

氯甲基吡啶剂型对土壤硝化的抑制效果初步研究

顾 艳^{1,2}, 吴良欢^{1,2*}, 刘彦伶^{1,2}, 张 宣^{1,2}, 王哲金³

(1.教育部环境修复与生态健康重点实验室, 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2.浙江省亚热带土壤与植物营养重点实验室, 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 3.浙江奥复托化工有限公司, 浙江 上虞 312300)

摘 要:施用硝化抑制剂是减少硝态氮淋溶损失、降低氮氧化物排放、提高氮肥利用率的重要途径之一。采用室内模拟试验方法, 在人工气候室(25℃)黑暗条件下培养, 研究了新型硝化抑制剂 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶在砂土和粘土上的硝化抑制效果, 同时比较了乳油剂和水乳剂在两种质地土壤上的硝化抑制效果差异。结果表明:在培养的 30 d 内, 乳油剂在砂土和粘土上的剂量效应都很明显, 土壤硝态氮含量均随乳油剂浓度的增加而显著下降。各剂量的乳油剂在砂土上的硝化抑制率为 55.6%~91.4%, 在粘土上为 18.5%~50.9%, 硝化抑制效果为砂土>粘土; 水乳剂在砂土上的剂量效应明显, 而在粘土上的剂量效应不是很明显。不同剂量的水乳剂在砂土上的硝化抑制率为 40.0%~79.0%, 在粘土上为 35.7%~53.3%, 硝化抑制效果为砂土>粘土。乳油剂和水乳剂在砂土和粘土上的最佳施用浓度均为纯氮量的 0.3%, 最佳浓度下在砂土上的施用效果为乳油剂>水乳剂, 在粘土上的施用效果为水乳剂>乳油剂。

关键词:氯甲基吡啶; 硝化作用; 硝化抑制剂; 硝化抑制率

中图分类号:S145.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)02-0251-08 **doi:**10.11654/jaes.2013.02.007

A Preliminary Study on the Inhibitory Effect of Nitrapyrin Formulations on Soil Nitrification

GU Yan^{1,2}, WU Liang-huan^{1,2*}, LIU Yan-ling^{1,2}, ZHANG Xuan^{1,2}, WANG Zhe-jin³

(1.Key Laboratory of Environmental Remediation and Ecosystem Health, Ministry of Education, College of Environment and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Subtropical Soil and Plant Nutrition, College of Environment and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3.Zhejiang Aofutuo Chemical Limited Company, Shangyu 312300, China)

Abstract: Application of nitrification inhibitors (NIs) is an effective way to reduce nitrate leaching losses and emission of nitrogen oxides, thus to improve nitrogen fertilizer utilization efficiency. An incubation experiment was conducted to investigate the nitrification inhibition effect of nitrapyrins under dark condition in sandy and clayey soils at 25 °C. Two nitrapyrin formulations, EC (Emulsifiable Concentrates) and EW (Emulsion in Water), were obtained to study the nitrapyrin effect on nitrification. The results indicated that during 30 days of incubation, both EC and EW had higher nitrification inhibition efficiency in sandy soil than in clayey soil. Nitrification inhibition rates for EC were 55.6%~91.4% in sandy soils and 18.5%~50.9% in clayey soils. Nitrate nitrogen contents decreased significantly with the increase of EC concentration in both sandy and clayey soils. Nitrification inhibition rates for EW were 40.0%~79.0% in sandy soils and 35.7%~53.3% in clayey soils. EW concentration significantly affected the nitrification rate in sandy soils, but not in clayey soils. The optimal EC and EW concentrations for nitrate inhibition were 0.3% of nitrogen rate for both sandy and clayey soils. Under optimal inhibition rate, EC had higher nitrification inhibition efficiency than EW in sandy soil, but the opposite was true in the clayey soils.

Keywords: nitrapyrin; nitrification; nitrification inhibitor; nitrification rate

收稿日期: 2012-07-13

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003016); 浙江省“三农五方”科研协作计划和浙江大学-浙江奥复托化工有限公司合作项目

作者简介: 顾 艳(1990—), 女, 湖北孝感人, 硕士研究生, 主要从事肥料资源与养分综合管理研究。E-mail: guyanhappy1990@163.com

* 通信作者: 吴良欢 E-mail: finm@zju.edu.cn

近年来,氮肥的施用量逐年递增,我国氮肥消费量已占世界总消费量的约 30%,成为世界第一消费大国^[1-2],但氮肥的损失率大,利用率低不仅造成了资源浪费,增加了农业成本,同时还导致了地下水硝酸盐的积累、水体富营养化以及温室效应气体氮氧化合物的排放等一系列的环境问题^[3-6],这已经引起了全球的普遍关注^[7-9]。如何调控氮在土壤中的转化进程,提高氮肥利用率,一直是当前土壤氮素研究的热点和难点问题。

