

碳水化合物在土壤中的分布特征 及其环境意义^{*}

郭景恒 朴河春 刘启明

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002)

摘要 碳水化合物是土壤中最活跃的有机质成分之一,其在土壤中的行为要受到诸如土壤密度和颗粒粒度、季节和微生物等因素的影响。由于碳水化合物与粘土、各种离子之间存在着广泛的相互作用,它能稳定土壤结构,在一定程度上减少土壤及有用物质的流失,保持土壤环境的稳定。碳水化合物在土壤中的行为规律较为明显,并且来源差异能反映在单糖组分上,正因为如此,碳水化合物可以作为指示剂和参照物来反映有机质在土壤的降解与迁移。

关键词 碳水化合物 粘土 微生物

第一作者简介 郭景恒 男 1972年出生 硕士 从事环境地球化学研究

碳水化合物是土壤中最重要有机质成分之一(占有有机质总量的10%~20%),也是较容易降解的成分之一。它们不仅能够指示土壤有机质及土壤微生物的变化,而且能稳定土壤结构,维持土壤环境的稳定;并且,由于它们与土壤中粘土、金属离子(包括有毒重金属和营养金属离子)、微生物的相互作用,故碳水化合物能够影响土壤的自净和自然界物质的循环。随着土壤有机质研究的逐步深入,环境意识的进一步深化,碳水化合物越来越为人们所重视。目前,碳水化合物已成为土壤有机质的转化和土壤性质研究中的一项重要指标和主要对象。本文的目的就在于阐明碳水化合物在土壤中的分布特征,揭示其环境意义和机理,使碳水化合物在研究土壤有机质转变、土壤结构、土壤环境及水土保持等方面发挥应有的作用。

1 碳水化合物的提取与分析测定

土壤中的碳水化合物主要有单糖、二糖、多糖以及糖类衍生物,但通常以单糖的形式来表示。因此,在分析碳水化合物时,要进行水解,将二糖、多糖、及糖类衍生物变成单糖。另外,土壤中各种单糖的分离与测定工作主要在气相色谱仪上进行,由于火焰离子检测器(FID)对碳水化合物没有响应,需要将碳水化合物衍生为酯类物质才能

测定。

(1)碳水化合物的水解衍生程序大致如下:
①称取土壤样品4g,加入2.5 mol/L H₂SO₄,在90℃水浴中水解40 min。
②过滤,沉淀物用蒸馏水反复冲洗,滤液加入Ba(OH)₂至pH为6;再过滤,滤液在90℃下蒸干。
③样品中加入木糖醇(内标物)5mg,并加入60 g/L盐酸羟胺吡啶溶液0.8 mL,在90℃水浴中加热回流30min,将碳水化合物还原成糖醇。
④加入无水乙酸0.8 mL,在90℃水浴中加热30min,将醇类转化成酯类。
⑤60℃水浴中旋蒸至干,用氯仿定容于5 mL容量瓶中^[1]。

(2)用色谱进行分离测定:色谱条件为色谱柱3.5 mm×3 mm内径玻璃填充柱,填料为5% OV-225,柱温235℃汽化室和检测器温度为260℃,载气为N₂,流速为50 mL/min。各种糖全部流出需35 min^[1]。

土壤中碳水化合物的测定有很多种方法,尽管各种方法之间有一定的差异,但其机理都是相同的,都经历了水解、还原、酯化等过程,而且各阶段的产物也相同。但是色谱条件却随处理过程及色谱柱的选择而有很大差异^[1~3]。

2 碳水化合物的来源

在土壤中的碳水化合物主要有八种单糖,其中两种脱氧六糖,岩藻糖(Fucose)、鼠李糖

1999年6月10日收稿;6月28日改回。

^{*} 国家自然科学基金(编号:49772175)资助项目。

(Rhamnose); 三种五碳糖: 核糖 (Ribose)、木糖 (Xylose) 和阿拉伯糖 (Arabinose); 三种六碳糖: 葡萄糖 (Glucose)、半乳糖 (Galactose) 和甘露糖 (Mannose)。各单糖分布极为不均, 其中以葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖和甘露糖为主, 葡萄糖最多, 而核糖最少。图 1 示出了碳水化合物在土壤中的分布情况。

