

丰智松,刘青林,万邦隆,等. 硫——重要的植物土壤营养元素[J]. 江苏农业科学,2024,52(22):7-14.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2024.22.002

硫——重要的植物土壤营养元素

丰智松¹, 刘青林², 万邦隆³, 杨家伟³, 周凌翔³, 吴加香³, 黄成东¹, 鲁振亚¹

(1. 中国农业大学资源与环境学院/绿色智能肥料创新农业农村部重点实验室/植物-土壤相互作用教育部重点实验室/

国家农业绿色发展研究院,北京 100193; 2. 云南大学资源植物研究院,云南昆明 650504;

3. 云南云天化股份有限公司研发中心,云南昆明 650228)

摘要:土壤中硫素缺乏已成为一个全球性的土壤肥力问题,严重影响作物产量的形成,威胁粮食安全。硫作为继氮、磷、钾后居第 4 位的作物必需营养元素,目前国内外对其关注与研究较少,不仅忽视了其营养作用,还忽视了硫在生物地球化学循环过程中发挥的作用。因此,本文分析了目前国内外耕地缺硫现状与原因,阐明了单质硫在土壤中循环转化特性及其影响因素;并从土壤作物的角度出发,阐述了施硫对土壤质量的影响,包括提高氮、磷及微量元素有效性、影响酶活性和土壤微生物等,以及施硫对作物产量提高和品质改善的影响;从产品角度分析了国内外硫基肥料及含单质硫肥料产品的应用研究进展,明确了元素硫在土壤-作物中的功能和重要性。最后,基于硫对土壤作物的影响及其生态环境效应,本文对硫素在生物地球化学循环的机理研究、含硫产品技术研究及应用研究前景进行了展望。

关键词:硫;现状;作物;土壤质量;含硫肥料

中图分类号:S153.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2024)22-0007-08

硫(S)是继氮、磷、钾后居第 4 位的作物必需营养元素^[1],是维持地球上生命的必需元素之一^[2]。在植物内含量占干物质的 0.1%~0.5%,平均为

0.25%,作用仅次于磷^[3]。在植物必需营养元素中,硫作为蛋白质及氨基酸的基本组成元素,对提高作物产量及营养品质具有重要作用^[4]。合理施用硫肥是提高作物产量、品质及养分利用效率的重要保证。但与氮、磷、钾及某些微量元素相比,对于硫的研究不多且进展较慢。

过去的 40 年中,在印度、马来西亚、我国南方等地缺硫现象也非常普遍^[5-6],硫缺乏已被认为是全世界农作物生产的限制因素^[7-9]。据国际硫研究所报道,美国、加拿大多数州农业生产中施肥时均会添加一定比例的硫肥,尤其在粮食作物和油料作物上都普遍施用硫肥。而我国在农业生产中对硫肥

收稿日期:2023-10-31

基金项目:云南现代农业绿色关键技术创新与平台建设重大专项科技计划(编号:202102AE090053);云南(昆明)张福锁高原特色现代农业院士专家工作站项目(编号:YSZJGZZ-2022034);科技人才与平台计划(编号:202305AF150055)。

作者简介:丰智松(1996—),男,河北邢台人,博士研究生,主要从事植物营养与新型肥料研发。E-mail:18730279136@163.com。

通信作者:鲁振亚,博士,主要从事新型肥料研发与评价研究。E-mail:yabetlu@163.com。

[61]Épinat C, Pitrat M. Inheritance of resistance to downy mildew (*Pseudoperonospora cubensis*) in muskmelon (*Cucumis melo*). II. Generation means analysis of 5 genitors[J]. *Agronomie*, 1994, 14(4):249-257.

[62]Kenigsbuch D. Inheritance of resistance to downy mildew in *Cucumis melo* PI 124112 and commonality of resistance genes with PI 124111F[J]. *Plant Disease*, 1992, 76(6):615.

[63]Angelov D, Krasteva L. Dominant inheritance of downy mildew resistance in melons[J]. *Acta Horticulturae*, 2000(510):273-276.

[64]Shashikumar K T, Pitchaimuthu M, Rawal R D. Generation mean analysis of resistance to downy mildew in adult muskmelon plants[J]. *Euphytica*, 2010, 173(1):121-127.

[65]杨柳燕. 甜瓜霜霉病(*Pseudoperonospora cubensis*)抗性遗传研究

及 SRAP 分子标记[D]. 北京:中国农业科学院,2012:1-2.

[66]邹明学,许勇,张海英,等. 葫芦科瓜类作物分子标记辅助育种研究进展[J]. *生物技术通报*, 2007, 23(4):72-78.

[67]Perchepped L, Bardin M, Dogimont C, et al. Relationship between loci conferring downy mildew and powdery mildew resistance in melon assessed by quantitative trait loci mapping[J]. *Phytopathology*, 2005, 95(5):556-565.

[68]García-Mas J, Benjak A, Sanseverino W, et al. The genome of melon (*Cucumis melo* L.) [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(29):11872-11877.

[69]张学军,杨文莉,张永兵,等. 采用 GBS-seq 技术构建甜瓜高密度遗传图谱[J]. *新疆农业科学*, 2019, 56(10):1828-1838.

