

紫云英和稻草在分解过程中水溶性有机物质的变化

丁昌璞*

(中国科学院南京土壤研究所)

Maria De Nobili

(意大利Udine大学)

B. Ceccanti

(意大利国家研究委员会土壤化学研究所)

R. Tarsitano

(意大利国家研究委员会土壤化学研究所)

摘 要

借助气相色谱、阴极溶出伏安法、循环伏安法及凝胶分离等手段,研究了紫云英和稻草在培养分解过程中水溶性有机物质的变化。结果表明,挥发性有机酸及水溶性有机物质中的碳、氮、二价硫、酚类物质的数量、种类及其变化因植物的种类及分解阶段而异。

关于植物物料对土壤有机质影响的研究,过去一直偏重于土壤腐殖物质性质方面,而忽视新鲜植物物料在分解过程中水溶性有机物质变化的研究。众所周知,水溶性有机物质是一类组成相当复杂,性质甚为活泼的物质,它不仅对土壤的一系列性质、土壤环境产生深刻的影响,而且它们还是作物养分的重要给源之一。因此,研究植物物料分解过程中水溶性有机物质的变化,具有重要的理论和实践意义。

近年来,我们根据有机还原性物质可在碳电极上产生阳极波及具有特征性的半波电位,用伏安法测定水溶性有机物质的伏安曲线,借以区分土壤中包括水溶性有机物质在内的强还原性物质和弱还原性物质;观察了水溶性有机物质的还原能力、功能团、分子量范围、等电聚焦性质及其动态变化;用示差脉冲极谱法研究了水溶性有机物质的伏安行为及其影响因素。本文研究了淹水条件下,紫云英和稻草在分解过程中挥发性有机酸、水溶性有机物质中碳、氮、二价硫、酚类和非酚类物质的变化。

一、供试材料和方法

(一)供试材料及培养分解方法

供试土样为中国广东省的砖红壤、江西省的红壤及意大利Tusany地区的砂壤土。土壤经磨细后,通过20孔筛,备用。

供试植物物料为紫云英和稻草。磨成干粉,待用。

分别称供试土壤100克于三角瓶中,分别加入5克紫云英或稻草干粉,拌匀,加入400毫升水,置恒温箱($28^{\circ}\text{C} \pm 0.5$)中培养。分别在培养后的第2、5、15和30天取出,测定其水溶性物质。

另取紫云英和稻草干粉2份(每份5克)于三角瓶中,其中1份加100毫升水;另1份加入100克高岭土及400毫升水,一起置于恒温箱中($28^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$)培养,于培养后的第2、5、15和30天取出,测定其水溶性有机物质。

*作者在意大利期间与意方合作研究的部分内容。

(二)测定方法

1. 有机酸: 用气相色谱仪(Carlo ERBA Type 4200)进行测定。取澄清培养液1毫升于微型离心管中, 离心, 然后吸取20微升进样。层析柱系用15% Sp-1220/% H₃P涂渍担体(Chromotoso-ro W-AW), 柱温130℃, 以N₂为载气, 流速40毫升/分, 使用氢焰离子化检测器。以已知挥发性有机酸作标样(Volatile acid standard 4-6975, supelco, Inc.), 测定和结果计算均由计算机控制。

2. 碳: 采用湿氧化法, 滴定在自动滴定仪(Metter 140, Memotritrator)上进行。

3. 氮: 用蒸馏装置(Tecator System 1002)、凯氏自动分析仪(Tecator Kjaltec Auto 1030 Analyzer)测定。

4. 硫: 用阴极溶出伏安法。以悬汞电极为工作电极, 饱和银-氯化银电极为参比电极, 在-0.3伏预电解, 沉积时间为60秒, 以0.1molL⁻¹NaOH + 0.1molL⁻¹NaCl为支持电解质, 仪器为(Princeton Applied Research Model 264A)外接X-Y记录仪(Model RE0089)。

