聂灿军,阎秀兰,陈同斌,等. 2007. 砷超富集植物的热解特征及其与砷含量的关系 [J]. 环境科学学报, 27 (5): 721 - 726

Nie C J, Yan X L, Chen T B, *et al* 2007. Pyrolysis characteristic of arsenic hyperaccumulators and its relation to arsenic content [J]. Acta Scientiae Circum stantiae, 27 (5): 721 - 726

砷超富集植物的热解特征及其与砷含量的关系

聂灿军^{1,3},阎秀兰¹,陈同斌^{1,*},廖晓勇¹,潘家荣²,周宝利¹,吴礼树³

1. 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心,北京 100101

2 中国农业科学院农产品加工研究所,北京 100094

3. 华中农业大学资源与环境学院,武汉 430070

收稿日期: 2006-06-05 修回日期: 2007-01-08 录用日期: 2007-01-19

摘要:不同热解气氛和升温速率的比较研究表明,在空气气氛条件和 25 ·min⁻¹的升温速率下,砷超富集植物的热解曲线特征明显且实验速度 适中,因此,是适用于砷超富集植物的热解实验条件.在该实验条件下,不同含砷浓度的蜈蚣草(*Pteris vittata* L)和大叶井口边草(*P. cretica* L)的 热解温度主要集中在 200~500 之间.与低砷蜈蚣草相比,高砷蜈蚣草在 300 附近热解减弱,而在 450 附近热解加剧,蜈蚣草体内的砷有促 使其热解过程向高温方向偏移的趋势;而大叶井口边草体内的砷则促使其在 300 附近热分解程度加剧,而对 450 附近的热解程度影响不 明显.

关键词:砷;超富集植物;蜈蚣草;大叶井口边草;热差分析;热解;升温速率;气氛

文章编号: 0253-2468 (2007) 05-0721-06 中图分类号: X705 文献标识码: A

Pyrolysis characteristic of arsenic hyperaccumulators and its relation to arsenic content

N JE Canjun^{1, 3}, YAN Xiulan¹, CHEN Tongbin^{1, *}, L AO Xiaoyong¹, PAN Jiarong², ZHOU Baoli¹, WU Lishu³ 1. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101

2 Institute of Agro-food Science and Technology, Chinese Academy Agricultural Sciences, Beijing 100094

3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070

Received 5 June 2006; received in revised form 8 January 2007; accepted 19 January 2007

Abstract: In order to get appropriate pyrolysis condition, different atmosphere and heating rates were compared during pyrolysis of two arsenic hyperaccumulators, *Pteris vittata* L and *P. cretica* L. According to the mogravimetry (TG), derivative the mogravimetry (DTG) and differential thermal analysis (DTA) curves, the results show that the existence of O_2 in the atmosphere could make the characteristic curves of pyrolysis appear more obvious than N_2 atmosphere and made the samples release more quantity of heat, and be decomposed more completely. Under the heating rates of 25 \cdot min⁻¹, fine thermal analysis curves were obtained, pyrolysis course was relatively focused and completed time was feasible. Therefore, air atmosphere and a heating rate of 25 \cdot min⁻¹ were selected as appropriate conditions to study the pyrolysis of As-hyperaccumulators. Under above conditions, the two As-hyperaccumulators were decomposed rapidly between 200 and 500. Compared with the *P. vittata* L of low As concentration, the *P. vittata* L with high As concentration decreased the thermal decomposition around 300 and did not influence obviously the decomposition around 450. Keywords: arsenic; atmosphere; hyperaccumulator, heating rate; pyrolysis, *Pteris vittata* L; *P. cretica* L; thermogravimetric analysis

1 引言 (Introduction)

热分析是在程序控制温度下测量物质的物理 化学性质与温度关系的一类技术.在加热或冷却的 过程中,随着环境温度的变化,样品的结构、相态和 化学性质都会发生相应的变化.热分析结果与热解 气氛、升温速率、样品质量、焚烧温度等热分析试验 条件密切相关(Kabustian *et al*, 2003; Franceschi

基金项目:国家杰出青年科学基金项目 (Na 40325003)

