

三种硝化抑制剂在石灰性土壤中的应用效果比较^①

刘 涛¹, 梁永超^{1,3}, 褚贵新^{1,2*}, 马 丹², 刘 倩², 王 健²

(1 新疆生产建设兵团绿洲生态农业重点实验室, 石河子大学农学院, 新疆石河子 832000; 2 石河子大学农学院资环系, 新疆石河子 832000; 3 农业部作物营养与施肥重点实验室, 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘 要: 在人工气候室内采用 25℃ 黑暗培养法研究双氰胺 (DCD)、3, 4-二甲基吡唑磷酸 (DMPP) 及 2-氯-6-三氯甲基吡啶 (Nitrpyrin) 在石灰性土壤中的硝化抑制效果。结果表明: 施用 DCD、DMPP、Nitrpyrin 的土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量较单施硫酸铵的土壤 (对照) 分别提高 228.45~244.85 mg/kg (砂土)、209.75~254.79 mg/kg (黏土), $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 含量较对照分别降低 93.85%~94.99% (砂土)、91.82%~95.38% (黏土)。表观硝化率随培养进程增加缓慢, 培养期间只增加了 1.28%~2.09% (砂土)、2.72%~8.40% (黏土), 而对照增加了 86.00% (砂土)、80.89% (黏土)。3 种硝化抑制剂均显著抑制了石灰性土壤中硫酸铵水解铵硝化作用的进行, 并且在砂土中的硝化抑制率高于黏土, 硝化抑制效果最好的为 DMPP 处理, 0.54% Nitrpyrin 处理次之但用量最小, 0.27% Nitrpyrin 和 10.8% DCD 处理抑制效果相对较弱。

关键词: 硝化抑制剂; 石灰性土壤; 矿化氮; 表观硝化率; 硝化抑制率

中图分类号: S153

氮 (N) 是植物必需的营养元素, NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 均是可被作物吸收的主要 N 源^[1]。研究表明, 当生长介质中同时存在 NH_4^+ 和 NO_3^- 的混合形态并且控制一定的 NH_4^+ 、 NO_3^- 比例时可明显促进作物的生长、提高 N 素吸收以及 N 肥利用率^[2-4]。在旱地土壤上, 作物可吸收的 N 以 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 为主, 即使施用尿素或铵态氮肥, 也会在较短的时间内转化为 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 。硝化抑制剂能减少土壤中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 的转化^[5], 同时可减少硝酸盐的淋失^[6-7]及氮氧化化合物的损失^[7-8], 因此使用硝化抑制剂是实现 NH_4^+ 、 NO_3^- 混合营养的必要条件。

前人研究表明不同剂型硝化抑制剂的作用机理不同。例如 DCD、西砒 (N-serve)、DMPP、Nitrpyrin 等对铵氧化细菌产生毒性, 从而抑制 NH_4^+ 氧化成 NO_2^- ; 氰酸盐 (Cyanate)、碘酸盐 (Iodate) 和氯酸盐 (Chlorate) 等可抑制硝化杆菌属细菌的活动, 从而抑制 NO_2^- 氧化成 NO_3^- , 而 C_2H_2 、DCD 等不仅能抑制土壤硝化反应过程, 还能抑制反硝化过程^[7, 9-10]。Serna 等^[11]研究表明, 未施 DCD 的土壤有 68% 的 N 肥被淋失到 45 cm 土层, 而施 DCD 的土壤仅有 20% 的 N 肥被淋溶, DCD 和尿素一起施用 21 天后可降低 N_2O 释

放量达 71%~82%^[12], 但 DCD 较其他硝化抑制剂容易淋失^[13]。Owens^[14]研究发现, 田间施用与未施 Nitrpyrin, N 素的淋溶损失分别占施 N 肥总量的 35% 和 48%。Weiske 等^[15]研究结果得出, 在 DMPP 作用下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 能在土壤中以高浓度存在较长时间, 使 DMPP 处理土壤中 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 浓度降低了 23%, 且 DMPP 使 ASN 淋失损失减少 50.5%^[16]。另外, 土壤质地、有机质含量、土壤温度、pH 值以及土壤水分等都会影响到硝化抑制剂的施用效果, 特别是硝化抑制剂在不同质地土壤上的施用效果变异很大^[17]。

