

不同热解温度茶渣生物质炭对茶园土壤 吸附解吸 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响

林婉嫔, 夏建国, 肖欣娟, 李祥羽, 王湘贻

(四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要: 生物质炭对铵根的吸附解吸影响着土壤的固氮效果, 为探讨茶渣生物质炭对茶园土吸附—解吸 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 性能的影响, 减少土壤中氮素的淋失, 提高氮素利用效率, 通过模拟培养试验, 采用平衡吸附法及 HCL 解吸法, 研究了不同热解温度下制备的茶渣生物质炭在不同添加比例 (0.35%, 0.70%, 1.40%, 2.80%) 下, 茶园土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附解吸的特性。结果表明: 施用生物质炭能有效增强茶园土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附, 并随生物质炭添加量的增加而增强。同一生物质炭添加量下, 4 种生物质炭处理下茶园土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量大小表现为 $\text{BC400} > \text{BC300} > \text{BC500} > \text{BC600}$ 。生物质炭的 CEC 含量是影响土壤吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 能力的主要因素。土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附过程均以 Langmuir 方程拟合达到显著水平 ($0.9537 < R^2 < 0.9955$), 以单层吸附为主。施用生物质炭后, 土壤产生了解吸滞后, 有效降低了茶园土对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸率, BC400 的解吸率最低。茶渣生物质炭能够增强土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附, 降低对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸, 有利于提高土壤对氮素的吸持能力, 其中 BC400, 2.80% 处理下效果最佳。

关键词: 茶渣生物质炭; 铵态氮; 吸附解吸; 解吸滞后

中图分类号: X712

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2019)06-0326-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.06.046

Effect of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ Adsorption-desorption by Tea Residue Biochar Prepared at Different Pyrolysis Temperatures in Tea Plantation Soil

LIN Wanpin, XIA Jianguo, XIAO Xinjuan, LI Xiangyu, WANG Xiangyi

(College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130)

Abstract: The adsorption and desorption of ammonium by biochar affects the nitrogen fixation effect of soil. To explore the effect of tea residue biochar on the adsorption-desorption of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in tea garden soil, reduce nitrogen leaching in soil, and improve nitrogen use efficiency, through a simulated culture experiment, the equilibrium adsorption method and HCL desorption method were used to study the adsorption-desorption of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ characteristics in tea garden soil in which the biochar that prepared at different pyrolysis temperatures was differently added (0.35%, 0.70%, 1.40%, 2.80%). The results showed that the application of biochar could effectively enhance the adsorption of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ by tea garden soil and the enhancement increase with the increase of biochar addition. Under the same addition, the adsorption amount of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in the tea garden soil treated by four kinds of biochar trended as $\text{BC400} > \text{BC300} > \text{BC500} > \text{BC600}$. The CEC content of biomass carbon was the main factor affecting the ability of soil to adsorb $\text{NH}_4^+ - \text{N}$. The adsorption process of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ by soil, which was dominated by monolayer adsorption, reached a significant level by matching the Langmuir equation ($0.9537 < R^2 < 0.9955$). After the application of biomass charcoal, the soil produced a known absorption hysteresis, which effectively reduced the desorption rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in tea garden soil, and the desorption rate of BC400 was the lowest. Tea residue biochar can enhance the adsorption of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in soil, reduce the desorption of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, improve the ability of soil to absorb nitrogen, and the treatment of BC400 with 2.80% addition showed the best effect.

Keywords: tea residue biochar; ammonium nitrogen; adsorption-desorption; desorption hysteresis

收稿日期: 2019-06-12

资助项目: 四川省学术和技术带头人培养基金项目 (2014); 四川农业大学学科建设双支计划项目 (2019)

第一作者: 林婉嫔 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤资源利用研究。E-mail: 464238491@qq.com

通信作者: 夏建国 (1967—), 男, 教授, 主要从事土壤资源与环境研究。E-mail: xiajianguo@126.com

氮素作为植物重要的营养元素,对植物生长具有重要贡献。但施用氮肥作为一种高价值的农业投入,大量氮素通过浸出、吸附和挥发等方式流失,主要表现为铵态氮(NH₄⁺—N)易经地表流失或发生氨挥发,从而降低了植物氮的利用效率,威胁着环境和人类健康^[1-2]。

