

环境响应性高分子材料与肥料缓控释的研究进展

王 超^{1,2}, 李普旺¹, 宋书会¹, 何祖宇¹, 周 闯¹, 刘运浩¹, 杨 艳², 焦 静¹, 杨子明^{1*}

(1. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 湛江 524091;

2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 湛江 524001)

摘要:随着包膜肥料和包膜材料的不断发展,为满足更多农业生产环境的需求,环境响应包膜肥料引起了研究者的广泛关注。环境响应性包膜肥料具有智能响应、缓控释的特点,能够根据施肥环境中特定的刺激信号如 pH、温度、光照、磁场等作出响应,从而使包膜材料的物理或化学结构发生改变,进而控制肥料养分的释放速率。因此,环境响应性肥料的研发具有一定的现实意义。本文根据肥料的实际应用,对 pH 响应性包膜肥料、温度响应性包膜肥料、磁响应性包膜肥料的制备及效果进行了综述,基于环境响应性包膜肥料存在的问题及发展趋势进行了展望。

关键词:环境响应; pH; 温度; 磁感应; 包膜肥

引 言

包膜肥料结合现代植物营养与施肥理论以及缓控释技术,采用特定的调控技术延缓或控制肥料在土壤中的释放,减少施肥次数和施肥量,对提高肥料利用率,减少或降低环境污染具有重要意义^[1]。然而,目前的包膜肥料功能太单一,仅仅是实现了养分的缓控释,尚不具有能够感知外界环境的变化来调控养分释放的功能,以满足植物生长对养分的需求^[2]。因此,环境响应的缓控释肥料的研究具有一定的现实意义。

环境响应性材料可以对酶、pH 值、氧化还原、光、温度、磁场、电场和离子强度等环境的变化做出响应,从而实现活性成分释放的可控性。尤其是在药物控释方面,环境响应性智能药物载体材料被认为是未来应对癌症等疑难杂症的关键技术手段之一^[3~6]。如果将该技术和材料应用于肥料领域,将为功能肥料的研究提供了一个全新的思路。在现代农业生产过程中,天然高分子基^[7,8]和合成高分子基^[9~11]包膜肥料已被广泛地研究和应用。然而,在实际的使用过程中,包膜肥料的释放行为不仅与膜材的结构性能有关,也会受到温度、pH 值、微生物等环境因素的影响^[12~14]。当环境刺激信号发生变化时,材料的自身性质如形状、渗透速率、识别性能和释放性能等随之发生变化,进而实现肥料养分释放速率的调控,提高肥料的利用^[15]。

尽管缓控释肥料具有诸多优点,但是农作物在不同的自然环境下对土壤中养分的吸收利用也会随着环境的变化而改变,因此,研究环境响应性的智能肥料对于农业生产的发展具有十分重要的意义。目前,环境响应性肥料的研究相对较少,考虑到肥料在农业生产过程中的实际应用和施用效果,本文重点综述了近几年国内外关于温度响应、pH 响应和磁响应包膜肥料的制备及响应行为,最后基于当前的研究现状对环境响应性包膜肥料存在的问题及未来的发展方向进行了展望。

1 pH 响应性包膜肥料

不合理的施肥模式和过度使用化肥,导致土壤酸碱度差异性越来越明显。此外,由于我国南北方气

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.10.004

收稿:2020-04-14;修回:2020-08-12;

基金项目:海南省自然科学基金(319QN297),中央公益性科研院所基本科研业务费(1630122017009);

作者简介:王超(1990-),男,中国热带农业科学院南亚热带作物研究所研究实习员,新型肥料的研究及应用;

* 通讯联系人:杨子明,副研究员,E-mail:yangziming2014@163.com.

