

生物质固体废物厌氧发酵过程中 HS 对产 CH₄ 作用研究进展

杨天学¹, 李英军², 赵颖¹, 张列宇¹, 黄彩红¹, 李东阳¹, 余红¹, 李琦¹, 席北斗^{1*} (1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 北京农业职业学院, 北京 100012)

摘要: 针对生物质固体废物量大面广, 具有污染和资源利用双重特性, 厌氧发酵能源化可促进其污染控制, 且过程中部分有机成分在微生物作用下转化成腐殖质(HS)。通过分析厌氧发酵过程中 HS 转化规律、HS 结构特征与氧化还原性能、腐殖质还原菌与产甲烷菌活性、产 CH₄ 效率之间的响应关系和作用机制研究进展, 总结凝练出生物质厌氧发酵系统内 HS 对 CH₄ 的调控原理, 为减少厌氧发酵系统内 HS 对产 CH₄ 途径的抑制作用, 提高发酵效率的技术研究提供理论支撑。

关键词: 腐殖质; 生物质; 厌氧发酵; CH₄; 抑制作用

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2018)11-4180-07

Mechanism of methane production pathway influenced by humus during the anaerobic digestion. YANG Tian-xue¹, LI Ying-jun², ZHAO Ying¹, ZHANG Lie-yu¹, HUANG Cai-hong¹, LI Dong-yang¹, YU Hong¹, LI Qi¹, XI Bei-dou^{1*} (1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Beijing Vocational Agriculture, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2018, 38(11): 4180~4186

Abstract: Biomass solid waste quantity was large and widely available, with dual characters of pollution and resource. Anaerobic fermentation could promote its pollution control and some part of components involved were converted into humus (HS) under the action of microorganisms. By analyzing the relationship between HS conversion, HS structural characteristics and redox performance, humic reducing bacteria and methanogen activity, and CH₄ production efficiency in anaerobic fermentation, the regulation principle of HS to CH₄ in biomass dry anaerobic fermentation system was illustrated, which provided theoretical support for reducing the inhibition of HS on the CH₄ production pathway and improving fermentation efficiency in anaerobic fermentation system.

Key words: humus; biomass waste; anaerobic digestion; methane; inhibition

生物质固体废物主要包括城市生物质废物(家庭厨余垃圾、餐厨垃圾、城市粪便以及城镇污泥等)、农作物废物(玉米秸、麦秸和稻秸等)、禽畜粪便。最新统计数据显示, 我国仅农作物废物年均产量为 6.88×10^8 t, 资源能源总量为 8.89×10^{15} kJ, 相当于 3.04×10^8 t 标准煤^[1]。生物质固体废物具有污染和资源再生利用双重特性, 大量生物质随意堆放或露天焚烧, 不仅造成资源浪费, 也对环境造成影响, 但通过强化能源化和资源化利用, 可促进其污染控制。厌氧发酵产沼获取生物能源是促进生物质固体废物由污染特性向资源能源化转变的重要途径之一^[1], 该方法使生物质固体废物在受控条件下进行生物发酵, 产生沼气能源和有机肥料^[4], 发酵过程中不需要供应氧气和能源^[5]。

腐殖质(HS)是动植物残体通过复杂的生物、化学作用形成的, 广泛存在于厌氧环境中, 目前已经在河湖底泥、海洋沉积物、市政污泥、生活垃圾填埋场等厌氧环境中发现了 HS^[6]。

在开展人工控制厌氧产沼实验中也检测到了 HS, 李怀^[7]在利用厌氧序批式反应器处理污泥时, 通过对胞外聚合物成分分析发现, HS 为胞外聚合物的主要成分之一, 含量处于 50~70 mg/L。在高含固生物质干式厌氧发酵系统内也检测到 HS, 本研究团队通过三维荧光光谱检测发现, 秸秆干式厌氧发酵系统内存在 HS, 且其结构逐渐向复杂化转变^[8]; 祝其丽等^[9]通过红外光谱仪对牛粪干式厌氧发酵基质进行特征分析发现, 厌氧发酵 90 d 后 HS 含量达到 17% 左右。

