

粪肥堆腐过程中有机酸的变化

王林权¹, 周春菊¹, 王俊儒¹, 李生秀¹, 邵明安²

(1. 西北农林科技大学大学资环系, 陕西杨陵 712100; 2. 中国科学院、水利部西北水土保持研究所, 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西杨陵 712100)

摘要: 通过模拟试验研究了鸡粪和奶牛粪肥堆腐过程中有机酸的种类、含量和变化规律。结果表明, 鸡粪腐熟过程中会形成和累积大量的有机酸, 在堆腐的第5周, 最高含量可达 88.2cmol/kg, DW; 不挥发性有机酸在堆腐的第3周和第5周分别达到两个高峰, 挥发性有机酸在第6周和第9周分别达到高峰, 到第9周后, 鸡粪中的有机酸大大降低。鸡粪中除了存在大量的芳香酸如苯二酸及其衍生物外, 在堆腐的过程中还有大量的丁二酸及其衍生物等多元脂肪酸生成。奶牛粪肥的有机酸以不挥发性有机酸为主, 总酸量最高可达 29.38cmol/kg, DW; 奶牛粪肥中的不挥发有机酸主要是苯二羧酸的衍生物和长链脂肪酸。堆腐过程中有机酸的种类和数量变化较大。堆腐的第6周, 产生了多种激素类物质。

关键词: 鸡粪; 奶牛粪肥; 堆腐; 有机酸

中图分类号: S141; Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2000)04-0430-06

有机酸是畜禽粪肥中一类重要的中间产物。挥发性脂肪酸是粪肥中异味气体的主要物质, 在环保研究中受到重视。在植物营养方面, 有机酸可能有两方面的作用: 一是影响土壤养分的有效性, 如通过螯合作用减少磷的吸附固定, 提高 Fe, Mn, Cu, Zn 等微量营养元素的有效性; 二是对植物产生抑制作用, 直接影响植物的生长和发育^[1]。近年来, 有机酸在植物营养中的作用逐渐受到关注^[2~4]。

由于有机肥的种类多, 性质差异大, 因此各种有机肥料中有机酸的种类、数量及变化规律也不完全相同; 而且有机酸的测定方法复杂, 需要一些特殊仪器设备, 因此有关有机肥中有机酸研究报道很少^[5~6]。全面研究有机肥中有机酸的种类、数量和腐熟过程中的变化规律, 对探索有机肥的营养机理, 缩短积制时间, 合理施用有机肥料是大有裨益的。

1 材料与方法

1.1 供试材料

鸡粪取自西北农业大学畜牧站种鸡场, 基本性状为: 风干样含水量 18.74%, 全 N 含量 3.04%, C/N 比为 17.7, 粗纤维含量 8.45%, 脂蜡含量 9.70%, 水溶物含量 11.65%。奶牛粪肥取自西北农业大学畜牧站奶牛场, 基本性状为: 风干样含水量 19.61%, 全 N 含量 2.78%, 碳氮比为 18.3, 粗纤维含量 16.18%, 脂蜡 4.89%, 水溶物 6.63%。

收稿日期: 1999-06-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(39370423)资助。

作者简介: 王林权(1964—), 男, 博士, 副教授, 植物营养教研室主任, 主要从事植物营养调控与合理施肥, 有机肥营养机理、旱地水分养分高效利用和黄土坡地水分养分迁移等研究, 现在中国科学院、水利部水土保持研究所进行博士后研究工作。

1.2 研究方法

1.2.1 堆腐方法 将取回的新鲜奶牛粪和鸡粪,去杂质,混合均匀,在通风处阴干至含水量分别为 70.91% 和 73.94%。将处理好的堆腐材料混合均匀,分别装入直径 8.5cm,高 12.5cm 的塑料盒中,每盒装奶牛粪肥 500g,鸡粪 600g,然后将盒子套上塑料袋,放入恒温恒湿箱中模拟堆肥条件堆腐,调节温度使恒温箱的温度始终比粪肥低 1~2℃,避免粪肥热量损失和防止人为升温的影响。每天定时观察粪肥温度和调节培养箱温度。每种粪肥重复 30 次。每周各取每种粪肥 2 盒,测定有机酸、pH 等项目。

