

造纸黑液木质素对尿素氮在土壤中 转化与生物利用的影响

彭俊杰, 王德汉, 廖宗文

(华南农业大学 新肥料资源研究室, 广东 广州 510642)

摘要:利用造纸黑液木质素对尿素进行包膜处理,制成3种不同包膜厚度的缓释尿素(LCU),通过土壤淋溶试验和盆栽试验研究了木质素包膜尿素氮素释放规律和生物利用效果,结果表明:木质素包膜尿素具有不同程度的缓释性能,木质素包膜尿素中氮素累积溶出速率比普通尿素低12%;施用木质素包膜尿素的玉米生物量均大于普通尿素,尿素氮素利用率平均提高了7.8%。木质素对尿素氮转化影响除了物理控释作用外,其降解产物还具有一定的硝化抑制作用,能减少氮素的淋失和对环境的污染。

关键词:木质素;包膜尿素;氮肥利用率;环境保护

中图分类号:S143.1

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2004)01-0021-04

Effect of lignin from paper-making black liquor on the transformation and the bio-utilization of urea-N

PENG Jun-jie, WANG De-han, LIAO Zong-wen

(New Fertilizer Resources Lab., South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: Urea coated with lignin from paper-making black liquor were made in different layer thickness. Nitrogen release rate of lignin coated with urea (LCU) in soil were determined by leaching experiment. Pot experiment was conducted to study the fertilizer efficiency of LCU, which was used as a slow-release nitrogen fertilizer, on corn. Results showed that urea coated with lignin presented slow-release property to different degree. Nitrogen release rate of LCU was about 12% lower than that of normal urea, utilization ratio of nitrogen was about 7.8% higher than that of normal urea. the result indicated that LCU could increase the yield of the corn and utilization ratio of nitrogen compared with un-coated urea. In addition to its slow-release effect, the degradation product of lignin was an effective nitrification inhibitor, which could reduce the loss of nitrogen and protect environment from N pollution.

Key words: lignin; coated urea; N-fertilizer utilization rate; enviroment protection

提高肥料利用率,减少化肥对环境的污染是近几年来倍受关注的课题。据统计,我国氮肥的当季利用率约为30%~35%,每年损失的氮素相当于1900多万t尿素,氮肥的损失不仅仅是直接的经济损失,更严重的是流失的化肥引起水体污染、农产品污染和温室效应等农业面源污染问题。

控释/缓释肥料的研制已成为世界肥料研究的

热点^[1],尤其是尿素更受到重视,出现了很多尿素二次加工产品^[2],如甲醛包涂尿素、聚乙烯包膜尿素、磷石膏包涂尿素、涂硫尿素、聚酯包膜尿素等,还有在尿素中添加氢醌(HQ)、2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶、双氰胺(DCD)、碳化钙等脲酶抑制剂或硝化抑制剂的产品。但尿素二次加工复杂,同时,许多添加物在土壤中难降解,对土壤和作物产生污染^[3]。

收稿日期:2002-07-18

作者简介:彭俊杰(1969-),男,硕士研究生。通讯作者:王德汉(1965-),男,副教授,博士。

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(990704);教育部重点项目;广东省重点项目(A20405);广州市重点项目(2001-2-024-02)

工业木质素主要来源于造纸工业的制浆废液^[4]. 木质素是具有三维空间网状结构的高分子化合物,表现出较强的螯合性能和胶体性能,具有较好的反应活性^[5]. 对于造纸行业,木质素是废弃物,这种有机资源在肥料中应用已有报道^[6,7],主要是将木质素改性成氨氧化木质素(AOL),或者把木质素与肥料简单复混后施用,但作为尿素包膜的控释材料至今鲜见报道. 本研究基于木质素对尿素氮肥的缓释性能^[8,9],探讨木质素包膜尿素氮在土壤中转转化规律和生物利用效果.

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试木质素 由华南理工大学造纸与环境工程学院提供,其基本性质为:全氮(N)质量分数1.32%,全磷(P_2O_5)质量分数0.03%,pH值5.16.

1.1.2 供试肥料 自制木质素包膜尿素(LCU),氮质量分数分别为43.26%(LCU-1)、41.06%(LCU-2)、39.91%(LCU-3);市售普通尿素(PTU),氮质量分数

为46.13%;化学纯的氯化钾(K_2O 质量分数为60%);过磷酸钙(P_2O_5 质量分数为14%),产自贵州.

