

鸡粪堆肥腐熟度参数及波谱的形状研究

李吉进¹, 邹国元¹, 徐秋明¹, 杨振玲²

(1 北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100089; 2 山东省海阳市农业局, 山东海阳 265100)

摘要: 本研究从农业固体废弃物资源化利用角度出发, 设计了以鸡粪、玉米秸秆为原料和填充料的高温堆肥体系, 应用物理分析法、化学分析法、波谱分析法和植物生长分析法研究了高温堆肥的腐熟度参数及指标。结果表明, 温度是表征高温堆肥腐熟度的最直接参数。随着堆肥进程的进行, C/N、NH₄⁺-N含量呈下降趋势, HA/FA呈上升趋势, 它们能较好地反映高温堆肥腐熟程度, 可以作为堆肥的腐熟指标。堆肥胡敏酸可见光谱、红外光谱、核磁共振光谱对堆肥有机质结构变化和腐熟度判定具有重要的参考价值; 堆肥过程中堆肥腐熟指标变化与种子发芽率变化规律具有一定的相关性。

关键词: 鸡粪; 堆肥; 腐熟度; 参数; 指标

中图分类号: S141.4

文献标识码: A

文章编号: 1008-505X(2006)02-0219-08

Study on parameters of the maturity and spectrum characteristic of chicken manure composting

LI Ji-jin¹, ZOU Guo-yuan¹, XU Qiu-ming¹, YANG Zhen-ling²

(1 Institute of Plant Nutrition and Natural Resource, BAAFS, Beijing 100089, China;

2 Agriculture Bureau of Shandong Province Haiyang City, Haiyang 265100, China)

Abstract: Aiming at full use of solid offal from agriculture, we designed a high temperature compost system choosing chicken manure and corn straw as raw materials and packing materials. The maturity parameters and index were studied using physical analytical method, chemical analytical method and spectrum analytical method. The results showed that temperature was the most immediate parameter characterizing the maturity degree of high temperature compost; Along with the process of compost, C/N and NH₄⁺-N content of pile body showed a downward tendency, while HA/FA showed a upward tendency. Both of these parameters could reflect the maturity degree of high temperature compost well, thus both of them could be used as the index to reflect the extent of compost decomposition. The visible spectrum, infrared spectrum and nuclear magnetic resonance spectrum of humic acid in compost were an important reference to the structure change of organic matter and determination of maturity degree of compost. In the process of compost, the maturity index of compost correlated to the change regularity of germination rate of seed to some extent.

Key words: chicken manure; compost; maturity; parameter; index

腐熟度是堆肥腐熟的程度, 即堆肥中的有机质经过矿化、腐殖化过程最后达到稳定的程度^[1]。腐熟度参数及其指标是评价堆肥过程及堆肥产品质量的重要尺度。由于堆肥是一个复杂的动力学和生物学过程, 堆肥时间、堆肥原材料的性质与结构以及所

有影响堆肥的因素均会影响堆肥腐熟度指标的建立及评价^[2]。

由于堆肥工艺及原料的复杂多样, 现有的各种腐熟指标具有一定的局限性, 只用某单一参数很难确定堆肥的化学及生物学的稳定性, 需要由几个参

数共同来确定。本研究在测定鸡粪堆肥过程中各项理化指标的基础上,寻找一些可以作为评价鸡粪堆肥腐熟度的参数和指标,以期为堆肥生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 堆肥原料及制作

堆肥原料采用新鲜鸡粪和玉米秸,堆肥原材料性质见表1。将切成5 cm左右的玉米秸秆45 kg、鸡粪180 kg、水80 kg,接种菌种后均匀地混合,然后将其堆成长、宽、高各0.9 m的堆垛进行堆肥。采用翻堆方式通风供氧,根据堆体温度、水分以及氧浓度变化情况分别在堆制第0、3、7、13、23、28、33、38、43、48、53 d进行翻堆。前期堆体水分控制在50%左右,堆肥进行至23 d结合翻堆补充堆体水分至50%(将水均匀地喷洒至堆料中),堆肥后期堆体水分保持自然。

堆体初始含水量和碳氮比为:

$$\text{堆体水分}(\%) = (80 \times 38.5\% + 45 \times 5.5\% + 80) / (180 + 45 + 80) \times 100\% = 49.8\%$$

$$\text{堆体碳氮比} = (180 \times 61.5\% \times 19.6\% + 45 \times 95\% \times 50.5\%) / (180 \times 61.5\% \times 2.2\% + 45 \times 95\% \times 15.5\%) = 1.38$$

$$0.97\%) = 15.2$$

1.2 测试项目及分析方法

堆肥前期每天检测堆体温度和气温2次,后期每天检测1次,堆体温度从上到下依次测定10、20、30、40、50 cm等5个层次的温度,浅层温度用水银温度计测定,深层温度用热电偶温度传感器测定;分别在堆制第0、3、7、13、23、28、33、38、43、48、53 d均匀的从堆体内部取样,阴凉处自然风干。全碳采用重铬酸钾容量法^[3],全氮采用H₂SO₄—H₂O₂消煮—开氏定氮法^[4];铵态氮采用1 mol/L NaCl浸提—扩散法。腐殖质组成采用焦磷酸钠提取—重铬酸钾法^[5];光密度在752型紫外光栅分光光度计上测定,样品浓度为C 0.136 mg/mL,溶剂为0.02 mol/L的NaHCO₃。红外光谱采用溴化钾压片法,IR-435红外光谱仪测定^[6]。核磁共振采用0.1 mol氢氧化钠溶解,DPX300核磁共振仪测定(碳谱)。

