

DMPP 对氮素垂直迁移转化及淋溶损失的影响

俞巧钢, 陈英旭*, 张秋玲, 梁新强, 李华, 张志剑

(浙江大学环境工程系, 杭州 310029)

摘要: 采用自制模拟原状土柱装置, 进行新型硝化抑制剂 3,4-二甲基吡唑磷酸盐(3,4-dimethyl pyrazole phosphate, DMPP)对氮素淋溶效应试验, 探讨其对氮素垂直迁移转化及降低淋溶损失的影响. 结果表明, 尿素添加 1% 的 DMPP 后, 与不添加 DMPP 尿素相比, 在 60 d 内能有效抑制土壤铵氧化反应的发生, 显著提高 20 cm 以上耕作层土壤水铵态氮的浓度, 降低硝态氮和亚硝态氮的浓度; 20 cm 以下深层土壤水铵态氮的浓度与未加 DMPP 的处理无显著差异, 并没有明显导致铵态氮的垂直迁移; 深层土壤水硝态氮的浓度显著低于未加 DMPP 的处理, 明显降低硝态氮垂直迁移的淋溶损失; 随施氮量增加, 添加 DMPP 尿素的处理, 60 d 内土壤水中铵态氮与硝态氮的浓度在 40 cm 以下深层剖面并没有明显增加, 其垂直迁移的淋溶损失差别不大. 常规尿素添加 1% 的 DMPP, 可以调控土壤氮素的迁移转化, 有利于土水环境的保护, 降低对地下水氮素污染的潜在风险, 具有显著的生态效益.

关键词: DMPP; 迁移转化; 氮素淋溶; 水环境

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0813-06

Effect of DMPP on Inorganic Nitrogen Transformation and Leaching in Vertical Flow of Simulated Soil Column

YU Qiao-gang, CHEN Ying-xu, ZHANG Qiu-ling, LIANG Xin-qiang, LI Hua, ZHANG Zhi-jian

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Using a multi-layer soil column device, the effect of new nitrification inhibitor DMPP (3,4-dimethyl pyrazole phosphate) on nitrogen leaching was studied for understanding the nitrogen vertical transformation and lowering the nitrogen leaching losses. The results indicate that, within 60 days of experiment, the regular urea added with 1% of DMPP can effectively inhibit the ammonium oxidation in the soil, and improve the concentration of NH_4^+ -N in soil solution over the 20 cm tilth profile, while decline the concentrations of NO_3^- -N and NO_2^- -N. No obvious difference is found on NH_4^+ -N concentrations collected from deep layer soil solution under 20 cm between regular urea and the urea added with 1% of DMPP. There is also no significant difference for the NH_4^+ -N and NO_3^- -N in the soil solution of deep layer under 40 cm among the treatments of urea by adding with 1% of DMPP within 60 days. So DMPP could be used as an effective nitrification inhibitor to control ammonium oxidation, decline the nitrate leaching losses, minimize the underground water pollution risk and be beneficial for the ecological environment.

Key words: DMPP; transformation; nitrogen leaching; water environment

施入农田中的化肥, 被作物利用的仅 30% ~ 40%, 其余的则通过氨挥发、硝化-反硝化、渗漏和径流等多种途径损失^[1], 因此, 农业生产中化肥大量使用而造成的环境污染问题^[2~4], 已日益受到人们的广泛关注. 其中氮素的垂直迁移, 更是造成地下水源污染的重要根源^[5~8]. 因此, 土壤溶质的下渗过程研究, 成为目前农业非点源污染研究中的又一热点^[9~11]. 国际上始终重视对各种生化抑制剂的研究, 以期通过抑制土壤微生物及其酶的活性, 调控土壤氮素迁移转化形态, 达到减少氮素对水环境污染, 提高利用率的目的^[12~14].

硝态氮是农田向地下水体输送氮的主要形态^[2,4,7], 因此, 控制或延缓铵态氮向硝态氮的转化有助于减少土壤氮素向水体的迁移. 而施用硝化抑制剂是延缓铵态氮向硝态氮转化, 提高氮素利用率, 减

少淋失的重要对策之一^[13]. 3,4-二甲基吡唑磷酸盐(3,4-dimethyl pyrazole phosphate, DMPP)是 1 种最近发现的新型硝化抑制剂, 据国外研究, 在提高氮肥利用率和减少环境污染方面的作用非常明显, 效果优于以往的同类产品^[15~17]. 但目前其对水环境影响的相关研究不多. 本研究以新型硝化抑制剂 DMPP 及常规氮肥尿素为材料, 就农田土壤氮素淋溶对水环境污染这一问题, 开展原状土柱模拟的渗漏研究, 探明新型硝化抑制剂 DMPP 对氮素垂直迁移转化及降低淋溶损失的影响, 以期减少农田氮素淋失和防治水环境污染提供科学依据.