新疆目前是全国最大的节水滴灌农业区, 节水滴灌条件下肥料的施用是“薄肥、少量, 勤施”的随水施肥方式。通过硝化抑制剂与 N 肥的有机结合随水施入, 可以较好地控制铵硝比例, 促进作物生长。虽然能够起到硝化抑制的化合物有数百种, 但能运用于农业生产的并不多, 目前最常用的为 DCD, 但其用量大且易被淋溶, 硝化抑制剂效果最好的为 DMPP, 用量虽小但价格昂贵。本文旨在探索 3 种类型硝化抑制剂在石灰性土壤中的施用效果, 为在石灰性土壤中的广泛应用以及筛选高效低成本的硝化抑制剂类型提供理论依据。

①基金项目: 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目 (V200704) 和企业横向项目共同资助。

*通讯作者 (chuguixin@shzu.edu.cn)

作者简介: 刘涛 (1978—), 女, 新疆霍城人, 助理研究员, 博士研究生, 研究方向为干旱区土壤与植物营养。E-mail: liutao20029@sina.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为新疆农八师 147 团大田 0~20 cm 土层的石灰性砂土和黏土, 土壤质地、有机质、全 N、碱解 N、速效 P、速效 K 及 pH 值见表 1。供试硝化抑制剂为双氰胺 DCD (Dicyandiamide, 含量 98.00%, 白色晶体, 分析纯, 上海山浦化工有限公司生产)、

3,4-二甲基吡唑磷酸 DMPP (3,4-dimethylpyrazole phosphate, 含量 97.00%, 白色粉末, 分析纯, 美国 J&K 化学有限公司生产)、2-氯-6-三氯甲基吡啶 (Nitrapyrin, 含量 24.00%, 浅黄色乳油, 浙江奥复托化工有限公司生产), 供试 N 肥为硫酸铵 ASN (Ammonium sulphate nitrate, 含量 99.00%, 白色晶体, 分析纯)。

表 1 供试土壤基础理化性状

Table 1 Physical and chemical properties of the soils tested

土壤质地	有机质 (g/kg)	全 N (g/kg)	碱解 N (mg/kg)	速效 P (mg/kg)	速效 K (mg/kg)	pH
砂土	12.21	0.74	50.48	12.15	162.47	7.94
轻黏土	16.59	1.14	72.06	14.98	227.43	8.08

1.2 试验设计与方案

试验设 6 个处理, 分别为: ①N (CK)、②N+10.8%DCD、③N+1%DMPP、④N+2%DMPP、⑤N+0.27%Nitrapyrin、⑥N+0.54%Nitrapyrin, 各硝化抑制剂用量均为推荐用量, 重复 4 次, 硫酸铵用量按 N 0.5 g/kg 风干土计算。

将硫酸铵和各种硝化抑制剂按试验设计要求溶解于水中后与 1 kg 风干土充分混匀放入 PVC 自封袋内, 在靠近袋口的地方用针扎一排通气小孔以创造良好的通气环境, 置于人工气候室中在 25℃ 黑暗条件下恒温恒湿培养, 培养期间采用称重法补水使土样水分含量始终保持田间持水量的 60%。在培养试验开始后的第 5、7、11、15、20、25、30 日进行土壤取样, 每次取样前将袋中土壤充分混匀, 取多点混合样 30 g 用于土壤含水量、土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量的测定。

1.3 测定项目与方法

土壤 pH 值、有机质、全 N 分别用 pH 计、重铬酸钾法以及 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解 BUCHI-350 全自动凯氏定氮仪进行测定; 碱解 N、速效 P、速效 K 分别采用碱解扩散法、碳酸氢钠浸提钼锑抗比色法及醋酸铵浸提火焰光度法进行测定; 土壤含水量用烘干法测定; 土样经 2 mol/L KCl 浸提过滤后, 分别用靛酚蓝比色法和钼锑钨还原-重氮化偶合比色法测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量。

