

# 新型吡唑类化合物 DL-1 的硝化抑制效应初探\*

孙志梅<sup>1,2</sup> 梁文举<sup>1</sup> 武志杰<sup>1\*</sup> 左秀锦<sup>3</sup> 史云峰<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039; <sup>3</sup> 大连大学环境与化学工程学院, 大连 116622)

**【摘要】** 以国内外应用较为广泛的硝化抑制剂双氰胺(DCD)为参比对象, 采用室内培养方法, 对新型吡唑类化合物 DL-1 的硝化抑制效应进行初步探讨. 结果表明, DL-1 对土壤中铵的氧化过程具有显著的抑制效应, 前 3 周的硝化抑制率可达 70% 以上, 且硝化抑制能力在第 14 天至 28 天最强. 与等量 DCD 相比, 施用量为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  氮量 1.0% 的 DL-1 在 14、21 和 28 d 使土壤中的  $\text{NO}_3^-$ -N 含量分别下降 26.23%、33.27% 和 23.31%; 与不加抑制剂的对照处理相比, 土壤  $\text{NO}_3^-$ -N 含量则分别下降了 71.12%、69.10% 和 55.14%. 当 DL-1 用量为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  氮量的 2.0% 时, 土壤的硝化作用受到了更强烈的抑制, 到培养第 90 天试验结束, 土壤中的  $\text{NO}_3^-$ -N 含量始终维持在较低水平.

**关键词** 吡唑类化合物 DL-1 DCD  $\text{NH}_4^+$ -N  $\text{NO}_3^-$ -N 表观硝化率 硝化抑制率

**文章编号** 1001-9332(2006)02-0201-04 **中图分类号** S155.4<sup>+</sup>1 **文献标识码** A

**Inhibitory effect of pyrazole compound DL-1 on soil nitrification: A preliminary study.** SUN Zhimei<sup>1,2</sup>, LIANG Wenju<sup>1</sup>, WU Zhijie<sup>1</sup>, ZUO Xiujin<sup>3</sup>, SHI Yunfeng<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup> Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; <sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; <sup>3</sup> Department of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China). *Chin. J. Appl. Ecol.*, 2006, 17(2): 201~204.

The study with soil incubation test under constant temperature and humidity showed that compared with DCD, DL-1 could significantly inhibit the oxidation of soil ammonium. In the first 3 weeks of incubation, DL-1 had an inhibitory effect of >70% on soil nitrification, with the best effect during 14~28 d of incubation. On the 14, 21, and 28 d of incubation, DL-1 with its dosage being 1.0% of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -N decreased the soil  $\text{NO}_3^-$ -N content by 26.23%, 33.27% and 23.31%, respectively, compared with the same dosage of DCD, and by 71.12%, 69.10% and 55.14%, respectively, compared with no inhibitors applied. When the dosage of DL-1 accounted for 2.0% of applied N, soil nitrification was strongly inhibited, and soil  $\text{NO}_3^-$ -N content remained at a lower level till to the end (90 d) of incubation.

**Key words** Pyrazole compound, DL-1, DCD,  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N, Apparent nitrification rate, Nitrification-inhibition rate.

## 1 引言

往化学氮肥中添加生化抑制剂来调节氮在土壤中的转化进程以提高肥料氮的利用率, 是一项很有发展潜力的氮肥管理技术<sup>[19]</sup>. 与包膜肥料相比, 添加抑制剂的稳定肥料由于其生产工艺简单, 生产成本相对较低, 施用效果比较显著, 一直受到国内外研究领域和肥料工业的广泛重视. 在当前世界上施用的全部氮肥品种中, 铵态氮肥和产铵态氮肥的数量占到了 90% 以上<sup>[21]</sup>. 施用硝化抑制剂来延缓  $\text{NH}_4^+$  在土壤中的氧化进程, 以减少  $\text{NO}_3^-$ -N 的淋溶损失和氮氧化物的排放, 减轻环境污染, 提高其所含氮素的利用率, 将具有更加重要的现实意义. 但到目前为止, 真正能够在生产中大规模推广应用的硝化抑制剂品种很少. 在国内外居主导地位的硝化抑