种子发芽试验:取5 g样品加入50 mL蒸馏水,充分震荡,30℃条件下浸提1昼夜,过滤。吸取5 mL滤液,加到铺有2张滤纸的9 cm培养皿内。每个培养皿点播50粒饱满的“京绿2号”油菜种子,30℃下培养,第24 h和48 h测发芽率。对照分别为蒸馏水。

表1 堆肥原材料性质

Table 1 Physical and chemical properties of raw materials for composting

材料 Material	全N Total N (%)	全C Total C (%)	C/N	全P Total P (%)	全K Total K (%)	有机质 OM (%)	水分 Water content (%)	鲜重 Fresh weight (kg)
鸡粪 Chiken manure	2.16	19.6	9.1	2.80	1.83	33.79	38.5	180
玉米秸 Maize straw	0.97	50.5	52.1	0.33	2.44	87.10	5.5	45

2 结果与讨论

试验采用不同分析方法测定堆肥腐熟程度的指标。

2.1 物理分析法

物理分析法亦称表观分析法,即将堆肥的某些表观特征归纳为腐熟标准^[7]。

在物理评价指标中温度比较常用,堆肥温度是微生物活动状况的标志,堆温的高低决定堆肥速度的快慢。图1看出,堆肥过程可分为升温期、高温期、降温期和腐熟期,堆温大于50℃时间达十多天,

符合粪便无害化卫生标准,堆肥后期(50 d)温度自然降低,标志着堆肥已经腐熟。温度与堆肥关系密切,本试验堆肥初期堆体温度上升很快,说明堆体理化性质特别是堆体水分及碳氮比适合微生物生长繁殖,微生物活动强烈,堆肥经升温期很快就达到了高温期,表现在堆体20 cm温度达到了70℃的最高值。随着堆肥的进行,堆体水分被大量消耗,温度有所降低,但堆肥进行至23 d堆体补充水分后,堆体温度又有所上升直至堆肥进行到40~50 d,堆体温度逐渐自然下降至20~30℃,接近自然温度,标志堆肥已经腐熟。

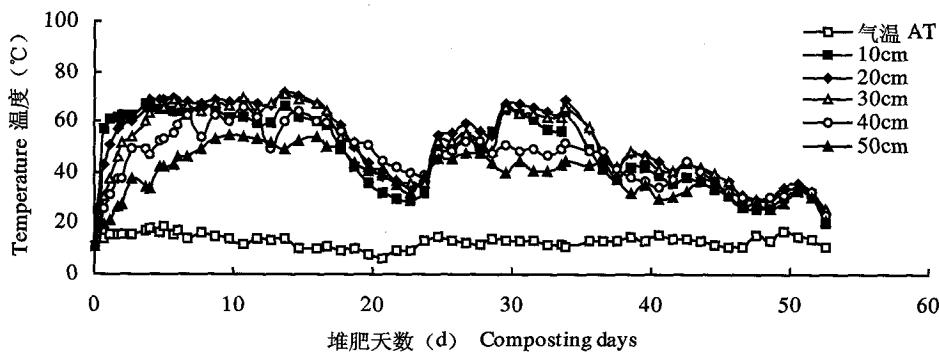


图 1 堆肥不同层次平均温度

Fig.1 The average temperature in different layer of compost

2.2 化学分析法

通过分析堆肥产品的某些化学指标来判断堆肥的腐熟度。

2.2.1 固相 C/N 的变化 因为微生物体的 C/N 在 16 左右,在堆肥过程中,多余的碳素将转变成 CO_2 ,因此,一些研究者认为,腐熟的堆肥理论上应趋向于微生物体的 C/N,即 16 左右^[8]。图 2 表明,堆肥过程中,C/N 随堆肥进程逐渐降低,碳氮比由堆制前的 14.95 下降至堆制后的 9.43。分析表明,氮和有机质含量的变化主要发生在堆肥后第 10 d 至第 30 d 之间,此后渐趋稳定。这表明堆肥的降温腐熟期是氮、有机质含量发生变化的主要时期,此期微生物不断以碳源物质为能源,利用堆肥基质中的各种养分合成自身所需物质,碳源物质含量不断下降,全氮绝对含量减少,但相对含量增加。试验表明,在本试验配方条件下,堆肥达到完全腐熟的 C/N 在 10 左右。

