

褐煤添加对羊粪有机肥发酵过程中水溶性有机物 光谱学变化特征的影响

董利超¹, 王晓霞¹, 马力通^{1,2*}, 王亚雄^{1,3*}

1. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010
2. 生物煤化工综合利用内蒙古自治区工程研究中心, 内蒙古 包头 014010
3. 内蒙古自治区煤化工与煤炭综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010

摘要 研究添加褐煤对羊粪有机肥中水溶性有机物(DOM)光谱学特性的影响,为高腐殖酸有机肥的腐熟度评价提供依据。以内蒙古褐煤、羊粪为原料,添加10%褐煤进行羊粪有机肥发酵,对不同阶段有机肥样品的DOM进行紫外可见光谱、荧光光谱、FTIR的表征。紫外-可见吸收光谱分析显示,有机肥样品的 E_1/E_2 值随着有机肥发酵的进行呈现出先下降后上升的趋势,由有机肥开始时的9.1104降至最低为4.6477,再升为有机肥结束时的5.3901; A_1 呈现先减小后增大趋势, A_2 和 A_3 均呈现先增大后减少的趋势,峰值出现在12d。同步荧光光谱显示,荧光峰光强的比值(I_{470}/I_{435})由有机肥起始的0.4528上升至有机肥结束的0.6552; A_{HLR}/A_{FLR} 呈现上升趋势,从有机肥开始的0.6739上升至有机肥结束的1.0408。经过18d的有机肥发酵后,有机肥发酵结束后样品荧光强度小于有机肥起始时的荧光强度,而且10%褐煤添加的羊粪有机肥的相对荧光强度明显高于未添加褐煤的荧光强度。FTIR显示,18d的有机肥发酵过程中DOM中的碳水化合物、蛋白质被逐渐分解,而羧基、含苯环的物质含量明显增加。随着发酵的进行,DOM中的非腐殖物质转化为类腐殖质,饱和结构的多聚化或联合程度变大,稳定度增加;添加褐煤可以有效促进羊粪中木质素类物质的分解,提高羊粪有机肥DOM的芳构化程度,促进羊粪有机肥腐熟。

关键词 羊粪; 褐煤; 有机肥; 水溶性有机物; 光谱学特性

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3579-06

引言

有机肥(又称堆肥, Organic Fertilizer), 可为农作物提供必需的氮、磷、钾等营养物质^[1], 促进农作物生长^[2-3]。羊粪发酵生产有机肥, 已成为当前羊粪无害化处理的重要途径之一。如何正确判断有机肥的腐熟度一直是有机肥研发和生产中的关键问题。水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)指能够溶于水的有机物^[4], 在有机肥制备中, DOM被认为是有机肥有机质中最活跃的部分, 能反映出发酵过程中有机质的结构演变^[5], 可量化表征有机质的腐殖化程度, 因此, 研究褐煤添加对羊粪有机肥过程中DOM的组成结构特征对表征有机肥腐熟程度有重要意义。Zhao等^[6]通过荧光

测量(发射、激发、同步扫描、激发-发射矩阵)来评估不同堆肥中溶解有机质(DOM)的腐殖化程度, 以及土壤改良后对环境的影响, 发现不同成熟堆肥的DOM的主要部分是富里酸样化合物。Zhu等^[7]研究蚯蚓堆肥过程中DOM表征和重金属变化的不同动态发现, 与堆肥残渣中DOM的富集相比, 蚯蚓堆肥中DOM的富营养化程度和腐殖酸样物质要高得多, 芳香度也要高得多。唐朱睿等^[8]研究猪粪堆肥过程, 发现DOM芳香性升高, 则大分子有机质含量增大, 芳环取代基中含氧基团增多。目前, 关于DOM结构变化及光谱学特征的研究主要是针对传统羊粪等养殖废弃物以及污泥和城市生活垃圾堆肥过程^[8-10], 以褐煤和羊粪为原料尚未有人研究, 内蒙古褐煤储量巨大, 褐煤主要成分腐殖酸是含酚羟基、-COOH、-OH等多种官能团的大分子芳香化合物,

收稿日期: 2018-10-29, 修订日期: 2019-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21766025), 内蒙古自治区科技计划项目(201702027), 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY17166), 内蒙古科技大学创新基金项目-优秀青年科学基金项目(2017YQL03), 中国科学院“西部之光”人才培养引进计划“西部青年学者”项目(A类)资助

作者简介: 董利超, 女, 1993年生, 内蒙古科技大学化学与化工学院硕士研究生 e-mail: 2269401223@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: mlt0916@126.com; yaxiongw@hotmail.com

