

木质素磺酸盐对尿素氮转化与蔬菜硝酸盐积累的影响

王德汉, 彭俊杰, 林辉东, 廖宗文(华南农业大学环境科学与工程系, 广州 510642, E-mail: dehanwang@scau.edu.cn)

摘要:通过室内培养与小区蔬菜试验,研究了添加木质素磺酸盐对土壤中尿素氮转化的影响以及对蔬菜硝酸盐污染的控制机理.结果表明,经过69h土壤培养,与对照比较,木质素磺酸盐对土壤中尿素水解有较好的抑制作用,土壤中残留尿素态氮含量高于脲酶抑制剂氢醌处理.木质素磺酸盐不仅能降低小区小白菜的硝酸盐含量,而且还可提高维生素C含量,并能提高蔬菜植株体内硝酸还原酶活性,加速N的同化,收获后土壤中脲酶活性较低, NH_4^+-N 仍较高,说明木质素对土壤氮素转化有较好的稳定作用与保肥效果.因此,木质素磺酸盐可作为化肥氮素转化抑制剂在控释肥料中应用.

关键词:木质素磺酸盐; 尿素; 蔬菜硝酸盐积累

中图分类号: X503.23 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-05-0141

Effect of Lignosulfonates on Controlling of Urea Nitrogen Transformation and Nitrate Accumulation in Vegetable

Wang Dehan, Peng Junjie, Lin Huidong, Liao Zongwen(Department of Environmental Science and Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Indoor cultivation experiment and plot field experiment were conducted to study the effect of lignosulfonates on urea nitrogen transformation in soil and the mechanism of controlling nitrate pollution in vegetable. Results showed that lignosulfonates behaved inhibition effect on urea hydrolysis compared with the contrast treatment, the contents of remainder urea nitrogen treated with lignosulfonates was more than that of another kind of urease inhibitor hydroquinone in soil after 69 hours' cultivation. Lignosulfonates could reduce contents of nitrate in cabbage, it as well increase contents of vitamin C in a large degree, enhance the nitrate reductase activity, then accelerated nitrogen assimilation in plants. The urease activity was lower and contents of ammonium nitrogen in soil was larger after ingathering, lignosulfonates could keep nitrogen release slowly, and could be used as a kind of effective inhibitor to nitrogen fertilizer in the controlled-release fertilizers.

Key words: lignosulfonates; urea; nitrate accumulation in vegetable

由于不合理施用氮肥,蔬菜硝酸盐积累及其对人类健康的风险已成为近年来环境科学研究的重要问题^[1~4].

利用生物抑制剂来控制尿素氮转化是减少氮污染、提高氮肥利用率的有效方法,国内外对脲酶抑制剂、硝化抑制剂进行了大量研究^[5,6].目前,减少蔬菜硝酸盐积累的有效措施就是控制氮肥用量与施用技术,在施肥的同时,添加硝化抑制剂,如双氰胺(DCD)、氮吡啉(CP)、2-氯-6-吡啶等对降低蔬菜硝酸盐积累有较好的效果^[4],但成本高.

木质素是一种由苯丙烷单元通过醚键和碳-碳键联接而成的天然高聚物,从造纸工业制浆废液中提取的木质素磺酸盐,大分子链已经降解,结构单元上除了较多的酚羟基、磺酸基、羧基和羰基外,经过氧化处理可形成醌类结构.木质素作为复合肥调理剂的应用已有很长的历史,木质素的氨氧化产物可作为缓释氮

基金项目: 广东省自然科学基金项(990704); 教育部重点项目资助

作者简介: 王德汉(1965~),男,工学博士,农学博士后,副教授.

收稿日期: 2003-01-06; 修订日期: 2003-03-21

肥^[7~12];在植物腐植化过程中木质素分解产物能抑制土壤硝化作用^[13];碱木素可作为氮肥增效剂,对土壤脲酶活性有一定的抑制作用^[14],但至今尚无木质素磺酸盐对土壤中尿素氮转化和硝化作用影响的研究报道。

本文通过室内培养与小区试验,研究了添加木质素磺酸盐对土壤中尿素氮转化的影响以及对蔬菜硝酸盐积累的控制机理,为木质素磺酸盐在控释肥料中应用提供理论依据。

表 1 供试土壤理化性质
Table 1 Physico-chemical properties of tested soil

分析项目	pH 值(1:5)	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			速效/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
			N	P_2O_5	K_2O	碱解 N	P_2O_5	K_2O
山美菜场砂性土	5.89	18.39	1.210	0.33	4.41	32.1	18.7	24.5

