

超微细磷矿粉包膜缓释肥的缓释特征 及其对大白菜生理特性的影响*

侯俊¹ 董元杰^{1†} 刘春生¹ 盖国胜² 邱现奎¹ 王全辉¹ 范振义¹

(1 国家缓控释肥工程技术研究中心, 山东农业大学资源与环境学院, 山东泰安 271018)

(2 清华大学材料系教育部先进材料实验室, 北京 100084)

摘要 以超微细磷矿粉为主要膜材料对普通复合肥(N-P₂O₅-K₂O:15-15-15)进行包膜,制备了超微细磷矿粉分别占膜材料质量0%、40%、50%和60%比例的4种包膜缓释肥料,分别为CRF2、CRF3、CRF4、CRF5。通过室内养分缓释性能试验和大田试验研究了超微细磷矿粉包膜肥养分缓释特征及其对大白菜生理特性的影响。结果表明:1)用日产JEM-1200EX型电镜扫描观察膜形态结构,4种比例的超微细磷矿粉包膜复合肥随膜材中超微细磷矿粉比例的增加其膜壳表面均匀度和致密度增强,对养分释放的缓释能力逐步增强,但缓释效果较树脂包膜肥略差。4种自制包膜肥的养分释放期较普通复合肥延长58~68d,但低于释放期为88天的树脂包膜肥。4种自制包膜肥在土壤培养试验中的土壤氮素表观释放率与树脂膜接近。2)与普通复合肥相比,4种自制包膜肥,能不同程度提高大白菜中后期叶绿素含量、净光合速率(Pn)、蒸腾速率(E)等,提高结球期根系活力及叶片的超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)、过氧化物酶(POD)等酶的活性。同时,大白菜单株的结球质量增加0.17~0.77 kg,产量提高6.66%~35.50%,提高了收获期大白菜的含糖量、糖酸比以及维生素C(V_C)含量;3)与树脂包膜复合肥相比,各项生理指标均无显著差异。4种自制包膜肥的缓释性能及改善大白菜生理特性的顺序均为:CRF5≈CRF4>CRF3>CRF2。

关键词 包膜缓释肥;大白菜;超微细磷矿粉;生理特性;品质

中图分类号 S145.6;S634 **文献标识码** A

缓/控释肥已成为新型肥料研究的热点,国外进行了大量的理论及应用研究^[1-4]。自20世纪90年代以来,我国对缓/控释肥的研究与产业化也正在积极推进^[5-6]。前人的研究表明:缓/控释肥料将是21世纪肥料产业的重要发展方向,并称其为“智能型”或“环境友好型”肥料^[7]。然而,现有缓/控释肥料也存在一定的缺憾,主要表现为:成本高,包膜材料难降解,施入土壤易造成二次污染,主要原因是采用了有机材料作为溶剂与包膜材料,且研制的设备耗能大^[8]。因此,寻找高效、廉价、环保的包膜材料来研制包膜缓/控释肥是当今新型肥料的发展方向之一^[9-10]。

无机包膜材料研制的肥料具有成本低、所需设

备简单、易于生物降解的优势。现有的无机包膜材料研究主要集中于硫磺包膜、风化煤包膜和粉煤灰包膜等膜材的研制方面^[11-12]。而近年来,随着粉体超微细技术的发展,具有单位质量更大比表面的超微细磷矿粉作为肥料或相关应用越来越多^[13]。而目前应用超微细磷矿粉作为缓释肥膜材的研究尚未见报道。

本文采用超微细磷矿粉作为主要包膜材料,研制了4种不同超微细磷矿粉组分比例的缓释肥,并采用室内养分缓释性能试验探究其缓释性能。为进一步评价其肥效,在山东农业大学资源与环境学院实验站进行了大田试验,研究了其对大白菜生理特性的影响,旨在为缓/控释肥料新领域的开发及推广应用提供技术支撑。

* 国家“十二五”科技支撑计划(2011BAD11B01, 2011BAD11B02)、国家“948”项目(2011-G30)和山东省自然科学基金项目(ZR2009DM043)资助

† 通讯作者,董元杰(1977—),男,汉族,山东临邑人,博士,副教授,主要从事土壤生态及植物营养方面的研究。Tel:0538-8241546, E-mail:yjdong@sdau.edu.cn

作者简介:侯俊(1983—),男,汉族,湖北枣阳人,硕士研究生。主要从事新型肥料研制及其应用研究。E-mail:houljgoodluck1@163.com

收稿日期2011-05-26;收到修改稿日期:2011-11-25

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试肥料:1)普通复合肥(CCF)(N-P₂O₅-K₂O:15-15-15);2)树脂包膜复合肥(CRF1)(N-P₂O₅-K₂O:14-14-14,由山东金正大集团提供);3)自制包膜复合肥:以普通复合肥(N-P₂O₅-K₂O:15-15-15)为肥料核芯制作的包膜复合肥,设计涂层量均为25%,其中含0%、40%、50%、60%四个质量比例的磷矿粉,各肥料的基本性状见表1。包膜材料以超微细磷矿粉为主要材料,粉煤灰、聚乙烯醇(PVA)等为辅助材料制成混合包裹剂,采用开放式转盘造粒工艺制成4种包膜缓释肥料,经筛分后以直径2~4 mm肥料颗粒为供试肥料。所采用的超微细磷矿粉由清华大学材料系教育部先进材料实验室提供,原料为云南宣威玉胜磷矿石,粒径4.06 μm,比表面积1261.75 m²kg⁻¹,化学成分为:P₂O₅ 28.97%, CaO 44.25%, MgO 1.93%, Fe₂O₃ 1.60%, Al₂O₃ 1.99%, SiO₂ 9.4%, F 2.44%, CO₂ 3.74%。所选辅料黏结剂粉煤灰重金属含量分别为: Cd 0.32 mg kg⁻¹, Cr 44.9 mg kg⁻¹, Pb 61.0 mg kg⁻¹,均低于国家标准(GB15618-1995),不会对土壤造成重金属污染。

