

宋 祥,陈介南,张 林,等. 木质素化学改性制备缓释肥料的研究综述[J]. 江苏农业科学,2019,47(2):19-24.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.02.004

木质素化学改性制备缓释肥料的研究综述

宋 祥^{1,2,3,4}, 陈介南^{1,2,3,4}, 张 林^{1,2,3,4}, 詹 鹏^{1,2,3,4}

(1. 中南林业科技大学, 湖南长沙 410004; 2. 国家林业局生物乙醇研究中心, 湖南长沙 410004;

3. 湖南省木本生物质转化工程技术研究中心, 湖南长沙 410004; 4. 中南林业科技大学生物资源环境研究所, 湖南长沙 410004)

摘要:木质素是自然界中最丰富的可再生芳香族资源,也是造纸制浆、木质纤维乙醇等农林精炼过程中的剩余物;其资源潜力巨大,如何有效地利用和开发木质素资源是行业亟须解决的问题。综述木质素的理化性质及化学改性的最新进展,重点介绍木质素包膜法、氧化氨化法、接枝共聚法、交联聚合法制备缓释肥料及应用评价,以期为木质素资源化利用提供参考。

关键词:木质素;化学改性;缓释肥料;资源化利用

中图分类号: TQ449+.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)02-0019-05

木质素是世界上最丰富的生物聚合物之一^[1],主要从造纸制浆和生物精炼中获得,另外从木质纤维乙醇生产的残渣中也可提取出^[2]。目前对木质素资源利用不足,全球每年生产超过 7×10^7 t 木质素,其中只有约 5% 作为商业用途^[3],大部分被直接焚烧或者排放到环境中,造成资源浪费和环境污染等问题。其主要原因是木质素的复杂结构和异质性制约了高附加值的利用。木质素是具有羟基、羰基、羧基、甲氧基等官能团的高度支化聚合物。木质素丰富的官能团为其化学改性提供了可能,改性后的产物在工业上多应用于制备表面活性剂、絮凝剂、胶黏剂、减水剂、抗氧化剂等;农业上则主要用于制备土壤改良剂、除草剂和缓释肥料^[4]。近些年,化肥的不合理施用导致土壤肥力退化、环境污染、食品安全等问题日趋严重,解决这些问题的重要途径就是研究应用缓释肥料。利用木质素的吸附螯合性及多种官能团进行改性制备缓释肥料,不仅能实现木质素资源化利用,而且能减少环境污染,实现资源利用与生态环保双效作用。本研究从木质素理化性质出发,介绍了木质素改性的主要方法,重点介绍了木质素改性制备缓释肥料的包膜法、氧化氨化法、接枝共聚法、交联聚合法 4 种方法及其存在的问题,提出了改进建议,为缓释肥料研究提供了新思路,以期为解决现代农业化肥应用问题提供参考。

1 木质素理化性质及化学改性

原木质素主要由碳、氢、氧 3 种元素构成,此外,约含 0.67% 氮元素;其质量轻,比表面积大,吸附性好,是呈白色、近白色的不溶或难溶性高聚物。木质素是由愈疮木基、紫丁

香基、对羟基苯基这 3 种苯丙烷单元通过醚键和碳碳键连接而成的聚酚类三维网状化合物^[5]。对不同植被及其部位,采取不同的提取方法,所得木质素分子中 3 种结构的数量和比例关系不同。由表 1 可知,阔叶林木质素主要由愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷单体组成,针叶林木质素主要由愈创木基丙烷单体组成,而非木本纤维木质素由 3 种苯丙烷单体组成^[6-7]。木质素分子虽具有异质性,但都存在酚羟基、醇羟基、甲氧基、羰基、羧基和羧甲基等官能团,其中羧基和酚基官能团能与盐类、金属离子形成螯合作用,产生多种螯合物和络合物,这 2 种官能团的存在也用来解释腐殖质与金属离子的螯合作用^[8-10],且木质素中的酚基对金属离子的吸附螯合作用优于羧基^[11];另外木质素分子与营养元素之间能形成范德华力,可利用木质素的吸附性负载或包裹养分。木质素酚化改性能增强其吸附螯合作用从而提高微肥含量。

表 1 不同来源造纸黑液木质素的结构单元构成

木质素分子类型	愈创木基丙烷 (%)	丁香基丙烷 (%)	对羟基苯基丙烷 (%)
软木纸浆	90~95	0~1	0.5~0.3
硬木纸浆	25~50	50~75	0
草浆	25~50	25~50	10~25

