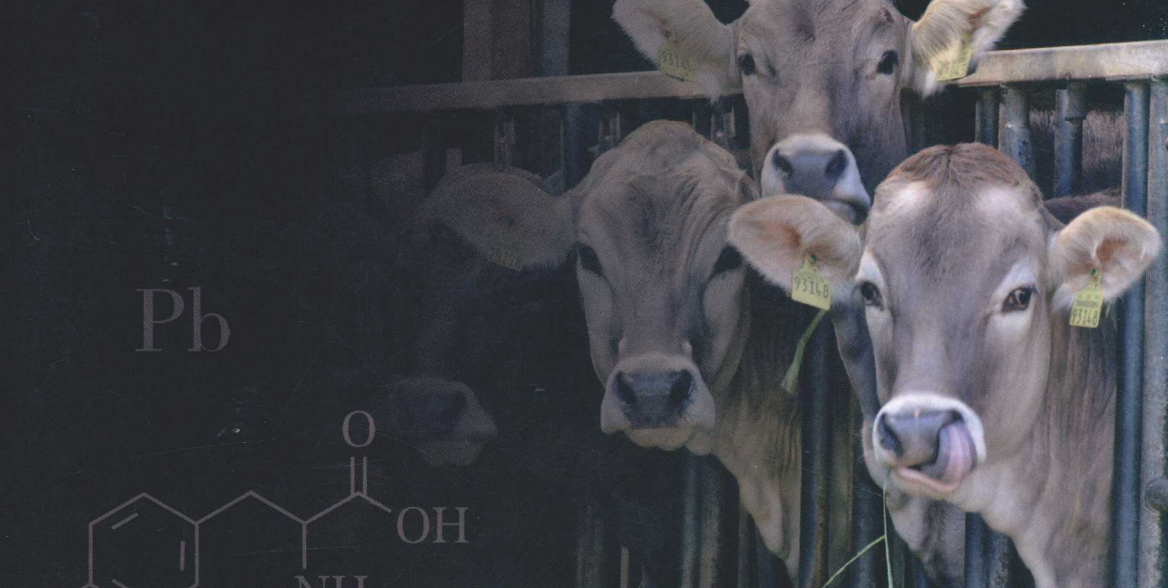


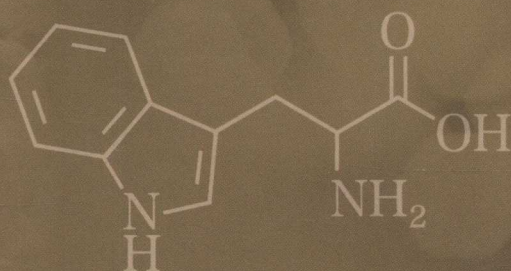
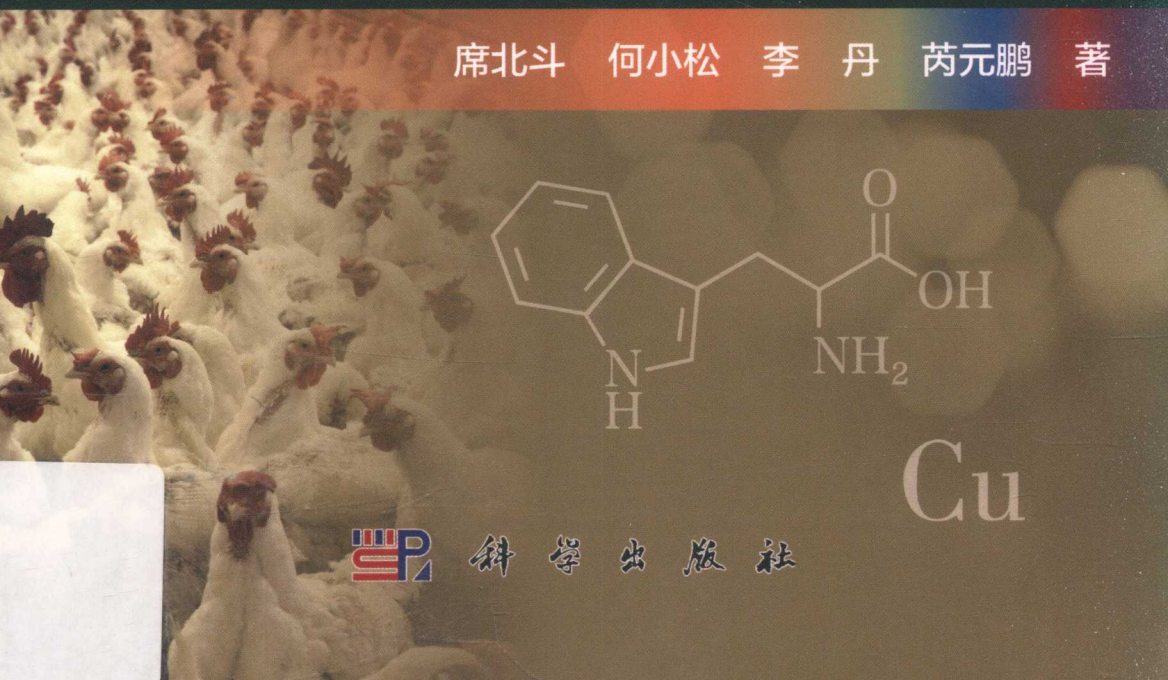


