物料对堆肥DOM的Fe^{3+}生物还原强化效应的影响

练尚旺, 莫锦韬, 李诗瑶, 孙晓杰, 张军

引用本文:
练尚旺, 莫锦韬, 李诗瑶, 等. 物料对堆肥DOM的Fe^{3+}生物还原强化效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(12): 3251-3261.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2024-1124

练尚旺, 莫锦韬, 李诗瑶, 等. 物料对堆肥DOM的Fe3+生物还原强化效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(12): 3251-3261.

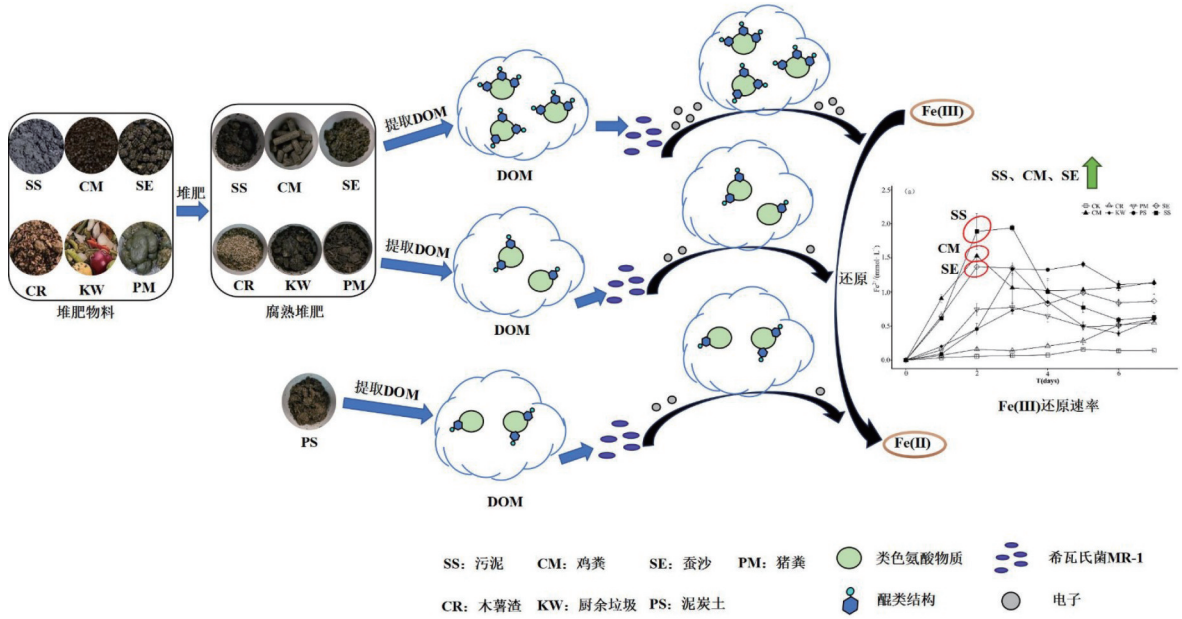
LIAN S W, MO J T, LI S Y, et al. Effects of materials on the Fe^{3+} bio-reduction enhancement of DOM in compost[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2025, 44(12): 3251-3261.

开放科学OSID

物料对堆肥DOM的Fe^{3+}生物还原强化效应的影响

练尚旺[1,2,3,4], 莫锦韬[1,2,3,4], 李诗瑶[1,2,3,4], 孙晓杰[1,2,3,4], 张军[1,2,3,4*]

(1.桂林理工大学,广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541006; 2.桂林理工大学, 流域保护与绿色发展广西高校工程研究中心, 广西 桂林 541006; 3.广西生态环保现代产业学院, 广西 桂林 541006; 4.广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西 桂林 541006)



摘　要:为探讨堆肥初始物料对腐熟堆肥溶解性有机质(DOM)的Fe^{3+}生物还原强化效应的影响,本研究提取了不同物料腐熟堆肥(包括猪粪PM、鸡粪CM、蚕沙SE、木薯渣CR、厨余垃圾KW、污泥SS)及泥炭土(PS)的DOM,分析其光谱特征(紫外光谱、红外光谱和三维荧光光谱)、电子转移能力(ETC)及Fe^{3+}生物还原强化效果。结果表明:PM、CM、SE和SS中DOM含有更多的芳香结构、醌基官能团和更少的类木质素含量;CR中DOM含有更多的微生物类腐殖质组分(C2),CM和SS中DOM含有更多的类色氨酸组分(C4);6种物料堆肥DOM的电子转移能力总体略低于PS(EAC+EDC,628.42~720.57 μmol·g^{-1} *vs* 710.37 μmol·g^{-1}),其中SE>PM>CR>KW>CM>SS;SS、CM和SE中DOM在0~2 d内对Fe^{3+}的还原速率有显著的促进作用,相比于空白处理组分别提高了31.57、25.39倍和22.60倍;相关性分析表明,$SUVA_{254}$×C4、$SUVA_{436}$×C4指标与0~2 d Fe^{3+}还原速率呈显著性正相关(P=0.05),而类木质素含量与之呈显著负相关。SS、CM和SE物料的腐熟堆肥具有较多醌类结构的类色氨酸组分,使其具有较高的在Fe^{3+}/Fe^{2+}和希瓦氏菌MR-1之间的电子转移能力,从而提高Fe^{3+}生物还原强化效应。

关键词:物料;好氧堆肥;溶解性有机质;电子转移能力;Fe^{3+}生物还原

中图分类号:S141.4　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1672-2043(2025)12-3251-11　　doi:10.11654/jaes.2024-1124

收稿日期:2024-12-22　　**录用日期:**2025-04-01

作者简介:练尚旺(1999—),男,广西桂平人,硕士研究生,研究方向为固体废物资源化利用。E-mail:2120220579@glut.edu.cn

***通信作者:**张军　E-mail:zjun@glut.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(52460016);广西科技计划项目(桂科AD25069074)

Project supported: National Natural Science Foundation of China(52460016); Guangxi Science and Technology Program(Guike AD25069074)

Effects of materials on the Fe^{3+} bio-reduction enhancement of DOM in compost

LIAN Shangwang[1,2,3,4], MO Jintao[1,2,3,4], LI Shiyao[1,2,3,4], SUN Xiaojie[1,2,3,4], ZHANG Jun[1,2,3,4*]

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541006 China; 2. University Engineering Research Center of Watershed Protection and Green Development, Guilin 541006, China; 3. Modern Industry College of Ecology and Environmental Protection, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 4. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: In this study, the aim is to explore how initial raw materials affect the promotion effect of compost DOM for Fe^{3+} bio-reduction. DOM samples were obtained by extracting six types of manured compost (pig manure, PM, chicken manure, CM, silkworm excrement, SE, cassava residue, CR, kitchen waste, KW, and sewage sludge, SS) and peat soil (PS), and then these samples were analyzed on spectrum characteristics (FTIR, UV-vis, EEM), electron transfer capability (ETC), and their effects after adding Fe^{3+} bio-reduction reaction with Shewanella MR-1. The results showed that: the DOM from manure composts (pig manure, chicken manure, and silkworm excrement) and sludge compost contained more aromatic structures, quinone groups, and less lignin-like content, The compost-derived DOM from cassava residue contains more microbial humic-like components, while those from chicken manure and sewage sludge each contain abundant tryptophan-like components. The ETC of compost-derived DOM from six materials was generally slightly lower than that of PS (EAC+EDC, 628.42-720.57 μmol·g^{-1} *vs.* 710.37 μmol·g^{-1}), with the order of SE>PM>CR>KW>CM>SS. The compost-derived DOM from SS, CM, and SE significantly enhanced the Fe^{3+} reduction rate within 0-2 days, showing 31.57, 25.39, and 22.60-fold increases compared to the blank control group, respectively. Correlation analysis indicated that the structural characteristics ($SUVA_{254}$×C4, $SUVA_{436}$×C4) of compost-derived DOM had a significant positive relationship with their enhancement of Fe^{3+} bio-reduction, while the content of lignin-like substances had a significant negative correlation with it. The mature composts of SS, CM, and SE materials contain a greater amount of quinone-like tryptophan-like components, which endow them with higher electron transfer capability in Fe^{3+}/Fe^{2+} and *Shewanella* MR-1, thereby enhancing the Fe^{3+} bio-reduction effect.

