

脲甲醛合成模型的建立及优化产品对油菜生长的影响

郭延乐^{1,2}, 张民^{1,2}, 田晓飞², 刘之广², 程冬冬², 孙玲丽¹

(1. 众德肥料(平原)有限公司, 山东 平原 253100; 2. 泉林黄腐酸肥料工程实验室,

土肥资源高效利用国家工程实验室, 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)

摘要: 旨在探究脲甲醛的养分控释特性与反应因素的响应关系及其对油菜 (*Brassica campestris* L.) 生长的影响, 为脲甲醛精准合成和科学施用提供依据。采用响应曲面法中心复合设计建立了缓释有效氮、活性系数与摩尔比、反应温度、反应时间的响应模型, 并应用盆栽试验探究了模型优化脲甲醛产品对油菜产量、氮肥利用率及生理性状的影响。结果表明: (1) 脲甲醛肥料缓释有效氮和活性系数主要受脲素甲脲摩尔比影响, 其次是反应时间。 (2) 采用响应曲面法建立了脲甲醛缓释有效氮和活性系数的二次多项式数学模型并对其有效性进行验证, 均达到了显著水平 (缓释有效氮 $P < 0.05$, 活性系数 $P < 0.01$), 最终确定了具有最高 AI 且缓释有效氮最大的脲甲醛合成的最佳工艺参数为: U/F 为 1.48, 反应温度为 45.26 °C, 反应时间 1.71 h, 在此条件下缓释有效氮可达 12.63%, 活性系数 67.86%。 (3) 与等量尿素处理相比, 优化脲甲醛产品与尿素 7:3 掺混显著增加油菜产量 23.93%~24.50%, 单施全量脲甲醛产量差异不显著; 减氮 20% 条件下, 与全量尿素施肥处理比较, 优化脲甲醛和尿素掺混处理显著提高油菜产量 8.38%。本试验条件下, 根据响应模型优化合成的脲甲醛和尿素掺混施用可满足油菜整个生育期的氮素需求, 提高油菜产量和氮肥利用率。

关键词: 脲甲醛; 响应曲面法; 工艺优化; 油菜

中图分类号: S143.1⁺5; S565.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)02-0349-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2018.02.051

Establishment of Urea-formaldehyde Synthesis Model and the Effects of Optimized Products on Rape Growth

GUO Yanle^{1,2}, ZHANG Min^{1,2}, TIAN Xiaofei², LIU Zhiguang², CHENG Dongdong², SUN Lingli¹

(1. Zhongde Fertilizer (Pingyuan) Co. Ltd, Pingyuan, Shandong 253100; 2. Engineering Laboratory

for Tranlin Fulvic Acid Based Fertilizer, National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of

Soil and Fertilizer Resources, National Engineering and Technology Research Center for Slow and Controlled

Release Fertilizers, College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018)

Abstract: In order to provide evidence for the fine synthesis and scientific application of urea-formaldehyde (UF), the study was to investigate the relationships between the nutrient release characteristics of UF and the driving factors, and the effects of optimized products on rape (*Brassica campestris* L.) growth. The response surface methodology was used to investigate the response of urea formaldehyde molar ratio (U/F), temperature and time to the slow available nitrogen and activity index (AI) of UF. Meanwhile, the nitrogen (N) release rate of UF and soil N supply were measured in the rape pot experiment. The results showed that the quadratic polynomial mathematical model of the slow available N and AI of UF were established and both of them were significant. The slow available N and AI of UF fertilizer were mainly affected by U/F (X_1), followed by reaction time (X_2). The optimal parameters for UF production, which with the highest AI and maximum slow available nitrogen content were: U/F 1.48, reaction temperature at 45.26 °C and reaction time for 1.71 h. Under these conditions, the slow-release effective nitrogen reached 12.63%, with AI as

收稿日期: 2017-10-06

资助项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFD0200706, 2017YFD0200702); 山东农业大学泉林黄腐酸肥料工程实验室开放研发基金项目 (380285); 国家“948”重点项目 (2011-G30); 国家自然科学基金项目 (41571236); 土肥资源高效利用国家工程实验室联合研发基金项目 (380123)

第一作者: 郭延乐 (1991—), 男, 博士研究生, 主要从事土壤肥料与植物营养研究。E-mail: yanleguo@126.com

通信作者: 张民 (1958—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事新型肥料研制、土壤化学与环境方面的教学与研究。E-mail: minzhang-2002@163.com

67.86%。Meanwhile, the N release rate of UF in soil was slowly and soil inorganic N contents were increased with UF fertilization, especially in the later rape growth period. Compared with treatments of urea at the same rates of N application, the mixture of urea application and UF at 7 : 3 ratio increased rape yields by 23.93%~24.50%。However, nearly the same yield occurred with single fertilization of UF. Moreover, even the rate of N application was reduced 20%, the mixture treatment still increased the rape yield by 8.38% compared to the high amount urea treatment. Eventually, the mixture of Urea and UF, were the best mode for gaining greatest yields of rape and higher N use efficiency.

