

土壤有效硫评价方法和临界指标的研究

林 葆, 李书田, 周 卫

(中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081)

摘要: 从江西、湖北、河南、北京和黑龙江共采取 18 种耕层土壤, 用玉米和水稻分别进行盆栽试验。选用 6 种化学提取剂提取土壤有效硫, 所提取的硫采用比浊法(T)和电感耦合高频等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定。另外采用阴离子交换树脂膜法和与土壤有机质有关的土壤有效硫评价方法。结果表明, 各种提取剂不仅能提取土壤无机硫, 还能把部分有机硫提取出来。NaHCO₃ 提取的有机硫最多, 其次为 KCl-40℃, 而 CaCl₂、Ca(H₂PO₄)₂、KH₂PO₄ 和 Kelowna 试剂提取的有机硫相当。在酸性土壤上, 磷酸盐比氯化物提取出更多的有效硫。不同土壤有效硫指标与植物吸硫量和相对产量相关分析表明, Ca(H₂PO₄)₂-T 是目前最理想和实用的方法。田间试验表明, 施用硫肥对小麦、玉米、大豆、油菜和水稻都具有不同程度的增产作用。在相对产量为 90% 时, 用 Ca(H₂PO₄)₂-T 测定的旱地和水田土壤有效硫临界指标分别为 21.1mg·kg⁻¹ 和 23.8mg·kg⁻¹。

关键词: 土壤; 有效硫; 测定方法; 临界指标

中图分类号: S153.6; TQ125.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2000)04-0436-11

和 N、P、K 一样, 硫也是植物生长发育必需的营养元素。最近几年, 由于复种指数提高以及不含硫或少硫高浓度肥料的施用增加, 我国缺硫土壤面积也逐渐增加^[1], 在许多省份的土壤上出现缺硫现象, 施用硫肥都具有不同程度的增产效果^[2~4]。缺硫面积的增加需要合理的诊断方法来确定土壤是否缺硫。由此提出了一系列土壤诊断方法对土壤有效硫状况进行评价。迄今, 许多研究者提出了许多土壤有效硫化学测定方法^[5,6]。这些化学方法主要包括氯盐溶液如 0.01mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 0.25mol·L⁻¹ KCl-40℃, 磷酸盐溶液如 0.01mol·L⁻¹ Ca(H₂PO₄)₂ 和 0.016mol·L⁻¹ KH₂PO₄ 以及碱性或酸性溶液如 NaHCO₃ 和 Kelowna 试剂(0.25mol·L⁻¹ HOAc + 0.015mol·L⁻¹ NH₄F)。除 KCl-40℃ 在 40℃ 烘箱中以液土比 5:1 浸提 3h 外, 其它方法都采用液土比 5:1 在振荡机上振荡提取 1h。所提取的硫采用比浊法^[7]、亚甲基蓝比色法^[8]和电感耦合高频等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[9]测定。另外还有许多研究者考虑土壤有机质的矿化作用采用硫有效性指数(SAI)^[2]和有效硫修正值(ASC)^[10]作为供硫指标。对这些方法进行评价并筛选出适合我国国情的土壤有效硫测定方法和相应的临界值指标是合理施用硫肥的关键。为此, 本试验采用温室相关和田间校验, 研究筛选适宜的土壤有效硫评价方法和临界指标以指导合理施用硫肥。

1 材料与方 法

1.1 盆栽试验

从江西、湖北、河南、北京和黑龙江共采取 18 种耕层土壤, 其中土类包括: 红壤、黄棕壤、潮土、褐土、砂

收稿日期: 1999-08-04

作者简介: 林葆(1933—), 男, 浙江衢州人, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事大中量营养元素肥料的利用研究。

姜黑土、黑土、草甸黑土、草甸土。土样经风干后过 2mm 筛,一些土样用作盆栽试验及速效养分测定,另取一部分土样过 0.25mm 筛用于全量养分的测定。理化性状列于表 1。

将上述 18 种土壤按每盆干土 600g 装入塑料盆中。每种土壤设不施硫(S_0)和施硫(S_{50})2 个处理,硫用 K_2SO_4 ,用量为 $S 50mg \cdot kg^{-1}$,重复 4 次。所有处理都施用除硫外的其它营养元素^[11]。每盆施 N 120mg (NH_4NO_3)、P 60mg (KH_2PO_4)、K 120mg (K_2SO_4 、 KH_2PO_4 和 KCl)、Mg 30mg ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、Mn 6mg ($MnCl_2$)、B 0.6mg (H_3BO_3)、Cu 0.6mg ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) 和 Zn 1.2mg ($ZnCl_2$),以上各种养分都以溶液的形式施入混匀。供试作物为玉米(掖单 14)和水稻(中花 7 号)。玉米土壤湿度达田间持水量的 60%;水稻土壤处于淹水状态,水层 2cm。玉米发芽后播种,出苗后每盆定植 5 株;水稻在无硫石英砂上育苗 30d 后移栽,每盆 3 茺,每茺 2 株。试验在温室条件下进行,随机排列。整个生长期用去离子水保持适宜的水分,同时进行必要的病虫害控制。生长 40d 后分地上和地下部分收获,用去离子水洗净后放入 80℃ 的烘箱中烘 48 h,称重后粉碎,测定其含硫量。

