植物营养与肥料学报 2007,13(6):1028 - 1034
Plant Nutrition and Fertilizer Science

旱地长期培肥土壤脲酶和碱性磷酸酶动力学及热力学特征研究

邱莉萍[1], 王益权[2*], 刘 军[2], 张兴昌[1]
(1 西北农林科技大学水土保持研究所,陕西杨凌 712100; 2 西北农林科技大学资源环境学院,陕西杨凌 712100)

摘要: 研究了连续 25 年长期培肥试验条件下土壤脲酶和碱性磷酸酶酶促反应的动力学和热力学特征,从酶学角度揭示长期培肥的效应。结果表明,长期培肥增加了脲酶和碱性磷酸酶酶促反应的 V_{max}、V_{max}/K_m 和 k 值;降低了 E_a、$\triangle G$、$\triangle H$ 和 $\triangle S$ 值,说明培肥能提高酶促反应速度、减小活化自由能、加快土壤中物质的生物循环过程。酶促反应动力学参数和热力学参数与土壤性质相关分析表明,酶促反应动力学参数大多依赖于土壤化学性状,基于动力学参数的土壤肥力指标体系可评价土壤肥力水平,且 $U-V_{max}$、$P-K_m$、$P-V_{max}$ 可作为土壤肥力的重要指标。

关键词: 长期培肥; 土壤酶; 动力学; 热力学
中图分类号: S154.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1008-505X(2007)06-1028-07

The dynamic and thermodynamic characteristics of soil reactions catalyzed by soil enzymes under long-term fertilization in Loess Plateau

QIU Li-ping[1], WANG Yi-quan[2*], LIU Jun[2], ZHANG Xing-chang[1]
(*1 Institute of soil and Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;*
2 College of Resource and Environment Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Soil enzyme is a sensitive indicator of soil fertility condition. The dynamic and thermodynamic characteristics of soil enzymes can illustrate the enzyme catalyzed soil biochemical processes and explain the changing mechanisms of soil fertility. In this paper, the dynamic and thermodynamic parameters of soil reactions catalyzed by soil enzymes were analyzed for the soils under 25 years' continuous fertilization. The objective of this research was to reveal the effects of long-term fertilization on soil fertility from the aspects of soil enzymes. The results showed that long-term fertilization increased V_{max}, V_{max}/K_m and k, but decreased E_a, $\triangle G$, $\triangle H$ and $\triangle S$, indicating that fertilization could improve the velocity of enzymatic reaction, decrease the free energy for activation, and therefore boost the cycling process of soil nitrogen and phosphorus. The correlation analysis between dynamic and thermodynamic parameters of enzymatic catalyzed reaction and soil properties suggested that dynamic and thermodynamic parameters of enzymatic catalyzed reaction mainly depended on soil chemical properties and the soil fertility evaluation index system based on dynamic and thermodynamic parameters could be used to evaluate soil fertility. The results from this study further implied that $U-V_{max}$, $P-K_m$ and $P-V_{max}$ were important indices for the evaluation of soil fertility.

Key words: long-term fertilization; soil enzymes; dynamic parameters; thermodynamic parameters

土壤酶学的研究从开始就与土壤肥力和土壤质量的研究紧密联系[1-2]。土壤酶活性及土壤酶催化的生化反应特征是表征土壤质量的重要量度,也是指示土壤养分供应能力的重要指标,而且酶促反应

收稿日期: 2006-08-25 **修改稿收到日期**: 2006-12-26
基金项目: 西北农林科技大学科研创新团队项目; 国家 973 计划(2007CB106803)项目资助。
作者简介: 邱莉萍(1979—),女,汉族,江西赣州人,博士,主要从事土壤生物质量研究。Tel: 029-87019629,E-mail: qiulp79@tom.com
* 通讯作者 Tel: 029-87019228,E-mail: wyiquan@public.xa.sn.cn