其中苯酚和羧基团为代表的官能团具有促进植物生长、保持水分和营养以及抑制作物疾病的能力^[11]。同时腐殖酸分子中存在着大量的芳香羧酸及酚等荧光物质^[12]，可用光谱分析技术表征。本课题组前期的研究表明，褐煤添加对羊粪有机肥品质的提高有重要影响，可用于生产高腐殖酸有机肥，本文研究褐煤添加对羊粪有机肥发酵不同阶段的 DOM 的组成和结构变化的光谱学特征，探寻添加褐煤对羊粪有机肥的腐熟度的影响，以期正确评判引入褐煤作为原料，生产高腐殖酸有机肥的腐熟程度和环境安全性。

1 实验部分

1.1 羊粪有机肥及其 DOM 的制备

本研究以内蒙古地区褐煤和羊粪为研究对象，褐煤源自内蒙古赤峰市平庄煤矿，羊粪源自内蒙古包头市养殖场，有机肥的发酵：第一组作为空白对照，100%羊粪；第二组添加 10%褐煤、90%羊粪；在发酵的过程中，每三天翻堆一次，采集羊粪有机肥样品，供有机肥 DOM 的提取。

1.2 水溶性有机物 (DOM) 的提取

称取有机肥鲜样，按有机肥干物质重与双蒸水体积为 1:10 (W(g)/V(mL)) 加入双蒸水，室温下 200 r·min⁻¹ 下振荡 16 h，然后 4 °C 下 12 000×g 离心 20 min，上清液过 0.45 μm 滤膜，滤液即为 DOM，TOC 仪 (Vario TOC/Tnb) 测定水溶性有机碳 (DOC) 后，双蒸水调节一致样品浓度备用。

1.3 光谱分析

(1) 紫外可见光谱分析将待测 DOM 浓度调节至 330 mg (C)·L⁻¹，在紫外可见分光光度计上测定，扫描波长范围 200~700 nm^[10]。

(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。荧光发射光谱扫描范围 370~600 nm，固定的激发波长为 350 nm。激发光谱图采用固定发射波长 560 nm，激发光谱扫描范围 300~550 nm。同步扫描激发光谱波长从 300~600 nm， $\Delta\lambda = \lambda_{\text{发射}} - \lambda_{\text{激发}} = 18 \text{ nm}$ ^[13-14]。所用仪器 Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS55。测定采用的 DOM 浓度为 330 mg(C)·L⁻¹。

(3) 傅里叶变换红外光谱分析 1 mg 冻干 DOM 样品与 100 mg 干燥 KBr(光谱纯)磨细、混匀，在 10 t·cm⁻² 下压成薄片并维持 2~3 min，用 CF-IR 光谱仪 (TENSOR II 03040404) 测定并记录其光谱，所有样品的测定条件完全一致。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

