

文章编号 :1003-8701(2013)05-0036-04

# 水热化学法活化磷矿粉的生物有效性研究

何海勇<sup>1,2</sup>, 齐 鑫<sup>1</sup>, 石元亮<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016 ;2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要** :本文研究了水热化学法活化磷矿粉的效果及对油菜生长的影响。结果表明 :磷矿粉经水热及酸热活化后水溶性磷、有效磷含量及枸橼溶率较普通磷矿粉均有较大提高 ;磷矿粉经活化后提高了其生物有效性 ,对油菜的各项生长指标产生了显著影响 ;磷矿粉经活化后磷肥利用率也有较大提高 ,水热活化的处理比普通磷矿粉的处理油菜植株磷肥利用率提高了 60.9% ;磷矿粉经活化后能提高土壤有效磷的含量 ,施水热活化磷矿粉的处理与施普通磷矿粉的处理相比可使土壤有效磷增加 0.3 mg/kg。

**关键词** :水热活化 ;磷矿粉 ;有效磷 ;油菜 ;生物有效性

中图分类号 :S143.2\*1

文献标识码 :A

## Bioavailability of Phosphate Rock Activated under Hydrothermal Condition

HE Hai-yong<sup>1,2</sup>, QI Xin<sup>1</sup>, SHI Yuan-liang<sup>1\*</sup>

(1. *Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;*

*2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

**Abstract**: The activation effect of phosphate rock under hydrothermal condition and its effects on rape growth were studied. The results showed that the water-soluble P content, available P content and citric soluble rate of the activated phosphate rock under hydrothermal condition were all highly improved than that of phosphate rock. The hydrothermal activated phosphate rock improved bioavailability, which was beneficial to the rape growth significantly. The fertilizer use efficiency of hydrothermal activated phosphate rock by rape was markedly increased, which increased 60.94% than that of PR. All kinds of phosphate fertilizer application treatments increased the content of available P in soil. The soil available P which applied hydrothermal activated phosphate rock increased 0.3mg/kg compared with the treatment applied PR.

**Keywords**: Hydrothermal activation; Phosphate rock; Available P; Rape; Bioavailability

水热化学法是采用水作为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温、高压反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶,是一种进行无机合成与材料处理的有效方法<sup>[1-2]</sup>。利用

腐植酸及其盐类来活化磷矿粉的研究早在 20 世纪 20 年代就开始了,有研究表明有腐植酸类物质存在时,磷灰石的溶解性增大<sup>[3]</sup>。据报道腐植酸类物质对磷酸盐的溶解作用与形成 HA-金属(M)-磷酸盐(P)络合物密切相关,而腐植酸钠是一种腐植酸有机盐类,是强电解质,在水中即电解出腐植酸根阴离子,能与多种重金属及碱土金属离子发生螯合作用,同时它存在的少量酸性基团电离出 H<sup>+</sup> 能对磷矿粉产生溶解作用<sup>[4]</sup>。本文利用腐植酸钠作为活化剂,在水热条件下活化处理磷矿粉,并通过土培试验研究其活化效果。

收稿日期 :2013-02-06

基金项目 :国家科技支撑计划项目(-稳定性肥料关键技术研究及产业)(2011BAD11B04)

作者简介 :何海勇(1986-),男,在读硕士,主要从事植物营养及新型肥料的研究。

通讯作者 :石元亮,男,博士,研究员,E-mail: shiyli@iae.ac.cn

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

供试磷矿粉：采自湖北宜昌，浅灰色，全磷( $P_2O_5$ )含量为 27.5%，有效磷( $P_2O_5$ )含量为 4.37%。

供试磷肥：重过磷酸钙，有效磷( $P_2O_5$ )含量为 40%。

供试土壤：采自沈阳郊区的棕壤，有机质 17.40 g/kg；全氮(N)0.86 g/kg；速效磷(P)18.06 mg/kg；速效钾(K)93.36 mg/kg；pH7.7。

