

文章编号:2095-6134(2021)01-0083-11

鸟粪石及生物炭包膜缓释肥在石灰性土壤中的氮磷释放特性^{*}

唐司尘¹, 杨肖松¹, 张万通¹, 穆静¹, 谢自建¹, 王金枝², 胡正义^{1†}

(1 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 2 中国林业科学研究院湿地研究所
湿地生态功能与恢复北京市重点实验室, 北京 100091)
(2019 年 2 月 15 日收稿; 2019 年 5 月 21 日收修改稿)

Tang S C, Yang X S, Zhang W T, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus release from struvite coated urea and struvite combined with biochar coated urea in calcareous soil [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2021, 38(1): 83-93.

摘 要 研究尿素(U)为肥芯、鸟粪石(S)和生物炭(B)为包膜材料制备的缓释尿素氮磷释放特征对评价其农用具有意义。采用静水培养和土柱间歇淋溶试验,分析 5 种处理(CK、U、S 包膜尿素(USR)、S+低比例 B 包膜尿素(USB1R)和 S+高比例 B 包膜尿素(USB2R))水中和土壤淋溶液中 TN、TP、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 PO₄³⁻,研究肥料氮磷缓释特征。结果表明,缓释肥在静水中(25 ℃)24 h 和 28 d 氮释放速率分别≤15%和≤80%,符合缓释肥标准(GB/T 23348—2009)。缓释肥料在土壤中前 7 d 氮磷释放速率快,随后逐渐下降;其在土壤中磷释放速率:USB1R(50.9%)>USB2R(38.3%)>USR(10.0%),氮释放速率:USB2R(86.2%)>USB1R(83.1%)>USR(74.0%);缓释肥氮释放速率比尿素低 9~21 百分点。可见,鸟粪石及生物炭包膜尿素氮磷具有缓释性,其实际肥效有待进一步验证。

关键词 鸟粪石;生物炭;缓释肥;氮;磷;养分释放;石灰性土壤

中图分类号:X703 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2021.01.011

Characteristics of nitrogen and phosphorus release from struvite coated urea and struvite combined with biochar coated urea in calcareous soil

TANG Sichen¹, YANG Xiaosong¹, ZHANG Wantong¹, MU Jing¹, XIE Zijian¹,
WANG Jinzhi², HU Zhengyi¹

(1 College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2 Beijing Key Laboratory of Wetland Ecological Function and Restoration, Institute of Wetland Research, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract The characteristics of nitrogen (N) and phosphorus (P) release from slow-release urea, developed based on urea (U) as fertilizer core and struvite (S) and biochar (B) as coating materials, are significant for evaluating the application of high N and low P fertilizer in agriculture

^{*} 国家重点研发计划(2016YFD0800104)资助
[†] 通信作者, E-mail: zhyhu@ucas.ac.cn

system. In the present study, the hydrostatic test and soil column intermittent leaching experiment including five treatments (CK, U, S coated urea (USR), S+low proportion of B coated urea (USB1R), S+high proportion of B coated urea (USB2R)) were carried out to investigate the N and P release from individual S coated U and S combined with B coated U in calcareous soil based on analysis of TN, TP, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, and PO_4^{3-} . The results showed that release rate of N in slow-release fertilizers based on hydrostatic test was not higher than 15% within 24 h and 80% within 28 d, which meets the standards of the slow-release fertilizer (GB/T 23348—2009). The release rates of N and P in the three slow-release fertilizers swiftly increased in soil for the first 7 days, and then gradually decreased. The release rates of P in the three slow-release fertilizers were in the decreasing order: USB1R (50.9%) > USB2R (38.3%) > USR (10.0%), and the release rates of N were in the order: USB2R (86.2%) > USB1R (83.1%) > USR (74.0%). The release rates of N in slow-release fertilizers were lower by 9-21 percentages than that in urea. The individual S coated urea and S combined with B coated urea showed slow release of N and P in calcareous soil. The actual efficacy of the developed slow-release fertilizers needs to be further verified.

Keywords stuvite; biochar; slow-release fertilizer; nitrogen; phosphorus; nutrient release; calcareous soil

中国化肥利用率较低,这不仅造成资源的浪费和农业经济效益下降,也造成了严重的环境污染。缓释肥研发与使用能有效提高肥料养分利用率,减少氮磷流失^[1]。根据缓释包膜肥料包膜材料是否含有养分,可将缓释包膜肥料分为 2 类:一类包膜材料含有营养元素,例如硫包尿素、生物炭包膜尿素、钙镁磷包膜碳铵、磷酸镁铵包覆尿素、超微细磷矿粉包膜尿素等^[1-2];另一类包膜材料不含养分,例如聚乳酸包膜尿素等^[1]。含养分包膜材料不仅可以控制氮释放效果,还可以提供额外养分,越来越引起关注。例如,石灰性土壤中磷酸盐离子容易被微生物固定和非生物固定^[3],以及淋溶、径流损失^[4],通过在富磷土壤中施用含磷包膜材料缓释包膜尿素可以满足作物生长对氮磷的需求。所以,开发缓释氮磷肥对满足富磷土壤施肥需求具有较好的应用前景。

采用鸟粪石沉淀方法从废水和尿液中回收磷作为农业磷肥替代产品得到广泛关注^[5-6]。鸟粪石不仅含有大约 10% 的磷,也含有大约 4% 氮、10% 镁、0.3% 钾等作物必需营养元素^[7-8],具有复合肥特征。生物炭也含有多种营养成分,38 种生物炭分析发现其含磷介于 0.13~42.79 g/kg^[9]。生物炭结构稳定、多孔、比表面积大,同时具有大量的表面负电荷以及高电荷密度特性,具有较强吸附土壤阴阳离子的能力^[5]。土壤施用生物炭影响土壤磷吸附-解吸、微生物活性^[10],进而影响土壤磷生物有效性。生物炭包膜尿素不仅能减少

氮淋溶,也能减少氨挥发,进而提高氮肥利用率^[2]。因此,以鸟粪石、生物炭作为包膜材料的缓释肥料,不仅具有氮磷营养复合肥特征,而且可能减少氮磷流失。本研究采用静水培养方法,结合土柱间歇淋溶试验考察鸟粪石包膜尿素以及鸟粪石结合生物炭包膜尿素的氮磷释放特性,为高氮低磷缓释肥料的研发和农利用提供支撑依据,为生物炭及废水回收的鸟粪石高附加值利用提供新途径。

1 材料与方法

1.1 缓释肥料的制备

以尿素作为肥芯,以鸟粪石、生物炭作为包膜材料,制备缓释肥料。鸟粪石 pH6.72,含氮 37.7 g/kg,总 P108 g/kg, Mg97.64 g/kg, Ca3.93 g/kg, K3.27 g/kg。生物炭 pH10.08,含氮 6.2 g/kg,总 P2.97 g/kg, Mg7.85 g/kg, Ca2.71 g/kg, K10.08 g/kg,含 Olsen-P275 mg/kg。向不锈钢小型包衣机中加入缓释肥内芯(占缓释肥重量 60%~80%),开启转机旋转搅拌,喷涂黏结剂溶液,随后分批加入包膜材料(占缓释肥重量 20%~40%),直到包膜材料全部包覆完为止,随后将其加入塑料容器,嵌入螺旋振荡仪中,向容器中分批加入可降解树脂并风干。再采用高压喷枪并升温使得微晶蜡呈熔融状态,在肥料最外层喷涂包裹微晶蜡层。利用此方法分别制备鸟粪石包膜缓释尿素(USR)、鸟粪石与低比例生物炭包膜缓释尿素