1.2 试验方法

(1) 尿素水解室内培养试验 取 18 份 100g 过 1 mm 筛的土壤于塑料杯中,分别加入 217.5 mg 尿素,按试验设计添加不同用量的木质素磺酸盐(lignosulfonates,LS)或氢醌(hydroquinone, HQ),混匀,用水调节到田间持水量的 70%,用小孔保鲜膜封口.试验共 6 个处理,每个处理 3 次重复,编号为 CK(尿素)、L1(尿素 + 2.5g 木质素磺酸盐)、L2(尿素 + 5g 木质素磺酸盐)、L3(尿素 + 10g 木质素磺酸盐)、L4(尿素 + 15g 木质素磺酸盐)、HQ(尿素 + 9.6 mg 氢醌),在恒温培养箱中培养,温度为 30℃,分别在 3h、15h、32h、44h、58h、69h 时取出土样,测定土壤中残余尿素态氮含量、 NH_4^+ -N 含量。

(2) 蔬菜小区田间试验 试验于第 4 组 140 号大棚进行,共分 4 个小区,每小区面积为 16.7 m^2 .CK 为常规施肥,施肥量(N)为 100 mg/kg 土,DCD 处理为常规施肥 + 50g 双氰胺,LS1 处理为常规施肥 + 100g 木质素磺酸盐,LS2 处理为常规施肥 + 200g 木质素磺酸盐,双氰胺与木质素磺酸盐用作基肥添加剂在白菜移栽前施下.白菜栽培的施肥和管理按蔬菜生产的常规方法,白菜苗于 2002 年 8 月 21 日移栽,2002 年 9 月 11 日收获取样,测定蔬菜的硝酸盐(NO_3^-)的含量、叶片的硝酸还原酶(Nitrate Re-

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤 供试土壤理化性质见表 1,小区试验设在广州市增城山美菜场。

稳定尿素的材料 木质素磺酸盐(LS)取自造纸厂制浆废液改性后干燥成褐色干粉(水份 6%,pH5.7,全 N 0.05%,有机质 78%,还原糖 4.7%);氢醌(HQ,分析纯);双氰胺(DCD,化学纯);试验蔬菜品种为鹤斗白菜。

ductase, NR) 活性和 Vc 的含量,分析土壤的 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 含量和土壤脲酶活性.收完第一造后,各试验小区不再施用添加剂,进行第二造试验以研究添加剂的残留效果,第二造白菜苗于 2002 年 9 月 20 日移栽,10 月 11 日收获并取蔬菜和土壤样品进行分析。

1.3 分析方法

土壤中残余尿素态氮含量采用二乙酰-一肟比色法^[15],蔬菜硝酸盐含量采用紫外分光光度法^[16],硝酸还原酶活性按文献^[17]在 520nm 下测定 NO_2^- 含量,由此计算出硝酸还原酶活性.维生素 C 含量按紫外分光光度法^[18].土壤的 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和基本理化性质按土壤农化常规分析方法^[15],土壤脲酶活性采用尿素残留量法^[15]。

2 试验结果与讨论

2.1 添加木质素磺酸盐对土壤中尿素氮转化的影响

施入土壤中的尿素,首先在土壤脲酶的作用下,经由氨基甲酸水解生成氨,这一过程能在较短的时间内完成,并极易导致氨挥发,因此,脲酶抑制剂的作用在于对脲酶活性产生竞争性抑制,从而延缓尿素的水解进程,减少尿素氮的氨挥发损失^[5].由图 1 可以看出,一般尿素处理经过 32h 即水解完成,而添加少量木质素磺酸

盐的处理 L1 ,经过 58h 才水解完成 ,较 CK 处理水解反应完成推迟了 26h ,而其它 3 个高添加量的处理 L1、L2、L3 经过 69h 培养 ,土壤中残余尿素态氮仍较高 ,特别是 L2 与 L3 处理较 CK 推迟至少 37h ,说明木质素磺酸盐对土壤中尿素水解有一定的抑制作用 .氢醌是较理想的脲酶抑制剂 ,在 44h 内对尿素水解的抑制作用一直较强 ,经过 69h 培养 ,土壤中残余尿素态氮下降较快 ,甚至比高添加量的木质素磺酸盐处理还低 ,显示出木质素磺酸盐对土壤中尿素氮转化抑制作用的潜在优势 .

