



随着含氮化肥的生产和

使用及畜牧业等

人类活动的日益扩展，

使得向大气中排放的

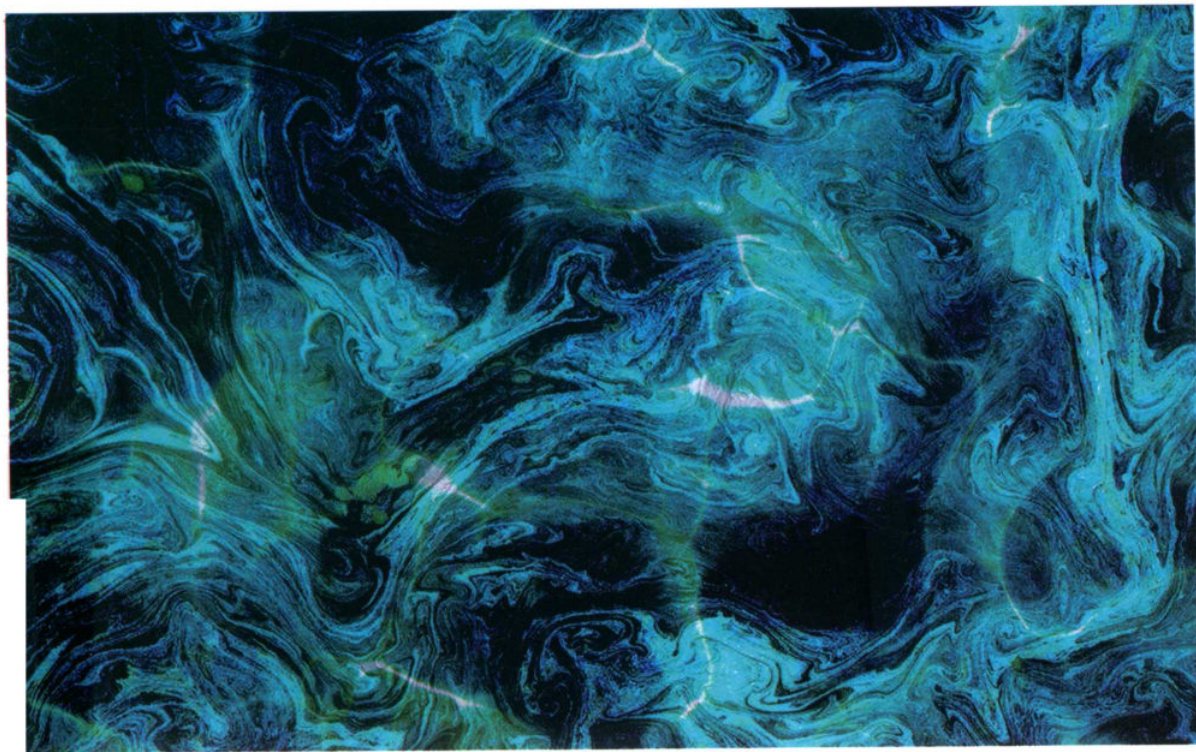
含氮化合物迅速增加，

导致大气氮沉降的

强度也随之剧增。

大气氮沉降 及其对生态系统的影响

方 琨 王道波 著



NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

WWW.NNUP.COM

东北师范大学出版社

大气氮沉降 及其对生态系统的影响

方 琨 王道波 著



NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

WWW.NENUP.COM

东北师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大气氮沉降及其对生态系统的影响 / 方琨, 王道波
著. — 长春: 东北师范大学出版社, 2019.6
ISBN 978-7-5681-5917-3

I. ①大… II. ①方… ②王… III. ①大气—氮—沉
降—影响—生态系—研究 IV. ①X517 ②Q14

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第120134号

责任编辑: 初亚男

封面设计: 优盛文化

责任校对: 汪明

责任印制: 张允豪

东北师范大学出版社出版发行
长春市净月经济开发区金宝街118号(邮政编码: 130117)

销售热线: 0431-84568036

传真: 0431-84568036

网址: <http://www.nenup.com>

电子函件: sdcbcs@mail.jl.cn

定州启航印刷有限公司印装

2019年6月第1版 2019年6月第1次印刷

幅画尺寸: 170mm×240mm 印张: 12.25 字数: 222千

定价: 56.00元

前 言

自工业革命以来，随着含氮化肥的生产和使用及畜牧业等人类活动的日益扩大，人类向大气中排放的含氮化合物迅速增加，导致大气氮沉降的强度剧增。当大气氮沉降量超过了生态系统的需求，大气氮沉降就会给地球和脆弱的生态系统带来严重的威胁。氮沉降的剧增已经引起或将引起一系列生态问题，如植物生产力变动、土壤酸化、物种多样性降低、森林植被衰退等。因此，氮沉降引起了科学家和公众的广泛关注。研究人员通过分析大气化学传输模型的结果，认为中国及东南亚地区已成为继北美、欧洲之后的第三个氮沉降集中区。根据已报道的氮沉降量数据（如陕西关中为 $16.3 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 、华北平原为 $28 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 、江西鹰潭为 $825 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ）可以看出，我国的氮沉降量在时间和空间上存在很大的差异，随着我国工业化进度的快速增长，氮沉降量还将急剧增加并将对我国生态环境产生重要的影响。

