

# 近十年来农业化学研究方向和方法的进展

李慶逵

(中国科学院土壤研究所)

## (一) 现代农业化学研究的基础及其发展趋势

现代农业化学<sup>1)</sup>研究的基础,是在十九世纪中奠定下来的,我们回顾一下近代伟大科学家如包森嘉<sup>2)</sup>、李比西<sup>3)</sup>、普里亚尼施尼柯夫<sup>4)</sup>等的成就,可以看到无论在土壤有机质、酶及发酵化学、土壤氮素及矿质营养化学、植物根系营养等各方面,他们都做了不少杰出的工作。在这些工作中,即使在今天,还有许多地方可以作为科学研究的直接参考。因此在叙述现代农业化学的发展趋势时,我们还是在承继前人成就的基础上出发的。

但是近三十年来化学、物理学、生物化学、生物学、矿物学等基本理论学科的发展,使科学研究的技术有了巨大改变。实验生物科学在方法上的改进,不仅阐明了许多过去难于探索的原理,并且为土壤—植物营养化学的研究开辟了新的领域。我们很清楚的可以看到,十九世纪中土壤—植物营养化学的进步,是依赖于当时分析化学研究上的成就。那么近三十年来物理化学和生物化学研究工作的突飞猛进,势必进一步的推动这门科学的进步,今天土壤—植物营养化学正处在另一个巨大转变的开端,我们一方面感到十九世纪以来科学遗产的伟大和渊博,另一方面也意识到这些材料将逐步的成为历史上的记载,在不久的土壤—植物营养化学书籍中,包森嘉、李比西、普里亚尼施尼柯夫等的成就,也许将仅仅在导言中提到,作为科学发展中的一个伟大历程。

在十九世纪中,对于土壤—植物营养化学的观念有一个基本上的转变,把过去以腐殖质为中心的营养学说,推进到以矿质养分为中心的营养学说。同时明确了植物对碳素的同化作用,以及豆科植物在土壤养分平衡中的固氮作用,腐殖质本身不作为植物营养的直接来源。这些理论,如果不把它绝对化,那么在今天也还是土壤肥力观念的基本准则。但是最近三十年来的研究成果,逐渐阐明了土壤矿质养分的转化规律,各别营养元素在土壤—植物营养化学上的特殊机制,土壤物理化学性质对于生物代谢的影响,并且也开始探索到离子活度在植物根系吸收中的能量关系。这些研究工作的进一步深入,可能导致土

- 1) “农业化学”一词其涵义比较广泛,但是在这篇报告中,仅指土壤—植物营养化学的范畴而言。
- 2) 法国学者包森嘉(Boussingault, J. B. 1802—1887)的杰出成就在于植物对于碳素和氮素同化方面的研究,他在1830—1840年间,通过了5年轮作制度,说明土壤氮素营养和矿质营养的平衡问题。包森嘉一般地被认为是现代农业化学研究的奠基人。
- 3) 德国学者李比西(Liebig, J.)在“蛋白质化学”、“酶及发酵化学”以及“土壤腐殖质”研究方面都有创造性的贡献。他在“土壤矿质营养”方面的特出成就,比较为人们所普遍认识。关于李比西工作的全面性估价,可见“Liebig and after Liebig, Published by Amer. Assoc. Advancement of Sci.”一书,这本书是为了纪念李比西著:《有机化学在农学及生理学上的应用》一书出版一百周年而编写的。
- 4) 苏联学者普里亚尼施尼柯夫(Прияшников, Д. Н.),以“植物的氮素营养问题”研究上的杰出贡献而著名,他在农业化学方面的成就是极为广泛的。他的三卷选集至今还是大学农业化学教育上的重要参考书。

壤—植物营养化学基本观念上的另一个重大转变。

我们必须重视生产实践推动科学进步的这个事实。十九世纪末期(1887)海尔里盖尔(Hellriegel, H.)<sup>[1]</sup>对于土壤中生物固氮机制之所以能够最后阐明,是从三叶草、苜蓿在轮作制中具有累积氮素这一个事实出发的,而耕作制度中加入三叶草及苜蓿的有利作用,却早在50年以前为农业工作者所肯定下来,并且在生产上已经开始采用了。但是只有在微生物生理化学的研究技术充分掌握之后,豆科植物的固氮理论,才能成立,并普遍的应用于农业实践中。在今天卓越的农学家和农业生产者,依然不断的提出许多农业化学上的见解以及提高农业生产的措施,例如李森科院士(Лысенко, Т. Д.)通过他丰富的农学知识和经验,对当前以矿质养分为中心的植物营养学说,提出尖锐的批评,他的言论可以用他在1957年全苏农业科学院肥料会议中的发言为代表<sup>[2]</sup>。李森科显然的有这样一个中心思想,以为植物根系营养是一种生物学过程,全部施入于土壤中的肥料,首先被微生物所吸收,而农作物所利用的,是微生物生命活动的代谢产物<sup>[3]</sup>。他更进一步的提出这样一种见解,以为每种植物都有适应他根系营养的特殊微生物<sup>1)</sup>,但是李森科全部土壤—植物营养的生物作用见解,只是一种概念,正如索科洛夫(Соколов, А. В.)对它提出的批评,认为“概念不能作为科学理论来对待”<sup>[4]</sup>。

虽然近十年来苏联某些科学家十分强调植物根系营养的生物作用,但是英、美、德工作者依然从物理化学的角度出发,通过植物根系离子圈的研究,来探讨植物吸收养分的途径,并且取得了不少成就。1955年以前的这方面工作,散见 Truog, E. «植物的矿质营养»一书<sup>[5]</sup>,和 Mehlich, A. and Drake, m. 的总结中<sup>[6]</sup>。