Keywords: materiel; aerobic composting; dissolved organic matter; electron transfer capacity; Fe^{3+} bio-reduction

近年来,有机固体废物产生量的持续增加对生态环境和人类社会带来了不利影响[1]。为应对这一问题,一种有效的处理方式是通过好氧堆肥将有机固体废物资源化利用[2]。堆肥过程是有机物降解为二氧化碳或转化为腐殖质物质的生物转化过程[3]。堆肥衍生的溶解性有机质(DOM)具有介导电子转移的能力,这有助于微生物对持久性有机污染物(如氯类有机物和硝基酚)进行降解,同时也能促进Fe^{3+}的还原反应[4]。铁是地壳中最丰富的氧化还原活性金属元素之一,其氧化还原反应不仅能加速土壤中的碳和氮循环[5],还能促进有毒重金属(如Cr^{6+}、As^{3+}等)向无毒价态的转化[6]。此外,Fe^{3+}的还原可以通过改变土壤的氧化还原电位,抑制产甲烷过程[7]。利用DOM的电子转移能力(ETC)促进Fe^{3+}的还原过程,对于加速生物地球化学循环和改善土壤生态环境具有重要意义[8-9]。

DOM的电子转移能力与其含有的氧化还原官能团密切相关[10]。DOM中的氧化还原官能团能够接收来自电子供体(如腐殖质还原菌)的电子,并将电子转移到电子受体(如Fe^{3+}),从而加速土壤中Fe^{3+}的还原[11]。电子接受能力(EAC)和电子供给能力(EDC)是表征DOM电子转移能力的两个重要指标。通过对EAC和EDC的测定和表征,可以深入阐明DOM的电子转移能力对Fe^{3+}还原的影响,从而为堆肥产品的资源化利用提供科学依据,提升其环境效益[12]。

DOM的ETC差异可能与有机质来源及其形成过程有关[8]。在腐殖化过程中,不同材料转化而成的DOM在官能团类型和结构上存在差异,这导致了其电子转移能力的不同。例如,与富含蛋白质的鸡粪和牛粪堆肥相比,使用玉米秸秆等富含木质素的材料在堆肥过程中生成了更多芳香性结构(如酚基和醌基),这导致腐殖质的氧化还原能力更强[13-14]。生活垃圾堆肥与园林废弃物堆肥在腐殖质的官能团和荧光组分的变化顺序上也存在差异,这会影响其电子转移能力[15]。因此,考虑到DOM中含有腐殖质物质[4],可以推测DOM的ETC可能也受到堆肥原料类型的影响。关于不同初始物料对堆肥DOM氧化还原官能团结构的组成及其电子转移能力和Fe^{3+}微生物还原强化效应的影响目前尚不清楚。

因此,本研究通过光谱技术对6种不同物料(鸡粪、猪粪、木薯渣、厨余垃圾、污泥、蚕沙)腐熟堆肥和泥炭土DOM进行表征,并分析这些DOM的氧化还原官能团的类型和含量,评估其电子转移能力的差异,并探讨不同物料DOM对Fe^{3+}微生物还原的强化效应;采用相关性分析,识别影响不同物料腐熟堆肥

DOM电子转移能力和Fe^{3+}生物还原效率的关键官能团结构。通过以上分析，本研究最终旨在明确可高效强化Fe^{3+}生物氧化还原堆肥DOM的主要物料类型，为开发面向堆肥DOM强化土壤修复的高效堆肥技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验用于提取DOM的材料包含6种不同初始物料的腐熟堆肥和泥炭土，6种初始物料分别为鸡粪（CM）、猪粪（PM）、木薯渣（CR）、厨余垃圾（KW）、市政污泥（SS）和蚕沙（SE），泥炭土（PS）作为参照DOM，用于对比堆肥源与天然泥炭土DOM的官能团组成、电子转移及还原Fe^{3+}能力，判断堆肥源DOM的电子转移优势。6种堆肥物料均为堆肥腐熟期产品，其碳氮比均小于15，根据相关研究，碳氮比小于15可作为物料达到腐熟状态的指标[16]。CM、PM和CR腐熟堆肥分别购自浙江嘉兴某公司、江苏连云港某公司和江西九江某公司，3种原料均通过常规槽式好氧堆肥得到腐熟后产品。KW腐熟堆肥购自福建福州市某公司，为厨余垃圾先经过厌氧发酵后再经好氧堆肥得到的腐熟产品。SS和SE分别取自广西桂林某生活污水处理厂和某桑蚕养殖基地，两种原料均通过自制堆肥装置（60 L和45 L）采用强制曝气好氧堆肥得到腐熟后产品，具体堆肥方法和处理细节见Mou等[17]和Liu等[18]的研究。在堆肥过程中，6种物料会与秸秆、米糠等常规辅料进行配比混合。堆肥的持续时间在21~60 d之间。堆肥完成后，采用随机取样的方法进行取样，并通过筛分工艺去除未完全降解的辅料，最终得到腐熟的堆肥样品。PS为购买的商业产品（876，Klasmann，德国）。

1.2 堆肥腐熟样品理化性质与有机组分测定

各物料腐熟堆肥和泥炭土样品的含水率（MC）通过105 ℃烘干至恒质量后测定。挥发性固体（VS）含量通过将烘干后样品置于550 ℃马弗炉灼烧120 min后测定。采用固液比1∶10（*m*/*V*）于室温下120 r·min^{-1}振荡4 h提取样品，然后置于离心机（Allegra64R Centrifuge，Beckman Coulter，美国）中离心（4 000 r·min^{-1}，5 min），取出上清液用pH计（PHS-25，上海仪天科学仪器有限公司）测定pH值。采用元素分析仪（EA2400 Ⅱ，PerkinElmer，美国）测定冷冻干燥后样品中的总碳（TC）和总氮（TN），计算其碳氮比（C/N）。分别采用凯氏定氮法[19]、索氏提取法[20]测定冷冻干燥后样品中蛋白质和脂肪的含量，采用Van Soest法[21]测定样品中木质素、纤维素和半纤维素的含量。

1.3 堆肥DOM的提取与总有机碳测定

将堆肥样品冷冻干燥后，过100目筛以获得粉末。将这些粉末与超纯水按固液比1∶10（*m*/*V*）混合均匀，然后在160 r·min^{-1}下振荡浸提24 h。接着，将混合液以12 000 r·min^{-1}的速度离心20 min（4 ℃），收集上清液。向离心管中的沉淀物再加入超纯水，相同条件下重复浸提和离心过程4~5次，直至上清液清澈透明。最终，将所有分离得到的上清液混合，并通过0.45 μm滤膜过滤，将滤液定容即为试验所需的DOM储备液。取1 mL DOM储备液，将其稀释100倍后，采用总有机碳（TOC）分析仪（TOC-L，岛津，日本）测定TOC含量。