(USB1R,含生物炭 5%)和鸟粪石与高比例生物炭包膜缓释尿素(USB2R,含生物炭 7.5%)3 种缓释肥。通过筛分获得 4~5 mm 粒径的缓释肥作为供试肥料。

1.2 静水培养试验

分别称取每种缓释肥样品各 10.00 g,放入 150 μm (100 目)的尼龙袋中,封口后放入 250 mL 玻璃瓶中,加水 200 mL 后,加盖密封,置于 25 ℃ 的生化恒温培养箱中静置培养。培养 24 h 后,将尼龙网袋取出,用水冲洗尼龙网袋 3 次,将冲洗水倒入玻璃瓶中,再将溶液充分摇匀后移 250 mL 容量瓶中,冷却至室温后定容,供分析全氮用。将尼龙网袋放入另一个 250 mL 玻璃瓶中,再向瓶中注 200 mL 水,加盖密封后放入培养箱中继续培养至下一次取样。静水培养试验取样时间为 24 h、3、5、7、10、13、16、19、22、25、28、35、42 d,保证累计养分溶出率达 80% 以上。分别计算肥料初期溶出率,微分溶出率,及 28 d 累计溶出率^[11-12]。

初期溶出率 = $\frac{\text{第 1 天溶出的养分量}}{\text{样品中该养分的总含量}} \times 100\%$,

微分溶出率 = $\frac{7 \text{ d 溶出的养分量}}{\text{样品中该养分的总含量}} \times 100\% - \text{初期溶出率}$ 。

放置天数 - 1

1.3 土柱淋溶试验

采用土柱淋溶试验调查缓释肥和尿素在土壤中氮磷释放特征。试验土壤采自北京市怀柔区邓各庄村蔬菜地,土壤类型为潮土,土壤 pH 8.24,全氮 0.39 g/kg,全磷 0.21 g/kg,Olsen-P 85 mg/kg。试验共设 5 个处理,分别为空白不施肥处理(CK)、普通尿素(U)、鸟粪石包膜缓释尿素(USR)、鸟粪石与低比例生物炭包膜缓释尿素(USB1R)、鸟粪石与高比例生物炭包膜缓释尿素(USB2R)。每个处理设 4 次重复。

土柱淋溶试验参照吕静等的方法^[13]。选用 30 cm 长、内径 2.65 cm 的 PVC 管作为土壤淋洗柱。为防止淋洗过程柱中土壤流出进入滤液中,在 PVC 管底部包裹一块 200 目的纱网。预先将 33 g 土壤与一种肥料混匀形成土壤肥料混合样备用。向土柱中依次加入 10 g 石英砂,97 g 土,33 g 土壤肥料混合样,再加 10 g 石英砂覆盖。将装好的每个土柱 PVC 管底部分别接一个玻璃漏斗,并与锥形溶液收集器连接,用于收集淋洗液。向每个土柱加 39 mL 水,使土壤含水量达到田间持水

量(土壤饱和含水率为 30%),放置 24 h 使柱中土壤平衡稳定。随后向每个土柱加水 40 mL,收集淋溶水(大约需 4 h)作为土柱培养第 1 天淋洗液;土柱继续培养至下次取样时间(第 3 天),再加水 40 mL,收集淋洗液;如此继续直到完成 6 次淋洗。试验过程中分别在 1、3、7、14、21、28 d 收集淋溶水,测定养分含量。每个土柱添加肥料量,通过肥料加入土壤氮磷量,以及施肥提高土壤氮磷浓度见表 1。

表 1 不同处理中添加肥料量、添加氮磷量及土壤氮磷浓度增加量

Table 1 Amounts of added fertilization, added N and P in soil column, and increasing concentrations of N and P in various fertilized soils

肥料	氮/%	磷/%	土柱添加肥料量和养分量(mg/柱)				提高土壤养分(mg/kg 土)	
			肥料量	N	P ₂ O ₅	P	N	P
U	46.00	0	870	400	0	0	3 077	0
USR	34.35	2.62	1 160	400	71	31	3 077	238
USB1R	30.33	2.81	1 310	400	74	37	3 077	285
USB2R	24.39	2.64	1 640	400	86	43	3 077	331

1.4 样品分析

试验前本底土壤分析:土壤磨碎,过 1 mm 和 100 目筛。土壤 pH 用 pH 计(Hanna, Italy)测定(土水比 1:2.5)。土壤全氮用凯氏定氮法(半微量开氏法)测定^[14]。全磷采用钼蓝比色法进行测定^[15]。土壤有效磷用 0.5 mol/L NaHCO₃ 溶液浸提^[16],钼蓝比色法测定^[15]。

生物炭分析:分析生物炭方法与分析土壤相同。

鸟粪石分析:鸟粪石 pH 用 pH 计(Hanna, Italy)测定(固水比 1:5)。称取 0.1 g 鸟粪石溶于 50 mL,1 mol/L HCl 中^[8];采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定溶液全氮,ICP-OES 测定溶液 TP, Mg, Ca, K。

土壤淋洗液分析:每次收集的淋溶液,当天测定其全氮, NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N。过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定淋洗液中全氮,水杨酸次氯酸钠光度法测定淋洗液中 NH₄⁺-N,双波长紫外分光光度法测定淋溶液 NO₃⁻-N^[17]。钼蓝比色法测定淋洗液中无机磷^[15]。

淋洗试验结束后土壤分析:淋洗试验结束后,从土柱中取出土壤,风干,磨碎,过 16 目和 100 目筛。2 mol/L KCl 溶液浸提土壤 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N。

水杨酸次氯酸钠光度法测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 双波长紫外分光光度法测定 $\text{NO}_3^+\text{-N}^{[17]}$ 。土壤有效磷用 $0.5 \text{ mol/L NaHCO}_3$ 溶液浸提^[16], 钼蓝比色法测定^[15]。

1.5 数据处理与分析

土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 之和获得土壤无机氮。

土壤中肥料氮挥发氮量 = 土壤施氮量 - (肥料氮淋溶量 + 肥料在土壤中残留氮量 + 反硝化损失量)。由于反硝化作用产生的氧化亚氮占土壤施氮量的比例很小, 大约 1%^[18], 本研究忽略不计。其中, 肥料氮淋溶量为施肥处理和 CK 处理土柱氮淋溶量的差值; 肥料在土壤中残留氮量是施肥处理与 CK 处理土壤总氮的差值。

肥料在土壤中氮挥发率 = 氮挥发氮 / 施氮量 $\times 100\%$ 。

肥料 N 表观释放率 = (肥料 N 淋溶量 + 肥料转化的 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 在土壤中残留量 + 肥料转化的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在土壤中残留量 + 肥料在土壤中的氮挥发量) / 施氮量 $\times 100\%$ 。

