

曹莹菲, 张红, 赵聪, 等. 秸秆腐解过程中结构的变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 976–984.

CAO Ying-fei, ZHANG Hong, ZHAO Cong, et al. Changes of organic structures of crop residues during decomposition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5): 976–984.

秸秆腐解过程中结构的变化特征

曹莹菲^{1,2}, 张红^{1,2}, 赵聪¹, 刘克¹, 吕家珑^{1,2*}

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘要:应用尼龙网袋法和傅里叶变换红外光谱分析,研究玉米和大豆秸秆在3种不同试验地(葡萄园、桃园、农田)腐解过程中的结构变化特征,为秸秆还田措施提供理论依据。结果表明,玉米和大豆秸秆的官能团组成具有相似之处,但在3400、1640、1400~1460、1310、1000~1100 cm⁻¹处的吸收峰强度不同,稳定成分存在差异。腐解前后作物秸秆红外光谱吸收峰强度有所改变,随着腐解时间的增加,羟基、酰胺基、甲基、亚甲基和次甲基的含量逐渐降低,羧基增多,有机酸形成,碳水化合物、酰胺类化合物、糖类逐渐分解。易分解的化合物(如脂肪族结构、酰胺类化合物和糖类)可直接进行分解,部分芳香类等难分解化合物则先分解为羧酸酯类(1725~1735 cm⁻¹)、脂肪族类(1450~1460 cm⁻¹)等中间产物后再进行分解。1560~1732 cm⁻¹处的肩峰与作物残体中有机酸有关。尿素对玉米秸秆的腐解具有促进作用,且与1310 cm⁻¹处的吸收峰变化有关。作物秸秆还田之后,会向腐植酸方向腐解,其结构变化在不同土地利用类型和干湿处理之间无明显区别($P>0.05$),与还田作物秸秆种类以及N含量有关。

关键词:秸秆腐解;红外光谱;结构

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)05-0976-09 **doi:**10.11654/jaes.2016.05.023

Changes of organic structures of crop residues during decomposition

CAO Ying-fei^{1,2}, ZHANG Hong^{1,2}, ZHAO Cong¹, LIU Ke¹, LÜ Jia-long^{1,2*}

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.State Key Lab of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Yangling 712100, China)

Abstract: In this study, field experiments were conducted in vineyard, peach orchard, and farmland to examine structural characteristics of organic substances in crop residues (corn stover and soybean stem) during decomposition, using nylon mesh bag method and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Results showed that corn and soybean residues had similar functional groups. However, FTIR absorption peaks and intensities were different at 3400, 1640, 1400~1460, 1310 and 1000~1100 cm⁻¹ because of differences in content of amide compounds and silicon stable matters. The FTIR absorption peaks and intensities in crop residues changed after decomposition. With decomposition, hydroxyl, amide group, methyl, and methylene content in the residues reduced, but carboxyl increased, along with the formation of organic acids and the decomposition of carbohydrates, amide compounds and sugars. Those easily decomposable compounds such as aliphatic structure, amide compounds and sugars were directly decomposed, while aromatic substances with difficult decomposition first broke down to intermediates such as carboxylic acid esters (1725~1735 cm⁻¹) and aliphatic structure (1450~1460 cm⁻¹). The shoulder peak at 1560~1732 cm⁻¹ was associated with organic acids in crop residues. Urea had a promoting effect on decomposition of corn residues, and influenced the absorption peak at 1310 cm⁻¹. The residues mainly formed humic acid after decomposition. There were no obvious differences in organic structures among different land uses and between fresh and dry treatments ($P>0.05$). However, crop residue type and residue N content impacted structural changes.

Keywords: crop residue decomposition; infrared spectroscopy; structure

收稿日期: 2016-01-16

基金项目: 中国科学院黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室基金项目(K318009902-1310); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011K01-48)

作者简介: 曹莹菲(1987—), 女, 山西平陆人, 博士研究生, 主要从事土壤化学研究。E-mail: yingfeicao@126.com

* 通信作者: 吕家珑 E-mail: ljll@nwsuaf.edu.cn

作物秸秆是一种较为常见的生物质资源,含有有机质和植物生长所必需的氮、磷、钾及其他微量元素^[1]。我国作物秸秆类有机固体废弃物的数量庞大(7亿 t)^[2],由于运输成本等问题,部分作物秸秆就地焚烧,这样不仅浪费了秸秆中的有机碳和养分资源,而且会增加大气环境污染。因此,秸秆还田日益受到重视^[3-4]。秸秆还田利于改善土壤结构、理化性状、养分循环、土壤有机碳含量以及培肥土壤^[5-6]。秸秆还田后,其在土壤中的存在状态、分解转化等都与秸秆还田的效果息息相关。作物残体在土壤中的腐解既与秸秆本身物质构成有关,也与温度、水分、土壤性状等环境条件有关^[7]。Zibilske等^[8]研究指出,不同作物残体由于水分及本身组成的差异,其本身的性质和分解的特征必然不同。张红等^[9]研究发现,作物秸秆的残留率与所处的试验地有关。

秸秆腐解是一个复杂的过程^[9-10],秸秆还田后的存在状态和结构变化是研究其如何提高土壤质量的关键因素^[10],耕作方式、秸秆还田模式以及还田处理量等在不同程度上影响秸秆还田的最终效果^[11-12]。秸秆在土壤中分解转化所形成的中间产物是非常复杂的,并且很难分离出来。红外光谱技术则能够区分个体结构上的差异,同时具有操作简便、进样微量及检测快速等特点^[13],可以用于对土壤和植物营养领域的复杂有机物质分析,以研究作物残体结构变化^[14]。

