

马妍, 刘振海, 刘陆涵, 等. 三种环境材料复合对土壤水肥保持同步增效的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(12): 2471–2478.

MA Yan, LIU Zhen-hai, LIU Lu-han, et al. Study of composites of three kinds of environmental materials on the synergism of soil moisture conservation and nitrogen-phosphorus fertilizer efficiency[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(12): 2471–2478.

# 三种环境材料复合对土壤水肥保持同步增效的影响

马妍<sup>1</sup>, 刘振海<sup>1</sup>, 刘陆涵<sup>1,2</sup>, 史妍君<sup>1</sup>, 黄占斌<sup>1\*</sup>

(1.中国矿业大学(北京)化学与环境学院, 北京 100083; 2.北京首创环境投资有限公司, 北京 100083)

**摘要:**为研发基于功能互补的不同环境材料复合对土壤水分和氮磷肥保持增效的同步效应, 本文选取保水剂(A)、腐植酸(B)和沸石(C), 通过室内土柱模拟方法, 采用正交实验设计, 探究3种不同环境材料复合对土壤水分和氮磷肥保持同步增效的主次和不同目标的组合优化, 最终获得提高土壤水分和土壤氮磷保持增效的最优组合, 通过过程分析探讨不同环境材料对土壤水肥保持的效应机理。结果表明: 3种环境材料复合对土壤水分和氮磷肥保持增效有明显效果, 对水分保持和氮磷肥同步增效的最优组合为A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(即保水剂、腐植酸和沸石添加量为1.5、1.5 g·kg<sup>-1</sup>和9.0 g·kg<sup>-1</sup>), 该组合相比CK的土壤水分淋出量减少3.5%, 氮素淋出量减少12.1%, 磷素淋出量增多65.5%; 比较发现, 沸石对土壤淋溶液pH和EC值影响最大, 保水剂居中, 腐植酸作用最小; 3种环境材料的添加可增加土壤孔隙度, 改善土壤团粒结构, 具有改良土壤的效应。研究结果为新型肥料研发提供重要参考。

**关键词:** 保水剂; 腐植酸; 沸石; 水分保持; 氮磷肥增效

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)12-2471-08 doi:10.11654/jaes.2017-0564

## Study of composites of three kinds of environmental materials on the synergism of soil moisture conservation and nitrogen-phosphorus fertilizer efficiency

MA Yan<sup>1</sup>, LIU Zhen-hai<sup>1</sup>, LIU Lu-han<sup>1,2</sup>, SHI Yan-jun<sup>1</sup>, HUANG Zhan-bin<sup>1\*</sup>

(1.School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2.Beijing Capital Environmental Investment Limited, Beijing 100083, China)

**Abstract:** This study aimed to determine the simultaneous effects of soil water and nitrogen-phosphorus fertilizers based on the functional complementarity of different environmental materials. Super absorbent polymer (A), humic acid (B), and zeolite (C) were selected, and soil column leaching was performed to identify the main and secondary targets and combination optimization of composites of three different environmental materials on soil moisture and nitrogen-phosphorus fertilizer. Eventually, the optimal combination of soil moisture and nitrogen-phosphorus conservation synergism was obtained, and the effective mechanism of different environmental materials on soil moisture and fertilizer conservation was analyzed using the process analysis. The results showed that composites of three kinds of environmental materials had significant effects on soil moisture and nitrogen-phosphorus fertilizers, and the optimal combination of soil moisture conservation and nitrogen-phosphorus fertilizer efficiency was A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (with super absorbent polymer, humic acid and zeolite of 1.5, 1.5 g·kg<sup>-1</sup> and 9.0 g·kg<sup>-1</sup>, respectively). Compared with those of CK, the water leaching was reduced by 3.5%, the leaching rate of nitrogen was decreased by 12.1%, and the leaching amount of phosphorus was increased by 65.5% in A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Comparative analysis revealed that zeolites had the maximum influence on the pH and EC values, whereas humic acid had the minimum effect. The addition of environmental materials could increase soil porosity, improve soil aggregate structure, and help improve soil properties. The results provide an important basis for new fertilizer research and development.

**Keywords:** super absorbent polymer; humic acid; zeolite; moisture conservation; nitrogen-phosphorus fertilizer synergism

收稿日期: 2017-04-14 录用日期: 2017-09-01

作者简介: 马妍(1983—), 女, 安徽砀山人, 副教授, 主要从事土壤污染治理与修复研究。E-mail: mayan2202@163.com

\* 通信作者: 黄占斌 E-mail: zbh Huang2003@163.com

基金项目: 十三五国家重点研发计划项目(2016YFC0501108); 国家自然科学基金项目(41571303); 三峡后续工作科研课题(2015HXKY2-4); 中央高校基本科研业务费专项基金(2016QH02); 北京市自然科学基金项目(8152025)

Project supported: 13th Five-Year Plan National Key Research and Development Program of China(2016YFC0501108); The National Natural Science Foundation of China(41571303); Three Gorges Follow-up Work Research Topic(2015HXKY2-4); The Fundamental Research Funds for the Central Universities(2016QH02); The Natural Science Foundation of Beijing, China(8152025)

干旱缺水、水肥利用效率低和面源污染等问题是限制我国农业生产高效和可持续发展的重要因素<sup>[1-3]</sup>。我国农业年用灌溉水量 3600 亿 m<sup>3</sup>, 占总用水量 65% 左右, 其中 90% 用于农田漫灌<sup>[4]</sup>, 但水分利用效率不到发达国家的一半, 加之水资源浪费使我国水资源短缺状况更加严峻<sup>[5]</sup>。同时, 我国农业面源污染也十分严重, 且对环境污染的贡献率不断提高<sup>[6-10]</sup>。施用氮磷化肥是我国农业最基本的增产方式, 但在施用过程中存在过量施用、效率低下和造成面源污染等问题<sup>[2]</sup>。研究表明, 我国氮磷肥的当季利用率分别为 35% 左右和 10%~20%<sup>[11]</sup>, 每年我国氮肥损失高达 1500 万 t, 这不仅增加农业成本, 还造成坡地农田氮磷肥随水土流失引起江河富营养化的环境污染问题, 氮肥反硝化引起“温室气体”排放增加的大气污染问题, 土壤中氮磷渗漏引起地下亚硝酸盐增加造成地下水污染问题, 并威胁人类健康<sup>[12]</sup>。据统计, 农业面源污染中氮磷在水体污染源中比例达 50% 以上<sup>[13]</sup>。针对我国目前农田化肥用量过高的状态, 2015 年农业部提出《到 2020 年化肥使用量零增长行动方案》。抗旱节水和提高农田土壤水分保持, 减小化肥用量和提高氮磷肥利用效率是我国农业可持续发展的重要方向和研究课题。

