

# 黏土矿物混合生物炭包膜尿素的制备及其 氮素污染减排潜力

王思源, 宁建凤, 王荣辉, 李盟军, 姚建武, 申健, 周凯军, 艾绍英

(广东省农业科学院农业资源与环境研究所, 农业部南方植物营养与肥料重点实验室,

广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室, 广州 510640)

**摘要:**为促进氮肥高效利用,实现氮素污染减排,选用膨润土和生物炭作为包膜材料,结合硝化抑制剂制备包膜尿素。设置包膜尿素淋溶模拟试验收集淋溶液,结合静态箱法收集  $N_2O$ ,通过分析  $NH_4^+-N$ 、 $NO_3^- -N$  淋失量和  $N_2O$  排放通量对包膜尿素氮素污染减排潜力进行了评估。结果表明:(1) 膨润混合土生物炭包膜尿素( $F_4$ ) $NH_4^+-N$  淋溶损失率最低,较纯化肥尿素( $F_1$ ) $NH_4^+-N$  淋溶损失率降低 19.76%。(2) 硝化抑制剂型膨润土生物炭包膜尿素( $F_5$ ) $NO_3^- -N$  淋失率最低,较  $F_1$  降低 16.74%。(3)  $F_5$  同时具有最优的  $N_2O$  减排效果, $N_2O$  排放量较  $F_1$  降低 77.8%。 $F_5$  氮素减排效果最优,其减排机制在于一方面硝化抑制剂可以从化学过程控制硝化和反硝化进程,延缓尿素酰胺态氮的水解和铵态氮的硝化,在降低  $NO_3^- -N$  淋失的同时可以实现  $N_2O$  减排。另一方面  $F_5$  的包膜材料膨润土和生物炭可以通过吸附作用将更多的  $NH_4^+-N$  富集在土壤表层,从而显著降低  $NH_4^+-N$  淋失。综上所述,硝化抑制剂型膨润土生物炭包膜尿素氮素污染减排潜力最优,可使  $NH_4^+-N$ 、 $NO_3^- -N$  和  $N_2O$  分别减排 15.24%、16.74%和 77.8%。

**关键词:**黏土矿物混合生物炭;包膜尿素;氮素污染减排

**中图分类号:**S145.5

**文献标识码:**A

**文章编号:**1005-3409(2019)05-0151-07

## Clay Mineral and Biochar Mixture Coated Urea Preparation and Its Nitrogen Pollution Reduction Potential

WANG Siyuan, NING Jianfeng, WANG Ronghui, LI Mengjun,

YAO Jianwu, SHEN Jian, ZHOU Kaijun, AI Shaoying

(Institute of Agricultural Resources and Environment, Key Laboratory ant Nutrition and

Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture Guangzhou, Guangdong Key Laboratory of Nutrient

Cycling and Farmland Conservation, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In order to promote high efficient utilization of fertilizer and reduce nitrogen pollutant emission, we used bentonite and biochar as coating materials and combined nitrification inhibitor to prepare coated urea. The coated urea leaching simulation experiments were conducted to collect leaching solution, and static box method were also used to collect  $N_2O$ . Nitrogen reduction potential of coated urea was evaluated by analyzing  $NH_4^+-N$ ,  $NO_3^- -N$  leaching amount and  $N_2O$  emission flux. The results showed that: (1) bentonite and biochar coated urea ( $F_4$ ) has the lowest  $NH_4^+-N$  leaching loss rate, the  $NH_4^+-N$  leaching amount of the coated urea decreased by 19.99% compared with chemical urea ( $F_1$ ); (2) nitrification inhibitor combined, bentonite and biochar coated urea ( $F_5$ ) demonstrated minimum  $NO_3^- -N$  leaching loss rate, the leaching loss rate of  $NO_3^- -N$  decreased by 16.74% compared with  $F_1$ ; (3)  $F_5$  also showed the minimum  $N_2O$  emissions flux,  $N_2O$  emission decreased by 77.8% compared with  $F_1$ . Therefore,  $F_5$  has the effect of optimal nitrogen pollution reduction. The reason is that nitrification inhibitor can control nitrification and denitrification process through

收稿日期:2018-10-17

修回日期:2018-11-30

资助项目:广东省自然科学基金博士启动项目(2015A030310370);广东省科技计划项目(2016A020210047, 2014B020206001, 2016A020209003);广东省应用型科技研发专项资金项目(2016B020240009),国家自然科学基金青年资助项目(41601224)

第一作者:王思源(1982—),女,陕西渭南人,助理研究员,博士,主要从事农田氮素污染减排研究。E-mail:wangsiyuan@zju.edu.cn

通信作者:艾绍英(1968—),女,陕西西脂人,研究员,博士,主要从事面源污染监测与治理研究。E-mail:shaoyingai@21cn.com

chemical process which can delay the hydrolysis of amide nitrogen and the nitrification of ammonium nitrogen, thus to minimize  $\text{N}_2\text{O}$  emission significantly and reduce  $\text{NO}_3^-$ -N leaching loss as well. In addition, the coating materials of bentonite and biochar in  $\text{F}_5$  have high adsorption on  $\text{NH}_4^+$ -N, which can concentrate more  $\text{NH}_4^+$ -N in the top soil, thus reduce  $\text{NH}_4^+$ -N leaching. In summary, urea combined with nitrification inhibitor and coated by bentonite and biochar has the best potential for nitrogen pollutant reduction, which can reduce  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N and  $\text{N}_2\text{O}$  by 15.24%, 16.74% and 77.8%, respectively.