Supported by the National Foundation for Distinguished Youth of China (Na 40325003) 作者简介:聂灿军 (1980—),男,硕士研究生; *通讯作者 (责任作者), Email: chentb@igsnrr ac cn Biography: NE Canjun (1980—), male; * Corresponding author, Email: chentb@igsnrr ac cn et al, 2004). 动态焚烧气氛会影响植物样品热解 过程的氧化 还原氛围及蒸汽压等条件,最终影响样 品焚烧的裂解程度、热解温度区间及焚烧产物等 (Wang et al, 2005; Julia et al, 2006). 升温速率 对热分析试验结果会产生一定影响. 升温速率越 快,越容易导致热滞后现象;升温速度过慢会影响 焚烧的效率,使焚烧过程中的一些反应现象分散与 复杂,增加准确解析热分析曲线的难度(Haykiri-Acma et al, 2006). 因此,在利用热分析的研究过 程中,首先应确定适宜的热解气氛和升温速率.

砷超富集植物蜈蚣草 (*Pteris vittata* L.)生长速 度快,生物量大,体内砷含量最高可达到植物体干 重的 2 34% (陈同斌等, 2002),并已成功用于湖南 郴州的砷污染土壤修复.在其修复过程中,每年会 产生 5 t·hm⁻²以上的干物质 (廖晓勇等, 2004).如 何安全处置这些大量产生的植物修复收获物,是植 物修复领域中面临的一个现实问题.一般认为,焚 烧既可以大幅度减少其体积,而且可以回收贵重金 属 (Anderson *et al*, 1999),因此,被认为是处置超 富集植物收获物的适宜途径.为此,本文以不同含 砷浓度的蜈蚣草和大叶井口边草 (*P. cretica* L.)为 例,研究了砷超富集植物的焚烧特征及其与植物含 砷浓度的关系.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 供试材料

采集种植在不同含砷浓度的土壤上的蜈蚣草 和大叶井口边草 (地上部),先用自来水洗净,再用 去离子水冲洗 2~3次,60 下烘 48 h,粉碎,磨细待 用.生长在高砷土壤 (97.6 mg·kg⁻¹)上的蜈蚣草 (下称高砷蜈蚣草)与大叶井口边草 (下称高砷大叶 井口边草)砷含量分别为 1380 mg·kg⁻¹和 1620 mg·kg⁻¹.生长在低砷土壤 (30.9 mg·kg⁻¹)上的蜈 蚣草 (下称低砷蜈蚣草)与大叶井口边草 (下称低砷 大叶井口边草)砷含量分别为 14.7 mg·kg⁻¹和 69.6 mg·kg⁻¹.

2.2 试验方案与数据处理

采用同步热差分析仪 (Pyris Diamond TG/DTA, Perkin-Elmer公司)进行热差分析. 试验基本条件 为:称样 10 mg左右,气体流速保持在 10 mL m in⁻¹, 温度范围是 60~800

热解气氛的比较:空气和氮气 2种气氛对高砷 蜈蚣草和高砷大叶井口边草热解特性的影响,升温 速率为 25 min⁻¹.

报

升温速率的比较:设置 3个升温速率分别为 10 ·m in⁻¹、25 ·m in⁻¹和 50 ·m in⁻¹,供试植物为 高砷蜈蚣草,热解气氛为空气.

不同砷含量超富集植物的热解特性比较:比较 不同砷含量的蜈蚣草和大叶井口边草的热解特性 差异,热解气氛为空气,升温速率为 25 ·min⁻¹.

试验过程中采用热差分析仪自动记录热重分 析值(TG)、微商热重值(DTG)和差热分析值 (DTA),对数据进行归一化处理后采用 SigmaPlot 9.0软件作图.

