

# 离子交换树脂膜测定肥料养分在土壤中的变化

李清荣<sup>1</sup>, 王正银<sup>2\*</sup>, 李泽碧<sup>2</sup>, 王慧敏<sup>2</sup>

(1. 西南大学工程技术学院, 重庆 400716; 2. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

**摘 要:** 在 25℃ 恒温培养条件下, 采用离子交换树脂膜(IERM)连续提取法研究了不同肥料(尿素、氯化钾、磷酸二氢钙、缓释复合肥)养分(氮、磷、钾)在土壤中的变化。结果表明, 几种肥料养分释放速率各异, 缓释复合肥氮、磷养分释放在前期(28 d)释放较慢。用该方法提取肥料养分(N、P、K)在土壤中的释放累积量随时间的增加而增大, 用 Elovich、双常数、一级扩散、抛物线扩散 4 种动力学方程来描述二者的关系, 拟合度都达到了极显著水平( $r = 0.863^* \sim 0.999^*$ )。用该法测定肥料在土壤中释放养分的变化特性与用其测定的土壤本身养分的变化特性相似。从而提出了离子交换树脂膜法作为一种评价肥料养分在土壤中的变化特性的较理想方法的可能性。

**关键词:** 离子交换树脂膜(IERM); 肥料测定; 土壤

**中图分类号:** S153.6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2007)2-0071-06

李清荣, 王正银, 李泽碧, 等. 离子交换树脂膜测定肥料养分在土壤中的变化[J]. 农业工程学报, 2007, 23(2): 71-76.

Li Qingrong, Wang Zhengyin, Li Zebi, et al. Assessment of changes of fertilizer nutrient in soil by ion exchange resin membrane method[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(2): 71-76. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

离子交换树脂在农业上的研究始于 20 世纪 50 年代。几十年来, 该法由最初的树脂颗粒振荡浸提土壤养分发展到目前用树脂膜直接埋置于土壤中提取养分, 其工作原理是树脂膜吸附土壤中的养分离子, 导致膜周围的养分浓度下降, 从而使土壤中的养分离子向树脂膜迁移, 这类似于植物根系吸收养分的机制, 故可用此方法模拟植物根系对养分的吸收, 其提取的养分与常规化学方法有着极显著的相关性, 是测试土壤养分的一种较为理想的方法, 且简单、快速、准确、成本低, 能适用于多种类型的土壤或能同时提取多种养分元素, 故常应用于测定土壤养分的释放、迁移、淋溶等动力特性的研究<sup>[1-7]</sup>。

离子交换树脂膜(IERM)提取测定的是植物可吸收的离子态养分, 当用其一次性测定土壤养分时, 可得到土壤能提供给植物的实际有效养分。然而当农田土壤中一旦施用化学肥料后, 其离子态养分一部分将被土壤颗粒吸持, 并很快发生各种物理、化学、物理化学和生物化学转化过程(如吸附、生物和化学固定、淋失等), 一部分被植物吸收利用<sup>[8, 9, 13-16]</sup>。如果此时用 IERM 一次性

提取测定施肥土壤中的离子态养分, 即相当于植物可吸收利用的养分量, 其中关键是 IERM 在土壤中的埋置时间和膜的交换容量。因此, 可采用多次连续交换提取的方法来测定肥料养分在土壤中的供应能力(即肥料的养分生物有效量)。

应用离子交换树脂膜方法测定土壤养分的研究已日臻成熟和完善, 但用该法测定肥料中养分释放或在土壤中变化的研究工作甚少<sup>[10, 11]</sup>。传统的肥料养分在土壤中养分变化(或释放特性)的评价方法研究虽多, 但大都未能做到同时考虑肥料、土壤和植物, 单纯采用化学方法评价的养分而非植物实际能够吸收利用的有效养分, 且因使用肥料的种类、地区、测试者等不同, 迄今尚无一种统一的、完善的、标准的评价方法可供依循。为此采用上海化工厂生产的离子交换树脂膜, 提取不同肥料在土壤中释放的离子态养分, 并应用 Elovich、双常数、抛物线扩散、一级扩散 4 种动力学方程对肥料养分在土壤中的释放和吸收变化过程进行拟合, 旨在探索和建立评价肥料养分(氮、磷、钾)有效性的一种新方法。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 土壤

试验用土壤为沙溪庙组紫色母岩发育的灰棕紫泥, 采自重庆市西南农业大学试验农场, 其部分理化性状为: 质地为砂壤土, pH 6.5, 碱解氮 53 mg/kg, 有效磷 3.7 mg/kg, 有效钾 41 mg/kg。

