

蚯蚓处理对城市生活污水污泥水溶性有机物结构特性的影响^{*}

徐轶群^{1 2} 熊慧欣² 赵海涛² 许 健² 封 克^{2 **}

(1. 南京农业大学资源与环境学院, 南京, 210095; 2. 扬州大学环境科学与工程学院, 扬州, 225129)

摘 要 对蚯蚓处理前后污泥水溶性有机物的量及分子量比例进行了分析,同时采用傅立叶红外光谱 (FTIR) 和荧光光谱分析技术,研究了水溶性有机物的组成与结构特征变化.结果表明,和对照相比,污泥经蚯蚓处理后,水溶性有机物的含量和小分子有机物的比例增加,小分子物质含量增加 12%. 红外光谱和荧光光谱的结果表明,污泥经蚯蚓处理后,水溶性有机物中羧基和多糖类物质增加,芳香族类物质的量增多,产生了少量的蛋白质类物质.同时发现,蚯蚓处理使污泥水溶性有机物不饱和结构的多聚化或联合程度变小,水溶性有机物的结构变得更加简单,形成了更多的小分子有机物.

关键词 城市生活污水, 蚯蚓处理, 水溶性有机物, 光谱学特性.

城市生活污水的管理已成为世界性的难题,其主要原因是污泥中有害重金属元素的存在.传统的污泥处置方法如焚烧、填埋、投海等存在诸多弊端.污泥中含有大量有机质和氮、磷、钾以及微量元素,可以作为土壤改良剂和肥料施用.因此,相对于焚烧、填埋、投海等处置方法,将污泥进行稳定化和无害化处理后进行农业利用将具有广阔的前景.蚯蚓处理常常作为污泥农用前的稳定化措施并被证实是一种行之有效的手段;在微生物的协同作用下,蚯蚓利用自身丰富的酶系统将有机废弃物迅速分解,转化成易于利用的营养物质,加速了堆肥稳定化过程.污泥经蚯蚓处理后,有机质含量下降,而水溶性有机物 (DOM) 的量将上升.

水溶性有机物 (DOM) 是一类成分复杂的混合物,包括低分子量的有机酸和氨基酸等物质,由于含有一COOH、—OH、—NH₂等多种官能团,它们可以与金属进行配位、络合反应,使得 DOM 成为重金属迁移活化的“载体”^[1].有研究显示,DOM 低分子量组分以及亲水性组分在土壤中的移动性较大,不易被吸附,而且这些组分对重金属有特别强的络合能力^[2-3].一般情况下,DOM 可以通过与重金属形成可溶性的配合物而抑制重金属的沉淀,但某些大分子的 DOM 也可能与金属形成难溶性的配合物而促进重金属的沉淀.蚯蚓作为土壤中的天然动物,可以提高土壤中 DOM 的含量已被前人证实^[4].因此,研究城市生活污水污泥蚯蚓处理过程中的 DOM 的结构特征不但可以阐明蚯蚓处理过程中污泥发生的化学变化,而且可以为预测这些 DOM 进入土壤等环境后的作用(特别是对重金属的影响)提供科学依据.

本文通过对蚯蚓处理前后污泥 DOM 进行光谱学分析,探寻蚯蚓处理对污泥 DOM 结构特性变化的影响.

1 实验部分

1.1 城市生活污水的处理及其水溶性有机物 (DOM) 的制备

实验污泥取自扬州汤汪污水处理厂,为城市生活污水处理剩余污泥,污泥经运输与自重压实成深黑色稠糊状,含水率为 80.90%,有机质含量(以有机碳计)为 319.71 g·kg⁻¹,全氮(凯氏氮)为 66.70 g·kg⁻¹,全磷为 6.12 g·kg⁻¹,全钾为 6.62 g·kg⁻¹,pH 值 6.86.所选用的蚯蚓品种为大平 2 号(即赤子爱胜蚓 *Eisenia faetida*)成体,平均体重 0.18 g 左右.蚯蚓对污泥的处理实验在塑料温棚中进行,污泥堆成一系列垄(长×宽×高=200 cm×50 cm×35 cm),垄与垄之间保持约 30 cm 的距离.带有蚓粪的蚯蚓接种于垄间,黑色遮阳网覆盖于污泥上面,使污泥温度保持在 (18±2)℃,此温度较适合蚯蚓的生长;试验同时

