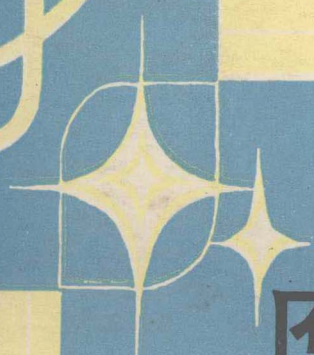




全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教材指导委员会审定



腐殖质化学

● [美] F. J. 斯蒂文森 著

● 夏荣基 译

● 二化工业月

北京农业大学出版社

全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教材指导委员会

腐殖质化学

[美] F. J. Stevenson 著

夏荣基 译

土化专业用

北京农业大学出版社

(京) 第164号

图书在版编目 (CIP) 数据

腐殖质化学 / (美) 斯蒂文森 (Stevenson, F.J.) 著;
夏荣基译. —北京: 北京农业大学出版社, 1994.6
书名原文: Humus chemistry 著者原题无汉译名
全国高等农业院校教材
ISBN 7-81002-557-0

I. 腐...

II. ①斯...②夏...

III. ①土壤化学-腐殖质-高等学校-教材 ②腐殖质-土壤
化学-高等学校-教材

IV. S153.6-43

北京农业大学出版社出版

(北京市海淀区圆明园西路2号)

北京农业大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 20.75印张 505千字

1994年5月第1版 1994年5月第1次印刷

印 数: 1—1000

定 价: 9.50元

内 容 简 介

本书全面论述了有关土壤腐殖质化学的各个方面，全书共分18章，从有机质转化、分布到功能开始，遍及浸提方法和有机质组成，有机N及其转化，有机P和S化合物，碳水化合物，脂肪，腐殖物质形成的生物化学，官能团，降解和化学结构，光谱研究方法，腐殖质胶体性质、电化学和离子交换性质，有机质与金属离子的反应及络合物稳定常数，粘粒-有机质络合物和稳定性结构的形成，有机质与农药反应，以及有机质在成土过程中的作用等。内容丰富，适于高年级学生、研究生以及有关农药、石油、海洋地质等方面工作人员参考之用。

译者的话

本书是 F. J. Stevenson 在伊利诺衣大学讲授腐殖质化学课程时的参考材料，内容涉及面广，有一定深度，适于有关的高年级学生以及研究生和有关科技工作人员参考之用。

迄今为止，除本书外，还未见到有从化学（尤其是有机化学）的角度出发，对土壤有机质各个方面作比较全面论述的书籍。所用材料也是作者写书时研究现状中比较新颖的。科学资料的汇集和归纳亦比较完善。

由于腐殖质本身是复杂的不均一物质，以及当前研究水平所限，有机质研究中几个困扰的问题在本书中尚未能得到妥善的解决，例如浸提剂、腐殖质结构等等，目前只能提出各家的学说以及曾经试用的方法等，用来反映研究现状。相信在其它学科更多地渗入以及新技术更多地采用以后，问题会逐步得到解决。

本书的一个缺点，是俄国和原苏联的资料引用得较少。而原苏联的有机质研究工作，具有悠久的历史，强大的队伍，和大量的成果，以及在科学思想上有着不少独到之处。

从总体看，本书是一本供学生及有关研究、生产人员良好的参考书，可为农业、地质、石油化学等方面的工作人员提供有价值的信息。

夏荣基

1991. 10. 9

前 言

鉴于长期以来对土壤、沉积物和自然水中有机物质的化学和反应深感兴趣,及过去20年来这方面取得了重大的进展,加之新和强有效技术的应用,重新激起了对这个题目的关注。目前,已积累了相当大量的资料,应该整理出这本书供教学之用。根据作者所知,目前尚未有适于学生和新研究者所用的腐殖质化学的简明教科书。虽然可以找到专门的综述和单行本,而这些资料大多数都是面向高级研究人员或专家的。

