

胡伟, 向建华, 向言词, 等. 氮掺杂碳纳米粒子施用对稻田氮素径流和渗漏损失的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(7): 1378-1385.

HU Wei, XIANG Jian-hua, XIANG Yan-ci, et al. Effect of nitrogen-doped carbon nanoparticles (N-CNPs) on nitrogen runoff and leakage loss in paddy fields [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(7): 1378-1385.

## 氮掺杂碳纳米粒子施用对稻田氮素径流和渗漏损失的影响

胡伟, 向建华, 向言词, 周练, 陈燕

(湖南科技大学生态景观修复与规划设计研究所, 湖南湘潭 411201)

**摘要:**为明确氮掺杂碳纳米粒子(N-CNPs)在田间条件下对单季稻田氮素径流和渗漏损失的影响,采用田间小区实验,对不同用量N-CNPs和双氰胺(DCD)配施尿素时稻田径流液和渗漏液中总氮(TN)、铵态氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )和硝态氮( $\text{NO}_3^--\text{N}$ )的动态和损失总量进行研究。结果表明:与单独施用尿素(Urea)处理相比,N-CNPs配施尿素能降低稻田径流 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度和渗漏液中 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 浓度;基肥后第1次自然降雨产流时,15‰N-CNPs处理径流液中 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度较Urea处理降低30.33%,基肥后第7d渗漏液中 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 浓度较Urea处理降低了27.22%。在水稻全生育期内,15‰N-CNPs处理径流总氮损失量为 $8.15 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,占该处理总施氮量的4.08%,较Urea处理减少 $2.04 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,降幅达到20.02%;TN渗漏总量为 $16.59 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,占施氮总量的8.30%,较Urea处理减少 $8.83 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,降幅达到34.73%,其径流和渗漏TN损失量较5%DCD处理分别降低5.67%和15.70%。研究表明,尿素配施N-CNPs能显著减少稻田氮素径流和渗漏损失,达到提高氮肥利用效率、控制农田非点源污染范围和强度的目的。

**关键词:**氮掺杂碳纳米粒子;稻田;氮肥;径流损失;渗漏损失

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)07-1378-08 doi:10.11654/jaes.2017-0520

### Effect of nitrogen-doped carbon nanoparticles (N-CNPs) on nitrogen runoff and leakage loss in paddy fields

HU Wei, XIANG Jian-hua, XIANG Yan-ci, ZHOU Lian, CHEN Yan

(Institute of Ecological Landscape Remediation and Design, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** A field experiment was conducted from May to December 2016 in Changsha County, Hunan Province, China, to determine the effects of nitrogen-doped carbon nanoparticles (N-CNPs) on nitrogen loss in runoff and leakage in a paddy field. The results showed that the application of N-CNPs led to significantly lower runoff of  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ , and leakage of  $\text{NO}_3^--\text{N}$ . Compared with the urea treatments, during the first natural rainfall runoff after base fertilizer had been applied, the 15‰N-CNPs treatments decreased  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  concentrations by 30.33% in runoff and  $\text{NO}_3^--\text{N}$  concentrations by 27.22% in leakage water within seven days after fertilizer application. The results of monitoring for N loss with natural rainfall runoff indicated that, with 15‰N-CNPs application, total nitrogen (TN) loss from the paddy was  $8.15 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$  throughout the rice growing season. It accounted for 4.08% of urea-N applied. Furthermore, The loss amount of total nitrogen decreased by 20.02% under the condition of adding 15‰N-CNPs into urea compared with urea treatments. The results of monitoring for nitrogen loss with leakage indicated that, with 15‰N-CNPs application, leakage TN loss from the paddy was  $16.59 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$  throughout the rice growing season. It accounted for 8.30% of urea-N applied. Lastly, 15‰N-CNPs application decreased by 34.73% compared with that of urea, and TN loss with runoff and leakage in 15‰N-CNPs treatments decreased by 5.67% and 15.70%, respectively, compared with 5% dicyandiamide treatments. Collectively, the application of N-CNPs can be effective in reducing nitrogen loss from paddy fields and promoting pollution control of agricultural non-point source pollution.

**Keywords:** nitrogen-doped carbon nanoparticles; paddy; nitrogen fertilizer; runoff loss; leakage loss

收稿日期:2017-04-10

作者简介:胡伟(1982—),男,湖南长沙人,博士,讲师,从事土壤氮素循环研究。E-mail:673152206@qq.com

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(31401943);湖南省教育厅基金项目(14C0453)

Project supported: Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (31401943); Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (14C0453)

因农田氮素损失而引起的非点源污染已成为水体富营养化等环境问题发生的主要因素之一<sup>[1-2]</sup>,王桂良等<sup>[3]</sup>认为氮淋洗和氮径流是长江流域单季稻区氮素损失的主要途径,损失率分别达到3.8%和5.3%。湖南地处亚热带湿润季风气候区,年均降雨量较高,加之农业种植过程中普遍存在氮肥过量施用等问题,稻田氮素流失必将对周边水环境产生污染风险。由于灌溉和施肥后降雨时间和强度的不可控性,田间条件下精准控制径流和渗漏损失很难实现。利用纳米材料的小尺寸效应、表面界面效应和量子尺寸效应等特性来调控土壤氮素转化途径,已成为目前解决氮肥污染、实现氮素高效利用的有效措施<sup>[4-5]</sup>。已有研究表明,在尿素中添加适量的氮掺杂碳纳米粒子(N-CNPs)能有效地控制尿素氮的转化,减少尿素氮的淋失<sup>[6]</sup>,进而降低氮素损失带来的环境风险。目前,还鲜有田间种植条件下N-CNPs对尿素氮转化和损失影响的报道。本文以N-CNPs为对象,采用湖南地区常见的稻油轮作制度,通过田间试验来探讨尿素配施N-CNPs对农田氮素径流和渗漏损失的影响,明确N-CNPs施用水平与田间氮素径流和渗漏损失的关联,以期为减少化肥氮素损失、降低农业非点源污染提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验点概况

