

硫酸法钛石膏作为土壤调理剂在油菜上的施用效果研究

王晓琪¹, 姚媛媛¹, 陈宝成¹, 刘之广¹, 朱家辉¹, 周华敏¹, 梁海¹, 陈剑秋²

(1. 土壤资源高效利用国家工程实验室, 山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018;

2. 养分资源高效开发与综合利用国家重点实验室, 山东 临沂 276000)

摘要: 为研究钛白粉生产过程中经无害化处理的副产品钛石膏作为土壤调理剂的施用效果及安全性, 试验对供试钛石膏通过成分鉴定—土柱淋溶—盆栽种植的方式, 研究了钛石膏和钛石膏淋溶液中的有害元素含量以及钛石膏与土壤不同比例掺混后对油菜生长、产量和功能叶光合速率影响。结果表明: 钛石膏主要成分为 CaSO_4 和 Fe_2O_3 , 固体中的重金属含量均符合国家安全标准。钛石膏淋溶液中含有少量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 不含其他有害物质, 施用后不会随雨水和灌溉污染土壤和地下水。随着钛石膏添加比例的增加, 油菜产量呈先增高后降低的趋势, 过量的钛石膏施用会抑制油菜的生长。钛石膏与土壤按照 1:4 体积比混合施用后效果最好, 与常规土壤栽培方式相比, 油菜出苗 20 天后功能叶蒸腾速率提高了 11.86%; 出苗 30 天后功能叶 SPAD 值增加了 4.33%, 收获时油菜株高提高了 12.97%, 产量增加了 14.08%。相关性分析显示, 油菜产量(y)与钛石膏添加比例(x)的关系为 $y=0.0001x^3-0.0212x^2+0.6966x+41.815$ ($R^2=0.9994$), 综合考虑函数及其他因素, 在实际生产中若每公顷施用 300 t 的钛石膏能起到最佳增产效果。

关键词: 钛石膏; 土壤调理剂; 施用比例; 油菜生长; 再利用

中图分类号: S156.2; S565.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)04-0333-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2018.04.053

Effects of Titanium Gypsum Produced by Sulfuric Acid Method as Soil Conditioner on Rape Seedlings

WANG Xiaoqi¹, YAO Yuanyuan¹, CHEN Baocheng¹, LIU Zhiguang¹,

ZHU Jiahui¹, ZHOU Huamin¹, LIANG Hai¹, CHEN Jianqiu²

(1. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer,

College of Resource and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018;

2. State Key Laboratory of Nutrition Resources Integrated Utilization, Linshu, Shandong 276000)

Abstract: In order to study the application effect and safety of the titanium gypsum with harmless treatment as a soil conditioner, we employed a systematic test of ingredients identification, soil column leaching, and potted experiment to study the content of harmful elements in titanium gypsum and titanium gypsum leaching solution, and to study the effect of gypsum on the growth, yield and leaf photosynthetic rate of rape seedlings simultaneously. Results showed that the main elements in leachate were calcium sulfate and iron oxide, all content of heavy metals in titanium gypsum were below the national safety standards, the presence of elements in the leachate did not contaminate the soil and groundwater after application. With the increase proportion of titanium gypsum, rape seedlings production increased firstly and then decreased, excessive titanium gypsum could inhibit the growth of rape seedlings. Titanium gypsum showed the best effect at the ratio of 1:4 to the soil. The leaf transpiration rate increased by 11.86% after 20 days of seedling emergence as compared to that of conventional soil cultivation. Thirty days after seedling emergence, the plant photosynthesis, plant height, and biomass increased by 4.33%, 12.97%, and 14.08% than those of the conventional soil cultivation, respectively. Correlation analysis showed that the relationship between yield (y) of rape seedlings and the addition ratio (x) of titanium gypsum was $y=0.0001x^3-0.0212x^2+0.6966x+41.815$ ($R^2=0.9994$). In actual production, the application of 300 tons of titanium gypsum per hectare should be the best application dose to improve the crop productivity.

收稿日期: 2018-02-26

资助项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0200706)

第一作者: 王晓琪(1991—), 男, 博士研究生, 主要从事土壤肥料学及环境效应研究。E-mail: 18653883828@163.com

通信作者: 陈宝成(1969—), 男, 副教授, 主要从事土壤肥高效利用及土壤化学研究。E-mail: bcch108205@163.com

Keywords: Titanium gypsum; soil conditioner; application ratio; growth of rape; reuse