注:硬木纸浆中对羟基苯基丙烷单体含量几乎为 0。

木质素的化学改性主要基于木质素的羟基和侧链位点。木质素在侧链 C- α 和 C- γ 上具有酚羟基和醇羟基,酚羟基是最具反应活性的官能团,能显著影响材料的化学性质。木质素羟基改性能形成多元醇衍生物,改善木质素的溶解度,改性后大部分酚羟基转化为醇羟基,获得更多具有反应活性的羟基官能团。木质素改性应用广泛,由表 2 可知,木质素化学改性方法包括羟烷基化、硝化、烷基化、羟基官能团化、氨基甲酸酯化、磺化、接枝改性、氧化氨解、胺化等。这些改性方法通过增加木质素化学反应活性,降低其衍生聚合物的脆性,来降低木质素的加工难度,以实现木质素高附加值的利用。

2 木质素改性制备缓释肥料

研究木质素化学改性的重要目的之一是将这一丰富的可

收稿日期:2017-09-20

基金项目:国家国际科技合作专项(编号:2015DFA01120);中央财政林业科技推广项目(编号:2015XT001);湖南省自然科学基金(编号:2015JJ5007);湖南省重点研发计划(编号:2016NK2149)。

作者简介:宋 祥(1992—),男,江西吉安人,硕士研究生,主要从事林木生物质资源转化与利用研究。

通信作者:陈介南,博士,教授,博士生导师,主要从事生物质能源与材料研究。E-mail:chenjnx@163.com。

表 2 木质素常见的改性方法

类别	方法	原理	应用	参考文献
羟烷基化	脱甲基化	木质素与甲醛在碱性介质中反应,在愈创木基单体的 C ₅ 位置引入羟甲基,在侧链的 α 反应位点上引入酰基,在 α-β 双键的 β 键结合物上引入游离酚单元。	酚醛树脂替代苯酚	[12]
酚醛化				
甲基化				
硝化	硝化剂	利用硝酸、硝酸酐、浓乙酸和发烟硫酸进行硝化	提高含量,使含氮量达到 6%~7%	[13]
烷基化/脱烷基化	去甲基化	2 个甲基转移到硫原子以产生二甲硫醚(DMS),加入硝基氧化物氧化获得二甲基亚砷(DMSO)	无醛树脂	[14]
羟基官能团化	酚化	苯酚与木质素芳香环和侧链缩合,增加酚羟基含量,提高木质素作为苯酚替代品的反应性	替代苯酚环氧树脂	[15-16]
	酯化	与高聚大分子如天冬氨酸(聚乙二醇)	结合形成聚酯材料	[17-18]
	醚化	其羟基与环氧丙烷在碱性催化剂存在下产生氧化反应,产生高度可溶性多元醇	制作刚性聚氨酯泡沫材料	[19-20]
氨基甲酸酯化		羟基与异氰酸酯基团在 RNC=O—位点反应,通过放热与氨基甲酸酯形成连接,环氧烷修饰二者结构,获得改性聚氨酯泡沫。	改性聚氨酯获得泡沫材料	[21-23]
磺化		与亚硫酸盐反应,在其侧链引入磺酸基	提高螯合性	[24]
磺甲基化		与亚硫酸盐或 SO ₂ 反应,使其苯环上发生磺甲基化反应	制作减水剂	[25]
接枝改性	化学引发	与乙烯基单体(如聚丙烯酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈、苯乙烯等)接枝合成高聚物	制作絮凝剂、土壤改良剂	[26-27]
氧化水解	氧化剂	过氧化氢在碱性溶液中可产生 HO· 和 O· 自由基,与游离基反应生成氢化的过氧环己二烯结构,然后侧链发生脱甲氧基反应及芳香核开环反应	缓释氮肥	[28-29]
胺化	曼尼希反应	酚羟基的位点处引入氨基乙基	制作减水剂、发泡剂	[30-31]

注:RNC=O—为异氰酸酯基团之一。

再生资源有效地利用。近年来,木质素化学改性已经广泛应用于胶黏剂、减水剂、絮凝剂、分散剂、土壤改良剂和缓释肥料等工农业领域。目前,全球人口日益增长的态势要求农业高效产出,而传统肥料在应用过程中易挥发,易淋溶损失,影响社会效益和生态环境安全^[32]。研发应用缓释肥料,不仅能满足作物长期营养需求,达到高产高效的目的,而且能减少环境污染,营造良好的生产生活环境。

