植物营养与肥料学报 2009,15(6):1444-1449
Plant Nutrition and Fertilizer Science

熔融造粒腐植酸尿素的缓释性能研究

刘增兵,赵秉强*,林治安
(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所,北京 100081)

摘要:用碱处理风化煤得到水溶性腐植酸和沉淀混合物以及未处理的风化煤细粉(80 目)分别与熔融尿素混合造粒,制得 3 种类型的腐植酸尿素产品,并利用土柱淋洗方法研究不同腐植酸尿素产品的缓释性能。结果表明,除添加 10%的未处理风化煤处理外,其余腐植酸尿素产品与普通尿素相比,均表现出具有氮缓释性能。其中,以添加水溶性腐植酸的产品缓释性最强,且当水溶性腐植酸与尿素比例为 3:7 时,肥料的缓释效率最高。在本试验条件下,风化煤类腐植酸熔融造粒工艺下制成腐植酸复合尿素的缓释性能,与添加腐植酸的数量呈正相关;水溶性腐植酸添加比例与腐植酸复合尿素缓释性能相关性较低。3 种类型的腐植酸复合尿素,以添加水溶性腐植酸的肥料质量最稳定。对风化煤进行活化后提取水溶性腐植酸,适量添加到熔融尿素中进行造粒,可生产出具有较好缓释性能的腐植酸尿素产品。

关键词:熔融造粒;腐植酸;尿素;缓释性
中图分类号:S145.5　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008-505X(2009)06-1444-06

Study on slow release property of melting granulating humic acid urea

LIU Zeng-bing, ZHAO Bing-qiang*, LIN Zhi-an
(*Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China*)

Abstract: Weathering coal was treated with alkaline to get water soluble humic acid and deposition. Weathering coal, humic acid and deposition were compounded with melted urea respectively to produce the three kinds of compound ureas. Slow release properties of the ureas were studied by using the nitrogen soil leaching method. The results show that nitrogen release capacities of all compound ureas are slow except for the urea of adding 10 percent weathering coal, and the release capacity of urea of adding humic acid is lowest. The slow release efficiency of the compound urea of adding 30 percent humic acid is the highest. The slow release capability of weathering coal are different among three kinds of compound ureas, and there is a positive correlation between the slow release capability and the adding amount of humic acid. However, there is poor correlation between the slow release capacity and humic acid adding percent. The compound urea of adding water soluble humic acid has stable quality as a fertilizer. To use water soluble humic acid extracted from weathering coal, and introduce a suitable proportion of the acid and urea could produce humic acid compound urea with a better slow release property.

Key words: melting granulating; humic acid; urea; slow-release property

腐植酸(Humic Acid, HA)是一类用途广泛的复杂有机芳香羧酸大分子[1],其结构组成复杂,具有酚羟基、羟基等多种官能团,具有较强的亲水、离子交换、络合和吸附能力。尿素是速效氮肥,在短时间内可为作物提供氮素营养,如若作物不能及时吸收,易造成氮素流失,不但浪费,也给环境带来危害[2]。尿素中添加腐植酸可以起到氮素增效作用[3-4],同时提高土壤中 P、K 有效性[5]和刺激作物生长[6]。关于腐植酸

收稿日期:2008-09-11　　**接受日期**:2009-03-02
基金项目:国家'十一五'支撑计划'复合(混)肥养分高效优化技术研究'课题(2006BAD10B03);中国农科院农业资源与农业区划研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 2009-16 资助。
作者简介:刘增兵(1979—),男,山东日照人,博士研究生,主要从事植物营养与肥料研究。E-mail:liuzengbing@163.com
* **通讯作者** Tel:010-82108658, E-mail:bqzhao@163.com
本试验在农业部植物营养与养分循环重点实验室完成。

