

纳米碳溶胶对碱性土壤 pH 和养分含量的影响^①

梁太波¹, 赵振杰¹, 王宝林², 张仕祥¹, 李玉磊¹, 张艳玲¹, 尹启生^{1*}

(1 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 烟草行业生态环境与烟叶质量重点实验室, 郑州 450001;

2 河南中烟工业有限责任公司, 郑州 450000)

摘要: 采用土柱淋洗试验和土盆试验, 研究了浓度分别为 10、20 和 40 mg/L 的纳米碳溶胶对碱性土壤 pH、EC 值和速效养分含量的影响。结果表明: 纳米碳溶胶能够明显降低碱性土壤 pH 和 EC 值, 最大降低幅度分别达到 0.49 个单位和 0.14 mS/cm, 且纳米碳溶胶浓度越高, 降低效果越明显。纳米碳溶胶能够明显增加 0~80 cm 各土层硝态氮含量, 3 个处理平均增幅分别达到 21.99%、27.34% 和 25.57%; 但对铵态氮含量影响较小。纳米碳溶胶淋洗可提高各土层中有效磷含量, 但不同浓度纳米碳溶胶在不同土层中表现效果不同, 3 个处理有效磷含量平均增加 10.10%、13.72% 和 12.30%。纳米碳溶胶对土壤钾素有较好的活化效果, 各土层速效钾含量均有明显增加, 3 个处理平均增幅分别达到 6.62%、12.54% 和 13.18%。上述结果表明纳米碳溶胶能够明显降低碱性土壤 pH 和 EC 值, 提高速效养分含量, 对碱性土壤有较好的改良效果。

关键词: 纳米碳溶胶; 碱性土壤; pH; 电导; 养分含量

中图分类号: S156.4 **文献标识码:** A

目前我国盐碱土地面积约为 3 600 万 hm^2 , 碱性土壤由于 pH 高, 结构性差和通透性差, 土壤缓冲性能差等各种因素, 是主要低产土壤之一^[1]。研究表明, 土壤处于碱性状态时, 会影响磷、钾、钙的有效性, 造成一些微量元素的流失, 诱发作物各类病症^[2-4]。如何改良碱性土壤是一个亟待解决的重要问题。

纳米碳溶胶为一种纳米级材料, 利用电解石墨制备而成。当石墨粒子处于纳米尺度时, 表现出许多常规尺寸石墨材料所不具有的性能。已有研究表明, 纳米碳溶胶在蔬菜、烟草、小麦、玉米等作物上均展现出节肥增产效果^[5-9]。碳纳米材料还可以提高肥料利用率, 改善土壤状况^[10-11], 有效降低重金属的活性, 改良污染土壤^[12-15]。但迄今为止, 关于纳米碳溶胶对碱性土壤 pH 及养分含量的影响鲜见报道。为此, 本试验采用土柱淋洗及土盆试验的方法, 研究纳米碳溶胶对碱性土壤的影响, 以期对纳米碳溶胶的进一步推广应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

纳米碳溶胶: 采用通电电解双石墨电极板制成,

由北京奈艾斯新材料科技有限公司提供, 纳米碳粒子粒径: 10~100 nm, 见图 1。

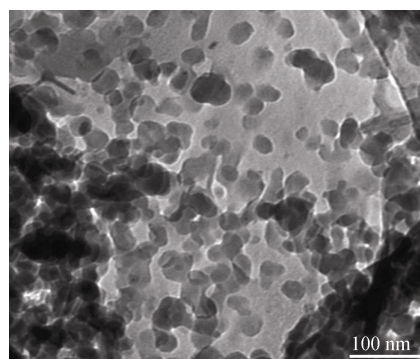


图 1 纳米碳溶胶电镜图

Fig. 1 Electron micrograph of nano carbon sol

供试土壤: 河南烟区的褐土(干润锥形土), 基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

土壤类型	pH	有机质 (g/kg)	碱解氮 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)
褐土	8.05	23.69	69.73	25.55	121.15

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAC08B08)和郑州烟草研究院科技项目(112013CZ0580)资助。

* 通讯作者(yinqs@ztri.com.cn)

作者简介: 梁太波(1981—), 男, 山东潍坊人, 博士, 高级农艺师, 主要从事作物栽培生理和营养调控研究。E-mail: taibol@163.com

1.2 试验方法

1.2.1 土柱试验 试验于 2015 年 10 月进行。室内模拟土柱置于内径 10 cm、高 100 cm 的 PVC 圆柱管内。在 PVC 管底部用两层纱布对管口进行包裹，两层纱布中间放 2 张滤纸，在保证土壤不露出的同时，以达到过滤的目的。每个土柱装土 9.5 kg，下端接一漏斗收集淋洗液。

