

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202291081 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2022.07.26(22) Дата подачи заявки  
2020.10.12(51) Int. Cl. C05C 1/00 (2006.01)  
C05C 3/00 (2006.01)  
C05C 9/00 (2006.01)  
C05D 9/02 (2006.01)  
C05G 3/90 (2020.01)

## (54) ИНГИБИТОРЫ НИТРИФИКАЦИИ ПОЧВ И МЕТОДЫ ЕЕ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ

(31) 62/914,831; 62/975,559

(32) 2019.10.14; 2020.02.12

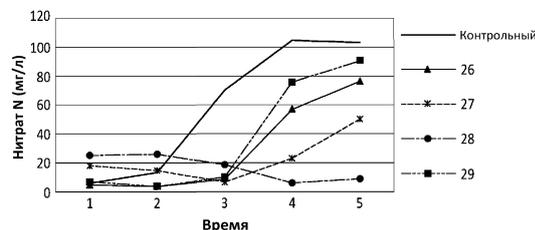
(33) US

(86) PCT/US2020/055288

(87) WO 2021/076458 2021.04.22

(71) Заявитель:  
ТЕССЕНДЕРЛО ГРУП НВ (BE)(72) Изобретатель:  
Оглес Чарльз Закри, Уоллис Сунь Юн  
(US), Мюто Режи (FR)(74) Представитель:  
Хмара М.В. (RU)

(57) Изобретение относится к способу ингибирования, по меньшей мере частично, нитрифицирующей активности аммонийсодержащих удобрений (a1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (a2), включающему следующие этапы: а) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов; б) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (a1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (a2); в) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве: (i) так чтобы отношение (мас./мас.) "общего защищаемого азота" к "сере из соединений (б)" составляло не более чем приблизительно 8:1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5:1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7:1, и/или (ii) соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет от приблизительно 50 до приблизительно 300 мг/л, предпочтительно от приблизительно 75 до приблизительно 300 мг/л, более предпочтительно от приблизительно 100 до приблизительно 250 мг/л; и г) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).



A1

202291081

202291081

A1

## ИНГИБИТОРЫ НИТРИФИКАЦИИ ПОЧВ И МЕТОДЫ ЕЕ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

**[001]** Настоящее изобретение относится к составам веществ, способных ингибировать и предотвращать нитрификацию почв аммонийсодержащими и аммонийпродуцирующими удобрениями за счет использования материалов на основе серы, которые действуют как ингибиторы и в то же время обеспечивают питание сельскохозяйственных культур серой. Показано, что материалы изобретения так же эффективны, как и золотой стандарт, ДЦД (дициандиамид), и часто обладают более продолжительным действием. Настоящее изобретение также относится к способам ингибирования и предотвращения нитрификации почвы и позволяет тем самым уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

### ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[002]** Азот (N) является важным питательным веществом для растений наряду с фосфором (P) и калием (K). Однако лишь небольшой процент внесенного азота в действительности поглощается сельскохозяйственными культурами. Эффективность использования азота (ЭИА) на сегодняшний день далека от оптимальной. Из-за этих потерь азот также является печально известным загрязнителем. Значительные внешние поступления азотных удобрений в сочетании со снижением эффективности использования азота (ЭИА) способствуют серьезному загрязнению окружающей среды, включая ухудшение качества воды ниже по течению, образование фотохимического смога и повышение глобальной концентрации газообразных оксидов азота, которые, как известно, являются мощными парниковыми газами.

**[003]** Большинство азотных удобрений, вносимых сегодня в почву для сельскохозяйственного производства, представляют собой форму N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (например, нитрат аммония, сульфат аммония) или соединений NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Аммоний (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) может присутствовать в них с самого начала, или же NH<sub>4</sub><sup>+</sup> может образовываться в ходе процесса (как, например, в мочеvine). Первый тип удобрений упоминается как «удобрения, содержащие NH<sub>4</sub><sup>+</sup>», а второй как «удобрения, продуцирующие NH<sub>4</sub><sup>+</sup>».

**[004]** Мочевина является одним из наиболее широко используемых источников азота в сельском хозяйстве во всем мире. Растворы КАС широко используются в качестве источника азота для питания растений. Они представляют собой смеси мочевины и нитрата аммония в воде. В большинстве пахотных почв мочевина быстро преобразуется в аммоний под действием ферментов уреазы. Это приводит к улетучиванию аммония и выбросу оксидов азота. Аммоний в почве быстро окисляется химическим и биологическим путем, причем последний сначала приводит к образованию нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ), а затем нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ). Преобразование  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_2^-$  происходит под действием разновидностей *Nitrosomonas*. Рассматриваемые ферменты, окисляющие аммоний (которые преобразуют аммоний в нитрит), представляют собой монооксигеназу аммония (МОА) и гидроксиламиноксидоредуктазу (ГАО). Преобразование  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{NO}_3^-$  осуществляется разновидностями *Nitrobacter* и/или *Nitrosolobus*.

**[005]** Нитрификация происходит относительно быстро и зависит от pH и температуры. Образовавшиеся нитраты растворимы, отрицательно заряжены, подвижны в почве и поэтому подвержены выщелачиванию. Нитрификация приводит к потерям азота при выщелачивании и денитрификации. Потери при денитрификации возникают в результате биологического восстановления нитритов и нитратов до газообразных форм азота, т. е.  $\text{NO}_x$  и  $\text{N}_2$ , которые выбрасываются в атмосферу. Сообщается, что в США примерно 25 % азота, вносимого в удобрения, теряется в результате выщелачивания и денитрификации, причем фактическое количество зависит от типа почвы, культуры и условий окружающей среды.

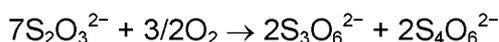
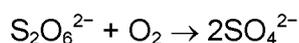
**[006]** По этим причинам регулирование процессов нитрификации и гидролиза уреазы является предметом многочисленных исследований. В последние годы на рынке были представлены различные ингибиторы уреазы и нитрификации с целью повышения эффективности использования азота (ЭИА) и сведения к минимуму воздействия на окружающую среду. Несмотря на то что и ингибиторы уреазы, и ингибиторы нитрификации способны эффективно снижать потери азота, важно отметить, что, хотя их часто объединяют в группу «ингибиторов», они имеют химические различия и разные механизмы действия (J. Adv. Res. **2018**, 13, 19—27). Представленные на рынке продукты имеют либо уреазную, либо нитрифицирующую активность.

**[007]** К наиболее широко используемым ингибиторам уреазы относится НБФТ (N-(н-бутил) тиофосфорный триамид). Наиболее распространенными ингибиторами

нитрификации являются ДЦД (дициандиаמיד) и нитрапирин ((2-хлор-6-трихлорметил)пиридин), коммерчески выпускаемые под названием N-Serve® или Instinct®. Остатки этих химических соединений остаются в почве, а некоторые из них (например, нитрапирин) слаботоксичны. Например, высказывались опасения по поводу безопасности пищевых продуктов в связи с использованием ДЦД, который был обнаружен в молочных продуктах как остаточный загрязнитель (Ir. J. Agric. Food Res. 2013, 52, 173—183).

**[008]** Кроме того, давление паров нитрапирина относительно высокое, что предотвращает совместное гранулирование нитрапирина с твердыми удобрениями, такими как мочевины. Таким образом, нитрапирин в основном используется с безводным аммонием, но даже в этом случае необходимо соблюдать особые меры предосторожности. ЭТТ (еще один ингибитор нитрификации, представленный на рынке) имеет такое высокое давление паров, что его нельзя смешивать в баке с безводным аммонием, а необходимо подавать одновременно из отдельного бака.

**[009]** Тиосульфаты легко окисляются до дитионатов, тритионатов, тетратионатов и, наконец, до сульфатов:



**[0010]** Благодаря такому преобразованию тиосульфатные соли (имеющие взаимозаменяемое название «тиосульфаты») используются в качестве удобрений в сочетании с катионами, такими как, например, аммоний, калий, магний и кальций. Тиосульфаты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Растворимость в воде тиосульфатов уменьшается в таком порядке: тиосульфаты аммония, щелочных металлов и щелочноземельных металлов.

**[0011]** Тиосульфаты также являются важным промежуточным звеном в микробиологическом цикле преобразований серы в почвах и осадочных породах. Выдвинуто предположение, что тетратионат может служить ингибитором уреазы

почвы посредством реакции с –SH-группами в уреазе фасоли с образованием S-сульфопроизводного следующим образом:



**[0012]** В патенте США 7494525 описано применение полисульфидов кальция, полисульфидов калия, тиосульфатов кальция и тиосульфатов магния для ингибирования активности уреазы.

**[0013]** Ранее сообщалось о тиосульфатах аммония как о слабых ингибиторах нитрификации (см., например, Sallade и Sims в журнале *Plant & Soil* за декабрь 1992 г.). А некоторые авторы пишут о них как об ингибиторах почвенной уреазы и нитрификации (Alja Margoe *et al.*, *Agriculture Sciences* 2015-6, 1502—1512). Однако полученные результаты противоречивы и, по-видимому, сильно зависят от типа почвы.

**[0014]** Материалы и методы изобретения направлены на преодоление одной или нескольких из вышеперечисленных проблем с упором главным образом на ингибирование нитрификации.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ

На рисунке 1 показано ингибирование нитрификации при вариантах обработки 26—29 в сравнении с контрольным образцом, как описано в примере 6.

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[0015]** Заявитель установил, что общественность все больше беспокоят вопросы здравоохранения, охраны окружающей среды и устойчивости природных ресурсов, а также смещение в сторону разработки экологически безопасных методов ведения сельского хозяйства, направленных на максимальное повышение эффективности азотных удобрений (ЭИА). Кроме того, заявитель определил, что повышение эффективности удобрений на основе мочевины и аммония с помощью новых технологий и стратегий управления представляет большой интерес.

**[0016]** Помимо возможного влияния на безопасность пищевых продуктов, было показано, что обычные ингибиторы нитрификации также приводят к ухудшению здорового состояния почвенного микробиома из-за отрицательного влияния на активность и/или размер популяции бактерий, грибов и мелких беспозвоночных,

таких как дождевые черви (например, *Environmental Chemistry Letters* 8.3 (2010): 237—246). Поддержание надлежащего здорового состояния почвенного микробиома важно для стимуляции роста растений, их устойчивости к биотическому и абиотическому стрессу и долгосрочного экологического сохранения почв. Таким образом, заявитель установил, что желательно предоставить ингибиторы нитрификации и составы удобрений, не влияющие на здоровое состояние почвенного микробиома.

**[0017]** Кроме того, заявитель определил, что существует потребность в ингибиторах нитрификации, совместимых со стандартными жидкими и твердыми удобрениями и простых в использовании и обращении.

**[0018]** Заявитель также установил (особенно в контексте готовящегося к выходу Европейского регламента), что существует растущий и возобновляющийся интерес к поиску решения проблемы потенциальных потерь азота, предпочтительно экологически безопасного и не токсичного для растений и почвенных бактерий.

**[0019]** Заявитель также определил, что имеется постоянно растущий спрос на лучшее ЭИА с меньшими потерями азота. В частности, существует потребность в безопасных для окружающей среды решениях для снижения потерь азота в результате нитрификации, которые могли бы конкурировать с ДЦД. Наблюдается интерес к использованию систем и процессов, которые в то же время совместимы с ДЦД и/или нитрапирином. Фермеры, конечно, в первую очередь заинтересованы в решениях, которые доступны по цене, не токсичны для природы и окружающей среды и обеспечивают сельскохозяйственные культуры всеми необходимыми питательными веществами с высокой урожайностью.

**[0020]** Исходя из этого, сегодня мы предлагаем метод ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), который включает следующие этапы:

а) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

б) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом,

чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

в) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы) из соединений (б), которое составляет как минимум  $50 \text{ млн}^{-1}$ , предпочтительно как минимум  $75 \text{ млн}^{-1}$ , а лучше всего как минимум  $100 \text{ млн}^{-1}$ ;

а также

г) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

**[0021]** В соответствии с изобретением этот метод приводит к устранению или по меньшей мере существенному снижению нитрифицирующей активности указанных аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2). Таким образом, среди вариантов осуществления предлагается метод ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), который включает следующие этапы:

д) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

е) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

ж) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «серы из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы) из соединений (б), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

з) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а); и

и) этот метод приводит к устранению или по меньшей мере существенному снижению нитрифицирующей активности указанных аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2).

**[0022]** В ходе обширных исследований и полевых испытаний авторы настоящего изобретения обнаружили, что ингибирование нитрификации, вызываемое соединениями (б) в соответствии с методом настоящего изобретения, значительно варьируется в зависимости от режима применения. Следует отметить, что мы обнаружили, что эффект ингибирования нитрификации, достигаемый при обычном применении удобрений, небольшой и практически не позволяет использовать весь потенциал ингибирования нитрификации, проявляемый соединениями (б). Авторы настоящего изобретения обнаружили, что ингибирование нитрификации, вызываемое соединениями (б), подчиняется нелинейной зависимости касательно (i) относительного количества используемых удобрений (а) и соединений (б), а также (ii) абсолютной концентрации серы в почве. В частности, было обнаружено, что при защищаемых отношениях N : S и абсолютных концентрациях серы в почве, описанных здесь, можно достичь большого и неожиданного увеличения ингибирования нитрификации в сравнении с обычными уровнями внесения. Не желая быть связанными какой-либо теорией, мы предполагаем, что ингибирование нитрификации, достигаемое методами и способами применения в соответствии с настоящим изобретением, достигает плато и не может быть значительно улучшено путем дальнейшего уменьшения отношения N : S или увеличения концентрации серы в почве.

**[0023]** Методы и составы изобретения, в частности, ингибируют или предотвращают биологическое окисление аммонийного азота до нитритного азота (первый этап процесса нитрификации). Преимущество метода заключается в том,

что не образуется токсичное количество нитритов, в отличие от того, что сообщалось ранее для тиосульфата аммония. Косвенное следствие заключается в практически полном отсутствии нитритов, доступных для дальнейшего окисления в нитраты (второй этап процесса нитрификации также нарушен). Следовательно, весь процесс нитрификации может быть заблокирован методом или составом изобретения. Методы и составы изобретения способны предотвращать или ингибировать нитрификацию по меньшей мере частично, а в лучшем случае полностью.

**[0024]** Таким образом, изобретение обеспечивает легкие в обращении и простые в использовании методы и системы, позволяющие эффективно контролировать и останавливать нитрификацию с использованием соединений, которые, как известно, не токсичны для растений и почвенных бактерий.

**[0025]** Соединения (б) в указанном количестве совместимы как с твердыми, так и с жидкими удобрениями (а), используемыми в настоящее время. Соединения (б) в указанном количестве также совместимы с представленными на рынке ингибиторами уреазы и/или нитрификации, такими как НБФТ и ДЦД.

**[0026]** Методы и составы изобретения можно использовать для полей, где растут пшеница, кукуруза, овощи, фрукты, цитрусовые, ореховые культуры, дерновые травы и т. д. (полное разнообразие сельскохозяйственных культур). Кроме того, методы и составы изобретения, по-видимому, подходят для стандартных пахотных почв.

**[0027]** Метод изобретения, описанный в данном документе, может также включать этап применения имеющихся в продаже нитрификаторов (в1) и/или ингибиторов уреазы (в2), таких как ДЦД и/или НБФТ. Это не было очевидно, поскольку в рамках методов и составов изобретения используются соединения (б) в гораздо большем количестве в сравнении со стандартными методами, применяемыми в настоящее время. В контексте изобретения соединения (в) отличаются от этих соединений (б).

**[0028]** Методы и составы изобретения обладают преимуществом, которое заключается в том, что использование имеющихся в продаже ингибиторов нитрификации (в1), таких как ДЦД, можно сократить или даже исключить, поскольку методы и составы изобретения обеспечивают достаточно высокую ЭИА (эффективность использования азота). Благодаря этому методы и составы изобретения привлекательны для фермеров: обеспечивается повышение ЭИА,

растения получают дополнительные питательные вещества в виде серы и все эти преимущества предлагаются по привлекательной цене. Кроме того, здоровое состояние микробиома почвы, измеряемое, например, активностью и/или размером популяции бактерий, грибов и мелких беспозвоночных, таких как дождевые черви, не подвергается (существенному) негативному воздействию. Поддержание надлежащего здорового состояния почвенного микробиома важно для стимуляции роста растений, их устойчивости к биотическому и абиотическому стрессу и долгосрочного экологического сохранения почв.

**[0029]** Поскольку процесс нитрификации замедляется, также по умолчанию снижаются выбросы газов  $\text{NO}_x$  в окружающую среду посредством денитрификации. Если не допустить преобразования  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{NO}_3^-$ , этот процесс остановится еще до начала.

**[0030]** С помощью методов и составов изобретения фермеры смогут выполнить ужесточившиеся во всем мире нормативные требования, например, недавно принятые нормативные требования в Европе, побуждающие фермеров к защите мочевины и сокращению количества используемого азота на гектар.

**[0031]** Как упоминалось ранее, важное преимущество методов, составов и способов применения изобретения заключается в том, что они не влияют на здоровое состояние микробиома почвы при концентрации, используемой для достижения надлежащего ингибирования нитрификации, даже при использовании относительно большого количества серосодержащего соединения (б). В прилагаемых примерах показано следующее: (i) общая биомасса микроорганизмов, присутствующих в почве, остается неизменной до и после обработки в соответствии с изобретением; (ii) общее содержание фермента уреазы в почве остается неизменным до и после обработки в соответствии с изобретением; и (iii) не было обнаружено никакого воздействия на здоровое состояние дождевых червей после обработки в соответствии с изобретением, даже после применения чрезвычайно высоких концентраций тиосульфата, имитирующих утечку.

**[0032]** Таким образом, в соответствии с более предпочтительными вариантами воплощения изобретения при применении описанного здесь метода поддерживается здоровое состояние почвы, преимущественно поддерживается здоровое состояние почвенного микробиома или не подвергается значительному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;

при этом более предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общей микробной биомассы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо соединениями (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали

каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или

- общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

Общую биомассу микроорганизмов и общее количество активного фермента уреазы преимущественно определяют с помощью образца почвы, взятого из верхнего слоя толщиной 0—2 мм.

**[0033]** Также в контексте настоящего изобретения предусмотрены составы удобрений, которые, по меньшей мере частично, защищены от потерь азота из-за нитрификации. Таким образом, в другом аспекте изобретения предлагается защищенный состав удобрения, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2),

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов,

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и

— при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество соединений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду. Для тиосульфатов аммония (б2) количество предпочтительно составляет как минимум приблизительно 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду. При некоторых вариантах осуществления количество ингибирующих нитрификацию соединений (б) составляет как минимум приблизительно 13 % массы, предпочтительно как минимум приблизительно 20 % массы по отношению к общей массе состава, за исключением воды, а

количество соединений (а) составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, за исключением воды.

**[0034]** Соединения (б) обычно отличаются от соединений (а) и отличаются от соединений (в), которые можно добавлять. По выбору составы изобретения могут дополнительно содержать один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или уреазы (в2), отличных от соединений (б).

**[0035]** В одном из вариантов воплощения изобретения его составы не содержат соединений (в), таких как ДЦД, нитрапирин или НБФТ. В конкретном варианте воплощения изобретения его составы не содержат соединений (в1), в частности нитрапирина и ДЦД. Этот вариант осуществления является предпочтительным, поскольку использование соединений (в) может оказывать негативное воздействие на здоровое состояние почвенного микробиома. Однако в вариантах осуществления с использованием соединений (в) их дозировку можно значительно снизить, что позволяет по крайней мере частично смягчить какое-либо негативное воздействие на микробиом почвы. Как показано в прилагаемых примерах, при использовании методов, составов и способов применения, описанных в данном документе, количество ДЦД можно снизить на 75 %, достигнув при этом такого же ингибирования нитрификации в течение как минимум трех недель, что и в случае применения ДЦД в обычном количестве.

**[0036]** Таким образом, в другом варианте воплощения изобретения его составы содержат одно или несколько соединений (в). В одном варианте воплощения изобретения его составы содержат одно или несколько соединений (в1). В другом варианте они включают одно или несколько соединений (в2), а в третьем — оба соединения (в1) и (в2).

**[0037]** Соединения (в1) практически не требуются: добавление, например, ДЦД не приводит к дальнейшему снижению уровней нитрификации для большинства обработок согласно изобретению. Таким образом, применение соединений (в) в соответствии с настоящим изобретением позволяет значительно снизить или полностью исключить количество ингибиторов, таких как ДЦД, необходимое для достижения заданного ингибирования нитрификации. В еще одном конкретном варианте осуществления, который является предпочтительным, состав изобретения по существу не содержит ДЦД, нитрапирина и НБФТ.

**[0038]** Составы, методы и способы применения изобретения позволяют поддерживать «концентрацию нитратов» (измеряемую как концентрация нитритов + нитратов) в почве ниже приблизительно 200, 150 млн<sup>-1</sup>, ниже приблизительно 100, 90, 80, 70 млн<sup>-1</sup> и даже ниже приблизительно 60, 50 млн<sup>-1</sup>, например, при измерении через три недели после внесения удобрений (а). При незащищенной мочеvine «концентрация нитратов» через 8 недель достигала уровня около 300 млн<sup>-1</sup> и более.

**[0039]** Соединения (б) или составы изобретения можно использовать для одной или нескольких из следующих целей:

- повышения эффективности использования азота (ЭИА) не менее чем на 5, 10, 15 или 20 %,
- замедления процесса нитрификации в почвах,
- ингибирования первых этапов процесса нитрификации, при которых аммонийный азот преобразуется в нитритный азот,
- поддержания концентрации нитритов в почве ниже фитотоксичного уровня,
- обеспечения ингибирования нитрификации в экологически уязвимых почвах,
- обеспечения ингибирования нитрификации с низким воздействием на окружающую среду,
- уменьшения количества коммерческих ингибиторов нитрификации, таких как ДЦД и нитрапирин. Такие составы часто дороги и сами по себе несовместимы с различными видами удобрений.

**[0040]** Преимущество методов и составов изобретения заключается в том, что их можно использовать в различных почвенных системах и поверх них (суглинок, песок, суглинистый песок и т. д.). Важно также то, что эти методы и составы оказались такими же эффективными при замедлении нитрификации, что и золотой стандарт ДЦД.

**[0041]** Другой аспект настоящего изобретения направлен на применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, как описано здесь, предпочтительно использовать тиосульфаты в качестве ингибитора нитрификации. Предпочтительными тиосульфатами в контексте настоящего

изобретения и, в частности, для описанных здесь способов применения являются тиосульфат аммония, тиосульфат кальция, тиосульфат калия и их комбинации.

**[0042]** В предпочтительных вариантах осуществления предусмотрено использование одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций в качестве ингибитора нитрификации, при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы поддерживается или не подвергается существенному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в

сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;

при этом более предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общей микробной биомассы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо соединениями (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

**[0043]** Как будет понятно специалисту данной области, варианты воплощения изобретения, описанные в контексте метода изобретения, в равной степени применимы при использовании одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно при использовании тиосульфатов в качестве ингибитора нитрификации. Следующие способы применения являются особенно предпочтительными, наряду с предпочтительными способами применения, описанными далее.

Применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, как описано в настоящем документе, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их

комбинаций в качестве ингибитора нитрификации, при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние почвенного микробиома поддерживается или подвергается значительному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно более 80—120 %, а лучше всего более 90—110 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;

при этом указанный способ применения включает следующее:

к) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в ингибирующем нитрификацию количестве, выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3)

гидросульфидов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций;

л) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

м) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

н) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

### ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**[0044]** «Защищаемый азот» (или «защищ. N») представляет собой азот, который еще не находится в нитратной форме. К нему относятся прежде всего мочевины, аммоний и другие ненитратные источники азота. Здесь не следует принимать во внимание количество нитратов, т. к. это не источник азота, который необходимо защищать от нитрификации.

**[0045]** «Общий защищ. N» означает общее количество (массу) защищаемого азота, доступного из (а) и (б). В разделе «Примеры» приведены некоторые примеры расчета отношения «общего защищ. N : S», где S означает серу (мас.). Как показано в прилагаемых примерах, авторы настоящего изобретения обнаружили, *inter alia*, что именно отношение количества (массы) серы (S) из соединений (б) к количеству (массе) защищаемого азота важно для эффективного ингибирования нитрификации.

**[0046]** Под «аммонийсодержащим удобрением» (a1) подразумевается удобрение, которое содержит аммоний-азот ( $\text{NH}_4^+$ ) как таковой. Примерами таких удобрений являются, например, КАС, нитрат аммония, фосфат аммония, сульфат аммония, тиосульфат аммония и т. д. Под «аммонийпродуцирующим удобрением» (a2) подразумевается удобрение, образующее аммоний после контакта с почвенными бактериями и  $\text{NH}_4^+$ -продуцирующими ферментами, в частности, такими как АМО и ГАО.

**[0047]** Как будет понятно специалисту данной области, под выражением «ингибирование нитрифицирующей активности аммонийсодержащих удобрений (a1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (a2)» подразумевается ингибирование микробиологических и/или химических процессов, которые приводят к преобразованию аммония в нитраты, как правило, через нитриты, которые естественным образом происходят после внесения удобрения в почву и/или нанесения на листву. Под «существенным снижением» подразумевается снижение скорости нитрификации как минимум приблизительно на 5, 6, 7, 8 или 9 %, предпочтительнее как минимум приблизительно на 10, 11, 12, 13, 14 или 15 %, еще лучше приблизительно на 40, 50, 60, 70 или 80 % и более в сравнении с контрольным образцом без применения ингибиторов нитрификации, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a). С помощью методов и составов изобретения нитрификацию можно ингибировать как минимум приблизительно на 40, 50, 60, 70, 80 % либо даже приблизительно на 90 % или более, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a). Методы и составы изобретения даже способны полностью блокировать нитрификацию, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a). Обычно нитраты не образуются или почти не образуются, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a).