紫外-可见光谱图研究 DOM 的特性，能提供褐煤添加对羊粪有机肥发酵过程中 DOM 组成和特征变化的重要信息^[10]。

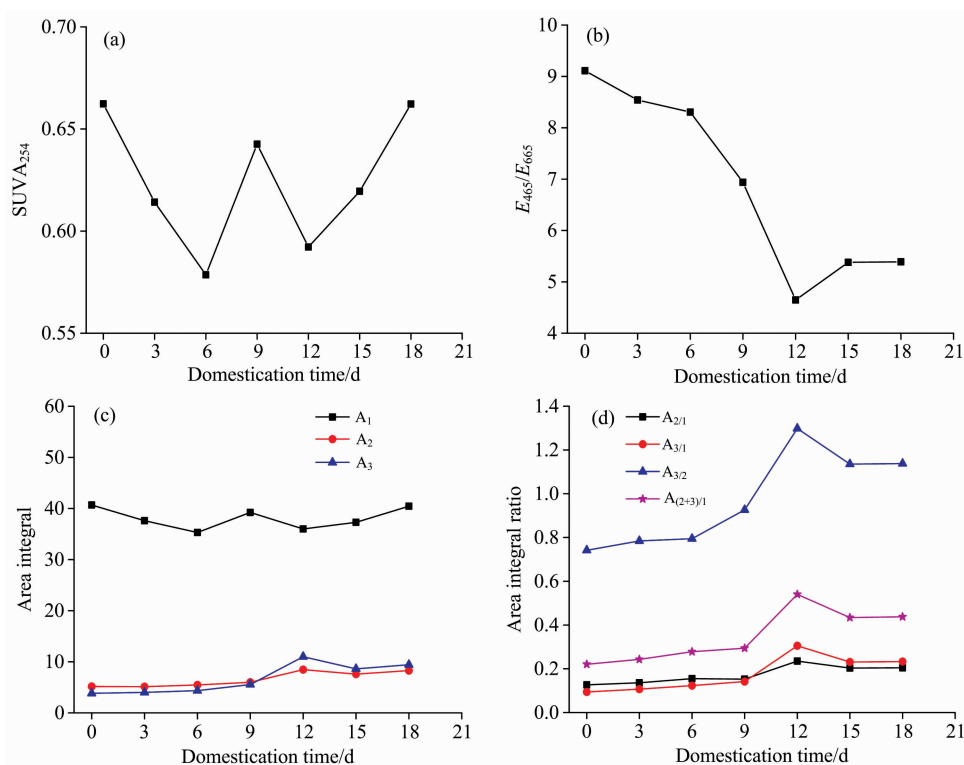


图 1 10%褐煤添加羊粪有机肥不同阶段 DOM 紫外-可见光谱图

Fig. 1 DOM UV-Vis spectrogram in different stages of sheep manure organic fertilizer added with 10% lignite

有机肥 DOM 在 254 nm 处的吸光度乘以 100 与该溶液的 DOC 值之比定义为 $SUVA_{254}$ ($= A_{254} \times 100 / \text{TOC}$)。Li 等^[15]研究认为,有机物在 254 nm 下的紫外吸收,主要代表具有不饱和碳碳键的化合物如芳香族化合物,在 254 nm 波长下,吸光值的增加意味着相同 DOM 浓度的有机质非腐殖质向腐殖质的转化^[16],显示有机肥腐熟程度增加。如图 1(a)所示,随着发酵时间推移,DOM 在 254 nm 下的紫外吸收强度先降低、后升高再下降又升高的过程,由有机肥起始的 0.662 3 降至 0.578 9 最终升至 0.662 2,表明添加褐煤的羊粪有机肥,DOM 在发酵前期可能含有一定的大分子物质,大分子物质逐渐随着发酵的进行降解,在 254 nm 下 DOM 的吸光度增大,氨基酸与木质素类降解产物不断缩合生成腐殖酸类物质,致使羊粪有机肥腐殖质不断增加,腐殖化程度随着有机肥发酵进行而升高^[15, 17]。

E_4/E_6 为 DOM 在 465 与 665 nm 吸光度的比值,常用于表征有机肥有机质的稳定度, E_4/E_6 值越小,有机质聚合程度越大^[18]。如图 1(b)所示,有机肥样品的 E_4/E_6 值呈现出先下降后上升的趋势,由有机肥发酵开始时的 9.110 4 降至最低为 4.647 7,表明有机肥样品 DOM 在发酵过程中有腐殖酸类物质生成,有机质聚合程度增加,随着可转化的木质素等有机质减少,有机质聚合程度减少, E_4/E_6 值升为有机肥发酵结束时的 5.390 1。紫外-可见光谱主要有 3 个吸收带^[19]。在 260~280 nm 波长处有第 1 个吸收带(A_1), A_1 积分面积值反映有机质中的木质素开始转化的剧烈程度^[10]。如图 1(c)所示,在有机肥发酵前期的前 6 d, A_1 呈现下降趋势,由 40.682 0 降至 35.294 0,在有机肥发酵后期 A_1 呈现出上升趋势,有机肥结束后为 40.445 4,说明褐煤添加使羊粪有机肥 DOM 的结构变得更加简单,发酵前期可腐殖化的木质素等有机质的量呈现出上升趋势,第 6 d 为有机肥发酵中生物化学反应最活跃的一天。第 2 个吸收带(A_2)位于 460~480 nm 波长处,有机肥腐殖化程度随 A_2 积分面积增大而升高, A_2 呈现出先上升后下降的趋势,在有机肥发酵起始的 5.154 4 变化为发酵结束时的 8.274 4,在有机肥发酵的第 12 d 达到最高值 8.461 1,表明腐殖质随着有机肥发酵进行增多,在第 12 d 时达到了顶峰,后期可向腐殖质转化的有机质减少,所以腐殖化程度降低。第 3 个吸收带(A_3)对应的 600~700 nm 波长处,600~700 nm 波长处吸收带 A_3 积分面积表示腐殖化程度较高的芳香性和缩合基团呈现出先上升后下降的趋势,变化趋势与 A_1 相似,在有机肥第 12 d 出现峰值 10.983 0,表明整个发酵过程中,高腐殖化程度产物增大,在有机肥 12 d 时达到最大峰值。

