



张晶, 曲萍, 赵奕然, 孙恩惠, 雍成, 曹云, 孙倩, 靳红梅, 黄红英. 秸秆基质块育秧过程中酚酸释放规律及自毒作用消减[J]. 中国农业大学学报, 2025, 30(03): 85-94.

ZHANG Jing, QU Ping, ZHAO Yiran, SUN Enhui, YONG Cheng, CAO Yun, SUN Qian, JIN Hongmei, HUANG Hongying. Release mechanism of phenolic acids and autotoxicity reduction in the process of seedling raising with straw substrate block[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2025, 30(03): 85-94.

DOI: 10.11841/j.issn.1007-4333.2025.03.08

秸秆基质块育秧过程中酚酸释放规律及自毒作用消减

张晶^{1,2} 曲萍^{1,2} 赵奕然³ 孙恩惠^{1,2} 雍成^{1,2} 曹云^{1,2} 孙倩^{1,2}
靳红梅^{1,2} 黄红英^{1,2*}

(1. 江苏省农业科学院 农业资源与环境研究所/农业农村部种养结合重点实验室, 南京 210014;

2. 江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 210095;

3. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要 为解析秸秆基质块育秧过程中酚酸类化合物释放规律及其对水稻的生物毒性, 探明锰氧化物用于消减酚酸, 提升育秧质量的可行性。以秸秆基质块和“南粳46”水稻为研究对象, 进行育秧试验, 通过液质联用方法测定秸秆基质块育秧过程中酚酸类化合物的动态变化, 确定育秧过程释放的主要酚酸及含量, 并采用发芽试验检测主要酚酸的生物毒性; 同时, 选择二氧化锰作为添加剂, 检测其对酚酸的去除效果及对秸秆基质块育秧质量的提升。结果表明: 1) 15 d 育秧周期内, 秸秆基质块产生的总酚酸质量浓度随着育秧天数的增加呈先升高后降低的趋势, 第10天总酚酸质量浓度最高, 可达328 mg/L, 出苗期(0~3 d)对香豆酸含量最高, 阿魏酸次之, 二者在主要酚酸中合计所占比例约95%; 2) 对香豆酸质量浓度达到200 mg/L, 阿魏酸质量浓度达到350 mg/L时, 水稻种子发芽指数均会显著降低; 3) 二氧化锰降解对香豆酸和阿魏酸的效果与底物浓度呈负相关, 100 mg/L对香豆酸和阿魏酸降解率分别为49.9%和69.9%, 浓度为300 mg/L时, 二者降解率分别为25.8%和32.2%; 4) 秸秆基质块中添加二氧化锰能有效提升水稻育秧质量, 株高、茎粗、地上部和地下部干重均显著增加, 当添加量为0.025%时育秧质量即可达到商品基质水平。综上, 秸秆基质块育苗前期释放的最主要酚酸为对香豆酸和阿魏酸, 二氧化锰对二者有良好的降解效果, 秸秆基质块中添加二氧化锰可显著提升水稻育秧质量。

关键词 秸秆基质块; 育秧; 酚酸; 自毒作用; 二氧化锰

中图分类号 S511

文章编号 1007-4333(2025)03-0085-10

文献标志码 A

Release mechanism of phenolic acids and autotoxicity reduction in the process of seedling raising with straw substrate block

ZHANG Jing^{1,2}, QU Ping^{1,2}, ZHAO Yiran³, SUN Enhui^{1,2}, YONG Cheng^{1,2}, CAO Yun^{1,2},
SUN Qian^{1,2}, JIN Hongmei^{1,2}, HUANG Hongying^{1,2*}

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Key Laboratory of Crop and Livestock Integrated Farming of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China;

2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 210095, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

收稿日期: 2024-07-03

基金项目: 江苏省农业科技自主创新项目(CX(23)1034); 农业农村部种养结合重点实验室开放课题(202301); 江苏省农科院资环所2022年度青年联合创新项目(ZCX(2022)22); 江苏农垦科技创新专项(SKNF012024003)

第一作者: 张晶(0009-0003-6919-5272), 助理研究员, 主要从事农业废弃物资源化利用, E-mail: jz0107@163.com

通讯作者: 黄红英(0009-0000-6895-3770), 研究员, 主要从事农业废弃物资源化利用, E-mail: sfmicrolab@163.com

Abstract The purpose of this study was to analyze the release pattern of phenolic acids and their biological toxicity to rice in the process of seedling raising with straw substrate block, and to explore the feasibility of manganese oxide for reducing phenolic acids and improving seedling raising effect. Experiments on seedling raising were conducted using straw substrate block and rice “Nanjing 46” as research objects. The main types and contents of phenolic acids released in the process of seedling raising with straw substrate block were determined by using liquid chromatography-mass spectrometry to measure the dynamic changes of phenolic acid compounds. The biological toxicity of main phenolic acids was determined by germination test. Furthermore, manganese dioxide was selected as an additive to detect its removal effect on phenolic acids and the improvement effect on seedling raising with straw substrate block. The results showed that: 1) During the 15 d seedling raising period, the concentration of total phenolic acids produced by straw substrate block increased first and then decreased, and the highest concentration was 328 mg/L on the 10th day. The content of *p*-coumaric acid was the highest in the emergence stage (0 to 3 d), followed by ferulic acid, which accounted for about 95% of the main phenolic acids; 2) When the concentration of *p*-coumaric acid reached 200 mg/L and ferulic acid reached 350 mg/L, the germination index of rice seeds decreased significantly; 3) The degradation rates of *p*-coumaric acid and ferulic acid by manganese dioxide were negatively correlated with the phenolic acid concentration. The degradation rates were 49.9% and 69.9% at 100 mg/L, 25.8% and 32.2% at 300 mg/L, respectively; 4) The addition of manganese dioxide in straw substrate block could effectively improve the effect of rice seedling raising, and the plant height, stem diameter, dry weight of aboveground and underground parts were significantly increased. When the additional amount was 0.025%, the effect of seedling raising was the same as commercial substrate. In conclusion, the main phenolic acids released in the early stage of straw substrate seedling were *p*-coumaric acid and ferulic acid. Manganese dioxide had a good degradation effect on them. Adding manganese dioxide to the straw substrate block could significantly improve the rice seedling-raising effect.