**[0048]** Все используемые здесь концентрации представлены в единицах измерения  $\text{млн}^{-1}$  (мас./мас.) (что эквивалентно мг/кг, например, концентрация  $1 \text{ млн}^{-1} = 1 \text{ мг/кг}$ ), если явно не указано иное.

**[0049]** Таким образом, количество серы (S) из соединений (б) в  $\text{млн}^{-1}$  представляет собой массу серы (S) из соединений (б) на массу почвы. Специалисту данной области понятно, что методы и способы применения изобретения, для

которых указана концентрация серы в почве (S), касаются серы (S), применяемой в форме соединений (б), без учета серы из других источников, кроме соединений (б). Несмотря на то что специалист данной области может регулярно измерять концентрацию серы (S) в почве до и после внесения соединений (б) и, таким образом, устанавливать количество серы (S) из соединений (б) в почве, более практичным подходом является простой расчет количества серы (S) из соединений (б). В сельскохозяйственной сфере принято производить расчет с использованием стандартизированного приближения, основанного на общем объеме почвы, обработанной соединениями (б), при условии, что почва имеет плотность 1,25 кг/л, независимо от фактических почвенных условий. Объем, обрабатываемый для поверхностного применения, например разбрасывания (поверхностного или заделки), фертигации или ленточного внесения, можно легко рассчитать на основе фактически обработанной поверхности при условии однородного распределения по верхнему слою почвы толщиной 0—10 см. Фактически обработанная поверхность, как правило, представляет собой все поле для разбрасывания и фертигации распылением (т. е. 1 гектар обработанной поверхности на гектар поля), в то время как для ленточного внесения обычно это только часть поля (фактически обрабатываемая поверхность зависит от ширины полосы). Для капельной фертигации допускается ширина полосы 5 см.

Объем, обрабатываемый для инъекционного внесения (например, припосевного внесения на участке 2 × 2 дюйма для кукурузы), можно легко рассчитать, если принять для каждого ряда инъекций однородное распределение через цилиндр почвы диаметром 5 см и длиной, равной длине обрабатываемого ряда.

Для наглядности приведем следующие примеры:

А. Внесение 150 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы методом разбрасывания (с заделкой в почву или без нее) эквивалентно обработке 1 га почвы, что в соответствии с вышеуказанным методом приблизительно соответствует обработке 1 250 000 кг почвы, и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет  $120 \text{ млн}^{-1}$ .

Б. Внесение 10 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы методом локального ленточного внесения в 200 рядов длиной 100 м и шириной полосы 5 см соответствует обработке  $1\,000 \text{ м}^2$  или 0,1 га почвы, что в соответствии с

вышеприведенным методом приблизительно соответствует 125 000 кг обработанной почвы и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 80 млн<sup>-1</sup>.

В. Внесение 150 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы методом фертигации распылением означает обработку 1 га почвы, что в соответствии с вышеуказанным методом приблизительно соответствует 1 250 000 кг обработанной почвы, и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 120 млн<sup>-1</sup>.

Г. Внесение 18 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы при ленточном инъекционном внесении с междурядным расстоянием 76 см и длиной ряда 13,12 м в соответствии с описанным выше методом приблизительно соответствует обработке 25 747 326 см<sup>3</sup> почвы и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 560 млн<sup>-1</sup>.

Д. Внесение 10 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы при капельном фертигации 200 рядов длиной 100 м приблизительно соответствует обработке 1 000 м<sup>2</sup> или 0,1 га почвы (при условии, что ширина полосы составляет 5 см, как описано выше), что в соответствии с вышеуказанным методом приблизительно соответствует 125 000 кг обработанной почвы и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 80 млн<sup>-1</sup>.

Таким образом, в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления методов и способов применения, описанными в настоящем документе, уровень S (серы) в почве из соединений (б) рассчитывается на основе общего объема почвы, обработанной соединениями (б) при условии, что почва имеет плотность 1,25 кг/л, независимо от реальных почвенных условий. Предпочтительно, чтобы общий объем обработанной почвы был приблизительно следующим:

- для поверхностного применения, например разбрасывания (поверхностного или заделки), фертигации или ленточного внесения, — на основе фактически обработанной поверхности и при условии однородного распределения по верхнему слою почвы толщиной 0—10 см; а также
- для инъекционного применения предполагается для каждого ряда инъекций однородное распределение через цилиндр почвы диаметром 5 см и длиной, равной длине обработанного ряда.

Предпочтительно, чтобы общий объем обработанной почвы приблизительно соответствовал описанному выше, при этом фактически обработанная поверхность:

- рассматривается как все поле для разбрасывания и распылительной фертигации (т. е. 1 га обрабатываемой поверхности на 1 га поля);
- рассчитывается с использованием ширины полосы для ленточного внесения; а также
- рассчитывается исходя из ширины полосы 5 см при капельной фертигации.

**[0050]** Выражение «при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние почвенного микробиома, поддерживается или не подвергается значительному негативному влиянию», используемое в настоящем документе, главным образом означает, что показатель здорового состояния почвы, измеренный с помощью заданного параметра, находится в пределах 70—130 % в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали соединением (б), преимущественно не обрабатывали какими-либо соединениями (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

**[0051]** В контексте настоящего изобретения, как это принято в сельском хозяйстве, выражение «жидкая форма», используемое в контексте удобрений (а) или соединений (б), означает растворы (обычно водные растворы) удобрения (а) или соединения (б). Например, Thio-Sul<sup>®</sup> представляет собой имеющийся в продаже раствор тиосульфата аммония в воде, следовательно, его следует рассматривать как жидкую форму соединения (б).

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

**[0052]** Первый аспект изобретения относится к методу ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), который включает следующие этапы:

о) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

п) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

р) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

с) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

В соответствии с изобретением этот метод приводит к устранению или по меньшей мере существенному снижению нитрифицирующей активности указанных аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2).

**[0053]** В свете настоящего описания специалисту данной области будет очевидно, что предпочтительно, чтобы одно или более соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применялись в количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>.

**[0054]** На практике способ применения, при котором соединения (б) находятся в непосредственном контакте с удобрениями (а), легко реализуется путем простого внесения удобрений (а) и одного или нескольких соединений (б) в одну и ту же

почву и/или нанесения таким же образом на листву. Это можно сделать в любом порядке или одновременно. Следовательно, в различных вариантах осуществления метод включает следующий этап:

т) внесение аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2) до или после одного или нескольких соединений (б) или одновременно с ними в одну и ту же почву и/или нанесение на одну и ту же листву.

В предпочтительных вариантах применения метода изобретения удобрения (а) и одно или несколько соединений (б) вносят в одну и ту же почву и/или наносят на листву в течение 5 дней, предпочтительно в течение 3 дней, предпочтительнее в течение 24 часов, а лучше всего в течение 12 часов. Соответственно, отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» желательно рассчитывать с учетом общего количества удобрений (а) и соединений (б), внесенных в одну и ту же почву и/или нанесенных на одну и ту же листву в течение 5 дней, предпочтительно в течение 3 дней, предпочтительнее в течение 24 часов, а лучше всего в течение 12 часов.

**[0055]** Обычно методы и составы изобретения позволяют снизить «концентрацию нитратов» (измеряемую как концентрация нитритов + нитратов) в почве ниже приблизительно 200, 150 млн<sup>-1</sup>, ниже приблизительно 100, 90, 80, 70 млн<sup>-1</sup> и даже ниже приблизительно 60, 50 млн<sup>-1</sup>, например, при измерении через три недели после внесения удобрений (а). При обычных методах удобрения, например внесении незащищенной мочевины, «концентрация нитратов» через 8 недель достигает уровня 300 млн<sup>-1</sup> и более.

**[0056]** В рамках предпочтительного варианта воплощения настоящего изобретения обеспечивается достаточное количество соединения (б), чтобы получить общее количество нитритов и нитратов приблизительно 200 млн<sup>-1</sup> или ниже, предпочтительно приблизительно 150 млн<sup>-1</sup> или ниже, и даже предпочтительнее ниже 100 млн<sup>-1</sup>, при этом общее количество нитритов и нитратов определяется через три недели после внесения удобрений (а).

**[0057]** Считается, что методы и составы изобретения влияют, в частности, в первую очередь на начальные этапы нитрификации от аммония до нитрита.

**[0058]** Таким образом, в вариантах воплощения изобретения способ ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как

описано в настоящем документе, обеспечивается в форме метода ингибирования (по крайней мере частичного) первых этапов процесса нитрификации, посредством которого аммоний преобразуется в нитрит. В соответствии с вариантами воплощения изобретения предлагается способ ингибирования (по меньшей мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как описано в настоящем документе, включающий ингибирование (по меньшей мере частичное) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, причем этот процесс включает следующие этапы:

у) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

ф) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

х) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

ц) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

В соответствии с вариантами воплощения изобретения этот процесс приводит к ингибированию или нарушению (по крайней мере частичному) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит.

**[0059]** Возможно, он также влияет на вторые этапы процесса нитрификации, посредством которых нитрит преобразуется в нитрат. Считается, что происходит косвенное ингибирование (по крайней мере частичное) как первого, так и второго этапа процесса нитрификации.

**[0060]** Таким образом, в предпочтительных вариантах воплощения изобретения способ ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как описано в настоящем документе, обеспечивается в форме метода ингибирования (по крайней мере частичного) (i) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, **и/или** (ii) вторых этапов процесса нитрификации, посредством которых нитрит преобразуется в нитрат. В соответствии с предпочтительными вариантами воплощения изобретения предлагается способ ингибирования (по меньшей мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как описано в настоящем документе, включающий ингибирование (по меньшей мере частичное) (i) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, **и/или** (ii) вторых этапов процесса нитрификации, посредством которой нитрит преобразуется в нитрат, причем этот процесс включает следующие этапы:

ч) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

ш) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

щ) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или

- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум  $50 \text{ млн}^{-1}$ , предпочтительно как минимум  $75 \text{ млн}^{-1}$ , а лучше всего как минимум  $100 \text{ млн}^{-1}$ ;

а также

э) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

В соответствии с предпочтительными вариантами воплощения изобретения этот процесс приводит к ингибированию или нарушению (по крайней мере частичному) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, и/или вторых этапов процесса нитрификации, посредством которых нитрит преобразуется в нитрат.

**[0061]** Как поясняется в другой части этого документа, значительное снижение нитрификации ожидается, когда в почве достигается критический уровень соединений (б), таких как тиосульфаты (б2) и/или полисульфиды (б1). В этом случае нитрификация существенно снижается или даже прекращается. Считается, что этот эффект не зависит от нормы внесения азота и также может наблюдаться при внесении гораздо более высоких доз азота, чем обычно. Настоящее изобретение позволяет вносить более высокую концентрацию азота при условии, что соблюдается критическое количество соединений (б), таких как тиосульфаты или полисульфиды, и эти соединения вносятся в сочетании с азотным удобрением.

**[0062]** Авторы настоящего изобретения обнаружили, что для ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности, в почве должна быть достигнута критическая концентрация серы, обеспечиваемая одним или несколькими ингибирующими нитрификацию соединениями (б), — как минимум  $50 \text{ млн}^{-1}$ , предпочтительно как минимум  $75 \text{ млн}^{-1}$ , предпочтительнее как минимум  $100 \text{ млн}^{-1}$ . Максимальная концентрация серы из соединений (б) в почве не имеет особых ограничений. Как показано в примерах, даже при чрезвычайно высоких концентрациях, имитирующих разлив, отрицательное влияние на здоровое состояние почвы не обнаружено. Особенно в контексте локального применения концентрация серы в почве из соединений (б) может быть относительно высокой, например более  $200 \text{ млн}^{-1}$  или более  $500 \text{ млн}^{-1}$ . Для большинства обычных методов и способов применения в соответствии с изобретением чрезвычайно высокие концентрации не требуются. Следовательно, желательно применять соединения (б) в соответствии с методами и способами применения, описанными в настоящем

документе, в количестве, соответствующем обеспечению концентрации S (серы) в почве менее 3 000 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно менее 1 500 млн<sup>-1</sup>, предпочтительнее менее 750 млн<sup>-1</sup>. Рекомендуется рассчитывать концентрацию серы (S) в почве из соединений (б) с использованием метода аппроксимации, описанного выше.

**[0063]** В конкретных вариантах осуществления уровень серы, обеспечиваемый одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б), составляет приблизительно от 50 до 300 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно приблизительно от 75 до 300 млн<sup>-1</sup>. По этой причине рекомендуется применять соединения (б), как указано, в количестве, соответствующем обеспечению уровня S (серы) в почве приблизительно от 50 до 300 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно приблизительно от 75 до 300 млн<sup>-1</sup>, предпочтительнее приблизительно от 100 до 250 млн<sup>-1</sup>. Желательно, чтобы минимальное количество обеспечиваемой серы составляло по меньшей мере приблизительно 80, 85 или 90 млн<sup>-1</sup>, однако предпочтительнее, чтобы это количество составляло по меньшей мере приблизительно 95 или 100 млн<sup>-1</sup>. Часто для ингибирования нитрификации (по крайней мере частичного) требуется не более 290, 285, 280, 275, 270, 265, 260, 255 или 250 млн<sup>-1</sup>. В целом можно сказать, что достаточно приблизительно от 100 до 250 млн<sup>-1</sup>. Таким образом, в некоторых вариантах воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б) вносят в количестве, соответствующем концентрации S (серы) в почве, составляющей приблизительно от 100 до 250 млн<sup>-1</sup>, обычно приблизительно от 100 до 240 млн<sup>-1</sup>. Рекомендуется рассчитывать концентрацию серы (S) в почве из соединений (б) с использованием метода аппроксимации, описанного выше.

**[0064]** Предполагается, что нанесение на листву будет косвенно приводить к нанесению на почву (из-за смывания во время нанесения, под влиянием конденсата и/или из-за дождя), при этом в обычную компетенцию квалифицированного специалиста входит выбор методов внекорневой подкормки (форсунки, скорости потока, объемов), таких как внесение проточного раствора, которые приводят к ингибированию нитрификации в соответствии с методами, описанными в настоящем документе. Однако в целом предпочтительным является внесение удобрений (а) и соединений (б) непосредственно в почву. Прямое внесение в почву включает любые обычные способы внесения удобрений (а) и/или соединений (б), не предназначенные специально для нанесения на листву, такие как разбрасывание (с заделкой в почву или без нее), локальное внесение (например, полосой, в отверстие, полукругом) и/или с помощью ирригации.

**[0065]** Предпочтительный метод согласно изобретению включает нанесение и/или включение соединений (б), таких как тиосульфаты (б2) и/или полисульфиды (б1), в верхний слой почвы на несколько дюймов механическими способами и/или посредством орошения. Чем меньше глубина заделки, тем меньше количество серы. При обработке почвы на уровне 6 дюймов (15,2 см) потребуется больше серы для достижения той же концентрации в почве и, следовательно, уровня ингибирования нитрификации, чем при глубине обработки почвы 1 дюйм. В свете настоящего изобретения в обычную компетенцию специалиста данной области входит определение подходящей дозировки и способа применения для достижения концентрации S (серы) в почве, предусмотренной настоящим изобретением.

**[0066]** Авторы настоящего изобретения наблюдали самые высокие уровни ингибирования нитрификации при концентрации серы приблизительно  $237 \text{ млн}^{-1}$ , однако значительные эффекты все еще отмечались приблизительно до  $108 \text{ млн}^{-1}$ . При концентрации ниже приблизительно  $108 \text{ млн}^{-1}$  эффект по-прежнему проявлялся, однако был менее выраженным. Дополнительные преимущества при концентрации выше приблизительно  $237 \text{ млн}^{-1}$  при стандартных способах применения не ожидаются, поскольку было обнаружено, что нитрификация прекращается при достижении этого значения. Возможно, при более высоких значениях можно достичь более продолжительного ингибирования.

**[0067]** Когда соединения (б) в сочетании с соединениями (а) наносят полосой (как с помощью ножевого устройства для внесения удобрений или в качестве припосевного внесения на участке  $2 \times 2$  для кукурузы) шириной всего дюйм или около того, концентрация в зоне удерживания будет чрезвычайно высокой и, вероятно, окажет заметное влияние на нитрификацию. В указанном случае, ввиду локального применения, ожидается, что более низкого абсолютного количества серы (S) будет достаточно. Ожидается, что для такого локального применения концентрация серы (S) в почве из соединений (б), рассчитанная в соответствии с описанным здесь предпочтительным методом аппроксимации, будет составлять более  $50 \text{ млн}^{-1}$ , как описано в настоящей заявке.

**[0068]** Аналогичным образом, при разбрасывании на почве концентрация на поверхности будет очень высокой и значительно уменьшит нитрификацию. Это также повлияет на снижение объемов вымывания после дождя. Данный фактор может играть важную роль для газонной травы, поскольку все удобрения затем

наносятся на поверхность, а не механически. Обычно после внесения удобрения поливают водой примерно на  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  дюйма, чтобы перенести их с листвы в почву.

**[0069]** Вышеизложенное дает представление о количестве соединений (б), которые следует использовать в составах изобретения для достижения желаемого эффекта.

**[0070]** В одном варианте воплощения изобретения удобрение (а) выбрано из одного или нескольких аммонийсодержащих удобрений. В другом варианте удобрение (а) выбрано из одного или нескольких аммонийпродуцирующих удобрений. Можно использовать смесь как мочевиносодержащих, так и мочевинопродуцирующих удобрений (а).

**[0071]** К примерам «аммонийсодержащих удобрений (а1)» относятся, среди прочего, КАС (карбамидо-аммиачная смесь), нитрат аммония, известково-аммиачная селитра, гидроксид аммония; фосфаты аммония, такие как монофосфат аммония, дифосфат аммония, полифосфат аммония, сульфатфосфат аммония, нитрат сульфатфосфата аммония, мочевино-аммоний-фосфат, сульфат аммония, тиосульфат аммония, безводный аммоний, жидкий аммоний и их смеси (любого из этих веществ). «Аммонийпродуцирующие удобрения (а2)» включают большинство органических (углеродсодержащих) форм азота, таких как мочевина и ее производные, например триазон мочевины, формальдегид мочевины, метиленмочевина, диметиленмочевина, триметиленмочевина, изобутиловый альдегид мочевины, а также другие органические удобрения природного происхождения. Также в этот список можно добавить мочевино-кротоновый альдегид (МКА) и частично конденсированные альдегиды с мочевиной (например, КФК, UF 85 и т. д.).

**[0072]** Особенно предпочтительными соединениями (а) в контексте изобретения являются мочевина (в жидкой и/или твердой форме), КАС (карбамидо-аммиачная смесь), гидроксид аммония, нитрат аммония, сульфат аммония, безводный аммоний или их смеси (любого из этих веществ). Форма, в которой предоставляется удобрение (а), не имеет значения, если возможен непосредственный контакт с соединениями (б).

**[0073]** Удобрения (а), используемые для методов и составов изобретения, могут быть в жидкой и/или твердой форме. Известно, что жидкие удобрения устойчивы к определенным количествам твердых удобрений.

**[0074]** Удобрения (а) идеально вносятся в почву. При нанесении на листву часть удобрений смывается и в итоге попадет в почву. Удобрения (а) также можно вносить в почву. Можно использовать любой подходящий метод нанесения, если он обеспечивает непосредственный контакт соединений (а) и (б). Удобрения (а) можно вносить путем фертигации.

**[0075]** Соединения (б) можно вносить до или после внесения удобрений (а) либо одновременно с ними. Предпочтительно вносить их одновременно с удобрениями (а) для достижения оптимального результата. В любом случае важно, чтобы соединения (б) вносились до начала процесса нитрификации. Обычно нитрификация наступает в течение 10—15 дней, иногда уже в течение 4 дней или даже быстрее, в зависимости от pH и температуры.

**[0076]** В зависимости от типа используемого удобрения (а) в методах и составах изобретения ингибирующие нитрификацию соединения (б) представлены в жидкой и/или твердой форме.

**[0077]** Удобрения (а) и ингибирующие нитрификацию соединения (б) можно вносить по отдельности и/или вместе. В случае отдельного применения два компонента (а) и (б) желательно внести в течение 5 дней, предпочтительно в течение 3 дней, предпочтительнее в течение 24 часов, а лучше всего в течение 12 часов. Фактическое время, которое может пройти между нанесением составов (а) и (б), в значительной мере зависит от климатических условий. В обычную компетенцию специалиста данной области входит определение соответствующего окна применения, исходя из представленной информации и принимая во внимание, что наиболее выраженное ингибирование нитрификации наблюдается в случае одновременного внесения.

**[0078]** В одном варианте воплощения изобретения удобрения (а) смешивают в растворе с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б). Раствор, содержащий и те, и другие, можно вносить в почву, и/или наносить на листву, и/или впрыскивать в почву. Раствор можно вносить путем фертигации.

**[0079]** В другом варианте воплощения изобретения удобрения (а) смешиваются в гомогенной твердой смеси с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б). Например, удобрения (а) и одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), можно равномерно распределить по одной и той же грануле и/или частице. Эту гранулу или частицу можно (по желанию) окружить

одним или несколькими слоями покрытия, содержащими одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б).

**[0080]** В еще одном варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), находятся в слое покрытия, окружающем сердцевину из удобрений (а). В этом случае одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б) могут находиться, например, в оболочке вокруг гранул и/или частиц мочевины. Аналогичный вариант возможен для гранул и/или частиц нитрата аммония.

**[0081]** В рамках методов, способов применения и составов изобретения соединения (б) выбирают согласно их способности снижать потери азота в процессе нитрификации. Выяснилось, что соединения (б1) и/или (б2) и/или (б3) подходят очень хорошо, тогда как сульфаты, например сульфаты и сульфиты аммония, или бисульфиты, например бисульфит калия, не эффективны.

**[0082]** В одном варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), используемых в рамках методов и составов изобретения, представляют собой полисульфидные соли (б1). Полисульфидом (б1) может быть полисульфид аммония, и/или полисульфид щелочного металла, и/или полисульфид щелочноземельного металла.

**[0083]** Щелочные полисульфиды обычно соответствуют формуле  $M-S_q-M$ , где «М» независимо выбирается среди ионов щелочных металлов, например ионов натрия и/или калия, предпочтительно ионов натрия, «S» имеет свое обычное значение, то есть в данном контексте сульфид, а «q» равно 2 или более. Желательно, чтобы «q» было целым числом от 2 до 5, предпочтительнее от 2 до 4. Наиболее предпочтительным вариантом для щелочного полисульфида является «среднее значение q» от 3,5 до 5 или от 3,5 до 4,5.

**[0084]** Полисульфиды щелочноземельных металлов обычно соответствуют формуле  $M-S_q$ , где «М» независимо выбирается среди ионов щелочноземельных металлов, например кальция или магния, «S» имеет свое обычное значение, то есть в данном контексте сульфид, а «q» равно 2 или более.

**[0085]** Желательно, чтобы «q» было целым числом от 2 до 6, предпочтительнее от 3 до 6. Наиболее предпочтительным вариантом для щелочного полисульфида является «среднее значение q» от 3 до 5 или от 4 до 5.

**[0086]** Предпочтительными соединениями (б1) являются полисульфиды кальция, и/или полисульфиды натрия, и/или полисульфиды аммония, и/или полисульфиды калия. Предпочтительнее — полисульфиды кальция, и/или полисульфиды калия, и/или полисульфиды аммония. Особенно предпочтительные — полисульфиды кальция и/или полисульфиды калия. Наиболее предпочтительными являются полисульфиды кальция.

**[0087]** В другом предпочтительном варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), используемых в рамках методов или составов изобретения, представляют собой тиосульфатные соли (б2), такие как Me-тиосульфаты, где «Me» — это  $(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{K}_2$ , Ca, Mg, Mn, Zn, Cu и/или Fe. Предпочтительными являются тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты натрия, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты магния. Особенно предпочтительные — тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты магния. Еще более предпочтительные — тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция. В одном варианте воплощения изобретения тиосульфат представляет собой тиосульфат аммония. В другом варианте тиосульфат — это тиосульфат калия. В третьем варианте тиосульфат — это тиосульфат магния. В четвертом варианте тиосульфат — это тиосульфат кальция. **[0088]** Ниже приводится несколько примеров жидких соединений (б2), которые можно приобрести на рынке:

- тиосульфат калия, представляющий собой 50%-ный водный раствор (марка 0-0-25-17C);
- тиосульфат магния, представляющий собой 5—25%-ный водный раствор (марка 0-0-0-10S-4Mg);
- тиосульфат кальция, представляющий собой 5—25%-ный водный раствор (марка 0-0-0-10S-6Ca);
- тиосульфат аммония, представляющий собой 50—60%-ный водный раствор (марка 12-0-0-26C).

**[0089]** В другом варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), используемых в рамках методом и составов изобретения, представляют собой соли сероводорода (b3), например гидросульфид натрия ( $\text{NaHS}$ ).

**[0090]** Смеси соединений (б1) и/или (б2) и/или (б2) можно использовать в рамках способов или составов изобретения. Особенно предпочтительными для воплощения изобретения являются тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или полисульфиды кальция.