与尿素结合原理[7]和腐植酸无机营养增效,已经有较多相关研究,但对于矿物腐植酸不同组分在熔融造粒工艺条件下,调控尿素中氮释放模式的研究不多。

肥料工艺不同往往影响到肥料养分在土壤中的释放和转化。目前,我国利用腐植酸制造复合(混)肥料,大多用团粒法造粒,利用熔融造粒技术生产腐植酸缓释性复合尿素的还不多。采用加热熔融方法制造腐植酸复合尿素,腐植酸与尿素在加工过程中发生复杂化学变化,改变内部价键结构,形成大量稳定化学键[7],可能有利于提高尿素的缓释性。本研究利用熔融造粒工艺,运用碱处理风化煤得到水溶性腐植酸和沉淀混合物以及未处理的风化煤细粉(80 目)分别与熔融尿素混合造粒,制得不同类型的腐植酸尿素产品,利用土柱淋洗方法研究不同腐植酸尿素产品的缓释性能。为利用腐植酸制作缓释肥料提供技术和理论依据。

1　材料与方法

1.1　供试肥料制备

3 种腐植酸原料的制备:风化煤 A(80 目,游离腐植酸含量 38.13%,pH 3.75),碱活化风化煤得到水溶性腐植酸溶液 B(水溶性腐植酸含量 50.27%,pH 8.38)和沉淀混合物 C(游离腐植酸含量 16.40%,pH 8.02)。碱活化风化煤采用 5.14 mol/L 碱液,以质量比为 5∶1∶14 将碱液、纯净水和风化煤混合,搅拌均匀,密闭培养 60 d,过滤分离。利用 A、B、C 3 种腐植酸原料分别与熔融尿素按比例混合,采用熔融喷浆造粒工艺分别制得 A 类(A 与尿素生产的腐植酸复合尿素)、B 类(B 与尿素生产的复合尿素)和 C 类(C 与尿素生产的复合尿素)3 种类型九种腐植酸复合尿素产品;以普通尿素为对照产品(CK)。产品特性见表 1。

表 1　腐植酸复合尿素种类及特性

Table 1　Types and characteristics of humic acid urea

处理 Treatments		全氮 Content of total N (%)	水溶性腐植酸 Content of water soluble HA (%)	非尿素原料含量[1)] Content of additive (%)	原料比例(质量比) Material proportion (Weight proportion)	pH
对照 Control	CK	45.45	0	0	0∶1	7.12
A 类 A type	A1	33.54	4.38	21.97	1∶9	7.26
	A2	40.80	13.56	16.12	2∶8	7.56
	A3	36.66	15.76	26.20	3∶7	7.64
B 类 B type	B1	42.14	2.27	7.28	1∶9	7.15
	B2	40.88	5.52	10.05	3∶7	7.22
	B3	39.49	8.01	13.11	4∶6	7.37
	B4	37.42	11.78	17.68	6∶4	7.70
C 类 C type	C1	35.55	4.60	10.22	1∶9	7.75
	C2	38.13	9.07	19.31	2∶8	8.08

1) 非尿素原料含量指腐植酸尿素产品中非尿素原材料含量(干基) Content of additive mean the content of non-urea material in humic acid urea (Dry basis).

1.2　肥料缓释性测试

腐植酸复合尿素的缓释性能测试采用土柱培养间歇淋洗方法[8]。装置为下部带有止水夹细管的 PVC 管,高 25 cm,直径 6.5 cm,土柱底部有纱布与石英砂组成的过滤设备,保证淋洗土壤稳定性;土柱中装土肥混合物,顶部置一层 1 cm 厚的石英砂。淋洗试验土壤采自中国农业科学院德州试验站禹城试验区,潮土,前茬为玉米。土壤有机质 15.3 g/kg,全氮 0.53 g/kg,有效磷 15.2 mg/kg,有效钾 87.3 mg/kg,含水量 16.1%。