候的差异,南方湿润多雨的气候条件导致土壤多呈酸性。有研究表明,连续施用氮肥 10~20 年,耕地土壤 pH 值就会降低约 1 个单位,且还与施肥量有关^[16]。然而,植物的生长与土壤息息相关,而作物对肥料利用率与土壤的酸碱度也有关系,不同 pH 值的土壤影响作物对肥料的吸收。因此,开展 pH 响应性的环境响应肥料具有重要的现实意义。

pH 响应性包膜肥料主要是选用具有在酸碱环境不同的条件下分子结构和材料状态能够发生变化的材料进行包膜,通过膜材通透性的变化,实现核心肥料养分和控制释放。pH 响应性材料根据其响应性机理可分为两类:一类是带有大量的氨基、羧基或酰胺基团等,如聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯基吡啶(PVPy)、聚甲基丙烯酸(PMAA)、壳聚糖等^[17],这些基团容易与溶液中的质子结合或电离出质子,在低 pH 值下,—COOH 质子化,疏水作用起主导作用,导致含有羧基基团聚合物链卷曲,使膜表面的微孔孔径变大,从而有利于渗透介质的通过。在高 pH 值下,—COOH 电离成—COO—,使聚合物链舒展,微孔孔径变下,渗透介质难以通过;另一类是含有亚胺键、酯键等且伴随化学键的断裂与重组,如聚甲基丙烯酸(2-*N,N*-二乙胺基)乙酯(PDEAEMA)、聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)、聚甲基丙烯酸-2-(二乙胺基)乙酯(PDEA),其易在酸性条件下发生水解,能够在低 pH 环境中解体,从而实现介质的释放^[18~20]。

铁(Fe)是植物生长不可或缺的微量元素,植物一旦出现缺铁,不仅会引起叶片发黄,还会导致作物减产。Wang 等^[21]以硫酸亚铁、微晶纤维素(MCC)和凹凸棒土(ATP)为原料,制备了一种 pH 响应性控释亚铁的肥料(PCRFFF)。首先是 MCC 经过氧化后形成羧甲基纤维素(CC),CC 分子中大量的羧基可以和亚铁离子络合形成 CC-Fe(II)微纤维。然后,将 CC-Fe(II)微纤维通过氢键与凹凸棒纳米粒子复合,得到 PCRFFF。结果表明,该肥料的释放机制是在酸性条件下,络合的 Fe^{2+} 发生脱离,凹凸棒土会变得疏松,从而促进 PCRFFF 对 Fe 的释放;而当 pH 值从 4.0 上升到 7.0 时, Fe^{2+} 的累积释放量逐渐降低。这是因为随着 pH 值的增大, Fe^{2+} 与羧基之间的配位键开始断裂,当 pH 值大于 7.0 时,Fe 就会发生沉淀,不利于其释放。因此,pH 值大小影响 Fe 的释放,进而影响作物对其吸收利用率。而 PCRFFF 具有 pH 响应性,能够根据周围环境 pH 值的变化调节 Fe 的释放,有效地减少肥料中微量元素的损失。

聚多巴胺因具有表面粘附、生物相容性和低毒性而受到越来越多研究者的关注^[22,23]。通过多巴胺在颗粒表面的自聚得到多功能聚多巴胺表面改性材料在农业领域得到了广泛应用。Ma 等^[24]受贻贝蛋白粘附性的启发,利用表面引发原子转移自由基聚合技术,通过聚多巴胺(Pdop)接枝聚丙烯酸(PAA)制备了(Pdop-g-PAA)包膜缓/控释多元复合肥料(PCMCF)。研究发现,以聚多巴胺为内层、聚丙烯酸为外层包覆的多元复合肥料具有一定的刺激响应性和优异的养分选择透过性,并且包封的多元养分可以通过调节外界 pH 值改变肥料的养分释放速率。在较低的 pH 值下,Pdop-g-PAA 层可以减缓营养物质的释放;在较高的 pH 值下,包膜层能够抑制阴离子型营养物质的释放,但是有利于阳离子型营养物质的释放。在酸性介质中,Pdop-g-PAA 作为营养物质释放的屏障,其释放速率受到限制;而在碱性介质中,Pdop-g-PAA 中的活性基团被质子化,质子化的包膜和正电性营养组分产生强烈的静电吸引,使得营养组分可以快速地释放出来。