制剂 DCD, 其硝化抑制效果虽然较好<sup>[4, 17, 18]</sup>, 但存在着自身难以克服的缺点, 如水溶性较高, 易淋溶<sup>[2, 11]</sup>; 硝化抑制率较低, 施用量较大<sup>[22]</sup>; 重复施用, 由于形成的微植物区系的影响, 导致其降解速率加快, 半衰期缩短<sup>[14]</sup>; 施用不当或施用量过大时, 容易造成对植物的毒害甚至在农产品中的残留<sup>[9]</sup>等. 而且, 由于现有硝化抑制剂的作用效果受土壤环境条件的影响较大<sup>[11, 15]</sup>, 有关的研究结果也不太一致. 因此, 新型硝化抑制剂的开发与应用, 以及与其有关的基础研究和应用研究, 都是值得重视的问题<sup>[24]</sup>. 吡唑环是一个较好的活性基团, 许多吡唑类

\* 国家高新技术研究发展计划项目(2004AA246020)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-445)和中国科学院知识创新工程重大资助项目(KZCX1-SW-19).

\*\* 通讯联系人.

2005-04-11 收稿, 2005-08-11 接受.

衍生物都具有较高的生物活性<sup>[23]</sup>,而且由于其本身的高效、低毒和结构的多样性,目前在农药行业中已扮演起重要的角色,并成为植物保护剂研究的热点<sup>[6]</sup>.而将吡唑类化合物用作硝化抑制剂的研究,只有德国的 BASF 公司近几年对 3,4-二甲基吡唑(DMPP)的硝化抑制效应进行了较为深入系统的报道<sup>[1,13,22]</sup>,并已含有该抑制剂的肥料开发为商品投放于欧洲市场,但目前在我国的试验研究较少.本研究的供试化合物 DL-1 亦为吡唑类化合物,但与 DMPP 相比,其合成工艺简单、所需原料来源广泛、成本低、回收率高.而且目前已有工业生产该产品,市场价格较低.经小鼠急性经口毒性试验检验,该化合物属低毒物质.本文以国内外应用较为广泛的硝化抑制剂 DCD 为参比对象,采用室内培养的方法,对 DL-1 的硝化抑制效应进行初步研究,以探讨其在农业生产中用作硝化抑制剂的可行性.

## 2 材料与方法

### 2.1 试验材料

供试土壤采自沈阳市苏家屯区十里河镇中国科学院沈阳生态实验站,为潮棕壤.新鲜土样采回试验室后剔除杂物及残留根系,过 10 目筛备用.其基本理化性质为, pH(土水比 1:2.5)6.67,有机质 17.32 g·kg<sup>-1</sup>,全氮 1.14 g·kg<sup>-1</sup>,碱解氮 105.26 mg·kg<sup>-1</sup>,速效磷 12.13 mg·kg<sup>-1</sup>,速效钾 122.00 mg·kg<sup>-1</sup>.供试含氮化合物(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、DCD 均为分析纯试剂,杂环氮化合物 DL-1 由大连大学合成提供.

### 2.2 试验设计

采用室内培养的方法,试验设置 4 个处理:1)N,只施用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;2)N+1.0%DCD,DCD 用量为纯氮量的 1.0%;3)N+1.0%DL-1,DL-1 用量为纯氮量的 1.0%;4)N+2.0%DL-1,DL-1 用量为纯氮量的 2.0%.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用量按 1.00 g N·kg<sup>-1</sup>干土施用,重复 4 次.将相当于 300 g 烘干土的鲜土与所需(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和抑制剂(DCD 或 DL-1)充分混匀后装入 10 cm×10 cm×10 cm 的塑料方盒中,用保鲜膜封口,并均匀扎上数个小孔,以使土壤在培养过程中保持充分好气的条件,然后置于 30℃ 培养箱中恒温恒湿培养.培养期间,每天采用称重法补水 1 次,使土壤含水量保持在田间持水量的 60%.培养试验开始后前 1 周内分别于第 1 天、第 3 天、第 5 天和 7 天取样,1 周后每周取样 1 次,7 周后每 10 d 取样 1 次,培养至 3 个月时试验结束.

