

添加不同材料对肥料中氮磷在土壤中淋出特性的影响

王旭东, 关文玲, 杨雪芹, 杨 莹

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

摘 要:采用 6 种不同类型的材料与化学肥料复合,通过间歇淋溶实验,研究了不同材料对肥料中 N、P 淋出特性的影响。结果表明,CK 处理(施用化学肥料),经过 6 次淋溶,氮素淋容量占所施氮素的 13%左右,硅酸钠对氮素后期淋溶有一定的促进作用,而沸石、胡敏酸、PAM、柠檬酸对氮素淋溶有一定抑制作用,其中以 PAM 和柠檬酸抑制作用较大,氮素淋溶量只占所施氮素的 6.7%左右。氮素累积淋溶量与时间的关系可用指数方程 $y=ae^{bt}$ 来描述。胡敏酸、PAM、柠檬酸对磷素淋溶有促进作用,以柠檬酸的促进作用最强,而其它材料表现出一定的抑制作用;磷素累积淋溶量与时间的关系可以用双常数方程 $\ln y=A+B \ln t$ 来描述,其中柠檬酸处理使方程的 B 值最大,反映磷素淋溶量随时间变化增加最快。

关键词:肥料添加材料; 间歇淋溶实验; 氮; 磷

中图分类号:S131 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0544-04

Leachability of Nitrogen and Phosphate in Soil Receiving Chemical Fertilizers Amended by Different Treatments

WANG Xu-dong, GUAN Wen-ling, YANG Xue-qin, YANG Ying

(Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Since studying and producing new types of fertilizer with little side effects on environment and ecosystem, is trend of chemical fertilizer development, in this paper, six kinds of different amendments were employed to complex with chemical fertilizer in research on leaching N and P using intermittent leaching experiment at lab scale. During 24 day incubation for six times leaching, it was found that accumulated amounts of leaching N from the chemical fertilizer applied only (CK) accounted for 13 percent of totally applied N. Additionally, the chemical fertilizer amended with zeolite, humic acid, PAM, and citric acid, respectively, inhibited leaching N, accounting for 6.7 to 9.8 percent of the applied N. However, sodium silicate was capable of increasing leaching N in later period of incubation, resulting in higher accumulated amounts of leaching N than other treatments. The relationship between amounts of leaching N and incubation time can be simulated by equation $y=ae^{bt}$. In this equation, a is initial amount of leaching N, b reflects the increasing amounts of leaching N as incubation time varied. Humic acid caused the equation to have a smaller index a , but have a bigger index b . The accumulated amount of leaching P for CK accounted for only 0.51 percent of the applied P. Thus the chemical fertilizer complexed with humic acid, PAM and citric acid, respectively, could accelerate leaching P so that the accumulated amounts of leaching P accounted for from 0.55 to 0.83 percent of the totally applied P. It may be concluded that the accumulated amount of leaching P can be simulated by equation $\ln y=A+B \ln t$. as chemical fertilizer complexed with citric acid caused index B to be bigger, which implied that leaching P increased intensively as incubation time varied.

Keywords: different amendments; discontinuous leaching experiment; nitrogen; phosphorus

为了提高肥料利用率,减轻肥料对环境的负面影

响,近几年新型肥料有了较快发展。不少新型肥料是通过向肥料中加入一些有机或无机材料,来实现改变养分的溶出速率或释放速率。比如在尿素或铵态氮肥中,加入尿酶抑制剂或硝化抑制剂,通过抑制酰胺态氮水解转化为铵态氮或铵态氮转化为硝态氮,从而减

收稿日期:2004-08-24
基金项目:国家自然科学基金(39800093);陕西省自然科学基金(973M07)