重要吸收带 A_1 , A_2 , A_3 的面积积分比值,同样能反映 DOM 组成和转化的重要信息^[10]。 $A_{2/1}$ 指的是 A_2 和 A_1 面积的比值,反映了有机肥发酵中原料有机质如羊粪所含木质素等物质在腐殖化开始的比例; $A_{3/1}$ 指的是 A_3 和 A_1 面积的比值,反映了腐殖化物质和非腐殖化物质之间的关系; $A_{3/2}$ 指的是 A_3 和 A_2 面积的比值,反映了芳香性成分的压缩和聚合程度; $A_{(2+3)/1}$ 指的是 $A_2 + A_3$ 的面积与 A_1 面积的比值,反映了腐殖化与非腐殖化物质的相关性, $A_{(2+3)/1}$ 比值增大速率越快,腐殖化水平越大。如图 1(d)所示,在有机肥发酵前期

0~12 d, $A_{2/1}$, $A_{3/1}$ 和 $A_{(2+3)/1}$ 的值呈增大的趋势,说明腐殖化与非腐殖化物质比率增大。有机肥发酵后期 12~18 d, $A_{2/1}$, $A_{3/1}$ 和 $A_{(2+3)/1}$ 的值呈现出先减小后趋于稳定的趋势,主要是由于原料有机质腐殖化程度达到一定水平后,可腐殖化的木质素等含量越来越小。随着供氧量、含水率等因素的改变和强化,原料有机质非腐殖质向腐殖质转化的过程继续进行趋于稳定。

表 1 DOM 的 $SUVA_{254}$ 值和 E_4/E_6
Table 1 $SUVA_{254}$ and E_4/E_6 value of DOM

样品	$SUVA_{254}$ (start)	$SUVA_{254}$ (end)	E_4/E_6 (start)	E_{465}/E_{665} (end)
羊粪	0.698 3	0.707 7	5.765 0	5.899 0
褐煤添加 10%	0.662 3	0.662 2	9.110 4	5.390 1

由表 1 可以看出,羊粪有机肥的 $SUVA_{254}$ 值均大于 10% 褐煤添加;羊粪有机肥起始的 E_4/E_6 小于 10% 褐煤添加,羊粪有机肥结束后的 E_4/E_6 大于 10% 褐煤添加;由于单位浓度样品在 254 nm 的紫外吸收强度越高意味着 DOM 分子质量越大, E_4/E_6 用来表征有机物的稳定度,该值越小,有机质聚合程度越大^[10],所以添加褐煤的羊粪有机肥的 DOM 的多聚化程度变小,结构变得更加简单,即形成了更多的小分子有机物,随着有机肥发酵的进行一些大分子物质逐渐降解、聚合,有机质聚合程度明显增大。

2.2 有机肥发酵过程荧光光谱分析

2.2.1 10% 褐煤添加羊粪有机肥发酵过程中 DOM 的同步扫描光谱分析

与荧光发射光谱和激发光谱相比,荧光同步扫描光谱能获得清晰、独特波谱,从而能够给出更多的 DOM 结构和官能团信息。

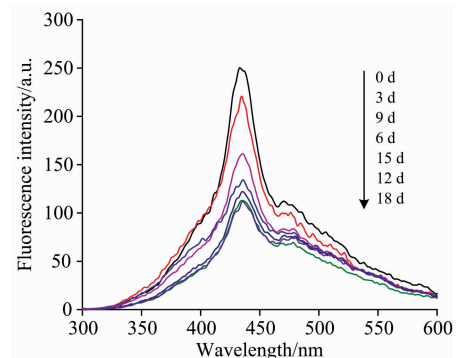


图 2 10% 褐煤添加羊粪有机肥不同阶段 DOM 同步扫描荧光光谱

Fig. 2 DOM synchronous scanning fluorescence spectroscopy of different stages of adding sheep manure organic fertilizer to 10% lignite

同步荧光光谱中有有机肥 DOM 出现了 2 个明显的荧光峰,其峰位置分别位于 435 和 470 nm。同步扫描光谱波峰的位置比较靠近土壤黄腐酸的特征峰(330~360, 390~430 和 460~490 nm)^[14],说明 10% 褐煤添加处理的羊粪有机肥

DOM 中的腐殖质类物质均以类黄腐酸为主。随着类腐殖质的芳香族结构物质所占的百分率的上升, 谱线向长波方向移动, 因此荧光峰光强的比值 (I_{470}/I_{435}) 可以用来表征类腐殖

