农业资源与环境学报 CSCD核心期刊 中文核心期刊 中国科技核心期刊
JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT
欢迎投稿 http://www.aed.org.cn

改性木质素缓释肥的养分释放特征评价方法比较

尹静, 李栋, 李杨文正, 段亚丽, 焦阳秋, 石庆胜, 程宁宁, 朱治强

引用本文:
尹静,李栋,李杨文正,段亚丽,焦阳秋,石庆胜,程宁宁,朱治强. 改性木质素缓释肥的养分释放特征评价方法比较[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(6): 1155-1163.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13254/j.jare.2022.0208

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铵态氮源和碳源对土壤N2O、CO2释放的影响
王琳, 周晓丽, 马银丽, 巨晓棠, 吉艳芝, 张丽娟
农业资源与环境学报. 2016, 33(1): 23-28 https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0181

叶面喷施铁基纳米材料对大豆生长的影响及机制研究
马扬旸, 张辰弛, 曹雪松, 王震宇
农业资源与环境学报. 2022, 39(1): 139-148 https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0748

聚天门冬氨酸尿素对水稻产量及田面水氮素变化的综合影响
王娜, 徐嘉翼, 张鑫, 隋世江, 叶鑫, 牛世伟
农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 96-103 https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0072

洱海流域不同轮作与施肥方式对农田氮磷径流损失的影响
姚金玲, 郭海刚, 倪喜云, 王风, 郑宏艳, 杨怀钦, 杨苏树, 任天志
农业资源与环境学报. 2019, 36(5): 600-613 https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0039

不同水分条件下多种Mn肥对水稻Cd累积的影响
梁源芳, 李晓清, 吴启堂, 陈杨梅, 高婷, 林贤柯, 卫泽斌
农业资源与环境学报. 2022, 39(4): 734-740 https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0179

关注微信公众号，获得更多资讯信息

尹静, 李栋, 李杨文正, 等. 改性木质素缓释肥的养分释放特征评价方法比较[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(6): 1155-1163.
YIN J, LI D, LI Y W Z, et al. Evaluation of nutrient release characteristics of modified lignin-coated slow-release fertilizers[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(6): 1155-1163.

开放科学 OSID

改性木质素缓释肥的养分释放特征评价方法比较

尹静[1], 李栋[2], 李杨文正[1], 段亚丽[1], 焦阳秋[1], 石庆胜[3], 程宁宁[1*], 朱治强[1*]

(1. 海南大学热带作物学院, 海口 570228; 2. 海南大学生态与环境学院, 海口 570228; 3. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘 要: 为探究不同评价方法表征改性木质素缓释肥养分释放特性的差异, 选用25 ℃静水溶出率法和田间填埋法, 结合热重分析技术, 探索了两种(10-4-6、8-4-8)用改性木质素配制的缓释肥($N-P_2O_5-K_2O$)在土壤和水中的养分释放规律, 并比较了两种评价方法的差异性。结果表明: 在土壤和水介质中, 两种缓释肥在第1天和第28天的累积养分释放率分别为8.45%~13.5%和53.8%~57.9%, 分别低于15%和80%。第84天为两种缓释肥在土壤和水介质中总养分释放规律出现差异的临界点, 前84 d总养分释放规律基本趋于一致, 之后差异渐大。热重分析显示, 随着缓释肥释放时间的延长, 两种评价体系中缓释肥的残留物占比均有所增加; 两种评价方法主要在250~500 ℃阶段差异明显, 缓释肥在水中的失重率比在土壤中高出1.65~2.28个百分点。研究表明, 在评价改性木质素缓释肥养分释放特征时, 两种评价方法存在较大的偏差, 采用静水溶出率法无法准确评价缓释期大于84 d的木质素缓释肥在土壤中的养分释放性能。

关键词: 缓释肥; 改性木质素; 养分释放特征; 热重分析

中图分类号: S143 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-6819(2022)06-1155-09 **doi**: 10.13254/j.jare.2022.0208

Evaluation of nutrient release characteristics of modified lignin-coated slow-release fertilizers

YIN Jing[1], LI Dong[2], LI Yangwenzheng[1], DUAN Yali[1], JIAO Yangqiu[1], SHI Qingsheng[3], CHENG Ningning[1*], ZHU Zhiqiang[1*]

(1. College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. College of Ecology and Environment, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. College of Environment and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To investigate the differences in nutrient release characteristics of modified lignin-based slow-release fertilizers under different evaluation methods, the hydrostatic dissolution rate method at 25 ℃, the field landfill method, and thermogravimetric analysis were used to analyze the nutrient release patterns of two slow-release fertilizers(10-4-6, 8-4-8) formulated with modified lignin in soil and water, and the differences between the two evaluation methods were compared. The results showed that the cumulative nutrient release rates of the two slow-release fertilizers in soil and water were 8.45%~13.5% and 53.8%~57.9% at day 1 and 28, respectively, which were lower than 15% and 80%, respectively. The critical point for the differences in the total nutrient release patterns of the two slow-release fertilizers in soil and water was 84 d, and the total nutrient release patterns converged in the first 84 d, after which the difference became larger. Thermogravimetric analysis showed that the percentage of residues of slow-release fertilizers increased in both evaluation systems as the release time of slow-release fertilizers increased. The differences between the two evaluation methods were obvious mainly at the 250~500 ℃ stage, and the heat loss rate of the modified lignin slow-release fertilizer after hydrostatic incubation increased by 1.65~2.28 percent points compared with that after soil filling. The study showed that there were large deviations between the two evaluation methods in determining the nutrient release characteristics of the modified lignin slow-release fertilizer, and the nutrient release performance of slow-release fertilizer with a slow-release period longer than 84 d in soil could not be accurately evaluated using the hydrostatic dissolution rate method.

