

# 腐植酸肥料：历史、理论、产品与评价

澳大利亚 Kim Billingham



益禾箭生物技术有限公司 编译

二〇二一年七月十二日

## 前 言

一系列声称具有许多与土壤健康和促进植物生长相关的产品在销售，这些产品经常被称为替代肥料。然而，对于这些产品的真实性和有效性，往往缺乏证据。生产者和消费者都只能依靠广告承诺，而这些承诺几乎没有任何证据。

一种常见的替代肥料是腐殖质产品，有或没有附带植物营养素，通常作为土壤改良剂出售。目前在澳大利亚生产和销售的腐殖质产品有 200 多种。还有数千款可通过海外网站购买。澳大利亚的农业中是否有腐殖质产品的一席之地？他们是否有可能实现至少部分广告宣称的利益，或者这些利益仅仅是制造商的臆想吗？

这一技术公告“腐殖质产品：农业上潜能或推测”是涵盖一系列替代肥料产品丛书中的第一个。由新南威尔士州第一产业部编写和制作的这些报告提出了两个基本问题：

产品**可能**有效吗？鉴于我们目前对土壤-植物生态系统中物理、化学和生物相互作用机制的理解，我们能解释产品是如何发挥作用的吗？

产品**真的**有效吗？是否有来自独立的试验的足够的证据-该产品将在田间条件下有效？

本出版物主要为农学家、土壤科学家、顾问和其他农场咨询员而撰写。然而，作者 Kim Billingham 提供的可读性强的风格、解释和图表，使其他对土壤和植物科学有更基本了解的人也能读懂这本书。《腐殖质的简史》将吸引来自传统和非传统种植哲学的读者，因为我们都致力于以更可持续的方式耕作。

Peter Orchard

Manager, Pasture R, D & E NSW DPI

## 目 录

1. 内容提要
  - 1.1. 腐殖质简史
  - 1.2. 腐殖质
  - 1.3. 腐殖质产品
  - 1.4. 腐殖质产品的功能主张
  - 1.5. 结论与建议
2. 引言
3. 腐殖质简史
  - 3.1. 腐殖质时期【1840 年前】
  - 3.2. 矿物质时期【1840-1940】
  - 3.3. 生态时期【1940-2000】
4. 腐殖质
  - 4.1. 什么是腐殖质?
  - 4.2. 相关术语
  - 4.3. 腐殖质和土壤有机质
  - 4.4. 腐殖质的特点
  - 4.5. 腐殖质的形成和结构
5. 腐殖质产品
  - 5.1. 什么是腐殖质产品
  - 5.2. 对澳大利亚市售腐殖质产品的调查
6. 腐殖质产品的功能主张
  - 6.1. 腐殖质产品研究
  - 6.2. 植物生长与产品
  - 6.3. 对物理性能的主张
  - 6.4. 对化学性能的主张
  - 6.5. 对生物性能的主张
7. 结论与推荐

## 1. 内容提要

腐殖质是一种复杂的有机分子，自然存在于土壤、沉积物 and 水中。在泥炭和褐煤中，它们也构成了有机质的很大比例。腐殖质产品由褐煤、泥炭、堆肥和其他有机材料制成。

腐殖质产品的制造商和经销商对其商品的物理、化学和生物特性做了许多主张。本报告针对同行评议文献中发现的证据评估了这些主张。探讨了土壤中自然存在的腐殖质的性质和特征，为土壤腐殖质的比较提供科学依据。来自 15 家澳大利亚公司网站的信息被分析和调查，这些公司销售用于农田种植和牧场生产的腐殖质产品。此外，还包括了几个世纪以来腐殖质在农业中的作用的简要历史。

### 1.1. 腐殖质简史

腐殖质在土壤中的作用自古以来就被承认，因为它提供了“土地的肥肉”。从罗马人的著作到 20 世纪初，人们一直在努力寻找足够的有机物，以粪肥和堆肥的形式，来建立和保持农业土壤的质量。因为没有足够的肥料，随着时间的推移，土壤也被耗尽了。石灰石、沉积的白垩和泥灰、海沙、池塘泥，以及干燥燃烧的草丛和其他植物的灰烬，都被用作土壤改良剂。

在 19 世纪中期之前的近 2000 年里，科学思维被亚里士多德的学说所主导，植物科学也没有什么进步。随着观察和实验逐渐取代教条，新的发现和理论得到推广，有些后来被抛弃。1840 年以前，腐殖质理论基本上为科学家和农学家所接受。植物通过根系从土壤中吸收可溶性腐殖质，并将其输送到其组织中来获取养分。

到 19 世纪中期，光合作用在植物营养中的作用被揭示出来。德国的斯普伦格尔和李比希以及英国的劳斯和吉尔伯特确定植物需要从土壤中吸收一些矿物质。这些植物营养物质可以由矿物肥提供。**矿物学理论慢慢取代了腐殖质理论，开始寻找肥料的商业来源。**在使用这种新型肥料的地区，种植的粮食超过了人们的消费量。20 世纪化肥的使用使整个人口在历史上第一次免于饥饿。

尽管如此，在 20 世纪 90 年代，集约化农业的可持续性引起了公众的关注，特别是在土壤连续种植而不投入有机物的地方。替代农业哲学和方法，包

括生物动力和有机农业，被发展和建立起来。腐殖质在土壤有机质这一新名称下的重要性及其在土壤性质中的作用是在这一生态时期确立的。

## 1.2. 腐植质

腐殖质是具有随机结构的极其复杂的超分子。它们在自然界中无处不在，是在腐殖化过程中有机物被分解而自然形成的。腐殖质都具有高度的化学反应性，但又顽固，抵抗微生物的腐解。它们在土壤的一些物理、化学和生物特性方面的作用已经被很好地确定。在上层 10 厘米中，澳大利亚农业土壤含有 13-21 吨/公顷的腐殖质。

尽管经过几十年的大量研究，腐殖质的形成、结构和功能还没有很好地了解。从土壤中提取完整的腐殖质非常困难，因为它们与矿物表面结合在一起。三个组分能被提取出来—腐殖酸、黄腐酸和胡敏素。由于涉及这些提取的费用和时间，许多研究人员在他们的调查中使用商业腐殖质产品，这为产品的潜在性能提供了越来越多的研究。

## 1.3. 腐殖质产品

腐殖质产品通常作为土壤改良剂出售，经常与植物营养成分混合。它们来源于褐煤、泥炭和堆肥，然后用碱和酸处理。腐殖质产品以各种商品名称和描述在不受管制的市场销售，没有注册或标准化要求。大多数推荐的施用量为每公顷 5 公斤至 1 吨，相当于土壤中天然产生腐殖质的 0.03%至 6%。价格从 7 美元/升到超过 2500 美元/吨不等。

腐殖质产品的主张很大程度上是基于天然腐殖质的性质。大多数研究都是在实验室和温室中用各种介质进行的。那些使用洗砂或无土育苗介质显示出显著增加地上部和/或根的生长。然而，土壤盆栽试验的结果一直没有定论。世界各地进行的田间试验很少。已报道的那些大田试验涉及各种土壤类型、作物、产品、施肥量和方法，没有可重复性。公司网站提供很少的基于试验的证据。

与腐殖质产品有关的一些问题出现了：

### ➤ 所有腐殖酸产品都是腐殖质吗？

褐煤确实含有不同比例的腐殖质。然而，用碱和酸处理有机废物可能会产生一种看起来像腐植酸，但其行为却不像腐植酸的物质。

### ➤ 腐殖质产品在土壤中是顽固的吗？

没有关于这些产品在土壤中滞留的信息。作为萃取组分，它们可能比整个腐殖质分子更容易降解。

#### ➤ 推荐的使用量是否足够？

考虑到土壤中自然产生的腐殖质的数量，相对较低的施用量可能会产生微不足道的影响。

#### ➤ 产品质量有保证吗？

来源和加工方法的广泛差异导致了产品质量的巨大差异，即使是同一产品的不同批次之间。

### 1.4. 腐殖质产品的主张

腐殖质产品制造商声称的个人主张已经根据科学文献进行了评估。大多数被测试的产品含有腐殖酸和/或黄腐酸或盐类。

#### 植物生长和产量

在实验室和盆栽实验中已经观察到积极的萌芽反应。叶面和土壤施用增加了幼苗的生长，特别是根系的生长。在这方面，葡萄、橄榄和土豆都有增产。

#### 土壤结构

实验室和降雨模拟研究表明，腐殖质产品可能在改善土壤结构和减少侵蚀潜力方面发挥作用。然而，在许多公司推荐的低应用剂量下，在该领域并没有显著的效果。

#### 持水能力

根据腐殖质分子如何聚集或与土壤中的矿物成分发生反应，它们具有吸水或斥水的能力。每种情况可能发生的土壤条件尚未确定。

#### 养分的有效性

**氮**—与腐殖质分子结合的或在制造过程中添加的氮，很大程度上对植物是不可用的。包衣或尿素与腐植酸盐混合的结果不一。对微生物和酶活性的任何影响尚未确定。腐殖质对植物氮素吸收的协同效应也取得了一些积极的结果。

**磷**—腐殖酸和黄腐酸可以提高钙质碱性土壤和高铝或高铁酸性土壤中磷的有效性。然而，在作物产量上结果好坏参半。在有效磷含量高的土壤上使用这些产品时应小心谨慎，因为通过剖面 and 进入水路的磷运输可能会增加。

**阳离子交换量 (CEC)**—几乎没有研究腐殖质产品对 CEC 的影响。企业依赖于土壤有机质含量与 CEC 之间建立的良好相关性。

**pH 缓冲**—腐殖质对土壤的缓冲能力已经确立，商业产品也再次依赖于这一事实。然而，不可能预测某一特定产品的一定数量将如何影响某一给定土壤的 pH 值。腐殖质分子上的可用功能位点存在着相互竞争的化学反应，而有关 pH 值的试验工作还没有完成。

**微量元素的有效性**—已有充分的证据显示，腐殖质分子在金属离子的吸附、以及它们趋向和进入植物根部的运输方面的作用。然而，如果腐植酸可以抓起并携带微量元素到根部，那么它也可以携带有毒的重金属。

### 土壤修复

腐殖质及其产品在土壤重金属和有机污染物修复中的作用已得到广泛的证实。具有很大潜能，但是腐殖质分子在具体情况下的活性是不可预测的。研究人员目前正在致力于设计“腐殖质”，以执行特殊的任务。

### 生物效应

腐殖质产品对植物生长的直接影响在实验室中已经得到证实，但其作用机制尚不清楚。研究人员正在研究一种可能的类似激素的效应，以及改善微量营养元素的吸收。

## 1.5. 结论和推荐

腐殖质产品在农业方面显示出一些潜力，**特别是在磷、微量元素的有效性以及土壤修复方面**。然而，在进行广泛的田间试验、腐殖质产品与其他土壤改良剂进行比较并进行成本效益分析之前，**不能对其使用提出任何建议**。

## 2. 引言

在我们生活的时代，环境问题是媒体关注的重点，并且对大部分城市人口的重要性日益增加。关于公认的传统农业对环境的有害影响已经说了很多。一些替代哲学提出了一个解决方案，基于增加土壤有机质的非化学耕作系统。农民越来越认识到，有机物质对土壤健康和质量的重要性以及土壤固碳的潜力。

在过去的三个世纪里，土壤有机质的命运及其对农业的重要性时起时伏。这种难以捉摸的物质-腐殖质，曾经是植物营养理论的中心，近一百年来一直默默无闻，直到最近才作为几种环境问题的潜在解决方案再次出现。

土壤有机质(腐殖质的现代名称)是土壤生态系统的基础，提供物理、化学和生物效益。腐殖质是一种抵抗微生物降解的物质，占矿质土壤中有机碳的70%到80%，是其许多功能的主要来源。

尽管腐殖质的作用已经广为人知，但它们的作用模式还远未确定。对腐殖质的组成、结构和形成的研究已经成为土壤化学家的圣杯。随着现代分析方法的发展，实验结果提出的问题比解决的问题更多。腐殖质的传统模型正受到质疑，并被新的概念所取代。

随着新型农业体系的兴起和传统无机肥料替代品的大量涌现，腐殖质产品找到了极大商机。腐殖质自然地存在于土壤中，腐殖质产品则是由褐煤、泥炭、堆肥和其他有机物生产的。一些公司推销其特殊的腐殖质产品，称其为农业的万灵药。

农民和他们的顾问对这些说法的有效性感到疑惑。宣传册和商业网站上提供的有关腐殖质产品的信息可靠吗？或者至少反映了当前的科学认识吗？是否进行了独立的试验以核实所主张的功效？如果土壤中已经含有一定比例的腐殖质，增加更多会有所收获吗？

如果要弄清楚商业销售的腐殖质产品的相关信息，那么理解土壤中自然存在的腐殖质是至关重要的。本报告将提出四个问题。

什么是腐殖质？它们是如何起作用的？

什么是腐殖质产品？目前市场上有哪些腐殖质产品？

有什么证据可以证实腐殖质产品的许多主张？



商业腐殖质产品的添加是否提供任何农业或环境效益？如果是的话，它们的使用是否具有成本效益？

第五个问题是土壤有机质和腐殖质在土壤固碳中的作用，这是目前许多研究的主题，本文不会进行深入讨论。Himes (1998)、Swift (2001) Janzen (2006) 和 Marschner 等人 (2008) 对这一主题提供了翔实的评论。

当然，如果不经常提及有机化学的各个方面，就不可能讨论腐殖质。附录提供了一个扩展的《术语表》进一步阐明有机化学语言，它们在主文本中提供的解释不够充分。

### 3. 腐殖质简史

腐殖质的存在自古以来就为人所知。罗马人创造了 humus 这个术语，意思是土壤或土地。罗马作家编写了农业教科书，其中包括简单的土壤分类和正确使用肥料。他们提供了如何和在哪里建造粪堆的建议，以及随后的施用量和成熟粪堆的时机。动物粪便(包括人类粪便)的排名取决于拟种植的作物或牧场。鸽子粪便被认为是最有价值的肥料，而猪粪排在最后。

humus 这个词在公元前 1 世纪被 terra 取代，之后 humus 从文献中消失了近 1800 年。然而，这个概念并没有消失。正是动植物遗骸腐烂后产生的油、焦油或粘液为植物提供了食物。石灰消解了粘液或腐殖质的肥力，粘土固定并保持这种肥力。因此就有了这个短语“土地的肥肉”。

古希腊人、高卢人和英国人曾挖掘过石灰岩、硝石(硝酸钠或钾)、细粒沉积粘土和白垩的沉积物，称为泥灰岩。这些散布在田间的改良剂被认为可以改善土壤质地，并在数年内增加作物产量。海沙也会被挖出来，运到附近的田地，尤其是含有大量贝壳的海沙。

直到 18 世纪中期，近 2000 年的时间里，科学研究一直被亚里士多德哲学的四大要素所主导——土、气、火和水。植物科学几乎没有什么进展。植物通过根系从土壤中吸收有机物，并需要源源不断地提供这种食物。那些喜欢观察和实验而不喜欢教条的原始思考者，除了亚里士多德没有其他的推论来解释他们的发现。他们的结论往往是错误的，而且进展缓慢。

人口的增加和农业系统的集约化以满足对食物的需求，推动了更好地解释植物营养的需要。到了 18 世纪，Hale 已经证明了植物的蒸腾作用，Jethro 建议频繁耕作以获得优良的土壤，农业教科书也在提倡盐对植物生长的重要性。然而，这些进步对普通农民来说用处不大，因为他们不识字或很少接触书籍，继续以传统的、古老的方式耕作。

要找到足够的肥料，一直是一场斗争。庄园的领主们垄断了供应，他们在自己的土地上收拢所有的牛羊，从村庄的市场和集市上收集粪便。在木柴短缺的地区，由于用粪便取暖和做饭，问题更加严重。只要有，就挖石灰石、泥灰或池塘泥，撒在可耕地上。草丛被切断、晒干、烧尽，灰烬撒回田野。一些企

业家试图用煤烟、灰烬、生石灰、盐和硝石制造肥料。

在 18 世纪，humus 这个词再次出现在欧洲文学中，意思是壤土或泥土。林奈在土壤分类系统中使用了腐殖质，这与他为植物开发的分类系统相似。从 19 世纪初开始，腐殖质成为农学家、土壤科学家和化学家争论的话题。在接下来的 200 年里，它的命运经历了过山车般的变化。腐殖质曾经是植物营养理论的中心，但在 100 多年的时间里一直默默无闻，直到后来又作为几种环境问题的潜在解决方案出现。Manlay 等人(2007)将这一时期分为三个阶段：腐殖质时期[1840 年以前]、矿物学时期[1840-1940]、生态时期[1940-2000]。

### 3.1. 腐殖质时期[1840 年以前]

到 19 世纪初，亚里士多德哲学的枷锁终于被挣脱了。光合作用的过程已经被发现，实验表明植物干物质的更大比例来自水和空气，而不是土壤本身。这些发现受到了提倡腐殖质理论的科学家们的争议，腐殖质理论是指植物根系吸收可溶性腐殖质，或我们今天所知道的化学异养。

在腐殖质倡导者中，最主要的是 Albrecht Thaer，一位德国农学家，他建立了实验农场和欧洲第一个农业教学机构。他对腐殖质给出了第一个精确的定义：……动植物腐烂的残渣…。腐殖质，尤其是可溶于沸水的部分，为植物提供了“营养果汁”。

他在农业方面著述颇丰，最著名的著作是 19 世纪初在柏林出版的四卷本《理性农业原理》。尽管他的腐殖质理论在很大程度上是错误的，但 Thaer 的理性农业体系是辉煌的。它是第一个关于土壤肥力的计量系统，处理土壤和植物的关系，它解决了农业可持续性的问题。但在实践中它失败了。该系统太复杂，无法验证，因为所需的知识和分析技术在 Thaer 的时代并不存在。

Thaer 确实留下了一笔遗产。他对腐殖质的推广和对肥料的无休止的寻找使进步的农民用饲料作物取代了传统的休耕。生产力提高了，可以饲养更多的动物，粪便的数量和质量也提高了。在 19 世纪早期，肥料、石灰、白垩、泥灰和工业废料(如肥皂煮灰和煤灰)的使用继续主导着农业文献。猪粪仍然被放在等级的最下面。

### 3.2. 矿物学时期[1840-1940]

Thaer 的腐殖质理论主导了 19 世纪上半叶。然而，腐殖质直接喂养植物的

观念逐渐改变，是 Thaer 自己的一个学生否定了腐殖质理论。Carl 是 Thaer 的学徒，然后是助理，在欧洲管理大型地产，在大学学习并在 1823 年获得自然科学博士学位。通过正在进行的研究工作，他确定了 20 种植物营养素，并在 1828 年提出了最小量定律。

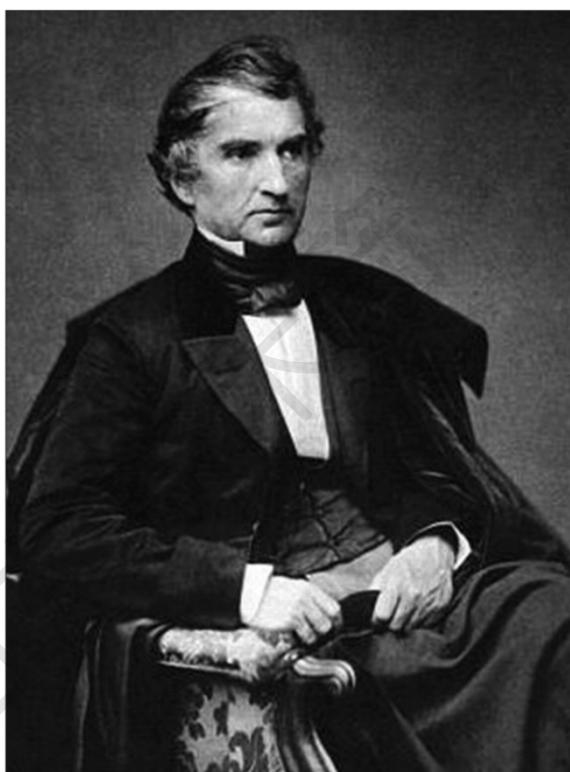
Carl 的工作被德国著名化学家、期刊编辑 Justus von Liebig (李比希) 在没有适当承认的情况下借用。Carl 死后，做为自己的成果，他发表了著作《最小养分定律》。尽管李比希的工作存在错误，特别是在氮吸收方面，他的技能在于他有能力整理和综合可用的信息，并以一种能够吸引注意的方式呈现出来。李比希的《有机化学在农业生理学上的应用》一书时效性强，引起了广泛的关注。它被翻译成几种语言，有许多版本和重印。