钛白粉学名二氧化钛(TiO_2),被认为是目前性能最好的白色颜料,已广泛应用于涂料、化妆等行业,也是无机化工产业里销售额最高的三大商品之一^[1],2009 年中国钛白粉总产能位居世界第一,至 2014 年钛白粉总产量已达 243.5 万 t ^[2]。生产钛白粉主要有硫酸法和氯化法两种工艺^[3],其中硫酸法工艺生产过程中会伴随着大量废硫酸的排放,废硫酸通常采用与石灰制成的氢氧化钙乳浊液进行中和反应后形成钛石膏^[4-5]的处理方法。钛石膏的主要成分为二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[6-7],属于一般工业固体废物。在巨大产能的背景下,钛白粉行业废弃物处理问题也越来越严重,虽然钛石膏可用作水泥中的缓凝剂,但由于钛石膏的处理费用一般高于回收利用后产生的价值,大量的含水钛石膏被堆放,大大增加了占地和污染环境的程度^[8]。与此同时,我国矿产开发和工程建设过程中形成了许多塌陷地、矿洞、土坑等,在土地整理方面需要大量合适的物质材料对上述低洼地进行填埋平整,进而种植植被,恢复生态。但大量合适的回填物料采集较为困难,钛石膏废料为该物料需求提供了可能,如果将钛石膏无害化处理后单独回填或将钛石膏与土壤按照一定比例掺混后回填,既不会产生环境污染,也可以促进作物生长,就能够取得多赢的效果。

中国是世界第一大油菜生产国,油菜总产量和种植面积均居世界第一^[9]。钙是植物细胞壁的重要组成部分,也是增强作物对环境胁迫抗逆能力的重要元素;硫参与了叶绿素的形成,也是蛋白质和许多重要酶类的结构成分。已有研究^[10]证明,一定浓度的 Ca^{2+} 能够有效地抑制小油菜的黄化腐烂,提高其总抗氧化能力并延长贮藏时间,氮肥与硫肥的配合施用还能增加油菜产量,提高氮肥的利用率^[11-12]。将主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的钛石膏以土壤调理剂的方式施入土壤,一方面能够为油菜提供 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} ,另一方面又能为解决钛石膏的堆放问题提供新的途径。

在上述背景下,试验首先通过成分鉴定和土柱淋溶试验,研究钛石膏固体及淋溶后淋溶液的重金属离子含量,验证其作为土壤调理剂的安全性;继而通过盆栽试验,研究土壤与钛石膏不同比例掺混后在实际生产中的施用效果,以期对钛石膏作为土壤调理剂应用于农业生产和土地整理提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验于 2016 年在山东省泰安市山东农业大学南校区国家缓控释肥工程技术研究中心中试基地(36.15°N , 117.15°E)进行,属于暖温带半湿润大陆性季风气候,

平均气温为 $13\text{ }^\circ\text{C}$ 。供试土壤为普通棕壤(简育湿润淋溶土),基本理化性状为:pH 7.15(水土比 5:1),全氮含量 1.31 g/kg ,有效磷含量 23.5 mg/kg ,速效钾含量 130.66 mg/kg ,有机质含量 12.45 g/kg 。供试钛石膏由山东道恩集团有限公司提供,将采集回的样品置于通风阴凉处自然晾干后经木锤破碎,研磨过 2 mm 筛备用。淋溶试验装置主体为直径 10 cm 、高 60 cm 的 PVC 管,每管填装钛石膏 5 kg 。盆栽试验所用塑料盆高 18 cm ,上口直径 15 cm ,下口直径 12 cm 。供试油菜品种为苏州青,生育期 55 天,白花菜目。

1.2 试验方法与设计

试验分为土柱淋溶试验和盆栽试验。

土柱淋溶试验:试验共设 3 次重复。淋溶柱垂直固定于淋溶架上,淋溶柱底端用 $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 的 200 目尼龙网套住,固定包好。淋溶柱下方放置短颈漏斗,漏斗底部摆放 500 mL 广口塑料瓶用于收集淋溶液。在淋溶柱中均匀加入钛石膏 5 kg ,向淋溶柱中注入去离子水至饱和但不会渗水的程度,保持该状态 3 天后。用输液器缓慢滴入去离子水 500 mL 直至漏斗中不再有水流滴出后,测量塑料瓶中淋溶液的体积并对淋溶液进行收集。两次加水淋溶间隔时间为 5 天,共计淋洗 3 次。

盆栽试验:盆栽试验为单因素试验,根据钛石膏与土壤不同配比共设 6 个处理(表 1),重复 3 次。每盆装入的样品重量为 5 kg 。2016 年 8 月 20 日进行播种,每盆均匀播撒 30 粒颗粒饱满的油菜种子,各盆随机排放。8 月 31 日统计发芽率后定苗,每盆留下 10 株生长状况较好的油菜幼苗继续培养。油菜整个生育期内灌溉、除草、病虫害防治等按常规高产栽培模式进行管理。

表 1 钛石膏盆栽试验设计

处理	土壤 体积/%	钛石膏 体积/%	施用方式
CK	100	0	
S1	80	20	
S2	60	40	钛石膏与土壤充分混匀
S3	40	60	一同装入盆中,油菜整个
S4	20	80	生育期内不再另外施肥
S5	0	100	

1.3 样品采集与测定

于油菜出苗后 10 天(9 月 10 日)、出苗后 20 天(9 月 20 日)、出苗后 30 天(9 月 30 日)、出苗后 40 天(10 月 10 日)进行 SPAD 值的测定,出苗 20 天后各试验处理随机抽取 10 株油菜植株,测定 3 片完全展开功能叶光合生理指标,每片重复 3 次。收获时对油菜株高、产量进行测定。在 10—11 月对叶片各项生理指标进行分析化验^[13]。

