

Stickstoffformen und ihre Abspaltung vom Bodenumus

L. HARGITAI

Hochschule für Garten- und Weinbau, Lehrstuhl für Bodenkunde, Budapest

Über Rolle des Stickstoffs im Bodenumus sind zur letzter Zeit mehrere Ergebnisse bekannt geworden. In erster Linie können wir die Arbeiten von DOJARENKO, SCHMUK, KOJIMA, BREMMER, LAATSCH, KONONOVA, BJELCSIKOVA, TJURIN, STEVENSON, und SCHEFFER, erwähnen. Nach Scheffer und Mitarb. können wir auf Grund der Bindungsfestigkeit den organisch gebundenen Bodenstickstoff in 3 Hauptgruppen einteilen: Kernstickstoff, Stickstoffbrücke und Stickstoff der reaktiven Gruppen. Die Hauptmenge des Stickstoffs der reaktiven Gruppen ist Aminostickstoff; nach Untersuchungen der erwähnten Autoren macht diese Menge im allgemeinen 25–40% des Gesamtstickstoffs aus. Dieser so gebundene Stickstoff ist leicht abspaltbar und kann von den Pflanzen leicht aufgenommen werden. Wenn die freie Aminogruppen sich innerhalb des Moleküls mit Carboxylen verbinden, entsteht eine Peptidbindung, die man meist nur mit stärkeren Einwirkungen auftrennen kann. Außer dieser Peptid- und in einigen Fällen Aminobindungen ist ein wesentlicher Teil des Stickstoffs in heterocyclischen Form gebunden. Das ist der heterocyclische Kernstickstoff, der nicht einmal mit 6 n HCl abgespalten werden kann.

In Rücksicht darauf, daß die Hauptmenge des Stickstoffs an Humussubstanzen gebunden ist, und nur nach entsprechender Zersetzung der Substanz verfügbar wird, ist nicht die aktuelle Stickstoffmenge, welche die Stickstoffverhältnisse des Bodens charakterisiert, sondern die Stickstofflieferungsfähigkeit des Bodens. Die Hauptquelle diesen Stickstoffs ist der Stickstoff, der in Nebenketten der Humussubstanzen gebunden ist. Die aufnehmbare Stickstoffmenge kann man mit der Tjurin-Hydrolyse, die Stickstoffverhältnisse im allgemeinen mit der Gesamtstickstoffmenge bestätigen. Ergebnisse aber, mit denen man die kontinuierliche Stickstofflieferungsfähigkeit der Böden charakterisieren kann, sind nicht bekannt.

Auf Grund dieser Erwägungen hat der Verfasser (1958) eine Methode ausgearbeitet, mit der man die potentielle Stickstofflieferungsfähigkeit des Bodens charakterisieren kann. Die aktuelle Stickstofflieferungsfähigkeit des Bodens hängt von vielen Faktoren ab. Die Stickstofflieferungsfähigkeit ist abhängig von all diesen Faktoren, die die Aufnahmbarkeit des Bodenstickstoffs beeinflussen: also C : N Verhältnis, Auswaschung und Austrocknung, Redoxverhältnisse, Temperatur, Tätigkeit der Mikroorganismen, Bodenstruktur usw. Die potentielle Stickstofflieferungsfähigkeit ist im Vergleich mit der aktuellen von Bindungsformen des Humusstickstoffs und von der Verteilung und der Abspaltung dieser Formen abhängig. Auf Grund der Feststellung Scheffers und Mitarb. und auch nach eigenen Ergebnissen die in anderem Zusammenhang erzielt wurden,