目前,由于作物残体在土壤中分解、转化较为复杂^[9-10],对其在土壤中的变化机制还不完全清楚。玉米是中国非常普遍且种植较多的农作物,其秸秆在农田系统中的循环利用非常重要,豆科作物秸秆又常常用来作为绿肥施入土壤。因此,将傅里叶变换红外光谱应用于农业研究,探索玉米和大豆秸秆在不同土壤中腐解的结构变化,了解秸秆还田过程中秸秆腐解变化机制,可为秸秆更有效地还田提供理论参考。本文利用红外光谱分析了玉米和大豆秸秆在不同腐解时期的结构变化规律,以及影响作物残体结构变化的因素(作物 C/N 比、水分、类型和土地利用类型)。虽然,由于红外光谱的复杂性,其结果还不能完全反映出所测样品的全部结构性质,但其提供的信息可以提高我们对秸秆农用腐解过程中结构变化的认识。

1 材料与方法

1.1 研究概况

该试验设在黄土高原南部的陕西省杨凌示范区,

年均气温 13℃,年均降水量 550~600 mm,主要集中在 7—9 月,土壤为壤土(土垫早耕人为土),质地属粉砂粘壤土。供试植物残体为玉米和大豆秸秆(包括茎和叶)。玉米秸秆全碳和全氮含量分别为 402.50、11.31 g·kg⁻¹,C/N 比为 35.59;大豆秸秆全碳和全氮含量分别为 373.18、25.47 g·kg⁻¹,C/N 比为 14.65。秸秆还田腐解试验分别在 3 个试验地(不同土地利用类型)进行:国家黄土肥力与肥料效益野外科学观测试验站的农田(34°17'51" N, 108°00'48" E)、西北农林科技大学实验标本园区的桃园(34°19'81" N, 108°04'11" E)和葡萄园(34°17'81" N, 108°04'17" E)。农田种植方式为冬小麦-夏玉米轮作,桃园与葡萄园常年种植桃树与葡萄。

1.2 试验设计

将一部分新鲜的作物秸秆快速处理为 2~3 cm 大小,4℃冷藏保鲜备用;另一部分作物秸秆先风干再 60℃烘干至恒重,粉碎过 1 mm 筛;另外,添加尿素调整玉米秸秆的 C/N 比至 25:1 作为对比进行腐解试验。每个试验地共有新鲜玉米秸秆(FC)、新鲜玉米秸秆+氮(fc)、烘干玉米秸秆(DC)、烘干玉米秸秆+氮(dc)、新鲜大豆秸秆(FB)、烘干大豆秸秆(DB)6 个处理。考虑腐解速率以及水分含量的不同,新鲜秸秆和粉碎烘干秸秆分别称取 30 g·袋⁻¹和 15 g·袋⁻¹各自装入 30 cm×30 cm 和 20 cm×20 cm 的 350 目尼龙网袋中并封口。10 月 31 日分别将各个处理的若干袋子埋入 3 个试验地(农田、桃园和葡萄园)0~20 cm 处土壤中,于埋入后第 10、20、30、45、60、90、120、150、180、210、240、270、300 d 取样,每个处理每次取出三袋。取出的秸秆样品 60℃烘干、磨细(100 目),用于红外光谱分析。由于土壤温度和降水会影响作物秸秆的腐解,在腐解试验处理入土壤温度记录仪(TidbiT v2,美国)用于测定土壤温度(表 1),降水数据列于表 2。

1.3 红外光谱

用布鲁克傅里叶红外光谱仪(Tensor27,德国)进行红外光谱的测量。采用压片法,将 1.0 mg 样品与 100 mg 的光谱纯 KBr 粉同时用玛瑙研钵研磨成微米级的细粉,混合均匀后,在红外干燥箱中烘 2~3 min,用压片机压制成透明度好的薄片,即可用光谱仪进行分析,光谱吸收峰范围 4000~600 cm⁻¹。

1.4 数据分析

根据张葛等^[15]的方法,对主要光谱吸收峰进行半定量分析,采用 SAS(9.1.2)软件进行方差分析(Duncan 新复极差法, $P < 0.05$)。

表 1 不同试验地不同腐解期的土壤温度(℃)

Table 1 Temperature dynamics in 0 to 20 cm soil layer during 1-year of decomposition(℃)

试验地 Land use	腐解时间 Decomposition times									
	30 d	60 d	90 d	120 d	150 d	180 d	210 d	240 d	270 d	300 d
葡萄园 Vineyard	8.96	3.82	2.11	2.91	6.81	15.53	19.42	21.97	24.78	24.37
桃园 Peach garden	9.08	3.70	1.19	2.45	6.69	15.30	18.62	22.39	23.79	23.07
农田 Wheat/corn field	10.75	3.85	1.74	2.78	6.95	16.53	20.99	24.97	26.46	25.45

注:数值为每月土壤温度的平均值。
Note: Values were monthly mean soil temperatures.

表 2 不同腐解时期的降水量

Table 2 Precipitation during 1-year of decomposition

腐解时间 Decomposition time/d	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
降水量 Precipitation/mm	49.6	8.1	14.8	1.3	8.5	17.4	70.2	30.3	116.8	152.3

2 结果与分析

2.1 不同作物秸秆原样的红外光谱特征

玉米和大豆秸秆原样的红外光谱特征如图 1 所示,吸收峰及其归属详见表 3^[16-17]。两者的红外光谱基本相似,都在 3400、2925、1640、1400~1460、1310、1220~1240、1000~1100、870 cm⁻¹ 等处出现较为明显的吸收峰,同时两种秸秆残体在某些特征吸收峰和强度上又有差异^[18],如表 4 所示,大豆秸秆在 3400、1400~1460、1640 和 1310 cm⁻¹ 处的吸收峰较玉米秸秆更强,玉米秸秆则在 1000~1100 cm⁻¹ 的吸收峰较强。另外,不同作物秸秆都有自己的特征峰,玉米秸秆在 1560~1590、1490、1375~1380、1150~1160、890~900 cm⁻¹ 处有吸收峰,大豆秸秆在 2850、1540 cm⁻¹ 处有吸收峰(表 3)。

