

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序	陈卫平 (4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展	陈卫平, 张炜铃, 潘能, 焦文涛 (4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究	潘能, 侯振安, 陈卫平, 焦文涛, 彭驰, 刘文 (4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析	潘能, 陈卫平, 焦文涛, 赵忠明, 侯振安 (4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟	王美娥, 陈卫平, 焦文涛 (4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究	王巧环, 陈卫平, 王效科, 任玉芬, 张烨 (4127)
北京市再生水的公众认知度评估	张炜铃, 陈卫平, 焦文涛 (4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究	陈鹏飞, 张蕾, 权建农, 高扬, 黄梦宇 (4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染源研究	王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华, 楼晟荣, 乔利平 (4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究	张军科, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估	张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛 (4167)
稻草烟中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素	刘刚, 孙丽娜, 李久海, 徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性	胡志远, 李金, 谭丕强, 楼狄明 (4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应	隆茜, 周菊珍, 孟颖, 达良俊 (4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征	杨平, 仝川, 何清华, 黄佳芳 (4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响	刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅 (4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异	孔祥胜, 祁士华, 孙蓓, 黄保健 (4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究	马万里, 刘丽艳, 齐虹, 白杨, 沈吉敏, 陈忠林, 李一凡 (4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源	周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 吕金刚, 许世远, 潘琪 (4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源	周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 王璐, 许世远, 潘琪 (4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估	武江越, 刘征涛, 周俊丽, 高富 (4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究	裴芳, 罗泽娇, 彭进进, 祁士华 (4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征	刘庚, 郭观林, 南锋, 魏文侠, 李发生, 毕如田 (4256)
太原市污灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析	廖小平, 张彩香, 赵旭, 向青清, 李佳乐 (4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价	吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 周婕成, 韩景超 (4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 贺蓓 (4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究	张伟, 张洪, 单保庆 (4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征	秦延文, 张雷, 郑丙辉, 曹伟 (4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征	朱国锋, 蒲焘, 何元庆, 王培震, 张建龙, 张宁宁, 辛惠娟 (4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究	周露洪, 谷孝鸿, 曾庆飞, 毛志刚, 高华梅, 孙明波 (4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究	沈清清, 彭谦, 赖泳红, 纪开燕, 韩秀林 (4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为	肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 秦潼, 王东升, 冯金荣, 许光 (4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究	孙荣国, 毛雯, 马明, 张成, 王定勇 (4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究	李时银, 李小荣, 朱怡苹, 朱江鹏, 王国祥 (4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究	陈超, 赵倩, 封莉, 张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究	王夏琳, 李睿华 (4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究	郭磊, 贾永刚, 付腾飞, 刘晓磊, 赵战坤 (4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究	谢杰, 王哲, 吴德意, 李春杰 (4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测	季军远, 邢雅娟, 郑平 (4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究	王振, 刘超翔, 李鹏宇, 董健, 刘琳, 朱葛夫 (4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氮水处理	庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 陈冬, 谢晶晶 (4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究	钟晨宇, 叶杰旭, 李若愚, 陈胜, 孙德智 (4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究	季雪元, 王毅力, 冯晶 (4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中降解的影响	宋宁慧, 单正军, 石利利, 郭敏, 许静, 孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究	陈广银, 郑正, 常志州, 王海芹, 叶小梅 (4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为	王兴润, 农泽喜, 王琪 (4412)
国家大气污染物排放标准体系研究	江梅, 张国宁, 张明慧, 邹兰, 魏玉霞, 任春 (4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨	毕岑岑, 王铁宇, 吕永龙 (4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析	傅国伟 (4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录	(4434)
《环境科学》征订启事(4099)	《环境科学》征稿简则(4166)
信息(4180, 4219, 4225, 4275)	编辑征稿通知(4172)

碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究

陈广银^{1,2}, 郑正^{3*}, 常志州¹, 王海芹⁴, 叶小梅¹

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏省农业废弃物资源化工程技术研究中心, 南京 210014; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 4. 江苏省农业环境监测与保护站, 南京 210036)

