



农田生态条件下玉米秸秆腐解过程腐解物的热解变化特征

张春慧¹, 张一平², 龚连彬³

(1. 天津市大港经济技术开发区管委会,天津 300270; 2. 西北农业大学资环系,陕西 杨陵 712100; 3. 天津市大港区农林畜牧局,天津 300270)

摘要:用热分析法研究了农田生态条件下玉米秸秆腐解过程腐解物的热解变化特征,并探讨了腐解物中不同组分对腐解物热解特征的影响。结果表明,腐解物 DTA 曲线的 280℃、330℃、450℃ 放热峰,DTG 曲线的第二失重峰和 $h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$ 值可作为表征腐解进程的特征峰和特征值。由腐解物 DTA、DTG 所得能量各参数($\Delta H, E$)与文献[3]所述腐解物能态(Q_v)呈现波动起伏,趋于稳定 2 个阶段相符,二者相互印证,显示热分析方法用于植物残体腐解进程研究的可行性。DTA 的 280℃ 放热峰主要由苯-醇溶性物、水溶性物引起。苯-醇溶性物、水溶性物和纤维素、半纤维素是影响腐解物热解及其能态变化特征的主要物质组分。木质素组分对腐解后期腐解物的热解及其能态特征趋于稳定具有重要作用。

关键词:玉米秸秆;腐解物;热解;能态

Pyrolytic features of corn residues in the decaying process under field conditions

ZHANG Chun-Hui¹, ZHANG Yi-Ping², DOU Lian-Bin³ (1. Administrative Commission of Dagang Economic and Technologic Development Area, Tianjin 300270, China; 2. Northwestern Agricultural University, Shanxi, Yangling 300270, China; 3. Agricultural Forestry Livestock Bureau of Tianjin Dagang, Tianjin 300270, China)

Abstract: This research proved that a thermal analysis could be used to study the plant residue decaying. Variations in pyrolytic features of corn residues in the decaying process was investigated under field conditions. The results show that 280℃, 330℃, and 450℃ peaks of DTA curve and the second peak of DTG curve could be regarded as the "featured peak" and the ratio of $h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$ as "the featured index". Energy parameters ($\Delta H, E$) brought out such two stages as the fluctuating-rolling stage and the stage which tended to be stable. The results show that 280℃ peak of DTA curve was mainly given by benzene-alcohol soluble substances (b-a) and water soluble substances (w); b-a, w, cellulose, hemicellulose were the main components which affected pyrolytic feature. Lignin had an important function in the latter decaying period in which porolitic feature and energetics tended to be stable.

Key words: corn residue; decaying substance; pyrolytic feature; energetic

文章编号:1000-0933(2000)02-0264-06 中图分类号:Q948 文献标识码:A

近代一些学者借助于热分析方法对土壤有机质研究的结果表明,该方法不仅可以获得腐解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^[1,2]。作者曾用氧弹量热计法研究了农田生态条件下玉米秸秆腐解过程腐解物的能态变化特征,并探讨了腐解物中不同组分对腐解物能态的影响^[3]。为深化这方面的研究,本文在以往研究的基础上采用热分析方法、沿用动态研究途径,对农田生态条件下植物残体腐解过程腐解物的热分解(热解)特征进行探讨,为植物残体腐解过程能态变化研究探索新的途径和累积新的资料。

1 材料与方法

基金项目:国家教委“九五”攻关课题

收稿日期:1997-09-03; 修订日期:1998-07-31

本试验利用西北农业大学有机质转化研究定位试验地进行,土壤系土,安排本试验时,定位试验已连续进行了13a,小区面积为19.8m²,每年小麦-玉米连作。本试验选用定位试验中化肥,厩肥+化肥,不施肥3个处理,供试小区施肥处理,小区土壤化学性质及供试腐解物样品的采集及制备同文献[3]。用岛津DT-30B型热分析仪进行供试样品的差热(DTA),热重(TG)和微商热重(DTG)分析。DTA称样6.00mg、TG称样10.00mg,参比物为Al₂O₃,试样气氛为静态空气,升温速度10℃/min。DTA中腐解物的能态用焓变(ΔH)表示,其计算公式为 $\Delta H = k \cdot s/m(S)$ (S:测试峰面积,m:峰区热解物重量,k:用苯甲酸测得的标定常数)[4,1]。DTG中腐解物热解活化能(E),比速率常数(k_0)依据Turner等[5,1]的计算公式推求。

