

蚯蚓粪的 NH_4^+ 吸附等温线 与 DTA 曲线特征

蒋剑敏 谢 鹏

(中国科学院南京土壤研究所)

舒文英 林文培

(广西农学院畜牧兽医系)

黄福珍

(中国科学院西北水土保持所)

摘 要

本文研究了南宁三种饲料人工饲养的蚯蚓的蚯蚓粪(简称蚓粪)对 NH_4^+ 的吸附等温线,并与武功的蚓粪作比较。蚓粪对 NH_4^+ 的吸附一般大于土壤对 NH_4^+ 的吸附,南宁蚓粪又大于武功蚓粪。蚓粪吸附 NH_4^+ 量的多少与其中有机质含量有关,特别与其中中温放热反应的有机质(即易于分解的有机质)呈正相关。

不同饲料组成对蚓粪吸 NH_4^+ 等温线的参数影响不同。在 Langmuir 方程中与结合能常数有关的 K 值的次序为:

纯牛粪 > 牛粪 + 烂橙果 > 牛粪 + 草菇培养基脚料

而与最大吸附量有关的 M 值的次序为:

牛粪 + 烂橙果 > 纯牛粪 > 牛粪 + 草菇培养基脚料

而以 K 与 M 的总的效应表示的 b 值的次序为:

纯牛粪 > 牛粪 + 烂橙果 > 牛粪 + 草菇培养基脚料

因此,牛粪不仅是一个良好的蚯蚓饲料,并且可使蚓粪具有良好的保 NH_4^+ 力,成为一种有效的吸附剂。

蚯蚓是一种土壤生物资源。蚯蚓既可药用,又可食用,并且还是良好的家禽、家畜和水产的饲料。蚓粪既可除臭脱色,又可改良土壤结构,增加肥力。蚯蚓的活动既可疏松、搬运土壤,又可处理生活垃圾及工厂的某些有机废物^[2]。因此,蚯蚓是一种多功能的土壤生物资源。

蚓粪的除臭脱色作用与作为花卉等肥料的功用,都与其吸附作用有关。土壤与矿物对 NH_4^+ 的吸附等温线与特点已引起人们的重视^[1,3,4,5,9]。然而蚓粪的吸附等温线,在文献中尚未见报道。本文研究了两种土壤上人工饲养蚯蚓的蚓粪的吸附 NH_4^+ 的特点和饲料组成的改变对它的影响,并用差热分析研究蚓粪中有机质的特点。

一、供试样品与方法

供试样品计有广西南宁蚓粪三个,陕西武功蚓粪一个。南宁蚓粪系赤红壤地区的牛粪饲养北星二号蚯蚓的蚓粪,分三个处理: 南宁蚓粪 1,系用纯牛粪饲养;南宁蚓粪 2,系在牛粪中加 10% 草菇培养基脚料;南宁蚓粪 3,系在牛粪中加相当于蚯蚓重 10% 的烂橙果饲养的蚓粪。以上每处理都重复 2—3 次,并进行蚯蚓生长、发育的观察与记录,将获得的每一处理中各重复的蚓粪风干,均匀取样后等量混合制成均匀的混合样品,在红外灯下烘干,粉碎,过 60 孔筛待用。武功蚓粪系垆土区的牛粪饲养赤子爱胜蚓的蚓粪。

NH_4^+ 吸附等温线用平衡法测定,称蚓粪样品 8 份于 8 个已知重量的离心管中,每份重 0.5000 克,分别加入浓度为 0.0020, 0.0050, 0.0100, 0.0140, 0.0200, 0.0400, 0.0800, 0.1600 mol/L 的 NH_4Cl 溶液 10 ml (pH6.0), 保持水: 蚓粪=20, 在恒温室 $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下振荡 1 小时, 然后离心分离上清液, 吸取一定量上清液, 用开氏半微量定 N 仪测定 HN_4^+ 量, 是为 NH_4^+ 的平衡浓度, 以 mol/L 表示。为了避免有机质的水解, 开氏瓶中加入的 NaOH 碱量要少, 不使碱浓度超过 0.2 mol/L。根据加入的 NH_4^+ 量与上清液中 NH_4^+ 量之差, 可计算样品对 NH_4^+ 的吸附量, 以 meq/100g 表示。