Keywords straw substrate block; seedling raising; phenolic acid; autotoxicity; manganese dioxide

水稻是我国重要的粮食作物之一,全国水稻种植面积约3 000万 hm^2 ,其中机插秧面积约占40%^[1]。随着水稻机插种植的不断推广,专业化集中育秧需求快速增长。为解决机插育秧取土困难、劳动力短缺等问题,研发水稻无土育秧基质越来越受到重视^[2-3]。秸秆富含氮、磷、钾等大中量元素,又含有硫、钙、镁等微量元素,是水稻无土育秧的理想原料^[4]。本研究团队前期成功研发了秸秆基育秧基质块,该产品以水稻、小麦等农作物秸秆为原料,经过生物预处理、纤维拆解、吸滤成型等工艺制备而成^[5]。该产品将基质和容器的功能合二为一,既解决了育秧取土困难及其引发的耕层破坏等问题,还避免了塑料秧盘的使用。迄今为止,秸秆基质块产品已在全国多地进行育秧示范推广,取得了良好的应用效果^[6-9]。秸秆腐解过程中释放的酚酸类化合物具有影响其他植物生长的化感效应已经得到广泛证实^[10-13]。研究秸秆基质块育秧过程酚酸释放规律,并降低其对水稻秧苗生长的化感自毒风险,对于推广无土无盘绿色低碳育秧方式具有重要意义。

研究表明不同作物秸秆产生的主要酚酸种类存在明显差异。李晶等^[14]从玉米秸秆腐解液中检测出苯甲酸、对羟基苯甲酸、邻苯二甲酸、香草酸和阿魏酸;刘小民等^[15]检测发现小麦秸秆中含量较高的酚酸为阿魏酸、柠檬酸和肉桂酸;Chung等^[16]在稻秸及稻田土中均检测出了对羟基苯甲酸、阿魏酸、对香豆酸、丁香酸、水杨酸等酚酸物质。高浓度酚酸会损伤植物根系细胞膜,导致根系对水分、养分的吸收能力下降,最终引发光合与呼吸作用下降等连锁效应^[17-19]。因此,如何降低酚酸浓度来减小其化感效应对作物生长造成的影响成为研究的热点^[20]。锰氧化物是一类具有较强氧化性的矿物组分,普遍存在于自然环境中。其中,二氧化锰是最常见的锰氧化物,具有优异的氧化性能,能够有效氧化降解多种有机污染物,如氯苯^[21]、氯酚^[22],以及含酚羟基的抗生素^[23]等。作为一种天然氧化剂,二氧化锰能氧化降解有毒酚类化合物转变为毒性较低的物质,在土壤修复中发挥重要作用^[24]。

秸秆基质块作为新型的育秧基质产品,在水稻育

秧过程中酚酸类物质的释放规律尚不清楚,释放的酚酸种类及其自毒效应有待深入研究。此外,目前关于二氧化锰降解酚酸类化合物功能的研究较少。因此,本研究拟以秸秆基质块为材料,采用液质联用和种子发芽方法,探究育秧过程中酚酸类化合物释放规律及其对水稻的生物毒性;同时选择二氧化锰作为添加剂,检测其对主要酚酸物质的去除效果以及对秸秆基质块育秧质量的改善,以期为秸秆基质块产品的大规模推广应用提供技术及理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试秸秆基质块由海门市红杉树智能科技

有限公司生产,规格为 57.5 cm×27.5 cm×1.2 cm,所用原料为水稻秸秆。水稻秸秆原料、秸秆基质块和对照基质的理化性质见表 1。秸秆基质块产品及育秧效果展示见图 1。供试水稻品种为南粳 46。对照选用淮安市中禾农业科技开发有限公司生产的散装商品基质。育秧场地为江苏省农业科学院日光温室(118.875 510 6°E, 32.033 657 295°N)。化学试剂如没食子酸、肉桂酸、3-苯丙酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸、香草醛、对羟基苯甲酸、对香豆酸和阿魏酸标准品等均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。二氧化锰购自湖南大吉锰业有限公司,纯度>75%。

表 1 水稻秸秆、秸秆基质块和对照基质基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of rice straw, straw substrate block and control substrate

供试材料 Test material	总有机碳/ (g/kg) Total organic carbon	总氮/ (g/kg) Total nitrogen	总磷/ (g/kg) Total phosphorus	总钾/ (g/kg) Total potassium	铵态氮/ (mg/kg) Ammonium nitrogen	硝态氮/ (mg/kg) Nitrate nitrogen	pH	EC / (mS/cm)
水稻秸秆 Rice straw	452.54	9.03	1.20	10.13	26.92	2.46	6.72	1.43
秸秆基质块 Straw substrate block	421.20	10.12	1.51	11.20	242.03	158.36	6.52	1.21
对照基质 Control substrate	243.42	14.58	1.75	8.52	281.46	140.57	7.05	1.52

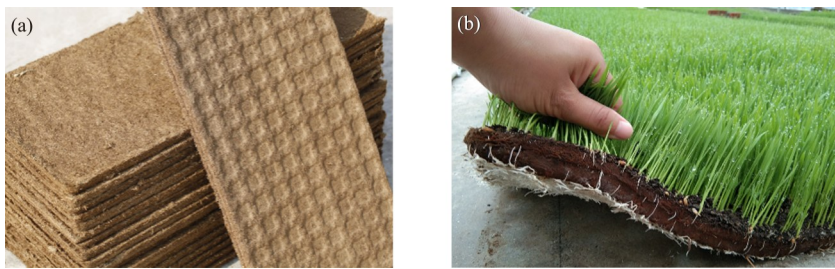


图 1 秸秆基质块产品(a)及育秧效果(b)

Fig. 1 Straw substrate block (a) and seedling raising effect (b)

1.2 试验设计方法及方法

1.2.1 秸秆基质块育秧过程中产生的酚酸种类和含量测定

将基质块平铺于托盘中,浇透水后置于日光温室中放置 15 d。试验期间,水分管理参照实际育秧场景,即保证基质块湿润,不积水。分别于第 0、1、3、5、7、10、13 和 15 天取基质块样品检测总酚酸含量,选取第 0 天

第 3 天样品检测主要酚酸种类和含量。

总酚酸含量的测定采用福林酚法^[25],以没食子酸作为标准溶液。酚酸种类及含量的测定采用 LC-ESI-MS 分析法,色谱仪为 Waters 超高效液相系统 (AcQuity UPLC, Waters, USA),色谱柱采用 Waters HSS T3(100 mm×2.1 mm,1.8 μm)。质谱仪为 Thermo Q Exactive 高分辨质谱,采用电喷雾离

子源(ESI)。

1.2.2 秸秆基质块产生的酚酸生物毒性检测

根据1.2.1检测结果,称取没食子酸、肉桂酸、3-苯丙酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸、香草醛、对羟基苯甲酸、阿魏酸和对香豆酸标准品,配置不同质量浓度的标准液,测定各浓度标准液对水稻种子发芽率以及发芽指数的影响。对香豆酸标准液质量浓度分别为50、100、200、300和400 mg/L,阿魏酸标准液质量浓度分别为50、100、200、350、500、700和1 000 mg/L,没食子酸、肉桂酸、3-苯丙酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸、香草醛和对羟基苯甲酸标准液质量浓度均为10 mg/L。