2.2 不同腐解时期不同处理的红外光谱变化

以农田为例,图 2 至图 7 显示了不同处理不同腐解时期(0、30、120、210、300 d)的红外光谱图,表 5 为腐解末期不同处理主要吸收峰的相对强度。比较结果

发现,不同作物残体在各腐解阶段的红外光谱图图形基本相近,但一些特征吸收峰及其强度出现了变化。从总体特征来看,原样主要吸收峰较窄且强度较大,腐解后逐渐变平缓^[17],部分吸收峰减弱直至消失。

图 2 至图 7 以及表 5 表明,随着腐解的进行,DB、FB、dc、fc 处理 3400 cm⁻¹ 处的吸收峰强度在腐解 20 d 后逐渐下降,DC、FC 处理则在第 90 d 出现下降趋势。所有作物秸秆处理 2850~2930 cm⁻¹ 处的吸收峰随着腐解的进行强度逐渐下降。到第 30~60 d 时,1725 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰,在腐解后期其强度又逐渐减小。大豆秸秆在腐解第 10 d 时 1640 cm⁻¹ 吸收峰强度下降,玉米秸秆则在第 30 d 时出现下降趋势,第 240 d 后 1640 cm⁻¹ 处的吸收峰变为尖峰,且伴随着玉米秸秆在 1560~1590 cm⁻¹ 处吸收峰的起伏变化,直至第 180 d 后消失。腐解第 30~60 d,大豆秸秆在 1550~1510 cm⁻¹ 处的吸收峰强度逐渐减弱直至消失。随着腐解的进行,大豆秸秆在 1490 cm⁻¹ 处出现微弱的吸收峰,在 1400~1460 cm⁻¹ 处的吸收峰逐渐减弱,第 210 d 后,1410~1430 cm⁻¹ 处出现新吸收峰,玉米秸

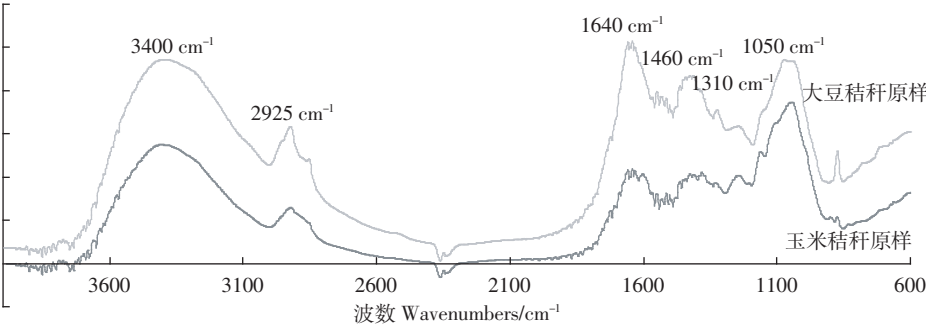


图 1 不同作物秸秆原样(玉米和大豆秸秆)的红外光谱

Figure 1 Fourier transform infrared spectra of different crop residues(corn and bean residues)

表 3 不同作物秸秆的红外光谱吸收峰的归属
Table 3 Assignment of FTIR absorption bands in different crop residues

吸收峰位置 Position/cm ⁻¹	强度 Strength	归属的作物秸秆 Crop residues	官能团及化合物 Functional groups and compounds
3400	宽吸收	玉米秸秆和大豆秸秆	氢键缔合,碳水化合物(纤维素、半纤维素、淀粉和单糖等)、羧酸、酚类、醇类、脂肪酸等的-OH 伸缩振动和酰胺类官能团的 N-H 振动
2925	中等	玉米秸秆和大豆秸秆	C-H 的伸缩振动,脂肪族和脂环族
2850	弱	大豆秸秆	甲基和亚甲基的 C-H 对称伸缩振动,碳水化合物和脂肪族化合物
2365	弱,肩吸收		空气中的二氧化碳
1725~1735	弱	玉米秸秆和大豆秸秆(腐解期间形成)	非结合羰基的 C=O 伸缩振动,羧酸酯类化合物、酮类化合物
1640	强	玉米秸秆和大豆秸秆	木质素中与芳香环相连的 C=O 伸缩振动及酰胺化合物
1560~1590	弱	玉米秸秆	-COO-,羧酸盐不对称伸缩振动
1540	中等	大豆秸秆	酰胺化合物和氨基酸的变形振动
1490	弱	玉米秸秆	C=C 伸缩振动,芳环,木质素
1400~1460	强	玉米秸秆和大豆秸秆	木质素,脂肪族化合物,C-N 伸缩振动
1450~1460	中等~强	玉米秸秆和大豆秸秆(腐解期间形成)	脂肪族结构中甲基和亚甲基的变形振动;氨基酸盐 C-N 伸缩振动
1410~1430	中等~强	玉米秸秆和大豆秸秆(腐解期间形成)	C-O 伸缩振动,CH ₂ 变形振动,木质素
1375~1380	中等	玉米秸秆	CH ₃ 变形振动,-COO-不对称伸缩振动,O-H 弯曲振动,酚
1310	弱	大豆秸秆和玉米秸秆	含有 NH ₂ 成分的复合物,C ₂ N 伸缩振动
1220~1240	强	玉米秸秆和大豆秸秆	木质素中 C-O 伸缩振动;酚、醚、醇、酯;羧基中-OH 的变形振动;C-C 伸缩振动
1150~1160	中等	玉米秸秆	脂肪族化合物,脂肪环中醚键的 C-O-C 的非对称伸缩振动;黄酮类化合物
1000~1100	强	玉米秸秆和大豆秸秆	Si-O 伸缩振动;C-O 伸缩振动,碳水化合物(纤维素、半纤维素)或多糖
890~900	弱	玉米秸秆	纤维素及糖类如 β-糖类、半乳糖、甘露糖、阿拉伯糖及多糖中的环振动
870	弱~中等	玉米秸秆和大豆秸秆	碳酸盐物质
780~790	弱	玉米秸秆(腐解后期)	Si-O 变形振动

