

硫代硫酸铵对土壤硝化作用的影响

陶 运 平

(山西省农科院综考所, 030006)

W. A. Adams

(Univ. of Wales, Aberystwyth UK SY23 3DD)

摘 要

本研究通过室内土壤培养试验,研究了石油化工副产品硫代硫酸铵(ATS)对土壤硝化作用的影响。研究表明,ATS对土壤硝化作用有着明显的抑制作用。当ATS用量达 $2500\mu\text{g/g}$ 土时,培养14天后抑制率仍可达82%;ATS有效地抑制了由铵经生物氧化作用生成硝态氮的反应,这种反应是由硫代硫酸根及其氧化产物共同作用产生的。

关键词 硫代硫酸铵,硝化作用,硝化抑制剂,土壤氮素转化

好气条件下,土壤中的铵态氮很容易经硝化作用形成硝态氮。土壤溶液中的硝态氮一方面易随土壤径流损失,另一方面也易通过反硝化作用生成 NO 、 NO_2 和 N_2O 等以气体形式损失,不仅使肥料利用率降低,而且极易污染水域、影响人类和动物的健康,这个问题已引起了人们的关注。长期以来,国内外学者除致力于制定和采取合理的施肥措施外,还注重研制新型缓效和长效肥料,并研制了大量的化合物作为硝化抑制剂^[1-2],最有代表性的是2-氯-6-三氯甲基吡啶和双氰胺^[3-5]。

硫代硫酸铵(Ammonium thioisulfate, 以下简称为ATS)是石油化工炼油厂或其他化工厂的废气制造的工业副产品。ATS中含有丰富的硫和氮素营养,在施入土壤后能很快水解成对植物有效的氮和硫,并且ATS的理化性状较好,易于与其他多种肥料相配合或制成复合肥料。在美国等国家加有ATS的液体肥料如尿素-硝酸铵已在氮肥中占有一定的比例^[6-8]。近年来,一些研究者曾报道ATS有抑制土壤脲酶活性并增加肥料利用率的作用^[9-10]。另有研究表明,一些对土壤脲酶活性有抑制作用的化合物同时具有硝化抑制作用^[11]。本研究通过添加ATS的土壤培养试验,定量取样分析培养过程中土壤氮素形态的转化,并结合土壤反应和ATS在土壤中的降解,从不同的侧面说明ATS对土壤硝化作用的影响。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

供试土壤为灰化棕壤,土壤 pH5.30,有机质 74.9g / kg,铵态氮和硝态氮含量分别为 19.5 和 13.1 μg / g,土壤脲酶活性为 60 μg 尿素 / 克土·小时,土壤中砂、粉砂、粘粒含量分别为 26%、49% 和 25%。

1.2 试验方法

试验在室内用土壤培养,分两组。一组仅施入 ATS(分析纯试剂)溶液,以其所含的铵为氮肥,另一组除施 ATS 溶液外另加肥料尿素,施用量为 1mg / g(以风干土计算)。

具体方法:将通过 2mm 筛的 900g 风干土样装入聚乙烯塑料盒中,每盒加入 300ml ATS 溶液,浓度分别为 0 (CK, 加入同体积的水)、250、750、1500、2500 μg / g,并搅拌均匀后盖紧盖子,放入暗室中进行培养,每个处理四次重复,随机区组排列。培养过程中每天打开盖子五分钟以保持好气条件,满足硝化作用所需氧气,培养温度为 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 。在培养期间定期取样监测土壤中尿素态、铵态和硝酸态氮的含量、土壤反应以及土壤中主要氧化态硫化物含量的变化。每次采样前均将样品充分混匀并同时测定每一培养盒中的土壤水分含量,以便精确计算结果。采样时间为第 0、1、3、7、14、21 天。第 0 天即一旦土样与所加入溶液混合均匀后,立即取样测定,以了解试验起始时的基本状况。