2010 年 3 月 23 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(40902018)和江苏省高校自然科学基金基础研究计划项目(08KJD610004)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 0514-87979588; E-mail: fengke@yzu.edu.cn

设置对照,所用污泥同前. 试验期间,每隔 3d 调节一次污泥水分,使之维持在一个相对恒定湿度以利蚯蚓生长. 15d 后,蚯蚓体形显著增大,平均达 0.45g 左右,被蚯蚓处理过的污泥无明显异味,可以认为污泥被蚯蚓消化完全. 此时,从上到下采集适量的污泥(包括对照),去掉其中的石块、植物残体和塑料、金属等,保存在 4℃ 冰箱中,供实验分析和提取水溶性有机物.

称取一定量的污泥,按固液比($W(g)/V(ml)$) 1:10 加入超纯水,在室温条件下,于 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡提取 16h,然后在 4℃ 和 $12000\times g$ 下离心 20min,上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜,滤液中的有机物即为水溶性有机物(DOM),一部分 DOM 冰冻干燥后留待光谱学分析用,另一部分用于测定水溶性有机碳(DOC)及其分子量分级.

1.2 污泥水溶性有机物(DOM)的含量及分子量分级

从污泥中提取的 DOM 的浓度以 $\text{DOC}(\text{mg} (\text{C}) \cdot \text{l}^{-1})$ 来定量,用 TOC 自动分析仪(TOC-V CSN,日本岛津)测定. 将 8000Da 透析袋剪成所需大小,置于 $0.01\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{ CH}_3\text{COOH}$ 中煮沸 30min,然后用超纯水洗涤数次. 扎紧一端,从透析袋的另一端加入 10ml DOM 溶液,上端扎紧悬于固定支架上,置于超纯水中透析,透析时间为 48h,间隔搅动,换水 4 次. 用差减法确定不同分子量级 DOM 的量.

1.3 DOM 的光谱学分析

傅立叶变换远红外光谱分析(FTIR) 将 1mg 冻干的 DOM 样品与 400mg 干燥的 KBr(光谱纯)磨细混匀,压成薄片,用 FTIR 光谱仪(Brucker vector 22)测定并记录其光谱^[5].

荧光光谱分析 发射和激发单色器的扫描速度均为 $120\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$,发射单色器狭缝宽度为 10nm,激发单色器狭缝宽度为 5nm. 荧光发射光谱从 380nm 扫描到 600nm,固定的激发波长为 360nm. 为获得激发光谱图,采用固定发射波长 440nm,激发光谱扫描范围为 270 到 420nm. 同步扫描激发光谱波长从 375 到 800nm, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{发射}} - \lambda_{\text{激发}} = 15\text{nm}$,所用仪器为日本岛津公司生产的 RF-5301PC 型荧光光度计,所用 DOM 溶液浓度为 $34\text{mg} (\text{C}) \cdot \text{l}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 蚯蚓处理对污泥 DOM 的量及分子量的影响

污泥经蚯蚓处理后,DOM 的含量稍有增加,增加幅度约为 15%. 采用透析法将 DOM 分为分子量 > 8000Da 和 < 8000Da 两级,结果表明,对照污泥 DOM 中分子量 > 8000Da 的组分所占比例高于蚯蚓处理后污泥. 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 组分成分主要是多糖、多肽以及一些去污剂等^[6]. 本研究中,蚯蚓的处理使污泥 DOM 形成了更多的小分子有机物,小分子 DOM(< 8000Da) 约为 66%,而对照污泥约为 54%.