Keywords: slow-release fertilizer; modified lignin; nutrient release characteristics; thermogravimetric analysis

收稿日期: 2022-04-18 **录用日期**: 2022-07-21

作者简介: 尹静(1993—), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 从事植物营养研究。E-mail: yinjing1202@163.com

***通信作者**: 程宁宁 E-mail: cheng2907010@126.com; 朱治强 E-mail: zqzhu@hainanu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41867025, 42067027); 国家重点研发计划项目(2017YFD0202100); 海南省自然科学基金项目(320MS009)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41867025, 42067027); The National Key Research and Development Program of China (2017YFD0202100); The Natural Science Foundation of Hainan Province(320MS009)

化肥在我国农业生产中具有重要的增产作用，不仅可以提高土壤肥力，还可以大幅度增加作物产量。但我国肥料利用率较低，其中氮肥利用率为30%~35%[1]，当季磷肥和钾肥利用率仅为14%~20%和30%~50%[2]，且长期施用化肥容易引起土壤板结、酸化和养分比例失衡等问题。如何提高肥料利用率、提升作物产量和品质、保护农业生态系统，已成为农业发展中亟待解决的问题。缓/控释肥作为养分利用率高且环境友好的新型肥料，越来越受到人们的关注[3-4]。目前，应用广泛的包膜型缓释肥具有一定的局限性，无机物包膜缓释肥虽然生产成本低、制作工艺简单，但包膜材料易脱落且不易运输[5-6]；以合成有机高分子物质为包膜材料制备的缓释肥，虽然较稳定、易运输，但其对生产条件要求较高，且不易降解，会对土壤环境造成污染[7]；天然有机高分子聚合物材料（如淀粉、纤维素等）虽可生物降解、无毒害作用，但其作为肥料载体使用时缓释性能不佳[8-9]。有研究发现，将一些天然高分子聚合物改性后制成的半合成高分子材料具有较好的缓释能力和螯合能力，且作为肥料载体与养分结合能够显著提高肥料利用率，不会对土壤造成二次污染[10-11]。木质素作为一种可再生的天然高分子材料，可以在土壤中降解为腐殖质[12]。以化学改性后的木质素作为肥料载体制备的缓释肥，可以有效改善农田土壤的团粒结构和理化性质，既能提高肥料利用率，又能够节省肥料成本，增加作物产量和收益[13-15]。以木质素为原料制备缓释肥的方法包括化学修饰法、包膜法和螯合法，不同制备工艺获得的木质素用作缓释载体时，其缓释性、螯合性和稳定性均具有差异[16-17]。本试验通过羟甲基化反应对木质素进行改性，即在碱性条件下，木质素和甲醛发生加成反应，使得木质素发生羟甲基化而改性（图1），此时，木质素羟基含量提高，增加了木质素的亲水基团数量和比表面积，提高了木质素的反应活性，增强了木质素对氮素的吸附能力，增加了肥料中有机结合氮含量，延长了肥料养分的释放周期[18]，且木质素分子间氢键含量增加，使其热稳定性也随之提高。

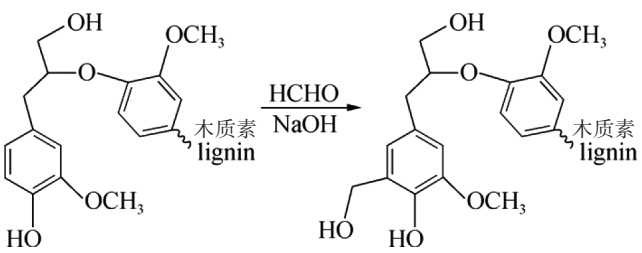


图1 木质素羟甲基化改性

Figure 1 The hydroxymethylation modification of lignin

肥料养分控释效果是衡量缓/控释肥料性能的重要指标。一般来说，作物专用缓释肥是根据平衡施肥理论和作物各生育阶段对养分需求特点而研制，要求缓释肥料的养分释放特征与作物养分需肥规律相匹配，从而达到施肥的科学化和合理化。为了达到肥料精准控释的要求，需要明确缓释肥料的氮、磷、钾等养分的释放特征。国内外用于评价缓释肥养分释放性能的方法主要有5种，分别为静水溶出率法、田间填埋法、土壤淋溶法、电超滤法和同位素示踪法[19-22]。目前，对木质素基缓释肥的养分释放性能进行评价的研究鲜有报道。本试验以新研制的改性木质素缓释肥为研究对象，通过傅里叶变换红外光谱技术鉴定其化学结构；探究静水溶出率法和田间填埋法对改性木质素缓释肥养分释放特性的评价差异；并结合热重分析（TG）技术，对不同时期缓释肥的木质素载体热分解过程进行详细的表征，以期为改性木质素缓释肥的应用提供科学的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试的缓释肥由万里神农有限公司和浙江大学联合研制，基于荔枝的养分需求特点，选用10-4-6（N-P_2O_5-K_2O）和8-4-8（N-P_2O_5-K_2O）两种缓释肥来开展试验，缓释肥以羟甲基改性木质素为填充材料，添加量均为5%，掺配尿素、磷酸二氢钾和硫酸钾等无机肥料，采用转鼓蒸汽造粒工艺制得总养分含量为20%的缓释肥。其中，8-4-8型缓释肥的尿素添加量为9%，10-4-6型缓释肥为11%。于2019年9月—2020年5月，在海南省文昌市宝芳村荔枝种植基地（19°41′57.5″N，110°49′54.7″E）开展田间填埋试验，文昌市属于典型的热带季风气候，年平均降水量为1 886 mm，年平均气温为23.9 ℃，年平均相对湿度在85%左右，试验期间土壤平均温度31.7 ℃。试验地土壤质地为砂壤土，在荔枝园内插行，选取空地开展填埋肥料试验。静水浸提试验于2019年9月—2020年6月在海南大学实验室内按照《缓释肥料》（GB/T 23348—2009）的试验方法进行（恒温培养箱，温度25 ℃）。

1.2 试验设计

该试验采用两种养分缓释性能的评价方法，分别为25 ℃静水溶出率法和田间填埋法。

（1）25 ℃静水溶出率法：称取10.00 g供试的缓释肥（10-4-6和8-4-8）放入100目尼龙网袋中，封口后放入250 mL加盖的塑料瓶中，加入200 mL去离子水，加盖密封，每种缓释肥设置9个重复，置于（25±0.5）℃培养箱中，分别于第1、3、5、7、10、14、21、28、42、56、70、84、98、112、140、168天和第196天进行取样。取样时，将塑料瓶上下颠倒3次，使瓶内液体浓度一致，取出网袋，将肥料浸提液摇匀，采集50 mL样品，弃去塑料瓶中剩余样品后重新加入200 mL去离子水，封口后放入培养箱继续培养。采集的样品立即测定氮、磷、钾素含量。在84 d和196 d时，每种缓释肥采用破坏性取样法随机取得2个重复样品，取出网袋用去离子水冲洗3遍后，将缓释肥样品完全转移至铝盒中，于烘箱中以80 ℃烘干至恒质量，采用热重分析方法对不同温度条件下肥料的失重率进行测定，以探究改性木质素在静水中的热稳定性。