1.3 测定方法

本试验中尿素采用剩余尿素量测定法:以 2mol / L 氯化钾-醋酸汞溶液浸提,以丁二酮-氨基硫脲-磷酸-硫酸溶液为显色剂,沸水浴显色 30 分钟,527nm 波长比色;铵态氮采用吡啶酚蓝比色法:以 1 mol / L 氯化钾溶液提取,在以磷酸盐为缓冲体系的条件下,以酚试剂和碱性次氯酸钠试剂显色,650nm 波长比色;pH 采用复合电极酸度计测定(土:水 = 1:2);硝态氮、硫酸根采用离子色谱法:取培养后均匀混合的 20g 土样于 100ml 烧杯中,加入 40ml 水并缓慢搅拌,1 小时后过滤,并以离子色谱仪测定;硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)和连四硫酸根($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)以分光光度法测定:以 0.1 mol / L 氯化锂溶液提取,氰化钾-氯化铜-硝酸铁溶液显色,460nm 波长比色测定。所有项目的测定均采用三次重复。

2 结果与讨论

2.1 不添加氮肥时 ATS 对硝化作用的影响

土壤硝化作用受诸多土壤和环境因素如硝化微生物数量、施肥水平高低、铵态氮含量、温度高低和通气状况等的影响。表 1 列出的是在不添加其他氮肥的情况下,不同浓度 ATS 对土壤硝化作用的影响。表 1 表明:高浓度 ATS 处理的硝态氮生成量明显小于低浓度处理的,说明 ATS 可以显著地抑制所施入的铵在土壤中的硝化作用,随 ATS 浓度增加,硝酸根的形成减少,表明硝化抑制作用增强。CK 的硝态氮含量一直很低,主要是由于土壤中原有氮水平较低,硝化作用的底物铵态氮含量较低。而第一天采样测定结果中各 ATS 处理间差异不大是由于土壤中硝化作用强度在培养 2—3 天后才加强。

2.2 施用氮肥时 ATS 对土壤硝化作用的影响

2.2.1 ATS 对尿素的水解 表 2 数据反映尿素的水解速率。由表可见,ATS 施入土壤之后,所有处理的尿素均在三天之内很快地水解完毕。试验中不同 ATS 浓度处理间起始

表1 不添加其他氮肥时ATS对硝化作用的影响(微克氮/克土壤)

Table 1 The influence of ATS without adding any other nitrogen fertilizers on nitrification ($\mu\text{g N/g soil}$)

ATS浓度 ATS ($\mu\text{g/g}$)	采 样 时 间 (天) Sampling time (days)			第三天比第一天增加 Increase (B)-(C)
	0 (A)	1 (C)	3 (B)	
0	7.56	7.84	8.72	0.88
750	7.54	10.05	15.27	5.22
1500	8.56	10.05	13.82	3.77
2500	8.06	10.32	11.15	0.83

时的尿素测定值的差异是由于ATS本身对尿素测定的干扰所致,这种影响随ATS浓度加大而增大,当ATS浓度增加到一定水平后,会完全检测不到尿素的存在^[12,13]。造成尿素快速水解的原因可能是由于供试土壤的有机质含量较高、土壤脲酶活性较强、培养温度又适宜,因此,所有处理在第三天测定时已没有尿素形态氮的存在,这比一些其他的研究报道中提到的尿素完全水解所需的时间要短^[14,15]。

表2 施用ATS后土壤中尿素态氮的残留量(微克氮/克土壤)

Table 2 Residual Urea-N in soil after the application of ATS ($\mu\text{g N/g soil}$)

ATS浓度 ATS ($\mu\text{g/g}$)	采 样 时 间 (天) Sampling time (days)		
	0	1	3
0	478	90.6	0
250	468	107	0
750	465	96.6	0
1500	453	81.9	0
2500	455	63.5	0