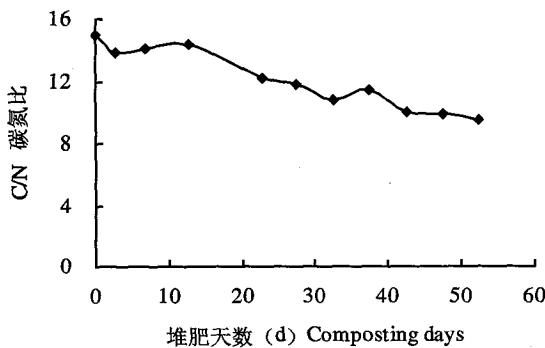


图 2 堆肥过程中碳氮比变化

Fig.2 Change of C/N during composting

2.2.2 铵态氮变化 堆肥初期铵态氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)含量较高,随着堆肥的进行,堆体 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量逐渐减

少并趋向稳定可以作为堆肥腐熟度的参数,但这个参数受堆肥条件及原料的显著影响。图 3 看出,铵态氮的变化表现为先升后降。堆肥初期(0~3 d)铵态氮迅速增加,从起始时的 1460 mg/kg 增加至第 3 d 的 2409 mg/kg,增加了 65%;随着堆肥进程的进行,铵态氮迅速降低,到第 32 d 堆肥铵态氮降至 1097 mg/kg,之后堆体铵态氮逐渐趋向平稳直至堆肥结束,铵态氮降至 959 mg/kg,较堆制前降低 34.32%。因此铵态氮的降低标志着堆肥趋向腐熟。

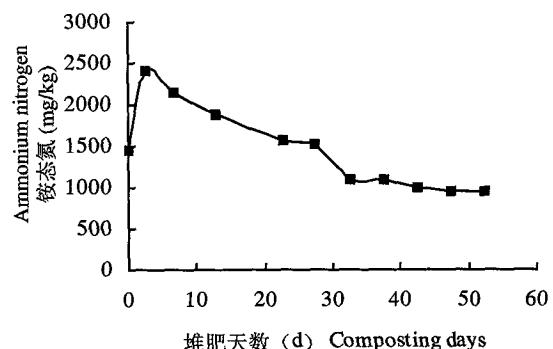


图 3 堆肥过程中铵态氮变化

Fig.3 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ during composting

2.2.3 胡富比 用 NaOH 提取的腐殖质(HS)可分为胡敏酸(HA)、富里酸(FA)及未腐殖化的组分(NHF)^[9]。在堆肥原料中 HA 含量低,而 FA 含量多,随着堆肥过程的进行,二者的含量发生显著的变化。图 4 看出,在堆肥过程中腐殖化指数—胡富比(HA/FA)呈增加趋势,说明腐熟堆肥腐殖化程度提高,因此 HA/FA 增加并趋向稳定也是堆肥趋向腐熟的标志。

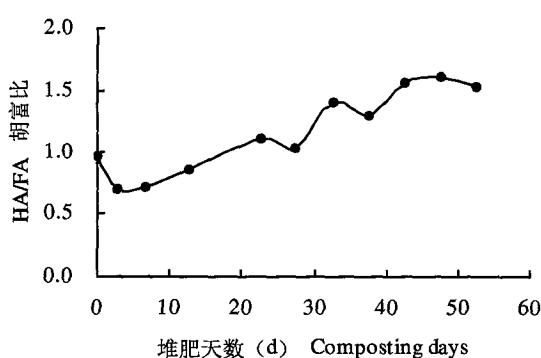


图4 堆肥过程中胡富比的变化

Fig.4 Change of HA/FA during composting

2.3 波谱分析法

为了从物质结构的角度认识堆肥过程和腐熟度问题,采用了波谱分析法:可见光谱法、 ^{13}C -核磁共振法和红外光谱法^[10-11]。

2.3.1 可见光谱法 胡敏酸的光学特性是判断腐殖质性质的重要依据。一般认为,暗色是腐殖物质最重要的特征之一,腐殖物质形成的本质是一种颜色逐渐变暗的过程。腐殖质的颜色是由各种发色官能团所引起的,例如不饱和键、羧基和醌基等,胡敏酸的吸收值在一定程度上可反映分子的复杂程度,胡敏酸的吸收值愈大,则分子的复杂程度愈高^[12]。

从不同堆肥阶段胡敏酸在可见光波段的光密度曲线(图5)可以看出,随着堆肥进程的进行,胡敏酸在可见光波段的光密度在逐渐增加,但当堆肥进行到38 d之后,光密度就不再增加了,说明堆肥逐渐趋向腐熟与稳定。

