

水稻秸秆预处理还田对土壤养分淋溶及 COD 的影响

白云, 邓威, 李玉成, 张学胜, 吴娟, 窦月芹

(安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601)

摘要: 对秸秆进行预处理可以加快秸秆的腐解, 为了探讨秸秆经过不同预处理后还田对土壤养分淋溶及 COD 淋出量的影响, 利用白腐真菌、大球盖菇、尿素分别对秸秆进行预处理, 通过室内人工土柱模拟试验方法, 对秸秆配施有机肥还田后土壤中氮磷及 COD 淋出量进行分析。运用 (SEM) 扫描电镜、(FTIR) 傅里叶红外光谱、(XRD) X 射线多晶衍射对预处理前后秸秆结构及成分进行分析, 并通过比较不同预处理秸秆与有机肥配施淋溶过程中总氮、硝态氮、铵态氮、总磷、溶磷、COD 的变化来确定秸秆还田前最佳的预处理方式。结果表明: 不同秸秆预处理方法使秸秆表面结构均产生不同程度的变化, 分子间氢键集聚力减弱, 部分碳水化合物被分解。相比空白对照组 (CK), 配施有机肥明显增加了淋溶液中养分及 COD 的含量 ($p < 0.05$); 在配施有机肥的处理中, 处理 SF2 (白腐真菌预处理秸秆还田 + 施肥)、SF3 (尿素预处理秸秆还田 + 施肥)、SF4 (未预处理秸秆还田 + 施肥)、SF5 (大球盖菇预处理秸秆还田 + 施肥) 相对于只施有机肥的处理 SF1, 总氮的淋溶量分别降低 16.61%, 20.42%, 13.84%, 33.22%, 铵态氮的淋溶量分别降低了 4.90%, 22.77%, 18.3%, 38.39%, 其中大球盖菇对总氮和铵态氮的累计淋溶损失量的降低作用更显著 ($p < 0.05$); 各处理的淋溶液中硝态氮、总磷、溶磷的淋溶损失量差异不显著。直到淋溶结束, 各个处理的 COD 的累计淋溶损失量从大到小为 SF1 (不秸秆还田 + 施肥) > SF4 (未预处理秸秆还田 + 施肥) > SF3 (尿素预处理秸秆还田 + 施肥) > SF2 (白腐真菌预处理秸秆还田 + 施肥) > SF5 (大球盖菇预处理秸秆还田 + 施肥) > CK (空白对照), SF5 (大球盖菇预处理秸秆还田 + 施肥) 处理的 COD 累计淋溶损失量低于其他处理, 说明在配施有机肥条件下, 大球盖菇预处理秸秆还田可以有效降低 COD 的累计淋溶损失量。总体来说, 大球盖菇预处理秸秆还田对减少土壤氮素的淋溶损失和淋溶液中 COD 含量均有一定的积极作用。

关键词: 秸秆; 预处理; 养分; 淋溶

中图分类号: S157.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-2242(2020)03-0238-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.03.036

Effects of Rice Straw Pretreatment and Returning on Soil Nutrient Leaching and COD

BAI Yun, DENG Wei, LI Yucheng, ZHANG Xuesheng, WU Juan, DOU Yueqin

(School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract: The pretreatment (PT) of straw can accelerate the decomposition of the straw. In order to explore the influence of straw returning to the field after different pretreatment on soil nutrients leaching and the amount of COD, the straw was pretreated with white rot fungus, ball mushroom and urea, respectively. The amount of nitrogen, phosphorus and COD leaching out of the soil after straw returning to the field with applying organic fertilizer were studied by the method of indoor artificial soil column simulation. The structure and composition of straw before and after pretreatment were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Fourier infrared spectrum (FTIR), X-ray polycrystal line diffraction (XRD). And the best pretreatment method was determined by comparing the changes of total nitrogen, nitrate nitrogen, ammonium nitrogen, phosphorus, soluble phosphorus and COD of different treatments during the leaching process. The results showed that different methods of straw pretreatment made the straw surface structure changed in different degrees, the intermolecular hydrogen bond aggregation force was weakened, and some carbohydrates were decomposed. Compared with the blank control group (CK), the application of organic fertilizer significantly increased the content of nutrients and COD in the doused solution ($p < 0.05$). In the treatments

of involving organic fertilizer, compared with SF1(just organic fertilizer), the leaching amount of total nitrogen in SF2 (pretreated by white-rot fungi and returning, fertilization), SF3 (pretreated by urea and returning, fertilization), SF4 (no pretreatment, returning, fertilization) and SF5 (pretreated by ball cap mushroom, and returning fertilization) decreased by 16.61%, 20.42%, 13.84% and 33.22%, respectively, and the leaching amount of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ decreased by 4.90%, 22.77%, 18.3% and 38.39%, respectively. Among them, the effect of white-rot fungi on the cumulative leaching loss of total nitrogen and ammonium nitrogen was more significant ($p < 0.05$). There was no significant difference in the leaching loss of $\text{NO}_3^- - \text{N}$, total phosphorus and dissolved phosphorus among different treatments. Until the end of leaching, the cumulative leaching loss of COD followed the order of $\text{SF1} > \text{SF4} > \text{SF3} > \text{SF2} > \text{SF5} > \text{CK}$. The cumulative leaching loss of COD in SF5 was lower than that in other treatments, which indicated that the straw returning pretreated by the ball cap mushroom could effectively reduce the cumulative leaching loss of COD. In general, the straw pretreated by ball cap mushroom and returning had a positive effect on reducing the leaching loss of soil nitrogen and COD content in the leaching solution.

