

## بررسی تغییرات ساختمانی مواد آلی در طول فرآیندهای تولید کمپوست و ورمی کمپوست

کاظم هاشمی مجد<sup>۱</sup> و شهزاد جماعتی ثمرین<sup>۲\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۲/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۰/۲۷)

### چکیده

تولید کمپوست و ورمی کمپوست از جمله روش‌های کارآمد برای بازیافت ضایعات آلی به‌شمار می‌روند. به منظور بررسی تغییرات ساختمانی مواد آلی در طول فرآیندهای تولید کمپوست و ورمی کمپوست، کود گاوی و فیلتریک نیشکر در دو حالت حضور و عدم حضور کرم‌های خاکی به مدت ۱۶ هفته و در دما و رطوبت کنترل شده خوابانده شدند. نمونه‌های مرکب در زمان‌های ۰، ۸ و ۱۶ هفته تهیه شد. درصد کربن و نیتروژن و نسبت C:N با دستگاه CN آنالیزر تعیین گردید. نمونه‌های جامد برای تجزیه با دستگاه‌های FTIR و  $^{13}\text{C}$  NMR استفاده شدند. با پیشرفت مراحل تجزیه نسبت C:N کاهش یافت. در زمان ۱۶ هفته، نسبت C:N در فرآیند تولید ورمی کمپوست اندکی افزایش یافت. تجزیه ساختار مواد آلی با هر دو روش طیف سنجی کاهش نسبت گروه‌های O-آلکیل و افزایش گروه‌های آروماتیک و کربوکسیل را در هر دو فرآیند نشان داد. به طوری که نتایج تجزیه نمونه‌ها با  $^{13}\text{C}$  NMR نشان داد درصد ترکیبات O-آلکیل از ۴۱ درصد در نمونه اولیه فیلتریک بعد از ۱۶ هفته به حدود ۳۳/۱ درصد کاهش یافت. در نمونه‌های کود دامی میزان این ترکیبات از ۵۶/۷ درصد به ۴۳/۶ درصد کاهش یافت. میزان ترکیبات آروماتیک در نمونه اولیه فیلتریک و کود دامی به ترتیب از ۱۲/۵ و ۱۳/۵ درصد به ۱۶/۴ و ۱۸/۷ درصد افزایش یافت. درصد ترکیبات کربوکسیلی نیز به ترتیب از ۸/۵ و ۵/۶ درصد به ۹/۷ و ۷/۲ درصد در نمونه فیلتریک و کود دامی افزایش یافت. ورمی کمپوست دارای درصد بیشتری از گروه‌های آروماتیک نسبت به کمپوست بود (در نمونه کود دامی ۱۸/۷ به جای ۱۷/۱ درصد). در زمان ۱۶ هفته در نمونه‌های ورمی کمپوست کاهش اندکی در درصد ترکیبات آروماتیک و کربوکسیلی مشاهده شد. تجزیه با روش طیف‌سنجی برای نمونه‌های کمپوست و ورمی کمپوست، وجود سیگنال‌های یکسان با درصد فراوانی متفاوت را نشان داد. بین دو روش طیف‌سنجی، هم‌بستگی ( $r=0/897^{**}$ ) بسیار خوبی مشاهده شد و داده‌های به‌دست آمده از دو روش، مکمل همدیگر بودند.

واژه‌های کلیدی: کود دامی، فیلتریک نیشکر، ورمی کمپوست، FTIR، NMR.

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

۲. گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اردبیل، اردبیل

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: jamaati\_1361@yahoo.com

## مقدمه

حجم فزاینده‌ای از ضایعات آلی از منابع مختلف شامل شهرها (زباله، لجن فاضلاب و ضایعات فضای سبز)، دامپروری‌ها (کودهای دامی)، فعالیت‌های کشاورزی (بقایای گیاهی) و صنایع تبدیلی تولید می‌شود. رها کردن ضایعات آلی در طبیعت باعث محدود شدن فضا، آلودگی محیط زیست و به خطر افتادن سلامت انسان‌ها می‌شود (۴۲). بازیافت ضایعات آلی با کمپوست کردن، یک راه حل مناسب برای رفع این مشکلات است. کمپوست شدن معمولاً در اثر فعالیت ریز جانداران در شرایط هوازی صورت می‌گیرد که منجر به حذف بوهای نامطلوب، افزایش محتوی عناصر غذایی و حذف اثرات سمی مواد زاید روی گیاهان می‌شود (۴۵). از سوی دیگر، فرآیند تولید ورمی کمپوست اکسیداسیون زیستی و پایداری مواد آلی در اثر فعالیت مشترک کرم‌های خاکی و ریز جانداران است که فاقد مرحله گرمایی می‌باشد. کرم‌های خاکی باعث اختلاط، خرد شدن و تهویه مواد در حال تجزیه می‌شوند و بنابراین پایدار شدن مواد آلی شتاب می‌گیرد (۱۹). ورمی کمپوست حاوی جمعیت زیادی از ریز جانداران مفید، عوامل کلات کننده، ترکیبات پایدار هوموسی و هورمون‌های گیاهی است (۴۵). نتایج تحقیقات نشان داده که مقدار ترکیبات هوموسی در ورمی کمپوست بیشتر از کمپوست است (۱۹ و ۲۴).

روش‌های مختلفی برای ارزیابی پایداری مواد آلی وجود دارد که از میان آنها نسبت C:N، شاخص‌های هوموسی شدن و تعیین ساختار شیمیایی با روش‌های طیف سنجی مرئی-ماورای بنفش، FTIR و NMR را می‌توان نام برد، طیف سنجی در حالت جامد به دلیل عدم تخریب ساختار شیمیایی مواد آلی، روشی قدرتمند برای تعیین ساختار شیمیایی مواد آلی طبیعی به‌شمار می‌رود (۱۲ و ۴۳). در طول فرآیند کمپوست شدن مقدار کربوهیدرات‌ها کاهش و درصد ترکیبات آروماتیک و کربوکسیلی افزایش می‌یابد (۱۳). در نتیجه تجزیه مواد آلی طبیعی، مقدار کربن آلکیلی افزایش و کربن O-آلکیل کاهش می‌یابد (۴).

تحقیق کمی در مورد تعیین ساختار شیمیایی مواد آلی در فرآیند ورمی کمپوست صورت گرفته است که در اغلب آنها ساختمان شیمیایی اسیدهای هیومیک بررسی شده است (۹، ۲۲، ۳۰، ۳۴ و ۵۲). در خصوص مقایسه تغییرات ساختمانی مواد آلی در دو فرآیند کمپوست و ورمی کمپوست در بررسی منابع تحقیق وینسلاس-آکپا و لکوت (۵۲) دیده شد و مقایسه‌های انجام گرفته بیشتر در زمینه خصوصیات شیمیایی و محتوی عناصر غذایی آنها بوده است (۱۹ و ۲۵).