用 SPSS 软件统计分析中的 LSD 方法检验肥料(施肥)处理间差异显著性。用 SAS (SAS Inc., NC, version 9.4) 软件中统计分析的 MIXED model 分析不同采样时间与各处理间的交互作用。用 SigmaPlot 12.5 软件和 Excel2010 软件进行制表作图。

2 结果与分析

2.1 缓释肥中氮在静水培养中释放率特征

本研究考察静水培养过程中缓释肥氮释放速率, 以此评价本研究制备的 3 种肥料缓释性能。从图 1 可以看出, 第 1 天, 3 种肥料氮释放率均小于 15%, 第 28 天时 USR、USB1R 释放率达 75% 以上, USB2R 释放率接近 75%, 第 35 天 3 种肥料释放率均达到 80% 以上。USR、USB1R、USB2R 肥料第 1 天初始溶出率分别为 4.8%、6.5%、5.7%, 微分溶出率分别为 2.2%、2.0%、1.5%。USR、USB1R 和 USB2R 缓释肥 28 d 氮累积释放率分别为 73.5%、68.4% 和 75.1%, 而 35 d 氮累积释放率分别为 77.8%、79.0% 和 72.4%。

从图 1 可以看出, 本研究制备的缓释肥料, 在第 1~第 7 天氮累积释放曲线斜率较大, 表明静水培养最初 7 d 肥料氮处于快速释放阶段; 在第 7~

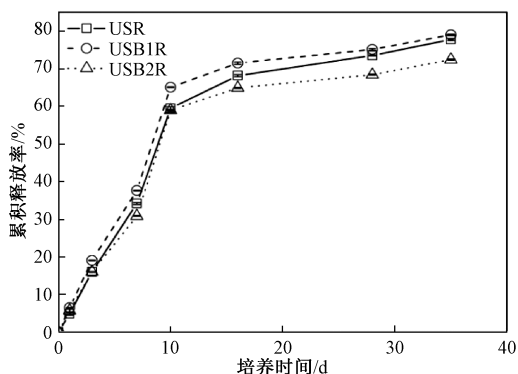


图 1 不同缓释肥静水培养氮累积释放率

Fig. 1 Cumulative release rate of nitrogen in slow-release fertilizers under hydrostatic culture

第 10 天氮累积释放曲线斜率最大, 说明该时期缓释肥处于养分最大释放阶段; 第 10~第 35 天养分累积释放曲线斜率明显下降, 但是斜率处于稳定, 表明肥料在 10 d 以后低速均匀释放氮; 35 d 后缓释肥 75% 氮素都得以释放。

静水培养条件下肥料氮的累积释放率处理与培养时间之间交互作用显著 ($p < 0.05$)。整个时期 USB1R 肥料氮累积释放率都显著高于 USR 和 USB2R ($p < 0.05$); 除第 3 和第 10 天外, USR 的氮累积释放率显著高于 USB2R ($p < 0.05$)。3 种肥料 28 d 氮累积释放率依次为: USB1R > USB2R > USR ($p < 0.05$)。

2.2 缓释肥在土壤中氮磷释放特征

2.2.1 肥料在土壤中磷释放特征

由表 2 可见, 在 28 d 培养淋溶各时间段, 无肥料处理(CK)土壤也有无机磷 (PO_4^{3-}) 淋溶, 总体来讲随着培养淋溶时间延长, 土壤 PO_4^{3-} 淋溶量越多, 这主要来自土壤本身 PO_4^{3-} , 及培养过程中有机磷矿化形成的 PO_4^{3-} 。整个培养淋溶期间, 施用尿素 U 处理土壤 PO_4^{3-} 淋溶量均大于 CK 处理。

统计分析表明, 无机磷 (PO_4^{3-}) 淋溶量施肥处理效应 ($p < 0.01$)、培养时间效应均达到显著性水平 ($p < 0.01$), 施肥处理与培养时间之间也存在显著的交互作用 ($p < 0.01$)。培养淋洗试验前 7 d, 所有处理无机磷淋溶量较多, 表明该时间段土壤本身无机磷容易被淋洗, 肥料中磷释放快, 并被淋洗; 从试验第 7 天开始, 每隔 7 d CK 处理土柱无机磷淋溶量逐渐增加, 而施肥处理土柱无机磷淋溶量却逐渐减少, 3 种含磷缓释肥无机磷淋溶量减少尤其明显。

在整个淋洗试验期间, 施肥处理 (U、USR、

表 2 不同施肥处理土壤无机磷淋溶量(μg/柱)的动态变化

Table 2 Dynamics of inorganic phosphorus leaching amount (μg/soil column) in different fertilized soils					
时间/d	CK	U	USR	USB1R	USB2R
1	0.41 ±0.06 d	1.03 ±0.17 c	4.39 ±0.15 b	4.71 ±0.21 a	4.56 ±0.27 ab
3	1.76 ±0.28 c	5.82 ±0.45 b	2.03 ±0.34 b	6.64 ±0.22 a	6.16 ±0.38 ab
7	0.47 ±0.07 d	2.49 ±0.31 c	5.55 ±0.96 a	5.54 ±1.04 a	4.39 ±0.62 b
14	0.70 ±0.05 d	1.82 ±0.32 b	1.25 ±0.15 c	2.96 ±0.36 a	1.40 ±0.16 c
21	1.07 ±0.06 e	1.74 ±0.21 c	1.39 ±0.15 de	2.04 ±0.31 ab	2.15 ±0.31 a
28	1.12 ±0.06 cd	1.42 ±0.21 ab	1.09 ±0.04 cd	1.64 ±0.35 a	1.06 ±0.07 d
累计	5.53 ±0.49 d	14.34 ±1.29 c	19.66 ±1.21 b	23.53 ±1.68 a	19.73 ±1.18 b
相同处理不同采样时间差异统计分析					
1	d	d	b	c	b
3	a	a	a	a	a
7	d	b	a	b	b
14	c	c	c	d	d
21	b	c	c	e	c
28	b	cd	c	e	d
处理	$p<0.01$				
时间	$p<0.01$				
处理×时间	$p<0.01$				

* 同一行中在平均值±标准差后面不同小写字母表示同一采样时间不同处理之间无机磷淋溶量差异达 $p<0.05$ 水平;同一列中不同小写字母表示所在列处理不同采样时间无机磷淋溶量差异达 $p<0.05$ 水平。

USB1R、USB2R)无机磷淋溶量均大于 CK 处理;除第 21 天以外,其他时间段 USB1R 无机磷淋溶量均最高;其他 3 个施肥处理磷淋溶量(U、USR、USB2R)之间相对大小与培养时间有关。淋洗试验第 1 天,USB2R、USR 处理无机磷淋溶量大于 U 处理,但是 USB2R、USR 处理之间差异不显著;淋洗试验进行到第 3 天,无机磷淋溶量 USB2R>U>USR;淋洗试验进行到第 7 天,无机磷淋溶量 USB2R>U>USR;淋洗试验进行到第 14 天,无机磷淋溶量 U>USB2R、USR;淋洗试验进行到第 21 天,无机磷淋溶量 USB2R>U>USR;淋洗试验进行到第 28 天,无机磷淋溶量 U>USR、USB2R。3 种缓释肥料无机磷淋溶量之间存在显著差异($p<0.05$),28 d 土壤培养累计无机磷淋溶量依次:USB1R>USB2R>USR;3 种缓释肥料无机磷表观释放率之间也存在显著差异($p<0.05$),无机磷释放率依次:USB1R (50.9%)>USB2R (38.3%)>USR (10.0%) (图 2)。

