

纯有机物料腐解形成腐殖物质性质的动态变化^{*}

王旭东, 关文玲, 陈多仁^{*}

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 采用培养试验, 对玉米秸、绿豆秸、猪粪、羊粪 4 种有机物料腐解过程腐殖物质的组成(H/F)、胡敏酸性质、结构的动态变化进行了研究。结果表明, 玉米秸从腐解 15~ 60 d, H/F 明显增大, 胡敏酸结构趋于复杂; 60~ 210 d, H/F 逐渐减小, 胡敏酸由复杂趋于简单; 210~ 360 d, H/F 呈增大趋势, 胡敏酸趋于复杂。而绿豆秸、羊粪从腐解 15~ 90 d, H/F 呈减小趋势, 胡敏酸芳构化度降低; 随后 H/F 逐渐上升, 胡敏酸趋于复杂。猪粪在整个腐解过程中 H/F 一直呈上升趋势, 胡敏酸由简单趋于复杂。腐殖物质的形成是一个氧化过程, 酚羟基氧化转化为羧基。

[关键词] 有机物料; 腐解过程; 腐殖物质; 胡敏酸

[中图分类号] S141.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2001)05-088-04

腐殖物质是有机物料在微生物、酶的作用下形成的特殊类型的高分子有机化合物。不同有机物料的性质、组成不同, 必将导致腐解过程形成的腐殖物质的性质、结构有所不同。目前, 对有机物料施入土壤后对土壤腐殖物质性质结构的影响研究较多^[1~ 4], 但对纯有机物料腐解过程形成腐殖物质的性质、结构研究较少。本研究对 4 种有机物料进行腐解, 探讨腐解过程形成胡敏酸性质、结构的变化规律, 以期有机物料的高效利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试物料

供试 4 种有机物料为玉米秸、绿豆秸、猪粪、羊粪, 均采自西北农林科技大学农场。玉米秸为完全成熟后采样, 绿豆秸采自盛花期, 猪粪、羊粪均为鲜样。采后风干, 粉碎(过 1 mm 筛)备用。其基本性状见表 1。

表 1 供试有机物料的基本性质

Table 1 Properties of organic materials

g/kg

有机物料 Organic materials	C	P	N	木质素 Cellulose	纤维素 Lignin	C/N
玉米秸 Corn straw	438	1.04	9.1	132	286	48.1
绿豆秸 Green gram straw	372	2.59	21.2	45	165	17.5
猪粪 Pig manure	381	5.49	18.8	56	136	20.3
羊粪 Goat manure	268	5.52	16.1	135	237	16.6

1.2 有机物料的腐解

称取 4 种有机物料各 100 g, 放入广口玻璃瓶中, 加澄清土壤溶液 60 mL (1 kg 田间土壤加 5 L 蒸馏水充分搅动后静止澄清, 目的是让有机物料腐解过程中含有与土壤相类似的微生物区系), 然后用蒸馏水调节有机物料的含水量, 使样品能充分保持湿润(秸秆类加水 2 500 g/kg, 粪肥类加水 2 000 g/kg)。于 25℃ 恒温箱中培养(在培养过程不定期加入蒸馏水保持湿度基本不变), 分别在培养 15, 30, 60, 90, 150, 210, 270, 360 d 时取出样品, 50℃ 下

烘干, 以备提取分析腐植酸。每期每个样品重复 3 次(腐解时玉米秸用尿素调节 C/N 比为 20:1, 其他物料不调)。

1.3 腐殖物质的提取

称取不同腐解期的有机物料的烘干品 20 g, 放于 250 mL 三角瓶中, 按 1:10 的质量比加入 0.1 mol/L NaOH 溶液, 反复浸提、过滤, 直至浸提液颜色很浅为止, 吸取少量滤液分析 H/F, 剩余滤液用 6 mol/L HCl 调节溶液的 pH 值为 1.5, 沉淀分离胡敏酸, 并用半透膜对胡敏酸进行渗析、纯化。50℃ 下烘