3 结果与分析 (Results)

3.1 不同热解气氛下砷超富集植物的热解特征

在 200 之前,4个不同处理样品的 TG曲线基 本重合 (图 1 A). 样品在 200 之前失重主要是由于 样品中存在一定残余吸附水分的缘故,这说明气氛 对样品失水过程影响很小.氮气气氛条件下,样品 在 800 处仍存在明显的失重趋势:而空气气氛下, 样品在 500 附近失重就基本停止. 这表明, 砷超富 集植物样品在空气气氛下热解更完全,所需温度较 氮气气氛低.在 200~800 区间中,高砷蜈蚣草在 氮气气氛下的的重量残留率变化较其它样品小,最 后失重比例仅为 71.5%,远小于高砷蜈蚣草在空气 气氛下的失重比例 (86.6%). 高砷大叶井口边草在 2种气氛下失重比例很接近,相差仅为 2 5%.空气 气氛下,在350~500 温度区间内,2种砷超富集植 物均存在 2个失重速率平台与降温的拐点. 高砷蜈 蚣草在第 1个拐点的温度明显低于高砷大叶井口边 草,但降温趋势要小于高砷大叶井口边草;第2个降 温拐点基本重合.而氮气气氛下并不存在拐点,可 能是由于样品在空气气氛下剧烈热解过程中发生 吸热反应的缘故.这与图 1C中 DTA曲线存在向高 温方向倾斜的趋势相吻合.

由图 1B可以看出,高砷蜈蚣草与高砷大叶井 口边草在空气与氮气气氛下燃烧的失重速率 (DTG)差异明显.在空气气氛条件下,高砷蜈蚣草 与高砷大叶井口边草均存在 2个 DTG峰值,第 1个 DTG峰值均高于第 2个 DTG峰值,在氮气气氛下却 只有 1个峰值;而且,同种植物在空气气氛中的第 1 个 DTG峰值远远大于其在氮气氛条件下的相应峰 值,其峰值相差均在 5倍左右,这表明有氧存在的气 氛能够促进这 2种砷超富集植物的热解.无论是在



图 1 不同气氛下砷超富集植物的热解特征



空气气氛还是在氮气气氛下,高砷大叶井口边草的 第 1个 DTG峰值均明显大于高砷蜈蚣草的第 1个 DTG峰值;在第 2个 DTG峰值中,高砷蜈蚣草的 DTG峰值又比高砷大叶井口边草高 1倍.在不同气 氛处理条件下,2种超富集植物均在 300 附近快速 分解,但高砷大叶井口边草在 300 附近分解更剧 烈,样品分解速率高于高砷蜈蚣草;而有氧气氛条 件下,高砷蜈蚣草在 450 附近分解速率明显大于 高砷大叶井口边草.

从图 1C中可知,高砷蜈蚣草与高砷大叶井口 边草在空气气氛下热解过程中释放的热量明显要 大于氮气气氛.由于样品中存在一定残余水分和作 用力较小的吸附水,在 200 之前 4个处理均为吸 热过程.高砷大叶井口边草在 2种气氛条件下均存 在 2个明显的放热峰;高砷蜈蚣草在空气气氛下也 存在 2个明显的放热峰,而在氮气气氛下仅存在 1 个较矮的放热宽峰.在 600 之后,空气气氛下 2种 超富集植物存在较小的吸热;而在氮气气氛下,2种 超富集植物在 600 后 DTA 值均略大于 0,存在较 小的放热.从 DTA 曲线变化与放热峰高可以知道, 在氮气气氛条件下,高砷大叶井口边草在 60 ~ 800 的热解过程中释放的热量要明显高于高砷蜈 蚣草;在空气气氛下,高砷大叶井口边草的第 1个放 热峰面积要明显大于高砷蜈蚣草,而第 2个放热峰 面积小于高砷蜈蚣草.但 2种超富集植物在 60 ~ 800 热解区间内释放的热量相近.

综合分析图 1 A、B 与 C可以知道,高砷蜈蚣草 与高砷大叶井口边草在不同气氛条件下具有相似 的热解特征,但在 300 和 450 附近的热解程度存 在明显差异,这可能与 2种超富集植物组成成分等 有关.如 Ghetti等 (1996)研究表明,木质素含量越 高,在 450 附近的热解失重峰越明显.由此看来, 蜈蚣草组成成分中所含木质素的比例可能要高于 大叶井口边草.同时,空气气氛可以显著促进植物 的热解,并且呈现 2个明显的热解区间,在对应的区 间上释放出比氮气气氛更多的热量,并且样品最终 热解程度要明显高于氮气气氛.因此,在砷超富集 植物的后续处理热分析研究中,为了保证样品充分 热解并反映其热解特征,宜选择空气气氛为热解气 氛条件.