1.2 超微细磷矿粉包膜肥养分释放特征研究

1.2.1 包膜肥膜微观结构 将各缓释肥的包膜剥离,再用尖嘴镊子小心将膜分成<1 cm²的小片,制成观测样品。在样品表面用离子散射仪喷涂一层合金,用日产JEM-1200EX型电镜扫描观察膜形态结构并拍照。

1.2.2 25℃静水释放率试验 称取6种供试肥料约10.00 g放入100目尼龙纱网做成的小袋中,封口后,将小袋放入300 ml塑料瓶中,加入250 ml蒸馏水,加盖密封,分别置于25℃的生化恒温培养箱中,取样时间为24 h和第7天。取样时,将瓶上下颠倒三次,使瓶内的液体浓度一致,移入另一小瓶中,以备测定养分用。每种肥料做3次平行试验,测定全氮含量^[14]。

1.2.3 土壤培养试验及肥料养分释放率测试方法

称取2.00 g上述6种供试肥料,每一处理称取18份,分别与过1 mm孔径筛的200 g风干土样混匀,置于100 ml塑料杯中,同时设置不施肥对照。在30℃恒温培养箱中培养,调节使土壤含水量达到田间持水量的60%,用保鲜膜密封。隔天定时用称量法补充水分。分别于第7、14、21、32、42、62天取

土样,每次每一处理随机抽取3份。用筛网将土、肥分开,取鲜土50 g左右,测定鲜土的铵态氮、硝态氮含量。各施肥处理土壤中无机氮的含量减去对照后为施肥处理的无机氮增量^[15],以输入肥料中该养分总量除培养时间内增加的无机氮量后所得结果为包膜肥料土壤表观释放率。

1.3 田间试验

试验在山东省泰安市山东农业大学资源与环境学院实验站进行。试验区的土壤类型为棕壤,质地为黏壤土,试验前耕层土壤的基础地力为:全氮0.622 g kg⁻¹,有机质14.1 g kg⁻¹,碱解氮46.5 mg kg⁻¹,有效磷(Olsen-P)22.5 mg kg⁻¹,速效钾(NH₄OAc-K)59.89 mg kg⁻¹,电导率197.1 μS cm⁻¹(土水比1:5)。大白菜品种为在山东省广泛种植的品种:五岳秋抗一号。

试验设7个处理(表1)。试验小区面积为12 m²(1 m×12 m),每个处理重复3次,小区随机排列。肥料施用量标准为N 150 kg·hm⁻²和K₂O 150 kg·hm⁻²。施肥方法:普通复合肥处理CCF分两次施用:基施60%,莲座期追施40%;其余各施肥处理均作为基肥,播种后开沟一次性施用。为保证施磷量一致,用外加超微细磷矿粉法保证各施肥处理的超微细磷矿粉用量相同。种植方式为畦作,施肥方式为条施,各小区之间开1条20 cm宽的排水沟,每个小区为1小畦,每畦种2行,行株距30 cm×45 cm。于2010年9月4日播种,幼苗末期(9月24日)定苗,每穴留1株,每小区最后留苗约50株。苗期控制灌水,进行蹲苗;莲座期每7~8 d灌水1次,结球期每5~6 d灌水1次,保持土壤相对含水量在80%~85%左右。于12月2日收获,收获时每处理选取其中10株,称重,计算平均单株结球质量,进而估计产量。按常规措施进行病虫害防治,其他管理措施与当地大田相同。

1.4 测定项目及方法

1.4.1 土壤铵态氮、硝态氮的测定 铵态氮采用靛酚蓝比色法测定,硝态氮采用紫外分光光度法测定^[16]。

1.4.2 叶绿素含量、净光合速率(Pn)、蒸腾速率(E)的测定 用便携式叶绿素仪(SPAD502)测定叶绿素含量。于大白菜的莲座期(10月10日)和结球期(11月11日),在上午8:00~10:00,采用光合测定系统(CIRAS-2,英国),选择大白菜植株中上部生长健壮的功能叶,测定叶片的净光合速率(Pn)、蒸腾速率(E)。每次测定时每小区均取3~5株。

表 1 不同处理肥料基本性状及施肥量

Table 1 Basic properties and application rates of the fertilizers used in different treatments

处理代码 Code	处理 Treatments	肥料养分含量 Fertilizer content N-P ₂ O ₅ -K ₂ O	η_{t1} (%)	$\eta_{\Delta t}$ (%)	T (d)	每小区施肥量 Fertilizer application rate (g)
CK	对照 ^①	—	—	—	—	—
CCF	普通复合肥 ^②	15-15-15	43.76	6.97	11	1 080
CRF1	树脂包膜肥 ^③	14-14-14	0.98	0.91	88	1 157
CRF2	0% 超微细磷矿粉包膜肥 ^④	11.25-11.25-11.25	3.2	1.16	69	1 599
CRF3	40% 超微细磷矿粉包膜肥 ^⑤	11.25-14.15-11.25	2.95	1.03	77	1 599
CRF4	50% 超微细磷矿粉包膜肥 ^⑥	11.25-14.87-11.25	2.14	0.78	79	1 599
CRF5	60% 超微细磷矿粉包膜肥 ^⑦	11.25-15.60-11.25	2.52	0.95	77	1 599

注 Note: η_{t1} -初期溶出率(25℃水中浸提释放法^[14]) Initial Solubility(25℃ Water extraction method); $\eta_{\Delta t}$ -微分溶出率 Differential Solubility; T-80% 养分释放期 The period within which 80% of the nutrients in the fertilizer are released. ①Control; ②Common compound fertilizer; ③Resin coated compound fertilizer; ④SRPP-coated compound fertilizer, of which 0% of the coating is SRPP; ⑤SRPP-coated compound fertilizer, of which 40% of the coating is SRPP; ⑥SRPP-coated compound fertilizer of which 50% of the coating is SRPP; ⑦SRPP-coated compound fertilizer, of which 60% of the coating is SRPP.