特征的变化对评价土壤施肥后的生化代谢响应具有重要意义。Masciandaro 等[3]研究表明,土壤在分施有机肥、有机—无机复混肥、无机肥料一年后,脱氢酶动力学常数有不同的变化,施用有机物料和有机—无机复混肥后脱氢酶的 V_{max} 值增大,施无机肥料后土壤脱氢酶 V_{max} 值无显著变化;但施用有机肥料的土壤脱氢酶 K_m 值不变,而施用有机—无机复混肥和无机肥料的土壤 K_m 值显著增加。并认为脱氢酶动力学常数可以作为衡量土壤中微生物活性变化的有效指标。

土壤酶促反应动力学方法对探讨土壤酶的来源、性质及影响因素,提高土壤肥力和进一步调控反应过程有着重要意义,它有助于揭示各反应的中间阶段以及各种生物现象,可以反映酶促反应过程;而酶促反应热力学方法仅涉及反应的始态和终态,不考虑反应进行的详细过程,但却可以反映酶促反应的结果,有利于对反应的宏观特征进行描述[4]。因此,将两种方法结合起来既能反映酶促反应的微观过程,又能了解宏观结果,从而能更全面地研究土壤酶的催化特性。目前国外对土壤酶动力学 、热力学研究的较多,如 Dalal、Gianfreda、阿里耶夫等[5-7];国内仅有和文祥和朱铭莪等[8-9]对陕西不同土类脲酶动力学做了研究,但长期施肥后土壤酶促反应的动力学和热力学特征及其与土壤肥力状况之间的关系方面的研究鲜有报道。本研究以长期培肥试验为材料,研究了脲酶和碱性磷酸酶动力学、热力学反应特征,探讨了各参数与土壤肥力之间的关系,旨在通过两种酶的动力学、热力学研究,深入认识土壤酶的作用机理,探索用动力学参数和热力学参数表征土壤培肥过程及其作用程度,为土壤酶促反应的合理调节提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　供试土样

供试土样采自西北农林科技大学 1977 年在农一站设置的长期肥料定位试验地,种植制度为冬小麦—玉米一年两熟制。本研究选取其中的 4 个试验处理[10],即:1) 对照(无肥,CK),2) 化肥(尿素和过磷酸钙施用量分别为 450 和 525 kg/hm^2,CF),3)中量秸秆(在 CF 处理基础上施用玉米秸秆 18750 kg/hm^2,MS),4)厩肥(在 CF 处理基础上施用厩肥 9375 kg/hm^2,BM)。每年在冬小麦播前按方案一次施入玉米秸秆、有机厩肥和化肥,并翻入 20 cm 土层内。各处理重复 3 次,随机区组排列。培肥试验开始前土壤基本性状为:有机质 14.0 g/kg,全氮 0.89 g/kg,全磷 0.67 g/kg,碱解氮 54.45 mg/kg,速效磷 7.5 mg/kg,属中等肥力水平,土壤类型为重壤质埁土(系统分类命名为土垫旱耕人为土,Earth-cumuli-orthic anthrosols),土壤 pH 7.9。

本研究所用的土壤样品采自 2002 年冬小麦播种前(试验已进行了 25 年),各处理土壤性质差异明显(表 1)。采样时先去除表层未腐解的秸秆,每个试验小区分别用五点法取 5—20 cm 耕层土样,并混匀风干,处理过 1 mm 筛备用。

表 1　取样前土样的化学性状

Table 1　The chemical properties of the soil before sampling

处理 Treatments	有机质 (g/kg) Organic matter	全氮 (g/kg) Total N	碱解氮 (mg/kg) Alkali-hydrolysable N	全磷 (g/kg) Total P	速效磷 (mg/kg) Available P
CK	15.118	1.023	51.625	0.698	6.836
CF	15.975	1.068	55.125	0.776	14.634
MS	18.726	1.364	71.750	0.784	17.430
BM	22.486	1.489	87.938	1.018	51.184

