

土壤有机质

邹杰传

(中国科学院南京土壤研究所)

一、土壤有机质的涵义、研究内容及研究意义

(一) 土壤有机质的涵义和研究内容

土壤有机质是泛指以各种形态和状态存在于土壤中的各种含碳有机化合物。具体地说,它包括动植物残体、微生物体以及这些生物残体的不同分解阶段的产物和由分解产物合成的有机质——碳水化合物、含氮化合物、含磷化合物、含硫化合物以及具有特异性的腐殖质等。可见,土壤有机质实际上是由一系列的繁简不一、大小不均、性质各异、功能多样的各种有机化合物所组成的一个混合体。

研究土壤有机质的来源和它们在土壤中的转化规律,各种有机化合物的组成、性质,以及它们在土壤肥力中的作用和调节控制措施是土壤有机质的重要研究内容。

(二) 研究土壤有机质的意义

和矿物质一样,有机质也是土壤中必不可少的组成分之一。和矿物质相比,有机质占土壤重量虽远不及矿物质大,但是有机质在肥力上的作用却是巨大的。这就是人们研究土壤有机质的意义所在。

土壤有机质在土壤肥力中的作用是多方面的。概括地讲,可以分为直接作用和间接作用。直接作用是指有机质作为作物氮、磷及硫等营养元素的给源以及

有机质作为生理活性物质而影响作物生长发育而言的;间接作用是指有机质特别是腐殖质本身的胶体特性对土壤的吸收性能,阳离子代量性能,与土壤金属离子的络合性能以及对土壤缓冲性能等所产生的巨大影响,从而改善了土壤化学和物理化学性质,为作物创造一个好的生长环境。

现在,有一些国家正在发展所谓“设施农业”,即发展无土栽培(砂培、水培),并取得了很高的产量。但是,无土栽培体系在为作物提供适宜的营养水平、pH和营养液的浓度方面总不及有有机质的土壤体系来得稳定。再者,无土栽培方式所花费的代价是十分惊人的。因此,在一个相当长的历史时期内,无土栽培不可能取代土壤栽培。无土栽培只能是土壤栽培的补充。解决世界人口对粮食的需要,土壤栽培依然是一个最主要的生产方式。所以,无土栽培的成功,并不能证明土壤和土壤有机质的可有可无。

其实,土壤有机质的作用早已超越了土壤范畴。据Bohn (1976)的估算,土壤中有有机碳的总量为 30×10^{14} 公斤,这个数字超过了地球表面其它自然体中有有机碳的总和(大气中的 $\text{CO}_2 = 7 \times 10^{14}$ 公斤;生物体中的有机碳 $= 4.8 \times 10^{14}$ 公斤;新鲜水体中的有机碳 $= 2.5 \times 10^{14}$ 公斤;海洋中的有机碳 $= 5-8 \times 10^{14}$ 公斤),这就表明,土壤有机质在地球表面的碳素循环中居于一个举足轻重的地位。例如,大气中的 CO_2 如果得不到由于土壤有机质不断地分解所释放出来的 CO_2 的补充的话,那么,大气中的 CO_2 含量仅能供绿色植物进行25—30年的光合作用所需的碳源。这就明显地看出,

(上接第225页)

参考文献

- [1] F.J.Langmyhr and P.E.Paus: Anal.Chim. Acta, 43, 397—408, 506—507, 1968.
[2] B.Bernas: Anal.Chem., 40, 1682—1686, 1968.

- [3] P.L.Boar and L.K.Ingrom: Analyst, 95, 124—130, 1970.
[4] C.O.Ingamells: Anal.Chim.Acta, 52, 323—334, 1970.
[5] D.J.David: Analyst, 85, 495—503, 1960.

土壤有机质的周转对地球上生命的延续起着巨大的保证作用。

二、土壤有机质的来源及其构成

(一)土壤有机质的来源

一般地说,土壤有机质主要是来源于动植物残体。但是对于各个土壤来说,彼此之间还有很大的差别。例如,森林土壤不同于草原土壤,草原土壤又不同于耕地土壤。作为自然土壤的森林土壤和草原土壤,其有机质主要来源于生长在上的自然植被(木本或草本植物)的残体(地上部的枯枝落叶,地下部的死亡根系及根的分泌物)。而耕地土壤则不同,由于自然植被已不复存在,栽培的作物大部分又为耕种者取走,因而进入土壤中的有机残体远不及自然土壤丰富,它的有机质的主要来源是依靠人们施入土壤中的各种有机肥料(绿肥、堆肥及厩肥等)以及人畜排泄物和栽培作物的根茬和根的分泌物;作物的根茬和根的分泌物是一个不可忽视的数量,据研究,紫云英根量可达到它地上部重量的15%,水稻为25%;小麦根的分泌物亦可达到它的地上部重量的18—25%。

进入土壤的有机残体,尽管有的来自野生的,有的来自栽培的;有的来自木本植物,有的来自草本植物;有的来自根、茎、叶,有的来自花、果实,但是从化学角度来看,它们都是由下列有机组分组成:苯—醇溶性物质;热水溶性物质;半纤维素;纤维素;木质素;粗蛋白质。