这项工作出现的时候，欧洲的土壤由于几个世纪的耕种已经耗尽。欧洲和美国的人口都在增长，农民无法满足日益城市化的社会对食物不断增长的需求 (Hyams 1976)。植物营养矿物学理论开始取代腐殖质理论，为人工肥料工业的建立铺平了道路。在英国，John B. Lawes 爵士和 Joseph H. Gilbert 于 1843 年建立了著名的 Rothamstead 试验。他们和其他欧洲科学家一起将实验方法引入农业科学。Lawes 和 Gilbert 确定作物需要磷、钾和氮，所有这些都从矿物肥料中获得。

寻找肥料来源的商业开始了。在这个世纪的早些时候，英国人已经发展了数万吨欧洲骨头的贸易，包括那些来自旧战场和西西里的地下墓穴。然而，除非经过酸处理，否则骨骼并不是磷的良好来源。直到 1842 年，劳斯为过磷酸钙的制造申请了专利，这一偶然事件才得以解决。在智利开采硝酸盐，在欧洲和北美开采磷酸盐。德国在 1857 年开设了世界上第一个钾肥工厂来处理钾丰富的矿藏 (比顿 2010 年)。

在使用新肥料方法的地区，种植的食物超过了可以消费的量。然而，农民们改变他们的方式很慢。几个世纪以来，他们就知道“化学肥料”只能通过协助腐烂来刺激植物生长。长期使用可能会耗尽土地。腐殖质理论仍然被大西洋两岸备受推崇的科学家所宣扬。关于配制和使用粪肥的出版物继续增多。毕竟，粪肥为土地提供了养分，虽然稀缺，但仍然很便宜。到 1900 年人工肥料仅占种植所需养分的 15%。

矿物学理论和随后的矿物肥料的过量使用还存在另一个问题，即这是不可



持续的。李比希认为自然是一个矿物、植物和动物之间物质交换的循环过程。从世界各地进口化肥，把食物运到城市，把营养物质通过抽水马桶和河流冲到海里，都会造成破坏。如果矿质营养物质不能再循环到土壤中，农业就会变成一个掠夺系统。

李比希与英国和欧洲的农业化学家和工程师一起工作。他们的目标是清理城市中不断增加的污水，并将其排放到农村。他们从亚洲寻求灵感，尤其是日本和中国，在那里，

人类粪便被循环利用到农场已有数千年的历史。包括桶收集、管道污水和气动污水去除，几个系统被开发出来。到 1885 年，欧洲和英国有 50 多个城市建立了污水回收系统。

李比希关于营养物质再循环的设想是短命的。因为这是昂贵的，19 世纪末接管卫生设施的企业家对维持城市和乡村之间的营养平衡不感兴趣。大型化肥矿床的发现和新的工业工艺正在改善矿物肥料的供应。然而，正是罗伯特·科赫和路易斯·巴斯德发现了微生物及其在疾病中的作用，敲响了回收污水的丧钟。新的卫生运动宣称，细菌是邪恶的，医生们提倡抽水马桶连接下水道系统，可以清除家庭和城市的致病微生物。

### 3.3. 生态时期[1940–2000]

机械化导致了 20 世纪上半叶农业的逐渐集约化。由于两次世界大战和大萧条的经济限制，化肥只起了很小的作用。在美国和澳大利亚，自欧洲人定居以来边境农业就开始实行。土地被清理，连续耕种几个季节直到足够的营养被耗尽，然后轮回到放牧，为了有地耕种又再清理出更多的土地。土地太便宜，土地面积太大，驯养的动物太少，无法考虑施肥。

在一些区域，在边缘地区种植的扩大导致了严重的水土流失。这在美国中西部得到了明显的证明，那里没有轮作，重复耕作和焚烧残茬导致了 20 世纪 30 年代臭名昭著的沙尘暴。数以百万吨计的表层土壤被吹向大西洋，使数十万家庭陷入贫困。

集约化农业的可持续性已经引起了公众的关注，特别是在土壤连续种植而没有有机投入的情况下。作为回应，Rudolph Steiner 在 1924 年给关心的农民做了一系列讲座，**生物动力农业运动**由此发展。

阿尔伯特·霍华德爵士，现代有机运动的创始人，在 20 世纪 40 年代阐述了他的回归定律。所有的有机废物都应该通过堆肥返回到土壤中，以建立腐殖质和肥力。霍华德对使用化肥采取强硬立场。有机农业在伊芙·巴尔弗夫人的著作中以她的健康土壤、健康植物、健康人类的论点而得到普及。

在美国，Jerome Rodale 通过他的农业、园艺书籍和杂志传播有机和生物动力学的思想。William Albrecht, Hans Peter Rusch 和其他有机农业系统的支持者继续发展其概念和实践。他们思想的核心是一个整体方法，腐殖质的作用以及有机质回归土壤以保持其肥力。

尽管腐殖质作为植物食物的直接来源的概念早已被抛弃，但到 20 世纪 30 年代，研究人员已经获得了关于腐殖质特性的大量信息(构成腐殖质分子的)。这些包括交换、表面和胶体性质、有机粘土复合物以及腐殖质在土壤聚集和稳定性中的作用。一些研究人员已经证明，植物可以通过它们的根吸收和同化有机化合物。Waksman (1936) 确定了腐殖质对农业、环境和健康都有好处，认为它是“…有机生命的储备和稳定器…是地球上人类财富最重要的来源。”

到 20 世纪 50 年代，土壤科学已经得到了很好的发展，生态学作为一门新学科开始崭露头角。养分循环和能量流动的模型正在开发之中，并认识到土壤食物网的重要性。在主流科学领域中存在了 100 多年之后，腐殖质又重新出现了，它被命名为“土壤有机质”。

与此同时，农学家们试图解决始终存在的养活世界迅速增长的人口问题。在第二次世界大战之后的几十年里，化肥的使用迅速增加。在经历了二战期间和战后的严重粮食短缺之后，欧洲和美国一样引入了农业补贴。澳大利亚在战

争期间引进过磷酸钙，以抵消磷矿的成本。肥料对印度次大陆、东南亚和拉丁美洲的绿色革命做出了贡献。历史上第一次全体人口，特别是发达国家的人口，免于饥饿。

在农业机构和有机运动之间爆发了一场口水战。在某种程度上，替代农业系统的发展是对 20 世纪下半叶流行的科学和农业的还原主义方法论的反应。一开始，传统的农业学家只是把他们的想法当作一堆废话而忽略了。生态倡导者抱怨研究资金明显转向以化肥为基础的农业。

到 20 世纪 70 年代，环境运动开始成为一股社会和政治力量。有机种植越来越受欢迎，并扩展到园艺和农业。消费者开始寻找无残留的产品，为有机农业制订一套标准的需求增加。到 1980 年代，一些农业机构正在对有机方法进行研究。曾经被认为过于替代的方法，如免耕和保护性耕作，现在被认为是最好的做法。

在世纪之交和千年之交，世界正达到农业土地、肥沃土壤和饮用水的临界极限。现在，农业科学家越来越多地参与可持续农业系统的设计。**一场关于高投入的传统农业与低投入的替代措施孰优孰劣的激烈辩论仍在继续。**

Manlay 等人(2007)总结了关键问题：

- 1) 粮食安全—有机农业方法能否达到满足不断增长的世界人口所需的生产水平？
- 2) 对有机输入的高需求—历史上从来没有足够的粪肥和堆肥对有机原料的高需求。有什么已经改变了吗？
- 3) 两种系统的实际成本—环境、能源和资源成本比较如何？在农业-生态系统中保持土壤质量的真正价值是什么？
- 4) 人类健康—每个系统造成或解决了哪些问题？
- 5) 一场理性的辩论能否在证据的基础上进行，或者因一方面是意识形态和另一方面是实用主义而偏离轨道？

这场争论的中心是土壤有机质的作用。腐殖质已经从相对默默无闻完成了它的命运循环，腐殖质作为农业生态系统和土壤、植物管理的中心组成部分已经回归。

## 4. 腐殖质物质

### 4.1. 什么是腐殖质？

腐殖质是一种极其复杂的有机分子的混合物，缺乏结构的规律性。同时，它们具有高度的化学活性，但在生物上是顽固的，抵抗微生物的降解。它们在自然界中无处不在。腐殖质的来源已被一些作者和国际腐殖质学会 (IHSS 2008) 所确定。

腐殖质存在于土壤、沉积物和自然水体中如河流、湖泊和海洋等。它们也代表了泥炭沼泽、碳质页岩、褐煤和污水中的很大一部分有机物。腐殖物质导致凋落叶和堆肥呈黄色和棕色，表土呈深棕色或黑色，如果浓度过高，则会导致淡水溪流和湖泊呈棕色。甚至在南极大陆也发现了它们。

最近有证据表明，类似腐殖质的物质也可以在大气中发现。它们被称为胡利斯 (hulis)，可以从气溶胶粒子中，从雾和云的水中提取到。胡利斯被认为是由燃烧的产物、地面灰尘和吹出海洋喷雾的气溶胶颗粒。

Stevenson(1994) 估计，全球土壤中腐殖质的碳含量为  $6.0 \times 10^{12}$  吨。这是陆地生物碳含量的 2.0 倍到 4.5 倍。有机碳的另一个主要的有机碳池是大气中的胡利斯。Muller 等人 (2008) 估计全球雨水中溶解有机碳 (DOC) 通量为  $430 \times 10^6$  t C/年。根据地区和季节的不同，胡利斯占空气中 DOC 的 15%到 60%，通过降雨和其他的沉淀形式降落到地面。

腐殖质占到土壤有机碳的 50%以上，可高达 80%。假设平均容重为  $1.3 \text{ g/cm}^3$ ，有机碳水平为 2%，在 10cm 深度的表层土中，澳大利亚农业土壤腐殖质含量在 13-21 t/ha 之间。

### 4.2. 术语学

有关腐殖质和其组分的术语学在历史上一直令人困惑。尽管国际腐殖质协会 (IHSS) 在 20 世纪 80 年代呼吁对术语和定义进行标准化，但这种情况一直持续到今天。

1786 年，Achard 使用强碱溶液首次从土壤和泥炭沼泽中分离出腐殖质。在接下来的 140 年里，人们进行了大量的研究，从不同来源分离腐殖质的组分。



每个研究人员都使用自己的术语，并为使用各种方法获得的分离物开发化学公式。到 20 世纪 30 年代，Waksman (1936) 确定了腐殖质组分的 40 个不同术语，从腐殖质煤，到托福酸、顶桑酸到棉黑酸。

### 腐殖质的经典组分

随着时间的推移，腐殖质组分的大多数历史术语逐渐被抛弃，留下了被认为是腐殖质的经典组分—基于用碱处理后的它们溶解度。这些术语是：

**腐殖酸**—腐殖质组分—在 pH 值小于 2 时不溶于水，但在较高的 pH 值下可溶于水的部分。

腐殖酸的颜色从深棕色到黑色。它们在低 pH 值时形成沉淀，但当 pH 值上升时就可溶解。腐殖酸一直被认为是分子量大的大分子。然而，最近的研究表明，它们可能是小分子的聚集物。

**黄腐酸**—腐殖质组分—在各种 pH 条件下溶于水的部分。

黄腐酸会根据 pH 值改变颜色。在非常低的 pH 值下，它们呈稻草黄色。当 pH 值上升到 3 时，它们会变成橙色，然后在更高的 pH 值读数下变成酒红色。黄腐酸通常被认为是比腐殖酸分子量小的小分子。然而，目前还没有统一的标准来区分腐殖酸和黄腐酸的分子量。

**胡敏素**—在任何 pH 值下都不溶于水的腐殖质部分。人们对胡敏素知之甚少。它是三种组分中最古老的一种，处于碳循环中的某一点：植物遗骸正在转变为未石化沉积物。尽管腐殖质占土壤有机碳的 50% 以上，但由于其在经典提取方法下的不溶性，对其的研究较少。Stevenson (1994) 认为将胡敏素作为一个单独的组分可能是不合适的。在 20 世纪 90 年代初，人们认为胡敏素的不溶性可能是由于与土壤中的矿物质密切相关，也可能只是分级过程的人工产物。最近的研究表明，经过综合提取程序处理的胡敏素由细粘土基质中的植物和微生物成分组成。

随着分析技术的进步，腐殖酸、黄腐酸和胡敏素这三个术语的价值越来越受到质疑。基于溶解度的分离产生了操作上的区分，但并没有表明这三种分子是否是不同类型的有机分子，尽管它们通常被认为是不同类型的有机分子。Feller (1997) 认为，提取的组分可能只是原始腐殖质化合物化学变性的结果，可能并不存在于土壤中。

术语“腐殖酸”和“黄腐酸”这两个词本身就有些用词不当。腐殖酸是在 19 世纪早期发明的，当时的化学特别是有机化学还是一门新兴学科。黄腐酸取代了腐殖质可溶部分的许多名称，如无葡萄糖酸和波拉克尼酸。定义是多变的，在 20 世纪建立起来的命名规则当时还不存在。

腐植酸-通过在碱性溶液中加入酸而产生的沉淀物-是一种盐，更准确的称谓应该是“腐植酸盐”。腐植酸和黄腐酸确实表现出弱酸性聚电解质的性质，这种大分子具有向溶液中提供大量氢离子的能力。它们在很大范围的 pH 值上提供缓冲能力。然而，这只是表征腐殖质的众多功能之一。

### 4.3. 腐殖质与土壤有机质

随着腐殖质的现代名称-土壤有机质 (SOM) 和分析技术的改进，人们鉴定出了许多组分，并试图将腐殖质从其他 SOM 中分离出来。表 1 总结了腐殖质与 SOM 关系的演变。

Stevenson (1994) 将 SOM 分为凋落物、轻组分、微生物生物量、水溶性有机物、土壤酶和消极的腐殖质。他还将 SOM 划分为两个池：活跃的或不稳定的池和稳定的腐殖质池。根据微生物分解的速率，活性池为植物生长提供了现成的营养来源。稳定池提供了一个养分库，对长期的土壤平衡很重要。最近，一些作者包括了一个中间的或慢性的池，在其中他们放置了可移动的腐殖质。

表 1: 腐殖质与 SOM 关系的演变

	<u>Humic substances</u> and SOM			
McCarthy <i>et al.</i> (1990)	Litter Light fraction	Microbes Enzymes	Water soluble organics (Non-humic)	<u>Humus (Humic)</u>
Stevenson (1994)	Litter Light fraction	Microbes Enzymes	Water soluble organics	<u>Humus</u>
Sutton and Sposito (2005)	Litter Light fraction	Microbes Enzymes	<u>Water soluble organics</u>	<u>Humus</u>

麦卡锡等人 (1990b) 提出的 SOM 的定义比史蒂文森更狭窄。它是土壤的有机部分，排除了未腐烂的物质-即凋落物和轻组分的一部分。然后，他们将 SOM 分为腐殖质和非腐殖质组分。非腐殖质是一种不连续的有机化合物，可以纯化并具有一定的分子结构。它们包括多糖、糖、蛋白质和氨基酸。腐殖质基本上是其余的所有东西：确切的结构尚未确定的非特异性有机材料。

几十年来，人们一直致力于分离腐殖质和非腐殖质物质，解决腐殖质难题。然而，分析技术的最新进展使非腐殖质物质在腐殖质中的作用有了新的认识。Sutton 和 Sposito(2005)对已发表的数据进行了严格的检查，发现可识别的生物分子片段，如碳水化合物、蛋白质、脂质和木质素，与腐殖质组分密切相关。他们找不到任何理由把这些生物分子从腐殖质的定义中排除出去。

近几十年来，随着分析技术的改进和随后新结构模型的发展，腐殖质本身的定义也在不断演变。最常用的定义/描述可以在附录 1 中找到。近年来，文献中 humic substance 和 humus 逐渐被 NOM（非生物的天然有机物）所取代。NOM 分别包括：土壤和溶解的腐殖质；腐殖质和其他顽固性物质，如单宁和木质素；腐殖的和非腐殖的物质。

#### 4.4. 腐殖质的特点

现在人们普遍认为腐殖质提供了土壤的结构和功能特性，而这些特性更广泛地归因于 SOM。这些特征已经在大量文献中得到了很好的记录。

腐殖质的功能将在第 4 节中详细描述，包括：

- **物理特点**-有机-粘土复合体的形成和导致稳定团聚体；持水能力的改善和土壤温度调节。
- **化学特点**-胶体的形成；植物养分的来源和汇集；电化学和离子交换性能；两亲属性和聚集成膜和胶束；与金属离子的络合及螯合反应；包括农药在内的有机化学物质的吸附。
- **生物特点**-微生物的能量和营养来源；植物病原菌防治以及植物生长中类似激素的活动。

正是腐殖质的两个有些矛盾的特性使得它们能够在土壤中发挥如此不同的作用。它们的结构中含有大量的化学活性官能团，具有极强的活性。同时，他们是非常惰性或顽固不化的。也就是说，腐殖质不会被土壤微生物和酶分解。其他有机化合物可以发挥腐殖质的功能，但它们在被分解之前在土壤中存活的时间不够长。

腐殖质是唯一一种天然有机物质，它可以大量存活，并且仍然具有必需的化学反应性，以执行维持土壤质量和促进植物生长的各种功能。

腐殖质如何达到这一点取决于它们的形成和结构。科学家们花了 200 多年

的时间试图解开这个谜题。虽然尚未解决，但过去十年的进展已使这一专题有了很大的进展。

#### 4.5. 腐殖质的形成与结构

腐殖化是一个用来描述将生物遗体转化为腐殖质的化学和微生物过程的术语。它是地球上仅次于光合作用的第二最大的过程，每年涉及到 200 至 750 亿吨的碳。Himes (1998) 估计，将 10 吨碳封存到腐殖质中需要 28 吨碳或 62 吨干有机残留物。另外，833 千克氮、200 千克磷和 143 千克硫被结合到腐殖质分子中。由此得到的 C/N/P/S 比率为 120:10:2.4:1.7。然而，由于这些营养物质被紧紧地保存在腐殖质结构中，它们对植物的可利用性相对较低。

腐殖质的形成可能需要数百年甚至数千年，这使得直接观察变得不现实，甚至是不可能的。为了研究它们，研究人员从土壤和其他来源中提取腐殖质，并使用了一系列化学和物理分析方法，这些方法随着时间的推移变得越来越复杂。研究腐殖质的形成和结构已经成为一个科学的先有鸡还是先有蛋的问题。了解它们的起源可以揭示它们的结构，但要确定它们的形成途径，还需要了解它们的结构。尽管研究了几十年，这个问题仍然没有得到解决。

#### 腐殖物质的结构

理解腐殖质的结构对于解释它们的许多功能是至关重要的，并且对土壤、农业和环境管理有相当大的影响。经验公式，即腐殖质样品中原子的比例，是由样品的元素组成确定的。表 2 和表 3 分别显示了腐殖酸和黄腐酸的平均元素

Table 2 - Mean elemental composition of humic acids extracted from a variety of sources

Source material (% weight*)	C	O	H	N	S	P	Ash
Soils**	55.3 (37.2 – 64.1) n = 235	36.0 (27.1 – 52.0) n = 227	4.8 (1.6 – 8.0) n = 235	3.6 (0.5 – 7.0) n = 235	0.8 (0.1 – 4.9) n = 227	0.6 (0.1 – 1.0) n = 2	1.1 (0.2 – 2.1) n = 11
Peats	57.1 (49.9 – 62.8) n = 26	35.7 (30.7 – 43.6) n = 26	5.0 (3.6 – 6.6) n = 26	2.7 (0.6 – 3.9) n = 24	0.6 (0.1 – 2.4) n = 14	No data available	16.0 (1.1 – 31.0) n = 2
Brown coals	52.9 (32.0 – 65.2) n = 25	33.6 (26.8 – 48.5) n = 8	4.4 (3.0 – 11.0) n = 15	1.6 (1.0 – 2.9) n = 15	1.4 (0.4 – 3.3) n = 17	No data available	14.0 (1.0 – 42.0) n = 18
Commercial products	61.9 (52.9 – 69.0) n = 28	35.0 (25.1 – 43.5) n = 27	5.3 (3.6 – 6.8) n = 28	0.8 (0.3 – 2.1) n = 8	2.9 (0.4 – 4.6) n = 20	0.1 (0.0 – 0.2) n = 17	18.5 (2.7 – 32.8) n = 26
Organic materials	50 (35.3 – 57.3) n = 8	38.2 (36.8 – 39.6) n = 2	5.3 (3.6 – 8.1) n = 7	3.9 (0.9 – 7.5) n = 8	No data available	No data available	1.3 (0.7 – 1.9) n = 5

(Range); n = number of samples

组成和范围，根据各种来源材料的文献汇编。在附录 2 中可以找到使用的参考文献列表。结果的广泛范围是在材料上和不同的提取方法和分析技术的使用上变化的反映。

Table 3 - Mean elemental composition of fulvic acids extracted from a variety of sources