可见,本研究制备 3 种缓释肥在土壤中无机磷释放速率都是前 7 d 是快速释放期,随后开始下降,直到 28 d 进一步下降。

2.2.2 肥料在土壤中氮释放特征

由表 3 可见,在 28 d 培养淋溶各时间段,不施肥 CK 处理土壤也有大量的氮被淋洗出来;其绝大多数来自土壤有机氮、少量来自 NO_3^- -N,以及

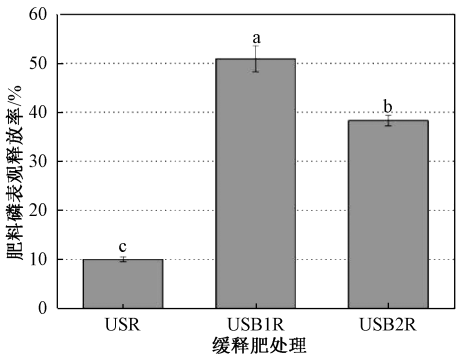


图 2 肥料在土壤中无机磷表观释放率
Fig. 2 Apparent release rate of inorganic phosphorus from fertilizers in soils

痕量 NH_4^+ -N;因为土壤淋洗出 NO_3^- -N 很少, NH_4^+ -N 痕量 (表 4,表 5)。在 28 d 培养淋溶各时间段,施 U 处理土壤氮淋溶量都大于 CK 处理,尤其是前 3 d (表 3)。这种差异不仅来自 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 差异,可能也来自尿素的溶解,随后被淋洗出土壤。因为土壤淋溶出无机氮 (NO_3^- -N、 NH_4^+ -N) 远低于总氮 (表 3~表 5)。

统计分析表明,土柱总氮淋溶量施肥处理效应、培养时间效应均达到显著性水平 ($p<0.01$),施肥处理与培养时间之间也存在显著的交互作用 ($p<0.01$)。在整个培养淋洗试验期间,施肥处理 (U、USR、USB1R、USB2R) 土柱总氮淋洗量均显著大于 CK;培养淋洗第 1 天,3 种缓释肥总氮淋

表 3 不同施肥处理土壤总氮淋溶量 (mg/柱) 的动态变化
Table 3 Dynamics of total nitrogen leaching amount (mg/column) in different fertilized soils

时间/d	CK	U	USR	USB1R	USB2R
1	3.40 ±0.18 d	14.74 ±1.09 a	8.27 ±1.14 c	8.38 ±0.19 c	10.49 ±1.52 b
3	2.68 ±0.50 d	15.56 ±0.81 c	18.46 ±0.25 b	18.45 ±0.15 b	19.54 ±0.38 a
7	3.42 ±0.20 c	6.65 ±0.56 b	16.05 ±1.96 a	15.03 ±1.16 a	16.98 ±2.58 a
14	2.68 ±0.62 e	4.71 ±0.42 d	9.66 ±1.14 a	7.84 ±0.54 b	6.66 ±0.39 c
21	1.60 ±0.38 d	4.37 ±1.20 c	8.22 ±1.28 a	6.05 ±0.69 b	5.94 ±0.88 b
28	0.38 ±0.08 d	2.89 ±0.33 c	6.51 ±1.03 a	4.23 ±0.60 b	4.60 ±0.54 b
累计	14.14 ±1.42 d	48.92 ±1.39 c	67.16 ±4.79 a	59.99 ±2.31 b	64.22 ±4.59 ab
相同处理不同采样时间差异统计分析					
1	a	a	cd	c	c
3	b	a	a	a	a
7	a	b	b	b	b
14	b	c	c	c	d
21	c	c	cd	d	de
28	d	d	d	e	e
处理			$p<0.01$		
时间			$p<0.01$		
处理×时间			$p<0.01$		

* 同一行中在平均值±标准差后面不同小写字母表示同一采样时间不同处理之间总氮差异达 $p<0.05$ 水平;同一列中不同小写字母表示所在列处理不同采样时间总氮淋溶量差异达 $p<0.05$ 水平。

表 4 不同施肥处理土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 淋溶量 (μg/柱) 的动态变化
Table 4 Dynamics of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ leaching amount (μg/column) in different fertilized soils

时间/d	CK	U	USR	USB1R	USB2R
1	1.68 ±0.23 b	530.58 ±11.86 a	2.03 ±0.18 b	2.31 ±0.08 b	1.65 ±0.22 b
3	32.50 ±1.99 b	2 415.76 ±66.77 a	53.54 ±4.07b	70.48 ±11.26 b	70.01 ±4.52 b
7	2.82 ±0.08 e	2 236.24 ±47.29 a	318.98 ±21.43 d	493.02 ±69.25 c	708.90 ±53.36 b
14	2.99 ±0.16 e	178.97 ±42.06 c	1 896.41 ±95.12 b	1 477.87 ±34.85 d	2 282.44 ±69.00a
21	3.57 ±0.37 d	68.25 ±3.92 d	3 045.43 ±205.92 a	2 331.81 ±38.22 b	1 884.84 ±72.90 c
28	0.83 ±0.22 d	45.31 ±4.94 d	2 637.87 ±111.16 a	2 343.30 ±134.25 b	1 723.79 ±40.14 c
累计	44.39 ±1.83 d	5 475.13 ±132.01 c	7 954.28 ±252.64 a	6 718.79 ±154.62 b	6 671.68 ±160.58 b
相同处理不同采样时间差异统计分析					
1	cd	c	e	d	e
3	a	a	e	d	e
7	bc	b	d	c	d
14	b	d	c	b	a
21	b	e	a	a	b
28	d	e	b	a	c
处理			$p<0.01$		
时间			$p<0.01$		
处理×时间			$p<0.01$		

* 同一行中在平均值±标准差后面不同小写字母表示同一采样时间不同处理之间 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 差异达 $p<0.05$ 水平;同一列中不同小写字母表示所在列处理不同采样时间 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 淋溶量差异达 $p<0.05$ 水平。

溶量均小于 U 处理,随后 3 种缓释肥总氮淋溶量均大于 U 处理。3 种缓释肥总氮淋溶量与肥料种类、培养淋溶时间有关。培养淋溶前 3 d,总氮淋溶量:USB2R>USB1R、USR;培养淋溶第 7 天,3 种缓释肥总氮淋溶量差异不显著;培养淋溶第 14 天,总氮淋溶量:USR>USB1R>USB2R;培养淋溶第 21、28 天,总氮淋溶量:USR>USB1R、USB2R。3 种缓释肥料总氮淋溶量之间稍有差异,28 d 土

