

第一章 土壤有机质

土壤是固态地球表面具有生命活动、处于生物与环境间进行物质循环和能量交换的疏松表层，又是能生长植物的复合生物地球化学材料^[1]。土壤有机质是土壤具有生物学性质和结构的基本物质，既是生命活动的条件，也是生命活动的产物。土壤犹如地球的皮肤，有机质就犹如构成这种皮肤的蛋白质。

尽管土壤有机质大家都熟知，但给出一个统一的定义却很难，因为不能把土壤中的生命活体（微生物、小动物），未腐烂的或有一定程度腐烂，但解剖结构清晰可见的植、动物残体看成是土壤有机质。而土壤有机质含量的测定，尚无法将生命活体及植、动物残体从土壤完全分出，区分程度也无统一标准，常因人因目的不同而异。土壤有机质含量的含义也不尽相同，有的指实测结果（尽管除去根系方法不统一），有的用实测结果代表土壤中某几部分有机物质。理论上不明确、方法上不统一及个人使用习惯的不同，往往给工作和数据比较带来不便。

植物残体与其分解形成的有机物质之间，大块植物残体和微小植物残体之间，非生命体和生命体之间，异源有机物质与一般土壤有机质之间，在分解特性和对土壤、农业生产和环境的作用等方面都有很大差别。对土壤有机质首先应有一个明确的概念、定义及分组模式，逐渐完善测定方法并制定统一标准。可以认为，土壤有机物质包括异源有机物质（如进入土壤的有机污染物、有机废弃物、农用工业有机物及相关副产物等）和正常来源的有机物质。后者包括：① 生命体形式有机物质，如微生物、小的动植物及土壤内活的植物根系等；② 非生命体形式有机物质，如未腐烂的和部分腐烂的破碎动植物残体。土壤有机质是土壤有机物质的主体，通常占 90% 以上，主要是微生物、小动植物的生命活动产物及由生物残体分解和合成的各种有机物质，包括非腐殖物质（占土壤有机质的 20%~30%，是已知有机化学结构的化合物）和腐殖物质（是土壤有机质的主体，占 70%~80% 以上，是经腐殖化作用形成的、具有特异性的、多相分布的类高分子化合物）：

广义的土壤有机质（soil organic substances）指的是存在于土壤中的

一切含碳有机物。它包括土壤中破碎的植、动物残体，微小生命体和其分解、合成的各种有机物质，以及微小的异源有机物质。

土壤中任何一维都不大于 2 cm 的大块有机物如树干，完整的、大的动物尸体、植物残体，属于土壤异物，测定时可将其拣出。以往文献中的土壤有机质数据，指的是非生命体形式有机物质，但测定时无法将其与生命体形式的微生物分开，所以有机质含量实际上已将这部分生命体形式的有机物质包括进去。

非生命体形式有机物质，一部分是未分解的植、动物残体（多与土壤机械混合），另一部分是已经分解了的植、动物残体及其转化合成产物（多与土壤物理包裹或化学结合），占非生命体形式有机物质的 90% 以上。Stevenson F J(1994) 认为，土壤有机质（soil organic matter）就是腐殖质（humus）。一般在概念上对这两部分是分开的，但在测定上却没有分开。鉴于目前人们所提供的数据、研究目的、方法，与土壤有机质概念的接近程度不同，在本书中使用的土壤有机质定义只能尽量地接近腐殖质，即狭义的土壤有机质。

这样可以建立以下几种方法上的定义：① 广义的土壤有机质指一定含水量的原状土，未经风于磨碎，在一定压力下通过一定筛孔后（2 cm），测定的土壤有机物质总量。② 狭义的土壤有机质或称为腐殖质指土壤经人为或机械挑出异源有机物质、生命体形式和非生命体形式中未腐烂或半腐烂的动植物残体后，风干磨碎，通过一定的筛孔后（2 mm），测定的土壤有机物质总量。③ 用 $d = 1.6$ 的多聚钨酸钠（SPT），将狭义的有机质区分为非腐殖物质和腐殖物质。用传统方法将腐殖物质区分为胡敏酸（HA）富里酸（FA）和胡敏素（Hu）。

狭义的土壤有机质，也是一个来源、组成、结构和性质相当复杂的混合物。本章拟从土壤化学的角度，重点讨论土壤有机碳库（soil organic carbon pools, 简称 SOCP）、非腐殖物质（non-humic substances）和腐殖物质（humic substances）方面的内容。

1.1 土壤有机碳库与碳循环

从几年到几千年、几百公里到几千公里时空尺度讨论土壤有机碳库及相关物质的循环。数字虽是估算的，但有助于理解土壤有机质对环境及全球气候变化的重要性。

1.1.1 土壤有机碳库与相关圈层碳库

1.1.1.1 土壤有机碳库

土壤有机碳库(SOCP)是指全球土壤中有机碳的总量。植物通过光合作用固定的大气中碳素,一部分以有机质形式贮存于土壤。土壤碳库是陆地生态系统中最大的碳库。不同学者选用的数据和取的土层深度不同,对SOCP的估算值不同,有的估算值为3000~5000 Pg(1 Pg = 10^{15} g),有的估算值为2500 Pg^[3]或700~3000 Pg、1200~1600 Pg 有的对1 m土层内的估算值为1555 Pg。但SOCP的范围可能是1200~1600 Pg,为陆地植物碳库的2~3倍、全球大气碳库的2倍。陆地生态系统中的土壤碳库,以森林土壤中的碳为最多,占全球土壤有机碳的73% 其次是草原土壤的碳,占全球土壤有机碳的20%左右。粗略地估计我国的SOCP为185.7 Pg碳,约占全球土壤总碳量的12.5%。

1.1.1.2 土壤及相关圈层碳库

土壤圈(pedosphere)位于大气圈(atmosphere)、生物圈(biosphere)、水圈(hydrosphere)和岩石圈(lithosphere)之间,并与各圈层进行物质与能量交换(图1-1)^[6]。