作者简介:王旭东(1965—),男,博士,副教授,从事土壤与环境化学研究。E-mail:xdwang01@263.net

少氨挥发和硝态氮的淋失以及反硝化作用^[1],虽然提高了肥料中氮素的利用率,但也面临着尿素被淋失的风险,因为尿素为中心有机分子,土壤对尿素分子的保持作用相对较小。又如在磷肥中加入一些有机酸或高分子腐殖物质,可以降低土壤对磷的吸附、固定,保持施入的磷在土壤中具有较高的有效性,同样也能促进磷素在土壤中的淋溶或流失^[2]。一些研究发现,土壤中磷的迁移与土壤有机质、有机酸密切相关^[3],而这种迁移或淋溶很容易导致水体富营养化,从而对环境造成危害。因此在采用各种措施,提高肥料养分有效性的同时,还要考虑到可能对环境带来的风险。

本研究采用几种不同类型的添加材料与化学肥料复合,通过间歇淋溶实验,研究不同材料对肥料中氮素和磷素淋溶的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

选取沸石、胡敏酸、PAM、柠檬酸、羧甲基纤维素、硅酸钠 6 种物质作为肥料添加材料。与尿素+KH₂PO₄形成的复合肥按一定工艺进行复合 (先将尿素、KH₂PO₄混合造粒、再将不同材料包裹在肥料表面,形成包膜),制备出相应的改性肥料。

供试土壤采自西北农林科技大学实验田,质地为粘壤土。其基本性质见表 1。

表 1 土壤基本性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil studied

项目	有机质 /g · kg ⁻¹	全氮 /g · kg ⁻¹	速效磷 /mg · kg ⁻¹	速效钾 /mg · kg ⁻¹	pH	CaCO ₃ /mg · kg ⁻¹
含量	12.5	0.89	8.5	145	8.1	53

1.2 实验方法

采用间歇淋溶法测定氮、磷淋溶量:用 200 目的滤布封住 PVC 管(高 30 cm,内径 5.3 cm)底口,先装入少量沙子(30 g),然后按 1.3 g · cm⁻³ 的容重装入 250 克风干土(过 2 mm 筛),在其上方按同样容重装入混施有改性肥料的风干土 250 g 土。土柱上面再以少量沙子(30 g)覆盖,以防加水时扰动土层(如图 1 所示)。

以不加复合材料的土柱作为对照,具体设计见表

表 2 淋溶试验处理

Table 2 Various treatments of in leaching experiment

处理代码	CK0	CK	1	2	3	4	5	6
添加材料	无	无	沸石	胡敏酸	PAM	柠檬酸	羧甲基纤维素	硅酸钠
土/g	500	500	500	500	500	500	500	500
尿素/g	0	2	2	2	2	2	2	2
KH ₂ PO ₄ /g	0	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

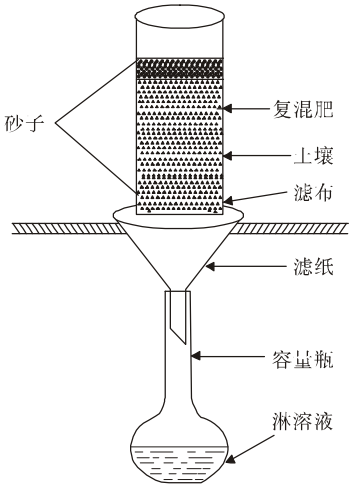


图 1 间歇淋溶法测定氮、磷装置

Figure 1 Diagram of intermittent leaching procedure for determination of nitrogen and phosphate

2,试验设 8 个处理,3 次重复。第一次先加 150 mm 水使土壤水分接近饱和,平衡 24 h 后,再加入 200 mL 水,同时收集淋溶液,室温下培养 4 d 后,用 200 mL 水进行第 2 次淋溶,以后各次按同样程序进行操作。即培养 4 d 淋溶 1 次。共淋溶 6 次,量取各次淋溶液体积,采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定淋溶液中的全 N(包括 NH₄⁺-N,NO₃⁻-N 和可溶性有机氮)^[4],全 P(过硫酸钾氧化-钼锑抗比色法)。