表 1 供试土壤的理化性状

Table 1 Some properties of tested soils

土号 No.	地点 Location	土壤类型 Soil	质地 Texture	pH	有机碳 Organic C ($g \cdot kg^{-1}$)	全氮 Total N ($g \cdot kg^{-1}$)	全硫 Total S ($g \cdot kg^{-1}$)	C:N:S
1	黑龙江	黑土	壤土	6.6	15.31	1.71	0.733	20.9:2.3:1
2	黑龙江	黑土(水田)	壤土	6.3	16.47	1.51	0.847	19.5:1.8:1
3	黑龙江	草甸黑土	壤土	7.1	21.69	2.22	0.968	22.4:2.3:1
4	黑龙江	草甸黑土(水田)	壤土	6.8	24.30	2.53	1.155	21.0:2.2:1
5	黑龙江	草甸土	粘质壤土	6.7	21.11	2.13	1.082	19.5:2.0:1
6	黑龙江	草甸土(水田)	粘质壤土	6.8	23.84	2.29	1.236	19.3:1.9:1
7	北京	褐潮土	壤土	8.6	8.24	0.94	0.422	19.5:2.2:1
8	河南	褐土	壤土	8.2	9.69	1.07	0.425	22.8:2.5:1
9	河南	潮土	壤土	8.1	10.09	2.65	0.319	31.6:8.3:1
10	河南	砂姜黑土	壤质粘土	6.2	8.47	1.23	0.571	14.8:2.2:1
11	湖北	黄棕壤	砂质壤土	5.8	13.98	1.98	0.303	46.1:6.5:1
12	湖北	黄棕壤	壤质砂土	5.7	12.30	1.52	0.401	30.8:3.8:1
13	湖北	黄棕壤	粘质壤土	7.0	12.53	1.45	0.433	28.9:3.3:1
14	江西	红壤	粘土	4.7	10.90	1.44	0.741	14.7:1.9:1
15	江西	红壤水田	粘质壤土	4.5	12.53	1.89	0.684	18.3:2.8:1
16	江西	红壤水田	砂壤土	4.7	21.40	2.17	0.765	28.0:2.8:1
17	江西	红壤	粘土	4.3	7.08	0.77	0.401	17.7:1.9:1
18	江西	红壤水田	壤质砂土	4.4	13.28	1.31	0.578	22.9:2.3:1

1.2 田间试验

1996~1998 年,在江西(水稻)、湖北(油菜)、河南(玉米、大豆和小麦)、北京(小麦和玉米)、吉林(水稻)、黑龙江(水稻、大豆和玉米)进行硫肥田间试验与示范。土壤类型包括不同肥力水平的红壤、黄棕壤、潮土、褐土、砂姜黑土、黑钙土、黑土、草甸黑土、草甸土。试验前采集耕层混合土壤进行有效硫及其它必要的理化分析。用相对产量(不施硫处理产量/施硫处理最高产量 $\times 100\%$)与土壤有效硫指标进行相关分析,并找出相应的临界指标。田间试验由中国农科院土肥所和以上有关省的农科院土肥所以及中国农科院油料作物所合作完成。

1.3 测定方法

1.3.1 土壤有效硫的化学提取和测定方法 采用以下浸提剂提取土壤有效硫,即 $0.01mol \cdot L^{-1} CaCl_2$ 、 $0.25mol \cdot L^{-1} KCl-40^\circ C$ 、 $0.01mol \cdot L^{-1} Ca(H_2PO_4)_2$ (MCP)、 $0.016mol \cdot L^{-1} KH_2PO_4$ 、 $0.5mol \cdot L^{-1} NaHCO_3$ (pH 8.5)、和 $0.25mol \cdot L^{-1} HOAc + 0.015mol \cdot L^{-1} NH_4F$ (Kelowna 试剂)。除 KCl-40℃ 在 40℃ 烘箱中以

液土比 5:1 浸提 3h 外,其它方法都采用液土比 5:1 在振荡机上振荡提取 1h。所提取的硫分别采用比浊法(T)和电感耦合高频等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定。

1.3.2 阴离子交换树脂膜法-植物根系模拟探针(PRS Probe)^[11] 在实验室,把 200g 过 2mm 筛的风干土放入塑料杯中,压实土壤后插入植物根系模拟探针并压实其周围的土壤。加入去离子水接近田间持水量。埋藏 24h 或 2 周后,取出探针,用去离子水洗去附着的土壤后,浸泡在装有 20mL $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 的能够封闭的塑料袋中解吸 4h,然后用 ICP-AES 测定提取的硫。这种方法测定的土壤有效硫(S)单位为: $S\ \mu\text{g}\cdot 10\text{cm}^{-2}\cdot 24\text{h}^{-1}$ 和 $S\ \mu\text{g}\cdot 10\text{cm}^{-2}\cdot 2\text{weeks}^{-1}$ 。

1.3.3 硫有效性指数(SAI) 等于 $0.2 \times 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 提取无机硫(磅·英亩⁻¹) + $0.1 \times$ 有机质(吨·英亩⁻¹)^[12]。

1.3.4 有效硫修正值(ASV) 等于 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 提取无机硫(磅·英亩⁻¹) + $0.175 \times$ 有机质(吨·英亩⁻¹)^[10]。

1.3.5 其它测定方法 植株全硫采用硝酸和高氯酸(2:1)消化,比浊法测定^[13];土壤速效及全量 N、P、K 及有机质和 pH 值采用常规测试法;土壤全硫采用硝酸、高氯酸和磷酸(3:3:7)消化,比浊法测定^[14]。