2.2.2 铵态氮的生成 表3列出的是土壤中施用ATS和尿素后,铵态氮含量的变化情况,它是土壤中同时发生的一系列氮素转化过程的综合结果。在土壤中发生的主要过程为:1) 尿素的水解, 2)ATS的水解, 3)硝化作用。其中尿素水解和ATS水解在土壤中很快就发生,而硝化作用一般由施肥后第三天起强度才加大。试验开始时所测得的铵多为土壤中原有的和ATS中含有的氮,而24小时后采样时,由于尿素的迅速水解,各处理的铵态氮含量都大大增加了。在尿素和ATS水解完毕后,土壤中进行的氮素转化即以硝化作用为主。由第三天至第十四天之间,CK处理发生强烈的硝化作用,表现为铵态氮含量迅速下降。到第十四天时,CK中仅有极少量铵存在。对250和750 $\mu\text{g/g}$ 处理而言,从施肥

后第七天到第十四天铵态氮含量也有明显降低,而两个最高浓度 ATS 处理的铵态氮含量变化一直不大,表明土壤中硝化作用强度较低。还应指出的是,所有处理中铵态氮的减少中除经硝化作用形成硝态氮外,还会有其他转化过程,例如铵态氮的矿物固定和生物固持作用,以及氮素的反硝化损失。

表3 ATS 对施用尿素后土壤铵态氮含量的影响 (微克氮/克土壤)

Table 3 The influence of ATS on soil $\text{NH}_4\text{-N}$ content after application of urea ($\mu\text{g N/g soil}$)

ATS浓度 ATS ($\mu\text{g/g}$)	采 样 时 间 (天) Sampling time (days)					
	0	1	3	7	14	21
0	43.9	379	331	258	2.23	0
250	87.1	408	387	411	368	316
750	194	520	513	550	520	403
1500	337	672	698	722	706	663
2500	498	883	930	980	960	912

2.2.3 硝态氮的生成和 ATS 的硝化抑制作用 表 4 表明,添加 ATS 可以显著地减少硝态氮的生成。所有 ATS 与尿素同时施用的处理中,硝态氮生成量始终显著低于 CK,表明硝化作用受到了明显的抑制。CK 的硝态氮含量变化符合一般土壤中的化学过程,即前三天的低陡度增长和三天后的高陡度增长。试验开始 24 小时后,CK 的硝态氮增加量达 $8.24\mu\text{g/g}$ 土,而同期各 ATS 处理的硝态氮增加量仅为 $0.61\text{—}3.97\mu\text{g/g}$ 土。土壤培养后期的硝化速率,同样可以说明 ATS 的硝化抑制作用。由培养第 7 至 14 天,CK 的硝化速率为 $10.7\mu\text{g N/g}\cdot\text{d}$,而同期 ATS 处理的硝化速率仅有 $0.96\text{—}2.11\mu\text{g N/g}\cdot\text{d}$ 。图 1 表示了 ATS 处理对土壤硝化作用的抑制率。硝化抑制率($\%$) = $(A-B)/A \times 100$ 。式中 A 为 CK 的硝态氮含量, B 为同期不同浓度 ATS 处理的硝态氮含量。由图 1 可见,直到第 14 天所有 ATS 处理都有相当高的硝化抑制率,最高浓度 $2500\mu\text{g/g}$ 土的硝化抑制率达 82.2%,而最低用量($250\mu\text{g/g}$ 土)处理的其硝化抑制率也达 69.8%。

表4 ATS含量对硝态氮生成的影响 (微克氮/克土壤)

Table 4 The influence of ATS content on nitrate-N formation ($\mu\text{g N/g soil}$)

ATS浓度 ATS ($\mu\text{g/g}$)	采 样 时 间 (天) Sampling time (days)				
	0	1	3	7	14
0	14.8	23.0	30.3	80.0	154.9
250	13.4	16.4	22.5	40.0	46.7
750	13.3	15.9	20.1	30.3	38.2
1500	10.7	14.6	17.2	25.7	30.5
2500	14.6	15.2	15.6	18.4	27.5