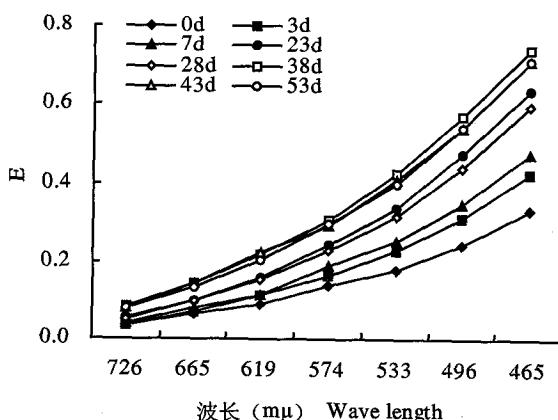


图5 堆肥过程中胡敏酸光密度曲线

Fig.5 Humic acid optical density graph during composting

2.3.2 红外光谱法 本试验堆肥得到的胡敏酸红外光谱图的波数范围从4000到400 cm^{-1} 。图6表明,堆肥前后胡敏酸的红外光谱有很多共同之处。它们的主要吸收带相同:3400 cm^{-1} (各种带氢键的羟基和吸湿水的振动),2930 cm^{-1} (脂肪族C-H键的伸缩振动),2600 cm^{-1} (游离态的NH₂),1650~1620 cm^{-1} (取代的芳环的环振动。酰胺中C=O,N-H键及吸湿水的振动),1400 cm^{-1} (酚类化合物的C-O键振动,酚羟基的变形振动,C-O的对称伸缩振动),1250~1220 cm^{-1} (羧基的C-O键伸缩振动和-OH的变形振动)和1030 cm^{-1} (多糖或多糖类似物的C-O键以及硅酸盐杂质的Si-O键伸缩振动)。胡敏酸可分为A、B、P、Rp四个类型,其中Rp型胡敏酸红外光谱有如下特征:由于脂肪族CH基团的存在,2940 cm^{-1} 附近的吸收明显,在1639 cm^{-1} 处有肩状吸收,在1515 cm^{-1} 附近出现明显吸收带,在1282 cm^{-1} 到1204 cm^{-1} 范围内,有极宽阔和强的吸收带,表示了酚、醚、醌等含氧原子团的存在,由此趋向长波区,吸收则急剧减弱。根据以上吸收特征判断,堆肥中的胡敏酸类型属于Rp型(初生腐殖物质)。

堆肥前后富里酸的红外光谱也比较相似(图7),它们与胡敏酸一样在3370 cm^{-1} ,1650 cm^{-1} ,1400 cm^{-1} 等处均有吸收峰。说明胡敏酸和富里酸具有相似的骨架结构,相近的官能团组成,而差别在于芳化度和官能团含量、位置及组成不同。

从图6、图7、图8、图9可以看出,各堆肥样品胡敏酸和富里酸的红外光谱,均表现为散漫而宽阔的“馒头峰”,说明它们是极相似的多官能团复杂体系,但是,腐熟堆肥与原料相比较:胡敏酸芳香族区(1650 cm^{-1} 峰)增加并变宽,脂肪区(2930 cm^{-1} 和2850 cm^{-1} 峰)显著降低;这些变化反映了腐熟堆肥中脂肪族成分的减少及芳香结构成分的增加。富里酸羟基峰(3400 cm^{-1})变大变低,说明腐熟后的堆肥羟基含量增加,双键区(1550~1650 cm^{-1})变宽变大,说明富里酸结构也在复杂化。

与胡敏酸比较,富里酸饱和碳上的C-H(2930 cm^{-1})峰消失,说明其结构简单,分子量低(图6、图7、图8、图9)。1620~1600 cm^{-1} 之间是芳烃的环振动带,胡敏酸在此处有强烈的吸收峰,而富里酸在此处的吸收微弱,说明富里酸芳化度低于胡敏酸,胡敏酸在166~1630 cm^{-1} 之间的吸收强度比富里酸大,说明胡敏酸含有较多的羰基。