Tabelle 1.
Abspaltbare Stickstoffmenge bei verschiedenen Hydrolysen

Bodentyp	Gesamt N mg.	h ₁ + h ₂ + h ₃ + h ₄		h ₁ + h ₂ + h ₃ + h ₄ + hH ₂ O ₂ + h ₅		6n HCl hydrolysierbare N in % Ges. N
		N mg	N %	N mg	N %	
I. Solonetz (Szarvas)						
0—3 cm	412	20,40	4,95	120,25	29,18	89,56
3—15 „	195	15,78	8,09	73,84	46,79	80,56
15—35 „	143	13,76	9,62	40,78	28,51	—
35—60 „	109	11,12	10,20	20,88	19,15	66,29
V. Tschernosem (Kondoros)						
0—15 cm	235	19,35	8,23	117,29	49,91	77,58
15—30 „	218	18,29	8,40	100,34	46,02	—
30—45 „	197	16,33	8,32	85,02	43,15	80,46
II. Wiesentonboden (Vizesfás)						
0—15 cm	233	13,66	5,86	63,08	27,07	58,76
15—25 „	212	15,54	7,33	64,82	30,57	54,72
25—50 „	166	12,85	7,74	57,68	34,65	64,70
IV. Tschernosem (Hajduszoboszló)						
0—20 cm	321	19,18	5,97	82,38	26,29	85,80
20—30 „	237	16,60	7,00	90,04	38,00	79,60
30—60 „	172	15,79	9,12	91,95	47,64	76,94
III. Brauner Waldboden (Gödöllő)						
3—28 cm	135	16,57	12,27	96,89	71,77	76,53
28—40 „	159	11,84	7,43	88,72	55,79	88,69

muss man den klassischen Standpunkt über den Zusammenhang zwischen Humusqualität und Stickstoffverhältnissen revidieren. Tatsächlich ist die Gesamtstickstoffmenge im Bodenumus nicht charakteristisch für die Humusqualität, vielmehr sind es die Bindungsformen und die Verteilung der Stickstoffformen im Bodenumus, die auch die unmittelbare Bedeutung des Bodenumus als Nährstoffquelle charakterisieren.

Zur Erklärung der Stickstoffabspaltungs-Verhältnisse und zur Charakterisierung der potentiellen Stickstofflieferungsfähigkeit des Bodens hat Verfasser eine neue verhältnismäßig einfache, kontinuierliche, mit einer H₂O₂-Oxydation kombinierte Hydrolyse-Methode ausgearbeitet. Ausgangspunkt bei dieser Methode war die Kononova-Tjurin Methode. Ausgehend von der Tjurin-Kononova Hydrolyse-Methode wurde diese mehrfach wiederholt und mit einer Oxidation kombiniert und mit der Bestimmung des heterocyclischen Stickstoffs verbunden; auf diese Weise wurden die Stickstoffverhältnisse der Hauptbodentypen Ungarns charakterisiert. Die Methode war folgende: 20 g Boden wurden in einem 200 ml Erlenmeyer-Kolben mit 100 ml, 0,5 n H₂SO₄ übergossen und 3 Minuten lang geschüttelt, dann 16 Stunden lang stehen gelassen. Wenn der Boden kalkhaltig ist, muß entsprechend mehr H₂SO₄ zugegeben werden. Nach 16 Stunden wurden die Lösungen filtriert und die Filtrate zur C : N-Bestimmung verwendet. Dieser Hydrolyse-Prozeß wurde noch dreimal wiederholt; dann wurde mit 3% H₂O₂ oxydiert und darauf folgend nochmals hydrolysiert zur Abspaltung des Bodenkomplexes, welcher oxidativ zertrennt wurde. Parallel wurde der heterocyclische Stickstoff mit 6 n HCl nach Bremmer bestimmt.

