

◆ 提质增效产品创制技术 ◆

缓释肥料养分缓释机制及研究进展

赵晓龙¹, 俄胜哲^{1,2}, 袁金华², 吴步梅³, 邵琪⁴, 赵天鑫¹, 路港滨¹, 张鹏¹, 刘雅娜¹

(1. 甘肃农业大学 资源与环境学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所, 甘肃 兰州 730070; 3. 兰州市农业科技研究推广中心, 甘肃 兰州 730070; 4. 甘肃润土安童生态科技有限责任公司, 甘肃 兰州 730070)

摘要 缓释肥料是提高肥料利用率的有效途径之一, 对农业的可持续发展具有重要意义。详细介绍物理阻碍包膜型、化学合成微溶型和稳定型等现有缓释肥料的内涵、主要品种、缓释机制、关键技术及优缺点。针对缓释肥料存在的问题提出了未来发展研究方向, 研发更优缓释性能的无机包膜材料、降低有机包膜材料成本、组合不同类型缓释肥料的缓释技术、实现养分释放速率与作物需求精准一致将是缓释肥研究主要关注点。

关键词 包膜缓释肥; 化学合成型微溶性缓释肥; 稳定性肥料; 缓释机制; 发展应用

中图分类号 S145.6 **文献标志码** A **文章编号** 2097-4566 (2024) 07-0042-07

Mechanism and research progress of nutrient slow-release in slow-release fertilizerZHAO Xiaolong¹, E Shengzhe^{1,2}, YUAN Jinhua², WU Bumei³, SHAO Qi⁴, ZHAO Tianxin¹, LU Gangbin¹,
ZHANG Peng¹, LIU Yana¹

(1. College of Resources and Environment, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China; 2. Institute of Soil and Fertilizer and Water-saving Agriculture, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730070, China; 3. Lanzhou Agricultural Science and Technology Research and Extension Center, Lanzhou 730070, China; 4. Gansu Runtu Antong Ecological Technology Co., Ltd., Lanzhou 730070, China)

Abstract: Slow-release fertilizer is one of the effective ways to improve the utilization rate of fertilizer, which is of great significance to the sustainable development of agriculture. The connotation of the existing slow-release fertilizers, such as physical barrier coated type, chemical synthesis micro-soluble type and stable fertilizer, as well as the main varieties, slow-release mechanism, key technologies, advantages and disadvantages are introduced in detail. In view of the problems existing in various slow-release fertilizers, the research direction of future development is proposed. The main focus of slow-release fertilizer research is to develop inorganic coating materials with better slow-release performance, reduce the cost of organic coating materials, combine the slow-release technology of different types of slow-release fertilizers, and realize the accurate consistency of nutrient release rate and crop demand.

Key words: coated slow-release fertilizer; chemically synthesized micro-soluble slow-release fertilizer; stable fertilizer; slow-release mechanism; development and application

农业作为我国国民经济发展的基础, 其可持续发展对我国经济和社会稳定发展十分重要。近几年农业农村部大力推进质量兴农、绿色兴农, 深入开展化肥农药使用量零增长行动, 推进化肥农药减量增效^[1]。根据农业农村部公布数据可知, 2020年我国玉米、水稻、小麦3种粮食作物667 m²化肥平均用量为25.49 kg, 远超世界平均水平(667 m² 8 kg^[2]), 属于化肥过量施用, 会对土壤带来一系列问题, 如氮肥过量施用会引起土壤酸化, 直接影响植物和土壤微生物的生长发育, 加重植物真菌病害, 加速土壤中重金属的溶解释放等^[3]。造成化肥

过量施用的主要原因是肥料利用效率低, 只能通过大量施肥、频繁施肥来提高粮食产量。2020年我国水稻、小麦、玉米三大粮食作物的平均肥料利用率为40.2%^[4]。缓释肥料作为一种缓慢释放养分的肥料, 可实现养分释放与作物需求同步, 提高化肥

收稿日期 2024-01-23

作者简介 赵晓龙(1999-), 男, 甘肃环县人, 在读硕士研究生, 主要从事土壤缓释肥料研究。E-mail: 1902524578@qq.com

通信作者 俄胜哲(1978-), 男, 甘肃庆城人, 副研究员, 主要从事植物营养与土壤生态研究。E-mail: eshengzhe@163.com

基金项目 兰州市人才创新创业项目“果树优生区关键施肥期专用缓释肥研究”(2121-RC-63)

利用率，减少化肥施用量，是实现化肥减量增效的必然选择^[5]。目前缓释肥料种类多样，缓释机制和优缺点各异，但能够工业化生产和大田应用的缓释肥料类型较少。笔者通过梳理不同类型缓释肥料的机制、研究进展和优缺点，明确缓释肥料的发展方向和研 究动向，为缓释肥料技术创新提供理论和技术支撑。