硝化抑制剂可以抑制硝化作用,使氮素在土壤中以铵态氮形态存在的时间延长,由此减少氮肥以硝态氮的形式淋溶损失以及反硝化作用^[10]。不同的硝化抑制剂作用机理不同,概括来讲,一般的硝化抑制剂是通过释放毒性化合物,直接影响硝化菌群落及硝化活性来抑制土壤的硝化作用^[11]。相关研究表明,氯甲基吡啶(nitrapyrin)能够螯合氨单加氧酶(AMO)活性位点上的 Cu,影响 AMO 的活性,从而抑制催化氧化过程^[12]。氯甲基吡啶(nitrapyrin)是 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶的简称,它是一种白色晶状固体物质,几乎不溶于水,易溶于有机溶剂^[13],是目前为止研究得较多也是效果较显著的硝化抑制剂之一。1962 年, Goring 首次报道了氯甲基吡啶具有硝化抑制特性^[14],1974 年美国 DOW 化学公司利用此物质的硝化抑制特性开发出一种 N-serve 的氮硝化抑制剂^[15],并在农业上推广应用,且每年有 100 万 hm^2 农田应用这个产品。实验表明,在施用氯甲基吡啶后的数周内对硝化过程都有强烈的抑制作用,显著地提高 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ 的比例^[13,16],也有研究表明氯甲基吡啶可以抑制土壤的硝化反应,减少氮肥淋溶损失和大气损失^[13],显著地降低 CH_4 的排放^[17]。目前国内关于氯甲基吡啶的研究不多,本试验选用新型硝化抑制剂氯甲基吡啶的两种不同剂型乳油剂和水乳剂,分别研究了它们在砂土和粘土上的硝化抑制效果和剂量效应,旨在为硝化抑制剂的合理施用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自浙江省余姚市,土壤类型为水稻土,质地分别为砂质和粘质,以砂土和粘土表示。其基

本理化性质详见表 1。供试肥料为硫酸铵(ASN,含量 99.0%),其用量为每 1 kg 风干土纯氮 0.5 g。供试硝化抑制剂为 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶(浙江奥复托化工有限公司生产,纯度 98%),有乳油剂(EC)和水乳剂(EW)两种剂型(含量 24%),其土壤添加量设置 6 个水平,分别为纯氮量的 0%、0.1%、0.15%、0.2%、0.3% 和 0.4%,重复 3 次。

1.2 试验方法

新鲜土样剔除杂物及残留根系,风干后过 2 mm 筛备用。将 300 g 风干土装入密封袋中,添加适量水分,预培养一周,此土壤视为新鲜土。将鲜土与所需要的 ASN 和乳油剂、水乳剂充分混匀,装入密封袋中,在靠近袋口的地方用针扎一排通气的小孔以创造良好的环境,然后置于 25 °C 的室内恒温恒湿黑暗培养。培养期间,采用称重法补水,使得土壤含水量保持在田间持水量的 60%~65%,并使补水后土水充分混匀,在培养试验开始后的第 2、8、15、25、30 d 分别取样,每次取样 10 g,每次取样后,立即用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液浸提,浸提溶液置于 -20 °C 冰箱保存待测,防止无机氮的转化。

1.3 试验测定方法及数据分析

土壤中硝态氮的含量采用双波长分光光度法测定,铵态氮的含量采用靛酚蓝比色法测定^[18],硝化抑制率根据下式计算:

$$\text{硝化抑制率}(\%) = (A - B) \times 100 / A$$

式中:A 为不加硝化抑制剂处理的土壤培养前后硝态氮含量之差, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; B 为添加硝化抑制剂处理的土壤培养前后硝态氮含量之差, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

试验数据采用 Excel 2003 和 Statistica 5.5 统计分析软件进行统计分析,处理间差异显著性比较采用邓肯氏新复极差检验法。

2 结果与分析

2.1 不同剂量的氯甲基吡啶乳油剂对土壤中铵态氮、硝态氮含量的影响

2.1.1 对砂土中铵态氮、硝态氮含量的影响

在一定的土壤含水量条件下,施入土壤的铵态氮会迅速地转化成硝态氮,加入硝化抑制剂可以抑制铵

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

土壤质地	pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	碱解氮/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效钾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	机械组成/%		
								砂粒	粉粒	粘粒
砂土	6.87	9.86	0.71	28.70	7.32	41.67	7.09	69.38	13.87	16.75
粘土	5.95	41.66	2.98	59.27	4.79	74.67	13.57	39.68	29.53	30.79

态氮向硝态氮的转化强度和持续的时间。由图 1(A)可以看出,在培养的 30 d 中,不同剂量乳油剂处理的砂土中硝态氮含量均随着培养时间的延长而逐渐上升,不同剂量处理硝态氮含量上升的幅度不一样。和对照相比,从第 8 d 开始,各剂量乳油剂处理土壤的硝态氮含量都显著低于对照处理($P<0.05$),在第 30 d 时,各剂量乳油剂处理的土壤之间的硝态氮含量也达到了显著差异($P<0.05$)。另外,土壤硝态氮含量随着乳油剂浓度的增加而呈现出下降的趋势,这说明乳油剂的剂量越大,硝化抑制效果越明显。

由图 1(B)可以看出,土壤中铵态氮含量的变化和硝态氮是紧密耦合且呈现出此消彼长的变化规律。各剂量处理的土壤铵态氮含量均随培养时间的延长而明显下降,在培养的前 15 d,各剂量处理土壤之间的铵态氮含量差异并不显著($P>0.05$),从第 15 d 开始,加入乳油剂处理的土壤其铵态氮含量显著高于对照处理($P<0.05$),第 30 d 时,各剂量乳油剂处理的土壤之间的铵态氮含量也达到了显著差异($P<0.05$)。从图 1(A)和(B)也可以看出,对照处理在初始阶段铵态氮含量高于硝态氮含量,从第 15 d 开始,硝态氮含量高于铵态氮含量,而乳油剂处理的土壤中铵态氮的含

