

## 不同辅料与生物沥浸深度脱水污泥混合堆肥中 溶解性有机质的光谱特征研究

卢 泽<sup>1,2</sup>, 席北斗<sup>3</sup>, 台德志<sup>1,2</sup>, 陆良全<sup>1,2</sup>, 孙晓杰<sup>1,2</sup>, 张 军<sup>1,2</sup>, 张 华<sup>1,2\*</sup>

1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541006
2. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西 桂林 541006
3. 中国环境科学研究院地下水与环境系统工程创新基地, 北京 100012

**摘 要** 生物沥浸深度脱水污泥为主料, 四种农林有机废物为辅料, 设4个处理组(T1: 污泥+甘蔗渣、T2: 污泥+秸秆、T3: 污泥+米糠、T4: 污泥+木屑)进行混合堆肥, 采用紫外-可见光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和三维荧光光谱(3D-EEM), 研究不同辅料堆肥过程中溶解性有机质(DOM)结构特征和组分含量的演化规律。UV-Vis结果显示, 四个处理组在堆肥过程中DOM的芳香度和不饱和度皆有所增加, 其中T3处理组的增加幅度最大。四个处理组的紫外参数SUVA<sub>254</sub>和SUVA<sub>280</sub>均呈现递增趋势, 其中T3处理组的变化幅度高于其他三个处理组, 表明芳构化程度加深, DOM分子量逐渐加大;  $E_{253}/E_{203}$ 和 $E_{253}/E_{220}$ 在堆肥结束时显著增加, 表明DOM中苯环上的脂肪链发生氧化分解, 转化为羧基羰基等官能团,  $A_{226\sim 400}$ 随堆肥进行增加而 $E_{250}/E_{365}$ 减小, 表明共轭程度增加。FTIR结果表明堆肥过程中多糖类、脂肪族类物质含量在减少, 包括带有苯环的芳香族等不饱和有机物在增加, 其中T4处理组的转化程度优于其他三个处理组。发射荧光光谱显示荧光峰位置由334 nm红移至422 nm附近, 说明共轭程度低的物质不断降解, 芳香基团不断缩合, 生成结构复杂的类腐殖质物质。同步荧光光谱中代表类蛋白物质的荧光峰随堆肥时间由强变弱, 代表腐殖质的荧光峰由弱变强,  $A_{250\sim 308}$ 值降低,  $A_{308\sim 360}$ 和 $A_{363\sim 500}$ 值上升, 说明了类蛋白质物质在不断降解而类胡敏酸物质和类富里酸物质含量在上升。结合平行因子(PARAFAC)模型分析四个处理组的三维荧光光谱, 将DOM解析为三类荧光组分, 根据每个组分所在的激发、发射波长位置分析判断, 三类组分分别是类富里酸物质, 类胡敏酸物质和类色氨酸物质, 且C1(类富里酸物质)和C2(类胡敏酸物质)组分所占百分比呈现增加趋势, C3(类色氨酸物质)组分所占百分比呈现减少趋势, 表明类蛋白物质减少而类腐殖质物质增加, 其中T3和T4处理组的腐殖化程度较好。综合分析, 米糠和木屑作为辅料时堆肥腐熟度更好。

**关键词** 溶解性有机质(DOM); 辅料; 生物沥浸深度脱水污泥; 堆肥; 光谱特征

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2120-10

### 引 言

2020年, 我国在联合国大会上提出CO<sub>2</sub>排放要争取在2030年前达到峰值, 在2060年前实现碳中和。随着我国城市化建设快速发展以及农林业的生产规模持续提高, 每年产生大量的市政污泥垃圾和农林有机废物, 既有污染属性又有资源属性。在碳中和背景下, 将有机固废(市政污泥垃圾和农林有机废物等)高效资源化利用, 减污降碳是未来的发展

趋势<sup>[1]</sup>。堆肥是将碳储存在农田土壤中的有效途径, 有机质从土壤中来再回到土壤中去, 是一种抵消CO<sub>2</sub>排放的重要策略<sup>[2]</sup>。市政污泥有机质含量高, 经过堆肥, 污泥中的病原菌等风险物质几乎被完全杀灭, 不仅减害减量, 而且腐熟产品以土壤改良剂形式实现“还田”, 为农作物生长提供丰富的营养元素。生物沥浸技术能够有效改善城市污泥的脱水效果, 避免了常规污泥堆肥过程中含水率高所引起的问题, 并且降低运行成本, 有机质等养分没有明显损失, 具有很好的肥效。为提高堆肥品质, 常添加木屑、秸秆等农林有机废物作

收稿日期: 2021-06-30, 修订日期: 2021-10-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51868011), 广西创新研究团队项目(2018GXNSFGA281001), 广西“八桂学者”岗位专项资金项目, 广西创新驱动发展专项资金项目(桂科 AA18118013)资助

作者简介: 卢 泽, 1996年生, 桂林理工大学环境科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 2120190298@glut.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: zhanghua@glut.edu.cn

为辅料来优化堆体条件<sup>[3]</sup>,如 C/N 比、孔隙度、含水率等,从而提升腐殖化程度。

溶解性有机质(DOM)是土壤中极具流动性和活性的有机组分,能够灵敏反映出堆肥腐熟情况,比堆肥中的固相组分更具有代表性。近年来,因其灵敏度高和分析方便,紫外-可见光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和三维荧光光谱(3D-EEM)被应用于分析 DOM 的结构和组分<sup>[4]</sup>。通过 UV-Vis 光谱及特征参数,可对 DOM 的芳构化和腐殖化程度进行评估<sup>[5]</sup>; FTIR 能够揭示 DOM 中的官能团基团信息<sup>[6]</sup>; 3D-EEM 能够在不破坏有机物自身结构的前提下,解析 DOM 在堆肥过程中物质成分的演变特征<sup>[7]</sup>。现阶段大部分对堆肥 DOM 的演化特征研究集中在畜禽粪便、厨余垃圾等,或者是与常规市政污泥共堆肥,但是,少有研究采用四种农林废弃物作为辅料混合城市污泥进行堆肥对比,并且堆肥污泥的种类主要是常规脱水污泥,对生物沥浸深度脱水污泥进行堆肥过程中 DOM 结构、物质组成演变机制的研讨以及不同辅料堆肥腐熟度优劣的评估还较少。

以甘蔗渣、秸秆、米糠和木屑作为辅料,与生物沥浸深度脱水污泥按一定比例混合堆肥,提取 DOM 进行分析比较。联合采用多种光谱学表征方法,从多个角度揭示 DOM 中有机质的演化和腐殖化进程,并且深入分析特征光谱参数,特殊波段的吸收峰强度,更加细微表现了 DOM 中不同物质成分在堆肥过程中的结构和含量上的演变。克服了单一指标评价堆肥腐熟度的局限性,为准确评估不同辅料与生物沥浸深度脱水污泥协同堆肥的腐殖化程度提供一定的科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试验材料