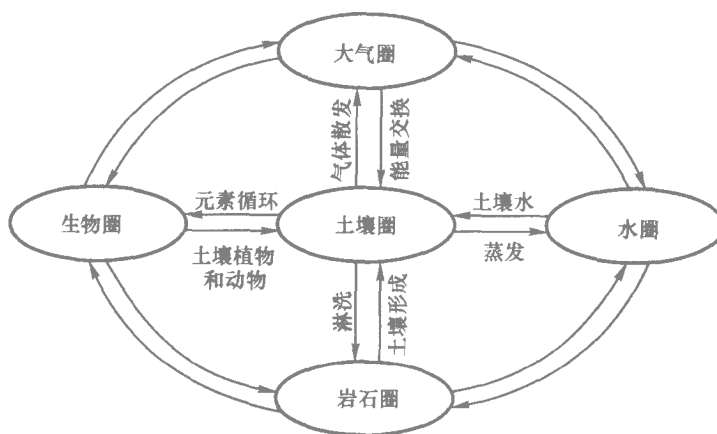


图 1-1 土壤圈与大气圈、生物圈、水圈和岩石圈之间的物质与能量交换

其它圈层的碳库、土壤无机碳库(SICP)与SOCP互相影响。可统计的、有比较意义的各圈层碳库见表1-1。

表 1-1 土壤及相关圈层碳库

碳库名称	代号	碳贮量/Pg	说 明	参考文献
土壤碳库	SCP	3300	1 m 土层	[6]
大气碳库	ACP	740		[5]
生物碳库	BCP	420~830	陆地植物	[2,4,5]
岩石碳库	LCP	$2\sim 10\times 10^7$	煤、石油、沉积物(至 16 km 深)	[2]
水域碳库	HCP	750~1050	不含深海溶质碳(温度突变层以上)	[2]

表 1-1 中:① SCP 中的 SOCP 和 SICP 分别为 1555 Pg 和 1750 Pg。SICP 的估算比 SOCP 更粗,主要是以碳酸盐的形式分布于半干旱地区的干旱土、始成土、软土、淋溶土和新成土的碳。② BCP 中,陆地植物占绝大多数,为 827 Pg;海洋生物仅为 2 Pg。③ LCP 的统计更不确定,一般含煤和石油,为 10 000 Pg;主要是沉积物中的碳,为 2×10^7 Pg。④ HCP 中仅统计淡水中的碳,为 250 Pg;温度突变层以上的海水碳,为 500~800 Pg。海洋深水中的溶质碳(主要是无机碳)数量很大,为 34 500 Pg,没有统计在 HCP 内。

1.1.1.3 土壤有机碳的数量、活性与碳库管理指数

1. 土壤有机碳(SOC)的数量变化 从地球陆地表面开始有生命活动以来,特别是出现植物以后,便开始形成土壤。在自然土壤形成初期,随着太阳能的输入, SOC 含量逐渐增加,并随土壤的发育而达到动态平衡。自然土壤一旦被垦种,这种平衡便被打破, 30~40 年内达到新的动态平衡。若原来 SOC 含量较高,往往随耕种年数的增加而降低,特别是在开垦前 20 年中土壤有机质分解迅速, SOC 含量降低,活性有机质的比例下降以后 SOC 分解速率变慢,又逐渐达到新的动态平衡, SOC 含量稳定在比荒地低的水平上。若原来土壤的 SOC 含量较低,耕种后进入土壤的有机物质数量较荒地明显增加, SOC 含量逐步提高,并稳定于一定的水平。在一定生物气候条件下,土壤的 SOC 含量是一个与土壤矿物组成相适应的、有限的平衡值。

增加 SOC,可改善土壤质量和提高土壤环境容量。土壤质量的改善主要表现在土壤结构、根系深度、土体性能、有效水量、土壤生物多样性、元素循环和养分保存等方面。提高土壤环境容量主要表现在水质量、大气组成和污染物容量等方面。水质量受土壤结构抗蚀性、水和溶质运移的影响;气体组成则多受土壤发射痕量气体 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 和 NO 等的影响。

有机无机复合体、微团聚体和大团聚体的形成，是土壤保持碳的主要途径。微生物副产物是稳定土壤团聚体的重要胶结剂。稳定的团聚体为 SOC 提供了抗微生物分解的物理保护。土壤圈过程对 SOCP 的影响见图 1-2^[6]。

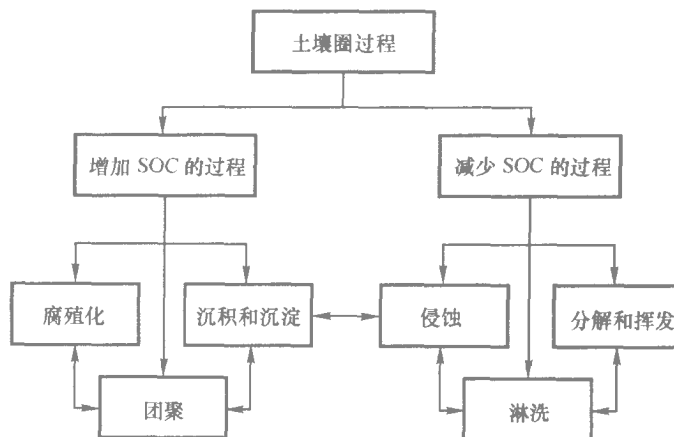


图 1-2 土壤圈过程对 SOCP 的影响

2. SOC 活性和 SOCP 管 理 用 $0.333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 将 SOC 分为活性碳 (CL) 和非活性碳 (CNL) 两部分，计算碳管理指数 (CMI)。