收稿日期: 2006-01-10 修订日期: 2006-08-14

基金项目: 国家 863 计划(No. 2001AA246022 和 2004AA246020)资助项目

作者简介: 李清荣(1981-), 女, 四川资阳人, 主要从事植物营养资源利用研究。重庆 西南大学工程技术学院, 400716。Email: qrl1981@163.com

\*通讯作者: 王正银(1953-), 男, 四川剑阁人, 教授, 主要从事植物营养研究。重庆 西南大学资源环境学院, 400716

### 1.1.2 肥料

供试肥料为尿素(N, 46%)、氯化钾(K<sub>2</sub>O, 60%)、磷酸二氢钙(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 27%)、西南大学研制的缓释复合肥(SRCF, N 12%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10%、K<sub>2</sub>O 11%)。

### 1.1.3 离子交换树脂膜(IERM)

采用的树脂膜为上海化工厂生产的阴、阳离子交换树脂膜(AIERM, CIERM), 膜厚 0.36 cm, 膜的单位面积质量分别为 0.04602、0.04838 g/cm<sup>2</sup>, 交换容量分别为 1.9、1.7 meq/g<sup>[6]</sup>。膜嵌在一个塑料片中即为目前通用的 PRSTM 植物根系模拟器<sup>[1,6]</sup>, 模拟器长 15 cm, 宽 2.7 cm, 厚 0.5 cm, 阴、阳树脂膜的塑料片分别为绿色和红色。将离子交换树脂膜置于特制玻璃器皿中进行培养试验, 该特制玻璃器皿规格为长 34 cm, 宽 15.3 cm, 高 3.5 cm, 有 10 个小室, 每个小室长 15.3 cm, 宽 3 cm, 高 3.5 cm, 可同时放置 10 个根系模拟器。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 离子交换树脂膜的预处理

将膜在 95% 的乙醇中浸洗 1 h 后, 用去离子水冲洗数遍, 再放入 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中浸泡 2 d, 中间更换 NaHCO<sub>3</sub> 溶液 3 次, 以确保阴离子膜表面全部为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 所充盈及阳离子膜表面为 Na<sup>+</sup> 所充盈, 饱和后的膜放在去离子水中备用<sup>[1,6]</sup>。

### 1.2.2 试验处理方案

阴阳树脂膜各设 4 个处理(表 1), 3 次重复, 每个处理土壤 100 g, 肥料: CO(NH)<sub>2</sub> 100 mg, SRCF 400 mg, KCl 70 mg, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 150 mg; 肥料加入标准为: N 为 500 mg/kg; 以加入 SRCF 所含的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O 量为标准计算 KCl、Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的用量。试验用不加肥料的土壤作对照(CK), 用阳树脂膜提取肥料释放的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 K<sup>+</sup>、阴树脂膜提取肥料释放的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 测定结果用单位面积膜表面的养分密度(μg/cm<sup>2</sup>)表示。肥料养分释放量系各肥料处理养分提取测定值减去对照处理(CK)养分测定值。

表 1 试验设计

Table 1 Design of the experiment

处理	1	2	3	4
阳树脂膜	CK	CO(NH) <sub>2</sub>	KCl	SRCF
阴树脂膜	CK	CO(NH) <sub>2</sub>	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	SRCF

### 1.2.3 培养方法

称取过 20 目的风干土壤 100 g 和供试肥料, 充分混匀, 加入 20 mL 去离子水使之达到土壤的田间持水量(土壤含水率约 20%)<sup>[14]</sup>, 取 1/2 的土壤与肥料混合物置于特制玻璃器皿中, 将树脂膜平放, 轻轻压紧其下土壤, 使之与膜充分接触, 然后将另 1/2 的土壤与肥料

混合物置于树脂膜之上, 压紧, 玻璃器皿表面覆盖保鲜膜防止水分大量挥发, 在保鲜膜上均匀扎 10 个 0.1 mm 的小孔以保证其通气, 于 25℃ 下连续恒温培养。

阴、阳离子交换树脂膜均于培养第 7、14、21、28、35、42、49、56、63、70、77 d 取出, 用去离子水洗净膜表面附着的微量土粒, 放入 50 mL 0.5 mol/L HCl 溶液中解吸两次, 每次 1 h<sup>[1,6,8]</sup>。解吸液测定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 K<sup>+</sup>。解吸后的树脂膜再用去离子水洗净后放入 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中再生(同预处理)以作继续培养之用。为保证整个培养过程中离子交换树脂膜作用条件(水分、通气等)的一致性, 每次继续培养时, 均将每个特制玻璃器皿中的土壤称重以便补充水分, 然后完全按照初始培养的方法装土、放置树脂膜和覆盖有孔保鲜膜。