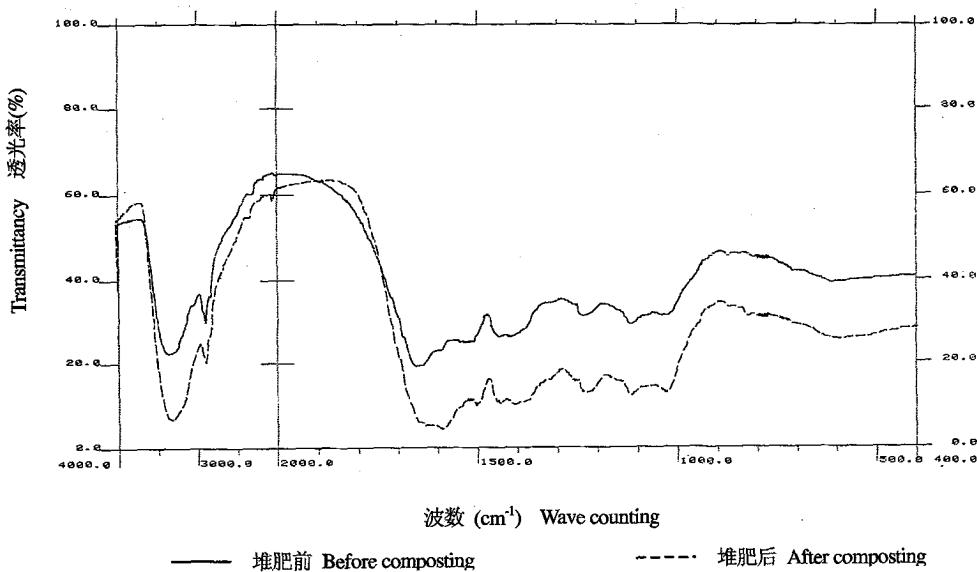


图 6 堆肥前后堆体胡敏酸红外光谱变化

Fig.6 Change of infrared spectrogram of humic acid during composting

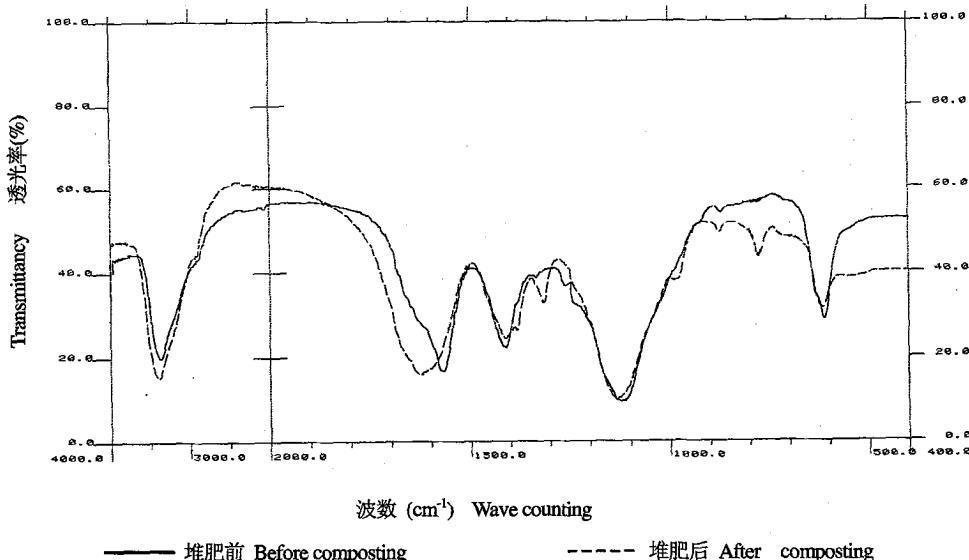


图 7 堆肥前后堆体富里酸红外光谱变化

Fig.7 Change of infrared spectrogram of Fulvic acid during composting

由于腐殖酸是一类混合物,分子结构极其复杂,各种基团的吸收峰相互重叠干扰,使得一些特征谱带失踪或难以辨认,从而增加了腐殖质红外光谱的复杂性,目前还很难以仅根据红外光谱准确解释其化学结构、官能团的位置,但用于比较不同外界条件下形成的腐殖质的结构状况,官能团变化等仍具有很大的现实意义。

2.3.3 核磁共振法

核磁共振技术作为一种非破坏性的方法,是研究腐殖质结构的一种很有效的方法。

段。

图 10 和图 11 是堆肥前后胡敏酸¹³C - 核磁共振光谱图。Chefetz 将¹³C - NMR 光谱图分为五个官能团组: 0~50 为链烷烃类碳; 50~112 为 C - O、C - N 结合成的糖类、醇、酯及胺类; 112~163 为脂肪类碳和苯酚类碳; 163~190 代表羧基、酯和酰胺类碳; 190~215 代表羧基碳。从图 10 和图 11 可以看出,有机物质的降解引起光谱图的主要变化: 30 峰减少,在腐熟堆肥 55 处峰出现肩峰,芳香族区光谱峰

增大(130和150)。 ^{13}C -NMR研究的一个最重要的结果是,腐殖物质中的相当一部分碳是以脂肪碳形式包括烷基C和烷氧C存在,这与以前用化学法得出的认为腐殖物质是芳香本性的推论不一致。有资料表明,胡敏酸的芳化度大多在30%~45%^[13]。

总之,红外光谱法和核磁共振法都可提供堆肥

过程中腐殖质的官能团信息及腐殖质骨架信息,堆肥前后二者的变化都反映了堆肥过程中多糖、脂肪和酰胺等成分的减少及芳香结构成分的增加。红外光谱法与核磁共振光谱法对堆肥中有机成分的转化提供了有利的证据,红外光谱证实了核磁共振光谱的结果。