1.2　试验方法

1.2.1　脲酶酶促反应　称取 5 g 风干土于三角瓶中,加入 1 mL 甲苯,静置 15 min 后,于不同尿素浓度(10、50、100、500 mmol/L)、不同反应时间(3、6、9、12、15、24 h)和不同温度(15、30、45℃)下用 Hoffmann 与 Teicher 法[11]测定脲酶活性。

1.2.2　碱性磷酸酶酶促反应　称取 5 g 风干土于三角瓶中,加入 5 滴甲苯后,于不同磷酸苯二钠浓度(1、5、10、20 mmol/L)、不同时间(3、6、9、12、15、24 h)和不同温度(15、30、45℃)下用 Хазиев 法[11]测定碱性磷酸酶活性。

1.3　酶促反应参数计算

1.3.1　土壤酶促反应动力学参数计算　在一定底物浓度下,酶活性与时间关系曲线过零点切线的斜

率为酶促反应初速度(V_0)；土壤酶促反应可用 Michaelis－Menten 方程来描述：

$$\frac{1}{V_0}=\frac{K_m}{V_{max}\times S}+\frac{1}{V_{max}} \quad (1)$$

用 Lineweaver-Burk 法作图可求得米氏常数(K_m)和最大反应速度(V_{max})[12]。

1.3.2 酶促反应速度常数 k 和活化能 E_a 的计算[13]：

$$k=\frac{1}{t}\times\ln\left(\frac{V_{max}}{V_{max}-V_t}\right) \quad (2)$$

其中，V_{max}为最大的释放氨或酚速率，t 为反应时间，V_t 为 t 时间释放的氨或酚量。

活化能 E_a 由 Arrhenius 速度方程的积分式求得：

$$\ln k=\ln A-\frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

其中 k 为温度 T 时的反应速度常数，T 为酶促反应温度(K)，A 为频率因子，R 为气体常数 8.314 J/(mol·K)。

1.3.3 土壤酶酶促反应热力学参数计算[13]：

$$\text{活化自由能：}\Delta G=RT\ln\left(\frac{RT}{hkN}\right) \quad (4)$$

$$\text{活化焓：}\Delta H=E_a-RT \quad (5)$$

$$\text{活化熵：}\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T} \quad (6)$$

其中：T 为开氏温度(K)，k 和 R 同上，N 为阿伏加德罗常数(6.023×10^{23}个分子数/mol)，h 为普朗克常数(6.626×10^{-34}J/S)。

本研究中方差分析用 SAS 软件进行，用 LSD 法进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 土壤酶酶促反应的 K_m 和 V_{max}

土壤酶的 K_m 值通常作为表征土壤酶与底物结合牢固程度的指标，在数值上等于初速度达到最大反应速度一半时的底物浓度。当 K_m 值小时，酶与底物结合牢固，亲和力大；反之，酶与底物的亲和力就小。从表 2 可知，由于脲酶和碱性磷酸酶所参与的反应及其机理不同，两者的 K_m 值差异很大。脲酶的 K_m 值介于 14～50 mmol/L 之间，碱性磷酸酶的则在 0.8～2.5 mmol/L 之间；而且脲酶和碱性磷酸酶 K_m 值随温度变化有所不同，这与前人的研究结果一致[14-16]。脲酶和碱性磷酸酶的 K_m 值在 15℃和 30℃时相差不大，但在 45℃时急剧增大，这是因为温度升高后活化了参与反应的酶，K_m 值减小；温度升高也加速了酶—底物复合体的分解和反应产物的解离，使 K_m 值增加；但不同施肥措施对 K_m 值的影响不大。

