

# 水基共聚物-生物炭复合材料包膜尿素制备及其性能

陈松岭, 蒋一飞, 巴闯, 杨明, 邹洪涛\*, 张玉龙

(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, 辽宁沈阳 110866)

**摘要:**【目的】生物炭作为肥料包膜支撑材料既能增强膜材料的性能, 又能为作物生长提供养分, 通过向水基共聚物中添加不同用量及粒级的生物炭来制备水基共聚物-生物炭复合包膜材料及包膜尿素, 并研究所制备的水基共聚物-生物炭复合膜材料性能及其制成的包膜尿素表面微观结构特性、缓释效果, 获得环境友好、价格相对低廉的水基共聚物-生物炭膜材料的最佳配比。以期对环境友好、养分缓释效果好的包膜缓释肥料研发和应用提供理论依据。【方法】以 PVA、PVP 和玉米秸秆基生物炭为供试材料, 采用有机聚合方法制备水基共聚物-生物炭复合膜材料。通过对其吸水率、渗透率、降解特性的研究明确包膜材料各组分适宜配比, 以及制备缓释效果好的包膜尿素并研究其表面微观结构特性。同时采用田间小区试验研究以此膜材料为基础制备的包膜尿素在比常规施氮量减少 20% 情况下对玉米产量及其产量构成因素的影响。【结果】添加生物炭后制备的水基共聚物-生物炭复合包膜材料  $A_1B_1C_1$ 、 $A_1B_2C_2$ 、 $A_3B_2C_1$  的吸水率与同水平水基共聚物膜材料相比显著降低, 分别降低了 35.3%、37.3%、26.7%。通过对处理  $A_1B_1C_1$ 、 $A_1B_2C_2$ 、 $A_3B_2C_1$  进一步分析表明, 在水基共聚物浓度为 6.0%、生物炭用量为 3.0%、粒级为 0.250~0.150 mm 时制备的水基共聚物-生物炭复合包膜材料 ( $A_1B_1C_1$ ) 有着相对较低的铰的渗透率及水的渗透率, 在培养前期有着较低的质量损失率, 但在 45 d 后质量损失率则相对较高, 有利于前期养分的缓慢释放及后期膜材料的快速降解。通过扫描电镜分析发现水基共聚物-生物炭复合膜材料 ( $A_1B_1C_1$ ) 在埋土培养后表面变得更加粗糙, 并且组织更加松散; 以水基共聚物-生物炭复合膜材料 ( $A_1B_1C_1$ ) 为基础制备的包膜尿素 CB 包膜层上则有着大小不一的孔隙, 有包膜物质渗透到尿素颗粒表面的空隙中。土柱淋溶试验结果表明自制包膜尿素 CB 具有较长的缓释期, 在 22 d 时氮素累积释放率为 67.19%。以玉米为供试作物的田间试验结果表明当自制包膜尿素 CB 用氮量减少 20% 时, 玉米的穗粗、百粒重、行粒数与常规施肥相比显著增加, 产量则增加 1.45%。【结论】在本试验条件下制备的水基共聚物-生物炭复合膜材料可作为环境友好型包膜缓释肥料的膜材料。

**关键词:** 水基共聚物; 生物炭; 微结构; 质量损失率; 缓释性能

## Preparation and characteristics of urea coated with water-based copolymer-biochar composite film material

CHEN Song-ling, JIANG Yi-fei, BA Chuang, YANG Ming, ZOU Hong-tao\*, ZHANG Yu-long  
[ College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University/Key Laboratory of Arable Land Conservation  
(Northeast China), Ministry of Agriculture/ National Engineering Laboratory for Efficiency Utilization of Soil  
and Fertilizer, Shenyang 110866, China ]

**Abstract:** 【Objectives】 Biochar could be used as a support material to enhance the properties of coated materials and deliver plant nutrients. A novel slow-release fertilizer was developed using biochar and water-based copolymer of polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) as coating materials. A further study was conducted on the properties of water based polymer-biochar composite coating materials and the surface microstructure, slow release effects of coated urea. Finally, the optimal proportion of water-based copolymer-biochar film materials, which are widely sourced, environmentally friendly and relatively inexpensive, was

收稿日期: 2017-10-10 接受日期: 2018-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31572206); 国家科技支撑项目 (2015BAD23B0203); 辽宁省“百千万人才工程”经费; 辽宁省高等学校创新人才支持计划资助。

联系方式: 陈松岭 E-mail: songling92@126.com; \* 通信作者 邹洪涛 E-mail: zouhongtao2001@163.com

obtained. This study help provide a theoretical basis for the development and application of environmentally friendly, nutrient sustained-release fertilizer. 【 **Methods** 】 The water based copolymer-biochar composite film materials were prepared from polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone and biochar. Through the analysis of its water absorption, permeability, and biological degradation, the suitable ratio of coating materials and slow release effects of coated urea were screened out and its surface microstructure characteristic was further studied. A field trial was conducted on the effects on yield and yield components of maize when the rate of nitrogen was reduced by 20%. 【 **Results** 】 The water absorbency of  $A_1B_1C_1$ ,  $A_1B_2C_2$ ,  $A_3B_2C_1$  were 35.3%, 37.3%, 26.7% lower than those of corresponding non-biochar copolymer. However, there was no difference among the three treatments. Among  $A_1B_1C_1$ ,  $A_1B_2C_2$ , and  $A_3B_2C_1$ ,  $A_1B_1C_1$  had lower  $NH_4^+$  permeability and water permeability, and early stage mass loss, but higher mass loss later (after 45 days) at copolymer concentration of 6.0%, biochar 3.0% and the particle size 0.250–0.150 mm . Scanning electron microscopy (SEM) showed that the surface of the water based polymer-biachor composite coating material was rougher after burying, and the tissue was looser. While there were different sizes of pores in the coating layer, the coating material penetrated into the gaps on the surface of the urea particles. Meanwhile, coated urea prepared under this condition had better slow release properties with nitrogen leaching of 67.19% after 22 d. With a reduction of 20% of coated urea-N, the yield was increased by 1.45%, along with improvement in ear diameter, grain number of row, and 100-grain weight. 【 **Conclusions** 】 The water based copolymer-biocarbon composite film materials prepared under the experimental conditions was a new environment-friendly coating material.

