

不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸 能态及热分解特性的影响*

赵高侠 张一平 白锦鳞 项桂兰 刁军强

(西北农业大学, 712100)

摘 要

氧弹量热计测定结果表明, 不同施肥条件土壤胡敏酸热值(能态)呈现堆肥>秸秆>化肥>无肥>休闲的顺序, 各施肥处理定位试验 10 年的胡敏酸能态比 4 年者为低。

热分析结果表明, 不同施肥条件土壤胡敏酸均有相似的热效应峰和失重峰; 施有机肥处理呈现 DTA 460℃ 放热峰焓变值小, DTG 失重峰活化能低的趋势; 定位试验 10 年的胡敏酸, DTA 340℃ 放热峰已不明显, 460℃ 放热峰的焓变值显著高于 4 年, DTG 失重峰的活化能亦为 10 年者大于 4 年。

土壤胡敏酸的 E_4 、 E_6 值呈现无肥>化肥>秸秆>堆肥的顺序, 且定位试验 10 年者均大于 4 年。红外光谱分析证实了供试胡敏酸能态及热解的一些特性。

关键词 能态, 热解, 胡敏酸

在以前的工作中, 曾观察到不同土壤或同一土壤在不同施肥条件下, 土壤胡敏酸能态有明显差异, 以及不同土壤胡敏酸热解特性不同^[1,2], 表明土壤腐殖物质的能态及热解特性是其性状的重要表征。在现代农业生产中, 不同施肥条件及施肥年限对土壤腐殖物质性状的影响, 已引起普遍关注。本文在以往研究基础上, 侧重进一步探讨不同施肥条件与施肥年限对土壤胡敏酸能态及热分解(热解)特性的影响, 试验在这方面获得更多的信息。

一、材料与方 法

供试土样采自西北农业大学有机质转化研究定位试验地耕层(0—18cm), 土壤系红油土。采样时定位试验已连续进行了 4 年及 10 年, 采样小区施肥处理见表 1, 小区面积 19.8m², 每年小麦-玉米连作(休闲小区除外)。

胡敏酸样品用 0.1mol/L 焦磷酸钠与 0.1mol/L NaOH 混合液提取分离, 并经电渗析纯化至阴极室无酚酞反应, 低温干燥后备用。反映胡敏酸能态的等容燃烧热用 GR 3500 型氧弹量热计测定; 差热(DTA)、热重(TG)和微商热重(DTG)分析用岛津 DT-30B 型热分析仪测定; 红外光谱用日立 260-10 型红外分光光度计测定; 胡敏酸钠溶液的光密度(E_4 、 E_6)值按常法测定。

* 博士点科研基金课题部分研究内容。

表 1 施肥处理

Table 1 Treatments of fertilizer application (kg/ha)

处理 Treatment	施肥种类 (公斤/公顷) Kinds of fertilizer applied (kg/ha)			
	堆肥 Compost	玉米秸秆 Corn stalk	尿素 Urea	过磷酸钙 Superphosphate
无肥	0	0	0	0
化肥	0	0	450	525
休闲	0	9375	450	525
低秸	0	9375	450	525
中秸	0	18750	450	525
高秸	0	37500	450	525
堆肥	37500	0	450	525

注: 尿素、过磷酸钙为每年小麦、玉米二料作物用量。

二、结果与讨论

(一) 不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸能态的影响

不同施肥条件土壤胡敏酸的等容燃烧热值测定结果表明(表 2), 不同施肥条件下土壤胡敏酸能态不同, 定位 4 年与定位 10 年试验均呈现堆肥>秸秆>化肥>无肥>休闲的递减顺序。由于胡敏酸能态高与其分子较小, 缩合程度较低有关^[1], 因此以胡敏酸能态判断, 施用堆肥、秸秆有机肥料的小区, 土壤胡敏酸缩合程度较低, 分子较小。

表 2 不同施肥条件土壤胡敏酸热值(能态)

Table 2 Caloric values (energy state) of soil humic acids under different conditions of fertilization

处理 Treatment	热值(焦耳/克) Caloric value (J/g)	热值(焦耳/克) Caloric value (J/g)
	(定位 4 年) (four years)	(定位 10 年) (ten years)
无肥	17886.85	15247.07
化肥	18164.01	15286.43
休闲	17761.66	14074.77
低秸	—	15493.25
中秸	18182.44	17666.62
高秸	—	16543.30
堆肥	18693.22	17993.61