### 2.3 分析测试方法

每次取样后,立即用 2 mol·L<sup>-1</sup>KCl 溶液浸提土样<sup>[8]</sup>,开氏定氮仪测定土壤中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量.土壤表观硝化率根据土壤中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量占土壤矿质氮总量的百分含量计算<sup>[3,7]</sup>;抑制剂的硝化抑制率根据下式计算:

$$\text{硝化抑制率}(\%) = (A - B) \times 100 / A^{[10]}$$

式中,A 代表不加抑制剂处理的土壤培养前后 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量之差(mg·kg<sup>-1</sup>),B 代表加抑制剂处理的土壤培养前后 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量之差(mg·kg<sup>-1</sup>).

试验数据采用 SPSS 10.0 统计分析软件进行统计分析.

## 3 结果与讨论

### 3.1 DL-1 的施用对土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量的影响

硝化抑制剂是指能够对土壤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 氧化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 或 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的过程起抑制作用的化合物,分为天然和人工合成的化合物两大类,其抑制的结果首先应表现为土壤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量的提高或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量的降低<sup>[16,20]</sup>.图 1 结果表明,从培养后第 7 天开始,N+1.0%DL-1 和 N+2.0%DL-1 两处理土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量均已显著高于单施(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 N 处理,但与处理 N+1.0%DCD 间的差异还不显著;培养至第 21 天时,两处理土壤的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量已显著高于 N+1.0%DCD 处理(P<0.01);培养至第 28 天时,各处理间的差异均达极显著水平,其中以处理 N+2.0%DL-1 的土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量最高,N+1.0%DL-1 其次,分别比处理 N+1.0%DCD 和 N 提高了 8.77%、4.27%和 15.69%、10.90%;此后,N+1.0%DL-1 和 N+1.0%DCD 两处理间的土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量相当,但却一直显著高于不加抑制剂的 N 处理,直到培养第 90 d 试验结束.

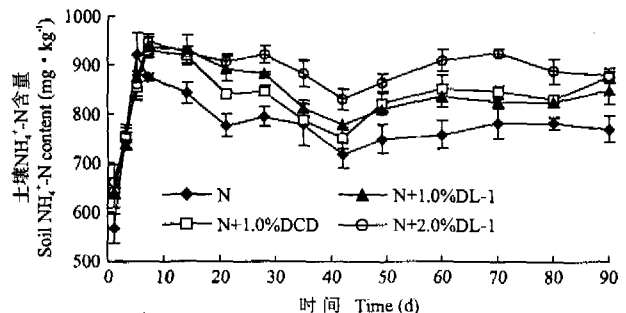


图 1 不同处理土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量的动态变化

Fig. 1 Dynamics of soil NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N content under different treatments. The error bars indicate standard deviations, n=4. The same below.

### 3.2 DL-1 的施用对土壤 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量的影响

DL-1 的施用对土壤 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量的影响,比对土壤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量的影响更加显著(图 2).从 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量的变化看,在培养后的第 3 天,DL-1 就表现出了对铵氧化的抑制效应,施用 DL-1 的土壤 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量即显著低于 N 处理(P<0.01),但与 DCD 处理相比差异还不显著.培养第 7 天至第 35 天期间,施用 DL-1 的两处理与 N+1.0%DCD

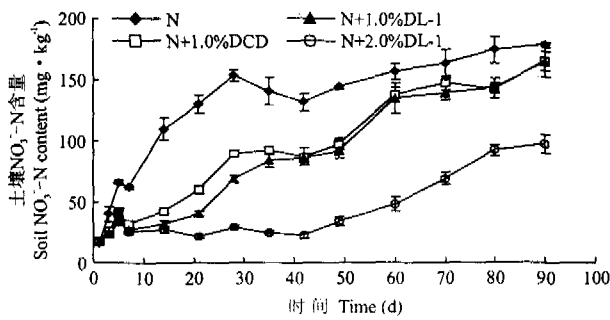


图2 不同处理土壤  $\text{NO}_3^-$ -N 含量的动态变化

Fig.2 Dynamics of soil  $\text{NO}_3^-$ -N content under different treatments.

