农业环境科学学报 2008,27(4):1667-1671
Journal of Agro-Environment Science

污泥堆肥前后水溶性有机物的性质变化研究

张雪英，张宇峰

（南京工业大学环境学院，江苏 南京 210009）

摘 要：采用透析、XAD-8 树脂、表面张力测定、光谱分析等方法研究了城市污泥堆肥前后产生的水溶性有机物(DOM)的理化特性变化。结果表明，在腐熟堆肥中，DOM 的表面张力减小，堆肥 DOM 含量下降了 38.6%。腐熟堆肥 DOM 中>8 000Da 大分子组分和疏水性组分含量分别增加了 35.8%和 10.7%，疏水性组分与亲水性组分的比值变化从 0.87 增至为 1.34。紫外光谱和红外光谱，以及 E_4/E_6 比均表明，随着堆制的进行，污泥堆肥 DOM 的聚合程度增加，芳构化程度加深。

关键词：污泥；堆肥；水溶性有机物；理化性质

中图分类号：S141.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1672-2043(2008)04-1667-05

The Changes of Physico-chemical Character of Dissolved Organic Matter in Sewage Sludge Before and After Composting

ZHANG Xue-ying , ZHANG Yu-feng

（College of Urban Construction and Safety & Environmental Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China）

Abstract: The changes of physico-chemical character of dissolved organic matter (DOM) in the sewage sludge composting were studied using dialysis, resin XAD-8 separation, surface tension determination, and UV and FT-IR spectra scanning. The surface tension and concentration of DOM decreased by 4.9% and 38.6% respectively after the composting. In the mature composting, the contents of macromolecular components (>8 000Da) increased by 35.8%, meanwhile the contents of hydrophilic components decreased by 10.7%, and the ratio of hydrophobic components to hydrophilic components increased from 0.87 to 1.34. Therefore, the composting not only could affect the content of the DOM, but also could affect the composition of DOM. The further research on the mechanism of the changes in DOM during the composting was investigated by UV and FT-IR spectra scanning. The maximum absorption peak in the UV spectra shifted to the near UV region with the increasing absorption value after the composting, indicating that the content of amide materials in DOM decreased while the content of aromatics increased after the composting. The results of the FT-IR spectra scanning was coincided the results of the UV spectra scanning, and furthermore, the FT-IR spectra also showed that the content of polysaccharide materials in DOM decreased and the content of carboxyl increased after the composting. The E_4/E_6 ratio decreased during the composting, which indicated that the polycondensation and conjugation of the unsaturated structures increased in DOM during the composting.

Keywords: sewage sludge; composting; dissolved organic matter(DOM); physico-chemical character

城市污泥堆肥处理成本低廉，技术简单。污泥堆肥产品能改善土壤理化条件，促进苗木生长[1,2]，但污泥堆肥的腐熟程度在很大程度上决定着其农用的效果[3]。已有研究证实，污泥堆肥过程中水溶性有机物(DOM)的变化比固相组分更能灵敏反映堆肥的腐熟状况[4,5]。DOM 在环境中极易受微生物活动的影响[6,7]，而 DOM 的含量及组成、性质对土壤环境中养分元素、有机和无机污染物的环境化学行为有很大影响[8~10]。

本研究以初始堆肥、腐熟的污泥堆肥为样品，研究了 DOM 性质在污泥堆肥前后的变化，以期为污泥堆肥后续农业利用的环境效应评估提供理论依据。

收稿日期：2007-09-07
基金项目：江苏省建设厅科技重点项目(JS2004ZB05)
作者简介：张雪英(1976—)，女，江苏海门人，讲师，博士，目前主要从事固体废弃物的处理处置与环境污染化学研究。
E-mail：xueyingzhang@163.com

1 材料与方法

1.1 污泥堆肥

采用南京江心洲污水处理厂的剩余脱水污泥为原料,南京老山制药厂的药渣(菌类培育的甘蔗渣基质)作为蓬松剂,按污泥与药渣(体积比)1:1 的配比混匀原料,控制水分在 60%左右,装堆,采用静态强制通风方式进行为期 90 d 的污泥好氧堆肥(Cress 种子发芽指数达 80%以上,以下简称"腐熟堆肥"),同时采集原始堆肥样(堆制 0 d,以下简称"新鲜堆肥")。物料的基本性质见表 1。

