

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化 符传博, 唐家翔, 丹利, 何媛 (3237)

太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 王璐, 温天雪, 苗红妍, 高文康, 王跃思 (3249)

石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 魏俊龙, 黄小娟, 乔宝文, 王莉莉, 杨洋, 徐仲均, 王跃思 (3258)

南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 吴丹, 曹双, 汤莉莉, 夏俊荣, 陆建刚, 刘刚, 杨孟, 李凤英, 盖鑫磊 (3268)

南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺 (3280)

上海崇明地区大气分形态汞污染特征 李舒, 高伟, 王书肖, 张磊, 李智坚, 王龙, 郝吉明 (3290)

三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量 王永敏, 赵铮, 孙涛, 王娅, 薛金平, 张成, 王定勇 (3300)

长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析 吴方堃, 孙杰, 余晔, 唐贵谦, 王跃思 (3308)

铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征 刘大钧, 汪家权 (3315)

祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究 贾文雄, 李宗省 (3322)

三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价 郭威, 殷淑华, 徐建新, 徐东昱, 高丽, 郝红, 高博 (3333)

太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素 车霏霏, 王大鹏, 甄卓, 颜昌宙, 王灶生 (3340)

太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (3348)

岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 余琴, 徐昕 (3356)

西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 蓝家程, 张宇 (3365)

不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析 李如忠, 秦如彬, 黄青飞, 耿若楠 (3375)

滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 余佑金, 丁帅, 王跃杰 (3384)

荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源 黄廷林, 方开凯, 张春华, 周石磊, 曾明正, 刘飞, 夏超, 丛海兵 (3394)

富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析 张思敏, 李云梅, 王桥, 朱利, 王旭东, 温爽 (3402)

基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例 安新丽, 陈廷廷, 赵晗, 张又弛, 侯艳伟, 蔡超 (3413)

于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系 王祖伟, 王玮玮, 侯迎迎, 包姗姗, 王子璐, 王倩倩 (3423)

人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 刘佳, 易乃康, 熊永娇, 黄朝峰 (3430)

共生细菌对盐生小球藻富集和转化磷酸盐的影响 许平平, 刘聪, 王亚, 郑燕恒, 张春华, 葛滢 (3438)

模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响 王兵, 温春翔, 肖波 (3447)

对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为 周琦, 蒋煜峰, 孙航, 慕仲锋, 张振国, 展惠英 (3453)

多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (3460)

某微污染源自来水厂的纳滤深度处理效果研究 吴玉超, 陈吕军, 兰亚琼, 刘锐 (3466)

Fe⁰-PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制 卢欣, 李森, 唐翠梅, 辛佳, 林朋飞, 刘翔 (3473)

EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附 蒋顺成, 秦睿, 李满林, 李荣华, 张增强, Amjad Ali, 梁文 (3480)

硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征 沈伟航, 朱能武, 尹富华, 吴平霄, 张彦鸿 (3488)

人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 刘锋 (3498)

生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能 牟锐, 沈志强, 周岳溪, 陈学民, 伏小勇, 谭蕾蕾, 瞿畏 (3508)

甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系 刘东, 张小婷, 张代钧, 曾善文, 卢培利 (3518)

光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制 胡倩, 阳海, 石妮, 胡乐天, 易兵 (3524)

宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (3532)

北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价 董捷, 黄莹, 李永霞, 张厚勇, 高甫威 (3540)

红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应 贾广梅, 马玲玲, 徐殿斗, 成杭新, 周国华, 杨国胜, 罗敏, 路雨楠, 刘志明 (3547)

外源锌刺激水稻对土壤镉的累积效应 辜娇峰, 杨文骏, 周航, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (3554)

改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 杨兰, 李冰, 王昌全, 刘倾城, 张庆沛, 肖瑞, 李一丁 (3562)

生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果 周普雄, 严颀, 余震, 王跃强, 朱艺, 周顺桂 (3575)

长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响 赵慧慧, 肖娴, 裴孟, 赵远, 梁玉婷 (3582)

应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响 曾清苹, 何丙辉 (3590)

三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化 隋心, 张荣涛, 许楠, 刘赢男, 柴春荣, 王继丰, 付晓玲, 钟海秀, 倪红伟 (3598)

外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH₄、CO₂ 排放的短期影响 胡敏杰, 任鹏, 黄佳芳, 仝川 (3606)

模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO₂ 通量变化及其影响因素 杜兰兰, 王志齐, 王蕊, 李如剑, 吴得峰, 赵慢, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (3616)

太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性 严俊霞, 郝忠, 荆雪雷, 李洪建 (3625)

生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响 王月玲, 耿增超, 王强, 尚杰, 曹胜磊, 周凤, 李鑫, 刘福义, 张萍 (3634)

氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响 辛月, 尚博, 陈兴玲, 冯兆忠 (3642)

冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响 李洪建, 杨艳, 严俊霞 (3650)

堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究 李丹, 何小松, 席北斗, 高如泰, 张慧, 黄彩红, 党秋玲 (3660)

酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬 (3670)

《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289, 3321, 3422)

堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究

李丹^{1,2}, 何小松^{1,2*}, 席北斗^{1,2,3}, 高如泰^{1,2}, 张慧^{1,2}, 黄彩红^{1,2}, 党秋玲^{1,2}

(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; 3. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要: 基于 Leenheer 的分组方法, 用 XAD-8 树脂将鸡粪不同堆肥阶段样品提取出的水溶性有机物 (DOM) 按极性和电荷特性分为疏水酸性组分 (HOA)、疏水碱性组分 (HOB)、疏水中性组分 (HON)、酸不溶组分 (AIM) 及亲水性组分 (HIM), 采用元素分析、核磁共振 (¹H-NMR) 及红外光谱 (FTIR), 对各组分的组成和结构特征进行了研究. 结果表明, 堆肥 DOM 中 HIM 和 HOA 组分的含量分别为 32% ~ 44% 和 35% ~ 47%, 而 HOB、AIM 及 HON 组分之和不到 25%, 经堆肥后 HIM 组分含量下降, 而疏水性组分含量增加. 元素分析显示, 堆肥过程 N、C、S 含量呈增加趋势, 经堆肥后有机质 H/C 比降低, 腐殖化率提高; ¹H-NMR 分析表明: HIM 组分中烷基链烃的含量最少, 支链最短, 分支较多, 碳水化合物含量高, 而 HON 组分的组成恰好与之相反, AIM 组分结构类似胡敏酸, HOB 富含含氮化合物. FTIR 分析表明, HOA 和 HOB 组分富含羧基、酯基和醇羟基官能团, 而 AIM 和 HIM 除上述官能团外, 还含有大量苯环官能团, HON 组分富含脂肪族官能团, 该组分官能团种类最多, 经堆肥后, 脂族官能团含量降低, 苯环官能团增加.