1.4 数据分析

用 Excel 数据处理软件进行图表制作, 用 SPSS13.0 统计分析软件进行数据分析。

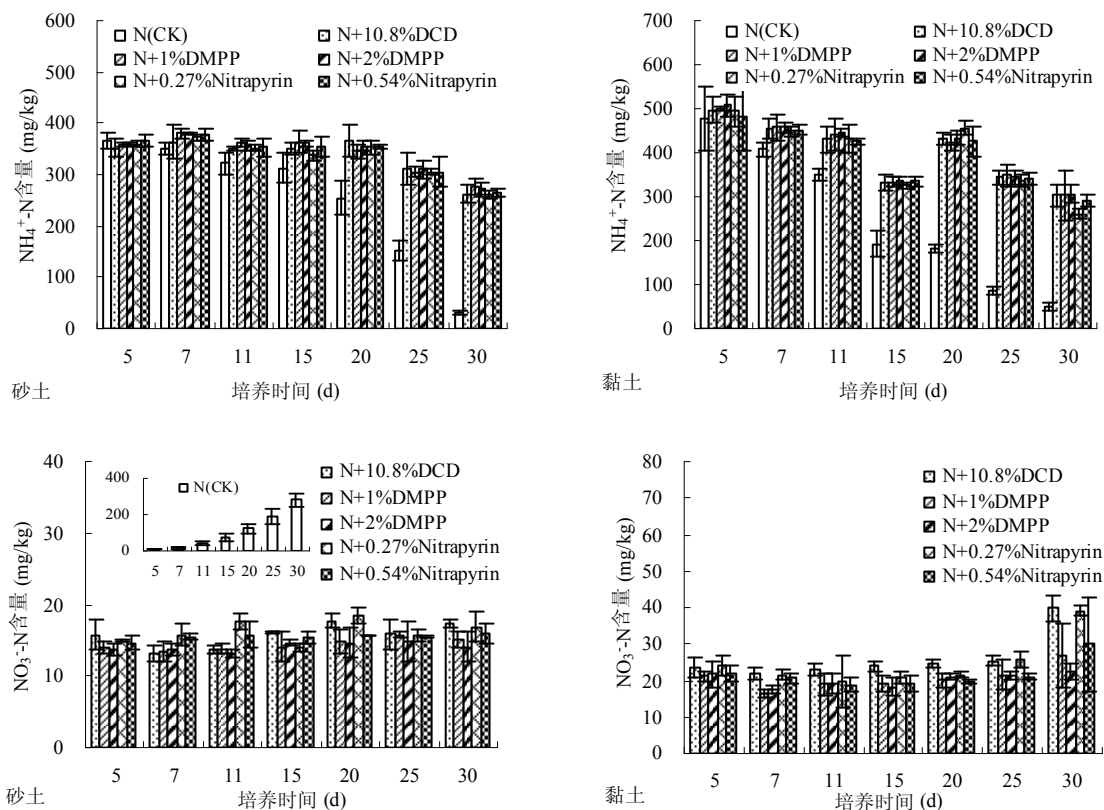
2 结果与分析

2.1 DCD、DMPP、Nitrapyrin 对石灰性土壤矿质氮含量的影响

由图 1 可知, CK 处理砂土和黏土从培养第 5 天至 30 天 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量分别降低了 333.46、425.71 mg/kg, 各硝化抑制处理 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量只降低了 83.12~100.11、187.30~233.72 mg/kg, 并且与 CK 处理差异随培养进程逐渐显著 ($p<0.01$)。培养 30 天时, N+10.8%DCD、N+1%DMPP、N+2%DMPP、N+0.27% Nitrapyrin 及 N+0.54% Nitrapyrin 处理砂土 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量分别较 CK 高 230.58、244.85、239.45、228.45、234.03 mg/kg, 黏土 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量分别较 CK 高 252.97、252.18、254.79、209.75、242.06 mg/kg。

培养期间, CK 处理砂土和黏土 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量分别增加了 267.49、436.88 mg/kg, 各硝化抑制处理 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量只增加了 0.37~1.95、0.66~16.22 mg/kg。培养结束时, N+10.8%DCD、N+1%DMPP、N+2%DMPP、N+0.27% Nitrapyrin 及 N+0.54% Nitrapyrin 处理砂土 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量较 CK 处理低 93.85%、94.61%、94.99%、94.01%、94.32%, 黏土 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量较 CK 处理低 91.82%、94.51%、95.38%、91.97%、93.85%。

以上结果可知, 未加硝化抑制剂的土壤硫酸铵水解后铵硝化速度很快, 而加入硝化抑制剂的土壤水解铵硝化速度减慢。培养期间, DMPP 处理土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量的减少幅度以及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量增加幅度最小, 说明对铵硝化抑制最强; 0.54% Nitrapyrin 处理的土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量增加幅度较 DMPP 处理稍高; 高浓度的抑

