

酸化沸石对尿素氮淋失和玉米籽粒氮素利用的影响

孔柏舒¹, 焦树英¹, 李永强¹, 林海涛², 李 烨¹, 付春雨¹

(1.山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018; 2.山东省农业科学院农业资源与环境研究所, 济南 250100)

摘要: 在尿素减量施用条件下, 探究添加酸化沸石(SF)对氮素淋失及籽粒氮肥利用率的影响。通过等温吸附试验, 结合土柱淋溶和玉米盆栽试验, 研究酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附性能, 以及不同施氮梯度下, 酸化沸石对氮素淋失和氮肥利用率的影响, 试验分别设置农民习惯施肥(CN)、氮肥减量 15%(CN1)、氮肥减量 30%(CN2)3 个施氮梯度并分别添加土重 0.2% 的酸化沸石(CN+SF、CN1+SF、CN2+SF)。结果表明, 酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的最大吸附量分别为 25.44, 31.59 mg/g, 吸附过程可用 Langmuir 模型较好拟合。在减氮 15% 和 30% 时, 添加酸化沸石, 使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 累计淋失量较 CN1、CN2 分别降低 7.10%, 8.76%。在减氮 30% 时, 酸化沸石可有效降低 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 累计淋失量, 较 CN2 处理减少 15.90%。酸化沸石可有效提高土壤氮素含量和玉米籽粒氮肥利用率, 添加酸化沸石(CN+SF、CN1+SF、CN2+SF)较单施尿素(CN、CN1、CN2)籽粒氮肥利用率分别提高 10.37%, 20.79%, 47.14%。综上, 酸化沸石在减施尿素条件下可有效降低土壤氮素淋失, 提高玉米籽粒氮肥利用率, 具有一定的农艺价值。

关键词: 酸化沸石; 等温吸附; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 淋失; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 淋失; 氮肥利用率

中图分类号: S143.1⁺6; S513

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2021)02-0303-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2021.02.040

Effects of Acidified Zeolite on Urea Nitrogen Leaching and Nitrogen Utilization in Maize Kernel

KONG Baishu¹, JIAO Shuying¹, LI Yongqiang¹, LIN Haitao², LI Ye¹, FU Chunyu¹

(1.College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018;

2.Institute of Agricultural Resources and Environment, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Ji'nan 250100)

Abstract: This study aims to investigate the effects of acidified zeolite (SF) on nitrogen leaching and nitrogen use efficiency of grain under the condition of urea reduction. The adsorption properties of acidified zeolite for $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$, and the effects of acidified zeolite on nitrogen leaching and nitrogen utilization under different nitrogen application gradients were studied by isothermal adsorption test, soil column leaching, and maize pot experiment. Three nitrogen reduction gradients were set up, i. e., farmers' conventional fertilization (CN), nitrogen reduction by 15% (CN1), nitrogen reduction by 30% (CN2), and 0.2% acidified zeolite was added to the three nitrogen reduction gradients (CN+SF, CN1+SF, and CN2+SF), respectively. The results showed that the maximum adsorption capacities of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ by acidified zeolite were 25.44 mg/g and 31.59 mg/g, respectively. The adsorption process could be well fitted by Langmuir model. When nitrogen was reduced by 15% and 30%, the cumulative leaching loss of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ with acidified zeolite was 7.10% and 8.76% lower than that of CN1 and CN2, respectively. Acidified zeolite could effectively adsorb $\text{NO}_3^- - \text{N}$ only when nitrogen was reduced by 30%. The cumulative leaching loss of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ was 15.90% lower than that of CN2. The acidified zeolite could effectively improve soil nitrogen content and nitrogen use efficiency of maize grain. Compared with urea application (CN, CN1, and CN2), adding acidified zeolite (CN+SF, CN1+SF, CN2+SF) increased nitrogen use efficiency of grain by 10.37%, 20.79%, and 47.14%, respectively. Under the condition of reducing the use of urea, acidified zeolite can effectively reduce soil nitrogen leaching, improve nitrogen use efficiency of maize, and has

收稿日期: 2020-10-17

资助项目: 国家“十三五”重点研发计划子项目(2017YFD0800602); 山东省自然科学基金项目(2R2020MC173); 山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY010723)

第一作者: 孔柏舒(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事土壤生态学与农业面源污染研究。E-mail: 2289776040@qq.com

通信作者: 焦树英(1978—), 女, 副教授, 主要从事草地生态与农业资源利用研究。E-mail: jiaoshuying@sdau.edu.cn

potential agronomic value.