**Key words:** water based polymer; biochar; microstructure; weight loss; controlled-release

施肥是提高农作物产量最迅速、有效的方法之一。据联合国粮农组织 (FAO) 的统计, 粮食产量的增加有 50% 归功于化学肥料的施用, 其中又以化学氮肥的贡献最为显著<sup>[1]</sup>。然而过量或不当的施肥导致肥料利用率较低, 同时还造成了土壤、水体的严重污染, 也导致了能源、财力的巨大浪费<sup>[2-4]</sup>。

大量研究表明, 有机高分子聚合物包膜缓释肥料具有良好的控释功能, 能够显著提高肥料利用效率<sup>[5-6]</sup>。但此类聚合物包膜材料在制备时大多采用有机溶剂, 而这些有机溶剂存在着因挥发导致的环境污染及成本较高等问题<sup>[7-9]</sup>。同时在此基础上制备的有机高分子聚合物包膜缓释肥料大多难以降解, 残留的有机聚合物空壳势必对土壤造成二次污染<sup>[10-12]</sup>。而水因其来源广泛、环境友好等特点成为包衣工业中代替有机溶剂的重要发展方向<sup>[13]</sup>, 因此, 以水为溶剂制备价格低廉、对环境友好的水基高分子聚合物包膜肥料成为近年来研究的热点<sup>[14]</sup>。

聚乙烯醇 (PVA) 无毒无害, 是已知的可通过环境微生物降解的包膜材料之一<sup>[15-16]</sup>。但纯聚乙烯醇膜材料在耐水性、热塑性及降解性等方面表现不够理想<sup>[17]</sup>。因此, 需要通过其改性来改善膜材料特性<sup>[18]</sup>。如有学者用草酸、戊二醛等化合物改性聚乙烯醇, 并得到相应的交联聚合物, 由于羧基和醛基的亲水性较强, 因而形成的交联结构致密性高, 其渗透通量也就比较低<sup>[19]</sup>。同时, 于洋等<sup>[17]</sup>研究表明对聚乙烯醇分子中吸水性的羟基官能团进行掩蔽, 能够提高

其成膜的耐水性和缓释性能。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 具有优良的溶解性、低毒性、成膜性和化学稳定性, 同时连接在 PVP 主链上的 C=O 可以通过氢键作用键合更多-OH 离子, 与 PVA 有较好的相容性, 两者共聚后能够显著改善膜材料的物理特性<sup>[20-21]</sup>。

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, 降低土壤容重<sup>[22-24]</sup>, 同时生物炭也可以作为支撑材料为植物提供养分<sup>[24]</sup>。也有研究指出, 生物炭的添加能够吸附溶出的养分离子, 减少淋失, 也可以吸附土壤微生物, 而这些微生物又可以改变膜材料中有机物的降解速度<sup>[25]</sup>。此外, 生物炭作为一种潜力巨大的膜材料, 能够有效增强膜材料的机械强度, 延长养分释放周期<sup>[26]</sup>。然而, 关于以 PVA、PVP 和生物炭为基础制备的水基共聚物-生物炭复合膜材料性质的研究却鲜有报道。

因此, 本研究采用来源广泛、环保、廉价易得的 PVA、PVP 及生物炭为原料, 以水为溶剂, 以有机高分子共聚理论为基础, 采用溶液共聚技术制备水基共聚物-生物炭复合包膜材料及包膜尿素, 探讨各组分适宜配比对水基共聚物-生物炭复合包膜材料及包膜肥料缓释性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

所用试剂的纯度为分析纯。聚乙烯醇 (分子量

1750, 纯度大于 90%, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮 (国药集团化学试剂有限公司), 硫酸铵 (分子量 132.14, 国药集团化学试剂有限公司), 变色硅胶 (水分小于 5%, 上海新火硅胶厂), 供试包膜尿素核芯为大颗粒尿素 (山西天泽煤化工集团股化公司, 总氮 46.4%), 包膜尿素 X (由心连心化肥有限公司提供, 总氮 43.6%), 生物炭原料 (玉米秸秆) 采自沈阳农业大学校内科研基地。

## 1.2 水基共聚物-生物炭复合包膜材料及包膜尿素的制备

### 1.2.1 水基共聚物-生物炭包膜材料的制备

1.2.1.1 生物炭的制备 玉米秸秆样品采自常规大田, 剪成小段, 于 70℃ 下烘干, 然后用粉样机粉碎, 过 0.425 mm 筛, 在使用前再进行次烘干处理。称取粉碎好的原料 20.0 g 放入瓷坩锅中, 置于 SXL-1016 型程控式马弗炉 (上海富雪生物科技有限公司) 内, 升温速率为 15℃/min, 直至 500℃, 持续时间为 2 h。制成的生物炭根据不同试验处理将其研磨, 分别过 0.250 mm、0.150 mm、0.075 mm 筛, 然后置于密封袋中备用。

1.2.1.2 水基共聚物-生物炭复合包膜材料的制备 水基共聚物浓度 (A) 为 6%、8%、10%, 分别用 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 来表示, 生物炭用量占共聚物用量 (B) 为 3%、

5%、7%, 分别用 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub> 来表示, 生物炭粒级为 0.250 mm、0.150 mm、0.075 mm, 分别用 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 来表示, 采用三因素三水平正交试验设计 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 来探究水基共聚物浓度、生物炭含量和生物炭粒级对包膜材料性质的影响。具体操作步骤如下:

在装有搅拌器、冷凝器、温度计的 500 mL 的三颈磨口烧瓶中, 加入聚乙烯醇及蒸馏水并加热到 90℃, 当聚乙烯醇完全溶解后降温至 60℃, 加入聚乙烯吡咯烷酮及丁醇 0.5 g (防止泡沫的产生) 恒温搅拌 2 h, 待完全混合均匀为水基共聚物, 然后加入不同粒级、不同含量的生物炭, 保持 60℃ 1 h, 即得水基共聚物-生物炭膜材料, 取 20 mL 包膜液于直径为 14.7 cm 的培养皿中流延成膜。水基共聚物-生物炭复合膜材料原料配比如表 1 所示。

1.2.2 水基共聚物-生物炭复合包膜尿素的制备 筛选出 0.950 kg 3~4 mm 的尿素颗粒, 在不锈钢糖衣机 (TN-IIA 型, 丹东市制药机械有限公司) 中预热 0.5 h, 然后用高压喷枪 (PQ-2 型, spray) 将 50 g 水基共聚物-生物炭膜材料喷涂到尿素颗粒表面形成包膜层, 均匀混合 0.5 h 制得水基共聚物-生物炭包膜缓释尿素。其中糖衣机的转鼓倾角 45°, 喷枪气压 7 kg/cm<sup>2</sup>, 转速控制在 60~70 r/min。然后将其移到 60℃ 的鼓风干燥箱中 (ZXRD-7230 型, 上海智城分析仪器制造

表 1 水基共聚物-生物炭复合包膜材料配比

Table 1 The ratio of water based copolymer-biochar coating films

处理 Treatment	水 (g) Water	聚乙烯醇 (g) Polyvinyl alcohol	聚乙烯吡咯烷酮 (g) Polyvinylpyrrolidone	生物炭 (g) Biochar	生物炭粒级 (mm) Biochar size	丁醇 (g) Butanol
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	468.6	22.11	7.89	0.9	0.250~0.150	0.5
A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	468.0	22.11	7.89	1.5	0.150~0.075	0.5
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	467.4	22.11	7.89	2.1	<0.075	0.5
A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	458.6	29.47	10.53	0.9	0.150~0.075	0.5
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	458.0	29.47	10.53	1.5	<0.075	0.5
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	457.4	29.47	10.53	2.1	0.250~0.150	0.5
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	448.6	36.84	13.16	0.9	<0.075	0.5
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	448.0	36.84	13.16	1.5	0.250~0.150	0.5
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	447.4	36.84	13.16	2.1	0.150~0.075	0.5
A <sub>1</sub>	469.5	22.11	7.89			0.5
A <sub>2</sub>	459.5	29.47	10.53			0.5
A <sub>3</sub>	449.5	36.84	13.16			0.5

注 (Note): A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 分别表示水基共聚物浓度为 6%、8%、10%, B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub> 表示生物炭用量占共聚物用量分别为 3%、5%、7%, C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 表示生物炭粒级分别为 0.250 mm、0.150 mm、0.075 mm。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> and A<sub>3</sub> represent the concentration of water based copolymer of 6%、8%、10%, B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> and B<sub>3</sub> represent the biochar contents of 3%、5%、7%, and C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> represent the particle sizes of biochar 0.250 mm、0.150 mm、0.075 mm, respectively.

