

稻草等有机物料腐解过程中酚酸类化合物的动态变化*

朱 林 张春兰 沈其荣 袁 飞 彭 宇

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘 要 采用湿润好气培养法, 研究稻草等有机物料腐解过程中酚酸类化合物的动态变化。结果表明, 稻草、锯木屑、猪粪均含有对羟基苯甲酸、香豆酸、阿魏酸等酚酸化合物。稻草、猪粪中香豆酸含量最高, 阿魏酸次之; 木屑中对羟基苯甲酸含量最高, 香豆酸次之。稻草、猪粪在腐解过程中生成酚酸化合物主要是香豆酸和阿魏酸, 木屑主要是对羟基苯甲酸和香豆酸; 三种有机物料中酚酸化合物总量表现为稻草 > 猪粪 > 木屑, 在腐解 20~30 天时酚酸量为最高, 40~50 天时基本稳定, 酚酸量为最少。

关键词 稻草, 锯木屑, 猪粪, 酚酸化合物

中图分类号 S153.621

作物残体如稻草、木屑及畜禽粪等有机物料中不仅含有不同量的纤维素、木质素等化合物, 而且还含有酚酸类化合物^[1]。它们在腐解过程中经微生物作用会产生含量较高的酚酸类化合物。已有研究表明, 不同浓度的酚酸化合物对作物根系生长和土壤病原菌的影响效果不一样, 低浓度酚酸对黄瓜根系生长有刺激作用^[2], 酚酸浓度过高对根系生长有抑制作用⁽¹⁾。一定量的酚酸化合物对土壤病原菌(牛蒡立枯病)亦有抑制作用^[3, 4]。施用稻草、树皮堆肥等粗大有机物料可以减轻瓜果、蔬菜、果树的连作障碍。稻草等物料施入土中后可减轻牛蒡立枯病的危害^[4]。

为了搞清稻草、锯木屑、猪粪减轻连作黄瓜等作物病害的作用机理, 本实验采用湿润好气培养腐解试验^[5], 研究上述有机物料腐解过程中酚酸类化合物的动态变化。

1 材料和方法

1.1 供试材料

供试稻草, 采自南京农业大学江浦农场试验田; 锯木屑, 来自白杨树木材加工; 猪粪, 采自南京近郊。供试材料基本性状见表 1。

* 国家自然科学基金重点项目(编号: 39830220)

(1) 吕卫光. 他感物质及黄瓜残体抑制设施连作黄瓜生长的生理生化特征及其对策研究. 南农大硕士论文, 1999. 20~21

收稿日期: 2000-04-25; 收到修改稿日期: 2000-09-15

表1 供试材料基本性状

Table 1 Some properties of the organic materials tested (mg g^{-1})

物料 Material	N	P	K	水溶解物质 Hot water sol. fraction	苯醇溶解物质 Org. solv. sol. fraction	粗蛋白 Crude protein	木质素 Lignin	纤维素 Cellu- lose	半纤维素 Hemice- llulose
稻草	7.0	0.4	15.8	69.9	51.2	43.9	128.5	283.4	228.4
锯木屑	6.1	0.3	3.3	27.8	102.5	38.4	433.0	118.0	165.5
猪粪	13.3	7.8	5.6	75.2	232.4	83.2	140.8	132.0	127.3

1.2 腐解试验—湿润好气培养法

上述三种有机物料经风干、粉碎、磨细后过 20 目筛。取 5g 样品于 200ml 烧杯中,加 15ml 水,保持通气,覆盖尼龙布,每种物料处理设 15 个重复,于 30℃ 恒温培养 50 天。腐解过程中每隔 1 周搅拌混匀,同时补足水分。于 0、10、20、30、40、50 天提取、分析测定酚酸化合物。

1.3 有机物料中酚酸化合物提取与测定

按规定时间,每次每处理取 3 个平行样。首先分别向装有腐解样品的每个烧杯中加入 50ml 氯仿,浸泡 1 小时,中止反应,然后抽气过滤后得滤液和滤渣。在滤渣中加入碱性甲醇(0.1 mol L^{-1} NaOH: 甲醇 = 3:7)50ml,振荡 1 小时,于 1600 r min^{-1} 离心 5min,获得上清液,再在 45℃ 条件下用旋转蒸发器除去甲醇,获得水溶液。用稀盐酸调节 pH 至 2,加入 100ml 乙醚,同时加入适量无水硫酸钠脱水,并于 45℃ 水浴上蒸干乙醚,再加入 5~10ml 甲醇溶解,用 Waters HPLC 仪(510 泵,490UV 检测器;色谱柱: Lichrospher C₁₈ 反相柱)作高效液相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 稻草、木屑、猪粪物料中酚酸化合物