1.2.2 有机酸的提取 参考 Thmas^[7]等人的方法进行。称取 10.00g 的粪肥样品,用 pH 值为 11 的碱性乙醇溶液浸提 24h,振荡 30min 后离心,上清液过 731 型阳离子交换树脂柱,酸化至 pH 值为 2 左右。用蒸馏法提取挥发性有机酸;用蒸馏的残液提取不挥发性有机酸。将残液用 NaOH 溶液中和后,在水浴上蒸干;用饱和 Na₂SO₄ 溶液酸化残渣,再用氯仿、正丁醇 1:1 的溶液反复浸提数次。浸提液用浓氨水调至 pH 值为 8~9,再用少量蒸馏水萃取数次,将萃取液置于 P₂O₅ 干燥器中浓缩至 2~3mL,再转入含浓盐酸的干燥器中沉淀腐殖酸,离心;将上清液置于含 P₂O₅ 和钠石灰的干燥器中除去水分和 HCl。将结晶用乙醚连续提取 24h,将乙醚提取液蒸干,残渣用 70% 的乙醇溶解并定容至 5mL。

1.3 测定方法

有机酸总量测定 挥发酸总量的测定:以酚酞为指示剂,用 0.005mol/L 的 NaOH 标准液滴定;不挥发酸总量的测定:取 1mL 提取液,加 10mL 蒸馏水,然后用 NaOH 标准液滴定。

有机酸组分分析 用英国 VG 公司生产的 TPI02000 型 GC/MS/DS(气相色谱-质谱信息系统)进行。上机前,样品用重氮甲烷法甲酯化。分析条件:柱型:SE-54 30m×0.25mm 石英毛细管柱;柱温:60~300℃,程序升温 7℃/min,并在 300℃ 保持 20min;进样口温度:290℃;电子轰击源;倍增器电压:650V;发射电流:0.25mA;电子能量 70eV;源温:180℃;扫描范围:30~500amu。通过计算机检索系统,进行未知物的鉴定,根据分子离子峰面积计算各种物质的相对含量。

