

我国几种土壤的有机氮组成和性质的研究*

宋琦

(中国科学院南京土壤研究所)

STUDY ON COMPOSITION AND PROPERTY OF ORGANIC NITROGEN IN SEVERAL SOILS OF CHINA

Song Qi

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

土壤中的氮素主要以有机态的形式存在,大部分有机氮通过矿化作用成为无机态氮供植物利用;小部分有机氮可直接为植物所吸收。土壤中还含有微量的有机氮化物,如核酸及各种维生素等,这类物质对植物、微生物的生长有着特殊的作用^[1,14]。研究土壤中有有机氮化物的组成和性质,是土壤有机质本性研究的一部分,它对于进一步调节氮素的转化、提高土壤的供氮能力、以及制定合理的施肥制度都有着重要的意义。本文对我国几种土壤中的氮素形态、组成和分布进行了研究,现简报如下。

一、研究方法

供试土壤有:高山草原土、暗棕壤、黑土、暗栗钙土、盐化草原土、黑垆土、黄棕壤、砖红壤及水稻土等9个典型剖面。

样品制备:土样经挑根磨细过1.0毫米筛孔后备用。胡敏酸按 Кононова 法^[12]提取,富里酸按 Kobo 法分离^[10]。

酸解:土样及腐殖酸样用6N HCl 120°C 封管水解12小时;此外,胡敏酸样品分别在1N H₂SO₄ 100°C 条件下水解2, 4, 8和12小时。全N和酸溶性N用K氏法测定;NH₄-N用康微扩散法;氨基糖-N用Stevenson法^[13], α-NH₂-N用茚三酮显色法测定^[6]。酸不溶性N及未知态氮(HUN-N)分别用差量法求得。并用纸上层析法对胡敏酸水解液中的氨基酸进行定性鉴定。

二、结果与讨论

(一) 氮素形态与分布

1. 土壤的氮素形态:图1和2示出不同土壤的氮素形态及其剖面分布。它表明不同

* 本工作进行中承蒙文启孝先生的指教,并得到彭福泉、高坤林同志的帮助和支持,在此表示衷心的感谢。

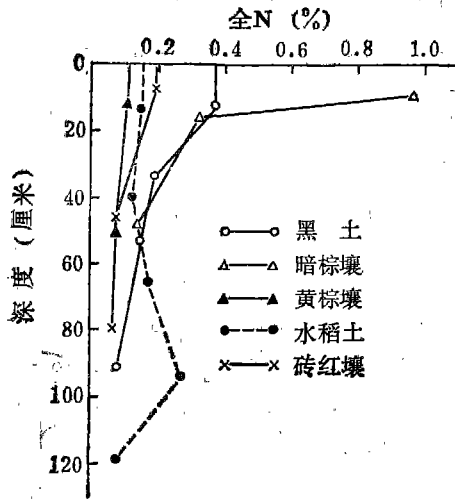


图1 土壤全N量的剖面变化

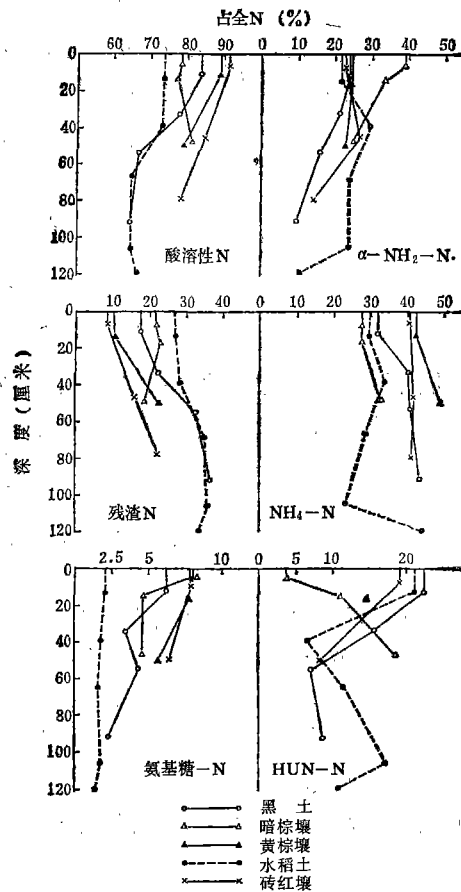


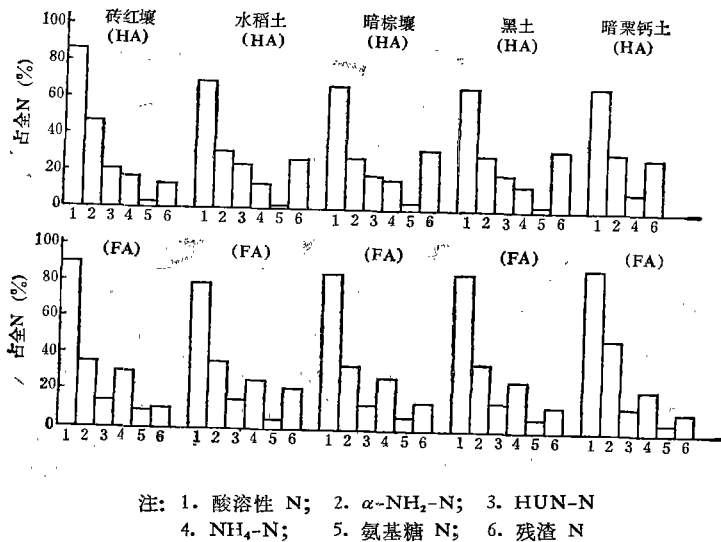
图2 不同土壤各有机N组在剖面中的分布

土壤间氮素形态分布无明显的差异。该结果与 Bremner, Stevenson 等人的结果相近^[4,7,9,14]。供试表土中全N量差异较大,在0.1—0.88%,酸溶性N占全N的74—91%; α -NH₂-N占全N的20—40%,NH₄-N占30%左右。全剖面酸水解氮占全N64—92%,平均80.7%;黑土、红壤、黄棕壤、水稻土等,由于粘粒部分向下移动、积聚及钙盐的淀积等原因,其酸溶性N的百分比随剖面深度的增加而降低。而NH₄-N的比例常随剖面的加深而增加,平均占全N35%。这是由于全N量随剖面加深而逐渐减少,但矿物固定态NH₄量常增加之故^[11,15]。心、底土中 α -NH₂-N占全N的10—44%,平均26.8%,明显低于表土,且随剖面加深而递减。

此外,氨基糖-N占酸水解N的比例最低,表层约5%左右。高山草原土、盐化草原土和暗棕钙土,其有机物来源丰富,土壤水热状况和pH较宜微生物活动,有利于氨基酸、氨基糖的积累。土壤中未知态N平均占全N的12.5%。它是酸水解液中较不易分解的N,内含有非 α 位的NH₂-N,“酚-氨基酸”结合态氮,及微量的杂环状氮。土壤中酸不溶性N即残渣N,平均占全N19.1%,它包括被矿物牢固结合的氮,与酚环连结的氨基酸,杂环状氮化物以及由木质素固定的NH₃等含N化合物^[5,7,8]。

土壤中的蛋白质多直接与有机、无机胶体及多价阳离子结合而变得稳定。蛋白质酸解后的降解产物主要为氨基酸, 根据土壤水解液中测得的 $\alpha\text{-NH}_2\text{-N}$ 量, 加上非 α 位的 $\text{NH}_2\text{-N}$, 及水解过程被破坏的氨基酸和酰胺态氮, 估计水解液中至少有 1/2 的氮为蛋白质的降解产物。

2. 腐殖酸的氮素形态: 不同土壤的胡敏酸和富里酸的氮素形态及分布, 除红壤胡敏酸例外, 其他均相近似(见图 3)。它表明含 N 化物以一定的结合形态参予腐殖酸的分子结构中。但是, 胡敏酸和富里酸的含 N 量及 N 素形态分布上的差异与其本身的缩合度, 分子大小、结构以及酸度等有关。胡敏酸的分子量较大, 芳香碳网的缩合度较高, 其 N 素含量和形态分布特点是全 N、酸不溶性 N 和未知态 N 均较高; 而富里酸分子量较小, 具有不太明显的芳香核和为数众多的侧链, 酸度也较高, 其全 N、酸不溶性 N 和未知态 N 则较低, 但酸溶性 N 却较多。富里酸的 N 素结合形态和状态要比胡敏酸简单。



注: 1. 酸溶性 N; 2. $\alpha\text{-NH}_2\text{-N}$; 3. HUN-N
4. $\text{NH}_4\text{-N}$; 5. 氨基糖 N; 6. 残渣 N

图 3 不同土壤胡敏酸 (HA)、富里酸 (FA) 的 N 素形态分布

不同土壤胡敏酸的 N 素形态在弱酸水解条件下差异明显(表 1, 图 4); 不同水解时间的水解全 N 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的释放曲线变化相近, 其最初二、三小时释放速度较快, 以后渐缓。 $\alpha\text{-NH}_2\text{-N}$ 随水解时间的延长较匀速地释出。弱酸水解液中未知态 N 始终占很大比例, 水解 12 小时后的释放量比强酸水解液中的未知态 N 比例要高。说明未知态 N 组分随水解时间的延长它将不断裂解为 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\alpha\text{-NH}_2\text{-N}$ 。图 4 还表明红壤胡敏酸中氮的释放速率和释放比例较高, 黑土和暗棕壤释放趋势相似, 水稻土则相对较弱。酸解条件下 N 素的释放差异反映了不同胡敏酸在本性上的差异。

比较胡敏酸在两种不同水解条件下的氮素分布状况, 不难看出, 强酸水解液中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\alpha\text{-NH}_2\text{-N}$ 主要是由未知态 N 及酸不溶性 N 组分的降解产物; 而且 $\alpha\text{-NH}_2\text{-N}$ 的比例皆比 $\text{NH}_4\text{-N}$ 高, 显示了胡敏酸中存在有多肽、蛋白质态氮的特性。通过标记 ^{15}N

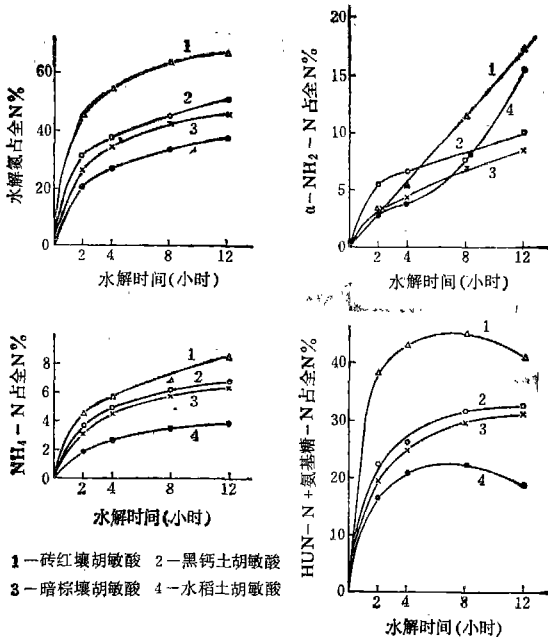


图4 弱酸水解时间对胡敏酸N素形态含量的影响

表1 不同水解条件下胡敏酸 (HA) 氮素形态分布(占全 N%)

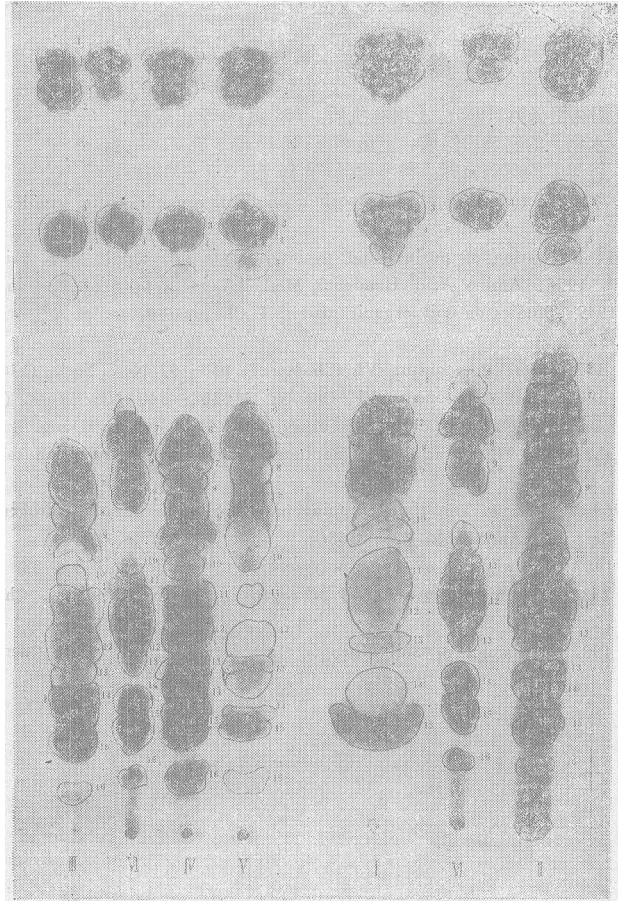
样 品	酸溶性 N		NH ₄ -N		α-NH ₂ -N		HUN-N	
	I	II	I	II	I	II	I	II
水稻土 (HA)	38.0	75.6	3.8	15.4	15.6	40.4	16.7	17.4
砖红壤 (HA)	66.5	87.4	8.5	17.1	17.3	47.0	34.4	18.3
黑 土 (HA)	50.5	72.6	6.7	16.8	10.1	32.9	28.2	19.8
暗棕壤 (HA)	46.0	76.2	6.4	21.4	8.5	34.4	23.0	14.2

注: I 水解条件是 1 N H₂SO₄, 100°C 水浴 12 小时; II 水解条件是 6 N HCl, 120°C 12 小时封管水解。

的方法及色层分析、红外光谱分析已经证实了多肽的存在^[14]。已有研究表明,不同土壤及腐殖酸的酸水解液中主要的氨基酸组成与厩肥及动、植物、微生物体中蛋白质的常规组成成分相似^[3,9]。我们从 4 种土壤胡敏酸强酸水解液中可鉴出 16 种斑点清晰的氨基酸 (见图 5),其中有 8 种显色较深,有亮氨酸、苯丙氨酸、缬氨酸、谷氨酸、丙氨酸、甘氨酸、天门冬氨酸、赖氨酸,其次有丝氨酸、苏氨酸、精氨酸、组氨酸、酪氨酸、脯氨酸、蛋氨酸、胱氨酸。不同胡敏酸的氨基酸组成相近似。

目前较普遍认为腐殖质的基本成分是来源于动、植物及微生物残体中的酚、醌类化合物和氨基酸、多肽以及糖等所组成,它们经酶的生物氧化作用缩合成不同分子大小的多聚体。蛋白质、多肽,氨基酸的末端及侧链上的氨基皆可与酚醌发生反应形成暗色多聚体;此外,酰胺、亚氨基 (NH=) 也是亲核基团,可发生同样反应^[3,9]。腐殖物质中 N 素的稳定性与其本身的结合形态和状况有关。德拉古洛夫认为环状 N 对酸解最为稳定,而联结

在芳香核键桥上或外围支链里的N素则易遭酸解。富里酸N素主要配置在腐殖质分子的支链上^[1], 故其中含N物质易被水解。腐殖质中具有复杂度不等的有机N结合形态和状态。Porter 曾指出土壤酸解液中不同组分N素能为植物、微生物利用的程度是不同的^[2]。



注: I. 砖红壤胡敏酸; II. 栗钙土胡敏酸; III. 暗棕壤胡敏酸; IV. 黑土胡敏酸;
V. 泥炭胡敏酸; VI. 标准氨基酸。

1. 亮氨酸 2. 苯丙氨酸 3. 蛋氨酸 4. 缬氨酸 5. 酪氨酸 6. 脯氨酸
7. 丙氨酸 8. 苏氨酸 9. 谷氨酸 10. 丝氨酸 11. 甘氨酸
12. 天门冬氨酸 13. 精氨酸 14. 组氨酸 15. 赖氨酸 16. 胱氨酸

图5 不同胡敏酸的氨基酸组成

土壤与腐殖质两者在N素分布的差异是前者除含有腐殖酸N外, 还含有少量化学单一的有机N化合物, 其中有复杂性不等的蛋白质及其衍生物, 以及被土壤无机部分固定的N。

(二) 土壤有机氮形态与土壤环境条件的关系

上述结果表明, 红壤不稳定性氮的比例较高, 其N素的结合形态或状况要简单些, 这与红壤处于高温、湿润条件下, 矿化作用强烈以及腐殖化强度低等因素有关。黑土处在低温及降水较少的环境, 土体富含钙和2:1型矿物胶体, 而且腐殖质的缩合度亦高。因而,

黑土中N素的形态则较稳定。水稻土与同一地带土壤比较,呈现N素向下淋溶现象,剖面中酸不溶性N的比例偏高,它表明水稻土中稳定性N的比例较高。由于水稻土处于渍水条件下,上述现象可能与其矿化作用较弱以及与矿物牢固结合的腐殖质组分的含量较高等有关^[1,2]。水稻土的N素特性反映了人为耕作活动对地带性土壤性状的影响。

参 考 文 献

- [1] M. M. 科诺诺娃(周礼愷译), 1966: 土壤有机质。258页, 科学出版社。
- [2] 彭福泉等, 1965: 水稻土的腐殖质组成。土壤学报, 第13卷2期, 208页。
- [3] 宋 琦等, 1960: 猪粪中的腐殖质氮。科学通报, 第16卷, 511—512页。
- [4] Aldag, R. W., 1977: Proceedings of A Symposium on "Soil organic matter studies" VI. session 4b p285—311 Vienna.
- [5] Anderson, G. 1961: Estimation of purines and pyrimidines in soil humic acid. Soil Sci., 91: p156.
- [6] Block, R. J. et al. 1956: Amino Acid Handbook Methods and Results of Protein Analysis. p386 U.S.A.
- [7] Bremner, J. M., 1949: Studies on soil organic matter. 1. Chemical nature of soil organic nitrogen. J. Agric Sci., 39: 183—193.
- [8] Gieseking, J. E., 1975: Soil Components VI. Chapter 1. p50—97 New York. (Flaig, W.)
- [9] Gieseking, J. E., 1975: Soil Components VI. Chapter 3 p263—340. New York. (Parsons, J. M.)
- [10] Kobo, K., 1959: On the colored material of fulvic acid. Z. Pflernahr Dung Boden, 84: p134—147.
- [11] Moore, A. W. et al., 1965: HF-extractable ammonium nitrogen in four Nigerian soils. Soil Sci., 99: 335—338.
- [12] Porter, L. K., 1964: Effects of long-time cropping on hydrolyzable organic nitrogen fractions in some great mains soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. V28: 368.
- [13] Stevenson, F. J., 1957: Investigation of amino-polysacchrides in soils. Soil Sci. 83: 113—122.
- [14] Stevenson, F. J., 1982: Organic Forms of Soil Nitrogen in Humus Chemistry. Chapter 3, p55—89, New York.
- [15] Stevenson, F. J., 1982: Dynamics of Soil Nitrogen Transformation in Humus Chemistry. Chapter 4, p93—119, Vienna.