有限公司) 2 h 即得自制包膜尿素。

### 1.3 水基共聚物-生物炭复合膜材料及包膜尿素性质的测定

#### 1.3.1 水基共聚物-生物炭复合膜材料性质的测定

1.3.1.1 水基共聚物-生物炭复合膜材料的吸水率测定 将膜裁剪成 3 cm × 3 cm 的小片, 于蒸馏水中浸泡 3 h。然后将膜取出, 用滤纸吸去膜上残留的水分, 此时对饱和的膜进行称重并计算其吸水性能。吸水率计算公式如下:

$$WA = \frac{M_1}{M_2} \times 100\%$$

式中:  $WA$  为吸水率;  $M_1$  为饱和的膜的重量;  $M_2$  为干燥的膜的重量<sup>[5]</sup>。

1.3.1.2 水基共聚物-生物炭复合膜材料的水分渗透率测定 将 10.0000 g 变色硅胶置于直径为 3 cm 的塑料杯内, 然后用制备的水基共聚物-生物炭复合膜材料将其密封, 置于 100 mL 烧杯中 (内含 50 mL 蒸馏水), 烧杯用普通密封膜密封, 置于 25℃ 培养箱内培养 24 h, 记录硅胶的重量变化。水分渗透率的计算公式如下:

$$WP = \frac{\Delta m}{tS}$$

式中:  $\Delta m$  为变色硅胶重量的变化;  $t$  为储存时间;  $S$  为水基共聚物-生物炭复合膜材料与塑料杯内空气接触的面积,  $S = 0.7065 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ <sup>[27]</sup>。

1.3.1.3 水基共聚物-生物炭复合膜材料铵的渗透率 将 20 mL 浓度为 7500 mg/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液倒入直径为 3 cm 的塑料杯中, 然后用制备的水基共聚物-生物炭复合膜材料将其密封, 置于 100 mL 烧杯中 (内含 50 mL 蒸馏水), 烧杯用普通密封膜密封, 置于 25℃ 培养箱内培养 24 h, 透过膜进入 100 mL 烧杯内水溶液中的铵离子浓度用 AA3 流动分析仪测定。计算方法如下:

$$NP = \frac{C}{tS}$$

式中:  $C$  为 100 mL 烧杯内水溶液中  $\text{NH}_4^+$  浓度;  $t$  为放置时间;  $S$  为水基共聚物-生物炭复合膜材料与塑料杯内空气接触的面积,  $S = 0.7065 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。

1.3.1.4 水基共聚物-生物炭复合膜材料的质量损失率 将制备的膜剪成大小约 3 cm × 3 cm 的方块, 每块膜厚度约 0.1~0.3 mm, 每个处理重复 24 次, 称重, 记录并将其编号。在同一时间, 按照一定的顺序埋入大棚土壤内, 埋入土壤深度为 10 cm。土壤含水量保持在田间持水量的 65% 左右。按照顺序每隔

15 d 取一次, 每次每个处理取 3 个, 带回实验室用蒸馏水小心冲去膜表面残留的土壤, 然后置于烘箱内烘干至恒重, 共计 8 次。

膜材料的质量损失率计算公式如下:

$$D = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

式中:  $D$  为膜材料的质量损失率 (%);  $M_1$  为膜材料原样的质量 (g);  $M_2$  为取样时膜材料的质量 (g)<sup>[28]</sup>。

1.3.1.5 水基共聚物-生物炭复合膜材料埋土培养前后表面微观结构变化 取少量膜材料置于扫描电镜 (Ultra Plua 型, 德国蔡司公司生产) 载样台上, 用离子喷镀仪在样品表面喷涂金粉, 然后进行扫描电镜观察拍照, 并比较埋土培养前和埋土培养 120 d 后水基共聚物-生物炭复合膜材料表面微观结构的变化。

#### 1.3.2 水基共聚物-生物炭复合包膜尿素性质的测定

1.3.2.1 水基共聚物-生物炭复合包膜尿素表面及断面微观结构特性 1) 随机选取包膜尿素若干颗粒, 用解剖刀把包膜尿素颗粒切成两半, 切口向上的肥料用于膜断面的观察, 切口向下的用于表面形貌的观察; 2) 将样品在真空 IB5.0 离子喷镀仪上喷金, 然后用扫描电镜选择适宜的倍率对包膜尿素表面及断面进行拍照, 判定膜层结构和表面特征<sup>[22]</sup>。

1.3.2.2 水基共聚物-生物炭复合包膜尿素的土柱淋溶试验 试验在 25℃ 的恒温培养箱内进行, 所用土柱为底部带有 0.150 mm 筛网的 PVC 管, 试验装置如图 1 所示, 土柱内径 4.7 cm, 长 15.2 cm。以土壤为淋洗介质, 按尿素 0.218 g/kg 土的比例称取等氮量普通尿素 U(N46.4%, 山西天泽煤化工集团股化公司)、自制包膜尿素 CB(总氮 41.67%) 及包膜尿素 X(总氮 43.6%) 与土壤混合, 按 1.35 g/cm<sup>3</sup> 的容重均匀地装入 PVC 管内使之成柱。有肥料混入的土柱在填装时在管的底部先装入 30 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, 装柱高度为 10 cm, 每一处理重复 3 次。土柱制成后先缓慢而多次地滴加蒸馏水以使土壤充分润湿, 但不致有过量的水自土柱渗出, 静置 24 h, 然后往土柱内加水, 淋洗过程正式开始。淋洗加水时将装有 100 mL 蒸馏水的容量瓶倒置于 PVC 管上方, 保持柱内土壤上方约有 0.5 cm 的水层。在土柱之下用三角瓶接收淋滤液, 待不再有水滴出为止, 一次淋洗结束。淋洗液用定氮仪 (FOSS Kjeltac TM 8100) 测定全氮含量。每隔 3 天淋洗一次, 一共淋洗 8 次。

1.3.2.3 水基共聚物-生物炭复合包膜尿素对大田玉米产量及其产量构成因素的影响 于 2016 年 4 月 30 日—

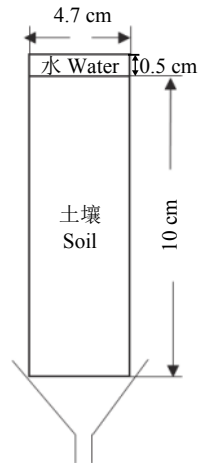


图 1 土柱淋洗装置

Fig. 1 Soil column leaching device

9月28日在沈阳农业大学校内科研基地进行田间试验。试验地区年降水量为574~684 mm,属于温带湿润半湿润季风气候。土壤类型为棕壤,供试玉米为单玉508。土壤基本理化性质:有机质13.83 g/kg、全氮0.81 g/kg、全磷0.38 g/kg、全钾20.11 g/kg、碱解氮105.52 mg/kg、有效磷6.52 mg/kg、速效钾97.94 mg/kg、pH 6.58。