表 4 不同作物秸秆原样红外光谱主要吸收峰的相对强度
Table 4 Relative intensities of major FTIR absorption peaks in different crop residues

主要吸收峰 Major FTIR absorption peak	3400 cm ⁻¹	2925 cm ⁻¹	1640 cm ⁻¹	1460 cm ⁻¹	1310 cm ⁻¹	1050 cm ⁻¹
玉米秸秆 Corn residue	30.91	3.83	5.74	5.11	5.01	10.11
大豆秸秆 Bean residue	50.05	6.75	10.97	8.80	7.56	9.00

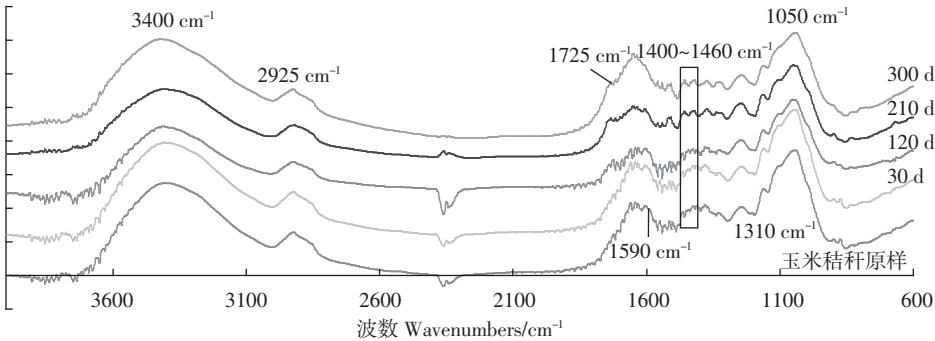


图 2 FC 处理不同腐解时期在农田的红外光谱图
Figure 2 Fourier transform infrared spectra of FC treatments in farmland during decomposition

秆则在第 20 d 后变为肩峰(1450~1460 和 1410~1430 cm⁻¹),此后肩峰和单峰(1400~1460 cm⁻¹)交替出现,每次单峰出现相比原样强度有所减弱。大豆秸秆在腐解的过程中 1375~1380 cm⁻¹ 处出现了吸收峰。1310 cm⁻¹ 处的吸收峰随着腐解的进行不同处理变化不同:大豆秸秆在 1310 cm⁻¹ 处的吸收峰强度逐渐降低,加

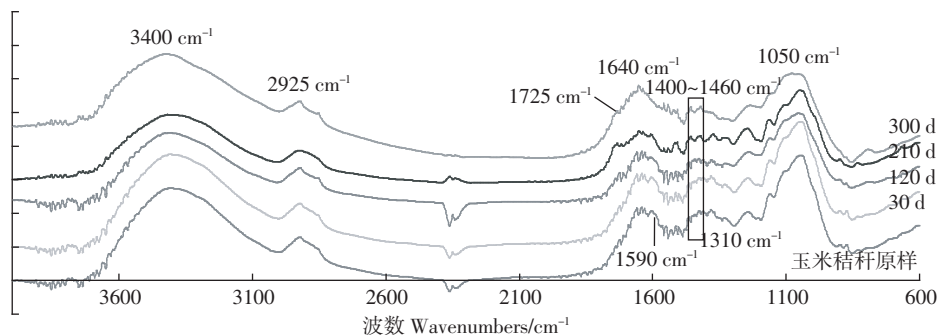


图 3 DC 处理不同腐解时期在农田的红外光谱图

Figure 3 Fourier transform infrared spectra of DC treatments in farmland during decomposition

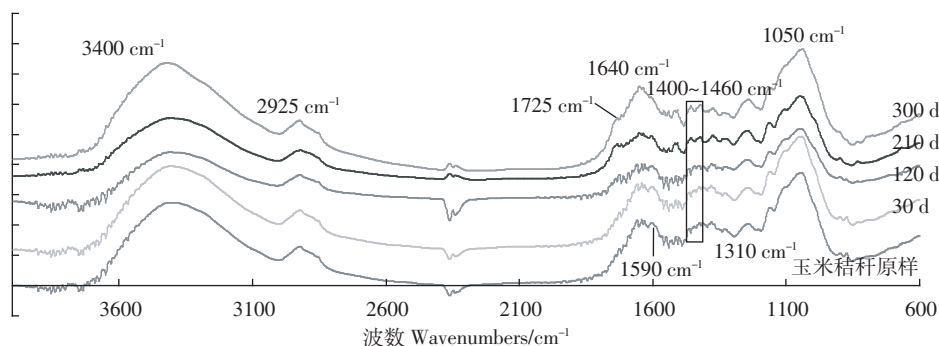


图 4 fc 处理不同腐解时期在农田的红外光谱图

Figure 4 Fourier transform infrared spectra of fc treatments in farmland during decomposition

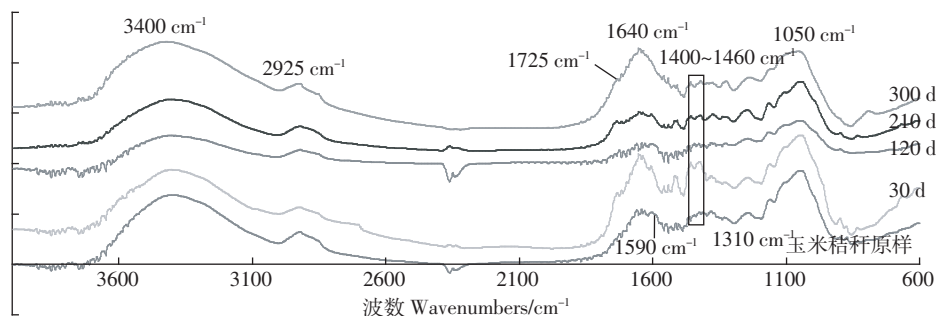


图 5 dc 处理不同腐解时期在农田的红外光谱图

Figure 5 Fourier transform infrared spectra of dc treatments in farmland during decomposition