**[0091]** Ниже перечислены некоторые предпочтительные комбинации удобрений (а) и соединений (б):

- мочевины (в жидкой или твердой форме, предпочтительно твердой) с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; КАС (в жидкой или твердой форме, предпочтительно жидкой) с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; нитрат аммония с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; безводный аммоний с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; гидроксид аммония с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; сульфат аммония с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами;
- конкретнее: мочевины (в жидкой или твердой форме, предпочтительно твердой) с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; КАС (в жидкой или твердой форме, предпочтительно жидкой) с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; нитрат аммония с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; безводный аммоний с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; гидроксид аммония с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; сульфат аммония с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция.

**[0092]** В рамках методов, способов применения и составов изобретения отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» в целом составляет не более чем приблизительно 7,9 : 1, 7,8 : 1, 7,7 : 1, 7,6 : 1, 7,5 : 1, 7,4 : 1, 7,3 : 1, 7,2 : 1, 7,1 : 1 или 7 : 1. Скорость нитрификации значительно снижалась, если это соотношение составляло приблизительно 6,9 : 1, 6,8 : 1, 6,7 : 1, 6,6 : 1, 6,5 : 1, 6,4 : 1, 6,3 : 1, 6,2 : 1 или 6,1 : 1.

Но желательно, чтобы это соотношение составляло не более 6,0 : 1, 5,9 : 1, 5,8 : 1; 5,7 : 1 или 5,6 : 1. Предпочтительно, чтобы это соотношение составляло не более чем приблизительно 5,5 : 1, 5,4 : 1, 5,3 : 1, 5,2 : 1 или 5,1 : 0. Наилучшие результаты были получены, когда это соотношение составляло не более 5,0 : 1, 4,9 : 1, 4,8 : 1, 4,7 : 1, 4,6 : 1 или 4,5 : 1. Предпочтительно, чтобы это соотношение составляло как минимум приблизительно 1,1 : 1, 1,2 : 1, 1,3 : 1 или 1,4 : 1, предпочтительнее как минимум приблизительно 1,5 : 1, 1,6 : 1, 1,7 : 1, 1,8 : 1 или 1,9 : 1. В идеальном варианте это соотношение должно составлять как минимум приблизительно 2,0 : 1, 2,1 : 1, 2,2 : 1, 2,3 : 1, 2,4 : 1 или 2,5 : 1. Наилучшие результаты были получены, когда это соотношение составляло приблизительно от 1,5 : 1 до 6,0 : 1, приблизительно от 1,5 : 1 до 5,5 : 1, приблизительно от 1,7 : 1 до 5,0 : 1, приблизительно от 2 : 1 до 5 : 1.

**[0093]** Составы изобретения могут дополнительно содержать один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или один или несколько ингибиторов уреазы (в2), при этом соединения (в) отличаются от соединений (б). Предпочтительный ингибитор уреазы (в2) — НБФТ. Предпочтительный ингибитор нитрификации (в1) — ДЦД и/или нитрапирин.

**[0094]** Если присутствуют соединения (в), как правило, их количество меньше, чем обычно необходимо для эффективного ингибирования активности уреазы и нитрификации. Это связано с наличием соединений (б).

**[0095]** В большинстве случаев добавление одного или нескольких соединений (в1) практически не давало эффекта. Показатели нитрификации с соединениями (в1) и без них были сопоставимы. Следовательно, соединения (в1) можно вообще исключить. В одном варианте воплощения изобретения составы изобретения не содержат соединений (в1), таких как ДЦД и/или нитрапирин. В конкретном варианте осуществления составы изобретения не содержат ни соединений (в1), ни соединений (в2). Этот конкретный вариант осуществления является предпочтительным, поскольку он снижает затраты фермеров и экологическую нагрузку на почвенный микробиом.

**[0096]** Возможно, фермеры захотят добавить один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) по разным причинам, например, чтобы обеспечить безопасность, поскольку механизм их работы отличается от механизма работы соединений (б), по финансовым соображениям, нормативным причинам и т. д. Настоящее изобретение позволяет использовать их в количестве, приблизительно равном 90, 80, 70, 60,

50 % обычно используемого для ингибиторов нитрификации (в1) (например, ДЦД) или даже менее. Это связано с наличием соединений (б). При добавлении соединений (в1), таких как ДЦД, обычно их количество в составах изобретения составляет менее чем приблизительно 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы. Предпочтительнее при добавлении соединений (в1), таких как ДЦД, использовать их в составах изобретения в количестве менее чем приблизительно 0,04 % массы или 0,01 % массы. Желательно, чтобы составы изобретения содержали ДЦД в количестве менее 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы. Предпочтительнее, чтобы составы изобретения содержали ДЦД в количестве менее 0,04 % массы или 0,01 % массы. При добавлении соединений (в2) обычно их количество составляет не более чем приблизительно 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 или 0,1 % массы. Эти значения относятся к общей массе состава, включая воду.

**[0097]** В случае использования соединений (в1) обычно их добавляют таким образом, чтобы отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к количеству соединений (в1) находилось в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1, предпочтительно от 10 : 1 до 30 : 1, предпочтительнее от 15 : 1 до 25 : 1, наиболее предпочтительно от 18 : 1 до 20 : 1.

**[0098]** Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления предлагается защищенный состав удобрений, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— по крайней мере один ингибитор нитрификации (в1), отличный от соединений (б);

при этом:

— отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет не менее чем приблизительно 13 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду,

— количество удобрений (а) предпочтительно составляет не менее чем приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду; а также

— количество ингибиторов нитрификации (в1) менее чем приблизительно 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

**[0099]** В предпочтительных вариантах осуществления предлагается защищенный состав удобрений, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— ДЦД;

при этом:

— отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

- количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет не менее чем приблизительно 13 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество удобрений (а) предпочтительно составляет не менее чем приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество ДЦД менее чем приблизительно 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду; а также

— предпочтительное отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к ДЦД должно находиться в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1,

предпочтительно в диапазоне от 10 : 1 до 30 : 1, предпочтительнее в диапазоне от 15 : 1 до 25 : 1, наиболее предпочтительно в диапазоне от 18 : 1 до 20 : 1.

**[00100]** В наиболее предпочтительном варианте осуществления предлагается защищенный состав удобрений, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2), выбранных среди мочевины, КАС, нитрата аммония, безводного аммония, гидроксида аммония, сульфата аммония и их комбинаций, предпочтительно

КАС;

— одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), которые представляют собой (б2) тиосульфаты;

– ДЦД;

при этом:

— отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет не менее чем приблизительно 13 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество удобрений (а) предпочтительно составляет не менее чем приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество ДЦД составляет менее 0,3 % массы, предпочтительно менее 0,1 % массы, предпочтительнее менее 0,04 % массы, наиболее предпочтительно менее 0,02 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду; а также

— предпочтительное отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к ДЦД должно находиться в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1, предпочтительно в диапазоне от 10 : 1 до 30 : 1, предпочтительнее в диапазоне от 15 : 1 до 25 : 1, наиболее предпочтительно в диапазоне от 18 : 1 до 20 : 1.

**[00101]** Методы и составы изобретения позволяют снизить скорость нитрификации как минимум приблизительно на 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 % или более. В

идеальном случае скорость нитрификации снижается как минимум приблизительно на 60, 70, 80, 85, 90 % без соединений (в1), таких как ДЦД. В целом можно обеспечить эффективное нарушение или замедление нитрификации, или даже полное ее блокирование.

**[00102]** С помощью методов или составов изобретения можно поддерживать определенную концентрацию аммония и нитратов в системе выращивания сельскохозяйственных культур, что приводит к повышению плато урожайности этих культур.

**[00103]** Было доказано, что методы и составы изобретения эффективно ингибируют или нарушают первые этапы процесса нитрификации, в результате чего аммоний преобразуется в нитрит под действием разновидностей *Nitrosomas* в почвенных системах. Из-за образования небольшого количества нитритов или полного их отсутствия также образуется небольшое количество нитратов или они не образуются вообще.

**[00104]** Метод настоящего изобретения, в рамках которого одно или несколько соединений (б) используются в указанных количествах, позволяет снизить воздействие бактерий АМО или ГАО, а именно разновидностей *Nitrosomas*.

**[00105]** Поскольку нитраты образуются в незначительном количестве или вообще не образуются, выщелачивание нитратов и, возможно, даже загрязнение атмосферы за счет денитрификации также сокращается. Тем самым можно предотвратить и/или значительно снизить загрязнение подземных вод нитратами в результате нитрификации аммонийного азота в нитратный азот в почвенной системе.

**[00106]** Еще один аспект изобретения относится к составам удобрений (I), которые защищены (по меньшей мере частично) от потерь азота в результате нитрификации. Их называют «защищенными» составами удобрений. В рамках изобретения предусмотрены такие защищенные составы удобрений (I), которые содержат следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество удобрений (а) предпочтительно составляет как минимум 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду. Для тиосульфатов аммония (б2) количество предпочтительно составляет как минимум приблизительно 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

**[00107]** В варианте воплощения изобретения его составы содержат по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1) и/или по меньшей мере один ингибитор уреазы (в2), отличные от соединений (б). В других вариантах осуществления составы изобретения не содержат ни соединений (в1), ни даже соединений (в).

**[00108]** Далее предлагается, в частности, защищенный состав удобрения (I), который содержит следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество удобрений (а) предпочтительно составляет как минимум 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— и при этом непосредственный контакт соединений (б) с соединениями (а) в почве приводит к устранению или, по крайней мере, к существенному сокращению нитрификации.

**[00109]** Желательно, чтобы количество соединений (б) в любом составе (I) изобретения составляло по меньшей мере приблизительно 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20 % массы. Предпочтительно, чтобы количество соединений (а) в любом составе (I) изобретения составляло по меньшей мере приблизительно 40, 45, 50, 55 % массы или даже как минимум приблизительно 60 % массы. Это количество определяется по отношению к общей массе состава (т. е. включая воду или другой растворитель).

**[00110]** Информацию о подходящих соединениях (а), (б), (в) и т. д., а также соответствующих количествах и соотношениях любого из соединений см. выше. Предпочтительные комбинации соединений (а) и (б), продемонстрировавшие высокую эффективность, см. также выше.

**[00111]** Метод и составы изобретения позволяют замедлить процесс нитрификации или даже полностью его остановить. Методы и составы изобретения показали особую эффективность на песчаных почвах, и/или суглинистых песчаных почвах, и/или суглинистых почвах (например, мелкий суглинок), с рН предпочтительно приблизительно от 6 до 8, от 6,5 до 7,5, предпочтительнее приблизительно 7.

**[00112]** Методы, способы применения и составы изобретения во многих случаях оказались более эффективными, чем ДЦД.

**[00113]** В варианте воплощения изобретения потери азота из мочевины, и/или КАС, и/или нитрата аммония, и/или безводного аммония, и/или гидроксида аммония, и/или сульфата аммония можно «предотвратить» или «минимизировать» с помощью методов или составов изобретения. При этом мочевина может быть в жидкой и/или твердой форме. Следующие соединения (б) способны значительно снизить потери азота из-за нитрификации в любом из этих удобрений (а) (а также в общем): тиосульфаты аммония, тиосульфаты калия, тиолсульфаты кальция, полисульфиды кальция и/или полисульфиды калия. Предпочтительными являются тиосульфаты аммония, тиосульфаты калия, тиосульфаты кальция и/или полисульфиды кальция. Наиболее предпочтительными являются тиосульфаты (б).

**[00114]** Составы изобретения могут находиться в твердой и/или жидкой форме в зависимости от конечного применения. В конкретном варианте воплощения изобретения его состав представляет собой жидкость, а именно раствор, например раствор в воде или водный раствор (II). Количество воды в водном растворе (II) обычно составляет по меньшей мере приблизительно 15, 20, 25 % по массе относительно общей массы состава. Водные растворы (II) изобретения обычно содержат менее чем приблизительно 10 % массы органических растворителей. Это количество обычно ниже чем приблизительно 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 % массы.

**[00115]** Составы (II) изобретения могут быть получены различными способами. Можно приготовить, например, свежие растворы (II) из двух различных потоков исходных материалов, один из которых содержит соединения (а), а другой — соединения (б). Растворы (II) можно хранить в контейнере или резервуаре перед использованием. Их можно легко хранить таким образом в течение как минимум 1 месяца, часто как минимум от 2 месяцев до приблизительно 6 месяцев и более.

**[00116]** Другой аспект изобретения относится к контейнеру или резервуару для хранения, содержащему жидкий состав (II) изобретения, а также один или несколько ингибиторов коррозии на усмотрение. Использование ингибиторов коррозии может быть полезным или даже необходимым в зависимости от типа удобрения (а). Таким образом, в рамках изобретения предусмотрены также водные составы (II), которые содержат следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2),

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов,

— по усмотрению один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или уреазы (в2), отличных от соединений (б), и

— один или несколько ингибиторов коррозии (г),

— при условии что отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1; количество ингибирующих нитрификацию соединений (б) предпочтительно

составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество соединений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава.

**[00117]** Как правило, в составах (I) или (II) изобретения сумма (а) + (б) + (в) + (г) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или даже 99 %. В конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) + (в) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95 %. В другом конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95 %. Составы (I) или (II) изобретения могут содержать некоторые добавки, например красители (д). Это содержание выражается в % массы по отношению к общей массе композиции, включая воду.

**[00118]** В другом варианте воплощения изобретения его состав представляет собой твердое вещество (III). Твердое вещество может иметь форму гранулы и/или частицы. В одном из вариантов воплощения изобретения соединения (а) и (б) равномерно распределены по указанной грануле или частице, при этом (по желанию) гранулу или частицу можно окружить одним или несколькими слоями покрытия, содержащими некоторые дополнительные соединения (б). Однородное распределение соединений (а) и (б) обычно предпочтительнее, чем гранулы или частицы (мочевины, нитрата аммония и т. д.), покрытые одним или несколькими слоями, содержащими соединения (б). Гранулы или частицы в любом варианте осуществления можно дополнительно окружить одним или несколькими защитными слоями, которые защищают гранулы и/или частицы, например, от влаги.

**[00119]** Часто добавляют антислеживающие добавки (е) для предотвращения уплотнения при хранении и/или транспортировке. В числе других добавок можно назвать красители, технологические добавки, шлифовальные связующие вещества и т. д. Однако, как правило, сумма (а) + (б) + (в) + (е) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или даже 99 %. В конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) + (в) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95 %. В другом конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91,

92, 93, 94, 95 %. Это содержание выражается в % массы по отношению к общей массе композиции, включая воду.

**[00120]** В составах (I), (II) или (III) изобретения обычно количество удобрений (ж), отличных от соединений (а) и (б), в общем случае составляет менее 20, 15, 10, 5 % по массе по отношению к общему весу композиции, включая воду. Теоретически возможно смешивание с другими удобрениями, в частности с другими удобрениями АФК. Например, может быть полезным смешивание или совместное использование, например, с ПФА (полифосфатами аммония) и/или аммонизированным цинком, в частности, в комбинации с тиосульфатом калия.

**[00121]** Еще один аспект изобретения относится к применению одного или нескольких полисульфидов (б1) и/или одного или нескольких тиосульфатов (б1) и/или одного или нескольких гидросульфидов (б3) в качестве ингибиторов нитрификации, где соединения (б) используются в таком количестве, чтобы отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1, еще лучше не более чем приблизительно 6 : 1, самый предпочтительный вариант — не более чем приблизительно 5 : 1. Было обнаружено, что применение этих соединений (б) в указанных количествах позволяет ингибировать нитрификацию по меньшей мере на 50, 60, 70, 80, 90 % или более. Также определено, что указанные соединения (б) ингибируют, в частности, первые этапы процесса нитрификации, во время которых аммоний-N преобразуется в нитрит-N.

**[00122]** Для ингибирования потерь азота при нитрификации можно использовать следующий состав (IV), включающий:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2),

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов,

— по усмотрению один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или уреазы (в2), отличных от соединений (б),

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1, еще лучше не более чем приблизительно 6 : 1, наиболее предпочтительный вариант — не более чем приблизительно 5 : 1.

**[00123]** Цели заключаются в следующем:

- повышение эффективности использования азота (ЭИА),
- снижение потерь азота в результате нитрификации,
- ингибирование первых этапов процесса нитрификации, при которых аммоний преобразуется в нитрит,
- уменьшение загрязнений подземных вод в результате нитрификации,
- снижение выбросов NO<sub>x</sub> в окружающую среду,
- поддержание баланса аммония и нитратов на поле в определенных пределах.

**[00124]** В соответствии с вышесказанным количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество соединений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

**[00125]** Другой аспект изобретения направлен на применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, как описано здесь, предпочтительно использовать тиосульфаты в качестве ингибитора нитрификации. Предпочтительными тиосульфатами в контексте настоящего изобретения и, в частности, для описанных здесь способов применения являются тиосульфат аммония, тиосульфат кальция, тиосульфат калия и их комбинации. В предпочтительных вариантах осуществления предусмотрено использование одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций в качестве ингибитора

нитрификации, при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы поддерживается или не подвергается существенному негативному влиянию. Такие варианты осуществления были описаны подробнее в кратком изложении изобретения. В этих вариантах осуществления предпочтительно, чтобы общая биомасса микроорганизмов определялась в соответствии с ISO14240-2:1997, а общее содержание активного фермента уреазы — в соответствии с методом Э. Канделера и Х. Гербера (Kandeler E., Gerber H. *Biology and Fertility of Soils*. 1988;6:68-72) с помощью инкубации с мочевиной на протяжении 2 часов при температуре 37 °С и экстракции образовавшегося аммония 1 N в растворе KCl.

**[00126]** Материалы изобретения можно использовать на полях с любой культурой, таких, например, как поля для выращивания пшеницы, овощей, фруктов, орехоплодных культур, дерновых трав и т. д.

**[00127]** Изобретение дополнительно проиллюстрировано следующими примерами, которые носят исключительно пояснительный характер и не предназначены для установления ограничений для изобретения.

#### ПРИМЕРЫ

**Примеры 1 и 2 — оценка ингибирующих свойств нитрификации различных источников серы и сравнение эффекта в различных почвенных системах.**

#### **Материалы и методы**

**[00128]** Серия экспериментов по инкубации почвы разработана для оценки повышенных ингибирующих свойств нитрификации тиосульфатов и других соединений серы при применении в сочетании с не содержащими нитраты источниками азота, такими как мочевино-N ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) и аммоний-N ( $\text{NH}_4^+$ ). В этом эксперименте использовались два вида почвы: суглинистый песок «туджунга» (термический типический Xeropsamments), собранный в г. Динуба, штат Калифорния, и мелкий суглинок «кларин» (мезический типический Hapludolls), собранный в г. Бун, штат Айова.

**[00129]** Эти виды почвы были выбраны благодаря контрастным физическим и химическим характеристикам, а также процентной доле экономически важных сельскохозяйственных регионов, в которых они представлены. Каждый вид почвы собирали вручную с верхнего слоя профиля почвы толщиной 15 мм и оставляли

сохнуть на воздухе. Оба вида почвы просеивали вручную, чтобы удалить крупные комья и камни, способные помешать эксперименту. Образцы почвы брали до начала эксперимента и проводили анализ для оценки исходного содержания питательных веществ и pH. Было обнаружено, что параметры обоих видов почвы находятся в пределах типичного диапазона питательных веществ и имеют pH от 6,7 до 7,1.

**[00130]** Эксперименты проводились с использованием многочисленных отдельных пластиковых контейнеров, в каждом из которых представили один (1) экземпляр каждого вида удобрения и почвы. Все эксперименты были организованы по рандомизированной схеме и включали 12—20 обработок удобрениями двух видов почв с шестью повторениями.

**[00131]** Для начала эксперимента 200 г высушенной и просеянной почвы добавляли в герметичный пластиковый контейнер объемом 709 мл. В каждый контейнер добавляли дистиллированную воду, чтобы довести влажность до уровня, который можно было бы считать оптимальным уровнем влажности в полевых условиях. Было важно определить влажность каждой почвы отдельно, чтобы убедиться, что ни одна из них не является слишком сухой или слишком влажной. Этот объем колебался от 15 до 25 мл на контейнер, при этом значение для почвы «кларин» было самым высоким. После того как в каждый контейнер налили соответствующее количество воды, их тщательно перемешали, чтобы обеспечить однородное смешивание и устранить любые комья.

**[00132]** После заполнения и увлажнения контейнеров с почвой в колбе Эрленмейера на 100 мл готовили отдельные варианты обработки жидким удобрением. Все варианты обработки применялись в жидком виде для обеспечения равномерного смешивания и точного нанесения. Для некоторых вариантов обработки в качестве основного источника азота использовали 20%-ный раствор мочевины. Раствор готовили путем растворения 197,4 г мочевины ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (46 % N) аналитической чистоты в 256,6 г дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  для получения 454 г исходного раствора. Другим первичным источником азота, использовавшимся в эксперименте, был 32%-ный раствор азота, состоящий из 50 % мочевины-N, 25 % аммония-N и 25 % нитрата-N, обычно называемый КАС 32 %.

**[00133]** Каждый из этих источников азота (а) затем объединяли с жидкими источниками серы (б), такими как тиосульфат аммония (Thio-Sul<sup>®</sup>), тиосульфат калия (KTS<sup>®</sup>), тиосульфат кальция (CaTs<sup>®</sup>), полисульфид кальция (Soil Mend) и

сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В дополнение к перечисленным соединениям серы в качестве отраслевых стандартов в экспериментах добавляли ингибитор нитрификации (в1) дициандиамид (ДЦД) и ингибитор уреазы (в2) N-(н-бутил)тиофосфорный триамид (НБФТ).

**[00134]** Все варианты обработки удобрениями наносили на поверхность почвы в каждом контейнере с помощью микропипетки при норме азота  $134,7 \text{ кг/га}^{-1}$  в расчете на площадь поверхности каждого контейнера, равной  $125,8 \text{ см}^2$ . После равномерного распределения удобрения по поверхности почвы ее тщательно перемешивали, чтобы обеспечить равномерное распределение удобрения по всей почве. После применения каждого варианта обработки контейнеры закрывали, помещали на лабораторный стол и оставляли для инкубации при температуре  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Каждый контейнер ненадолго открывали и перемешивали каждые 3 дня, чтобы обеспечить достаточную аэрацию и исключить потери азота при денитрификации.

**[00135]** Образцы почвы первоначально брали через один (1) день после обработки (ДПО). После этого образцы отбирали два раза в неделю в течение первых трех недель и один раз в неделю в последующие недели. Сбор образцов начинался с открытия каждого контейнера и перемешивания почвы, после чего отбирали ровно пять (5) граммов почвы (от 4,99 до 5,01 г). Также брали второй образец массой 2,5 г и оставляли высохнуть до достижения постоянной массы. Разницу в массе записывали и использовали в последующих расчетах. Это делали, чтобы учесть небольшие различия в содержании влаги между образцами. После сбора и взвешивания обоих образцов почвы 5 г образца почвы переносили в центрифужную пробирку объемом 50 мл и добавляли 25 мл 2 М раствора KCl. Центрифужные пробирки закупоривали колпачками и помещали в механический шейкер на 30 минут. Этот процесс повторялся для каждого образца, используемого в исследовании.

**[00136]** Пока образцы встряхивались в шейкере, по всей лаборатории устанавливали подставки с воронками. Фильтровальную бумагу № 42 (диаметром 28 мм) сворачивали и помещали в каждую из воронок диаметром 62 мм. Под каждую трубку воронки помещали сцинтилляционную пробирку емкостью 20 мл для сбора фильтрата каждого образца. На каждой сцинтилляционной пробирке указывали номер обработки, экземпляр и дату.

**[00137]** После встряхивания образцов почвы в течение 30 минут вместе с 2 М КСl их осторожно выливали в каждую соответствующую воронку. Образцы оставляли фильтроваться исключительно под действием силы тяжести до заполнения каждой пробирки. Образцы фильтрата закупоривали колпачками, размещали в картонных подставках для флаконов, ставили в морозильную камеру и хранили до проведения анализа при температуре  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**[00138]** Все образцы отправлялись на сухом льду для анализа концентрации аммония-N ( $\text{NH}_4^+$ ) и общей концентрации нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ) и нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ). Методика, используемая для анализа, адаптирована по работе Симса, Эллсуорта и Малвани (Sims, Ellsworth и Mulvaney) «Микромасштабное определение неорганического азота в воде и экстрактах почвы», опубликованной в 1995 году. Анализ проводили с использованием колориметрического анализатора BioTek модели  $\mu$ Quant. Результаты сравнивали с известными стандартами и строили калибровочную кривую. Конечная концентрация аммония-N ( $\text{NH}_4^+$ ), а также общая концентрация нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ) и нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ) указывались в мкг/мг или млн<sup>-1</sup>.

**[00139]** Цель эксперимента 1 заключалась в оценке свойств ингибирования нитрификации различных серосодержащих соединений и норм их использования. В исследованиях использовали суглинистый песок «туджунга». Всего в первом эксперименте были применены 12 вариантов обработки.

**[00140]** Основным источником азота при обработке удобрениями был 20%-ный раствор мочевины с азотом (а), который смешивали в различных соотношениях с жидкими источниками серы, такими как тиосульфат аммония (Thio-Sul<sup>®</sup>), тиосульфат кальция (CaTs<sup>®</sup>), полисульфид кальция (Soil Mend), бисульфит аммония и сульфат аммония (производства компании Tessenderlo Kerley Inc.). Другим первичным источником азота при обработке удобрениями был 32%-ный раствор азота, состоящий из 50 % мочевины-N, 25 % аммония-N и 25 % нитрата-N, обычно называемый КАС 32 %. В дополнение к перечисленным соединениям серы в качестве отраслевых стандартов в экспериментах добавляли ингибитор нитрификации (в1) дициандиамид (ДЦД) и ингибитор уреазы (в2) N-(н-бутил)тиофосфорный триамид (НБФТ).