称取土壤 400 g,施氮量相当于 N 228 mg/kg,腐植酸尿素与土壤充分混匀,装入土柱,供试肥料设 CK、A1、A2、A3、B1、B2、B3、B4、C1 和 C2 共 10 个处理,3 次重复。土柱置于培养箱内 25℃培养。培养期间用去离子水保持土壤含水量为田间持水量的 60%,采用称重法加水,培养开始按田间持水量 60%加水并记录原始重量,培养期间每隔 2 d 称量土柱,并将蒸发损失的水分补齐。培养至 1、7、23、47、95 h 和 1、2、4、7 周时,加 50 mL 去离子水,平衡 1 h 后打开止水夹,用烧杯收集等量渗出液,测定渗出液中的全氮含量。

肥料及淋出液全氮采用碱性过硫酸钾氧化—紫外光比色法测定[9];水溶性腐植酸测定为容量法,依据中华人民共和国化工行业标准(HG/T 3276-1999)。

数据采用 Excel 和 SPSS 13.0 软件进行分析。

2 结果与分析

2.1 腐植酸尿素的缓释性

杜建军等[10]研究表明,肥料土壤淋出率法相对于水中溶出率法更为接近实际。我们测定淋洗液中氮摩尔浓度随时间变化,并进行 Logarithmic 方程拟合,拟合方程为 $Y = b - a\ln(X)$。方程中 a 表示随时间变化淋洗对氮素浓度变化的影响系数,a 值越大,氮素浓度随时间延长就下降的越快;b 值代表淋洗开始时肥料淋洗液中氮浓度大小。当腐植酸尿素释放完全,$Y = 0$,$\ln X = b/a$,则 $X = e^{(b/a)}$,根据上述公式计算出理论腐植酸尿素释放完全所需要时间。

表 2 看出,3 种类型 9 种腐植酸复合尿素,除 A1(风化煤与尿素比例为 1:9)外,都表现出不同程度的氮素缓释性,其中 A3(风化煤与尿素比例为 3:7),B2、B4(水溶性腐植酸与尿素比例为 3:7 和 6:4)和 C2(沉淀混合物与尿素比例为 2:8)4 种复合尿素,延缓氮素释放时间较长,理论释放时间分别为 18.78、20.53、16.81 和 14.83 d,分别比对照延长 55.98%、70.51%、39.62%和 23.17%。说明尿素中添加风化煤及其碱处理分离组分,可降低肥料氮素释放速度,表现出缓释性。

表 2 腐植酸尿素氮淋洗方程拟合及释放时间

Table 2 N-leaching logarithmic equation and released time of humic acid urea

处理 Treatments	$Y = b - a\ln(X)$ $(X \geqslant 1)$ a	b	回归系数 R^2	释放时间 N release time (d)
CK	0.012	0.068	0.802**	12.04
A1	0.007	0.039	0.702**	10.95
A2	0.012	0.069	0.781**	13.09
A3	0.009	0.055	0.720**	18.78
B1	0.01	0.057	0.708**	12.45
B2	0.01	0.062	0.718**	20.53
B3	0.011	0.063	0.762**	12.79
B4	0.006	0.036	0.750**	16.81
C1	0.014	0.08	0.794**	12.63
C2	0.008	0.047	0.791**	14.83

注(Note):** 代表 $P < 0.01$ 达到显著水平 Indicates significant at $P < 0.01$ level.

2.2 不同类型腐植酸尿素产品特点

2.2.1 产品水溶性腐植酸含量的稳定性 水溶性腐植酸含量高低是评价成品腐植酸类肥料的重要指标[11],也是肥料对作物的有效部分。以风化煤及其组分为原料与普通尿素熔融造粒,在加工过程中存在能量输入、水分含量变化和官能团反应等过程,这些都可能影响腐植酸尿素的水溶性腐植酸含量,进而影响氮素释放速度。风化煤自身氮含量低,氮主要存在于腐植酸骨架中,呈某种稳定杂环结构[13]。本研究中肥料氮主要来自尿素,对肥料中水溶性腐植酸与全氮含量进行相关分析,分析水溶性腐植酸含量的稳定性。