Pb



畜禽粪便堆肥 水溶性有机物演化 及络合重金属特征

席北斗 何小松 李 丹 芮元鹏 著



Cu



科学出版社

畜禽粪便堆肥水溶性有机物演化 及络合重金属特征

席北斗 何小松 李 丹 芮元鹏 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是一部介绍畜禽粪便堆肥有机质演化规律、稳定机理及络合重金属特征的专著。书中选择堆肥过程中最活跃的有机组分——水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)展开研究,基于分子量和亲疏水性(极性)不同将DOM分组,并采用三维荧光光谱、红外光谱及核磁共振等技术,对这些组分的演化规律及络合重金属特征进行了研究。全书共三部分14章,分别对堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征研究现状、鸡粪和牛粪堆肥DOM演化、络合重金属特征及安全调控策略进行了阐述。本书对于认识畜禽粪便堆肥水溶性有机物演化及其环境效应具有非常重要的价值,对饲料添加剂的改良和畜禽粪便的土壤利用,也具有重要的参考意义。

本书可供环境科学与工程、环境化学、农业资源环境、植物营养等相关领域的研究人员和管理人员、高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

畜禽粪便堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征/席北斗等著. —北京:科学出版社,2016.11

ISBN 978-7-03-050385-5

I. ①畜… II. ①席… III. ①畜禽-粪便处理 IV. ①X713

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第261963号

责任编辑:刘冉 孙静惠/责任校对:王瑞

责任印制:张伟/封面设计:北京图阅盛世

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年11月第一版 开本:720×1000 1/16

2017年3月第二次印刷 印张:10

字数:200 000

定价:68.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

人民生活水平提高,对畜禽肉食品和禽蛋的需求不断增加,规模化畜禽养殖不断发展,随之带来的是畜禽粪便产量的不断提升。调查显示,我国畜禽粪便 2000 年年产生量达 18 亿 t,2006 年增至 21.9 亿 t,随后发生下降并稳定在年产量 16 亿 t 左右。畜禽粪便中含有丰富的有机质及氮磷资源,但同时也含有大量的病原菌和有害物质,处理不当,不仅会污染水体和大气,还会造成病原菌的扩散和人畜共患病的爆发。

堆肥是畜禽粪便资源化的有效手段,通过堆肥处理,不但可以杀灭畜禽粪便中的有害微生物,还可以降解其中的抗生素,促进有机质的稳定。然而,为提高饲料利用率、促进畜禽生长发育、提高畜禽抗病能力,规模化畜禽养殖过程中大量 Cu、Zn、Pb、As 等重金属制剂和微量元素被添加到饲料中,造成畜禽产品中重金属残留量较高甚至超标,堆肥过程有机质的降解和矿化,导致重金属浓度进一步提高,给堆肥的土壤利用造成极大的风险。另一方面,堆肥处理能够稳定畜禽粪便中的有机质,并且这些有机质含有丰富的官能团,能够吸附-络合重金属,降低重金属的生物可利用性和环境风险,但目前关于畜禽粪便堆肥过程有机质的稳定化规律及络合重金属机理尚不清楚,无法有效评估畜禽粪便使用后重金属的环境风险。