环境材料是具有最低环境负荷、最大使用功能的人类所需材料<sup>[14]</sup>, 其最大特征是具有功能性、环保性和经济性。大量实验和实践<sup>[15-23]</sup>表明, 保水剂是目前具有较大发展潜力的土壤保水材料, 由于保水剂的分子结构为具有一定交联度的三维网状结构, 其中含有很多羧基、羟基、磺酸基等亲水性基团, 遇到水分子, 这些基团可以电离, 形成氢键, 不仅促进土壤保水和土壤改良, 还能促进作物生长和水肥协调, 提高植物干物质产量和水分利用效率; 腐植酸是自然环境中广泛存在的一类高分子物质, 分子结构中含有酚羟基、醇羟基等官能团, 因而具有亲水性、离子交换性及络合性等特性, 对氮素具有较好的保持效果, 还能活化土壤中磷肥, 提高磷肥利用率; 沸石是具有硅氧四面体和铝氧四面体结构的硅酸盐矿物, 因为其独特的孔道结构以及孔道中含有大量可用于交换的阳离子, 沸石具有很高的选择性阳离子交换性能, 对氮磷肥离子具有较强的吸附性和离子交换性能。目前, 这几类环境材料在氮肥增效和磷肥活化的单项研究有一些积累, 但缺乏多种环境材料复合对水肥同步增效的研究。本文基于这 3 种环境材料的协同作用, 为了减小农业面源污染和改善农田的水土环境, 采用正交实验设计, 探索 3 种环境材料对土壤水肥保持增效的优化

组合, 以期新型肥料的研发和环境材料的应用研究提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

土壤: 北京市通州区农田表层土壤(0~20 cm)。0.25~5.00 mm 土壤团聚体占 50.60%; 土壤碱解氮 15.75 mg·kg<sup>-1</sup>, 速效磷 54.40 mg·kg<sup>-1</sup>, 有机质 18.91 g·kg<sup>-1</sup>, 阳离子交换量(CEC) 6.19 cmol·kg<sup>-1</sup>, 电导率(EC) 0.33 μS·cm<sup>-1</sup>, 含水率 7.63%, 孔隙度 50.50%, pH 值 7.49。经风干、碾碎和剔除杂物后过 2 mm 筛, 备用。

肥料: 尿素, H<sub>2</sub>NCONH<sub>2</sub>(分析纯, 广东光华科技股份有限公司); 过磷酸钙, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

环境材料: 保水剂, 聚丙烯酸钠盐型, 白色晶体颗粒, 60~80 目(北京金元易生态工程技术中心); 腐植酸, 黑色粉状, 80~100 目, 其中黄腐酸 16.7%(内蒙古霍林河煤业集团有限责任公司); 沸石, 乳白色颗粒, 60~80 目(化学纯, 天津市津科精细化工研究所)。

### 1.2 试验设计

#### 1.2.1 淋溶试验装置

土柱淋溶试验装置: 主体是定制的有机玻璃柱和玻璃土柱架(图 1)。玻璃柱的内径、外径和高分别为 5、6 cm 和 35 cm。在淋溶柱底部放置两块制有小孔的有机玻璃滤板, 滤板之间夹 1 层 200 目的滤布。每柱中装入 500 g 过 2 mm 筛后的风干土壤的土肥混合物(肥料混施于土壤中, 尿素和过磷酸钙添加量分别为 1000、750 mg·kg<sup>-1</sup>), 表面覆盖少量(约 40 g, 0.5 cm 厚)纯净石英砂, 加水时可起到缓冲作用, 以防扰乱土层。

水分处理方法: 淋溶前加 250 mL 水使土壤水分接近饱和持水量。室温下放置 1 d, 使土肥充分混合。

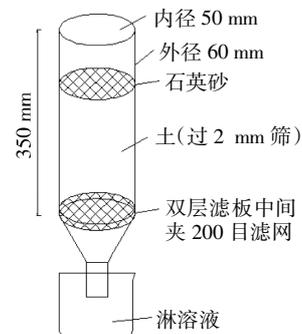


图 1 土柱淋溶模拟实验装置

Figure 1 Soil column leaching experiment equipment

首次淋溶加入 250 mL 水,收集 24 h 淋溶液。将淋溶柱仍放置在室温条件下,自然蒸发,约 6 d 后称重,至土壤含水率降到约 50%左右时,进行第 II 次淋溶,每次淋溶过程相同,约在培养第 2、8、14 d 和 20 d 时进行淋溶,连续 4 次。

### 1.2.2 试验处理

根据正交表的正交性,正交实验的实验点均衡分布,具有很强的代表性,具备“均匀分散、齐整可比”的特点,能够比较全面反映选优区内的基本情况。本研究通过三因素三水平正交实验,采用土柱淋溶模拟方法,确定环境材料对水分保持和氮磷肥同步增效的最优组合。实验三因素为保水剂(A)、腐植酸(B)和沸石(C),在以往研究基础上,确定 A 与 B 用量的 3 个水平均为土壤干重的 0.05%、0.10%和 0.15%(即 0.5、1.0  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 1.5  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),C 为土壤干重的 0.3%、0.6%和 0.9%(即 3、6  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 9  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )添加,共 9 个处理,3 个重复(表 1)。

### 1.2.3 测定指标与方法

淋溶液指标:淋溶液体积直接采用量筒法测定;pH 值采用玻璃电极法 GB 7859—1987;EC 值采用电导率仪法(GB 7871—1987);总氮采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(HJ 636—2012);总磷采用过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法(GB 11893—1989)。

