

生活垃圾微生物堆肥水溶性有机物光谱特性研究

魏自民^{1,2}, 席北斗¹, 赵越², 王世平^{3*}, 刘鸿亮¹

1. 中国环境科学研究院城市环境系统研究室, 北京 100012

2. 东北农业大学生命科学院, 黑龙江 哈尔滨 150030

3. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

摘要 利用外源微生物(MS, ZI)进行城市生活垃圾工厂化堆肥,在堆肥前后对水溶性有机物的紫外、红外、荧光光谱进行了分析,探讨外源微生物堆肥对水溶性有机光谱学特性的影响。结果表明,堆肥结束后,不同处理水溶性有机物紫外、红外、荧光光谱形状基本相似,但特征峰强度有明显区别。与CK相比,接种微生物处理堆肥后,水溶性有机物紫外光谱280 nm附近类肩峰明显减弱;红外光谱解析表明,水溶性有机物中小分子糖类物质减少,芳族类物质增加;荧光同步扫描光谱进一步证实,水溶性有机物中多环芳族类化合物增加,其荧光光谱特征峰与污泥中富里酸相似。试验结果证实,接种外源微生物可明显增加堆肥水溶性有机物芳构化程度,各处理芳构化程度依次为:MS + ZI > ZI > MS > CK。

关键词 城市生活垃圾;堆肥;水溶性有机物;外源微生物;光谱

中图分类号: X705 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)04-0735-04

引言

利用城市生活垃圾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。与检测垃圾固相比,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^[2]。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的Cu, Zn, Mn等微量元素。在土壤中,水溶性有机物可以作为碳氮循环的纽带^[3,4],金属元素的配位体,并对作物的生长发育有着积极作用。因此,利用波谱扫描手段对堆肥过程中DOM结构进行分析,从物质结构的角度了解堆肥过程及腐熟度,判断堆肥质量,是研究者面临的主要研究内容之一。目前,应用较多的是红外光谱法与¹³C-核磁共振法^[5,6],但对生活垃圾堆肥DOM的荧光光谱特性研究却报道较少。红外光谱法可以辨别化合物的特征官能团,而¹³C-核磁共振法可提供有机分子骨架的信息。因此二者配合使用,基本上可以确定有机物的

结构,缺点是操作繁琐,分析成本较高,难以普及。由于DOM分子中存在芳香羧酸和酚结构单元等荧光物质,使荧光分析技术应用此领域成为可能^[7]。遗憾的是,由于没有标准的DOM图谱作为对照,因此在分子结构的判断方面,还存在一定的缺陷。目前有关土壤胡敏酸荧光特性的研究报道对堆肥过程中胡敏酸的结构特性分析提供了依据^[8-10]。近年来,为了缩短堆肥周期,外源微生物接种技术在生活垃圾堆肥中得到广泛采用,但外源微生物接种对堆肥过程中DOM光谱特性的影响尚缺乏系统研究。另外,由于条件限制,大多数文献报道的堆肥实验都是在实验室进行模拟堆肥,因此,其研究成果与实际工厂化堆肥有一定的差别。基于此,本研究中的堆肥原料采用实际城市生活垃圾,并接种两种外源微生物菌剂,堆肥工艺完全实现工厂化,系统探讨接种外源微生物对生活垃圾堆肥DOM的光谱特性的影响,对DOM结构特征及其活性做出定性判断,不仅能弥补该领域研究的不足,还可为城市生活垃圾工厂化堆肥过程控制及提高腐熟度提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

城市生活垃圾:选自大庆市实际生活垃圾。堆肥前将塑

收稿日期:2005-12-08,修订日期:2006-03-28

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目“973”(2005CB724203),哈尔滨科技攻关项目(2002AA3CN109)及黑龙江省教委项目(10551041)资助

作者简介:魏自民,1969年生,东北农业大学副教授,中国环境科学研究院博士生

e-mail: weizm691120@163.com

*通讯联系人

料、金属、玻璃、纸张等可回收利用的物质进行分选后, 剩余的可降解的有机物质, C, 323.24 g · kg⁻¹, N, 13.36 g · kg⁻¹, P₂O₅, 10.02 g · kg⁻¹, 水分, 53.56 %。