本书从氮与氮循环的基本知识入手，阐述大气氮沉降的形成、基本特征、检测方法及空间分布，结合全球大气氮沉降的现状，探究大气氮沉降对生态系统的影响，包括大气氮沉降对生态系统碳氮循环的影响、大气氮沉降对森林生态系统的影响、大气氮沉降对草原生态系统的影响、大气氮沉降对农田生态系统的影响、大气氮沉降对水体生态系统的影响等，提出应对大气氮沉降的策略，以期能够全面认识氮沉降及其危害性并采取相应措施。另外，由于时间及作者能力所限，本书难免存在疏漏与不妥之处，欢迎广大读者批评指正。

目 录

第一章 氮与氮循环	1
第一节 氮的作用与影响	1
第二节 氮循环的方式——氮的转化和迁移	4
第三节 人为活动对自然界氮循环的影响	20
第二章 大气氮沉降	27
第一节 大气氮沉降的形成	27
第二节 大气氮沉降的基本特征与监测方法	29
第三节 我国大气氮沉降的空间分布及其影响因素	39
第四节 全球大气氮沉降现状	41
第三章 大气氮沉降对生态系统碳、氮循环的影响	45
第一节 碳、氮循环——重要的生态系统过程	45
第二节 氮添加对生态系统碳循环的影响	49
第三节 氮添加对生态系统氮循环的影响	51
第四节 不同施氮水平对温室气体排放的影响	53
第四章 大气氮沉降对森林生态系统的影响	57
第一节 氮沉降对森林生态系统碳吸存的影响	57
第二节 氮沉降对森林植物的影响	69
第三节 氮沉降对森林土壤的影响	74
第四节 氮沉降对森林生物多样性的影响	83

第五章 大气氮沉降对草原生态系统的影响	94
第一节 氮沉降对草原植物光合作用的影响	94
第二节 氮沉降对草原凋落物分解的影响	102
第三节 氮沉降对草原土壤微生物群落结构的影响	107
第六章 大气氮沉降对农田生态系统的影响	116
第一节 农田氮素利用与管理	116
第二节 不同施氮量对作物产量及土壤氮素含量的影响——以夏玉米为例	125
第三节 氮沉降对农田大型土壤动物的影响	133
第七章 大气氮沉降对水体生态系统的影响	141
第一节 土—水间氮素交换与水质	141
第二节 氮污染及其对水质的影响	146
第三节 大气氮沉降对水体氮负荷的贡献	148
第四节 酸雨、水体酸化对水生生物的影响	150
第八章 大气氮沉降的应对策略探索	159
第一节 氮氧化物排放的控制措施	159
第二节 氮磷污染的控制措施——以黄柏河流域为例	170
第三节 其他改善氮沉降的相关措施	176
参考文献	185

第一章 氮与氮循环

第一节 氮的作用与影响

氮是一种化学元素，它的化学符号是 N，原子序数是 7。氮有两种天然同位素，即 ^{14}N 和 ^{15}N 。它们是稳定性同位素，即没有放射性、不会衰变的同位素。 ^{14}N 和 ^{15}N 的原子百分数分别为 99.64% 和 0.36%。

氮元素的放射性同位素的半衰期都很短，其中半衰期最长的 ^{13}N 的半衰期只有 10.05 分钟。虽然 ^{13}N 的半衰期很短，但许多重要的生物化学实验是通过它来完成的。稳定性同位素 ^{15}N 是研究氮元素在生物体内和土壤中转化的示踪剂。 ^{14}N 与 ^{15}N 的相对原子质量不同，但它们在生物体内和土壤中的化学行为没有差异。因此， ^{15}N 可以用作示踪剂。

什么叫同位素？质子数相同而中子数不同的同一元素的不同原子互为同位元素。任何一种元素的原子都是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成的，一般情况下，原子核由质子和中子组成。元素在元素周期表中的位置由质子数决定，元素的质子数等于其在元素周期表中的原子序数。

氮位于元素周期表中的第 V 族，可以形成从负三价到正五价的化合物或原子团，如 NH_3 、 N_2H_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等。生物地球化学家们把氮分别与氢和氧形成的化合物称为 NH_x ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) 和 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$)。现在又出现了“ NO_y ”这个名词，它是“ $\text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^- +$ 气溶胶 + 其他含氮氧化物”的总称，但不包括 N_2O 。两个氮原子构成一个氮气分子，氮气是大气的主要成分之一，约占大气体积的 78%。