土壤指标:土壤样品的电镜扫描(SEM)表征在淋溶前后进行,在清华大学材料学院采用扫描电子显微镜(SU8010,日本 Hitachi 公司)进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环境材料组合对土壤水分保持的影响

淋溶液体积即土壤水分流失量,不同处理 4 次淋溶过程分析见图 2, 试验组淋溶液总体积相比 CK

表 1 土柱淋溶试验设计

Table 1 Soil column leaching experiment design

| 处理组 | 保水剂(A)                 | 腐植酸(B)                 | 沸石(C)                  |
|-----|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1   | A <sub>1</sub> (0.05%) | B <sub>1</sub> (0.05%) | C <sub>1</sub> (0.30%) |
| 2   | A <sub>1</sub> (0.05%) | B <sub>2</sub> (0.10%) | C <sub>2</sub> (0.90%) |
| 3   | A <sub>1</sub> (0.05%) | B <sub>3</sub> (0.15%) | C <sub>3</sub> (0.60%) |
| 4   | A <sub>2</sub> (0.10%) | B <sub>1</sub> (0.05%) | C <sub>2</sub> (0.90%) |
| 5   | A <sub>2</sub> (0.10%) | B <sub>2</sub> (0.10%) | C <sub>3</sub> (0.60%) |
| 6   | A <sub>2</sub> (0.10%) | B <sub>3</sub> (0.15%) | C <sub>1</sub> (0.30%) |
| 7   | A <sub>3</sub> (0.15%) | B <sub>1</sub> (0.05%) | C <sub>3</sub> (0.60%) |
| 8   | A <sub>3</sub> (0.15%) | B <sub>2</sub> (0.10%) | C <sub>1</sub> (0.30%) |
| 9   | A <sub>3</sub> (0.15%) | B <sub>3</sub> (0.15%) | C <sub>2</sub> (0.90%) |

组均有所减少,处理组 7 淋出量最小,减少 3.7%,表明环境材料混施对土壤水分保持效果明显。在 4 次淋溶中,第 I 次淋溶液体积均最小,主要是由于首次淋溶时土壤质地疏松,孔隙较多且较大,吸水保水性较强。第 II、III 次淋溶液体积相差不大,原因是随着淋溶次数增加,土壤孔隙减小,吸水性减弱,且在第 I 次淋溶中保水剂、腐植酸及沸石对水分的吸收达到接近饱和状态。第 IV 次淋溶体积较第 II、III 次有所下降,主要是由于随着淋溶天数增加,室温升高,土壤中水分蒸发量较以前增多。

正交结果极差分析(表 2)可确定 3 种环境材料对土壤水分保持的最佳组合。水分保持极差表现为  $R_A > R_C > R_B$ ,即保水剂 > 沸石 > 腐植酸,且保水剂、沸石对水分保持的影响相近,但腐植酸保水效果与其相比差距较大;最佳组合为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,即 3 种环境材料对水分保持效果最好的添加量分别为 1.5、1.0  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 9.0  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

### 2.2 环境材料组合对土壤氮素保持的影响

不同处理氮素淋出量过程分析见图 3, 与 CK 组

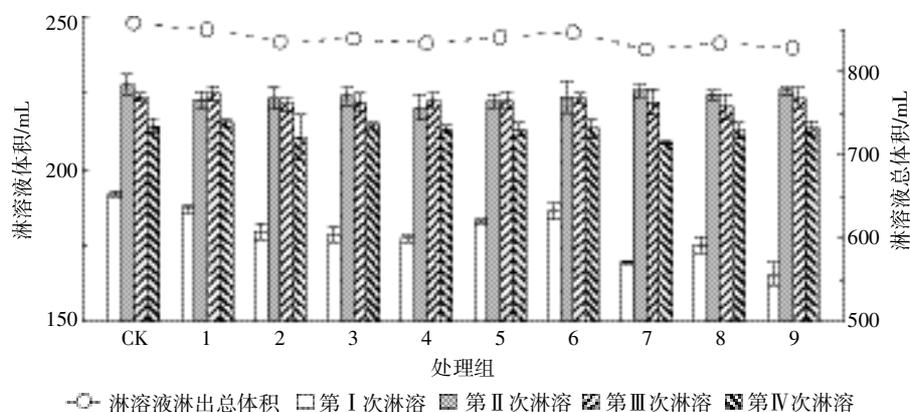


图 2 不同处理淋溶液体积变化

Figure 2 Changes of the leaching solution volume of different treatments

氮素累积淋失总量相比,添加了环境材料的9个实验组淋溶后的氮素淋失量都有所减小,可见添加环境材料有助于减少氮素的流失。在4次淋溶过程中,各组氮素淋失量均在第I次淋溶时出现最大值,而且约占4次淋溶淋失总量的64.99%~75.99%,第II次占淋失总量的10.09%~15.18%,第III次占8.03%~12.89%,第IV次占3.68%~7.91%,可见,氮素的淋失主要发生在前两次淋溶过程中。观察首次淋溶的氮素淋失量可知,有6个实验组的氮素淋失量都大于CK组,造成这一现象的原因可能是保水剂、腐植酸分子结构中的功能基团具有亲水性、离子交换性和络合性,起到制约淋溶等作用,从而抑制了氮素在土壤中的缓释效应,其次3种材料添加增大了土壤孔隙,且第I次淋溶时材料与土壤未能良好结合,尤其保水剂吸水后体积增大,会使周围的土粒结构发生一定变化,氮素更容易随水在增大的土壤孔隙中流失。第II次淋溶中处理组8的氮素淋失量最少,比CK组少35.06%;第III次淋溶中氮素淋失量最小的为处理组6,比CK组

少40.36%;第IV次淋溶中氮素淋失量最少的组(处理组6)比CK组少56.00%。在第II、III、IV次淋溶后,氮素淋失量均随淋溶次数的增加而减小,加入材料的实验组也表现出比CK组更好的氮素保持效果。

不同处理4次淋溶过程中氮素累积淋出量正交分析见表3,氮增效极差表现为 $R_B > R_A > R_C$ ,即腐植酸>保水剂>沸石;最优组合为 $A_1B_3C_2$ ,即3种环境材料对氮增效效果最好的添加量分别为 $0.5、1.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $9.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.3 环境材料组合对土壤磷素活化的影响