最大反应速度 V_{max}是总酶量的量度，可反映酶—底物复合物的分解速率。对土壤来讲，它是实现某种酶过程的潜在能力的容量指标，在一定条件下，V_{max}对某一酶类是个特定值。本研究中，各处理土壤脲酶和碱性磷酸酶 V_{max}值均随温度的升高而增加；除碱性磷酸酶在 15℃时，施肥处理 V_{max}值相近，且明显大于无肥处理外，各温度下不同培肥处理脲酶和碱性磷酸酶 V_{max}值均为 BM > MS > CF > CK。说明施肥显著加快了发生在土壤中的酶促反应速度，促进土壤中的氮、磷循环。

和文祥和朱铭莪在研究陕西土壤脲酶与土壤肥力关系时发现，V_{max}/K_m 值是反映酶促反应特征的重要指标，可指示土壤肥力水平[8]。在本研究中，各处理土壤脲酶和碱性磷酸酶的 V_{max}/K_m 值均随温度升高而增加，而且各温度下施用有机肥后土壤脲酶 V_{max}/K_m 值均有显著增加，长期施肥后土壤碱性磷酸酶的 V_{max}/K_m 值在低温(15℃)和高温(45℃)条件下也有所增加，以化肥和中量秸秆处理增加较大。

2.2 土壤酶酶促反应速度常数 k 和活化能 E_a

通过对土壤酶促反应速率常数 k 的计算发现(表 3)，随温度升高，各处理土壤脲酶、碱性磷酸酶的反应速率常数逐渐增大，说明土壤酶促反应为吸热反应，温度升高促进了土壤的酶促反应。在同一温度下，各处理脲酶 k 值顺序为：BM、MS > CF > CK，碱性磷酸酶 k 值为施肥处理高于不施肥处理，施肥处理之间反应速率常数差异不显著，表明施肥能加速酶促反应，这与前述的 V_{max}值变化趋势一致。

在土壤酶学研究中，活化能 E_a 是指酶和底物形成活化络合物时所必须取得的最低能量，即反应过程中必须克服的能量障碍，可用来表征酶促反应的难易程度和反应速度的快慢。不同培肥措施中，土壤脲酶 E_a 值的顺序为：CK > CF > MS > BM；碱性磷酸酶 E_a 值的顺序为：CK > BM > CF > MS(表 3)。说明长期培肥降低了土壤酶促反应的活化能，有利于酶—底物络合物的形成，从而加速了土壤生化反应进程，促进了氮、磷营养元素的转化。但施肥的效果因土壤酶的类别和肥料的不同而异。长期施用秸秆和厩肥有利于土壤中脲酶酶促反应的进行；而长期施用秸秆和化肥则有利于土壤中碱性磷酸酶酶促反应的进行。

表 2　各处理土壤脲酶、碱性磷酸酶的动力学参数

Table 2　Kinetic parameters of urease and alk. - phosphatase for different soil treatments

酶类	处理	K_m(mmol/L)			V_{max}[NH_3 mg/(g·h)]			V_{max}/K_m		
Enzymes	Treatments	15℃	30℃	45℃	15℃	30℃	45℃	15℃	30℃	45℃
脲酶	CK	16.619	17.280	47.331	0.0091	0.0257	0.0787	0.0006	0.0015	0.0017
Urease	CF	24.225	19.846	41.952	0.0181	0.0327	0.0962	0.0007	0.0016	0.0023
	MS	14.155	13.588	43.562	0.0199	0.0346	0.1124	0.0014	0.0025	0.0026
	BM	15.572	18.639	50.574	0.0218	0.0410	0.1471	0.0014	0.0022	0.0029
$LSD_{0.05}$	温度 Temp.		6.448			0.0238			0.0003	
	处理 Treat.		7.445			0.0275			0.0003	
碱性磷酸酶	CK	1.110	0.817	1.632	0.0180	0.0345	0.1053	0.0162	0.0422	0.0645
Alk.-phosphatae	CF	1.005	0.986	1.877	0.0242	0.0461	0.1370	0.0240	0.0467	0.0730
	MS	0.932	1.204	1.986	0.0227	0.0498	0.1408	0.0244	0.0413	0.0709
	BM	1.396	1.419	2.559	0.0242	0.0581	0.1695	0.0173	0.0410	0.0662
$LSD_{0.05}$	温度 Temp.		0.281			0.0211			0.0036	
	处理 Treat.		0.325			0.0244			0.0041	