水稻种子发芽率和发芽指数测定参考标准NY/T 525—2021《有机肥料》^[26]和李敏等^[27]的方法,并做了部分改动。具体如下:吸取10 mL酚酸标准液至装有20粒水稻种子的9 cm培养皿中,28℃避光放置84 h,统计种子发芽率并测定根长,同时用去离子水作对照。种子发芽指数=(处理种子发芽率×种子根长)/(对照种子发芽率×种子根长)×100。

1.2.3 二氧化锰对秸秆基质块中主要酚酸的降解效果测定

配置对香豆酸和阿魏酸标准溶液(300 mg/L),分别向2种酚酸标准液中添加质量浓度0.25%的二氧化锰,充分混匀后静置1 h。样品过滤后取上清,采用福林酚法测定酚酸浓度,计算降解率。

1.2.4 添加二氧化锰对秸秆基质块水稻育秧质量的影响

播种之前在秸秆基质块表面均匀添加不同比例的二氧化锰,添加量分别为基质块干重的0%(T₀)、0.005%(T₁)和0.025%(T₂),对照基质(CK)不添加。稻种播量为150 g/片(盘),每个处理设3个平行。育秧周期为15 d,试验结束后测定水稻出苗率和株高、茎粗、根长、根数、地上干重、地下干重等指标。

1.3 数据处理

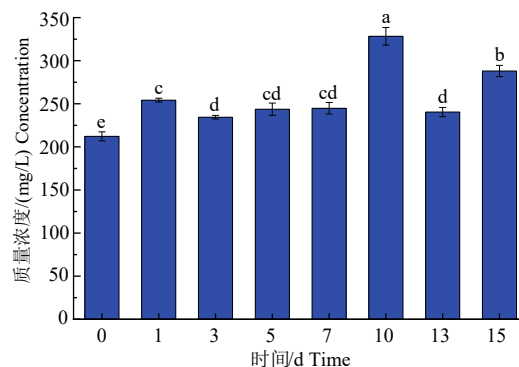
采用Excel软件对数据进行整理,使用Origin软件进行绘图,采用SPSS软件对数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 秸秆基质块育秧过程中产生的总酚酸含量变化

秸秆基质块育秧过程中总酚酸含量随着育秧时

间的变化情况如图2所示。可见随着育秧天数的增加,基质块中总酚酸含量总体呈现逐渐升高的趋势。其中:第0天总酚酸质量浓度最低,数值为212 mg/L;第10天时总酚酸质量浓度最高,达到328 mg/L,增幅为54.7%,随后总酚酸质量浓度有所下降;试验结束时(15 d)总酚酸质量浓度为288 mg/L,与基质块中初始质量浓度相比增加了35.8%。



柱上不同字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同。
Different letters above the bars represent significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below.

图2 基质块中酚酸质量浓度随育秧时间变化结果

Fig. 2 Changes of phenolic acid concentration in straw substrate block with seedling raising time.

2.2 秸秆基质块育秧前期产生的酚酸种类及含量

选取水稻出苗关键期(0~3 d)的基质块样品进行酚酸种类及含量的检测,结果如图3所示。可见育秧前3天,秸秆基质块释放的酚酸主要有没食子酸、肉桂酸、3-苯丙酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸、香草醛、对羟基苯甲酸、阿魏酸和对香豆酸。由图3(a)可见:对香豆酸含量最高,阿魏酸次之,对香豆酸第0天和第3天浓度分别为311和298 mg/L,阿魏酸第0天和第3天浓度分别为132和122 mg/L。由图3(b)可见:对香豆酸和阿魏酸第0天和第3天在酚酸总量中所占比例分别为66.6%、28.3%和67.1%、27.5%,在酚酸总量中合计所占比例约95%,说明对香豆酸和阿魏酸是秸秆基质块育秧过程中释放的主要酚酸物质;没食子酸、肉桂酸、3-苯丙酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸、香草醛和对羟基苯甲酸第0天和第3天质量浓度均在0.05~7.56 mg/L范围内,在酚酸总量中合计所占比例约5%,说明以上9种酚酸在秸秆基质块育秧过程中释放量较少。

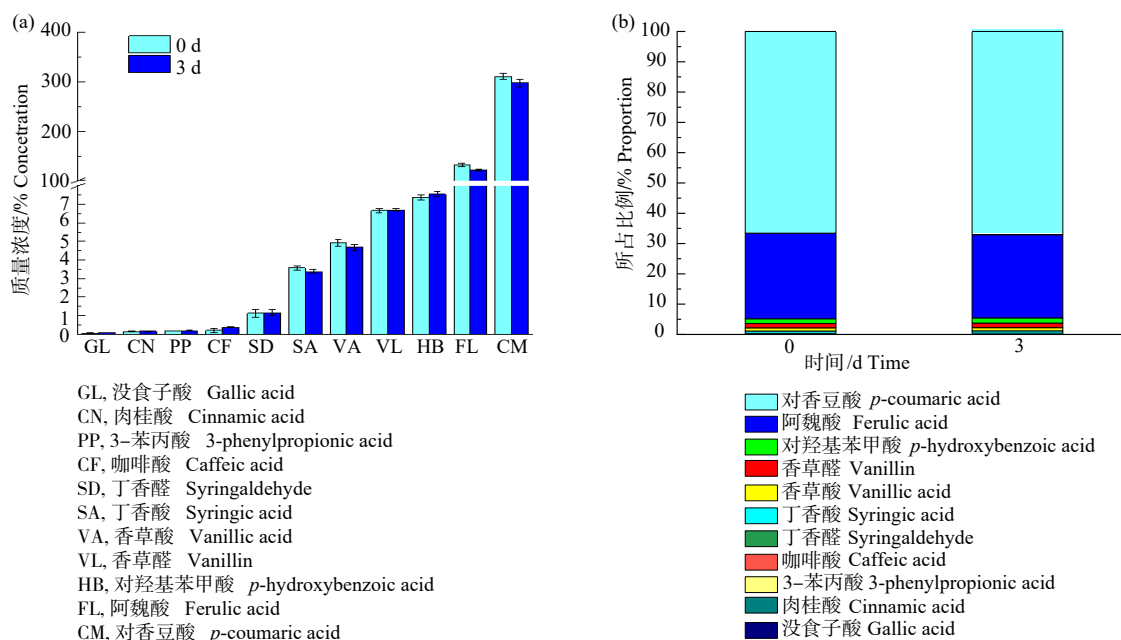


图3 秸秆基质块产生的酚酸种类及质量浓度(a)和所占比例(b)