1 缓释肥料的基本内涵及分类

引用美国作物营养协会（AAPFCO）的定义，缓释肥料是指肥料施入土壤后，缓慢释放出养分被作物吸收利用，具有比速效肥料更长的肥效期^[6]。缓释肥料的缓释效果主要考虑养分释放率和释放时间两个方面，欧洲标准委员会（CEN）所提出的缓释肥料应具备的标准，即在25℃下：（1）肥料在24 h内的释放率不大于15%；（2）在28 d之内的养分释放率不大于75%；（3）在养分释放的整个时期内，释放率不得低于75%^[7]。缓释肥料的缓释效果受很多因素的影响，如土壤类型、酸碱性、微生物活性、水含量、温度等。

缓释肥料主要包括物理阻碍包膜缓释肥料和化学合成微溶性缓释肥料，目前也有研究将稳定性肥料划归进缓释肥料。稳定性肥料是指在肥料中添加抑制剂从而延长肥效期的一类含氮肥料，也具有一定的缓释作用^[8]。基于缓释肥料的缓释控制原理分类，主要有物理阻碍包膜缓释肥料、化学合成微溶性缓释肥料和稳定性肥料^[9]，具体分类如图1所示。

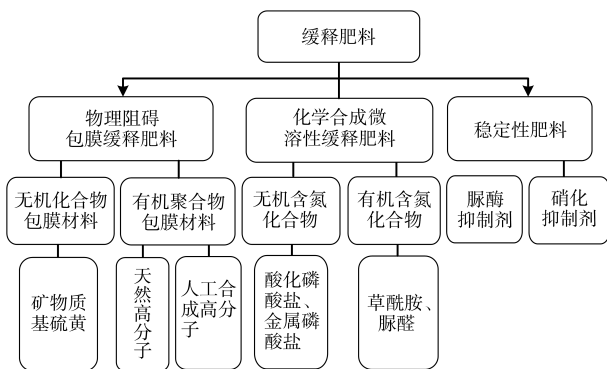


图1 缓释肥料的分类

2 物理阻碍包膜缓释肥料

2.1 作用机制

物理阻碍包膜缓释肥料大多对尿素颗粒进行包膜，通过在尿素颗粒表面覆盖天然或人工合成材料，减缓氮素的释放速率，从而达到缓释效果。包膜肥料的作用机制主要是破裂机制和扩散机制。当包膜肥料施入土壤后，水分子不断渗透进膜内，缓慢溶解膜内尿素，增加膜内渗透压，对于渗透压承

受能力较弱的膜材料，当渗透压超过膜的承受阈值时，包膜破裂，尿素快速释放，称为破裂机制，比如硫包尿素缓释肥料；对于渗透压承受能力较强的膜材料，水分子会溶解全部的尿素，然后以渗透压为驱动力进行扩散，缓慢释放氮元素，为扩散机制，比如合成高分子材料包膜缓释肥料^[10]。破裂机制的养分释放曲线是倒L型，膜破裂前养分释放量较少，破裂后养分则会迅速释放，缓释效果具有一定的局限性。扩散机制的养分释放曲线是S型，养分释放过程可划分为3个阶段：第一阶段为水分渗入期，养分的释放量几乎为零；第二阶段为养分恒速释放期，养分在渗透压下不断向膜外渗透，同时不断溶解肥料颗粒保持渗透压基本稳定；第三阶段为养分释放衰减期，膜内肥料颗粒溶解结束，渗透压不断降低，养分释放速率不断降低。调整和利用扩散机制，优化养分释放时间和速率，实现肥料养分释放与作物养分吸收同步，是物理阻碍包膜缓释肥料今后研究的重点方向^[11]。同时因为包膜肥料的缓释需要水分子浸入膜内部溶解尿素，比较依赖土壤水分，需要探究更多的缓释方式，如在缓释材料中加入可溶性盐颗粒，通过溶解盐颗粒实现养分缓释，为物理阻碍包膜缓释肥料开拓不同的缓释方向。

2.2 种类

包膜肥料包膜材料包括无机包膜材料和有机包膜材料。无机包膜材料主要是一些无机矿物质，如白蜡、沥青、黏土、高岭土、钙镁磷肥等^[12]。最早的无机包膜肥料是硫包尿素，由美国TVA公司研发并工业化生产，由于其易发生壳裂，缓释性能并不优异^[13]。目前通过对硫包膜进行改性处理，提高膜的强度和韧度，如LIU等^[14]用双环戊二烯（DCPD）对硫进行改性，改性后的硫包尿素颗粒壳层更薄，但强度更高，控释性能更好。牟林等^[15]利用不同无机矿物制作包膜材料，与普通复合肥相比，无机矿物材料能有效保持N素养分较长时间处于NH₄⁺形态，减少因转化为NO₃⁻形态造成的养分淋溶损失，显著提高氮素利用率，其中蒙脱土效果最好，其次为高岭土。总的来看，无机包膜材料成本低廉，绿色环保，但缓释效果普遍较低，仍需研究更优的包膜材料和包膜技术，提高其缓释效果。

有机包膜材料主要包括天然聚合物和人工合成聚合物，根据聚合物包膜材料的性质和来源，可将有机聚合物包膜材料分为天然高分子材料、半合成高分子材料和合成高分子材料，其主要来源、代表材料和优缺点见表1^[16]。

