DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140484

堆肥中亲水性有机物还原容量表征及影响因素研究

崔东宇¹² 何小松^{*12} 席北斗¹² 檀文炳¹² 袁 英¹² 高如泰¹²

¹(中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012) ²(中国环境科学研究院地下水与环境系统创新基地,北京 100012)

摘 要 还原容量(RC)是衡量水溶性有机物(DOM)还原特性的重要指标。分别取未腐熟和腐熟后筛分的 堆肥样品提取 DOM 并分离亲水性组分(HyI)作为电子供体及电子穿梭体,以 3 种不同形态的铁作电子受体 测定其还原容量。结果表明,对于 3 种形态的电子受体 $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$ 和柠檬酸铁(FeCit),腐熟筛分 后 HyI 的还原容量值分别为 15.88,13.41和 51.45 mmol e $^-$ /mol C,均大于未腐熟阶段的 HyI 还原容量值 13.45,11.77和 43.16 mmol e $^-$ /mol C。同时还发现不同电子受体对 HyI 的还原能力影响明显,FeCit 条件下 测得的 RC 值明显高于在 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $Fe(NO_3)_3$ 条件下的 RC 值。而且 HyI 的微生物还原容量低于本底还 原容量。通过紫外-可见光谱特征值(包括 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{280}$)、特征值比值(包括 A_{250}/A_{365} 和 A_{465}/A_{665})及面 积积分比值分析发现,芳香族、不饱和共轭双键结构、芳化度和有机质分子量都会对 HyI 氧化还原能力产生影 响;结合三维荧光光谱体积积分值及百分比分析发现,类腐殖质(包括类富里酸和类胡敏酸)相对含量是 HyI 还原容量主要影响因素。本研究为科学表征亲水性组分的氧化还原特性、揭示其在堆肥体系污染物降解转化 中的作用提供了科学依据。

关键词 亲水性组分;还原容量;紫外-可见吸收光谱;三维荧光光谱

1 引 言

生活垃圾堆肥化处理是我国目前采取的主要处理方式之一。堆肥过程是一种在微生物作用下发生 在水溶相中有机物的转化过程 因此 分析研究溶解性有机物(Dissolved organic matter ,DOM)的组成结 构及演变对表征有机质的转化和堆肥的稳定性具有重要意义^[1]。堆肥 DOM 通常是操作上的定义 ,它 是指物料经水浸提后 ,能通过 0.45 μm 滤膜、具有不同结构和分子量大小的有机物的连续体或混合体。 长期以来 ,有关 DOM 的研究集中于吸附与络合属性 ,重点是它对重金属和有机污染物迁移扩散的影 响^[2-4]。自 2007 年 Bauer 等^[5]首次提出了 DOM 作为氧化还原缓冲剂的概念 ,DOM 的氧化还原属性^[6] 逐渐成为研究热点。

腐殖质可以分为胡敏酸(Humic acids ,HA)、富里酸(Fulvic acids ,FA)和亲水性有机物(Hydrophilic organic matter ,HyI)3种组分^[7,8]。近年来,关于腐殖质氧化还原能力方面的研究主要集中于腐殖酸^[9,10],包括 HA和 FA等。相关研究表明,腐殖质的氧化还原功能除了来源其所含的醌基和半醌基外^[11,12],还有酚羟基^[13]和氨基^[14]。同时,腐殖质的芳香性结构^[15]和不同电子受体都会对其还原能力产生显著影响。还原容量(Reduction capacity ,RC)是衡量 DOM 还原能力的重要指标^[5],通过对 RC的测定与表征,有助于了解 DOM 在环境污染化学中的作用。

HyI 是典型的非均质性化合物,在不同堆肥时期其结构和性质有所不同^[17],对电子受体的还原能 力可能产生不同影响;然而能否利用测定的还原容量值客观评价亲水性有机物对污染物的还原转化尚 缺乏科学基础。本研究分别选取了不同电子受体,同步测定了堆肥两个不同时期 HyI 的还原容量,同时 结合了光谱学(包括紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱)和统计学(包括方差分析)研究方法,分析了 HyI 结构对其 RC 的影响。为科学表征亲水性组分的氧化还原特性、揭示其在堆肥体系中的作用提供理 论基础,为进一步有效利用堆肥产物对土壤重金属及有机污染物修复提供科学依据。

本文系国家杰出青年科学基金项目(No.51325804),中国博士后科学基金第52批面上项目(No.2012M520349),中央级公益性科研院所基本科研业务专项(No.2012GQ-14)

