

尿酶抑制剂氢醌在提高尿素肥效中的作用

周礼恺 武冠云 张志明 曹承绵 李荣华

(中国科学院林业土壤研究所)

摘 要

用棕壤进行的模拟、盆栽和田间试验的结果表明: 1. 氢醌对土壤脲酶活性的抑制率随其用量的增多而增大; 脲酶活性得以恢复的时间随氢醌用量的减少而缩短。2. 适当用量的氢醌能提高春小麦对于尿素氮的利用率和减少尿素氮的气态损失。3. 将适当用量的氢醌与尿素于播种前一同施入土中, 能显著地提高玉米产量并省去追施氮肥的工序。4. 在施有氢醌的处理, 不曾发现在土壤、小麦茎秆和籽实中有氢醌的累积。

氢醌是至今获得专利的数十种脲酶抑制剂中最有应用前景的一种有机化合物^[1]。比起其他的抑制剂来, 它对土壤脲酶活性的抑制效果较好, 对植物很少毒害, 在土壤中极少残留, 而且价格也比较便宜。然而, 直到现在, 有关的工作仍多限于实验室的测定^[2], 至于它的实际应用效果, 则仅有零星的报道^[3,4]。鉴于尿素肥料将成为世界农业中最重要的—种固体氮肥, 我国的尿素施用量也在不断地急剧增长, 且它在土壤脲酶的作用下释出的氨常对植物幼苗产生毒害和导致较多的气态损失, 系统地研究氢醌在提高尿素肥效中的作用并在此基础上拟定合理地施用尿素的措施将具有重要的经济意义。本工作即为此而进行的。

一、氢醌对土壤脲酶活性的抑制率随时间的变化

关于氢醌对土壤脲酶活性的抑制率的所有报道, 均系培养 5—10 小时后的测定结果^[5]。从实用的观点看, 它们仅有有限的意义。这是因为施肥实践需要了解在施有氢醌的情况下, 土壤脲酶活性于作物生育期间的变化规律, 并在此基础上确定适宜的氢醌用量, 使尿素的酶解产物——氨得以适时地满足作物的生长需要。为此, 我们在实验室条件下进行了模拟实验, 以探明不同用量的氢醌对土壤脲酶活性的抑制率随时间的变化。

取 250 克过 1mm 筛的风干棕壤 (0—20cm, 采自辽宁省昌图县) 置入 9 × 9 × 6cm³ 的塑料培养盒中, 均匀地加入 10ml 10% 的尿素溶液和不同用量 (相当于土重的 25、50、100 和 200ppm) 的氢醌水溶液, 使土壤的含水量保持在田间持水量的 65%, 并于 30℃ 时在恒温恒湿箱中培养。在培养的第 1、7、15、30、45、60 和 75 天, 按 Douglas 与 Bremner 法^[6], 测定土壤中的残余尿素量, 并据此计算脲酶活性的抑制百分率:

$$\frac{A - B}{C - B} \times 100$$

式中A为加有脲酶抑制剂的土样中的尿素含量，B为未加脲酶抑制剂的土样中的尿素含量，C为加入土样的尿素量，(A - B)为添加脲酶抑制剂后的土壤脲酶活性的变化，(C - B)为未加脲酶抑制剂时的土壤脲酶活性。

实验开始后5小时测得的氢醌对于土壤脲酶活性的抑制率(64—74%)，与有关文献[5]中报道的(60—69%)相似。

图1表明，在加入不同用量的氢醌后，土壤的脲酶活性均受到了不同程度的抑制，并随时间而有不同程度的恢复(表现在抑制率的降低)。

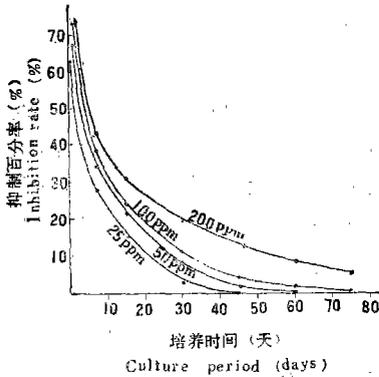


图1 不同用量的氢醌对土壤脲酶活性的抑制率随时间的变化
 Fig. 1 Inhibition rate of soil urease activity by various application rates of hydroquinone as a function of culture duration