量始终显著地高于硝态氮的含量,这说明在整个培养过程中乳油剂能够有效延缓铵态氮向硝态氮转化。

2.1.2 对粘土中铵态氮、硝态氮含量的影响

从图 1(C)可以看出,在整个培养过程中,随着培养时间的延长,各乳油剂处理粘土中硝态氮的含量逐渐上升。从第 15 d 开始,不同剂量乳油剂处理的粘土中硝态氮含量都显著低于对照处理($P<0.05$),第 30 d 时,各剂量乳油剂处理的粘土之间的硝态氮含量也达到了显著差异($P<0.05$)。另外,不同处理的粘土中硝态氮含量随着乳油剂浓度的增加而呈现出下降的趋势,这说明乳油剂的剂量越大,硝化抑制效果越明显。

在整个 30 d 的培养过程中,各剂量乳油剂处理的粘土中铵态氮含量都是随时间的延长逐渐下降的,但是与对照都没有显著差异($P>0.05$),各剂量乳油剂处理的粘土之间铵态氮含量也没有显著差异($P>0.05$)。

2.1.3 对砂土和粘土中硝化抑制率的影响

硝化抑制率是表征硝化抑制剂对土壤硝化过程抑制强度的一个重要指标,其值越高表明硝化抑制剂对土壤硝化抑制过程强度越强。根据表 2 可知,乳油剂在砂土上的施用效果较好,第 30 d 时,砂土上的硝

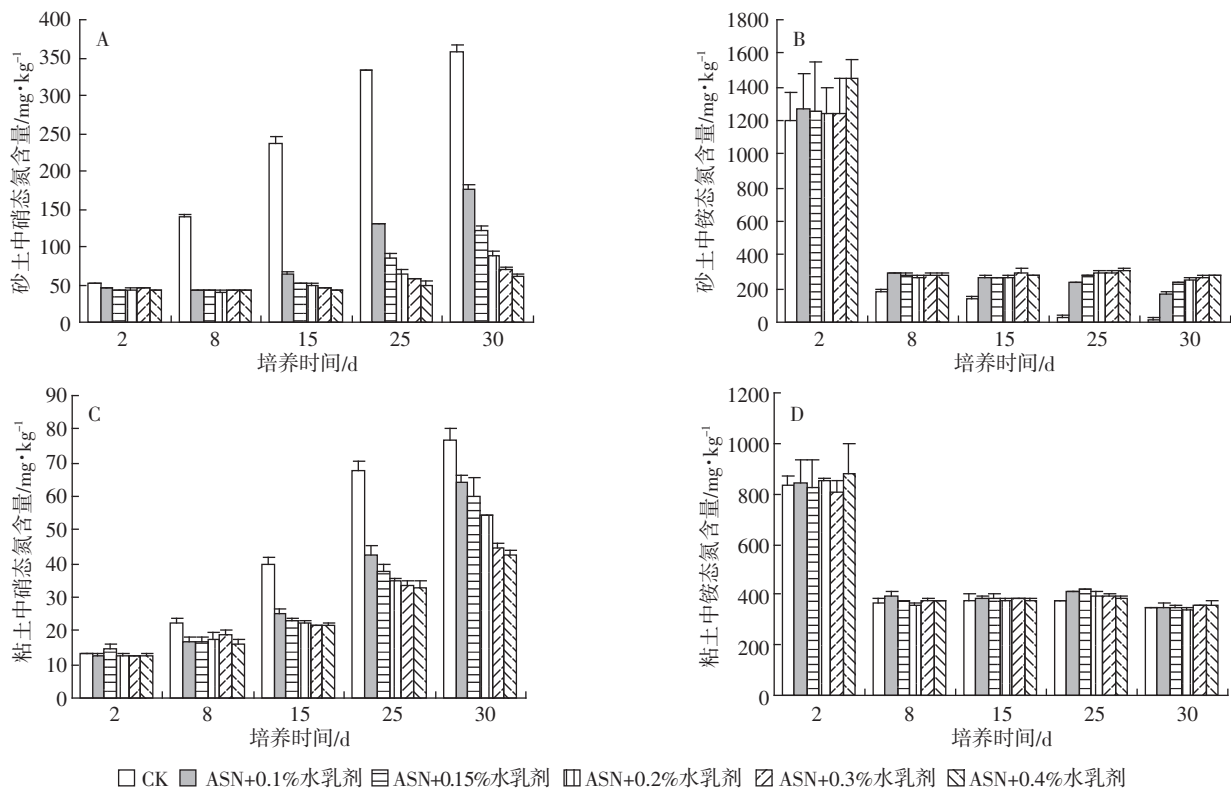


图 1 30 d 培养中不同氯甲基吡啶乳油剂用量条件下砂土和粘土中硝态氮、铵态氮含量($\bar{x}\pm S$)的动态变化

Figure 1 Dynamics of $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$ contents($\bar{x}\pm S$) during incubation period (30 days) in sandy(A,B) and clayey soils(C,D) with different EC rates

表 2 培养 30 d 氯甲基吡啶乳油剂处理的土壤硝化抑制率
Table 2 Soil nitrification inhibition rate for EC treatments after
30-day incubation

处理	硝化抑制率/%	
	砂土	粘土
0.1%乳油剂	55.6±0.022d	18.5±0.019c
0.15%乳油剂	73.0±0.030c	24.5±0.099c
0.2%乳油剂	82.9±0.042b	32.3±0.033b
0.3%乳油剂	88.1±0.008a	47.7±0.010a
0.4%乳油剂	91.4±0.015a	50.9±0.013a

注:表中数据为 $\bar{x}\pm S$;同一土壤同列中不同字母表示差异达到显著水平($P<0.05$)。下同。
Note:Data present $\bar{x}\pm S$. Different letters in the same column mean significant difference at $P<0.05$.The same as below.