$$\text{碳库指数 (CPI)} = \text{CT}_{\text{样}} / \text{CT}_{\text{标}} \quad (\text{CT 为总碳量})$$

$$\text{活性指数 (LI)} = (\text{CL} / \text{CNL})_{\text{样}} / (\text{CL} / \text{CNL})_{\text{标}}$$

$$\text{碳管理指数 (CMI)} = \text{CPI} \times \text{LI} \times 100$$

这与用 KMnO_4 方法测定 SOC 反应性及胡敏酸活化度一致。土壤开垦后 SOC 反应性和胡敏酸活化度下降，施用未腐解的有机物料，使 SOC 反应性和胡敏酸活化度提高^[7]。土壤耕作后 CT 下降，CL 减少，CPI 和 LI 也下降，在 4~18 年的耕作中，CMI 从 100 下降到 23~45。但若注意施肥管理或进行覆盖或种苜蓿草，CMI 也可提高 (110~140) 或不降低 (96)^[6]。

1.1.2 碳循环

1.1.2.1 全球碳循环

各碳库之间碳的转化和流动构成全球碳循环。它包括海洋生态系统碳循环和陆地生态系统碳循环（图 1-3）^[5]。海洋生态系统中海洋和大气间的碳通量为 $105 \sim 107 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$ 。陆地生态系统中各碳库间的碳通量为 $62 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

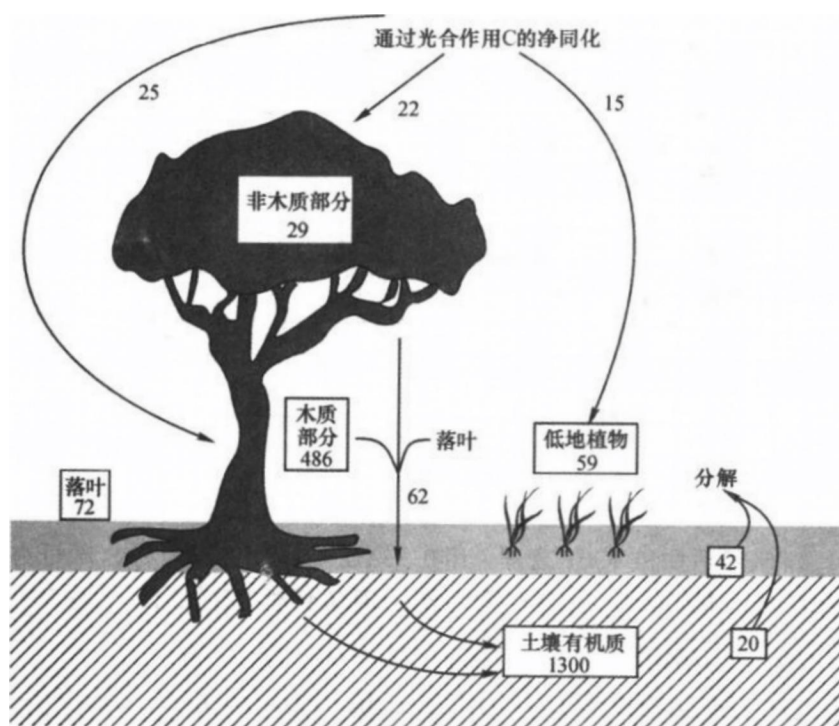


图 1-3 陆地生态系统碳循环 (单位 $\text{Pg} \cdot \text{a}^{-1}$)

陆地植物每年固定 $120 \text{ Pg CO}_2 - \text{C}$, 有约 $1/2$ 的碳因呼吸作用以 CO_2 的形式返回大气。净光合作用每年形成的 62 PgC 中, 分别有 40%、35% 和 25% 分布在森林木质部分、非木质部分和草原植被。每年进入土壤的有机碳为 62 Pg , 经土壤呼吸作用(包括有机残体的分解、土壤有机质矿化、微生物呼吸、根呼吸等)向大气释放 62 Pg 的 $\text{CO}_2 - \text{C}$ 。所以海洋生态系统和陆地生态系统的碳通量基本上平衡。但是, 各碳库的贮量是变化的, SOCP 和植物碳库可能分别在 $1200 \sim 1600 \text{ PgC}$, $420 \sim 830 \text{ PgC}$ 之间变动。净光合作用和土壤呼吸每年分别在 $40 \sim 80 \text{ PgC}$ 和 $50 \sim 76$

PgC 之间变动,大气中 CO_2 浓度不断升高。土壤中累积碳的三个主要过程是腐殖化、团聚作用和沉积作用。SOC 和 SIC 的淋洗及 DOC 的化学转化也是要注意的问题。

1.1.2.2 碳循环与环境

1. 碳循环与大气 CO_2 浓度 痕量气体占大气中空气的 0.04% (体积分数),其中 99% 以上为 CO_2 。陆地生态系统和海洋与大气的 CO_2 交换量各占整个 CO_2 循环总量的 50%。土壤每年向大气释放的 CO_2 为 50~76 PgC 占陆地生态系统与大气间碳交换总量的 2/3, 约为大气碳库的 1/10, 比陆地生态系统初级生产净吸收的碳量大 30%~60%, 也远远超过化石燃料燃烧每年向大气排放的 5 PgC。如果没有土壤呼吸(包括土壤生物呼吸和植物根系及菌根的呼吸)产生 CO_2 补充大气, 大气中的 CO_2 15 年将被耗尽。所以 SOCP 对 ACP 的 CO_2 浓度的影响很大。公元 900—1200 年,大气中 CO_2 浓度为 $250 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 公元 1700—1800 年为 $280 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 1994 年的浓度达 $358 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ (见图 1-4)^[6]。近 150 年大气中 CO_2 浓度增加了 $80 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 增幅达 35%。

