



# 腐殖酸磷肥中的腐殖酸对磷迁移的影响及机理

景建元, 袁亮, 张水勤, 李燕婷, 赵秉强✉

中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081

**摘要:**【目的】比较腐殖酸磷肥中的腐殖酸(PHA)与常规腐殖酸(HA)对肥料磷迁移、 $\text{Ca}^{2+}$ 及磷酸盐吸附特征差异,明晰腐殖酸在磷肥增效过程中的作用。【方法】在实验室分别制备腐殖酸、腐殖酸磷肥及普通磷肥,利用腐殖酸“碱溶酸析”的原理,通过调节腐殖酸磷肥溶液 pH 分离得到 PHA。研究磷肥配施两种添加量的 HA 和 PHA 对肥料磷迁移状况的影响,HA 和 PHA 的配施量分别为施磷量的 0.5% 与 5%,代号分别为 0.5HA+P、0.5PHA+P、5HA+P 及 5PHA+P,同时设置单施磷肥(P)及不施肥(CK)两个处理。并通过 HA 和 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  及磷酸盐的吸附特征解释二者对肥料磷迁移存在差异的原因。【结果】HA 和 PHA 配施磷肥,肥料磷的迁移距离与迁移量均高于 P 处理:P 处理肥料磷可以迁移到距施肥层垂直距离 42 mm 处,而配施 HA 和 PHA 处理可以分别到达距施肥层 46 与 50 mm 处,这与 HA 和 PHA 对土壤  $\text{Ca}^{2+}$  存在较高的吸附容量,进而减少土壤对磷的固定有关。距施肥层 42 mm 以后,土壤速效磷总量占总施磷量的累积百分数基本趋于不变,且  $0.5\text{HA}+\text{P} \approx 5\text{PHA}+\text{P} > 5\text{HA}+\text{P} > 0.5\text{PHA}+\text{P} > \text{P}$  处理。PHA 对肥料磷迁移的促进作用会随其添加量的提高而增强,而提高 HA 用量反而会减弱其对肥料磷迁移的促进作用,这与 PHA 移动性强于 HA,对磷酸盐的吸附弱于 HA 有关。HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附均是膜扩散与颗粒内扩散综合作用的结果,但是与 HA 相比, $\text{Ca}^{2+}$  向 PHA 颗粒表面扩散的难度降低,在 PHA 颗粒内部扩散的难度变大。Langmuir 等温吸附模型可以很好地拟合 HA 或 PHA 和  $\text{Ca}^{2+}$  的等温吸附曲线,HA 对  $\text{Ca}^{2+}$  理论最大吸附量高于 PHA,然而 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附以化学吸附为主。【结论】腐殖酸磷肥中的腐殖酸与普通腐殖酸均对  $\text{Ca}^{2+}$  存在一定的吸附能力,因此均可以促进肥料磷的迁移,但是磷肥配施腐殖酸磷肥中的腐殖酸,肥料磷的迁移距离大于常规腐殖酸,这可能是腐殖酸磷肥中腐殖酸增效磷肥的一个原因。

**关键词:** 腐殖酸磷肥; 腐殖酸; 肥料磷迁移; 钙离子; 吸附

## Effects and Mechanism of Humic Acid in Humic Acid Enhanced Phosphate Fertilizer on Fertilizer-Phosphorus Migration

JING JianYuan, YUAN Liang, ZHANG ShuiQin, LI YanTing, ZHAO BingQiang✉

Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081

**Abstract:** 【Objective】The difference between HA (raw humic acid) and PHA (humic acid which extracted from humic acid enhanced phosphate fertilizers, HAP) on fertilizer-phosphorus migration,  $\text{Ca}^{2+}$  and phosphate adsorption characteristics was systematically compared to provide the theoretical basis for the study on high-efficiency mechanism of humic acid enhanced phosphate fertilizer. 【Method】In this study, HA, HAP, and conventional phosphate fertilizer were prepared in the laboratory, and PHA was extracted by adjusting the pH of HAP's solution based on the method of alkali-extraction acid-precipitation. The addition of HA or PHA accounted for 0.5% and 5% of the application amount of phosphate fertilizer, and marked with 0.5HA+P, 0.5PHA+P,

收稿日期: 2020-12-05; 接受日期: 2021-04-21

基金项目: “十三五”国家重点研发计划(2016YFD0200402)

联系方式: 景建元, E-mail: jyjing90@163.com. 通信作者赵秉强, Tel: 010-82108658; E-mail: zhaobingqiang@caas.cn

5HA+P, and 5PHA+P, respectively. Only phosphate fertilizer application (P) and no fertilizer application (CK) were arranged at the same time. Then, the effects of HA and PHA applied with phosphate fertilizer on the migration of fertilizer-phosphorus in soil was investigated. In addition, the adsorption characteristics of HA or PHA on  $\text{Ca}^{2+}$  and phosphate were studied to reveal the mechanism that HA and PHA showed different performance on phosphorus migration. **【Result】** Both HA and PHA could promote the migration of fertilizer-phosphorus. Phosphorus could migrate to 42 mm vertical distance from the fertilizer layer under the treatment of P. However, when phosphate fertilizers application combined with HA and PHA, it could reach 46 mm and 50 mm away from the fertilizer layer, respectively. This result was due to the fact that HA or PHA had a higher adsorption capacity on soil  $\text{Ca}^{2+}$ , while the application of HA or PHA reduced phosphorus fixation. The cumulative percentage of soil available P in total P application tended to be stable after 42 mm away from the fertilizer layer, and  $0.5 \text{ HA} + \text{P} \approx 5 \text{ PHA} + \text{P} > 5 \text{ HA} + \text{P} > 0.5 \text{ PHA} + \text{P} > \text{P}$ . The promotion effect of PHA on fertilizer-phosphorus migration would be enhanced with the addition of PHA increase, while HA was the opposite, which might be related to the stronger mobility and the weaker phosphate adsorption of PHA than that of HA. The adsorption of  $\text{Ca}^{2+}$  by HA and PHA was the result of membrane diffusion and intra-particle diffusion. However, the difficulty of  $\text{Ca}^{2+}$  diffusion to the surface of PHA particles was lower than that of HA, and the difficulty of  $\text{Ca}^{2+}$  diffusion in the interior of PHA particles was higher than that of HA. Langmuir isothermal adsorption model could well fit the isothermal adsorption curves of HA or PHA on  $\text{Ca}^{2+}$ , and the theoretical maximum adsorption capacity of HA on  $\text{Ca}^{2+}$  was higher than that of PHA, but the adsorption of PHA on  $\text{Ca}^{2+}$  was mainly chemical adsorption. **【Conclusion】** Both HA and PHA had certain ability to adsorb  $\text{Ca}^{2+}$ , so they could promote the migration of fertilizer-phosphorus in the soil. However, the migration distance of fertilizer-phosphorus of PHA was longer than that of HA, when phosphate application was combined with HA or PHA. This might be one reason why PHA could improve the use efficiency of phosphate fertilizer.