一、氮是地球上生命体的必需元素

地球生命是指地球上现存的生物。地球上的生物可分为动物、植物和原生生

物等。氮是生物体的重要构成元素和维持高等动物、植物生命活动的必需元素。必需元素是指生物缺少此元素就不能正常生长发育，不能维持生命，而且此元素的功能不可由另一种元素代替。

生命必需元素有许多种，动物、植物的生命必需元素不完全相同，但氮是动物、植物共同的生命必需元素。

氮是生物体内蛋白质分子的构成元素，而蛋白质是细胞原生质的重要组成部分。氮也是细胞核中核酸的组成部分。核酸是脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA）的总称。蛋白质和核酸两类生命大分子构成了今日地球生命的物质基础。氮也是生物体内各种酶的成分，又是生物体内和某些生物碱的组成部分。酶是一种大分子，每种酶都有专一性，某一生物化学过程缺少某种酶就不能进行。可以简单地将酶理解为生物化学反应的催化剂。

二、氮肥是农业增产的保障

土壤是作物生长的基础，供给作物水分和各种养分。作物从空气中得到合成碳水化合物所需的二氧化碳。作物的生长发育需要从土壤中获得多种营养，然而不是所有土壤都能满足作物对营养物质的需求。要想使作物高产，就必须向土壤中补充营养物质。一般的做法是将作物生长需要的营养成分制成肥料，根据不同作物的需求和土壤供给养分的能力，把肥料形态的营养物质及时加到土壤中，以满足某种作物对某种或某几种养分的需求，这就是常说的施肥。

作物最需要的营养成分是氮（N）、磷（P）和钾（K），习惯上把 N、P、K 称为植物营养的三要素。一般来说，土壤中的这三种营养物质的含量较低，土壤不能使作物高产甚至正常生长，因此，人们通过施肥的方法适时补充 N、P、K，为作物高产提供保障。其中，氮肥的需求量和增产效果均居首位。不同的氮肥、磷肥、钾肥中的 N、P、K 含量是不同的。为便于比较，可折合成纯养分来计算。全国化肥试验网得出的“每公斤 N 能增产 10.8 公斤粮食”的结论不是绝对的，这个结论是在施用磷肥和钾肥、采用灌溉技术、种植优质作物等情况下得出的。若这些条件发生变化，则氮肥的增产效果会随之变化。不管怎样，施用氮肥是增加农作物产量的诸多方法中最有效的一个。

植物只能利用两种形态的氮，一种是铵态氮，另一种是硝态氮。其他形态的氮需要被微生物转化成铵态氮或硝态氮后，才能被作物吸收、利用。如尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 被施入土壤后，要被尿素酶分解成铵态氮后才能被作物利用。

能为作物提供氮素营养的肥料分为两类：无机氮肥和有机氮肥。无机氮肥是通过化学方法合成的肥料，也称合成氮肥，简称“氮肥”。早期的合成氮肥品种

主要有硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 和硝酸铵 (NH_4NO_3) 。氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 也可以直接用作肥料，价格便宜，但运输和施用都比较麻烦，因此应用并不普遍。现在增加了碳酸氢铵 $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ 、尿素等氮肥品种。碳酸氢铵因为制造工艺比较简单，曾是我国重要的氮肥品种之一。然而这种氮肥存在一些不足，如含氮量低、 NH_3 易挥发损失、肥效低，已逐步被淘汰。目前，国际上使用最广泛的氮肥品种是尿素，以及一些复合肥料（主要是氮和磷的复合肥料）。比较常见的氮磷复合肥料品种是磷酸一铵 $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ 和磷酸二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 。磷酸一铵的含氮量约为 12.2%，磷酸二铵的含氮量约为 21.2%。复合肥料不同于混合肥料，复合肥含两种或两种以上的营养成分，如磷铵复合肥是有固定化学式的氮磷化合物。根据土壤和作物类型，人们把 N、P、K 肥料按一定的比例混合在一起，制成混合肥料。为便于施用，人们通常将混合肥料加工成小颗粒状。也可根据需要在混合肥料中加入硼、钼、铜、锌等植物必需的微量元素。

各种有机肥料也是作物的重要氮素来源。一些有机肥料含有少量铵态氮和硝态氮，成分主要仍是各种有机态氮。有机肥料不仅含有氮，还含有磷、钾元素和其他各种植物必需的营养元素。有机肥料的种类很多，常见的有机肥料是人和家畜、家禽的排泄物，作物秸秆和豆科绿肥。如上所述，植物只能吸收、利用铵态氮或硝态氮，有机肥料中的各种有机态氮只有经过土壤微生物的分解，转变为铵态氮或硝态氮后才能成为作物的氮素营养。然而，有机肥料中的有机含氮化合物不能都转化成铵态氮或硝态氮，只有小部分能转化成作物可利用的形态。有机肥料中的相当一部分有机含氮化合物会转变成不同稳定程度的土壤有机态氮而贮存在土壤中。

