

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2020.04.004

研究报告——生物质化学品

汽爆秸秆对磷矿粉溶解作用及其溶解残渣 对小麦生长的影响

刘菲菲^{1,2}, 王 岚¹, 李佐虎¹, 陈洪章^{1*}

(1.中国科学院 过程工程研究所 生物质炼制工程北京市重点实验室, 北京 100190; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:为探究生物质对磷矿粉的溶解作用,以玉米秸秆为原料,利用蒸汽爆破(汽爆)技术释放有机酸,在高温水热条件下溶解磷矿粉并制备含磷腐殖酸。通过实验对汽爆秸秆溶解磷矿粉工艺进行了探究及优化,并利用傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线荧光光谱(XRF)进行分析和表征。研究表明:15 g 汽爆秸秆与 1 g 磷矿粉以及 75 mL 水在 170 ℃、加入 10% CaCl₂ 的条件下,反应 3 h 的溶磷量为 1.46 mg/g(以秸秆质量计,下同)。加入与磷矿粉相同质量的 NaHSO₄ 后可使体系 pH 值降低至 2,pH 值的降低是磷溶出的关键因素,溶磷量提高为 13.10 mg/g。溶磷后的秸秆制备腐殖酸作为小麦盆栽肥料,用量 0.2% 时,小麦株高、根长、叶绿素含量和相对电导率均显著高于空白组。

关键词:玉米秸秆;蒸汽爆破;磷矿粉;溶解;腐殖酸

中图分类号:TQ35;TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-5854(2020)04-0023-07

引文格式:刘菲菲,王岚,李佐虎,等. 汽爆秸秆对磷矿粉溶解作用及其溶解残渣对小麦生长的影响[J]. 生物质化学工程,2020,54(4): 23-29.

Dissolving Effect of Steam Exploded Corn Stalk on Phosphate Rock Powder and Influence of Its Residual on Wheat Growth

LIU Feifei^{1,2}, WANG Lan¹, LI Zuohu¹, CHEN Hongzhang¹

(1.Beijing Key Laboratory of Biomass Refining Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to explore the dissolving effect of biomass on phosphate rock powder, steam explosion was used to release organic acid from corn stalk (CS) to dissolve phosphate rock powder (PRP) under high temperature and hydrothermal conditions, at the same time, phosphorus-containing humic acid was prepared. The process of dissolving phosphate rock powder by steam exploded corn stalk (SECS) was explored and the optimal conditions were determined. The structures and properties were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The results showed that under the conditions of temperature 170 ℃, 15 g steam exploded corn stalk, 1 g phosphate rock powder, 75 mL water, adding 10% calcium chloride, reaction for 3 h, the amount of dissolved phosphorus was 1.46 mg/g (based on the mass of stalk). The addition of sodium bisulfate could lower the pH value of the system to below 2, and the amount of dissolved phosphorus could reach 13.26 mg/g. Under high temperature and hydrothermal conditions, partial humification of stalks could be directly used as fertilizer. After adding 0.2% humic acid, the plant height, root length, chlorophyll content and relative conductivity of wheat were significantly higher than those of the control group.

Key word: corn stalk; steam explosion; phosphate rock power; dissolution; humic acid

磷素是人类生产生活中必不可少的元素,磷素的来源主要依靠地壳中磷矿石的溶解。目前磷矿的

收稿日期:2019-09-02
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFB1503800);中国科学院洁净能源先导科技专项资助(XDA21060300)
作者简介:刘菲菲(1996—),女,安徽宿州人,硕士生,主要从事生物质炼制工程;E-mail:18322532172@163.com
* 通讯作者:陈洪章,研究员,博士生导师,主要从事生物质炼制工程;E-mail:hzchen@ipe.ac.cn。