氢醌对土壤脲酶活性的抑制率随其用量的增多而增大；脲酶活性得以恢复的时间随氢醌用量的减少而缩短。在施用较低量(25和50ppm)的氢醌时，土壤的脲酶活性于培养的第30和45天后即分别恢复到了原有的水平。我们曾据此拟定了田间条件下的氢醌施用量(200克/亩)。业经发现，将该用量的氢醌与尿素肥料于播种前一同施入土壤后，玉米在整个生长期能获得正常的氮素营养；而施用高量氢醌(>200克/亩)时，也是在将尿素作为种肥的情况下，它则在生育后期出现了脱肥的症状——下部叶片枯黄、上部叶片呈黄绿色、果穗较小。这显然是因为高量氢醌过多地抑制了施入尿素的酶促转化，而玉米的吸氮规律是“前轻后重”，从而导致了作物后期氮素营养的匮乏。

施用氢醌后的一段时间里土壤的脲酶活性得以恢复，说明了氢醌对于脲酶分子的活性部位——巯基和含咪唑的配体等的抑制是一种可逆的抑制。为此，适量氢醌的施用不会导致尿素分子的淋失。

二、氢醌在提高植物对于尿素的利用率和减少氨的气态损失中的作用

关于氢醌在提高植物对于尿素氮的利用率中的作用问题，Caláncea 与 Kiss^[3]曾在盆栽条件下对多花黑麦草(*Lolium multiflorum*)进行过研究，但其多数处理的氢醌用量失之过高，致使供试植物更多地是从土壤中吸取所需的氮，从而在一定程度上掩盖了氢醌在提高尿素氮的利用率中的作用。至于氢醌在减少尿素氮的气态氨损失中的作用，则至今还不曾见到任何报道。为此，我们利用盆栽试验进行了这些方面的研究。

将2克(¹⁵NH₂)₂CO₃、1克K₂HPO₄和不同量(0、10、20和40毫克)的氢醌均匀地混入5公斤过2毫米筛的风干棕壤(0—20厘米，采样地点同模拟实验)后置于密氏盆中，播种前透水一次，并将渗漏水倒回盆中。在整个作物生育期间，使土壤含水量保持在田间持水量的65%。供试作物为春小麦。设7次重复，分别在小麦的分蘖盛期和成熟

期采集植物和土壤样品进行考种和氮量分析。全氮量的测定用凯氏法; ^{15}N 量的测定用质谱法。

由表 1 可以看出,低量氢醌能显著地提高小麦籽实的产量,中量及高量氢醌的作用则不显著。

表 1 不同氢醌用量对于小麦籽实产量的影响

Table 1 Influence of various application rates of hydroquinone on the grain yields of spring wheat

氢醌用量 (mg/pot) Application rate of hydroquinone	产量 (g/pot) Grain yield	增产率 (%) Increasement	t 检验值* t-test value
0	20.34±1.35	0	
10 (低量)	22.42±0.90	10.23	4.02
20 (中量)	21.27±0.94	4.57	1.95
40 (高量)	20.91±1.15	2.80	1.40

* $t_{0.05} = 2.571$ 。

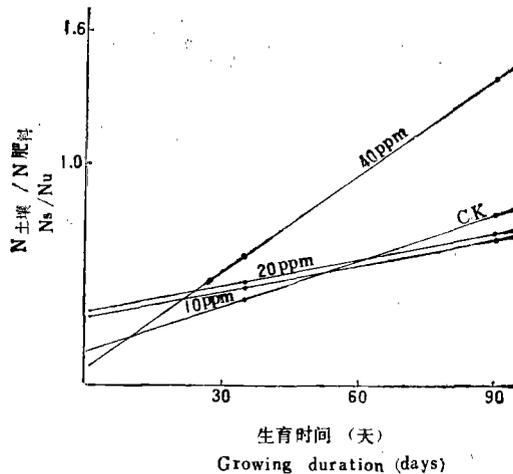


图 2 不同用量的氢醌对春小麦吸收的土壤氮 ($N_{\text{土壤}}$) 与肥料氮 ($N_{\text{肥料}}$) 的比值的影响

Fig. 2. Influence of various application rates of hydroquinone on the ratio of nitrogen absorbed from soil (N_s) to that from urea fertilizer (N_u) by spring wheat

