

植物残体腐解过程 腐解物热解特征的研究*

白锦麟 张一平 陈思根 杜建军 李叙勇 杜建平

(西北农业大学, 712100)

摘 要

本文应用差热(DTA)、热重(TG)和微商热重(DTG)分析技术,研究植物残体腐解过程能态的动态变化规律。结果表明,DTA曲线上330℃放热峰是有机质热解的主要特征峰,用该峰的焓变(ΔH)大小表征有机残体能态的相对高低,得到有机残体腐解过程能态的动态变化特征为:在宏观整体上表现为放能过程,但在局部阶段呈现吸能与放能的交替。整个腐解过程依据能量变化特征,可依次划分为波动起伏—急剧下降—趋于平稳三个阶段。焓变与有机碳(%)呈极显著相关,N素可加速腐解过程的进行,并增加波动起伏阶段能态的波动幅度,缩短急剧下降阶段,导致能态趋于平稳阶段的提前。全部腐解在试验条件下11个月基本完成。TG和DTG曲线与DTA具有相同的特征。

关键词 有机残体,腐解过程,腐解物,热分析,能态特征

土壤中植物残体腐解过程的能量问题是一个重要而又复杂的问题^[1,2]。虽进行过一些研究,但未获得一致而公认的结论^[2,7,8,13]。我们曾用氧弹量热计测定植物残体腐解过程腐解物的热值(表征能态)的方法,研究过植物残体腐解过程能态变化特征^[2],得到了与他人不完全相同的结论,表明该问题的规律并未得到充分揭示。又鉴于一些学者借助于热分析方法对土壤有机物质的研究结果表明,该方法不仅可以获得腐殖物质分子结构有价值的资料,而且还可以估价有机物质的腐殖化程度^[1,11]。据此,本文在以往研究基础上选用热分析测试手段,沿用动态的研究方法,对植物残体腐解过程腐解物的热分解特性进行探讨,为更深入地研究腐解过程的能态问题探索新的途径并积累新的资料。

一、试样及测试方法

植物物料取成熟玉米秸秆,洗净,50℃烘干,粉碎过0.5mm筛。所用土壤系红油土(C:9.8g/kg土, N:1.00g/kg土),采自西北农业大学有机质转化定位试验地,土壤经风干过1mm筛。

试验设置:土壤+植物物料(PS);土壤+植物物料+尿素(Psu);土壤对照(CK)三个处理,重复三次。植物物料按土壤重量8%加入^[3]。尿素用量按秸秆C/N调节到30计算。各处理样品按120g装入沙滤管,于小麦播前(10月初)埋入所选试验小区中,覆土约8cm。

* 本文系高等学校博士学科点专项科研基金资助课题。

定期取样(1个月),将相同处理的重复样混合,风干,过0.25mm筛,于60℃烘干后置于干燥器内备用。样品按取样月数顺序编号(1—16)。

DTA、TG、DTG 分析用岛津 DT-30B 型热分析仪测定,试样气氛为静态空气。DTA 称样 20.00 mg, TG 称样 10.0mg, 参比物为 Al_2O_3 。焓变(ΔH)依据 $\Delta H = \frac{A}{K \cdot m}$ 关系式计算^[4], 其中 A 为峰(谷)面积(mm^2), m 为样品重(mg), K 为标定常数, 用苯甲酸标定测得 $K = 145.27 mm^2/J$ 。土壤有机碳用重铬酸钾容量法,全氮用开氏法测定。重复 2 次,全氮测定未包括 NO_3^-N 。

二、结果与讨论

(一) 植物残体腐解过程腐解物热分析曲线特征

各处理不同腐解时期样品的 DTA 曲线(图 1)表明,各 DTA 曲线基本相似,其共同点是在 55—65℃有一吸热谷,328—337℃有一显著放热峰,416—464℃、500—520℃出现肩状放热峰。