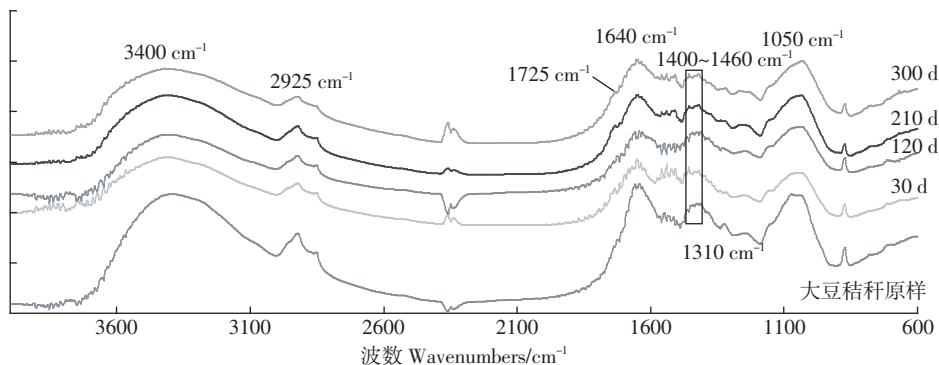


图 6 FB 处理不同腐解时期在农田的红外光谱图

Figure 6 Fourier transform infrared spectra of FB treatments in farmland during decomposition

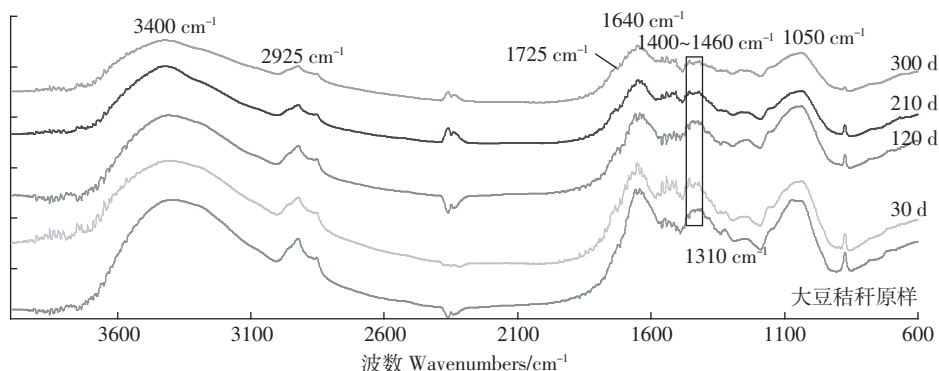


图 7 DB 处理不同腐解时期在农田的红外光谱图

Figure 7 Fourier transform infrared spectra of DB treatments in farmland during decomposition

表 5 不同作物秸秆处理在农田腐解末期红外光谱
主要吸收峰的相对强度Table 5 Relative intensity of major FTIR absorption peaks in
different crop residues in farmland during decomposition

主要吸收峰 Major FTIR absorption peak	3400 cm ⁻¹	2925 cm ⁻¹	1640 cm ⁻¹	1460 cm ⁻¹	1310 cm ⁻¹	1050 cm ⁻¹
FC	19.68	3.14	4.54	3.91	4.03	5.81
DC	18.78	2.81	4.16	3.34	3.50	5.49
fc	25.83	3.96	3.96	3.50	5.16	7.89
dc	28.72	3.86	3.75	2.64	5.22	9.01
FB	29.51	3.60	5.67	4.96	4.40	6.27
DB	31.50	4.21	6.38	5.39	4.95	7.26

氮玉米秸秆有所增高,未加氮玉米秸秆则无明显变化。处理 fc 和 dc 在腐解第 60 d 时 1100~1000 cm⁻¹ 处的吸收峰强度减弱,FC 和 DC 在腐解第 90 d 时开始减弱。不同作物残体 870 cm⁻¹ 的吸收峰在腐解第 210 d 时明显减弱,1220~1240、1150~1160、890~900 cm⁻¹ 的吸收峰随着腐解的进行有下降趋势。玉米秸秆在腐解后期(第 210 d)出现了新的微弱吸收峰(780~790 cm⁻¹)。

3 讨论

3.1 不同作物秸秆原样的红外光谱分析

由不同作物残体的红外光谱谱图(图 1)可以看出,玉米和大豆秸秆的官能团组成具有相似之处(表 3),但各特征峰及吸收强度具有不同程度的差异(表 4),可见这些峰所对应的物质含量略有不同^[18]。本试验中,玉米和大豆秸秆在羧酸盐、脂肪族化合物、芳香族化合物、酰胺化合物和糖类等物质含量方面存在差异。大豆秸秆在 3400、1400~1460、1640、1540、1310 cm⁻¹ 等处的峰更强,正是由于大豆秸秆中氮含量以及

酰胺化合物高的缘故。王帅等^[19]指出,红外光谱的吸收峰强度之比可以间接明确各类官能团的数量之比,与玉米秸秆相比,大豆秸秆的 2920/1640 和 1050/1640 峰强度比值较小,根据表 3 各吸收峰的归属以及 He 等^[20]、孟凡荣等^[21]的分析(1050 cm⁻¹ 和 2920 cm⁻¹ 处的化合物更易分解),认为大豆秸秆芳香族化合物含量高,较玉米秸秆稳定成分多。