投入的重视程度仍不足。已有研究表明,在农业领域施用含硫肥料,通过改善土壤生物和物理性质、降低 pH 值和增加植物氮(N)、磷(P)及微量元素的可用性,解决了许多土壤和植物的营养问题^[10-12],为此,近年来硫肥的消耗和需求在全球范围内逐渐增加^[11]。

而施用硫肥的目的不仅仅考虑了其营养功能,其所带来的次生积极效应同样重要。硫与其他元素间的交互作用,及其在土壤中生物地球化学循环对碳(C)、N、P 的影响要超过它单独的营养作用^[13]。前人的研究多集中在土壤 C、N、P 的循环转化和相互作用,却忽视了 S 在生物地球化学循环中发挥的作用,这也是硫往往被忽视的重要原因之一^[14]。硫磺不溶于水,在土壤微生物作用下氧化成硫酸盐形态后才能被作物吸收利用^[15]。并且硫磺在土壤循环转化的过程中,可以提高氮肥的利用效率,降低氨挥发和无机氮的淋洗^[16-17]。中性或石灰性土壤添加单质硫可以活化土壤有效磷^[18]。外源硫的添加还会对土壤酶活性以及微生物群落结构有一定影响^[19-20]。基于硫的这些优势和特性,已有很多研究单位和企业尝试把单质硫加入到肥料产品中,不仅为作物供给提供高浓度硫营养,同时也发挥了硫对氮磷增效的功能^[21]。

在农业生产中补充含硫矿物肥料,可以通过改善土壤生物和物理性质、降低 pH 值和增加植物养分的可用性来解决许多土壤和植物营养问题。因此,本文从土壤缺硫现状与原因、硫肥特性、硫肥农业效果、硫肥增效原理以及含硫肥料产品等方面进行综述,以期对硫肥在农业上的应用提供依据。

1 国内外土壤缺硫现状与原因

1.1 土壤缺硫现状

目前世界上许多国家土壤缺硫面积不断增加,据报道全球 70 多个国家土壤均有缺硫情况^[22-23]。自 20 世纪 80 年代,西欧地区土壤缺硫就已日益明显,目前,在该地区法国、德国和意大利等国家都建立了农业生产中推荐的施硫方案。北欧油菜种植区的土壤也存在普遍缺硫的现状^[24],以英国为例,其全国 50% 的小麦和 70% 的油菜潜在缺硫;在孟加拉国,硫是仅次于氮的限制作物生长的营养元素,有 80% 以上的耕地缺硫;15 年前,印度的粮食产量停滞不前,主要是因为缺乏中微量元素,如硫和锌,印度 3/4 的耕地缺硫,大量的田间试验证明补硫平

均增产率达 29%^[25]。目前,我国约有 400 万 hm^2 的耕地缺硫,超过耕地总面积的 30%,潜在缺硫的面积约占总面积的 42%^[26]。由此可见,世界各地耕地均出现了硫缺乏的问题,应合理补充硫肥降低作物缺硫风险。

1.2 土壤缺硫原因

土壤缺硫原因主要有以下 5 点:(1)近年来连续施用不含或少含硫的高浓度氮磷肥料加剧了作物硫缺乏^[27];(2)环境保护受到重视,大气硫沉降减少,以丹麦为例,1970 年至 2016 年间,大气中的硫沉积量从 19.5 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{年})$ 下降到 2.2 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{年})$ ^[28];(3)复种指数增加,作物需硫量增多;(4)农业有机肥用量减少;(5)高产新品种对硫的需求增加^[29]。总而言之,带入土壤中的硫在减少,从土壤中带出的硫在增加。

2 硫在土壤中转化的影响因素

硫在土壤中的循环转化过程受到众多因素的影响,主要包括土壤化学性状、硫磺自身物理特性以及环境因素。

有研究指出,在温度较低时,尤其温度低于 5 $^{\circ}\text{C}$ 时硫磺在土壤中转化的很慢^[30]。不同土壤类型上,硫磺氧化的最适温度不同,一般在 30 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 范围内氧化速率最大^[31]。此外,土壤水分也是影响硫磺氧化的重要因素之一,当土壤含水量较低时,硫氧化细菌的生长被阻止,并且限制了细菌的移动,细菌无法接触到硫磺的表面。当土壤含水量较高时,因氧气不足而限制了硫氧化细菌的生长。所以一般在接近田间持水量的条件下氧化速率最大。硫磺的氧化速率还与其本身的总表面积呈线性关系,粒径越细越会增加硫磺与土壤的接触面积,增强微生物活动,从而产生更多的硫酸盐^[32]。已有研究表明,普通硫磺(粒径 2 000 μm)氧化 50% 所需时间为 1 000 d,粒径为 200 μm 的硫磺氧化 50% 所需时间为 100 d^[30]。

土壤其他理化性状和外源添加物对硫磺氧化也具有影响。土壤 pH 值与硫磺氧化速率呈正相关关系,在北方石灰性土壤上硫磺的氧化速率相较于酸性土壤会提高^[33]。在土壤缺磷条件下,硫磺的氧化速率较低,施用磷肥后硫磺的氧化速率提高了 2 倍,而磷的这种促进作用是因为其促进了硫氧化细菌的增加^[34]。同时,硫磺在土壤中转化的也提高了磷的有效性,因此,在石灰性土壤中,磷和硫磺同时施

用是相互促进的关系。也有研究证明,外源碳的添加也可以促进硫磺的快速氧化,这是因为有机碳可以作为异养微生物活动的能量来源^[8]。为此可以调控这些因素以控制硫在土壤中的氧化进程。并且近年来涌现出了很多新型硫肥,比如微粉化硫^[35]、生物硫^[36]、聚合硫^[37]等,这些硫肥是对硫磺的进一步改性,以实现硫磺在土壤中快速氧化的目的。

3 硫对作物产量和品质的影响

硫是合成氨基酸和蛋白质的必需矿物元素,对作物的生长发育、产量和品质具有重要的调节功能。通常硫素通过改善植物体内生化反应、增强作物抗逆能力、调节植株体内氧化还原平衡等方式提高作物的产量与品质^[38-39]。

