

含 DMPP 抑制剂尿素的氨挥发特性及阻控对策研究

俞巧钢, 符建荣

(浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 浙江 杭州 310021)

摘要:采用原状土柱模拟方法,探讨了施肥水平、添加不同碳氮比(C/N)有机物、不同类型土壤、土壤水分含量及温度对含3,4-二甲基吡唑磷酸盐(3,4-dimethyl pyrazole phosphate, DMPP)硝化抑制剂的尿素(DMPP尿素)氨挥发损失的影响。结果表明,施肥水平对DMPP尿素的氨挥发损失有显著影响,随着DMPP尿素施用量的增加,土壤氨挥发损失量呈显著上升的趋势;DMPP尿素配施低C/N比的有机物鸡粪,氨挥发损失增加6.0%;而配施高C/N比的生物秸秆,则表现为可抑制78.2%的氨挥发损失;DMPP尿素的氨挥发损失受土壤理化性质影响很大,在肥力高的碱性土壤中氨挥发损失严重,而在酸性红壤和阳离子交换量高的青紫泥中挥发损失量较低;在土壤含水量为田间饱和持水量时,氨挥发损失表现为急剧增加;随着土壤温度的升高,氨挥发损失的量快速递增。合理控制施肥量、选择配施高C/N比的生物秸秆和适宜的水分管理方式是减少农田氨挥发损失的重要对策。

关键词:DMPP; 氨挥发; 尿素; 硝化抑制剂

中图分类号:S181 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)04-0744-05

Ammonia Volatilization Loss Character of Urea with DMPP Addition and Its Controlling Strategy

YU Qiao-gang, FU Jian-rong

(Institute of Environment, Resource, Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: In a simulated soil column experiment, the influence of urea with 3,4-dimethyl pyrazole phosphate (DMPP) addition on ammonia volatilization loss was studied at different nitrogen applied level, organic material addition with different ratio of C/N, different soil type, different soil water content and different soil temperature. The results showed that, ammonia volatilization loss was greatly affected by fertilizer applied level. The ammonium volatilization loss was increased significantly with the increasing fertilizer applied level. The organic material with low ratio of C/N added to urea with DMPP incorporation could increase the ammonia volatilization loss by 6.0%, while the straw with high ratio of C/N added to urea with DMPP incorporation could greatly decrease the ammonium volatilization loss by 78.2%. The soil characters also greatly affected the ammonia volatilization loss, and ammonia volatilization loss was in a serious level in loam soil, while it was in a low level in acid red soil and heavy clay soil with high cation exchange capacity. The ammonia volatilization loss was also in a serious level under saturation soil water content and was greatly increased with the increasing of soil temperature. Selecting the proper fertilizer applied level, using the organic material with high ratio of C/N, choosing the proper soil water content and the low using temperature are the effective controlling strategy for decreasing the ammonium volatilization when DMPP urea apply in agriculture field.

Keywords: DMPP; ammonia volatilization; urea; nitrification inhibitor

氨挥发损失是氮肥损失的重要途径之一,同时氨氮的干湿沉降也是造成大气污染和水体富营养化的重要原因^[1-4]。减轻或免除肥料污染,发展持续高效农业是世界各国共同关注的问题^[5-6]。利用各种生物技术调控氮素在土壤中的迁移转化,进而减少氮素损失和

收稿日期:2008-07-02

基金项目:国际科技合作项目(2006DFA92920);浙江省科技计划项目(2007C14027);浙江省农科院院科技创新提升工程项目

作者简介:俞巧钢(1973—),男,博士,研究方向为农业面源污染控制方法与技术。E-mail:yqganghzzj@sina.com

提高利用率,是十分有效的策略之一^[6-8]。近几年逐渐成为研究热点的新型硝化抑制剂3,4-二甲基吡唑磷酸盐(3,4-dimethyl pyrazole phosphate, DMPP)可显著降低氮素的渗漏与径流流失,减轻氮肥对水环境的污染及反硝化气态损失^[9-11]。但硝化抑制剂的使用提高了土壤中铵离子的浓度,氨挥发损失可能有增加的趋势^[9-10]。而目前国内外有关使用硝化抑制剂后对氨挥发损失的研究报道不多,尤其是使用新型硝化抑制剂DMPP对氨挥发损失的研究更少。为此,探索含DMPP硝化抑制剂尿素在不同的施用水平、添加不同碳氮比