试验设5个处理,1)不施氮肥处理(CK);2)使用当地生产尿素,施氮量300 kg/hm<sup>2</sup>(CG);3)与当地生产尿素施氮量相等的包膜尿素X(CL);4)以当地生产尿素施氮量减少20%的包膜尿素X(CM);5)以当地生产尿素施氮量减少20%自制包膜尿素(CB)。各处理磷肥和钾肥用量一致,分别为过磷酸钙(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 46%)163 kg/hm<sup>2</sup>、硫酸钾(K<sub>2</sub>O 50%)210 kg/hm<sup>2</sup>。

每个处理3次重复,小区面积12.5 m<sup>2</sup>,种植密度为5.8 株/m<sup>2</sup>,小区完全随机排列。于收获后测定玉米百粒重、行粒数、穗粗、穗长及玉米产量。

## 2 结果与分析

### 2.1 生物炭的添加对膜材料性质的影响

2.1.1 生物炭的添加对水基共聚物-生物炭复合包膜材料吸水率的影响 水基共聚物浓度为6%(A<sub>1</sub>)、8%(A<sub>2</sub>)、10%(A<sub>3</sub>)水平下膜材料的吸水率分别为333.53%、288.89%、284.42%。水基共聚物A<sub>1</sub>吸水率显著高于A<sub>2</sub>和A<sub>3</sub>,但后两者之间差异不显著,整体而言,随着共聚物浓度的增加膜材料的吸水率有下降趋势。

表2为不同水平下水基共聚物-生物炭复合膜材料的吸水率。生物炭的添加能够有效地改善水基共聚物膜材料的性质,降低其吸水率,其中,处理A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>、A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>吸水率较低且三者之间没有显著差异,与同水平对照相比吸水率分别降低了26.7%、37.3%、35.3%。

对水基共聚物-生物炭膜材料吸水率进行极差分析(表3)可知,影响吸水率的主次因素为水基共聚物浓度>生物炭粒级>生物炭含量,说明在本试验条件下,共聚物浓度是影响膜材料吸水率的主要因素。最优处理为A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,即共聚物浓度为6.0%,生物炭用量为5.0%,生物炭粒级为0.150~0.075 mm。因处理A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>、A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>的吸水率无显著差异,为了更好地探究膜材料的最佳配比,对3个处理进行进一步的试验分析。

表 2 不同水平下水基共聚物-生物炭复合膜材料吸水率

Table 2 Water absorption of water based copolymer-biochar composite coating films at different levels

处理 Treatment	A (%)	B (%)	C (mm)	吸水率 Water absorption (%)
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	6.0	3.0	0.250~0.150	215.89 cd
A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	6.0	5.0	0.150~0.075	209.12 d
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	6.0	7.0	<0.075	236.45 bc
A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	8.0	3.0	0.150~0.075	237.74 bc
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	8.0	5.0	<0.075	302.33 a
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	8.0	7.0	0.250~0.150	294.27 a
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	10.0	3.0	<0.075	306.11 a
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	10.0	5.0	0.250~0.150	208.36 d
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	10.0	7.0	0.150~0.075	253.21 b

注 (Note): A—水基共聚物含量 Water based copolymer concentration; B—生物炭含量 Biochar content; C—生物炭粒级 Particle size of biochar; 同列数值后不同小写字母表示不同处理间差异显著 ( $P<0.05$ ) Values followed by different small letters indicate significant difference among treatments at 0.05 level.

表 3 膜材料吸水率 (%) 的极差分析

Table 3 Range analysis of water absorption of films (%)

项目 Item	A (%)	B (%)	C (mm)
k1	220.4883	253.2444	239.5033
k2	278.1119	239.9378	233.3581
k3	255.8939	261.3119	281.6328
R	57.6236	21.3742	48.2747

注 (Note): A—水基共聚物含量 Water based copolymer concentration; B—生物炭含量 Biochar content; C—生物炭粒级 Particle sizes of biochar;  $k_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 分别表示因素 A、B、C 在第  $i$  个水平所对应的吸水率的平均值, R 为同一列中最大值与最小值的差  $k_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) were the average value of film water absorbency for 3 levels of each factor, respectively. R was calculated as the difference between the high value and the low value in each column.

2.1.2 生物炭的添加对水基共聚物-生物炭复合包膜材料渗透率的影响 图 2 为不同处理下水基共聚物-生物炭复合包膜材料水的渗透率和铵的渗透率, 由图可知, 处理  $A_1B_2C_2$  水的渗透率最低, 为  $10.5037 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 显著低于处理  $A_1B_1C_1$  和  $A_3B_2C_1$ , 水的渗透率分别低 17.3%、50.4%, 但其铵的渗透率则最高, 为  $0.1733 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , 显著高于其余两个处理; 处理  $A_3B_2C_1$  水的渗透率最高, 为  $21.196 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 显著高于处理  $A_1B_1C_1$  和  $A_1B_2C_2$ , 但其铵的渗透率则最低, 为  $0.098 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , 显著低于其余两个处

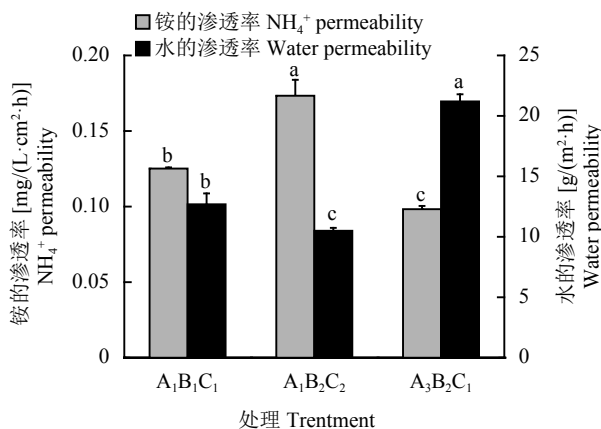


图 2 不同水基共聚物-生物炭复合包膜材料的渗透率

Fig. 2 Permeability of water based copolymer-biochar composite coating films under different treatments

[注 (Note):  $A_1$ 、 $A_3$  分别表示水基共聚物浓度为 6%、10%;  $B_1$ 、 $B_2$  表示生物炭用量占共聚物用量分别为 3%、5%;  $C_1$ 、 $C_2$  表示生物炭粒级分别为 0.250 mm、0.150 mm; 柱上不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )  $A_1$  and  $A_3$  represent the concentration of water based copolymer of 6% and 10%;  $B_1$  and  $B_2$  represent the biochar contents of 3% and 5%;  $C_1$  and  $C_2$  represent the particle sizes of biochar 0.250 and 0.150 mm, respectively; Different small letters above the bars indicate significant difference among treatments at 0.05 level.]