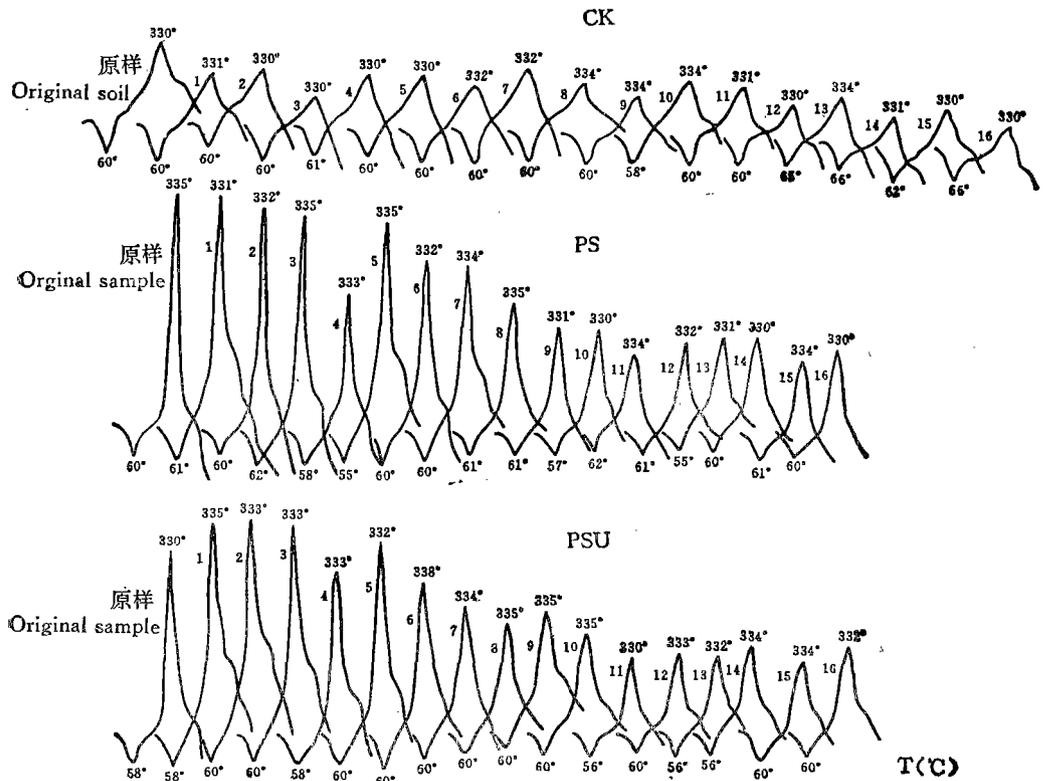


图 1 植物残体腐解过程中各样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of samples of plant residues during decay process

55—65℃较低温度下形成的吸热谷,显然是由于样品中吸湿水的损失造成的。该谷与残体腐解过程的特征无紧密联系。

328—337℃(简作 330℃)放热峰各样品均表现突出,峰较高,且峰的面积也较大。对

于此峰不少学者各有解释^[5,9],但其共同点是该峰的出现及其大小与样品中有机质的热分解有关。值得注意的是从残体原样到不同腐解时期,尽管样品中有机物质的组成、性状等有所变化,但该峰的特征峰温基本固定,而峰的大小、特征随腐解进程有所变异。因此,该峰可以作为表征有机残体腐解过程的主要特征峰。

416—464℃、500—520℃所出现的肩状放热峰,各学者亦有不同看法^[5,10],其共同点也是与样品中有机组分有关。但从图 1 可见,这些肩状峰均较小,且不明显,在反映有机残体腐解过程特征上不具重要意义。