2 结果与讨论

2.1 植物残体腐解过程腐解物热分析曲线特征

各施肥处理不同腐解期腐解物的DTA曲线如图1。各曲线特征基本相似,共同点是,60~85℃有一吸热谷,322~342℃和419~475℃有两个主放热峰,480℃左右有一尖状放热峰。此外,腐解前期265~321℃有一小放热峰。

各施肥处理不同腐解期腐解物的DTG曲线如图2。各DTG曲线亦有共性,均显示3个失重峰,其中第2失重峰最突出。

2.2 植物残体腐解过程腐解物热解的动态变化特征

2.2.1 表征腐解进程的DTA特征峰和特征值 图1DTA曲线中,265~321℃小放热峰(简称280℃峰),各施肥处理在腐解前期(10个月前)均明显,以后消失,此峰的出现显示腐解过程处于前期,因此可作为表征腐解进程的特征峰(280℃特征峰);322~342℃放热峰(简称330℃峰),各施肥处理及各腐解期皆突出,峰较高,峰面积较大,峰温变幅小,基本处于330℃左右,同时从表1可见,腐解过程此峰的峰高(h),焓变(ΔH)呈现规律性变化。腐解10个月以前,h,ΔH值较大且波动起伏变幅较大,此后该值变小,变幅减小,因此可作为表征腐解进程的330℃特征峰;419~475℃放热峰(多数在450℃,简称450℃峰),各施肥处理及各腐解期亦较突出,且从表1可见该峰峰高(h),焓变(ΔH)随腐解进程亦呈现规律性变化,腐解10个月以前h,ΔH值较小,此后增加较多,与330℃特征峰呈现相反变化趋势,故可作为表征腐解进程的450℃特征峰。

从表1 $h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$ 值(DTA曲线330℃峰高与450℃峰高比值)看出,各施肥处理随腐解程度加深,该值逐渐变小,腐解10个月以前,该值大于1,此后小于1,亦呈现规律性变化。因此可将数据 $h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$ 作为表征腐解进程的DTA特征值。此外,腐解10个月以前,3种施肥处理比较,不同腐解期 $h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$ 比值呈现化肥>厩肥+化肥>不施肥的趋势,显示不施肥处理玉米秸秆腐解进

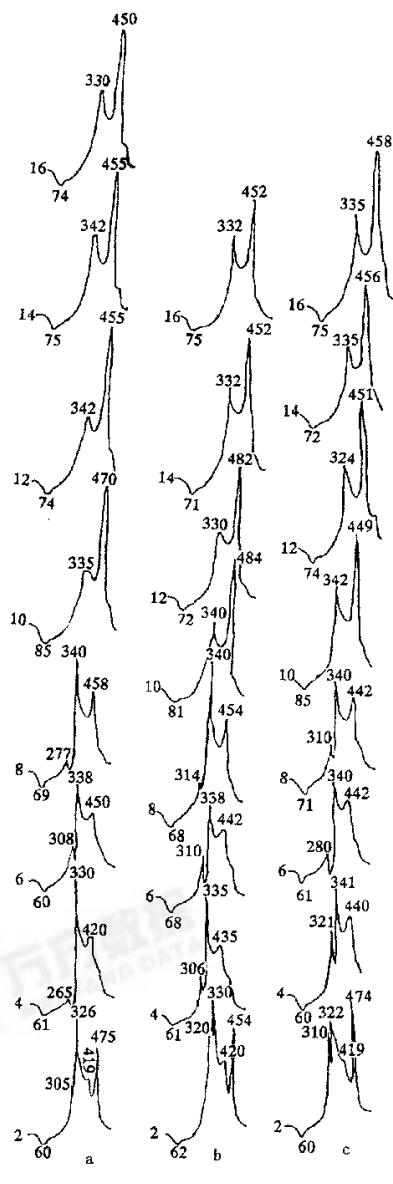


图1 各施肥处理不同腐解期腐解物 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of decaying substances in various decaying periods for fertilizer treatment

a 化肥 Chemical fertilizer treatment, b 厩肥+化肥 Barn-yard manure + chemical fertilizer treatment, c 不施肥 Without fertilizer applied treatment. 1. 曲线旁所标2,4,6,8,10,12,14,16为腐解期(月). 2. 峰端所标数字为各峰所对应的温度(℃),以下图同此