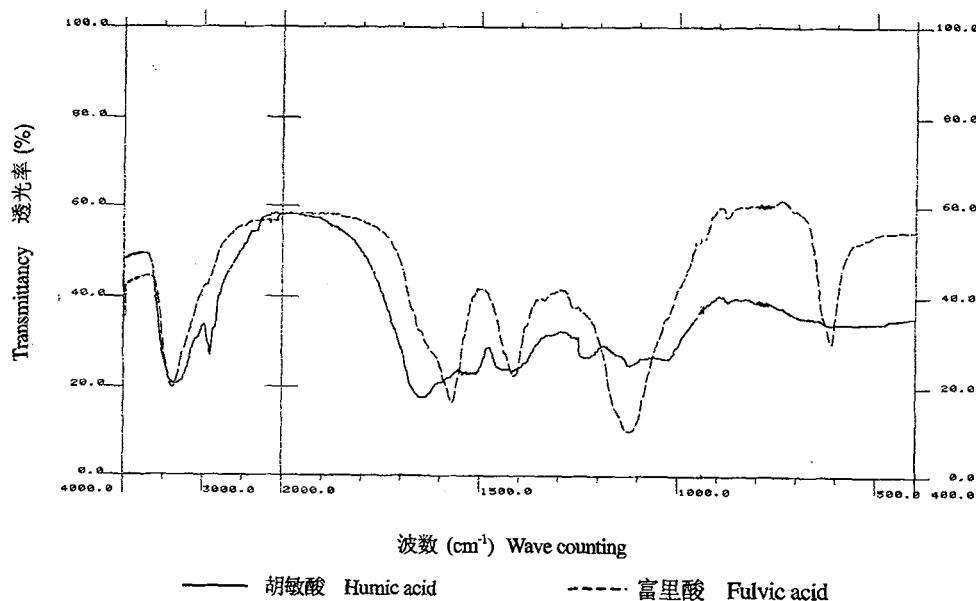


图8 堆制前胡敏酸和富里酸红外光谱图

Fig.8 Infrared spectrogram of humic acid and fulvic acid before composting

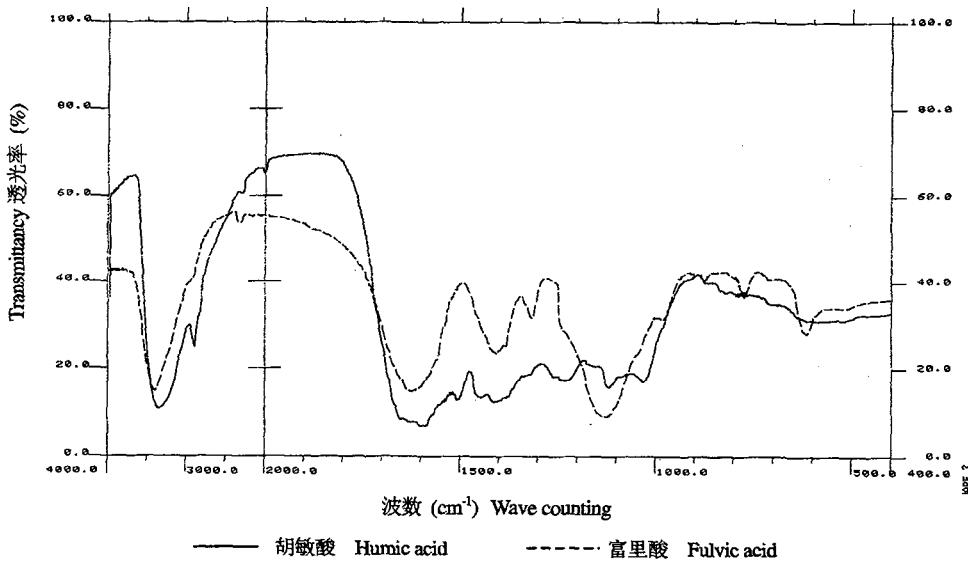


图9 堆制后胡敏酸和富里酸红外光谱图

Fig.9 Infrared spectrogram of humic acid and fulvic acid after composting

2.4 植物生长分析法

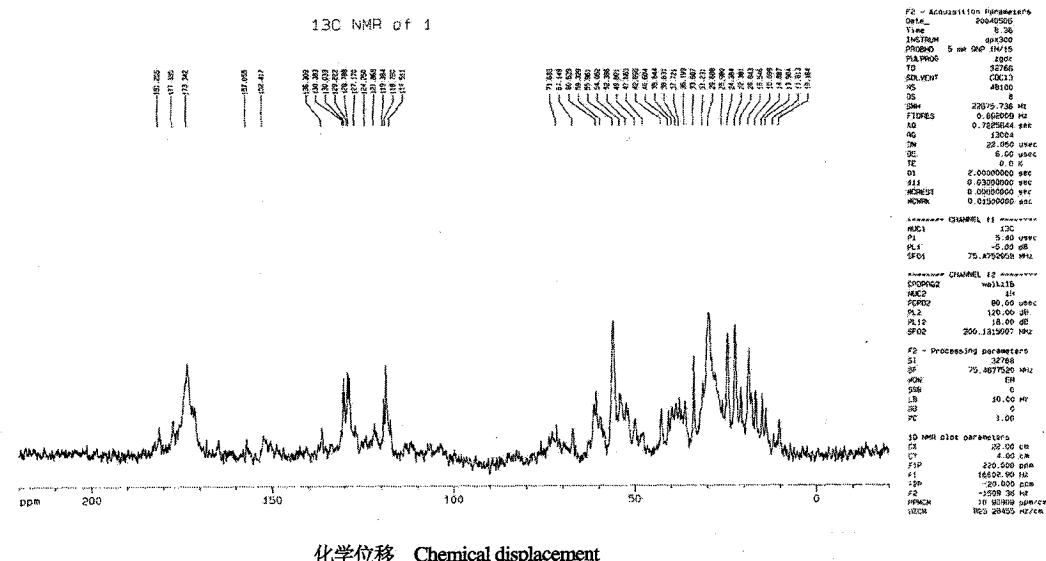
一般认为,堆肥的腐熟水平,应当意味着其使用

时的正效应,可由植物生长的生物量表示。植物在未腐熟的堆肥中生长受到抑制,在腐熟的堆肥中生