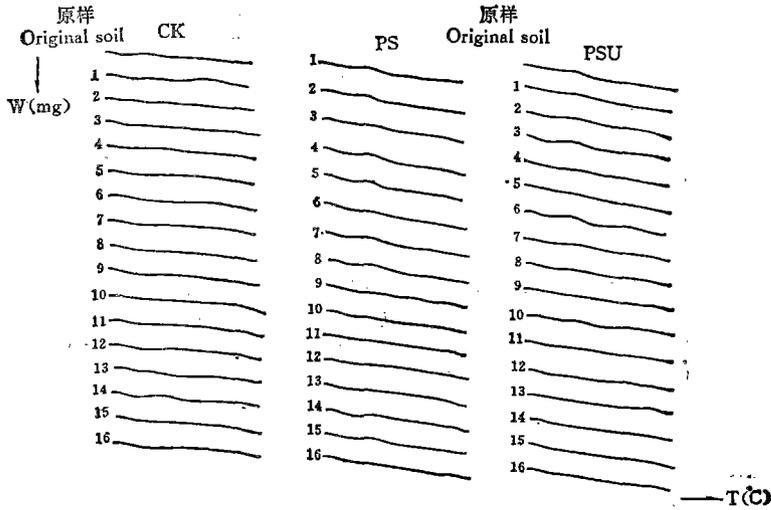


图 2 植物残体腐解过程中各样品的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of samples of plant residues during decay process

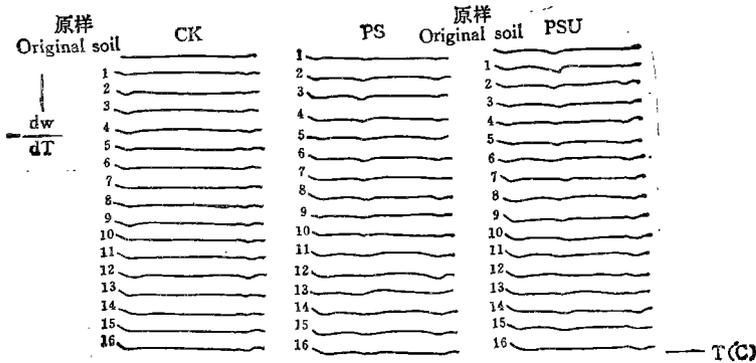


图 3 植物残体腐解过程中各样品的 DTG 曲线

Fig. 3 DTG curves of samples of plant residues during decay process

各样品的 TG 曲线如图 2 所示, PSU、PS 的 TG 曲线非常相似,随温度升高重量

减少,在整个测试温度范围内都有3次较大的失重,其失重温度范围分别是50—114℃(第1次)、297—415℃(第2次)和777—853℃(第3次)。而CK的TG曲线却只有2次较大失重,其温度范围是50—125℃和765—870℃,失重的测定数据见表1。将PSU、PS与CK的结果比较,TG曲线上的297—415℃温度范围的失重是反映有机残体腐解过程变异的主要特征失重。该失重在PSU与PS腐解的前8个月表现尤为突出,9—16个月内逐渐减小。对照DTA曲线,该特征失重与330℃峰相对应。同时,其失重量与样品有机碳含量呈极显著相关,相关系数为 $r_{PS} = 0.948^{**}$, $r_{PSU} = 0.967^{**}$,这就进一步证明297—415℃失重无疑是有机质热分解的结果。

DTG曲线(图3)所示的PS、PSU和CK处理的热解特征和其所得出结论与TG曲线完全一致。

(二) 植物残体腐解过程腐解物热解特征的动态变化

如前所述,DTA曲线的330℃峰可作为有机残体腐解过程的主要特征峰。根据该峰的形态变化(图1)和表征该峰的指标——峰高(h)、能态(ΔH)以及相应的TG曲线上297—415℃时失重率的变化情况(图4、5、6),对残体腐解过程热解特征进行动态分析可见,有机残体的腐解过程大致上可分为波动起伏—急剧下降—趋于平稳3个阶段。从h、 ΔH 的变化看,波动起伏阶段为腐解开始,到5—7个月;急剧下降阶段为腐解5—7个月到11个月,11个月后为趋于平稳阶段。这标志着11个月后残体的腐解过程已基本完成。这与有机物质进入土壤一年以后分解速度即趋稳定的结论基本一致^[6]。

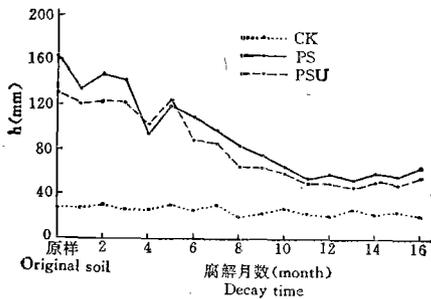


图4 腐解过程中各样品330℃放热峰的峰高(h)