²⁰¹⁴⁻⁰⁶⁻⁰⁵ 收稿; 2014-09-22 接受

^{*} E-mail: hexs82@126. com

实验部分 2

2.1 仪器与试剂

使用 Analytik Jena Multi N/C 2100 型 TOC 分析仪(德国耶拿公司)测量其 DOM 浓度 以水溶性有机碳 (Dissolved organic carbon ,DOC) 表示。UNICO-2600A 紫外分光光度计(美国尤尼柯公司)。Hitachi F-7000 型荧光光谱仪(日本日立公司) 。柠檬酸铁(FeCit) 、Fe,(SO4) ゥ 和 Fe(NO3) ゥ(分析纯 国药集团) 。

2.2 样品制备

供试样品采于北京某生活垃圾堆肥厂。所收集的生活垃圾经机械分选挑出木头、砖块、玻璃等不可 堆肥物后,采用条垛式堆肥,供氧方式为机械翻堆,整个堆肥过程持续51天,其中一次发酵21天,二次 发酵 30 天。分别采集一次发酵高温期样品和二次发酵结束后筛分所得成品,依次编号 S_{1} 和 S_{2}_{2} 。

参照文献 [7_8]的分离和净化方法将堆肥样品中提取的腐殖质分离为 HA , FA 和 HyI ,并将 HyI 冻 干后保存。用超纯水将DOM的浓度稀释至DOC = 50 mg/L,得到HyI贮备液,避光冷藏备用。HyI贮备 液基本理化性质见表1。

2.3 还原容量的测定

取所制备好的 Hyl 溶液 20 mL, 分别加入 20 mL 0.5 mmol/L Fe, (SO₄)₃、1 mmol/L Fe(NO₃)₃ 和柠 檬酸铁(FeCit) 混合于100 mL 锥形 瓶中 遮光振荡 48 h 后 ,10000 r/min

表1 供试亲水性组分基本性质

Table 1 Basic properties of the hydrophilic organic fractions (HyI) samples tested

Sample I	oH Dissolve (mą	g/L) (mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
S ₁ 5.	38 2.	26 50.00	1.14	2.87
S ₂ 5.	33 2.	18 50.00	1.52	5.15

离心 采用注射针头取上清液测定 Fe^{2+} 。以只加入 $\operatorname{Fe}_2(\operatorname{SO}_4)_3$, Fe(NO₃)₃和 FeCit 处理为空白对照,并 扣除 Hyl 溶液中本底 Fe^{2+} 含量。 Fe^{2+} 的测定采用邻啡罗啉比色法^[17]。RC 根据还原产生 Fe^{2+} 需要的 电子量计算(生成 1 mol Fe^{2+} 需要 1 mol 电子),即单位为每摩尔碳的 HyI 所提供的电子量,用 mmol e⁻/mol C 表示。实验中所有处理均设3 个重复实验数据,剔除异常值后,采用 SPSS 17.0 和 Excel 2010 进行 S-N-K 方差分析。

2.4 菌株的培养

MR-1 菌的活化、传代和培养均在有氧条件下进行。使用 LB 培养基(10 g/L 蛋白胨 5 g/L 酵母膏, 10 g/L NaCl) 于室温下活化三代, 取生长至对数期(12 h) 的细菌离心(3000 r/h 30 min 4 ℃), 用碳酸盐 缓冲液(2.5 g/L NaHCO。和 2.5 g/L NaCl ,pH = 7.0) 清洗离心两次。配制无机培养液: 1500 mg/L NH₄Cl 600 mg/L NaH₂PO₄ ,100 mg/L CaCl₂ • 2H₂O ,100 mg/L KCl 2 mg/L MgCl₂ • 6H₂O 5 mg/L MnCl₂ •4H₂O 和1 mg/L NaMoO₄•2H₂O。将培养好的菌株移至无机培养液中,并加入碳酸盐缓冲液备用。后 续实验中 加入含有 MR-1 无机培养液 加入 5 mmol/L 乳酸钠作为营养源 按照 2.3 节测量还原容量。

2.5 紫外-可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱分析扫描波长范围为 200 ~ 700 nm,扫描间距为 1 nm,将待测 HyI 浓度(以 DOC 计)调节至 16.67 mg/L^[18]。测定 254 和 280 nm 处吸光度 A254 和 A280,计算 SUVA254 和 SUVA280 (SUVA = A × 100 / DOC)。测定各溶液在 250 和 365 nm 处的吸光度值(A250 和 A365),并计算 A250 / A365 值(即 A_2/A_3);分别测定各溶液在465和665nm处的吸光度值(记为 A_{465} 和 A_{665})并计算 A_{465}/A_{665} 值(即 A_4/A_6)。 2.6 荧光光谱