长得到促进,据此形成了生物分析法,例如用油菜种子发芽率评价堆肥的腐熟度。试验表明,不同堆制时间对种子发芽的抑制作用不同。堆制初期的堆肥几乎完全抑制种子发芽,24h 发芽率仅为 1%,这种抑制作用随堆制时间的延长而逐渐降低,种子发芽率逐步上升,发酵 30 d 左右 48h 种子发芽率就达到 80%以上,可认为此时堆肥已不影响种子的发芽。

堆肥结束时 48h 种子发芽率已达 90%左右,堆肥达到完全腐熟(图 12 和图 13)。就发芽率而言,堆肥进行 30 d 后就可以认为达到了基本腐熟的程度,即产品可以安全使用。

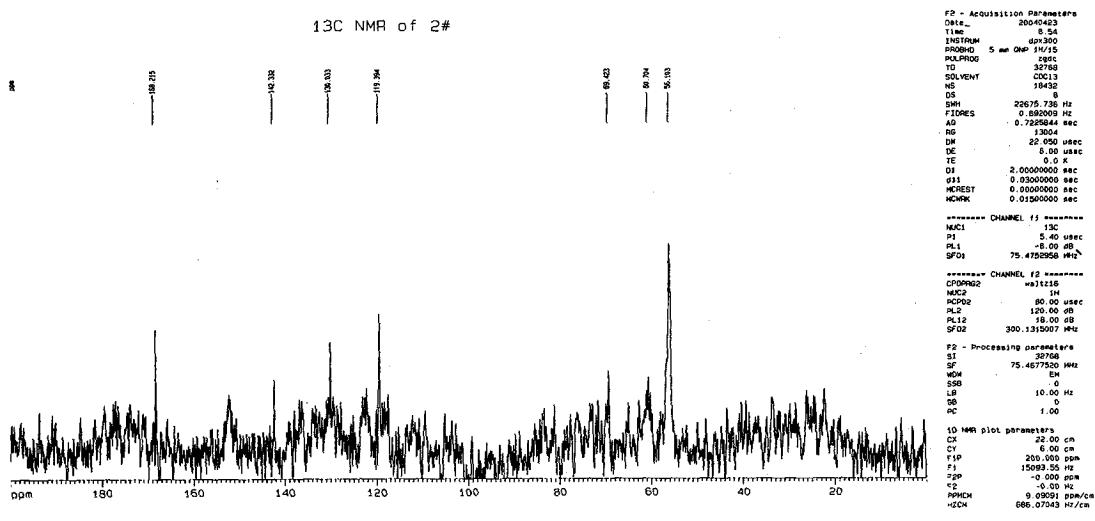
种子发芽率变化规律是由堆肥浸提液理化性质决定的。种子发芽率与堆体温度、碳氮比、铵态氮含量呈负相关,而与胡富比呈正相关。这表明堆体温