Keywords: urea-formaldehyde; response surface methodology; process optimization; rape

脲甲醛(Urea-formaldehyde, UF)是一种具有良好缓释性的长效氮肥,能够促进土壤团粒结构形成,改善土壤通透性,增加作物根系穿透力,氮的利用率可达50%以上^[1-3]。合成脲甲醛肥料时尿素与甲醛的摩尔比一般大于1.2,最终产物中的游离态甲醛含量少^[4];同时,其碳氮比接近1/1,为微生物活动提供了理想的平衡营养物质和能量来源,在土壤中逐步被微生物水解成铵态氮、二氧化碳和水,持续平稳地向土壤释放氮素,从而被植物吸收利用,可完全降解、无污染,在缓释肥料产品中具有独特的优势^[5-7],在中国的需求量逐年增加,是具备潜力的缓释肥料品种之一^[8-9]。

脲甲醛由尿素与甲醛在一定反应条件下缩合而成,其品质主要受尿素与甲醛的摩尔比(U/F)、反应温度、反应时间等因素的影响。不同的缓释有效氮和活性系数产品意味着不同的释放特征,然而定向合成指定释放期脲甲醛产品的技术与应用研究鲜有报道。根据不同作物的需肥规律精细合成特定释放期的脲甲醛产品是未来脲甲醛发展的重要所在;尤其是活性系数(AI),当AI>60%时,N释放时间为2~4个月;当30%<AI<60%时,N释放时间为6~8个月;当AI<30%时,N释放时间在12个月以上^[3]。根据不同作物的需肥规律,如何调控速效成分及缓效的比例尤其是活性系数的高低,是近年来脲甲醛精准合成研究中一直致力解决的问题^[10-12]。现有脲甲醛合成工艺研究多采用单因素或正交设计^[2-3,5,10-16],如张文辉等^[2]采用单因素设计选择 $n(U/F)$ 为1.3,反应温度40℃,反应时间1.5h,研究两步反应的pH(3种pH1和3种pH2)共9个试验处理对活性系数的影响,以确定最佳合成pH条件;秦博静等^[12]应用单因素设计筛选3种pH和4种温度12种组合下的最优值;倪露^[5]采用正交设计选取7因素3水平的L18(3⁷)共18个处理,在考虑几种因素条件下科学安排试验并寻找最佳的因素水平组合。单因素和正交设计只能在一次针对一个标定变量进行优化或获得多个标定变量不同组合的相对最优解,无法获取各标定变量全区域内参数与响应值间二阶多项式模型,最终

结果未必是脲甲醛合成的最优方案。响应曲面法是利用合理的试验设计方法^[17-19],通过试验获得一定的数据,建立连续变量曲面模型,优化并分析多因子系统的最佳条件及各因素间的交互作用^[20-22],是广泛应用于各领域中解决多变量问题的一种试验设计与统计分析方法^[23-26],是解决上述问题的有效手段之一。

本文在前人研究的基础上,采用Central Composite设计进行脲甲醛合成试验,通过响应曲面法建立尿素甲醛摩尔比、反应温度、反应时间与脲甲醛缓释有效氮、活性系数间二次多项式数学模型并进行有效性验证,获取所需特定性质脲甲醛的最佳合成工艺参数,为精准合成不同缓释有效氮和活性系数的脲甲醛产品提供依据,同时采用盆栽试验对响应模型优化合成的脲甲醛产品应用效果进行验证,为脲醛类肥料精细生产和应用提供一定的理论指导。

1 材料与方法

1.1 供试材料和仪器

尿素、甲醛溶液(37%)、盐酸、氢氧化钠、氯化铵等药品均为分析纯。

250 mL圆底三口烧瓶;精密增力电动搅拌机(JJ-1,上海双捷实验设备有限公司);恒温可控水浴锅(DK-8D,上海一恒);消煮炉(AIM600,Seal Analytical,美国);超纯水系统(明澈D24UV,millipore,美国);全自动凯氏定氮仪(UDK159,维尔普,意大利);万分之一天平(Secura224-1CN,赛多利斯集团,德国);百分之一天平(Quintix2102-1CN,赛多利斯集团,德国);实验室反应釜系统(LR-2,ST,IKA公司,德国)。

室内培养及盆栽试验所用的土壤采自山东省泰安市,土壤为棕壤,中国土壤系统分类为普通筒育湿润淋溶土,基本理化性质为:pH7.03,全氮含量1.05g/kg,有效磷含量37.21mg/kg,速效钾含量59.24mg/kg,有机质含量13.12g/kg。

1.2 试验设计

1.2.1 脲甲醛合成与优化建模 在综合前人单因素及正交设计研究的基础上,确定优化脲甲醛合成的适宜

工艺条件区间为:脲甲醛摩尔比为 1.2~1.5,反应温度为 30~50 ℃,反应时间为 1~2 h^[2-3,5,10-16]。在此基础上,采用 Central Composite Design 中心复合设计原理,对影响脲甲醛品质的摩尔比(U/F)、温度、反应时间 3 个因素,采用 Design-Expert 8.0.6 统计分析软件设计了 3 因素 5 水平中心复合设计,根据试验设计的因素水平(表 1),以缓释有效氮和活性系数等为相应指标,共设计 6 个中心点和 14 个不同组合的试验(表 2),并对拟合方程作方差分析及显著性检验。

表 1 响应面试验的因素水平及编码

变量	编码	水平		
		-1	0	1
脲甲醛摩尔比	X ₁	1.2	1.35	1.5
反应温度/℃	X ₂	30	40	50
反应时间/h	X ₃	1	1.5	2

表 2 响应曲面法试验设计分组结果

编号	处理号	脲甲醛 摩尔比	反应 温度/℃	反应 时间/h
1	UF1	1.20	30.00	2.00
2	UF2	1.20	50.00	1.00
3	UF3	1.35	40.00	1.50
4	UF4	1.35	40.00	1.50
5	UF5	1.35	40.00	1.50
6	UF6	1.35	56.82	1.50
7	UF7	1.35	40.00	1.50
8	UF8	1.35	40.00	1.50
9	UF9	1.50	30.00	2.00
10	UF10	1.20	50.00	2.00
11	UF11	1.60	40.00	1.50
12	UF12	1.35	40.00	1.50
13	UF13	1.50	50.00	1.00
14	UF14	1.35	23.18	1.50
15	UF15	1.35	40.00	0.66
16	UF16	1.10	40.00	1.50
17	UF17	1.20	30.00	1.00
18	UF18	1.50	30.00	1.00
19	UF19	1.35	40.00	2.34
20	UF20	1.50	50.00	2.00