西方土壤工作者似乎相当肯定的把植物对于土壤养分的离子吸收当做一种“物理化学”和“代谢生理”相结合的作用。它们把植物根系的细胞壁作为一方面,认为  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}^+$  (包括  $\text{R}\cdot\text{COOH}$  和  $\text{R}\cdot\text{H}$ ) 的梯度是由原生质膜通过细胞壁向外扩展的。 $\text{H}^+$  的活度以及  $\text{R}\cdot\text{COOH}$  和  $\text{R}\cdot\text{H}$  的比例是随不同植物品种而有异的。把土壤胶体作为另一方面<sup>[7]</sup>,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  等阳离子,是根据胶体的晶格构造和吸附特性,以不同活度提供根系吸收。电子显微镜的应用使细胞膜(其厚度约在0.1—3微米)和粘粒(<1微米)构造能够逐渐明确,而土壤溶液中的离子浓度,受胶体表面性能及其他物理化学条件的控制,在土壤—植物营养研究中不是一个直接的因子。土壤物理化学条件(主要是胶体表面化学和电化学)被认为是决定土壤养分活度的主要因子。有关这方面的进展情况,于天仁在最近做了专门的介绍<sup>[8]</sup>,这里不再重复。

在我国农业上的著名劳动模范,对于增进土壤肥力以及提高作物产量提出了许多良好的耕作措施。这些措施也是根据他们在生产实践中对于植物习性、土壤性质以及肥水供应间的相互关系而形成的,启示了土壤—植物营养问题上的许多自然规律。如果通过严密的科学分析,一定有可能在农业化学理论上提出巨大的创见。

1) 李森科对于“植物的土壤营养”观念,并不都是这样极端化。有时他不过主张把农业化学加以进一步的发展,例如在原书(参考文献3)的96页上,便这样说:“任何生物学过程是由按照化学规律与物理规律进行的物质的化学转化与物理、机械运动来实现的。因此研究生物学过程不能脱离化学转化和物理变动,但是生物学过程并不是化学和物理的综合”。在这本书的最后几篇报告中,李森科还几次强调了推广并发展普里亚尼施尼柯夫农业化学研究工作的重要性。

土壤—植物营养是研究动态的过程,而土壤标本的分析数据(包括生物化学和微生物分析),只代表整个过程中的某一种情况,是静止的,这些数据只能作为一种重要的参考资料。影响土壤—植物营养机制的关键性因子,即使在同一种土壤中,也随着环境条件而变化。可能是某一个营养元素,也可能是水分、温度或空气。因此我们完全应该支持有关土壤—植物营养的生物学观念、土壤的生理性观念等学术思想,明确的把土壤科学建立在生物学的基础上,作为农业生产中一门基础理论学科。但是把这些观念科学化,还需要经过艰巨的具体工作,依赖于物理、化学、矿物学以及生物学的理论知识和科学技术。

可以肯定的说,推进实验生物学的重要关键,是在于科学技术的不断提高。现代科学技术的运用,使过去许多概念具体化,这样便有条件形成新的理论。因此在介绍近十年来土壤—植物营养化学的发展时,便不能忽略研究方法的改进<sup>1)</sup>。

## (二) 土壤有机质的分解过程以及氮素营养

虽然硝态氮和铵态氮是植物氮素营养的直接来源,但是近十年来大量的研究工作却集中在土壤有机态氮的分组、转化及其对植物营养的关系。

许多试验都证明了  $\alpha$ -氨基酸为土壤腐殖质水解中的直接产物<sup>[9,10,11]</sup>,但是这点只能说明蛋白质是土壤含氮有机质的主要组成,不能证明土壤中有大量氨基酸的存在。很多工作者<sup>[12,13,14]</sup>企图用水提取液在低温和接近真空的浓缩条件下,来分离土壤中的游离氨基酸,但是他们一致的结论,以为在一般的农业土壤中,游离氨基酸即使有所存在的话,其量为量也极低。试验证明了当氨基酸与土壤接触时在通气条件下可以迅速的分解,形成  $\text{CO}_2$  和氨<sup>[15]</sup>。进一步研究<sup>[16]</sup>证明某些氨基酸如亮氨酸等,在分解过程中有一部分被微生物所重行固定,形成了新的细胞物质。到目前为止,我们可以得出这样一个结论,就是土壤有机态氮大部分是蛋白质状态,在分解过程中是经过氨基酸的阶段,但是这个阶段极为短促,而游离氨基酸在土壤中可能存在的量是极微的。尽管如此,氨基酸本身是否为高等植物所能利用的问题,依然为现代植物营养研究者所注意。早期的灭菌培养试验证明了,某些氨基酸,低分子胺,都能被植物所直接吸收,也有些氨基酸对于植物生长具有抑制作用,也有很多的研究工作指出,植物对土壤中氨基酸的利用,是通过微生物的分解作用。

胶体矿物对有机、无机含氮化合物吸附关系的研究,应该是属于土壤物理化学和生物化学的范畴。但是这项研究成果将为土壤—植物营养化学的理论,提供另一方面的依据。在这方面可以用 Тюлин, А. Ф. 的工作为代表<sup>[17]</sup>,在他的长期研究中,初步提出了土壤有机—无机复合体的分级方法,也就是各级复合体的性质以及它们与土壤结构和植物营养间的关系加以分析。在我国这项工作也应用于鉴别土壤肥力的研究,企图根据腐殖质与粘土矿物间的结合情况,来说明土壤肥力<sup>[18,19]</sup>。但是这类研究,无论在国内外,都是很初步的。