本文首先简要介绍了 HS 形成机理与结构特征, 然后详细综述了近年来关于 HS 氧化还原特性, 以及在厌氧条件下 HS 对产 CH₄ 效率的抑制作用、腐殖质还原微生物等领域的研究进展及存在的问题, 并

收稿日期: 2018-06-30

基金项目: 公益性行业科研专项(201509040); 国家自然科学基金项目(51608499)

* 责任作者, 研究员, xibeidou@yeah.net

指出未来厌氧发酵体系内 HS 对产甲烷途径影响的重点研究方向.

1 HS 形成机理及结构特征

HS 形成是一个非常复杂的过程,目前关于其形成方式主要有植物转化、化学聚合、细胞自溶和微生物合成 4 种假说^[10],其中植物转化假说从相对宏观的角度,分析了 HS 的来源,提出 HS 由植物残体中不为微生物分解的组分转化而来;化学聚合假说则

从化学合成的角度,提出 HS 是复杂有机物经微生物作用后部分矿化,再经氧化和缩合等作用形成单体 HS,最终形成高分子 HS;细胞自溶假说则从细胞学的层面,认为 HS 由微生物自溶后的产物经过缩合和聚合后形成;微生物合成假说提出微生物在体内合成 HS,死亡后将 HS 自溶析出.虽然目前仍无法确定哪种猜测最好,但都具有一定的科学性,只是分析的角度与层面不同,也可能是 4 种过程同时进行而形成 HS.