### 1.2 活化磷矿粉的制备

(1)水热活化磷矿粉(PRA)：粉碎后的磷矿和腐植酸钠分别过 0.074 mm 和 0.148 mm 标准筛，腐植酸钠 1.5 g 与磷矿粉 8.5 g 放入反应釜内混匀，加入适量的蒸馏水搅拌均匀，在 110℃ 下恒温活化处理 8 h，烘干磨碎即可。

(2)酸热活化磷矿粉(PRB)：将加入的蒸馏水用相同体积的 1 mol/L 硫酸溶液代替，其它操作和以水为反应介质的水热活化处理相同。并分析所制备的活化磷矿粉的水溶性磷及有效磷含量。

### 1.3 盆栽试验设计

采用室外盆栽试验，共设 7 个处理，每处理设 3 次重复。按 N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O=1:0.5:0.5 用量施入肥料，所有处理氮肥(尿素，N46%)用量按每千克土 266 mg N 施入，钾肥(氯化钾，K<sub>2</sub>O 60%)用量按每千克土 133 mg K<sub>2</sub>O 施入，磷矿粉及各种活化磷矿粉按重过磷酸钙等有效磷的量施入。试验所用盆为内径 24 cm、高 26 cm 的硬塑料桶。每盆装风干土 6 kg，所有肥料于播种前均匀混入供试土壤。

油菜于 2012 年 5 月 26 日播种，6 月 5 日定植，10 株/盆，7 月 7 日收获，生长期 40 d。于收获前测定油菜株高及叶片叶绿素含量，烘干后测植株干重、全磷含量。收获后按 5 点法取土样，风干后分析土壤有效磷含量。

### 2.2 活化磷矿粉对油菜生长的影响

磷是植物正常生长发育的必需营养元素之一，是植物体内蛋白质、生物膜等重要化合物的组成成分，能加强植株的光合作用及碳水化合物的形成，因此不同的施磷处理对油菜生物量、株高及

表 1 盆栽试验施肥方案

处理	磷肥种类
CK	不施磷肥
L <sub>0</sub>	重过磷酸钙(TSP)
L <sub>1</sub>	普通磷矿粉(PR)
L <sub>2</sub>	水热活化磷矿粉(PRA)
L <sub>3</sub>	酸热活化磷矿粉(PRB)
L <sub>4</sub>	70%水热活化磷矿粉 + 30%重过磷酸钙(70%PRA+30%TSP)
L <sub>5</sub>	30%水热活化磷矿粉 + 70%重过磷酸钙(30%PRA+70%TSP)

### 1.4 测定方法

植株叶绿素的测定：用手持型 SPAD-502 叶绿素仪测定；

植株全磷含量的测定：全磷测定采用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮后，钒钼黄比色法；

土壤有效磷的测定：用 Olsen 法测定有效磷含量；

油菜对磷的养分利用率(%)=(施磷肥植株体内含磷量 - 不施磷植株含磷量)/施入的有效磷总量 × 100。

## 2 结果与分析

### 2.1 水热化学法活化磷矿粉的水溶性磷及有效磷含量的变化

由表 2 结果可知，PRA 与 PRB 两种活化磷矿粉较普通磷矿粉水溶性磷及有效磷含量有明显提高。PRA 与 PRB 两种活化磷矿粉的水溶性磷含量较普通磷矿粉提高了 3 倍和 22 倍，有效磷含量分别比普通磷矿粉净增加 1.38% 和 4.49%，提高了 31.6% 和 103%。枸溶率是评定磷矿粉是否可作为农用磷肥施用的指标之一，越高说明其作物可给性越好。活化后枸溶率也有较大提高，分别比普通磷矿粉提高了 45.7% 和 131%。可见在酸热条件下活化效果较好，是因为酸与磷矿粉发生了化学反应使其中难溶的磷得到了快速溶解。

