

閱 贈
GIFT

叢刊第二類第一種

43

贈閱

硫在植物營養上的功能

鐵 明



浙江省土壤研究所刊行

二十六年八月

浙江省土壤研究所職員

錢 明	所 長
黃 瑞 紹	聘任技師
余 錡	技 士
汪 編 文	技 術 員
陳 自 在	技 術 員
王 景 墉	助 理 員
何 家 達	助 理 員
潘 寧 元	助 理 員
張 味 菲	事 務 員
陶 柏 森	助 理 員
徐 之 江	助 理 員
于 勤	書 記

拱宸橋肥料試驗場

黃 希 素	技 士
孫 義	技 術 員
陳 辭	技 術 員
溫 端 華	助 理 員
張 澤 心	事 務 員

硫在植物營養上的功能

鐵明

- 植物營養上硫的研究的經過
- 硫的分析測定法
- 硫在植物中的功能
- 土壤中硫的供給和損失
- 硫與土壤中別種養分的有效性
- 硫與土壤中微生物的活動
- 硫與土壤的反應
- 硫與土壤的物理性狀
- 引證文獻

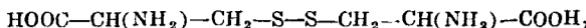
在人類歷史最早的記載中就有關於硫黃的敘述。古代的人們往往在祭祀犧牲時用硫；後來用硫黃漂白麻布的方法流傳很廣(13)【註】；自從 Lavoisier(154)把硫列為化學原素之一以後，纔漸漸造成吾們現在對於牠的見解。在1804年 de Saussure(155)認牠為植物營養中不可缺少的一種原素，這是硫黃和生物學發生關係的開端。肥料試驗中施用硫黃，自日本人大工原始(14)。從1906年以後，美國農學界最注意這個問題，威斯康辛的 Hart 和 Peterson (1)，意大利的 Hopkins (9)，華盛頓的 Thatcher 與 Olson (3)，奧利岡的 Tartar(10) 等人(2,4,7)都是研究硫與植物營養的關係的先驅者。

植物質中含硫是發現了很久的事，但灰質分析法所得植物質中含硫的成分非常之低，所以人們一直未加注意。迨分析改用熔解法之後，纔知道植物質中硫的成分竟高出於以前意料之外。於是就發生“植物需硫究竟多少”，“土壤對硫的供給是否充分”，“施用硫黃和硫的化合物作為肥料究竟有無需要和有何利益”等等問題。越有人研究，問題似乎更覺複雜。等到發現了硫黃和石膏(硫酸鈣)對於土壠的改良上有極大的効力之後，一般土壤學者便竭力從土壤化學和微生物學上去探討，而硫在植物營養上的功能，更逐漸明瞭。

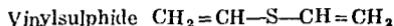
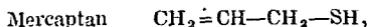
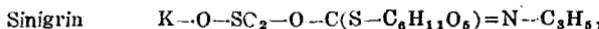
在討論正題之前，我們先把各種物質中硫的分析法很簡單地提一提。混濁度測定
【註】文中所註數字，指引證文獻的號數。

法(33,35)是一個很簡捷而且很準確的方法，可以來分析土壤、土壤水、和栽培液裏面的硫酸根。這個測定法是把分析樣品中的硫酸根化為 BaSO_4 的沉澱，然後把他和一個標準硫酸鹽溶液中 BaSO_4 的沉澱放在比色計中比較他們的混濁度。硫化物可以用碘溶液按容量分析法去滴定(22)。在硫的總量分析法中，最通用的是用 Na_2O_2 熔解法(20,29)，或用 Benedict 氏原法(26)和改定法(28)，把所有的硫化合物氧化成爲硫酸根後，加 BaCl_2 溶液沉澱之，再用重量法定這沉澱的多少。在做這種分析的時候，應該特別注意，很小心地控制用很低的溫度去烘乾要分析的植物質。倘若溫度一高，易於揮發的硫化合物便大部分失去。在熔解的時候，一定要很小心地防止煤氣或其他所用燃料中所夾帶的硫有進入坩堝的機會。其他定量分析中應該注意的地方，也要很小心地顧到纔好。