**[00141]** В приведенных ниже таблицах используются следующие сокращения: РМ — раствор мочевины 20 % мас.-N, Thio-Sul — раствор тиосульфата аммония, 12-0-0-26S, РБА — раствор бисульфита аммония, 9-0-0-21S, СА — сульфат аммония, CaTs<sup>®</sup> — тиосульфат кальция, раствор 0-0-10S-6Ca, CaPS — раствор

полисульфида кальция, 0-0-0-22S-6Ca, KTS® — тиосульфат калия, 0-0-25-17S. ДЦД: в случае использования применяли в количестве 0,6 % по массе (норма Agrotain Plus), раствор НБФТ: в случае использовании применяли в количестве 454 г на тонну (норма Agrotain Ultra). \* Защищаемый азот: отношение тиосульфат-S (за исключением  $\text{NO}_3^-$ )

**[00142]** Цель эксперимента 2 заключалась в том, чтобы проверить, можно ли получить аналогичные результаты для другой почвы — мелкого суглинка Clargon. Полученные результаты были практически идентичны результатам эксперимента 1. Изменение типа почвы не повлияло на свойства ингибирования нитрификации всех испытанных тиосульфатов и полисульфидов.

**[00143]** Результаты различных экспериментов представлены в таблицах 1 и 2 ниже.

**[00144]** Уровень ингибирования нитрификации, обнаруженный в экспериментах 1 и 2, оказался неожиданным. При сравнении концентрации аммоний-N ( $\text{NH}_4^+$ ) и общей концентрации нитратов-N ( $\text{NO}_3^-$ ) и нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ) с течением времени стало ясно, что некоторые виды обработки удобрениями оказали значительное влияние на преобразование аммония-N ( $\text{NH}_4^+$ ) в нитрат-N ( $\text{NO}_3^-$ ).

**[00145]** Как и ожидалось, имеющийся в продаже ингибитор нитрификации ДЦД оказался очень эффективным при замедлении преобразования аммоний-N ( $\text{NH}_4^+$ ) в нитрат-N ( $\text{NO}_3^-$ ) для обоих вариантов обработки 13R и 14R. Что удивительно, варианты обработки, при которых отношение N : тиосульфат-S составляло менее чем приблизительно 5 : 1, продемонстрировали аналогичные или даже более высокие показатели ингибирования нитрификации в сравнении с широко используемым ингибитором нитрификации ДЦД. См., например, варианты обработки 4 и 5. Никакого ингибирования нитрификации не наблюдалось ни при использовании сульфата аммония, ни при использовании бисульфита аммония — см. примеры 9R и 10R. Данные также показывают, что соединения (б) можно частично заменить другими источниками серы при условии, что это защищаемое соотношение N : S сохраняется в пределах указанных диапазонов — см. примеры 7 и 8. Защищаемый азот: общее отношение серы (из любого источника), как показано, не является хорошим критерием.

**[00146]** Данные также демонстрируют, что сопоставимые результаты получены для различных тиосульфатов (различных катионов). Видимые различия связаны с

количеством действующего вещества, а не с природой тиосульфата. Полисульфиды также являются сильными ингибиторами нитрификации, поскольку отношения защищ. N : полисульфид-S сопоставимы с аналогичными отношениями для тиосульфатов. Было установлено, что та же концепция защищаемых отношений N : S работает и для простых, и для смешанных источников азота, см., например, варианты обработки 17—20, где в качестве источника азота используется КАС 32 %.

**[00147]** Данные также показывают, что предлагаемая система совместима со стандартными ингибиторами нитрификации (в1) и/или уреазы (2), такими как ДЦД и НБФТ (см. пример 6). Дополнительные преимущества в отношении нитрификации при добавлении ДЦД не наблюдались. Добавление НБФТ оказало некоторое дополнительное влияние на выделение аммония из-за его ингибирующего воздействия на гидролиз мочевины. Использование тиосульфатов (б2) и полисульфидов (б1) предпочтительнее использования существующих ингибиторов нитрификации, поскольку они не только защищают внесенный азот, но и обеспечивают необходимое содержание серы. Кроме того, в другой части этого документа объяснялось, что неожиданно было обнаружено, что тиосульфаты не оказывают какого-либо негативного воздействия на здоровье почвенного микробиома. Поскольку тиосульфаты (б2) и полисульфиды (б1) значительно замедляют процесс нитрификации, они также уменьшат выбросы NOx в окружающую среду. Представленные здесь данные имитируют ситуацию в полевых условиях.

**[00148]** В дальнейшем повторно проводились испытания с использованием растений брокколи, выращенных в горшках, которые подтвердили эффект ингибирования нитрификации, описанный выше, см. пример 5.

**Таблица 1.** Перечень вариантов обработки с указанием номера, названия и составов. «Отношение N : тиосульфат-S», «отношение N : общее содержание S» и объемы (мкл), внесенные в почву в эксперименте 1, проведенном в г. Динуба, штат Калифорния, с использованием суглинистого песка «туджунга».

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : тиосульфат-S (и *)	Отношение N : общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)	S из тиосульфата, млн <sup>-1</sup>
1R	—	—	—	Дистиллированная вода		0 : 0	0 : 0	Отсутствует	755	0
2R	—	—	—	100 % PM	20-0-0-0			Отсутствует	755	0
3	Thio-Sul®	—	—	90 % PM, 10 % TCA	19,2-0-0-2,6S	7,38 : 1	7,38 : 1	Умеренный	761	110
4	Thio-Sul®	—	—	85 % PM, 15 % TCA	18,8-0-0-3,9S	4,82 : 1	4,82 : 1	Сильный	799	176
5	Thio-Sul®	—	—	80% PM, 20% TCA	18,4-0-0-5,2S	3,54 : 1	3,54 : 1	Сильный	792	240
6	Thio-Sul®	—	ДЦД и НБФТ	80% PM, 20% TCA 0,6 % ДЦД 0,18 % НБФТ	18,4-0-0-5,2S	3,54 : 1	3,54 : 1	Сильный	792	240
7	Thio-Sul®	РБА	—	80 % PM, 17 % TCA, 3 % РБА	18,3-0-0-5S	4,14 : 1	3,63 : 1	Сильный	797	206
8	Thio-Sul®	РБА	—	80 % PM, 10 % TCA, 10 % РБА	18,1-0-0-4,7S	6,96 : 1	3,85 : 1	Умеренный	806	121

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : тиосульфат-S (и *)	Отношение N : общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)	S из тиосульфата, млн <sup>-1</sup>
9R	—	РБА	—	80 % РМ 20 % РБА	17,8-0-0-4,2S	0 : 0	4,24 : 1	Отсутствует	820	0
10R	—	СА	—	18,9 % РМ, 5,7 % СА, 75,3 % Н <sub>2</sub> О	5-0-0-1,45	0 : 0	3,64 : 1	Отсутствует	3 114	0
11	KTS®	—	—	75 % РМ, 25 % KTS®	15-0-6,2-4,25S	3,53 : 1	3,53 : 1	Сильный	940	240
12a	Cats®	—	—	80 % РМ, 20 % Cats®	16-0-0-2S-1,2Ca	8 : 1	8 : 1	Отсутствует	922	105
12b	Cats®	—	—	64% РМ, 36% Cats®	12,8-0-0-3,6S-2,2Ca	3,56 : 1	3,56 : 1	Сильный	1 136	240
13R	—	—	ДЦД и НБФТ	99,2 % РМ 0,6 % ДЦД 0,18 % НБФТ	19,8-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Сильный	759	0
14R	—	—	НБФТ	99,8 % РМ 0,18 % НБФТ	20-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Только сильное ингибирование уреазы	755	0
15R	—	—	ДЦД	99,4 % РМ 0,6 % ДЦД	19,9-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Сильный	759	0
16R	—	—	—	100 % КАС	32-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Отсутствует	398	0
17	Thio-Sul®	—	—	85 % КАС, 15 % ТСА	29-0-0-3,9S	7,44 : 1 (5,69 : 1)*	7,44 : 1 (5,69 : 1)*	Слабый	437	114 (148)
18	Thio-Sul®	—	—	80% КАС, 20% ТСА	28-0-0-5,2S	5,4 : 1 (4,15 : 1)*	5,4 : 1 (4,15 : 1)*	Умеренный	453	154 (204)

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : тиосульфат-S (и *)	Отношение N : общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)	S из тиосульфата, млн <sup>-1</sup>
19	Thio-Sui®	—	—	71,5% KAC, 28,5% TCA	26,3-0-0-7,4S	3,55 : 1 (2,78 : 1)*	3,54 : 1 (2,78 : 1)*	Сильный	482	240 (304)
20	Thio-Sui®	—	—	64,4% KAC, 35,7% TCA	25-0-0-9,3S	2,68 : 1 (2,13 : 1)*	2,68 : 1 (2,13 : 1)*	Сильный	509	315 (397)

**Таблица 2.** Перечень вариантов обработки с указанием номера, названия и составов, «отношения N : полисульфид-S», «отношения N : общее содержание серы» и объемов (мкл), внесенных в почву в рамках эксперимента 1, проведенного в г. Динуба, штат Калифорния, с использованием суглинистого песка «туджунга».

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : полисульфид-S	Отношение N:общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)
21	CaPS	—	—	90,8 % PM 9,1 % CaPS	18,2-0-0-2S	9,1 : 1	9,1 : 1	Отсутствует	798
22	CaPS	—	—	80 % PM, 20 % CaPS	16-0-0-4,4S-1,2Ca	3,64 : 1	3,64 : 1	Сильный	1 208

**[00149]** Расчет отношения (мас./мас.) (общий защищаемый N): (S из соединений (б)) является прямым. В качестве примера далее приводится пояснение расчета для примера 3:

- В примере 3 использовали следующий состав: 90 % PM + 10 % TCA.
- Как описывалось ранее, используемый раствор мочевины представляет собой раствор мочевины с концентрацией 20 % мас.-N. Следовательно, конечный состав содержит  $0,9 \cdot 20$  % массы N из мочевины = 18 % массы N из мочевины.
- Как описывалось ранее, используемый раствор тиосульфата аммония показал следующий результат анализа: 12-0-0-26S. Следовательно, конечный состав содержит
  - $0,1 \cdot 12$  % массы N из аммония = 1,2 % массы N из аммония и
  - $0,1 \cdot 26$  % массы S из тиосульфата = 2,6 % массы S из тиосульфата.
- Таким образом, общее количество защищаемого азота в конечном составе составляет 18 % массы азота из мочевины + 1,2 % массы азота из аммония = 19,2 % массы защищаемого азота.
- Таким образом, общее количество серы из соединений (б) в конечном составе составляет 2,6 % массы.

- Отношение (мас./мас.) (общее содержание защищаемого N): (S из соединений (б)) составляет, таким образом,  $19,2 / 2,6 = 7,38$ .
- Это также видно по результатам приведенного анализа смеси: 19,2-0-0-2,6S.

### Пример 3. Влияние состава изобретения на уреазную активность почвы

[00150] На почву наносили 150 кг/га раствора, содержащего 39 % массы карбамидо-аммиачной смеси и 20 % массы тиосульфата аммония. Чтобы предоставить сравнительный пример, другой участок оставили необработанным. Нанесение производили за 6 недель до измерений.

[00151] Биомассу микроорганизмов и общее содержание активного фермента уреазы в тонкой фракции почвы (0—2 мм) определяли в независимой сертифицированной контрольной лаборатории. Общую биомассу микроорганизмов определяли в соответствии с ISO14240-2:1997. Общее содержание активного фермента уреазы определяли по методу Э. Канделера и Х. Гербера (Kandeler E., Gerber H. *Biology and Fertility of Soils*.

1988;6:68-72) с помощью инкубации с мочевиной на протяжении 2 часов при температуре 37 °С и экстракции образовавшегося аммония 1 N в растворе KCl. Результаты представлены в таблице 3 ниже.

Таблица 3

Обработка	Биомасса микроорганизмов (стандартное отклонение) в мг/кг	Уреаза (стандартное отклонение) в мг/кг
Контрольный образец	458,37 (69,76)	25,47 (2,42)
Обработка 23: 39 % КАС + 20 % ТСА	440,30 (57,63)	23,27 (0,97)

[00152] Можно заметить, что обработка не оказывала неблагоприятного воздействия на здоровое состояние микробиома почвы или количество активного фермента уреазы в сравнении с необработанным контрольным образцом. Таким образом, состав изобретения не оказывает отрицательного влияния на здоровое состояние почвенного микробиома, как и длительного воздействия на идентичность (о чем свидетельствует сохранение уреазной активности) почвенного микробиома.

#### **Пример 4. Влияние состава изобретения на дождевых червей**

**[00153]** Также проводили проверку состава изобретения на предмет воздействия на дождевых червей.

**[00154]** Горшки объемом приблизительно 2 литра заполняли 500 граммами почвы. Почва состояла из 74 % песка «Фонтенбло», 20 % каолина, 5 % сфагнового мха и 0,5 % карбоната кальция. Тиосульфат аммония (12-0-0-26S) применяли в дозах 15 л/га, 30 л/га, 60 л/га, 100 л/га, 150 л/га, 200 л/га, 300 л/га, 600 л/га, 1 000 л/га и 1 500 л/га. В качестве контроля в 11<sup>-й</sup> горшок наливали только воду. В каждом горшке было по 10 дождевых червей. Каждый эксперимент проводили по 4 раза.

**[00155]** Через 14 дней ни один дождевой червь не погиб. Биомасса уменьшилась на 3,9 %, что ниже допустимого предела в 20 %.

#### **Пример 5. Использование состава для брокколи**

**[00156]** Проводили эксперимент для определения воздействия состава изобретения на растения.

**[00157]** Брокколи выращивали в контейнерах. Содержание хлорофилла определяли путем отбора проб новейшего полностью развитого листа с помощью переносного хлорофиллометра TYS-4N. Растения также оценивали визуально.

**[00158]** Удобрение добавляли в количестве 135 N кг/га. Проводили проверку варианта обработки 5 для образцов 1 и 2, описанного в данном документе, и сравнивали с контрольным вариантом обработки, состоящем только из раствора мочевины (20 %-N).

**[00159]** Визуальный осмотр проводили ежедневно, а через 10 дней определяли содержание хлорофилла. Содержание хлорофилла у растений, обработанных согласно варианту 5, в среднем составляло 63,85. Содержание хлорофилла в растениях, обработанных согласно контрольному варианту, в среднем составляло 54,4. Рост растений был лучше при варианте обработки 5, чем при контрольном варианте.

**[00160]** Это показывает, что даже при норме внесения приблизительно 40 кг-S/га никаких отрицательных эффектов не наблюдается. Продемонстрировано, что высокие уровни тиосульфата не только не причиняют вреда растениям, но, напротив, вызывают постоянный рост и приводят к более высокому содержанию

хлорофилла. На основании результатов этого эксперимента можно сделать вывод, что добавление тиосульфата в количестве, превышающем обычное, может привести к повышению эффективности использования азота и усилению роста растений без угрозы фитотоксичности из-за накопления нитритов в почве.

#### Пример 6.

**[00161]** Образцы почвы (50 г почвы от песчаной до суглинистой, высушенной и просеянной (< 2 мм)) хранили во флаконах из ПВХ (запечатанных парафильмом), влажность почвы устанавливали на уровне 40 % полевой влагоемкости и инкубировали при температуре 10 °С в течение как минимум одной недели. Впоследствии влажность образцов почвы была установлена на уровне 70 % полевой влагоемкости и проводилась обработка, как указано в таблицах ниже, при этом дозировки рассчитаны, исходя из того, что методом внесения в почву было разбрасывание, распределение было однородным в верхнем слое почвы 0—10 см и плотность почвы составляла 1,25 кг/л (что соответствует внесению в 1 250 000 кг почвы на га). Концентрацию нитратов измеряли через равные промежутки времени. Проверку каждого вида обработки проводили по 4 раза, и измерения усреднялись. Результаты показаны на рисунке 1 и в таблице 4. Очевидно, что варианты обработки и составы в соответствии с настоящим изобретением позволяют снизить дозу ДЦД на 75 %, при этом по существу достигается полное ингибирование нитрификации на протяжении как минимум 3—4 недель.

Таблица 4

Обработка	Описание	Общее количество аммиачных удобрений (кг/га)	ДЦД (кг/га)	ТСА (кг/га)
Контрольный образец	Удобрение на основе азота	85,00	0,00	0,00
26	Удобрение на основе азота + ДЦД	85,00	7,39	0,00
27	Удобрение на основе азота + ТСА	147,50	0,00	521,05
28	Удобрение на основе азота + ТСА	220,83	0,00	1130,50
29	Удобрение на основе азота + ДЦД + ТСА	94,17	1,70	68,00

ДЦД — дициандиамид; ТСА — тиосульфат аммония.

## ИНГИБИТОРЫ НИТРИФИКАЦИИ ПОЧВ И МЕТОДЫ ЕЕ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

**[001]** Настоящее изобретение относится к составам веществ, способных ингибировать и предотвращать нитрификацию почв аммонийсодержащими и аммонийпродуцирующими удобрениями за счет использования материалов на основе серы, которые действуют как ингибиторы и в то же время обеспечивают питание сельскохозяйственных культур серой. Показано, что материалы изобретения так же эффективны, как и золотой стандарт, ДЦД (дициандиамид), и часто обладают более продолжительным действием. Настоящее изобретение также относится к способам ингибирования и предотвращения нитрификации почвы и позволяет тем самым уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

### ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[002]** Азот (N) является важным питательным веществом для растений наряду с фосфором (P) и калием (K). Однако лишь небольшой процент внесенного азота в действительности поглощается сельскохозяйственными культурами. Эффективность использования азота (ЭИА) на сегодняшний день далека от оптимальной. Из-за этих потерь азот также является печально известным загрязнителем. Значительные внешние поступления азотных удобрений в сочетании со снижением эффективности использования азота (ЭИА) способствуют серьезному загрязнению окружающей среды, включая ухудшение качества воды ниже по течению, образование фотохимического смога и повышение глобальной концентрации газообразных оксидов азота, которые, как известно, являются мощными парниковыми газами.

**[003]** Большинство азотных удобрений, вносимых сегодня в почву для сельскохозяйственного производства, представляют собой форму N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (например, нитрат аммония, сульфат аммония) или соединений NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Аммоний (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) может присутствовать в них с самого начала, или же NH<sub>4</sub><sup>+</sup> может образовываться в ходе процесса (как, например, в мочеvine). Первый тип удобрений упоминается как «удобрения, содержащие NH<sub>4</sub><sup>+</sup>», а второй как «удобрения, продуцирующие NH<sub>4</sub><sup>+</sup>».

**[004]** Мочевина является одним из наиболее широко используемых источников азота в сельском хозяйстве во всем мире. Растворы КАС широко используются в качестве источника азота для питания растений. Они представляют собой смеси мочевины и нитрата аммония в воде. В большинстве пахотных почв мочевина быстро преобразуется в аммоний под действием ферментов уреазы. Это приводит к улетучиванию аммония и выбросу оксидов азота. Аммоний в почве быстро окисляется химическим и биологическим путем, причем последний сначала приводит к образованию нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ), а затем нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ). Преобразование  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_2^-$  происходит под действием разновидностей *Nitrosomonas*. Рассматриваемые ферменты, окисляющие аммоний (которые преобразуют аммоний в нитрит), представляют собой монооксигеназу аммония (МОА) и гидроксиламиноксидоредуктазу (ГАО). Преобразование  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{NO}_3^-$  осуществляется разновидностями *Nitrobacter* и/или *Nitrosolobus*.

**[005]** Нитрификация происходит относительно быстро и зависит от pH и температуры. Образовавшиеся нитраты растворимы, отрицательно заряжены, подвижны в почве и поэтому подвержены выщелачиванию. Нитрификация приводит к потерям азота при выщелачивании и денитрификации. Потери при денитрификации возникают в результате биологического восстановления нитритов и нитратов до газообразных форм азота, т. е.  $\text{NO}_x$  и  $\text{N}_2$ , которые выбрасываются в атмосферу. Сообщается, что в США примерно 25 % азота, вносимого в удобрения, теряется в результате выщелачивания и денитрификации, причем фактическое количество зависит от типа почвы, культуры и условий окружающей среды.

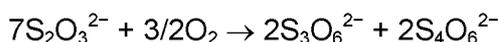
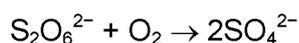
**[006]** По этим причинам регулирование процессов нитрификации и гидролиза уреазы является предметом многочисленных исследований. В последние годы на рынке были представлены различные ингибиторы уреазы и нитрификации с целью повышения эффективности использования азота (ЭИА) и сведения к минимуму воздействия на окружающую среду. Несмотря на то что и ингибиторы уреазы, и ингибиторы нитрификации способны эффективно снижать потери азота, важно отметить, что, хотя их часто объединяют в группу «ингибиторов», они имеют химические различия и разные механизмы действия (J. Adv. Res. **2018**, 13, 19—27). Представленные на рынке продукты имеют либо уреазную, либо нитрифицирующую активность.

**[007]** К наиболее широко используемым ингибиторам уреазы относится НБФТ (N-(н-бутил) тиофосфорный триамид). Наиболее распространенными ингибиторами

нитрификации являются ДЦД (дициандиамид) и нитрапирин ((2-хлор-6-трихлорметил)пиридин), коммерчески выпускаемые под названием N-Serve® или Instinct®. Остатки этих химических соединений остаются в почве, а некоторые из них (например, нитрапирин) слаботоксичны. Например, высказывались опасения по поводу безопасности пищевых продуктов в связи с использованием ДЦД, который был обнаружен в молочных продуктах как остаточный загрязнитель (Ir. J. Agric. Food Res. 2013, 52, 173—183).

**[008]** Кроме того, давление паров нитрапирина относительно высокое, что предотвращает совместное гранулирование нитрапирина с твердыми удобрениями, такими как мочевины. Таким образом, нитрапирин в основном используется с безводным аммиаком, но даже в этом случае необходимо соблюдать особые меры предосторожности. ЭТТ (еще один ингибитор нитрификации, представленный на рынке) имеет такое высокое давление паров, что его нельзя смешивать в баке с безводным аммиаком, а необходимо подавать одновременно из отдельного бака.

**[009]** Тиосульфаты легко окисляются до дитионатов, тритионатов, тетратионатов и, наконец, до сульфатов:



**[0010]** Благодаря такому преобразованию тиосульфатные соли (имеющие взаимозаменяемое название «тиосульфаты») используются в качестве удобрений в сочетании с катионами, такими как, например, аммоний, калий, магний и кальций. Тиосульфаты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Растворимость в воде тиосульфатов уменьшается в таком порядке: тиосульфаты аммония, щелочных металлов и щелочноземельных металлов.

**[0011]** Тиосульфаты также являются важным промежуточным звеном в микробиологическом цикле преобразований серы в почвах и осадочных породах. Выдвинуто предположение, что тетратионат может служить ингибитором уреазы

почвы посредством реакции с –SH-группами в уреазе фасоли с образованием S-сульфопроизводного следующим образом:



**[0012]** В патенте США 7494525 описано применение полисульфидов кальция, полисульфидов калия, тиосульфатов кальция и тиосульфатов магния для ингибирования активности уреазы.

**[0013]** Ранее сообщалось о тиосульфатах аммония как о слабых ингибиторах нитрификации (см., например, Sallade и Sims в журнале *Plant & Soil* за декабрь 1992 г.). А некоторые авторы пишут о них как об ингибиторах почвенной уреазы и нитрификации (Alja Margoe *et al.*, *Agriculture Sciences* 2015-6, 1502—1512). Однако полученные результаты противоречивы и, по-видимому, сильно зависят от типа почвы.

**[0014]** Материалы и методы изобретения направлены на преодоление одной или нескольких из вышеперечисленных проблем с упором главным образом на ингибирование нитрификации.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ

На рисунке 1 показано ингибирование нитрификации при вариантах обработки 26—29 в сравнении с контрольным образцом, как описано в примере 6.

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[0015]** Заявитель установил, что общественность все больше беспокоят вопросы здравоохранения, охраны окружающей среды и устойчивости природных ресурсов, а также смещение в сторону разработки экологически безопасных методов ведения сельского хозяйства, направленных на максимальное повышение эффективности азотных удобрений (ЭИА). Кроме того, заявитель определил, что повышение эффективности удобрений на основе мочевины и аммония с помощью новых технологий и стратегий управления представляет большой интерес.

**[0016]** Помимо возможного влияния на безопасность пищевых продуктов, было показано, что обычные ингибиторы нитрификации также приводят к ухудшению здорового состояния почвенного микробиома из-за отрицательного влияния на активность и/или размер популяции бактерий, грибов и мелких беспозвоночных,

таких как дождевые черви (например, *Environmental Chemistry Letters* 8.3 (2010): 237—246). Поддержание надлежащего здорового состояния почвенного микробиома важно для стимуляции роста растений, их устойчивости к биотическому и абиотическому стрессу и долгосрочного экологического сохранения почв. Таким образом, заявитель установил, что желательно предоставить ингибиторы нитрификации и составы удобрений, не влияющие на здоровое состояние почвенного микробиома.

**[0017]** Кроме того, заявитель определил, что существует потребность в ингибиторах нитрификации, совместимых со стандартными жидкими и твердыми удобрениями и простых в использовании и обращении.