这本书主要是作为研究生和高年级学生选修一个学期的土壤有机质化学和土壤生物化学时的参考教科书。它是以作者在伊利诺衣大学所教一门课程的经验为基础,学生被认为已经有了有机化学和分析化学的训练。由于重点是放在基础有机化学和环境中自然有机物质的反应,这本书将对某些科学领域的研究者都有相当大的价值。这些学科包括土壤学、地球化学、卫生工程、环境科学等等。同时希望,这本书对高级研究者也有价值,虽然他们可能发现有删节和不足之处。部分的原因是由于试图在一本书中提供这个题目的、包罗尽可能广泛的内容所引起的。本书的所有读者都将觉察到还有许多工作要做。

本题目适当地安排为四部分。第一部分(第1、2章)是关于有机物质转化(着重在 ^{14}C 的研究)以及提取和分组方法。第二部分(第3章至第7章)主要研究土壤中各类已知有机化合物的化学和分布,如糖类、脂类,及含N、P和S的组成成分。本部分的第4章着眼于通过 ^{15}N 研究而显示的土壤N素转化的动力学。第三部分由第8章至第13章则提供了所谓腐殖物质(胡敏酸、富啡酸等)的基础有机化学,这部分的一些内容对于一般学生可能太深。本书一个特殊重要的部分(第4部分,第14章至第18章)是研究有机物质的缩合和相互作用,例如与多价阳离子、粘土矿物和农药的结合等。

和大多数最新的教科书一样,这本书包括了比任何一门土壤有机质或土壤生物化学所涉及的更多的内容。题目中的材料作了如此安排:在正规的学习中,有些段落或章节可以略去。所增加的材料,可以增进这本书对研究者和认真的学生的适用性。本书对有关学科如土壤化学、土壤微生物学、地球化学、卫生工程和环境科学都可作为有价值的参考书。

本书的一种功用,是对每个题目提供必需数量的我们的知识,因此,书中引用了相当广泛的参考书。由于篇幅所限,不可能包括全部文献,而参考文献的选择是相当随意的,在有些情况下全面收集文献的确定所采用的顺序是办不到的。如有重要著作被遗漏,作者谨致歉意。

在这种性质的任务中,错误在所难免,作者可能对所讨论的某些研究有错漏误述之处,欢迎改正和提出意见以便改进。

感谢伊利诺衣大学的研究生和职员,他们鼓励和帮助准备这本书。特别要感谢Kathryn Biondic制作了许多解释说明。

F. J. Stevenson

乌尔巴拿, 伊利诺衣

1981年11月

目 录

第1章 有机质的转化、分布和功能	1
土壤的有机质含量	1
综合腐解过程	5
土壤有机质研究中 ^{14}C 标记基质的应用	7
土壤的 ^{14}C 测定年代	10
有机质在土壤中的功能	12
对环境的重要性	14
摘要	15
参考文献	16
第2章 土壤有机质的提取、分组和一般化学组成	19
简短的历史综述	19
浸提方法	25
以溶解度特性为依据的分组	29
纯化	32
摘要	36
参考文献	37
第3章 土壤氮素的有机形态	39
土壤氮素分组	39
氨基酸	46
氨基糖	55
其它生物化学化合物	57
土壤有机氮的稳定性	62
摘要	63
参考文献	63
第4章 土壤氮素转化的动力学	68
土壤中的内部氮素循环	68
土壤氮素研究中 ^{15}N 的应用	69
氨和亚硝酸盐与有机质的化学反应	73
就地固定的铵和C/N比率	81
摘要	85
参考文献	86
第5章 有机磷和硫化化合物	89
C / N / P / S 比率	89

有机磷化合物	90
有机硫化合物	99
摘要	105
参考文献	105
第6章 土壤碳水化合物	109
土壤碳水化合物的的重要性	109
结构和分类	109
在土壤中的状态	111
土壤碳水化合物的定量测定	118
摘要	125
参考文献	125
第7章 土壤脂类	127
土壤腐殖质的脂类含量	127
在土壤中的功能	130
组成	134
摘要	141
参考文献	142
第8章 腐殖物质形成的生物化学	144
腐殖质合成的主要途径	144
木质素学说	146
多酚学说	151
糖-胺缩合	158
腐殖物质形成概要	160
摘要	161
参考文献	161
第9章 腐殖物质的活性官能团	163
腐殖物质的元素含量	164
官能团分析的方法	164
含氧官能团的分布	172
成岩的转化作用	175
摘要	177
参考文献	178
第10章 降解产物和化学结构	180
试验方法和结果	180
腐殖物质的热解和对“芳香度”的估计	189
腐殖物质的结构基础	190
摘要	193
参考文献	193