将待测 HyI 浓度(以 DOC 计) 调为统一值后进行测定 样品荧光光谱扫描参数如下: 三维荧光光谱: 激发波长 $\lambda_{ex} = 200 \sim 450 \text{ nm}$ 发射波长 $\lambda_{em} = 280 \sim 520 \text{ nm}$ 扫描速度设为 12000 nm/min。光谱扫完后, 采用荧光区域体积积分(FRI)的方法对 EEM 光谱进行定量分析,提取特征荧光参数^[19]。

3 结果与讨论

3.1 堆肥 HyI 的还原容量

采用了堆肥未腐熟阶段样品 S_1 和腐熟后筛分成品 S_2 作为电子供体 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 和 FeCit

作电子受体,发现相同实验条件下,堆肥腐熟前后的 HyI 组分还原容量有所差异,如图 1 所示,以 $Fe_2(SO_4)_3$ 作为电子受体时 S_2 还原容量为 15.88 mmol e $^-$ /mol C ,高于还原容量为 13.45 mmol e $^-$ /mol C 的 S_1 ,同样以 Fe (NO₃) $_3$ 和 FeCit 作电子受体时,腐熟阶段样品 S_2 还原容量为 13.41 和 51.45 mmol e $^-$ /mol C 均高于未腐熟阶段样品 S_1 还原容量 11.77 和 43.16 mmol e $^-$ /mol C $_3$ 种电子

受体的分析结果均表明: 腐熟筛分后 HyI 的还原容 量大于未腐熟阶段的 HyI 还原容量值。

采用 3 种 Fe³⁺ 化合物 Fe₂(SO₄)₃, Fe(NO₃)₃ 和 FeCit 在相同条件下,电子受体不同,导致 HyI 的还 原容量大小也有明显差异。如图 1 所示,对于供试 的堆肥两种不同阶段的 HyI,FeCit 条件下测得 RC 远 远高于以其它两种 Fe³⁺ 化合物作为电子受体条件下 测得的值,对于 Fe₂(SO₄)₃ 和 Fe(NO₃)₃ 两种电子受 体条件下,HyI 的还原容量相差不大;而 Fe₂(SO₄)₃ 条件下测得的 RC 略高于以 Fe(NO₃)₃ 作为电子受 体的测得值。结果表明,不同电子受体对 HyI 还原 容量影响显著,与文献[5]的报道结果一致。

采用 FeCit 所获得的 RC 差异值远高于其它两种 Fe³⁺化合物主要是由于 FeCit 独特的理化性质。据



图 1 不同堆肥阶段不同电子受体条件下还原容量 Fig. 1 Reduction capacity of the HyI obtained at different composting stage and determined by different electron acceptor

文献报道 在没有 HyI存在的条件下,一旦受到光照或溶液温度升高 FeCit,可以自身逐渐还原为亚铁 盐。由于其独特的性质,若选用 FeCit 作为电子受体测 HyI 还原容量时,需尽量控制反应在常温避光条 件下进行。采用 Fe₂(SO₄)₃、Fe(NO₃)₃和 FeCit 所获得的 RC 差异,还可能是由于三者氧化还原电位差 异,导致接受电子的能力不同^[20]。有文献认为有机物氧化还原特性主要通过螯合分子的内部电子传递 体现^[21,22]。当螯合作用形成的共用电子对较为稳定时,电子无法明显被金属离子一方俘获从而还原-螯 合和还原作用是即竞争又促进的两个过程^[23,24]:当螯合作用较强时,还原现象则减弱;而还原作用的产 生却又得益于螯合作用中形成的共用电子对。在 HyI和 Fe³⁺发生作用时,受配位体 Cit³⁻和伴随离子 SO₄²⁻, NO₃⁻的影响,Fe³⁺与 HyI 结合的紧密程度,以及 Fe³⁺与 HyI 中还原基团的亲和性均会影响 HyI 对 Fe³⁺的还原。

同时 ,HyI 与金属离子作用后空间结构的变化也可能导致 HyI 还原 Fe(NO₃) ₃ 较 Fe₂(SO₄) ₃ 的还原 容量(RC) 小。根据两相反应机理^[25] ,电子接受体除和 HyI 表面功能基团接触外 ,还会扩散进入 HyI 内 部与结合位点发生反应 ,使得 HyI 结构内部的排斥减小 ,HyI-FE 表观稳定系数降低 ,其结果一方面使得 内部金属离子螯合强度增加 ,同时也增加了外部金属离子进入 HyI 内部与还原基团发生作用的机 会^[26] 。又因为每 3 个 SO₄²⁻与 2 个 Fe³⁺结合 ,而每 3 个 NO₃⁻仅与 1 个 Fe³⁺结合^[5] ,从而无机阴离子干 扰反应较少 ,增加了 Fe₂(SO₄) ₃ 所提供的 Fe³⁺与 HyI 内部还原基团发生接触的机会 ,导致最终测定的 还原容量值偏高。