سن و چاندرا (۴۴) از تکنیک‌های FTIR و  $^{13}\text{C}$  NMR برای بررسی ساختار مولکولی اسیدهای هیومیک در طول فرآیند ورمی کمپوست ضایعات کارخانجات شکر استفاده کرده و مشاهده نمودند که میزان ترکیبات لیگنوسلولزی و C:N در طول فرآیند، به سرعت کاهش یافت، تغییرات ساختمانی شامل افزایش نسبت ترکیبات O-آلکیل به آلکیل، در فرآیند ورمی کمپوست افزایش یافت و ترکیبات آروماتیک و گروه‌های کربوکسیلی، ابتدا افزایش و در مراحل نهایی ورمی کمپوست کاهش یافت. نگو و همکاران (۳۹) اظهار داشتند که فرآیند ورمی کمپوست نسبت به کمپوست، تغییرات بیشتری را در کود گاویش به وجود آورد، ورمی کمپوست غنی از ترکیبات حاوی نیتروژن بوده و پلی ساکاریدها در آن به مقدار بیشتری کاهش یافته و تغییرات لیگنین در ورمی کمپوست بیشتر بود. نتایج تجزیه نمونه‌ها با NMR در تحقیقات وینسلاس-آکپا و لاکوت (۵۲) نشان داد که میزان ترکیبات تجزیه لیگنین در ورمی کمپوست بیشتر است که این روند در سایر روش‌های تجزیه شیمیایی، قابل تشخیص نیست، نسبت C:N کاهش یافت که این امر بیانگر درصد بالای نیتروژن در ورمی کمپوست می‌باشد، پلی مریزاسیون و سنتز مجدد در طول فرآیند، مشاهده شده و درصد بالایی از ترکیبات آروماتیک و پلی ساکاریدها و نسبت کمتری از آروماتیسیت در ورمی کمپوست، مشاهده می‌شود هم‌چنین نسبت پروتئین یونی به مواد آلی، افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده حالت‌های پیشرفته‌تری از فرآیند هوموسی شدن است. ارزیابی ترکیب مولکولی کمپوست و

نمونه‌برداری نیز محتوی رطوبت توده‌ها با روش توزین کنترل شد. در زمان‌های صفر، ۸ و ۱۶ هفته مواد داخل ظروف مخلوط شده و نمونه‌هایی به میزان ۱۰۰ گرم از آنها برداشت شد. نمونه‌ها در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت خشک شده، با آسیاب خرد و از سرند ۴۰ مش عبور داده شدند. خصوصیات شیمیایی ضایعات آلی مورد استفاده در آزمایش در جدول ۱ آورده شده است.

### نحوه تولید فیلترکیک

فیلترکیک (گل کربنات کلسیم) در کارخانجات نیشکری حاوی ذرات ریز فیبر نیشکر، آهک، ذرات خاک، فسفات، واکس چربی و پروتئین به همراه سایر مواد غیرقندی است. به‌طور متوسط از هر ۱۰۰ تن نیشکر ۳ تن از این ماده به دست می‌آید. این ماده نیز موارد مصرف گوناگونی دارد، مشخص شده که کاربرد فیلترکیک و باگاس در اراضی سنگین زیرکشت نیشکر سبب ارتقاء کمی و کیفی محصول می‌شود. استفاده از این ماده در مقایسه با باگاس افزایش عملکرد بیشتر نیشکر در هکتار را در پی دارد. این ماده فسفر و نیتروژن فراوان داشته و حاوی روی، منگنز و مس قابل استفاده برای گیاهان و ماده اولیه خوبی جهت تولید کود آلی میکروبی است (۱).

### اندازه‌گیری کربن و نیتروژن

اندازه‌گیری درصد کربن و نیتروژن نمونه‌های پودر شده با دستگاه اتوماتیک CN Analyzer ساخت شرکت VarioEL مدل ۲/۸ اندازه‌گیری و نسبت C:N نیز تعیین گردید.

### تعیین ساختار مواد آلی با $^{13}\text{C}$ NMR در حالت جامد

اندازه ذرات نمونه‌های خشک شده با استفاده از هاون مخصوص دستگاه NMR کاهش یافته و در لوله‌های ساخته شده از اکسید زیرکونیم ۷ میلی‌متری فشرده و با دستگاه Bruker MSL 200 MHz تجزیه شدند. این دستگاه در حالت قطبی شدن مضاعف و چرخش با زاویه جادویی

خاک‌های تیمار شده با آن در درک فرآیندهای بیوشیمیایی در روند تولید کمپوست و ورمی‌کمپوست و تبدیل مواد آلی آنها به مواد آلی خاک مفید است (۴۷).

هدف از اجرای این تحقیق، بررسی تغییرات ساختمانی ضایعات آلی (کود گاوی و فیلترکیک نیشکر) در طول فرآیندهای تولید کمپوست و ورمی‌کمپوست با استفاده از روش‌های FTIR و NMR بود.

### مواد و روش‌ها

به منظور بررسی تغییرات ساختمانی مواد آلی در طول فرآیندهای تولید کمپوست و ورمی‌کمپوست، آزمایش فاکتوریلی در گلخانه تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان اجرا شد. فاکتورهای آزمایشی شامل نوع ضایعات آلی در دو سطح (کود گاوی و فیلترکیک) و حضور و عدم حضور کرم خاکی در فرآیند تجزیه در سه تکرار بود.

### آماده‌سازی نمونه‌ها

کود تازه گاوهای شیری مزرعه لورک دانشگاه صنعتی اصفهان و فیلترکیک (از ضایعات کارخانجات تولید شکر) از شرکت کشت و صنعت هفت تپه استان خوزستان تهیه و به صورت خالص در ظروف پلاستیکی به ابعاد  $40 \times 40 \times 30$  سانتی‌متر، با سوراخ‌هایی در زیر و کنار، پر شدند. پس از چندین مرحله اضافه کردن کرم‌ها و اطمینان از زنده ماندن آنها، یک‌صد عدد از کرم‌های خاکی بالغ از گونه *Eisenia foetida* به نیمی از ظروف (تیمارهای ورمی‌کمپوست) اضافه شد. تعداد کل ظروف ۱۲ عدد بود (از ترکیب دو نوع ماده، با کرم و بدون کرم در سه تکرار) که با طرح بلوک‌های کامل تصادفی در محفظه‌ای که با پلاستیک پوشانده شده بود قرار گرفتند. دمای محفظه در  $25 \pm 3$  درجه سلسیوس تنظیم شد و رطوبت توده‌ها در ابتدا با توزین برابر ۷۰ درصد رطوبت اشباع تنظیم گردید. برای حفظ رطوبت در این حد از روش اسپری کردن آب به‌طور مداوم و جلوگیری از خشک شدن سطح مواد استفاده گردید. در زمان‌های

جدول ۱. خصوصیات شیمیایی ضایعات آلی مورد استفاده در آزمایش.

| فیلتر کیک | کود گاوی | خصوصیات                        |
|-----------|----------|--------------------------------|
| ۷/۲       | ۸/۷      | pH                             |
| ۱/۹۶      | ۱۳/۳۰    | EC (dS/m)                      |
| ۳۰/۷۰     | ۳۳/۱۵    | کربن آلی (درصد)                |
| ۱/۸۲      | ۱/۷۳     | نیترژن کل (درصد)               |
| ۰/۹۵      | ۰/۸۵     | فسفر کل (درصد)                 |
| ۰/۵۳      | ۱/۵۵     | پتاسیم کل (درصد)               |
| ۰/۰۶      | ۰/۴۲     | سدیم کل (درصد)                 |
| ۴/۸       | ۴/۵۶     | کلسیم کل (درصد)                |
| ۲/۸۸      | ۲/۹۳     | منیزیم کل (درصد)               |
| ۴۹۰۰      | ۱۷۰۰     | آهن کل (میلی گرم بر کیلوگرم)   |
| ۱۵۰       | ۶۳       | روی کل (میلی گرم بر کیلوگرم)   |
| ۶۴        | ۵۳       | مس کل (میلی گرم بر کیلوگرم)    |
| ۲۷۸       | ۷۴       | منگنز کل (میلی گرم بر کیلوگرم) |
| ۱۶/۸۷     | ۱۹/۱۶    | C:N                            |

### تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه واریانس ANOVA یک طرفه داده‌ها به وسیله نرم‌افزار SAS انجام شد. از آزمون دانکن برای مقایسه میانگین (در سطح احتمال پنج درصد) نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌ها با دستگاه CN آنالایزر استفاده شد. همبستگی بین نتایج مناطق جابه‌جایی شیمیایی برای نمونه‌های فیلترکیک و کود گاوی نیز با نرم‌افزار NCSS97 انجام شد.