处理相比,土壤  $\text{NO}_3^-$ -N 含量的差异已达极显著水平( $P < 0.01$ ).此结果表明,与 DCD 相比,等量 DL-1 的施用在此期间表现出了对土壤硝化过程更强的抑制效应;占纯 N 量 2.0% 的 DL-1 的施用对土壤硝化作用的抑制效应更强,整个培养期间,土壤  $\text{NO}_3^-$ -N 含量始终维持在较低的水平.从图 2 还可以看出,在培养后的第 7 天至 28 天期间,不施用抑制剂的 N 处理硝化作用速率很高,但 DL-1 对土壤硝化过程的抑制效应也最强.第 14、21 和 28 天 3 次取样测定的结果表明,当 DL-1 的用量为纯 N 量的 1.0% 时,土壤  $\text{NO}_3^-$ -N 含量比等量 DCD 处理的分别降低了 26.23%、33.27% 和 23.31%;与不加抑制剂的 N 处理相比,则分别下降了 71.12%、69.10% 和 55.14%,差异达极显著.

### 3.3 DL-1 的施用对土壤表观硝化率的影响

图 3 结果表明,随着培养时间的延长,各处理的表观硝化率呈现逐渐上升的趋势.与不加抑制剂及施用硝化抑制剂 DCD 的处理相比,DL-1 的施用显著降低了土壤的表观硝化率,尤其是当 DL-1 用量为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  氮量的 2.0% 时.在培养第 14 天至第 28 天期间,由于 DL-1 对铵氧化的抑制效应最强,因此,与等量 DCD 处理和不施用抑制剂的 N 处理相比,土壤的表观硝化率降低幅度也最大,第 21 天时土壤表观硝化率分别降低了 36.62% 和

69.97%; N + 2.0% DL-1 处理则分别降低了 83.97% 和 66.18%,均达差异极显著水平( $P < 0.01$ ).培养至 42 d 以后,处理 N + 1.0% DL-1 的表观硝化率与处理 N + 1.0% DCD 基本持平,但始终显著低于 N 处理.

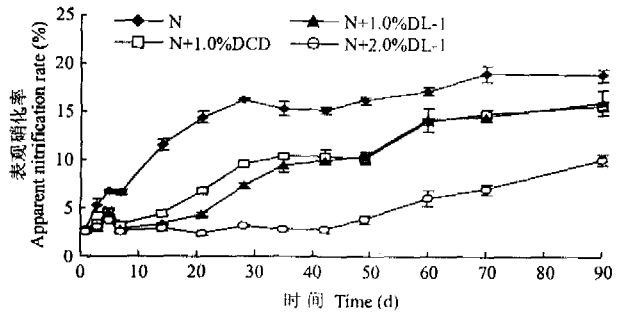


图3 不同处理土壤表观硝化率的动态变化

Fig.3 Variation of soil apparent nitrification rate under different treatments.

### 3.4 DL-1 的硝化抑制率变化趋势

表 1 结果表明,DL-1 和 DCD 对土壤硝化作用的抑制程度均呈现出先增强后逐渐减弱的趋势.在培养后的第 14 天至第 28 天期间,所述抑制剂的抑制能力最强,与 1.0% DCD 相比,占纯 N 量 1.0% 和 2.0% 的 DL-1 对土壤硝化作用的抑制率在 3 个时期分别提高了 16.26% 和 22.08%, 27.90% 和 54.26%, 31.88% 和 92.19%,差异达到极显著水平( $P < 0.01$ ).占纯 N 量 2.0% 的 DL-1 处理,其硝化抑制率于第 21 天达到峰值 (96.49%) 后,在培养后的近 2 个月时间内一直维持在较高水平,培养 35 d 以后,与 1.0% DCD 相比,其硝化抑制率提高幅度甚至达 2 倍以上.这一方面说明 DL-1 用量越高,对土壤硝化作用的抑制能力越强;另一方面也可能与较高的 DL-1 用量使土壤中始终保持较高的  $\text{NH}_4^+$ -N 含量,从而对土壤硝化菌起到了一定的抑制作用有关<sup>[5,12]</sup>.1.0% DL-1 处理的硝化抑制率则在培养第 42 天以后与等量 DCD 处理无显著差异.