1.2 试验方法

1.2.1 污泥堆肥中水溶性有机物(DOM)的提取

称取一定量的新鲜堆肥和腐熟堆肥样品,分别采用 1:10 的固液比(物料干重 g/超纯水体积 mL),在 25 ℃下 200 r·min^{-1} 的水平恒温振荡机上振荡 16 h,然后于 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。DOM 浓度以 DOC 来定量 (mgC·L^{-1}), 用 TOC 自动分析仪(TOC-5 000 A,Shimadzu)测定后,用超纯水将浓度调节一致,备用。

1.2.2 DOM 的理化性质分析

分子量分级 (透析法) 吸取 10 mL 提取的 DOM 溶液,分别放入分子量透过度(MWCO)为 8 000 Da 的透析袋(USA)中,然后在 1 000 mL 超纯水中进行透析,透析过程中换水 5 次,透析 36 h 后,测定透析袋中的 DOC 浓度,整个透析实验在 4 ℃低温条件下进行。

极性分离: 将 10 mL pH 2 的样品加入 XAD-8 (USA)树脂玻璃柱中,先用 40 mL 0.01 mol·L^{-1}HCl 洗脱,然后用超纯水洗至无 DOC,洗脱液流速为 1 mL·min^{-1}。收集洗脱液并测定 DOC 含量,这部分 DOM 代表极性 DOM 组分。吸附在树脂上的非极性 DOM 组分则用差减法求出。

表面张力测定(最大气泡法)将已知表面张力的超纯水装入表面张力仪(KSV Sigma 70,),使液面刚好与毛细管接触,打开抽气管活塞抽气并控制水滴的滴速,使毛细管口每 5 s 左右出一个气泡,当气泡形成的频率稳定时,记录压力计上的最大压力差,即液柱的液位差。然后以同样的方法测定浓度为 100 mgC·L^{-1} 的污泥堆肥 DOM 提取液的最大压力差,根据表面张力与压力差的定量关系计算出表面张力的大小。

1.2.3 DOM 的光谱学性质分析

紫外扫描:在可见-紫外分光光度计(751 型,上海)上,将 DOM 溶液从 190 nm 到 400 nm 每隔 10 nm 测一次紫外吸收值作图,得紫外扫描图谱。

傅立叶变换红外扫描(FT-IR):用 FT-IR 光谱仪 (Nicolet Magna-FTIR-550) 进行波长 4 000~400 cm^{-1} 的扫描,记录其光谱。

E_4/E_6 分析:在可见-紫外分光光度计(751 型,上海)上,在 465 nm 和 665 nm 处分别 DOM 溶液(分别记为 E_4 和 E_6),计算 E_4/E_6 比值。

2 结果与讨论

2.1 DOM 的理化性质分析

2.1.1 污泥堆肥前后 DOM 的含量变化

由于堆肥中有机物被微生物的降解利用,污泥堆肥原料经过为期 3 个月的堆制以后,DOM 含量从新鲜堆肥的 4 206 mgC·kg^{-1} 下降到腐熟堆肥的 2 584 mgC·kg^{-1},下降了 38.6%,但仍远高于土壤中水溶性有机物的含量, 如有研究报道水稻土 DOM 含量仅为 122 mgC·kg^{-1}[11],污泥堆肥约为水稻土的 20~40 倍。因而, 若污泥堆肥进行土地利用后, 在短期内产生的 DOM 必对土壤中元素及物质的环境行为产生影响。

2.1.2 污泥堆肥前后 DOM 的组分变化

堆肥过程不仅影响着污泥中 DOM 的含量,同时也改变着污泥堆肥中 DOM 的组成。由图 1 上可以发现, 在堆肥结束后污泥中分子量>8 000 Da 的含量增加了 35.8%。一般认为小分子 DOM 组分多是一些简单的有机酸、单糖和低聚糖等物质, 而高分子 DOM 组分其成分主要有多糖、多肽等[12]。随着堆肥的进行,污泥的腐殖化程度加深,小分子的有机物质被合成稳定的腐殖质大分子,而增加了大分子组分的含量。

随着污泥堆肥过程的结束, 堆肥中亲水性 DOM 含量从初始的 53.4%下降到 42.7%,疏水性组分与亲

表 1 堆肥原料的基本性质 (%)

Table 1 Primary composition of sewage sludge and agents (%)

项目	C/N 比	水分	有机质	全氮	全磷	全钾	挥发性有机固体
污泥	9.1	76	30	1.9	1.5	0.5	44
药渣	60	37	73	0.7	0.3	0.2	80

