

国外科技参考资料

腐植酸类肥料

(腐植酸类制品在农牧业上利用途径)

科学技术文献出版社重庆分社

腐植酸类肥料 (国外科技参考资料)

中国科学技术情报研究所重庆分所	编辑
科学技术文献出版重庆分社	出版
(重庆市市中区胜利路91号)	
四川省新华书店重庆发行所	发行
重庆印制第一厂	印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16	印张 3
字数: 8 万	印数 7700
1976年3月第1版	1976年3月第1次印刷

统一书号: 16176·14

定价: 0.25元

前 言

腐植酸类制品（包括腐植酸和腐植酸盐类以及硝基腐植酸和硝基腐植酸盐类），近十年来在国外报导的试验研究和利用越来越广泛，包括在农业、畜牧业、工业和医药等领域中。为了配合我国当前全国范围内蓬勃开展的大搞腐肥的群众运动，按照毛主席“洋为中用”的教导，我们从美国的《化学文摘》、日本的《特许公报》和苏联的《化学文摘》等杂志上选译了有关腐植酸类制品的制造及在农业、畜牧业上应用的资料。以供目前从事腐肥研究、生产的广大群众提供参考，今后视文献收集工作拟陆续报导有关文献的全文或有参考价值部份。

由于我们馆藏资料 and 人力不足，加之水平较低，编辑过程中遗漏和错误之处肯定存在，希望广大读者批评、指正。

编 者 1975年10月

目 录

用煤生产肥料的一种改进流程.....	(1)
腐植酸盐、琼脂和EDTA在通气和嫌气水培条件下对蕃茄幼苗 生长的影响	(4)
利用泥炭（或泥煤）制造磷肥的方法.....	(12)
硝基腐植酸盐的造粒法	(14)
农用杀菌杀虫剂	(16)
腐植酸和硝基腐植酸对磷固定的抑制作用	(18)
叶面撒施肥料.....	(28)

文摘部份

(一) 资源调查	(31)
(二) 制造工艺	(32)
(三) 施用效果	(40)
作肥料及其使用技术.....	(40)
对土壤磷固定的影响.....	(43)
作农药用.....	(44)
作植物生长刺激剂.....	(44)
作土壤改良剂.....	(46)
在畜牧业上应用.....	(47)
储藏、分析和综合利用.....	(48)
(四) 机 制	(49)

用煤生产肥料的一种改进流程

P. N. Mukherjee

从煤生产肥料的早期研究已获成效。这些肥料兼有腐植质及合成氮肥的特性。它的生产流程基于下述原理，即在特定条件下煤容易与空气和氨起反应。这些流程之一是煤在静止或流动床上以 200°C 的温度与空气氧化成腐植酸。这样产生的腐植酸接着在室温和大气压下或提高了的温度和压力下用液氨处理。按照处理的方法和反应的条件不同，产品的含氮量变化为5—10%。其中，大约有5%的氮是有效态，并容易被植物利用；其余的氮处于缓慢反应状态和在田间释放慢。上述流程有两个缺陷：(1)氧化完成的时间过长(50—60小时)不经济，(2)产品中大多数是缓效性氮。为了解决这些困难，改进了这个流程。按照改进的流程，以空气和氨气的混合物通过借助反应气体使加热煤粉(325°C)保持流动状态的煤粉床来生产肥料。在这个流程中，反应4—6小时内完毕，随反应的条件和用煤的品级不同，产品中氮的含量变化为15—20%。改进的方法仍有一个极大局限，即有效态氮含量很低。因此，有待进一步研究改进这个流程，以使产品有较高的有效氮，同时又不致于影响固氮或整个反应的速度。

改进流程的原则是氨液中的煤浆在提高了的温度和压力下受到氧或空气的作用，这样形成的氧化了的煤或腐植酸容易在原位置与液态氨反应，于是生成富含氮素、含有效态氮的可溶性肥料。而且，如果反应物能够在溶解过程中同时从固相(煤)里除去，这将会加速反应。

实 验 程 序

使用的装置包括容量为250毫升的不锈钢摇动型反应容器。容器装备有压力测量计和分别供气体进、出的活门。弹式装置(bomb)是用配有Sunvic调节器控制温度的电热器加热。

所用的jambad-Bowlah煤分析如下：C—80.1；H—5.6；N—2.1；S—0.1和O—11.7% (以干重计)。用10%的氨液将煤(—100网眼BSS, 10克)制成煤浆，而煤与氨的比例是5:2。然后把煤浆装入弹式装置，氧气从圆筒导入进气活门，一直达到要求的10公斤/ cm^2 冷压。这样反应容器的温度以每分钟 5°C 的速度慢慢提高，为了保持到最后的恒定温度(165°C)往后温度的上升速度则要进一步减慢。达到这个温度时，打开进气活门供给新鲜氧来达到30公斤/ cm^2 的热压。随着反应的进行，氧被消耗掉，必须间断补充以使整个期间保持常压(30公斤/ cm^2)。4小时后，停止加热，让反应器冷却到室温。在反应过程及加热和冷却期间都不断摇动弹式装置。反应容器的温度用温差电偶测量。待反应容器冷却到室温后，排除反应中形成的气体和多余的氧气。然后打开弹式装置取出产品，放在水浴上的烧杯中蒸发干燥，称量残渣。产品的产量为原煤的110% (干重)。其中约24.4%的产品是可溶的，75.6%不溶。全部产品中总氮量占18.1%，有效氮占10% (两个都以

干重计)。

为了在温度、反应时间、压力、煤-氮比例、煤的品级和颗粒大小以及液态氮的浓度等不同情况下找出最适合反应条件,作了不同装置的实验。产品中氮的有效率用标准AOAC法测定。

结果和讨论

表1. 温度对产量和产品含氮量的影响

(反应4小时; 压力为30公斤/cm²; 煤-氮比为5:2; 煤粉的粒级为-100网眼BSS)