2 结果与分析

2.1 土壤可提取的硫

各种化学浸提剂提取的有效硫含量见表 2。用 ICP-AES 法测定的土壤有效硫含量高于用比浊法测定的结果。说明各种浸提剂可提取部分有机硫,而以 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl - 40°C 和 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 (pH 8.5) 提取的有机硫较多。 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 (pH 8.5) 提取的有机硫最多,平均约占可提取硫的 31.6%; $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl - 40°C 提取的有机硫平均约占可提取硫的 20.5%; $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 、 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $0.016\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 和 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HOAc + $0.015\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4F (Kelowna 试剂) 提取的有机硫量相应较少,平均约占可提取硫的 10% ~ 17%。Vendrell 等发现, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 提取的有效硫中有机硫占 21%^[15]; 而 Watkinson 等认为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 提取的硫中 50% 为有机硫^[16]。Holmberg 研究发现, CaCl_2 提取的硫含 17.7% 的有机硫^[9]。Zhao 等指出,各种浸提剂提取有机硫的数量多少顺序为: $\text{NaHCO}_3 > \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{KCl} - 40^\circ\text{C} > \text{CaCl}_2$, $0.016\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 提取的硫有 30% ~ 60% 为有机硫^[17]。不同浸提剂提取有效硫的数量与土壤类型有关。对于红壤或黄棕壤来说, $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl - 40°C 提取的硫无论用 ICP-AES 法还是用比浊法测定,均低于用 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 $0.016\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 提取的硫;而对于石灰性及中性土壤来说,氯化物和磷酸盐提取的硫相当。这是因为酸性土壤吸附 SO_4^{2-} 离子的能力较强,被吸附的 SO_4^{2-} 不易被 CaCl_2 和 KCl 等氯化物解离,而磷酸盐的解吸能力较强,原因是其中的 Cl^- 在吸附位上的竞争弱^[18],而磷酸盐能很好地估计吸附态硫状况^[19,20]。有研究指出, CaCl_2 主要提取水溶性硫酸盐和少量吸附态硫酸盐,而磷酸盐溶液 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 KH_2PO_4) 能提取这两部分硫^[21]。所以,酸性土壤用 CaCl_2 提取的硫会低估土壤中植物有效硫。Kelowna 试剂含有醋酸,所以在石灰性土壤上比其它提取剂提取更多的硫;而在酸性土壤上提取的硫与 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取的硫相似或略高。无论石灰性土壤还是酸性土壤, $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 (pH 8.5) 提取的有效硫比其它提取剂提取的高。

表 2 不同方法测定的土壤有效硫(S)指标

Table 2 The extractable soil available S with different extraction methods

No	0.01mol·L ⁻¹ CaCl ₂ (mg/kg)		0.01mol·L ⁻¹ Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (mg/kg)		0.016mol·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ (mg/kg)		0.25mol·L ⁻¹ KCl-40 (mg/kg)		0.5mol·L ⁻¹ NaHCO ₃ (mg/kg)		Kelowna (mg/kg)		PRS Probe (μg·10cm ⁻² ·24h ⁻¹) (2wks ⁻¹)	SAI	ASV				
	A		B		A		B		A		B					A		B	
1	19.73	25.38	21.19	27.14	20.43	23.76	21.19	29.57	17.75	39.50	20.96	28.47	49.34(51.65)	10.91	46.58				
2	27.57	35.26	32.10	35.40	22.57	29.28	24.30	39.04	14.54	34.34	15.08	32.10	51.91(63.82)	15.48	68.72				
3	17.05	18.47	14.81	16.69	12.00	13.66	23.68	27.68	16.15	16.99	16.15	23.37	17.78(32.59)	9.35	35.57				
4	21.35	28.99	23.67	26.18	24.17	26.16	23.06	37.31	23.64	31.12	28.99	34.14	42.53(61.67)	13.32	54.00				
5	16.66	17.54	14.30	15.72	11.87	12.12	20.57	21.29	17.22	24.65	15.07	15.33	22.69(47.20)	9.05	34.39				
6	17.25	22.57	19.73	22.17	13.47	19.39	17.46	28.18	22.57	29.27	18.29	21.24	40.04(57.55)	11.51	45.20				
7	33.21	42.84	37.31	41.28	32.90	37.06	35.48	40.36	30.56	32.51	38.62	37.34	57.92(134.54)	16.28	76.88				
8	25.98	32.10	24.92	29.90	23.43	26.57	26.16	32.93	23.27	29.15	27.38	52.64	55.20(82.91)	11.53	52.50				
9	18.67	19.43	14.84	19.38	12.40	11.85	13.75	14.86	10.26	13.74	28.45	34.63	16.50(86.28)	8.35	36.45				
10	14.30	19.31	14.89	20.21	10.26	14.32	19.79	26.52	15.08	21.74	12.94	13.49	29.09(54.14)	7.31	32.10				
11	25.54	31.83	31.10	36.86	32.20	33.19	25.24	33.37	14.01	42.05	25.24	25.82	72.02(72.44)	14.58	66.03				
12	21.33	25.41	25.15	28.00	22.57	22.69	18.09	23.23	21.50	31.04	19.36	19.72	54.01(100.18)	12.03	53.67				
13	19.89	28.00	24.88	26.35	21.83	21.85	19.33	29.18	14.01	22.40	20.22	21.51	46.84(119.18)	11.96	53.19				
14	20.96	24.94	29.74	33.37	20.02	25.15	21.46	29.27	16.68	38.48	21.83	23.18	66.79 (68.46)	13.66	62.47				
15	21.32	21.37	33.79	38.98	32.10	32.81	21.54	27.51	29.25	53.21	24.77	24.90	63.31(115.01)	15.54	71.01				
16	29.89	36.38	45.41	48.54	40.76	40.95	35.41	39.50	48.25	55.54	38.08	47.09	140.03(292.41)	21.60	96.69				
17	23.68	28.42	32.18	39.68	32.20	32.36	23.78	24.66	37.55	40.66	32.20	33.34	66.48(159.88)	14.03	66.30				
18	24.92	29.98	33.80	44.65	34.33	39.60	25.78	28.86	35.94	48.58	30.22	33.02	155.95(285.25)	15.66	71.24				

注:A、B分别表示比浊法、ICP-AES法。SAI为硫有效性指数;ASV为有效硫修正值。

Note: A and B means turbidimetric method and ICP-AES, respectively. SAI: sulfur availability index; ASV: adjuste available S value.