第11章 分光光谱法	196
紫外和可见光区.....	196
红外光谱学.....	198
电子自旋共振 (ESR) 光谱.....	206
核磁共振 (NMR) 光谱.....	208
摘要.....	209
参考文献.....	209
第12章 腐殖物质的胶体性质	211
胶体状态.....	211
分子量和颗粒大小.....	212
电子显微镜下胡敏酸的形态特征.....	221
用X-射线衍射作结构评价.....	222
小角度X-射线散射.....	222
用凝胶过滤法评估分子大小.....	224
摘要.....	226
参考文献.....	227
第13章 电化学和离子交换性质	229
胡敏酸和富啡酸的酸性本质.....	229
腐殖物质对交换性阳离子的选择.....	239
有机质对土壤阳离子交换量 (CEC) 的贡献.....	240
腐殖物质被聚电解质絮凝.....	243
电泳.....	245
氧化-还原电势.....	245
摘要.....	246
参考文献.....	246
第14章 土壤中包括金属离子的有机质反应	248
金属络合物的性质.....	249
土壤中螯合反应的重要性.....	250
土壤中过渡金属离子的形态.....	251
作为天然螯合剂的生物化学化合物.....	254
金属离子被胡敏酸和富啡酸束缚.....	256
摘要.....	259
参考文献.....	259
第15章 金属与胡敏酸和富啡酸络合物的稳定常数	262
一般考虑.....	262
离子交换平衡法.....	263
碱滴定法.....	266
SCATCHARD标绘法.....	270

其它方法.....	272
摘要.....	273
参考文献.....	274
第16章 粘粒-有机复合物和稳定团聚体的形成	276
粘粒胶体的本性.....	276
粘粒对规定的有机化合物的吸附.....	277
自然界见到的粘粒-有机复合物	283
有机质在形成土壤中稳定团聚体的作用.....	288
摘要.....	293
参考文献.....	293
第17章 土壤中包括农药的有机质反应.....	295
腐殖质化学与农药行为的关系.....	296
吸附机理.....	301
农药对土壤有机质的相对亲和力.....	305
摘要.....	306
参考文献.....	306
第18章 有机质在土壤形成过程中的作用.....	308
岩石和矿物的风化.....	309
在土层分化中的重要性.....	311
有机质和土壤分类.....	314
摘要.....	315
参考文献.....	315

第1章 有机质的转化、分布和功能

土壤中植物和动物残余物的分解,构成一个基本的生物学过程,其中碳(C)以 CO_2 的形式再循环到大气中,氮(N)成为有效态的 NH_4^+ 和 NO_3^- ,其它的伴随元素(磷、硫和多种微量养分元素)成为高等植物所需的形态。在这个过程中,有些C同化为微生物组织(土壤生物体),有一部分则转化为稳定的腐殖质,同时有些原有的腐殖质则进行矿质化,结果,总的有机质含量维持在某一稳定状态的水平,它是土壤和管理系统的特征。

作为引论的这一章,对与腐殖质合成和组成有关的有机质转化,给予了适当的透视,重点放在应用 ^{14}C 标记基质的现代研究上。其它题目包括影响土壤的有机质含量的因素,全部腐解过程,和土壤中腐殖质的功能。背景读物包括Campbell、Jenkinson、Paul和Veen、以及Stevenson和Wagner的文献综述。

土壤的有机质含量

土壤的有机质含量,变化很大。典型的草原草地土壤(如软土)在表层15cm可含有机质5%~6%,砂土则少于1%。排水不良的土壤(潮始成土)通常都含接近10%的有机质。热带土壤(氧化土)以有机质含量低著称。^{4,6}