2.2.4 土壤中各种主要形态氮素的平衡 表 5 是以上各种形态氮素的动态平衡的结

果。由表可见,所施氮肥尿素态氮浓度的降低是与铵态氮和硝态氮的增加相伴的。对 CK 来说,总氮平衡量在试验期间 0—14 天内下降了约 $380\mu\text{g/g}$, 而 ATS 各处理只分别下降了 154、114 和 $55.2\mu\text{g/g}$, 反硝化作用可能是总氮量平衡中损失的主要途径。表 5 的比较结果表明,ATS 可以通过抑制硝化作用在土壤中保持更多的对植物有效的氮,这对提高氮肥利用率是有意义的。本试验由于保持好气条件下培养,所以在以离子色谱仪检测的过程中所有处理均未发现有明显的 NO_2^- 峰出现,说明 ATS 对硝化作用的抑制发生在铵氧化的初始阶段,即抑制了亚硝化细菌的生命活动,这样可以避免 NO_2^- 在土壤中的累

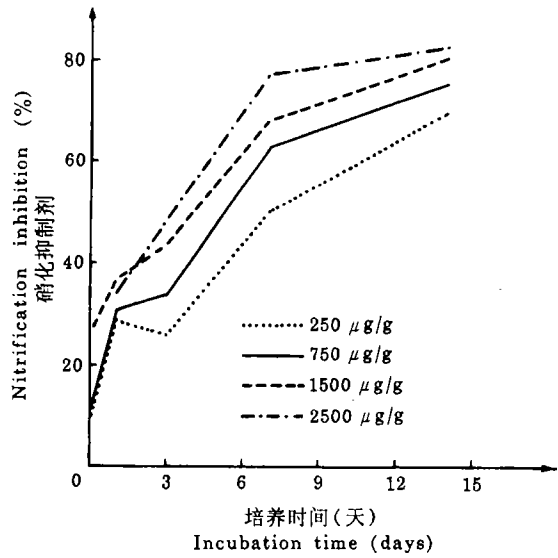


图1 ATS的硝化抑制作用

Fig.1 Nitrification inhibition of ATS

表5 土壤培养期间各种形态氮含量的变化及总量平衡(微克氮/克土壤)

Table 5 Content changes and equilibrium of various forms of nitrogen during soil incubation ($\mu\text{g/g}$ soil)

ATS浓度 ATS ($\mu\text{g/g}$ 土)	氮的形态 N-forms	采 样 时 间 (天) Sampling time (days)			
		0	1	7	14
0	尿素态 Urea-N	478.0	90.6	0	
	铵 态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$	43.9	379.0	258.0	2.23
	硝 态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$	14.8	23.0	80.0	154.9
	总 量 Sum	536.7	492.6	338.0	157.1
250	尿素态 Urea-N	468.0	107.0	0	
	铵 态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$	87.1	408.0	411.0	368.0
	硝 态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$	13.4	16.4	40.0	46.7
	总 量 Sum	568.2	531.4	451.0	414.7
750	尿素态 Urea-N	465.0	96.6	0	
	铵 态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$	194.0	520.0	550.0	520.0
	硝 态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$	13.3	15.9	30.3	38.2
	总 量 Sum	672.3	632.5	580.3	558.2
1500	尿素态 Urea-N	453.0	81.9	0	
	铵 态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$	337.0	672.0	722.0	706.0
	硝 态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$	10.7	14.6	25.7	39.5
	总 量 Sum	800.7	768.5	747.7	745.5

积,否则 NO_2^- 将对植物生长造成毒害作用。

2.2.5 土壤酸碱度的变化 尿素和 ATS 同时施入土壤中并进行长期培养对土壤酸碱度的影响列于表 6。由表可见随培养时间增加,所有处理的 pH 值都发生了变化。培养后第 1 天各处理 pH 值均上升,由起始时的 5.20—5.48 上升至 6.20—6.75,此时 pH 值上升是由于尿素与 ATS 同时水解时产生大量的铵所致。但测定结果同时表明,在整个试验过程中所有处理的 pH 值均未超过 pH7。对 CK 来说,由于尿素水解较快,所以第一天后即达最高值