理, 分别低 21.5%、43.3%。

2.1.3 生物炭的添加对水基共聚物-生物炭复合包膜材料质量损失率的影响 由图 3 可知, 随着埋土时间的增长, 膜材料的质量损失率逐渐增大, 但各处理间有着较大差异。在第 15 d 时, 处理  $A_3B_2C_1$  的质量损失率为 15.7%, 远高于处理  $A_1B_1C_1$  的 9.0%、 $A_1B_2C_2$  的 6.7%; 到 45 d 时, 处理  $A_1B_1C_1$  质量损失率首次超过处理  $A_3B_2C_1$ , 为 23.8%, 但两者间基本无差异; 在 120 d 时, 处理  $A_1B_1C_1$  的质量损失率最大, 为 32.4%, 显著高于处理  $A_1B_2C_2$  和  $A_3B_2C_1$ 。

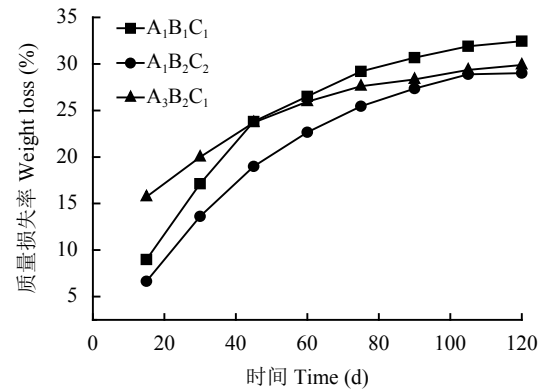


图 3 不同埋土时间下水基共聚物-生物炭包膜材料的质量损失率

Fig. 3 Weight loss of film material in different soil-burial time

[注 (Note):  $A_1$ 、 $A_3$  分别表示水基共聚物浓度为 6%、10%;  $B_1$ 、 $B_2$  表示生物炭用量占共聚物用量分别为 3%、5%;  $C_1$ 、 $C_2$  表示生物炭粒级分别为 0.250 mm、0.150 mm。  $A_1$  and  $A_3$  represent the concentration of water based copolymer of 6% and 10%;  $B_1$  and  $B_2$  represent the biochar contents of 3% and 5%;  $C_1$  and  $C_2$  represent the particle sizes of biochar 0.250 and 0.150 mm, respectively.]

2.1.4 生物炭的添加对水基共聚物-生物炭复合包膜材料表面微观结构的影响 图 4 为膜材料  $A_1B_1C_1$  在埋土前后膜表面微观结构的扫描电镜照片 ( $\times 1000$ ), 由图 4a 可以看出, 膜表面有着大量的凸起, 且分布相对较为均匀, 电镜照片中表面的凸起物则是生物炭的添加造成的; 由图 4b 可以看出, 经过埋土培养后膜材料表面变得更加凹凸不平, 膜材料表面与培养前相比更加粗糙, 同时还能看到埋土培养后膜材料表面还出现了小的裂缝。

## 2.2 水基共聚物-生物炭复合材料包膜尿素性能的研究

2.2.1 水基共聚物-生物炭复合材料包膜尿素的表面及断面微观结构特征 分别对自制水基共聚物-生物炭复合包膜尿素 (CB) 的表面和剖面进行扫描电镜分析, 图 5a 为自制包膜尿素表面放大 1000 倍后的微

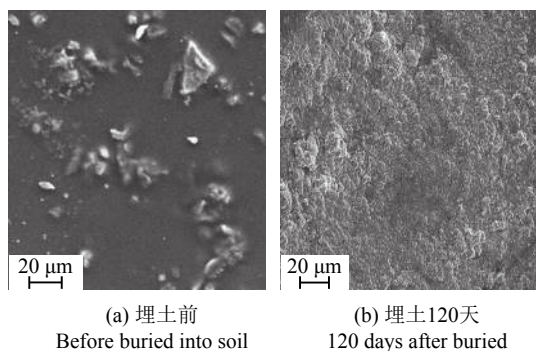
图 4 膜材料表面微观结构 ( $\times 1000$ )

Fig. 4 The electrongraph of coating film surface

[注 (Note): 包膜材料含水基共聚物 6%、生物炭 3%, 生物炭粒级为 0.250 mm The coating material in the graph containing water-based polymer 6% and biochar 3% with particle size of 0.250 mm.]

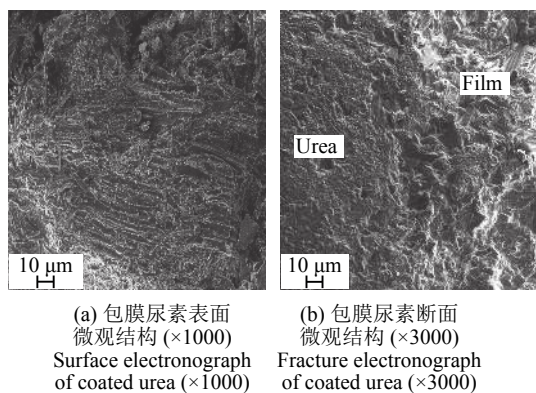


图 5 包膜肥料表面及断面的扫描电镜

Fig. 5 Electrongraph of coated urea's surface and fracture

[注 (Note): a 图为包膜尿素表面微观结构 ( $\times 1000$ ) Fig.a is surface electrongraph of coated urea ( $\times 1000$ ); b 图为包膜尿素断面微观结构 ( $\times 3000$ ) Fig.b is fracture electrongraph of coated urea ( $\times 3000$ ).]

观结构图, 由图可以看出, 水基共聚物-生物炭复合膜材料对尿素颗粒包裹连续、完整, 并且表面致密, 形成了一层较为均匀的块状或粒状物质。将 CB 断面放大至 3000 倍后如图 5b 所示, 由图可以看出, 包膜层紧紧覆于尿素颗粒表面, 能够很好的进入尿素颗粒表面的多空表面, 并且膜间孔隙排列复杂曲折。

2.2.2 水基共聚物-生物炭复合材料包膜尿素的土柱淋溶试验分析 图 6 为包膜尿素的氮素累积淋出率。第一次淋溶, 自制包膜尿素 CB、包膜尿素 X、普通尿素 U 的氮素淋出率分别为 15.2%、13.3%、31.5%, 随着淋溶次数的增加, 普通尿素 U 处理养分释放速率明显快于包膜肥处理。在第 13 d 时, U 的氮素淋出率就达到了 89.8%, 自制包膜尿素 CB 与包膜尿素

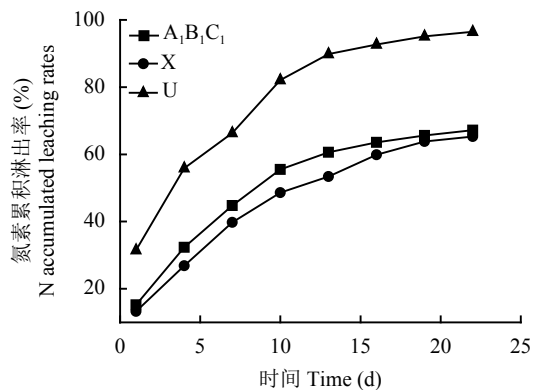


图 6 不同处理的氮素累积淋出率

Fig. 6 The accumulated leaching rate of nitrogen under different treatments

[注 (Note): A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>—包膜材料含水基共聚物 6%、生物炭 3%, 生物炭粒级为 0.250 mm Self-prepared coating urea with the coating material in the graph containing water-based polymer 6% and biochar 3% with particle size of 0.250 mm; X—包膜尿素 Commercial coated urea; U—普通尿素 Commercial urea.]

