

生活垃圾堆肥水溶性有机物荧光特性变化

滕险峰¹, 魏自民²

(1. 黑龙江省农业科学院, 哈尔滨 150086; 2. 东北农业大学生命科学学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 利用城市生活垃圾进行堆肥, 对堆肥前后水溶性有机物的荧光光谱进行分析。结果表明, 水溶性有机物发射光谱相对简单, 堆肥前在 400 nm 附近分别形成一个较强的荧光强度峰, 而激发光谱与同步扫描光谱则由几个特征峰及肩峰组成。堆肥结束后, 水溶性有机物在 440 nm 新形成一个较强的荧光强度峰; 荧光激发与同步扫描光谱主峰的位置也发生明显的改变。对水溶性有机物发射、激发及同步扫描光谱的特征峰进行分析证实, 堆肥结束后, 水溶性有机物中含有较高的分子缩合度与芳构化程度, 并与富里酸类物质相似, 表明堆肥产品施入土壤后活性较高。

关键词: 生活垃圾; 堆肥; 水溶性有机物; 荧光光谱

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2008)06-0048-04

Fluorescence Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter during Municipal Solid Waste Composting

TENG Xian-feng¹, WEI Zi-min²

(1. Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, 150086; 2. Life Science College of Northeast Agricultural University, Harbin 150030)

Abstract: Municipal solid waste (MSW) composting was conducted, and the fluorescence spectral characteristic of dissolved organic matter (DOM) during MSW composting was determined. At initial stage of MSW composting, emission spectroscopy of DOM was relative simple, and exhibited a peak at 400 nm; while exhibited several peaks and shoulder peaks. At final stage of MSW composting, DOM emission spectroscopy exhibited a new peak at 440 nm, and the wavelength of main peaks of excitation and synchronous spectroscopy were changed. Analysis of fluorescence emission, excitation, and synchronous spectroscopy of DOM indicated there were a lot of substances with strong degree of molecule condensation and aromatization, and similar to fulvic acid.

Key words: municipal solid waste; composting; dissolved organic matter; fluorescence spectroscopy

利用生活垃圾(Municipal solid waste, MSW)进行堆肥是一个好氧发酵过程, 微生物利用有机物质作为能源^[1]。堆肥后的产品含有大量的胡敏酸类、富里酸类、矿质元素等物质。在堆肥期间, 微生物只在气体与固体的交界面具有活性, 因此研究水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)的结构性质对了解堆肥过程中碳氮循环具有十分重要的意义^[2]。与检测垃圾固相相比, 水溶性有机物的活性官能团的变化更能说明堆肥的腐熟度^[3-4]。作为土壤改良剂, 垃圾肥施入土壤后, 水溶性有机物质经过较短时间, 就可以转变为土壤腐殖酸, 并且土壤水

溶性有机物腐殖酸类物质含有植物可以利用 Cu、Zn、Mn 等微量元素^[4]。在土壤中, 水溶性有机物可以作为碳氮循环的纽带^[5-7], 金属元素的配位体, 并对作物的生长发育有着积极作用^[8]。由于水溶性有机物来源不同, 则结构也不同, 物质组成不同, 但分子中一般都存在芳香羧酸和酚结构单元, 这些物质在一定波长的光照射下, 具有发荧光特性, 水溶性有机物复杂化程度不同, 其对应的荧光光谱特征波长有所差异, 因此使荧光分析技术应用此领域成为可能^[9]。目前对于堆肥过程中有机物质转化光谱特征研究报道较多, 但大多集中在腐殖酸类物质红外、紫外光谱及核磁共振图谱^[10-12], 对堆肥过程中水溶性有机物的荧光光谱特征报道较少, 并且堆肥参数大都采用实验室模拟, 对城市生活垃圾工厂化堆肥缺乏系统的研究, 本研究采用工厂化堆肥工艺, 探讨水

收稿日期: 2008-10-17
第一作者简介: 滕险峰(1971-), 男, 哈尔滨市人, 副研究员, 主要从事科研管理及土壤肥料研究。 Tel: 13845073167; E-mail: xfteng001@163.com.

