

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2016.01.006

秸秆还田对土壤氨氮热力学吸附性质的影响研究

王朝炜^{1,2}, 朱愿福^{1,2}, 李荣富^{1,2}, 阮晓红^{1,2*}, 刘丛强^{3*}

(1. 南京大学表生地球化学教育部重点实验室, 南京, 210023; 2. 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210023;
3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002)

摘要: 通过对比未添加秸秆和添加秸秆情景下潮土和砂姜黑土对氨氮的等温吸附实验, 探讨秸秆还田对土壤氨氮热力学吸附性质的影响, 为氮素在土壤垂向迁移转化过程中发生的吸附反应提供科学参考. 研究表明: ① 砂姜黑土对氨氮的吸附能力要强于潮土, 吸附能力主要与土壤的黏粒含量有关. ② 在实验设定的浓度范围内, 未添加秸秆和添加秸秆的所有样品的吸附等温线均能用 Henry 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型拟合. 同时, Langmuir 吸附等温模型可以更好地拟合未添加秸秆以及少量添加秸秆的样品. ③ 添加秸秆的混合样品相对于土壤样品降低了对氨氮的吸附效率和吸附容量. 未添加秸秆的土样对氨氮的吸附效率 K_H 的平均值为 $41.88 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 饱和吸附量 q_m 的平均值为 $823.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 少量添加秸秆的混合样对氨氮吸附效率 K_H 的平均值为 $21.29 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 饱和吸附量 q_m 平均值为 $732.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 大量添加秸秆的混合样对氨氮的吸附效率平均值为 $13.99 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$.

关键词: 秸秆还田, 氨氮, 吸附效率, 吸附容量, 潮土, 砂姜黑土

中图分类号: TP181

文献标识码: A

Impact of straw-returning to characteristic of ammonia nitrogen thermodynamic adsorption in soils

Wang Chaowei^{1,2}, Zhu Yuanfu^{1,2}, Li Rongfu^{1,2}, Ruan Xiaohong^{1,2*}, Liu Congqiang^{3*}

(1. Department of Water Science, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, China;
2. MOE Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Nanjing University, Nanjing, 210023, China;
3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002, China)

Abstract: In this paper we investigated the impact of straw returning to the ammonia nitrogen thermodynamic adsorption properties of soils, in order to offer reference for study on transport and transformation of nitrogen in soil. We have conducted ammonia nitrogen isothermal adsorption experiments in alluvial soil and black clay soil, with and without straw. The results are as follows: 1) The ammonia nitrogen adsorptive ability of the black clay soil is higher than that of the alluvial soil, which is primarily related to the clay content in the soil. 2) Within the concentration

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230640), 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07204-003)

收稿日期: 2015-12-05

* 通讯联系人, E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn, ruanxh@nju.edu.cn

range of our experiments, with or without the straw addition, the adsorption isotherms of all samples fit Henry and Freundlich adsorption isotherm models. Meanwhile, Langmuir adsorption isotherm model also fits the experimental isotherms well when a small amount of or no straw is added. 3) Straw-mixing soil has lower efficiencies and capacities of ammonia nitrogen adsorption in the experiments. When no straw is added, the average adsorption efficiency (K_H) is 41.88 L·kg⁻¹; the average maximum adsorption capacity (q_m) is 823.85 mg·kg⁻¹. When a little straw is added, the average adsorption efficiency (K_H) is 21.29 L·kg⁻¹; the average maximum adsorption capacity (q_m) is 732.06 mg·kg⁻¹. When a lot of straw is added, the average adsorption efficiency (K_H) of is 13.99 L·kg⁻¹.

Key words: straw-returning, ammonia nitrogen, adsorption efficiency, maximum adsorption capacity, alluvial soil, black clay soil

中国是农业大国,是秸秆资源最为丰富的国家之一^[1],1991—2007年中国的田间秸秆产量评估在5.9~8.4亿吨^[2-3]。秸秆含有氮、磷、钾及微量元素和有机质等^[2],是一类极其重要的可再生有机资源,约占作物生物产量的50%^[1],对农业的可持续发展有重大意义^[3]。近几年来,各地制定推进秸秆还田的相关政策^[3],据高利伟等人估算2006年我国秸秆还田量占作物秸秆去向的24.4%^[4]。实行连续的秸秆还田可以减少氮肥施加用量,部分解决农业生态系统中氮肥引发的污染问题^[5-9]。

目前,国内外有关秸秆还田对氮素的影响研究主要集中在长期的农田定位试验,着眼于秸秆还田对作物产量的影响^[5,7-8,10]。秸秆还田对土壤氮素可利用性的影响,主要是由氮矿化—固持过程控制^[11-14],其影响因素主要包括:土壤中微生物数量及活性^[15]、秸秆碳氮比^[12,16-18]、土壤含水量^[16]、温度等^[17]。有关秸秆还田在配施适量氮肥时促进土壤反硝化作用,增加N₂O排放量的研究也有报道^[19-21]。氮氮在土壤氮素转化中处于关键位置^[22],土壤对氮氮的吸附作用是氮素在土壤中迁移转化的重要环节。前人的研究大多集中在秸秆材料的氮氮热力学吸附性质方面:刘春晓等研究了小麦秸秆对尿素中氮素的吸附作用,理论最大吸附量可达9 mg·g⁻¹^[23];Thomsen在室内利用¹⁵N标记秸秆的实验表明,每克秸秆可固定土壤中1.0 mg~3.2 mg的氮^[24];关于改进秸秆材料