^{*} [收稿日期] 2001-04-01

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(39800093); 陕西省自然科学基金资助项目(97SM 07)

[作者简介] 王旭东(1965-), 河南唐河人, 副教授, 博士。主要从事土壤化学研究。

^{*} 现在山东红日集团工作。

干, 制得胡敏酸纯品。

1.4 胡敏酸性质分析

胡敏酸与富里酸的比值(简称H/F)、官能团测定采用文献[5]方法; 光密度测定采用Chen^[6]方法; 色调系数($\Delta\log k$)和相对色度(R_f)测定采用Kumada^[7]方法。

2 结果与分析

2.1 有机物料腐解过程中H/F的动态变化

有机物料腐解过程中胡敏酸与富里酸比值(H/F)的动态变化(图1)显示, 玉米秸腐解15~60 d, H/F明显增加, 60~210 d, H/F逐渐降低, 210~360 d, H/F呈增大趋势; 而绿豆秸从腐解15~90 d, H/F呈减小趋势, 90~360 d, H/F逐渐上升; 猪粪在整个腐解过程中H/F一直呈上升趋势; 羊粪在腐解初期(15~60 d)H/F减小, 60 d后H/F又增大。H/F反映了腐殖化过程胡敏酸和富里酸含量的相对多少, 不同有机物料之间相比, 腐解50~180 d, H/F的高低顺序是玉米秸>羊粪>猪粪>绿豆秸; 180 d以后, 则为羊粪>玉米秸>猪粪>绿豆

秸。

2.2 有机物料腐解过程中胡敏酸性质变化

不同腐解期有机物料中胡敏酸的 E_4 值的动态变化(图2)显示, 玉米秸腐解15~60 d, 胡敏酸的 E_4 值逐渐增大; 60~90 d, E_4 值变化不大; 90~210 d, E_4 值减小; 210~360 d, E_4 值又逐渐变大; 绿豆秸腐解15~60 d 胡敏酸的 E_4 值逐渐变小, 60~360 d E_4 值增大; 两种粪肥腐解过程胡敏酸的 E_4 值变化趋势不同, 羊粪以90 d为转折期, 15~90 d, 胡敏酸的 E_4 值逐渐降低, 90~360 d, E_4 值又升高; 猪粪在整个腐解过程中胡敏酸的 E_4 值呈上升趋势。 E_4 值大小与胡敏酸的芳构化度高低、分子大小有密切关系, E_4 值愈大, 胡敏酸的芳构化度愈高, 结构愈复杂, 反之则相反^[5]。由本试验可见, 有机物料构成不同, 腐解过程胡敏酸结构的变化趋势不同。腐解150 d前, 不同有机物料胡敏酸的 E_4 值变化起伏较大, 150 d以后, E_4 值的大小顺序是羊粪>绿豆秸>猪粪>玉米秸, 反映了不同有机物料形成胡敏酸的芳构化度的高低顺序。

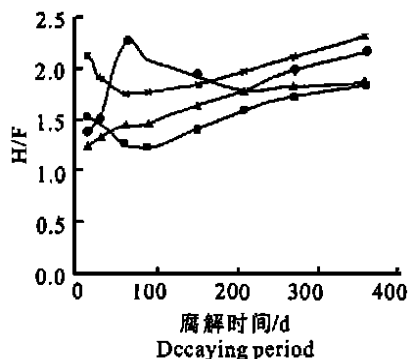


图1 不同腐解期 H/T 变化
◆. 玉米秸; ■. 绿豆秸; ▲. 猪粪; ×. 羊粪
Fig.1 The ratio of humic acid to fulvic acid
◆. Corn straw; ■. Green gram straw
▲. Pig manure; ×. Goat manure