温 度 (℃)	产 量 (%)	分 析 (%)			
		可溶	不溶	总 N	有效 N
Jamuria 煤 (含碳 80 %)					
100	103	8.3	91.7	7.3	4.64
120	108	21.0	79.0	14.5	7.34
150	105	22.3	77.7	15.7	8.54
Sitalpur 煤 (含碳 81 %)					
165	110	24.8	73.2	18.1	10.0
180	101	18.5	81.5	18.5	10.0
190	100	20.1	79.9	18.7	10.1
210	97	8.0	92.0	12.1	7.2

从表1中可清楚看到: 产品中氮的固定(总氮量和有效态氮两种)随着温度上升而增加,一直增加到165°C时为止,到190°C时实际上保持恒定,此后随温度再上升而显著下降。产品的产量及其在水里的溶解度仅仅在上升到165°C时才增加,以后随着温度的进一步上升而明显下降。从经济上考虑,以高产和反应的温度低最为有利。作为好肥料,产品的含氮量应该高,而且主要是有效态氮在水里也应该有高的溶解性。从氮固定及其有效性,同时又高产来说,165°C是反应的最适温度。

从表2可以看到,保持所有其它的可变常数,随着反应时间的增加,产品中含氮量也增加,一直增加到反应时间为4小时。反应时间再增加,含氮量以及产量都要下降。

表2. 反应时间对产量和产品含氮量的影响

(Sitalpur Seam 煤; 温度为165°C; 煤粉粒级为-100网眼BSS; 煤-氮比为5:2; 压力为35公斤/cm²)

反应时间 (小时)	产量 (%)	分析 (%)			
		可溶	不溶	总N	有效N
0.5	115	15	85	14.3	7.4
1.0	114	23.8	76.2	15.1	8.5
2.0	112	19.8	80.2	15.1	8.6
4.0	110	24.4	75.6	18.1	10.0
7.5	102.5	28.9	71.1	17.1	9.4

因此,4小时的反应时间最为适宜,在以后所有实验中,把反应时间都保持在4小时(反应加热到165°C所需要的时间及反应产品的冷却时间不算在内)。

表3. 压力对产量和产品含氮量的影响

(Sitalpur Seam 煤; 温度为165°C; 煤粉粒级为-100网眼BSS; 煤-氮比为5:2; 反应时间4小时)

压力 (公斤/cm ²)	产量 (%)	分析 (%)			
		可溶	不溶	总N	有效N
18	105	—	—	11.9	—
25	110	—	—	18.2	—
30	110	24.4	75.6	18.1	10
60	98.5	21	79	18.0	9.4

从表3可以清楚看到改变氧的压力对固氮的影响。最适压力的幅度是25—30公斤/cm²。压力低于25公斤/cm²时对产量不利,而较高的压力也无益。

不同煤-氮比例影响固氮的实验结果列于表4。当降低煤-氮比例即增加每单位煤重的氮量时,氮的固定相应增加,一直增加到煤-氮比为5:2为止,再降低比例也不会再增加,相反,产量下降。因此,煤-氮比例为5:2时最为合适。

为了研究煤的品级对产量和产品质量的影响,使用了Tharia (碳为89%)和Tambad (碳为80%)的煤样品和褐煤 (碳为

表4. 煤-氨比对产量和产品含氮量的影响

(Sitalpur Seam煤; 温度为165°C; 煤粉粒级为-100网眼BSS; 压力为30公斤/cm²; 反应时间为4小时)

煤-氨比 (湿重)	产 量 (%)	分 析 (%)			
		可溶	不可溶	总 N	有效 N
3.5	97.2	20.4	79.4	15.5	7.7
2.5	110	24.4	75.6	18.1	10.0
2.0	106	31.0	69.0	17.2	9.1
1.0	105	27.0	73.0	18.5	10.6

表5. 氨液的浓度对产量和产品的含氮量的影响

(反应时间4小时; 温度为165°C; 压力为35公斤/厘米²; 煤-氨比为5:2)

煤-氨比	氨液浓度 (%)	产 量 (%)	总 N(干重) (%)
2.5	8.0	110	18.1
2.5	27.0	89	18.4

71%) 样品。在最适宜的条件(反应时间为4小时, 温度为165°C, 压力为35公斤/厘米², 煤-氨比例为5:2)时, 从上述三个样品得到的产品含氮量分别为7.93、18.00和17.50%。因此, 显然是煤的品级越低固氮越高。这与较低级的煤比起高级的煤对氧更加无效是一致的。

为了研究煤粒大小的影响, Tambad-

Bowlah煤分成两个粒级范围, 即用-36+72和-100网眼BSS。在最适反应条件下所得到的产品含氮16.8和18.1%。表明煤粒越小, 固氮越高。关于氨液浓度对固氮影响的资料列于表5。实验使用了两种浓度的氨液, 即为8和27%(氨重)。就总固氮而言, 所用的氨液浓度超过8%时, 不会得到额外增加。相反, 随着氨浓度的增加而产品溶解度及其产量和有效氮含量却降低。但是, 为了充分利用固定容积的反应容器的容积, 应该保持氨溶液的最低浓度。氨液的最大浓度为8—10%时对反应最合适。

从Jambad-Bowlah煤生产的典型肥料样品分析如下: C为57.93; H为4.01; N为16.63; O为21.00; S为0.43%。

本研究结果指出: 富含氮的煤类肥料可以用低品级的煤或褐煤制成煤-氨浆(煤、氨比为5:2)在氧气为165°C和30公斤/厘米²压力下经4小时反应而制得。这种肥料含有约18%的氮, 其中10%左右为有效态。肥料的绝大部分易溶于水。该产品中易溶于水和较高的有效氮说明这个流程优于早期的那些流程。就氮的消耗而言, 这个流程也比早先的流程更经济。

