

## 超微活化条件对磷矿粉磷素形态及肥效的影响\*

黄雷<sup>1</sup> 毛小云<sup>1†</sup> 陈娟<sup>1</sup> 孙雄松<sup>2</sup> 王君<sup>1</sup> 廖宗文<sup>1</sup>

(1 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

(2 华南农业大学科技管理与规划研究所, 广州 510642)

**摘要** 采用化学分析、红外光谱分析以及盆栽试验研究了活化剂添加量及研磨时间对超微活化磷矿粉磷素形态及生物有效性的影响。结果表明,与普通磷矿粉相比,磷矿粉经超微活化处理后有效磷提高了 45.1%~58.7%,活性磷提高了 169.4%~203.6%,水溶性磷含量随活化剂添加量的增加也明显提高;当活化剂添加量达到 5% 时,3 次水溶性磷的累积释放量较相同条件下制得的超微细磷矿粉提高 84 倍以上。适当延长研磨时间有利于磷矿粉磷素的释放,但效果不显著。红外光谱分析结果表明:超微细活化磷矿粉中与  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  相关的特征吸收峰强度较普通磷矿粉显著增强,且生成了与  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  相关的新特征吸收峰,使磷矿粉中的磷向有效状态转变。盆栽试验结果进一步表明,超微活化磷矿粉处理的玉米生物量、磷素利用率均显著高于磷矿粉、普通超微细磷矿粉以及过磷酸钙和磷酸二铵等常规水溶性磷肥,可增强抗固定能力而显著提高土壤有效磷含量。超微活化磷矿粉较高的活性磷总量和水溶性磷持续适度的供磷强度是其生物有效性高的原因。

**关键词** 超微活化;磷矿粉;磷素有效性;肥效**中图分类号** S143.2; TQ442.51 **文献标识码** A

磷素作为植物生长必需的肥料三要素之一,是农业生产的重要物质保障<sup>[1]</sup>。全世界 43% 的农业土壤缺磷,中国 1.07 亿  $\text{hm}^2$  农田中大约有 2/3 严重缺磷<sup>[2]</sup>。为应对人口持续增长对粮食需求的不断增加,进一步扩大磷肥生产和投入是保障粮食安全的必然选择<sup>[3]</sup>。中国磷矿资源总储量丰富,但以中低品位磷矿为主,杂质含量高,通过选矿富集难度大,不仅难以满足高浓度磷肥生产需求<sup>[4]</sup>,且生产的常规磷肥产品容易被土壤固定或随水流失而失效,当季利用率不到 20%,造成巨大的资源浪费和农业面源污染<sup>[5]</sup>。因此,如何高效利用中低品位磷矿资源,提高磷肥利用率对于缓解磷资源危机以及促进我国工农业的可持续发展具有重要意义。

将磷矿石磨碎获得的磷矿粉直接应用于农业生产已有悠久历史<sup>[6]</sup>,但普通磷矿粉(尤其是我国以胶磷矿为主的中低品位磷矿粉)磷素有效性低,对作物的供磷能力有限,在农业上的应用效果不佳<sup>[7-8]</sup>。近十年来,国内外对如何进一步提高磷矿

粉农用价值做了大量有益探索,取得了一些研究成果,其中通过微生物堆肥、超微细粉碎以及磷素活化剂等直接利用中低品位磷矿的技术逐渐受到重视<sup>[9-11]</sup>。磷矿粉通过微生物堆肥活化需要大量有机废弃物、硫等辅助原料,堆肥周期长(60~120 d),技术的实施受到一定的限制<sup>[12-13]</sup>。超微细粉碎技术能将磷矿粉碎至微米级并大幅提高其有效磷的含量,但推广应用仍需需在工艺上大幅提高研磨效率和降低能耗<sup>[14]</sup>。磷素活化剂是一类具有高表面活性及大量活性基团的无机矿物或有机物,可显著提高磷矿粉的磷素有效性尤其是水溶性磷持续释放能力,在实际应用中显示了较广阔的前景<sup>[15]</sup>。近年来在磷矿粉超微细粉碎中添加磷素活化剂的初步研究显示能提高研磨效率和肥效<sup>[16]</sup>,但对其协同作用机理和产品肥效机理缺乏系统研究。

本研究以木质素磺酸钠为磷素活化剂,研究在超微细粉碎条件下对磷矿粉的协同活化效果,着重考察活化剂添加量及研磨时间对磷矿粉磷素形态

\* 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAD11B05)、国家自然科学基金面上项目(41071162)、广东省教育部产学研结合项目(2010B090400351,2011B090400358)和广东省科技计划项目(2010B020311007)共同资助

† 通讯作者;E-mail: xymao@scau.edu.cn

作者简介:黄雷,男,湖北孝感人,硕士研究生,研究方向为固体废弃物农用资源化技术。Tel:15013131258; E-mail: huanglei2010@yahoo.cn

收稿日期:2012-09-28;收到修改稿日期:2013-01-22

组成及磷素有效性的影响,借助红外光谱分析技术及盆栽肥效试验,进一步从磷矿粉理化结构特征变化及生物肥效方面揭示超微活化磷矿粉的微观结构、磷素形态组成与有效性的内在联系,探讨超微活化磷矿粉有效性机理,为磷矿粉超微活化技术的进一步发展提供研发思路。同时研究磷肥磷素形态与总量同供磷速度及生物有效性之间的关系,探讨基于磷素形态的动态释磷有效性评价新体系,为中低品位磷矿资源的高效利用和常规磷肥产品的升级换代提供科学依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 供试材料

供试磷矿粉(rock phosphate,缩写 RP)产自湖南,全磷 23.16%,有效磷 4.47%,pH 8.6,CaO 35.62%,MgO 1.07%,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.02%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%。供试活化材料为木质素磺酸钠(sodium lignosulfonate,缩写 SL),全磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)含量 1.16 g kg<sup>-1</sup>,水分 4.6%,由华南理工大学提供。