酵素菌(ZJ): 哈尔滨中加生物技术有限公司研制的发酵复合菌剂, 菌株含量, 1 × 10⁹ CFU · mL⁻¹。

美商复合菌(MS): 大庆美商国际环保公司研制的垃圾发酵专用复合菌剂, 菌株含量, 1 × 10⁹ CFU · mL⁻¹。

1.2 试验设计

试验于大庆美商垃圾堆肥厂进行, 共设 4 个处理, 3 次重复, 处理分别为对照(CK)、接种 MS 复合菌处理(MS)、接种 ZJ 酵素菌处理(ZJ)、MS 复合菌与 ZJ 酵素菌混合接种处理(MS+ZJ)。接种量为 5 mL · kg⁻¹(生活垃圾干重)。堆肥采用 2 次发酵, 发酵条形堆堆长 10 m, 宽 4.5 m, 高 2.2 m。堆肥初期 C/N 为 25 左右, 一次发酵水分控制在 60 % 左右, 温度大于 55 °C 不少于 5 d, 最高温度不超过 75 °C, 发酵周期为 28 d 左右。二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。在堆肥过程中, 分别在堆肥一次发酵前、二次发酵后进行多点取样, 并采用四分法收集样品。

1.3 DOM 提取

取一定重量城市生活垃圾堆肥鲜样, 按堆肥干物质重与双蒸馏水体积为 1:10(g:mL)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 °C, 12 000 r · min⁻¹下离心 20 min, 上清液过 0.45 μm 的滤膜, 滤液中的在机物即为 DOM, 测定其有机碳含量, 然后用蒸馏水将碳浓度调节一致, 然后冰冻干燥备用。

1.4 光谱测定

紫外可见光谱分析: 将 DOM 样品用重蒸馏水溶解, 浓度为 20 mg · L⁻¹。在美国 Varian 公司生产的 UV-Vis spectrophotometer Cary 50 测定, 扫描波长范围 200 至 700 nm, 扫描波长间隔 2 nm。

红外光谱分析: 将 1 mg DOM 样品与 200 mg 干燥的 KBr(光谱纯)磨细混匀, 放入含有 P₂O₅ 的干燥器中干燥 24 h, 在 10 t · cm⁻²下压成薄片 1 min, 使之表面光滑, 用 FTIR 光谱仪(Nicolet Magna-FTIR-550)扫描测定, 扫描波长区间为 4 000 ~ 400 cm⁻¹, 扫描间隔为 2 nm, 记录其光谱^[11]。

荧光同步扫描光谱分析: 同步扫描激发光谱波长从 300 至 600 nm, Δλ = λ_{发射} - λ_{激发} = 18 nm^[12]。所用仪器为 Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS50B。水溶性有机物样品测定浓度为 20 mg · L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 DOM 的红外光谱特征

水溶性有机物红外光谱主要特征峰意义: 3 000 cm⁻¹(O—H 伸缩、脂族 C—H); 2 920 cm⁻¹(C—H 伸展), 1 540 cm⁻¹(酰胺带), 1 640 cm⁻¹(COO—对称伸缩、芳族 C=C 伸缩), 1 400 cm⁻¹(COO—伸展、酚的 OH 变形和 C—O 伸缩); 1 270 cm⁻¹(COOH 的 C—O 伸缩和 OH 变形), 1 090 cm⁻¹(多糖 C—O 伸缩)。DOM 红外光谱解析表

明(见图 1), 堆肥结束后, 各处理 3 200 ~ 3 300 cm⁻¹处吸收峰增强; 1 600 cm⁻¹处吸收峰明显向近红外方向移动, 出现在 1 640 cm⁻¹左右, 比较靠近土壤胡敏酸的芳族特征峰(1 650 cm⁻¹), 表明堆肥后, 水溶性有机物中芳构化程度增加; 同时 1 400 cm⁻¹处吸收有增强的趋势, 表明堆肥后羧酸类物质增加; 堆肥前 1 270, 1 090 cm⁻¹处吸收峰消失或减弱, 表明多糖类及醇类物质的减少。以上分析表明, 堆肥结束后, 水溶性有机物中多糖类等小分子的化合物逐渐减少, 有形成结构稳定的芳香族物质的趋势。