2.1 木质素改性制备包膜肥料

木质素包膜肥料是将木质素或木质素复合材料涂覆于肥料表面,起到阻碍水分渗入与养分溶出的作用。其制备工艺如图 1 所示,将均匀的肥料颗粒计量后通过包衣机或流化床在合适的通量(转速、喷涂量)和环境(气温、气压、气体环境等)中包膜肥芯,干燥冷却,筛选获得成品。木质素包膜型肥料的缓释机制如图 2 所示,肥料施入土壤后外部水分透过木

质素涂层进入肥芯,开始溶解养分;初期涂层较完整,溶胀度有限,养分释放较少;后期肥料吸水溶胀度增大,养分持续溶出最终达到释放平衡。除了包膜材料外,初始肥料的含氮量、比表面积(颗粒大小)、孔隙度、包膜工艺、包膜量(率)和涂覆次数都会影响肥料的缓释效果^[33-34]。木质素作为包膜材料分为胶黏剂作用下包膜和溶于溶剂制成膜液包膜。膜液包膜肥料的表面较平整均匀,但工艺要求高,二者缓释效果的差异性有待研究。

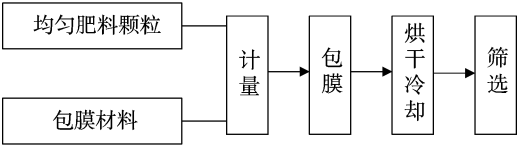


图1 包膜肥料制备的工艺

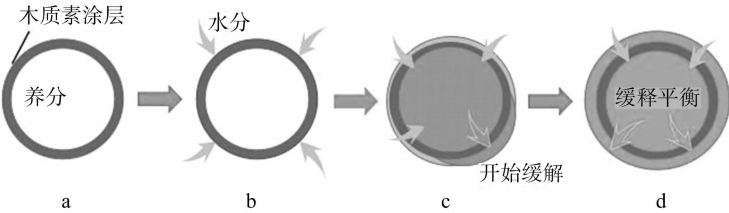


图2 木质素包膜肥料的缓释机制

本研究列举了 3 种改性木质素制备包膜肥料的工艺和评价,如表 3 所示。Behin 等运用流化床工艺,将改性后的疏水性木质素溶于溶剂中形成膜液涂覆尿素颗粒,制备缓释肥料,同时与硫包尿素进行对比,结果显示改性木质素包膜缓释肥

料的效果较好^[35-36]。由于硫包尿素工艺对温度要求高,这会引入涂层不均匀,表面多针孔和裂缝,缓释波动性大。而木质素包膜肥料表面虽然粗糙,但是其疏水性好,通过优化包膜量和木质素添加量能够获得最优缓释效果。Mulder 等通过比

较 4 种不同木质素找到了最佳成膜性能的工业木质素,随后使用不同胶黏剂在转鼓包衣机中包膜,探索出了最佳的制备工艺及缓释效果^[37]。流化床包膜工艺制作出的涂层比转鼓包膜工艺均匀且质量好。但制备包膜型缓释肥料存在工序多,对溶剂、胶黏剂等要求高,缓释效果不稳定等问题;所以利

用木质素包膜制备缓释肥料除了通过化学改性,提高木质素涂层材料的疏水性外,还要探索既能黏结木质素又能将其溶解形成均匀分散体的溶剂和方法;改进包膜工艺,提高包膜率和包膜质量,以达到平稳缓释的效果。

表 3 木质素包膜肥料的比较

制备方法	评价方法	结果	参考文献
乙酰化改性木质素,流化床包膜	FT-IR(傅里叶变换红外光谱)、土柱淋溶	检测到乙酰化基团,7 d 后硫酸盐木质素和亚硫酸盐木质素包膜肥分别释放了 36.3%、45.3%,低于硫包肥的释放量(59%),缓释效果较好	[35]
乙酰化改性木质素,流化床包膜	FT-IR、静水溶出、土壤淋育	乙酰化木质素磺酸盐包膜尿素 18 d 释放 79%,而硫包尿素 11 d 释放了 99%	[36]
不同工业木质素成膜,转鼓包衣机包膜	静水溶出、包膜称量	包膜材料疏水性提高,亚麻碱木质素成膜性能最佳,包膜后尿素释放量骤降;其中以烯基琥珀酸酐为胶黏剂时,缓释效果最佳	[37]