1.4.3 大白菜酶学指标、根活力及品质等的测定

取结球期倒数第二片叶鲜样 0.5 g, 加 1 ml 磷酸缓冲液(0.05 mol/L, pH 7.8), 冰浴研磨, 研磨后再加 1 ml 缓冲液, 倒入离心管中, 再用 2 ml 缓冲液清洗研钵, 倒入离心管中, 平衡, 低温(0~4℃)离心 20 min(10500 r/min), 取上清液进行测定。SOD(超氧化物歧化酶)采用淡蓝四唑(NBT)法测定, CAT(过氧化氢酶)采用紫外吸收法测定^[17]; POD(过氧化物酶)采用愈创木酚法测定^[18]; MDA 含量测定采用硫代巴比妥酸法测定^[18]; 根系活力采用 TTC 法测定^[17]; 可溶性糖含量采用蒽酮比色法测定^[18]; 维生素 C 含量采用 2,6-二氯酚磺酞法测定^[16]; 有机酸含量采用中和滴定法测定^[18]; 硝酸盐含量采用紫外分光光度法测定^[17]。

1.5 统计分析

数据处理采用 Excel 2003 和 DPS 7.05 统计分析。

2 结果与分析

2.1 包膜缓释肥养分释放特征

2.1.1 包膜肥的膜表面形态特征 由图 1(a)可见, 树脂膜, 表面光滑, 物质分布均匀, 白光点少, 说明发生的不规则物质粘连少, 空隙也少。图 1(b)呈纤维网状多孔结构, 样品表面粗糙, 有隆起和凹陷, 这是粉煤灰等其他膜材料的结构粒径较大的缘故。由图 1(c)、(d)和(e)可见, 随着磷矿

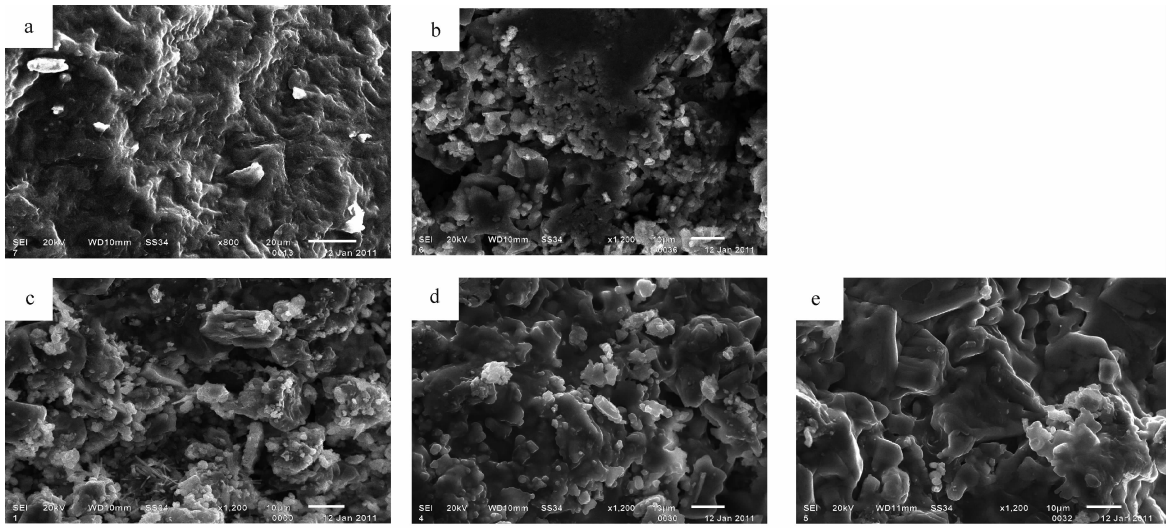
粉比例的增加, 膜表面逐渐光滑均匀, 凹凸的部分如河水冲刷, 而大的空隙几乎不存在, 仅有小的细孔分布, 空隙数量也明显减少。这说明超微细磷矿粉对膜壳表面的光滑致密有很好的作用, 有利于提高缓释性能。

2.1.2 供试肥料在土壤中的氮素释放率 由表 2 可见, 普通复合肥入土后第 21 天的释放率达到 31.37%, 之后的累积释放率迅速降低, 而其他包膜肥料在 62 天内的累积释放率均逐渐升高。

普通复合肥氮素的迅速释放是土壤无机氮在土壤微生物参与下所发生的形态转化的表现结果, 如淋溶、固定成有机态氮、气态损失等。此外, 4 种自制包膜缓释肥料随着膜材超微细磷矿粉比例的增大, 其表观释放率与树脂包膜肥 CRF1 越接近, 表明超微细磷矿粉包膜可以使复合肥料在土壤中得到与树脂包膜肥相似的缓释效果, 以 50% 和 60% 超微细磷矿粉比例的效果最佳。这是因为超微细磷矿粉由于颗粒较细, 能使膜表面更加均匀和细致, 而且使孔隙数量少、面积小, 这均有利于养分的缓释(图 1)。