图 1 不同硝化抑制处理土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量变化Fig. 1 Changes of soil $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ contents in different nitrification inhibition treatments

制剂处理土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量增加幅度小于低浓度处理土壤。

2.2 DCD、DMPP、Nitrapyrin 对石灰性土壤表观硝化率的影响

CK 处理砂土和黏土表观硝化率随培养进程增加幅度最大, 培养期间增加了 86.00%、80.89%, 而 N+10.8%DCD、N+1%DMPP、N+2%DMPP、N+

0.27% Nitrapyrin 及 N+0.54% Nitrapyrin 处理砂土表观硝化率增加了 1.91%、1.52%、1.28%、2.09%、1.83%, 黏土表观硝化率增加了 7.04%、4.06%、2.72%、8.40%、4.68% (图 2)。可知, 各处理表观硝化率增加幅度大小为 N+0.27% Nitrapyrin > N+10.8%DCD > N+0.54% Nitrapyrin > N+1%DMPP > N+2% DMPP。

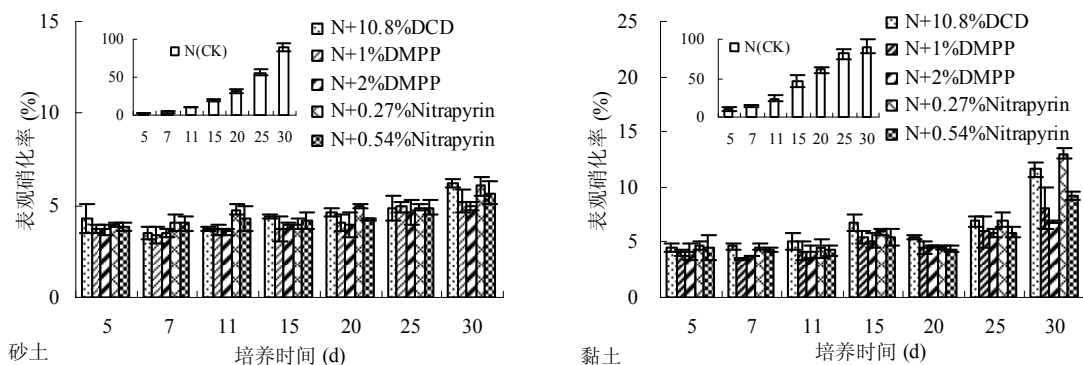


图 2 不同硝化抑制处理土壤表观硝化率变化

Fig. 2 Changes of soil nitrification rates in different nitrification inhibition treatments

2.3 DCD、DMPP、Nitrapyrin 对土壤硝化抑制率的影响

众多研究指出硝化抑制剂在砂壤土中的效果好于壤土或黏壤土, 并且作用时间更长, 这可能与偏黏土壤中的硝化抑制剂被土壤黏粒所吸附有关^[18-22]。DCD、DMPP、Nitrapyrin 在砂土中的硝化抑制率较黏土高(表2), 在验证前人研究结果的同时证明了土壤质地也会影响到硝化抑制剂在石灰性土壤中的抑制效果。

表2 不同硝化抑制处理下土壤的硝化抑制率

Table 2 Soil nitrification inhibition rates in different nitrification treatments

处理	硝化抑制率 (%)	
	砂土	黏土
N+10.8%DCD	99.39	96.29
N+1%DMPP	99.52	98.73
N+2%DMPP	99.86	99.85
N+0.27% Nitrapyrin	99.27	96.56
N+0.54% Nitrapyrin	99.50	98.20

注: 硝化抑制率 (%) = $(A-B) \times 100/A$ (A 为不加抑制剂处理的土壤培养前后 NO_3^- -N 含量之差, B 为添加硝化抑制剂处理培养前后 NO_3^- -N 含量之差)。