**Keywords:** mixture of clay mineral and biochar; coated urea; nitrogen pollution reduction

施肥是最有效的农业增产措施之一,常规化肥易分解释放,利于作物吸收的同时也易于损失,从而造成纯化肥利用率低。纯化肥尿素在湿润土壤环境中数小时便全部溶解,随后在酶的作用下一周左右全部分解成铵态氮( $\text{NH}_4^+$ -N)。 $\text{NH}_4^+$ -N又在硝化细菌作用下,发生硝化作用变成硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)和 $\text{NO}_2$  [1-3]。农业生产中由于化肥尿素溶解,氨化,硝化所需时间短,加上高温、降雨、土壤物理情况引起的保肥保水能力差等因素影响,致使肥料中能被植物利用的氮仅为30%~40%。针对上述情况,从肥料生产出发,在材料和工艺上进行创新是提高化肥利用率的有效途径 [4-5]。黏土矿物作为环境友好型包膜材料来源广泛、价格低廉,肥料养分释放完后,残留在土壤中的空壳可以自行破碎,在降低环境污染的同时还可以提供微量元素、改善土壤微结构,提高土壤有机质含量 [6-8]。同时生物炭可以提高土壤有机碳含量,进而提高土壤C/N比,增加土壤对氮素及其他养分的吸持容量,但是C/N(7~400,平均值67)比值过高,容易引起土壤氮固持,降低植物对氮的利用率 [9-15],因此生物炭一般需与氮肥混施以达到最佳施用效果。另外,硝化抑制剂被证明可以抑制硝化和反硝化作用过程从而有效减缓氮肥释放,特别是在阳离子交换量(CEC)高的土壤中施加硝化抑制剂,可以延缓尿素水解转化成铵或抑制硝化细菌将铵离子氧化而转变成 $\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}_3^-$ -N,从而提高肥料利用率 [16]。常用的硝化抑制剂有双氰胺(DCD)和二甲基吡唑磷酸盐(DMPP),研究表明DMPP的抑制效果优于DCD,1%含量的DMPP即可达到较好的抑制效果 [17]。因此,为有效提高氮肥利用率,本研究采用膨润土、高岭土和生物炭为包膜材料,结合DMPP制备不同类型黏土矿物混合生物炭包膜尿素,设置包膜尿素淋溶模拟试验收集淋溶液,并结合静态箱法收集 $\text{N}_2\text{O}$ ,通过分析 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N淋失量和 $\text{N}_2\text{O}$ 排放通量,对包膜尿素氮素污染减排潜力进行评估。探索能够降低化肥损失,促进肥料高效利用的生态环保型包膜肥料,以期在氮素污染减排领域发挥重要作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 包膜肥料研制

1.1.1 供试材料及设备 生物炭以玉米芯为材料在450℃厌氧热解2 h制备而来。硝化抑制剂采用DMPP,购买于上海江莱生物科技有限公司。粘结剂采用2%聚丙烯酸。尿素含氮46.63%,购买于广州新农科肥业科技有限公司。膨润土采购于东莞市瑞恒矿产品有限公司。采用开放式旋转型包衣机制备包膜尿素。

1.1.2 包膜尿素的制备及其氮素含量分析 将包膜材料与纯化肥尿素( $\text{F}_1$ )按1:1质量配比,即设定包膜尿素氮素养分含量为23%左右。每种混合包膜材料中混合材料质量比1:1,即矿物/生物炭包膜尿素中矿物和生物炭质量比1:1。硝化抑制剂型矿物/生物炭包膜尿素中硝化抑制剂添加量为氮肥氮素含量(折纯)的1%,矿物和生物炭质量比1:1。在匀速转动的包衣机中加颗粒尿素,撒施部分包裹材料粉末,转动片刻,喷淋一部分粘结剂,使颗粒尿素表面形成一层粘结液,从而形成一层紧密的包裹层。继续添加粘结剂以浸润包膜层,撒施部分包裹粉末,继续转动,重复上述过程3或4次,直到粘结剂完全浸润包裹层,外表出现油亮光泽为止,由此制备成5种包膜尿素,分别记为 $\text{F}_2$ :膨润土包膜尿素, $\text{F}_3$ :生物炭包膜尿素, $\text{F}_4$ :膨润土混合生物炭包膜尿素。为进一步明确添加硝化抑制剂是否具有更优的氮素减排效果,试验设置 $\text{F}_5$ 处理:添加硝化抑制剂型膨润土混合生物炭包膜尿素。在混合催化剂的作用下采用浓硫酸消化后用凯氏定氮仪测定纯化肥尿素和不同包膜尿素氮素含量,结果见表1。