2.2 不同施肥处理对大白菜生理特性的影响

2.2.1 不同施肥处理对大白菜叶片叶绿素含量的影响 由表 3 可见, 肥料的施用均可不同程度提高大白菜叶片叶绿素含量, 且结球期的作用大于其他生育期。幼苗期, 各包膜复合肥处理均高于 CCF, 但差异不显著。大白菜生长中后期, 各包膜复合肥处理的叶绿素含量与 CCF 差距拉大, 如收获期, 4 种



a 为树脂膜的扫描电镜图像; b、c、d和e分别为含超微细磷矿粉0%、40%、50%和60%比例的膜扫描电镜图像
a stands for SEM micrograph of the resin film, b, c, d, and e for SEM micrographs of the films made of superfine phosphate rock powders accounting for 0%, 40%, 50% and 60% of the coating, respectively

图1 包膜缓释肥膜表面形态特征(×1200)

Fig. 1 Surface morphological characteristics of the coating of CRFS

表2 土壤无机氮增量法所测不同肥料的土壤氮素表观释放率(%)

Table 2 Apparent nitrogen release rates of coated fertilizers determined using the soil mineral N increment method

处理 Treatments	培养天数 Incubation days					
	7d	14d	21d	32d	42d	62d
CCF	12.12 ± 1.05a	20.53 ± 2.24a	31.37 ± 4.45a	17.86 ± 0.38f	2.63 ± 0.31e	5.09 ± 1.72d
CRF1	1.55 ± 0.79c	8.44 ± 0.78c	24.08 ± 2.75bc	35.62 ± 0.85c	50.68 ± 1.22c	57.65 ± 5.09a
CRF2	2.54 ± 0.57b	11.84 ± 1.54b	25.37 ± 2.76b	31.11 ± 1.08d	50.13 ± 2.10cd	51.74 ± 2.89bc
CRF3	2.66 ± 0.50b	4.13 ± 0.90d	21.39 ± 2.90bcd	24.75 ± 0.84e	47.24 ± 2.23d	50.22 ± 3.90c
CRF4	1.69 ± 0.56bc	4.92 ± 2.00d	18.45 ± 2.61d	39.40 ± 0.84a	55.70 ± 2.67b	59.59 ± 1.84a
CRF5	1.45 ± 0.21c	4.44 ± 1.46d	19.41 ± 1.59cd	37.72 ± 0.35b	59.91 ± 1.28a	56.78 ± 1.14ab

注 Note: 同一列比较不同字母表示差异达5%显著水平 Different letters in the same column mean significance in difference at 0.05 level

表3 不同施肥处理的大白菜叶片叶绿素含量

Table 3 Effects of different fertilizer treatments on chlorophyll content in leaves of Chinese cabbage

处理 Treatments	叶绿素 Chlorophyll content			
	幼苗期 Seedling stage	莲座期 Rosette stage	结球期 Heading stage	收获期 Harvest stage
CK	33.48 ± 1.41 c	36.27 ± 1.46 c	41.48 ± 1.51b	40.37 ± 4.80c
CCF	33.90 ± 1.04 c	39.63 ± 2.91abc	43.10 ± 2.52ab	44.97 ± 2.29c
CRF1	38.43 ± 2.56 ab	42.53 ± 2.62ab	47.83 ± 7.22ab	55.63 ± 6.24a
CRF2	39.00 ± 2.41 a	38.93 ± 1.39bc	49.60 ± 4.81ab	48.63 ± 1.90abc
CRF3	34.23 ± 1.76 bc	42.57 ± 3.23ab	51.93 ± 2.20a	46.43 ± 2.14bc
CRF4	39.40 ± 4.33 a	43.63 ± 1.55a	51.60 ± 7.00a	54.20 ± 3.92ab
CRF5	39.10 ± 2.76 a	43.60 ± 3.08a	49.23 ± 7.57ab	55.50 ± 8.75a

注 Note: 同一列比较不同字母表示差异达5%显著水平 Different letters in the same column mean significance in difference at 0.05 level

自制包膜复合肥的叶绿素含量较 CCF 高 3.2%~23.4%,且 CRF4 和 CRF5 与 CCF 间差异显著。表明在促进叶绿素的合成方面,包膜肥要优于分两次施用普通复合肥,且自制包膜肥与树脂包膜肥的效果相当。

2.2.2 不同施肥处理对大白菜叶片光合速率(Pn)、蒸腾速率(E)的影响 由图2可见,施肥可使大白菜不同程度地提高叶片 Pn 值。莲座期,各施肥处理的 Pn 值均高于 CK,4 种自制包膜复合肥处理高于 CRF1。这与土壤培养试验的结果是一致的(表2),大白菜的莲座期,也即施肥后约 30d,普通复合肥的养分释放较快,而树脂包膜肥的养分释放较慢,他们的无机氮释放率均不高,尤其低于

CRF4 和 CRF5,因此土壤养分的供应影响了 Pn 值。结球期的结果与莲座期大体相似。大白菜生长的莲座期的 E 值,与 CK 相比,各施肥处理差异均不显著(图2)。结球期以后,各处理的 E 值均有所升高。此外,CRF4 和 CRF5 的 E 值保持较高的水平。

2.2.3 不同施肥处理对结球期根系特征和大白菜叶片有关酶活性及丙二醛(MDA)含量的影响 由表4可知,与 CK 相比,施肥处理的根冠比均较小,但施肥处理之间差异不显著。这说明包膜肥能够持续地提供养分,保证结球期植株地上部的旺盛生长。此外,CRF3、CRF4 和 CRF5 对根系活力的促进要优于 CRF1。

