

陕西几种主要土壤脲酶热力学特征初探

和文祥, 朱铭莪, 张一平

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘要] 计算陕西省7种土壤19个不同肥力土样的脲酶热力学参数结果显示, 土壤脲酶的 $\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, 反映出酶促反应不能自发进行, 必须由外界供给能量, 才能克服位阻上的障碍; 除水稻土外, 其余土样脲酶的 ΔG 值低肥力土样大于高肥力, ΔH 和 ΔS 值变化不明显, 相关分析等揭示出土样脲酶 ΔG 与土壤肥力中的有机质呈显著相关, 各热力学参数的平均值也呈现出一致的规律性变化。

[关键词] 土壤脲酶; 热力学参数; 土壤肥力

[中图分类号] S154.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2001)01-0051-04

根据经典热力学理论, 热力学是用以研究反应进行的可能性、方向和限度的一种手段, 由于其不受体系结构和过程机理的局限, 因而对研究土壤酶促反应的机理、过程和能量变化是非常有利的^[1], 国内外学者^[1-6]的研究取得了一些信息, 但缺乏系统性, 材料较少。本研究拟对陕西7种主要类型土壤19个土样脲酶热力学参数的计算, 以获得各土样酶促反应机理上的异同, 了解脲酶热力学参数与土壤肥力间的关系。

1 材料与方法

供试土样 采集陕西7种主要土壤, 即陕南的黄褐土、水稻土(安康市)、关中和陕北的壤土(杨陵区)、褐土(黄龙县)、黑垆土(洛川县)、黄绵土(延安市)和风沙土(榆林市)共19个土壤样品, 并分为高、低肥力水平。

测定方法 理化性质采用常规方法测定^[7], 土壤脲酶活性用靛酚蓝比色法检测^[8], 结果见表1。

表1 供试土样的理化性质

Table 1 The physicochemical properties of soils tested

土样(肥力水平) Soil sample(fertility level)	编号 No.	有机质/ (g·kg ⁻¹) Organic matter	全氮/ (g·kg ⁻¹) Total N	碱解氮/ (mg·kg ⁻¹) Available N	全磷/ (g·kg ⁻¹) Total P	阳离子交换量/ (cmol·kg ⁻¹) CEC	脲酶活性/ (μg·g ⁻¹ ·h ⁻¹) Urease activity
水稻土(高) Paddy soil (high)	1	29.9	1.92	149.10	1.12	35.10	373
水稻土(低) Paddy soil (low)	2	28.7	1.79	122.85	1.05	34.08	350
黄褐土1(高) Yellow cinnamon soil 1 (high)	3	10.5	0.69	44.10	0.82	35.65	200
黄褐土2(高) Yellow cinnamon soil 2 (high)	4	11.4	0.77	56.35	0.80	32.29	214
黄褐土3(高) Yellow cinnamon soil 3 (high)	5	11.1	0.95	57.40	0.82	35.06	232
黄褐土(低) Yellow cinnamon soil (low)	6	8.2	0.43	59.85	0.72	34.61	159
黄绵土(高) Loess soil (high)	7	16.0	0.80	65.10	1.35	25.56	864
黄绵土1(低) Loess soil 1 (low)	8	7.6	0.40	26.60	1.05	26.40	455
黄绵土2(低) Loess soil 2 (low)	9	7.7	0.60	28.70	1.06	26.15	355
黑垆土(高) Black waxy soil (high)	10	11.2	0.77	39.20	1.17	28.29	800
黑垆土1(低) Black waxy soil 1 (low)	11	9.8	0.53	35.35	1.24	28.80	691

〔收稿日期〕 2000-03-28

〔基金项目〕 国家教委博士点基金资助项目(900703)

〔作者简介〕 和文祥(1968-), 男, 陕西省黄龙县人, 讲师, 博士, 主要从事土壤生化及生态毒理学研究。

续表1

黑垆土 2(低) Black waxy soil 2(lw)	12	8.2	0.63	34.30	1.19	29.59	618
风沙土(高) Eolian soil (high)	13	8.3	0.36	31.50	0.89	14.00	682
风沙土 1(低) Eolian soil 1(lw)	14	6.4	0.40	25.06	0.82	13.23	464
风沙土 2(低) Eolian soil 2(lw)	15	3.2	0.14	12.60	0.71	13.48	191
褐土(高) Cinnamon soil (high)	16	17.9	1.43	99.40	1.42	30.07	1500
褐土(低) Cinnamon soil (lw)	17	16.5	1.09	76.30	1.33	28.13	1100
壤土(高) Lou soil (high)	18	17.8	1.27	74.90	1.24	31.05	1255
壤土(低) Lou soil (lw)	19	13.9	0.81	54.60	1.15	30.03	891

注: 全磷和土壤脲酶活性分别以 P_2O_5 和 NH_3-N 的量表示。

Note: The unit of total P and soil urease activity are expressed by P_2O_5 and NH_3-N , respectively.