化抑制率为 55.6%~91.4%,而粘土上的硝化抑制率为 18.5%~50.9%,在两种质地土壤中乳油剂的总体施用效果为砂土>粘土。不同剂量的乳油剂对砂土和粘土的硝化抑制作用效果不同。在砂土中,随着乳油剂浓度的增加,其硝化抑制率显著增加,从 55.6%增加到了 91.4%,0.3%和 0.4%两个浓度之间差异不显著,其

他不同浓度之间都达到了显著差异水平($P<0.05$)。在粘土中,0.1%低浓度的乳油剂处理的土壤硝化抑制率仅为 18.5%。由表 2 可以看出,在 0.3%乳油剂时,其硝化抑制率较高且用量较少,所以乳油剂在砂土和粘土上的最佳用量均为 0.3%。

2.2 不同剂量的氯甲基吡啶水乳剂对土壤中铵态氮、硝态氮含量的影响

2.2.1 对砂土中铵态氮、硝态氮含量的影响

由图 2(A)可以看出在培养的 30 d 中,不同剂量水乳剂处理的砂土中硝态氮含量的变化与乳油剂处理相似,但是从第 8 d 开始,各剂量水乳剂处理的砂土中硝态氮含量都显著低于对照处理($P<0.05$),而在 30 d 时,各剂量水乳剂处理间的硝态氮含量差异也达到了显著水平($P<0.05$)。水乳剂在砂土上的剂量效应与乳油剂在砂土上的剂量效应相似。

由图 2(B)可以看出,各剂量处理的砂土中铵态氮含量均随培养时间的延长而明显下降,从第 15 d 开始,加入水乳剂处理的砂土中铵态氮含量显著高于对照处理($P<0.05$),各处理之间在第 30 d 时也达到了

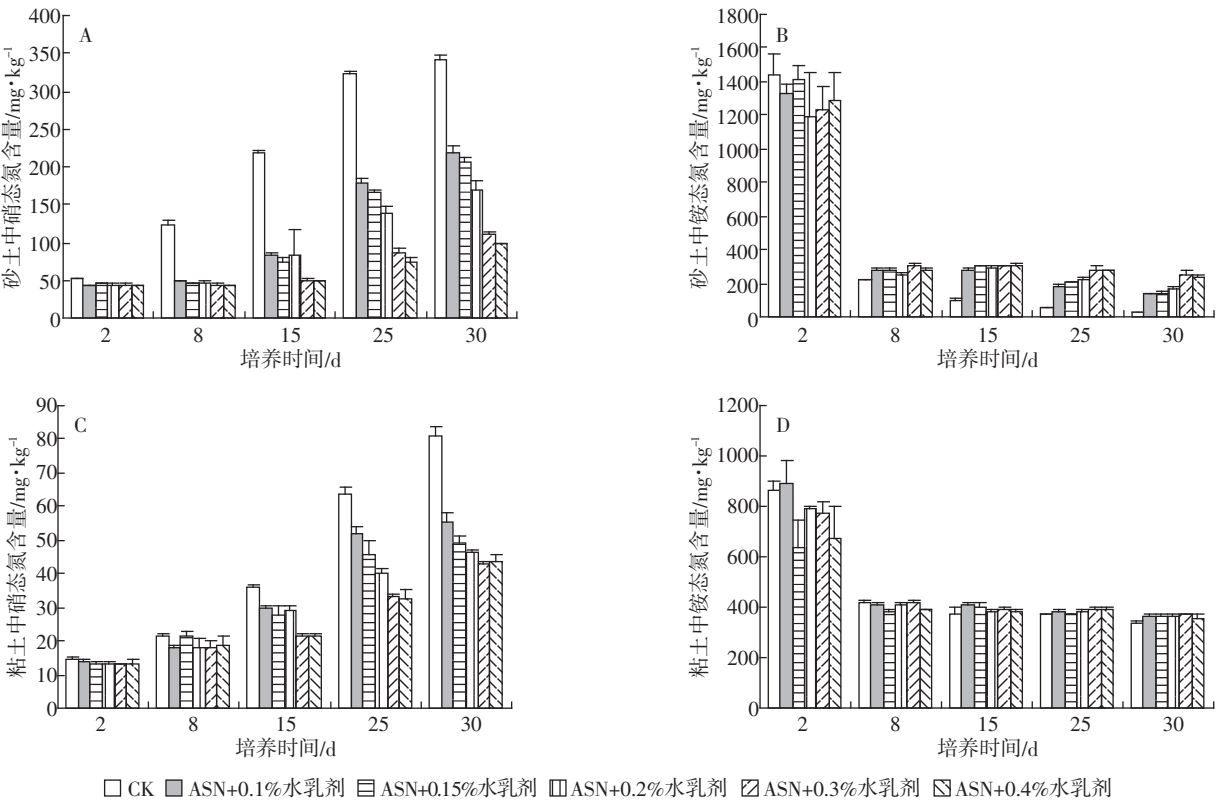


图 2 30 d 培养中不同氯甲基吡啶水乳剂用量条件下砂土和粘土中硝态氮、铵态氮含量($\bar{x}\pm S$)的动态变化
Figure 2 Dynamics of $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$ contents($\bar{x}\pm S$) during incubation period(30 days) in sandy(A,B) and clayey soils(C,D) with different EW rates

显著水平($P<0.05$)。

2.2.2 对粘土中铵态氮、硝态氮含量的影响

从图 2(C)中可以看出,随着培养时间的延长,各处理粘土中硝态氮的含量逐渐上升。从第 15 d 开始,不同剂量水乳剂处理的粘土中硝态氮含量都显著低于对照处理($P<0.05$)。