NH_4^+ 解吸等温线的测定, 系把吸附试验中的各个样品称重后求出残留液中的 NH_4^+ 量, 然后在每样品中加 10 ml 0.04 mol/L KCl (pH6.0), 在温度为 $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温条件下振荡 1 小时, 再次离心分离上清液, 测定第二次上清液中的 NH_4^+ 量, 减去残留液中的 NH_4^+ 量, 即为 NH_4^+ 解吸量。

在吸附与解吸试验中, 每 8 个系列浓度的处理中, 根据情况进行全部重复或部分重复。

差热分析系用日本岛津 DTA-30 测定。在铂坩锅中进行, 中性体用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 称样 20.0 mg, 系用 mettler Ac 100 型全自动分析天平称取, 记录仪的灵敏度用 $\pm 250 \mu\text{V}$, 记录纸走速为 1.25 mm/min, 升温速度为 $15^\circ/\text{min}$, 每个样品都测定到 1000°C 。

二、结果与讨论

(一) 蚓粪的吸附等温线

蚯蚓粪对 NH_4^+ 的吸附特征, 可用吸附等温线表示(见图 1), 横坐标为加入的 NH_4Cl 液与蚓粪作用后的 NH_4^+ 平衡浓度, 纵坐标为蚓粪的吸附 NH_4^+ 量。由图可见, 广西南宁三个处理的蚓粪的吸 NH_4^+ 等温线的位置都比陕西武功的蚓粪为高。如把蚓粪的吸 NH_4^+ 等温线与我国主要土壤的吸 NH_4^+ 等温线(图 2)比较可见, 赤红壤地区的蚓粪的吸 NH_4^+ 等温线的位置比它南面的砖红壤与北面的红壤都高出很多, 在低平衡浓度时接近东北黑土的吸附量, 而在高平衡浓度时, 甚至超过东北黑土的吸 NH_4^+ 量。垆土地区的蚓粪吸 NH_4^+ 等温线, 则与垆土相近而略高。

以上这种差异可能与蚓粪中的有机质含量不同有关。赤红壤区蚓粪的有机质含量在 47—68.5% 之间, 而垆土区的只有 14.6%。将蚓粪有机质含量与用内插法求得的 0.1 mol/L 平衡浓度时的 NH_4^+ 吸附量 (meq/100g) 进行相关分析, 结果 ($n=4$) 表明, $r=0.913$, 说明蚓粪中有机质含量的增加可能是它的吸 NH_4^+ 量增加的主要原因。

蚓粪对 NH_4^+ 的吸附等温线, 既可拟合 Langmuir 方程式 ($1/y = b1/x + a$), 又可拟合 Freundlich 方程式 ($\text{Lny} = b \times \text{Lnx} + a$) (表 1), 从相关系数看, 甚至 Freu-