Fig. 3 Concentrations (a) and proportions (b) of phenolic acids produced by straw substrate block

2.3 秸秆基质块产生的酚酸物质生物毒性

采用水稻种子发芽试验分别检测基质块产生的高浓度酚酸和低浓度酚酸物质对水稻的生物毒性,结果见图4。由图4(a)可见:对香豆酸质量浓度在0~200 mg/L范围内对水稻发芽率基本没有影响,当质量浓度达到300 mg/L时,发芽率显著降低,由对照(0 mg/L)的93.3%减少至32.5%,下降幅度达65.2%,当质量浓度达到400 mg/L则完全抑制水稻发芽。由图4(b)可见:阿魏酸质量浓度在0~350 mg/L范围内对水稻发芽率基本没有影响,当质量浓度达到500 mg/L时,发芽率显著降低,由对照(0 mg/L)的93.3%减少至65.0%,下降幅度达30.3%,当质量浓度达到700 mg/L时,发芽率仅为10%。由图4的发芽指数结果可见:对香豆酸和阿魏酸均表现出“低促高抑”现象,二者分别在0~100 mg/L和0~200 mg/L范围内能提高水稻发芽指数,主要是由于促进了胚根的生长;当对香豆酸和阿魏酸质量浓度分别达到200和350 mg/L时,水稻发芽指数开始降低,分别由对照(0 mg/L)的100%减少至85.6%和84.8%,此时胚根生长开始受到抑制;而当二者质量浓度分别达到300和700 mg/L时,水稻发芽指数仅为10.8%和3.0%,胚根生长受到显著抑制。

由图5可见:基质块中含量较低的9种酚酸在

10 mg/L质量浓度下对水稻发芽影响程度不同,没食子酸和对羟基苯甲酸能提高水稻发芽率和发芽指数,其中对羟基苯甲酸的发芽指数与对照相比差异显著;3-苯丙酸会降低水稻发芽率,但与对照相比差异不显著,因其能够促进水稻胚根生长,所以发芽指数与对照相当;肉桂酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸和香草醛对水稻发芽率无明显影响,但香草醛能显著提高水稻发芽指数,香草酸和肉桂酸也能提高水稻发芽指数,但与对照相比差异不显著。

2.4 二氧化锰对主要酚酸的降解效果

为防止基质块中对香豆酸和阿魏酸对水稻育秧产生生物毒性,利用二氧化锰介导的氧化过程对二者进行转化消减^[28-29]。由图6可见:二氧化锰对两种酚酸的去除效果均随着酚酸浓度增加呈下降趋势;对香豆酸质量浓度为100 mg/L时,二氧化锰对其降解率为44.9%;对香豆酸质量浓度为300 mg/L时,接近水稻出苗关键期(0~3 d)基质块释放的实际浓度,此时二氧化锰对其降解率为25.8%,对香豆酸质量浓度降低至223 mg/L,能显著缓解对水稻种子发芽的抑制作用;阿魏酸质量浓度为100 mg/L时,接近水稻出苗关键期(0~3 d)基质块释放的实际浓度,此时二氧化锰对其降解率为69.9%,阿魏酸质量浓度

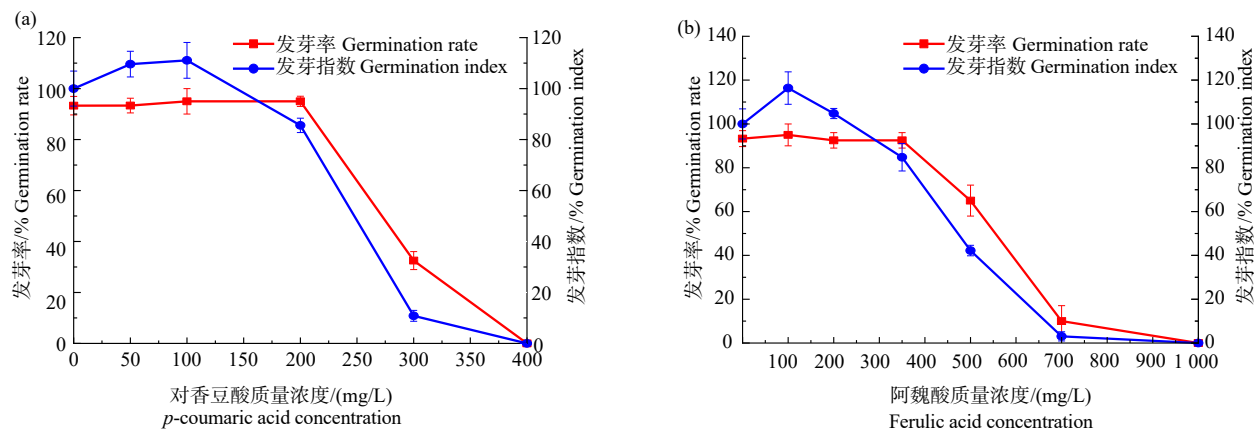
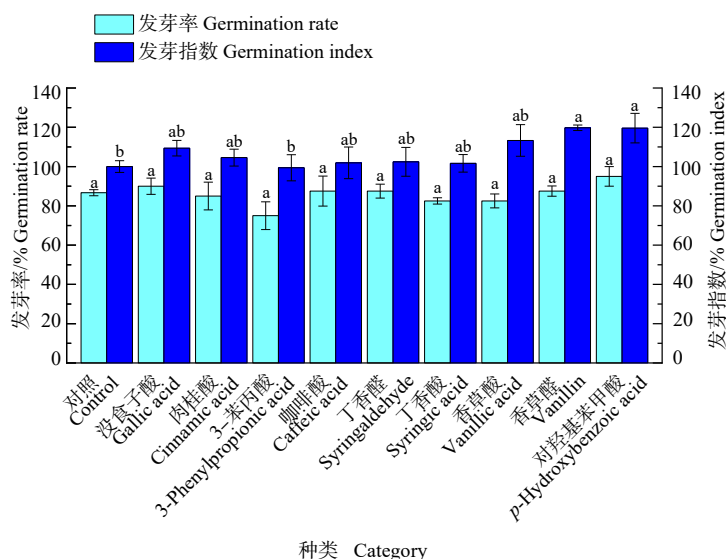


图4 不同质量浓度的对香豆酸(a)和阿魏酸(b)对水稻种子发芽影响

Fig.4 Effects of different concentrations of *p*-coumaric acid (a) and ferulic acid (b) on rice germination



9种酚酸试验浓度均设置为10 mg/L。

The concentrations of nine phenolic acids are set at 10 mg/L.