试验设 4 个处理 纳米碳溶胶浓度分别为 0(CK)、10 mg/L(T1)、20 mg/L(T2)、40 mg/L(T3)，3 次重复。土壤装柱后加去离子水 2.5 L 平衡 72 h，然后用 500 ml 不同浓度纳米碳溶胶淋洗，6 h 后淋洗结束，收集淋洗液，测定其 pH、EC 值。每 4 d 淋洗 1 次，共淋洗 4 次。全部淋洗完成后，将土壤按照 0~20、20~40、40~60、60~80 cm 不同层次分离，风干，磨细，过 2 mm 筛后，测定不同土层中速效氮磷钾的含量。

1.2.2 土盆试验 纳米碳溶胶浓度设置同土柱试验，PVC 盆上口口径为 30 cm，高 40 cm，下部口径为 28 cm，盆中装土 9.5 kg。试验前，先用 2.5 L 去离子水平衡 72 h，然后加入 500 ml 淋洗液处理，3 h 即完成淋洗；隔 7 d 再淋洗 1 次，共淋洗 2 次。每天定时测定土壤 pH 及 EC 值。

1.3 测定项目及方法

土壤铵态氮与硝态氮用氯化钾溶液浸提，有效磷用碳酸氢钠溶液浸提，浸提液中氮和磷均用间断化学分析仪测定；土壤速效钾用醋酸铵浸提，火焰光度计法测定^[16]。用土壤原位 pH 计及土壤原位盐度计对土壤 pH 和 EC 值实时测定，探头深度 10 cm。

1.4 数据处理及分析

用 Microsoft Excel 2013 和 SAS 软件进行数据处理、分析和作图，差异显著性检验水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 纳米碳溶胶对土壤 pH 和 EC 值的影响

2.1.1 土盆淋洗试验 图 2 表明 纳米碳溶胶对土壤 pH 有明显的降低作用。在淋洗初期，土壤 pH 随时间延长呈下降趋势。与 CK 相比，纳米碳溶胶能够明显降低土壤 pH，且随着纳米碳溶胶浓度的增加，其降低土壤 pH 的效果越好，T3 处理最大降幅达到 0.49 个单位。在淋洗后期，土壤的 pH 逐渐上升，这可能与土壤的缓冲能力有关。但经纳米碳溶胶处理后的土壤，pH 回升后仍明显低于初始值，可见纳米碳溶胶对碱性土壤 pH 具有较好的调节作用。

纳米碳溶胶对土壤 EC 值的影响如图 3 所示。经过淋洗后，土壤 EC 值先降低后逐渐趋于稳定，变化

幅度相对较小。与 CK 相比，纳米碳溶胶对土壤 EC 值有明显的降低作用，且随浓度的增加，降低作用增强，相差最大时达到 0.14 mS。表明在一定范围内，纳米碳溶胶浓度越高降低 EC 值的效果越明显。