在整个 30 d 的培养过程中,不同浓度水乳剂处理的粘土中铵态氮含量都是随时间的延长逐渐下降的,但是与对照都没有显著差异($P>0.05$)。

2.2.3 对砂土和粘土中硝化抑制率的影响

由表 3 可知,水乳剂在砂土上的施用效果好于粘土,第 30 d 时,砂土上的硝化抑制率为 40.0%~79.0%,粘土上的硝化抑制率为 35.7%~53.3%,在两种质地土壤中水乳剂的总体施用效果为砂土>粘土。不同剂量的水乳剂对砂土和粘土的硝化抑制率作用效果不同。在砂土中,随着水乳剂浓度的增加,其硝化抑制率显著增加,从 40.0%增加到了 79.0%,0.15%、0.2%、0.3% 3 个浓度之间的差异达到了显著。在粘土中,0.1%低浓度水乳剂处理的土壤硝化抑制率仅为 35.7%,当浓度从 0.1%增加到 0.3%时,硝化抑制率仅

增加了 17.6%,增加幅度非常小,浓度增加到 0.4%时反而有所下降,但差异不显著($P>0.05$)。从表 3 可以看出,和乳油剂相同,水乳剂在砂土和粘土上的最佳用量都是 0.3%。

表 3 培养 30 d 氯甲基吡啶水乳剂处理的土壤硝化抑制率

Table 3 Soil nitrification inhibition rate for EW treatments after 30-day incubation

处理	硝化抑制率/%	
	砂土	粘土
0.1%水乳剂	40.0±0.040c	35.7±0.058c
0.15%水乳剂	43.9±0.057c	44.3±0.005b
0.2%水乳剂	55.4±0.085b	48.5±0.028ab
0.3%水乳剂	74.9±0.058a	53.3±0.024a
0.4%水乳剂	79.0±0.036a	52.5±0.022a

2.3 氯甲基吡啶乳油剂和水乳剂在砂土和粘土上的硝化抑制效果比较

2.3.1 对土壤中铵态氮、硝态氮含量转化动态的影响

由图 3(A)可以看出,在土壤培养的 30 d 中,随着培养时间的延长,乳油剂和水乳剂处理的砂土中硝态氮含量不断增加,但是增加的幅度不同。水乳剂处

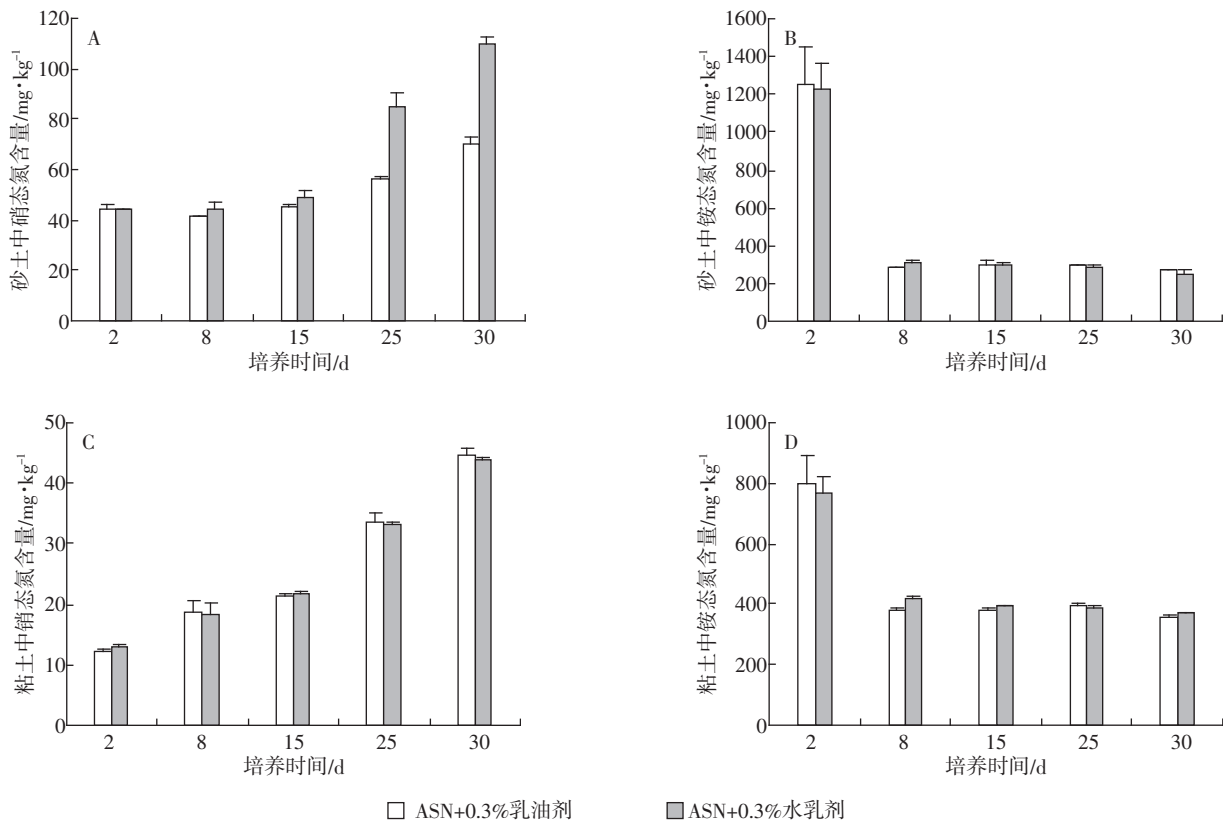


图 3 30 d 培养中氯甲基吡啶乳油剂和水乳剂处理下砂土和粘土中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量($\bar{x}\pm S$)的动态变化