Keywords: acidified zeolite; isothermal adsorption; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ leaching; NO_3^- leaching; nitrogen use efficiency

氮肥在作物生长发育中起着关键作用,但近年来氮肥过量施用所造成的农业面源污染日趋严重,我国氮肥施用量远超作物实际需要,氮肥回收率不超过所施氮量的 50%^[1],氮肥的增产效应和利用率持续下降^[2]。这种高氮投入的农业生产模式,将导致如土壤酸化、地下水污染、温室气体排放增加等环境问题。因此促进我国农业良性发展的关键问题是减少氮肥施用,提高作物氮肥利用率和减少农业面源污染。氮是众多农业污染物中最主要且难以防治的^[3],造成这种现象的主要原因是包括氮素淋失、硝化反硝化和氨挥发等途径的氮素损失,其中氮素淋失是氮素损失最主要的途径之一,同时也是造成水体污染的主要原因^[4],因此减少氮素淋失是提高肥料利用效率和防治农业面源污染的关键。

施用吸附剂是减少农业面源污染、提高氮肥利用率和实现化学增产的有效途径之一,其具有经济、环保、吸附效率高等特点,并在节水保肥、减少地下水污染等领域内效果显著^[5]。在众多吸附剂中,天然沸石是一种具有硅氧四面体和铝氧四面体结构的硅酸盐矿物,因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,具有较强的吸附性和离子交换性能^[6],多被用于去除水体中阳离子物质和重金属,但天然沸石由于同晶格置换产生永久负电荷导致其对阴离子的吸附能力较弱^[7]。有研究^[8]表明,天然沸石经过酸改性,会疏通其孔道结构,将孔道内阳离子转化为 H^+ ,提高沸石硅铝比,而硅铝比会影响沸石对阴离子的吸附性能,进而影响酸化沸石的吸附容量;王梦娴等^[9]的研究表明,改性沸石可显著降低农田排水中氮、磷含量;韩芸等^[10]研究发现,改性沸石可显著提高其对磷酸盐的吸附能力。因此,本研究选用酸化沸石,通过等温吸附、结合室内土柱淋洗和玉米盆栽试验,研究在不同氮肥减量条件下,添加酸化沸石对氮素的吸附性能、土壤氮素淋溶损失的变化以及对玉米籽粒氮肥利用率的影响,旨在通过吸附材料的添加,提高作物籽粒氮肥利用率,达到减源增效的目的,为缓减氮素淋失和农业面源污染、提高氮肥利用率提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

酸化沸石(SF)是通过盐酸和天然沸石在高温下混合反应,离心清洗至 pH 呈中性后制得,由山东省农科院提供^[11]。供试肥料由金正大生态工程集团股份有限公司提供,分别为尿素(含 N 46%)、重过磷酸钙(含 P_2O_5 44%)、硫酸钾(含 K_2O 50%)。供试土

壤于 2018 年 9 月采集自泰安市泰山区宅子村耕层土壤(0—20 cm),土壤类型为棕壤,土样取回后剔除石块、杂物和根系,风干后备用,供试土壤 pH 7.29,电导率 $707.25\ \mu\text{S}/\text{cm}$,容重 $1.12\ \text{g}/\text{cm}^3$,有机碳和全氮分别为 $12.50, 1.09\ \text{g}/\text{kg}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、有效磷和速效钾分别为 $2.16, 13.32, 26.64, 50.81\ \text{mg}/\text{kg}$ 。

1.2 试验设计

1.2.1 吸附等温试验 根据前期试验确定溶液最佳吸附 pH 为 7,最佳吸附温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ ^[11],试验称取酸化沸石 $0.25\ \text{g}$ 分别加入到 $30\ \text{mL}$ 初始浓度分别为 $20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800, 1\ 000\ \text{mg}/\text{L}$ 的硝酸钾或氯化铵溶液中,用氢氧化钠或盐酸调节溶液 pH 至中性。于恒温振荡器中以 $25\ ^\circ\text{C}$ 、 $200\ \text{r}/\text{min}$ 振荡 $24\ \text{h}$ 后过滤,测定滤液 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量,按公式(1)计算单位质量酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附量 q_e ,并以 c_e 为 x 轴、 q_e 为 y 轴用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行拟合^[12]。