表1 缓释肥料有机包膜材料类型

材料名称	材料来源	代表材料	优缺点
天然高分子材料	动植物身上的高分子化合物	橡胶、淀粉、壳聚糖、纤维素、木质素、明胶等	来源广泛,成本较低,在环境中具有降解性,污染小,但成膜性不好,且降解速率过快,缓释效果不理想
半合成高分子材料	化学改性的天然高分子化合物	纤维素和木质素的衍生物,比如羧甲基纤维素、乙基纤维素、醋酸纤维素	黏度较大,具有很好的附着力和稳定性,缓释效果和生物可降解性较为优良,但制作成膜的成本较大,且工艺复杂,在工业生产中具有限制性
合成高分子材料	含有双键的有机单体衍生物聚合形成的热固性与热塑性树脂	烯类单体及聚合物、聚氨酯(PU)、脂肪族聚酯	成膜性良好,具有可设计性,膜机械强度高,缓释性能优异,但生产工艺复杂,成本较高,难降解以及易造成二次污染等问题,致使无法规模化生产和广泛应用

目前天然高分子材料中,淀粉作为自然界广泛分布的一种资源,具有吸水作用,可制备吸水凝胶材料^[17]。但不同类型淀粉的成膜性不同,李旭^[18]发现直链淀粉在溶液中由于氢键而使得相互作用的趋势较高,所以由直链淀粉含量高的淀粉制成的膜光滑、性能良好,并且直链淀粉和聚乙烯醇的相容性高、成膜性好、缓释性能优异。也有研究对淀粉进行改性处理或搭配其他材料制备包膜材料,但需要注意淀粉的含量。壳聚糖来源广泛,由于其亲水性可制备包膜材料,而且降解时可以释放出所含的C、N元素,能够改良土壤,但壳聚糖的亲水性也成为其发展的限制因素。有研究发现壳聚糖和镁离子研制的包膜材料可以相互作用,镁离子的存在可以阻碍尿素过度释放,而壳聚糖包衣加速镁离子的释放。ADLIM等^[19]以尿素、谷壳胶、液态天然橡胶、镁和壳聚糖包衣组成尿素缓释片,具有很好的稳定性,其中尿素释放到水中的速率非常缓慢,而单独壳聚糖包覆对尿素释放没有明显的延缓作用,需要和硫酸镁共同使用。

木质素能够吸附和封存营养物质,分解之后会形成腐殖质,改善土壤结构^[20]。但因为木质素的亲水性,大多需要将其改性后使用,木质素的化学改性方法十分多,包括羟基烷基化、硝化、羟基功能化、磺化、酯化和醚化等,通过化学改性,可制备出无醛树脂、胶黏剂、缓释氮肥、微量元素肥料、泡沫、聚酯材料及水溶性衍生物等多种工业化学品。董红萍^[21]将纯化的木质素进行酯化反应获得十六酰氯改性木质素,具有良好的疏水性,与生物炭和聚乳酸三者进行混合后,制得包膜液。以浸

涂法对尿素包膜后,尿素在静水中的释放时间达25 h,在土柱淋溶的条件下,释放时间达35 d,表明其具有优异的缓释性能。纤维素不溶于水和大多数有机溶剂,限制其在工业中的应用,但将纤维素进行改性后的衍生物具有广阔应用空间,如羧甲基纤维素易溶于水,可制备一些吸水包膜材料。王碧等^[22]以明胶、羧甲基纤维素、聚乙烯醇(PVA)为原料,加入交联剂戊二醛和增塑剂甘油制备了包膜材料,发现在戊二醛和甘油存在下,原料明胶、羧甲基纤维素和PVA分子发生了较强的相互作用,通过反应,分子内和分子间产生局部交联,以及氢键等相互作用,形成了一个较稳定的复合体。乙基纤维素是应用最广泛的纤维素衍生物之一,溶于大多的有机溶剂,不溶于水,具有很好的机械强度和稳定性。陆贺港等^[23]将微生物多糖三赞胶引用到包膜肥料中,再加入三偏磷酸钠优化其性能,同时将乙基纤维素包裹在肥料内层,制备了一种三赞胶-乙基纤维素双层包膜缓释肥料。通过乙基纤维素的包裹可以减缓尿素潮解速度,大幅度提高尿素的稳定性,增强包膜肥在土壤环境中的容错性。

应用于包膜材料中的合成高分子材料类型众多,但生物可降解的聚合物材料优势巨大,在目前的研究中受到很多关注,主要有聚氨酯的改性物和脂肪族聚酯等。聚氨酯是一种分子链中含有大量氨基甲酸酯基团的高分子聚合物材料,具有很好的力学性能。但传统的聚氨酯降解性太差,目前多使用无机粒子和多元醇对其进行改性,使其可降解^[24]。LIU等^[25]以废棕榈油为原料,经环氧化和羟基化制备生物基聚氨酯,并采用丙烯腈改性,包膜具有优异的膨胀能力,有效延缓了养分的释放,养分释放时间最长可达80 d。脂肪族聚酯是由二元醇和二元羧酸发生缩聚反应而生成的一类高分子聚合物,具有可水解的酯键结构,是一种可生物降解的材料,主要包括聚乳酸(PLA)、聚己内酯等^[26]。LI等^[27]将改性木质素与聚乳酸共混对尿素进行包膜,发现包膜尿素在水中的释放时间大大延长,分别是未包覆尿素和聚乳酸包覆尿素的20~30倍和6~10倍,有效阻碍脲酶水解和微生物的硝化作用,提高了缓释性能和氮的利用率。但脂肪族聚酯的生产成本相对较高,主要用于高产优质作物以及特殊环境下的农作物施肥。