质芳环类化合物的数目及结构变化^[6], I_{470}/I_{435} 可用来评价有机肥腐殖化程度, 随着 I_{470}/I_{435} 增大有机肥腐殖化程度升高。

表 2 有机肥 DOM 同步扫描荧光光谱的参数变化

Table 2 Parameter changes in DOM synchronous scanning fluorescence spectra for organic fertilizer

Project	0 d	3 d	6 d	9 d	12 d	15 d	18 d
435 nm	248.076 8	220.698 2	133.428 9	161.240 0	112.872 2	121.987 3	111.712 4
470 nm	112.320 3	99.578 3	80.136 5	83.511 3	68.356 0	76.521 7	73.197 7
I_{470}/I_{435}	0.452 8	0.451 2	0.601 0	0.517 9	0.605 6	0.627 3	0.655 2
A_{FLR}	0.597 4	0.620 8	0.565 3	0.569 7	0.526 3	0.511 6	0.490 0
A_{HLR}	0.402 6	0.379 2	0.434 7	0.430 3	0.473 7	0.488 4	0.510 0
A_{HLR}/A_{FLR}	0.673 9	0.610 8	0.769 0	0.755 3	0.900 1	0.954 7	1.040 8

由表 2 可知, 虽然 I_{470}/I_{435} 变化是上下波动的, 但总体呈上升趋势, 由开始的 0.452 8 上升至最后的 0.655 2, 表明腐殖质类物质增加, 腐熟度提高。图 2 还显示, DOM 同步荧光光谱中 2 个类腐殖质峰的最大峰位置都向长波方向移动, 分别从有机肥起始的 435 和 470 nm, 红移至堆肥结束的 436 和 480 nm。Zhao 等^[6] 研究表明有机质中稠环芳烃的存在, 导致最大荧光峰位置的红移, 因此, 表明有机肥发酵过程中有机质的苯环结构增多, 共轭度增大, 有机肥的稳定度提高。

如图 2 所示, DOM 同步扫描荧光光谱主要存在: A 区 (330~360, 390~430 和 460~490 nm) 为富里酸 Fulvic acid 类物质区 (FLR), 与黄腐酸类物质中带 3~4 个苯环的稠环芳烃的存在有关^[15, 20]; B 区 (490~595 nm) 为胡敏酸 Humic acid 类物质区 (HLR), 与腐植酸类物质中带 5~7 个苯环结构的稠环芳香烃的多环芳香结构存在有关^[20]。本研究中, 2 个标记为 FLR 和 HLR 的荧光区分别对应 300~460 和 460~600 nm 范围内荧光积分面积占总面积的比例。经过 18 d 的

有机肥发酵(表 2) FLR 的值由 0.597 4 降到 0.490 0, 同时 HLR 的值由 0.402 6 增加到 0.510 0。可见有机肥发酵过程是一个 DOM 组分中类富里酸类物质降低以及类胡敏酸类物质增加的过程。

由于 DOM 中不同组分在有机肥发酵过程发生了不同的变化, 使得波谱向长波方向移动, 可以用 HLR 面积与 FLR 面积的比值 (A_{HLR}/A_{FLR}) 来揭示有机肥发酵过程中 DOM 的转化过程^[10], 由表 2 可知, 整体上 A_{HLR}/A_{FLR} 不断上升, 由有机肥发酵最初的 0.673 9 上升至有机肥发酵最终的 1.040 8。说明随着时间推移, 腐殖质芳香性结构增多, 有机肥趋于稳定。

2.2.2 有机肥发酵前后 DOM 的荧光光谱分析

有机肥发酵前后 DOM 的荧光发射 (a)、激发 (b) 和同步 (c) 扫描光谱图如图 3 所示, 其中 1 指的是未添加褐煤的羊粪有机肥发酵起始; 2 指的是未添加褐煤的羊粪有机肥发酵结束; 3 指的是 10% 褐煤添加的羊粪有机肥发酵起始; 4 指的是 10% 褐煤添加的羊粪有机肥发酵结束。