兰州大学的柳明珠教授课题组利用多巴胺自聚合和粘附性的良好特性开展了相关的 pH 响应性包膜肥料的研究。例如,Feng 等^[25]通过表面引发原子转移自由基聚合,将聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)接枝于聚多巴胺粘附的磷酸铵肥料的内核上,制备了一种具有 pH 响应性的智能肥料(MCF@Pdop-g-PDMAEMA)。实验结果表明,在低温 25℃ 时,pH 分别为 4.0、7.0、10.0 时,MCF@Pdop-g-PDMAEMA 对磷元素的累积释放率分别达到 59.22%、47.36%、40.89%;MCF@Pdop-g-PDMAEMA 对 NH_4^{+} 的累积释放率分别为 63.85%、54.13%和 48.79%;MCF@Pdop-g-PDMAEMA 对 Zn 元素的累积释放率分别为 57.07%、46.84%、38.54%。在酸性条件下,质子化导致了聚合物链产生静电排斥,PDMAEMA 完全伸展,从而使得水分渗透进入肥料内核,营养物质发生溶解并扩散出来。随着 pH 值的上升,PDMAEMA 逐渐紧缩成紧密的聚合物壳层,从而限制了营养物质在中性和碱性溶液中的渗透溶解和向外扩散。MCF@Pdop-g-PDMAEMA 表现出优异的 pH 响应性释放行为。

李涛等^[26]以聚多巴胺包膜的肥料内核,利用壳聚糖和木质磺酸钠的静电自组装特性,制备了一种 pH 响应性多元肥料。该肥料对于养分的释放表现出优异的 pH 响应性,当 pH 为 4.0、7.0、10.0 时,磷元素在土壤中的累积释放率分别为 63.67%、52.92% 和 77.65%;氮元素在土壤中的累积释放率分别为 65.86%、56.27% 和 74.95%,锌元素在土壤中的累积释放率分别为 50.68%、49.24% 和 47.39%。由于聚多巴胺包膜层的分子中含有大量的氨基和酚基,外界酸碱环境的变化会影响聚多巴胺分子中的氨基和酚基形成离子屏障。pH 较低时,离子屏障可以允许阳离子通过而阻碍阴离子的通过。反之,pH 较高时,只允许阴离子通过而阻碍阳离子通过^[27],聚多巴胺的这种两性离子特性能够加速肥料内核的水解。相比氮、磷元素的释放,锌元素的释放没有表现出 pH 敏感性,这可能是由于木质素磺酸钠对释放出来的锌离子具有吸附和络合的作用,从而使锌元素表现出较低的释放率。

近年来,随着水凝胶的不断发展,新型水凝胶包膜肥料在农业领域的应用研究得到了广泛关注^[28]。然而,影响水凝胶包膜肥料养分释放性能的因素很多,其中,土壤 pH 值的变化不仅可以影响肥料养分的释放行为,还能影响水凝胶包膜材料的溶胀能力,进而影响肥料的缓控释性能。Wen 等^[29]利用棉花杆、聚丙烯酸和膨润土,通过微波辐射合成了一种具有吸水能力的半互穿聚合物缓释肥料。通过吸水性能试验发现,在 $\text{pH} < 2$ 时,肥料的溶胀能力较低,当 $\text{pH} = 8$ 时,其溶胀能力逐渐增大到最大值(320g/g);当 pH 继续增大,其溶胀能力开始降低,这主要是因为,在酸性条件下,—COO 被质子化,形成—COOH,阴离子间的静电排斥作用减弱,另一方面,—COOH 间的氢键作用因质子化而增强,这都使得半互穿聚合物的溶胀度较低,随着 pH 值升高,—COOH 被解离成—COO—,氢键作用也被破坏,半互穿聚合物溶胀度也随着升高,然而,当 pH 值大于 8 时,由于溶胀介质中 Na^+ 可以屏蔽羧基,阻止了阴离子间的相互排斥,半互穿聚合物的溶胀度开始下降。