磷肥施入土壤中易被固定,只有将磷素存在形式转化为可溶性磷,才有可能被植物利用。不同处理磷素淋出量过程分析见图4,添加环境材料的9个处理组的磷素淋出量均比CK组高,可见环境材料在一定程度上可促进磷素活化。在4次淋溶过程中,首次总磷淋出量约占4次淋出总量的18.74%~23.68%,第II次淋出量占淋出总量的23.53%~29.21%,第III次占26.34%~32.52%,第IV次占20.29%~27.11%,可见磷

表2 淋溶液总体积正交分析

Table 2 The orthogonal analysis of the results of the total volume of leaching solution

| 项目             | 保水剂            | 腐植酸  | 沸石             |
|----------------|----------------|--|----------------|
| K <sub>1</sub> | 2 523.3        | 2 508.9                                      | 2 529.1        |
| K <sub>2</sub> | 2 520.3        | 2 508.5                                      | 2 495.7        |
| K <sub>3</sub> | 2 486.7        | 2 512.9                                      | 2 505.5        |
| k <sub>1</sub> | 841.1          | 836.3  | 843.0          |
| k <sub>2</sub> | 840.1          | 836.2  | 831.9          |
| k <sub>3</sub> | 828.9          | 837.6  | 835.2          |
| 极差 R           | 12.2           | 1.5  | 11.1           |
| 主次顺序           |                | A>C>B  |                |
| 优水平            | A <sub>3</sub> | B <sub>2</sub>                               | C <sub>2</sub> |
| 优组合            |                | A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> |                |

表3 不同处理氮素累积淋出量的正交分析

Table 3 The orthogonal analysis of nitrogen accumulated amount of different treatments

| 项目             | 保水剂            | 腐植酸  | 沸石             |
|----------------|----------------|--|----------------|
| K <sub>1</sub> | 1 394.98       | 1 469.48                                     | 1 440.84       |
| K <sub>2</sub> | 1 408.27       | 1 431.74                                     | 1 413.59       |
| K <sub>3</sub> | 1 454.71       | 1 356.74                                     | 1 403.53       |
| k <sub>1</sub> | 464.99         | 489.83                                       | 480.28         |
| k <sub>2</sub> | 469.42         | 477.25                                       | 467.84         |
| k <sub>3</sub> | 484.90         | 452.25                                       | 471.20         |
| 极差 R           | 19.91          | 37.58  | 12.43          |
| 主次顺序           |                | B>A>C  |                |
| 优水平            | A <sub>1</sub> | B <sub>3</sub>                               | C <sub>2</sub> |
| 优组合            |                | A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> |                |

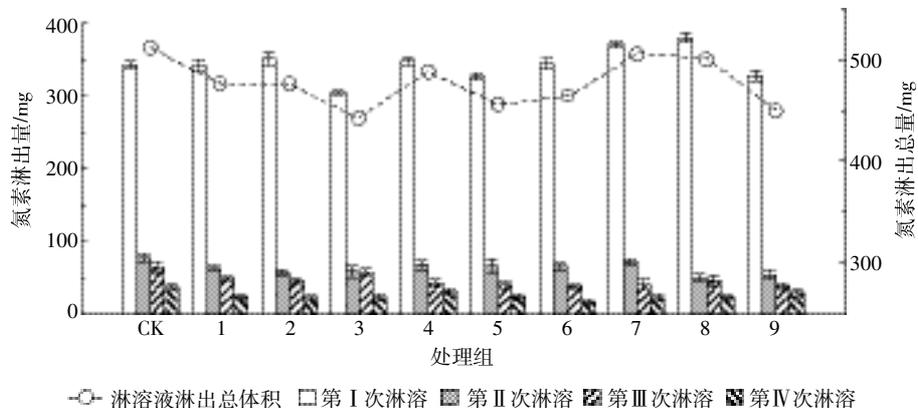


图3 不同处理氮素淋出量的变化

Figure 3 Changes of nitrogen leaching amount of different treatments

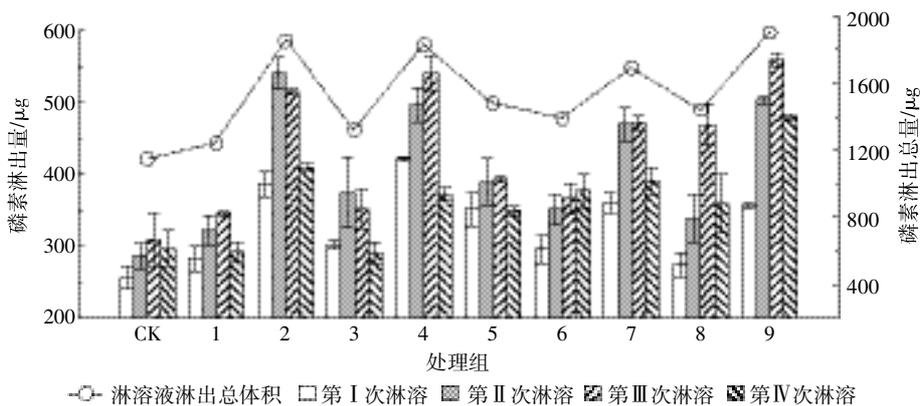


图4 不同处理磷素淋出量的变化

Figure 4 The changes of phosphorus leaching amount of different treatments

素的淋出并不像氮素的淋失那样主要发生在前两次,而是每次淋出相对均匀的量,这可能是由于环境材料对磷素的活化需要一定时间,且材料的作用比较持久。另外,各组磷素淋出量呈现先升高再降低的趋势,各组磷素淋出量均是在第III次淋溶时达到最大,第I次淋溶时磷素淋出量最多的为处理组4,比CK组淋出量多64.7%;第II次淋溶时磷素淋出量最多的是处理组2,比CK组淋出量多89.1%;第III次淋溶时磷素淋出量最多的是处理组9,比CK组淋出量多80.6%;第IV次淋溶磷素淋出量最多的同样为处理组9,比CK组多62.2%,可见,首次淋溶时环境材料对磷素的活化作用较小,随着时间的延长,淋溶次数的增加,活化效果越发明显,后期效果有变弱的趋势。试验组磷素淋出总量相比CK组均有所增加,处理组9淋出总量最多,增加65.53%,表明环境材料混施能促进磷素活化。