### 1.2.4 测定方法

土壤基本农化性状按常规分析方法测定, 解吸液中硝态氮用酚二磺酸显色分光光度法测定, 铵态氮用靛酚蓝显色分光光度法测定, 磷用钼蓝显色分光光度法测定, 钾用火焰光度法测定<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 肥料养分释放速率

由表 2 可看出, 2 种肥料硝态氮释放大致呈逐渐增加的趋势。施用等量的氮, CO(NH)<sub>2</sub> 硝态氮的平均释放速率高于 SRCF, 第 63~70 d CO(NH)<sub>2</sub> 中硝态氮每天的释放量最大, 速率最快; 而第 28~35 d SRCF 硝态氮释放速率最快。

由于硝化作用的进行, 随培养时间的延长, 与 CK 相同, 2 种肥料铵态氮的释放速率大致呈逐渐降低而后又增加的趋势, 都是前 7 d 内平均每天的释放速度最快。CO(NH)<sub>2</sub> 铵态氮的平均每天的释放速率高于 SRCF。

CO(NH)<sub>2</sub> 无机氮平均每天的释放速率高于 SRCF, 整个培养期内, 3 个处理无机氮的释放均在前 7 d 内平均释放最快, 而后随时间的延长大致逐渐降低。CO(NH)<sub>2</sub> 无机氮的平均每天的释放速率高于 SRCF。

培养期间, 3 个处理的磷素释放高峰都在前 7 d, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 平均每天释放的磷素高于 SRCF, 释放速率较快。7 d 以后 SRCF 每天的释放速率相差不大, 进入了平稳释放阶段。

从表 2 可看出, 开始的前 7 d 各处理 K<sup>+</sup> 平均释放速率最高, 第 7~14 d 急剧下降, 以后基本趋于稳定, 这说明肥料中的 K<sup>+</sup> 释放出来后, 在与土壤交换释放的初始阶段, 均有一个快速释放过程, 一定时间后进入缓慢

释放阶段, 最后达到相对稳定。KCl 平均每天释放钾素 的速率略高于 SRCF。

表 2 不同培养时间几种肥料的养分平均释放速率

Table 2 Average release rates of fertilizer nutrients in different incubation periods  $/\mu\text{g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

养分	肥料	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	平均
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	CK	0.380	0.816	0.133	0.242	0.271	0.242	0.114	0.328	0.304	0.095	0.095	0.274
	$\text{CO}(\text{NH})_2$	0.516	1.37	0.816	2.32	0.769	1.31	0.498	4.40	1.75	4.52	3.15	1.94
	SRCF	0.440	0.911	0.209	0.740	1.87	1.55	1.24	1.52	1.50	1.22	1.48	1.16
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	CK	2.90	2.10	0.740	0.864	1.17	1.85	1.48	1.05	0.802	0.987	1.36	1.39
	$\text{CO}(\text{NH})_2$	7.16	3.21	1.36	1.23	1.48	1.60	0.987	1.73	1.11	1.97	2.10	2.18
	SRCF	4.69	2.71	1.48	0.987	1.73	2.47	3.33	1.23	1.36	1.11	2.12	2.02
无机氮	CK	3.28	2.91	0.873	1.11	1.44	2.093	1.59	1.38	1.11	1.08	1.67	1.67
	$\text{CO}(\text{NH})_2$	7.67	4.58	2.17	3.56	2.25	2.91	1.49	6.13	2.86	6.50	4.11	4.11
	SRCF	5.13	3.63	1.69	1.73	3.59	4.02	4.57	2.76	2.86	2.33	2.19	3.18
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	CK	0.632	0.125	0.097	0.154	0.103	0.142	0.148	0.142	0.142	0.091	0.017	0.162
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	6.35	5.41	5.18	4.47	2.48	2.42	2.68	2.80	2.85	2.46	3.57	3.57
	SRCF	2.78	0.365	0.308	0.365	0.330	0.365	0.296	0.239	0.535	0.285	0.376	0.568
$\text{K}^+$	CK	0.960	0.379	0.486	0.145	0.458	0.482	1.91	0.500	0.303	0.303	0.377	0.573
	KCl	6.02	1.38	1.43	1.31	1.60	1.68	2.47	1.46	1.46	1.74	2.34	2.08
	SRCF	4.12	1.50	1.54	1.31	1.65	1.85	2.42	1.46	1.52	1.74	1.61	1.88