2.2 化学合成木质素缓释肥料

传统化学法制备缓释肥料是让营养元素参与化学反应,生成微溶或难溶的化合物,如脲醛、异丁丁二脲(IBDU)、磷酸氢钙、部分酸化磷矿、熔融含镁磷肥、二价金属磷酸铵钾盐等,以达到延长肥效的作用。这些缓释肥料无法满足新型农业要求,不能广泛应用于农业生产。利用木质素在引发剂、交联剂作用下,运用物理、化学或物理化学方法制备缓释肥料,能够改善这一状况。化学法制备木质素缓释肥是指养分与木质素的官能团发生直接或间接化学反应来固定养分。养分与缓释

材料接枝或交联能形成线性或网络结构,如图 3 所示,在土壤环境(微生物、温度、pH 值、湿度)的作用下,未参与化学反应的表层养分先释放,接着分散在网络结构中的养分再释放,最后参与化学反应的养分将随着木质素网络结构的降解而逐渐释放。受木质素缓慢的降解性影响,养分释放过程缓慢,从而形成缓释。相比于包膜型缓释肥料,化学法工序较少,缓释较平稳,但工艺要求高。如表 4 所示,根据采用的方法不同,化学法制备木质素缓释肥料又分为氧化氨化法、交联聚合、接枝共聚法。

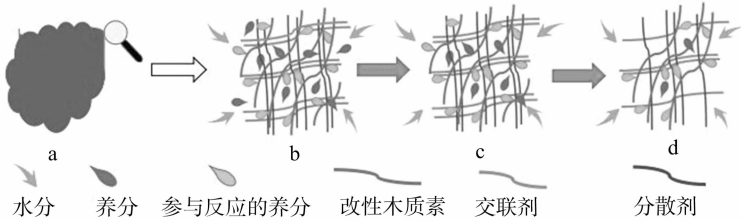


图3 化学法合成木质素缓释肥料的缓释机制

表 4 化学合成木质素缓释肥料的比较

类别	方法	结果	文献
氧化氨化	150 ℃,1.5 MPa O ₂ ,33%(质量分数)氨水,(最佳)反应时间 60 min	6.83%和 17.24%的氮(C:N=8.5:2.5)可用于缓释肥和土壤改良剂	[38]
交联聚合	碱木质素、聚乙烯醇、尿素,甲醛为交联剂,形成氮元素缓释薄膜	当碱木质素和聚乙烯醇添加量的质量比为 5:5 时复合薄膜在 192 h 时达到释放平衡,氮元素累积释放率最大,为 77.73%	[39]
接枝共聚	1. 将聚丙烯酸酯预聚物和碱木质素基铁肥混合,加入 0.1 g 过硫酸钾引发反应 30 min,然后调 pH 值为 5,保温 2 h,冷冻干燥	聚丙烯酸中和度为 60%;对于木质素,引发剂用量为 0.06:1(质量比),交联剂用量为 0.03:1(质量比);反应温度为 60 ℃,碱木质素接枝率为 25%。产品的吸水量可达 1 017 g/g	[40]
	2. 由玉米芯-g-聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)、膨润土和线性聚乙烯吡咯烷酮合成半互穿网络结构固定尿素;样品反应条件:以 K ₂ S ₂ O ₈ 为催化剂,设置微波炉功率为 320 W,辐射 4.5 min	样品的初始吸水量为 1 156 g/g,30 d 后,含 2% 样品的土壤的保水能力为 20.3%;与尿素相比,N 浸出(13.2%)和 N 迁移至地表损失量(6.8%)较低。30 d 后氮释放 56.6%,有效促进了棉花生长	[41]

氧化氨化法是利用氧化剂将氮元素加载在木质素上。木质素分子中存在羧基和羰基,通过氧化剂增加木质素分子中羧基和羰基的含量,羧基和羰基与氨共价结合能固定氨。在氧化氨解过程中,木质素苯环部分打开,侧链部分断裂,分子量降低,为木质素负载氮元素提供了有利条件。氧化氨化木质素肥料施入土壤后再引导氮元素释放,微生物分解,腐殖质形成,养分竞争传递,不仅对有机氮的富集起到重要作用,还能改良土壤^[42]。该方法制备的肥料含氮量不高,须对氧化

剂、催化剂、温度、压强、反应时间等条件进行优化;另外氧化氨化对仪器的要求比较高,易折损仪器;氨的回收利用也有待解决。研究者要改进仪器的抗氧化性,优化制备工艺,提高资源的回收利用和氧化氨化效率。