### 1.2 包膜尿素氮素淋溶特征评价

1.2.1 吸附试验设置 以膨润土和玉米芯生物炭为吸附材料,各称取0.25 g和0.5 g样品,分别加入25 ml浓度为20 mg/L的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液和浓度为20 mg/L的 $\text{KNO}_3$ 溶液。在25℃下以200 r/min振荡24 h,采用连续流动分析仪测定吸附平衡后 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N吸附浓度。通过计算 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N吸附

量,评价在相同起始浓度,温度条件不同吸附材料对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的吸附效果。吸附量计算方法

为:吸附量( $\text{mg/kg}$ )= $[(\text{初始浓度}-\text{平衡浓度})\times\text{溶液体积}]/\text{称样量}$ 。

表 1 肥料配方及氮素含量

编号	名称	配方	氮素含量/%
F <sub>1</sub>	尿素	纯化肥尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46.63
F <sub>2</sub>	膨润土包膜尿素	膨润土:尿素=1:1	21.82
F <sub>3</sub>	生物炭包膜尿素	生物炭:尿素=1:1	22.18
F <sub>4</sub>	膨润土混合生物炭包膜尿素	膨润土:生物炭:尿素=0.5:0.5:1	21.46
F <sub>5</sub>	硝化抑制剂型膨润土混合生物炭包膜尿素	膨润土:生物炭:尿素=0.5:0.5:1 硝化抑制剂:尿素氮含量的 1%	21.84

1.2.2 包膜尿素氮素淋溶模拟试验设置 设置上述 4 种包膜尿素与纯化肥尿素的土注淋溶模拟试验,并设无肥处理做对照(CK)。每个土柱高 65 cm,直径 20 cm,下面 5 cm 填充砂砾,砂砾下面铺 200 目纱布,土柱下方接水管和桶用以收集淋溶液。土壤样品采自广州市白云区人和镇,土壤基本理化性质见表 2。土壤按 60 cm 剖面分表层 0—20 cm 和底层 30—60 cm 分别取样。土样经风干后过 2 mm 筛后,对应田间土壤剖面高度填充土柱,加水至饱和含水量放置 1 周,于 2016 年 12 月 1 日移栽生菜 3 颗,生长期至 2017 年 1 月 15 日,每个处理 3 个重复。氮肥用量和施肥频次参照当地农户习惯施肥,氮肥用量  $78.8\text{ kg/hm}^2$ ,每隔 9 d 追肥 1 次,记为 1 个周期。淋溶期从生菜移栽后开始持续 3 个周期,即从 2016 年 12 月 1 日开始至 2016 年 12 月 30 日结束。根据农

户常规施肥和广州丰雨季特征于每次施肥后第 3 天和第 6 天分别添加 3 L 水进行淋溶,淋溶期水量约为 2013—2015 年广州市年平均降雨量的 27%。每次淋溶完毕收集淋溶液,记录淋溶液体积,并取 50 ml 淋溶液,采用连续流动分析仪测定淋溶液中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  含量,根据记录的淋溶液体积和测定的淋溶液中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  含量计算不同形态氮素淋溶损失量。并将不同包膜尿素处理中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  淋溶损失量分别除以该处理中包膜尿素氮素投入量得到不同形态氮素淋溶损失率。试验结束后分 0—20 cm,20—40 cm,40—60 cm 共 3 个层次采集土壤样品,分别用 KCl 和  $\text{CaCl}_2$  浸提土  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,采用连续流动分析仪测定土壤  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  含量。

表 2 供试土壤基本理化性状

pH	有机质/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	有效磷/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	速效钾/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全氮/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	碱解氮/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	CEC/ ( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	土壤机械组成		
							>0.02	0.02~0.002	<0.002
5.6	3.39	15.45	149	1.96	175.4	9.8	39.65	35.56	24.79

1.2.3 包膜尿素  $\text{N}_2\text{O}$  排放特征测定  $\text{N}_2\text{O}$  收集采用静态箱—气相色谱法测定。根据上述淋溶模拟试验土柱内径设计配套的静态箱。静态箱直径 18 cm,高 36 cm,顶部装有风扇,有线连接到箱体外的电池组和开关。采集  $\text{N}_2\text{O}$  过程中将静态箱底部镶入土壤中 1 cm 保持密封,同时通过顶部的电池组开关控制箱体风扇从而保持箱体内空气流动。 $\text{N}_2\text{O}$  采集从生菜移栽后(2017 年 12 月 1 日)开始到生长期结束为止,收集维持 5 个周期,即前 3 个周期采集淋溶液的同时采集  $\text{N}_2\text{O}$ ,后两个周期只采集  $\text{N}_2\text{O}$ 。 $\text{N}_2\text{O}$  采集频率为每次施肥后前 3 d 每天采集一次,之后每隔 2 d 采集一次。每次  $\text{N}_2\text{O}$  采集于上午 9~10 点进行,采集时间 30 min。每次盖上箱体后立刻用 20 ml 医用注射器采集一次箱体内气体,记录为零时刻,之后每隔 15 min 各采集一次箱体内气体。采集到的气体用 Agilent 7890A 气相色谱仪分析测定  $\text{N}_2\text{O}$  含量,测定用的检测器为 ECD(电子捕获检测器),分离柱内填充料为 80~100 目 PorpakQ,载气为高纯氮气,尾吹气为  $\text{ArCH}_4$  ( $\text{Ar}$  90%,  $\text{CH}_4$