(参考文献5篇, 略)

译自: «Indian J. Technol.», 1965年, 3, №3, 90—92

腐植酸盐、琼脂和EDTA在通气和嫌气 水培条件下对蕃茄幼苗生长的影响

S. Guminski

摘 要

腐植酸钠与琼脂胶体溶液在通气和嫌气水培条件下对蕃茄幼苗生长的影响作了比较。腐植酸盐与乙二胺四醋酸(EDTA)间的活性作了同样比较。用新鲜培养基和先前用过以培养其他茄蕃幼苗的营养液进行本试验。然后,在通气和嫌气水培和不同浓度的钙、镁和铁盐溶液中比较腐植酸盐和EDTA蕃茄幼苗生长的影响。生长试验所用的培养基作了微生物测定,对其有机化合物作了定性分析。发现腐植酸盐、EDTA的生理活性和培养基中钙、镁、铁阳离子浓度之间有明显的关系。在嫌气培养基中,植物多半表现有效铁的缺乏,这是由于增加腐植酸盐或EDTA而受到阻碍的缘故。

导 言

涉及腐植质化合物对植物影响的参考资料很多, Scheffer 和 Ulrich 近来发表过这方面的评论,并在波兹南(Poznan)和 Prague 两地召开过这方面的专题讨论会。我们特别对各科学家得到相矛盾的结果感兴趣,如 Niklewski 等宣称在堆肥中少量的腐植质化合物即可增加作物的产量。相反, Terlikowski 和 Byczkowski 认为这种堆肥的价值仅仅在于它所含的营养元素,因此必须有大量的堆肥才有效。

曾经有人证明,在嫌气水培中添加0.001到0.01%浓度的腐植酸钠,能显著刺激幼苗的生长,但在通气良好的培养基中就没有效果。也有人用山毛榉和橡树叶的水提取物得到类似的结果,其有效成分是多酚。因此认为氧化还原系统多酚/醌能使根在缺氧的情况下呼吸;这个假说在腐植酸钠对呼吸影响的试验中得到间接的证明。个别植物品种对腐植酸钠的敏感性不相同,缺氧和腐植酸盐的敏感性之间呈正相关。

尽管生物化学的解释有些不同,但根据 Lafond 等的意见,腐植酸盐影响植物“呼吸”是普遍的。对于腐植质化合物在植物细胞氧化还原过程所起的作用还没有直接用生物化学方法去证明,根据 Prat 试验结果,这些化合物进入植物中的移动与腐植酸钠进入根组织的渗透假说是相当矛盾的。无论如何,腐植酸盐对根的呼吸仍然可能通过环境方面有间接的影响。Wanner 和 Schmucki 所得到的结果也提出了这种可能性,他们发现,假若在营养溶液中积累了某些嫌气代谢的未测定的产物,植物根是不能利用氧来呼吸的。在我们还未发表的试验中也证明了相反的事实,即在嫌气营养溶液中(对植物是致命的)氧的浓度常常周期性地比通气的(对植物的生长有利)培养基为高。

我们以往的研究中,已认识到嫌气性培养基条件下植物生长间接影响的可能性。得出结论:腐植酸盐的影响,既不在于胶体吸附性质,也不在于培养基 pH 的缓冲作用或

对氧化还原势的稳定作用。因此决定对腐植酸钠和某些其它的胶体作了一些比较试验；这些试验无论如何是根据这样的原则拟定的，即能够研究在嫌气根代谢中可能产生的物质的影响，这些物质能够在培养基中积累。此外，考虑到Dekock的结果，我们决定比较腐植酸盐和共知的螯合剂EDTA在嫌气和通气的水培中对植物生长的影响。初步报告业已发表，本文是比较详细的试验部分。

试 验 方 法

本试验用Hampe和Truffanf氏培养基进行水培，并用下列微量营养作了调整： $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为0.142g； $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为0.284g； KNO_3 为0.568g； $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为0.710g；水合 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为0.116g；加水到一升。根据每升添加0.6mg钼酸铵的Hoagland氏‘A—Z’规格加入各种微量营养。我们原先也应用这种培养基作蕃茄水培和其它长期及短期试验。

沙土上发芽的幼苗用自来水进行浇灌。当出现第二片真叶时把幼苗从沙土中取出，然后用自来水或蒸馏水（依不同试验而定）冲洗根部；每次将4株幼苗放入盛有一升营养溶液的玻璃瓶里，使植株浸到根颈。三天后把每瓶中最弱的一苗除去，一般保留3株到试验完结。有些试验中保留了全部4株。供试植株，栽培在自然光照的温室，温度范围按各个试验而定。

营养溶液用从一瓶倒入另一瓶（连续两次）的方法每天进行两次充气。使用这种方法，它比在全部培养基中周期性或经常灌入气泡的方法要好。试验进行2到4周结束。以每瓶植株的干重来表示结果，并分别称量根和茎叶重量。营养溶液用自来水或蒸馏水制备，以适各试验的要求，pH值用磷酸或氢氧化铵调整，试验结束时再作核对。当Ca、Mg和Fe的浓度有改变时，没有使那些

阴离子保持恒定的水平。

腐植酸钠从一年龄的叶子所制成的堆肥中取得。加入HCl，再用蒸馏水洗去阳离子。然后用1%的NaOH提取堆肥，用HCl沉淀所提取的‘黑腐酸’，沉淀物用蒸馏水冲洗，在很稀的NaOH中溶解，得到pH约为7.5的腐植酸钠溶液。腐植酸盐溶液在压热器里加热到120°C，30分钟。标准合成的腐植酸盐是在NaOH使呈微碱性的溶液中用p-醌的氧化作用和聚合作用而得到的，这个程序与上述程序完全相同。腐植酸盐的浓度以干重测定。较详细的计算方法已在我们早先的报告中提到。