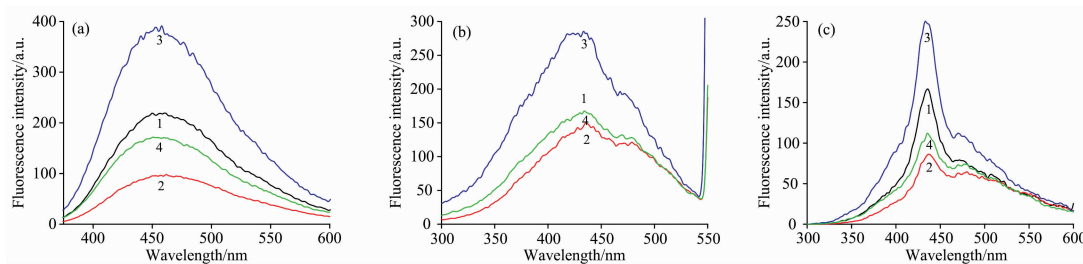


图 3 有机肥发酵前后 DOM 的荧光发射 (a)、激发 (b) 和同步 (c) 扫描光谱图

Fig. 3 Fluorescence emission (a), excitation (b) and synchronous (c) scanning spectra of DOM before and after organic fertilizer fermentation

图 3 可以看出, 未添加褐煤和 10% 褐煤添加的羊粪有机肥有相似的发射光谱图、激发光谱图和同步扫描光谱图, 经过 18 d 的微生物发酵, 有机肥发酵结束后样品荧光强度小于有机肥发酵起始时的荧光强度, 表明随发酵时间推移, DOM 不饱和结构的多聚化程度增大^[21]。添加 10% 褐煤后, 有机肥 DOM 的荧光强度明显增强, 表明添加褐煤, 使羊粪有机肥 DOM 不饱和结构 (主要是含苯环类物质) 的多聚化程度变小, 意味着 DOM 的结构变得简单, 有小分子有机物生

成^[10]。由图 3 的发射、激发和同步扫描光谱均可以看出, 18 d 的有机肥发酵结束后, 10% 褐煤添加羊粪有机肥的相对荧光强度, 明显高于未添加褐煤羊粪有机肥的荧光强度, 表明在羊粪有机肥中添加褐煤可以加速 DOM 向多聚化方向转变^[22]。

2.3 有机肥发酵前后 DOM 的红外光谱特性

有机肥发酵前后 DOM 的红外光谱如图 4 所示, 其中 (a) 指的是未添加褐煤的羊粪有机肥发酵起始; (b) 指的是未添

加褐煤的羊粪有机肥发酵结束；(c)指的是 10% 褐煤添加的羊粪有机肥发酵起始；(d)指的是 10% 褐煤添加的羊粪有机肥发酵结束。

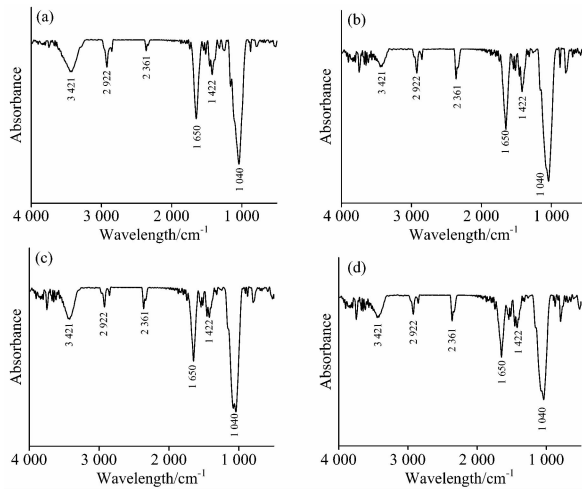


图 4 有机肥发酵前后 DOM 的红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectrum of DOM before and after organic fertilizer fermentation

从图 4 可见, 有机肥开始和结束时 DOM 的红外谱图出现相似的 6 个吸收峰(3 421, 2 922, 2 361, 1 650, 1 422 和 1 040 cm^{-1})。3 500~3 000 cm^{-1} 是—COOH、醇及苯酚中的—OH 的伸缩振动吸收峰^[23]; 1 660~1 600 cm^{-1} 可能是烯烃—C=C— 的伸缩振动、羧酸中的—C=O 伸缩振动或缩合酰胺中的—C=O 伸缩振动吸收峰^[7]; 1 420~1 330 cm^{-1} 可能是腐殖物质的特征光谱, 是对称羧酸跟阴离子—COO— 对称伸缩振动或—C—O—H 面内弯曲谱带或键合的芳香环类的吸收峰^[23]; 1 200~1 040 cm^{-1} 是多糖类的—C—O—C— 伸缩振动吸收峰, 最可能的是纤维素、半纤维素—C—O—C— 对称伸缩振动吸收峰; 830~820 和 671 cm^{-1} 是芳香环类的特征峰^[24]; 603 cm^{-1} 是氨基化合物的 N—H 弯曲谱带; 2 400~2 200 cm^{-1} 为三键和累积双键伸缩振动吸收峰, 主要包括—C≡C—, —C≡N— 三键的伸缩