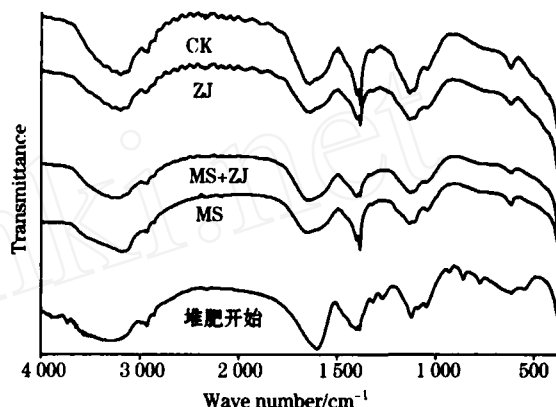


Fig 1 FTIR spectra of DOM

城市生活垃圾堆肥结束后, 各处理水溶性有机物的红外光谱谱形基本相似(见图 1), 说明不同处理城市生活垃圾堆肥结束后水溶性有机物具有基本一致的结构; 另一方面不同处理水溶性有机物在某些特征峰吸收强度上有不同程度的差异, 反映了不同外源微生物处理对水溶性有机物的结构单元和官能团数量有明显的影响。利用城市生活垃圾堆肥水溶性有机物的红外光谱, 可以判断城市生活垃圾堆肥的腐熟程度^[2]。一般情况下, 可利用 1 640 cm⁻¹(芳族碳)峰密度分别与 3 200 cm⁻¹(脂族碳)、2 920 cm⁻¹(脂族碳)、1 400(羧基碳)、1 090 cm⁻¹(多糖); 与 2 920 cm⁻¹(脂族碳)等处峰密度的比值的变化的判断堆肥的芳构化程度(见表 1)。

Table 1 The ratio of DOM character peak density in different treatments

处理	特征峰密度比值				
	1 640/3 200	1 640/2 920	1 640/1 400	1 640/1 090	1 400/2 920
CK	0.995	1.078	0.971	0.993	1.056
MS	0.995	1.055	0.972	0.987	1.073
ZJ	1.007	1.080	0.982	1.017	1.094
MS+ZJ	1.023	1.074	1.013	1.028	1.152

城市生活垃圾堆肥结束后, 由水溶性有机物红外光谱特征峰密度的比值可以看出, ZJ, MS+ZJ 处理与 CK 处理相比均有不同程度的增加, 增加幅度依次为: 1 640/3 200: 1.21 %, 2.81 %, 表明芳族碳增加, 脂族碳减少; 1 640/1 400: 1.13 %, 4.33 %, 表明芳族碳增加, 羧基碳减少; 1 640/1 090: 2.42 %, 3.52 %; 表明芳族碳增加, 多糖类物质减少。而 MS 处理与 CK 相比差别不明显。但 MS 复合菌

与 ZJ 发酵菌混合处理优于 ZJ 发酵菌单独使用,说明这两种菌存在协同促进作用。以上分析结果表明,ZJ 发酵菌单独接种或 ZJ 发酵菌与 MS 复合菌混合接种于城市生活垃圾堆肥,均能使水溶性有机物中芳族碳的比例增加,脂族碳、多糖类物质减少,水溶性有机物的结构有向复杂方向转变的趋势。另外 1 400/2 920 比值,外源微生物处理均比 CK 处理有不同程度的增加,MS, ZJ, MS + ZJ 处理依次增加 1.61%, 3.40%, 9.09%,表明堆肥结束后,水溶性有机物中脂族类物质相对含量减少,羧基含量增加,进一步证明了城市生活垃圾外源微生物堆肥能促进水溶性有机物的结构复杂化^[13],堆肥后各处理芳构化程度依次为:MS + ZJ > ZJ > MS > CK。

2.2 DOM 荧光同步扫描光谱特征

图 2 为堆肥开始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 DOM 分别在 335 nm 有一个十分强的荧光强度峰;385, 453 nm 分别有中等强度峰;475 nm 处有一个相对较弱的荧光强度峰;在 500 nm 附近有一荧光强度十分弱的肩峰。堆肥结束后,各处理 DOM 在 335 nm 附近荧光峰明显变宽,并且在 430 nm 附近形成 1 个弱肩峰;453 nm 中等峰逐渐转变为强峰;而 500 nm 附近弱肩峰荧光强度明显增强。同时 450 nm 附近特征峰有较为明显的红移现象,这种红移现象说明,堆肥后水溶性有机物分子中共轭作用加强,分子结构的缩合增加。堆肥结束后,各处理荧光同步扫描光谱形状基本相似,但荧光强度有明显差别,由小到依次依次为 CK, MS, ZJ, MS + ZJ,其中 MS + ZJ 处理在 335 nm 附近的峰也明显出现红移,由堆肥前的 335 nm 移至堆肥后的 339 nm,表明两种外源微生物混合接种于堆肥中更有利于水溶性有机物分子结构缩合度增加。已有的研究报道认为^[14],荧光激发光谱与同步扫描光谱各峰值的化学意义是:激发波长 335 nm 特征峰相当于二环芳烃化合物;350 nm 特征峰为三环芳烃化合物;400 nm 附近的特征峰为三、四环芳烃化合物;450 nm 则相当于五环芳烃化合物。因此,可以断定,接种外源微生物处理水溶性有机物中二环、三环、四环及五环芳烃化合物均有不同程度的增加,特别是 450 nm 附近的特征峰逐渐演变为主峰。表明堆肥后,相同质量 DOM,外源微生物处理芳烃化合物明显增多,并且两种外源微生物处理具有协同促进作用。堆肥结束后水溶性有机物的荧光同步扫描光谱特征峰(335, 385, 455, 493 nm)与