Figure 3 Dynamics of soil $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$ contents($\bar{x}\pm S$) during incubation period(30 days) in sandy(A, B) and clayey soils(C, D)

理的砂土中硝态氮含量一直高于乳油剂处理的砂土,在开始的 15 d 中,二者含量增加缓慢,从第 15 d 之后二者就有显著的差异($P<0.05$)。由图 3(B)可知,乳油剂和水乳剂处理的砂土中铵态氮的变化规律与硝态氮正好相反,均随着培养时间的延长而逐渐下降。但是二者之间差异不显著($P>0.05$),并且从第 8 d 之后,两个处理的铵态氮含量下降幅度都很小。

由图 3(C)可知,在粘土中,乳油剂和水乳剂处理的土壤中硝态氮含量随着培养时间的增加而增加。但是在整个培养的过程中,两个处理的硝态氮含量差异不显著($P>0.05$)。各处理的铵态氮含量呈现下降趋势,但是二者之间的差异不显著($P>0.05$),并且从第 8 d 之后,两个处理的铵态氮含量下降幅度都很小。

2.3.2 对砂土和粘土硝化抑制率的影响

从表 4 可以看出乳油剂和水乳剂在最佳浓度时在砂土和粘土上的硝化抑制率。在砂土上,乳油剂的硝化抑制率较高,达到了 88.1%,而水乳剂的硝化抑制率仅为 74.9%,二者达到了显著差异($P<0.05$);相反,在粘土上,水乳剂的硝化抑制率高于乳油剂,达到了显著差异($P<0.05$)。由此说明,在砂土上,乳油剂的施用效果要高于水乳剂,在粘土上,水乳剂的施用效果要高于乳油剂。

表 4 培养 30 d 后不同处理的土壤硝化抑制率

Table 4 Soil nitrification inhibition rate for different treatments after 30-day incubation

处理	硝化抑制率/%	
	砂土	粘土
乳油剂(0.3%)	88.1±0.008a	47.7±0.010b
水乳剂(0.3%)	74.9±0.058b	53.3±0.024a

3 讨论

氯甲基吡啶对土壤硝化过程的抑制作用主要表现在通过抑制氨氧化细菌的活性来抑制 NH_4^+ 向 NO_2^- 的转化过程,从而使整个硝化过程被抑制^[19]。有报道深入研究其机理,认为氯甲基吡啶发挥效应是由于能够螯合氨氧化过程中酶的 Cu 组分^[20],也有研究显示氯甲基吡啶能够抑制细胞色素氧化酶的活性^[21-22],而细胞色素氧化酶在氨氧化过程中起着电子传递、调节还原剂浓度的作用^[23]。前人的研究表明,有机质能够降低硝化抑制剂的使用效果^[24],主要原因有以下几个方面:一是由于有机质能够导致硝化抑制剂的降解,亦或是其吸附作用降低了硝化抑制剂的活性^[25];二是有机质对硝化抑制剂的吸附虽然能够减少其挥发损

失量,但同时也使硝化抑制剂受到了非生物学保护,从而在一定程度上降低了其生物活性,影响硝化抑制效果;三是有机质含量较高的土壤能够给微生物提供更好的能量来源,所以微生物的活性较强,增加了对硝化抑制剂的降解作用,也因此降低了硝化抑制剂的效果^[26]。G. Barth 等^[27]的研究结果表明,在加入硝化抑制剂的土壤中, NO_2^- 的生成量与砂粒含量呈负相关。这说明砂粒含量越多,硝化抑制剂的效果越好。同时实验还表明土壤中无机组分对硝化抑制剂的吸附也会降低硝化抑制效果,而硝化抑制剂的吸附行为与粘粒含量呈显著正相关。杜玲玲^[28]的研究表明,在有机质含量高、含砂量低的土壤中,硝化抑制剂的降解速率要高于在有机质含量低、含砂量高的土壤上。在本实验中,乳油剂在 30 d 时,砂土上的硝化抑制率达到了 91.4%,而在粘土上的硝化抑制率最高为 50.9%;水乳剂在 30 d 时,砂土上的硝化抑制率达到了 79.0%,而在粘土上的硝化抑制率仅为 53.3%。两种剂型的氯甲基吡啶的硝化抑制效果均表现为砂土>粘土,这可能与供试砂土的粘粒含量和有机质含量均低于粘土有很大关系。有研究表明,在越容易发生氮肥淋溶损失和气态氮损失的土壤上,硝化抑制剂的效果就越显著^[29],所以硝化抑制剂更适合施用于砂土上。

乳油剂在砂土和粘土上的剂量效应都非常明显。在砂土上,当乳油剂的浓度从 0.1% 增加到 0.4% 时,土壤中硝态氮的含量在 30 d 时从 176.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降到了 59.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,降低了 116.03 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在粘土上,当乳油剂的浓度从 0.1% 增加到 0.4% 时,土壤中硝态氮的含量 30 d 时从 64.35 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降到了 42.69 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,降低了 21.66 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在砂土上,水乳剂的剂量效应比较明显,当水乳剂的浓度从 0.1% 增加到 0.4% 时,土壤中硝态氮的含量 30 d 时从 217.76 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降到了 97.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,降低了 120.74 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。但是在粘土上水乳剂的剂量效应不是很明显,当水乳剂的浓度从 0.1% 增加到 0.4% 时,土壤中硝态氮的含量 30 d 时从 55.57 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降到了 43.61 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,仅减少了 11.96 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。实验中乳油剂和水乳剂的最佳用量均为纯氮用量的 0.3%。氯甲基吡啶在最佳用量条件下,其在砂土上的硝化抑制效果为乳油剂>水乳剂,而粘土上的为水乳剂>乳油剂,表明不同剂型的氯甲基吡啶适用于不同质地的土壤。这可能与不同剂型的氯甲基吡啶在不同质地土壤中的迁移能力不同有关,其确切原因有待深入研究。