对氮氮的吸附也有研究成果发表^[16-18]。但是,进一步的有关秸秆还田对土壤氮氮的热力学吸附性质影响研究还少见报道。

本文针对淮河流域小麦秸秆和玉米秸秆还田的实际情况^[25],设计土壤样品和土壤与秸秆混合样品对氮氮等温吸附的对比实验,分析秸秆还田情景下土壤对氮氮的热力学吸附性质,可为氮在土壤垂向迁移转化中发生的吸附过程提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

1.1.1 土壤样品采集与处理 土壤样品选择淮河流域内分布较广的潮土和砂姜黑土(分别占淮河流域面积33.57%和13.31%),取样时间为2013年10月28日至11月18日,取样地点为河南省西华地区和安徽省宿州地区的农田内。使用麻花钻钻取距地表深度0~20 cm、20~40 cm、40~60 cm的3组足量的土壤样品,将该段深度内的土样均匀混合后装入干净的聚乙烯样品袋中密封保存。土壤样品带回实验室后倒入洗刷干净且干燥的塑料托盘中,用玻璃棒摊开约1~2 mm厚度自然风干,剔除碎石和动植物残体等杂物。轻轻研磨风干后的土样分别过10目(2 mm)和100目(0.154 mm)筛孔,弃去筛上沙砾和植物残体,高温灭菌后贴上标签保存备用。同时,测定潮土和砂姜黑土的常规理化特征,见表1。

表 1 供试土壤理化特征

Table 1 Physicochemical characteristics of the tested soils

土壤类型	土壤机械组成(%)			pH	CEC ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	OM (%)	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\text{NO}_3^- - \text{N}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	TN (%)
	黏粒	粉粒	砂粒						
潮土	5.80	33.76	60.44	7.99	6.10	0.67	9.34	4.29	0.048
砂姜黑土	8.89	55.83	35.28	7.89	20.63	2.41	3.73	5.60	0.111

注:表 1 反映的土壤理化特征是地表至地下 60cm 深度的土样均匀混合后所得到的综合结果.黏粒为 $<5\ \mu\text{m}$,粉粒为 $5\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$,砂粒为 $>50\ \mu\text{m}$

1.1.2 秸秆样品收集与处理 实验所用秸秆材料为淮河流域典型经济作物小麦和玉米秸秆,均取自宿州市埇桥区淮河种植植保专业合作社.首先,取 150 g 秸秆材料浸入 850 mL 去离子水中,密封瓶口并轻轻摇匀后,放入温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 、转速为 $120\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器振荡.其后,每隔 4 天取上清液检测“三氮”($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$)浓度,并更换新鲜的去离子水继续释氮,直至渗出液中“三氮”浓度接近于 0 时结束释氮.最后,取释氮后的秸秆倒入洗刷干净且干燥的塑料托盘中,用玻璃棒摊开约 1~2 mm 厚度自然风干,轻轻研磨风干后的秸秆过 10 目(2 mm)筛孔,高温灭菌后贴上标签保存备用.

1.2 实验设计与计算方法

1.2.1 实验设计 土壤样品吸附实验:分别称取制备好的自然风干土样(共有潮土和砂姜黑土 3 个不同深度范围的分别过 10 目和 100 目筛孔的 12 组土样)各 5 g 于 500 mL 三角瓶中,按 60:1 的水土比加入浓度梯度分别为 $0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 标准溶液 300 mL,轻轻摇匀.调节恒温振荡器温度至 $25\ ^\circ\text{C}$,转速为 $120\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,放入上述混合溶液,振荡吸附 24 h.待溶液吸附平衡后,静置 2 h,取上清液以 $4000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心 15 min,过 $0.45\ \mu\text{m}$ 混合纤维滤膜后测量上清液中氨氮浓度,并计算单位土壤吸附量 q_e ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

土壤与秸秆混合样品吸附实验:针对秸秆还田实际方式,对上述制备好的深度范围 0~

20 cm 和 20~40 cm 的土壤样品分别加入制备的小麦和玉米秸秆,按土壤和秸秆比例 100:1 和 10:1 均匀混合(共有 16 组土壤与秸秆混合样),取混合样各 5 g 于 500 mL 三角瓶中,按与上述相同的实验方法得到吸附平衡后氨氮浓度,并计算单位质量土壤吸附量.在上述所有实验中,各组样品均设置 3 个平行样.

指标分析:溶液中的氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定^[26];土壤中的铵态氮和硝态氮经 KCl 溶液浸提后采用 MgO-代氏合金法测定^[27];土壤总氮(TN)采用凯氏消煮法测定^[27];阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵法测定^[27];有机质(OM)采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定^[27];土壤机械组成采用激光法测定^[28].

1.2.2 计算方法 样品对氨氮的吸附量采用下式计算:

$$q_e = (c_0 - c_e)v/m$$

式中: q_e 为吸附平衡状态下单位质量样品对氨氮的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_0 为吸附实验前溶液中氨氮初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_e 为吸附平衡后溶液中氨氮浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); v 为吸附平衡后溶液体积(mL); m 为供试样品质量(g).

样品对氨氮的吸附等温线以吸附平衡时溶液中氨氮浓度 c_e 和单位质量样品对氨氮的吸附量 q_e 为横纵坐标绘制,本文采用 Henry 吸附等温模型、Freundlich 吸附等温模型、Langmuir 吸附等温模型来拟合吸附等温线.