Li 等^[30]利用小麦秸秆纤维素(WSC)接枝聚丙烯酸(PAA)和线性聚乙烯醇(PVA),制备出具有 pH 响应性的半互穿聚合物超吸水缓控释肥料(WSC-g-PAA/PVA/NP)。结果表明,pH 从 2.0 增加大 7.0, WSC-g-PAA/PVA/NP 的吸水能力也相应地增加,当 pH 值大于 7.0 时,吸水能力开始下降。这主要是因为 WSC-g-PAA/PVA/NP 中含有大量的一COO—和一COOH,在酸性条件下,—COO—被质子化变成—COOH,分子间的氢键增加,静电排斥减弱,聚合物分子的交联密度增大,从而使材料的溶胀能力降低。随着 pH 值的增加,—COOH 开始去质子化又变成—COO⁻,氢键作用减弱,静电排斥增大,凝胶开始溶胀,当 pH 大于 7.0 时,过量的 Na^+ 会屏蔽—COO⁻,产生电子屏蔽效应,离子间的斥力减弱,溶胀能力下降。该肥料不仅表现出良好的环境响应性释放,还降低了成本。

目前,pH 响应性肥料还处于研究初期,对于复杂环境的适应性还有待提高,而且 pH 响应性肥料不具有普适性,尚不能得到广泛的推广。

2 温度响应性包膜肥料

除了包膜材料的组分、膜材结构和性质以及水分等条件因素,温度也是影响包膜控释肥料养分释放速率的关键因素之一^[31,32]。我国土壤温度的空间分布在东部地区呈现出由南向北递减的变化趋势,而在西部干旱地区,土壤温度的变化受昼夜温差和气候变化的影响而比较复杂。此外,各地区的土壤温度受四季节气变化的影响也呈现出不同的区间分布^[33],不同深度的土壤温度变化也存在差异。然而,目前的包膜肥料尚不具有感知外界温度变化而控制养分释放的功能,因此,开展温度响应性包膜肥料具有一定的现实意义。

温度响应性包膜肥料的关键在于使用具有温敏型的材料对肥料进行包裹,通过温敏型包膜材料的结构、形态的变化控制核芯肥料的溶解和扩散。常见的温敏型材料包括聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)、聚(甲基丙烯酸-2-(N,N-二甲氨基)酯)(PDMAEMA)、聚氧乙烯(PEO)、聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯烷酮(PVA)^[1]。其中,聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)和聚[甲基丙烯酸-2-(N,N-二甲

氨基)酯](PDMAEMA)是此类材料中具有较快响应性的代表性温敏材料,作为生物智能材料表现出巨大的潜力,已成为研究者关注的热点。PNIPAM 具有一个低临界溶解温度(LCST),当外界环境的温度低于 LCST 时,PNIPAM 则表现出溶胀的状态,此时,膜层外界的水蒸气可以通过膜层进入肥料的核心,使核心溶解,养分通过扩散作用渗透到膜层外完成释放;当外界温度高于 LCST 时,PNIPAM 则表现出紧缩状态,不利于水分子的进入和内部肥料养分的扩散,使其释放速率减慢^[34~36]。温度响应性材料应用于肥料的包膜可以根据外界环境的温度变化实现对肥料养分释放智能调控。

邹洪涛等^[31]探讨了改性聚乙烯醇-二氧化硅(BG)、改性聚乙烯醇-多孔铝硅酸盐(BF)两种有机无机复合物包膜缓释尿素在不同温度下的养分释放特性,研究结果表明,包膜缓释肥的养分释放率随着培养温度的升高而增大,在不同的温度下,包膜缓释尿素 BG 对氮素的缓释效果明显好于 BF。除此之外,还利用一级动力学方程对包膜缓释尿素的释放特性进行了分析,结果表明,氮素释放速率常数随着温度的升高而增大,这主要是因为尿素释放过程中的活化能与养分释放速率密切相关,活化能与释放速率常数呈负相关,与养分释放率呈正相关。另外,包膜材料的性质同样影响养分释放速率的快慢。