图 2 表明,在作物生育前期,适当用量的氢醌使作物从土壤中吸收了较多的氮;而在生育后期,则增多了作物对于肥料氮的吸收。这对尿素氮的有效持续供应,以满足作物生育后期对于氮的更多需要,无疑是有益的。至于高量氢醌的处理,由于土壤的脲酶活性受到了较强的抑制,使作物吸收的氮量更多地来自土壤。这在作物的生育后期表现得尤为明显。因此,施用过多的氢醌不利于尿素肥效的发挥。成熟期的小麦植株对于尿素氮的利用率(表 2)也说明了这一点:施用低量和中量的氢醌有助于提高小麦植株对于尿素氮的利用率;而施用高量的氢醌则使该利用率甚至低于对照。

表 2 不同氢醌用量在提高尿素氮的利用率和减少其气态损失中的作用
 Table 2 Roles of various application rates of hydroquinone in increasing the utilization rate of urea-N and decreasing its gaseous loss

氢醌用量 (mg/pot) Application rate of hydroquinone	施入的尿素 氮量 (g/pot) Application rate of urea-N	残留的尿素氮 Residual urea-N in soil		被吸收的尿素氮 Absorbed urea-N by plant		气态损失的尿素氮 Gaseous loss of urea-N from soil	
		残留量 (g/pot) Amount	残留率 (%) Rate	吸收量 (g/pot) Amount	吸收率 (%) Rate	损失量 (g/pot) Amount	损失率 (%) Rate
0	0.9000	0.0519	5.77	0.4403	48.92	0.4078	45.31
10	0.9000	0.0612	6.80	0.4733	52.59	0.3655	40.61
20	0.9000	0.1123	12.48	0.4678	51.98	0.3199	35.54
40	0.9000	0.1727	19.19	0.3167	35.19	0.4106	45.62

表 2 还表明,低量及中量氢醌使尿素氮的损失率有了降低。考虑到在本试验条件下已排除了淋失的可能性,故适当用量的氢醌能有效地减少尿素氮的酶解产物——氨的气态损失。

三、氢醌在提高作物产量中的作用

1984—1985 年,我们在辽宁省昌图县的中等肥力的棕壤上布置了玉米田间试验,以了解氢醌与尿素肥料一同施用时在提高作物产量中的作用。试验设三个处理:(1) 1/2 尿素用量作种肥(施至 6cm 左右的土层深处)+ 1/2 尿素用量作追肥;(2) 全部尿素用量作种肥(施至 12—15cm 的土层深处);(3) 全部尿素用量作种肥+氢醌(一同施至 12—15cm 的土层深处)。各处理均施用等量(50 斤/亩)的过磷酸钙。小区面积为 50m²,三次重复。1984 年的尿素用量分三个等级:30、50 和 70 斤/亩;1985 年分两个等级:30 和 50 斤/亩。氢醌用量为 200 克/亩。

表 3、4 说明,在昌图县的棕壤上,于不同用量尿素肥料的基础上施用氢醌均获得了一定的增产效果:与通常的施肥方法(种肥+追肥)相比,施用氢醌后的增产幅度为 6.6—9.7%;与深施尿素的相比,除个别的不显著外,增产幅度为 5.1—7.9%。而在通常的尿素施肥方法与深施处理间,除个别例外,作物的产量则很少差别。

在辽宁省铁岭县的中等肥力的棕壤上进行的玉米试验,也获得了类似的结果(表 5)(仅设置处理 2 与 3,尿素及过磷酸钙的用量均为 50 斤/亩,氢醌用量为 200 克/亩,小区面积为 60m²,三次重复),施用氢醌后的作物产量增加了 6.9%;百粒重增加了 10.3%。