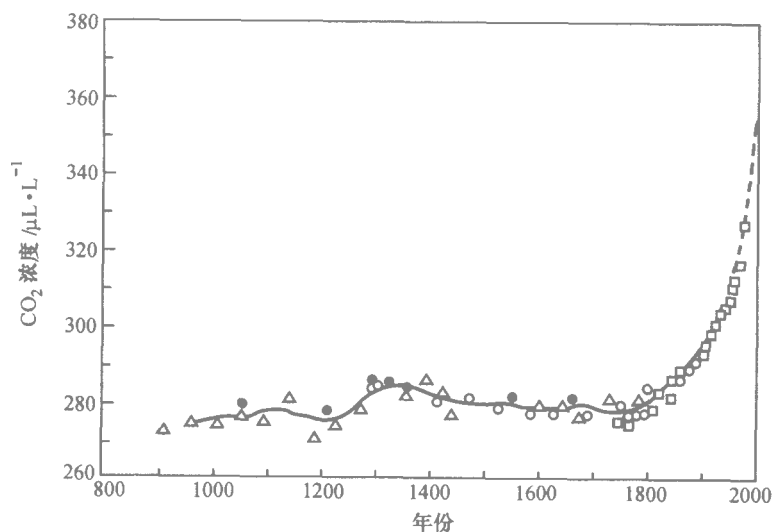


图 1-4 大气中 CO_2 浓度的变化

引起 CO_2 浓度升高的主要原因是土地利用的改变和燃烧化石燃料。

人类活动对土地利用和覆盖的变化是最直接影响土壤碳库的因子,影响最严重的是将自然植被转变为耕地。它减少了土壤有机质的输入,破坏了土壤有机质的物理保护,增强了腐殖物质的矿化作用,使土壤呼吸增加,土壤碳库储量降低。特别是在耕种的头 50 年,表土有机 C 损失 30%~50%。森林生态系统中土壤的平均碳密度为 $189 \text{ Pg} \cdot \text{ha}^{-1}$,而草地和农田的土壤碳密度分别只有 $116 \text{ Pg} \cdot \text{ha}^{-1}$ 和 $95 \text{ Pg} \cdot \text{ha}^{-1}$ 。土地利用的改变每年对 ACP 贡献为 $(1.6 \pm 1.0) \text{ PgC}$,1950 年以来,SOCP 是大气 CO_2 浓度增加的最大贡献者。

控制气体交换的因素有温度、湿度、 E_h (受湿度和微生物影响) 和基质的有效性 (C 数量和质量)。草原和阔叶林富含养分,缺乏木质素,而针叶林则相反。对 CO_2 的控制主要通过对微生物活动的控制。冷和淹水可减少 CO_2 排放,但会形成 CO_2 潜在来源的泥炭 (占 SOCP 的 24%)。温带湿润条件下 CO_2 产生的多;温带干旱条件下,植物量少,土壤有机质含量低, CO_2 排放量小。热带土壤有机质分解快,是 CO_2 短期内增加的主要原因。从有利于分解的角度,曾提出了木质素-纤维素指数等有机质的质量指标,但近年来对有机质的密度分组 (SPT) 比 KMnO_4 测定的易分解有机碳似乎更有意义。

2. 碳循环与大气中 CH_4 浓度 陆地生态系统与大气的交换除 CO_2 外,还有 CH_4 、 N_2O 、 NO 、 CO 、 H_2S 和 S 等痕量气体的交换。这里只讨论 CH_4 。

CH_4 的代谢比 CO_2 复杂,土壤中既产生 CH_4 ,又消耗 CH_4 。全球每年进入大气 CH_4 的排放量约 0.41 PgC 。湿地土壤的 CH_4 每年排放量约 0.131 PgC ,占总排放量的 32%,其中自然湿地和水田分别为 86 TgC 和 45 TgC ($1 \text{ Tg} = 0.001 \text{ Pg}$)^[5]。如果包括白蚁和归还土壤的动物粪便,“土壤”的贡献可达 44%。其余的 CH_4 排放量来自海洋、动物、污泥和化石燃料。大气中每年有 386 TgC 的 CH_4 被氧化为 CO_2 。所以每年土壤净损失和大气净积累的 CH_4 可能为 $23 \sim 28 \text{ TgC}$ 。

湿地中 90% 的 CH_4 在回到大气之前被氧化成 CO_2 。水分未饱和的旱地土壤每年从大气中消耗掉 (氧化) 的 CH_4 为 $11 \sim 34 \text{ TgC}$,占大气 CH_4 总量的 3%~9%。 CH_4 氧化主要受 CH_4 在土壤中的扩散速度的影响。

CH_4 的产生离不开甲烷细菌 (metanogens),并在淹水后土壤 E_h 低于 -100 mV 的条件下才发生还原作用:



温度的影响也很大, Q_{10} 为 20~40 (Q_{10} 为温度每增加 10°C 反应增加的倍数, 一般生物系统为 2), 气候变暖会引起 CH_4 排放的增加, 控制 CH_4 的氧化会影响 CH_4 的排放。

甲烷氧化细菌 (methanotrophs) 将 CH_4 作为惟一的碳源和能源 (Lidstrom, 1992) 氧化。施用 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 肥会减少甲烷氧化细菌对 CH_4 的消耗 (大小和形状相似引起竞争), 提高大气中 NH_3 浓度, 增大温室效应。甲烷细菌可位于好气和厌氧界面, 将 CO_2 氧化成 CH_4 , 使之占到溶解气体的 10%。

植被对 CH_4 的影响, 是通过提供易分解有机 C (根, 新近的死根, 根系分泌物) 及植物本身 (湿地植物) 气体通道 (aerenchyma) 产生的 $\text{O}_2 - \text{CH}_4$ 交换来实现 (约有 90% 的 CH_4 是由这一通道排向大气的, 见图 1-5)^[6]。水分对 CH_4 的影响, 一般是旱田 CH_4 排放为负值, 长期淹水 CH_4 排放较高。