注: 肥料的养分平均释放速率为 IERM 每周提取的养分量除以 7。

## 2.2 肥料养分释放特性

### 2.2.1 氮素

1) 硝态氮。图 1a 可见, 随培养时间的延长,  $\text{CO}(\text{NH})_2$  中硝态氮的累积释放量明显增加, 释放量最大。前 28 d SRCF 硝态氮的累积释放量较小, 以后增加明显; 而  $\text{CO}(\text{NH})_2$  49 d 后增加较为明显。用 Elovich、双常数 2 种动力学方程来描述肥料在土壤中的养分(硝态氮)释放过程, 结果(表 3)表明, 2 种方程的拟合度均达极显著水平 ( $0.863^{**} \sim 0.993^{**}$ ,  $r_{0.01} = 0.735$ ,  $r_{0.05} = 0.602$ ,  $n = 11$ ); 其中,  $\text{CO}(\text{NH})_2$  和 SRCF 以双常数方程优于 Elovich 方程; CK 以 Elovich 方程为最佳。表明用树脂膜提取吸收的肥料在土壤中释放的硝态氮特性与用其测定的土壤本身硝态氮的吸收变化特性相似。

2) 铵态氮。相同培养时间内,  $\text{CO}(\text{NH})_2$  铵态氮的累积释放量最大。49 d 前 SRCF 的累积释放量明显低于  $\text{CO}(\text{NH})_2$ , 而后二者接近(图 1b)。肥料在土壤中的磷素养分累积释放量随时间变化的动力学过程均可用抛物线扩散、一级扩散方程很好地拟合, 相关系数均达到极显著水平 ( $0.963^{**} \sim 0.996^{**}$ ), 其中对  $\text{CO}(\text{NH})_2$ 、SRCF 和 CK 的拟合度均以抛物线扩散方程优于一级扩散方程。表明, 用树脂膜测定的肥料在土壤中磷素变化特点与用其测定的土壤本身磷素的变化特点相同。

3) 无机氮。在培养期间,  $\text{CO}(\text{NH})_2$  无机氮的累积释放量最大。49 d 前 SRCF 的累积释放量低于  $\text{CO}(\text{NH})_2$ , 42~49 d 二者接近, 而后又低于  $\text{CO}(\text{NH})_2$ (图 1c)。Elovich、双常数方程均能很好地拟合肥料在土

壤中的无机氮累积释放量随时间变化的动力学过程, 相关系数均达到极显著水平 ( $0.911^{**} \sim 0.994^{**}$ ), 其中对  $\text{CO}(\text{NH})_2$  和 SRCF 的拟合度均以双常数方程更好。得出, 用树脂膜测定的肥料在土壤中释放的无机氮的变化规律与用其测定的土壤本身无机氮的变化规律相似。

4) 磷。由图 1d 看出,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  中磷素的累积释放量随着时间的递增, 其增长幅度较明显, SRCF 的释放则较缓慢。肥料在土壤中的磷素累积释放量随时间变化的动力学过程均可用 Elovich、双常数方程很好地拟合, 相关系数均达极显著水平 ( $0.945^{**} \sim 0.995^{**}$ ), 其中对  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  和 CK 的拟合度均以双常数优于 Elovich 方程(表 3)。

5) 钾。从图 1e 上来看, KCl 在土壤中钾素的释放累积量仅略高于 SRCF, 二者的累积量随着时间的延长持续增加, 曲线趋势相似。肥料在土壤中的钾素养分释放累积量随时间变化的过程可用抛物线扩散和一级扩散方程很好的拟合, 相关系数均达极显著水平 ( $0.975^{**} \sim 0.999^{**}$ ), 其中对 2 种肥料和 CK 拟合度均以抛物线扩散优于一级扩散方程。

IERM 法评价肥料养分变化的实质是肥料养分释放到土壤以后, 经土壤溶液扩散至树脂膜表面, 再由膜表面向内部扩散, 最后在树脂膜内活性基位置发生交换反应。本文采用的 4 种数学方程中, Elovich 方程 ( $q_t = a + b \ln t$ ) 描述的是包括一系列反应机制的过程, 主要用于表征土壤中  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和磷素的化学行为; 双常数方程 ( $\ln q_t = a + b \ln t$ ) 系根据 Freundlich 方程推导而建立, 主要适用于较复杂的动力学过程, 如磷、氮、砷等酸根和