植物体内的酚酸化合物常常因植物种类不同而不同。稻草是水稻残体,木屑是白杨树的残体,猪粪亦由植物性材料过腹还田产生。这些物料因组成不同,酚酸化合物含量相差明显(表 2)。

表2 稻草、木屑、猪粪物料中酚酸化合物的含量

Table 2 Content of phenolic acids in rice straw, sawdust and pig faces

	对羟基苯甲酸		香草酸		香豆酸		阿魏酸		总量 Total amount ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	<i>p</i> -hydroxybenzoic acid		Vanillic acid		<i>p</i> -coumaric acid		Frulic acid		
	含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	占总酸(%)							
稻草	6.54±0.23	6.8	12.9±1.60	13.5	63.9±3.46	66.8	12.2±1.54	12.8	95.6
木屑	20.2±2.01	44.8	6.18±0.11	13.7	17.7±1.80	39.3	0.94±0.02	2	45.01
猪粪	6.17±0.34	8.9	8.25±0.21	12.0	43.38±3.11	63.2	10.82±0.66	15.7	68.62

从表 2 可以看出,稻草和猪粪中酚酸化合物总量比木屑高,稻草是木屑的 2 倍。通过总量方差分析,三种有机物料酚酸化合物总量存在显著差异($F = 213.43^{**} > F_{0.01} = 3.87$)。稻草、猪粪中酚酸化合物以香豆酸含量最高,稻草中香豆酸占总酚酸量的 67% 左右,猪粪中

香豆酸占总酚酸 63% 左右, 阿魏酸和香草酸次之, 对羟基苯甲酸量很少。但是, 木屑中对羟基苯甲酸含量最高, 占总酚酸量的 45% 左右, 阿魏酸几乎没有, 香草酸较少。

2.2 稻草、木屑、猪粪腐解过程中酚酸化合物量的动态变化

稻草等有机物料在培养腐解过程中, 经各种微生物的作用, 不同组分都在进行矿质化作用。原有的酚酸化合物可在多酚氧化酶作用下被氧化成醌。木质素、纤维素等难溶性化合物逐步被分解产生各种有机酸, 包括酚酸之类化合物, 新生成的酚酸类化合物也有可能被分解^[6-8]。因此, 稻草等有机物料腐解过程中某一时刻的酚酸化合物量是原酚酸化合物的分解和木质素、纤维素等物质腐解的动态平衡结果。

从图 1 和表 3 可看出, 稻草、锯木屑、猪粪在腐解过程中生成的各种酚酸化合物量以腐解 20~30 天时为最高。如稻草在腐解 20 天、30 天时产生的总酚酸化合物量占全过程中总酚酸化合物量的 36% 和 30%; 分解 10 天时只有 11%; 40 天和 50 天时亦只有 15% 和 7% 左右。木屑和稻草略有差异, 产生酚酸量最高时期为腐解后的 20 天, 生成的酚酸量占总酚酸量的 35.7%, 腐解 10 天时只有 22%, 当腐解 30 天以后, 产生的酚酸化合物总量逐渐减少, 到 40 天后, 酚酸化合物只占总酚酸化合物量的 20% 以下。猪粪腐解过程中生成的酚酸化合物仍以 30 天时为最高, 其量占总酚酸化合物的 37%, 20 天时只占 27% 左右, 30 天以后, 酚酸化合物总量亦在逐渐减少, 以至几乎没有(表 3)。

表 3 稻草、木屑、猪粪腐解过程中酚酸化合物量的变化

Table 3 Variation of content of phenolic acid during decomposition of rice straw, sawdust and pig feces

