化学生物联用技术对稻秆腐熟的影响及红外光谱研究

新, 孔维栋, 毛小云, 廖宗文

(华南农业大学新肥料资源研究室,广东广州510642)

摘要:采用化学生物联用技术对稻田稻秆进行快速腐熟处理. 结果表明,稻秆经化学生物联用技术处理7 d,腐熟效 果明显, 稻秆呈深黑色, 容易拉断, 腐熟味浓, 且水体颜色发黑. 利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析表明. 稻秆中 的酚羟基、醇羟基和甲基的含量增加,脂肪族化合物部分降解,有机态 N 变成无机态 NH之的过程明显,聚合态 Si 进 行了转化, 生成无定形 SiO2 同时氧化缩合作用增强, 芳构化成分增多. 腐熟稻秆的结构性变化表明化学生物联用 处理技术加速了稻秆的腐殖化进程,

关键词. 稻秆: 快速腐熟: 红外光谱 中图分类号: S 03/37

文献标识码: A

水稻是我国农业的主要粮食类作物,分布面积 广,水稻收获后的大量稻秆堆积,农民多采用焚烧办 法处理,但引起严重的空气污染,且妨碍飞机起降和 公路交通,已成为急待解决的重大环境问题. 传统的 稻秆还田腐熟时间长,自然腐熟通常要1个月左右, 影响下茬农作物播种生产. 研究快速易行的技术使 稻秆快速熟化成为一个重要课题. 目前稻秆腐熟的 方法多侧重于选用优良菌种,但效果仍不理想且价 格偏高. 本试验针对稻秆难降解的特点,采取了化学 生物联用腐熟技术,即在对稻秆进行化学处理后再 进行生物发酵处理的方法,进行就地腐熟试验. 在原 有多种化学生物腐熟处理试验的基础上[1],选择其 中效果明显的几个处理进行试验, 结果表明, 腐熟效 果良好,时间明显缩短. 我们对大田腐熟后的稻秆取 样,采用红外光谱(FTIR)对各处理稻秆进行分子结 构研究。以揭示稻秆腐熟的机理,为稻秆快速还田, 有机物培肥土壤提供理论依据和实用技术.

材料与方法 1

1.1 材料

稻秆选取华南农业大学农场稻田收割后的新鲜 稻秆,未经切断;化学腐熟剂为无机物添加剂,生物 腐熟剂为有机物添加剂,均为华南农业大学新肥料 资源研究室研制,无害无毒.

1.2 方法

在华南农业大学农场田收割后的稻田地,对新 鲜稻秆进行就地腐熟还田处理. 试验设 4 个处理. CK 为不加腐熟剂,T1 为先加化学腐熟剂,2 d 后再加

文章编号: 1001-411X (2003) 02-0016-04

生物腐熟剂,T2 为化学与生物腐熟剂同时撒施,T3 为先加化学腐熟剂 2 d 后再加生物腐熟剂并将稻秆 踩入泥中. 每处理 3 次重复, 小区面积 $15 \,\mathrm{m}^2$, 稻秆 $15 \,\mathrm{m}^2$ kg, 化学腐熟剂 337 g, 生物腐熟剂 56 g, 表面撒施, 均 匀分布. 整个试验过程中保持水层厚度在 10 cm 左 右. 7月27日布置试验,8月3日从处理的每个重复 中随机取样,对腐熟稻秆样品进行水洗干燥研磨处 理,过200目筛,制成分析样品.红外光谱(FTIR)分 析采用中国科学院广州地球化学研究所的 Perkin-Elmer1725X 型 FT-IR 红外谱仪, 样质量 1 mg, 用 KBr 压片.

结果与分析

2.1 化学生物联用处理的外表特征及腐熟效果 比较

在化学生物联用方法腐熟稻秆的过程中,第4d 已出现腐熟效果,但不是十分明显,而在第7点,各处 理的稻秆腐熟外表特征出现显著的差异. 添加腐熟 剂的处理, 其稻秆腐熟效果均比对照(CK)好, 其中 T3 最好, T2、T1 次之, 而对照稻秆腐熟效果最差, 各 处理稻秆的外表特征见表 1. 从表 1 的各项外观指 标可知, 各处理由 CK→T1、T2→T3 稻秆颜色逐渐加 深,稻秆拉断逐渐变得容易,腐熟味逐渐变浓,水体 颜色逐渐加深,水面菌膜也逐渐增多. 外表特征上的 差异表明: 以化学生物联用后并将稻秆踩入泥中的 处理腐熟效果最好,因为稻秆被踩入泥中,土壤中微 生物同时也参与加速了稻秆的腐解过程. 化学腐熟 剂与生物腐熟剂分开施用(T1)和同时施用(T2),其

