

# 无定形氧化铁作为嫌气下 $\text{NH}_4^+$ 氧化时 电子受体的研究

李良谟 潘映华 伍期途 周秀如 李振高

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

通过  $^{15}\text{N}$  示踪试验, 以及根据嫌气条件下含  $^{15}\text{NH}_4^+$  培养液加无定形氧化铁后全氮回收量下降(损失  $^{15}\text{N}$  约 15%), 以及产生  $^{15}\text{NO}_2$ 、 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 、 $^{15}\text{NO}$ 、 $^{15}\text{N}_2$  和  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$  等含  $\text{N}$  气体的研究结果, 初步证明无定形氧化铁可作为嫌气下  $\text{NH}_4^+$  氧化时的电子受体, 这可能是引起水田土壤中铵态氮肥损失的又一机理。目前因无各种含  $^{15}\text{N}$  氧化物标准气体, 无法对其形成的含  $^{15}\text{N}$  气体组分进行定量, 这一机理对氮素损失的贡献究竟有多大? 尚需进一步研究。

关于水稻土中氮素损失的机理, 有人认为是土壤氧化层还原层的分异, 促进了硝化作用和相继的反硝化作用, 导致氮素损失<sup>[1]</sup>。亦有资料证明, 在含氮氧化物多的情况下, 水稻根系对反硝化作用有正的根际效应<sup>[8,9]</sup>。廖先苓、朱兆良等于 80 年代初, 用太湖地区的黄泥土在特制钵中进行试验, 先用纯氮气驱除土壤中空气, 再淹水, 不种水稻。在既无氧化层还原层分异, 又无水稻根系的影响下, 结果表明施入的硫酸铵仍有 13.5% 的氮素未能回收<sup>[3]</sup>。根据水稻土中存在大量无定形高价金属氧化物<sup>[2]</sup>, 设想这些金属氧化物可能是铵氧化时的电子受体, 在其过程中或许微生物起了催化作用, 而导致氮素损失。本工作即对此推论进行验证, 以探明水稻土氮素损失的另一机制。

## 一、材料和方法

(一) 无定形氧化铁的制备 配制 0.2—0.4M  $\text{FeCl}_3$  溶液, 于其中缓缓加入 1M  $\text{NaOH}$ , 边加边轻微搅动, 并时时用酸度计测定反应物的 pH 值, 控制其 pH 值为 6.8 左右(不可高于 7.0), 达此要求时即停止加入  $\text{NaOH}$ 。如遇 pH 值超过 7.0, 可用稀酸中和, 但最好加碱不过量。

将上述絮状的褐色悬浮物置玻璃纸半透膜内, 扎紧膜口, 于蒸馏水中透析至无  $\text{Cl}^-$  反应(用  $\text{AgNO}_3$  检验, 无白色沉淀即可)。将膜袋内絮状物置大蒸发皿中, 在低于  $60^\circ\text{C}$  的温度下进行老化干燥, 磨碎, 过 60 孔筛, 备用。此即无定形氧化铁(代号  $\text{FeOOH}$ , 下同)。供试之前经  $^{60}\text{Co}$  照射灭菌, 并测定照射前后无定形氧化铁的活化度(氧化铁活化度% =  $\frac{\text{Fe}_0(\text{无定形铁})}{\text{Fe}_t(\text{全铁})} \times 100$ )。本试验所用无定形氧化铁的活化度为 93.5—98.0%。

(二) 供试土壤和菌株 供试土壤是黄泥土和板浆白土。菌株: (1) 亚硝酸菌富集培养物; (2) 反硝化细菌 (*Pseudomonas fluorescens*, 具有  $\text{NO}_3^-$  还原酶, 不具  $\text{N}_2\text{O}$  还原酶)。

(三) 培育试验 1. 为了解加  $\text{FeOOH}$  后全氮的损失量, 于盛有 10 毫升培养液<sup>1)</sup> 的 25 毫升三角瓶中加入 5% (W/V)  $\text{FeOOH}$ , 分别接种灭菌的和未灭菌的 1:10 土壤悬液 1 毫升, 瓶口塞棉塞。三角瓶置真空干燥器内, 将其抽真空, 充入高纯  $\text{N}_2$ , 以美蓝作指示剂。为了除去残余氧, 干燥器内盛 100—300 毫升碱性焦性没食子酸。将其置 28°C 恒温下培育。定期取出三角瓶, 分析其中的全氮量、pH 和  $\text{Fe}^{2+}$ 。