基于上述问题,本书选择畜禽粪便中的典型代表——鸡粪和牛粪,研究堆肥过程水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)的演化规律、稳定机理及络合重金属特性,确定经堆肥处理后重金属环境风险的变化。全书共三部分 14 章,第一部分为堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征研究现状,包括农业有机废弃物产生及处理现状、堆肥过程有机物演化研究方法及堆肥有机物络合重金属研究方法三章;第二部分为鸡粪堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征,包括鸡粪堆肥总 DOM 演化特征、鸡粪堆肥不同亲疏水性(极性)DOM 组分演化特征、鸡粪堆肥不同分子量 DOM 组分演化特征、鸡粪堆肥不同亲疏水性(极性)DOM 组分络合重金属特征以及鸡粪堆肥不同分子量 DOM 组分络合重金属特征五章;第三部分为牛粪堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征,包括牛粪堆肥总 DOM 演化特征、牛粪堆肥不同亲疏水性(极性)DOM 组分演化特征、牛粪堆肥不同分子量 DOM 组分演化特征、牛粪堆肥不同亲疏水性(极性)DOM 组分络合重金属特征、牛粪堆肥不同分子量 DOM 组分络合重金属特征五章,以及最后一章畜禽粪便堆肥利用安全调控。

本书是著者多年工作的总结,这些工作得到了国家杰出青年科学基金项目“城镇固体废弃物处置与资源化”(51325804)、国家自然科学基金面上项目“堆肥过程水溶性有机物结构演化对重金属生物有效性影响机理研究”(51078340)及环境基准与风险评估国家重点实验室 2013~2015 年“自由探索式自主研究”课题基金的支持,在此表示感谢。此外,科学出版社的刘冉编辑和孙静惠编辑,对全书做了详细的编校工作,在此表示感谢;中国环境科学研究院的硕士生肖骁,在全文参考文献的整理上,也做了大量工作,在此一并表示感谢。由于著者水平有限,书中难免有不足之处,敬请读者和同行批评指正。

著 者

2016 年 10 月于北京

目 录

第一部分 堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征研究现状

第 1 章 农业有机废弃物产生及处理现状	3
1.1 畜禽粪便的产生现状	3
1.2 畜禽粪便的危害	3
1.3 畜类粪便的处理处置技术	5
第 2 章 堆肥过程有机物演化研究方法	6
2.1 堆肥有机质分组研究	6
2.1.1 按在酸碱中的溶解度分组	6
2.1.2 按分子量大小分组	6
2.1.3 按极性和电荷特性分组	7
2.2 堆肥有机质组成分析方法	7
2.2.1 元素分析	7
2.2.2 核磁共振	8
2.2.3 红外光谱	8
2.2.4 紫外-可见吸收光谱	8
2.2.5 荧光光谱	9
第 3 章 堆肥有机物络合重金属研究方法	11
3.1 畜禽粪便中重金属的来源	11
3.2 畜禽粪便堆肥过程中重金属的变化特征	11
3.3 堆肥有机质-重金属配位研究	12
3.3.1 配位研究方法	12
3.3.2 荧光猝灭模型	12
3.3.3 配位参数研究	13
3.4 络合物稳定性及生物有效性研究	15
3.4.1 DOM-重金属络合物稳定性	15
3.4.2 DOM-重金属络合物生物有效性	17