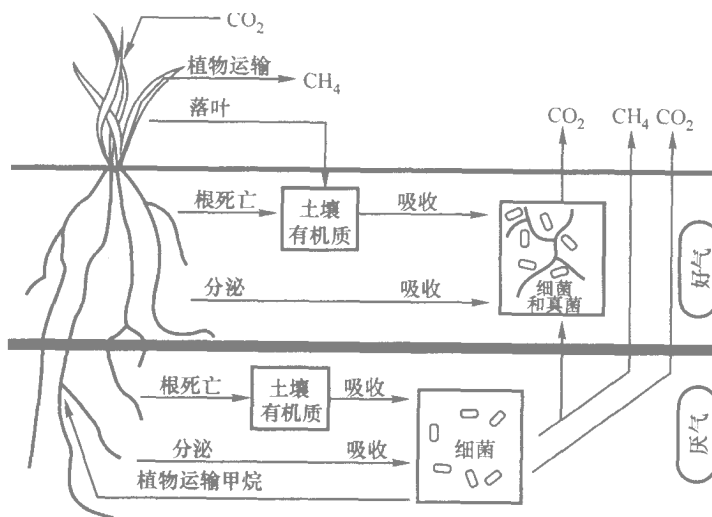


图 1-5 湿地植物生态系统的碳通量

3. CH_4 和 CO_2 对 ACP 环境的综合影响 湿地干燥可减少 CH_4 排放

而减弱温室效应,同时增加了 CO_2 排放和温室效应。但相同浓度下 CH_4 对温室效应的作用是 CO_2 的 21 倍,因此,湿地干燥可减弱温室效应,但又要注意 CO_2 和与 N 有关气体通量的变化。

1.2 非腐殖物质

在理论上,非腐殖物质是腐殖质中除去腐殖物质后剩余的部分,即腐殖质中不具备腐殖物质特点的化合物,如碳水化合物、氨基酸、氨基糖、叶绿素、肌醇磷酸脂、磷脂、有机酸、烷烯烃与多环烃、醇、甾醇、萜烯类、木质素等。它们的化学结构已知,绝大部分主要来源于植、动物生命体和残体。尽管非腐殖物质种类很多,但在腐殖质中一般不超过 30%,且多以聚合态和与粘粒相结合而存在,并互相转化。游离的非腐殖物质含量一般不超过腐殖质的 5%。因此,把非腐殖物质与腐殖物质完全分开在方法上极难,所以划分为腐殖物质和非腐殖物质主要是理论上和研究上的需要。

2.1 土壤中的碳水化合物

1.2.1.1 土壤碳水化合物的数量、来源和存在状态

碳水化合物构成了土壤有机质 5%~25%。Shorey 和 Lathrop 首次报告了土壤中有糖存在后,分离土壤中各种碳水化合物的报告相继出现。土壤碳水化合物主要源于植物残体,少量源于微生物和动物遗骸。

单糖和贮存多糖为光合作用的直接产物,在绿色植物能量代谢中占有重要地位。游离糖从植物嫩芽转送到异养区,以提供生物合成所需要的单元;而贮存多糖是保存能量的一种手段,可通过水解释放单糖供细胞呼吸时用。植物直接提供给土壤的碳水化合物有单糖、半纤维素、纤维素等,但它们在土壤中或多或少的被细菌、真菌、放线菌等微生物分解,而合成带有它们各自特点的多糖和其它碳水化合物。这些多糖是土壤大部分多糖的主体,它们或存在于微生物体内,或存在体外呈聚合态,或与粘粒、腐殖物质强烈结合不易被提取和分离纯化。游离单糖的含量是微量的。

土壤中较少的一部分碳水化合物由动物提供,存在的形态是糖元、蜗牛的半乳聚糖、核酸、几丁质和含有氮和硫的多糖类。微生物间接地给土壤提供碳水化合物,细菌、放线菌、真菌主要是分解植、动物残体,在自己的细胞中依次合成各种多糖和其它一些碳水化合物作为主要的代谢产

物。这些碳水化合物也能变成土壤有机质的一部分。

1.2.1.2 土壤碳水化合物的种类

土壤碳水化合物的种类几乎包含了自然界所有的碳水化合物，其结构、性质与一般化学或生物化学书中介绍的基本相同。下面是土壤中已被分离和鉴定的碳水化合物或化合物类别。

单糖：包括普通醛式单糖和酮式单糖。普通醛式单糖有葡萄糖、半乳糖、甘露糖、阿戊糖、木糖、核糖、岩藻糖、鼠李糖 酮式单糖有果糖。

二糖 蔗糖、纤维二糖。

低聚糖：纤维三糖。

多糖 纤维素、半纤维素、果胶物质、淀粉、菊粉。

氨基糖：氨基葡萄糖、氨基半乳糖、乙酰氨基葡萄糖。

糖醇 甘露糖醇、环己六醇(肌醇)。

糖酸：葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸。

甲基化糖：甲基木糖、甲基阿戊糖、甲基鼠李糖、甲基半乳糖。

下面讨论单糖和多糖，氨基糖将在含氮物质中讨论。

1. 单糖 植物中最重要的非结合态的糖是单糖（葡萄糖和果糖）和二糖(蔗糖),其它糖类如木糖、鼠李糖等数量较少。

单糖为高级多羟基醛或酮的衍生物，主要是环状结构，开链结构很少。普通六碳糖和五碳糖的一些环状结构见图 1-6,其中也包括几种天然的糖醛酸。环内含有 6 个 C 成员的环糖，称为吡喃糖；含有 5 个 C 成员的则称为呋喃糖。吡喃（六碳环）和呋喃（五碳环）的环化是通过 C-5 或 C-4 上的羟基分别与 C-1 上的半缩醛功能基连接。环的形成产生一个新的不对称碳原子 C-1, C-1 上—OH 基位置不同使单糖区分为 D 型和 L 型两种异构体（图 1-6 中的单糖为 D 型）。