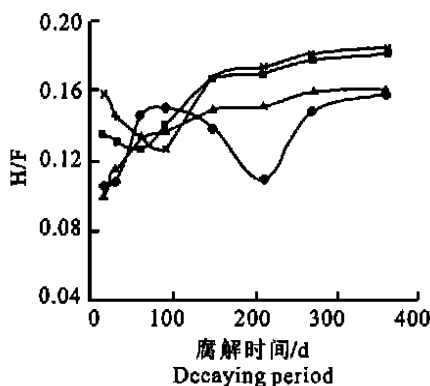


图2 胡敏酸的光密度
◆. 玉米秸; ■. 绿豆秸; ▲. 猪粪; ×. 羊粪
Fig.2 E_4 Value of humic acid
◆. Corn straw; ■. Green gram straw
▲. Pig manure; ×. Goat manure

暗色是腐殖物质的重要特性, 日本学者常用色调系数($\Delta\log k$)和相对色度(R_f)两项指标表征胡敏酸暗色程度。4种有机物料的腐殖物质的暗色程度测定结果(图3)表明, 玉米秸从腐解15~90 d, 胡敏酸的 $\Delta\log k$ 值逐渐降低, 90~210 d, $\Delta\log k$ 值逐渐增大, 210~360 d, $\Delta\log k$ 值呈下降趋势; 绿豆秸则以60 d为转折点, 15~60 d, 胡敏酸的 $\Delta\log k$ 值逐渐升高, 60 d以后随腐解进行, $\Delta\log k$ 值降低; 猪粪在整个腐解过程(15~360 d)中, 胡敏酸的 $\Delta\log k$ 值呈下

降趋势; 羊粪从腐解15~90 d, 胡敏酸的 $\Delta\log k$ 值逐渐增大, 90~360 d, $\Delta\log k$ 值逐渐降低。4种有机物料胡敏酸的 R_f 值(图4)随腐解时间的变化趋势与 $\Delta\log k$ 值变化趋势基本相反。Kumada^[7]认为, $\Delta\log k$ 愈小, R_f 值愈大, 胡敏酸的结构愈复杂, 反之则相反。相关分析显示, $\Delta\log k$ 值不仅与 R_f 值呈极显著负相关($r = -0.822, n = 31$), 而且与 E_4 值呈极显著负相关($r = -0.816, n = 31$)。 E_4 值与 R_f 值呈极显著正相关($r = 0.967, n = 31$)。不同腐解期胡敏酸

$\Delta \log k$ 和 R_f 值变化所得结论与前述 E_4 值变化所得结论相吻合。

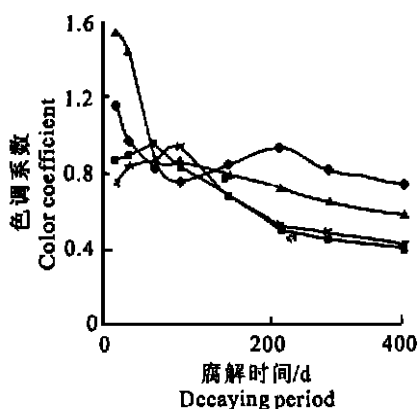


图3 胡敏酸的色度系数
 ◆.玉米秸; ●.绿豆秸; ▲.猪粪; ×.羊粪
 Fig.3 Color coefficient of humic acid
 ◆.Corn straw; ●.Green gram straw
 ▲.Pig manure; ×.Goat manure

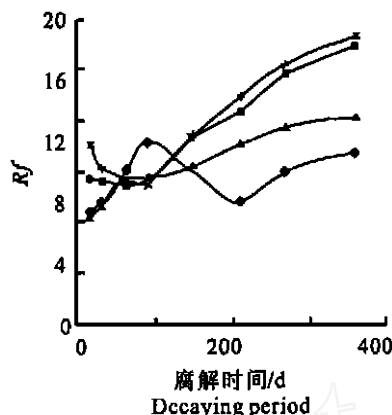


图4 胡敏酸的相对色度
 ◆.玉米秸; ●.绿豆秸; ▲.猪粪; ×.羊粪
 Fig.4 Color degree of humic acid
 ◆.Corn straw; ●.Green gram straw
 ▲.Pig manure; ×.Goat manure