10%),尾吹气流量为 2 ml/min。

$\text{N}_2\text{O}$  排放通量计算公式<sup>[18]</sup>为:

$$F=\frac{273}{273+t}\times\frac{28}{22.4}\times60\times10^{-3}\times H\times\frac{dc}{dt}$$

式中: $F$  为  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量 [ $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ]; $t$  为箱内温度;28 为每 mol  $\text{N}_2\text{O}$  分子中 N 的质量数;22.4 为温度为 273 K 时的  $\text{N}_2\text{O}$  摩尔体积; $H$  为采样箱高度(cm); $c$  为  $\text{N}_2\text{O}$  气体浓度( $\mu\text{L/L}$ ); $t$  为关箱时间(min); $dc/dt$  为采样箱内  $\text{N}_2\text{O}$  气体浓度的变化率 [ $\mu\text{L}/(\text{L}/\text{min})$ ]。

2 结果与分析

2.1 包膜材料对氨氮、硝氮的吸附作用

包膜材料对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  吸附作用差异显著(表 3,  $p<0.05$ ),在相同初始浓度和温度条件下生物炭具有较大的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  吸附量,吸附量为  $1.756\text{ mg/kg}$ ,膨润土  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  吸附量较小,为  $1.620\text{ mg/kg}$ 。两种包膜材料对  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的吸附作用无显著差异,生物炭和膨润土对  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的吸附量分别为  $0.860\text{ mg/kg}$  和  $0.861\text{ mg/kg}$ 。



表 3 不同包膜材料氮素、硝氮吸附量

氮素不同吸附形态	膨润土	生物炭
氨氮吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	1.620	1.756
硝氮吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	0.856	0.860

2.2 包膜尿素氮素淋溶特征分析

包膜尿素淋溶模拟试验结果(图 1)表明尿素的氮素淋溶损失以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为主,不同包膜尿素 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 淋溶损失率在 48.75%~56.34%,与纯化肥尿素(F<sub>1</sub>)氮素平均淋溶损失率 58.56%相比各包膜尿素氮素淋溶损失率差异显著(*p*<0.05)。不同包膜尿素 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 淋溶损失率表现为 F<sub>4</sub>>F<sub>3</sub>>F<sub>2</sub>>F<sub>5</sub>,即添加硝化抑制剂型膨润土混合生物炭包膜尿素最低,相对于 F<sub>1</sub> 处理降低 16.36%。

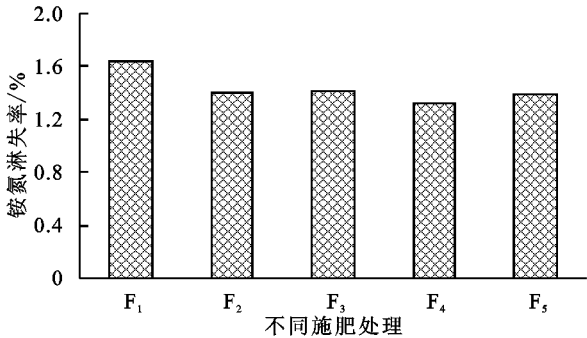


图 1 不同肥料处理氮素淋溶损失率

2.3 包膜尿素对土壤氨态氮、硝态氮含量的影响

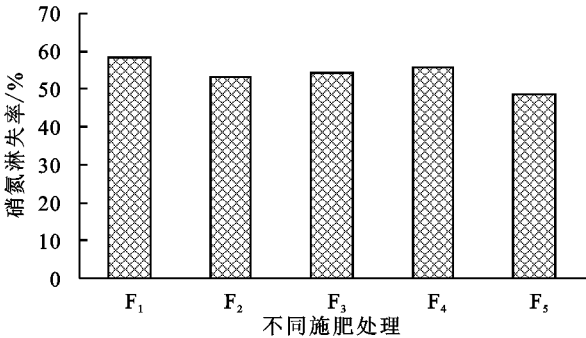
不同包膜尿素淋溶试验结果表明表层 0—20 cm 土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量在 11.45~11.93 mg/kg,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量在 21.87~23.45 mg/kg(表 4 和图 2)。不同包膜尿素处理土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量与 F<sub>1</sub> 之间差异显著(*P*>0.05)。因 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 在土壤中的吸附和转化能力很强,迁移深度较小,因此只考虑表层 0—20 cm 土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量。F<sub>1</sub> 处理表层土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量均最高,F<sub>5</sub> 处理表层土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量均为最低,分别为 21.87 mg/kg 和 11.45 mg/kg(表 4),相对于 F<sub>1</sub> 处理分别减少了 4.06%和 6.7%。F<sub>4</sub> 处理表层土壤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量较其余包膜尿素含量高,仅次于 F<sub>1</sub> 处理。F<sub>3</sub> 处理 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量较低为 22.20 mg/kg,仅高于 F<sub>5</sub> 处理。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量在整个土柱剖面依次降低,20—40 cm 土层不同肥料处理 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量在 3.76~7.77 mg/kg,在 40—60 cm 土下降到 2.40~3.59 mg/kg。