收稿日期: 2006-06-07; 修订日期: 2006-08-08

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410807)

作者简介: 俞巧钢(1973~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水环境污染控制, E-mail: yqgangzhj@ sina.com

* 通讯联系人, E-mail: yxchen@ zju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自于本校农场,其理化性状见表 1;供试肥料为常规尿素和含 DMPP 抑制剂的尿素,其中 DMPP(德国 BASF 公司提供)添加量为尿素氮量

的 1%;供试土柱规格为直径 15 cm,高 70 cm 的 PVC 塑料管,在土柱不同的深度埋有特氟隆塑料管,用于采集土壤水;土柱的下方有集水室,用于收集渗漏水(图 1).为了尽可能减少和消除土柱的边际效应,整个装置采用滴灌加水,滴水点在离土壤上方 1 cm 处.

表 1 土壤基本理化性状
Table 1 Some physical and chemical properties of soil

土壤类型	有机碳 /g•kg ⁻¹	全 N /g•kg ⁻¹	全 P /g•kg ⁻¹	C/N	pH	CEC /cmol•kg ⁻¹	粘粒 /%	粉粒 /%	砂粒 /%
小粉土	20.4	1.88	0.74	10.85	7.38	9.88	29.0	62.7	8.3

1.2 土柱渗漏试验设计

试验布置(图 1)在本校温室,温度在 25 ~ 30℃.采集 0 ~ 20,20 ~ 40,40 ~ 60 cm 的剖面土壤,风干过 2mm 筛后,模拟原状土壤分层装柱.试验设 5 个处理,每个处理重复 3 次,具体设计:不施肥,常规尿素(400 kg/hm²),DMPP 尿素(200 kg/hm²),DMPP 尿素(400 kg/hm²),DMPP 尿素(600 kg/hm²).试验开始时,先往土柱加水培养,持续渗漏 1 周,以稳定土柱和减少土柱间的差异.然后取 5 cm 左右的表土,将肥料与土壤均匀混合后返回土柱中.以后按蒸发量和降雨量每天滴加蒸馏水 70 ~ 100mL.在第 10、20、30、40、50、60 d,用真空负压汲取不同深度特氟隆塑料管中的水样,过滤后用流动分析仪测定铵态氮、硝态氮及亚硝态氮.

的吸附作用强,从而使铵态氮一般不容易发生垂直迁移.但施肥水平为 400 kg/hm² 和 600 kg/hm² 的处理,20 ~ 30 cm 土壤层的土壤水中铵态氮浓度比不施肥处理有所增加,这可能是由于表层土壤铵态氮的浓度极高,在土壤对铵态氮的吸附接近饱和的情况下,铵态氮会发生的小部分迁移淋溶.

在添加 DMPP 抑制剂的处理中,10 cm 层土壤水中铵态氮浓度 40 d 内较高,之后由于抑制剂活性有所下降,硝化反应缓慢增加,土壤水中铵态氮的浓度出现下降趋势,但在 60 d 时仍显著高于不施肥处理.一般认为,尿素施入土壤后,经过一段时间的培养,在脲酶的作用下,经由氨基甲酸水解成 NH₃,再经质子化转变为 NH₄⁺,然后由于土壤铵氧化过程的进行,使铵态氮不断发生形态迁移转化,浓度下降.而添加 DMPP 抑制剂处理的铵氮浓度在 60 d 内仍在较高水平,表明 DMPP 抑制剂的作用时间长,铵氧化抑制效果明显.另一方面,DMPP 处理随施肥量的增加,其 10 cm 及 20 cm 层土壤水中的铵态氮浓度表现为增加的趋势,但在 30 cm 层以下土壤水中的铵态氮浓度增加的趋势并不明显.从整个阶段来看,由于土壤颗粒的吸附作用,铵态氮主要集中在 20 cm 以上的耕作层土壤,下层土壤水中铵态氮的浓度不存在明显差异,因此使用 DMPP 抑制剂并不会增加地下水铵态氮污染的潜在影响.

