

农村固体废弃物堆肥胡敏酸还原土壤 Fe³⁺ 矿物研究

付强¹ 袁野^{1,2} 崔嵩¹

(1. 东北农业大学水利与建筑学院, 哈尔滨 150030; 2. 黑龙江省水利水电勘测设计研究院, 哈尔滨 150080)

摘要: 堆肥胡敏酸作为农村固体废弃物资源化处置的重要产物,除具有保水保肥的功能外,还具有氧化还原特性。针对农村固体废弃物堆肥胡敏酸结构特性,进行了堆肥全过程胡敏酸结构演变对土壤 Fe³⁺ 矿物还原特性研究。结果表明,随堆肥进行,堆肥胡敏酸芳香化、腐殖化加剧,氧化还原功能基团、组分含量增加,可有效促进土壤 Fe³⁺ 矿物还原。醌基团是堆肥胡敏酸重要的氧化还原功能基团,堆肥中后期木质纤维素降解释放醌基团,经缩合作用与堆肥胡敏酸结合加速堆肥腐殖化进程,增强堆肥胡敏酸氧化还原性能,提升 Fe³⁺ 矿物还原能力。

关键词: 农村固体废弃物; 好氧堆肥; 胡敏酸; Fe³⁺ 矿物还原

中图分类号: X712 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)10-0202-07

Structure Evolution of Compost-derived HAs from Rural Solid Waste and Corresponding Reduction of Fe³⁺ Mineral from Soil

Fu Qiang¹ Yuan Ye^{1,2} Cui Song¹

(1. School of Water Conservancy and Civil Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. Heilongjiang Provincial Water Conservancy and Hydropower Survey and Design Institute, Harbin 150080, China)

Abstract: Low efficiency of resource utilization of rural solid wastes resulted in more and more serious environmental pollution in rural areas. As a significant resource approach of rural solid wastes, compost has been widely used. Compost-derived HAs as the important products of solid waste compost were confirmed to be redox recently. Whether compost-derived HAs were similar to natural HAs to be able to promote the reduction of Fe³⁺ mineral was unclear. The rural solid wastes compost continued 40 d in an indoor composting reactor. Physical and chemical indexes changes during composting confirmed the successful rural solid waste compost. Spectra results of compost-derived HAs indicated that the aromaticity, humification and content of redox functional groups of compost-derived HAs were all increased during composting, which would facilitate the reduction of Fe³⁺ minerals. Specific UV absorbance values of compost-derived HAs demonstrated that quinones were the main redox functional groups within compost-derived HAs, which were mainly derived from the degradation of lignocellulose in compost materials in middle- and later-stage compost. Then these quinones would combine with the compost-derived HAs which would accelerate the humification of compost-derived HAs, increase their redox properties and the reduction of Fe³⁺ minerals and facilitate the degradation of organic contaminants in soil.

Key words: rural solid waste; aerobic compost; HAs; Fe³⁺ mineral reduction

引言

我国农村地区固体废弃物产生量随着经济发展逐年增加,而较低的资源化利用率造成农村生态环

境严重恶化,污染问题日益突出^[1-4]。堆肥作为农村固体废弃物资源化处置的重要手段,不但可以有效降低固体废弃物随意处置所造成的环境污染,同时堆肥产物还可以作为有机肥料施入土壤,改善土

壤结构,增强土壤肥力^[5-7]。近年来研究人员发现,堆肥胡敏酸作为堆肥产物中的重要组分,除具有改善土壤结构功能外,还具有显著的氧化还原能力^[8-9]。厌氧条件下,堆肥腐殖酸(富里酸和胡敏酸)可有效促进柠檬酸铁、硝酸铁的还原,相比于堆肥富里酸,堆肥胡敏酸结构相对稳定,具有持续、稳定的 Fe^{3+} 还原能力^[10]。此外,有关研究表明,天然胡敏酸在胞外呼吸菌或氢气预还原条件下可以促进土壤中铁矿物的还原并释放 Fe^{2+} ^[10],而释放的 Fe^{2+} 可以与自然环境介质中赋存的有机质形成新的螯合物,加速促进自然环境介质中 Cr^{6+} 、 Mn^{4+} 和 U^{6+} ^[11] 等重金属类、氯代和硝基有机污染物^[12] 的还原转化。但堆肥过程胡敏酸有别于天然有机质,且堆肥过程其结构变化显著,堆肥胡敏酸是否具有类似于天然胡敏酸的氧化还原功能和组分尚待研究。

基于此,为探究堆肥过程胡敏酸结构演变对土壤 Fe^{3+} 矿物的还原能力,本文针对农村固体废弃物堆肥不同阶段胡敏酸,借助光谱学手段识别、分析堆肥不同阶段堆肥胡敏酸结构演变规律,同时选取水铁矿模拟土壤铁矿物,进行厌氧条件下堆肥不同阶段胡敏酸对土壤 Fe^{3+} 矿物还原能力研究,识别堆肥胡敏酸氧化还原功能组分,探明堆肥过程胡敏酸结构演变对土壤 Fe^{3+} 矿物还原的主要影响因素。