5. 亚铁: 用循环伏安法。以悬汞电极为工作电极, 饱和银-氯化银电极为参比电极。通氮。在起始电压+0.00伏, 终止电压-1.5伏区间扫描。0.5molL⁻¹NH₄AC为支持电解质。

6. 酚类和非酚物质: 乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl-Pyrrolidone, Aldrich, U. S.)用甲醇洗涤后, 再用水冲洗数次, 装入玻管(16×1.3厘米), 然后通入0.02molL⁻¹硫酸溶液, 直至流出液的pH达2为止。加培养液5毫升入管, 酚类物质即吸附在柱上, 非酚物质则随酸液流出, 通过紫外吸收仪检测, 波长为204nm。之后, 用0.5molL⁻¹NaOH洗脱, 柱上的酚类物质即随碱液流出, 流出液用同法检测。将记录的峰剪下称重, 以作相对比较。

二、结果与讨论

(一)挥发性有机酸的变化

由表1可以看出, 稻草和紫云英经15天培养分解后, 前者所产生的挥发性有机酸的总量是后者的2—4倍, 而且各培养期所出现的酸的种类也较紫云英多。稻草先后出现乙酸、丙酸、n-丁酸、异丁酸、n-戊酸、n-乙酸和异己酸等, 其中乙酸和n-丁酸在培养分解的第2天即已大量出现, 第5天乙酸达最高量, 可占总量的60%。紫云英在分解过程中先后出现乙酸、n-丁酸、n-戊酸、异戊酸和n-己酸。其中乙酸和n-丁酸也在培养分解的第2天大量出现, 但第5天则以n-丁酸量为最高, 占总量的46—72%。

表1还表明, 紫云英在培养分解的2—15天内, 产生的挥发性有机酸为最多, 至30天后即行消失。稻草在5—15天内产生的挥发性有机酸也最多, 但30天后仍残留一定数量的乙酸和丙酸。可见, 不同的植物物料在分解过程中所产生的挥发性有机酸的数量, 种类及其持续的时间是不同的。

根据结果计算, 紫云英和稻草的分解液中挥发性有机酸总量与其氧化还原电位及pH之间并无明显的相关性(相关系数分别为-0.104, -0.082 n=21)。据此, 似乎可以认为, 紫云英和稻草在分解过程中所产生的挥发性有机酸的数量尚不足以改变其所处体系的pH和E_h值。

但是, 当紫云英和稻草与土壤相混后进行培养分解时, 所得结果则有所不同。表2表明, 紫云英加土培养所产生的挥发性有机酸的数量明显高于未加土培养的, 即使分解到第30天, 仍留存相当数量的有机酸, 其中以加砖红壤和红壤处理的达最大值, 而加意大利砂壤土的则降

表1 紫云英、稻草在分解过程中未加土培养挥发性有机酸种类及数量变化

绿 肥	(2天)			5(天)			15(天)			30(天)		
	种类	占(%) 总量	(峰面积)	种类	占(%) 总量	(峰面积)	种类	占(%) 总量	(峰面积)	种类	占(%) 总量	(峰面积)
紫 云 英	n-丁酸	42		n-丁酸	75		n-丁酸	46				
	乙 酸	39	3600	乙 酸	14	148000	乙 酸	14	7710	无	无	无
	n-戊酸	19		n-戊酸	11		异戊酸	12				
							n-己酸	18				
	乙 酸	27		乙 酸	60		乙 酸	60		乙 酸	96	
稻 草	n-丁酸	28	36840	丙 酸	6		丙 酸	19	30910	丙 酸	4	
	n-戊酸	17		n-丁酸	17	26080	n-丁酸	3				
	其它酸	28		异丁酸	15		异丁酸	3				9660
				n-己酸	3		n-己酸	2				
				其它酸			异己酸	2				
						其它酸	8					