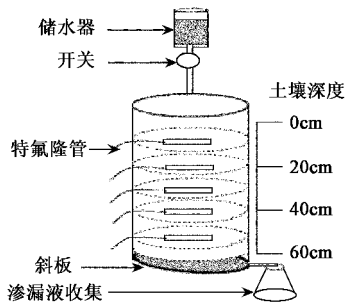


图 1 试验用模拟装置

Fig. 1 Schematic diagram of the simulation column device used in the leaching study

2 结果与讨论

2.1 不同深度土壤水中铵态氮的含量变化

从图 2 可见,5 个处理之间铵态氮的浓度变化趋势基本吻合,表现为在 10 cm 的土壤深度铵态氮含量较高,下层土壤含量较低,呈由高到低的分布特征.这主要是由于土壤有机质及胶体颗粒对铵态氮

常规尿素处理在培养至 10 d 时,10 cm 土壤层土壤水铵态氮的含量为 14.96 mg•L⁻¹,但 20 d 时,其含量急剧下降,仅为 0.69 mg•L⁻¹,至 60 d 为 0.27 mg•L⁻¹,其铵态氮的浓度在 20 ~ 60 d 表现为与不施肥处理无显著差异.而相同施肥水平使用 DMPP 抑制剂的处理,培养至 10 d 时,10 cm 土壤层土壤水铵态氮的含量为 33.51 mg•L⁻¹,之后至 60 d 降为 7.79 mg•L⁻¹,其浓度分别是相同施肥水平常规尿素处理

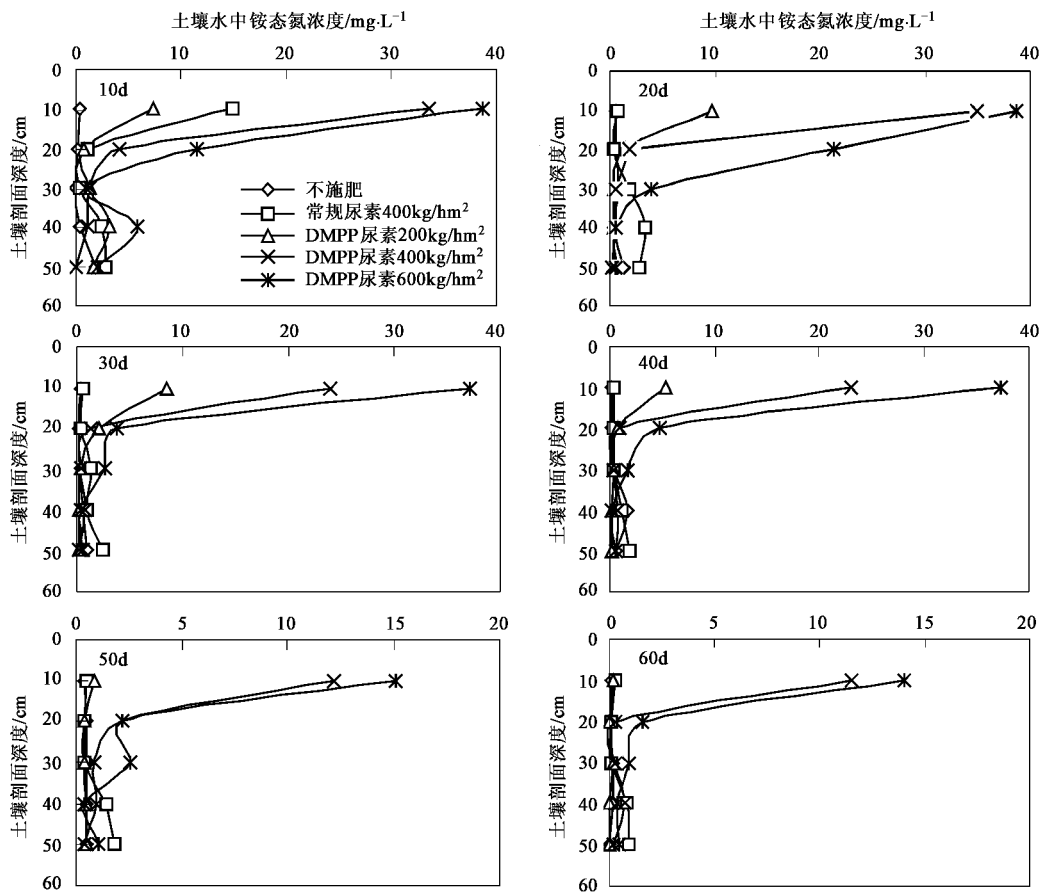


图 2 不同深度土壤水中铵态氮浓度

Fig.2 Effect of DMPP on dynamic of solution NH_4^+ -N concentrations in the different soil profile