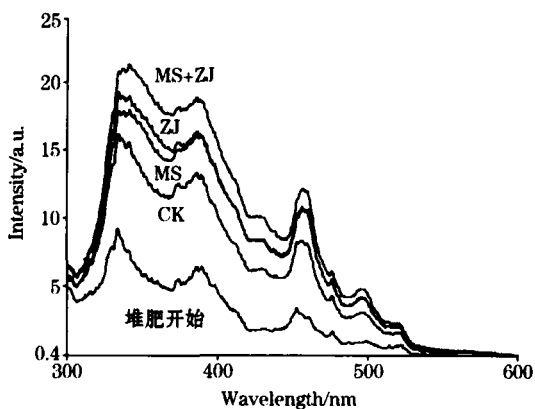


Fig 2 Fluorescence synchronous of DOM

Senesi^[10]报道的污泥中富里酸的特征峰(329, 385, 457, 493 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,相对于胡敏酸来说,富里酸的分子量较小,分子结构相对简单,芳构化程度小,对于活化土壤元素及对有机无机污染物在环境中迁移的影响要比胡敏酸强得多,同时对土壤中养分的有效性及刺激植物生长产生明显的影响^[15]。

2.3 DOM 的紫外-可见光谱特征

图 3 为 DOM 的紫外-可见扫描光谱图,由图 3 可以看出,在城市生活垃圾堆肥过程中,水溶性有机物的紫外-可见光谱缺乏较为明显的特征,没有明显的最高峰和最低峰。其吸光度随着波长的增加而呈减少的趋势,堆肥结束后,DOM 在紫外区域吸光度明显增加,这主要是由于堆肥后 DOM 分子助色团及发色团增加所致。在堆肥过程中,各处理 DOM 均在 280 nm 附近有一类肩峰,此处为 $\pi-\pi^*$ 共轭结构的分子(如芳香族)中的电子跃迁引起。堆肥结束后,280 nm 处类肩峰有减弱的趋势,表明在 DOM 组分中,分子结构单键数目减少,稳定性增强,DOM 分子中芳构化程度增强。堆肥结束后,所有处理紫外-可见吸收光谱基本一致,但在各波长下的吸光度有所差异,从大到小依次为:MS + ZJ, ZJ, MS, CK。一般情况下,随着 DOM 分子结构复杂化程度的增加,其紫外光谱各波长对应的吸光度均呈增加趋势,并在腐熟时期,增加幅度趋缓。因此,由图 3 可以看出,接种外源微生物可增加堆肥中 DOM 的芳构化程度,且两种外源微生物混合接种具有协同促进作用。

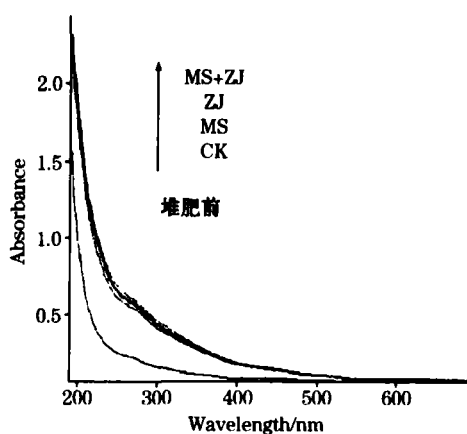


Fig 3 UV spectra of DOM

3 小 结

通过对城市生活垃圾堆肥 DOM 光谱学特性进行分析表明,与 CK 相比,接种微生物堆肥后,DOM 红外光谱解析表明多糖类等小分子化合物减少,而羧基类、芳族类化合物增加;而荧光光谱则显示,DOM 中三环、四环及五环类化合物均有不同程度的增加,并且 DOM 具有污泥中富里酸类物质的特征,说明其活性较高。这些光谱特征均说明了,随着堆肥的进行,水溶性有机物分子缩合度增加,芳构化程度明显。光谱分析结果证实,各处理水溶性有机物芳构化程度由大到小依次为:MS + ZJ, ZJ, MS, CK,其中两种外源微生物混合接种具有协同促进作用。