有机物及不同类型土壤等条件下与氨挥发损失速率和挥发量的关系,寻求降低施用 DMPP 尿素氨挥发损失的调控因子,为抑制农田土壤中的氮素挥发损失、提高氮素利用率及降低对水环境的间接污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤选择浙江省典型的杭州小粉土、嘉兴青紫泥及龙游红壤(表 1)。试验采集田间 0~15 cm 的剖面土壤,风干过 2 mm 筛后,将土样按田间容重称重再装入内径为 19 cm,高 20 cm 的 PVC 管。然后加水至田间饱和持水量的 80%,持续培养 10 d,以稳定土柱和减少土柱之间的差异。供试肥料为含 DMPP 硝化抑制剂的尿素,其中 DMPP(德国 BASF 公司提供)添加量为尿素氮量的 1%。

表 1 土壤基本理化性状

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soil studied

参数	小粉土	青紫泥	红壤
有机碳/g·kg ⁻¹	20.4	23.1	7.9
全氮/g·kg ⁻¹	1.88	2.40	0.79
C/N 比	10.85	9.61	9.99
全磷/g·kg ⁻¹	0.740	0.928	0.256
pH(土:水=1:2.5)	7.38	6.8	4.96
CEC/cmol·kg ⁻¹	9.88	18.25	8.43
粘粒/%	29.0	46.4	26.0
粉粒/%	62.7	42.1	49.5
砂粒/%	8.3	11.5	24.3

1.2 试验设计

试验设以下 5 组,每组试验各重复 3 次。第一组为不同施肥水平下氨挥发研究,所用土壤为小粉土,温度为 30 °C,含水量为田间饱和持水量的 80%,按施肥水平设 4 个处理:200、400、600 和 800 kg·hm⁻²。第二组为添加不同 C/N 比有机物对氨挥发影响研究,所用土壤为小粉土,温度为 30 °C,含水量为田间饱和持水量的 80%,施肥水平为 400 kg·hm⁻²,不同 C/N 比有机物为:发酵处理的鸡粪有机肥(含氮量 2.58%,C/N=4.3)、水稻秸秆(含氮量 0.59%,C/N=78.7)及葡萄糖,其用量为 5 000 mg·kg⁻¹。第三组为不同土壤类型下的氨挥发研究,选择红壤、青紫泥和小粉土,温度为 30 °C,含水量为田间饱和持水量的 80%,施肥水平为 400 kg·hm⁻²。第四组为不同土壤含水量下氨挥发研究,所用土壤为小粉土,温度为 30 °C,施肥水平为

400 kg·hm⁻²,含水量分别为田间饱和持水量的 40%、60%、80% 和 100%。第五组为不同温度下的氨挥发研究,所用土壤为小粉土,施肥水平为 400 kg·hm⁻²,含水量为田间饱和持水量的 80%,温度分别为 20 °C、30 °C 和 40 °C。

施肥前土样按试验设计要求加水,试验开始后,取 5 cm 左右的土壤,将肥料与土壤均匀混合后返回土柱中,在试验设计的温度下进行培养。土柱内置装有 20 mL 2% 硼酸和指示剂的蒸发皿,用铁丝支架架起,使其顶部与地面保持 7 cm 左右的距离,再罩以顶部密封的硬质料管。每隔一段时间取出吸收液,用 0.005 0 mol·L⁻¹ 硫酸滴定氨吸收量,然后更换新的硼酸吸收液^[12-13]。

2 结果与讨论

2.1 不同 DMPP 尿素施用水平下的氨挥发特性

图 1 为不同施用水平下氨挥发量随时间变化的曲线。由图可知,在整个试验期间,氨挥发损失速率可分为慢速和快速两个阶段,在培养的第 2 d,各施肥处理开始观察到氨挥发,至第 10 d 为慢速挥发阶段,曲线斜率较小;在第 10 d 后,氨挥发开始加快,为快速挥发阶段,曲线斜率较大;56 d 以后氨挥发速率降低,至 70 d 后降为较低的水平。这主要是因为,试验土壤水分含量为田间饱和持水量的 80%,尿素颗粒与土壤颗粒接触的机会和时间增多,在土壤脲酶作用下尿素较快水解,导致土壤中氨氮浓度较快积累至一定水平,开始出现氨挥发^[6-7]。在 10 d 以后,尿素已完全水解为氨氮,同时土壤中的微生物对土壤氮的矿化作用增强,且硝化抑制剂 DMPP 有效阻止了土壤的硝化进程,导致土壤中氨氮的浓度维持在较高水平。因此,土壤表面吸附着大量的游离氨,土-气界面氨的浓度梯