Henry 吸附等温模型为:

$$q_e = K_H c_e + q_0$$

式中: K_H 为土壤对氨氮的吸附效率($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$);

q_0 为单位质量样品初始氮氮含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 其他符号同前. 当吸附量 q_e 取 0 时, 求得线性方程对应的 c_e , 表示土壤达到吸附-解吸平衡时溶液中的氮氮浓度, 用平衡浓度 EC_0 表达, 反应土壤的吸附性质.

Freundlich 吸附等温模型为:

$$q_e = K_F c_e^{1/n}$$

式中: K_F 为 Freundlich 吸附系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$); $1/n$ 为与吸附体系性质相关的指数因子 (通常 $0 < n < 2$)^[29]; 其他符号同前.

Langmuir 吸附等温模型^[30]为:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$$

式中: K_L 为 Langmuir 吸附系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$); q_m 为单位质量样品饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 其他符号同前.

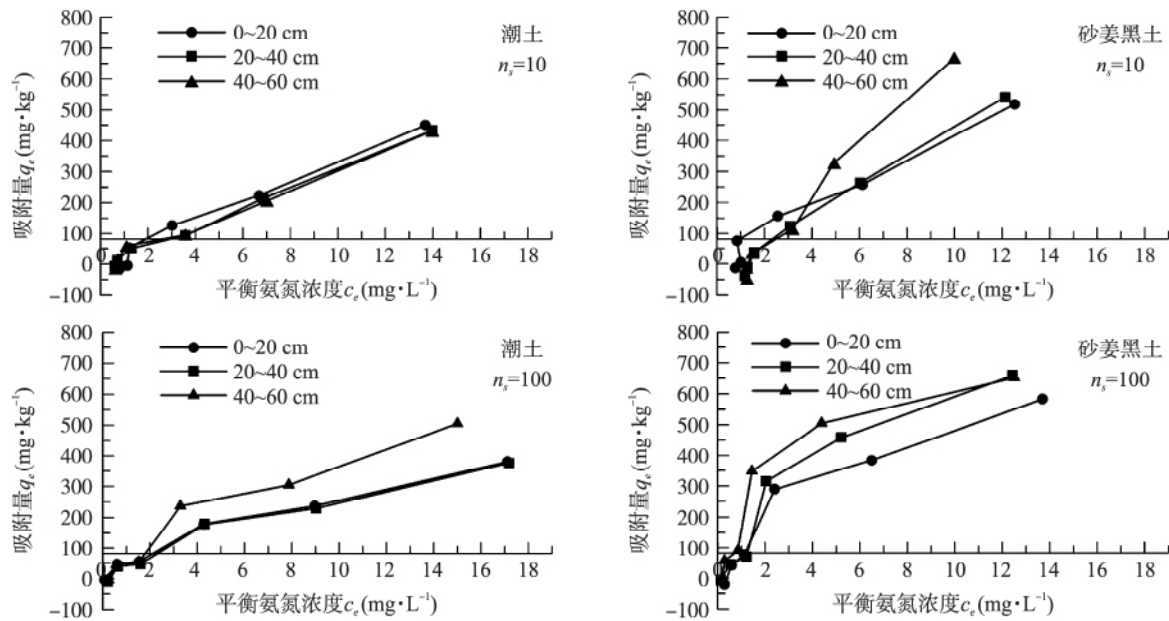
2 结果与分析

2.1 土壤样品对氮氮的吸附等温模式 潮土和砂姜黑土对氮氮的吸附等温线如图 1 所示. 在氮氮添加浓度较低的情况下, 样品都存在一定程度的解吸附现象, 样品对氮氮的吸附量随

着添加的氮氮浓度的增加而增加. 不同土壤类型对氮氮的吸附量不同, 砂姜黑土对氮氮的吸附量要大于潮土.

图 1 显示在实验设定的浓度范围内土样对氮氮的吸附等温线基本呈线性关系, 用 Henry 吸附等温模型拟合, 结果见表 2. 12 组土样的拟合效果均达到了显著水平, R^2 的范围在 0.770~0.990. 潮土的吸附效率 K_H 为 21.583~35.662 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 29.532 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; 砂姜黑土的吸附效率 K_H 范围在 43.029~81.633 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 54.230 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表明砂姜黑土对氮氮的吸附效率要高于潮土. 过 10 目筛孔土样对氮氮的吸附-解吸平衡浓度 EC_0 的范围为 10.242~1.620 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 过 100 目筛孔土样的 EC_0 均小于 0, Rosenfeld^[31] 认为 EC_0 为负值是由固定态氮氮含量引起的.