3.2 由 FTIR 谱图变化判断腐解过程中物质的转化及其影响因素

从图 2 至图 7 可见,3430 cm⁻¹ 处的吸收峰强度随着腐解的进行逐渐下降,表明腐解过程中碳水化合物和酰胺化合物的含量逐渐减少^[22],由于 N 含量存在差异,大豆秸秆和玉米秸秆加氮处理较未加氮处理在 3430 cm⁻¹ 处的吸收峰强度大(表 4 和表 5)。2850~2930 cm⁻¹ 吸收峰强度的减弱表明,在腐解过程中作物秸秆的甲基、亚甲基含量减少,即脂肪族化合物含量降低,和龚报森等^[17]研究的结果一致。1640~1650 cm⁻¹ 处的吸收峰在腐解前期强度降低,到第 270 d 变为尖峰,结合吴景贵等^[23]的分析,可能是由于木质素分解后生成了含有羧基的有机中间产物,因而在本试验腐解过程中,1720~1731 cm⁻¹ (C=O) 处出现新峰,这正是作物秸秆氧化后非结合羧基羧酸酯类等化合物产生的结果^[22]。腐解后期强度降低,与 Stevenson 等^[24]的研究结果一致。而玉米秸秆在 1560~1590 cm⁻¹ 处吸收峰的起伏变化直至消失,说明一些羧酸酯类化合物在腐解过程中发生分解^[25],形成羧酸盐,随后可能混入土壤。这与作者所做的有机酸在作物残体与土壤中的变化规律相吻合^[26],说明 1560~1732 cm⁻¹ 处的吸收峰与作物残体中有机酸有关。大豆秸秆的红外光谱在 1540~1510 cm⁻¹ 吸收峰的强度逐渐减弱,说明其酰胺结构成分逐渐减少^[27]。1400~1460 cm⁻¹ 的单峰

变为 $1450\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1410\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ 的肩峰,说明木质素、纤维素和蛋白质部分分解,使脂肪族化合物结构中的甲基和亚甲基、氨基酸及无机的氨盐和硅酸盐的吸收峰与木质素等难分解物质的主峰分离而形成肩峰^[28-29]。与此同时,大豆秸秆在 $1375\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新峰,也是木质素等分解生成甲基、羧酸盐等的结果^[27]。大豆秸秆和 FC、DC 处理在 1310 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐减弱,说明其本身 N 流失;fc 和 dc 处理由于 N 的加入使 C_2N 及 NH_4^+ 的无机复合物的含量增加,因而 1310 cm^{-1} 的吸收峰增强^[27]。各处理在 $1220\sim 1240$ 、 $1150\sim 1160$ 、 $1100\sim 1000$ 、 $890\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度皆有所降低,这些吸收峰强度的下降是木质素、纤维素、半纤维素、糖类等碳水化合物分解的标志^[30]。 $780\sim 790\text{ cm}^{-1}$ 处峰的出现说明玉米秸秆中有机硅分解形成了 Si-O^[27],也说明玉米秸秆中 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰比大豆秸秆强的结果可能与秸秆中 Si 的含量有关。

总体而言,随着秸秆的腐解,碳水化合物、酰胺类化合物和糖类逐渐减少,羧基增多,有机酸形成^[27]。Inbar 等^[31]则用傅里叶变换红外光谱法对葡萄渣腐解的研究也得出相似的结果。由红外光谱各峰的变化强度来看(图 2 至图 7),秸秆腐解变化具有阶段性^[32],到了第 $180\sim 210\text{ d}$,温度和降水(表 2 和表 3)较为适宜,变化相应较大^[33]。作物秸秆腐解后吸收峰逐渐趋于平缓^[17],且部分吸收峰消失,较难分解化合物的吸收峰比例增大。根据赵光等^[34]的分析,植物体内易于微生物分解的物质比较容易被分解,难以被分解的芳香环结构会残留下来,被微生物利用,经过长时间的反应就形成了芳香性的难分解高分子化合物,这就是腐植酸类物质。腐植酸的各主要吸收峰也对应着作物秸秆腐解后留下的主要吸收峰,峰形较宽而平缓^[17]。Yonebayashi 等^[35]研究了不同开垦年限的泥炭土中有机质的变化,红外分析结果表明,泥炭中的有机成分,在开垦后五年内被分解并转化为腐植酸。因此,秸秆腐解有向形成腐植酸方向发展的趋势^[17]。结合吸收峰强度比值变化得出,易分解的化合物(如脂肪族化合物、酰胺类化合物和糖类)先进行分解,部分芳香类等难分解的物质可分解为易分解的中间产物后再分解^[30]。

作物秸秆的 2920/1640 和 1050/1640 峰强度比值也可以反映秸秆腐解程度^[15]。与秸秆原样相比,FC 和 DC 处理的 2920/1640 比值下降,fc、dc、FB 和 DB 处理上升(表 6),是由于 fc、dc、FB 和 DB 处理 1640 cm^{-1} 吸收峰强度下降幅度较大、 2920 cm^{-1} 变化不大的缘

表 6 不同处理腐解末期红外光谱主要吸收峰的强度比
Table 6 Relative intensity ratios of major FTIR absorption peaks in different crop residues during decomposition

处理 Treatment	FC	DC	fc	dc	FB	DB
2920/1640	0.61a	0.60a	0.69a	0.79a	0.66a	0.66a
1050/1640	1.29ab	1.39ab	1.55a	1.71a	1.10b	1.08b

注:同行不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different letters in a line indicate significant differences between treatments. The same below.