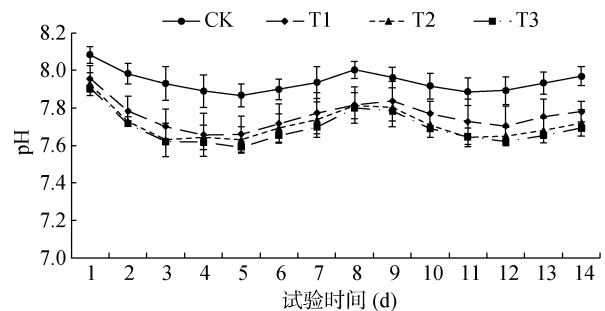


图 2 不同浓度纳米碳溶胶对土壤 pH 的影响

Fig. 2 Effects of different concentrations of nano carbon sols on soil pH

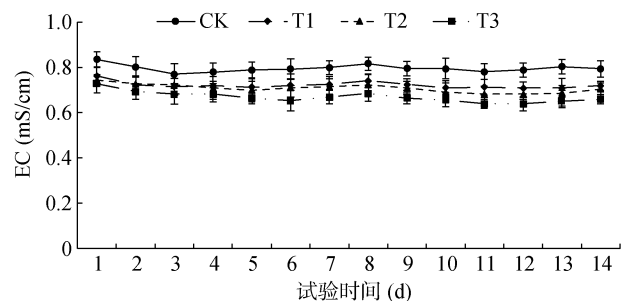


图 3 不同浓度纳米碳溶胶对土壤 EC 值的影响

Fig. 3 Effects of different concentrations of nano carbon sols on soil EC

2.1.2 土柱淋洗试验 由图 4 可知 随着淋洗次数的增加，淋洗液的 pH 呈先上升后降低的趋势。在淋洗初期，土壤碱性物质淋出较多，使淋洗液 pH 上升；随着淋洗次数的增加，土壤中碱性物质含量逐渐降低，淋洗液 pH 下降。与 CK 相比，纳米碳溶胶处理淋洗液 pH 明显提高，且随纳米碳溶胶浓度的增加呈上升趋势。表明纳米碳溶胶可以淋出更多的碱性物质，降低土壤 pH。

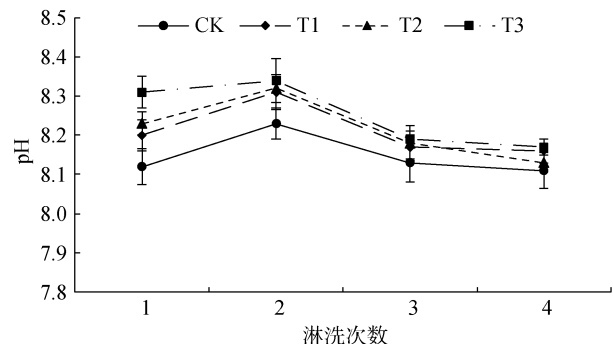


图 4 不同浓度纳米碳溶胶对淋洗液 pH 的影响

Fig. 4 Effect of different concentrations of nano carbon sols on pH of soil leachates

图 5 显示,随淋洗次数的增加,淋洗液的 EC 值呈下降趋势。在淋洗初期,纳米碳溶胶处理能够明显提高淋洗液 EC 值,之后各处理间无明显差异。

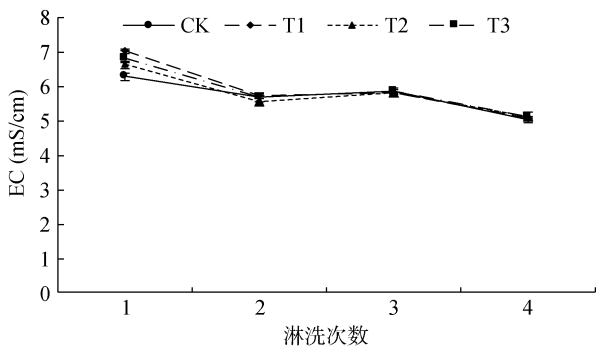


图 5 不同浓度纳米碳溶胶对淋洗液 EC 值的影响
Fig. 5 Effects of different concentrations of nano carbon sols on EC value of soil leachates

2.2 纳米碳溶胶对淋洗后土壤速效养分的影响

2.2.1 对硝态氮和铵态氮含量的影响 由图 6 可以看出,土壤经淋洗后,硝态氮含量在不同土层间存在明显差异,0~20 cm 土层硝态氮含量要明显低于其他土层。纳米碳溶胶淋洗对不同土层中硝态氮含量有较大影响,在 0~20 cm 和 20~40 cm 土层,纳米碳溶胶淋洗效果明显,与 CK 相比,T1、T2、T3 处理硝态氮含量均有显著增加,最大增幅达到 47.47%。在 40~60 cm 和 60~80 cm 土层,土壤经纳米碳溶胶淋洗后,硝态氮含量略有增加,T2 和 T3 处理与 CK 相比差异达到显著水平。与 CK 相比,纳米碳溶胶处理土壤 4 个土层中硝态氮的总量明显提高,3 个处理平均增幅分别到达 21.99%、27.34% 和 25.57%,可见纳米碳溶胶对土壤硝态氮含量有较好的促进作用。

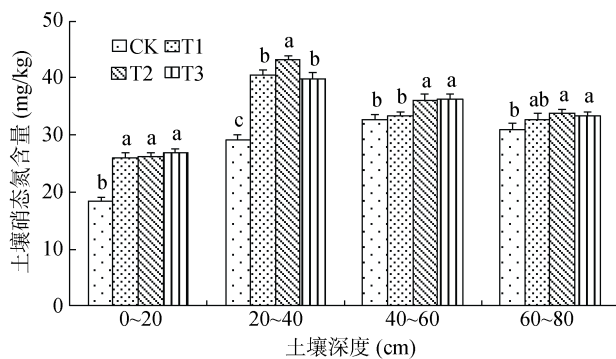


图 6 不同浓度纳米碳溶胶对土壤硝态氮含量的影响
Fig. 6 Effects of different concentrations of nano carbon sols on contents of soil nitrate nitrogen

