

# 用 $^{15}\text{N}$ CP—MAS NMR方法 研究新形成腐殖物质中氮素的形态\*

卓苏能 文启孝

(中国科学院南京土壤研究所)

由于受现有化学方法的限制,迄今对土壤腐殖物质中相当一部分(占全氮的1/3—1/2)氮素的形态仍不清楚。非破坏性的核磁共振法能区分出化合物中不同化学环境的N(或C、P、F等)原子。本文利用 $^{15}\text{N}$  CP—MAS NMR(Cross Polarization—Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance,交叉极化魔角旋转核磁共振)技术,对新形成腐殖物质中胡敏酸、富里酸以及胡敏素中胡敏酸氮的形态进行了研究。供试的新形成腐殖物质系提取自加有小麦和玉米茎秆(均标记有 $^{15}\text{N}$ ),并在实验室条件下好气腐解3年的下蜀黄土(原土几乎不含有机质)。

从元素组成、氮素形态分布(6 mol/L HCl水解)和红外光谱等的结果得知,供试的新形成腐殖物质各组分同土壤腐殖物质各相应部分很相似,只是前者在1400—1600 $\text{cm}^{-1}$ 之间有较多的吸收带,表明木素含量较高。这可能是由于它们形成时间较短,加入的植物茎秆中的木质素尚未受到明显的破坏。

$^{15}\text{N}$  NMR谱表明,新形成腐殖物质中的各组分(包括胡敏酸、富里酸及胡敏素中的胡敏酸)的氮素均以酰胺、芳胺(或脂肪胺)以及吡咯型等形态存在,其中酰胺占绝大部分。根据 $^{15}\text{N}$  NMR谱中各峰的相对面积的计算,酰胺、芳胺和/(或脂肪胺)、吡咯型各形态的氮分别占全N的80—87%、8—12%和4—8%。虽然本工作中 $^{15}\text{N}$  CP—MAS NMR的结果并非准确定量,但据此仍可以认为,新形成腐殖物质中富里酸的酰胺含量较胡敏酸略低,而吡咯型氮含量则略高,这与两者的红外光谱和用酸解法得出的氮素形态分布结果是一致的。

将用 $^{15}\text{N}$  CP—MAS NMR技术和一般化学方法所得到的氮素形态分布的结果进行比较即可得知,腐殖物质中用化学方法尚未能确定其形态的“未知态氮”也以酰胺、芳胺和脂肪胺态存在。这些形态的氮在用化学方法测定时,或者由于方法的缺陷而被归入酸解性未知态氮中,或者由于不能酸解而被归入非酸解性氮中,或者在酸解过程中因脱氮而以铵态氮形式出现,还有小部分可能在酸解时与酸解液中一些化合物反应而转变成为一些形态未知的含氮化合物。

至于杂环态氮,从 $^{15}\text{N}$  CP—MAS NMR谱可知,除少量吡咯型氮外,其它类型杂环态氮含量更低。看来,长期以来认为土壤未知态氮主要是以杂环态氮形式存在的概念可能是不正确的。

\*本工作得到国家自然科学基金的资助。