第二部分 鸡粪堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征

第 4 章 鸡粪堆肥总 DOM 演化特征	21
4.1 元素分析	21

4.2 光谱分析	22
4.2.1 红外光谱分析	22
4.2.2 紫外-可见光谱分析	23
4.2.3 荧光光谱分析	23
4.2.4 有机酸变化分析	28
4.3 统计分析	29
4.3.1 主成分分析	29
4.3.2 聚类分析	32
第5章 鸡粪堆肥不同亲疏水性(极性)DOM组分演化特征	33
5.1 含量的变化	33
5.2 组成及结构变化	34
5.2.1 元素组成及变化	34
5.2.2 H 骨架组成及变化	35
5.2.3 官能团组成及变化	38
5.2.4 芳香性、分子量等组成与变化特征	41
5.2.5 类蛋白、类腐殖质物质的组成与转化	43
5.3 不同结构特征的相互影响分析	45
第6章 鸡粪堆肥不同分子量DOM组分演化特征	48
6.1 不同分子量组分含量变化	48
6.2 组成及结构变化	49
6.2.1 元素组成及变化	49
6.2.2 H 骨架组成及变化	50
6.2.3 官能团组成及变化	52
6.2.4 芳香性特征与变化	54
6.2.5 苯环化合物组成及转化	55
6.3 不同结构特征的相互影响分析	58
第7章 鸡粪堆肥不同亲疏水性(极性)DOM组分络合重金属特征	61
7.1 配位过程图谱变化特征	61
7.2 配位过程荧光强度变化特征	61
7.2.1 DOM组分Cu(II)配位后荧光强度变化特征	61
7.2.2 DOM组分Pb(II)配位后荧光强度变化特征	62
7.3 配位参数变化	64
7.4 鸡粪堆肥DOM中不同亲疏水性(极性)组分络合重金属特征	67
7.5 鸡粪堆肥DOM中不同亲疏水性(极性)组分结构对重金属配位的影响	70

第 8 章 鸡粪堆肥不同分子量 DOM 组分络合重金属特征	72
8.1 鸡粪堆肥 DOM 中不同分子量组分络合重金属特征	72
8.2 鸡粪堆肥 DOM 中不同分子量组分结构对重金属配位的影响	75
第三部分 牛粪堆肥水溶性有机物演化及络合重金属特征	
第 9 章 牛粪堆肥总 DOM 演化特征	81
9.1 光谱分析	81
9.1.1 红外光谱分析	81
9.1.2 紫外-可见光谱分析	82
9.1.3 荧光光谱分析	85
9.1.4 核磁共振分析	88
9.2 统计分析	90
9.2.1 主成分分析	90
9.2.2 聚类分析	91
第 10 章 牛粪堆肥不同亲疏水性 (极性) DOM 组分演化特征	92
10.1 含量的变化	92
10.2 组成及结构变化	93
10.2.1 元素组成及变化	93
10.2.2 H 骨架组成及变化	94
10.2.3 官能团组成及变化	96
10.2.4 芳香性、分子量等组成与变化特征	100
10.2.5 类蛋白、类腐殖质物质的组成与转化	101
10.3 不同结构特征的相互影响分析	103
10.4 牛粪与鸡粪堆肥不同亲疏水性 (极性) 组分转化的异同	104
第 11 章 牛粪堆肥不同分子量 DOM 组分演化特征	107
11.1 不同分子量组分含量变化	107
11.2 组成及结构变化	108
11.2.1 元素组成及变化	108
11.2.2 H 骨架组成及变化	109
11.2.3 官能团组成及变化	111
11.2.4 芳香性特征及变化	114
11.2.5 苯环化合物组成及转化	115
11.3 不同结构特征的相互影响分析	118
11.4 牛粪与鸡粪堆肥不同分子量组分转化的异同	120

第 12 章 牛粪堆肥不同亲疏水性（极性）DOM 组分络合重金属特征.....121

12.1 牛粪堆肥 DOM 中不同亲疏水性（极性）组分络合重金属特征 121

12.2 牛粪堆肥 DOM 中不同亲疏水性（极性）组分结构对重金属配位的影响..... 126

第 13 章 牛粪堆肥不同分子量 DOM 组分络合重金属特征130

13.1 牛粪堆肥 DOM 中不同分子量组分络合重金属特征 130

13.2 牛粪堆肥 DOM 中不同分子量组分结构对重金属配位的影响 135

第 14 章 畜禽粪便堆肥利用安全调控139

14.1 堆肥 DOM 与重金属络合特征及原因分析 139

14.2 堆肥过程 DOM 络合重金属机理..... 139

14.3 堆肥产品安全使用调控分析 140

参考文献141

第一部分 堆肥水溶性有机物演化 及络合重金属特征研究现状

第1章 农业有机废弃物产生及处理现状

1.1 畜禽粪便的产生现状

我国每年产生有机废弃物约 43 亿 t，占固体废弃物总量的一半以上，其有机质含量高、易腐烂，具有资源与污染二重性，处理不当会造成资源浪费、滋生病菌，产生大量渗滤液及恶臭，对人体健康危害极大，是我国推进新型城镇化亟须解决的关键环境问题。