摘要: 以互花米草厌氧发酵后的沼渣为原料, 采用紫外扫描、FTIR、XRD、¹H-NMR、¹³C-NMR 和其他一些常规分析手段研究了 5% NaOH 溶液固态处理前后, 互花米草沼渣的物质结构、物质组成以及水浸提液理化特性的变化。结果表明, 经 5% 的 NaOH 溶液处理 48 h 后, 互花米草沼渣的骨架结构并未受到破坏, 只是某些官能团的结构受到破坏; 碱处理后, 互花米草沼渣中木质素碎片化, 木质素的芳香环结构受到不同程度的破坏, 但木质素含量稍有增加; 碱处理破坏了互花米草沼渣中纤维素的结晶结构, 形成可被厌氧微生物破坏的类似结晶区结构, 结晶区的比例增加, 纤维素相对含量增加; 碱处理后, 互花米草沼渣中羧酸盐破坏严重, 沼渣中羧基碳含量降低, 烷烃类物质也受到一定的破坏, 半纤维素相对含量降低; 碱处理后, 互花米草沼渣中烷基碳和芳香碳含量均降低, 烷氧碳含量增加, 芳香度降低, 表明碱处理后互花米草沼渣的脂肪族特性增强, 可生物降解性能提高。

关键词: 互花米草沼渣; 碱后处理; 理化特性; 木质纤维结构; 沼气

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4406-06

Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested *Spartina alterniflora*

CHEN Guang-yin^{1,2}, ZHENG Zheng³, CHANG Zhi-zhou¹, WANG Hai-qin⁴, YE Xiao-mei¹

(1. Jiangsu Agricultural Waste Treatment and Recycle Engineering Research Center, Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 4. Jiangsu Agro-Environmental Monitoring and Protection Station, Nanjing 210036, China)

Abstract: Alkaline treatment is widely used for improving biogas production for lignocellulosic materials. This study was conducted to investigate the effect of alkaline treatment on physicochemical property of digested *Spartina alterniflora* (DSA). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray diffraction patterns, proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR), solid-state ¹³C-NMR Spectroscopy and some general indicators were used to analyze changes of the lignocellulosic structure and composition of NaOH-treated digested *Spartina alterniflora*. The results showed that, after NaOH treatment, surface lignin and some carbohydrate were destructed into lignin fragment, organic acids and some other small molecular organic matter, but the skeleton structure of lignin and cellulose of DSA were not destructed significantly. The crystalline of cellulose of DSA was transferred into biodegradable forms and content of crystalline of DSA and cellulose were increased after NaOH treatment. The results of ¹³C-NMR showed that methyl (CH₃) and carboxylic C(COOH) groups of DSA were decomposed significantly.

Key words: digested *Spartina alterniflora*; alkaline post-pretreatment; physicochemical property; lignocellulosic structure; biogas

互花米草 (*Spartina alterniflora*) 广泛分布于我国除台湾岛和海南岛外的沿海省份, 已被国家环保部列为外来入侵物种。将互花米草厌氧发酵产沼气, 是互花米草资源化利用的有效途径之一, 其单位干物质 (total solid, TS) 产气量达 250 mL·g⁻¹^[1], 与一般农业秸秆相当^[2,3]。但是, 前期研究发现^[4,5], 互花米草直接发酵产沼气的厌氧生物转化率偏低, 大多在 30% ~ 40%, 厌氧发酵后产生大量沼渣, 沼渣中纤维素、半纤维素含量之和达 50% 以上, 仍具有较高的产气潜力^[6]。

碱处理是目前使用最多且已规模化应用的预处理方式, 但是, 由于互花米草自身较高含量的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 等, 碱预处理易造成金属阳离子含量过高抑制产气^[6]。根据互花米草的特点, 提出了碱后处理的模式, 即将收获的互花米草简单切碎后直接厌氧发酵产沼气, 发酵后的沼渣用碱液处理后接种进

收稿日期: 2012-02-16; 修订日期: 2012-05-03

基金项目: 农业部公益性行业 (农业) 科研专项 (200903011-01)

作者简介: 陈广银 (1981 ~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为生物质能, E-mail: chengy522@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: zzhenghj@fudan.edu.cn