根据二阶多项式方程对响应曲面法的试验设计结果进行分析,计算式为:

$$Y=\alpha_0+\sum_{i=1}^n\alpha_iX_i+\sum_{i=1}^n\alpha_{ii}X_i^2+\sum_{i=1}^n\sum_{j=i+1}^n\alpha_{ij}X_iX_j$$

其中:Y 代表缓释有效氮、活性系数(响应值);X_i 和 X_j 代表独立变量(反应因素)。使用 Design-Expert 8.0.6 软件进行建模,通过方差分析、回归分析和响应面作图,建立了脲甲醛肥料合成反应因素对其性质特点的响应关系。

1.2.2 盆栽试验 试验地点位于土肥资源高效利用国家工程实验室试验站。供试肥料包括尿素(N 46%)、脲甲醛(N 38%)、过磷酸钙(P₂O₅ 15%)、氯化钾(K₂O 60%)。供试作物为油菜(绿秀 91-1)。供试花盆为底部直径 8 cm,上部直径 10 cm,高 10 cm 的塑料盆,每盆装风干土 8 kg。

试验共设 7 个处理,分别为:不施肥处理(Control)、尿素全量(Urea 100%)与减量处理(Urea 80%),脲甲醛全量(UF 100%)与减量处理(UF 80%),掺混 30% 尿素+70% 脲甲醛全量(BBF 100%)与减量处理(BBF 80%)。每个处理 4 次重复。各处理施肥量一致(对照处理不施氮肥),N:P₂O₅:K₂O 均为 180:100:150 kg/hm²。将称好的土和肥料充分混匀后,装入盆中。2017 年 6 月 7 日穴盘育苗,6 月 19 日移栽,每盆定植 7 株,在油菜整个生育期内按常规高产栽培模式进行田间管理。

1.3 检测指标与方法

脲甲醛缓释有效氮、活性系数均参照中华人民共和国化工行业标准脲醛缓释肥料(HG/T 4137—2010)的要求进行测定,游离甲醛含量采用气质联用仪进行定性定量分析^[4]。

脲甲醛肥料表面形貌经样品表面喷金后采用扫描电子显微镜(S-4800,日本日立公司)进行拍照观察。

脲甲醛在土壤中的释放特征:称取过 1 mm 筛的脲甲醛10.0 g 与 3.6 kg 风干土混匀,称取 100.0 g 肥料与风干土的混合物装入塑料瓶中。按照每 100.0 g 土壤最大持水量为 33.3 g 计算,依照最大持水量的 60%加入 19.8 mL 的去离子水混匀并用自封袋套入封口,在恒温培养箱 25 ℃条件下培养,每 7 天称量 1 次塑料瓶重量,并补充损失水分。每个处理均做无肥对照处理。每个处理设置 30 次重复,分别于第 1,2,4,7,14,21,28,35,42,56 天取样,每次取 3 个重复。准确称取 2.4 g 新鲜土壤样品(同时测定土壤含水量,换算为干基的含量)采用 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液按照土水比 1:10 的比例 180 r/min 恒温振荡浸提 30 min,滤液采用 AA3 连续型流动注射仪分别测定 NH₄⁺—N 和 NO₃⁻—N 含量,两者总和为速效氮含量,减去无肥对照处理,拟合肥料释放特征曲线^[27]。

土壤样品采集分别在油菜移栽后第 14,21,28 天,新鲜土壤 NO₃⁻—N 和 NH₄⁺—N 含量用 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提后用 AA3 连续流动注射分析仪测定;氮肥利用率根据施氮处理油菜吸收的氮量减去不施氮处理吸收的氮量,再除以所施氮量计算;植株体内硝酸盐含量采用水杨酸比色法测定,结果以鲜样硝

态氮含量计。

1.4 数据分析方法

试验设计、数据分析和二次模型的建立采用 Design-Expert 8.0.6 和 Excel 2010 软件进行分析,通过对响应回归方程的解析及响应面的分析,获取最优变量水平。

2 结果与分析

2.1 脲甲醛合成与优化建模

本试验采用 Central Composite Design 中心复合设计原理,对影响脲甲醛品质的 U/F、温度、反应时间 3 个因素,采用 Design-Expert 8.0.6 软件设计了中心复合设计优化试验,共计 20 个试验组合(表 3)。

2.1.1 不同活性系数脲甲醛产品特性 选取 3 种不同活性系数脲甲醛样品(样品 1、样品 8 和样品 11)测定其在 25 ℃ 土壤且相对含水量为田间持水量的 60% 条件中的养分释放特征(图 1)。在释放前期,脲甲醛活性系数升高,导致其中的缓释氮更容易释放出来,从而缩短其养分释放时间;25 天之后最大活性系数样品 11 出现拐点,其释放速率低于样品 8;样品 8 在第 42 天养分释放速率达到 82.89%,而同期样品 1 和样品 11 的氮素累积释放率为 53.98% 和 71.33%;样品 8 在从第 5 天至第 42 天累积释放率呈线性,而样品 11 累积释放率曲线呈现“S”形。

表 3 响应曲面试验结果

编号	处理号	缓释有效氮	活性系数	游离甲醛质量分数
1	UF1	5.50	20.60	0.063
2	UF2	5.93	24.90	0.050
3	UF3	12.68	59.45	0.060
4	UF4	13.58	62.35	0.072
5	UF5	12.45	57.16	0.094
6	UF6	10.58	49.56	0.068
7	UF7	12.78	58.76	0.101
8	UF8	11.11	51.51	0.063
9	UF9	7.28	54.74	0.079
10	UF10	8.18	31.61	0.060
11	UF11	10.19	74.87	0.111
12	UF12	11.81	57.50	0.115
13	UF13	11.40	59.41	0.083
14	UF14	8.21	35.22	0.059
15	UF15	11.01	55.00	0.065
16	UF16	6.27	21.57	0.041
17	UF17	9.71	36.70	0.056
18	UF18	9.69	59.09	0.094
19	UF19	12.41	58.84	0.070
20	UF20	11.01	59.80	0.094

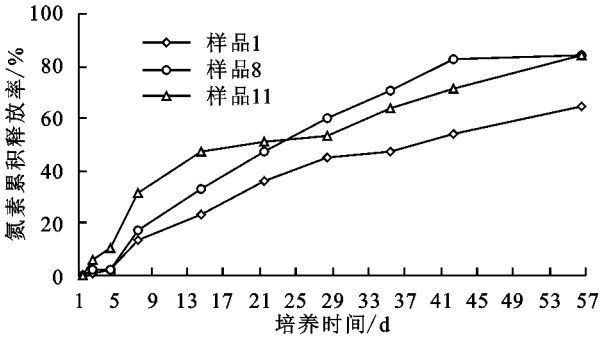


图 1 脲甲醛在 25 ℃ 土壤中释放特征

随着活性系数的提高,脲甲醛的粒径逐渐增大且越发致密,由这种表面结构也为直观推测脲甲醛性质特点提供依据(图 2)。结合其释放特征,说明在本试验条件下,脲甲醛在土壤中的养分释放与其物理结构无关。

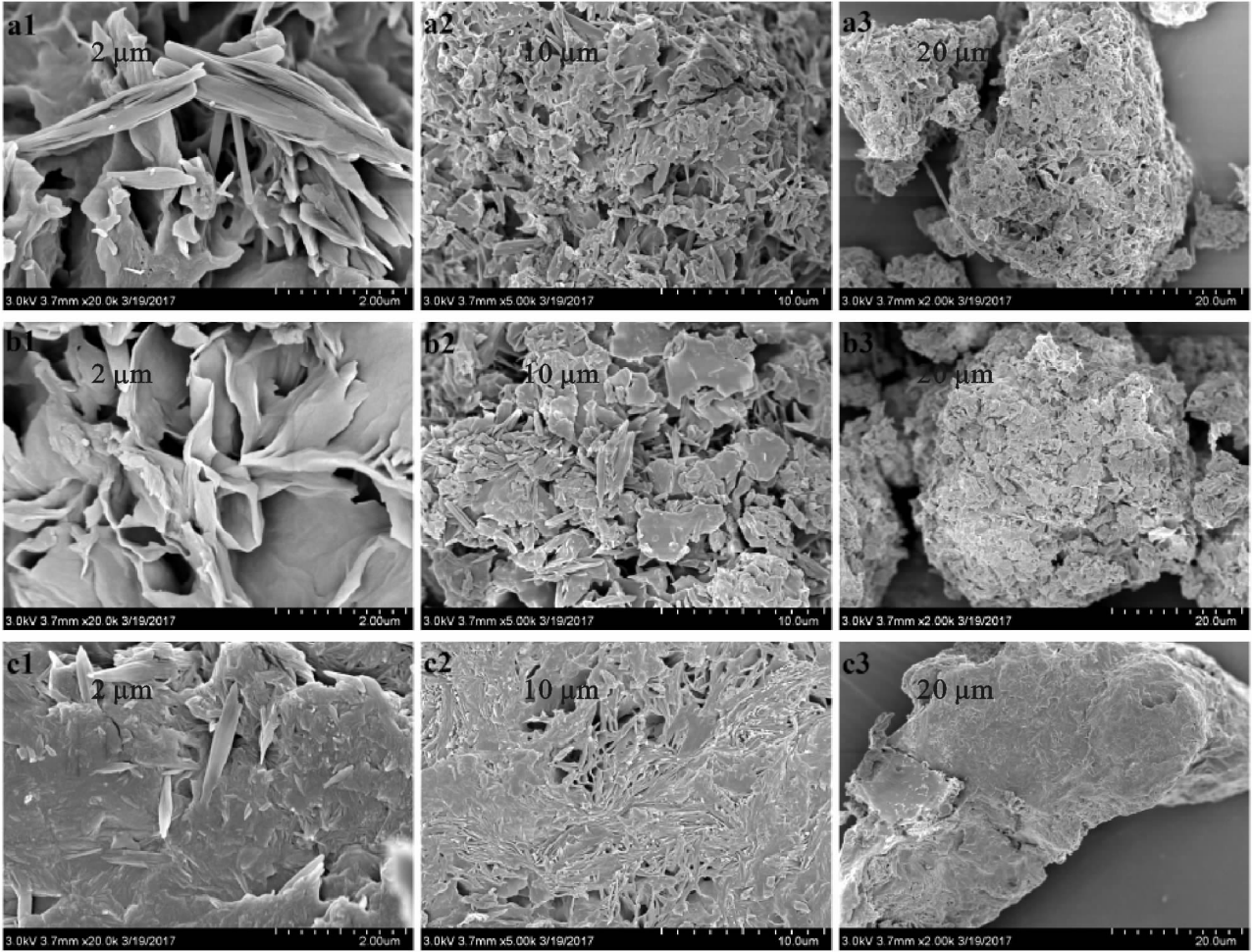
2.1.2 反应因素对响应值的影响及模型建立与分析

(1) 反应因素对脲甲醛缓释有效氮含量的影响及模型建立与分析。缓释有效氮表征对植物有效的缓释氮素,以不溶于 25 ℃ 的 pH 7.5 磷酸盐缓冲溶液但可以在 100 ℃ 的 pH 7.5 磷酸盐缓冲溶液中溶出的氮素表示。通过统计分析(表 4)建立的编码因变量(缓释有效氮 Y_1)对编码自变量(U/F X_1 、反应温度 X_2 、反应时间 X_3)的数学模型为 $Y_1 = -122.889 + 191.544X_1 + 0.032X_2 - 1.395X_3 + 0.545X_1X_2 - 1.400X_1X_3 + 0.212X_2X_3 - 75.228X_1^2 - 0.0129X_2^2 - 1.849X_3^2$ 。模型中一次项 X_1 显著, X_2 、 X_3 项不显著,交互项 X_1X_2 , X_1X_3 不显著, X_2X_3 显著,二次项 X_1^2 、 X_2^2 显著, X_3^2 不显著,各试验因子与响应值均不是简单的线性关系;影响缓释有效氮含量的因素排序为:尿素甲醛摩尔比(U/F) X_1 > 反应时间 X_3 > 反应温度 X_2 ;回归模型 $P=0.0012$ 显著,决定系数 $R^2=0.8851$,失拟项 $P=0.1607$ 不显著,调整决定系数 $R^2=0.7816$,说明可用该回归方程代替试验真实点对其进行分析和预测^[28-29](图 3a)。

(2) 反应因素对脲甲醛活性系数的影响及模型建立与分析。活性系数表征冷水不溶性氮在土壤中转化成有效态氮的比率。通过统计分析(表 4)建立的编码因变量(活性系数 Y_2)对编码自变量(U/F X_1 、反应温度 X_2 、反应时间 X_3)的关系为: $Y_2 = -481.560 + 607.931X_1 + 3.733X_2 - 23.677X_3 + 0.514X_1X_2 + 9.050X_1X_3 + 0.689X_2X_3 - 200.041X_1^2 - 0.066X_2^2 - 5.700X_3^2$ 。模型中的一次项 X_1 极显著, X_2 、 X_3 不显著,交互项 X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 都不显著,二次项 X_1^2 、 X_2^2 显著, X_3^2 不显著,各试验因子与响应值均不是简单的线性关系;影响活性系数的因素排序为:尿素甲醛摩尔比(U/F) X_1 > 反应时间 X_3 >

反应温度 X_2 ; 回归模型 $P<0.0001$ 极显著, 决定系数 $R^2=0.9398$, 失拟项 $P=0.1151$ 不显著, 调整决

定系数 $R^2=0.8856$, 因此该回归方程适用于脲甲醛活性系数分析和预测(图 3b)。



注:a 为样品 UF1;b 为样品 UF8;c 为样品 UF11。

图 2 不同性质脲甲醛肥料表面形态

2.1.3 提取参数优化及模型验证 运用 Design-Expert 8.0.6 软件, 求出被检变量的最优值, 即最优合成工艺(本试验设定为具有最高 AI 且缓释有效氮最大值的脲甲醛产品)为尿素甲醛摩尔比为 1.48, 温度为 45.26℃, 时间为 1.71 h。在此条件下, 合成的脲甲醛缓释有效氮可达 12.63%, 活性系数为 67.86%。考虑到操作的可行性, 最优的合成工艺条件调整为尿素甲醛摩尔比为 1.48, 温度为 45℃, 时间为 1.7 h。将这些参数代入拟合方程, 计算得出缓释有效氮为 12.59%, 活性系数为 68.07%。在此条件下合成脲甲醛, 3 次平行试验结果得出缓释有效氮实际值为 $(12.57 \pm 0.02)\%$, 实际活性系数为 $(67.91 \pm 0.03)\%$, 与理论值非常接近。因此, 该多元二次回归方程能够准确且适合于对合成脲甲醛缓释有效氮和活性系数的预测。同时, 通过油菜盆栽试验验证由响应模型优化合成的脲甲醛产品对油菜生长发育的影响。

2.2 盆栽试验

2.2.1 油菜生长过程中土壤无机氮含量变化 施肥

提高了油菜生育期土壤无机氮含量(表 5)。油菜移栽后 14 天, 脲甲醛全量(UF100%)与减量处理(UF80%)硝态氮含量均显著高于其他处理, 铵态氮各处理间差异不显著。油菜移栽后 28 天, 脲甲醛全量与脲甲醛掺混处理硝态氮含量显著高于不施氮肥处理; 油菜移栽后 28 天, 添加脲甲醛处理的铵态氮含量显著高于不添加脲甲醛处理, 但各添加脲甲醛处理间差异不显著。

2.2.2 高活性系数脲甲醛对油菜产量、氮肥利用率和硝酸盐的影响 油菜产量以全量脲甲醛掺混尿素施肥(BBF 100%)处理最高(表 6), 较其余处理显著增产 23.93%~56.13%。等氮量施肥条件下, 与尿素施肥(Urea 100%)相比, 脲甲醛(UF 100%)处理油菜产量差异不显著, 但 BBF 100%处理显著增产 23.93%, 说明对于油菜而言, 脲甲醛肥料与尿素掺混能够获得更高的产量; 3 种减氮量处理间差异显著(BBF 80%>UF 80%>Urea 80%)。减氮 20%施肥条件下, 脲甲醛和尿素掺混处理(BBF 80%)油菜产