B 类腐植酸尿素中水溶性腐植酸含量与全氮之间负现关,相关系数 $r = -0.941$,达到极显著水平。类似趋势还出现在 C 类腐植酸尿素中,其相关系数 $r = -0.892$,达到显著水平。A 类腐植酸尿素,其水溶性腐植酸含量与肥料含氮量无显著相关性($r = -0.182$),以风化煤为原料制造腐植酸尿素,其水溶性腐植酸含量不稳定。说明采用碱处理分离风化煤组分,可以更好地保证肥料中水溶性腐植酸含量的稳定性。

2.2.2 不同类型腐植酸对尿素缓释性的影响 选取 3 种类型中高量添加非尿素原料的腐植酸复合尿素进行对比,结果(图 1)看出,CK 氮素浓度随时间延长迅速下降,在 96 h 到 1 周接近零点;B4、C2 和 A3 三类肥料氮素释放存在共同趋势,前期低于 CK,后期高于 CK,释放持续 2 周接近零点。三者区别为 B4 氮素释放相对平缓,初期氮素释放远低于 C2 和 A3,后两类肥料在淋洗起始阶段释放较快,在培养 8 h 出现氮素释放的高峰,培养 8 h 后氮素释放浓度低于 B4。表明 B 类腐植酸尿素,原料间结合紧密有效,缓释性更明显。

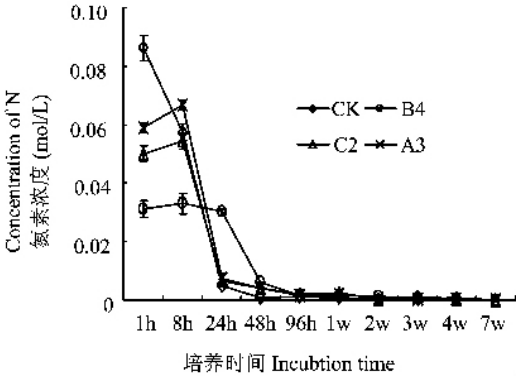

图 1 腐植酸尿素淋洗液中氮素浓度

Fig.1 Concentration of N in soil leaching solution of humic acid urea

2.3　腐植酸含量对腐植酸复合尿素缓释性的影响

腐植酸尿素中非尿素原料改变氮释放模式。对不同类型腐植酸尿素缓释效率按下式进行计算：

缓释效率 =（腐植酸尿素释放天数 - 对照释放天数）/非尿素原料重量。

图 2 看出，与对照普通尿素相比，除 A1 处理氮素释放快于对照而使缓释效率为负值外，其余处理均呈现延缓氮素释放，并表现出不同的缓释效率。B2、B4、C2 和 A3 缓释效率远高于其他处理，以 B2 最高，单位质量缓释达到 361.9 d。

B 类肥料中，添加物缓释效率为 B2 > B4 > B1 > B3；C 类肥料为 C2 > C1；A 类肥料添加物缓释效率为 A3 > A2 > A1。表明 B 类肥料填加物比例与缓释效率变化趋势不一致；C 类肥料中添加物比例介于 10%～20% 之间；A 类肥料中添加物比例介于 10%～30%