表 1 各施肥处理不同腐解期腐解物 DTA 曲线 330℃, 450℃ 峰高(h)、焓变(ΔH)及 $h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$ Table 1 High ΔH of 330℃, 450℃ peak and the ratio of $h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$ obtained from DTA curve of decaying substances

参数 Parameters	处理 Treatment	腐解期(月)Decaying periods(Month)							
		2	4	6	8	10	12	14	
330℃	化肥 ^①	19.8	21.6	12.6	20.7	17.1	3.3	3.5	9.8
峰高 $h(\text{cm})$	厩肥+化肥 ^②	19.2	19.8	11.4	19.2	16.8	3.3	4.8	9.6
不施肥 ^③	12.0	13.2	9.0	12.9	10.8	9.6	7.2	10.8	
450℃	化肥	1.0	3.0	2.4	9.0	26.1	28.5	28.5	27.9
峰高 $h(\text{cm})$	厩肥+化肥	0.9	3.6	2.7	9.0	29.4	29.4	29.1	29.6
不施肥	0.6	3.3	2.5	8.1	27.0	29.4	25.2	32.1	
330℃	化肥	3.3	7.1	3.4	5.6	1.9	1.1	1.2	1.4
峰焓变 $\Delta H(\text{kJ/g})$	厩肥+化肥	2.3	2.2	2.4	2.4	1.1	1.7	1.3	1.2
不施肥	2.0	2.3	2.1	2.0	1.6	1.8	1.2	1.4	
450℃	化肥	2.7	2.7	1.6	2.1	6.5	6.6	5.8	6.1
峰焓变 $\Delta H(\text{kJ/g})$	厩肥+化肥	1.8	1.8	1.7	1.6	4.9	3.5	4.2	4.8
不施肥	1.9	1.8	2.3	2.1	6.3	4.8	4.4	4.9	
化肥	19.4	7.2	5.3	2.3	0.7	0.1	0.2	0.3	
$h_{330\text{C}}/h_{450\text{C}}$	厩肥+化肥	21.3	5.5	4.2	2.1	0.6	0.1	0.2	0.3
不施肥	20.0	4.0	3.6	2.0	0.5	0.3	0.3	0.3	

①Chemical fertilizer, ②Barn-yard manure + Chemical fertilizer, ③Without fertilizer applied

程较快, 这可能与不施肥处理土壤有机质含量较低, 土壤缺乏微生物易利用的碳源, 而抑制了微生物的活性, 加入玉米秸秆后, 激发了微生物活性, 导致腐解加速有关。

2.2.2 表征腐解进程的 DTG 特征峰 图 2 DTG 曲线中, 第 2 失重峰随腐解进程逐渐减小, 表 2 亦可看出, 该峰的峰高(h)、活化能(E)、比速率常数(k_0)均呈规律性变化, 即腐解 10 个月以前 h, E, k_0 值较大呈起伏变化, 此后各值均显著减小且趋于稳定。因此该峰可作为表征腐解进程的 DTG 特征峰。

综合上述植物残体腐解过程腐解物热解的 DTA、DTG 曲线各特征峰及特征值的变化规律, 可将植物残体腐解过程以腐解 8~10 个月为界划分为腐解前、后 2 个阶段, 以所得能量参数($\Delta H, E$)看, 腐解前期腐解物能态呈现较大波动起伏变化, 腐解后期变幅较小趋于稳定, 这与文献[3]所得腐解物能态(Q_v)变化呈