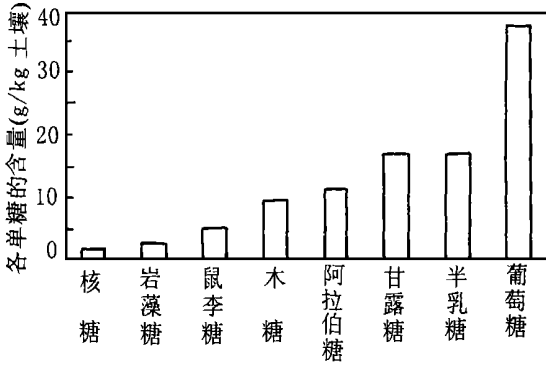


图 1 各种单糖在土壤中的分布图 (数据为世界 6 个不同地区的平均值)

Fig. 1. The distribution of different monosaccharides in soils.

土壤中的碳水化合物主要来源于植物和土壤微生物 (包括遗体和代谢产物)。碳水化合物是生物体内重要成分之一, 不仅是有氧呼吸的主要能源物质, 而且具有重要的生理功能。植物的根是产生碳水化合物的重要部位, 在生长代谢过程中根毛要分泌碳水化合物。不仅如此, 在植物的茎、叶中碳水化合物的含量也都很高, 这些植物体死亡以后, 必将会把大量碳水化合物带入土壤。据 Baldock (1987) 报道, 在植物的根、茎、叶中碳水化合物有如下的分布规律: 葡萄糖 > 木糖 > 阿拉伯糖和半乳糖 (其中后两者没有明显差别)^[2]。

微生物主要包括细菌、真菌。在某些细菌的细胞壁内存酸性粘多糖如胞壁酸, 并且这些多糖能与蛋白质结合形成囊状的糖肽分子。这些糖类的共同特征就是具有极大的表面积, 因而具有粘性^[4]。并且在细菌的体内, 碳水化合物作为主要能源和重要核物质而大量存在^[5]。另外据研究发现, 真菌菌丝也能分泌一定量的碳水化合物^[6]。

不同来源的碳水化合物其水解后单糖组分也有所差别。植物来源的含有大量葡萄糖、木糖和阿拉伯糖; 微生物来源的则以葡萄糖、半乳糖和甘露糖为主, 但在低温条件下, 酶的催化也可以产

生少量木糖和阿拉伯糖^[2, 7, 8]。

3 碳水化合物的分布

土壤中碳水化合物的含量实质上是其注入量与微生物消耗量之间平衡的产物, 其含量的变化就反映这一平衡的移动。作为一种较活泼、较易降解的土壤有机质, 碳水化合物分布易受到各种因素的影响, 如土壤的颗粒的密度和粒度、季节、微生物等。但任何因素的影响都可以归结为对上述平衡的影响。

3.1 粒度

总体说来, 碳水化合物在小颗粒中的含量要大于大颗粒, 粘土中的含量 > 粉砂中的含量 > 砂中的含量。当颗粒 > 0.5mm 时, 粒度与糖含量之间的关系并不明显, 而当颗粒 < 0.5mm 时, 其含量明显随粒级减小而增加^[2] (图 2)。碳水化合物随粒度的变化主要取决于与微生物接触的难易程度。在小颗粒中碳水化合物难以被微生物接触消耗, 因而其含量高。而在大颗粒中, 碳水化合物容易被微生物消耗, 故其含量相对较低。

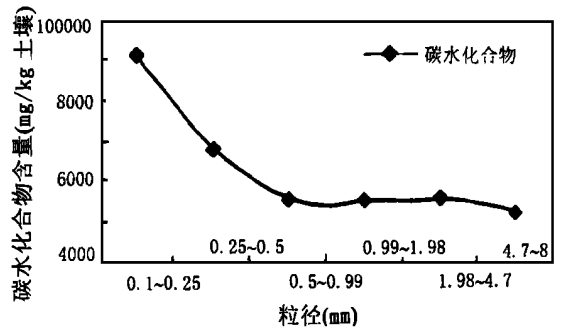


图 2 碳水化合物含量与土壤粒度的关系 (据 Baldock, 1987^[2])

Fig. 2. The relationship between total content of carbohydrates and soil aggregate diameter.