壤培养累计总氮淋溶量 USB1R 最少,USR 最多。
3 种缓释肥处理土壤总氮淋溶速率在前 7 d 最大,在 7~21 d 时期有所下降,到 28 d 进一步下降。说明 3 种缓释肥氮快速释放期在前 7 d。可见,本研究制备 3 种缓释肥在土壤中氮、磷释放速率基本同步,都是前 7 d 是快速释放期,随后开始下降,直到 28 d 进一步下降。
表 4 统计分析表明,土柱 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 淋溶量施肥

表 5 不同施肥处理土壤 NO₃⁻-N 淋溶量 (mg/柱) 的动态变化

Table 5 Dynamics of NO₃⁻-N leaching amount (mg/column) in different fertilized soils

天数/d	CK	U	USR	USB1R	USB2R
1	0.93 ±0.03 b	0.98 ±0.03 b	1.20 ±0.06 a	1.01 ±0.12 b	1.25 ±0.06 a
3	0.28 ±0.06 b	0.32 ±0.03 b	0.56 ±0.17 a	0.30 ±0.02 b	0.32 ±0.02 b
7	0.28 ±0.05 cd	0.29 ±0.02 cd	0.36 ±0.14 bc	0.50 ±0.03 ab	0.46 ±0.11 a
14	0.13 ±0.01 d	0.66 ±0.00 ab	0.64 ±0.07 ab	0.20 ±0.02 cd	0.65 ±0.12 a
21	0.21 ±0.02 d	1.80 ±0.33 a	1.42 ±0.15 b	1.20 ±0.22 b	0.52 ±0.01 c
28	0.17 ±0.00 d	0.94 ±0.08 c	2.37 ±0.50 a	0.67 ±0.01 c	1.32 ±0.06 b
累计	2.02 ±0.16 d	4.16 ±0.11 bc	6.55 ±0.69 a	3.89 ±0.15 b	4.52 ±0.14 c
相同处理不同采样时间差异统计分析					
1	a	b	b	b	a
3	bc	e	c	d	d
7	b	e	c	c	c
14	e	d	c	d	b
21	cd	a	b	a	bc
28	de	c	a	c	a
处理			p<0.01		
时间			p<0.01		
处理×时间			p<0.01		

* 同一行中在平均值±标准差后面不同小写字母表示同一采样时间不同处理之间 NO₃⁻-N 差异达 p<0.05 水平;同一列中不同小写字母表示所在列处理不同采样时间 NO₃⁻-N 淋溶量差异达 p<0.05 水平。

处理效应、培养时间效应均达到显著性水平 ($p < 0.01$),施肥处理与培养时间之间也存在显著的交互作用 ($p < 0.01$)。在培养淋洗试验期间,施肥处理(U、USR、USB1R、USB2R)土柱 NH₄⁺-N 淋洗量均显著大于 CK。在培养淋洗试验前 7 d,3 种缓释肥 NH₄⁺-N 淋溶量均显著小于 U 处理,随后培养淋洗 NH₄⁺-N 淋溶量则相反,3 种缓释肥 NH₄⁺-N 淋溶量均显著大于 U 处理。3 种缓释肥 NH₄⁺-N 淋溶量与肥料种类、培养淋溶时间有关。培养淋洗前 3 d,3 种缓释肥 NH₄⁺-N 差异不明显;培养淋溶第 7 天,NH₄⁺-N 淋溶量:USB2R>USB1R>USR;培养淋溶第 14 天,NH₄⁺-N 淋溶量:USB2R>USR>USB1R;培养淋溶第 21、28 天,NH₄⁺-N 淋溶量:USR>USB1R>USB2R。3 种缓释肥料 NH₄⁺-N 淋溶量之间存在差异,28 d 土壤培养累计 NH₄⁺-N 淋溶量 USR 显著大于 USB1R、USB2R ($p < 0.05$),USB1R 处理 NH₄⁺-N 淋溶量稍大于 USB2R。

培养淋溶试验前 7 d,3 种缓释肥 NH₄⁺-N 淋溶量均较小,从培养淋溶第 14 天开始,3 种缓释肥 NH₄⁺-N 淋溶量急剧增加,在第 21 天达到最大值,第 28 天,USR、USB2R 肥料 NH₄⁺-N 淋溶量稍有下降,而 USB1R 稍有增加。28 d 培养淋溶期间,USR 处理 NH₄⁺-N 淋溶量最大,其次是 USB1R,而 USB2R 最低。

表 5 统计分析表明,NO₃⁻-N 淋溶量施肥处理

效应、培养时间效应均达到显著性水平 ($p < 0.01$),施肥处理与培养时间之间也存在交互作用 ($p < 0.01$)。在培养淋洗试验期间,USR、USB1R、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量均显著大于 CK;前 7 d U 处理 NO₃⁻-N 淋洗量与 CK 差异不显著,随后培养淋溶期间 U 处理 NO₃⁻-N 淋洗量大于 CK。培养淋溶第 1 天,USR、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量大于 U 处理,而 USB1R 与 U 处理差异不明显;培养淋溶第 3 天,USR 处理 NO₃⁻-N 淋洗量大于 U 处理,USB1R、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量与 U 处理差异不明显;培养淋溶第 7 天,USB1R、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量大于 U 处理,USR 处理与 U 处理差异不明显;培养淋溶第 14 天,USB1R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量小于 U 处理,USR、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量与 U 处理差异不明显;培养淋溶第 21 天,USR、USB1R、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量都小于 U 处理;培养淋溶第 28 天,USR、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量都大于 U 处理,而 USB1R 小于 U 处理。

3 种缓释肥处理 NO₃⁻-N 淋洗量差异与培养时间有关。培养淋溶第 1 天,USR、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量大于 USB1R,但 USR 与 USB2R 差异不显著;培养淋溶第 3 天,USR、处理 NO₃⁻-N 淋洗量大于 USB1R、USB2R,但 USB1R 与 USB2R 差异不显著;培养淋溶第 7 天,USB1R、USB2R 处理 NO₃⁻-N 淋洗量大于 USR,但 USB1R 与 USB2R 差

异不显著;培养淋溶第 14 天,USR、USB2R 处理 NO_3^- -N 淋洗量大于 USB1R,但 USR 与 USB2R 差异不显著;培养淋溶第 21 天,USR、USB1R 处理 NO_3^- -N 淋洗量大于 USB2R,但 USR 与 USB1R 差异不显著;培养淋溶第 28 天, NO_3^- -N 淋洗量 $\text{USR}>\text{USB2R}>\text{USB1R}$ 。

3 种缓释肥料 NO_3^- -N 淋溶量之间存在差异,28 d 土壤培养累计 NO_3^- -N 淋溶量依次: $\text{USR}>$

$\text{USB2R}>\text{USB1R}(p<0.05)$ 。
2.2.3 不同肥料施用对土壤氮磷浓度的影响
28 d 培养淋洗试验结束后,土壤各种形态氮浓度与施肥处理如图 3 所示。土壤总氮浓度 $\text{USR、USB1R}>\text{USB2R}>\text{U}>\text{CK}$;土壤 NH_4^+ -N 浓度 $\text{USB1R}>\text{USB2R}>\text{USR}>\text{U、CK}$;土壤 NO_3^- -N 浓度 $\text{USB1R}>\text{USR、USB2R}>\text{U}>\text{CK}$ 。淋洗试验结束后,土壤 Olsen-P 浓度 $\text{USB1R}>\text{USB2R}>\text{USR}>\text{U、CK}$ 。