把腐植酸盐、琼脂（溶解在热水中）和EDTA添加到每升营养溶液10或100毫克的浓度；培养基倒入瓶中之后立即搅动。因为在嫌气培养基中产生磷酸铁的沉淀，而维尔烯酸盐（EDTA所生成的盐）和腐植酸盐与铁形成螯合物，所以必须测定溶液上层部份铁的浓度。即用 H_2SO_4 和高锰酸盐除去有机物，将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 之后，再用2,2'-联吡啶法比色测定。为了确定在不同营养液组合中所观察到不同细菌的生长，是否一个植株生长的间接因素（在嫌气培养下竞争氧），于是测定了微生物总数。好气性细菌生长在含1%葡萄糖的琼脂淡肉羹中，嫌气性细菌生长在含巯基钠盐的培养基中，在25°C培养72小时。

在植物生长试验结束后，检验了培养基中是否有乙醇和氨基酸，以便得知在试验过程中有机化合物积累的性质。用Feigl法测定乙醇，用纸上层法鉴定氨基酸。试验重复6次，用变异分析法进行统计，以每瓶3或4株作为一个单独的试验对象。

试 验 结 果

1. 腐植酸盐、琼脂和EDTA的试验

2到4周的腐植酸盐与琼脂比较试验结果，表现出在嫌气水培中对植物生长有不同

的刺激效果。腐植酸盐对茎叶的生长有很强的刺激作用，而琼脂的刺激很弱；对根的刺激则相反，琼脂刺激很明显，而腐植酸盐刺激很不明显。在嫌气培养中琼脂不能防止缺绿病，但腐植酸盐对叶子的变绿有良好的效应。结果列于表1（干重和一个典型试验的细目）

第二个试验在好气和嫌气培养基中比较了腐植酸钠和维尔烯酸钠(NaEDTA)的活性；两种物质可以认为具有类似的螯合性质。使用浓度为10毫克/升和100毫克/升的两种营养溶液。缺绿病只是在嫌气性对照培

养中才发现，供给少量腐植酸盐的嫌气培养中就只有少量的染病。这表明了EDTA不仅能代替，且胜过腐植酸盐的有效。而腐植酸盐只在嫌气栽培中才表现有效。在嫌气条件下生长一月或已受抑制的植株，若营养液中供给了EDTA，能使发育良好。另一方面，既没有腐植酸盐，又没有维尔烯酸盐的通气培养基中，植株生长也总要好些。

重复试验中得到相同的结果。在供给100毫克的EDTA或腐植酸盐的好气培养基中，植株生长量有降低的趋势。表2是一个试验的数据。

表1. 腐植酸盐和琼脂的影响

1959年9月7日—9月30日培养。每瓶3株。温度15°—25℃。空气湿度40—80%。最初pH值6.4。

	好 气 组			嫌 气 组		
	干重(毫克、6次重复)		最 后 pH (大约)	干重(毫克、6次重复)		最 后 pH (大约)
	茎 叶	根		茎 叶	根	
对 照	270.0	86.6	6.3	105.0	43.3	6.1
腐 植 酸 盐 (100毫克/升)	316.3	70.8	5.4	235.0	58.3	5.5
琼 脂 (100毫克/升)	252.3	68.3	5.8	136.0	68.0	6.2
置 信 距 (P=0.05)	43.6	21.6		31.7	16.3	

表2. 腐植酸盐和EDTA的影响

1961年4月29日—5月29日培养。每瓶3株。温度20°—25℃。空气湿度50—80%。最初pH值6.4。

	好 气 组			嫌 气 组		
	干重(毫克、6次重复)		最 后 pH	干重(毫克、6次重复)		最 后 pH
	茎 叶	根		茎 叶	根	
对 照	630	130	5.8—6.0	126	46	6.2—6.4
腐 植 酸 盐 (10毫克/升)	749	169	5.8—6.0	219	69	6.0—6.2
腐 植 酸 盐 (100毫克/升)	570	133	5.4—5.8	480	105	6.2—6.3
EDTA (10毫克/升)	875	153	6.0—6.2	561	116	6.2—6.3
EDTA (100毫克/升)	691	126	5.8—6.0	774	136	6.2—6.4
置 信 距 (P=0.05)	295	32		150	23	

在栽培过蕃茄的培养基上，作了类似的比较试验。这些幼苗在嫌气的营养溶液中生长几天，当移走后，又立即栽上，若培养基是通气情况下，立即显出缺绿症状，但如果在嫌气中培养，幼苗将带严重的缺绿病症状而死去。培养基中增加腐植酸盐或维尔烯酸盐，可以抵抗缺绿病，并使幼苗可能在嫌气栽培下生长。另一方面，琼脂不表现任何有效。这些试验也使我们能够比较天然腐植酸盐和标准合成的腐植酸盐的效应。这个结果肯定了我们以前的结果：合成的腐植酸盐

不比天然腐植酸盐的效果小。

2. Ca、Mg、Fe的试验

因为腐植酸盐和维尔烯酸盐螯合这些阳离子，所以研究了这些阳离子不同浓度的效应。用三个浓度：全量，1/10用量，对照；因为营养溶液是用自来水配制，对照中含有近160毫克/升的Ca和Mg盐（以CaO计算）。对照用自来水或蒸馏水各含铁大约0.6毫克/升和0.1毫克/升。结果列于表3、4和5中。