Source material (% weight*)	C	O	H	N	S	P	Ash
Soils**	33.8 (35.1 – 75.4) <i>n</i> = 179	46.1 (16.9 – 55.9) <i>n</i> = 131	5.0 (3.0 – 7.0) <i>n</i> = 133	2.6 (0.5 – 5.9) <i>n</i> = 133	1.2 (0.1 – 3.6) <i>n</i> = 50	0.3 (0.1 – 0.6) <i>n</i> = 2	2.8 (0.6 – 10.5) <i>n</i> = 6
Peats	54.2 (46.9 – 60.8) <i>n</i> = 12	37.8 (31.1 – 44.3) <i>n</i> = 12	5.3 (4.2 – 7.2) <i>n</i> = 12	2.0 (1.2 – 2.6) <i>n</i> = 1	0.8 (0.2 – 1.9) <i>n</i> = 12	No data available	No data available
Brown coals	43.8 (38.0 – 46.9) <i>n</i> = 4	No data available	4.3 (4.0 – 4.7) <i>n</i> = 4	4.0 (1.5 – 9.9) <i>n</i> = 4	No data available	No data available	1.9 (1.5 – 2.6) <i>n</i> = 4
Commercial products	48.9 <i>n</i> = 1	No data available	4.0 <i>n</i> = 1	0.5 <i>n</i> = 1	No data available	No data available	1.0 <i>n</i> = 1
Organic materials	48.5 (48.1 – 48.9) <i>n</i> = 2	No data available	4.4 (4.1 – 4.7) <i>n</i> = 2	0.6 (0.5 – 0.7) <i>n</i> = 2	No data available	No data available	1.3 (1.0 – 1.5) <i>n</i> = 2

(Range); *n* = number of samples

\*注：以上表格中元素组成的大部分结果是以干计（无水）报告的。然而，有些论文只以百分比重量或等效单位记录，而没有提供计算依据。这突出了处理腐殖质材料时的一个主要问题。即使在科学文献中也没有报告结果的标准方案。令人困惑的是，多种提取方法被用于从原始材料中分离腐殖酸和黄腐酸。

\*\*注：土壤腐殖酸和黄腐酸元素组成的大量样本来自于 Rice 和 (1991) 对文献进行的广泛回顾，又增加了一些最近的分析。

## 腐殖质的结构模型

伴随其形成的理论，腐殖质的几种结构模型已被提出。这些模型可以大致分为两个主要学术流派：大分子和超分子混合物。

### · 大分子理论

第一种学术派别是一系列的模型，认为腐殖质是分子量从几十万到超过一百万道尔顿。从这个角度来看，一个葡萄糖分子的分子量是 180Da。

大分子模型是由传统分析方法的结果发展而来的，这些分析方法涉及到将较大的腐殖质分子分解成较小的碎片。所产生的子单元被分离、识别和度量，然后再重新组装成结构模型。这就像在做一个没有图片的大型、复杂的三维拼图。Balser(2005)用了一个用大锤砸碎手表的类比，并要求某人既重建手表，又解释它最初是如何制作的。腐殖质的另一个挑战是，一开始没有人知道它们

长什么样。

根据这些模型，这些大分子有一个芳香主链。芳香分子是以苯环为基础的。环上电子的排列和共享使苯及其衍生物特别稳定。这种芳香性有助于腐殖质的难降解性。脂肪族[非芳香]结构附着在芳香环链上(图 6)，还有许多氧和氮官能团。这些模型之间的主要区别在于来源碳和微生物转化的途径。木质素、糖、氨基化合物、多酚和醌类都被认为是腐殖质的前体。

到本世纪初，许多研究人员对腐殖质的大分子理论提出了严重的质疑。从

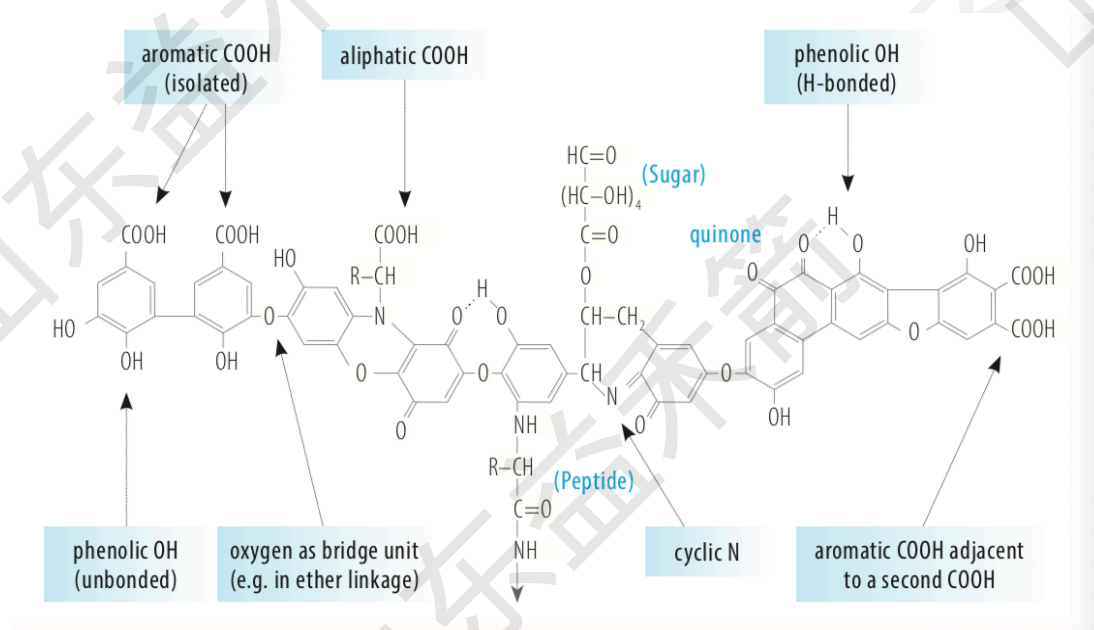


图 6: 一个腐殖酸的假设结构显示芳香族主干，脂肪侧链和氧和氮官能团。

改进的分析技术中获得的新数据，特别是物理分馏和热解，他们发现很少证据支持传统模型。新的非降解技术正在被用于揭示腐殖质的结构。它们包括：固态核磁共振(NMR)，紫外可见红外光谱，电子自旋共振光谱，X 射线分析，电子显微镜和电子衍射。这些方法保持腐殖质分子的完整性，避免传统降解分析的人工影响，并表明腐殖质的不同结构。

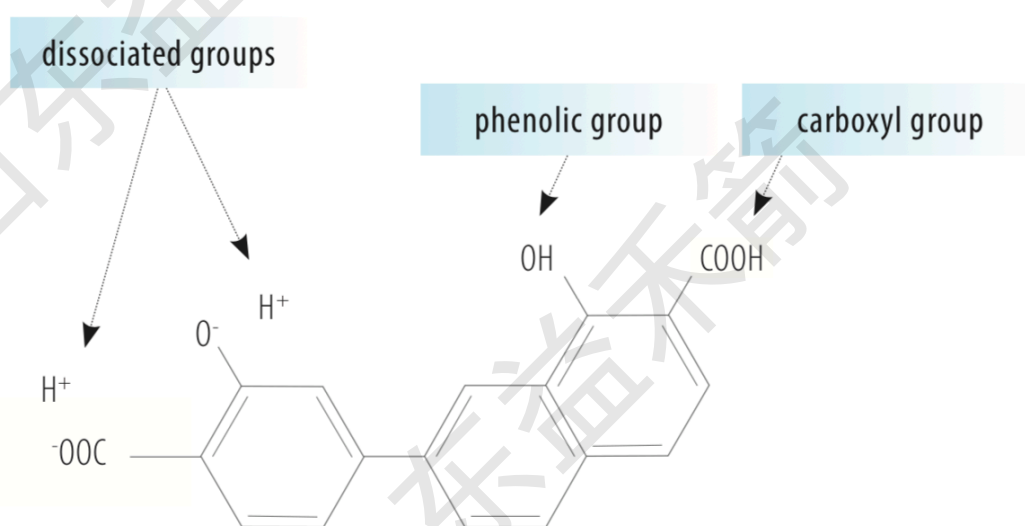
### · 超分子理论

麦卡锡(2001a)在他的腐殖质第一和第二原理中总结了一个新的理论，并给出了一系列的推论。根据新的观点，腐殖质是各种各样的小分子的混合物，分子量小于 2000 Da。这些主要是脂肪族分子以一种随机的方式结合在一起，形成由氢键和疏水相互作用组成的动态关联。最近 Huang 和 Hardie(2009)提出，由于没有确凿的证据证明，大分子理论和超分子理论都不成立，腐殖质物质可

能同时具有大分子理论和超分子理论的特征。

### 腐殖质物质反应性

不管腐殖质的最终结构如何，由于大量的官能团附着于腐殖质分子上，从而使腐殖质具有高度的化学反应性。图 6 显示了腐殖酸的假想结构，有几个氧和氮官能基附着，其中最重要的是羧基和酚基。这些氧官能团是酸性的，向溶液中提供质子( $H^+$ 离子)，有助于腐殖质分子的离子交换性质和络合反应(图 7)。腐殖质物质中含有丰富的羧基和酚基，其他弱酸性的醇羟基也有助于化学反应活性。



一种假想的腐殖质分子的一部分，其羧基和酚基以未解离和解离形式存在。

一种特殊腐殖质的化学反应性通常用总酸度来衡量。它可以仅指羧基和酚基的羟基，也可以指所有的氧官能团。与元素组成一样，同一类型来源的样品有广泛的结果，不同的分析方法对同一样品可以得到不同的结果。表 4 显示了从文献中汇编的腐殖质的总酸。一般来说，黄腐酸的总酸度高于腐殖酸，这主要是因为其  $COOH$  基团的含量较高。由于黄腐酸具有较高的酸度和较小的分子量，人们通常认为黄腐酸在化学和生物上比腐殖酸更具有活性，尽管这一点尚未得到证实。

### 腐殖质物质的形成

对于腐殖质的形成，有多少理论就有多少结构模型。Stevenson(1994)总结了这些理论，最近 Hayes(2009)和 Huang 和 Hardie(2009)也总结了这些理论。

一般来说，稳定腐殖质的形成依赖于难降解有机分子的选择性保存，即它们能够抵抗微生物最初的分解，并合成更难降解的分子。

影响腐殖质成因的因素与 Jenny 提出的土壤形成的因素相似。它们包括气候、土壤因素、植被和时间。微生物密切参与腐殖质化过程，包括有机残留物的分解和腐殖质分子的合成。因此，促进微生物活动的土壤环境将导致以腐殖

从原料中提取的腐殖酸和黄腐酸的酸性官能团分析。

Source material (meq/g)	COOH	Phenolic-OH	Total acidity
<b>Humic acids</b>			
Soils	3.3 (0.7 – 6.2) <i>n</i> = 13	1.9 (0.1 – 5.7) <i>n</i> = 13	5.6 (1.4 – 8.9) <i>n</i> = 21
Peats	2.7 (1.3 – 4.4) <i>n</i> = 6	1.4 (0.3 – 3.8) <i>n</i> = 6	4.4 (2.0 – 8.2) <i>n</i> = 6
Brown coals	3.7 (2.0 – 7.0) <i>n</i> = 15	3.0 (0.9 – 5.6) <i>n</i> = 15	6.7 (4.9 – 9.8) <i>n</i> = 15
Commercial products	2.6 (0.5 – 5.8) <i>n</i> = 8	2.2 (1.9 – 2.8) <i>n</i> = 8	4.9 (2.4 – 8.6) <i>n</i> = 10
Organic materials	4.5 (3.1 – 5.3) <i>n</i> = 3	3.2 (2.5 – 4.3) <i>n</i> = 3	7.7 (7.5 – 8.1) <i>n</i> = 3
<b>Fulvic acids</b>			
Soils	6.8 (5.2 – 11.2) <i>n</i> = 6	3.1 (0.3 – 6.7) <i>n</i> = 6	9.7 (6.4 – 14.2) <i>n</i> = 6
Peats	No data available	No data available	No data available
Brown coals	6.6 <i>n</i> = 1	5.0 <i>n</i> = 1	11.6 <i>n</i> = 6
Commercial products	8.3 <i>n</i> = 1	0.9 <i>n</i> = 1	9.2 <i>n</i> = 1
Organic materials	8.2 (8.0 – 8.3) <i>n</i> = 2	1.1 (0.9 – 1.4) <i>n</i> = 2	9.3 (9.2 – 9.4) <i>n</i> = 2

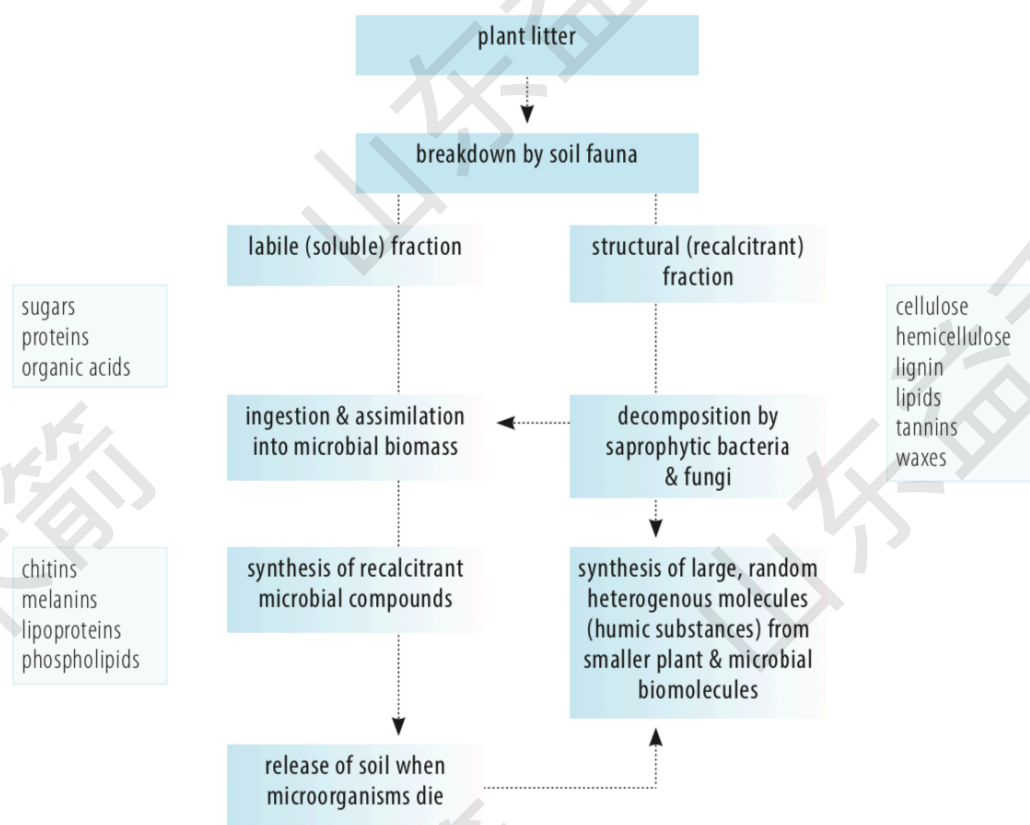


质的形式储存碳。水和氧的有效性、pH 值、温度和土壤类型，以及植物凋落物的质量和数量以及微生物群落的组成和活性都起着作用。

腐殖化的初始阶段包括土壤动物对凋落物的物理分解、再分配和酶的改变。接着是不稳定组分的迅速分解，可溶性低分子量化合物，如糖、蛋白质和有机酸，优先被微生物摄取。它们为生物量的生长和繁殖提供能量、碳和氮的来源，往往伴随着土壤养分的同化和固定。

当可用的碳源被耗尽时，就会有更多难以抵抗的分子积累起来。纤维素、半纤维素、木质素、脂质、单宁和蜡(如角质和软木脂)构成了植物细胞的结构成分，它们都太大，不能被微生物直接摄取。腐生细菌和真菌产生胞外酶，将这些较大的化合物分解成较小的分子，然后可以被同化。真菌，尤其是白腐菌和褐腐菌是纤维素和木质素最有效的分解者。几乎在所有土壤中都能发现能够降解有机残留物的微生物，包括木质素。它们只是在数量和比例上有所不同。如果不是这样，世界将被埋在植物残留物中，大气中不会有二氧化碳残留。

在分解和同化过程中，微生物自身产生许多难以分解的化合物。它们包括几丁质、黑色素、脂蛋白和磷脂。当微生物死亡并自身被分解时，这些分子成



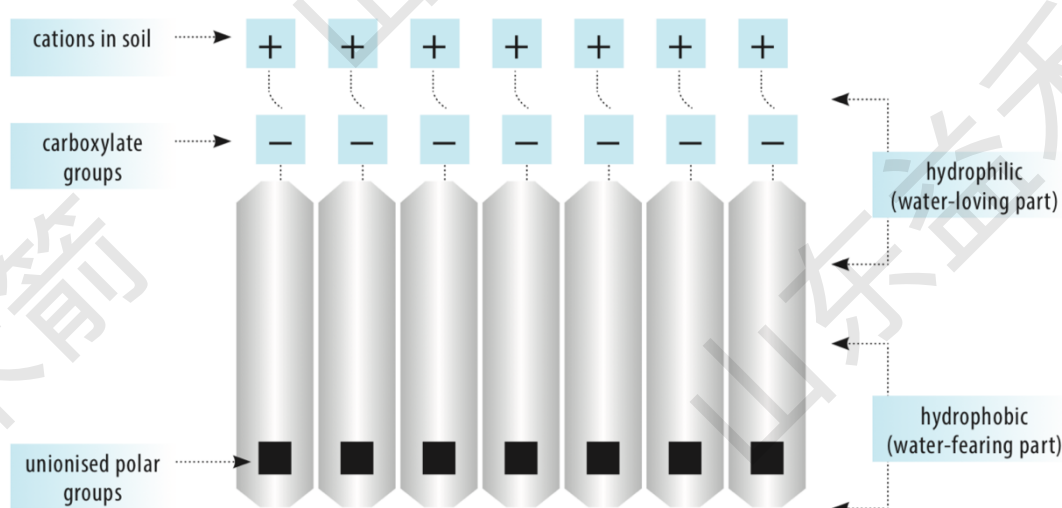
为可用于合成腐殖质的基质混合物的一部分。对未被破坏的土壤剖面(例如森林地面)的研究表明,随着深度的增加,植物产生的腐殖质与微生物产生的腐殖质之间存在着一种渐变。标记化合物的使用表明,微生物产物在腐殖质中积累是年龄和土壤深度的作用。

腐殖化的最后阶段是从较小的、分解的、结构有序的植物和微生物起源的生物分子中合成较大的、随机的、异质的分子。例如,一个部分降解的木质素或单宁分子的长链可以作为腐殖质分子的芳香主链,在腐殖质分子上添加几个来自植物角质层的单键碳链[烷基]。微生物产生的胞外酶和土壤矿物质都是这些合成过程的催化剂。它们的相对重要性取决于植被来源、微生物活动和土壤矿物学组成。不同的形成理论在底物和参与合成机制的化学途径方面有所不同。可能所有已知的形成反应都有助于腐殖质的起源。

### 腐殖质的长期稳定性

正是它们形成的随机性和由此产生的分子异质性导致了腐殖质的难解性。如果每个腐殖质大分子或超混合物都是独一无二的,那么分解这种结构所需的微生物和特殊酶的数量将是巨大的。这并不是说,腐殖质永远不会被微生物分解,它们只是需要很长的时间。

微生物产生的用于分解有机物的胞外酶被用来结合和分解有规律重复的碳单元。如果一个微生物酶在不规则的腐殖质基质中遇到相同的碳单元,它就会



类膜腐殖质聚集体具有两亲性,非极性端有疏水部分,极性端有高电荷亲水部分。解开这些化学键。在一个称为共代谢的过程中,腐殖质分子的这种降解碰巧发

生在酶的本来用途上。一些胞外酶在矿物表面变得稳定，在那里它们可以保持活跃数年。它们还负责腐殖质分子的意外分解，有助于它们在土壤中的周转。

由于腐殖质避免了微生物的降解，它们变得越来越惰性，从而具有长期稳定性。然而，这需要的不仅仅是它们的抗分解能力。根据 Wershaw(1986)首次进行的研究，并被其他人证实，腐殖质是两亲性物质，形成胶束或膜状聚集体，内部疏水，外部亲水(图 9)。高电荷的亲水表面与土壤中的矿物质相互作用，而疏水中心排斥水，减少微生物酶的进入。