田间试验于2016年5月至2016年11月在湖南省长沙县江背镇太平桥村(28.12°N,113.36°E)进行。试验田所在区域年均降水量为1200~1400 mm,年均温度为17.2℃,无霜期274 d,年日照时数1663 h,属于典型的亚热带湿润季风气候,土壤类型为河流冲积物发育而成的潮沙泥。试验前水稻田耕层(0~20 cm)土壤pH值为5.72(土:水=1:5),有机质含量51.06 g·kg<sup>-1</sup>,全氮含量4.29 g·kg<sup>-1</sup>,铵态氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)含量26.95 mg·kg<sup>-1</sup>,硝态氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)含量6.35 mg·kg<sup>-1</sup>。

### 1.2 试验设计

试验采用完全随机区组设计,小区面积30 m<sup>2</sup>(2 m×15 m),各小区四周间设高40 cm、宽30 cm田埂,覆以尼龙膜以减少各区间互渗。设6个处理:(1)不施氮肥(CK);(2)单施尿素(Urea);(3)双氰胺(DCD,纯氮量5%)配施尿素(5%DCD+Urea);(4)低量N-CNPs(纯氮量1‰)配施尿素(1‰N-CNPs+Urea);(5)中量N-CNPs(纯氮量5‰)配施尿素(5‰N-CNPs+Urea);(6)高量N-CNPs(纯氮量15‰)配施尿素(15‰N-CNPs+Urea)。各处理重复3次。小区种植株距和行距

分别为20 cm和20 cm,每穴2~3苗。除CK处理外,其他各处理氮肥用量(按纯氮计)均为200 kg·hm<sup>-2</sup>。所有处理P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O用量相同,分别为60 kg·hm<sup>-2</sup>和100 kg·hm<sup>-2</sup>,参照当地常规方式施肥,磷肥作基肥一次性施入,氮肥、钾肥40%基肥,30%分蘖肥,30%穗肥。灌溉和病虫害防治及其他管理与当地生产一致。N-CNPs由湖南科技大学物理学院提供,该材料以柠檬酸为原料,以氨水为溶剂和氮掺杂源,采用微波介电加热法制备,氮掺杂量为6.72%(原子量百分比)。供试DCD为宁夏泰鸿公司生产的工业用剂(净含量99.5%);供试肥料品种分别为尿素(含氮46%)、过磷酸钙(含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>12%)、氯化钾(含K<sub>2</sub>O60%)。供试水稻品种为“C两优608”(湖南隆平选育)。2016年5月12日育秧,6月5日施基肥移栽,6月25日追施分蘖肥,9月1日追施穗肥,11月3日收获。

### 1.3 样品采集和测定

#### 1.3.1 径流水样采集

根据降雨和耕作制度等情况确定田间径流水样采集时间。于2016年6月11日(7 d),6月15日(11 d),6月29日(24 d),7月5日(30 d),7月10日(35 d),8月3日(59 d),8月22日(78 d),9月10日(97 d),9月30日(117 d)进行采样,除7月10日为烤田前人工排水外,其他时间均为自然降雨产流,9月30日后至采收前没有发生自然降雨产流。采样时,在各小区排水口(高度8 cm)处放置容积为5 L的空塑料桶,注满后从中采集500 mL水样,间隔1 h后同样过程取第2次水样,每次采样时间段内采3次水样,待测。

#### 1.3.2 渗漏液采集

参考连纲等<sup>[7]</sup>应用的渗漏液收集装置,结合田间现场情况进行调整,每小区设置1个渗漏液收集装置,位置随机,距地表60 cm处铺设50 cm×50 cm高度为5 cm的混泥土池,在池底铺设外径为20 mm PVC排水管将渗漏液导入到小区旁的渗漏收集桶(20 L塑料桶),开挖的稻田土按原有土层回填。从水稻移栽后每7 d采集一次渗漏液(第56、70、84 d因处于烤田期间,田间渗漏液较少,暂停采样),采集时将各处理水样混匀,测定水样体积后取50 mL水样待测,收集桶清空后重新开始下一轮渗漏液收集。

#### 1.3.3 测定方法

水样中总氮(TN)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N含量经稀释适当比例采用全自动流动分析仪(AA3型,德国)测定;降雨量采用无线翻斗式自记雨量计(福州南禹水

务 JD05)进行自动观测。为统计径流量,在对照处理中设置一个 1 m×1 m 大小的田块,四周起垄,高 50 cm,宽 30 cm,田垄一侧平时与对照处理区相通,自然降雨产流时封闭,田垄另一侧开口,高度设置为 8 cm,并与贮水池相连;贮水池为混凝土结构,长 100 cm,宽 30 cm,高 60 cm,顶部带盖,防止自然降水进入。自然降水产流前排空,结束后根据池水高度确定每平方米田面径流量,并换算成每公顷径流量。

#### 1.4 数据处理

试验结果以施氮处理和不施氮处理的差值进行处理,采用 Excel 2007 和 SPSS 13.0 软件对数据进行统计分析并作图,采用单因素方差分析(One-way ANOVA)和多重比较(Duncan)对不同数据组间进行差异性比较( $P<0.05$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 田间径流氮素浓度动态和 TN 损失

#### 2.1.1 稻田径流液中 TN 浓度变化

与 Urea 处理相比,N-CNPs 的施用对径流液中 TN 浓度的影响呈现出先降低后增加的趋势,但平均浓度较 Urea 处理低(表 1)。以 15‰N-CNPs 处理为例,基肥施用后第 1 次产流(6 月 11 日)时,TN 浓度为 15.78 mg·L<sup>-1</sup>,较 Urea 处理降低了 7.18 mg·L<sup>-1</sup>,差异达到显著水平。分蘖肥施用后第 40 d(8 月 3 日),TN 浓度为 0.96 mg·L<sup>-1</sup>,是 Urea 处理的 2.59 倍。不同