2013 年, Ma 等^[37]通过聚多巴胺(Pdop)接枝聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)制备的双层包膜材料,以铜盐为肥料内核,通过将聚多巴胺和表面引发原子转移自由基聚合技术相结合,制备了一种具有核壳结构和温度响应性功能的多元素复合肥料,根据环境温度的变化,该包膜肥料表现出不同的释放速率。结果发现,当环境温度(25℃)低于 PNIPAM 的低临界溶解温度(LCST)时,外层聚合物刷呈现出伸展状态,有利于营养物质通过聚合物包膜层,其释放速率较快(60 天释放 39%);当环境温度(37℃)高于 LCST 时,外层聚合物刷呈现紧缩状态,不利于营养物质通过聚合物包膜层,其释放速率相应的变慢。这种将温敏性聚合物刷接枝于聚多巴胺包膜基质上的方法开辟了制备刺激响应型肥料的新方向。制备的肥料能够根据不同温度来调节养分的释放速率,有望应用于其它刺激响应性控释肥的研发。

聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)也具有温度敏感性,与 PNIPAM 作用机理相似。Feng 等^[24]通过表面引发原子转移自由基聚合,将聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)接枝于聚多巴胺粘附的磷酸锌铵肥料的内核上,制备了一种具有 pH 响应性的智能肥料(MCF@Pdop-g-PDMAEMA)。实验结果表明,在低温 25℃时,pH 分别为 4.0、7.0、10.0 时,MCF@Pdop-g-PDMAEMA 对磷元素的累积释放率分别达到 59.22%、47.36%、40.89%;在 40℃时,pH 分别为 4.0、7.0、10.0 时,其累积释放率分别为 68.98%、56.26%、34.21%。通过对比可知,在同一 pH 值条件下,不同的温度对磷元素的释放行为发生了变化,在碱性条件下,在 25℃时的磷元素的释放率比在 40℃时高,而在酸性和中性条件下不存在这种变化。这是因为在碱性条件下,PDMAEMA 链段中的叔胺基团完全去质子化,其疏水性增加,并且温度大于 LCST,外层聚合物链段发生相分离,聚合物链段卷曲缠结,从溶液中沉淀出来,从而在肥料的表面形成更加致密的聚合物膜层,进而减慢了养分的扩散速率。

Chi 等^[38]利用坡缕石(Pal)、Fe₃O₄、硫酸亚铁铵(FASH)、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物(F-127)和氨基硅油(ASO)组成的纳米复合材料,制备了一种具有核壳结构的温度控释性的可回收铁肥(TCIF)。其中,核心由 Pal-Fe₃O₄-FASH 混合物构成,外壳由 ASOF-127 构成。多孔的微纳网络结构的 Pal 通过静电吸附作用将大量的 Fe²⁺ 装载于其中,F-127 作为一种温度敏感性材料,可以通过不同温度下的凝胶状态变化开启或关闭 TCIF 表面的孔洞,进而调节 Fe²⁺ 的释放。结果表明,凝胶态 F-127 能够覆盖所有 TCIF 表面的微孔,抑制 Fe²⁺ 离子的释放。而液体凝胶只能覆盖少部分 TCIF 表面的微孔,此时,Fe²⁺ 可以通过微孔释放出来,而温度影响了 F-127 的凝胶状态,这就是 TCIF 温度响应性控释 Fe²⁺ 主要控制条件。覆盖的孔隙越多,释放量越少,因此,按照这样的温度顺序 35℃>25℃>45℃>15℃,Fe²⁺ 的释放率依次减小。疏水性的 ASO 使 TCIF 在 100 天具有很高的稳定性。Fe₃O₄ 使 TCIF 具有较好的磁性,可以方便从水或土壤中回收 TCF,显著提高了铁肥的利用率,促进了玉米等作物对铁的吸收利用,TCIF 表现出良好的重复性,有利于降低成本,减少环境污染。

聚合物包膜控释肥的养分释放一般遵循“扩散释放机制”^[33]。包膜控释肥的养分释放速率除了受膜

材的厚度、包膜层数的影响外,外界环境的温度变化对其也产生很大影响。

目前,温度响应性肥料是基于温度响应性特性的高分子包膜材料构建的,不同的高分子材料具有不同的温度响应区间^[39]。然而,目前研究的温度响应性包膜肥尚不能与农作物的土壤温度变化相协调。此外,高成本和难降解的包膜材料都将制约其在农业领域的广泛应用。