1.4 光谱分析

将DOM储备液冷冻干燥后，使用傅里叶变换红外光谱仪（Is10，Thermo Fisher，美国）以4 000~400 cm^{-1}的波长、扫描次数32次测量傅里叶变换红外光谱（FTIR）。将DOM储备液稀释至TOC为10 mg·L^{-1}，用紫外-可见光分光光度计（UV-Lambda750，Perkin Elmer，美国）扫描其紫外-可见光光谱全谱（190~700 nm），通过公式$SUVA=A$（吸光度）$\times 100/TOC$，计算波长在254、280、436 nm的特征值。DOM的三维荧光激发-发射光谱采用三维荧光光度计（F98，上海棱光技术有限公司）测定。其中，激发波长（λ_{Ex}）和发射波长（λ_{Em}）范围分别是200~450 nm和280~550 nm，发射宽带均为5 nm。以超纯水样品作为空白去除拉曼散射，所得荧光值进一步去除瑞利散射后，采用MATLAB中DOM Flour工具包进行平行因子分析[22]。

1.5 电子转移能力测定

在电化学工作站（CHI660E，上海辰华仪器有限公司）以电流-时间曲线法（*i*-*t*）进行堆肥DOM电子转移能力的测定，采用三电极体系作为电化学体系，以玻碳电极（直径6 mm）为工作电极，Ag-AgCl（直径6 mm）为参比电极，铂网电极（10 mm×10 mm）为辅助电极，EDC和EAC的电子介导剂分别选用4 g·L^{-1} 2，2-联氮-二（3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸）二铵盐（ABTS）和2 g·L^{-1}敌草快（DQ）。测定时，向含有磷酸盐缓冲溶液（pH=7）和0.2 mol·L^{-1} KCl溶液的电解池中加入DOM溶液，使反应体系中TOC=20 mg·L^{-1}。先在E_h=+0.61 V条件下测定电子供给能力（EDC，μmol·g^{-1}），然后在E_h=-0.49 V条件下测定电子接受能力（EAC，μmol·g^{-1}）。EDC和EAC计算公式见He等[4]的研究。

1.6 堆肥DOM对Fe^{3+}的微生物还原试验

菌悬液制备：将奥奈达希瓦氏菌MR-1放入无菌

Luria-Bertani培养基(胰蛋白胨10.0 g·L^{-1},酵母浸粉5.0 g·L^{-1},NaCl 10.0 g·L^{-1})中,25 ℃、160 r·min^{-1}好氧培养24 h,连续培养3次。使用PBS缓冲溶液离心清洗3次,然后用等体积的无机盐培养液重新制成菌悬液(浓度为1×10^7~5×10^7 cells·mL^{-1})备用。

还原Fe^{3+}试验:在无菌锥形瓶中加入DOM储备液,稀释至TOC=50 mg·L^{-1},加入乳酸钠(浓度为10 mmol·L^{-1})、0.2 mL菌悬液(浓度为1×10^7~5×10^7 cells·mL^{-1})和柠檬酸铁溶液(浓度为20 mmol·L^{-1}),并通入N_2(99.9%,3 L·min^{-1})20 min(氮吹需加无菌过滤器),置于厌氧培养箱(25 ℃)中避光静置培养7 d,每隔24 h取一次样,所取样品经过离心(4 000 r·min^{-1},10 min)并通过0.45 μm过滤后,采用邻菲啰啉分光光度法测定Fe^{2+}浓度。

1.7 数据处理

紫外光谱指标进行2次重复测定,其他指标均重复3次测定,使用Excel 2016统计软件对试验数据进行统计分析,三维荧光平行因子分析采用MATLAB中DOM Flour工具包,三维荧光峰位图采用MATLAB 2018b绘制,傅里叶变换红外光谱用Origin 2022完成,其余使用R软件(R Studio v4.3.1,USA)绘制,采用Pearson相关性分析(P=0.05)探究腐熟物料和泥炭土DOM结构官能团与电子转移能力和Fe^{3+}还原效率的关系。

2 结果与讨论

2.1 腐熟物料和泥炭土DOM的结构和组分特征

2.1.1 红外光谱

在提取各腐熟堆肥和泥炭土样品DOM前,首先测定其理化性质及有机组分含量,具体结果见表1。图1展示了各腐熟堆肥和泥炭土DOM的FTIR光谱,在6种腐熟堆肥DOM中,CM和PM含有更高相对丰度的羟基团、芳香性官能团,各处理中羧基团和多糖类物质的相对丰度基本一致;与PS相比,腐熟堆肥DOM具有更高的羟基和芳香性官能团相对丰度和更低的羧基官能团和多糖类物质相对丰度。7种物料的DOM的红外光谱相似,主要包含5类官能团:C—O(1 060 cm^{-1},多糖类物质)[23-24]、COO—(1 410 cm^{-1},羧基)[23]、C═O和C═C(1 620 cm^{-1},芳香性官能团)[25-26]、—CH(2 930 cm^{-1},脂肪类化合物作为碳骨架)[25,27]、—OH(3 430 cm^{-1},酚、醇、羧酸等羟基)[26,28]。在6种腐熟堆肥DOM中,CM和PM的1 620 nm/2 930 nm和3 430 nm/2 930 nm透过率比值较大,这可能与它们较高的腐熟度有关,这些物料在堆肥过程中可能降解了更多的纤维素和木质素,从而产生了更高的芳香性官能团和羟基官能团相对丰度[12],各处理的1 410 nm/2 930 nm和1 060 nm/2 930 nm透过率比值相差不大,表明各物料腐熟堆肥含有的羧基团和多糖类物质相对丰度基本一致。与PS相比,腐熟堆肥DOM具有更大的3 430 nm/2 930 nm、1 620 nm/2 930 nm透过率比值和更小的1 410 nm/2 930 nm、1 060 nm/2 930 nm透过率比值,表明腐熟堆肥DOM具有更高的羟基和芳香性官能团相对丰度和更低的羧基官能团和多糖类物质相对丰度。

2.1.2 紫外-可见光光谱

在6种腐熟堆肥DOM中,动物粪便(PM、SE、CM)和SS具有更大分子量、更高的芳香性和醌基含量以及更低的类木质素物质(图2)。通过$SUVA_{254}$、$SUVA_{280}$和$SUVA_{436}$指标可评估有机物的C═C含量、芳香性程度