3.1 硫对作物产量的影响

对产量而言,施硫可以显著提高玉米产量 8.73% ~ 15.71%^[40],这可能是因为施硫提高了光合速率,进而增加了干物质积累,提高了穗粒数和籽粒重,从而提高产量^[41]。同时增施硫肥也能提高小麦的产量,一项 Meta 分析研究表明,施用硫肥后小麦平均增产 16.2%^[42],这可能与增加小麦千粒重和穗数有关^[43]。增施硫肥还可以不同程度地提高油菜植株的单株结荚数、角果长和每角粒数等,使籽粒产量增加 25.5% 以上^[44]。Kihara 等通过对南非地区作物施用硫肥的 Meta 分析表明,76% 的作物对施用硫肥有积极响应,谷物产量平均增加 35%^[45]。Pias 等通过对巴西粮食作物的 Meta 分析证明,31% 的作物对施用硫肥有积极响应,产量平均增加 16%^[46]。在 20 世纪初,国际硫研究所与中国科研机构合作在全国 14 个省份累计进行 507 次田间试验,87% 的试验作物因施用硫肥而增产,增产率为 7% ~ 15%^[47]。这些结果证明了科学管理硫肥可以增加谷物产量,以便满足世界范围内不断增长的粮食需求。

3.2 硫对作物品质的影响

除产量外,硫素对提高作物品质具有重要作用。对小麦而言,施硫可显著提高小麦籽粒总蛋白含量,蛋白质含量增加 5.4%^[42]。对玉米而言,施硫使玉米籽粒蛋白质含量提高 18.1% ~ 36.7%^[48]。而对于油料作物,施硫对作物品质提高更为明显,在花生上研究发现,施硫显著提高了花生籽仁中蛋白质和脂肪含量及油酸/亚油酸(O/L)比值^[49]。施

硫会提高大豆的蛋白质含量,含硫氨基酸含量提高 1%^[50];向结瘤的豆科植物中施用硫肥,不仅提高了含硫氨基酸的合成,而且还增加了土壤作物体系的固氮量^[51]。另外硫还会参与硫脂化合物的合成,使作物具有特殊的辛香气味,在温室培养中发现,随着施硫量的增加,洋葱和大蒜中蒜氨酸含量显著增加,氮硫配施后 2 种作物球茎中蒜氨酸的含量提高了 1 倍^[52]。由此可见,对于具有特殊风味的作物如洋葱、大蒜等可以适量施用硫肥改善其风味,对于油料作物如大豆、花生等施用硫肥也会取得较好的品质,而近年来随着我国优质麦的发展,施用硫肥也成为提高小麦品质的技术手段。

4 硫对土壤质量的影响

4.1 硫对土壤氮、磷元素的影响

C、N、P、S 元素是生命元素,C、N、P、S 的循环及耦合关系对植物生长、土壤生态系统生产力具有重要作用^[53-55]。

施用单质硫对植物氮素吸收和土壤氮素利用率有显著的正向作用。硫供应不足会降低氮的利用效率,从而增加过多的氮损失到环境中。施用单质硫可显著降低土壤硝化速率,提高土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量,并减少土壤 58% ~ 72% 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 淋溶损失^[16]。在蔬菜土壤上的研究同样发现,施用单质硫后,土壤无机氮的淋洗量降低了 60% 左右^[17]。与普通尿素相比,分析加硫尿素在土壤中的转化过程发现,加硫尿素可以降低氨挥发量和氨挥发速率,同时有效降低土壤中硝态氮和尿素态氮的淋洗^[56]。Schnug 研究发现,对于许多欧洲作物,当 S 不足时, N 利用效率降低,这导致由挥发和淋溶损失的 N 显著增加^[57]。Haneklaus 等计算出 1 kg S 缺乏导致 15 kg N 损失到环境中^[58]。由此可见,合理施用硫肥对减少氮素损失,提高氮素利用效率意义重大。而硫影响土壤中氮转化的作用机制仍不清楚,应进一步明确不同土壤作物体系的 N/S 比例关系,为氮硫互作提供理论支撑。

中性或石灰性土壤单质硫添加可以活化土壤有效磷^[18],原因是磷对硫的氧化过程具有促进作用,而硫氧化过程中所产生的 H^+ 可以促进难溶性钙磷向易溶性钙磷和有效磷的转化^[59]。张玉革等通过土壤培养试验表明,在酸性、中性和碱性土壤中添加单质硫,24 °C 与 60% WFPS(土壤充水孔隙度)下培养 42 d 后,土壤中的有效磷净积累量分别

为 16.5、14.5、13.0 $\mu\text{g/g}$, 酸性土壤也促进了有效磷的释放, 为此, 张玉革等猜测硫肥的施用影响土壤微生物群落结构, 促使有机酸的分泌和相关酶活性的增强, 进而可能促使土壤有机磷转化为无机磷供植物吸收利用, 也有可能是单质硫在土壤中转化为硫酸盐可以取代并释放固定在土壤中的磷酸盐^[60-62]。付文杰的研究表明, 硫磺粉与磷酸一铵按质量比 1:1 添加, 土壤有效磷含量提高了 9.96%^[63]。目前大多数研究认为, 施用单质硫量越多, 土壤对磷的固定速率越低, 有效磷含量越高。然而, 也有研究表明, 在磷铵中添加单质硫会导致土壤有效磷含量降低, 这可能与有效磷被硫酸化细菌固定有关^[64]。单质硫的添加会富集土壤中硫酸化细菌, 硫酸化细菌则会消耗土壤中的有效磷^[65], 因此, 想要达到施用单质硫提高土壤有效磷含量的目的, 应进一步根据土壤特性确定 P/S 的比例关系。而且施用硫肥是如何影响土壤磷活化的路径及贡献仍不清楚, 应从物理化学过程和生物化学过程对其解析。