表 1 DCD 和 DL-1 的硝化抑制率比较

Table 1 Comparison of nitrification inhibitory rate between DCD and DL-1 (%)

处理 Treatment	培养时间 Incubation time (d)							
	7	14	21	28	35	42	49	60
1.0%DCD	72.04bA(2.70)	72.91bB(2.41)	62.55cC(2.86)	47.39cC(1.80)	40.01cB(2.44)	36.62bB(1.02)	12.19bB(2.36)	12.41bB(0.80)
1.0%DL-1	78.01abA(3.48)	84.77aA(3.09)	80.00bB(1.66)	62.50bB(1.90)	46.18bB(1.75)	40.58bB(1.88)	17.17bB(1.75)	12.12bB(1.49)
2.0%DL-1	82.46aA(4.45)	89.01aA(3.03)	96.49aA(1.19)	91.08aA(1.02)	93.89aA(1.00)	94.44aA(1.29)	80.62aA(3.86)	77.91aA(1.97)

表中不同的大、小写字母表示处理间差异分别达 1% 和 5% 显著水平(Duncan 法),括号内数字表示标准差 ( $n = 4$ ) Different capital and small letters represent significant difference at 1% and 5% levels, respectively(Duncan's test). The values in parentheses indicate standard deviations ( $n = 4$ ).

## 4 结 论

本研究结果初步表明,新型吡唑类化合物 DL-1

对土壤中铵氧化有较强的抑制作用,在本试验条件下,其抑制效果甚至优于等量的 DCD,尤其在培养后第 14 天至第 28 天期间,可使土壤中较长时间保

持较高的  $\text{NH}_4^+$ -N 含量和较低的  $\text{NO}_3^-$ -N 含量. 这对于保存土壤氮素、减少  $\text{NO}_3^-$ -N 的淋溶和反硝化损失、提高氮肥利用率将具有重要意义. 但判断一种化合物是否可作为硝化抑制剂在农业生产中推广应用, 仅仅考察它对土壤铵氧化的抑制能力是远远不够的, 还需研究它的环境效应, 如 DL-1 在土壤中的降解过程及其降解产物是否具有毒副作用等, 其生态毒理效应、生物效应、作用机理、以及科学的施用技术等. 本研究只是一个起点, DL-1 能否作为硝化抑制剂在农业生产中推广应用, 还有待于今后对该化合物的各方面性能进行更加深入系统的研究.