2.4 包膜尿素 N<sub>2</sub>O 排放特征分析

包膜尿素 N<sub>2</sub>O 排放结果(图 3)显示,在淋溶监测周期(12.3~12.28)各施肥处理 N<sub>2</sub>O 排放量大小依次为 F<sub>3</sub>>F<sub>1</sub>>F<sub>4</sub>>F<sub>2</sub>>F<sub>5</sub>。在非淋溶监测周期(12.29~1.13)F<sub>1</sub> 的 N<sub>2</sub>O 排放量最大,显著高于各包膜尿素 N<sub>2</sub>O 排放量。包膜尿素 N<sub>2</sub>O 排放量大小次

F<sub>2</sub> 和 F<sub>3</sub> 相对于 F<sub>1</sub> 分别降低 9.13%和 7.15%。

包膜尿素 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋溶损失率在 1.32%~1.40%,与纯化肥尿素(F<sub>1</sub>)平均淋溶损失率 1.64%相比差异显著(*p*<0.05),但 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋溶损失率仅为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 淋溶损失率的 2.37%~2.85%。不同包膜尿素 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋溶损失大小表现为 F<sub>3</sub>>F<sub>5</sub>>F<sub>2</sub>>F<sub>4</sub>。即膨润土混合生物炭包膜尿素 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋溶损失率最低,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 损失率较 F<sub>1</sub> 处理降低 19.76%,纯生物炭包膜尿素和纯膨润土包膜尿素淋溶损失率较高分别为 1.40%和 1.41%,相对于 F<sub>1</sub> 处理 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋溶损失率下降 14.80%和 14.00%。说明生物炭联合膨润土制备包膜尿素可以更好的阻控 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋溶。



依次为 F<sub>3</sub>>F<sub>2</sub>>F<sub>4</sub>>F<sub>5</sub>,说明添加硝化抑制剂的包膜尿素 N<sub>2</sub>O 排放量最低,减排效果最好。黏土矿物生物炭包膜尿素 N<sub>2</sub>O 减排效果次之。根据监测到的 N<sub>2</sub>O 排放通量对整个非淋溶监测周期内包膜尿素 N<sub>2</sub>O 排放量进行估算,得出包膜尿素 F<sub>2</sub>,F<sub>3</sub>,F<sub>4</sub>,F<sub>5</sub> 的 N<sub>2</sub>O 排放量相对于 F<sub>1</sub> 分别降低了 65.7%,55.9%,71.8%和 77.8%。同时由各施肥处理 N<sub>2</sub>O 排放规律可以看出 N<sub>2</sub>O 排放量峰值多数发生在施肥的第二天,且在每个淋溶周期内淋溶作用发生时N<sub>2</sub>O 排放量均显著增加。

表 4 不同肥料处理土壤硝氮含量 mg/kg

土层	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>
0—20 cm	23.45	22.37	22.44	23.12	21.87
20—40 cm	4.63	3.76	4.89	4.63	4.77
40—60 cm	2.40	2.80	3.50	3.59	2.97

3 讨论

吸附试验中相同起始浓度条件下生物炭对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的吸附作用显著优于膨润土,生物炭作为包膜材料的一部分能有效降低 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋失。但是淋溶模拟试验结果表明纯生物炭包膜尿素相对于其余包膜尿素 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 淋失率较高,这主要是因为生物炭作为包膜材料粘结性差,缺少膨润土较强的分散性和粘结性<sup>[19-20]</sup>,从而使得纯生物炭包膜尿素结构不够紧

实,在淋溶条件下尿素容易分解。而膨润土混合生物炭包膜尿素  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  淋失率较低,表明将生物炭与黏土矿物相混合进行包膜可以有效降低  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  淋失

率,提高肥料利用效率。黏土矿物结合生物炭具有最优的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的吸附效应,使更多的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  被富集在表层的 0—20 cm,从而有效降低  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  淋失。