比较定位 10 年与定位 4 年的土壤胡敏酸热值, 各施肥处理定位 10 年的热值均有所降低, 表明定位 10 年各施肥处理土壤胡敏酸分子缩合程度较高, 发生“老化”。此外, 定位 10 年与定位 4 年各施肥处理比较, 不施有机肥的无肥、化肥处理, 两者胡敏酸的热值相差为 2639.78, 2877.58J/g, 而堆肥和中秸处理, 两者热值相差仅为 699.61, 515.82J/g, 差异较大。表明不施有机肥处理土壤胡敏酸“老化”速度快, 施用有机肥有减缓胡敏酸“老化”的

作用。休闲处理具有特殊性,虽每年施用 9375kg/ha 秸秆,在 4—10 年期间,土壤胡敏酸热值仍呈现大幅度下降,其差值高达 3686—3689J/g,表明在无作物种植生态条件下,空地休闲,土壤胡敏酸“老化”作用的速度更趋增强,所施秸秆量不足以抑制、减缓其“老化”速度。

(二) 不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸热解特性的影响

1. 不同施肥条件土壤胡敏酸的 DTA 特性 不同施肥处理土壤胡敏酸的 DTA 曲线(图 1、2)表明,所有处理土壤胡敏酸的 DTA 曲线基本相似,其共同特点是 79—83℃(4 年)、60—90℃(10 年)有一吸热峰,327—336℃(4 年)、337—365℃(10 年)简作 340℃有一不很明显的放热峰,426—493℃(4 年)、424—495℃(10 年)简作 460℃有一明显的分叉或不分叉的放热峰。DTA 曲线的相似性表明,各施肥处理土壤胡敏酸的基本化学组成及结构特征的共性。

根据 $\Delta H = k \cdot s/m$ 关系式^[3](ΔH : 焓变; S : 峰面积; m : 峰区热解物重量; k : 标定常数,定位 4 年者 $k = 0.440 \text{ J/cm}^2$, 定位 10 年者 $k = 0.507 \text{ J/m}^2$), 对 460℃放热峰焓变值计算结果如表 3。

图 1、2 及表 3 可见,各施肥处理土壤胡敏酸除有共性外,也存在一定差异,主要表现在 460℃放热峰的焓变值上,定位 4 年各施肥处理 ΔH 大小顺序为化肥>无肥>休闲>中秸>堆肥;定位 10 年其顺

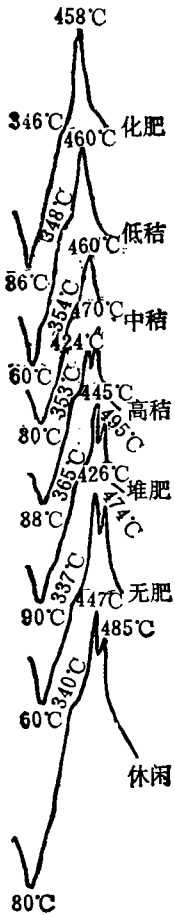


图 1 10 年定位试验不同施肥条件土壤胡敏酸 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of soil humic acids under different conditions of fertilization in the fixed position experiment of ten years

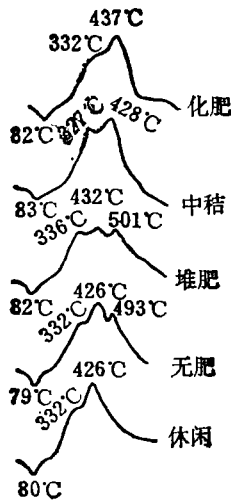


图 2 4 年定位试验不同施肥条件土壤胡敏酸 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of soil humic acids under different conditions of fertilization in the fixed position experiment of four years

表 3 不同施肥条件土壤胡敏酸 DTA 曲线焓变值 (ΔH)Table 3 Enthalpy change value (ΔH) of DTA curves of soil humic acids under different conditions of fertilization