X 的氮素释放特征较为相近, 在淋溶后期养分释放也较为缓慢, 在 22 d 时, 自制包膜尿素 CB 的氮素累积释放率 67.2%, 同时氮素释放也较为平缓, 这表明自制包膜尿素 CB 对养分有着较好的保持能力及较长的缓释期。

2.2.3 水基共聚物-生物炭复合材料包膜尿素对玉米产量及产量构成因素的影响 施肥对作物产量的影响可以通过对作物产量构成要素的影响表现出来。由表 4 可以看出, 施肥处理的穗粗、行粒数都显著高于对照, 但各施肥处理间无显著性差异; 由百粒重可以看出, 处理 CB 和 CL 间无显著差异, CL 和 CM、CM 和 CG 间差异不显著, 其余各处理差异显著。施肥可以显著提高玉米产量, 随着施肥量的增加, 产量逐渐增加, 但当施肥量过大时, 随着施肥量的增加产量则增加不显著或不增加。在本试验中, 与对照相比各施肥处理增产 22.4%~29.2%, 处理 CL 产量增加最为明显, 达到了 11836.35 kg/hm<sup>2</sup>, 与 CG 相比, 增产 1.8%, 增产效果不显著, 同时 CB 相对于 CG 增产 1.4%, 增产效果不显著。

### 3 讨论

包膜材料的吸水率、渗透率等是评价膜材料性质的重要指标。大量研究表明吸水率越低, 其包膜肥料的缓释效果越好<sup>[29]</sup>, 水的渗透率及铵的渗透率也是影响膜材料性质的重要因素<sup>[30]</sup>。加入生物炭后膜材料的吸水率、渗透率降低, 这说明可以通过添加生物炭来改善膜材料的性质, 这与周子军等的研究结

表 4 不同施肥处理对玉米产量及产量构成因素的影响

Table 4 Effects of different fertilization treatments on maize yield and yield components

处理 Treatment	产量 (kg/hm <sup>2</sup> ) Yield	穗长 (cm) Ear length	穗粗 (cm) Ear diameter	行粒数 Grain number of row	百粒重 (g) 100 grains weight
CK	8374.20 ± 151.10 b	22.13 ± 0.30 a	17.88 ± 0.14 b	37.33 ± 0.75 b	39.23 ± 0.84 d
CG	11626.83 ± 352.05 a	23.01 ± 0.23 a	19.06 ± 0.35 a	39.97 ± 0.73 a	41.74 ± 0.22 c
CL	11836.35 ± 56.42 a	23.43 ± 0.23 a	19.07 ± 0.11 a	41.03 ± 0.74 a	43.65 ± 0.12 ab
CM	10798.50 ± 193.42 a	23.79 ± 0.20 a	18.85 ± 0.04 a	41.23 ± 0.32 a	43.22 ± 0.10 bc
CB	11798.66 ± 97.63 a	23.35 ± 1.05 a	18.95 ± 0.36 a	40.20 ± 0.58 a	45.05 ± 0.80 a

注 (Note): CK—不施氮肥 No N applying control; CG—普通尿素, 施氮量 300 kg/hm<sup>2</sup> Commercial urea, applying N300 kg/hm<sup>2</sup>; CL—施氮量相等的包膜尿素 Commercial coated urea with N application of 300 kg/hm<sup>2</sup>; CM—与当地生产施氮量相比减少 20% 的包膜尿素 Commercial coated urea with 20% less N application; CB—与当地生产施氮量相比减少 20% 自制包膜尿素 Self-prepared coated urea with 20% less N application; 同列数据后不同小写字母表示不同处理间差异显著 ( $P < 0.05$ ) Values followed by different small letters in a column indicate significant difference among treatments at 0.05 level.

果相一致<sup>[29]</sup>。这是因为生物炭孔隙较多, 比表面积大, 绝大多数碳元素以稳定的芳香环形式存在<sup>[31]</sup>, 亲水性较差, 在与高分子聚合物共混后, 生物炭粒子中的链状结构受水基高分子聚合物影响在材料中彼此接触形成网络<sup>[32]</sup>, 改变了膜材料的性质, 致使其吸水率、渗透率降低。在本试验中, 处理 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>、A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub> 具有较低的吸水率, 使得在与水分接触后, 能够有效的减缓对水分的吸收, 但处理 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub> 水的渗透率显著高于其余两个处理, 这表明水分透过膜材料的速度快于处理 A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>, 而处理 A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 则具有较高的铵的渗透率, 这使得以此为基础制备的包膜尿素养分透过膜材料速度较快, 不易达到应有的缓释效果。

埋土培养试验能够较好地反映出膜材料的降解性能<sup>[33]</sup>, 凌尧等<sup>[28]</sup>研究表明聚乙烯醇在埋土试验中具有较低的质量损失率。本研究表明, 随着生物炭的添加, 水基共聚物-生物炭复合膜材料的质量损失率有了较大的提高, 但处理 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub> 在 15 d 时质量损失率过高, 导致膜材料破损较严重, 不利于前期膜材料的完整性, 这也可能会导致以此为基础制备的包膜肥料在施入土壤前期因膜降解过快, 养分流失严重。在埋土培养 45 d 时膜材料降解变得相对缓慢, 这是因为随着冬季的来临, 土壤温度逐渐降低, 减缓了膜材料的降解, 处理 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub> 则在埋土培养 45 d 后质量损失率明显高于其余处理, 而在此阶段包膜肥料中的养分大部分已释放, 此时较高的质量损失率表明其能够较快的降解, 避免对土壤造成二次污染。扫描电镜分析表明在埋土培养后膜材料被侵蚀致使其结构和形态发生了变化, 也有可能因为生物炭的添加使膜材料能够吸附土壤中微生物进而使某些成分在土壤中发生了反应被溶蚀掉造

成的<sup>[34]</sup>, 进而改变了膜材料的降解性能<sup>[35-36]</sup>。

包膜肥料养分释放特性的评价方法主要有静态水溶法<sup>[37-38]</sup>、肥料养分残差法<sup>[39]</sup>、土柱淋溶法<sup>[40-41]</sup>。但静态水溶法的测定与肥料施入土壤后的实际情况相差较大, 残差法为间接的评价方法, 误差较大, 多数研究人员认为土柱淋洗法能够较好地反映肥料施入土壤后的变化<sup>[41]</sup>。而包膜缓释肥要求初期养分淋出率不超过 15%<sup>[42]</sup>。而本试验条件下包膜尿素 X 的初期溶出率小于 15%, 而自制包膜尿素 CB 的初期溶出率 15.2%, 略大于 15%, 这是因为淋溶过程持续 2~3 h, 实际淋溶时间则大于 24 h, 这与吕静等的研究相似<sup>[42]</sup>。包膜肥料 CB 的表面和断面电镜图表明水基共聚物-生物炭复合膜材料较为完整地分布于尿素颗粒表面, 包膜物质渗透到尿素颗粒表面空隙中形成水分进入包膜尿素的屏障, 延长其缓释期, 这与土柱淋溶试验结果相一致。