4.2 硫对土壤微量元素的影响

单质硫对土壤微量元素生物有效性的影响主要源于氧化期间对根际的酸化, 改变了土壤的理化性质, 从而促进了植物对微量元素的吸收^[66-67]。随着土壤 pH 值的增加, 土壤中微量元素的溶解性和植物有效性在降低。而随着土壤 pH 值的降低, 土壤中铁、锰等金属离子的有效性会得到提高^[68]。土壤 pH 值降低还会促进氧化态的 Zn 或者络合态的 Zn 转化成为有效态的 Zn^[69-71]。

4.3 硫对土壤酶活性的影响

施用硫肥导致土壤 pH 值降低, 改变了土壤的理化性状, 可以间接影响酶活性^[72], 从而影响土壤养分特别是有机态养分的转化和循环^[19]。已有研究表明, 适宜的硫添加量会提高碱性磷酸酶和硫酸酯酶活性^[73]。Wolf 等的研究均表明, 施用适量单质硫肥后, 土壤脲酶和磷酸酶活性提高, 从而促进土壤有机态养分的转化和利用^[74-75]。但是, 也有研究认为, 单质硫的施用会抑制土壤酸性磷酸酶和碱性磷酸酶的活性^[76]。由此可见, 关于单质硫对土壤酶活性影响的研究结果不一, 应从单质硫的用量和土壤类型等方面进一步明确其对酶活性的影响。

4.4 硫对土壤微生物的影响

适量施用硫肥会增加土壤微生物的数量, 改善土壤生态环境^[20]。也有研究表明施硫降低了细菌多样性, 但芽单胞杆菌、分枝杆菌和慢生根瘤菌等

丰度显著高于不施硫肥处理^[77]。并且在肥料中添加单质硫显著调节了根际细菌群落, 增加了产生芳基硫酸酯酶(ARS)细菌的百分比, 经分析发现产生 ARS 的菌株中大部分还具有磷酸盐溶解、铁载体生产和尿素分解的功能, 从而改善作物 P、Fe、S 和 N 平衡^[78]。施用硫肥会增加土壤中与硫转化相关的微生物数量^[79]。如施用硫肥会富集土壤硫酸化细菌(SOB), 对 SOB 的各种有益活性进行筛选, 结果表明, 一些 SOB 具有矿化和固定其他矿质营养、溶解磷酸盐、分解土壤中的作物残体、产生有机酸和无机酸、硝化、固氮以及促进植物生长的作用, 一些 SOB 还产生植物激素和用于抑制植物病害的拮抗化合物, 因此进一步有助于作物生产和保护^[80]。适当的单质硫与 SOB 配施, 有助于植物对氮和磷的吸收并促进作物产量提高^[81-82]。接种 SOB 还能提高芥菜和小麦对硫、氮养分的吸收^[83]。也有研究报道了在高钙固磷土壤中通过添加富硫生物炭与 SOB 硫杆菌结合来释放磷^[84]。由此可见, SOB 可以最大限度地减少化肥的使用, 从而通过在可持续农业实践中改善土壤健康来减少环境恶化。因此, 使用 SOB 作为生物肥料可以被用于改善可持续农业生态系统中作物生长的低投入生态友好技术^[85-86]。

施用硫肥会造成土壤理化性质及土壤微生物群落结构的改变, 影响土壤的肥力状况, 进而对作物产量产生影响。目前, 氮肥、磷肥施用对农田土壤微生物的影响研究较多, 但很少有研究关注硫肥施用带来的影响。鉴于硫作为作物主要常量营养元素之一的重要性, 还需要对参与其生物营养循环的土壤微生物进行更多的研究。这对于指导农业硫肥的施用以及揭示硫在生物地球化学中的循环机制具有重要的意义。

5 含硫肥料产品

5.1 硫肥与硫基肥料

为了维持或提高作物产量, 通常施用某种形式的硫肥来解决土壤作物系统的硫平衡问题。含硫无机肥料可基于 S 形态分为两大类。一种是硫酸盐类, 我国的硫肥主要是过磷酸钙和硫基复合肥。除此之外, 如硫酸钾大部分用于掺混和肥料生产, 只有少量直接施用; 硫酸铵、硫酸镁和硫酸锌等实际产量更少; 重钙主要用于出口, 硫酸盐类硫肥为作物提供了硫的直接来源, 但硫酸盐非常容易淋洗。因此, 硫酸盐肥料的管理应与硝酸盐氮肥相似。另

一种是单质硫类,国外开发此类产品较早,而国内还未引起重视。单质硫在土壤中逐渐氧化并将硫酸盐缓慢地释放到土壤中,这降低了淋溶损失的风险。

以往研究多集中在单质硫磺和硫酸根形态的硫肥,对一些新型硫源认识不足,如微粉化硫:通过特殊的工艺使单质硫粒径达到微米或者纳米级别,改变其自身物理结构,可以在土壤中迅速被硫氧化细菌氧化^[35];生物硫:工业废气如 H₂S 等在特殊微生物的作用下转化为单质硫,其硫磺纯度可达到 98% 以上,粒径在几微米到几十微米之间,表层具有多糖和蛋白质,且亲水性较好^[36];聚合硫:单质硫是较为稳定的环状结构,加热到 160 °C 后开环,然后与烯烃类物质反应得到链状稳定结构称之为聚合硫,其氧化速率较快并具有延展性^[37,87]。因此,有必要了解这些形态硫肥的生物有效性和农学效果。各种无机硫肥养分含量详见表 1。

表 1 无机硫肥养分含量

肥料	养分含量(%)	
	氮-磷-钾	硫
单质硫	0-0-0	88~98
生物硫	0-0-0	90~98
石膏	0-0-0	18
硫酸铵	21-0-0	24
硫代硫酸铵	12-0-0	26
硫酸镁	0-0-0	14
硫酸钾镁	0-0-18	22
硫酸钾	0-0-41.5	18
普通过磷酸钙	0-9-0	11~12