堆肥试验的主料采用生物沥浸深度脱水污泥,取自桂林市雁山区污水处理厂,辅料分别采用甘蔗渣、秸秆、米糠和木屑,皆采购于农副产品加工厂。污泥和辅料的基本理化性质如表 1。

表 1 堆肥原料的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of composting materials

	生物沥浸深度脱水污泥	甘蔗渣	秸秆	米糠	木屑
含水率/%	68±0.0	14±0.01	13±0.01	10±0.0	9±0.01
全碳/%	20.46±0.0	48.12±0.0	39.17±0.0	40.38±0.0	45.67±0.0
全氮/%	3.72±0.0	1.28±0.0	2.67±0.0	0.97±0.0	0.89±0.0
碳氮比	5.5±0.0	37.6±0.0	14.7±0.0	41.6±0.0	51.3±0.0
有机质/%	47.14±0.0	77.49±0.1	68.69±0.1	83.79±0.1	74.35±0.1
灰分/%	52.86±0.0	22.51±0.1	31.31±0.1	16.21±0.1	25.65±0.1

堆肥试验设 4 个处理组,分别为 T1: 污泥+甘蔗渣、T2: 污泥+秸秆、T3: 污泥+米糠、T4: 污泥+木屑。调节堆体比例为调理剂: 污泥=1:4(鲜重比)来控制堆体含水率在 50%~60% 范围,在圆桶(容积 60L)中进行堆体发酵。整个堆肥周期,按 0, 3, 6, 10, 14, 21, 28 和 35 d 分别取样,充分混合后进行分析,每次采样约 500 g。

### 1.2 DOM 的提取

将样品冻干、研磨过 100 目筛。按照(1 g: 10 mL)的比例与去离子水混合,置于气浴恒温振荡器中振荡(转速 200 r·min<sup>-1</sup>, 温度 25 ℃, 时间 24 h), 然后进行离心(转速 12 000 r·min<sup>-1</sup>, 温度 4 ℃, 时间 20 min)。将上清液过 0.45 μm 的滤膜,得到的滤后液即为 DOM。采用总有机碳分析仪(Muti N/C 3100)测定 DOM 的含碳量浓度(以 DOC (mg(C)·L<sup>-1</sup>)计)。

### 1.3 方法

(1)紫外-可见光谱分析: 先将 DOM 的含碳量统一调节至 20 mg(C)·L<sup>-1</sup>, 使用紫外分光光度计(Lambda 750)扫描样品,扫描范围为 190~700 nm。测定 254 和 280 nm 波长的紫外吸光度,并与 DOC 作比值计算,记为 SUVA<sub>254</sub> 和 SUVA<sub>280</sub>,对 226~400 nm 的紫外吸光度进行面积积分,记为 A<sub>226~400</sub>,分别测定样品 253 和 203 nm 吸光度的比值 E<sub>253</sub>/E<sub>203</sub>, 253 与 220 nm 吸光度的比值 E<sub>253</sub>/E<sub>220</sub>, 250 与 365 nm

吸光度的比值 E<sub>250</sub>/E<sub>365</sub>。

(2)红外光谱分析: 将 DOM 冷冻干燥成固体粉末,再与 KBr 以 1:200 的比例研磨混匀,经压片机压制成透明薄片。利用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nexus 470)对其扫描,扫描波长为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,最后记录光谱并以透射谱导出。

(3)荧光光谱分析: 测定前将含碳量统一为 20 mg(C)·L<sup>-1</sup>, 使用荧光光度计(F98 上海棱光)测定,以超纯水作为空白对照。荧光发射光谱扫描时,固定激发波长 Ex=254 nm,发射波长(Em)扫描范围: 280~520 nm。荧光同步光谱扫描时,固定波长差(Ex-Em)为-30 nm,激发波长(Ex)扫描范围: 250~600 nm<sup>[8]</sup>。三维荧光光谱扫描时,激发波长(Ex)扫描范围: 200~450 nm,发射波长(Em)扫描范围: 280~550 nm。

### 1.4 数据处理

所有测量均为三次重复。使用 Matlab 2017a 处理三维荧光数据,绘制荧光光谱。使用 removescatter 和 DOMFlour 工具包对三维荧光数据进行平行因子分析,计算组分百分比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV-Vis 分析

#### 2.1.1 DOM 紫外吸收曲线变化

利用紫外-可见光谱来表征 DOM 在不同阶段下的演变,反映有机质的生物降解和腐殖化,以及评判最终的腐熟情况<sup>[9]</sup>。如图 1 所示,四个堆肥处理组的紫外吸光度皆随着波长增加而降低,随堆肥时间紫外吸光度总体上呈现增加的趋势。在 260~280 nm 波段都出现明显的吸收肩峰,且吸收峰

强度随着腐殖质芳香族物质和含有不饱和共轭双键(C=C, C=O)结构的物质含量增加而增强。随堆肥时间延长,四个处理组在该波段的吸光峰高度均明显高于堆肥起始时的吸光峰,表明 DOM 中的物质逐步腐殖化,芳香度和不饱和度皆有所增加。其中 T3 处理组吸光度增加幅度明显高于其他处理组,表明污泥和米糠堆肥腐殖化程度较高。