表 1 污泥 DOM 含量及分子量分级

Table 1 DOM content and fraction of DOM according to molecular weight in sewage sludge		
污泥	DOM/($\text{mg} (\text{C}) \cdot \text{kg}^{-1}$)	> 8000Da DOM/%
对照污泥	1720 ± 16	46 ± 0.78
处理污泥	1977 ± 21	34 ± 0.79

2.2 蚯蚓处理对污泥 DOM 的红外光谱学特性影响

和对照相比,污泥经蚯蚓处理后,DOM 的红外光谱出现相似的 6 个吸收峰(3408cm^{-1} 、 1630cm^{-1} 、 1384cm^{-1} 、 1142cm^{-1} 、 671cm^{-1} 、 603cm^{-1}) (图 1). 按照有关图谱解析, $3500\text{—}3000\text{cm}^{-1}$ 是 —COOH、醇及苯酚中的一OH 的伸缩振动吸收峰^[7-10]; $1660\text{—}1600\text{cm}^{-1}$ 可能是苯环上的 —C = C— 和分子间或分子内形成氢键的羧酸中的一C = O 伸缩振动吸收峰^[7,9]; 1384cm^{-1} 常常是腐殖物质的特征光谱,是对称羧酸跟阴离子 —COO— 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^[9]; $1200\text{—}1040\text{cm}^{-1}$ 是多糖类的一C—O 伸缩振动吸收峰,最可能的是纤维素、半纤维素的一C—O 峰; $830\text{—}820\text{cm}^{-1}$ 和 671cm^{-1} 是芳香环类的特征峰^[11]; 603cm^{-1} 是氨基化合物的 N—H 弯曲谱带^[12]; $2400\text{—}2200\text{cm}^{-1}$ 是蛋白质和氨基酸、铵盐类化合物中 —NH₄⁺ 的多重复合谱带^[13]. 由于 $3500\text{—}3000\text{cm}^{-1}$ 、

1660—1600 cm^{-1} 、830—820 cm^{-1} 和 671 cm^{-1} 吸收峰的存在 表明污泥样品的水溶性有机物中含有苯环和酚基功能团; 3500—3000 cm^{-1} 、1660—1600 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 存在吸收峰预示着样品中有一COOH; 1200—1040 cm^{-1} 吸收峰表示样品中存在多糖; 2400—2200 cm^{-1} 吸收峰表示样品中含有蛋白质及其降解物质 ,如多肽和氨基酸等. 从图 1 可以看出 ,尽管污泥经蚯蚓处理前后其水溶性有机物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. 污泥经蚯蚓处理后其 DOM 在 2400—2200 cm^{-1} 出现了弱的吸收峰 ,表明蚯蚓利用污泥中的有机物合成了蛋白质类物质 ,富含蛋白质的蚯蚓死亡后残体经降解进入污泥中. 1142/1384 cm^{-1} 吸收峰强度比在对照污泥中为 0. 49 ,在蚯蚓处理后为 0. 79 ,该区域吸收峰强度的增加表明了污泥水溶性有机物中多糖类物质的增加; 同时注意到处理污泥 DOM 在 830 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰 ,表征了蚯蚓对污泥的处理形成了结构稳定的芳香族物质.

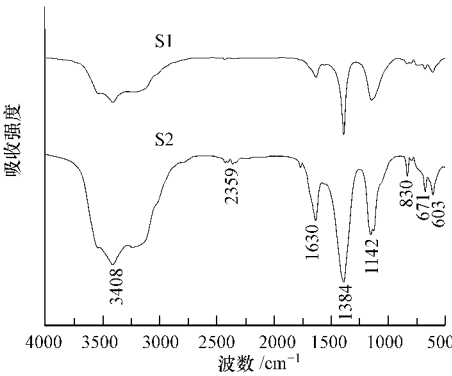


图 1 污泥 DOM 红外光谱图
S1: 对照污泥; S2: 蚯蚓处理污泥

Fig. 1 The FT-IR spectra of DOM derived from sewage sludge without (S1) and with (S2) earthworm treatment