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \tag{1}$$

$$\text{Freundlich 模型: } q_e = k_f c_e^{1/n} \tag{2}$$

$$\text{Langmuir 模型: } q_e = bc_e Q_m / (1 + bc_e) \tag{3}$$

式中: q_e 为单位质量酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附量(mg/g); c_0 为溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的起始浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡时液相中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度(mg/L); V 为吸附平衡溶液体积(L); m 为酸化沸石的添加量(g); k_f 和 n 分别为 Freundlich 模型的经验系数,其中 n 值越大吸附性能越好; b 为吸附平衡常数(L/g),其值越大,吸附性能越好; Q_m 为单分子层最大吸附量(mg/g)。

1.2.2 土柱淋溶试验 试验于 2019 年 3 月 15 日至 4 月 18 日在山东农业大学土肥高效利用国家工程实验室内进行,室内温度为 $15\sim 25\ ^\circ\text{C}$ 。淋溶试验装置为内径 $10\ \text{cm}$ 、高 $100\ \text{cm}$ 的 PVC 圆柱管,装置底部管口处铺有 1 层 200 目的尼龙网,并于管底铺上 $2\ \text{cm}$ 厚、粒径为 $1\sim 2\ \text{mm}$ 的石英砂。淋溶时用医用输液管控制水的流速。将土重 0.2% 的酸化沸石^[13]与氮、磷、钾肥和 $5\ 300\ \text{g}$ 土充分混合后填充进淋溶装置,形成高 $60\ \text{cm}$ 的模拟土柱,此时土柱容重实测为 $1.12\ \text{g}/\text{cm}^3$,试验共设置 6 个处理,每个处理重复 3 次(表 1)。

采用间歇淋溶法^[14]收集淋洗液,淋溶前加 $1\ 200\ \text{mL}$ 水使土壤水分接近饱和并于室温下放置 1 天。首次淋溶加入 $400\ \text{mL}$ 水,收集 $24\ \text{h}$ 淋溶液。淋溶土柱于室温下放置 6 天后称重,水分自然蒸发,此时土壤含水率约为 60%,并进行第 2 次淋溶。在培养第

2,8,14,20,26,32 天进行连续 6 次淋溶,每次淋溶过程相同,记录淋溶液体积。

表 1 室内土柱淋溶模拟试验与玉米盆栽处理

处理	N—P ₂ O ₅ —K ₂ O/ (kg·hm ⁻²)	吸附剂 类型	土柱吸附剂 用量/g	每盆吸附剂 用量/g
氮空白(CK)	0—120—90	无		0
农民习惯施肥量(CN)	240—120—90	无	0	0
氮肥减量 15%(CN1)	204—120—90	无	0	0
氮肥减量 30%(CN2)	168—120—90	无	0	0
习惯施肥量+SF(CN+SF)	240—120—90	酸化沸石	10.6	20
氮肥减量 15%+SF(CN1+SF)	204—120—90	酸化沸石	10.6	20
氮肥减量 30%+SF(CN2+SF)	168—120—90	酸化沸石	10.6	20

1.2.3 玉米盆栽试验 试验于 2019 年 6 月 20 日至 10 月 5 日在山东农业大学南校区试验地进行,试验共设 7 个处理,3 次重复(表 1)。每盆土重 10 kg 并种植 3 株玉米,酸化沸石用量为土重 0.2%,成苗 5 叶期进行间苗保留 1 株长势较好的幼苗。玉米生长过程中,根据玉米生长需要每 7 天进行 1 次灌水,利用称重法控制土壤含水率约为田间持水量的 70%。成熟期测定每株玉米穗粒数、百粒重和籽粒氮含量并计算产量、籽粒氮素积累量和籽粒氮素利用率^[15]。

产量(kg/hm²)=穗粒数×百粒重(g)×每公顷株数÷100÷1000

籽粒氮素积累量(kg/hm²)=籽料产量(kg/hm²)×籽粒含氮率(g/kg)