在土壤的有机态氮中,蛋白质化合物占大部分,氨基酸是主要的分解居间产物,此外还有胺和少量酰胺,少量氨基糖的存在也曾见于研究报告中。总结过去的研究成果,这类

1) 这篇简短的报告,包括方面比较广泛。但是笔者还是希望这篇报告对于土壤工作者在进行具体研究时能起参考作用。因此在参考文献中尽量选用每一题目的总结性报告,或者选用具有文献介绍的研究报告。这样通过这些文献使读者可以查阅到许多原始研究论文。

分解居間产物在进一步的轉化中,可能归結于下列五方面:

1. 通过氨基轉移酶及脫氨基酶的轉化体系分解成氨。
2. 通过微生物的代謝作用重新合成比較复杂的有机体。
3. 有少量的氨基酸也可能直接的或間接的通过外菌根和內菌根为植物所利用。
4. 被土壤胶体矿物所吸附,形成有机-无机复合体。
5. 以氨态氮或硝态氮的形式为植物所利用。

1955年以前有关土壤中有机态氮的矿化研究, Harmsen, G. W. and van Shreven, D., A. 曾經做了一篇相当完善的总结报告<sup>[20]</sup>。

### (三) 土壤氮素供应量和供应强度的研究,以及土壤氮素測定方法的改进

土壤全氮的含量,依然是氮肥蘊藏量的主要参考,但是早期的試驗已經証明了有一部分含氮物质(大体上是胡敏素、木素等)是极为稳定,不为强酸、强碱的反复处理所能分解。同时有机态氮的矿化强度,也随土壤的环境条件而有异。因此就当季作物的生长来讲,对于土壤氮素供应量和供应强度的研究,便有重要意义。

除了田间試驗和盆栽試驗以外,在1930—1950年間,培养法是測定土壤氮素供应量和强度的主要方法。在 Harmsen 和 van Shreven 对于“土壤有机态氮的矿化作用”研究的文献总结中<sup>[20]</sup>,一再強調培养法是“經驗性”的。由于实验室測定只能选择在水分、温度和通气度最适宜于分解的条件下来进行,因此过去研究报告中所提到关于土壤有机质矿化度的結果,大都远較田间情况为高( $N_2$ 值从2—3%到20%以上)。晚近研究报告<sup>[21]</sup>指出,应用培养法来估計土壤氮素供应量和供应强度时,只能对于同一土类以及同样的环境条件和利用条件的土壤,始有比較意义。并且也指出对于培养以后的矿化氮素的測定,應該包括  $NH_4-N$  和  $NO_3-N$ 。

土壤化学工作者企图应用化学方法来探索土壤氮素的供应量和强度。早期习用的  $NaOH$  及  $MgO$  蒸餾法最近又重行探討<sup>[22,23]</sup>, 蒸餾法的結果也和培养法及田间試驗进行了比較。我們感到这些試驗方法是“經驗性”的,分析条件上的变异往往影响于所获得的数据。关于这方面,可以参考朱兆良的工作及其报告中的文献介紹<sup>[24]</sup>。

土壤全氮的化学分析,在这半世紀中沒有切实可行的根本改革。冗长繁复的 Kjeldahl 消化法,在今天还是分析氮素的标准化学方法,不过半微量和微量的装置,已經为国内外实验室中所普遍采用。

在硝态氮和氨态氮的測定方面,对于 Conway 氏的扩散法有了显著的改进<sup>[25]</sup>,特别是适当还原剂( $TiSO_4$ )的选择,使  $NO_3-N$  也可以应用扩散法来測定。这样簡化了土壤和肥料提出液中硝态氮和氨态氮的測定手續。当然扩散法是在平衡条件下获得的結果,宜于大量标本的迅速測定,不能适合精密的要求。

就目下的分析化学知識而言,对于氮素測定的任何精密化学方法,都不能完全满足于土壤—植物营养研究的要求。举例来讲,十分貧乏的农田土壤,大約也含有0.03—0.05%間的全氮,如果按照耕作层中的含氮量来估計,每亩也含有氮120斤上下。这些土壤在不施氮肥时,禾谷类作物可以收不到籽实,如果每亩施上25斤硫酸(約含5斤氮),增产幅度通常很大。在1亩面积內施用5斤化学氮肥,平均每10克的土壤标本中只加入0.16毫

克,但是在这 10 克土壤中的全氮含量,便有 4 毫克。在土壤—植物的氮素营养研究中,我們很难把这 0.16 毫克的氨态氮和 4 毫克的土壤全氮用化学方法加以鉴别,而这项微量的氨态氮,却对当季作物的生长起了明显的作用。

应用同位素氮来进行土壤肥力的研究还只有 20 年历史。这项研究方法在最近十年以来有了一定的进展,不仅使测定氮素的精密度大大提高,并且通过重氮肥料的应用也有条件把肥料氮和土壤氮在植物营养上的作用分别开来。

在过去,土地利用过程中土壤有机质的分解和合成,仅仅就有机氮、有机碳和有机磷的消长差数来判断。我們很难估计由有机质分解而产生的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{PO}_4^-$ ,以及在微生物同化作用中由无机  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{PO}_4^-$  而合成的有机氮、磷。同位素  $\text{N}^{15}$ 、 $\text{C}^{14}$ 、 $\text{P}^{32}$  的应用解决了过去许多无法探究的问题,使土壤—植物营养化学的研究,起了划时代的改进。对于  $\text{N}^{15}$  的土壤肥力研究工作,还没有综合性的文献总结。