溶解主要以无机酸溶解为主,该过程会产生大量副产物磷石膏,污染严重^[1-4]。随着人们对环境与能源问题的重视,开发一种清洁高效的磷矿粉溶解工艺十分重要。玉米秸秆作为一种农林废弃物^[5],主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,纤维素和半纤维素水解可转化成单糖、呋喃类和弱酸类化合物等,木质素转化成酚类化合物^[6],这些物质含有大量的酚羟基、羧基等活性基团,这些活性基团能够降低体系的 pH 值,对磷矿粉有一定溶解作用。利用蒸汽爆破处理后的玉米秸秆作为磷矿粉溶解的反应介质,不仅可以有效克服无机酸及有机酸对设备的腐蚀,还能在较高固液比下溶解磷矿粉。同时,木质纤维原料中含有丰富的类腐殖酸结构的芳香物质,是制备人工化学腐殖酸的良好原料,利用汽爆秸秆与磷矿粉在高温水热条件下可制备腐殖酸类物质^[7-8]。腐殖酸中的多共轭芳香结构以及氢键缔合体系能够影响生物效应,发生氢醌氧化还原反应,使农作物自身的养分处于均衡的状态,能促进植物的根系活力和生长发育,对植物的抗旱和增产均有一定的促进作用^[9]。将溶磷后的汽爆秸秆作为腐殖酸肥料施用于土壤中,既能促进植物生长,又能解决固废利用的难题。

蒸汽爆破是一种清洁高效的预处理方法^[10],植物纤维原料在高温、高压介质下气相蒸煮,半纤维素和木质素会产生一些酸性物质,发生类酸性水解和热降解作用,造成半纤维素部分解聚、乙酰基脱乙酰化、木质素化学键裂解,从而暴露出更多的有机酸官能团^[11-12]。秸秆经过蒸汽爆破预处理后,其 pH 值为 4 左右,为了进一步提高溶磷率,可通过加入无机盐来促进秸秆的酸解作用,释放更多的有机酸。目前,国内外学者研究发现无机盐对木质纤维生物质原料的预处理有很好的促进作用,此外无机盐比无机酸腐蚀性小,且可回收利用^[13]。以硫酸盐、磷酸盐或氯化物的形式存在的无机盐在木质纤维原料预处理中可显著破坏原料的化学组成和结构^[14]。同时无机盐在高温水热条件下水解产生酸根离子,能够促进生物质中半纤维素向有机酸的转化^[15]。玉米秸秆降解产生的有机酸类官能团为其作为溶解磷矿粉的介质提供了可能。因此,本研究以玉米秸秆为原料,经蒸汽爆破预处理后在高温水热条件下用于溶解磷矿粉,考察了汽爆处理、无机盐及硫酸氢钠对溶磷效果的影响,并分析了溶磷机理;进一步探讨了溶解残渣对小麦生长的影响,以期对生物质原料作为溶解磷矿粉的介质提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

玉米秸秆收割于中国农业科学院,空气干燥至含水量 5%~10%,保存在室内通风处。磷矿粉来自贵州贵阳,主要成分为磷酸钙与碳酸钙,其中 P_2O_5 质量分数 31%。其他化学试剂均为市售分析纯。

汽爆罐(2L),实验室自制;GCF 系列,高压反应釜(250 mL),大连自控设备厂;FTIR-800S 傅里叶红外光谱仪(FT-IR),日本岛津公司;JSM-7800 扫描电子显微镜(SEM),日本电子-牛津;AXIOS X 射线荧光光谱仪(XRF),荷兰 PANalytical B. V.;V-1100DB 分光光度计,上海美普达仪器有限公司;STCON3 电导率仪,上海奥豪斯仪器有限公司。

1.2 蒸汽爆破玉米秸秆的制备

蒸汽爆破(汽爆)前将玉米秸秆切断至 3~5 cm,均匀喷洒一定质量的蒸馏水至绝干含水率为 30%,于室温下复水 15 min,将 100 g 物料放入汽爆罐内,关闭进料阀,通入饱和水蒸气进行蒸汽爆破预处理,汽爆条件为 1.0 MPa 和 10 min。汽爆后将秸秆风干,粉碎备用。