农业废弃物是指在整个农业生产过程中被丢弃的有机类物质，主要包括：农林生产过程中产生的植物残余类废弃物；牧、渔业生产过程中产生的动物类残余废弃物；农业加工过程中产生的加工类残余废弃物和农村城镇生活垃圾等（孙振钧等，2004）。中国作为农业大国，每年产生大量的农业废弃物。据统计，中国各种农作物秸秆年产量约 6 亿 t，占世界作物秸秆总产量的 20%~30%。秸秆中含有较多的氮、磷、钾和多种微量元素，是可供开发利用的宝贵资源，然而，秸秆弃置造成资源浪费，秸秆焚烧带来严重的环境污染（柴民杰等，2009）。畜禽粪便是农业废弃物的主要来源。2010 年中国猪肉产量 5070 万 t，牛肉产量 653 万 t，羊肉产量 398 万 t，生猪年末存栏 46440 万头，禽蛋产量 2765 万 t，牛奶产量 3570 万 t（中华人民共和国国家统计局，2010），2009 年中国规模化养殖畜禽粪便排放量约 8.37 亿 t（田宜水，2012），造成严重的环境污染。

1.2 畜禽粪便的危害

有机废弃物量大面广，处理不当不仅造成资源浪费，且会对水体、空气、土壤乃至人体健康造成极大威胁，是我国实施新型城镇化战略和“两型社会”^①建设中急需解决的关键环境问题。有机废弃物具有资源和污染二重性，其无害化、高值资源化利用的关键技术突破与产业化推广是亟待解决的难题和未来发展趋势，对推进生态文明建设具有重要意义。

农业废弃物污染主要表现在：

1) 秸秆焚烧增加了空气污染指数并影响到交通和航空运输事业。

2) 农业“白色污染”影响景观、土壤的正常功能、作物的生长以及农产品的产量和品质。

① “两型社会”指资源节约型社会、环境友好型社会。

3) 养殖场周边污水横流、臭气熏天,严重影响生态环境及景观,以及居民的日常生活和身体健康,直接导致面源污染和水体富营养化。

排放到环境中的畜禽排泄物,会对水体、大气、土壤及人体安全均造成直接或间接的影响。

由于畜禽对氮、磷利用率很低,饲料中所含氮和磷分别有 65%和 70%会以粪便的形式排出流失 (Wilson and Skeffington, 1994), 这些养分进入河流、湖泊乃至地下水而造成水体富营养化 (Correll, 1999; Zhang et al., 2003), 降低水质, 危害水生生物生长和人体安全。

畜禽粪便中含大量 NH_3 、 H_2S 及胺等有毒有害气体, 此外, 畜禽粪便不及时处理会产生甲硫醚、二甲胺、甲基硫醇及多种低级脂肪酸等刺激性恶臭气体, 破坏了大气质量, 影响人体健康。20 世纪末有学者证实, 畜禽养殖及生产已经成为大气污染中氨气的主要排放来源, 占全球氨气排放量一半以上 (Schlesinger, 1997)。畜禽粪便厌氧发酵过程中排放的甲烷等温室气体可达全球甲烷排放量的 7% (Houghton, 1992), 是温室效应产生的直接原因之一。

4) 农药、兽药和重金属等残留进入土壤, 一方面影响农产品的品质, 另一方面增加土壤微生物的耐药性。

为提高饲料利用率, 加快畜禽生长发育, 提高畜禽抗病能力, 大量 Cu、Zn、Pb、As 等重金属制剂和微量元素被添加到饲料中 (Tufft and Nockels, 1991), 造成畜禽产品中重金属残留含量超标的同时 (Lasky et al., 2004), 也引起畜禽粪便中重金属含量偏高 (Cang et al., 2004)。畜禽粪便中重金属迁移转化能力差, 进入土壤及水体后很难去除。因此, 畜禽粪肥的长期施用可造成土壤和水体环境的恶化, 进而危害人体健康。