3.2 不同升温速率下砷超富集植物的热解特征

从图 2 A 中 TG 曲线来看, 10 ·min⁻¹与 25 ·min⁻¹升温速率下,分别在 320 和 450 附近 存在 2个失重降温的平谷峰,而 50 ·min⁻¹升温速 率下为一条平缓的失重直线.从样品 TG失重比例 来看,样品焚烧过程中质量减少量均接近 90%,说 明升温速率对蜈蚣草质量的减少量影响不显著,与 Kercher等 (2001)研究焚烧升温速率对锯木粉失重 比例结果相同. 3个升温速率的 TG曲线减重区间主 要集中在 200~460 之间,10 ·min⁻¹、25 ·min⁻¹ 和 50 ·min⁻¹各个升温速率质量减少比例依次为: 84%、87%、79%.表明 25 ·min⁻¹升温速率的失重 区间相对集中.

从图 2 B 可知,在 10 min⁻¹、25 min⁻¹和 50 min⁻¹ 3个升温速率下,蜈蚣草的失重初始至 焚烧基本完成的温度区间分别为 296~427 、280 ~480 、230~576 .这表明,随着升温速率的增 加,初始失重的起始温度呈降低的趋势,而焚烧完 成的温度呈升高的趋势,这与 Haykiri-Acma 等 (2006)研究结果相吻合. 升温速率的增加也会使失 重速率的峰值温度向高温方向偏移: 升温速率为 10 min⁻¹和 25 min⁻¹时存在 2个 DTG失重速率 峰,峰值温度分别为 325 、459 和 357 、477 ; 到升温速率为 50 min⁻¹时却只有 1个 DTG失重 速率宽峰,峰值温度为 464 . 其原因可能是颗粒之 间存在间隙而使热传递速率减缓:在高升温速率条 件下,样品表面迅速升温,而样品内部升温速度慢, 因此出现温度滞后,使峰值滞后而重合在一起 (Haykiri-Acma et al, 2006). 因此,在蜈蚣草的热 分析试验中升温速率不宜过高.

724



图 2 不同升温速率对蜈蚣草热解特性的影响

Fig 2 DTG, DTA and TG curves of As-hyperaccumulator under different heating rates

3个处理的 DTG曲线 (图 2B)与 DTA曲线峰值 (图 2C)相似,但其峰值温度滞后更明显. 10 ·min⁻¹与 25 ·min⁻¹升温速率下,蜈蚣草的 DTA 图均有 2个放热尖峰.峰值温度分别为 342 、 459 和 357 、477 .这 2个处理的 DTA曲线峰值 与 DTG曲线 (图 2B)相似,但其峰值温度滞后更明 显. 50 ·min⁻¹升温速率下,蜈蚣草的 DTA图只出现 1个放热宽峰.在 25 ·min⁻¹的升温速率条件下,第 1个失重速率峰的相对峰值是后一个失重速率峰值的23倍.其原因可能为:前一个峰是由于样品急剧分解放热形成,后一个峰则为残余焦碳无焰燃烧放热形成(Wesobwski et al, 2003).

在 60~800 的热解温度范围内,10 ·m in ¹和 25 ·m in ¹的升温速率下蜈蚣草热解均可以得到良 好的特征曲线,而 50 ·m in ¹的升温速率下的特征 曲线中所反映的信息十分有限.从实验所需的时间 来看,3种升温速率下完成整个分析实验过程所需 时间分别为 74,40与 15 m in 一般来说,一种好的热 解实验方法是在充分保证试验精度的前提下尽量 缩短实验所需的时间.因此,根据上述试验结果,在 砷超富集植物热差分析实验中建议采用 25 ·m in ⁻¹ 的升温速率.