采用 Fe³⁺还原法获得 HyI 的 RC 值,受 Fe³⁺化合物种类影响,还原容量只是相对量,而非绝对量。 此外,如果采用 Fe³⁺还原法评估 HyI 对其它污染物(例如重金属和有机污染物等)还原,只能反映不同 HyI 的相对还原能力大小,而不能反映 HyI 对污染物的实际还原容量。因此,建议直接采用污染物做电 子受体来评价 HyI 对于该污染物的实际还原能力。

对于不同电子受体的条件下, HyI 虽然具有不同的还原容量,但是通过堆肥各个阶段达到腐熟并筛 分后得到堆肥产品的 HyI 的还原容量高于未腐熟阶段的样品。说明通过堆肥过程中结构和组分复杂的 变化,可以增大 HyI 的还原容量,增加堆肥的可利用性,利用其修复土壤的重金属污染具有重要的意义。 3.2 结合紫外-可见光谱比较堆肥不同阶段亲水性有机物还原容量

由于 HyI 是典型的非均质性化合物,其结构和组成存在较大差异,导致堆肥不同阶段样品 HyI 还原容量不同。本研究采用紫外-可见光光度法,分析堆肥不同阶段 HyI 氧化还原能力产生差异性的原因。

图 2 为不同堆肥时期 HyI 的紫外-可见吸收光谱曲线。堆肥 HyI 紫外吸收强度随波长的增加而呈降低 趋势,并且在 270 nm 附近出现一个吸收平台。已有的研究显示 270 nm 附近的吸收平台为腐殖质物质 中木质素磺酸及其衍生物的光吸收引起,并且随着腐殖质芳香族和不饱和共扼双键结构的增加腐殖质 物质单位摩尔紫外吸收强度增强^[27 28]。其中样品 S₂ 的紫外吸收强度明显高于 S₁,因此腐熟阶段 HyI 的紫外吸收曲线表明,随着堆肥过程中腐殖质物质芳香度和不饱和度增加,进而腐殖化程度增加,导致 堆肥 DOM 中含有的亲水性组分的还原容量增大。

亲水性组分的还原容量不同可能与 HyI 中的某些结构和功能基团有关。由表 2 可知未腐熟阶段样 品 S₁ 的 SUVA₂₅₄值为 0.94 腐熟后样品 S₂ 升高至 1.22 ,表明随着堆肥的进行芳香族和不饱和共轭双键 结构增多 ,这两种结构能够进一步形成酚羟基、羧基和醌基 ,导致样品 S₂ 还原容量高于 S₁。SUVA₂₈₀从 0.67 上升为 0.98 , A_2/A_3 比值从 7.38 下降至 6.37 ,二者均表明腐熟后堆肥样品中的 HyI 分子量增加 , 有机分子的结合形成了更多的自由电子,增强了 HyI 提供电子的能力; A_4/A_6 值呈现出上升趋势,由堆肥 前期的 2.11 变为堆肥结束时的 2.65 A_4/A_6 越小,芳香化程度越高,说明随着堆肥进行堆肥样品中的有 机质芳化度降低,而氧化还原能力相应升高。这与已有文献报道一致,进一步证实了 HyI 的还原容量与 芳香族和不饱和共轭双键结构含量正向相关,同时与有机质的分子量大小正相关;而与其芳香化程度负 相关。

表2 紫外-可见吸收光谱特征参数

Table 2	Characteristic	narameters	of UV	V-vis	absorn	tior
Table 2	Characteristic	Darameters	ULU V	$v - v_{1S}$	absorb	uon

样品 Sample	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₈₀	A_2 / A_3	A_4 / A_6	A _{3/2}	$A_{2/1}$
S1	0.94	0.67	7.38	2.11	0.06	2.53
S2	1.22	0.98	6.37	2.65	0.04	2.00

SUVA: Special UV absorbance.

还有研究表明,堆肥过程中物质组成及物质之间的转化也会对亲水性有机质的氧化还原能力产生影响。3 个相对重要区域的光谱被分配到第一个吸收带(A_1)、第二个吸收带(A_2)及第三个吸收带(A_3),分别对应波长 260 ~ 280 nm A60 ~ 480 nm 和 600 ~ 700 nm^[32]。其中 $A_{2/1}$ 反映了木质素和其它物质在腐



图 2 腐熟前后 HyI 紫外-可见吸收光谱曲线 Fig. 2 UV-visi spactra of HyI before and after composting