1 材料与方法

1.1 固体废弃物高温好氧堆肥

堆肥采用高温好氧堆肥工艺,堆肥原料包括农村厨余废弃物 10.5 kg,畜禽粪便(猪粪与牛粪按质量比 1:1 进行混合)9 kg,稻草及玉米秸秆 0.23 kg 以及堆肥微生物菌系 1.6 kg。堆肥为室内静态堆肥,环境温度维持 $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$,借助室内堆肥反应器(容积 34 L,尺寸(高×直径)400 mm×330 mm)进行,通气量控制在 $0.5 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{kg})$ 。堆肥共持续 40 d。堆肥样品依次采集于堆肥前期(1~4 d)、中期(12~15 d)和后期(37~40 d),按 5、10、25 cm 深度分别等量取样并混匀,一式 3 份,随即对样品进行冻干处理,并保存于 -20°C 冰箱以用于堆肥胡敏酸的提取及纯化。

1.2 堆肥胡敏酸提取

依据国际腐殖质协会(IHSS)标准方法对堆肥胡敏酸样品进行提取及纯化^[13],主要步骤为将 20 g(干质量)堆肥样品溶于 150 mL 胡敏酸提取液中(0.1 mol/L NaOH , $0.1 \text{ mol/L Na}_4\text{P}_2\text{O}_4$, 体积比 1:1),室温(20°C)震荡 24 h,离心($8\,000 \text{ r/min}$, 10 min)取上清液进行酸化(6 mol/L HCl , pH 值 2.0)静置 12 h,离心取絮状褐色沉淀,用超纯水冲洗沉淀直至冲洗

液无 Cl^- 检出,将沉淀冻干保存。

1.3 光谱测定方法

将堆肥胡敏酸冻干粉末溶于适量磷酸盐缓冲液(pH 值为 7)中,胡敏酸溶液样品溶解性有机碳含量(Dissolved organic carbon, DOC)通过有机碳(Total organic carbon, TOC)自动分析仪(MultinN/C2100TOC/TN)进行测定,样品在测定之前过 $0.22 \mu\text{m}$ 纤维滤膜。红外光谱测定采用 KBr 压片法通过日本日立红外光谱仪(Hitachi EPI)进行测定。固相 ^{13}C -核磁共振光谱(NMR)采用 AV-300 型光谱分析仪,频率为 12 kHz,三维荧光光谱采用日立公司 F-7000 型荧光光谱仪进行测定,发射光源为 150 W 氙灯,狭缝宽度 5 nm,光电倍增管电压 700 V,发射波长扫描范围为 280~550 nm,激发波长扫描范围为 200~450 nm,扫描速度为 $12\,000 \text{ nm/min}$ 。紫外吸收光谱采用尤尼柯 UV-4802 型紫外分光光度计测定,本试验计算 254、268、270、290、330、475 nm 处紫外吸光度共 6 种特征吸收值^[14-17]。

1.4 Fe^{3+} 矿物还原试验

将 15 mL 水铁矿悬浮液(铁质量浓度为 17.21 g/L)移至 50 mL 棕色厌氧瓶中,随即通氮气 20 min,以去除溶液中的氧气,通气完成后用胶塞和铝箔盖密封厌氧瓶,用 20 mL 注射器抽取 15 mL 堆肥胡敏酸溶液(50 mg/L)注入装有 15 mL 水铁矿悬浮液的厌氧瓶中,避光震荡培养 7 d,分别在反应的第 1、2、3、5、7 天测定反应液中 Fe^{2+} 浓度,液体样品转移试验在厌氧手套箱中进行,设置不含堆肥胡敏酸样品的空白对照(以 15 mL 超纯水代替胡敏酸样品),每组样品设 2 组平行对照以计算平均值和误差。

1.5 Fe^{2+} 测定

采用邻菲罗啉方法测定 Fe^{2+} 含量^[17]。具体步骤为:抽取 3 mL 反应液与 5 mL 邻菲罗啉溶液(1 g/L)反应 15 min 后用超纯水定容(25 mL),采用紫外分光光度计测定反应液 510 nm 处吸光度,并通过标准曲线法计算溶液中 Fe^{2+} 含量。

2 结果与分析

2.1 堆肥过程理化指标变化

高温好氧堆肥共持续 40 d,堆体温度呈先上升后下降趋势。如图 1 所示,堆肥过程共经历 3 个高温期,第 1 个高温期为堆肥 24~61 h,最高温度接近 70°C , 60°C 以上高温持续 48 h,可有效杀死堆肥物料中赋存的病原菌及杂草种子,达到高温好氧堆肥标准。第 2 个和第 3 个高温期持续时间相对较短,最高温度也依次降为 56°C 和 48°C 。短暂的第 2、3 个