我們現在可以討論硫在植物中的功能了。許多植物蛋白質中都有一種 Amino acid 叫做 di-cystine 的，他的成分是



其中就含有硫。植物質中其他含硫的化合物還有



和其他易於揮發的有機化合物(136)。Peterson 發現在甘藍菜(*Brassica oleracea*)和蘿蔔(*Brassica campestris*, var. Napo *Brassica*)中，有揮發性的硫化合物占全硫量的百分之十以上，其餘的是蛋白質和硫酸化物。若土壤中硫的供給量豐富，植物中有揮發性的硫化合物成分因之增高。在土壤中缺乏硫的時候，所有的硫便都盡先用來製造蛋白質了。

含硫的蛋白質對於生物是不可缺少的。其原因雖然尚未十分確定，而我們知道硫氫根($-\text{SH}$)能和氧化合而成一種過氧化合物。這種過氧化合物，和一切的過氧化合

物一樣，很容易分解而放出氧原子來(131)，所以含硫的蛋白質在呼吸作用中很有作為接觸劑的可能。有揮發性的硫化合物，在少數植物中含量極富。這些化合物中，有些有很難聞的臭味，有些有很好聞的香味，這是植物驅逐或吸引動物的一種工具。在植物的細胞液中，硫的成分高，可以使這植物吸取土壤中養料的能力加高而發生更強的抗旱性(124)，高地棉種有很強的抗旱性，就因為他細胞液中硫的成分高。

植物中含硫最多的大都屬於豆科 (Leguminosae) 和十字花科 (Cruciferae)。豆科植物富於含硫的蛋白質；而十字花科植物則富於有揮發性的硫化合物(49)，所以這兩科的植物於施用含硫的肥料時最見功效。一般的說，硫的供給充足時，植物比較的葉子厚，顏色深，枝幹高，生長均勻，而含硫量高。這種好果，一部份是由於硫直接的對於植物本身的影響，而更重要的還是由於硫對於培養基所發生的作用(45,124,125)。

土壤的是否適於作為植物生長的培養基之用，硫至少有五種關係：

- (一) 土壤對於植物營養所需的硫的供給；
- (二) 土壤中別種養分的有效性；
- (三) 土壤中微生物的活動；
- (四) 土壤溶液中氯離子的濃度；
- (五) 土壤的物理性狀。

土壤的含硫量以每畝【註】深十六公分計算，大概在 24 至 52 公斤之間(40)，平均在 30 公斤左右(41)。這硫的形式不一，也有是硫酸根($=\text{SO}_4$)，亞硫酸根($=\text{SO}_3$)，氫硫酸根($=\text{S}$)，或者是有機硫化合物。在這許多形式中間，植物所能吸收利用的，祇是硫酸根($=\text{SO}_4$)一種(156)。土壤含硫總量的大小並不足以表示其間硫酸根式的硫究竟有多少。硫酸根式的硫究竟有多少要看土壤對於硫化合物氧化的能力而定。

土壤中硫的來源最重要的是施用含硫的肥料和雨水中所挾的硫。廄肥(約含硫 0.5%)(48)，綠肥，和人糞尿都是尋常的肥料，他們都含有少許的硫。石膏含硫約 17%；過磷酸鈣也因為有石膏的關係含硫約 9%，硫酸銨含硫約 24%；硫酸鉀鎂含硫約 9%

【註】本文中所有度量衡的數字，均經改算，以吾國現行之公制及市制為準。

；硫酸鉀含硫約17%；硫黃華更是近乎純粹的硫——這些都是富於硫的肥料。向來用作殺蟲劑的硫酸銅，近來也有人提議用做硫的肥料(158)。雨水下降時把空氣中的 SO_2 氣溶解帶下。這樣所增加的硫，多少很不一定。在工業區域裏空氣中有許多煙的地方，這種硫的降落，每年每畝可有3公斤之譜(41)。