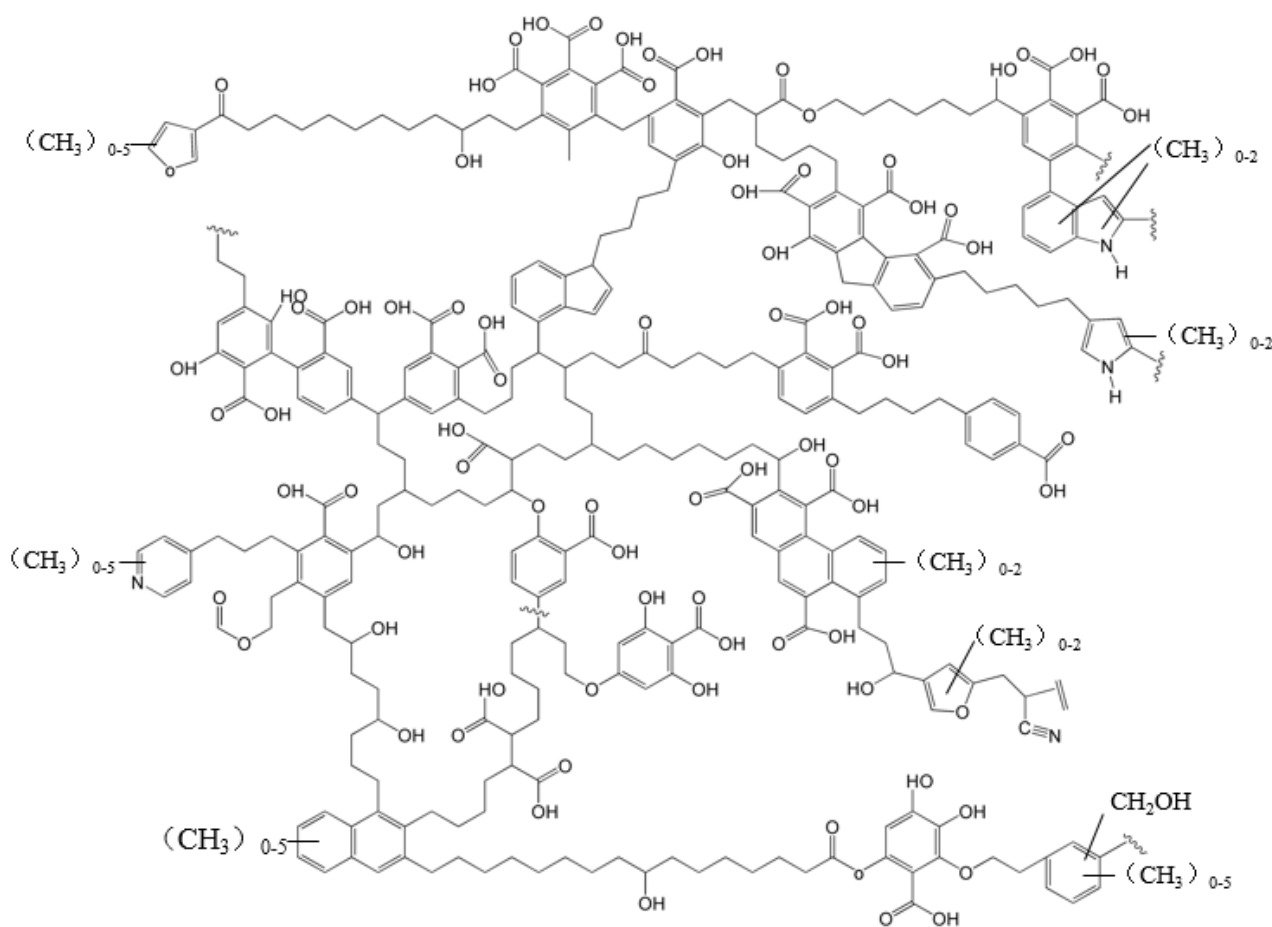


图 1 HS 结构示意图

Fig.1 The structural of humic acid

通过对 HS 组成研究发现,HS 元素组成主要为 C、H、O、N 和 S,相对分子量从几千至几十万不等,C/H 在 90~15,含碳(45%~70%)、氢(2%~6%)、氧(30%~50%)和氮(1%~6%)^[11].HS 的内在结构一直为研究热点和难点,早期研究构建的 HS 分子模型主要有 Flaig(1960)的 HS 模型、Stevenson(1982)的 HS 模型以及 Schnitzer 和 Khan(1972)的 FA 模型^[12],但由于 HS 的复杂性和非均匀性,对其结构的认识尚未形成

统一意见,仍需不断深化.随着现代仪器分析手段的快速提高,通过大量质谱分析、热裂解、傅里叶红外光谱分析、氧化还原、扫描电镜等其他化学分析手段,逐渐建立了 HS 大分子的结构模型(图 1)^[13],该模型认为 HS 含有大量羧基、羟基、羰基、胺基等功能组分,其中以羧基和酚羟基最重要,许多络合物常由这两种功能基配合进行;HS 不仅含有大量的苯环、稠苯环和多种杂环,各环之间通过桥键作用相连,

且在各种环和支链上还有羧基、醇基、酚羟基、酮基、甲氧基、胺基等官能团^[14],这些基团使 HS 具有酸性以及较强的离子交换、吸附和络合等能力^[15].

2 HS 氧化还原能力及机理

HS 分子为高分子化合物,由于其具有还原能力,近年来受到众多学者的关注.研究发现,醌、酚等官能团是 HS 具有还原性的重要原因^[16-17],尤其是醌基团在电子传递中起到了重要作用^[18-19],还原态醌基是 HS 还原能力的主要来源^[20-21],在甘油醛降解过程中,HS 醌基作为电子受体,加速了甘油醛-3P→d-甘油酸 1,3-二磷酸酯和丙酮酸酯→乙酰辅酶 A 的生物氧化反应进程^[22].机理研究发现,HS 氧化还原过程是还原态 HS 将电子转移给目标物使之还原,还原态的 HS 重新转化为氧化态(图 2).基于这一机制,众多研究人员开展了 HS 还原重金属和有机物的研究,结果表明,HS 先与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 形成配合物,使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电位降低,加速了其还原速率,从而直接将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ^[23],随后 HS 与 Fe^{2+} 紧密结合形成 HS-Fe^{2+} 配合物^[24],对更多无机和有机污染物具有还原作用,如在 HS 和溴酸盐体系中添加 Fe^{3+} 可以形成 HS-Fe^{3+} ,促进对溴酸盐的还原作用.另外,HS 也能作为还原剂将高毒性的 Cr^{6+} 还原成低毒性的 Cr^{3+} ^[25].另有研究结果表明,HS 不仅在好氧状态下具有还原特性,在厌氧条件下还原性能更佳^[26],基于这一发现,Sundman 等^[27]研究发现 HS 可以提高 Fe^{3+} 还原效率,且厌氧环境中 $\text{HS}_{\text{ox}}/\text{HS}_{\text{red}}$ 周转加速^[28].