关键词: DOM; 分组; 元素分析; 核磁共振 (¹H-NMR); 红外光谱 (FTIR)

中图分类号: X713 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3660-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.050

Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process

LI Dan^{1,2}, HE Xiao-song^{1,2*}, XI Bei-dou^{1,2,3}, GAO Ru-tai^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, HUANG Cai-hong^{1,2}, DANG Qiu-ling^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Innovation Base of Groundwater and Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: According to the fraction method presented by Leenheer, dissolved organic matter (DOM) extracted from chicken manure with different composting time was fractionated into five groups [i. e., hydrophobic acid (HOA), hydrophobic base (HOB), hydrophobic neutral (HON) fractions, acid-insoluble (AIM) and hydrophilic matter (HIM)] using the XAD-8 resin based on its polarity and electric charge characteristics. The composition and structures of these fractions were investigated by elemental analysis, FTIR and ¹H-NMR spectra. The results showed that the HIM and HOA fractions accounted for 32% - 44% and 35% - 47% of DOM, respectively, during the composting process, while the sum of the fractions HOB, AIM and HON was responsible for less than 25% of DOM. The HIM content decreased while the hydrophobic component increased after composting. The elemental analysis indicated that, during the composting process, the N, C, S content of all five fractions increased, the H/C ratio decreased, but the humification degree increased; The result from ¹H-NMR analysis showed that the HIM had low alkyl chain, short branched chain, high branches and carbohydrate structure, which was opposed to the HON fraction. The composition of AIM was similar to that of humic acids, while the HOB was rich in nitrogen-containing compounds. The result from the FTIR analysis showed that the HOA and HOB fractions were rich in abundant carboxyl, ester group and hydroxyl functional group. Besides the above functional groups, the AIM and HIM were rich in benzene groups. The HON fraction was rich in aliphatic functional group except for the abovementioned functional groups. The aliphatic functional group was degraded and the benzene functional group after composting.

Key words: dissolved organic matter (DOM); fraction; elementary analysis; ¹H-NMR; FTIR

集约化养鸡业的迅速发展导致鸡粪产量急剧增加, 处置不当可对地表水及地下水造成污染, 因此鸡粪处置成为制约养鸡业发展的一个重要因素. 堆肥是鸡粪一种有效的资源化处理方式, 经过堆肥腐熟的鸡粪可作为调节剂改良土壤. 堆肥过程中有机质的转化主要集中在堆料表面的一层薄薄的液态膜中

进行的, 有机物溶于水后才易被微生物吸收利用, 因

收稿日期: 2016-03-15; 修订日期: 2016-04-22

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (51325804); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51508540)

作者简介: 李丹 (1987 ~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为固体废物资源化处置, E-mail: lidangaga@126.com

* 通讯联系人, E-mail: hexs82@126.com

此水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)被广泛应用于研究堆肥过程有机物结构演化特征^[1,2]。

堆肥 DOM 成分复杂,其组成和结构在堆肥过程中会发生分子聚合度、芳构化和腐殖化变化^[3-8]。但前人研究多采用荧光光谱技术或紫外-可见分光光谱等,这些技术虽然应用广泛,却不能从分子骨架结构和官能团构成等方面揭示堆肥有机物各种精细结构的演化。由于堆肥 DOM 组成的复杂性,对其直接分析较困难,而将复杂化合物分成结构和性质相对单一的组分,是降低有机物复杂性的有效方法^[9,10]。前人研究堆肥多集中在总体 DOM 的宏观变化特性上^[11-14],而对其分组后组分的变化研究较少。将 DOM 分组的方法很多,但 Leenheer^[15]提出将化合物按极性和电荷特性不同的方法分组,能更好地揭示 DOM 与污染物的作用机理。本研究将 Leenheer 的分法稍作修改,即亲水性组分没有进一步再分组,从疏水酸性组分中进一步分离出酸不溶组分,简化了多种树脂更换的操作步骤,而且减少分离过程中可能受到的污染。

本研究拟采用元素分析、核磁共振及红外光谱技术研究堆肥 DOM 不同组分的组成及变化,通过有机质元素组成、分子结构及官能团等微观方面分析堆肥有机质转化规律,以期改善堆肥工艺,合理使用堆肥提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 堆肥材料与设备

新鲜鸡粪采集于北京市昌平区某养鸡场,用作膨松剂和调节 C/N 的锯屑和干草取自中国环境科学研究院。堆肥起始调新鲜鸡粪、锯屑和干草的配比为 6:2:1, C/N 约为 26,混合物料含水率为 50%~60% (质量分数)。堆肥物料的基本理化性质见表 1。

表 1 堆肥物料基本理化性质

Table 1 Basic characteristics of composting materials

原料	全碳/g·kg ⁻¹	全氮/g·kg ⁻¹	全磷/g·kg ⁻¹	含水率/%
鸡粪	22.54	191.54	24.13	58.12
干草	482.42	12.03	3.62	4.53
锯末	546.53	5.12	0.64	4.24

堆肥在一静态堆肥设备中进行,该设备的核心部分是一个高 400 mm,宽 330 mm 的圆桶。装置顶部连接一个 6 mm 的气体导管,装置底部是一个多孔金属盘,用以盛装堆肥混合物料,使氧气均匀分布。该堆肥系统底部与鼓风机相连,用以堆肥过程

供氧,堆肥圆筒壁上安装温度探头用以探测堆肥过程温度变化。

1.2 堆肥过程与样品采集

34 L 堆肥物料用于堆肥实验,在反应前 3 d,堆体温度由 25℃ 迅速上升到 50℃,并在第 4 d 达到最高温度(63℃)。反应进行至第 7 d 后温度开始下降,并在第 16 d 稳定在环境温度。对堆肥物料进行翻堆并将含水率调到 50%~60% (质量分数)范围内进行二次发酵。在堆肥的 1、8、16、28 及 40 d,分别从堆体顶部至底部的不同点位采集 3 份样品,混合均匀后于 -55℃ 冷冻干燥,磨碎,筛得粒径 < 1 mm 后用于 DOM 提取。

1.3 DOM 提取与制备

取冷冻干燥并磨碎后的干燥粉末堆肥样品,按物料干重与超纯水 1:10 (固液比 1:10,质量浓度),加入超纯水,室温下 200 r·min⁻¹ 水平振荡 24 h,悬浊液于 4℃、12 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min,迅速将上清液过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜,滤液中的有机质即为 DOM。所得滤液 -54℃ 下冷冻干燥,得固体粉末保存备用。

1.4 DOM 分组

将 Leenheer^[15]的分组方进行部分修改,保留亲水性组分这个整体。将不同阶段堆肥 DOM 分成 5 种组分:疏水酸性组分(hydrophobic acids, HOA)、疏水中性组分(hydrophobic neutrals, HON)、疏水碱性组分(hydrophobic bases, HOB)、亲水性组分(hydrophilic matter, HIM)及酸不溶性组分(acid insoluble matter, AIM)。步骤如下。