溶性有机物的光谱学特性变化, 为工厂化堆肥过程控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

城市生活垃圾选用实际生活中的垃圾。先将城市生活垃圾中的塑料、金属、玻璃、纸张等可回收利用物质进行分选, 再把剩余的可降解有机物质垃圾进行堆肥。主要成分含量为: C 323.24 g·kg⁻¹, N 13.88 g·kg⁻¹, P₂O₅ 10.02 g·kg⁻¹, K₂O 12.21g·kg⁻¹, 水分 53.56%。

1.2 试验设计

试验于某垃圾堆肥厂进行。堆肥采用二次发酵, 堆肥初期 C/N 为 25 左右, 1 次发酵水分控制在 60% 左右, 温度大于 55℃ 不少于 5 d, 最高温度不超过 75℃, 发酵周期为 28 d 左右。2 次发酵初期水分控制在 55%, 后期控制在 30% 左右, 发酵周期 35 d 左右, 每周翻堆一次。在堆肥周期内进行多点采集样品, 并利用四分法采集各处理样品。

1.3 样品采集

在堆肥前后进行多点采集样品, 并采用四分法取各处理样品。每次取新鲜样品 500 g, 置于 -86℃ 超低温冰箱中保存。

1.4 分析方法

1.4.1 水溶性有机物制备 取一定重量城市生活垃圾新鲜样品, 按堆肥干物质重与双蒸馏水体积为 1:10 (g·mL⁻¹) 加入蒸馏水, 在室温条件下, 于 200 r·min⁻¹ 下振荡提取 16 h, 然后在 4℃, 12 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min, 上清液过 0.45 μm 的滤膜, 滤液中的有机物即为 DOM, 测定其有机碳含量, 然后用蒸馏水将碳浓度调节一致, 然后用冻干机冰冻干燥备用^[13]。

1.4.2 荧光光谱分析 发射和激发单色器的扫描速度均为 200 nm·min⁻¹, 发射单色器狭缝宽度 10 nm, 激发单色器狭缝宽度 5 nm。荧光发射光谱从 370 nm 扫描到 600 nm, 固定激发波长为 360 nm。为获得激发光谱图, 采用固定发射波长 560 nm, 激发光谱扫描范围 300~500 nm。同步扫描激发光谱波长 300~600 nm, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{发射}} - \lambda_{\text{激发}} = 18\text{nm}$ ^[14]。所用仪器为 Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS50B。胡敏酸样品测定浓度为 34 mg·L⁻¹。

2 结果与分析

2.1 水溶性有机物荧光发射光谱分析

图 1A 是堆肥起始阶段与堆肥结束时水溶性有机物在固定激发波长为 360 nm 的荧光发射光谱图。由图 1A 可以看出, 堆肥起始阶段胡敏酸在 400

nm 左右有一较强的荧光强度主峰, 而在 440 nm 附近有一十分微弱的类肩峰。至堆肥结束时, 400 nm 处荧光谱带变宽, 而 440 nm 附类肩峰荧光强度增强, 与堆肥后期富里酸的荧光发射光谱相似 (见图 1B), 比较靠近土壤富里酸的特征峰 (450~460 nm)^[15], 表明堆肥后, 水溶性有机物中芳族类化合物增多, 分子缩合度增强。