Keywords: straw; pretreatment; nutrient; leaching

当前,随着我国农业生产的不断发展,化肥使用量增加,导致水土流失,农业面源污染严重等一系列问题^[1]。水土及养分流失会产生各种严重问题,一方面造成土壤肥力下降,土地生产力降低^[2];另一方面造成大量的氮磷通过地表径流以及壤中流进入河流湖泊以及地下水,造成水体富营养化^[3]。因此,如何采取措施有效地降低土壤养分流失成为诸多科研工作者广泛关注的问题。杨志臣等^[4]研究表明,秸秆作为一种廉价的农业废弃物,对改善土壤结构、提高土壤肥力具有重要作用。也有研究表明,秸秆还田在减少水土、养分流失方面具有重要作用。然而,由于秸秆结构中有排列紧密的大量难降解的木质素、纤维素,再加上表面丰富的蜡质层,传统的秸秆利用技术往往会产生各种问题,例如秸秆直接还田会因其腐解难,产生黑水等问题,影响秸秆的还田利用^[5]。本研究主要针对秸秆还田腐解难、产生黑水等问题,提出对秸秆进行预处理再还田,力求找到实际、有效的秸秆预处理方法,为以后的秸秆还田提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试土壤来自安徽大学紫蓬山野外试验基地的紫色土。采用分层取样的方法,取 0—20, 20—40, 40—60 cm 的田间土壤,采集的土壤风干、过 2 mm 筛以备用,其总氮(TN)含量 0.74 g/kg,总磷(TP)含量 0.51 g/kg。水稻秸秆来自周边农场,剪成 1~2 mm 长度以备用,其含水率为 4.60%,总氮(TN)含量 11.26 g/kg,总磷(TP)含量 9.29 g/kg,有机肥取自附近农户,总氮(TN)含量 42.11 g/kg,总磷(TP)含量 26.11 g/kg。

菌种与活化:采用白腐真菌的一种,粗毛栓菌,购自中国林业微生物菌种保藏管理中心,将斜面种子接

种于 PDA 培养基,于 28 °C 培养 7 天,之后用接种针取一定量孢子接入各含有 250 mL 液体培养基的 4 个锥形瓶中,置于温度为 37 °C 的摇床中培养 15 天。

大球盖菇菌种购自中国农业微生物菌种保藏管理中心,于 PDA 培养基中培养 7 天,使菌种活化,接等量的大球盖菇菌种到含有 250 mL 液体培养基的 4 个锥形瓶中,置于温度为 28 °C 的摇床中培养 15 天。

1.2 试验设计与方法

1.2.1 水稻秸秆预处理 取上述准备好的水稻秸秆,分别用尿素、大球盖菇、白腐真菌对秸秆进行不同的预处理。CK(0):未经预处理秸秆;A:大球盖菇预处理,取 300 g 剪碎的秸秆(干重),接种 1 L 制备好的大球盖菇孢子悬浊液,在非灭菌条件下 28 °C 培养 30 天;B:氨化预处理:秸秆氨化方法参照毛华明等^[6]方法,向秸秆中加入占其干重的 1.33% 的尿素溶液,4% 氢氧化钙(过量),将秸秆混合均匀置于自封袋中,随后将装有秸秆的自封袋放入 40 °C 的人工气候箱中培养 48 h;C:白腐真菌预处理,取 300 g 剪碎的秸秆(干重),接种 1 L 上述制备好的白腐真菌孢子悬浊液,在非灭菌条件下于 28 °C 培养 30 天。

分别在水稻秸秆预处理前后进行扫描电镜(SEM)分析、红外光谱(IR)分析和 X 射线多晶衍射(XRD)分析。SEM 分析参照赵晶等^[7]方法,在冷场发射式扫描电镜上进行;IR 分析和 X 射线多晶衍射分析参照史旭洋等^[8]方法,分别在 FTIR 光谱仪(IR-PYESTIGE-21)和 X 射线多晶体衍射仪(9kW/SmartLab 9KW,日本)上进行。

1.2.2 淋溶试验设计 淋溶试验共设置 5 个处理。CK:不施秸秆,不施有机肥;SF1:不施秸秆,施有机肥;SF2:白腐真菌预处理秸秆还田,配施有机肥;

SF3: 氨化预处理秸秆还田, 配施有机肥; SF4: 未预处理秸秆还田, 配施有机肥; SF5: 大球盖菇预处理秸秆还田, 配施有机肥。各处理均装土 4 kg, 其中处理 SF2、SF3、SF4、SF5 中, 秸秆占总重的 1.5%, 有机肥占总重的 4.5%, 有机肥、秸秆和土壤均需要混合均匀。