将 XAD-8 树脂浸泡于 0.1 mol·L⁻¹ 稀 NaOH 溶液中,室温放置 24 h,进一步用丙酮和己烷轮流抽提 12 h 去除有机物后,浸泡于甲醇中,按比例装填有机玻璃层析柱,用甲醇多次冲洗柱中树脂颗粒以去除丙酮和己烷,最后用超纯水反复冲洗树脂柱中甲醇直至淋出水 DOC 浓度小于 1 mg·L⁻¹。

①将待分离组分的 DOM 样品以 1 mL·min⁻¹ 的速度淋过 XAD-8 树脂柱,再用 1~2 倍树脂柱体积的超纯水淋洗树脂柱直至洗净。

②用 0.25 倍树脂柱的 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液反冲洗 XAD-8 树脂柱,再用 1.5 倍树脂柱体积的 0.01 mol·L⁻¹ HCl 溶液反冲洗柱体,收集反洗液,即得到 HOB 组分。

③将步骤 ①中树脂柱未吸附的成分用 6 mol·L⁻¹ HCl 溶液将 pH 值调至 2,并在 3 000 r·min⁻¹ 条件下高速离心,所得褐色沉淀即为 AIM 组

分,将其溶于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀 NaOH 溶液中;所得上清液淋洗过 XAD-8 树脂柱,用 1 倍树脂柱体积的 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液淋洗,树脂柱上非吸附成分即为 HIM 组分。

④用 0.25 倍树脂柱体积的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀 NaOH 溶液反冲洗树脂柱,再用 1.5 倍树脂柱体积的超纯水反冲洗,收集反洗液,反洗液中有效组分即为 HOA 组分。

⑤用真空泵将 XAD-8 树脂柱柱中液体抽干,倒出树脂,室温下放置风干 15 h,然后用无水甲醇在索氏抽提器中反复抽提树脂颗粒,溶于甲醇中的有机物即为 HON 组分。

1.5 元素分析

对冷冻干燥后的样品进行元素分析,将待测样品与氧化钨粉末混合包装后,碾压呈直径约 6 mm,厚度 1 mm 的小片,使用 Vario Macro 型元素分析仪测定其中的 C、N、H 及 S 的质量分数。

1.6 $^1\text{H-NMR}$ 分析

将一定量的堆肥固体粉末置于 0.5 mL DMSO-d_6 中,超声溶解后,在干燥环境下将溶解液小心吸入 5 mL 样品管中盖严。在 Bruker DRX500 仪器上进行核磁共振测定,测定条件为:共振频率 79.452 MHz,取样时间 2 s, 90° 脉冲,脉冲间隔 4 s。

1.7 FTIR 分析

将 1 mg DOM 固体粉末与 200 mg 干燥的 KBr (光谱纯)混合,研磨均匀后放入含有 P_2O_5 的干燥器中干燥 24 h, $10 \text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下压成薄片,采用 Nicolet Nexus 红外分光光度计,在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 下进行红外光谱扫描,光谱扫描的分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描波数为 64。

2 结果与讨论

2.1 不同亲疏水-极性组分含量分析

图 1 为不同堆肥时期 DOM 中不同组分相对含量变化,从中可知,在堆肥 DOM 的 5 种组分中,HIM 和 HOA 组分的含量(质量分数)最高,其在堆肥过程中分别分布在 32% ~ 44% 和 35% ~ 47% 间,随着堆肥的进行,HIM 组分的含量呈下降趋势,而 HOA 呈上升趋势。Zech 等^[16]、Qualls 等^[17]及 Nambu 等^[18]对森林土壤 DOM 组成研究时发现 HOA 占总 DOC 的 50% ~ 55% 及 52% ~ 71%,而本研究中 HOA 组分不同阶段堆肥 DOM 的最大组分,最高可达 46.87%,与上述研究结果一致。以往的研究多将 AIM 组分归到 HOA 组分中,本研究通过沉淀和离心

将其分离出来。该组分含量在堆肥初期为 4.58%,经过 40 d 的堆肥后,其在 DOM 中的含量增至 10.95%。已有研究中 HOA 和 AIM 的分离和提取方法类似富里酸和胡敏酸提取的方法^[10,19],因此 HOA 和 AIM 可视为富里酸类物质和胡敏酸类物质,堆肥过程中这两类物质的增加显示腐殖质类物质不断增多。HON 组分在堆肥过程中的含量分布在 6.00% ~ 10.00% 间,堆肥初期含量最高,经堆肥后其在 DOM 中的含量降低了。代静玉等^[9]对土壤 DOM 的研究显示,HON 组分为 AIM 合成的前体物质,其最终转化为 AIM 组分,HON 组分可能代表腐殖质形成的中间阶段。堆肥 DOM 中含量最低的为 HOB,其在堆肥过程中含量分布在 5% ~ 10%,这与代静玉等^[9]、David 等^[20]对土壤 DOM 组成研究所的结果一致,即 HOB 是 DOM 中含量最低的组分。

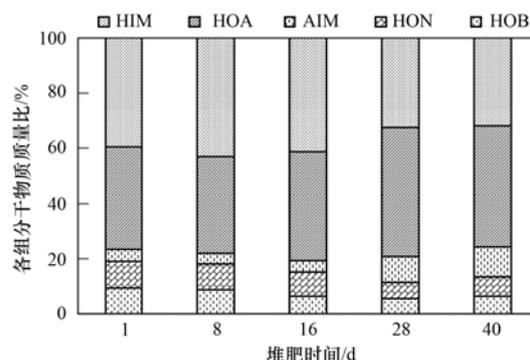


图 1 堆肥不同阶段 DOM 各组分分布情况

Fig. 1 Distribution of DOM and its fractions at different composting stages

表 2 显示,堆肥 1、8、16、28 及 40 d DOM 中疏水性组分(包括 HOA、HOB、AIM 及 HON)与亲水性组分(HIM)的含量比依次为 1.52、1.32、1.41、2.07 及 2.12,在堆肥过程中呈增加趋势,从堆肥初期的 1.52 上升堆肥结束的 2.12,增长了 28%,显示经过堆肥后,DOM 中疏水性物质相对含量增加,而亲水性物质相对含量减少,即 DOM 的疏水性增强了。

2.2 元素组成及变化

元素分析常用于分析有机物的性质及来源^[21~24]。如表 3、4 所示, N 在 HOB 组分中含量显著偏高,这与 HOB 中含较多有机氮类化合物如尿素、嘧啶、氨基酸等有关^[15], N 在 HIM 组分中含量也较高,这可能与该组分未去除无机盐、含有较高的氨氮所致。C 在 HOA 组分中含量最高,这是由于该组分腐殖化程度最高所致。S 在 HIM 组分中含量最高,当将含有这种组分的堆肥施入土壤后,会增加络合土壤中重金属的能力。