（2）田间填埋法：称取10.00 g供试缓释肥于100目尼龙网袋中，每个尼龙网袋大小一致，长度为15 cm，宽度为10 cm，将其平铺后埋入田间5~10 cm深度的土层中。分别于第1、3、7、14、21、28、42、56、84、112天和第140天采集肥料样品，设置3个重复，当氮素累积释放率达80%以上时停止采样。将肥料颗粒表面的土壤用蒸馏水冲洗干净、烘干（60 ℃），根据差减法求出养分释放量。采集初始肥料样品通过傅里叶红外光谱技术对两种缓释肥在不同波长下的透光率进行测试，以探究改性木质素中的官能团种类特征。于0、84、140 d采集肥料样品，烘干粉碎后进行热重分析，其样品处理方法同静水溶出率法。

1.3 指标测定

初期养分释放率（%）=肥料24 h内养分溶出量/肥料中总养分量×100　　（1）

28 d累积养分释放率（%）=28 d累积养分溶出量/肥料中总养分量×100　　（2）

累积养分释放率（%）=累积养分溶出量/肥料中总养分量×100　　（3）

总养分释放率（%）=（氮素释放量+磷素释放量+钾素释放量）/初始总养分量×100　　（4）

土壤中第n天累积养分释放量=初始肥料质量（烘干）-第n天肥料质量（烘干）　　（5）

傅里叶红外光谱法：采集烘干后的肥料样品与光谱纯级别的KBr以1∶100的质量比进行混合，在红外灯下于玛瑙研钵中研磨成细粉末状后压片制样，然后放置于载物台上进行测定。利用衰减全反射红外法（ATR-FTIR）进行红外光谱分析，波数范围为400~4 000 cm^{-1}[23]。傅里叶红外光谱扫描仪型号为TENSOR27（德国Bruker公司）。

热重分析（TG/DTG）：采集各养分释放时期的肥料样品，将其烘干至恒质量，使不同释放时期的肥料样品含水量保持一致，按照如下步骤操作：将烘干后的待测样品研磨均匀，称取5~7 mg样品于氧化铝坩埚内，在热重分析仪分析室内进行测定，在氮气流速20 $mL\cdot min^{-1}$条件下，以10 $℃\cdot min^{-1}$的升温速率，从30 ℃逐渐升温至900 ℃[24]。热重分析仪型号为Q600（美国TA仪器公司）。

其他测定指标和测定方法如表1所示。

1.4 数据分析

采用Excel 2019进行数据处理分析，红外光谱和热失重曲线运用仪器自带的软件进行数据处理和分析，采用Origin 2019进行绘图。

表1 测定指标及方法

Table 1 Measurement index and its method

指标 Indicator	方法 Method
水样总氮	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法[25]
水样总磷	过硫酸钾氧化-钼蓝比色法[25]
水样总钾	火焰光度计法[25]
土壤中养分释放量	实验室百分天平测定质量，差减法计算
红外光谱	傅里叶红外光谱扫描仪（TENSOR27）
热稳定性	热重分析仪（Q600）

2 结果与讨论

2.1 改性木质素缓释肥的结构表征

8-4-8型和10-4-6型缓释肥的红外光谱图如图2所示。8-4-8型缓释肥在3 205 cm^{-1}和3 344 cm^{-1}处为氨基（—NH）的伸缩振动峰；在779 cm^{-1}处为甲基与亚甲基中C—H的弯曲振动峰；在1 660 cm^{-1}处出现了苯环和共轭羧酸上的C═O伸缩振动峰。10-4-6型缓释肥在3 369 cm^{-1}和3 616 cm^{-1}处为—NH和羟基（—OH）的伸缩振动峰，在1 741 cm^{-1}处为苯环和共轭羧酸上的C═O伸缩振动峰，在871 cm^{-1}处出现了C—O伸缩振动峰。3 200~3 700 cm^{-1}处为—OH和—NH的伸缩振动峰，与8-4-8型缓释肥相比，10-4-6型波峰出现了右移，可能是由于肥料内核中尿素含量有差异，尿素含量高时波峰右移。750~880 cm^{-1}处为芳香环平面外的C—H和C—O弯曲振动峰，表明苯环上成功引入了羟甲基，提升了木质素分子的反应活性，增加了反应结合位点。这不仅能够增强木质素对肥料养分的吸附

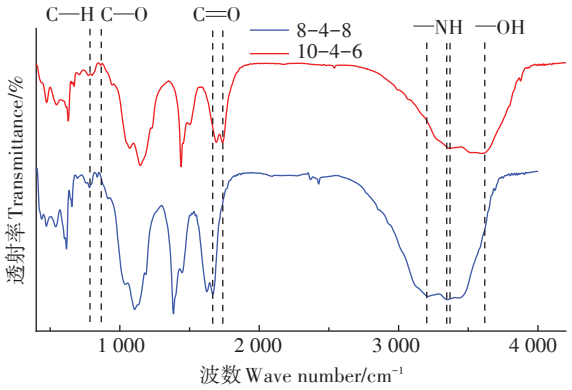


图2 两种缓释肥的红外光谱特性

Figure 2 FTIR spectra of two types of slow-release fertilizers

能力，而且以木质素作为肥料载体还有利于提高其对养分的缓释和螯合作用，肥料中的养分随着木质素的降解而得以逐渐释放[13,26]。此外，改性木质素分子中含有大量的羟甲基和酚羟基等含氧活性基团，在土壤微生物的作用下，可以促进土壤腐殖质的形成[27-29]，具有改良土壤、促进植物生长的作用[30]。