2 结果与分析

2.1 鸡粪和奶牛粪堆腐过程中有机酸的变化

姚政等认为鸡粪堆腐过程中产生的有机酸可能是影响种子萌发的主要因素^[8]。粪肥堆腐过程中的有机酸变化见图 1。

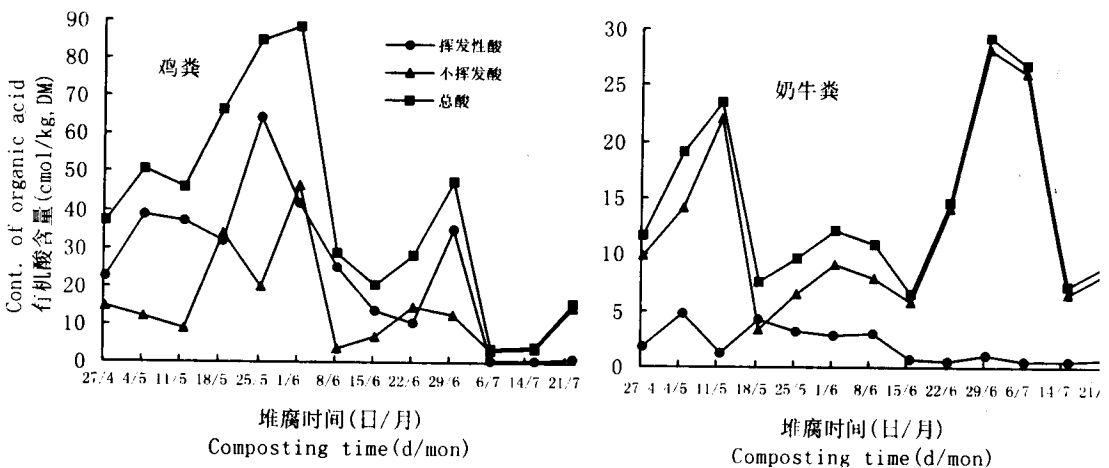


图 1 鸡粪和奶牛粪堆腐过程中有机酸含量变化

Fig.1 Changes of organic acids in composting of hen feces and dairy manure

鸡粪堆腐过程中,有机酸的变化比较复杂。挥发性有机酸有两个高峰,分别在6月1日和6月29日(堆腐后的第5周第9周),最多为64.57cmol/kg,DM,第10周后基本消失;不挥发性有机酸分别在5月18日(第3周)和6月1日(第5周)出现高峰,最高值为46.5cmol/kg,DM;有机酸总量在第5周时达最高,为88.2cmol/kg,DM,而此时挥发性和不挥发性有机酸含量均较高,可能是鸡粪中水溶性物质和脂蜡转化产物。挥发性有机酸的高峰期与不挥发性有机酸的低谷相耦合,说明两类有机酸可能相互转化。到第6周后,易分解物质减少,有机酸的生产量也减少。

奶牛粪肥中有机酸含量较少,挥发性酸更少,有机酸总量主要受不挥发性有机酸影响。不挥发性有机酸有两个高峰期,一个在堆腐的第2周,另一个在堆腐的第9周。前者可能是粪肥中的易分解性有机物产生的,后者是难分解物质(如纤维素)的产物。有机酸的最高含量为29.38cmol/kg,DM。

2.2 鸡粪和奶牛粪肥堆腐过程中不挥发酸组分

芳香族有机酸作为化学他感物质,受到了人们的普遍关注^[9]。它们对植物的生长和发育具有刺激和抑制作用。用气相色谱-质谱分离检测,计算机检索研究了不挥发酸中的大分子化合物,结果从J₁(J代表鸡粪,下角码代表堆腐时间,周)为23种,J₃为52种,J₆为47种,J₉为53种;N₁(N代表奶牛粪,下角码代表堆腐时间,周)中检索出16种物质,N₃中有38种,N₆和N₉中分别有44种和17种(表2)。鸡粪中检测出的组分明显多于奶牛粪肥,表中的含量为各组分在该时期的相对量。

表 1 鸡粪堆腐过程中的主要大分子酸性化合物及相对含量(%)
Table 1 The main big molecular organic acids in composting of hen feces

化合物名称 Compounds	含量 Contents	化合物名称 Compounds	含量 Contents
J ₁ 呋喃羧酸	1.46	J ₃ 3-羟基-3-甲基-丁酸	0.11
4-甲氧基苯甲酸	1.48	4-异丙基丁酸	1.65
3-甲氧基苯甲酸	3.81	丁二酸	9.51
苯甲酸-2-(4-甲基苯基)	2.69	甲基丁二酸	0.74
1,2-苯二羧酸	2.93	乙基丁二酸	12.80
1,2-苯二羧酸丁酯	1.01	丁二酸,2,2-二甲基,双(-1-甲基丙基)酯	0.20
苯二羧酸-双(2-甲氧基乙基)酯	4.86	2-丁烯酸,-3-乙基硫-Σ(1-甲基乙基)酯	0.36
1,2-苯二羧酸,双(2-甲氧基乙基)酯	11.80	戊二酸-2-甲基,双(1-甲基丙基)酯	2.25
7-甲基壬酸	1.26	2-戊烯二酸	1.37
十二乙酰基-9-十八碳烯酸	4.43	3-(4-甲氧基苯)丙酸乙酯	0.23
二十七烷酸	5.54	4-甲氧基苯甲酸	0.12
6H-二苯基B.Δ吡喃-醇,3-己基-	3.06	9-十八碳烯酸,12-乙酰基,P-(Z)-	3.30
6A.7.8.10A-四氢-6.6			
1-甲氧基-2-乙氧基苯	14.00	J ₉ 三甲氧基苯甲酸	0.08
1H-吡啶并-3,4-吡啶乙酸-1-酮,	3.17	4-甲氧基苯丙酸	0.53
2.3.4.9-四氢-6-甲氧基-		苯丁酸	0.36
		1,2-苯二羧酸	0.36
		1,2-苯二羧酸,双(2-甲氧基乙基)酯	5.26
		1,2-苯二羧酸,丁基8-甲基壬基酯	1.39
		15-甲基-十七烷酸	5.61
		二十七烷酸	0.56
		2,6-二甲基十一烷酸	5.60
		6H-1-二苯并吡喃,4,3-B 喹啉,	0.59
		6,6,7-三甲基	
		4-呱啶羧酸,-4-苯基-1-2-(四氢-2-呋喃)	0.52
		1H-吡啶-2-羧酸,1-(三甲基硅烷)-乙酯	1.06
		2(1H)吡啶酮,1-(2-脱氧-,α.-Δ-赤-戊呋喃基)-	3.28
		氢化肉桂酸,Π-甲氧基-β.-甲苯	0.25