表 3　各处理土壤脲酶、碱性磷酸酶的 k 和 E_a 值

Table 3　The k and E_a values of urease and alk. - phosphatase for different soil treatments

处理 Treatments	脲酶 Urease k($\times 10^{-3}$/h)			E_a (kJ/mol)	碱性磷酸酶 Alk. - phosphatase k ($\times 10^{-3}$/h)			E_a (kJ/mol)
	15℃	30℃	45℃		15℃	30℃	45℃	
CK	2.0	8.5	7.4	36.69	0.075	0.19	0.37	40.49
CF	3.3	9.2	10.3	29.57	0.096	0.23	0.42	37.84
MS	4.5	9.7	11.9	24.88	0.098	0.21	0.42	37.16
BM	5.2	9.5	12.9	23.23	0.087	0.22	0.43	40.00
$LSD_{0.05}$ 温度 Temp.		1.67				0.019		
处理 Treat.		1.93				0.022		

2.3　土壤酶酶促反应热力学特征

土壤酶促反应热力学参数见表 4。其中活化自由能 ΔG 是酶促反应自发进行可能性的量度，ΔG 值越小，酶促反应进行的可能性越大，ΔG 值小于零时反应可自发进行[10]。各培肥土壤脲酶和碱性磷酸酶的 $\Delta G > 0$，说明土壤脲酶和碱性磷酸酶形成活化络合物的过程不能自发进行。在同一温度下，不同处理土壤脲酶的 ΔG 值排序依次为：CK > CF > MS > BM；而碱性磷酸酶 ΔG 值各处理的排序随温度变化差异较大，且培肥处理均比不培肥处理小，表明长期培肥后土壤的酶促反应活化自由能有所降低，酶促反应得到了促进。

活化焓 ΔH 通常用以表征酶的活性部位与反应物结合时从外界所需获取的能量。在 4 个处理中，土壤脲酶和碱性磷酸酶的 ΔH 均大于 0，说明需要从环境中获得较多的能量才能使酶促反应进行。各培肥处理 2 种酶的 ΔH 值均随温度升高而减小，进一步说明土壤酶促反应为一吸热过程。同一温度下，各处理土壤脲酶的 ΔH 值大小为：CK > CF > MS > BM；碱性磷酸酶的 ΔH 值大致为：CK > BM > CF > MS。这些结果表明，温度升高和长期施肥都能减少酶的活性部位与反应物结合时从环境所需获取的能量，从而能以更少的能量完成形成活化络合物必须具有强的应变、扭曲、甚至键的断裂，以至达到过渡状态，完成酶促反应过程。

活化熵 ΔS 则是表征实现过渡态可能性的量度，ΔS 越小，反应物在酶活性中心定向有序性越大，酶促反应越强。4 个处理土壤脲酶和碱性磷酸酶的 ΔS 都小于 0，说明酶与反应物形成活化络和物的过程使体系有序性增强。各培肥处理土壤脲酶和碱性磷酸酶 ΔS 值均在 30℃最大，说明 30℃时，两种酶活性中心定向有序性达到最大。同一温度条件下不同处理土壤脲酶 ΔS 值为：CK > CF > MS > BM，碱性磷酸酶 ΔS 值为 CK > BM > CF > MS，表明长期培

表 4 各处理土壤脲酶、碱性磷酸酶的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of urease and alk. - phosphatase for different soil treatments