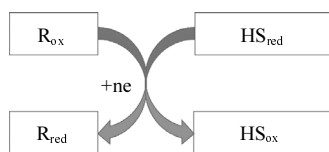


图 2 HS 还原氧化物电子传递原理
Fig.2 The electron transfer by humic acid

通过对 HS 氧化还原过程机理研究表明,在发挥氧化还原作用时,通过电子穿梭作用, HS_{ox} 先接受由电子供体传递来的电子被还原为 HS_{red} ,随后通过传递作用, HS_{red} 将电子传递给电子受体,自身又被氧化成 HS_{ox} ,从而构成完整的氧化还原循环(图 3)^[29-30]. Roden 等^[30]研究发现在添加有 Fe^{3+} 和含 HS 的沉积物系统内,电子供体将电子转移给沉积物的

固相 HS,固相 HS 通过将电子从细菌穿梭到氧化物表面,从而加速了 Fe^{3+} 还原;党岩等^[31]研究发现垃圾渗滤液中富里酸作为电子穿梭体,加速 Fe^{3+} 还原菌向 $\text{FeO}(\text{OH})$ 传递电子的效率,随后由于富里酸中氧化态醌结构与还原态对苯二酚发生可逆电子传递循环转化,实现了富里酸的还原.

HS 电子穿梭能力受体系内氧化还原电位的影响,杨滨等^[32]发现厌氧体系内氧化还原电位为 -0.4meq/L 时,HS 将自身电子传递给 Fe^{3+} ,发挥还原作用将 Fe^{3+} 还原,随后当体系内氧化还原电位上升为 1.0meq/L 时,HS 又发挥氧化作用,从 Fe^{2+} 中得到电子,并将其氧化,体现 HS 双向的氧化性和还原性;Miller 等研究发现当厌氧发酵体系内氧化还原电位由 16.5mV 下降到 -161.6mV 后,HS 也由先供给电子到再失去电子转变^[33].

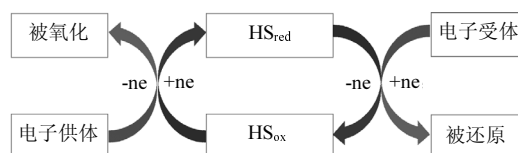


图 3 HS 氧化还原循环示意
Fig.3 Redox cycle of humic acid

3 HS 对产甲烷的影响

3.1 HS 对产甲烷效率的影响

有学者报道,在淹水土壤、水体沉积物等厌氧环境中,当 HS 存在时,产 CH_4 过程受到抑制^[34].为了证实这一发现,近年来,部分学者开展了 HS 抑制产 CH_4 的模拟实验^[35],结果发现 HS 的添加会降低 CH_4 产率,添加 70mg/L 的 HS 厌氧发酵 12h 后,产 CH_4 速率降低了 42% ^[36];Minderlein 等^[37]在开展厌氧条件下泥炭释放 CH_4 实验中,发现水溶性有机物(DOM)对产甲烷具有抑制作用,当 DOM 浓度为 201mg/L 时,DOM 能使甲烷产量降低 $65\%\sim 75\%$ 以上.