### نتایج و بحث

تغییرات کربن، نیترژن و نسبت C:N نمونه‌های فیلتر کیک و کود گاوی در مراحل مختلف تجزیه در دو فرآیند تولید کمپوست و ورمی‌کمپوست در جدول ۲ نشان داده شده است. با بررسی ارقام جدول ۲، یک روند معنی‌دار کاهش درصد کربن آلی در هر دو نوع ماده آلی در طول فرآیندهای کمپوست و ورمی‌کمپوست مشاهده می‌شود که علت آن خروج CO<sub>2</sub> در نتیجه تجزیه مواد آلی می‌باشد. آتیه و همکاران (۲) پیشنهاد

(Cross polarization, Magic angle spinning) (CP MAS) و زوج زدایی پروتون با فرکانس ۵۰/۳۳ مگاهرتز تنظیم شده بود. سرعت چرخش ۱۰۰±۷۲۰ هرتز بود. FID در پهنای ۷۵/۱۹ کیلو هرتز حاصل شد. پهنای خطوط (Line Boardening) ۵۰ هرتز بوده و زمان تماس و تأخیر (Contact time and recycle delay) به ترتیب ۱ میلی ثانیه و ۱۰ ثانیه بود. داده حاصل از تجزیه در زمان اکتساب ۲۰/۴۸ میلی ثانیه جمع‌آوری و طیف‌های NMR به دست آمدند (۲۹).

### تعیین ساختار نمونه‌ها با FTIR

نمونه‌هایی که با دستگاه NMR در حالت جامد تجزیه شدند برای تجزیه با دستگاه FTIR استفاده شدند. برای گرفتن طیف‌ها، قرص‌های KBr (۱ میلی گرم از نمونه‌ها با ۹۹ میلی گرم از KBr با درجه خلوص مناسب مخلوط و به صورت قرص درآمدند) تهیه شدند و با دستگاه FTIR مدل MB (Hartman & Braun) تجزیه شدند (۱۷).

جدول ۲. میانگین درصد کربن و نیتروژن و نسبت C:N نمونه‌های فیلترکیک نیشکر و کود گاوی در مراحل مختلف تجزیه در دو حالت حضور و عدم حضور کرم‌های خاکی

| نمونه ها | کربن آلی (%)       | نیتروژن کل (%)      | C:N نسبت            |
|----------|--------------------|---------------------|---------------------|
| F0       | ۲۷/۷۰ <sup>e</sup> | ۲/۰۷۸ <sup>d</sup>  | ۱۳/۳۳ <sup>c</sup>  |
| F8       | ۲۵/۸۷ <sup>f</sup> | ۲/۱۴۸ <sup>cd</sup> | ۱۱/۳۸ <sup>g</sup>  |
| F16      | ۲۳/۵۹ <sup>h</sup> | ۱/۹۵۷ <sup>e</sup>  | ۱۲/۰۶ <sup>e</sup>  |
| VF8      | ۲۴/۲۹ <sup>g</sup> | ۲/۱۰۷ <sup>d</sup>  | ۱۱/۶۶ <sup>f</sup>  |
| VF16     | ۲۳/۲۷ <sup>h</sup> | ۱/۷۳۳ <sup>f</sup>  | ۱۱/۴۳ <sup>bc</sup> |
| M0       | ۳۳/۹۱ <sup>a</sup> | ۲/۱۰۲ <sup>e</sup>  | ۱۶/۱۳ <sup>a</sup>  |
| M8       | ۳۲/۹۵ <sup>b</sup> | ۲/۴۴۰ <sup>a</sup>  | ۱۳/۳۲ <sup>c</sup>  |
| M16      | ۳۱/۴۳ <sup>c</sup> | ۲/۵۰۸ <sup>a</sup>  | ۱۲/۵۳ <sup>d</sup>  |
| VM8      | ۳۱/۴۵ <sup>c</sup> | ۲/۳۳۴ <sup>b</sup>  | ۱۳/۴۸ <sup>bc</sup> |
| ۶VM1     | ۳۰/۷۰ <sup>d</sup> | ۲/۲۵۷ <sup>bc</sup> | ۱۳/۶۱ <sup>b</sup>  |

F0، F8 و F16 به ترتیب نمونه‌های برداشت شده از فیلترکیک در زمان شروع، ۸ هفته و ۱۶ هفته انکوباسیون بدون حضور کرم‌های خاکی و VF8 و VF16 نمونه‌های برداشت شده از فیلترکیک در زمان‌های ۸ و ۱۶ هفته انکوباسیون در حضور کرم‌های خاکی است. M0، M8 و M16 به ترتیب نمونه‌های برداشت شده از کود گاوی در زمان شروع، ۸ هفته و ۱۶ هفته انکوباسیون بدون حضور کرم‌های خاکی و VM8، VM16، و ۶VM1 نمونه‌های برداشت شده از کود گاوی در زمان‌های ۸ و ۱۶ هفته انکوباسیون در حضور کرم‌های خاکی است. اعداد ستون‌ها با حروف انگلیسی مشابه فاقد تفاوت معنی‌دار با آزمون دانکن در سطح ۵ درصد می‌باشند.

کردند که تجزیه سریع ترکیبات حاوی کربن و خروج CO<sub>2</sub> از کود دامی منجر به کاهش وزن مواد و به دنبال آن افزایش محتوی عناصر غذایی در ورمی‌کمپوست می‌شود.

در نمونه‌های فیلترکیک در طول فرآیند تولید کمپوست و ورمی‌کمپوست ابتدا درصد نیتروژن اندکی افزایش یافت ولی در زمان ۱۶ هفته انکوباسیون به‌طور معنی‌داری کاهش یافت که میزان کاهش آن در تیمار ورمی‌کمپوست به‌طور معنی‌داری بیشتر از تیمار کمپوست بود. علت آن را می‌توان به داخل شدن نیتروژن به درون بدن کرم‌های خاکی یا معدنی شدن و شستشوی ترکیبات حاوی نیتروژن نسبت داد. میچل (۳۸) اظهار داشت که حداقل ۱۸ درصد از نیتروژن موجود در مواد اولیه در طول فرآیند تولید ورمی‌کمپوست وارد بدن کرم‌های خاکی می‌شود. یکی دیگر از استدلال‌هایی که در این مورد می‌توان مطرح نمود خروج گازهای نیتروژن از بسترها به دلیل نیترات‌زدایی در روده کرم‌های خاکی است. برای توجیه اهمیت

این پدیده لازم است که به نتایج برخی از تحقیقات اشاره نمود. حدود ۷۰ درصد از گازهای گلخانه‌ای اکسید نیتروژن (N<sub>2</sub>O) وارد شده به اتمسفر از طریق خاک صورت گیرد (۱۶). از آنجائی که در بسیاری از خاک‌ها، کرم‌های خاکی وزن زنده غالب جانوران خاک را تشکیل می‌دهند (۳۱) می‌تواند بیش از ۵۶ درصد از N<sub>2</sub>O متصاعد شده از خاک‌های هوایی مربوط به فعالیت کرم‌های خاکی باشد (۷ و ۳۶). کرم‌های خاکی علاوه بر N<sub>2</sub>، N<sub>2</sub>O را نیز به‌خاطر فعالیت باکتری‌های نیترات زدا در قسمت‌های بی‌هوایی روده شان متصاعد می‌کنند ولی N<sub>2</sub>O شکل غالب نیتروژن گازی آزاد شده از بدن کرم‌های خاکی است (۲۶).