表6 土壤培养过程中ATS对土壤pH值的影响

Table 6 The influence of ATS on soil pH during soil incubation

ATS浓度 ATS ($\mu\text{g/g}$ 土)	采 样 时 间 (天) Sampling time (days)					
	0	1	3	7	14	21
0	5.20	6.20	6.20	5.28	4.10	4.14
250	5.20	6.23	6.42	6.05	5.95	5.87
750	5.28	6.38	6.58	6.42	5.95	5.67
1500	5.35	6.55	6.72	6.68	6.62	5.69
2500	5.48	6.73	6.89	6.89	6.90	6.70

6.20,之后又由于硝化作用强烈进行而从第 1 天到第 14 天,pH 值由 6.20 降至 4.14。而对 ATS 处理来说,pH 值随尿素和 ATS 水解量的增加而增加至第三天,并且保持相对稳定达

两周之久,随后才有少量降低。在培养期间,高浓度 ATS 处理的土壤酸碱度基本接近中性。如与表 3、表 4 同时考虑,则中性条件更有利于土壤硝化作用的进行,但表 3 和表 4 的结果却表明尽管铵态氮含量随 ATS 浓度增加而增加,但硝态氮含量却有随 ATS 浓度增加而减少的趋势。反之,当 pH 达 4.10 时,土壤酸度本身有可能通过活性铝含量增加来抑制硝化作用,而 CK 中硝态氮含量却增加得很快。以上分析说明,土壤酸碱度的变化从另一个侧面反映了土壤中硝化作用强度的变化,即在 CK 进行强烈的硝化作用的同时,ATS 处理中的硝化作用却受到了强烈的抑制。

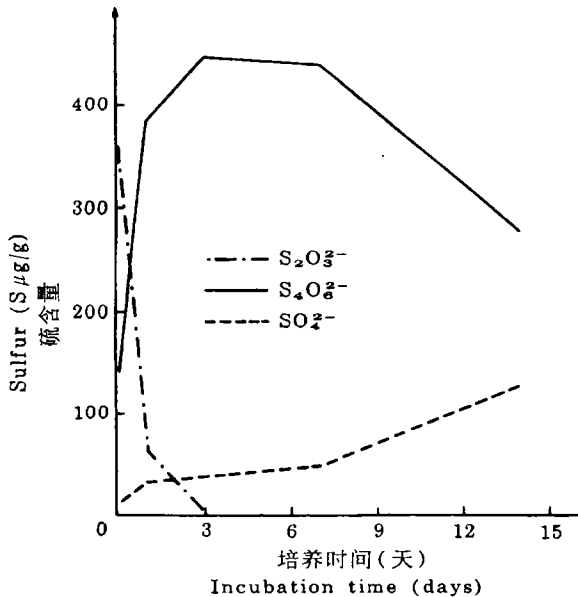


图2 施用ATS后土壤中不同形态硫的含量变化

Fig.2 Changes in content of different S forms in soil after ATS application

2.2.6 ATS 中阴离子在土壤中的转化

ATS 施入土壤之后,会很快发生水解,其水解产物硫代硫酸根

($S_2O_3^{2-}$)以及在土壤中进一步反应生成的阴离子的含量变化情况(以 $1500\mu\text{g} / \text{g}$ 土为例)如图 2 所示。硫代硫酸根在好气条件下,很容易生成氧化程度更高的连四硫酸根($S_4O_6^{2-}$)和硫酸根(SO_4^{2-})。而后二者总浓度增加的趋势与 ATS 处理中土壤硝化抑制率的变化规律基本相符,说明不仅硫代硫酸根,而且其氧化产物也对土壤硝化作用起抑制作用。