2.2 缓释肥在恒温静水中的养分释放特征

在实际农业生产中，缓释肥料中的养分能否被高效利用，在一定程度上取决于缓释材料对氮、磷、钾的缓释性能[30-31]。两种缓释肥在25 ℃恒温静水中的氮、磷、钾素释放速率曲线如图3所示。两种肥料氮素的初期养分释放率均未超过15%，且两者28 d的累积养分释放率分别为25.7%（8-4-8型）和33.3%（10-4-6型），均达到了国家标准《缓释肥》（GB/T 23348—2009）规定的缓释肥28 d累积释放率不超过80%的要求；自第56天开始，两种肥料的氮素释放速率趋缓；196 d时两种缓释肥的氮素累积养分释放率均未超过70%。而两种缓释肥的磷素累积释放率在168 d时达到了80%。两种缓释肥钾素的初期释放率均超过了15%，在第10天后已达到了80%的累积养分释放率。上述结果表明，两种木质素缓释肥的缓释性能主要是有效控制氮素的溶出速率，其次是磷素，再次为钾素。这与采用工业碱木质素制备的缓释肥或氨氧化改性制备的木质素缓释肥效果相近，通过木质素分子对氮素的物理吸附作用，以氢键或π-π共轭效应等方式与尿素分子或其他含有营养元素的基团结合，可以减缓氮素的释放速率[32-34]。

2.3 缓释肥在恒温静水中释放过程的热重分析

为了探究缓释肥养分释放过程中木质素包膜材料发生的物质变化情况，掌握木质素包膜缓释肥在土壤和水中分解过程的异同之处，本研究利用热重分析

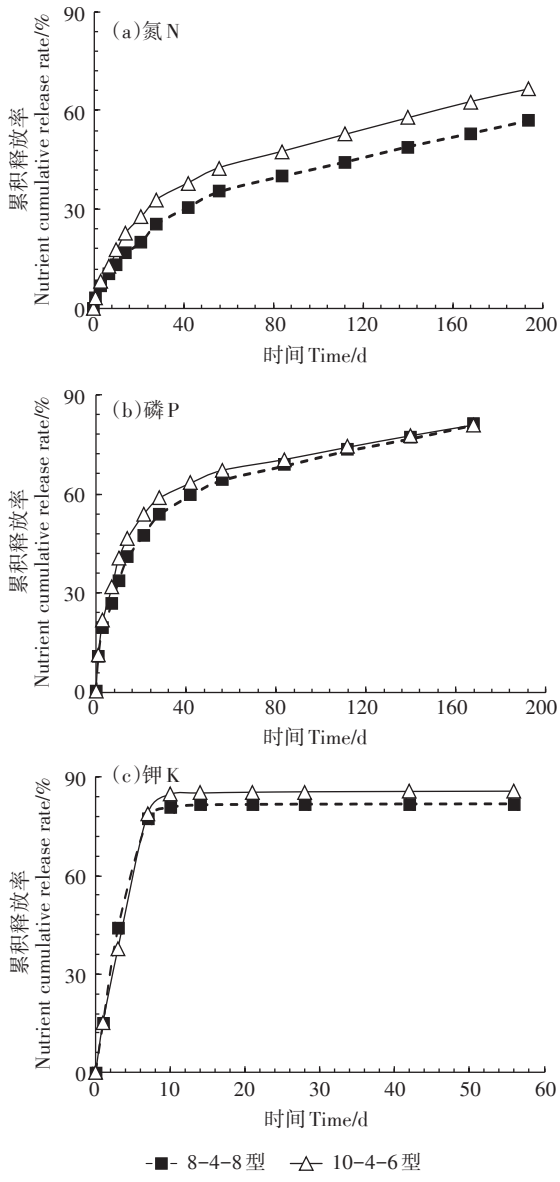
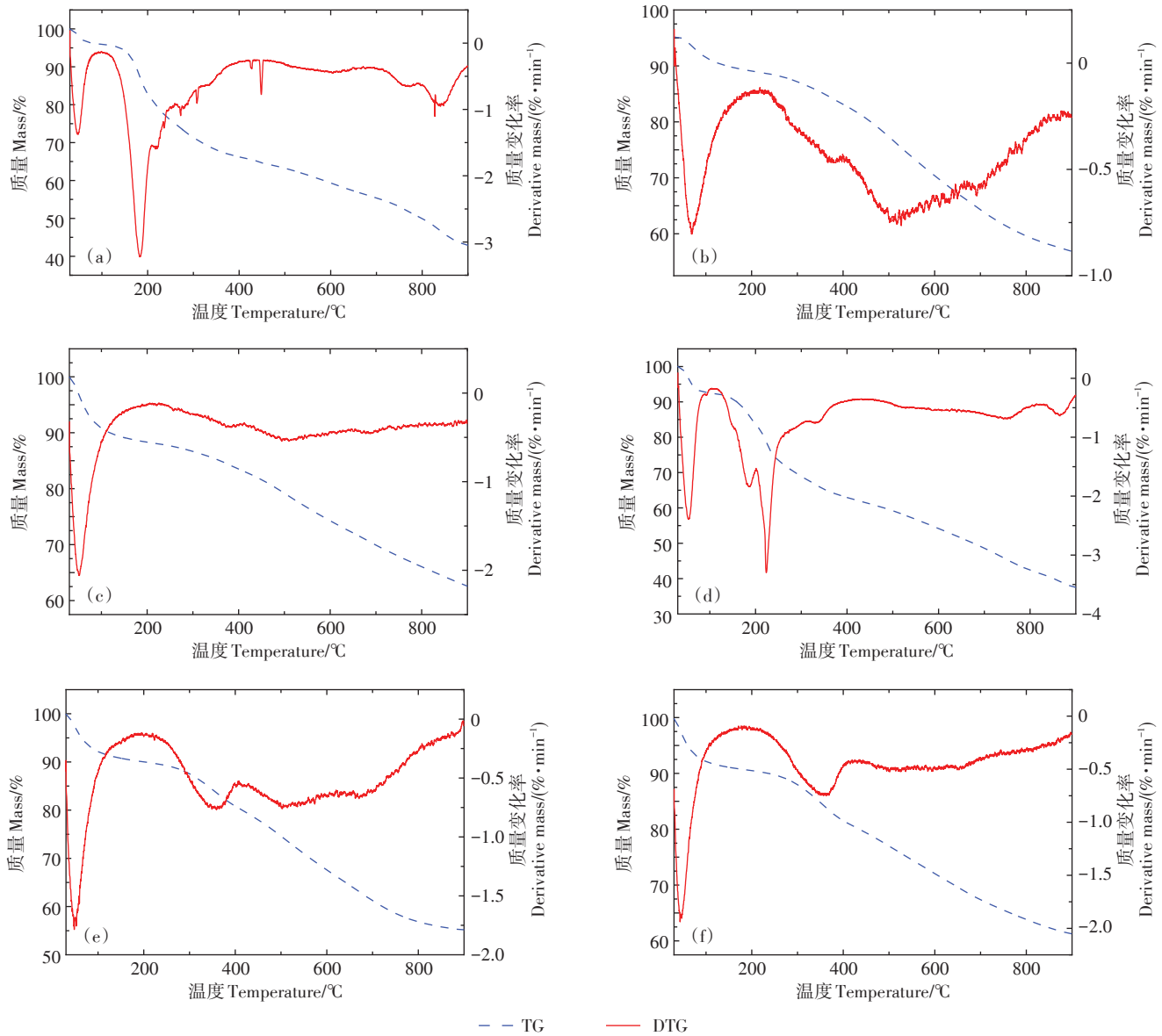