行二次发酵. 与传统的碱预处理相比, 碱后处理具有以下优点: ①碱后处理的对象为沼渣, 厌氧发酵后互花米草 TS 质量损失了 50% 左右, 碱处理工作量和碱用量减少 50% 左右; ②一次发酵过程中, 互花米草表层的碳水化合物、粗蛋白等被分解利用, 木质素、结晶的纤维素裸露出来, 进行碱处理的效果更好; 碱预处理时, 由于互花米草表层有一些碳水化合物、单宁等物质, 这类物质会消耗 NaOH 中的 OH^- , 降低碱处理的效果; ③互花米草厌氧发酵后的沼渣中, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等离子含量大幅降低, 进行碱后处理后发酵出现金属离子抑制产气的可能性降低. 作者前期以稻草为原料, 对碱预处理和碱后处理后厌氧发酵产气进行了初步研究, 结果表明, 碱后处理和碱预处理稻草的累积产气量相当, 但碱用量减少了 50%^[7]; 罗艳等^[8]研究显示, 以 4%、6% 和 8% 的 NaOH 溶液处理后互花米草沼渣 TS 产气量分别为 262、276 和 282 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 甲烷含量分别为 72%、72% 和 69%; 作者前期研究互花米草高温干发酵后沼渣的厌氧产气潜力时, 也得出类似结果^[9]. 从目前碱后处理已有的研究结果看, 碱处理后, 沼渣的厌氧发酵性能良好, 说明碱后处理对沼渣中木质纤维结构破坏的效果很好. 但是, 由于碱后处理的对象为厌氧发酵后的沼渣, 沼渣中易分解有机物含量较低, 而木质素和结晶的纤维素含量较高, 对其进行碱后处理时物质结构和官能团的变化是否与碱预处理相同, 目前还未见这方面的研究报道.

本研究以互花米草厌氧发酵后的沼渣为原料, 通过 NaOH 固相处理的方式, 结合紫外扫描、 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR、XRD、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等现代分析手段, 对碱后处理前后互花米草沼渣理化特性和物质结构的变化进行了较系统的研究, 以期互花米草沼渣工程化提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

互花米草为 2009 年 8 月取自江苏省大丰市川东闸海滩, 在互花米草 TS 浓度 20%、发酵温度 (35 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 下进行了 90 d 的厌氧发酵实验. 实验结束时, 互花米草 TS 产气量为 388.39 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, TS 损失率为 49.12%. 将厌氧发酵后的互花米草沼渣用蒸馏水清洗干净, 自然风干后用于本实验. 互花米草沼渣的 TS 为 92.14%, 挥发性固体 (volatile solid, VS) 为 95.42%, C/N 为 30.96.

1.2 实验方法

采用固相碱处理的方式, 互花米草沼渣碱处理方式以及相关指标的测定同文献^[10].

2 结果与讨论

2.1 浸提液理化特性的变化

2.1.1 紫外光谱分析

碱处理前后, 互花米草沼渣水浸提液的紫外光谱见图 1, 其中, CK 为互花米草沼渣水浸提液的 10 倍稀释液, 碱处理为互花米草沼渣碱处理后水浸提液的 25 倍稀释液.

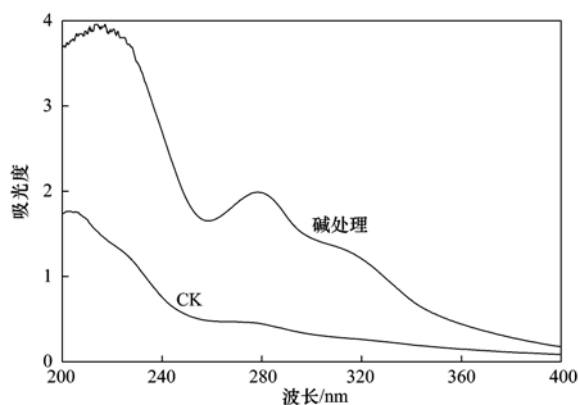


图 1 互花米草沼渣碱处理前后水浸提液紫外光谱

Fig. 1 UV-spectra of aqueous extract of digested *S. alterniflora* obtained before and after alkaline treatment