续表

化合物名称 Compounds	含量 Contents	化合物名称 Compounds	含量 Contents
J6 3-羟基丁酸	0.08	甲氧基乙酸	7.89
4-异丙基丁酸	1.91	丁二酸	2.42
丁二酸	17.20	甲基丁二酸	1.08
亚甲基丁二酸	3.46	乙基丁二酸	1.31
丁二酸乙酯	7.50	乙基丁二酸单酯	0.88
戊二酸	5.49	3-甲氧基丁二酸	0.58
2-甲基戊二酸	0.13	亚甲基丁二酸	1.69
苯乙酸	3.90	丁二酸,2,2-二甲基-,双(1-甲基丙基)酯	2.52
戊二酸乙酯	5.72	2-丁烯二酸,2,3-二甲基-	2.62
己二酸	0.43	戊二酸乙酯	1.68
己二酸单乙酯	0.22	2,3-戊二烯酸,2-甲基-4-苯基,乙基酯	0.77
3-甲氧基苯甲酸	1.18	戊二酸,3-甲基-二丁基酯	1.90
4-甲氧基苯甲酸乙酯	0.62	2-甲基-2-丙基-己酸	0.11
4-甲氧基-苯乙酸	6.89	苯丁酸	0.70
苯丙酸	4.84	3-甲氧基苯甲酸	1.35
2-甲氧基苯丙酸	1.11	3,4-二甲氧基苯甲酸	0.60
4-甲氧基苯丙酸	5.33	苯甲酸,M-(亚黄酸基氨)-	0.38
3,4-二甲氧基苯丙酸	2.09	α -甲氧基苯乙酸	0.72
4-甲氧基苯丁酸	0.99	4-甲氧基苯乙酸	0.70
1,2-苯二羧酸	0.29	α -甲氧基苯乙酸	0.72
苯,1-(1,3-二甲基-3-丁基)-4-甲氧基-	1.03	1,2-苯二羧酸	0.56
P-辛基甲氧基苯	5.14	1,2-苯二羧酸,双(2-乙基己基)酯	10.20
氢化肉桂酸, Π -甲氧基- β -甲基-	1.21	1,2-苯二羧酸,丁基2-甲基丙基酯	2.69
2,5-戊二烯酸,2-甲基-4-苯基-乙基酯-	0.70	1,2-苯二酸,双(2-甲氧基乙基)酯	3.62
9-十八碳烯酸,12-乙酰基-P-(Z)-	1.00	1,2,3-三羧酸-2-羟基丙烷	0.64
1,2-苯二羧酸,双(2-甲氧基乙基)酯	0.40	2,6-吡啶二羧酸	0.18
苯并呋喃,5-甲氧基-6,7-二甲基-	3.61	2-氧-萘酸	0.58
		壬酸	0.89
		9-十八碳烯酸,12-(乙酰基)	1.80
		十九烷酸乙酯	2.02
		三十烷酸	0.78
		6H-1-苯并呋喃,4,3-B-噻啉,6,6,7-三甲基	1.21

表 2 奶牛粪肥堆腐过程中的主要大分子有机酸及相对含量(%)