三、氮循环过程中产生的氧化物和氢化物是危及生态环境的有害因子

在氮循环过程中，通常会形成种类繁多的氧化物和氢化物，主要有 NO 、 N_2O 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_3 和 NH_4^+ 等。氮循环是一种自然过程，在没有人为活动影响时，这些氧化物和氢化物的浓度和通量保持在自然背景水平，能被陆地生态系统所消纳，因此不会对生态环境产生严重影响。

然而，自工业化以来，随着人口的增长及工农业生产的快速发展，人为活化氮的数量急剧增长，严重扰乱了自然界氮的循环，使大气中 N_2O 、 NO 和 NO_2 浓度及水体中的硝态氮浓度急速增高，其中 N_2O 已被确认是重要的温室气体之一，与全球气候变化有关。不仅如此， N_2O 还会破坏臭氧层，增强地表紫外线辐射，增加皮肤癌的发生概率。 NO 、 NO_2 都是形成酸雨的因素，酸雨对陆地和水生生态系统有危害，会导致土壤酸化。过量的硝态氮和其他形态的氮向水体迁移，导

致水体富营养化,影响饮用水质量。硝态氮摄入过量会导致高铁血红蛋白症,还有致癌的风险。氨挥发进入大气后通过大气干湿沉降返回陆地和海洋,成为 N_2O 的二次源,并且进入森林、草原、自然湿地和水体,改变这些生态系统的氮循环。

因为氮循环涉及人类生存环境和可持续发展,所以它已经成为全球关注的前沿性科学问题。

第二节 氮循环的方式——氮的转化和迁移

一、生物固氮

生物固氮是指自然界中不同微生物种群将空气中的氮气转化为氨的生物化学过程。具有这种功能的生物种群称为固氮生物。在地球表面,即土壤和水体(主要是土壤)中,广泛分布着有固氮能力的微生物及由这类微生物和一些植物所组成的各种类型的生物固氮体系。

(一) 生物固氮的类型

概括来说,自然界各种类型的生物固氮体系可分为自生固氮、共生固氮和联合固氮三大体系。其中共生固氮、联合固氮都是固氮微生物同某些高等植物或低等植物联合在一起而表现出的固氮功能。

1. 共生固氮

(1) 豆科植物-根瘤菌固氮体系

陆地上存在许多种共生固氮体系,其中豆科植物-根瘤菌是最普遍、最重要的一种。豆科植物约有18000种。据考证,豆科植物起源于一亿多年前的白垩纪的热带大陆。早在几千年前人类就知道豆科与非豆科植物轮作可以增产,但不知道增产的原因是什么。公元前1世纪,我国的古农书《汜胜之书》就有“瓜与小豆间作为宜”的记载。1838年,法国农业化学家Boussingault根据农业化学分析结果,做出了三叶草与豌豆都可以从空气中取得氮素营养的论断,但未能揭示氮素增加的原因。1886年,德国学者Hellriegel和Wilfarth证明了豆科植物的根瘤能够固氮,把种植豆科植物能增加土壤氮素与豆科植物的根瘤联系起来。

1888年,荷兰科学家Beijerinck通过培养,成功地分离出了根瘤菌,证实了

豆科植物能固氮的原因是其根瘤中存在根瘤菌。在土壤中的一种细菌入侵豆科植物的根部，为自己营造了一个“小作坊”，形状像肿瘤，因为长在根部，所以被称为根瘤，生长在根瘤中的细菌也因此被叫作根瘤菌。根瘤菌的种类很多，科学家们将其归在一起称为根瘤菌属，豆科植物成为它们的寄主。根瘤菌把空气中的氮气转化为氨，以供给豆科植物氮素营养，但这并不是无条件的。豆科植物也要把自己通过光合作用制造出来的部分碳水化合物供给根瘤菌，作为其工作的能量。不同豆科植物-根瘤菌固氮体系固定单位氮量所需要的碳水化合物的数量不同。几种主要豆科植物-根瘤菌固氮体系固定 1 毫克氮需要 4~7 毫克碳水化合物中的碳。就这样，豆科植物与根瘤菌之间建立了相互支持、相互依靠的共生关系。科学家们把这种类型的固氮称为共生固氮。

豆科植物的共生固氮是在根瘤菌中进行的，一定会有人问豆科植物的根瘤是怎样形成的。这是一个很有趣的问题。虽然不同豆科植物根瘤的形成略有差异，但一般情况下根瘤的形成有以下几个重要环节。第一，根瘤菌既要与豆科植物共生，还要执行固氮任务。因此，生长在根际周围土壤中的根瘤菌首先要入侵豆科植物根部的细胞组织。一般情况下，根瘤菌是从幼嫩根毛或成熟根毛分枝部分入侵的，入侵的部位靠近在根毛尖端。根瘤菌入侵根毛后，根毛常发生卷曲或分支，但也有不发生卷曲和分支的根毛。至于什么原因使被根瘤菌侵入的根毛变软和卷曲，已经有一些解释，但说法不一。第二，根毛被入侵后，根毛细胞分泌出的纤维素类物质很快形成入侵线，把根瘤菌包围在里面。根瘤菌入侵根毛皮层后，不断繁殖并转变为类菌体。入侵线不断伸长，根部皮层细胞大量增生，形成瘤状组织，突出于根部。此时，共生体之间的生理代谢发生明显变化，形成了一种豆血红蛋白，这表明根瘤已经成熟。豆血红蛋白是根瘤菌固氮必不可少的化学成分。