2 结果与分析

2.1 不同处理对氮素淋溶的影响

2.1.1 氮素淋溶曲线

不同处理氮素的淋溶量 (所有施肥处理均减去 CK0,以下相同)变化显示 (见图 2),随培养时间和淋溶次数的增多,氮素累积淋溶量呈明显增加趋势。不同处理之间比较发现,除处理 6 培养 24 d 时的氮素累积淋溶量大于对照外,其他处理多数情况下小于对照处理。说明向肥料中添加 PAM、柠檬酸、胡敏酸、沸石、羧甲基纤维素材料能够减少氮素的淋溶。其中以 PAM、柠檬酸两种材料对氮素淋溶抑制作用最大。

培养 24 d,间歇淋溶 6 次,对照的氮素累积淋溶

表 3 淋溶 6 次氮的累计淋溶量

Table 3 Accumulative amounts of leaching N for 6 times							
处理	CK	1	2	3	4	5	6
淋溶量/mg	123.99	76.00	90.98	62.26	62.27	113.16	133.28
占施氮量比例/%	13.48	8.26	9.89	6.77	6.77	12.30	14.49

注:表中数据为 3 次重复的平均。

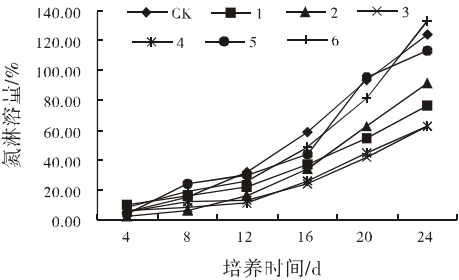


图 2 不同时间氮的累积淋溶量

Figure 2 Accumulated amounts of leaching N at various periods
量占施氮量的 13.5%左右(表 3),而处理 3、处理 4 氮素累积淋溶量占施氮量的 6.77%,淋溶量仅为对照的 50%左右,其次是处理 2 和处理 1,淋溶量约为对照的 60%和 70%,处理 5 虽有一定的抗淋溶效果,但与对照相比相差不大(为对照 90%左右)。处理 6 在前 20 d 总的淋溶量较对照少,但后期淋溶量增大,培养 24 d 总的淋溶量略高于对照(比对照高 7%左右)。

2.1.2 氮素淋溶动力学方程

氮的累积淋失量 y 与时间 t 关系可用模型 $y=ae^{bt}$ 拟合(见表 4),相关系数均达极显著水平。常数 a 表示初始淋失量,处理 1、处理 5 和处理 6 的 a 值大于对照,其余处理的 a 值小于对照,其中以处理 2 最小。 b 值表示淋溶增加的快慢,与淋溶速率有关。处理 2 的 b 值高于对照,说明处理 2 初始淋溶量虽然较小(a 值小),但随淋溶次数的增加,淋溶速率增加较快。其余处理 b 值小于对照,说明对照的淋失速率较大,淋溶量随时间增加加快。

2.2 不同处理对磷素淋溶的影响

2.2.1 磷素淋溶曲线

不同处理磷素淋溶的动态变化曲线(图 2)显示,随着淋溶次数的增加,磷的累积淋溶量呈明显增加趋势。不同处理之间比较发现,处理 4(添加柠檬酸)的

表 4 氮淋溶动力学方程

Table 4 Dynamic equation for leaching N		
处理	模型 $y=ae^{bt}$	相关系数 r
CK	$y=3.869\ 5e^{0.156\ 5t}$	0.978\ 0
1	$y=6.848e^{0.101\ 9t}$	0.998\ 2
2	$y=1.081e^{0.199\ 2t}$	0.981\ 9
3	$y=3.577\ 2e^{0.119\ 4t}$	0.988\ 4
4	$y=2.943\ 7e^{0.129\ 3t}$	0.988\ 1
5	$y=4.16e^{0.149\ 1t}$	0.945\ 4
6	$y=5.407\ 8e^{0.135\ 1t}$	0.995\ 4