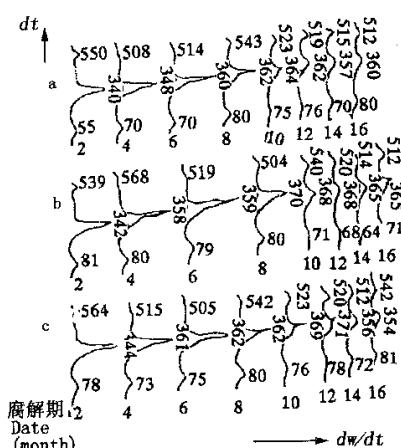


图 2 各施肥处理不同腐解期腐解物 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curve of decaying substances in various decaying periods for fertilizer treatment

万方数据

a, b, c is as same as fig. 1

现波动起伏, 趋于稳定 2 个阶段的结论相吻合, 二者相互印证, 进一步证实了此结论的可靠性。同时, 亦证实了在试验条件下腐解物经 8~10 个月后腐解主要进程已趋完成^[3]。显示热分析方法用于植物残体腐解进程研究的可行性。

上述结论与在相同试验小区上, 1990 年 6 月~1991 年 6 月所作苜蓿残体不同腐解期腐解物的热解变化特征类同^[6], 表明不同植物残体腐解物热解变化特征具有一定共性。但苜蓿残体腐解物未出现玉米残体腐解物表征腐解进程的 280℃ 特征峰, 显示两者热解特征上亦存在一定差异。

2.3 腐解物中不同组分对热解特性的影响

为探讨腐解物中不同组分对热解特征的影响, 对腐解物去除各组分后的样品分别进行热分析研究。各施肥处理不同腐解期腐解物去除苯-醇溶性物后样品的 DTA 曲线如图 3。可见, 该样品 DTA 曲线中的 330℃, 450℃ 特征峰

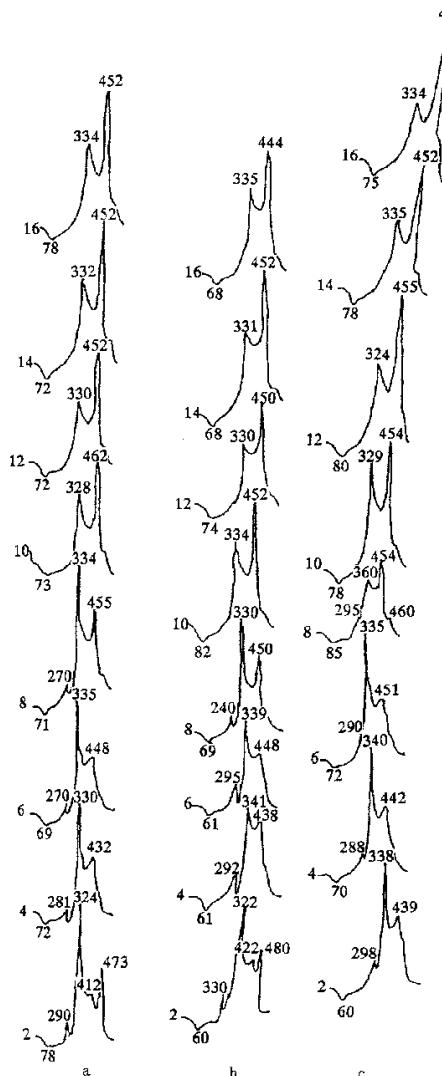


图3 各施肥处理不同腐解期腐解物去除苯-醇溶性物后样品 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curve of sample taken benzene-alcohol soluble substances (b-a) away from decaying substances in various decaying periods for fertilizer applied treatment.

a,b,c is as same as fig. 1

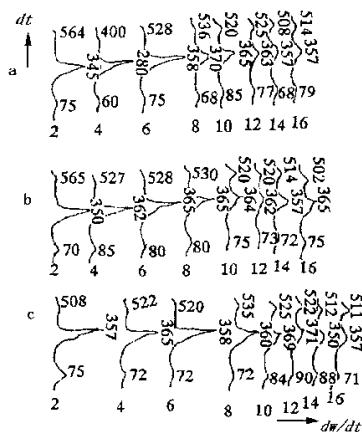


图4 各施肥处理不同腐解期腐解物去除苯-醇溶性物(b-a)后样品 DTG 曲线

Fig. 4 DTG curves of sample taken b-a soluble substances away from decaying substance in various decaying periods for fertilizer applied treatment a, b, c is as same as fig. 1