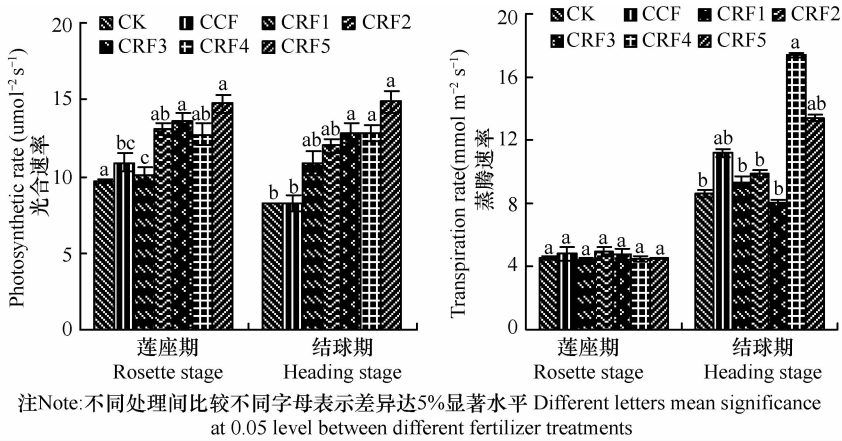


图2 不同施肥处理的大白菜叶片光合速率和蒸腾速率

Fig. 2 Effects of different fertilizer treatments on photosynthetic rate and transpiration rate

表4 不同施肥处理的结球期大白菜根系特征和叶片有关酶活性及丙二醛(MDA)含量

Table 4 Effects of different treatments on root system and enzyme activity and MDA in leaves of Chinese cabbage at the balling stage

处理 Treatments	根冠比 Root-shoot ratio	根系活力 Root activity ($\mu\text{g g}^{-1} \text{FW h}^{-1}$)	超氧化物歧化酶 SOD (U g^{-1} FW min^{-1})	过氧化氢酶 CAT ($\text{mmol H}_2\text{O}_2$ $\text{mg g}^{-1} \text{FW min}^{-1}$)	过氧化物酶 POD (U g^{-1} FW min^{-1})	丙二醛 MDA ($\text{mol g}^{-1} \text{FW}$)
CK	0.039 ± 0.000 6ab	24.21 ± 2.88bc	99.59 ± 2.40a	5.48 ± 0.22bc	16.60 ± 0.57c	0.005 2 ± 0.000 3a
CCF	0.029 ± 0.000 7abc	19.19 ± 4.41c	92.07 ± 3.30a	6.91 ± 0.73ab	19.40 ± 0.71bc	0.002 6 ± 0.001 3bc
CRF1	0.027 ± 0.000 5c	22.09 ± 0.83bc	90.20 ± 7.41a	6.80 ± 0.71abc	28.94 ± 0.57abc	0.002 5 ± 0.000 3bcd
CRF2	0.028 ± 0.000 3bc	21.62 ± 2.45c	107.6 ± 6.48a	4.61 ± 0.18bc	20.51 ± 1.02bc	0.003 1 ± 0.001 1b
CRF3	0.039 ± 0.000 2a	37.97 ± 2.79ab	128.45 ± 4.50a	7.71 ± 1.59a	34.99 ± 4.12a	0.001 6 ± 0.000 5cd
CRF4	0.024 ± 0.000 9c	45.25 ± 4.97a	91.74 ± 6.75a	7.58 ± 0.29a	34.39 ± 2.07a	0.002 6 ± 0.000 7bc
CRF5	0.025 ± 0.000 8c	32.45 ± 5.71abc	126.18 ± 7.94a	7.27 ± 0.60ab	30.21 ± 4.40ab	0.001 3 ± 0.000 5d

注 Note:同一列比较不同字母表示差异达5%显著水平 Different letters in the same column mean significance in difference at 0.05 level

由表4还可以看出,各处理的叶片 SOD 活性差异不显著,但与 CK 和 CCF 相比,4 种自制包膜肥处理的值要高。此外,与 CK 相比,所有施肥处理的

MDA 含量均较低,且差异显著。同时,与 CCF 相比,CRF1 处理的 MDA 值差异不显著,而 CRF3 和 CRF5 的 MDA 含量却很低,仅有其 50%。各施肥处

理的大白菜结球期叶片 CAT 活性较 CK 高,其中 CRF3 和 CRF4 的 CAT 活性差异显著。即,包膜缓释肥可一定程度提高 CAT 的活性。各施肥处理的

大白菜结球期 POD 的活性,较 CK 和 CCF 也高, CRF3、CFR4 和 CRF5 处与这两个处理相比均差异显著。

表 5 不同施肥处理的大白菜叶片 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量

Table 5 Effects of different fertilizer treatments on content of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in leaves of Chinese cabbage

处理 Treatments	硝态氮含量 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ content (mg kg^{-1})			
	幼苗期 Seedling stage	莲座期 Rosette stage	结球期 Heading stage	收获期 Harvest stage
CK	363. 3b	664. 9ab	672. 9abc	588. 0c
CCF	445. 8ab	943. 8a	996. 5a	1192. 1a
CRF1	361. 9b	335. 1c	389. 7c	923. 1ab
CRF2	494. 4ab	516. 4bc	708. 6abc	1022. 9ab
CRF3	414. 2ab	525. 3bc	903. 2ab	917. 6ab
CRF4	658. 3a	366. 4bc	777. 8abc	729. 1bc
CRF5	376. 2b	217. 3c	571. 9bc	588. 0bc

注 Note:同一列比较不同字母表示差异达 5% 显著水平 Different letters in the same column mean significance in difference at 0.05 level

2.3 不同施肥处理对大白菜 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量、产量及品质的影响

2.3.1 不同施肥处理对大白菜 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量的影响

由表 5 可知,各处理的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在大白菜体内含量在不同时期呈现出一定差异,处在一个动态变化的过程中。张振贤等^[19]研究认为,大白菜结球初期的功能莲座叶中养分浓度能较好地反映植株的营养状况,进而表征土壤供应养分的情况。在结球期,CRF1 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量显著低于 CCF;其他 4 种自制包膜复合肥处理除 CRF5 外,差异不显著。表明,4 种自制包膜复合肥能保证大白菜在结球期这一关键时期的养分供应,其效果与分两次施用复合肥相当。在收