近年来,生物质炭(biochar)作为土壤改良剂,能有效改善土壤理化性质,受到了国内外的广泛关注。生物质炭是有机物质在限氧条件下经高温分解而成的芳香烃富碳产物,具有稳定的物理化学性质^[3]。现有研究^[4-5]指出,生物质炭比表面积大、孔隙结构发达,能够促进土壤团聚体的形成,从而有利于土壤对氮素的吸附;表面电荷密度高,官能团丰富,能有效吸附养分离子,有效减少土壤中氮素的损失,从而提高土壤氮素的利用效率。生物质炭能有效影响土壤对养分的吸附,但由于生物质炭的原材料及热解时间的不同,生物质炭理化性质存在较大差异,输入土壤后不同类型土壤对 NH₄⁺—N 的吸附存在明显差异^[6]。

茶树是一种喜氮的经济作物,茶园土的氮素利用效率影响着茶树的生长,如何减少氮素损失受到了广泛关注。同时由于茶叶产业不断发展,茶饮料产业不断扩大,产生了大量茶渣废弃物。因此,本文以茶渣为生物质原料,在不同热解温度下制备的生物质炭为研究对象,讨论其输入茶园土(紫色土)后,对土壤吸附—解吸铵态氮性能的影响,以期为茶渣的资源化利

用及提高土壤氮素的利用效率提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤 供试土壤为典型茶园土(紫色土),于 2018 年 5 月采自地理标志产品蒙山茶保护范围内(四川省雅安市名山区(30°00′—30°15′N,103°03′—103°22′E),取 0—20 cm 耕作层,剔除石块和根系,过 2 mm 筛,充分混匀。该区域属中纬度亚热带湿润气候,年平均降温 15.5 ℃,≥10 ℃的年积温 4 772.5 ℃,无霜期 298 d,年平均降水量 1 519.9 mm,蒸发量 1 029.6 mm,年平均相对湿度 82%,为低光辐射区,气候温和,雨量充沛,四季分明。土壤基本理化性质为:pH 3.87,有机质含量 25.3 g/kg,全氮含量 1.06 g/kg,碱解氮含量 168.17 mg/kg,速效磷含量 13.14 mg/kg,速效钾含量 66.70 mg/kg。

1.1.2 供试生物质炭 在地理标志产品蒙山茶保护范围内(四川雅安)茶厂收集制茶过程中废弃的茶渣,将茶渣去除大颗粒杂质后,风干后磨细过 2 mm 筛,放置待用。在马弗炉中采用限氧裂解法制备生物质炭。称取适量茶渣于坩埚,压实排出多余空气,加盖后用锡箔纸密封放置在程序升温的马弗炉内,在不同温度下(300,400,500,600 ℃)裂解 2 h,冷却后过 100 目筛,装于棕色瓶中待用。烘干后记为 BC300、BC400、BC500、BC600,其中 BC 代表茶渣生物质炭,数字代表热解温度。生物质炭基本理化性质见表 1。

表 1 生物质炭基本理化性质

处理	灰分/%	pH	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	元素分析/%				
				C	H	N	S	O
BC300	10.68c	6.79c	45.75a	55.92c	4.90a	6.38a	0.25c	22.12a
BC400	11.00bc	10.46bc	38.75b	63.94b	3.67b	4.86b	0.25c	16.53b
BC500	12.58a	10.84ab	36.25cd	66.11ab	2.32c	4.31c	0.28b	14.68c
BC600	13.04a	11.05a	35.25d	68.36a	1.65d	3.82d	0.38a	13.13d

注:表中同列不同小写字母表示各处理差异显著(P<0.05)。

1.2 试验方法

1.2.1 培养试验 取 500 mL 的塑料瓶,装相当于烘干土重 600 g 的风干土,单一土壤处理(CK)、生物质炭土壤(生物质炭/土壤质量比分别为 0.35%,0.70%,1.40%,2.80%,约等于田间施用量的 7,14,28,56 t/hm²)处理,共 17 个处理,每个处理设 3 次重复。土壤与生物质炭充分混匀,调节水分使达到田间持水量的 65%,在 25 ℃培养箱中进行密闭培养(2018 年 8 月开始培养,塑料瓶敞口放置于培养箱中,每 7 天补充 1 次水分),40 天后取出风干,过 2 mm 筛备用。