缓释肥具有释放时间延长, 有利于提高肥料养分利用率等特点, 在减量施肥中得到推广应用<sup>[43]</sup>, 根据作物需求合理的进行减量施肥, 既能保证作物产量, 又能提高肥料利用率<sup>[44-45]</sup>。如 Mohkum 等研究了半干旱地区玉米产量对氮肥用量的响应, 研究发现, 与农民常规施肥相比, 氮肥减量 16.7% 不会造成玉米的减产<sup>[46]</sup>; 在拉沃拉果德和克什米尔地区, 当氮肥施用量分别降低到 150 和 180 kg/hm<sup>2</sup> 时, 玉米仍可达到最佳产量<sup>[47]</sup>。这是由于不同地区土壤肥力、土壤类型及土壤气候差别较大造成的。在本试验条件下, 与习惯施肥相比, 等量的包膜尿素 X 增产效果有限, 仅为 1.77%, 两者间无显著性差异, 在施氮量减少 20% 后, 玉米产量略有降低, 但差异不显著。但自制包膜尿素 CB 在减量 20% 情况下玉米产量仍有增加, 为 1.45%, 这说明在现有的农民习惯施



肥习惯下, 氮肥用量减少 20%, 在不影响玉米的产量的同时也能够避免肥料的过度浪费。

## 4 结论

1) 明确了对环境友好、价格相对低廉的水基共聚物-生物炭复合包膜材料的最佳配比, 既水基共聚物浓度为 6.0%, 生物炭用量为 3.0%, 生物炭粒级为 0.250~0.150 mm。

2) 水基共聚物-生物炭复合包膜材料能够较为均匀、完整地涂覆于尿素颗粒表面, 在 22 d 时氮素的累积淋出率为 67.2%; 当施氮量减少 20%, 玉米仍有 1.4% 的增产效果。

## 参考文献:

- [1] Roberts T L. The role of fertilizer in growing the world's food[J]. *Better Crops with Plant Food*, 2009, 93(2): 12-15.
- [2] Azeem B, Kushaari K, Man Z B, *et al.* Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. *Journal of Controlled Release*, 2014, 181(1): 11-21.
- [3] Duan L L, Zhang M, Liu G, *et al.* Nutrient release characteristics and use efficiency of slow-and controlled release fertilizers[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5): 1118-1124.
- [4] 牟林, 韩晓日, 于成广, 等. 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]. *植物营养与肥料学报*, 2009, 15(5): 1179-1188.  
Mou L, Han X R, Yu C G, *et al.* N-release characteristics of compound fertilizers coated with various minerals and its evaluation[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15(5): 1179-1188.
- [5] Kim D H, Na SK, Park J S, *et al.* Studies on the preparation of hydrolyzed starch-g-PAN (HSPAN)/PVA blend films-effect of the reaction with epichlorohydrin[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(6): 1199-1204.
- [6] Cinelli P, Chiellini E, Gordon S H, *et al.* Characteristics and degradation of hybrid composite films prepared from PVA, starch and lignocellulosics[J]. *Macromolecular Symposia*, 2003, 197(1): 143-156.
- [7] 杨相东, 曹一平, 江荣风, 等. 雾化状态对控释肥料膜结构和性能的影响[J]. *化工学报*, 2008, 59(3): 778-784.  
Yang X D, Cao Y P, Jiang R F, *et al.* Effect of atomization on membrane structure and characteristics during manufacture of polymer-coated controlled-release fertilizer[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(3): 778-784.
- [8] Abraham J, Pillai V N R. Membrane-encapsulated controlled-release urea fertilizers based on acrylamide copolymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60(13): 2347-2351.
- [9] 鲍先扬, Ali Amjad, 乔冬玲, 等. 高分子材料在控缓释化肥中的应用与发展前景[J]. *高分子学报*, 2015, (9): 1010-1019.  
Bao X Y, Ali Amjad, Qiao D L, *et al.* Application of polymer materials in developing slow/control release fertilizer[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015, (9): 1010-1019.
- [10] 王宇婷, 文祝友, 熊海蓉, 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.  
Wang Y T, Wen Z Y, Xiong H R, *et al.* Research status and development trends of coated urea[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2015, 30(1): 17-20.
- [11] Shaviv A, Mikkelsen R L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation. A review[J]. *Fertilizer Research*, 1993, 35(1-2): 1-12.
- [12] 包丽华, 张民, 杨越超, 等. 土壤培养条件下控释肥高分子残膜降解特性研究[J]. *化学试剂*, 2011, 33(6): 537-539.  
Bao L H, Zhang M, Yang Y C, *et al.* Degradation behavior of polymer coating residual of controlled release fertilizer under soil incubation environment[J]. *Chemical Reagents*, 2011, 33(6): 537-539.
- [13] 赵聪, 申亚珍, 杜昌文, 等. 改性聚丙烯酯包膜控释肥料的控释性能研究[J]. *土壤学报*, 2017, 54(3): 767-774.  
Zhao C, Shen Y Z, Du C W, *et al.* Study on the controlled release performance of modified polyacrylate coated controlled release fertilizers[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(3): 767-774.
- [14] Zhou Z, Du C, Li T, *et al.* Biodegradation of a biochar-modified waterborne polyacrylate membrane coating for controlled-release fertilizer and its effects on soil bacterial community profiles[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(11): 8672-8682.
- [15] Ozaki S K, Monteiro M B B, Yano H, *et al.* Biodegradable composites from waste wood and poly(vinyl alcohol)[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 87(2): 293-299.
- [16] 陈松岭, 蒋一飞, 巴闯, 等. 生物改性聚乙烯醇可降解包膜材料的特征及其光谱特性[J]. *中国土壤与肥料*, 2017, (4): 154-160.  
Chen S L, Jiang Y F, Ba C, *et al.* Characteristics and spectral properties of biodegradable modified polyvinyl alcohol coated materials[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2017, (4): 154-160.
- [17] 于洋, 邹洪涛, 王剑, 等. 肥料用改性聚乙烯醇包膜的制备及其性能的研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(5): 1286-1292.  
Yu Y, Zou H T, Wang J, *et al.* Preparation and properties of modified polyvinyl alcohol film for encapsulation of fertilizer[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2012, 18(5): 1286-1292.
- [18] 顾瑾, 李俊俊, 孙余凭, 等. 聚乙烯醇膜的改性及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2013, (5): 1074-1080.  
Gu J, Li J J, Sun Y P, *et al.* Progresses in the modification and application of poly(vinyl alcohol) membrane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, (5): 1074-1080.
- [19] Das P, Ray S K, Kuila S B, *et al.* Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane: A case study with dehydration of isopropyl alcohol-water mixtures by polyvinyl alcohol membranes[J]. *Separation & Purification Technology*, 2011, 81(2): 159-173.
- [20] Kamada H, Tsutsumi Y, Sato-Kamada K, *et al.* Synthesis of a poly(vinylpyrrolidone-co-dimethyl maleic anhydride) co-polymer and its application for renal drug targeting[J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(4): 399-404.
- [21] Chen S L, Yang M, Ba C, *et al.* Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 615: 431.
- [22] González M E, Cea M, Sangaletti N, *et al.* Biochar derived from agricultural and forestry residual biomass: Characterization and potential application for enzymes immobilization[J]. *Journal of Biobased Materials & Bioenergy*, 2013, 7(6): 724-732.
- [23] González M E, Cea M, Medina J, *et al.* Evaluation of biodegradable

- polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 446–453.
- [24] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, *et al.* Biochar effects on soil biota—A review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43(9): 1812–1836.
- [25] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, *et al.* Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern Coastal Plain soil[J]. *Soil Science*, 2009, 174(2): 105–112.
- [26] Zhou Z J, Du C W, Shen Y Z, *et al.* Development of biochar modified polyacrylate emulsions coated controlled release fertilizers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(9): 1305–1308.
- [27] Cinelli P, Chiellini E, Gordon S H, *et al.* Characteristics and degradation of hybrid composite films prepared from PVA, starch and lignocellulosics[J]. *Macromolecular Symposia*, 2003, 197(1): 143–156.
- [28] Zou H T, Ling Y, Yu Y, *et al.* Degradation ability of modified polyvinyl alcohol film for coating of fertilizer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(11): 3262–3267.
- [29] 周子军, 杜昌文, 申亚珍, 等. 生物炭改性聚丙烯酸酯包膜控释肥料的研制[J]. *功能材料*, 2013, 44(9): 1305–1308.  
Zhou Z J, Du C W, Shen Y Z, *et al.* Development of biochar modified polyacrylate emulsions coated controlled release fertilizers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(9): 1305–1308.
- [30] Han X, Chen S, Hu X. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating[J]. *Desalination*, 2009, 240(1–3): 21–26.
- [31] 胡学玉, 易卿, 禹红红, 等. 土壤生态系统中黑碳研究的几个关键问题[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(1): 153–158.  
Hu X Y, Yi Q, Yu H H, *et al.* Several key issues related to black carbon in soil ecosystems[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1): 153–158.
- [32] 黄英, 黄钰, 高峰, 等. 填充炭黑对柔性触觉传感器用导电硅橡胶性能的影响[J]. *功能材料*, 2010, 41(2): 225–227.  
Huang Y, Huang Y, Gao F, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of Ag<sup>+</sup>/FeVO<sub>4</sub> photocatalyst[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(2): 225–227.
- [33] 赵彩霞, 何文清, 刘爽, 等. 新疆地区全生物降解膜降解特征及其对棉花产量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(8): 1616–1621.  
Zhao C X, He W Q, Liu S, *et al.* Degradation of biodegradable plastic mulch film and its effect on the yield of cotton in Xinjiang region, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8): 1616–1621.
- [34] 邹洪涛, 韩艳玉, 虞娜, 等. 新型包膜尿素抑制氮素挥发及其降解性研究[J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2011, 30(4): 541–545.  
Zou H T, Han Y Y, Yu N, *et al.* Study on nitrogen volatilization and degradation of organic-inorganic complex coated slow-release urea[J]. *Journal of Liaoning Technical University(Natural Science Edition)*, 2011, 30(4): 541–545.
- [35] 何绪生, 廖宗文, 黄培钊, 等. 保水缓/控释肥料的研究进展[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(5): 184–190.  
He X S, Liao Z W, Huang P Z, *et al.* Research advances in slow/controlled-release water-storing fertilizers[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(5): 184–190.
- [36] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向[J]. *土壤*, 2011, 43(6): 857–861.  
Xie Z B, Liu Q, Xu Y P, *et al.* Advances and perspectives of biochar research[J]. *Soils*, 2011, 43(6): 857–861.
- [37] 杨相东, 曹一平, 江荣凤, 等. 几种包膜控释肥氮素释放特性的评价[J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(4): 501–507.  
Yang X D, Cao Y P, Jiang R F, *et al.* Evaluation of nutrients release feature of coated controlled-release fertilizer[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(4): 501–507.
- [38] 张玉凤, 曹一平, 陈凯. 膜材料及其构成对调节控释肥料养分释放特性的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2003, 9(2): 170–173.  
Zhang Y F, Cao Y P, Chen K. The effect of coated materials and its structure on the release properties of controlled release fertilizers[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2003, 9(2): 170–173.
- [39] 施卫省, 唐辉, 王亚明. 松香甘油酯包膜材料对尿素缓释性的影响[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(4): 74–77.  
Shi W S, Tang H, Wang Y M. Effect of rosin glycerin ester as coating material on the slow release property of coated urea[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(4): 74–77.
- [40] 汤德源, 杜昌文, 王火焰, 等. 聚合物包膜肥料铵态氮释放特征研究[J]. *土壤学报*, 2008, 45(2): 274–279.  
Tang D Y, Du C W, Wang H Y, *et al.* Release characteristics of ammonium from polymer-coated compound fertilizers[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(2): 274–279.
- [41] 谢银旦, 杨相东, 曹一平, 等. 包膜控释肥料在土壤中养分释放特性的测试方法与评价[J]. *植物营养与肥料学报*, 2007, 13(3): 491–497.  
Xie Y D, Yang X D, Cao Y P, *et al.* Evaluation of determination methods for nutrient release characteristics of coated controlled fertilizer under soil and water incubation conditions[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(3): 491–497.
- [42] 吕静, 李丹, 孙建兵, 等. 低分子量聚乳酸包膜尿素的缓释特性及其减少氮挥发的作用[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(2): 283–291.  
Lü J, Li D, Sun J B, *et al.* Slow release characteristics of the low molecular weight polylactic acid-coated urea and its reduction effects on soil ammonia volatilization[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45(2): 283–291.
- [43] 刘兆辉, 薄录吉, 李彦, 等. 氮肥减量施用技术及其对作物产量和生态环境的影响综述[J]. *中国土壤与肥料*, 2016, (4): 1–8.  
Liu Z H, Bo L J, Li Y, *et al.* Effect of nitrogen fertilizer reduction on crop yield and ecological environment: a review[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2016, (4): 1–8.
- [44] Chen X, Zhang F, Romheld V. Synchronizing N supply from soil and fertilizer and N demand of winter wheat by an improved N<sub>min</sub> method[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2006, 74(2): 91–98.
- [45] Li F, Miao Y, Zhang F, *et al.* In-season optical sensing improves nitrogen-use efficiency for winter wheat[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(5): 1566–1574.
- [46] Mohkum H, Ahmad A, Khaliq T, *et al.* Optimizing rate of nitrogen application for higher yield and quality in maize under semiarid environment[J]. *Crop & Environment*, 2011, 2(1): 38–41.
- [47] Sayed A, Valadabadi H A, Farahani, *et al.* Effects of planting density and pattern on physiological growth indices in maize under nitrogenous fertilizer application[J]. *Journal of Agricultural Extension & Rural Development*, 2010, (3): 40–47.