
- [22] 邢黎峰, 孙明高, 王元军. 生物生长的Richards模型. *生物数学学报*, 1998, 13 (3):349-353.  
Xing L F, Sun M G, Wang Y J. Richards growth model of living-organism. *Journal of Biomathematics*, 1998, 13 (3): 349-353. (in Chinese)

(责任编辑 李云霞)