2. 多糖 多糖是单糖通过配糖键脱水后连接起来的聚合物，通常含有 10 个以上的糖残基。聚合中总有异头碳 C-1 的羟基（半缩醛的羟基）参与。这个羟基可与邻近糖残基的除异头羟基以外的任何羟基缩合。

多糖的结构较复杂，主要描述其单糖的序列、糖的环型（六环糖或五环糖）、参与键合的碳原子及该键是 α 型或 β 型。许多情况下，多糖结合到蛋白质和脂肪组分上，含糖醛酸通常为酸性。图 1-7 为一些典型多糖的结构式。

纤维素，属结构性多糖(structural polysaccharide)，为 β -(1 $\rightarrow$ 4)-D 一吡喃葡萄糖单元的线形多聚体（可达 1000~10000 个葡萄糖单元），是

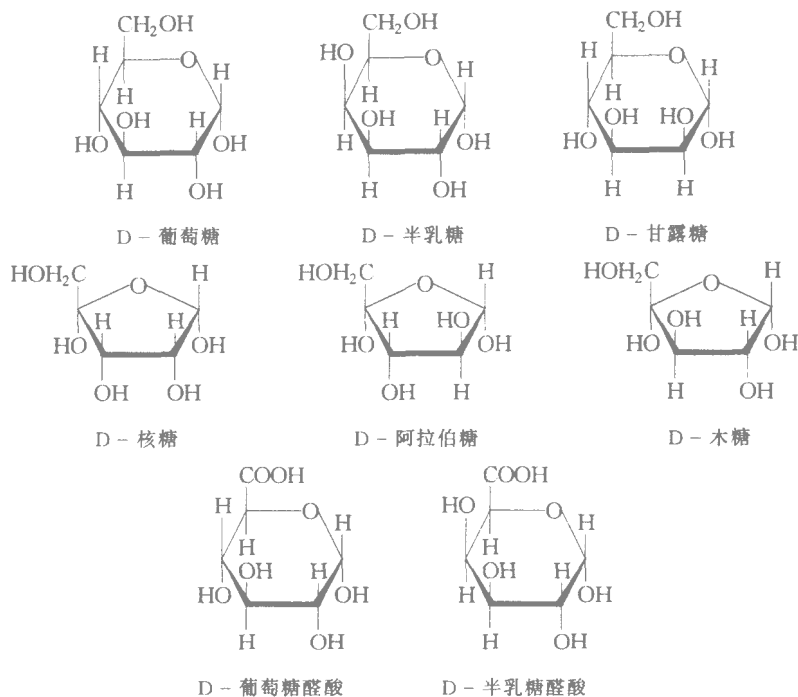


图 1-6 一些普通单糖的环状结构式

细胞壁构成成分，其含量随植物成熟度的增加而增加，幼嫩植物中不足 15%，木头、秸秆和老叶子中达 50% 以上。

半纤维素，一般是分支的，由一种以上的糖或糖醛酸（半乳糖醛酸）单元组成，占植物残体干重的 30%。最常见的半纤维素含有 50~200 个糖单元。

果胶物质(pectic substance)，即多聚半乳糖醛酸，是由 α -(1 $\rightarrow$ 4)-D-半乳糖醛酸吡喃单元组成的聚合物，其中半乳糖醛酸的 COOH 基部分或全部被甲基化，也是重要的细胞壁构成成分。

淀粉，是植物的贮存性多糖，其中线性的淀粉以 α -1,4-键相连，叫直链淀粉(amylose)；分枝的淀粉，是 α -1,4-键或 α -1,6-键相连的葡萄糖聚合物，叫支链淀粉(amylopectin)。

菊粉(inulin)，是线形的果糖聚合物，也是一类常见的贮存性多糖。

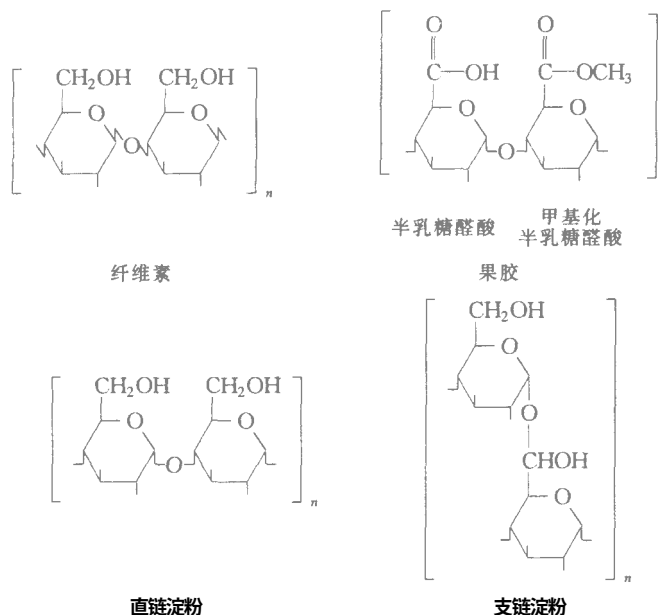


图 1-7 一些典型多糖的结构式

1.2.1.3 土壤碳水化合物的生物学稳定性及影响因素

碳水化合物可为土壤微生物利用，凡影响微生物活动的条件如温度、湿度、酸度、氧分压和养分含量等，也影响土壤碳水化合物的含量和稳定性。单糖为水溶性，易为发酵菌（xymogenous）利用，65%可进入微生物体，是微生物的速效碳源，易在土壤中分解、转化，平均存留时间短，游离单糖含量低。