1.1.3 供试土壤 试验用土取自华南农业大学农场,是花岗岩坡积物发育的潴育性水稻土,取回后风干并过5 mm筛. 土壤含有机质 $27.1\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮 $1.416\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全磷 $0.502\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全钾 $5.12\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤有效氮(N)、磷(P_2O_5)、钾(K_2O)质量分数分别为75.0、22.0和 $62.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,pH为6.04.

1.1.4 供试作物 供试玉米品种为广东省农业科学院提供的“超甜613号”.

1.2 试验方法

1.2.1 木质素包膜尿素在土壤中的淋溶试验 试验设计见表1,共设5个处理,每个处理3次重复. 将d为5 cm、h为30 cm塑料管一端先用滤布(200目)封口,在底部垫有少量砂子(约25 g),按 $1.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 容重装入过2 mm筛土壤250 g,再在其上按同样紧实度装入与250 g土壤混合的土肥混合物,土柱上面再以少量砂子(约25 g)覆盖,肥料用量(N)为 $600\text{ mg}/\text{kg}$. 以100 mL水淋溶土柱,收集24 h内淋溶液,

表1 淋溶和盆栽试验设计

Tab. 1 Scheme of leaching and pot experiment

处理 treatment	肥料 fertilizer	淋溶试验 leaching experiment/g	盆栽试验 pot experiment /($\text{g}\cdot\text{盆}^{-1}$)	
			等养分试验	等用量试验
			equal nutrition experiment	equal dosage experiment
CK0				
CK1	PTU	0.33	1.300	1.30
T1	LCU-1	0.35	1.387	1.30
T2	LCU-2	0.37	1.461	1.30
T3	LCU-3	0.38	1.503	1.30

分析其中全氮、硝态氮、铵态氮质量分数,每4 d淋溶1次,共淋溶8次.

1.2.2 盆栽试验 试验设计为不同肥料品种的等养分和等用量处理(表1),共设8个处理,每处理4次重复,随机排列. 每盆装土4 kg,等养分各处理氮(N)、磷(P_2O_5)、钾(K_2O)肥施用量分别为150、120、 $150\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,等用量各处理磷(P_2O_5)、钾(K_2O)肥施用量分别为120、 $150\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 磷、钾肥分别用过磷酸钙和氯化钾为肥源,氮、磷、钾均作基肥播种前与土混匀. 10月11日播种,12月9日收获,生育期58 d. 玉米收获后烘干称生物量并将植株粉碎,分析其全氮质量分数.

1.2.3 分析方法 淋溶试验的溶出液和土壤样品中的全氮按土壤农化常规分析方法、硝态氮采用紫外

分光光度法^[10],铵态氮用靛酚蓝比色法,植株全氮含量采用半微量开氏法测定^[11].

2 结果与分析

2.1 木质素包膜尿素氮在土壤中的转化和释放规律

对包膜肥的控释性能研究过去主要采用水浸泡法,但它与肥料在土壤中养分释放的实际情况相差较远,本试验考虑到土壤因子的作用,木质素包膜尿素(LCU)在土壤中氮素累积溶出率如图1a所示. 由图1a可以看出,随着培养时间的延长,尿素不断水解溶出,但LCU全氮释放比较平缓,32 d后,普通尿素(PTU)氮累积溶出率已达到91.5%,而LCU全氮溶出率只有79.06%~80.15%.

图 1a 还可以看出,LCU 氮素溶出特点与 PTU 不同,淋溶初期,两者的氮素溶出率没有明显差异,但培养 10 d 后,LCU 氮素溶出速率开始比 PTU 缓慢,到 30 d 左右,LCU 氮素累积溶出率比 PTU 低 12%。LCU 氮素溶出特点与一般有机高聚物包膜尿素也不同,一般有机高聚物包膜尿素在土壤中氮素溶出自始至终都比普通尿素缓慢得多^[7]。从这一结果可以推测,LCU 对于作物早期供氮十分有利。

从图 1b 中可以看出,淋出液中铵态氮的含量在淋溶第 10 d 以前呈快速增长,但随着尿素的不断水解和木质素的微生物降解,LCU 处理的铵态氮溶出速率趋于平缓,而 PTU 处理的铵态氮含量仍在沿直线上升,这说明 LCU 中尿素水解受到了抑制。

图 1c 是各处理淋出液中硝态氮的变化,在淋溶第 10 d 之前,LCU 处理淋出液中硝态氮比 PTU 高,这是因为早期木质素降解少,土壤中铵态氮含量低,硝化强度大造成;淋溶第 10 d 之后,LCU 处理淋出液中