盆栽试验选用玉米为作物,品种为农大 2008 糯玉米。土壤为采自广州市五山花岗岩发育的旱地赤红壤,pH 5.40,有机质含量 18.21 g kg<sup>-1</sup>,全量氮(N)、磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、钾(K<sub>2</sub>O)含量分别为 0.27、0.37 和 3.80 g kg<sup>-1</sup>,碱解氮、有效磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、速效钾(K<sub>2</sub>O)含量分别为 22.61、11.05 和 35.47 mg kg<sup>-1</sup>。所施肥料为:尿素,含氮 46%;氯化钾,K<sub>2</sub>O 含量 60%;过磷酸钙(super-phosphate,缩写 SP),P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量 12%;磷酸二铵(diammonium phosphate,缩写 DAP),分析纯。

### 1.2 研究方法

**1.2.1 超微活化磷矿粉的制备** 取粒径为 100 目的磷矿粉与木质素磺酸钠按比例均匀混合,加适量水,以氧化锆珠为研磨介质,在珠磨机(瑞士 Buhler 公司生产的 Perl Mill® PML-H/V 型)中进行湿法研磨。其中活化剂添加量按总质量的 0%、1%、3%、5% 设 4 种添加比例,研磨时间设 30、60、90 min 3 个水平,共 12 个样品。乳浊液通过 BT-9300S 型激光粒度分布仪分析系统进行粒径分布测定后,经 60℃ 烘干后粉碎备用。

**1.2.2 样品水溶性磷释放动态测定** 分别称取磷矿样品 0.500 0 g 装入 50 ml 的离心管中,加入 50 ml 蒸馏水,在(25 ± 1)℃ 下振荡 15 min(振荡机速率 200 r min<sup>-1</sup>),离心 10 min(4 000 r min<sup>-1</sup>),然后用无磷定量滤纸过滤,得到第一次水溶性磷提取

待测液;剩下样品残渣留在离心管中,再次加入蒸馏水 50 ml,摇匀,按上述方法振荡、离心、过滤,得到第二次水溶性磷提取待测液;共重复 3 次,用钼锑抗比色法测定滤液中水溶性磷含量<sup>[17]</sup>。

磷矿粉的有效磷、活性磷测定:磷矿处理前后有效磷采用 2% 的柠檬酸提取测定<sup>[17]</sup>;活性磷采用 1 mol L<sup>-1</sup> 乙酸-乙酸钠(pH = 4.7)提取测定<sup>[18]</sup>。

**1.2.3 红外光谱分析(FTIR)** 采用美国 Nicolet 公司产 Perkin-Elmer1725X 型红外光谱仪。实验前,把磷矿粉样品研磨、过筛 200 目,将 1 mg 左右的样品与 200 mg 光谱纯级 KBr 粉末在玛瑙研钵中混匀后压片,制得红外光谱分析样品。测定的技术参数:内室真空 P = 6 mbar,扫描次数 64 次,扫描范围:400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>,波数精度:0.001 cm<sup>-1</sup>,最高分辨率:0.1 cm<sup>-1</sup>,测量误差约 ± 1 cm<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>。

**1.2.4 玉米盆栽试验** 试验设 8 个处理,每个处理 4 次重复,具体设置见表 1。每盆装土 4 kg,各处理氮肥、钾肥一致,氮肥用量按每千克风干土 150 mg 施入,其中磷酸二铵处理每盆尿素用量为 0.96g,其他处理每盆尿素用量为 1.30 g;钾肥(K<sub>2</sub>O)用量按每千克风干土 120 mg 施入,每盆氯化钾用量为 0.80 g;磷肥(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)用量按每千克风干土 100 mg 施入,其中磷酸二铵(DAP)和过磷酸钙用量按等有效磷施入,其他磷矿粉磷肥处理的用量与过磷酸钙处理等重,所有肥料均按基肥一次性施入。玉米于 2012 年 7 月 13 日浸种,15 日播种,每盆播发芽玉米种 4 颗,一周后定植为 3 株盆<sup>-1</sup>,8 月 23 日收获(生长期 41 d),分别收获植物地上部分和根系,清洗烘干后称干重并分析植株内全磷含量。植物收获后取土样,经风干后分析土壤有效磷含量。植株全磷分析方法采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮 - 钼锑抗比色法,土壤有效磷分析方法采用 0.025 mol L<sup>-1</sup> HCl - 0.03 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F 法<sup>[17]</sup>。

表 1 超微活化磷矿粉肥盆栽试验方案

Table 1 Pot experiment on ultrafine activated rock phosphate

处理 Treatment	磷肥种类 Type of phosphate fertilizer	用量 Application rate (g pot <sup>-1</sup> )
CK	—	—
RP	磷矿粉	3.33
SP	过磷酸钙	3.33
DAP	磷酸二铵	0.74
UFRP	超微细磷矿粉(RP,研磨 30 min)	3.33
UARP1	超微活化磷矿粉(RP + 1% SL,研磨 30 min)	3.33
UARP2	超微活化磷矿粉(RP + 3% SL,研磨 30 min)	3.33
UARP3	超微活化磷矿粉(RP + 5% SL,研磨 30 min)	3.33