各处理土壤按照容重 1.3 g/cm³ 分层填装到内径 20 cm, 高 80 cm 的土柱中。具体是先在土柱底座依次铺上石英砂和滤纸, 然后将 40—60 cm 土层土壤装入淋溶柱最底层, 最后将混合了秸秆和有机肥的 20—40, 0—20 cm 土层土壤依次填入。装土时注意将土柱边缘压实, 以减少贴壁水流的渗入。土柱顶部装入一定厚度的碎石, 以减少加水对土壤的冲击作用。

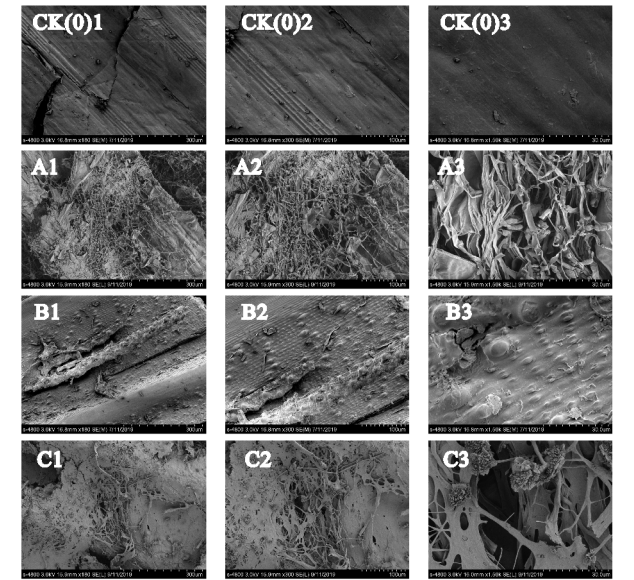
试验于 2019 年 5 月 8 日开始在安徽大学资源与环境学院实验室内进行。采用连续淋溶法, 第 1 次加水使土壤接近饱和, 再将土柱封口培养 5 天。每个淋溶柱持续淋溶, 以不产生水面为准, 每 200 mL 淋溶液为待测样, 如此连续淋溶 8 天。量取各次淋溶液体积, 参照鲁如坤^[9]方法, 测定总氮(碱性过硫酸钾紫外分光光度法)、硝态氮(紫外分光光度法)、铵态氮(靛酚蓝比色法)、总磷和溶磷(钼锑抗比色法)和 COD(重铬酸钾法)含量。

2 结果与分析

2.1 秸秆预处理前后扫描电镜分析

图 1 为扫描电镜图像, 其中的典型形貌为可见原生细胞膜质及其纤维结构, 未经预处理的秸秆表面呈整齐的束状结构, 较光滑, 经过预处理后秸秆的宏观和微观大小、结构及其亚微观化学成分发生了一定程度的变化^[10]。白腐真菌是一种能使木材腐朽的微生物, 主要通过纤维素酶和木聚糖酶等水解酶降解多糖^[11]。由图 1 可以看出, 经过白腐真菌预处理的秸秆表面布有白腐真菌菌丝, 表面变得粗糙不平, 部分结构还出现缺失, 这主要是因为白腐真菌菌丝进入秸秆纤维内部, 破坏木质素和纤维素之间的酯键, 降低分子之间的作用力, 使其变得疏松多孔, 进而加快对木质素的降解^[12]。氨化预处理也使得秸秆表面发生变形, 主要是因为秸秆中本身存在的尿素酶可对尿素进行分解释放出氨, 进而与秸秆发生氨解反应, 破坏连接木质素、纤维素、半纤维素之间的酯键, 使秸秆表面本来排列整齐的束状结构发生变形。大球盖菇作为一种可将秸秆作为原料进行生长的微生物, 其分泌的锰过氧化物酶(MnP)、木质素过氧化物酶(LiP)和漆酶(Laccase)对秸秆木质素有很强的降解作用。经过大球盖菇的预处理, 秸秆表面结构也出现变化, 原本秸秆表面排列整齐的纹理变得杂乱, 菌丝密布, 部分还出现缺失, 这是大球盖菇对秸秆木质素降解的结果。不同预处理方法对秸秆结构的影响不同, 有研究

表明, 碱性过氧化氢处理会使秸秆纤维表面的脂类物质及灰分被溶解, 导致秸秆纤维外表面排列紧密的束状结构被破坏。Jain 等^[13]研究发现, 水热预处理会促进秸秆中可溶性碳水化合物析出, 有利于秸秆中纤维素、半纤维素的解聚。