2.2 土壤有效硫指标与植物吸硫量和干物质相对产量的关系

不施硫处理的植株吸硫量与最初土壤有效硫含量的关系可用直线方程来描述(表3)。可以看出,除0.25mol·L⁻¹ KCl-40℃和Kelowna试剂提取的硫与吸硫量的相关性不显著外,其他几种浸提剂都达到显著水平。用0.01mol·L⁻¹ Ca(H₂PO₄)₂-ICP-AES提取的硫量与玉米和水稻吸硫量的决定系数(R²)最高,分别为0.741和0.791,其次是Ca(H₂PO₄)₂-T、KH₂PO₄-ICP-AES和KH₂PO₄-T。NaHCO₃-ICP-AES方法与吸硫量相关性较高,而NaHCO₃-T法则相关性较差。不同浸提剂提取的硫用ICP-AES法测定不仅包括无机硫同时还包括提取的有机硫,用ICP-AES法测定的硫与吸硫量的相关性达到显著水平,说明作物不仅吸收无机硫还可利用部分有机硫。阴离子交换树脂膜法(植物根系模拟探针-PRS Probe)测定的有效硫与吸硫量也具有很好的相关性,以埋藏提取时间为24h比2周的相关性好。考虑土壤有机硫矿化的指标即土壤硫有效性指数(SAI)和有效硫修正值(ASV)也与吸硫量达到显著相关,这进一步说明有机质矿化对植物有效硫的贡献。

植物地上部干物质相对产量(不施硫S₀产量/施硫S₅₀产量×100)与最初的土壤有效硫指标的关系用二次多项式表示(表4)。从决定系数来看,用ICP-AES法测定时,除NaHCO₃和Kelowna试剂与相对产量相关性较差外,其他几种浸提剂都达到显著水平,而以CaCl₂、Ca(H₂PO₄)₂、KH₂PO₄相关性较好,其次是KCl-40℃。用比浊法测定时,以Ca(H₂PO₄)₂为最佳,其次依次为KH₂PO₄、CaCl₂、KCl-40℃,NaHCO₃和Kelowna试剂测定的有效硫与相对产量相关性较差。阴离子交换树脂膜法以埋藏提取时间为24h的相关性较好,达极显著水平,而埋藏提取时间为2周时则相关性较差。考虑土壤有机质的指标即土壤硫有效性指数(SAI)和有效硫修正值(ASV)与相对产量间也显著相关。

从不同土壤有效硫指标与吸硫量和相对产量的相关性综合分析,Ca(H₂PO₄)₂是比较理

表3 不同土壤有效硫指标(X)与玉米和水稻在不施硫处理吸硫量(Y)的回归系数
及决定系数(R^2)($Y = A + BX$)

Table 3 Parameters for the regressions between the amounts of available S by different methods(X) and total S uptake by corn and rice in the S_0 treatment(Y) using a linear model: $Y = A + BX$

测定方法 Methods	玉米 Corn			水稻 Rice		
	A	B	R^2	A	B	R^2
CaCl ₂ -ICP-AES	2.155	0.496	0.302*	9.681	0.281	0.252*
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ -ICP-AES	-1.153	0.548	0.741**	6.569	0.351	0.791**
KH ₂ PO ₄ -ICP-AES	1.136	0.563	0.689**	7.898	0.365	0.757**
KCl-40-ICP-AES	4.940	0.360	0.149	9.982	0.247	0.182
NaHCO ₃ -ICP-AES	1.157	0.430	0.654**	7.321	0.297	0.812**
Kelowna-ICP-AES	11.072	0.157	0.063	14.477	0.097	0.066
PRS probe(24h)-ICP-AES	7.990	0.131	0.594**	11.905	0.093	0.773**
PRSpobe(2weeks)-ICP-AES	10.073	0.053	0.401**	13.29	0.038	0.546**
CaCl ₂ -T	-1.594	0.776	0.378**	7.517	0.441	0.319*
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ -T	-0.267	0.604	0.735**	7.397	0.376	0.742**
KH ₂ PO ₄ -T	2.179	0.577	0.715**	8.791	0.365	0.746**
KCl-40-T	2.923	0.549	0.234*	9.039	0.357	0.258*
NaHCO ₃ -T	8.214	0.326	0.277*	11.486	0.256	0.444**
Kelowna-T	4.999	0.440	0.293*	11.315	0.248	0.243*
SAI	-2.867	1.432	0.627**	5.014	0.952	0.723**
ASV	0.907	0.248	0.658**	7.215	0.170	0.806**

$P < 0.05 R^2 = 0.219$; $P < 0.01 R^2 = 0.348$

表4 不同土壤有效硫指标(X)与玉米和水稻的相对产量(%)(Y)的回归系数
及决定系数(R^2)($Y = A + BX + CX^2$)