的 3.1 和 28.9 倍, 远远高于常规尿素处理. 表明硝化抑制剂 DMPP 在 60 d 内可以有效抑制铵态氮向硝态氮的转化, 阻碍土壤铵氧化过程的发生, 对保持土壤高浓度的铵态氮、降低流失有着极好的效果.

2.2 不同深度土壤水中硝态氮的含量变化

从图 3 可以看出, 3 个 DMPP 尿素处理, 同一深度的土壤水硝态氮的浓度变化均表现为缓慢升高的趋势. 在第 10 d, DMPP 尿素处理 10 cm 层土壤水中的硝态氮的浓度为 $1.24 \sim 1.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 至 30 d 时, 其硝态氮的浓度上升为 $4.60 \sim 12.95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 之后由于硝化抑制剂 DMPP 活性的下降, 铵氧化阻碍的能力减弱, 土壤中的铵氧化作用开始有所增加, 60 d 时为 $14.82 \sim 17.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 说明硝化抑制剂 DMPP 在 30 d 内对降低表层土壤硝态氮含量有着显著的效果.

随施肥水平提高, 在 30 d 前, 添加 DMPP 抑制剂处理 20 cm 层以下剖面硝态氮并未明显增加, 这可能是由于施肥量的增加, 单位重量的土壤中含有更多的 DMPP 硝化抑制剂, 致使土壤的铵氧化过程在

前期极难进行, 在底物铵氮浓度增加的情况下仍只能产生极少量的硝态氮. 但是在 30 d 之后, 由于硝化抑制剂的活性随时间推移有所下降, 硝化趋势逐渐增强, 从上层土壤水到下层土壤水中, 硝态氮浓度表现为增加的特征.

常规尿素在 60 d 的培养过程中, 10 cm 层的土壤水中硝态氮的浓度一直居于较高浓度 ($10.21 \sim 13.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的水平, 并且从上层土壤迁移至下层土壤的特征十分明显, 60 d 时在 40 cm 的深层土壤水中达 $15.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度. 而相同施肥水平 DMPP 处理, 其土壤硝态氮增加的趋势较为平缓, 在 10 ~ 20 d 内, 10 cm 层的土壤水硝态氮的浓度极低, 只有 $1.49 \sim 2.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与同期常规尿素硝态氮的浓度相比, 分别降低了 85.4% 和 84.0%; 在 30 ~ 40 d 内, 10 cm 层的土壤水硝态氮浓度为 $8.24 \sim 9.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与同期常规尿素硝态氮的浓度相比, 分别降低了 37.9% 和 20.3%; 40 d 后, 硝态氮的浓度开始增加较快. 结果表明, DMPP 抑制剂在 40 d 内能有效降低土壤水硝态氮浓度, 防止土壤氮流失.

图 3 也表明,常规尿素在高施肥量 400 kg/hm^2 和 60 d 时,10 ~ 40 cm 土壤水中硝态氮浓度范围在 $12.97 \sim 16.22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 如果与 WHO 颁布的饮用水质量标准中硝态氮最大容许浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 比较^[18],常规尿素在高施肥水平时对地下水有较大污染;而使用硝化抑制剂 DMPP 后,尽管是在 400

kg/hm^2 ,但在 30 ~ 40 cm 土壤水中硝态氮仅为 $0.32 \sim 4.44\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,处于较低水平.说明常规尿素施用后硝态氮在土壤中垂直迁移十分明显,在降雨和大量灌溉的情况下,极易随水流发生淋溶损失;而 DMPP 处理硝态氮垂直迁移速度平缓,明显减轻对地下水硝态氮污染的潜在风险.