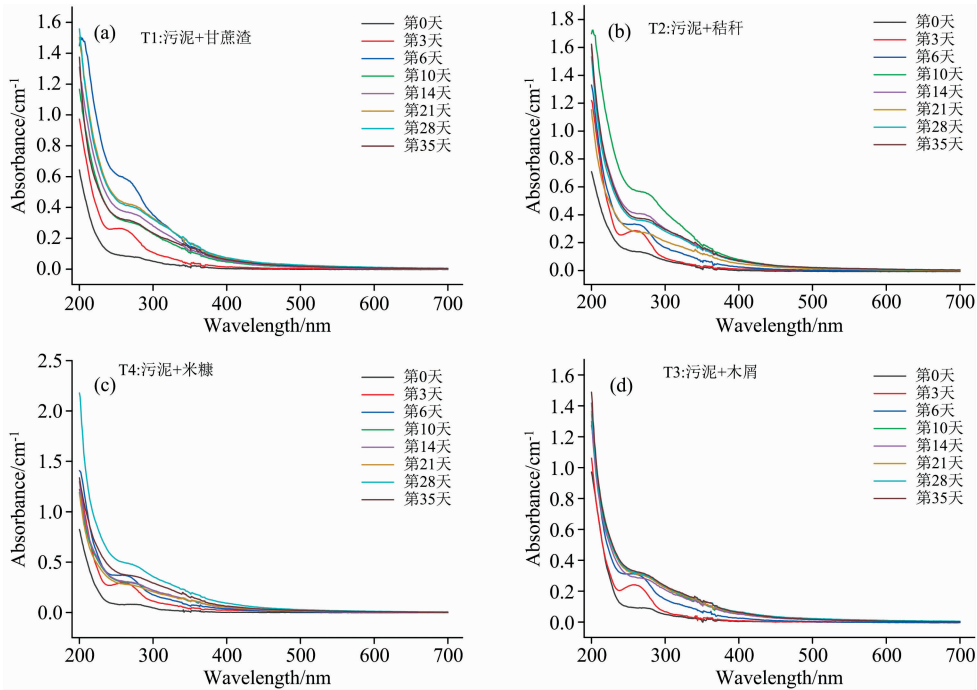


图 1 堆肥过程中 DOM 的紫外可见光谱变化

Fig. 1 UV-Vis spectra of DOM during the composting process

### 2.1.2 紫外光谱中特征吸收值变化

SUVA<sub>254</sub> 可以用来表示含有不饱和 C=C 的有机化合物(包括芳香族化合物)。SUVA<sub>280</sub> 能够反映出 DOM 分子量大小、腐殖化程度和芳构化程度等信息。如图 2 所示,在堆肥前期,四个处理组的 SUVA<sub>254</sub> 增幅较大,尤其是 T1 和 T2 处理组,在 14 d 后增加缓慢。在堆肥开始时的 SUVA<sub>254</sub> 值分别为 T1: 0.46, T2: 0.70, T3: 0.39, T4: 0.48, 到堆肥结束后,四个处理组的 SUVA<sub>254</sub> 值分别为 1.66, 1.95, 1.95, 1.69, 升高的倍数分别为 3.6 倍, 2.8 倍, 5 倍, 3.5 倍, 因此,与其他处理组相比, T3 处理组芳构化程度相对较高。

四个处理组的 SUVA<sub>280</sub> 的变化趋势也是先增幅较大,后增长平缓,其中 T1 和 T2 处理组的波动尤为明显。四个处理组在堆肥初始时的 SUVA<sub>280</sub> 值分别为 T1: 0.40, T2: 0.57, T3: 0.39, T4: 0.43, 到堆肥结束, SUVA<sub>280</sub> 值分别上升为 1.47, 1.80, 1.76, 1.47, 是堆肥前的 3.7 倍, 3.2 倍, 4.5 倍, 3.4 倍, T3 处理组的增加倍数明显高于其他处理组,说明 T3 处理组芳构化程度相对较高,这可能是由于该处理组中多糖、脂肪族等成分降解程度较高,生成芳香族物质较多,腐殖质物质增加。

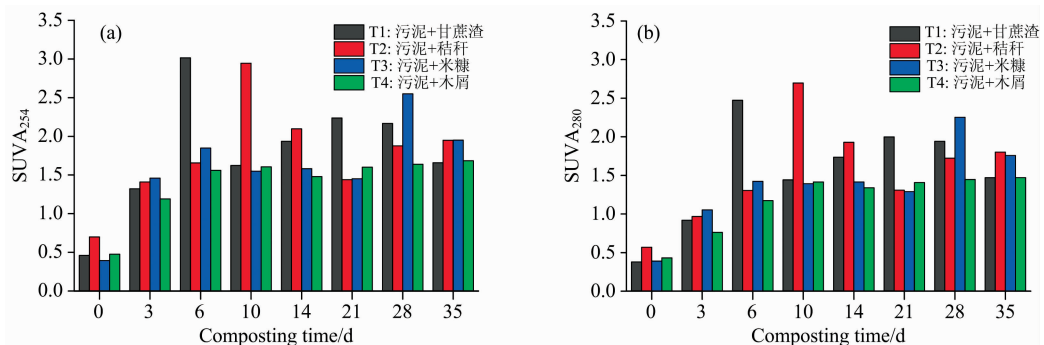


图 2 堆肥过程中 SUVA<sub>254</sub> 和 SUVA<sub>280</sub> 变化趋势

Fig. 2 Variation trends of SUVA<sub>254</sub> and SUVA<sub>280</sub> during the composting process

为了更深入地说明堆肥过程中 DOM 的结构变化, 进一步分析了 UV-Vis 光谱中与堆肥腐殖化有关的参数。E<sub>253</sub>/E<sub>203</sub>, E<sub>253</sub>/E<sub>220</sub> 这两个参数一般用来表示 DOM 中苯环的取代程度以及取代基的种类, 该值较小表明苯环上的取代基以脂肪链为主, 该值增加则表明取代基中羰基、羧基、羟基及脂类增加。从表 2 可以看出, 到堆肥结束时, 四个处理组的 E<sub>253</sub>/E<sub>203</sub> 和 E<sub>253</sub>/E<sub>220</sub> 值相较于堆肥初期显著增加, E<sub>253</sub>/E<sub>203</sub> 的增加幅度分别为 T1: 81%, T2: 27%, T3: 200%, T4: 145%; E<sub>253</sub>/E<sub>220</sub> 的增加幅度分别为 T1: 51%, T2: 21%, T3: 96%, T4: 108%。表明随着堆肥的进行, DOM 分子苯

环上的脂肪链发生氧化分解, 转化为羧基、羰基等官能团, DOM 分子的腐殖化程度增强, 其中 T3、T4 处理组的增加幅度要大于其他两个处理组。

E<sub>250</sub>/E<sub>365</sub> 一般与 DOM 分子量大小和腐殖化程度呈负相关。四个处理组的 E<sub>250</sub>/E<sub>365</sub> 值均随着堆肥过程呈下降趋势, 表明有机质分子量增大, 腐殖化程度加深。A<sub>226~410</sub> 值与 DOM 分子结构共轭作用密切相关, 表征 DOM 分子的缩合度。四个处理组的 A<sub>226~400</sub> 在堆肥结束后显著增大, 表明四个处理组在堆肥过程均提高了 DOM 分子的缩合度, 则腐殖化程度加深。

表 2 堆肥过程紫外-可见光谱参数变化

Table 2 Changes of UV-Vis spectral parameters during composting process

Time/d	E <sub>253</sub> /E <sub>203</sub>				E <sub>253</sub> /E <sub>220</sub>				E <sub>250</sub> /E <sub>365</sub>				A <sub>226~400</sub>			
	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
0	0.16	0.22	0.11	0.11	0.37	0.42	0.28	0.26	9.10	11.66	12.36	9.55	8.91	13.06	8.03	9.60
3	0.30	0.25	0.25	0.26	0.58	0.53	0.55	0.61	10.35	13.85	8.74	12.82	21.43	21.10	23.66	16.76
6	0.41	0.27	0.28	0.27	0.57	0.55	0.55	0.60	5.40	8.24	5.72	6.24	60.21	30.65	33.80	27.93
10	0.30	0.35	0.29	0.27	0.52	0.53	0.53	0.51	3.95	4.20	3.52	3.98	36.45	65.93	35.52	36.41
14	0.32	0.30	0.28	0.27	0.54	0.54	0.53	0.52	4.29	3.66	3.55	3.32	43.51	48.36	36.24	34.12
21	0.32	0.29	0.28	0.27	0.54	0.53	0.55	0.53	3.69	3.20	3.12	3.61	51.57	34.16	33.81	36.76
28	0.31	0.28	0.27	0.28	0.54	0.52	0.55	0.55	3.46	3.16	3.39	3.01	50.91	45.07	58.75	38.16
35	0.29	0.28	0.33	0.27	0.56	0.51	0.55	0.54	3.09	3.28	3.39	3.17	38.56	47.32	45.81	38.78