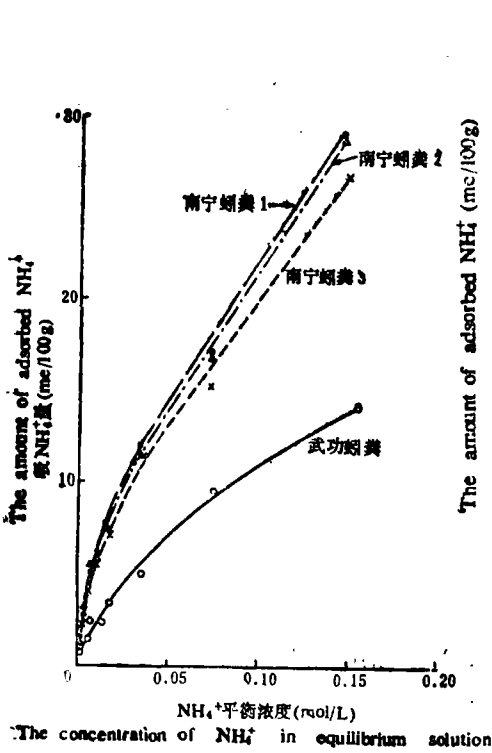


图 1 蚓粪的 NH₄⁺ 吸附等温线

Fig. 1 NH₄⁺ adsorption isotherms of earthworm casts

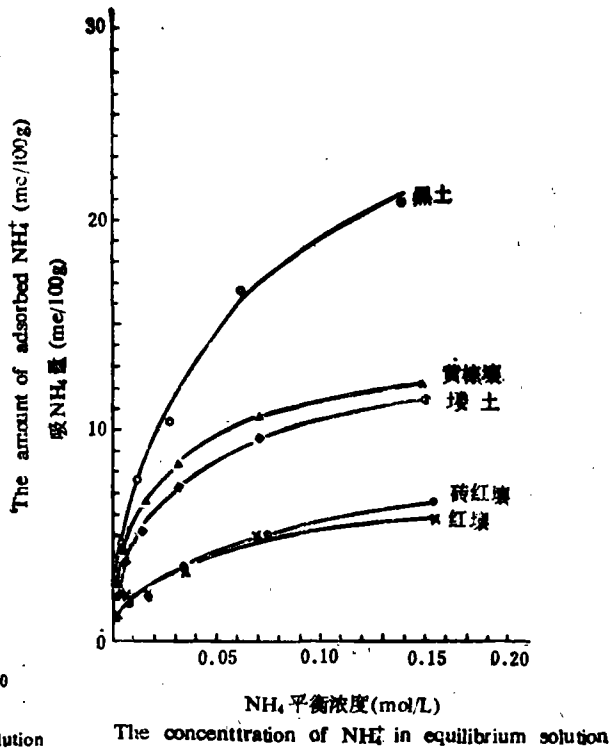


图 2 土壤的 NH₄⁺ 吸附等温线

Fig. 2 NH₄⁺ adsorption isotherms of soils

表 1 蚓粪的 NH₄⁺ 吸附等温线

Table 1 NH₄⁺ adsorption isotherm of earthworm casts

处 理 Treatment	Langmuir 方程		Freundlich 方程	
	$1/y = b/x + a$	r	$Lny = bLn x + a$	r
南宁蚓粪 1	$1/y = 0.00067/x + 0.082$	0.979***	$Lny = 0.597Ln x + 4.49$	0.999***
南宁蚓粪 2	$1/y = 0.00093/x + 0.050$	0.996***	$Lny = 0.618Ln x + 4.59$	0.990***
南宁蚓粪 3	$1/y = 0.00076/x + 0.087$	0.980***	$Lny = 0.599Ln x + 4.40$	0.998***
武功蚓粪	$1/y = 0.00173/x + 0.172$	0.977***	$Lny = 0.622Ln x + 3.76$	0.996***

Freundlich 方程式更适合些。

Langmuir 方程是单分子吸附的模型, Freundlich 方程是一个指数的经验方程。蚓粪的 NH₄⁺ 吸附等温线拟合 Freundlich 方程比 Langmuir 方程好, 说明蚓粪可能不仅是单分子吸附, 而且还可能有不同的表面。但是 Freundlich 方程的两个常数的物理意义没有 Langmuir 方程明确, 因此人们往往用 Langmuir 方程的参数来进行比较研究。Langmuir 方程中的 $K(=1/bM)$ 为与结合能有关的常数, $M(=1/a)$ 为最大吸附量。

表 2 蚓粪与土壤吸 NH_4^+ 等温线的参数Table 2 Langmuir parameters for NH_4^+ adsorption isotherm of earthworm casts and soils

样 品 Samples	K	M	b*
南宁蚓粪 1	120.5	12.4	1494
南宁蚓粪 2	51.4	19.9	1023
南宁蚓粪 3	115.3	11.4	1314
武功蚓粪	99.2	5.8	575
黑土(嫩江)	117.9	14.8	1745
壤土(武功)	98.7	9.9	977
黄棕壤(南京)	127.5	10.9	1390
红壤(进贤)	83.8	4.8	402
砖红壤(徐闻)	81.3	5.1	415

* $b = K \cdot M$.