从图 7 可以看出,各土层铵态氮含量存在明显差异。0~20 cm 和 20~40 cm 土层铵态氮含量要明显低于 40~60 cm 和 60~80 cm 土层。纳米碳溶胶淋洗

后对土壤铵态氮含量的影响相对较小。0~20 cm 土层,铵态氮含量的状况是 T3>T1>T2>CK,差异不显著。20~40 cm 土层,与 CK 相比,T1、T2 处理铵态氮含量分别上升 10.85% 和 13.52%,差异达到显著水平。40~60 cm 土层,铵态氮含量均有大幅度上升,含量达到最高;经纳米碳溶胶处理过的土壤铵态氮含量均高于 CK,其中 T2 与 CK 相比,差异显著。而在 60~80 cm 土层,各处理铵态氮含量相比于上一层土壤均有所下降,但是经纳米碳溶胶处理的土壤铵态氮含量仍高于 CK,含量排序为 T2>T1>T3>CK。

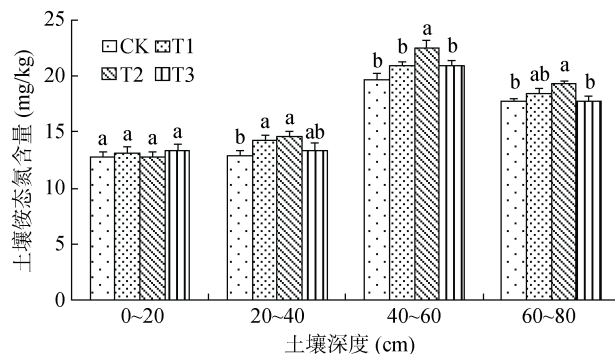


图 7 不同浓度纳米碳溶胶对土壤铵态氮含量的影响
Fig. 7 Effects of different concentrations of nano carbon sols on contents of soil ammonium nitrogen

2.2.2 对有效磷含量的影响 图 8 显示,与 CK 相比,土壤经纳米碳溶胶淋洗后有效磷含量有不同程度的增加。其中,0~20 cm 土层 T2 和 T3 处理土壤有效磷含量显著增加;60~80 cm 土层 T2 处理显著增加;在 20~40 cm 和 40~60 cm 土层,各处理间差异未达到显著水平。与 CK 相比,土壤经纳米碳溶胶处理后,3 个处理有效磷含量平均增加 10.10%、13.72% 和 12.30%。纳米碳溶胶提高了土壤磷素有效性,可能与其降低土壤 pH 有密切关系。

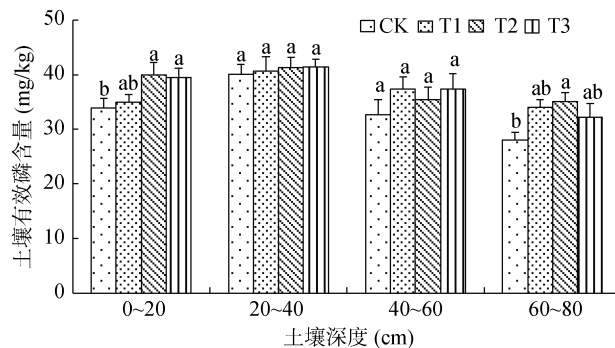


图 8 不同浓度纳米碳溶胶对土壤有效磷含量的影响
Fig. 8 Effects of different concentrations of nano carbon sols on contents of soil available phosphorus

2.2.3 对速效钾含量的影响 图 9 表明, 纳米碳溶胶淋洗对不同土层速效钾含量有明显影响。与 CK 相比, 经纳米碳溶胶处理后, 各土层速效钾含量均有所上升, 且随纳米碳溶胶浓度的增加, 速效钾含量增幅提高。其中, T2 和 T3 处理与 CK 相比, 各土层速效钾含量增幅均达到显著水平。综合比较分析, 经纳米碳溶胶处理后的土壤, 各土层速效钾总量要明显高于 CK, 3 个处理平均增幅分别达到 6.62%、12.54% 和 13.18%, 表明纳米碳溶胶对土壤中的钾有明显的活化效应, 能够增加土壤速效钾含量。