1.2.2 等温吸附试验 称取 1 g 供试生物质炭土壤于离心管中并称重(W1),加入 30 mL 含氮量为 0,20,40,60,80,100,120,160,200 mg/L 的 NH₄⁺—N 溶液(氯化铵配置,以 0.01 mol/L 的 KCL 溶液作为

背景电解质)初始 pH 为 6.5,在 25 ℃恒温箱中持续振荡 24 h,于 3 800 r/min 条件下离心 10 min 并过滤,取滤液进行测定,每个处理 3 次重复。

1.2.3 等温解吸试验 取浓度为 20,100,200 mg/L 的上述样品,将含有分离出上清液的离心管称重(W2),计算残留液中含氮量(W2—W1),然后加入 0.01 mol/L 的 KCL 溶液 30 mL,搅匀振荡 1 h。放置 25 ℃下平衡 24 h,于 3 800 r/min 条件下离心 10 min,倾倒入上清液并过滤,取滤液进行测试。每个处理 4 次重复。

1.3 测定方法

等温吸附试验中,倾出上清液并过滤,采用靛酚蓝比色法,运用紫外分光光度计测定滤液中铵态氮浓度,差减法计算吸附量。

生物质炭结构采用扫描电镜(FEI Quanta 650)对茶渣生物质炭的表观形貌进行观测。

生物质炭的红外光谱在傅里叶变化红外光谱仪(德国,Bruker Tensor 27)上测试,取适量干燥生物质炭粉末与 KBr 混合均匀(1 : 100)后压片测试。

1.4 数据分析

吸附量: $Q=(C_0-C_e)\times V/M$ 。式中: Q 为吸附容量(mg/g); C_0 为吸附初始溶液的浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡溶液的浓度(mg/L); V 为吸附初始溶液的体积(L); M 为所称样品质量(g)。

解吸量: $Q_n=(V_aC_a-V_eC_e)/M$ 。式中: Q_n 为解吸量(mg/g); V_a 为解吸平衡溶液的体积(L); C_a 为解吸平衡溶液的浓度(mg/L); V_e 为吸附平衡溶液残留样品的体积(L); C_e 为吸附平衡溶液的浓度(mg/L); M 为所称样品质量(g)。(V_e 的数值与样品残留液重量的数值可视为相等)。

采用 Langmuir,Freundlich 和 Temkin 方程拟合生物质炭输入后茶园土对 NH_4^+-N 的等温吸附过程,将所得试验数据用 SPSS 19.0 软件进行相关性分析,并进行等温吸附曲线及等温吸附方程拟合。

Langmuir 方程: $q=\frac{q^{\circ}KC_e}{1+KC_e}$ (1)

Freundlich 方程: $q=KC_e^{1/n}$ (2)

Temkin 方程: $q=K_1+K_2\log C_e$ (3)

式中: q 为吸附量(mg/kg); q° 为饱和吸附量(mg/kg); C_e 为吸附后溶液的浓度(mg/kg); K 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数; $n(n>1)$ 、 K_1 、 K_2 为方程常数,无量纲。

2 结果与分析

2.1 生物质炭结构表征

2.1.1 扫描电镜分析 在 5 000 倍数下的电镜扫描图(图 1)可以看出,不同热解温度下制备的茶渣生物质炭均呈现清晰、良好的矩阵结构。300 ℃下制备的生物质炭已经软化并融合成团矩阵,并由于生物质中挥发性气体的释放,在其表面形成微小的囊泡。随着温度的升高,生物质中有更多挥发性成分裂解,生物质炭表面的囊泡破裂,形成大量的孔隙结构;当温度上升到 500 ℃时,由于生物质中更多成分的裂解以及挥发性产物的析出,生物质炭已经很难保持原来的骨架结构,开始有断裂现象的发生;600 ℃制备的生物质炭,其断裂现象更加明显,此时木质素大量分解,产生大量的气体,使生物质炭孔隙内部也出现断裂分层现象。从图 1 还可看出,生物质炭表面有许多团聚的固体小颗粒,主要是由于生物质中含有的灰分随着温度的升高而富集。