处 理 Treatment	放热峰(定位 4 年) Exothermic peak(four years) (426—493℃)		放热峰(定位 10 年) Exothermic peak (ten years) (424—495℃)	
	峰 温 Peak temperature (℃)	ΔH (J/g)	峰 温 Peak temperature (℃)	ΔH (J/g)
无 肥	462,493	2504.96	426,474	8397.88
化 肥	437	2579.49	458	7743.91
休 闲	426	1947.70	447,485	7328.99
低 秸	—	—	460	3890.38
中 秸	428	1729.57	460	3088.60
高 秸	—	—	424,470	5574.72
堆 肥	432	1282.42	445,495	7126.77

序为无肥>化肥>休闲>堆肥>秸秆,均呈现施用有机肥处理该峰 ΔH 值小的趋势。

该峰主要与羧基、芳香核裂解有关,其 ΔH 值愈大,表明土壤胡敏酸羧基含量多或缩合程度高^[2],这与前述施用有机肥可减缓胡敏酸“老化”的结论相吻合,也与新形成的胡敏酸羧基和酚基含量较低的结论一致^[4]。说明 DTA 曲线的 460℃放热峰可作为表征不同施肥处理对土壤胡敏酸热解特性影响的特征峰。

2. 不同施肥条件土壤胡敏酸的 DTG 特征 不同施肥处理土壤 DTG 曲线(图 3、4)表明,各处理胡敏酸温度升高其失重速率呈起伏状变化,在 65—75℃(4 年)、62—87℃

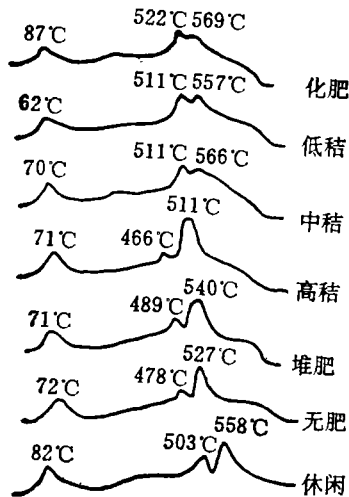


图 3 10 年定位试验不同施肥条件土壤胡敏酸 DTG 曲线

Fig. 3 DTG curves of soil humic acids under different conditions of fertilization in the fixed position experiment of ten years

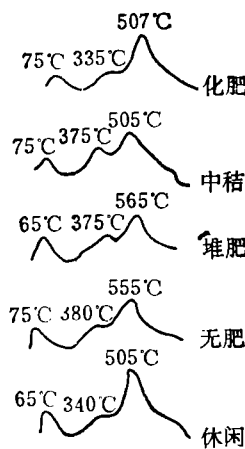


图 4 4 年定位试验不同施肥条件土壤胡敏酸 DTG 曲线

Fig. 4 DTG curves of soil humic acids under different conditions of fertilization in the fixed position experiment of four years

(10年); 335—380℃(4年)、466—522℃(10年); 505—565℃(4年)、511—569℃(10年)均出现3个失重峰,也证明了各施肥处理土壤胡敏酸所具有的共性。

根据 Van Krevelen 等^[6,7]提出的计算胡敏酸热解动力学参数的公式,所得各施肥处理土壤胡敏酸失重峰活化能 E_a 值(表4)可见,除定位4年堆肥处理有所特异外,长年单施化肥和休闲处理其失重峰活化能较高。在该温区范围内,活化能越高,表明胡敏酸芳香结构及官能团越稳定,裂解越困难^[2],这印证了前述化肥及休闲处理土壤胡敏酸缩合程度较高,“老化”作用增强的结论。

表4 不同施肥条件土壤胡敏酸 DTG 曲线活化能 (E_a)

Table 4 Activation energy (E_a) of DTG curves of soil humic acids under different conditions of fertilization

处理 Treatment	失重峰 Weight loss peak (定位4年) (four years) 505--565℃		失重峰 Weight loss peak (定位10年) (ten years) 466--522℃		失重峰 Weight loss peak (定位10年) (ten years) 511--569℃	
	峰温 Peak temperature (℃)	E_a (kJ/mol)	峰温 Peak temperature (℃)	E_a (kJ/mol)	峰温 Peak temperature (℃)	E_a (kJ/mol)
无肥	555	62.59	478	166.47	527	135.36
化肥	507	88.64	522	259.88	569	155.54
休闲	505	79.93	503	183.68	558	221.65
低秸	—	—	511	152.69	557	125.65
中秸	505	31.15	511	161.23	566	135.11
高秸	—	—	466	153.82	511	134.56
堆肥	565	92.19	469	135.02	540	122.84