3.2 密度

一般来说, 重土壤颗粒 (密度 $\rho > 1.79\text{g/cm}^3$) 中的有机质是较古老、较稳定的; 相比之下, 在轻土壤颗粒 ($\rho < 1.79\text{g/cm}^3$) 中有机质是较新、较活泼的^[9]。碳水化合物作为一种较活泼的有机质成分, 在轻颗粒中的含量要远大于在重颗粒中的含量。轻颗粒一般有较大空隙度, 因而有机质容易进入轻颗粒中, 但与此同时, 微生物也容易在轻颗粒中被消耗。在重颗粒中恰恰与此相反。总体来说, 土壤密度对碳水化合物的影响的原因在于: 在轻颗粒中, 碳水化合物的注入量与消耗量都要

大于重颗粒,因而流经轻颗粒的碳水化合物的通量也大,在宏观上表现为碳水化合物的含量高。但对密度与碳水化合物含量的关系,远不如对碳水化合物与粒度的关系研究得透彻。

3.3 季节

季节因素的影响是碳水化合物注入量、消耗量随微生物活性变化的结果。微生物活性的变化既影响注入量也影响消耗量。如图 3 所示,五六月份是根生长的旺季而分泌的糖多,但此时微生物的活性不高,作为微生物活性标志的碱性磷脂酶的含量较低,故碳水化合物含量高;八月份微生物的活性随温度增高而增高,但根的生长已接近停止,糖含量在此出现低谷^[10]。

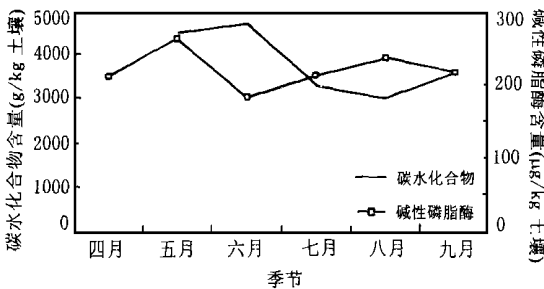


图 3 碳水化合物与碱性磷脂酶含量随季节的变化 (据 Angers 等, 1993^[10])

Fig. 3. Changes in carbohydrates and alkaline phospholipase with time. 碱性磷脂酶按次坐标轴绘制。

3.4 生物作用

生物(包括植物和微生物)是土壤碳水化合物的主要来源,不仅影响其总量,还影响各单糖组分的分布。如图 4 所示,土壤中碳水化合物总量及主要单糖都随微生物碳的增加而增加,但从图中的增加趋势线可以看出增加的幅度有很大差异,从而直接导致了碳水化合物总量和单糖组分的变化。Hu(1995)^[11]研究生物对碳水化合物的影响时发现,在除根的土壤中阿拉伯糖、木糖的含量明显减少,经过杀虫的土壤中甘露糖、半乳糖有所降低。

除了上述因素外,许多农业行为、气候等因素对土壤中的碳水化合物都有影响^[12 13]。

4 碳水化合物与粘土的相互作用

碳水化合物是土壤中主要的粘质,对于稳定土壤结构起着重要的作用。它们经常以凝胶或纤维的形式存在于根系和微生物的周围,并不沿着

空隙流动。这些糖类物质将流动的各种粘土、离子等粘结在一起,稳定了土壤结构^[14],对保持土壤环境稳定和防止水土流失有重要作用。

碳水化合物含量与土壤稳定性之间存在明显的正相关关系^[15,16],然而以往的研究大多夸大了碳水化合物的粘结作用,而忽视了粘土的作用。在砂含量很高的土壤中,碳水化合物与颗粒稳定性之间相关性并不明显^[17]。基于上述情况,我们认为碳水化合物与粘土矿物的共同作用使颗粒稳定。粘土矿物与有机质的相互作用是很普遍的,但由于碳水化合物的粘性以及其它性质使两者之间的相互作用更加稳定。Milter 和 Zech (1997)^[13]发现粘土矿物对碳水化合物有优先的亲合力。如图 5 所示,用 H₂O₂ 将土壤中碳水化合物氧化,将使得粘土的提取率大大增加,尤其是在小颗粒中。这更说明了这种相互作用的存在,并且随着颗粒粒度的减小而更加显著^[14]。