2. 为了测定培养液加  $\text{FeOOH}$  后是否形成  $\text{NH}_3$ , 对所作培育试验, 设二个处理。其一为对照(只有培养液): 用灭菌的 500 毫升广口瓶, 在无菌操作下加入 10 毫升培养液, 并放入盛有 2 毫升硼酸液的小三角瓶和加热褪色的美蓝指示剂, 紧塞具有抽空管的橡皮塞, 抽真空, 充入高纯  $\text{N}_2$ , 恒温培养。其二为培养液加  $\text{FeOOH}$ : 同样于无菌操作下加  $\text{FeOOH}$  于灭菌的广口瓶中, 并放入硼酸吸收液和美蓝指示剂, 紧塞橡皮塞, 抽真空, 充入高纯  $\text{N}_2$  至一大气压, 最后注入 10 毫升培养液, 恒温培养。定期取出小三角瓶, 分析瓶中硼酸液吸收的  $\text{NH}_3$  量。

3. 为研究在含  $\text{NH}_4^+$  培养液中加入  $\text{FeOOH}$  后培育过程形成的中间产物和气体产物, 于 50 毫升血清瓶内盛 10 毫升培养液<sup>2)</sup> (pH 调至 2.6, 以免加  $\text{FeOOH}$  后 pH 上升引起氮挥发), 加入 5%  $\text{FeOOH}$ , 分别接种菌株和不接种, 紧塞双重橡皮塞, 将瓶抽真空, 充入高纯  $\text{N}_2$ 。定期分析血清瓶内气相中的  $\text{N}_2\text{O}$  和培养液中的  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。

4. 用标记  $^{15}\text{N}$  的硫酸铵作嫌气培育试验, 检测加入  $\text{FeOOH}$  后是否形成含  $^{15}\text{N}$  气体, 并分析残留  $^{15}\text{N}$ 。共设 5 个处理: (1) pH 6.4 的含  $^{15}\text{NH}_4^+$  培养液 +  $\text{FeOOH}$ 。为避免  $\text{FeOOH}$  加入培养液后 pH 上升可能形成的  $\text{NH}_3$ , 在抽真空时损失至大气中, 首先在无菌操作下加 0.5 克  $\text{FeOOH}$  于空的灭过菌的 50 毫升血清瓶中, 紧塞双重橡皮塞, 将其抽真空, 再注入 10 毫升培养液, 最后充入高纯  $\text{N}_2$  至一大气压。(2) pH 6.4 的含  $^{15}\text{NH}_4^+$  培养液<sup>3)</sup> +  $\text{FeOOH}$ 。作法同 (1)。(3) pH 2.6 的含  $^{15}\text{NH}_4^+$  培养液<sup>4)</sup> +  $\text{FeOOH}$ 。在 50 毫升血清瓶内盛 10 毫升培养液, 塞上棉塞, 灭菌。无菌操作下加入 0.5 克  $\text{FeOOH}$ , 换塞双重橡皮塞, 将其抽真空, 再充入高纯  $\text{N}_2$  至一大气压。(4) 与 (3) 相同的培养液加入  $\text{FeOOH}$  和土壤。作法同 (3), 加入  $\text{FeOOH}$  后再接种 1:10 土悬液 1 毫升。(5) 与 (3) 相同的培养液加入  $\text{FeOOH}$  并接种菌株。作法同 (3), 加入  $\text{FeOOH}$  后再接种亚硝酸菌富集培养物和反硝化菌 (*Ps. fluorescens*, 代号 264)。