2.2 土壤与秸秆混合样对氮氮的吸附等温模式 土壤与秸秆混合样对氮氮的吸附等温线, 如图 2 所示. 在添加氮氮浓度较低的情况下, 混合样的解吸附现象并不明显, 对氮氮的吸附量随着添加的氮氮浓度的增加而增加. 不同土壤秸秆混合比例的样品对氮氮的吸附量不同, 少



$n_s = 10$ 表示过 10 目筛孔土样; $n_s = 100$ 表示过 100 目筛孔土样

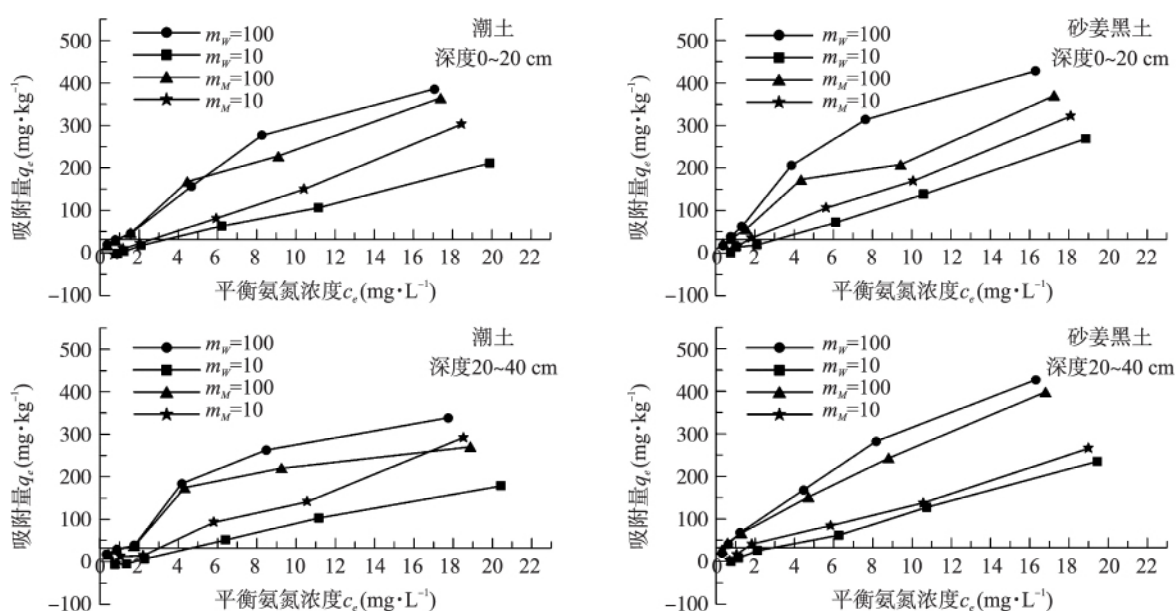
图 1 潮土和砂姜黑土对氮氮的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of ammonia nitrogen in alluvial soil and black clay soil

表 2 Henry 吸附等温模型拟合结果

Table 2 The parameters of samples without straw on the Henry model

土壤类型	深度 (cm)	$n_s = 10$				$n_s = 100$			
		K_H	q_0	EC_0	R^2	K_H	q_0	EC_0	R^2
潮土	0~20	35.662	-26.429	0.741	0.966	21.583	30.325	-1.405	0.956
	20~40	32.317	-18.464	0.571	0.988	21.706	22.100	-1.018	0.949
	40~60	32.337	-19.536	0.604	0.977	33.587	28.794	-0.857	0.936
砂姜黑土	0~20	43.029	-10.407	0.242	0.960	42.748	45.725	-1.070	0.885
	20~40	53.331	-86.405	1.620	0.969	53.739	54.572	-1.016	0.872
	40~60	81.633	-127.25	1.559	0.990	50.897	97.749	-1.921	0.770



$m_w = 100$ 表示土壤小麦秸秆质量比为 100 的混合样; $m_w = 10$ 表示土壤小麦秸秆质量比为 10 的混合样; $m_M = 100$ 表示土壤玉米秸秆质量比为 100 的混合样; $m_M = 10$ 表示土壤玉米秸秆质量比为 10 的混合样

图 2 土壤与秸秆混合样对氨氮的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of ammonia nitrogen in soils with straw

量添加秸秆混合样(土壤秸秆质量比为 100, 即 $m_w = 100$ 和 $m_M = 100$)较大量添加秸秆混合样(质量比为 10, 即 $m_w = 10$ 和 $m_M = 10$)对氨氮的吸附量普遍更大。对比图 1 发现, 土壤与秸秆混合样对氨氮的吸附量要小于未添加秸秆的土样(过 100 目筛孔, 即 $n_s = 100$)。

分别采用 Henry 吸附等温模型、Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型来拟合 4 组未添加秸秆土壤样品以及 16 组土壤与秸秆混合样品对氨氮的吸附等温线, 结果见

表 3。其中, Henry 模型和 Freundlich 模型对全部 20 组样品的拟合效果均到达显著水平, R^2 的范围分别在 0.869~0.998 和 0.833~0.998。Langmuir 模型能拟合未添加秸秆土样以及 8 组少量添加秸秆混合样的吸附等温线, R^2 的范围在 0.9462~0.9969。

Henry 模型拟合结果表明, 少量添加秸秆的潮土混合样和砂姜黑土混合样的吸附效率 K_H 平均值分别为 $19.198 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和为 $23.383 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均大于大量添加秸秆的潮土混合样和

砂姜黑土混合样的吸附效率平均值 13.429 L·kg⁻¹ 和 14.538 L·kg⁻¹. 少量添加秸秆混合样的吸附—解吸平衡浓度 EC₀ 均小于 0; 相比, 大量添加秸秆的混合样 EC₀ 显著地增加.

Freundlich 模型的拟合结果表明, 对于未添加秸秆的潮土和砂姜黑土的指数因子 1/n 平均值分别为 1.636 和 1.595. 与之相比, 少量添加秸秆的潮土和砂姜黑土混合样的指数因子 1/n 平均值为 1.441 和 1.443, 略有降低. 而大

量添加秸秆的潮土和砂姜黑土混合样的指数因子 1/n 平均值为 0.742 和 0.799, 下降至 1 以下.