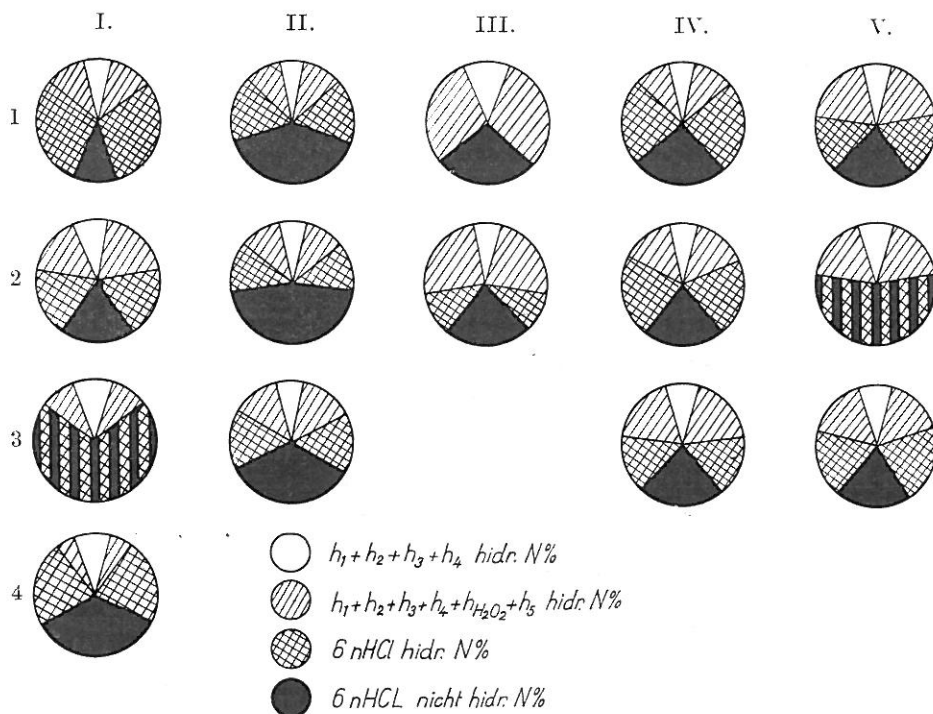


Abb. 1.

Verteilung der Stickstoffformen in einigen Bodentypen. I. Solonetz. II. Wie entonboden. III. Brauner Waldboden. IV. Tschernosem (Hajdúszoboszló). V. Tschernosem (Kondoros). 1, 2, 3, 4 bedeuten die in der Tabelle bezeichneten Bodenschichten

Mittels der erwähnten Prozesse hat der Verfasser die Stickstoffformen, ihre Verteilung und Abspaltung von Bodenhumus in den Hauptbodentypen Ungarns bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende: Mit der kontinuierlichen Hydrolyse ermittelt man die größten Stickstoffmengen in der ersten Stufe und nur geringere mit mehrmaliger Wiederholung der Hydrolyse, ähnlich wie bei Anwendung der Methode von Tjurin und Kononova. Die mit wiederholten kontinuierlichen Tjurin—Kononova-Hydrolyse gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß die C : N Verhältnisse in den Hydrolysen abfallend sind. Es spalten sich wahrscheinlich erst die locker gebundenen Stickstoffformen der Nebenketten ab. Das C : N Verhältnis dieser ist im allgemeinen größer als das der regelmässig vorkommenden Aminosäuren. Diese Verhältnisse zeigen, daß sich bei Abspaltung der Nebenketten auch solche Kettenteile abspalten, die keinen Aminosäure-Charakter haben. In den späteren Hydrolyse-Stufen kann man das Sinken des C : N-Verhältnisses bemerken. Die, in den ersten Stufen abgespaltenen stickstoffarmen Nebenketten können solche fulvosäureartige Ketten enthalten, die nach der Hypothese von Tjurin in Fulvosäure-Huminsäure Polymerkomplexen gebunden sind. Das lassen unter anderem Zusammenhang erarbeitete Ergebnisse des Verfassers und von Sarkadi erkennen.