2.3 蚯蚓处理对污泥 DOM 荧光光谱的影响

一般相同条件下 ,待测有机物不饱和结构(主要是含苯环类物质) 的多聚化或联合程度越大 ,则波峰强度越小^[14]. 图 2a 为污泥 DOM 的荧光发射光谱图. 从图中发现对照污泥和处理污泥 DOM 有相似的发射光谱图 ,图中出现了一个以 450nm 为中心 ,波长范围较宽的谱带 ,这比较靠近 Provenzano 等^[5]报道的土壤富里酸波峰的波长 ,图中出现的 410—415nm 处的峰是水的 Raman 肩峰^[15-16]. 蚯蚓处理后 ,污泥 DOM 的荧光强度明显增强.

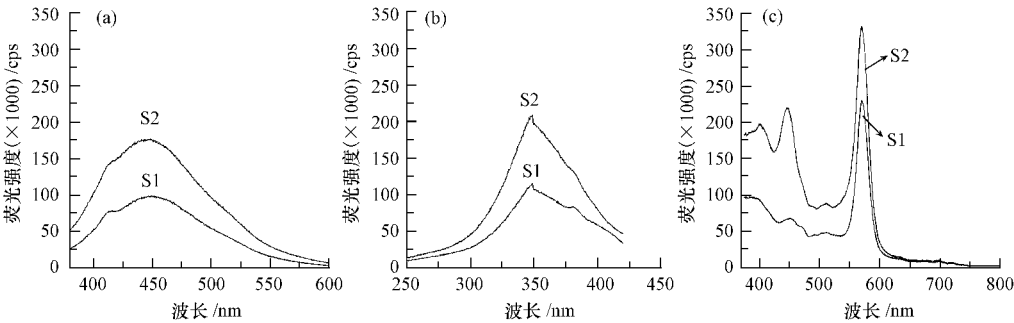


图 2 污泥 DOM 荧光发射光谱(a) ,激发光谱(b) 和同步扫描光谱(c)
S1: 对照污泥; S2: 蚯蚓处理污泥

Fig. 2 Fluorescen emission spectra(a) ,excitation spectra(b) and synchronous spectra(c) of DOM derived from sewage sludge without (S1) and with (S2) earthworm treatment

激发光谱图(图 2b) 在 340—350nm 处有一个强的峰 ,其中对照污泥在 380nm 左右出现一个弱的峰 ,该峰在蚯蚓处理后消失 ,而 340 nm 附近出现的特征荧光峰是由腐殖质类产生的. 从同步扫描图谱(图 2c) 来看 ,对照污泥在 570nm 处出现一个强的峰 ,污泥经蚯蚓处理后 ,不仅在 570nm 处出现一个强

的峰,在 400nm 和 450nm 处也出现了中等强度的新峰. 以往的研究表明^[17-18] 特征峰在较长波长下的荧光峰由分子量较大,复杂化程度较高的有机物质形成. 由同步扫描图谱可以发现,对照污泥和处理污泥的 DOM 中均含有分子量较大,复杂化程度较高的有机物质,但污泥经蚯蚓处理后,DOM 的各分离组分中结构复杂的芳香族化合物类物质含量增多,前面的红外光谱图谱分析也证明了这一点. 激发光谱和同步扫描图谱均可观察到蚯蚓处理后样品荧光强度明显大于对照污泥的荧光强度,这与发射光谱的结果相同. DOM 荧光强度的增强表明蚯蚓的处理使污泥水溶性有机物不饱和结构(主要是含苯环类物质)的多聚化或联合程度变小,意味着蚯蚓处理使污泥水溶性有机物的结构变得更加简单,即形成了更多的小分子有机物,这与污泥 DOM 分子量分级的研究结果是一致的.

3 结论

DOM 分子量及分级分析、DOM 红外和荧光光谱图谱结果表明,城市生活污水经蚯蚓处理后,DOM 的含量和小分子有机物的比例增加;水溶性有机物中羧基和多糖类物质增加,芳香族类物质的量增多,产生了少量蛋白质和氨基酸等物质. 同时发现,蚯蚓的处理使污泥水溶性有机物不饱和结构(主要是含苯环类物质)的多聚化或联合程度变小,意味着蚯蚓处理使污泥水溶性有机物的结构变得更加简单,即形成了更多的小分子有机物.