土壤类型对腐殖质的物理防护有重要影响。淤泥和粘土比例较高的土壤比砂质土壤储存更多的碳。土壤矿物胶体，特别是铝和铁的氧化物与腐殖质复合，保护它们免受酶的破坏。土壤结构也涉及其中。团粒体结构较好的土壤比团粒体结构较差的土壤储存更多的碳。粘土微孔中形成的腐殖质分子由于微生物无法进入空间而受到保护。

黑碳也可能在腐殖质的形成和长期稳定中发挥重要作用。它是热解碳中比较细的组分，即抗化学氧化的煤烟和木灰。Song(2008)从国际腐殖质学会用做标准的软土中提取黑碳。Laird 等人(2008)在美国草原和农业土壤中发现了大量的炭黑和木炭。他们和 Keiluweit 和 Kleber(2009)认为是土壤中的黑碳导致了腐殖质的顽固性。Huang 和 Hardie(2009)指出了黑碳在火山地区和经常发生火灾或每年燃烧残茬的地区的重要性。

## 腐殖质的年代

由于土壤中腐殖质的逐渐更替，不可能跟踪单个分子并确定其年代。torner et al. (2009)回顾了土壤中有机质的储存和周转。在一个特定的土壤中有有机质包括腐殖质的年龄，可以使用下列术语进行测量和表示：

- 周转时间:在没有新的有机物输入时，将库完全清空所花的时间。
- 平均停留时间: 单个碳原子离开时在储层中停留的平均时间。
- 平均年龄: 目前在储层中的所有碳原子所度过的平均时间。

这些测量中使用了  $^{13}\text{C}$  和  $^{14}\text{C}$  原子的碳同位素示踪。Stevenson(1994)回顾了加拿大和美国土壤中腐殖质的平均停留时间。从 250 年到 3280 年。Kastner 和 Hofrichter(2001)在他们的综述中指出，天然腐殖质的平均年龄从几个月到几千年不等。

## 5. 腐殖质产品

### 5.1. 什么是腐殖质产品？

腐殖质产品最早在 19 世纪早期产生，它们被称为人工 ulmins，是用硫酸或盐酸处理淀粉和糖制成的。这种深色液体沉淀成一种黑色物质，类似于从泥炭、土壤和腐烂的植物材料中分离出来的腐殖酸。

近 150 年后，Burdick(1965)评论说，虽然非常纯的腐殖酸和腐殖酸浓缩物长期以来一直是实验室里的珍品，但它们还没有被商业化地用作农业肥料。尽管土壤中腐殖质的有益特性已经得到很好的证明，试验也表明了纯化腐殖质在萌发、根生长和作物产量方面的作用，但情况还是如此。合成聚合物的开发和销售取得了一定的成功，但其高成本和快速失效限制了其使用。

Burdick(1965)认为，即使有一种经济实用的制造工艺，但正是缺乏合适的原材料阻碍了商业腐殖质市场的扩大。当时，人们正在对德克萨斯州发现的褐色煤炭和有机矿物土壤“aguja”的沉积物进行调查和分析。

到 20 世纪 80 年代，新兴的替代肥料行业开始制造和销售商业腐殖质产品。许多来源于褐煤，这是一种柔软易碎的煤，具有暗淡土质的外观和含碳量低，因此相对于硬煤能量含量低。无论是过去还是现在，都是褐煤中的珍品。根据实验室分馏分析，风化褐煤含有高达 85%的腐殖酸，但不到 7%的黄腐酸。在澳大利亚，维多利亚拉筹伯山谷的褐煤为商业腐植酸市场提供褐煤和风化褐煤，这个市场自上世纪 90 年代初以来已经迅速发展。产品也来自泥炭、木质素和堆肥。

大多数腐殖质产品是用碱（钠、钾、铵的氢氧化物）萃取褐煤制成的，生成的盐称为腐殖酸盐。一些公司还销售天然、有机或未经碱提取的腐植酸。根据美国有机材料审查协会(OMRI 2010)的规定，碱萃取腐植酸被允许在有机认证计划中，只要合成碱的量(例如:氢氧化钾)不超过提取所需的含量，也不会用营养素强化产品。同样，通过水解或自然产生的酸提取的黄腐酸也可以使用。

腐殖质产品在很大程度上被认为是对常规肥料的一种修正剂，而不是替代品。制造商们广泛宣称，在现有甚至减少的肥料制度下，使用他们的产品将提

高肥料效率和植物生长，改善土壤质量和植物健康。这些产品最初用于播种和叶面应用。叶面喷雾的液体形式比干粉材料更容易使用，但低施用量对土壤没有影响。产品只能与高 pH 的液体相容，否则会发生沉淀。达科他大学美国矿业局开发了一种球粒状的风化褐煤。它使腐殖质产物与不同比例的标准氮磷钾肥料相结合。现在有可溶于水的叶面和灌溉产品。



Figure 10 - A commercial granular humic product

腐殖质产品以各种各样的名称出售，增加了腐殖质相关术语的混乱。Mayhew (2004a) 确定了 20 多个用于描述商业腐殖质产品的不同名称。这些包括：经典名称，腐殖酸和黄腐酸和腐殖酸；不太常见的名称，如松散褐煤、腐殖岩和腐殖质页岩；；还有古老的术语乌敏酸。在美国，超过 70 种不同的产品在有机材料审查研究所 (OMRI 2010) 注册。还有很多没有被列入该组织的名单。使用商品名称而没有使用约定的术语列出内容，例如传统化肥和药品，是这些产品的一个主要问题。

澳大利亚的情况也没有多大不同。2012 年 2 月，作者进行了一次广泛的网络搜索，发现 28 家不同的澳大利亚公司销售超过 200 种腐殖质产品，这些产品广泛使用不一样的术语和商品名称。

## 5.2. 对澳大利亚公司销售腐殖质产品的调查

来自 15 家澳大利亚公司网站的信息已被整理和总结，这些公司是因为推广用于大田种植和牧场生产的腐殖质产品而被选择的。该调查于 2012 年 2 月进行。鉴于这些公司正在提倡腐殖质对土壤健康和植物生长的重要性，根据有关腐殖质的当前的科学信息对这些信息进行了分析。

公司和产品名称没有在这篇评论中给出，但公司和网址的列表可以在附录 3 中找到。本调查所反映的信息仅在撰写本文时通过公司网站向公众公开。

### 一般性信息

- 6 家公司位于维多利亚州，2 家位于新南威尔士州，昆士兰和南澳大利亚各有 3 家。有一家公司在澳大利亚所有六个州都设有办事处。
- 每家公司的产品数量从 1-3 种通用类型，到 70 多种与不同的植物大量和微量营养混合的产品。
- 四家公司从其他澳大利亚和海外制造商那里采购产品。其他 11 家公司生产自己的产品。
- 其中四家制造商使用的是褐煤或天然的黑色泥炭，其中两种特殊的风化褐煤是从维多利亚时代的褐煤中提取的。两家制造商使用了有机物，如木质素或海带。五家公司没有提供有关其产品来源的信息。
- 液体产品的活性腐殖质或黄腐酸成分浓度为 0.16% 至 26%，固体产品的活性腐殖质或黄腐酸成分浓度为 5% 至 85%。
- 除三家公司外，其他所有公司都提供了有关申请费率的可访问信息。其中一个信息分散在大段文字中。另一个则是在与该公司联系后提供使用量信息。在网站上公布这一信息的 12 家公司中，有很大的差异。
  - 腐殖酸营养颗粒从 10-400 公斤/公顷撒施，到 5-100 公斤/公顷追施。
  - 天然的、有机的或“生的”腐植酸捆绑使用 200-500 公斤/公顷，播种由 200-1000 公斤/公顷。
  - 有一家公司的用量非常低，在营养液和其他溶液中只添加 37-438 毫升/公顷。
  - 大多数液体或叶面喷雾剂从 1-50 升/公顷不等，取决于产品和应用。例如，某公司的钠管理的建议为 1-2 升/公顷，土壤解毒建议为 50 升/公顷。

稀释率的范围在 1:10 到 1:200 之间。

- 只有六家公司提供了有关产品应用的时机和频率的信息。这取决于作物的类型和生长阶段。叶面施肥频率为每 10-14 天一次。一个网站建议每 4 到 6 周施用一次，而另一个网站建议在生长季节施用 2 到 4 次。一家公司没有在他们的网站上提供信息，但建议农民向分销商咨询使用时机和频率。
- 没有一家制造商在其网站上提供价格。两家分销商的颗粒状产品价格从 2.60 美元/公斤到 7.80 美元/公斤不等。液态产品标价为每公斤 7 美元，每升 18.96 美元。第三个分销商有一种液体产品标价 8.53 美元/L，另一种标价 9.53 美元/L。
- 五家公司已向澳大利亚生物农民组织(BFA)注册其产品。一家公司在澳大利亚国家可持续农业协会(NASAA)注册，另一家公司同时在 NASAA 和国际有机农业运动联合会(IFOAM)注册。
- 所有公司都提供了不同程度的产品详细信息。一些人给出了简短的描述和主张，而另一些人则给出了他们产品的化学分析。只有两家公司在他们的分析中包括了火山灰，没有一家提供总酸度的测量。五家公司为其产品系列提供了材料安全数据表(MSDS)。
- 三家公司提到了与他们产品相关的试验结果，但没有给出完整的细节。其中有两个提供了图表，第三个提供了对他们某一产品进行试验的总体结果。两家公司提到了与研究机构合作的项目，但同样没有给出细节。
- 有五家公司利用推荐信来推销他们的产品，包括社论、商业通讯和采访农民的视频剪辑。
- 只有两家公司试图对腐殖质的结构和功能进行详细的科学解释。在每一个案例中，所提供的信息和参考资料都与 20 世纪 80 年代和 90 年代流行的大分子理论有关。第三家公司解释了腐殖质的功能，但没有深入研究其结构问题。第四家公司描述了腐殖质产品的作用模式。

## 产品主张

到目前为止，网站上最“科学的”信息与产品宣传有关，这些信息并不匮乏。根据物理、化学和生物特性对它们进行了分类和总结。每个公司都声称他们的产品具有以下许多特性：

#### 物理性质:

- 保水性增强;
- 改善土壤湿润;
- 促进良好的土壤结构;
- 土壤孔隙度增加;
- 改善土壤可加工性。

#### 化学性质:

- 增加阳离子交换容量。一家公司声称其产品的阳离子交换能力(CEC)为1400(没有提供单位)。
- 减少淋溶,提高了滞留和植物对必需营养素的吸收。
- 稳定氮和提高氮效率。
- 磷的络合作用,形成稳定的磷酸盐。
- 增加钙在土壤中的渗透和滞留。
- 天然螯合/络合剂提高植物对金属离子的吸收。
- 缓冲肥料使用而增加的土壤酸度。
- 缓冲钠、有毒化学物质和重金属。

#### 生物特性:

- 植物生长调节剂-象生长素、赤霉素和细胞分裂素一样活性。
- 促进种子萌发。
- 细胞分裂和生长的刺激,尤指根的生长。
- 微生物和酶活性增加。
- 增加细胞的渗透性。
- 改善植物中的金属的络合、运输和分布。
- 叶绿素生物合成增加。
- 降低气孔导度。
- 提高产量和耐旱性。
- 清除氧自由基的抗氧化活性。
- 抗病性。
- 真菌促进剂,克服土壤中真菌和细菌之间的不平衡。



## 信息分析

腐殖质产品的制造商和销售商所作的主张与腐殖质的性质非常相似。然而在调查这些之前，这些公司提供的信息出现了一些一般性问题。

### 腐殖质产品是腐殖质吗？

腐殖质产品可以分为两类，一类来自褐煤和泥炭，另一类来自有机残留物（如堆肥）。泥炭、褐煤和风化煤含有不同比例的腐殖质，因此是一种正当的来源。然而，通过有机材料的化学处理生产的产品没有经历生物转化—这是土壤中腐殖质的特征，它们作为腐殖质的销售需要受到质疑。许多有机物质满足腐殖酸的功能定义，可溶于碱，可被酸沉淀，但不能归类于腐殖质。提取和分馏过程改变了腐殖质的化学和组成，无论它们是自然存在于土壤中，还是煤炭或有机材料的制造产品中。只有对腐殖酸、黄腐酸和腐殖酸等组分进行分离和表征，才能使腐殖质的研究成为可能。这些组分甚至可能不存在于土壤中，也可能与土壤过程无关（最新观点）。

### 腐殖质产品在土壤中是顽固的吗？

为了给产品提供科学依据，一些公司将产品信息基于经典的腐殖质结构大分子模型之上。在这些模型中，分子的芳香骨架提供了顽固性。有一些证据表明，腐殖酸和黄腐酸中的芳香结构是化学萃取过程的产物，在自然界中不存在腐殖质。尽管芳香化合物以其分子稳定性而闻名，但就其本身而言，无法抵抗微生物的降解。木质素衍生的腐殖质产品也存在类似的问题。与其他植物化合物相比，木质素在地上和地下的持续时间更长，但仍会被降解。

如果腐殖质的超混合模型是正确的，那么顽固性在短期内取决于分子的不均一性，在长期内取决于与土壤中矿物的密切联系。腐殖酸产品的主要成分是腐殖酸、黄腐酸及其盐类。假设它们至多是腐殖质的一部分，那么它们的分子结构中是否存在足够的随机性来抵抗酶的作用呢？它们是否保持聚集成两亲性（亲水和疏水部分）胶束和膜的能力？为了长期顽抗，它们能与土壤中的矿物质形成关联吗？

Stott 和 Martin(1990) 计算得出，土壤中的腐殖质每年的分解速率为 2% - 5%，新腐殖质的分解速率比旧腐殖质的快。腐殖质产品的添加是否会暴露在微生物的攻击下，并在执行它们的许多功能之前被分解？虽然分解会使腐殖质结

构中的营养物质更容易获得，但是每公斤营养物质是否有更便宜的来源？

### 使用量与成本

大多数情况下，与澳大利亚农业土壤中天然有效的腐殖质(HS)数量相比，所调查的腐殖质产品的施用量极低。在表层土壤中已平均添加 17t HS/ha 时，50 kg/ha 腐殖酸颗粒的添加仅增加 0.3%。这只有在腐植酸被带进土壤中，或与它们提供的营养物质进行化学或物理结合时才可行。根据产品文献，液体和叶面喷雾剂的浓度更低。考虑到稀释率，进入土壤的腐殖质产品的数量可以忽略不计。植物的直接吸收对有任何益处产品来说都是必要的。**第 4 节讨论了营养腐殖酸复合物的功效以及植物对腐殖酸分子的吸收。**

以 200 公斤至 1 吨/公顷的量撒施天然腐植酸产品可能有效果。考虑到多孔土壤的有机碳水平低-腐殖质含量可能低至 5 吨/公顷，增加 1 吨腐殖质产品可能会提高土壤质量。然而，在价格超过 2000 美元/吨的情况下，是否有更经济有效的方法来改善土壤？例如用堆肥覆盖。

另一个问题出现在使用量和成本方面。腐殖质不能提纯。没有确定的方法把所有非腐殖质物质从腐殖质分子中分离出来。因此，所有被调查的产品都不能含有 100%的纯腐殖质。被调查的公司宣传其产品中腐殖酸的浓度在 12%到 85%之间，而黄腐酸的浓度低至 0.16%。相对于土壤中自然存在的腐殖质的数量，这就大大降低了腐殖质的用量。

### 产品质量

大多数提供腐殖质产品的公司都煞有苦心地指出，商业腐殖质材料的质量千差万别，他们的公司当然是最好的。如果质量是指腐殖酸和黄腐酸的数量，那么腐殖酸产品的质量就有很大的差异。这是由于不同的来源和制造工艺，如分离和前处理方法。不幸的是，整个行业也缺乏与这些问题相关的信息。由于没有全国性的注册或标准化要求，农民只能根据公司提供的信息做出决定。

由于目前还没有国际公认的腐殖质提取和分析方法，情况变得更加复杂。某一特定物质的腐殖酸含量会根据分析方法的不同而有所不同。Fataftah 等人(2001)使用三种不同的分析方法测定了十种商业产品的腐殖酸含量。根据使用的方法不同，腐殖酸的含量从 87%（比制造商声称的要低）到超过 800%（多于广告含量）不等。甚至分子质量也可以根据所采用的分析方法而变化一个数量

级(Simpson 2002)。

### 结论

基于上述证据，销售腐殖质产品的公司似乎不能仅仅因为它们与土壤中自然存在的腐殖质相似而合理地推销它们。所提供的大部分信息与土壤中的活性有关，在没有应用产品的情况下这些活性可能也会发生。根据独立的田间试验和功效数据，物理、化学和生物效益的主张必须是独立的。这些将在第 4 节中进行检查。

## 6. 腐殖质产品的功效主张

腐殖质产品的制造商和经销商就其对农业的益处提出了许多主张。在很大程度上，因为腐殖质自然存在于土壤中，这些主张反映了它们的已知特性，并在此基础上产生的。然而，问题不在于原生腐殖质在土壤中是否具有物理、化学和生物活性。相反，人们关注的是商业腐殖质产品为退化土壤和低有机质土壤，提供额外的农业效益或成本效益解决方案的能力。

### 6.1. 对腐殖质产品的研究

已发表的有关腐殖质的文献非常多。据 Susic (2008) 估计，已发表的关于腐殖质、腐殖酸和黄腐酸的文章约有 10000 篇。这些研究的大部分都致力于探索腐殖质的结构、特征和功能，因为它们自然存在于土壤和水中。

大规模地解释腐殖质和商业化产品的特定相互作用、过程、行为，仍然被围绕其分子结构的不确定性所阻碍。腐殖质的反应性取决于其结构和功能的性质。没有合适的结构模型，很难解释实验数据。mccarthy (2001a) 担心，在他们的实验设计和数据解释中，研究人员忽略了腐殖质是复杂混合物的事实。

已发表的关于商业腐殖质产品功效的研究一直很有限。20 世纪 50 年代和 60 年代，人们的高期望没有实现，当时研究显示如含氮腐殖质肥料等产品的潜力。基于早期的、有希望的结果，一些公司从棕色煤中提取腐殖质产品，并以许多神奇的主张大肆推销。当这些说法在该领域没有得到证实时，科学和农业领域对腐殖质产品的不信任就增加了，研究转向了其他方向。

对天然腐殖质特性的研究继续进行，这对商业产品有间接的好处。由于从土壤的矿物成分中分离完整的腐殖质极其困难，对未经处理的全土壤样品的分析很少受到关注。大多数工作是通过使用碱性溶液和其他方法从土壤中提取腐殖酸和黄腐酸完成的。这是一个耗时且昂贵的过程。为了缓解员工和预算的压力，研究人员转向商业腐殖质产品作为他们的原料。

Malcolm 和 mccarthy (1986) 和 Qiang 等人 (1993) 强烈反对这种做法。人们担心缺乏关于这种商业材料的来源、提取方法和预处理的资料。来自同一供应商的一批又一批样品的分析不一致。Malcolm 和 mccarthy (1986) 分析了七种商

业腐殖酸产品，它们都明显不同于土壤或水的腐殖质，作者得出结论，使用它们获得的任何数据都不具有地球化学或环境意义。

尽管存在这些担忧，目前仍有一项研究对商业腐殖质产品的物理、化学和生物特性进行了测试。最近，随着对商业产品本身的研究这项研究又增加了。然而，不应忽视马尔科姆和麦卡锡(1986)和强等人(1993)的警告。样品和产品批次之间的分析差异很大，这意味着任何将结果外推到更广泛的情况下都应该极其谨慎地进行。

Edmeades(2002)还提出，从已发表的文献中确定某一特定产品的功效会带来挑战。所有研究中只有一小部分被正式发表。研究人员或科学期刊几乎没有动力发表不重要或负面的结果。因此在文献中出现了有利于测试产品的偏见。

另一个问题在于迄今为止所进行的研究类型。大多数涉及腐殖质提取物和产品的实验都是在实验室和温室中进行的。发表的少数田间试验主要是对园艺作物进行的。在本报告审查的50项调查中，26项是实验室试验，12项是盆栽试验，另外4项在水培溶液中进行。50项研究中只有8项是实地试验。澳大利亚对商业腐殖质产品进行的调查很少。

Bowden(2004)强调了对主要养分进行当地土壤测试校准的必要性，即基于大量当地试验的肥料推荐系统。如果需要对已知和固定分析的肥料进行本地校准，那么对于腐殖质产品来说，其本质上是高度可变的，这又有多重要呢？迄今为止，还没有进行足够数量的田间试验，以向农民提供有关腐殖质产品性能的任何确定性。