不同处理4次淋溶过程中磷素累积淋出量正交分析见表4,磷活化极差表现为 $R_C > R_A > R_B$ ,即沸石>保

表4 不同处理磷素累积淋出总量的正交分析

Table 4 The orthogonal analysis of phosphorus accumulated amount of different treatments

| 项目             | 保水剂  | 腐植酸            | 沸石             |
|----------------|--|----------------|----------------|
| K <sub>1</sub> | 4 409.78                                     | 4 758.73       | 4 068.98       |
| K <sub>2</sub> | 4 698.05                                     | 4 771.58       | 5 577.30       |
| K <sub>3</sub> | 5 028.83                                     | 4 606.35       | 4 490.38       |
| k <sub>1</sub> | 1 469.93                                     | 1 586.24       | 1 356.33       |
| k <sub>2</sub> | 1 566.02                                     | 1 590.53       | 1 859.10       |
| k <sub>3</sub> | 1 676.28                                     | 1 535.45       | 1 496.79       |
| 极差 R           | 206.35                                       | 55.08          | 502.77         |
| 主次顺序           | C>A>B  |                |                |
| 优水平            | A <sub>3</sub>                               | B <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> |
| 优组合            | A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> |                |                |

水剂>腐植酸,且沸石影响要远高于保水剂和腐植酸;最优组合为A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,即3种环境材料对磷活化效果最好的添加量分别为1.5、1.0 g·kg<sup>-1</sup>和9.0 g·kg<sup>-1</sup>。

2.4 环境材料对氮磷同步增效的优化组合分析

对不同处理土壤淋溶液总体积、氮素和磷素淋出总量进行方差分析(表5)。3种环境材料对氮增效、磷活化和水分保持的影响顺序为沸石>保水剂>腐植酸,对于3个主要指标,各因素的最优水平:对于氮增效,优水平为A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>;磷活化为A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>;水分保持为A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>。对于因素C,3个主要指标的最优水平均为C<sub>2</sub>,故C<sub>2</sub>为综合分析后的最优水平。对于因素A,是淋溶液体积的主要影响因素,是氮素和磷素的次要影响因素,综合分析选择A<sub>3</sub>为最优水平。对于因素B,其是氮素最主要影响因素,是磷素与淋溶液体积的次要影响因素,综合分析选择B<sub>3</sub>为最优水平。

表5 不同处理淋溶液体积、氮素淋出总量和磷素淋出总量方差分析

Table 5 Variance analysis of leaching solution volume and the amount of leaching nitrogen and phosphorus under different treatments

| 指标     | 方差来源 | 离差平方和         | 自由度 | F值     | Sig(显著性) |
|--------|------|---------------|-----|--------|----------|
| 淋溶液体积  | 保水剂  | 892.276       | 2   | 9.138  | 0.002    |
|        | 腐植酸  | 5.426         | 2   | 0.056  | 0.946    |
|        | 沸石   | 650.549       | 2   | 6.560  | 0.006    |
| 氮素淋出总量 | 保水剂  | 1 649.887     | 2   | 0.654  | 0.531    |
|        | 腐植酸  | 6 920.821     | 2   | 2.744  | 0.089    |
|        | 沸石   | 765.165       | 2   | 0.303  | 0.742    |
| 磷素淋出总量 | 保水剂  | 189 765.192   | 2   | 5.236  | 0.015    |
|        | 腐植酸  | 14 841.343    | 2   | 0.410  | 0.669    |
|        | 沸石   | 1 200 864.270 | 2   | 33.137 | <0.001   |

注:不同处理淋溶液体积和磷素淋出总量分析在显著性水平为0.05时进行;不同处理氮素淋出总量分析在显著性水平为0.10时进行。

综上所述,对水分保持、氮增效和磷活化效果最好的组合为  $A_3B_3C_2$ ,即保水剂、腐植酸和沸石的添加量分别为  $1.5$ 、 $1.5$   $g \cdot kg^{-1}$  和  $9.0$   $g \cdot kg^{-1}$ ,相比 CK 水分淋出量减少  $3.5\%$ ,氮素淋出量减少  $12.1\%$ ,磷素淋出量增多  $65.5\%$ 。

## 2.5 环境材料组合对土柱淋溶液 pH 值的影响

土壤 pH 直接影响环境材料对土壤重金属离子的固化效果和氮肥利用效率。3 种材料混施后,土壤 pH 值总体变化不大,在  $8.00 \sim 8.40$  之间,最大值与最小值之间差别不到  $0.5$ ,但 CK 组的 pH 明显小于试验组。这主要是由于尿素施加到土壤后,可水解生成  $NH_4HCO_3$ 、 $(NH_3)_2CO_3$ 、 $NH_4OH(NH_3 \cdot H_2O)$ ,一周后生成  $NO_3^-$ ,造成 pH 值下降。4 次淋溶液 pH 值正交分析见表 6,首次淋溶时,3 种材料影响主次顺序为沸石>腐植酸>保水剂,其中腐植酸的影响略高于保水剂。对于氮素,选取 pH 值最大为优组合,即  $A_3B_2C_2$ ;对于磷素,选取 pH 值最小为优组合,即  $A_1B_3(B_1)C_1$ ;第 II 次淋溶过程中,主次顺序为沸石>保水剂>腐植酸,氮素和磷素优组合分别为  $A_3B_2C_2$  和  $A_1B_3C_1$ ;第 III 次淋溶中,主次顺序与第 II 次淋溶时一致,优组合分别为

$A_3B_2C_2$  和  $A_1B_1(B_2)C_1$ ;第 IV 次淋溶中,主次顺序为沸石>保水剂=腐植酸,氮素和磷素优组合为  $A_3B_3C_2$  和  $A_2B_2C_1$ 。综合来看,在 4 次淋溶过程中,沸石对淋溶液 pH 值增加的影响最大,前期淋溶时其影响远高于其他两种材料,随着淋溶次数的增加,影响效果降低;并且添加沸石量最多的处理其 pH 值也最大,说明沸石能够提高土壤 pH 值,且添加量越多效果越显著。腐植酸在首次淋溶时对 pH 值的影响较大,但随着淋溶次数的增加,其影响效果降低,而保水剂在首次淋溶后对 pH 值影响效果明显增加。