1.3 汽爆秸秆溶解磷矿粉

1.3.1 汽爆的影响 分别将 15 g 汽爆后秸秆与未处理秸秆粉碎后与 1 g 磷矿粉混合(质量比为 15:1),加入 75 mL 蒸馏水放入 250 mL 高压反应釜中 170 ℃ 下,反应 3 h。反应结束后迅速冷却反应釜,分离固体和液体,充分洗涤固体物料,收集所有液体测定可溶性磷质量浓度。并按式(1)计算溶磷量(以秸秆质量计,下同):

$$M = \frac{C \times V}{m \times 0.31} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M —溶磷量,mg/g; C —可溶性磷质量浓度,mg/L; V —原液及水洗液总体积,L; m —秸秆加入量,

g; 0.31—磷矿粉中 P_2O_5 质量分数。

1.3.2 无机盐的影响 在 1.3.1 节相同的反应条件下,在汽爆秸秆的基础上向反应体系中分别加入秸秆质量分数 5% ~ 30% 的 $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$,反应结束后分离固体和液体,充分洗涤固体物料,收集所有液体测定可溶性磷质量浓度。按照式(1)计算溶磷量。

1.3.3 硫酸氢钠的影响 在 1.3.1 节反应条件的基础上,待反应结束,体系的温度冷却至 80 ℃ 左右时,直接向反应釜中加入与磷矿粉相同质量的 $NaHSO_4$,在室温下反应 0 ~ 8 h,反应结束后分离固体和液体,充分洗涤固体物料,收集所有液体测定可溶性磷质量浓度。按式(1)计算溶磷量。

1.4 植物生长实验

汽爆秸秆与磷矿粉在高温水热条件下可形成腐殖酸,将 1.3 节中反应后的固体用于小麦盆栽实验。小麦种子在室温下浸泡至全部发芽,随机分配栽培于边长 3 cm × 3 cm 装有蛭石、珍珠岩及土壤混拌的发芽盒中。生长初期,每日浇灌蒸馏水,待长出第三片叶子后,分别配制固体质量分数为 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4% 的腐殖酸悬浮液,实验组每天浇灌 10 mL 的悬浮液,空白组浇灌相同体积的蒸馏水。培养 30 d 后,将整株麦苗从土里取出,洗净,测定其株高、根长、可溶性糖含量、叶绿素含量和相对电导率。

1.5 分析与表征

1.5.1 可溶性磷含量的测定 使用钒钼黄比色法测定可溶性磷含量^[16]。

1.5.2 FT-IR 分析 采用 KBr 压片法,扫描波数范围 400 ~ 4000 cm^{-1} ,分析汽爆前后玉米秸秆中官能团的变化。

1.5.3 SEM 分析 使用扫描电子显微镜(SEM)表征汽爆秸秆与磷矿粉的表观形貌。

1.5.4 全元素分析 采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对固体腐殖酸进行全元素分析。

1.5.5 植物叶绿素含量测定 参考文献[17]方法测定叶绿素含量。取植物叶片 0.1 g,均匀剪碎于 15 mL 塑料管中,每个离心管中加入 10 mL 二甲基亚砷(DMSO),室温下暗处放置 2 ~ 3 d,吸取 2 mL 提取液加入到比色皿中,用分光光度计分别测定 663 和 645 nm 处的吸光度(空白对照:吸取 2 mL DMSO 于比色皿中),按式(2)计算叶绿素的量:

$$C_T = (0.008\ 02 \times A_{663} + 0.020\ 21 \times A_{645}) \times V/m \tag{2}$$

式中: C_T —总叶绿素的量, mg/g; V —提取液总体积, mL; m —样品质量, g。

1.5.6 植物可溶性糖含量测定 参考文献[17]方法测定可溶性糖含量。取新鲜叶片 0.1 g,研钵中加入 2 mL 蒸馏水研磨成糊状,然后转移至 10 mL 试管中,在沸水浴中煮沸 20 min,离心分离得到上清液。取适量上清液,用蒽酮法在 620 nm 波长下测定可溶性糖含量。

1.5.7 植物相对电导率测定 参考文献[17]方法测定相对电导率。称取新鲜叶片 0.1 g,用洁净滤纸吸净表面水分和脏物,均匀剪段置于用去离子水冲洗后的 50 mL 离心管中,加入 30 mL 去离子水,置于摇床 24 h,用电导率仪测定电导率,记为 R_1 ; 然后进行高压灭菌,取出后置于摇床 24 h,测其电导率值,记为 R_2 。按式(3)计算相对电导率(R_{EL}):

$$R_{EL} = R_1/R_2 \times 100\% \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 对磷矿粉的溶解效果研究