### 为腐殖质产品的建立质量参数

一些公司确实对其腐殖质产品提供了有限的分析。更彻底的物理和化学分析将提供更多有用的信息。两种特别重要的测量是，酸性官能团分析和灰分的百分含量与元素分析。

与腐殖质一样，腐殖质产品的反应性很大程度上是由于大量的芳香族、脂肪族羧基(COOH)和酚基(OH)官能团。氢离子与这些基团分离，在每个分子上留下许多净负电荷。总酸度、羧基和酚羟基含量越高，产物的反应性越强。

科学文献的回顾揭示了含有腐殖酸的10种商业产品的官能团分析(表4)。总酸度范围为2.4-8.6 meq/g，平均为4.9 meq/g。这低于从15种褐煤中提取

的腐殖酸，平均总酸度为 6.7 meq/g(范围：4.9–9.8 meq/g)。在这份报告中，没有一家销售腐殖质产品的澳大利亚公司在其网站上提供官能团分析。

高灰分含量，特别是包含铝和铁离子和粘土矿物的灰分含量会阻碍官能团作用。阳离子在负位形成键，粘土与腐殖酸盐形成复合体。因此，低灰分含量是可取的，除非该产品是作为植物营养素的来源专门出售。文献中发表的 26 种商业产品的灰分含量在 2.7%到 32.8%之间，平均重量为 18.5%(表 2)。两家被调查的澳大利亚制造商提供了一些腐殖质产品的灰分分析。

虽然这些分析很有用，但它们既耗时又昂贵，增加了产品的成本。此外，根据分析方法的不同，结果也会有所不同。在建立标准分析技术并遵循国际标准之前，不能确定商业腐殖质产品的质量。

考虑到这些研究和分析的局限性，本节对与商业腐殖质产品相关的文献进行了综述，并根据现有数据对产品主张进行了评估。对支撑这些产品的物理、化学和生物特性的机制也进行了讨论。

## 6.2. 植物生长与产量

腐殖质和商业腐殖产品对植物生长和产量的影响已经进行了大量的研究。Chen 和 Aviad(1990)就 1990 年以前完成的工作已经提供了一个全面的和经常被引用的评论。本文综述了不同来源的腐殖质浸提液对种子萌发、幼苗生长、根系萌发、生长和地上部发育的积极响应。冬小麦、玉米和大麦种子吸水、呼吸和萌发均增强。腐殖质处理对种子发芽率有影响，但对种子成活率无影响。

从 Chen 和 Aviad(1990)的论文中可以看出，加入腐殖质提取物后，根系生长比枝条生长更明显。根长和根重随处理的增加而增加，次生根和侧根的发育也随处理的增加而增加。叶面施用和土壤/培养基施用均对根系生长有积极影响。有一些证据表明黄腐酸可能比腐殖酸更有效。随着施药量的增加，反应逐渐增强，但随着浓度的增加，反应逐渐减弱。

虽然不象根系生长那样对处理响应，腐殖质处理也增加了茎的生长。在营养液中添加 25–300 mg/L 的腐殖酸和黄腐酸或叶面喷施 50–300 mg/L 是有效的。在沙地和土壤栽培条件下，对于根系和地上部生长，适宜水平为 400–800 mg/kg 土壤。

Karr(2001)对 2001 年之前进行的研究进行了最新的回顾。他集中于氧化褐

煤及其提取物的反应。与 Chen 和 Aviad(1990)的研究结果相似的是，腐殖质处理刺激了根和茎的生长。许多作者都简要回顾了与植物生长效应相关的文献，作为他们自己研究的引言。

这些研究的主要的限制因素是，大多数是在受控的实验室条件下或在温室中进行的。大多数在营养液、生长培养基或盆栽试验中使用籽苗或幼苗。许多是蔬菜作物。将这些结果推论到农业环境中是困难重重。另一个挑战是，总的来说，评审者只包括对腐殖质产品有显著反应的研究。

Karr(2001)确实回顾了一些田间试验。用腐殖质产品处理番茄、棉花、葡萄和甘薯均有积极反应。问题是，已经完成的少量田间工作分散在世界各地，在不同的条件下使用不同的作物。腐殖质产品从多种来源中提取，并使用多种方法和广泛的应用，没有什么可重复性。

做为本报告的一部分，回顾了 20 个腐殖质产品对植物生长影响的研究样本。结果总结在表 5 中。同样，这项工作主要集中在水培和盆栽试验上，其中很多是在北美进行的。在这九项盆栽试验中，有六项使用当地土壤作为生长介质。其他三种要么用酸洗砂，要么用无土的植物基质。用腐殖产物处理的无土培养基中，植物的地上部和/或根的生长显著增加。其中三个土壤试验显示生长增加，其他三个没有显著差异。然而，样本量太小，作物和土壤类型、腐殖质产品和施肥量等因素变化太大，不能从这些结果得出任何结论。

另一个限制因素是产品质量。腐殖质产品的功效在很大程度上取决于已知浓度溶液的正确量的应用。然而，考虑到依赖于分析的方法，产品的腐殖酸或黄腐酸含量有很大的变化，对于任何产品的实际腐殖质含量的不确定性将继续存在，直到萃取和分析技术有了某种标准。

这 20 篇综述研究的大多数作者提出了腐殖质产品可能刺激植物生长的机制。改善养分的有效性和吸收、金属螯合、提高水分利用效率、增强细胞膜透性、抗氧化和类激素效应以及改善微生物代谢，都被认为是可能的。一些研究集中在植物生长的测量上，引用其他研究作为支持所提出理论的证据。一些研究人员通过测量养分释放速率、植物组织测试、抗氧化和激素分析、微生物活性以及红外 (IR) 和核磁共振 (NMR) 分析来测验他们的假设。

有证据表明，土壤中的腐殖质和具有腐殖质的改良剂，都可以通过直接和

间接的机制促进植物生长。腐殖质间接改善了土壤结构和持水能力，增加了大量和微量元素的溶解度和吸收。土壤中植物和微生物的生理生化过程也受到直接影响。以下部分将探讨腐殖质产品制造商的物理、化学和生物主张，以确定其准确性。



Figure 11 - A field trial of a humic product on a kikuyu pasture on the Mid North Coast of New South Wales. There were no significant results.

### 6.3. 物理性能的主张

许多商业腐殖质产品在市场上都声称它们将促进良好的土壤结构，从而改善土壤的其他物理性质，如孔隙率和持水能力。

#### 土壤结构

##### 背景

农业土壤中有机质的流失及其伴随的土壤结构的恶化已引起世界各国的广泛关注。Albiach 等人(2001)将欧洲的衰落归因于集约化种植制度，这种制度没有向土壤中返还足够数量的植物性生物质。

在阿根廷，Bongiovanni 和 Lobartini (2006)测量到耕作土壤的大的团聚体含量比未耕作土壤减少了 92%。他们假设，由于大的聚集体被破坏，腐殖质将暴露于微生物的攻击并被降解。在耕作过的土壤中，腐殖酸和黄腐酸含量被测得降低了 40-70%，支持了这一建议。

在澳大利，Imbufe 等人(2005)讨论了季节性天气模式和灌溉导致的反复干



湿循环的复合问题。连续膨胀-收缩破坏了某些土壤中大的聚体。剩余的微团聚体更容易受到分散和侵蚀，导致崩解增加，水入渗减少，侵蚀和生产力损失。Piccolo 等人(1997b)在意大利遇到了同样的问题。他们研究了自然聚集的土壤中反复的干湿循环的影响，并测量了随后发生的结构性崩溃。

在西澳大利亚，Yamaguchi 等人(2004)面临着结构性衰退的不同原因。盐渍化使高岭石-石英土壤的团聚体稳定性降低。在很多情况下，土地没有响应传统的主要以石膏形式的钙修正剂。

这些问题导致上述研究人员试用商业腐殖质产品作为土壤调节剂，以提高团聚体的稳定性。土壤团聚体的稳定性受土壤有机质数量和质量的影响。大量的有机残留物，如粪肥和堆肥，经常被用来修复退化的土壤。关于用堆肥进行土壤改良的利弊和这种使用的经济性，文献中已经进行了充分的综述。Gibson 指出，由于运输成本，来源的距离可能是使用有机残留物的决定性因素。

我们需要的是一种能在低施用量下迅速发挥作用的土壤改良剂。已发现合成聚合物如聚丙烯酰胺和聚乙烯醇效率低，但价格昂贵，而且很容易被微生物降解。由于它们效果是短暂的，所以必须重复使用，但这是一项昂贵的工作。

### 产品主张

从低品位的煤炭中产生的腐殖质材料，被认为是一个有前途的大量有机残留物和合成聚合物的替代品。这些腐殖质产品相对便宜，潜在的供应是无限的，它们不受污染，既高活性又难分解。制造商很快就指出，他们的产品在改良土壤结构方面具有优点。

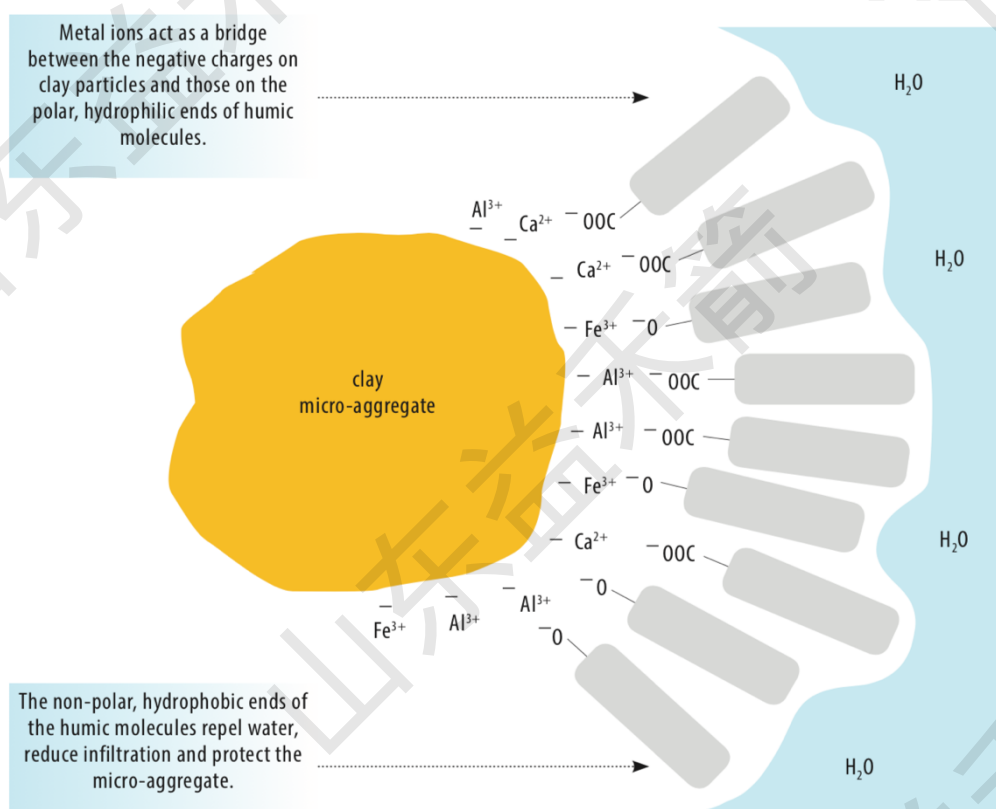
### 它是如何工作的？

腐殖质和商业腐殖质产品稳定土壤的机制还不是很清楚。Stevenson(1994)提出多种类型的键，包括静电相互作用、氢键、范德华力、疏水键和配体交换可能涉及其中。在支持一种或另一种机制的文献中，相互矛盾的报告可能是由于在不同情况下的作用机制不同。

一种普遍接受的解释是，腐殖质通过多价阳离子在粘土和腐殖质之间起桥梁或螯合作用而形成复合物(图 12)。羧基的和酚基的-OH 官能团会游离出去，而在腐殖质分子上留下多个负电荷，多价阳离子，特别是  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $Ca^{2+}$ ，与腐殖质分子和粘土表面的负电荷结合。

Tugulea 等人 (2001) 证明了云母颗粒对腐殖酸和黄腐酸的吸附。随着离子强度的增加和 pH 值的降低, 团聚体的大小呈增加趋势。结果表明, 离子强度可能比 pH 值更能影响黏粒内腐殖质的络合作用。

另一种机制保护这些腐殖质金属-粘土复合体不受水的作用。腐殖质可以聚集成具有亲水和疏水部分的胶束和薄膜。亲水端, 即带负电荷的官能团, 强烈吸附到金属粘土复合体中形成土壤微团聚体的内部。疏水外端形成拒水涂层, 减少对微团聚体的渗透 (图 12)。



腐殖质分子和粘土颗粒之间可以形成的复合物的概念图, 保护微团聚体的结构

### 证据在哪里?

腐殖酸 (HA) 和黄腐酸 (FA) 对土壤团聚体稳定性影响的室内研究具有广阔的前景。Piccolo 等人 (1996) 测定出, 在严重退化的干旱至半干旱地中海土壤中, 在低剂量 (0.05-0.10 g HA/kg 土壤) 施用煤源腐植酸情况下, 团聚体稳定性提高了 40% 至 120%。Piccolo 等人对腐殖酸与土壤干湿循环相互作用的进一步研究再次表明, 在相当于 100 至 200 kg HA/公顷的低施用量下, 团聚体的稳定性得到了显著改善。湿/干循环的分解效应也被腐殖酸处理大大降低。

在一项类似的研究中，Imbufe 等人(2005)比较了不同施用量的商业腐植酸钾对来自亚拉谷的酸性土壤和来自维多利亚 Goulburn 谷的碱性土壤的总体稳定性的影响。在低处理剂量下，酸性土壤团聚体的平均重径(MWD)显著增加，而盐碱土(钠质)需要 1 克 HA/kg 土壤(2 吨/公顷)才能显著改善。然而，经过 7 次湿润/干燥循环后，腐植酸处理的 MWD 有所下降。

将添加钙的效果与来自泥炭和褐煤的腐殖酸在西澳大利亚盐碱化土壤中进行比较。只有钙在高岭石-石英混合物中形成微团聚体。褐煤衍生的 HA 增强了这一效应，30%的小颗粒形成大团聚体。泥炭 HA 与褐煤 HA 化学性质相似，但影响不大。当钠加入到高岭石-石英混合物中时，腐殖酸没有任何作用。当对实际受钠影响的小麦带土壤进行测试时，钙没有团聚作用。在酸性条件下(pH4.5)，泥炭 HA 比褐煤 HA 更有效。腐殖酸的团聚效应随土壤粘粒含量的增加而增加。

Piccolo 和 Mbagwu(1999)从一个典型的薄层干淋土壤中去掉原生有机物，以粗略估计农业土壤中有有机物的损失。在受控的实验室试验中，他们比较了多糖胶、硬脂酸和腐殖酸在有和没有有机物的土壤上的作用。去除有机物后，团聚体的稳定性迅速降低 40%。糖胶的作用是暂时的，很快就消失了。硬脂酸缓慢地改善了团聚体的稳定性。0.2g HA/kg 土壤(400 kg/公顷)腐植酸使无有机质土壤团聚体稳定性提高了 27%，有有机质土壤团聚体稳定性提高了 73%。

Piccolo 和 Mbagwu(1999)认为，天然有机质和添加的腐殖酸的疏水部分可能相互作用，从而提高团聚体的稳定性。

由于没有文献报道腐殖酸在自然降雨或模拟降雨下的稳定作用，Piccolo 等人(1997a)进行了降雨模拟试验。将壤土和粉质壤土装入侵蚀/排水箱，用煤制腐殖酸以不同的用量进行测试。壤土具有严重的压实性，粉质壤土是一种分散性、低孔隙度的土壤，具有盐分和结壳问题。模拟器在一小时内提供了 40 毫米的降雨量。100kg HA/公顷时，粉质壤土的土壤流失量减少了 36%。在 200 kg HA/公顷时，壤土的土壤流失量也有相同的减少。200 kg/hm<sup>2</sup> 的腐殖酸处理使壤土的径流量延迟了 15 分钟，而在粉质壤土中仅延迟了 6 分钟。径流启动的延迟和排水的加速导致了 58-81%的侵蚀减少。本试验中没有与腐殖酸进行比较的其他修正剂。

有了实验室和降雨模拟实验的良好数据和研究支持的机制，下一步应该进

行现场试验，验证腐殖酸是否可以改善土壤团聚体的稳定性。然而，在这方面缺乏相关文献。由于土壤中发生的许多复杂过程和涉及到的变量范围广泛，在田间测量土壤结构稳定性的微小但显著的变化非常困难。在这个项目的文献检索中，只发现了一个关于该主题的实地试验。

Albiach et al. (2001)对一种有机质含量为 1.25%、pH 值为 8.18 的砂质粉质壤土进行了为期 5 年的有机改良研究。五种有机改良剂:堆肥、污水污泥、肥料、蚯蚓粪，并对一种商用腐殖酸溶液进行了试验。以 100 L/ha/年的推荐用量施用 5 年后，土壤有机质、腐殖质总量、腐殖酸、碳水化合物和微生物胶含量与对照相比均无显著变化。堆肥、污泥和粪肥用量均为 24 t/hm<sup>2</sup>/年，显著提高了上述各项指标。Albiach 等人(2001)得出结论，由于商业腐植酸的成本太高，制造商以不切实际的低剂量推荐应用以吸引销售。

#### 潜能或推测？

本报告调查的制造商的大多数推荐使用量远远低于以上描述的在实验室试验中取得显著结果的用量。对于被认为是潜在土壤改良剂的商业腐殖质产品，需要进行实地试验，并与其他改良剂进行成本效益比较。另外，应开始使用目前建议的较低的使用量进行长期研究，以衡量可能的微小的增量变化。

## 持水能力

### 背景

如果商业腐殖质产品可以改善土壤结构，那么就应该对土壤水分特性产生影响。微观和宏观团聚体的形成应提高孔隙度，从而提高持水能力。20 世纪 60 年代，人们认为腐植酸调节持水量的能力是它们对农业最重要的贡献。

### 产品主张

如今，许多公司都在销售腐殖质产品，这些产品声称改良了土壤润湿性，增加了保水能力。

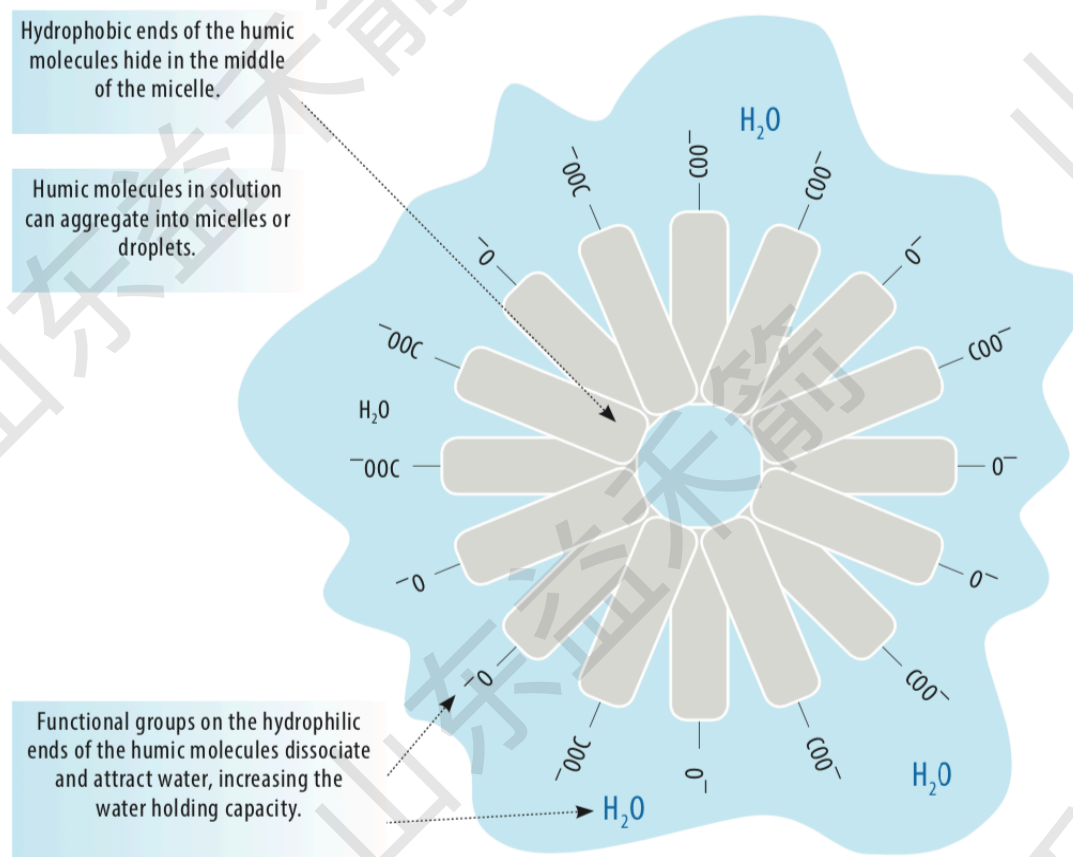
### 它是如何工作的？

依靠 pH 值、离子浓度和中性盐的存在，腐殖酸和黄腐酸可以作为胶体分散在土壤溶液中。当它们形成如图 13 所示的具有疏水内部和亲水外部的胶束状聚集体时，胶束的亲水表面吸引并留住水。一个商业腐殖酸产品的制造商描述了将一个干燥的腐殖酸样品丢入水中的过程。它膨胀到原来大小的几倍，形成了

果冻状物质。然而，这个演示多少有些误导，因为它没有考虑到作用于土壤水的所有力量或张力。

证据在哪里？

有效持水量是一种可以在现场或实验室中确定的常见指标。然而，关于腐



一个腐殖质胶束的概念图，其疏水端隐藏在内部，而亲水端吸引并留住水分

腐殖质产品与土壤水分有效性之间可能的联系研究很少。

在三种严重退化的地中海农田土壤上，Piccolo 等人(1996)对腐殖酸的保水影响方面进行了实验室研究。结果表明，在 0.05g HA/kg(100 kg/HA)土壤中，煤源腐殖酸显著增加了田间持水量和永久凋萎点。三种土壤的有效水容量平均增加了 22%。在这项研究的时候，没有直接证据表明该结果可能在实地重复。

Piccolo 等人在降雨模拟器下进行的侵蚀研究中，将腐殖酸在 100 公斤 HA/公顷时，对径流侵蚀的减少更多地归因于提高了水保持能力，而不是集落稳定性。然而，他们只测量了开始径流和排水的时间，而没有测量处理和控制土壤

的有效持水能力。

Van Dyke (2008) 研究了商业施用量的腐殖酸对绿菜的影响。腐植酸处理不但没有增加土壤的保水能力，反而显著降低了土壤体积含水量，使根区变干。处理过的绿菜比对照的需要更频繁的浇水。Van Dyke (2008) 认为，腐殖酸可能吸附在土壤矿质表面，增加了土壤表层的疏水能力。

#### 潜能或推测？

腐殖质分子的两亲性-具有亲水和疏水的部分，可能潜在地同时吸引和排斥水。如果腐殖质分子自聚集成胶束，疏水部分隐藏在胶束内部，亲水部分吸引水分，从而增加土壤的持水能力(图 13)。然而，如果腐殖质分子形成腐殖质粘土复合物，它们将在粘土表面组织成一层膜，其疏水性部分暴露在土壤溶液中(图 12)。水将被排斥在微团聚体外，潜在地降低了土壤的润湿性和持水能力。

每种情况最有可能发生的土壤条件是什么，需要在实验室中确定并在现场进行测试。在获得更多的数据之前，根据腐殖质产品提高土壤保水能力来推荐是不明智的。此外，由于腐殖质产品的化学分析有很大的差异性，每种分析都需要在各种土壤条件下进行测试，然后才能提出改善土壤水分条件的要求。

## 6.4. 化学性能的主张

### pH 缓冲

#### 背景

腐殖质在广泛的 pH 值范围内表现出的缓冲能力是被普遍接受的，并在 20 世纪初的文献中得到了证实。一般来说腐殖质含量高的土壤有很好的缓冲性。

#### 产品主张

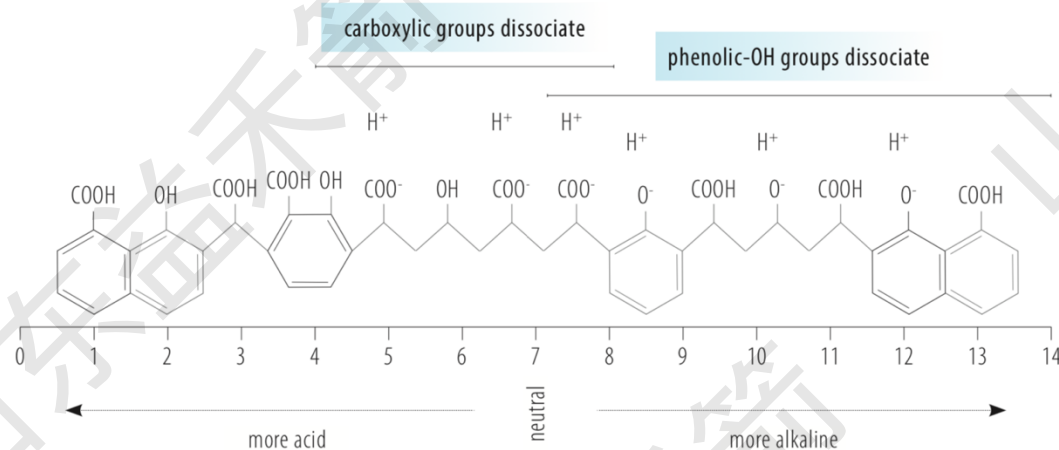
腐殖质产品的制造商通常声称他们的特殊配方将缓冲土壤的 pH 值，特别是防止肥料的酸化效应。这些主张主要基于天然土壤腐殖质的缓冲特性。

#### 它是如何工作的？

附着在腐殖质分子上的酸性官能团，特别是羧基(COOH)和酚羟基(OH)，提供了如图 14 所示的缓冲能力。羧基在 pH 值为 4 到 7 的酸性土壤中游离。酚类 OH 在 pH 值超过 8 的碱性土壤中游离。在 pH 值 7 到 8 之间有一个重叠区，这两个基团都发生电离。腐殖质分子的阴离子区起到了弱聚电解质的作用。分子上

的电荷由土壤溶液的 pH 值和中性盐的存在决定。简单地说，当 pH 降低时， $H^+$  离子会与  $COO^-$  和  $OH^-$  离子结合，提高 pH 值，但降低阳离子交换容量。如果土壤 pH 值增加则相反。

腐殖酸和黄腐酸本身不能提高土壤的 pH 值。腐殖酸或黄腐酸上的阳离子交



#### 土壤溶液 pH 值对腐殖质分子缓冲能力的影响

换位点将被氢离子饱和。当添加到土壤中时，这些  $H^+$  离子将与它们的官能团分离，降低土壤溶液的 pH 值。

作为有效的 pH 缓冲剂，产物需要以盐或腐植酸盐的形式存在，交换位点由除氢以外的阳离子所主导。例如钙、钾或腐植酸钠。 $H^+$  离子体积小，电荷密度高，吸附强度介于  $Al^{3+}$  和  $Ca^{2+}$  之间。当腐殖酸进入土壤溶液时， $H^+$  离子取代腐殖酸分子交换位点上的  $Ca^{2+}$ 、 $K^+$  或  $Na^+$  离子，从而提高土壤的 pH 值。随着阳离子被释放到土壤溶液中，这可能会导致更多的营养物质淋失，具体取决于数量。

由于缺乏有关腐殖质产品及其成分标识的规定，使这一问题更加严重。一个正在考虑试用这些产品的农民，依赖制造商准确地将其贴上腐殖盐或酸的标签，而不管怎么说它的功效。

#### 证据在哪里？

文献中很少有关于商业产品试验的参考文献。大多数土柱研究都是用单一有机酸或低分子量的酸来完成的，因为需要产品是水溶性的，并且很容易从土柱上卸载下来。

Peiris 等人调查了腐殖酸钙和黄腐酸盐对新南威尔士州 Riverina 地区酸性

红灰壤的影响。他们正在寻找一个土壤改良剂，能比石灰更迅速地对根区 pH 值作用。腐殖质产品和石灰以  $160\text{g Ca}^{2+}/\text{m}^2$  的剂量 (4t 石灰/公顷) 应用在土柱的表面-pH 值为 3.8, 铝含量为  $7.7\text{mmol}/\text{Kg}$ 。与腐植酸相比，黄腐酸具有较高的总酸度和较低的分子量。

与对照相比，黄腐酸钙使土壤顶部 15cm 处 pH 值平均提高到 5.0。渗滤液中可交换铝的回收率为 90%。铁也被黄硫酸盐浸出。腐植酸钙处理 pH 增加较小，达到 4.5，只有 65% 的交换性铝在渗滤液中流失。更多的铝被转化为固定形式，与腐植酸钙络合。由于试验时间较短，石灰对土壤的 pH 值和交换性铝含量均无影响。

Peiris (2002) 认为，虽然黄腐酸钙对土壤 pH 的影响比腐殖酸钙更显著，但其高的络合能力和溶解度可以增加了土壤的灰化作用（专业术语），向根区以下运输养分。较高分子量的腐植酸钙是一种较有前途的、可以替代石灰的土壤改良剂。然而存在一个风险，添加的腐植酸盐可能会改善土壤表面，但将问题推到更深的层次，如果铝没有失活的话。

### 潜能或推测？

大多数腐殖质产品的推荐施用量为 10 公斤至 1 吨/公顷。考虑到澳大利亚平均农业土壤中已有 17 吨/公顷的本土腐殖质，这些施用量将使土壤总含量增加 0.6% 至 6%。与土壤的自然缓冲能力相比，这些低施肥量只能对土壤 pH 值产生短期影响，且仅在紧邻施肥点的区域。

当然，对于腐殖质材料没有什么简单的，缓冲 pH 值的阴离子基团可以与其他阴离子、阳离子、有机分子、粘土颗粒、微生物和植物细胞发生广泛的反应。因此，即使已知腐殖质产品的质量 (作为产品总酸度的衡量标准)，也不可能预测添加一定数量的腐殖质产品会如何影响土壤 pH 值。

尽管 Peiris 等人 (2002 年) 的积极结果令人鼓舞，但在推荐商用腐植酸和黄腐酸盐作为酸性土壤的替代处理方法之前，还需要对广泛的土壤进行更多的试验，并在现场进行重复，并进行适当的成本效益分析。

## 阳离子交换量

### 背景

有机质，包括腐殖质部分，在矿质土壤 A 层贡献了 25-90% 的总阳离子交换



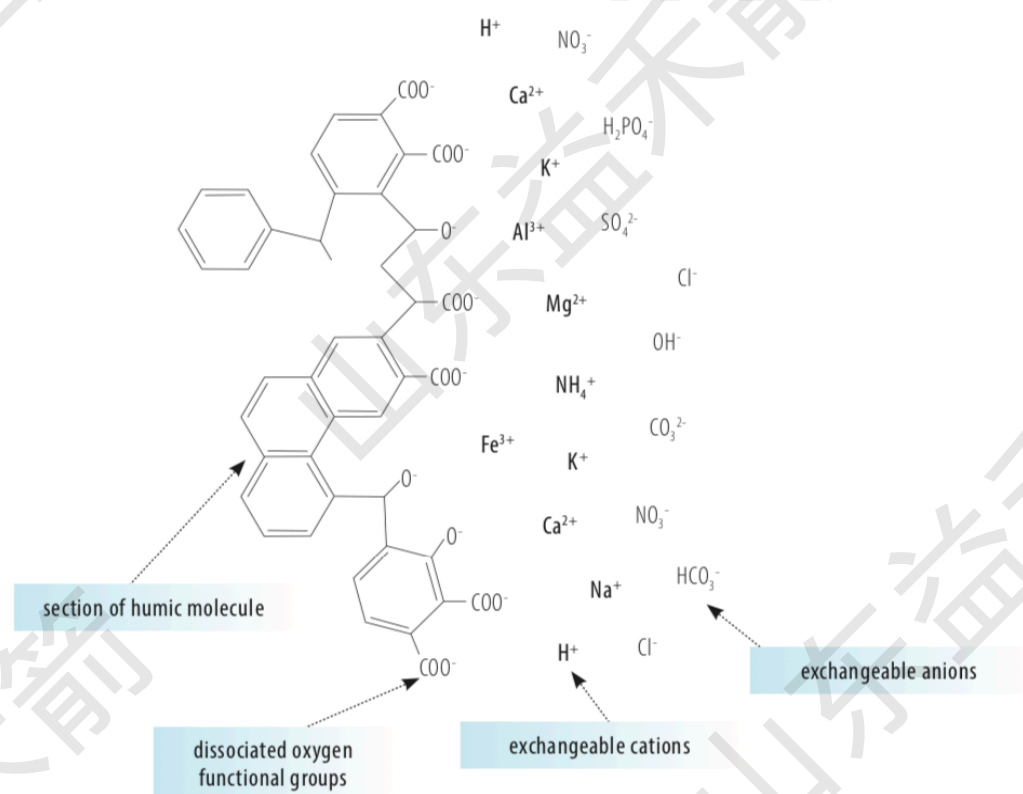
容量(CEC)。CEC 取决于粘土和有机质的性质和相对数量以及土壤溶液的 pH 值。腐殖酸分子的总酸度从 485 cmol/kg(腐殖酸)到 1400 cmol/kg(黄腐酸)。相比之下,高岭石为 3 至 5 cmol/Kg,蒙脱石和蛭石均为 150 cmol/Kg。

### 产品主张

与 pH 缓冲能力一样,商业腐殖质产品的一个常见销售特征是它们假定具有提高土壤中阳离子交换量的能力。主张是基于土壤有机质,特别是腐殖质对 CEC 的贡献做出的。

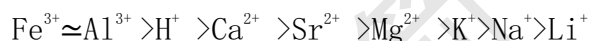
### 它是如何工作的?

腐殖质分子上的羧基(COOH)官能团的电离为阳离子交换提供了大部分的负电荷(COO<sup>-</sup>)。腐殖质分子的表面在植物生长的所有 pH 值下都有一个净负电荷。腐殖质分子上的阴离子基团与土壤溶液中的阳离子之间形成键(图 15)。阳离子的吸附强度取决于阳离子的价态及其键能。显示阳离子和阴离子表面之间离子



腐殖质分子上的阳离子交换发生在氧官能团离解时,在分子表面留下一个净负电荷。阳离子被吸附到这些负电荷上,反过来,吸引土壤溶液中可交换的阴离子。

键的相对强度的许多序列已经被提出,如下面的例子:



如果粘土颗粒也参与其中，则根据粘土的类型对序列进行重新排列。腐殖质分子与阳离子结合的能力对它们螯合微量营养素和重金属的能力至关重要。这将在关于金属螯合的章节中讨论。

### 证据在哪里？

商业腐殖质产品对土壤阳离子交换能力的影响，在科学文献中没有得到很好的描述。尽管有关腐殖质的研究广泛存在，但几乎没有关于腐殖质产品或提取腐殖质物质在阳离子交换方面进行的试验的参考文献。

### 潜能或推测？

就 CEC 而言，商业腐殖质产品面临的问题是，它们的推荐使用量和成本。Kussow 计算了一种商业腐植酸的效应，它声称其 CEC 为 500–600 meq/100 g。按 1.2 Kg/m<sup>2</sup> 将腐植酸加入到 80:20 的沙土-泥炭根区混合物中，以相当高的成本仅将介质 CEC 提高了 0.37 meq/100 克。在澳大利亚商业产品供应商推荐的低施用量下，对农业土壤的影响可能微不足道，或非常昂贵，或两者兼有。

这不应该排除与 CEC 有关的产品试验。如果这些公司主张效果，他们就应该进行验证。腐殖质产品可能在固有的低 CEC 和营养状况的土壤中发挥作用。有策略地将产品与肥料或种子捆绑在一起，也可能获得显著的结果，较小的施用量就可以产生相对较大的效果。应与其他土壤改良剂进行比较，特别是有机残留物和石灰。

与一定规程相关的任何试验都必须执行到位。应测量每一种被测产品的平均酸度和总酸度，并在试验前后进行适当的土壤分析。毕竟一个腐殖质产品不能进入一个带有“仅为阳离子交换！”标签的牧场土壤。对 CEC 负责的官能团，也可以缓冲土壤的 pH 值，通过金属螯合物与粘土络合，或水合来提高土壤的保水能力。

## 氮

### 背景

土壤中 50% 以上的氮作为腐殖质的结构成分存在，植物不易获得。根据提取方法的不同，腐殖酸的氮含量从 1 到 4% 不等。氮以氨基酸、氨基糖、铵和酸不溶态 N 的形式被提取出来。它以氨基酸的形式附着在芳香环、醌基、部分杂环、开链以及肽和蛋白质之间。腐殖质中很大一部分氮以一种未知的形式存

在，称为 HUN[可水解的未知 N]组分。

在生长季结束时，20-25%的氮肥 N 残留在土壤中。通过腐殖化过程，它逐渐融入腐殖分子中。其机制尚不清楚，但可能涉及肥料氮同化到微生物生物量，然后再腐殖化。随着这个过程进行，氮变得越来越难以利用。

从 20 世纪 50 年代到 70 年代，商业腐殖质产品的研究主要集中在富氮煤 (NEC) 的开发上。它们也以硝基腐殖酸的名义销售，是用硝酸氧化褐煤生产的。另一种方法是将氮肥与粉状的风化褐煤混合，用磷酸处理，称为腐殖酸铵肥料。类似的产品是通过用硝酸氧化生物质废物，然后将被氧化的物质氨化而产生的。

### 产品主张

目前市场上仍有许多富氮腐殖质产品。在所有情况下，预期是氮腐植酸将提供一种缓慢释放的氮肥，以比氮肥更有效地匹配植物对氮的吸收。腐殖质产品也作为包衣或与尿素混合出售，目的是减缓水解和氮的释放。

一方面声称氮的缓慢释放速度与植物的吸收速度相当，另一方面，一些制造商也把他们的腐殖质产品当作对养分同化有协同效应来推销。这可能直接由于硝酸盐吸收效率的提高，也可能间接地由于微生物活性的提高，特别是与硝化有关的微生物活性。

### 证据在哪里？

- 腐植酸是一种缓释氮肥

最初，有关 N 腐植酸与其他 N 肥相比等于或促进植物生长的报道是积极的。然而，腐植酸氮的营养价值仍然值得怀疑。

在加拿大和澳大利亚进行的广泛的田间试验没有显示出显著的效果。尽管印度试验的初步结果令人鼓舞，但长期结果并不令人鼓舞。研究人员得出的结论是，腐植酸中有效氮很少，生长的任何增加都可能是由于施用腐植酸的农田的土壤结构和水分保持能力得到改善。

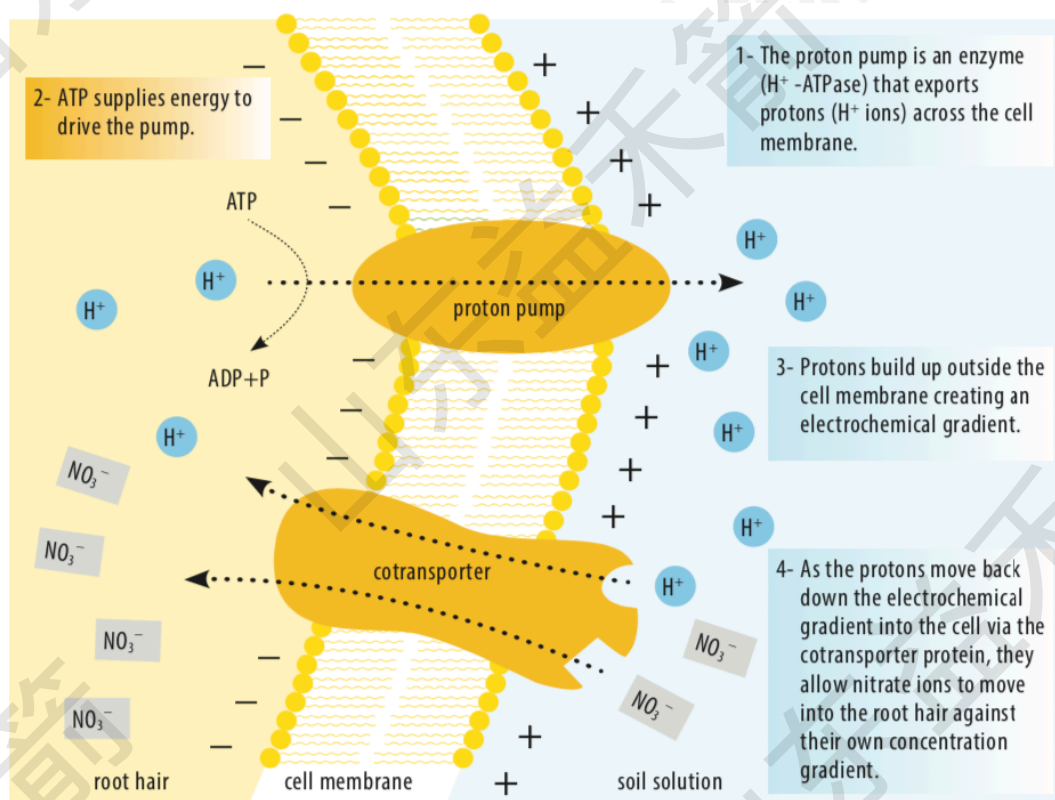
为了进一步验证这些发现，Berkowitz 等人 (1970) 开始用红金丝雀种子进行盆栽试验。他们发现施用腐植酸氮的植物生长有初步改善，但有效氮很快被耗尽，总体反应与对照没有什么不同。随之而来的氮缺乏表现为植物组织氮的减少，蛋白质被牺牲为总干物质。

- 提高植物对氮的吸收

Berkowitz 等人(1970)测试了 N 腐植酸盐和氮肥之间可能的协同作用。腐植酸没有影响植物对有效氮的利用，他们得出结论，没有证据表明腐植酸氮作为缓释肥料或影响土壤中有效氮的吸收。

Chen 和 Aviad(1990)综述了腐殖酸、黄腐酸和腐殖酸钠对植物吸收大量营养物质的影响。一些研究表明，氮、磷、钾、钙、镁和钠的吸收显著增加。这发生在多种产品和使用量范围。Chen 和 Aviad(1990)认为，大量养分吸收的增加可能是由于腐殖质产品对土壤养分释放速率的影响。

Piccolo 等(1992)和 Pinton 等(1999)也研究了腐殖质对植物氮素吸收的协同效应。Piccolo 等人(1992)评估了五种腐殖质萃取物，分别来自氧化煤、风化褐煤和有机土壤。他们用每种提取物培养 16 小时后，测量了大麦幼苗对硝酸



根毛质膜中的质子泵能使硝酸根离子在浓度梯度下进入细胞。腐殖质分子可能会刺激这种活动

盐的吸收。腐殖质浸出物对硝酸盐的吸收随浸出物浓度的增加而增加，在较高浓度时达到峰值，随后迅速下降。取决于提取液的类型，最大吸收发生的浓度

不同。最有效的处理具有最高的酸功能，最低的分子量，最低浓度为 200  $\mu\text{g C/L}$ ，对硝态氮的吸收比对照高出 29.8%时到达峰值。

Pinton 等人(1999)从泥炭中提取腐殖质部分，用 5 mg 有机碳/L 处理萌发的玉米幼苗。腐殖质浸膏与硝酸盐离子的配合，使根系对  $\text{NO}_3$  的吸收比纯硝酸盐对照提高了 70%，并改变了幼苗根系的发育。侧根长度和次生根数量都增加。当加入  $\text{CaSO}_4$  而不是硝酸盐离子时，腐殖质萃取物也产生类似的反应。

### 它是如何工作的？

土壤溶液中天然腐殖质的浓度可达 250 mg/L。低分子量的腐殖质分子可以进入细胞壁和细胞膜之间的质外体并流动。在外质体中，它们可以刺激  $\text{H}^+$ -ATP 酶的活性，使质子被根压出，然后通过协同运输，吸收大量营养物质，如氮。

质子  $\text{H}^+$ -ATP 酶是一种酶，它驱动植物中的质子泵，使营养物质通过根细胞膜进入木质部。Pinton 等人(1999)利用酶试验确定了经过腐殖质浸膏处理的大麦根系质膜中  $\text{H}^+$ -ATP 酶的水平，腐殖质提取物经硝酸盐处理后活性提高了 57%，而腐殖质提取物单独处理后活性提高了 137%。

- 提高微生物活性

Krejcova(2010)用 50g/kg 的木质素腐植酸盐对来自捷克共和国各地的 30 块农业土壤进行了培养。从造纸厂废料中提取木质素腐植酸。腐殖质的添加使大多数土壤的碳氮平衡向微生物生物量中转移，有利于氮的固定。这可能会延长植物对氮的利用，降低淋溶风险，但也会减少干物质的生产或植物蛋白质。

Khandelwal(1977)评估了来自农家粪肥腐植酸和硫脲对尿素氮有效性的影响。有利的土壤 pH 值和温度条件导致尿素处理在 15 天内完全矿化。腐植酸处理的尿素对氮矿化率没有影响，而硫脲抑制了亚硝化单胞菌的活性，导致氨在 30 d 后仍有效的土壤中积累。

Vallini 发现褐煤和堆肥来源的腐植酸都能促进欧洲亚硝化单胞菌和敏捷硝化杆菌的生长。这些试验是作为没有不良微生物的培养试验进行的。微生物细胞的生长和铵离子和亚硝酸盐离子的氧化随腐植酸的加入而增加，但与剂量无关。Vallini 等人(1997)得出结论，**细菌没有使用腐植酸作为能量来源**。他们认为，腐植酸可能会增加细菌细胞膜的渗透性，增加对矿质营养物质和产能底物的吸收，从而促进细菌的生长。

Benedetti 等人(1994)将之前的温室试验扩大到小麦的大田试验。盆栽试验表明,泥炭腐植酸与氮磷钾肥料混合对土壤微生物代谢和氮素动态有积极影响。在田间,与对照相比,施用腐植酸的未耕作土壤中微生物活性更强。腐殖质处理对土壤硝化、脱氢酶和脲酶活性无明显影响。作物和微生物之间的养分竞争被认为是缺乏腐殖质活性的一个原因。

### 潜能或推测?

有很好的证据表明,在富含氮的腐殖质产物中,氮与腐殖质分子结合得如此紧密,以至于大多数植物无法获得。因此,这些产品不推荐作为替代氮肥。关于腐植酸和尿素的研究还不够,无法确定腐植酸产品是否有减缓尿素矿化的潜力。

有一些实验室证据表明,腐殖质可能对植物对硝酸盐的吸收有协同作用。商业腐殖质产品是否能提高氮素吸收还有待于盆栽试验和大田条件下的试验。此外,这些产品影响微生物活性的能力,因此,在农业条件下的氮有效性是不确定的。

一个熟悉的模式正在出现。尽管发表的实验室和盆栽试验的结果大多是积极的,但当推广到田间条件时,它们没有被重复。在澳大利亚作物和牧场的田间试验中获得积极和可重复的证据之前,推荐腐殖质产品作为一种改善植物对氮的利用和吸收的修正剂是不明智的。

## 磷

### 背景

土壤中有机磷的含量从总磷的 15-80%不等,这取决于土壤的组成和性质。有机磷以肌醇磷酸盐、磷脂和含有微量磷蛋白和代谢性磷酸盐的核酸形式存在。土壤中超过一半的总磷不能用于已知的化合物解释。它可能存在于有机化合物中,如磷酸酯与土壤中的腐殖质结合。

### 产品声称

与磷有关的腐殖质产品的主张与氮类似。腐植酸盐将与磷结合,形成对植物更有利的稳定磷酸盐。澳大利亚农业面临的主要问题之一是形成了太多的稳定磷酸盐,随着时间的推移,植物无法获得这些磷酸盐。

### 它如何工作?

正是磷有效性的问题，促使研究人员研究腐殖质产品对无效磷酸钙含量高的碱性土壤的影响。他们知道腐殖酸和黄腐酸会与金属离子结合。在土壤溶液中，腐殖质分子上的酸性官能团游离，留下对钙有高亲和力的阴离子区。腐殖酸和磷酸盐离子之间会竞争吸附二价钙离子。

Martinez 等人(1984)在实验室中验证了这一理论，研究了磷酸钙[磷酸矿]与从西班牙褐煤中提取的腐殖酸的相互作用。大部分反应发生在 24 小时内，在腐殖酸的存在下，磷溶解度增加了，pH 值为 5 增加了 4.4 倍，pH 值为 7 时增加了 12.4 倍。较低浓度的腐殖酸具有较高的磷溶解能力，这就导致在石灰性碱性土壤中添加 HA-磷矿化合物作为缓释肥料的可能性，而这些缓释肥料能迅速地结合可溶磷肥料。

晶体生长实验由 Inskeep 和 Silvertooth(1988)进行。他们研究了腐殖酸、黄腐酸、单宁酸和更小的有机酸对羟基磷灰石(HAP)沉淀率的影响。黄腐酸对 HAP 沉淀的抑制效果优于腐殖酸。低分子量有机酸的效果不是很好。黄腐酸和腐殖酸与溶液中的磷酸盐离子竞争 HAP 粒子晶体上的吸附位点(图 17a)。

### 证据在哪里？

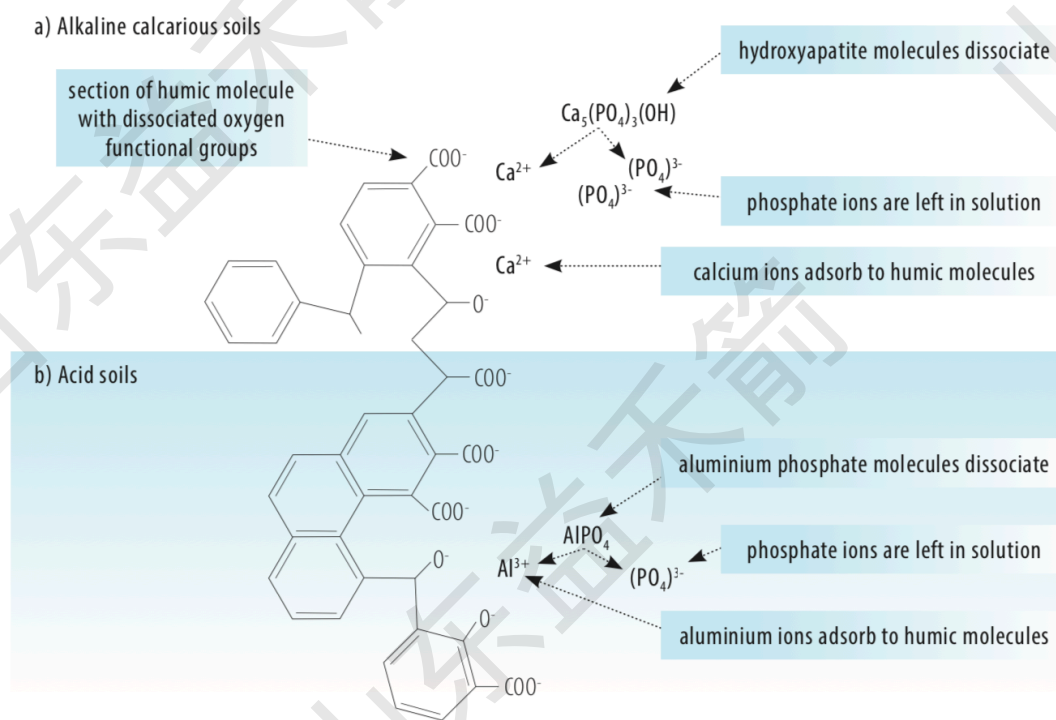
Lobartini 等人将实验室工作扩大到盆栽试验。在他们 1994 年的试验中，他们用从土壤中提取的不同用量的腐殖酸和黄腐酸处理磷灰石。磷灰石的溶解和磷的释放量随着时间的延长、腐殖酸和黄腐酸的增加、pH 值的降低而增加，在 800 mg HA/L 时最大。腐殖酸比黄腐酸更有效。在 pH 值高于中性时，磷酸盐离子与腐殖酸络合，在 pH 值小于 5 时以游离正磷酸盐的形式存在。pH 为 5 时，磷灰石+ HA 处理的玉米生长显著高于对照。pH 值为 7 时无差异。

Lobartini 等人(1998)重复了这项研究，以确定腐殖酸和黄腐酸对磷酸铝和磷酸铁的影响(图 17b)。磷的释放量随时间和施用量的增加而增加，腐殖酸的影响大于黄腐酸。在玉米水培试验中，在以  $\text{FePO}_4$  或  $\text{AlPO}_4$  为磷源的营养液中添加腐植酸。腐植酸增加了玉米的干重和磷含量，在 400 mg HA/L 和磷酸铁为磷源时生长最快。

在另一项盆栽试验中，Jones 等人(2007)评估了在钙质和非钙质土壤中涂覆商用腐殖酸的磷酸一铵(MAP)对春小麦生长的影响。腐植酸的推荐用量为 1.7 kg HA/公顷。腐殖质处理的可溶性磷浓度在第 4 天略有上升，但在试验第 8 天

下降。对地上部生物量、籽粒产量及铁、锌的吸收均无显著影响。

Jones et al. (2007) 认为标记率太低，无法影响根际已经存在的腐殖质的浓度。此外，应用的腐植酸分子可能会吸附到其他矿物质上，如铝和铁氧化物，它们与这些矿物质的亲和力比钙高。然而，在足够的浓度下，腐植酸可以与磷竞争铝离子和铁离子的吸附位点和络合作用，作为这些金属的强大螯合剂。螯合的过程将在下一节中讨论。



腐殖质分子对磷有效性的影响

Chen 和 Aviad(1990) 综述了实验室和盆栽试验中腐殖质对植物吸收磷的影响。黑麦草、羊茅、玉米和蔬菜在不同施用量下对磷的吸收均有显著的促进作用。在另一项盆栽试验中，Cimrin 和 Yilmaz (2005) 发现腐植酸对生菜的头重没有影响。腐植酸和磷的添加增加了氮的吸收。Karr (2001) 回顾了通过添加腐植酸显著提高磷吸收的三个试验。田间试验结果表明，在施用腐植酸和磷肥的碱性土壤中，小麦对磷的吸收和产量均提高了 25%。

Biondi 等人(1994) 研究了腐植酸处理土壤中磷的潜在淋失。他们在火山土和冲积土上用蒸渗仪进行了大田小麦试验。经过腐植酸处理的土壤比未经处理的土壤多失去 25% 的磷。在渗滤液中，处理的火山土壤失去了 41% 的 P，而冲积土是 23% 的 P。他(1994) 提出了两个 P 损失的可能机制，腐植酸上的负电荷可能



争夺在土壤中粘土颗粒的边缘的正电荷点位，使磷酸离子留在溶液中。另外，当 pH 降低，H<sup>+</sup>离子填充酚类 OH 位点时，磷酸盐离子对腐殖质分子可能发生非特异性吸附。被吸附的磷酸盐离子可以与可溶性腐殖质分子一起沿着土壤剖面向下移动。

#### 潜能或推测？

似乎有一些证据表明，腐殖质产品可能在提高石灰性碱性土壤和铝和/或铁含量高的酸性土壤中，磷的有效性方面发挥作用。有机物，特别是腐殖质和低分子量有机酸，在铝络合方面的作用已经得到证实。腐殖质产品的添加是否会产生显著影响，需要在不同有机质水平和不同 pH 值的土壤中进行测试。

在具有高效磷的土壤上使用腐殖质产品应谨慎进行。可溶性磷-腐植酸盐复合物具有较大的通过土壤剖面淋溶的风险，并可能是磷迁移到水路的问题。

## 金属配复合物和螯合物

### 背景

螯合反应在土壤中是必不可少的。当金属离子与另一种化合物(通常是有机分子)形成两个或多个键时，就形成螯合物。许多由微生物合成、植物根系分泌和凋落物分解的生化物质能够螯合金属离子。然而，由于微生物的降解，它们在土壤中的周转非常快。腐殖质化合物，另一方面，是顽固性的，根据定义有一个更长的寿命。金属-腐殖质配合物和螯合物的形成是重要的：

- 岩石和矿物的风化作用；
- 增加磷酸盐离子的有效性；
- 降低铝和重金属的毒性；
- 在土壤中形成 HS-金属-矿物复合物，改善土壤结构；
- 微量元素在土壤中的循环；
- 微量元素在根际向植物根系和微生物的运输。

### 产品主张

腐殖质分子与金属离子形成配合物和螯合物的能力已得到很好的证实。这一过程对植物营养和环境至关重要。腐殖质在土壤中必需元素和有毒元素的有效性和固定化方面发挥着重要作用。

根据土壤条件，许多微量元素会形成沉淀，而植物无法获得。HS-金属螯合

物在通常会沉淀微量元素的 pH 值下经常是可溶的。相反，重金属可能以对植物和土壤微生物有毒的生物有效形式存在。腐殖质-重金属络合物可以吸附在土壤中的矿物表面，使重金属固定。

许多腐殖质产品以天然螯合剂的形式出售，有望提高植物的微量营养素利用率。有些还含有微量元素，包括铁、锰、铜、锌、钴、硼和钼。

### 它如何工作？

腐殖质材料上高比例的官能团，使其能够形成金属配合物。腐殖酸和黄腐酸上的所有基团，包括羧基、醇类、酚类、羰基、胺和酰胺以及硫酸盐和硫化物，都能够与金属相互作用。

Chen(2005)描述了绑定偏好及其机制。一些金属，如铝和钙，优先结合氧官能团。其他的，例如锌、铁、镍和铅，与氮和硫基团形成更强的配合物。铜能够与所有官能团协调。

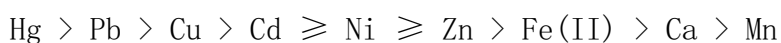
然而，由于大量的羧基和酚类附着在腐殖质的超结构上，主导着金属络合反应。腐殖质对金属的结合能力与这些基团的含量成正比，用总酸度来衡量。

不同类型的阳离子通过不同的机制和不同的强度与腐殖质分子配合(图 18)。一价阳离子，Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>以相对较弱的离子键与羧基阴离子(COO<sup>-</sup>)相连，形成盐。多价阳离子形成更复杂的键。例如，一个铜离子(Cu<sup>2+</sup>)，如果与腐殖质分子上的一个阴离子结合，就会形成配位配合物



如果铜离子配合物的剩余正电荷位于腐殖质分子的另一个负电荷位置，则形成螯合物。铜原子在两点上与腐殖质分子紧密结合，称为配体。两个或多个键形成螯合环。

阳离子的价越高，潜在的键就越强。三价离子，如 Al<sup>3+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>，可以结合腐殖质分子上的三个位点，具有最强的固位性。一些二价阳离子比其他阳离子具有更高的结合强度。一个被称为欧文-威廉姆斯稳定性级数的绑定系列，解释了大多数实验结果

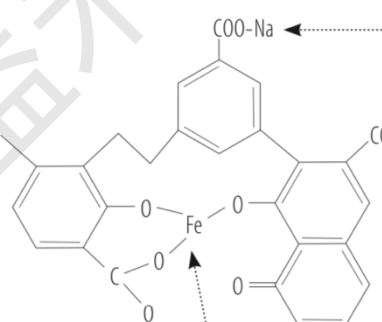


金属首先结合在形成最强配合物的位置。随着这些位点饱和，形成离子键和氢键的较弱位点变得更加重要。HS<sup>-</sup>-金属配合物的形成取决于土壤环境，特别是

pH 值、电解质浓度和存在的粘土矿物类型。

随着 pH 的增加，COOH 等官能团会游离，在腐殖质分子表面留下一个净负电荷。从 pH 值 3 到 6，大约 80% 的固体腐殖酸会溶解，导致高比例的阴离子 COO 基团。负电荷的排斥导致分子膨胀和将官能团暴露于可能在附近的金属离子。随着金属形成络合物和螯合物，净负电荷减少，分子瓦解，降低其溶解度。

The humic molecule acts as a ligand when it forms two or more linkages with a metal ion.



A weak ionic bond forms the salt, sodium carboxylate.

This copper ion forms a coordinate complex bound to one anion on the humic molecule.

Iron forms a chelate ring, strongly bound to three points on the humic molecule.

腐殖质分子上的官能团与土壤溶液中的金属离子形成不同类型的配合物

在低背景电解质浓度下，大多数金属阳离子在 pH 值显著低于形成金属氢氧化物沉淀所需的 pH 值时，吸附于腐殖酸。然而，在高电解质浓度下，pH 为 6 至 9 时铜会吸附，而锌、钴和镉在酸性条件下不会形成络合物 (pH < 7)。背景电解质与金属阳离子竞争腐殖质分子上的位置。

金属-HS 配合物的形成也依赖于土壤中矿物质的表面电荷。一般来说，蒙脱石存在时金属结合度最低，高岭石存在时金属结合度最高。

腐殖质金属螯合物的化学研究仍在继续，包括这项工作的实际应用。大多数研究是用铜和铁做的，也有一些是用镉、锌和铅做的。腐植酸对汞、镍、铬和钴的影响也进行了研究。

### 证据在哪里？

再次提出的问题是，考虑到土壤中已经有多少腐殖质在发挥螯合作用，添加腐殖质产品会改善现有的金属螯合吗？许多公司的网站和宣传册肯定在宣传他们的腐殖质产品，说它们既能提高微量元素的可用性，又能降低重金属的毒

性，或者两者兼而有之。

与本报告中讨论的其他性质一样，所有确定腐殖质作为金属螯合剂的作用的科学研究都是用提取的或商业腐殖质材料进行的。因此，有证据表明腐殖质产物能螯合金属。然而，大部分的工作都是在受控的实验室和温室条件下完成的，而且很少有现场证据。

- 微量元素的有效性

Kaschl 和 Chen(2005)总结了 Chen 和其他人对微量营养素有效性的一系列研究的结果。在中性至微碱性的 pH 值下，腐殖酸能提高甜瓜铁的利用率，改善叶绿素合成，促进植株生长。在另一项试验中，在没有铁或锌的情况下生长的黑麦草叶绿素水平很低，由于缺乏光合作用而阻碍了生长。单独添加腐殖酸并不能改善叶绿素的形成。单独添加铁和锌盐可显著但改善不足。然而，在腐殖酸存在下当添加金属盐时，叶绿素合成迅速提高。

相反，Jones 等人(2007)在一项春小麦温室研究中发现，腐殖酸存在时，对铁或锌的吸收没有显著差异。他们得出结论，1.7 kg HA/公顷的推荐施用量不足以对金属螯合产生任何影响。

Lobartini 和 Orioli(1988)用腐殖酸铁和 EDTA 铁螯合物的溶液处理缺铁的向日葵和螺旋体。由于部分腐植酸与钙的沉淀，EDTA 对铁的吸收量是腐植酸铁的 10 倍。然而，腐植酸铁显著增加了铁的有效性和运输，在处理 72 小时内减少了缺乏症状。铁很容易被腐植酸铁转移到根表面，在那里它被还原，从螯合物释放并运输到木质部。

Mackowiak 等人(2001)也在一项种植小麦的水培试验中比较了腐植酸与合成螯合剂。在生物量和种子产量方面没有显著差异。然而，腐殖酸确实可以提高铁和锌的利用率，防止早期铁缺乏。考虑到合成螯合物的成本，腐植酸可能是一种经济有效的替代品。

众所周知，金属螯合与腐殖质的浓度成正比。土壤中腐殖质-金属螯合物的命运尚未得到很好的理解。腐殖酸与金属的络合对土壤环境和植物可能是有益的，也可能是有害的，这取决于某些金属的可利用程度。

- 重金属的有效性

当腐殖质分子与土壤中的金属离子相互作用时，它们可以形成水溶性、胶

体或水不溶性复合物。如果螯合物是可溶的，则复合金属的利用率更高，这有利于微量元素的利用率，但不利于重金属。相反，如果螯合物与土壤中的矿物质结合，重金属将被固定，而微量元素也将被固定。

总的来说，低分子量的黄腐酸倾向于保持金属螯合物的可溶性，并在土壤中更具流动性。较高分子量的腐殖酸更强烈地吸附在矿物表面，以不易获得或移动的形式结合螯合的金属离子。

Karaca 等人(2006) 在一项培养试验中研究了腐殖泥和肥料对土壤参数的相互作用。腐殖泥是土耳其褐煤矿床中煤层之间的有机/矿物矿床。腐殖酸含量丰富，有机质含量为 6-40%。施用 25 kg/hm<sup>2</sup>时，腐殖泥显著降低了镉、铅、镍和锌的利用率。

Bezuglova (2005) 研究了被重金属污染的俄罗斯土壤，首先是在培养研究中，然后是随后的田间试验。他们用含有 46%腐殖酸的褐煤处理了受污染的土壤，并能够固定锌，导致低于毒性水平，而褐煤用量为 50 t/ha。

### 潜能还是推论？

基于这一数据，很容易推荐分子量较低的黄腐酸用于微量元素的转运，而重量较大的腐殖酸用于重金属污染土壤的修复。有一些证据表明，低分子量的金属腐植酸盐可以被转移到植物和微生物的血浆中(Perminova 和 Hatfield 2005)。再说一次，如果金属是微量元素，这对生长有好处，如果是有毒的重金属，就不那么好了

然而，目前还没有统一的标准来区分腐殖酸和黄腐酸的分子量。此外，尽管迄今为止进行了研究，但关于土壤中腐殖质-金属螯合物的命运仍然没有足够的信息来提出任何有效的建议。

腐殖质的性质使这项工作特别具有挑战性。腐殖质产品的来源和组分之间的大波动性是其有效利用的主要限制因素。装备最先进、分析技术最先进的实验室也无法对相同的腐殖酸或黄腐酸的分子量达成一致。

因此，商业公司将很难为他们的客户提供足够的、具有成本效益的数据来做出明智的决策。

## 土壤污染的修复

### 背景

就污染的来源和类型、修复实践和涉及机制而言，农业土壤的污染一直是若干评论的主题。尽管某些生物废物具有潜在的好处，但将农业、工业、城市和家庭废物倾倒在土地上而不是排入水道的压力，增加了污染的风险。

污染物包括重金属和外来生物，如杀虫剂、二恶英、多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)，及工业废物中常见的石油产品、油类、油漆、溶剂和增塑剂。

2002年9月，腐殖质研究领域的顶尖科学家和一群环境修复工程师在俄罗斯举行了名为“腐殖质修复污染环境：从理论到实践”的高级研究讨论会。工作组回顾了腐殖质研究和修复技术的当时现状，确定了现有知识的不足，并确定了未来需要的研究。

### 产品主张

腐殖质由于其顽固性和与环境中大多数化学物质特别是重金属和有机化学物质相互作用的能力，被认为是潜在的就地修复受污染土壤的成本上有效的材料。商业腐植酸供应商有时推销他们的产品，称其可以缓冲土壤中的有毒化学物质和重金属。

### 它是如何工作的？

腐殖质的两亲性使它们能够执行几种不同的功能。腐殖质分子有极性亲水部分和非极性疏水部分。极性官能团，特别是羧基和酚类，负责与重金属进行离子交换和络合/螯合反应。腐殖质分子的疏水片段能够与有机化合物如农药相互作用。大量研究表明，腐殖质对土壤和沉积物中的疏水有机污染物具有很高的亲和力。

与所有与腐殖质有关的事物一样，疏水相互作用的机制尚未完全了解，有几个模型试图解释这一过程。Wershaw(1986)提出，在土壤溶液中，腐殖质分子聚集成膜和胶束，外表面亲水，内表面疏水。有机化合物的分割或移动到疏水内部的方式与油脂在洗涤过程中被洗涤剂滴捕获的方式非常相似(图19)。如果腐殖质分子吸附在土壤中的矿物表面，有机污染物就会被固定。

Wershaw模型并不能解释所有的实验数据。Xing(1998)指出，腐殖质分子与有机化学物质之间的疏水表面吸附可能是其固定化的原因。Stevenson(1994)提出可能涉及不止一种机制。这不仅仅是一个学术练习。需要对腐殖质的结合特性进行表征，从而使它们在受污染土壤中的功能变得可预测。在此之前，它们

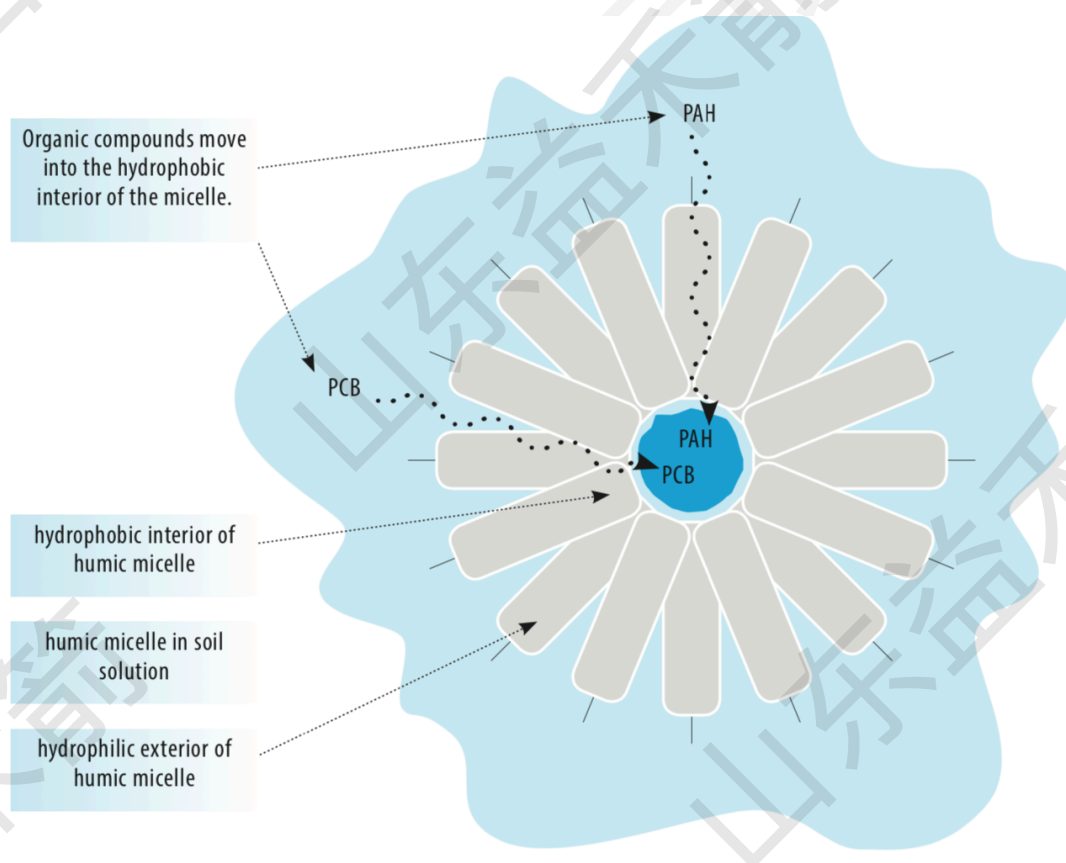
的使用将受到限制。

### 证据在哪里？

有一些证据表明，材料的腐殖化程度可能决定其在重金属或有机化学物质修复中的有效性。腐殖质和腐殖质产品经常从下列来源中提取，腐殖化水平不断提高：堆肥<泥炭<土壤<褐煤。

随着腐殖化的进行，束缚于浓缩芳香结构中碳的比例增加，外围极性碎片的数量减少。结构越芳香，分子越疏水，对有机化合物的亲和力越高。脂肪族极性官能团的比例越高，金属整合的可能性就越大。因此，至少在理论上，从堆肥和泥炭中提取的腐殖质产物更适合重金属污染的修复，从褐煤中提取的腐殖质产物更适合有机化学物的固定化。这需要在实验室和现场进行测试。

腐殖质与有机分子复合的能力也取决于土壤环境，尤其是土壤 pH 值和离子强度。增加 pH 值和离子强度会降低腐殖酸对多环芳烃的亲和力。腐殖质产品的



有机化合物在腐殖质胶束中的固定化

类型和来源也影响着有机化学品的最终命运。低分子量的黄腐酸倾向于保持可溶性，在土壤剖面中移动复杂的有机化学物质。分子量较大的腐殖酸更容易吸

附在矿物表面，使化学物质保持一种不易移动的形式。

腐殖质还能发挥许多其他功能，有助于污染土壤的修复。其中包括氧化还原反应，腐殖质分子向过渡金属提供电子或从过渡金属接收电子，从而将金属的价态改变为毒性较小的形式。对锰、铁、汞、钒、铬和钼进行了研究。

腐殖质在生物修复中也有作用。腐殖质产品对土壤微生物和植物生理的直接影响将在下一节讨论。

### 潜能或推测？

腐殖质虽然有其潜力，但它发挥多种功能的能力是其在土壤修复中的主要限制因素。来源和产品之间有如此多的可变性，以至于它们在土壤中的活性无法预测。很少有天然腐殖质具有解决特定问题所需的特定反应性质。它们的结构需要控制，腐殖质材料的化学改性，以获得所需的反应性。为此，“设计师腐殖质”的开发工作正在进行中。

## 生物性能的主张

### 背景

腐殖质对植物生长有直接和间接的影响。如前所述，土壤物理和化学性质的改善是间接影响的结果。对植物生长也有直接的生理影响。

在 20 世纪初，Bottomley 发表了一系列关于腐殖质对在营养液中生长的各种植物作用的研究论文。他将这种生长的增强归因于腐殖质的类-激素行为，他称之为辅助激素。其他研究人员的研究表明，额外的增长可能与增加的溶解和微量元素的有效性有关。

### 产品主张

自 20 世纪 30 年代以来，进行了许多研究，提出了许多其他机制，并得到了实验室证据的支持。在适当的条件下，腐殖质可以：

- 提高根的渗透性和离子吸收；
- 增强光合作用和呼吸作用；
- 影响酶活性；
- 同时产生自由基和抗氧化剂；
- 甚至诱导根细胞基因组的结构变化。

腐殖质产品的制造商声称包括上述的一系列生物特性。一些人作为植物生



长调节剂的替代品推销他们的产品，声称具有生长素、赤霉素和细胞分裂素类似的活性。还声称改善了种子萌发、产量和抗旱性、增加了叶绿素生物合成、抗病能力和促进真菌生长的能力，从而克服了真菌和细菌之间的土壤失衡。

### 它是如何工作的？

对于腐殖质，无论是否商业化，要对植物代谢产生直接影响就必须被植物组织吸收。Nardi 等人(2002)回顾了用  $^{14}\text{C}$  标记的腐殖质材料进行的研究。各种分子量的腐殖质分子都可以被吸收到根组织中。然而，相对于较大的腐殖酸分子，较轻的腐殖酸组分的吸收更大。10%到 12%的黄腐酸被转移到嫩枝中。如果黄腐酸含有微量营养素，这对植物是有益的。然而，如果腐殖质分子在进入植物的过程中结合了重金属或有毒的有机化合物，结果可能是致命的。

与腐殖质生物学特性有关的主要争议之一是，促进植物生长是类激素特性的结果，还是促进了微量营养素的吸收。微生物活性的增强也解释了明显的类激素效应。已知根际微生物可以产生生长素和赤霉素。如果腐殖质刺激微生物种群，它们的有益作用可能会加速。

### 证据在哪里？

文献是大量的，混杂的和有争议的。上述每一种机制本身都是一种研究，在这里只作一般性讨论。Kulikova (2005)对相关文献进行了综述。对腐殖质作用的不同研究表明，对所研究的特定性质有不同程度的影响或根本没有影响。

结果的差异有几个原因。首先，与腐殖质分子结构的复杂性和伴随的多功能性-同时做很多事情的能力有关。此外，还有调查中使用的腐殖质类型的问题。与研究物理和化学性质一样，实验和试验必须根据需要使用腐殖质提取物或商业产品。它们在来源、提取程序和纯化方法方面差异很大。研究人员面临的第三个问题是，当植物处于逆境时，腐殖质的生物效应更加明显。这种观察结果与逆境的类型无关。

为了研究腐殖质可能的激素效应，Chen 等人(1994)对腐熟化粪肥、腐熟葡萄渣(压榨后的果实残余)和风化褐煤的腐殖化提取物进行了生物测定。他们没有发现植物激素的证据。进一步的研究表明，微量营养素利用率的提高，特别是铁和锌，导致了植物生长的促进。Clapp et al. (2001)在一篇文献综述中也得出结论，腐殖质在根际保持足够水平的铁和锌的能力是促进生长的原因。

Nardi 等人(2002)也回顾了文献，得出了不同的结论。他们在早期和近期的文献中发现了几个支持激素理论的例子。数据显示了来自低分子量腐殖质组分的吲哚乙酸[IAA]提取物和 IAA 氧化酶抑制剂。

关于腐殖质对微生物活性的任何刺激作用，文献再次不一致。Visser 研究了不同分子量的腐殖酸和黄腐酸对不同微生物种群的影响。这些腐殖质产品的应用，以达 30 mg/L 的量，在有机土壤中显著提高了微生物活性，在砂土中则略有提高。腐殖质组分的分子量越小，计数越高。高浓度时，施用产物对微生物种群有毒性。相反，在田间试验中，Mueller 和 Kussow(2005)没有发现腐殖酸改变土壤微生物代谢活性的证据。

#### 潜能或推测？

推销商用腐殖质的公司很快就指出，它们产品的生物学特性在增强。然而，在很大程度上，他们并没有通过试验结果来提供任何支持证据。他们似乎依赖于那些发表的报告积极结果的论文，而不管每项研究的具体情况。从更广泛的角度来看，文献继续揭示出相互矛盾的发现。例如，Clapp 等人(2001)对褐煤的作用进行了研究，发现一些促进植物生长，而另一些则抑制植物生长。

很可能，对腐殖质生物特性的研究将继续给现有的文献增加更多的矛盾结果。这是不可避免的，除非人们了解腐殖质的结构，解释它们的活性机制，并对所使用的材料和方法进行一些标准化。

与此同时，商业腐殖质的制造商和经销商无疑会继续推销他们的产品，在一个不受监管的市场上声称一些生物特性。

## 7. 结论与建议

制造和销售腐殖质产品的公司对其物理、化学和生物特性做了许多主张。有一些来自实验室试验和盆栽试验的证据支持这些说法。然而，Piccolo 等人指出，没有直接证据表明腐殖质产品可以改善田间条件下的土壤。到目前为止，还没有进行足够的田间试验来向农民建议这些产品的功效。

大多数研究集中于在土壤中腐殖质的作用模式。作为天然腐殖质提取物的廉价替代品，腐殖质产品的使用正在增加文献的种类。没有大量的时间和金钱投资于可重复的实地试验，以测试腐殖质产品的主张。在一个不受监管的市场，制造商本身没有动力做出这样的承诺。

实地试验当然会带来几个问题。一般土壤特别是根际，是复杂的系统。在实验室和温室中可以控制的变量，受田间环境条件波动的影响。随着变异系数的增加，微小但可能显著的变化在噪声中丢失。

在特殊情况下，腐殖质产品似乎在农业中发挥作用。最有希望的结果来自与磷、微量营养素的有效性以及腐殖质产品在土壤修复中的作用有关的工作。需要独立试验来确定有利于植物经济生长的条件和施用量。

然而，有一个问题一直在重复。如果澳大利亚的平均农业土壤已经含有 17 吨/公顷的天然腐殖质，为什么还要购买和添加？卡尔(2001)总结了腐殖质产品效益降低的条件：

- 有机质含量高的土壤，特别是 SOM 含量超过 5% 的土壤；
- 适宜的肥力和生长条件；
- 长期添加堆肥或粪肥；
- 每年增加 5 吨/公顷以上的堆肥；
- 严重的限制因素，如缺氮、非常高或很低的 pH 值、非常潮湿或寒冷的条件、土壤压实或植物病害；
- 与生长激素或海藻提取物等生物刺激剂一起使用或之后使用。

Karr(2001)还建议，条施或叶面施用可能比撒播腐殖质产品更有效，种植者在进行大规模投资之前，应在一小块作物上试验产品。

另一个问题是制造商推荐的使用剂量。Karr(2001)计算了产生植物平均增

长所需腐殖质产品的施用量。假设该产品的腐殖酸+黄腐酸含量为 70%，并考虑到土壤相互作用和淋失，在 100 公斤/公顷以下的施用量没有什么农艺效益。许多产品的推荐用量远远低于这个水平。Karr (2001) 认为，供应商这样做是为了保持产品在一个可承受的价格，同时获得比其竞争对手的广告优势，并享受一个大的加价。与此同时，农民并没有得到所谓的利益，研究人员也没有显著的结果可以报告。

研究资金通常是稀缺的。为了使用于腐殖质产品的资金价值最大化，我们提出以下建议：

- 现场试验应集中在那些已经在实验室和温室中显示出积极结果的研究领域，**即磷和微量营养素的有效性。**
- 在土壤结构合理、有机质含量低、养分水平较低的条件选择试验点，应最大限度地发挥潜在效果。其他可能使结果复合的变量，如土壤 pH 值和湿度水平，应加以控制。
- 应进行适当的产品分析，并与标签上提供的信息进行比较。
- 在试验前后应进行适当的土壤试验。应该测试一个施用量范围，以确定最有效的用量，而不管制造商推荐的用量。
- 应调查产品最有效的使用方法，例如，种子包衣、条带或叶面使用。在试验结束时进行成本效益分析。

即使实地试验提供了积极的结果，腐殖质产品的零售成本仍然是其使用的主要限制因素。Gippsland 褐煤是腐殖质产品的主要来源，2010 年的售价为每吨 6.30 美元。虽然将原褐煤加工成腐植酸产品涉及资本和运营成本，但每吨 2500 美元的零售价似乎为制造商提供了相当大的利润。

1970 年代的情况有可能会重演。当时，由于“硬性推销”和该领域缺乏成果，农民和农学家不再使用腐殖质产品，研究人员也不再使用腐殖质产品。然而，如果这项工作没有完成，基于证据的建议没有提出，腐殖质产品的销售将会繁荣，产品将会在不适当的情况下以无效的用量下被使用。作物的反应将是多种多样的或根本不存在，腐殖质产品将作为另一种时尚而逐渐消失。这些产品的潜力将无法实现，再过 30 年或 40 年左右，这个周期将再次出现。