**[0018]** Заявитель также установил (особенно в контексте готовящегося к выходу Европейского регламента), что существует растущий и возобновляющийся интерес к поиску решения проблемы потенциальных потерь азота, предпочтительно экологически безопасного и не токсичного для растений и почвенных бактерий.

**[0019]** Заявитель также определил, что имеется постоянно растущий спрос на лучшее ЭИА с меньшими потерями азота. В частности, существует потребность в безопасных для окружающей среды решениях для снижения потерь азота в результате нитрификации, которые могли бы конкурировать с ДЦД. Наблюдается интерес к использованию систем и процессов, которые в то же время совместимы с ДЦД и/или нитрапирином. Фермеры, конечно, в первую очередь заинтересованы в решениях, которые доступны по цене, не токсичны для природы и окружающей среды и обеспечивают сельскохозяйственные культуры всеми необходимыми питательными веществами с высокой урожайностью.

**[0020]** Исходя из этого, сегодня мы предлагаем метод ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), который включает следующие этапы:

а) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

б) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом,

чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

в) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы) из соединений (б), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

г) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

**[0021]** В соответствии с изобретением этот метод приводит к устранению или по меньшей мере существенному снижению нитрифицирующей активности указанных аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2). Таким образом, среди вариантов осуществления предлагается метод ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), который включает следующие этапы:

д) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

е) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

ж) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «серы из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы) из соединений (б), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

з) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а); и

и) этот метод приводит к устранению или по меньшей мере существенному снижению нитрифицирующей активности указанных аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2).

**[0022]** В ходе обширных исследований и полевых испытаний авторы настоящего изобретения обнаружили, что ингибирование нитрификации, вызываемое соединениями (б) в соответствии с методом настоящего изобретения, значительно варьируется в зависимости от режима применения. Следует отметить, что мы обнаружили, что эффект ингибирования нитрификации, достигаемый при обычном применении удобрений, небольшой и практически не позволяет использовать весь потенциал ингибирования нитрификации, проявляемый соединениями (б). Авторы настоящего изобретения обнаружили, что ингибирование нитрификации, вызываемое соединениями (б), подчиняется нелинейной зависимости касательно (i) относительного количества используемых удобрений (а) и соединений (б), а также (ii) абсолютной концентрации серы в почве. В частности, было обнаружено, что при защищаемых отношениях N : S и абсолютных концентрациях серы в почве, описанных здесь, можно достичь большого и неожиданного увеличения ингибирования нитрификации в сравнении с обычными уровнями внесения. Не желая быть связанными какой-либо теорией, мы предполагаем, что ингибирование нитрификации, достигаемое методами и способами применения в соответствии с настоящим изобретением, достигает плато и не может быть значительно улучшено путем дальнейшего уменьшения отношения N : S или увеличения концентрации серы в почве.

**[0023]** Методы и составы изобретения, в частности, ингибируют или предотвращают биологическое окисление аммонийного азота до нитритного азота (первый этап процесса нитрификации). Преимущество метода заключается в том,

что не образуется токсичное количество нитритов, в отличие от того, что сообщалось ранее для тиосульфата аммония. Косвенное следствие заключается в практически полном отсутствии нитритов, доступных для дальнейшего окисления в нитраты (второй этап процесса нитрификации также нарушен). Следовательно, весь процесс нитрификации может быть заблокирован методом или составом изобретения. Методы и составы изобретения способны предотвращать или ингибировать нитрификацию по меньшей мере частично, а в лучшем случае полностью.

**[0024]** Таким образом, изобретение обеспечивает легкие в обращении и простые в использовании методы и системы, позволяющие эффективно контролировать и останавливать нитрификацию с использованием соединений, которые, как известно, не токсичны для растений и почвенных бактерий.

**[0025]** Соединения (б) в указанном количестве совместимы как с твердыми, так и с жидкими удобрениями (а), используемыми в настоящее время. Соединения (б) в указанном количестве также совместимы с представленными на рынке ингибиторами уреазы и/или нитрификации, такими как НБФТ и ДЦД.

**[0026]** Методы и составы изобретения можно использовать для полей, где растут пшеница, кукуруза, овощи, фрукты, цитрусовые, ореховые культуры, дерновые травы и т. д. (полное разнообразие сельскохозяйственных культур). Кроме того, методы и составы изобретения, по-видимому, подходят для стандартных пахотных почв.

**[0027]** Метод изобретения, описанный в данном документе, может также включать этап применения имеющихся в продаже нитрификаторов (в1) и/или ингибиторов уреазы (в2), таких как ДЦД и/или НБФТ. Это не было очевидно, поскольку в рамках методов и составов изобретения используются соединения (б) в гораздо большем количестве в сравнении со стандартными методами, применяемыми в настоящее время. В контексте изобретения соединения (в) отличаются от этих соединений (б).

**[0028]** Методы и составы изобретения обладают преимуществом, которое заключается в том, что использование имеющихся в продаже ингибиторов нитрификации (в1), таких как ДЦД, можно сократить или даже исключить, поскольку методы и составы изобретения обеспечивают достаточно высокую ЭИА (эффективность использования азота). Благодаря этому методы и составы изобретения привлекательны для фермеров: обеспечивается повышение ЭИА,

растения получают дополнительные питательные вещества в виде серы и все эти преимущества предлагаются по привлекательной цене. Кроме того, здоровое состояние микробиома почвы, измеряемое, например, активностью и/или размером популяции бактерий, грибов и мелких беспозвоночных, таких как дождевые черви, не подвергается (существенному) негативному воздействию. Поддержание надлежащего здорового состояния почвенного микробиома важно для стимуляции роста растений, их устойчивости к биотическому и абиотическому стрессу и долгосрочного экологического сохранения почв.

**[0029]** Поскольку процесс нитрификации замедляется, также по умолчанию снижаются выбросы газов  $\text{NO}_x$  в окружающую среду посредством денитрификации. Если не допустить преобразования  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{NO}_3^-$ , этот процесс остановится еще до начала.

**[0030]** С помощью методов и составов изобретения фермеры смогут выполнить ужесточившиеся во всем мире нормативные требования, например, недавно принятые нормативные требования в Европе, побуждающие фермеров к защите мочевины и сокращению количества используемого азота на гектар.

**[0031]** Как упоминалось ранее, важное преимущество методов, составов и способов применения изобретения заключается в том, что они не влияют на здоровое состояние микробиома почвы при концентрации, используемой для достижения надлежащего ингибирования нитрификации, даже при использовании относительно большого количества серосодержащего соединения (б). В прилагаемых примерах показано следующее: (i) общая биомасса микроорганизмов, присутствующих в почве, остается неизменной до и после обработки в соответствии с изобретением; (ii) общее содержание фермента уреазы в почве остается неизменным до и после обработки в соответствии с изобретением; и (iii) не было обнаружено никакого воздействия на здоровое состояние дождевых червей после обработки в соответствии с изобретением, даже после применения чрезвычайно высоких концентраций тиосульфата, имитирующих утечку.

**[0032]** Таким образом, в соответствии с более предпочтительными вариантами воплощения изобретения при применении описанного здесь метода поддерживается здоровое состояние почвы, преимущественно поддерживается здоровое состояние почвенного микробиома или не подвергается значительному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;

при этом более предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общей микробной биомассы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо соединениями (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали

каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или

- общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

Общую биомассу микроорганизмов и общее количество активного фермента уреазы преимущественно определяют с помощью образца почвы, взятого из верхнего слоя толщиной 0—2 мм.

**[0033]** Также в контексте настоящего изобретения предусмотрены составы удобрений, которые, по меньшей мере частично, защищены от потерь азота из-за нитрификации. Таким образом, в другом аспекте изобретения предлагается защищенный состав удобрения, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2),

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов,

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и

— при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество соединений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду. Для тиосульфатов аммония (б2) количество предпочтительно составляет как минимум приблизительно 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду. При некоторых вариантах осуществления количество ингибирующих нитрификацию соединений (б) составляет как минимум приблизительно 13 % массы, предпочтительно как минимум приблизительно 20 % массы по отношению к общей массе состава, за исключением воды, а

количество соединений (а) составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, за исключением воды.

**[0034]** Соединения (б) обычно отличаются от соединений (а) и отличаются от соединений (в), которые можно добавлять. По выбору составы изобретения могут дополнительно содержать один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или уреазы (в2), отличных от соединений (б).

**[0035]** В одном из вариантов воплощения изобретения его составы не содержат соединений (в), таких как ДЦД, нитрапирин или НБФТ. В конкретном варианте воплощения изобретения его составы не содержат соединений (в1), в частности нитрапирина и ДЦД. Этот вариант осуществления является предпочтительным, поскольку использование соединений (в) может оказывать негативное воздействие на здоровое состояние почвенного микробиома. Однако в вариантах осуществления с использованием соединений (в) их дозировку можно значительно снизить, что позволяет по крайней мере частично смягчить какое-либо негативное воздействие на микробиом почвы. Как показано в прилагаемых примерах, при использовании методов, составов и способов применения, описанных в данном документе, количество ДЦД можно снизить на 75 %, достигнув при этом такого же ингибирования нитрификации в течение как минимум трех недель, что и в случае применения ДЦД в обычном количестве.

**[0036]** Таким образом, в другом варианте воплощения изобретения его составы содержат одно или несколько соединений (в). В одном варианте воплощения изобретения его составы содержат одно или несколько соединений (в1). В другом варианте они включают одно или несколько соединений (в2), а в третьем — оба соединения (в1) и (в2).

**[0037]** Соединения (в1) практически не требуются: добавление, например, ДЦД не приводит к дальнейшему снижению уровней нитрификации для большинства обработок согласно изобретению. Таким образом, применение соединений (в) в соответствии с настоящим изобретением позволяет значительно снизить или полностью исключить количество ингибиторов, таких как ДЦД, необходимое для достижения заданного ингибирования нитрификации. В еще одном конкретном варианте осуществления, который является предпочтительным, состав изобретения по существу не содержит ДЦД, нитрапирина и НБФТ.

**[0038]** Составы, методы и способы применения изобретения позволяют поддерживать «концентрацию нитратов» (измеряемую как концентрация нитритов + нитратов) в почве ниже приблизительно 200, 150 млн<sup>-1</sup>, ниже приблизительно 100, 90, 80, 70 млн<sup>-1</sup> и даже ниже приблизительно 60, 50 млн<sup>-1</sup>, например, при измерении через три недели после внесения удобрений (а). При незащищенной мочеvine «концентрация нитратов» через 8 недель достигала уровня около 300 млн<sup>-1</sup> и более.

**[0039]** Соединения (б) или составы изобретения можно использовать для одной или нескольких из следующих целей:

- повышения эффективности использования азота (ЭИА) не менее чем на 5, 10, 15 или 20 %,
- замедления процесса нитрификации в почвах,
- ингибирования первых этапов процесса нитрификации, при которых аммонийный азот преобразуется в нитритный азот,
- поддержания концентрации нитритов в почве ниже фитотоксичного уровня,
- обеспечения ингибирования нитрификации в экологически уязвимых почвах,
- обеспечения ингибирования нитрификации с низким воздействием на окружающую среду,
- уменьшения количества коммерческих ингибиторов нитрификации, таких как ДЦД и нитрапирин. Такие составы часто дороги и сами по себе несовместимы с различными видами удобрений.

**[0040]** Преимущество методов и составов изобретения заключается в том, что их можно использовать в различных почвенных системах и поверх них (суглинок, песок, суглинистый песок и т. д.). Важно также то, что эти методы и составы оказались такими же эффективными при замедлении нитрификации, что и золотой стандарт ДЦД.

**[0041]** Другой аспект настоящего изобретения направлен на применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, как описано здесь, предпочтительно использовать тиосульфаты в качестве ингибитора нитрификации. Предпочтительными тиосульфатами в контексте настоящего

изобретения и, в частности, для описанных здесь способов применения являются тиосульфат аммония, тиосульфат кальция, тиосульфат калия и их комбинации.

**[0042]** В предпочтительных вариантах осуществления предусмотрено использование одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций в качестве ингибитора нитрификации, при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы поддерживается или не подвергается существенному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в

сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;

при этом более предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общей микробной биомассы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо соединениями (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

**[0043]** Как будет понятно специалисту данной области, варианты воплощения изобретения, описанные в контексте метода изобретения, в равной степени применимы при использовании одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно при использовании тиосульфатов в качестве ингибитора нитрификации. Следующие способы применения являются особенно предпочтительными, наряду с предпочтительными способами применения, описанными далее.

Применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, как описано в настоящем документе, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их

комбинаций в качестве ингибитора нитрификации, при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние почвенного микробиома поддерживается или подвергается значительному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;
- общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет 70—130 %, предпочтительно 80—120 %, а лучше всего 90—110 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет 70—130 %, предпочтительно более 80—120 %, а лучше всего более 90—110 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке;

при этом указанный способ применения включает следующее:

к) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в ингибирующем нитрификацию количестве, выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3)

гидросульфидов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций;

л) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

м) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

н) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

### ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**[0044]** «Защищаемый азот» (или «защищ. N») представляет собой азот, который еще не находится в нитратной форме. К нему относятся прежде всего мочевины, аммоний и другие ненитратные источники азота. Здесь не следует принимать во внимание количество нитратов, т. к. это не источник азота, который необходимо защищать от нитрификации.

**[0045]** «Общий защищ. N» означает общее количество (массу) защищаемого азота, доступного из (а) и (б). В разделе «Примеры» приведены некоторые примеры расчета отношения «общего защищ. N : S», где S означает серу (мас.). Как показано в прилагаемых примерах, авторы настоящего изобретения обнаружили, *inter alia*, что именно отношение количества (массы) серы (S) из соединений (б) к количеству (массе) защищаемого азота важно для эффективного ингибирования нитрификации.

**[0046]** Под «аммонийсодержащим удобрением» (a1) подразумевается удобрение, которое содержит аммоний-азот ( $\text{NH}_4^+$ ) как таковой. Примерами таких удобрений являются, например, КАС, нитрат аммония, фосфат аммония, сульфат аммония, тиосульфат аммония и т. д. Под «аммонийпродуцирующим удобрением» (a2) подразумевается удобрение, образующее аммоний после контакта с почвенными бактериями и  $\text{NH}_4^+$ -продуцирующими ферментами, в частности, такими как АМО и ГАО.

**[0047]** Как будет понятно специалисту данной области, под выражением «ингибирование нитрифицирующей активности аммонийсодержащих удобрений (a1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (a2)» подразумевается ингибирование микробиологических и/или химических процессов, которые приводят к преобразованию аммония в нитраты, как правило, через нитриты, которые естественным образом происходят после внесения удобрения в почву и/или нанесения на листву. Под «существенным снижением» подразумевается снижение скорости нитрификации как минимум приблизительно на 5, 6, 7, 8 или 9 %, предпочтительнее как минимум приблизительно на 10, 11, 12, 13, 14 или 15 %, еще лучше приблизительно на 40, 50, 60, 70 или 80 % и более в сравнении с контрольным образцом без применения ингибиторов нитрификации, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a). С помощью методов и составов изобретения нитрификацию можно ингибировать как минимум приблизительно на 40, 50, 60, 70, 80 % либо даже приблизительно на 90 % или более, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a). Методы и составы изобретения даже способны полностью блокировать нитрификацию, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a). Обычно нитраты не образуются или почти не образуются, например, если определение осуществляется в течение первых трех недель после внесения удобрений (a).

**[0048]** Все используемые здесь концентрации представлены в единицах измерения  $\text{млн}^{-1}$  (мас./мас.) (что эквивалентно мг/кг, например, концентрация  $1 \text{ млн}^{-1} = 1 \text{ мг/кг}$ ), если явно не указано иное.

**[0049]** Таким образом, количество серы (S) из соединений (б) в  $\text{млн}^{-1}$  представляет собой массу серы (S) из соединений (б) на массу почвы. Специалисту данной области понятно, что методы и способы применения изобретения, для

которых указана концентрация серы в почве (S), касаются серы (S), применяемой в форме соединений (б), без учета серы из других источников, кроме соединений (б). Несмотря на то что специалист данной области может регулярно измерять концентрацию серы (S) в почве до и после внесения соединений (б) и, таким образом, устанавливать количество серы (S) из соединений (б) в почве, более практичным подходом является простой расчет количества серы (S) из соединений (б). В сельскохозяйственной сфере принято производить расчет с использованием стандартизированного приближения, основанного на общем объеме почвы, обработанной соединениями (б), при условии, что почва имеет плотность 1,25 кг/л, независимо от фактических почвенных условий. Объем, обрабатываемый для поверхностного применения, например разбрасывания (поверхностного или заделки), фертигации или ленточного внесения, можно легко рассчитать на основе фактически обработанной поверхности при условии однородного распределения по верхнему слою почвы толщиной 0—10 см. Фактически обработанная поверхность, как правило, представляет собой все поле для разбрасывания и фертигации распылением (т. е. 1 гектар обработанной поверхности на гектар поля), в то время как для ленточного внесения обычно это только часть поля (фактически обрабатываемая поверхность зависит от ширины полосы). Для капельной фертигации допускается ширина полосы 5 см.

Объем, обрабатываемый для инъекционного внесения (например, припосевного внесения на участке 2 × 2 дюйма для кукурузы), можно легко рассчитать, если принять для каждого ряда инъекций однородное распределение через цилиндр почвы диаметром 5 см и длиной, равной длине обрабатываемого ряда.

Для наглядности приведем следующие примеры:

А. Внесение 150 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы методом разбрасывания (с заделкой в почву или без нее) эквивалентно обработке 1 га почвы, что в соответствии с вышеуказанным методом приблизительно соответствует обработке 1 250 000 кг почвы, и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 120 млн<sup>-1</sup>.

Б. Внесение 10 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы методом локального ленточного внесения в 200 рядов длиной 100 м и шириной полосы 5 см соответствует обработке 1 000 м<sup>2</sup> или 0,1 га почвы, что в соответствии с

вышеприведенным методом приблизительно соответствует 125 000 кг обработанной почвы и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 80 млн<sup>-1</sup>.

В. Внесение 150 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы методом фертигации распылением означает обработку 1 га почвы, что в соответствии с вышеуказанным методом приблизительно соответствует 1 250 000 кг обработанной почвы, и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 120 млн<sup>-1</sup>.

Г. Внесение 18 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы при ленточном инъекционном внесении с междурядным расстоянием 76 см и длиной ряда 13,12 м в соответствии с описанным выше методом приблизительно соответствует обработке 25 747 326 см<sup>3</sup> почвы и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 560 млн<sup>-1</sup>.

Д. Внесение 10 кг серы из соединений (б) на 1 га почвы при капельном фертигации 200 рядов длиной 100 м приблизительно соответствует обработке 1 000 м<sup>2</sup> или 0,1 га почвы (при условии, что ширина полосы составляет 5 см, как описано выше), что в соответствии с вышеуказанным методом приблизительно соответствует 125 000 кг обработанной почвы и, таким образом, концентрация серы из соединений (б) в почве составляет 80 млн<sup>-1</sup>.

Таким образом, в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления методов и способов применения, описанными в настоящем документе, уровень S (серы) в почве из соединений (б) рассчитывается на основе общего объема почвы, обработанной соединениями (б) при условии, что почва имеет плотность 1,25 кг/л, независимо от реальных почвенных условий. Предпочтительно, чтобы общий объем обработанной почвы был приблизительно следующим:

- для поверхностного применения, например разбрасывания (поверхностного или заделки), фертигации или ленточного внесения, — на основе фактически обработанной поверхности и при условии однородного распределения по верхнему слою почвы толщиной 0—10 см; а также
- для инъекционного применения предполагается для каждого ряда инъекций однородное распределение через цилиндр почвы диаметром 5 см и длиной, равной длине обработанного ряда.

Предпочтительно, чтобы общий объем обработанной почвы приблизительно соответствовал описанному выше, при этом фактически обработанная поверхность:

- рассматривается как все поле для разбрасывания и распылительной фертигации (т. е. 1 га обрабатываемой поверхности на 1 га поля);
- рассчитывается с использованием ширины полосы для ленточного внесения; а также
- рассчитывается исходя из ширины полосы 5 см при капельной фертигации.

**[0050]** Выражение «при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние почвенного микробиома, поддерживается или не подвергается значительному негативному влиянию», используемое в настоящем документе, главным образом означает, что показатель здорового состояния почвы, измеренный с помощью заданного параметра, находится в пределах 70—130 % в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали соединением (б), преимущественно не обрабатывали какими-либо соединениями (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

**[0051]** В контексте настоящего изобретения, как это принято в сельском хозяйстве, выражение «жидкая форма», используемое в контексте удобрений (а) или соединений (б), означает растворы (обычно водные растворы) удобрения (а) или соединения (б). Например, Thio-Sul<sup>®</sup> представляет собой имеющийся в продаже раствор тиосульфата аммония в воде, следовательно, его следует рассматривать как жидкую форму соединения (б).

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

**[0052]** Первый аспект изобретения относится к методу ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), который включает следующие этапы:

о) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

п) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

р) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

с) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

В соответствии с изобретением этот метод приводит к устранению или по меньшей мере существенному снижению нитрифицирующей активности указанных аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2).

**[0053]** В свете настоящего описания специалисту данной области будет очевидно, что предпочтительно, чтобы одно или более соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применялись в количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>.

**[0054]** На практике способ применения, при котором соединения (б) находятся в непосредственном контакте с удобрениями (а), легко реализуется путем простого внесения удобрений (а) и одного или нескольких соединений (б) в одну и ту же

почву и/или нанесения таким же образом на листву. Это можно сделать в любом порядке или одновременно. Следовательно, в различных вариантах осуществления метод включает следующий этап:

т) внесение аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2) до или после одного или нескольких соединений (б) или одновременно с ними в одну и ту же почву и/или нанесение на одну и ту же листву.

В предпочтительных вариантах применения метода изобретения удобрения (а) и одно или несколько соединений (б) вносят в одну и ту же почву и/или наносят на листву в течение 5 дней, предпочтительно в течение 3 дней, предпочтительнее в течение 24 часов, а лучше всего в течение 12 часов. Соответственно, отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» желательно рассчитывать с учетом общего количества удобрений (а) и соединений (б), внесенных в одну и ту же почву и/или нанесенных на одну и ту же листву в течение 5 дней, предпочтительно в течение 3 дней, предпочтительнее в течение 24 часов, а лучше всего в течение 12 часов.

**[0055]** Обычно методы и составы изобретения позволяют снизить «концентрацию нитратов» (измеряемую как концентрация нитритов + нитратов) в почве ниже приблизительно 200, 150 млн<sup>-1</sup>, ниже приблизительно 100, 90, 80, 70 млн<sup>-1</sup> и даже ниже приблизительно 60, 50 млн<sup>-1</sup>, например, при измерении через три недели после внесения удобрений (а). При обычных методах удобрения, например внесении незащищенной мочевины, «концентрация нитратов» через 8 недель достигает уровня 300 млн<sup>-1</sup> и более.

**[0056]** В рамках предпочтительного варианта воплощения настоящего изобретения обеспечивается достаточное количество соединения (б), чтобы получить общее количество нитритов и нитратов приблизительно 200 млн<sup>-1</sup> или ниже, предпочтительно приблизительно 150 млн<sup>-1</sup> или ниже, и даже предпочтительнее ниже 100 млн<sup>-1</sup>, при этом общее количество нитритов и нитратов определяется через три недели после внесения удобрений (а).

**[0057]** Считается, что методы и составы изобретения влияют, в частности, в первую очередь на начальные этапы нитрификации от аммония до нитрита.

**[0058]** Таким образом, в вариантах воплощения изобретения способ ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как

описано в настоящем документе, обеспечивается в форме метода ингибирования (по крайней мере частичного) первых этапов процесса нитрификации, посредством которого аммоний преобразуется в нитрит. В соответствии с вариантами воплощения изобретения предлагается способ ингибирования (по меньшей мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как описано в настоящем документе, включающий ингибирование (по меньшей мере частичное) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, причем этот процесс включает следующие этапы:

у) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

ф) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

х) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

ц) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

В соответствии с вариантами воплощения изобретения этот процесс приводит к ингибированию или нарушению (по крайней мере частичному) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит.

**[0059]** Возможно, он также влияет на вторые этапы процесса нитрификации, посредством которых нитрит преобразуется в нитрат. Считается, что происходит косвенное ингибирование (по крайней мере частичное) как первого, так и второго этапа процесса нитрификации.

**[0060]** Таким образом, в предпочтительных вариантах воплощения изобретения способ ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как описано в настоящем документе, обеспечивается в форме метода ингибирования (по крайней мере частичного) (i) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, **и/или** (ii) вторых этапов процесса нитрификации, посредством которых нитрит преобразуется в нитрат. В соответствии с предпочтительными вариантами воплощения изобретения предлагается способ ингибирования (по меньшей мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), как описано в настоящем документе, включающий ингибирование (по меньшей мере частичное) (i) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, **и/или** (ii) вторых этапов процесса нитрификации, посредством которой нитрит преобразуется в нитрат, причем этот процесс включает следующие этапы:

ч) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

ш) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);

щ) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:

- так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или

- соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум  $50 \text{ млн}^{-1}$ , предпочтительно как минимум  $75 \text{ млн}^{-1}$ , а лучше всего как минимум  $100 \text{ млн}^{-1}$ ;

а также

э) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

В соответствии с предпочтительными вариантами воплощения изобретения этот процесс приводит к ингибированию или нарушению (по крайней мере частичному) первых этапов процесса нитрификации, посредством которых аммоний преобразуется в нитрит, и/или вторых этапов процесса нитрификации, посредством которых нитрит преобразуется в нитрат.