注: T1: 污泥+甘蔗渣; T2: 污泥+秸秆; T3: 污泥+米糠; T4: 污泥+木屑(下同)

Note: T1: Sludge+bagasse; T2: Sludge+straw; T3: Sludge+rice bran; T4: Sludge+sawdust (the same below)

## 2.2 FTIR 分析

傅里叶变换红外光谱(FTIR)广泛应用于有机物的结构和官能团组成分析。不同堆肥时期 DOM 上官能团的吸收峰强度变化, 揭示了堆肥过程中有机质含量和结构的演化<sup>[10]</sup>。

由图 3 可见, 四个处理组的红外光谱图上出现了 5 个吸收峰, 虽然辅料不同, 但是吸收峰所在的波段位置大致相近。T1 处理组, 5 个吸收峰的位置大致在 3 255~3 231, 1 650~1 600, 1 419~1 415, 1 100~1 090 和 618~615 cm<sup>-1</sup>。T2 处理组, 5 个吸收峰的位置大致在 3 400~3 225, 1 659~1 600, 1 420~1 407, 1 122~1 105 和 618~615 cm<sup>-1</sup>。T3 处理组, 5 个吸收峰的位置大致在 3 324~3 226, 1 658~1 604, 1 420~1 418, 1 106~1 070 和 617~615 cm<sup>-1</sup>。T4 处理组, 5 个吸收峰的位置大致在 3 305~3 232, 1 654~1 618, 1 420~1 414, 1 100~1 091 和 617~615 cm<sup>-1</sup>。

3 500~3 000 cm<sup>-1</sup>波段的吸收峰代表羧基、醇和苯酚中的羟基; 1 660~1 600 cm<sup>-1</sup>有可能是烯烃中的碳碳双键、羧酸中的碳氧双键或酰胺中的碳氧双键的伸缩振动吸收引起; 1 420~1 330 cm<sup>-1</sup>位置的吸收峰代表腐殖质物质, 是由对称羧酸根阴离子对称伸缩振动或芳香环类振动引起; 1 200~1 040 cm<sup>-1</sup>是由多糖类的碳氧键对称伸缩振动引起<sup>[9]</sup>; 617~615 cm<sup>-1</sup>可能是不饱和炔烃类化合物的碳氢单键弯曲振动所引起的吸收峰。

3 500~3 000 和 1 660~3 000 cm<sup>-1</sup>吸收峰的存在, 表明 DOM 中含有苯酚、苯环官能团以及羧基; 1 420~1 330

cm<sup>-1</sup>吸收峰表明存在腐殖质类物质; 1 200~1 040 cm<sup>-1</sup>吸收峰存在表示 DOM 含有多糖类; 617~615 cm<sup>-1</sup>吸收峰随着堆肥的进行, 吸收强度明显增强, 意味着不饱和度在增加, 腐殖化逐渐加深。

在同一处理组中, 不同时期的 DOM 的红外光谱特征差异不明显, 但在吸收峰强度上存在一定的差异<sup>[11]</sup>, 表明 DOM 在堆肥前后官能团的种类大致相同, 但随着堆肥过程中有机质的转化, DOM 上官能团的含量在发生变化。因此, 进一步分析在不同特征波长下的吸收峰强度的比值, 来准确表示 DOM 中有机物种类和结构的转化, 进而评估堆肥腐殖化程度。

如表 3 所示, 1 647/3 435 表示芳香碳/碳水化合物碳, 当芳香族物质含量增加或者碳水化合物类物质减少时, 该比值增加。T1 和 T2 处理组呈现先增加后下降的趋势, 表明随着堆肥进程, 有机质向腐殖质转化的量越来越多, 到了堆肥后期, 可腐殖化的有机质越来越少, 腐殖化程度开始降低。T3 和 T4 处理组的比值先减少, 然后在波动中上升, 有可能是堆肥前期, 腐殖化程度较低, 易分解的有机质转化成碳水化合物。1 647/2 974 代表芳族碳/脂族碳, 该比值增加则表示堆肥芳香化程度增加。在四个处理组中, 该比值在堆肥高温期较大, 并且随着堆肥进行呈现波动增加趋势, 表明芳香族物质含量在增多, 芳香化程度加深。1 647/1 406 表示芳族碳/羧酸碳, DOM 中芳香族物质含量越多则该比值越大。在四个处理组中, 该比值均呈上升趋势, 尤其是 T3 和 T4 处理组, 该比值增幅分别为 59% 和 172%, 表明芳香化程度加深。

1 647/1 112 代表芳族碳/多糖碳, T1 处理组中, 该比值在高温期快速降低, 而后随着堆肥进行缓慢增加。T2 处理组在波动中略有增加, T3 处理组在第 28 天到达最大值, 增加 5 倍, T4 处理组该比值增加 5.7 倍, 表明 T3 和 T4 处理组的芳香化程度较好。

综合以上参数分析, DOM 中用作微生物能源的脂肪族和多糖类物质含量随着堆肥进行而减少, 而含有芳香环的芳香族类物质在增加, 表明腐殖化和芳香化程度在逐步加深, 有机物的分解使得堆肥体系的稳定化程度提高。