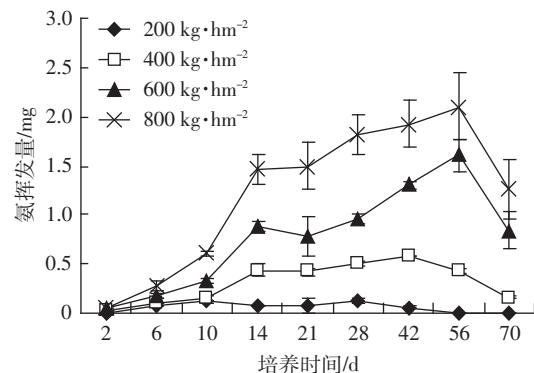


图 1 不同施肥水平对氨挥发的影响

Figure 1 Effect of different fertilized applied level on ammonium volatilization

度较大,氨扩散能力较强,氨挥发速率较快。随着时间的延长,硝化抑制剂 DMPP 的抑制活性开始缓慢发生下降,氨氮逐渐发生迁移转化而下降,同时土表界面吸附的氨往下移动,导致土-气界面氨的浓度梯度减小,氨扩散能力减弱,至 56 d 后氨挥发明显降低。

对各处理氨累积挥发损失量进行统计,结果表明各处理之间差异显著。试验中各施肥处理的氨累积挥发量分别为 0.54、2.83、6.95 和 11.00 mg,表明在 200~800 kg·hm⁻² 的施肥水平下,含 DMPP 抑制剂尿素处理中氨累积挥发损失量随着施肥量的增加而显著增加。尤其在高施肥水平 600~800 kg·hm⁻² 时,氨累积挥发损失量随着施肥量的增加而增加更为明显。试验过程的温度在 30 ℃的条件下进行,较高的温度极易导致氨挥发损失,致使损失量较大。因此,在农业生产上施用含 DMPP 抑制剂尿素时应注意施用量以及当地的环境温度。

2.2 添加不同 C/N 比有机物对 DMPP 尿素氨挥发的影响

添加不同 C/N 比有机物对含 DMPP 抑制剂尿素氨挥发有显著的影响(图 2),加入低 C/N 比有机物鸡粪表现为在前期氨挥发损失增加,比不添加有机物的对照处理高,这是因为鸡粪中 C/N 较低,其加入土壤后表现为氮素的净矿化,提高土壤中氨氮浓度,致使土气界面氨的浓度梯度较高;而在后期,随着土壤氮素的不断转化,铵离子浓度下降,同时微生物对氮的固定作用加强,土壤中氨氮浓度不断降低,致使氨挥发表现为下降趋势^[14]。加入高 C/N 比有机物水稻秸秆,供给微生物所需的碳源,使微生物对土壤的氮素大量固定,降低土壤中氨氮浓度,氨挥发表现为降低趋势。而加入不含氮的有机物葡萄糖,仅提供碳源,在

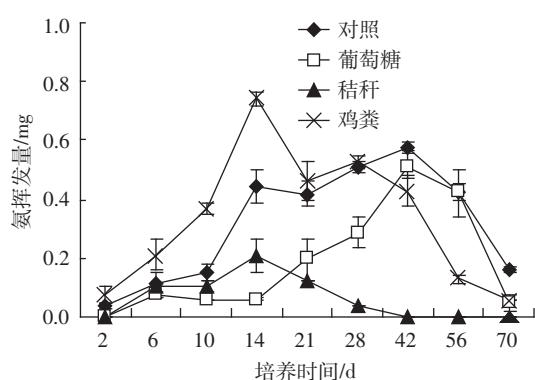


图 2 添加不同有机物对氨挥发的影响

Figure 2 Effect of different organic material incorporation on ammonium volatilization

前 14 d 氨挥发明显低于加入鸡粪、水稻秸秆和不添加有机物的处理,这可能是葡萄糖能快速促进微生物繁殖,微生物对氮素不断固定;而在 14 d 之后,可能是微生物固定无机氮作用的减弱,甚至微生物所固定的生物有机氮又有部分重新转化为无机氮,使土壤中氨氮的浓度高于不添加有机物的处理,氨挥发有所增加^[10,14]。