上述各有机组分在有机残体中的含量随植物的种类、器官和年龄而异。据研究,我国耕地土壤中主要作物残体(包括各种绿肥)的各有机组分的含量如下*:

组分	含量%
苯—醇溶性物质	1.7—25.3
热水溶性物质	4.4—31.9
半纤维素	6.5—30.0
纤维素	6.0—39.7
木质素	7.5—24.6
粗蛋白质	2.6—28.9

进入土壤中的各种有机残体在土壤微生物的作用下将经历着一系列的生物的和化学的变化,并将不断地与土壤矿质部分发生各种反应。所以,土壤有机质无论按其化学组成或存在状态来说,均与进入土壤中的有机残体存在着质上的差异。

(二)土壤有机质的构成

土壤有机质可以分成两大类:一类是与有机残体

的有机组分相似的普遍有机化合物。例如,醣、蛋白质和木质素;另一类是普遍存在于土壤和江湖河海底部淤泥中的特殊化合物,例如,胡敏酸、富里酸等。为了区别起见,习惯上称前一类化合物为非腐殖物质;后一类化合物称腐殖物质。根据近年来的研究,非腐殖物质约占土壤有机质总量的30—40%;腐殖物质约占60—70%。现以我国水稻土为例*:

组分	占土壤有机质总量%
半分解的植物残体	6—15
碳水化合物(中性醣)	13—18
蛋白质、多肽	~18
腐殖物质	50—65

土壤有机质通常以下列几种状态存在于土壤之中:

1. 机械混合 进入土壤中的有机残体中处于未分解和半分解状态的有机质与土壤矿质部分机械地混合在一起。处于这种状态的有机质约占土壤有机质总量的0.6—48.4%。有时为了研究工作上的需要,利用重液(比重在1.8至2.03之间)将这部分有机质(通常称轻组)与已和土壤矿质部分相结合的那部分有机质(通常称重组)分离开来。并分别对它们的数量、组成、性质进行研究。

2. 生命体 生活在土壤中的各种活体既可以把它们视为土壤中的一个独立的部分;又可视作土壤有机质的一部分。生命体就是指土壤中各种活体的数量。据Jenkinsen(1976)的估算,土壤中的生命体约占土壤有机质总量的0.56至4.6%,平均为2.59%。这部分有机质主要吸附在土壤矿质部分的表面或其它有机质的表面上。

3. 溶液态(或称游离态) 土壤有机质中有极少一部分有机物以溶解状态存在,但这部分有机质一般不超过土壤有机质总量的1%。处于溶液态的有机质有游离单醣、游离氨基酸和游离有机酸等。

4. 有机—无机复合态 是土壤中与矿质部分相结合的有机质,腐殖物质属于此类状态。由于有机—无机之间的结合方式的不同,因而它们之间的牢固程度也各异。

图1简要示明了土壤有机质的来源及构成概况。

三、土壤有机质的主要组分

如前所述,土壤有机质系由动植物残体、微生物体以及这些生物残体的不同分解阶段的产物和由分解产

* 未发表资料

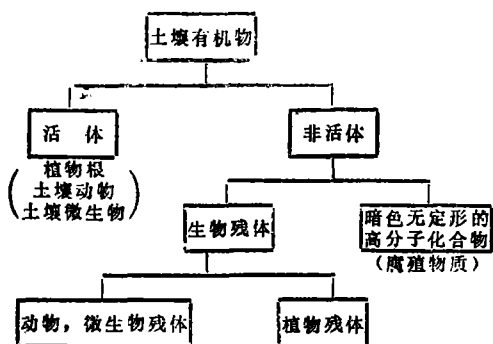


图1 土壤有机质的构成 (引自高井康雄、三好洋)

物合成的有机质所组成的。从化学角度来说,它们是由碳水化合物、含氮化合物、含磷化合物、含硫化合物以及腐殖质等组分组成的。

本节将扼要地介绍一下土壤有机质的各个组分的一般情况。

(一)碳水化合物

碳水化合物是土壤有机质的一个重要的组分。它既是土壤微生物的主要能源,又是形成土壤结构的良好胶结剂。因此,碳水化合物对土壤肥力水平有一定的影响。碳水化合物一般占土壤有机质总量的5—20% (Lowe 1978)。我国主要土壤表土中仅中性糖的含量就占土壤有机质总量的9—22%。

一般地说,土壤碳水化合物的含量大体上是与土壤有机质含量相呼应的,所以它也随土壤类型和土壤层次而异。例如,在有机质含量较高的表土中,碳水化合物的含量最高;在有机质含量较低的底土中,碳水化合物的含量也最低。而且土壤中碳水化合物的相对含量亦随土壤剖面深度的增加而降低。