3 磁响应性包膜肥

磁响应包膜肥料主要是将磁性铁氧化物(如 Fe_3O_4)通过包埋、化学交联或吸附到聚合物或多孔粒子中,使其具有能够被磁场吸引的性质。该类材料的主要优势在于便于残膜的回收而不影响环境^[1]。

Chi 等^[38]采用凹凸棒石(Pal)、四氧化三铁(Fe_3O_4)、六水硫酸亚铁铵(FASH)、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物(F-127)和氨基硅油组成的纳米复合材料,研制了具有核壳结构的铁肥(TCIF)。其中,核由 Pal- Fe_3O_4 -FASH 混合物组成,壳由 ASO-F-127 组成,凹凸棒石的多孔的微纳米网络结构能通过静电负载大量的 Fe^{2+} ,氨基硅油使肥料在水溶液中具有稳定的稳定性。负载的 Fe^{2+} 在土壤中释放完后,肥料载体能够通过磁力回收,具有良好的再生性,有利于降低成本、减少污染。

纳米技术的长足发展为功能化纳米材料的设计奠定了研究基础,而功能化纳米吸附剂是构建高效吸附-分离体系的关键材料。李涛等^[39]通过胺化改性制备了铵化木质素,将胺化木质素表面与 Fe^{3+} 进行络合,并负载 Fe_3O_4 纳米颗粒后得到 M/ALFeF,该吸附剂能有效吸附水溶液中的 $\text{H}_2\text{PO}_4^{4-}$ 。此外,回收磷之后得到的 M/ALFeF 能够再次作为多元缓释肥使用。研究表明,M/ALFeF 具有较好的持续释放性能,释放 30 天,铁和磷的释放率分别达到 67.2%和 69.1%。M/ALFeF 具有较好的磁性回收、再生和循环使用的功能,不仅可以极大地降低肥料的制备成本,还可以降低土壤受到的二次污染的风险,提高养分的利用效率,为绿色、可持续农业的发展和生物质资源的多元化利用提供了新的方向。

山东农业大学杨越超教授课题组^[40]仿造荷叶的超疏水性,利用磁性自组装方法制备了包裹“空气外衣”的超疏水生物基控释肥料。以猪油为原料,首先对磁性微纳米粒子 Fe_3O_4 进行超疏水改性,然后将磁性微纳米粒子加入到液态膜材料中,在磁场中利用磁性微纳米粒子与铁质包膜机的相互磁力作用,通过肥料颗粒的不断滚动,磁性微纳米粒子自发转移到膜壳表面,有规律地进行排布,在膜材固化之后,形成表面具有微纳米凸起结构的超疏水生物基控释肥料。研究表明,相比微改性的生物基控释肥料,磁性自组装超疏水生物基控释肥料,其养分控释期提高了 1 倍左右(超过 100 天,与大田作物需肥期同步)。通过辐射 X 射线相称成像技术表明,水和超疏水生物基控释肥料膜壳界面处存在一层空气膜,液体水仅与膜壳表面的微纳米凸起顶部接触,空气膜被迁入到液态水下方。由于“空气外衣”的存在,液态水不能直接浸润超疏水生物基控释肥膜壳,只能以水蒸气扩散的方式缓慢进入肥料,极大提高了该类超疏水生物基控释肥料的养分控释特性,解释了空气膜延缓水分进入膜内和养分溶出膜外的机理。

4 结论与展望

环境响应性材料因其对外部刺激的智能响应行为和良好的生物相容性受到越来越多关注。具有环境响应性的纳米材料已被广泛应用于生物医学领域。为了应对农业生产所带来的环境问题,研究者们将环境响应性材料应用于肥料的控制释放,以提高肥料的利用效率,减少流失。要实现肥料的环境响应性的控制释放,环境响应性膜材是不可或缺的条件。尽管目前国内外关于环境项影响材料的研究已取得一定的进展,但对于现在的研究仍存在问题,需要深入系统的研究,以便获得更加经济效益、环境友好的环境响应型包膜控释肥。