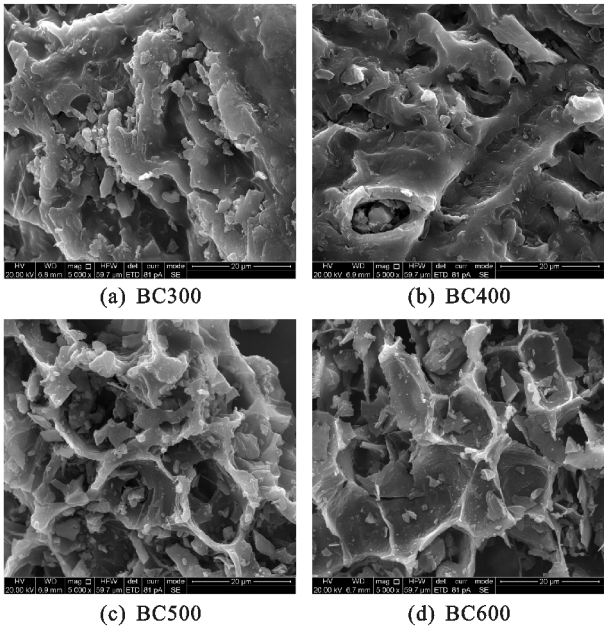


图 1 不同热解温度茶渣生物质炭的 SEM 图

2.1.2 红外光谱分析 红外光谱(图 2)显示,不同温度制备的茶渣生物质炭具有相似的分子结构特点。在波数 3 004.87 cm^{-1} 出现脂肪族不饱和 C—H 伸缩振动宽峰,在波数 2 878.75~2 987.25 cm^{-1} 出现脂肪族饱和 C—H 伸缩振动峰。在波数 1 729.72~1 771.52 cm^{-1} 和 1 615.33 cm^{-1} 分别出现芳香骨架的 C=C 伸缩振动,在 784.54~977.39 cm^{-1} 出现 C—H 变形振动。而 BC400 则在 1 398.29 cm^{-1} 出现脂肪族 C—H 变形振动,在 1 217.90 cm^{-1} 出现伯醇、芳香醚或芳香酯 C—O 伸缩振动。说明茶渣生物质炭是以芳香骨架为主,可能含有羧基、羟基以及醚或芳香酯等官能团。

2.2 生物质炭输入后土壤对铵态氮的吸附特性

各处理对茶园土 NH_4^+-N 的吸附等温线见图 3。土壤对 NH_4^+-N 的吸附是极复杂的过程,生物质炭的种类显著影响着土壤对 NH_4^+-N 的吸附。不同温度制备的生物质炭施入土壤后,土壤对 NH_4^+-N 的吸附量均高于 CK 处理,说明添加生物质炭能促进土壤对 NH_4^+-N 的吸附。不同热解温度生物质炭处理间吸附量大小顺序为 $\text{BC400}>\text{BC300}>\text{BC500}>\text{BC600}$,热解温度能够显著影响生物质炭作用下土壤对 NH_4^+-N 的吸附。同时,根据现有施肥量,随着生物质炭添加量的增加,土壤对 NH_4^+-N 的吸附量也随之增加,这主要是生物质炭能够提供更多的吸附点位,促进土壤对 NH_4^+-N 的吸附。

随着 NH_4^+-N 初始溶液浓度的上升,土壤及混合土壤对 NH_4^+-N 的吸附等温线呈上升状态,这主要是初始溶液浓度增加,土壤作为吸附剂本身的驱动力增加,有助于吸附产生。当 NH_4^+-N 初始溶液浓度小于 120 mg/L,不同温度制备的生物质炭混合土壤对 NH_4^+-N 的吸附量明显增加;当 NH_4^+-N 初

始溶液浓度进一步增加时,混合土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量缓慢增加并趋于平衡。这主要是由于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 初始溶液浓度较低时,土壤本身的吸附点位并未完全被占据,随着 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 初始溶液浓度的

增加,未被利用的吸附点位逐渐被占据完毕,无法提供更多的吸附点位,达到饱和状态,从而使得土壤与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 溶液趋于平衡,土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量达到最大值。

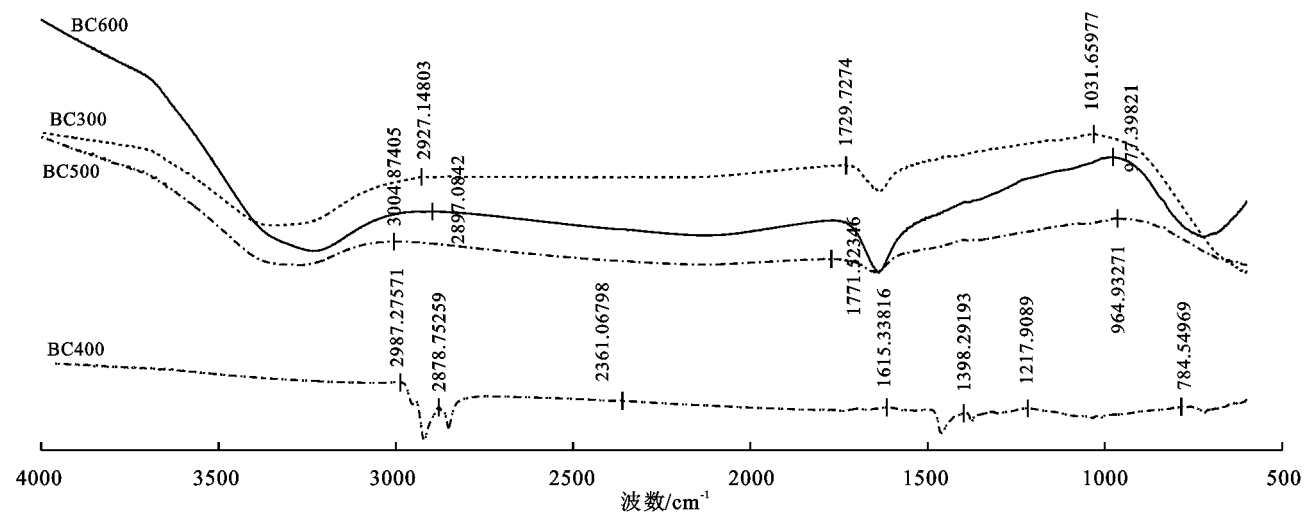


图 2 不同热解温度生物质炭的红外光谱图

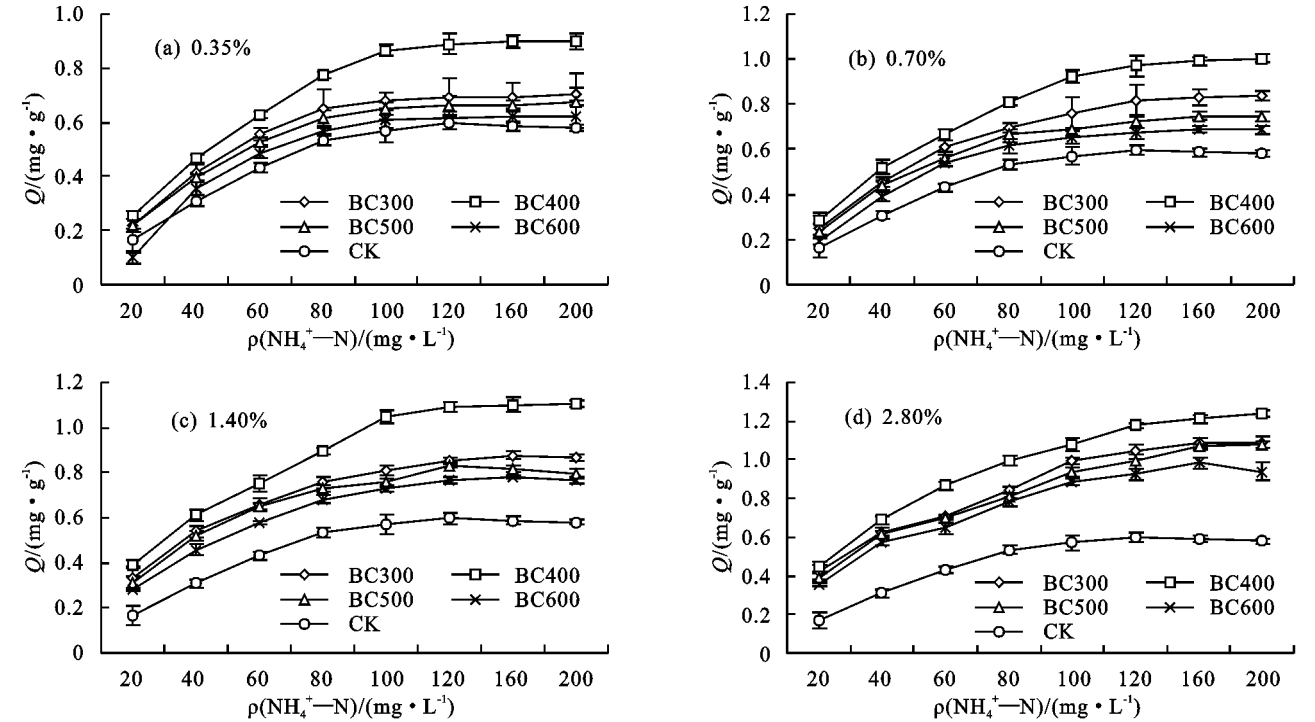


图 3 不同热解温度生物质输入后土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附等温线

为进一步探讨不同热解温度制备的茶渣生物质炭输入土壤后,土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附机理,分别采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程对等温吸附过程进行拟合,拟合结果见表 2。结果表明,施入不同热解温度生物质炭后,土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附过程均以 Langmuir 方程拟合效果较好, $0.953\ 7 < R^2 < 0.995\ 5$ 。这表明生物质炭输入土壤后,混合土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附过程以单层吸附为主,且最大吸附量为 $833.33 \sim 1\ 428.57\ \text{mg/g}$,其中 BC400 的吸附量均高于其他 3 种生物质炭输入土

壤后的最大吸附量。

2.3 生物质炭输入后土壤对铵态氮的解吸特性

解吸率作为吸附强度指标,能够反映胶体表面活性吸附点位与被吸附剂结合的牢固程度。初始溶液浓度为 20,100,200 mg/L 的各处理对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 解吸率见表 3。随生物质炭添加量增加,各处理对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸率明显降低,CK 的解吸率最高,达 32.3%,加入生物质炭后土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸率最低为 11.0%,说明加入生物质炭后,能显著降低土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸。各初始溶液浓度下,添加不

同热解温度生物质炭的土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸率均随初始溶液浓度的升高而降低, 表现为 $20\text{ mg/L} > 100\text{ mg/L} > 200\text{ mg/L}$ 。在生物质炭添加量和初始溶液浓度固定的条件下, 各处理对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸率均表现为 $\text{BC400} < \text{BC300} < \text{BC500} < \text{BC600}$, 这与不同热解温度生物质炭对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力一致。

表 2 不同热解温度的生物质炭作用下土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附等温线拟合参数

生物质炭 类型	添加 比例/%	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin		
		$Q/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_F/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$1/n$	$K_F/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) $^{1/n}$	R^2	B	A	R^2
CK	0	769.23	0.0226	0.9537	0.6148	33.4349	0.9188	501.38	-441.00	0.9518
	0.35	833.33	0.0779	0.9893	0.3883	216.3715	0.9214	851.95	-397.17	0.9432
	0.70	961.54	0.0272	0.9838	0.5559	61.3903	0.9324	643.68	-506.02	0.9798
	1.40	1000.00	0.0397	0.9955	0.4260	117.8148	0.9501	567.95	-307.64	0.9857
	2.80	1250.00	0.0331	0.9912	0.4170	147.2313	0.9814	685.90	-374.11	0.9707
BC300	0.35	1111.11	0.0552	0.9800	0.4693	186.6380	0.9476	1235.30	-828.24	0.9591
	0.70	1250.00	0.0235	0.9827	0.5719	68.0143	0.9526	783.07	-635.91	0.9805
	1.40	1428.57	0.0297	0.9898	0.4657	123.5094	0.9695	815.24	-562.44	0.9785
	2.80	1428.57	0.0348	0.9978	0.4260	162.0317	0.9768	770.61	-406.03	0.9910
	0.35	833.33	0.0645	0.9893	0.4428	159.2942	0.9021	876.80	-514.52	0.9443
BC400	0.70	909.09	0.0296	0.9856	0.5171	66.0085	0.9151	550.26	-396.46	0.9683
	1.40	909.09	0.0456	0.9895	0.4332	108.6175	0.9209	541.93	-295.36	0.9644
	2.80	1250.00	0.0291	0.9950	0.4323	132.2209	0.9851	677.60	-394.91	0.9871
	0.35	869.57	0.0477	0.9656	0.4937	117.1386	0.8937	873.34	-592.75	0.9431
	0.70	909.09	0.0241	0.9656	0.5771	47.0219	0.8927	542.45	-426.97	0.9546
BC500	1.40	909.09	0.0354	0.9891	0.4605	47.0219	0.9497	541.93	-295.36	0.9644
	2.80	1111.11	0.0346	0.9895	0.4384	122.5180	0.9765	677.60	-394.91	0.9871

