

用 ^{15}N 固体核磁共振技术研究由木糖和 ^{15}N -甘氨酸生成的 Maillard 聚合物的氮素形态*

程励励 文启孝 陈碧云

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

关键词 非酸解性氮;核磁共振;Maillard 反应

长期来人们普遍认为 Maillard 反应可能是形成土壤腐殖物质的一条途径,也是形成土壤中非酸解性氮的一条可能途径。1983 年 Benzing - Purdie 等报道,由 1mol L^{-1} 木糖和 1mol L^{-1} 甘氨酸生成的大分子聚合物,其氮素主要以二级酰胺态存在,几乎完全不能为 $1\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 水解。鉴于反应物浓度可能对产物性质产生影响,我们分别将 3 种不同浓度(0.1, 0.5, 1.0mol L^{-1})的木糖和甘氨酸在 68°C 下反应 13 天,研究其生成的聚合物中碱溶酸不溶性组分(MHA)和酸溶性组分(MFA)的含量以及它们的氮素形态;同时还研究了温度对此反应的影响。

研究表明,聚合物的总收率视反应物的浓度而异,但无规律性。反应物浓度为 0.5mol L^{-1} 的最高,为 76%, 0.1mol L^{-1} 的最低,为 9.8%,MFA 的收率则随反应物浓度的升高而急剧降低,由反应物浓度为 1.0mol L^{-1} 的 30% 降至反应物浓度为 0.1mol L^{-1} 的 0.4%。MHA/MFA 比值随反应物浓度升高而急剧升高,反应物浓度为 0.1mol L^{-1} 的,该比值为 0.33, 1.0mol L^{-1} 的为 4.7。

聚合物的氮含量与反应物浓度无关,变动在 $48 - 65\text{g kg}^{-1}$ 间。各 MFA 组分中的氮含量常较相应的 MHA 组分的略低。不同浓度反应物生成的 MHA 和同一浓度反应物生成的 MFA 和 MHA 的氮素形成分布彼此间很相近:66% - 70% 的氮以二级酰胺和/或吡啶态存在,5% - 10% 的氮以吡咯和/或吡咯类氮存在,24% - 25% 的氮以芳胺和脂胺态氮存在。各聚合物中 50% - 77% 的氮不能被 $6\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 水解。进入水解液的氮中,氨基酸氮约占 1/3。非酸解性氮中,54% - 59% 为酰胺和/或吡啶型氮,26% - 27% 以芳胺和脂胺态氮存在,14% - 16% 为吡咯型氮。

不同温度条件下聚合物的收率差异很大,反应物浓度为 0.1mol L^{-1} 时, 48°C 下培育 13 天后,无 MHA 生成,生成的 MFA 仅约为反应物总量的 5.5%; 38°C 下只有痕量的 MFA 生成; 25°C 下看不到有任何聚合物生成。

综合上述,鉴于土壤中游离氨基酸和糖的浓度很低,土壤温度一般在 40°C 以下,因此我们认为,虽然不能排除土壤有机氮中有 Maillard 反应的产物生成的可能性,但 Maillard 反应在土壤非酸解性氮的形成中似并不占有重要地位。

* 国家自然科学基金资助项目(49371037)。