上述各处理于恒温下培育, 定期分析。

(四) 分析方法 (1) 全氮用常规凯氏法测定。(2)  $^{15}\text{N}$  比率用 ZHT-130 型质谱计测定。(3) pH 用 pHS-3 型酸度计测定。(4) 挥发性  $\text{NH}_3$  用稀硫酸滴定法分析。(5)  $\text{Fe}^{2+}$  用邻啡罗啉比色法分析。(6) 全铁: 准确称取  $\text{FeOOH}$  样品约 20 毫克, 放入具塞三角瓶, 于其中加入 1:1 HCl 10 毫升, 三角瓶置电炉上微热, 使  $\text{FeOOH}$  溶解。其余步骤同 (5)。(7) 无定形铁: 准确称取  $\text{FeOOH}$  样品约 40 毫克, 放入具塞三角瓶, 于其中加入 50 毫升草酸-草酸铵溶液, 紧塞瓶塞。此瓶置内红外黑的布袋中, 于振荡机上振荡 2 小时。根据 Fe 含量, 吸取若干毫升上清液置 50 毫升容量瓶, 加水定容。其余步骤同 (5)。(8)  $\text{N}_2\text{O}$  用 SP-501 型气相色谱仪检测。气相色谱条件: 电子捕获鉴定器, 检温 175°C, 柱温 65°C, Porapak Q 柱, 载气为高纯  $\text{N}_2$ , 流速 80 毫升/分。(9)  $\text{NO}_2^-$  用 IC-16 型离子色谱仪测定。(10) 含  $^{15}\text{N}$  气体组分用 ZAB-HS 型有机质谱仪分析。

## 二、结果与讨论

### (一) $\text{FeOOH}$ 对全氮回收量的影响

1)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  1g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.2g, 葡萄糖 5g, 蒸馏水 1000 ml, pH 6.4。

2) 组成同 1)。

3) 组成同 1), 氮源改用  $^{15}\text{N}$  丰度为 24.4% 的  $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

4) 组成同 3), 但在加入  $\text{FeOOH}$  前 pH 调节至 2.6。

假设在嫌气条件下无定形氧化铁可作为  $\text{NH}_4^+$  氧化时的电子受体, 则相继经微生物作用或其它作用会造成氮素损失。为此, 分析了加  $\text{FeOOH}$  前后培养液中的全氮含量, 计算其损失% (表 1)。

表 1  $\text{FeOOH}$  对全氮回收量的影响Table 1 Effect of  $\text{FeOOH}$  on N-recovery

处 理 Treatment	3 天 3 days		6 天 6 days		9 天 9 days	
	残留氮 Residual N(mg/10ml)	损失 % % of N loss	残留氮 Residual N(mg/10ml)	损失 % % of N loss	残留氮 Residual N(mg/10ml)	损失 % % of N loss
培养液	4.42		4.15		4.08	
培养液 + $\text{FeOOH}$ (对照)	3.47	21.5	3.38	18.6	3.29	19.4
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 灭菌土	3.29	25.6	3.18	23.4	3.32	18.3
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	3.71	16.1	3.42	17.6	—	—

注: 培养液含  $\text{NH}_4^+$ -N; 嫌气培养。

表 2 加入  $\text{FeOOH}$  的培养液中 pH 的变化和  $\text{Fe}^{2+}$  含量Table 2 Changes of pH and  $\text{Fe}^{2+}$  content of medium treated with  $\text{FeOOH}$ 

处 理 Treatment	pH			$\text{Fe}^{2+}$ (mg/10ml)	
	培养时间 (Incubation time)				
	3 天 3 days	6 天 6 days	9 天 9 days	1 周 1 week	2 周 2 weeks
培养液 + $\text{FeOOH}$	7.73	7.72	7.74	$0.229 \pm 0.021$	$1.90 \pm 0.69$
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 灭菌土	7.70	7.67	7.68	$0.542 \pm 0.103$	$1.06 \pm 0.31$
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	5.74	6.09	6.39	$10.2 \pm 0.88$	$6.25 \pm 1.55$

注: 培养液的原有 pH 值为 6.4。

由表 1 看出, 加入  $\text{FeOOH}$  后, 各处理的氮素回收量普遍减少, 损失最多的达 25.6%。根据对照和接种灭菌土两个处理中残留氮量的分析结果, 设想在没有微生物参与的情况下, 其损失的氮素是否因培养过程 pH 变化, 导致  $\text{NH}_3$  的挥发。因此, 与此同时测定了培养液的 pH 及形成的  $\text{Fe}^{2+}$  (表 2)。