注: $r_{0.05}=0.811$, $r_{0.01}=0.917$ 。

淋溶量自始至终最高。间歇淋溶 6 次,所有处理磷的累积淋溶量占施磷量的比例均小于 1%(见表 5)。这与磷在土壤中易受土壤介质固定有关。CK 处理,磷的淋溶总量约为施磷量的 0.51%。添加复合材料后,处理 1、5、6 磷的淋溶量均有所减少,说明沸石、羧甲基纤维素、硅酸钠 3 种添加材料能够降低肥料中磷素的淋溶,其中以硅酸钠减少的最多,比对照低 19.6%。而处理 2、3、4 磷的淋溶量有一定程度增加,说明向肥料

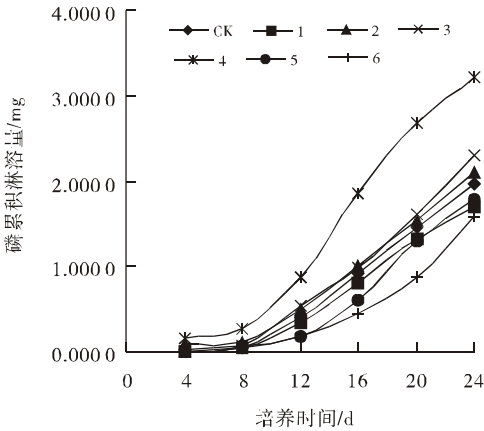


图 3 磷累积淋溶量

Figure 3 accumulated amounts of leaching P at various periods

表 5 不同处理磷的淋失总量

Table 5 Accumulative amounts of leaching P for various treaments							
处理	CK	1	2	3	4	5	6
淋失量/mg	1.97	1.70	2.11	2.32	3.21	1.78	1.59
占施磷量/%	0.51	0.44	0.55	0.60	0.83	0.47	0.41
淋溶液 P 平均浓度/mg · L ⁻¹	1.79	1.54	1.91	2.1	2.92	1.62	1.44

注:表中数据为 3 次重复的平均。

中添加胡敏酸、PAM、柠檬酸能够促进肥料中磷素的淋溶,其中以添加柠檬酸增加最大,累积淋溶量占施磷量的 0.83%,比对照高 62.7%,淋溶液中磷的浓度可达到 $2.95\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超过引起水体富营养化磷的极限浓度($2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

2.2.2 磷素淋溶动力学方程

采用双常数模型对各处理磷的累积淋溶量与淋溶时间的关系进行拟合,结果表明双常数方程能够表达磷素在土柱中的淋溶特征, R_2 值均达极显著水平(见表 6), B 值与肥料中磷素释放速率有关。从 B 值可以看出,处理 4 的 B 值最大,进一步说明柠檬酸增

表 6 磷淋溶的动力学方程

Table 6 Dynamic equation of leaching P		
处理	表达式 $\ln y=A+B \ln t$	相关系数 r^2
CK	$\ln y=5.4326 \ln t-15.516$	0.9187
1	$\ln y=3.6683 \ln t-10.675$	0.9820
2	$\ln y=1.9953 \ln t-5.6453$	0.9480
3	$\ln y=3.8766 \ln t-10.557$	0.9655
4	$\ln y=5.8768 \ln t-12.7673$	0.9559
5	$\ln y=2.6337 \ln t-7.8779$	0.9737
6	$\ln y=5.1452 \ln t-15.162$	0.9225