图5 秸秆基质块产生的低浓度酚酸对水稻种子发芽影响

Fig.5 Effects of low level phenolic acids produced by straw substrate block on rice germination

降低至30 mg/L,能起到促进水稻种子发芽的作用;阿魏酸质量浓度为300 mg/L时,二氧化锰对其降解率为32.2%,阿魏酸质量浓度降低至203 mg/L,对水稻种子发芽无显著影响。

2.5 二氧化锰添加对秸秆基质块育秧质量的影响

为明确二氧化锰在秸秆基质块育秧中的实际效果及适宜添加量,育秧时在基质块表面添加不同比例二氧化锰。从表2结果可知,基质块育秧与对照基质育秧相比,出苗率和成苗数均有所降低,出苗率间无显著差异,但成苗数间差异显著($P < 0.05$)。添加二氧化锰后,基质块的出苗率和成苗

数与对照基质间无显著差异,且随着添加量增加而递增。

从表3结果可知,基质块育秧的水稻株高、茎粗、根长、根数、地上部干重和地下部干重等指标均低于对照基质,且根长和地上部干重这2个指标差异达显著水平($P < 0.05$)。添加二氧化锰后,基质块的各项秧苗素质指标均有所提高,且随着添加量增加而递增。当二氧化锰添加量为0.025%时,基质块秧苗素质指标与对照基质相比均无显著性差异,且株高和根长显著高于未添加二氧化锰的基质块($P < 0.05$)。

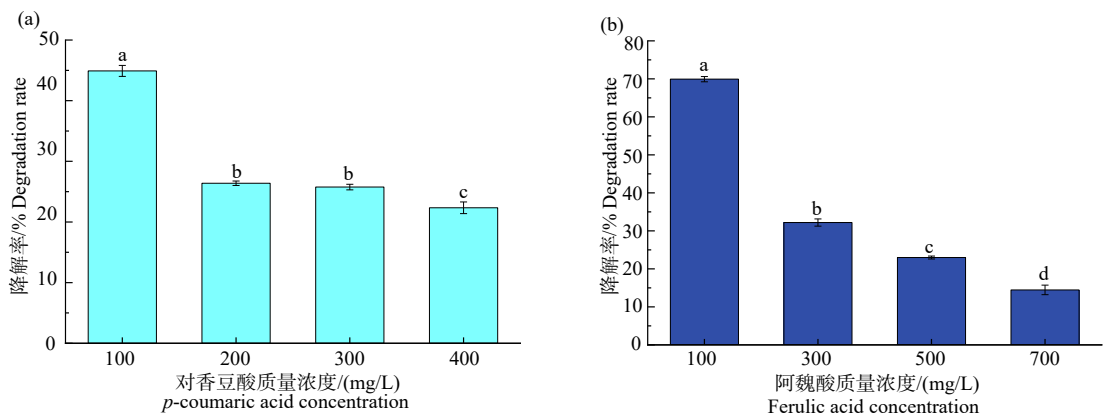


图 6 二氧化锰对不同质量浓度对香豆酸(a)和阿魏酸(b)的降解效果

Fig.6 Degradation effect of manganese dioxide on different concentrations of *p*-coumaric acid (a) and ferulic acid (b)

表 2 不同二氧化锰添加量基质块以及对照基质水稻育秧出苗效果

Table 2 Effects of straw substrate block with different amounts of manganese dioxide addition and control substrate on seedling emergence

指标 Index	CK	T ₀	T ₁	T ₂
出苗率/% Emergence rate	84.3 a	80.2 a	81.7 a	82.3 a
苗数/(株/cm ²) Seedling number	2.5 a	2.2 b	2.3 ab	2.4 ab

注:CK, 对照基质;T₀, 未添加二氧化锰基质块;T₁, 添加 0.005% 二氧化锰基质块;T₂, 添加 0.025% 二氧化锰基质块。同行不同字母表示处理间差异显著(P<0.05)。

Note: CK, control substrate; T₀, straw substrate block without manganese dioxide addition; T₁, straw substrate block with 0.005% manganese dioxide addition; T₂, straw substrate block with 0.025% manganese dioxide addition. The same below. Different letters in the same row represent significant differences among treatments (P<0.05).

表 3 不同二氧化锰添加量基质块以及对照基质水稻育秧秧苗素质

Table 3 Effects of straw substrate block with different amounts of manganese dioxide addition and control substrate on rice seedling quality

处理 Treatment	株高/cm Plant height	茎粗/mm Stem diameter	根长/cm Root length	根数 Root number	地上部干重/g Shoot dry weight	地下部干重/g Root dry weight
CK	13.85 ab	2.18 a	7.55 a	11.5 a	0.027 0 a	0.015 5 a
T ₀	12.58 b	1.97 a	5.97 b	11.7 a	0.021 8 b	0.013 6 a
T ₁	13.03 ab	2.04 a	6.56 b	12.5 a	0.021 9 b	0.015 4 a
T ₂	14.05 a	2.17 a	7.63 a	13.4 a	0.026 7 ab	0.016 7 a

注:同列不同字母表示处理间差异显著(P<0.05)。

Note: Different letters in the same column represent significant differences among treatments (P<0.05).

3 讨论

3.1 秸秆基质块育秧过程中酚酸释放规律

秸秆基质块中的酚酸来源主要是秸秆原料中的木质素在微生物作用下形成的分解产物^[30]。育秧过程中其释放的酚酸总量整体呈缓慢上升趋势,浓度最高可达 328 mg/L,说明在微生物的作用下秸

秆不断分解形成新的酚酸。0~3 d 是水稻出苗的关键期,本研究选择育秧 0 d 和 3 d 的基质块样品进行酚酸检测,结果表明基质块产生的酚酸中,对香豆酸含量最高,阿魏酸次之,二者在酚酸中合计所占比例约 95%,而没食子酸、肉桂酸、3-苯丙酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸、香草醛和对羟基苯甲酸合计所占比例仅约 5%。对香豆酸和阿魏酸在多

种禾本科作物秸秆中广泛存在^[31-32]。朱林等^[33]研究发现,稻草在腐解过程中生成的酚酸化合物主要是对香豆酸和阿魏酸,对香豆酸所占比例约67%,阿魏酸所占比例约13%;Zhang等^[34]也发现,玉米、水稻和小麦三种作物秸秆水解产物中最主要的酚酸均是对香豆酸和阿魏酸,且二者合计所占比例分别为69.31%、58.86%和70.02%。以上结果与本研究结果相似,进一步说明在以水稻、小麦等农作物秸秆为原料的基质块中对香豆酸和阿魏酸是最主要的酚酸物质。