获期,5 种包膜复合肥 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量的顺序为 CRF2 > CRF1 > CRF3 > CRF4 > CRF5,这说明,其中的超微细磷矿粉含量较高的 CRF4 和 CRF5 处理养分释放性能更好地与大白菜吸收相吻合。

2.3.2 不同施肥处理对大白菜产量及品质的影响

由表 6 可见,各施肥处理大白菜的单株结球质量及产量均较 CK 有所提高,且差异显著。与 CCF 相比,各包膜缓释肥处理的大白菜单株结球质量增加 0.17 ~ 0.77 kg,产量提高 6.66% ~ 35.50%。4 种自制包膜复合肥处理单株结球质量及产量按超微细磷矿粉的比例的顺序依次递增,且均高于普通复合肥处理。

表 6 不同施肥处理的大白菜产量及品质

Table 6 Effects of different fertilizer treatments on yield and quality of Chinese cabbage

处理 Treatments	单株结球质量 Weight per plant (kg)	产量 Yield (kg hm^{-2})	可溶性糖 Soluble sugar (%)	有机酸 Organic acid (%)	糖酸比 Sugar-acid ratio	维生素 C Vitamin C ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)
CK	0.84 ± 0.11d	36389b	6.66 ± 0.11cd	0.487 ± 0.040ab	10.99 ± 1.14c	13.10 ± 2.78bc
CCF	1.60 ± 0.03c	72963a	7.12 ± 0.82bc	0.607 ± 0.095a	14.50 ± 0.83bc	12.45 ± 1.42bc
CCF1	2.37 ± 0.25a	98889a	7.97 ± 0.19ab	0.470 ± 0.046b	16.17 ± 3.57ab	12.12 ± 1.29c
CCF2	1.87 ± 0.19bc	77824a	6.05 ± 0.90cd	0.523 ± 0.075ab	16.81 ± 0.96ab	15.74 ± 0.96ab
CCF3	2.06 ± 0.64abc	85787a	5.94 ± 0.62d	0.397 ± 0.015b	14.94 ± 1.15ab	16.87 ± 3.69a
CCF4	2.20 ± 0.60abc	87546a	8.31 ± 0.31a	0.483 ± 0.108ab	18.54 ± 3.48a	11.62 ± 1.19c
CCF5	2.34 ± 0.60ab	91389a	8.63 ± 0.80a	0.453 ± 0.085b	17.08 ± 1.47b	13.58 ± 1.38abc

注 Note:同一列比较不同字母表示差异达 5% 显著水平 Different letters in the same column mean significance in difference at 0.05 level

此外,与 CK 相比,各施肥处理可溶性糖含量均有明显提高,且 4 种自制包膜复合肥处理的平均含量为 7.23%,增幅为 8.6%;与分两次施用普通复合肥处理 CCF 相比,其中的 CRF4 和 CRF5 处理,可溶性糖含量分别提高 1.65% 和 1.97%。包膜复合肥对有机酸含量也有一定影响,均小于分两次施用普通复合肥处理的值,降低了 20.4%~34.6%。与普通复合肥处理相比,CRF4 和 CRF5 处理的糖酸比差异显著,且分别高 4.40 和 2.58,也高于 CRF1。这说明,含 50% 和 60% 比例的超微细磷矿粉的包膜复合肥对提高大白菜的糖酸比的效果最好。4 种自制包膜复合肥处理的大白菜叶球中 V_c 含量平均为 14.45%,增幅为 16.1%。这表明合理施用肥料,能改善大白菜品质,且包膜缓释肥要优于分两次施用普通复合肥;4 种自制包膜复合肥在改善大白菜的品质方面与树脂包膜复合肥相比,差异不显著。

3 结论与讨论

3.1 超微细磷矿粉包膜肥的养分缓释特征评价

电镜观察表明,超微细磷矿粉包膜肥的膜壳表面均匀一致,没有大的突起和凹陷,且随着磷矿粉比例的提高,表面逐渐光滑致密,空隙的数量和面积均减小,这就为包膜肥缓慢的释放养分提供了物质基础。对于包膜肥料,必须解决的关键技术就是膜对养分的调控技术,主要包括:膜材料本身的通透性、机械性质、以及包膜(比率)厚度和添加物对养分控释特性的影响等^[20]。缓控释肥料养分释放性能评价可以采用 25℃ 水浸泡法,此法简便快速,测得的初期养分释放率、平均释放率和养分释放期等可作为重要养分缓释参数^[15]。通过在 25℃ 静水条件下养分释放规律研究表明,与普通复合肥相比,4 种自制包膜肥对养分释放均起到良好的缓释作用,养分初期溶出率降低 92.69%~95.10%,微分溶出率降低 83.36%~88.81%,养分释放期延长 58~68d。4 种自制包膜肥在静水释放的表现效果顺序为:CRF4 略优于 CRF5,其次是 CRF3,CRF2 最差,但与树脂膜相比缓释效果要差。

此外,无机态氮增量法评价养分释放率的结果表明,4 种自制包膜肥有不同程度的缓释效果。随着超微细磷矿粉比例的增大,其表观释放率与树脂包膜肥越接近,50% 和 60% 超微细磷矿粉比例的效果甚至与树脂膜相当。这与静水释放中的结果有差异。这是因为尽管在水中或土壤中包膜肥的缓

释机制类似,但是,一方面土壤中的盐基成分和土体内的一系列物理、化学、物理化学和生物学过程必然会对磷矿粉这样的膜结构的稳定性产生影响;另一方面,养分释放后在土壤中的转化也在水体中不同。包膜肥料在不同介质中的养分缓释效果有差异,这与前人的研究结果^[6,21]一致。