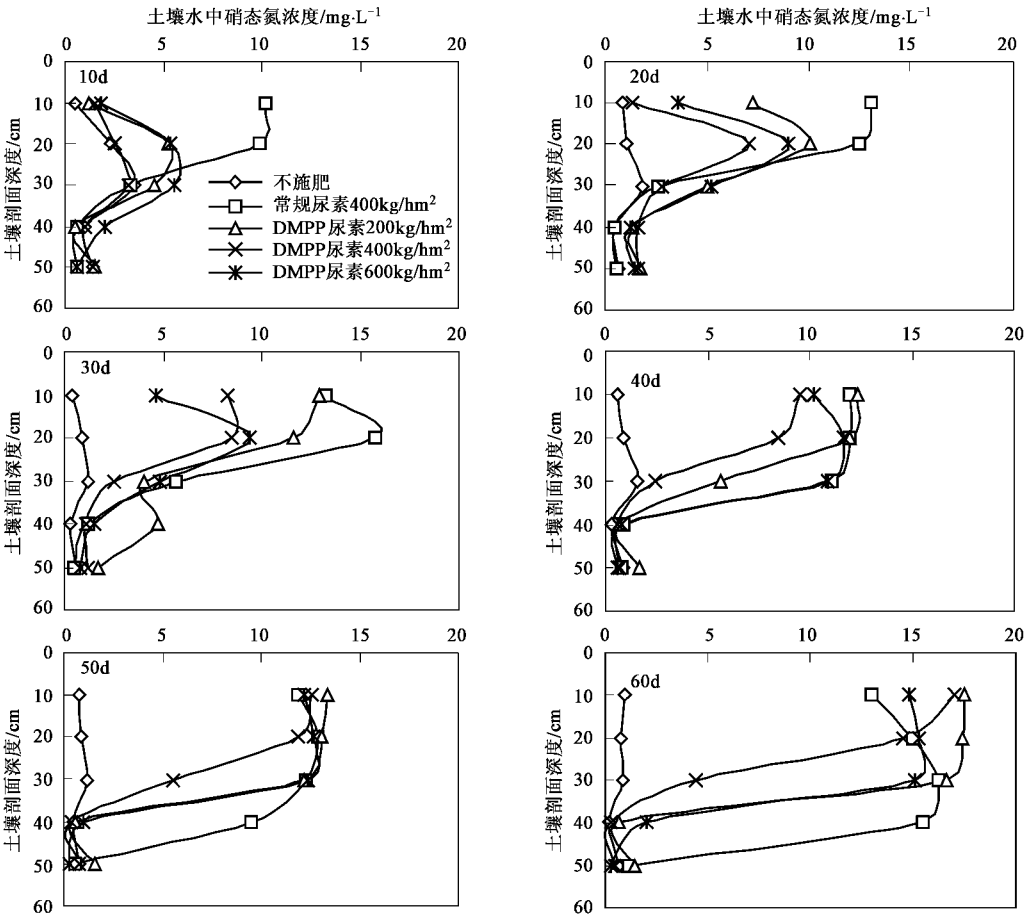


图 3 不同深度土壤水中硝态氮浓度

Fig.3 Effect of DMPP on dynamic of solution NO_3^- -N concentrations in the different soil profile

2.3 不同深度土壤水中亚硝态氮含量的变化

尿素施入土壤后,在脲酶的作用下发生水解产生铵态氮,铵态氮在铵氧化细菌的作用下形成亚硝态氮,之后亚硝态氮在亚硝酸氧化细菌的作用继续转化为硝态氮,完成硝化反应的过程^[13].从试验结果看(图 4),不同深度的土壤溶液在不同的时期内亚硝态氮的含量极低,表明氮素主要以铵态氮和硝态氮的形态进行迁移.在第 10 d,常规尿素处理 10 cm 层土壤水中亚硝态氮的含量为 $6.89\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,20 d 时为 $5.49\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,20 d 后由于硝化反应的基本完成,亚硝态氮的浓度开始急剧下降,至第 30 d 为

$1.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,之后至 60 d 与不施肥处理接近.表明常规尿素在使用后的 20 d 内会产生较高的亚硝态氮,对水环境存在潜在的亚硝态氮污染趋势.而使用硝化抑制剂 DMPP 后,在各个不同的时期,各不同深度土壤中亚硝态氮的浓度极低,接近于不施肥处理,表明 DMPP 抑制剂可显著减少亚硝态氮的形成,并且 DMPP 主要抑制硝化反应过程的第 1 个步骤.