至最低值。分解期间出现的有机酸有乙酸、丙酸、n-丁酸、异丁酸、n-戊酸、异戊酸、n-己酸和己酸，其中丙酸是未加土培养中所未曾发现的。

稻草加土培养分解，其所形成的酸量均低于未加土培养分解的，也低于紫云英加土培养分解的。

可见，紫云英和稻草与土壤一起培养分解，将影响其所形成的有机酸的数量及种类，并因土而异。

表3 紫云英、稻草在培养分解过程(未加土培养)中水溶性有机物中的C、N、S、含量的变化

植物物料	培养时间(天)	C(g/100g)	N(g/100g)	C/N	S ²⁻ -mgKg ⁻¹
紫 云 英	2	19.5	0.244	79.9	0.057
	5	15.1	0.360	26.9	0.075
	40	5.62	0.750	17.5	0.062
稻 草	2	7.20	0.084	38.8	0.016
	5	6.70	0.064	47.2	0.015
	40	5.08	0.060	40.0	痕迹

(二)水溶性有机物质中碳、氮、二价硫、酚类和非酚类物质的变化

表3表明，紫云英在培养分解过程中，其腐解液中有有机碳、氮、硫量始终高于稻草，其中尤以碳在培养分解的最初5天内最为明显，说明紫云英在培养分解过程中形成的水溶性有机物质高于稻草。但随培养分解时间的推移，这种差异则逐步减小。

但是，紫云英和稻草与土壤一起培养分解时，则它们水溶性有机物质中的碳、氮和硫的含量较未加土培养分解的低得多(表4)。

表4 紫云英、稻草在培养分解过程中加土培养水溶物质中的含量的变化

处 理	C (g/100g)	N(g/100g)	C/N	S ²⁻
紫云英 + 砖红壤	1.59	0.015	105	未测出
紫云英 + 红壤	—	0.018	—	未测出
紫云英 + 砂壤土	2.62	0.026	98.5	未测出
紫云英	9.10	0.079	115	
稻草 + 砖红壤	0.125	0.013	50	未测出
稻草 + 红壤	0	0.002		未测出
稻草 + 砂壤土	0.187	0.004	41.6	未测出
稻草	2.10	0.013	168	

表 2 紫云英、稻草在分解过程中(与土壤一起培养)有机酸的种类和数量变化

处 理	紫 云 英				英							
	3(天)		5(天)		15(天)		29(天)					
	种类	占总量 (%) (峰面积)	种类	占总量 (%) (峰面积)	种类	占总量 (%) (峰面积)	种类	占总量 (%) (峰面积)				
紫云英+ 砖红壤	乙 酸	3	n-丁酸	39	n-丁酸	39	乙 酸	25				
	n-丁酸	92	7390	异戊酸	4	16930	异戊酸	10	9530	丙 酸	23	103260
			n-戊酸	3			n-戊酸	11			异丁酸	9
			其它酸	3			其它酸	40			n-丁酸	36
										异戊酸	9	
紫云英+ 红 壤	乙 酸	59	n-丁酸	76	乙 酸	100	乙 酸	5				
	n-丁酸	41	6240	n-戊酸	11	20490		n-丁酸	95	45410		
			n-己酸	3								
			其它酸	10								
紫云英+ 砂壤土		39	n-丁酸	63	乙 酸	12	乙 酸	14				
		35	12450	乙 酸	11	50080	丙 酸	2	50080	丙 酸	2	10810
		26		丙 酸	3		n-丁酸	84			异丁酸	3
				n-戊酸	3		n-戊酸	2			n-丁酸	69
				其它酸	20						己 酸	13
稻				草								
稻草+ 砖红壤	乙 酸	59	n-丁酸	22			乙 酸	75				
	戊 酸	41	2430	n-戊酸	44	2790	未测出	—	—	丙 酸	12	7040
			其它酸	34						n-丁酸	13	
稻草+ 红 壤	乙 酸	50	乙 酸	12								
	n-丁酸	50	2190	丙 酸	7	4350	n-丁酸	100	1940	n-丁酸	100	760
			n-丁酸	43								
			n-戊酸	38								
稻草+ 砂壤土	乙 酸	34	乙 酸	21			乙 酸	85				
	n-丁酸	31	6390	丙 酸	1	4570	未测出	—	—	丙 酸	5	18610
	n-戊酸	35		n-丁酸	25					n-丁酸	10	
			n-戊酸	20								
			其它酸	33								