规模化养殖中, 兽药作为多种饲料添加剂用于加速畜禽生长、缩短饲养周期, 从而降低养殖成本。而常添加的兽药主要为抗生素、抗菌剂、激素及抗寄生虫药等, 未被畜禽利用的药物通过粪尿排出, 多以原形或次级代谢产物形式进入大气、土壤或水体中 (张克强和高怀友, 2004)。这些抗生素类物质会对环境中的非靶性物质产生潜在的抗性 or 毒害作用, 从而成为公众健康的安全隐患。畜禽中微生物多寄生于畜禽肠道内, 主要通过消化道排出体外, 因而粪便成为其主要载体。有资料指出, 1 g 养猪场粪水中, 包含 83 万个大肠杆菌、69 万个肠球菌、数以万计的寄生虫卵及强活性沙门氏菌等 (张克强和高怀友, 2004)。如此庞大的有害病菌集团, 若处置不当, 在危害环境卫生的同时, 将严重危害人体健康。21 世纪初期, 世界统计的 200 多种“人畜共患病”中有近 90 种为严重病症, 主要是通过家禽、猪、牛、羊等畜禽传染 (张克强和高怀友, 2004), 禽流感、炭疽等均已成为世界范围内关注的人畜共患疫病。

1.3 畜禽粪便的处理处置技术

为解决有机废弃物污染日益严重的问题,人们研发了多种防控及综合利用技术,在引进吸收国外类似技术的基础上,初步形成生态环保模式的有机废弃物利用技术,相应配套装备、设施、技术齐全。虽然近些年我国在参照和引进国外技术的基础上,针对自身国情控制有机废弃物农业面源污染,加大处理处置力度及管理,防止其进一步造成环境恶化,但从总体看,有机废弃物处理利用率水平不高,有待提升。

厌氧发酵是目前处理畜禽废弃物的重要方法之一,与好氧发酵相比,该法的优点是终产物恶臭气味小,所产甲烷可作为新能源回收利用,该法也是村镇及大型养殖场俗称的沼气法。当设定最优消化温度在 $25\sim 36^{\circ}\text{C}$ 范围时,猪粪、牛粪、鸡粪及人粪作为消化原料的优劣性依次降低(Rhodes et al., 2000);通过对混堆式高效畜禽粪便沼气系统的研究发现,其解决了一次性投资大,沼气池长期效果受温度影响大,季节产气量不稳等难题,但厌氧发酵的化学需氧量(COD)去除率为82%,悬浮物去除率为88%,处理不彻底,需联合好氧发酵进一步处理(张翠丽等, 2008)。

堆肥由于能够稳定有机质、杀灭有害病原菌及消除异味等特点,成为最具有回收价值的固体废弃物资源化途径之一,堆肥过程中物质转化的研究是评价堆肥腐熟度和安全农用的重要基础。将畜禽粪便和秸秆等物料按一定比例堆积,调节好物料C/N比、水分湿度、氧气量及酸碱度,在微生物的作用下,随着堆体温度不断升高,物料中的有害病原菌、寄生虫卵等被杀灭(赵国明, 2007),所得最终处理产物可作为优质有机肥料进行土地利用。高温堆肥由于具有耗时短、异味小、有机质分解充分等优点,成为处理有机废弃物的热点方法。