对于目前阻碍环境响应性包膜肥料大规模使用的主要原因是包膜材料的价格昂贵,从而增加了肥料的成本,只能在高值化的经济作物和园艺领域使用,不利于在大田农作物推广应用。因此,利用廉价的高分子材料类或可再生生物质资源,替代价格高的合成聚合物,开发价格低廉的环境响应性包膜材料。

另一个因素是所采用的材料多为难降解的有机合成高分子,当肥料释放完后的残膜不能很好地降解,会导致土壤环境的污染。因此,选择可降解的新型材料应作为今后研发的重点。

土壤环境具有多重性,而目前的研究主要是单一性的响应,在实际使用中远不能满足肥料的使用,若能够将不同响应型的高分子材料相结合,实现材料功能的协同效应,或许会更好地与复杂土壤环境相匹配。虽然这种材料的研究困难性较大,但却有较大的研究意义。此外,现阶段的环境响应性包膜肥料只是实现肥料的环境响应释放,但还无法根据作物不同的生长阶段对肥料养分的需求规律进行调控。基于此,在环境响应性包膜控释肥的研究基础上,结合作物的生长需肥规律,研发与作物生长相协调的新型包膜肥料将开辟新的方向。

参考文献:

[1] 侯肖邦,肖惠宁,潘远凤. 林业工程学报, 2019, 4(2):19~25.

[2] 柳丽敏,张思虹,支云飞,陕绍云,贾庆明. 现代化工, 2018, 38(7):26~30.

[3] Sukhorukov G, Fery A, Mohwald H. Prog Polym Sci, 2005, 30(8):885~897.

[4] 郭明程. 环境响应性农药控释剂的制备及生物效应研究. 北京:中国农业大学, 2016.

[5] Kost J, Langer R. Adv Drug Deliver Rev, 2012, 64:327~341.

[6] Zhang A T, Jung K W, Li A H, Liu J Q, Boyer C. Prog Polym Sci, 2019, DOI:10.1016/j.progpolymsci.101164.

[7] Wang X G, Lv S Y, Gao C M, Xu X B, Zhang X, Bai X, Liu M Z, Lan W U. Chem Eng J, 2014, 252:404~414.

[8] Lv S Y, Feng C, Gao C M, Wang X G, Xu X B, Bai X, Gao N N, Liu M Z. J Agr Food Chem. 2016, 64:4965~4974.

[9] Wang Y F, Liu M Z, Ni B L, Xie L H, Zhang X. J Macromol Sci A, 2011, 48:806~815.

[10] Xie L H, Lu S, Liu M Z, Gao C M, Wang X G, Wu L. J Agr Food Chem, 2013, 61:3382~3388.

[11] Xie L H, Liu M Z, Ni B L, Wang Y F. J Agr Food Chem, 2012, 60:6921~6928.

[12] Daly E, Saunders B R. Langmuir, 2000, 16:5546~5552.

[13] Husby C E, Niemiera A X, Wright R D, Harris J R. Hortscience, 2003, 38(3):387~389.

[14] 张海璇,孟旬,李平. 化学进展, 2008, 20:657~672.

[15] Roy D, Cambre J N, Sumerlin B S. Prog Polym Sci, 2010, 35:278~301.

[16] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, Shen J L, Han W X, Zhang W F. Sci, 2010, 327(5968):1008~1010.

[17] Zhao C S, Nie S Q, Tang M, Sun S D. Prog Polym Sci, 2011, 36(11):1499~1520.

[18] Zhao W, Jian H Y, Zhen Q L, Feng X, Jin X Z, Miklos Z, Yoshihito O, Chen Y M. Adv Funct Mater, 2015, 25(9):1352~1359.

[19] Kanamala M, Wilson W R, Yang M M, Palmer B D, Wu Z M. Biomaterials, 2016, 85:152~167.

[20] Gupta P, Vermani K, Garg S. Drug Discov Today, 2002, 7(10):569~579.

[21] Wang M, Zhang G L, Zhou L L, Wang D F, Zhong N Q, Cai D Q, Wu Z Y. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(12):6800~6808.

[22] Postma A, Yan Y, Wang Y J, Zelikin A N, Tjipto E, Caruso F. Chem Mater, 2009, 21:3042~3044.