**Key words:** humic acid enhanced phosphate fertilizer; humic acid; fertilizer-phosphorus migration; calcium ion; adsorption

## 0 引言

**【研究意义】** 磷肥为我国的粮食增产做出了巨大贡献<sup>[1]</sup>, 但是全国范围内, 我国小麦、水稻和玉米三大主要粮食作物磷肥利用率却低于 25%<sup>[2]</sup>。磷肥利用率低不仅造成了资源浪费, 同时也存在严重的环境问题<sup>[3-4]</sup>。在磷肥生产过程中, 添加微量腐殖酸, 生产腐殖酸磷肥, 可以有效提高磷肥利用率<sup>[5-7]</sup>。而腐殖酸磷肥中的腐殖酸 (PHA) 在实现磷肥增效方面, 必然发挥了很大作用。对其进行研究, 明晰相关机理具有重要意义。**【前人研究进展】** 磷素在土壤中移动性差, 易被固定是磷肥利用效率低的主要原因<sup>[8]</sup>。研究表明, 肥料磷在酸性红壤中的垂直迁移距离不足 5 cm<sup>[9]</sup>。而当施磷量超过 1 600 kg·hm<sup>-2</sup>, 肥料磷在水稻土中的移动距离仅达到 10 cm<sup>[10]</sup>。另一方面, 磷酸盐极易与土壤中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Al}^{3+}$  等结合而被固定<sup>[11]</sup>, 这也极大地影响了肥料磷的 (生物) 有效性, 最终影响磷肥利用效率。腐殖酸作为一种高分子有机复合物, 其本身对土壤磷素具有一定的活化功能, 添加腐殖酸可以减少土壤对磷的固定, 提高磷的有效性<sup>[12]</sup>。腐殖酸的含氧官能团 (-COOH 及酚-OH) 也可以腐蚀难溶性磷, 提高水溶性磷含量<sup>[13-14]</sup>。同时, 腐殖酸与磷形成络合物, 也能提高土壤磷的有效性<sup>[15]</sup>。而将腐殖酸与磷肥配施, 可以大大提高肥料磷的迁移距离与土壤速效磷

含量。如将腐殖酸与磷酸二氢钙配施, 可以增加磷的移动距离与迁移量, 显著提高肥际微域内有效磷的含量<sup>[16]</sup>。利用  $^{32}\text{P}$  及放射性自显影技术, 也发现腐铵、硝基腐铵及氯化腐铵配施磷肥可以减少土壤对磷的固定, 有效提高肥料磷在土体中的迁移距离, 迁移距离可提高 1—3 cm<sup>[17]</sup>。但是以上研究中, 腐殖酸的用量大, 且使用方式均以与磷肥物理混合为主。近年来, 很多研究发现, 施用腐殖酸磷肥可以有效减少土壤对肥料磷的固定, 提高土壤速效磷的含量及磷肥利用率。李志坚等<sup>[6]</sup>报道, 与普通磷肥相比, 施用腐殖酸磷肥可以有效提高土壤有效磷含量, 降低石灰性潮土 pH, 减少土壤对磷的固定, 同时提高土壤  $\text{Ca}_2\text{-P}$  与  $\text{Ca}_8\text{-P}$  含量, 延缓  $\text{Al-P}$  向  $\text{Fe-P}$  的转化。土柱试验也表明, 腐殖酸磷肥可以提高土壤速效磷的含量, 进而提高玉米籽粒及植株地上部吸磷量<sup>[5,7]</sup>。而腐殖酸磷肥中的腐殖酸 (PHA) 在实现磷肥增效方面, 必然发挥了很大作用。**【本研究切入点】** 前期研究表明, 磷肥生产过程中, 酸碱环境及中和反应产生的高温<sup>[18-19]</sup>, 已经造成了 PHA 结构不同于原腐殖酸 (HA)<sup>[20]</sup>, 因此 PHA 对肥料磷在土壤中的迁移过程可能不同于 HA, 进行相关研究, 将有利于阐明微量腐殖酸添加到磷肥中, 提高磷肥利用效率的原因。**【拟解决的关键问题】** 本文通过调节腐殖酸磷肥溶液 pH 至 1.0, 利用“碱溶酸析”原理得到腐殖酸磷肥中的腐殖酸 (PHA), 通过

PHA 和常规腐殖酸 (HA) 配施磷肥后土体中速效磷的分布情况, 比较二者对磷肥转化运移的影响与差异; 同时通过研究 PHA 与 HA 对  $\text{Ca}^{2+}$  及磷酸盐吸附性能的差异对相关试验结果进行解释, 进而为明晰腐殖酸磷肥中腐殖酸对磷肥增效的机理提供基础材料。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 腐殖酸 (HA) 对传统“碱溶酸析”法提取腐殖酸的方法进行改进, 从风化煤 (45°23' N, 119°15' E; 内蒙古自治区通辽市霍林郭勒市霍林河) 中提取与纯化腐殖酸<sup>[21-23]</sup>。

1.1.2 腐殖酸磷肥中的腐殖酸 (PHA) 将 20 g HA 加入装有 37.36 g 磷酸 (85%) 的烧杯中, 搅拌均匀后, 将 42.64 g 氢氧化钾 (分析纯) 加入到混合液中, 反应完全后将反应物装袋密封, 待冷却后将其粉碎, 过筛 (20 目), 制得腐殖酸磷肥产品。将腐殖酸磷肥以固液比 1 : 10 溶于蒸馏水中, 并通过 6 mol·L<sup>-1</sup> HCl 将溶液 pH 值调节至 1.0。静止 12 h 后, 通过以 8 000 r/min 的速度离心 10 min, 弃去上清液, 以去除  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{K}^+$  和其他离子。将沉淀与去离子水以 1 : 10 的固液比混匀后, 以 8 000 r/min 的速度离心 10 min, 去除上清液, 此过程重复 3 次。沉淀经 50℃ 干燥后粉碎 (20 目), 得到腐殖酸磷肥中的腐殖酸 PHA<sup>[20]</sup>。

分别对 HA 及 PHA 的比表面积 (物理吸附仪 ASAP 2460, 麦克, 美国) 及凝聚限度<sup>[24]</sup>进行了测定, 结果如表 1。凝聚限度为 0.2‰ 的腐殖酸碱性溶液在 60 min 内凝聚时需要加入  $\text{BaCl}_2$  的最小量, 可以用于表征腐殖酸的移动性及化学活性。采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  消煮-钒钼黄比色法<sup>[25]</sup>测定了 HA 及 PHA 含磷量, 结果发现二者含磷量可以忽略不计。

1.1.3 磷肥 为保证试验过程中磷肥的一致性, 通过模拟工业磷酸氢二钾生产工艺, 在实验室制备磷肥: 称取 46.70 g 磷酸 (85%) 于烧杯中, 将 53.30 g 氢氧化钾 (分析纯) 缓慢加入, 反应完成后将反应物装袋

密封, 待冷却后将其粉碎, 过筛 (20 目), 制得磷肥。采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  消煮-钒钼黄比色法<sup>[25]</sup>测得磷肥中磷 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 含量为 37.22%。

1.1.4 供试土壤 为更加有效研究腐殖酸对肥料磷迁移的影响, 试验所用土壤采自中国农业科学院德州实验站禹城试验基地常年不施肥匀地试验田耕层 (0—20 cm) 土壤, 土壤类型为潮土, 缺磷。土壤基础化学性质如下: 有机质 4.05 g·kg<sup>-1</sup>,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  14.81 mg·kg<sup>-1</sup>,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  3.28 mg·kg<sup>-1</sup>, 速效磷 5.87 mg·kg<sup>-1</sup>, 速效钾 89.74 mg·kg<sup>-1</sup>, pH 8.02 (1 : 2.5 水土比, w/v)。

1.2 试验设计与测定

1.2.1 HA 与 PHA 对肥料磷迁移的影响 试验设置单施 1.1.3 所制磷肥处理 (P; 施磷量为 3 g  $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{kg}^{-1}$  干土), HA 或 PHA 与磷肥混合处理 (施磷量为 3 g  $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{kg}^{-1}$  干土): HA 和 PHA 施用量分别为磷肥施用量的 0.5% (代号分别为 0.5HA+P、0.5PHA+P) 与 5% (代号分别为 5HA+P、5PHA+P), 同时以不施用肥料为对照处理 (CK)。试验前将定量的 HA 和 PHA 分别与磷肥混合均匀, 即为 0.5HA+P、0.5PHA+P、5HA+P 与 5PHA+P 处理所用肥料。HA 与 PHA 的施用量主要是考虑到腐殖酸磷肥生产中, 腐殖酸的添加量在 0.2%—5% 之间, 对提高磷肥利用率具有良好的作用, 因此本研究设置了两个腐殖酸添加量。