土壤碳水化合物由多糖和游离单糖组成。前者主要以与土壤矿物质部分(和)其它有机组分呈结合状态存在;后者则以溶解状态存在,但是它们的含量甚微。

根据对土壤酸水解液的碳水化合物组成的研究,土壤多糖是由中性糖、糖醛酸和氨基糖所组成。中性糖是土壤碳水化合物的主体,它包括葡萄糖、半乳糖、甘露糖、鼠李糖和岩藻糖(以上为六碳糖);木糖、阿拉伯糖和核糖(以上为五碳糖)。六碳糖/五碳糖的比值一般在1.7—4.1之间。糖醛酸包括葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸。氨基糖主要有氨基葡萄糖和氨基半乳糖,氨基糖由于含有氮素,有时它被划入土壤含氮化合物中。

土壤多糖具有一定稳定性,这是因为它们常常(1)被粘粒矿物吸附,(2)与腐殖质结合,或者(3)与金属离子相结合。这些结合形式都能明显地降低多糖的生物降解性。

(二)含氮化合物

氮是植物生长所必需的营养元素之一,是构成蛋白质的主要成分。据Porter (1975)的估算,在地球表面生物圈中的 1913.17×10^{15} 克氮中,有47.04%存在于海底的有机氮中;有39.72%存在于土壤有机氮化合物中;有5.23%以无机氮存在于海洋中;有7.32%以无机氮存在于土壤中;有0.64%存在于陆地上的动植物体中;有0.05%存在于海洋中的动植物体中。可见,土壤中的有机氮化合物不仅是植物氮素营养的主要给源之一,而且是地球生物圈中氮素的一个十分重要的存在形式。

土壤的含氮量随土壤类型、利用方式、土壤层次而异。其含量的高低及其变化规律大体上与土壤有机质含量及其变化规律是一致的。

土壤中有95%以上的氮素是以有机态氮素存在的,而无机态氮的含量是很低的。土壤中的有机态氮可以分为水解性氮和非水解性氮两类。根据对我国主要土壤的酸水解液的研究,水解性氮约占土壤总氮量的65.5—90.4%,它们是由 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 α -氨基氮、氨基酸及未检测氮所构成,它们分别占土壤总氮量的23.8—50.5%,1.8—8.2%,18.5—44.7%和3.3—34.5%。随着分析技术的发展,已从土壤水解液中分离和鉴定出20几种氨基酸,证明土壤有机氮是属于蛋白质本性的。Sowdon也于1967年取得了证明土壤中有蛋白质和多肽以独立形式存在的证据。Mayaudon(1967)和Biederbeck (1973)分别以酚为溶剂从胡敏酸中分离出“腐殖蛋白质”。至于非水解性氮素的本性,目前已知其中有部分氮素是以N-苯氧基氨基酸存在的。

土壤中的水解性氮素和非水解性氮素均有一定的生物降解性。例如,荒地开垦后土壤总氮量明显地减少,而且酸水解液中的 α -氨基酸氮的相对含量也同时减少。提纯的非水解性氮在各种质地的土壤中均有不同程度的降解,其降解顺序是砂土>壤土>粘土。但是,由于土壤氮素的有效性不是取决于它们的化学形态,而是决定于它们的存在状态。所以,一般地研究土壤氮素形态分布的变化,并不能反映土壤的供氮能力。据研究,土壤中各种状态的含氮有机物质稳定性的大小是不同的,通常情况下,它们的分解速率的大小顺序是:新鲜植物残体>生物体>吸附在胶体上的微生物代谢产物和细胞壁的成分>成熟的极其稳定的腐殖质。

(三)含磷、含硫化合物

和氮素一样,磷和硫也是植物生长所必需的营养

元素,土壤有机质也是磷、硫的主要给源。

各土壤中的有机磷的含量变化较大。以我国水稻土为例,有机磷一般占土壤总磷量的20—50%。但是,含有机质较高的东北黑土其有机磷的含量一般可高达至总磷量的三分之二以上。土壤中有有机磷化合物主要有肌醇磷酸盐,核酸和磷脂,其中以肌醇磷酸盐含量最高,而核酸和磷脂只占很小一部分。

土壤中约有90%以上的硫是以有机态存在的,可分为两类:一类是可以被碘化氢还原的硫化物(主要是与氧结合的硫);另一类是与碳结合的硫化物。对于绝大多数土壤的表土而言,这两类硫化物几乎各占土壤总硫量的一半左右。不过土壤总硫量中还要包括一小部分的无机硫酸盐或硫化物。

随着有机质的分解,土壤中含磷和含硫的有机物逐步转化为 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 而供植物根系的吸收。

(四)腐殖质

腐殖质是土壤有机质的一个重要组分,它的含量约占土壤有机质总量的50—65%。应该指出的是,土壤有机质和腐殖质是两个不同的概念不应混为一谈,那种以为土壤有机质即腐殖质,腐殖质即土壤有机质的观点显然是错误的。如前所述,土壤有机质是泛指以各种形态和状态存在于土壤中的有机含碳化合物,而土壤腐殖质则是土壤有机质中暗色无定形的高分子化合物。它们或者是植物物质的微生物降解产物,或者是微生物的再合成产物。可见,腐殖质仅仅是土壤有机质中的一个部分。