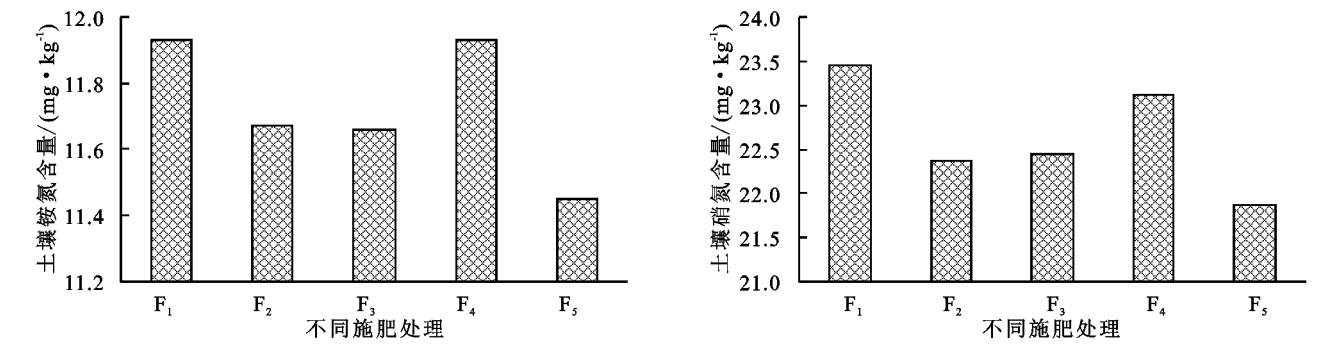


图2 不同肥料处理 0—20 cm 土层氨氮、硝氮含量

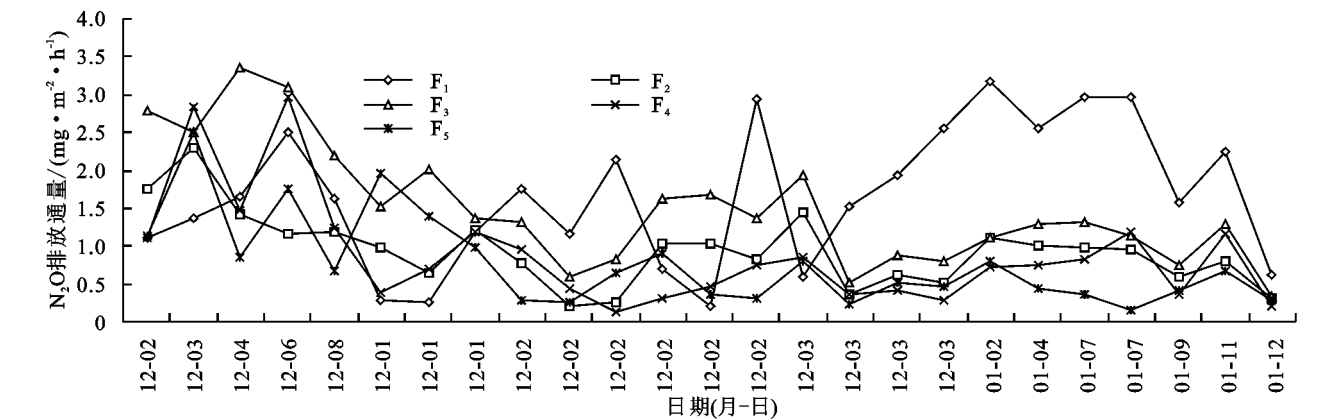


图3 不同肥料处理包膜尿素  $\text{N}_2\text{O}$  排放特征

$\text{NO}_3^-\text{-N}$  不容易被土壤胶体吸附,同时生物炭和膨润土表面带负电荷较多<sup>[21-22]</sup>,对  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  阴离子吸附作用较小,因此  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  及易发生淋溶损失而向下迁移,从而使得包膜尿素淋溶主要以  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  淋溶损失为主。硝化抑制剂型膨润土生物炭包膜尿素  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  淋失率最低,相对纯化肥尿素  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  淋失率降低了 16.74%。虽然膨润土生物炭包膜尿素也可以显著降低硝氮淋失率,但相对于纯化肥尿素其  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  淋失率只降低了 9.13%,减排效果只是添加硝化抑制剂型包膜尿素的 54.54%。硝化抑制剂能够延缓硝化过程进行,抑制氨氧化过程,使得  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  能在土壤表层中以高浓度存在较长时间,从而改变了土壤中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  与  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的相对含量,降低了  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  损失量<sup>[23]</sup>。因此添加硝化抑制剂型包膜尿素能显著降低  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  淋失,但对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  淋失阻控作用略小,相对于纯化肥尿素  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  淋失率只降低了 15.24%,因而  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的淋失阻控主要靠包膜材料的吸附性能。