随腐解进程的变化规律与原腐解物相似。280℃峰没有消失,与图1相比略有减小,说明此峰不完全是由苯-醇溶性物所致。

去苯-醇溶性物后样品 DTG 曲线(图4)的动力变化与原腐解物也相似。仅峰高相对减少。因此苯-醇溶性物的去除未改变植物残体腐解过程热解及能态2个阶段变化的基本特征。(ΔH 、E、 k_0 、h等参数符合此变化规律。

各施肥处理不同腐解期腐解物去除苯-醇溶性物。水溶性物后样品的 DTA, DTG 曲线如图5, 图6。由 DTA 图可见 280℃特征峰已完全消失, 说明苯-醇溶性物, 特别是水溶性物是共同引发该峰的主要物质。DTA 曲线的 330℃, 450℃特征峰和 DTG 曲线的特征峰仍然存在, 且仍呈现与原腐解物类同的热解及能态2个阶段的变化特征。

各施肥处理不同腐解期腐解物去苯-醇溶性物, 水溶性物, 纤维素, 半纤维素后主要组分为木质素, 也可能有部分腐殖酸的样品, 其 DTA 曲线如图7, 与原

腐解物 DTA 330℃, 450℃特征峰的峰温及峰形有明显差异, 峰温有所提高, 相应于原 330℃峰的峰温变为 330~370℃(简称 350℃峰), 相应于原 450℃峰的峰温变为 472~520℃(简称 500℃峰)。腐解前期(10个月以前)500℃峰较突出, 腐解后期减弱, 350℃峰呈相反趋势, 腐解 10 个月以前较小, 多为肩状峰, 腐解后期变为较突出且与 500℃峰面积相近。因此, 该样品虽随腐解进程亦呈2阶段的变化特征, 但已不具有表征原腐解物腐解过程的特征峰, 特征值、及规律性的变化特点。

综合上述结论可见, 苯-醇溶性物, 水溶性物和纤维素、半纤维素是影响腐解物热解及其变化特征的主要因素。

要物质组分。木质素等组分对腐解后期腐解物的热解及其能态特征趋于稳定具有重要作用。

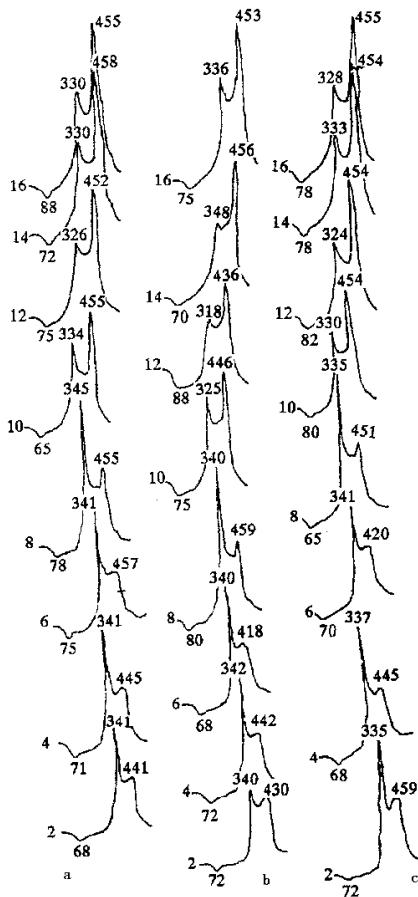


图5 各施肥处理不同腐解期腐解物去苯-醇溶性物(b-a)水溶性物(w)后样品 DTA 曲线

Fig. 5 DTA curve of sample taken b-a and water soluble substance away from decaying substance in various decaying periods for fertilizer applied treatment