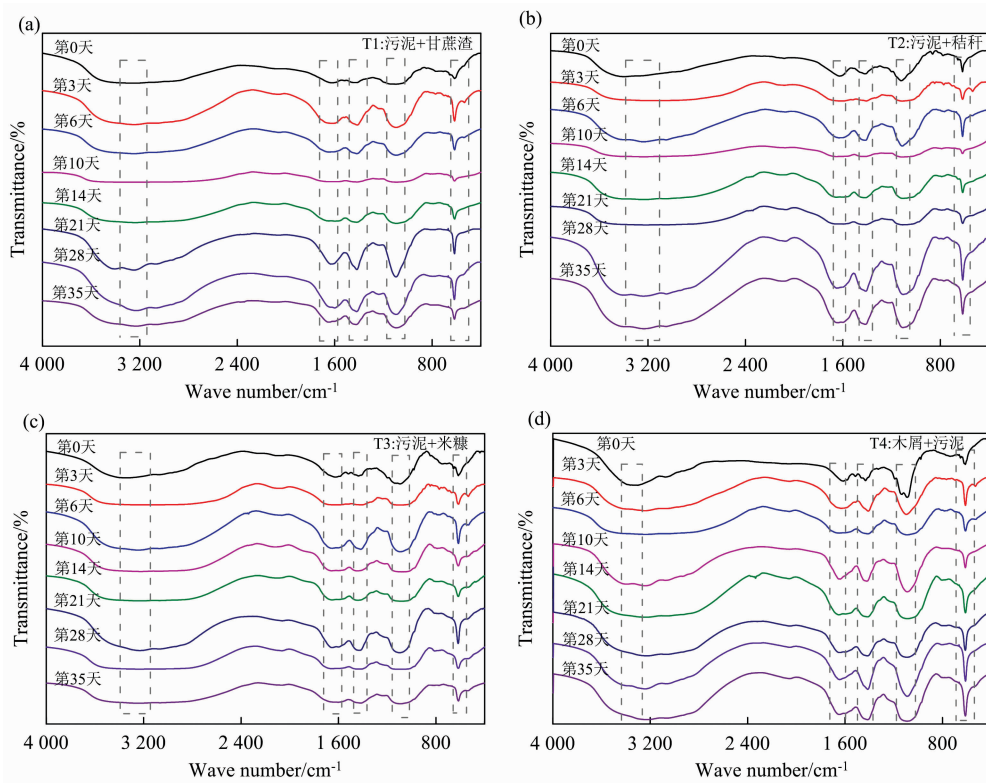


图 3 不同堆肥时期的 DOM 红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of DOM in different composting periods

表 3 堆肥过程中红外光谱特征参数吸收值的比值变化

Table 3 Ratio changes of specific FTIR parameters of DOM extracted from different composting treatment processes

Time/d	1 647/3 435				1 647/2 974				1 647/1 406				1 647/1 112			
	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
0	0.94	1.09	1.02	1.07	0.67	0.79	0.78	0.83	0.91	0.87	0.88	0.93	6.43	1.64	2.02	1.69
3	0.93	0.50	0.46	1.02	0.92	0.74	0.80	0.94	1.15	1.12	1.20	1.15	1.59	1.22	1.89	1.46
6	1.03	1.09	0.97	1.14	0.93	1.00	0.93	1.06	1.18	1.12	1.05	1.19	1.56	1.64	1.37	1.88
10	1.61	0.91	0.89	1.04	1.41	0.82	1.07	0.90	1.30	0.92	0.75	0.99	1.65	1.22	2.42	1.32
14	1.10	1.17	1.08	1.04	1.11	1.10	1.24	1.06	1.28	1.03	0.86	1.39	1.91	1.13	3.12	2.90
21	1.09	1.26	0.74	0.80	0.97	1.45	0.95	1.03	1.07	1.43	1.23	1.83	1.24	1.66	4.27	6.02
28	0.70	1.22	0.88	1.23	0.89	1.10	1.35	1.04	1.40	1.08	2.00	1.36	2.61	1.21	10.00	2.04
35	1.14	1.14	1.05	0.99	1.11	1.07	1.13	1.34	1.14	1.05	1.40	2.53	2.19	1.21	2.33	9.56

## 2.3 荧光发射、同步扫描光谱分析

### 2.3.1 DOM 发射荧光光谱分析

四个堆肥处理组的 DOM 发射荧光光谱如图 4 所示, 在堆肥过程中主要出现了两个荧光峰, 分别在 334 和 422 nm 波长附近。在堆肥前期, 334 nm 附近的荧光峰强度显著高于

其他时期, 随着堆肥的进行呈现下降趋势。到了堆肥后期, 荧光峰位置红移至 422 nm 附近。说明在堆肥过程中, 结构简单、共轭程度低的化合物被微生物分解利用, 芳香基团不断缩合, 形成共轭程度高、结构复杂的类腐殖物质, 进一步加深腐殖化进程<sup>[12]</sup>。

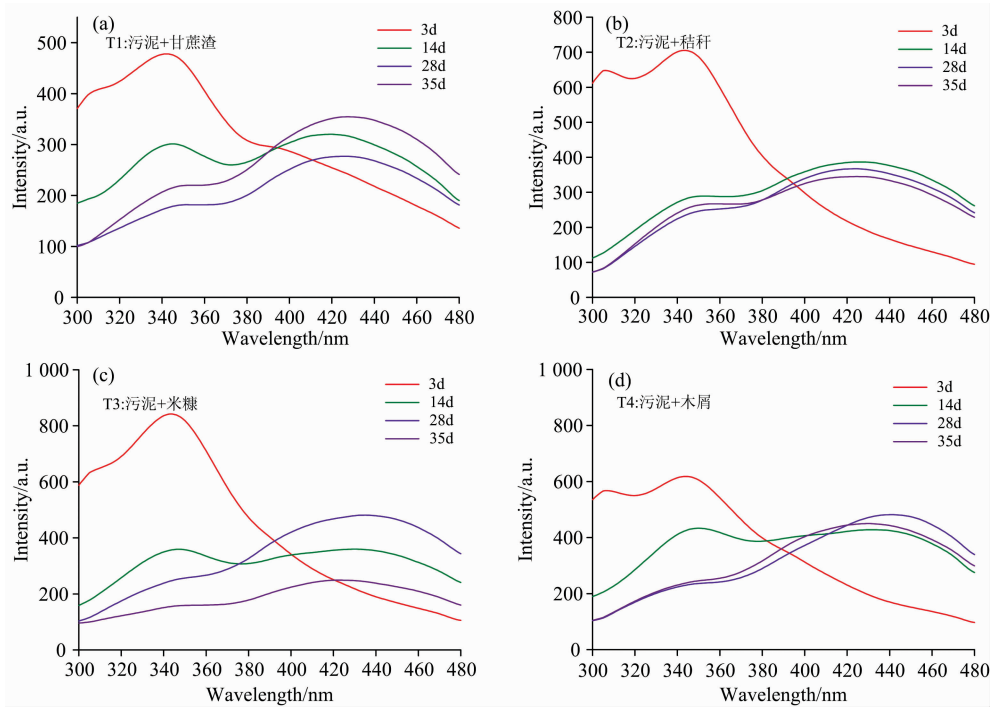


图 4 堆肥过程中 DOM 的发射荧光光谱

Fig. 4 Emission fluorescence spectra of DOM in all treatments during composting process