参 考 文 献

- [1] Johnson W P, Amy G L. Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 807-817
- [2] Gu B, Schmitt J, Chen Z, et al. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 219-229
- [3] Kaiser K, Zech W. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phase[J]. *Soil Science Society of America*, 1997, 61: 64-69
- [4] Marinissen J C Y, Dexter A R. Mechanisms of stabilization of earthworm casts and artificial casts[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1990, 9: 163-167
- [5] Provenzano M R, Senesi N, Piccone G. Thermal and spectroscopic characterization of composts from municipal solid wastes [J]. *Compost Science and Utilization*, 1998, 6(3): 67-73
- [6] Han N Z, Thompson M L. Copper-binding ability of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28: 939-944
- [7] Stevenson F J, Goh K M. Infrared spectra of humic acids and related substances [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1971, 35: 471-483
- [8] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, et al. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I. H. S. S. reference and standard fulvic and humic acids of various origins[J]. *Science of the Total Environment*, 1989, 81: 143-156
- [9] Santos E B H, Duarte A C. The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter [J]. *Water Research*, 1998, 32: 597-608
- [10] Santos E B H, Filipe O M S, Duarte R M B O, et al. Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters[J]. *Acta Hydrochi Hydrobiol*, 2000, 28: 364-371
- [11] Morrison R T, Boyd R N. Organic chemistry[M]. Part 17. Newton: Allyn and Bacon Inc, 1983
- [12] Bellamy L J. The infrared spectra of complex molecules, Third ed[M]. London: Chapman and Hall, 1975
- [13] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Solid-state Carbon-13 Nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter [J]. *Soil Science Society of America*, 1989, 53: 1695-170
- [14] Senesi N, Mian T M, Provenzano M R, et al. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy [J]. *Soil Science Society of America*, 1991, 152(4): 259-271
- [15] Becker R S. Theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence[M]. New York: Wiley-interscience, 1969
- [16] Guibault G G. Practical Fluorescence • Theory, methods and techniques[M]. New York: Dekker, 1973
- [17] 张军政, 杨谦, 席北斗, 等. 垃圾填埋渗滤液溶解性有机物组分的光谱学特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(11): 2583-2587
- [18] 席北斗, 魏自民, 赵越, 等. 垃圾渗滤液水溶性有机物荧光光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(11): 2605-2608

STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF DISSOLVED ORGANIC
MATTER DERIVED FROM SEWAGE SLUDGE AFTER
TREATING BY EARTHWORM

XU Yiqun^{1 2} *XIONG Huixin*² *ZHAO Haitao*² *XU Jian*² *FENG Ke*²

(1. College of Resources and Environmental Sciences ,Nanjing Agricultural University ,Nanjing ,210095 ,China;
2. College of Environmental Sciences and Engineering ,Yangzhou University ,Yangzhou ,225127 ,China)

ABSTRACT

In this paper ,content and fraction of dissolved organic matter (DOM) according to molecular weight in sewage sludge were studied. Fourier transform infrared (FTIR) and fluorescence spectroscopy were used to investigate the composition of DOM derived from sewage sludge before and after treating by earthworms. It was found that the content and low molecular size fraction of DOM in sewage sludge increased after vermicomposting , and the fraction of relative low molecular weight in DOM increased by 12% . The FT-IR and fluorescence spectra showed that after vermicomposting ,the contents of carboxyl ,polysaccharide and aromatic compounds in DOM increased. Furthermore , a few protein-like matter was found in DOM after vermicomposting. The changes in FT-IR and fluorescence spectra for DOM indicated that polycondensation and conjugation unsaturated structures decreased after vermicomposting , and simple organic molecular fraction increased.

Keywords: sewage sludge , vermicomposting , dissolved organic matter , spectroscopy.