(2) 非豆科植物-放线菌固氮体系

已经发现，自然界有些非豆科植物也能结根瘤。它们分属于桦、木麻黄、马桑、蔷薇、胡颓子和杨梅等科的 13 个属，有 138 个种能结根瘤，其中 54 个种的根瘤已确定能固氮。与放线菌共生结瘤的多数植物为野生林木，适宜生长于瘠薄环境，对提高森林土壤和干旱地区土壤的氮素营养具有重要意义。有人做过估算，对于 10 年树龄的沙棘林，每年每公顷可固氮 170 千克。沙棘是一种适于在干旱瘠薄地区生长的林木。

(3) 萍-藻固氮体系

在水稻生长季节，在水田中放养绿萍（红萍）可以肥田，这是因为一种叫鱼腥藻的藻类植物能与绿萍（红萍）共生，构成萍-藻共生体，其有固氮作用。鱼

腥藻生长在萍叶的叶腔内。共生固氮是在共生体的异形胞内进行的，异形胞的多少关系着固氮强度。虽然萍和藻都能进行光合作用，但鱼腥藻固氮所需的能量还是由寄主——绿萍（红萍）供给的。据估算，在一个水稻生长季，不同萍种每公顷固氮为 243~542 千克，这是增加水田氮素营养的一个重要途径。然而，绿萍（红萍）是通过孢子来繁殖的，其耐热和耐寒性差，存在越冬和越夏的问题，这使其在生产中的应用受到一定的限制。

共生固氮体系的固氮量大于自生固氮和联合固氮的固氮量。据统计，根瘤菌固定的氮约占生物固氮总量的 40%。然而，生物固氮受很多因素的影响，不同豆科植物的固氮量不同，同一种豆科植物在不同条件下的固氮量也有很大的不同。一般估算结果认为，一年生收籽的豆科植物的固氮量为每年每公顷 30~100 千克，多年生豆科牧草的固氮量为每年每公顷 100~190 千克。

2. 自生固氮

自生固氮是指自然界中有一类微生物不需要同其他生物共生，其能独立地进行固氮作用。土壤中自生固氮的细菌有 19 个属，按照它们对生存环境中氧的依赖和敏感程度可分为三类：好氧的（如固氮菌）、兼性厌氧的（如克氏杆菌）、厌氧的（如巴氏梭菌）。按其营养生活方式，固氮细菌可分为自养与异养两大类。自养型细菌是自养性固氮细菌，能以 CO_2 为碳源，自制有机碳化合物供养自己，不需要外界供应有机碳化合物。自养型细菌也称无机营养型细菌，根据它们合成有机碳化合物时利用的能源的来源，可分为光能自养型和化能自养型。光能自养型利用的是光能，化能自养型利用的是有机物代谢时释放的化学能。异养型细菌只能利用现成的有机碳化合物为营养，故也称化能异养型细菌。这些类型的划分不是绝对的，不少微生物是兼性的。如，一种嗜酸红假单胞菌在光照下能进行光能自养，在黑暗中进行化能自养。自生固氮细菌虽然能在氮素贫瘠、碳源丰富的环境中生活，但是自生固氮细菌的固氮量比共生固氮细菌的固氮量低得多。据估计，每年每公顷固氮量为 15~45 千克。

具有自生固氮作用的微生物除上述几类自生固氮细菌外，还有固氮蓝藻。它是既能进行光合作用，又能进行固氮作用的自养型固氮生物。固氮蓝藻的固氮过程是在一种叫作异形胞的细胞结构中进行的。固氮蓝藻能在不含氮化物的环境中，依靠自身的光合作用和固氮作用生长，能在陆地、淡水和海洋环境中生长，是地球上起源最早的固氮生物之一。远在 20 亿多年前，它就在地球上出现了。它是地球氮循环的最早启动者之一。目前已知的固氮蓝藻有 120 多种，比自生固氮细菌分布更广。固氮蓝藻最适宜生长在温热潮湿的环境中，广泛分布在热带沼泽、淡水湖泊和海滨。水田也适宜蓝藻生长。据估计，水田中的蓝藻每年可固氮