图3 25 ℃下缓释肥在水中的养分释放曲线

Figure 3 The nutrient release curve of slow-release fertilizer in water at 25 ℃

技术对两种缓释肥进行表征。热重分析技术（TG-DTG）定量性强，可以准确地测量物质受热时的质量变化及变化的速率[24]。木质素分子结构中有多种单元连接，同时存在丰富的官能团和酰化/交联结构，经过热分解，其失重顺序依次为水分、低分子量的碎片、木质素结构单元及酚类单体[13,35]。

两种缓释肥（8-4-8和10-4-6）在水中不同释放时期的热重分析如图4所示。在30~250 ℃阶段，两种缓释肥在不同释放时期均出现不同程度的失重，其中，8-4-8型缓释肥在84 d和196 d的失重率分别为11.7%和12.4%，均小于0 d时的失重率（14.2%），10-



8-4-8型缓释肥养分释放0 d(a)、84 d(b)和196 d(c)；10-4-6型缓释肥养分释放0 d(d)、84 d(e)和196 d(f)
(a)8-4-8, 0 d;(b)8-4-8, 84 d;(c)8-4-8, 196 d;(d)10-4-6, 0 d;(e)10-4-6, 84 d;(f)10-4-6, 196 d

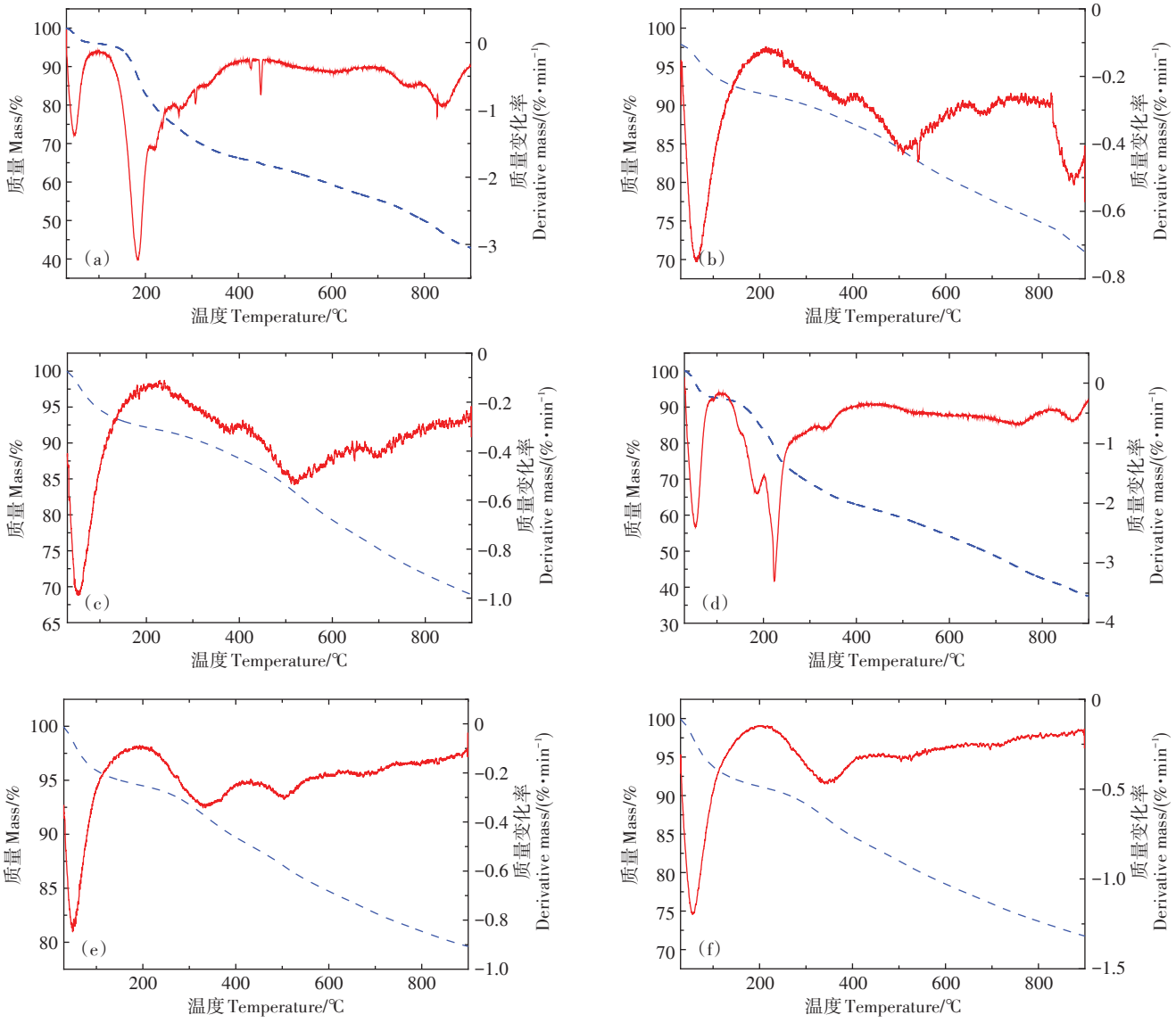
图4 缓释肥(8-4-8和10-4-6)在水中不同释放时期的热失重曲线

Figure 4 TG/DTG curves of slow-release fertilizers(8-4-8 and 10-4-6) in water

4-6型缓释肥呈现出相似的趋势，这一阶段主要是水分的蒸发过程，且两种缓释肥在该阶段均出现了两个失重峰，这可能与自由水和结晶水的蒸发有关。随着温度升高至500 ℃，木质素开始分解，随着释放天数的延长，8-4-8型缓释肥的失重率逐渐减小，而10-4-6型缓释肥的失重速率却趋于平缓，失重率变化较小。在这一阶段，木质素结构中的低分子量碎片先开始发生分解，随后结构中化学键发生断裂，一些小分子物质蒸发从而导致肥料质量损失[35]。在500~900 ℃阶段，缓释肥的DTG曲线数值基本未发生变化，木质素结构单元开始分解，木质素分子呈现稳定且持续的质量损失。随着养分释放时间的延长，两种缓释肥的残留物逐渐增加，失重率呈下降趋势。在第0、84天和第196天，8-4-8型缓释肥高温灼烧后的失重率分别为57.1%、43.1%和37.4%，10-4-6型缓释肥则为62.4%、44.8%和38.7%。此外，两种缓释肥的失重速率均逐渐减缓，可能是由于肥料中的有机结合氮含量随着无机氮和K^+等养分在水中的溶解而增加。升温至900 ℃时，残留物应为缓释肥木质素等有机组分经高温灼烧后残留的灰分。