已有研究表明, DCD 的硝化抑制作用剂量效应明显, 而 DMPP 则不明显, 即较低浓度的 DMPP 就可以发挥显著的抑制效应^[20, 23]。表2数据显示, 抑制率最高的处理均为2个浓度的DMPP处理, 并且N+2%DMPP施入土壤后的 NH_4^+ -N含量虽然大于N+1%DMPP处理, 但差异很小, 证明了上述研究结果; 抑制率较高的为N+0.54% Nitrapyrin处理, N+0.27% Nitrapyrin与N+10.8%DCD处理土壤硝化抑制率最低且差异较小, 结合表中数据分析, 浓度对Nitrapyrin抑制效果虽有影响, 但影响较小。

López等^[24]研究表明, 在 NH_4^+ -N含量低的土壤中, Nitrapyrin的施用效果显著。本研究Nitrapyrin抑制效果较好也与石灰性土壤中 NH_4^+ -N含量偏低有关。

3 结论

(1) DCD、DMPP和Nitrapyrin施入石灰性土壤后均减缓了土壤中 NO_3^- -N含量的增加幅度, 使 NH_4^+ -N含量在培养了30天后仍保持较高水平, 从而在一定程度上抑制了硫酸铵水解形成的铵硝化作用。

(2) DCD、DMPP和Nitrapyrin在不同质地的石灰性土壤中的硝化抑制程度不同, 3种硝化抑制剂在砂土中的硝化抑制率较黏土高, 并且硝化抑制率最高

的处理均为2个浓度的DMPP处理, 其次为N+0.54% Nitrapyrin处理。

(3) N+2% DMPP处理土壤 NH_4^+ -N含量在培养期间减少幅度最小, 表观硝化率最低, N+1% DMPP次之; N+0.54% Nitrapyrin处理 NH_4^+ -N含量在培养期间减少幅度较小, 表观硝化率较低。结合试验方案可知, DCD用量最大, 但抑制效应却低于DMPP和Nitrapyrin, Nitrapyrin抑制效应虽略低于DMPP, 但用量最小, 高浓度的推荐用量仅占DMPP低浓度用量的54%, 并且在石灰性土壤中施用具有较好的效果。

参考文献:

- [1] 朱兆良, 文启孝. 中国土壤氮素. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992
- [2] 戴廷波, 曹卫星, 李存东. 作物增铵营养的生理效应. 植物生理学通讯, 1998, 34(6): 488-493
- [3] 董海荣, 张月辰, 李金才, 李存东, 耿博. 增铵营养条件下棉花的形态反应及干物质积累与分配. 棉花学报, 2001, 13(4): 293-296
- [4] 董海荣, 李金才, 李存东. 不同 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ 比例的氮素营养对棉花氮素代谢的影响. 应用生态学报, 2004, 15(4): 728-730
- [5] 朱兆良. 农田中氮肥的损失与对策. 土壤与环境, 2000, 9(1): 1-6
- [6] Amberger A. Research on dicyandiamide as a nitrification inhibitor and future outlook. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1989, 20(18/20): 1933-1955
- [7] Zerlla W, Barth T, Dressel J, Erhardt K, Horchler von Locquenghien K, Pasda G, Rädle M, Wissemeyer A. 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) -A new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture. Biol. Fertil. Soil, 2001, 34(2): 79-84
- [8] Macadam XMB, Prado A, Merino P, Estavillo JM, Pinto M, González-Murua C. Dicyandiamide and 3,4-dimethylpyrazole phosphate decrease N_2O emissions from grassland but dicyandiamide produces deleterious effects on clover. Journal of Plant Physiology, 2003, 160: 1517-1523
- [9] 黄益宗, 冯宗炜, 王效科, 张福珠. 硝化抑制剂在农业上应用的研究进展. 土壤通报, 2002, 33(4): 310-315
- [10] 武志杰, 史云峰, 陈利军. 硝化抑制作用机理研究进展. 土壤通报, 2008, 39(4): 962-970
- [11] Serna MD, Legaz F, Primo-Millo E. Efficacy of dicyandiamide as a nitrification inhibitor in citrus production. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58: 1817-1824
- [12] Delgado JA, Mosier AR. Mitigation alternative to decrease nitrous oxides emissions and urea-nitrogen loss and their effect on