## 2.6 环境材料组合对土柱淋溶液电导率的影响

土壤电导率反映土壤总盐含量,在一定程度上反映了土壤的供肥能力,对于评价环境材料对土壤质量的影响具有重要的意义。实验组的电导值几乎都高于 CK 组,说明环境材料能增加土壤中电解质含量。4 次淋溶液 EC 值正交分析见表 7,首次淋溶时,3 种材料影响的主次顺序为保水剂>沸石>腐植酸,以 EC 值较小为优,最优组合为  $A_1B_1C_1$ ;第 II 次淋溶时,主次顺序为沸石>保水剂>腐植酸,优组合为  $A_3B_3C_1$ ;第 III 次淋溶时,主次顺序与第 II 次淋溶一致,最优组合为

表 6 不同环境材料组合对各次淋溶液 pH 影响的正交分析

Table 6 The orthogonal analysis of pH in four times' leaching of different environmental materials

| 项目    | 第 I 次淋溶 |       |       | 第 II 次淋溶 |       |       | 第 III 次淋溶 |       |       | 第 IV 次淋溶 |       |       |
|-------|---------|-------|-------|----------|-------|-------|-----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|       | A       | B     | C     | A        | B     | C     | A         | B     | C     | A        | B     | C     |
| $K_1$ | 24.80   | 24.81 | 24.63 | 24.45    | 24.60 | 24.22 | 24.64     | 24.75 | 24.60 | 24.40    | 24.40 | 24.39 |
| $K_2$ | 24.85   | 24.91 | 25.08 | 24.51    | 24.59 | 24.85 | 24.76     | 24.75 | 24.97 | 24.39    | 24.39 | 24.46 |
| $K_3$ | 24.87   | 24.80 | 24.81 | 24.73    | 24.50 | 24.62 | 24.86     | 24.76 | 24.69 | 24.44    | 24.44 | 24.38 |
| $k_1$ | 8.27    | 8.27  | 8.21  | 8.15     | 8.20  | 8.07  | 8.21      | 8.25  | 8.20  | 8.13     | 8.13  | 8.13  |
| $k_2$ | 8.28    | 8.30  | 8.36  | 8.17     | 8.20  | 8.28  | 8.25      | 8.25  | 8.32  | 8.13     | 8.13  | 8.15  |
| $k_3$ | 8.29    | 8.27  | 8.27  | 8.24     | 8.17  | 8.21  | 8.29      | 8.25  | 8.23  | 8.15     | 8.47  | 8.13  |
| 极差 R  | 0.02    | 0.04  | 0.15  | 0.09     | 0.03  | 0.21  | 0.07      | <0.01 | 0.12  | 0.02     | 0.02  | 0.03  |
| 主次顺序  | C>B>A   |       |       | C>A>B    |       |       | C>A>B     |       |       | C>A=B    |       |       |

表 7 不同环境材料组合对各次淋溶液 EC 值影响的正交分析

Table 7 The orthogonal analysis of EC values in four times' leaching of different environmental materials

| 项目    | 第 I 次淋溶 |       |       | 第 II 次淋溶 |      |      | 第 III 次淋溶 |       |       | 第 IV 次淋溶 |      |      |
|-------|---------|-------|-------|----------|------|------|-----------|-------|-------|----------|------|------|
|       | A       | B     | C     | A        | B    | C    | A         | B     | C     | A        | B    | C    |
| $K_1$ | 13.04   | 13.74 | 13.52 | 9.35     | 9.01 | 8.42 | 11.20     | 11.38 | 10.98 | 4.23     | 4.50 | 3.99 |
| $K_2$ | 13.80   | 13.73 | 14.65 | 9.01     | 9.21 | 9.37 | 11.40     | 11.47 | 12.01 | 4.37     | 4.17 | 4.79 |
| $K_3$ | 14.97   | 14.34 | 13.64 | 8.68     | 8.82 | 9.25 | 11.83     | 11.58 | 11.44 | 4.42     | 4.35 | 4.24 |
| $k_1$ | 4.35    | 4.58  | 4.51  | 3.12     | 3.00 | 2.81 | 3.73      | 3.79  | 3.66  | 1.41     | 1.50 | 1.33 |
| $k_2$ | 4.60    | 4.58  | 4.88  | 3.00     | 3.07 | 3.12 | 3.80      | 3.82  | 4.00  | 1.46     | 1.39 | 1.60 |
| $k_3$ | 4.99    | 4.78  | 4.55  | 2.89     | 2.94 | 3.08 | 3.94      | 3.86  | 3.81  | 1.47     | 1.45 | 1.41 |
| 极差 R  | 0.61    | 0.20  | 0.37  | 0.23     | 0.13 | 0.31 | 0.21      | 0.07  | 0.34  | 0.06     | 0.11 | 0.27 |
| 主次顺序  | A>C>B   |       |       | C>A>B    |      |      | C>A>B     |       |       | C>B>A    |      |      |

$A_1B_1C_1$ ;第IV次淋溶时,主次顺序为沸石>腐植酸>保水剂,最优水平为  $A_1B_2C_1$  和  $A_3B_1C_2$ 。综合来看,4次淋溶过程中沸石对 EC 值影响最大,且效果稳定,作用时间长;随着淋溶次数增加,保水剂对 EC 值影响不断减小;而腐植酸的影响效果较小,但相对稳定。分析原因沸石是一种碱土金属铝硅酸盐矿物,电离程度缓慢,随着淋溶次数的增加,独特的孔道结构以及孔道中含有大量可用于交换的阳离子,使沸石具有很高的选择性阳离子交换性能,增大了淋溶液中电解质的含量;保水剂随着吸水膨胀,吸附电解质离子的能力明显减弱。