交联聚合法是木质素与醛类、胺类等化合物反应,使木质素胺化,以此降低材料的吸水性,其中曼尼希反应具有代表性^[30-31]。此外,木质素还能增强聚氨酯材料的机械性能^[20-21];而利用魔芋粉交联改性聚氨酯包埋尿素能提高肥料

的缓释效果^[43]。木质素、聚氨酯、魔芋粉三者在交联剂作用下可制备成新的缓释涂层材料。交联聚合法制备的缓释肥料释放平稳,肥效时间长,但制备过程中易产生副产物,使目的产物得率受到限制。研究者应采用适宜的引发剂、反应剂,选择合适的反应机制,采用相对简单的反应过程,优化反应条件,减少副产物的产生,提高目的产物产出。

接枝共聚法是在木质素酚羟基或侧链上接枝形成高分子聚合物。酚羟基在聚丙二醇(丙二醇)作用下通过一种由阴离子环开放聚合控制的“接枝”方法,最终形成长链聚醚和羟基。木质素还能与乙烯基单体接枝,用于絮凝剂和土壤改良剂等^[26-27]。原子转移自由基聚合法(ATRP)是将木质素作为高分子引发剂,调节接枝链分子量和每个大分子引发剂接枝物数量,制备出复杂的高分子聚合物的新方法^[44]。ATRP 接枝共聚形成的木质素疏水性材料能够用于包膜或在交联剂作用下与营养元素反应制备缓释肥料^[45]。设计新的基于木质素的大分子引发剂,可与受控自由基体系中的不同单体聚合,另外接枝形成的共聚物具有尺寸可控和分散性的线性支链结

构,为提高接枝率,延长缓释效果提供了可能。接枝共聚方法制备木质素缓释肥重点在于应用合适的反应机制,只有利用交联剂、引发剂、催化剂才能获得优良的缓释性能的肥料。接枝共聚方法制备缓释肥料具有多功能性,研究应用过程中要发掘肥料其他方面的功能。

3 木质素改性制备缓释肥料的应用评价

木质素天然可再生,无毒害,施入土壤中分解成腐殖酸,不仅有助于营养元素的传输,进一步提高肥效;还能提高土壤的阳离子交换量,疏松土壤,降低土壤板结度,改善土壤环境。将木质素应用于缓释肥料,能达到资源化利用的需求,适应新型农业的发展。

3.1 木质素改性制备缓释肥料的应用

木质素改性制备缓释肥料涉及到相关的化学反应,除了常见的缓释性能评价方法外,需要对缓释肥料的涂层或改性材料进行表征,如表 5 所示。

表 5 木质素缓释肥料应用评价

评价方法	应用情况	文献
溶胀试验、FT-IR、盆栽淋溶、包埋土培、棉花盆栽	考察等 N 含量的缓释肥与尿素对棉花种子萌发率和初期幼苗生长的影响,结果显示,缓释肥组种子发芽率比对照组高出 20.00% ± 5.77%。对幼苗株高、根长等生长状况有明显的促进作用	[41]
包埋土培、黑麦草盆栽、固态 ¹³ C 和 ¹⁵ N 核磁共振	土壤 pH 值下降,电导率和土壤总有机碳、氮含量增加,抑制了种子萌芽率;28 d 内有助于黑麦草生长,之后肥效降低	[42]
热解气相色谱/质谱、南瓜盆栽、N 元素标记、FT-IR、 ¹⁵ N 核磁共振	按 N : P : K = 130 : 80 : 60 的比例施入 3 cm 深度的土壤中,同盆南瓜 ¹⁵ N 元素分布均匀;与尿素相比,缓释组首次收获与二次收获摄取的 ¹⁵ N 分别为 30.6% (质量分数)、12.9% (质量分数),而尿素 2 次摄取的 ¹⁴ N 含量约为 56% (质量分数)、16.7% (质量分数)	[46]
土柱淋溶,玉米、番茄盆栽	初次淋溶木质素的处理对钾吸附作用明显,木质素钾肥增产率均比普通钾肥高,番茄植株干质量的最高增产率达 14.70%,玉米植株干质量最高增产率达 11.4%	[47]

对缓释肥料的应用与评价多采用静水溶出、土柱淋溶、包埋土培、植物盆栽等方法,主要研究肥料释放与时间之间的关系和对土壤盆栽中植物生理生化的影响。改性木质素或木质素复合材料常运用 FT-IR 对官能团进行表征,分析其疏水性能。木质素制备缓释肥料除了满足植物生长所需养分外,还具有提高种子萌发率、保水性等功能,所以在研究应用中针对不同耕作区的作物,须要拓宽缓释肥料的评价体系,寻求多方面的评价方法。