Table 4 Parameters for the regressions between the amounts of available S by different methods(X) and percentage of maximum yield of corn and rice (Y) using $Y = A + BX + CX^2$

测定方法 Methods	玉米 Corn				水稻 Rice			
	A	B	C	R^2	A	B	C	R^2
CaCl ₂ -ICP-AES	19.059	3.866	-0.0420	0.690**	5.976	6.217	-0.0900	0.665**
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ -ICP-AES	11.936	4.606	-0.0600	0.644**	26.120	4.706	-0.0640	0.711**
KH ₂ PO ₄ -ICP-AES	38.245	3.447	-0.0480	0.619**	39.449	4.703	-0.0760	0.812**
KCl-40-ICP-AES	77.212	-0.437	0.0300	0.489**	22.701	4.662	-0.0620	0.567**
NaHCO ₃ -ICP-AES	50.466	2.040	-0.0220	0.297*	48.722	3.003	-0.0360	0.552**
Kelowna-ICP-AES	38.704	3.136	-0.0410	0.348**	72.307	1.851	-0.0230	0.197
PRS probe(24h)-ICP	60.239	0.875	-0.0040	0.494**	72.851	0.889	-0.0044	0.687**
PRSpobe(2weeks)-ICP	71.291	0.316	-0.0008	0.214	88.897	0.241	-0.0006	0.171
CaCl ₂ -T	24.301	4.141	-0.0480	0.566**	2.629	7.847	-0.1410	0.474**
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ -T	35.275	3.436	-0.0450	0.579**	35.449	4.664	-0.0700	0.781**
KH ₂ PO ₄ -T	41.934	3.614	-0.0560	0.581**	49.387	4.402	-0.0770	0.697**
KCl-40-T	79.752	-0.085	0.0240	0.263*	25.901	5.682	-0.0940	0.331*
NaHCO ₃ -T	80.835	0.602	-0.0050	0.069	74.789	2.173	-0.0325	0.227*
Kelowna-T	66.643	1.236	-0.0079	0.262*	65.394	2.772	-0.0440	0.203
SAI	24.239	8.032	-0.2050	0.499**	15.122	11.847	-0.3590	0.720**
ASV	22.374	2.007	-0.0128	0.542**	30.709	2.209	-0.0150	0.735**

$P < 0.05 R^2 = 0.219$; $P < 0.01 R^2 = 0.348$

想的方法,用这种方法提取有效硫简单易行,无论用 ICP-AES 法还是用比浊法测定都能很好地预测土壤的供硫能力;虽然其它方法如阴离子交换树脂膜法也能够模拟植物根系吸收硫。土壤硫有效性指数(SAI)和有效硫修正值(ASC),考虑到土壤有机质矿化对植物的有效性,也可作为土壤供硫指标,但这些指标测定和计算繁琐,需要的时间较长,不适合进行快速诊断。ICP-AES 测定方法虽然测定准确并能克服比浊法测定不稳定的缺点,从而得到理想的结果,但一般实验室不具备条件且测试费用较高。比浊法测试方便、费用较低,适于一般的实验室条件。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 作为浸提剂较为理想的原因不仅在于其可提取水溶态和吸附态硫酸盐以及部分有机硫外,而且还可利用 Ca^{2+} 的凝聚作用,使有机质的提取量很少且易以得到澄清的提取液,减少用比浊法测定时的干扰^[16,22]。基于以上考虑, $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 浸提、比浊法测定可作为我国土壤有效硫的测定方法,指导合理施用硫肥。这种方法也是英国和美国普遍用于评价土壤有效硫状况的方法^[23,24],便于各国的测定结果相互比较。

2.3 田间试验及土壤有效硫临界值的确定

1996~1998 3 年的田间硫肥试验结果表明,施用硫肥可不同程度地提高作物如油菜、大豆、玉米、小麦和水稻的产量,比不施硫对照处理增产率达 2.4%~27.1%(表 5、表 6)。

表 5 施用硫肥与某些旱地作物增产率的关系

Table 5 The effect of sulphur fertilizer application on selected upland crops

省分 Provinces	年份 Years	土类 Soils	地点 Locations	有机碳 Organic C ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH	有效硫 ¹⁾ MCP-S ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	作物 Crops	增产率 Increase (%)
湖北	1997	黄棕壤	浠水	13.98	5.7	21.8	油菜	11.9**
			浠水	12.3	5.8	18.7	油菜	14.3**
			宜昌	12.59	7.0	20.3	油菜	15.8**
			咸宁	14.88	5.5	48.3	油菜	4.3
	1998	黄棕壤	浠水	11.72	5.6	18.8	油菜	10.9**
			宜昌	12.30	5.8	31.1	油菜	5.5
			宜昌	11.48	5.8	19.2	油菜	13.0
河南	1997	褐土	洛阳	11.02	8.6	24.9	玉米	9.0
			洛阳	10.73	8.7	26.2	玉米	11.6*
		潮土	商丘	10.50	8.2	18.7	大豆	13.4**
			商丘	11.14	8.6	19.4	大豆	10.8**
	1998	褐土	洛阳	9.69	8.2	20.9	小麦	13.38**
			洛阳	9.69	8.2	20.9	玉米	11.79**
			遂平	8.47	8.5	29.2	小麦	5.54
		潮土	驻马店	5.80	8.3	18.5	玉米	8.78**
北京	1997	褐潮土	昌平	7.77	8.6	17.6	玉米	11.9
		褐潮土	昌平	8.24	8.6	41.8	小麦	2.7
黑龙江	1997	黑土	哈尔滨	15.31	7.3	21.19	玉米	9.5*
			哈尔滨	15.31	7.3	21.19	大豆	9.1
		草甸黑土	绥化	21.69	7.3	20.69	玉米	7.8
			绥化	21.69	7.3	16.69	大豆	13.3**
		1998	黑土	哈尔滨	18.21	6.5	29.50	玉米
	哈尔滨			18.21	6.5	29.50	大豆	11.5
			草甸黑土	绥化	23.20	7.6	18.40	玉米
			绥化	23.20	7.6	18.40	大豆	13.2

1) $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 提取、比浊法测定,下同。

$0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extracted and determined by turbidimetric method, same as follows.