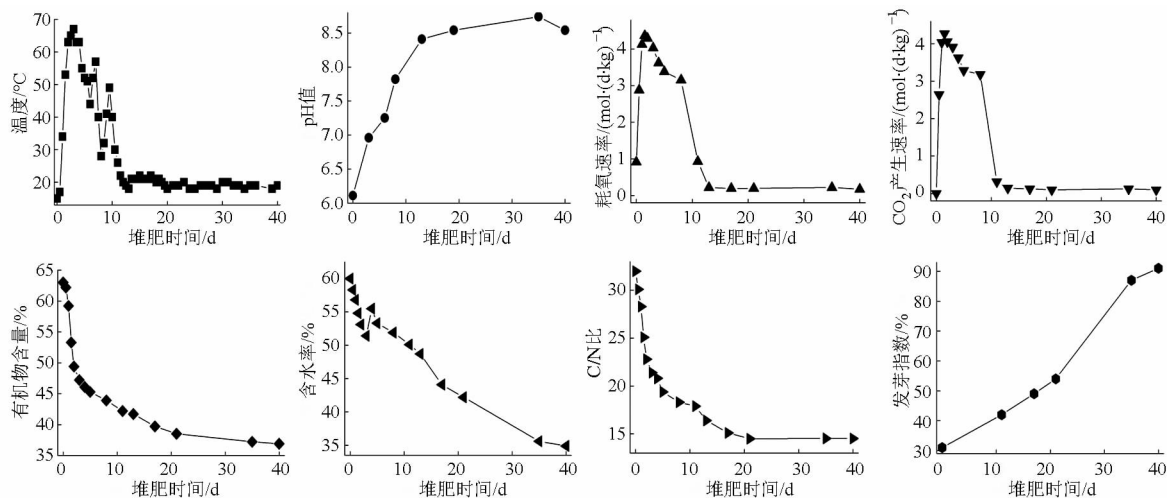


图1 堆肥过程理化指标变化

Fig.1 Physical and chemical indexes changes during composting

高温期表明,在堆肥的第1个高温期,堆肥物料中赋存的易降解有机质如小分子糖类、脂类和蛋白质被迅速降解,释放热能,堆体温度快速上升并维持较长时间高温期。第1个高温期后,堆体内部易降解有机质被大量消耗,堆体含水率显著降低,微生物活动减弱,致使堆体温度逐步下降,随即分别在堆肥的第3天和第8天对堆体进行翻堆和补水,相继引发了后续2次高温期。

堆肥过程 pH 值呈上升趋势并在堆肥中后期保持相对稳定。主要原因在于,堆肥前期堆体中小分子酸含量较高,致使 pH 值维持在 7 以下,随堆肥进行小分子酸被微生物降解消耗,堆体 pH 值逐步升高,堆肥后期微生物代谢活动减弱,堆体氧化还原条件相对稳定,理化反应逐渐平衡,堆体 pH 值趋于稳定。堆肥过程耗氧速率与 CO_2 产生速率变化较为一致,均随堆肥进行呈现先升高后降低的趋势,表明堆肥过程氧气的消耗主要源于微生物对有机质的降解,并经氧化呼吸传递链转化为 CO_2 排出。堆肥过程有机物含量、含水率和 C/N 比整体呈下降趋势,表明随堆肥进行,堆肥物料中有机质和水分被逐步消耗且堆肥高温期(2~7 d)下降速率明显高于堆肥中后期(8~40 d),并与耗氧速率和 CO_2 产生量呈负相关关系。堆肥第 5 天物料含水率有所升高,其主要原因是堆肥第 3 天的翻堆补水导致含水率上升。堆肥过程发芽指数呈逐步上升趋势,表明堆肥后期物料中赋存的稳定有机质如腐殖质等有利于种子萌发。

2.2 堆肥过程胡敏酸官能团结构演变

随着堆肥温度、pH 值、含水率、有机质含量和微生物群落结构等环境状态条件的变化,堆肥过程胡敏酸官能团类型及含量也呈规律性改变,如图 2(图中百分数表示每个特征峰强度占 9 个特征峰总强度