3.2 秸秆基质块产生的酚酸对水稻发芽影响

对香豆酸和阿魏酸作为广泛报道的化感物质,多数研究关注其在作物连作障碍中对植株本身的自毒作用或是对土壤微生物生长的影响^[35-36],二者对于水稻的生物毒性研究较少。本研究发现,对香豆酸浓度在0~200 mg/L,阿魏酸浓度在0~350 mg/L范围对水稻发芽率基本没有影响,而当二者浓度分别达到200和350 mg/L时则会抑制水稻胚根生长,具体表现在发芽指数显著降低。说明对香豆酸和阿魏酸抑制水稻胚根生长的化感效应大于抑制种子萌发的化感效应。李敏等^[27]研究发现,包括对香豆酸和阿魏酸在内的22种酚酸对枸杞胚根生长的抑制浓度均低于种子萌发的抑制浓度。以上结果与本研究结果均表明,采用抑制胚根生长的指标评价酚酸化合物的化感毒性相较发芽率指标更具灵敏性。此外,对香豆酸和阿魏酸浓度分别在0~100 mg/L和0~200 mg/L能促进水稻胚根生长,具体表现在发芽指数相比对照有所增加,表明二者对水稻发芽均表现出“低促高抑”现象。酚酸类化感物质对作物生长具有“低促高抑”的双重作用已成为共识,但是不同种类酚酸对不同作物的效应阈值差异较大^[12-13,15]。基质块育秧过程中,在水稻出苗关键期(0~3 d)对香豆酸浓度最高可达311 mg/L,会对水稻发芽产生毒害,而阿魏酸浓度最高值为132 mg/L,对水稻发芽基本无毒害。包括没食子酸、肉桂酸、3-苯丙酸、咖啡酸、丁香醛、丁香酸、香草酸、香草醛和对羟基苯甲酸在内的9种酚酸在基质块育秧过程中产生的浓度不会对水稻出芽形成毒害。

3.3 二氧化锰对主要酚酸的降解效果以及对秸秆基质块育秧质量的提升

二氧化锰是一种储量丰富且环境友好的金属氧

化物,四价锰及其表面释放的晶格氧均能发生氧化还原反应^[37]。本研究结果表明,二氧化锰能够有效降解对香豆酸和阿魏酸,且相同条件下阿魏酸的降解效果优于对香豆酸。有研究表明,二氧化锰对酚酸的转化作用主要发生在酚羟基部分,且酚羟基邻位含有给电子基团时更易被氧化^[28]。阿魏酸分子在酚羟基邻位含有甲氧基,属于给电子基团,而对香豆酸分子中酚羟基邻位无取代基,因此,阿魏酸更易被二氧化锰氧化,这一结论与本研究结果一致。添加0.25%二氧化锰能够将300 mg/L对香豆酸降解至223 mg/L,降解率为25.8%,显著缓解对水稻发芽的抑制作用;100 mg/L阿魏酸降解率为69.9%,浓度可降至30 mg/L,能起到促进水稻发芽的作用。育秧结果也表明,秸秆基质块中添加二氧化锰能有效提升水稻育秧质量,株高、茎粗、地上部和地下部干重均显著增加,当添加量为0.025%时育秧质量即可达到商品基质水平。

4 结 论

为明确秸秆基质块育秧过程中主要酚酸类化合物释放对水稻的生物毒性,本研究以秸秆基质块为材料进行育秧试验,探究育秧过程中酚酸类化合物释放规律以及主要酚酸对水稻的毒性阈值;同时选择二氧化锰作为添加剂,探究其用于消减酚酸,提升育秧质量的可行性。主要结论如下:

1) 秸秆基质块在育秧过程中释放的酚酸浓度整体呈现缓慢升高趋势,对香豆酸和阿魏酸是基质块中最主要的2种酚酸,二者在育秧前3天合计所占比例约95%;

2) 对香豆酸和阿魏酸对水稻发芽均表现出“低促高抑”现象,二者浓度分别在0~100 mg/L和0~200 mg/L能促进水稻胚根生长,而当二者浓度分别达到200和350 mg/L时则会抑制水稻胚根生长;

3) 二氧化锰能够有效降解对香豆酸和阿魏酸,前者降解效果低于后者,且降解效果与底物浓度呈负相关;