表6 施用硫肥对某些地区水稻增产率的影响

Table 6 The effect of sulphur fertilizer application on rice in some regions

省分 Provinces	年份 Years	土类 Soils	地点 Locations	有机碳 Organic C (g·kg ⁻¹)	pH	有效硫 ¹⁾ MCP-S (mg·kg ⁻¹)	作物 Crops	增产率 Increase (%)
江西	1996	红壤	峡江	14.62	5.1	23.63	晚稻	15.4**
			峡江	13.28	4.5	24.31	晚稻	5.0**
			峡江	16.18	4.7	27.03	晚稻	2.4
	1997	红壤	峡江	14.62	5.1	23.63	早稻	13.8**
			峡江	13.28	4.5	24.31	早稻	13.2**
			峡江	22.56	4.7	22.27	早稻	11.0**
			芦州	13.34	5.2	21.20	早稻	27.1*
			芦州	13.34	7.9	21.20	晚稻	6.8**
			汗堂	15.95	5.2	10.60	早稻	20.6**
			汗堂	15.95	7.9	10.60	晚稻	20.9**
	1998	红壤	野市	16.24	5.2	24.40	早稻	6.7*
			野市	16.24	5.2	24.40	晚稻	6.5**
			汗堂	22.04	7.3	15.10	早稻	13.8**
			汗堂	22.04	7.3	15.10	晚稻	26.7**
吉林	1998	盐化草甸土	前郭	12.18	7.6	94.30	单季稻	12.6*
			前郭	12.18	7.6	94.30	单季稻	6.9
		淡黑钙土	白城	10.44	7.1	49.60	单季稻	10.7
			白城	10.44	7.1	49.60	单季稻	1.8
		黑土	公主岭	7.54	6.1	29.50	单季稻	6.1
		黑龙江	1997	黑土	哈尔滨	16.47	7.7	34.80
草甸黑土	绥化			24.30	7.2	17.60	单季稻	10.2**
草甸土	庆安			23.84	7.3	21.60	单季稻	12.5**
1998	草甸黑土		绥化	22.10	6.5	20.80	单季稻	8.8
	草甸土		庆安	22.68	6.5	23.10	单季稻	7.5
	白浆化黑土		五常	15.08	5.9	31.30	单季稻	9.1*

其中油菜、大豆、玉米、小麦平均增产率分别为 10.8%、11.9%、9.6%、7.2%，水稻平均增产率为 11.6%。对旱地作物来说，增产达显著水平的占试验个数的 48%，而水稻增产达显著水平的占试验个数的 72%。用 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 浸剂、比浊法测定的土壤有效硫与作物相对产量进行相关分析，它们之间的关系可用一元二次多项式表示(图 1)。对有效硫临界值的确定，许多研究人员多采用田间校验研究，用 90% 相对产量时的土壤有效硫测定值作为相应的临界值，低于此值则作物施硫有效。因为在所作的试验中，使用硫肥大多增产 10% 左右，相对产量大都在 90% 左右，而相对产量为 70% 的试验几乎没有。所以，参照其他研究人员的研究结果^[4,5,25~27]，为便于比较，用 90% 相对产量时的土壤有效硫含量作为临界值指标。本试验结果表明，相对产量为 90% 时，旱地作物土壤有效硫缺乏的临界值为 $21.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；而水稻土壤有效硫缺乏的临界值为 $23.8\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。水田的土壤有效硫临界值高于旱地土壤，说明在相同有效硫水平下，水稻上施用硫肥的增产效果大于旱地作物，这

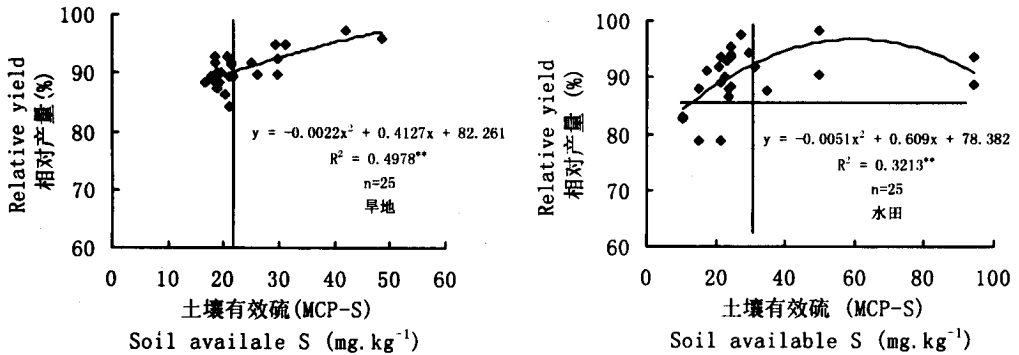


图 1 土壤有效硫指标与旱地作物和水稻相对产量的关系及其临界值

Fig.1 Relationship between soil S indices and relative yield of upland crops and rice and critical level at 90% relative yield