处理 Treatments	温度 T(℃)	脲酶 Urease			碱性磷酸酶 Alk. - phosphatase		
		ΔG(kJ/mol)	ΔH(kJ/mol)	ΔS(J/mol)	ΔG(kJ/mol)	ΔH(kJ/mol)	ΔS(J/mol)
CK	15	85.30	34.29	-177.10	93.21	38.09	-191.38
	30	86.27	34.17	-171.96	95.84	37.97	-191.00
	45	91.02	34.04	-179.16	98.97	37.84	-192.23
CF	15	84.16	27.18	-197.85	92.60	35.44	-198.49
	30	86.07	27.05	-194.78	95.39	35.32	-198.28
	45	90.15	26.93	-198.79	98.58	35.19	-199.33
MS	15	83.40	22.49	-211.48	92.55	34.77	-200.62
	30	85.93	22.36	-209.80	95.53	34.64	-200.95
	45	89.77	22.24	-212.38	98.58	34.52	-201.45
BM	15	83.04	20.84	-215.99	92.80	37.61	-191.63
	30	85.97	20.71	-215.35	95.46	37.48	-191.37
	45	89.55	20.59	-216.85	98.56	37.36	-192.48
$LSD_{0.05}$	温度 Temp.	0.74	0.005	2.26	0.16	0.006	0.32
	处理 Treat.	0.86	0.006	2.61	0.18	0.007	0.37

肥减小 ΔS 值,从而促使反应物在酶活性中心定向有序性较大,酶促反应易于进行。

2.4 土壤酶促反应动力学参数与基本肥力因子的关系

酶促反应动力学各参数与土壤理化性质之间的关系见表 5。随反应温度由 15℃上升到 45℃,土壤

表 5 酶学参数与土壤理化性质间的相关分析

Table 5 Correlation coefficients between enzymatic parameters and soil physic-chemical properties

项目 Items	温度 T(℃)	物理粘粒 Physic-clay	有机质 OM	全氮 Tot. N	碱解氮 Alk.-N	全磷 Tot. P	速效磷 Avail. P	pH	$CaCO_3$
U-K_m	15	0.209	-0.495	-0.607	-0.542	-0.241	-0.292	0.434	0.135
	30	0.652	-0.067	-0.304	-0.143	0.257	0.235	-0.277	0.455
	45	0.529	0.601	0.472	0.575	0.628	0.678	-0.964*	0.405
U-V_{max}	15	-0.640	0.788	0.807	0.791	0.756	0.719	-0.230	-0.835
	30	-0.393	0.934*	0.896*	0.924*	0.931*	0.912*	-0.547	-0.629
	45	-0.283	0.989**	0.944*	0.980**	0.967**	0.963**	-0.697	-0.509
U-V_{max}/K_m	15	-0.636	0.886*	0.974**	0.918*	0.704	0.706	-0.410	-0.736
	30	-0.784	0.739	0.884*	0.787	0.503	0.502	-0.185	-0.818
	45	-0.555	0.905*	0.913*	0.908*	0.854	0.831	-0.417	-0.757
P-K_m	15	0.535	0.674	0.485	0.626	0.801	0.828	-0.979**	0.317
	30	-0.432	0.979**	0.975**	0.982**	0.912*	0.905*	-0.594	-0.630
	45	-0.168	0.973**	0.894*	0.954**	0.992**	0.988**	-0.751	-0.415
P-V_{max}	15	-0.516	0.594	0.565	0.579	0.659	0.607	-0.096	-0.735
	30	-0.437	0.920*	0.891*	0.912*	0.911*	0.889*	-0.502	-0.667
	45	-0.364	0.916*	0.866*	0.902*	0.934*	0.911*	-0.541	-0.610
P-V_{max}/K_m	15	-0.832	-0.144	0.006	-0.110	-0.225	-0.281	0.756	-0.790
	30	0.094	-0.581	-0.652	-0.617	-0.365	-0.419	0.584	0.062
	45	-0.692	-0.157	-0.066	-0.143	-0.153	-0.218	0.703	-0.704
U-E_a		0.657	-0.867	-0.908*	-0.880*	-0.784	-0.759	0.320	0.830
P-E_a		0.897*	0.077	-0.095	0.035	0.198	0.249	-0.723	0.843