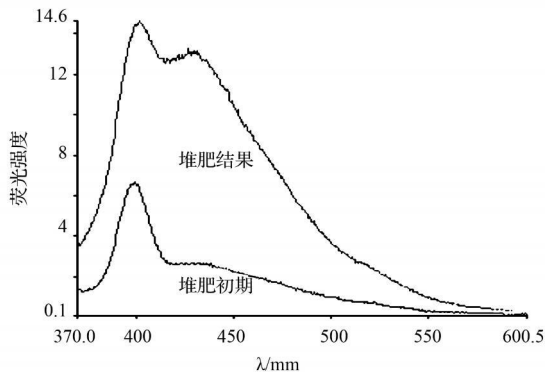


图 1A 堆肥前后水溶性有机物的荧光发射光谱

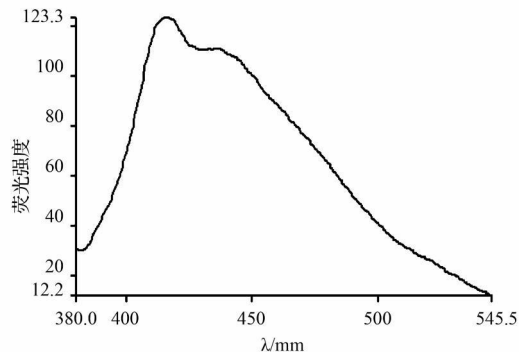


图 1B 堆肥后期富里酸荧光发射光谱

2.2 水溶性有机物荧光激发光谱分析

与发射光谱比较, 通常状况下水溶性有机物的荧光激发光谱由于具有一些特征峰及肩峰, 更能发现水溶性有机物的结构特征。由图 2A 可以看出, 堆肥初始阶段, 水溶性有机物在 520 nm 附近形成一较强的荧光强度主峰, 同时分别在 390 nm 与 400 nm 左右各形成一中等荧光强度峰。堆肥结束后, 520 nm 附近荧光强度峰消失; 390 nm 左右处荧光强度峰谱带变宽, 有减弱的趋势; 而 460 nm 处荧光强度峰明显增强, 并有成为主峰的趋势, 与堆肥后期富里酸特征峰相似 (见图 2B), 同时也与报道的土壤富里酸荧光激发光谱主峰一致^[16]; 另外在波长 320~350 nm 之间, 形成两个弱肩峰。堆肥结束后, 水溶性有机物荧光激发光谱形状比较接近于堆肥后期富里酸的荧光激发光谱特征, 因此, 可以断定, 堆肥后水溶性有机物分子中芳构化程度明显增加。

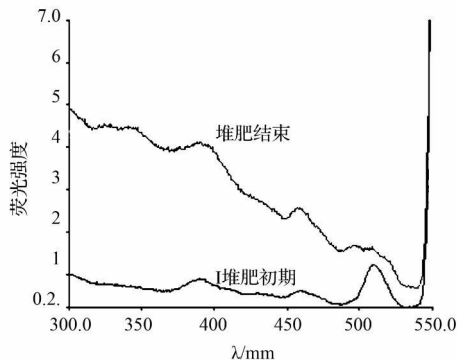


图 2A 堆肥前后水溶性有机物的荧光激发光谱

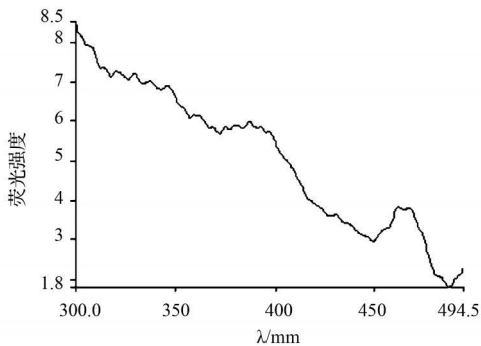


图 2B 堆肥后期富里酸荧光激发光谱

2.3 水溶性有机物荧光同步扫描光谱分析

与荧光发射光谱和激发光谱相比, 荧光同步扫描光谱更能获得较清晰图谱, 对于不同的样品能够提供独特波谱, 使分子结构的鉴定成为可能^[19]。图 3A 为堆肥前与堆肥后的城市生活垃圾水溶性有机物荧光同步扫描图谱, 堆肥前分别在 335 nm 有一个十分强的吸收峰; 385、453 nm 分别有中等强度的吸收峰; 475 nm 处有一个相对较弱的吸收峰; 在 500 nm 附近有一荧光强度十分弱的肩峰。堆肥后胡敏酸在 335 nm 附近吸收峰明显变宽, 385 nm 荧光峰有转变为肩峰的趋势; 453 nm 中等荧光峰逐渐转变为强荧光峰, 并有成为主峰的趋势, 比较靠近土壤富里酸的荧光峰; 而 493 nm 附近形成一个较弱肩峰。同时堆肥后 453 nm 附近荧光峰有较为明显的红移现象, 由堆肥初期的 453 nm 移至堆肥后期