Die ersten Stufen der kontinuierlichen Tjurin—Kononova-Hydrolyse sind nicht sehr verschieden in den einzelnen Bodentypen. Die vom Verfasser ausgearbeitete kombinierte oxydative Hydrolyse ist charakteristisch für die Bodentypen. Die Differenzen sind in der 1. Tabelle zu erkennen. Da ist die Gesamtstickstoffmenge, die mit kombinierter oxydativer Hydrolyse abzuspalten ist, mit diesen Stickstoffmengen vergleicht, die mit einfacher wiederholten Hydrolyse abzuspalten sind. Die Daten sind in Prozent des Gesamtstickstoffs dargestellt und durch Ergebnisse der 6 n Hydrolyse ergänzt. Die charakteristischen Ergebnisse sind wegen der besseren Erklärung auch in Zirkulardiagrammen aufgenommen. Aus der Tabelle und den Diagrammen ist zu ersehen daß die Verteilung der Stickstoffformen und die Qualitäts-Unterschiede der Humusstoffe für die genetischen Bodentypen und auch für die Horizonte charakteristisch sind. In den Böden, die keinen ausgeprägten illuvialen Horizont haben, also A—C Böden sind, ist die Verteilung der Stickstoffformen gleichmäßig. Es ist zu ersehen, daß zwischen den verschiedenen Bodentypen Unterschiede hinsichtlich der abspaltbaren Stickstoffmengen bestehen. Wenn man die verschiedenen Bodentypen vergleicht, kann man sehen, daß die kleinsten Stickstoffmengen bei Wiesen-Tonböden abspaltbar sind; dies könnte man mit einer Adsorption der Huminstoffe durch Tonminerale und mit der Wirkung dieser Adsorptionsverhältnisse erklären. Eine solche Adsorption kann die Humusstoffe von den Oxidationsprozessen schützen. Die erwähnten Tschernosem- und Wiesen-Tonboden Profile zeigen eine gleichmäßige Stickstoffverteilung; die Bodentypen aber mit ausgeprägten A—B—C Horizonten (z. B. Solonetz, Brauner Waldboden) sind mit größeren Unterschiede im Übergang im einem Horizont in den anderen charakterisiert. Daraus resultieren auch größere Unterschiede in der Verteilung der Stickstoff-Formen zwischen den verschiedenen Horizonten. Diese Ergebnisse bestätigen die theoretischen Grundlagen, nach denen die Humusverhältnisse mit den bodengenetischen Verhältnissen in sehr engen Zusammenhang und enger Zusammenwirkung stehen.

Die erwähnte kombinierte oxydative Hydrolyse ist zur tiefgehenden Charakterisierung der potentiellen Bodenstickstofflieferungsfähigkeit geeignet. Wenn man diese Methode mit der die aktuelle Stickstofflieferungsfähigkeit bestimmende Inkubations-Methode z. B. mit der nach Várallyay kombiniert, kann man eine vielseitige Charakterisierung der aktuellen und potentiellen Stickstofflieferungsfähigkeit des Bodens erreichen.

Zusammenfassung

Die Methode des Verfassers die mit Berücksichtigung der Hydrolysen nach Tjurin-Kononova und Bremner ausgearbeitet wurde, kann zur Charakterisierung der potentiellen Stickstofflieferungsfähigkeit des Bodens Verwendung finden.

Das wesentliche der ausgearbeiteten Methode ist, nach einer viermaligen Tjurin-Hydrolyse mit 0,5 n, H_2SO_4 eine Oxydation mit H_2O_2 als fünfte Stufe und dann wieder eine Hydrolyse durchzuführen. Wenn man die Hydrolyse mit 6 n HCl nach Bremner an denselben Bodenproben durchführt kann man einen tiefgehenden Überblick über die Abspaltungsverhältnisse der Stickstoffformen von verschiedenen Bodentypen erhalten. Die kombinierte Oxydationshydrolyse, also 1—6 Stufen gemeinsam, ist sehr charakteristisch. Die Oxydation mit H_2O_2 bedeutet die Abspaltung der fest/gebundenen aber noch verfügbaren Stickstoffformen.

Die Verteilung dieser N-Formen ist in den einzelnen Bodentypen sehr unterschiedlich. Die gegen 6 n HCl Hydrolyse widerständigen Stickstoffformen sind im Kernteil der Huminstoffe in heterocyclischem Form gebundene N-Formen. Heterocyclisch gebundener N ist nicht aufnehmbar für Pflanzen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind auch vom Standpunkt der Bodengenetik von Bedeutung. Bei Böden ohne charak-

teristische illuviale Horizonte, also bei A/C Böden ist die Verteilung der Stickstoffformen im Bodenprofil gleichmäßig. Die Böden mit charakteristischen A, B, C Horizonten zeigen größere Unterschiede zwischen den genetischen Horizonten bezüglich Verteilung der Stickstoffformen. Durch Kombination mit Incubationsmethoden ist diese Methode zur tiefgehenden Charakterisierung der Stickstofflieferungsfähigkeit des Bodens zu verwenden.