土壤中硫的損失大部分由於植物的吸取和排水中的流失。各種作物從土壤中吸取硫的分量很不相同。豆科和十字花科的植物吸取量最大。每1000公斤的苜蓿(Alfalfa)要吸取土壤中有效的硫6.5公斤之多！但比較起來，作物吸取的損失還不及排水中流失的嚴重。作物所吸取的損失是有代價的，而排水中流失的纔完全是真的損失。這種流失每年每畝可減去土壤中有效的硫自2.2公斤以至3.0公斤(41)。土壤中的硫，本來祇有一小部分是有效的，所以這樣大的無謂的損失是很堪注意的了。在工業發達地帶，雨水所挾的硫，恰巧可以彌補地下排水所流失的硫；但在一般的地方，土壤中會漸漸感到硫的飢荒而必須在施肥時設法補救。

硫對於土壤所發生的利益中，有一部平常稱爲是硫的刺激性。我們知道硫並不能刺激植物的生長。他在變成硫酸之後，能侵蝕磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，使他逐漸溶解。同時他又能與土壤極微粒(157)發生關係，使氫離子替代附着在極微粒上面的 $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}$ (94)，所以硫在土壤中能使 $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}, \text{PO}_4$ 變爲有效的，而間接利於植物營養。

硫的有益於土壤中有幾種的微生物是極爲顯明的。銨化菌(Ammonifying bacteria)和硫化菌(Sulphofying bacteria)均能因爲硫的成分加高而滋長增產(102)。施用硫肥時，同時也增加了別的養分，而且土壤的反應也可以改善。硫化菌且藉硫的氧化而得到生活的能力；硫因氧化變成硫酸後就和銨化作用所構成的銨化合物，使銨化作用能依照着Le Chatelier定律的原理很順利地繼續進行。但是硫對於硝化作用(Nitrification)的影響恰得其反。硝化作用也許可以因爲硫小量的增加而加速，但過了一個很小的限度之後，硝化菌便受到硫的阻礙(102)。施用硫黃在溫度高，通氣好，水分適宜(102, 107)最利於硫的氧化時，功效最著。若在作堆肥時，加些硫黃，硫黃能促進微生物的滋長而使堆肥中有機質分解得加快(107)。

硫黃加入土壤之後，很快地為硫化菌所氧化。硫化菌中間最重要的是 Th. thio-oxidans, Th. thioparus 和 Th. novellus (118, 120, 159)。氧化的結果是硫酸。倘使土壤本來是鹼性的呢，硫酸便和碳酸根($=\text{CO}_3$)化合而成重碳酸根($-\text{HCO}_3$)，土壤的鹼性便減低了。土壤中因氫離子加高而許多養分得以有效而易為植物所吸收。同時氫離子可以中和土壤極微粒所帶的陰電荷而使土質改良，這一點我們在下面一節裏還要稍為詳細地說明。總之，硫黃的施用，未有不因增加鹼土中氫離子【註】濃度而得到良好的效果的。但是在酸土上施用硫黃足以增加酸性，反而使土壤愈變愈壞。在中和的土壤上每畝施用量以 3.8 至 7.5 公斤為度；在鹼性的土壤上，即使施用至每畝 150 公斤也未為過度。

在改良鹼土和鹽土的工作中，硫黃可以發生很大的效力。非但

- (一)牠很快地可以化成極強的酸去中和土壤中的鹼性，并且
- (二)牠可以使土壤中的鹽更易溶解於水而更快地隨排水流去，
- (三)助土壤中微生物滋長，使有機質易於分解而增加土壤中的有效養分；
- (四)使土壤中不溶的 Ca 變為可溶的 Ca，例如使 CaCO_3 變為 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ，去替換土壤中的 Na (157)。