殖化开始的比例,以及其它物质开始转化时的含量; $A_{3/2}$ 指出了芳香性成分的压缩和聚合水平,并估计出 分子大小。通过对紫外-可见吸收光谱 3 个特征区间的面积积分比值可知 $A_{2/1}(A_{2/1} = A(A_2) / A(A_1))$ 由 2.53 降低为 2.00,说明未腐熟阶段含有木质素结构含量高于腐熟阶段,而且木质素提供电子能力低于 其分解产物。 $A_{3/2}(A_{3/2} = A(A_3) / A(A_2))$ 由 0.06 降低至 0.04,表明芳香性成分的压缩和聚合水平逐渐 减小,即芳化度降低,进一步导致 HyI 还原容量升高,这与之前对 A_4/A_6 讨论的结果一致。

3.3 结合三维荧光光谱比较堆肥不同阶段亲水性有机物还原容量

DOM 含有多种活性较高的荧光基团 在一定条件下能发射荧光 因此可利用荧光光谱学方法,进一步研究样品 S₂ 还原容量高于 S₁ 的影响因素。如图 3 所示 ,根据文献 [22],堆肥 DOM 的三维荧光光谱 可划分为 5 个区,I 区和 II 区与类蛋白物质有关,其激发波长/发射波长范围分别为 200 ~ 250 nm/ 280 ~ 325 nm 200 ~ 250 nm/325 ~ 375 nm ,III 区与类富里酸物质有关,其激发/发射波长范围为 200 ~ 250/375 ~ 550 nm ,IV 区与可溶性微生物降解产物有关,其激发/发射波长范围为 > 250/280 ~ 375 nm ,而 V 区与类胡敏酸物质有关,其激发/发射波长范围为 > 250/375 ~ 550 nm。

为进一步分析堆肥 DOM 的亲水性组分中与 Fe^{3+} 发生氧化还原反应的主要组分,本研究对比了给 Fe^{3+} 提供电子前后的三维荧光图,并对其体积积分值及百分比进行分析。表 3 显示,与未腐熟阶段相比,腐熟阶段的 HyI 三维荧光体积积分值均有所上升, I、II、II、II、IV和 V 区分别从 0. 20 × 10⁶, 0. 47 × 10⁶, 1. 61 × 10⁶, 1. 13 × 10⁶和 4. 69 × 10⁶上升为 0. 21 × 10⁶, 0. 95 × 10⁶, 4. 57 × 10⁶, 2. 74 × 10⁶和 14. 05 × 10⁶ au-nm²-[mg/L C],表明随着堆肥进行产生的具有荧光特性的 HyI 增多,相应的氧化还原能力增



图 3 堆肥不同阶段 HyI 还原 Fe³⁺ 反应前后三维荧光光谱图

Fig. 3 Excitation-emission matrix spactra of HyI under different conditions

(a) S_1 原始状态; (b) S_1 还原 Fe^{3+} 后; (c) S_2 原始状态; (b) S_2 还原 Fe^{3+} 后。

(a) The original state of S_1 ; (b) S_1 after reaction with Fe^{3+} ; (c) The original state of S_2 ; (b) S_2 after reaction with Fe^{3+} .

强。通过体积积分比例可知,Ⅲ和V区的体积积分比值由未腐熟阶段的19.7%和57.8%上升为20.3% 和62.4%,说明类富里酸物质和类胡敏酸物质是促使 HyI 还原容量增大的主要因素。

通过对比发现(见表 3),在未腐熟样品 S1 中 相比于未还原 Fe^{3+} 时 HyI 三维荧光光谱图的体积积 分值 与 $Fe_2(SO_4)_3$ 反应后, III、IV和V区体积积分值分别从 1.61×10⁶, 1.14×10⁶和 4.69×10⁶下降为 1.25×10⁶, 1.02×10⁶和 3.88×10⁶au-nm²-[mg/L C],而 I 区和 II 区体积积分值增大。说明与 Fe^{3+} 发 生氧化还原反应过程中类富里酸物质、可溶性微生物降解产物和类胡敏酸物质被消耗,生成了类蛋白物 质。进一步对比体积积分百分比发现,III和V区的体积积分百分比分别由 19.9%和 57.8%下降至 17. 8%和 55.0% 表明类富里酸物质和类胡敏酸物质是 HyI 与 Fe^{3+} 发生氧化还原反应的主要组分,这与之 前对腐熟前后的讨论结果相一致。

表3	亲水性组分三维荧光光谱区域体积积分定量分析。

Table 3	Regional	volume	integral	analysis	s of	excitation	-emission	matrix	fluorescence	spectra	of th	e Hy	/I sam	$_{\mathrm{ples}}$
												~ ;		