4) 秸秆基质块中添加二氧化锰能有效提升水稻育秧质量,当添加量为0.025%时育秧质量即可达到商品基质水平。

参考文献 References

[1] 李泽华,马旭,李秀昊,陈林海,李宏伟,袁志成.水稻栽植机械化技术研

- 究进展[J]. 农业机械学报, 2018, 49(5): 1-20
- Li Z H, Ma X, Li X H, Chen L T, Li H W, Yuan Z C. Research progress of rice transplanting mechanization [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(5): 1-20 (in Chinese)
- [2] 刘斌, 韩亚男, 袁旭峰, 朱万斌, 王小芬, 崔宗均. 木耳菌糠的5种前处理对水稻育苗基质性质及稻苗生长的影响[J]. 中国农业科学, 2016, 49(16): 3098-3107
- Liu B, Han Y N, Yuan X F, Zhu W B, Wang X F, Cui Z J. Effects of five fungal chaff pretreatment methods on substrate properties and growth of rice seedlings [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2016, 49(16): 3098-3107 (in Chinese)
- [3] 张均华, 黄晶, 徐青山, 朱春权, 汪玮, 孙爱军, 洪小智, 金千瑜. 水稻无土育秧基质研究进展[J]. 中国稻米, 2020, 26(5): 40-44
- Zhang J H, Huang J, Xu Q S, Zhu C Q, Wang W, Sun A J, Hong X Z, Jin Q Y. Research progress of soilless substrate for rice seedling raising [J]. *China Rice*, 2020, 26(5): 40-44 (in Chinese)
- [4] 杜益涵, 陈卓凡, 沈岩, 王秋君, 李廷亮, 黄红英, 陈丹艳. 秸秆和菜籽饼组配制备基质块对水稻秧苗的氮素利用影响[J]. 山西农业大学学报: 自然科学版, 2023, 43(6): 80-88
- Du Y H, Chen Z F, Shen Y, Wang Q J, Li T L, Huang H Y, Chen D Y. Effects of straw and rapeseed cake composite substrate blocks on nitrogen utilization of rice seedlings [J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2023, 43(6): 80-88 (in Chinese)
- [5] 孙恩惠, 黄红英, 曲萍, 雍成, 石祖梁, 李欣欣, 徐跃定. 一种水稻旱育秧用免秧盘秸秆可降解基质块. 中国, ZL202010000411.6[P]. 2021-06-18
- Sun E H, Huang H Y, Qu P, Yong C, Shi Z L, Li X X, Xu Y D. A degradable straw substrate block for dry rice seedling raising without tray. China, ZL202010000411.6[P]. 2021-06-18 (in Chinese)
- [6] Fu B, Sun E H, Yong C, Chen L, Wei Z G, Huang H Y, Gao B, Qu P. Binderless board made from composted rice straw as substrate for rice seedlings [J]. *BioResources*, 2022, 17(3): 5000-5010
- [7] 凌宇飞, 许方甫, 卫平洋, 颜超, 魏海燕, 张洪程, 刘国栋. 水稻秸秆基质块无盘育秧对秧苗素质与栽插质量的影响[J]. 江西农业大学学报, 2021, 43(1): 9-17
- Ling Y F, Xu F F, Wei P Y, Yan C, Wei H Y, Zhang H C, Liu G D. Effects of rice straw matrix board on seedling quality and transplanting quality [J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2021, 43(1): 9-17 (in Chinese)
- [8] 王修玲, 苏昭柏, 徐婕, 陈迪娟, 宋忠俭. 优质粳稻品种南粳5718应用可降解秸秆基质块育秧试验[J]. 现代农业科技, 2023, 4: 26-28
- Wang X L, Su Z B, Xu J, Chen D J, Song Z J. Experiment on seedling raising of high quality japonica rice variety Nanjing 5718 with degradable straw substrate block [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2023, 4: 26-28 (in Chinese)
- [9] 花劲, 朱秋兵, 郜微微, 杨玉萍, 薛根祥, 王国平, 王晓燕, 张晓晨, 王艳, 冯咏芳. 秸秆基质块育秧对机插水稻秧苗素质及产量的影响[J]. 农业科技通讯, 2023(5): 76-78
- Hua J, Zhu Q B, Gao W W, Yang Y P, Xue G X, Wang G P, Wang X Y, Zhang X C, Wang Y, Feng Y F. Effects of straw substrate block on seedling quality and yield of mechanically transplanted rice [J]. *Bulletin of Agricultural Science and Technology*, 2023(5): 76-78 (in Chinese)
- [10] 谢星光, 陈晏, 卜元卿, 戴传超. 酚酸类物质的化感作用研究进展[J]. 生态学报, 2014, 34(22): 6417-6428
- Xie X G, Chen Y, Bu Y Q, Dai C C. A review of allelopathic researches on phenolic acids [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(22): 6417-6428 (in Chinese)
- [11] 余常兵, 胡威, 吕驰驰, 柯奇画, 李银水, 庞静. 添加水稻秸秆对油菜 (*Brassica napus* L.) 幼苗生长的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(3): 253-261
- Yu C B, Hu W, Lv C C, Ke Q H, Li Y S, Pang J. Allelopathic effect of rice straw on rape (*Brassica napus* L.) seedlings [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(3): 253-261 (in Chinese)
- [12] 董淑琦, 翟旭涛, 胡春艳, 郭振宇, 杨雪芳, 宋喜娥, 郭平毅, 原向阳. 小麦秸秆及浸提液对4种谷田杂草的化感防除作用[J]. 中国农业大学学报, 2023, 28(6): 113-123
- Dong S Q, Zhai X T, Hu C Y, Guo Z Y, Yang X F, Song Xi'e, Guo P Y, Yuan X Y. Allelopathic control effects of wheat straw and extracts on four kinds of weeds in foxtail millet field [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2023, 28(6): 113-123 (in Chinese)
- [13] Ho T L, Nguyen V L, Phan L K, Nguyen C T, Nguyen T H D, Van V L, Reid S J. Phytotoxicity in aqueous methanolic extracts of rice against junglerice and total activities of identified phytotoxic compounds [J]. *Annals of Applied Biology*, 2022, 180(2): 196-210
- [14] 李晶, 赵先龙, 乔天长, 顾万荣, 焦健, 李改玲, 罗宁, 魏澍. 秸秆腐解液对玉米幼苗的生理效应及酚酸类化感成分的检测[J]. 核农学报, 2015, 29(9): 1799-1805
- Li J, Zhao X L, Qiao T C, Gu W R, Jiao J, Li G L, Luo N, Wei S. Physiological effects of maize stalk decomposition liquid on seedlings and detection of phenolic allelochemical ingredients [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2015, 29(9): 1799-1805 (in Chinese)
- [15] 刘小民, 许贤, 李秉华, 王贵启, 张焕焕. 小麦秸秆有机酸组分的GC-MS分析及其对牛筋草的化感效应[J]. 河北农业科学, 2016, 20(6): 58-61, 65
- Liu X M, Xu X, Li B H, Wang G Q, Zhang H H. GC-MS analysis of organic acids in wheat straw and allelopathic effects on goosegrass [J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2016, 20(6): 58-61, 65 (in Chinese)
- [16] Chung I M, Ahn J K, Yun S J. Assessment of allelopathic potential of barnyard grass (*Echinochloa crus-galli*) on rice (*Oryza sativa* L.) cultivars [J]. *Crop Protection*, 2001, 20(10): 921-928
- [17] Hou R R, Shi J, Ma X B, Wei H R, Hu J J, Tsang Y F, Gao M T. Effect of phenolic acids derived from rice straw on *Botrytis cinerea* and infection on tomato [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(12): 6555-6563
- [18] Xie Z L, Zhao S, Li Y, Deng Y H, Shi Y B, Chen X Y, Li Y, Li H W, Chen C T, Wang X W, Liu E H, Tu Y C, Shi P, Tong J J, Gutierrez-Beltran E, Li J Y, Bozhkov P V, Qian W Q, Zhou M, Wang W. Phenolic acid-induced phase separation and translation inhibition mediate plant interspecific competition [J]. *Nature Plants*, 2023, 9(9): 1481-1499
- [19] 黄玉茜, 杨劲峰, 梁春浩, 陈琛平一, 刘欣宇, 耿珂睿, 姚玉晨, 张宇, 韩晓日. 香草酸对花生种子萌发、幼苗生长及根际微生物区系的影响[J]. 中国农业科学, 2018, 51(9): 1735-1745
- Huang Y Q, Yang J F, Liang C H, Chen S P Y, Liu X Y, Geng K R, Yao Y C, Zhang Y, Han X R. Effects of vanillic acid on seed germination, seedling growth and rhizosphere microflora of peanut [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2018, 51(9): 1735-1745 (in Chinese)
- [20] 李敏, 张丽叶, 张艳江, 朱娟娟, 马海军. 酚酸类自毒物质微生物降解转化研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(3): 72-78
- Li M, Zhang L Y, Zhang Y J, Zhu J J, Ma H J. Review on the microbial biodegradation and metabolism of autotoxic phenolic acids [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(3): 72-78 (in Chinese)
- [21] Wang X H, Wang S Y, Qu R J, Ge J L, Wang Z Y, Gu C. Enhanced removal of chlorophene and 17 β -estradiol by Mn (III) in a mixture solution with humic acid: Investigation of reaction kinetics and formation of co-oligomerization products [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(22): 13222-13230
- [22] Ge C, Wang X H, Yu F R, Chen H, Fang G D, Wang Y J, Gao J. Mechanistic insight into manganese oxidation induced by sulfite under aerobic condition: Implication of triclosan degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122583