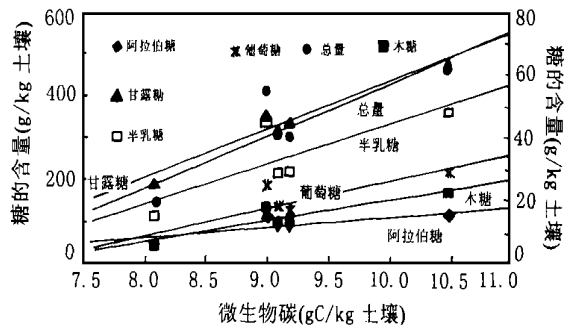


图 4 各单糖与土壤微生物碳的关系 (据 HUS., 1995^[11])

Fig. 4. The relationship between monosaccharides and soil microbial biomass carbon. 木糖、甘露糖、半乳糖含量按次坐标轴绘制。

碳水化合物与粘土矿物的相互作用,从结合方式来讲可以分成三类:①物理吸附;②化学吸附;③交换吸附。

(1)物理吸附 粘土矿物具有较大的表面积,因而对其周围的物质有吸附性。例如,Cheshire(1985)^[18]将粘土矿物的吸附作用主要归结为极大表面积。另一方面,碳水化合物具有粘性,同样可以吸附粘土矿物,使它们的相互作用更加稳定。除此之外,碳水化合物的羟基可以通过氢键与粘土矿物表面的羟基相互作用,但这种作用很微弱。

(2)化学吸附 一方面,粘土胶体的双电层中带有正电荷,而碳水化合物通常以带负电荷胶体的形式存在,两者可以通过静电引力相互吸引;

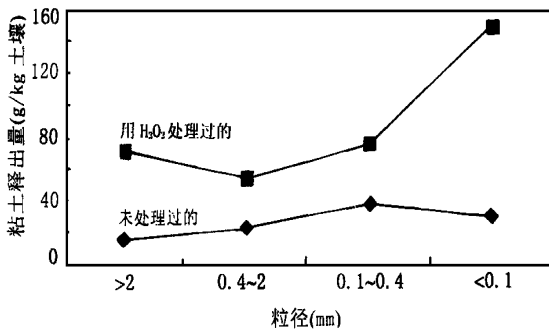


图5 对土壤的不同处理方法与粘土的提取量的关系(据 Oades 1984^[14])

Fig. 5. The extraction content of clay by two different treatment methods.

另一方面,吸附在粘土矿物表面的多价阳离子可以通过化学键将粘土与碳水化合物连接起来:

粘土(负电荷胶体)⁻—多价阳离子⁺+碳水化合物⁻→粘土—多价阳离子—碳水化合物

(3)交换吸附 粘土矿物的表面羟基具有两性,在较低 pH 时将以 $\text{Si}-\text{OH}+\text{H}^+\rightarrow\text{Si}-\text{OH}_2^+$ 的方式电离,因而具有阴离子交换能力,可以与带有负电荷的碳水化合物胶体相互交换;此外,矿物学研究已经表明,碳水化合物等中性有机分子可以取代某些矿物(如蒙皂石)的层间水而有规律的排列在矿物层间。

值得一提的是,以上反应的产物可以再反应或简单的聚合在一起形成更大的粘土有机质聚合物,而且各种粘土矿物在与碳水化合物相互作用时与碳水化合物的种类无关^[18],但与粘土矿物的化学性质有关^[3, 19~21]。