籽粒氮肥利用率(%)=(施氮处理籽粒氮素积累量(kg/hm²)-不施氮处理籽粒氮素积累量(kg/hm²))÷施氮量(kg/hm²)×100%

1.3 测定项目与方法

盆栽玉米土壤于玉米成熟期采用破坏式取样,土壤 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 浓度采用 1 mol/L 的氯化钾溶液浸提,与稀释后的水质样品一同采用 AA3 型流动注射分析仪测定 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 含量。NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 淋失量为各次淋溶液 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 含量与淋失液体积的乘积,将各个时期 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 淋失量相加得到 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N

累计淋出量。玉米籽粒全氮采用硫酸—过氧化氢消煮,半微量凯氏定氮法测定^[16]。

1.4 数据分析

数据采用 Excel 2016 和 Origin 2018 软件进行图表绘制,采用 SPSS 23 软件进行单因素方差分析(one-way ANOVA)和 LSD 显著性检验(α=0.05)。

2 结果与分析

2.1 酸化沸石对 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的吸附等温线

酸化沸石对 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的吸附量均随溶液 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 浓度的增加而增加(图 1)。当吸附平衡,液相 NH₄⁺-N 浓度达 587.99 mg/L 时,酸化沸石吸附量达到饱和,此时实测值为 25.44 mg/g。当液相 NO₃⁻-N 浓度达 536.74 mg/L 时,酸化沸石对 NO₃⁻-N 的吸附量不再显著增加,此时 31.59 mg/g 的吸附量已接近饱和。根据酸化沸石对 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的吸附等温模型参数(表 2),Langmuir 模型能较好地描述酸化沸石的热力学行为。根据 Langmuir 模型,酸化沸石对 NO₃⁻-N 的吸附能力和单分子层最大吸附量均强于 NH₄⁺-N,表现为 b 值 0.003>0.002,Q_m 值 54.378 mg/g>46.191 mg/g,说明经酸改性后提高了沸石对阴离子的吸附能力。

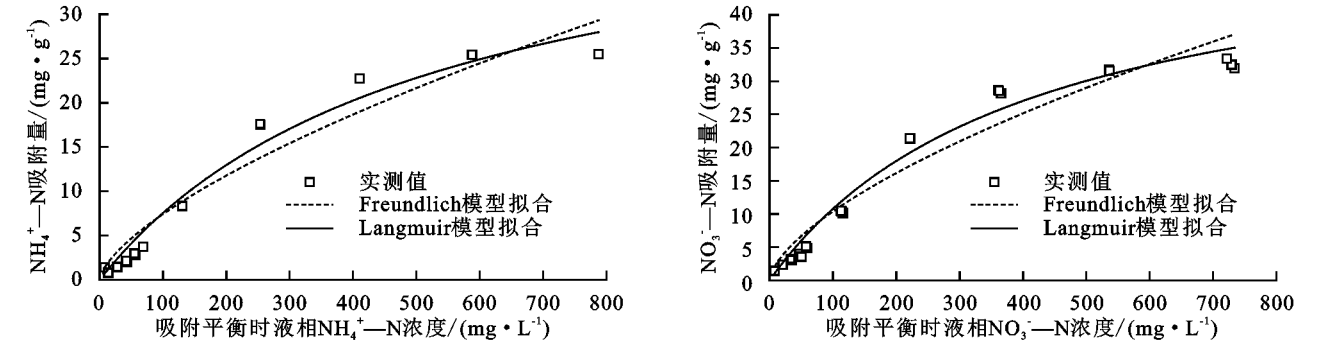


图 1 酸化沸石对 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的吸附等温线

2.2 酸化沸石对 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 累计淋失量的影响

从表 3 可以看出,各处理 NH₄⁺-N 累计淋失量

均高于 NO₃⁻-N 累计淋失量。在农民习惯施氮时,添加酸化沸石对 NH₄⁺-N 累计淋失量的影响不显著(P>0.05)。减氮 15%和 30%时,添加酸化沸石可