Ca(表3)：随着钙浓度的降低，腐植酸

表3. 钙浓度的影响

1962年4月2日—4月25日培养生长。每瓶3株。温度10°—30℃。空气湿度50—80%。最初pH值6.4。

营养溶液用自来水配制，1升中 约含160毫克钙和镁盐 (以CaO计算)	好气组			嫌气组		
	干重(毫克, 6次重复)		最后 pH	干重(毫克, 6次重复)		最后 pH
	茎	叶		茎	叶	
营养溶液中无 Ca	400.0	146.6	5.2—5.4	51.6	20.8	4.6—5.4
营养溶液中无 Ca 有腐植酸盐	712.5	259.1	5.0—5.2	854.1	100.0	4.6—5.2
营养溶液中无 Ca 有 EDTA	546.6	123.3	5.2—5.4	323.3	66.6	5.0—5.2
营养溶液中有 $\frac{1}{10}$ Ca(NO ₃) ₂	441.6	152.0	5.0—5.2	55.8	19.1	4.8—5.2
营养溶液中有 $\frac{1}{10}$ Ca(NO ₃) ₂ 和 腐植酸盐	580.8	136.6	5.0—5.4	655.0	136.6	4.8—5.2
营养溶液中有 $\frac{1}{10}$ Ca(NO ₃) ₂ 和 EDTA	408.3	141.0	5.2—5.4	503.3	140.0	5.2—5.4
完全营养溶液	635.3	164.1	5.0—5.2	105.0	48.3	5.0—5.2
完全营养溶液和腐植酸盐	716.6	179.0	4.8—5.2	571.6	131.6	4.8—5.0
完全营养溶液和 EDTA	444.0	126.0	5.4—5.6	886.6	213.3	5.2—5.4
置信距 (P=0.05)	247.7	66.0		261.7	40.6	

盐的有效性增加，未测出 EDTA 的效应。钙的浓度较低而又有腐植酸盐的嫌气培养中，茎叶实际上较大。植株表现如图1(略)。

Mg(表4)：随着 Mg 的增加，生长明显有改进。在嫌气栽培中，腐植酸盐和维尔烯酸盐都促进生长，但在好气栽培中却抑制生长，特别是没有 Mg 的情况。

表4.

镁 浓 度 的 影 响

1962年6月15日—7月11日培养生长。每瓶3株。温度20°—30°C。空气湿度50—80%。最初pH值6.4。

营养溶液用自来水配制, 在1升 中约含160毫克Ca和Mg盐 (以CaO计)	好 气 组			嫌 气 组		
	干重(毫克, 6次重复)		最后 pH (大约)	干重(毫克, 6次重复)		最后 pH (大约)
	茎 叶	根		茎 叶	根	
营养溶液无 Mg	453.3	143.3	6.0	143.3	51.6	5.8
营养溶液中无 Mg 有腐植酸盐	275.0	96.6	5.6	153.3	60.0	5.8
营养溶液中无 Mg 有 EDTA	240.0	66.6	6.2	455.0	123.3	5.6
营养溶液和 $\frac{1}{10}$ MgSO ₄	550.0	165.0	5.8	163.3	58.3	5.7
营养溶液和 $\frac{1}{10}$ MgSO ₄ 及腐植酸盐	426.6	143.3	5.6	440.0	111.6	5.8
营养溶液和 $\frac{1}{10}$ MgSO ₄ 及 EDTA	278.3	73.3	5.6	586.6	140.0	5.8
完全营养溶液	915.0	195.0	5.6	260.0	90.0	5.8
完全营养溶液和腐植酸盐	715.0	183.3	5.6	740.0	166.6	5.8
完全营养溶液和 EDTA	616.0	110.0	5.6	785.0	175.0	5.8
置信距 (P=0.05)	85.6	33.2		202.4	41.2	

Fe (表5): 用硫酸盐和柠檬酸盐, 在没有铁的组中蒸馏水配制的营养溶液, 不管是好气或嫌气培养, 都表现出严重的缺绿病, 同时植株生长完全受到抑制。另一方面, 用自来水的试验中, 这种病症只在嫌气栽培中才表现出来; 虽不增加铁盐在好气培养中, 植株生长很好, 没有任何缺绿病的症状。假若在无铁组、嫌气、自来水培养中施用腐植酸盐或EDTA, 则既没有缺绿病发生, 也不抑制生长。即使用蒸馏水和嫌气培养这种最破的条件下, 加入EDTA也可消除缺绿病。

除非使用全量柠檬酸盐的蒸馏水栽培外, 在这种组合中植株虽比相应的通气培养基中小, 但没有缺绿病。不管增加铁量多少,

所有的嫌气对照培养都发现有缺绿病和生长抑制。试验中, 不管增加铁量多少和所使用的阴离子如何, 在嫌气培养中, 腐植酸盐和EDTA阻止了缺绿病和生长的抑制发生。此外, 在通气培养中若使用大量的铁, 发现EDTA比对照培养更会引起显著的生长抑制。腐植酸盐没有表现任何明显的抑制反应。植株的表现如图2(略)。

3. 铁 的 浓 度

用营养溶液的表层测定铁的含量。适用于生长试验的最后浓度列于表5 (植株从瓶里移走之后)。表6是未被植株应用的培养基使用结果, 每天分析, 共计4天。

这个结果表明, 即使用了大量的硫酸铁, 在短时间后, 嫌气营养溶液表层的铁几

表5.