进一步研究发现,HS 来源和含量均影响其对产 CH_4 抑制作用的大小.Keller 等发现湿地中 HS 对产 CH_4 具有强烈抑制作用,且不同湿地来源 HS 对 CH_4 的抑制作用不相同^[38-39];在 HS 含量对产 CH_4 抑制作用影响方面,Ho 等在开展嗜热厌氧菌厌氧消化养猪场废水实验中,当 HS 浓度为 1g/L 和 5g/L 时,HS 对产 CH_4 基本没影响,但当 HS 浓度达到 10g/L 时,抑制

作用明显,CH₄ 产量降低了 80%以上^[40];任冰倩在开展 HS 抑制厌氧产沼实验中发现,当系统内 HS 浓度低于 250mg/gVSS 时,随着 HS 浓度升高,CH₄ 减少量增大,当 HS 浓度增大到 350mg/g VSS 时,抑制作用最为明显,CH₄ 产量降低了 11%^[41]。

3.2 腐殖质呼吸及其还原菌

腐殖质呼吸(Humus respiration)是近年来发现的微生物厌氧呼吸新模式,即具有 HS 还原能力的腐殖质还原菌通过氧化电子供体,偶联 HS 还原的过程(图 4)^[42]。研究发现,腐殖质呼吸过程是通过腐殖质还原菌的作用来实现的,Szilagyi 等^[43]早在 1971 年已发现微生物可以提高 HS 将 Fe³⁺还原为 Fe²⁺的效果,微生物存在时,HS 对 U(VI)的还原能力也有所提高。

为了探明厌氧环境能够提高 HS 还原能力的机理,部分学者开展了研究,结果发现土壤、底泥等厌氧环境中的 HS 还原菌是主要作用的微生物^[44],且底泥沉积环境与地下厌氧环境中普遍存在的腐殖质还原混合菌可以对 HS 进行还原.Scott 等^[45]的进一步研究发现,不同来源的 HS 都有从 HS 还原微生物 *Geobacter metallireducens* 处得到电子的能力,还原微生物还原 HS 时以 HS 中的醌作为电子受体,产生半醌自由基。另有研究报道认为,还原态的 HS 可以在厌氧条件下经腐殖质还原菌将电子传递给 NO³⁻、Fe³⁺等其他电子受体,从而提高 HS 的还原性能^[46]。



图 4 腐殖质还原菌还原腐殖质示意

Fig.4 The reduction of humus by bacteria

3.3 HS 还原菌对产 CH₄ 的抑制作用

厌氧消化过程一般分为水解、酸化、产氢产乙酸和产 CH₄ 四个阶段,乙酸是产 CH₄ 的直接前体,其累积与消耗对 CH₄ 产生具有至关重要的作用(图 5)^[47]。有研究表明,腐殖质呼吸与产 CH₄ 作用存在着生物代谢竞争作用,且腐殖质还原菌相对于产甲烷菌更具底物竞争优势,HS_{ox}/HS_{red} 作为电子穿梭体偶联其他呼吸过程(如 O₂ 呼吸、NO₃⁻ 呼吸),使产 CH₄ 直接前体大量消耗,从而抑制 CH₄ 生成^[48]。其反应过程是 HS 氧化还原乙酸等小分子化合物作为电子供

体,使 HS_{ox} 被还原为 HS_{red}^[49-50]。其中腐殖质还原菌活性与 HS 的还原能力有关,进而影响到 CH₄ 产生效率,而 HS 的还原能力与其自身结构有很大关系,不同来源的 HS 对产 CH₄ 过程的抑制效果是不一致的^[51]。Khadem 等^[52]在开展 HS 对产甲烷菌活性的实验中,发现当 HS 浓度为 1kg/m³ 所有的氢营养型甲烷菌体系中甲烷产量均降低了 75%以上,而乙酸分解型产甲烷菌体系中产甲烷则被完全抑制。Ye 等^[53]在研究 HS 类似物蒽醌-2,6-二磺酸盐(AQDS)对厌氧消化的影响实验中,发现 AQDS 对发酵具有抑制作用,使乙酸,二氧化碳,氢,CH₄ 分别减少 98%,49%,90%和 86%以上。