化学位移 Chemical displacement

图 10 堆肥前胡敏酸¹³C-核磁共振光谱图

Fig.10 ¹³C-NMR spectrogram of humic acid after composting



化学位移 Chemical displacement

图 11 堆肥腐熟后胡敏酸¹³C 核磁共振光谱图

Fig.11 ¹³C-NMR spectrogram of humic acid after composting

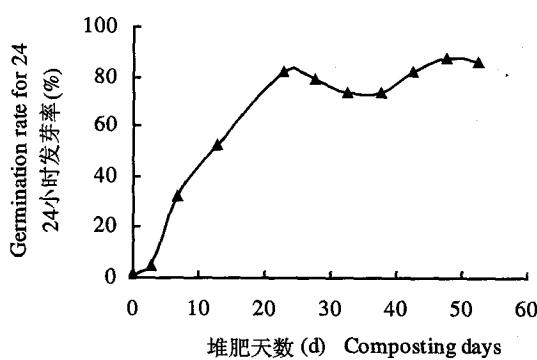


图 12 24 小时种子发芽率的变化

Fig.12 Change of germination rate for 24 hours

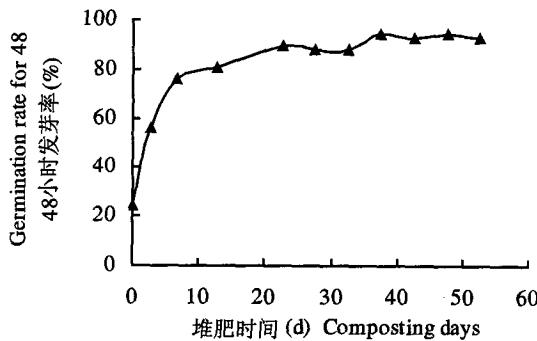


图 13 48 小时种子发芽率变化

Fig.13 Change of germination rate for 48 hours

度、碳氮比、铵态氮含量、胡富比可以作为堆肥腐熟的标志。

3 结论

1) 本试验中, 温度是表征高温堆肥腐熟度的最直接参数; 随着堆肥进程的进行,C/N、NH₄⁺-N 呈下降趋势, HA/FA 等指标呈上升趋势, 它们能较好反映鸡粪高温堆肥的腐熟程度。

2) 堆肥胡敏酸可见光谱、红外光谱、核磁共振光谱对堆肥有机质结构变化和腐熟度判定具有重要的参考价值。红外光谱法和核磁共振法都可提供堆肥过程中腐殖质的官能团信息及腐殖质骨架信息, 堆肥前后二者的变化都反映了堆肥过程中多糖、脂肪和酰胺等成分的减少及芳香结构成分的增加。红外光谱法与核磁共振光谱法对堆肥中有机成分的转化提供了有利的证据, 红外光谱证实了核磁共振光谱的结果。

3) 堆肥过程中堆体温度、C/N、NH₄⁺-N 含量、HA/FA 比变化与种子发芽率变化规律具有一定的相关性, 因此可以作为堆肥腐熟的指标。

参 考 文 献:

- [1] 李国学, 张福锁. 固体废物堆肥化与有机复混肥生产 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 33-60.
Li G X, Zhang F S. Solid waste composting and production of organic-compound fertilizer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 33-60.
- [2] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 140-208.
Agricultural Professional Committee, CSA. Soil agricultura chemical analysis [M]. Beijing: Science Press, 1989, 140-208.
- [3] NY525-2002, 中华人民共和国农业行业标准—有机肥料 [S]. NY525-2002, Agriculture Profession Criterion-Organic Fertilizer [S].
- [4] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 136-140.
Institute of Nanjing Soil Science, CAS. Soil physics-chemistry analysis [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978. 136-140.
- [5] 文启孝. 土壤有机质研究法 [M]. 北京: 农业出版社, 1984. 136-148.
Wen Q X. Soil organic matter researching method [M]. Beijing: Agriculture Press, 1984. 136-148.
- [6] Haug R T. Engineering principles of sludge composting [J]. J. Water Pollut. Control Fed., 1979, 51: 2189-2206.
- [7] Garcia C, Costa H F, Ayuso M. Evaluation of the maturity of municipal waste composting simple chemical parameters [J]. Soil Sci. Plant Anal., 1992, 23(13-14): 1501-1512.
- [8] Chen J Y. Humic substance formed during the compsting of organic matter [J]. Soil Sci., 1990, 54(5): 1316-1323.
- [9] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Characterization of humic substances form enduring the composting of organic matter [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, 54: 1316-1324.
- [10] 吴景贵, 席时权. 玉米植株残体还田后土壤胡敏酸理化性质变化的动态研究 [J]. 中国农业科学, 1999, 32(1): 63-68.
Wu J G, Xi S Q. Change of soil humus phisics and chemistry characteristic after maize straw returnning to soil [J]. Scientia Agricultura Sinica, 1999, 32 (1): 63-68.
- [11] 吴景贵, 吕岩, 王明辉, 姜亦梅. 有机肥腐解过程的红外光谱研究 [J]. 植物营养与肥料学报, 2004, 10(3): 259-266.
Wu J G, Lu Y, Wang M H, Jiang Y M. Study on decomposition of organic fertilizers by FTIR [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2004, 10(3): 259-266.
- [12] Chefetz B, Hatcher P G, Hadar Y, Chen Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste [J]. J. Environ. Qual., 1996, 25: 776-785.
- [13] 卓苏能, 文启孝. 核磁共振技术在土壤有机质研究中应用的新进展 [J]. 土壤学进展, 1994, 22(6): 27-31.
Zhuo S N, Wen Q X. New progress of applying NMR to soil organic matter study [J]. Progress in Soil Science, 1994, 22(6): 27-31.