### 2.7 环境材料组合对土壤结构的影响

取正交实验中对氮素与磷素保持较好的处理组 ( $A_3B_3C_2$ )和未添加任何环境材料的处理组(CK),对其淋溶后的土壤分别进行 SEM 电镜扫描,对土壤结构进行表征。土壤团粒结构反映了土壤通透性及水肥保持能力。粒径范围 0.25~5.00 mm 团聚体含量越高,土壤持水保肥能力越强<sup>[24]</sup>。图 5 表明,CK 组淋溶土壤比较紧实,土壤颗粒较小,分布密集,孔隙较小。而添加了环境材料的淋溶土壤颗粒较大,形成土壤团聚体,且颗粒间孔隙较大。可见,添加环境材料可改善土壤的物理结构,促进土壤大颗粒形成,孔隙度增加,较好地改善土壤的通气性和透水性。分析发现,保水剂的分子链是具有一定交联度的三维网状结构,这种结构含有很多羧基、醇羟基等亲水性基团<sup>[25]</sup>。腐植酸是一种弱酸性有机混合物,表面含有大量羧基、醇羟基和

酚羟基等亲水性基团,对土壤团聚体的形成起主要作用<sup>[26]</sup>。这与孙朋成<sup>[27]</sup>通过提高 0.25~5.00 mm 土壤团聚体含量间接提高氮磷肥利用效率结果一致。

### 3 结论

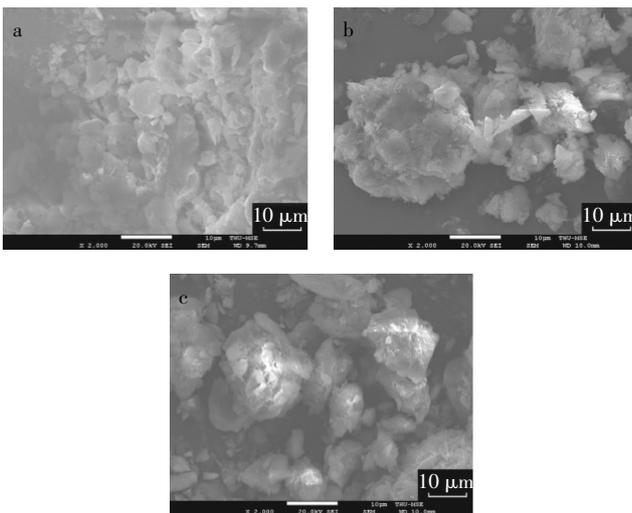
(1)通过土柱淋溶模拟实验证明,三种环境材料复合对土壤水肥增效效果明显,在土壤氮、磷肥施用量为 1000、750  $mg \cdot kg^{-1}$  情况下,组合  $A_3B_3C_2$ (保水剂、腐植酸和沸石添加量为 1.5、1.5  $g \cdot kg^{-1}$  和 9.0  $g \cdot kg^{-1}$ ) 为土壤保水和控氮释磷的最佳组合,水分淋出量可减少 3.5%,氮素淋出量减少 12.1%,磷素淋出量增加 65.5%,有效提高了氮磷肥的利用效率,在实践中可根据实际目标和环境情况进行选择。

(2)在整个土柱淋溶过程中,3种环境材料不同程度改变土壤的酸碱度和电导率。其中,沸石添加能明显提高土壤 pH 值和 EC 值,影响也最明显;保水剂与腐植酸添加对 pH 值影响效果相当,对土壤淋溶液的 pH 值和 EC 值影响较小且相对稳定。

(3)3种环境材料可改善土壤理化性质,增加土壤孔隙度,改善土壤团粒结构,水稳性团聚体增加,进而提高氮磷肥的利用效率,减少农业面源污染。

#### 参考文献:

- [1] 孙朋成,黄占斌,刘伟华,等.环境材料与肥料配施对土壤水肥及玉米产量的影响[J].河南农业科学,2015,44(9):45-50.  
SUN Peng-cheng, HUANG Zhan-bin, LIU Wei-hua, et al. Effect of combined application of environmental materials and fertilizers on soil moisture, fertility and maize yield[J]. *Journal of Henan Agriculture Sciences*, 2015, 44(9):45-50.
- [2] 吴建富,施翔,肖青亮,等.我国肥料利用现状及发展对策[J].江西农业大学学报,2003,25(5):725-727.  
WU Jian-fu, SHI Xiang, XIAO Qing-liang, et al. Present situation of utilization of fertilizers in China and development strategy for fertilizers [J]. *Acta Agriculture Universitatis Jiangxiensis*, 2003, 25(5):725-727.
- [3] 朱兆良.农业面源污染不能再忽视[N].中国化工报,2005.  
ZHU Zhao-liang. The importance of agricultural non-point source pollution[N]. *China Chemical Industry News*, 2005.
- [4] 孙伟.中国农业节水技术推广关键影响因素研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2012.  
SUN Wei. Key research of key factors at agricultural water-saving technology popularization in China[D]. Harbin:Northeast Agricultural University, 2012.
- [5] 黄占斌,孙在金.环境材料在农业生产及其环境治理中的应用[J].中国生态农业学报,2013,21(1):88-95.  
HUANG Zhan-bin, SUN Zai-jin. Application of environmental materials in agricultural production and environmental treatment[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2013, 21(1):88-95.
- [6] 李晓俐.治理中国的农业面源污染[J].经济研究导刊,2014(9):285-



a 未添加环境材料;b 添加环境材料( $A_3B_3C_2-1$ );  
c 添加环境材料( $A_3B_3C_2-2$ )

图5 添加与未添加环境材料土壤的扫描电镜图

Figure 5 Scanning electron microscopy of soil with and without environmental materials addition