表 3 蚓粪吸 NH_4^+ 等温线(双表面方程)的参数Table 3 Parameters of two surface Langmuir equation for NH_4^+ adsorption isotherms of earthworm casts

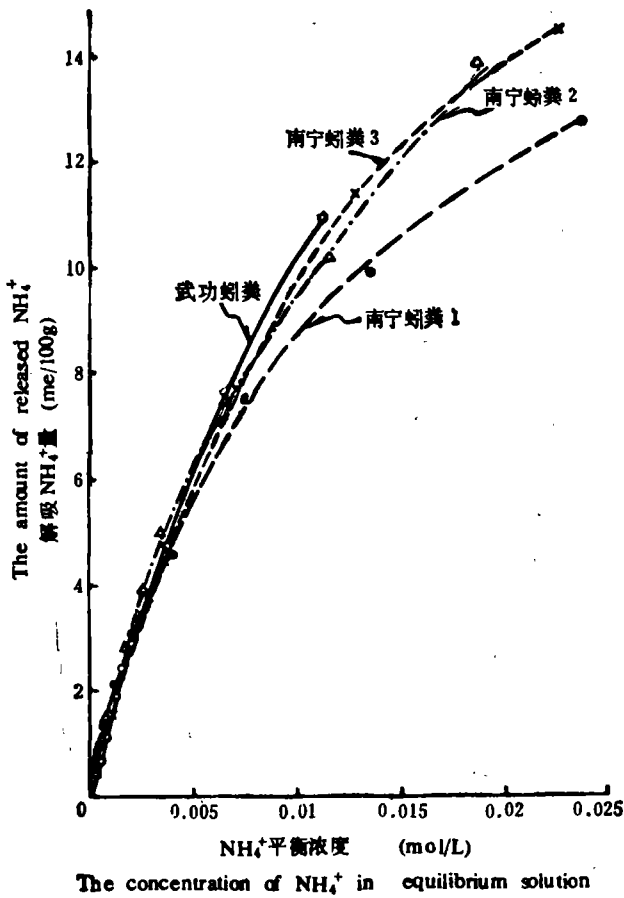
样 品 Samples	K_1	M_1	b_1	K_2	M_2	b_2	$K_1 + K_2$	$M_1 + M_2$	$b_1 + b_2$
南宁蚓粪 1	164.2	6.3	1035	7.5	44.3	332	171.7	50.6	1367
南宁蚓粪 2	110.1	7.5	826	6.6	45.1	298	116.7	52.6	1124
南宁蚓粪 3	158.4	5.7	903	7.5	41.0	307	165.9	46.7	1210
武功蚓粪	161.6	2.6	420	4.7	30.1	142	166.3	32.7	562

武功的蚓粪的 K 值与壤土相近, M 值甚至比壤土还小。南宁蚓粪的 K 值在 51—120 之间, 与其北面的红壤 (K 为 84) 和南面的砖红壤 (K 为 81) 比较后可见 (表 2), 用牛粪饲养所获得的蚓粪, 对 NH_4^+ 的结合能可显著地高于红壤与砖红壤对 NH_4^+ 的结合能, 而与南京黄棕壤与东北黑土的结合能相近, 最大吸附量 M 也比红壤与砖红壤为高, 并接近黑土的 M 。这看来主要与蚓粪中有机质的多少与质量有关。

由于应用单表面 Langmuir 方程来描述实验数据有局限性, 特别是 M 值往往偏低。因此在 P 吸附的研究中开始应用双表面 Langmuir 方程^[9]。近来曾应用 Sposito (1982) 方法^[10] 计算得的双表面 Langmuir 方程中的 4 个常数来描述我国土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附性能^[11]。蚓粪的 NH_4^+ 吸附等温线的双表面 Langmuir 方程的 4 个常数如表 3 所示。