应用质谱仪来测定  $\text{N}^{15}$  的科学技术,在近代物理上已经是比较成熟的方法。国内土壤化学研究者必须争取物理学家的协助,迅速利用这项工具。

应用发生光谱(中型石英)来测定  $\text{N}^{15}$  的技术,在设备、操作及计划上远较质谱法为简易,国内农业化学工作者应该有条件来自己掌握这项技术,我们必须争取在 1962—1963 年间,创造条件,迅速的应用发生光谱,把  $\text{N}^{15}$  的技术应用于氮素营养的研究工作中。有关应用光谱和质谱的测定  $\text{N}^{15}$  方法是属于物理化学的范畴,我们不准备在这里详细引述个别的研究文献。

#### (四) 土壤腐殖质对植物营养作用的研究

在苏联和德国,土壤有机质的研究似乎采取另一个途径。大量的研究工作着重在有机质的性质和分组,希望从主要的土类中,把胡敏酸、富里酸等各組腐殖质区别开来,并且从这些组成的物理化学性质和功能团的机制入手,进一步来探讨它们的分子结构。但是从现有的研究资料看来,这项工作还仅仅限于在自然植被下区域性土类中有机质组成的分析,没有联系到各組腐殖质特性和植物营养间的关系,至于耕作对于腐殖质组成的影响的研究,也仅仅开始予以注意。有关土壤腐殖质组成的研究成果,1954 年德意志联邦共和国的土壤有机质学术会议上曾经加以总结<sup>[26]</sup>,会议以后的工作进展不多。

另一方面,在苏联和德国关于胡敏酸(包括胡敏酸的钠盐、钾盐和铵盐)以及某些维生素对于植物生长关系的研究做了不少工作。胡敏酸的施用也开始推广到农业生产中,在这方面 1960 年科诺诺娃等有一篇简要的总结<sup>[27]</sup>。到目前为止,胡敏酸是作为植物营养上的一种补助物质来对待,但不是用以代替氮、磷、钾等主要营养元素,而胡敏酸的具体机制,主要的是对生物代谢中的呼吸酶起促进作用。今天看来在一定的环境条件下,胡敏酸对植物生长(特别是幼苗时期)的有利作用是肯定的,但是它的具体机制还不明确。

由于土壤和肥料中有机态氮的性质、转化和肥效方面研究的进展,人们很自然的想到应用合成有机氮肥来代替速效性化学氮肥的可能性,但是这方面的成就似乎很少。尿素—甲醛是第一个问世的合成有机氮肥,但是多数试验证明这项有机肥料中的难溶性氮,对于当季作物如玉米、棉花等并无效应<sup>[28]</sup>,而对于第二年后作物的增产作用也不明显,因此所谓合成有机氮肥的优越性,还有待于进一步的研究。

此外,近十年来細菌肥料的发展,也是引人注意的一件事情。某些土壤微生物研究者就硅酸盐分解細菌和磷分解細菌,对于土壤中鉀素和磷素的活化提出报告,但是这项研究似乎是初步的<sup>1)</sup>。对于細菌肥料在苏联的研究和施用情况,英国学者 Cooper, R. 根据他在苏联广泛的参观和訪問結果<sup>[29]</sup>,以为自生固氮菌始終被認為最有效并且也是通用最广的細菌肥料,磷細菌被認為对于有机磷的矿化具有特殊性能。但是很难看到細菌肥料中微生物的生态、生理和生化的严格研究,以及微生物活动与土壤营养物质轉化关系的研究。这样使有关植物营养的微生物作用大量报导,以及施用細菌肥料的具体措施,在科学依据上显得极为貧乏。近年来国内外有关細菌肥料有效条件的研究,也仅仅限于經驗性的对比。我們認為对于細菌肥料問題,在得出肯定的結論以前,还有許多工作要做。

### (五) 土壤有机态磷的研究

这世紀初期土壤磷素有效性的研究,偏重于化学和生物方法的提取作用。最近二十年以来土壤化学工作者对于土壤含磷化合物的檢定工作,有所推进。也就是說我們不仅仅用“有效性”、“速效性”这样名詞来代表土壤的磷肥情况,而进一步的要求明确不同磷素的存在状态,根据含磷化合物的性质,來說明土壤对于植物磷素的营养条件,这点無論在有机磷和无机磷方面都有一定的研究成果。

在土壤磷素分級的研究中,首先考虑到的当然是有机磷和无机磷的分离。关于这点,烧灼法依然是一般实验室中所习用(把烧灼以前和烧灼以后的土壤分別檢定其酸溶性磷的含量,将烧灼所增加的酸溶性磷作为有机磷),为測定土壤有机磷最簡速的方法,但是对于这个方法的利弊以及应用条件却有了进一步的研究<sup>[30]</sup>。1950年以后,在分离有机磷方面最令人注意的方法,是 Mehta 等的“浓酸-碱液提取法”,这个方法的优点在于使土壤有机磷在酸液提取的过程中不受分解,同时又能比較完全的分离出来<sup>[31]</sup>。

为了研究土壤有机磷对于植物营养的关系,我們首先需要檢定各种有机磷的化合状态及其性质,近十年来在这方面开始有了进展。現有的研究成果指出土壤中的有机磷以六磷酸环己六醇(Inositol Hexaphosphate)以及它的鈣鎂盐(Phytin)为主,它們在一般的农业土壤中約占土壤有机磷全量的二分之一<sup>[32]</sup>,而对于这类有机磷的分离和測定,通过柱状色层的应用,也比較完善了<sup>[33]</sup>。試驗也証明土壤中以核酸状态存在的磷素实际上很少,一般低于有机磷总量的百分之五,这点和过去传统上的推断不同<sup>[34]</sup>。