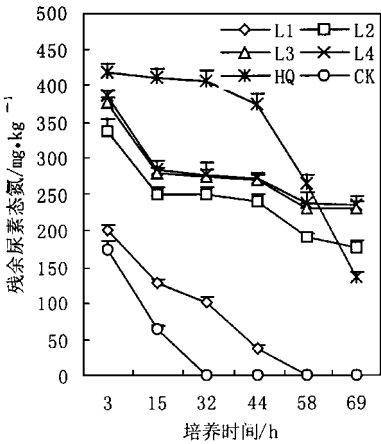


图 1 木质素磺酸盐对土壤中尿素水解的影响
Fig.1 Effect of lignosulfonates on urea hydrolysis in soil

木质素磺酸盐是一种多孔状的立体网状结构的高聚物 ,有很大的表面积 ,已用作农药、微量元素的缓释材料^[11,12] ,木质素对土壤中尿素氮转化的抑制作用机理 ,除了木质素结构中存在醌类基团外 ,其中重要因素是木质素大分子网络的吸附功能 ,尿素在木质素载体中缓慢释放 .从图 2 可以看出 ,普通尿素(CK) 经过 15h $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量达到最高值 ,尿素水解速率应该最大 ,之后 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 逐渐下降 ;氢醌(HQ) 处理在 69h 内 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量一直呈上升趋势 ,与图 1 土壤中残余尿素态氮缓慢下降相对应 ;添加少量木质素磺酸盐的处理 L1 在 15h 内 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量上升较快 ,培养 15h 后 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量上升变慢 ,其它 3 个木质素处理 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量均较低 ,大大低于 CK 处理 ,与图 1 中 3 个木质素处理

土壤中残余尿素氮变化基本一致 ,可以推断 :在木质素处理中尿素以游离态与吸附态 2 种形式存在 ,由于木质素对尿素有较强的吸附能力 ,土壤中尿素氮转化速率受木质素尿素吸附强度影响较大 ,木质素添加量大 ,吸附尿素多 ,土壤中尿素水解较少 ,因此 ,木质素磺酸盐抑制尿素氮转化机理除了木质素中醌类基团对脲酶活性的抑制作用外 ,更重要的是 ,木质素作为吸附载体对尿素的缓慢释放 .

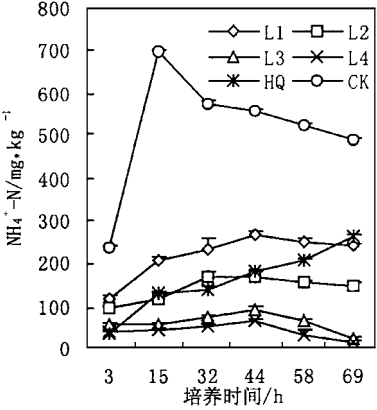


图 2 木质素磺酸盐对土壤中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量的影响
Fig.2 Effect of lignosulfonates on contents of ammonium nitrogen in soil

2.2 木质素磺酸盐对蔬菜硝酸盐含量与硝酸还原酶活性的影响

由图 3 可以看出 ,在土壤中添加硝化抑制剂 DCD 或木质素磺酸盐 LS ,连续试种 2 茬蔬菜 ,试验数据用 SAS 统计软件中的 Duncan 法进行多重比较分析($p = 0.05$) ,与 CK 相比 ,其硝酸盐含量均有显著下降效果 ,第 1 茬 DCD 降硝效果最明显 ,LS2 次之 ,第 2 茬 2 个 LS 处理降硝效果均优于 DCD ,说明木质素 LS 对硝化细菌抑制作用的迟缓性 ,木质素分解产物能抑制土壤硝化作用 ,这一点与文献结论相符^[8] .从生态效应、成本及降硝效果综合考虑 ,木质素磺酸盐作为硝化抑制剂有较大的潜力 .