根据腐殖质在碱、酸溶液中的行为,可以把腐殖质划分为几个亚组。下列图式是最普遍的一种分级系统。

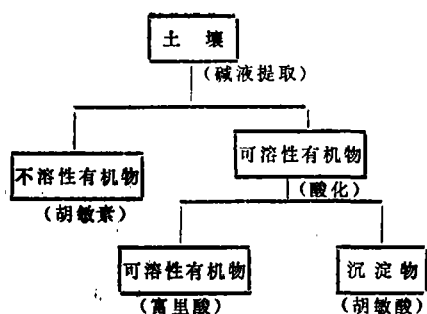


图2 腐殖质的化学分级 (引自高井康雄、三好洋)

从上述图解中可以看出,腐殖质各组分的定义是按照它们各自在酸、碱溶液中的行为而定的。显然,这种定义并不具有严格的科学含义。

提取土壤腐殖质的最经典、最有效和最广泛的提取剂是0.1或者0.5N的NaOH溶液。碱溶液的浓度

将影响腐殖质的得率和它的灰分含量。除NaOH以外,还有使用0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH7或9)溶液或者0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.1\text{N NaOH}$ (pH≈13)混合液的,也有使用有机试剂或者多种试剂顺序提取的方法。但是,它们的提取效果均不及NaOH好,故至今未被广泛地采用。

碱溶液从土壤中提取出来的腐殖质常常混杂有相当数量的矿物质,若要制备高纯度的腐殖物质必须进行精制,精制的法方有用浓HCl-HF混合液处理、透析或电析等法方。

四、生物残体的矿质化作用和腐殖化作用

进入土壤中的各种生物残体在土壤微生物的参与下,进行着矿质化作用和腐殖化作用。前一作用是有机物质的破坏过程,在这个过程中它可以为植物生长提供相当数量的有效态的矿质营养元素;后一作用是腐殖质的形成过程,在这个过程中它可以为土壤提供若干数量的腐殖质,为保持土壤肥力水平作出贡献。

(一)矿质化作用

矿质化作用是有机物质在土壤微生物的参与下,被氧化为最终的分解产物—— CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 的过程。整个矿质化作用是分两个阶段完成的。

第一阶段:是有机物质的分解阶段,即有机物质在微生物分泌的体外酶的作用下,逐步降解成为构成复杂有机物的基础有机化合物,也就是将大分子有机物降解成为小分子有机物。例如蛋白质→多肽→肽→氨基酸。

第二阶段:在第一阶段分解形成的简单的有机化合物,被微生物吸收至体内,一部分作为建造微生物自身躯体之用,一部分被氧化为最终的分解产物—— CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} ,微生物并同时获得其生命活动所必需的能量。

(二)影响矿质化作用的因素

矿质化作用既然是有机物质在微生物的参与下的氧化过程,那么,所有影响微生物生命活动的因素都是影响矿质化作用的因素。这些因素有:生物残体的化学组成,环境的温度、水分、通气与pH值等。

1. 生物残体的化学组成及C/N对矿质化作用的影响 如前所述,不管进入土壤中的生物残体的种类如何复杂,但是它们都不外乎是由以下的有机组分所组成:糖和简单的蛋白质,粗蛋白质;半纤维素;纤维

素,木质素及脂蜡等。

据研究,上述各有机组分的易分解性基本上按上述的顺序而逐步降低。就是说,酯和蛋白质属于易分解的物质,木质素及脂蜡属于难分解的物质,而纤维素及半纤维素则居于二者之间。因此,生物残体中各有机组分含量的高低,将直接影响着整个生物残体矿质化作用的难易和快慢。一般地说,凡是木质素及脂蜡等难分解组分含量高的生物残体(例如,针叶林中的凋落物或者稻草、玉米秆类的残体),其矿化作用通常是较难较慢的,反之,凡是酯和蛋白质含量高的生物残体(例如,大部豆科绿肥),其矿质化作用则较易较快。据南京土壤研究所的研究,在水田条件下,稻草和紫云英腐解30天后,它们的干物质的损失量(即分解量)分别为原始干物质的46.3%和68.3%。二者在分解量上的差异,显然与它们之间在化学组成上的差异是密切相关的。

生物残体的矿质化作用还受残体本身的C/N的影响。生物残体在矿质化作用下,微生物一方面从氧化含碳化合物而获得能量并利用一部分碳建造自己的躯体,但同时它们还需要一定数量的氮素。一般地说,微生物分解25或30份碳素就需要同化1份的氮素,这是就说,生物残体的C/N在25:1或30:1时,是最有利于它们分解的。如果生物残体的C/N大于25—30的话,微生物在分解过程就会感到氮素的不足,其分解速度就会缓慢起来,甚至停顿下来。据研究,生物残体的含碳量平均为40—45%,因此,为了使生物残体的C/N维持在25—30左右,生物残体的含氮不应低于1.5—1.7%,如果生物残体的含氮量低于1.2—1.5%的话,生物残体的C/N必然要大于25—30,这就要严重地影响生物残体的矿质化速度,尤其在生物残体的分解初期情况更是如此。这是因为在分解初期微生物将大量的繁殖,需要同化大量的氮素。在这种情况下,如果不补充相当数量的化学氮肥的话,生物残体的矿质化作用就将终止。