振动和 $\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & \text{C}=\text{C}=\text{C} & \\ \diagup & & \diagdown \end{matrix}$, $\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & \text{C}=\text{C}=\text{O} & \\ \diagup & & \diagdown \end{matrix}$ 等累积双键的非对称伸缩振动^[24]。由于 3 500~3 000, 1 660~1 600, 830~820 cm^{-1} 吸收峰存在, 表明有机肥样品的 DOM 中含有苯环和酚基功能团; 3 500~3 000, 1 660~1 600 和 1 420~1 330 cm^{-1} 存在吸收峰预示着样品中有一—COOH; 1 200~1 040 cm^{-1} 吸收峰表明样品中有多糖; 2 400~2 200 cm^{-1} 吸收峰表明样品中含有蛋白质降解物质。从图 4 可以看出, 羊粪添加褐煤进行有机肥发酵前后, 其 DOM 存在相同的功能基团, 但吸收峰的强度已发生了较大变化, 说明某些基团的含量在发生变化。随着有机肥发酵的进行, 3 500~3 000 cm^{-1} 吸收峰的相对强度逐渐降低, 10% 褐煤添加和未添加褐煤的分别降低了 2.31% 和 5.70%, 表明发酵原料中纤维素、半纤维素、酰胺化合物分解, 使羟基和次甲基减少。在 1 200~1 040 cm^{-1} 吸收峰的相对强度逐渐降低, 10% 褐煤添加和未添加褐煤的有机肥分别降低了 5.33% 和 6.05%, 表明 DOM 中的多糖类物质含量在减少。在 600~800 cm^{-1} 有机肥发酵后的吸收强度明显高于发酵前的, 表征了在有机肥发酵过程中形成了结构稳定的芳香族物质。

3 结 论

由扫描图谱分析可知, 有机肥发酵 6~12 d, 腐殖化反应条件最适宜, 含有木质素等的有机质转化最大, 此时产生的类腐殖质的量最多, 其芳构化或聚合程度最大。随着时间的推移, DOM 中的纤维素、半纤维素等被降解, 而羧基和芳香族化合物含量增加, DOM 聚合度增加。添加褐煤, 使羊粪有机肥 DOM 不饱和结构(主要是含苯环类物质)的多聚化程度变小, DOM 的结构变得更加简单, 形成了更多的小分子有机物。随着有机肥发酵的进行, 腐殖质芳香性结构增多, 有机肥趋于腐熟、稳定度增加。在羊粪中添加褐煤, 可以提高羊粪 DOM 的芳构化程度, 促进羊粪有机肥腐熟。本研究将光谱分析引入表征褐煤与羊粪联产高腐殖酸有机肥的领域, 拓宽光谱分析技术的应用范围。

References

- [1] Ahamd M, Zeshan M S H, Nasim M, et al. Pakistan Journal of Agricultural Sciences, 2015, 52(4): 1011.
- [2] Zhen Z, Liu H, Wang N, et al. PLOS ONE, 2014, 9(10): E108555.
- [3] Guo L, Wu G, Li Y, et al. Soil & Tillage Research, 2016, 156: 140.
- [4] LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, et al(李丹, 何小松, 席北斗, 等). Environmental Science(环境科学), 2016, 37(9): 3660.
- [5] Wei Z, Wang X, Zhao X, et al. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 113: 187.
- [6] Zhao X, Xi B, Zhao Y, et al. Chemosphere, 2014, 95(1): 261.
- [7] Zhu W, Yao W, Du W. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(12): 12128.
- [8] TANG Zhu-rui, XI Bei-dou, HE Xiao-song, et al(唐朱睿, 席北斗, 何小松, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(5): 1526.
- [9] He X S, Xi B D, Cui D Y, et al. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268(3): 256.
- [10] CUI Dong-yu, HE Xiao-song, XI Bei-dou, et al(崔东宇, 何小松, 席北斗, 等). Chinese Environmental Science(中国环境科学), 2014, 34(11): 2897.
- [11] Guo X, Liu H, Wu S. Science of the Total Environment, 2019, 662: 501.