夷 1	化学生物联用处理稻秆第7亩的田间观察	₹
1X I	16千土初欧用发连帕灯先/U时间间然条	2

Tab. 1 O	bservation of the	decomposing ri	ce straw in the	field on	the 7 th day	after treatment
----------	-------------------	----------------	-----------------	----------	-------------------------	-----------------

 处理	稻秆颜色	稻秆拉断情况	稻秆气味	水体颜色	菌膜状况
t reatment	color of rice straw	ease of rice straw snapping	odor of rice straw	color of nice straw fluid	d status of velum
CK	青色居多, 少量为褐色	稻秆较硬,正常用力拉不断	无腐熟味	浅黑色	黄红色菌膜少量分布
T1	黑色	能够拉断	有腐熟味	黑色	黄红色菌膜大量分布
T2	黑色	能够拉断	有腐熟味	黑色	黄红色菌膜大量分布
Т3	黑色	容易拉断	腐熟味浓	深黑色	黄红色菌膜布满小区

外观差异不明显.而 CK 的稻秆腐熟程度低,水色也较浅,没有明显的腐解特征.

2.2 红外光谱谱带归属分析

水稻稻秆的主要化学成分为纤维素、半纤维素、 木质素、灰分以及少量的脂肪族化合物、糖类和蛋白 质,还包括结晶硅物质. 利用 FTIR 红外光谱法分析 腐熟稻秆, 图 1 为不同腐熟剂处理稻秆的红外吸收 谱峰图. 从图 1 并参照有关文献 2~9 的红外光谱分 析法看出, $4~000 \sim 1~500~\text{cm}^{-1}$ 的特征频率区主要出现 以下基团: 3 696和3 694 cm⁻¹为形成氢键的 OH 的伸 缩振动吸收谱,这部分羟基为稻秆中醇和酚分子中 的羟基. 3621和3619 cm $^{-1}$ 为 NH $_4^+$ 的反对称伸缩振 动吸收谱,它包括一些无机铵离子及氨基酸中N一H 伸缩振动的吸收. 2 921 和 2 923 cm^{-1} 为饱和 CH_2 的 反对称伸缩振动吸收谱, 2 854 和 2 856 cm⁻¹为饱和 CH2 的对称伸缩振动吸收谱,主要来自稻秆中的碳水 化合物和脂肪族化合物. 2 061 和 2 030 cm⁻¹是由碳 碳三键及碳氮三键引起的伸缩振动,也包括 C ===C ——C 和 C ——C ——O 等累积双键的反对称伸缩振 动引起的,这些基团是稻秆中的不饱和烯烃和炔烃 等脂肪族化合物. 1 731和1 729 cm 1 为羧酸酯类化 合物及酮类化合物中的 C ===0 伸缩振动. 以1 640 $\text{cm}^{-1}(1.635 \sim 1.650 \text{ cm}^{-1})$ 为中心的宽吸收带为水分 子形成氢的变形振动和有机羧酸 000 反对称伸缩 振动的吸收, 木质素中与芳香环相连的 C ===0 伸缩 振动及酰胺化合物的特征吸收谱带, 1515和1519 m⁻¹处的吸收峰为苯环中环的伸缩振动. 而在小于 1.500 cm^{-1} 的指纹区的主要基团有以下这些: 1.461 m^{-1} 处的吸收峰为碳水化合物和脂肪族化合物中的 CH2 基团的剪式变形振动及脂肪族化合物和木质素 中的 CH3 基团 C一H 不对称变形振动以及氨基酸等 化合物中的 N-H 变形振动. 1 375和1 377 cm^{-1} 的 吸收峰为具有脂肪族特征化合物中的 CH2 的对称变 形振动. $1315 \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为碳水化合 物中的-OH 基的变形振动. 1 240和1 243 cm⁻¹为酚 类中的 C —O 伸缩振动及植物体内聚合态硅化物 (SiO2°nH2O)的Si-O 伸缩振动及纤维素脂等的特 征吸收. $1\,159\,\mathrm{cm}^{-1}$ 为脂肪族化合物和脂肪环中的 醚键—0—的非对称伸缩振动以及 C—0 和氨基酸的 C—N 伸缩振动. $1\,008\cdot1\,033\,\mathrm{al}\,1\,035\,\mathrm{cm}^{-1}$ 为无定形 SiO_2 等的 Si—0 伸缩振动. 这种物质来源于稻秆中聚合态硅的转化. $898\,\mathrm{cm}^{-1}$ 为纤维素及糖类中的环振动产生. $782\,\mathrm{cm}^{-1}$ 为邻位取代芳烃的面外振动引起, 而 $694\,\mathrm{cm}^{-1}$ 为单取代芳环的面外振动产生.