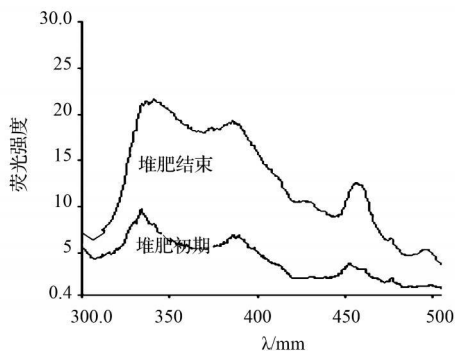


图 3A 堆肥前后水溶性有机物的同步扫描光谱

的 458 nm, 这种红移现象说明, 堆肥后水溶性有机物中分子中共轭作用加强, 分子结构的缩合增加, 芳构化程度明显, 向成熟方向发展。堆肥结束后水溶性有机物的荧光特征峰(335、385 和 458 nm)与堆肥后期富里酸的特征峰(335、385 和 460 nm)基本类似, 表明堆肥结束后, 水溶性有机物中主要是类富里酸类物质。

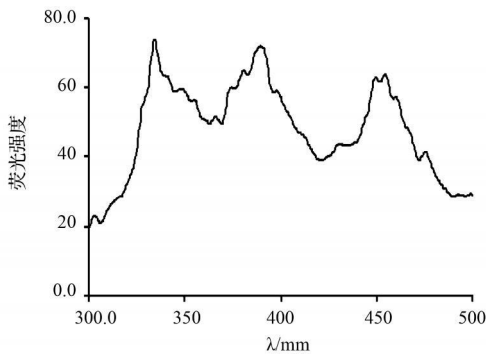


图 3B 堆肥后期富里酸的同步扫描光谱

3 讨论

水溶性有机物在陆地及水生生态系统中扮演着重要的角色, 越来越受到环境科学和地球化学研究者的关注。自 1949 年 Kalle 开创性地利用荧光光谱表征有机质的物理化学特性以来, 人们利用各种荧光光谱研究水体、土壤、有机肥料等不同来源的 DOM。如固定激发波长的荧光发射光谱、固定发射波长的激发光谱、固定发射波长与激发波长差 $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{发射}} - \lambda_{\text{激发}}$)、同步扫描荧光光谱以及三维荧光光谱等。目前, 我国对水体中 DOM 荧光光谱特性研究报道较多, 而对堆肥过程中 DOM 荧光特性研究报道相对较少。一般而言, 堆肥初期, DOM 中主要由结构简单的类蛋白质物质组成, 通过本研究表明, 随着堆肥的进行, DOM 中有机物质的组成及结构特性发生明显的变化, 堆肥后期结构复杂的类富里酸物质成为 DOM 的主要成分。富里酸是腐殖酸类物质的重要组成部分, 其结构相对简单, 但活性较高。因此, 堆肥产品施入土壤后, 堆肥 DOM 中富里酸类物质一方面可以在短时间内矿化, 释放出植物生长必需的营养元素(N、P 及微量元素等), 满足植物生长需要。

4 结论

水溶性有机物荧光发射光谱、激发光谱及同步扫描光谱分析表明, 随着堆肥的进行, 水溶性有机成分组成发生较大变化, 芳族类物质含量增加, 芳构化程度明显增强, 其成分与富里酸相似。研究结果表明, 随着堆肥进行, 水溶性有机物组成呈复杂化趋势。

参考文献:

[1] Chefetz B, Hadar Y, Chen Y. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid waste: properties and significance[J] . Acta Hydrochim. Hydrobiol. 1998, 26(3): 172-179.

[2] Lynch J M. Substrate availability in the production of composts[C] // Hoitink H A J, Keener H M. Science and engineering of composting: Design, environmental, microbiological and utilization Aspects. Renaissance Publications, Worthington, OH, 1993, 24-36.

[3] Chen Y, Inbar Y. Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformations during composting in relation to compost maturity[C] // Hoitink H A J, Keener H M. Science and engineering of composting: Design, environmental, microbiological and utilization Aspects. Renaissance Publ. Worthington, OH, 1993: 551-600.