图 5 腐殖质呼吸过程利用乙酸作为电子供体

Fig.5 The acetic acid as electron donor of humic respiratory



图 6 微生物耦合还原腐殖质和产甲烷示意

Fig.6 The couple of reduce humus and produce methane by microbial

部分对腐殖质还原菌的研究结果表明,绝大多数的腐殖质还原菌属于 *Geobacteraceae* 中的 Fe(III)还原菌,能耦合氧化乙酸盐呼吸生长(图 6)。早在 20 世纪就有研究发现,产甲烷菌也具有还原 HS 的能力,如产 CH₄ 古细菌(*Methanopyruskandleri*, *Methanobacterium thermoautotrophicum*)能还原 HS,但不能耦合生长^[54],如 Benze 等^[55]发现 *Propionibacterium freudenreichii* 在厌氧条件下不仅能产 CH₄,还能氧化还原 HS^[55]。许多能利用氢气的产甲烷古菌,具有还原 HS 的能力,Lovley 等^[54]发现,产 CH₄ 古细菌 *Methanopyrus kandleri* 和 *Methanobacterium thermoautotrophicum* 在厌氧条件下不仅能产 CH₄,在氢气作为电子供体的情况下能氧化还原 HS。我国也有研究人员在研究水稻土厌氧环境,发现 *Methanosarcina* 在水稻土厌

氧环境中不仅能促进 CH_4 积累,还能氧化还原HS类模拟物AQDS,且能耦合*Methanosarcina*呼吸生长^[56].

4 展望

基于HS在厌氧条件下能够发挥还原性能,自身被氧化后可通过腐殖质还原菌的呼吸作用实现还原,但过程中需要消耗产 CH_4 的重要前体物乙酸作为电子供体,同时部分微生物兼有还原HS和产 CH_4 的双重功能等研究进展,可以以腐殖质还原菌为“纽带”,将“腐殖质呼吸”与“产甲烷过程”联系起来,开展“腐殖质呼吸与产 CH_4 过程耦合机制”研究(图7).同时针对干式厌氧发酵产生的HS浓度高于湿式厌氧发酵,但有关生物质干式厌氧发酵过程中HS对产 CH_4 的影响尚未见报,重点开展干发酵过程中HS转化规律、HS结构特征与氧化还原性能、腐殖质还原菌与产甲烷菌活性、产 CH_4 效率之间的响应关系和作用机制等研究,阐明生物质干式厌氧发酵系统内HS抑制产 CH_4 的调控原理,为减少厌氧发酵系统内HS对产 CH_4 途径的抑制作用,提高发酵效率的技术研究提供理论支撑.

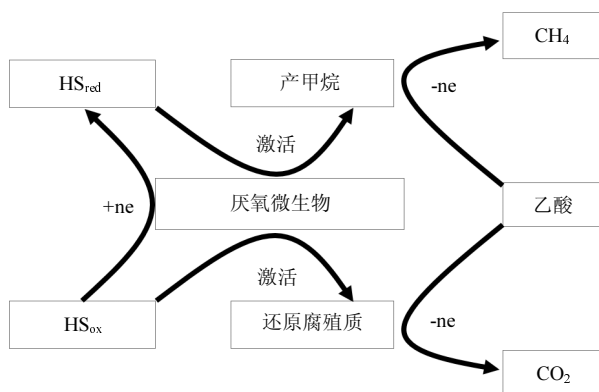


图7 腐殖质呼吸与产甲烷过程的耦合机制

Fig.7 Coupling mechanism of humic respiration and methane production

5 结论

5.1 HS 由于含有酚羟基、羧基、醇羟基、烯醇基、磺酸基、取代氨基、酮基、羰基、甲氧基等多种基团,使其不仅具有较强的配合和吸附能力,同时具有还原性,可通过氧化还原过程促进污染物降解,过程中HS通过电子穿梭作用,首先接受由电子供体传递来的电子,使 HS_{ox} 还原为 HS_{red} ,随后通过传递作

用, HS_{red} 将电子传递给电子受体,自身又由被氧化成 HS_{ox} ,从而构成完整的HS循环.

5.2 HS 不仅在好氧状态下具有还原特性,在厌氧条件下还原性能更佳,而生物质厌氧发酵过程中,相关成分在微生物作用下转化成HS,随后通过腐殖质呼吸作用,发挥其氧化还原作用.

5.3 腐殖质呼吸与产 CH_4 作用存在着生物代谢竞争作用,且腐殖质还原菌相对于产甲烷菌更具底物竞争优势,有些产甲烷菌也具有还原HS的能力,当HS存在时,腐殖质通过呼吸作用,使产 CH_4 直接前体大量消耗,从而抑制 CH_4 生成,其反应过程是HS氧化还原乙酸等小分子化合物作为电子供体,使 HS_{ox} 被还原为 HS_{red} .

参考文献:

- [1] 曹志宏,黄艳丽,郝晋珉.中国作物秸秆资源利用潜力的多适宜性综合评价[J].环境科学研究,2018,31(1):179-186.
- [2] Azeem K, Muhammad A, Muzammil A, et al. The anaerobic digestion of solid organic waste[J]. Waste Management, 2011,31:1737-1744.
- [3] Yang T X, Li Y J, Gao J X, et al. Performance of dry anaerobic technology in the co-digestion of rural organic solid wastes in China[J]. Energy, 2015,93:2497-2502.
- [4] Jingura R M, Matengaifa R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009,13(5):1116-1120.
- [5] Chanakya H N, Ramachandra T, Guruprasad V, et al. Micro-treatment options for components of organic fraction of MSW in residential areas[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2007,135(1-3): 129-139.
- [6] Mayumi H, Katsumi S, Motoyuki M. Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,285:140-147.
- [7] 李怀. ASBR处理水热改性污泥的微生物学特性研究[D]. 西安:长安大学,2008.
- [8] 杨天学.玉米秸秆干式厌氧发酵转化机理及微生物演替规律研究[D]. 武汉:武汉大学,2014.
- [9] 祝其丽,潘科,汤晓玉,等.牛粪批次干发酵过程中腐植酸的变化趋势初探[J].中国沼气,2014,32(5):7-11+16.
- [10] 宋海燕,尹友谊,宋建中.不同来源腐植酸的化学组成与结构研究[J].华南师范大学学报:自然科学版,2009,(1):61-66.
- [11] Gu B, Chen J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2003,67(19):3575-3582.
- [12] 彭国栋.腐植酸对土壤汞形态分配及生物有效性的调控作用及机理研究[D].重庆:西南大学,2012.
- [13] Bolton K A, Sjöberg S, Evans L J. Proton Binding and Cadmium Complexation Constants for a Soil Humic Acid Using a Quasi-particle Model[J]. Soil Science Society of America Journal, 1996,60(4):