2.4 缓释肥在土壤中释放过程的热重分析

两种缓释肥在土壤中不同释放时期的热重分析结果如图5所示。在30~250 ℃阶段，因水分的蒸发，两种肥料的不同释放时期均出现不同程度的失重。在250~500 ℃阶段，8-4-8型缓释肥在释放84 d和140 d时，肥料DTG曲线数值逐渐减小，表明随着养分释放天数的延长，肥料失重速率逐渐加快，而10-4-6型缓释肥失重速率较为平缓，这与静水中肥料的失重特性相近，但其失重率均小于静水中的失重率。在500~900 ℃阶段，肥料样品的DTG曲线数值未发生明显变化，肥料样品表现为稳定持续的失重状态。一般而言，缓释肥中大分子木质素相对分子质量越高，其热稳定性越好，高温灼烧后的失重率越小[19]。在900 ℃时，两种缓释肥在84 d和140 d时与释放0 d的缓释肥热重分析数据相比，高温灼烧的失重率显著降低，在第0、84天和第140天时，8-4-8型缓释肥的失重率分别为57.1%、29.0%和31.1%，10-4-6型缓释肥则为62.4%、20.4%和28.2%。这是由于两种缓释肥在土壤中释放84 d和140 d之后，作为肥料载体的木质素被逐渐降解，缓释肥中小分子物质在土壤中首先



8-4-8型缓释肥养分释放0 d(a)、84 d(b)和140 d(c)；10-4-6型缓释肥养分释放0 d(d)、84 d(e)和140 d(f)
(a)8-4-8，0 d；(b)8-4-8，84 d；(c)8-4-8，140 d；(d)10-4-6，0 d；(e)10-4-6，84 d；(f)10-4-6，140 d

图5 缓释肥(8-4-8和10-4-6)在土壤中不同释放时期的热失重曲线

Figure 5 TG/DTG curves of slow-release fertilizers(8-4-8 and 10-4-6) in soil

被降解，N、P、K素逐渐得以释放，肥料中的木质素占比相对增加，提高了肥料的热稳定性，降低其失重率。

比较土壤与静水中的热失重分析结果发现，在250~500 ℃阶段，两种评价方法出现明显差异，缓释肥恒温静水培养后的失重率高于其土壤填埋后的相应值，增长了1.65~2.28个百分点。缓释肥在水中的养分释放主要表现为K^+、$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}等离子态养分的溶出，同时木质素分子经扩散作用在水中缓慢溶出，有机态氮随之得以释放，此时缓释肥中的木质素占比持续降低。研究表明，肥料中的木质素含量越高，其热稳定性越好[19]，土壤填埋后的缓释肥木质素占比相对较高，其热稳定性较好，因此，在250~500 ℃阶段，土壤填埋后的缓释肥失重率低于静水培养后的相应值。当温度达到900 ℃时，静水培养84 d和196 d后缓释肥的失重率呈现下降的趋势，土壤填埋的缓释肥则在84 d和140 d时有所下降，且静水培养后两种缓释肥的失重率均高于土壤填埋，表明两种缓释肥土壤填埋后的木质素占比高于静水培养，提高了肥料的热稳定性，降低了肥料的热失重率。

2.5 缓释肥在土壤和水中的累积养分释放速率

为探究能否使用静水溶出率法表征木质素基缓释肥在土壤中的总养分释放特征，本研究对缓释肥的总养分释放率进行了分析。两种缓释肥在水和土壤介质中的总养分释放特征曲线如图6所示，在前84 d，两种缓释肥在土壤和水中的总养分释放特征相似，其总养分释放率在62.6%~66.6%之间，在84 d之后，缓释肥在两种介质中的养分释放率差异逐渐增大，均表现为84 d之后缓释肥在土壤中持续释放，而在水中的释放量趋于平缓。这可能是由于在水介质中养分释放的初期，改性木质素与尿素分子结合形成有机态氮而使得缓释肥中氮素释放缓慢，但大量钾元素以离子或无机盐形式释放到水中，提高了缓释肥的总养分释放量。在养分释放后期，与木质素分子相结合的肥料养分释放缓慢，养分释放速率逐渐趋于平缓。其中，8-4-8型缓释肥在土壤和水介质中的初期养分释放率分别为13.5%和9.57%，10-4-6型缓释肥在土壤和水介质中的初期养分释放率分别为10.2%和8.45%。8-4-8型缓释肥第28天的累积养分释放率分别为57.9%和53.8%，10-4-6型缓释肥第28天的累积养分释放率分别为55.1%和54.0%。第140天时，两种缓释肥在土壤中累积养分释放率均达到了80%，而在水中分别为67.9%和70.2%。这可能是由于缓释肥释放过程中的环境温度和土壤微生物所致，静水浸提试验中的温度为恒温25 ℃，但田间填埋试验周期内土壤温度在30 ℃以上，而且土壤微生物可降解木质素，促进了缓释肥的养分释放。

结合静水培养和土壤填埋后缓释肥的热重分析，可以发现：在土壤介质中，前84 d随着养分释放时间的延长，两种缓释肥中的木质素占比增大，热稳定性逐渐增强，热失重率逐渐降低，养分释放速率趋于平缓；84 d后，随着缓释肥中木质素的降解，养分得以释放，热失重率略有上升，养分释放速率逐渐加快。在水介质中，84 d后缓释肥中的木质素逐渐溶出，致使养分持续而缓慢地释放，因此，其热失重率未发生明显变化。究其原因，可能是由于试验温度和土壤微生物等诸多因素存在差异[35]。热重分析技术可以对样品进行连续测试，通过缓释肥的热失重变化规律来表征肥料中木质素分子的变化特征，以明确静水溶出率法和土壤填埋法的差异。但此方法对仪器要求较高，试验操作较复杂，样品含水量也会对试验结果产生影响，需要继续优化。