多糖结构复杂，抗酶类的侵袭；与多价阳离子形成不溶性盐或螯合物；吸附在粘土矿物或氧化物表面；以及被腐殖物质吸附和揉合。

1. 结构复杂性 多糖是否抗酶类的降解，取决于多糖的结构。不同多糖的分解速率为淀粉>半纤维素>纤维素。土壤真菌和细菌可分解胞外酶降解纤维素，纤维素一旦成为小的单元（2~3个葡萄糖），就可进入细胞内(图 1-8)^[5]。‘棕色腐烂’真菌分解纤维素和半纤维素，留下木质素和芳香物料而产生棕色；‘白色腐烂’真菌分解木质素，积累大量的纤维素而产生白色。果胶物质的分解见图 1-9^[5]。许多细菌和真菌可产生胞外酶(淀粉酶)，把直链淀粉和支链淀粉水解为二糖(麦芽糖)，然后被麦

芽糖酶水解为单糖，进入糖酵解途径（glycolytic pathway）。菊粉可被菊粉酶(胞外酶)降解。

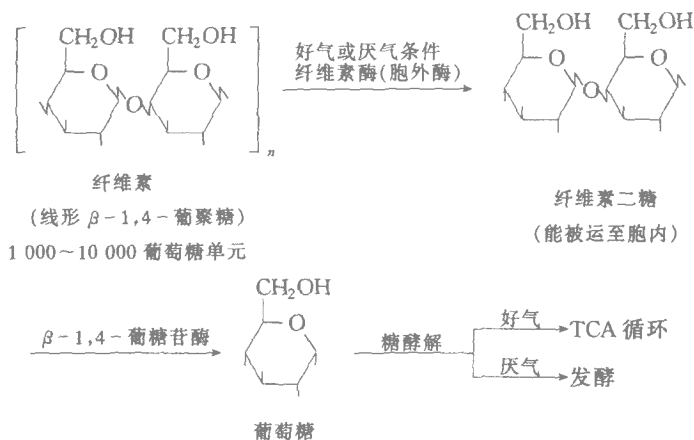


图 1-8 纤维素的生物降解

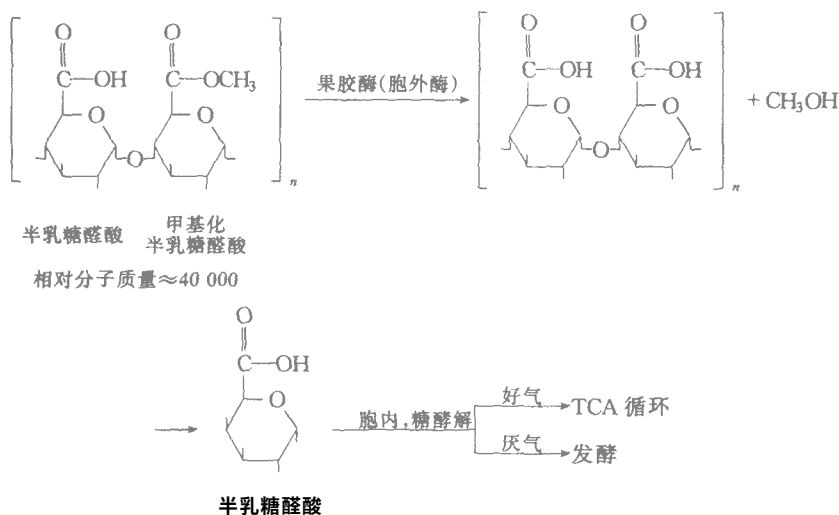


图 1-9 果胶物质的生物降解

2. 阳离子作用 金属离子影响多糖的生物合成，如受 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 影响的链霉菌 (streptococcus) 产生的透明质酸, 受 K^+ 和其它阳离子影响产生的淀粉等，并影响土壤中多糖的降解速率。金属离子与多糖形

成不溶性盐类或螯合物，也影响多糖的稳定性 [1]。

3. 与腐殖物质的关系 在多糖成为胡敏酸的因素中，若施入新鲜有机物料，有利于多糖的形成；未分解的有机物料碳水化合物含量高，并随腐殖化程度的增高而逐渐降低。

1.2.1.4 土壤碳水化合物的作用

土壤碳水化合物，为微生物提供碳源和能源，影响土壤的生物学和生物化学性质；尤其是多糖，影响团聚体特别是大团聚体的形成与稳定；与金属离子形成的配合物，可作为腐殖物质合成的建造单元（糖-胺缩合理论，见下节）含 N、P 的碳水化合物（氨基糖、肌醇六磷酸钙镁和核酸等）的矿化释放出养分；有些糖类能刺激种子发芽和根的延伸。

提取天然多糖的方法通常用水溶剂，如纯水、盐溶液、稀碱、稀酸等；有时也用非水溶剂，如 N,N-二甲基酰胺和二甲基亚砷 (DMSO) 或其水溶液等。所选择的溶剂或溶剂系统以及操作程序要使聚合物的降解和化学性质改变最小。但是，温和方法只能提取出土壤中总碳水化合物的 30% 左右，强酸剧烈处理土壤仍是测定土壤“总碳水化合物”较好的方法。

1.2.2 含氮物质

土壤表层中 > 90% 的氮素为有机态。1 m 深土层中的有机氮为 $100 \sim 3000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}(\text{N})$ 。土壤有机氮包括结合态氨基酸、游离氨基酸、氨基糖和未知态有机氮。未知态有机氮主要存在于腐殖物质中，可能包括铵和木质素反应的产物，醌和氮化合物的聚合产物，糖与胺的缩合产物；未知态有机氮以酰胺态为主 [8]。土壤中可识别的含 N 化合物是氨基酸、氨基糖和核苷类物质。

1.2.2.1 氨基酸

土壤中含游离氨基酸在 $2 \sim 14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间，多数氨基酸能为粘土吸附，色氨酸则不能。土壤中既含蛋白质氨基酸亦含非蛋白质氨基酸。