为了所有的实践目的,土壤的有机质含量要和N素含量相对比。有机质的C/N比率通常是在10至12范围内,而较高值的出现也不是不经常的。由于很易用凯氏法测定,N常常被用作有机质含量的指标。

地球表面和到16km深的各个贮存库,其含C量录于表1.1。可以看到,土壤C的质量,超过了所有其它表面贮存库总和的数量。然而,土壤C贮存库($30\sim 50\times 10^{14}\text{kg}$)与沉积物中的总量($200000\times 10^{14}\text{kg}$)比较起来,则是少的。

如需要更多的关于地球C循环方面的资料,我推荐Bolin⁷和Garrel⁸等的作品。

自然过程导致具有不同有机质含量的土壤的发育,这与所谓的土壤形成因素有关。

有机质 = f (时间、气候、植被、母质、地形、……)

这里 f 表示“依赖于”或“…的函数”,点点表示可能还包括其它因素。

在Jenny的经典研究中,⁹⁻¹² 每个土壤形成因素都作为独立的变数。

有机质 = f (气候)时间、植被、母质、地形、……

在评价任何一个给定的因素时,要求其它因素维持恒定,但这在自然状况下是很难达到的。虽然有此缺点,在应用Jenny⁹⁻¹²倡议的方法去研究时,向我们提供了对影响土壤有机质含量的因素的真实了解。按照Jenny⁹的意见,在美国的壤质土中,决定有机质和N素含量的土壤形成因素,其重要性顺序为:气候>植被>地形=母质>年龄。

时间因素

在排水良好的土壤中,有机质并非随时间无限地积累起来,而是在气候、地形、植被和母质成土因素支配下达到一个平衡水平。在各种因素作用下,因素的许许多多组合,造成了众多土壤有机质含量的巨大差异,即使在局部地区也是如此。

表 1.1 各贮存库的C含量^a

贮存库	C含量, 10^{14} kg
地球表面	
大气CO ₂	7
生物体	4.8
淡水	2.5
海洋, 温度突变层以上	5~8
土壤有机质	30~50
至16km深	
海洋有机碎屑	30
煤和石油	100
深海溶质C	345
沉积物	200000

^a 采自Bolin⁷。

土壤中有机质积累速率的资料,来自对泥流、开挖河岸、沙丘、道路断面和退却的冰川、冰碛物的时间延续或年代延续研究。Stevenson⁴曾综述这类资料,指出有机质积累速率在头几年是迅速的,以后逐渐变慢,在一个时期中达到平衡,其变化为细质地母质的110年到沙质地区的1500年。

虽然对土壤中有机质平衡水平的建立,提出过若干推论,但还未证明那一个是完全满意的。包括有下列的解释:(1)所形成的有机胶体(例如腐殖酸类)抗微生物的侵袭,(2)腐殖质与矿物质相互作用而防止腐解(例如多价阳离子和粘粒),(3)一个或多个主要养分元素(N, P, S)的限制,形成了所能合成的稳定腐殖质数量的最高限额。⁴

气候的影响

气候是最重要的单因子,它决定了在任一给定地区的植物种类的分布,植物物质的生产量,和土壤中微生物活动的强度,因而这个因素在决定有机质水平中起着显著的作用。从整体来考虑气候,潮湿的气候导致形成森林群丛及灰土(灰化土)和淋溶土(灰棕色灰化土和红黄色灰化土)的发育;半干旱气候导致形成草地群丛和软土的发育(湿草原土、黑钙土和栗钙土)。草地土壤的腐殖质含量,超过所有其它通气良好的土壤;荒漠、半荒漠和某些热带土壤的腐殖质含量最低。

排水不良条件下形成的土壤(有机土和始成土),并不依照气候的方式。在这些土壤中由于缺氧,在颇大的温度范围内妨碍了微生物对有机残余物的完全分解。

Jenny和他的合作者^{9,10}广泛地研究了气候对土壤中有 机质和N水平的影响。美国中部半湿润区沿自北至南断面上的土壤,年平均温度每升高10℃,土壤含N量便降低2~3倍。这种关系虽然不能直接扩大到其它地区,¹³然而众所周知,温暖气候带土壤有机质的含量一般都较低。