a,b,c is as same as fig. 1

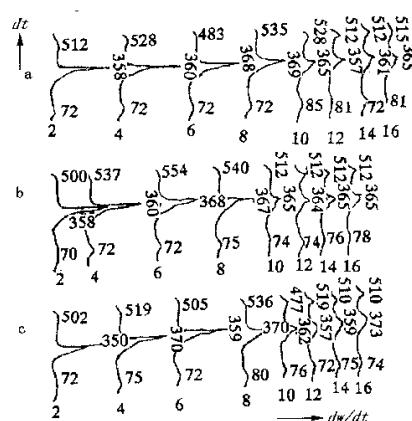


图6 各施肥处理不同腐解期腐解物去苯-醇溶性物(b-a),水溶性物(w)后样品 DTG 曲线

Fig. 6 DTG curve of sample taken b-a and w away from decaying substance in various decaying periods for fertilizer applied treatment.

a,b,c is as same as fig. 1

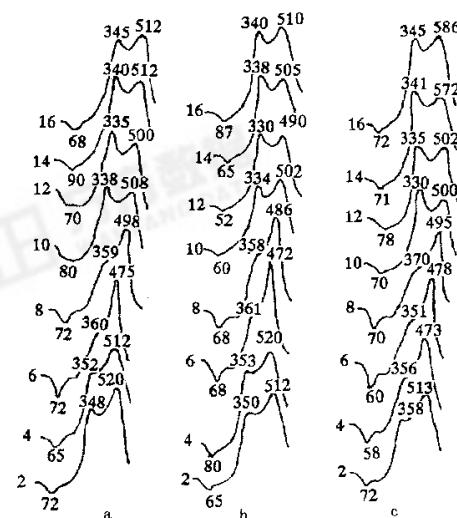


图7 各施肥处理不同腐解期腐解物去苯-醇溶性物(b-a),水溶性物(w),纤维素、半纤维素后样品 DTA 曲线

Fig. 7 DTA curves of sample taken b-a w. cellulose and hemicellulose away from decaying substance in various decaying periods for fertilizer applied treatment

a,b,c is as same as fig. 1

表2 各施肥处理不同腐解期腐解物 DTG 曲线各参数值

Table 2 Parameters of DTG curve of decaying substances in various decaying periods for fertilizer applied treatment

参数 Parameters	处理 Treatment	腐解期(月)Decaying periods (Month)							
		2	4	6	8	10	12	14	16
第二峰高 <i>h</i> (cm)	化肥 ^① 厩肥+化肥 ^② 不施肥 ^③	4.9	6.3	7.2	3.6	2.9	1.7	1.5	1.4
第二峰温 (K) (T _m)	化肥 厩肥+化肥 不施肥	613	621	633	635	637	635	630	633
第二峰活化能 E (KJ/mol)	化肥 厩肥+化肥 不施肥	221.9	442.1	371.9	260.3	84.4	105.3	72.4	71.9
比速率常数 (min ⁻¹) <i>k</i> ₀	化肥 厩肥+化肥 不施肥	10 ^{18.2}	10 ^{37.3}	10 ^{30.7}	10 ^{51.6}	10 ^{6.3}	10 ^{8.1}	10 ^{5.3}	10 ^{5.3}

①Chemical fertilizer, ②Barn-yard manure+Chmical fertilizer, ③Without fertilizer applied

参考文献

- [1] 白锦麟,张一平,等.陕西省几种主要土壤胡敏酸能态及热分解特征的研究.土壤学报,1990,27(2):151~158.
- [2] Орлов Д С Дубин, В Н, И Т Д, Пиролиз и дифференциальный Термоанализ Тумусовых Веществ почвы. Атрохимия, 1968, (1):68~77.
- [3] 张春慧,张一平,等.农田生态条件下植物残体腐解过程腐解物的能态变化特征.生态学报,1996,16(2):140~146.
- [4] 波普 M I,尤德 M D,王世华,等译.差热分析 DTA 技术及其应用指导.北京:北京师范大学出版社,1981. 45~46.
- [5] Tuurner R C,Schnitzer M. Thermogravimetry of the organic matter of a podzol. Soil Sci. 1962,93(4):225~232.
- [6] 陈思根,张一平,等.植物残体腐解物能态特征及其与组分的关系.西北农业大学学报,1993,21(增刊):21~25.