### 1.3 统计分析

数据用 SAS 软件进行统计分析,多重比较采用 Duncan 法( $p=0.05$ )。

## 2 结 果

### 2.1 超微活化处理对磷矿粉颗粒组成及磷含量的影响

从表 2 可以看出,磷矿粉经超微细粉碎和超微活化处理后颗粒粒径显著减小,均达到微米级别,50%的颗粒直径均在  $2\ \mu\text{m}$  以内,90%的颗粒直径均在  $10\ \mu\text{m}$  以内;延长研磨时间颗粒粒径进一步减小,而在同一研磨时间下随着活化剂用量的增加磷矿粉粒径有增加的趋势。磷矿粉经超微细粉碎和超微活化处理后有效磷和活性磷含量较普通磷矿粉显著提高,其中超微活化磷矿粉有效磷较普通磷矿粉提高了 45.1%~58.7%,活性磷提高了 169.4%~203.6%。与超微细磷矿粉相比,超微活化磷矿粉有效磷增加不明显,且活性磷含量随活化剂添加量的增加略有降低的趋势。同一研磨条件下,适当延长研磨时间有利于磷矿粉有效磷及活性磷含量的

提高,但效果不显著。

### 2.2 超微活化处理对磷矿粉水溶性磷动态释放特征的影响

磷矿粉的连续水浸提实验结果表明(表 3),磷矿粉本身水溶性含量低,且每次浸提量均处于较低水平。超微细磷矿粉水溶性磷含量更低,较普通磷矿粉降低了 38.5%~79.6%。在磷矿粉超微细粉碎过程中添加活化剂,能显著提高磷矿粉的水溶性磷含量,且随着活化剂添加量的增大提高作用越显著,其中当活化剂添加量达到 5% 时,制得的超微活化磷矿粉水溶性磷 3 次释放总量较普通磷矿粉提高了 35.5 倍~52.0 倍,较相同研磨时间下不加活化剂制得的超微细磷矿粉提高了 84.1 倍~205.0 倍。研磨时间对磷矿粉水溶性磷释放的影响规律不一致,不添加活化剂单独超微粉碎的处理水溶性磷的动态释放强度随研磨时间的延长而增强,添加 1% 活化剂的处理水溶性磷的动态释放强度随研磨时间的延长而减弱,活化剂用量 3% 和 5% 的处理水溶性磷的动态释放强度随研磨时间的延长分别表现为先上升后下降和先下降后上升的变化趋势。

表 2 磷矿粉超微活化处理后颗粒分布及磷素组成

Table 2 Particle size distribution and phosphorus composition of ultrafine activated rock phosphate ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )

磷肥种类 Type of P fertilizer	活化剂添加比例 Appending proportion of activator (%)	研磨时间 Grinding time (min)	粒度		有效磷 Available P ( $\text{P}_2\text{O}_5, \text{g kg}^{-1}$ )	活性磷 Labile P ( $\text{P}_2\text{O}_5, \text{g kg}^{-1}$ )
			Particle size ( $\mu\text{m}$ )			
			D50	D90		
磷矿粉 Rock phosphate	0	0	—	—	44.68 ± 0.03g	3.90 ± 0.00f
超微细磷矿粉 Ultrafine rock phosphate	0	30	0.81	2.15	67.18 ± 0.20de	12.47 ± 0.01a
	0	60	0.72	1.66	67.39 ± 0.27de	12.46 ± 0.15a
	0	90	0.69	1.60	69.14 ± 0.12bc	11.71 ± 0.25b
超微活化磷矿粉 Ultrafine activated rock phosphate	1	30	0.84	2.67	64.84 ± 0.20f	10.52 ± 0.33de
	1	60	0.83	2.18	66.50 ± 1.23e	11.66 ± 0.40b
	1	90	0.80	1.99	68.38 ± 1.07cd	11.21 ± 0.13c
	3	30	1.83	5.63	66.76 ± 0.06e	10.67 ± 0.05d
	3	60	0.86	2.28	67.62 ± 0.25de	11.76 ± 0.13b
	3	90	0.82	2.16	67.37 ± 0.03de	11.85 ± 0.02b
	5	30	1.80	7.02	69.38 ± 0.09bc	10.14 ± 0.06e
5	60	1.41	3.16	70.89 ± 1.07a	10.90 ± 0.07cd	
5	90	0.88	2.34	69.89 ± 0.16ab	11.14 ± 0.15c	

注: D50:50%的颗粒粒径范围;D90:90%的颗粒粒径范围。平均值 ± 标准偏差(扣除活化剂含磷量),同一列中无相同字母表示处理间差异显著( $p < 0.05$ )。下同 Note: D50, grain diameter scope of 50% particles. D90, grain diameter scope of 90% particles. Means ± standard deviation (phosphorus in activator subtracted). The different letter in the same column indicates significant difference at  $p < 0.05$ . The same below

表 3 磷矿粉与超微细磷矿粉、超微活化磷矿粉的动态释磷比较

Table 3 Comparison of phosphorus releasing dynamics between RP, ultrafine RP and ultrafine activated RP( $P_2O_5$ )

磷肥种类 Type of P fertilizer	活化剂添加比例 Appending proportion of activator (%)	研磨时间 Grinding time (min)	水溶性磷含量 Water-soluble phosphorus ( $mg\ kg^{-1}$ )			总含量 Total ( $mg\ kg^{-1}$ )
			第一次 First	第二次 Second	第三次 Third	
			磷矿粉 Rock phosphate	0	0	
超微细磷矿粉 Ultrafine rock phosphate	0	30	6.60 ± 3.40f	14.00 ± 0.54h	22.70 ± 0.45f	43.30 ± 3.30h
	0	60	9.93 ± 0.01f	22.67 ± 8.36h	49.32 ± 4.38f	81.92 ± 4.08gh
	0	90	9.79 ± 0.46f	43.00 ± 0.07h	77.54 ± 6.55f	130.3 ± 6.9gh
超微活化磷矿粉 Ultrafine activated rock phosphate	1	30	31.93 ± 0.72f	168.8 ± 5.9g	101.0 ± 3.7f	301.7 ± 1.4g
	1	60	30.39 ± 1.53f	106.8 ± 5.0gh	95.19 ± 2.13f	232.4 ± 4.4gh
	1	90	28.48 ± 1.32f	48.44 ± 5.55h	55.43 ± 3.85f	132.4 ± 10.7gh
	3	30	2 842 ± 110d	1 852 ± 51f	1 418 ± 98e	6 112 ± 158f
	3	60	2 714 ± 1e	2 534 ± 45c	2 181 ± 32b	7 429 ± 14d
	3	90	2 805 ± 55de	2 024 ± 112e	1 930 ± 29c	6 759 ± 28e
	5	30	4 347 ± 137b	3 135 ± 13b	1 482 ± 31e	8 964 ± 118b
	5	60	3 669 ± 20c	2 364 ± 65d	1 703 ± 92d	7 736 ± 177c
	5	90	4 935 ± 22a	3 367 ± 51a	2 922 ± 162a	11 225 ± 234a