铁 浓 度 的 影 响

从水培中取走植物后, 植株的干重和营养溶液表层铁的含量。

1962年9月11日—10月8日培养生长。每瓶3株。温度18°—25℃。空气湿度50—80%。最初pH值6.4。

用自来水配制营养溶液, 每升 约含 0.5 毫克 Fe	好 气 组				嫌 气 组			
	干重(毫克, 6次重复)		最后 pH	铁的最后 浓度(平 均毫克/ 升)	干重(毫克, 6次重复)		最后 pH	铁的最后 浓度(平 均毫克/ 升)
	茎叶	根			茎叶	根		
-Fe	453.3	81.6	6.0—6.2	0.58	68.3	20.0	6.0—6.4	微量
-Fe+腐植酸盐	278.3	68.3	5.8—6.4	0.80	316.6	71.6	5.8—6.0	0.56
-Fe+EDTA	476.6	80.0	5.8—6.2	0.62	516.6	88.3	6.0—6.4	0.50
1/10 Fe ₂ (SO ₄) ₃	506.6	95.0	5.8—6.0	2.22	65.0	21.6	5.8—6.2	微量
1/10 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +腐植酸盐	331.6	80.0	5.8—6.6	2.60	286.6	85.0	5.8—5.9	2.08
1/10 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +EDTA	483.3	85.0	5.8—6.4	2.30	216.6	46.6	5.5—6.0	2.00
1/1 Fe ₂ (SO ₄) ₃	631.6	106.6	6.0—6.2	21.00	70.0	23.3	6.0—6.2	微量
1/1 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +腐植酸盐	551.6	95.0	5.8—6.4	21.00	436.6	78.3	6.2—6.4	3.80
1/1 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +EDTA	506.6	61.6	6.4—6.8	20.80	561.6	93.3	6.2—6.5	6.00
1/10 FeC ₆ H ₅ O ₇	500.0	83.3	6.0—6.4	2.30	70.0	20.0	6.0—6.2	微量
1/10 FeC ₆ H ₅ O ₇ +腐植酸盐	278.3	83.0	5.8—6.3	2.62	203.3	61.6	5.8—6.2	1.48
1/10 FeC ₆ H ₅ O ₇ +EDTA	505.0	78.3	6.0—6.6	2.30	516.6	88.3	6.4—6.5	1.36
1/1 FeC ₆ H ₅ O ₇	568.3	88.3	6.8—6.7	20.50	151.6	27.7	6.6—7.0	微量
1/1 FeC ₆ H ₅ O ₇ +腐植酸盐	506.6	91.6	6.2—6.6	21.50	423.3	86.6	6.4—6.5	4.40
1/1 FeC ₆ H ₅ O ₇ +EDTA	345.0	50.0	6.6—7.2	21.00	358.3	46.6	6.8—7.2	10.80
营养溶液用蒸馏水配制								
-Fe	35	10.8	6.4—6.6	微量	43.3	18.3	6.5—6.6	微量
-Fe+腐植酸盐	98.3	34.1	5.8—5.7	0.53	138.3	46.6	5.8—5.9	0.52
-Fe+EDTA	256.6	60.0	5.8—6.0	0.50	245.0	40.0	5.8—5.9	0.46
1/10 Fe ₂ (SO ₄) ₃	525.0	91.6	6.2—6.3	2.00	66.6	20.0	6.6—6.8	微量
1/10 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +腐植酸盐	375.0	78.3	5.6—5.8	2.40	413.3	68.3	5.6—5.8	1.88
1/10 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +EDTA	178.3	40.0	5.8—5.9	2.20	323.3	63.3	5.8—5.9	1.80
1/1 Fe ₂ (SO ₄) ₃	473.3	105.0	5.8—6.0	20.50	133.3	35.0	5.8—6.0	微量
1/1 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +腐植酸盐	493.3	71.6	5.8—5.9	21.00	471.6	88.3	5.8—5.9	5.00
1/1 Fe ₂ (SO ₄) ₃ +EDTA	281.6	40.0	5.8—5.9	20.50	438.3	85.0	6.0—6.1	10.00
1/10 FeC ₆ H ₅ O ₇	441.6	83.3	5.8—6.2	2.20	73.3	23.3	6.4—7.0	微量
1/10 FeC ₆ H ₅ O ₇ +腐植酸盐	470.0	95.0	5.6—5.8	2.60	633.3	90.0	5.6—5.8	1.42
1/10 FeC ₆ H ₅ O ₇ +EDTA	403.3	55.0	6.0—6.2	2.20	455.5	60.0	5.8—6.2	1.38
1/1 FeC ₆ H ₅ O ₇	751.6	105.0	6.0—6.1	20.00	265.0	45.0	6.0—6.4	微量
1/1 FeC ₆ H ₅ O ₇ +腐植酸盐	601.6	123.3	5.8—5.9	21.00	626.6	123.3	5.8—5.9	3.80
1/1 FeC ₆ H ₅ O ₇ +EDTA	461.6	80.0	5.8—5.9	20.05	525.0	76.6	5.8—6.4	10.50
置信距 (p=0.05)	93.3	16.5			110.0	16.3		

表6.

试验瓶中未打乱的营养溶液（未培养过植株）铁浓度的变化

自来水培养基，富含硫酸铁	天 数							
	1		2		3		4	
	Fe	pH	Fe	pH	Fe	pH	Fe	pH
对 照	0.45	6.9	0.20	7.3	微量	7.6	微量	7.8
100毫克/升琼脂	0.60	6.8	0.20	7.3	0.20	7.6	微量	7.8
100毫克/升腐植酸盐	2.20	6.9	1.60	7.1	1.40	7.6	1.30	7.8
100毫克/升 EDTA	1.40	6.8	1.20	7.1	0.80	7.5	0.75	7.8
培养基中富含柠檬酸铁								
蒸 馏 水	20.00	6.8	4.50	6.8	1.40	6.9	0.40	7.0
自 来 水	4.20	7.0	1.40	7.2	1.20	7.4	0.20	7.6

乎全部消失。从柠檬酸盐中得到的铁比从硫酸盐中释放出的铁沉淀要少，但经过一定时间它也能沉淀。在较低的 pH 中铁不容易沉淀，这是对施用柠檬酸盐用蒸馏水为对照培养的植株比用相当的自来水配制组合的植株生育较好的恰当解释。