3. 不同施肥年限 DTA、DTG 特征 比较图1、2可见,定位4年 DTA 曲线的327—336℃峰,由较明显的放热峰到定位10年时已变得不明显,且向高温方向移动至337—365℃。该放热峰主要与胡敏酸非核部分的脂肪族侧键及氢键结合 OH 的裂解有关^[2],这佐证了前述与定位4年比较,定位10年的土壤胡敏酸分子已发生缩合、“老化”,而其缩合的重要特征,表现为胡敏酸侧链部分及氢键结合 OH 的减少及其与芳核结合趋于更稳定,因而该峰向较高温移动。

从 DTA 曲线 460℃放热峰的 ΔH 值可见,定位10年各施肥处理均显著高于4年,也印证了在此期间土壤胡敏酸的缩合趋势。

比较图3、4,表4可见,定位4年 DTG 曲线上的335—380℃失重峰,在定位10年 DTG 曲线上已消失,并转移到466—522℃。相近温度范围(505—565℃与511—569℃),土壤胡敏酸的活化能均是定位10年大于定位4年,表明随施肥处理年限的增长,土壤胡敏酸芳香结构及官能团愈趋稳定。

(三) 不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸光学特性的影响

1. E_4 、 E_6 值 已有资料表明,土壤胡敏酸的 E_4 、 E_6 值与分子大小成正相关^[1,7],同时由表5可见,定位4年和定位10年不同施肥条件土壤胡敏酸的 E_4 、 E_6 值均为不施有机肥处理大于施用有机肥处理,其中休闲处理在4年和10年中的顺序略有差异,但均大

表 5 不同施肥条件下土壤胡敏酸 E_4 及 E_6 值Table 5 Values of E_4 and E_6 of soil humic acids under different conditions of fertilization

处 理 Treatment	定位 4 年 Four years		定位 10 年 Ten years	
	E_4	E_6	E_4	E_6
无 肥	0.738	0.214	1.58	0.404
化 肥	0.715	0.205	1.51	0.377
休 闲	0.764	0.222	1.41	0.373
低 秸	—	—	1.39	0.343
中 秸	0.585	0.164	1.29	0.314
高 秸	—	—	1.29	0.314
堆 肥	0.584	0.163	1.31	0.311

于秸秆、堆肥。这证实了前述施用有机肥处理土壤胡敏酸分子缩合度较小、能态较高,反映芳构化复杂程度及稳定性的焓变值较小,活化能较低等结论。

比较 10 年与 4 年定位试验,定位 10 年土壤胡敏酸的 E_4 、 E_6 值均明显大于 4 年,也证实了随施肥处理年限增长,土壤胡敏酸分子缩合度增高,能态降低,反映芳构化复杂程度及稳定性的焓变值变大,活化能增大等结论。

2. 红外光谱特性 为了进一步了解不同施肥条件及年限对土壤胡敏酸性状的影响,对其中几种胡敏酸原样及不同温度下胡敏酸热解样品进行了红外光谱测定(图 5)。由图可见,各施肥处理土壤胡敏酸红外光谱基本一致,证实了不同施肥条件土壤胡敏酸化学组成和结构的共性。比较堆肥处理 4 年与 10 年定位试验的光谱图,前者主要吸收峰较窄且突出,而后者变得较宽且峰尖较平缓,特别是表征胡敏酸脂肪族部分的 2900cm^{-1} 吸收带,4 年者明显突出,10 年者已趋于消失,这与 DTA 曲线中 340°C 峰的变化趋势相符。 1630cm^{-1} 吸收带 10 年者变宽,显示芳构化增强,这与 DTA 曲线 460°C 放热峰的 ΔH 值变化趋势亦相吻合。这些特征证实了 4 年到 10 年期间土壤胡敏酸的缩合作用。