由表 2 看出, 接种未灭菌土的处理, 由于微生物的作用和 pH 的影响, 形成的  $\text{Fe}^{2+}$  远多于其它两处理。至于 pH 的变化, 对照和接种灭菌土的处理在培育 3—9 天内 pH 值都在 7.7 左右。根据 Mills 等<sup>[7]</sup>的报道, pH 值在 7.2 以上即产生氨挥发。因此, 该两处理的氮素回收量下降, 或许与此有关。可是接种未灭菌土壤的处理, 其 pH 值都在 7.0 以下 (表 2), 似乎氮素损失来源于氨挥发的可能性不大。但是, 从另一方面分析, 根据铁锰氧化物的胶体吸附特性, 在反应体系中进行配位体交换时, 氧化物胶体表面正电荷降低, 体系的 pH 值上升<sup>[4]</sup>。因此, 是否在第 3 天测定 pH 之前, 接种未灭菌土的处理其 pH 值亦曾上升至 7.2 以上? 为此, 我们在加入  $\text{FeOOH}$  当时和每隔数小时测定一次培养液的 pH 值和残留全氮量, 观察其动态变化 (表 3)。

试验过程发现, 原培养液 (pH 6.4) 在加入  $\text{FeOOH}$  后, 其 pH 值立即上升至 7.16。

表 3 培养液加入  $\text{FeOOH}$  后 pH 的变化与氮素损失Table 3 Changes of pH and nitrogen loss from medium treated with  $\text{FeOOH}$ 

处 理 Treatment	培育时间(小时) Incubation time (hour)	pH	残留氮 Residual N (mg/10ml)	损失 % % of N loss
培养液 + $\text{FeOOH}$	3	7.46	3.64	14.0
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	3	7.42	3.48	17.7
培养液 + $\text{FeOOH}$	7	7.52	3.60	14.9
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	7	7.36	—	—
培养液 + $\text{FeOOH}$	11	7.62	3.60	14.9
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	11	7.44	3.55	16.1
培养液 + $\text{FeOOH}$	15	7.59	3.46	18.2
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	15	7.50	3.38	20.1
培养液 + $\text{FeOOH}$	24	7.62	3.40	19.6
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	24	6.98	3.31	21.8
培养液 + $\text{FeOOH}$	33	7.70	3.44	18.7
培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	33	6.23	3.25	23.2

注: 培养液中加入的 N 量为 4.23 毫克/10 毫升。

由表 3 亦观察到只加  $\text{FeOOH}$  不接种土壤的处理, 其 pH 值随培养时间而继续上升, 培育至 33 小时 pH 值达 7.7。再结合表 2 来看, 培养时间继续延长, 其 pH 值一般亦稳定在 7.7 左右。接种未灭菌土的处理, 其 pH 值在 15 小时前是逐渐上升的, 亦曾达到 7.59, 其氮素损失为 16.1—23.2%。随着微生物的生长繁殖, 使培养液中的碳源(葡萄糖)发酵产酸, 培育至 24 小时时 pH 已下降至 6.98, 至 33 小时时下降至 6.23。由此看来该处理损失的氮素也不能完全排除氨的挥发。

### (二) $\text{FeOOH}$ 引起的氨挥发损失

为探明前述损失的氮素是否确实来源于氨的挥发, 进行了用硼酸液吸收挥发性  $\text{NH}_3$  的培育试验, 结果列入表 4。由表 4 看出加入  $\text{FeOOH}$  后确有少量  $\text{NH}_3$  逸出。但是挥发的  $\text{NH}_3\text{-N}$  只占加入氮量的 1% 以下。

表 4 加入  $\text{FeOOH}$  的培养液中  $\text{NH}_3$  的挥发(培育 3 天)Table 4 Amount of  $\text{NH}_3$  volatilization from medium treated with  $\text{FeOOH}$  (Incubation for 3 days)

处 理 Treatment	释放的 $\text{NH}_3\text{-N}$ $\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/10ml)	占加入 N 的 % % of N applied
培 养 液	0	
培养液 + $\text{FeOOH}$	0.035 ± 0.021	0.8

如果将加入  $\text{FeOOH}$  后损失的氮素仅仅归因于  $\text{FeOOH}$  在介质中经配位体交换使介质 pH 上升, 而导致  $\text{NH}_3$  挥发, 这不是本研究的目的; 更何况测得的  $\text{NH}_3$  挥发量远低于全氮损失量。于是除了从全氮回收率和氨的挥发量进行分析外, 又检测了培育过程形成的中间产物和最终气体产物。