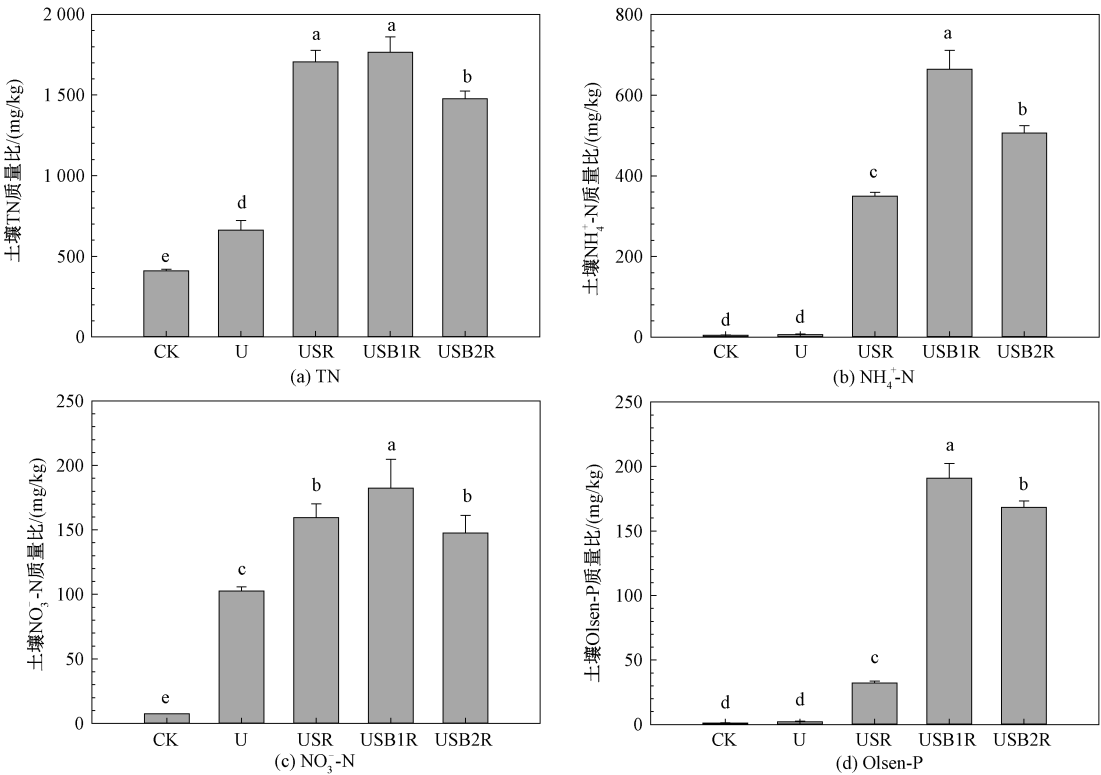


图 3 淋洗试验结束后不同施肥处理土壤 TN、 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、Olsen-P 浓度比较

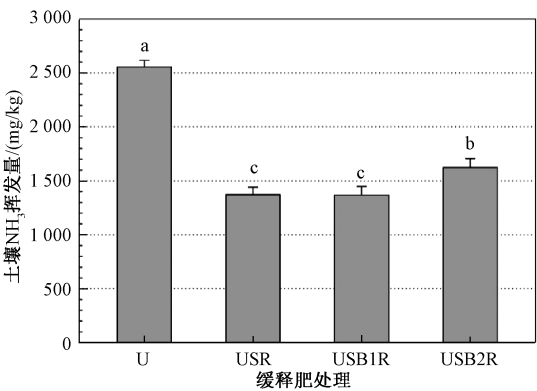
Fig. 3 Concentrations of TN, NH_4^+ -N, NO_3^- -N, and Olsen-P in different fertilized soils collected after the leaching experiments

2.2.4 不同肥料在土壤中氨挥发

由图 4 可知,不同肥料种类氨挥发量有极显著差异。尿素处理氨挥发量占施氮量 83.1%,显著大于 3 个缓释肥处理氨挥发量 USR(44.6%)、USB1R(44.5%)、USB2R(52.8%)。在 3 个缓释肥处理中,氨挥发量 USB2R 大于 USR、USB1R 处理,而 USR、USB1R 处理间差异不显著。

2.2.5 不同肥料在土壤中氮表观释放率

由图 5 可知,不同肥料种类氮表观释放率差异明显。尿素表观氮释放率 94.9%,显著大于 3 种缓释肥氮表观释放率 USR(74.0%)、USB1R(83.1%)、USB2R(86.2%)。在 3 个缓释肥处理中,氮表观释放率 USB2R、USB1R 大于 USR,但是 USB1R 与 USB2R 处理间差异不显著。



实验前本底土壤氮浓度:420 mg N/kg 土,土壤施氮量 3 076.92 mg N/kg 土(400 mg N/柱);土壤中肥料氨挥发量=土壤施氮量-肥料氮淋溶量-肥料在土壤中残留氮量。

图 4 不同肥料在土壤中氨挥发量估计值

Fig. 4 Estimated values for the ammonia volatilization of different fertilizers in soil

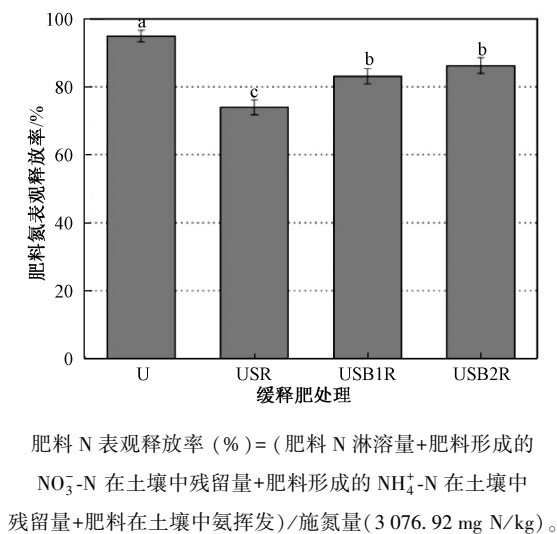


图 5 不同肥料在土壤中氮释放率

Fig. 5 Nitrogen release rates of different fertilizers in soil

3 讨论

土壤无机氮磷增量法是评价缓释肥在土壤中养分释放特征常用方法^[19]。由于土壤对肥料释放出的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 离子具有吸附作用,以及肥料中释放的氮,部分以氨挥发形式而损失。因此,淋溶液收集氮、磷仅为缓释肥料在土壤中释放的部分养分。尽管如此,不同肥料在土壤中氮磷淋溶量,仍可以比较不同肥料在土壤中氮磷释放速率相对大小。