重金属离子在土壤中变化的动力学行为;抛物线扩散方程( $q_t = a + bt^{0.5}$ )是根据基本扩散作用规律导出的,可描述由多个扩散机制控制的过程,最适合描述物质在颗粒内部扩散过程的动力学,例如 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 等离子在土壤中的动力学行为;一级扩散方程( $\ln q_t = a + bt$ )建立

于化学反应一级动力学方程原理,主要适用于由扩散机理控制的动力学过程,这一过程涉及的主要机制较单一且能量变化不大,常被用于描述土壤中氮、钾素变化的动力学过程<sup>[11, 13]</sup>。

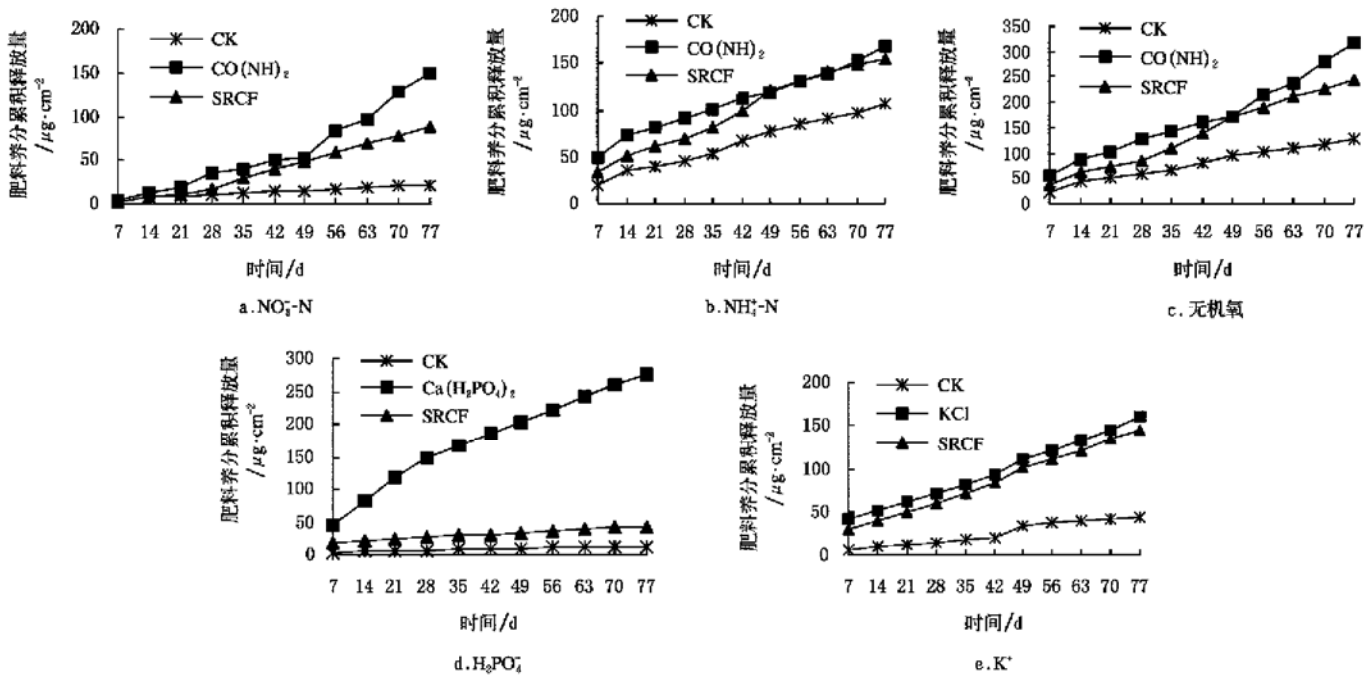


图1 不同肥料中 $NO_3^-$ -N、 $NH_4^+$ -N、无机氮、 $H_2PO_4^-$ 和 $K^+$ 释放累积量  
Fig. 1 Accumulation release of  $NO_3^-$ -N,  $NH_4^+$ -N, inorganic nitrogen,  $H_2PO_4^-$  and  $K^+$  in different fertilizers

表3 不同肥料养分释放的动力学方程(IERM 测定)  
Table 3 Kinetic equations of nutrient release in different fertilizers(determined by IERM)