将 1.1.4 所取土壤风干后过 2 mm 筛, 调节土壤含水量至 16%, 置于 25℃ 气候室中, 黑暗环境中预培养 5 d。称量 1 kg 预培养好的土壤 (干土计), 调节土壤含水量至 20% 后, 装入如图 1 所示的 10 cm 长、10 cm 宽、12 cm 高的长方体容器中 (10 cm×12 cm 侧面可以拆卸), 分层压实 (土壤容重为 1.389 g·cm<sup>-3</sup>)。将 0.5HA+P、0.5PHA+P、5HA+P、5PHA+P 及 P 处理所用肥料均匀地铺于土壤表面, 容器顶部覆膜, 扎孔以保证通气。将土壤置于 25℃ 气候室中进行黑暗培养。每隔 7 d 通过称重法补充水分, 使土壤含水量维持在 20% 左右, 每个处理重复 3 次。

培养 30 d 后, 如图 1 所示, 移去容器可移动板, 从土壤表层向下, 每隔 4 mm, 使用特制刀片 (0.15 mm 厚度) 对土壤进行切割。各层土壤风干后, 使用  $\text{NaHCO}_3$  浸提-钼锑抗比色法<sup>[25]</sup>测定土壤速效磷含量。根据以下公式计算各土层速效磷总量。

$$P_{\text{Total Avail}} = P_{\text{Avail}} \times 1.389 \times 40 \times 10^{-3}$$
式中,  $P_{\text{Total Avail}}$  为土壤速效磷总量 (mg);  $P_{\text{Avail}}$  为土壤速效磷含量 (mg P·kg<sup>-1</sup>); 1.389 为土壤容重 (g·cm<sup>-3</sup>); 40 为各土层土壤体积 (cm<sup>3</sup>); 10<sup>-3</sup> 为换算成 kg。

表 1 HA 及 PHA 比表面积与凝聚限度  
Table 1 BET surface area and flocculation limit of HA and PHA

样品	比表面积	凝聚限度
Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Flocculation limit (meg·L <sup>-1</sup> )
HA	0.36	1.75
PHA	1.59	1.85

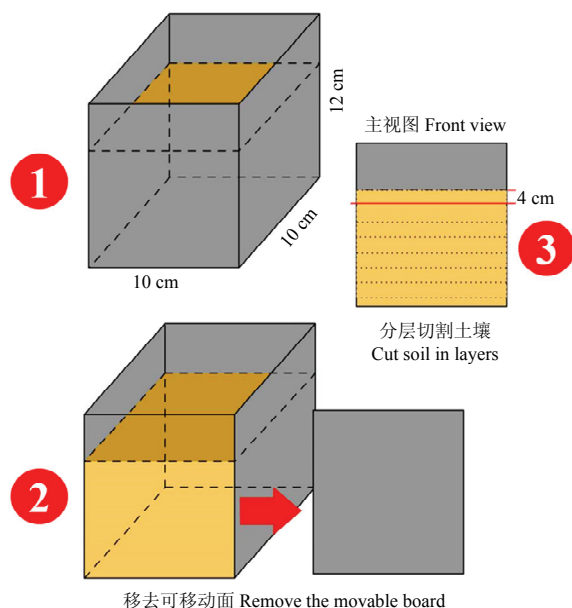


图1 肥料磷迁移试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fertilizer phosphorus migration experiment

### 1.2.2 HA 与 PHA 对 $\text{Ca}^{2+}$ 的吸附试验

(1) 吸附动力学试验。分别称取 0.50 g HA 与 PHA 于一系列 150 mL 塑料瓶中, 向其中加入 50 mL pH 为 8.0 的  $50 \text{ mg Ca}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  溶液, 在  $25^\circ\text{C}$  下恒温振荡 6 h, 振荡速率  $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分别在振荡开始后第 5 min、15 min、30 min、1 h、2 h、3 h 及 6 h, 每个处理随机取 3 个重复, 过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜 (PES  $25 \times 0.45$ , 津腾), 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (5110 ICP-OES, Agilent Technologies) 测定振荡前后溶液  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, 根据以下公式, 计算  $\text{Ca}^{2+}$  吸附量。

$$Q = (C_0 - C_e) / m \times V \times 10^{-3}$$

式中,  $Q$  为  $\text{Ca}^{2+}$  吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_0$  与  $C_e$  分别为振荡前后溶液  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $m$  为样品质量 (g);  $V$  为  $\text{CaCl}_2$  溶液体积 (mL)。

通过各个时间点的吸附量  $q_t$  对时间  $t$  作图, 得到 HA 与 PHA 的动力学曲线, 采用准一级、准二级吸附动力学方程及 Weber-Morris 内扩散模型对试验结果进行分析。

准一级动力学模型:  $\ln(q_{e,cal} - q_t) = \ln q_{e,cal} - k_1 t$

准二级动力学模型:  $t \cdot q_t^{-1} = t \cdot q_{e,cal}^{-1} + 1 \cdot (k_2 \cdot q_{e,cal}^2)^{-1}$

Weber-Morris 模型:  $q_t = k_i t^{1/2} + C$

式中,  $q_{e,cal}$  为理论平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_t$  为振荡时间  $t$  时的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_1$  为准一级吸附速率常数,

$k_2$  为准二级吸附速率常数,  $k_i$  为颗粒内扩散速率常数,  $C$  为粒子扩散方程常数。

(2) 吸附等温试验。使用  $\text{CaCl}_2$  配制 pH=8.0 的不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度梯度的溶液 (20、30、40、50、60 及  $90 \text{ mg Ca}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 各 1 L。称取 0.30 g HA 与 PHA 于一系列 150 mL 塑料瓶中, 分别加入不同浓度梯度的  $\text{CaCl}_2$  溶液 50 mL, 每个处理重复 3 次。将溶液在  $25^\circ\text{C}$  下恒温振荡 6 h ( $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜 (PES  $25 \times 0.45$ , 津腾), 使用 5110 ICP-OES 光谱仪测定振荡前后溶液  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, 计算  $\text{Ca}^{2+}$  吸附量。通过平衡吸附量  $q_e$  对平衡浓度  $C_e$  作等温吸附曲线, 用 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附模型对等温吸附过程进行描述。

Langmuir 等温吸附模型:  $q_e^{-1} = (q_{\max} \cdot b)^{-1} \cdot C_e^{-1} + q_{\max}^{-1}$

Freundlich 等温吸附模型:  $\ln q_e = \ln k_F + n^{-1} \cdot \ln C_e$

式中,  $q_{\max}$  为最大吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $b$  为吸附平衡常数;  $k_F$  为吸附平衡常数;  $n$  用于评价浓度对吸附量影响的强弱,  $1 < n^{-1} < 2$  时, 易于吸附,  $n^{-1} > 2$  时, 难以吸附。

1.2.3 HA 与 PHA 对磷酸盐的吸附动力学试验 分别称取 0.20 g HA 与 PHA 于一系列 150 mL 塑料瓶中, 向其中加入 50 mL pH 为 8.0 的  $50 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸氢二钾溶液, 在  $25^\circ\text{C}$  下恒温振荡 5 h, 振荡速率  $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分别在振荡开始后第 5 min、10 min、15 min、30 min、1 h、2 h、3 h、4 h 及 5 h, 每个处理随机取 3 个重复, 过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜 (PES  $25 \times 0.45$ , 津腾), 使用 5110 ICP-OES 光谱仪测定振荡前后溶液磷浓度, 计算磷吸附量。通过各个时间点的吸附量  $q_t$  对时间  $t$  作图, 得到 HA 与 PHA 对磷酸盐的吸附动力学曲线, 同时采用准一级、准二级吸附动力学方程对试验结果进行分析。

### 1.3 数据处理

数据采用 Excel 进行数据整理, 最小显著性检验法 (LSD 法,  $P < 0.05$ ) 进行单因素方差分析 (SAS 9.1, SAS Institute Inc., NC, USA), Origin 2021 (Origin Lab Corporation, MA, USA) 进行作图与曲线拟合。

## 2 结果

### 2.1 HA 与 PHA 对肥料磷迁移的影响

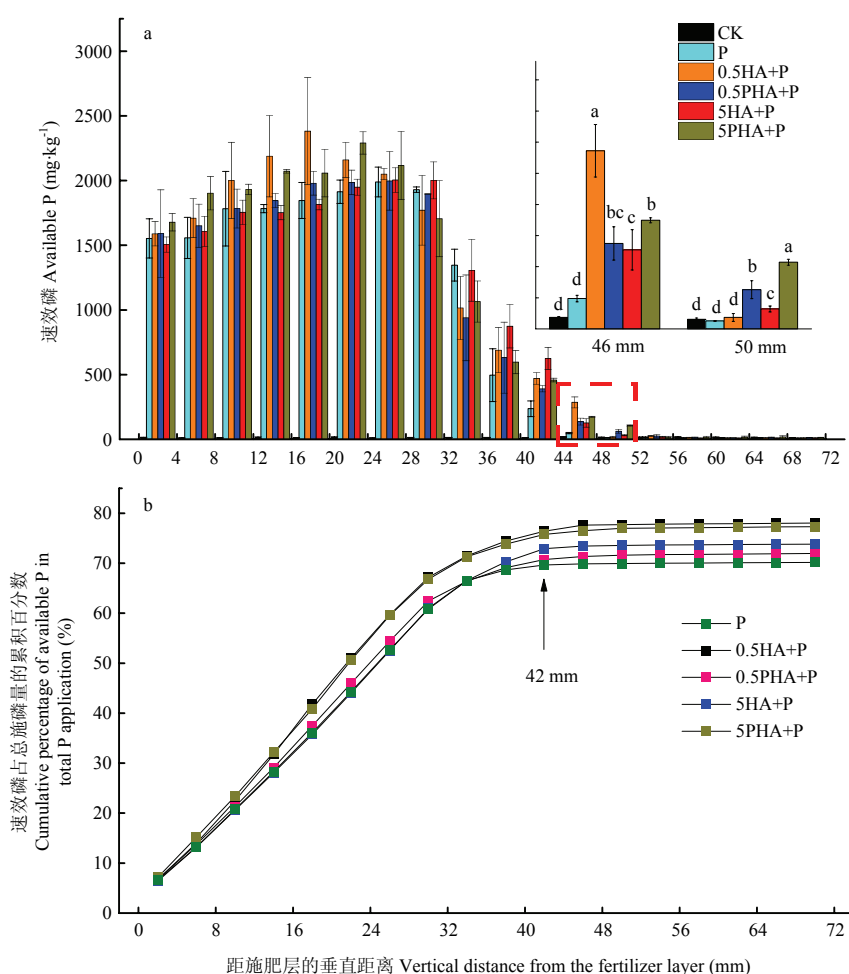
HA 和 PHA 配施磷肥可以提高肥料磷在土体中的迁移距离, 其中 PHA 配施磷肥, 肥料磷的迁移距离大于 HA (图 2-a)。从图 2-a 可以看出, 随着距施肥层垂直距离的增加, 施磷处理土壤速效磷含量均是先增加后降低, CK 处理各土层土壤速效磷含量均处于较低水平。单施磷肥处理 (P 处理) 在距施肥层 46 mm 处,

土壤速效磷含量已经降低到较低水平 ( $48.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 与 CK 无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 较 CK ( $18.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 高 161.9%。然而, 磷肥配施腐殖酸处理, 该层土壤速效磷含量显著高于 CK ( $P < 0.05$ ), 较 CK 高 581.2%—1 435.6%, 直至距施肥层 50 mm (HA) 或 54 mm (PHA) 处, 土壤速效磷含量才降低到与 CK 相同水平。同时, 土壤速效磷含量, 距施肥层 46 mm 处, 0.5HA+P 处理显著高于 5HA+P ( $P < 0.05$ ), 距施肥层 50 mm 处, 0.5PHA+P 显著低于 5PHA+P ( $P < 0.05$ )。

另一方面, HA 和 PHA 配施磷肥可以提高肥料磷的迁移量 (图 2-b)。各施磷处理土壤速效磷总量占总施磷量的累积百分数随着与施肥层垂直距离的增加

而增加, 在距施肥层垂直距离约 42 mm 处达到峰值, 其后变化不大 (图 2-b), 该距离也是单施磷肥处理 (P) 肥料磷的迁移距离 (图 2-a)。整体上看, 土壤速效磷总量占总施磷量的累积百分数:  $0.5\text{HA}+\text{P} \approx 5\text{PHA}+\text{P} > 5\text{HA}+\text{P} > 0.5\text{PHA}+\text{P} > \text{P}$  处理。

由于 HA 和 PHA 增加了肥料磷在土体中的迁移距离及迁移量, 而影响磷素在石灰性土壤中迁移的障碍因子主要来源于土壤中  $\text{Ca}^{2+}$  等的固定, 因此本研究对 HA 和 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{pH} = 8.0$ ) 的吸附特征进行了研究。同时由于 PHA 和 HA 的配施量对肥料磷的迁移也表现出差异, 因此对 HA 及 PHA 对磷酸盐 ( $\text{pH}=8.0$ ) 的吸附特征进行了比较。



含相同小写字母代表各处理间 (距施肥层相同垂直距离) 无显著差异 ( $P > 0.05$ )

Means with the same letter in the same vertical distance from the fertilizer layer are not significantly different ( $P > 0.05$ )

图 2 速效磷含量及速效磷总量占总施磷量的累积百分数随距施肥层垂直距离增加的变化

Fig. 2 Variation of available phosphorus content and cumulative percentage of total available phosphorus in total phosphorus application with increasing vertical distance from fertilizer layer



2.2 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附动力学特征

2.2.1 吸附动力学曲线 从图 3-a 可以看出, HA 与 PHA 在 5—60 min 内对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附量随着振荡时间的延长而提高, 超过 15 min 后, 吸附速率放缓, 60 min 时吸附量趋于平衡, 达到吸附-解吸平衡, 此时, HA 的平衡吸附量高于 PHA。使用准一级动力学方程与准二级动力学方程对 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附动力学曲线进行拟合 (表 2) 发现, HA 对  $\text{Ca}^{2+}$  吸附的准一级动力学方程相关系数高于准二级动力学方程, 理论平衡吸附量为  $5.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 更接近于吸附试验得到的实际吸附量  $5.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。PHA 与之相反, 准二级动力学模型相关系数高于准一级

动力学方程, 理论平衡吸附量  $5.39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与吸附试验得到的实际吸附量相符。两种吸附模型均显示, HA 的理论平衡吸附容量大于 PHA, 这与吸附实验实测结果一致。

图 3-b 为 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  吸附的 Weber-Morris 内扩散模型拟合曲线, 以 30 min 吸附平衡为节点, 将吸附过程主要分为两个阶段, 从 Weber-Morris 内扩散模型拟合参数 (表 2) 可以看出, HA 与 PHA 在附段 1 的拟合相关系数较大, 二者 C 值分别为 4.71 与 4.52, 说明 HA 及 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附是膜扩散与颗粒内扩散综合作用的结果<sup>[26-27]</sup>, 且 C 值与  $K_i$  值, HA 均高于 PHA。

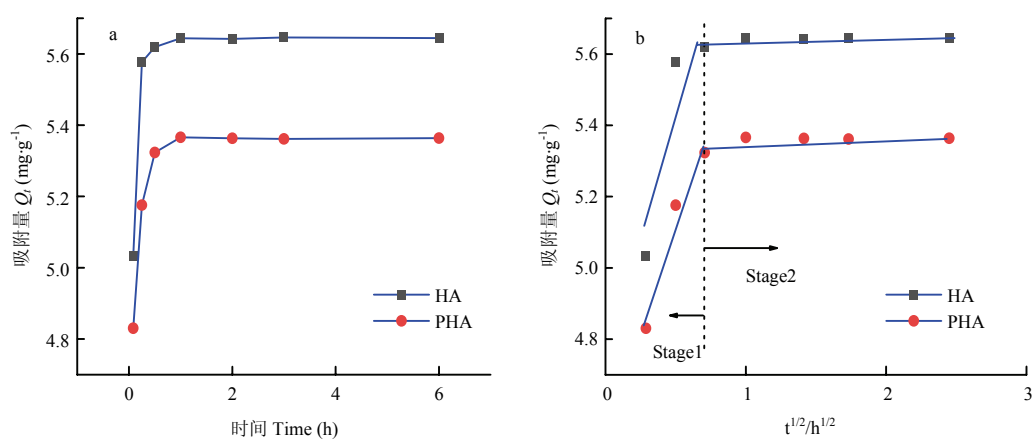


图 3 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附动力学曲线 (a) 和 Weber-Morris 内扩散方程模拟曲线 (b)  
Fig. 3 Adsorption kinetic curve of HA and PHA on  $\text{Ca}^{2+}$  (a) and the simulated curve of Weber-Morris internal diffusion equation (b)

	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Weber-Morris 模型 Weber-Morris model					
	Pseudo first order kinetic equation			Pseudo second order kinetic equation			附段 1 Stage1			附段 2 Stage2		
	$q_{e,cal}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1(\text{h}^{-1})$	$R^2$	$q_{e,cal}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2(\text{h}^{-1})$	$R^2$	$k_i$	$C$	$R^2$	$k_i$	$C$	$R^2$
HA	5.63	26.89	0.99	5.70	17.27	0.94	1.41	4.71	0.81	0.01	5.62	0.42
PHA	5.33	28.38	0.89	5.39	19.16	0.99	1.18	4.52	0.95	0.02	5.33	0.34

$q_{e,cal}$  为理论平衡吸附量,  $k_1$  为准一级吸附速率常数,  $k_2$  为准二级吸附速率常数,  $k_i$  为颗粒内扩散速率常数,  $C$  为粒子扩散方程常数,  $R^2$  为相关系数。表 4 同  
 $q_{e,cal}$ : Theoretical equilibrium adsorption capacity;  $k_1$ : Quasi-first-order adsorption rate constant;  $k_2$ : Pseudo-second-order adsorption rate constant;  $k_i$ : Intra-particle diffusion rate constant;  $C$ : Particle diffusion equation constant;  $R^2$ : Correlation coefficient. The same as Table 4

2.2.2 等温吸附特征 图 4 为 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附等温曲线, HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的平衡吸附量随着溶液  $\text{Ca}^{2+}$  平衡浓度的提高而增加。使用 Langmuir

与 Freundlich 等温吸附模型分别对 HA 与 PHA 等温吸附过程进行拟合 (表 3), 发现 Langmuir 等温吸附曲线相关系数更大, 分别达到了 0.996 与 0.989,

表 3 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  等温吸附拟合参数

Table 3 Isotherm parameters for the adsorption of  $\text{Ca}^{2+}$  with HA and PHA

	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$q_{\max} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b$	$R^2$	$k_F$	$n$	$R^2$
HA	14.84	0.76	0.996	6.06	2.81	0.93
PHA	12.79	0.80	0.989	5.40	2.83	0.97

$q_{\max}$  为最大吸附量,  $b$  与  $k_F$  为吸附平衡常数,  $n$  用于评价浓度对吸附量影响的强弱,  $1 < n^{-1} < 2$  时, 易于吸附,  $n^{-1} > 2$  时, 难以吸附,  $R^2$  为相关系数  
 $q_{\max}$ : Maximum adsorption capacity;  $b$ : Adsorption equilibrium constant;  $k_F$ : Adsorption equilibrium constant;  $n$  is used to evaluate the effect of concentration on adsorption capacity, when  $1 < n^{-1} < 2$ , it is easy to adsorb; when  $n^{-1} > 2$ , it is difficult to adsorb;  $R^2$ : Correlation coefficient

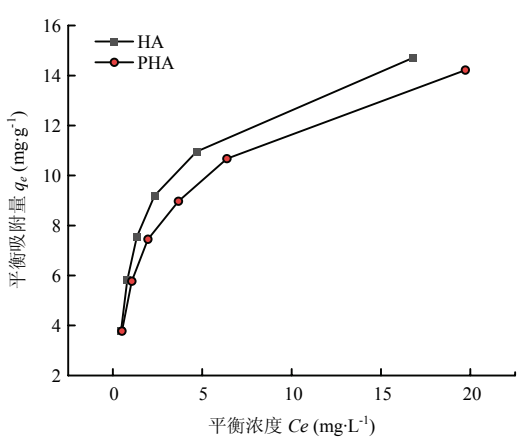


图 4 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附等温曲线

Fig. 4 Adsorption isotherms of HA and PHA on  $\text{Ca}^{2+}$

HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的理论最大吸附量分别达到 14.84 与  $12.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的最大吸附量低于 HA, 但仍保持较高的吸附容量。同时, Freundlich 等温吸附模型,  $n > 1$ , 说明 HA 与 PHA 均有利于  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附<sup>[28-29]</sup>。

2.3 HA 与 PHA 对磷的吸附动力学曲线

从图 5 可以看出, 随着振荡时间的延长, HA 与 PHA 对磷的吸附量先增加后趋于稳定, 二者均在振荡后 30 min 达到吸附平衡, HA 对磷的平衡吸附量大于 PHA。使用准一级动力学方程与准二级动力学方

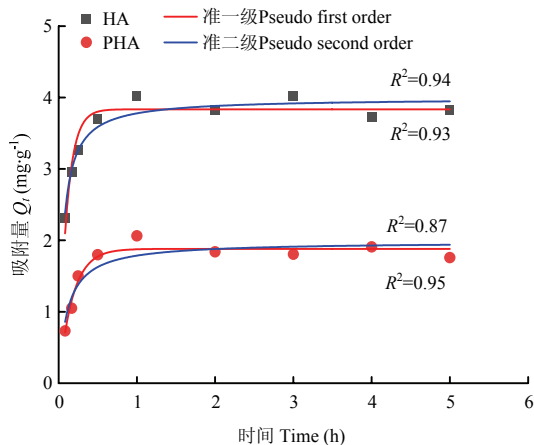


图 5 HA 与 PHA 对磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetic curve of HA and PHA on phosphate

程对 HA 与 PHA 对磷酸盐的吸附动力学曲线进行拟合 (表 4), 发现准一级动力学方程与准二级动力学方程均可以很好地拟合 HA 对磷酸盐的吸附动力学曲线,  $R^2$  分别达到了 0.93 与 0.94, 对磷酸盐的理论最大平衡吸附量分别达到  $3.83$  和  $3.99 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与实际最大平衡吸附量相近。但是 PHA 对磷酸盐的吸附动力学曲线, 仅有准一级动力学曲线可以很好的拟合 ( $R^2=0.95$ ), 对磷酸盐的理论最大平衡吸附量仅为  $1.88 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ , 说明 PHA 较 HA, 对磷的吸附容量降低。

表 4 HA 与 PHA 吸附磷酸盐的动力学拟合参数

Table 4 Adsorption kinetics fitting parameters of HA and PHA on phosphate

	准一级动力学方程 Pseudo first order kinetic equation			准二级动力学方程 Pseudo second order kinetic equation		
	$q_{e,cal} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1 (\text{h}^{-1})$	$R^2$	$q_{e,cal} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2 (\text{h}^{-1})$	$R^2$
HA	3.83	9.49	0.93	3.99	4.45	0.94
PHA	1.88	5.71	0.95	1.98	4.63	0.87

### 3 讨论

#### 3.1 腐殖酸磷肥中的腐殖酸更有利于肥料磷的迁移

腐殖酸配施磷肥可以提高肥料磷在土体中的迁移距离(图 2-a)。本研究中,各施磷处理肥料磷均迁移到了距施肥层垂直距离以下 42 mm 处,HA(普通腐殖酸)和 PHA(腐殖酸磷肥中的腐殖酸)配施磷肥,速效磷总量占施磷量的累积百分数高于单施磷肥处理(图 2-b),说明磷肥配施 HA 和 PHA 均有效促进了肥料磷的迁移,这与很多研究结果相似。如将腐殖酸与磷酸二氢钙配施,磷在肥际微域的迁移距离比单施磷肥提高 2 mm<sup>[16]</sup>。将腐铵、硝基腐铵及氯化腐铵等腐铵类物质与磷肥配施,土壤对磷的固定量降低,肥料磷在土体中的迁移距离提高 1—3 cm,其中腐铵与磷肥混合后施用,效果好于腐铵先与土壤混合,再施磷肥<sup>[17]</sup>。也有研究表明,腐铵与磷肥配施,可以抑制土壤对磷的固定,延缓土壤有效磷无效化过程<sup>[30]</sup>。李春越等<sup>[12]</sup>也报道,腐殖酸具有解磷功能,加入腐殖酸可以减少土壤对磷的固定(吸附)并降低固定率。

本研究认为,HA 或 PHA 可以促进肥料磷的迁移,一定程度上是由于其可以吸附一定量的  $\text{Ca}^{2+}$ ,进而减少磷酸钙的生成(表 2,表 3)。对 HA 及 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附特征进行描述,结果发现,HA 与 PHA 均可以吸附一定量的  $\text{Ca}^{2+}$ ,Freundlich 等温吸附模型中,二者  $n$  值均大于 1(表 3),说明二者均有利于  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附<sup>[28-29]</sup>。进一步研究发现 HA 与 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的最大吸附量分别为 14.84 与 12.79  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 3)。PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的最大吸附量有所降低,这主要是由于 PHA 较 HA 小分子量级分增多<sup>[20]</sup>,吸附螯合能力变弱<sup>[31]</sup>。但是 PHA 仍然保留了对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附功能,可以减少肥料磷被土壤固定。另外,作为一种碳基材料,腐殖酸对金属离子本身存在一定的吸附能力<sup>[32-34]</sup>。

然而,PHA 配施磷肥,肥料磷的迁移距离大于配施 HA(图 2-a)。本研究中,PHA 与磷肥配施,距施肥层垂直距离 50 mm 处,土壤速效磷含量仍显著高于 CK ( $P<0.05$ ,图 2-a),而 HA 与磷肥配施处理该层土壤速效磷含量已经降低到与 CK 无显著差异 ( $P>0.05$ ,图 2-a),说明配施 PHA,肥料磷的迁移距离大于配施 HA。这可能与 PHA 移动性强于 HA 有关,本研究发现 PHA 的凝聚限度大于 HA(表 1),说明 PHA 的移动性及化学活性要更强<sup>[35]</sup>,这将有利于提高 PHA 在土体中的作用范围。另一方面,PHA 对肥料磷迁移的影响与其添加量的关系不同于 HA。从距施肥层

垂直距离 42 mm 处,土壤速效磷总量占施磷量的累积百分比可以看出,  $0.5\text{HA}+\text{P}>5\text{HA}+\text{P}$ ,而  $0.5\text{PHA}+\text{P}<5\text{PHA}+\text{P}$ (图 2-b)。提高 HA 的添加量对肥料磷迁移的促进作用变差,而 PHA 与之相反。这可能与 HA 对磷酸盐存在较强的吸附有关(图 5,表 4)<sup>[13,36-37]</sup>。本研究中,HA 对磷酸盐的理论最大平衡吸附量可以达到 3.83 或 3.99  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,而 PHA 仅为 1.88  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 4)。由于与土壤竞争吸附磷酸盐,HA 或 PHA 对磷酸盐的吸附降低了土壤对磷的固定。但是由于 HA 对磷酸盐的吸附容量大于 PHA,而 PHA 在土壤中的移动性(凝聚限度高)强于 HA<sup>[31]</sup>,导致 PHA 配施磷肥,肥料磷的迁移距离大于 HA,且提高 HA 的添加量对肥料磷迁移的促进作用开始变差。杨志福等<sup>[30]</sup>也报道,腐殖酸配施磷肥比例提高,会对磷的活化产生负面效果,最终不利于植物对磷的吸收。此外,由于 PHA 絮凝限度大于 HA,PHA 将更有利于活化肥料及土壤磷<sup>[24]</sup>。

#### 3.2 腐殖酸磷肥中的腐殖酸改变了对 $\text{Ca}^{2+}$ 的吸附特征

本研究发现,准一级动力学方程可以很好地拟合 HA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附动力学过程,而准二级吸附动力学模型可以更好地模拟 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附动力学过程(表 2)。说明 HA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附作用以物理吸附为主,而 PHA 以化学吸附为主<sup>[38-39]</sup>,这种吸附主要是 PHA 基团与  $\text{Ca}^{2+}$  发生化学反应,产生化学键导致,因此对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附更为牢固。PHA 的比表面积高于 HA(表 1),而 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附容量却低于 HA(表 3),也说明 PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附不是以物理吸附为主。Weber-Morris 内扩散模型(图 3-b,表 2)结果表明,HA 与 PHA 处理, $C$  值均不为 0,表明二者对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附是膜扩散与颗粒内扩散综合作用的结果<sup>[26-27]</sup>,但是二者对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附阻力发生了改变。PHA 的 Weber-Morris 内扩散模型  $C$  值与  $K_i$  值均低于 HA,说明与 HA 相比,PHA 对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附阻力,来自液相边界层的阻力(膜扩散阻力)减小, $\text{Ca}^{2+}$  向腐殖酸颗粒表面扩散的难度降低,而  $\text{Ca}^{2+}$  在腐殖酸内部的扩散难度加大<sup>[40-41]</sup>。总之,虽然腐殖酸磷肥中的腐殖酸对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附容量降低,但是其吸附特征不同于普通腐殖酸,吸附作用强于 HA(化学吸附为主)。

### 4 结论

腐殖酸与磷肥结合可以有效提高肥料磷在石灰性土壤中的迁移距离与迁移量,这与腐殖酸对  $\text{Ca}^{2+}$  具有一定的吸附能力有关。与普通腐殖酸(HA)相比,腐



殖酸磷肥中的腐殖酸(PHA)对 $\text{Ca}^{2+}$ 的吸附容量降低,但是对 $\text{Ca}^{2+}$ 的吸附以化学吸附为主,吸附力更强。与HA相比,磷肥配施PHA,肥料磷的迁移距离增加,且PHA配施量越高,肥料磷迁移量越多。HA由于对磷酸盐存在较强的吸附,提高其配施量,对肥料磷迁移的促进效果有减弱的趋势。

## 参考文献 References

- [1] ZHANG F S, CUI Z L, CHEN X P, JU X T, SHEN J B, CHEN Q, LIU X J, ZHANG W F, MI G H, FAN M S, JIANG R F. Integrated nutrient management for food security and environmental quality in China. *Advances in Agronomy*, 2012, 116: 1-40. doi:10.1016/b978-0-12-394277-7.00001-4.
- [2] 冯媛媛. 主要粮食作物磷肥利用率与土壤有效磷含量的定量关系分析[D]. 荆州: 长江大学, 2019: 3-5.
- FENG Y Y. An analysis of the relationship between phosphorus use efficiency and soil Olsen-P in the wheat, rice, corn land[D]. Jingzhou: Yangtze University, 2019: 3-5. (in Chinese)
- [3] KING K W, WILLIAMS M R, MACRAE M L, FAUSEY N R, FRANKENBERGER J, SMITH D R, KLEINMAN P J A, BROWN L C. Phosphorus transport in agricultural subsurface drainage: A review. *Journal of Environmental Quality*, 2015, 44(2): 467-485. doi:10.2134/jeq2014.04.0163.
- [4] SUN B, ZHANG L X, YANG L Z, ZHANG F S, NORSE D, ZHU Z L. Agricultural non-point source pollution in China: causes and mitigation measures. *Ambio*, 2012, 41(4): 370-379. doi:10.1007/s13280-012-0249-6.
- [5] 李军, 袁亮, 赵秉强, 李燕婷, 温延臣, 李伟, 林治安. 磷肥中腐殖酸添加比例对玉米产量、磷素吸收及土壤速效磷含量的影响. *植物营养与肥科学报*, 2017, 23(3): 641-648. doi:10.11674/zwzf.16319.
- LI J, YUAN L, ZHAO B Q, LI Y T, WEN Y C, LI W, LIN Z A. Effect of adding humic acid to phosphorous fertilizer on maize yield and phosphorus uptake and soil available phosphorus content. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(3): 641-648. doi:10.11674/zwzf.16319. (in Chinese)
- [6] 李志坚, 林治安, 赵秉强, 袁亮, 李燕婷, 温延臣. 增值磷肥对潮土无机磷形态及其变化的影响. *植物营养与肥科学报*, 2013, 19(5): 1183-1191. doi:10.11674/zwzf.2013.0518.
- LI Z J, LIN Z A, ZHAO B Q, YUAN L, LI Y T, WEN Y C. Effects of value-added phosphate fertilizers on transformation of inorganic phosphorus in calcareous soils. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2013, 19(5): 1183-1191. doi:10.11674/zwzf.2013.0518. (in Chinese)
- [7] 马明坤, 袁亮, 李燕婷, 高强, 赵秉强. 不同磺化腐殖酸磷肥提高冬小麦产量和磷素吸收利用的效应研究. *植物营养与肥科学报*, 2019, 25(3): 362-369. doi:10.11674/zwzf.18461.
- MA M K, YUAN L, LI Y T, GAO Q, ZHAO B Q. The effect of sulfonated humus acid phosphate fertilizer on enhancing grain yield and phosphorus uptake and utilization in winter wheat. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2019, 25(3): 362-369. doi:10.11674/zwzf.18461. (in Chinese)
- [8] 张静, 尹飞虎, 李光永. 农田磷肥的有效性研究进展与发展趋势. *新疆农垦科技*, 2015, 38(7): 57-59, 60. doi:10.3969/j.issn.1001-361X.2015.07.025.
- ZHANG J, YIN F H, LI G Y. Research progress and development trend of the effectiveness of farmland phosphate fertilizer. *Xinjiang Farm Research of Science and Technology*, 2015, 38(7): 57-59, 60. doi:10.3969/j.issn.1001-361X.2015.07.025. (in Chinese)
- [9] 金亮, 周健民, 王火焰, 陈小琴, 杜昌文. 磷酸氢二铵在酸性土壤中的转化与垂直扩散. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(3): 45-50.
- JIN L, ZHOU J M, WANG H Y, CHEN X Q, DU C W. Vertical diffusion and transformation of diammonium phosphate in acidic soil. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(3): 45-50. (in Chinese)
- [10] 周全来, 赵牧秋, 鲁彩艳, 史奕, 陈欣. 磷在稻田土壤中的淋溶和迁移模拟研究. *土壤*, 2006, 38(6): 734-739.
- ZHOU Q L, ZHAO M Q, LU C Y, SHI Y, CHEN X. Simulation of leaching and transport of P in paddy soil. *Soils*, 2006, 38(6): 734-739. (in Chinese)
- [11] 鲁如坤. 土壤-植物营养学原理与施肥. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- LU R K. Principles of Soil-Plant Nutrition and Fertilization. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. (in Chinese)
- [12] 李春越, 党廷辉, 王万忠, 刘文兆. 腐殖酸对农田土壤磷素吸附行为的影响研究. *水土保持学报*, 2011, 25(3): 77-82. doi:10.13870/j.cnki.stbcxb.2011.03.031.
- LI C Y, DANG T H, WANG W Z, LIU W Z. Influence of humic acid on the adsorption behavior of phosphorus in agricultural soil. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(3): 77-82. doi:10.13870/j.cnki.stbcxb.2011.03.031. (in Chinese)
- [13] DU Q, ZHANG S S, ANTONIETTI M, YANG F. Sustainable leaching process of phosphates from animal bones to alleviate the world phosphate crisis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(26): 9775-9782. doi:10.1021/acssuschemeng.0c02233.
- [14] YANG F, ZHANG S S, SONG J P, DU Q, LI G X, TARAKINA N V, ANTONIETTI M. Synthetic humic acids solubilize otherwise

- insoluble phosphates to improve soil fertility. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(52): 18813-18816. doi:10.1002/anie.201911060.
- [15] 李丽, 武丽萍, 成绍鑫. 腐植酸对磷肥增效作用的研究概况. *腐植酸*, 1998(4): 1-6.
- LI L, WU L P, CHENG S X. Research summary of synergistic effect of humic acid on phosphate fertilizer. *Humic Acid*, 1998(4): 1-6. (in Chinese)
- [16] 杜振宇, 王清华, 刘方春, 马丙尧. 腐殖酸物质对磷在褐土中迁移的影响. *中国土壤与肥料*, 2012(2): 14-17, 50. doi:10.3969/j.issn.1673-6257.2012.02.003.
- DU Z Y, WANG Q H, LIU F C, MA B Y. Phosphorus movement in a cinnamon soil as affected by humic substances. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2012(2): 14-17, 50. doi:10.3969/j.issn.1673-6257.2012.02.003. (in Chinese)
- [17] 杨志福, 李京淑, 杨琇. 利用  $^{32}\text{P}$  研究腐植酸对磷肥在土壤中移动深度及有效性的影响. *北京农业大学学报*, 1982(2): 29-36.
- YANG Z F, LI J S, YANG X. Study of the use of  $^{32}\text{P}$  method on the effects of humic substances on phosphorus mobility and availability in soil. *Journal of Beijing Agricultural University*, 1982(2): 29-36. (in Chinese)
- [18] 张宇超, 董正亚, 赵玉潮, 杨梅, 陈光文. 微反应器内自热结晶法制备磷酸二氢铵. *化学反应工程与工艺*, 2016, 32(5): 392-399.
- ZHANG Y C, DONG Z Y, ZHAO Y C, YANG M, CHEN G W. Preparation of monoammonium phosphate by autothermal crystallization in a microreactor. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2016, 32(5): 392-399. (in Chinese)
- [19] 彭宝林, 项双龙. 肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵工业化技术研究. *现代化工*, 2017, 37(7): 152-155. doi:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.07.036.
- PENG B L, XIANG S L. Study on industrial technology of fertilizer grade wet-process phosphoric acid to produce industrial MAP. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(7): 152-155. doi:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.07.036. (in Chinese)
- [20] JING J Y, ZHANG S Q, YUAN L, LI Y T, LIN Z A, XIONG Q Z, ZHAO B Q. Combining humic acid with phosphate fertilizer affects humic acid structure and its stimulating efficacy on the growth and nutrient uptake of maize seedlings. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 17502. doi:10.1038/s41598-020-74349-6.
- [21] PRAMANIK P, KIM P J. Fractionation and characterization of humic acids from organic amended rice paddy soils. *Science of the Total Environment*, 2014, 466/467: 952-956. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.115.
- [22] NULL. Humus chemistry—Genesis, composition, reactions. *Soil Science*, 1983, 135(2): 129-130.
- [23] ZHANG S Q, YUAN L, LI W, LIN Z A, LI Y T, HU S W, ZHAO B Q. Characterization of pH-fractionated humic acids derived from Chinese weathered coal. *Chemosphere*, 2017, 166: 334-342. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.09.095.
- [24] 中国科学院山西煤化所. 腐植酸化学性质和结构分析. *腐植酸*, 1995(4): 24-34.
- Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Chemical properties and structure analysis of humic acid. *Humic Acid*, 1995(4): 24-34. (in Chinese)
- [25] 鲍士旦. 土壤农化分析. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- BAO S D. Soil and Agricultural Chemistry Analysis. 3rd ed. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2000. (in Chinese)
- [26] 张宏, 蒋菊, 刘燕梅, 向金凤, 刘新. 油菜秸秆髓芯对水中铜离子吸附作用及其机理. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 5865-5873.
- ZHANG H, JIANG J, LIU Y M, XIANG J F, LIU X. Adsorption behavior and mechanism of rape straw pith core to  $\text{Cu}^{2+}$  from water solution. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(12): 5865-5873. (in Chinese)
- [27] 杨承虎, 南春容, 蔡景波. 非活性原始铜藻对水中  $\text{Cr(VI)}$  的生物吸附. *环境污染与防治*, 2017, 39(2): 159-164, 169. doi:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.02.010.
- YANG C H, NAN C R, CAI J B. Bioadsorption characteristic of  $\text{Cr(VI)}$  from aqueous solution by nonliving *Sargassum horneri*. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(2): 159-164, 169. doi:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.02.010. (in Chinese)
- [28] FRIMMEL F H, HUBER L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International*, 1996, 22(5): 507-517. doi:10.1016/0160-4120(96)00040-2.
- [29] 武丽君, 王朝旭, 张峰, 崔建国. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能. *中国环境科学*, 2016, 36(1): 74-81. doi:10.3969/j.issn.1000-6923.2016.01.012.
- WU L J, WANG C X, ZHANG F, CUI J G. The adsorption characters of inorganic nitrogen in aqueous solution by maize straw- and corn cob-derived biochars. *China Environmental Science*, 2016, 36(1): 74-81. doi:10.3969/j.issn.1000-6923.2016.01.012. (in Chinese)
- [30] 杨志福, 张福锁, 苏春明. 腐植酸及其氧解产物对速效磷增效作用的研究. *腐植酸*, 1990(4): 20-26. doi:10.19451/j.cnki.issn1671-9212.1990.04.006.
- YANG Z F, ZHANG F S, SU C M. Synergistic effect of humic acid and its oxygen hydrolysate on available phosphorus. *Humic Acid*,

- 1990(4): 20-26. doi:10.19451/j.cnki.issn1671-9212.1990.04.006. (in Chinese)
- [31] 孙桂芳, 金继运, 石元亮. 腐殖酸和改性木质素对土壤磷有效性影响的研究进展. 土壤通报, 2011, 42(4): 1003-1009. doi:10.19336/j.cnki.trtb.2011.04.043.
- SUN G F, JIN J Y, SHI Y L. Advances in the effect of humic acid and modified lignin on availability to crops. Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42(4): 1003-1009. doi:10.19336/j.cnki.trtb.2011.04.043. (in Chinese)
- [32] 杜作勇, 虞先国, 王彦惠, 卫纯纯, 魏青峰. 腐殖酸对 U(VI) 的吸附机理研究. 环境化学, 2019, 38(8): 1768-1774. doi:10.7524/j.issn.0254-6108.2018102502.
- DU Z Y, TUO X G, WANG Y H, WEI C C, WEI Q F. Adsorption mechanism of U(VI) by humic acid. Environmental Chemistry, 2019, 38(8): 1768-1774. doi:10.7524/j.issn.0254-6108.2018102502. (in Chinese)
- [33] 黄财德, 李扬, 乔玉辉, 孙振钧. 蚓粪腐殖酸对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附作用研究. 环境污染与防治, 2020, 42(3): 324-327. doi:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.03.012.
- HUANG C D, LI Y, QIAO Y H, SUN Z J. Study on the adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  by vermi-compost humic acid. Environmental Pollution & Control, 2020, 42(3): 324-327. doi:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.03.012. (in Chinese)
- [34] 陈雪娇, 林启美, 肖弘扬, Muhammad Rizwan, 赵小蓉, 李贵桐. 改性油菜秸秆生物质炭吸附/解吸  $\text{Cd}^{2+}$  特征. 农业工程学报, 2019, 35(18): 221-228. doi:10.11975/j.issn.1002-6819.2019.18.027.
- CHEN X J, LIN Q M, XIAO H Y, RIZWAN M, ZHAO X R, LI G T. Characteristics of  $\text{Cd}^{2+}$  sorption/desorption of modified oilrape straw biochar. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(18): 221-228. doi:10.11975/j.issn.1002-6819.2019.18.027. (in Chinese)
- [35] 杭波, 王小宇, 杨晓军, 陈养平, 孙婷, 赵光跃. 硝酸氧化对腐植酸钾抗硬水性能的影响. 腐植酸, 2013(2): 17-21. doi:10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2013.02.006.
- HANG B, WANG X Y, YANG X J, CHEN Y P, SUN T, ZHAO G Y. Effect of nitric acid oxidation on performance of hard-water resistance of potassium humate. Humic Acid, 2013(2): 17-21. doi:10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2013.02.006. (in Chinese)
- [36] 刘方春, 邢尚军, 刘春生, 杜振宇, 段春华. 不同处理褐煤腐殖酸对磷吸附特性的研究. 水土保持学报, 2008, 22(2): 177-181. doi:10.13870/j.cnki.stbxb.2008.02.014.
- LIU F C, XING S J, LIU C S, DU Z Y, DUAN C H. Characteristics of adsorption of P on humic acid extracted from different treated brown coal. Journal of Soil and Water Conservation, 2008, 22(2): 177-181. doi:10.13870/j.cnki.stbxb.2008.02.014. (in Chinese)
- [37] 刘秀梅, 张夫道, 冯兆滨, 张树清, 何绪生, 王茹芳, 王玉军. 风化煤腐殖酸对氮、磷、钾的吸附和解吸特性. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(5): 641-646.
- LIU X M, ZHANG F D, FENG Z B, ZHANG S Q, HE X S, WANG R F, WANG Y J. N, P and K adsorption and desorption characteristics of humic acids made from the airslake-coal. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(5): 641-646. (in Chinese)
- [38] 张伟, 杨柳, 蒋海燕, 汪彩文, 汪爱河, 周俊. 污泥活性炭的表征及其对 Cr(VI) 的吸附特性. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1439-1446.
- ZHANG W, YANG L, JIANG H Y, WANG C W, WANG A H, ZHOU J. Characterization of sludge-based activated carbon and its adsorption properties on Cr(VI). Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1439-1446. (in Chinese)
- [39] 韩梅香, 尹洪斌, 唐婉莹. 热改性凹凸土钝化底泥对水体磷的吸附特征研究. 中国环境科学, 2016, 36(1): 100-108. doi:10.3969/j.issn.1000-6923.2016.01.017.
- HAN M X, YIN H B, TANG W Y. Phosphorus sorption from aqueous solution by the thermally-treated attapulgite amended sediment. China Environmental Science, 2016, 36(1): 100-108. doi:10.3969/j.issn.1000-6923.2016.01.017. (in Chinese)
- [40] 王宝娥, 胡勇有, 谢磊, 彭康. CMC 固定化灭活烟曲霉小球对活性艳蓝 KN-R 的吸附机理: 吸附平衡、动力学和扩散传质过程. 环境科学学报, 2008, 28(1): 89-94. doi:10.13671/j.hjkxxb.2008.01.024.
- WANG B E, HU Y Y, XIE L, PENG K. Mechanism of biosorption of reactive brilliant blue KN-R by inactive *Aspergillus fumigatus* immobilized on CMC beads: Equilibrium, kinetics, diffusion and mass transfer. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(1): 89-94. doi:10.13671/j.hjkxxb.2008.01.024. (in Chinese)
- [41] 吕婧, 张立秋, 封莉. 活性炭对水中微量酰胺咪嗪吸附规律. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3529-3536.
- LÜ J, ZHANG L Q, FENG L. Adsorption rules of activated carbons for trace carbamazepine in water. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2012, 6(10): 3529-3536. (in Chinese)

(责任编辑 李云霞)