### (三) $\text{FeOOH}$ 对形成中间产物 ( $\text{NO}_3^-$ ) 和气体产物 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 的作用

如果说在嫌气下  $\text{FeOOH}$  对  $\text{NH}_4^+$  的氧化起电子受体作用, 则中间物应该出现  $\text{NO}_3^-$  (或  $\text{NO}_2^-$ ), 相继最终产物会产生  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  或其它含氮气体。为了避免  $\text{NH}_3$  挥发的影响, 我们经过预备试验, 有意将原培养液的 pH 调节至 2.6, 加入  $\text{FeOOH}$  后 pH 上升也只得 6.74。对此培养液接种亚硝酸菌富集培养物和反硝化菌或不接种菌, 嫌气培养, 定期分析培养液中形成的  $\text{NO}_3^-$  和气相中的  $\text{N}_2\text{O}$  (表 5)。

表 5  $\text{FeOOH}$  对含  $\text{NH}_4^+$  培养液形成  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的影响

Table 5 Effect of  $\text{FeOOH}$  on formation of intermediate and end product in medium treated with  $\text{FeOOH}$

处 理 Treatment	$\text{NO}_3^-$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 的含量 Amount of $\text{NO}_3^-$ and $\text{N}_2\text{O}$ after						
	0 天 0 day	1 天 1 day		2 天 2 days		3 天 3 days	
	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{N}_2\text{O}$ (mm/100 $\mu\text{l}$ )	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{N}_2\text{O}$ (mm/100 $\mu\text{l}$ )	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{N}_2\text{O}$ (mm/100 $\mu\text{l}$ )
蒸馏水	痕迹	—	—	—	—	—	—
培养液	0.95	—	—	—	—	—	—
水+ $\text{FeOOH}$	0.37	—	—	—	—	—	—
培养液+ $\text{FeOOH}$	0.24	2.16	3.74	2.70	3.74	1.79	4.98
培养液+ $\text{FeOOH}$ +菌	0.23	0.81	6.47	1.36	5.98	0.36	4.98

表 5 表明各处理均出现  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{N}_2\text{O}$ , 其中以接种菌的处理含  $\text{NO}_3^-$  低于不接种菌者, 而形成的  $\text{N}_2\text{O}$  又以接种菌的处理略多于不接种菌者, 二者相差虽然不大, 但也说明微生物有一定作用, 使  $\text{NO}_3^-$  还原为  $\text{N}_2\text{O}$ 。可是根据培育前(即零天)各处理中  $\text{NO}_3^-$  的测定值来看(表 5),  $\text{FeOOH}$  和培养液各组分都带微量  $\text{NO}_3^-$ 。因此, 尚不能确定培育后各处理中出现的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{N}_2\text{O}$  来自加入的硫酸铵, 必须进行  $^{15}\text{N}$  示踪试验。

#### (四) $\text{FeOOH}$ 引起的各种含 $^{15}\text{N}$ 气体组分

为了验证上述试验中出现的  $\text{N}_2\text{O}$  是否来源于所加入的硫酸铵? 以及除  $\text{N}_2\text{O}$  外是否还有其他含氮气体? 于是将原培养液中的氮源改用  $^{15}\text{N}$  丰度为 24.4% 的  $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。嫌气培养 5 天后检测培养瓶内气相中的气体组分并分析残留  $^{15}\text{N}$ , 结果表明(表 6), 含  $\text{NH}_4^+$  (无论是标记的还是未标记的)培养液加入  $\text{FeOOH}$  后, 无论接种或不接种土壤都出现氮素 ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) 损失; 同时各处理都产生质量 47( $^{15}\text{NO}_2$ )、46( $^{15}\text{N}_2\text{O}$ )、45( $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ )、31( $^{15}\text{NO}$ )、30( $^{15}\text{N}_2$ )、29( $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ) 等各种含  $^{15}\text{N}$  气体组分(表 7)。综合上述全部结果来看, 初步证明无定形氧化铁于嫌气下对  $\text{NH}_4^+$  的氧化起电子受体作用, 造成氮素损失。由于培养液和  $\text{FeOOH}$  都经过灭菌处理, 并检查其不含微生物。因此, 其损失机理主要是化学作用。但是, 有微生物共同作用时, 氮素损失更多一些。值得提出的是用非标记的硫酸铵加  $\text{FeOOH}$  的处理 (1), 亦形成各种含  $^{15}\text{N}$  气体组分, 这可能与硫酸铵含有自然丰度的  $^{15}\text{N}$  有关, 其中的  $^{15}\text{N}$  同样经  $\text{FeOOH}$  作电子受体的作用而形成含  $^{15}\text{N}$  气体, 在有机质谱仪上即定性显示出质量不同的各种图谱峰, 但是, 该处理形成的各  $^{15}\text{N}$  气体组分的相对峰高, 均低于用标记  $^{15}\text{N}$  硫酸铵处理 (2) 所形成的相应  $^{15}\text{N}$  气体组分的峰高(表 7)。需要讨论的是, pH2.6 的培养液加入  $\text{FeOOH}$  的处理 (3) 所产生的含  $^{15}\text{N}$  气体组分中没有质量 47( $^{15}\text{NO}_2$ ) 的峰, 原因尚不清楚; 将处理 (2) 和 (3) 进行比较, 说明介质中的 pH 对