第2章 堆肥过程有机物演化研究方法

2.1 堆肥有机质分组研究

堆肥是利用土著微生物或人工接种，人为地促进可生物降解的有机物向稳定的腐殖质生化转化的过程。堆肥过程中，微生物分解有机物的过程是在有机废弃物颗粒表面的一层薄薄的液态膜中进行的，堆料内有机物只有溶解才能被微生物所利用，水溶性有机物（dissolved organic matter, DOM）的变化更能灵敏地反映堆肥物质转化过程。此外，堆肥 DOM 含有羧基、酰胺基、酚羟基等众多活性功能基团，能与环境介质中的重金属和有机污染物发生相互作用，进而影响后者的迁移转化、毒性及生物有效性（Marhuenda-Egea et al., 2007; He et al., 2011a; He et al., 2013; He et al., 2014; He et al., 2015）。堆肥 DOM 组成复杂，结构易变，为了深入揭示堆肥过程 DOM 的组成和演化特征，需要对 DOM 进行分组，降低其复杂度，另一方面，堆肥 DOM 中不同组分的生物可利用性和环境行为差别较大，分组能有效阐明这种差别，为堆肥过程调控和产品的安全利用提供指导，目前 DOM 常用的分组方法包括如下几种。

2.1.1 按在酸碱中的溶解度分组

根据 DOM 在酸碱中溶解度的不同，可将其分为胡敏酸（humic acids, HA）、富里酸（fulvic acids, FA）及亲水性有机物（hydrophilic organic matter, HyI）。三者区别如下：pH 低于 2 时不溶于水的组分为胡敏酸，任何 pH 条件下均溶于水且对大孔吸附树脂有较强吸附能力的组分为富里酸，任何 pH 条件下均溶于水且对大孔吸附树脂吸附能力较弱的为亲水性有机物。胡敏酸和富里酸常被统称为腐殖质（humic substance, HS），腐殖质是一类具有复杂结构，但性质稳定的高分子有机混合物，分子量最高可达上百万（杨毓峰等，1999），无固定统一的分子结构式，其结构主体是由羟基、羧基取代的芳香族结构。采用超滤法对渗滤液 DOM 的 HA、FA 及 HyI 三个组分的分子量研究表明，HA 的分子量主要分布在 10 kDa 以上，而 FA 和 HyI 的分子量主要分布在 10 kDa 以下，尤其集中于低于 2 kDa 的区域，该区域中的 FA 占了总 FA 的约 61%，HyI 占了总 HyI 的约 80%（张丽丽，2008）。

2.1.2 按分子量大小分组

DOM 中不同组分分子量差别很大，可将其按分子量分为不同组分，不同来源

DOM 中分子量构成差别较大: 楼紫阳等 (2004) 采用超滤法分析上海老港填埋场垃圾渗滤液时, 发现分子量小于 5 kDa 的组分占了总溶解性有机质的 79%。DOM 中不同分子量组分的生物可利用性及环境行为差别较大, Meyer 等 (1987) 研究发现, DOM 中表观分子量 > 10000 Da 的都是不能被微生物利用的, 而 < 1000 Da 的有 86% 是可降解的。Knoth de Zarruk 等 (2007) 发现酒糟来源的 DOM 中分子量 < 500 Da 的组分对 Cu (II) 的络合量最大。

2.1.3 按极性和电荷特性分组

为了较好地揭示 DOM 与污染物的作用机理, 一些学者如 Leenheer (1981) 等提出按 DOM 极性和电荷特性分组的方法, 通过 XAD-8 树脂和阴阳离子交换树脂, 可将 DOM 分为六种极性和电荷特性不同的组分: 疏水酸性组分 (hydrophobic acids, HOA)、疏水中性组分 (hydrophobic neutrals, HON)、疏水碱性组分 (hydrophobic bases, HOB) 及亲水酸性组分 (hydrophilic acids, HiA)、亲水中性组分 (hydrophilic neutrals, HiN)、亲水碱性组分 (hydrophilic bases, HiB)。此后, 研究者多在 Leenheer 分组方法基础上根据不同研究需要稍作改进, 研究了不同来源 DOM 的分组组分组成特征。如将该方法稍作修改, 即亲水性组分 (hydrophilic matter, HIM) 不再进一步分组, 研究渗滤液中 DOM 各组分含量差别, 结果显示, 渗滤液 DOM 中 HIM 组分含量最低, HOA 组分含量最高 (Leenheer, 1981; Xi et al., 2012; He et al., 2016)。Seo 等 (2007) 将渗滤液 DOM 分为性质不同的五类, 并对其理化特性进行了分析, 结果显示, 能被树脂吸附的疏中/碱 (HON/B) 和亲中/碱 (HiN/B) 组分主要为脂肪或芳香胺类化合物。