从氨挥发损失的总量分析,加入低 C/N 比有机物鸡粪处理在 70 d 内的总量为 3.00 mg,与不添加有机物的处理相比,损失量增加 6.0%。而加入高 C/N 比有机物水稻秸秆和葡萄糖处理,70 d 内氨挥发损失的总量分别为 0.58 和 1.65 mg,与不添加有机物的处理相比可分别减少 78.2% 和 41.7% 的氨挥发损失。加入水稻秸秆处理的氨挥发损失低于加入葡萄糖处理,这可能与秸秆施入土壤后,秸秆中的氮素短时间内难以被微生物矿化,而且秸秆对土壤氨氮有较强的物理吸附性能有关^[14]。

2.3 不同土壤中 DMPP 尿素的氨挥发特性

含 DMPP 抑制剂尿素施入不同的土壤之后,由于土壤性状的差异,致使氮素转化和迁移的过程发生改变,氨挥发特性产生明显的差异(图 3)。从第 2 d 开始,各种土壤都观察到氨挥发,但青紫泥和红壤在第 6 d 到第 14 d 较快,分别为 0.22 和 0.10 mg,之后发生下降。在小粉土中,从第 2 d 开始,氨挥发不断增加,至第 14 d 达到最大值 0.44 mg,持续挥发的时间较长。在 21 d 的培养过程中,红壤、青紫泥和小粉土的氨挥发总量分别为 0.36、0.68 和 1.15 mg,可见红壤、青紫泥土壤中氨挥发较轻,而小粉土中严重。影响氨挥发损失的土壤特性主要有:有机质、CEC、粘粒、pH、CaCO₃ 和全盐量,前三者与氨挥发损失负相关,后三者正相关^[3,7]。相关研究表明,土壤 pH 对尿素的水解影响较大,在 pH 为 5.5~9.5 的范围内,尿素水解随着 pH 升高而增强,氨挥发的潜力增大^[15]。土壤有机质能阻碍氨氮进入粘土矿物固定位置或防止矿物晶层间距的收缩,因而能减少铵的晶穴固定,增加铵的有效性,增加铵的挥发性;另一方面,有机质含量高,脲酶活性高,尿素分解快,氨挥发的潜力越大^[16~17]。在试验中,红壤的 pH 值为酸性,有利于对游离氨的化学固持,青紫泥的阳离子交换量(CEC)大,有利于对氨氮的吸附固定,导致土气界面氨的浓度梯度降低,氨扩散能力减弱,氨挥发速率下降,总量较低;而小粉土的 pH 值为碱性,且 CEC 值较小,不利于土壤对游离氨的吸附,导致土气界面氨的浓度梯度较高,氨扩散能力增强,挥发速率加快,损失总量较大。

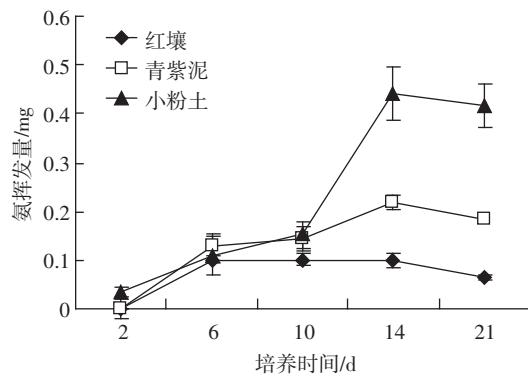


图3 不同土壤中的氨挥发变化

Figure 3 Effect of different soil type on ammonium volatilization

2.4 不同土壤含水量下 DMPP 尿素的氨挥发特性

土壤水分含量对氨挥发损失有很大的影响。土壤水分含量的增加,可以增加溶液中氨的量,降低土气界面氨的浓度梯度,从而降低土壤中氨气态挥发迁移的量。加入硝化抑制剂的尿素,土壤的水分含量同时对硝化抑制剂的作用环境发生影响,使氮素的形态与迁移途径发生改变,致使土气界面氨的浓度梯度发生变化^[11]。从图4可以看出,当土壤含水量为田间饱和持水量100%时,氨挥发损失增加的趋势较快,其最高峰在第14 d时达1.79 mg,70 d内氨挥发损失总量为8.57 mg。水分含量为田间饱和持水量40%、60%和80%的三个处理,其氨挥发损失的趋势基本一致,70 d内氨挥发损失总量分别为2.82、4.06和2.84 mg,尤其是在田间饱和持水量40%和80%的两个处理,更是无显著差别。在土壤含水量为田间饱和持水量时氨挥发损失较大,其原因可能是在田间饱和持水量下,促进了尿素颗粒与土壤的充分接触,较快发生形态的转化;同时在田间饱和持水量下,抑制空气进入土壤,有