### 2.3 超微活化处理对磷矿粉化学成键结构的影响

从图 1 可以看出,磷矿粉经超微细粉碎和超微活化处理后,其红外光谱均发生了明显变化,主要表现为一些新特征峰的出现和某些相关峰的峰位和强度的变化。与普通磷矿粉相比,超微活化磷矿粉的谱图中,与  $PO_4^{3-}$  相关的  $1\ 095\ cm^{-1}$ 、 $1\ 041\ cm^{-1}$ 、 $605\ cm^{-1}$ 、 $568\ cm^{-1}$ 、 $470\ cm^{-1}$  等的特征吸收峰强度均明显增强,且出现了新的与  $PO_4^{3-}$  相关的弯曲振动吸收峰  $519\ cm^{-1}$ ;与  $HPO_4^{2-}$  相关的  $798\ cm^{-1}$ 、 $779\ cm^{-1}$  特征吸收峰强度显著增强,且生成了新的与  $HPO_4^{2-}$  相关的  $880\ cm^{-1}$  特征吸收峰。与  $CO_3^{2-}$  和  $HCO_3^-$  有关的  $1\ 455\ cm^{-1}$ 、 $1\ 430\ cm^{-1}$  特征吸收峰强度亦明显增强。与超微细磷矿粉相比,超微活化磷矿粉的红外吸收光谱图中与  $H_2PO_4^-$  相关的  $1\ 631\ cm^{-1}$  特征吸收峰强度有所增强,且随活化剂添加量的增加该特征吸收峰增强的效果越明显(图 1)。可见,磷矿粉经超微活化处理后,磷灰石中牢固的 Ca-P 键被打破,  $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$  等磷酸根离子活性显著增强,使磷矿粉中的磷由难被植物利用状态向有效状态转变,这与室内磷素化学分析所得出的有效磷、活性磷以及水溶性磷比例增加的试验结果相吻合。