25~100 千克，这是水田土壤氮素的一个重要来源。

3. 联合固氮

自然界生物固氮的形式是多种多样的，除了自生固氮和共生固氮外，还存在一种形式的固氮，叫作联合固氮。一群有固氮能力的细菌集居于植物的根际、根表，甚至可部分进入根表细胞。集居的细菌利用植物的根系分泌物，而植物利用细菌固定的氮素或某些生理活性物质。植物与根际的细菌虽然有某种形式的联合，但不形成共生结构。因此，这种固氮形式不同于共生固氮，是在互利的基础上建立松散的“联邦”进行联合固氮。

联合固氮广泛存在于自然界。在许多禾本科植物（如玉米、甘蔗、高粱、水稻、小麦等）的根际都已检测到了联合固氮细菌和联合固氮作用。能进行联合固氮的细菌有拜叶林克氏菌、固氮菌、产碱菌、固氮螺菌、克氏杆菌和芽孢杆菌等。联合固氮虽然在自然界广泛分布，但不是任何一种固氮细菌和任何一种作物都可以进行联合。固氮细菌与植物根际的联合是有专一性的。联合固氮作用为非豆科作物提供一定氮素营养，是非豆科植物的氮素来源之一。由于缺乏测定联合固氮量的有效方法，目前难以对这种固氮作用的贡献做出定量评价。

（二）生物固氮机制

各种固氮生物如何把大气中的氮气（ N_2 ）转变为 NH_3 呢？虽然生物固氮的形式有许多种，但它们的固氮机制是共同的。

固氮是还原反应、加氢反应，其简单的反应式为 $N_2 + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow 2NH_3$ 或 $N_2 + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow 2NH_3 + H_2$ 。

在工厂合成氨车间里，这个反应进行的基本前提条件是高温、高压及金属催化剂。然而，在固氮微生物的细胞里，这个反应在常温常压下就能进行。

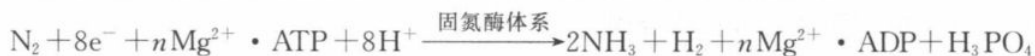
从这个简单的反应式来看，必须至少解决以下两点才能把 N_2 还原成 NH_3 ：第一，要打开 $N \equiv N$ ，必须不断供给能量；第二，必须源源不断地供给电子。

在固氮生物的细胞里，这两个问题是如何被解决的？经过漫长的生物进化，自然界赋予小小的微生物一整套精巧的体系——固氮酶体系及使生物细胞固氮过程不断进行的保护体系。

固氮酶体系由两个不同的组分组成：一是钼铁蛋白，通常叫作组分 I；二是铁蛋白，通常叫作组分 II。钼铁蛋白的相对分子质量一般为 22 万左右，不同固氮菌分离出的钼铁蛋白的相对分子质量略有差异，可为 20 万~25 万。它是由 4 个亚基组成的四聚体，含有 2 个钼原子，24~32 个铁原子。铁蛋白的相对分子质量较小，一般为 6 万左右，范围是 5.7 万~6.7 万，由 2 个亚基组成，含有 4

个铁原子。钼铁蛋白和铁蛋白单独存在时不能固氮，只有同时存在才能固氮。组分 I 可以结合氮分子，被认为是固氮酶的本体，称为固氮酶；组分 II 不和氮分子直接发生关系，而起着激活电子、传递电子的作用，使固氮酶还原，称为固氮酶还原酶。这样，固氮酶体系实际上是固氮酶和还原酶两种酶的结合。

固氮微生物进行的固氮过程如下： N_2 在固氮酶和 Mg^{2+} 的参与下，获得三磷酸腺苷（简称“ATP”）供给的能量。当得到电子供应时， N_2 被还原转化为 NH_3 。因此，在固氮生物细胞内进行的固氮过程可用下式表示：



氮还原所需的电子由电子供体提供。在光合细菌及蓝藻固氮时可由光合作用直接产生低电位的电子供体或间接利用光合磷酸化产生的低电位的 ATP 做供体；也可由碳水化合物通过无氧酵解或有氧呼吸的降解作用产生低电位的电子供体；或者由还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸（简称“NADH”）和还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸（简称“NADPH”）提供电子。传递电子的任务主要由铁氧还蛋白或黄素氧还蛋白承担。铁氧还蛋白是一类含有铁硫原子簇的小分子蛋白质；黄素氧还蛋白是另一种给固氮酶传递电子的电子传递蛋白，不含铁。

在生物固氮过程中，活化电子和还原分子氮所需的能量由 ATP 提供。ATP 是三磷酸腺苷，是在光合磷酸化和氧化磷酸化过程中产生的。铁蛋白结合 ATP 必须有 Mg^{2+} 参加，结合有 $Mg^{2+} \cdot ATP$ 的铁蛋白才能将电子传给钼铁蛋白。钼铁蛋白被还原至深度还原状态，与被还原的基质—— N_2 结合，电子便由还原型钼铁蛋白传到 N_2 。 N_2 得到电子和由 ATP 水解放出的能量，联结两个氮原子的三键破裂，氮原子获得电子被还原成 NH_3 。在这个过程中，还原型钼铁蛋白转变为氧化型钼铁蛋白，结合在还原型铁蛋白上的 $Mg^{2+} \cdot ATP$ 也随着电子的转移而水解生成 $Mg^{2+} \cdot ADP$ 和 H_3PO_4 。随着电子转移和能量 ATP 的消耗，这个循环不断重复，使细胞内进行的 N_2 被还原成 NH_3 的过程持续进行。