表 6 含  $^{15}\text{NH}_4^+$  培养液加入  $\text{FeOOH}$  后损失的  $^{15}\text{N}\%$ Table 6  $^{15}\text{N}$  loss in medium treated with  $\text{FeOOH}$ 

处 理 Treatment	$^{15}\text{N}$ 损失量 Amount of $^{15}\text{N}$ loss	
	残留 $^{15}\text{N}$ Residual $^{15}\text{N}$ (mg/10m.)	$^{15}\text{N}$ 损失 % % of $^{15}\text{N}$ loss
含 $^{14}\text{NH}_4^+$ 培养液 同上 + $\text{FeOOH}$	4.03 4.11	11.2
含 $^{15}\text{NH}_4^+$ 培养液 同上 + $\text{FeOOH}$	3.30 2.97	10.0
含 $^{15}\text{NH}_4^+$ 培养液 + $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	2.81	14.8

表 7 含  $^{15}\text{NH}_4^+$  培养液加入  $\text{FeOOH}$  后形成的含  $^{15}\text{N}$  气体组分Table 7 Gaseous fractions of  $^{15}\text{N}$  in medium treated with  $\text{FeOOH}$ 

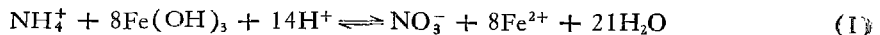
含 $^{15}\text{N}$ 气体 组分* Gaseous fractions (mm/100 $\mu\text{i}$ )	处 理 Treatment					
	本底	(1)含 $^{14}\text{NH}_4^+$ 培 养液 + $\text{FeOOH}$	(2)含 $^{15}\text{NH}_4^+$ 培 养液 + $\text{FeOOH}$	(3)同(2)(pH2.6) + $\text{FeOOH}$	(4)同(3)+ $\text{FeOOH}$ + 未灭菌土	(5)同(3)+ $\text{FeOOH}$ + 菌
$^{15}\text{NO}_2$ (47)**	—	1.0	2.0	0.0	3.0	1.0
$^{15}\text{N}_2\text{O}$ (46)**	—	23.0	31.0	2.0	38.0	13.0
$^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ (45)**	—	58.0	78.0	4.0	100.0	30.0
$^{14}\text{N}_2\text{O}(\text{CO}_2)$ (44)**	1.0	3.6	4.0	6.0	70.0	21.0
$^{15}\text{NO}$ (31)**	—	90.0	124.0	5.0	76.0	48.0
$^{15}\text{N}_2$ (30)**	—	5.0	7.0	0.6	8.0	3.6
$^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ (29)**	—	14.0	17.0	3.0	19.2	8.6
$^{15}\text{NH}_3$ (18)**	—	5.0	7.0	9.0	7.0	8.0

\* 注入气体样品为 100 $\mu\text{i}$ ; 表中值为质谱图峰高(毫米)。

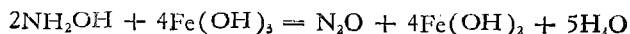
\*\* 括号内数字为气体质量。

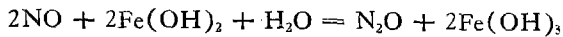
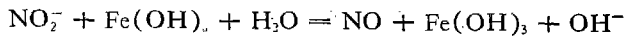
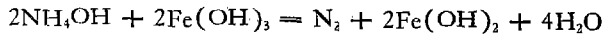
$\text{FeOOH}$  在形成含氮气体组分上有较大影响。处理(4)(培养液加未灭菌土)所形成的  $^{15}\text{N}$  气体组分,除质量 45 外,其余组分的相对峰高均高于处理(1)、(2)、(3),说明前者是化学的和生物的共同作用的结果。但是,处理(5)(培养液接种纯菌)中各  $^{15}\text{N}$  组分又都低于处理(4),这或许与处理(5)的微生物种类不及处理(4)复杂有关。

试验中测得的含氮气体,是否由于以下反应:



还是别的什么反应?从热力学考虑,在嫌气下,上述反应式是否成立?都有待讨论。根据 Haertl (1963) 的工作,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  的还原作用与  $\text{Fe}$  有关,而且硝化细菌的硝化过程取决于  $\text{Fe}$  的存在<sup>[6]</sup>。其后 Cho (1966) 的研究亦表明,  $\text{Fe}$  的氧化和还原作用造成无机氮转化的复杂情况。在酸性溶液中,  $\text{NO}_3^-$  可被  $\text{Fe}^{2+}$  还原为  $\text{N}_2$ , 中间物有  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{N}_2\text{O}$ , 这些顺序产物与生物反硝化过程出现的相似。在碱性基质中,由于  $\text{Fe}$  的氧化和还原作用引起氮素转化的部分反应式为<sup>[5]</sup>:





在我们的试验中亦曾出现 Fe 的氧化还原过程,并形成了一定数量的  $\text{Fe}^{2+}$  (表 2), 这是否意味着前述假定反应式 (1) 有可能存在。显然,一旦由  $\text{NH}_4^+$  形成了  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 则进一步经化学的和生物的反硝化作用,必然产生各种含氮气体,导致氮素损失。

关于活性氧化锰在嫌气下是否有同样的氧化作用,亦值得探讨。

### 参 考 文 献

- [1] [日]三井進午著(朱光琪、万传斌译), 1959: 水稻无机营养、施肥和土壤改良。上海科学技术出版社。
- [2] 何群、陈家坊、许祖胎, 1981: 土壤中氧化铁的转化及其对土壤结构的影响。土壤学报, 第 18 卷 4 期, 326—334 页。
- [3] 廖先苓、徐银华、朱兆良, 1982: 淹水种稻条件下化肥氮的硝化-反硝化损失的初步研究。土壤学报, 第 19 卷 3 期, 257—263 页。
- [4] 熊毅等, 1983: 土壤胶体(第一册, 土壤胶体的物质基础)。232—233 页, 科学出版社。
- [5] Cho, T. T., Kroontje, W., 1966: Inorganic nitrogen transformations through the oxidation and reduction of iron. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30: 193—196.
- [6] Haertl, E. J., 1963: Metal chelates in plant nutrition J. of Agri. and Food Chemistry. 11: 108—111.
- [7] Mills, H. A., A. V. Barker, and D. N. Mayard, 1974: Ammonia volatilization from soils. Agron. J., 65: 355—384.
- [8] Raimbaut, G. Rinaudo, J. L. Garcia and M. Boureau, 1977: A device to study metabolic gases in the rice rhizosphere. Soil Biol. Biochem., 9: 193—196.
- [9] Smith, M. S., J. M. Tiedje, 1979: The effect of roots on soil denitrification. Soil Sci. Soc. Amer. J., 43: 951—955.

## INVESTIGATION ON AMORPHOUS FERRIC OXIDE ACTING AS AN ELECTRON ACCEPTOR IN THE OXIDATION OF $\text{NH}_4^+$ UNDER ANAEROBIC CONDITION

Li Liangno, Pan Yinghua, Wu Qitu, Zhou Xiuru and Li Zhengao

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

### Summary

The loss of nitrogen in the medium treated with amorphous ferric oxide was investigated with  $^{15}\text{N}$ -labelled ammonium sulfate in the incubation flasks under anaerobic condition. The gaseous composition of the atmosphere air in the upperspace above the same medium solution in the serum bottle was analyzed by Organic Mass Spectrometer during the experiment period. It was found that various gaseous fractions of  $^{15}\text{N}$  and nitrogen loss occurred in the medium containing  $^{15}\text{NH}_4\text{-N}$  due to applying amorphous ferric oxide under anaerobic condition. The gaseous fractions emitted from the medium involved  $^{15}\text{NO}_2$ ,  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ ,  $^{15}\text{NO}$ ,  $^{15}\text{N}_2$  and  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ . The rate of  $^{15}\text{N}$  loss was about 15%.

It was primarily proved that the amorphous ferric oxide may act as an electron acceptor in the oxidation of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  under anaerobic condition. It may be another mechanism for nitrogen loss in paddy soils.