نسبت C:N نیز در زمان ۸ هفته انکوباسیون در نمونه‌های فیلترکیک به‌طور معنی‌داری کاهش یافت ولی در زمان ۱۶ هفته افزایش یافت که در تیمار ورمی‌کمپوست افزایش آن معنی‌دار بود. با این‌حال، مقدار آن کمتر از نمونه‌های زمان شروع

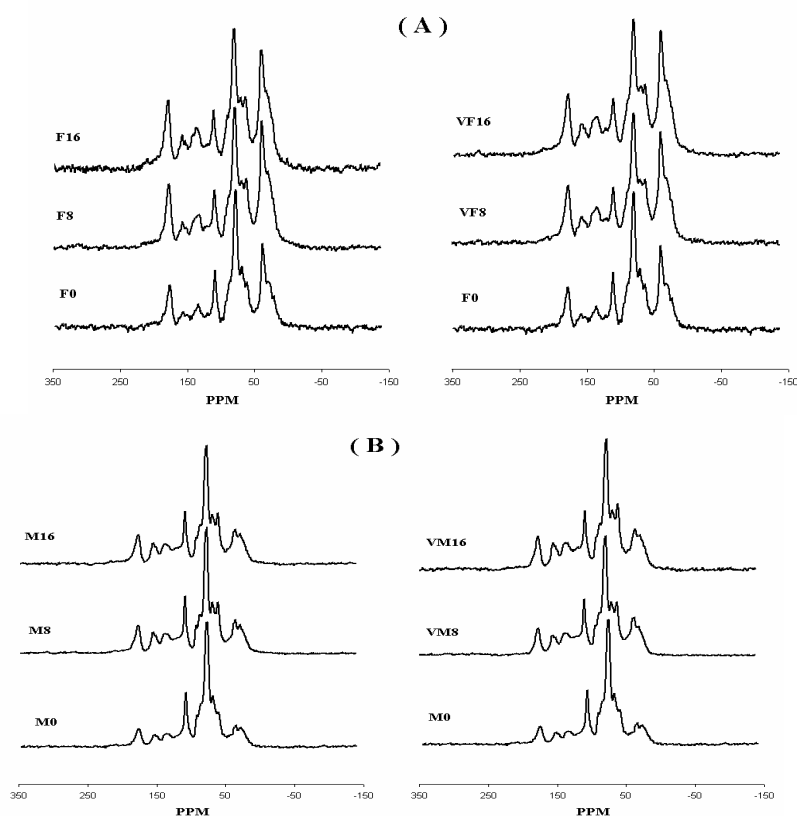
می‌باشد. نسبت C:N نمونه‌های کمپوست و ورمی‌کمپوست در زمان‌های مختلف انکوباسیون کمتر از ۲۰:۱ بود و در طول فرآیندهای تولید کمپوست و ورمی‌کمپوست به حدود ۱۲-۱۳ کاهش یافت که این نتیجه نیز دلیل بر پایداری کمپوست و ورمی‌کمپوست حاصل می‌باشد. نسبت C:N کمتر از ۲۰:۱ بودن نسبت نشان‌دهنده درجه بالایی از تجزیه مواد آلی و حد قابل قبولی از پایداری کمپوست می‌باشد (۳۷). کمتر از ۲۰ بودن نسبت C:N نمونه‌های اولیه احتمالاً نشان‌دهنده تجزیه نسبی نمونه‌های اولیه می‌باشد.

طیف‌های حاصل از  $^{13}\text{C NMR}$  CPMAS برای نمونه‌های فیلترکیک و کود گاوی برداشت شده در زمان‌های مختلف انکوباسیون در تیمارهای کمپوست و ورمی‌کمپوست در شکل ۱ نشان داده شده است. نواحی جابه‌جایی شیمیایی برای این طیف‌ها و همچنین فراوانی نسبی آنها در جدول ۳ آورده شده است.

طیف‌ها، سیگنال‌های جذبی را در ناحیه کربن  $\text{Sp}^3$  (۲۰ الی ۴۰ PPM) مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  که در زنجیرهای پلیمری آلیفاتیک مقاوم به تجزیه موجود می‌باشند نشان می‌دهند. در حدود ۱۵ PPM سیگنال به‌دست آمده مربوط به گروه‌های متیل انتهایی است (۸). بین ۱۱ الی ۱۵ PPM مربوط به گروه متیل در ترکیبات حلقوی و ۱۵ الی ۲۲/۵ PPM مربوط به گروه متیل در ترکیبات استیل است (۸). بین ۲۲/۵ الی ۳۷ PPM جابه‌جایی شیمیایی محتمل مربوط به گروه  $\text{CH}_2$  و بین ۳۷ الی ۵۰ PPM مربوط به گروه‌های آلکیلی نوع سوم (CH) می‌باشد (۲۰). سیگنال مشاهده شده در ۵۵ PPM را می‌توان ناشی از کربن  $\text{Sp}^3$  متصل به اتم نیتروژن دانست (۹). در ناحیه ۶۳ PPM سیگنال به‌دست آمده مربوط به کربن در گروه‌های عامل الکلی‌های اولیه و پلی‌ساکاریدها است (۸) و در ۷۲ PPM مربوط به کربن  $\text{Sp}^3$  متصل به نیتروژن یا اکسیژن است (۹ و ۱۰). ویکن و همکاران (۵۱) گزارش نمودند که سیگنال‌های موجود در ۷۲ و ۷۴ PPM مربوط به  $\text{C}_2$ ،  $\text{C}_3$  و  $\text{C}_5$  سلولز و پیک موجود در ۶۵ PPM مربوط به اجزای بلوری  $\text{C}_6$  هگزرور و  $\text{C}_5$  پنتوز

فرآیندهای کمپوست و ورمی‌کمپوست بود. دلیل آن کاهش درصد نیتروژن بوده است. علت کاهش درصد نیتروژن در طول فرآیند ورمی‌کمپوست احتمالاً مربوط به تولید و تصعید آمونیاک و نترات‌زدایی است (۶). بنیتز و همکاران (۵) نیز کاهش ۳۶ درصدی نیتروژن مواد را در طول فرآیند ورمی‌کمپوست گزارش کردند. نسبت C:N برای انواع ضایعات آلی و مواد حجم‌دهنده مختلف شاخص مناسبی از رسیدگی نمی‌باشد هر چند ارتباط نزدیکی بین نسبت C:N، CEC و غلظت اسیدهای هیومیک وجود دارد (۵۰). ارزیابی پایداری کمپوست با نسبت C:N ممکن است گمراه‌کننده باشد به خصوص زمانی که کمپوست حاوی مقدار زیادی نیتروژن به شکل آمونیاک باشد. این شکل نیتروژن در اندازه‌گیری با روش معمول کج‌لدال به‌عنوان جزئی از نیتروژن آلی به حساب می‌آید و بنابراین در بررسی معدنی شدن نیتروژن اشکال ایجاد می‌شود. برای مواد آلی با درصد لیگنین کمتر از ۲ درصد نسبت کربن و نیتروژن و درصد نیتروژن شاخص مناسبی از معدنی شدن کربن و نیتروژن است در حالی که برای مواد آلی با درصد لیگنین بیش از ۲ درصد نسبت لیگنین به نیتروژن به خوبی معدنی شدن مواد آلی را تخمین می‌زند (۴۹). با تقسیم‌بندی نیتروژن و کربن در مخازن سلولزی و شبه لیگنینی می‌توان شبیه‌سازی بهتری از معدنی شدن مواد آلی را در مقایسه با مقدار کل کربن و نیتروژن به‌عمل آورد (۳).

در تیمار کود گاوی با گذشت زمان انکوباسیون درصد نیتروژن نمونه‌ها افزایش یافت ولی میزان این افزایش در هر دو حالت حضور و عدم حضور کرم‌های خاکی، در زمان‌های ۸ و ۱۶ هفته انکوباسیون معنی‌دار نبود. با مقایسه نسبت C:N نمونه‌های کود گاوی در فرآیندهای کمپوست و ورمی‌کمپوست ملاحظه می‌شود که این نسبت در طول فرآیند ورمی‌کمپوست کمتر از ارقام متناظر آن در طول فرآیند کمپوست می‌باشد که البته این به معنای پایداری بیشتر نمونه‌های کمپوست نیست. دومینگوز و همکاران (۱۹) اظهار داشتند که ورمی‌کمپوست نسبت به کمپوست بسیار پایدارتر بوده و دارای تغییرات کمتری



شکل ۱. طیف‌های به‌دست آمده از روش  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS برای فیلترکیک نیشکر (A) و کود گاوی (B) در مراحل مختلف آنکوباسیون.