量比全量尿素处理显著增加 8.38%，表明脲甲醛肥与尿素掺混后减少 20%施氮量仍能获得较高的油菜产量。减氮 20%脲甲醛处理比减氮 20%尿素处理显著增产 6.33%。

表 4 响应面二次回归模型方差分析

方差来源		平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
回归模型	Y ₁	100.09	9	11.12	8.56	0.0012	*
	Y ₂	4200.52	9	466.72	17.34	< 0.0001	* *
X ₁	Y ₁	20.31	1	20.31	15.62	0.0027	*
	Y ₂	3194.48	1	3194.48	118.71	< 0.0001	* *
X ₂	Y ₁	5.08	1	5.08	3.91	0.0764	
	Y ₂	60.34	1	60.34	2.24	0.1652	
X ₃	Y ₁	0.42	1	0.42	0.33	0.5806	
	Y ₂	3.48	1	3.48	0.13	0.7267	
X ₁ X ₂	Y ₁	5.35	1	5.35	4.11	0.0700	
	Y ₂	4.76	1	4.76	0.18	0.6830	
X ₁ X ₃	Y ₁	0.088	1	0.088	0.068	0.7998	
	Y ₂	3.69	1	3.69	0.14	0.7190	
X ₂ X ₃	Y ₁	8.99	1	8.99	6.92	0.0252	*
	Y ₂	94.88	1	94.88	3.53	0.0899	
X ₁ ²	Y ₁	41.29	1	41.29	31.77	0.0002	*
	Y ₂	291.95	1	291.95	10.85	0.0081	*
X ₂ ²	Y ₁	23.64	1	23.64	18.19	0.0017	*
	Y ₂	620.58	1	620.58	23.06	0.0007	*
X ₃ ²	Y ₁	3.08	1	3.08	2.37	0.1548	
	Y ₂	29.26	1	29.26	1.09	0.3216	
残差	Y ₁	13.00	10	1.30			
	Y ₂	269.10	10	26.91			
失拟	Y ₁	9.37	5	1.87	2.58	0.1607	
	Y ₂	204.69	5	40.94	3.18	0.1151	
纯误差	Y ₁	3.63	5	0.73			
	Y ₂	64.41	5	12.88			
总误差	Y ₁	113.08	19				
	Y ₂	4469.61	19				

注：* 表示差异显著；* * 表示差异极显著。

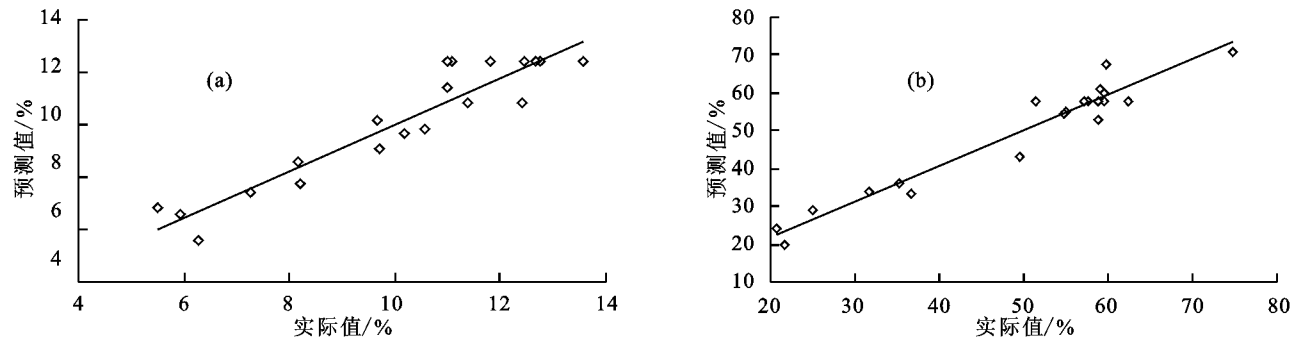


图 3 缓释有效氮(a)和活性系数(b)预测值与实际值的关系

表 5 不同氮肥处理的土壤硝态氮和铵态氮的变化

处理	单位:mg/kg					
	硝态氮			铵态氮		
	14 d	21 d	28 d	14 d	21 d	28 d
Control	12.45b	22.75ab	15.87d	8.17ab	8.03b	22.57b
Urea 100%	15.45b	22.37ab	17.51cd	6.03ab	7.62b	24.00b
Urea 80%	13.67b	23.41ab	17.15cd	5.38b	8.75ab	24.52b
UF 100%	61.59a	25.67a	22.39ab	9.30a	8.24b	26.89a
UF 80%	55.58a	22.67ab	18.01cd	6.95ab	9.55a	26.87a
BBF 100%	24.03b	23.67ab	23.21a	9.58a	8.03ab	27.59a
BBF 80%	19.06b	20.62b	20.03bc	8.08ab	8.66b	28.49a

注:同列数据后标有相同字母的表示在 0.05 水平上差异不显著。下同。

氮肥利用率是表征作物对施入土壤中氮回收效率的重要指标。等氮量施肥条件下,Urea 100%和 UF 100%处理氮肥利用率差异不显著,但均显著低于 BBF 100%处理;3 种减氮处理 20%处理间差异显著,其氮肥利用率按大小排列为 BBF 80%>UF 80%>Urea 80%。BBF 100%、BBF 80%处理分别比 Urea 100%处理提高了 30.18,27.68 个百分点。结果表明,尿素和脲甲醛掺混施用可显著提高油菜氮肥利用率,减少了土壤中氮素损失。