自 20 世纪 Suzuki 报道胡敏酸的酸水解液中含有天冬氨酸、丙氨酸、氨基戊酸和脯氨酸以来，便知道土壤中有氨基酸存在。1917 年已分离出的氨基酸就有谷氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、组氨酸和精氨酸 [2]。

土壤中氨基酸分布：土壤中氨基酸组成极端多变，不同气候带土壤中酸性、中性和碱性氨基酸 N 的相对分布情况如表 1-2 所示。

表 1-2 不同气候带土壤中酸性、中性和碱性氨基酸 N 的分布 (以 % 表示)^[2]

气候带	酸性化合物	中性化合物	碱性化合物
温带(7)*	12.6~25	66.6~76.2	8.4~9.8
亚热带(5)	0.8~10.9	61.2~70.8	10.3~35.5
热带(5)	1.2~6.4	65.0~85.6	8.0~29.1

* 括号中的数字表示土壤样品的数目。

土壤中氨基酸的存在状态：① 游离氨基酸，存在于土壤溶液中或土壤微孔隙中（一般 $< 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）；② 结合在粘土矿物外表面或内表面的氨基酸肽或蛋白质；③ 以氢键和 van der Waals 力或共价键结合在腐殖物质胶体上的氨基酸肽或蛋白质；④ 粘蛋白(氨基酸与 N-乙酰己糖胺、糖醛酸或其它糖类结合)；⑤ 含有粘肽的胞壁酸，从细菌细胞壁演化而来；⑥ 磷壁酸（多元醇、核糖醇或含酯键丙氨酸的线形高聚物）。

1.2.2.2 氨基糖

氨基糖是一大类物质的结构成分，例如与粘肽、粘蛋白结合，或小分子抗生素结合的粘多糖。土壤中有些氨基糖物质可以碱不溶的多糖类即以几丁质的形式存在，它是 N-乙酰氨基糖的多聚物，构成了细胞壁、结构膜和霉菌菌丝的骨架成分，起到类似于高等植物纤维的结构作用。通常认为氨基糖来自微生物、低级动物（如昆虫）。

含 N 碳水化合物或氨基糖占土壤表层 N 素的 5%~10%，Ca 饱和土壤、亚热带和热带土壤的氨基糖百分数较高（表 1-3）。土壤 N 素中氨基糖的比例，随土壤层次深度增加而增加，在 B 层达到最高值。

表 1-3 不同气候带土壤中氨基糖的分布（占土壤 N 素的百分数）^[2]

气候带	氨基糖	葡糖胺	半乳糖胺	葡糖胺/半乳糖胺
北极(6)*	4.5±1.7	2.8±0.4	1.7±0.5	1.7
凉温带(82)	5.3±2.1	3.4±0.9	1.9±0.7	1.8
亚热带(6)	7.4±2.1	5.0±1.5	2.4±0.7	2.1
热带(10)	6.7±2.1	3.9±0.8	2.8±0.5	1.4

* 括号中的数字表示土壤的数目。

1.2.2.3 其它含 N 化合物

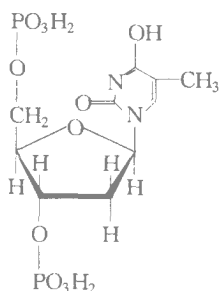
土壤中氨基酸和氨基糖以外的含 N 化合物含量很低，主要是核酸及其衍生物，叶绿素及其降解产物，磷脂类、胺类和维生素。

核酸及其衍生物：色谱法验证了土壤有机质水解液中有核糖核酸

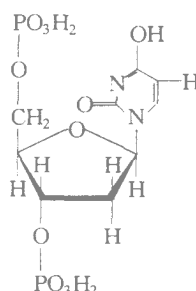
(RNA) 和脱氧核糖核酸(DNA) 存在, 主要从微生物 DNA 衍化而来。有的土壤还有来自植物 DNA 的 5-甲基胞嘧啶。

RNA 和 DNA 含腺嘌呤和鸟嘌呤及胞嘧啶, RNA 还含胸腺嘧啶, 含量为几十个毫摩尔每千克数量级, 以胞嘧啶和鸟嘌呤较多。

Anderson 用 NaOH 浸提土壤并分离出两种核酸衍生物: 胸苷-3',5'-二磷酸和脱氧尿核苷-3',5'-二磷酸, 其结构式如下:



胸苷-3',5'-二磷酸



脱氧尿核苷-3',5'-二磷酸

通常认为嘌呤和嘧啶框架 N 占土壤总 N 量的 1% 以下, 也有的占土壤 N 的 7.4% 和富里酸 N 的 18.6% ,如表 1-4 所示。

表 1-4 嘌呤和嘧啶框架 N 占土壤、胡敏酸、富里酸和胡敏素 N 的百分数^[2]

土壤	占土壤 N	占胡敏酸 N	占富里酸 N	占胡敏素 N
黑钙土(5)*	0.9~2.3	1.7~2.6	1.2~6.9	0.4~10.4
灰化土(5)	2.0~7.4	1.3~10.3	2.9~13.3	1.6~6.2
有机质土(3)	0.2~3.1	0.7~2.6	0.8~18.6	0.2~2.8
岩成土(1)	4.4	2.1	2.2	7.7
潜育土(1)	0.7	0.4	0.8	0.8

* 括号中的数字表示土壤的数目。

叶绿素及其降解产物: 每年都有大量叶绿素或其衍生物以植物残体及动物排泄物方式进入土壤, 其存留量一般较少, 酸性土壤和牧草地含叶绿素多些。土壤中叶绿素及其衍生物的含量, 用 90% 含水丙酮萃取物在 665 nm 处吸收峰强度来估计。

土壤中磷脂类物质, 以磷脂酰胆碱(卵磷脂)为最多, 其次是磷脂酰乙醇胺, 其结构式如下^[2]: