

不同蛋白源有机肥分解过程中组成性质变化特征

陈 龙, 韦增辉, 赵庆杰*, 吴蔚东

(海南大学热带作物学院, 海南 海口 570100)

摘 要: 不同商品有机肥在组成和性质上存在极大差异, 决定着其在土壤环境中分解规律的不同。采用元素分析、热重分析(TG)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等光谱技术, 分析了3种蛋白源的商品(豆粕、骨粉、虾肽)有机肥分解过程中物质组成、官能团组成、元素组成以及理化性质的变化。经过12个月的矿化分解, 3种有机肥的pH值、CEC和灰分含量显著升高; 豆粕、骨粉、虾肽有机肥的胡富比分别增加至1.87、1.47和3.69倍, 腐殖化程度均显著增强。TG结果显示豆粕有机肥蛋白质含量减少, 高分子含碳复合物增加, 除骨粉有机肥碳水化合物向低温偏移外, 3种有机肥其余失重峰均向高温方向偏移, 稳定性增加。豆粕有机肥的矿化率最高为60.38%, 分别是骨粉和虾肽有机肥的1.65和1.6倍; 除P和Mg两种元素外, N、K、Ca、Fe、Mn、Cu和Zn均是豆粕有机肥释放率最高。FTIR结果表明3种有机肥中脂肪族、蛋白质及糖类逐渐分解, 蛋白质的结构发生改变。3种有机肥在分解过程中, 蛋白质含量减少, 有机碳含量增加, 有机质的稳定性增强; 豆粕有机肥具有最高的碳氮百分含量, 矿化率和养分释放率均高于骨粉和虾肽有机肥, 植物源的豆粕有机肥在农田中肥效相对较快。

关键词: 商品有机肥; 矿化速率; 组成性质; 热重分析; 养分释放

土壤肥力是作物丰产的基础, 肥料施用是提高土壤肥力的重要手段之一。其中, 有机肥料是我国农业生产中的一类重要肥料。近年来, 随着“生态农业”、“有机农业”的兴起, 有机肥料也逐渐受到青睐^[1]。有机肥料在多种土壤微生物的作用下进行分解与矿化作用, 从而使其组成与性质随分解的进行发生改变^[2]。不同原料来源的有机肥由于其组成与性质不同, 它们在不同分解时期的组成与性质, 以及它们在土壤中的环境行为和作用机制表现出极大的差异^[3-5]。因此明确不同商品有机肥分解过程中的物质组成、基团组成和元素组成以及理化性质变化特征, 有助于揭示有机肥在土壤中的环境行为与作用机制, 为合理应用有机肥提供理论依据与技术支持。

当前我国有机肥料资源丰富, 原料来源广泛^[6], 每年可产生约57亿t有机肥料实物量, 约7300万t氮磷钾养分总量^[1]。有机肥在土壤中矿化分解不

仅释放出植物所必须的矿质养分, 同时也改变土壤理化性状, 提高土壤肥力。不同来源的有机肥其分解速率、矿化率及分解过程存在差异^[5, 7]。油菜饼肥和秸秆堆肥分解速率在施入初期具有快升快降的特点, 而商品有机肥的分解速率较低^[8]。随着有机肥的矿化分解, 其组成和性质发生变化, C/N、C/P下降, 释放出矿质养分^[5, 9]。对于有机肥分解过程中有机质、矿质养分变化规律, 及对土壤肥力性状的影响国内外均有许多报道^[10-13]。随着现代光谱技术的发展, 为有机质的基团组成、元素组成提供了新的研究方法。热重分析技术(TG-DTG)可以准确地测量物质受热时的质量变化及变化的速率, 根据不同温度下的失重率更能清晰地确定土壤和有机物料中蛋白质、挥发性物质及固定碳等的含量和稳定性变化特征^[14-17]。张艺颖等^[17]采用热重红外联用技术(TG-FTIR)从分子水平揭示材料热解过程中物质的转化。曹莹菲等^[18]通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究发现秸秆腐解过程中有机质结构的变化与秸秆种类和氮含量有关, 也有学者依据茶枯和橡胶林落叶分解过程中特征官能团吸收峰的变化来推测有机质的糖类、蛋白质、脂肪族物质的分解速度^[19-20]。有机物料分解过程中其组成和结构有关, 结构发生变化必然引起性质发生改变。

收稿日期: 2020-05-19; 录用日期: 2020-06-08

基金项目: 国家重点研发计划项目“高N生物炭有机肥的研发与评价”(2017YFD0202101); 国家自然科学基金“有机肥钝化固定土壤重金属的环境行为与机制研究”(21866013)。

作者简介: 陈龙(1996-), 男, 河南安阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染修复等方面研究。E-mail: clcl0613@163.com。

通讯作者: 赵庆杰, E-mail: zqj20053@126.com。

不同有机肥分解过程中环境行为存在差异,目前对于有机肥分解过程及其组成性质的研究,多见于秸秆、绿肥及堆肥等传统有机肥,而商品有机肥分解过程及其组成和性质的研究鲜见报道。本研究通过选取3种不同蛋白源的商品有机肥,采用分解袋原位分解法,进行为期12个月的矿化分解试验。利用热重分析、元素分析和傅里叶变换红外光谱等技术,探究不同蛋白源有机肥分解过程中组成(物质组成、基团组成、元素组成)和性质的变化规律,为有机肥的合理施用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

选取荣达豆粕、绿之宝精致有机肥、博泰虾肽氨基酸精制有机肥进行分解试验,分别为豆粕(SM)、骨粉(BM)及虾肽(SP)为主要原料的有机肥^[21]。试验于2016年9月至2017年9月在海南大学热带农林学院基地(东经110°19',北纬20°03')中进行,土壤类型为海南热带湿润铁铝土。试验地年平均气温24.3℃,年平均降水量2067 mm,年平均蒸发量1834 mm。供试土壤的主要理化性状:pH值4.69,有机质7.53 g/kg,全氮0.48 g/kg,有效磷2.48 mg/kg,速效钾76.37 mg/kg^[21]。

1.2 试验设计

1.2.1 培养试验

试验采用土壤原位分解的方式,称取过2 mm筛的3种商品有机肥各100 g装入已知孔径<50 μm的尼龙网袋中,每种9袋共27袋埋于海南大学热带农林学院基地试验田表层土壤中,在自然条件下矿化分解。分别于6和12个月后挖出,自然风干,应用差减法计算残留率,分别过2、1和0.15 mm筛备用。矿化分解0、6和12个月的编号分别为:豆粕:SM0、SM6、SM12,骨粉:BM0、BM6、BM12,虾肽:SP0、SP6、SP12。

1.2.2 指标测定

采用重铬酸钾容量法测定有机肥的有机质含量,腐殖酸采用0.1 mol/L的NaOH和0.1 mol/L的Na₄P₂O₇混合溶液提取,用酸溶液将提取液酸化,沉淀为胡敏酸,未沉淀的物质为富啡酸,分离后进行水浴蒸干,用重铬酸钾氧化法测定有机碳含量,胡敏酸和富啡酸有机碳含量的比值为胡富比^[21-22]。CEC的测定采用乙酸钠交换法,pH、灰

分、P及K的测定参考《中华人民共和国农业行业标准, NY N525-2012》。Fe、Cu、Ca、Mg、Mn、Zn的测定先采用干灰化处理,然后用原子吸收测定溶液中上述离子的浓度^[21]。C、H、N含量采用元素分析仪(EA2400)进行测定。热重分析采用美国TA仪器公司热重分析仪(Q600)进行测定,升温梯度从30℃至800℃。红外光谱使用傅里叶红外光谱仪(TENSOR27)测定。

1.2.3 有机肥矿化率

商品有机肥矿化率计算公式如下:

$$\text{商品有机肥矿化率}(\%) = (a - b \times c) / a \times 100$$

式中:a为未矿化分解时的有机质含量;b为矿化分解后的单位质量有机质含量;c为残留率。

1.2.4 有机肥养分释放率

养分释放率计算公式如下:

$$\text{养分释放率}(\%) = (N_0 - N_t \times c) / N_0 \times 100$$

式中:N₀为未矿化分解时的养分含量;N_t为矿化分解后的养分含量;c为残留率。

1.3 数据处理与统计分析

数据处理和分析均采用Origin 2017和SPSS 20.0软件。不同施肥处理之间的差异采用最小显著差数法(LSD)进行显著性检验(P<0.05)。红外光谱运用仪器自带的软件处理和分析,结果采用Origin 2017绘图。

2 结果与分析

2.1 不同商品有机肥分解过程中物质组成变化

2.1.1 不同分解阶段有机组分变化特征

在分解过程中,3种商品有机肥的有机组分变化趋势具有差异性,如表1所示。随着有机肥的分解,3种有机肥的胡敏酸含量均呈现升高的趋势,与未分解相比有着显著的差异。SM和BM的腐殖质含量均有升高,而BM变化更为突出,达到显著差异。SM富啡酸含量随着有机肥的分解显著降低,SP随着分解的进行腐殖质和富啡酸显著降低,与BM表现出相反的趋势。3种有机肥胡富比均为随矿化分解而增加,SM和SP的3个分解阶段间有显著差异;BM分解后的胡富比与未分解相比有显著升高,但是BM6和BM12没有显著差异。

2.1.2 不同分解阶段残留率、矿化率和灰分含量特征

随着分解时间的延长,3种有机肥的残留率降低,矿化率和灰分含量升高。如图1所示,分解6个

月和12个月时SM残留率最低,分别为72.36%和43.35%,且下降幅度最大。BM分解6个月残留率低于SP,分解12个月的残留率高于SP。有机质分解6个月和12个月的矿化率从大到小为SM>SP>BM,SM矿化率均为最高,分别为33.73%、60.38%,且上升幅度最大。有机肥分解12个月的灰分含量与未分解相比,3种有机肥灰分含量显著升高。

表 1 商品有机肥不同分解阶段有机组分含量

有机肥编号	有机质 (g/kg)	腐殖质 (g/kg)	胡敏酸 (g/kg)	富啡酸 (g/kg)	胡富比
SM0	378.54 ± 6.19a	151.66 ± 3.11a	105.40 ± 1.84b	46.26 ± 1.75a	2.28 ± 0.07c
SM6	346.60 ± 2.09b	152.65 ± 1.79a	119.20 ± 3.31a	33.45 ± 1.52b	3.57 ± 0.26b
SM12	344.26 ± 6.24b	155.53 ± 5.02a	125.94 ± 5.26a	29.59 ± 0.89c	4.26 ± 0.26a
BM0	323.69 ± 2.89a	60.34 ± 1.30c	29.04 ± 0.84c	31.30 ± 0.46c	0.93 ± 0.01b
BM6	280.64 ± 1.52b	79.18 ± 0.45b	45.60 ± 0.31b	33.58 ± 0.21b	1.36 ± 0.01a
BM12	261.49 ± 2.85c	84.98 ± 2.77a	48.93 ± 2.06a	36.05 ± 1.60a	1.36 ± 0.08a
SP0	533.46 ± 4.48a	220.26 ± 5.53a	53.47 ± 4.31c	166.79 ± 1.69a	0.32 ± 0.02c
SP6	381.00 ± 1.68c	134.62 ± 5.83b	59.17 ± 6.60b	75.45 ± 2.12b	0.79 ± 0.10b
SP12	450.01 ± 3.52b	122.39 ± 2.26c	66.27 ± 0.78a	56.12 ± 2.72c	1.18 ± 0.07a

注:数据以“平均值 ± 标准误”表示。同列数据中同种有机肥的小写字母表示不同分解阶段的显著性差异 ($P<0.05$)。下同。

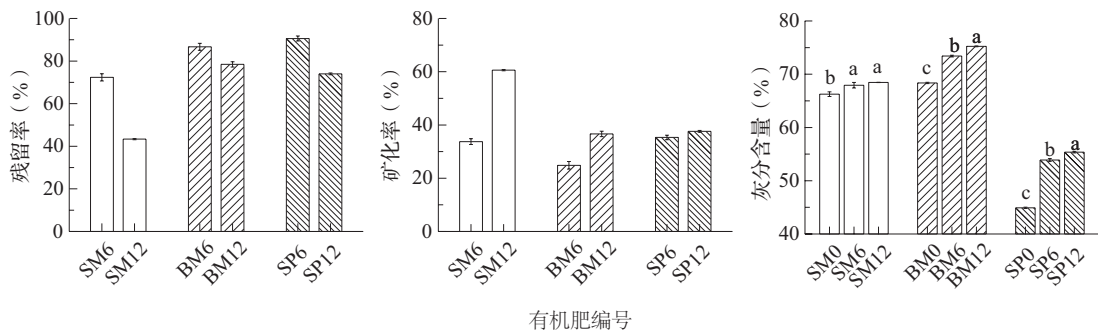


图 1 不同商品有机肥分解过程中的残留率、矿化率和灰分含量

注:小写字母表示同种有机肥不同分解阶段的显著性差异 ($P<0.05$)。

2.1.3 热重分析不同分解阶段有机物质组成特征 进行热重分析发现,SM和SP随着分解的进行其残留物均增加,BM的3个分解阶段间分解6个月

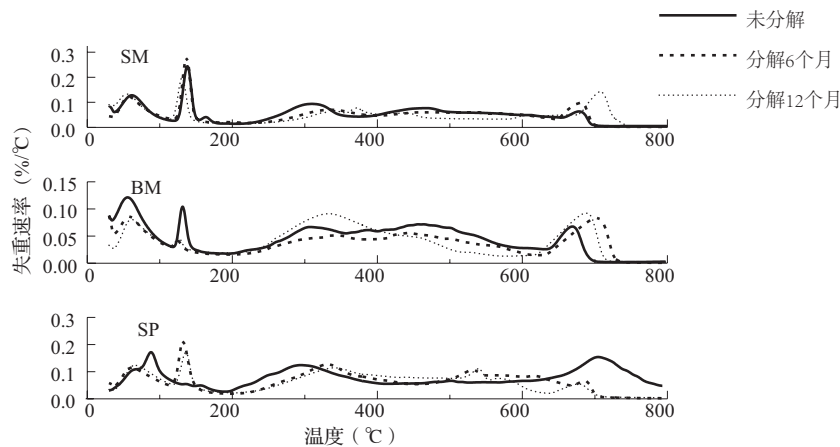


图 2 有机肥不同分解时期的 DTG 曲线

月的最大。在 30 ~ 200℃阶段 SM 和 SP 失重量变化不大, BM 随着分解的进行失重量变小。SM 在 200 ~ 400℃阶段失重峰向高温偏移, 最大失重速率为 SM0>SM6>SM12; 在 400 ~ 600℃阶段失重峰则向低温偏移, 该阶段最大失重速率为 SM0>SM6>SM12; 600 ~ 800℃阶段失重峰向高温侧偏移, 该阶段最大失重速率为 SM12>SM6>SM0。BM 在 200 ~ 400℃阶段失重峰向高温侧偏移, 该阶段最大失重率为 BM12>BM0>BM6; 400 ~ 600℃阶段, 原样和分解 6 个月的 BM 均出现失重速率峰, 分解 12 个月的 BM 失重峰消失; 600 ~ 800℃阶段失重峰向高温侧偏移, 其最大失重率为 BM12>BM6>BM0。SP 在 200 ~ 400℃阶段失重峰向高温侧偏移, 最大失重速率为 SP6>SP0>SP12; 400 ~ 600℃阶段分解 6 个月和 12 个月的 SP, 分别于 530.67 和 538.74℃处出现失重速率峰; 在 600 ~ 800℃阶段失重峰向低温处偏移不明显, 失重速率为 SP0>SP6>SP12。

2.2 不同商品有机肥分解过程中元素组成变化和释放率

有机肥不同分解阶段 C、H、N 含量如图 3 所示, 未分解时, 在 3 种有机肥中 SM 的 C、H、N 元素百分含量最高; 经过 12 个月的矿化分解 BM 的 C 和 N 元素百分含量最高, H 元素百分含量相差不大。SM 不同分解阶段 C、H、N 含量从大到小均为 SM6>SM0>SM12; BM 不同分解阶段 C、N 含量从大到小分别是 BM12>BM6>BM0; SP 不同分解阶段 C、H、N 含量从大到小均为 SP6>SP0>SP12。

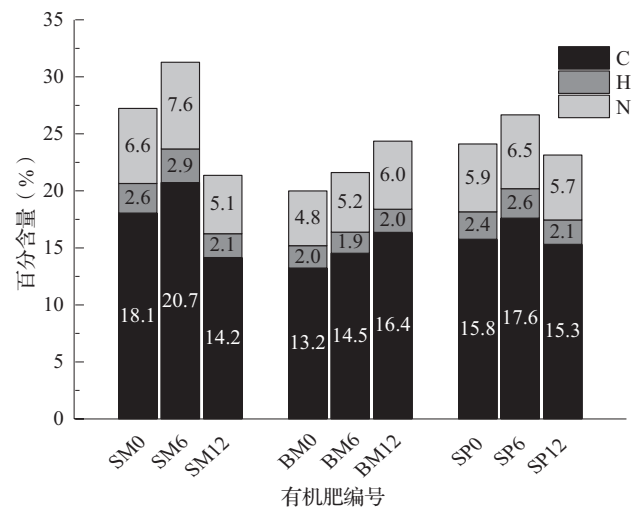


图3 商品有机肥不同分解阶段 C、H、N 含量

商品有机肥不同分解阶段中 P、K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu 和 Zn 的含量如表 2 所示。随着分解的进行, BM 的 P 含量与未分解相比显著增加, SP 的 P 含量显著降低, 但有减少后增加的趋势。3 种有机肥分解前后 K 含量显著降低, 但 SM 和 BM 分解 6 个月与 12 个月间 K 含量无显著差异, SP 各分解时期 K 含量有显著差异。SM 中 Ca 含量减少, SM0 与 SM12 存在显著差异。经过 12 个月的矿化分解, SM 的 Fe 含量没有显著变化, BM 和 SP 的 Fe 含量减少。SM 的 Mn 含量增加, BM 的 Mn 含量先减少后增加, SP 的 Mn 含量没有显著变化。SM 的 Cu 和 Zn 含量显著降低, BM 没有显著变化, SP 则增加。

表2 商品有机肥不同分解阶段中元素 P、K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu 和 Zn 的含量

有机肥编号	P (g/kg)	K (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	Fe (g/kg)	Mn (g/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (g/kg)
SM0	5.16 ± 0.28a	33.32 ± 1.07a	5.51 ± 0.31a	2.47 ± 0.01b	2.39 ± 0.07a	0.47 ± 0.02b	82.42 ± 7.98a	0.53 ± 0.02a
SM6	5.39 ± 0.06a	14.48 ± 0.62b	4.89 ± 0.14ab	2.84 ± 0.01a	1.60 ± 0.08b	0.48 ± 0.01b	60.78 ± 1.96b	0.28 ± 0.02c
SM12	5.75 ± 0.08a	13.17 ± 0.62b	4.50 ± 0.21b	2.80 ± 0.04a	2.30 ± 0.06a	0.69 ± 0.05a	73.08 ± 6.27b	0.39 ± 0.01b
BM0	8.88 ± 0.073a	3.63 ± 0.41a	4.95 ± 0.27a	2.49 ± 0.01a	4.96 ± 0.07a	0.79 ± 0.01b	68.33 ± 2.43a	0.11 ± 0.01a
BM6	10.12 ± 0.03b	1.81 ± 0.02b	4.95 ± 0.67a	2.45 ± 0.03a	2.70 ± 0.06b	0.66 ± 0.02c	67.39 ± 4.98a	0.12 ± 0.02a
BM12	10.58 ± 0.02b	1.78 ± 0.1b	5.05 ± 0.06a	1.15 ± 0.04b	3.39 ± 0.09c	0.88 ± 0.02a	70.73 ± 1.56a	0.12 ± 0.01a
SP0	38.55 ± 0.41a	48.22 ± 0.62a	3.4 ± 0.07a	2.84 ± 0.01a	9.93 ± 0.14a	0.45 ± 0.02a	64.63 ± 0.73b	0.26 ± 0.01b
SP6	16.66 ± 0.25c	14.05 ± 0.61b	3.13 ± 0.02a	0.81 ± 0.02b	6.23 ± 0.24c	0.43 ± 0.01a	58.18 ± 2.05c	0.25 ± 0.01b
SP12	20.18 ± 0.05b	6.17 ± 0.62c	3.15 ± 0.02a	0.79 ± 0.91b	8.38 ± 0.27b	0.45 ± 0.01a	71.22 ± 2.17a	0.31 ± 0.01a

3种商品有机肥N、P、K、Ca、Mg、Cu和Mn的释放率随着分解的进行而上升,SP中Zn、Fe的释放率和BM中Fe的释放率分解12个月较分解6个月有所下降。经过12个月的矿化分解后3种

商品有机肥的N、K、Ca、Mn的释放率从大到小为SM>SP>BM;Cu、Zn和Fe的释放率从大到小为SM>BM>SP。SP的P、Mg释放率最大,其余元素均SM的释放率最高(图4)。

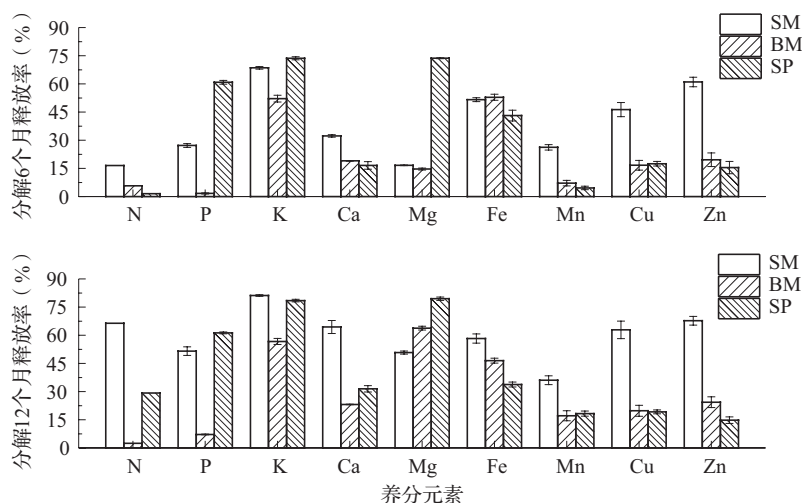


图4 商品有机肥分解过程中养分残留率

2.3 不同商品有机肥分解过程中基团组成变化

不同分解时期有机肥红外光谱如图5所示,3种有机肥分解过程中,SM在 3406 cm^{-1} 处吸收峰比未分解时增强,表明SM羧酸中官能团的增加,O-H键振动增强;BM和SP吸收峰降低,表明BM和SP中纤维素、半纤维素、淀粉及多糖和单糖等碳水化合物分解,导致-OH减少。BM和SP分别在 2962 和 2923 cm^{-1} 处吸收峰逐渐减弱或消失,SM的吸收峰先增强后减弱,表明BM和SP羧酸官能团中O-H键和脂肪族物质被消耗,而SM在分解过程中有羧酸官能团和脂肪酸官能团的增加。 1622 cm^{-1} 处是N-H伯酰胺的伸缩振动,表明胺类化合物发生变化。 1423 cm^{-1} 处表示不饱和烃C-H键的振动,SM的吸收峰强度变化不大,BM先减弱后增强,SP先增强后减弱。 1323 cm^{-1} 处的吸收峰只出现在SM和SP中,分解后消失,表明醛类物质被分解。 1095 、 1117 和 1140 cm^{-1} 表示在不同有机肥中峰位发生了偏移,表明3种有机肥中氨基酸结构的异质性。 916 cm^{-1} 处的峰出现在SP分解6和12个月中,表明分解后虾肽有机肥羧基中O-H键发生了变化。 875 cm^{-1} 吸收峰在SM和BM分解中先减弱后增加,SP随着分解而出现,表明SP的芳香化程度增强。 671 cm^{-1} 处SM和BM有C-Br伸缩振动;SM、BM在 601 cm^{-1} 处有C-Cl键的伸缩振动,SP

未分解时也发现了该吸收峰;BM未分解和SP分解后在 540 cm^{-1} 处发现明显的C-Br键的伸缩振动的吸收峰。

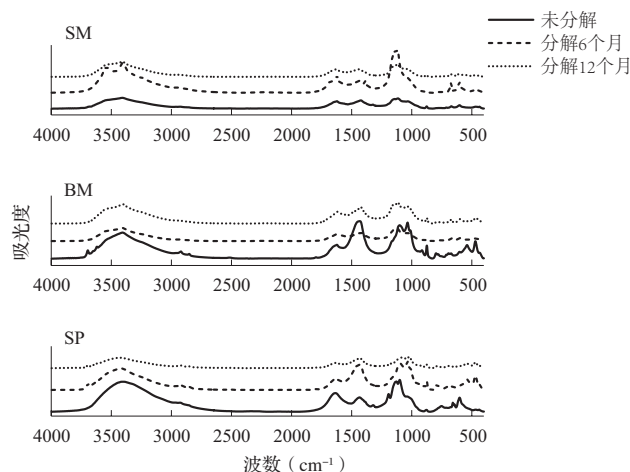


图5 不同分解时期有机肥红外光谱

2.4 不同商品有机肥分解过程中pH和CEC变化特征

不同分解阶段的各商品有机肥pH均大于7。SM分解6个月和12个月的pH无显著差异,但较未分解时显著升高。SP未分解与分解6个月pH无显著变化,与分解12个月相比有显著差异。3种商品有机肥的CEC均随着分解的进行而增加,其

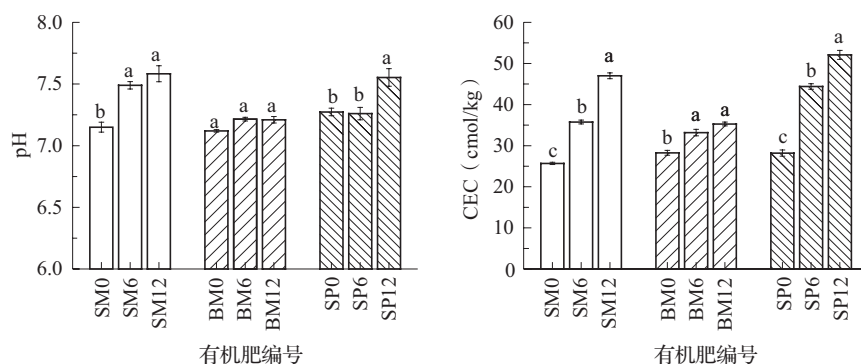


图6 商品有机肥的pH及CEC变化

注: 小写字母表示同种有机肥不同分解阶段的显著性差异 ($P < 0.05$)。

中 SM 和 SP 的 3 个分解阶段间均有显著差异。BM 分解 12 个月的 CEC 与 BM 分解 6 个月相比虽有所增加, 但未达到显著水平。3 种有机肥分解过程中 pH 的变化规律存在差异, 但经过分解 12 个月, pH 和 CEC 均有增加。

3 讨论

3.1 不同商品有机肥物质组成变化特征

豆粕有机肥分解过程中单位有机肥的腐殖质含量没有显著差异, 骨粉有机肥的腐殖质含量随矿化分解显著增加, 而虾肽有机肥腐殖质显著降低。汪景宽等^[23]研究发现土壤腐殖质有较快的分解速率, 本研究也得到类似的结果, 虾肽有机肥经过一年的矿化分解其单位质量腐殖质含量减少了 55.57%。有研究表明, 在堆肥过程中胡敏酸含量上升, 富啡酸含量下降, 3 种商品有机肥经过 12 个月的矿化分解后胡敏酸含量均增加, 豆粕和虾肽富啡酸减少, 可能是由于富啡酸分子量较小, 结构简单, 部分富啡酸被微生物转化为胡敏酸^[24]所致, 也可能是由于富啡酸易溶于水, 随土壤水流失所致。骨粉有机肥的富啡酸增加, 可能是骨粉分解较为缓慢, 由骨粉分解产生。由于骨粉的组成性质较为稳定, 其缓慢分解过程中释放的富啡酸可能是使其含量增加的主要原因。3 种蛋白源商品有机肥矿化分解后胡富比均上升, 说明随着分解的进行, 腐殖化程度均有所升高。

根据 DTG 曲线中质量变化速率最大的峰来划分失重阶段。小于 200℃ 的失重为水分蒸发阶段^[25], 各有机肥 DTG 曲线峰第一个失重峰是自由水蒸发散失造成, 而第二个位于 130℃ 左右的失重峰, 可能是由于结晶水的蒸发散失所造成。200 ~ 400℃

为蛋白质挥发, 400 ~ 600℃ 为碳水化合物挥发, 600 ~ 800℃ 为高分子量的含碳复合物及碳酸盐挥发^[14-17]。经过 12 个月的分解, 3 种有机肥蛋白质的失重峰向高温处偏移, 说明稳定的蛋白质转化成了更难分解的蛋白类物质; 豆粕和骨粉有机肥的含碳复合物及碳酸盐含量增大, 是因为分解过程中使得分子聚合成难分解的高分子化合物。虾肽有机肥结果与其相反, 这个结论与腐殖质含量变化一致 (表 1)。

3.2 不同商品有机肥基团变化特征

3 种商品有机肥原始样均发现碳水化合物、酰胺、氨基酸的特征峰, 主要官能团较为相似。王景等^[26]的研究结果表明, 油菜秸秆腐解过程最明显的变化是 3430 ~ 3410 和 2930 cm^{-1} 处, 吸收峰强度减弱, 脂族性下降; 随着牛粪腐解的增加, 3430 和 2925 cm^{-1} 处吸收峰逐渐减弱, 表明脂肪族、蛋白质及糖类逐渐分解^[27]。本试验结果表明 SM 在 3406、2962、2923、1622、1423 和 1323 cm^{-1} 处吸收峰强度先增强后减弱, BM 和 SP 的吸收峰逐渐减弱或消失, 表明 SM 在分解 6 个月时该物质先累积后分解, BM 和 SP 中脂肪族、蛋白质及糖类逐渐分解。900 ~ 1200 cm^{-1} 是糖链的特征峰区, 反映细胞壁多糖信息^[20], 1095、1117 和 1140 cm^{-1} 为 NH_3^+ 摇摆的氨基酸 C=O 伸缩振动, 在不同有机肥中峰位发生了偏移, 表明 3 种有机肥中氨基酸结构的异质性, 蛋白质的结构发生改变, 与热重分析结果中蛋白质稳定性增强相一致 (图 2)。875 cm^{-1} 处的吸收峰出现在 BM 和 SP 分解 6 和 12 个月, 在豆粕中逐渐消失, 表明豆粕有机肥的糖类、蛋白质、脂肪族物质分解速度最快, 虾肽有机肥次之, 骨粉分解速度最慢。

3.3 不同商品有机肥元素组成变化特征

3种商品有机肥的残留率均随着矿化分解的进行而下降,经过12个月的矿化分解,残留率最高和最低的商品有机肥分别为骨粉(78.44%)和豆粕(43.35%)。有研究发现不同的有机物料经过矿化分解后植物源有机物料残留率最低^[2],也印证了豆粕有机肥中元素释放率较高的原因。3种蛋白源商品有机肥均随着矿化分解的进行矿化率升高,表明随着矿化分解有机碳的释放量增加。经过12个月的矿化分解,豆粕有机碳的矿化率分别是骨粉的1.65倍、虾肽的1.60倍,表明豆粕的有机碳稳定性小于骨粉和虾肽。植物源有机碳活性高,易于被微生物分解,而鱼粉、骨粉及有机废弃物等较难被微生物分解,因而表现出缓慢的分解特性^[8]。

元素的释放率不仅与其存在的形态有关,与其含量也有很强的相关性。有研究表明,Mn在凋落物中的浓度与分解速率呈显著的正相关^[28]。经过12个月的矿化分解,除P和Mg两种元素外,其余元素均是豆粕有机肥释放率最高,与豆粕在3种有机肥中的矿化率最高,残留率最低的结果相一致。骨粉含有丰富不易分解的羟磷灰石晶体 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 和无定型磷酸氢钙 CaHPO_4 ,可能是其Ca和P释放率低的主要原因。3种有机肥K的释放率最高,由于K以离子及无机盐形式存在于细胞或植物组织中易被淋溶,N和P以有机态的形式存在,需经过微生物的分解才能释放,前人的研究也得到类似的结果^[29]。有机质中含N有机物易被微生物分解,而豆粕有机肥碳氮百分含量最高。由于有机物料腐解过程中有阶段性的养分富集产生,所以虾肽的Zn、Fe释放率和骨粉的Fe释放率随矿化分解而出现减少的现象。养分富集一方面是因为释放的养分未被淋失而逐渐积累,另一方面尼龙袋中的有机肥吸附了从上层土壤迁移至尼龙袋中的养分^[30]。

3.4 不同商品有机肥性质变化特征

有机肥分解过程中pH升高原因有以下3点:(1)有机肥在矿化过程中存在脱羧作用,也是消耗 H^+ 的过程,所以pH值受有机酸含量的影响^[31];(2)商品有机肥是经过除臭、发酵等工序工厂化生产的有机肥,导致其含有大量盐基离子是pH升高的原因之一;(3)有研究表明有机物料矿化会释放

碱性物质,其碱度(碱性物质含量)随矿化分解而增加^[32-33]。

前人在生物质炭的研究中发现羧基、羟基等含氧官能团含量与CEC呈正相关关系^[34],有机肥分解过程中基团含量发生改变(图5)。同时,也有研究表明在一定范围内CEC含量会随着pH值升高而增加^[35-36]。综上所述,3种商品有机肥分解过程中大量盐基离子的释放,增加了有机肥中的离子强度。同时随着有机质的矿化分解,pH值升高,导致分解后羟基的解离增强,从而使CEC含量增加^[34]。

4 结论

对3种商品有机肥分解过程的研究表明,3种有机肥随着分解的进行蛋白质含量减少,有机碳含量增加,有机质的稳定性增强,灰分含量升高,芳香性和腐殖化指数升高;豆粕和骨粉有机肥物质组成含量相似,但骨粉有机肥具有的钙磷复合矿物质,与有机质结合后更难以分解,虾肽有机肥中稳定性有机碳含量高达38.93%,所以骨粉和虾肽有机肥的有机质具有更强稳定性。豆粕有机肥具有最高的碳氮百分含量,矿化率和养分释放率均高于骨粉和虾肽有机肥,植物源的豆粕有机肥在农田中肥效相对较快。

3种有机肥随着有机质的分解,碱性物质得到释放,pH值升高,羟基的解离增加,CEC含量上升。

参考文献:

- [1] 宁启文,胡乐平. 中国农业年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2018.
- [2] 李玲. 典型农田土壤中有机物料分解特性及影响因素[D]. 北京:中国农业科学院,2018.
- [3] 李传章. 不同有机肥分解转化特性及土壤培肥效果的研究[D]. 南宁:广西大学,2012.
- [4] 赵明,赵征宇,蔡葵,等. 畜禽有机肥料当季速效氮磷钾养分释放规律[J]. 山东农业科学,2004(5):59-61.
- [5] 张帆,王晨冰,牛茹萱,等. 6种类型有机肥的矿化特性研究[J]. 甘肃农业科技,2017(8):29-33.
- [6] 牛新胜,巨晓棠. 我国有机肥料资源及利用[J]. 植物营养与肥料学报,2017,23(6):1462-1479.
- [7] 郑福丽,姚海军,张柏松,等. 不同有机肥料在生姜种植中氮素的矿化特征研究[J]. 中国农学通报,2018,34(2):

- 60-64.
- [8] 汪张懿, 宗良纲, 褚慧, 等. 有机肥分解及其对土壤有机碳矿化影响的模拟研究 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32 (1): 36-42.
- [9] 赵明, 蔡葵, 赵征宇, 等. 不同有机肥料中氮素的矿化特性研究 [J]. 农业环境科学学报, 2007 (S1): 146-149.
- [10] 宁川川, 王建武, 蔡昆争. 有机肥对土壤肥力和土壤环境质量的影响研究进展 [J]. 生态环境学报, 2016, 25 (1): 175-181.
- [11] 荣勤雷, 梁国庆, 周卫, 等. 不同有机肥对黄泥田土壤培肥效果及土壤酶活性的影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20 (5): 1168-1177.
- [12] Wang H, Xu J, Liu X, et al. Effects of long-term application of organic fertilizer on improving organic matter content and retarding acidity in red soil from China [J]. Soil and Tillage Research, 2019, 195: 104382.
- [13] Nobile C M, Bravin M N, Becquer T, et al. Phosphorus sorption and availability in an andosol after a decade of organic or mineral fertilizer applications: Importance of pH and organic carbon modifications in soil as compared to phosphorus accumulation [J]. Chemosphere, 2020, 239: 124709.
- [14] López-gonzález D, Fernandez-lopez M, Valverde J L, et al. Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry [J]. Applied Energy, 2014, 114: 227-237.
- [15] Rizzo A M, Prussi M, Bettucci L, et al. Characterization of microalga *Chlorella* as a fuel and its thermogravimetric behavior [J]. Applied Energy, 2013, 102: 24-31.
- [16] Sanchez-silva L, López-gonzález D, Garcia-minguillan A M, et al. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae [J]. Bioresource Technology, 2013, 130: 321-31.
- [17] 张艺颖, 马增益, 严建华. 采用热重红外联用技术研究猪肉的热解特征 [J]. 农业环境科学学报, 2018, 37 (9): 2052-2060.
- [18] 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.
- [19] 渠心静, 赵冠宇, 耿蕊, 等. 油茶茶枯分解及养分释放规律 [J]. 经济林研究, 2019, 37 (4): 104-111.
- [20] 薛欣欣, 吴小平, 王文斌, 等. 坡度和埋深对橡胶林凋落叶分解及红外光谱特征的影响 [J]. 生态学报, 2019, 39 (3): 874-883.
- [21] 潘运舟, 兰天, 赵文, 等. 海南省商品有机肥的组成与养分状况研究 [J]. 西南农业学报, 2017, 30 (4): 853-860.
- [22] Gregorich E G, Carter M R. Soil sampling and methods of analysis [M]. CRC press, 2007.
- [23] 汪景宽, 徐英德, 丁凡, 等. 植物残体向土壤有机质转化过程及其稳定机制的研究进展 [J]. 土壤学报, 2019, 56 (3): 528-540.
- [24] 马开星, 邹长明, 赵建荣. 鸡粪堆肥腐熟过程中腐熟度参数的变化 [J]. 中国农学通报, 2011, 27 (3): 289-292.
- [25] 陈楠纬, 孙水裕, 任杰, 等. 咖啡渣燃烧特性及动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2015, 35 (9): 2942-2947.
- [26] 王景, 魏俊岭, 章力干, 等. 厌氧和好气条件下油菜秸秆腐解的红外光谱特征研究 [J]. 中国生态农业学报, 2015, 23 (7): 892-899.
- [27] 王文全, 赵秀玲, 罗艳丽, 等. 牛粪发酵过程中的红外光谱分析 [J]. 中国牛业科学, 2011, 37 (2): 15-19.
- [28] Aponte C, García L V, Marañón T. Tree species effect on litter decomposition and nutrient release in mediterranean oak forests changes over time [J]. Ecosystems, 2012, 15 (7): 1204-1218.
- [29] 田平, 姜英, 孙悦, 等. 不同还田方式对玉米秸秆腐解及土壤养分含量的影响 [J]. 中国生态农业学报, 2019, 27 (1): 100-108.
- [30] 赵娜, 赵护兵, 鱼昌为, 等. 旱地豆科绿肥腐解及养分释放动态研究 [J]. 植物营养与肥料学报, 2011, 17 (5): 1179-1187.
- [31] 胡伟. 有机固废好氧发酵过程中的 pH 变化与原材料性质对产物 pH 的影响 [D]. 扬州: 扬州大学, 2017.
- [32] Butterly C, Baldock J A, Tang C. The contribution of crop residues to changes in soil pH under field conditions [J]. Plant and Soil, 2013, 366 (1-2): 185-198.
- [33] Xu J M, Tang C, Chen Z L. The role of plant residues in pH change of acid soils differing in initial pH [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38 (4): 709-719.
- [34] Lee J W, Kidder M K, Evans B R, et al. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (20): 7970-7974.
- [35] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 2011, 102 (3): 3488-2497.
- [36] Uchimiya M, Chang S, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190 (1): 432-441.

Characteristics of composition and properties of organic fertilizers from different protein sources during decomposition

CHEN Long, WEI Zeng-hui, ZHAO Qing-jie*, WU Wei-dong (College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou Hainan 570100)

Abstract: There are great differences in the composition and properties of different commercial organic fertilizers, which determines the different decomposition rules of different commercial organic fertilizers in the soil environment. In this study, elemental analysis, thermogravimetric analysis (TG) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to analyze the changes of material composition, functional group composition, element composition and physicochemical properties during the decomposition of organic fertilizers from three kinds of protein sources, including soybean meal (SM), bone meal (BM), shrimp peptide (SP). After 12 months of decomposition, the pH value, CEC and ash content of the three kinds of organic fertilizer increased significantly, and the HA/FA of SM, BM and SP organic fertilizer increased to 1.87, 1.47 and 3.69 times, respectively, and the humification degree was significantly enhanced. The results of TG analysis showed that the protein content of soybean meal organic fertilizer decreased and the polymer carbon complex increased. Except for the carbohydrate of bone meal organic fertilizer shifted to low temperature, the weight loss peaks of three kinds of organic fertilizer shifted to high temperature and the stability increased. The highest mineralization rate of SM was 60.38%, which was 1.65 and 1.6 times higher than that of bone meal and shrimp peptide organic fertilizer, respectively. Except for P and Mg, N, K, Ca, Fe, Mn, Cu and Zn had the highest release rate of SM. FTIR results showed that aliphatic groups, proteins and sugars in the three kinds of organic fertilizers decomposed gradually, and the structure of proteins changed. In the process of decomposition of the three kinds of organic fertilizers, the protein content decreased, the organic carbon content increased, and the stability of organic matter enhanced. SM organic fertilizer has the highest carbon and nitrogen content, mineralization rate and nutrient release rate are higher than BM and SP organic fertilizer. Plant-derived SM organic fertilizer has relatively fast fertilizer effect in farmland.

Key words: commercial organic fertilizer; mineralization rate; composition properties; thermogravimetric analysis; nutrient release