$r_{0.05} = 0.878$; $r_{0.01} = 0.959$

脲酶的 K_m 与物理性粘粒、有机质、全氮、碱解氮、全磷、有效磷及 $CaCO_3$ 的相关系数逐渐增大，而与 pH 的相关系数逐渐减小。土壤脲酶的 V_{max} 与各理化性质的相关系数也呈现相似规律，且在 30℃时与有机质、全氮、碱解氮、全磷、有效磷呈显著正相关关系；在 45℃时与这些指标呈极显著正相关关系。V_{max}/K_m 与物理性粘粒、pH、$CaCO_3$ 含量呈负相关；在 15℃和 45℃下与有机质、全氮、碱解氮呈显著或极显著正相关。

15℃时土壤碱性磷酸酶的 K_m 除与 pH 呈极显著负相关外，与其它理化性质均呈正相关关系；30℃和 45℃时，K_m 与有机质、全氮、碱解氮、全磷、速效磷呈显著或极显著正相关；而与物理性粘粒、pH、$CaCO_3$ 含量呈负相关。V_{max} 在任何温度下与物理性粘粒、pH、$CaCO_3$ 含量呈负相关，在 30℃和 45℃时，V_{max} 与有机质、全氮、碱解氮、全磷、速效磷呈显著正相关。V_{max}/K_m 除与 pH 呈明显的正相关外，与其它理化性质均呈现负相关或极小正相关，这是因为 V_{max}/K_m 为一相对指标，其值主要取决于 V_{max} 和 K_m 及土壤碱性磷酸酶的酶促反应过程，而与土壤性质之间的相关性不大。

脲酶 E_a 值与物理性粘粒、pH 和 $CaCO_3$ 呈正相关关系，与有机质、全氮、碱解氮、全磷和速效磷含量呈负相关关系，且与全氮和碱解氮呈显著负相关；碱性磷酸酶 E_a 值与物理性粘粒、全磷、速效磷和 $CaCO_3$ 含量呈正相关关系，而与 pH 值呈负相关关系，与有机质、全氮和碱解氮等性质相关性不显著。活化能与土壤肥力水平有关的理化性质的负相关关系还表明土壤肥力水平的提高有利于土壤酶促反应的进行。

综上所述，酶促反应的动力学和热力学参数从不同方面、不同程度反映了土壤脲酶和碱性磷酸酶的活性与酶促反应过程及特征；在特定条件下，某一个动力学因子起主导作用，从而决定了表观酶活性的高低。用动力学参数组成的土壤肥力体系可用来评价肥力水平，且 $U-V_{max}$、$P-K_m$、$P-V_{max}$ 可作为土壤肥力的重要指标。

3　结论

1）长期培肥降低了酶促反应的活化自由能，减少了酶的活性部位与反应物结合时从外界所需的能量，并能促使反应物在酶活性中心定向有序性增大，加速酶促反应的进行。

2）酶促反应动力学参数大多依赖于与土壤肥力水平有关的土壤化学性质，与土壤物理性粘粒及 $CaCO_3$ 含量关系不大，而活化能 E_a 与土壤肥力水平有关的理化性质呈负相关关系，表明土壤肥力水平的提高有利于土壤酶促反应的进行。

3）$U-V_{max}$、$P-K_m$、$P-V_{max}$ 是反映酶促反应初速度最重要的指标，可指示土壤肥力水平。

参 考 文 献：

[1] 邱莉萍，刘军，王益权，等. 土壤酶活性与土壤肥力的关系研究[J]. 植物营养与肥料学报，2004，10(3)：277-280.
Qiu L P, Liu J, Wang Y Q *et al*. Research on relationship between soil enzyme activities and soil fertility[J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2004, 10(3): 277-280.

[2] 樊军，郝明德. 黄土高原旱地轮作与施肥长期定位试验研究[J]. 植物营养与肥料学报，2003，9(2)：146-150.
Fan J, Hao M D. *Study on long-term experiment of crop rotation and fertilization in the Loess Plateau* Ⅱ. Relationship between soil enzyme activities and soil fertility[J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2003, 9(2): 146-150.

[3] Masciandaro G, Ceccanti B, Ronchi V. Kinetic parameters of dehydrogenase in the assessment of the response of soil to vermicompost and inorganic fertilizers[J]. Biol. Fert. Soils, 2000, 32: 479-483.

[4] 朱铭莪，白红英，代伟，等. 陕西几种土壤过氧化氢酶的动力学和热力学特征[J]. 西北农业大学学报，1989，17(1)：20-25.
Zhu M E, Bai H Y, Dai W *et al*. Catalase's dynamic and thermodynamic of several soils in Shaanxi[J]. Acta Univ. Agric. Boreali-occident., 1989, 17(1): 20-25.

[5] Dalal R C. Distribution, salinity, kinetic and thermodynamic characteristics of urease activity in a vertical profile[J]. Aust. J. Soil. Res., 1985, 23: 49-60.

[6] Gianfreda L, Cristofaro A D, Rao M A *et al*. Kinetics behavior of synthetic organo and organo-mineral-urease complexes[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59: 811-815.

[7] Aliyev S A, Gadjiyev D V, Mikailov F D. *Kinetic and thermodynamic* characteristics of enzymes invertase and urease in azerbaijan soils[J]. ЛЮЧВОВ, 1984, (11): 55-66.

[8] 和文祥，朱铭莪. 陕西土壤脲酶与土壤肥力关系研究Ⅱ. 土壤脲酶动力学特征[J]. 土壤学报，1997，34(1)：42-52.
He W X, Zhu M E. Relationship between urease activity and fertility of soils in Shaanxi province[J]. Acta Pedol. Sin., 1997, 34(1): 42-52.

[9] 朱铭莪，乔安生. 不同施肥条件下楼土脲酶动力学研究[J]. 西北农业大学学报，1994，22(4)：89-91.
Zhu M E, Qiao A S. The urease kinetics in Lou soil under different fertilization conditions[J]. Acta Univ. Agric. Boreali-occident., 1994, 22(4): 89-91.

[10] 张一平，张福锁，樊小林，等. 二十一年长期土壤培肥定位试验的启示[R]. 陕西杨凌，1998.
Zhang Y P, Zhang F S, Fan X L. Inspiration of a 21 years fixed fertilization experiment[R]. Yangling, Shaanxi, 1998.

[11] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京：农业出版社，1986.

Guan S Y. Soil enzyme and its research methods[M]. Beijing: Agricultural Press, 1986.

[12] 郭嵩光. 基础生物化学[M]. 北京: 世界图书出版公司, 1997.
Guo A G. Basic biochemistry[M]. Beijing: World Book Publishing Press, 1997.

[13] 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
Jiang Y C, Zhang Y P. Physical chemistry in soil chemical processes [M]. Beijing: China Science & Technology Press, 1993.

[14] Kramer S, Green D M. Acid and alkaline phosphatase dynamics and their relationship to soil microclimate in a semiarid wood land[J]. Soil Biol. Biochem., 2000, 32: 179-188.

[15] Nor YM. Soil urease activity and kinetics[J]. Soil Biol. Biochem., 1982, 14: 63-65.

[16] 樊军. 黄土高原旱地长期定位试验土壤酶活性研究[D]. 陕西杨凌: 中国科学院水土保持研究所硕士论文, 2001.
Fan J. Study on enzyme activities of a long-term experiment in Loess Plateau[D]. Yangling, Shaanxi: MS thesis of Institute of Soil and Water Conservation, CAS, 2001.