表明有相当数量的水溶性物质为土壤胶体部分所吸附, 吸附是因土而异, 大致顺序是: 砖红壤 > 红壤 > 砂壤土。这个顺序似又与各个土壤的氧化铁含量有一定的联系, 从而可以设想, 土壤中带正电荷的氧化铁能吸附带负电荷的水溶性有机物质, 但同时又能有效地聚凝有机含氮化合物。

表 5 是紫云英和稻草在培养分解过程中酚类和非酚类物质变化的材料。由表可见, 紫云英在培养分解过程中形成非酚物质高于稻草, 而酚类物质二者相差无几; 它们的非酚/酚的比值, 紫云英变动在 5—12 之间; 稻草则在 1—1.4 左右。这似乎表明, 稻草在培养分解过程中, 酚类与非酚类物质的分解速度是相近的。

同碳、氮、硫一样, 当紫云英、稻草与土壤一起进行培养分解时, 水溶性有机物质中酚类及非酚类物质均明显减少(表 6)。这可能由于非酚类物质被土壤所吸附, 而酚类物质则为

表 5 紫云英、稻草在培养分解过程中水溶性有机物中的酚类和非酚类物质的变化

植 物 料	培 养 时 间 (天)	非 酚 物 质 (g/100g)	酚 类 物 质 (g/100)	非 酚 / 酚
紫 云 英	2	5.47	0.67	8.2
	5	3.42	—	—
	40	1.79	0.36	5.0
稻 草	2	0.48	0.47	1.01
	5	0.42	0.36	1.20
	40	0.36	0.25	1.40

* 记录的峰面积称重, 比较相对量。

表 1 紫云英和稻草在培养分解过程中(加土培养)水溶性有机物中酚类及非酚类物质变化

处 理	非 酚 物 质 (g/100g)	酚 类 物 质 (g/100g)
紫云英 + 砖红壤	0.63	0
紫云英 + 红壤	3.22	0
紫云英 + 砂壤土	5.87	0.01
稻草 + 砖红壤	0.56	0
稻草 + 红壤	1.71	0
稻草 + 砂壤土	1.94	0.062

* 记录的峰面积称重, 比较相对量。

土壤中的氧化铁所氧化。

关于植物物料在培养分解过程中, 水溶性有机物中二价硫的含量均为痕迹问题, 经循环伏安法测定证实: 在扫描电压区间内出现亚铁还原峰, 表明由氧化铁还原而进入水溶液中的亚铁足以与二价硫形成 FeS 。这在强还原性条件下, 土壤中 H_2S 不会过多的积累提供了论据。

(上接第 7 页)

际意义。

关于肥沃稻田的培育及其调节, 归纳起来不外乎治水改土、有机肥改土和轮作改土等等。治水改土主要包括区域治水防涝、田间沟渠设施排渍, 进而发展到水稻湿润灌溉。鉴于目前绿肥面积缩小, 有机肥料归还量减少, 土壤有机质含量在某些地区有下降趋势, 有机肥改土应研究各种土壤应归还多少有机物料方可维持其分解积累平衡。多熟制(包括轮作套种和复种)是增产的主要途径之一, 试验表明, 两熟制与三熟制的合理运筹应以土壤肥力为依据, 在爽水、滞水与涌水水稻土三熟制比两熟制可增产增收。

总之, 通过各种改土培育措施提高中、低田基础肥力水平, 是消除地力级差的基础工作, 在消除地力级差基础上以发挥稻田增产潜力, 从而方可实现稳产高产与优质低耗的农业生产体系。

参 考 文 献

- [1]徐琪等, 太湖地区水稻土, 上海科技出版社, 1980。
- [2]苏州市土普办, 苏州地区土壤志, 省土普办, 1985。
- [3]中国农科院主编, 水稻栽培学, 农业出版社, 1986。
- [4]伍期途等, 太湖地区主要类型土壤的反硝化势, 土壤, 20卷6期, 1988。