国内外对 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶研究确实已

有很长历史,但以前采用传统工艺生产的2-氯-6-(三氯甲基)吡啶纯度较低(一般低于92%),致使硝化抑制效果不太稳定。本文供试2-氯-6-(三氯甲基)吡啶采用现代先进制作工艺,纯度较高(98%),生产实践表明,其硝化抑制效果较好,且相当稳定。2-氯-6-(三氯甲基)吡啶由于其自身的缺点,比如易于被土壤胶体吸附,易于水解为6-氯吡啶羧酸以及易于光解和挥发^[30],会导致其硝化抑制效果降低,同时其是一种含氯的有机物,施用量过大时会对环境造成负面的影响^[31],而且剂量较大时,对作物也会产生一定的毒性。有研究显示,其毒性症状在豇豆上表现为叶片萎黄,鹰嘴豆上表现为脉间失绿,在绿豆上表现为叶片卷曲^[32]。这些都使其在推广应用上受到限制。从本试验结果分析,生产上应以深施避免光解和挥发,其不同剂型适合施用于不同质地的土壤,尤以砂土为佳。

4 结论

(1)本试验结果表明,两种剂型(乳油剂、水乳剂)氯甲基吡啶都能够显著抑制供试两种质地(砂土、粘土)水稻土的硝化作用过程。在处理的第30 d时,乳油剂在砂土上的最高硝化抑制率达到了91.4%,而在粘土上的仅为50.9%,水乳剂在砂土上的硝化抑制率达到了79.0%,而在粘土上的仅为53.3%。两种剂型的硝化抑制剂效果总体表现为砂土>粘土。

(2)乳油剂在砂土和粘土上的剂量效应都非常明显。水乳剂在砂土上的剂量效应比较明显,但是在粘土上的剂量效应相对较小,二者在砂土和粘土上的最佳用量均为纯氮用量的0.3%。

(3)0.3%乳油剂在砂土上的硝化抑制率较高,达到了88.1%。0.3%水乳剂在砂土上的硝化抑制率较低,仅为74.9%,二者达到了显著差异($P<0.05$)。两种硝化抑制剂在砂土上的施用效果是乳油剂>水乳剂,而在粘土上的施用效果是水乳剂>乳油剂。

参考文献:

- [1] 彭少兵,黄见良,钟旭华,等.提高中国稻田氮肥利用率的研究策略[J].中国农业科学,2002,35(9):1095-1103.
PENG Shao-bing, HUANG Jian-liang, ZHONG Xu-hua, et al. Research strategy in improving fertilizer-nitrogen use efficiency of irrigated rice in China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2002, 35(9):1095-1103.
- [2] 朱兆良.中国土壤氮素研究[J].土壤学报,2008,45(5):779-783.
ZHU Zhao-liang. Research on Chinese soil nitrogen[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(5):779-783.
- [3] 余志敏,袁晓燕,施卫明.面源污染水治理的人工湿地治理技术[J].中国农学通报,2010,26(3):264-268.

- YU Zhi-min, YUAN Xiao-yan, SHI Wei-ming. The technology of constructed wetlands to non-point source pollution water treatment[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(3):264-268.
- [4] 梁东丽,吴庆强,李生秀,等.旱地反硝化作用和 N_2O 排放影响因子的研究[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2007,35(12):94-98.
LIANG Dong-li, WU Qing-qiang, LI Sheng-xiu, et al. Influential factors for denitrification and N_2O emission in dry-land soil[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2007, 35(12):94-98.
- [5] Zhang W L, Tian Z X, Zhang N, et al. Nitrate pollution of groundwater in Northern China[J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 1996, 59:223-231.
- [6] 刘宏斌,张云贵,李志宏,等.北京市平原农区深层地下水硝态氮污染状况研究[J].土壤学报,2005,42(3):411-418.
LIU Hong-bin, ZHANG Yun-gui, LI Zhi-hong, et al. Research on nitrate pollution condition of deep groundwater in Beijing plain[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(3):411-418.
- [7] Di H J, Cameron K C. Reducing environmental impacts of agriculture by using a fine particle suspension nitrification inhibitor to decrease nitrate leaching from grazed pastures[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2005, 10(9):202-212.
- [8] Moir J L, Cameron K C, Di H J. Effects of the nitrification inhibitor dicyandiamide on soil mineral N, pasture yield, nutrient uptake and pasture quality in a grazed pasture system[J]. *Soil Use and Management*, 2007, 23:111-120.
- [9] Di H J, Cameron K C. The use of a nitrification inhibitor, dicyandiamide (DCD) to decrease nitrate leaching and nitrous oxide emissions in a simulated grazed and irrigated grassland[J]. *Soil Use and Management*, 2002, 18:395-403.
- [10] Menendez S, Merino P, Pinto M, et al. 3, 4-dimethylpyrazol phosphate effect on nitrous oxide, nitric oxide, ammonia and carbon dioxide emissions from grasslands[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35:973-981.
- [11] 孙志梅,武志杰,陈利军,等.土壤硝化作用的抑制剂调控及其机理[J].应用生态学报,2008,19(6):1389-1395.
SUN Zhi-mei, WU Zhi-jie, CHEN Li-jun, et al. Regulation of soil nitrification with nitrification inhibitors and related mechanisms[J]. *Chinese Journal Applied Ecology*, 2008, 19(6):1389-1395.
- [12] Steven J Powell, James I Prosser. Effect of copper on inhibition by nitrapyrin of growth of *Nitrosomonas europaea*[J]. *Current Microbiology*, 1986, 14:177-179.
- [13] 黄益宗,冯宗炜,张福珠.硝化抑制剂硝基吡啶在农业和环境保护中的应用[J].土壤与环境,2001,10(4):323-326.
HUANG Yi-zong, FENG Zong-wei, ZHANG Fu-zhu. Application of nitrapyrin in agriculture and environmental protection[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 10(4):323-326.
- [14] Goring C A I. Control of nitrification by 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine[J]. *Soil Sci*, 1962, 93:211-218.
- [15] Bremner J M, Breitenbeck G A, Blackmer A M. Effect of nitrapyrin on emission of nitrous oxide from soil fertilized with anhydrous ammonia