用量 N-CNPs 处理对 TN 浓度的影响存在差异,1‰用量的 N-CNPs 处理 TN 浓度介于 0.22~18.51 mg·L<sup>-1</sup>,平均浓度为 4.33 mg·L<sup>-1</sup>,用量提升到 15‰时 TN 浓度介于 0.45~15.78 mg·L<sup>-1</sup>,平均浓度降至 3.96 mg·L<sup>-1</sup>,分别较 Urea 处理径流 TN 平均浓度降低了 0.86 mg·L<sup>-1</sup> 和 1.23 mg·L<sup>-1</sup>。5%DCD 处理径流液 TN 浓度低于 Urea 处理,其平均浓度处于 1‰N-CNPs 和 5‰N-CNPs 处理之间。

#### 2.1.2 稻田径流液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度变化

从水稻生长期稻田径流 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 变化(表 1)可以看出,尿素的施用增加了稻田 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 流失的风险,各处理 3 次施肥(6 月 5 日、6 月 25 日和 9 月 1 日)后的第 1 次径流液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度均出现明显升高,其中 Urea 处理径流液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 分别达到 17.12、7.37 和 4.86 mg·L<sup>-1</sup>,远高于其他时段;N-CNPs 能显著降低氮肥施用后 10 d 以内径流液 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度,且随 N-CNPs 用量的增加,径流液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度降低,在峰值出现的 6 月 11 日,1‰N-CNPs、5‰N-CNPs、15‰N-CNPs 处理径流液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量分别为 14.22、12.95 和 11.93 mg·L<sup>-1</sup>,较 Urea 处理降低了 16.98%、24.38% 和 30.33%,差异均达到了显著水平( $P<0.05$ );15‰N-CNPs 处理在 6 月 11 日、6 月 29 日和 9 月 10 日径流液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量较 5%DCD 分别降低了 1.64( $P<0.05$ )、1.16( $P<0.05$ )mg·L<sup>-1</sup> 和 0.34 mg·L<sup>-1</sup> ( $P>0.05$ ),表现出更好的减少稻田径流 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 流失

表 1 2016 年单季稻期间径流液中不同形态氮素浓度变化(mg·L<sup>-1</sup>)

Table 1 Dynamics of runoff water nitrogen concentrations during single-cropping rice growth season in 2016(mg·L<sup>-1</sup>)

氮素形态	处理	6 月 11 日	6 月 15 日	6 月 29 日	7 月 5 日	7 月 10 日	8 月 3 日	8 月 22 日	9 月 10 日	9 月 30 日
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Urea	17.12±0.46a	1.31±0.06a	7.37±0.37a	0.71±0.04a	1.17±0.10c	0.22±0.03b	0.06±0.01cd	4.86±0.43a	0.05±0.01d
	5%DCD+Urea	13.57±0.48bc	1.08±0.02b	5.02±0.21b	0.58±0.02b	1.56±0.07a	0.54±0.03a	0.14±0.01b	3.49±0.47bc	0.19±0.04b
	1‰N-CNPs+Urea	14.22±0.71b	1.27±0.02a	4.65±0.15bc	0.72±0.03a	1.09±0.06c	0.32±0.03b	0.04±0.01d	5.32±0.31a	0.04±0.01d
	5‰N-CNPs+Urea	12.95±0.68bc	1.08±0.03b	4.11±0.20cd	0.56±0.01b	1.36±0.09b	0.30±0.05b	0.09±0.02c	4.03±0.27b	0.12±0.02c
	15‰N-CNPs+Urea	11.93±0.73c	0.93±0.03c	3.86±0.12d	0.54±0.01b	1.62±0.08a	0.59±0.07a	0.28±0.03a	3.15±0.34c	0.29±0.03a
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Urea	1.41±0.14a	0.51±0.04a	1.07±0.06a	0.23±0.02a	0.16±0.04a	0.19±0.03a	0.19±0.03a	0.85±0.14a	0.13±0.02a
	5%DCD+Urea	1.18±0.04b	0.35±0.01b	0.89±0.02b	0.15±0.02c	0.16±0.01a	0.06±0.02b	0.12±0.01bc	0.57±0.05b	0.06±0.03bc
	1‰N-CNPs+Urea	1.23±0.05ab	0.37±0.01b	0.90±0.02b	0.20±0.02b	0.17±0.01a	0.02±0.02c	0.11±0.01c	0.62±0.04b	0.05±0.03cd
	5‰N-CNPs+Urea	1.18±0.07b	0.36±0.02b	0.88±0.03b	0.21±0.03b	0.17±0.01a	0.05±0.03bc	0.14±0.01b	0.58±0.04b	0.08±0.04b
	15‰N-CNPs+Urea	1.20±0.03b	0.36±0.01b	0.90±0.02b	0.16±0.02c	0.16±0.01a	0.04±0.02bc	0.08±0.01d	0.63±0.05b	0.03±0.04d
TN	Urea	22.96±1.01a	2.10±0.05a	11.31±0.44a	1.60±0.04a	1.31±0.12c	0.37±0.08c	0.29±0.03c	6.52±0.46a	0.26±0.02c
	5%DCD+Urea	17.26±0.49b	1.83±0.03b	8.92±0.27b	1.44±0.06b	2.03±0.19b	0.70±0.09b	0.46±0.03b	5.31±0.54d	0.35±0.03b
	1‰N-CNPs+Urea	18.51±1.08b	1.94±0.04b	8.29±0.27bc	1.61±0.01a	1.59±0.13c	0.41±0.05c	0.22±0.01c	6.16±0.36b	0.24±0.01c
	5‰N-CNPs+Urea	15.12±0.76c	1.83±0.02b	8.08±0.16bc	1.49±0.02b	1.53±0.18c	0.43±0.04c	0.26±0.02c	5.76±0.21c	0.26±0.04c
	15‰N-CNPs+Urea	15.78±1.05c	1.57±0.03c	7.44±0.26c	1.39±0.03b	2.67±0.11a	0.96±0.05a	0.56±0.04a	4.82±0.32e	0.45±0.01a

注:平均数(n=9)后的小写字母不同表示处理间差异达 5%显著水平。下同。

Note: Different letters(n=9) indicate significant differences at 5% level among treatments. The same below.