جدول ۳. نواحی جابه‌جایی شیمیایی برای رزنانش‌های اصلی (PPM) در  $^{13}\text{C}$  NMR جامد و فراوانی نسبی آنها برای فیلترکیک نیشکر و کود گاوی در مراحل مختلف تجزیه

| ۱۸۶-۲۲۰           | ۱۶۰-۱۸۵      | ۱۴۱-۱۶۰     | ۱۱۰-۱۴۰    | ۶۰-۱۰۹        | ۴۵-۵۹                         | (-۱۰)-۴۴  | نمونه‌ها* |
|-------------------|--------------|-------------|------------|---------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| آلدئید و کتون (%) | کربوکسیل (%) | آریل-OH (%) | آریل-H (%) | آلکیل-O/N (%) | متوکسیل-N-آلکیل و متوکسیل (%) | آلکیل (%) |           |
| ۲/۶۰              | ۸/۴۷         | ۴/۰۲        | ۸/۴۵       | ۴۱/۰۰         | ۸/۱۲                          | ۲۶/۳۱     | F0        |
| ۲/۶۸              | ۹/۳۴         | ۴/۳۹        | ۹/۸۵       | ۳۴/۱۱         | ۸/۹۵                          | ۳۰/۶۴     | F8        |
| ۳/۱۶              | ۹/۷۰         | ۵/۳۷        | ۱۰/۹۵      | ۳۳/۱۱         | ۸/۸۰                          | ۲۸/۸۹     | F16       |
| ۲/۷۰              | ۹/۴۱         | ۵/۰۱        | ۱۱/۲۳      | ۳۴/۹۱         | ۸/۹۵                          | ۲۷/۹۷     | VF8       |
| ۲/۹۸              | ۹/۰۷         | ۵/۳۶        | ۱۱/۰۴      | ۳۳/۰۹         | ۹/۰۷                          | ۲۹/۳۵     | VF16      |
| ۱/۸۷              | ۵/۶۲         | ۴/۱۲        | ۹/۳۶       | ۵۶/۶۹         | ۸/۶۹                          | ۱۳/۶۴     | M0        |
| ۲/۲۶              | ۶/۹۷         | ۵/۶۷        | ۱۱/۴۵      | ۴۶/۱۴         | ۱۰/۰۱                         | ۱۷/۴۷     | M8        |
| ۲/۴۵              | ۷/۲۰         | ۵/۶۳        | ۱۱/۴۸      | ۴۴/۹۱         | ۹/۸۹                          | ۱۸/۴۳     | M16       |
| ۱/۰۱              | ۶/۴۸         | ۵/۴۷        | ۱۲/۶۳      | ۴۶/۵۱         | ۱۰/۲۷                         | ۱۷/۶۲     | VM8       |
| ۱/۸۴              | ۶/۸۶         | ۶/۰۹        | ۱۲/۶۱      | ۴۳/۵۸         | ۱۰/۸۸                         | ۱۸/۱۳     | VM16      |

شدت را در طیف‌های NMR داشت.

با مقایسه ارقام ذکر شده در جدول ۳ متوجه می‌شویم که روند کلی در هر دو فرآیند تولید کمپوست و ورمی‌کمپوست کاهش ترکیبات O-آلکیل و افزایش نسبی سایر اجزای ترکیبات آلی است. افزایش در اجزای کربن آلکیل و آروماتیک بیشتر از سایر اجزای بوده است. به‌طور کلی این با نتایج گزارش‌های قبلی در مورد تغییرات ساختمانی مواد آلی در طول تجزیه سازگاری دارد. پیچلر و کنابنر (۴۰) وجود چنین روندی را در تجزیه مواد زاید شهری در فرآیندهای هوازی و بی‌هوازی مشاهده کردند. تنها تفاوت عمده کمپوست و ورمی‌کمپوست مقدار بیشتر ترکیبات آروماتیک در ورمی‌کمپوست است که البته بیشتر مربوط به گروه‌های آریل-H بوده است.

در زمان ۱۶ هفته انکوباسیون در تیمار فیلتر کیک، در حضور کرم‌های خاکی مقدار نسبی ترکیبات آروماتیک اندکی کاهش یافت. وینسلاس-آکپا و لاکوت (۵۲) با استفاده از تکنیک  $^{13}\text{C}$  NMR نشان دادند که ترکیبات آروماتیک در ورمی‌کمپوست بیشتر از کمپوست تجزیه می‌شود که با تجزیه معمول شیمیایی این نکته قابل تشخیص نیست. این محققان اظهار داشتند که نسبت بیشتر ترکیبات آروماتیک، پلی ساکاریدها، نسبت کم آروماتیسیتی و افزایش نسبت پروتئین‌های یونی به کل مواد آلی را می‌توان با درجه توسعه یافته‌ای از فرآیند هوموسی شدن تفسیر نمود. دومینگوز و همکاران (۱۹) نیز گزارش نمودند که درصد ترکیبات هوموسی در ورمی‌کمپوست بیشتر از کمپوست می‌باشد. سن و چاندرا (۴۴) نیز کاهش درصد ترکیبات آروماتیک را در مراحل نهایی فرآیند تولید ورمی‌کمپوست تأیید کردند. نکته دیگر قابل ذکر، کم بودن درصد ترکیبات کربوکسیلی در ورمی‌کمپوست در مقایسه با کمپوست بوده است. سن و چاندرا (۴۴) گزارش کردند درصد گروه‌های کربوکسیلی همانند گروه‌های آروماتیک در فرآیند تولید ورمی‌کمپوست از بقایای نیشکر ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. چنین روندی در مورد فیلترکیک در این آزمایش نیز مشاهده می‌شود. در مورد کود دامی روند متفاوت است

است. سیگنال‌های موجود در حدود PPM ۱۰۰ مربوط به اتم کربن حلقوی متصل به اکسیژن است که در کربوهیدرات‌ها یافت می‌شود (۱۰ و ۳۳).

سیگنال‌های مشخصی در نواحی حدود ۱۰۵، ۱۱۵، ۱۳۰، ۱۴۸ و PPM ۱۵۳ در تمامی طیف‌ها دیده شد. ویکن و همکاران (۵۱) استدلال کردند که سیگنال‌های موجود در ۱۱۵، ۱۳۰، ۱۴۷ و PPM ۱۵۲ مربوط به لیگنین و مشتقات آن است. سیگنال موجود در PPM ۱۱۵ مربوط به کربن جایگزین نشده حلقوی در موقعیت‌های ارتو و پارا است (۱۸) و سیگنال‌های موجود در PPM ۱۳۰ مربوط به کربن جایگزین شده آریل (متیل آریل) و سیگنال PPM ۱۴۷ متعلق به کربن آروماتیک جایگزین شده با اکسیژن در گواسیل و در PPM ۱۵۲ کربن‌های متصل به گروه‌های متوکسی در واحدهای سایرینگول است که در ترکیبات لیگنینی یافت می‌شوند. چفتنز و همکاران (۱۰) گزارش کردند که سیگنال‌های موجود در PPM ۱۳۰ مربوط به آریل‌های جایگزین شده با کربن و PPM ۱۵۲ متعلق به آریل‌های جایگزین شده با اکسیژن (فنل‌ها) می‌باشد و پیک موجود در حدود PPM ۱۷۴ مربوط به گروه‌های کربوکسیلی، آمیدی و استری است. ناحیه ۱۸۶ الی PPM ۲۲۰ مربوط به آلدئیدها و کتون‌ها است (۳۴ و ۴۶). سیگنال مشخصی در این ناحیه مشاهده نشد. سیگنال‌های بسیار ضعیف در این ناحیه ممکن است به کتون‌ها مربوط شود. هم‌بستگی درصد گروه‌های عاملی در نواحی جابه‌جایی شیمیایی برای نمونه‌های فیلترکیک و کود گاوی برابر  $r=0/897$  ( $P=0/0001$ ) به‌دست آمد که بیانگر شباهت ساختمانی این دو نوع ماده آلی است.