3 化学合成型微溶性缓释肥料

3.1 缓释机制

化学合成型微溶性缓释肥料是以尿素为主要原

料,加入醛类物质通过一系列化学合成作用形成的高分子含氮聚合物。其养分释放原理是高分子含氮聚合物具有微溶于水的特性,使得肥料颗粒可在土壤中中长期留存,不会随土壤水分淋失,同时在土壤微生物和酶的作用下,肥料颗粒的高分子结构分解,逐步降解为简单的氮素离子,缓慢释放的养分被植物吸收利用^[28]。如无机氮化物中金属磷酸盐和部分酸化磷酸盐等是一种含N、P、Mg的多元素复合盐,在水中溶解度极低,施用后可以在土壤中贮存氮,并在微生物的作用下逐步发生硝化作用,缓慢分解,为植物提供养分。有机氮化物中的脲醛缓释肥料是由尿素和甲醛通过化学缩合形成的含有不同分子量亚甲基脲聚合物的混合物肥料,肥料中难溶的羟甲基脲可以在土壤微生物和酶的作用下分解为尿素,再通过脲酶的作用转换成 NH_4^+ 被植物吸收,或进一步在亚硝化和硝化细菌的作用下,转化为硝酸盐被植物吸收^[29]。而草酰胺缓释肥料本身属于一种酰胺态氮肥,氮元素以 NH_2 基形式存在,可以在土壤脲酶作用下水解,逐步放出 NH_4^+ 和 CO_2 ,进而被作物吸收利用^[30]。

3.2 缓释肥料种类

磷酸铵镁肥是一种缓释性能优异的复合肥,被广泛应用于农业生产。李丹阳等^[31]分别采用土柱淋溶方法及盆栽试验研究了磷酸铵镁堆肥的氮磷养分释放特性及对油菜的肥效,并与普通化肥、普通堆肥、磷酸铵镁肥3种肥料进行对比。发现虽然4种肥料均可改善油菜的生长发育情况,但磷酸铵镁肥和磷酸铵镁堆肥的肥效优于普通化肥和普通堆肥,说明在堆肥中利用鸟粪石结晶原理可固定部分氮磷元素,提高堆肥产品肥效。

有机氮化合物主要有脲醛缓释肥、草酰胺缓释肥等。目前脲醛缓释肥研究和开发的主要品种有脲甲醛(UF/MU)、异丁叉二脲(IBDU)、丁烯叉二脲(CDU)和含有脲醛缓释肥料的复混肥料或掺混肥料等^[32]。脲醛缓释肥中 $w(\text{N})$ 高达36%左右,但缓释周期过长,养分要2~3年才能释放完,不利于植物吸收,限制其应用^[33]。目前对于脲醛肥料的研究主要集中在对脲醛的改性研究和制作液态肥,缩短其缓释周期。如YANG等^[34]利用甲醛、尿素和磷酸氢二铵合成了一种液体尿素甲醛缓释肥,液体尿素甲醛缓释肥处理的产量较常规水溶肥提高了31.81%~77.31%,而且菠菜维生素C浓度和超氧化物歧化酶(SOD)活性较常规水溶肥处理分别提高7.34%~30.07%和23.83%~42.52%。草酰胺缓释肥

是一种由酰基和氨基组成的化合物, $w(\text{N})$ 32%左右。草酰胺缓释肥的应用前景良好,已经实现工业化生产,其缓释期较短(2~5个月),无毒性,可作为基肥大量施用。如汤英等^[35]通过连续2年的田间试验,发现一次性施用草酰胺处理的水稻籽粒产量较分次施用尿素有一定的增幅,并且可显著提高水稻籽粒的氮素吸收量,并且在保证产量水平的条件下,一次性施用草酰胺减少了稻田氨挥发和渗漏损失,改善水稻植株氮素营养状况并提高氮肥利用率。但草酰胺缓释肥的应用仍存在生产工艺复杂、无大型工业化装置等问题^[36]。

4 稳定性肥料

4.1 抑制剂的作用机制

稳定性肥料主要通过向尿素中添加抑制剂来抑制尿素的水解、硝化作用等,延长养分释放时间^[37]。脲酶抑制剂的作用机制主要在于抑制脲酶的活性来延缓尿素的水解。脲酶是一种能催化尿素水解生成 NH_4^+ 和 CO_2 的含镍酶,由于其水解尿素的速度较快,会在土壤中产生大量氨气和 NH_4^+ ,氨气容易挥发污染大气, NH_4^+ 容易被转化成硝酸盐,淋失污染地下水^[38]。作用机制主要有5方面:(1)与控制脲酶活性的部分巯基($-\text{SH}$)发生作用,使其被氧化从而降低脲酶的活性强度;(2)和脲酶中心的镍原子对接形成配位体,占据尿素与脲酶对接的活性部位;(3)改变土壤微环境,降低土壤脲酶的反应活性;(4)抗代谢物质类脲酶抑制剂打乱了能产生脲酶的微生物的代谢途径,抑制或延缓脲酶形成等;(5)一些脲酶抑制剂可以在土壤中与尿素分子同步移动,保护尿素分子,减少尿素分子被脲酶催化分解^[39]。脲酶活性受土壤pH、水分状况、通气条件、有机物质数量以及尿素的浓度等因素的影响较大,要根据不同情况使用不同种类和不同剂量的脲酶抑制剂。