可能与淹水条件下土壤处于还原状态,土壤中硫酸根离子的有效性较低有关。

3 讨论

迄今,许多研究者提出了许多土壤有效硫的化学测定方法^[5,6]和考虑土壤有机质的矿化作用的有效硫指标^[2,10,12]。因为土壤有效硫临界值的确定决定于所用的浸提剂和测定方法以及所用的指标。所以,有必要筛选一种较为理想的土壤有效硫评价方法和指标加以统一,以指导我国合理施用硫肥。

许多研究人员在温室和田间条件下研究不同土壤有效硫测定方法与植物生长的相关性,但结果各异。Spencer 指出,0.016mol·L⁻¹KH₂PO₄ 溶液提取的水溶态和吸附态以及部分有机硫能够反映土壤(pH5.4~8.9)的供硫能力^[28],Zhao 等同样指出,0.016mol·L⁻¹KH₂PO₄ 是最佳浸提剂^[17];而有的研究指出,0.01mol·L⁻¹CaCl₂、0.01mol·L⁻¹Ca(H₂PO₄)₂、1mol·L⁻¹NH₄OAc 和 0.5mol·L⁻¹NaHCO₃(pH8.5)提取的硫酸盐与作物吸硫量相关性很好^[25,29,30]。多数研究指出,0.5mol·L⁻¹NaHCO₃(pH8.5)提取的硫中含有许多作物不能利用的有机硫,与作物生长的相关性很差^[26,27]。但 NaHCO₃ 提取的硫其中很大部分有机硫可以很好地表示土壤潜在矿化的硫,尤其适用于澳大利亚土壤和印度土壤^[31]。而 Blair 等指出,用 0.25mol·L⁻¹KCl-40℃ 浸提、用 ICP-AES 测定的有效硫能够很好地反映澳大利亚土壤中植物有效硫状况,与牧草产量高度相关(R²=0.73)^[26]。

从田间校验及相关分析表明,0.01mol·L⁻¹Ca(H₂PO₄)₂ 浸提、比浊法测定与作物的相对产量关系显著。相对产量为 90% 时,旱地和水田的临界值分别为 21.1 和 23.8mg·kg⁻¹。Zhang 等研究安徽省作物有效硫指标表明,对旱地作物如油菜、大豆和小麦来说,用 0.01mol·L⁻¹Ca(H₂PO₄)₂-T 测定的土壤有效硫临界指标为 20mg·kg⁻¹^[4]。但土壤有效硫含量大于 20 甚至大于 30mg·kg⁻¹ 时,施用硫肥仍具有不同程度增产作用^[4,32]。本试验中土壤有效硫含量大于 40 甚至在 94mg·kg⁻¹ 时,施用硫肥对作物仍具有增产作用。但国外许多研究人员研究不同作物和土壤上施用硫肥的效果而提出的土壤有效硫临界值较低。

Donahue等认为,对禾谷类和豆科等作物来说,表层土壤有效硫($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-T}$ 法)临界值一般为 $12\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [12];Fox等指出,用 KH_2PO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 提取的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 大于 $7.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,多年生苜蓿对施硫无效[20]。Blair等用牧草研究有效硫提取方法与产量的相关性表明, $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl-}40^\circ\text{C-ICP-AES}$ 和 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-ICP-AES}$ 测定的土壤有效硫临界值分别为6.5和 $7.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [26];Scott用燕麦研究浸提方法时指出, $0.016\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-T}$ 测定的土壤有效硫临界值为 $8\sim 10\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而用 NaHCO_3 测定的土壤有效硫临界值为 $28\sim 31\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [25]。Zhao等用春小麦研究表明, $0.016\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-ICP-AES}$ 是较理想的评价土壤有效硫方法,其临界指标为 $10\sim 12\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [17]。由此可见,国外确定的有效硫临界值较低,其原因是多数研究所用的植物是牧草,其吸硫量和干物质产量较低。而我国大田作物单位面积产量和复种指数很高,同时在氮、磷、钾等大量元素施用量较高的情况下,作物对硫的需求较多,以达到养分平衡。由本试验可以看出,多数作物使用硫肥的增产效果均在10%左右,因此,用90%相对产量时土壤有效硫含量作为临界值适合目前高产栽培条件。

参 考 文 献:

- [1] Ceccotti S P and Messick D L. The growing need for sulphur fertilizers in Asia[A]. In: The Sulphur Institute, Chinese sulphur Acid Industry Association and Chinese Soil and Fertilizer Institute (eds.). Proceedings of the International Symposium on Present and Future Raw Material and Fertilizer Sulphur Requirements for China[C]. Printed by XinHua printing House, Beijing, 1993. 25-44.
- [2] 刘崇群,等. 中国农业中硫的概述[A]. 中国硫资源和硫肥需求的现状和展望学术讨论会论文集[C]. 北京: 农业出版社, 1993. 154-62.
- [3] Li S Y and Wang Y Z. Sulphur research to winter crops in East China[J]. Sulphur in Agric., 1985, 9:18-19.
- [4] Zhang J Z, Zhu W M, Hu Z Y, Ma Y H, Zhang L G and Wang J. Soil S status and crop responses to S application in Anhui province, China[J]. Sulphur in Agric., 1997, 20:80-84.
- [5] Anderson G C, Lefroy R, Chinoim N and Blair G. Soil Sulphur Testing[J]. Sulphur in Agric., 1992, 16:6-14.
- [6] Kumar V. An evaluation of the sulfur status and crop response in the major soils of Haryana[J]. Sulfur in Agriculture, 1994, 18:23-26.
- [7] Chesnin L and Yien C H. Turbidimetric determination of available sulfates[J]. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1950, 18:149-151.
- [8] Johnson C M and Nishita H. Microestimation of sulfur in plant materials, soils and irrigation waters[J]. Anal. Chem., 1952, 24:736-742.
- [9] Holmberg M. Analysis of sulphur in cultivated soils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Acta Agric. Scand., 1991, 41:221-225.
- [10] Donahue R L, Miller R W and Shickluna J C. Soils—An introduction to soils and plant growth(Fifth edition)[M]. USA, 1983. 305-330.
- [11] Schoenau J, Qian P, Huang W Z. Assessing sulphur availability in soil using ion exchange membranes[J]. Sulphur in Agric., 1993, 17:13-17.
- [12] Donahue R L, Miller R W and Shickluna J C. Soil—An introduction to soils and plant growth(Fourth edition). Prentice Hall, 1977. 208-209.
- [13] Lisle L, Lefroy R, Anderson G and Blair G. Methods for the measurement of sulphur in plants and soil[J]. Plant and Soil, 1994, 164:243-250.
- [14] 佩奇 A L, 米勒 R H(闵九康, 等译). 土壤分析法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1991. 353.
- [15] Vendrell P F, Frank K and Denning J. Determination of soil sulphur by inductively coupled plasma spectroscopy[J].

- Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1980, 21:1695-1703.
- [16] Watkinson J H, Perrott K W and Thorrold B S. Relationship between the MAF pasture development index of soil and extractable organic sulfur[A]. In: White R E and Currie L D (eds.). Soil and Plant Testing for Nutrient Deficiency and Toxicity[M]. 1991, 66-71.
- [17] Zhao F J and McGrath S P. Extractable sulphate and organic sulphur in soils and their availability to plants[J]. Plant and Soil, 1994, 164:243-250.
- [18] Chao T T, Howard M E and Fang S C. Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils[J]. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1962, 26:234-237.
- [19] Fox R L, Olson R A and Rhoades H F. Evaluating the sulfur status of soils by plant and soil tests[J]. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1964, 28, 243-246.
- [20] Barrow N J. Studies on extraction and on availability to plants of adsorbed plus soluble sulfate[J]. Soil Sci., 1967, 104: 242-249.
- [21] Tabatabai M A. Sulfur[A]. In: Payne A L, Freney J R and Miller R H (eds.). Methods of Soil Analysis. Part2: Chemical and Microbiological properties(2nd Edit)[M]. Agronomy Series Number 9. ASA, SSSA. Publ. Madison, Wisconsin, USA, 1982. 501-538.
- [22] Maynard D C, Kalra Y P and Radford F G. Extraction and determination of sulfur in organic horizons of forest soils[J]. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1987, 51:801-805.
- [23] Jones L H P, Cowling D W and Lockyer D R. Plant available and extractable sulfur in some soils of England and Wales [J]. Soil Sci., 1972, 114, 104-114.
- [24] Hoefst R G, Walsh L M and Keeney D R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur[J]. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1973, 37:401-404.
- [25] Scott N M. Evaluation of sulphate status of soils by plant and soil test[J]. J. Sci. Food. Agric., 1981, 32:193-199.
- [26] Blair G J, Lefroy R D B *et al.* Sulfur soil testing[J]. Plant and Soil, 1993, 155/156:383-386.
- [27] Anderson G C, Lefroy R D B *et al.* The development of a soil test for sulphur[J]. Norwegian J. of Agric. Sci., 1994, 15(Supplement):83-95.
- [28] Spencer K and Freney J R. A comparison of several procedures for estimating the sulfur status of soils[J]. Aust. J. Agric. Res., 1960, 11:948-959.
- [29] Ensminger L E and Freney J R. Diagnostic techniques for determining sulfur deficiencies in crops and soils[J]. Soil Sci., 1966, 101:283-290.
- [30] Rehm G W and Caldwell A C. Sulfur supplying capacity of soils and the relationship to soil type[J]. Soil Sci., 1968, 105:355-361.
- [31] Probert M E. Studies on available and isotopically exchangeable sulphur in some North Queensland soils[J]. Plant Soil, 1976, 45:461-475.
- [32] 尹迪信,等.贵州省土壤硫素状况及施肥效果[A].中国农业中的硫第三次国际研讨会论文集[C],中国,南京,1997.

Study on test methods for soil available S and critical levels of S deficiency

LIN Bao, LI Shu-tian, ZHOU Wei

(Soil and Fertilizer Institute, CAAS, Beijing 100081)

Abstract: The methods and critical levels for assessing soil available S were investigated using correlation studies by pot experiments and calibration studies by field trials. In pot experiments, 6 chemical extractants were selected to extract soil available S and determine S in the solution by ICP-AES and turbidimetric methods(T), respectively, for evaluation of soil available S with 18 soils by comparing the relationship between soil S test value and the total S uptake or relative dry matter yield of corn and rice. Results indicated that all extractants could extract organic S and $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ extracted the most. Phosphate solution could extract more available S than chloride solution in acid soils. Soil available sulfur extracted by $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ solution and determined by turbidimetric method was found to be correlated well with corn and rice responses, and confirmed the superiority to other indices. In field trials, sulfur fertilizers could increase crops yield, such as winter wheat, corn, soybean, oil-seed rape and rice. The critical levels of 90% relative grain yield by $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-T}$ were $21.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $23.8\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for upland soils and paddy fields, respectively.

Key words: soil; available sulphur; test method; critical level