的效果。

因长期处于淹水状态,稻田径流中氮素极少以 $\text{NO}_3^-$ -N形态存在(表1),试验期间, $\text{NO}_3^-$ -N含量最大值出现在Urea处理的第1次径流液中,仅为 $1.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,远低于 $\text{NH}_4^+$ -N含量;相较于Urea处理,N-CNPs和DCD的施用能显著减少径流液中 $\text{NO}_3^-$ -N含量,其中第1次径流液中15‰N-CNPs和5‰DCD处理分别降低了14.7%和15.9%;不同用量N-CNPs处理径流液中 $\text{NO}_3^-$ -N含量并未表现出明显差异。

### 2.1.3 稻田径流 TN 损失

2016年单季稻种植期间因降雨和人工排水共产生了9次径流,径流TN总损失结果(表2)表明,5‰N-CNPs、15‰N-CNPs处理TN损失量分别为 $8.00 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $8.15 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,占单季水稻总施氮量( $200 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ )的4.00%和4.08%,较Urea处理减少 $2.19 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $2.04 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ;5‰N-CNPs处理TN损失总量低于5‰DCD处理,差异达到了显著水平。可见在稻田中配施N-CNPs能显著减少因尿素施用而引起的稻田径流TN损失,当用量达到5‰以上时,对削减氮素径流损失表现出较5‰DCD更显著的效果。各处理稻田径流TN损失中均以基肥期间为最高,占比约为52.39%~59.30%,分蘖肥期间次之,占比约为31.43%~

38.67%,穗肥期间径流TN损失最少,占比约为8.94%~10.47%。

从单次径流TN损失变化(图1)可知,6月11日、6月29日和9月10日均为尿素施用后的首次产流,距施肥间隔时间为4~9 d,3次产流各处理TN损失总量高达 $4.26\sim 6.25 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,约占全种植季TN总损失的55.27%~61.88%;分蘖肥后的第2次产流(7月5日)降雨量达121.5 mm,为实验期间最大单日降雨量,各处理TN损失量为 $1.08\sim 1.36 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,均高于分蘖肥后的第1次产流(6月29日)。N-CNPs的施用降低了尿素施用后1~2次径流液中TN的损失,以15‰用量效果最佳,3次施肥后的首次径流液TN损失量仅为Urea处理的68.73%、61.68%和73.84%,较5‰DCD处理也降低了0.26、0.18和0.07  $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。距分蘖肥施用后第16 d(7月10日)因晒田前的人工排水产流,15‰N-CNPs处理TN损失量达到 $1.12 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ,是Urea处理的2.03倍,其后的2次产流(8月3日、8月22日)以及穗肥后的第2次产流(9月30日),15‰N-CNPs处理相较于Urea处理同样表现出了增加TN损失量的风险,但因距施肥间隔时间较长,各处理径流液中TN损失量总体上处于较低水平。

### 2.2 稻田渗漏水氮素浓度动态和 TN 损失

表 2 2016 年单季稻期间径流 TN 损失量

Table 2 TN loss amount during single-cropping rice growth season in 2016

处理	径流 TN 损失总量/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	占施氮比/%	基肥阶段		分蘖肥阶段		穗肥阶段	
			径流 TN 损失量/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	占 TN 比/%	径流 TN 损失量/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	占 TN 比/%	径流 TN 损失量/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	占 TN 比/%
Urea	$10.19\pm 0.22\text{a}$	5.10	$6.04\pm 0.20\text{a}$	59.30	$3.20\pm 0.067\text{a}$	31.43	$0.94\pm 0.02\text{a}$	9.26
5‰DCD+Urea	$8.64\pm 0.17\text{c}$	4.32	$4.77\pm 0.10\text{bc}$	55.25	$3.08\pm 0.13\text{ab}$	35.65	$0.79\pm 0.02\text{bc}$	9.10
1‰N-CNPs+Urea	$8.96\pm 0.21\text{b}$	4.48	$5.10\pm 0.20\text{b}$	56.87	$2.98\pm 0.06\text{b}$	33.19	$0.89\pm 0.01\text{ab}$	9.94
5‰N-CNPs+Urea	$8.00\pm 0.15\text{d}$	4.00	$4.39\pm 0.13\text{c}$	54.86	$2.77\pm 0.08\text{c}$	34.67	$0.84\pm 0.01\text{b}$	10.47
15‰N-CNPs+Urea	$8.15\pm 0.21\text{cd}$	4.08	$4.27\pm 0.21\text{c}$	52.39	$3.15\pm 0.05\text{a}$	38.67	$0.73\pm 0.01\text{c}$	8.94

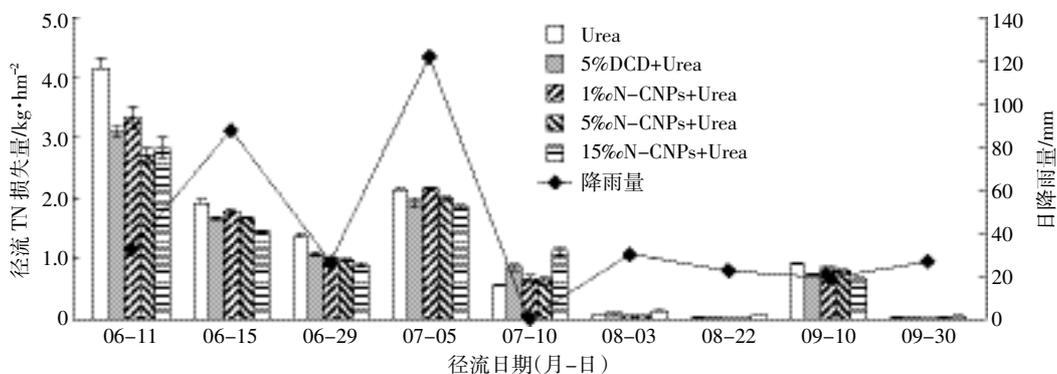


图 1 2016 年单季稻期间径流 TN 损失量及降雨量

Figure 1 TN loss amount and rainfall water depth from each runoff event during rice growth season in 2016

### 2.2.1 稻田渗漏水中 TN 浓度动态

图2为稻田渗漏水中TN浓度动态变化。各处理渗漏水中TN浓度动态变化趋势相似,基肥和分蘖肥施用7d左右出现TN浓度高峰,随后快速下降,最低值在水稻移栽后的第63d出现;穗肥施用后,因连续多天无雨且田面少水,TN浓度逐步升高,延迟7d后出现高峰。Urea处理渗漏水TN浓度介于0.89~58.83 mg·L<sup>-1</sup>之间,均值为15.51 mg·L<sup>-1</sup>;配施5%DCD处理表现出较好的降低渗漏水TN浓度效果,其含量介于1.75~44.54 mg·L<sup>-1</sup>之间,均值为12.43 mg·L<sup>-1</sup>;配施不同用量N-CNPs均降低了稻田渗漏水TN浓度,15‰用量降幅最大,其含量介于3.50~28.85 mg·L<sup>-1</sup>之间,均值为10.34 mg·L<sup>-1</sup>,较Urea处理降低了33.3%,峰值时,降幅甚至达到了50.1%。

### 2.2.2 稻田渗漏水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度变化

稻田渗漏水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度在施肥后 7~10 d 内出现高峰,此后浓度快速下降,配施 N-CNPs 降低了高峰时期 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度(图3),提高了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度(图4)。基肥施用后第7d,15‰N-CNPs处理NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N

浓度(31.92 mg·L<sup>-1</sup>)较 Urea 处理(43.86 mg·L<sup>-1</sup>)降低了27.22%( $P < 0.01$ ),而1‰N-CNPs处理仅降低了5.46%( $P > 0.05$ ),降幅低于5%DCD处理(11.39%, $P < 0.05$ );NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N峰值出现在基肥施用后的第7d,15‰N-CNPs处理NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度(2.69 mg·L<sup>-1</sup>)较Urea处理(1.88 mg·L<sup>-1</sup>)增加了0.81 mg·L<sup>-1</sup>,增幅达43.09%( $P < 0.05$ ),验证了室内模拟淋溶试验中N-CNPs的加入会显著增大土壤NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N淋失风险<sup>[6]</sup>这一结论。

### 2.2.3 稻田渗漏 TN 损失

TN 渗漏累积损失量(图5)表明,各处理 TN 渗漏损失总量顺序为 Urea>1‰N-CNPs>5%DCD>5‰N-CNPs>15‰N-CNPs;15‰N-CNPs 配施尿素 TN 渗漏总量为 16.59 kg·hm<sup>-2</sup>,占施氮总量的 8.30%,较 Urea 处理减少 8.83 kg·hm<sup>-2</sup>,降幅达到 34.73%,较 5%DCD 处理也减少了 3.08 kg·hm<sup>-2</sup>,差异均达到显著水平。5‰N-CNPs 处理 TN 渗漏总量也较 5%DCD 减少了 0.95 kg·hm<sup>-2</sup>,但差异不显著。从 TN 渗漏累积趋势来看,各处理在基肥、分蘖肥和穗肥施用后 15 d 内均出现快速增长的趋势,随后增长变缓。其中基肥和分蘖

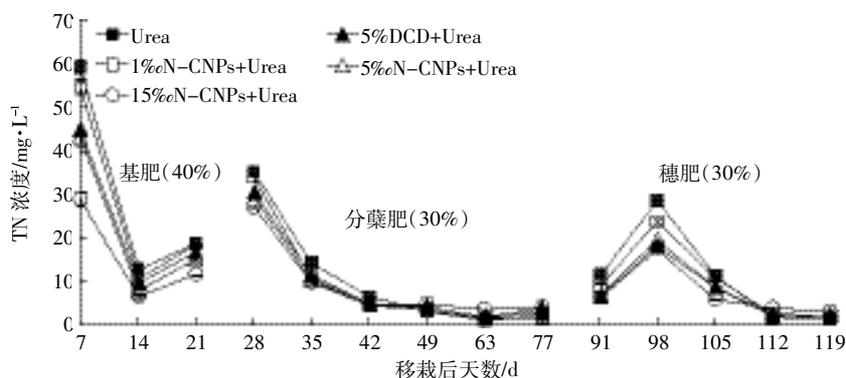


图2 2016年单季稻期间稻田渗漏水 TN 浓度动态变化

Figure 2 Dynamics of leakage water NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentrations during rice growth season in 2016

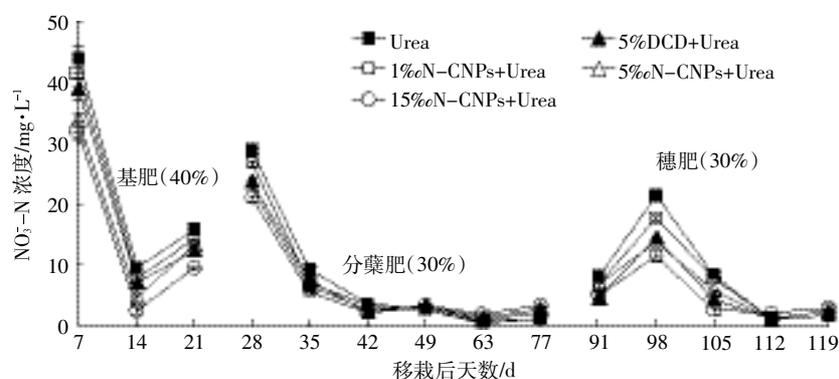


图3 2016年单季稻期间稻田渗漏水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度动态变化

Figure 3 Dynamics of leakage water NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentrations during rice growth season in 2016