硝酸还原酶(NR) 是 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化过程的第一个酶 ,蔬菜硝酸盐含量与硝酸还原酶的活性成负相关 ,提高硝酸还原酶的活性 ,可以促进硝酸盐在蔬菜体内还原 ,降低硝酸盐积累 ,对蔬菜生

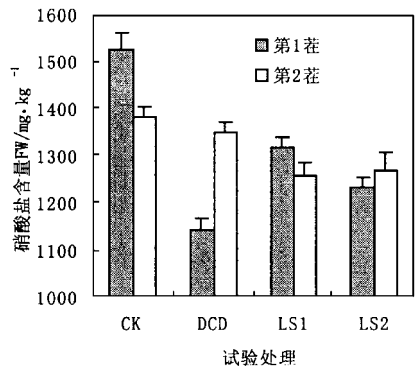


图 3 木质素磺酸盐对蔬菜硝酸盐含量的影响

Fig.3 Effect of lignosulfonates on contents of nitrate in vegetable

长产量形成和蛋白质含量起到重要作用^[3]。由图 4 可以看出,添加木质素 LS 处理的蔬菜叶片中硝酸还原酶活性明显高于对照 CK,也比 DCD 高,这说明木质素分解产物不仅能抑制土壤硝化作用,而且还能影响植物的生理生化水平,从而影响到硝酸还原酶的活性,也进一步解释添加木质素磺酸盐减少蔬菜硝酸盐积累的原因。

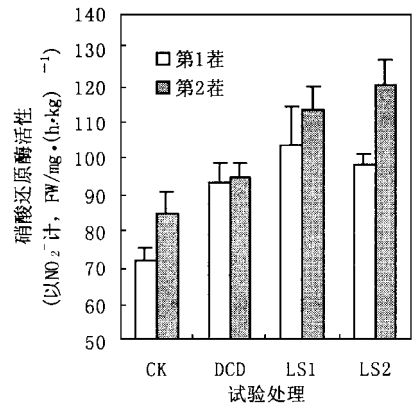


图 4 木质素磺酸盐对蔬菜硝酸还原酶活性的影响

Fig.4 Effect of lignosulfonates on nitrate reductase activity of vegetable

2.3 木质素磺酸盐对蔬菜维生素 C 的影响

由图 5 可知,通过对蔬菜维生素 C 含量分析可以发现,木质素磺酸盐不仅对降低硝酸盐有良好的效果,还能较大幅度地提高蔬菜的维生素 C 含量,施用木质素磺酸盐的 2 茬蔬菜的维生素 C 含量明显高于 CK,而且高于 DCD 处理。

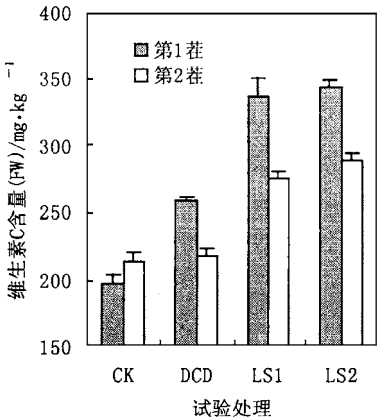


图 5 木质素磺酸盐对蔬菜维生素 C 含量的影响

Fig.5 Effect of lignosulfonates on contents of Vitamin C in vegetable

2.4 施用木质素磺酸盐后土壤氮素残留状况与土壤脲酶活性

分别在第 1 茬、第 2 茬小白菜收获后,对土壤中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及土壤脲酶活性进行分析,结果见表 2 所示。与 CK 相比,施用木质素磺酸盐 2 茬后,土壤中均保持较低的脲酶活性、较高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,显示出木质素良好的保肥效果,也验证了木质素对脲酶有抑制作用的结论^[14],第 1 茬后土壤 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 有一定下降,但下降幅度不大,第 2 茬后 4 个处理的土壤 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化均不显著,而且土壤中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量偏高,在灌溉或下雨情况下,将导致地下水污染,

表 2 蔬菜收获后土壤氮素残留状况与土壤脲酶活性

Table 2 Contents of remainder nitrogen in soil and urease activity after ingathering

处理	第 1 茬			第 2 茬		
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	土壤脲酶活性	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	土壤脲酶活性
	/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$	/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$
CK	29.5	135.00	12.80	39.83	119.17	12.03
DCD	79.00	75.00	12.48	41.58	107.50	12.43
LS1	62.08	115.00	10.75	43.42	126.67	11.35
LS2	42.17	127.50	11.38	42.17	117.50	10.97