表 2 活化前后水溶性磷、有效磷含量的变化

磷矿粉	水溶性磷(P g/kg)	有效磷(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %)	有效磷提高率(%)	枸溶率(%)	枸溶率提高率(%)
PR	0.751	4.37	-	15.9	-
PRA	3.42	5.75	31.6	23.1	45.7
PRB	17.2	8.86	103	36.7	131

叶绿素含量各项生长指标产生重要影响。不同施磷处理对油菜生长状况的影响如表 3。

#### 2.2.1 活化磷矿粉对油菜株高的影响

表 3 结果表明，施活化磷矿粉的处理均比施普通磷矿粉的处理有利于油菜的生长，这与磷矿

粉活化后有效磷及枸溶率均有较大提高有关。处理 L<sub>2</sub> 与处理 L<sub>1</sub> 间无显著差异,其油菜株高较处理 L<sub>1</sub> 增加了 2.65%,为处理 L<sub>0</sub> 的 93.2%;处理 L<sub>3</sub> 的油菜株高显著高于处理 L<sub>1</sub>,较处理 L<sub>1</sub> 增加了 6.60%,为处理 L<sub>0</sub> 的 96.8%;处理 L<sub>3</sub> 的油菜株高也显著高于处理 L<sub>2</sub>,说明酸热活化磷矿粉的效果较水热活化的效果好。其中处理 L<sub>4</sub> 的效果最好,达到了施重钙的水平,其余的活化磷矿粉的处理

都没达到施重钙的处理。水热活化磷矿粉与重钙配施的两处理中,处理 L<sub>4</sub> 的油菜株高显著高于处理 L<sub>5</sub>,说明水热活化磷矿粉与重钙按 7:3 的配施效果较好,原因可能是腐植酸钠连接了活化磷矿粉及重钙中的磷,形成了有机-无机络合物,容易被作物吸收,同时有研究表明腐植酸钠能刺激多种作物生长,腐植酸可作为氢的受体和氧的活化剂,促进植物体内氧化还原作用的进行<sup>[5-6]</sup>。

表 3 不同施肥处理对油菜生长的影响

处理	生物量(干重 g/盆)			株高(cm)	叶绿素含量
	地上部	地下部	总生物量		
CK	11.78d	1.08d	12.88d	17.69e	39.9e
L <sub>0</sub>	16.16a	1.66a	17.81a	21.21a	47.4a
L <sub>1</sub>	15.16b	1.27c	16.43b	19.25c	43.9cd
L <sub>2</sub>	15.02b	1.47b	16.50b	19.76c	43.5d
L <sub>3</sub>	16.19a	1.45b	17.65a	20.52b	45.4bc
L <sub>4</sub>	15.85a	1.53b	17.36a	21.14a	46.6ab
L <sub>5</sub>	13.35c	1.33c	14.68c	18.62d	42.9d

注:同一列数据采用邓肯多重比较,凡尾部标有不同字母的数值表示它们之间差异显著(p<0.05)。

### 2.2.2 活化磷矿粉对油菜叶绿素含量的影响

植物叶绿素含量的高低对作物光合作用的强弱产生影响,进而影响作物的生长发育。在施不同磷肥的各处理中,处理 L<sub>0</sub> 的油菜叶绿素含量最高,其次为处理 L<sub>4</sub>,其植株叶绿素含量达到施重钙水平;处理 L<sub>3</sub> 油菜叶绿素含量显著高于处理 L<sub>1</sub>,较处理 L<sub>1</sub> 增加了 3.42%,为处理 L<sub>0</sub> 的 95.8%,而处理 L<sub>2</sub> 与处理 L<sub>1</sub> 无显著差异,说明磷矿粉经酸热活化对油菜叶绿素含量有显著影响,而磷矿粉经水热活化对油菜叶绿素含量无显著影响。另外处理 L<sub>4</sub> 的植株叶绿素含量显著高于处理 L<sub>5</sub>,说明活化磷矿粉与重钙的不同配施其生物效果也不同。