### 2.4 超微活化磷矿粉肥生物肥效试验

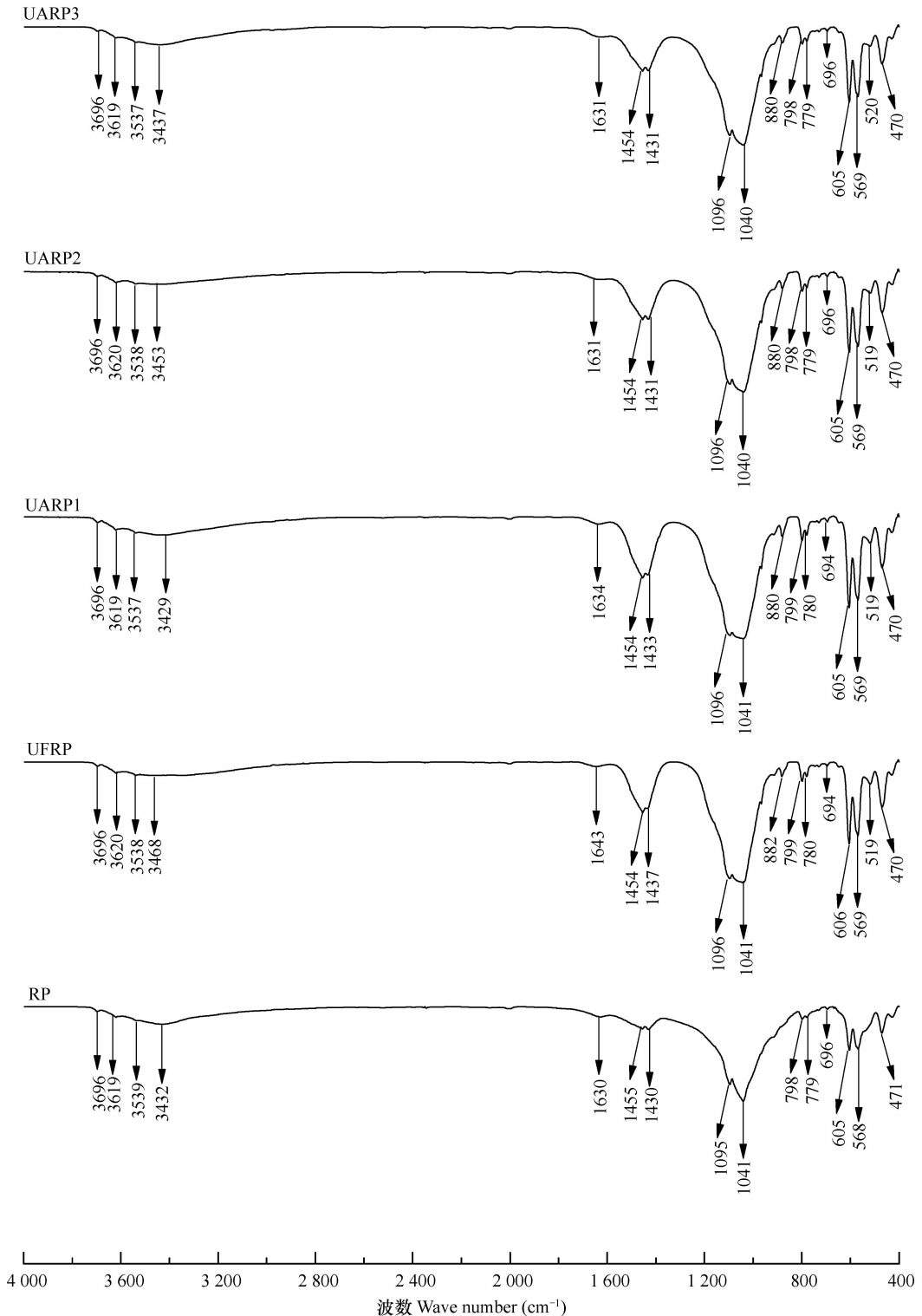
#### 2.4.1 玉米生长情况及生物量

盆栽试验表明,

玉米栽培 25 天后,CK 和 RP 处理的玉米均出现明显的缺磷症状,生长迟缓,植株矮小,且叶片呈现紫红色;施用 SP、DAP、UFRP 和 UARP 均能显著缓解玉米叶片缺磷症状,促进植株生长,但 SP、DAP、UFRP 处理的玉米部分叶脉边缘仍出现紫红色缺磷症状。表 4 是各处理 41d 收获时的生物量测定结果,可以看出与未施磷肥处理相比,各施磷肥处理的玉米生物量均显著增加。其中 UARP 处理的玉米生物量增加最明显,较 RP 处理增加了 8.5 倍~11.6 倍;较 UFRP 处理增加了 4.3 倍~5.9 倍;与 SP 和 DAP 相比也显著增加,分别增加了 19.8%~58.2% 和 19.5%~57.8%。在各处理中,UARP1 处理玉米生物量最大,对玉米的促生长作用最显著。

#### 2.4.2 玉米植株磷素利用情况

植株体内的磷含量和总吸磷量可直接反映植株对磷肥磷素的利用情况。由表 5 可以看出,各磷肥处理均能显著促进玉米对磷的吸收,提高植株磷素含量和吸收量。RP 处理的植株茎叶和根系磷含量均最高,这可能主要与其生物量小有关;UARP 各处理的植株茎叶磷含量较 UFRP 提高了 26.5%~40.0%,差异显著;与 SP 和 DAP 处理相比也明显提高,分别提高了 18.4%~31.3% 和 6.4%~17.8%;UARP 各处理的植株根系磷含量较 UFRP 以及 SP 处理略有降低,主要与生物量大造成的稀释作用有关。



注: RP: 普通磷矿粉; UFRP: 超微细磷矿粉 (RP, 研磨30 min); UARP1: 超微活化磷矿粉 (RP+1%SL, 30min); UARP2: 超微活化磷矿粉 (RP+3%SL, 30min); UARP3: 超微活化磷矿粉 (RP+5%SL, 30min) Note: RP, rock phosphate. UFRP, RP ultrafine grind for 30 min. UARP1, RP ultrafine grind for 30 min with an additive of 1% activator. UARP2, RP ultrafine grind for 30 min with an additive of 3% activator. UARP3, RP ultrafine grind for 30 min with an additive of 5% activator

图 1 磷矿粉及其超微细、超微活化磷矿粉的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum (IR) analysis of RP, ultrafine RP and ultrafine activated RP

表 4 不同磷肥处理对玉米生物量的影响

Table 4 The effects of different P fertilizers on the biomass of corn ( $\text{g pot}^{-1}$ )

处理 Treatment	茎叶 Stem-leaves	根系 Roots	总生物量 Total biomass
CK	2.28 ± 0.13e	0.41 ± 0.08e	2.69 ± 0.07g
RP	4.23 ± 0.16d	0.64 ± 0.08e	4.87 ± 0.11f
SP	18.72 ± 1.69c	2.63 ± 0.29d	21.35 ± 1.43d
DAP	18.09 ± 0.22c	3.31 ± 0.49c	21.40 ± 0.34d
UFRP	17.14 ± 2.05c	2.66 ± 0.69d	19.80 ± 1.57e
UARP1	28.97 ± 0.64a	4.80 ± 0.25a	33.77 ± 0.40a
UARP2	21.98 ± 0.51b	3.60 ± 0.38bc	25.58 ± 0.32c
UARP3	23.35 ± 1.24b	4.09 ± 0.22b	27.44 ± 1.08b

表 5 玉米植株的磷素利用情况

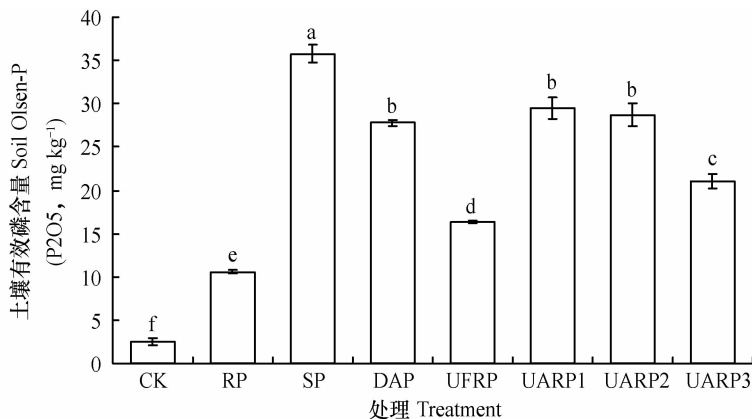
Table 5 Phosphorus use efficiency of the corn crops different in fertilization treatment