把单表面区分成双表面后可见, 二个表面 b 值之和与一个表面的 b 值的变化趋势一致, $r = 0.971^*(N = 4)$, 进一步分析 b 值, 第一个表面占 75% 左右, 第二个表面仅占 25% 左右。一般第一个表面的 K 值大而 M 值小, 第二个表面则相反, K 值小而 M 值大。南宁蚓粪第一个表面的 K_1 值占总结合能的 95% 左右, 而武功蚓粪第一个表面的 K_1 值占的百分数更大, 可达 97%。南宁蚓粪第一个表面的 M_1 约占总最大吸附量的 13% 左右, 武功蚓粪的 M_1 仅占 8%。

在牛粪饲料中加入草菇培养基下脚料与烂橙果都使 K 值降低, 尤以草菇培养基脚料的作用最显著。可见牛粪是一种很好的饲料, 不但对蚯蚓的生长发育起良好作用, 而且对

图3 蚓粪的 NH_4^+ 解吸等温线Fig. 3 NH_4^+ release isotherms of earthworm casts

蚯蚓粪的吸附 NH_4^+ 的作用,也有良好的影响,可以显著改善土壤的吸附作用。草菇培养基脚料与烂橙果可代替部分牛粪饲养蚯蚓,但降低蚓粪对 NH_4^+ 的结合能。

(二) 蚓粪的解吸等温线

将测定了 NH_4^+ 吸附等温线的样品,用 0.04M KCl 解吸出 NH_4^+ , 扣除样品中残留液中保存的 NH_4^+ 量后,即为 NH_4^+ 解吸量。将解吸量对当时的平衡液中 NH_4^+ 的浓度作图,可得蚓粪的 NH_4^+ 解吸等温线(图3)。

由图可见,南宁蚓粪与武功蚓粪在 NH_4^+ 的吸附等温线中的区别,在 NH_4^+ 的解吸等温线中仍旧保留,但趋势相反。这表明有机质含量高的蚓粪有显著的保 NH_4^+ 力。

在南宁蚓粪中,用纯牛粪饲养的蚓粪的 NH_4^+ 解吸作用小于在牛粪中加草菇培养基脚料或烂橙果的饲料,表明牛粪饲料可使蚓粪成为良好保 NH_4^+ 力的有机无机复合体,而草菇培养基脚料与烂橙果能降低蚓粪吸附 NH_4^+ 的结合能而使所保持的 NH_4^+ 易于释放。

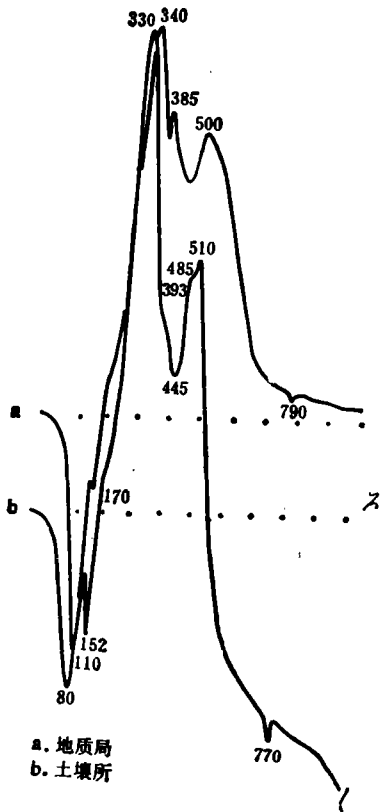


图 4 不同仪器的 DTA 曲线

Fig. 4 The DTA curve in different apparatus
a Ministry of Geometry
b Institute of Soil Science

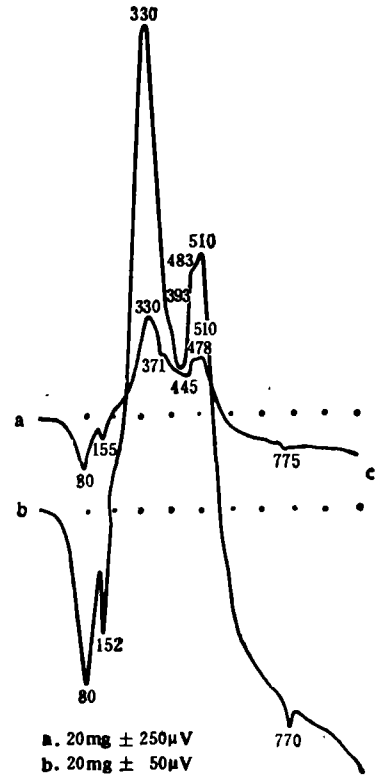


图 5 灵敏度对蚓粪(武功) DTA 的影响

Fig. 5 The influence of sensitivity on DTA
curve of earthworm casts (Wugong)