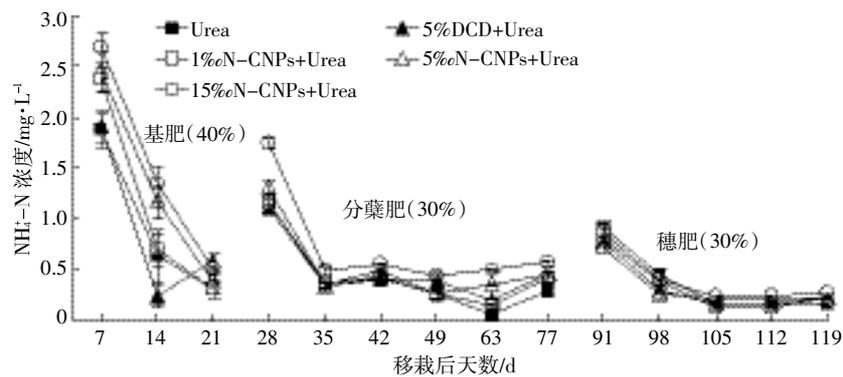
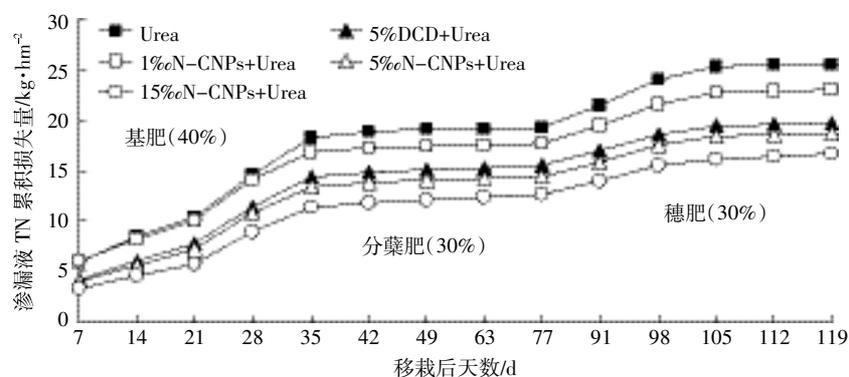
图4 2016年单季稻期间稻田渗漏水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度动态变化Figure 4 Dynamics of leakage water  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentrations during rice growth season in 2016

图5 2016年单季稻期间稻田渗漏水 TN 累积损失量

Figure 5 Total TN loss amount with runoff during single-cropping rice growth season in 2016

肥施肥间隔时间较短,渗漏水中 TN 损失量均处于较高水平,至水稻移栽后第 35 d 时,Urea 处理累积 TN 渗漏损失量已达到  $18.25 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ , 占总损失量的 71.73%,15‰N-CNPs 处理 TN 渗漏损失量为  $11.35 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ , 占总损失量的 68.42%。N-CNPs 减少 TN 损失效果在不同施肥期间存在差异,基肥期间,15‰N-CNPs 处理累积 TN 损失较 Urea 处理减少  $4.65 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ , 占减少总量的 50.70%,分蘖肥期间减少  $1.92 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ , 占减少总量的 21.78%,穗肥期间减少  $2.26 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ , 占减少总量的 25.52%。

### 3 讨论

稻田氮素流失,既降低了氮肥当季利用率,还进一步提高了农田附近水体污染的风险,有报道表明长江流域稻作区氮素利用率约为 33.6%<sup>[8]</sup>,流失的氮素成为了附近水体污染负荷的重要来源<sup>[9]</sup>。本试验中,尿素配施 15‰N-CNPs 径流 TN 损失可降低 20.02%,渗漏水 TN 损失降低 34.73%,两项合计占施肥总氮的 5.43%,低于已报道的田间条件下施用控释 BB 肥降

低 29.4% 径流 TN 损失的结果<sup>[10]</sup>,亦低于 0.3%纳米碳增效尿素降低 28.87%径流 TN 损失<sup>[11]</sup>和稻田模拟淋溶条件下 5%DCD 能降低 37.94%渗漏 TN 损失等结果<sup>[12]</sup>。分析其原因,其一,试验期间长江流域全年平均降雨量较往年增加 25%,特别是 6 月下旬至 7 月上旬暴雨频发,田间径流量和渗漏水大增,N-CNPs 随径流和渗漏产生了较大比例的流失;其二,低 pH 值(0~4)水体环境和腐植酸均可影响纳米碳材料本身电位,进而引起碳纳米材料絮凝并发生沉降<sup>[13]</sup>,实验区大气降水平均 pH 值约为 3.97,部分悬浮态 N-CNPs 发生沉降,失去对氮素的吸附能力,导致其减氮效果的降低;本实验结果中,随 N-CNPs 用量的增加,降低氮素损失的效果提升,结合以上推测,在实际应用时,可在不影响作物正常生长的前提下,提高 N-CNPs 用量,以实现 N-CNPs 提升氮素利用效率、降低氮素流失风险的作用。

与长期淹水条件下的 Urea 处理相比,N-CNPs 处理在施肥后较长时间内均出现渗漏水中  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度降低和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度升高的趋势,变化幅度与 N-CNPs