硝态氮比 PTU 低 7.6% ~ 14.5%,证实了木质素降解产物对土壤硝化反应有一定的抑制作用^[9]。从 LCU 全氮、铵态氮和硝态氮溶出规律可以说明,木质素包膜尿素应该能稳定地供给作物生长所需的氮素,在一定程度上,可以减少尿素氮素的淋失,因而能减少不合理施用尿素对农业生态环境所造成的污染。

LCU 的氮素溶出特点与木质素的结构特性有关,木质素是含有多种活性基团的天然高分子物质,是腐殖质的前体物质,在土壤中经微生物作用可以转化成腐殖酸^[5],也可活化土壤原有腐殖质,提高它的各种功能,其降解时还可产生一部分醌/氢醌结构^[12],而氢醌具有脲酶抑制作用,同时降解产生的腐殖酸与 NH_4^+ -N 形成比较稳定的络合物,这是木质素对尿素的生物和化学方面的缓释作用。另外,木质素网状大分子在土壤中会对养分产生螯合和物理包裹作用,表现出对肥料养分的物理吸附特性。

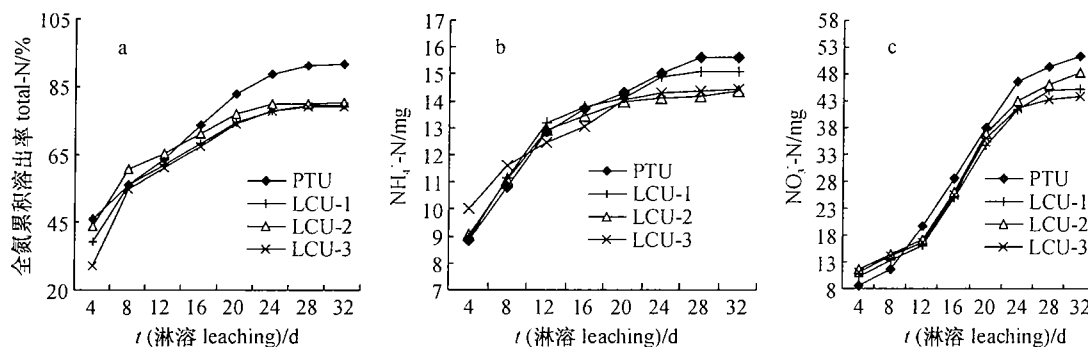


图 1 木质素包膜尿素在土壤中全氮、铵态氮和硝态氮的累积溶出情况

Fig.1 Accumulated dissolution of (T-N, NH_4^+ -N and NO_3^- -N) from LCU in soil

2.2 木质素包膜尿素的生物利用效果

表 2 是利用木质素包膜尿素盆栽玉米的生物量和氮素利用情况,从等养分和等用量比较试验来看,LCU 具有一定的增产效果。施用木质素包膜尿素的玉米生物量均比普通尿素高,其中 LCU-3 与普通尿素比较,有显著性差异。从尿素氮素利用率的结果还可以发现,LCU-2 等养分处理的氮素利用率(63.23%)比 PTU 氮素利用率提高了 14% 以上;LCU-2 等用量处理的氮素利用率(63.40%)比 PTU 氮素利用率提高了 14. % 以上,但 LCU-3 等用量处理的氮素利用率比 PTU 稍低,主要是 LCU-3 包膜层太厚,养分释放较慢,盆栽后土壤残留氮素较多造成。

从等用量试验的结果还可以看出,虽然 LCU 氮含量比 PTU 和塑料包膜尿素低,但 LCU 处理的玉米

生物量都比普通尿素的高,这说明了木质素包膜尿素的增产效果与其养分缓释功能有关。

玉米的增产量与肥料养分利用率主要取决于肥料的养分供应,木质素降解产物对脲酶的抑制作用可减缓尿素分解,减少施肥初期氮挥发损失,有利于作物生长中期和后期对氮素的吸收利用。从上述淋溶试验结果来看,前期木质素包膜尿素和普通尿素同样可以保证供给作物生长需要,根据普通尿素在土壤中的转化释放规律,15 d 左右后会有大量的尿素转化分解,因此存在氮素损失的可能,而此时木质素包膜尿素的氮素释放比普通尿素慢,可减少氮素损失,为提高氮肥利用率提供了可能,试验中的生物量和吸氮量结果也证实了这一点。