在这个时期中土壤有机态磷对于植物营养关系的研究似乎进展不多。虽然核酸、植酸、磷脂在灭菌条件下也曾經証明可以作为磷素的給源,为植物所直接吸收,但是1955年以前的文献总结<sup>[30,35]</sup>,却認為土壤有机态磷是通过它的矿化作用提供植物吸收,仅仅是土壤磷肥的一种貯源。某些試驗也証明了在大气温度較高(35℃)的条件下,植物磷素营养和有机磷的相关性較之在一般情况下(20℃)来得明显<sup>[30]</sup>,但是这点也可能是由于高温条件下,有机磷矿化度加強的原因所引起。最近几年来有关有机磷轉化的研究,沒有能在这

1) 我們对于細菌肥料研究的具体情况,知道得很少。1957年莫斯科苏联农业科学院的“植物营养与肥料施用問題”的會議录中(見参考文献2,241—252頁),M. И. Самойлов 院士有一篇有关細菌肥料問題的報告,說明磷細菌肥料在富含有机质的土壤中(如黑鈣土)对有机磷的矿化,有明显的促进作用,报告的主要論据,是根据大量的田間对比試驗結果。

个問題上获得肯定的材料。在我国珠江三角洲地区几年来的試驗和观察結果<sup>1)</sup>,过磷酸鈣在晚稻上施用时,它的增产效应,通常沒有对于早稻这样明显,是不是由于在土壤温度較高的晚稻播种时期,土壤中有機态磷活化度較強的关系,这点我們也沒有具体的研究材料。

## (六) 土壤无机磷化合物的分級及其肥效的研究

在土壤无机磷的研究方面,近十年来工作做得比較多。Chang and Jackson<sup>[36]</sup> 根据磷酸盐的物理化学性质及矿物性质,应用 NaF, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 做提取剂,首先提出磷酸鋁、磷酸鉄、磷酸鈣的系統分析方法。虽然以后的研究者<sup>[37]</sup>,在进一步的分析中指出这个方法存在着某些缺点(特别是最后一組被氧化鉄所包围的磷酸鉄和磷酸鋁,往往受 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的提溶而进入于磷酸鈣中)。但是他們毕竟提出了分离土壤中各級无机磷酸盐的初步方法,并且由这个方法所获得各級磷酸盐的总和,很接近于土壤无机磷的全量。

土壤矿物工作者对人工合成磷酸盐的研究有了显著的进展。这样使具有不同晶体构造及不同物理化学性质的各种磷酸鉄、磷酸鋁对于植物营养的关系逐步明确起来<sup>[38]</sup>,这些材料对于闡明酸性土壤对磷肥的固定作用和吸附作用的本质大有帮助。試驗証明了鉄、鋁的胶体磷酸盐是当季作物的良好磷素給源,并且极大部分的晶体磷酸鉄和磷酸鋁中的磷素,对于作物是可給性的。誠然当可溶性磷通过了紅壤性土壤以后,絕大部分(甚至全部分)的磷与活性鉄和鋁相作用,但是把这项作用看做“固定”,而意味着不能为植物根系所吸收的話,显然是过分的夸张了,田間試驗的結果也証明在紅壤上施用过磷酸鈣,对于磷肥的肥效还是很显著的。

标记磷肥(P<sup>32</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup>)的应用,使有可能把植物从肥料中所摄取的磷和从土壤中所摄取的区分开来<sup>[39,40]</sup>。通过这项方法我們可以看到即使在江西、广东某些高度缺磷的紅壤性土壤中,在施用了过磷酸鈣以后,植物从肥料中所摄取的磷,也不过占植株組成中全磷量的 20—30%<sup>[41]</sup>,而磷肥对作物的增产作用,不仅在于磷肥的本身,而同时还促进了根系对土壤磷素的利用。

在紅壤性土壤中,嫌气性条件下的土壤,磷素可給性較旱地土壤为高,江西、广东等地的磷肥肥效試驗結果指出,在同一土壤上磷肥对旱作的肥效远較对水稻为明显。土壤氧化还原机制的研究,說明了 Fe<sup>++</sup> 离子的形成,提高了磷酸鉄盐中的磷素活度。

早在本世紀初期,磷素在植物体内代謝作用所起的重要机制已为植物生物化学家所注意。目前磷酸腺甙和磷酸吡啶核甙酸中焦磷酸键的能量作用,已經有了充分的研究成果,这项成果很自然的会刺激土壤微生物生理的研究,如果磷素的发酵化学及酶化学对微生物的代謝作用能有所启示,那么根际微生物与根系营养的問題便有可能从概念进入到实质。但是即使在最近的土壤生物化学的总结性文献中,对于这项研究也还没有具体的材料。

## (七) 土壤速效性磷測定方法的改进

应用各种还原剂,以比色法来測定溶液中的微量正磷酸离子,是分析化学中最成熟的

1) 根据肯克謙、龔子同等 1959—1961 年間广东南海县的試驗材料(土壤研究所未刊稿)。

方法之一。但是土壤工作所面临的问题,在于如何恰当的选择一种提取剂,使分离出来的正磷酸盐,能代表植物生长期中根系所能吸收的部分。这点十年以来土壤工作者对许多提取剂(包括弱酸、弱碱、中性盐溶液)以及提取方法提出了不少改进意见,这里不预备加以介绍。总结起来可以说,由这些方法所获得的数据,在一定的土壤条件下,和作物对于磷肥的增产反应有明显的相关性。但是没有一种方法,可以普遍的应用于各种不同性质和不同耕作条件的土壤,而能作为施用磷肥的依据。在选用一种速效性磷测定方法以前,各个农业区域的土壤农化工作者,有许多实验室和田间试验的对照工作要做,而国内外其他地区的比较结果,仅仅是一种参考。