表 2 堆肥过程中不同亲疏水-极性组分的绝对含量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 2 Contents of different hydrophilic/hydrophobic and polar fractions during composting/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

堆肥时间/d	HOA	HOB	HON	AIM	HIM	疏水/亲水
1	36.84	9.28	9.56	4.58	39.73	1.52
8	35.05	8.68	9.27	3.85	43.15	1.32
16	39.53	6.39	8.80	3.86	41.43	1.41
28	46.87	5.25	6.11	9.25	32.52	2.07
40	43.85	6.17	6.99	10.95	32.04	2.12

表 3 鸡粪 DOM 按极性分组后各组分元素组成变化

Table 3 Elemental composition of DOM and its fractions

组分	堆肥时间/d	元素组成/%				原子比		
		N	C	S	H	N/C	H/C	S/C
HOA	1	0.22	12.04	0.64	2.01	0.02	2.01	0.02
	8	2.60	24.41	1.00	2.12	0.09	1.04	0.02
	16	3.47	35.75	1.73	1.71	0.08	0.57	0.02
	28	5.25	63.71	0.19	2.18	0.07	0.41	0.00
	40	6.31	74.21	4.65	2.23	0.07	0.36	0.02
HOB	1	12.00	2.21	1.27	0.98	4.66	5.30	0.22
	8	11.63	2.53	1.77	1.91	3.94	9.06	0.26
	16	14.40	4.09	0.42	0.19	3.02	0.55	0.04
	28	15.21	5.30	3.67	0.50	2.46	1.13	0.26
	40	17.16	5.39	2.56	1.02	2.73	2.27	0.18
HIM	1	9.67	9.37	3.58	2.34	0.89	2.99	0.14
	8	7.54	9.94	4.69	1.98	0.65	2.39	0.18
	16	8.31	12.59	6.94	1.85	0.57	1.76	0.21
	28	11.70	16.95	10.25	2.16	0.59	1.53	0.23
	40	15.83	31.30	17.02	0.06	0.43	0.02	0.20
AIM	1	0.13	4.68	0.62	2.82	0.02	7.23	0.05
	8	0.16	6.54	1.03	1.74	0.02	3.19	0.06
	16	1.15	7.20	1.19	4.24	0.14	7.07	0.06
	28	1.59	7.66	8.02	0.19	0.18	0.30	0.39
	40	2.33	22.75	1.41	0.17	0.09	0.09	0.02
HON	1	2.89	42.41	0.77	2.01	0.07	0.05	0.02
	8	2.94	45.32	1.71	2.35	0.07	0.05	0.04
	16	3.57	46.83	2.93	1.58	0.08	0.03	0.06
	28	4.86	55.64	3.28	1.27	0.09	0.02	0.06
	40	5.49	66.85	4.66	1.06	0.08	0.02	0.07

随着堆肥的进行,鸡粪堆肥 DOM 样品 5 个组分的 N、C、S 含量基本呈增加趋势,N 含量增加值依次为 HIM (6.16%) > HOA (6.09%) > HOB (5.16%) > HON (2.60%) > AIM (2.20%), C 含量增加值依次为 HOA (62.17%) > HON (24.44%) > HIM (21.93%) > AIM (18.07%) > HOB (3.18%), S

含量增加值依次为 HIM (13.44%) > HOA (4.01%) > HON (3.89%) > HOB (1.29%) > AIM (0.79%); 在 HOA 和 HOB 组分中,H 含量基本不变,变化值分别为 0.22% 和 0.04%,而在 HIM、AIM 及 HON 组分中 H 含量则呈递减趋势,下降值依次为 2.28%、2.65% 及 0.95%。

表 4 鸡粪 DOM 按极性分组后各组分经堆肥后元素组成变化幅度

Table 4 Variation of elemental composition of DOM and its fractions during composting

有机组分	N/%	C/%	S/%	H/%	N/C	H/C	S/C
HOA	6.09	62.17	4.01	0.22	0.71	-0.82	0.00
HOB	5.16	3.18	1.29	0.04	-0.41	-0.57	-0.18
HIM	6.16	21.93	13.44	-2.28	-0.52	-0.99	0.30
AIM	2.20	18.07	0.79	-2.65	0.78	-0.99	-0.60
HON	2.60	24.44	3.89	-0.95	0.13	-0.60	0.71

为获取更多堆肥 DOM 组分组成特征与变化规律,分别计算了各组分 N/C、S/C 及 H/C 的含量比值. 腐殖质类物质的 H/C 比通常为 1.0 左右,显示其主要结构为芳香骨架^[21]. 如表 3 所示,至堆肥末期,HOB 组分的 H/C 值高于 1 而其余组分均明显低于 1,表明堆肥结束后 HOB 中碳氢饱和度高,碳水化合物、羧基类物质^[12]较多. 整个堆肥周期中,尽管出现波动,但到达堆肥结束时,DOM 各组分的 H/C 值显著降低,降幅均在 55% 以上,具体为 HIM (99.33%)、HOA (86.07%)、AIM (98.76%)、HOB (57.17%) 及 HON (60.00%),显示堆肥过程中芳香结构增加的同时脂肪类官能团减少了. 与此相反的是,堆肥过程各分组成分的 N/C 与 S/C 值呈递增趋势(表 3). N/C 比最高增幅为 AIM (77.78%), S/C 比最高增幅为 HON (71.43%),随着堆肥的进行,有机物不断被分解,C 多以 CO₂ 的形式损失而减少,而 N、S 则多以 NH₃、H₂S 等气体形式挥发损失,然而由于 N、S 含量的下降稍缓慢于 C,因而 N/C、S/C 值增加缓慢或偶有跳动下降. 另一方面,未能完全去除无机物如铵盐及所提取的 DOM 不纯,或分组过程中造成的样品不纯也会引起 N/C、S/C 值的上升^[25]. 同时发现,各组分中 HOB 的 N/C 值

最高,为 2.73 ~ 4.66,说明该组分中可能有富含氮的物质存在^[9].