所以在臉土和鹽土的改良計劃中，硫黃的施用是不容忽略的。

鹼性重的土壤常呈堅硬，不透水，濕了成漿，乾了龜裂等特性。這些特性都是土粒過細和離散過甚所致。這離散的微粒都帶有陰電荷 (160, 161)，一定先要中和了這陰電荷然後能使他們凝聚 (66)。土壤的凝聚，照 Comber (66) 的分法，可以分做三類。因施用凝聚劑而土粒凝聚，叫做“直接凝聚”；不施用凝聚劑，但用方法使土壤中原有物質得以活動而得凝聚土壤之效，是為“間接凝聚”；倘若因為加了鹼性的物質如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之類，將土粒外的黏層破壞，竟也得到凝聚的結果，這便是“非常凝聚”。硫黃加入土中後變成硫酸，這便是一個極強的凝聚劑 (78)。硫酸也能使土壤中極有凝聚

【註】關於這層，有一個例外。在特殊情形之下，飽和氫離子的極微粒會和飽和鈉離子的極微粒那樣地呈崩解的現象的。

力的 Ca 發生效力，而造成間接凝聚。倘若所施用的是石膏，那麼牠的本身就是一個凝聚劑。所以無論這含硫的肥料是硫黃或者石膏，都很適合於黏重的鹼性土壤的需要。從前 Scofield 曾經提創用明礬作土粒的凝聚劑，因為照 Schultze (162) 和 Hardy (163) 定律，能作極微粒凝聚劑的物質，其原子價愈高，其凝聚力愈強，所以三價的 Al 或者會比兩價的 Ca 更有效力；磷酸鈣亦常常使用，氯水在理想上也有可能，但都沒有得到滿意的結果，都還不能替代硫黃，石膏，和石灰。

硫分太高可以使土壤中的 Ca 太易溶解而在排水中損失太多。所以同時還需要施用一些石灰，以資彌補，或者不用硫黃，而一部或全部改用石膏。硫黃石膏和廐肥同用往往可以得到很好的效果，因為廐肥可以增加土壤中的有機質，改良土壤通氣情形而使土質疏鬆，這樣可使土壤中的硫化菌，能充分利用所施的硫黃(69)。磷酸肥料和硫黃或石膏同用也是可以得到很好的成績 (107) 的。

所以在含硫的物質中間，石膏特別宜於 Ca 不充足的土壤，石膏和硫黃對於鹼土和鹽土都有特殊的功效。過磷酸鈣，硫酸銨，廐肥，和綠肥，所含硫分或多或少，但都不以硫為主要的成分。其他，硫酸在實用上很不方便，硫酸鈉能增加土壤中鈉的成分而有造成鹽土的危險，都不能認為妥善；硫酸鎂和石膏相彷彿，不過在 Ca 和 Mg 的比例低的土壤上是不很適宜的。

硫在植物營養上占着很重要的地位。他和植物本身，和植物生命所寄托的土壤的各方面都有很密切的關係。籠統一點講，倘若不能明白硫的功用和不能充分使用硫來改善植物營養的情形，還不能算盡了科學生產的能事。

引證文獻

- (1) Hart, E. B. and Peterson, W. H., Wis. Expt. Sta. Res. Bull. 14, (1911)
- (2) Shedd, O. M., Ky. Agr. Expt. Sta. Bull. 188, (1914)
- (3) Thatcher, R. W. and Olson, G. A., Wash. Expt. Sta. Popular Bull.