对于随着年平均温度升高而土壤有机质含量降低,对此有几种解释。Jenny^{9,10}试图将有机质水平与温度对微生物活性的影响联系起来,但这种方法没有考虑温度对光合作用(形成原材料以供合成腐殖质)的影响,因而可加以批评。Senstius¹⁴认为热带土壤的有机质含量低,是由于较暖的温度下微生物活性高。

Enders¹⁵提供了真正稳定的腐殖质合成的独特的概念。他的结论是,合成和保存具有高N含量腐殖物质的最好土壤环境,是环境中经常地和突然地在发生变化(即湿度和温度);结果,在严酷的大陆性气候中形成的土壤,其有机质和N含量高。Harmsen¹⁶应用这个相同的原理去解释草地土壤比耕地合成的腐殖物质多,认为前者的表土中有机基质的结合以及温度,水分和日照的经常而剧烈的波动,导致它合成更多的腐殖物质。

增加降雨(气候的水分组分)对土壤有机质含量的影响,是推动了植物的更大增长,结果产生了更多的制造腐殖质的原材料。形成的植物物质并随后归还到土壤中的数量,可以由干旱和极地地区的痕量,变为温暖气候下的每公顷数吨,后者常年都有植物生长。根和地上部都可作为腐殖质合成的能量来源。

沿美国中部从西到东横断面的草地土壤,根系深度和草被厚度与有机物质穿透深度之间,存在着一定的相互关系。⁴

植 被

众所周知,其它因素固定时,草地土壤的有机质含量(例如软土)实际上要高于森林土(例如淋溶土)。其理由包括:(1)在草类下产生较多的合成腐殖质的原材料,(2)草地土壤中硝化作用受抑制,因而导致N和C的保存,(3)腐殖质在根际合成,而草类的根际比森林植被大得多,(4)草类下通气受到限制,因而有利于有机质的保存,(5)草地土壤含盐基多,推动了木质素对NH₃的固定。可能是几个因素结合而起作用,其中最重要的是(3)。

在森林土壤的情况下,有机质在剖面中的分布与上不同,叶残落物与矿物质相混合。在排水良好和充分供应钙的落叶阔叶林下的土壤(淋溶土),通过蚯蚓和动物微生物的活动,残落物充分与矿质层混合,在这种情况下,表层10~15cm土壤的矿物质颗粒被腐殖质包被。另一方面,有效钙少时(灰土),叶残落物不与矿质层混合,而是在土壤表面形成席状层,富含有机质的酸性(粗)腐殖质层在土壤表面积累起来,只有矿质层的最上面部分被腐殖质所沾染。

母 质

母质主要通过影响质地而起作用。如所周知,在任一给定的气候带下,如果植被和地形是固定的,有机质含量便决定于质地的特性。以有机-矿质复合体的形式固定的腐殖质,使有机质得以保存。因此,质地粘重的土壤比壤质土壤含有较多的有机质,后者又比砂质土壤

的有机质为多。

有机质具有某些特性,例如抗拒微生物的侵袭,以及可以用化学浸提剂提出,表明它是与矿物质紧密结合的。有机质的保留,也可受到粘土矿物类型的影响,蒙脱石类粘粒对有机分子具有高吸附容量,在保护含氮组分免受微生物攻击方面特别有效。

地 形

地形,或称地势起伏,通过它对气候、径流、蒸发和蒸腾的影响而对土壤有机质含量产生影响。地形的局部变化,例如圆丘、斜坡和洼地等,改变了植物的微气候, Aandahl¹⁷对后者的定义为与土壤剖面十分邻近的气候。洼地土壤的气候为“局部潮湿”,比圆丘土壤的有机质含量高,后者的气候为“局部干旱”。