由此可见，在评价改性木质素缓释肥养分释放性能时，这两种方法具有较大的差异，可能是由土壤环境的复杂性所致[25,35]。土壤中存在着大量的盐离子和微

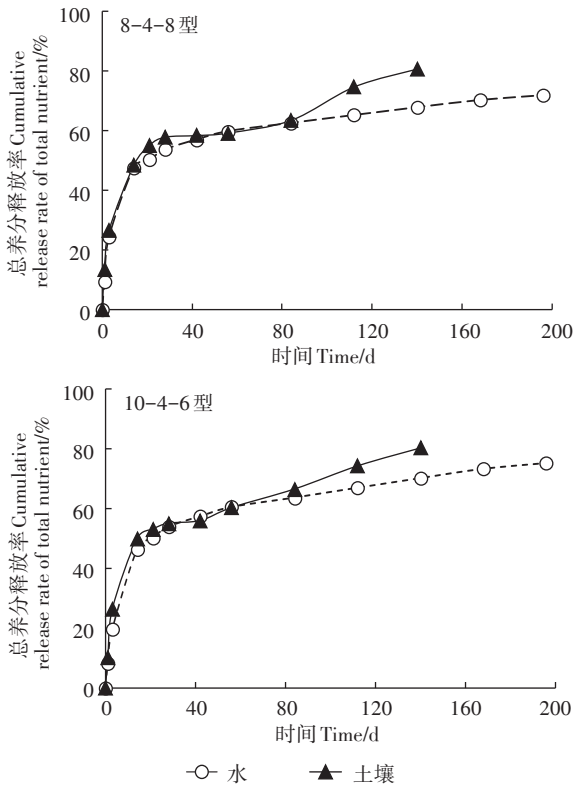


图6 缓释肥总养分累积释放率

Figure 6 Cumulative release rates of total nutrients of slow-release fertilizers

生物，而水介质是完全不同的试验体系，无法真实地模拟土壤环境条件，采用静水溶出率法评价改性木质素缓释肥在土壤中的养分释放性能存在着不可避免的偏差。对于缓释期大于84 d的木质素缓释肥，静水溶出率法的总养分释放速率低于土壤填埋法。

3 结论

（1）改性木质素缓释肥的分子结构中含有大量的羟甲基和酚羟基等含氧活性基团，提升了木质素分子的反应活性，有利于提高木质素对氮养分的吸附能力。木质素分子与尿素结合形成的有机结合氮能够降低肥料的水溶性，提高氮元素的螯合作用，从而延缓氮的释放速率。

（2）改性木质素缓释肥在土壤和水介质中的总养分释放过程在84 d时出现拐点，在84 d之前，可以采用静水溶出率法表征改性木质素缓释肥在土壤中的养分释放特征。84 d之后，作为养分吸附载体的木质素，在土壤填埋法中的降解速率高于静水溶出率法，缓释肥的热失重主要在250~500 ℃阶段差异明显，静水培养后的改性木质素缓释肥热失重率较土壤填埋后增加了1.65~2.28个百分点，肥料中木质素含量越高，其热稳定性越强。因此，静水溶出率法难以精确评价84 d后改性木质素缓释肥在土壤中的养分释放性能，其表征的缓释肥养分释放期更长。

参考文献：

[1] 张海鹏, 陈志青, 王锐, 等. 氮肥配施纳米镁对水稻产量、品质和氮肥利用率的影响[J]. 作物杂志, 2022(4):255-261. ZHANG H P, CHEN Z Q, WANG R, et al. Effects of nitrogen fertilizer combined with nano-magnesium on rice yield, grain quality and nitrogen use efficiency[J]. *Crops*, 2022(4):255-261.

[2] 王丹丹, 李岚涛, 韩本高, 等. 养分专家系统推荐施肥对夏玉米生理特性及产量的影响[J] 农业资源与环境学报, 2022, 39(1):107-117. WANG D D, LI L T, HAN B G, et al. Effects of nutrient expert recommended fertilization on the physiological characteristics and yield of summer maize[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(1):107-117.

[3] TIAN R, LI C, XIE S, et al. Preparation of biochar via pyrolysis at laboratory and pilot scales to remove antibiotics and immobilize heavy metals in livestock feces[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(7):2891-2902.

[4] MOE K, MOH S, KAJIHARA Y, et al. Effects of integrated organic and inorganic fertilizers on yield and growth parameters of rice varieties[J]. *Rice Science*, 2019, 26(5):309-318.

[5] 金爽, 赵苏, 马广一. 高分子包膜材料对抗凝冰剂缓释性能的影响[J]. 功能材料, 2019, 50(6):6120-6127. JIN S, ZHAO S, MA G Y. Effect of polymer coating materials on slow release properties of anticoagulant ice agent[J]. *Jorunal of Functional Materials*, 2019, 50(6):6120-6127.

[6] 邱现奎. 粉煤灰包膜缓释肥的制备及其对作物生长的影响研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2011:19-20. QIU X K. Study on the making of fly ash slow release fertilizer and its effects on crop growth[D]. Tai′an: Shandong Agricultural University, 2011:19-20.

[7] 史万杰, 熊海蓉, 文祝友, 等. 缓/控释肥研究现状及发展趋势[J]. 河南化工, 2020, 37(8):8-11. SHI W J, XIONG H R, WEN Z Y, et al. Research status and development trends of slow/controlled release fertilizer[J]. *Henan Chemical Industry*, 2020, 37(8):8-11.

[8] YAMAMOTO C F, PEREIRA E I, MATTOSO L H C, et al. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287:390-397.

[9] 赵萧汉, 郭妤, 陈前林, 等. 高分子包膜缓控释肥养分释放机制及模型研究现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10):170-176. ZHAO X H, GUO Y, CHEN Q L, et al. Nutrient release mechanism and model of polymer coated slow release fertilizer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(10):170-176.

[10] 薛朝臣. 可生物降解缓释肥包膜材料的制备与性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2017:37-58. XUE C C. Preparation and properties of biodegradable coating materials for slow release fertilizers [D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2017:37-58.