2.3 H 骨架组成及变化

鸡粪堆肥 DOM 各组分的¹H-NMR 图谱如图 2 所示. 各组分在化学位移 0.5 ~ 3.1δ 区均显出很多强弱不等的尖锐信号峰,其中 0.5 ~ 1.0δ 归属于多支链脂肪族结构和聚亚甲基链的末端甲基中 H 的吸收,即为 γ -H^[26]; 1.0 ~ 1.9δ 段出现的信号峰归属于脂肪族结构中亚甲基 H 的吸收,即为 β -H^[27]; 1.9 ~ 3.1δ 则主要归属于与各官能团连接的脂肪族 α -H^[10]. 将各组分不同堆肥阶段的 γ -H、 β -H 及 α -H 相对含量按公式 $(\gamma/3 + \beta/2)/(\alpha/2) + 1$ 计算得到 *N* 值,表征各组分烷基链烃的含量. 由表 5 数据可见,HON 组分中烷基链烃-H 相对含量最大,达 80% 以上,显著大于其他组分,同时 HON 组分的 *N* 值也最大,平均约 4.22,表明 HON 组分中烷基链烃物质含量最多,且支链最长,分支少;相反 HIM 组分中烷基链烃-H 相对含量仅为 37.5%,*N* 值平均为 1.36,明显低于其他组分,其烷基链烃的含量最少,支链最短,分支较多^[15]. Chafetz 等^[26]用¹³C-NMR 波谱也证实烷基 C 是堆肥 DOM 组分 HON 的主要结构. 由表 5 知,HOA 组分 *N* 值呈先上升后

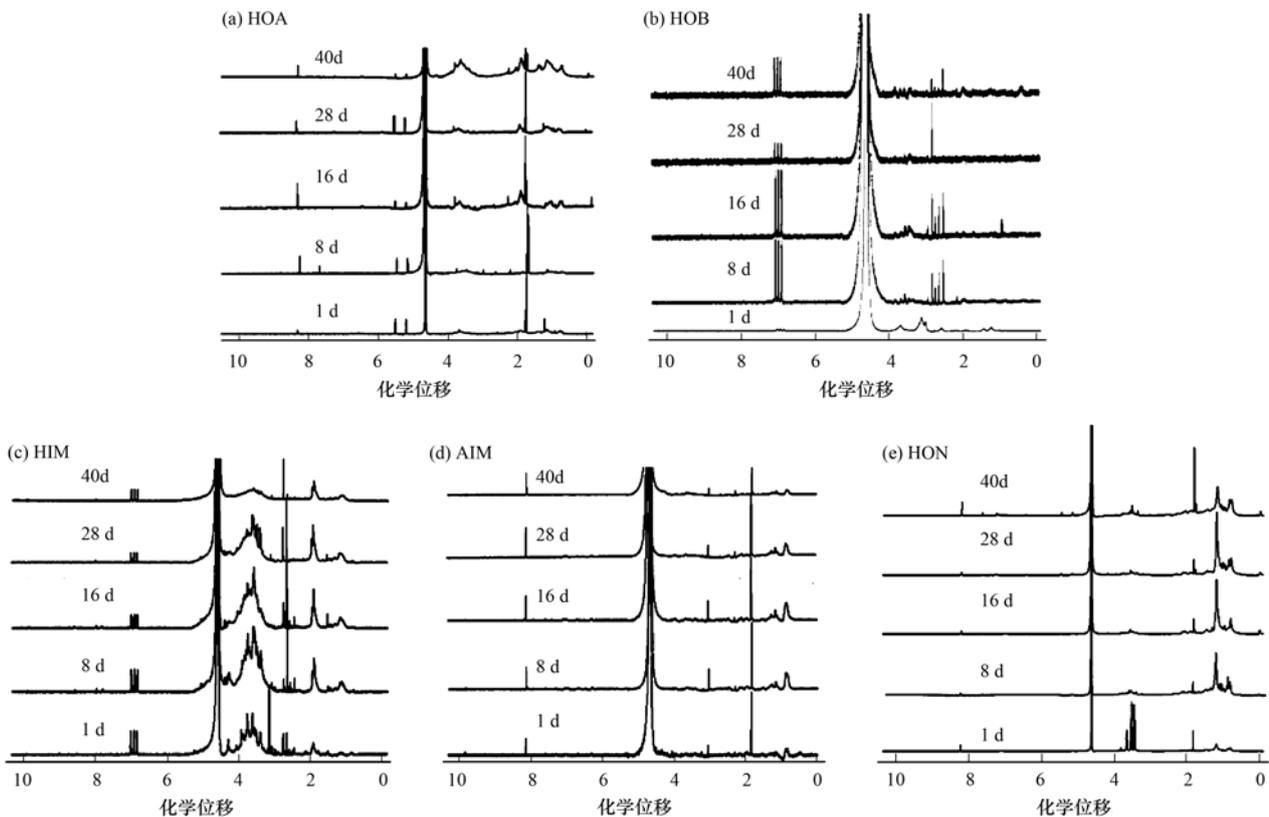


图 2 鸡粪 DOM 各组分不同堆肥阶段¹H-NMR 图谱

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of DOM fractions at different composting stages

下降的变化趋势,可能是堆肥初中期时中间物质转化不完全,而至堆肥末期大量中间物质转化成大分子有机质,该类物质含碳量较高(见表3)且饱和度较低,其 N 值略有下降;其余4种组分在堆肥不同阶段 N 值呈递增趋势,表明各组分中烷基链烃的含量不断上升,进一步证实了经堆肥后,各组分饱和度均有所提高,堆肥趋于稳定化,施入土壤后可改善土壤肥力,可通过调控堆肥的品质来进一步控制其环境效应。

根据报道可知^[27],¹H-NMR 化学位移主要分为3个区:① 0.5~3.1 δ 区,该区信号主要源于

多支链脂肪族结构和聚亚甲基链的末端甲基中 H 的吸收;② 3.1~5.5 δ 区,该区为连氧(或氮)碳上的 H(主要为碳水化合物、有机胺、含甲氧基类物质)与脂环族 H 的吸收,该区内 4.4~5.5 δ 区为水峰,分析时可将其扣除;③ 5.5~10.0 δ 区,该区信号主要归属于芳香结构中的 H 的贡献,本研究中各组分在3个化学位移区均存在不同程度的吸收。将样品的总积分面积扣除溶剂峰的积分面积后的总 H 量假定为 100%,各段化学位移 H 的积分面积占总 H 量的百分比如表 5 所示。

表 5 鸡粪 DOM 按极性分组后组分中各类质子的相对含量¹⁾

Table 5 Relative contents of protons in DOM and its fractions

组分	堆肥时间/d	化学位移			N
		0.5~3.1	3.1~4.4	5.5~10.0	
HOA	1	76.90	17.90	5.20	2.30
	8	43.10	30.40	22.90	3.80
	16	41.20	31.90	23.50	9.70
	28	71.40	13.90	11.20	1.70
	40	59.80	26.70	6.30	2.10
HOB	1	35.50	57.90	6.50	1.30
	8	27.90	21.50	42.90	1.70
	16	40.60	18.90	35.70	1.50
	28	35.70	36.40	23.30	1.60
	40	34.10	52.10	10.70	1.50
HIM	1	12.40	74.10	6.90	1.20
	8	22.30	70.60	2.00	1.50
	16	28.40	67.00	1.20	1.40
	28	28.90	61.10	8.80	1.30
	40	37.50	51.80	3.10	1.40
AIM	1	42.00	20.10	31.60	2.30
	8	48.40	23.00	19.90	1.70
	16	67.90	14.80	11.90	3.50
	28	57.20	19.40	17.70	2.80
	40	40.20	35.10	14.40	7.00
HON	1	41.90	55.90	1.40	3.00
	8	80.50	13.60	5.60	2.90
	16	86.30	11.20	1.30	6.30
	28	83.60	13.40	2.20	4.80
	40	81.60	15.10	2.60	4.10