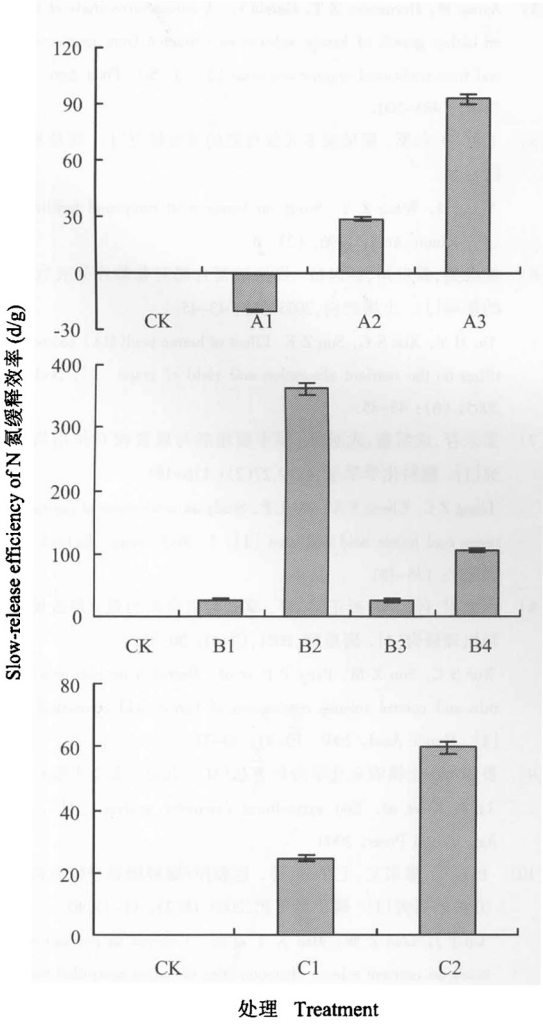

图 2　腐植酸尿素氮缓释效率

Fig.2　Slow-release efficiency of N in humic acid urea

之间时，添加物比例与其缓释效率正相关。但生产腐植酸尿素添加未处理风化煤，若添加比例不当，不但起不到缓释作用，反而会加速氮的释放，如 A1，其机理还需要进一步深入研究。

上述结果可能与添加物的性质有关。B 类肥料中添加水溶性腐植酸，其分子量较低，酸性基团多，溶解性好[12]，性质更易受加工条件影响，所以肥料缓释性随添加物比例变化规律不明显；C 类肥料中添加物主要为提取水溶性腐植酸后的难溶性腐植酸，稳定性较高；A 类肥料中原料风化煤腐植酸分子量较大，与其他组分结合紧密，相对稳定，故后两类肥料添加物比例与肥料氮素缓释效率规律性明显。

3　讨论与结论

3.1　腐植酸种类对尿素缓释性的影响

许多研究结果表明，大多风化煤尿素都表现出对氮的缓释作用[13-15]，本试验以风化煤及其组分为原料的 3 类腐植酸尿素也显示出一定的缓释性，比对照的氮素释放时间延长 3.41%～70.52%。

梁宗存等[8]指出，腐植酸与尿素在加工过程发生复杂化学变化和一系列反应，内部价键也发生改变，形成大量氢键和/或络合配位键、离子键、C = N 键、共价键等；腐植酸对尿素的直接作用包括腐植酸与尿素发生的络合、自由基反应和物理化学吸附等。在腐植酸官能团诱导下，尿素中 $-NH_2$ 向 NH_4^+ 转变，发生离子反应，改变氮素形态，使部分速效氮转变为缓效氮[16]；腐植酸的酚羟基、醌基等活性基团抑制土壤脲酶活性，减缓尿素在土壤中的分解[17]；官能团的数量和活性直接对氮素转化释放产生影响，从而改变氮素释放速度。肥料中水溶性腐植酸含量高，活性官能团增加，在一定条件下与尿素结合，延缓氮释放，但水溶性腐植酸含量可能只是影响肥料缓释性因素之一。肥料缓释性还可能与原料类型有关，不同原料类型中活性物质含量和产品中生成的价键种类、数量不同也会影响肥料氮释放速度。

本研究以风化煤及其分离的水溶性腐植酸和不溶混合物与尿素反应，肥料产品氮素缓释性差异显著。从肥料缓释效率看，试验设计范围内高量添加腐植酸原料，A 和 C 类肥料出现最高缓释效率，而 B 类肥料缓释效率并非最高，其最高缓释效率出现在 B2，这可能与添加物自身性质对加工条件的敏感度有关。综合分析 3 种类型肥料，加工过程中肥料水溶性腐植酸含量的稳定性存在差异，B 类肥料最高，C 类肥料次之，A 类肥料稳定性最差。

基于以上结果,要得到腐植酸肥料的最佳缓释效果,从肥料水溶性腐植酸含量稳定性和添加物缓释效率考虑要选择 B 类添加物,并科学搭配原料比例,采用适当加工条件,充分发挥腐植酸的作用。随着原料价格升高,缓控释肥料大面积推广的压力增加。本研究应用相对简单的工艺活化原料,有效提高肥料缓释性,有利于缓释肥料大面积推广。