表 3 不同热解温度生物质炭对土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的解吸率

初始铵态氮浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	生物质炭 施用比例/%	BC300/%	BC400/%	BC500/%	BC600/%
CK	0	32.3±0.24a	32.3±0.24a	32.3±0.24a	32.3±0.24a
	0.35	23.7±0.35bc	20.8±0.04c	24.8±0.28ab	25.4±0.25a
	0.70	19.4±0.17b	18.5±0.20c	20.7±0.25a	21.0±0.48a
	1.40	17.5±0.18c	16.4±0.17d	18.6±0.15b	19.3±0.13a
	2.80	15.4±0.09c	14.9±0.08d	16.2±0.05b	16.8±0.08a
20.00	0.35	22.4±0.04c	20.1±0.05d	23.7±0.07b	24.5±0.04a
	0.70	18.5±0.04c	17.9±0.05d	18.6±0.04b	20.4±0.06a
	1.40	16.3±0.04d	15.8±0.02d	17.6±0.04b	18.2±0.04a
	2.80	13.7±0.07c	12.9±0.05d	15.3±0.05b	15.9±0.14a
	0.35	20.9±0.07b	19.4±0.04c	21.0±0.08a	21.2±0.05a
100.00	0.70	17.3±0.05c	16.7±0.06d	17.9±0.08b	18.2±0.04a
	1.40	15.7±0.06c	14.8±0.03d	16.2±0.04b	16.5±0.10a
	2.80	12.1±0.04c	11.0±0.13d	13.4±0.05b	14.0±0.042a

注: 表中数据为平均值±标准差; 同行不同小写字母表示各处理差异显著 ($P < 0.05$)。

3 讨论

本研究中, 不同热解温度生物质炭作用下土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力差异表现为: $\text{BC400} > \text{BC300} > \text{BC500} > \text{BC600}$ 。生物质炭的表面结构形态作为土壤吸附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响因素, 大量 NH_4^+ 进入微孔, 网格发生变形, 吸附大量的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 。由扫描电镜图分析, BC500 和 BC600 的比表面积、孔隙度等大于 BC300 和 BC400, 但施用 BC300 和 BC400 土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量却高于施用 BC500 和 BC600 土壤, 说明生物质的表面结构形态并不是影响土壤吸

附 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的主要影响因素, 这与玉米秸秆、小麦秸秆生物质炭对水溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附结果一致^[7-8]。但各温度生物质炭处理下的土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附效果与生物质炭 CEC 含量大小基本一致, BC300、BC400 高于 BC500、BC600。这主要是生物质炭输入土壤后, 生物质炭 CEC 含量越大, 混合土壤 CEC 的增幅就越大, 其对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附增加。BC300 处理下土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附低于 BC400 的处理, 这可能是由于茶园土 pH 低, 酸度大, 土壤中含有大量 H^+ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 竞争, 而 BC300 的 pH 远

低于其他温度生物质炭,对茶园土酸性的改善程度有限,从而导致 BC300 处理下土壤对 NH₄⁺—N 的吸附低于 BC400^[9-11]。因此,我们推测影响土壤吸附 NH₄⁺—N 的主要因素是生物质炭的 CEC 含量。