3.2 超微细磷矿粉包膜肥对大白菜生理特性的影响

施肥在提高作物单产中的作用占 40%~60%,其增产的主要机理在于营养元素参与了植物光合作用、呼吸作用及物质合成等许多生理过程^[22],而叶绿素、光合性能参数可以反映施肥对这一过程的调节效应^[23]。本研究表明,大白菜生长前期,不同施肥处理的叶片叶绿素含量、光合速率和蒸腾速率差异较小,但莲座期及其以后,4 种自制包膜复合肥的优势逐渐显现,在收获期甚至比分两次施用普通复合肥高 3.2%~23.4%。

矿质养分,尤其是氮素缺乏时,根冠比增加;氮素充足时,根冠比下降^[24]。根冠比说明,4 种自制包膜缓释肥在养分供应方面为大白菜的物质积累提供了保证。此外,SOD 参与自由基的清除和膜的保护,植物衰老时往往伴随着 SOD 活性的降低,从而导致自由基增加,同时伴随丙二醛含量的增加^[17];POD 和 CAT 也是作物生长重要的抗氧化酶。同分两次施用普通复合肥处理相比,在保持较高产量水平的同时,各包膜缓释肥能提高 SOD、CAT 和 POD 三种酶的活性,以及降低 MDA 含量有利于大白菜的生长。

包膜复合肥处理大白菜的单株结球质量增加 0.17~0.77kg,产量提高 6.7%~35.5%,其中,树脂包膜复合肥处理单株结球质量最高。4 种自制包膜缓释肥可以提高含糖量、 V_c 含量降低 NO_3^- -N 及有机酸含量,效果要优于分两次施用普通复合肥,但与树脂包膜缓释肥处理差异不显著。

综上所述,4 种自制包膜缓释肥的养分缓释性能及生物学效应方面,以 50% 和 60% 超微细磷矿粉比例的包膜肥效果最好。从经济的角度出发,超微细磷矿粉作为无机包膜材料,易于降解且无污染,同时采用圆盘或转鼓等物理方式就可以造粒,造粒过程中对温度、压强等条件要求也很低,因此成本易于控制且适合大面积推广应用。需要指出,通过寻找更加优良的黏结剂能最大限度利用超微细磷矿粉的特性,从而进一步提高其对养分的缓释性能,这些有待于进一步研究。

参考文献

- [1] Alva AK. Differential leaching of nutrients from soluble Vs. controlled-release fertilizers. *Environmental Management*, 1992, 16: 769—776
- [2] Thomas J, Heinrich K. Mechanism of microbial degradation of slow-release fertilizers. *Journal of polymers and the environment*, 2000, 18: 11—16
- [3] Worthington C M, Portier K M, White J M, et al. Potato yield internal heat necrosis incidence under controlled-release and soluble nitrogen sources and leaching irrigation events. *Amer J of Potato Res*, 2007, 84: 403—413
- [4] Acquaye S, Inubushi K. Comparative effects of application of coated and non-coated urea in clayey and sandy paddy soil microcosms examined by the ^{15}N tracer technique. *Soil Sci Plant Nutrition*, 2004, 50(2): 205—213
- [5] 樊小林, 刘芳, 廖照源, 等. 我国控释肥料研究的现状和展望. *植物营养与肥料学报*, 2009, 15(2): 463—473. Fan X L, Liu F, Liao Z Y, et al. The status and outlook for the study of controlled-release fertilizers in China(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15(2): 463—473
- [6] 杜建军, 廖宗文, 王新爱, 等. 高吸水性树脂包膜尿素的结构特征及养分控/缓释性能. *中国农业科学*, 2007, 40(7): 1 447—1 455. Du J J, Liao Z W, Wang X A, et al. Structure and nutrient controlled/slow release characteristics of super absorbent polymer coated urea(In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(7): 1 447—1 455
- [7] 董燕, 王正银. 缓/控释复合肥料不同形态氮素释放特性研究. *中国农业科学*, 2006, 39(5): 960—967. Dong Y, Wang Z Y. Study on release characteristics of different forms of nitrogen nutrients of slow/controlled release compound fertilizer (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(5): 960—967
- [8] 龙继锐, 马国辉, 周静, 等. 中国缓/控释肥的研发现状及展望. *作物研究*, 2006, 20(5): 514—521. Long J R, Ma G H, Zhou J, et al. Status and prospect of controlled release fertilizer (In Chinese). *Crop Research*, 2006, 20(5): 514—521
- [9] 党建友, 王秀斌, 裴雪霞, 等. 风化煤复合包裹控释肥对小麦生长发育及土壤酶活性的影响. *植物营养与肥料学报*, 2008, 14(6): 1 186—1 192. Dang J Y, Wang X B, Pei X X, et al. Effect of weathered coal-based coated fertilizer on winter wheat growth and soil enzyme activity(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2008, 14(6): 1 186—1 192
- [10] 李学刚, 宋宪亮, 孙学振, 等. 控释氮肥对棉花叶片光合特性及产量的影响. *植物营养与肥料学报*, 2010, 16(3): 656—662 Li X G, Song X L, Sun X Z, et al. Effects of controlled release N fertilizer on photosynthetic characteristics and yield of cotton(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2010, 16(3): 656—662
- [11] 邱现奎, 董元杰, 胡国庆, 等. 新型包膜缓释肥对大白菜生理特性、产量及品质的影响. *土壤学报*, 2011, 48(2): 375—382. Qiu X K, Dong Y J, Hu G Q, et al. Effects of homemade coated controlled release fertilizers on physiological characteristics, yield and quality of Chinese cabbage (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(2): 375—382
- [12] Puchades R, Primo Yufera E. The release, diffusion and nitrification of nitrogen in soils surrounding sulfur-coated urea granules. *Plant and Soil*, 1998, 78: 345—356
- [13] 赵夫涛, 盖国胜, 井大炜, 等. 磷矿粉的超微细化及磷释放动态研究. *植物营养与肥料学报*, 2009, 15(2): 474—477. Zhao F T, Gai G S, Jing D W, et al. Ultrafine grinding activations of phosphate rock and their dynamic phosphorus releases(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15(2): 474—477
- [14] 段路路, 张民, 刘刚, 等. 缓控释肥料养分释放特性评价及快速测定方法研究. *土壤学报*, 2009, 46(2): 299—307. Duan L L, Zhang M, Liu G, et al. Evaluation of nutrient release characteristics of slow and controlled-release fertilizers and fast measurement method (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(2): 299—307
- [15] 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. *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-release fertilizer under soil and water incubation conditions(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(3): 491—497
- [16] 鲁如坤. *土壤农业化学常规分析方法*. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. *Analytical methods for soil and agrochemistry (In Chinese)*. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [17] 赵世杰, 史国安, 董新纯. *植物生理学实验指导*. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2002. Zhao S J, Shi G A, Dong X C. *Guide to physiologic experiment of plant (In Chinese)*. Beijing: China Agriculture Science & Technology Press, 2002
- [18] 北京大学生物学生物化学教研室. *生物化学实验指导*. 北京: 高等教育出版社, 1979. The Biochemistry Teaching and Research Section of Biology Department of Beijing University. *The experiment instruct of biochemistry (In Chinese)*. Beijing: Higher Education Press, 1979
- [19] 张振贤, 赵德婉, 梁书华. 大白菜矿质营养吸收与分配规律研究. *园艺学报*, 1993, 20(2): 150—154. Zhang Z X, Zhao D W, Liang S H. Study on law of absorption and distribution of mineral nutrient elements in Chinese cabbage(In Chinese). *Acta Horticulturae Sinica*, 1993, 20(2): 150—154
- [20] 杨超越, 耿毓清, 张民, 等. 膜特性对包膜控释肥养分控释性能的影响. *农业工程学报*, 2007, 23(11): 23—30. Yang Y C, Geng Y Q, Zhang M, et al. Effects of coating properties of controlled-release fertilizers on nutrient release characteristics(In Chinese). *Transactions of the CSAE*, 2007, 23(11): 23—30
- [21] 戴建军, 樊小林, 喻建刚, 等. 热固性树脂包膜控释肥料肥效期的快速预测方法. *植物营养与肥料学报*, 2006, 12(3): 431—436. Dai J J, Fan X L, Yu J G, et al. The method of quickly predicting longevity of controlled release fertilizer coated with heat-solidified resin(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2006, 12(3): 431—436