数据处理 在计算得到土壤脲酶活化能 E_a 和酶促反应速度常数 k 的基础上^[9], 按照下式计算土壤脲酶的热力学参数^[2]:

$$\text{活化自由能变 } \Delta G = RT \cdot \ln(RT/(N \cdot h \cdot K))$$

$$\text{活化焓变 } \Delta H = E_a - RT$$

$$\text{活化熵变 } \Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

其中, T 为酶促反应的绝对温度(K); N 为阿佛加德罗常数($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); h 为普朗克常数

($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$); R 为摩尔气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 活化自由能变特征

表 2 显示, 所有土样脲酶的 ΔG 均为正值, 说明土壤脲酶形成活化络合物的过程不能自发进行, 需外界提供能量, 才能达到过渡态。

表 2 供试土壤脲酶的活化自由能变

Table 2 The urease free energy of activation in soils tested

kJ/mol

编号 No.	温度/K Temperature				平均值 Mean value
	283	293	303	313	
1	99.48	104.07	105.84	108.28	104.41
2	99.06	104.19	105.73	107.90	104.20
3	101.09	105.79	107.15	108.98	105.75
4	100.63	103.28	108.06	109.94	105.47
5	100.11	103.5	106.96	108.91	104.86
6	101.67	106.06	107.70	110.11	106.38
7	98.76	102.99	107.50	108.85	104.52
8	99.24	103.88	108.41	109.57	105.27
9	99.31	103.67	108.25	109.41	105.15
10	98.98	104.41	107.25	108.11	104.68
11	99.17	104.37	107.05	108.67	104.81
12	99.52	104.92	107.78	108.96	105.29
13	100.76	104.23	108.52	110.48	105.99
14	101.06	105.10	109.58	110.87	106.65
15	101.67	107.04	110.64	112.17	107.87
16	97.99	101.16	106.26	107.87	103.31
17	98.94	102.91	107.12	108.31	104.31
18	98.39	102.08	105.17	107.98	103.39
19	98.84	102.87	106.96	109.21	104.46

不同土样脲酶的 ΔG 值差异不显著, 如在 313 K 时, ΔG 值最高的是低肥力风沙土 2, 为 112.17 kJ/mol, 高肥力褐土最低为 107.87 kJ/mol, 二者相差 5.57 kJ/mol, 约为高肥力褐土 5.28%, 这是由于土壤脲酶存在状态相同, 均是固定在土壤有机无机复合体上的^[6], 故其酶促反应进行的难度差异较小。

各高、低肥力土样脲酶的 ΔG 平均值总体呈现风沙土 > 黄褐土 > 黄绵土、黑垆土 > 水稻土 > 壤土 > 褐土的规律性变化。这与各土样脲酶活性的大小顺序呈现相反的趋势^[8,9], 印证了风沙土、黄褐土由于土壤脲酶的 ΔG 值相对较大, 形成活化络合物所需耗能较多, 进行酶促反应的可能性最小, 脲酶活性

较低; 而壤土、褐土脲酶 ΔG 值相对较小, 土样的脲酶活性则较高。

比较各不同肥力土样脲酶的活化自由能值, 除水稻土外, 其余土样温度为 283~313 K 时, 均是低肥力土样大于高肥力。表明高肥力土样形成活化络合物过程相对较易进行, 所需消耗的能量较少, 这与高肥力土样在同一温度下土壤脲酶活性较大相吻合^[8], 从土壤脲酶的活化自由能的角度佐证了高肥土样脲酶的特征; 水稻土则呈现相反趋势(293 K 较特殊), 高肥的 ΔG 值大于低肥, 这与水稻土脲酶的最大速度 V_{max} 的变化一致, 佐证了水稻土脲酶的动力学特征^[9]。

此外, 对陕南地区 6 个土样、关中陕北地区 13 个土样及整个供试的 19 个土样脲酶的 ΔG 值分别与土样理化性质进行相关分析, 结果显示其与有机质均呈极显著负相关, 相关系数分别达到 -0.952** ($r_{0.01} = 0.917$), -0.889** ($r_{0.01} = 0.684$) 和 -0.785** ($r_{0.01} = 0.575$), 而与其他理化性质不显著相关, 揭示出在酶促反应的机理上, 有机质越多, 土壤酶促反应进行的可能性越小, 这主要是由于土壤酶被有机质深深地包埋在里边造成的位阻

效应引起的^[4]。从另一个侧面反映了土壤脲酶的 ΔG 值与土壤肥力的密切关系。

从表 2 还可看出, 供试土样脲酶的 ΔG 值总体变化不大, 其范围为 $105.09 \pm 7.08 \text{ kJ/mol}$, 高于细菌脲酶的 ΔG (47 kJ/mol)^[5], 而与粘质粉壤土脲酶的 ΔG 值(101 kJ/mol)^[6]较接近, 反映出土壤中脲酶形成活化络合物的难度比溶液态细菌要大得多。