$\text{N}_2\text{O}$  排放通量 77.8% 和 71.8%。这主要是由于硝化抑制剂可以调控硝化和反硝化进程,延缓尿素酰胺态氮的水解和铵态氮的硝化过程,从而使氮素转化全过程得到有效控制<sup>[24]</sup>。Bai 等通过室内培养试验发现,与普通尿素相比,DMPP 对草甸棕壤  $\text{N}_2\text{O}$  减排率为 75.9%<sup>[25]</sup>。孙祥鑫等研究也指出相对于纯化肥尿素添加 DMPP 后可使水田  $\text{N}_2\text{O}$  减排率为 74.9%<sup>[26]</sup>,这些均予本研究结果相一致。DMPP 对硝化作用的抑制在于可以有效减弱尿素水解产生的铵态氮的氧化作用,铵态氮浓度升高,促进了氨挥发,同时较弱的铵态氮氧化作用减少了土壤硝态氮含量,抑制了  $\text{N}_2\text{O}$  的形成<sup>[27]</sup>。而包膜材料的吸附作用主要在于物理化学性控制,其控释性能受土壤含水量影响较大,从而表现出在非淋溶监测周期内  $\text{N}_2\text{O}$  排放量较淋溶监测周期显著降低。原因在包膜材料生物炭和膨润土具有较大的水分持留能力,进入土壤后就像一个海绵体能吸持周围养分,抑制土壤氮素向  $\text{N}_2\text{O}$  转化,但是这种吸持效应通常发生水分含量在  $0.2 \sim 0.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ <sup>[28]</sup>。另一方面生物炭的较大的孔隙结构和膨润土吸水膨胀性能可以改善非淋溶期土内土壤的通透性和微生物生境,提高土壤氧气供应,进而调节硝化和反硝化进程影响  $\text{N}_2\text{O}$  排放<sup>[29-31]</sup>。

包膜尿素  $\text{N}_2\text{O}$  排放结果显示不论在淋溶监测期和非淋溶监测期,添加硝化抑制剂的包膜尿素  $\text{N}_2\text{O}$  排放量最低,其减排效果优于黏土矿物生物炭包膜尿素,与纯化肥尿素相比上述两种包膜尿素分别可降低

$\text{N}_2\text{O}$  排放量随间歇淋溶不断变化,在淋溶发生期  $\text{N}_2\text{O}$  排放量增加。这是因为淋溶造成土壤含水量不断变化,从而影响了土壤通气性能和氧化还原状况。在土壤含水量较低时,土壤通透性能较好,氧气充足,此时硝化作用占主导,但硝化和反硝化作用均随土壤含水量的增加而增强,致使  $\text{N}_2\text{O}$  排放随土壤含水量的增加而增加。随着土壤含水量增加,土壤趋于厌氧环境,此过程中反硝化速率增加,当硝化作用和反硝化作用同时达到最大时  $\text{N}_2\text{O}$  排放最多。当土壤含水量进一步增加时土壤硝化作用受到抑制,反硝化过程也逐渐向产生  $\text{N}_2\text{O}$  的相反的生物化学平衡态移动,致使  $\text{N}_2\text{O}$  的排放量随之变小。Wei 等研究也表明  $\text{N}_2\text{O}$  排放与土壤表层(0—12 cm)水含量显著相关,当土壤表层充水孔隙度在 60% 时  $\text{N}_2\text{O}$  排放出现峰值,因为土壤湿度促进了土壤硝化和反硝化作用进程从而加剧了  $\text{N}_2\text{O}$  排放<sup>[32]</sup>。

## 4 结论

(1) 膨润土混合生物炭包膜尿素  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  淋溶损失率最低,较纯化肥处理  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  损失率降低 19.76%。

(2) 硝化抑制剂型膨润土生物炭包膜尿素  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  损失率较纯化肥处理降低 15.24%,  $\text{NO}_3^--\text{N}$  淋失率和  $\text{N}_2\text{O}$  排放量最低,相对纯化肥尿素分别降低了 16.74% 和 77.8%。

(3) 硝化抑制剂型膨润土生物炭包膜尿素氮素减排效果最优,其减排机制在黏土矿物混合生物炭做成包膜材料可以使更多的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  被富集在表层 0—20 cm 土壤,从而降低  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  淋失。同时硝化抑制剂可以从化学过程控制硝化和反硝化进程,延缓尿素酰胺态氮的水解和铵态氮的硝化,在降低  $\text{NO}_3^--\text{N}$  淋失的同时可以实现  $\text{N}_2\text{O}$  减排。