2.1.1 蒸汽爆破的影响 蒸汽爆破主要是利用高温高压水蒸气或其他气相介质处理纤维原料,在气相蒸煮过程中,蒸汽渗透到物料内部孔隙,半纤维素部分水解,木质素软化变得易降解,产生酸性物质。在瞬间泄压过程,原料发生组分分离和结构变化,纤维素大分子键断裂、还原端基增加,游离出新的羟基^[18-19]。从表 1 可以看出,汽爆秸秆的溶磷量是未处理秸秆的 20 倍。秸秆汽爆后半纤维素含量明显降低,说明半纤维素降解转化成弱酸类等低聚物,降低了体系的 pH 值。木质素含量升高,木质素结构中的酚羟基、羧基等具有较大的反应活性,表现出较强的离子交换性,增强了对磷矿粉的溶解效果^[20]。

表 1 玉米秸秆组分分析及其溶磷效果

Table 1 Composition analysis and phosphorus dissolution of corn stalk

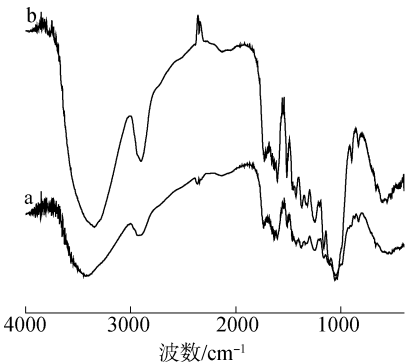
秸秆 corn stalk	溶磷量/(mg·g ⁻¹) dissolved phosphorus	成分 content/%			
		纤维素 cellulose	半纤维素 hemicellulose	酸不溶木质素 acid insoluble lignin	酸不溶灰分 acid insoluble ash
未处理 untreated	0.069	35.20	23.59	17.26	1.67
汽爆 steam exploded	1.380	49.47	11.56	27.03	1.49

从图 1 红外谱图可以发现,1611 和 1512 cm⁻¹为芳香环中共轭双键的吸收峰,蒸汽爆破后的玉米秸秆在此处的吸收峰明显强于未处理秸秆;蒸汽爆破玉米秸秆中 1299 和 1203 cm⁻¹为醇、羧酸或者醚中 C—O 的伸缩振动吸收峰,867 cm⁻¹为芳香环平面外的 C—H 的伸缩振动吸收峰,这些结构也说明了玉米秸秆蒸汽爆破后木质素活性基团的形成^[21]。因此汽爆后的玉米秸秆溶磷作用明显大于未处理秸秆。汽爆预处理可以增加秸秆与磷矿粉的接触面积,从而增强磷矿粉与有机酸的表面螯合作用,提高磷矿粉的溶解速率。利用汽爆秸秆释放生物质有机酸溶解磷矿粉是解决当今磷化工产业高能耗、高污染、资源浪费的有效途径。

2.1.2 无机盐的影响 从图 2 可以看出,少量无机盐的加入能够增强磷矿粉的溶出效果,氯化钙加入量为 10% 时,溶磷效果最好,溶磷量达 1.46 mg/g;当氯化钙与硫酸钙的加入量增大到 30% 时,溶磷量相对于加入量 20% 时分别降低了 0.17 和 0.18 mg/g。这可能是因为随着无机盐的加入量增加,体系中盐离子浓度增大,盐离子的增多阻碍了秸秆有机酸中螯合型基团与磷矿粉表面活性位点的接触;同时在与秸秆活性基团的结合过程中,盐离子与磷矿粉中溶解的阳离子相互竞争,从而降低了磷矿粉的溶解效果。