1) 烷基链烃—H 为化学位移 0.5~3.1 积分面积之和占总 H 量的%; N 值由 γ -H(0.5~1.0 δ)、 β -H(1.0~1.9 δ)和 α -H(1.9~3.1 δ)的相对含量计算, $N = (\gamma/3 + \beta/2) / (\alpha/2) + 1$

表 5 数据显示,从堆肥初期至末期 HOA、HOB 及 AIM 组分 0.5~3.1 δ 区 H 含量百分比分别从 76.90%、35.50%、42.00% 下降至 59.80%、34.10%、40.20%,反映了堆肥过程脂肪族结构的不断分解减少,而 HIM 和 HON 组分则从 12.40% 和 41.90% 上升至 37.50% 和 81.60%,表明这两种组分中脂肪族结构随堆肥的进行缓慢累积。表 5 还显示,HOB、HIM 及 HON 组分 3.1~4.4 δ 区 H 含量百

分比均呈明显下降趋势,降幅最高达 73.00% (HON),而 HOA 及 AIM 组分在堆肥末期结束前依然呈下降趋势,仅在堆肥结束时有波动升高现象,表明随堆肥过程的进行,碳水化合物、羧基类物质等不断分解减少。5 种组分 5.5~10.0 δ 区 H 含量百分比除 HIM 和 AIM 组分外均呈升高趋势,增加了近 1.0 倍,表明堆肥过程也是芳香族结构缓慢形成累积的过程。

观察图 2 中各图发现 HOA 组分在 $0.5 \sim 1\delta$ 、 $1.8 \sim 2.0\delta$ 、 $3.75 \sim 4.0\delta$ 、 $4.0 \sim 6.0\delta$ 及 $8.0 \sim 8.5\delta$ 处均存在不同程度的信号峰,但强度不高,表明 HOA 组成较复杂,含有脂肪族结构和聚亚甲基链末端甲基中的 H、亚甲基 H、甲氧基 H、碳水化合物及内酯上与碳相连的 H 及芳香结构中的质子 H 等多种形态 H。而 HOB 组分在 $4.6 \sim 4.8\delta$ 处吸收峰宽度较大,表明其碳水化合物或内酯上与碳相连的 H 数量较多;同时发现 HOB 组分在 7.25δ 处有一尖锐的信号峰,归属于芳香环连接 H 的吸收,可见 HOB 组分中含有较多的芳香族类物质。而 HIM 组分在 $3.1 \sim 4.4\delta$ 处有明显规律的尖锐信号峰,主要归属于甲氧基上 H 的吸收^[20],同时 HIM 组分在 7.0δ 处存在明显信号峰,表明该组分中存在芳香结构连接的质子 H,但随着堆肥的进行,信号峰强度下降,可能转化为其他形态的 H。而 AIM 组分及 HON 组分主要在 $0.5 \sim 2.0\delta$ 处有明显规律信号峰,表明其含有较多脂肪族结构中亚甲基和聚亚甲基相连的 H。

图 3 中各谱图信息及表 5 中数据均可见化学位移 $3.1 \sim 4.4\delta$ 段各组分都出现了很强的信号峰,表明 5 种组分都含有碳水化合物、有机胺和甲氧基类

物质,从计算结果(表 5)可知,HIM、HOB 及 HOA 组分中碳水化合物含量相对较多,而 HON 组分中碳水化合物含量则最少。然而,溶剂中残余水的吸收峰也在 4.4δ 位移处出现,可能增加了碳水化合物的相对含量。因此,这一段的信号峰主要是由活泼氢及残余水溶剂峰的共同贡献。故该峰段的峰值仅提供参考价值,需测定碳谱后进行详细讨论分析。

胡敏酸类物质(HA)是腐殖质的主要组成成分,只溶于稀碱而不溶于稀酸,呈褐色,主要由芳香环等结构构成,分离组分时发现 AIM 组分颜色偏暗褐色,且不溶于稀酸,由表 3 元素分析数据可知其 C、N 的含量较 H 含量高,且 C/H 比较高,由表 5 数据可知 AIM 酸不溶性组分的 N 值也较高,说明其含有大量长链烷烃类物质,元素分析及核磁共振两种方法的研究结果均指示,AIM 组分与 HA 性质相似。

2.4 官能团组成及变化

红外光谱中主要特征吸收带及对应的官能团如下: $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (O—H 伸缩、脂族 C—H); $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ (C—H 伸展); $2\ 027\ \text{cm}^{-1}$ (烯烃 C=C=C 的骨架振动); $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ (COO—对称伸缩、芳族 C=C 伸缩); $1\ 406\ \text{cm}^{-1}$ (COO—伸展、酚的 OH 变形和 C—O 伸缩); $1\ 112\ \text{cm}^{-1}$ (多糖 C—O 伸缩);