参 考 文 献

1. Sahrawat, K. L., 1980: Control of urea hydrolysis and nitrification in soil by chemicals—prospect and problems. *Plant and Soil*, 147:283—291.
2. Malhi, S. S. and Nyborg, M., 1984: Inhibiting nitrification and increasing yield of barley by band placement of thiourea with fall applied urea. *Plant and Soil*, 77:193—206.
3. Maddux, L. D., Kissel, D. E., Ball, J. D. and Raney, R. D. 1985: Nitrification inhibition by nitrapyrin and volatile sulfur compounds. *Soil Science Society of America Journal*, 49:239—242.
4. McCarty, G. W. and Bremner, J. M., 1989: Laboratory evaluation of dicyanidiamide as a soil nitrification inhibitor. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 20:2049—2065.
5. Ronaghi, A., Soltanpour, N. and Mosicr, A. R., 1993: Nitrapyrin effect on corn ^{15}N uptake efficiency, denitrification and nitrate leaching. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 24:2629—2639.
6. Janzen, H. H. and Bettany, J. R., 1986: Release of available sulfur from fertilizers. *Canadian Journal of Soil Science*, 66:91—103.
7. Kanani, T. Al., Mackenzie, A. F. and Blenkhorn, H., 1990: The influence of formular modification and additives on ammonium losses from surface applied urea—ammonium nitrate solutions. *Fertilizer Research*, 22: 49—59.
8. Frazier, A. W., Kim, Y. K. and Griffin, C. L., 1990: Solubilities in the ammonium thiosulfate urea—ammonium nitrate—water system at 0°C . *Fertilizer Research*, 26: 99—105.
9. Swan, M., Soper, R. G. and Morden, G., 1986: The effect of elemental sulfur, Gypsum and ammonium thiosulfate as sulfur source on yield of rapeseed. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 17: 1383—1390.
10. Graziano, P. L., 1990: Improving of nitrogen efficiency by addition of ammonium thiosulfate in the liquid fertilization of maize. *Fertilizer research*, 24(2):111—114.
11. Bundy, L. G. and Bremner, J. M., 1974: Effect of urease inhibitor on nitrification in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 6:27—30.
12. 陶运平,戴文斌,褚清河,1995: 硫代硫酸铵对土壤剩余尿素量测定的干扰及其结果的校正方法. *土壤学进展*,第 23 卷第 5 期, 52—56 页。
13. Sullivan, D. M. and Havlin, J. L., 1991: Flow-injection analysis of urea nitrogen in soil extracts. *Soil Science Society of America Journal*, 55(1):109—113.
14. Malhi, S. S. and Nyborg, M., 1979: Rate of hydrolysis of urea as influenced by thiourea and pellet size. *Plant and Soil*, 51:177—186.
15. Goos, R. J. and Fairlie, T. E., 1988: Effect of ammonium thiosulfate and liquid fertilizer droplet size on urea hydrolysis. *Soil Science Society of America Journal*, 52(2):522—524.

EFFECT OF AMMONIUM THIOSULFATE ON SOIL NITRIFICATION

Tao Yunping

(Institute of Agricultural Resource Research, Shanxi Academy of Agri. Sci., Taiyuan, 030006)

W. A. Adams

(Univ. of Wales, Aberystwyth, UK SY23, 3DD)

Summary

A study was carried out to determine the effect of ammonium thiosulfate (ATS), a byproduct of petroleum refinery, on nitrification and to find its possible mechanism. These objectives were addressed by applying nitrogen fertilizer (urea) in combination with application of thiosulfate at different rates and simultaneously measuring changes in urea-N, NH_4^+ , NO_3^- and NO_2^- at various time in the course of incubation as well as thiosulfate transformation. The results indicated that ATS applied to the soil was rapidly hydrolyzed with an accumulation of tetrathionate and sulfate. Urea was completely hydrolyzed within 3 days with a rapid increase of ammonium content in the soil. The formation of nitrate from ammonium was markedly suppressed by the application of ATS. ATS is a promising nitrification inhibitor. At the highest rate of ATS ($2500\mu\text{g}$ ATS / g soil) nitrification inhibition over 14 days was 82%. The inhibition of ATS in this study occurred in the initial period of nitrification and was caused by thiosulfate and its oxidation products such as tetrathionate.

Key words Ammonium thiosulfate, Nitrification inhibitor, Nitrification, Circulation of N in soil