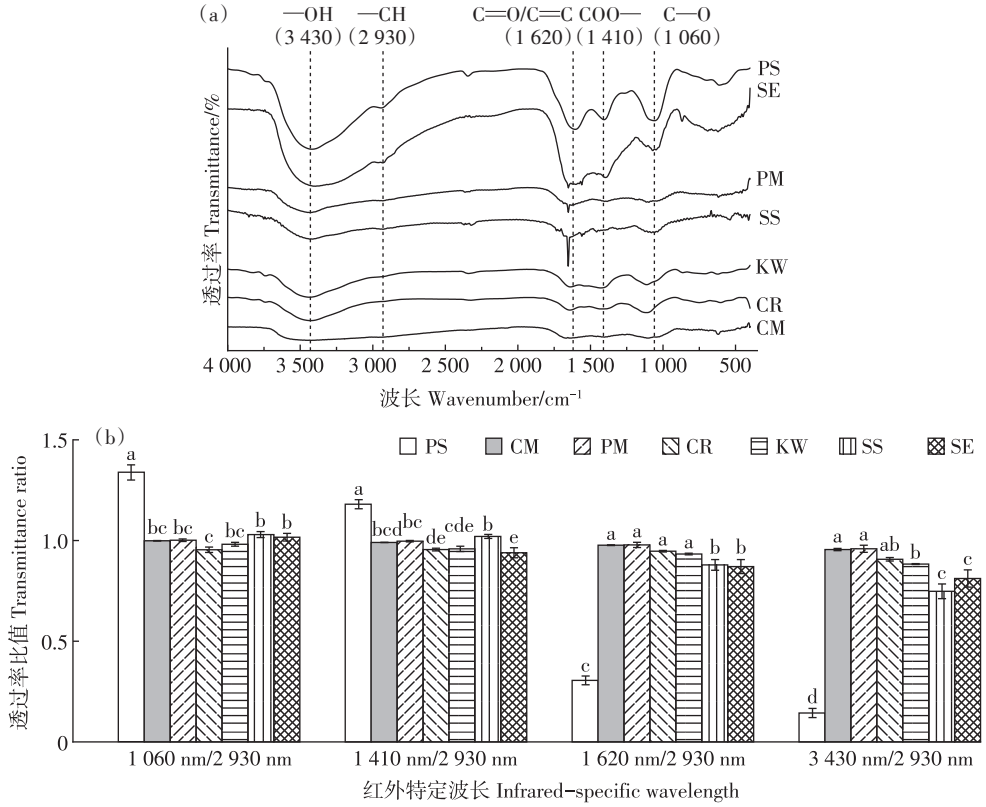
表1 腐熟堆肥和泥炭土的理化性质与有机组分含量

Table 1 Physicochemical properties and organic component content of mature compost and peat soils

项目 Item	PS	CM	PM	CR	KW	SS	SE
MC/%	63.06±0.27	13.24±0.11	39.75±0.42	56.57±0.27	44.39±1.32	57.16±0.77	50.38±1.34
VS/%	90.38±3.13	47.16±0.33	44.04±0.82	42.45±0.86	42.30±1.70	60.02±1.19	39.24±1.54
pH	6.51±0.03	7.91±0.07	8.18±0.01	6.61±0.04	7.13±0.08	8.90±0.01	10.37±0.03
C/N	33.20±0.09	11.62±0.13	5.74±0.07	8.21±0.09	12.20±0.02	7.20±0.11	9.52±0.10
脂肪/%	0.73±0.03	0.23±0.03	0.26±0.02	0.11±0.02	0.27±0.03	0.61±0.01	0.54±0.02
蛋白质/%	7.00±0.17	12.49±0.12	21.21±0.25	17.77±0.06	8.89±0.58	23.35±0.19	17.79±0.29
半纤维素/%	13.76±0.38	2.61±0.29	16.67±2.00	13.08±0.76	3.25±0.62	15.00±2.21	31.08±1.73
纤维素/%	37.77±0.96	19.82±0.11	8.87±1.39	11.00±3.41	17.69±2.65	17.70±0.44	2.10±0.75
木质素/%	22.81±1.23	7.86±0.64	6.93±0.93	21.50±0.90	10.16±0.73	13.07±0.73	14.57±0.64

注:表中数据均为平均值±标准偏差,n=3;VS、C/N、脂肪、蛋白质、半纤维素、纤维素、木质素基于干质量测定。

Note: The data in the table are average value ± standard deviation, n=3; VS, C/N, fat, protein, hemicellulose, cellulose, lignin based on dry weight determination.



不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。

Different lowercase letters indicate significant differences among treatments (P<0.05). The same below.

图1 6种腐熟堆肥和泥炭土DOM的傅里叶变换红外光谱和红外特定波长透过率比值

Figure 1 Fourier transform infrared spectra and infrared-specific wavelength transmittance ratios of DOM from six types of mature composts and peat soil

和醌基相对含量[12,26,29]。动物粪便和SS腐熟堆肥DOM的特征值均高于CR和KW,表明它们的芳香性程度和醌基含量更高,腐熟度也更高,这可能由于其含有更多易降解物质,促进了芳香性结构的生成[30-31]。E_{250}/E_{365}、E_{280}/E_{472}和E_{253}/E_{203}的值反映了DOM的不同特征,分别与有机质的分子量、类木质素相对含量和苯环取代基种类相关。E_{250}/E_{365}与有机质分子量呈负相关[29]。相较于CR和KW,动物粪便和SS腐熟堆肥DOM的E_{250}/E_{365}值较小,表明它们的分子量较大,这可能由于这些物料在堆肥过程中合成了更多大分子物质(如腐殖质等),导致其DOM的分子量增加。CR和KW腐熟堆肥DOM的E_{280}/E_{472}值较大,表明这两种物料在堆肥过程中仍保留较多类木质素[32],不利于腐熟度的提高。与CR和KW相比,其他物料DOM的E_{253}/E_{203}较高,说明这些DOM的芳香环上可能存在更多的极性官能团[29]。

2.1.3 三维荧光

用PARAFAC分析法将DOM分为4个组分,这4个组分分别是3种类腐殖质组分与1种类蛋白质组分。C1组分的$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$最大值为355 nm/435 nm,代表了类富里酸物质[33-34];C2组分的$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$最大值为325 nm/390 nm,代表了微生物类腐殖质物质[35-36];C3组分的$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$最大值分别为410 nm/475 nm,代表了类胡敏酸物质[37-38];C4组分的$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$最大值为285 nm/340 nm,代表了类色氨酸物质[36,39]。

在6种腐熟堆肥DOM中,SE和KW含有更多的C3,而CM和SS中C4含量更高;与PS相比,腐熟堆肥的DOM中含有更多的C2,而C1含量则相对较少。基于PARAFAC分析计算F_{max},F_{max}可表示7种物料DOM每个组分的浓度(图3)。根据EEM-PARAFAC分析结果,6种腐熟堆肥和泥炭土DOM组分含量表现出相似的趋势,C1占主导地位,其次是C2和C3,而C4含量最低。在6种腐熟堆肥DOM中,PM和KW的类腐殖质组分(C1、C2、C3)含量较高,但类蛋白质组分含量较低。这表明在堆肥过程中,PM和KW中的类蛋白质大量分解,生成了更多腐殖质的前体物质,从而