的百分比)所示。本研究应用傅里叶变换红外光谱,对堆肥过程胡敏酸官能团演变进行解析的结果表明,红外光谱 3301 cm^{-1} 处的特征吸收峰代表酚、醇和羧酸官能团中的 N—H 和 O—H 键震荡^[18]。由图 2 可知,堆肥前期赋存于酚、醇和羧酸中的 N—H 和 O—H 键相对含量较低,其特征峰强度比例约为 9%;至堆肥中期,该特征峰强度比例上升至 11%,表明堆肥胡敏酸中赋存的 N—H 和 O—H 键稳定性较好,不易被堆体中的微生物降解消耗。红外光谱 2925 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的特征峰分别代表 C—H 键和 CH_2 震荡^[18]。堆肥过程中这 2 个特征峰强度比例在堆肥前期较高,分别为 15% 和 12%,而堆肥中、后期则有所降低,分别为 11% 和 8%,表明赋存于堆肥胡敏酸的 C—H 键和 CH_2 稳定性较差,在堆肥过程中较易被堆肥微生物用作碳源而降解消耗;堆肥中、后期,微生物活动减弱,C—H 键和 CH_2 在堆肥胡敏酸中的相对含量也保持相对稳定。红外光谱 1710 cm^{-1} 和 1657 cm^{-1} 处特征峰分别代表 COO —和酮基中的 $\text{C}=\text{O}$ 。堆肥过程中这 2 个特征峰强度比例均呈现上升趋势,分别由堆肥前期的 14% 上升至 15% 和 16%,表明随堆肥进行,堆肥胡敏酸中 COO —和酮基团相对含量也呈上升趋势,胡敏酸芳香度加强。红外光谱 1454 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 处特征峰分别代表 γCH 和 $\nu\text{C}=\text{O}$ 。堆肥过程中、后期样品 4 种基团的强度比例高于堆肥前期,说明随堆肥进行,胡敏酸中不饱和键相对含量呈增加趋势,缩合度逐渐增加,结构趋于复杂。红外光谱 601 cm^{-1} 处特征峰代表 γNH_2 ,其强度比例在堆肥后期有所降低,表明堆肥后期,堆肥胡敏酸中的 γNH_2 可作为微生物代谢的营养源被降解消耗以维持微生物生长。但由于堆肥后期微生物群落结构简单,其降解过程相对缓慢,产能较低。

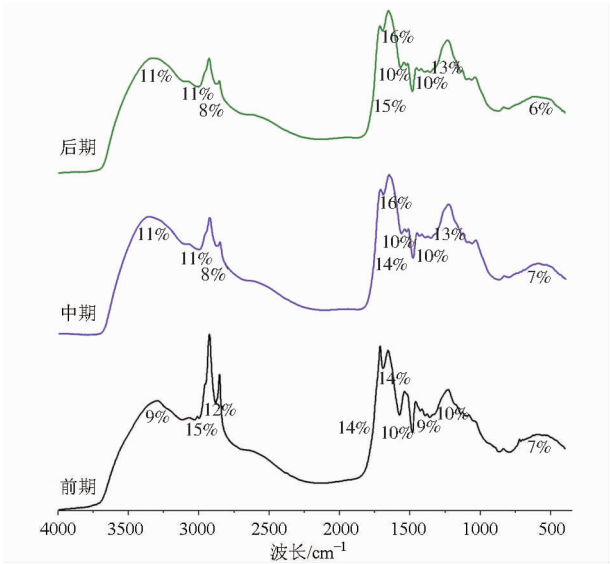


图 2 堆肥过程胡敏酸官能团演变

Fig. 2 Changes of functional groups within compost-derived HAs during composting

2.3 堆肥过程胡敏酸碳结构演变

堆肥过程氧化还原条件不断变化,有机质分解和合成作用同时发生,促使堆肥胡敏酸碳结构改变^[18]。为探究堆肥过程胡敏酸碳结构演变,本研究借助固相¹³C-NMR 光谱对堆肥过程胡敏酸碳结构变化进行分析。如图 3 所示,¹³C-NMR 光谱 14 ~ 39 ppm 区域代表胡敏酸烷基碳,堆肥过程其相对含量逐渐降低,表明堆肥过程胡敏酸烷基碳被逐步降解消耗或被转化为其他结构。核磁共振谱 50 ~ 60 ppm 区域代表 NCH 和 OCH₃^[18],堆肥后期其相对含量有所增加,表明堆肥胡敏酸 NCH 和 OCH₃结构较为稳定,微生物可利用性相对较弱;110 ~ 140 ppm 区域代表芳香碳结构,其相对含量在堆肥中、后期显著上升表明,随堆肥进行,芳香碳组分被逐步结合到堆肥胡敏酸分子中,致使堆肥胡敏酸芳香碳相对含量增加,芳香度上升。此外,芳香碳微生物可利用性较低,可稳定地存在于堆肥胡敏酸中,维持堆肥后期胡敏酸分子中的高芳香碳含量。核磁共振谱区域 164 ~ 185 ppm 代表 COO—和 N—C=O。核磁结果显示,堆肥中、后期胡敏酸样品不饱和键