	样品 Sample	状态 State	光谱区域 Spectral region					
Item			Ι	П	Ш	IV	V	
	C1	а	0.20	0.47	1.61	1.14	4.69	
区域荧光体积积分值	51	b	0.32	0.58	1.25	1.02	3.88	
($\times 10^6$ /au-nm ² -[mg/L C])	62	а	0.21	0.95	4.57	2.74	14.05	
	52	b	0.22	0.89	3.59	2.56	12.90	
	C1	а	2.5%	5.8%	19.9%	14.0%	57.8%	
百分比	51	b	4.5%	8.2%	17.8%	14.5%	55.0%	
Percentage	52	а	0.9%	4.2%	20.3%	12.2%	62.4%	
	52	b	1.1%	4.4%	17.8%	12.7%	64.0%	

a: 原始状态 Original state; b: 氧化态 Oxidation state。

同样 腐熟阶段的样品 S2 ,相比于原始未还原 Fe³⁺时的 HyI 三维荧光光谱图的体积积分值 ,与 Fe₂(SO₄) ₃ 反应后仅有 I 区体积积分值略有上升 ,从 0. 21 × 10⁶ 上升至 0. 29 × 10⁶ au-nm²-[mg/L C]。

Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ和V区均呈现下降趋势,分别从0.95×10⁶,4.57×10⁶,2.74×10⁶和14.05×10⁶下降至 0.89×10⁶,3.592×10⁶,2.56×10⁶和12.90×10⁶ au-nm²-[mg/L C]。与未腐熟阶段样品相比,腐熟阶 段的类蛋白质也能参与氧化还原反应对 Fe³⁺进行还原。通过对比氧化还原反应前后体积积分百分比, 发现仅有Ⅲ区体积积分由反应前的20.3%下降至17.8%,其它区体积积分百分比均升高,说明腐熟阶 段的类富里酸物质是影响 HyI 还原容量的主要组成物质。

分析三维荧光图可知,未腐熟阶段的样品 S₁ 与 Fe³⁺发生氧化还原反应后三维荧光图变化明显,说 明物质结构改变程度高。相反,腐熟阶段的样品 S₂反应后荧光峰无明显变化,说明腐熟后的堆肥样品 中的 HyI 参与氧化还原反应结构和组成变化较小,电子穿梭特性保持稳定,电子循环能力强。对于进一 步利用堆肥 DOM 中的 HyI 的氧化还原特性修复土壤中的污染物具有重要意义。

3.4 微生物对堆肥 HyI 的还原容量影响

参照文献 [26] 将 DOM 还原容量分为本地还原容量(Native reducing capacity ,NRC) 和微生物还原 容量(Microbial reducing capacity ,MRC)。为研究加入微生物对 HyI 还原容量影响,采用 Fe(NO₃)₃ 作电 子受体,分别测定以下 3 种情况的 RC: a. 加入 HyI(所测结果为 NRC); b. 加入 MR-1; c. 加入 HyI 和

MR-1 的混合液(所测结果为 MRC)。结果表明,腐 熟阶段筛分后的样品的 NRC 要高于未腐熟阶段,这 个结果与之前相同。同时还发现,堆肥腐熟前后样 品的 MRC 都要低于 NRC,如图 4 所示,对于未腐熟 阶段 样 品 S₁,仅加入 HyI 测得的 NRC 值为 11.35 mmol e⁻/mol C,高于加入 MR-1 和 HyI 测得的 MRC 值(9.51 mmol e⁻/mol C),也高于仅加入 MR-1 时的还原容量 8.20 mmol e⁻/mol C;对于腐熟筛分后 的样品 S₂ 有同样的规律是,NRC 值为 13.54 mmol e⁻/mol C 高于 MRC 值(9.98 mmol e⁻/mol C),也高 于仅加入 MR-1 时的还原容量 8.52 mmol e⁻/mol C。

文献 [34] 报道, DOM 具有电子穿梭特性, 在微 生物存在的条件下, 一方面其可以作为电子受体, 接





Fig. 4 Microbial reducing capacity of HyI at different stage of composting

受来自微生物分解有机物这一过程所产生的电子,另一方面又能作为电子供体,将所得的电子转移给 Fe³⁺,如此反复,进而促进微生物对重金属的还原。而在本研究中 MRC 却普遍要低于 NRC,主要是由 于 HyI 结构和组成上的特殊性。与胡敏酸和富里酸不同,HyI 主要由低分子量的游离氨基酸、糖类、有 机酸和蛋白质等物质组成,本身就是一种碳源,可以作为电子供体被微生物利用^[35]。如图 5 所示,微生



图 5 微生物存在条件下 HyI 还原容量测定机理示意图

Fig. 5 Sketch of the mechanism for determination of HyI reduction capacity with microorganism