从图 1 可以看出, 碱处理后水浸提液的紫外吸收强度大幅增强, 在 200 nm 左右的吸收峰红移至 220 nm 处, 且吸收峰强度明显增强, 200 nm 附近的吸收峰可能是胺类物质电子的 $n \rightarrow \sigma$ 跃迁造成的紫外吸收峰^[11], 220 nm 附近的吸收波谱是芳香族化合物电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁造成的紫外吸收峰, 说明碱处理后水浸提液中 $-\text{NH}_2$ 含量降低, 芳香族化合物含量增加. 此外, 碱处理在 280 nm 附近有一强吸收峰, 在 330 nm 附近有一较弱的吸收峰, 280 nm 处的吸收波谱是木质素苯环的吸收峰^[12], 330 nm 附近的吸收带为侧链上有共轭双键或羰基的芳香环结构或联苯型结构的吸收峰^[13], 表明碱处理将互花米草沼渣中木质素大分子碎片化, 大量木质素碎片进入浸提液中, 碱在破坏木质素结构的同时, 木质素与碳水化合物之间的连接也受到破坏, 被木质素包裹的碳水化合物裸露出来, 碳水化合物大量溶出.

2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

碱处理前后互花米草沼渣水浸提液的 $^1\text{H-NMR}$ 见图 2. 由于实验所用原料为互花米草厌氧发酵后沼渣经水洗后的固体残余物, 因此, 再次用水浸提时其水浸提液的有机物组成相对简单, 仅在 83.212 和

δ 1.783 处有明显的共振峰,在 δ 1.340 和 δ 3.402 处有微弱的吸收峰,结合 $^1\text{H-NMR}$ 的可能归属可知^[14~16], δ 1.70~3.30 代表与苯环直接相连的甲基和亚甲基中的氢以及与羧基相连的氢^[17], δ 3.402 是碳水化合物中与碳相连的各个羟基上的氢, δ 1.340 处是烷烃中甲基和亚甲基上的氢,表明碱处理前水浸提液中主要是一些木质素碎片、少量有机酸,还含有极少量的碳水化合物. 碱处理后,浸提液的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱变得复杂,在 δ 10~0 的各个区段均出现较强的吸收峰, δ 8~10 处的吸收源于羧基上的氢,碱处理后在 δ 8.334 处出现吸收峰,表明碱处理后产生一些羧酸盐类物质进入浸提液中; δ 6~8 处的共振吸收源于芳香环上的氢^[17],碱处理后在 δ 6.121、 δ 6.521、 δ 7.163 和 δ 7.272 出现较强的吸收峰,表明碱处理后大量芳环结构物质进入浸提液中,进一步证明了碱处理使互花米草中木质素大分子碎片化的事实,这与紫外光谱的结果一致; δ 5.242 处的位移信号表明碱处理后水浸提液中有烯烃结构; δ 4.6~5 的化学位移为水分子的吸收峰,由于其吸收峰强度太大,将该区域内其它的共振吸收峰掩盖了,如果这一区域有化学位移存在,也归于糖类结构中的氢,由于该区域很窄,故将其忽略; δ 4.6~3.3 的共振吸收峰代表碳水化合物结构中

碳直接相连的氢及与碳相连的各个羟基上的氢,该区域吸收峰众多,而碱处理前在该区域没有吸收峰,表明碱处理对互花米草沼渣物质结构破坏明显,大量有机物进入水浸提液中,但有机物在组成和结构上相当复杂^[18]; δ 1.7~3.3 代表与苯环直接相连的甲基和亚甲基中的氢以及与羧基相连的氢^[17],碱处理后在 δ 3.212 处的吸收峰强度减弱,在 δ 1.783 附近的吸收峰强度明显增强,在 δ 2.271 和 δ 1.896 出现新的吸收峰,说明碱处理后浸提液中芳香环类物质以及羧酸盐类物质含量增加,但这些物质的某些官能团结构发生了变化,进一步证明了碱处理后互花米草沼渣中木质素结构受到了破坏,生成少量有机酸; δ 1.70~0 处的位移是烷烃中甲基和亚甲基上的氢,碱处理后分别在 δ 1.648、 δ 1.137 和 δ 0.746 处出现吸收峰,表明碱处理对互花米草沼渣中烷烃类物质也有一定的破坏作用.