[23] Cui J W, Yan Y, Such G K, Liang K, Ochs C J, Postma A, Caruso F. Biomacromolecules, 2012, 13:2225~2228.

[24] Ma Z Y, Jia X, Zhang G X, Hu J M, Zhang X L, Liu Z Y, Wang H Y, Zhou F. J Agr Food Chem, 2013, 61:5474~5482.

[25] Feng C, Lv S Y, Gao C M, Wang X G, Xu X B, Bai X, Gao N N, Liu M Z, Wu L. Acs Sustain Chem Eng, 2015, 3(12):3157~3166.

[26] Li T, Lv S Y, Yan J, Bai X, Gao C, Liu M Z. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11:10941~10950.

[27] Dreyer D R, Miller D, Freeman B D, Paul D R, Bielawski C W. Langmuir, 2012, 28:6428~6435.

[28] 王赫,李晶晶,魏宏亮,王刚,楚晖娟,朱靖. 轻工学报, 2017, 32(6):43~55.

[29] Wen P, Wu Z S, He Y H, Ye B C, Han Y J, Wang J, Guan X Y. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4:6572~6579.

[30] Li X D, Li Q, Su Y, Yue Q Y, Gao B Y, Su Y. J Taiwan Inst Chem E, 2015, 55:170~179.

[31] 邹洪涛,韩艳玉,张玉玲,黄毅,曹敏建,张玉龙. 土壤通报, 2009, 40(2):322~324.

[32] 郑圣先,肖剑,易国英. 磷肥与复肥, 2002, 17(4):14~17.

[33] 李涛,吕少瑜,陈姣,高春梅,张少飞,柳明珠. 高分子学报, 2018, 3:336~348.

[34] Bikram M, West J L. Expert Opin Drug Del, 2008, 5(10):1077~1091.

[35] Dong J, Wang Y, Zhang J, Zhan S, Zhu S, Yang H, Wang G. Soft Matter, 2013, 9:370~373.

[36] Sun J T, Yu Z Q, Hong C Y, Pan C Y. Macromol Rapid Comm, 2012, 33:811~818.

[37] Ma Z Y, Jia X, Hu J M, Liu Z Y, Wang H Y, Zhou F. J Agr Food Chem, 2013, 61:12232~12237.

[38] Chi Y, Zhang G L, Xiang Y B, Cai D Q, Wu Z Y. Appl Clay Sci, 2018, 161:194~202.

[39] 李涛. 木质素多功能缓控释肥料的制备及其性能研究. 兰州:兰州大学, 2019.

[40] Xie J Z, Yang Y C, Gao B, Wan Y S, Li Y C C, Cheng D D, Xiao T Q, Li K, Fu Y N, Xu J, Zhao W H, Zhang Y F, Tang Y F, Yao Y Y, Wang Z H, Liu L. ACS Nano, 2019, 13:3320~3333.

Progress in The Study of Environmental Responsive Polymer Materials and Controlled Release of Fertilizer

WANG Chao^{1,2}, LI Pu-wang¹, SONG Shu-hui¹, HE Zu-yu¹, ZHOU Chuang¹, LIU Yun-hao¹,
YANG Yan², JIAO Jing¹, YANG Zi-ming^{1*}

(1. South Subtropical Crop Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences,
Zhanjiang 524091, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of
Tropical Agricultural Science, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: With the development of coated fertilizers and its coated materials, the environmental response coated fertilizers have attracted extensive attention of researchers in order to meet the needs of more agricultural production environments. With the characteristics of intelligent response and slow and controlled release, the environmental responsive coated fertilizers can respond to specific stimulation signals such as pH, temperature, light and magnetic field in the fertilization environment, so as to change the physical or chemical structure of coated materials, and control the release rate of fertilizer nutrients. Therefore, the research and development of environmental responsive fertilizers has certain practical significance. Based on the practical application of fertilizers, this article reviews the preparation and effects of pH responsive coated fertilizers, temperature responsive coated fertilizers and magnetic responsive coated fertilizers.

Key words: Environment response; pH; Temperature; Magnetic induction; Coated fertilizers