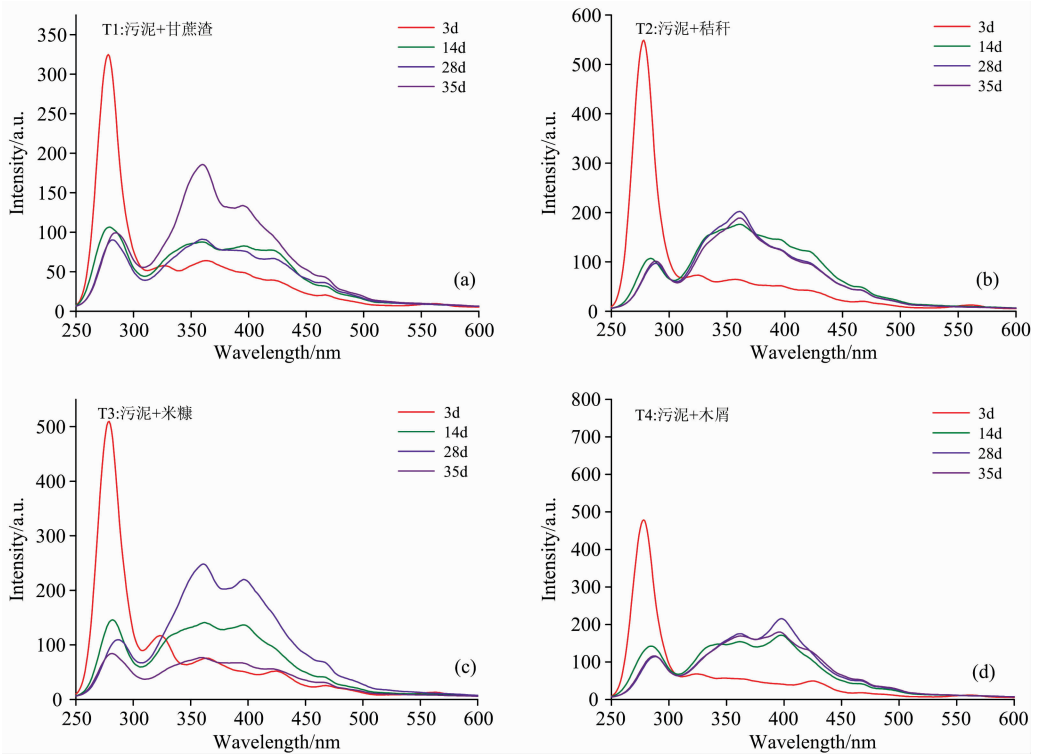


图 5 堆肥过程中 DOM 的同步荧光扫描光谱

Fig. 5 Synchronous spectra of DOM during composting process

2.3.2 DOM 荧光同步扫描光谱分析

相比常规荧光光谱，荧光同步扫描光谱具有更好的分辨率，从而获得更多的结构和官能团信息。如图 5 所示，在堆

肥前期，四个处理组均在 280 nm 附近出现代表类蛋白的主峰，在堆肥开始时荧光强度大，而在堆肥后期荧光强度变弱；此外在 360 和 400 nm 附近也出现了荧光峰，是由结构复

杂的腐殖质类物质产生,并且在堆肥后期荧光强度增强,表明腐殖质类物质越来越多。随着堆肥进行,类蛋白质峰和两个类腐殖质峰的最大荧光峰位置都发生红移,这与有机质中稠环芳烃的存在有关,带苯环结构的有机质含量增多,共轭程度增大,提高了堆肥稳定度。

同步荧光光谱主要存在三个区, A 区(250~308 nm)为类蛋白质物质区(PLR), B 区(308~363 nm)为类富里酸物质区(FLR), C 区(363~500 nm)为类胡敏酸物质区(HLR)。

表 4 不同阶段堆肥 DOM 的同步应光谱的参数变化

Table 4 The change of parameter from the synchrotron spectrum of DOM<sub>a</sub> during composting process

Time/d	A <sub>250~308</sub>				A <sub>308~360</sub>				A <sub>363~500</sub>			
	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
3	0.50	0.60	0.55	0.59	0.17	0.15	0.18	0.15	0.27	0.20	0.22	0.21
14	0.23	0.14	0.20	0.19	0.22	0.28	0.25	0.25	0.47	0.51	0.49	0.49
28	0.20	0.13	0.12	0.14	0.23	0.31	0.25	0.23	0.49	0.49	0.56	0.56
35	0.15	0.14	0.22	0.15	0.26	0.30	0.23	0.34	0.51	0.50	0.47	0.55

## 2.4 结合 PARAFAC 模型分析 3D-EEM

利用三维荧光光谱结合平行因子分析能够更清晰地解析堆肥过程中 DOM 中腐殖质物质成分和组分的演化<sup>[13]</sup>。如图 6 所示,将四个堆肥处理组中 DOM 的三维荧光光谱,利用

计算这三个区域的积分面积占总面积的比值,分别标记为 A<sub>250~308</sub>, A<sub>308~363</sub>, A<sub>363~500</sub>。由表 4 可知,经过 35 d 堆肥,四个处理组的 A<sub>250~308</sub> 的值分别降低了 0.35, 0.46, 0.33 和 0.44,表明类蛋白质物质和单芳香类化合物在不断降解; A<sub>308~360</sub> 和 A<sub>363~500</sub> 的值显著增加, A<sub>308~360</sub> 的值在堆肥结束后分别增加了 53%, 100%, 28% 和 127%。 A<sub>363~500</sub> 的值则分别增加了 89%, 150%, 114% 和 162%,表明类富里酸物质和类胡敏酸物质在增加,其中 T4 处理组的增加幅度相比较较大。

PARAFAC 模型解析为三类荧光组分,分别为组分 1(C1)、组分 2(C2)、组分 3(C3)。将四个处理组中各个组分因子的最大激发和发射波长列于表 5 中。

表 5 PARAFAC 解析出四个堆肥处理组中 DOM 的 3 个组分

Table 5 PAREFAC model identify the three different components of the DOM from the four composting treatments

Components	T1		T2		T3		T4	
	Ex/nm	Em/nm	Ex/nm	Em/nm	Ex/nm	Em/nm	Ex/nm	Em/nm
C1	340	420	340	410	340	410	335	410
C2	275, 395	470	365, 395	470	365, 395	470	365, 390	460
C3	285	340	285	340	285	340	285	335

从表 5 中可以看出,在四个堆肥处理组中,经过 PARAFAC 模型解析出的 3 类组分,与同类研究鉴定出的组分进行比较<sup>[14]</sup>,四组堆肥处理组的 C1 属于类富里酸物质, C2 属于类腐殖质物质。类腐殖质物质可再划分为富里酸和胡敏酸,由于胡敏酸的芳香性大于富里酸,所以胡敏酸的激发、发射波长均会发生红移,故短波长类腐殖质表示富里酸,而长波类的腐殖质物质表示胡敏酸,因此处于长波段的 C2 有可能是胡敏酸物质。C3 具有类蛋白物质的荧光特性,荧光峰(285/335~340 nm)的位置与色氨酸的荧光峰位置(220~230 和 270~280/340~350 nm)相似,表明 C3 可能为类色氨酸。

通过 PARAFAC 模型将 DOM 识别为三类组分,并根据荧光峰位置分析了每类组分的结构成分。DOM 中三类组分含量随着堆肥进行也会随之发生变化,如图 7 所示。四个处理组中组分 C1 和组分 C2 均表现为增长趋势,组分 C3 表现为减少趋势。