与前期进行的互花米草 NaOH 预处理结果相比^[10],碱后处理在 δ 6~8 处的吸收峰明显增强,表明碱后处理更有利于原料中木质素结构的破坏; δ 5~6 区域吸收峰的数量和强度明显降低,表明碱后处理浸提液中烯烃类物质的含量较少;在 δ 1.70~0 处出现新的吸收峰,且峰形较宽,表明碱后处理对原料中烷烃类物质的破坏明显.

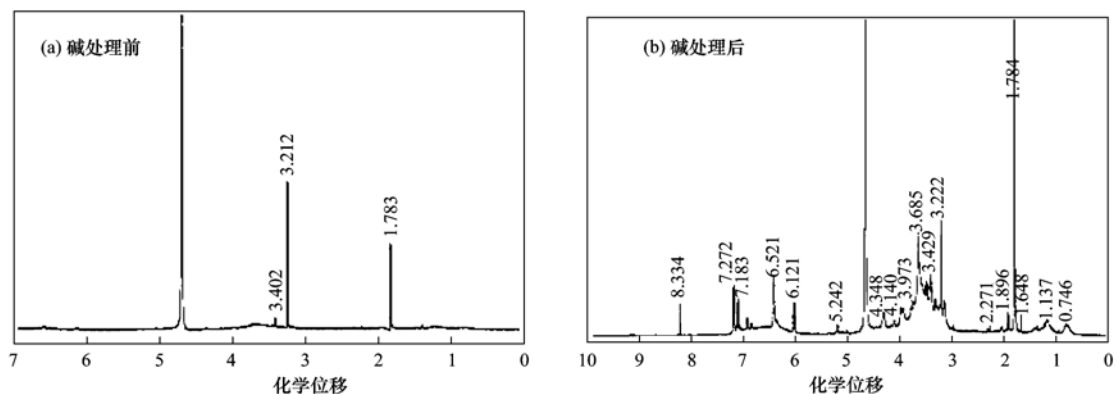


图2 互花米草沼渣碱处理前后水浸提液的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of aqueous extract derived from digested *S. alterniflora* without and with alkaline treatment

2.2 互花米草沼渣物质结构和成分的变化

2.2.1 XRD 分析

碱处理后互花米草沼渣的 XRD 谱图发生了较大变化(见图3),在 $2\theta = 22^\circ$ 附近的峰强度明显增加,衍射峰变得更尖锐,该处的衍射峰强度从碱处理前的2 293.33增加到碱处理后的2 495.83,碱处理后互花米草沼渣结晶区出现明显的重结晶现象; 18° 附近的衍射强度在碱处理后稍有增加,从碱处理前

的933.33增加到碱处理后的1 000;结晶度指数 $C_r I$ 从碱处理前的0.593 0增加到碱处理后的0.599 3,表明互花米草沼渣中纤维素结构受到较大破坏. 结合二次发酵前后互花米草沼渣 XRD 的数据来看^[6],经碱后处理后,厌氧微生物分解破坏互花米草沼渣中纤维素结晶区和无定形区的程度明显提高,由此推断碱后处理破坏了互花米草沼渣中纤维素原本的结晶区结构,形成了新的可被厌氧微生物分解破坏的

类似结晶区结构。

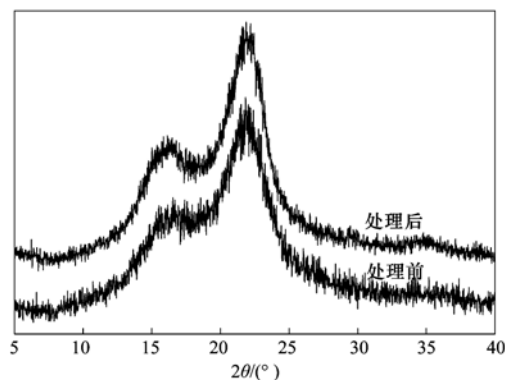


图3 碱处理前后互花米草沼渣的 XRD 变化

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of digested *S. alterniflora* obtained before and after alkaline treatment

2.2.2 FTIR 分析

图4是碱处理前后互花米草沼渣 FTIR 光谱及指纹区的谱图。可以看出,碱处理前后互花米草沼渣红外光谱吸收峰形状变化不大,但是吸收峰强度发生了较大变化,表明碱处理并不能破坏互花米草沼渣的骨架结构,这从碱处理前后互花米草沼渣中物质的组成也可看出。碱处理前后互花米草沼渣红