为了确保在固氮生物细胞内固氮过程顺利进行，固氮生物的细胞内形成了一套保护体系，其中典型的是防氧体系。这是因为固氮酶（钼铁蛋白）和固氮酶还原酶（铁蛋白）对氧特别敏感，一旦接触氧，其活性立即丧失，并且不可逆。除了铁蛋白和钼铁蛋白需要防氧外，传递电子的铁氧还蛋白或黄素氧还蛋白在有氧的环境中也会自动氧化，失去传递电子的功能。各种固氮微生物都有自己的防氧体系。豆科植物根瘤中的豆血红蛋白的功能之一就是防氧，固氮蓝藻中的异形孢结构被认为起防氧作用。

固氮反应中会放出 H_2 。放氢反应同 N_2 还原反应竞争电子，浪费能量，抑制固氮作用。然而，固氮生物细胞内的氢酶可把放出的 H_2 氧化。 N_2 转化成的 NH_3

和环境中的累积的 NH_3 会影响固氮酶的合成，从而抑制固氮作用。在固氮生物的细胞内，固氮过程产生的 NH_3 或外源氨在谷氨酰胺合成酶的作用下形成谷氨酰胺。谷氨酰胺在谷氨酸合成酶的作用下转氨基给 α -酮戊二酸，形成谷氨酸，减少了氨累积。但是高浓度的谷氨酰胺或氨基酸对谷氨酰胺合成酶有反馈抑制，限制了氨基酸的继续生成，影响固氮酶的合成。然而，固氮微生物可通过另一些能参与氨同化的酶，形成氨基酸产物，阻止氨抑制作用，调节固氮酶的合成。

（三）人们从生物固氮中得到的启示

工业化以来，仅仅依靠生物固氮已不能满足增产作物对氮素营养的需求。随着现代科学技术的发展和对生物固氮及固氮机制认识的深入，人们进行了新的反思：能不能利用转基因技术，把固氮基因转移到不能固氮的生物上，产生新的固氮生物种，扩大固氮范围，使人们能充分地利用自然的恩赐？也有人提出，能不能把豆科植物的共生固氮基因转移到禾本科植物上，因为人们目前种植的粮食作物（如水稻、小麦、大麦、玉米、高粱等）都是禾本科植物。

目前，固氮基因的转移已经取得了一些进展。1972年，英国科学家将含有结合固氮基因 R 质体的肺炎克氏杆菌和大肠杆菌混合培养，进行自然杂交，肺炎克氏杆菌带固氮基因的质体被引进了大肠杆菌，创造出了有固氮酶活性的大肠杆菌，用来在缺氧环境中固定氮素。此后，其他科学家在固氮基因转移方面也取得了一些重要进展。

分离和提纯固氮酶及在固氮酶的相对分子质量、空间结构、活性中心结构等方面取得的进展，极大地鼓励科学家们对化学模拟生物固氮方面进行进一步探索。有人说过，化学模拟生物固氮的理论和现实意义不仅在于找到新的固氮方法，还在于：对固氮酶及其活性中心复杂结构和固氮机理的研究将对揭示生命起源做出贡献；模拟体的研究将加深人们对酶催化氮还原过程本质的认识；为新型催化剂的设计提供充分的实验依据，从而推动新兴科学领域的开拓。

二、土壤无机氮的植物同化

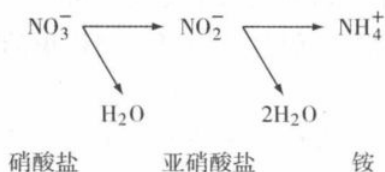
植物对土壤无机氮的同化是氮生物地球化学循环的一个重要环节。因为无机氮被植物同化后，形成了植物蛋白质，植物蛋白质进入食物链后，一部分转变为动物蛋白质，成为动物躯体的组成部分，一部分成为动物排泄物。动物死后的尸体及其排泄物经微生物分解后进入氮循环。

植物从土壤中吸收的氮主要是硝态氮 (NO_3^-) 和铵离子 (NH_4^+)。虽然植物也可以吸收某些可溶性的有机态氮化合物（如某些氨基酸等），但数量有限，植

物营养意义不大。

大多数旱地土壤中的无机态氮主要以硝态氮的形式存在，大多数旱作物主要吸收土壤中的硝态氮。水田土壤则相反，水田中的无机氮主要以铵离子的形式存在，其主体被吸附在土壤胶体表面，存在于土壤溶液中的含量很少，两者处于平衡状态。水稻以铵离子为营养来源。