### 2.2.3 活化磷矿粉对油菜生物量的影响

由表 3 看出,不同的施磷肥处理对油菜植株生物量有显著影响。在不同的处理中,处理 L<sub>3</sub> 及 L<sub>4</sub> 地上部生物量达到施重钙的水平。处理 L<sub>3</sub> 地上部生物量最高,比处理 L<sub>1</sub> 及处理 L<sub>2</sub> 分别增加了 6.79%和 7.79%;处理 L<sub>2</sub> 与处理 L<sub>1</sub> 相比油菜的地上部生物量无显著差异。另外,在水热活化磷矿粉与重钙配施的两处理中,处理 L<sub>4</sub> 效果较好。

不同处理对油菜根系生物量也有显著影响。施重钙处理的根系生物量最高,其次是 L<sub>4</sub> 处理,比处理 L<sub>1</sub> 增加了 20.5%,为处理 L<sub>0</sub> 的 92.2%;处理 L<sub>3</sub> 居第三,比处理 L<sub>1</sub> 增加了 15.8%,为处理 L<sub>0</sub>

的 88.6%。处理 L<sub>2</sub> 的根系生物量显著高于处理 L<sub>1</sub>,说明磷矿粉水热活化后有利于油菜根系的发育。总体而言,施水热活化磷矿粉及酸热活化磷矿粉两种磷肥均比施普通磷矿粉的效果好,其中施酸热活化磷矿粉的效果最好,达到施重钙的水平。

综上分析可知各活化磷矿粉对油菜的生长效果优于普通磷矿粉,由以上分析结果可知,磷矿粉活化后水溶性磷及有效磷含量都有较大提高,能为作物吸收利用的磷含量相对较高,有利于油菜的生长。另外,在活化磷矿粉与重钙按比例配施时,不同的施用比例对油菜生长效果差异显著,活化磷矿粉与重钙按 7:3 的质量比配施较 3:7 配施的效果好。同时也可知酸热活化磷矿粉的效果要优于水热活化磷矿粉,但酸热活化由于是在酸性条件下,对设备有一定的腐蚀性,反应也较剧烈,易对环境产生一定的污染,因此对设备及生产条件要求较严,其制备要消耗一定的硫酸,也会受到我国硫资源缺乏的制约。

### 2.3 活化磷矿粉对植株磷利用率的影响

植物的磷利用率是指当季作物从所施磷肥中吸收的磷占施入磷的百分数。不同的磷肥处理对油菜植株磷利用率差异显著(如图 1 所示),其中磷利用效率最高的是施重钙的处理,达到 22.6%;其次为处理 L<sub>3</sub>,利用率达到 16.2%。处理 L<sub>1</sub> 的磷利用率最低,为 7.4%;处理 L<sub>2</sub> 的磷利用率有显著提

高,达到 11.9%,较处理 L<sub>1</sub> 的磷利用率提高了 60.9%,说明磷矿粉经水热活化后有利于植株对磷的吸收,同时也提高了磷肥的利用率。水热活化磷矿粉与重钙配施的两个处理的磷肥利用率也差异显著。处理 L<sub>4</sub> 的磷肥利用率为 12.9%,显著高于处理 L<sub>5</sub>,同时比处理 L<sub>2</sub> 的磷肥利用率提高了 8.20%。以上结果可知处理 L<sub>4</sub> 对油菜的生长较好,达到了重钙的水平,说明水热活化的磷矿粉与传统水溶性磷肥的合理配施对于增加作物产量、提高磷肥利用率有较好的效果,同时这一比例更有效地降低了水溶性磷在土壤中的固定。