用少量的铁加入营养溶液中，再添加腐植酸盐或维尔烯酸盐，铁元素的大部分（使这种含量存在于培养基之中）在溶液中是稳定的，而添加琼脂却不能使铁有效的稳定。

4. 微生物学和化学的观察

最后，作了微生物检验。结果表明，腐植酸盐引起细菌总数的增加，而维尔烯酸盐强烈的抑制它们的生长。这种观察是在好气条件下进行，因为实际上没有发现嫌气性的细菌。一些情况下嫌气性培养能够生长，这种生长是腐植酸盐强烈刺激的原因。

讨 论

结果表明腐植酸盐对嫌气水培蕃茄幼苗的有效性，主要在于它能使铁成为植物可利用的，而不是接受了从嫌气呼吸得来的氢（正如我们先所假定的）。腐植酸盐的效应能够完全被EDTA所再生，这个最后的螯合剂不能看作如腐植酸盐那样可逆转的氧化还原系统，这个事实提供了一个有力的证明。这不能完全排除腐植质化合物活性的

“呼吸理论”：铁是许多呼吸酶的一个重要成分。

我们的试验也证明在嫌气培养中琼脂胶体溶液促进植物的生长，虽然它的效应比腐植酸盐或EDTA小。这种刺激作用在原先用过的培养基中没有发现。琼脂的有效性主要是发现它对根生长的刺激，这应该归结到它的胶体性质（我们不认为可能的螯合作用是一个因素，见表6）。

Niklewski和Krause认为，胶体物质是一个有利的生长因素，Papadakis提出在“根分泌物”存在的情况下它们特别有效。我们试验证明腐植酸盐的螯合性质比它们的胶体性质更重要。我们已经从腐植酸盐和EDTA的活性及嫌气培养中琼脂对植物生长的影响的比较中，以及从营养溶液中铁的浓度的化学分析上总结出这一点。我们早先研究所得到的结果证明了上面的假说：硅胶体在嫌气性的培养基中不能代替腐植酸盐对植物生长所产生的有效性。

在钙的试验中已经明确腐植酸盐和维尔烯酸盐有某些明显的不同效应。已证明随着钙浓度的降低，腐植酸盐在嫌气培养的有效性增加。另一方面，随着钙的增加，EDTA的效应也增加。我们认为腐植酸盐与EDTA的活性不同，可以用这样的事实来解释：腐植酸盐引起所研究的阳离子的螯合作用与其局部的凝结有关，而维尔烯酸盐的螯合化合

物没有表现任何凝结的倾向。因此我们认为在嫌气性营养溶液中腐植酸盐的浓度较高时,使用钙的剂量应较小。

本试验中只处理了阳离子,完全未顾及阴离子的问题。从理论上考虑,铁完全沉淀之后,某些磷酸盐仍然将保持在我们的培养基中;这在化学分析中已得到证实。因为有 KNO_3 的存在,由于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 量的减少而使硝酸盐的限制没有实际意义,因为大量的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和自来水中有硫酸盐的存在,这也同样适用于硫酸盐(一些 MgSO_4 还原)。因此我们不认为阴离子浓度本身在我们的试验中会起一部分限制因素。为了不使问题复杂化,在对抗阳离子的平衡中我们决定不顾及阴离子的问题,也不使用任何代替的盐。

与想像相反,作者也发现腐植酸盐和维尔烯酸盐在试验所使用的浓度中影响细菌总数的增加。对这个现象虽然没进行微生物分析,我们仍然强调,这个事实表明,不能就此认为细菌是氧的竞争者,因此在嫌气性培养基中腐植酸盐对蕃茄幼苗生长的有效性不能看成是细菌生长的抑制。此外,微生物检验的结果表明,氧的浓度本身对幼苗不是限制因素。已经从两个观察证实这点:(1)在嫌气培养时常常发现在根区有好气性细菌存在(没有嫌气性细菌),(2)腐植酸盐刺激细菌的生长引起氧浓度的降低,但腐植酸盐同时也使幼苗生长有利。

在嫌气培养中的腐植酸盐被维尔烯酸盐代换,其对植株生长的有效性,和微生物检

验的结果两方面,都证明嫌气栽培中氧的浓度不是幼苗生长的限制因素。培养基没有发现乙醇,表明这是与上面的假设一致的。

所有结果表明,在嫌气水培中腐植酸盐对蕃茄幼苗生长的有效性是因为腐植酸盐使植物能够利用铁,而铁在这种情况下成了限制因素。这证实了Czerwiński没有发表的结果,它是最近在同一实验室中研究腐植酸盐刺激根对矿物盐的吸收试验中得到的。

这种效应对茎叶的发育比根的发育更加明显,并对叶绿素的产生是更有力的证明——这是有价值的。有些人已经对这一事实给予了注意。如此少量的铁,假若是螯合形式,就能保证蕃茄幼苗正常的发育,这点是很引人注意的。这个事实可以帮助解释Wojciechowshi的结果,他曾证明苦菜属生长在铁但施用了腐植酸盐的营养溶液中没有发生缺绿病。

我们认为,在此条件下培养基的充气主要是搅拌铁的沉淀物,因此能够被其它因素代替,只要它能在溶液中保持铁。但作者未鉴定充气培养基的“搅拌”。我们以前已指出,使营养溶液产生氢气泡的方法搅拌不能代替充气。用产生氢气泡的方法搅拌培养中的植株如同在没有换水培养的植株那样产生缺绿病和抑制生长;增加腐植酸盐在两种情况下都同样有效。

译自《J. Exptl. Botany》1965, 16,

No 46, 151—162 (英文)

利用泥炭(或泥煤)制造磷肥的方法

——高田喜久次——

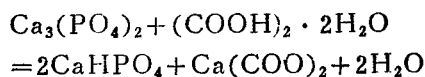
本发明是将泥煤或泥炭和磷矿石混合，在高压罐内进行高温加压处理，而利用泥炭或泥煤中的腐植酸在短时间内分解磷矿石，制成包含腐植酸钙和有机质的可溶性磷肥的制造方法。