[11] 贾聪. 生物基树脂包膜控释肥料的研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2019:55-57. JIA C. Study on bio-based resin coated controlled release fertilizers[D]. Tai′an:Shandong Agricultural University, 2019:55-57.

[12] 赵海东. 新型兼具吸水保水和养分缓控释性能的生物降解高分子材料研究[D]. 太原:中北大学:2019:39-69. ZHAO H D. Study on biodegradable polymer materials with both water absorption and water retention and nutrient-controlled release properties[D]. Taiyuan: North University of China, 2019:36-69.

[13] 李涛. 木质素基多功能缓控释肥料的制备及其性能研究[D]. 兰州:兰州大学, 2019:13-34. LI T. Preparation and properties of lignin-based multifunctional slow/controlled release fertilizer[D]. Lanzhou:Lanzhou University, 2019:13-34.

[14] 王秀斌, 徐新朋, 孙静文, 等. 氮肥运筹对机插双季稻产量、氮肥利用率及经济效益的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(5):1167-1176. WANG X B, XU X P, SUN J W, et al. Effects of nitrogen application on yield, nitrogen use efficiency and economic benefit of double-cropping rice by mechanical transplanting[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2016, 22(5):1167-1176.

[15] 武开阔, 张丽莉, 宋玉超, 等. 稳定性氮肥配合秸秆还田对水稻产量及N_2O和CH_4排放的影响[J]. 应用生态学报, 2019, 30(4):1287-1294. WU K K, ZHANG L L, SONG Y C, et al. Effects of stabilized N fertilizer combined with straw returning on rice yield and emission of N_2O and CH_4 in a paddy field[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(4):1287-1294.

[16] 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 and Products*, 2017, 109:

255-265.

[17] 张占业, 穆环珍, 黄衍初, 等. 木质素及其改性物在环境污染防治中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(S1):360-364. ZHANG Z Y, MU H Z, HUANG Y C, et al. Application of lignin and its modified analogs in environment protection[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(S1):360-364.

[18] 徐强. 工业碱木质素基缓释氮肥的制备及缓释性能研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2017:15-18. XU Q. Preparation and slow-release performance of industrial alkali lignin-based slow-release nitrogen fertilizers[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017:15-18.

[19] 王峻. 缓/控释肥养分释放率不同检测方法的比较[D]. 泰安:山东农业大学, 2018:25-26. WANG J. Comparison of different detection methods for nutrient release rate of slow/controlled-release fertilizers[D]. Tai'an:Shandong Agricultural University, 2018:25-26.

[20] 刘媛媛. 新型包膜缓释肥的研制及其性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2012:25-27. LIU Y Y. The preparation of new coated slow-release fertilizer and properties study[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology, 2012:25-27.

[21] ZIEGLER K, NEMETH K, MENGEL K. Relationship between electro-ultrafiltration (EUF) extractable nitrogen, grain yield, and optimum nitrogen fertilizer rates for winter wheat[J]. *Fertilizer Research*, 1992, 32:37-42.

[22] 江嘉运, 荣华, 盖广清. 工业木质素化学改性与制备减水剂的研究进展[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(11):57-85. JIANG J Y, RONG H, GAI G Q. Research progress of industrial lignin in chemical modification and preparation for water reducers[J]. *New Building Materials*, 2010, 37(11):57-85.

[23] 何震. 木质素缓控肥料制备工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020:46-59. HE Z. Slow released fertilizer preparation process from lignin residue[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2020:46-59.

[24] 侯璟玥. 改性纤维素衍生物缓释肥包膜材料的制备及性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2017:10-11. HOU J Y. Preparation and properties of modified cellulose derivatives coating materials of slow-release fertilizers[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017:10-11.

[25] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000:339-387. LU R K. Soil agrochemical analysis methods[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:339-387.

[26] SHAJI H, CHANDRAN V, MATHEW L. Organic fertilizers as a route to controlled release of nutrients in controlled release fertilizers for sustainable agriculture[M]. Cambridge: Academic Press, 2021:231-245.

[27] 吕婷雯, 沈汝波, 杨洪强, 等. 施加有机肥下木质素对平邑甜茶根系活力及根际土壤微生态的影响[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2018, 49(4):561-565. LÜ T W, SHEN R B, YANG H Q, et al. Effects of lignin on root activity of *Malus hupehensis* Rehd. and microecology in rhizosphere soil under organic fertilizer[J]. *Journal of Shandong Agricultural University(Natural Science Edition)*, 2018, 49(4):561-565.

[28] 崔智多, 张小勇, 莫海涛. 工业木质素包膜缓释尿素释放规律的研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(30):143-147. CUI Z D, ZHANG X Y, MO H T. Study on releasing properties of controlled-release urea coated by industrial lignin[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(30):143-147.

[29] PANG W C, HOU D J, WANG H, et al. Preparation of microcapsules of slow-release NPK compound fertilizer and the release characteristics[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29(11):2397-2404.

[30] CHEN J, FAN X L, ZHANG L D, et al. Research progress in lignin: Based slow/controlled release fertilizer[J]. *Chem Sus Chem*, 2020, 13:4356.

[31] CUI Z, ZHANG X, MO H. Research on application of controlled released fertilizers coated by industrial lignin and its releasing characteristics[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 22(11):3271-3274.

[32] GONZALEZ D L, LOPEZ M F, VALVERDE J L, et al. Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry[J]. *Applied Energy*, 2014, 114:227-237.

[33] 王健龙. 木质素缓释肥料的制备及相关分子模拟研究[D]. 南京:南京林业大学, 2014:66-67. WANG J L. Preparation of lignin slow release fertilizers and related molecular simulation studies[D]. Nanjing:Nanjing Forestry University, 2014:66-67.

[34] 王艳, 郑西来, 段玉环, 等. 包膜肥料氮素释放特性的影响因素研究[J]. 土壤与作物, 2017, 6(1):73-79. WANG Y, ZHENG X L, DUAN Y H, et al. Factors affecting nitrogen release characteristics to coated fertilizers[J]. *Soils and Crops*, 2017, 6(1):73-79.

[35] 马琳娜. 生物降解有机高分子缓/控释肥土壤环境效益及应用效果研究[D]. 太原:中北大学, 2016:28-53. MA L N. Study on soil environmental benefits and the application effect of biodegradable polymeric slow/controlled release fertilizer[D]. Taiyuan:North University of China, 2016:28-53.