物得到电子后,在进行有氧呼吸的过程中将一部分电子与氧气结合,同时由于微生物对 HyI 的利用,破 坏了 HyI 本身结构,使其无法继续作为电子穿梭体促进微生物对 Fe³⁺的还原,即使有部分电子没有与 氧气结合,也无法通过 HyI 的电子穿梭特性促进微生物对重金属的还原,减少了 Fe³⁺结合电子的量。

通过对比亲水性组分的 NRC 和 MRC 可知 在复杂的堆肥体系中,在大量微生物存在的条件下,有 氧和无氧交替存在的情况下,HyI 既可以作为电子穿梭体加快微生物对重金属的还原,也可以作为电子 供体 ,向微生物和其它污染物提供电子。所以 ,控制氧气量可以有效提高堆肥产物修复受污染的土壤的 利用效率。

4 结 论

HyI 由小分子量的物质组成,可以作为电子供体被微生物利用。同时 HyI 具有类腐殖质结构,含有 醌基、半醌基和酚羟基等官能团,可以作为电子穿梭体促进微生物对重金属的还原。腐熟堆肥样品 HyI 芳香族和不饱和共轭双键结构增多,有机质的分子量增大,导致堆肥 HyI 的还原容量增大;堆肥腐熟后 HyI 中类富里酸和类胡敏酸物质的增多是促使 HyI 还原容量增大的主要因素。腐熟堆肥产品 HyI 的还 原容量高于未腐熟阶段的样品,同时腐熟堆肥样品中的 HyI 参与氧化还原反应后其结构和组成变化较 小 电子穿梭特性稳定,电子循环能力强。上述特性对于利用堆肥 HyI 的氧化还原特性修复土壤重金属 及其它污染物具有重要意义。

References

- 1 Kalbitz K , Solinger S , Park J H , Michalzik B , Matzner A. Soil Sci. , 2000 , 165(4): 277 304
- 2 Kappler A , Haderlein S B. Environ. Sci. Technol. , 2003 , 37(12): 2714-2719
- 3 Dunnivant F M , Schwarzenbach R P , Macalady D L. Environ. Sci. Technol. , 1992 , 26(11): 2133 2141
- 4 HA Xiao-Song , YU Jing , XI BAi-Dou , JIANG Yong-Hai , ZHANG Jin-Bao , LI Dan , PAN Hong-WAi , LIU Hong-Liang. Spectrosc. Spect. Anal. , 2012 , 32(9): 2528 – 2533

何小松, 于静, 席北斗, 姜永海, 张进保, 李丹, 潘红卫, 刘鸿亮.光谱学与光谱分析, **2012**, 32(9):2528-2533

- 5 Bauer M , Heitmann T , Macalady D L , Blodau C. Environ. Sci. Technol. , 2007 , 41(1): 139-145
- 6 Lovley D R , Coates J D , Blunt-Harris A L , Phillips A J , Woodward J C. Nature , 1996 , 382(6590): 445 448
- 7 Thurman A M , Malcolm R L. Environ. Sci. Technol. , 1981 , 15(4): 463-466
- 8 Christensen J B , Jensen D L , Grøn C , Filip Z , Christensen T H. Water Res. , 1998 , 32(1): 125 135
- 9 Andre C , Choppin G R. Radiochim. Acta , 2000 , 88(9/11): 613-618
- XU Li-Na, LI Zhong-Pei, CHA Yu-Ping. Environmental Science, 2009, 30(1): 221-226
 徐丽娜,李忠佩,车玉萍.环境科学, 2009, 30(1): 221-226
- 11 Scott D T, McKnight D M, Blunt-Harris A L, Kolesar S A, Lovley D R. Anviron. Sci. Technol., 1998, 32(19): 2984-2989
- 12 Struyk Z , Sposito G. Geoderma , 2001 , 102(3): 329 346
- 13 Royer R A , Burgos W D , Fisher A S , Richard F U , DempsAy B A. Anviron. Sci. TAchnol. ,2002 , 36(9): 1939 1946
- 14 Serudo R L, de Oliveira L C, Rocha J C, Paterlini W C, Rosa A H, da Silva H C, Botero W G. Geoderma, 2007, 138(3): 229-236
- 15 Chen J, Gu B, Royer R A, Burgos W D. Sci. Total Environ. , 2003, 307(1): 167-178
- 16 FANG Fang, LIU Guo-Qiang, GUO Jin-Song, LIU Zhi-Ping. Environm. Ental. Science, 2009, 30(3): 834-839 方芳, 刘国强, 郭劲松, 刘智萍. 环境科学, 2009, 30(3): 834-839
- 17 Determination Methods for Examination of Water and Wastewater. Chinese Environment Science Prass, 2002: 368-370 水和废水监测分析方法. 中国环境科学出版社, 2002: 368-370
- 18 LI Ming-Xiao, HE Xiao-Song, LIU Jun, XI Bei-Dou, ZHAO Yue, WEI Zi-Min, JIANG Yong-Hai, SU Jing, HU Chun-Ming. Spectrosc. Spect. Anal., 2010, (11): 3081-3085 李鸣晓,何小松,刘骏,席北斗,赵越,魏自民,姜永海,苏婧,胡春明.光谱学与光谱分析, 2010, (11): 3081-3085
- 19 Chen W , Westerhoff P , Leenheer J A , Booksh K. Environ. Sci. Technol. , 2003 , 37(24): 5701 5710
- 20 Peretyazhko T, Sposito G. Geoderma, 2006, 137(1): 140-146
- 21 Allard B , Arsenie I. Water Air Soil Poll. , 1991 , 56(1): 457 464
- 22 Yang Y, Liang L, Wang D. J. Environ. Sci., 2008, 20(9): 1097-1102
- 23 Gu B , Bian Y , Miller C L , Dong W , Jiang X , Liang L Y. P. Natl. Acad. Sci. , 2011 , 108(4): 1479 1483
- 24 Rocha J C , Sargentini Jr ÉZara L F , Rosa A H , dos Santos A , Burba P. Talanta , 2003 , 61(5): 699 707