注: $r_{0.05}=0.811$, $r_{0.01}=0.917$ 。

加肥料磷的溶解性,提高磷的移动性和淋溶性。

3 讨论

沸石、胡敏酸、PAM、羧甲基纤维素、柠檬酸等材料常作为肥料添加剂来改善肥料的性能^[5,6]。这几种材料的作用机制不同。

沸石是具有无限扩展的三维空间网状结构的铝硅酸盐矿物质,在网状空间结构中充满水分和交换性阳离子,有较强的离子交换性能,阳离子交换量达到 $200\sim 300\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,而且有较高的比表面积和表面能,能够吸附气体、液体和离子。因此,具有很强的保肥、保水特性。一般情况下,沸石与氮肥复合后,可以减少氨的挥发损失;与磷复合后,沸石对磷素的固定强度比土壤介质相对较小,从而提高磷的有效性和利用率^[7,8]。

胡敏酸、PAM、羧甲基纤维素属于有机高分子材料,它们与磷肥复合后,在土壤中通过竞争、掩盖同一个吸附位,从而降低土壤对磷的固定,增加磷的有效性。胡敏酸、PAM、羧甲基纤维素在分子结构上,常含有大量的羧基、酚羟基、甲氧基,这些基团可以和尿素分子进行链接,形成共聚体,从而减少尿素分子的移

动性,增加其稳定性,减缓尿素的水解速率。另外,胡敏酸与尿素复合后,可以降低脲酶活性,对氮素释放有缓释作用^[9]。

柠檬酸为有机酸,大量研究表明它能够增加对矿质磷溶解性,提高磷的有效性。一些报道表明,硅酸钠在溶解变干的过程中,可由溶胶态转化为凝胶态,能够在物质表面形成一个不透水的膜,如果用来包裹肥料,能够降低肥料的溶解速率,延长肥料的肥效。

本研究发现,6 种不同类型的添加材料与 NPK 肥料复合后:硅酸钠对培养前期氮素淋溶表现出一定的抑制作用,而对后期氮素淋溶有一定的促进作用,这一方面可能与硅酸钠在水解过程中水解液呈碱性从而促进尿素的水解有关,另一方面随着硅酸钠形成的不透水膜的破裂,加速了氮素的向外释放;而其他 5 种材料对肥料中氮素淋溶有一定抑制作用(柠檬酸能抑制氮素淋溶,可能与该物质促进土壤微生物繁殖、从而形成较多生物氮有关)。从磷素方面看,柠檬酸、胡敏酸、PAM 能够促进肥料中磷素淋溶,这主要是因为这三种材料能够竞争或掩盖土壤对磷的吸附点位,从而降低土壤对磷的吸附、固定。当然,柠檬酸还能增加肥料矿质磷的溶解性。硅酸钠对磷素淋溶有一定抑制作用,这主要是硅酸钠在肥料表面形成凝胶包膜后能够阻止水分进入肥料中,降低肥料的溶解性。

参考文献:

[1] 徐星凯,周礼凯, Oswald Van Cleemput. 脲酶抑制剂/硝化抑制剂对土壤中尿素氮转化及形态分布的影响[J]. 土壤学报 2000, 37(3): 339-345.

[2] 陆文龙,王敬国,曹一平,张福锁. 低分子有机酸对土壤磷释放动力学的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(4): 491-499.

[3] Hue N V. Effect of organic acid /amino on P sorption and phytoavailability in soil with different mineralogies[J]. *Soil Science*, 1991, 152: 463-4714.

[4] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000, 127-136.

[5] 肇傅敏. 腐殖酸复合肥料的保肥性能研究[J]. 沈阳农业大学学报, 1989(20): 223-226.

[6] 黄凌云. 沸石保氮效果的试验[J]. 土壤肥料, 2001, (4): 46-47.

[7] 关连珠,张继宏,严 丽. 天然沸石增产效果及对氮磷和某些肥力性质调控机制的研究[J]. 土壤通报, 1992, 23(1): 98-102.

[8] 林赠泉,林炎金,郑仲登. 应用天然沸石提高肥料利用率的研究[J]. 土壤肥料, 1980, 24-26.

[9] 肇傅敏,王保深,韩英群. 腐殖酸类物质与尿素的复合效应及其对脲酶的抑制作用[J]. 土壤通报, 1993, (24): 135-139.