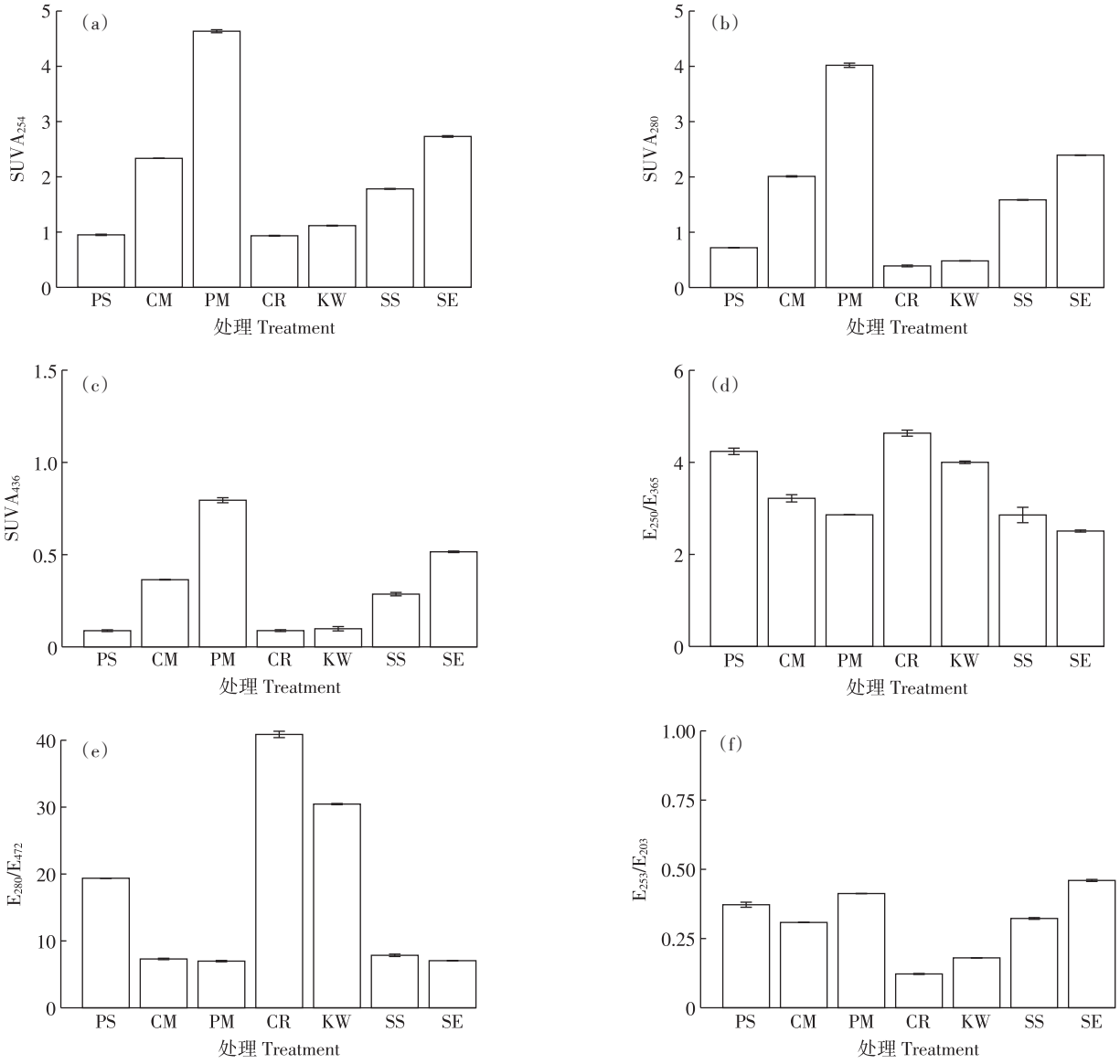


图2 6种腐熟堆肥和泥炭土DOM的紫外光谱特征值

Figure 2 Specific UV absorbance values of DOM from six types of mature composts and peat soil

促进了类腐殖质物质的形成。PM中C1含量最高，占比43.31%，其他物料的C1含量相对接近，差异较小。CR含有更高的C2，占比达到33.91%。而SE和KW的C3含量较多，占比分别为23.47%和21.74%。CM和SS则含有更高的C4，占比分别为17.06%和14.26%。与PS相比，腐熟堆肥的DOM中C2含量更高，而C1含量则相对较少，这可能是由于堆肥过程中微生物活动较为活跃，微生物通过分解有机物，将其转化为腐殖质的前体物质，进而促进了C2的形成。

2.2 DOM电子转移能力

7种处理DOM的ETC值范围为628.42~720.57 μmol·g^{-1}，其大小顺序为：SE>PS>PM>CR>KW>CM>

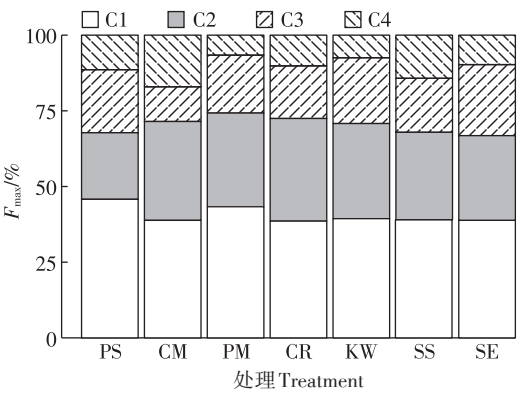


图3 三维荧光平行因子的4种荧光组分

Figure 3 Four fluorescent components of the parallel factor

SS（图4）。总体而言，天然陆源DOM（PS）比堆肥源DOM具有更强的ETC。ETC分为EAC和EDC，其中EAC值约为EDC值的两倍，且EAC值均在400 μmol·g^{-1}以上，这一现象表明DOM的氧化程度较高。通过方差分析发现，SE、PM和CR腐熟堆肥和PS的DOM的ETC显著高于SS和CM（$P<0.05$），这可能归因于SE的DOM具有更高的$SUVA_{254}$和$SUVA_{436}$值，表明其芳构化程度更高和醌基含量更多。醌基与电子接收能力密切相关[40]，因此SE的DOM表现出较高的ETC。PM腐熟堆肥DOM则表现出较大的1 620 nm/2 930 nm、3 430 nm/2 930 nm透过率比值和E_{253}/E_{203}值，表明其DOM骨架上含有更多的酚基团。酚基在电子供给能力中起到重要作用[41]，从而赋予PM的DOM较高的ETC。此外，CR腐熟堆肥DOM的ETC可能主要来源于其含有较多的类腐殖质组分（C2）[12]，而PS的DOM的ETC则可能主要来源于其含有较多的类富里酸组分（C1）[42]。

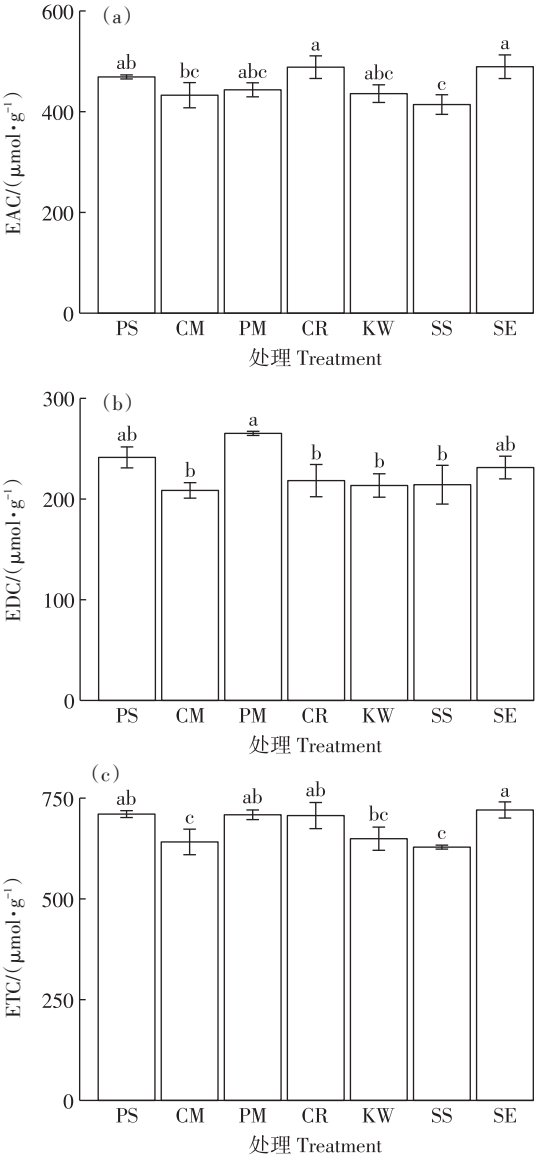


图4 6种腐熟堆肥和泥炭土DOM的电子接收能力（EAC）、电子供给能力（EDC）和电子转移能力（ETC）

Figure 4 Electron-accepting capacities (EAC), electron-donating capacity (EDC) and electron transfer capacity (ETC) of DOM from six types of mature composts and peat soil