相对含量增加,结构趋于复杂。

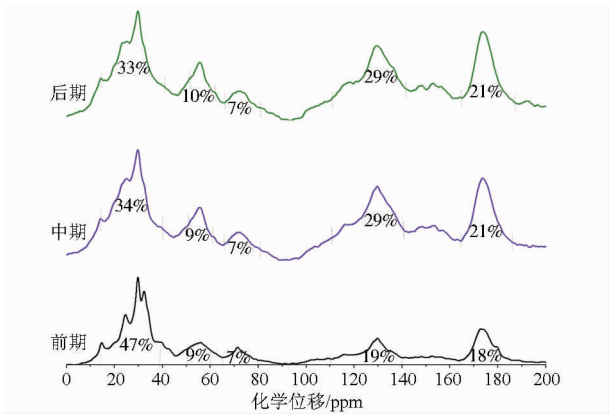


图 3 堆肥过程骨架碳结构演变

Fig. 3 Changes of skeleton carbon of compost-derived HAs during composting

2.4 堆肥过程胡敏酸荧光组分演变

堆肥胡敏酸具有多种功能组分,不同组分荧光特性存在一定差异。本研究借助三维荧光光谱对堆肥过程胡敏酸荧光功能组分演变进行探究。如图 4a(E_x 表示激发波长, E_m 表示发射波长)所示,堆肥前期胡敏酸以短激发/发射波长区域胡敏酸为主要组分,其特征荧光峰范围为 $E_x/E_m = (240 \sim 280 \text{ nm})/(400 \sim 520 \text{ nm})$ 属类胡敏酸荧光峰^[24]。该特征峰与陆源有机质胡敏酸特征峰较为接近,而陆源胡敏酸稳定性较强,表明堆肥前期生物稳定性较强的短激发/发射波长区域类胡敏酸可以在堆肥胡敏酸中稳定存在,是堆肥胡敏酸的主要功能组分。如图 4b 和 4c 所示,随堆肥进行,长激发/发射波长区域类胡敏酸 ($E_x/E_m = (300 \sim 400 \text{ nm})/(430 \sim 530 \text{ nm})$) 逐渐形成,同时其特征峰强度也随堆肥进行而逐渐加大,表明该类胡敏酸组分是堆肥后期胡敏酸的重要组分。但长激发/发射波长区域类胡敏酸在天然有机质中较为少见,该组分在堆肥中、后期逐渐形成,属堆肥胡敏酸特有组分,具有显著的荧光特性。此外,随堆肥进行,短激发/发射波长区域类胡敏酸特征峰强度也呈增加趋势,表明该组分含量在堆肥过程有所生成。堆肥胡敏酸荧光光谱变化说明堆肥过程胡敏酸腐殖化程度加剧,结构趋于复杂,

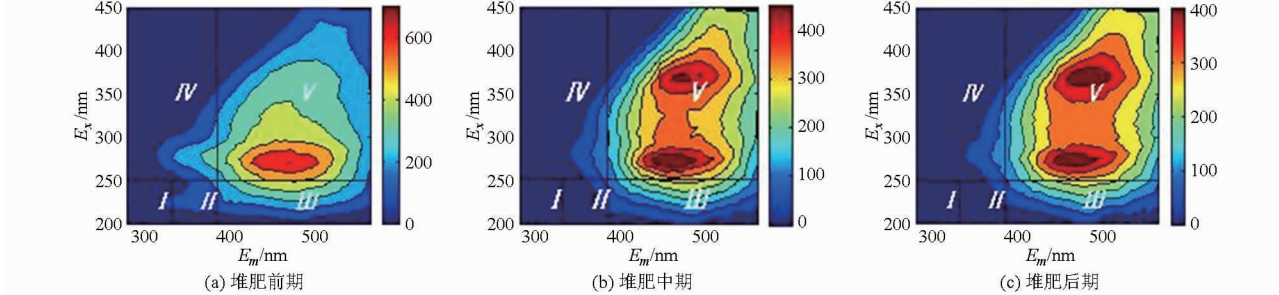


图 4 堆肥过程胡敏酸功能组分演变

Fig. 4 Changes of components within compost-derived HAs during composting

其化学性质及功能也会随之改变。

2.5 Fe³⁺ 矿物还原

厌氧条件下堆肥胡敏酸可促进土壤中 Fe³⁺ 矿物(水铁矿)还原,不同阶段胡敏酸样品由大到小依次为堆肥前期、堆肥中期、堆肥后期(图 5)。还原反应过程中,Fe²⁺ 浓度逐渐升高,在反应第 0~3 天上升速率较快,第 3~5 天上升较慢,至第 5~7 天维持稳定。潜在的原因是,堆肥胡敏酸含有多种氧化还原功能基团,部分基团携带有可传递的电子,具有氧化还原特性。厌氧条件下,Fe³⁺ 矿物可作为堆肥胡敏酸还原基团的电子受体接受电子生成 Fe²⁺。然而堆肥过程胡敏酸结构不断变化,氧化还原官能团类型和含量也随之改变,导致堆肥不同阶段胡敏酸样品还原 Fe³⁺ 矿物能力存在差异。相比于堆肥前期,堆肥中、后期样品 Fe³⁺ 矿物还原能力有显著升高,表明堆肥后期样品具有相对较强的还原能力。同时,本研究结果显示,堆肥中期样品与堆肥后期胡敏酸样品 Fe³⁺ 矿物还原能力差异并不显著,表明堆肥后期并不是 Fe³⁺ 还原功能组分的主要生成期,因此推断还原组分主要生成于堆肥中期。可能的原因是堆肥后期微生物代谢缓慢,胡敏酸合成前体种类及含量匮乏,导致还原功能组分合成缓慢,Fe³⁺ 矿物还原能力上升不显著。