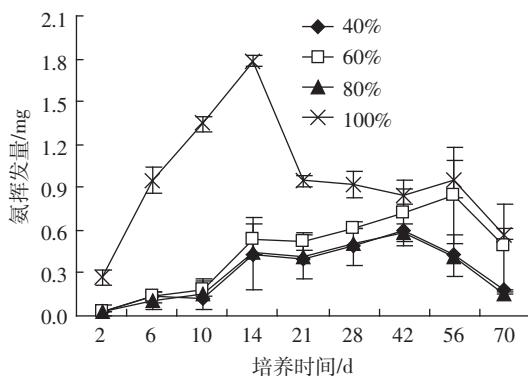


图4 不同土壤水分含量对氨挥发的影响

Figure 4 Effect of different soil water content on ammonium volatilization

效阻止土壤氮素氨氧化过程发生,导致液相中氨态氮所占的氮素形态比例较高,氨挥发损失加强;而田间饱和持水量60%的状况氨挥发较大的原因可能是在这一水分状况下,脲酶活性强,同时土壤的透气性增强,有利于氨从土壤逸出^[4,17]。这说明在农业生产上选择合理的水分管理模式是降低氨挥发损失的有效策略之一。

2.5 不同温度对 DMPP 尿素氨挥发的影响

温度对含 DMPP 抑制剂尿素氨挥发损失有较大影响(图5)。随着温度的升高,氨挥发损失量增加;并且温度越高,氨挥发损失速率越快。当土壤温度由20℃上升到30℃时,70 d内氨挥发损失总量从1.79上升到2.83 mg,增加58.1%;而当土壤温度由30℃上升到40℃时,70 d内氨挥发损失总量从2.83 mg上升到5.71 mg,增加101.8%。此外,随着温度的上升,氨挥发高峰出现的时间提前。当土壤温度为40℃时,试验的第6 d氨挥发就达到高峰;土壤温度为20℃时,第28 d到第42 d氨挥发达到较大值。这可能是由于低温时脲酶活性相对较弱,不利于尿素的水解,因而氨挥发速率较慢,氨挥发量小;高温时脲酶活性相对较强,尿素水解快,土壤微域的pH上升快,氨挥发量增加。另外,温度升高可提高氨和铵在土壤中的扩散速率,并促进铵转化为氨而增加土壤氨挥发损失^[13,17]。

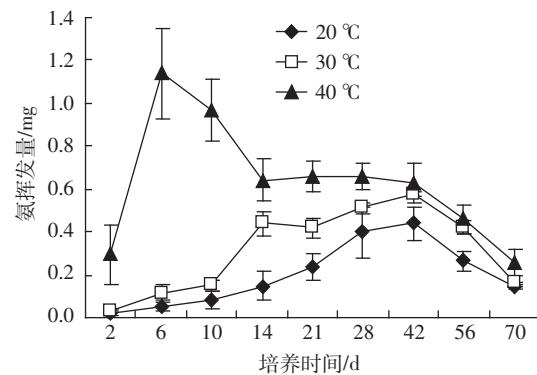


图5 不同温度状况对氨挥发的影响

Figure 5 Effect of different soil temperature on ammonium volatilization

3 结论

施肥水平对 DMPP 尿素的氨挥发损失有显著影响,随着施肥量的增加,氨挥发损失量呈上升的趋势;含 DMPP 抑制剂尿素配施低 C/N 比的有机物鸡粪氨挥发损失增加,而配施高 C/N 比的生物秸秆可抑制氨挥发损失,两者的差异达到显著性水准;DMPP 尿素

的氨挥发损失在不同的土壤中差异很大,在肥力高的碱性土壤中氨气态损失严重,而在酸性的红壤和 CEC 高的青紫泥中挥发损失量较低;温度对 DMPP 尿素的氨挥发损失有显著影响,随着土壤温度升高,氨挥发损失量呈明显递增趋势;合理控制施肥量、选择配施高 C/N 比的生物秸秆和适宜的水分管理方式是减少农田氨挥发损失、减轻对大气及水环境间接污染的重要策略。

参考文献:

- [1] Matson P A, Parton W J, Power A G, et al. Agricultural intensification and ecosystem properties[J]. *Science*, 1997, 277: 504–509.
- [2] Matson P A, Naylor R L, Monasterio O I. Integration of environmental, agronomic, and economic aspects of fertilizer management[J]. *Science*, 1998, 280: 112–115.
- [3] 宋勇生, 范晓晖. 稻田氨挥发研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 240–244.
SONG Yong-sheng, FAN Xiao-hui. Summary of research on ammonia volatilization in paddy soil[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(2): 240–244.
- [4] 张静, 王德建. 太湖地区乌棚土稻田氨挥发损失的研究[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(6): 84–87.
ZHANG Jing, WANG De-jian. Ammonia volatilization in gleyed paddy field soils of Taihu Lake region[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(6): 84–87.
- [5] Camargo J A, Alonso A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems:a global assessment[J]. *Environ Int*, 2006, 32: 831–849.
- [6] Gioacchini P, Nastri A, Marzadore C, et al. Influence of urease and nitrification inhibitors on N losses from soil fertilized with urea[J]. *Biol Fert Soils*, 2002, 36: 129–135.
- [7] Reynolds C M, Wolf D C. Influence of urease activity and soil properties on ammonia volatilization from urea[J]. *Soil Sci*, 1987, 143: 418–425.
- [8] 赵言文, 刘常珍, 胡正义, 等. 元素硫和双氰胺对蔬菜地土壤硝态氮淋失的影响[J]. 应用生态学报, 2005, 16(3): 496–500.
ZHAO Yan-wen, LIU Chang-zhen, HU Zheng-yi, et al. Effects of elemental sulphur and dicyandiamide on mitigating NO_3^- -N leaching loss from vegetable soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(3): 496–500.
- [9] 俞巧钢, 陈英旭, 张秋玲, 等. DMPP 对氮素垂直迁移转化及淋溶损失的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 813–818.
- YU Qiao-gang, CHEN Ying-xu, ZHANG Qiu-ling, et al. Effect of DMPP on inorganic nitrogen transformation and leaching in vertical flow of simulated soil column[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 813–818.
- [10] Zerulla W, Barth T, Dressel J, et al. 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP)—a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture[J]. *Biol Fert Soils*, 2001, 34: 118–125.
- [11] Roco M M, Blu R O. Evaluation of the nitrification inhibitor 3, 4-dimethylpyrazole phosphate in two Chilean soils[J]. *J Plant Nutr*, 2006, 29(3): 521–534.
- [12] 王朝辉, 刘学军, 巨晓棠, 等. 田间土壤氨挥发的原位测定——通气法[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(2): 205–209.
WANG Zhao-hui, LIU Xue-jun, JU Xiao-tang, et al. Field in situ determination of ammonia volatilization from soil: venting method [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 8(2): 205–209.
- [13] 纪锐琳, 朱义年, 佟小薇, 等. 竹炭包膜尿素氮释放特性的影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 654–659.
JI Rui-lin, ZHU Yi-nian, TONG Xiao-wei, et al. Experimental research on factors influencing nitrogen release characteristics of bamboo-charcoal-coated urea[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 654–659.
- [14] 巨晓棠, 刘学军, 张福锁. 尿素与 DCD 和有机物料配施条件下氮素的转化和去向[J]. 中国农业科学, 2002, 35(2): 181–186.
JU Xiao-tang, LIU Xue-jun, ZHANG Fu-suo. Nitrogen transformation and fate in soil under the conditions of mixed application of urea with DCD or different organic materials[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2002, 35(2): 181–186.
- [15] 王秀君, 罗胜国. 尿素肥料的影响因素及其施用技术[J]. 土壤学进展, 1995, 23(1): 21–24.
WANG Xiu-jun, LUO Sheng-guo. The influence factor of urea fertilizers and its application technique[J] (In Chinese). *Progress in Agrology*, 1995, 23(1): 21–24.
- [16] 叶雪珠, 马军伟, 何念祖, 等. 新型包膜尿素的氮释放动态研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2000, 26(1): 114–118.
YE Xue-zhu, MA Jun-wei, HE Nian-zu, et al. Studies on nitrogen release dynamics of new coated ureas[J]. *Journal of Zhejiang University (Agric & Life Sci)*, 2000, 26(1): 114–118.
- [17] 罗微, 茶正早, 屈明, 等. 砖红壤中氨挥发特征研究初报[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 118–122.
LUO Wei, CHA Zheng-zao, QU Ming, et al. Volatilization of ammonia from latosol soil after application of fertilizers[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2005, 24(1): 118–122.