(三) 蚓粪的差热分析曲线

在腐殖酸化学中,新近已用差热分析(DTA)曲线描述腐殖酸的特点^[7],但尚未见有关蚓粪的差热曲线的研究论文。为了解蚓粪吸 NH_4^+ 等温线与有机质热稳定性的关系,我们研究了蚓粪的差热分析曲线。

用差热分析来研究时,只有在试验条件严格一致的情况下,才能得到可靠的可以比较的结果。

例如,我们曾用两台日本岛津的差热分析仪分析同一个蚓粪样品(武功蚓粪)(图4)。

从图可见,差热曲线大体上相同,都有失吸湿水时的低温吸热双谷(100℃左右),有机质分解时的中温放热峰(330℃左右),高温放热峰(500℃左右)及 CaCO_3 分解时的高温吸热谷(780℃左右)。但仔细比较,还是有所区别,如第一吸热谷的温度可相差30℃,中温放热峰也可相差10℃,次峰可明显(385℃)或不明显(393℃),高温放热峰可呈单峰(500℃)或双峰(483, 510℃)。

同一个仪器,灵敏度大小不同,反应峰的多少也不同(图5)。灵敏度增加可使峰值增大,但峰的数量可能减少,因此宜用适当的灵敏度进行比较研究。

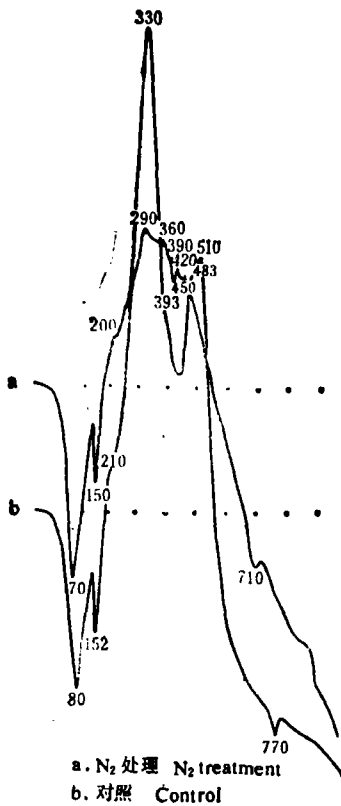


图 6 充 N_2 对蚓粪(武功) DTA 的影响

Fig. 6 The influence of N_2 inlet on the DTA curves of earthworm casts (Wugong)

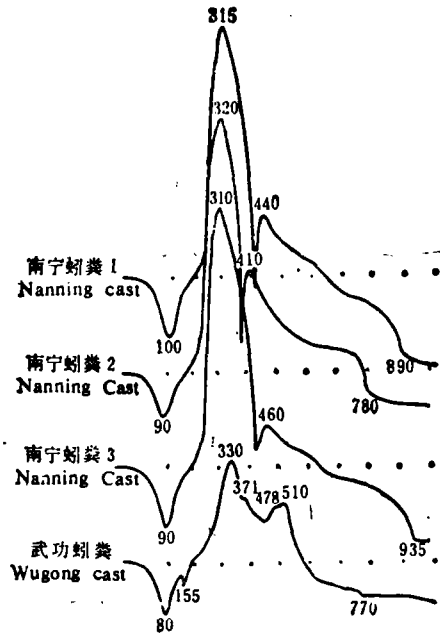


图 7 饲料对蚓粪 DTA 的影响

Fig. 7 The influence of fodder on DTA curves of earthworm casts

差热分析可在充 N_2 的条件下进行(图 6)。惰性气体有使反应温度下降的作用。同时,也抑止氧化,减小峰值,但可增加个别放热峰。因此,除必要时需充 N_2 进行分析外,一般不必使用充 N_2 法来进行蚓粪的研究。