2.2 活化熵变(ΔS)特征

活化熵是表征实现过渡态可能性的量度^[2], ΔS 值越小, 反应物在酶活性中心定向有序性越大, 酶促反应增强。

表 3 显示, 供试土样脲酶的 ΔS 均为负值, 表明酶与反应物在形成活化络合物时有序性增高; 不同肥力土样脲酶 ΔS 值的变化无明显规律, 水稻土、黑垆土、壤土脲酶的 ΔS 值高肥大于低肥, 而黄褐土、黄棉土和褐土脲酶的 ΔS 值则相反。

高、低肥力土样脲酶的 ΔS 平均值呈现风沙土 > 水稻土、黄褐土 > 黑垆土 > 黄棉土 > 壤土 > 褐土的变化顺序。褐土、壤土脲酶与底物形成活化络合物时易与反应物定向互补, 有序性高有关; 相反风沙土、黄褐土不具褐土、壤土脲酶反应的良好特性。

表 3 供试土壤脲酶的活化熵变

Table 3 The soil urease entropy of activation

编号 No.	温度/K Temperature				平均值 Mean value
	283	293	303	313	
1	-281.20	-287.61	-284.2	-283.2	-284.1
2	-285.19	-293.31	-289.0	-286.9	-288.6
3	-282.09	-288.71	-284.0	-281.0	-284.9
4	-290.39	-289.79	-296.3	-293.1	-192.4
5	-299.39	-301.01	-302.7	-299.6	-300.7
6	-274.29	-280.19	-276.6	-275.8	-276.7
7	-297.89	-302.41	-307.6	-302.3	-303.6
8	-294.39	-300.41	-305.7	-299.9	-300.1
9	-292.29	-297.41	-303.0	-297.3	-297.5
10	-293.59	-302.41	-302.1	-295.5	-298.4
11	-308.39	-315.91	-314.6	-310.0	-312.2
12	-305.99	-314.31	-313.6	-307.6	-310.4
13	-185.09	-190.91	-198.4	-198.9	-193.3
14	-154.49	-163.31	-172.9	-171.8	-165.6
15	-257.59	-267.51	-270.8	-267.3	-265.8
16	-321.89	-322.11	-328.6	-319.7	-323.1
17	-297.79	-301.51	-305.7	-300.0	-301.3
18	-306.29	-308.61	-308.9	-308.2	-308.0
19	-322.49	-325.51	-328.6	-325.5	-325.5

2.3 活化焓变特征

活化焓变(ΔH)通常用以表征使酶的活性部位与反应物发生互补时从外界所获取的能量^[1]。高的 ΔH 值显示形成活化络合物必须具有强的应变、

扭曲, 甚至键的断裂, 因而需要较多的能量。

表 4 为供试土壤脲酶的 ΔH 值。从表 4 可见, ΔH 值均为正值, 正反映了这种互补的能量需求。各土壤高、低肥力土样脲酶 ΔH 值亦无规律性变化。

水稻土、黑垆土、壤土脲酶的 ΔH 值高肥大于低肥。黄褐土、黄绵土和褐土则高肥小于低肥, 表明该参数与土壤肥力无必然联系。

比较各高、低肥土样脲酶的 ΔH : 风沙土> 黄褐土> 水稻土> 黑垆土> 壤土、褐土。上述

顺序与前述各高、低肥土样脲酶 ΔG 、 ΔS 的大小趋势基本相符, 表明壤土、褐土等土壤形成活化络合物耗能较小, 土壤脲酶活性位点易与反应物定向互补, 且互补中所需能量较低, 必然导致脲酶活性增强, 酶促反应速度增快, 而风沙土、黄褐土等则相反。

表 4 供试土壤脲酶的活化焓变

Table 4 The soil urease enthalpy of activation

编号 No.	温度/K Temperature				平均值 Mean value kJ/mol
	283	293	303	313	
1	19.90	19.81	19.73	19.65	19.77
2	18.34	18.25	18.17	18.07	18.21
3	21.27	21.18	21.10	21.02	21.14
4	18.45	18.36	18.28	18.20	18.32
5	15.39	15.30	15.22	15.14	15.26
6	24.05	23.96	23.88	23.80	23.92
7	14.47	14.38	14.30	14.22	14.34
8	15.94	15.98	15.77	15.69	15.81
9	16.61	16.52	16.44	16.36	16.48
10	15.88	15.79	15.71	15.63	15.75
11	11.89	11.80	11.72	11.64	11.76
12	12.92	12.83	12.75	12.67	12.79
13	48.39	48.30	48.22	48.14	48.26
14	57.35	57.26	57.18	57.10	57.22
15	28.76	28.67	28.59	28.51	28.63
16	6.86	6.77	6.69	6.61	6.73
17	14.66	14.57	14.49	14.41	14.53
18	11.72	11.63	11.58	11.50	11.61
19	7.57	7.48	7.40	7.32	7.44