注: CK(0) 为未预处理秸秆; A 为大球盖菇预处理秸秆; B 为尿素预处理秸秆; C 为白腐真菌预处理秸秆。

图 1 预处理前后秸秆扫描电镜图

2.2 秸秆预处理前后红外光谱分析

通过傅里叶红外光谱对秸秆进行分析发现, 不同预处理秸秆的图谱差异主要在于峰的强度(表 1)。3 300~3 500 cm⁻¹ 是纤维素和半纤维素、木质素的特征吸收峰, 各处理在 3 300~3 500 cm⁻¹ 的峰强度差异较大, 峰强度由大到小为: CK(0) > B > A > C。经过不同的处理, 秸秆在此处的吸收峰的强度均有一定程度的降低, 说明秸秆经过预处理, 与纤维素、半纤维素有关的芳香族和脂肪族部分的羟基—OH 发生变化, 分子间氢键集聚力减弱, 部分纤维素、半纤维素被分解^[14]。大球盖菇、白腐真菌预处理的秸秆吸收峰值降低幅度最大, 说明大球盖菇、白腐真菌对分子内氢键的破坏作用较大, 对秸秆的破坏性更强。氨化处理的秸秆峰强度降低幅度最小, 主要是因为尿素的添加一方面破坏了多糖之间的酯键, 另一方面也增加了秸秆中的氮含量, 进而形成更多的 N—H 键, 在一定程度上抵消了氢键断裂对峰强度的影响。2 900~2 935 cm⁻¹ 为苯基丙烷侧链的脂肪族 C—H 反对称伸缩振动, 白腐真菌、大球盖菇处理的吸收峰明显降低, 说明白腐真菌、大球盖菇均对脂肪族上甲基、次甲基的氢键有破坏作用, 可以促进秸秆中碳水化合物的降解。1 640~1 735 cm⁻¹ 是木质素特征吸收峰, 除了氨化处理, 其他各处理此处的峰强度都有所降低, 说明不同预处理方式对木质素都有一定的降解作用^[15], 白腐真菌对秸秆的降解作用较弱, 主

要是因为白腐菌对木质素的降解具有一定的特殊性,木质素在真菌生长过程中不降解,只有在营养耗尽后才会引发次生代谢^[16]。1 505~1 550 cm⁻¹对应于苯丙烷结构中 与芳香环有关的 C=C 振动,与氨基酸有关^[17],除了尿素处理以外,其他各处理的峰强度都有所降低,降低幅度由大到小依次为 C>A>CK(0),说明以上 3 种处理方式对秸秆中酰胺类化合物有一定程度的降解,氨化处理反而导致酰胺类物质含量有所升高,主要是因为尿素本身属于酰胺类化合物,可能是处理之后本身残留的尿素导致氨化处理秸秆在 1 505~1 550 cm⁻¹波强升高。1 463~1 425 cm⁻¹出现细小的峰与纤维素有关,各处理之间的峰强度差别不大,说明不同处理对纤维素的结晶结构影响较小。1 045 cm⁻¹为碳水化合物 C=O 伸缩振动,经过不同方式处理,各对照组的峰强度相对 CK(0)都有所降低,说明碳水化合物被分解,秸秆表面脂类物质被去除^[18](图 2)。

2.3 秸秆预处理前后 X 射线衍射分析

秸秆成分复杂,里面含有大量的纤维素,纤维素是一个复杂的系统,由结晶区和非结晶区组成,两者

之间的比例确定了纤维素的结晶度^[19-20]。为了进一步评价经过不同预处理后秸秆纤维素的微观结构,对秸秆进行 X 射线衍射分析,X 衍射图谱见图 3,所有秸秆样品都有明显的结晶衍射峰,4 种秸秆样品的结晶度由大到小依次为:B>C>A>CK(0),相比 CK(0),各个处理的结晶度又有所提高,其中样品 B 的结晶度增幅较大,达到 55.09%,说明尿素预处理可以使天然纤维素(纤维素 I)经过多态转变成为结晶度更高的纤维素 II,对改善固体结构有非常重要的作用^[21]。相比尿素预处理,白腐真菌和大球盖菇预处理可以略微增加秸秆纤维素结晶度,分别为 54.75%,51.88%。可能由于在培养过程中,水分子进入纤维素次晶区和无定形区,之后经过干燥以及微生物菌丝体对纤维素的作用力下,使分子间发生重结晶。这说明白腐真菌、大球盖菇预处理均对纤维素结构有一定的影响,只是影响较小。由表 2 可以看出,4 个样品的微晶尺寸分别为 9.45,9.10,9.20,8.22,9.70,经过预处理的秸秆样品的垂直 002 面微晶尺寸略有变大,但 002 面微晶位置基本上没有发生变化,说明不同预处理方式没有使秸秆的晶型发生变化。

表 1 红外光谱图中各吸收峰的谱峰归属

序号	吸收峰位置/cm ⁻¹	谱峰归属	主要化学成分
1	3417	秸秆中碳水化合物分子间缔合态羟基—OH	纤维素、半纤维素、木质素
2	2922	苯基丙烷侧链的脂肪族 C—H 反对称伸缩振动	纤维素、半纤维素
3	2858	次甲基—CH ₂ 基团的 C—H 对称伸缩振动	纤维素、半纤维素
4	1640~1735	与木质素有关的对位取代芳香特征骨架,非共轭的酮和酯中的 C=O 伸缩振动	木质素
5	1505~1550	与氨基酸有关的 N—H 变形振动	木质素
6	1463	与木质素有关的—CH ₃ 不对称弯曲振动	木质素
7	1425	—CH ₂ 对称弯曲振动	纤维素
8	1377	C—H 弯曲振动	纤维素
9	1315~1320	—OH 变形振动,—CH ₂ 摇摆振动	纤维素
10	1245~1240	与烷基、芳基、醚键相关的 C—O—C 伸缩振动	木质素
11	1163	G 型芳香族化合物中 C—H 平面变形	碳水化合物
12	1100~970	醇类物质中的 C—O 变形振动	碳水化合物
13	890~900	葡萄糖单元之间 β—糖苷键的特征吸收	木质素

表 2 不同预处理后秸秆的微晶尺寸变化

项目	空白对照 CK(0)	处理 A	处理 B	处理 C
002 面微晶位置/(°)	22.440	22.32	22.190	22.280
衍射峰半高宽度	0.857	0.88	1.032	0.825
微晶尺寸	9.450	9.10	8.220	9.700

2.4 不同处理对淋溶液中养分及 COD 含量的影响

从图 4 可以看出,不同处理淋溶液中的 TN、NH₄⁺—N 和 NO₃⁻—N 浓度均随淋溶次数的增多呈逐渐降低的趋势,到淋溶后期,TN、NH₄⁺—N 和 NO₃⁻—N 浓度逐渐趋于稳定。在整个淋溶过程中,不同处理之间的 TN、NH₄⁺—N 的淋溶液浓度差别较

大,CK 处理的 TN、NH₄⁺—N 浓度整体低于其他处理,这主要是因为除了 CK 处理未施加有机肥,其他处理配施有机肥,导致有机肥中的部分 TN、NH₄⁺—N 也在淋溶作用下进入淋溶液中。除了 SF5 处理的 TN、NH₄⁺—N 在整个淋溶过程中持续降低外,其他各个处理均出现降低、升高、降低的复杂趋势。由表 3 可以看出,各处理的 TN 的淋溶量从大到小依次为:SF1>SF4>SF2>SF3>SF5>CK,其中 CK 与其他各处理之间差异性显著(*p*<0.05),SF2、SF3、SF4、SF5 相对于 SF1,TN 的淋溶量降低 16.61%,20.42%,13.84%,33.22%,可以看出 SF5 相对于其他处理对

TN 的累计淋溶损失量的降低效果更显著。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的淋溶量从大到小依次为: $\text{SF1} > \text{SF4} > \text{SF3} > \text{SF2} > \text{SF5}$, 处理 CK、SF1、SF2、SF5 之间差异性显著 ($p < 0.05$), 处理 SF4、SF2、SF3、SF5 相对于处理 SF1, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的淋溶量分别降低 4.90%, 22.77%, 18.3%, 38.39%, 其中大球盖菇预处理秸秆还田对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的累计淋溶损失量的降低作用更显著 ($p < 0.05$)。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的淋溶量从大到小依次为: $\text{SF1} > \text{SF4} > \text{SF2} > \text{SF5} > \text{SF3}$, 处理 SF4、SF2、SF3、SF5 相对于 SF1 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的淋溶量降低 16.82%, 31.35%, 45.89%, 34.27%。同时也可以看出各个处理的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度在第 1 次淋溶中差别较大, CK 处理的浓度最小, SF1 处理的浓度最大, 直到淋溶结束, 各个处理的淋溶液的浓度均处于 10~30 mg/L。总体来说, 大球盖菇预处理秸秆还田对土壤中氮素淋溶损失量的降低作用最好。

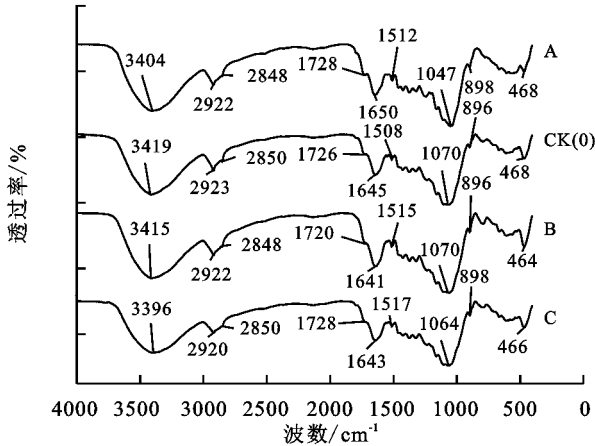


图 2 预处理前后秸秆红外光谱图

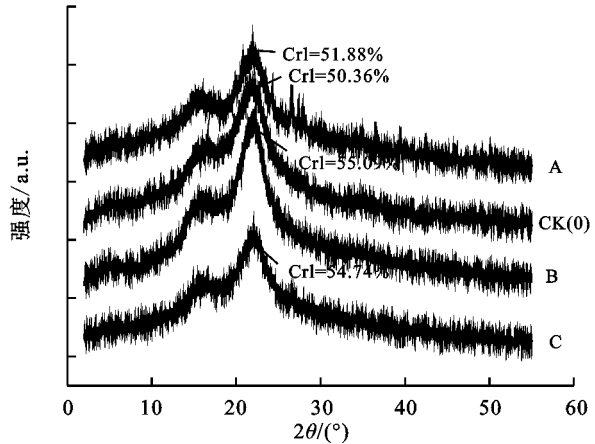


图 3 秸秆样品预处理前后 X 射线衍射图谱

不同处理的总磷浓度在第 1 次淋溶过程中差别较大, 为 50~80 mg/L, 第 2 次淋溶液变化较小, 经过 3 次淋溶, 各处理 TP 的浓度急剧降低, 之后每次淋溶液的浓度均逐渐降低。等到淋溶结束, 各处理淋溶液总磷的浓度均保持在 10 mg/L 左右。从表 3 可以看出, 截止淋溶结束各处理总磷的淋溶总量为 30~55

mg, 差异不显著。由图 4 可看出, 在第 1 次淋溶过程中, CK 处理与其他各处理的溶磷浓度差异较大 ($p < 0.05$)。随着淋溶次数的增加, 各处理溶磷的浓度逐渐降低。直到淋溶结束, 添加有机肥的各处理溶磷的浓度保持在 8~13 mg/L, 差异不显著。说明白腐真菌、大球盖菇氨化预处理对总磷和溶磷的淋溶损失量影响较小。

在第 1 次淋溶过程中, 各处理 COD 浓度为 10~20 g/L。经过第 2 次淋溶, 除 CK 和 SF1 处理, 其他各处理的 COD 含量均出现不同程度的升高。之后随着淋溶次数的不断增加, COD 浓度均出现不同程度的降低, 其中对照处理的 COD 浓度降低程度最大。直到淋溶结束, 各处理的 COD 累计淋溶损失量从大到小为: $\text{SF1} > \text{SF4} > \text{SF3} > \text{SF2} > \text{SF5} > \text{CK}$, SF5 的 COD 累计淋溶损失量低于其他处理, 说明大球盖菇预处理秸秆还田可以有效降低 COD 的累计淋溶损失量。

不同预处理秸秆还田对 TN 淋溶均有一定抑制作用, 主要是因为秸秆还田改善了土壤结构, 增加了土壤中大孔隙含量, 土壤的吸附性能提高, 部分 TN 被吸附, 导致淋溶液中 TN 含量降低^[22-23]。本次淋溶试验中, 氨态氮的淋出量较大, 与前人^[24]研究结果不一致, 这主要由于本试验配施了有机肥, 有机肥中含有大量氮素, 经过矿化作用形成氨, 进而形成大量铵态氮, 铵态氮在土壤中的吸附作用较弱, 在多次淋溶作用下流失。在整个淋溶试验过程中, 大球盖菇对 TN 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的淋出量抑制作用效果最明显, 可能是因为大球盖菇预处理破坏了秸秆表面的纤维素和木质素之间的酯键, 使秸秆表面变得疏松多孔, 增加了秸秆表面的吸附点位, 提高了秸秆对铵态氮的吸附性能; 同时大球盖菇菌丝生长过程中也消耗部分氮素, 致使淋出液中氮素含量较小。这与上文中对秸秆的表征分析相一致。白腐真菌分泌出的漆酶和过氧化物酶对秸秆均有一定破坏作用, 只是大球盖菇在自然条件下更易存活, 对秸秆的处理效果更明显。尿素对秸秆也有一定的氨化作用, 但作用没有微生物作用明显。由图 4 可以看出, 除了对照处理, 各处理的总磷、溶磷淋溶总量的差异不显著, 说明秸秆不同预处理对总磷和溶磷的影响较小。主要是因为秸秆和土壤颗粒虽然对磷素有部分吸附作用, 但是秸秆还田促进了土壤中微生物的活性, 降低了土壤和秸秆对磷素的固定作用^[25]。秸秆还田对淋溶液中 COD 含量的增加也有一定的抑制作用, 除了秸秆本身的吸附作用外, 其更深层次的机理还需进一步研究。

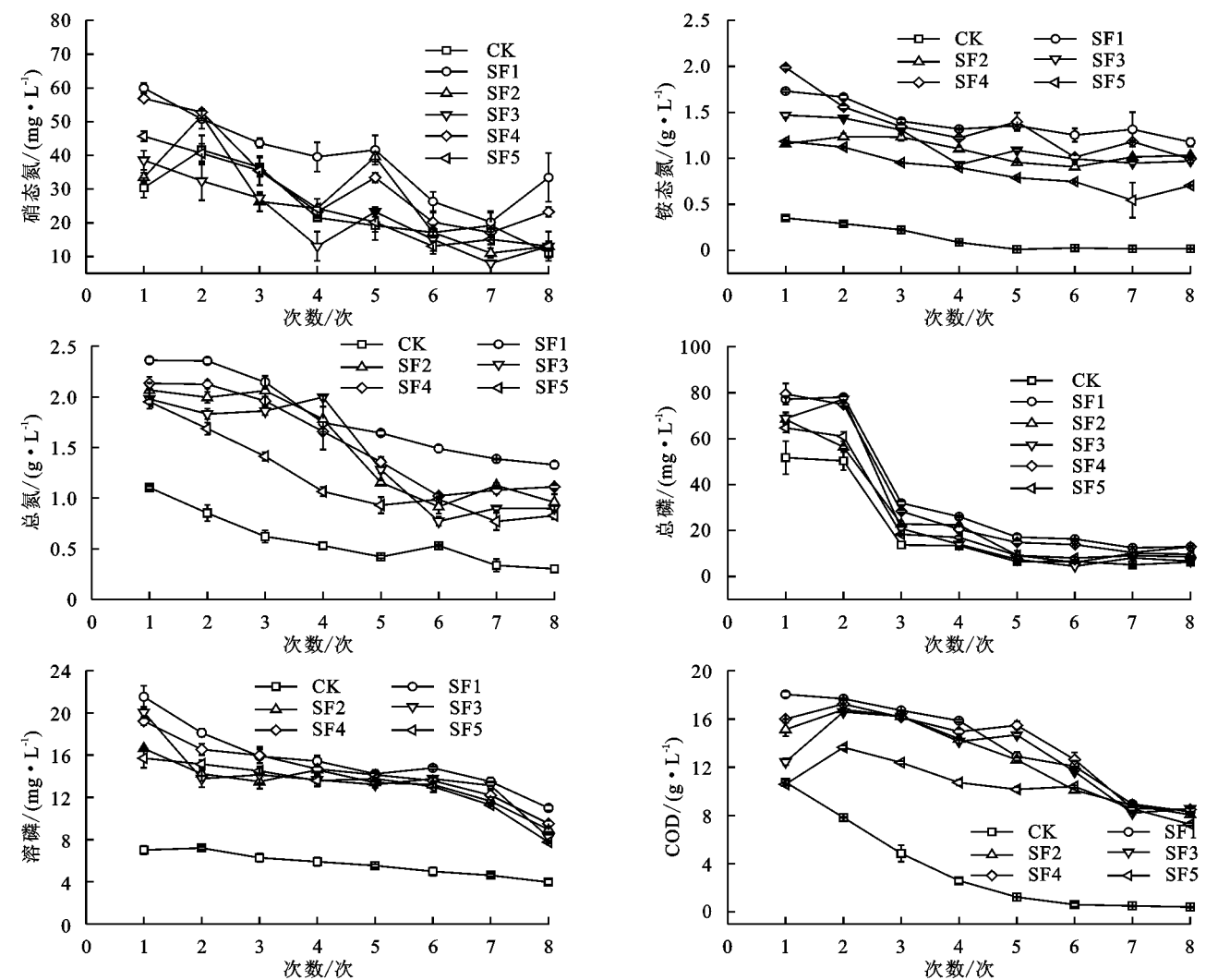


图 4 不同处理土壤淋溶液中养分及 COD 含量变化情况

表 3 不同处理养分淋溶总量及差异显著性分析

处理	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TP	SP	COD
CK	0.94d	0.20f	39.29b	30.71a	9.09c	5.75c
SF1	2.89ab	2.24ab	63.09ab	54.42a	24.89ab	22.09b
SF2	2.41bc	1.73de	43.31ab	41.00a	21.23ab	20.41b
SF3	2.3bc	1.83cd	34.14c	41.48a	21.99ab	20.48b
SF4	2.49bc	2.13bc	52.48ab	51.05a	23.17ab	21.90b
SF5	1.93c	1.38e	41.47b	39.15a	20.96b	16.74b

注:同列不同小写字母表示差异显著水平($p<0.05$)。

通过对 TN、COD 淋溶浓度与淋溶次数做回归分析(表 4)发现,不同处理的 TN、COD 的淋溶浓度与淋溶次数基本符合二次、三次模型,各处理模型的 $R^2>0.8$,说明模型模拟效果较好,系数 T 检验 $p<0.05$,说明 COD、TN 淋溶浓度均与淋溶次数存在一

定的偏相关,不同秸秆还田方式下,TN 和 COD 的淋溶浓度与淋溶次数有较好的相关性。除了大球盖菇处理符合二次函数模型,其他各处理的 TN 和淋溶次数符合三次模型,说明随着淋溶次数的增加,大球盖菇淋溶液中 TN 浓度在淋溶初期下降迅速,之后逐渐减缓最后趋于稳定,其他处理的 TN 浓度在淋溶过程中均出现不同程度的波动,这与上文所述基本一致。淋溶液中 COD 浓度在整个淋溶过程中呈现降低的趋势,除了 CK 和 SF1 处理,其他处理的 COD 浓度在淋溶初期均出现上升趋势,之后缓慢下降,说明秸秆的加入虽然在淋溶初期加快了 COD 的淋出,但之后可以有效减缓 COD 的淋出,尤其以大球盖菇的处理效果最明显。

表 4 不同处理下 TN、COD 与淋溶次数之间的拟合关系

处理	TN			COD		
	拟合方程	R^2	T	拟合方程	R^2	T
CK	$y=-0.005x^3+0.087x^2-0.0522x+1.556$	0.969	0.002	$y=0.304x^2-4.200x+14.753$	0.998	0
SF1	$y=0.006x^3-0.075x^2+0.064x+2.406$	0.978	0.001	$y=-0.114x^2-0.509x+19.00$	0.975	0
SF2	$y=0.016x^3-0.217x^2+0.613x+1.626$	0.927	0.010	$y=-0.154x^2+0.082x+16.312$	0.928	0
SF3	$y=0.017x^3-0.242x^2+0.776x+1.323$	0.882	0.025	$y=0.114x^3-1.871x^2+7.879x+6.591$	0.926	0.010
SF4	$y=0.014x^3-1.770x^2+0.433x+1.863$	0.992	0	$y=-0.246x^2+0.950x+15.680$	0.926	0.001
SF5	$y=0.028x^2-0.418x+2.368$	0.977	0	$y=0.045x^3-0.762x^2+3.043x+8.893$	0.835	0.048