2.1.3 硫酸氢钠的影响 汽爆秸秆在 170 ℃ 高温水热 3 h 条件下,其 pH 值仅达到 4 左右,对磷矿粉的溶解率较低,只有少部分磷矿粉转化成可溶性磷,大部分磷矿粉转化成磷酸氢钙。因此本研究在汽爆秸秆溶解磷矿粉的后期向体系中投加硫酸氢钠,利用硫酸氢钠对秸秆的酸解作用释放更多有机酸,体系 pH 值可降至 2,同时一部分硫酸氢钠可与磷酸氢钙反应,来增加磷的溶解。其反应方程式为: $\text{CaHPO}_4 + \text{NaHSO}_4 = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 。

从图 3 可以看出,加入 NaHSO₄ 后,随着反应时间的延长,磷的溶解量逐渐增加,但是当时间延长到 5 h 以后,可溶性磷浓度的增加速率逐渐减慢,因此最合适的反应时间为 5 h,此时溶磷量为 13.10 mg/g。



a. 未处理untreated; b. 汽爆steam exploded
图 1 玉米秸秆蒸汽爆破前后的红外光谱图
Fig.1 FT-IR spectra of untreated and steam exploded corn stalk

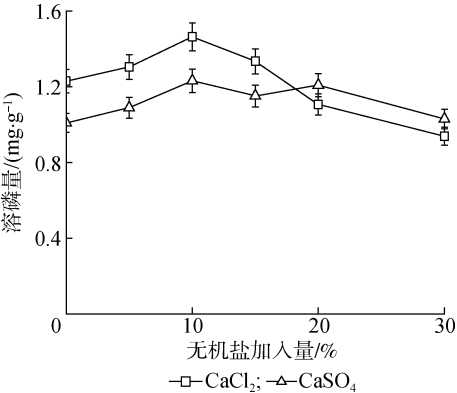


图 2 无机盐对汽爆秸秆溶磷效果的影响
Fig.2 Effect of inorganic salts on phosphorus dissolution by steam exploded corn stalk

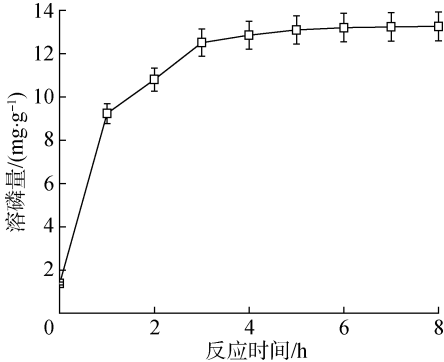


图 3 加入 NaHSO₄ 后反应时间对溶磷效果的影响
Fig.3 Effect of reaction time on phosphorus dissolution after adding NaHSO₄

2.2 秸秆溶解磷矿粉的机理分析

图 4(a)和(b)分别为蒸汽爆破前后玉米秸秆的 SEM 图,从图中可以看出秸秆汽爆后细胞壁被破碎,暴露出了更多的接触面积。图 4(c)和(d)是磷矿粉反应前后的 SEM 图,从图中可以看出,反应结束后,大颗粒磷矿粉明显变成小颗粒,沉积在秸秆中。同时结合图 5 红外光谱图可以看出,溶解磷矿粉后的汽爆秸秆相比于原汽爆秸秆,出现了 560 与 530 cm^{-1} 处的较尖锐的吸收峰,这是由于磷酸二氢根的 P—O 键的弯曲振动引起的,说明磷矿粉溶解在了汽爆秸秆中。

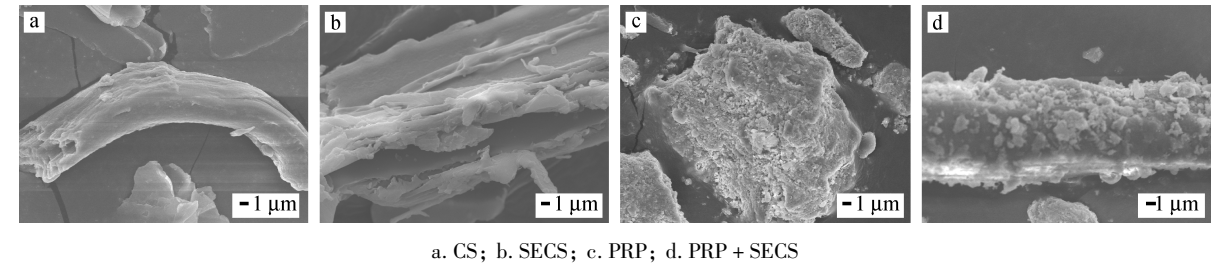


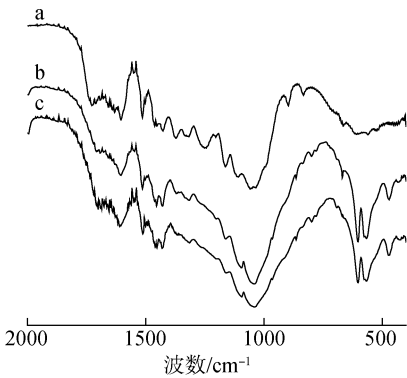
图 4 不同样品的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of different samples

有机酸对矿物的溶解不仅取决于其 pH 值的变化,有机酸中有机配体与矿物的结合也起着重要作用^[22]。根据表面配位化学的理论,有机酸在溶解矿物过程中形成的配合物更加致密,在相同 pH 值条件下,有机溶液的溶解速率比无机溶液的溶解速率更高,因为它们产生的质子可以附着在矿物表面的氧化位点上^[23]。

2.3 不同体系溶解磷矿粉的对比

利用秸秆有机酸对磷矿粉的溶解效果虽然不如无机酸和有机酸,但是通过对比不同溶磷体系可以发现(表 2),汽爆秸秆溶解磷矿粉不会对环境造成污染,且对设备没有腐蚀,反应所需时间短,溶解后的秸秆残渣以及磷矿粉残渣可直接作为肥料使用,拓宽了农业废弃物及磷矿粉的利用途径。与现有的湿法磷酸(如以硫酸、盐酸、硝酸等为溶解介质)相比,汽爆秸秆对磷矿粉的溶解量较少,但是其对环境没有污染,对设备无腐蚀性;与单一有机酸相比,汽爆秸秆可在高固条件,即固体含量较多条件下溶解磷矿粉,且反应速率快,反应时间短。



a. SECS; b. SECS + CaCl_2 ; c. SECS + CaSO_4

图 5 汽爆秸秆及其组合无机盐溶解磷矿粉后残渣的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of residue after dissolving PRP with steam exploded corn stalk and inorganic salts

表 2 不同体系溶解磷矿粉的效果对比与综合分析

Table 2 Comparison and comprehensive analysis of the effects of dissolving phosphate rock powder in different systems

溶解介质 medium	磷质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ mass concentration of phosphorus	能耗 energy consumption	反应时间 reaction time	原料成本 raw material costs	残渣的利用 residue utilization	环境评价 environmental assessment
硫酸 sulfuric acid	1300	低 low	长 long	高 high	不可利用 unavailable residue	污染严重 serious pollution
盐酸 hydrochloric acid	1500	低 low	长 long	高 high	不可利用 unavailable residue	污染较小 slight pollution
硝酸 nitric acid	1700	高 high	长 long	高 high	可利用 available residue	污染较小 slight pollution
草酸 oxalic acid	187.5	高 high	长 long	高 high	利用困难 using difficulty	污染严重 serious pollution
汽爆秸秆 steam exploded corn stalk	406.17	低 low	短 short	高 high	利用容易 using easily	清洁、无污染 clean and pollution-free

2.4 不同固含量腐殖酸对植物生长的影响

秸秆与磷矿粉在高温水热时可形成腐殖酸。对腐殖酸进行全元素分析,主要元素为 O 44.436%、Ca 28.928%、S 11.744%、P 6.306%、Si 4.617%、Al 1.224%、Fe 1.068%、F 0.493%、K 0.41%、Ti 0.132%、Na 0.125% 和 Mg 0.106%;主要化合物有 CaO 40.476%、SO₃ 29.327%、P₂O₅ 14.45%、SiO₂ 9.878%、Al₂O₃ 2.313%、Fe₂O₃ 1.527%、K₂O 0.494%、TiO₂ 0.22%、MgO 0.175%、Na₂O 0.169% 和 SrO 0.118%。可以看出,腐殖酸中含量最高的元素为钙、硫、磷等植物必需营养元素。

将腐殖酸与水混合,配制成不同固含量的腐殖酸悬浮液,研究了不同固含量腐殖酸浇灌对小麦株高、根长、可溶性糖含量、叶绿素含量和相对电导率的影响,结果见表3。由表3可知,浇灌0.2%腐殖酸时,植物的株高、根长、总叶绿素含量和相对电导率均高于浇灌0.4%的实验组与空白对照组,说明0.2%的腐殖酸对植物的生长促进作用最好。由此可见,汽爆秸秆与磷矿粉在高温水热条件下制备的腐殖酸,含有丰富的钙、硫、磷等元素,适量施用于土壤能够有效增强植物根系活力,促进植物生长发育。

表 3 腐殖酸质量分数对小麦生长的影响
Table 3 Effects of mass fraction of humic acid on wheat growth

腐殖酸质量分数/% mass fraction of humic acid	株高/cm plant height	根长/cm root length	总叶绿素/(mg·g ⁻¹) total chlorophyll content	相对电导率/% relative conductivity	可溶性糖/(mg·g ⁻¹) soluble sugar content
0	29.5	6.8	0.80	41.35	3.471
0.1	32.0	9.1	1.05	46.00	3.819
0.2	35.1	10.5	1.09	62.39	3.256
0.3	32.5	7.2	0.88	56.24	3.632
0.4	30.5	6.2	0.90	53.99	2.962

3 结 论

- 3.1 以玉米秸秆为原料,经蒸汽爆破预处理后在高温水热条件下用于溶解磷矿粉,考察了不同条件对溶磷效果的影响。结果表明:秸秆经过蒸汽爆破后溶磷量明显增加,汽爆秸秆的溶磷量是未处理秸秆的20倍,加入无机盐能够有效提高汽爆秸秆对磷矿粉的溶解作用,加入10%CaCl₂时对磷矿溶解的促进作用最好,170℃、反应3h的溶磷量为1.46mg/g。
- 3.2 加入硫酸氢钠后能够显著提高汽爆秸秆的溶磷量,其最佳反应时间为5h,溶磷量可达13.10mg/g,溶解后的磷矿粉颗粒明显变小,因此汽爆秸秆耦合无机盐溶解磷矿粉是十分有效的溶磷新工艺。
- 3.3 汽爆秸秆与磷矿粉在高温水热条件下可形成腐殖酸,浇灌0.2%的腐殖酸时,小麦的株高、根长、总叶绿素的量和相对电导率达到最大值,分别为35.1cm、10.5cm、1.09mg/g和62.39%。

参考文献:

[1]AWWAD N S,EL-NADI Y A,HAMED M M. Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process [J]. Chemical Engineering and Processing:Process Intensification,2013,74:69-74.

[2]GUERRERO J L,GUTIERREZ-ALVAREZ I,MOSQUEDA F,et al. Pollution evaluation on the salt-marshes under the phosphogypsum stacks of Huelva due to deep leachates[J]. Chemosphere,2019,230:219-229.

[3]PÉREZ-LÓPEZ R,NIETO J M,LÓPEZ-COTO I,et al. Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva(SW Spain):From phosphate rock ore to the environment[J]. Applied Geochemistry,2010,25(5):705-715.

[4]刘洋,梁嘉欣. 磷化工产业污染现状及治理对策实证研究——以宜昌市为例[J]. 西部皮革,2019,41(3):100.

[5]ZHONG W Z,ZHANG Z Z,LUO Y J,et al. Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production[J]. Bioresource Technology,2011,102(24):11177-11182.

[6]BONINI C,D'AURIA M,DI MAGGIO P,et al. Characterization and degradation of lignin from steam explosion of pine and corn stalk of lignin: The role of superoxide ion and ozone[J]. Industrial Crops and Products,2008,27(2):182-188.

[7]童娟,马力通. 秸秆制备高腐植酸有机肥研究[J]. 宁夏农林科技,2018,59(4):35-36,63.