吸附在生物质炭物质并不能完全被解吸,这被称为解吸滞后现象,普遍存在于土壤—农药/肥料的相互作用过程中。本研究中,施用茶渣生物质炭,显著降低了茶园土对 NH₄⁺—N 的解吸,这主要是生物质炭吸附能力强,可以减缓化合物的解吸或隔离,产生了解吸滞后现象。土壤对 NH₄⁺—N 的吸附过程是产生解吸滞后的重要原因。现有研究^[12-14]表明,具有较高表面积和微孔率的生物质炭对吸附的可逆性显示出更强的影响,所以具有高比表面积的 BC600、BC500 处理解吸率更高。同时一些研究^[15-17]表明,加入生物质炭可以导致更高的不可逆吸附,这可能是混合土壤与 NH₄⁺—N 的化学吸附行为造成的,BC400、BC300 处理下土壤对 NH₄⁺—N 的解吸率更低,与混合土壤对 NH₄⁺—N 的吸附过程一致。

4 结 论

(1)茶渣生物质炭输入土壤后,能够提高土壤对 NH₄⁺—N 的吸附量,降低土壤对 NH₄⁺—N 的解吸率。Langmuir 方程能够更好地描述生物质炭混合土壤对 NH₄⁺—N 的吸附过程,0.953 7<R²<0.995 5。

(2)不同热解温度茶渣生物质炭对茶园土吸附—解吸 NH₄⁺—N 的特性存在明显差异,表现为 BC400>BC300>BC500>BC600,而解吸率则与之相反,BC400<BC300<BC500<BC600。

(3)根据茶园施肥量,试验中随着生物质炭添加量的增加,土壤对 NH₄⁺—N 的吸附明显增加。

参考文献:

[1] Sun H, Brewer C E, Masiello C A, et al. Nutrient transport in soils amended with biochar: A transient model with two stationary phases and intraparticle diffusion[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 4123-4135.

[2] Yoo G, Kim H, Chen J, et al. Effects of biochar addition on nitrogen leaching and soil structure following fertilizer application to rice paddy soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2014, 78: 852-860.

[3] Harter J, Krause H M, Schuettler S, et al. N₂O emissions from biochar-amended soil to the structure and function of the N—cycling microbial community[J]. ISME Journal, 2014, 8: 660-674.

[4] Laird D, Fleming P, Wang B Q, et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil

[J]. Geoderma, 2010, 158: 436-442.

[5] Lehmann J, Silva J P, Steiner C, et al. Christoph Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. Plant Soil, 2003, 249: 343-357.

[6] 王冰. 生物质炭对黑土无机氮淋失和吸附解吸特性的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2016.

[7] 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.

[8] Yao Y, Gao B, Zhang M, et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil[J]. Chemosphere, 2013, 89: 1467-1477.

[9] 陈安强, 雷宝坤, 刘宏斌, 等. 洱海近岸菜地不同土壤发生层的 NH₄⁺—N 吸附解吸特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 345-352.

[10] 张晨东, 马秀兰, 安娜, 等. 典型湖库底泥对氮吸附特性的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(1): 161-166.

[11] 丛日环, 张丽, 鲁艳红, 等. 长期秸秆还田下土壤铵态氮的吸附解吸特征[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(2): 380-388.

[12] Acosta R, Fierro V, Martínez A, et al. Etracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char[J]. Chemosphere, 2016, 149: 168-176.

[13] Sopena F, Semple K, Sohi S, et al., Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar[J]. Chemosphere, 2012, 88: 77-83.

[14] Khorram M S, Wang Y, Jin X, et al. Reduced mobility of fomesafen through enhanced adsorption in biochar-amended soil[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2015, 34: 1258-1266.

[15] Agrafioti E, Kalderis D, Diamadopoulos E. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 146: 444-450.

[16] Tatarková V, Hiller E, Vaculik M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.)[J]. Ecotoxicology Environmental Safety, 2013, 92: 215-221.

[17] Yu X Y, Pan L G, Ying G G. Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars[J]. Journal of Environmental Science, 2010, 22(4): 615-620.