自然潮湿和排水不良的土壤,通常含有机质多,因为一年中潮湿季节以嫌气环境占优势,妨碍了有机质的分解。

种植作物的影响

通过人类活动,土壤有机质含量发生显著变化。通常而不总是如此,当土壤第一次进行耕种时,有机质水平便下降。^{1,4}

早期发现,例如Salter和Green的工作¹⁸表明,轮作中包括豆科作物的N素(和有机质)损失最少,而连续种植条播作物的则损失最大。有一定意义的一条是这种损失或多或少与时间有线性关系。因此,除非发生变化,有机质含量将最终达到绝对最低,例如接近于零。Salter和Green导出下列方程式,以说明N素的损失:

$$N = N_0 K^t, \text{ 或 } \frac{dN}{dt} = -rN$$

其中 N_0 为起始N含量, K 为种植一年作物以后N素遗留的份数, r 为N的年损失率。

Jenny¹⁹对美国玉米带一般耕种条件下;所得的土壤N素损失结果,总的说来是与Salter和Green以及其他人对种植作物造成有机质水平下降的结果是相符的。另一方面,他的发现表明,有机质的损耗远远没有完成,并最终达到新的平衡。对于玉米带土壤,Jenny发现头20年约损失25%的氮素,第二个20年损失10%,第三个20年损失7%。Jenny¹⁹改变了Salter和Green¹⁸的方程式,加入了一个每年N素回归土壤的因素,

$$\frac{dN}{dt} = -rN + A$$

A 为年增加率。

这个方程式可以写成

$$N = \frac{A}{r} - \left(\frac{A}{r} - N_0 \right) e^{-rt}$$

因此,以 N 对 e^{-rt} 作图,得到一条直线,在此线中的“ y ”相交点(A/r)可作为预期的平衡值, $(N_0 - A/r) e^{-rt}$ 则为变化过程。后者随时间的变化幅度,提供了建立平衡的速率的量度。

Bartholomew和Kirkman²⁰应用图解法,得到几个长期轮作试验的实验小区的常数 A 和 r 。简而言之,他们的结果与Jenny的观察是相符的,即可以预期平衡水平在种植50~100年的时期内达到。

土地耕种后土壤N素(和有机质)含量的下降,不能完全归因于可以合成腐殖质的植物残体数量的减少。由于耕种而改善了通气性,可以导致微生物活动加强和有机质损失增加。每次风干土壤变湿时,呼吸速率便暂时增强,而耕种过程中大量新鲜土壤要经受重重反复的干湿作用,因此通过这种过程将损失大量有机物质。耕种在刺激微生物活性的最主要效应,可能是使原来不受影响的有机质暴露于微生物侵袭之中。

许多研究结果表明,大多数农业土壤若要维持高水平有机质,必须在作物序列中包括一种草地作物,或经常施用大量的有机残余物(例如动物厩肥)¹⁴。

许多研究者都指出,种植使土壤有机质损失,但有少数人认为是增加的¹⁴,他们说这是由于增添了植物和动物残余物,或对起初有机质含量低的土壤引入了豆科作物。

Jenkinson²¹在洛桑试验站对多年连作大麦长期施用厩肥于土壤的结果表明,土壤N含量连续增加。小区于1852年建立,于94年后(1946)结束时还未达到平衡水平。

综合腐解过程

土壤中有机残余物的腐解可以描述为几个阶段。蚯蚓和其它土壤动物在使新鲜植物物质变小中起着重要的作用,进一步的转化则由微生物产生的酶类来进行。微生物侵袭的起始阶段,其表征是易分解有机物的迅速损失。用以合成细胞的基质C的数量,其变化自10%至70%,决定于土壤微植物的本性和合成微生物细胞的数量。霉类和有孢子细菌在消耗蛋白质、淀粉和纤维方面特别活跃,副产物包括 NH_3 、 H_2S 、 CO_2 、有机酸和其它不完全氧化的物质。在随后的阶段中,有机中间产物和新形成的生物体组织被一群广泛不同的微生物所侵袭,产生新的生物体和C进一步以 CO_2 的方式丢失²²。分解的最后阶段,以抗性较强的植物部分如木质素的逐渐分解为特征,其中放线菌和霉菌起着主要的作用。

土壤生物体

土壤中生活着大量微生物。细菌的数量特别多,通常每克土达到十亿个或更多。其次为放线菌,每克土往往有数亿个。真菌数目的变化很大,但正常的数量是每克土1000万~2000万。藻类的数目较低,典型的是每克土1万~300万。原生动物为每克土100万;线虫为每克土50或更多。