用牛粪饲养的蚯蚓所排泄的蚓粪的差热曲线南北两地有所不同。南宁蚓粪(1号)在低温区 100°C 有一个失吸湿水的吸热谷,中温(315°C)与高温(440°C)各有一个放热峰。而武功蚓粪的反应都以双峰存在,低温区有 80°C 与 155°C 两个吸热谷,但以前者为主,中温区有 330°C 与 371°C 两个放热峰,也以前者为主,高温区有 478°C 与 510°C 两个放热峰而以后者为主(图 7)。总的来说,以上反应的低温吸热反应与失去吸湿水有关;中温放热反应与有机分子周围的脂肪族部分的破坏有关,也可能是脱羧基作用;高温放热反应与芳香核的改变有关,也可能是氧化作用^[7]。但南北两地蚓粪差热曲线的区别,是由于蚓粪中腐殖酸的特性不同所引起的,还是由于蚓粪腐殖酸结合的矿物的不同所引起的,还是与二者都有关,有待进一步研究。

在牛粪饲料中添加草菇培养基脚料(图 7 南宁 2 号)或烂橙果(南宁 3 号)可使蚓粪的差热曲线发生变化。首先使脱吸湿水的温度有些下降,由 100°C 下降到 90°C ,说明两者都可使吸附水分的能力降低。其次使高温放热反应的温度发生变化,草菇培养基脚料使

表 4 蚓粪差热曲线与有机质和 NH_4^+ 吸附量的关系Table 4 The relationship between DTA of earthworm cast and organic matter or NH_4^+ adsorption

样品 Sample	有机质(%) O. M.	吸 NH_4^+ 量 (meq/100g) ¹⁾ Adsorbed NH_4^+	低温吸热谷 (g) ²⁾ Low temperature endothermic valley	中温放热峰 (g) ²⁾ Middle temperature exothermic peak	高温放热峰 (g) ²⁾ High temperature exothermic peak	中、高温放热峰 (g) ²⁾ Middle+High temperature exothermic peak
南宁蚓粪 1	66.6	21.61	0.0151	0.0912	0.0125	0.1138
南宁蚓粪 2	47.0	21.31	0.0106	0.0804	0.0519	0.1323
南宁蚓粪 3	68.5	20.78	0.0136	0.0957	0.0151	0.1108
武功蚓粪	14.6	10.81	0.0118	0.0397	0.0157	0.0564

1) 0.1mol/L 平衡浓度时的吸 NH_4^+ 量。

2) 用纸称重法相对比较面积的大小。

高温反应温度降低(由 440℃ 下降到 410℃), 而烂橙果则使高温反应温度上升(由 440℃ 上升到 460℃)。这表明, 饲料搭配不仅可以影响蚯蚓的生长发育, 而且可以影响蚓粪的质量。

蚓粪的差热曲线上一谷二峰与有机质含量有何关系呢? 我们把谷、峰的面积用纸称重法作相对定量, 并与其有机质含量作相关分析(表 4)。

由表可见, 低温吸热谷、中温放热峰与高温放热峰三者之中与有机质有关的只有中温放热峰, r 为 0.987*。可见饲料首先影响蚓粪差热曲线中的中温放热部分, 即易于分解的有机质, 它随蚓粪中有机质含量的增加而增加。

蚓粪吸附 NH_4^+ 能力的大小主要与差热曲线上中温放热的有机质有关 ($r = 0.959^*$), 也与中、高温放热的有机质之和有关 ($r = 0.960^*$)。

三、结 论

蚓粪对 NH_4^+ 的吸附一般显著大于相应土壤对 NH_4^+ 的吸附。蚓粪保 NH_4^+ 力较高与其中有机质数量较多有关, 特别是与中温分解的有机质较多有关。