虽然植物可以吸收硝态氮和铵离子，但硝态氮进入植物体内后必须还原为氨气才能被植物同化。硝酸盐的还原是在硝酸还原酶的作用下，按下列反应式进行的：



植物氮同化和碳同化在植物体内是合流同步进行的，因此植物的光合作用和呼吸作用影响植物对氮的同化及转化。 NH_3 进入植物体内后，与植物的光合作用、呼吸作用的产物合成氨基酸和酰胺，然后合成蛋白质和植物生理功能所必需的其他各种氮化合物。

一般认为，高等植物体内形成谷氨酸可能是氨同化的主要途径。氨同化为谷氨酸包括两个步骤。首先是氨与 α -酮戊二酸直接结合为 α -亚氨基谷氨酸，然后由谷氨酸脱氢酶催化，在有还原态NADH存在的条件下形成谷氨酸。

植物体内多种多样的氨基酸是通过转氨基作用形成的，这类反应是在转氨酶的催化下进行的。多种氨基酸可做氨基的供体，其中最主要的是谷氨酸。在转氨基的作用下，谷氨酸可形成17种不同氨基酸，其中大部分是谷氨酸与草酰乙酸发生反应，形成酮戊二酸和天门冬氨酸。其他氨基酸如天门冬氨酸、丙氨酸，也可发生转氨基作用，这样，氮在植物体内就可形成多种氨基酸，如甘氨酸、丝氨酸、缬氨酸、组氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸等。植物吸收氨态氮较多时，氨就分别与谷氨酸和天门冬氨酸合成酰胺。大多数植物体内有较高浓度的谷氨酰胺和天门冬酰胺。

酰胺的形成在植物体内具有很重要的意义，酰胺不仅是各种含氮物质合成时的氮源，还可消除游离氨积聚过多而产生的毒害作用。在植物体内， NH_3 同化并通过转氨基作用形成各种氨基酸后，进一步合成植物蛋白质。蛋白质是由各种氨基酸结合而成的。组成蛋白质的氨基酸一般有20种。一种氨基酸的氨基同另一种氨基酸的羧基结合可形成链状化合物，叫作肽。若许多氨基酸以这种方式结合，则称为多肽。植物的蛋白质一般由300~3000个氨基酸分子结合而成。植物

体内不仅有蛋白质的合成，还有蛋白质的分解。在幼小的组织中，蛋白质的合成大于蛋白质的分解；在衰老的组织中，蛋白质的分解大于蛋白质的合成。

三、土壤中铵的吸附和矿物固定

铵是自然界特别是土壤中一种重要的活性氮的形态。它来自进入土壤的铵态氮肥或经转化可形成铵的氮肥，如尿素、土壤有机氮矿化形成的铵，大气干湿沉降中的铵，以及土壤矿物晶格中固定态铵的释放。铵不仅是植物可以直接吸收利用的氮素营养，而且是土壤氮素损失的源头（铵的挥发和硝化、反硝化），土壤中铵的转化关系到氮循环。

（一）土壤中铵的吸附

氨是氮和氢的一种化合物，化学式为 NH_3 。铵是氨衍生出的 β_{A} 离子 (NH_4^+)，也叫铵根、铵离子。胺是氨分子中的氢原子被烃基取代而成的有机化合物。

土壤液相中铵离子 (NH_4^+) 的活度及土壤对铵离子的缓冲能力，决定土壤对铵离子的吸附和解吸特性。植物根系从土壤中摄取铵态氮的量、速率及其持续时间，以及土壤对来自化学肥料的铵离子的保持能力，都受到土壤对铵离子的吸附和解吸特性的制约。土壤对铵离子的吸附和解吸特性，直接或间接影响植物根系对铵离子的摄取，影响土壤中无机氮素的转化过程、无机氮的迁移及有机氮的矿化速率。

土壤对铵离子的吸附是指土壤体系中固相与液相界面上的铵浓度大于整体溶液中铵浓度的现象，属于库仑力吸引，可被中性盐溶液提取。土壤对铵离子的吸附是土壤能够保持铵离子的重要化学行为。

土壤对铵离子的吸附受多种因素的影响。首先，其与土壤胶体表面类型和性质有关；其次，土壤中矿质组分颗粒的大小影响土壤对铵离子的吸附量，吸附量随粒径的增大而急剧下降，土壤有机质的减少和土壤交换量的降低会使铵离子的吸附量下降。几乎所有的土壤组分及其活性的变化都能影响土壤对铵离子的吸附量。

（二）铵的土壤矿物固定

铵被固定在土壤层状硅酸盐矿物的晶格中，称为固定态铵。固定态铵是土壤氮素的组成部分，在某些土壤中是较重要的组成部分。铵的固定和释放是土壤氮循环中不可忽视的过程之一。黏土矿物是一些由硅氧四面体片和铝氧八面体片结合构成的晶质层状硅酸盐。按两种晶片的配比，可分为 1:1 和 2:1 两大类型。