T1, T2 和 T3 处理组中,堆肥初期主要以 C1 和 C3 为主, T4 处理组以 C3 为主要成分。在堆肥初期,四个处理组的 C1 分别为 44%, 34%, 34% 和 15%,到堆肥结束时, C1

分别增加至 50%, 50%, 50% 和 44%。在堆肥开始,四个处理组的 C2 分别为 16%, 14%, 14% 和 14%,上升到堆肥结束时分别为 30%, 29%, 29% 和 38%。C1 和 C2 组分分别代表类富里酸和类胡敏酸物质,其中含有大量的酰基、多酚等芳香基物质,表明芳构化、腐殖化程度加深。在堆肥起始, T1, T2, T3 和 T4 处理组的 C3 分别为 40%, 52%, 52% 和 71%,到堆肥结束后, C3 分别下降至 20%, 21%, 21% 和 18%。表明随着堆肥进行,类蛋白质物质易降解,稳定性较低,转化为结构稳定的腐殖质物质<sup>[15]</sup>。其中 T3 和 T4 处理组的腐殖化程度较深。

## 3 结论

(1) UV-Vis 结果显示四个处理组 DOM 中的有机质逐步腐殖化, SUVA<sub>254</sub>, SUVA<sub>280</sub>, E<sub>253</sub>/E<sub>203</sub>, E<sub>253</sub>/E<sub>220</sub>, E<sub>250</sub>/E<sub>365</sub>, A<sub>226~400</sub> 等紫外特征参数变化趋势显示在堆肥过程中苯环结构增多,分子量相应增加,羰基、羧基增加,脂肪链发生氧化分解,DOM 中有机质的共轭作用增强。相对其他处理组, T3 和 T4 处理组的腐殖化程度较高。



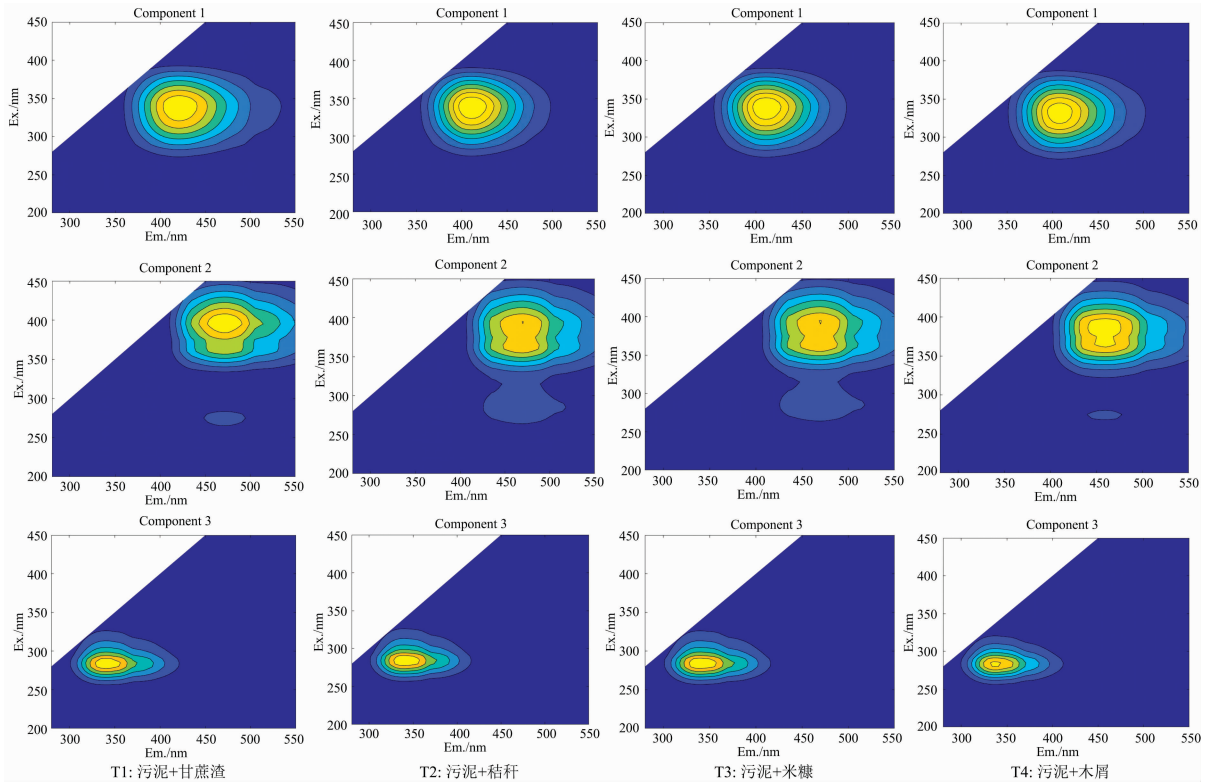


图 6 基于平行因子模型的 DOM 三维荧光特征峰

Fig. 6 The three-dimensional fluorescence peaks of DOM based on parallel factor analysis

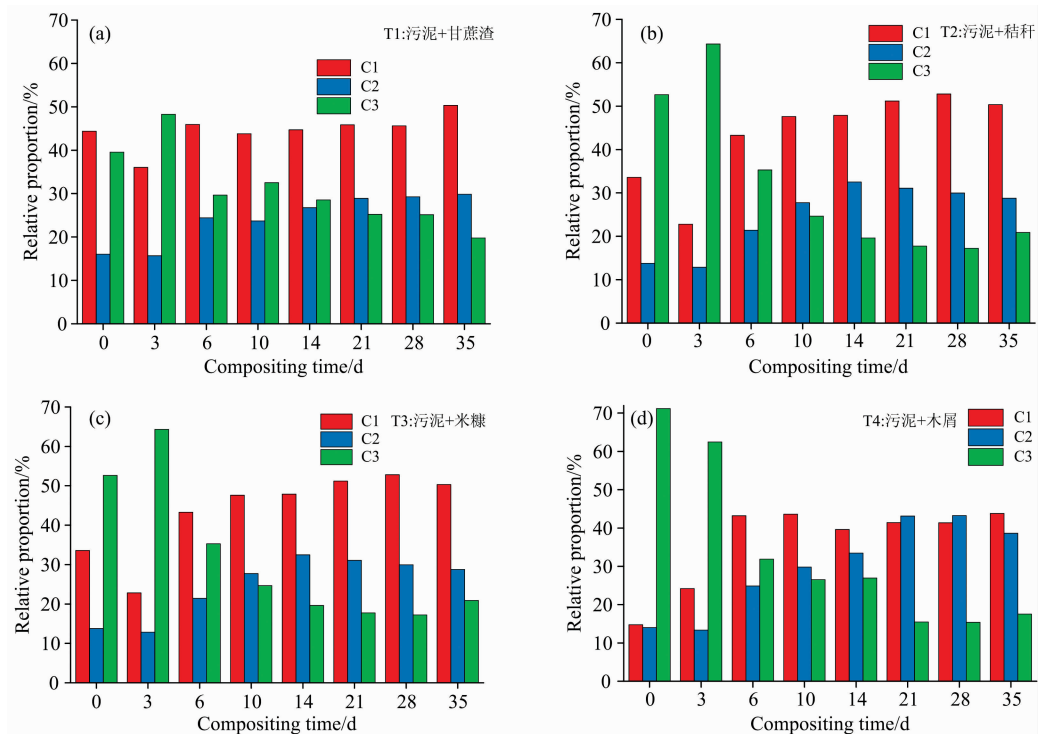


图 7 不同堆肥时期 DOM 的荧光组分百分比变化

Fig. 7 Changes in the percentage of fluorescence components of DOM in different composting periods