**[0061]** Как поясняется в другой части этого документа, значительное снижение нитрификации ожидается, когда в почве достигается критический уровень соединений (б), таких как тиосульфаты (б2) и/или полисульфиды (б1). В этом случае нитрификация существенно снижается или даже прекращается. Считается, что этот эффект не зависит от нормы внесения азота и также может наблюдаться при внесении гораздо более высоких доз азота, чем обычно. Настоящее изобретение позволяет вносить более высокую концентрацию азота при условии, что соблюдается критическое количество соединений (б), таких как тиосульфаты или полисульфиды, и эти соединения вносятся в сочетании с азотным удобрением.

**[0062]** Авторы настоящего изобретения обнаружили, что для ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности, в почве должна быть достигнута критическая концентрация серы, обеспечиваемая одним или несколькими ингибирующими нитрификацию соединениями (б), — как минимум  $50 \text{ млн}^{-1}$ , предпочтительно как минимум  $75 \text{ млн}^{-1}$ , предпочтительнее как минимум  $100 \text{ млн}^{-1}$ . Максимальная концентрация серы из соединений (б) в почве не имеет особых ограничений. Как показано в примерах, даже при чрезвычайно высоких концентрациях, имитирующих разлив, отрицательное влияние на здоровое состояние почвы не обнаружено. Особенно в контексте локального применения концентрация серы в почве из соединений (б) может быть относительно высокой, например более  $200 \text{ млн}^{-1}$  или более  $500 \text{ млн}^{-1}$ . Для большинства обычных методов и способов применения в соответствии с изобретением чрезвычайно высокие концентрации не требуются. Следовательно, желательно применять соединения (б) в соответствии с методами и способами применения, описанными в настоящем

документе, в количестве, соответствующем обеспечению концентрации S (серы) в почве менее 3 000 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно менее 1 500 млн<sup>-1</sup>, предпочтительнее менее 750 млн<sup>-1</sup>. Рекомендуется рассчитывать концентрацию серы (S) в почве из соединений (б) с использованием метода аппроксимации, описанного выше.

**[0063]** В конкретных вариантах осуществления уровень серы, обеспечиваемый одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б), составляет приблизительно от 50 до 300 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно приблизительно от 75 до 300 млн<sup>-1</sup>. По этой причине рекомендуется применять соединения (б), как указано, в количестве, соответствующем обеспечению уровня S (серы) в почве приблизительно от 50 до 300 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно приблизительно от 75 до 300 млн<sup>-1</sup>, предпочтительнее приблизительно от 100 до 250 млн<sup>-1</sup>. Желательно, чтобы минимальное количество обеспечиваемой серы составляло по меньшей мере приблизительно 80, 85 или 90 млн<sup>-1</sup>, однако предпочтительнее, чтобы это количество составляло по меньшей мере приблизительно 95 или 100 млн<sup>-1</sup>. Часто для ингибирования нитрификации (по крайней мере частичного) требуется не более 290, 285, 280, 275, 270, 265, 260, 255 или 250 млн<sup>-1</sup>. В целом можно сказать, что достаточно приблизительно от 100 до 250 млн<sup>-1</sup>. Таким образом, в некоторых вариантах воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б) вносят в количестве, соответствующем концентрации S (серы) в почве, составляющей приблизительно от 100 до 250 млн<sup>-1</sup>, обычно приблизительно от 100 до 240 млн<sup>-1</sup>. Рекомендуется рассчитывать концентрацию серы (S) в почве из соединений (б) с использованием метода аппроксимации, описанного выше.

**[0064]** Предполагается, что нанесение на листву будет косвенно приводить к нанесению на почву (из-за смывания во время нанесения, под влиянием конденсата и/или из-за дождя), при этом в обычную компетенцию квалифицированного специалиста входит выбор методов внекорневой подкормки (форсунки, скорости потока, объемов), таких как внесение проточного раствора, которые приводят к ингибированию нитрификации в соответствии с методами, описанными в настоящем документе. Однако в целом предпочтительным является внесение удобрений (а) и соединений (б) непосредственно в почву. Прямое внесение в почву включает любые обычные способы внесения удобрений (а) и/или соединений (б), не предназначенные специально для нанесения на листву, такие как разбрасывание (с заделкой в почву или без нее), локальное внесение (например, полосой, в отверстие, полукругом) и/или с помощью ирригации.

**[0065]** Предпочтительный метод согласно изобретению включает нанесение и/или включение соединений (б), таких как тиосульфаты (б2) и/или полисульфиды (б1), в верхний слой почвы на несколько дюймов механическими способами и/или посредством орошения. Чем меньше глубина заделки, тем меньше количество серы. При обработке почвы на уровне 6 дюймов (15,2 см) потребуется больше серы для достижения той же концентрации в почве и, следовательно, уровня ингибирования нитрификации, чем при глубине обработки почвы 1 дюйм. В свете настоящего изобретения в обычную компетенцию специалиста данной области входит определение подходящей дозировки и способа применения для достижения концентрации S (серы) в почве, предусмотренной настоящим изобретением.

**[0066]** Авторы настоящего изобретения наблюдали самые высокие уровни ингибирования нитрификации при концентрации серы приблизительно  $237 \text{ млн}^{-1}$ , однако значительные эффекты все еще отмечались приблизительно до  $108 \text{ млн}^{-1}$ . При концентрации ниже приблизительно  $108 \text{ млн}^{-1}$  эффект по-прежнему проявлялся, однако был менее выраженным. Дополнительные преимущества при концентрации выше приблизительно  $237 \text{ млн}^{-1}$  при стандартных способах применения не ожидаются, поскольку было обнаружено, что нитрификация прекращается при достижении этого значения. Возможно, при более высоких значениях можно достичь более продолжительного ингибирования.

**[0067]** Когда соединения (б) в сочетании с соединениями (а) наносят полосой (как с помощью ножевого устройства для внесения удобрений или в качестве припосевного внесения на участке  $2 \times 2$  для кукурузы) шириной всего дюйм или около того, концентрация в зоне удерживания будет чрезвычайно высокой и, вероятно, окажет заметное влияние на нитрификацию. В указанном случае, ввиду локального применения, ожидается, что более низкого абсолютного количества серы (S) будет достаточно. Ожидается, что для такого локального применения концентрация серы (S) в почве из соединений (б), рассчитанная в соответствии с описанным здесь предпочтительным методом аппроксимации, будет составлять более  $50 \text{ млн}^{-1}$ , как описано в настоящей заявке.

**[0068]** Аналогичным образом, при разбрасывании на почве концентрация на поверхности будет очень высокой и значительно уменьшит нитрификацию. Это также повлияет на снижение объемов вымывания после дождя. Данный фактор может играть важную роль для газонной травы, поскольку все удобрения затем

наносятся на поверхность, а не механически. Обычно после внесения удобрения поливают водой примерно на  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  дюйма, чтобы перенести их с листвы в почву.

**[0069]** Вышеизложенное дает представление о количестве соединений (б), которые следует использовать в составах изобретения для достижения желаемого эффекта.

**[0070]** В одном варианте воплощения изобретения удобрение (а) выбрано из одного или нескольких аммонийсодержащих удобрений. В другом варианте удобрение (а) выбрано из одного или нескольких аммонийпродуцирующих удобрений. Можно использовать смесь как мочевиносодержащих, так и мочевинопродуцирующих удобрений (а).

**[0071]** К примерам «аммонийсодержащих удобрений (а1)» относятся, среди прочего, КАС (карбамидо-аммиачная смесь), нитрат аммония, известково-аммиачная селитра, гидроксид аммония; фосфаты аммония, такие как монофосфат аммония, дифосфат аммония, полифосфат аммония, сульфатфосфат аммония, нитрат сульфатфосфата аммония, мочевино-аммоний-фосфат, сульфат аммония, тиосульфат аммония, безводный аммиак, жидкий аммиак и их смеси (любого из этих веществ). «Аммонийпродуцирующие удобрения (а2)» включают большинство органических (углеродсодержащих) форм азота, таких как мочевина и ее производные, например триазон мочевины, формальдегид мочевины, метиленмочевина, диметиленмочевина, триметиленмочевина, изобутиловый альдегид мочевины, а также другие органические удобрения природного происхождения. Также в этот список можно добавить мочевино-кетоновый альдегид (МКА) и частично конденсированные альдегиды с мочевиной (например, КФК, UF 85 и т. д.).

**[0072]** Особенно предпочтительными соединениями (а) в контексте изобретения являются мочевина (в жидкой и/или твердой форме), КАС (карбамидо-аммиачная смесь), гидроксид аммония, нитрат аммония, сульфат аммония, безводный аммиак или их смеси (любого из этих веществ). Форма, в которой предоставляется удобрение (а), не имеет значения, если возможен непосредственный контакт с соединениями (б).

**[0073]** Удобрения (а), используемые для методов и составов изобретения, могут быть в жидкой и/или твердой форме. Известно, что жидкие удобрения устойчивы к определенным количествам твердых удобрений.

**[0074]** Удобрения (а) идеально вносятся в почву. При нанесении на листву часть удобрений смывается и в итоге попадет в почву. Удобрения (а) также можно вносить в почву. Можно использовать любой подходящий метод нанесения, если он обеспечивает непосредственный контакт соединений (а) и (б). Удобрения (а) можно вносить путем фертигации.

**[0075]** Соединения (б) можно вносить до или после внесения удобрений (а) либо одновременно с ними. Предпочтительно вносить их одновременно с удобрениями (а) для достижения оптимального результата. В любом случае важно, чтобы соединения (б) вносились до начала процесса нитрификации. Обычно нитрификация наступает в течение 10—15 дней, иногда уже в течение 4 дней или даже быстрее, в зависимости от pH и температуры.

**[0076]** В зависимости от типа используемого удобрения (а) в методах и составах изобретения ингибирующие нитрификацию соединения (б) представлены в жидкой и/или твердой форме.

**[0077]** Удобрения (а) и ингибирующие нитрификацию соединения (б) можно вносить по отдельности и/или вместе. В случае отдельного применения два компонента (а) и (б) желательно внести в течение 5 дней, предпочтительно в течение 3 дней, предпочтительнее в течение 24 часов, а лучше всего в течение 12 часов. Фактическое время, которое может пройти между нанесением составов (а) и (б), в значительной мере зависит от климатических условий. В обычную компетенцию специалиста данной области входит определение соответствующего окна применения, исходя из представленной информации и принимая во внимание, что наиболее выраженное ингибирование нитрификации наблюдается в случае одновременного внесения.

**[0078]** В одном варианте воплощения изобретения удобрения (а) смешивают в растворе с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б). Раствор, содержащий и те, и другие, можно вносить в почву, и/или наносить на листву, и/или впрыскивать в почву. Раствор можно вносить путем фертигации.

**[0079]** В другом варианте воплощения изобретения удобрения (а) смешиваются в гомогенной твердой смеси с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б). Например, удобрения (а) и одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), можно равномерно распределить по одной и той же грануле и/или частице. Эту гранулу или частицу можно (по желанию) окружить

одним или несколькими слоями покрытия, содержащими одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б).

**[0080]** В еще одном варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), находятся в слое покрытия, окружающем сердцевину из удобрений (а). В этом случае одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б) могут находиться, например, в оболочке вокруг гранул и/или частиц мочевины. Аналогичный вариант возможен для гранул и/или частиц нитрата аммония.

**[0081]** В рамках методов, способов применения и составов изобретения соединения (б) выбирают согласно их способности снижать потери азота в процессе нитрификации. Выяснилось, что соединения (б1) и/или (б2) и/или (б3) подходят очень хорошо, тогда как сульфаты, например сульфаты и сульфиты аммония, или бисульфиты, например бисульфит калия, не эффективны.

**[0082]** В одном варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), используемых в рамках методов и составов изобретения, представляют собой полисульфидные соли (б1). Полисульфидом (б1) может быть полисульфид аммония, и/или полисульфид щелочного металла, и/или полисульфид щелочноземельного металла.

**[0083]** Щелочные полисульфиды обычно соответствуют формуле  $M-S_q-M$ , где «М» независимо выбирается среди ионов щелочных металлов, например ионов натрия и/или калия, предпочтительно ионов натрия, «S» имеет свое обычное значение, то есть в данном контексте сульфид, а «q» равно 2 или более. Желательно, чтобы «q» было целым числом от 2 до 5, предпочтительнее от 2 до 4. Наиболее предпочтительным вариантом для щелочного полисульфида является «среднее значение q» от 3,5 до 5 или от 3,5 до 4,5.

**[0084]** Полисульфиды щелочноземельных металлов обычно соответствуют формуле  $M-S_q$ , где «М» независимо выбирается среди ионов щелочноземельных металлов, например кальция или магния, «S» имеет свое обычное значение, то есть в данном контексте сульфид, а «q» равно 2 или более.

**[0085]** Желательно, чтобы «q» было целым числом от 2 до 6, предпочтительнее от 3 до 6. Наиболее предпочтительным вариантом для щелочного полисульфида является «среднее значение q» от 3 до 5 или от 4 до 5.

**[0086]** Предпочтительными соединениями (б1) являются полисульфиды кальция, и/или полисульфиды натрия, и/или полисульфиды аммония, и/или полисульфиды калия. Предпочтительнее — полисульфиды кальция, и/или полисульфиды калия, и/или полисульфиды аммония. Особенно предпочтительные — полисульфиды кальция и/или полисульфиды калия. Наиболее предпочтительными являются полисульфиды кальция.

**[0087]** В другом предпочтительном варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), используемых в рамках методов или составов изобретения, представляют собой тиосульфатные соли (б2), такие как Me-тиосульфаты, где «Me» — это  $(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{K}_2$ , Ca, Mg, Mn, Zn, Cu и/или Fe. Предпочтительными являются тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты натрия, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты магния. Особенно предпочтительные — тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты магния. Еще более предпочтительные — тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или тиосульфаты кальция. В одном варианте воплощения изобретения тиосульфат представляет собой тиосульфат аммония. В другом варианте тиосульфат — это тиосульфат калия. В третьем варианте тиосульфат — это тиосульфат магния. В четвертом варианте тиосульфат — это тиосульфат кальция. **[0088]** Ниже приводится несколько примеров жидких соединений (б2), которые можно приобрести на рынке:

- тиосульфат калия, представляющий собой 50%-ный водный раствор (марка 0-0-25-17C);
- тиосульфат магния, представляющий собой 5—25%-ный водный раствор (марка 0-0-0-10S-4Mg);
- тиосульфат кальция, представляющий собой 5—25%-ный водный раствор (марка 0-0-0-10S-6Ca);
- тиосульфат аммония, представляющий собой 50—60%-ный водный раствор (марка 12-0-0-26C).

**[0089]** В другом варианте воплощения изобретения одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), используемых в рамках методом и составов изобретения, представляют собой соли сероводорода (b3), например гидросульфид натрия ( $\text{NaHS}$ ).

**[0090]** Смеси соединений (б1) и/или (б2) и/или (б2) можно использовать в рамках способов или составов изобретения. Особенно предпочтительными для воплощения изобретения являются тиосульфаты кальция, и/или тиосульфаты аммония, и/или тиосульфаты калия, и/или полисульфиды кальция.

**[0091]** Ниже перечислены некоторые предпочтительные комбинации удобрений (а) и соединений (б):

- мочевины (в жидкой или твердой форме, предпочтительно твердой) с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; КАС (в жидкой или твердой форме, предпочтительно жидкой) с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; нитрат аммония с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; безводный аммиак с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; гидроксид аммония с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами; сульфат аммония с одним или несколькими тиосульфатами и/или полисульфидами;
- конкретнее: мочевины (в жидкой или твердой форме, предпочтительно твердой) с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; КАС (в жидкой или твердой форме, предпочтительно жидкой) с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; нитрат аммония с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; безводный аммиак с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; гидроксид аммония с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция; сульфат аммония с тиосульфатом аммония, и/или тиосульфатом калия, и/или тиосульфатом кальция, и/или полисульфидом кальция.

**[0092]** В рамках методов, способов применения и составов изобретения отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» в целом составляет не более чем приблизительно 7,9 : 1, 7,8 : 1, 7,7 : 1, 7,6 : 1, 7,5 : 1, 7,4 : 1, 7,3 : 1, 7,2 : 1, 7,1 : 1 или 7 : 1. Скорость нитрификации значительно снижалась, если это соотношение составляло приблизительно 6,9 : 1, 6,8 : 1, 6,7 : 1, 6,6 : 1, 6,5 : 1, 6,4 : 1, 6,3 : 1, 6,2 : 1 или 6,1 : 1.

Но желательно, чтобы это соотношение составляло не более 6,0 : 1, 5,9 : 1, 5,8 : 1; 5,7 : 1 или 5,6 : 1. Предпочтительно, чтобы это соотношение составляло не более чем приблизительно 5,5 : 1, 5,4 : 1, 5,3 : 1, 5,2 : 1 или 5,1 : 0. Наилучшие результаты были получены, когда это соотношение составляло не более 5,0 : 1, 4,9 : 1, 4,8 : 1, 4,7 : 1, 4,6 : 1 или 4,5 : 1. Предпочтительно, чтобы это соотношение составляло как минимум приблизительно 1,1 : 1, 1,2 : 1, 1,3 : 1 или 1,4 : 1, предпочтительнее как минимум приблизительно 1,5 : 1, 1,6 : 1, 1,7 : 1, 1,8 : 1 или 1,9 : 1. В идеальном варианте это соотношение должно составлять как минимум приблизительно 2,0 : 1, 2,1 : 1, 2,2 : 1, 2,3 : 1, 2,4 : 1 или 2,5 : 1. Наилучшие результаты были получены, когда это соотношение составляло приблизительно от 1,5 : 1 до 6,0 : 1, приблизительно от 1,5 : 1 до 5,5 : 1, приблизительно от 1,7 : 1 до 5,0 : 1, приблизительно от 2 : 1 до 5 : 1.

**[0093]** Составы изобретения могут дополнительно содержать один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или один или несколько ингибиторов уреазы (в2), при этом соединения (в) отличаются от соединений (б). Предпочтительный ингибитор уреазы (в2) — НБФТ. Предпочтительный ингибитор нитрификации (в1) — ДЦД и/или нитрапирин.

**[0094]** Если присутствуют соединения (в), как правило, их количество меньше, чем обычно необходимо для эффективного ингибирования активности уреазы и нитрификации. Это связано с наличием соединений (б).

**[0095]** В большинстве случаев добавление одного или нескольких соединений (в1) практически не давало эффекта. Показатели нитрификации с соединениями (в1) и без них были сопоставимы. Следовательно, соединения (в1) можно вообще исключить. В одном варианте воплощения изобретения составы изобретения не содержат соединений (в1), таких как ДЦД и/или нитрапирин. В конкретном варианте осуществления составы изобретения не содержат ни соединений (в1), ни соединений (в2). Этот конкретный вариант осуществления является предпочтительным, поскольку он снижает затраты фермеров и экологическую нагрузку на почвенный микробиом.

**[0096]** Возможно, фермеры захотят добавить один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) по разным причинам, например, чтобы обеспечить безопасность, поскольку механизм их работы отличается от механизма работы соединений (б), по финансовым соображениям, нормативным причинам и т. д. Настоящее изобретение позволяет использовать их в количестве, приблизительно равном 90, 80, 70, 60,

50 % обычно используемого для ингибиторов нитрификации (в1) (например, ДЦД) или даже менее. Это связано с наличием соединений (б). При добавлении соединений (в1), таких как ДЦД, обычно их количество в составах изобретения составляет менее чем приблизительно 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы. Предпочтительнее при добавлении соединений (в1), таких как ДЦД, использовать их в составах изобретения в количестве менее чем приблизительно 0,04 % массы или 0,01 % массы. Желательно, чтобы составы изобретения содержали ДЦД в количестве менее 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы. Предпочтительнее, чтобы составы изобретения содержали ДЦД в количестве менее 0,04 % массы или 0,01 % массы. При добавлении соединений (в2) обычно их количество составляет не более чем приблизительно 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 или 0,1 % массы. Эти значения относятся к общей массе состава, включая воду.

**[0097]** В случае использования соединений (в1) обычно их добавляют таким образом, чтобы отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к количеству соединений (в1) находилось в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1, предпочтительно от 10 : 1 до 30 : 1, предпочтительнее от 15 : 1 до 25 : 1, наиболее предпочтительно от 18 : 1 до 20 : 1.

**[0098]** Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления предлагается защищенный состав удобрений, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— по крайней мере один ингибитор нитрификации (в1), отличный от соединений (б);

при этом:

— отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет не менее чем приблизительно 13 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду,

— количество удобрений (а) предпочтительно составляет не менее чем приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду; а также

— количество ингибиторов нитрификации (в1) менее чем приблизительно 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

**[0099]** В предпочтительных вариантах осуществления предлагается защищенный состав удобрений, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— ДЦД;

при этом:

— отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

- количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет не менее чем приблизительно 13 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество удобрений (а) предпочтительно составляет не менее чем приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество ДЦД менее чем приблизительно 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 или 0,05 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду; а также

— предпочтительное отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к ДЦД должно находиться в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1,

предпочтительно в диапазоне от 10 : 1 до 30 : 1, предпочтительнее в диапазоне от 15 : 1 до 25 : 1, наиболее предпочтительно в диапазоне от 18 : 1 до 20 : 1.

**[00100]** В наиболее предпочтительном варианте осуществления предлагается защищенный состав удобрений, содержащий следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2), выбранных среди мочевины, КАС, нитрата аммония, безводного аммиака, гидроксида аммония, сульфата аммония и их комбинаций, предпочтительно

КАС;

— одно или несколько ингибирующих нитрификацию соединений (б), которые представляют собой (б2) тиосульфаты;

– ДЦД;

при этом:

— отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет не менее чем приблизительно 13 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество удобрений (а) предпочтительно составляет не менее чем приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— количество ДЦД составляет менее 0,3 % массы, предпочтительно менее 0,1 % массы, предпочтительнее менее 0,04 % массы, наиболее предпочтительно менее 0,02 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду; а также

— предпочтительное отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к ДЦД должно находиться в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1, предпочтительно в диапазоне от 10 : 1 до 30 : 1, предпочтительнее в диапазоне от 15 : 1 до 25 : 1, наиболее предпочтительно в диапазоне от 18 : 1 до 20 : 1.

**[00101]** Методы и составы изобретения позволяют снизить скорость нитрификации как минимум приблизительно на 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 % или более. В

идеальном случае скорость нитрификации снижается как минимум приблизительно на 60, 70, 80, 85, 90 % без соединений (в1), таких как ДЦД. В целом можно обеспечить эффективное нарушение или замедление нитрификации, или даже полное ее блокирование.

**[00102]** С помощью методов или составов изобретения можно поддерживать определенную концентрацию аммония и нитратов в системе выращивания сельскохозяйственных культур, что приводит к повышению плато урожайности этих культур.

**[00103]** Было доказано, что методы и составы изобретения эффективно ингибируют или нарушают первые этапы процесса нитрификации, в результате чего аммоний преобразуется в нитрит под действием разновидностей *Nitrosomas* в почвенных системах. Из-за образования небольшого количества нитритов или полного их отсутствия также образуется небольшое количество нитратов или они не образуются вообще.

**[00104]** Метод настоящего изобретения, в рамках которого одно или несколько соединений (б) используются в указанных количествах, позволяет снизить воздействие бактерий АМО или ГАО, а именно разновидностей *Nitrosomas*.

**[00105]** Поскольку нитраты образуются в незначительном количестве или вообще не образуются, выщелачивание нитратов и, возможно, даже загрязнение атмосферы за счет денитрификации также сокращается. Тем самым можно предотвратить и/или значительно снизить загрязнение подземных вод нитратами в результате нитрификации аммонийного азота в нитратный азот в почвенной системе.

**[00106]** Еще один аспект изобретения относится к составам удобрений (I), которые защищены (по меньшей мере частично) от потерь азота в результате нитрификации. Их называют «защищенными» составами удобрений. В рамках изобретения предусмотрены такие защищенные составы удобрений (I), которые содержат следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество удобрений (а) предпочтительно составляет как минимум 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду. Для тиосульфатов аммония (б2) количество предпочтительно составляет как минимум приблизительно 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

**[00107]** В варианте воплощения изобретения его составы содержат по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1) и/или по меньшей мере один ингибитор уреазы (в2), отличные от соединений (б). В других вариантах осуществления составы изобретения не содержат ни соединений (в1), ни даже соединений (в).

**[00108]** Далее предлагается, в частности, защищенный состав удобрения (I), который содержит следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;

— при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество удобрений (а) предпочтительно составляет как минимум 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду;

— и при этом непосредственный контакт соединений (б) с соединениями (а) в почве приводит к устранению или, по крайней мере, к существенному сокращению нитрификации.

**[00109]** Желательно, чтобы количество соединений (б) в любом составе (I) изобретения составляло по меньшей мере приблизительно 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20 % массы. Предпочтительно, чтобы количество соединений (а) в любом составе (I) изобретения составляло по меньшей мере приблизительно 40, 45, 50, 55 % массы или даже как минимум приблизительно 60 % массы. Это количество определяется по отношению к общей массе состава (т. е. включая воду или другой растворитель).

**[00110]** Информацию о подходящих соединениях (а), (б), (в) и т. д., а также соответствующих количествах и соотношениях любого из соединений см. выше. Предпочтительные комбинации соединений (а) и (б), продемонстрировавшие высокую эффективность, см. также выше.