2.3 DOM强化Fe^{3+}微生物还原

腐熟堆肥DOM的加入促进了Fe^{3+}的生物还原，其中SS、CM和SE的强化效果最为明显，使0~2 d的Fe^{3+}还原速率提高了31.57、25.39倍和22.60倍。7种处理的Fe^{2+}浓度随着培养时间呈现先上升后下降的趋势（图5），SS、CM和SE的DOM在0~2 d的Fe^{3+}还原速率显著高于KW、CR和PS的DOM，分别为0.944 5、0.765 3和0.684 4 mmol·L^{-1}·d^{-1}。在Fe^{3+}还原过程中，Fe^{2+}浓度的变化趋势可能归因于异化金属还原菌MR-1利用DOM中的腐殖质作为电子穿梭体，将Fe^{3+}快速还原为Fe^{2+}，从而导致Fe^{2+}浓度在前期迅速上升[43]。随着培养时间的延长，溶液中Fe^{2+}浓度出现下降趋势。这可能是由于在微生物还原Fe^{3+}的过程中，生成的Fe^{2+}会与DOM中的羧基和羟基官能团发生吸附反应[44-45]，从而与DOM结合，导致溶液中游离的Fe^{2+}浓度降低。在6种腐熟堆肥DOM处理中，SS、CM和SE对0~2 d的Fe^{3+}还原速率较高，可能是由于这些DOM中含有更多的醌基官能团（$SUVA_{436}$），醌基官能团具有较高的氧化还原活性[40]，能够接受微生物代谢过程中产生的电子，并将其传递给Fe^{3+}，从而提高Fe^{3+}还原速率[29]。此外，SS、CM和SE腐熟堆肥DOM中含有较多的类色氨酸组分（C4），色氨酸不仅可以作为微生物碳源，促进微生物对Fe^{3+}的还原[46]，还因其具有

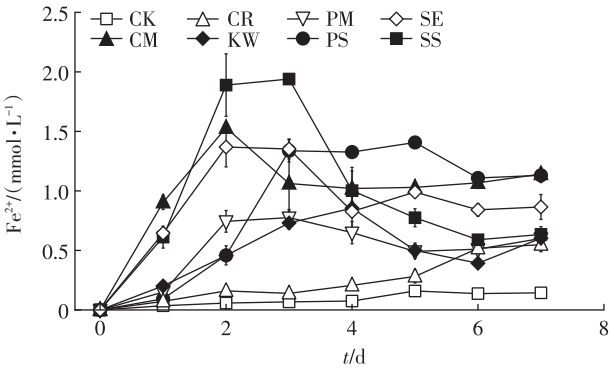
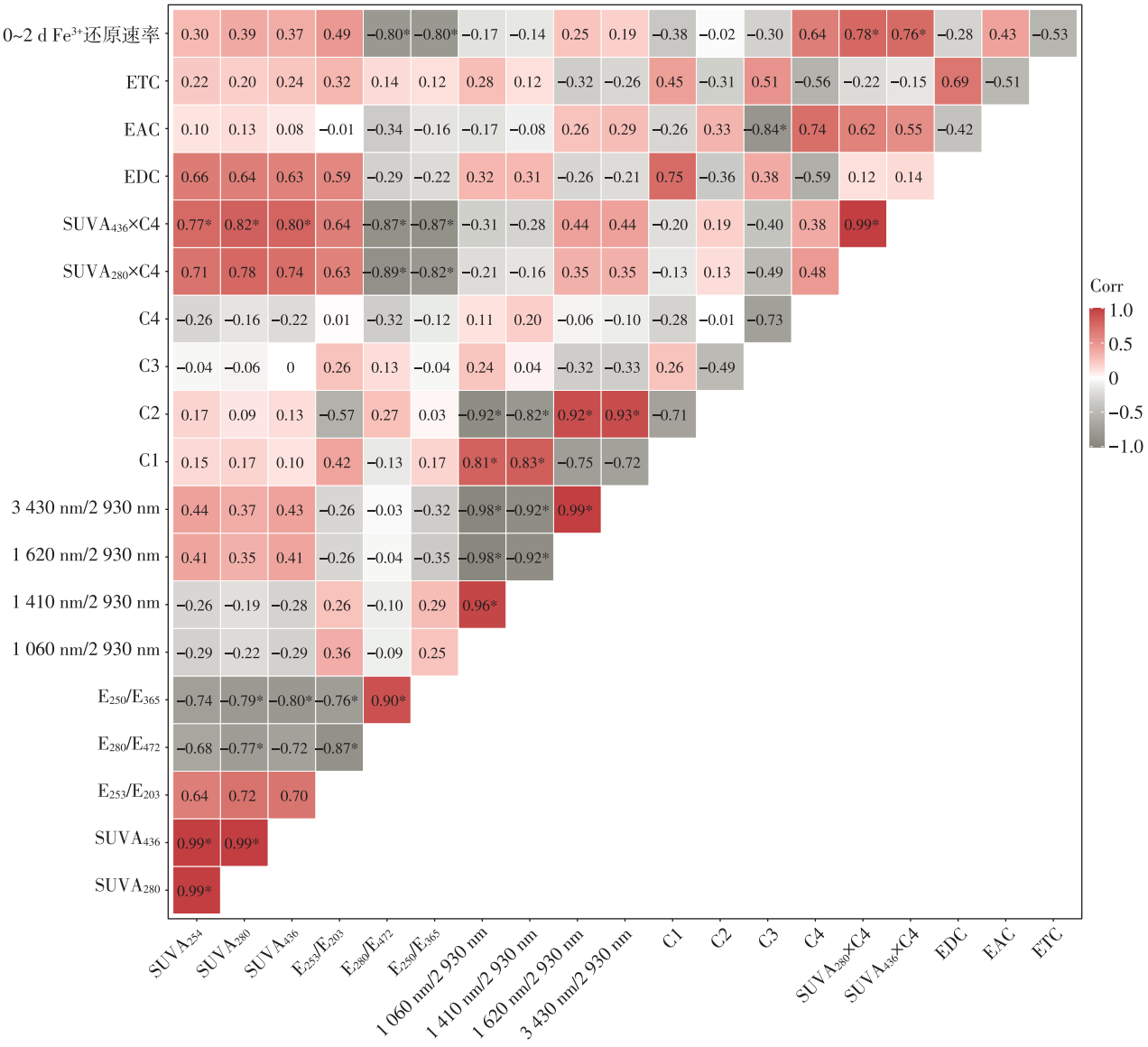


图5 腐熟物料和泥炭土DOM对MR-1还原Fe^{3+}的时态变化

Figure 5 Temporal changes of Fe^{3+} in MR-1 reduction by DOM from six types of mature composts and peat soil



*表示在0.05水平差异显著。

*indicate significant difference at 0.05 level.

图6 腐熟物料和泥炭土DOM结构官能团和电子转移能力相关性分析

Figure 6 Correlation analysis of DOM structural functional groups and electron transfer capacity of maturity compost and peat soils

供电子能力，能够参与Fe^{3+}的还原过程[47]。这两方面因素的共同作用，使SS、CM和SE腐熟堆肥的DOM更有效地促进了Fe^{3+}的还原。

2.4 相关性分析

相关性分析结果显示（图6），显著影响EAC的因素是C3，而对0~2 d Fe^{3+}还原速率影响显著因素则是$SUVA_{280}$×C4、$SUVA_{436}$×C4、E_{280}/E_{472}和E_{250}/E_{365}。DOM的EAC与C3呈显著负相关，这表明类腐殖质物质不利于DOM的EAC的提高。另外，DOM的EDC和ETC与紫外光谱、红外光谱和荧光参数之间没有显著的相关性，这可能是因为在堆肥过程中，DOM通常暴露于空气中，以氧化形式存在，因此测得的EDC仅代表初始EDC，不能准确反映DOM的实际EDC[42,48]。0~2 d Fe^{3+}还原速率与$SUVA_{280}$×C4和$SUVA_{436}$×C4呈显著正相关，而与E_{280}/E_{472}和E_{250}/E_{365}之间呈显著负相关，这表明具有醌类结构的类色氨酸组分可能有利于Fe^{3+}的还原，而具有更高的类木质素含量不利于Fe^{3+}的还原。研究表明，醌基团可以接收电子供体的电子并将电子转移给电子受体[40,49]，色氨酸类蛋白可以直接参与Fe^{3+}的还原[46-47]，从而推测类色氨酸组分中的醌类结构是促进Fe^{3+}生物还原的主要贡献者。不同来源的DOM中，0~2 d内Fe^{3+}还原速率与EAC、EDC和ETC