Fig. 4 Peak heights (h) of 330°C exothermic peaks of the samples during decay process

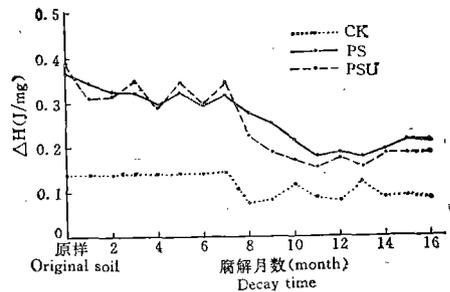
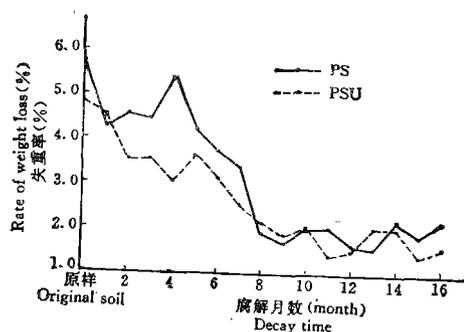


图5 腐解过程中各样品330℃放热峰对应的焓变(ΔH)

Fig. 5 Enthalpy (ΔH) of 330°C exothermic peaks of the samples during decay process

此外,由图7可见,土壤有机碳相对含量(样品有机碳占原样有机碳的百分数)的变化特征与样品热解特征的动态变化阶段性基本吻合,相关分析表明:有机碳相对含量(%) $\sim \Delta H$ 的 $r_{PS} = 0.936^{**}$, $r_{PSU} = 0.909^{**}$;有机碳相对含量 $\sim h$ 的 $r_{PS} = 0.946^{**}$, $r_{PSU} = 0.973$,均达极显著相关,表明不同腐解时期330℃峰的 ΔH 及h能很好地反映该时期有机碳的含量水平。显然,这是330℃放热峰可作为腐解过程特征峰的重要依据。

关于植物残体腐解过程的能态变化尚存在不同的看法,Gorham^[7]、Ovington^[8]等认为是放能过程,而另一些学者^[12,13]认为是吸能过程。Kononova则提出腐殖化过程具有两个阶段,第一阶段是原始植物物质的分解——放能过程,第二阶段是腐殖物质的合



$$\text{失重率}(\%) = \frac{\text{热解中的重量损失}}{\text{样品重}} \times 100\%$$

图 6 腐解过程中的各样品在热分解中 (297—415°C) 的失重率

Fig. 6 The rates of weight loss of the samples at pyrolysis(297—415°C) during decay process

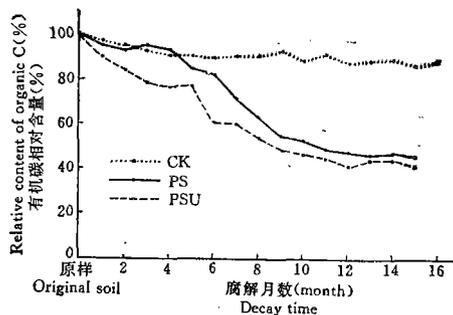


图 7 腐解过程中的各样品的有机碳相对含量

Fig. 7 The relative contents of organic C of the samples during decay process

成——在吸能过程参与下进行。从本试验腐解过程的能态(ΔH)变化(图 5)可见,在整个腐解期间,腐解物能态呈现起伏的变化形式。因此不能把腐解过程的能态变化简单的归结为放能或吸能,而是既有吸能又有放能,宏观整体上表现为能量减少的一个错综复杂的变化过程,而且即使腐解过程基本结束后,这种变化也并未完全终止。这与我们用氧弹量热计测得的腐解过程能态(ΔU)变化的结论是一致的^[2]。

(三) 氮素对植物残体腐解过程腐解物热解特征的影响

由表 1 可见,在植物残体腐解过程中,氮的含量随腐解进程而有增加的趋势,而 CK 的氮含量则变化不大。在 12 个月以前 PSU 含氮量略高于 PS, 12 个月两者含氮量趋于一致。