生物残体的年龄和破碎程度也是影响生物残体矿质化速率的因子,这里就不赘述了。

2. 温度 温度是影响微生物活性和繁殖速度的一个重要的环境因素。一般地说,在0—45℃的温度范围内,虽然微生物都能存活,但是当温度接近0℃时,微生物的活性是很低的,同样,当温度接近45℃时,微生物的活动因温度过高而受到相当抑制。所以,只有温度在适宜范围内,微生物的活动才能趋于最高峰,因而生物残体的矿化速率才能达到最大值,这种适宜温度一般在25—35℃之间。

根据Jenny等人的意见,当环境温度在5—35℃内,年平均温度每增加10℃(即 Q_{10} —温度系数)生物

残体的矿质化速率就增加2—3倍。

3. 水分与通气 首先,土壤水分状况直接影响到微生物对生物残体的矿质化作用的速度。对于微生物来说,土壤水分含量达到田间持水量的50—100%是微生物的适宜含水量。但是,当土壤含水量低于或高于这个数值时,都不利生物残体的矿质化作用的正常进行。

土壤水分除了直接影响微生物的活动外,它还要影响土壤的氧含量,从而影响到土壤微生物的组成以及与之相应的分解类型。在水分含量适中,含氧量较高的土壤中是以好气性微生物为主,在水分含量过多,含氧量较低的土壤中(例如,渍水期的水稻土或沼泽型土壤)则以嫌气性微生物为主。好气条件下进行的生物残体的矿质化作用的速度要大于嫌气条件下进行的矿质化作用,而且它们在分解产物上也有相当的差异。好气分解的产物主要有 CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} 和木质素物质及微生物细胞;而嫌气环境下的分解产物除了 CO_2 和 H_2O 以外,还有相当数量的中间产物,如 $\text{R}\cdot\text{NH}_2$, $\text{R}\cdot\text{SH}$, H_2 , CH_4 , H_2S , NH_3 和各种有机酸以及在嫌气条件不易分解的生物残体的残留物。这些差异不仅影响土壤的肥力而且对腐殖化作用也产生一定的影响。

4. pH值 尽管许多微生物在pH为4.0—10.0的范围内都可以生活,但是每一类微生物都有其最适宜的pH值。例如,大多数细菌的最适宜的pH值为6.5—7.5,而pH3—6则是真菌最适宜的范围值,但放线菌则较偏爱较碱性的介质。由于大多数土壤的pH值在3.5—10.0之间,所以一般都能适宜于微生物的生长发育的要求,进行正常的矿质化作用,只有极少数强酸性土壤(例如红壤)中或者在短期内施入大量新鲜生物残体的土壤中,才需要施用石灰中和酸性,以免酸性介质对生物残体的矿质化作用产生不利的影响。

(三)腐殖化作用

进入土壤中的生物残体在土壤微生物的作用下转变为腐殖质的过程称为腐殖化作用。这是一个极其复杂的生物化学过程,关于这个过程的实质和细节至今尚无一致的意见。Felbeck(1971)曾经就这个问题做了总结,并将各家的意见归纳为四个学说。

1. 植物物质形成学说 W. Waksman在总结了前人和自己的工作基础上,认为腐殖质是由植物组织中不为微生物所分解的组分在稍经改变以后所形成的。他并且认为,最初形成的腐殖物质是胡敏素。在胡敏素经过微生物的降解以后才形成胡敏酸,胡敏酸再进一步降解才形成富里酸。

2. 化学聚合学说 这个学说的创始人Kononova认为, 生物残体中的复杂有机物, 首先被微生物分泌的胞外酶降解成简单的小分子有机物, 这些有机物被微生物吸收利用, 在体内合成各种合成产物, 其中主要是酚和氨基酸, 当它们被分泌至土壤中并经过氧化作用和聚合作用后, 就形成了腐殖质。

3. 细胞自溶学说 这个学说认为, 腐殖化作用乃是死亡的植物或微生物细胞的自溶过程。细胞自溶后的碎屑(例如, 糖、氨基酸、酚以及其它芳族化合物)经过缩合和聚合作用而形成不均匀的产物——腐殖质。

4. 微生物合成学说 微生物利用生物残体的碳源和能源, 并以这些有机物为原料在微生物细胞内合成各种类似于腐殖质的高分子化合物。当微生物细胞死亡并发生自溶以后, 这些高分子化合物便进入土壤成为土壤腐殖物质。这个学说也认为, 细胞内合成的类似腐殖质是高分子化合物, 只有当它们进入土壤以后, 在细胞外才被微生物降解为胡敏酸和富里酸。

上述四个有关腐殖质形成的学说, 虽然都以一定的试验资料为依据, 但是, 目前要评价各个学说的价值

是很困难的。这四个学说所主张的观点, 从不同的角度反映了腐殖质形成的可能途径。事实上, 在土壤中它们都有存在和发生的可能。只是随着土壤和环境条件的不同, 它们可能有主次之分而已。

关于影响腐殖化作用的因素, 这里不准备多讲了。因为影响矿质化作用的因素, 常常就是影响腐殖化作用的因素。一般地说, 有利于矿质化作用的因素几乎是有损于腐殖化作用的因素。