显著降低 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 累计淋失量, $\text{CN1} + \text{SF}$ 、 $\text{CN2} + \text{SF}$ 较 CN1 、 CN2 处理 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 累计淋失量分别降低 7.10% 和 8.76%。说明减量施氮配施酸化沸石能有效吸附土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 且随施氮量降低吸附越显著。在农民习惯施氮及减氮 15% 时, 添加酸化沸石对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 累计淋失量影响均不显著, 在减氮 30% 时, 添加酸化沸石可显著降低 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 累计淋失量, $\text{CN2} + \text{SF}$ 较 CN2 处理 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 累计淋失量降低 15.90%。说明酸化沸石仅在减氮 30% 时能有效吸附 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。

表 2 酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附等温模型参数

项目	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_f	n	R^2	Q_m	b	R^2
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0.326	1.477	0.938	46.191	0.002	0.973
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0.548	1.566	0.944	54.378	0.003	0.980

表 3 酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 累计淋失量的影响

单位: mg

项目	处理	淋溶 2 d	淋溶 8 d	淋溶 14 d	淋溶 20 d	淋溶 26 d	淋溶 32 d
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	CN	115.45±3.12a	210.73±4.60a	282.41±20.60a	330.05±28.26ab	362.92±33.71ab	384.30±36.71a
	CN1	105.90±4.16b	197.03±3.29b	256.66±11.11abc	315.45±15.28ab	345.93±20.36ab	355.20±19.92ab
	CN2	110.58±0.46ab	194.21±8.30b	245.91±17.35bc	287.05±27.75bc	310.76±31.27bc	327.31±32.75ab
	CN+SF	107.35±4.01b	199.38±6.55ab	275.13±13.03ab	334.66±4.70a	369.13±9.60a	384.28±8.94a
	CN1+SF	110.85±1.11ab	198.21±9.21ab	259.89±21.46abc	307.00±26.84abc	324.43±30.93abc	329.99±30.51ab
	CN2+SF	106.14±1.52b	180.75±7.18c	228.51±16.96c	267.44±30.82c	288.58±37.03c	298.65±38.09b
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	CN	17.18±0.89a	49.82±8.55a	103.87±9.08a	125.02±9.11a	140.02±11.11a	156.03±10.57a
	CN1	12.20±1.79ab	25.12±3.44b	62.05±4.61b	89.46±7.64b	119.77±9.76ab	144.46±14.09a
	CN2	4.03±0.10c	15.12±2.11b	56.15±2.72b	87.38±2.29b	107.64±4.69bc	127.07±12.29ab
	CN+SF	6.32±1.28c	21.88±0.96b	50.82±7.00bc	102.47±6.06b	135.67±5.81a	158.01±7.27a
	CN1+SF	8.16±4.41bc	23.56±3.86b	54.31±9.66bc	96.68±13.26b	123.99±25.81ab	142.16±34.22a
	CN2+SF	6.06±4.80c	13.20±11.30b	35.42±19.51c	70.36±10.61b	90.31±17.57c	106.87±18.92b

注: 同列不同字母表示各处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

表 4 酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量、籽粒产量、氮素吸收量及籽粒氮肥利用率的影响

处理	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	产量/ ($\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)	籽粒氮素积累量/ ($\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)	籽粒氮肥 利用率/%
CK	0.92±0.12d	10.39±0.25d	1780.65±110.39e	10.27±1.10e	
CN	5.97±1.02b	19.26±0.27ab	3012.39±78.76b	72.32±8.56ab	25.85±3.57a
CN1	3.73±0.47c	18.20±0.57bc	2780.56±7.45bc	59.92±8.47bc	24.34±4.15a
CN2	2.91±0.71c	17.20±0.72c	2461.68±206.95d	35.42±2.80d	14.97±1.66b
CN+SF	8.45±0.48a	20.49±1.92a	3266.87±47.89a	78.75±15.21a	28.53±6.36a
CN1+SF	6.23±1.56b	18.72±1.01abc	3007.32±189.94b	70.25±3.15ab	29.40±1.54a
CN2+SF	5.49±1.31b	17.54±1.30bc	2574.95±129.20cd	47.27±5.85cd	22.02±3.48a