腐解时间 Decomposition time (d)	稻草 Rice straw		木屑 Sawdust		猪粪 Pig feces	
	含量($\mu\text{g g}^{-1}$)	占总酚酸(%)	含量($\mu\text{g g}^{-1}$)	占总酚酸(%)	含量($\mu\text{g g}^{-1}$)	占总酚酸(%)
	10	5.4	11.0	6.9	22.8	5.8
20	18.6	36.2	10.8	35.7	12.7	27.6
30	15.0	30.1	6.8	22.4	17.0	36.9
40	7.7	15.4	2.8	9.4	8.1	17.5
50	3.7	7.3	2.9	9.6	2.4	5.2
	(49.9)		(30.2)		(46.02)	

注: 括号内数据为各物质腐解生成的酚酸总量

2.3 稻草、锯木屑、猪粪腐解过程中酚酸化合物种类及其量的变化

稻草、锯木屑、猪粪腐解过程中生成的酚酸化合物种类及其量的变化与物料种类、组成密切相关。凡物料中酚酸含量较高或某种酚酸含量较高者, 在腐解过程中生成的总酚酸量和某一酚酸含量亦比较高(图 1)。稻草中酚酸化合物总量是 $95.6\mu\text{g g}^{-1}$, 猪粪是 $68\mu\text{g g}^{-1}$, 木屑是 $45.01\mu\text{g g}^{-1}$ 。在 50 天腐解过程中生成的酚酸总量亦为稻草 > 猪粪 > 木屑, 其值分别为 $49.9\mu\text{g g}^{-1}$, $46.02\mu\text{g g}^{-1}$ 和 $30.29\mu\text{g g}^{-1}$ (表 3)。稻草和猪粪中香豆酸含量较高, 阿魏酸次之, 那么在腐解过程中生成的香豆酸和阿魏酸量也比较高。稻草腐解的全过程中各分解时间产生的香豆酸可占总酚酸化合物量的 70% 以上, 阿魏酸占 15%~20%, 对羟基苯甲酸和香草酸甚微(图 1)。该试验结果与日本麻生未雄 1994 年报道一致^[2]。随着腐解时间的延长, 香豆酸、香草酸占总酚酸比例略有减少, 而阿魏酸稍有增加。猪粪腐解

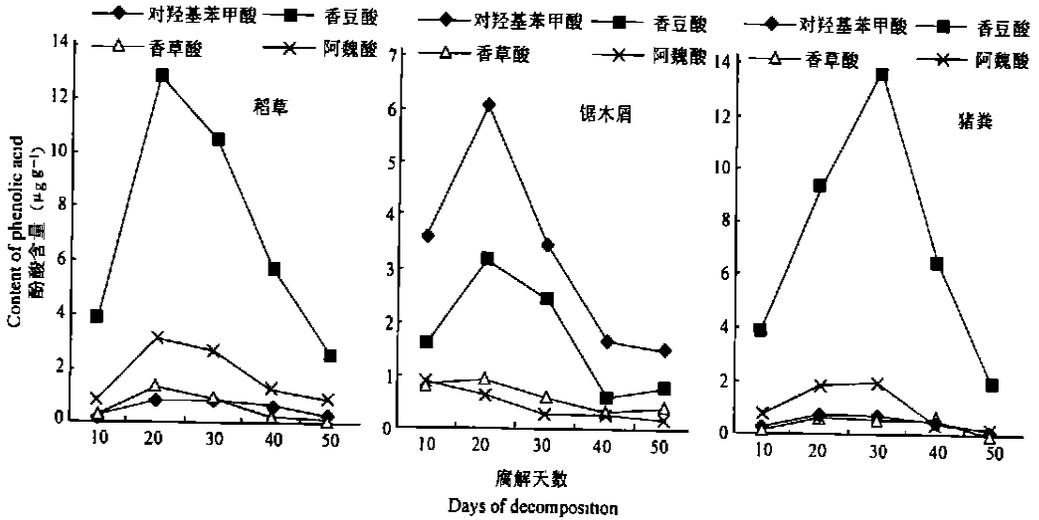


图1 不同有机物料腐解过程中酚酸含量的变化

Fig. 1 Variation of phenolic acid content during decomposition of some organic materials

过程与稻草有些相似。各分解时间产生的香豆酸占总酚酸化合物量的 75% ~ 85%，阿魏酸为 10% ~ 15%，对羟基苯甲酸和香草酸甚微。随着腐解时间的延长，香豆酸占总酚酸量的比例增加，阿魏酸占总酚酸量比例稍有减少。对羟基苯甲酸、香草酸变化不大 (图 1)。