3.2 腐植酸添加量与尿素的缓释性

腐植酸与尿素反应过程中羧基、酚羟基、羰(醛)基、醌基和酯(醚)键都参与了反应[7],并形成稳定化学键。腐植酸原料添加比例影响官能团数量,进而影响复合尿素中氮的缓释效率。腐植酸添加比例与肥料水溶性腐植酸含量存在明显规律,提高腐植酸原料添加比例,能增加肥料中水溶性腐植酸含量。

本试验表明,不同类型肥料腐植酸添加比例与肥料缓释效率相关性存在差异。A 和 C 类肥料提高腐植酸原料添加比例,肥料缓释性提高,即高量添加风化煤及其组分,能保证较高的肥料缓释效果。这原因可能在于肥料中水溶性腐植酸含量高,活性官能团增加,在一定条件下与尿素结合,延缓氮释放。B 类肥料中腐植酸原料添加比例与肥料缓释效率不成正比,高添加比例的 B4 表现出较强的氮素缓释性能,但最高缓释效率却出现在较低添加比例的 B2。说明水溶性腐植酸含量可能只是影响肥料缓释性因素之一;肥料缓释性还可能与原料中活性物质含量、原料对加工条件敏感程度和产品中生成的价键种类、数量有关。B 类肥料中添加的水溶性腐植酸,按照 Oden[18] 的定义,属于黄腐酸范畴,其分子量较低,酸性基团多,溶解性好[12],腐植酸性质对加工条件要求更严格;A 和 C 类肥料中原料风化煤腐植酸分子量较大,与其它组分结合紧密,相对稳定。

腐植酸类肥料中水溶性腐植酸含量是衡量产品质量高低的重要标准,但在实际生产中同时考虑肥料腐植酸的效率也很重要。腐植酸类肥料的生产要根据不同类型的腐植酸原料采用不同配比和加工条件,以取得最佳缓释效果和经济效益。对 B 类腐植酸肥料,在生产中不但要考虑合理添加比例,也要配合科学加工条件以取得最佳效果。A 和 C 类肥料采用高添加比例和一定加工条件也可取得具有一定缓释效果的腐植酸肥料。

根据原料自身特点,选择合理配比,并探索科学加工条件,不但可以生产缓释性好、稳定性高的腐植酸尿素,也可应用提取后的难溶腐植酸和未处理风化煤生产具有一定缓释效果的肥料,提高原料利用率和生产效益。以上技术可直接应用于生产,可为尿素产品升级提供技术支持。

参 考 文 献:

[1] 武丽萍. 腐植酸肥料与绿色农业[J]. 腐植酸,2003,(4):6-10.
Wu L P. Humic acid fertilizer and green agriculture[J]. Humic Acid, 2003, (4):6-10.

[2] 赵秉强,张福锁,廖宗文,等. 我国新型肥料发展战略研究[J]. 植物营养与肥料学报,2004,10(5):536-545.
Zhao B Q, Zhang F S, Liao Z W *et al*. Research on development strategies of fertilizer in China[J]. Plant. Nutr. Fert. Sci., 2004, 10(5):536-545.

[3] 武丽萍,成绍鑫. 关于腐植酸对尿素增效作用的研究与产品开发概况及发展趋势[J]. 腐植酸,2001,(1):1-3.
Wu L P, Cheng S X. Research on humic acid increase urea effect and survey about product exploitation and develop trend [J]. Humic Acid, 2001 (1):1-3.

[4] Ayuso M, Hernandez Z T, Garcia C. A comparative study of the effect on barley growth of humic substances extracted from municipal wastes and from traditional organic materials [J]. J. Sci. Food Agric., 1996, 72(4):493-500.

[5] 王虹,王志英. 腐植酸多元复合肥的效应研究[J]. 腐植酸,1996,(2):5.
Wang H, Wang Z Y. Study on humic acid compound fertilizer effect [J]. Humic Acid, 1996, (2):5.