处理 Treatment	茎叶磷含量 P content of stem-leave ( $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ g kg}^{-1}$ )	根系磷含量 P content of root ( $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ g kg}^{-1}$ )	总吸磷量 P uptake of corn ( $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg pot}^{-1}$ )	磷肥利用率 P use efficiency (%)
CK	1.31 ± 0.03f	0.79 ± 0.04f	3.31 ± 0.12f	—
RP	2.87 ± 0.08a	1.45 ± 0.01a	13.02 ± 0.37e	8.83 ± 0.00e
SP	2.04 ± 0.15de	1.08 ± 0.01b	40.96 ± 3.15c	10.24 ± 0.01de
DAP	2.27 ± 0.04cd	0.86 ± 0.00e	43.84 ± 0.29c	10.96 ± 0.00d
UFRP	1.91 ± 0.12e	0.95 ± 0.01cd	35.20 ± 3.42d	15.88 ± 0.02c
UARP1	2.47 ± 0.08bc	0.98 ± 0.00c	76.36 ± 1.35a	35.76 ± 0.01a
UARP2	2.67 ± 0.32ab	0.94 ± 0.00d	62.04 ± 1.09b	28.97 ± 0.01b
UARP3	2.41 ± 0.23bc	0.88 ± 0.01e	59.89 ± 2.85b	27.63 ± 0.01b

从吸磷量来看,超微活化磷矿粉各处理的植株总吸磷量较其他磷肥处理均显著提高,其中 UARP1 处理玉米植株总吸磷量最高,较 UFRP 高了 116.9%,较 SP 处理提高了 86.5%,较 DAP 处理提高了 74.2%。磷矿粉经超微细粉碎后磷素利用率也显著提高,其中添加活化剂的超微活化磷矿粉磷

素利用率最高,达 27.6%~35.8%,均显著高于 SP、DAP 等普通水溶性磷肥。可见磷矿粉经超微活化处理后可显著提高磷矿粉的磷素有效性,促进植物对磷素的吸收,提高磷素利用效率。

2.4.3 玉米收获后土壤有效磷含量 如图 2 所示,不同磷肥处理玉米收获后土壤有效磷含量较 CK



注: 图中不同字母表示差异达到显著水平 ( $p < 0.05$ , Duncan's Test)  
Note: The different letter affixed to treatment indicates significant difference at  $p < 0.05$

图 2 不同磷肥处理对土壤有效磷含量的影响

Fig. 2 Effect of application of phosphate fertilizer on soil Olsen-P

处理均显著提高。与 RP 处理相比,UARP 对土壤有效磷含量的促进作用更显著,其土壤有效磷是 CK 处理的 8.4 倍~11.8 倍,是 RP 处理的 2.0 倍~2.8 倍。与 UFRP 处理相比提高了 28.4%~80.2%,达到显著性差异水平。其中 UARP1 处理对土壤有效磷含量的提高作用最明显,较 DAP 处理提高了 6.0%,略低于过磷酸钙 SP 处理。水溶性磷肥在铁、铝等固磷因子含量高的赤红壤上的固定失效和流失是磷肥利用率低的主要原因,超微活化磷矿粉不仅具有较高的有效磷和活性磷总量,且持续、适度的释磷特性既满足作物对磷的动态吸收又减少了磷的流失和土壤固定,因而能持续保持土壤具有较高的有效磷含量,提高磷素利用率。这不仅有利于作物生长,而且可以减少有效磷投入以及降低磷流失对水体环境带来的富营养化风险。

### 3 讨 论

#### 3.1 超微活化磷矿粉的制备条件对磷素形态的影响

磷矿的超微活化技术可直接利用我国资源丰富的中低品位磷矿,优化工艺和提高产品性能以促进该技术的推广应用,对缓解磷富矿危机确保我国粮食安全和农业可持续发展均具有重要的意义<sup>[20-21]</sup>。磷矿粉通过超微细粉碎后枸溶性磷大幅度提高,但水溶性磷含量低,其生物肥效受到限制<sup>[22-23]</sup>。在磷矿的超微细粉碎中添加具有高表面反应活性的磷素活化剂,对改善产品性能具有重要作用。

本研究结果表明,普通磷矿粉及常规超微细磷矿粉水溶性磷含量均较低,添加活化剂后的超微活化磷矿粉水溶性磷含量显著提高,且随着活化剂添加量的增加效果愈显著(表 3)。红外光谱分析显示,磷矿粉经超微细粉碎后与  $\text{HPO}_4^{2-}$  相关的吸收峰增强和增加,表明磷素有效性明显提高,但与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  相关的特征吸收峰变化不大;超微活化处理后,不仅  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  离子活性显著增强,与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  相关的特征吸收峰强度也得到增强,从化学键结构反映了磷素活化剂增加超微活化磷矿粉水溶性磷的特征。磷矿粉单独超微细粉碎后水溶性磷释放能力较弱可能与其比表面积增加和表面能增大对磷素的吸附能力增强有关,而超微活化处理在提高  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  等磷酸根离子的化学活性的同时,活化剂的高表面活性和离子络合能力可降低磷矿粉颗粒的表面能促进磷素的解吸,且

活化剂可与磷矿粉颗粒表面的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等金属离子络合,进一步促进磷素的释放<sup>[24-25]</sup>,因此可大幅度提高磷矿粉的水溶性磷持续释放能力。

本研究结果也表明,研磨 30 min 后,磷矿粉颗粒粒径均能达到 10  $\mu\text{m}$  以下,延长研磨时间尽管能进一步减小磷矿粉颗粒粒径并提高有效磷含量,但幅度不大,甚至降低活性磷和水溶性磷含量。可见在磷矿粉的超微细粉碎中,颗粒粒径达到 10  $\mu\text{m}$  以下即可。