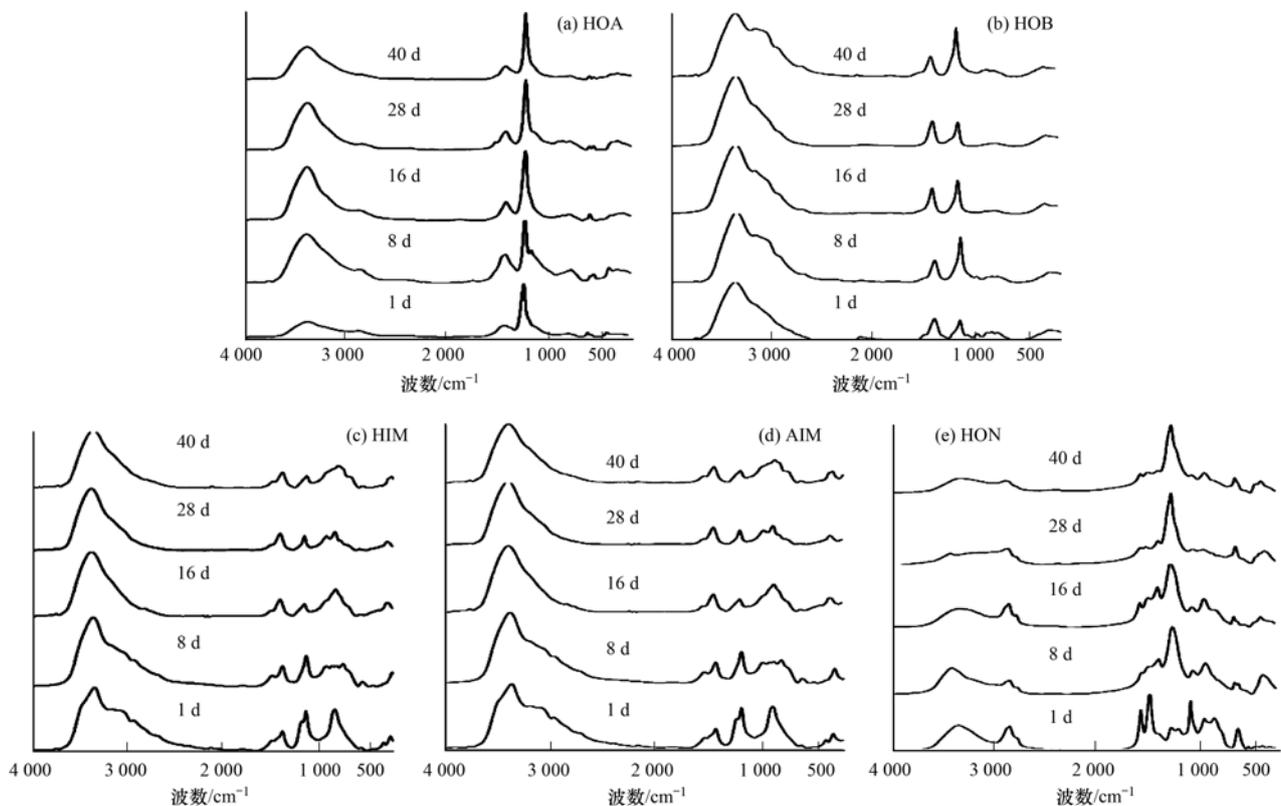


图 3 鸡粪 DOM 各组分不同堆肥阶段红外光谱变化

Fig. 3 FTIR spectra of DOM fractions at different composting stages

1 103 cm^{-1} (二元醇或醚的 C—O 伸缩)^[22].

堆肥 DOM 分组后 5 种组分在不同堆肥阶段 (1、8、16、28 和 40 d) 的红外光谱如图 3 所示. 分析 5 种组分红外图谱发现, 至堆肥结束, 同一组分不同堆肥阶段有机质的红外光谱谱形略有相似 (图 3), 说明同一组分不同堆肥阶段 DOM 官能团组成基本一致, 吸收峰强度上的差异仅表征官能团数量上的增减变化.

然而 5 种不同组分在同一堆肥阶段的某些特征峰吸收强度上有不同程度的差异, 表明 5 种不同组分在同一堆肥阶段其有机质的结构单元和官能团数量有明显差别, 观察发现, 5 种不同组分官能团构成差异显著 (图 3), 导致其红外光谱吸收峰谱形变化明显, 这也进一步体现了分组这一研究手段的优越性, 具有相似特征、相似类型官能团的物质被很好地分离成同一组分.

HOA 组分主要在 1 406 cm^{-1} 及 1 260 cm^{-1} 附近存在吸收峰, 这一区域主要代表多醇类、羧酸类及酯类 C—O 的伸缩振动, 证明 HOA 组分构成较复杂, 同时发现, HOB 及 HIM 组分在该区域也有振动

吸收峰, 不同的是这两种组分在 1 260 cm^{-1} 附近的吸收峰强度明显弱于 HOA 组分. HIM 组分在 870 cm^{-1} 附近吸收峰较显著, 这主要是由于苯环 C—H 面外弯曲振动引起, 是苯环类物质的特征峰, 而 AIM 及 HON 组分在 870 cm^{-1} 附近处也略有吸收峰出现. 脂肪族饱和 C—H 键的伸缩振动吸收区主要在 2 960 ~ 2 850 cm^{-1} , 而 HON 组分在 2 900 cm^{-1} 附近有明显的振动吸收, 这与 H 骨架核磁共振分析结果一致; 同时发现 HON 组分在 1 300 ~ 1 800 cm^{-1} 范围内有强弱不等的吸收峰, 1 706 cm^{-1} 代表醛、酮、羧酸和酯 C=O 的伸缩振动峰, 1 456 cm^{-1} 代表 N—H 弯曲振动中等强度吸收峰, 这些峰的存在表征 HON 组分中存在部分 —NH₂ 及 —COOH.

有研究指出^[28], 堆肥过程中 DOM 的变化可通过不同吸收峰强度之比进行系统分析, 则 DOM 分组后不同组分的红外光谱峰强度之比也可反映其有机质变化规律. 通常情况下, 选取 1 650 cm^{-1} (芳香 C) 峰密度分别与 2 930 cm^{-1} (脂肪族 C)、1 406 cm^{-1} (羧基 C) 及 1 112 cm^{-1} (多糖) 处峰密度的比值变化来判断堆肥的芳构化程度及腐熟度 (表 6).

表 6 鸡粪 DOM 按极性分组后各组分红外光谱特征峰强度比值
Table 6 Ratio of DOM fractions characteristic peak density in different treatments

有机组分	堆肥时间/d	特征峰强度比值			
		1 650/2 930	1 650/1 406	1 650/1 112	1 406/2 930
HOA	1	1.89	0.87	3.39	6.84
	8	2.10	0.14	2.03	11.21
	16	2.40	0.10	4.26	13.66
	28	3.03	0.27	4.42	17.76
	40	2.73	0.27	4.91	17.10
HOB	1	1.06	0.99	0.82	1.07
	8	1.61	0.49	3.65	2.58
	16	3.00	0.77	6.16	3.26
	28	4.30	1.06	9.29	3.89
	40	4.21	1.32	9.68	4.06
HIM	1	0.91	0.48	0.47	1.88
	8	0.61	0.33	0.75	1.82
	16	1.19	0.67	0.99	1.78
	28	2.03	1.36	0.67	1.50
	40	2.96	1.19	0.92	2.48
AIM	1	1.49	0.06	3.84	3.82
	8	2.29	0.01	5.31	9.69
	16	1.95	0.25	9.06	16.86
	28	2.38	0.10	9.22	14.52
	40	2.77	0.51	12.03	23.91
HON	1	0.95	0.45	0.60	0.95
	8	1.12	0.35	0.61	2.79
	16	1.24	0.25	1.03	2.73
	28	1.71	0.30	1.03	4.53
	40	2.45	0.56	1.17	5.68

如表6所示,经过40 d的堆肥,各组分1 650(芳香C)/2 930(脂肪族C)的比值均有所提高,最低增幅为30.77%(HOA),最高可达74.75%(HOB),表明随着堆肥的进行,5种组分中芳香C含量不断增加而脂肪族C含量不断减少,可能是由于聚合物的形成或脂肪族物质被降解导致,这一研究结果与元素分析结果一致.堆肥初期的8~16 d内,1 650(芳香C)/1 406(羧基C)的比值稳步下降,而后一直增加,根据Iqbal等^[29]的研究发现,堆肥过程中羧基C和芳香C的含量均会缓慢增加,但不同的增加速度和比例可能是二者比值变化趋势形成的原因,说明堆肥初期各组分中芳香C的增加速度较羧基C的增加速度缓慢,但堆肥中后期各组分中芳香C迅速增加.1 650(芳香C)/1 112(多糖)的值不断增加,表明多糖类物质不断降解,而芳香族类物质逐渐累积增加,这可能是由于微生物降解释放的能量和芳香物质的相对增加而导致多糖的优先降解^[30].同时1 406(羧基C)/2 930(脂肪族C)的比值也不断增加,且增加幅度极大,进一步证明随着堆肥的进行,5种组分中脂肪族类物质降解迅速.以上4种结果均能表明,脂肪族和多糖类易于降解物质在堆肥过程中均会明显减少,而芳香族类及腐殖质类稳定且不易降解的物质在堆肥过程中却会显著增加,从而使堆肥逐步趋于稳定化,芳构化程度提高,这与未分组DOM的演化规律是一致的.