Soil Nitrogen Forms and their Breakdown From Humus

L. HARGITAI

College of Horticulture and Viticulture, Department of Soil Science, Budapest,

Summary

Availability of soil nitrogen is by procentual distribution and hydrolysability of the forms of nitrogen characterized. Determining of the easily hydrolysable nitrogen with Tyurin-method is only to actual ability to furnish supplies of nitrogen characteristic. The method outworked by the author on base of Tyurin-Kononova and Bremner hydrolysis methods is suitable to characterize the potential ability to furnish supplies of nitrogen. Essence of the method is expressed by the four consecutive 0.5 n H_2SO_4 hydrolysis and after them an oxidation with H_2O_2 connected in the next grade with 0.5 n H_2SO_4 hydrolysis. The 6 n HCl hydrolysis of Bremner is performed with the same soil. The obtained data illustrate the breakdown conditions of soil organic nitrogen in different soil types. There are not great differences in the ability to furnish supplies of nitrogen of the soil types by repeated performing of the Tyurin hydrolysis. The amount of hydrolysable nitrogen by the first four degrees are not characteristic for soil types. The method of combined hydrolysis with the six grades is more characteristic. The H_2O_2 oxidation characterizes the less available nitrogen. The distribution of this nitrogen forme is very different in the different soils. The N resisting to 6 n HCl hydrolysis is the heterocyclic N of humic acids. Heterocyclic N is unavailable for plants. The results of the investigation are important in genetic of soils too. The distribution of nitrogen forms in A—C soils without illuviale horizons is equal with little differences. The distribution of nitrogen forms in soils with typical A—B—C horizons (in alkali and brown forest soils) is very different in the different horizons. That is a justification of the close connection between humus formation and soil formation. The distribution of nitrogen in different soil types indicates the ability to furnish nitrogen supplies of them. The method combined with soil incubation methods is very suitable to detailed characterization of the nitrogen supply of soils.

Fig. 1. Distribution of the nitrogen forms in some soil types. I. Solonetz. II. Meadow clay. III. Brown forest soil. IV. Chernozem (Hajdúszoboszló). V. Chernozem (Kondoros). 1, 2, 3, 4 refer to the soil horizons indicated in the Table.

Table 1. Amount of nitrogen to be split off in different hydrolyses. Soil types I.—V. see Fig. 1.

Les formes d'azote de l'humus de sol et leur fissure

L. HARGITAI

École Supérieure de Horticulture et Viticulture, Chaire de Pédologie, Budapest

Résumé

C'est la répartition en pour cent des formes d'azote liées en humus du sol et la fissure de celle-ci qui détermine la capacité de débit de l'azote du sol. Tandis que la détermination de l'azote facilement hydrolysable par Thourine ne donne de renseignement pour la capacité de débit de l'azote actuelle, le procédé élaboré à l'aide de l'application des hydrolyses à Bremner et celle de Thourine-Cononova convient pour la caractérisation de capacité de débit de l'azote potentielle du sol.

Le principe du procédé élaboré est le suivant. Après l'application de l'hydrolyse à Thourine par 0,5 n H_2SO_4 répétée 4 fois, en cinquième phase on applique l'oxydation par H_2O_2 , puis le nouveau l'hydrolyse par 0,5 n H_2SO_4 . En exécutant sur les mêmes échantillons du sol l'hydrolyse Bremner par 6 n HCl, on peut obtenir un image détaillée sur les conditions de fissure de formes d'azote des différents sols. Au cours de l'hydrolyse de