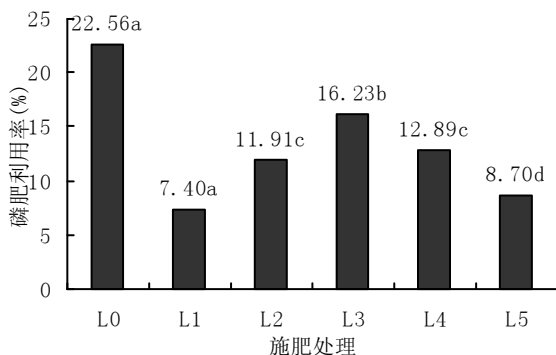


图 1 油菜植株对磷肥的利用率

## 2.4 活化磷矿粉对土壤有效磷含量的影响

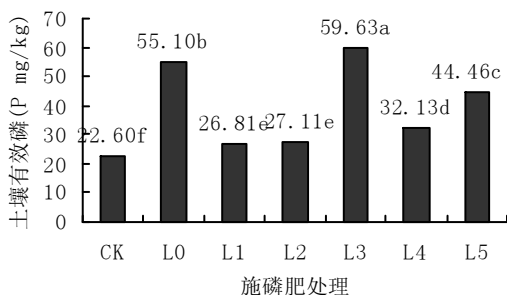


图 2 不同磷肥处理的土壤有效磷(P)含量

不同磷肥处理对土壤有效磷含量的影响如图 2 所示,油菜生长 40 d 后不同的磷肥处理对土壤有效磷含量的影响差异显著,处理 L<sub>3</sub> 的土壤有效磷含量最高,达到 59.63 mg/kg,比处理 L<sub>0</sub> 提高了 8.22%。并且施有水热活化磷矿粉及酸热活化磷矿粉的所有处理土壤有效磷含量均比施普通磷矿粉处理的高,这可能与其中含有的腐植酸有关,有研究表明腐植酸含多种活性基团极强的表面活性,对化学元素具有络(螯)合功能和吸附功能,使

N、P、K 等元素不易流失,并且腐植酸进入土壤还能活化土壤中原来已被固定的磷素,增加土壤的供磷水平<sup>[17]</sup>。另外水热活化磷矿粉与重钙配比的处理比单施水热活化磷矿粉处理的土壤有效磷有显著提高。

## 3 结 论

(1)磷矿粉经水热及酸热活化后水溶性磷、有效磷含量及枸橼率均有较大提高,有效磷含量较普通磷矿粉分别提高了 31.6%和 103%,枸橼率也相应提高了 45.7%和 131%。

(2)不同的磷肥处理对油菜的生长影响显著,磷矿粉经水热及酸热活化后对油菜的生长状况均较普通磷矿粉好。另外水热活化磷矿粉与重钙不同的比例配施其效果也有显著差异。

(3)与普通磷矿粉相比,水热及酸热活化磷矿粉都显著提高了磷肥利用率,比普通磷矿粉磷肥利用效率分别提高了 60.9%和 119%。

(4)不同的施肥处理对土壤有效磷含量有显著影响。酸热活化磷矿粉的处理土壤有效磷含量最高,达到 59.63 mg/kg。水热活化磷矿粉的处理土壤有效磷含量比普通磷矿粉的处理增加了 0.3 mg/kg,水热活化磷矿粉与重钙配施后土壤有效磷含量显著高于单施水热活化磷矿粉的处理。

## 参考文献:

- [1] K Byrappa, M Yoshimura. Handbook of hydrothermal Technology: A Technology of Crystals Growth and Materials Processing [M]. William Andrew Publishing, LLC Norwich, 2001: 1.
- [2] 徐如人. 无机合成与制备化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001.
- [3] Lobartini T C, Tan K H. et al. Commun Soil Sci Plant Anal [J], 1994(25): 2355-2369.
- [4] 杨家和, 潘启中. 腐植酸对磷肥转化机理的探讨 [J]. 腐植酸, 2000(3): 32-35.
- [5] Tiekky V., Houg K.P. On the character of biological effect of humus[J]. Plant VI. Praha, 1975: 379.
- [6] Sehnitzer M., poapst P.A. Effect of a soil humic compound on root[J]. Initiation Nature Lond., 1976(213): 598-599.
- [7] 王曰鑫, 秦慧娟. 腐植酸的增氮解磷促钾作用 [J]. 腐植酸, 2008(4): 27-32.