3 讨论

3.1 酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 吸附性能

本研究中酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的等温吸附 Freundlich 模型中拟合参数 n 均大于 1, 说明酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附过程均为优惠吸附。这是由于酸化沸石介孔和大孔数量的增加以及孔道的拓宽, 更有利于其本身大量阳离子与溶液中的 NH_4^+ 进行交换^[9]。本研究中 Langmuir 模型理论单

2.3 酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量及盆栽玉米氮肥利用率的影响

由表 4 可知, 添加酸化沸石可显著提高土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量和玉米产量, 但对土壤 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量影响不显著。其中 $\text{CN} + \text{SF}$ 处理土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量显著高于其他各处理 ($P < 0.05$), 较 CN 处理土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量提高 41.65%。 $\text{CN1} + \text{SF}$ 、 $\text{CN2} + \text{SF}$ 处理较 CN1 、 CN2 处理土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量分别提高 66.80%, 88.79%。添加酸化沸石 ($\text{CN} + \text{SF}$ 、 $\text{CN1} + \text{SF}$ 、 $\text{CN2} + \text{SF}$) 较未添加时产量分别提高 8.45% (CN), 8.16% (CN1), 4.60% (CN2), 且 $\text{CN} + \text{SF}$ 、 $\text{CN1} + \text{SF}$ 、 $\text{CN2} + \text{SF}$ 较 CN 、 CN1 、 CN2 处理籽粒氮肥利用率分别提高 10.37%, 20.79%, 47.14%, 说明添加酸化沸石可提高玉米籽粒氮肥利用率, 具有一定的农艺价值。

分子层吸附量大于实际饱和吸附量, 说明酸化沸石对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附过程同时存在物理吸附和化学吸附^[17], 这是由于酸化沸石具有较大的比表面积^[18], 且表面增加了大量的活性吸附位点^[19], 从而提高其对阴离子的吸附性能。同时有研究^[20]表明, 利用酸改性天然沸石, 改变沸石表面电性, 正电性提高其对阴离子的吸附性能, 从而解释本研究中酸化沸石对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附过程较容易进行的原因。

3.2 酸化沸石对土柱 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 淋溶损失的影响

土壤中氮素以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 最易发生淋溶损失,其次是 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,这是由于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 易被被矿物晶格和土壤胶体吸附,而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 难以被土壤胶体吸附,运移能力强。但在本研究中,土壤氮素淋失以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为主,这是由于土壤含水率较高,导致土壤通气不良形成还原条件,硝化作用减弱^[21],且尿素水解同样使前期土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 累计淋失量增加。王梦娴等^[9]研究表明,添加改性沸石相比天然沸石可显著降低土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的淋失量。本研究中,减量施氮配施酸化沸石能有效吸附土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,且随施氮量降低吸附越显著,但仅在减氮30%时能有效吸附 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,这是由于酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附效率在一定程度上与体系中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的初始浓度有关,在高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 初始浓度下,物质传输动力更大,更有利于酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附^[22]。

3.3 酸化沸石对盆栽土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量及玉米氮肥利用率的影响

本研究中添加酸化沸石可增加土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量。这是由于酸化沸石对土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附限度主要受其本身阳离子交换能力所影响,且相关研究^[23]表明,添加吸附剂可显著增加土壤阳离子交换量,从而提高土壤对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的留存能力,同时酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附和固定降低土壤氮素的硝化速率,从而导致土壤 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量减少。本研究中添加酸化沸石显著提高玉米产量和籽粒氮肥利用率,在农民习惯性施肥条件下添加酸化沸石,玉米产量增加6.31%;在氮减量15%时添加酸化沸石,玉米产量与农民习惯施肥产量差异不显著,说明在一定减氮范围内添加酸化沸石可以缓减玉米减产,这是由于酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附,延长土壤氮素留存时间,从而延长肥效,提高肥料利用率^[24]。且 CN+SF、CN1+SF、CN2+SF 较 CN、CN1、CN2 籽粒氮肥利用率分别提高10.37%、20.79%、47.14%,说明在氮肥减量条件下,添加酸化沸石通过提高籽粒氮肥利用,来缓减作物减产,从而减氮增效。同时有研究^[25]显示,酸化沸石可显著提高土壤保水性,降低土壤氮素淋失风险,在氮肥减量条件下,可保证玉米生育期对水分和氮素的需求。因此,添加酸化沸石可成为减氮增效的新途径,具有一定的农艺价值。