曾试用一些方法来测定土壤中和沉积物中生物体组织的数量,例如计数微生物的总数和测定代谢活性,后者包括 O_2 的吸收, CO_2 的产生,酶活性,热的形成和三磷酸腺苷(ATP)的含量。

生物量估计是以微生物计数为基础,这需要细胞重量的知识。假设一种典型的土壤,每克土含有 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$ 细菌,据Alexander²³的估计每个细胞的平均重量为 $1.5 \times 10^{-5} \mu\text{g}$,则细菌的总鲜重,按较低值计算为 $0.15 \sim 1.5 \text{g/kg土}$,或约 1115kg/ha-m 。同样,应用Alexander的数值每克土有 $10 \sim 100 \text{m}$ 的真菌菌丝,其平均直径为 $5 \mu\text{m}$,比重为1.2,

因此 1 kg 土中真菌组织的鲜重, 按较低值计算将为 0.24~2.4g, 或 1800kg/ha-m 土壤。所以, 虽然在大多数土壤中细菌的数目远远超过真菌, 而后的总生物量较大, 因为其细胞重量较大。土壤中微生物的数量及其生物量具有日变化和季节变化, 并受像湿度、温度和能量供应等因素所支配。

O₂的吸收和CO₂产生的测定, 常用来作为微生物活性的量度, 但所得的数值不易解译为微生物量。Jenkinson^{24,25}应用了一种独特的方法, 即用三氯甲烷消毒土壤, 并测定用未消毒土壤接种后所产生的CO₂, 一小部分有机质迅速转化为CO₂, 这用来粗略地估计生物量。在土壤中已发现多种酶类(见下节)并曾试图用它们的活性与土壤全部代谢活性相联系。

用来衡量活跃微生物生物量的一种通用技术, 必须符合下列要求:²⁶

1. 要测定的组成成分必须存在于所有的活细胞中, 而不存在于死细胞中。
2. 它必须不存在于所有非生命物质中。
3. 它必须以相当均匀的浓度存在于所有细胞中, 无论环境的应力如何均如此。
4. 所应用的技术必须相当迅速并容易应用于包括大量样品在内的大规模方案。

许多科学家认为应用生物发光技术测定腺苷5'-三磷酸(ATP)时, 可以合理地符合上述条件。Paul和Johnson²⁷曾提出了测定土壤中ATP的方法。

土 壤 酶

所有生物化学作用都决定于或相关于酶的存在。由于作为微生物能量来源的基质复杂多变, 因此可以料到土壤会含有一大批各种各样的酶。关于这个项目的研究工作, 曾在几篇文献综述中加以讨论^{28~30}。每种土壤可以具有其独特花样的专性酶类²⁹。

必须知道, 土壤中的酶不是用直接分析的方法来测定的, 而是通过它们将一给定的有机基质转化为已知产物间接地测定的。举例来说, 尿酶的活性是从下面的反应来估量: 尿素 $\rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ 。

与土壤中微生物的数目相似, 酶活性不是固定的, 而是随生物和非生物条件发生波动。这些因素如水分、温度、通气性、土壤结构、有机质含量、季节变化和土壤处理, 所有这些都影响着酶类的有无和丰富与否。当原始土地第一次开垦种植时, 土壤酶的种类和数量发生显著的变化。Thornton³⁰等为了辩论的目的, 曾研究了应用酶的数据作为表示土壤特征的一种方法的可能性。

土壤酶不易从土壤中回收, 它们之中只有很稀少一些曾分离为纯净形态。由此使某些研究者得出结论: 大多数酶是与粘土矿物和/或腐殖质复合或固定的。

在潮湿沉积物中的转化

潮湿沉积物中的特殊状况, 显著地改变了微动物和大动物的活性。因此, 上述关于排水良好土壤的许多概念, 都不能应用于渍水环境, 例如湖沼、溪流、泛滥土壤、泥炭、沼泽等等。潮湿沉积物不但支持了一群不同的植物微生物, 而且有机质分解的速率亦慢得多; 不但如此, 代谢作用的最终产物也不相同。潮湿沉积物中的特殊有机化合物列于表 1.2。它们包括多种多样的致癌物质的合成, 例如甲基汞, 二甲基肿, 二甲硒和不同类型的亚硝酸胺。Alexander³¹曾讨论过微生物在从无毒物质合成危险物质中所起的作用。