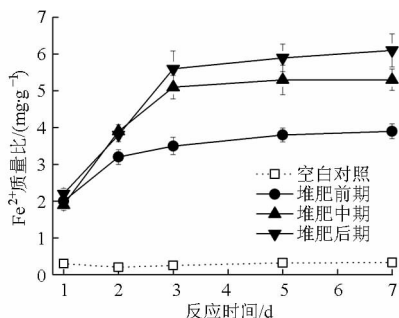


图 5 堆肥胡敏酸 Fe³⁺ 矿物还原

Fig. 5 Reduction of Fe³⁺ mineral by compost-derived HAs

2.6 堆肥过程胡敏酸电子转移功能基团演变对 Fe³⁺ 矿物还原的影响

已有研究显示,天然胡敏酸中主要包含 3 种氧化还原功能组分,其中 2 种为醌基组分,1 种为非醌基组分^[17]。醌基组分电子转移能力占胡敏酸总电子转移能力的 44%~79%,非醌基团占 21%~56%^[17]。为探究堆肥过程胡敏酸电子转移功能基团组成对 Fe³⁺ 矿物还原的影响,本研究借助紫外荧光光谱,选取 254、268、270、290、330、475 nm 处紫外吸光度等 6 种紫外特征吸收值解析堆肥过程胡敏酸氧化还原官能团组成及相对含量变化。如图 6 所示,随堆肥进行,胡敏酸醌基团含量呈现上升趋势,表明随堆肥进行,胡敏酸醌基团逐步增加,有利于促

进 Fe³⁺ 矿物还原。

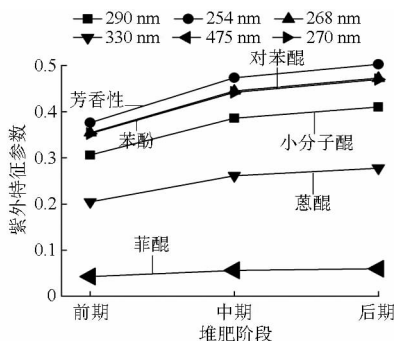


图 6 堆肥过程胡敏酸紫外特征参数变化

Fig. 6 Specific UV absorbance values change of compost-derived HAs

研究显示,腐植酸中的醌基物质主要来源于维管植物中木质素和纤维素降解^[23]。试验堆肥物料中含有稻草、玉米秸秆等调节剂,它们富含丰富的木质素和纤维素类物质,这些物质在堆肥前期较难降解,主要起调节堆体空气流通作用。但进入堆肥中后期,堆肥物料中的木质素和纤维素降解菌逐步演变为优势菌群,在它们的作用下,堆肥物料中的木质素和纤维素被逐步降解,醌基物质产生并释放。释放的醌基物质在微生物作用下又与堆体中的其他有机质相互结合形成类腐殖质物质,这些类腐殖质物质再经过一系列的氧化、缩合作用最终成为堆肥胡敏酸组分,致使堆肥中后期胡敏酸含量增加,腐殖化程度加剧,芳香性升高,醌基团含量增加,Fe³⁺ 矿物还原能力上升。

3 讨论

结合堆肥过程胡敏酸官能团结构演变规律及其对 Fe³⁺ 矿物还原能力影响发现,堆肥胡敏酸中醌基、酚羟基以及不饱和键含量的增加将提升其还原 Fe³⁺ 矿物的能力,这些基团主要源于维管植物木质纤维素的降解,因此,堆肥物料中木质纤维素类调节剂类型及含量将影响堆肥胡敏酸 Fe³⁺ 矿物还原能力,进而可以加速农田土壤中残留农药类污染物的降解转化^[36],对农田土壤修复和保水保肥具有重要意义。相比较而言,堆肥前期胡敏酸较高的 C—H 和 CH₂ 含量对胡敏酸的电子转移能力影响较小,但它们可以作为微生物生长代谢的碳源增强其新陈代谢,加速堆肥进程。同时,堆肥过程微生物群落演替同样对堆肥胡敏酸结构产生影响,部分微生物内含物或分泌物可以与堆肥胡敏酸结合形成特定胡敏酸组分,而其中赋存的氧化还原功能基团将有利于 Fe³⁺ 矿物的还原。

堆肥过程胡敏酸碳结构去脂肪化和芳构化同样有利于其对土壤中 Fe³⁺ 矿物的还原。RATASUK

等^[17]研究结果显示,腐植酸接受电子能力与其芳香性呈正相关关系,而高度脂肪化的有机质不具备电子转移能力。因此,堆肥过程胡敏酸骨架碳芳构化演变对其施入土壤后的环境效应具有积极作用。天然土壤中赋存的胡敏酸同样源于植物凋落物和生物有机质的去脂肪化和芳构化过程,但其过程较为漫长,因此堆肥可视为一种人类活动条件下快速的有机质腐殖化过程,具有较好的环境意义。