均未表现出显著相关性。这是因为测定的DOM中的氧化还原官能团的氧化还原电位范围较宽(-0.49~0.61 V),只有那些电位介于Fe^{3+}/Fe^{2+}(0.37 V,柠檬酸盐)和希瓦氏菌MR-1生物膜(-0.5~-0.2 V)之间的官能团[50-54],才可能高效地将微生物呼吸产生的电子传递给Fe^{3+}。因此,只有部分EAC和EDC基团参与Fe^{3+}还原,导致0~2 d Fe^{3+}的还原速率与EAC、EDC和ETC整体相关性不显著。在本研究中,堆肥DOM的EAC/EDC/ETC并非是决定其Fe^{3+}生物还原效应的唯一指标。后续研究需要进一步细化EAC/EDC的电位-电子转移能力分布,以更全面地揭示DOM在Fe^{3+}生物还原过程中的作用机制。

3 结论

(1)鸡粪(CM)、猪粪(PM)、木薯渣(CR)、厨余垃圾(KW)、市政污泥(SS)和蚕沙(SE)6种腐熟堆肥DOM中,CM、PM、SE和SS含有更多的芳香结构、醌基官能团和更少的类木质素含量;而CR含有更多的微生物类腐殖质组分(C2),CM和SS的DOM则含有更多的类色氨酸组分(C4)。

(2)6种物料堆肥DOM的电子转移能力总体略低于泥炭土,约为后者的88.46%~101.44%,其中SE>PM>CR>KW>CM>SS。

(3)加入腐熟堆肥DOM对Fe^{3+}生物还原强化效果明显,其中SS、CM和SE的强化效果最好,使其0~2 d的Fe^{3+}还原速率提高了31.57、25.39倍和22.60倍。

(4)相关性研究结果显示,腐熟堆肥DOM中具有醌类结构的类色氨酸组分可能是Fe^{3+}生物原位强化效应的主要贡献者,而较高的类木质素含量则可能对该还原过程产生抑制作用。相关性分析表明,$SUVA_{280}$×C4和$SUVA_{436}$×C4指标与0~2 d Fe^{3+}还原速率呈显著正相关($P<0.05$),而类木质素含量与之呈显著负相关。因此,SS、CM和SE腐熟堆肥DOM中具有较多醌类结构的类色氨酸组分,有利于提高其对Fe^{3+}生物还原强化效应。

参考文献:

[1] ZHU L J, WEI Z M, YANG T X, et al. Core microorganisms promote the transformation of DOM fractions with different molecular weights to improve the stability during composting[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 299:122575.

[2] CHIA W Y, CHEW K W, LE C F, et al. Sustainable utilization of biowaste compost for renewable energy and soil amendments[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267:115662.

[3] SAID-PULLICINO D, ERRIQUENS F G, GIGLIOTTI G. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(9):1822-1831.

[4] HE X S, XI B D, CUI D Y, et al. Influence of chemical and structural evolution of dissolved organic matter on electron transfer capacity during composting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268:256-263.

[5] LIU L H, ZHENG N G, YU Y X, et al. Soil carbon and nitrogen cycles driven by iron redox: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 918:170660.

[6] 司友斌, 王娟. 异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响[J]. 环境科学, 2015, 36(9):3533-3542. SI Y B, WANG J. Influence of dissimilatory iron reduction on the speciation and bioavailability of heavy metals in soil[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(9):3533-3542.

[7] 段勋, 李哲, 刘淼, 等. 铁介导的土壤有机碳固持和矿化研究进展[J]. 地球科学进展, 2022, 37(2):202-211. DUAN X, LI Z, LIU M, et al. Progress of the iron-mediated soil organic carbon preservation and mineralization[J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(2):202-211.

[8] YUAN Y, ZHOU S G, YUAN T, et al. Molecular weight-dependent electron transfer capacities of dissolved organic matter derived from sewage sludge compost[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(1):56-63.

[9] YANG C, ZHENG M X, ZHANG Y, et al. Bioreduction of hexavalent chromium: effect of compost-derived humic acids and hematite[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(10):2693-2697.

[10] HEITMANN T, GOLDHAMMER T, BEER J, et al. Electron transfer of dissolved organic matter and its potential significance for anaerobic respiration in a northern bog[J]. *Global Change Biology*, 2007, 13(8):1771-1785.

[11] HUANG D Y, ZHUANG L, CAO W D, et al. Comparison of dissolved organic matter from sewage sludge and sludge compost as electron shuttles for enhancing Fe(Ⅲ) bioreduction[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(4):722-729.

[12] 莫锦韬, 李军, 路一鸣, 等. 间歇通风对污泥好氧堆肥过程中腐殖质电子转移能力的影响[J]. 中国环境科学, 2023, 43(5):2393-2403. MO J T, LI J, LU Y M, et al. Effects of intermittent aeration on the electron transfer capacity of humic substances in aerobic composting of sewage sludge[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(5):2393-2403.

[13] WU J Q, ZHAO Y, QI H S, et al. Identifying the key factors that affect the formation of humic substance during different materials composting[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244:1193-1196.

[14] ZHAO X Y, TAN W B, PENG J J, et al. Biowaste-source-dependent synthetic pathways of redox functional groups within humic acids favoring pentachlorophenol dechlorination in composting process[J]. *Environment International*, 2020, 135:105380.

[15] 张强, 席北斗, 杨津津, 等. 不同物料堆肥富里酸的结构特征的研究[J]. 中国环境科学, 2021, 41(2):763-770. ZHANG Q, XI B D,

YANG J J, et al. Structural characteristics of fulvic acid composted with different materials[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(2):763-770.

[16] ONWOSI C O, IGBOKWE V C, ODIMBA J N, et al. Composting technology in waste stabilization: on the methods, challenges and future prospects[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 190:140-157.

[17] MOU D Q, LU Y L, CHEN Y X, et al. Simulation of dissolved-oxygen distribution in matrix particles during the aerobic composting process of sewage sludge with two-region model[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 428:139380.

[18] LIU Z H, DAI Y, ZHU H X, et al. Effects of additive on formation and electron transfer capacity of humic substances derived from silkworm-excrement compost during composting[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351:119673.

[19] KAMMOUN M, GHORBEL I, CHARFEDDINE S, et al. The positive effect of phosphogypsum-supplemented composts on potato plant growth in the field and tuber yield[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 200:475-483.

[20] NAKASAKI K, TRAN L T H, IDEMOTO Y, et al. Comparison of organic matter degradation and microbial community during thermophilic composting of two different types of anaerobic sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2):676-682.

[21] VAN SOEST P J, ROBERTSON J B, LEWIS B A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition[J]. *Journal of Dairy Science*, 1991, 74(10):3583-3597.

[22] SUN B, LI Y S, SONG M J, et al. Molecular characterization of the composition and transformation of dissolved organic matter during the semi-permeable membrane covered hyperthermophilic composting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425:127496.