Langmuir 模型的拟合结果表明, 样品对于未添加秸秆的潮土和砂姜黑土对氮氮的饱和吸附量 q_m 平均值分别为 695.105 和 952.59 mg·kg⁻¹; 少量添加秸秆的潮土和砂姜黑土的混合样的饱和吸附量 q_m 平均值为 628.725 和 835.398 mg·kg⁻¹.

表 3 土壤与秸秆混合样品下吸附等温模型拟合结果

Table 3 The parameters of soils with straw on adsorption isotherm models

土壤类型	实验设置	Henry 吸附等温模型				Freundlich 吸附等温模型			Langmuir 等温吸附模型		
		K _H	q ₀	EC ₀	R ²	K _F	1/n	R ²	K _L	q _m	R ²
潮土 0~20 cm	n _s =100	21.706	22.100	-1.018	0.949	59.49	1.5353	0.981	0.0711	674.51	0.974
	m _w =100	22.904	27.870	-1.217	0.948	51.47	1.3792	0.972	0.0565	800.37	0.990
	m _M =100	20.495	26.407	-1.288	0.962	45.91	1.3703	0.980	0.0517	761.42	0.986
	m _w =10	10.895	-8.341	0.766	0.997	4.46	0.7454	0.958	—	—	—
	m _M =10	16.908	-16.035	0.948	0.998	7.5	0.7748	0.992	—	—	—
潮土 20~40 cm	n _s =100	33.587	28.794	-0.857	0.936	54.01	1.7371	0.884	0.0612	715.7	0.974
	m _w =100	19.31	37.857	-1.96	0.869	57.77	1.5623	0.915	0.0951	558.43	0.960
	m _M =100	14.083	40.950	-2.908	0.818	52.78	1.4502	0.976	0.1289	394.68	0.946
	m _w =10	9.698	-13.862	1.429	0.994	2.08	0.6416	0.967	—	—	—
	m _M =10	16.214	-14.186	0.875	0.991	7.95	0.8074	0.958	—	—	—
砂姜黑土 0~20 cm	n _s =100	53.739	54.572	-1.016	0.872	118.17	1.6136	0.934	0.1442	863.73	0.958
	m _w =100	25.74	48.175	-1.872	0.910	76.52	1.5801	0.961	0.1042	685.58	0.993
	m _M =100	19.981	30.430	-1.523	0.961	47.71	1.4057	0.970	0.0516	754.14	0.961
	m _w =10	14.565	-10.177	0.699	0.995	4.06	0.6564	0.833	—	—	—
	m _M =10	17.681	-1.570	0.089	0.997	10.77	0.8077	0.936	—	—	—
砂姜黑土 20~40 cm	n _s =100	50.897	97.749	-1.921	0.77	139.1	1.5755	0.908	0.1428	1041.45	0.946
	m _w =100	25.529	35.661	-1.397	0.977	60.04	1.4098	0.997	0.0546	908.37	0.997
	m _M =100	22.282	33.045	-1.483	0.993	50.62	1.3751	0.998	0.0389	993.5	0.987
	m _w =10	12.415	-7.582	0.611	0.997	6.56	0.8099	0.990	—	—	—
	m _M =10	13.492	3.053	-0.226	0.992	12.01	0.9225	0.912	—	—	—

3 讨论与结论

3.1 土壤对氮氮等温吸附的影响要素分析

对比潮土和砂姜黑土的吸附等温线, 相同平衡氮氮浓度下, 砂姜黑土对氮氮的吸附量要大于潮土. 从 Henry 吸附等温模型的拟合结果分析, 潮土的吸附效率 K_H 的平均值 29.532 L·kg⁻¹ 小于砂姜黑土的吸附效率平均值

54.230 L·kg⁻¹. 表明不同类型土壤对氮氮的等温吸附性质不同.

有研究表明^[32], 氮氮在土壤中的吸附特征与土壤胶体性质有关. 土壤对氮氮的吸附主要是静电吸附, 吸附强度与土壤表面电荷性质有关, 阳离子交换容量决定了吸附量. 土壤黏粒矿物组成的差异, 是决定表面电荷性质的不同, 影响阳离子交换容量的主要因素. 大量的相关研

究证实了土壤对氨氮的吸附特征和吸附能力主要与土壤组成中黏粒矿物含量及其表面性质有关^[33-35],土壤细颗粒的成分(黏粒,粒径 $< 5 \mu\text{m}$)百分含量越高,粗颗粒(砂粒,粒径 $> 50 \mu\text{m}$)百分含量越低,其吸附性能越好。

从供试土壤的理化特征来看,潮土中砂粒占 60.44%,黏粒只占 5.80%;砂姜黑土中砂粒占 35.28%,黏粒占 8.89%,略高于潮土,其阳离子交换容量 $20.63 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 远大于潮土的 $6.10 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,故而砂姜黑土对氨氮的吸附性能较潮土好,本次实验的结果与前人的研究相符。不同深度范围内的土样对氨氮吸附表现并无统一的规律,表明土壤粒径组分在研究范围的垂向空间分布上并无显著差异。对于同种土壤,不同孔径筛孔的处理对吸附效率的影响表现不一,表明过筛处理会影响土壤粒径组分从而影响对氨氮吸附。