2.3 化学生物联用处理后稻秆的红外光谱变化

从图 1 可知, 化学生物联用处理腐熟 7 d 的稻秆 的红外光谱吸收峰变化明显. 3696和3694 cm $^{-1}$ 的 氢键-OH 的伸缩振动吸收谱, 2854~2923 cm-1的 饱和 CH_2 的伸缩振动吸收谱,以1 635~1 650 cm⁻¹的 有机羧酸 000 反对称伸缩振动,以及1 515和1 519 m⁻¹的苯环伸缩振动在腐熟剂处理的稻秆中得到加 强,表明稻秆在腐熟过程中碳水化合物、有机羧酸、 酰胺化合物在逐步分解,大分子的长键烃切断成小 分子的短键烃,从而使羟基、亚甲基基团及羧基数量 不断增加. 处理中出现3~621和 $3~619~\mathrm{cm}^{-1}$ 的 NH_{4}^{+} 的 反对称伸缩振动吸收谱,且依 T1、T2、T3 的顺序增 强, 而在 CK 中该谱峰不存在, 说明化学生物联用处 理使稻秆的有机态 N 发生矿化过程,产生无机态的 NH_4^+ . 1 515和1 519 cm⁻¹处的吸收峰增强,表明苯环 的芳构化成分增多. 1 461 cm^{-1} 处的 CH_2 基团、 CH_3 基团和 N-H 变形振动吸收谱, 以及 1 159 cm-1 的醚 键C-O-C的非对称伸缩振动以及C-O和C-N 伸缩振动吸收峰在腐熟剂处理的稻秆中消失,说明 碳水化合物、脂肪族化合物和氨基酸在逐渐分解. 1 240和1 243 cm⁻¹的酚类中的 C-O 伸缩振动, 聚合 态硅化物(SiO2 °nH2O)中的Si→O 伸缩振动在腐熟剂 处理的稻秆中得到减弱,且在T3 中该峰消失. 1008~ $1~035~\mathrm{cm}^{-1}$ 的 Si-0 伸缩振动出现分裂情况,产生了 0-Si-0 无定形态硅(SiO2). 表明稻秆中的聚合态 Si 进行了转化, 形成无定形态, 898 和 694 cm⁻¹为处 理稻秆的新增吸收峰,且随 T1、T2 到 T3 的顺序依次 加强、分别是由稻草中纤维素及其他糖类腐熟和单 取代芳烃的增多所产生的. 782 cm^{-1} 在 T3 中被分 裂成796和779 cm⁻¹, 说明1.3取代芳烃的数量增加.

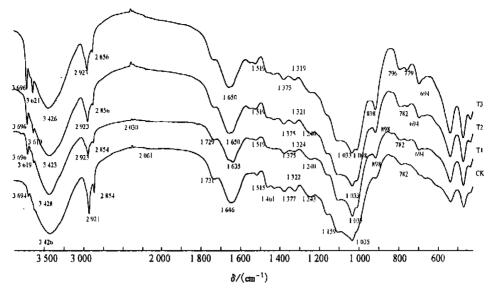


图 1 化学生物联用腐熟稻秆的红外吸收光谱图

Fig. 1 The FTIR spectra of the rice straw treated with combined chemo-biological technique

表明稻秆经化学生物联用技术处理后,稻草中有机分子发生氧化分解,脂肪类、多糖(纤维素和半纤维素)大部分分解,芳构化成分增多.

3 小结

采用化学生物联用腐熟处理技术,稻秆腐熟效果良好,腐熟时间明显缩短.处理稻秆 7 d 后,其腐熟效果均比对照好,其中 T3 最好,稻秆为深黑色,易拉断,腐熟味浓,且水体发黑. T2 和 T1 的腐熟效果次之,而对照则未有明显外观变化. T2 和 T1 的腐熟效果相当,因而可以实行一步法简化腐熟剂的施用次数,减少劳作.

利用化学生物联用腐熟技术处理,稻秆的化学结构发生了明显变化,羟基和亚甲基基团逐渐增多,羧酸酯类化合物及酮类化合物水解,氨基酸物质分解,脂肪类组分大部分腐熟,芳构化成分增多,尤其是取代芳香结构增多,可能是氧化、缩合作用增强,从而加速稻秆的腐殖质化进程.

化学生物联用腐熟稻秆的处理 T3,调动了土壤 微生物的参与使其腐熟效果最好.在实际操作中如 切断稻秆及与机械结合将稻秆压入泥中,腐熟效果可能会更好,时间会更短,值得进一步试验研究.

化学生物联用腐解技术,加快稻秆腐熟进程,既能消除污染,又能广开资源,为下茬作物提供肥源,减轻下茬作物早期同参与腐熟过程的微生物对 N 源的争夺,以及消除腐熟过程中产生的有机酸等有害代谢物.这一技术成本每 667 m² 在 15 元以下而增产效果明显显,一般农民均可接受.该项技术的实施既

可消烟,又可沃土,具有重要的经济、社会、生态意义.