水性组分的比值变化从 0.87 增至为 1.34(图 2)。这是由于在堆肥初期,物料中含有较多的蛋白质、多肽和多糖类等亲水性较强的物质；但随着堆肥的进行,这些物质被降解和转化成疏水性很强的稳定、高度芳构化的腐殖物质。

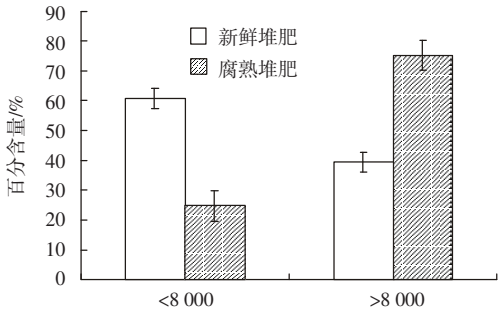

图 1 污泥堆肥前后 DOM 的分子量分级

Figure 1 Molecular weight distribution in DOM from sewage sludge composting

2.1.3 污泥堆肥前后 DOM 的表面张力变化

图 2 结果表明,DOM 中含有亲水性物质和疏水性物质。采用最大气泡法测得浓度 100 mgC·L^{-1} 的新鲜堆肥和腐熟堆肥 DOM 的表面张力分别为 71.6 mN·m^{-1} 和 68.1 mN·m^{-1}，这与 DOM 中疏水性组分的含量一致。通常表面张力越大,说明溶液的表面活性越小[13]。DOM 溶液具有表面活性,即可促进疏水性物质溶于水,对于被增溶物质而言,芳香族化合物比脂肪族化合物更易于增溶[14]。DOM 进入土壤以后,可以通过分配、疏水等作用增强有机污染物在土壤中的移动性。Kogel-Knabner 等[15]发现 200 mgC·L^{-1} 的 DOM (以 DOC 计算)可使苯并芘(BaP)从土壤中解吸率提高 25 倍。

2.2 污泥堆肥前后 DOM 的光谱学分析

2.2.1 污泥堆肥前后 DOM 的紫外光谱学特征变化

污泥堆肥前后 DOM 的紫外光谱分析见图 3,堆肥 DOM 的吸收峰主要出现在 200~230 nm,随后紫外吸收值均随着波长的增大而减小。据报道,190~200 nm 处的吸收峰可能是由于胺类物质电子的 n→σ 跃迁而造成的,而 210~220 nm 的吸收峰是由含有 π—π 共轭结构的分子(如芳香族)中电子的 π—π 跃迁引起[16]。新鲜堆肥 DOM、腐熟堆肥 DOM 分别在 220 、230 nm 左右出现强的紫外吸收峰，吸收值分别达到 2.200 和 2.305,腐熟堆肥 DOM 的最大吸收峰向近紫外区域推移且峰值增大，说明堆肥过程使得 DOM 中-NH_3^+的含量降低,芳香族化合物的含量增加了[17]。

2.2.2 污泥堆肥前后 DOM 的红外光谱学特征变化

堆肥起始与结束其 DOM 均存在相同的功能基团,3 600~3 000 cm^{-1}、1 600 cm^{-1} 和 1 100 cm^{-1} 的吸收峰表明其中存在羧酸及多糖;2 400 cm^{-1}、1 380 cm^{-1} 与 600 cm^{-1} 吸收峰的存在预示着样品里含有肽类和蛋白质，而 3 600~3 000 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 吸收峰说明污泥堆肥 DOM 含有苯环和酚基功能团(图 4)。但从图中可以看出,由于某些基团含量的变化而改变了某些吸收峰的强弱,在腐熟堆肥中,由于堆肥中蛋白类物质被微生物降解利用，水溶性有机物的-NH_4^+含量下降，新鲜堆肥 DOM 在 2 400 cm^{-1} 有一中等强度的吸收峰,而到堆肥结束时,其强度明显变弱。同时,在腐熟堆肥的红外图谱中,在 830~820 cm^{-1} 中出现了一个新的吸收峰，通过 670/600 cm^{-1} 峰强度比值的增加(从起始的 1.81 增加到结束时的 2.34),我们都可以