- methane flux. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25: 1105–1111
- [13] Fettweis U, Mittelstaedt W, Schimansky C, Führ F. Lysimeter experiments on the translocation of the carbon-14-labelled nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) in gleyic cambisol. *Boil. Fertil. Soils*, 2001, 34: 126–130
- [14] Owens LB. Effects of nitrapyrin on nitrate movement in soil columns. *J. Environ. Qual.*, 2001, 10(3): 308–310
- [15] Weiske A, Benckiser G, Herbert T, Ottow J. Influence of the nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole 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. *Boil. Fertil. Soils*, 2001, 34: 109–117
- [16] Bañuls J, Quiñones A, Primo-Millo E, Legaz F. A new nitrification inhibitor (DMPP) improves the nitrogen fertilizer efficiency in citrus-growing system. *Developments in Plant and Soil Sciences*, 2002, 92: 762–763
- [17] 孙志梅, 武志杰, 陈利军, 马星竹. 硝化抑制剂的施用效果、影响因素及其评价. *应用生态学报*, 2008, 19(7): 1611–1618
- [18] Aulakh MS, Bijay S. Nitrogen losses and fertilizer N use efficiency in irrigated porous soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 47: 197–212
- [19] Barth G, Tucher S, Schmidhalter U. Influence of soil parameters on the effect of 3,4-dimethylpyrazole-phosphate as a nitrification inhibitor. *Biology and Fertility of Soils*, 2001, 34(2): 98–102
- [20] Barth G, Tucher S, Schmidhalter U. Effectiveness of 3,4-dimethylpyrazole-phosphate as nitrification inhibitor in soil as influenced by inhibitor concentration, application form, and soil matric potential. *Pedosphere*, 2008, 18(3): 378–385
- [21] Wu SF, Wu LH, Shi QW, Wang ZQ, Chen XY, Li YS. Effect of a new nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) on nitrate and potassium leaching in two soils. *Journal of Environmental Science*, 2007, 19: 841–847
- [22] 许超, 吴良欢, 张福锁. DMPP 农业应用研究进展. *土壤通报*, 2003, 34(5): 478–482
- [23] 夏建国, 李廷轩, 王应贵, 邓良基. 不同浓度双氰胺对土壤铵态氮变化的影响. *四川农业大学学报*, 1999, 17(4): 444–447
- [24] López NI, Austin AT, Sala OE, Méndez BS. Controls on nitrification in a water-limited ecosystem: Experimental inhibition of ammonia-oxidizing bacteria in the patagonian steppe. *Soil Biology and Biochemistry*, 2003, 35: 1609–1613

Effect Comparison of Three Different Types of Nitrification Inhibitors (DCD, DMPP and Nitrapyrin) in Calcareous Soils

LIU Tao¹, LIANG Yong-chao^{1,3}, CHU Gui-xin^{1,2}, MA Dan², LIU Qian², WANG Jian²

(1 Key Laboratory of Oasis Eco-agriculture of Xinjiang Production and Construction Group, Agronomy College, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832000, China; 2 Department of Resources and Environmental Science, Agronomy College, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832000, China; 3 Ministry of Agriculture Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrient Cycling, Institute of Soil and Fertilizer, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Nitrification inhibitors can increase N fertilizer use efficiency and decrease the potential N pollution. Incubation experiment was conducted in sandy and clay calcareous soils incubated in growth chamber at 25°C in dark condition in order to compare the effect of three different types of nitrification inhibitors (NI), namely, dicyandiamide (DCD), 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) and Nitrapyrin on (NH₄)₂SO₄ nitrification inhibition. During 30 days incubation time, an obvious nitrification inhibitions were observed after nitrification inhibitors applied, soil NH₄⁺-N contents were improved by 228.45 – 244.85 mg/kg and 209.75 – 254.79 mg/kg in sandy and clay soil respectively, while soil NO₃⁻-N contents were reduced by 93.85% – 94.99% and 91.82% – 95.38% in sandy soil and clay soil respectively. Significant nitrifications were occurred, soil apparent nitrification rates under control condition (CK) were increased by 86.00% and 80.89% while were only improved by 1.28% – 2.09% and 2.72% – 8.40% in sandy soil and clay soil respectively after nitrification inhibitors added. From above results the conclusion can be made that DCD, DMPP and Nitrapyrin all three nitrification inhibitors exert an obviously nitrification inhibition effect, nitrification rate in sandy soil were higher than that in clay soil, the order of inhibition effects were as follow: DMPP>Nitrapyrin>DCD.

Key words: Nitrification inhibitor, Calcareous soil, Mineral N, Nitrification rate, Nitrification inhibition rate