5.2 含硫磷铵产品

近年来,我国磷肥产量从 1978 年的 103 万 t 增长到 2020 年的 1 589 万 t,为绿色革命和粮食安全做出了贡献。我国磷肥消费量逐年增加,大量磷肥被施用到土壤中,但是磷肥当季作物利用率仅有 15%~20%^[88]。因此,如何提高磷肥利用率减少磷矿资源浪费是 21 世纪面临的巨大挑战。目前,国内外普遍采用的方法主要是在磷肥生产中加入增效物质,使其与磷素发生作用或者改变土壤的理化性质来实现降低磷固定并提高磷有效性的目的^[89]。磷复肥中单质硫的添加增效已经被国外广泛采用,单质硫的添加不仅会提供营养作用,还会提高氮磷的利用效率,活化微量元素,同时硫在盐碱地上的改良效果也十分突出,所以说在肥料产品中添加硫会起到“四两拨千斤”的效果。国内磷复肥添加硫

仍处于起步阶段,磷复肥中添加何种类型的硫源、添加数量的确定,以及工艺如何实现,我国亟需破题,为含硫增效磷复肥创制提供依据。

相较于国内,国外肥料企业对产品中单质硫的添加较为重视,早在 2000 年初美国美盛公司诞生的产品美可辛,近 20 年来在北美占有非常高的市场份额,并引领全球磷铵工艺的研究发展方向。它同时含有氮、磷、硫、锌 4 种养分,配比为(12N-40P-10S-1Zn,K 元素为 0),其中 5 个 S 为单质硫,5 个 S 为化合硫。与其他肥料相比,它的养分在田间的分布更均匀,作物吸收更均衡。另外例如 Nutrien Ltd、ICL Group Ltd、Office chérifien des phosphates、Phosagro France 等公司在生产磷复肥产品时添加了元素硫,且 S、SO₄²⁻ 质量比多为 1:1。Chien 等研究发现,含硫磷铵产品中硫酸盐形态的硫可以满足作物对硫营养的前期需求,单质硫缓慢氧化以提供作物后期对硫营养的需求^[90]。尽管单质硫添加在磷铵中不会显著降低 N 和 P 含量,但单质硫在土壤中氧化过程较慢,因此有研究表明,含单质硫的磷铵产品在第 2 季甚至第 3 季才会产生效果^[21]。为此,一些肥料公司一直在开发将微粉化单质硫颗粒(<75 μm)添加进磷铵产品中的工艺。肥料颗粒在溶解后单质硫颗粒被释放,崩解为微粉,这些单质硫粉末将在土壤中快速氧化。虽然有研究证明,在肥料中添加 2% 的单质硫可以促进作物生长和对磷的吸收^[64],但是现有的含硫磷铵产品农效研究多集中在硫的利用效率方面^[35,91],而含硫磷铵产品所发挥的主要是硫的营养功能,还是硫促进磷增效的功能,或者说哪个功能贡献更大,目前仍不清楚,所以要进一步探究含硫磷铵产品的增效作用机制。

6 展望

硫在土壤中的循环转化是一个重要而复杂的土壤过程,对土壤生物地球化学循环有着重要影响。目前我国对硫的研究还未重视,基于硫肥对土壤和作物生长的影响及其生态环境效应,笔者认为可以加强以下 4 个方面的研究:(1)土壤硫素转化机制方面的研究,包括土壤物理化学和生物化学机制等。如不同硫源在温度、水分和土壤类型等因素下的转化特点。(2)土壤硫的转化过程与土壤 C、N、P 的循环关系研究,这对于环境生态、地球变化和生物代谢都有重要意义。(3)硫在肥料产品中的添加技术研究,硫磺属于易燃易爆产品,且不溶于水

和大部分有机溶剂,硫在肥料生产工艺中添加环节的确定、添加形态的确定(熔融/固体),以及硫添加工艺设备的研发等均是实现硫高效添加的研究重点。(4)含硫肥料产品创制的应用研究,在肥料产品中添加硫元素以实现硫素补充,氮磷养分效率提高的目的。根据不同土壤作物体系确定产品中速缓效硫的添加比例与数量,探究硫与其他元素的互作增效,基于肥料本身或者作物来确定最适的 N/S、P/S、S/Zn 比例关系,发挥效益最大化的肥际/根际优势。

参考文献:

- [1] Salisbury F B, Ross C W. Plant physiology[M]. 4th ed. Belmont, Calif.: Wadsworth Pub. Co., 1992.
- [2] Narayan O P, Kumar P, Yadav B, et al. Sulfur nutrition and its role in plant growth and development[J]. Plant Signaling & Behavior, 2023, 18(1): 2030082.
- [3] Haneklaus S, Bloem E, Schnug E. The global sulphur cycle and its links to plant environment[M]//Sulphur in plants. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003: 1-28.
- [4] Gigolashvili T, Kopriva S. Transporters in plant sulfur metabolism[J]. Frontiers in Plant Science, 2014, 5: 442.
- [5] Joshi N, Goyalwal R, Singh M, et al. Novel sulphur-oxidizing bacteria consummate sulphur deficiency in oil seed crop[J]. Archives of Microbiology, 2021, 203(1): 1-6.
- [6] 刘崇群. 中国南方土壤硫的状况和对硫肥的需求[J]. 磷肥与复肥, 1995, 10(3): 14-18.
- [7] Mascagni H J Jr, Harrison S A, Padgett G B. Influence of sulfur fertility on wheat yield performance on alluvial and upland soils[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2008, 39(13/14): 2133-2145.
- [8] Malik K M, Khan K S, Billah M, et al. Organic amendments and elemental sulfur stimulate microbial biomass and sulfur oxidation in alkaline subtropical soils[J]. Agronomy, 2021, 11(12): 2514.
- [9] Zenda T, Liu S T, Dong A Y, et al. Revisiting sulphur - the once neglected nutrient; its roles in plant growth, metabolism, stress tolerance and crop production[J]. Agriculture, 2021, 11(7): 626.
- [10] 郑诗樟. 硫肥对土壤性质、重金属形态和作物生长的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.
- [11] El-Halfawi M H, Ibrahim S A, Kandil H. Influence of elemental sulfur, organic matter, sulfur oxidizing bacteria and cabronite alone or in combination on cowpea plants and the used soil[J]. Soil Forming Factors and Processes from the Temperate Zone, 2012, 9(1): 13-29.
- [12] Duggan M T, Melgar R, Rodriguez M, et al. Sulfur fertilization technology in the Argentine Pampas region; a review[J]. Agronomía & Ambiente, 2012, 32(1/2): 61-73.
- [13] 曹志洪, 孟锡福, 胡正义. 中国农业与环境中的硫[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 53-55.
- [14] Liu L, Gao Y, Yang W J, et al. Community metagenomics reveals the processes of nutrient cycling regulated by microbial functions in soils with P fertilizer input[J]. Plant and Soil, 2024, 499(1): 139-154.
- [15] Zhao C C, Wang J X, Zang F, et al. Water content and communities of sulfur-oxidizing bacteria affect elemental sulfur oxidation in silty and sandy loam soils[J]. European Journal of Soil Biology, 2022, 111: 103419.
- [16] Brown L, Scholefield D, Jewkes E C, et al. The effect of sulphur application on the efficiency of nitrogen use in two contrasting grassland soils[J]. The Journal of Agricultural Science, 2000, 135(2): 131-138.
- [17] 刘常珍. 元素硫、双氰胺及其组合对蔬菜地土壤 NO_3^- -N 淋失的影响及机理研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2004: 27-30.
- [18] Rezapour S. Effect of sulfur and composted manure on SO_4 -S, P and micronutrient availability in a calcareous saline-sodic soil[J]. Chemistry and Ecology, 2014, 30(2): 147-155.
- [19] Bitton G, Boylan R A. Effect of acid precipitation on soil microbial activity: I. soil core studies[J]. Journal of Environmental Quality, 1985, 14(1): 66-69.
- [20] 赵言文, 毕冬梅, 赵全志, 等. 大豆施硫的生理生态效应[J]. 应用生态学报, 2006, 17(12): 2376-2380.
- [21] Degryse F, Ajiboye B, Baird R, et al. Availability of fertiliser sulphate and elemental sulphur to canola in two consecutive crops[J]. Plant and Soil, 2016, 398(1): 313-325.
- [22] 马常宝, 高祥照, Fan M X, 等. 全球土壤缺硫与硫肥应用情况[J]. 中国农技推广, 2008(8): 31-33.
- [23] Chien S H, Prochnow L I, Cantarella H. Chapter 8 recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts[M]//Advances in agronomy. Amsterdam: Elsevier, 2009: 267-322.
- [24] Naorem A K, Udayana S K, Kumar G, et al. Intervention of multi-tasking PGPR in pulse production under stress conditions[J]. Innovativa Farming, 2017, 2(1): 41-44.
- [25] Sahrawat K L, Wani S P, Pardhasaradhi G, et al. Diagnosis of secondary and micronutrient deficiencies and their management in rainfed agroecosystems; case study from Indian semi-arid tropics[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2010, 41(3): 346-360.
- [26] Xu C K, Hu Z Y, Cai Z C, et al. Atmospheric sulfur deposition for a red soil broad-leaf forest in southern China[J]. Pedosphere, 2004, 14(3): 323-330.
- [27] Osório Filho B D, dos Santos Rheinheimer D, da Silva L S, et al. Deposição do enxofre atmosférico no solo pelas precipitações pluviáias e respostas de culturas à adubação sulfatada em sistema plantio direto[J]. Ciência Rural, 2007, 37(3): 712-719.
- [28] Vieira-Filho M S, Lehmann C, Fornaro A. Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil[J]. Atmospheric Environment, 2015, 101: 200-208.
- [29] Salvaggiotti F, Prystupa P, Ferraris G, et al. N:P:S stoichiometry