堆肥过程荧光组分演变进一步证实了堆肥过程胡敏酸腐殖化加剧趋势,结合 Fe^{3+} 矿物还原能力发现,堆肥胡敏酸腐殖化演变将提升其对 Fe^{3+} 矿物还原能力,而堆肥胡敏酸腐殖化主要与堆肥后期木质纤维素降解产物释放并与胡敏酸再结合有关,提升堆肥物料中木质纤维素类调节剂含量将有利于堆肥胡敏酸还原 Fe^{3+} 矿物。同时,荧光光谱显示,堆肥胡敏酸与天然陆源胡敏酸存在差异。堆肥前期胡敏酸组分与陆源胡敏酸较为接近,结构较为稳定。但堆肥后期,长激发/发射波长区域类胡敏酸物质逐步形成,且该组分具有较为可观的还原 Fe^{3+} 矿物能力。同时,本研究结果显示这种组分主要形成于堆肥中期,表明堆肥中期胡敏酸可能具有较为多样的氧化还原特性,其功能和环境效应值得进一步探究。

堆肥过程胡敏酸醌基团含量逐步上升,这主要归因于堆肥后期物料中木质素和纤维素组分降解而导致的醌基物质释放和类胡敏酸再加醌作用。堆肥过程胡敏酸醌基含量变化与其对 Fe^{3+} 矿物还原能力呈正相关关系,表明堆肥后期胡敏酸样品具有相对较高的 Fe^{3+} 矿物还原能力而堆肥中期胡敏酸氧化还原特性更具多样性。此外,现有研究证实,胡敏酸中的非醌基团同样具有可观的电子转移能力,占总电子转移能力的21%~56%^[17],而堆肥胡敏酸中醌基和非醌基团在总电子转移能力的比例以及其在堆肥过程中的变化规律仍鲜见报道。因此,揭示堆肥过程胡敏酸电子转移醌功能团和非醌功能团组成及含量变化对于优化农村固体废弃物堆肥,提升堆肥施入土壤环境效应具有重要意义。

4 结束语

针对农村固体废弃物堆肥胡敏酸结构特性,进行了堆肥全过程胡敏酸结构演变对土壤 Fe^{3+} 矿物还原特性研究。结果表明:农村固体废弃物堆肥胡敏酸可还原 Fe^{3+} 矿物,堆肥过程胡敏酸芳构化、腐殖化演变以及醌基、酚羟基含量增加有利于 Fe^{3+} 矿物还原。