处    理		Elovich 方程 $q_t = a + blnt$			双常数方程 $\ln q_t = a + blnt$		
		$a$	$b$	$r$	$a$	$b$	$r$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	CK	1.82	7.62	0.981 <sup>* *</sup>	1.27	0.779	0.970 <sup>* *</sup>
	SRCF	- 16.77	36.47	0.906 <sup>* *</sup>	1.07	1.43	0.992 <sup>* *</sup>
	CO(NH) <sub>2</sub>	- 26.79	15.14	0.863 <sup>* *</sup>	1.37	1.47	0.993 <sup>* *</sup>
无机氮	CK	9.67	43.90	0.960 <sup>* *</sup>	3.16	0.698	0.994 <sup>* *</sup>
	SRCF	- 3.55	90.48	0.936 <sup>* *</sup>	3.48	0.824	0.990 <sup>* *</sup>
	CO(NH) <sub>2</sub>	10.96	101.2	0.911 <sup>* *</sup>	3.90	0.708	0.985 <sup>* *</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CK	2.90	3.70	0.950 <sup>* *</sup>	1.68	0.473	0.982 <sup>* *</sup>
	SRCF	15.35	10.11	0.945 <sup>* *</sup>	3.22	0.345	0.975 <sup>* *</sup>
	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22.28	947.4	0.984 <sup>* *</sup>	3.58	0.740	0.995 <sup>* *</sup>
处    理		一级扩散方程 $\ln q_t = a + bt$			抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{0.5}$		
		$a$	$b$	$r$	$a$	$b$	$r$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	CK	3.18	0.150	0.963 <sup>* *</sup>	14.48	8.52	0.996 <sup>* *</sup>
	SRCF	3.62	0.146	0.966 <sup>* *</sup>	23.18	12.66	0.992 <sup>* *</sup>
	CO(NH) <sub>2</sub>	4.03	0.105	0.971 <sup>* *</sup>	46.48	10.72	0.995 <sup>* *</sup>
K <sup>+</sup>	CK	1.88	0.195	0.975 <sup>* *</sup>	0.055	4.17	0.976 <sup>* *</sup>
	SRCF	3.40	0.157	0.982 <sup>* *</sup>	14.53	11.88	0.999 <sup>* *</sup>
	KCl	3.71	0.131	0.991 <sup>* *</sup>	26.54	11.81	0.998 <sup>* *</sup>

注:  $n = 11, r_{0.01} = 0.735, r_{0.05} = 0.602$ ;  $q_t$ —离子交换树脂膜对肥料在土壤中释放的养分(氮、磷、钾)的提取量,  $\mu g/cm^2$ ;  $t$ —提取的时间, d。

上述试验结果表明(图1和表3), 4种数学方程在分别描述离子交换树脂膜提取的施肥与不施肥土壤中77 d内不同时段氮、磷、钾素养分变化过程均获得很好的拟合效果, 且都以双常数方程和抛物线方程为好, 4种肥料在土壤中释放的养分经离子交换树脂膜吸收提取的变化规律与不施肥土壤本身的养分变化规律相似, 这对于尝试将提取土壤养分的简便方法——离子交换树脂膜法——用来提取肥料在土壤中释放出的养分, 从而评价其养分变化情况有着重要的意义。

### 2.3 同种肥料不同形态氮素累积释放量的比较

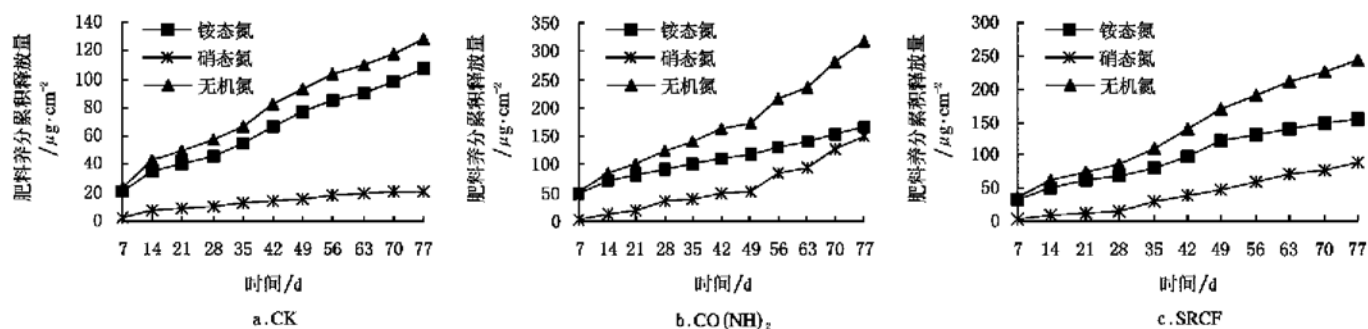


图2 3种肥料不同形态氮素释放比较

Fig. 2 Comparison of release rates of different form nitrogen nutrients in three fertilizers