#### 3.2 超微活化磷矿粉的磷素形态组成与肥效的关系

不同磷素形态给作物的供磷速度不同,磷肥磷素形态组成与供磷强度密切相关,是影响磷肥生物有效性的关键因素。水溶性磷是植物可直接利用的磷素形态,难溶性磷、枸溶性磷等其他形态磷均必须转化成水溶性磷才能被植物吸收利用。由于土壤中水溶性磷含量极低,一般只有 0.1~1  $\text{mg kg}^{-1}$ <sup>[26]</sup>,在农业生产中主要依靠施用磷肥补给。然而,普通水溶性磷肥施入土壤后虽然可迅速补充土壤水溶性磷,但作物来不及吸收的过量水溶性磷容易被土壤固定失效或流失<sup>[27-29]</sup>;而普通磷矿粉肥、超微细磷矿粉肥等由于水溶性磷含量低,不能及时足量提供作物所需要的磷素故肥效不理想。因此,磷肥产品保持水溶性磷的适当供应强度,既满足作物生长需要又减少流失和固定,才能表现较好的肥效。

本研究结果表明,磷矿粉经过超微活化处理后有效磷、活性磷均大幅度提高,其中有效磷含量从 4.5% 提高至 6.5%~6.6%,活性磷占总有效磷的比例从 8.7% 上升至 14.8%~18.0%,连续 3 次提取的水溶性磷含量占总有效磷的比例可通过活化剂添加量在 0.2%~16.9% 范围内进行有效调控。盆栽肥效试验结果显示,具有较高活性磷总量和水溶性磷持续释放强度的超微活化磷矿粉的肥效不仅优于普通磷矿粉和超微细磷矿粉,而且优于过磷酸钙、磷酸二铵等水溶性磷肥。可见磷肥产品的肥效不仅与有效磷含量有关,更重要的是与磷素形态组成密切相关,值得进一步深入研究。

### 4 结 论

在磷矿粉超微细粉碎过程中添加磷素活化剂可显著提高水溶性磷的持续释放能力,改善产品质

量,提高产品肥效。活化剂的添加量为总质量的1%~5%,研磨时间为30 min时,即可达到较好的活化效果。制得的超微活化磷矿粉颗粒粒径可达到10 μm以下,有效磷和活性磷含量显著提高,水溶性磷持续释放强度随活化剂添加量的增加而增强,肥效显著优于过磷酸钙、磷铵等常规磷肥。磷素活化剂的高表面活性和离子络合能力促进了磷素的释放,改善了超微细磷矿粉的磷素形态组成,是其较高肥效的内因。

## 参 考 文 献

- [1] Schroder JJ, Smit A L, Cordell D, et al. Improved phosphorus use efficiency in agriculture: A key requirement for its sustainable use. *Chemosphere*, 2011, 84(6): 822—831
- [2] 曲均峰,戴建军,徐明岗,等. 长期施肥对土壤磷素影响研究进展. *热带农业科学*, 2009, 29(3):75—80. Qu J F, Dai J J, Xu M G, et al. Advances on effects of long-term fertilization on soil phosphorus (In Chinese). *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2009, 29(3):75—80
- [3] vanVuuren D P, Bouwman, Beusen A H W. Phosphorus demand for the 1970—2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change*, 2010, 20(3): 428—439
- [4] 鲁如坤. 我国的磷矿资源和磷肥生产消费 I. 矿产资源和磷肥生产. *土壤*, 2004, 36(1):1—4. Lu R K. Phosphorus resource of China and phosphate fertilizer production and consumption I. P resources and P fertilizers production of China (In Chinese). *Soils*, 2004, 36(1):1—4
- [5] Lu Q M, Liao Z W. Comparative study on characteristics of P fixation by Mn, Fe and Al. *Pedosphere*, 1997, 7(4):325—330
- [6] 蒋柏藩. 中国磷矿农业利用的研究. *中国农业科学*, 1988, 21(4):62—67. Jiang B F. A study on rock phosphate of China for agriculture use (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 1988, 21(4):62—67
- [7] 李庆逵. 磷矿粉肥效问题的理论基础. *科学通报*, 1966, 17(2):49—57. Li Q K. The theoretical foundation of fertilizing effect of phosphate rocks (In Chinese). *Chinese Science Bulletin*, 1966, 17(2): 49—57
- [8] Cevik U, Baltas H, Tabak A, et al. Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1/3): 531—535
- [9] Biswas D R, Narayanasamy G. Rock phosphate enriched compost: An approach to improve low-grade Indian rock phosphate. *Bioresource Technology*, 2006, 97(18): 2243—2251
- [10] Sukhov B G, Enkhutuyaa D, Amgalan Zh, et al. Effect of mechanical activation on structural-chemical properties of phosphorites. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, 80(6): 853—859
- [11] 毛小云,吴平霄,廖宗文. 几种改性磷肥肥效研究初报. *土壤环境*, 1999, 8(4):318—320. Mao X Y, Wu P X, Liao Z W. Preliminary report on efficiency of modified phosphorus fertilizers (In Chinese). *Soil and Environmental Sciences*, 1999, 8(4):318—320
- [12] Osivand M, Azizi P, Kavosi M, et al. Increasing phosphorus availability from rock phosphate using organic matter in rice (*Oryza sativa* L). *Philippine Agricultural Scientist*, 2009, 92(3): 301—307
- [13] Aria M M, Lakzian A, Haghnia G H, et al. Effect of *Thiobacillus*, sulfur, and vermicompost on the water-soluble phosphorus of hard rock phosphate. *Bioresource Technology*, 2010, 101(2): 551—554
- [14] Minjigmaa A, Temuujin J, Khasbaatar D, et al. Influence of mechanical distortion on the solubility of fluorapatite. *Minerals Engineering*, 2007, 20(2):194—196
- [15] 廖宗文,毛小云,刘可星. 养分有效性概念的思考与促释新技术的开拓. *中国农业科学*, 2011, 44(18):3918. Liao Z W, Mao X Y, Liu K X. Pondering over nutrient availability concept and Initiating a new technique of promoted release (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2011, 44(18):3918
- [16] 赵夫涛,盖国胜,井大炜,等. 磷矿粉的超微细活化及释放动态研究. *植物营养与肥料学报*, 2009, 15(2):474—477. Zhao F T, Gai G S, Jing D W, et al. Ultrafine grinding activations of phosphate rock and their dynamic phosphorus releases(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15(2): 474—477
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京:中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [18] 郑大中. 磷矿磷肥及土壤中活性磷的准确测定. *岩矿测试*, 1989, 8(1):35—39. Zheng D Z. Accurate determination of active phosphorus (In Chinese). *Rock and Mineral Analysis*, 1989, 8(1): 35—39
- [19] 孙克军,赵冰,卢其明,等. 活化磷肥的磷素释放特性、肥效及活化机理研究. *中国农业科学*, 2007, 40(8):1722—1729. Sun K J, Zhao B, Lu Q M, et al. Study on release characteristics, fertilizer effect and activated mechanism of activated phosphoric fertilizers (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(8):1722—1729
- [20] Fernandez-Bertran J F. Mechanochemistry: An overview. *Pure and Applied Chemistry*, 1999, 71(4):581—586
- [21] 王婷婷,孙逊,李雪梅,等. 复合活化磷矿粉的有效性研究. *中国农学通报*, 2012, 28(24):57—62. Wang T T, Sun X, Li X M, et al. Effectiveness of composite activated phosphate rock powder (In Chinese). *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(24):57—62
- [22] 何振全,刘春生,盖国胜,等. 磷矿粉超微细化对磷有效性的影响. *水土保持学报*, 2009, 23(2):210—212. He Z Q, Liu C S, Gai G S, et al. Effect on phosphorus availability of rock phosphate powder by grinding it superfine (In Chinese). *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(2):210—212
- [23] 齐美娟,李菊梅,谷思玉,等. 微细磷矿粉的有效性研究. *化肥工业*, 2011, 38(1):26—30. Qi M J, Li J M, Gu S Y, et al. Study of availability of very fine ground phosphate rock (In



- Chinese). *Chemical Fertilizer Industry*, 2011, 38(1):26—30
- [24] 王火光. 表面吸附层对磷矿石磷素释放的影响. *土壤学报*, 1998, 35(1):65—69. Wang H G. Influence of surface Ca-P-adsorbing layer on the release of phosphorus from phosphate rock (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(1):65—69
- [25] 张清东. 木质素对土壤-磷吸附作用的影响. *农业环境科学学报*, 2006, 25(1):152—155. Zhang Q D. Effects of lignin on soil phosphate adsorption (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1):152—155
- [26] 许秀美, 邱化蛟, 周先学, 等. 植物对磷素的吸收、运转和代谢. *山东农业大学学报:自然科学版*, 2001, 32(3):397—400. Xu X M, Qiu H J, Zhou X X, et al. The absorption, translocation and metabolism of phosphorus of plant (In Chinese). *Journal of Shandong Agricultural University: Natural Science*, 2001, 32(3):397—400
- [27] 杜振宇, 王清华, 周健民, 等. 磷在潮土肥际微域中的迁移和转化. *土壤学报*, 2012, 49(4):725—730. Du Z Y, W Q H, Zhou J M, et al. Movement and transformation of phosphorus in fertilizer microsites in a fluvo-aquic soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(4):725—730
- [28] 张亮, 黄建国. 菜豆根瘤菌对土壤无机磷的活化释放作用. *土壤学报*, 2012, 49(5):996—1002. Zhang L, Huang J G. Effect of rhizobium phaseoli on mobilization and release of inorganic phosphorus in soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(5):996—1002
- [29] vanBochove E, Theriault G, Dechmi F, et al. Indicator of risk of water contamination by phosphorus: Temporal trends for the Province of Quebec from 1981 to 2001. *Canadian Journal of Soil Science*, 2007, 87(2):121—128

## PHOSPHORUS AVAILABILITY AND FERTILIZER EFFICIENCY OF ROCK PHOSPHATE AS AFFECTED BY ULTRAFINE ACTIVATION

Huang Lei<sup>1</sup> Mao Xiaoyun<sup>1†</sup> Chen Xian<sup>1</sup> Sun Xionsong<sup>2</sup> Wang Jun<sup>1</sup> Liao Zongwen<sup>1</sup>

(1 College of Resource and Environmental Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2 Research Institute of Science & Technology Management and Planning, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract** The ultrafine activated rock phosphate (UARP) was prepared and its phosphorus availability and fertilizer efficiency as affected by amendment of activator and grinding was studied using chemical analysis, infrared spectrum (IR) analysis and pot experiment. Results show that the fractions of available phosphorus and labile phosphorus in UARPs increased by 45.12%~58.68% and 169.4%~203.6%, respectively. The fraction of water-soluble phosphorus in UARPs increased markedly with the amount of activator added. When the activator was added to make 5% of the UARP, the accumulative water-soluble phosphorus release rate of the fertilizer increased by more than 84 times. Proper extension of grinding time contributed to release of phosphorus from the product, but the effect was not significant. Infrared spectrum (IR) analysis shows that the  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$ -related characteristic absorption peaks of UARPs were much higher in intensity than those of common RP, thus forming new characteristic absorption peaks, which indicates that phosphorus in rock phosphate powder is turned to be available. Results of the pot experiment indicate that treatment UARP was much higher than treatments RP and UFRP in corn biomass and fertilizer use efficiency, and even higher than treatments SP (superphosphate) and DAP (diammonium phosphate), and that UARP significantly increased available phosphorus by reducing fixation of phosphorus in the soil. The relatively high content of labile phosphorus and the sustained moderate phosphorus supply level of water-soluble phosphate in UARP were the main causes of its high bioavailability.

**Key words** Ultrafine activated; Rock phosphate; Phosphorus availability; Fertilizer effectiveness

(责任编辑:卢 萍)