286.  
LI Xiao-li. Harnessing non-point pollution of agriculture in China[J]. *Economic Research Guide*, 2014(9):285-286.
- [7] 曹高明, 杜强, 宫辉力, 等. 非点源污染研究综述[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2011, 9(1):35-40.  
CAO Gao-ming, DU Qiang, GONG Hui-li, et al. A review of nonpoint source pollution study[J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2011, 9(1):35-40.
- [8] 崔键, 马友华, 赵艳萍, 等. 农业面源污染的特性及防治对策[J]. 中国农学通报, 2006, 22(1):335-340.  
CUI Jian, MA You-hua, ZHAO Yan-ping, et al. Characteristic and countermeasures for control and prevention of multiple area-pollution in agriculture[J]. *Chinese Agriculture Science Bulletin*, 2006, 22(1):335-340.
- [9] 朱兆良. 农业面源污染治理迫在眉睫[N]. 人民政协报, 2010.  
ZHU Zhao-liang. Imminent crisis on non-point pollution of agriculture [N]. *Renmin Zhengxie Bao*, 2010.
- [10] 朱兆良, 孙波, 杨林章, 等. 我国农业面源污染的控制政策和措施[J]. 科技导报, 2005, 23(4):47-51.  
ZHU Zhao-liang, SUN Bo, YANG Lin-zhang, et al. Policy and countermeasures to control non-point pollution of agriculture in China[J]. *Science & Technology Review*, 2005, 23(4):47-51.
- [11] 尹飞虎, 刘洪亮, 谢宗铭, 等. 棉花滴灌专用肥氮磷钾元素在土壤中的运移及其利用率[J]. 地理研究, 2010, 29(2):235-243.  
YIN Fei-hu, LIU Hong-liang, XIE Zong-ming, et al. Movement of N, P and K of cotton drip irrigation special fertilizer in soil and the fertilizer use efficiency[J]. *Geographical Research*, 2010, 29(2):235-243.
- [12] 过度施用磷肥已使我国大部分土壤富磷严重[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012(9):2.  
Phosphorus-rich seriousness of over-application of phosphate fertilizer in the most of China[J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2012(9):2.
- [13] 赵永宏, 邓祥征, 战金艳, 等. 我国农业面源污染的现状与控制技术研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(5):2548-2552.  
ZHAO Yong-hong, DENG Xiang-zheng, ZHAN Jin-yan, et al. Study on current situation and controlling technologies of agricultural non-point source pollution in China[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(5):2548-2552.
- [14] 山本良一. 环境材料[M]. 王天民, 译. 北京: 化学工业出版社, 1997.  
Yamamoto Y. *Environmental materials*[M]. Wang T M, translate. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [15] 杨永辉, 武继承, 吴普特, 等. 保水剂对小麦生长及生理特性的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2011, 29(3):133-137.  
YANG Yong-hui, WU Ji-cheng, WU Pu-te, et al. Effect of water-retaining agent on growth and physiological characteristic of winter wheat [J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2011, 29(3):133-137.
- [16] 盖霞普, 刘宏斌, 翟丽梅, 等. 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.  
GAI Xia-pu, LIU Hong-bin, ZHAI Li-mei, et al. Effects of corn-stalk biochar on inorganic nitrogen leaching from soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(2):310-318.
- [17] 李嘉竹, 黄占斌, 陈威, 等. 环境功能材料对半干旱地区土壤水肥利用效率的协同效应[J]. 水土保持学报, 2012, 26(1):232-236.  
LI Jia-zhu, HUANG Zhan-bin, CHEN Wei, et al. Synergistic effects of environment functional materials to water & fertilizer use efficiency in semi-arid region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(1):232-236.
- [18] 杨宇, 金强, 卢国政, 等. 生化黄腐酸土壤改良剂对盐碱菜田土壤改良效果研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(4):1931-1932.  
YANG Yu, JIN Qiang, LU Guo-zheng, et al. Effect of the soil modifier of biochemical fulvic acid on saline land[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(4):1931-1932.
- [19] 冯园园, 黄占斌, 陈宇, 等. 环境材料对土壤水氮保持的效应研究[C]//第五届全国农业环境科学学术研讨会. 南京:2013.  
FENG Yuan-yuan, HUANG Zhan-bin, CHEN Yu, et al. Effect of environment materials on soil moisture and the nitrogen conservation in simulation experiment[C]//The fifth national symposium on agricultural environmental science. Nanjing:2013.
- [20] 黄震, 黄占斌, 王小茜, 等. 保水剂对马铃薯生长和产量的效应研究[C]//中国植物生理学会第十次会员代表大会暨全国学术年会. 开封:2009.  
HUANG Zhen, HUANG Zhan-bin, WANG Xiao-qian, et al. Effect of water-retaining agent on growth and yield of potatoes[C]//The 10th National Congress of Chinese Plant Physiology Society and the National Academic Annual Meeting. Kaifeng:2009.
- [21] Firouzeh F, Iraj A, Abas A G. Impact of superabsorbent polymer on yield and growth analysis of soybean (*Glycine max L.*) under drought stress condition[J]. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2007, 10(23):4190-4196.
- [22] Guo M Y, Liu M Z, Hu Z, et al. Preparation and properties of a slow release NP compound fertilizer with superabsorbent and moisture preservation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(6):2132-2138.
- [23] Lee S B, Ha D I, Cho S K, et al. Temperature/pH-sensitive comb-type graft hydrogels composed of chitosan and poly(*N*-isopropylacrylamide)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(4):2612-2620.
- [24] 黄占斌, 孙朋成, 钟建, 等. 高分子保水剂在土壤水肥保持和污染治理中的应用进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(1):125-131.  
HUANG Zhan-bin, SUN Peng-cheng, ZHONG Jian, et al. Application of super absorbent polymer in water and fertilizer conversation of soil and pollution management[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(1):125-131.
- [25] 贾朝霞, 郑焱. 高吸水性树脂用于水土保持和节水农业的新思路[J]. 农业环境与发展, 1999, 16(3):38-41.  
JIA Chao-xia, ZHENG Yan. Application of high water-absorptive resin on water-soil conservation and agriculture[J]. *Agro-Environment and Development*, 1999, 16(3):38-41.
- [26] 牛育华, 李仲谨, 郝明德, 等. 有机阳离子插层蒙脱土改性脲醛树脂的制备与性能研究[J]. 应用化工, 2008, 37(3):233-235.  
NIU Yu-hua, LI Zhong-jin, HAO Ming-de, et al. Preparation and properties of UF resin modified with nanometer organophilic montmorillonite[J]. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(3):233-235.
- [27] 孙朋成. 三种环境材料对土壤铅镉固化及氮肥增效机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2016.  
SUN Peng-cheng. Research on the mechanism of lead and cadmium solidification and nitrogen fertilizer synergy by three kinds of environmental materials[D]. Beijing: China University of Mining and Technology(Beijing), 2016.