因此,在施用硝化抑制剂的同时,一定要控制氮肥的用量,只有这样,才能既控制蔬菜硝酸盐污染,提高农产品品质,又可减少施肥对生态环境造成污染。

3 结 论

木质素磺酸盐对土壤中尿素水解有较好的抑制作用,与 CK 比较,经过 69h 土壤培养,低剂量的木质素磺酸盐 L1 处理可推迟尿素水解 26h,高剂量的木质素磺酸盐 L2、L3、L4 处理至少推迟尿素水解 37h,而且土壤中残留尿素态氮含量高于商品脲酶抑制剂 HQ 处理。木质素磺酸盐对尿素 N 转化抑制机理可解释为木质素醌类结构单元对脲酶的抑制作用和木质素网络结构载体的吸附缓释功能。

木质素磺酸盐不仅能降低小白菜的硝酸盐含量,而且还可提高维生素 C 含量。机理研究表明,木质素磺酸盐能提高蔬菜植株体内硝酸还原酶活性,加速 N 的同化,收获后土壤中脲酶活性较低, NH_4^+ -N 仍较高,说明木质素对土壤氮素转化有较好的稳定作用与保肥效果。从生态、降硝作用及成本综合考虑,木质素磺酸盐作为化肥氮素转化抑制剂有良好的开发潜力。

参考文献:

1 蒋永忠,吴金桂,姜德仁等.氮素化肥对农业生态环境的污染及其控制措施.江苏农业科学,1998,(6):48~50.
2 曹仁林,贾晓葵.我国集约化农业中氮污染问题及防治对策.土壤肥料,2001,(3):3~6.
3 周泽义,胡长敏,王敏健,王菊思.中国蔬菜硝酸盐和亚硝酸盐污染因素及控制研究.环境科学进展,1998,7(5):1~13.
4 崔玉亭.化肥与生态环境保护[M].北京:化学工业出版社,2000.115~136.
5 周礼恺,赵晓燕,李荣华等.脲酶抑制剂氢脲对土壤尿素氮转化的影响.应用生态学报,1992,3(1):36~41.

6 徐星凯,周礼恺.脲酶抑制剂/硝化抑制剂对土壤中尿素氮转化及形态分布的影响.土壤学报,2000,37(3):339~345.
7 朱兆华,王德汉,廖宗文.改性造纸黑液木质素——氨基化木质素(AOL)作为缓释氮肥的肥效研究.农业环境保护,2001,20(2):98~100.
8 Ramirez F, Gonzalez V, Crespo M, Meier D, Faix O, Zuniga V. Ammoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on Sorghum vulgare. Bioresource Technology, 1997, 61(1):43~46.
9 Garcfa M C, Diez J A, allejo A V, Garecia L, Cartagena M C. Use of Kraft Lignin in Contrlded Release Fertilizer. Ind. Eng. Res., 1996,35:245~249.
10 Meier D S. Conversion of technical lignin into slow-release nitrogen fertilizer by ammoxidation in liquid phase. Biore-source Technology, 1994,49(2):121~128.
11 Meier J N, Fyles J W, Mackenzie A F, Ohalloran I P. Effects of lignosulfonate-fertilizer applications on soil respiration and nitrogen dynamics. Can. J. Soil Sci., 1993,73:233~242.
12 AL-Kanani T, Mackenzie A F, Fyles J W, Ghazala S, Ohalloran I P. Ammonia Volatization from Urea Amended with Lignosulfonate and Phosphoroamide. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994,58:244~248.
13 黄益宗,冯宗炜,张福珠.化感物质对土壤硝化反应影响的研究.土壤与环境,1999,8(3):203~207.
14 穆环珍,曾文,黄衍初等.木素氮肥增效剂研制及增产效果研究.农业环境保护,1999,18(6):251~253.
15 鲁如坤主编.土壤农业化学分析方法.北京:中国农业科技出版社,2000.251~252.
16 李酉开.紫外分光光度法测定硝酸盐.土壤学进展,1983,(6):44~56.
17 张志良.植物生理学实验指导.北京:高等教育出版社,1990.123~124.
18 周德庆,韩雅珊.紫外分光光度法快速测定果蔬及饮料中维生素 C 含量的研究.中国农业大学学报,1997,2(5):7~13.
19 舒冬妮,齐鑫山,阚建军.双氰胺抑制蔬菜积累硝酸盐的试验研究.农业环境保护,1992,11(4):176~178.