5 碳水化合物的示踪作用

土壤有机质的降解迁移是一个极其复杂的过程,要受到许多因素的控制,相比之下单个因素的影响是微乎其微的;而且有机质的降解速度千差万别,短者数小时即消耗殆尽,长者几个世纪后还大量存在。在以往的研究中经常笼统地把土壤有机质作为一个对象看待,这是不现实的,而且也不能准确低反映有机质的变化^[22]。因此,在现代土壤有机质研究中迫切需要一种有机质作为较灵敏的指示剂,来指示土壤有机质的变化。许多研究证明碳水化合物可作为这样的指示剂^{2, 11, 14}。

碳水化合物来源的差异能反映在单糖组分上。一般认为,植物来源的碳水化合物的单糖(M

+G)(甘露糖+半乳糖;下同)/(A+X)(阿拉伯糖+木糖;下同) < 0.5 ;而微生物来源的(M+G)/(A+X) > 2 ^[14]。因此,许多工作者利用六糖/五糖来反映碳水化合物的来源及其它有机质的变化。但具体选择哪个比值更能准确反映有机质的变化却众说纷纭, Oades(1984)^[14]首先提出用(M+G)/(A+X)来指示; Baldock(1987)^[2]用 M/(A+X),因为他发现植物的根茎中含有大量半乳糖; Cheshire(1985)^[11]认为阿拉伯糖由于右旋结构而难以分解,采用 M/X 更合适。Hu(1995)^[11]研究生物对碳水化合物的影响时发现,在除根的土壤中 M/X 明显增大,而(M+G)/(A+X)却没有明显变化(图6)。其他研究者也发现 M/X 比其它参数更准确灵敏。

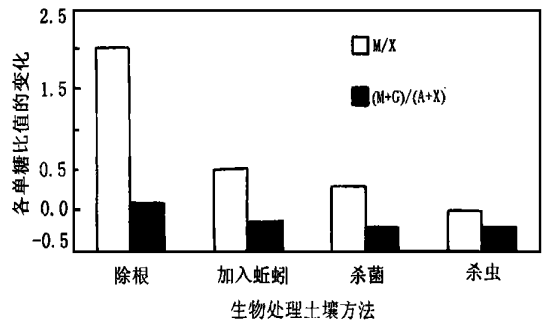


图6 各单糖比值对不同生物处理土壤方法的灵敏程度

Fig. 6. The sensitivity of two ratios to different biotic treatment methods.

碳水化合物是土壤中含量较多、较不稳定且变化规律较为明显的有机质,其特性决定了它可以做为参考物来反映其母源有机质的变化。1997年 Miltner 和 Zech^[3]用 NCR^①比值来反映培养过程中微生物的影响。Amelung 于 1998 年发现, VSC^②木质素/糖比值比 VSC^②木质素/N 比值更能准确的反映木质素在不同粒径中的变化^[23]。SMB^③/糖比值也同样能反映土壤微生物量的变化。尽管这方面的尝试并不是很多,但这是很有意义的一步,无疑它将土壤有机质研究由定性向

① NCR = non-cellulosic polysaccharides to cellulosic polysaccharides ratio.

② VSC^②木质素 = V: Vanillyl S: Spingyl C: Cinnamyl (V+S+C)可以近似表示本质素的含量。

③ SMB = Soil Microbial Mass.

定量向前推进了一步。

目前,关于碳水化合物的研究工作主要集中在国外。而在国内,由于种种原因,人们往往只重视 N、P、K 等直接营养元素的研究,对碳循环的重要性缺乏足够的认识。或者只把有机质作为一个整体进行一些简单的定性研究,对碳水化合物

的研究还比较薄弱。即使在国外,把碳水化合物单独作为一种有机质在系统研究方面还很不完善,碳水化合物对土壤乃至整个环境的影响还有待进一步研究,这也给我们以后的研究工作提供了广阔的空间。