3.2 木质素缓释肥料的多功能性

木质素制备成缓释肥料,能减少施肥次数,降低营养元素的流失,提高农业生产效率,营造良好的生产生活环境。除此之外,木质素改性制备缓释肥料还具有保水、抑制生物降解等功能。

保水功能:木质素包膜型缓释肥料的缓释机制如图 3 所示,水分子穿过包膜层进入肥料颗粒后,溶解养分,在内外渗透压存在差异的作用下,肥料营养元素随着水分子透过包膜层扩散到颗粒外。水分除溢出外还会滞留在肥料颗粒中,这就能起到保水功能。而化学法制备缓释肥料,通过交联聚合、接枝共聚等方法使肥料内部具有呈线性或网络结构,锁住营养元素的同时增强了吸水和滞留水的能力。Wen 等通过盆栽试验表明缓释肥料提高了棉花种子萌芽率^[41],其保水缓释性能显著促进棉花的生长^[48]。

抑制生物降解功能:Hussain 等利用硫酸盐木质素改性淀粉包膜尿素,通过质量损失评价样品在还原土壤中的生物降解性,发现木质素抑制了肥料在还原土壤中的生物降解性^[49]。这与木质素在植物中所起的抗逆性作用^[50]一致。研究者认为木质素通过抑制尿酶等降解性作用,延长了肥效。

4 结束语

木质素具有多种官能团,通过羟烷基化、硝化、烷基化、羟基官能团化、氨基甲酸酯化、磺化、接枝改性、氧化氨解等改性方法能够实现其高附加值的利用;利用木质素的吸附螯合性、疏水性等特征进行化学改性制备缓释肥料应用前景好。本研究重点介绍了包膜法、氧化氨化法、接枝共聚法、交联聚合法 4 种木质素改性方法制备缓释肥料的研究进展,分析了各方法的优缺点并提出可能的解决方法,为拓宽木质素的高价值利用途径提供了借鉴。

参考文献:

[1] Jongerius A L, Bruijninx P C A, Weckhuysen B M. Liquid - phase reforming and hydrodeoxygenation as a two - step route to aromatics from lignin[J]. Green Chemistry, 2013, 15(11): 3049 - 3056.
[2] Doherty W O S, Mousavioun P, Fellows C M. Value - adding to cellulosic ethanol; lignin polymers[J]. Industrial Crops & Products,