表1.2 潮湿沉积物的特殊有机化合物

类 别	说 明
发酵产物	不完全氧化, 导致形成 CH_4 、有机酸、胺、硫醇、醛和酮
改变或部分改变的 有机残体	类胡萝卜素、甾醇和来自叶绿素的卟啉, 与略有改变的木质素在一起
合成有机化合物	许多人造化学药品(如DDT), 在煤气状况下分解缓慢
致癌化合物	合成甲基汞、二甲基砷、二甲硒和不同类型的亚硝胺

土壤有机质研究中 ^{14}C 标记基质的应用

研究土壤中植物残体分解的传统方法, 是去测定土壤和植物残体一起培养时 C (成为 CO_2) 的丢失, 减去无植物残体时所培养土壤的 C 丢失。这种方法有严重的局限性, 包括当土壤原有腐殖质的数量相当大而植物残体的数量相对较少时, 测定区分开的 CO_2 释放量会有高的分析误差。应用 ^{14}C 标记基质, 可以相当准确地追踪所加植物残体的分解, 并可鉴别所加的 C 结合到各个腐殖质组分中的情况。

最早应用 ^{14}C 于研究工作的是Bingeman等³²及Hallam和Bartholomew³³, 他们研究了施用有机物质对原有腐殖质分解的效应。此后, 发表了约100篇文章, 应用 ^{14}C 并涉及到有机质分解的许多方面^{2,3,5}。

为了研究土壤中C的转化, 将一定数量的 ^{14}C 标记植物组织加入到已知数量的土壤中, 在恒温恒湿中培养。在一定的时间间隔收集放出的 CO_2 , 通常收集在碱中, 然后测定 ^{14}C 的含量³⁴。由于基质中 ^{14}C 的比活度是已知的, 放出的 CO_2 可以区分开土壤有机质和所加的C源。在田间条件下进行的实验, 由于很难作到定量地回收 CO_2 , 土壤中遗留C的 ^{14}C 活度, 用燃烧土壤残余物并分析放出的 CO_2 中 ^{14}C 含量而获得。

在一个实验终了时, 或在给定的时间间隔以后, 可以把有机质提取出来并分组, 分析每个组成分的 ^{14}C 。一般而言, ^{14}C 标记植物残体分解的研究表明, 残体在起初很快受到侵袭, 但在几个月以后, 虽然还有相当大量的植物C遗留在土壤中, 其速率降低到一个低值。一部分残留C为微生物产物的形态, 另一部分为抗分解的植物残余物, 如图1.1所示。分解作用随时间而变慢, 并非完全是由于不同植物组成分的分解速率不同(木质素被侵袭很慢), 还因为易分解组成分(糖类、纤维素等)重新合成微生物组成分, 后者比原来的植物物质抗分解。对于C转化为微生物组织后的高度稳定性, 在用 ^{14}C 标记代谢物的研究中曾加以证实。³⁵⁻³⁹

目前曾进行过几个在田间条件下C循环的研究。⁴⁰⁻⁴⁶ 对于温带土壤, 在第一个生长季以后约有 $\frac{1}{3}$ 的所施C遗留在土壤中。在较冷和较热的区域, 可以预期会有不同的C遗留值。第一年以后C的遗留结果归纳于表1.3。

应用 ^{14}C 标记植物残体的田间研究结果表明, C随时间而增加其抗分解性。在Jenkinson所作的实验中⁴⁵, 第一年以后约有33%的施入C遗留在土壤中, 其中约有 $\frac{1}{3}$ 被认为是在微生物细胞中。4年以后, 这部分C约有20%是在微生物细胞中。原有残体分解迅速, 估计其半衰期为14~30日; 第一年以后残余C的平均存留时间约为4年。在特定环境下, 原有腐殖质