除了化学分析方法以外,在最近十年中,对于土壤速效性磷的测定,有三种方法是值得介绍的:(1)应用同位素磷的生物测定法;(2)应用同位素磷的化学测定法;(3)交换性阴离子树脂吸收法。

应用同位素磷的生物测定法:放射性同位素在生物学上的应用,首先是  $P^{32}$  的应用,在土壤—植物营养化学研究上带来了莫大的帮助。在  $P^{32}$  介绍到土壤科学的 10—15 年以后, Fried and Dean<sup>[39]</sup> 及 Соколов<sup>[40]</sup> 开始把应用  $P^{32}$  来测定土壤速效性磷的生物方法具体化。在农业土壤中,早已肯定了为作物所能吸收的磷素主要是正磷酸盐。因此我们用极微量  $P^{32}O_4^-$  来进行标记,那么,通过植物所吸收的磷素“比活度”的测定,便可以计算出土壤速效性磷的含量。

应用同位素磷的化学测定法:在 1955 年 Amer, F.等<sup>[42]</sup>在另一个角度上,提出应用  $P^{32}$  来测定土壤速效性磷的化学方法,他认为既经作物所能利用的磷是以正磷酸盐状态存在,那么加入一定浓度的  $P^{32}O_4^-$  溶液于土壤中,在达到了平衡状态以后,它所稀释的放射强度,应该是由于土壤中可溶性  $PO_4^-$  所造成。这个方法的最大优点,是在于可以不用任何提取液,能在土壤的水悬液中直接测定其速效性磷,这样除了水和土的比例与实际情况有所不同以外,在所有方法中这个方法最接近于田间情况。但是问题在于植物对于土壤磷素的吸收,毕竟不是一种平衡作用所能代表,由于应用这种新创方法的研究报告还不多,目下很难加以评价。

交换性阴离子树脂吸收法:以树脂为吸附剂的物理性分离方法,也在 1955 年开始应用于土壤速效性磷的测定<sup>[42]</sup>。以代换量高(约 3 毫克当量/克)吸附性强的阴离子交换树脂,来模拟根系对于  $PO_4^-$  的吸收作用,是研究土壤速效性磷的另一个途径,这个方法在许多方面,如土壤与树脂的比例,反应的时间及树脂类型等,都还在不断的改进中<sup>[43]</sup>,但是我们可以预见到这项物理化学方法,在土壤—植物营养化学的研究中,将起很大作用。

## (八) 土壤的钾素营养

有关钾素营养问题的早期研究工作(1954 年以前) Reitemeier<sup>[44]</sup> 和 Lawton 等<sup>[45]</sup> 有两篇比较完全的总结性文献。前一篇从土壤钾素的存在状态出发,讨论到钾素的有效性问题,但是这项研究在最近十年以来又有了不少进展。后一篇是阐明钾素营养在植物生理上的机制以及对土壤养分的平衡问题。

土壤的钾素养分,主要来自土壤矿物,其含量远远的超过磷和氮。因此土壤的钾素营养问题,主要的是含钾矿物中的钾素活度问题,这个问题与含钾矿物的风化过程以及粘土

矿物的性质有密切关系。近年以来物理分析方法(包括X射线,热差分析)在土壤矿物研究上的普遍应用,阐明了含钾矿物的晶体构造与钾离子活度的相关性,使结晶学与植物营养学密切的联系起来。除了代换性钾早已肯定了为当季作物的主要钾肥来源以外,试验也已经证明了蒙脱石或贝得石类型所固定的钾离子,以及黑云母、伊利石和水化云母系分解居间体中所含的钾素不仅是代换性钾的贮藏来源,并且在缺少速效性钾的情况下,也可以为作物根系所直接吸收<sup>[46,47,48]</sup>。

从含钾矿物转化规律的研究出发,便有条件根据母质中含钾矿物的类型,以及区域性土类的成土作用,来说明主要土区钾肥消长的原理。在过去我们总有这样的一种概念,以为我国红壤地区的强酸性土壤,代换性钙的含量已经很低,应该是比较缺钾的地区。试验证明了华中由红色粘土及红砂岩发育的红壤区土壤,由于成土母质中含有比较充足的云母物质,土壤钾素的来源极为丰富。华南地区由玄武岩风化体而发育的砖红壤性土壤,各组合钾矿物含量都很低,在氮、磷、钙供应比较充分的情况下,钾肥可能起增产作用<sup>[49]</sup>。

### (九) 微量元素对植物营养的作用

在土壤—植物营养化学的研究中,微量元素对于植物生长的必要性,几乎是同大量元素同时被人们所认识到的,早期土壤微量元素的研究工作大多集中在地球化学及农业化学两方面,通过成土过程中各种母岩与土壤间微量元素含量的消长关系,以及生物循环中,土壤微量元素的累积和分散趋势,来说明各种微量元素在区域性土类中的分布规律,这项工作的总结,可见 Mitchell, R. L.<sup>[50]</sup> 及 Виноградов, А. П. <sup>[51]</sup> 的文书中。

但是就植物营养化学来讲,微量元素研究的主要成就,还在于这些元素在植物生物化学机制上的阐明。今天 Cu、Zn、Mn、CO、Mo、Fe、Mg, 各个元素在植物体内的发酵作用、氧化还原作用、蛋白质合成等的独特机制已经逐渐明确。但是这些成就毕竟是属于植物生理研究的范畴,微量元素在土壤—植物营养化学中生化机制上的研究成果今天还是很少, Пойве, Я. В. 在他的《土壤生物化学》一书中,对于微量元素的生化机制做了初步的总结<sup>[52]</sup>。十九世纪中 Liebig 根据植物灰分分析的结果,决定了土壤—植物营养中的必要元素,这项学说今天已经证明是不完全了。某些元素,特别是微量元素,它们对于植物营养的作用不是在于直接合成植物的细胞物质,而是通过它们独特的生化机制,对于植物营养起了有利的、甚至是不可缺少的作用。