对羟基苯甲酸在锯木屑中含量较高，腐解过程中仍以对羟基苯甲酸量为最高，占总酚酸量的 50% 以上，其次是香豆酸，其量占总酚酸量的 30% 左右，香草酸和阿魏酸较少。随着腐解时间的延长，生成的对羟基苯甲酸量占总酚酸量化合物的比例基本不变，一直维持在 50% ~ 55% 左右。香豆酸略有减少，由 30% 降到 27% (图 1)。

3 小结

1. 三种有机物料中酚酸化合物总量为稻草 > 猪粪 > 木屑。其值分别为 $95.6 \mu\text{g g}^{-1}$, $68.62 \mu\text{g g}^{-1}$, $45.01 \mu\text{g g}^{-1}$ 。稻草中以香豆酸为主，阿魏酸的次之。木屑以对羟基苯甲酸为主，香豆酸次之。

2. 三种有机物料在 50 天的湿润培养中，生成的酚酸化合物量的动态变化过程为：腐解 20~ 30 天时酚酸量为最高，其量占总酚酸量的 35% 左右，30 天以后逐渐降低，40~ 50 天时基本稳定，酚酸量为最少。

3. 稻草、猪粪腐解过程中生成的酚酸化合物主要是香豆酸，其量占生成的总酚酸量的 70% ~ 80%，其次为阿魏酸，其量占总酚酸量的 15% ~ 20%，对羟基苯甲酸和香草酸量最少，其量占总酚酸的 6% 左右。

4. 木屑腐解过程中生成的酚酸化合物主要是对羟基苯甲酸和香豆酸，其量分别占总生成酚酸量的 50% 和 30% 左右；香草酸和阿魏酸的量较少，其量只有总酚酸量的 10% 左右。

进一步研究有机物料分解过程产生的酚酸类化合物对作物尤其是对连作作物的影响将是一项十分有意义的工作。

参 考 文 献

1. 草野秀ら. 作物体に含まれるフェノール性酸について. 日本土壤肥料杂志, 1974, 45(1): 29~ 36
2. 麻生未雄ら. 稲わら堆肥の腐熟にともなうフェノール物質の変動と水稻幼植物によるバイオアツイ. 日本土壤肥料杂志, 1994, 65(3): 321~ 325
3. 林 夫. フェノール性酸施用によるゴボウ连作障害の减轻. 日本土壤肥料杂志, 1997, 68(2): 123~ 130
4. 林 夫. フェノール性酸のゴボウ苗立枯病ゴボウ萎ちよう病菌に対する抗菌活性と发病軽減. 日本土壤肥料杂志, 1997, 68(1): 116~ 122
5. Shinoo H, Kmwatsuks S. Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants II. Change of phenolic substances in the decaying process of rice straw under various conditions. Soil Sci. Plant Nutr. 1975, 21: 215~ 225
6. 于天仁, 陈志诚主编. 土壤发生中的化学过程. 北京: 科学出版社, 1990. 242~ 249
7. A. D. 麦克拉伦等著. 土壤生物化学. 北京: 农业出版社, 1984. 174~ 185
8. E. W. 腊塞尔著. 土壤条件与植物生长. 北京: 科学出版社, 1979. 206~ 211

PHENOLIC ACIDS IN DECOMPOSING ORGANIC MATERIALS

Zhu Lin Zhang Chun-lan Shen Qi-rong Yuan Fei Peng Yu

(College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095)

Summary

Variation of phenolic acids during decomposition of some organic materials was studied by means of moist and aerobic cultivation. The results show that rice straw, pig feces and sawdust contain some kinds of phenolic acids such as *p*-hydroxybenzoic acid, *p*-coumaric acid and frulic acid. The contents of *p*-coumaric acid in rice straw and pig feces are the highest, and followed by that of frulic acid. The content of *p*-hydroxybenzoic acid in sawdust is the highest, followed by that of *p*-coumaric acid. During decomposition, the main kinds of phenolic acid in rice straw and pig feces are *p*-coumaric and frulic acids while in sawdust *p*-hydroxybenzoic and *p*-coumaric acids. The total phenolic acid contents are in a decreasing order, rice straw, pig feces, and sawdust. The total phenolic acid contained in the three organic materials reached the maximum after 20~ 30 days of decomposition, and reached a stable and minimum state after 40~ 50 days.

Key words Rice straw, Sawdust, Pig feces, Phenolic acid