4 结论

(1)酸化沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附过程可用 Langmuir 模型较好的拟合,实测最大吸附

量分别为25.44、31.59 mg/g。

(2)减氮15%和30%时,酸化沸石可有效降低 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的淋失,添加酸化沸石(CN1+SF、CN2+SF) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 累计淋失量较不添加时分别降低7.10%(CN1)、8.76%(CN2)。仅在减氮30%时添加酸化沸石能有效吸附 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,CN2+SF 较 CN2 处理 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 累计淋失量降低15.90%。

(3)酸化沸石可显著提高土壤中氮素的留存和玉米籽粒氮素利用率,添加酸化沸石处理(CN+SF、CN1+SF、CN2+SF)使籽粒氮肥利用率分别提高10.37%(CN)、20.79%(CN1)、47.14%(CN2)。

参考文献:

- [1] 漆栋良,胡田田,宋雪,等.适宜灌水施氮方式提高制种玉米产量及水氮利用效率[J].农业工程学报,2018,34(21):98-104.
- [2] Zhang X, Davidson E A, Mauzerall D L, et al. Managing nitrogen for sustainable development[J]. Nature, 2015,528(7580):51-59.
- [3] 谢经朝,赵秀兰,何丙辉,等.汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析[J].环境科学,2019,40(4):1760-1769.
- [4] 吴三鼎,董强,党廷辉.减量施氮及秸秆深埋对春玉米地土壤电导率和硝态氮淋溶的影响[J].水土保持学报,2018,32(6):48-53.
- [5] 李嘉竹,黄占斌,鲍芳,等.环境功能材料水肥保持性能的综合评价[J].中国水土保持科学,2018,16(3):128-136.
- [6] 吴鹏,陆爽君,徐乐中,等.改性沸石湿地脱氮除磷效能及机制[J].环境科学,2017,38(2):160-168.
- [7] 杨云汉,杨俊丽,鲁佳佳,等.阳离子化柱芳烃改性沸石对溴甲酚紫的吸附研究[J].分析化学,2019,47(12):66-74.
- [8] 王琳琳,张智明,丁阿强,等.沸石材料的改性及其对水体污染物的吸附性能[J].化工进展,2018,37(6):244-256.
- [9] 王梦娴,周有荣,李英凯,等.改性沸石制备及其同步去除农田排水氮磷研究[J].农业环境科学学报,2020,39(2):369-377.
- [10] 韩芸,胡玉洁,连洁,等.铝污泥酸化提取液改性沸石的除磷特性及机制[J].环境科学,2019,40(8):3660-3667.
- [11] Shen Y W, Jiao S Y, Ma Z, et al. Humic acid-modified bentonite composite material enhances urea-nitrogen use efficiency[J].Chemosphere,2020,255:1-8.
- [12] 王荣荣,赖欣,李洁,等.花生壳生物炭对硝态氮的吸附机制研究[J].农业环境科学学报,2016,35(9):1727-1734.
- [13] 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):113-120.
- [14] 熊又升,陈明亮,喻永熹,等.间歇淋洗干湿交替条件下氮肥的氮行为研究[J].植物营养与肥料学报,2001,7(2):153-158.
- [15] 张振,于振文,张永丽,等.氮肥基追比例对测墒补灌小麦植株氮素利用及土壤氮素表现盈亏的影响[J].水土

保持学报,2018,32(5):240-245.

[16] 郑利芳,吴三鼎,党廷辉.不同施肥模式对春玉米产量、水分利用效率及硝态氮残留的影响[J].水土保持学报,2019,32(4):224-230.

[17] Qu B C, Zhou J T, Xiang X M, et al. Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils[J].Journal of Environmental Sciences,2008,20(6):704-709.

[18] 郝长红,颜丽,梁文婷,等.天然沸石负载氧化镁对氮磷吸附解吸特性的影响[J].中国土壤与肥料,2010(5):45-49.

[19] Schick J, Caullet P, Paillaud J L, et al. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite[J].Microporous and Mesoporous Materials,2010,132(3):395-400.

[20] Bowman R S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation[J].Microporous and Mesoporous Materials,2003,61(1/2/3):43-56.