ناحیه بین ۶۰ الی PPM ۱۱۰ که حاوی پیک‌های معمول پلی ساکاریدها و پروتئین‌ها بود بیشترین شدت را در طیف‌ها داشت و این ناحیه ۳۳ الی ۵۶ درصد از شدت پیک‌های  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS را در نمونه‌های مختلف تشکیل می‌دهد (جدول ۳). گونزالس ویلا و همکاران (۲۱) گزارش نمودند که پیک موجود در PPM ۷۲ در نمونه‌های کمپوست و خاک‌هایی که به آنها کمپوست اضافه شده باشد بیشترین

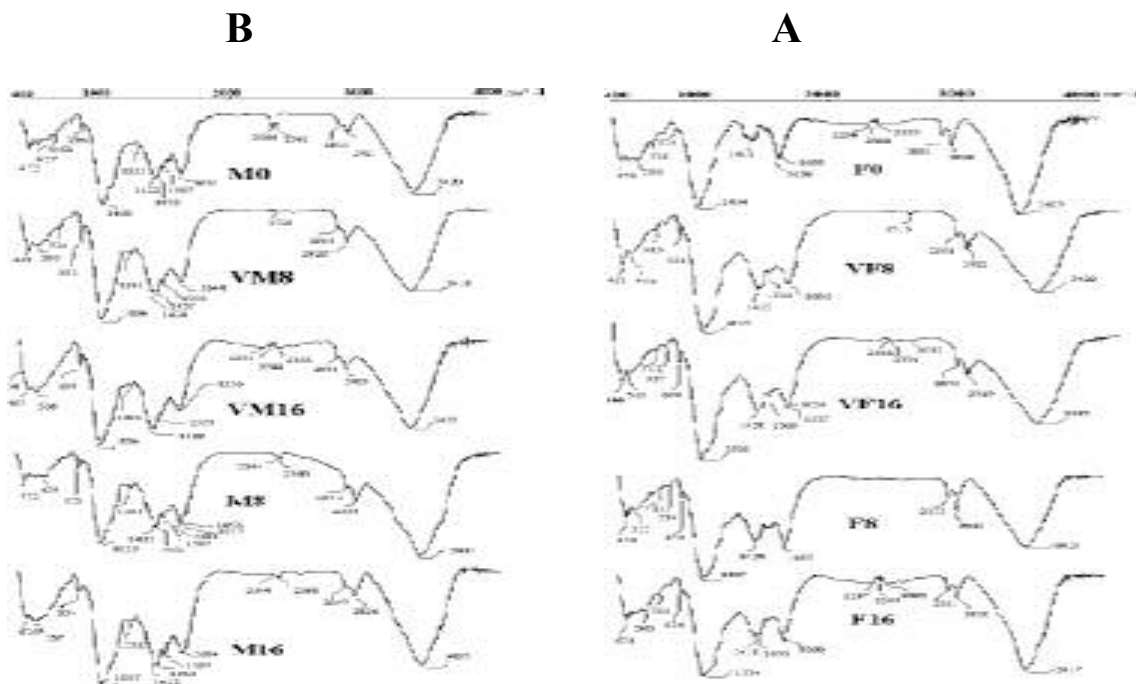


طیف‌ها مشاهده می‌شد که چنین پیک‌هایی در طیف‌های به‌دست آمده وجود نداشت. پیک‌ها یا باندهای موجود در ناحیه  $1640$  الی  $1680$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی ترکیبات اولیفینی یا آروماتیک است (۱۴). پیک قوی در  $1600$  الی  $1630$   $\text{cm}^{-1}$  (فیلتریک) مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  ترکیبات آروماتیک،  $\text{COO}^-$ ، و  $\text{H}$  متصل به  $\text{C}=\text{O}$  می‌باشد (۳۵). هم‌چنین این پیک می‌تواند متعلق به حلقه کربنی باشد (۱۵). تمرکز پیک‌ها در محدوده  $3400$  و  $1620-1634$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ساختمان پلی‌مریزه ترکیبات آروماتیک است (۲۳). افزایش پلی‌مریزاسیون ترکیبات آروماتیک در ناحیه استر و اتر آروماتیک نشان‌دهنده افزایش نسبت ترکیبات اکسیدی لیگنین است که در فرآیند هوموسی شدن دیده می‌شود (۲۷).

پیک کوچکی که در  $1515$   $\text{cm}^{-1}$  قرار دارد مربوط به  $\text{C}=\text{C}$  حلقه آروماتیک است (۱۵). پیک‌های موجود در حدود  $1465$  و  $1419$   $\text{cm}^{-1}$  احتمالاً مربوط به ارتعاش خمشی  $\text{CH}_2$  آلکان‌ها است و پیک‌های  $1378$  الی  $1381$   $\text{cm}^{-1}$  متعلق به گروه‌های آلکان و نمک‌های اسیدهای کربوکسیلی می‌باشد (۹). شدت پیک‌ها در هر دو فرآیند در محدوده  $1350$  الی  $1550$   $\text{cm}^{-1}$  افزایش یافت که تمرکز شدت آن در حدود  $1423$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده شد. افزایش اندک شدت سیگنال‌ها در طیف‌های مربوط به کمپوست و ورمی‌کمپوست در حدود  $1500$   $\text{cm}^{-1}$  را می‌توان به گروه‌های عامل آروماتیک و در حدود  $1430$   $\text{cm}^{-1}$  را به ارتعاشات خمشی گروه‌های آلیفاتیک نسبت داد (۱۱). این نتایج داده‌های به‌دست آمده از روش NMR را مبنی بر افزایش هر سه گروه عاملی در فرآیندهای کمپوست و ورمی‌کمپوست تأیید می‌کند (جدول ۳). جذب‌های بین  $1222$  الی  $1288$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{O}$  استرها، اترها و فنل‌ها است. باند موجود در حدود  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به الکل‌ها و کربوهیدرات‌ها است. دو پیک در حدود  $1031$  و  $1126$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پلی‌ساکاریدها است (۴۱). این پیک‌ها در طیف‌های FTIR به‌دست آمده از شدت زیادی برخوردار بودند که این نتیجه نیز تأییدی بر نتایج NMR

بدین صورت که درصد ترکیبات کربوکسیلی در تیمار ورمی‌کمپوست، در زمان ۱۶ هفته بیشتر از ۸ هفته بوده ولی مقدار این ترکیبات کمتر از ارقام متناظر برای کمپوست بوده است. به‌طور کلی تفاوت در ساختمان مواد آلی کمپوست و ورمی‌کمپوست نسبتاً کم است و مقایسه طیف‌های به‌دست آمده برای کمپوست و ورمی‌کمپوست نشانگر وجود سیگنال‌های مشابه با شدت‌های متفاوت می‌باشد که بیانگر وجود گروه‌های عاملی یکسان با درصد فراوانی متفاوت است. گویمارس و همکاران (۲۲) وجود طیف‌های یکسان را برای اسیدهای هیومیک استخراج شده از ورمی‌کمپوست‌های حاصل از انواع مختلف کود دامی مشاهده کردند.

در شکل ۲ طیف‌های حاصل از استفاده از تکنیک FTIR برای نمونه‌های فیلتریک برداشت شده در زمان‌های مختلف انکوباسیون در تیمارهای کمپوست و ورمی‌کمپوست نشان داده شده است. تمامی طیف‌ها جذبی بسیار پهن و قوی را در محدوده  $3425$  الی  $3406$   $\text{cm}^{-1}$  نشان دادند که مربوط به  $\text{OH}$  گروه‌های الکلی و فنلی است. شانه این باندها در  $3260$  الی  $3226$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{N}-\text{H}$  آمیدها (۴۳) و شانه آنها در  $3070$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{H}$  آروماتیک است که در ورمی‌کمپوست‌ها از شدت بیشتری برخوردار است (شکل-۱) که مؤید نتایج NMR می‌باشد. پیک‌های موجود در  $2972$ ،  $2930$  و  $2851$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C}-\text{H}$  ترکیبات آلیفاتیک است (۹). سیگنال ضعیفی که در محدوده  $2513$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود مربوط به کربنات‌های معدنی می‌باشد (۴۸). پیک و شانه آن در  $2344$   $\text{cm}^{-1}$  که در نمونه‌های اولیه واضح‌تر دیده می‌شود معمولاً مربوط به گاز کربنیک است که در گزارش‌های قبلی بحثی در این مورد به عمل نیامده است. این پیک در نمونه کود دامی در زمان شروع آزمایش از شدت بیشتری برخوردار است که دلیلی بر سرعت بیشتر تجزیه این ماده می‌باشد (۲۸). پیک‌های موجود در  $1712$  و  $1724$   $\text{cm}^{-1}$  در نمونه گروه‌های کربوکسیلی، آلدئیدی و کتونی است (۱۵). اگر در نمونه آلدئیدی وجود داشت باید پیک‌هایی در حدود  $2850$  و  $2750$   $\text{cm}^{-1}$  در