Table 2 The main big molecular organic acids in composting of dairy manure

化合物名称 Compounds	含量 Contents	化合物名称 Compounds	含量 Contents
丁二酸	1.19	N ₃ 2-(1H)-吡啶酮,1-(2-脱氧- α - Δ -赤-戊-呋喃并)-	13.15
N ₁ 1,2-苯二羧酸-丁基辛基酯	13.19	4-氟苯氧基乙酸	1.39
1,2-苯二羧酸-双(2-乙基丁基酯)	19.13	N-氨基吗啉	3.76
1,2-苯二羧酸-2(异辛基酯)	7.23	1,5-二氢-1-甲基-2H-吡咯二酮	4.74
9,12,15-十八三烯酸	10.54	1-异丙基-3-乙基-2-吡啶啉	0.44
9-十八碳烯酸,乙酰基,P-(Z)-	2.77	2-(1,1-二甲基乙基)噻吩	0.17
2-甲基-十九烷酸乙酯	5.89	苯二羧酸	0.19
十九烷酸乙酯	5.89	1,2-苯二羧酸丁基单酯	0.36
6-桥氧-3-A-氢-异呋喃,2-(4-绿苯酚)-1,2,3,6,7,7六氢-	0.75	1,2-苯二羧酸二乙基酯	0.17
		1,2-苯二羧酸丁基,8-甲基壬基酯	0.80
		1,2-苯二羧酸-双(2-乙基己基)酯	0.40
		十三烷酸	4.83
		P-(Z)-12-乙酰基-9-十八碳烯酸	5.21
		10-十八碳烯酸	0.24
		十九烷酸乙酯	1.88
		4H-1-苯并吡喃-4-酮,-2(3,4-二甲氧基苯基)-3,5-二羟基	0.90

续表

化合物名称 Compounds	含量 Contents	化合物名称 Compounds	含量 Contents
N ₆ 1,2-苯二羧酸,丁基-8-甲基壬基酯	0.99	1,2-苯二甲酸,双(2-乙基乙基)酯	3.63
2(H)-吡啶酮,1-(2-脱氧-α-Δ-赤-戊呋喃基)	3.17	2(1H)-吡啶酮,1-(2-脱氧-α-Δ-赤-五呋喃戊糖基)-	69.10
2-(甲氧基)苯甲酸	0.08	N-甲基氨基甲酸	6.27
6-氧杂-3-氮杂双环,3.2.1-八-1.3.5(8)三烯-7-酮-8-羟基	0.84	2H-吡咯-2-酮,1,5-二氢-1-甲基-	1.92
2-(甲硫代)-苯并噻唑	0.93	N ₉ 丁基甲基氨基甲酸	1.23
12-乙酰基-9-十八碳烯酸	1.68	2,3-二羟基-丁二酸	0.48
11,14-二十碳二烯酸	5.30	1-(氯甲基)-4-甲氧基-苯	3.00
(Z)-15-二十四碳烯酸	3.00	7-甲基-己烷酸	1.33
三十烷酸	3.95	2-甲基-二十六烷酸	0.66
苯-1.1'-(1.3.5己三烯-1.6-二羟基)双	5.26		
胆烷酸-5-烯-3-醇(3.β)-十四烷酸	5.33		
27-二降麦角醇-5.23-二烯-3-醇,(3.β)-	1.10		
豆甾-5,22-二烯-3-醇乙酸酯,(3.β.,22Z)	1.77		
胆甾-5-烯-3-醇(3.β)-十四烷酸	2.09		
胆甾-5-烯-3-醇,(3.β)-	12.10		
雄甾-5-烯-3.19-二醇,3-醋酸酯(3.β)-	2.11		

由表 1 可以看出,鸡粪中除含有大量的芳香族有机酸,如苯甲酸、苯乙酸、苯二羧酸、氢化肉桂酸及吡啶羧酸等外,腐熟过程中还产生了大量的低级脂肪酸,如丁酸,丁二酸,戊二羧酸及其衍生物;并产生了许多长链脂脂肪酸,如三十烷酸等,主要是苯二羧酸的衍生物。在堆腐过程中,有机酸的组成也在发生变化,如苯二羧酸衍生物在堆腐的第 1 周,相对含量高达 38% 以上;但随后逐渐降低,到第 9 周,已经完全消失。在堆腐的第 6 周,产生了多种激素类物质,如豆甾-5、22-二烯-3-醇乙酸酯,(3.β.,22Z),胆甾。由表 2 可以看出,奶牛粪肥中的不挥发性有机酸主要由芳香酸和长链脂脂肪酸组成,芳香酸-5-烯-3-醇(3.β)-十四烷酸,雄甾-5-烯-3、19-二醇,3-醋酸酯(3.β)-等。这些激素类物质的来源有待于进一步研究。