用量呈正相关关系,同时,这一变化趋势还与本实验中硝化抑制剂 5%DCD 处理对稻田渗液中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{NO}_3^--\text{N}$  浓度影响相似。已有研究表明,DCD 能有效抑制尿素水解产物的氧化,使其以交换态  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的形式在土壤中长时间滞留<sup>[14]</sup>,减少了氧化产物  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的累积,也降低了  $\text{NO}_3^--\text{N}$  淋溶潜势,其作用机理主要在于对铵氧化细菌产生毒性,导致  $\text{NH}_4^+$  氧化为  $\text{NO}_2^-$  过程被抑制<sup>[15]</sup>。而 N-CNPs 的作用机理则可能与土壤氧化还原电位变化有关,长期淹水显著降低了土壤的氧化还原电位,引起稻田土壤  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  降低和  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的累积<sup>[16]</sup>,厌氧条件下较高的  $\text{NO}_3^--\text{N}$  加速了反硝化作用的进程,进一步加剧了稻田氮素的损失<sup>[17]</sup>。N-CNPs 包含大量吡啶-N 和吡咯-N 结构<sup>[18]</sup>,这类结构具备较强的电子吸附能力,从而导致与它邻近的 C 原子表面形成正电荷,提高区域氧化还原电位,促进氧化还原反应的发生<sup>[19]</sup>。李旭<sup>[20]</sup>等人的研究表明稻田氮素的渗漏损失以  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的损失形式为主,占 TN 的 70% 以上,与本研究结果一致,尽管 N-CNPs 的施用提升  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  损失量,但总体而言,TN 的渗漏损失大幅降低,其中 15%*c*-CNPs 处理 TN 渗漏总量较 Urea 处理降低 34.73%。

由于渗液收集设备的不足,各处理渗液中各形态氮素含量普遍偏高,尤其施肥后表现更为明显。从水稻生长季各阶段径流和渗漏损失的规律来看,施肥初期氮素径流和渗漏损失极大,本实验中,径流 TN 浓度峰值出现在基肥施用后的第一次产流,基肥期间 Urea 处理径流 TN 损失达到整个生长季总损失的 59.30%,渗液 TN 浓度也产生于基肥和分蘖肥施用后第 7 d 左右,至水稻移栽后第 35 d 时,Urea 处理累积 TN 渗漏损失量已占总损失量的 71.73%。这与赵冬<sup>[21]</sup>、纪雄辉<sup>[22]</sup>等研究结果相似。因此,控制好施肥前期氮素流失是提高氮肥利用效率、降低氮肥环境污染的关键。本研究中,15%*c*-CNPs 处理基肥期间径流 TN 损失较 Urea 处理降低  $1.77 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,占全生长期 TN 损失减少总量的 86.76%,渗液累积 TN 损失较 Urea 处理减少  $4.65 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,占减少总量的 50.70%,较好地实现了在氮素径流和渗漏损失高峰期降低氮素损失水平的效果。但受湖南地区稻田氮肥施用水平较高、降雨 pH 值偏低的影响,田间施用 N-CNPs 还存在一定的局限性,同时,纳米材料的生态安全性也制约了 N-CNPs 的推广和应用,纳米 ZnO 颗粒严重影响黑麦草根的形态和结构,包括根尖收缩,表皮和根冠破坏以及皮层细胞高度空泡化<sup>[23]</sup>;纳米 ZnO 还

会导致洋葱根尖细胞浓缩、微核指数和染色体畸变指数增大及有丝分裂指数降低,并造成细胞脂质过氧化<sup>[24-25]</sup>。如能进一步改进 N-CNPs 施用方式,提升 N-CNPs 活性和持续作用时间,降低 N-CNPs 潜在生态风险,配合节水灌溉等田间管理技术,将更好地控制稻田氮素径流和渗漏的损失风险,实现农业非点源污染的控制。

## 4 结论

(1) N-CNPs 配施尿素能显著降低氮肥施用后径流  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度和渗液中  $\text{NO}_3^--\text{N}$  浓度,当 N-CNPs 用量大于 5%*c* 时表现出较 5%DCD 更好的降低径流和渗液中氮素浓度的效果。

(2) 尿素配施 N-CNPs 能显著减少稻田 TN 径流和渗漏损失,配施 15%*c*-CNPs,径流 TN 损失量为  $8.15 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,占施肥总氮的 4.08%,较 Urea 处理减少  $2.04 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,降幅达到 20.02%;TN 渗漏总量为  $16.59 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,占施氮总量的 8.30%,较 Urea 处理减少  $8.83 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,降幅达到 34.73%,较好地实现了减轻稻田氮素非点源污染的目的。

(3) N-CNPs 生态安全性尚未得到验证,田间条件下施用方式和施用量还需依据其潜在生物毒性水平和环境效应评估结果进行调整,确保不产生新的环境污染。

## 参考文献:

- [1] 王鹏,高超,姚琪,等.环太湖丘陵地区农田磷素随地表径流输出特征[J].农业环境科学学报,2006,25(1):165-169.  
WANG Peng, GAO Chao, YAO Qi. Nitrogen losses with surface runoff from farm lands in hilly areas around Tai Lake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 165-169.
- [2] Shinozuka K, Chiwa M, Nakamura K, et al. Stream water nitrogen eutrophication during non-irrigated periods in a paddy-dominated agricultural basin in a snowfall area in Japan[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227(7): 1-11.
- [3] 王桂良,崔振岭,陈新平,等.南方稻田活性氮损失途径及其影响因素[J].应用生态学报,2015,26(8):2337-2345.  
WANG Gui-liang, CUI Zhen-ling, CHEN Xin-ping, et al. Reactive nitrogen loss pathways and their effective factors in paddy field in southern China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26(8): 2337-2345
- [4] 梁太波,尹启生,张艳玲,等.施用纳米碳对烤烟氮素吸收和利用的影响[J].生态学报,2014,34(6):1429-1435.  
LIANG Tai-bo, YIN Qi-sheng, ZHANG Yan-ling, et al. Effects of nanocarbon application on nitrogen absorption and utilization of flue-cured tobacco[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(6): 1429-1435.
- [5] 胡伟,杨玉兰,王燕.氮掺杂碳纳米粒子对土壤氮素转化及油菜