شکل ۲. طیف‌های FTIR برای نمونه‌های فیلتریک (A) و کود دامی (B) در مراحل مختلف تجزیه در فرآیندهای کمپوست و ورمی کمپوست

### نتیجه‌گیری

به‌طور کلی مشخص شد که با ادامه روند تجزیه، نسبت C:N کاهش یافت. مطالعه ساختار مواد آلی با روش‌های NMR و FTIR حاکی از کاهش نسبت گروه‌های کربوکسیل و آروماتیک بود. درصد ترکیبات آروماتیک در ورمی کمپوست بیشتر از کمپوست بود. در مراحل نهایی تجزیه در فرآیند ورمی کمپوست، درصد ترکیبات آروماتیک کاهش یافت که بیانگر مرحله پیشرفته‌تری از رسیدگی مواد آلی است.

می‌باشد. پیک‌های زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خارج از صفحه ترکیبات آلی است که کمتر در تفسیر طیف‌ها از آنها استفاده می‌شود (۱۵). پیک تیزی در  $874\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود مربوط به کانی کلسیت است (۲۷).

این طیف‌ها نیز نتایج به‌دست آمده از NMR جامد را مبنی بر تفاوت اندک در ساختمان شیمیایی بین کمپوست و ورمی کمپوست تأیید می‌کنند. لکویراتی و همکاران (۳۲) با تجزیه نمونه‌های کود خوک در مراحل مختلف تجزیه در فرآیند کمپوست شدن با دستگاه FTIR، طیف‌های یکسانی را به‌دست آوردند.

### منابع مورد استفاده

- عباسی، ز. ۱۳۹۰. روش‌های نوین بازیافت و کاربردهای جدید ضایعات کارخانجات قند و شکر. مرکز بررسی و تحقیق و آموزش صنایع قند ایران.
- Atiyeh, R. M., J. Dominguez, S. Subler and C. A. Edwards. 2000. Changes in biochemical properties of cow manure during processing by earthworm (*Eisenia anderi*, Bouche) and the effect on seedling growth. *Pedobiologia* 44: 709-724.

3. Aviva, H., K. Larissa, M. Goek and E. E. Kara. 2004. Rate of decomposition of plant residues and available nitrogen in soil, related to residue composition through simulation of carbon and nitrogen turn over time. *Soil Biol. Biochem.* 36(2): 255-266.
4. Baldock, J. A., J. M. Oades, P. N. Nelson T. M. Skene, A. Golchin, A. and P. Clarke. 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.* 35: 1061-1083.
5. Benitez, E., R. Nogales, C. Elvira, G. Masciandaro and B. Ceccanti. 1999. Enzyme activities as indicators of the stabilization of sewage sludges composting with *Eisenia foetida*. *Bioresour. Technol.* 67:297-303.
6. Bernal, M., A. F. Navarro, A. Roig, J. Cegarra and D. Garcia. 1996. Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biol. Fert. Soils* 22: 141-148.
7. Borken, W., S. Grundel and F. Beese. 2000. Potential contribution of *Lumbricus terrestris* L. to carbon dioxide, methane and nitrous oxide fluxes from a forest soil. *Biol. Fert. Soils* 32: 142-148.
8. Canellas, L. P., A. X. Velloso, V. M. Rumjanek, F. Guridi, F. L. Olivares, G. A. Santos and Y. R. Barez-Filho. 2002a. Distribution of the humified fractions and characteristics of the humic acids of an Ultisol under cultivation of Eucalyptus and sugar cane. *TERRA* 20(4): 371-381.
9. Canellas, L. P., F. L. Olivares, L. A. Okorokova-Facanha and A. R. Facanha. 2002b. Humic acids isolated from earthworm composts enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H-ATPase activity in maize root. *Plant Physiol.* 130: 1-7.
10. Cheftetz, B., J. Tarchitzky, A. P. Deshmukh, P. G. Hatcher and Y. Chen. 2002. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle size fraction of an agricultural soil. *SSSA J.* 66: 129-141.
11. Cheftetz, B., Y. Hadar and Y. Chen. 1998. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid waste: properties and significance. *Acta Hydrochem. and Hydrobiol.* 26: 172-179.
12. Chen, Y., B. Cheftetz and E. Amichai. 2000. Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR studies of composting of agricultural, industrial, and municipal solid wastes. *Humic substances seminar IV*. [Online] available at: <http://www.hagroup.neu.edu/HSSIVAbstract.htm>
13. Chen, Y., Y. Inbar, Y. Hadar and R. L. Malcolm. 1989. Chemical properties and solid-state CPDAS  $^{13}\text{C}$  NMR of composted organic matter. *Sci. Total Environ.* 81: 201-208.
14. Chien S. C., C. Huang and M. Wang. 2003. Analytical and spectroscopic characteristics of refuse compost-derived humic substances. *Intl. J. Appl. Sci. and Eng.* 1(1): 62-71.
15. Coates, J. 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. PP. 10815-10837. *In: R. A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England.
16. Conrad, R. 1996. Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases ( $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ , OCS,  $\text{N}_2\text{O}$ , and NO). *Microbiol. Rev.*,60:609-640.
17. Cox R.J., H.L. Peterson J. Young C. Cusik E.O. Espinoza. 2000. The forensic analysis of soil organic by FTIR. *Forensic Sci. Intl.* 108: 107-116.
18. Dai, X. Y., C. L. Ping, R. Candler, L. Hanmaier and W. Zach. 2001. Characterization of soil organic matter fractions of Tundra soils in arctic Alaska by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *SSSAJ* 65: 87-93.
19. Dominguez, J., C. A. Edwards & S. Subler. 1997. A Comparison of vermicomposting and composting. *Biocycle* 38: 57 - 59.
20. Edwards, J. C. 2004.  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift peak assignments for functional groups of interest in petroleum chemistry. *Process NMR association.LLC*. [Online] available at: <http://www.process-nmr.com/table%20%20%2013C%20nmr%20chemical%20shifts.htm>
21. Gonzalez-Vila, F. G., P. Tinoco, M. C. Zancada and G. Almendros. 2001. Transformation in soil of the organic fractions from  $^{15}\text{N}$  labeled compost as revealed by  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopies and analytical prolysis. *ORBIT association*. [Online] available at: [http://www.orbit-online.net/journal/archiv/01-04/0104\\_03\\_text.html](http://www.orbit-online.net/journal/archiv/01-04/0104_03_text.html)
22. Guminaraes, E., A. S. Mangrich, V. G. Machado, D. G. Traghetta and M. A. Lobo. 2001. Criterious preparation and characterization of earthworm-compost in view of animal waste recycling. Part II. A synergistic utilization of EPR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from vermicomposts. *J. Brazilizn Chem. Soc.* 12(6): 734-741.
23. Hafidi, M., S. Amir and J. C. Revel. 2005. Structural characterization of olive mill waster-water after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Proc. Biochem.* 40: 2615-2622.
24. Hashemimajd, K., A. Golchin and H. Knicker. 2006. Characterization of humic substances driven from vermicompost by ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{31}\text{P}$ ) NMR and FTIR. *Internationall Soil Meeting, Sanliurfa, Turkey*.
25. Hashemimajd, K., M. Kalbasi, A. Goichin and H. Shariatmadari. 2004. Comparisonof vermicompost and composts as potting media for growth of tomatoes. *J. Plant Nutr.* 27: 1107-1123.
26. Horn, M. A., R. Mertel, M. GHre, M. Kästner and H. L. Drake. 2006. *In vivo* emission of dinitrogen by earthworms via denitrifying bacteria in the gut. *Appl. and Environ. Microbiol.* 72(2): 1013-1018.