2.2 堆肥有机质组成分析方法

堆肥有机质组成复杂, 分组后可以采用各种方法进行其组成和演化特征研究。在各种研究堆肥有机质的方法中, 元素分析和现代光谱技术用量少、分析快捷, 并且光谱分析还具有不破坏物质结构的优点, 成为研究堆肥有机质常用的方法。

2.2.1 元素分析

元素分析可以提供有机物 C、H、O、N 等元素组成情况, 通过对堆肥过程中不同元素含量比的计算与分析, 得到堆肥有机物结构组成特征及其在堆肥过程中的演化规律。Plaza 等 (2007) 对堆肥过程中富里酸的元素分析显示, 随着堆肥的进行, N、O 的含量及 C/H、C/O 比不断增加, 而 C、H、S 的含量及 C/N 比降低, 显示堆肥过程中含氮的蛋白类物质不断减少, 而一些不饱和结构不断增加。随后

Droussi 等 (2009) 对橄榄油废弃物堆肥过程中腐殖质类物质的元素分析也得到了类似的结果。然而, Wei 等 (2007) 对生活垃圾堆肥的研究却显示, 经堆肥后, N 的含量保持不变, C/N、C/O 比减少, 这可能与堆肥的来源不同有关。

2.2.2 核磁共振

核磁共振可提供有机分子骨架的信息, 敏感地反映碳核所处化学环境的细微差别。 ^{13}C NMR 可以分析有机物中不同种类的 C 及其相对百分含量, ^{13}C NMR 图谱中, $0\sim110\delta$ 化学位移的 C 为脂肪 C, $110\sim165\delta$ 为芳香 C, 而 $165\sim210\delta$ 为羧基和酰胺基 C (Hur et al., 2009)。Chafetz 等 (1998) 通过固体 ^{13}C NMR 研究了堆肥 DOM 中不同组分的转化特性, 结果显示 DOM 中疏水酸性组分主要为含苯环类的物质, 而疏水中性组分主要为脂肪 C 类物质。 ^1H NMR 技术较成熟、灵敏度高、提供的信息丰富、参数选择相对简单, 有研究者采用 ^1H NMR 技术对森林土壤及湖泊沉积物中的腐殖酸样品进行分析, 通过谱图信号的指认比对, 认定该样品中存在甾体化合物的稠环类结构、聚环状结构、酚羟基及羧基等结构 (耿安朝和章申, 2006)。

2.2.3 红外光谱

红外光谱可以获得有机物官能团组成情况, 通过对堆肥过程中有机物红外光谱及不同特征波长红外吸收比值的分析, 可确定有机物结构及转化特性。对城市生活垃圾堆肥胡敏酸的红外光谱研究显示, 随着堆肥的进行, 脂肪族 C—H 伸缩特征峰 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 、—COOH 的特征峰 1710 cm^{-1} 、酰胺类基团 1540 cm^{-1} 等特征峰强度逐渐减弱, 转变为小肩峰, 但 1650 cm^{-1} (芳香 C)/ 1013 cm^{-1} (多糖)、 1650 cm^{-1} (芳香 C)/ 1540 cm^{-1} (酰胺) 及 1650 cm^{-1} (芳香 C)/ 2920 cm^{-1} (脂肪 C) 比却都增加了, 显示堆肥过程中, 多糖、脂肪类和酰胺等成分减少了, 而芳香结构成分却增加了 (魏自民等, 2007)。Plaza 等 (2007) 对堆肥有机物的红外光谱的研究显示, 在堆肥过程中, 脂肪类和碳水化合物减少了, 而芳香化合物和含 N 官能团却增加了, Droussi 等 (2009) 对堆肥腐殖质物质红外光谱的研究也得到了类似的结论。Smidt 等 (2008) 初步证明, 实验室条件下添加 2%~5% 的木质素能促进堆肥过程中腐殖质的生成, 红外光谱分析结果显示, 添加的木质素能够整合到生成的腐殖酸分子中。

2.2.4 紫外-可见吸收光谱

目前, 利用光谱学手段研究畜禽粪便堆肥不同阶段物质转化的报道很多, 据