故(表 4 和表 5)。1050/1640 峰强度比值在不同处理间也有所差异(表 6)。由图 2 至图 7 也可以看出,N 含量高的处理红外光谱谱形变化差异较大,这是因为尿素等氮肥调节还田作物秸秆的 C/N 比,促进了秸秆中木质素的变性^[36],所以 N 含量会影响作物秸秆腐解的速度。此外,作物秸秆腐解是土壤水分和温度共同作用的结果^[9],本试验不同试验点的降水量和地温基本相似(表 1 和表 2),所以作物秸秆的结构变化在不同土地利用类型(表 7)和干湿处理之间(表 6)并无明显区别($P>0.05$),仅与作物的种类和 N 含量有关(表 6)。

表 7 不同试验地腐解末期红外光谱主要吸收峰的强度比
Table 7 Relative intensity ratios of major FTIR absorption peaks in different land uses during decomposition

试验地 Land use	农田 Wheat/corn field	桃园 Peach orchard	葡萄园 Vineyard
2920/1640	0.62a	0.67a	0.66a
1050/1640	1.19a	1.11a	1.22a

4 结论

(1)玉米和大豆秸秆的官能团组成具有相似之处,羧酸盐、脂肪族化合物、芳香族化合物、酰胺化合物和糖类等存在差异,且大豆秸秆较玉米秸秆稳定成分多。

(2)随着作物秸秆的腐解,碳水化合物、酰胺类化合物和糖类逐渐减少,亚甲基、甲基减少,羧基增多,有机酸形成。易分解的物质(如脂肪族化合物、酰胺类化合物和糖类)可直接进行分解,部分芳香类等物质则先分解为易分解的中间产物后再进一步分解。

(3)腐解过程中,秸秆结构变化特征与秸秆种类和 N 含量有关,在不同土地利用类型和干湿处理之间并无明显区别,且随地温和降水量的变化具有阶段性。

综上,秸秆腐解有向形成腐植酸方向发展的趋势,将玉米和大豆秸秆还田有利于土壤结构的改善,

可以应用于不同的土地利用类型,同时玉米秸秆配合适量N肥可促进作物秸秆在土壤中的腐解。

参考文献:

- [1] 张海林,高旺盛,陈 阜,等.保护性耕作研究现状、发展趋势及对策[J]. 中国农业大学学报, 2005, 10(1): 16-20.
ZHANG Hai-lin, GAO Wang-sheng, CHEN Fu, et al. Prospects and present situation of conservation tillage[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2005, 10(1): 16-20.
- [2] 李红艳,张增强,李荣华,等.微波酸预处理玉米秸秆纤维素酶水解条件研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(12): 181-187.
LI Hong-yan, ZHANG Zeng-qiang, LI Rong-hua, et al. Study on cellulase enzymatic hydrolysis of microwave-acid pretreated corn stalk[J]. *Journal of Northwest A&F University(Nat Sci Ed)*, 2009, 37(12): 181-187.
- [3] Monforti F, Lugato E, Motola V, et al. Optimal energy use of agricultural crop residues preserving soil organic carbon stocks in Europe[J]. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2015, 44: 519-529.
- [4] Mourtzinis S, Arriaga F, Balkcom K S, et al. Vertical distribution of corn biomass as influenced by cover crop and stover harvest[J]. *Agron J*, 2015, 107(1): 232-240.
- [5] Arcand M M, Knight J D, Richard E F. Differentiating between the supply of N to wheat from above and belowground residues of preceding crops of pea and canola[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2014, 50(4): 563-570.
- [6] Rahmana M A, Chikushia J, Saifizzamanb M, et al. Rice straw mulching and nitrogen response of no-till wheat following rice in Bangladesh[J]. *Field Crops Research*, 2005, 91: 71-81.
- [7] 闫德智,王德建.长期施用化肥和秸秆对水稻土碳氮矿化的影响[J]. 土壤, 2011, 43(4): 529-533.
YAN De-zhi, WANG De-jian. Carbon and nitrogen mineralization affected by long-term application of chemical fertilizer and rice straw in paddy soil[J]. *Soils*, 2011, 43(4): 529-533.
- [8] Zibilske L M, Materon L A. Biochemical properties of decomposing cotton and corn stem and root residues[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69: 378-386.
- [9] 张 红,吕家珑,曹莹菲,等.不同植物秸秆腐解特性与土壤微生物功能多样性研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(4): 69-78.
ZHANG Hong, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei, et al. Decomposition characteristics of different plant straws and soil microbial functional diversity[J]. *Acta Pedol Sin*, 2014, 51(4): 69-78.
- [10] 黄婷苗,郑险峰,王朝辉.还田玉米秸秆氮释放对关中黄土供氮和冬小麦氮吸收的影响[J]. 中国农业科学, 2015, 48(14): 2785-2795.
HUANG Ting-miao, ZHENG Xian-feng, WANG Zhao-hui. Nitrogen release of returned maize straw and its effects on loess N supply and nitrogen uptake by winter wheat in Guanzhong Plain[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(14): 2785-2795.
- [11] 赵亚丽,郭海斌,薛志伟,等.耕作方式与秸秆还田对土壤微生物数量、酶活性及作物产量的影响[J]. 应用生态学报, 2015, 26(6): 1785-1792.
ZHAO Ya-li, GUO Hai-bin, XUE Zhi-wei, et al. Effects of tillage and straw returning on microorganism quantity, enzyme activities in soils and grain yield[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26(6): 1785-1792.
- [12] 汤文光,肖小平,唐海明,等.长期不同耕作与秸秆还田对土壤养分库容及重金属Cd的影响[J]. 应用生态学报, 2015, 26(1): 168-176.
TANG Wen-guang, XIAO Xiao-ping, TANG Hai-ming, et al. Effects of long-term tillage and rice straw returning on soil nutrient pools and Cd concentration[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26(1): 168-176.
- [13] 甘化民,张一平.陕西五种土壤红外光谱特征的初步研究[J]. 土壤学报, 1992, 29(2): 232-236.
GAN Hua-min, ZHANG Yi-ping. Preliminary study on the characteristics of infrared spectrum of five soils in Shaanxi[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29(2): 232-236.
- [14] 孟安华,吴景贵.不同处理牛粪对蔬菜土壤腐殖质结构特征的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(4): 223-228.
MENG An-hua, WU Jing-gui. Effects of different cow dung treatments on humus structure of vegetable planting soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(4): 223-228.
- [15] 张 葛,窦 森,谢祖彬,等.施用玉米秸秆生物炭对水稻土黑碳数量和结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1769-1774.
ZHANG Ge, DOU Sen, XIE Zu-bin, et al. Effect of corn stalk-derived biochar on quantity and structural characteristics of black carbon in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1769-1774.
- [16] 张 红.不同植被覆盖土壤中植物残体腐解过程的质能状态研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2006: 7-9, 47-49.
ZHANG Hong. Research for the dynamics of substantial and energetic status during the decay of plant residues in soils under different vegetations[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2006: 7-9, 47-49.
- [17] 龚报森,张一平,张春慧,等.植物物料不同腐解期土壤胡敏酸及腐解物红外光谱特征的研究[J]. 西北农业学报, 1994, 3(4): 74-80.
GONG Bao-sen, ZHANG Yi-ping, ZHANG Chun-hui, et al. A study on characteristic of infrared spectra of soil humic acids and decomposition of plant materials in various decomposition periods[J]. *Acta Agricultrae Boreall-Occidentalis Sinica*, 1994, 3(4): 74-80.
- [18] 高华娜,郝雪娟,关 颖.傅里叶变换红外光谱法快速测定5个品种大豆的主要组分[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 79-81.
GAO Hua-na, HAO Xue-juan, GUAN Ying. Fast determination of main components of five kinds of soybean by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, 28(1): 79-81.
- [19] 王 帅,窦 森,张 溪,等.纤维素菌体残留物提取类腐殖质的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(12): 3397-3401.
WANG Shuai, DOU Sen, ZHANG Xi, et al. FTIR Spectroscopic analysis of humic-like substance extracted from the microbial residues[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(12): 3397-3401.
- [20] He X S, Xi B D, Zhang Z Y, et al. Insight into the evolution, redox, and