2.3 不同腐解期胡敏酸的官能团变化

胡敏酸官能团的变化(图 5, 6)显示, 羧基在整个腐解过程呈增加趋势, 不同有机物料相比, 羧基的高低顺序是猪粪> 羊粪> 绿豆秸> 玉米秸。酚羟基的变化趋势与羧基不同, 绿豆秸、猪粪在腐解 210 d 以内, 胡敏酸的酚羟基含量降低, 210 d 以后变化趋

缓; 羊粪和玉米秸分别在腐解 30, 60 d 以前, 胡敏酸的酚羟基增加, 以后酚羟基含量随腐解进行逐渐降低, 变化趋势与绿豆秸和猪粪基本相同。腐解 90 d 以后, 酚羟基的高低顺序是玉米秸> 绿豆秸> 羊粪> 猪粪。

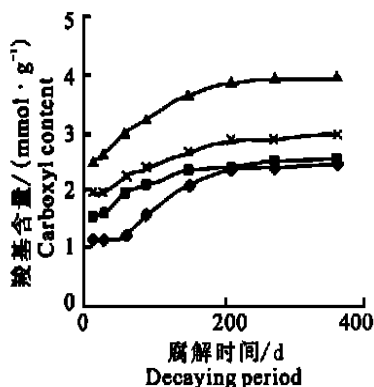


图5 胡敏酸羧基含量
 ◆.玉米秸; ●.绿豆秸; ▲.猪粪; ×.羊粪
 Fig.5 Content of carboxyl of humic acid
 ◆.Corn straw; ●.Green gram straw
 ▲.Pig manure; ×.Goat manure

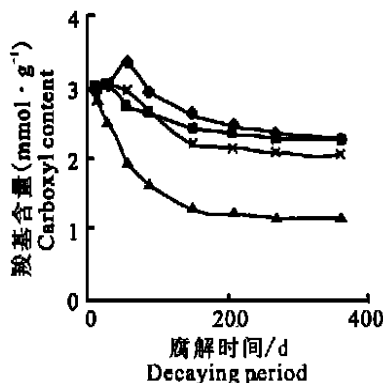


图6 胡敏酸酚羟基含量
 ◆.玉米秸; ●.绿豆秸; ▲.猪粪; ×.羊粪
 Fig.6 Content of hydrobenzene hydroxyl of humic acid
 ◆.Corn straw; ●.Green gram straw
 ▲.Pig manure; ×.Goat manure

胡敏酸的总酸度变化(图 7)表明, 玉米秸、绿豆秸腐解 150 d 以前, 胡敏酸的总酸度增加, 150 d 后, 胡敏酸的总酸度无明显变化; 猪粪处理, 腐解 15~90 d, 总酸度下降, 90~210 d, 总酸度有所增加, 210

d 后变化不大; 羊粪的胡敏酸总酸度由小(15 d)变大(60 d)又变小(150 d)。150 d 以后, 总酸度变化较小。总体来看, 150 d 后各有机物料胡敏酸总酸度的高低顺序是猪粪> 羊粪> 绿豆秸≈ 玉米秸。

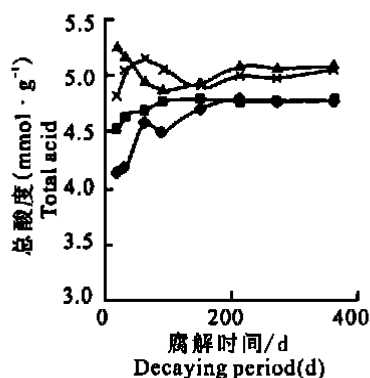


图7 胡敏酸总酸度
 ◆. 玉米秸; ■. 绿豆秸; ▲. 猪粪; ×. 羊粪
 Fig. 7 Total acidity of humic acid
 ◆. Corn straw; ■. Green gram straw
 ▲. Pig manure; ×. Goat manure