一些研究发现^[19~22],随着土壤中的亚硝态氮的积累,亚硝态氮可与氨基土壤有机质反应被还原成气体产物(N_2 、 N_2O 和 NO),造成氮素气态损失.而使用 DMPP 后,土壤水中亚硝态氮含量十分低,也可推

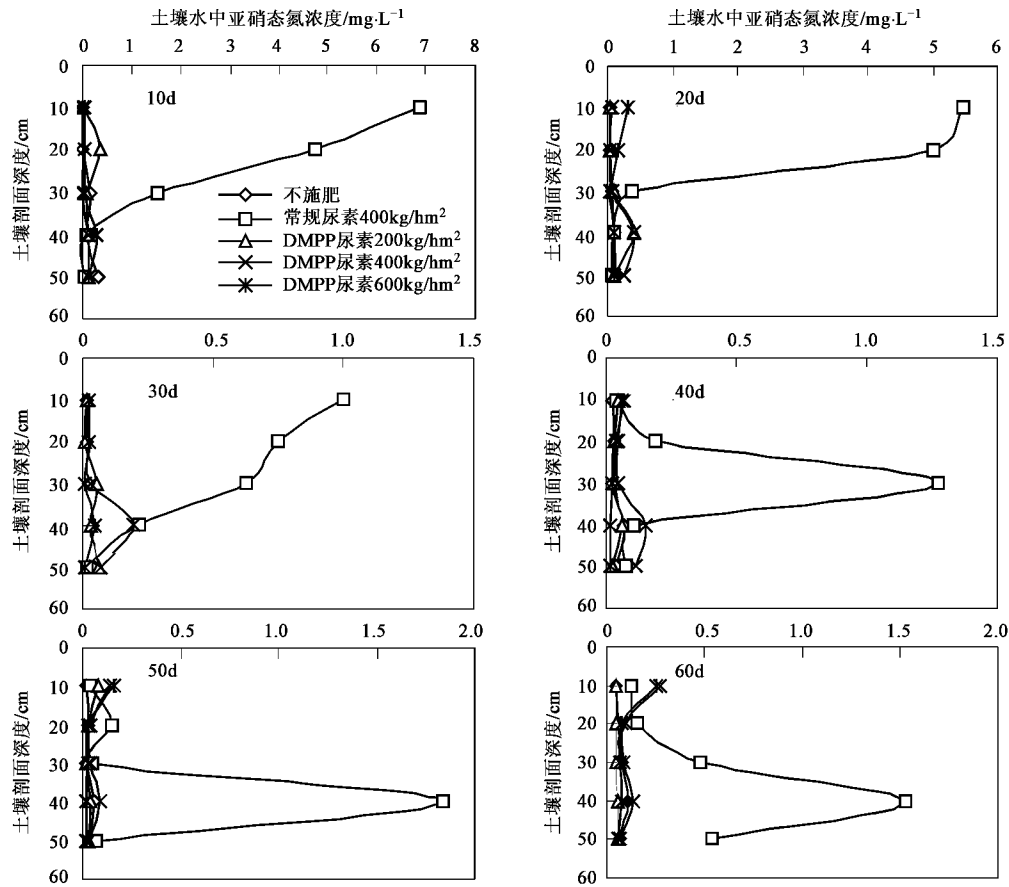


图 4 不同深度土壤水中亚硝氮浓度

Fig.4 Effect of DMPP on dynamic of solution NO_2^- -N concentrations in the different soil profile

测 DMPP 能降低氮素硝化-反硝化气态损失.

3 结论

(1)DMPP 能有效抑制土壤铵氧化反应的发生, 明显增加表层土壤水中铵态氮的含量, 且主要集中在 20 cm 以上的耕作层土壤; 随施肥水平的提高, 30 cm 以下深层土壤水中铵态氮差异不显著, 不会对地下水造成明显污染.

(2)应用 DMPP 抑制剂, 40 d 内能显著降低土壤水硝态氮浓度, 减少硝态氮的淋溶迁移, 防止土壤氮流失; 随施氮量增加, 40 d 内土壤水中硝态氮浓度在各剖面并没有明显增加, 其垂直迁移的淋溶损失差别不大, 可显著减轻对地下水硝态氮污染的潜在风险.

(3)使用添加 DMPP 抑制剂的尿素, 可以调控土壤氮素的迁移转化, 极显著降低各剖面土壤水亚硝态氮含量, 减少土壤氮流失, 降低对地下水氮素污染的潜在风险, 具有显著的生态效益.