外光谱官能团区($1\,800 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$)变化不大,在 $3\,350 \sim 3\,450\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰减弱,峰形变宽, $3\,350 \sim 3\,450\text{ cm}^{-1}$ 处是碳水化合物中—OH形成的氢键的伸缩振动,也包括氨基酸中N—H伸缩振动的吸收,由于NaOH中 OH^- 对碳水化合物中氢键的破坏,碳水化合物原本的结构受到破坏,吸收峰向近红外方向偏移。

FTIR 光谱指纹区($1\,800 \sim 600\text{ cm}^{-1}$)的变化见图4(b)。碱处理后,在 $1\,735$ 、 $1\,634$ 、 $1\,375$ 、 $1\,254$ 和 $1\,162\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰减弱,在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 895 cm^{-1} 附近的吸收峰增强, $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 处是木聚糖(半纤维素)中未键合的C=O伸缩振动峰, $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处是羧酸盐的—COO伸缩振动, $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处是苯环骨架的伸缩振动峰, $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处是纤维素和半纤维素中C—H的变形振动峰, $1\,254\text{ cm}^{-1}$ 处是木质素和木聚糖中紫丁香基芳香环和C—O的伸缩振动峰, $1\,162\text{ cm}^{-1}$ 处是纤维素和半纤维素中C—O—C的振动, 895 cm^{-1} 处是纤维素中C—H弯曲振动,表明碱处理后互花米草沼渣中木质素的结构受到破坏,羧酸盐破坏严重,半纤维素相对含量降低,纤维素相对含量增加,这与XRD的结果一致。

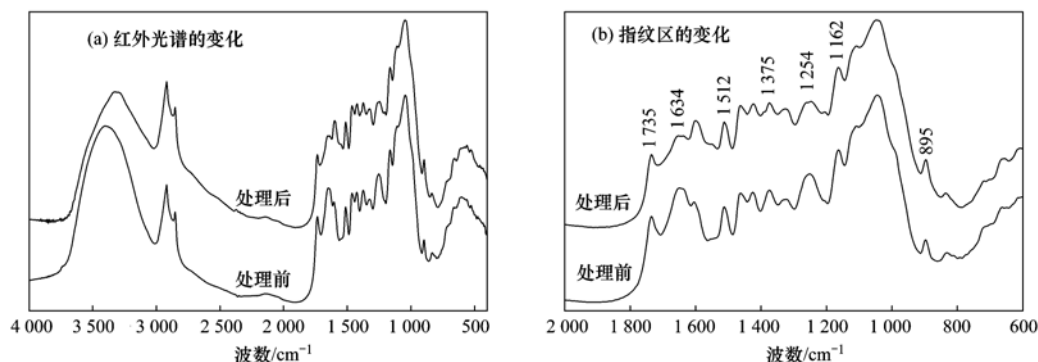


图4 碱处理前后互花米草沼渣的红外光谱及其指纹区的变化

Fig. 4 FTIR spectra and its fingerprint region of digested *S. alterniflora* obtained before and after alkaline treatment

2.2.3 固相 ^{13}C -NMR 分析

碱处理前后互花米草沼渣 ^{13}C -NMR的谱图见图5。与其他木质纤维原料相似,所测谱图皆可区分为4个共振区域,分别为 $0 \sim 45 \times 10^{-6}$ (烷基C)、 $45 \sim 110 \times 10^{-6}$ (烷氧基C)、 $110 \sim 165 \times 10^{-6}$ (芳香C)以及 $165 \sim 200 \times 10^{-6}$ (羧基C)^[16, 19~21]。

碱处理前后,互花米草沼渣的波谱形状基本一致,但是某些共振吸收峰强度有明显变化,表明碱处理并不能破坏互花米草的骨架结构,但是各类碳原子相对含量发生了较大变化,这与FTIR的结果一致。碱处理后,在65、74和83处的吸收峰增强,在30~