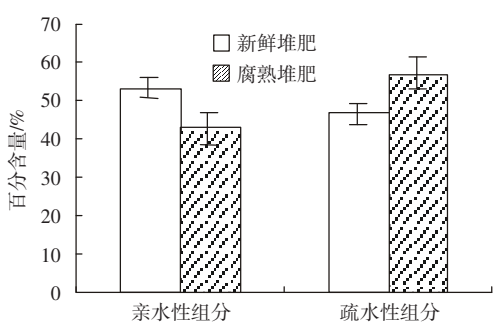

图 2 污泥堆肥 DOM 中极性组分含量

Figure 2 Contents of hydrophilic and hydrophobic fraction in DOM derived from sewage sludge composting

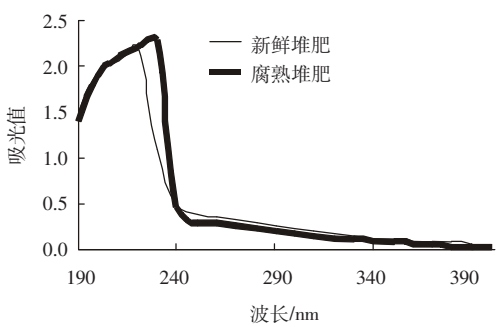

图 3 污泥堆肥 DOM 的紫外图谱

Figure 3 UV spectra of DOM derived from sewage sludge composting

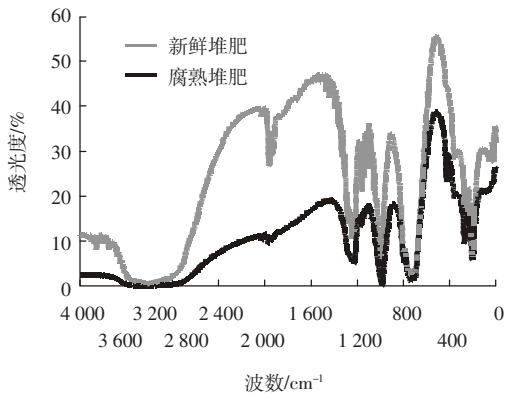

图 4 污泥堆肥 DOM 的红外图谱

Figure 4 FT-IR spectra of DOM derived from sewage sludge composting

发现在污泥在堆制过程中,产生了更多的结构稳定的芳香族物质。

若采用非极性基团(脂肪族饱和 C-H、苯环 C-H、苯环 C=C)峰高之和与极性基团(-OH、-NH、$-NH_4^+$、-C-O、-C=O)峰高之和的比值来表征 DOM 非极性的大小[17],则腐熟堆肥 DOM 非极性(比值为 1.56)大于新鲜堆肥 DOM 非极性(比值为 1.05),这与 XAD 树脂分离的结果相吻合,从而进一步证实了腐熟堆肥 DOM 中含有更多的疏水性物质。

2.2.3 污泥堆肥前后 DOM 的 E_4/E_6 变化

随着堆肥的进行,DOM 的 E_4/E_6 比值下降,从初始的 3.55 下降到 1.76,这与前人的报道结果一致,Garcia 等[18]提出了在堆肥过程中因形成了更多的聚合有机酸而使 E_4/E_6 比呈每周的下降趋势。占新华等[17]也发现在污泥堆肥过程中 DOM 的 E_4/E_6 比先上升,后下降的变化趋势。Schnitzer[19]和 Gressel[20]等发现,E_4/E_6 比与苯环 C 骨架的聚合程度有关,比值越小,聚合程度越大。Chen[21]指出,E_4/E_6 比与有机物分子大小有关,分子量降低时,E_4/E_6 比往往会增高。

3 结语

(1)由于堆肥中有机物被微生物的降解利用,在污泥堆肥结束后水溶性有机物含量下降,但仍远高于土壤中水溶性有机物的含量。污泥堆肥在施入土壤的同时,也会带入大量的 DOM,从而影响着土壤中污染物的运移转化。

(2)堆肥过程改变着污泥堆肥中 DOM 的组成,在堆肥结束后污泥中分子量>8 000 Da 的含量增加了 35.8%;100 $mgC\cdot L^{-1}$ DOM 溶液的表面张力下降了 3.5 $mN\cdot m^{-1}$,同时随着污泥堆肥的进行,堆肥中亲水性 DOM 含量下降了 10.7%,疏水性组分与亲水性组分的比值变化从 0.87 增至为 1.34。