参 考 文 献

- [1] Chefetz B, Hadar Y, Chen Y. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 1998, 26(3): 172.
- [2] Chanyasak V, Kubota H. *Ferment Technol.*, 1981, 59: 215.
- [3] Gressel N, Inbar Y, Singer A, et al. *Soil Biol. Biochem.*, 1995, 27: 23.
- [4] Zech W G, Schulten H R. *Sci. Total Environ.*, 1994, 152: 49.
- [5] LI Yan-xia, WANG Min-jian, WANG Ju-si (李艳霞, 王敏健, 王菊思). *Environmental Science (环境科学)*, 1999, 20(2): 98.
- [6] SHEN Qi-rong, XU Yong, YANG Hong, et al (沈其荣, 徐 勇, 杨 红, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(2): 211.
- [7] YU Tian-zhi, TENG Xi-ran, DU Jin-zhou, et al (俞天智, 滕秀兰, 杜金州, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 1998, 18(6): 746.
- [8] Olk D C, Brunetti G, Senesi N. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64: 1337.
- [9] Aguer J P, Trubetskaya O, Trubetskoj O, et al. *Chemosphere*, 2001, 44(2): 205.
- [10] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, et al. *Soil Science*, 1991, 152(4): 259.
- [11] Provenzano M R, Senesi N, Piccone G. *Compost Science & Utilization*, 1998, 6(3): 67.
- [12] Tlombardi A, Fjardim W. *Water Res.*, 1999, 33(2): 512.
- [13] DOU Sen, CHEN En-feng, XU Xiang-cheng (窦 森, 陈恩凤, 须湘成). *Acta Pedologica Sinica (土壤学报)*, 1995, 32(1): 40.
- [14] LIU Wei, HU Bin, YU Dun-yuan, et al (刘 伟, 胡 斌, 于敦源, 等). *Geophysical & Geochemical Exploration (物探与化探)*, 2004, 28(2): 123.
- [15] ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang, SHEN Qi-rong, et al (占新华, 周立祥, 沈其荣, 等). *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2001, 21(4): 470.

Study on Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter during Municipal Solid Wastes Composting with Inoculation Microbes

WEI Zi-min^{1,2}, XI Bei-dou¹, ZHAO Yue², WANG Shi-ping^{3*}, LIU Hong-liang³

1. Laboratory of Urban Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China
2. College of Life Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China
3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract Dissolved organic matter (DOM) of municipal solid waste (MSW) consists of minerals, water, ash and humic substances, and is known to enhance plant growth. In the present study, inoculating microbes (ZJ, MS) were used in municipal solid wastes composting, and the composting process was assisted using industrial technology. During composting, DOM was extracted from compost and purified. The spectroscopic characteristics of the DOM were determined using UV, FTIR, and fluorescence spectroscopy. The result showed that at the final stage of composting, the UV, FTIR and fluorescence spectra were similar in shape among all treatments, but the characteristic peaks intensities were different compared with the control process (CK) with no inoculation microbes, and the DOM spectral characteristics of inoculation with microbes showed that the shoulder peak of UV spectra near 280 nm obviously weakened; The FTIR spectrum exhibited a reduction in polysaccharides, and a relative increase in aromatic components; the fluorescence spectra exhibited an increase in aromatic compounds, and the fluorescence spectra of DOM were similar to that of fulvic acid in sewage sludge. Indeed, the UV, FTIR and fluorescence spectra all led to the same conclusion, i. e. treatments by inoculation with microbes led to a greater degree of aromatization of DOM than in CK, in the following order: MS + ZJ > ZJ > MS > CK. At final stage of MSW composting, the DOM spectra of the mixed inoculation of MSW with MS and ZJ was more similar to fulvic acid in sludge. It was indicated that DOM from composting with inoculation MS and ZJ has more activity than that of other treatments.

Keywords Municipal solid wastes; Composting; DOM; Inoculation microbes; Spectra

* Corresponding author

(Received Dec. 8, 2005; accepted Mar. 28, 2006)