- 2011,33(2):259–276.
- [3] Laurichesse S, Avérous L. Chemical modification of lignins; towards biobased polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(7): 1266–1290.
 - [4] Tomaszewska M, Jarosiewicz A, Karakulski K. Physical and chemical characteristics of polymer coatings in CRF formulation [J]. *Desalination*, 2002, 146(1/2/3): 319–323.
 - [5] 蒋挺大. 木质素[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1–2.
 - [6] Serio M A, Charpenay S, Bassilakis R, et al. Measurement and modeling of lignin pyrolysis[J]. *Biomass & Bioenergy*, 1994, 7(1/2/3/4/5/6): 107–124.
 - [7] Eriksson H, Harvey S. Black liquor gasification – consequences for both industry and society[J]. *Energy*, 2004, 29(4): 581–612.
 - [8] Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low – cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2011, 166(1/2): 36–59.
 - [9] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q. Adsorption of metal ions on lignin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 134–142.
 - [10] Kinniburgh D G, Milne C J, Benedetti M F, et al. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA – Donnan model [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 (1996): 1687–1698.
 - [11] Bouanda J, Dupont L, Dumonceau J, et al. Use of a NICA – Donnan approach for analysis of proton binding to a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2002, 373(3): 174–182.
 - [12] Cheng S N, Yuan Z S, Anderson M, et al. Synthesis of biobased phenolic resins/adhesives with methylolated wood – derived bio – oil [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S1): E431–E441.
 - [13] Zhang L N, Huang J. Effects of nitrolylignin on mechanical properties of polyurethane – nitrolylignin films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80(8): 1213–1219.
 - [14] Liu Y, Li K. Preparation and characterization of demethylated lignin – polyethylenimine adhesives[J]. *The Journal of Adhesion*, 2006, 82(6): 593–605.
 - [15] Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater T. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass; a review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(8): 2092–2116.
 - [16] Tan T T M. Cardanol – lignin – based polyurethanes[J]. *Polymer International*, 1996(41): 13–16.
 - [17] Gandini A, Belgacem M N, Guo Z X, et al. Lignins as macromonomers for polyesters and polyurethanes[M]// Hu T Q. Chemical modification, properties, and usage of lignin. Boston: Springer, 2002: 57–80.
 - [18] Nahmany M, Melman A. Chemoselectivity in reactions of esterification[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2004, 2(11): 1563–1572.
 - [19] Glasser W G, Barnett C A, Rials T G, et al. Engineering plastics from lignin II. characterization of hydroxyalkyl lignin derivatives [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29(5): 1815–1830.
 - [20] Li Y, Ragauskas A J. Ethanol organosolv lignin – based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers[J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(8): 3347–3351.
 - [21] Tersac G. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Milhail Ionescu. rapra technology, Shrewsbury, UK [J]. *Polymer International*, 2007, 56(6): 820–830.
 - [22] Kelley S S, Glasser W G, Ward T C. Engineering plastics from lignin. XV. polyurethane films from chain – extended hydroxypropyl lignin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, 36(4): 759–772.
 - [23] Cinelli P, Anguillesi I, Lazzeri A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(6): 1174–1184.
 - [24] 马 涛, 詹怀宇, 王德汉, 等. 木质素锌肥的研制及生物试验 [J]. *广东造纸*, 1999(3): 11–15.
 - [25] 庞煜霞, 杨东杰, 邱学青, 等. 磺化麦草碱木质素的结构特征及其作为混凝土减水剂的性能[J]. *林产化学与工业*, 2008(2): 67–72.
 - [26] Meister J J, Meng J C. Graft 1 – phenylethylene copolymers of lignin. 1. Synthesis and proof of copolymerization [J]. *Macromolecules*, 1991(24): 6843–6848.
 - [27] Meister J J, Patil D R, Channell H. Properties and applications of lignin – acrylamide graft copolymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29(11): 3457–3477.
 - [28] Nascimento E A, Morais S A L, Veloso D P, et al. Oxidative ammonolysis of the eucalyptus grandis kraft lignin[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1994, 5(1): 5–14.
 - [29] Tian J, Fu S, Lucia L A. Ionic liquid – based molecular oxygen oxidation of eucalyptus kraft lignin to obtain a suite of monomeric aromatic by – products [J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2015, 35(4): 280–290.
 - [30] Matsushita Y, Yasuda S. Reactivity of a condensed – type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin[J]. *Journal of Wood Science*, 2003, 49(2): 166–171.
 - [31] Yue X P, Chen F, Zhou X S. Improved interfacial bonding of PVC/ wood – flour composites by lignin amine modification [J]. *Bioresources*, 2011, 6(2): 2022–2034.
 - [32] Naz M Y, Sulaiman S A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea; a review [J]. *Journal of Controlled Release*, 2016(225): 109–120.
 - [33] Azeem B, Kishaari K, Man Z B, et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. *Journal of Controlled Release*, 2014(1811): 11–21.
 - [34] Mohd Ibrahim K R, Babadib F E, Yunus R. Comparative performance of different urea coating materials for slow release[J]. *Particuology*, 2014(17): 165–172.
 - [35] Behin J, Sadeghi N. Utilization of waste lignin to prepare controlled – slow release urea[J]. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2016, 5(4): 1–11.
 - [36] Sadeghi N, Shayesteh K, Lotfiman S, et al. Effect of modified lignin sulfonate on controlled – release urea in soil[J]. *Journal of Polymers and The Environment*, 2017, 25(3): 1–8.
 - [37] Mulder W J, Gosselink R J A, Vingerhoeds M H, et al. Lignin based controlled release coatings[J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 34(1): 915–920.
 - [38] Srivastava A, Bhandari K S. Oxidative ammonolysis of commercial

戴宇樵,吕才有. 代谢组学技术在茶学中的应用研究进展[J]. 江苏农业科学,2019,47(2):24-28.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.02.005

代谢组学技术在茶学中的应用研究进展

戴宇樵, 吕才有

(云南农业大学, 云南昆明 650200)

摘要:代谢组学是通过考察生物体在受到外界干扰或者刺激后,其代谢产物变化情况或随时间的变化情况来研究生物体系的一门学科。代谢组学作为组学技术中一门新兴发展的学科,已经成为揭示生物体系变化规律的重要手段,在微生物学、植物学和营养学及医学等多个方面得到广泛运用。对代谢组学这门学科的基本概念、技术分析手段组成等进行简要概述,介绍代谢组学中的检测技术在茶学中栽培、加工、功效及品质控制等领域的应用研究进展,并对代谢组学技术在未来茶产业中的运用展开讨论。