(3)在腐熟堆肥 DOM 中紫外光谱吸收峰的外移、红外光谱中芳香族区域峰强度的增加及新吸收峰的出现、可见光 E_4/E_6 比值的下降,均表明了污泥在堆制过程中,污泥堆肥 DOM 聚合程度增加,芳构化程度加深,DOM 中产生了更多的结构稳定的芳香族物质。

参考文献:

[1] 张雪英,黄焕忠,周立祥.堆肥处理对污泥腐殖物质组成和光谱学特征的影响[J].环境化学,2004,23(1):96-101.
ZHANG Xue-ying, HUANG Huan-zhong, ZHOU Li-xiang. Characterization of humic substances before and after sewage sludge composting[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(1):96-101

[2] 郭郿兰,米尔芳,田若涛,等.城市污泥和污泥与垃圾堆肥的农田利用对土壤性质的影响[J].农业环境保护, 1994,13(5):204-209.
GUO Mei-lan, MI Er-fang, TIAN Ruo-tao, et al. Effects of city sewage sludge and sludge waste compose on the soil as fertilizer resource[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994,13(5):204~20.

[3] Inbar Y, chen Y, Hadar Y, et al. New approaches to compost maturity [J]. *BioCycle*, 1990,12:64-69.

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

[5] Chen Y, Inbar Y Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting in relation to compost maturity[C] // Hoitink H A J, Keener H M (Eds.), Science and enguneering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects. Renaissance, Washington, Oh, P , 1993,551-600.

[6] Baham J, Sposite G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions[J]. *J Environ Qual*, 1999, 23:147-153.

[7] Jandle R, Sollines P. Water-extractable soil carbon in relation to the below ground carbon cycle[J]. *Biol Fertil Soils*,1997,25:196-201.

[8] Kaiser K, Zech W. Nitrate, sulfate, and biphosphate retention in acid forest soils affected by natural dissolved organic carbon [J]. *J Environ. Qual*, 1996, 25: 1325-1331.

[9] Zhou L X, Wong J W C. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption [J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 878-883.

[10] Martin-Neto L, Traghetta D G, Vaz C M P, et al. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances [J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 520-525.

[11] 占新华.水溶性有机物对多环芳烃(菲)环境行为的影响及其机制研究[D]. 南京:南京农业大学,2005.
ZHAN Xin-hua . Influence of dissolved organic matter on environmental behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons(Phenanthrene) in agri-

cultural soils and its mechanism[D]. Nanjing:Nanjing Agricultural University, 2005.

[12] Han N Z, Thompson M L. Copper-binding ability of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids[J]. *J Environ Qual*, 1999, 28:939-944.

[13] 赵国玺.表面活性剂物理化学(修订版)[M]. 北京:北京大学出版社, 1991.1-34.
ZHAO Guo-xi. Physical Chemistry of Surfactants(revision)[M].Beijing: Publishing Company of Peking University,1991.1-34.

[14] 沈 钟, 王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991,363-379.
SHEN Zhong, WANG Guo-ting. Surface Chemistry of Colloids[M].Beijing: Publishing Company of Chemical Industry,1991,1-34.

[15] Kögel-Knabner I, Totsche K N. Influence of dissolved and colloidal phase humic substances on the transport of hydrophobic organic contaminants in soils[J]. *Phys Chem Earth*, 1998, 23(2): 179-185.

[16] [美] R M 西尔佛斯坦,G C 巴斯勒,T C 莫里尔.有机化合物光谱鉴定[M].北京:科学出版社.1982.65-138,203-224.
Xierfisitar R M, Basiler G C,Molier T C [USA].Spectrum Identification of Organic Compounds [M].Beijing: Publishing Company of Science, 1982.65-138,203-224.

[17] 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.
ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang, SHEN Qi-rong, et al. The spectroscopic changes characterizations of dissolved organic matter during composting sludge[J]. *Acta Scientiae Circunstantia*, 2001,21(4):470-474.

[18] Garcia C, Hernandez T, Costa F, et al. Humic substances in composted sewage sludge [J]. *Waste management and research*, 1991,9:189-194.

[19] Schnitzer M. Organic matter characterization [C] // Page A L.,et.al.(ed) Methods of soil analysis.Part w.2nd ed. Agron Monogr 9. ASA and SSSA, Madison,WI.1996.

[20] Gressel N, McGrath A E, McColl J G, et al. Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter I. Suitability of methods [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1995,59:1715-1723.

[21] Chen Y, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratio [J]. *Soil Sc Soc Am J*, 1997, 41:352-358.