3.2 秸秆还田对土壤氨氮等温吸附的影响分析 Langmuir 吸附等温模型是以单分子层吸附模型推导而来^[36-37], Freundlich 吸附等温模型是基于吸附剂在多相表面上的吸附建立的经验吸附平衡模型^[38], Henry 吸附等温方程则是稀溶液中的吸附模型^[39]。各组样品的吸附等温线均为单一变化的吸附等温线,并无明显拐点,而实验设置的氨氮浓度范围较低,可以认为此时土壤对氨氮的吸附以离子交换为主^[39-41]。根据前期背景调查,潮土中孔隙水的氨氮浓度范围为 $0.61 \sim 6.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,砂姜黑土中孔隙水的氨氮浓度范围为 $2.14 \sim 7.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,故而采用适合低浓度稀溶液情况的 Henry 吸附等温方程来描述是合理的。已有研究结果表明^[39,42-43],在一定氨氮浓度范围内($< 140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),沉积物对氨氮为线性吸附,与本实验结果相符。未添加秸秆土样,少量添加秸秆的混合样可采用 Langmuir 吸附等温模型描述,而大量添加秸秆的混合样无法拟合,也表明在非秸秆还田以及秸秆还田程度较轻的情景下,土壤以单分子层形式吸附氨氮,随着秸秆还田程度的增加,土壤对氨氮的吸附模式发生了变化。

从 Henry 吸附等温模型的拟合结果来看,少量添加秸秆的潮土和砂姜黑土混合样对氨氮的吸附效率 K_H 的平均值较未添加秸秆的土样分别低 34.99% 和 56.88%;大量添加秸秆的情景相比未添加秸秆,其吸附效率 K_H 的平均值分别降低了 54.53% 和 73.19%。从 Langmuir 吸附等温模型的拟合结果来看,少量添加秸秆的潮土和砂姜黑土混合样对氨氮的饱和吸附容量 q_m 的平均值要较未添加秸秆土样的饱和吸附容量 q_m 的低 9.55% 和 12.30%。添加秸秆后的土壤混合样,单位质量样品对氨氮吸附量下降,且秸秆质量占比越高,混合样对氨氮的吸附能力越低。

经过秸秆还田处理,会改变土壤对氨氮的吸附模式和吸附性能。这可能是由于秸秆对氨氮的吸附性能不如土壤,表现为秸秆的添加降低了单位质量吸附剂的阳离子交换容量,影响土壤的带电性质。

3.3 结 论 实验结果表明,砂姜黑土对氨氮的吸附能力要强于潮土。砂姜黑土对氨氮的吸附效率 K_H 的平均值为 $54.230 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,潮土的吸附效率 K_H 平均值为 $29.532 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤对氨氮的吸附能力主要与土壤的黏粒含量有关,受土壤中阳离子交换容量的控制。

秸秆还田会改变土壤对氨氮的吸附模式。在实验设定的浓度范围里($< 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),所有样品的等温吸附线均能用 Henry 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型拟合。未添加秸秆的土样($n_s = 100$)以及少量添加秸秆的混合样($m_w = 100$ 和 $m_M = 100$)用 Langmuir 吸附等温模型描述拟合效果更好。相比大量添加秸秆的混合样($m_w = 10$ 和 $m_M = 10$),不适用 Langmuir 吸附等温模型描述。

秸秆还田会影响土壤对氨氮的吸附效率和吸附容量。未添加秸秆的情景下,潮土和砂姜黑土对氨氮的吸附效率 K_H 的平均值为 29.53 和 $54.23 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$,对氨氮的饱和吸附容量 q_m 平均值分别是 695.11 和 $952.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;少量添加秸秆(土壤与秸秆质量比为 100)的情景下,潮土和砂姜黑土对氨氮的吸附效率 K_H 的

平均值为 19.20 和 23.38 $L \cdot mg^{-1}$, 对氮氮的饱和吸附容量 q_m 平均值分别是 628.72 和 835.40 $mg \cdot kg^{-1}$; 大量添加秸秆(土壤与秸秆质量比为 10)的情景下, 潮土和砂姜黑土对氮氮的吸附效率 K_H 的平均值为 13.43 和 14.54 $L \cdot mg^{-1}$.