关键词:代谢组学;质谱;色谱;核磁共振;GC-MS;茶学研究;茶叶鉴定

中图分类号: TS272 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)02-0024-05

组学(omics)定义为组的组成、结构、功能及各组分之间相互作用和联系的一门学科,主要包括基因组学(genomics)、转录组学(transcriptomics)、蛋白质组学(proteomics)和代谢组学(metabolomics)。组学技术(omics technology)是整合基因组学、转录组学、蛋白质组学和转录组学的研究思路和方法,动态地揭示系统结构、功能相互作用和运行规律的技术^[1]。

收稿日期:2018-04-09

基金项目:国家茶产业技术体系建设专项(编号:K170012)。

作者简介:戴宇樵(1994—),女,贵州贵阳人,硕士研究生,主要从事茶叶加工与品质控制研究。E-mail:827927867@qq.com。

通信作者:吕才有,博士,教授,主要从事茶叶加工、茶叶综合利用及茶标准等方面的教学与研究工作。E-mail:2495846526@qq.com。

组学技术发展至今,已经在营养学、药学、植物学等研究中得到广泛应用。

1 代谢组学概述

随着生命科学的发展,代谢组学成为继转录组学、蛋白质组学后兴起的一种组学技术。与其他组学技术不同,代谢组学是通过考察生物体在受到外界干扰或者刺激后,其代谢产物变化情况或随时间的变化情况来研究生物体系的一门学科^[2]。将组群指标作为分析变化的基础,用高通量检测方法和多元数据处理将信息建模与系统结合起来,从而对生物体的代谢产物进行定性定量分析^[3]。与蛋白质或 DNA 等生物高分子相比,代谢组学的研究对象一般是小分子,分子质量通常在 1 000 以下。代谢组学具有关注内源性化合物的特点,能够对生物体系中的小分子化合物进行良好的定性定量研

lignin - a new concept to produce N - modified lignin[J]. Indian Forester,2000,126(6):643-646.

[39]姜伟童,苏玲,于森,等. 甲醛交联碱木质素-聚乙烯醇-尿素薄膜氮元素缓释性能研究[J]. 林产化学与工业,2015,35(3):28-32.

[40]马艳丽,王儒儒,方桂珍,等. 聚丙烯酸接枝碱木质素基铁肥的制备及其缓释性能[J]. 农业工程学报,2012,28(18):208-214.

[41]Wen P,Han Y J,Wu Z,et al. Rapid synthesis of a corn cob - based semi - interpenetrating polymer network slow - release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses[J]. Arabian Journal of Chemistry,2017,10(7):922-934

[42]De la Rosa J M,Liebner F,Pour G,et al. Partitioning of N in growing plants, microbial biomass and soil organic matter after amendment of N - ammonoxidized lignins[J]. Soil Biology & Biochemistry,2013(60):125-133.

[43]Wang Y,Jian L,Chen X Y. Biodegraded and polyurethane drape - formed urea fertilizer[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science),2005,20(2):12-14.

[44]Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives[J]. Macromolecules,2012,45

(10):4015-4039.

[45]Wang J F,Yao K J,Korich A L,et al. Combining renewable gum rosin and lignin: towards hydrophobic polymer composites by controlled polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry,2011,49(17):3728-3738.

[46]Ramirez F,Varela G,Delgado E,et al. Reactions, characterization and uptake of ammoxidized kraft lignin labeled with ¹⁵N[J]. Bioresource Technology,2007,98(7):1494-1500.

[47]王德汉,彭俊杰,廖宗文. 木质素改性产物对钾肥的缓释作用与作物吸钾量的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2003,9(3):308-311.

[48]Yang L X,Yang Y,Chen Z,et al. Influence of super absorbent polymer on soil water retention,seed germination and plant survivals for rocky slopes eco - engineering[J]. Ecological Engineering,2014,62(3):27-32.

[49]Hussain Z,Ramli N K,Mansor N,et al. Lignin modified urea fertilizer's biodegradation and nitrogen release under reduced soil condition[J]. Applied Mechanics & Materials,2015(699):981-987.

[50]Boerjan W,Ralph J,Baucher M. Lignin biosynthesis[J]. Annual Review of Plant Biology,2003,54(1):519.