### 参考文献:

- [1] 秦成强. 聚合物包膜尿素的制备与缓释性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- [2] 范菲菲, 范成五, 秦松. 贵州农业土壤氮素流失对环境的影响及防治对策[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(7): 106-110.
- [3] 胡钰. 流域种植业面源氮污染监测及负荷估算: 以阿什河流域为例[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2012.
- [4] 王浩, 樊小林, 张华. 粒径、包膜厚度及淋溶模式对控释肥氮素释放特性的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2008, 36(12): 95-100.
- [5] 马胜亮, 王宜伦, 韩燕来. 包膜氮肥养分释放研究[J]. 河南农业大学学报, 2005, 39(2): 158-160.
- [6] 牟林, 韩晓日, 于成广, 等. 不同无机矿物应用于包膜复合肥的氮素释放特征及其评价[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(5): 1179-1188.
- [7] 丁述理, 李钦甫. 蒙脱石作为尿素缓释基质的试验研究[J]. 矿物学报, 1998, 18(1): 67-72.
- [8] 刘秀梅, 张夫道, 张树清, 等. 纳米级高岭土对氮、磷、钾和有机碳的吸附及解吸特性的研究[J]. 中国农业科学, 2005, 38(1): 102-109.
- [9] 盖霞普, 刘宏斌, 翟丽梅. 玉米秸秆生物炭对土壤无机氮素淋失风险的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(2): 310-318.
- [10] 武丽君, 王朝旭, 张峰. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 74-81.
- [11] 马锋锋, 赵保卫, 念斌. 玉米秸秆生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 兰州交通大学学报, 2015, 34(1): 125-130.
- [12] 何绪生, 张树清, 余雕, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(15): 16-25.
- [13] Zheng H, Wang Z Y, Deng X, et al. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil [J]. Geoderma, 2013, 206: 32-39.
- [14] Lehmann J, da Silva Jr J P, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. Plant and Soil, 2003, 249(2): 343-357.
- [15] 刘玮晶, 刘烨, 高晓荔, 等. 外源生物质炭对土壤中铵态氮素滞留效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(5): 962-968.
- [16] 俞巧钢, 陈英旭. 尿素添加硝化抑制剂 DMPP 对稻田土壤不同形态矿质态氮的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7): 1357-1363.
- [17] 王雪薇, 刘涛, 褚贵新. 3 种硝化抑制剂抑制土壤硝化作用比较及用量研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(1): 54-61.
- [18] Xu J Z, Wei Q, Yang S H, et al. Soil degassing during watering: an overlooked soil  $\text{N}_2\text{O}$  emission process[J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 257-263.
- [19] 潘炎烽, 谢华丽, 周春晖, 等. 吸附性矿物膨润土对肥料的控释作用初探[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(4): 393-397.
- [20] 王彦锐, 周鑫斌, 徐宸, 等. 有机肥—膨润土—腐植酸复合调理剂对黄壤土吸附氮素的影响[J]. 烟草科技, 2017, 50(11): 16-20.
- [21] Wang B, Lehmann J, Hanley K, et al. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH[J]. Chemosphere, 2015, 138: 120-126.

[22] Baik H M, Lee S Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010,16(5):837-841.

[23] Hong J Di, Keith C C. Inhibition of nitrification to mitigate nitrate leaching and nitrous oxide emissions in grazed grassland:a review[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016,16(5):1401-1420.

[24] Bai X, Xia Z W, Guo Y L, et al. Effects of nitrification inhibitors on N<sub>2</sub>O emission from different upland agricultural soils[J]. Chinese Journal of Ecology, 2012,31(9):2319-2329.

[25] 孙祥鑫,李东坡,武志杰,等.持续施用缓/控释尿素条件下水田土壤 NH<sub>3</sub> 挥发与 N<sub>2</sub>O 排放特征[J].应用生态学报,2016,27(6):1901-1909.

[26] 俞巧钢,殷建祯,马军伟.硝化抑制剂 DMPP 应用的研究进展及影响因素[J].农业环境科学学报,2014,33(6):1057-1066.

[27] Weiske A, Benckiser G, Herbert T, et al. Influence of the nitrification inhibitor 3, 4-dimethylpyrazole phosphate(DMPP)in comparison to dicyandiamide(DCD)on nitrous oxide emissions, carbon dioxide fluxes and methane oxidation during 3 years of repeated application in field experiments[J]. Biology and Fertility of Soils, 2001,34(2):109-117.

[28] Kravchenko A N, Fry J E, Guber A K. Water absorption capacity of soil-incorporated plant leaves can affect N<sub>2</sub>O emissions and soil inorganic N concentrations[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2018,121:113-119.

[29] Noraini M J, Peta L C, Lynette K A. Soil microbial responses to biochars varying in particle size, surface and pore properties[J]. Pedosphere, 2015,25(5):770-780.

[30] Cao T, Meng J, Liang H. Can biochar provide ammonium and nitrate to poor soils? Soil column incubation [J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2017, 17(2):253-265.

[31] Sun W J, Sun D A, Fang L, et al. Soil-water characteristics of Gaomiaozi bentonite by vapour equilibrium technique[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2014,6(1):48-54.

[32] Wei Q, Xu J Z, Yang S H. Subsurface watering resulted in reduced soil N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions and their global warming potentials than surface watering[J]. Atmospheric Environment, 2018,173:248-255.



(上接第 150 页)

[23] 张文帅.陕甘宁黄土高原区 NDVI 变化及其在土地利用变化检测中的适宜性[D].北京:中国科学院研究生院:教育部水土保持与生态环境研究中心,2014.

[24] 赵媛媛,丁国栋,高广磊,等.毛乌素沙区沙漠化土地防治区划[J].中国沙漠,2017,37(4):635-643.

[25] 王涛,吴薇,薛娴,等.近 50 年来中国北方沙漠化土地的时空变化[J].地理学报,2004,59(2):203-212.

[27] 段翰晨,王涛,薛娴,等.科尔沁沙地沙漠化时空演变及其景观格局:以内蒙古自治区奈曼旗为例[J].地理学报,2012,67(7):917-928.

[28] 万炜,颜长珍,肖生春,等.1975—2015 年阿拉善高原沙漠化过程、格局与驱动机制[J].中国沙漠,2018,38(1): 17-29.

[29] 闫峰,吴波,王艳姣.2000—2011 年毛乌素沙地植被生长状况时空变化特征[J].地理科学,2013,33(5):602-608.