3 结 论

由以上分析可知, 土壤脲酶热力学参数可从不同角度表征供试土壤脲酶活性的热力学特征, 其对脲酶活性的影响结果是相互补充的。除水稻土外, 其他土壤脲酶的活化自由能变 ΔG 值均是低肥大于

高肥, 揭示出土壤脲酶活性的 ΔG 值与土壤肥力状况密切相关; 且各土样高、低肥脲酶 ΔG 、 ΔS 平均值由大到小顺序与土壤脲酶活性的顺序相反, 而 ΔH 平均值顺序与 ΔG 、 ΔS 顺序相符, 从而可共同反映土壤脲酶的活性特征。

[参考文献]

- [1] 朱铭莪, 白红英, 代伟, 等. 陕西几种土壤过氧化氢酶的动力学和热力学特征[J]. 西北农业大学学报, 1989, 17(1): 20- 25.
- [2] Morris J G. 生物学工作者的物理化学[M]. 王岳译. 北京: 科学出版社, 1981.
- [3] Aliyev S A, Gadjiyev D A, Mikaibov F D. Kinetic and thermodynamic characteristic of Enzyme-invertase and urease in Azerbaijan soils[J]. , 1984, (11): 55- 66.
- [4] Pettit N M, Smith A R, Freedman R B, et al. Soil urease: activity, stability and kinetic properties[J]. Soil Biol & Biochem, 1976, 8: 479- 484.
- [5] Dalal R C. Urease activity in some Trinidad soils[J]. Soil Biol & Biochem, 1975, 7: 5- 8.
- [6] Perucci P, Guisquiani B, Scarponi L. Nitrogen losses from added urea and urease activity of a clay loam soil amended with crop residues[J]. Plant & Soil, 1982, 69: 457- 463.
- [7] 南京农学院主编. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1982.
- [8] 和文祥, 朱铭莪. 陕西土壤脲酶活性与土壤肥力关系分析[J]. 土壤学报, 1997, 34(4): 392- 398.
- [9] 和文祥, 朱铭莪. 陕西土壤脲酶活性与土壤肥力关系研究 II. 土壤脲酶的动力学特征[J]. 土壤学报, 1997, 34(1): 42- 52.

(下转第 74 页)

- [3] Inamori Y M K, H T sujibo. Mechanisms of insecticidal action of deoxypodophyllotoxin[J]. Chem. Pharm. Bull, 1986, 34(5): 2247- 2250
[4] 张 兴 缓效型杀虫剂室内生物测定的药效计算和评价[J]. 北京农业科学, 1989, (3): 6- 10
[5] 余向阳, 张 兴 砂地柏果实提取物杀虫活性初探[J]. 西北农业大学学报, 1999, 27(2): 96- 99

Study on insecticidal activities of 3 podophyllotoxin analogues

GAO Rong¹, TIAN Xuan², ZHANG Xing¹

(1 Research and Development Center of Botanical Pesticide, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 National Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Gansu 730000, China)

Abstract Research on 3 strong insecticidal derivatives, podophyllotoxin, deoxypodophyllotoxin and α -apopicepodophyllotoxin showed that they all exhibited high antifeeding and poisonous activities against *Pieris rapae*. AFC50 was 0.057 g · L⁻¹, 0.052 g · L⁻¹ and 0.070 g · L⁻¹ respectively. All insects died finally after treatment with podophyllotoxin at a concentration of 0.04 g · L⁻¹ deoxypodophyllotoxin and 0.05 g · L⁻¹ α -apopicepodophyllotoxin respectively. These chemicals all showed delayed insecticidal activities. The activity to *Plutella xylostella* and *Mythimna separata* were also determined.

Key words: podophyllotoxin; deoxypodophyllotoxin; α -apopicepodophyllotoxin; botanical insecticide

(上接第 54 页)

Study on soil urease thermodynamic characteristics of major soils in Shaanxi

HE Wen-xiang, ZHUMING-e, ZHANG Yiping

(College of Resources and Environment, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract The urease thermodynamic parameters were analyzed in nineteen samples of seven soil types in Shaanxi. The results showed as follows: The soil urease $\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ showed that it was not possible for soil urease reaction until energy imposed; the higher fertile samples urease ΔG were higher than the lower samples except paddy soil; urease ΔH , ΔS values did not observably vary among soils tested; ΔG was remarkable correlation with soil fertility by correlation analyses and the average of all thermodynamic parameters varied by the same law.

Key words: soil urease; thermodynamic parameter; soil fertility