参考文献:

- [1] 蔡燕飞,廖宗文.稻草快速腐熟及盆栽试验初报[J]. 农村生态环境,2001,17(4):42-44.
- [2] KUWATSUKA S WATANABE A, ITOH K, et al. Comparison of two methods of preparation of jumic and fulvic acids. IHSS method and NAGOYA method[J]. Soil Sci Plant Nutr. 1992, 38(1): 23—30.
- [3] INBAR Y, CHEN Y, HADAR Y. Carbon—13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic analysis of organic matter transformations during decomposition of solid wastes from wineries [J]. Soil Sci. 1991, (4): 272—281.
- [4] DURG DT, ESTERLE JS, DICKSON T J, et al. An investigation of the chemical variability of woody peat by FTIR spectroscopy [J]. Appl Spectrosco 1998, 42: 1 239—1 244.
- [5] INBARY, CHENY, HADARY. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composed organic matter [J]. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53: 1 695-1 701.
- [6] KOJI N, SOLOMON P H. 红外光谱分析 100 例[M]. 北京: 科学出版社, 1993. 63—130.
- [7] 夏玉宇. 化验员实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社。 1999, 764—793.
- [8] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海:上海交通大学出版社, 1993. 63—130.
- [9] 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰. 波谱解析法[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002. 80—127.

(下转第66页)

- chromosome 6 J. Mammalian Genome 2000, 11; 344-346.
- [3] GERBENS F, de KONING D J, HARDERS F L, et al. The effect of adipocyte and heart fatty acid—binding protein genes on intramuscular fat and backfat content in meishan crossbred pigs[J]. J Anim Sci, 2000, 78: 552—559.
- [5] ROBIC A, PARROU J L, YERLE M, et al. Pig microsatellites isolated from cosmids revealing polymorphism and localized on chromosomes J]. Animal Genetics, 1995, 26, 1—6.
- [6] ZHAO F, AMBADY S, PONCE de LEON F A, et al. Microsatellite markers from a microdissected swine chromosome 6 genomic library J. Animal Genetics 1999, 30: 251—255.
- [7] AMBADY S MENDIOLA J R LOUIS C F, et al. Development and use of a microdissected swine chromosome 6 DNA library[J]. Cytogenetics and Cell Genetics 1997, 76: 27—33.
- [8] ROTHSCHILD M.F. 猪数量性状座位和候选基因探测研究进展及展望[J]. 刘荣宗译. 国外畜牧科技,1998 25 (5): 35—37.

Relationships Between Microsatellite DNA Markers and Pork Quality Traits

HOU Jian-guo, Li Jia-qi, CHEN Yao-sheng, WANG Chong (College of Animal Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: Pork quality traits, color, marbling, pH and water-holding capacity, were measured in F2 population of Landrace× Lantang swine reference family by genotyping 23 microsatellite DNA markers at chromosome 6. The results showed that the correlation coefficients between pork color and marbling, pH, water-holding capacity were — 0.322, 0.419, 0.468 respectively, and 0.737 between pH and water-holding capacity. The additive effect of QTL linkage with D allele at MN006 locus is 0.108 for pH, and the additive effect of QTL linkage with A allele at MN004 locus is 0.125 for marbling.

Key words: swine; microsatellite DNA markers; pork quality traits; QTL

【责任编辑 柴 焰】

(上接第18页)

Studies on Effects of Combined Chemo-Biological Technique on Rice Straw Decomposition and Its IR Characteristics

FENG Xin, KONG Wei-dong, MAO Xiao-yun, LIAO Zong-wen (New Fertilizer Resources Research Lab. South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: Decomposition of rice straw was studied by applying a combined chemio-biological technique. The results showed that the treated rice straw turned deeply black, was easily drawn apart and gave out strong odor. The water submerging the treated rice straw became black too. The treated rice straw was studied with FTIR technique. The results indicated that there was an increase in the contents of phenylic- and alcohol hydroxy and methyl radicals. The fatty group compounds were partly decomposed. Carboxylic acid lipid compounds and ketone compounds were hydrolyzed. There was an obvious process of organic nitrogen being changed into inorganic nitrogen in the form of ammonium ion. Available silicon existing in amorphous form was obtained from the decomposition of polymeric silicon and even brought into accumulation. Oxidation and condensation of the organic compounds were intensified and the contents of aryl compounds increased. The structural variation of the treated rice straw showed that the decomposition of rice straw was accelerated by the combined chemo-biological technique.

Key words: rice straw; quick decomposition; IR spectrum

【责任编辑 周志红】