49, (1912)

- (4) Ames, J. W., and Boltz G. E., Ohio Expt. Sta. Bull. 292, (1916)
(7) Olson, G. A. and St. John, J. L., Wash. Expt. Sta. Bull. 165(1921)
(9) Hopkins, C. G., Breeders Gazette, 60, 2, 51-2. (1911)
(10) Tartar, H. V., Oregon Countryman 5, 22. (1913)
(13) Alderidge, W. H., Sulphur in World Trade. National Fert. Assn. (1926)
(14) Daikuhara, G., Bull. Imp. Centr. Agr. Expt. Sta. Japan 1-2,
 (1907)
(20) Shaw, W. and MacIntre, W. H., J. Ind. & Eng. Chem. 15, 1184.
 (1923)
(26) Hoffman, and Gartner, R. J. Amer. Chem. Soc. 45, 1033. (1923)
(28) Halversen, J. O., J. Amer. Chem. Soc. 41, 1494. (1919)
(29) Kreible and Mangerm, J. Amer. Chem. Soc. 41, 1317. (1919)
(33) Hibbard, P. L., Quantitative Analysis, P. 84. (1923)
(35) Schreiver and Failyer, U. S. Bur. Soils Bull. 31.
(40) Shedd, O. M., Ky. Expt. Sta. Bull. 174. (1913)
(41) Stewart, R., Ill. Agr. Expt. Sta. Bull. 227. (1920)
(45) Miller, H. G., J. Agr. Res. (1919)
(48) Brown, P. E. and Kellogg, E. F., J. Amer. Soc. Agron. 7, 97-108.
(49) Hart, E. B. and Tottingham, W. E., J. Agr. Res. 5, 233-250.
(68) Comber, N. M., J. Agr. Res. 10, 426-436. J. Agr. Sc. 12, 872, 451.
(69) Breazeale, J. F. and Burgess, P. S., Ariz. Expt. Sta. Tech. Bull.
 6. (1926)
(78) Gedroiz, K. K., Russian Dept. of Land Organization and Agr. Bur.
 of Soil Sci. Comm. XXIV. (1915)

- (94) McCool, M. M., Mich. Expt. Sta. Quarterly Bull. (Aug. 1920)
- (102) Fife, J. M., Soil Sc. 21, 245. (1926)
- (107) Lipman, J. G., and McLean, H. C., Soil. Sc. 5, 243 (1918)
- (118) Waksman, S. G., and Joffe, J. S., J. Bact. 7, 239. (1922)
- (120) Waksman, S. G., Soil Sc. 13, 329. (1922)
- (124) Harris, A. J., Hoffman, C. T. and Hoffman, W. F., J. Agr. Res. 31, 7, 653-661. (1925)
- (125) Harris, A. J., J. Agr. Res. 32, 7, 605-647. (1926)
- (131) Meyerhoff, Chemical Dynamics of Life Phenomena. Lippincott Co. Ch. 2. (1925)
- (136) Peterson, W. H., J. Amer. Chem. Soc. 36, 1290. (1914)
- (154) Mellor, J. W., Modern Inorganic Chem. Longmans Green & Co. P. 393. (1917)
- (155) Saussure, Theodore de, Recherches Chimiques sur la végétation. Paris. (1804)
- (156) Maximov, N. A., A Textbook of Plant Physiology. P. 70. (1930)
- (157) 鐵明, 科學 19, 8, 1276 (1935)
- (158) Russell, R. and Manns, T. F., Trans. Peninsula Hort. Soc. 51-57. (1938)
- (159) Starkey, R. L., J. Bact. 28, 4, 365. (1934)
- (160) Michaelis, L., Die Wasserstoffionenkonzentration. 2d. ed. pt. I. Berlin. (1922)
- (161) Bradfield, R., J. Amer. Chem. Soc. 45, 2661. (1923)
- (162) Schultze, H., J. Prakt. Chem. (2) 25, 43. (1882)
- (163) Hardy, J. Physiol. 24, 172, 283. (1899)

浙江省土壤研究所叢刊

第二類 第一種	硫在植物營養上的功能	二角
第三類 第一種	浙江省杭縣土壤調查報告	一元
第二種	水稻肥料三要素配合試驗初報	三角
第三種	三門灣調查簡報	五角
第四類 第一種	廿六年以前之浙江省土壤研究	四角