3 结论

(1)鸡粪堆肥DOM分组组分中,HOA和HIM组分所占比重最高,其次为HOB和HON组分,而AIM组分所占比例最少.

(2)元素分析显示鸡粪堆肥DOM各分组组分N、C、S含量基本呈增加趋势,而H含量则基本呈下降趋势;N/C比和S/C比最高平均值为HOB组分的3.361和0.191,而N/C比最高增幅为AIM(77.78%),S/C比最高增幅为HON(71.43%);H/C比降幅均在55%以上,最高为HIM(99.33%),最低为HOB(57.17%).

(3)¹H谱核磁共振结果显示HON组分中烷基链烃物质含量最多,且支链最长,分支少,相反HIM组分中烷基链烃的含量最少,支链最短,分支较多;AIM组分结构组成同胡敏酸类物质相似;HIM、HOB、HOA中碳水化合物含量相对较多,而HON中碳水化合物含量则最少.

(4)红外光谱研究发现,随堆肥的进行,鸡粪

DOM不同组分中芳香C含量逐渐累积增加,且初期增加速度较羧基C含量增加缓慢而后增加迅猛;与此同时,脂肪C和多糖类物质不断降解或转化为腐殖质类物质.

(5)经堆肥后,伴随蛋白类物质、脂肪族化合物及多糖类物质的不断降解,DOM各组分中的大分子化合物、芳香族类物质及类腐殖质类物质不断合成.

参考文献:

- [1] 董天宝,霍守亮,张靖天,等.不同垃圾渗滤液组合处理工艺中DOM的变化特征[J].环境工程学报,2013,7(3):937-945.
- [2] 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.
- [3] 刘国强.垃圾渗滤液中DOM特性分析及去除性能研究[D].重庆:重庆大学,2007.1-30.
- [4] 魏自民,席北斗,赵越,等.生活垃圾微生物堆肥水溶性有机物光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(4):735-738.
- [5] 滕险峰,魏自民.生活垃圾堆肥水溶性有机物荧光特性变化[J].黑龙江农业科学,2008,(6):48-51.
- [6] 何小松,席北斗,魏自民,等.堆肥过程中水溶性有机物常规荧光与固体表面荧光光谱比较[J].农业工程学报,2010,26(10):272-276.
- [7] 李鸣晓,何小松,刘骏,等.鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(11):3081-3085.
- [8] 赵越,何小松,席北斗,等.鸡粪堆肥有机质转化的荧光定量表征[J].光谱学与光谱分析,2010,30(6):1555-1560.
- [9] 代静玉,秦淑平,周江敏.土壤中溶解性有机质分组组分结构特征研究[J].土壤学报,2004,41(5):721-727.
- [10] Christensen J B, Jensen D L, Crøn C, et al. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater[J]. Water Research, 1998, 32(1): 125-135.
- [11] 席北斗,魏自民,赵越,等.垃圾渗滤液水溶性有机物荧光光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2008,28(11):2605-2608.
- [12] 赵庆良,贾婷,魏亮亮,等.污水厂二级出水中THMs前体物卤代活性荧光光谱分析[J].中国环境科学,2009,29(11):1164-1170.
- [13] 郝瑞霞,曹可心,邓亦文.城市污水处理过程中有机污染物三维荧光特性的变化规律[J].分析测试学报,2007,26(6):789-792,796.
- [14] 蒋风华,韩彬,黎先春,等.浮游生物来源溶解有机物的三维荧光特征研究[J].海洋科学进展,2008,26(2):214-221.
- [15] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters [J]. Environmental Science & Technology, 1981, 15(5): 578-587.
- [16] Zech W, Guggenberger G, Schulten H R. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: effects of anthropogenic

- soil acidification[J]. *Science of the Total Environment*, 1994, **152**(1): 49-62.
- [17] Qualls R G, Haines B L. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, **55**(4): 1112-1123.
- [18] Nambu K, Yonebayashi K. Acidic properties of dissolved organic matter leached from organic layers in temperate forests[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1999, **45**(1): 65-77.
- [19] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, **15**(4): 463-466.
- [20] David M B, Vance G F, Rissing J M, *et al.* Organic carbon fractions in extracts of O and B horizons from a New England podsol: effects of acid treatment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1989, **18**(2): 212-217.
- [21] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. *Water Research*, 2002, **36**(16): 4023-4032.
- [22] Droussi Z, D'Orazio V, Hafidi M, *et al.* Elemental and spectroscopic characterization of humic-acid-like compounds during composting of olive mill by-products [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 1289-1297.
- [23] Zhang L, Li A M, Lu Y F, *et al.* Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate rejected by nanofiltration[J]. *Waste Management*, 2009, **29**(3): 1035-1040.
- [24] Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Analysis of organic compounds in an urban wastewater treatment plant effluent [J]. *Environmental Technology*, 2011, **32**(3): 295-306.
- [25] He X S, Xi B D, Jiang Y H, *et al.* Elemental and spectroscopic methods with chemometric analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter during chicken manure composting[J]. *Environmental Technology*, 2012, **33**(17): 2033-2039.
- [26] Chefetz B, Hader Y, Chen Y. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid waste: properties and significance [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 1998, **26**(3): 172-179.
- [27] Wilson M A, Collin P J, Tate K R. ¹H-nuclear magnetic resonance study of a soil humic acid[J]. *Journal of Soil Science*, 1983, **34**(2): 297-304.
- [28] Hsu J H, Lo S L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure [J]. *Environmental Pollution*, 1999, **104**(2): 189-196.
- [29] Iqbal M K, Shafiq T, Ahmed K. Effect of different techniques of composting on stability and maturity of municipal solid waste compost[J]. *Environmental Technology*, 2010, **31**(2): 205-214.
- [30] Fialho L L, Da Silva W T L, Milori D M B P, *et al.* Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(6): 1927-1934.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPy/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrate	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jimci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-juan, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行