参 考 文 献

- [1] 王彦中等,气相色谱测定土壤中的糖. 色谱, 1994, 12(6):438~439.
- [2] Baldock J. A. et al. Influence of cropping treatments on the monosaccharide content of the hydrolysates of soil and its aggregate fraction. *Canadian Journal of Soil Science*, 1987, 67:689~699.
- [3] Miltner A. et al. Carbohydrate decomposition in beech litter as influenced by aluminum, iron and manganese oxides. *Soil Biology and Biochemistry*, 1997, 30 (1):1~7.
- [4] Geoffrey, 生物化学(上册), 上海, 复旦大学出版社, 1987, 365~366.
- [5] Stanley E. Manahan 著, 陈甫华等译, 环境化学, 天津, 南开大学出版社, 1993, 70~71.
- [6] Tisdall M. Fungal hyphae and structural stability of soil. *Australian Journal of Soil Research*, 1991, 29:729~743.
- [7] Cheshire M. V. Nature and origin of carbohydrates in soils. Academic press London, 1979.
- [8] Oades J. M. et al. Biosynthesis of sugars in soils incubated with ^{14}C -glucose and ^{14}C -dextran. *Soil Science Society of America process*, 1971, 35:914~917.
- [9] Gregorich E. et al. Fertilization effect on physically protected light fraction organic matter. *Soil science society of America Journal*, 1997, 65:135~152.
- [10] Angers D. A. et al. Microbial and biochemical changes induced by rotation and tillage in a soil under barley production. *Canadian Journal of Soil Science*, 1993, 73:39~50.
- [11] HU S. et al. Biotic manipulation effect on soil carbohydrates and microbial biomass in a cultivated soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 1995, 27(9):1127~1135.
- [12] Salina-Gaarcia J. R. et al. Longer-term effects of tillage and fertilization on soil organic matter dynamics. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61:152~159.
- [13] Amelung W. et al. Climatic effect on soil organic matter composition in great plains. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61:152~159.
- [14] Oades J. M. Soil organic matter and structural stability, mechanism and implication for management. *Plant and Soil*, 1984, 76:319~337.
- [15] Angers D. A. et al. Effects of cropping on carbohydrate content and water-stable aggregation a clay soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 1989, 69:373~380.
- [16] Chesters G. et al. Aggregation in relation to various soil constituents. *Soil Science Society of America journal*, 1987, 21:272~277.
- [17] Degens B. P. The contribution of carbohydrate C and earthworm activity to the water-stable aggregation of a sandy soil. *Australia Journal Soil Research*, 1997, 35:61~71.
- [18] Cheshire M. V. Carbohydrates in relation to soil fertility. In: *Soil organic matter and biological activity* (ed. D. Vaughan et al.), 1985, 263~288.
- [19] Sunda W. G. et al. Oxidation of hummic substances by manganese oxide yield low molecular weight organic substrate. *Nature*, 1994, 367:62~64.
- [20] Boudot J. P. Relative efficiency of complexed aluminum, noncrystalline Al hydroxide, allophane and imogolite in retarding the biodegradation of citric acid. *Geoderma*, 1992, 52:29~39.
- [21] Boudot J. P. et al. Biodegradation of synthetic organometallic complexes of iron and aluminum with selected metal to carbon ratios. *Soil Biology and Biochemistry*, 1989, 21:961~966.

- [22] Biederbeck V. O. et al. Labile soil organic matter as influenced by cropping practices in an arid environment. *Soil Biology and Biochemistry*, 1994, 26(12): 1647 ~ 1656.
- [23] Amelung W. et al. Lignin and carbohydrates in soils under secondary forest, alley-cropping and continuous farming, Thailand. *Pflanzenernahr*, 1998, 161: 297 ~ 302.

THE DISTRIBUTION AND ENVIRONMENTAL EFFECT OF CARBOHYDRATE IN SOIL

Guo Jingheng Piao Hechun Liu Qiming

(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002)

Abstract

Carbohydrate is the most important and decomposable soil organic matter. Many studies have shown that the changes of carbohydrate can serve as a sensitive indicator to the overturn and decomposition of organic matter. Moreover, its existence can enhance the stability of soil aggregates. Consequently, much more attention should be paid to the studies of it. The objectives of this paper are to give a comprehensive introduction to carbohydrate and to set forth the distribution and environmental effect of different sugars in soil.

Key words: carbohydrate; clay mineral; microbe