[21] 周旋,吴良欢,董春华,等.氮肥配施生化抑制剂组合对黄泥田土壤氮素淋溶特征的影响[J].生态学报,2019,39(5):324-334.

[22] Cheng H M, Zhu Q, Xing Z P. Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite[J].Journal of Cleaner Production,2019,233:720-730.

[23] Ding Y, Liu Y X, Wu W X, et al. Evaluation of Biochar Effects on Nitrogen Retention and Leaching in Multi-Layered Soil Columns[J].Water Air Soil Pollut,2010,213(1):47-55.

[24] 张晨阳,张富仓,郭金金,等.缓释氮肥与尿素掺施比例对冬小麦产量及氮素吸收利用的影响[J].植物营养与肥料学报,2020,26(4):669-680.

[25] 马媛媛,戴显庆,彭绍好,等.天然沸石对松嫩平原黑钙土理化性质和保水能力的影响[J].北京林业大学学报,2018,40(2):51-57.

(上接第 294 页)

[31] 张丽娜,Asenso E,张陆勇,等.耕作方式对旱地红壤物理特性的影响[J].水土保持研究,2018,25(3):46-50.

[32] Hbiekou C, Martius C, Khamzina A, et al. Reducing topsoil salinity and raising carbon stocks through afforestation in Khorezm, Uzbekistan[J].Journal of Arid Environments,2011,75(2):146-155.

[33] Zhang B, Horn R. Mechanisms of aggregate stabilization in Ultisols from subtropical China[J].Geoderma,2001,99(1):123-145.

[34] 袁德玲,张玉龙,唐首锋,等.不同灌溉方式对保护地土壤水稳性团聚体的影响[J].水土保持学报,2009,23(3):125-128,134.

[35] 刘梦云,吴健利,刘丽雯,等.黄土台塬土地利用方式对土壤水稳性团聚体稳定性影响[J].自然资源学报,2016,31(9):1564-1576.

[36] Wang Q J, Lu C Y, Li H W, et al. The effects of no-tillage with subsoiling on soil properties and maize yield: 12-Year experiment on alkaline soils of Northeast China[J].Soil and Tillage Research,2014,137:43-49.

[37] 翟振,李玉义,郭建军,等.耕深对土壤物理性质及小麦—玉米产量的影响[J].农业工程学报,2017,33(11):115-123.

[38] 刘美龄,叶勇,曹长青,等.海南东寨港红树林土壤粒径分布的分形特征及其影响因素[J].生态学杂志,2008,27(9):1557-1561.

(上接第 302 页)

[17] 徐欢,王芳芳,李婷,等.冻融交替对土壤氮素循环关键过程的影响与机制研究进展[J].生态学报,2020,40(10):3168-3182.

[18] 陈哲,杨世琦,张晴雯,周华坤,井新,张爱平,韩瑞芸,杨正礼.冻融对土壤氮素损失及有效性的影响[J].生态学报,2016,36(4):1083-1094.

[19] Wagner-Riddle C, Congreves K A, Abalos D, et al. Globally important nitrous oxide emissions from croplands induced by freeze-thaw cycles[J].Nature Geoscience,2017,10(4):279-283.

[20] 陈桢.土壤容重变化与土壤水分状况和土壤水分检测的关系研究[J].节水灌溉,2010(12):47-50.

[21] Yu X F, Zou Y C, Jiang M, et al. Response of soil constituents to freeze-thaw cycles in wetland soil solution[J].Soil Biology and Biochemistry,2011,43(6):1308-1320.

[22] 范昊明,靳丽,周丽丽,等.冻融循环作用对黑土有效磷含量变化的影响[J].水土保持通报,2015,35(3):18-22.

[23] 王观竹.冻融条件下施加生物质炭对东北黑土中氮素淋失的影响[D].长春:吉林大学,2015.

[24] Bing H, He P. Experimental investigations on the influence of cyclical freezing and thawing on physical and mechanical properties of saline soil[J].Environmental Earth Sciences,2011,64(2):431-436.

[25] 冯惠妍,陈争光,蔡月芹.RBF 神经网络的土壤养分肥力评价研究[J].黑龙江八一农垦大学学报,2015,27(4):99-102.