- [8]冯静静,许英梅,何德民,等. 腐植酸的提取方法及其应用性能研究进展[J]. 辽宁化工,2018,47(11):1131-1133,1137.
- [9]MA X B,HU J J,WANG X H,et al. An integrated strategy for the utilization of rice straw:Production of plant growth promoter followed by ethanol fermentation[J]. Process Safety and Environmental Protection,2019,129:1-7.
- [10]CHEN H Z,QIU W H. Key technologies for bioethanol production from lignocellulose[J]. Biotechnology Advances,2010,28(5):556-562.
- [11]SUI W J,CHEN H Z. Water transfer in steam explosion process of corn stalk[J]. Industrial Crops and Products,2015,76:977-986.
- [12]王堃,蒋建新,宋先亮. 蒸汽爆破预处理木质纤维素及其生物转化研究进展[J]. 生物质化学工程,2006,40(6):37-42.
- [13]LIU L,SUN J S,CAI C Y,et al. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation[J]. Bioresource Technology,2009,100(23):5865-5871.
- [14]YU Q,ZHUANG X S,YUAN Z H,et al. The effect of metal salts on the decomposition of sweet sorghum bagasse in flow-through liquid hot water[J]. Bioresource Technology,2011,102(3):3445-3450.
- [15]KANG K E,PARK D H,JEONG G T. Effects of inorganic salts on pretreatment of *Miscanthus* straw[J]. Bioresource Technology,2013,132:160-165.
- [16]IVANOV K,ZAPRJANOVA P,PETKOVA M,et al. Comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry and colorimetric determination of total and extractable phosphorus in soils[J]. Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy,2012,71/72:117-122.
- [17]张志良,李小方. 植物生理学实验指导[M]. 北京:高等教育出版社,2016.
- [18]CHEN H Z. Gas Explosion Technology and Biomass Refinery[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2015.
- [19]MARCHESSAULT R H,MALHOTRA S L,JONES A Y,et al. The Wood Explosion Process:Characterization and Uses of Lignin/Cellulose Products[M]//SOLTES J. Wood and Agricultural Residues:Research on Use for Feed,Fuels, and Chemicals. Salt Lake City:Academic Press,1983:401-413.
- [20]刘可星,王德汉,廖宗文. 造纸黑液及木素对磷矿粉活化的研究初报[J]. 广东造纸,1998(3):14-15.
- [21]HU F,JUNG S,RAGAUSKAS A. Pseudo-lignin formation and its impact on enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology,2012,117:7-12.
- [22]FURRER G,STUMM W. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and BeO[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1986,50:1847-1860.
- [23]AMRHEIN C,SUAREZ D L. The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1988,53:2785-2793.

欢迎订阅 2021 年《植物资源与环境学报》

《植物资源与环境学报》(CN32—1339/S)为江苏省中国科学院植物研究所和江苏省植物学会联合主办的学术刊物,国内外公开发行。该刊为全国中文核心期刊(北大)、中国科技核心期刊、中国科学引文数据库核心期刊(CSCD)和 RCCSE 中国核心学术期刊(A⁺),并为国内外多个著名刊库收录。2015 ~ 2019 年均荣获江苏省精品科技期刊项目。

该刊围绕植物资源与环境两个中心命题,报道我国植物资源的考察、开发利用和植物物种多样性保护,自然保护区与植物园的建设和管理,植物在保护和美化环境中的作用,环境对植物的影响以及与植物资源和植物环境有关学科领域的原始研究论文、研究简报和综述等。凡从事植物学、生态学、自然地理学以及农、林、园艺、医药、食品、轻化工和环境保护等领域的科研、教学、技术人员及决策者均可以从该刊获得相关学科领域的研究进展和信息。

该刊为双月刊,大 16 开本,每期 80 页。全国各地邮局均可订阅,邮发代号:28-213,每期定价 20 元,全年 120 元。若错过征订时间或需补齐 1992 年至 2019 年各期,请直接与编辑部联系邮购。

地址:210014 江苏省南京市中山门外 江苏省中国科学院植物研究所内;电话:025-84347014;QQ:2219161478;E-mail:zwzybjb@163.com。该刊目前只接收在线投稿,投稿网址:http://zwzy.cnbg.net。