蔬菜体内的硝酸盐含量高低直接影响蔬菜安全与消费者健康,是评价蔬菜品质的重要指标。硝态氮是体内主要的氮素形态,过量施肥导致植物吸收的硝

态氮不能及时转化,从而在体内积累,通过合理的施肥措施(氮肥种类、配比与施肥量)可有效降低植物体内硝酸盐的积累^[30]。与尿素施肥(Urea 100%)相比,其余处理硝态氮含量均小于 Urea 100%处理,但 UF 100%、UF 80%差异不显著,BBF 100%处理显

著降低 13.85%,BBF 80%处理显著降低 47.17%,Control 处理显著降低 90.85%。

2.2.3 不同处理对油菜生长的影响 施肥提高油菜 SPAD 值(表 7),在相同生育期下,各施肥处理 SPAD 值均显著高于对照处理,但各施肥处理间差异不显著。

表 6 不同氮肥处理的油菜产量、氮肥利用率和硝酸盐变化

处理	单盆 产量/g	较 CK/ %	较 Urea 100%/%	氮肥利 用率/%	较 Urea 100%/%	硝酸盐/ (mg·kg ⁻¹)	较 Urea 100%/%
Control	245.33f	0.00	-32.20	—	—	65.88d	-90.85
Urea 100%	324.33c	24.36	0.00	31.54c	0.00	125.73a	0.00
Urea 80%	284.33e	13.72	-14.07	30.22c	-1.32	97.42c	-29.06
UF 100%	317.67cd	22.77	-2.10	29.22c	-2.32	120.02ab	-4.76
UF 80%	302.33d	18.85	-7.28	41.47b	9.93	116.99ab	-7.47
BBF 100%	426.33a	42.46	23.93	61.72a	30.18	110.43b	-13.85
BBF 80%	354.00b	30.70	8.38	59.22a	27.68	85.43c	-47.17

表 7 不同氮肥处理的油菜叶绿素、叶片数和株高变化

处理	SPAD 值			叶片数			株高/cm		
	14 d	21 d	28 d	14 d	21 d	28 d	14 d	21 d	28 d
Control	40.97c	33.17c	35.73c	6.00a	6.83b	7.00b	10.00c	15.97b	23.20b
Urea100%	44.57b	38.23ab	40.97ab	7.00a	8.33a	9.00a	11.03b	18.13a	23.70b
Urea80%	45.33ab	39.40a	43.60a	7.00a	8.67a	8.83a	11.40b	17.77a	22.70b
UF100%	46.53ab	37.57ab	39.47b	6.67a	8.00a	9.33a	11.00b	17.43ab	23.10b
UF80%	46.80a	36.60b	40.23b	6.33a	8.33a	9.33a	10.77bc	18.37a	23.67b
BBF100%	45.60ab	38.63ab	42.07ab	7.00a	8.00a	9.83a	10.97b	17.10ab	26.17a
BBF80%	44.43b	37.20b	41.27ab	7.00a	8.33a	9.50a	12.27a	18.63b	22.93b

叶片数随着生育期延长而增加,施肥处理高于不施肥处理,第 14 天各处理的叶片数差异不显著,第 21、28 天施肥处理的叶片数显著高于 Control 处理,但施肥处理间差异不显著。

油菜移栽后 14 天,施肥提高了油菜的株高,第 14 天各施肥处理显著高于 Control 处理,UF 80%处理和 Control 处理差异不显著;移栽后第 28 天,BBF 100%处理株高显著高于其余处理,其余处理间差异不显著。

3 讨论

脲甲醛作为一种具有长效功能的缓释氮肥,能显著提高土壤后期的供氮能力。缓释有效氮和活性系数决定了脲甲醛产品养分的释放特征,根据不同作物的需肥规律精细合成特定释放期的产品是未来脲甲醛发展的重要所在。本试验中脲甲醛释放特征表现为 AI 为 51.51%时,养分释放期为 2 个月,与相关研究报道^[3]有所不同,但是释放特征趋势保持一致,释放期随着活性系数的增加而减短;这可能是由于脲甲醛肥料养分释放特征受到土壤微生物、土壤类型、温度、水分等影响^[11,31]。

响应曲面法能够在指定的整个区域获得响应目标与试验因素间的明确二阶多项式模型,可以从中获得试验设计变量的最优组合及响应目标的最优值,具

有精密度高,求得回归方程预测性能好,试验次数少且能研究各因素间交互作用等优点^[32]。为了选取适宜油菜生长的具有高缓释氮与活性系数脲甲醛产品,通过已建立的模型获得相应优化参数,有效提供了适宜油菜生长的较短释放期脲甲醛产品,为精准合成脲甲醛产品提供依据。

单独施用脲甲醛会使土壤前期供氮能力减弱,影响了油菜的生长发育。通过响应模型优化合成的脲甲醛与尿素掺混施用降低肥料成本,使油菜全生育期得到充分的养分供应,显著提高了油菜产量和氮肥利用率,这与黄丽娜等^[9]的研究基本一致。然而脲甲醛在施用过程中,仍应注重使用环境对其释放率的影响,同时针对不同地区、不同作物类型的优化脲甲醛和尿素掺混施肥也需要进一步探讨。

4 结论

通过响应曲面法确立了脲甲醛性质(缓释有效氮、活性系数)与反应条件(摩尔比、反应温度、反应时间)的二次多项式数学模型,且 2 个方程均达到了显著水平(活性系数 $P<0.01$;缓释有效氮 $P<0.05$),可用该回归方程代替试验真实点对相应指标进行分析和预测,拟为精准合成不同缓释有效氮和活性系数的脲甲醛产品提供依据。

在该试验条件下,脲甲醛缓释有效氮和活性系数主要受摩尔比影响,其次是反应时间,具有最高活性系数且缓释有效氮最大的脲甲醛合成的最佳工艺参数为:摩尔比为 1.48,反应温度为 45.26 °C,反应时间为 1.71 h,在此条件下缓释有效氮可达 12.63%,活性系数为 67.86%。

最佳工艺参数下优化合成的脲甲醛产品与尿素 7:3 掺混施用,显著提高油菜产量和氮肥利用率,促进油菜生长;在全量施肥及减氮 20% 条件下,与全量尿素处理相比,油菜产量分别显著增加 23.93% 和 8.38%。

参考文献:

- [1] 张文辉,魏婵,谷守玉.脲甲醛缓释肥料的制备[J].磷肥与复肥,2011,26(2):12-13,44.
- [2] 曲均峰.脲醛肥料研究现状[J].化肥工业,2013,40(5):24-27.
- [3] 周华敏,陈宝成,王晓琪,等.脲醛缓释肥不同配比对小麦生长及土壤氮素养分的影响[J].水土保持学报,2017,31(1):179-185.
- [4] 李代红.气质联用法测定脲甲醛缓释肥料中的游离甲醛含量[J].现代化工,2016(8):194-196.
- [5] 倪露.脲甲醛缓释肥的制备及其肥料效应研究[D].北京:中国农业科学院,2016.
- [6] 李飞,樊小林.脲醛肥料对土壤 N_2O 排放及氮素平衡的影响[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2015,43(12):119-126.
- [7] 段路路,张民,刘刚,等.缓控释肥料在不同介质中的养分释放特性及其肥效[J].应用生态学报,2009,20(5):1118-1124.
- [8] 王晓巍,蒯佳林,郁继华,等.不同缓/控释氮肥对基质栽培甜瓜生理特性与品质的影响[J].植物营养与肥料学报,2016,22(3):847-854.
- [9] 黄丽娜,樊小林.脲甲醛肥料对小白菜产量和氮肥利用率的影响[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2012,40(11):42-46.
- [10] 吕云峰.脲甲醛缓释肥料[J].磷肥与复肥,2009,24(6):8-10.
- [11] 黄丽娜,魏守兴.脲甲醛肥料合成及应用研究现状[J].农学学报,2015,5(7):76-80.
- [12] 秦博静,张文辉,丁巍巍.一步法合成脲甲醛缓释肥的研究[J].磷肥与复肥,2015,30(4):5-6,9.
- [13] 陈宏坤,陈剑秋,高义武,等.脲醛缓释复混肥的生产工艺[J].化肥工业,2011,38(2):17-19.
- [14] 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.
- [15] 张景振.脲甲醛肥料研制及效果研究[D].北京:中国农业科学院,2013.
- [16] 许秀成,李苗萍,王好斌.脲甲醛肥料在我国发展的可行性[J].磷肥与复肥,2009,24(6):5-7.
- [17] 王彩虹,陆美青,闫新秀,等.响应面法在超滤过程分析和评价中的应用[J].环境工程学报,2015,9(11):5348-5356.
- [18] 刘春景,唐敦兵,郑加强,等.滴灌梯形迷宫滴头流道水力性能的响应曲面法优化[J].农业工程学报,2011,27(2):46-51.
- [19] 梁彬,李娟,余杰,等.响应面法优化海蓬子皂苷提取工艺条件与生物活性研究[J].食品科学,2014,35(2):102-107.
- [20] Liu Y, Gong G, Zhang J, et al. Response surface optimization of ultrasound-assisted enzymatic extraction polysaccharides from *Lycium barbarum* [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110(38):278-284.
- [21] Elksibi I, Haddar W, Ben T M, et al. Development and optimisation of a nonconventional extraction process of natural dye from olive solid waste using response surface methodology(RSM)[J]. Food Chemistry, 2014, 161(11):345-352.
- [22] Jia J, Ma H, Zhao W, et al. The use of ultrasound for enzymatic preparation of ACE-inhibitory peptides from wheat germ protein[J]. Food Chemistry, 2010, 119(1):336-342.
- [23] 施瑛,裴斐,周玲玉,等.响应面法优化复合酶法提取紫菜藻红蛋白工艺[J].食品科学,2015,36(6):51-57.
- [24] 陈莉,屠康,王海,等.采用响应曲面法对采后红富士苹果热处理条件的优化[J].农业工程学报,2006,22(2):159-163.
- [25] 张文成,谢慧明,张兴元,等.响应曲面法建立超临界 CO_2 萃取结晶穿心莲内酯工艺模型[J].农业工程学报,2007,23(1):223-228.
- [26] 王俊,申立中,杨永忠,等.基于响应曲面法的非道路用高压共轨柴油机设计点优化标定[J].农业工程学报,2017,33(3):31-39.
- [27] 程冬冬.高分子缓/控释肥的养分释放特征及应用效果研究[D].太原:中北大学,2015.
- [28] Xu W, Ge X D, Yan X H, et al. Optimization of methyl ricinoleate synthesis with ionic liquids as catalysts using the response surface methodology [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275:63-70.
- [29] 迟玉杰,张波,李冰.超声波辅助 7S-麦芽糊精接枝反应的响应面法优化[J].农业机械学报,2013,44(11):195-201,223.
- [30] 王晓娟,李博文,刘微,等.不同配比肥料对叶菜元素积累和土壤硝态氮残留的影响[J].水土保持学报,2012,26(1):85-89.
- [31] 李雨繁,王成志,冯国忠,等.高氮复混(合)肥在不同类型土壤上的氨挥发特性和氮素转化[J].水土保持学报,2014,28(5):215-220.
- [32] 李莉,张赛,何强,等.响应面法在试验设计与优化中的应用[J].实验室研究与探索,2015,34(8):41-45.