- [23] 刘迪, 李赞, 卢信, 范如芹, 刘丽珠, 高岩, 童非, 张振华. 抗生素在土壤中的环境风险及锰氧化物修复技术的研究进展[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(3): 785-794
- Liu D, Li Y, Lu X, Fan R Q, Liu L Z, Gao Y, Tong F, Zhang Z H. Research progress on environmental risks and remediation of antibiotic contaminated soil by manganese oxide technology[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2020, 36(3): 785-794 (in Chinese)
- [24] Li H, Fu B, Huang H Y, Wu S P, Ge J, Zhang J, Li F Y, Qu P. Catalytic degradation of organic pollutants by manganese oxides: A comprehensive review [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2022, 34(1): 395-406
- [25] 吴萼, 徐宁, 温美娟. 磷钼酸-磷钨酸盐比色法测定土壤中总酚酸含量[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 67-72
- Wu E, Xu N, Wen M J. The measurement of total phenolic acids in soil by phosphomolybdic-phosphotungstic acid phenol reagent colorimetry. *Environmental Chemistry*, 2000, 19(1): 67-72 (in Chinese)
- [26] NY/T 525—2021. 有机肥料[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021
- NY/T 525-2021. Organic fertilizer[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2021 (in Chinese)
- [27] 李敏, 闫兴富, 马丽, 马璐, 时榕. 酚酸类化感自毒物质对枸杞种子萌发的抑制作用[J]. 生态学报, 2020, 40(6): 2072-2079
- Li M, Yan X F, Ma L, Ma L, Shi R. Allelopathic inhibition of phenolic acids on germination of Wolfberry (*Lycium barbarum* Linn)[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, 40(6): 2072-2079 (in Chinese)
- [28] 赵玲, 彭平安. 二氧化锰氧化降解五氯酚的动力学模拟研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 972-977
- Zhao L, Peng P A. Oxidation kinetics of pentachlorophenol by manganese dioxide[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(4): 972-977 (in Chinese)
- [29] Xiao H, Song H Y, Xie H Q, Huang W, Tan J, Wu J Z. Transformation of acetaminophen using manganese dioxide-mediated oxidative processes: Reaction rates and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250-251: 138-146
- [30] Otte B A, Rice C P, Davis B W, Schomberg H H, Mirsky S B, Tully K L. Phenolic acids released to soil during cereal rye cover crop decomposition[J]. *Chemoecology*, 2020, 30(1): 25-34
- [31] Mattila P, Pihlaja J M, Hellström J. Contents of phenolic acids, alkyl- and alkenylresorcinols, and avenanthramides in commercial grain products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(21): 8290-8295
- [32] Qian S Q, Guan T, Li L, Diao E J, Fan J J, Chen S Y, Liang X N. Efficient production of ferulic acid and *p*-coumaric acid from reed straws via combined enzymatic hydrolysis and hydrothermal pretreatment[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2023, 140: 122-131
- [33] 朱林, 张春兰, 沈其荣, 袁飞, 彭宇. 稻草等有机物料腐解过程中酚酸类化合物的动态变化[J]. 土壤学报, 2001, 38(4): 471-475
- Zhu L, Zhang C L, Shen Q R, Yuan F, Peng Y. Phenolic acids in decomposing organic materials[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(4): 471-475 (in Chinese)
- [34] Zhang H, Meng Q X, Zhou Z M, Sun C M, Ren L P. The profile of alkali-soluble phenolic acids in maize stover, and rice and wheat straws[J]. *Journal of Animal and Feed Sciences*, 2007, 16(2): 59-63
- [35] 田给林, 毕艳孟, 孙振钧, 张潞生. 酚酸类物质在作物连作障碍中的化感效应及其调控研究进展[J]. 中国科技论文, 2016, 11(6): 699-705
- Tian G L, Bi Y M, Sun Z J, Zhang L S. Progress in allelopathic effect and regulation of phenolic acids for continuous cropping obstacle system[J]. *China Sciencepaper*, 2016, 11(6): 699-705 (in Chinese)
- [36] Rahman M K U, Tan S C, Ma C L, Wu F Z, Zhou X G. Exogenously applied ferulic acid and *p*-coumaric acid differentially affect cucumber rhizosphere *Trichoderma* spp community structure and abundance[J]. *Plant, Soil and Environment*, 2020, 66(9): 461-467
- [37] Ndayiragije S, Zhang Y F, Zhou Y Q, Song Z, Wang N, Majima T, Zhu L H. Mechanochemically tailoring oxygen vacancies of MnO₂ for efficient degradation of tetrabromobisphenol A with peroxydisulfate[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022, 307: 121168

责任编辑: 杨爱东



第一作者简介: 张晶, 博士, 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所助理研究员。主要从事农业废弃物资源化利用及功能菌剂研发。主持承担江苏省农业科技自主创新资金、江苏省博士后科研资助计划和农业部种养结合重点实验室开放课题等省部级项目3项。以第一作者发表论文8篇, 其中SCI收录3篇。授权发明专利3件, 授权实用新型专利4件。



通讯作者简介: 黄红英, 硕士, 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所研究员, 硕士生导师, 江苏省现代农业产业技术体系畜禽产业体系粪污处理创新团队岗位专家。长期从事规模畜禽养殖污染控制与农业废弃物资源化利用研究。主持承担国家水专项课题、国家重点研发课题、江苏省重点研发、江苏省农业科技自主创新资金和江苏省现代产业体系项目等20余项。发表学术论文70余篇, 其中SCI/EI论文30余篇; 参编著作1部。获国家发明专利授权近50件, 实用新型专利授权10余件, 专利成果转化4件。获部省级主推技术10项, 制定相关地方标准6项。获神农中华农业科技奖一、二等奖各1项, 江苏省科技进步奖二、三等奖各1项, 江苏省农业技术推广奖三等奖1项, 南京市科技进步奖二等奖1项。