比较无肥、中秸原样与其不同温度下热解样品光谱图可见,当样品加热到 320°C 、

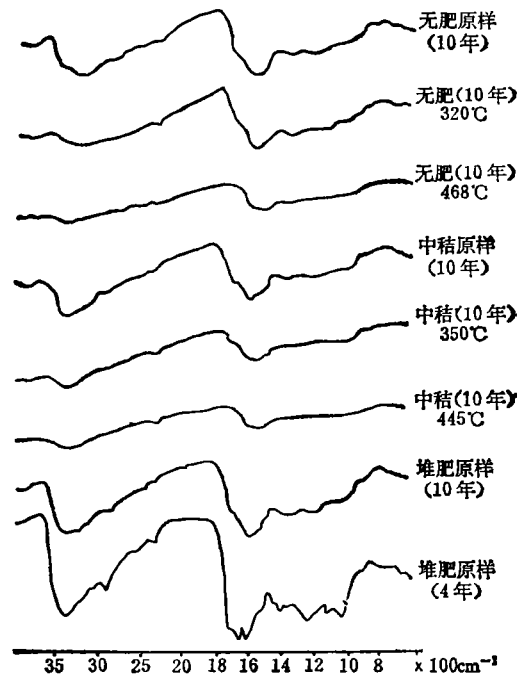


图 5 不同施肥条件和不同温度下热解胡敏酸样品红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of humic acid samples under different conditions of fertilization and different pyrolytic temperatures

350℃时, 3350—3450 cm^{-1} 、2800—2900 cm^{-1} 、1250 cm^{-1} 峰显著减弱, 表明氢键结合 OH 大部裂解, 部分侧键遭破坏。当样品加热到 445℃、468℃时, 3350—3450 cm^{-1} 峰继续减弱, 1250 cm^{-1} 、1350—1400 cm^{-1} 峰完全消失, 1695—1750 cm^{-1} 峰已不明显, 1550—1630 cm^{-1} 峰仍较显著, 表明此温度范围主要为羟基、羧基等官能团及部分芳香核的裂解。以上两热解温度范围对应于 DTA 曲线中的 340℃和 460℃放热峰, 进一步证实了该二放热峰所反映的胡敏酸结构组分。

参 考 文 献

1. 张一平、白锦麟等, 1985: 不同施肥条件土壤胡敏酸能态的初步研究。土壤学报, 第 22 卷 1 期, 104—107 页。
2. 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。
3. 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。
4. 程励励等, 1990: 土壤条件对新形成土壤腐殖物质的影响。土壤, 第 22 卷 1 期, 7—11 页。
5. 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。
6. Turner, R. C., Schnitzer, M., 1962: Thermogravimetry of the organic matter of a podzol. Soil Sci. 93(4): 225—232.
7. Зырин, н. г., Орлов, Д. с., 1980, Физико-химические Методы Исследования почв. Изд-во мгу.

EFFECT OF DIFFERENT FERTILIZATION CONDITIONS AND YEARS ON ENERGY STATE AND PYROLYTIC CHARACTERISTICS OF SOIL HUMIC ACID

Zhao Gaoxia, Zhang Yiping, Bai Jinlin, Xiang Guilin and Diao Junqiang

(*Northeastern Agricultural University, 712100*)

Summary

The results obtained by using an Oxygen-bomb calorimeter showed that the calorific value(energy state) of soil humic acid under different conditions of fertilization decreased in the following order: compost > straw > chemical fertilizer > no fertilizer > fallow. The energy state of fixed position experiment of ten years was lower than that of four years.

The results of thermal analysis showed that soil humic acid under different conditions of fertilization had a similar peak of heat effect and peak of weight loss. The treatment of organic fertilizer applied tended to low in both the enthalpy change value of 460°C exothermic peak of DTA and activation energy of weight loss peak of DTG. The 340°C exothermic peak of DTA of humic acid in the fixed position experiment of ten years was not more obvious and the enthalpy change value of 460°C exothermic peak was higher than those of four years. The activation energy of weight loss peak of DTG was higher in the ten-year fixed position experiment than in the four-years fixed position experiment.

The sequence of E_4 and E_6 values of soil humic acid was no fertilizer > chemical fertilizer > straw > compost and the values in the fixed position experiment of ten years was higher than those of four years.

The analysis of infrared spectra confirmed the characteristics of energy state and pyrolysis of humic acid used.

Key words Energy state, Pyrolysis, Humic acid