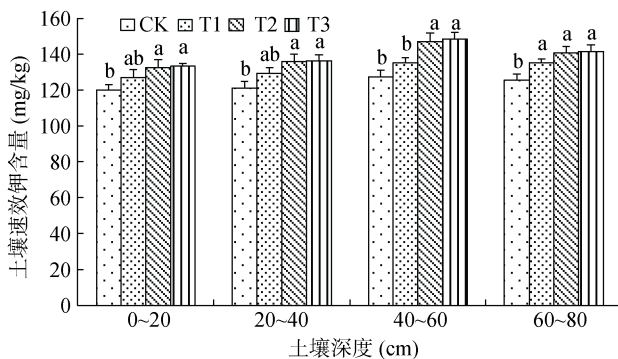


图 9 不同浓度纳米碳溶胶对土壤速效钾含量的影响
Fig. 9 Effects of different concentrations of nano carbon sols on contents of soil available potassium

3 讨论

纳米碳材料在土壤改良和重金属污染土壤修复方面有重要应用^[17-18]。然而, 目前关于纳米碳材料对土壤 pH 的影响鲜见报道。本试验条件下, 土壤经纳米碳溶胶淋洗后, 可以淋洗出更多的碱性物质和盐分, 有效降低土壤 pH 和 EC 值; 且在一定范围内, 纳米碳溶胶浓度越高降低 pH 和 EC 值的效果越明显。可见, 纳米碳溶胶对碱性土壤 pH 具有较好的调节作用。

纳米碳材料对土壤养分具有一定的活化或固持作用, 能够有效减少养分的淋失^[19]。本试验条件下, 土壤经纳米碳溶胶淋洗后, 能够明显增加硝态氮含量, 此作用效果与生物炭的效果类似^[20-23], 但对铵态氮含量的影响相对较小。推测可能的原因有两个: 一是纳米碳溶胶可以保持和减少硝态氮的淋失; 二是纳米碳溶胶可以活化土壤中的硝态氮, 增加土壤中硝态氮含量。经过纳米碳溶胶处理后的土壤, 土壤有效磷含量有不同程度增加, 表明纳米碳溶胶可以提高土壤磷的有效性, 这与生物黑炭对土壤有效磷含量的影响类似^[24-25]。纳米碳溶胶对土壤钾有明显的活化效果, 土壤经纳米溶胶淋洗后, 速效钾含量有明显增加。可见, 纳米碳溶胶对土壤有较好的改良效果, 能够不同程度增加土壤速效养分含量, 可以作为碱性土壤改良

的有效方法。已有研究表明, 纳米碳溶胶颗粒具有羟基、羧基等多种活性功能团, 且带有负电荷。纳米碳溶胶对土壤的改良作用可能与其特殊性质有密切关系, 然而其内在机理尚需进一步研究。

传统的碱性土壤改良措施包括: 施用石膏、磷石膏和氯化钙等, 以外源钙交换出土壤中的钠; 或者施用硫磺、硫酸亚铁等酸性物质, 活化土壤中的钙, 降低土壤中碳酸钠盐类浓度, 从而提高某些矿质营养元素的有效性^[26-27]。在本试验条件下, 纳米碳溶胶展现了良好的改良碱性土壤的效果。如能进一步降低生产和应用成本, 研究确定其大田施用方式, 将为我国碱性土壤改良提供有力技术支持。

4 结论

纳米碳溶胶能够明显降低碱性土壤 pH 和 EC 值, 提高 0 ~ 80 cm 各土层硝态氮含量, 活化土壤磷素和钾素, 增加各土层速效磷和速效钾含量, 可用于碱性土壤修复治理。

参考文献:

- [1] 杨劲松. 中国盐渍土研究的发展历程与展望[J]. 土壤学报, 2008, 45(5): 837-845
- [2] 孔涛, 张德胜, 徐慧, 等. 盐碱地及其改良过程中土壤微生物生态特征研究进展[J]. 土壤, 2014, 46(4): 581-588
- [3] 吕晓, 徐慧, 李丽, 等. 盐碱地农业可持续利用及其评价[J]. 土壤, 2012, 44(2): 203-207
- [4] 景宇鹏, 段玉, 妥德宝, 等. 河套平原弃耕地土壤盐碱化特征[J]. 土壤学报, 2016, 53(6): 1410-1420
- [5] 刘安勋, 卢其明, 曹玉江. 纳米复合材料对水稻生长发育的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(2): 344-347
- [6] 刘键, 张阳德, 张志明. 纳米生物技术促进蔬菜作物增产应用研究[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(1): 123-127
- [7] Khodakovskaya M, Dervishi E, Mahmood M, et al. Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth[J]. ACS Nano, 2009, 3(10): 3221-3227
- [8] Nair R, Mohamed M S, Gao W, et al. Effect of carbon nanomaterials on the germination and growth of rice plants[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(3): 2212-2220
- [9] Canas J E, Long M, Nations S, et al. Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon-nanotubes on root elongation of select crop species[J]. Nanomat Environ, 2008, 27: 1922-1931
- [10] 温善菊. 土壤无机纳米微粒对土壤保肥供肥及作物生育的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2005
- [11] 刘秀梅, 张夫道, 张树清, 等. 纳米级高岭土对氮、磷、钾和有机碳的吸附及解吸特性的研究[J]. 中国农业科学, 2005, 38(1): 102-109

- [12] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431–436
- [13] Chang M C, Shu H Y, Hsieh W P, et al. Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2005, 55(8): 1200–1207
- [14] Nagaveni K, Sivalingam G, Hegde M S, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO₂[J]. Environ Sci & Technol, 2004, 38(5): 1600–1604
- [15] Daneshvar N, Salari D, Niaei A, et al. Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: Comparison and modeling of reaction kinetics[J]. Journal of Environmental Science and Health Part b-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2006, 41(8): 1273–1290
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 49–103
- [17] 刘艳丽, 周蓓蓓, 王全九, 等. 纳米碳对黄绵土 Cu() 迁移影响的研究. 水土保持研究, 2016, 23(1): 62–66
- [18] 刘玉真, 成杰民. 改性纳米黑碳对棕壤有效态 Cu、酶活性和微生物呼吸的影响. 湖北农业科学, 2015, 54(3): 578–591
- [19] 孙艳. 不同钝化剂对土壤中 Cu 的钝化能力及其对土壤速效养分影响的研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2011
- [20] Major J, Rondon M, Molina D, et al. Nutrient leaching in a Colombian savanna oxisol amended with biochar[J]. J. Environ. Qual., 2012, 41(4): 1076–1086
- [21] Laird D A, Fleming P, Wang B, et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil[J]. Geoderma, 2010, 158(3/4): 436–442
- [22] Zheng H, Wang Z Y, Deng X, et al. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil[J]. Geoderma, 2013, 206(17): 32–39
- [23] 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, 2012, 89(11): 1467–1471
- [24] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12): 2459–2463
- [25] 高德才, 张蕾, 刘强, 等. 生物黑炭对旱地土壤钾动态变化的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(6): 256–260
- [26] 吴曦, 陈明昌, 杨治平, 等. 碱性土壤施硫磺对油菜生长、土壤 pH 和有效磷含量的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(4): 671–677
- [27] 吕晓, 徐慧, 李丽, 等. 盐碱地农业可持续利用及其评价[J]. 土壤, 2012, 44 (2): 203–207

Effects of Nano Carbon Sols (NCS) on pH and Nutrient Contents of Alkaline Soil

LIANG Taibo¹, ZHAO Zhenjie¹, WANG Baolin², ZHANG Shixiang¹, LI Yulei¹,
ZHANG Yanling¹, YIN Qisheng^{1*}

(1 Key Laboratory of Eco-environment and Leaf Tobacco Quality, Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China; 2 China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Soil column leaching experiment and soil pot experiment were conducted in this study in order to clarify the effects of nano carbon sols (NCS) on pH, EC and nutrient contents of alkaline soil. The results showed that NCS obviously reduced soil pH and EC values, the maximal reduced value were 0.49 units for pH and 0.14 mS/cm for EC, respectively, and the reducing effect was more obvious under higher NCS concentration. NCS significantly increased nitrate contents in 0–80 cm soil, averagely increased by 21.99%, 27.34% and 25.57% under different treatments, respectively, but it influenced little on ammonium nitrogen content. NCS increased available phosphorus contents in different soil layers, averagely increased by 10.10%, 13.72% and 12.30% respectively under different treatments, but the effects were different in different soil layers. NCS had higher activation effect on soil potassium, could increase soil available potassium contents significantly, averagely increased by 6.62%, 12.54% and 13.18% under different treatments. Therefore, NCS can obviously reduce pH and EC value, improve the available nutrient contents in alkaline soil and thus is effective in improving alkaline soil.

Key words: Nano carbon sol (NCS); Alkaline soil; pH; EC; Nutrient contents