物候学观察及考种结果表明,在生育前期,施氢醌处理的玉米叶片呈淡绿色、植株比较矮小;但自营养生长盛期以后,植株则比对照的健壮;成熟后的穗长和穗粒数分别比对照增长了 3.3 和 7.7%。

在我国北方地区,通常需在盛夏时给高秆作物追施 1—2 次氮肥,以满足作物整个生育期间的氮素需要。这是一项颇为辛苦的劳动。曾有人于播种前将氮肥一次深施入土

表 3 氢醌在提高玉米产量中的作用 (辽宁省昌图县, 1984 年)

Table 3 Effect of hydroquinone on maize yield increase
(Changtu county, Liaoning province, 1984)

处 理 Treatment	产量(斤/亩) Yield (jin/mu)	增产百分数及 <i>t</i> 检验值* Increment (%) and <i>t</i> -test value	
尿素用量(30 斤/亩) Application rate of urea (30jin/mu)			
1	979±24	0	0
2	993±29	1.4, <i>t</i> = 0.64	0
3	1044±11	6.6, <i>t</i> = 4.26	5.1, <i>t</i> = 2.85
尿素用量(50 斤/亩) Application rate of urea (50jin/mu)			
1	984±22	0	0
2	1044±24	5.1, <i>t</i> = 3.19	0
3	1058±29	8.5, <i>t</i> = 4.00	2.3, <i>t</i> = 1.10
尿素用量(70 斤/亩) Application rate of urea (70jin/mu)			
1	998±21	0	0
2	1017±27	1.9, <i>t</i> = 0.96	0
3	1095±33	9.7, <i>t</i> = 4.30	7.7, <i>t</i> = 3.17

* $t_{0.05} = 2.447$ 。

表 4 氢醌在提高玉米产量中的作用 (辽宁省昌图县, 1985 年)

Table 4 Effect of hydroquinone on maize yield increase
(Changtu county, Liaoning province, 1985)

处 理 Treatment	产量(斤/亩) Yield (jin/mu)	增产百分数及 <i>t</i> 检验值* Increment (%) and <i>t</i> -test value	
尿素用量(30 斤/亩) Application rate of urea (30jin/mu)			
1	842.6±34	0	0
2	847.5±55	0.6, <i>t</i> = 0.47	0
3	914.4±24	8.5, <i>t</i> = 3.42	7.9, <i>t</i> = 3.39
尿素用量(50 斤/亩) Application rate of urea (50jin/mu)			
1	897.8±22	0	0
2	901.7±12	0.4, <i>t</i> = 0.42	0
3	960.1±14	6.9, <i>t</i> = 5.61	6.5, <i>t</i> = 5.56

* $t_{0.05} = 2.447$ 。

表 5 氢醌在提高玉米产量中的作用 (辽宁省铁岭县, 1985 年)

Table 5 Effect of hydroquinone on maize yield increase
(Tieling county, Liaoning province, 1985)

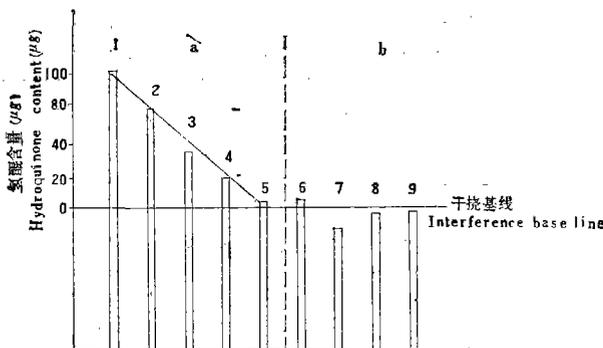
处 理 Treatment	产量(斤/60m ²) Yield (jin/60 m ²)	增产百分数及 <i>t</i> 检验 值* Increment (%) and <i>t</i> -test value	百粒重(克) Grain weight (g/100 grains)	增重(%) Increment (%)
2	86.70±1.19	0	27.80	0
3	92.72±1.29	6.9, <i>t</i> = 4.90	30.67	10.3

* $t_{0.05} = 2.447$.