- in grains and physiological attributes associated with grain yield in maize as affected by phosphorus and sulfur nutrition [J]. *Field Crops Research*, 2017, 203: 128 – 138.
- [30] Janzen H H, Bettany J R. The effect of temperature and water potential on sulfur oxidation in soils [J]. *Soil Science*, 1987, 144 (2): 81 – 89.
- [31] Skiba U, Wainwright M. Oxidation of elemental – S in coastal – dune sands and soils [J]. *Plant and Soil*, 1984, 77(1): 87 – 95.
- [32] Degryse F, Ajiboye B, Baird R, et al. Oxidation of elemental sulfur in granular fertilizers depends on the soil – exposed surface area [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2016, 80(2): 294 – 305.
- [33] Nor Y M, Tabatabai M A. Oxidation of elemental sulfur in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1977, 41(4): 736 – 741.
- [34] Bloomfield C. Effect of some phosphate fertilizers on the oxidation of elemental sulfur in soil [J]. *Soil Science*, 1967, 103(3): 219 – 223.
- [35] Chien S H, Teixeira L A, Cantarella H, et al. Agronomic effectiveness of granular nitrogen/phosphorus fertilizers containing elemental sulfur with and without ammonium sulfate: a review [J]. *Agronomy Journal*, 2016, 108(3): 1203 – 1213.
- [36] Liu Z X, Yang M H, Mu T Z, et al. Organic layer characteristics and microbial utilization of the biosulfur globules produced by haloalkaliphilic *Thioalkalivibrio versutus* D301 during biological desulfurization [J]. *Extremophiles*, 2022, 26(3): 27.
- [37] Valle S F, Giroto A S, Klaic R, et al. Sulfur fertilizer based on inverse vulcanization process with soybean oil [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 162: 102 – 105.
- [38] Dietz K J, Hell R. Thiol switches in redox regulation of chloroplasts; balancing redox state, metabolism and oxidative stress [J]. *Biological Chemistry*, 2015, 396(5): 483 – 494.
- [39] 曹殿云, 王宏伟, 徐晓旭. 硫肥用量对玉米氮硫吸收分配和产量的影响 [J]. *中国生态农业学报*, 2017, 25(9): 1298 – 1305.
- [40] 刘存辉, 董树亭, 胡昌浩. 硫素水平对夏玉米产量及生理特性影响的研究 [J]. *玉米科学*, 2004, 12(增刊2): 95 – 97, 100.
- [41] 刘烁然. 施硫提高玉米产量、品质及养分利用效率的生理机制 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2021: 30 – 32.
- [42] Castellari M P, Poffenbarger H J, van Sanford D A. Sulfur fertilization effects on protein concentration and yield of wheat: a meta – analysis [J]. *Field Crops Research*, 2023, 302: 109061.
- [43] 王钧强, 张明锁, 胡良勇. 硫肥对小麦产量和品质的影响 [J]. *陕西农业科学*, 2012, 58(2): 23 – 25.
- [44] Malhi S S. Improving organic C and N fractions in a sulfur – deficient soil with S fertilization [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2012, 48(6): 735 – 739.
- [45] Kihara J, Sileshi G W, Nziguheba G, et al. Application of secondary nutrients and micronutrients increases crop yields in sub – Saharan Africa [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2017, 37(4): 25.
- [46] de Castro Pias O H, Tiecher T, Cherubin M R, et al. Crop yield responses to sulfur fertilization in Brazilian No – till soils: a systematic review [J]. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2019, 43: e0180078.
- [47] Beaton J D, D'Aquin G E, 黄新. 硫肥: 新的机遇与挑战 [J]. *硫酸工业*, 2004(6): 6 – 12.
- [48] Bairwa D D, Modhvia J M, Prajapat B S. Effect of phosphorus and sulphur fertilization on yield and quality of wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2020, 9(4): 633 – 638.
- [49] 王媛媛, 高波, 张佳蕾, 等. 硫肥不同用量对花生生理性状及产量、品质的影响 [J]. *山东农业科学*, 2014, 46(12): 67 – 71.
- [50] 刘丽君, 孙聪妹, 董守坤, 等. 硫对大豆籽粒蛋白质和脂肪组分的影响 [J]. *大豆科学*, 2008, 27(6): 993 – 996, 1002.
- [51] Chaudhary D, Sindhu S S. Amelioration of salt stress in chickpea (*Cicer arietinum* L.) by coinoculation of ACC deaminase – containing rhizospheric bacteria with *Mesorhizobium* strains [J]. *Legume Research*, 2017, 40(1): 80 – 86.
- [52] Namvar A, Khandan T. Inoculation of rapeseed under different rates of inorganic nitrogen and sulfur fertilizer; impact on water relations, cell membrane stability, chlorophyll content and yield [J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2015, 61(8): 1137 – 1149.
- [53] 李天鹏. 硫添加对草地土壤酸化和微生物养分利用过程的影响 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2021: 21 – 26.
- [54] Wang R Z, Bicharanloo B, Shirvan M B, et al. A novel ¹³C pulse – labelling method to quantify the contribution of rhizodeposits to soil respiration in a grassland exposed to drought and nitrogen addition [J]. *The New Phytologist*, 2021, 230(2): 857 – 866.
- [55] Wang R Z, Peñuelas J, Li T, et al. Natural abundance of ¹³C and ¹⁵N provides evidence for plant – soil carbon and nitrogen dynamics in a N – fertilized meadow [J]. *Ecology*, 2021, 102(6): e03348.
- [56] 雷利斌. 加硫尿素 N、S 在土壤中的转化及其作物效应研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2006: 19 – 36.
- [57] Schnug E. Sulphur nutritional status of European crops and consequences for agriculture [J]. *Sulphur in Agriculture*, 1991, 15(3): 7 – 12.
- [58] Haneklaus S, Bloem E, Schnug E. History of sulfur deficiency in crops [M] // *Agronomy monographs*. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2015: 45 – 48.
- [59] Lipman J G, McLean H C, Lint H C. Sulfur oxidation in soils and its effect on the availability of mineral phosphates [J]. *Soil Science*, 1916, 2(6): 499 – 538.
- [60] 张玉革, 王金环, 刘贺永, 等. 外源硫添加对草甸草原土壤磷组分的影响 [J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 2023, 35(2): 99 – 107, 115.
- [61] Wang R Z, Yang J J, Liu H Y, et al. Nitrogen enrichment buffers phosphorus limitation by mobilizing mineral – bound soil phosphorus in grasslands [J]. *Ecology*, 2022, 103(3): e3616.
- [62] Jaggi R C, Aulakh M S, Sharma R. Impacts of elemental S applied under various temperature and moisture regimes on pH and available P in acidic, neutral and alkaline soils [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2005, 41(1): 52 – 58.