(2) FTIR 结果显示随着堆肥时间的增加, 芳香碳化合物在增加, 脂肪族和多糖类化合物在减少。T3 和 T4 处理组的 1 647/1 112 值在堆肥前后变化显著, 分别增加了 5 倍和 5.7 倍, 表明芳香化程度更深。

(3) 发射光谱和同步荧光光谱表明类蛋白等结构简单的物质含量不断减少, 芳香基团不断缩合, 形成共轭程度高, 结构复杂的类腐殖质物质, 促进了堆肥稳定度。其中 T4 处理组的类腐殖质物质在堆肥结束后增加较多。

(4) 结合 PARAFAC 模型分析 3D-EEM, 将 DOM 解析为类富里酸物质、类胡敏酸物质和类色氨酸物质, 荧光组分百分比的变化揭示了有机物组成的变化趋势, 类蛋白质在堆肥前期被快速降解, 类富里酸物质和类胡敏酸物质增多, 转化生成大量的醌基、多酚等芳香基物质, 其中 T3 和 T4 处理组芳构化程度更深。因此, 采用米糠和木屑作为辅料与生物沥浸深度脱水污泥混合堆肥腐熟度更好。

## References

- [ 1 ] Zhang D, Xu Z, Wang G, et al. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101117.
- [ 2 ] Zhu Q, Li G, Jiang Z, et al. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 123013.
- [ 3 ] Zhang D, Luo W, Li Y, et al. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 853.
- [ 4 ] Xiao K, Abbt-Braun G, Horn H. *Water Research*, 2020, 187: 116441.
- [ 5 ] Ren X, Wang Q, Li R, et al. *Science of The Total Environment*, 2020, 737: 139712.
- [ 6 ] Gui X, Liu C, Li F, et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 197: 110597.
- [ 7 ] Li H, Zhang T, Tsang D C W, et al. *Chemosphere*, 2020, 248: 125927.
- [ 8 ] Wang Q, Awasthi M K, Zhao J, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 472.
- [ 9 ] DONG Li-chao, WANG Xiao-xia, MA Li-tong, et al(董利超, 王晓霞, 马力通, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(11): 3579.
- [10] Abid W, Mahmoud I B, Masmoudi S, et al. *Journal of Environmental Management*, 2020, 264: 110492.
- [11] Jiang Z, Lu Y, Xu J, et al. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121942.
- [12] Yang Y, Du W, Cui Z, et al. *Microchemical Journal*, 2020, 158: 105226.
- [13] Song C, Shan S, Yang C, et al. *Science of The Total Environment*, 2020, 720: 137423.
- [14] Xie X, Gao X, Pan C, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(15): 4184.
- [15] Guo X, Li C, Zhu Q, et al. *Waste Management*, 2018, 78: 301.

# Study on Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Composting With Different Conditioners and Leached Dewatered Sludge

LU Ze<sup>1,2</sup>, XI Bei-dou<sup>3</sup>, TAI De-zhi<sup>1,2</sup>, LU Liang-quan<sup>1,2</sup>, SUN Xiao-jie<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Hua<sup>1,2\*</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China

2. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China

3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

**Abstract** Bioleach deep dehydrated sludge was used as the main material, four kinds of agricultural and forestry organic wastes were used as conditioners for mixed composting. Four treatment groups (T1: sludge+bagasse, T2: sludge+straw, T3: sludge+rice bran, T4: sludge+sawdust) were set for mixed composting. UV-vis spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and three-dimensional fluorescence spectrum (3D-EEM) were used to study the structural characteristics and component content evolution of dissolved organic matter (DOM) in co-composting. The UV-vis results showed that the aromaticity and unsaturation of DOM increased in all treatment groups, and the T3 treatment group showed the largest increase. SUVA<sub>254</sub> and SUVA<sub>280</sub> of four composting treatment groups showed an increasing trend. The change range of the T3 treatment group was higher than the other three treatment groups, indicating that the degree of aromatization deepened, the molecular weight of DOM gradually increased.  $E_{253}/E_{203}$  and  $E_{253}/E_{220}$  increased significantly at the end of composting, indicating that the aliphatic chain on the benzene ring in DOM was oxidized, decomposed, and transformed into functional groups such as carboxyl

group and carbonyl group.  $A_{226\sim 400}$  increased with composting, while  $E_{250}/E_{365}$  decreased, indicating that the conjugation degree increased. FTIR results show that the content of polysaccharides and aliphatic substances decreased during composting, and unsaturated organic substances such as aromatic compounds increased. The transformation degree of the T4 treatment group was better than the other three treatment groups. Emission fluorescence spectra showed that the fluorescence peak position shifted from 334nm to around 422nm with composting, which indicated that the substances with low conjugation degree were continuously degraded, and aromatic groups were continuously condensed to form humic-like matters. In the synchronous fluorescence spectrum, with composting time, the fluorescence peak of protein-like substances changed from strong to weak, the fluorescence peak of humic-like matters changed from weak to strong,  $A_{250\sim 308}$  decreased,  $A_{308\sim 360}$  and  $A_{363\sim 500}$  increased, which also indicated that protein-like substances were degrading, while humic acid-like substances and fulvic acid-like substances increased. Combined with the parallel factor (PARAFAC) model to analyze the three-dimensional fluorescence spectrum, DOM was divided into three components. According to the analysis and judgment of the excitation and emission wavelength positions, the three components are fulvic acid-like substances, humic acid-like substances and tryptophan-like substances. The percentage of C1 (fulvic acid-like substances) and C2 (humic acid-like substances) components showed an increasing trend, while the percentage of C3 (tryptophan-like substances) components showed a decreasing trend, indicating that protein-like substances decreased. At the same time, humic-like matters increased, and the humification degree of T3 and T4 treatment groups were good. Comprehensive analysis showed that rice bran and sawdust as conditioners had better compost maturity.

**Keywords** Dissolved organic matter (DOM); Conditioners; Biobleach deep dehydrated sludge; Composting; Spectral characteristics

(Received Jun. 30, 2021; accepted Oct. 4, 2021)

\* Corresponding author