至于氮素对植物残体腐解过程动态的影响,由图 4、5 可见,氮素可增大波动起伏阶段的能态波动幅度,并缩短急剧下降阶段,从而导致能态趋于平稳阶段的提前。此外,图 6、7 还表明,氮素可以加速腐解速率,特别在腐解进行的前 8 个月尤为突出。总之,从植物残体腐解的能态变化过程也可证实氮素可以加速植物残体的腐解和促进各腐解阶段的提前实现。

参 考 文 献

1. 白锦麟、张一平等, 1990: 陕西省几种主要土壤胡敏酸能态及热分解特性的研究。土壤学报, 第 27 卷 2 期, 151—158 页。
2. 张一平、白锦麟等, 1988: 植物残体腐解过程中的能态变化特征。西北农业大学学报, 第 16 卷 4 期, 106—109 页。
3. 林心雄、程励励等, 1981: 田间测定植物残体分解速率的砂滤法。土壤学报, 第 18 卷 1 期, 97—102 页。
4. 波普, M.I., 尤德, M.D. (王世华等译), 1981: 差热分析 DTA 技术及其应用指导。北京师范大学出版社。
5. 蔡祖聪、马一杰, 1988: 土壤有机质热性质初步研究。土壤学报, 第 25 卷 2 期, 139—145 页。
6. 文启孝, 1984: 土壤有机质的组成、形成和分解。土壤, 第 16 卷 4 期, 121—129 页。
7. Gorham E., Sanger J., 1967: Caloric values of organic matter in woodland, swamp and lake soil. Ecology, 3:492—494.
8. Ovington J.D., Heitkamp, D. 1960: The accumulation of energy in forest plantations in Britain. J. Ecol., 48(3): 639—646.

9. Giovannini, G., Lucchesi, S., 1984: Differential thermal analysis and infrared investigation on soil hydrophobic substance. *Soil Sci.* (137:457—463).
10. Satoh, T., 1984: Organo-mineral complex status in soils. 1. *Soil Sci., Plant Nutr.* (30):1—2.
11. Орлов, Д. С., Дубин, В.Н., Елькина, Д.М., 1968: Пиролиз и Дифференциальный термоанализ Гумусовых Веществ почвы. *Агрохимия*, 1:68—77.
12. Алиев, С. А., 1975: Метод определения Биознергетических Балансов органического Вещества Почв. *Почвоведение*, 4,27—32.
13. Дзядовец, Г., 1979: Некоторые энергетические явления в Процессах Гумификации. *Почвоведение*, 11:68—75.

PYROLYTIC CHARACTERISTICS OF DECAYING SUBSTANCES OF PLANT RESIDUES DURING DECAY PROCESS

Bai Jingling, Zhang Yiping, Chen Sigen, Du Jianjun,

Li Xuyong and Du Jianping

(Northwestern Agricultural University, 712100)

Summary

The dynamics of decaying substances of plant residues during various decay periods was studied by using the DTA, TG and DTG analytic techniques. The results showed that the exothermic peaks at 330°C in DTA curve was the specific peak of organic matter pyrolysis, and the dynamic energy characteristics of decaying substances of plant residues during decay process expressed by the enthalpy change (ΔH) of this exothermic peak were that the decay process of plant residues was a exothermic process as a whole, but it appeared as an alternation process of endotherm and exotherm at some decay stage. According to the energy change characteristics the whole decaying process of plant residues could be divided in to three stages, i.e., the fluctuating stage—the drastical decline stage—the stage tending to be stable. A significant correlation was found between the enthalpy change (ΔH) and O.M. (%). Adding nitrogen could accelerate the decay process of plant residues and increase the energy fluctuation extent at the fluctuating stage and shorten the drastical decline stage as well as result in advance of the stage tending to be stable. Whole decay process could be finished in eleven months under the experimental conditions. TG and DTG curves had the same characteristics as DTA.

Key words Organic residues, Decay process, Decaying substances, Thermal analysis, Dynamic energy characteristics