[6] 杜会英,薛世川,孙忠富. 腐殖酸复合肥对葡萄养分吸收及产量的影响[J]. 土壤肥料,2005,(6):43-45.
Du H Y, Xue S C, Sun Z F. Effect of humic acid(HA) compound fertilizer on the nutrient absorption and yield of grape [J]. Soils Fert., 2005, (6):43-45.

[7] 梁宗存,成绍鑫,武丽萍. 煤中腐植酸与尿素相互作用机理的研究[J]. 燃料化学学报,1999,27(2):176-181.
Liang Z C, Cheng S X, Wu L P. Study on mechanism of interaction between coal humic acid and urea [J]. J. Fuel Chem. Technol., 1999, 27 (2):176-181.

[8] 薛世川,孙志梅,彭正萍,等. 腐殖酸复合肥的养分释放规律与控释机理研究[J]. 腐殖酸,2001,(3/4):30-32.
Xue S C, Sun Z M, Peng Z P *et al*. Research on nutrients releasing rule and control release mechanism of humic acid compound fertilizer [J]. Humic Acid, 2001, (3/4):30-32.

[9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:农业出版社,2000.
Lu R K *et al*. Soil agricultural chemistry analysis [M]. Beijing: Agricultural Press, 2000.

[10] 杜建军,廖宗文,毛小云,等. 包膜控/缓释肥养分释放特性评价方法的研究[J]. 磷肥与复肥,2003,18(2):11-13,40.
Du J J, Liao Z W, Mao X Y *et al*. Progress in evaluation method study on nutrient release characteristics of coated controlled release fertilizer [J]. Phosph. & Comp. Fert., 2003, 18(2):11-13, 40.

[11] 陈震,吴俊兰. 土壤肥料理化性质简易测定法[M]. 北京:科学出版社,1980. 149.
Chen Z, Wu J L. Facility mensuration methods of soil and fertilizer

physicochemical properties [M]. Beijing: Science Press, 1980. 149.

[12] 郑平. 煤炭腐植酸的生产和应用[M]. 北京:化学工业出版社, 1991. 29-31,133.
Zheng P. The production and application of coal humic acid [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 29-31, 133.

[13] 张辉,姜文勇,刘波. 不同来源腐植酸促进植物生长活性及作用机理研究[J]. 腐植酸,2002,(2):16-19.
Zhang H, Jiang W Y, Liu B. A research on that the humic acid of different sources accelerates the growth activity of plants and it s mechanism of action [J]. Humic Acid, 2002, (2): 16-19.

[14] 刘增祥. 腐植酸作为刺激素在农业上应用的效果及其稳定性[J]. 江西腐植酸,1985,(3):1-5.
Liu Z X. The agricultural application and stability of humic acid as stimulin[J]. Jiangxi Humic Acid, 1985, (3): 1-5.

[15] 梁太波,王振林,刘兰兰,等. 腐植酸尿素对生姜产量及氮素吸收、同化和品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2007,13(5):903-909.
Liang T B, Wang Z L, Liu L L *et al*. Effects of humic acid urea on yield and nitrogen absorption, assimilation and quality of ginger[J]. Plant. Nutr. Fert. Sci., 2007, 13(5): 903-909.

[16] 成绍鑫,武丽萍,柳玉琴,等. 腐植酸-脲络合物的工艺开发[J]. 腐植酸,1994,(4):29-32.
Cheng S X, Wu L P, Liu Y Q *et al*. Technological exploitation of humic acid-urea[J]. Humic Acid, 1994, (4): 29-32.

[17] 李兆君,马国瑞. 腐殖酸尿素的制造及其增产作用机理的研究近况[J]. 土壤通报,2004,35(6):799-801.
Li Z J, Ma G R. The recent situation for manufacturing urea humic acid and mechanism in increasing crop yield [J]. Chin. J. Soil Sci., 2004, 35(6): 799-801.

[18] Schniter M, Khan S U. Humic substance in the environment [J]. New York: Marcel Dekker Inc., 1972: 23.