参 考 文 献

- 1 张秀金,张燕妮. 农村固体废弃物处理现状和优化对策[J]. 科技导向,2013(29):341.
ZHANG Xiu Jin, ZHANG Yanni. Status and countermeasures of solid waste disposal in rural areas[J]. Science and Technology Guide, 2013(29):341. (in Chinese)
- 2 孙跃跃,汪云甲. 农村固体废弃物处理现状及对策分析[J]. 环境管理,2007(4):88-91.
SUN Yueyue, WANG Yunjia. Status and countermeasures of rural solid waste treatment[J]. Environment Management, 2007(4): 88-91. (in Chinese)
- 3 王瑞梅,张旭吟,张希玲,等. 农户固体废弃物排放行为影响因素研究——基于山东省农户调查的实证[J]. 中国农业大学学报:社会科学版,2015,32(1):90-98.
WANG Ruimei, ZHANG Xuyin, ZHANG Xiling, et al. Impact factors on rural solid wastes behavior[J]. Journal of China Agricultural University: Social Sciences Edition, 2015, 32(1): 90-98. (in Chinese)
- 4 杨松梅,何曼妮. 农村固体废弃物污染现状及其处理处置技术[J]. 农村经济与科技,2014,25(12):6-8.
YANG Songmei, HE Manni. Present situation of rural solid waste pollution and its treatment and disposal technology[J]. Rural Economy and Science-Technology, 2014,25(12): 6-8. (in Chinese)
- 5 GARCIA A J, ESTEBAN M B, MARQUEZ M C, et al. Biodegradable municipal solid waste: characterization and potential use as animal feedstuffs[J]. Waste Management, 2005,25(25):780-787.
- 6 FARRELL M, JONES D L. Critical evaluation of municipal solid waste composting and potential compost markets[J]. Bioresource Technology, 2009,100(19):4301-4310.
- 7 SILVA M, NAIK T R. Review of composting and anaerobic digestion of municipal solid waste and a methodological proposal for a mid-size city, sustainable construction truction materials and technologies [M]. Milwaukee, WI: University of Wisconsin-Milwaukee, 2007: 631-643.
- 8 AESCHBACHER M, GRAF C, SCHWARZENBACH R P, et al. Antioxidant properties of humic substances[J]. Environment Science & Technology, 2012,46(9):4916-4925.
- 9 KLÜPFEL L, PIEPENBROCK A, KAPPLER A, et al. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments[J]. Nature Geoscience, 2014,7(3):195-200.
- 10 SCOTT D T, MCKNIGHT D M, BLUNT-HARRIS E L, et al. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms[J]. Environment Science & Technology, 1998,32(19):2984-2989.
- 11 GU B, CHEN J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions[J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003,67(19):3575–3582.
- 12 KAPPLER A, HADERLEIN S B. Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants[J]. Environment Science & Technology, 2003,37(12):2714–2719.
- 13 STEVENSON F J. Humus chemistry-genesis, composition, reactions[J]. Journal of Geology, 1994, 135(2):129–130.
- 14 NISHIJIMA W, SPEITEL G E. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon[J]. Chemosphere, 2004,56(2):113–119.
- 15 CHIN Y, AIKEN G, OLOUGHLIN E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Environment Science & Technology, 1994,28(11):1853–1858.
- 16 PEURAVUORI J, PIHLAJA K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Analytica Chimica Acta, 1997,337(2):133–149.
- 17 RATASUK N, NANNY M A. Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances[J]. Environment Science & Technology, 2007,41(22):7844–7850.
- 18 QU X, XIE L, LIN Y, et al. Quantitative and qualitative characteristics of dissolved organic matter from eight dominant aquatic macrophytes in Lake Dianchi, China[J]. Environment Science Pollution Research, 2013,20(10):7413–7423.
- 19 LIES D P, HERNANDEZ M E, KAPPLER A, et al. *Shewanella oneidensis* MR–1 uses overlapping pathways for iron reduction at a distance and by direct contact under conditions relevant for biofilms[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2005,71(8):4414–4426.
- 20 MYERS C R, MYERS J M. Ferric iron reduction-linked growth yields of *Shewanella putrefaciens* MR–1[J]. Journal of Applied Bacteriology, 1994, 76(3):253–258.
- 21 MA C, ZHUANG L, ZHOU S G, et al. Alkaline extracellular reduction: isolation and characterization of an alkaliphilic and halotolerant bacterium, *Bacillus pseudofirmus* MC02[J]. Journal of Applied Microbiology, 2012,112(5):883–891.
- 22 DING Y, PENG N, DU Y, et al. Disruption of putrescine biosynthesis in *Shewanella oneidensis* enhances biofilm cohesiveness and performance in Cr(VI) immobilization[J]. Applied & Environment Microbiology, 2014,80(4):1498–1506.
- 23 JOHN W S, SUTTON R, SPOSITO G. Molecular structure in soil humic substances: the new view[J]. Environment Science & Technology, 2005,39(23):9009–9015.
- 24 AHMAD S R, REYNOLDS D M. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control[J]. Water Research, 1999,33(9):2069–2074.
- 25 COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996,51(4):325–346.
- 26 MARHUENDA-EGEA F C, MARTINEZ-SABATER E, JORDA J, et al. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix[J]. Chemosphere, 2007,68(2):301–309.
- 27 GU B, YAN H, ZHOU P, et al. Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation[J]. Environment Science & Technology, 2005,39(14):5268–5275.
- 28 JAFVERT C T, WOLFE L N. Degradation of selected halogenated ethanes in anoxic sediment-water systems[J]. Environmental Toxicology Chemistry, 1987,6(11):827–837.
- 29 ROBERTS L A, GSCHWEND P M. Interaction of abiotic and microbial processes in hexachloroethane reduction in groundwater[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1994,16(2):157–174.
- 30 姜杰,李黎,孙国新. 基于三维荧光光谱特征研究土壤腐殖质氧化还原特性[J]. 环境化学,2012,31(12):2002–2006.
JIANG Jie, LI Li, SUN Guoxin. Investigation of redox activities of soil humic acids using 3D excitation emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Environmental Chemistry, 2012,31(12):2002–2006. (in Chinese)
- 31 McCormick M L, BOUWER E J, ADRIAENS P. Carbon tetrachloride transformation in a model iron-reducing culture: relative kinetics of biotic and abiotic reactions[J]. Environment Science & Technology, 2002,36(3):403–410.
- 32 DUNNIVANT F M, SCHWARRENBACH R P. Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter[J]. Environment Science Technology, 1992,26(11):2133–2141.
- 33 GRAHAM A M, AIKEN G R, GILMOUR C C. Dissolved organic matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions[J]. Environment Science Technology, 2012,46(5):2715–2723.
- 34 HU H Y, LIN H, ZHENG W, et al. Oxidation and methylation of dissolved elemental mercury by anaerobic bacteria[J]. Nature Geoscience, 2013,6(9):751–754.
- 35 HU H Y, LIN H, ZHENG W, et al. Mercury reduction and cell-surface adsorption by *Geobacter sulfurreducens* PCA[J]. Environment Science & Technology, 2013,47(19):10922–10930.
- 36 XU Y, HE Y, FENG X L, et al. Enhanced abiotic and biotic contributions to dechlorination of pentachlorophenol during Fe(III) reduction by an iron-reducing bacterium *Clostridium beijerinckii* Z[J]. Science of the Total Environment, 2014,473–474:215–223.