[4] Chanyasak V, Kubota H. Carbon/organic nitrogen ration in water extracts as a measure of compost degradation[J] . Ferment Technol, 1981, 59: 215-221

[5] Gressel N, Inbar Y, Singer A, et al. Chemical and spectroscopic properties of leaf litter and decomposed organic matter in the carmel range, Israel[J] . Soil Biol. Biochem, 1995, 27: 23-31.

[6] Stevenson F J. Humus Chemistry [M] . 2nd ed. New York: John Wiley & sons Inc., 1994.

[7] Zech W, G, Schulten H R. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: Effects of anthropogenic soil acidification[J] . Sci. Total Environ, 1994, 152: 49-62.

[8] Chen Y, Aviad, T. Effects of humic substances on plant

growth[C] // MacCarthy P, Clapp C E, Malcolm R L, et al. Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected readings. Proceedings of a symposium cosponsored by the International Humic Substances Society, Chicago: IL, 1990, 161-186.

[9] YU Tian-zhi, TENG Xiu-lan, DU Jin-zhou. Fluorescence spectra characteristic of soil humic acid in Dayanwan[J] . 1998, 18 (6): 746-750.

[10] Chen Y, Inbar Y, Hadar Y, et al. Chemical properties and solid—stage CPM AS13C—NMR of composted organic matter [J] . Sci. Total Environ, 1989, 81: 201-208.

[11] Ciavatta C, Govi M, Pasotti L, et al. Changes in organic matter during stabilization of compost from municipal solid waste [J] . Bioresource Tech., 1993, 43: 141-145.

[12] Jimenez E I, Garcia V P. Determination of maturity indices for city refuse composts[J] . Agric Ecosystems Environ, 1992, 38: 331-342.

[13] 占新华, 周立祥, 沈其荣, 等. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征[J] . 环境科学学报, 2001, 21(4): 470-474.

[14] Tlombardi A, Fjardim W. Fluorescence spectroscopy of high performance liquid chromatography fractionated marine and terrestrial organic materials[J] . Wat. Res., 1999, 33 (2): 512-520.

[15] Provenzano M R, Senesi N, Piccone G. Thermal and spectroscopic characterization of composts from municipal solid wastes[J] . Compost Science & Utilization, 1998, 6(3): 67-73.

[16] Nicola Senesi, Teodoro M Miano, Maria R. Provenzano et al. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy [J] . Soil Science, 1991, 152(4): 259-271.

(上接第 37 页)

因此, 从以上研究分析表明, 大豆产量与株高、主茎节数、单株生产力及单株荚数呈正相关, 而与百粒重呈不显著的负相关。在每公顷保苗株数相同的条件下, 不同穴距和每穴不同株数对大豆产量性状的影响不同, 本试验理处 2 的播种方式能够建造良好的群体冠层结构, 也将有利于大豆群体对光能的利用和群体内的气体交换, 从而使大豆获得较高的产量。但本试验仅选用垦丰 16 一种品种, 且其结论从一年分析数据得到, 其普遍性有待于进一步研究。

3 结论

本文以大豆垦丰 16 为试验材料, 较系统地研究了播种方式对大豆氮素营养动态与产量的影响, 结果表明:

大豆植株各部位的干物质积累量与种植穴距和

每穴株数有关, 本试验穴距 18 cm, 每穴 3 株的播种方式对于干物质的积累较为合适。

不同处理对大豆产量性状的影响不同, 穴距 18 cm, 每穴 3 株的播种方式大豆产量最高, 大豆产量与株高、主茎节数、单株生产力及单株荚数呈正相关, 而与百粒重呈不显著的负相关。

参考文献:

[1] 王敏, 姚维传. 大豆高产栽培途径的初步研究[J] . 安徽农业科学, 1991 (2): 136-141.

[2] 吕晓波, 鹿文成, 刘英华 等. 大豆保护性施氮技术及其应用前景[J] . 大豆科学, 2001, 20(2): 138.

[3] 胡根海, 章建新, 唐长青. 北疆春大豆生长动态及干物质积累与分配[J] . 新疆农业科学, 2002, 39 (5): 264-267.

[4] 何建国, 严华, 贾金川, 等. 不同氮肥管理对大豆生长及产量的影响[J] . 大豆通报, 1999 (1): 24.