参考文献:

[1] 朱兆良, 文启孝. 中国土壤氮素[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1992. 32 ~ 58.

[2] 金相灿. 湖泊富营养化控制和管理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 52 ~ 54.

[3] 孟伟, 秦延文, 郑丙辉, 等. 长江口水体中氮、磷含量及其化学耗氧量的分析[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 65 ~ 68.

[4] 王小治, 高人, 朱建国, 等. 稻季施用不同尿素品种的氮素径流和淋溶损失[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 600 ~ 604.

[5] Insaf S B, Mohamed A A, Mohamed H, et al. Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system[J]. Environment International, 2004, 29(8): 1009 ~ 1017.

[6] Lyle P, Richard G. Nitrate leaching using two potato-corn N-fertilizer plans on sandy soil[J]. Agriculture Ecosystem and Environment, 1997, 65(1): 1 ~ 13.

[7] 陈效民, 潘根兴, 沈其荣, 等. 太湖地区农田土壤中硝态氮垂直运移的规律[J]. 中国环境科学, 2001, 21(6): 481 ~ 484.

[8] Morihiro M, Zhao B Z, Ozaki Y, et al. Nitrate leaching in an Andisol treated with different types of fertilizers[J]. Environmental Pollution, 2003, 12(1): 477 ~ 487.

- [9] Zhu J G, Liu G, Han Y, *et al.* Nitrate distribution and denitrification in the saturated zone of paddy field under rice/wheat rotation[J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(6): 725 ~ 732.
- [10] Trenkel M. Improving fertilizer use efficiency controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture[M]. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1997. 53 ~ 102.
- [11] Shen Q R, Ran W, Cao Z H. Mechanisms of nitrite accumulation occurring in soil nitrification[J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(6): 747 ~ 753.
- [12] 巨晓棠, 张福锁. 关于氮肥利用率的思考[J]. *生态环境*, 2003, **12**(2): 192 ~ 197.
- [13] Amberger A. Research on dicyandiamide as a nitrification inhibitor and future outlook[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1989, **20**: 1933 ~ 1995.
- [14] Julie C, Williamson M D, Taylor R S, *et al.* Reducing nitrogen leaching from dairy farm effluent-irrigated pasture using dicyandiamide: a lysimeter study[J]. *Agriculture Ecosystem and Environment*, 1998, **69**(1): 81 ~ 88.
- [15] Zerulla W, Barth T, Dressel J, *et al.* 3, 4- dimethylpyrazole phosphate(DMPP)—a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture[J]. *Biology and Fertilizer of Soils*, 2001, **34**(2): 79 ~ 84.
- [16] Irigoyen I, Muro J M, Azpilikueta M, *et al.* Ammonium oxidation kinetics in the presence of nitrification inhibitors DCD and DMPP at various temperatures[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2003, **41**(4): 1177 ~ 1183.
- [17] Serna M D, Banuls J, Quifiones A, *et al.* Evaluation of 3, 4- dimethylpyrazole phosphate as a nitrification inhibitor in a Citrus cultivated soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2000, **31**(1): 41 ~ 46.
- [18] World Health Organization. Guidelines for drinking water polity. vol 1. recommendations[R]. Geneva: WHO, 1984.
- [19] Weiske A, Benckiser G, Herbert T, *et al.* Influence of the 3, 4- dimethyl pyrazole phosphate (DMPP) in comparison to dicyandiamide (DCD) on nitrous oxide emission, carbon dioxide fluxes and methane oxidation during 3 years of repeated application in field experiments[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2001, **34**(2), 109 ~ 117.
- [20] Xana M B M, Agustíndel P, Pilar M, *et al.* Dicyandiamide and 3, 4-dimethyl pyrazole phosphate decrease N₂O emissions from grassland but dicyandiamide produces deleterious effects in clover[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2003, **160**(12): 1517 ~ 1523.
- [21] Linzmeier W, Guste R, Schmidhalter U. Nitrous oxide emission from soil and from a nitrogen-15 labelled fertilizer with the nitrification inhibitor 3, 4-dimethyl pyrazole phosphate (DMPP)[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2001, **34**(2): 103 ~ 108.
- [22] 伊利亚特基洛夫著, 张耀栋译. 含氮化合物在土壤中的转化[M]. 北京: 农业出版社, 1985. 231 ~ 233.