## 3 讨论

### 3.1 离子交换树脂膜法测试的养分为植物可直接吸收利用的离子态养分

传统的土壤有效氮磷钾养分化学提取法主要是利用化学提取剂与土壤中养分的某些形态(并不是全部养分)发生化学反应(水解、交换等)生成可检测物来衡量土壤养分的供应状况, 其提取的养分并非能完全被植物吸收。而离子交换树脂膜是通过离子交换反应将土壤溶液及土壤表面的养分离子吸附于膜表面, 其作用过程类似于植物根系对养分的吸收, 故所提取出来的养分几乎全为植物可直接吸收利用的离子态养分。当肥料施用于土壤后, 土壤中的物理、化学、生物、生化作用直接影响其转化, 而迄今尚无一种理想的方法予以定量检测和评价。采用离子交换树脂膜可以模拟植物吸收养分的特点, 通过多次连续检测从而较为客观地反应出肥料养分在土壤中的动态变化。该法不仅在实验室能很好应用, 而且更适合在田间条件下直接埋置使用, 反映田间实际作物生长条件下的肥料、土壤养分利用状况, 这是现有很多化学方法无法比拟的。

### 3.2 离子交换树脂膜的适用条件

强碱性、强酸性阴、阳离子交换树脂分别适用于 pH 1~12、4~14 的介质, 弱碱性、弱酸性阴、阳离子交换树

脂分别适用于 pH 0~7、6~14 的介质<sup>[1]</sup>。因此, 在实际应用中应考虑到被研究土壤的 pH 值。本次试验采用的离子交换树脂系强碱、强酸型, 选择的供试土壤的 pH 值(6.5)是适合的。

当树脂膜直接埋置于土壤中时, 土壤水分状况是影响养分离子扩散和吸收的重要因数, 膜表面所吸附的钾离子、硝酸根、磷酸根和硫酸根离子等的数量随土壤含水率的下降而显著减少, 如欲消除水分的影响, 则需确保膜附近的土壤含水率达到或接近田间持水率。

土壤温度对养分扩散也有较大的影响, 钱佩源等研究表明, 温度在 20~30℃和 10~20℃度之间变动, 对用埋置的树脂膜移走的养分量没有显著影响, 温度介于 4~10℃的影响显著<sup>[2]</sup>。

土壤类型是多种多样的, 应用离子交换树脂测定肥料养分在土壤中的变化, 尚需采用多种土壤进行试验研究, 以使这一新方法日臻完善。

采用离子交换树脂膜提取测定几种肥料氮、磷、钾养分在土壤中的释放速率特点各异, 尿素和缓释复合肥的硝态氮在培养中后期释放较快, 铵态氮在前 7 d 释放最快, 而后降至后期基本保持稳定; 磷素养分以磷酸二氢钙在整个试验期内都保持着很高的释放速率; 钾素养

脂分别适用于 pH 0~7、6~14 的介质<sup>[1]</sup>。因此, 在实际应用中应考虑到被研究土壤的 pH 值。本次试验采用的离子交换树脂系强碱、强酸型, 选择的供试土壤的 pH 值(6.5)是适合的。

当树脂膜直接埋置于土壤中时, 土壤水分状况是影响养分离子扩散和吸收的重要因数, 膜表面所吸附的钾离子、硝酸根、磷酸根和硫酸根离子等的数量随土壤含水率的下降而显著减少, 如欲消除水分的影响, 则需确保膜附近的土壤含水率达到或接近田间持水率。

土壤温度对养分扩散也有较大的影响, 钱佩源等研究表明, 温度在 20~30℃和 10~20℃度之间变动, 对用埋置的树脂膜移走的养分量没有显著影响, 温度介于 4~10℃的影响显著<sup>[2]</sup>。

## 4 结论

采用离子交换树脂膜提取测定几种肥料氮、磷、钾养分在土壤中的释放速率特点各异, 尿素和缓释复合肥的硝态氮在培养中后期释放较快, 铵态氮在前 7 d 释放最快, 而后降至后期基本保持稳定; 磷素养分以磷酸二氢钙在整个试验期内都保持着很高的释放速率; 钾素养

分释放速率在氯化钾和缓释复合肥之间无明显差异。

树脂膜提取肥料氮、磷、钾养分在土壤中的释放累积量随时间的增加而增大,用 Elovich、双常数、一级扩散、抛物线扩散 4 种动力学方程来描述二者的关系,拟合度都达到了极显著水平 ( $r = 0.863^{**} \sim 0.999^{**}$ )。用该法测定肥料在土壤中释放养分的变化规律与用其测定土壤本身养分释放的变化规律相似,表明离子交换树脂膜法用来测定肥料养分在土壤中的变化具有可行性。