3 讨论

一般情况下,淀粉、纤维、糖类、果胶等发酵或水解过程中产生低级脂肪酸;脂蜡类分解产生长链脂脂肪酸如蜡酸,辛酸等;木质素虽不易分解,但一经转化即形成各种酚酸。氨基酸在分解过程中产生侧链脂脂肪酸^[1]。鸡粪中粗纤维的含量较少,木质素更低,而水溶性有机物质和脂蜡的含量较丰富,因此鸡粪堆腐过程中形成有机酸的数量和速度都较大,特别是挥发性脂肪酸和二元羧酸。这些酸数量多,酸性强,积累过量会对植物生长和发育产生不利影响,这在我们的土培试验中得到证实。施用 75t/hm² 以上未腐熟鸡粪会显著降低小麦出苗率。Stauton^[10~11]等研究表明,二元有机酸和三元有机酸可减少土壤中铁铝胶体对磷的吸附,提高土壤中磷的有效性。Hodgson 等^[1]报道,Zn、Xu、Fe 和 Mn 与有机酸类物质络和或螯合就改变了它们在土壤中的活性。因此,鸡粪堆腐过程中产生的多元羧酸,在活化土壤养分和土壤肥力形成方面的作用是不可忽视的。

参考文献:

- [1] 莫淑勋. 土壤中有机酸的产生、转化及对土壤肥力的某些影响[J]. 土壤学进展, 1986, 392-398.
- [2] 陆文龙, 王敬国, 曹一平, 等. 低分子量有机酸对土壤磷释放动力学的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(4), 493-499.
- [3] 胡红青, 贺纪正, 李学垣, 等. 有机酸对酸性土壤吸附磷的影响[J]. 华中农业大学学报, 1997, 16(1): 37-42.
- [4] 章永松, 林咸永, 罗安程. 有机肥(物)对土壤中磷的活化作用及机理研究[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(2): 151-155.
- [5] 华中农学院土壤教研组化学教研室. 用分配薄层层析测定土壤中挥发性有机酸[J]. 湖北农业科学, 1976, (12): 33.
- [6] 刘修才, 莫淑勋. 土壤中有机酸比色测定的研究[J]. 土壤学报, 1985, 22(3): 290-296.
- [7] Wang T S C, Cheng S Y and Helen Tung. Extraction and analysis of soil acids[J]. Soil Sci., 1967, 103(5): 36-366.
- [8] 孙文浩, 余叔文. 相生相克效应及其应用[J]. 植物生理学通讯, 1992, 28(2): 81-87.
- [9] 姚政, 赵京音. 用种子发芽力作为生物指标评判鸡粪堆肥腐熟度的研究[J]. 土壤肥料, 1995, (6): 30-32.
- [10] Stauton S and Leprince F. Effect of pH and some organic anions on the solubility of soil phosphate: implication for P bioavailability[J]. European J. Soil Sci., 1994, 47: 231-239.
- [11] Kpomblokou K. Effect of organic acids on release from phosphate rocks[J]. Soil Sci., 1994, 158: 443-453.

Changes of organic acids in composting of hen feces and dairy manure

WANG Lin-quan¹, ZHOU Chun-ju¹, WANG Jun-ru¹, LI Sheng-xiu¹, SHAO Ming-an²

(1. Dept. of Natural Resou. and Envir. Sci., Northwest Sci-Tech Univ. of Agric. and Forest,
Yanglin Shaanxi 712100; 2. Inst. of Soil and Water Conservation, CAS and Ministry of Water Resou.
Yangling Shaanxi 712100)

Abstract: It was studied of kinds contents and changes of organic acids in the composting of hen feces and dairy manure. The results indicated that there were a lot of organic acids come into being and accumulated; the highest content was 88.2 cmol/kg, DM after 5 weeks of composting; the content of non-volatility organic acids has two peaks at the third and fifth week of composting, and the peaks of the volatility acids at the sixth week and ninth week, respectively. After 9 weeks of composting, the content and kinds of organic acids declined sharply. Apart from aromatic acids such as benzoic acid, benzenedicarboxylic acid, etc. and their ramification, there were many small molecular organic acids such as butanedioic acid and its ramification and some big molecular fatty acids come into being. The organic acids in the dairy manure is mainly composed by no-volatilization acids, the highest content of acids is 28.38cmol/kg, DM. The main constitutes of no-volatilization acids are benzenedicarboxylic acid and its ramifications and big molecule fatty acids. In the composting, there are some hormones detected in the dairy manure.

Key words: hen feces; dairy manure; organic acids; composting