钛石膏、淋溶液和油菜植株按照标准分析方法测定。钛石膏组分采用 OPTIMA 8300DV 电感耦合等离子体光谱仪测定;钛石膏重金属含量采用 AFS-9700 原子荧光光度计测定;淋溶液中 Ca、Mg、Ag、Cd、Cr、Pb、Fe、Mn、Cu、Zn 元素的含量采用淋溶液经滤膜过滤后,AA-7000 原子吸收火焰分光光度计测定;植株钙含量是将植株样品在烘箱中 105 ℃杀青 30 min,80 ℃下烘至恒重,磨碎后过 0.25 mm 筛,经 H₂SO₄—H₂O₂ 联合消化后,AA-7000 原子吸收火焰分光光度计测定;植株叶片 SPAD 值采用 SPAD-502 叶绿素仪测定(日本 Minolta 公司生产);叶片光合速率(P_n)采用 LI-6400XT 便携式光合作用仪测定,样品测定的时间为 9:00—11:00;根系扫描采用万深 LA-S 植物根系分析仪;发芽率采用计数法测定;株高采用直尺测量自然高度;油菜产量为收获后称重测产。

1.4 数据分析

相关数据处理采用万深 LA-S 根系分析系统和 Excel 2016、SAS 8.0 软件进行处理和统计分析,采用 ANOVA 进行方差分析,不同处理间采用 Duncan’s Multiple Range Test 方法检验各处理平均数在 $P<0.05$ 水平的差异显著性。

2 结果与分析

2.1 钛石膏组分及重金属含量

钛石膏为黄色、无味、颗粒状固体(图 1),含水量为 15%,主要成分为 CaSO₄,占总量的 67.98%,其次是 Fe₂O₃,占钛石膏总量的 9.36%,这也是钛石膏呈黄色的主要原因^[14]。此外钛石膏中还含有部分未完全提取出的 TiO₂(1.49%)及少量 SiO₂(1.67%)、MgO(1.35%)和 Al₂O(0.84%)。通过原子荧光光度计测定钛石膏中重金属含量(表 2),钛石膏中未检出镉、铜、铅、铬和镍元素的成分,但检出了砷和锌元素,其中砷含量为 8×10^{-4} mg/L,锌含量为 0.03 mg/L,均低于国家《生活饮用水卫生标准》^[15](砷 ≤ 0.05 mg/L、锌 ≤ 1.0 mg/L)。初步判断钛石膏掺混于土壤中不会对环境造成污染。

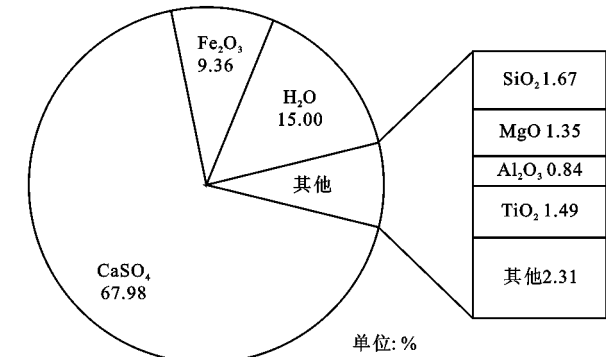


图 1 钛石膏主要组分及含量

表 2 钛石膏重金属含量检测

检测项目	性状	相对误差	检测结果/(mg·L ⁻¹)
Cd		5.0(标准样品浓度 2.0 mg/L,自配)	0.003L
As		3.8(标准样品浓度 5.0 μg/L,自配)	8×10^{-4}
Cu	黄色、	8.0(标准样品浓度 2.0 mg/L,自配)	0.01L
Pb	无味、	2.0(标准样品浓度 2.0 mg/L,自配)	0.05L
Cr	颗粒状	4.5(标准样品浓度 2.0 mg/L,自配)	0.01L
Zn		3.7(标准样品浓度 2.0 mg/L,自配)	0.030
Ni		3.0(标准样品浓度 2.0 mg/L,自配)	0.01L

注:结果有“L”表示未检出,其数值为该项目检出限。

2.2 钛石膏淋溶液中离子含量

测定钛石膏淋溶液中相关离子的含量(表 3),淋溶液中主要成分为 Ca²⁺ 和 Mg²⁺,3 次淋溶液中 Ca²⁺ 的浓度分别为 4.37,3.84,3.61 mg/L,且随着淋溶次数的增加淋溶液中 Ca²⁺ 浓度逐渐下降,3 次 Ca²⁺ 淋溶总量为 5.91 mg。可以推断钛石膏施入农田后,会有少含量的 Ca²⁺ 会随雨水和灌溉进入土壤,而农田中施用一定量的钙肥能够促进油菜的生长^[16-17]。3 次淋溶液中 Mg²⁺ 的浓度分别为 0.52,0.36,0.25 mg/L,3 次累计 Mg²⁺ 淋溶总量为 0.60 mg。研究表明,Mg 不足是土壤中油菜生长的限制因素之一,油菜施镁增产显著^[15],而施用钛石膏可以为土壤补充 Mg²⁺,从而提高油菜产量。淋溶液中未检出 Ag、Cd、Cr、Pb、Fe、Mn、Cu、Zn,说明钛石膏淋溶后中不含以上重金属,施入农田后不会对土壤和地下水造成污染。