3.1 缓释肥中磷释放与淋溶特征

本研究制备的 3 种肥料处理土壤无机磷淋溶速率都是前 7 d 最大;前 7 d USR、USB1R、USB2R 处理无机磷淋溶累积量分别为 11.97、18.89、15.11 $\mu\text{g}/\text{柱}$,占其 28 d 培养期无机磷淋溶累积量的 76.2%、71.8%、76.6%。表明,前 7 d 是缓释肥中磷快速释放期,14 d 以后属于慢速释放期,即 3 种肥料具有缓释特性。3 种肥料中磷的释放曲线呈“S”型,与已报道的缓释肥养分释放曲线相似^[1, 20]。

整个培养淋溶期间,施用尿素 U 处理土壤 PO_4^{3-} 淋溶量均大于 CK 处理。这种差异主要是由于施尿素为土壤溶磷微生物提供氮源,尿素发生水解产生铵态氮时比用硝态氮作氮源时溶磷能力高很多,促进了土壤中无机磷的溶解,进而导致更多 PO_4^{3-} 被淋溶。Roos 等^[21]研究证实,土壤溶磷微生物的溶磷能力与培养基中所用氮源密切相关,施用氨态氮比硝态氮土壤溶磷微生物溶磷能

力大,这是由于铵氮硝化降低了土壤 pH 的缘故。

3 种缓释肥中无机磷淋溶量、释放速率存在明显差异,无机磷淋溶量和释放率依次:USB1R>USB2R>USR。3 种缓释肥处理无机磷淋溶、释放速率差异是由缓释肥材料中无机磷含量,以及生物炭对土壤磷、包膜材料中磷转化影响共同作用的结果。缓释肥料包膜中生物炭对其磷释放及淋溶有 3 个方面的影响。第一,生物炭本身含有磷^[10]。本研究缓释肥料中包膜材料生物炭含总磷 2.97 g/kg, Olsen-P 275 mg/kg;包膜材料生物炭比例越高(USB1R 含生物炭 5%, USB2R 含生物炭 7.5%),将有更多潜在被淋溶磷。第二,生物炭可以促进微生物活性,诱导有机磷矿化形成更多无机 PO_4^{3-} ,进而导致更多 PO_4^{3-} 释放及淋溶^[10]。第三,生物炭对 PO_4^{3-} 有很强吸附能力,其可减少 PO_4^{3-} 淋溶。因此,包膜材料生物炭及其用量对本研究制备的缓释肥 PO_4^{3-} 淋溶的影响应该是上述 3 种机理综合效应。USB1R 处理土壤 PO_4^{3-} 淋溶量(23.53 $\mu\text{g}/\text{柱}$)显著大于 USR 处理(15.70 $\mu\text{g}/\text{柱}$)($p<0.05$)。这种差异有两个原因:一是 USB1R 处理输入土壤 P(37 mg/柱)大于 USR 处理(31 mg/柱);二是 USB1R 处理中包膜材料生物炭可能促进微生物活性,进而促进土壤有机磷分解^[10],形成更多无机 PO_4^{3-} 而淋溶。因为 USB1R 处理磷表观释放率 50.9%,显著大于 USR 处理磷表观释放率(10%)。USB1R 处理土壤 PO_4^{3-} 淋溶量(23.53 $\mu\text{g}/\text{柱}$)也显著大于 USB2R 处理(19.72 $\mu\text{g}/\text{柱}$)($p<0.05$)。这种差异不是由于这 2 种缓释肥添加到土壤磷含量的差异所致,因为 USB1R 处理向土壤输入磷(37 mg/柱)低于 USB2R 处理(43 mg/柱)。这种差异原因可能是由于 USB2R 缓释肥中生物炭比例大于 USB1R,过多生物炭吸附土壤中 PO_4^{3-} ,减少 PO_4^{3-} 淋溶。USB2R 中磷在土壤中表观释放率 38.3%,显著低于 USB1R 中磷释放率(50.9%)。

综上可知,针对肥料无机磷释放来讲,本研究制备的 USB1、USB2R、USR 肥料都具有缓释特征;3 种肥料在土壤中无机磷释放速率存在差异,依次为:USB1>USB2R>USR。

3.2 缓释肥料氮释放与淋溶特征

缓释肥料国标列出了氮释放评价标准及建议方法^[11];静水培养试验是推荐的方法之一,常被用来检验缓释肥料缓释性能^[11]。本研究制备的肥料静水培养氮释放速率为 68.4%~75.1%,低

于生物质炭包膜控释尿素^[22],与工业木质素包膜缓释尿素相当,其 28 d 养分释放率达到 73.8%^[20]。这种差异主要是由于缓释肥料包膜材料以及包膜工艺差别。本研究采用鸟粪石,以及鸟粪石与生物炭作为包膜材料,并采用分层包膜工艺,充分利用生物炭吸附,控制养分快速释放。USR、USB1R、USB2R 肥料第一天初始溶出率分别为 4.8%、6.5%、5.7%,微分溶出率分别为 2.2%、2.0%、1.5%;USR、USB1R 在 28 d 内氮释放率不超过 75%,USB2R 肥料氮释放率接近 75%,在 35 d 内 3 种肥料释放率均接近 80% (图 1)。3 种肥料氮释放均符合缓释肥料国标 (GB/T 23348—2009) 要求 (初期养分释放率 $\leq 15\%$,微分溶出率为 $(0.25\% \sim 2.5\%) / \text{d}$,28 d 累积养分释放率 $\leq 80\%$,养分释放期的累计养分释放率 $\geq 80\%$)^[11]。因此,本研究制备的 3 种肥料均可属于缓释肥料。

本研究制备的 3 种肥料处理土壤氮淋溶速率都是前 7 d 最大,随后开始下降,到 28 d 进一步下降,说明,前 7 d 是缓释肥氮快速释放期,14 d 以后属于慢速释放期,即 3 种肥料具有缓释特性。可见,3 种肥料中氮的释放曲线呈“S”型,与已报道的缓释肥养分释放曲线相似^[1, 20]。

本研究制备的 3 种缓释肥氮释放速率存在差异,单独用鸟粪石包膜尿素氮 (USR) 释放速率显著低于生物炭-鸟粪石包膜尿素 (USB1R、USB2R),USB2R 肥料氮释放速率稍微大于 USB1R 肥料,但是差异没有达到显著水平。这种差异主要是由于包膜材料成分差异所致。USB1R、USB2R 肥料包膜成分中含有生物炭,生物炭具有丰富空隙结构和巨大表面积,具有良好吸水 and 保水性能^[23]。亲水性包膜材料,有利于尿素吸水溶解而被释放^[1]。

缓释氮肥通过尿素溶解、尿素水解并转化为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 而释放,部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 NH_3 而挥发^[24-25]。在 28 d 培养淋溶各时间段,3 种缓释肥处理土壤总氮淋溶量显著大于无机氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$)。表明土壤淋溶氮部分是缓释肥中尿素的溶解,随后被淋洗出土壤。吕静等^[13]采用土柱培养间隙淋洗方法研究不同含氮量聚乳酸包膜尿素氮释放特征时发现尿素态氮占氮淋溶量 4.8%~26.1%。吕东波等^[24]采用土柱培养间隙淋洗方法研究 3 种缓释尿素氮释放特征时发现尿素态氮占氮淋溶量 14.6%~