### 参考文献

- Azam F, Benckiser G, Müller C, et al. 2001. Release, movement and recovery of 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP), ammonium, and nitrate from stabilized nitrogen fertilizer granules in a silty clay soil under laboratory conditions. *Biol Fert Soils*, **34**: 118~125
- Bock BR, Lawrence JE, Williams HM. 1981. Relative mobility of dicyandiamide, ammonium, and urea by mass flow in soils. In: Hauck RD, Behnke H, eds. Proc. Technical Workshop on Dicyandiamide, Muscle Shoals AL. SKW. 25~37
- Chen L-J (陈利军), Shi Y (史奕), Li R-H (李荣华), et al. 1995. Synergistic effect of urease inhibitor and nitrification inhibitor on urea-N transformation and  $\text{N}_2\text{O}$  emission. *Chin J Appl Ecol (应用生态学报)*, **6**(4): 368~372 (in Chinese)
- Chen L-J (陈利军), Wu Z-J (武志杰), Jiang Y (姜勇), et al. 2002. Response of N transformation related soil enzyme activities to inhibitor applications. *Chin J Appl Ecol (应用生态学报)*, **13**(9): 1099~1103 (in Chinese)
- Deni J, Penninckx MJ. 1999. Nitrification and autotrophic nitrifying bacteria in a hydrocarbon-polluted soil. *Appl Environ Microbiol*, **65**: 4008~4013
- Hu L-M (胡利明), Li X-S (李学恕), Chen Z-Y (陈致远), et al. 2003. Synthesis and biological activity of novel bis-heterocyclic compounds containing 1H-pyrazole and thiazole. *Chin J Org Chem (有机化学)*, **23**(10): 1131~1134 (in Chinese)
- Lin J-H (林江辉), Li H-X (李辉信), Hu F (胡峰), et al. 2004. Effect of rewetting on soil biota structure and nitrogen mineralization, nitrification in air-dried red soil. *Acta Pedol Sin (土壤学报)*, **41**(6): 924~930 (in Chinese)
- Lu R-K (鲁如坤). 2000. Method of Analysis in Soil and Agrochemistry. Beijing: China Agricultural Science & Technology Press (in Chinese)
- Macadam XMB, Del Prado G, Merino P, et al. 2003. Dicyandiamide and 3, 4-dimethylpyrazole phosphate decrease  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from grassland but dicyandiamide produces deleterious effects in clover. *J Plant Physiol*, **160**(12): 1517~1523
- McCarty GW, Bremner JM. 1989. Inhibition of nitrification in soil by heterocyclic nitrogen compounds. *Biol Fert Soils*, **8**: 204~211
- McCarty GW, Bremner JM. 1989. Laboratory evaluation of dicyandiamide as a soil nitrification inhibitor. *Commun Soil Sci Plant Anal*, **20**(19~20): 2049~2065
- Nishio T, Fujimoto T. 1990. Kinetics of nitrification of various amounts of ammonium added to soils. *Soil Biol Biochem*, **22**: 51~55
- Pasda G, Hähndel R, Zerulla W. 2001. Effect of fertilizers with the new nitrification inhibitor DMPP (3, 4-dimethylpyrazole phosphate) on yield and quality of agricultural and horticultural crops. *Biol Fert Soils*, **34**: 85~97
- Rajbanshi SS, Benckiser G, Ottow JCG. 1992. Effects of concentration, incubation temperature, and repeated applications on degradation kinetics of dicyandiamide (DCD) in model experiments with a silt loam soil. *Biol Fert Soils*, **13**: 61~64
- Schwarzer CH, Haselwandter K. 1991. Enzymatic degradation of the nitrogen inhibitor dicyandiamide by a soil bacterium. *Soil Biol Biochem*, **23**(3): 309~310
- Shi W, Norton JM. 2000. Effect of long-term, biennial, fall-applied anhydrous ammonia and nitrapyrin on soil nitrification. *Soil Sci Soc Am J*, **64**: 228~234
- Shi Y (史奕), Xu X-K (徐星凯), Zhou L-K (周礼恺). 1998. Effect of inhibitors and their combination on the behavior and fate of urea  $^{15}\text{N}$  in wheat-soil system. *Chin J Appl Ecol (应用生态学报)*, **9**(2): 168~170 (in Chinese)
- Sun C-F (孙传范), Dai T-B (戴廷波), Jing Q (荆奇), et al. 2004. Effect of enhanced ammonium nutrition (EAN) at different growth stages on wheat growth and nitrogen utilization. *Chin J Appl Ecol (应用生态学报)*, **15**(5): 753~757 (in Chinese)
- Trenkel ME. 1997. Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. Paris: The International Fertilizer Industry Association
- Wu Z-J (武志杰), Chen L-J (陈利军). 2003. Slow-release/Controlled-release Fertilizer: Theory and Application. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- Xi Z-B (奚振邦). 2003. Approach to slow release nitrogen fertilizer and its agrochemical evaluation. *Phosph Comp Fert (磷肥与复肥)*, **18**(5): 1~5 (in Chinese)
- Zerulla W, Barth T, Dressel J, et al. 2001. 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) - A new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture. *Biol Fert Soils*, **34**: 79~84
- Zhao W-G (赵卫光), Chen H-S (陈寒松), Li Z-M (李正明), et al. 2001. Synthesis of pyrazolyl-heterocycles and their fungicidal activities. *Chem J Chin Univ (高等学校化学学报)*, **22**(6): 939~942 (in Chinese)
- Zhu Z-L (朱兆良). 1994. Actuality and expectation of soil nitrogen. *Policy Manage Sci Technol (中外科技政策与管理)*, **(11)**: 94~97 (in Chinese)

作者简介 孙志梅, 女, 1969年生, 博士, 副教授. 主要从事缓控释肥料、施肥与环境和农产品安全方面的研究. Tel: 024-83970357; E-mail: sunzhm2002@yahoo.com.cn

责任编辑 肖红