表 3 淋溶液中离子含量

测定次数	淋溶液 Ca ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	淋溶液 Mg ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	淋溶液 Ca ²⁺ 总量/mg	淋溶液 Mg ²⁺ 总量/mg	Ag、Cd、Cr、Pb、Fe、Mn、Cu、Zn 含量/mg
第 1 次	4.3744	0.5246	2.1872	0.5737	未检出
第 2 次	3.8422	0.3562	1.9211	0.3421	未检出
第 3 次	3.6098	0.2526	1.8049	0.2280	未检出
总计	—	—	5.9132	1.1438	未检出

2.3 不同处理对油菜发芽率的影响

通过计算不同处理油菜发芽率发现随着钛石膏施用量的增加,各试验处理油菜发芽率呈现先升高后降低的趋势(图 2),S3 处理油菜发芽率为 80%,较其

他处理发芽率提高了 6.67%~23.08%,S5 处理发芽率最低,为 65%,显著低于 S2 和 S3 处理。在施用钛石膏的处理中,S3 处理油菜发芽率显著高于 CK 处理。S1、S2、S4、S5 处理油菜发芽率与 CK 处理无显

著差异,说明单独使用土壤栽培或单独使用钛石膏栽培都能保证一定的油菜发芽率,不会抑制油菜的发芽,并且合适的土壤与钛石膏配施比例能够为油菜种子创造了良好的生长环境,促进油菜发芽,其中 40% 土壤与 60% 钛石膏掺混后效果最好。

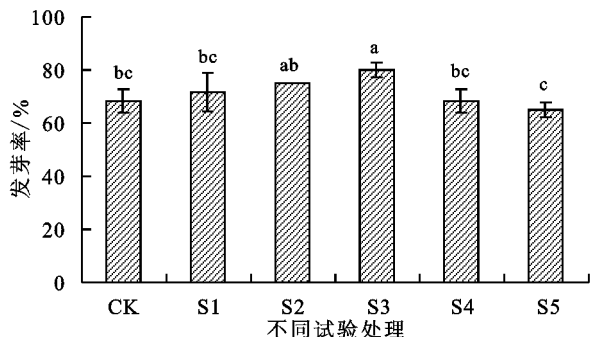


图 2 不同试验处理油菜发芽率

2.4 不同处理对油菜株高的影响

收获时测定油菜株高,结果显示随着钛石膏施用量的增加,不同处理油菜株高呈现先升高后降低的趋势(图 3),表现为 $S1 > CK = S2 > S3 > S4 > S5$ 处理, S1 处理油菜株高较其他处理显著提高了 12.90%~108.33%。在添加钛石膏的处理中,随着添加比例的减少,油菜高度逐渐增加,至 S2 处理时油菜株高已与 CK 处理无显著差异,并在 S1 处理时超过了 CK 处理。由此可知,低比例的钛石膏可以促进油菜的生长。但与常规土壤栽培相比, S3 处理较 CK 处理株高降低了 17.74%, S4 处理较 CK 处理株高降低了 32.90%, S5 处理较 CK 处理株高降低了 45.81%,同时也证明高比例的钛石膏抑制了油菜的生长。所有处理中,按 80% 土壤与 20% 钛石膏比例掺混后效果最好,油菜株高较单独土壤栽培株高增加了 12.97%。

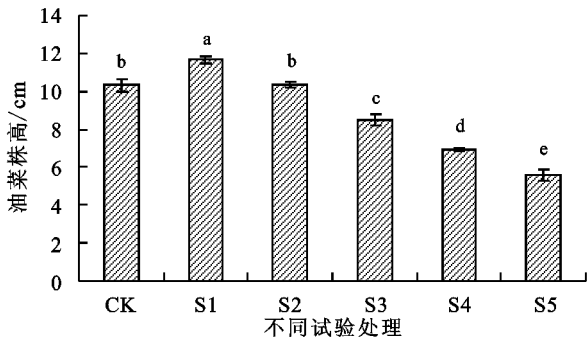


图 3 不同试验处理油菜株高

2.5 不同处理对油菜叶片 SPAD 值的影响

叶绿素含量是反映叶片光合能力强弱的重要指标,油菜叶片的 SPAD 值与叶绿素含量有良好的相关性^[18]。在油菜的整个生育期内,油菜叶片 SPAD 值呈先增加后趋于稳定的趋势(图 4),出苗 10 天后各试验处理间叶片 SPAD 值差异不显著。出苗 20 天后,CK 处理油菜叶片 SPAD 最高,较其他钛石膏处理提高了 1.07%~21.78%,叶片 SPAD 值随着钛

石膏用量的增加而减少。出苗 30 天后, S1 处理油菜叶片的 SPAD 值较 CK 处理提高了 4.33%,并显著高于其他处理。出苗 40 天后, S1 处理叶片 SPAD 值显著高于 S2、S3、S4、S5 处理,但与 CK 处理差异不显著。综合整个油菜生育期叶片 SPAD 值可以得出, 20% 钛石膏与 80% 土壤掺混后,能够使整个生育期油菜叶片 SPAD 值都保持在较高水平,但随着钛石膏掺入比例的增加会显著降低叶片 SPAD 值含量,从而使其光合性能下降。

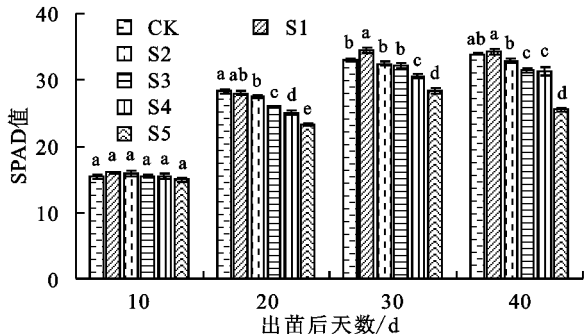


图 4 不同试验处理油菜 SPAD 值

2.6 不同处理对油菜叶片光合速率的影响

光合作用是作物产量形成的基础,叶片是植物进行光合作用的主要器官^[19],出苗 20 天后测定油菜功能叶光合速率,发现钛石膏的用量对油菜的光合作用影响显著(表 4)。CK 处理叶片光合速率最高,与 S1 处理无显著差异,但较 S2、S3、S4、S5 处理叶片光合速率分别显著提高了 34.19%, 67.87%, 79.62% 和 110.66%。这是因为随着钛石膏施用量的增加,导致油菜叶片的气孔导度逐渐减小,抑制了叶片的气体交换,从而降低了叶肉细胞的光合能力,不利于油菜干物质的积累。蒸腾作用是植物必不可少的重要代谢过程,它与植物的光合作用密切相关,也是植物对水分吸收和运输的主要动力^[20]。结果显示, S1 处理蒸腾速率最高,较 CK 处理提高了 11.86%,这说明低比例的钛石膏能够提高叶片的蒸腾速率,加速水分的吸收和运输。随着钛石膏施用量的增加,叶片蒸腾速率逐渐降低,说明高比例的钛石膏抑制了叶片的蒸腾作用。光合速率的加快需要消耗更多的 CO_2 。因此,胞间 CO_2 浓度随着光合效率的增加而降低, CK 处理和 S1 处理油菜叶片胞间 CO_2 浓度差异不显著,但均显著低于 S5 处理。

2.7 不同处理对油菜产量的影响

收获后测定油菜产量,结果显示随着钛石膏施用量的增加,油菜产量呈现先升高后降低的趋势(图 5)。其中 S1 处理油菜产量显著高于其他处理,较 CK 处理产量提高了 14.08%,较其他施用钛石膏的处理产量提高了 10.14%~378%。S2 处理与 CK 处理油菜产量差异不显著,而 S3、S4、S5 处理油菜产量

都显著低于常规土壤栽培处理,较 CK 处理减产 26.57%~76.13%。可以看出,耕作土壤中添加适宜比例的钛石膏能促进油菜生长,提高油菜产量,但随

着钛石膏施用量的增加,土壤板结加重,油菜养分供用不足,从而导致油菜减产,过高的钛石膏施用量还会严重降低油菜产量。

表 4 出苗 20 天后各处理油菜叶片的光合特性

处理	光合速率/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	气孔导度/ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	胞间 CO_2 浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	蒸腾速率/ ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
CK	17.19a	0.58a	249.10c	9.36b
S1	16.54a	0.54a	296.66bc	10.47a
S2	12.81b	0.46b	317.25abc	8.48bc
S3	10.24c	0.44b	310.53bc	8.03c
S4	9.57cd	0.42bc	348.31ab	8.03c
S5	8.16d	0.38c	380.67a	7.78c

注:在同列中平均值尾部标有相同小写字母表示不同处理之间差异不显著($P<0.05$)。下同。

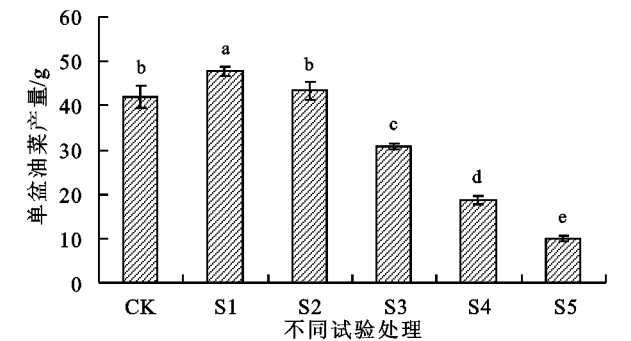


图 5 不同试验处理油菜产量

2.8 油菜产量与钛石膏添加比例的关系

将油菜产量与钛石膏添加比例通过方程进行拟合(图 6),结果显示钛石膏的添加比例与油菜的产量有着显著的相关性。钛石膏的添加比例(x)显著影响了油菜产量(y),二者之间的关系为 $y=0.0001x^3-0.0212x^2+0.6966x+41.815(R^2=0.9994)$ 。通过计算,当 x 取值 18.98 时, y 能达到最大值。因此,钛石膏添加比例为 18.98% 时,油菜能够获得最高产量。按照 2 250 t/hm² 的耕层土壤重量来计算,并综合考虑其他影响因素,每公顷土地施用 300 t 左右的钛石膏能起到最佳的增产效果。

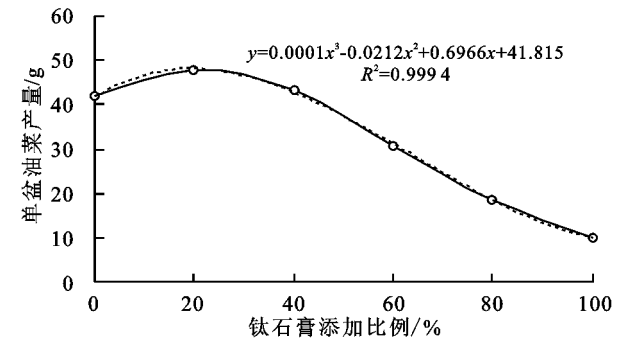


图 6 油菜产量与钛石膏添加比例的关系

3 讨论

2016 年我国钛白粉产量为 259.7 万 t^[21],按照钛石膏生产过程中 1 t 产品产生 3 t 废渣的比例,我国每年产生的钛石膏近 800 万 t,遍布四川、山东、河南等区域。由于没有统一的控制管理标准和日益昂

贵的运输成本,钛石膏无论是用于建材还是制成缓凝剂,在国内国外都只处在了试验推广阶段,如果将钛石膏无害化处理后作为土壤调理剂以放射状的形式由近及远施用于农田中,能够节省运输成本,并解决大量钛石膏堆放难、回收难的问题。

农业生产中的安全问题一直是国民最为关注的问题,2016 年中国科学院过程工程研究所与中国涂料工业协会钛白粉分会通过调研^[22],对各企业的钛石膏按照硫酸硝酸法进行了浸出试验检测,检测结果显示,浸出液中金属元素的含量均在 0.001~0.05 mg/L,均低于危险废物的限值。但也有研究^[23]发现,海水中由于较强的离子强度效应,对重金属的浸出能力强于硫酸/硝酸,钛石膏在海水中 Hg 浸出浓度超出标准限值近 3 倍,得出钛石膏简易堆存在滨海及土壤盐渍化地区可能存在环境风险。因此,钛石膏虽然应用前景广阔,但由于国内各区域管理要求不同及不同企业的废酸处理的技术差异,还需要更规范的行业标准及更先进的无害化处理技术来保证钛石膏的安全性。

无害化处理后的钛石膏作为土壤调理剂应用于农田还存在着一些问题,这主要是由硫酸钙的性质决定的。硫酸钙的密度比土壤大,微溶于水,容易使土壤板结,堵塞灌水输送管道,并且还会给土壤带入大量的盐分。Krishnamurthy 等^[24]认为土壤板结与盐碱会降低土壤渗透势,通过改变植物新陈代谢过程进而抑制作物的生长,最后导致作物产量和质量的下降,严重地区甚至会导致植物死亡。在此基础上,为进一步验证施入钛石膏后的土壤机械结构对油菜的影响,对收获后的油菜进行了根系扫描(表 5),结果表明,虽然 S1 处理的产量高于 CK 处理,但是 S1 处理根系的总长度、体积和平均直径均与 CK 无显著差异,并且随着钛石膏添加量的增加,油菜根系也呈现短小、瘦弱的趋势。添加钛白粉的处理(除 S1 外)较 CK 处理根总长度降低了 12.88%~57.07%;根总体积降低了 13.33%~45%;根平均直径降低了

21.52%~49.37%。证明了高用量的钛石膏已经抑制了油菜根系的生长。

表 5 收获后各试验处理油菜根系生长状况

处理	根总长度/cm	根总体积/cm ³	根平均直径/mm
CK	298.55a	0.60a	0.79a
S1	284.54ab	0.57ab	0.75ab
S2	260.11b	0.52b	0.62b
S3	195.40c	0.49bc	0.61bc
S4	153.29d	0.45c	0.54d
S5	128.16e	0.33d	0.40e