33、105、115、130、153和173处的吸收峰减弱,在26处的吸收峰消失。26和30~33是饱和烃中 CH_2 的信号,65是内部结晶的纤维素C-6的信号,74为碳水化合物中仲醇基碳的共振信号,83是表面结晶的纤维素中C-4的信号峰,105是纤维素中C-1的信号,115是愈创木基中C-5和4-羟基苯基单元的C-3/C-5的信号,130为被—COOH或COOMe取代的芳香碳,153是醚连接的丁香基单元中C-3/C-5的信号,173是乙酰基中—COOH的信号,表明碱处理破坏了互花米草沼渣中的芳香环结构,对纤维素和饱和烃也有一定的破坏,这与 ^1H -NMR的结果一致。

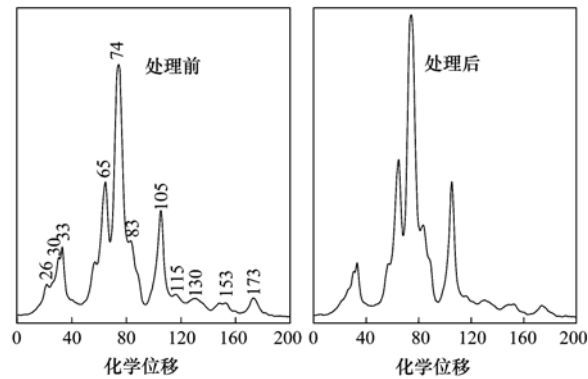


图 5 碱处理前后互花米草沼渣¹³C-NMR 的变化
Fig. 5 Changes of ¹³C-NMR spectra of digested
S. alterniflora obtained before and after alkaline treatment

表 1 碱处理前后互花米草沼渣不同官能团碳相对含量的变化/%
Table 1 Relative contents of various carbon types calculated by ¹³C-NMR spectra
of digested *S. alterniflora* obtained before and after alkaline treatment/%

处理	烷基碳(0~45)	烷氧碳(45~110)	芳香碳(110~165)	羧基碳(165~200)	芳香度 ¹⁾
处理前	13.11	75.48	8.71	2.69	8.96
处理后	8.44	81.96	8.24	1.35	8.35

1) 芳香度 = 芳香碳 / (烷基碳 + 烷氧碳 + 芳香碳) × 100%

表 2 碱处理前后互花米草沼渣理化特性的变化/%
Table 2 Changes of physicochemical properties of digested
S. alterniflora obtained before and after alkaline treatment/%

处理	VS	木质素	纤维素	半纤维素
碱处理前	95.42	14.35	28.74	32.00
碱处理后	95.50	16.88	34.40	26.86

重结晶,纤维素的相对含量增加. 碱处理后,木质素的含量并未降低,反而略有增加,但从 FTIR、UV、¹H-NMR 以及¹³C-NMR 的结果来看,碱处理后木质素的结构受到了明显破坏,一些木质素的特征官能团含量明显降低,出现这种差别的可能原因有:①由于木质素是由聚合的芳香醇构成的一类物质,其分子结构存在着芳香基、酚羟基、醇羟基、碳基共轭双键等活性基,碱处理破坏了其中的部分活性基团,如芳香基、酚羟基等,而对某些活性基没有明显的破坏,这从 FTIR 的结果可以看出;②由于碱处理对纤维素和半纤维素结构的破坏,木质素分子碎片化,生成了少量类木质素物质,但具体原因还有待于进一步研究.

3 结论

(1)碱处理并不能破坏互花米草沼渣的骨架结构,只是某些官能团和有机物的结构受到破坏,官能团的相对含量发生变化.

表 1 是由¹³C-NMR 波谱计算的碱处理前后互花米草沼渣不同官能团碳相对含量的变化. 碱处理后,互花米草沼渣中烷基碳和芳香碳含量均降低,烷氧碳含量增加,芳香度降低,表明碱处理后互花米草沼渣的脂肪族特性增强,可生物降解性能提高. 碱处理后,互花米草沼渣中羧基碳含量降低,这是由于碱处理破坏了互花米草沼渣中羧酸盐的结构,这与红外的结果一致.

2.3 互花米草理化特性变化

碱处理前后互花米草沼渣理化特性的数据见表 2. 碱处理后,互花米草的 VS 变化不大;半纤维含量降低,纤维素含量增加. 由红外和 XRD 的结果可知,碱处理后互花米草沼渣中纤维素结晶区发生了

(2)碱处理通过破坏互花米草沼渣中木质素结构,将木质素碎片化,木质素的某些特征官能团结构受到破坏,互花米草沼渣水浸提液中出现大量芳香环结构物质,但木质素含量并未降低,还略有增加.