[23] 孙向平, 李国学, 肖爱平, 等. 添加不同比例玉米秸秆对猪粪高温堆肥过程中胡敏酸的结构组成及红外光谱特性影响分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(9):2413-2418. SUN X P, LI G X, XIAO A P, et al. Analysis on the impact of composting with different proportions of corn stalks and pig manure on humic acid fractions and IR spectral feature[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(9):2413-2418.

[24] 张桐, 何小松, 李猛, 等. 开垦和长期施肥下青海黑钙土中腐殖质的光谱特征[J]. 土壤学报, 2019, 56(2):398-407. ZHANG T, HE X S, LI M, et al. Spectral characteristics of humus in chernozem in Qinghai-Tibet Plateau under reclamation and long-term fertilization [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(2):398-407.

[25] 仝利红, 祝凌, 赵楠, 等. 不同比例有机无机肥配施土壤腐殖质组分的光谱学特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2):523-528. TONG L H, ZHU L, ZHAO N, et al. Spectroscopic characteristics of soil humus components under different proportions of organic and inorganic fertilizers[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(2):523-528.

[26] SADRNOURMOHAMMADI M, BREZINSKI K, GORCZYCA B. Ozonation of natural organic matter and aquatic humic substances: the effects of ozone on the structural characteristics and subsequent trihalomethane formation potential[J]. *Water Quality Research Journal*, 2020, 55(2):155-166.

[27] 孟安华, 张振都, 吴景贵. 不同处理牛粪对大豆重茬土壤腐殖质组成和结构特征的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(10):141-149. MENG A H, ZHANG Z D, WU J G. Effect of cow dung on elemental composition and structural characteristics of soil humus in soybean continuous cropping field[J]. *Journal of Northwest A&F University*(*Natural Science Edition*), 2016, 44(10):141-149.

[28] KARPUKHINA E, MIKHEEV I, PERMINOVA I, et al. Rapid quantification of humic components in concentrated humate fertilizer solutions by FTIR spectroscopy[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(6):2729-2739.

[29] LI Y H, GONG X F, SUN Y H, et al. High molecular weight fractions of dissolved organic matter (DOM) determined the adsorption and electron transfer capacity of DOM on iron minerals[J]. *Chemical Geology*, 2022, 604:120907.

[30] BERNAL M P, ALBURQUERQUE J A, MORAL R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(22):5444-5453.

[31] GUO X X, LIU H T, WU S B. Humic substances developed during organic waste composting: formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662:501-510.

[32] LI K M, SHAHAB A, LI J Y, et al. Compost-derived humic and fulvic acid coupling with *Shewanella oneidensis* MR-1 for the bioreduction of Cr(Ⅵ)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 345:118596.

[33] HAN X, YU H B, SONG Y H, et al. Characterizing humic substances from a large-scale lake with irrigation return flows using 3DEEM-PARAFAC with CART and 2D-COS[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(9):3514-3523.

[34] HASSOUNA M, MASSIANI C, DUDAL Y, et al. Changes in water extractable organic matter (WEOM) in a calcareous soil under field conditions with time and soil depth[J]. *Geoderma*, 2010, 155(1/2):75-85.

[35] YU H B, XI B D, MA W C, et al. Fluorescence spectroscopic properties of dissolved fulvic acids from salined flavo-aquic soils around Wuliangsuhai in Hetao irrigation district, China[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(4):1385-1393.

[36] SANTÍN C, YAMASHITA Y, OTERO X L, et al. Characterizing humic substances from estuarine soils and sediments by excitation-emission matrix spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 96(1):131-147.

[37] 李柯蒙, 李洁月, 游少鸿, 等. 猪粪堆肥过程中腐植酸电子转移机制及光谱演化特征[J]. 环境工程, 2022, 40(12):79-88. LI K M, LI J Y, YOU S H, et al. Electron transfer mechanism and spectral evolution characteristics of humic acid during pig manure composting [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(12):79-88.

[38] 孙晓杰, 谭知涵, 张木喜, 等. 不同碳源对污泥堆肥过程腐殖质电子转移能力的影响[J]. 桂林理工大学学报, 2024, 44(2):304-312. SUN X J, TAN Z H, ZHANG M X, et al. Effect of different carbon-rich amendments on electron transfer capacity of humic substances during sludge composting[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2024, 44(2):304-312.

[39] RILEY S M, AHOOR D C, REGNERY J, et al. Tracking oil and gas wastewater-derived organic matter in a hybrid biofilter membrane treatment system: a multi-analytical approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613:208-217.

[40] 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]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19):2984-2989.

[41] TANG Z R, HUANG C H, TAN W B, et al. Electron transfer capacities of dissolved organic matter derived from swine manure based on eletrochemical method[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(3):422-430.

[42] 杨超, 何小松, 高如泰, 等. 堆肥过程不同分子量水溶性有机物电子转移能力的演变及影响因素[J]. 分析化学, 2017, 45(4):579-586. YANG C, HE X S, GAO R T, et al. Effect of compositional and structural evolution of size-fractionated dissolved organic matter on electron transfer capacity during composting[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(4):579-586.

[43] STERN N, MEJIA J, HE S M, et al. Dual role of humic substances As electron donor and shuttle for dissimilatory iron reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10):5691-5699.

[44] WANG H S, GE X F, LI S Y, et al. Insight into the binding characteristics of dissolved organic matter(DOM) and Fe(Ⅱ)/Mn(Ⅱ): based on the spectroscopic and dialysis equilibrium analysis[J]. *Chemosphere*, 2024, 362:142672.

[45] HUANG X Y, LIANG Y Z, YE Q T, et al. Theoretical modeling of molecular fractionation of dissolved organic matter on ferrihydrite and its impact on proton and metal binding properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 888:164276.

[46] 舒瑶, 弓晓峰, 李远航, 等. 鄱阳湖湿地DOM对铁还原菌异化还原水铁矿的影响[J]. 环境科学学报, 2021, 41(7):2814-2825. SHU Y, GONG X F, LI Y H, et al. Effect of DOM on dissimilatory reduction of ferrihydrite by iron reducing bacteria in Poyang Lake wetland[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(7):2814-2825.

[47] 周傲, 岳正波, 刘阿钻, 等. 耐盐希瓦氏菌异化还原铁过程中胞外聚合物的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(4):1320-1328. ZHOU A, YUE Z B, LIU A Z, et al. Pectral analysis of extracellular polymers during iron dissimilar reduction by salt-tolerant *Shewanella aquimarina*[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(4):1320-1328.

[48] YUAN Y, TAO Y, ZHOU S G, et al. Electron transfer capacity as a rapid and simple maturity index for compost[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116:428-434.

[49] ZHU Z K, TAO L, LI F B. Effects of dissolved organic matter on adsorbed Fe(Ⅱ) reactivity for the reduction of 2-nitrophenol in TiO_2 suspensions[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(1):29-34.

[50] ZHANG Y, ZHOU M H. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362:436-450.

[51] HUDSON J M, LUTHER G W, CHIN Y P. Influence of organic ligands on the redox properties of Fe(Ⅱ) as determined by mediated electrochemical oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12):9123-9132.

[52] BABAUTA J T, NGUYEN H D, BEYENAL H. Redox and pH microenvironments within *Shewanella oneidensis* MR-1 biofilms reveal an electron transfer mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15):6654-6660.

[53] AESCHBACHER M, VERGARI D, SCHWARZENBACH R P, et al. Electrochemical analysis of proton and electron transfer equilibria of the reducible moieties in humic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19):8385-8394.

[54] KISHI S, SAITO K, KATO Y, et al. Redox potentials of ubiquinone, menaquinone, phylloquinone, and plastoquinone in aqueous solution [J]. *Photosynthesis Research*, 2017, 134(2):193-200.

(责任编辑:宋潇)