石膏农用已有较多研究^[25],普遍认为石膏中的主要成分硫酸钙能与碱性土壤中的交换性 Na⁺ 进行反应,进而改良碱性土壤环境,提高作物产量。王志坚等^[26]研究发现,每亩大蒜分两次施用硫酸钙共计 40 kg,植株表现出根系发达、茎秆粗壮、叶片增大增厚、叶绿素含量升高的状态,产量也提高了 30.3%;高素玲等^[27]在石灰性土壤中施入 20 kg/亩硫酸钙后,大蒜单重较 CK 提高了 25.30%,产量增加了 25.29%,并提高了大蒜的抗病虫害的能力。本试验中钛石膏表现出提高作物产量,具有提高光合效率的潜力。不同的是,本试验的钛石膏施用量较其他研究报道的用量高出几十倍。试验结果的差异可能原因为:试验所用钛石膏的硫酸钙的含量为 67.98%,有效成分仅为纯硫酸钙的 2/3;相同硫酸钙用量不同作物的响应不同,因此硫酸钙的最适用量也不同;另外盆栽试验与大田试验作物生长的环境不同,不能与作物田间生长的情况完全一致。仍需要进一步试验来确定大田试验中钛石膏的最适用量。

4 结论

(1)钛石膏主要成分为 CaSO₄ 和 Fe₂O₃,还含有部分未完全提取出的 TiO₂ 及少量 SiO₂、MgO 和 Al₂O₃。固体中未检出镉、铜、铅、铬和镍的成分,重金属含量符合国家安全标准。淋溶液中含有较少量的 Ca²⁺、Mg²⁺,不含其他有害物质,初步判断短期施用不会污染土壤和地下水。

(2)钛石膏与土壤进行掺混,与常规土壤栽培相比,油菜株高、产量都呈现先升高后降低的变化趋势,其中钛石膏与土壤按照 1:4 体积比混合施用总体效果表现最好。出苗 20 天后提高了油菜功能叶蒸腾速率 11.86%;出苗 30 天后提高了油菜功能叶 SPAD 值 4.33%,收获时使油菜株高提高了 12.97%,产量增加了 14.08%。

(3)单独施用钛石膏的处理与常规土壤栽培相比,油菜根系生长受到了抑制,油菜出苗 30 天后功能叶 SPAD 值降低了 14.30%,光合作用也有明显的下降,收获时株高降低了 45.81%,产量降低了 76.13%,钛石膏与土壤按照 2:3 和 3:2 体积比混合的处理较常规土壤

栽培相比也不同程度地抑制了油菜的生长。

(4)油菜产量(y)与钛石膏施用比例(x)具有极显著的相关性,二者之间的关系为 $y=0.0001x^3-0.0212x^2+0.6966x+41.815(R^2=0.9994)$ 。在实际生产中按照钛石膏与土壤按照 1:4 比例进行施用,每公顷施用 300 t 左右的钛石膏,能起到最佳的生产效果,这也为钛石膏废料的处理和再利用提供了一个可行的途径。

参考文献:

[1] 翁庆强. 国内钛白粉行业的进展探析[J]. 四川冶金, 2010,32(4):61-63.

[2] 毕胜. 中国钛白粉行业的现状、发展趋势及格局演变[J]. 上海涂料, 2016,54(2):47-52.

[3] 龚家竹. 钛白粉生产工艺技术进展[J]. 无机盐工业, 2012,35(8):5-7.

[4] 靳留洋,栗歆,董芬,等. 钛白粉行业不同工艺废渣产生特性和污染特性的研究[J]. 现代化工, 2016(3):121-124.

[5] 李刚,赵晴,于鲁冀,等. 硫酸法钛白粉生产废水治理的实验研究[J]. 工业水处理, 2007,27(4):25-27.

[6] Yu L, Hao D, Qiang X. Characterization of brucite/TiO₂ composite particle material prepared by Mechano-Chemical method[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2010, 25(5): 765-769.

[7] 刘洪,郝朝阳,朱静平. 钛白石膏的物相组成及其脱水性能的研究[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2010, 24(3):29-30.

[8] 丁浩,刘玉芹,周红. 中国钛白粉生产环境效应及可持续发展[J]. 地学前缘, 2014,21(5):294-301.

[9] 王汉中. 我国油菜产需形势分析及产业发展对策[J]. 中国油料作物学报, 2007,29(1):101-105.

[10] 生吉萍,丁洋,李松泉,等. 采后钙处理对小油菜贮藏品质与抗氧化能力的影响[J]. 食品科学, 2007,28(12): 511-515.

[11] 白灯莎·买买提艾力,阿依夏木,徐舫,等. 3 种含硫肥料对油菜干物质累积、氮硫吸收及产量的影响[J]. 中国油料作物学报, 2009,31(1):86-89.

[12] 孟赐福,吕晓男,曹志洪,等. 水稻和油菜施硫的增产效应及土壤有效硫临界指标的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2004,10(2):218-220.

[13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社, 2005.

[14] 江莹. 钛石膏除铁试验研究[J]. 化工管理, 2015(34): 199-200.

[15] 卫生部. 生活饮用水卫生标准[J]. 经济管理文摘, 2006(11):36-38.

[16] 李克阳,陈仕高,田文华,等. 钙肥对油菜生产的影响[J]. 现代农业科技, 2015(20):21-21.