3 讨论

玉米秸、绿豆秸、猪粪、羊粪这4种有机物料,因物质构成有一定差异,导致腐解过程腐殖物质的形成和性质变化有所不同。玉米秸、绿豆秸两种秸秆相比,腐解30d以后,玉米秸形成腐殖物质的H/F高,这与玉米秸的C/N高有关,C/N高有利于胡敏酸的形成(30d以前由于玉米秸还没有分解故

无法用C/N等解释)。玉米秸腐解过程H/F有较大波动,可能与酶、微生物以及木质素的分解转化有关,其变化机理还需进一步深入研究。虽然羊粪的C/N比猪粪稍小,但由于羊粪中含木质素较高,经动物过腹后易形成胡敏酸,因此羊粪腐解过程H/F较高。各有机物料在形成腐殖物质的H/F高时,胡敏酸的结构也较复杂(从胡敏酸的 E_4 、 $\Delta \log k$ 和 R_f 值可看出),可见,当腐殖物质中胡敏酸的浓度较大时有利于胡敏酸缩合,结构趋于复杂。

腐殖物质的形成是一个氧化过程,酚羟基逐渐氧化转化为羧基。由于木质素中常含有较多的酚羟基。因此,由木质素经初步氧化形成的胡敏酸也含有较多的酚羟基。玉米秸、羊粪腐解初期胡敏酸中含有较多酚羟基正是与此有关。随腐解进行,酚羟基逐渐氧化为羧基,因此,胡敏酸的羧基含量呈增加趋势,酚羟基含量呈减小趋势。但这种转化主要发生在腐解150~210d以前,150~210d以后酚羟基向羧基转化的趋势减弱。

总的看来,腐殖物质的组成、性质随腐解时间进行是一个动态变化过程,有机物料形成腐殖物质的H/F高低、胡敏酸结构的复杂程度,应视有机物料的种类、腐解时间具体分析,不能一概而论。

【参考文献】

- [1] 奚森,陈恩凤,须湘成,等. 土壤有机配肥后胡敏酸结构特征变化规律探讨[J]. 土壤学报, 1992, 29(2): 199-207.
- [2] 王旭东,张一平. 不同施肥条件下土壤胡敏酸级分变以及性质研究[J]. 土壤学报, 1998, 35(3): 404-411.
- [3] 赵高霞,张一平,白锦麟. 不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸能态及热分解特性的影响[J]. 土壤学报, 1995, 32(3): 284-290.
- [4] 须湘成,张继宏,汪景宽. 不同有机物料的腐解残留率及其对土壤腐殖质组成和性质的影响[J]. 土壤通报, 1993, 24(2): 53-56.
- [5] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984: 107-111.
- [6] Chen L, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substance by E_4/E_6 ratios[J]. Soil Sci Soc Amer Proc, 1977, 41: 352-358.
- [7] Kumada K, Sato O, Obsumi Y, et al. Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid[J]. Soil Sci Plant Nutri, 1967, 13(5): 151-158.

Property changes of humic substances from organic materials in different decomposing period

WANG Xu-dong, GUAN Wen-ling, CHEN Duo-ren

(College of Resources and Environment, Northwest Sci-tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: This paper discussed the composition of humic substance, properties and structure of humic acids during different decaying period by using incubation experiment of corn straw, green gram straw, pig manure and goat manure. The results showed that corn straw decomposing from 15 to 60 days, the ratio of humic acid to fulvic acid was increased, the structure of humic acid tended to be complex; and from 60 to 210 days, the ratio was decreased, humic acid tended to simplify; after 210 days, the ratio was increased and humic acid tended to complex again. For green gram straw and goat manure, from 15 to 60 or 90 days, the ratio of humic acid to fulvic acid was decreased, the condensation of humic acid became lower; after then, changes was on the contrary. During the whole decaying periods of pig manure, the ratio of humic acid to fulvic acid was increased and humic acid became more and more complex. The formation of humic substance was an oxidation process and carboxyl was transformed by the oxidation of hydroxyl.

Key words: organic material; decomposition process; humic substance; humic acid