蚓粪对 NH_4^+ 的吸附与解吸受饲料品种的影响。牛粪饲料有利于蚓粪对 NH_4^+ 的保持(吸附多而解吸少)。草菇培养基脚料与烂橙果可减少蚓粪对 NH_4^+ 的吸附与增加对 NH_4^+ 的解吸。

可用不充 N_2 的差热曲线研究蚓粪中有机质的热稳定情况。赤红壤区蚓粪中有机质在热分解时为单峰, 武功蚓粪中有机质热分解时具双峰特征。武功蚓粪中有机质高温分解温度比南宁的高, 可能与有机无机复合作用有关。草菇培养基脚料与烂橙果饲料可使蚓粪保存吸湿水的能力降低, 这与 NH_4^+ 易于解吸可能有关。在牛粪饲料中添加草菇培养基脚料与烂橙果, 可改变蚓粪中高温分解有机质的温度, 表明已改变有机质或与土壤结合的性质。

参 考 文 献

- [1] 谢鹏、蒋剑敏、熊毅, 1988: 我国几种主要土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征。土壤学报, 第 25 卷 2 期, 175—183 页。
- [2] 蒋剑敏, 1985: 蚯蚓与土壤肥力。土壤, 第 17 卷 4 期, 169—176 页。
- [3] 虞锁富、陈家坊, 1982: 土壤从 $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{++}$ 二元溶液中吸附铵。土壤学报, 第 19 卷 3 期, 248—256 页。
- [4] Hiroki Imai and Hideo Okajima, 1980: Studies on the nutrient retention power of soils (II) The effect of anion adsorption and gypsum formation on ammonium retention by soils. *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 26: 326—327.
- [5] Nychas, A. E., 1984: On the determination of the constant parameters of the "two surface" Langmuir equation. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147:584—591.
- [6] Okamura, Y. and Wada, K., 1984: Ammonium-calcium exchange equilibria in soils and weathered pumices that differ in cation exchange materials. *J. Soil Sci.*, 35:387—396.
- [7] Orlov, D. S., 1985: Humus acids of soils. 209—229. A. A. Balkema/Rotterdam.
- [8] Sposito, G., 1982: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 1147—1152.
- [9] Weber, M. A. Barbarich, K. A. and Westfall, D. G., 1983: Ammonium adsorption by a zeolite in a static and a dynamic system. *J. Environ. Qual.*, 12:549—552.

NH_4^+ ADSORPTION ISOTHERMS OF EARTHWORM CASTS AND THEIR CHARACTERISTICS OF DTA CURVE

Jiang Jianmin, Xie Peng

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Shu Wenying, Lin Wenpei

(*Guangxi Agricultural College*)

Huang Fuzhen

(*Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica*)

Summary

NH_4^+ adsorption isotherms of wormcasts obtained from earthworms fed with three different fodders in Nanning were studied, and compared with the characteristics of those of the wormcasts from Wugong. The NH_4^+ adsorption capacity of wormcasts was ordinarily larger than that of soils. The NH_4^+ adsorption capacity of Nanning casts was larger than that of Wugong. The amount of NH_4^+ adsorbed by wormcasts seemed to be related to the organic matter contained in wormcasts, especially to the organic matter of middle temperature exothermic peak in DTA curve. The parameters of NH_4^+ adsorption isotherms of wormcasts from different fodders were different. In Langmuir equation, the constants K for NH_4^+ adsorption isotherms of wormcasts derived from different fodders which were related to the bonding energy, were in the order of pure cattle manure > cattle manure + spoiled orange > cattle manure + residue of straw mushroom culture medium. While the parameters M , which were the adsorption maximum or total amount of solute capable of being adsorbed, were in the order of cattle manure + residue of straw mushroom culture medium > pure cattle manure > cattle manure + spoiled orange. The parameters b , which were indicated by the total effect of K and M , were in the order of pure cattle manure > cattle manure + spoiled orange > cattle manure + residue of straw mushroom culture medium.

It is indicated that the cattle manure can not only be used as a good fodder for earthworms, but also be favorable for the high adsorption of NH_4^+ by wormcasts, thereby forming a valuable adsorbent in soil.