最后, 我们借用W·Flaig 提出的有关生物残体的矿质化作用与腐殖化作用的关系图解, 作为本节的总结。从这个图解中可以看出, 生物残体的矿质化作用是同时发生的两个过程。生物残体的矿质化过程是土壤中进行腐殖化过程的前提, 腐殖化过程是生物残体矿质化过程的部分结果。

五、土壤腐殖质的性质

腐殖质的各方面的表征既反映了腐殖质自身的一

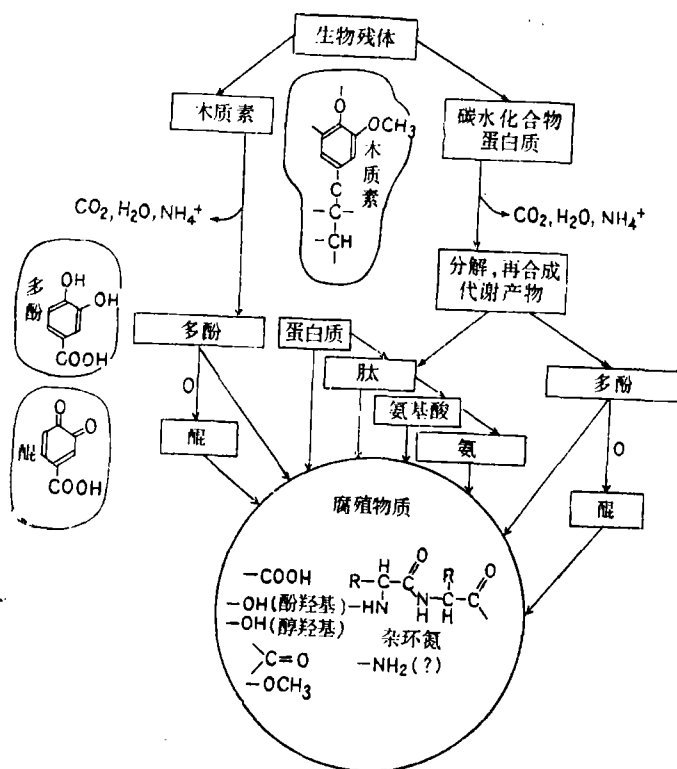


图3 生物残体的矿质化与腐殖化过程

(引自 W·Flaig)

系列的特征,又表明了腐殖质的功能,尤其表明了它在土壤肥力中可能承担的作用。

腐殖质的性质所涉及的方面很多,这里仅介绍其重要的性质。

(一)元素组成

腐殖质和其它的有机化合物一样,是由碳、氢、氧、氮、硫等元素所组成。腐殖质的元素组成将随土壤类型、腐殖质的不同组分而发生某些差异。表1列举了我我国主要土壤中的胡敏酸和富里酸的元素组成的特点。二者相比,前者的碳、氮含量高于后者,而后的氧含量又高于前者。

表 1 我国主要土壤中腐殖酸的元素组成

腐殖物质	C %	H %	(O + S) %	N %
胡敏酸	50~60	3.1~5.3	31~41	3~5.5
富里酸	45~53	4.0~4.8	40~48	2.5~4.3

(引自“中国土壤”)

表 2 腐殖酸的含氧功能团含量 (毫克当量/克)

腐殖物质	羧基	酚羟基	醇羟基	醚基	酮基	甲氧基
胡敏酸	1.5~5.1 (3.6)	2.1~5.7 (3.9)	0.2~4.9 (2.6)	0.1~2.6 (2.9)	0.1~5.0	0.3~0.8 (0.6)
富里酸	5.2~11.2 (8.2)	0.3~5.7 (3.0)	2.6~9.5 (6.1)	0.3~2.0 (2.7)	1.2~2.7	0.3~1.2 (0.8)

注: () 内为平均值。

(引自Schnitzer, 1977)

(三)分子大小和形状

腐殖质系由一系列构造单元相似而分子大小不同的组分所组成的一个高度分散的体系,所以即使用相同的测定分子量的方法,但所测得的数值却相差很大,此外,由于腐殖质的来源、提取方法和灰分含量的不同,也是造成其分子量多变的原因。据文献记载,腐殖质的分子量可以从小至几百到大至几百万。富里酸的分子量较胡敏酸可以低几个数量级。由于富里酸的分子量较小,因而它较易于渗透至植物细胞中,所以它具有更强的生理活性。

至于腐殖质的分子形状,各研究者的意见不一。Flaig (1964)认为腐殖质是球形的,而Piret等人(1960)则以为是短棒状的,但也有人主张二者兼而有之。产生不同意见的主要原因,看来在于:(1)观测的方法不同;(2)各个研究者所用的腐殖质在分子大小

尽管腐殖质具有较强的稳定性,但是它和土壤中的其它有机质一样,几乎或多或少地总要被土壤中的微生物所降解并进而矿质化,这样就会向作物提供一定数量的有效态的矿质营养元素。