一般的生泥炭或泥煤都含有水溶性的腐植酸，酸度很高，pH 值为 4~5，有机质 50% 以上，腐植酸达 40% 至 60%，但在常温和常压下，在磷矿石中加泥炭进行处理时，反应极慢，所期望的分解作用很难做到。

而依照本发明方法，在短时间内磷矿石与泥炭中所含的腐植酸就容易发生作用，转化为可溶性磷的变化率达 98% 以上。首先将磷矿粉和含泥炭或泥煤样的腐植物质的炭类粉末混合，放入高压罐内，加水充分混合，使水分约达 60% 的位置为止，密闭高压罐并通入热风加热，使罐内的温度上升到 120° 甚至达 184°C，同时罐内水气压也伴随着上升，从 0.1 至 4.0 公斤/cm²，泥煤中所含的腐植酸与磷矿石[不溶性的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] 作用，产生分解反应，与磷矿石的一个钙离子化合生成腐植酸钙盐。为此，磷矿石被分离去一个钙离子后，变成磷酸二钙 [2CaHPO_4]，成为可溶性的磷酸钙。这个变化率在下面的实例中达 98.7%。由于高温加压，泥炭或泥煤的腐植酸与磷矿石作用而分解，容易获得作为制造工艺过程中的付产物而形成包含腐植酸钙盐和泥煤有机质的可溶性磷酸钙肥料。

过去制造磷肥是将磷矿粉加硫酸而成可溶的磷酸，其转化率达 98% 可说是极好的成绩。

下面是本发明的一个实例。用含水 40—45% 的生泥炭或泥煤粉碎成细粒或粉末状 112.0 公斤与含水 3% 的磷矿粉 45.25 公斤混合，加水至使其含水量达 60~65%，将其放入高压罐内，密封用热风加热，随着高压罐内的温度上升到 120° 至 184°C 水蒸汽的压力也逐渐上升，达到 1.0 公斤—4.0 公斤/cm² 时停止加热，继续这样保持 10 分钟的加压处理后，降低罐内的压力至常压，取出罐内的处理品，经干燥、粉碎则成制品。这种制造工艺如图所示。其化学反应式如下：



此外，根据上述的处理，为表示加热、加压及处理时间的关系，用泥煤 102 公斤，磷矿粉 45.25 公斤，水分为 60% 的试材，存在下例测定值的关系。

加热处理时间	罐内温度 (温度)	罐内压力 (压力)
热风加热开始	常 温	常 压
加热 40 分钟	120°C	1.0 公斤/厘米 ²
加热 1 小时 15 分钟	150°C	2.0 公斤/厘米 ²
加热 1 小时 40 分钟	165°C	3.0 公斤/厘米 ²
加热 1 小时 55 分钟	184°C	4.0 公斤/厘米 ²

压力达 4.0 公斤/厘米² 时停止送入热风，保持这种状态加压处理 5 分到 10 分钟后，降低罐内的压力至常压，然后取出处理品。从加热开始到处理全部结束共需要约 2 小时。

(1) 下面示意原料比例和成品产量，

泥煤水分	泥煤用量	磷矿水分	磷矿石用量
45%	120.0 公斤	3.0%	45.25 公斤

要求所使用的泥煤含60%的有机质，矿磷石中含P₂O₅30.8%。

加 水 量	混合品水分	加热温度	加 压 力	加压时间	制品产量	成 品 水 分
112.0公斤	60.0%	120°—184℃	2.0—4.0kg	2 小时	129.0kg	23.0%

(2) 成品获得率 (无水换算法)

泥 煤 用 量	无 水 泥 煤 量	磷 矿 石 用 量	无 水 磷 矿 石 用 量
102.0 公斤	56.1公斤	45.25公斤	43.9公斤
成 品 产 量	无 水 成 品 产 量	成 品 获 得 率	
129.0 公斤	99.33公斤	99.33	

(3) 磷矿石的转化率

分析结果

№	水分	[T.P] 成品中的全磷	[S.P] 可 溶 性 磷	[W.P] 水 溶 性 磷	pH
1	23.0%	10.63%	10.53%	0	5.4
2	13.0%	11.77%	11.63%	0	5.4

转化率

№1 $\frac{S \cdot P}{T \cdot P} = \frac{10.53}{10.63} = 98.69\%$

№2 $\frac{S \cdot P}{T \cdot P} = \frac{11.63}{11.77} = 98.7\%$

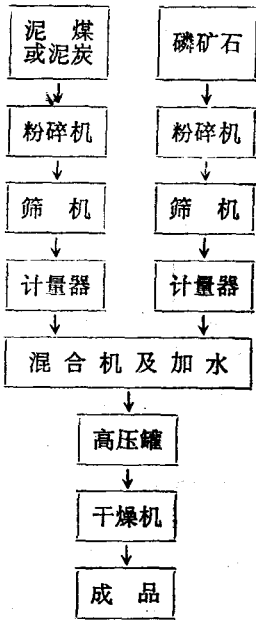
№1和№2的转化率大致相同，这事实说明泥煤的腐植酸在加热加压处理下使磷矿石充分分解了。

在前面所得的高压处理物中再加入磷酸液或磷酸铵、重过磷酸钙以及过磷酸钙和钾盐使之混合、干燥，将其粉碎，制成含水溶性磷及氨、钾的磷酸肥料是可能的。

按照本发明的制造磷肥方法与过去使用硫酸的方法及电气的方法相比，生产成本大大降低。

在日本北海道藏量丰富。此外，耕地已开拓完毕和过去施用的化肥的某种成分在土壤中残积造成使土壤状况恶化不利之处。而使用本发明的泥煤或泥炭和使用堆肥所产生

制造工艺图



的效果相同，对改良土壤可起很大的作用。

译自：日本《特许公报》，1970，7月
13, 7020526