壤,但效果往往并不显著。将尿素肥料与氢醌在播种前一同施入土壤,则不仅能省去盛夏时的追肥工序,而且能获得比较满意的增产效果。我们在布置田间小区试验的同时,曾在沈阳和铁岭郊区的棕壤上作了大面积的对比试验:一为通常的尿素施肥方法(种肥+追肥),一为春起垅或秋起垅时将尿素肥料与氢醌一同施用。结果在 200 余亩的玉米地上,用后一方法获得了平均为 8.6% 的增产量。

四、氢醌的毒害问题

从理论上讲,残留在土壤中的氢醌不对植物或土壤生物产生毒害,因为它或被光解,或被氧化成醌,后者是土壤腐殖物质的一种基本结构单元。Radulescu 等^[7]的工作为此提供了佐证:淋溶黑钙土和冲积土的呼吸强度仅在施用最高量(0.12 毫克/克土)的氢醌时有稍许降低,低量氢醌能使之增强;磷酸酶的活性在存在低量氢醌时与对照的很少区别,在存在高量氢醌时有所增强;蔗糖酶和过氧化氢酶的活性则与对照的很少差别。这说明,适宜用量的氢醌对土壤微生物的生命活动和与碳、磷转化有关的土壤酶的活性或很少



1. 原始土样 + 100 µg 氢醌 Original soil sample + 100 µg hydroquinone
2. 原始土样 + 80 µg 氢醌 Original soil sample + 80 µg hydroquinone
3. 原始土样 + 40 µg 氢醌 Original soil sample + 40 µg hydroquinone
4. 原始土样 + 20 µg 氢醌 Original soil sample + 20 µg hydroquinone
5. 原始土样 Original soil sample
6. 对照 Control
7. 低量氢醌 (10 毫克/盆) Low rate of hydroquinone (10mg pot)
8. 中量氢醌 (20 毫克/盆) Medium rate of hydroquinone (20mg pot)
9. 高量氢醌 (40 毫克/盆) High rate of hydroquinone (40mg pot)

图 3 土壤中的氢醌含量

Fig. 3 Hydroquinone content in soils

影响,或有一定的刺激作用。尽管如此,我们仍在作物收获后采集了盆栽试验的土壤及植物样品,以进行氢醌含量的测定。土壤及植物样品的氢醌含量分别用荧光法和纸层析法测定¹⁾。

图 3(a) 是将不同用量的氢醌加入原始土样后获得的甲醇提取液在荧光分光光度计上于 329nm (氢醌特征峰) 处测得的荧光强度值 ($E_x = 265\text{nm}$, $E_m = 275\text{nm}$, 方法的灵敏度为 0.33ppm) 和据此作出的标准曲线。图 3(b) 为盆栽试验结束后测得的不同处理的土壤氢醌含量,测得的数值均低于干扰基线。

图 4 是将盆栽试验结束后的小麦茎秆和籽实的乙醚抽提液点样层析后的纸层析图谱 (展开剂为 1:1 的 0.1N HCl: 甲醇,检测下限为 $2\mu\text{g}$)。除在层析前将 $5\mu\text{g}$ 氢醌加入对照时检出了氢醌外,所有处理(包括对照)的试样均未检出氢醌。为此,在施有不同用量氢醌的盆栽试验的诸处理里,经过一个生长周期,不曾发现在土壤、小麦茎秆和籽实里有氢醌的累积。