- metal binding properties of dissolved organic matter from municipal solid wastes using two-dimensional correlation spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2014, 117:701-707.
- [21] 孟凡荣, 窦 森, 尹显宝, 等. 施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):122-128.
- MENG Fan-rong, DOU Sen, YIN Xian-bao, et al. Effects of maize stalk biochar on humus composition and humic acid structure in black soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1):122-128.
- [22] 吴景贵, 王明辉, 刘明宇, 等. 土壤中无机纳米粒子对玉米秸秆有机质分解的影响[J]. 农业工程学报, 2004, 20(3):10-14.
- WU Jing-gui, WANG Ming-hui, LIU Ming-yu, et al. Effect of soil inorganic nanometer particle on decomposition and conversion of corn straw organic materials[J]. *Transactions of the CSAE*, 2004, 20(3):10-14.
- [23] 吴景贵, 任 军, 赵欣宇, 等. 不同施肥方式黑土腐殖质形态特征研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(4):710-716.
- WU Jing-gui, REN Jun, ZHAO Xin-yu, et al. Morphology of humus in black soil as affected by fertilization method[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(4):710-716.
- [24] Stevenson F J, Goh K M. Infrared spectra of humic substances[J]. *Soil Sci*, 1972, 113:334-345.
- [25] Smidt E, Schwanninger M. Characterization of waste materials using FTIR spectroscopy: Process monitoring and quality assessment[J]. *Spectrosc Lett*, 2005, 38:247-270.
- [26] Cao Y F, Zhang H, Liu K, et al. Organic acids variation in plant residues and soil among agricultural treatments[J]. *Agron J*, 2015, 107(6):2171-2180.
- [27] 吴景贵, 吕 岩, 王明辉, 等. 有机肥腐解过程的红外光谱研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2004, 10(3):259-266.
- WU Jing-gui, LÜ Yan, WANG Ming-hui, et al. Study on decomposition of organic fertilizers by FTIR[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2004, 10(3):259-266.
- [28] 吴景贵, 席时权, 姜 岩, 等. 玉米植株残体还田后土壤胡敏酸理化性质变化的动态研究[J]. 中国农业科学, 1999, 32(1):63-68.
- WU Jing-gui, XI Shi-quan, JIANG Yan, et al. Dynamic changes of physical and chemical properties of humic acid in soil applied with corn plant residues[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 1999, 32(1):63-68.
- [29] 吴景贵, 王明辉, 万忠梅, 等. 玉米秸秆腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(3):443-451.
- WU Jing-gui, WANG Ming-hui, WAN Zhong-mei, et al. Chemical composition and structure of humic acid from composted corn stalk residue[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(3):443-451.
- [30] 孙本华. 荒漠绿洲生态系统中植物残体腐解特征的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2003:45-49.
- SUN Ben-hua. The study of decaying characteristics of plant residues in desert-oasis ecosystem[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2003:45-49.
- [31] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53:1695-1701.
- [32] 李 楠, 吴景贵, 夏海丰. 傅里叶变换红外光谱法表征玉米秆茬培肥土壤胡敏酸的变化[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(5):974-978.
- LI Nan, WU Jing-gui, XIA Hai-feng. Study on humic acids of the soil applied with corn plant residue by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(5):974-978.
- [33] Bauer J, Kirschbaum M U F, Weihermüller L. Temperature response of wheat decomposition is more complex than the common approaches of most multi-pool models[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2008, 40(11):2780-2786.
- [34] 赵 光, 唐晓红, 吕家格, 等. 紫色水稻土胡敏酸的形成——稻草腐解试验[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12):2596-2602.
- ZHAO Guang, TANG Xiao-hong, LÜ Jia-ke, et al. The formation of humic acids in purple paddy soil: Based on decomposition of rice straw [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2596-2602.
- [35] Yonebayashi K, Pechayapisit J, Vijarnsorn P, et al. Chemical alterations of tropical peat soils determined by waksman proximate analysis and properties of humic acids[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 1994, 40(3):435-444.
- [36] 余 坤, 冯 浩, 李正鹏, 等. 秸秆还田对农田土壤水分与冬小麦耗水特征的影响[J]. 农业机械学报, 2014, 45(10):116-123.
- YU Kun, FENG Hao, LI Zheng-peng, et al. Effects of different pre-treated straws on soil water content and water consumption characteristics of winter wheat[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(10):116-123.