- [J]. *Geophysical Research Letters*, 1981, 8(4):353-356.
- [16] Frye W. Nitrification inhibition for nitrogen efficiency and environment protection[R]. Frankfurt, Germany: International Fertilizer Industry Association, 2005:1-9.
- [17] Keerthisinghe D G, Freney J R, Mosier A R. Effect of wax-coated calcium carbide and nitrapyrin on nitrogen loss and methane emission from dry-seeded flooded rice[J]. *Biol Fertil Soils*, 1993, 16:71-75.
- [18] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000:55-56.
BAO Shi-dan. Soil agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000:55-56.
- [19] 武志杰, 史云峰, 陈利军. 硝化抑制作用机理研究进展[J]. 土壤通报, 2008, 39(4):962-970.
WU Zhi-jie, SHI Yun-feng, CHEN Li-jun. Progress of research on nitrification inhibitory mechanism[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(4):962-970.
- [20] Steven J Powell, James I Prosser. Inhibition of ammonium oxidation by nitrapyrin in soil and liquid culture[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1986, 10:782-787.
- [21] Campbell N E R, Aleem M I H. The effect of 2-chloro, 6-(trichloromethyl) pyridine on the chemoautotrophic metabolism of nitrifying bacteria[J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1965, 31:124-136.
- [22] Zacherl B, Amberger A. Effect of the nitrification inhibitors dicyandiamide, nitrapyrin and thiourea on *Nitrosomonas europaea*[J]. *Fertilizer Research*, 1990, 22:37-44.
- [23] Tsang D C Y, Isamu Suzuki. Cytochrome c554 as a possible electron donor in the hydroxylation of ammonia and carbon monoxide in *Nitrosomonas europaea*[J]. *Can J Biochem*, 1982, 60:1018-1024.
- [24] Shi Yun-feng, Zhao Mu-qiu, Zhang Li-li. Research on the factors affecting nitrification inhibition of Dicyandiamide (DCD) in Latosol[J]. *Agricultural Science Technology*, 2011, 12(10):1505-1508.
- [25] Sahrawat K L, Keeney D R, Adams S S. Ability of nitrapyrin, dicyandiamide and acetylene to retard nitrification in a mineral and an organic soil[J]. *Plant and Soil*, 1987, 101:179-182.
- [26] Puttanna K, Nanje Gowda N M, Prakasa Rao E V S. Effect of concentration, temperature, moisture, liming and organic matter on the efficacy of the nitrification inhibitors benzotriazole, o-nitrophenol, m-nitroaniline and dicyandiamide[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1999, 54:251-257.
- [27] Barth G, von Tucher S, Schmidhalter U. Influence of soil parameters on the effect of 3, 4-dimethylpyrazole-phosphate as a nitrification inhibitor[J]. *Biol Fertil Soils*, 2001, 34:98-102.
- [28] 杜玲玲. 双氰胺的硝化抑制剂作用及其应用[J]. 土壤学进展, 1994, 22(4):26-31.
DU Ling-ling. The application and nitrification inhibitors effects of dicyandiamide[J]. *Progress in Soil Science*, 1994, 22(4):26-31.
- [29] 孙志梅, 武志杰, 陈利军, 等. 硝化抑制剂的施用效果、影响因素及其评价[J]. 应用生态学报, 2008, 19(7):1611-1618.
SUN Zhi-mei, WU Zhi-jie, CHEN Li-jun, et al. Application effect, affecting factors, and evaluation of nitrification inhibitor: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(7):1611-1618.
- [30] 黄益宗, 冯宗炜, 王效科, 等. 硝化抑制剂在农业上应用的研究进展[J]. 土壤通报, 2002, 33(4):310-315.
HUANG Yi-zong, FENG Zong-wei, WANG Xiao-ke, et al. Progress of research on the application of nitrification inhibitors in agriculture[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(4):310-315.
- [31] Wolfram Zerulla, Thomas Barth, Jürgen Dressel, et al. 3, 4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP): A new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture[J]. *Biology and Fertilizer of Soils*, 2001, 34:79-84.
- [32] Maftoun M, Yasrebi J, Darbekeshti M. Comparative phytotoxicity of nitrapyrin and ATC to several leguminous species[J]. *Plant and Soil*, 1981, 63:303-306.