Thourine répétée, entre la capacité de débit de l'azote de différents types du sol ne se montrent pas des grandes différences. La quantité de l'azote se fissurant dans les premières 4 phases n'est pas caractéristique pour les types du sol. La méthode de l'hydrolyse-oxidative combinée — donc les 1—6 phases appliquées ensemble — est beaucoup plus caractéristique. L'oxidation par H_2O_2 signifie les formes d'azote mieux liées, mais encore utilisable. La répartition de cette forme de l'azote dans les différents types du sol est déjà plus différent. L'azote résistante à l'hydrolyse par 6 n HCl est l'azote liée dans la noyau des acides humiques en forme heterocyclique cette azote par les plantes est inassimilable. Le résultat des recherches est important aussi au point de vue du génétique du sol. Chez les sols A—C ne disposant pas le niveau illuvial caractéristique la répartition des formes d'azote dans les segments est homogène, et entre les différentes niveaux ne se montre qu'une petite divergence. Chez les sols à niveaux A—B—C caractéristique, la répartition des formes d'azote selon les niveaux génétiques montre une plus grande différence. Cela justifie la théorie selon laquelle les processus de formation de l'humus sont en relation étroite avec les processus génétiques du sol. La répartition de l'azote à humus par contre montre les différences entre la capacité de débit de l'azote des différents types du sol. Le procédé, en le combinant avec le procédé a convient bien à la caractérisation détaillée de capacité de débit de l'azote des sols.

Формы азота в гумусе почв и расщепление азота

Л. ХАРГИТАИ

Институт садоводства и виноградарства, кафедра рочвоведения, Будапешт

Резюме

Процентное распределение форм связанного азота в почвенном гумусе и расщепление этих форм определяют способность почвы обеспечивать растения азотом. Определение легко гидролизуемого азота по Тюрину дает сведения лишь об актуальной способности почв обеспечивать растения азотом, тогда как, разработанный автором новый метод, с использованием гидролиза по Тюрину—Кононовой и Бремяеру, пригоден для характеристики потенциальной способности почв обеспечивать растения азотом.

Сущность разработанного метода заключается в следующем: после четырехкратного гидролиза по Тюрину 0,5 н H_2SO_4 следует окисление H_2O_2 и затем еще раз гидролиз 0,5н серной кислотой.

Проводя на тех же почвах гидролиз 6н HCl по Бремяеру можно получить ясное представление об условиях расщепления различных форм азота в почвах. Разные типы почв в небольшой степени различаются друг от друга в способностях обеспечивать растения азотом, определенным повторным гидролизом по Тюрину. При расщеплении азота в первых четырех стадиях количество его не является характерным признаком для отдельных почвенных типов. Гораздо лучше характеризуют почвы данные, полученные методом комбинированного окислительного гидролиза, т. е. данные всех 1—6 периодов. При окислении H_2O_2 расщепляются более прочно связанные, но еще доступные формы азота. Распределение этих форм азота уже существенно различно в отдельных типах почв. Азот, не поддающийся гидролизу 6н HCl связан в ядре гуминовых кислот в гетероциклической форме. Эта форма азота недоступна для растений. Данные исследований имеют большое значение с точки зрения генетики почв. Распределение различных форм азота в почвах А:С, не имеющих выраженного горизонта С, равномерное по всему профилю с небольшими различиями в горизонтах. У почв с характерными горизонтами А—В—С (солонец, бурая лесная почва) наблюдается различие в распределении форм азота по горизонтам. Это показывает, что процессы образования гумуса тесно связаны с генетическими почвенными процессами. Распределение гумусного азота в свою очередь является причиной различия в способности разных почвенных типов обеспечивать растения азотом. Настоящий метод, в комбинации с методом созревания, пригоден для подробной характеристики способности почв обеспечивать растения азотом.

Фиг. 1. Распределение форм азота в некоторых типах почв. I. Солонец. II. Луговая почва. III. Бурая лесная почва. IV. Чернозем. (Хайдусобосло). V. Чернозем. (Кондорос). 1,2,3,4-горизонты исследуемых почв.

Табл. 1. Количество расщепленного азота, полученное при различных методах гидролиза, в различных почвах. (I—V) см. рис. 1.