20.8%。本研究发现,土柱培养淋溶期间,土壤淋溶出 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显著大于 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 淋出量。吕静等^[13]也观察到 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 淋出量是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的 40.7~254.8 倍;吕东波等^[24]也发现 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 淋出量是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的 8.0~9.9 倍。土柱培养间隙淋洗方法研究缓释肥氮释放特征中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 淋出量显著大于 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 主要原因是土柱培养淋溶期间频繁添加淋溶水,土壤基本处于水分饱和状态,土壤通气和供氧受到阻碍,致使硝化作用不能正常进行,尿素水解形成的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不能及时转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,土壤积累大量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,而被淋溶^[13, 24]。培养实验结束后,施肥处理 3 种缓释肥处理土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度的 2.2~6.4 倍,进一步支持了上述结果。

综上可知,针对肥料无机氮释放来讲,本研究制备的 USB1R、USB2R、USR 肥料都具有缓释特征;3 种肥料在土壤中无机氮释放速率存在差异:USB1R、USB2R>USR;USB2R 肥料氮释放速率稍微大于 USB1R 肥料,但是差异不显著。3 种肥料氮释放均符合缓释肥料国标 (GB/T 23348—2009) 要求^[11]。因此,均可属缓释肥料。

本研究发现尿素处理土壤氮挥发量估计值占施氮量 83.1%,显著大于 3 个缓释肥处理氮挥发量 (占施氮量 44.5%~52.8%)。胡小凤等^[25]研究缓释复合肥在淹水石灰性紫色土 (pH 8.0) 中氮挥发氮占施氮量 7.6%~28.6%。本研究 3 种缓释氮肥氮挥发量大于上述报道结果。这种差异的可能原因包括本研究包膜材料性质差异,反硝化氮损失,以及氮挥发估计方法不同所致。本研究采用根据施氮量与肥料氮淋溶量、肥料在土壤中残留氮量差减估计,可能存在一定误差。因此,本研究缓释肥料氮挥发有待采取实测方法进一步观测。3 种缓释肥氮挥发量差异明显,土柱培养淋溶期间氮挥发量 USB2R 大于 USR、USB1R 处理,而 USR、USB1R 处理间差异不显著。USB2R 肥料氮挥发量稍高可能与该肥料包膜材料含有较高比例偏碱性生物炭 (pH 10.08) 有关。

可见,3 种缓释肥具有氮磷缓释特征,其应用在石灰性土壤可以减少氮挥发,控制氮淋溶,有利于氮磷在土壤中残留,提高土壤氮磷供应能力。

4 结论

以鸟粪石 (S)、生物炭 (B) 包膜尿素 (U) 制备的缓释肥 USR (含氮 34.4%、含磷 2.6%),USB1R

(氮 30.3%、含磷 2.8%),USB2R(氮 24.4%、含磷 2.6%),具有高氮低磷特征。缓释肥在静水中(25℃)24 h 和 28 d 氮释放速率分别≤15%和≤80%,符合缓释肥标准(GB/T 23348—2009)。前 7 d 3 种缓释肥在土壤中快速释放氮磷,随后氮磷释放速率逐渐下降。缓释肥在土壤中磷释放速率依次为:USB1R>USB2R>USR,氮释放速率USB2R、USB1R>USR。缓释肥氮释放速率比尿素低 9~21 个百分点。鸟粪石及其与生物炭结合包膜尿素氮磷具有缓释性,其氮磷释放特征参数对指导缓释肥应用具有参考价值。这些研究结果有待通过田间试验进一步验证。

参考文献

[1] 刘宝存,徐秋明,邹国元. 缓控释肥料理论与实践[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2009.

[2] Wang H H, Hu Z Y, Zhu X Q, et al. A comparative study of nitrogen loss after application of biochar coated urea and common urea in vegetable-growing soil at Chaihe catchment of Dianchi lake [J]. *Agricultural Science and Technology*, 2015, 16(12): 2688-2692, 2804.

[3] Balemi T, Negisho K. Management of soil phosphorus and plant adaptation mechanisms to phosphorus stress for sustainable crop production: a review [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2012, 12(3): 547-562.

[4] Heathwaite A L, Dils R M. Characterising phosphorus loss in surface and subsurface hydrological pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 251: 523-538.

[5] Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate[J]. *Water Research*, 2001, 35 (17): 4191-4199.

[6] Liu X N, Tao Y, Wen G Q, et al. Influence of soil and irrigation water pH on the availability of phosphorus in struvite derived from urine through a greenhouse pot experiment [J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2016, 64 (17): 3324.

[7] Liu X N, Wen G Q, Hu Z Y, et al. Coupling effects of pH and Mg/P ratio on P recovery from anaerobic digester supernatant by struvite formation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 198, 633-641.

[8] Wen G Q, Hu Z Y, Liu X N, et al. Improvement of the quality of struvite crystals recovered from a mixture of human urine and municipal sewage via a novel two-step precipitation method [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 12: 80-90.

[9] Gul S, Whalen J K, Thomas B W, et al. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2015, 206: 46-59.

[10] Zhu J, Li M, Whelan M. Phosphorus activators contribute to legacy phosphorus availability in agricultural soils: a review [J]. *Science of the Total Environment* [J], 2018, 612: 522-537.

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 缓释肥料 GB/T 23348—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[12] 尹洪斌, 石元亮. 缓释肥料的研制及其缓效性评价 [J]. *土壤通报*, 2006, 37(2): 411-413.

[13] 吕静, 李丹, 孙建兵, 等. 低分子量聚乳酸包膜尿素的缓释特性及其减少氨挥发的作用 [J]. *中国农业科学*, 2012, 45(2): 283-291.

[14] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.

[15] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 27: 31-36.

[16] Olsen S R, Cole C V, Watanabe F S, et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate [M]. *USDA circular 939*, Washington DC, 1954.

[17] 国家环保局本书编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[18] 丁洪, 蔡贵信. 玉米-潮土系统中氮肥硝化反硝化损失与 N₂O 排放 [J]. *中国农业科学*, 2001, 34(4): 416-421.

[19] 谢银旦, 杨相东, 曹一平, 等. 包膜控释肥料在土壤中养分释放特性的测试方法与评价 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2007, 13(3): 491-497.

[20] 崔智多, 张小勇, 莫海涛. 工业木质素包膜缓释尿素释放规律的研究 [J]. *中国农学通报*, 2013, 29(30): 143-147.

[21] Roos W, Luckner M. Relationships between proton extrusion and fluxes of ammonium ions and organic acids in penicillium cyclopium [J]. *Journal of General Microbiology*, 1984, 130 (4): 1007-1014.

[22] 朱晓旭. 生物炭包膜控释尿素的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2016.

[23] 姚俊卿, 侯建伟, 索全义, 等. 不同炭化条件对黑沙蒿生物炭保水性能的影响 [J]. *北方园艺*, 2017(6): 171-176.

[24] 吕东波, 吴景贵, 任玲, 等. 几种缓控尿素的养分释放特性研究 [J]. *水土保持学报*, 2015, 29(2): 283-287.

[25] 胡小凤, 王正银, 游媛, 等. 缓释复合肥在不同土壤水分条件下氨挥发特性研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31(8): 1937-1943.