- [22] 李冬梅, 魏珉, 张海森, 等. 氮、磷、钾用量和配比对温室黄瓜叶片相关代谢酶活性的影响. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(3): 382—387. Li D M, Wei M, Zhang H S, et al. Effects of NPK rates and ratios on activities of metabolism enzymes in leaves of cucumber in greenhouse (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2006, 12(3): 382—387
- [23] Maxwell K, Johnson G N. Chlorophyll fluorescence—a practical guide. J Exp Bot, 2002, 51(345): 659—668
- [24] 李合生. 现代植物生理学. 北京: 高等教育出版社, 2002: 184—195. Li H S. Principles and techniques of plant physiological biochemical experiment (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001: 184—195

NUTRIENT RELEASE CHARACTERISTICS OF CONTROLLED RELEASE FERTILIZERS COATED WITH SUPERFINE PHOSPHATE ROCK POWDER AND ITS EFFECTS ON PHYSIOLOGIC TRAITS OF CHINESE CABBAGE

Hou Jun¹ Dong Yuanjie^{1†} Liu Chunsheng¹ Gai Guosheng² Qiu Xiankui¹ Wang Quanhui¹ Fan Zhenyi¹

(1 Chinese National Engineering Research Center for Slow/Controlled Release Fertilizers, College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018, China)

(2 Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Four types of controlled release fertilizers, CRF2, CRF3, CRF4 and CRF5, were prepared out of a common compound fertilizer (N-P₂O₅-K₂O: 15 - 15 - 15) by coating it with superfine phosphate rock powder (SPRP), which accounted for 0%, 40%, 50% and 60% of the total coating in mass, separately. Electronic microscope scanning, static water releasing, soil incubation and a field experiment were conducted to explore characteristics of their nutrient release and their effects on physiologic traits of Chinese cabbage. Results show that the use of superfine phosphate rock powder in coating markedly improved evenness and density of the surface of the coating and hence its capability of controlling nutrient release, and the effect increased with the proportion of the powder in coating. The four kinds of homemade SPRP-coated fertilizers had a nutrient releasing period, 58 ~ 68 days longer than the common compound fertilizer had but still shorter than 88 days the resin coated fertilizers (CRF1) had. However, their apparent nitrogen release rates were approximate to that of CRF1. Besides, the four SPRP-coated fertilizers increased the chlorophyll content, photosynthetic rate, and transpiration rate in the leaves of the plant during its middle and late growth stages, the activities of SOD, CAT and POD during its balling period, the biomass per head by 0.17 ~ 0.77kg, the yield by 6.66% ~ 35.50%, and sugar/acid ratio, soluble sugar content, and VC content of the head of the plant at the harvest stage. Comparison with CRF1 shows that they made no big differences in physiological traits of the plant. In terms of nutrient release and effects on physiological traits of the plant the four homemade fertilizers follow the order of CRF4 ≈ CRF5 > CRF3 > CRF2.

Key words Coated controlled-release fertilizer; Chinese cabbage; Superfine phosphate rock powder; Physiological traits; Quality