- [15] Fan D. Three-dimensional pore-scale visualization and trajectory analysis of colloid transport and retention in saturated porous media[D]. Newark: University of Delaware, 2009.
- [16] Bradford S A, Torkzaban S, Leij F, et al. Modeling the coupled effects of pore space geometry and velocity on colloid transport and retention[J]. Water Resources Research, 2009, 45: 142-143.
- [17] Passmore J M, Rudolph D L, Mesquita M M F, et al. The utility of microspheres as surrogates for the transport of *E. coli* RS2g in partially saturated agricultural soil[J]. Water Research, 2010, 44(4): 1235-1245.
- [18] Zhuang J, Qi J, Jin Y. Retention and transport of amphiphilic colloids under unsaturated flow conditions: Effect of particle size and surface property[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(20): 7853-7859.
- [19] 袁瑞强, 郭威, 王鹏, 等. 高 pH 环境对胶体在饱和多孔介质中迁移的影响[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9): 3392-3398.
- [20] Hogg R, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. Transactions of the Faraday Society, 1966, 62: 1638-1651.
- [21] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83(1): 138-145.
- [22] Ruckenstein E, Prieve D C. Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation[J]. Aiche Journal, 2010, 22(2): 276-283.
- [23] Tufenkji N, Elimelech M. Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions[J]. Langmuir, 2004, 20(25): 10818-10828.
- [24] 袁瑞强, 郭威, 王鹏, 等. 多孔介质表面化学异质性对胶体运移的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3498-3504.
- [25] Torkzaban S, Wan J, Tokunaga T K, et al. Impacts of bridging complexation on the transport of surface-modified nanoparticles in saturated sand[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2012, 136/137(5): 86-95.
- [26] 袁瑞强, 郭威, 王仕琴, 等. 微生物在饱和多孔介质中的迁移[J]. 水资源研究, 2016, 5(4): 334-349.
- [27] Torkzaban S, Bradford S A. Critical role of surface roughness on colloid retention and release in porous media[J]. Water Research, 2016, 88: 274-284.

(上接第 332 页)

- [25] 郑文魁, 李成亮, 窦兴霞, 等. 不同包膜类型控释氮肥对小麦产量及土壤生化性质的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(2): 162-167.
- [26] 王端. 包膜尿素氮素释放特征及在春玉米上的应用效果[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2015.
- [27] 文廷刚, 陈昱利, 杜小凤, 等. 不同植物生长调节剂对小麦籽粒灌浆特性及粒重的影响[J]. 麦类作物学报, 2014, 34(1): 84-90.
- [28] 尚玉磊, 李春喜, 姜丽娜, 等. 植物生长调节剂对小麦产量及产量构成的影响[J]. 河南科学, 2000, 18(4): 408-412.
- [29] 郭新送, 丁方军, 孟庆羽, 等. 控释肥不同施用量及深度对宅基复垦地小麦产量与氮肥利用率的影响[J]. 土壤通报, 2016, 47(4): 928-934.
- [30] 肖铁娆, 景东林. 施氮量对冬小麦产量和氮肥利用率的影响[J]. 中国种业, 2016(6): 56-57.

(上接第 338 页)

- [17] 胡承孝, 吴平. 鄂南棕红壤旱地施用石灰和硫酸镁对油菜的效应[J]. 华中农业大学学报, 1997(16): 571-575.
- [18] 周晓冬, 常义军, 吴洪生, 等. 甘蓝型油菜开花期 SPAD 值、叶绿素含量与氮素含量叶位分布特点及其相互关系[J]. 土壤, 2011, 43(1): 148-151.
- [19] 袁良济, 杨海燕, 邵远玉, 等. 主要环境因子对植物光合特性调控机制的影响研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(5): 2233-2235.
- [20] Mao M, Guo D, Liang Y. Effects of soil moisture on photosynthetic rate, transpiration rate and water use efficiency of rape in different leaf positions[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2001, 9(1): 49-51.
- [21] 张涛. 2016 年中国钛白粉总产量 259.7 万 t[J]. 钢铁钒钛, 2017(2): 63-63.
- [22] 杨冬梅. 钛白协会联手中科院调研“钛石膏”[J]. 钢铁钒钛, 2016(3): 69-69.
- [23] 魏长河, 孙玉壮, 高兴保, 等. 钛石膏中重金属元素的浸出特性研究[J]. 环境工程, 2015, 33(5): 131-135.
- [24] Krishnamurthy S L, Gautam R K, Sharma P C, et al. Effect of different salt stresses on agro-morphological traits and utilisation of salt stress indices for reproductive stage salt tolerance in rice[J]. Field Crops Research, 2016, 190(1): 26-33.
- [25] 李彦, 张峰举, 王淑娟, 等. 脱硫石膏改良碱化土壤对土壤重金属环境的影响[J]. 中国农业科技导报, 2010, 12(6): 86-89.
- [26] 王志坚, 王崇华, 魏小兴, 等. 硫酸钙对大蒜生长发育和产量的影响[J]. 蔬菜, 2012(4): 58-60.
- [27] 高素玲, 张慎璞, 琚园园, 等. 不同用量硫酸钙肥对石灰性土壤大蒜生长的影响[J]. 北方园艺, 2014(14): 10-13.