(二)功能团含量

腐殖质中若干含氧功能团的存在,是腐殖质具有各种胶体特性——表面吸附、离子交换、络合作用、缓冲性能——以及氧化—还原和生理活性的根源。腐殖质的含氧功能团主要有羧基(COOH)、酚羟基(Phenolic-OH)、酮基(Ketonic-C=O)、和甲氧基(OCH₃)。此外,也可能还有醌基(Quinonid-C=O)和醇羟基(Alcoholic-OH)。表2比较了胡敏酸和富里酸的含氧功能团的含量。表明胡敏酸的羧基较富里酸少,而醌基较富里酸多。羧基和酚羟基的含量是决定腐殖质的酸性特征的主要因素,此二者之和即为腐殖质的总酸度。由于富里酸的酚羟基含量与胡敏酸相近,而羧基又明显地大于胡敏酸,所以富里酸具有更强的酸性特征。

方面的差异很大。因为腐殖质分子的大小对其分子的形状起着相当大的影响。例如,分子量大的腐殖质其分子形状常呈线性分子,

(四)腐殖质的化学结构

关于腐殖质的化学结构问题是土壤化学家们十分关注的课题。许多研究者为了获得腐殖质化学结构方面的知识,曾经采用了各种降解的方法(例如,氧化降解、还原降解),以期根据腐殖质的降解产物追溯到腐殖质原始结构。但是,并非所有的降解方法都能满足研究者的期望。所以,迄今为止,关于腐殖质化学结构方面有用的资料是不多的。根据多方面的资料,可以认为腐殖质分子中心是一个稠环或易生稠环的芳核,其周围以化学或物理的形式(共价键、离子键或氢键)连接有:(1)多醚,(2)多肽,(3)简单酚酸,(4)金属离子(如图4所示)。然而,由于许多研究者对于同

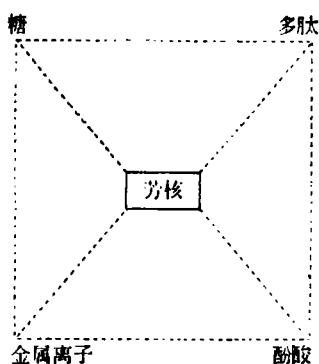


图4 腐殖质化学结构示意图
(引自Haworth)

一结果作出不同的解释,因而又提出若干与上述概念有所修正或补充的观点。总之,腐殖质的化学结构的芳香族本性这一观点,似乎已为土壤学家们所接受。至于多醣是否是腐殖质的组分目前尚无定论,

(五)腐殖质与金属及矿物之间的反应

腐殖质可以与金属离子、金属氧化物、金属氢氧化物以及粘土矿物形成稳定性的金属—有机复合物。这是由于腐殖质中含有相当数量的功能团,这些功能团能与金属络合,从而使金属离子进入土壤中,这对于土壤形成过程、土壤结构的形成、营养元素的有效性及迁移性都将产生很大的影响。

腐殖质与金属之间发生的反应包括:离子交换、表面吸附、络合将用、凝胶作用和胶溶作用等。

(六)腐殖质与有机质之间的反应

腐殖质除了与金属、粘土矿物之间发生反应外,有时也能与其它有机质之间发生反应。例如,胡敏酸、吉马多美朗酸能吸附三氮杂苯除草剂。腐殖质也能吸附低分子量的含氮化合物。

由于腐殖质对农药等有机物的吸附作用,从而影响了农药的持续性、迁移性和生物降解性。

(七)腐殖质的生理活性

低浓度的小分子的腐殖物质(富里酸)能增进植物根的发育和植物的生长,这是腐殖质的生理活性的具体表现。腐殖质进入植物体内以后,可以作为多酚的给源或作为氢的授体,从而影响植物的呼吸作用和氧化—还原过程。腐殖质中产生生理活性的功能团主要是羧基和酚羟基。

高浓度的腐殖质溶液对植物非但不表现出生理活性,而且对植物生长还有明显地抑制作用。

六、有机质在土壤肥力中的作用

如前所述,土壤有机质实际上是一个由各种形态和状态的有机物质所组成的混合物,由于这些种类繁杂的有机物质在性质上是各不相同的,因而它们的功能各异。所以,土壤有机质在肥力中的作用必然是多方面的。

根据有机质的性质和它的功能,可以将有机质在土壤肥力中的作用分为直接作用和间接作用两个方面。前者是指有机质本身直接为植物生长提供一定数量的营养元素和生理活性物质;后者则指有机质通过对土壤各种性质的影响,从而间接地为植物创造良好的生长环境。

(一)直接作用

有机质中含有一定数量的含氮化合物、含磷化合物和含硫化合物,这些有机物质和土壤中的其它有机质一样,可以在微生物的作用下而发生分解,并不断地释放出 NH_4^+ 、 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 等。这些离子都是植物所必需的营养成分。据研究,作物吸收的土壤氮素几乎全部是由土壤有机质提供的。即使在化学氮肥施用量很高的土壤中,植物吸收的氮量中仍有50%或者更高一点的氮是由土壤有机质供给的。