在 1962 年秋季中国科学院生物学部将就土壤—植物营养化学中的微量元素问题召开一次学术会议,在这方面的负责同志已经准备了详细的文献总结,这里我们不再重复了。

### (十) 结 束 语

在概括的总结一下现代农业化学发展过程以后,结合国内当前情况,感到这项科学在我国应该向两方面发展:

(1) 在广泛的农业区域中,按照生物气候条件、土壤性质、肥料来源及农业制度,有计划的进行土壤肥力、肥料品质与施肥方法对于作物增产关系的试验研究,目下急需加强。

在这方面当前主要的問題在于分析結果和試驗結果的严格性不够。某些試驗需要累积比較长期的材料,才能下一可靠結論,但是当前試驗的稳定性很差。

农业化学試驗的成果是在一定条件下推广的,因此在主要試驗中必須深入研究土壤性質及其他环境因子,但是目下农化研究中的一般試驗,往往忽略了土壤条件这一环。由于土地均一性、种子純度及施肥技术等的限制,数学統計依然是检查成果的必要工具,这点我們在当前也大大的忽略了。

在我国广大的自然区域内,包括了許多农业区域,在重点地区分別充实农业化学研究机构,来进行土壤肥力、肥料問題和作物增产关系間的試驗研究,应该是我国农业科学的基础。

(2) 在另一方面,基本理論科学的发展是不断提高“应用科学”的根据。在現代物理化学、生物化学和生物学的基础上来推进“土壤—植物营养化学”的研究,必須列入我国生物科学的学科规划中,为提高农业化学研究創造条件。

在今天,农业化学研究到了另一个巨大轉变的前夕,十九世紀中肯定下来的某些理論,已經不足以說明許多生产实践中所启示的問題。現代科学技术的迅速进步,使我們掌握了新的研究工具,有条件創造新的理論。为了赶上国际科学水平,革新我国农业科学研究的面貌,农业化学研究者必須分出一部分力量,在現代基本理論科学的基础上,来进行土壤—植物营养化学的研究。

### 参 考 文 献

- [1] Hellriegel, H. et al: 1888. "Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen" *Ztschr. Rübenzucker-Ind. Beilageheft.* (原文未見,內容見于 Russell, E. J.: *Soil Condition and Plant Growth*; 一书的敘言中)。
- [2] Лысенко, Т. Д.: 1957. Вопросы питания растений и применения удобрений, p. 183—204, "Биологические основы применения удобрений", Государственное Издательство Сельскохозяйственной Литературы, Москва.
- [3] Лысенко, Т. Д.: 1955. Почвенное Питание растений—Коренной Вопрос Наук Земледения, Государственное Издательство Сельскохозяйственной Литературы, Москва. (这本书在中国没有譯本,全书121頁,其全部內容几乎都在“苏联农业”及“土壤学譯报”上轉載过)。
- [4] Соколов, А. В.: 1955. "Почвенное питание растений—Коренной Вопрос Наук Земледения". Рецензии, Почвоведение, 1955, 100—102.
- [5] Truog, E.: 1953. *Mineral nutrition of plants.* Madison, Uni. Wisconsin Press.
- [6] Mehlich, A. and Drake, M.: 1955. 土壤化学与植物营养,“土壤化学”第十章,212—240 (袁可能譯),科学出版社。
- [7] Mehlich, A. and Coleman, N. T.: 1952. Type of soil colloid and mineral nutrition of plants. *Advances in Agron.* 4: 67—99.
- [8] 于天仁: 1962. 現代土壤化学的进展,未刊稿。
- [9] Stevenson, F. J.: 1956. Isolation and identification of some amino-compounds in soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 20: 201—204.
- [10] ———, Effect of some long time rotations on the amino acid composition of soil. *Ibid.* 204—208.
- [11] Sowden, F. J.: 1955. Estimation of amino acid in soil hydrosates by the Moore and Stein Method. *Soil Sci.*, 80: 181—185.
- [12] Bremner, J. M.: 1952. Preliminary results on the study of nitrogen distribution and amino acid composition of soil humic acid extracted by 0.5 M NaOH and 0.1 M  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (pH 7.0) by Forsyth's technic. *J. Sci. Food and Agric.* Vol. 3: 497—500.
- [13] Dadd, C. C., et al.: 1953. An investigation of free amino-acids in organic soil types using paper partition chromatography. *J. Soil Sci.*, 4: 69—71.