3.3 不同砷含量砷超富集植物的热解特征比较

根据上述探索试验得出的适宜热解条件,在空 气气氛和 25 min¹的升温速率下对不同砷含量的 超富集植物进行了热差分析实验 (图 3). 从图 3A 可 以看出,不同砷含量的蜈蚣草和大叶井口边草的热 解趋势相同,样品失重主要发生在 200~500 的温 度区间,800 时样品的热解程度均接近 90%.从图 3A还可以看出,不同样品的热解过程中均存在 2个 明显的平台与降温拐点.对同种砷超富集植物而 言.第1个拐点处样品的重量残留率均随砷含量的 增加而增加.高砷蜈蚣草第一个拐点的样品残留率 (TG值)为 45% 左右, 明显高于高砷大叶井口边草 (TG值为 25%左右):低砷蜈蚣草与低砷大叶井口 边草的 TG曲线则基本重合,第1个拐点处样品残 留率都在 20% 左右. 各样品的第 2个拐点处 (约 450)样品残留率非常接近,样品的砷含量对其基 本没有影响.因此,砷对 2种超富集植物热解的影响 主要在 300~450 区间内.由此推论,超富集植物 中砷的挥发损失可能主要发生在此温度下.

从图 3B中可以看出,低砷蜈蚣草的 DTA曲线 峰面积和 DTG曲线峰高均与高砷蜈蚣草明显不同. 这种差异可能主要是由于样品中砷浓度的差异所 造成的.在 300 附近,低砷蜈蚣草的 DTA 峰高和峰 面积、DTG峰高均明显大于高砷蜈蚣草,表明在此 温度条件下,低砷蜈蚣草的热解较高砷蜈蚣草更 快,释放的热量更多;而在 450 附近,高砷蜈蚣草 的 DTA 峰高和峰面积、DTG峰高则明显大于低砷蜈 蚣草,表明在此温度条件下,高砷蜈蚣草的热解较 低砷蜈蚣草快,释放的热量更多.因此,在蜈蚣草的



图 3 不同砷超富集植物的焚烧特征曲线



热解过程,其体内的砷浓度明显影响热量的释放与 失重速率:随着砷浓度的增加,热解过程呈现向高 温方向偏移的趋势.

图 3C中,低砷大叶井口边草与高砷大叶井口 边草的热解特征曲线也存在一定差异,低砷大叶井 口边草的第 1个 DTA峰面积与 DTG曲线峰高均明 显小于高砷大叶井口边草,而第 2个 DTA峰面积与 DTG曲线峰高差异不明显.说明大叶井口边草体内 的砷主要在 300 附近影响到其热解过程.这与图 3B中砷对蜈蚣草热解性质的影响明显不同.产生这 种差异的原因可能是蜈蚣草与大叶井口边草所含 木质素比例不同,也可能与 2种超富集植物体内砷 的结合形态有关.研究表明:蜈蚣草和大叶井口边 草地上部所含的砷主要都是以 As—O键结合形态 存在,但蜈蚣草中所含 As—S键结合形态比例小于 大叶井口边草 (黄泽春等, 2003; Huang et al, 2004).在 300 附近高砷大叶井口边草的 DTG峰 明显高于高砷蜈蚣草,这也许与植物中砷的存在形态有关.本文的研究结果表明,在超富集植物的后续焚烧处理中,应根据不同植物种类来选择相应的热解条件.

725

4 结论 (Conclusions)

1)在砷超富集植物的热解试验中,空气气氛比 氮气气氛条件能使样品热解更完全,相应的热分解 特征曲线更明显;25 ·min⁻¹升温速率下,植物的热 分解特征明显,所需时间适中.因此,在砷超富集植 物的热分析研究中可以采用空气气氛与 25 ·min⁻¹ 升温速率的试验条件.

2)砷超富集植物的热解过程主要集中在 200~ 500 ,但植物体内砷对其热解过程存在明显影响. 与低砷蜈蚣草相比,高砷蜈蚣草在 300 左右的热 解区间内失重速率减慢,释放的热量减少,而在 450 左右的热解区间内样品热解失重速率增加,释 放热量增加;随大叶井口边草体内砷浓度的增加, 其在 300 左右失重速率与释放热量均明显增加, 但在 450 左右的热解差异不明显.