(3)碱处理破坏了互花米草沼渣中纤维素的结晶结构,形成新的可被厌氧微生物分解破坏的类似结晶区结构,纤维素结晶区的比例增加,结果出现碱处理后纤维素相对含量增加.

(4)碱处理过程中,互花米草沼渣中羧酸盐类物质受到较大破坏,一些羧酸盐类物质进入浸提液中,沼渣中羧基碳含量降低,对互花米草沼渣中烷烃类物质也有一定的破坏作用,碱处理后水浸提液中有烯烃结构,半纤维素相对含量降低.

(5)碱处理后,互花米草沼渣中烷基碳和芳香碳含量均降低,烷氧碳含量增加,芳香度降低,表明碱处理后互花米草沼渣的脂肪族特性增强,可生物降解性能提高.

参考文献:

[1] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 互花米草厌氧消化产沼气的实验研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(8): 861-866.
[2] 李连华, 马隆龙, 袁振宏, 等. 农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 335-338.
[3] Zhang R H, Zhang Z Q. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system [J]. Bioresource Technology, 1999, 68(3): 235-245.

- [4] Yang S G, Li J H, Zheng Z, *et al.* Characterization of *Spartina alterniflora* as feedstock for anaerobic digestion[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, **33**(4): 597-602.
- [5] Yang S G, Li J H, Zheng Z, *et al.* Lignocellulosic structural changes of *Spartina alterniflora* after anaerobic mono-and co-digestion[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, **63**(5): 569-575.
- [6] 陈广银. NaOH 处理对互花米草厌氧发酵影响机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2010.
- [7] 陈广银, 郑正, 罗艳, 等. 碱处理对秸秆厌氧消化的影响[J]. *环境科学*, 2010, **31**(9): 2208-2213.
- [8] 罗艳, 陈广银, 罗兴章, 等. NaOH 溶液间歇式处理对互花米草厌氧发酵特性的影响[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(10): 2017-2021.
- [9] 陈广银, 郑正, 常志州, 等. NaOH 处理对互花米草深度气化的影响[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2485-2491.
- [10] 陈广银, 郑正, 常志州, 等. 碱处理对互花米草理化特性的影响研究[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(3): 245-252.
- [11] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Carbon-13 Cpmas Nmr and Ftir spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of solid wastes from wineries [J]. *Soil Science*, 1991, **152**(4): 272-282.
- [12] Kawahara Y, Kawata Y, Endo R, *et al.* Destruction of middle lamella in jute fibers by hydrothermal treatment [J]. *Fiber*, 2005, **61**(5): 142-145.
- [13] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [14] 吴景贵, 王明辉, 姜亦梅, 等. 玉米秸秆还田后土壤胡敏酸变化的谱学研究[J]. *中国农业科学*, 2005, **38**(7): 1394-1400.
- [15] Almendros G, Dorado J, González-Vila F J, *et al.* C¹³ NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, **32**(6): 793-801.
- [16] 沈其荣, 徐勇, 杨红, 等. 化学处理水稻秸秆水溶性有机物的光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(2): 211-215.
- [17] 吴景贵, 席时权, 曾广斌, 等. 玉米秸秆腐解过程的红外光谱研究[J]. *土壤学报*, 1999, **31**(1): 91-99.
- [18] 占新华, 周立祥, 沈其荣, 等. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征[J]. *环境科学学报*, 2001, **21**(4): 470-474.
- [19] 吴景贵, 王明辉, 姜亦梅, 等. 核磁共振波谱法研究玉米植株残体培肥对土壤胡敏酸的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2005, **24**(5): 892-898.
- [20] Love G D, Snape C E, Jarvis M C. Comparison of leaf and stem cell-wall components in barley straw by solid-state ¹³C NMR[J]. *Phytochemistry*, 1998, **49**(5): 1191-1194.
- [21] Vane C H, Martin S C, Snape C E, *et al.* Degradation of lignin in wheat straw during growth of the oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) using off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide and solid-state ¹³C-NMR [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, **49**(6): 2709-2716.

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musk in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-he, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region: A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruoyu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行