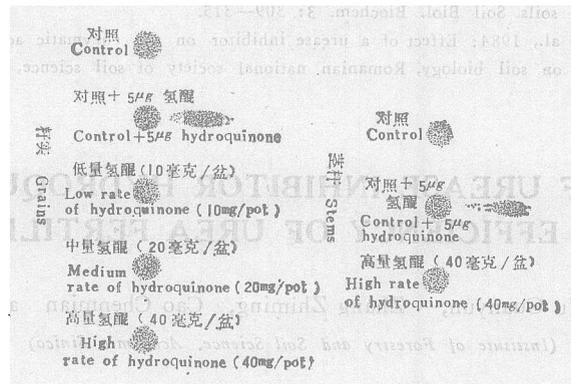


图4 小麦茎秆和籽实中的氢醌含量

Fig. 4 Hydroquinone content in stems and grains of wheat

五、讨 论

提高尿素肥效的问题曾引起过一些学者的注意。他们多着眼于改善尿素肥料的物理和化学性状,以减少它在土中的损失和延缓它的分解。包被尿素、尿素的酸性衍生物,乃至新近报道的“超颗粒尿素”都是据此而研制的。然而,尿素氮转化成为植物可以利用的氨,只有在土壤脲酶的作用下才能得以进行。为此,提高尿素肥效的根本途径,在于适当地调节土壤的脲酶活性。可惜的是,不论在国外或在国内,有关的研究都甚为少见。本工作虽对此作了一些研究,但仍有许多问题需要进一步探讨。例如:不同的土壤具有不同强度的脲酶活性,不同的作物在其生育期间具有不同的吸氮规律,这就需要布置更多的试验,根据具体情况确定氢醌的最适用量和施用时间;评价不同条件下控制土壤脲酶活性的实际效果,更涉及多方面的知识;此外,在我们的试验里,氢醌系用手工操作,与尿素肥料

1) 谢重阁、赵晓燕: 土壤及植物样品中的氢醌含量的测定方法(待刊稿)

机械地混合在一起,这就不能充分地保证施入土壤的所有氢醌能均匀地被覆在尿素颗粒上,从而较难获得十分满意的效果。我们深信,随着脲酶抑制剂的研究和应用工作的深入开展,尿素肥效将会得到较大的提高。

参 考 文 献

- [1] Bremner, J. M. and Douglas, L. A., 1971: Inhibition of urease activity in soils. *Soil Biol. Biochem.*, 3: 297—307.
- [2] Burns, R. G. (edit.), 1978: *Soil Enzymes*. Academic Press, London.
- [3] Calancea, L. and Kiss, S., 1984: Effect of hydroquinone on the uptake of nitrogen from soil reserve and urea by *Lolium multiflorum*. 5th symposium on soil biology, Romanian national society of soil science, Bucharest, 65—68.
- [4] Tomlinson, T. E., 1970: Urea: Agronomic application. *Proc. Fert. Soc.*, 113: 1—76.
- [5] Mulvaney R. L. and Bremner, J. M., 1984: Control of urea transformations in soils. in "Soil Biochemistry", Vol. 5. (edit. by E. A. Paul and J. N. Ladd, Pub. Marcel Dekker N. Y.)
- [6] Douglas, L. A. and Bremner, J. M., 1971: A rapid method of evaluating different compounds as inhibitors of urease activity in soils. *Soil Biol. Biochem.* 3: 309—315.
- [7] Daniela Radulescu et al., 1984: Effect of a urease inhibitor on the enzymatic activities and respiration of soil. 5th symposium on soil biology, Romanian national society of soil science, Bucharest, 69—73.

EFFECT OF UREASE INHIBITOR HYDROQUINONE ON THE EFFICIENCY OF UREA FERTILIZER

Zhou Likai, Wu Guanyun, Zhang Zhiming, Cao Chenmian and Li Yonghua

(*Institute of Forestry and Soil Science, Academia Sinica*)

Summary

Results of simulation, pot and field experiments with brown earth showed that (1) the inhibition rate of soil urease activity by hydroquinone increased with increasing application rate of the latter, and the duration necessary for the restoration of urease activity decreased with decreasing application rate of this organic compound; (2) applying proper amount of hydroquinone increased the utilization rate of urea-N by spring wheat and decreased the gaseous loss of urea-N; (3) applying proper amount of hydroquinone and urea before sowing without topdressing of urea in growing period markedly increased the yield of maize; and (4) in treatments of applying hydroquinone, no accumulation of this compound was found in soils, stems and grains.