参考文献

- [1] 韩鲁佳, 闫巧娟, 刘向阳等. 中国农作物秸秆资源及其利用现状. 农业工程学报, 2002, 3: 87—91. (Han L J, Yan Q J, Liu X Y, *et al.* Straw resources and their utilization in China. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2002, 3: 87—91.)
- [2] 谢光辉, 王晓玉, 任兰天. 中国作物秸秆资源评估研究现状. 生物工程学报, 2010, 7: 855—863. (Xie G H, Wang X Y, Ren L T. China's crop residues resources evaluation. Chinese Journal of Biotechnology, 2010, 7: 855—863.)
- [3] 毕于运, 高春雨, 王亚静等. 中国秸秆资源数量估算. 农业工程学报, 2009, 12: 211—217. (Bi Y Y, Gao C Y, Wang Y J, *et al.* Estimation of straw resources in China. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 12: 211—217.)
- [4] 高利伟, 马林, 张卫峰等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况. 农业工程学报, 2009, 7: 173—179. (Gao L W, Ma L, Zhang W F, *et al.* Estimation of nutrient resource quantity of crop straw and its utilization situation in China. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 7: 173—179.)
- [5] 陈金, 唐玉海, 尹燕桦等. 秸秆还田条件下适量施氮对冬小麦氮素利用及产量的影响. 作物学报, 2015, 41(1): 160—167. (Chen J, Tang Y H, Yin Y P, *et al.* Effects of straw returning plus nitrogen fertilizer on nitrogen utilization and grain yield in winter wheat. Acta Agronomica Sinica, 2015, 41(1): 160—167.)
- [6] 强学彩. 秸秆还田量的农田生态效应研究. 硕士学位论文. 北京: 中国农业大学, 2003. (Qiang X C. Study on ecological effect in farm system of different amount of crop residues incorporation. Master's Dissertation. Beijing: China Agricultural University, 2003.)
- [7] 赵鹏, 陈阜, 马新明等. 麦玉两熟秸秆还田对作物产量和农田氮素平衡的影响. 干旱地区农业研究, 2010, 2: 162—166. (Zhao P, Chen F, Ma X M, *et al.* Effects of integrated straw on crop yield and nitrogen balance in winter wheat & summer maize. Agricultural Research in the Arid Areas, 2010, 2: 162—166.)
- [8] 马力, 杨林章, 肖和艾等. 长期施肥和秸秆还田对红壤水稻土氮素分布和矿化特性的影响. 植物营养与肥料学报, 2011, 17(4): 898—905. (Ma L, Yang L Z, Xiao H A, *et al.* Effects of long-term fertilization and straw returning on distribution and mineralization of Nitrogen in paddy soils in subtropical China. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2011, 17(4): 898—905.)
- [9] Watanabe T, Man L H, Vien D M, *et al.* Effects of continuous rice straw compost application on rice yield and soil properties in the Mekong Delta. Soil Science and Plant Nutrition, 2009, 55(6): 754—763.
- [10] 蔡太义, 黄耀威, 黄会娟等. 不同年限免耕秸秆覆盖对土壤活性有机碳和碳库管理指数的影响. 生态学杂志, 2011, 30(9): 1962—1968. (Cai T Y, Huang Y W, Huang H J, *et al.* Soil labile organic Carbon and Carbon pool management index as affected by different years no-tilling with straw mulching. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(9): 1962—1968.)
- [11] 陈伏生, 曾德慧, 范志平等. 森林土壤氮素有效性的野外估测方法. 林业科学, 2007, 43(A01): 83—88. (Chen F S, Zeng D H, Fan Z P. Advances in situ assessment methods of forest soil Nitrogen availability. Scientia Silvae Sinicae, 2007, 43(A01): 83—88.)
- [12] Aoyama M, Nozawa T. Microbial biomass nitrogen and mineralization-immobilization processes of nitrogen in soils incubated with various organic materials. Soil Science and Plant Nutrition, 1993, 39(1): 23—32.
- [13] 陈尚洪, 朱钟麟, 刘定辉等. 秸秆还田和免耕对土壤养分及碳库管理指数的影响研究. 植物营养与肥料学报, 2008, 14(4): 806—809. (Chen S H,

- Zhu Z L, Liu D H, *et al.* Influence of straw mulching with no-till on soil nutrients and Carbon pool management index. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2008, 14(4): 806—809.)
- [14] 张 鹏, 李 涵, 贾志宽等. 秸秆还田对宁南旱区土壤有机碳含量及土壤碳矿化的影响. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2518—2525. (Zhang P, Li H, Jia Z K, *et al.* Effects of straw returning on soil organic Carbon and Carbon mineralization in semi-arid areas of southern Ningxia, China. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12): 2518—2525.)
- [15] 胡希远, Kuehne R F. 秸秆在土壤内分解初期氮素矿化与固持的模拟测定. *应用生态学报*, 2005, 16(2): 243—248. (Hu X Y, Kuehne R F. Simulation of nitrogen mineralization and immobilization of crop straw during its initial decomposition in soil. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(2): 243—248.)
- [16] 申源源, 陈 宏. 秸秆还田对土壤改良的研究进展. *中国农学通报*, 2009, 25(19): 291—294. (Shen Y Y, Chen H. The progress of study on soil improvement research with straw stalk. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(19): 291—294.)
- [17] 李新举, 张志国, 李贻学. 土壤深度对还田秸秆腐解速度的影响. *土壤学报*, 2001, 38(1): 135—138. (Li X J, Zhang Z G, Li Y X. Effects of soil depth on Decay speed of straw. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(1): 135—138.)
- [18] Liao Y, Zheng S, Jun N I E, *et al.* Long-term effect of fertilizer and rice straw on mineral composition and potassium adsorption in a reddish paddy soil. *Journal of Integrative Agriculture*, 2013, 12(4): 694—710.
- [19] 王改玲, 郝明德, 陈德立. 秸秆还田对灌溉玉米田土壤反硝化及 N₂O 排放的影响, 2006, 6: 840—844. (Wang G L, Hao M D, Chen D L. Effect of stubble incorporation and nitrogen fertilization on denitrification and nitrous oxide emission in an irrigated maize soil. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2006, 6: 840—844.)
- [20] 王忠华. 转 Bt 基因水稻对土壤微生物生态系统的潜在影响. *应用生态学报*, 2005, 12: 2469—2472. (Wang Z H. Potential effects of Bt transgenic rice on soil micro-ecosystem. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 12: 2469—2472.)
- [21] 宋 贺, 王成雨, 陈 清等. 长期秸秆还田对设施菜田土壤反硝化特征和 N₂O 排放的影响. *中国农业气象*, 2014, 35(6): 628—634. (Song H, Wang C Y, Chen Q, *et al.* Effects of long-term amendment of residue on denitrification characteristics and N₂O emissions in greenhouse soil. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2014, 35(6): 628—634.)
- [22] Nommik H, Vahtras K. Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. In: Stevenson F J. *Nitrogen in agricultural soils*. Madison: American Society of Agronomy, 1982, 22: 123—171.
- [23] 刘春晓, 曹 杨, 王晓杰等. 小麦秸秆对尿素中养分的吸附研究. *江西农业学报*, 2010, 22(7): 125—127. (Liu C X, Cao Y, Wang X J, *et al.* Research on absorption of wheat straw to nutrient in urea solution. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2010, 22(7): 125—127.)
- [24] Thomsen I K. Turnover of ¹⁵N-straw and NH₄NO₃ in a sandy loam soil: Effects of straw disposal and N fertilization. *Soil Biology and Biochemistry*, 1993, 25(11): 1561—1566.
- [25] 陈根山, 李双双, 谭珊珊. 宿州市蛹桥区秸秆还田对夏玉米生长的影响. *现代农业科技*, 2015(8): 69—69. (Chen G S, Li S S, Tan S S. Effect of straw returned to the growth of summer maize on Yongqiao, Suzhou. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2015(8): 69—69.)
- [26] 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆等. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 276—280. (Wei F S, Kou H R, Hong S J, *et al.* *Monitoring and analysis method of water and waste water*. Beijing: China Environmental Science Press, 2002, 276—280.)
- [27] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000, 22—108. (Lu R K. *Methods of agricultural chemical analysis*. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000, 22—108.)
- [28] 程 鹏, 高 抒, 李徐生. 激光粒度仪测试结果及