**[00111]** Метод и составы изобретения позволяют замедлить процесс нитрификации или даже полностью его остановить. Методы и составы изобретения показали особую эффективность на песчаных почвах, и/или суглинистых песчаных почвах, и/или суглинистых почвах (например, мелкий суглинок), с рН предпочтительно приблизительно от 6 до 8, от 6,5 до 7,5, предпочтительнее приблизительно 7.

**[00112]** Методы, способы применения и составы изобретения во многих случаях оказались более эффективными, чем ДЦД.

**[00113]** В варианте воплощения изобретения потери азота из мочевины, и/или КАС, и/или нитрата аммония, и/или безводного аммиака, и/или гидроксида аммония, и/или сульфата аммония можно «предотвратить» или «минимизировать» с помощью методов или составов изобретения. При этом мочевина может быть в жидкой и/или твердой форме. Следующие соединения (б) способны значительно снизить потери азота из-за нитрификации в любом из этих удобрений (а) (а также в общем): тиосульфаты аммония, тиосульфаты калия, тиосульфаты кальция, полисульфиды кальция и/или полисульфиды калия. Предпочтительными являются тиосульфаты аммония, тиосульфаты калия, тиосульфаты кальция и/или полисульфиды кальция. Наиболее предпочтительными являются тиосульфаты (б).

**[00114]** Составы изобретения могут находиться в твердой и/или жидкой форме в зависимости от конечного применения. В конкретном варианте воплощения изобретения его состав представляет собой жидкость, а именно раствор, например раствор в воде или водный раствор (II). Количество воды в водном растворе (II) обычно составляет по меньшей мере приблизительно 15, 20, 25 % по массе относительно общей массы состава. Водные растворы (II) изобретения обычно содержат менее чем приблизительно 10 % массы органических растворителей. Это количество обычно ниже чем приблизительно 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 % массы.

**[00115]** Составы (II) изобретения могут быть получены различными способами. Можно приготовить, например, свежие растворы (II) из двух различных потоков исходных материалов, один из которых содержит соединения (а), а другой — соединения (б). Растворы (II) можно хранить в контейнере или резервуаре перед использованием. Их можно легко хранить таким образом в течение как минимум 1 месяца, часто как минимум от 2 месяцев до приблизительно 6 месяцев и более.

**[00116]** Другой аспект изобретения относится к контейнеру или резервуару для хранения, содержащему жидкий состав (II) изобретения, а также один или несколько ингибиторов коррозии на усмотрение. Использование ингибиторов коррозии может быть полезным или даже необходимым в зависимости от типа удобрения (а). Таким образом, в рамках изобретения предусмотрены также водные составы (II), которые содержат следующее:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2),

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов,

— по усмотрению один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или уреазы (в2), отличных от соединений (б), и

— один или несколько ингибиторов коррозии (г),

— при условии что отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1; предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1; количество ингибирующих нитрификацию соединений (б) предпочтительно

составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество соединений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава.

**[00117]** Как правило, в составах (I) или (II) изобретения сумма (а) + (б) + (в) + (г) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или даже 99 %. В конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) + (в) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95 %. В другом конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95 %. Составы (I) или (II) изобретения могут содержать некоторые добавки, например красители (д). Это содержание выражается в % массы по отношению к общей массе композиции, включая воду.

**[00118]** В другом варианте воплощения изобретения его состав представляет собой твердое вещество (III). Твердое вещество может иметь форму гранулы и/или частицы. В одном из вариантов воплощения изобретения соединения (а) и (б) равномерно распределены по указанной грануле или частице, при этом (по желанию) гранулу или частицу можно окружить одним или несколькими слоями покрытия, содержащими некоторые дополнительные соединения (б). Однородное распределение соединений (а) и (б) обычно предпочтительнее, чем гранулы или частицы (мочевины, нитрата аммония и т. д.), покрытые одним или несколькими слоями, содержащими соединения (б). Гранулы или частицы в любом варианте осуществления можно дополнительно окружить одним или несколькими защитными слоями, которые защищают гранулы и/или частицы, например, от влаги.

**[00119]** Часто добавляют антислеживающие добавки (е) для предотвращения уплотнения при хранении и/или транспортировке. В числе других добавок можно назвать красители, технологические добавки, шлифовальные связующие вещества и т. д. Однако, как правило, сумма (а) + (б) + (в) + (е) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или даже 99 %. В конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) + (в) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95 %. В другом конкретном варианте воплощения изобретения сумма (а) + (б) в массовых процентах составляет как минимум приблизительно 80, 85, 90, 91,

92, 93, 94, 95 %. Это содержание выражается в % массы по отношению к общей массе композиции, включая воду.

**[00120]** В составах (I), (II) или (III) изобретения обычно количество удобрений (ж), отличных от соединений (а) и (б), в общем случае составляет менее 20, 15, 10, 5 % по массе по отношению к общему весу композиции, включая воду. Теоретически возможно смешивание с другими удобрениями, в частности с другими удобрениями АФК. Например, может быть полезным смешивание или совместное использование, например, с ПФА (полифосфатами аммония) и/или аммонизированным цинком, в частности, в комбинации с тиосульфатом калия.

**[00121]** Еще один аспект изобретения относится к применению одного или нескольких полисульфидов (б1) и/или одного или нескольких тиосульфатов (б1) и/или одного или нескольких гидросульфидов (б3) в качестве ингибиторов нитрификации, где соединения (б) используются в таком количестве, чтобы отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1, еще лучше не более чем приблизительно 6 : 1, самый предпочтительный вариант — не более чем приблизительно 5 : 1. Было обнаружено, что применение этих соединений (б) в указанных количествах позволяет ингибировать нитрификацию по меньшей мере на 50, 60, 70, 80, 90 % или более. Также определено, что указанные соединения (б) ингибируют, в частности, первые этапы процесса нитрификации, во время которых аммоний-N преобразуется в нитрит-N.

**[00122]** Для ингибирования потерь азота при нитрификации можно использовать следующий состав (IV), включающий:

— одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2),

— одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов,

— по усмотрению один или несколько ингибиторов нитрификации (в1) и/или уреазы (в2), отличных от соединений (б),

— при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1, еще лучше не более чем приблизительно 6 : 1, наиболее предпочтительный вариант — не более чем приблизительно 5 : 1.

**[00123]** Цели заключаются в следующем:

- повышение эффективности использования азота (ЭИА),
- снижение потерь азота в результате нитрификации,
- ингибирование первых этапов процесса нитрификации, при которых аммоний преобразуется в нитрит,
- уменьшение загрязнений подземных вод в результате нитрификации,
- снижение выбросов NO<sub>x</sub> в окружающую среду,
- поддержание баланса аммония и нитратов на поле в определенных пределах.

**[00124]** В соответствии с вышесказанным количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), предпочтительно составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество соединений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

**[00125]** Другой аспект изобретения направлен на применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, как описано здесь, предпочтительно использовать тиосульфаты в качестве ингибитора нитрификации. Предпочтительными тиосульфатами в контексте настоящего изобретения и, в частности, для описанных здесь способов применения являются тиосульфат аммония, тиосульфат кальция, тиосульфат калия и их комбинации. В предпочтительных вариантах осуществления предусмотрено использование одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций в качестве ингибитора

нитрификации, при этом здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы поддерживается или не подвергается существенному негативному влиянию. Такие варианты осуществления были описаны подробнее в кратком изложении изобретения. В этих вариантах осуществления предпочтительно, чтобы общая биомасса микроорганизмов определялась в соответствии с ISO14240-2:1997, а общее содержание активного фермента уреазы — в соответствии с методом Э. Канделера и Х. Гербера (Kandeler E., Gerber H. *Biology and Fertility of Soils*. 1988;6:68-72) с помощью инкубации с мочевиной на протяжении 2 часов при температуре 37 °С и экстракции образовавшегося аммония 1 N в растворе KCl.

**[00126]** Материалы изобретения можно использовать на полях с любой культурой, таких, например, как поля для выращивания пшеницы, овощей, фруктов, орехоплодных культур, дерновых трав и т. д.

**[00127]** Изобретение дополнительно проиллюстрировано следующими примерами, которые носят исключительно пояснительный характер и не предназначены для установления ограничений для изобретения.

#### ПРИМЕРЫ

**Примеры 1 и 2 — оценка ингибирующих свойств нитрификации различных источников серы и сравнение эффекта в различных почвенных системах.**

#### **Материалы и методы**

**[00128]** Серия экспериментов по инкубации почвы разработана для оценки повышенных ингибирующих свойств нитрификации тиосульфатов и других соединений серы при применении в сочетании с не содержащими нитраты источниками азота, такими как мочевино-N ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) и аммоний-N ( $\text{NH}_4^+$ ). В этом эксперименте использовались два вида почвы: суглинистый песок «туджунга» (термический типический Xeropsamments), собранный в г. Динуба, штат Калифорния, и мелкий суглинок «кларин» (мезический типический Hapludolls), собранный в г. Бун, штат Айова.

**[00129]** Эти виды почвы были выбраны благодаря контрастным физическим и химическим характеристикам, а также процентной доле экономически важных сельскохозяйственных регионов, в которых они представлены. Каждый вид почвы собирали вручную с верхнего слоя профиля почвы толщиной 15 мм и оставляли

сохнуть на воздухе. Оба вида почвы просеивали вручную, чтобы удалить крупные комья и камни, способные помешать эксперименту. Образцы почвы брали до начала эксперимента и проводили анализ для оценки исходного содержания питательных веществ и pH. Было обнаружено, что параметры обоих видов почвы находятся в пределах типичного диапазона питательных веществ и имеют pH от 6,7 до 7,1.

**[00130]** Эксперименты проводились с использованием многочисленных отдельных пластиковых контейнеров, в каждом из которых представили один (1) экземпляр каждого вида удобрения и почвы. Все эксперименты были организованы по рандомизированной схеме и включали 12—20 обработок удобрениями двух видов почв с шестью повторениями.

**[00131]** Для начала эксперимента 200 г высушенной и просеянной почвы добавляли в герметичный пластиковый контейнер объемом 709 мл. В каждый контейнер добавляли дистиллированную воду, чтобы довести влажность до уровня, который можно было бы считать оптимальным уровнем влажности в полевых условиях. Было важно определить влажность каждой почвы отдельно, чтобы убедиться, что ни одна из них не является слишком сухой или слишком влажной. Этот объем колебался от 15 до 25 мл на контейнер, при этом значение для почвы «кларин» было самым высоким. После того как в каждый контейнер налили соответствующее количество воды, их тщательно перемешали, чтобы обеспечить однородное смешивание и устранить любые комья.

**[00132]** После заполнения и увлажнения контейнеров с почвой в колбе Эрленмейера на 100 мл готовили отдельные варианты обработки жидким удобрением. Все варианты обработки применялись в жидком виде для обеспечения равномерного смешивания и точного нанесения. Для некоторых вариантов обработки в качестве основного источника азота использовали 20%-ный раствор мочевины. Раствор готовили путем растворения 197,4 г мочевины ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (46 % N) аналитической чистоты в 256,6 г дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  для получения 454 г исходного раствора. Другим первичным источником азота, использовавшимся в эксперименте, был 32%-ный раствор азота, состоящий из 50 % мочевины-N, 25 % аммония-N и 25 % нитрата-N, обычно называемый КАС 32 %.

**[00133]** Каждый из этих источников азота (а) затем объединяли с жидкими источниками серы (б), такими как тиосульфат аммония (Thio-Sul<sup>®</sup>), тиосульфат калия (KTS<sup>®</sup>), тиосульфат кальция (CaTs<sup>®</sup>), полисульфид кальция (Soil Mend) и

сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В дополнение к перечисленным соединениям серы в качестве отраслевых стандартов в экспериментах добавляли ингибитор нитрификации (в1) дициандиамид (ДЦД) и ингибитор уреазы (в2) N-(н-бутил)тиофосфорный триамид (НБФТ).

**[00134]** Все варианты обработки удобрениями наносили на поверхность почвы в каждом контейнере с помощью микропипетки при норме азота  $134,7 \text{ кг/га}^{-1}$  в расчете на площадь поверхности каждого контейнера, равной  $125,8 \text{ см}^2$ . После равномерного распределения удобрения по поверхности почвы ее тщательно перемешивали, чтобы обеспечить равномерное распределение удобрения по всей почве. После применения каждого варианта обработки контейнеры закрывали, помещали на лабораторный стол и оставляли для инкубации при температуре  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Каждый контейнер ненадолго открывали и перемешивали каждые 3 дня, чтобы обеспечить достаточную аэрацию и исключить потери азота при денитрификации.

**[00135]** Образцы почвы первоначально брали через один (1) день после обработки (ДПО). После этого образцы отбирали два раза в неделю в течение первых трех недель и один раз в неделю в последующие недели. Сбор образцов начинался с открытия каждого контейнера и перемешивания почвы, после чего отбирали ровно пять (5) граммов почвы (от 4,99 до 5,01 г). Также брали второй образец массой 2,5 г и оставляли высохнуть до достижения постоянной массы. Разницу в массе записывали и использовали в последующих расчетах. Это делали, чтобы учесть небольшие различия в содержании влаги между образцами. После сбора и взвешивания обоих образцов почвы 5 г образца почвы переносили в центрифужную пробирку объемом 50 мл и добавляли 25 мл 2 М раствора KCl. Центрифужные пробирки закупоривали колпачками и помещали в механический шейкер на 30 минут. Этот процесс повторялся для каждого образца, используемого в исследовании.

**[00136]** Пока образцы встряхивались в шейкере, по всей лаборатории устанавливали подставки с воронками. Фильтровальную бумагу № 42 (диаметром 28 мм) сворачивали и помещали в каждую из воронок диаметром 62 мм. Под каждую трубку воронки помещали сцинтилляционную пробирку емкостью 20 мл для сбора фильтрата каждого образца. На каждой сцинтилляционной пробирке указывали номер обработки, экземпляр и дату.

**[00137]** После встряхивания образцов почвы в течение 30 минут вместе с 2 М КСl их осторожно выливали в каждую соответствующую воронку. Образцы оставляли фильтроваться исключительно под действием силы тяжести до заполнения каждой пробирки. Образцы фильтрата закупоривали колпачками, размещали в картонных подставках для флаконов, ставили в морозильную камеру и хранили до проведения анализа при температуре  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**[00138]** Все образцы отправлялись на сухом льду для анализа концентрации аммония-N ( $\text{NH}_4^+$ ) и общей концентрации нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ) и нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ). Методика, используемая для анализа, адаптирована по работе Симса, Эллсуорта и Малвани (Sims, Ellsworth и Mulvaney) «Микромасштабное определение неорганического азота в воде и экстрактах почвы», опубликованной в 1995 году. Анализ проводили с использованием колориметрического анализатора BioTek модели  $\mu$ Quant. Результаты сравнивали с известными стандартами и строили калибровочную кривую. Конечная концентрация аммония-N ( $\text{NH}_4^+$ ), а также общая концентрация нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ) и нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ) указывались в мкг/мг или млн<sup>-1</sup>.

**[00139]** Цель эксперимента 1 заключалась в оценке свойств ингибирования нитрификации различных серосодержащих соединений и норм их использования. В исследованиях использовали суглинистый песок «туджунга». Всего в первом эксперименте были применены 12 вариантов обработки.

**[00140]** Основным источником азота при обработке удобрениями был 20%-ный раствор мочевины с азотом (а), который смешивали в различных соотношениях с жидкими источниками серы, такими как тиосульфат аммония (Thio-Sul<sup>®</sup>), тиосульфат кальция (CaTs<sup>®</sup>), полисульфид кальция (Soil Mend), бисульфит аммония и сульфат аммония (производства компании Tessenderlo Kerley Inc.). Другим первичным источником азота при обработке удобрениями был 32%-ный раствор азота, состоящий из 50 % мочевины-N, 25 % аммония-N и 25 % нитрата-N, обычно называемый КАС 32 %. В дополнение к перечисленным соединениям серы в качестве отраслевых стандартов в экспериментах добавляли ингибитор нитрификации (в1) дициандиамид (ДЦД) и ингибитор уреазы (в2) N-(н-бутил)тиофосфорный триамид (НБФТ).

**[00141]** В приведенных ниже таблицах используются следующие сокращения: РМ — раствор мочевины 20 % мас.-N, Thio-Sul — раствор тиосульфата аммония, 12-0-0-26S, РБА — раствор бисульфита аммония, 9-0-0-21S, СА — сульфат аммония, CaTs<sup>®</sup> — тиосульфат кальция, раствор 0-0-10S-6Ca, CaPS — раствор

полисульфида кальция, 0-0-0-22S-6Ca, KTS® — тиосульфат калия, 0-0-25-17S. ДЦД: в случае использования применяли в количестве 0,6 % по массе (норма Agrotain Plus), раствор НБФТ: в случае использовании применяли в количестве 454 г на тонну (норма Agrotain Ultra). \* Защищаемый азот: отношение тиосульфат-S (за исключением  $\text{NO}_3^-$ )

**[00142]** Цель эксперимента 2 заключалась в том, чтобы проверить, можно ли получить аналогичные результаты для другой почвы — мелкого суглинка Clargon. Полученные результаты были практически идентичны результатам эксперимента 1. Изменение типа почвы не повлияло на свойства ингибирования нитрификации всех испытанных тиосульфатов и полисульфидов.

**[00143]** Результаты различных экспериментов представлены в таблицах 1 и 2 ниже.

**[00144]** Уровень ингибирования нитрификации, обнаруженный в экспериментах 1 и 2, оказался неожиданным. При сравнении концентрации аммоний-N ( $\text{NH}_4^+$ ) и общей концентрации нитратов-N ( $\text{NO}_3^-$ ) и нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ) с течением времени стало ясно, что некоторые виды обработки удобрениями оказали значительное влияние на преобразование аммония-N ( $\text{NH}_4^+$ ) в нитрат-N ( $\text{NO}_3^-$ ).

**[00145]** Как и ожидалось, имеющийся в продаже ингибитор нитрификации ДЦД оказался очень эффективным при замедлении преобразования аммоний-N ( $\text{NH}_4^+$ ) в нитрат-N ( $\text{NO}_3^-$ ) для обоих вариантов обработки 13R и 14R. Что удивительно, варианты обработки, при которых отношение N : тиосульфат-S составляло менее чем приблизительно 5 : 1, продемонстрировали аналогичные или даже более высокие показатели ингибирования нитрификации в сравнении с широко используемым ингибитором нитрификации ДЦД. См., например, варианты обработки 4 и 5. Никакого ингибирования нитрификации не наблюдалось ни при использовании сульфата аммония, ни при использовании бисульфита аммония — см. примеры 9R и 10R. Данные также показывают, что соединения (б) можно частично заменить другими источниками серы при условии, что это защищаемое соотношение N : S сохраняется в пределах указанных диапазонов — см. примеры 7 и 8. Защищаемый азот: общее отношение серы (из любого источника), как показано, не является хорошим критерием.

**[00146]** Данные также демонстрируют, что сопоставимые результаты получены для различных тиосульфатов (различных катионов). Видимые различия связаны с

количеством действующего вещества, а не с природой тиосульфата. Полисульфиды также являются сильными ингибиторами нитрификации, поскольку отношения защищ. N : полисульфид-S сопоставимы с аналогичными отношениями для тиосульфатов. Было установлено, что та же концепция защищаемых отношений N : S работает и для простых, и для смешанных источников азота, см., например, варианты обработки 17—20, где в качестве источника азота используется КАС 32 %.

**[00147]** Данные также показывают, что предлагаемая система совместима со стандартными ингибиторами нитрификации (в1) и/или уреазы (2), такими как ДЦД и НБФТ (см. пример 6). Дополнительные преимущества в отношении нитрификации при добавлении ДЦД не наблюдались. Добавление НБФТ оказало некоторое дополнительное влияние на выделение аммония из-за его ингибирующего воздействия на гидролиз мочевины. Использование тиосульфатов (б2) и полисульфидов (б1) предпочтительнее использования существующих ингибиторов нитрификации, поскольку они не только защищают внесенный азот, но и обеспечивают необходимое содержание серы. Кроме того, в другой части этого документа объяснялось, что неожиданно было обнаружено, что тиосульфаты не оказывают какого-либо негативного воздействия на здоровье почвенного микробиома. Поскольку тиосульфаты (б2) и полисульфиды (б1) значительно замедляют процесс нитрификации, они также уменьшат выбросы NOx в окружающую среду. Представленные здесь данные имитируют ситуацию в полевых условиях.

**[00148]** В дальнейшем повторно проводились испытания с использованием растений брокколи, выращенных в горшках, которые подтвердили эффект ингибирования нитрификации, описанный выше, см. пример 5.

**Таблица 1.** Перечень вариантов обработки с указанием номера, названия и составов. «Отношение N : тиосульфат-S», «отношение N : общее содержание S» и объемы (мкл), внесенные в почву в эксперименте 1, проведенном в г. Динуба, штат Калифорния, с использованием суглинистого песка «туджунга».

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : тиосульфат-S (и *)	Отношение N : общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)	S из тиосульфата, млн <sup>-1</sup>
1R	—	—	—	Дистиллированная вода		0 : 0	0 : 0	Отсутствует	755	0
2R	—	—	—	100 % PM	20-0-0-0			Отсутствует	755	0
3	Thio-Sul®	—	—	90 % PM, 10 % TCA	19,2-0-0-2,6S	7,38 : 1	7,38 : 1	Умеренный	761	110
4	Thio-Sul®	—	—	85 % PM, 15 % TCA	18,8-0-0-3,9S	4,82 : 1	4,82 : 1	Сильный	799	176
5	Thio-Sul®	—	—	80% PM, 20% TCA	18,4-0-0-5,2S	3,54 : 1	3,54 : 1	Сильный	792	240
6	Thio-Sul®	—	ДЦД и НБФТ	80% PM, 20% TCA 0,6 % ДЦД 0,18 % НБФТ	18,4-0-0-5,2S	3,54 : 1	3,54 : 1	Сильный	792	240
7	Thio-Sul®	РБА	—	80 % PM, 17 % TCA, 3 % РБА	18,3-0-0-5S	4,14 : 1	3,63 : 1	Сильный	797	206
8	Thio-Sul®	РБА	—	80 % PM, 10 % TCA, 10 % РБА	18,1-0-0-4,7S	6,96 : 1	3,85 : 1	Умеренный	806	121

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : тиосульфат-S (и *)	Отношение N : общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)	S из тиосульфата, млн <sup>-1</sup>
9R	—	РБА	—	80 % РМ 20 % РБА	17,8-0-0-4,2S	0 : 0	4,24 : 1	Отсутствует	820	0
10R	—	СА	—	18,9 % РМ, 5,7 % СА, 75,3 % H <sub>2</sub> O	5-0-0-1,45	0 : 0	3,64 : 1	Отсутствует	3 114	0
11	KTS®	—	—	75 % РМ, 25 % KTS®	15-0-6,2-4,25S	3,53 : 1	3,53 : 1	Сильный	940	240
12a	Cats®	—	—	80 % РМ, 20 % Cats®	16-0-0-2S-1,2Ca	8 : 1	8 : 1	Отсутствует	922	105
12b	Cats®	—	—	64% РМ, 36% Cats®	12,8-0-0-3,6S-2,2Ca	3,56 : 1	3,56 : 1	Сильный	1 136	240
13R	—	—	ДЦД и НБФТ	99,2 % РМ 0,6 % ДЦД 0,18 % НБФТ	19,8-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Сильный	759	0
14R	—	—	НБФТ	99,8 % РМ 0,18 % НБФТ	20-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Только сильное ингибирование уреазы	755	0
15R	—	—	ДЦД	99,4 % РМ 0,6 % ДЦД	19,9-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Сильный	759	0
16R	—	—	—	100 % КАС	32-0-0-0	0 : 0	0 : 0	Отсутствует	398	0
17	Thio-Sul®	—	—	85 % КАС, 15 % ТСА	29-0-0-3,9S	7,44 : 1 (5,69 : 1)*	7,44 : 1 (5,69 : 1)*	Слабый	437	114 (148)
18	Thio-Sul®	—	—	80% КАС, 20% ТСА	28-0-0-5,2S	5,4 : 1 (4,15 : 1)*	5,4 : 1 (4,15 : 1)*	Умеренный	453	154 (204)

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : тиосульфат-S (и *)	Отношение N : общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)	S из тиосульфата, млн <sup>-1</sup>
19	Thio-Sui®	—	—	71,5% KAC, 28,5% TCA	26,3-0-0-7,4S	3,55 : 1 (2,78 : 1)*	3,54 : 1 (2,78 : 1)*	Сильный	482	240 (304)
20	Thio-Sui®	—	—	64,4% KAC, 35,7% TCA	25-0-0-9,3S	2,68 : 1 (2,13 : 1)*	2,68 : 1 (2,13 : 1)*	Сильный	509	315 (397)

**Таблица 2.** Перечень вариантов обработки с указанием номера, названия и составов, «отношения N : полисульфид-S», «отношения N : общее содержание серы» и объемов (мкл), внесенных в почву в рамках эксперимента 1, проведенного в г. Динуба, штат Калифорния, с использованием суглинистого песка «туджунга».