27. Jouraiphy, A., S. Amir, M. El Gharous, J. C. Revel and M. Hafidi. 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *Intl. Biodeterior. and Biodegrad.* 56: 101-108.
28. Kang, M. 2002. Quantification of soil organic carbon using Mid and Near-DRIFT spectroscopy. MS Thesis. Texas A&M University. [Online] available at: [http://txspace.tamu.edu/bistream/1969.1/462/1/etd\\_07032002.184019-1.pdf](http://txspace.tamu.edu/bistream/1969.1/462/1/etd_07032002.184019-1.pdf)
29. Knicker, H. and H.D. LuÈdemann. 1995. N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. *Org. Geochem.* 23: 329-341.
30. Landgraf, M. D., S. C. Silva and M. O. O. Rezende. 1998. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. *Analytica Chimica* 368: 155-164.
31. Lee, K. E. 1985. Earthworms. Academic Press, Sydney, Australia.
32. Lquirati, A., G. Ait Baddi, A. El MOusadik, J. C. Revel and M. Hafidi. 2005. Analysis of humic acids from aerated and non-aerated landfill composts. *Intl. Biodeterior. and Biodegrad.* 56: 8-16.
33. Mahieu, N., D. C. Olk and E. W. Randall. 2002. Multinuclear magnetic resonance analysis of two humic acid fractions from low land rice soils. *J. Environ. Quality* 31: 421-430.
34. Mangrich, A. S., A. M. Lobo, C. B. Tanck, F. Wypych, E. B. S. Toledo and E. Guimaraes. 2000. Criterious preparation and characterization of earthworm-compost in view of animal waste recycling. Part I: Correlation between chemical, thermal and FTIR spectroscopic analysis of four humic acids from earthworm-composted animal manure. *J. Brazilian Chem. Soc.* 11(2): 164-169.
35. Mathers, N. J., X. A. Mao, Z. H. Xu, P. G. Saffigna, S. J. Berners-Price and M. C. S. Perrera. 2000. Recent advances in application of 13C and 15N NMR spectroscopy to soil organic matter studies. *Aust. J. Soil Res.* 38:769-787.
36. Matthies, C., A. Griesshammer, M. Schmittroth and H. L. Drake. 1999. Evidence for involvement of gut-associated denitrifying bacteria in emission of nitrous oxide (N2O) by earthworms obtained from garden and forest soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 65:3599-3604.
37. Metzger, J. 1998. Growing plants with worm poop: Vermicompost as an amendment for soilless media. Ohio State University Floriculture Research Update, Vol. 5 (3), Ohio State University, Columbus.
38. Mitchell, A. 1997. Production of *Eisenia fetida* and vermicompost from feed-lot cattle manure. *Soil Biol. Biochem.*, 29(3/4): 763-766.
39. Ngo P.T., C. Rumpel, M. Dignac, D. Billou, T.T. Duc and P. Jouquet. 2011. Transformation of buffalo manure by composting or vermicomposting to rehabilitate degraded tropical soils. *Ecol. Eng.* 37: 269–276.
40. Pichler, M. and I. Kogel-Knabner. 2000. Chemolytic analysis of organic matter during aerobic and anaerobic treatment of municipal solid waste. *J. Environ. Quality* 29: 1337-1344.
41. Pullicino, D. S. 2002. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of municipal solid waste: a review. MSc. Thesis of Department of Chemistry, University of Malta.
42. Rechcigl, E. 1995. Soil amendments and environmental quality. Lewis publishers, Boca Raton, Fl.
43. Reusch, W. 2003. Infrared Spectroscopy. [Online] Available at: <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectroscopy/Infraerd/infrared.htm>
44. Sen, B. and T. S. Chandra. 2007. Chemolytic and solid-state spectroscopic evaluation of organic matter transformation during vermicomposting of sugar industry wastes. *Bioresour. Technol.* 98(8): 1680-1683.
45. Sing, A., & S. Sharma, 2002. Composting of a crop residue through treatment with micro organism and subsequent vermicomposting. *Bioresour. Technol.* 85: 107-111.
46. Skjemstad, J. O., D. C. Reicosky, A. R. Wilts and J. A. McGowman. 2002. Charcoal Carbon in U.S. Agricultural Soils. *SSSAJ* 66: 1249-1255.
47. Spaccini, R., D. Sannino, A. Piccolo, M. Fagnano. 2009. Molecular changes in organic matter of a compost amended soil. *Eur. J. Soil Sci.* 60: 287-296.
48. Tadič, J., I. Juranič and G. K. Moortgat. 2001. Photooxidation of N-Hexanal in air. *Molecules* 6: 287-299.
49. Taylor, B. R., D. Parkinson and F. J. Parsons. 1989. Nitrogen and Lignin Content as Predictors of Litter Decay Rates: A Microcosm Test. *Echol.* 70(1): 97-104.
50. Trautmann, N. M. and M. E. Krasny. 1997. Composting in the classroom. [Online] Available at: <http://cwwi.css.cornell.edu/chapter1.pdf>
51. Veeken, A. H. M., F. Adani, M. G. J. Nierop, P. A. De Jager and V. M. Hamelers. 2001. Degradation of biomacromolecules during high rate composting of wheat straw-amended feces. *J. Environ. Quality* 30: 1675-1684.
52. Vincelas-Akpa, M. and M. Loquet. 1997. Organic matter transformation in lignocellulosic waste product composted or vermicomposted (*Eisenia foetida* anderi): Chemical and 13C NMR spectroscopy. *Soil Biol. and Biochem.* 29: 751-758.

## Study of Structural Changes in Organic Matter During the Composting and Vermicomposting Production

K. Hashemimajd<sup>1</sup> and SH. Jamaati-e-Somarin<sup>2\*</sup>

(Received : May 17-2011 ; Accepted : Jan. 17-2012)

### Abstract

Composting and vermicomposting are two efficient methods to recycle organic wastes. In order to investigate the structural changes in organic matter during the composting and vermicomposting processes, cattle manure and filter-cake of sugar cane were incubated with and without earthworm's presence in a controlled temperature and moisture condition for 16 weeks. Compound samples were taken at 0, 8, and 16 weeks. Carbon, nitrogen and C:N ratio were measured by a CN analyzer apparatus. Solid samples were used for structural analysis using FTIR and solid state CP MAS <sup>13</sup>C NMR devices. C:N ratio was decreased with improving decomposition process. The C:N ratio was slightly elevated after 16 weeks of vermicomposting. Structural analysis with both spectroscopic methods showed a decrease of O-alkyl C and increase of aromatic and carboxylic functional groups. The analysis of samples with <sup>13</sup>C NMR showed that after 16 weeks, the percentage composition of O-alkyl filter-cake decreased from 41 percent in the first sample to about 33.1 percent. The amount of these compounds in manure samples decreased from 56.7 percent to 43.6 percent. Aromatic compounds in samples of raw filter-cake and manure increased from 12.5 and 13.5 percent to 16.4 and 18.7 percent, respectively. Percentage of carboxyl compounds increased, respectively, from 8.5 and 5.6 percent to 9.7 and 7.2% in the filter-cake and manure sample. Vermicomposts had higher content of aromatic groups compared to composts (In manure samples 18.7 instead of 17.1 percent). After 16 weeks of incubation the aromatic and carboxylic compounds slightly decreased in the vermicomposting process. Analysis of composts and vermicomposts with FTIR and <sup>13</sup>C NMR resulted in similar signals with the different frequency intensities. There was a suitable correlation ( $r=0.897^{**}$ ) among the spectroscopic methods in characterization of composts and vermicomposts.

**Keywords:** Manure, Sugarcane filter-cake, Vermicomposting, FTIR, NMR.

---

1. Dept. of Soil Sci., College of Agric., Mohaghegh Ardabili Univ., Ardabil, Iran

2. Dept. of Agron. & Plant Breed., College of Agric., Young Researchers Club, Islamic Azad Univ., Ardabil Branch, Ardabil, Iran.

\*: Corresponding Author, Email: jamaati\_1361@yahoo.com