同样,土壤有机质也为植物提供相当数量的磷和硫。因为土壤有机态磷、有机态硫占土壤总磷量、全硫量的比例都很高。

腐殖质以及低分子脂酸和芳酸在浓度适宜的情况下,可以促进作物生长,但在浓度不当时(通常是过高),也可以抑制作物的生长。

(二)间接作用

有机质对土壤代换量的影响很大。而土壤代换量的大小是土壤保肥能力的一个标志。

土壤有机胶体较无机胶体的代换量要高出几倍甚至几十倍。例如,腐殖质的平均代换量为150—300毫克当量/100克土。而高岭土、伊利石、蛭石和蒙脱土的代换量分别为3—15、10—40、100—150和80—150毫克当量/100克土。矿质土壤中的有机质的代换量约占土壤总代换量的30—65%,在砂土或有机土壤中甚至可高达50%以上。因此,有机质是影响土壤代换量的重要因素。在其它条件相同的情况下,有机质含量高的土壤,其代换量亦高,因而保肥能力也相对地要大一些。增施有机肥料除了为作物提供一些营养元素外,还可以增加土壤的保肥能力。

由于土壤有机质有很高的阳离子交换量,因而它

能增加土壤的缓冲性能,也就是说,土壤不因 H^+ 或碱金属离子的增加而使土壤pH发生迅速地变化。有机质含量愈高的土壤,其缓冲能力也愈强。缓冲性能大的土壤,在施用大量化学肥料和大量新鲜有机质时,不会使土壤pH值发生太大的波动而影响到植物生长。

腐殖质又是一种很好的螯合剂,它对各种金属元素的有效性起着重要的作用。

有机质还与土壤团聚体和结构状况有密切的关系,而它们又是影响土壤水分的渗透、水分含量、耕性、通气性、温度、微生物活性以及植物根的穿透性的主要因素。

总之,有机质在土壤肥力中的作用是十分重要的。增施有机肥料(包括绿肥)是提高土壤有机质的重要手段。

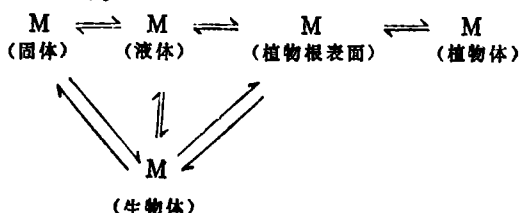
国外学者访华报告

土壤化学发展动态和展望*

雷 通 明

土壤是一个独立的自然体,加上植物和生物,成为一个非常复杂的体系。近年来,土壤微生物慢慢受到注意,土壤中许多反应都牵涉到土壤微生物问题。所以,近来土壤生物化学在美国进展很快,在土壤化学文献中占了一个较大的比例。

设某元素或离子M在土壤中的变化和转移,用如下简单的图解来示意,则可看出整个土壤—植物体系是一个整体。



我们再分开来看。有些反应如M从固体到土壤液体,以及在植物吸收方面等已了解得比较清楚。从土壤化学方面来看。主要涉及下面几个方面:(1)原生矿物。过去研究较多,近几年这方面的工作开展较少。(2)螯合作用问题。土壤化学上很多问题均牵涉到螯合作用,如氧化还原过程,沉淀作用等大多与螯合作用有关。近几年来,这方面研究很活跃,尤其在有机化学方面进展较大。(3)表面现象,也就是表面化学问题。后两方面工作,近来在美国研究较多,这是整个土壤化学方面的大概趋势。

自从 R. Carson 的《Silent Spring》一书出版后,对美国影响很大。从此,生态、污染等问题引起了上下的注意。美国政府拨了一笔很可观的经费来研

究各种农药药剂在土壤里的残毒问题,这里牵涉到很多有机化学问题。几乎每个大学都在做这方面的工作。一部分人解决实际问题,尤其是对各种农药药剂在土壤里的各种反应进行了研究。另外一部分人从理论上探索,做了很多关于有机物与粘粒的各种键合机理的研究,比方形成哪些键合,这些键合如何影响它们的活性等。最重要地还是由于科学仪器的贡献,尤其是红外分析技术的进展,使这些问题的研究容易得多了。

关于有机物同无机物,尤其同粘粒中的粘土矿物作用的研究,文献很多,进展很快。这不但涉及到有机物也涉及到无机物。在土壤学概念上,无机物已不象以前看得那么简单,它也牵涉到螯合作用。有机物和无机物同时与螯合作用有关。举一个简单例子来说明。如AMT的残余在土壤里有时影响大,有时影响很小。有人用不同阳离子饱和的蒙脱石进行培育试验,获得黑麦草相对产量如下(表1):

表 1.

处 理	黑麦草相对产量
对 照	100
+ AMT	36.6
Ca-蒙脱石 + AMT	44.8
Al-蒙脱石 + AMT	49.0
Cu-蒙脱石 + AMT	104

从上可以看出,Cu-蒙脱石使AMT毒害作用最小。这

* 本文系美籍土壤化学家雷通明教授于1980年9月3日在中国科学院南京土壤研究所所做的学术报告。由邵宗臣、罗家贤记录,并根据录音整理。整理稿未经本人审阅。