氨氮在氨氧化细菌的作用下转化成亚硝酸盐,其中氨单加氧酶和羟胺氧化还原酶是氨氧化细菌进行氨氧化过程的关键酶^[40],所以硝化抑制物主要通过抑制氨氧化过程中酶的活性或者氨氧化细菌的生长来抑制硝化作用,主要有以下5个途径:(1)与氨氧化细菌中的氨单加氧酶进行底物竞争,有的硝化抑制剂含有与氨分子相似的结构,可与氨分子争夺氨单加氧酶的活性位点并作为底物参与催化氧化,从而抑制硝化作用;(2)一些含硫化合物的抑制剂能以单齿配体的形式与氨单加氧酶活性中心金属离子发生螯合作用,抑制酶的活性从而抑制硝化

作用；(3) 抑制剂使蛋白质变性，例如镉、铬、铅、汞等重金属能使蛋白质变性，导致酶失活；(4) 抑制剂通过干扰氨氧化微生物的电子传递链系统，从而影响其呼吸作用，又或者通过抑制细胞色素氧化酶的活性来抑制氨氧化细菌的生长；(5) 影响土壤氮的矿化和固持过程以及改变亚硝化细菌的生长环境，抑制其繁殖速率^[41]。受硝化抑制剂类型及用量、自身的理化特性、土壤与环境条件、田间管理等因素影响，不同土壤类型施用硝化抑制剂效果差异较大。

4.2 脲酶抑制剂种类

目前，脲酶抑制剂主要有无机物和有机物两大类。无机物中主要研究基于希夫碱配体的过渡金属配合物，如铜、镍、锌、钴和其他一些配体金属配合物（如钒、银、锰、镉、铁、金等），这些都具有脲酶活性抑制作用^[42]。MAZZEI等^[43]发现金化合物可以显著降低脲酶的活性，通过X射线衍射分析，揭示了金化合物与脲酶结合的结构，发现金化合物可以与脲酶的活性中心形成配位键，从而阻止脲酶与底物结合，抑制脲酶的活性。

有机物脲酶抑制剂按照结构的不同主要分为磷胺类化合物、酚醌类化合物、杂环类化合物、尿素类似物、巯基类化合物、氧肟酸类化合物等，见表2^[44]。

表2 脲酶抑制剂有机化合物类型

类别	结构特性	化合物
磷胺类	P=S、 P=O、 NH ₂ -	CNPT(环乙基磷酸三酰胺)，NPPT(正丙基硫代磷酸三胺)，TPT(硫代磷酸三胺)，PT(磷酸三胺)，NBPT(N-丁基硫代磷酸三胺)，NBPTO(N-丁基磷酸三胺)，PPD(苯基磷酸二胺)，CHPTPT(环乙基硫代磷酸三酰胺)等
酚醌类	苯酚基、 醌基	P-苯醌，HQ(氢醌)，醌氢醌，葱醌，菲醌，1,4-对苯二酚，邻苯二酚，间苯二酚，苯酚，甲苯酚，苯三酚，茶多酚等
杂环类	均有含N 及含O基 团	HACTP(六酰氨基环三磷腈)，硫代吡啶类，硫代吡啶-N-氧化物，N-卤-2-咪唑艾杜烯，NN'-二卤-2-咪唑艾杜烯等
其他类		楝树胶，腐植酸，木质素，石灰氮，硫脲，菜籽饼，烟叶，茶叶，蓖麻叶等

目前在肥料工业生产中应用较广的脲酶抑制剂主要有NBPT(N-丁基硫代磷酸三胺)和HQ(氢醌)。NBPT结构基团中的氨基能够和脲酶的巯基结合，与尿素竞争脲酶的活性部位，从而抑制脲酶活性。NBPT的优点十分显著，在氮肥中的添加量低，*w*(酰胺态氮) 仅需0.09%~0.20%；可调控细菌、放线菌等微生物对脲酶活性的作用；有效抑制土壤氨挥发等，大大提高氮肥利用效率^[45]。但如

何有效地防止NBPT通过水、酸和高温的作用而分解，是目前影响NBPT施用的一个问题。徐丽萍等^[46]在室内恒温培养条件下，将NBPT与尿素硝酸铵溶液(UAN)配施，发现在灰漠土、潮土和红壤土上，NBPT的脲酶抑制率分别为5.20%~34.29%、4.10%~38.02%和3.27%~33.96%，NBPT配施UAN溶液在潮土上14~28 d的硝化抑制率为30.94%~31.42%，氨挥发总量降低了14.89%~21.20%。氢醌，又称对苯二酚，作为一种酚类脲酶抑制剂，它的成本低且来源广泛。氢醌具有和NBPT一样的优点，同时稳定不易被分解。但氢醌易被氧化，有一定的毒性和致畸性，限制了其在农业上的发展^[47]。隽英华等^[48]研究了不同温度条件下脲酶抑制剂氢醌对东北3种典型土壤(白浆土、棕壤、褐土)脲酶动力学参数的影响。结果表明，加入氢醌使土壤脲酶米氏常数增加，最大反应速率降低，表明氢醌对土壤脲酶的作用机制属于混合型抑制，在低肥力土壤上施用氢醌能够取得较好的脲酶抑制效果。

4.3 硝化抑制剂种类

硝化抑制剂主要有自然提取物和人工化合物。自然提取物有对羟基苯丙酸甲酯(MHPP)、楝树饼等；人工化合物包括无机化合物和有机化合物，无机化合物以重金属盐类为主，由于重金属的施用会造成环境污染，这方面研究很少。有机硝化抑制剂主要分为含硫化合物、乙炔及乙炔基取代物、氰胺类化合物、杂环氮化合物四大类，应用较广的主要有DCD(双氰胺)、CP(2-氯-6-三氯甲基吡啶)、DMPP(3,4-二甲基吡啶磷酸盐)等，见表3^[49]。

表3 硝化抑制剂有机化合物类型

类型	结构式	优缺点
双氰胺 (DCD)		硝化抑制效果较好，成本适中，能促进植物干物质的积累，但易水解造成挥发损失，用量过多时会毒害植物，对作物根系和叶片造成损伤
2-氯-6-三氯甲基吡啶(CP)		硝化抑制作用明显，具有弱挥发性、强水溶性、完全降解性，成本较高，受温度影响强烈，温度越高，土壤中存留时间越短
3,4-二甲基吡啶磷酸盐(DMPP)		硝化抑制作用明显，用量少、无毒性，不易淋失，有效提高作物干物质积累量，受气候条件、场地特征和作物种类等影响，受温度影响大

曾科等^[50]探究尿素中分别添加化学合成硝化抑制剂CP和DMPP以及生物硝化抑制剂MHPP对水稻季N₂O排放、氨气挥发、水稻产量和氮肥利用率的影响，发现同等施氮量下，相比单施尿素，尿素

添加硝化抑制剂显著减少了 N_2O 排放,但促进了氨气挥发。相比单施尿素,尿素加3种硝化抑制剂单位产量活性气态氮排放强度增加幅度分别为CP 50.3%、DMPP 35.0%、MHPP 17.8%。

目前也有研究将两种抑制剂组合起来施用,优化农田氮肥管理和减少温室气体排放。脲酶抑制剂和硝化抑制剂各有优缺点,脲酶抑制剂可以抑制尿素分解,但对于已经分解的尿素没有作用,无法阻止 NH_3 的硝化,会排放 N_2O 、 NO 等温室气体;硝化抑制剂可以抑制 NH_3 的硝化,但无法延缓尿素的分解,产生大量氨气挥发。陶甄等^[51]采用室内培养试验,比较外源物质不同组合(对照、生物炭、硝化抑制剂、脲酶抑制剂、生物炭+硝化抑制剂、生物炭+脲酶抑制剂、硝化抑制剂+脲酶抑制剂、生物炭+硝化抑制剂+脲酶抑制剂)对温室气体排放的影响,结果表明,与对照相比,各处理均抑制了土壤 N_2O 排放,并得出硝化抑制剂+脲酶抑制剂处理为抑制温室气体排放的最优外源物质处理,但多类型的抑制剂混合施用要考虑抑制剂之间的作用,有些抑制剂会导致其他抑制剂失活。综合选择稳定无害,抑制效果优异,适用范围广的抑制剂将是未来的研究重点。

5 复合型缓释肥料

每种类型的缓释肥料仍然有需要解决的问题,诸多研究不是仅限定在3种类型缓释肥料各自的缓释机制,也将3种类型缓释肥料进行组合,研发缓释性能和肥料利用率更优异的复合型缓释肥料,例如在包膜肥料中加入抑制剂,有效解决了尿素释放出来后被快速分解问题,抑制氨气挥发和硝酸根淋失,使养分输出更加稳定的同时减少对环境的危害。漆增连等^[52]以天然橡胶为包膜材料与不同生化抑制剂涂层尿素联合包膜,通过田间试验,NBPT+DMPP组合涂层+天然橡胶包膜尿素的土壤氮素持续供应能力最强,冬小麦增产幅度最大,这表明将天然橡胶与抑制剂涂层尿素联合包膜制备的双控释尿素既能“控溶”,又能“控转”,在氮素减施10%条件下,能够实现小麦高产、稳产。也有在缓释肥中加入其他外源性物质的研究,例如加入生物炭等,利用生物炭的吸附性,减缓氮素的释放,生物炭的分解也会提供养分。沈秀丽等^[53]以稻壳生物炭粉为包膜材料,对尿素颗粒进行不同层数包膜处理,发现3层包膜尿素强度高于单层和双层包膜,可以通过控制不同膜层生物炭的孔隙结构和孔径,减缓水分的渗入及养分的流出过程,缓释效果

突出。探究化学合成型微溶性缓释肥料的更多利用,例如用化学合成型微溶性缓释肥料做包膜材料,即可以弥补化学合成型微溶性缓释肥料养分释放周期过长,也可以持续为作物提供养分。

6 展望

缓释肥料有肥料利用率高、使用量减少、环境污染率低、使用方便等巨大优势。缓释肥料研究的方向十分广阔,但研发缓释性能好、价格低廉、可降解、无污染的有机高分子材料及有机无机复合材料是包衣肥料的研究重点,化学合成型微溶性缓释肥料应与作物专用配方结合,研制符合作物需肥规律的专用微溶性缓释肥,同时要进一步拓展研究思路,将3种类型缓释肥组合发展,弥补单一类型缓释肥的缺点,根据生态环境和土壤特性,研发符合特定土壤和气候条件的缓释肥,增强缓释肥料对不同土壤的适应性,在未来的研究中,使得缓释肥料多样化、实用化、工业化。

[参考文献]

- [1] 丁文成,何萍,周卫.我国新型肥料产业发展战略研究[J].植物营养与肥料学报,2023,29(2):201-221.
- [2] 袁旭,张家安,常飞杨,等.我国肥料施用现状及化肥减量研究进展[J].农业与技术,2022,42(18):20-23.
- [3] 翟彩娇,崔士友,张蛟,等.缓/控释肥发展现状及在农业生产中的应用前景[J].农学学报,2022,12(1):22-27.
- [4] GUO H J, LIU J X, ZHANG Y, et al. Significant Acidification in Major Chinese Croplands [J]. Science, 2010, 327 (5968) : 1008-1010.
- [5] WEI H Y, CHEN Z F, XING Z P, et al. Effects of slow or controlled release fertilizer types and fertilization modes on yield and quality of rice[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2018, 17 (10) : 2222-2234.
- [6] 田文涛,程成,郝蓉蓉,等.缓释肥一次性施肥在水稻上增产增效的农学基础研究[J].江苏农业科学,2023,51(4):71-77.
- [7] DUAN Q F, JIANG S, CHEN F Y, et al. Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review[J]. Industrial Crops & Products, 2023, 192: 116075.
- [8] 孙利.控释肥包膜材料的合成与性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2015.
- [9] 马泉,王亚华,王梦尧,等.缓控释肥的发展应用与评价体系研究进展[J].江苏农业科学,2020,48(18):24-29.
- [10] 雷海波,郑润东,刘溪,等.尿素缓释包膜材料的研究进展[J].热固性树脂,2021,36(6):59-66.
- [11] 段路路.缓控释肥料养分释放机理及评价方法研究[D].泰安:山东农业大学,2009.
- [12] 谭金芳,介晓磊,化全县,等.无机包膜缓/控释肥料生产工艺与肥效探讨[J].河南农业大学学报,2003(3):257-262.
- [13] MUSTAFA A, ATHAR F, KHAN I, et al. Improving crop productivity and nitrogen use efficiency using sulfur and zinc-coated urea: A review [J]. Frontiers in Plant Science,

- 2022, 13:942384.
- [14] LIU Y H, WANG T J, QIN L, et al. Urea particle coating for controlled release by using DCPD modified sulfur [J]. Powder Technology, 2007, 183(1):88-93.
- [15] 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.
- [16] TAHA A E, REDOUANE B, MUSTAPHA R, et al. Overview on progress in polysaccharides and aliphatic polyesters as coating of water-soluble fertilizers [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2022, 19(4):989-1007.
- [17] 牟林, 唐树戈, 韩晓日, 等. 淀粉-聚乙烯醇包膜复合肥的评价方法研究[J]. 土壤通报, 2014, 45(6):1349-1357.
- [18] 李旭. 淀粉-聚乙烯醇-膨润土包膜尿素缓释肥料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [19] ADLIM M, ZARLAIDA F, RAHMAYANI R F I, et al. Nutrient release properties of a urea-magnesium-natural rubber composite coated with chitosan [J]. Environmental Technology & Innovation, 2019, 16:100442.
- [20] 吴纯纯, 徐佳锋, 韩伟胜, 等. 木质素在制备缓/控释肥中的应用[J]. 现代农业科技, 2021(6):176-182.
- [21] 董红萍. 木质素/生物炭/PLA复合包膜缓释肥的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022.
- [22] 王碧, 李建凤, 邱艳. 明胶-聚乙烯醇-羧甲基纤维素三元复合肥料缓释膜及其性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2011, 21(5):18-24.
- [23] 陆贺港, 金玉, 黄海东. 三聚胶-乙基纤维素基包膜缓释肥的制备及特性研究[J]. 西北农业学报, 2022, 31(9):1194-1201.
- [24] 孙雨萌. 控释肥用聚氨酯包膜材料的制备及评价[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [25] LIU J L, YANG Y C, GAO B, et al. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209:528-537.
- [26] 朱振林. 生物可降解脂肪族-芳香族共聚酯堆肥降解研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [27] LI J B, WANG M, SHE D, et al. Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer [J]. Industrial Crops & Products, 2017, 109:255-265.
- [28] 李俊银. 化学合成型缓释复合肥的制备及其养分释放机制的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2022.
- [29] 赵芸, 燕子红, 范东升, 等. 脲醛缓释化肥研究进展[J]. 化肥设计, 2019, 57(6):6-9.
- [30] 段付岗, 段勤国. 草酰胺和尿素的相似性与差异性研究及建议[J]. 中氮肥, 2021(6):1-6.
- [31] 李丹阳, 元传仁, 卫亚楠, 等. 磷酸铵镁堆肥产品养分释放特性及其肥效研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9):2066-2073.
- [32] 王丽. 脲醛缓释肥料的发展现状及专利技术[J]. 化肥设计, 2012, 50(6):51-53.
- [33] SMOLANDER A, MARTIKAINEN P J, HENTTONEN H M. Half-a-century effects of a slow-release nitrogen fertilizer, urea formaldehyde, on stand growth and soil processes in a Scots pine stand [J]. Forest Ecology and Management, 2022, 519:120320.
- [34] YANG G T, ZHAO H M, ZHANG M, et al. Liquid urea-formaldehyde slow release fertilizer reduced the frequency of fertigation and increased the yield of spinach (*Spinacia oleracea* L) [J]. Journal of Plant Nutrition, 2021, 44(20):2971-2983.
- [35] 汤英, 董金龙, 王媛华, 等. 一次性施用草酰胺对水稻产量、氮肥利用率、氨挥发和氮素渗漏损失的影响[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(5):50-55.
- [36] 胡玉容, 王科, 李扬, 等. 新型缓释氮肥草酰胺[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(10):31-33.
- [37] 张蕾, 王玲莉, 房娜娜, 等. 稳定性肥料在中国不同区域的施用效果及施用量[J]. 植物营养与肥料学报, 2021, 27(2):215-230.
- [38] 倪秀菊, 李玉中, 徐春英, 等. 土壤脲酶抑制剂和硝化抑制剂的研究进展[J]. 中国农学通报, 2009, 25(12):145-149.
- [39] 宋涛, 尹俊慧, 胡兆平, 等. 脲酶/硝化抑制剂减少农田土壤氮素损失的作用特征[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(4):585-597.
- [40] 田发祥, 纪雄辉, 官迪, 等. 氮肥增效剂的研究进展[J]. 杂交水稻, 2020, 35(5):7-13.
- [41] 刘发波, 郎明, 马笑, 等. 硝化抑制剂类型和剂量对不同类型土壤硝化抑制作用机理的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2022(8):66-75.
- [42] HABALA L, DEVÍNSKY F, EGGER A E. REVIEW: metal complexes as urease inhibitors [J]. Journal of Coordination Chemistry, 2018, 71(7):907-940.
- [43] MAZZEI L, WENZEL M N, CIANCI M, et al. Inhibition Mechanism of Urease by Au (III) Compounds Unveiled by X-ray Diffraction Analysis [J]. ACS Med Chem Lett, 2019, 10(4):564-570.
- [44] 李思平, 刘蕊, 刘家欢, 等. 稳定性肥料产业发展创新及展望[J]. 现代化工, 2022, 42(11):1-8.
- [45] CANTARELLA H, OTTO R, SOARES J R, et al. Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review [J]. Journal of Advanced Research, 2018, 13:19-27.
- [46] 徐丽萍, 王旭, 侯晓娜, 等. 脲酶抑制剂NBPT对三种类型土壤中UAN氮溶液氮素转化和氨挥发的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2022(3):126-136.
- [47] 李香兰, 徐华, 蔡祖聪. 氢醌、双氰胺组合影响稻田甲烷和氧化亚氮排放研究进展[J]. 土壤学报, 2009, 46(5):917-924.
- [48] 隗英华, 陈振华, 张玉兰, 等. 脲酶抑制剂氢醌对土壤脲酶动力学行为的调控效应[J]. 中国土壤与肥料, 2015(4):53-58.
- [49] LI J, WANG W Y, WANG W, et al. The Ability of Nitrification Inhibitors to Decrease Denitrification Rates in an Arable Soil [J]. Agronomy, 2022, 12(11):2749.
- [50] 曾科, 王书伟, 朱文彬, 等. 不同硝化抑制剂对稻季 N_2O 排放、 NH_3 挥发和水稻产量的影响[J]. 土壤, 2023, 55(3):503-511.
- [51] 陶甄, 李中阳, 李松旌, 等. 硝化抑制剂、脲酶抑制剂与生物炭复配对土壤温室气体排放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6):1368-1379.
- [52] 漆增连, 贺明荣, 代兴龙, 等. 天然橡胶与生化抑制剂联合包膜控释尿素对土壤供氮及冬小麦生长的影响[J]. 土壤学报, 2022, 59(5):1408-1419.
- [53] 沈秀丽, 柳思远, 沈玉君, 等. 不同粒径生物炭包膜尿素缓释肥性能及缓释效果[J]. 农业工程学报, 2020, 36(15):159-166.