本研究采用阴、阳离子交换树脂膜相结合的方法,在恒温培养条件下多次同时提取测定不同肥料中的氮 ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、无机氮)、磷 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )、钾 ( $\text{K}^+$ ) 养分,获得较为理想试验结果,从而为评价肥料养分有效性提供了一个可行的方法。该法的优点还在于既可以统一评价养分形态标准——对植物直接有效的养分形态,也可以统一以土壤作为测试介质,这较现有方法更为科学合理。

致谢: 中国农业科学院土壤肥料研究所副研究员程明芳博士对本研究给予大力支持,谨致谢忱!

#### [参 考 文 献]

- [1] Qian P, Schoenau J J. 离子交换树脂膜在农业和环境研究中的最新进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(3): 334–344.
- [2] 钱佩源. 离子交换树脂膜原位提取土壤有效养分的探讨[J]. 植物营养与肥料学报, 1996, 2(4): 322–329.
- [3] 范业宽, 李世俊. 原状土壤剖面速效磷的阴离子交换膜研究法[J]. 土壤通报, 1992, 23(1): 41–44.
- [4] Liu Zhaohui, Schoenau J, Qian Peiyuan, et al. Assessing soil available potassium by cation exchange membrane and conventional chemical extractions[J]. *Pedosphere*, 1999, 9(1): 91–96.
- [5] 孙艳敏, 李云霞, 程明芳. 不同类型的离子交换树脂对土壤速效钾测定的影响[J]. 土壤肥料, 2002, (3): 39–44.
- [6] 程明芳, 金继运. 离子交换树脂膜吸附土壤养分的动力研究[J]. 土壤肥料, 2002, (4): 15–18.
- [7] 李贵宝, 张福锁, 曹一平. 离子交换树脂膜在土壤植物营养研究中的应用[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(4): 5–9.
- [8] 孟 凯, McNabb D H, 许景刚. 用离子交换膜(IEM)方法分析土壤中养分离子的活性及其变化[J]. 土壤通报, 1998, 29(6): 279–281.
- [9] 刘兆辉, 聂 燕, 李晋杨, 等. 离子交换树脂膜埋置法测定土壤中的有效养分[J]. 土壤学报, 2000, 37(3): 424–427.
- [10] 李方敏, 樊小林, 汪 强. 离子交换树脂膜吸附控释肥钾素养分的动力学特征[J]. 中国农业科学, 2005, 38(11): 2283–2289.
- [11] Li Q R, Wang Z Y, et al. Assessment of nutrient release from slow-release compound fertilizers by ion exchange resin membrane technique[A]. *Plant Nutrition for Food Security, Human Health and Environmental Protection* [C]. Beijing: Tsinghua university press, 2005: 1154–1155.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析(第3版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 56–109, 263–271.
- [13] 涂 从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3(3): 175–182.
- [14] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 98–100.
- [15] 李学垣. 土壤化学及实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 160–166.
- [16] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987, 9.

## Assessment of changes of fertilizer nutrient in soil by ion exchange resin membrane method

Li Qingrong<sup>1</sup>, Wang Zhengyin<sup>2\*</sup>, Li Zebi<sup>2</sup>, Wang Huimin<sup>2</sup>

(1. College of Engineering Technology, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2. College of Resources and Environmental Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** Ion Exchange Resin Membrane(IERM) method was adopted to study the changes of three nutrients(N, P and K) from four fertilizers(urea, potassium chloride, calcium phosphate and slow-release-compound fertilizer) in a continuous soil incubation experiment at 25°C. The results showed that there was significant disparity of nutrient release rate in four fertilizers. The release rate of N and P in slow-release-compound fertilizer was slower than others at the prior stage(28 days). The release accumulation of nutrients(N, P and K) in soil was enhanced gradually with time and could be quantitatively described by four kinetics equations: Elovich equation, double constants equation, primary diffusion equation and parabola diffusion equation ( $r = 0.863^{**} \sim 0.999^{**}$ ). The change characteristics of fertilizer nutrients in soil determined by IERM were similar to the corresponding nutrients changes in soil itself by the same method. Therefore IERM may be considered as a better method to evaluate the changes characteristics of fertilizer nutrient in soil.

**Key words:** ion exchange resin membrane(IERM); fertilizer; nutrient; soil