- 其与沉降法、筛析法的比较. 沉积学报, 2001, 19(3): 449—455. (Cheng P, Gao S, Li X S. Evaluation of a wide range laser particle size analyses and comparison with pipette and sieving methods. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(3): 449—455.)
- [29] 林玉锁, 薛家骅. 由 Freundlich 方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律. 土壤学报, 1991, 28(4): 390—395. (Lin Y S, Xue J H. Using of Freundlich equation for studying mechanism and movement of Zn added in Calcareous soil. Acta Pedologica Sinica, 1991, 28(4): 390—395.)
- [30] Weber T W, Chakkravorti R K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. AIChE Journal, 1974, 20(2): 228—238.
- [31] Rosenfeld J K. Ammonium adsorption in near-shore anoxic sediments. Limnology and Oceanography, 1979, 24(2): 356—364.
- [32] 谢鹏, 蒋剑敏, 熊毅. 我国几种主要土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征. 土壤学报, 1988, 2: 175—183. (Xie P, Jiang J M, Xiong Y. Characteristics of ammonium adsorption by colloids of some main soils in China. Acta Pedologica Sinica, 1988, 2: 175—183.)
- [33] 于淑芳, 吴文良. 山东省主要土壤对不同形态氮素吸持能力的研究. 山东农业科学, 1998(5): 10—14. (Yu S F, Xu C Y, Zhang J, *et al.* Study on different forms of nitrogen retention in main soils in Shandong province. Shandong Agricultural Sciences, 1998(5): 10—14.)
- [34] 王而力, 王雅迪, 王嗣淇. 西辽河不同粒级沉积物的氨氮吸附—解吸特征. 环境科学研究, 2012, 25(9): 1016—1022. (Wang E L, Wang Y D, Wang S Q. Sorption and desorption of ammonium nitrogen on sediments of different grain sizes in Western Liao River. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(9): 1016—1022.)
- [35] 姜桂华. 铵态氮在土壤中吸附性能探讨. 长安大学学报(建筑与环境科学版), 2004, 21(2): 32—34. (Jiang G H. Discussion about NH_4^+ —N adsorptive ability in soils. Journal of Chang'an University (Arch. and Envir. Science Edition), 2004, 21(2): 32—34.)
- [36] Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of American Chemical Society, 1916, 38: 2221—2295.
- [37] Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361—1403.
- [38] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution. The Journal of Chemical Physics, 1906, 57(385): e470.
- [39] 翟丽华, 刘鸿亮, 徐红灯等. 浙江某农场土壤和沟渠沉积物对氨氮的吸附研究. 环境科学, 2007, 28(8): 1770—1773. (Zhai L H, Liu H L, Xu H D, *et al.* Property of ammonium adsorption on sediments in ditches and adjacent soils. Environmental Science, 2007, 28(8): 1770—1773.)
- [40] Myers D. Surfaces, interfaces and colloids. New York: Wiley-Vch, 1990, 179—211.
- [41] 赵丹, 苏永渤. 改性斜发沸石吸附水中氨氮的研究. 环境化学, 2003, 22(1): 59—63. (Zhao D, Wang S G, Luan Z K, *et al.* Study on the ammonia removal from water using remodeled clinoptilolite. Environmental Chemistry, 2003, 22(1): 59—63.)
- [42] Rosenfeld J K. Ammonium adsorption in near-shore anoxic sediments. Limnol Oceanogr, 1979, 24(2): 356—364.
- [43] Rysgaard S, Thastum P, Dalsgaard T, *et al.* Effects of salinity on NH_4^+ adsorption capacity, nitrification, and denitrification in Danish estuarine sediments. Estuaries and Coasts, 1999, 22(1): 21—30.