- 25 Österberg R , Wei S , Shirshova L. Acta Chem. Scand. , 1999 , 53: 72 80
- 26 WANG Qiang, WEI Shi-Qiang. J. Environ. Sci. -China, 2006, 26(1): 118-123
 王强,魏世强.环境科学学报, 2006, 26(1): 118-123
- 27 Peuravuori J , Pihlaja K. Environ. Int. , 1997 , 23(4): 441-451
- 28 Chin Y P, AikAn G, OLoughlin A. Environ. Sci. Technol. , 1994, 28(11): 1853-1858
- 29 Albrecht R, Le Petit J, Terrom G, Périssol C. Bioresource Technol. , 2011, 102(6): 4495-4500
- 30 Hernandez M A, Newman D K. Cmls-Cell Mol. Life Sci. , 2001, 58(11): 1562-1571
- 31 Gorby Y A, Yanina S, McLAan J S, Rosso K M, Moyles D, Dohnalkova A, Beveridhe T J, Chang I S, Kim B H, Kim K S, Culley D A, Reed S B, Romine M F, Saferini D A, Hill A A, Shi L, Alias D A, Kennedy D W, Pinchuk G, Watanabe K, Ishii S, Logan B, Nealson K H, Fredrickson J K. P. Natl. Acad. Sci. , 2006, 103(30): 11358 11363

Characterization and Investigation of Reduction Capacity of Hydrophilic Organic Matter from Compost and its Influence Factors

CUI Dong-Yu¹², HE Xiao-Song^{*12}, XI Bei-Dou¹², TAN Wen-Bing¹², YUAN Ying¹², GAO Ru-Tai¹²

¹ (State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment,

Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

 $^{-2}$ (Innovation base of Ground Water & Environmental System Engineering ,

Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract Reduction capacity (RC) is an important index to evaluate the redox ability of dissolved organic matter. In order to determine the RC, hydrophilic organic fractions (HyI) isolated from dissolved organic matter extracted from the uncomposted and composted samples were used as electron donators and mediators, and three kinds of irons were chosen as electron acceptors. The results showed that , the RC values from the composted sample were 15.88 , 13.41 and 51.45 mmol e $^-$ /mol C for the electron acceptors Fe₂(SO₄)₃ , Fe(NO₃)₃ and FeCit, respectively, which were higher than the corresponding values (13.45, 11.77 and 43.16 mmol e⁻/mol C) from the uncomposted sample. The electron acceptor type shows a dramatic influence on the RC value of HyI. The RC value determined by FeCit was obviously higher than that measured using $Fe_2(SO_4)_3$ and $Fe(NO_3)_3$, and the microbial reducing capacity of the HyI was lower than the corresponding native reducing capacity. By analyzing the special absorbencies (SUVA254 and SUVA280), absorbance ratios $(A_2/A_3$ and $A_4/A_6)$ and integrated area from UV-vis spectra, it can be found that the RC was affected by aromatic degree, unsaturated conjugated structure, and molecular weight. Excitation-emission matrix spectra coupled with regional integration analysis showed that the relative content of humic-like substances (humiclike acids and fulvic-like acids) was the main factor influencing the RC value of HyI. The results obtained can be used to characterize the redox properties of HyI, and reveal its role in the transformation and degradation of pollutants during composting.

Keywords Hydrophilic organic fractions; Reduction capacity; Ultraviolet-visible absorption spectra; Excitation-emission matrix fluorescence spectra

(Received 5 June 2014; accepted 22 September 2014)

The work was supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 51325804)