- 苗期生长的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2016(4):108-112, 149.
- HU Wei, YANG Yu-lan, WANG Yan. Effects of adding nitrogen-doped carbon nanoparticles(N-CNPs) on fertilizer nitrogen transformation in soil and on rape seed growth at seeding stage[J]. *Soil and Fertilizer Sciences*, 2016(4):108-112, 149
- [6] 胡伟, 向建华, 向言词, 等. 氮掺杂碳纳米粒子对红壤中氮损失及盐基离子的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1):143-149.
- HU Wei, XIANG Jian-hua, XIANG Yan-ci, et al. Effect of adding nitrogen-doped carbon nanoparticles(N-CNPs) on soil nitrogen loss and base ions in red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1):143-149.
- [7] 连纲, 王德建, 林静慧, 等. 太湖地区稻田土壤养分淋洗特征[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11):1879-1883.
- LIAN Gang, WANG De-jian, LIN Jing-hui, et al. Characteristics of nutrient leaching from paddy field in Taihu Lake area[J]. *The Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11):1879-1883.
- [8] 杜伟, 姚超普, 姜小三, 等. 长三角地区典型稻作农业小流域氮素平衡及其污染潜势[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(1):9-14.
- DU Wei, TI Chao-pu, JIANG Xiao-san, et al. Balance and pollution potential of nitrogen in a typical rice-based agricultural watershed of Yangtze River delta region[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(1):9-14.
- [9] 罗永霞, 高波, 颜晓元, 等. 太湖地区农业源对水体氮污染的贡献——以宜溧河流域为例[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12):2318-2326.
- LUO Yong-xia, GAO Bo, YAN Xiao-yuan, et al. Estimating contribution of agricultural sources to aquatic nitrogen load in Taihu Lake region: A case study of Yili River catchment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(12):2318-2326.
- [10] 叶玉适, 梁新强, 金熠, 等. 节水灌溉与控释肥施用对稻田面水氮素变化及径流流失的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(5):105-112, 118.
- YE Yu-shi, LIANG Xing-qiang, JIN Yi, et al. Dynamic variation and runoff loss of nitrogen in surface water of paddy field as affected by water-saving irrigation and controlled-release fertilizer application[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(5):105-112, 118.
- [11] 王小燕, 王隼, 田小海, 等. 纳米碳增效尿素对水稻面水氮素流失及氮肥利用率的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1):106-111.
- WANG Xiao-yan, WANG Yi, TIAN Xiao-hai, et al. Effects of NMUrea on nitrogen runoff losses of surface water and nitrogen fertilizer efficiency in paddy field[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(1):106-111.
- [12] 洪瑜, 刘锦霞, 刘越, 等. 不同双氰胺用量对稻田土壤氮素淋失的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(1):116-120.
- HONG Yu, LIU Jin-xia, LIU Yue, et al. Effects of different dicyandiamide rates on rice soil nitrogen leaching loss[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(1):116-120.
- [13] Wu N, Wyart Y, Liu Y, et al. An overview of solid/liquid separation methods and size fractionation techniques for engineered nanomaterials in aquatic environment[J]. *Environmental Technology Reviews*, 2013, 2(1):55-70.
- [14] Wells B R, Bollich P K, Ebelhar W, et al. Dicyandiamide(DCD) as a nitrification inhibitor for rice culture in the United States[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1989, 20(19/20):2023-2047.
- [15] Wakelin S, Williams E, O'Sullivan C A, et al. Predicting the efficacy of the nitrification inhibitor dicyandiamide in pastoral soils[J]. *Plant and Soil*, 2014, 381(1):35-43.
- [16] 刘若莹, 贺纪正, 张丽梅. 稻田土壤不同水分条件下硝化/反硝化作用及其功能微生物的变化特征[J]. 环境科学, 2014, 35(11):4275-4283.
- LIU Ruo-yuan, HE Ji-zheng, ZHANG Li-mei. Response of nitrification/denitrification and their associated microbes to soil moisture change in paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11):4275-4283.
- [17] Wang L, Sheng R, Yang H C, et al. Stimulatory effect of exogenous nitrate on soil denitrifiers and denitrifying activities in submerged paddy soil[J]. *Geoderma*, 2017, 286:64-72.
- [18] Zhai X Y, Zhang P, Liu C J, et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(64):7955-7959.
- [19] 张亭亭, 何传生, 黎琳波, 等. 氮掺杂纳米碳块的制备及氧还原的高电催化活性[J]. 催化学报, 2016, 37(8):1275-1282.
- ZHANG Ting-ting, HE Chuan-sheng, LI Lin-bo, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon nanoblocks with high electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction in alkaline solution[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8):1275-1282.
- [20] 李旭, 谢桂先, 刘强, 等. 控释尿素减量施用对稻田氮素径流和渗漏损失的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(5):70-74.
- LI Xu, XIE Gui-xian, LIU Qiang, et al. Effect of reducing amount of controlled release urea on nitrogen runoff and leakage loss in paddy field[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(5):70-74.
- [21] 赵冬, 颜廷梅, 乔俊, 等. 太湖地区稻田氮素损失特征及环境效应分析[J]. 生态环境学报, 2012, 21(6):1149-1154.
- ZHAO Dong, YAN Ting-mei, QIAO Jun, et al. Characteristics of N loss and environmental effect of paddy field in Taihu area[J]. *Ecology & Environmental Sciences*, 2012, 21(6):1149-1154.
- [22] 纪雄辉, 郑圣先, 鲁艳红, 等. 施用尿素和控释氮肥的双季稻田表层水氮素动态及其径流损失规律[J]. 中国农业科学, 2006, 39(12):2521-2530.
- JI Xiong-hui, ZHENG Sheng-xian, LU Yan-hong, et al. Dynamics of floodwater nitrogen and its runoff loss, urea and controlled release nitrogen fertilizer application regulation in rice[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(12):2521-2530.
- [23] Du W C, Sun Y Y, Ji R, et al. TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13:822-828.
- [24] Kumari M, Khan S S, Pakrashi S, et al. Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of *Allium cepa*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3):613-621.
- [25] Ghodake G, Seo Y D, Lee D S. Hazardous phytotoxic nature of cobalt and zinc oxide nanoparticles assessed using *Allium cepa*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1):952-955.