表2 盆栽试验结果¹⁾

Tab.2 Result of pot experiment

处理 treatments	等养分试验 equal nutrition experiment			等用量试验 equal dosage experiment		
	生物量	吸氮量	氮素利用率	生物量	吸氮量	氮素利用率
	biomass/(g·盆 ⁻¹)	N uptake/g	N-utilization ratio/%	biomass/(g·盆 ⁻¹)	N uptake/g	N-utilization ratio/%
CK0	20.20 ± 0.25d	0.185 ± 0.002c		20.20 ± 0.25d	0.185 ± 0.002c	
PTU	32.37 ± 0.19bc	0.53 ± 0.001b	55.43 ± 0.24ab	32.37 ± 0.19bc	0.53 ± 0.001b	55.4 ± 0.24ab
LCU-1	35.01 ± 0.21a	0.55 ± 0.001ab	59.37 ± 0.41ab	32.66 ± 0.64ab	0.54 ± 0.003ab	57.3 ± 0.55ab
LCU-2	34.33 ± 0.15abc	0.579 ± 0.001a	63.23 ± 0.50a	33.07 ± 0.22a	0.580 ± 0.003a	63.40 ± 0.47a
LCU-3	35.37 ± 0.40a	0.54 ± 0.004ab	57.82 ± 0.64ab	34.77 ± 0.37a	0.517 ± 0.004b	52.97 ± 0.30b

1)表中数据为各处理的4个重复的平均数±标准误,用SAS软件进行分析,多重比较采用Duncan's法,同列数据末具有相同字母表示差异不显著($P > 0.05$)

3 结论

利用造纸黑液木质素作为控释材料,对尿素进行包膜处理,制成3种不同包膜厚度的缓释尿素(LCU)。土壤淋溶试验结果表明:与PTU相比,淋溶初期,两者的全氮、铵态氮溶出率没有明显差异,但培养10 d后,LCU氮素溶出速率开始比PTU缓慢,到30 d左右,LCU氮素累积溶出率比PTU低12%。LCU氮素溶出特点表明,木质素对尿素氮转化有一定的缓释作用,LCU尿素对于作物早期供氮十分有利。

LCU尿素土壤淋溶液中硝态氮在淋溶第10 d前,比PTU高,淋溶第10 d之后,比PTU低7.6%~14.5%,说明木质素对尿素氮转化除了物理控释作用外,还具有一定的生物控释作用,木质素的降解产物对土壤硝化反应有一定的抑制作用。

LCU尿素盆栽试验结果表明,从等养分和等用量比较试验来看,LCU对玉米生长均具有一定的增产效果,施用木质素包膜尿素的玉米生物量比普通尿素高,其中LCU-3增产效果较显著。LCU尿素氮素利用率均比等养分普通尿素高,其中LCU-2氮肥利用率比PTU提高了7.8%以上,木质素包膜尿素的增产效果与其养分缓释功能有较大关系。

参考文献:

[1] 何绪生,李素霞,李旭辉,等.控效肥研究进展[J].植物

营养与肥料学报,1998,4(2):97-100.

- [2] 刘义新,韩移旺,汪玉平,等.尿素再加工产品研究现状及展望[J].华中农业大学学报,2001,20(2):192-198.
- [3] 穆环珍,曾文,黄衍初,等.木素氮肥增效剂研制与增产效应研究[J].农业环境保护,1999,18(6):251-253.
- [4] 吕晓静,杨军,王迪珍,等.木质素高附加值应用新进展[J].化工进展,2001,(5):10-14.
- [5] 全金英,曹玲,李忠正.工业木质素的氧化氨解改性研究[J].纤维素科学与技术,1997,5(4):39-47.
- [6] MEIER D S. Conversion of technical lignins into slow-release nitrogenous fertilizer by ammoxidation in liquid phase [J]. Bioresource Technology, 1994,49(2):121-128.
- [7] FELIPE G, TERNHENT S. Slow-release effect of N-functionlized kraft lignin tested with *Sorghum* over two growth periods [J]. Bioresource Technology, 2001,76:71-73.
- [8] RAMIREZ, WERDEN Y. Ammoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on *Sorghum vulgare* [J]. Bioresource Technology, 1997,61:43-46.
- [9] 穆环珍,杨问波,黄衍初.造纸黑液木质素利用研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(3):26-30.
- [10] 中国土壤学会农业化学专业委员会.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:科学出版社,1983.186-194.
- [11] 南京农业大学.土壤农化分析[M].第2版.北京:农业出版社,1990.40-57.
- [12] 卢雪梅,刘紫鹃.木质素生物降解的化学反应机制[J].林产化学与工业,1996,16(2):75-82.

【责任编辑 周志红】