3 结 论

(1) 3 种不同的预处理方式对秸秆表面结构均有不同程度破坏,大球盖菇预处理可以保证秸秆木质素等碳水化合物降解,有利于秸秆表面形成丰富的孔隙结构,并且其对秸秆表面结构的破坏性强于其他 2 种预处理。

(2) 土壤淋溶液中的氮素、磷素及 COD 浓度随着淋溶的进行均出现不同程度的降低。

(3) 在配施有机肥条件下,相比于 SF1(不施秸秆,施有机肥),其他 4 种秸秆还田方式对土壤中氮素的淋出量均有一定的降低作用,其中大球盖菇预处理秸秆还田对氮素淋出量的降低效果最显著($p < 0.05$),达到 33.22%;其他 4 种秸秆还田方式对土壤中磷素淋出量的降低效果不显著。

(4) 在配施有机肥条件下,4 种秸秆还田方式对土壤淋出液中 COD 的含量有一定的降低作用,其中大球盖菇预处理秸秆还田对 COD 淋出量的降低效果最显著($p < 0.05$)。

参考文献:

- [1] Nathan P H, Sumathy S, Kyle D M, et al. The environmental effects of crop price increases: Nitrogen losses in the US Corn Belt[J]. *Journal of Environmental Economics and Management*, 2014, 68(3): 507-526.
- [2] 吴树彪,崔畅,张笑千,等.农田施用沼液增产提质效应及水土环境影响[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(8): 118-125.
- [3] Richard W, Mc Dowell. Minimising phosphorus losses from the soil matrix[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, 23(6): 57-62.
- [4] 杨志臣,吕貽忠,张凤荣,等.秸秆还田和腐熟有机肥对水稻土培肥效果对比分析[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(3): 214-218.
- [5] Alriksson B, Cavka A, Jönsson L J. Improving the fermentability of enzymatic hydrolysates of lignocellulose through chemical in-situ detoxification with reducing agents [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1254-1263.
- [6] 毛华明,朱仁俊,冯仰廉.饲喂复合化学处理大麦秸颗粒对泌乳牛生产性能的影响[J]. *云南农业大学学报*, 1999, 14(2): 167-170.
- [7] 赵晶,张福蓉,陈明,等. NaOH 预处理对玉米秸秆纤维结构特性和酶解效率的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(7): 1407-1412.
- [8] 史旭洋,钱程,刘艳,等.不同方法预处理的玉米秸秆结构与酶解分析[J]. *分析化学*, 2018, 46(9): 1501-1506.
- [9] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000:128-136.
- [10] Keikhosro K, Mohammad J T. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 1008-1018.
- [11] Rouches E, Herpoël-Gimbert I, Steyer J P, et al. Improve-

ment of anaerobic degradation by white-rot fungi pretreatment of lignocellulosic biomass: A review[J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2016, 59: 179-198.

- [12] S J A van Kuijk, Sonnenberg A S M, Baars J J P, et al. Fungal treated lignocellulosic biomass as ruminant feed ingredient: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(1): 191-200.
- [13] Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan M P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 789-805.
- [14] Asoka P L, Peramune P R U S K. Coconut coir pith lignin: A physicochemical and thermal characterization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113: 45-52.
- [15] Camiscia P, Giordano E D V, Brassesco M E, et al. Comparison of soybean hull pretreatments to obtain cellulose and chemical derivatives: Physical chemistry characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 198: 342-351.
- [16] Kuijk S J A, Sonnenberg. Fungal treated lignocellulosic biomass as ruminant feed ingredient: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(1): 191-202.
- [17] Juan D R, Rafael S, Pilar D C, et al. Isolation and characterization of lignins from wheat straw: Application as binder in lithium batteries [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 32-41.
- [18] 陈帅,刘峙嵘,曾凯.腐秆剂对水稻秸秆腐解性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 839-844.
- [19] Perrone O M, Colombari F M, Rossi J S, et al. Ozonolysis combined with ultrasound as a pretreatment of sugarcane bagasse: Effect on the enzymatic saccharification and the physical and chemical characteristics of the substrate[J]. *Bioresour Technology*, 2016, 218: 69-76.
- [20] Milena M T, Odílio B G A, Natália C S, et al. Chemical treatment and characterization of soybean straw and soybean protein isolate/straw composite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 73-82.
- [21] Carvalho M S, Virgens C F. Effect of alkaline treatment on the fruit peel of *Pachira aquatica* Aubl: Physico-chemical evaluation and characterization [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 147: 67-74.
- [22] 张宏威,康凌云,梁斌,等.长期大量施肥增加设施菜田土壤可溶性有机氮淋溶风险[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(21): 99-107.
- [23] Wang J, Wang D J, Zhang G, et al. Nitrogen and phosphorus leaching losses from intensively managed paddy fields with straw retention[J]. *Agricultural Water Management*, 2014, 141: 66-73.
- [24] 李江舟,姜翼来,张立猛,等.不同生物炭添加量下植烟土壤养分的淋失[J]. *植物营养与肥料学报*, 2015, 21(4): 1075-1080.
- [25] 张一,李厚华,何绪生,等.不同外源添加物质对土壤磷素淋溶和迁移特征的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 2017, 35(5): 151-156, 222.