Обработка	Соед. (б2)	Другой источник S	Комб. соед. (в)	Составы	Анализ смеси (N-P-K-S)	Отношение N : полисульфид-S	Отношение N:общее количество S	Эффект ингибирования нитрификации	Используемый объем (мкл)
21	CaPS	—	—	90,8 % PM 9,1 % CaPS	18,2-0-0-2S	9,1 : 1	9,1 : 1	Отсутствует	798
22	CaPS	—	—	80 % PM, 20 % CaPS	16-0-0-4,4S-1,2Ca	3,64 : 1	3,64 : 1	Сильный	1 208

**[00149]** Расчет отношения (мас./мас.) (общий защищаемый N): (S из соединений (б)) является прямым. В качестве примера далее приводится пояснение расчета для примера 3:

- В примере 3 использовали следующий состав: 90 % PM + 10 % TCA.
- Как описывалось ранее, используемый раствор мочевины представляет собой раствор мочевины с концентрацией 20 % мас.-N. Следовательно, конечный состав содержит  $0,9 \cdot 20$  % массы N из мочевины = 18 % массы N из мочевины.
- Как описывалось ранее, используемый раствор тиосульфата аммония показал следующий результат анализа: 12-0-0-26S. Следовательно, конечный состав содержит
  - $0,1 \cdot 12$  % массы N из аммония = 1,2 % массы N из аммония и
  - $0,1 \cdot 26$  % массы S из тиосульфата = 2,6 % массы S из тиосульфата.
- Таким образом, общее количество защищаемого азота в конечном составе составляет 18 % массы азота из мочевины + 1,2 % массы азота из аммония = 19,2 % массы защищаемого азота.
- Таким образом, общее количество серы из соединений (б) в конечном составе составляет 2,6 % массы.

- Отношение (мас./мас.) (общее содержание защищаемого N): (S из соединений (б)) составляет, таким образом,  $19,2 / 2,6 = 7,38$ .
- Это также видно по результатам приведенного анализа смеси: 19,2-0-0-2,6S.

### Пример 3. Влияние состава изобретения на уреазную активность почвы

**[00150]** На почву наносили 150 кг/га раствора, содержащего 39 % массы карбамидо-аммиачной смеси и 20 % массы тиосульфата аммония. Чтобы предоставить сравнительный пример, другой участок оставили необработанным. Нанесение производили за 6 недель до измерений.

**[00151]** Биомассу микроорганизмов и общее содержание активного фермента уреазы в тонкой фракции почвы (0—2 мм) определяли в независимой сертифицированной контрольной лаборатории. Общую биомассу микроорганизмов определяли в соответствии с ISO14240-2:1997. Общее содержание активного фермента уреазы определяли по методу Э. Канделера и Х. Гербера (Kandeler E., Gerber H. *Biology and Fertility of Soils*.

1988;6:68-72) с помощью инкубации с мочевиной на протяжении 2 часов при температуре 37 °С и экстракции образовавшегося аммония 1 N в растворе KCl. Результаты представлены в таблице 3 ниже.

Таблица 3

Обработка	Биомасса микроорганизмов (стандартное отклонение) в мг/кг	Уреаза (стандартное отклонение) в мг/кг
Контрольный образец	458,37 (69,76)	25,47 (2,42)
Обработка 23: 39 % КАС + 20 % ТСА	440,30 (57,63)	23,27 (0,97)

**[00152]** Можно заметить, что обработка не оказывала неблагоприятного воздействия на здоровое состояние микробиома почвы или количество активного фермента уреазы в сравнении с необработанным контрольным образцом. Таким образом, состав изобретения не оказывает отрицательного влияния на здоровое состояние почвенного микробиома, как и длительного воздействия на идентичность (о чем свидетельствует сохранение уреазной активности) почвенного микробиома.

#### **Пример 4. Влияние состава изобретения на дождевых червей**

**[00153]** Также проводили проверку состава изобретения на предмет воздействия на дождевых червей.

**[00154]** Горшки объемом приблизительно 2 литра заполняли 500 граммами почвы. Почва состояла из 74 % песка «Фонтенбло», 20 % каолина, 5 % сфагнового мха и 0,5 % карбоната кальция. Тиосульфат аммония (12-0-0-26S) применяли в дозах 15 л/га, 30 л/га, 60 л/га, 100 л/га, 150 л/га, 200 л/га, 300 л/га, 600 л/га, 1 000 л/га и 1 500 л/га. В качестве контроля в 11<sup>-й</sup> горшок наливали только воду. В каждом горшке было по 10 дождевых червей. Каждый эксперимент проводили по 4 раза.

**[00155]** Через 14 дней ни один дождевой червь не погиб. Биомасса уменьшилась на 3,9 %, что ниже допустимого предела в 20 %.

#### **Пример 5. Использование состава для брокколи**

**[00156]** Проводили эксперимент для определения воздействия состава изобретения на растения.

**[00157]** Брокколи выращивали в контейнерах. Содержание хлорофилла определяли путем отбора проб новейшего полностью развитого листа с помощью переносного хлорофиллометра TYS-4N. Растения также оценивали визуально.

**[00158]** Удобрение добавляли в количестве 135 N кг/га. Проводили проверку варианта обработки 5 для образцов 1 и 2, описанного в данном документе, и сравнивали с контрольным вариантом обработки, состоящем только из раствора мочевины (20 %-N).

**[00159]** Визуальный осмотр проводили ежедневно, а через 10 дней определяли содержание хлорофилла. Содержание хлорофилла у растений, обработанных согласно варианту 5, в среднем составляло 63,85. Содержание хлорофилла в растениях, обработанных согласно контрольному варианту, в среднем составляло 54,4. Рост растений был лучше при варианте обработки 5, чем при контрольном варианте.

**[00160]** Это показывает, что даже при норме внесения приблизительно 40 кг-S/га никаких отрицательных эффектов не наблюдается. Продемонстрировано, что высокие уровни тиосульфата не только не причиняют вреда растениям, но, напротив, вызывают постоянный рост и приводят к более высокому содержанию

хлорофилла. На основании результатов этого эксперимента можно сделать вывод, что добавление тиосульфата в количестве, превышающем обычное, может привести к повышению эффективности использования азота и усилению роста растений без угрозы фитотоксичности из-за накопления нитритов в почве.

#### Пример 6.

**[00161]** Образцы почвы (50 г почвы от песчаной до суглинистой, высушенной и просеянной (< 2 мм)) хранили во флаконах из ПВХ (запечатанных парафильмом), влажность почвы устанавливали на уровне 40 % полевой влагоемкости и инкубировали при температуре 10 °С в течение как минимум одной недели. Впоследствии влажность образцов почвы была установлена на уровне 70 % полевой влагоемкости и проводилась обработка, как указано в таблицах ниже, при этом дозировки рассчитаны, исходя из того, что методом внесения в почву было разбрасывание, распределение было однородным в верхнем слое почвы 0—10 см и плотность почвы составляла 1,25 кг/л (что соответствует внесению в 1 250 000 кг почвы на га). Концентрацию нитратов измеряли через равные промежутки времени. Проверку каждого вида обработки проводили по 4 раза, и измерения усреднялись. Результаты показаны на рисунке 1 и в таблице 4. Очевидно, что варианты обработки и составы в соответствии с настоящим изобретением позволяют снизить дозу ДЦД на 75 %, при этом по существу достигается полное ингибирование нитрификации на протяжении как минимум 3—4 недель.

Таблица 4

Обработка	Описание	Общее количество аммиачных удобрений (кг/га)	ДЦД (кг/га)	ТСА (кг/га)
Контрольный образец	Удобрение на основе азота	85,00	0,00	0,00
26	Удобрение на основе азота + ДЦД	85,00	7,39	0,00
27	Удобрение на основе азота + ТСА	147,50	0,00	521,05
28	Удобрение на основе азота + ТСА	220,83	0,00	1130,50
29	Удобрение на основе азота + ДЦД + ТСА	94,17	1,70	68,00

ДЦД — дициандиамид; ТСА — тиосульфат аммония.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Метод ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), включающий следующие этапы:

- а) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;
- б) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);
- в) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:
  - (i) так чтобы отношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1, и как минимум приблизительно 1,1 : 1, предпочтительно как минимум приблизительно 1,5 : 1, предпочтительнее как минимум приблизительно 2 : 1 и/или
  - (ii) соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум приблизительно 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум приблизительно 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум приблизительно 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

- г) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

2. Метод, описанный в п. 1, отличается тем, что здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы, поддерживается

или не подвергается существенному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- а) общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- б) общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- в) общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

3. Метод, описанный в п. 1 или 2, отличается тем, что одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем в количестве:

- а) так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и
- б) соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум приблизительно 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум приблизительно 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум приблизительно 100 млн<sup>-1</sup>.

4. Метод, описанный в любом из п. 1—3, отличается тем, что показатели нитрификации снижаются как минимум приблизительно на 70 % или более, предпочтительно как минимум приблизительно на 80 % или более, предпочтительнее как минимум приблизительно на 90 % или более, наиболее предпочтительно полное ингибирование активности нитрификации в сравнении с контролем без ингибиторов нитрификации.

5. Метод, описанный в любом из п. 1—4, отличается тем, что аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) наносят на почву и/или листву в растворе с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б).

6. Метод, описанный в любом из п. 1—5, отличается тем, что аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) наносят на почву и/или листву в виде однородной твердой смеси с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б).

7. Метод, описанный в п. 6, отличается тем, что аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) и соединения, ингибирующие нитрификацию (б), наносят на почву и/или листву в виде гранул или частиц, включающих аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) и соединения, ингибирующие нитрификацию (б).

8. Метод, описанный в п. 7, отличается тем, что аммонийпродуцирующие удобрения (а2) содержат мочевины, а соединения, ингибирующие нитрификацию (б), присутствуют в оболочке вокруг гранул или частиц мочевины.

9. Метод, описанный в любом из п. 1—8, отличается тем, что соединение (б), ингибирующее нитрификацию, представляет собой полисульфидную соль; предпочтительно полисульфид кальция.

10. Метод, описанный в любом из п. 1—9, отличается тем, что соединение (б), ингибирующее нитрификацию, представляет собой тиосульфатную соль, предпочтительно тиосульфат аммония, и/или тиосульфат калия, и/или тиосульфат кальция.

11. Метод, описанный в любом из п. 1—10, отличается тем, что ингибирующее нитрификацию соединение (б) представляет собой соль сероводорода, например  $\text{NaHS}$ .

12. Метод, описанный в любом из п. 2, 3 и 10, предпочтительно в п. 2, 3, 4 и 10.

13. Метод, описанный в любом из п. 1—12, отличается тем, что отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет от 1,5 : 1 до приблизительно 6 : 1, предпочтительнее приблизительно от 2 : 1 до 5 : 1.

14. Метод, описанный в любом из п. 1—13, отличается тем, что удобрение (а) выбирается из группы, состоящей из мочевины, КАС (карбамидо-аммиачной смеси), гидроксида аммония, нитрата аммония, сульфата аммония, безводного аммония или их смесей.

15. Состав защищенного удобрения (I) содержит следующее:

- а) одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);
- б) одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;
- в) при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;
- г) при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество

удобрений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

16. Состав удобрения, описанный в п. 15, содержит по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1) и/или по меньшей мере один ингибитор уреазы (в2), отличный от соединений (б).

17. Состав удобрения, описанный в п. 16, содержит по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1), предпочтительно содержит по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1), представляющий собой ДЦД, при этом отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к ДЦД находится в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1, предпочтительно в диапазоне от 15 : 1 до 25 : 1, при этом по усмотрению количество ингибиторов нитрификации (в1) может составлять менее 0,3 % массы, предпочтительно менее 0,1 % массы, предпочтительнее менее 0,04 % массы, наиболее предпочтительно менее 0,02 % массы.

18. Состав удобрения, описанный в п. 15, не содержит ингибиторов нитрификации (в1).

19. Состав удобрения, описанный в любом из п. 15—18, представляет собой водный состав (l).

20. Состав удобрения, описанный в любом из п. 15—18, находится в твердой форме.

21. Состав удобрения, описанный в п. 20, отличается тем, что соединения (а) и (б) равномерно распределены по грануле и/или частице.

22. Состав удобрения, описанный в п. 21, содержит дополнительные соединения (б), присутствующие в оболочке вокруг гранулы и/или частицы.

23. Применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, в качестве ингибитора нитрификации, при котором здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы сохраняется или не подвергается значительному негативному влиянию.

24. Применение согласно п. 23 отличается тем, что оно предназначено для снижения показателей нитрификации как минимум приблизительно на 70 % или

более, предпочтительно как минимум приблизительно на 80 % или более, предпочтительнее как минимум приблизительно на 90 % или более, наиболее предпочтительно полное ингибирование активности нитрификации в сравнении с контролем без ингибиторов нитрификации.

25. Применение согласно п. 24 отличается тем, что одно или несколько соединений (б) выбраны из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций.

26. Применение согласно любому из п. 23—25 отличается следующим:

- а) общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- б) общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- в) общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно

более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

27. Применение согласно любому из п. 23—26 для ингибирования (по меньшей мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2) отличается тем, что включает следующее:

- а) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в ингибирующем нитрификацию количестве, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций;
- б) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);
- в) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:
  - (i) так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
  - (ii) соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум приблизительно 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум приблизительно 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум приблизительно 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

г) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

**28.** Применение согласно п. 23 дополнительно включает следующее:

- а) повышение эффективности использования азота (ЭИА) не менее чем на 5, 10, 15 или 20 %,
- б) замедление процесса нитрификации в почвах,
- в) ингибирование первых этапов процесса нитрификации, при которых аммонийный азот преобразуется в нитритный азот,
- г) поддержание концентрации нитритов в почве ниже фитотоксичного уровня,
- д) обеспечение ингибирования нитрификации в экологически уязвимых почвах,
- е) обеспечение ингибирования нитрификации с низким воздействием на окружающую среду или
- ж) уменьшение количества коммерческих ингибиторов нитрификации, таких как ДЦД и нитрапирин.

**29.** Применение согласно любому из п. 23—28 отличается тем, что используется на полях, где растут пшеница, овощи, фрукты, орехоплодные культуры или газонная трава.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Метод ингибирования (по крайней мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2), включающий следующие этапы:

- а) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в количестве, ингибирующем нитрификацию, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;
- б) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);
- в) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:
  - (i) так чтобы отношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1, и как минимум приблизительно 1,1 : 1, предпочтительно как минимум приблизительно 1,5 : 1, предпочтительнее как минимум приблизительно 2 : 1 и/или
  - (ii) соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум приблизительно 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум приблизительно 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум приблизительно 100 млн<sup>-1</sup>;

а также

- г) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

2. Метод, описанный в п. 1, отличается тем, что здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы, поддерживается

или не подвергается существенному негативному влиянию, при этом предпочтительно следующее:

- а) общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- б) общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- в) общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

3. Метод, описанный в п. 1 или 2, отличается тем, что одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем в количестве:

- а) так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и
- б) соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум приблизительно 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум приблизительно 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум приблизительно 100 млн<sup>-1</sup>.

4. Метод, описанный в любом из п. 1—3, отличается тем, что показатели нитрификации снижаются как минимум приблизительно на 70 % или более, предпочтительно как минимум приблизительно на 80 % или более, предпочтительнее как минимум приблизительно на 90 % или более, наиболее предпочтительно полное ингибирование активности нитрификации в сравнении с контролем без ингибиторов нитрификации.

5. Метод, описанный в любом из п. 1—4, отличается тем, что аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) наносят на почву и/или листву в растворе с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б).

6. Метод, описанный в любом из п. 1—5, отличается тем, что аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) наносят на почву и/или листву в виде однородной твердой смеси с одним или несколькими соединениями, ингибирующими нитрификацию (б).

7. Метод, описанный в п. 6, отличается тем, что аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) и соединения, ингибирующие нитрификацию (б), наносят на почву и/или листву в виде гранул или частиц, включающих аммонийсодержащие (а1) и/или аммонийпродуцирующие удобрения (а2) и соединения, ингибирующие нитрификацию (б).

8. Метод, описанный в п. 7, отличается тем, что аммонийпродуцирующие удобрения (а2) содержат мочевины, а соединения, ингибирующие нитрификацию (б), присутствуют в оболочке вокруг гранул или частиц мочевины.

9. Метод, описанный в любом из п. 1—8, отличается тем, что соединение (б), ингибирующее нитрификацию, представляет собой полисульфидную соль; предпочтительно полисульфид кальция.

10. Метод, описанный в любом из п. 1—9, отличается тем, что соединение (б), ингибирующее нитрификацию, представляет собой тиосульфатную соль, предпочтительно тиосульфат аммония, и/или тиосульфат калия, и/или тиосульфат кальция.

11. Метод, описанный в любом из п. 1—10, отличается тем, что ингибирующее нитрификацию соединение (б) представляет собой соль сероводорода, например  $\text{NaHS}$ .

12. Метод, описанный в любом из п. 2, 3 и 10, предпочтительно в п. 2, 3, 4 и 10.

13. Метод, описанный в любом из п. 1—12, отличается тем, что отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет от 1,5 : 1 до приблизительно 6 : 1, предпочтительнее приблизительно от 2 : 1 до 5 : 1.

14. Метод, описанный в любом из п. 1—13, отличается тем, что удобрение (а) выбирается из группы, состоящей из мочевины, КАС (карбамидо-аммиачной смеси), гидроксида аммония, нитрата аммония, сульфата аммония, безводного аммиака или их смесей.

15. Состав защищенного удобрения (I) содержит следующее:

- а) одно или несколько аммонийсодержащих удобрений (а1) и/или одно или несколько аммонийпродуцирующих удобрений (а2);
- б) одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов;
- в) при этом отношение «общего защищаемого азота» к «сере из соединений (б)» составляет не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, предпочтительнее не более чем приблизительно 7 : 1;
- г) при этом количество соединений, ингибирующих нитрификацию (б), составляет как минимум приблизительно 13 % массы, а количество

удобрений (а) предпочтительно составляет как минимум приблизительно 40 % массы по отношению к общей массе состава, включая воду.

**16.** Состав удобрения, описанный в п. 15, содержит по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1) и/или по меньшей мере один ингибитор уреазы (в2), отличный от соединений (б).

**17.** Состав удобрения, описанный в п. 16, содержит по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1), предпочтительно содержит по меньшей мере один ингибитор нитрификации (в1), представляющий собой ДЦД, при этом отношение (мас./мас.) количества серы (S) из соединений (б) к ДЦД находится в диапазоне от 5 : 1 до 40 : 1, предпочтительно в диапазоне от 15 : 1 до 25 : 1, при этом по усмотрению количество ингибиторов нитрификации (в1) может составлять менее 0,3 % массы, предпочтительно менее 0,1 % массы, предпочтительнее менее 0,04 % массы, наиболее предпочтительно менее 0,02 % массы.

**18.** Состав удобрения, описанный в п. 15, не содержит ингибиторов нитрификации (в1).

**19.** Состав удобрения, описанный в любом из п. 15—18, представляет собой водный состав (l).

**20.** Состав удобрения, описанный в любом из п. 15—18, находится в твердой форме.

**21.** Состав удобрения, описанный в п. 20, отличается тем, что соединения (а) и (б) равномерно распределены по грануле и/или частице.

**22.** Состав удобрения, описанный в п. 21, содержит дополнительные соединения (б), присутствующие в оболочке вокруг гранулы и/или частицы.

**23.** Применение одного или нескольких соединений (б), выбранных из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, в качестве ингибитора нитрификации, при котором здоровое состояние почвы, предпочтительно здоровое состояние микробиома почвы сохраняется или не подвергается значительному негативному влиянию.

**24.** Применение согласно п. 23 отличается тем, что оно предназначено для снижения показателей нитрификации как минимум приблизительно на 70 % или

более, предпочтительно как минимум приблизительно на 80 % или более, предпочтительнее как минимум приблизительно на 90 % или более, наиболее предпочтительно полное ингибирование активности нитрификации в сравнении с контролем без ингибиторов нитрификации.

**25.** Применение согласно п. 24 отличается тем, что одно или несколько соединений (б) выбраны из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций.

**26.** Применение согласно любому из п. 23—25 отличается следующим:

- a) общая биомасса микроорганизмов, определенная через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общая микробная биомасса, определенная через 6 недель после внесения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, а лучше всего более 90 % от общей биомассы микроорганизмов в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- б) общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединений (б) в почву и/или нанесения на листву, сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество активного фермента уреазы, определенное через 6 недель после внесения соединения (б) составляет более 70 %, предпочтительно более 80 %, лучше всего более 90 % общего количества активного фермента уреазы в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали каким-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке; и/или
- в) общее количество дождевых червей сохраняется или не подвергается значительному отрицательному влиянию, преимущественно общее количество дождевых червей, определенное через 6 недель после применения соединений (б), составляет более 70 %, предпочтительно

более 80 %, а лучше всего более 90 % общего количества дождевых червей в сравнении с контрольным участком, который не обрабатывали какими-либо из соединений (а) и (б), но в остальном подвергали идентичной обработке.

27. Применение согласно любому из п. 23—26 для ингибирования (по меньшей мере частичного) нитрифицирующей активности аммонийсодержащих (а1) и/или аммонийпродуцирующих удобрений (а2) отличается тем, что включает следующее:

- а) внесение в почву и/или нанесение на листву одного или нескольких соединений (б) в ингибирующем нитрификацию количестве, которые выбраны из группы, состоящей из (б1) полисульфидов, и/или (б2) тиосульфатов, и/или (б3) гидросульфидов, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из тиосульфатов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тиосульфата аммония, тиосульфата кальция, тиосульфата калия и их комбинаций;
- б) при этом одно или несколько соединений (б) вносятся одновременно, до или после внесения удобрений (а) в почву и/или нанесения на листву таким образом, чтобы соединения (б) находились в непосредственном контакте с аммонийсодержащими (а1) и/или аммонийпродуцирующими удобрениями (а2);
- в) при этом одно или несколько соединений, ингибирующих нитрификацию (б), применяются в следующем количестве:
  - (i) так, чтобы соотношение (мас./мас.) «общего защищаемого азота» к «серу из соединений (б)» составляло не более чем приблизительно 8 : 1, предпочтительно не более чем приблизительно 7,5 : 1, а лучше всего не более чем приблизительно 7 : 1, и/или
  - (ii) соответствовало содержанию в почве S (серы), которое составляет как минимум приблизительно 50 млн<sup>-1</sup>, предпочтительно как минимум приблизительно 75 млн<sup>-1</sup>, а лучше всего как минимум приблизительно 100 млн<sup>-1</sup>;

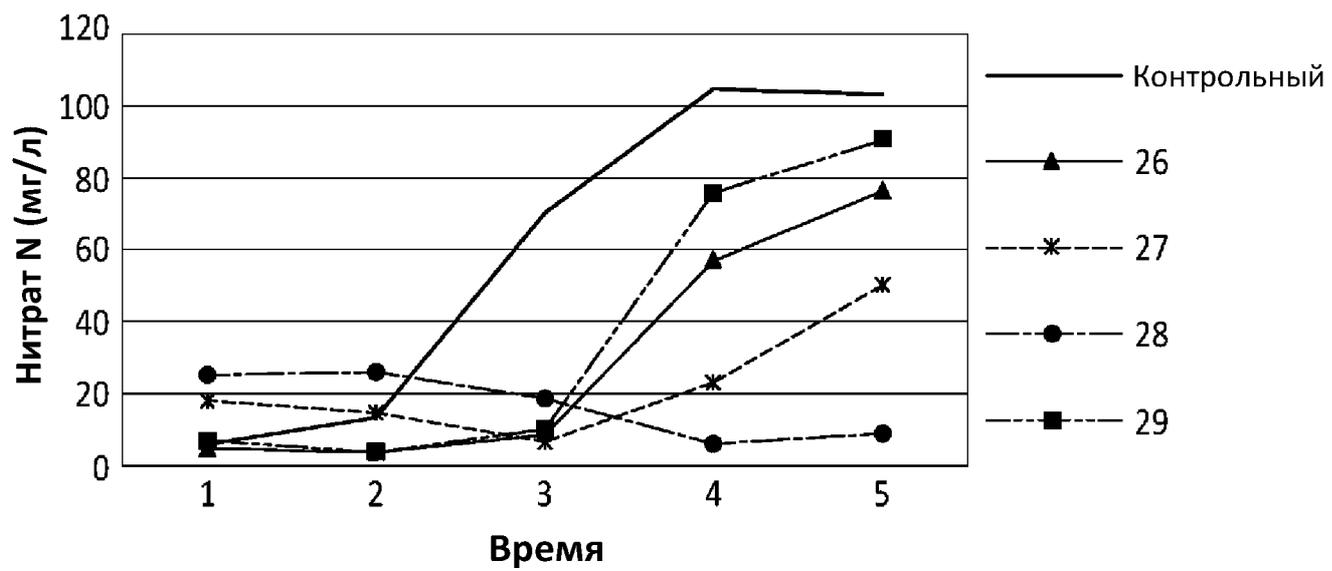
а также

г) при этом соединения (б) отличаются от соединений (а).

**28.** Применение согласно п. 23 дополнительно включает следующее:

- а) повышение эффективности использования азота (ЭИА) не менее чем на 5, 10, 15 или 20 %,
- б) замедление процесса нитрификации в почвах,
- в) ингибирование первых этапов процесса нитрификации, при которых аммонийный азот преобразуется в нитритный азот,
- г) поддержание концентрации нитритов в почве ниже фитотоксичного уровня,
- д) обеспечение ингибирования нитрификации в экологически уязвимых почвах,
- е) обеспечение ингибирования нитрификации с низким воздействием на окружающую среду или
- ж) уменьшение количества коммерческих ингибиторов нитрификации, таких как ДЦД и нитрапирин.

**29.** Применение согласно любому из п. 23—28 отличается тем, что используется на полях, где растут пшеница, овощи, фрукты, орехоплодные культуры или газонная трава.



Фиг. 1