References:

- Anderson C W N, Brooks R R, Chiarucci A, et al 1999. Phytomining for nickel, thallium and gold [J]. Journal of Geochemical Exploration, 67: 407-415
- Chen T B, Wei C Y, Huang Z C, et al 2002 Arsenic hyperaccumulator Pteris vittata L and its arsenic accumulation [J]. Chinese Science Bulletin, 47(11): 902–905
- Franceschi E, Luciano G, Carosi F, et al 2004. Thermal and microscope analysis as a tool in the characterisation of ancient papyri [J]. Thermochimica Acta, 418 (1-2): 39–45
- Ghetti P, Ricca L, Angelini L. 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products [J]. Fuel, 75(5): 565–573
- Huang Z C, Chen T B, Lei M, et al 2003. EXAFS studies on arsenic species and its transformation of in arsenic hyperaccumulator Pteris vittata L [J]. Science in China (Series C), 47(2): 124–129
- Haykiri-Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S 2006 Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rape seed [J]. Renewable Energy, 31: 803—810
- Huang Z C, Chen T B, Lei M, et al 2004. Direct determination of arsenic species in arsenic hyperaccumulator Pteris vittata by EXAFS
 [J]. Acta Botanica Sinica, 46(1): 46-50
- Julia M, Rafael F, Juan A C, et al 2006. Themogravimetric analysis during the decomposition of cotton fabrics in an inert and air environment [J]. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 76: 124-131

Kabustian J, El-Moselhy T F, Portugal H. 2003. Chemical and thermal analysis of the biopolymers in thyme (*Thymus vulgaris*) [J]. Thermochimica Acta, 401(2): 77-86

- Kercher A K, Nagle D C 2001. TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste [J]. Wood Science and Technology, 35 (4): 325-341
- Liao X Y, Chen T B, Xie H, et al 2004. Effect of application of P fertilizer on efficiency of As removal in contaminated soil using phytoremediation: Field demonstration [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 24(3): 455–462 (in Chinese)
- Wang W S, Wang Y, Yang L J, et al 2005. Studies on thermal behavior of reconstituted tobacco sheet [J]. Thermochimica Acta, 437: 7—11

Wesołowski M, Konieczy ski P. 2003. Thermoanalytical, chemical and

principal component analysis of plant drugs [J]. International Journal of Pharmaceutics, 262: 29-37

中文参考文献:

- 陈同斌,韦朝阳,黄泽春,等. 2002. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷 的富集特征 [J]. 科学通报,47 (3): 207-210
- 黄泽春,陈同斌,雷梅,等. 2003. 砷超富集植物中砷化学形态及其 转化的 EXAFS研究 [J]. 中国科学 C辑, 33(6): 488—494
- 廖晓勇,陈同斌,谢华,等. 2004. 磷肥对砷污染土壤的植物修复效 率的影响:田间实例研究 [J]. 环境科学学报,24(3): 455-462

环境科学领域学术论文中常用数理统计方法的正确使用问题 (一) ——统计软件的选择

在进行统计分析时,尽管作者可以自行编写计算程序,但在统计软件很普及的今天,这样做是毫无必要的.因此,出于对工作效率以及对算法的可靠性、通用性和可比性的考虑,多数科技期刊都要求作者采用专门的数理统计软件进行统计分析.我们在处理稿件时经常发现的问题是,作者未使用专门的数理统计软件, 而采用 Excel这样的电子表格软件进行统计分析.由于电子表格软件提供的统计分析功能十分有限,很难满 足实际需要,除非比较简单的分析,我们不主张作者采用这样的软件.目前,国际上已开发出的专门用于统 计分析的商业软件很多,比较著名有 SPSS(Statistical Package for Social Sciences)、SAS(Statistical Analysis System)、BMDP和 STATISTICA等.其中,SPSS是专门为社会科学领域的研究者设计的(但是,此软件在自然 科学领域也得到广泛应用);BMDP是专门为生物学和医学领域研究者编制的统计软件.目前,国际学术界有 一条不成文的约定:凡是用 SPSS和 SAS软件进行统计分析所获得的结果,在国际学术交流中不必说明具体 算法.由此可见,SPSS和 SAS软件已被各领域研究者普遍认可.我们建议《环境科学学报》的作者们在进行 统计分析时尽量使用这 2个专门的统计软件.目前,有关这 2个软件的使用教程在书店中可很容易地买到.

注:摘自《环境科学学报》27卷 1期 171~173页