- [63] 付文杰. 磷肥增效剂的筛选及机理研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021: 41 - 42.
- [64] Bouranis D L, Gasparatos D, Zechmann B, et al. The effect of granular commercial fertilizers containing elemental sulfur on wheat yield under Mediterranean conditions[J]. *Plants*, 2018, 8(1): 2.
- [65] Sholeh, Lefroy R D B, Blair G J. Effect of nutrients and elemental sulfur particle size on elemental sulfur oxidation and the growth of *Thiobacillus thiooxidans* [J]. *Australian Journal of Agricultural Research*, 1997, 48(4): 497.
- [66] Norton R, Mikkelsen R, Jensen T. Sulfur for plant nutrition[J]. *Better Crops with Plant Food*, 2013, 97(2): 10 - 12.
- [67] Bouranis D L, Venieraki A, Chorianopoulou S N, et al. Impact of elemental sulfur on the rhizospheric bacteria of durum wheat crop cultivated on a calcareous soil[J]. *Plants*, 2019, 8(10): 379.
- [68] 姜勇. 森林生态系统微量元素循环及其影响因素[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(1): 197 - 204.
- [69] Wang R Z, Dungait J A J, Buss H L, et al. Base cations and micronutrients in soil aggregates as affected by enhanced nitrogen and water inputs in a semi - arid steppe grassland[J]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 575: 564 - 572.
- [70] Feng X, Wang R Z, Yu Q, et al. Decoupling of plant and soil metal nutrients as affected by nitrogen addition in a meadow steppe[J]. *Plant and Soil*, 2019, 443(1): 337 - 351.
- [71] Liu H Y, Wang R Z, Lü X T, et al. Effects of nitrogen addition on plant - soil micronutrients vary with nitrogen form and mowing management in a meadow steppe [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 289: 117969.
- [72] 徐冬梅, 刘广深, 许中坚, 等. 模拟酸雨对土壤酸性磷酸酶活性的影响及机理[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(2): 176 - 179.
- [73] Floch C, Capowicz Y, Criquet S. Enzyme activities in apple orchard agroecosystems; how are they affected by management strategy and soil properties [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(1): 61 - 68.
- [74] Wolf A, Wiese J, Jost G, et al. Wide geographic distribution of bacteriophages that lyse the same indigenous freshwater isolate (*Sphingomonas* sp. strain B18) [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(4): 2395 - 2398.
- [75] 严焕焕, 耿贵工, 乔枫, 等. 氮、硫及氮硫交互对土壤酶活性的影响[J]. *青海大学学报(自然科学版)*, 2020, 38(2): 20 - 25.
- [76] 王金环. 硫添加对草甸草地土壤团聚体磷组分的影响[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2022: 17 - 20.
- [77] Ikoyi I, Fowler A, Storey S, et al. Sulfate fertilization supports growth of ryegrass in soil columns but changes microbial community structures and reduces abundances of nematodes and arbuscular mycorrhiza [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135315.
- [78] Bouranis D L, Venieraki A, Chorianopoulou S N, et al. Impact of elemental sulfur on the rhizospheric bacteria of durum wheat crop cultivated on a calcareous soil[J]. *Plants*, 2019, 8(10): 379.
- [79] Lawrence J R, Germida J J. Enumeration of sulfur - oxidizing populations in Saskatchewan agricultural soils [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1991, 71(1): 127 - 136.
- [80] Shrivastava L K, Kumar A, Senger S S, et al. Influence of zymite on productivity and nutrient uptake of chickpea (*Cicer arietinum* L.) crop under rainfed condition Chhattisgarh Plain region [J]. *Legume Research*, 2018, 41(1): 95 - 101.
- [81] Manzoor S, Rasheed M, Jilani G, et al. Integration of phosphate solubilising bacteria, sulphur oxidizing bacteria with NPK on maize (*Zea mays*) [J]. *Biological Sciences*, 2021, 64(1): 43 - 48.
- [82] Prajapati V, Patel S, Patel R, et al. Isolation and identification of sulfur - oxidizing bacteria [M] // Springer protocols handbooks. New York: Springer, 2021: 197 - 202.
- [83] Chaudhary S, Dhanker R, Singh K, et al. Characterization of sulfur - oxidizing bacteria isolated from mustard (*Brassica juncea* L.) rhizosphere having the capability of improving sulfur and nitrogen uptake [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2022, 133(5): 2814 - 2825.
- [84] Abu Zied Amin A E E, Mihoub A. Effect of sulfur - enriched biochar in combination with sulfur - oxidizing bacterium (*Thiobacillus* spp.) on release and distribution of phosphorus in high calcareous P - fixing soils [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2021, 21(3): 2041 - 2047.
- [85] Santoyo G, Gamalero E, Glick B R. Mycorrhizal - bacterial amelioration of plant abiotic and biotic stress [J]. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2021, 5: 672881.
- [86] Gahan J, O'Sullivan O, Cotter P D, et al. Arbuscular mycorrhiza support plant sulfur supply through organosulfur mobilizing bacteria in the hypha - and rhizosphere [J]. *Plants*, 2022, 11(22): 3050.
- [87] Ghumman A S M, Shamsuddin R, Nasef M M, et al. A degradable inverse vulcanized copolymer as a coating material for urea produced under optimized conditions [J]. *Polymers*, 2021, 13(22): 4040.
- [88] 朱兆良. 施肥与农业和环境 [J]. *科学中国人*, 1999(6): 2 - 4.
- [89] Weeks J J, Hettiarachchi G M. A review of the latest in phosphorus fertilizer technology: possibilities and pragmatism [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2019, 48(5): 1300 - 1313.
- [90] Chien S H, Gearhart M M, Villagarcía S. Comparison of ammonium sulfate with other nitrogen and sulfur fertilizers in increasing crop production and minimizing environmental impact [J]. *Soil Science*, 2011, 176(7): 327 - 335.
- [91] Chien S H, Singh U, Gearhart M M, et al. Evaluation of fused ammonium sulfate nitrate for crop production [J]. *Soil Science*, 2013, 178(2): 79 - 86.