- [14] Sowden, F. J. and Parker, D. J.: 1953. Amino-nitrogen of soils and certain fractions isolated from them. *Soil Sci.*, **76**: 201—208.
- [15] Greenwood, D. J. and Lees, H.: 1960. Studies on the decomposition of amino acids in soils, II. *Plant and Soil*, **12**: 68—80.
- [16] ————, 1960. Studies on the decomposition of amino acids in soils, III. *Ibid.*, **12**: 175—194.
- [17] Тюлин, А. Ф.: 1958. Органо-Минеральные коллоиды в почве их генезис и значение для корневого питания высших растений, Изв. АН СССР.
- [18] 武玫玲、馬毅杰: 1961. 土壤有机-矿质胶体融和的研究. 土壤学报, 9卷, 9—21.
- [19] 陈家坊、楊国治: 1962. 江苏省南部几种水稻土的有机-矿质复合体性质的研究. 土壤学报, 10卷, 183—191.
- [20] Harmsen, G. W. and van Shreven, D. A.: 1955. Mineralization of organic nitrogen in soil. *Advance in Agronomy*. Vol. VII, 299—398.
- [21] Gasser, J. K. R.: 1961. Soil nitrogen, VI. Correlation between laboratory measurements of soil mineral-N and crop yields and responses in pot and field experiments. *J. Sci. Food & Agric.* **12**: 562—573.
- [22] Cornfield, A. H.: 1960. Ammonia released on test soil with N NaOH as a possible means of predicting the nitrogen supplying power of soils. *Nature (Lond)*, **187**: 260—261.
- [23] Merli, G.: 1956. Organic nitrogen of unstable linkage in soil. *Annu. Sper. Agr.* 9 (N.S.), Suppl. **5**: 67—75. (原文未見, 参考 Chemical Abstract).
- [24] 朱兆良: 1962. 土壤媒介时氮的释放速率作为预测植稻土壤氮素供应为指标. 土壤学报, 10卷, 55—72.
- [25] Bremner, J. M. and Shaw, K.: 1955. Determination of ammonia and nitrate in soil. *J. Agr. Sci.*, Vol. **46**: 320—328.
- [26] Ковонова, М. М.: 1956. Совещение, посвящённое проблеме органического вещества почвы. Почвоведение, 1956, № 2: 112—116.
- [27] Ковонова, М. М. и Дьяконова, К. В.: 1960. Органические вещества почвы и вопросы питания растений. Почвоведение, 1960, № 3: 1—12.
- [28] Scarsbrook, C. E.: 1958. Urea-formaldehyde fertilizer as a source of nitrogen for cotton and corn. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **22**: 442—445.
- [29] Cooper, R.: 1959. Bacterial fertilizers in Soviet Union, *Soil and Fertilizer*, Vol. **22**: 327—333.
- [30] Black, C. A. and Goring, C. A. I.: 1953. Organic phosphorus in soils. *Agronomy*, Vol. IV: 123—144. Academic Press. N. Y.
- [31] Mehta, N. C. et al: 1954. Determination of organic phosphorus in soil, I. Extraction method. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **18**: 443—449.
- [32] Norgaard Pedersen, E. J.: 1953. On phytin phosphorus in soil. *Plant and Soil*, **4**: 252—266.
- [33] Caldwell, A. J. and Black, C. A.: 1958. Inositol hexaphosphate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **22**: 290—293.
- [34] Adams, A. P. et al: 1954. Measurement of nucleic acid components in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **18**: 40—46.
- [35] Ulrich, B. und Benzler, J. H.: 1955. Der organisch gebundene phosphor im Boden, eine Literaturübersicht; *Z. Pflanzenernähr. Düng Bodenkunde*, **70**: 220—249.
- [36] S. C. Chang and M. L. Jackson: 1957. Fraction of soil phosphorus. *Soil Sci.*, **84**: 133.
- [37] Aung Klin and Leeper, G. W.: 1960. Modification in Chang and Jackson's procedure for fractionating soil phosphorus. *Agrochimica*, **4**: 246.
- [38] Taylor, A. W. et al: 1960. An evaluation of some iron and aluminum phosphates as sources of phosphate for plants. *Soil Sci.*, **90**: 25.
- [39] Fried, M. and Dean, L. A.: 1952. A concept concerning the measurement of available soil nutrients. *Soil Sci.*, **73**: 263.
- [40] Соколов, А. В.: Определение усвояемости фосфатов почвы и удобрений при помощи радиоактивного изотопа фосфора. В. кв. Применение изотопов в Технике биологии и С.-Х., 328, АН СССР, Москва.
- [41] 魯如坤、蔣柏藩: 1962. 我国南方几种水稻土的磷肥施用問題. 土壤学报, 10卷, 175—182.
- [42] Amer, F. et al: 1955. Characterization of soil phosphorus by anion resin adsorption and  $p^{82}$ -equilibration. *Plant and Soil*, **6**: 391.
- [43] Сидорина, Л. В.: 1961. Применение анионитов для определения содержания в почве подвижных фосфатов, Почвоведение, 1961, **2**: 96—99.
- [44] Reitemcier, R. F.: 1951. Soil Potassium. *Advances in Agronomy*, Vol. **3**: 113—159.

- [45] Lawton, K. and Cook, R. L.: 1954. Potassium in plant nutrition. *Advances in Agronomy*, Vol. **6**: 254—303.
- [46] Mortland, M. M. et al: 1956. Alteration of biotite to vermiculite by plant growth. *Soil Sci.*, Vol. **82**: 477—481.
- [47] ———, 1957. Fixation and release of potassium by some clay minerals. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, **21**: 381—384.
- [48] Leaf, A. L.: 1959. Release of potassium from feldsparphic minerals. *Soil Sci.*, **87**: 11—12.
- [49] 李庆遠、王美珠、张效年: 1961. 我国紅壤区某些主要土类鉀的含量、状态以及含鉀矿物的轉化規律。土壤学报, 9卷, 22—36。
- [50] Mitchell, R. L.: 1955. 土壤微量元素, “土壤化学”第九章, 189—211 (袁可能譯), 科学出版社。
- [51] Виноградов, А. П.: 1950. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах, Изд. АН СССР.
- [52] Пейве, Я. В.: 1961. Биохимия почв, глава XI, Биохимия микроэлементов в почвах, 313—379, Изд. Сельскохозяйственной литературы, Москва.