- [12] REN Dong, WANG Tao, CHEN Fang, et al(任东, 王涛, 陈芳, 等). Chinese Environmental Science(中国环境科学), 2018, 38(6): 2264.
- [13] ZHANG Zhi, ZHU Wei-qin, SHAN Jian-li, et al(张志, 朱维琴, 单监利, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2012, 32(7): 1319.
- [14] Provenzano M R, Senesi N, Piccone G. Compost Science & Utilization, 1998, 6(3): 67.
- [15] Li P, Hur J. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2017, 47: 131.
- [16] Kulikowska D. Waste Management, 2016, 49: 196.
- [17] WU Dong-ming, LIU Jing-kun, WU Chun-yuan, et al(吴东明, 刘景坤, 武春媛, 等). Humic Acid(腐植酸), 2015, (5): 11.
- [18] WEI Zi-min, LI Chen-chen, ZHAO Yue, et al(魏自民, 李晨辰, 赵越, 等). Journal of Northeast Agricultural University(东北农业大学学报), 2015, (2): 83.
- [19] Albrecht R, Le P J, Terrom G, et al. Bioresource Technology, 2011, 102(6): 4495.
- [20] Paaso N, Peuravuori J, Lehtonen T, et al. Environment International, 2002, 28(3): 173.
- [21] XU Yi-qun, XIONG Hui-xin, ZHAO Hai-tao, et al(徐轶群, 熊慧欣, 赵海涛, 等). Environmental Chemistry(环境化学), 2010, 29(6): 1101.
- [22] WANG Wei, LI Cheng, WEI Zi-min, et al(王威, 李成, 魏自民, 等). Journal of Northeast Agricultural University(东北农业大学学报), 2011, 42(6): 135.
- [23] Zhu L, Ruan H, Han F, et al. Soil Science, 2014, 179(4): 197.
- [24] Hussain N, Abbasi T, Abbasi S A. Journal of Cleaner Production, 2017, 148: 826.

Effects of Lignite Addition on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter During Fermentation of Sheep Manure Organic Fertilizer

DONG Li-chao¹, WANG Xiao-xia¹, MA Li-tong^{1,2*}, WANG Ya-xiong^{1,3*}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China
2. Inner Mongolia Engineering Research Center of Comprehensive Utilization of Bio-coal Chemical Industry, Baotou 014010, China
3. Inner Mongolia Key Laboratory of Coal Chemical Industry Comprehensive Utilization, Baotou 014010, China

Abstract Effects of adding lignite on the spectral properties of dissolved organic matter (DOM) in sheep manure organic fertilizer were obtained, which provided a basis for the evaluation of the maturity of high humic acid organic fertilizer. Inner Mongolia lignite and sheep manure were used as raw materials, 10% lignite was added to ferment organic fertilizer of sheep manure, and the DOM extracted from organic fertilizer samples at different stages was analyzed by UV-visible spectrum analysis, fluorescence spectrum analysis and Fourier Transform infrared spectroscopy. Ultraviolet-visible absorption spectroscopy analysis showed that the E_{465}/E_{665} value of organic fertilizer samples decreased first and then increased with the fermentation of organic fertilizer. From 9.1104 at the beginning of organic fertilizer to a minimum of 4.6477, and then to 5.3901 at the end of organic fertilizer, A_1 showed a decrease and then increased, and both A_2 and A_3 showed a trend of increasing first and then decreasing, and the peak appeared at 12 d. Synchronous fluorescence spectroscopy showed that the ratio of fluorescence peak intensity (I_{470}/I_{435}) increased from 0.4528 starting from organic fertilizer to 0.6552 at the end of organic fertilizer, and A_{HLR}/A_{FLR} showed an upward trend, rising from 0.6739 for organic fertilizer to 1.0408 for organic fertilizer. After 18 d of organic fertilizer fermentation, the fluorescence intensity of the organic fertilizer after fermentation was lower than that of the organic fertilizer at the beginning, and the relative fluorescence intensity of the 10% lignite-added sheep manure organic fertilizer was significantly higher than that of the un-added lignite. Fourier transform infrared spectroscopy showed that carbohydrates and proteins in DOM were gradually decomposed during the fermentation of organic fertilizer for 18 d, while the content of carboxyl groups and benzene ring-containing substances increased significantly. With the progress of fermentation, the non-humus substances in DOM are converted into humus-like substances, the degree of polymerization or aggregation of unsaturated structures becomes larger, and the stability increases. The addition of lignite can effectively promote the decomposition of lignin substances, improve the degree of aromatization of DOM and accelerate the maturity of organic fertilizer.

Keywords Sheep manure; Lignite; Organic fertilizer; Dissolved organic matter; Spectroscopic characteristics

* Corresponding authors

(Received Oct. 29, 2018; accepted Feb. 10, 2019)