- 1064–1072.
- [14] 蔡茜茜,袁 勇,胡 佩,等.腐殖质电化学特性及其介导的胞外电子传递研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2015,21(6):996–1002.
- [15] 金鹏康.腐殖酸混凝的化学成因、形态学特征及动力学研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2003.
- [16] Cervantes F J, Claudia M. Martínez, Gonzalezstrella J, et al. Kinetics during the redox biotransformation of pollutants mediated by immobilized and soluble humic acids [J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2013,97(6):2671–2679.
- [17] Yuan Y, Xi B, He X, et al. Compost-derived humic acids as regulators for reductive degradation of nitrobenzene [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,339:378–384.
- [18] Hernández-Montoya V, Alvarez L H, Montes-Morán M A, et al. Reduction of quinone and non-quinone redox functional groups in different humic acid samples by *Geobacter sulfurreducens* [J]. Geoderma, 2012,183–184:25–31.
- [19] Kim K M, Lee Y, Park J H, et al. Supercapacitive Properties of Composite Electrode Consisting of Activated Carbon and Di (1-aminopyrene) quinone [J]. Etri Journal, 2016,38(2):252–259
- [20] Jiang T, Skjellberg U, Wei S, et al. Modeling of the structure-specific kinetics of abiotic, dark reduction of Hg(II) complexed by O/N and S functional groups in humic acids while accounting for time-dependent structural rearrangement [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2015, 154:151–167.
- [21] Wang F, Shih K, Leckie J O. Effect of humic acid on the sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorobutane sulfonate (PFBS) on boehmite [J]. Chemosphere, 2015,118:213–218.
- [22] Liu K, Chen Y, Xiao N, et al. Effect of humic acids with different characteristics on fermentative short-chain fatty acids production from waste activated sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(8):4929.
- [23] Claudio C, Giuseppe P, Vincenzo M S, et al. Stability of coprecipitated natural humic acid and ferrous iron under oxidative conditions [J]. Geochemical Exploration, 2015,151(4):50–56.
- [24] Ortega-Gómez E, Martín M M B, Carratalà A, et al. Principal parameters affecting virus inactivation by the solar photo-Fenton process at neutral pH and μM concentrations of H₂O₂ and Fe^{2+/3+} [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015,174:395–402.
- [25] Romo-Rodríguez P, Acevedo-Aguilar F J, Lopez-Torres A, et al. Cr (VI) reduction by gluconolactone and hydrogen peroxide, the reaction products of fungal glucose oxidase: Cooperative interaction with organic acids in the biotransformation of Cr (VI) [J]. Chemosphere, 2015,134:563–570.
- [26] Castro L, Garcia-Balboa C, Felisa G, et al. Effectiveness of anaerobic iron bio-reduction of jarosite and the influence of humic substances [J]. Hydrometallurgy, 2013,131(1):29–33.
- [27] Sundman A, Byrne J M, Bauer I, et al. Interactions between magnetite and humic substances: redox reactions and dissolution processes [J]. Geochemical Transactions, 2017,18(1):6.
- [28] Zhen G, Lu X, Wang B, et al. Synergetic pretreatment of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation under mild temperature for enhanced dewaterability [J]. Bioresource Technology, 2012,124(9):29–36.
- [29] Schmeide K, Sachs S, Bernhard G. Np(V) reduction by humic acid: contribution of reduced sulfur functionalities to the redox behavior of humic acid [J]. Science of the Total Environment, 2012,419(3):116–123.
- [30] Roden E E, Kappler A, Bauer I, et al. Extracellular electron transfer through microbial reduction of solid-phase humic substances [J]. Nature Geoscience, 2010,3(6):417–421.
- [31] 党 岩.垃圾焚烧厂渗沥液中富里酸对厌氧生物处理的影响及其降解和转化研究 [D]. 北京:北京林业大学, 2016.
- [32] 杨 滇.腐殖酸大小分子氧化还原能力及其氧化还原官能团的分布研究 [D]. 北京:北京林业大学, 2016.
- [33] Miller K E, Lai C T, Friedman E S, et al. Methane suppression by iron and humic acids in soils of the Arctic Coastal Plain [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2015,83:176–183.
- [34] Kulikowska D. Kinetic of organic matter degradation and humification progress during sewage sludge composting in two-stage system [J]. Journal of Biotechnology, 2010,150(1):283.
- [35] Yap S D, Astals S, Lu Y, et al. Humic acid inhibition of hydrolysis and methanogenesis with different anaerobic inocula [J]. Waste Management, 2018,80:130–136.
- [36] Blodau C, Deppe M. Humic acid addition lowers methane release in peats of the Mer Bleue bog, Canada [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2012,52(3):96–98.
- [37] Minderlein S, Blodau C. Humic-rich peat extracts inhibit sulfate reduction, methanogenesis, and anaerobic respiration but not acetogenesis in peat soils of a temperate bog [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2010,42(12):2078–2086.
- [38] Keller J K, Weisenhorn P B, Megonigal J P. Humic acids as electron acceptors in wetland decomposition [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2009,41(7):1518–1522.
- [39] Tan W, Jia Y, Huang C, et al. Increased suppression of methane production by humic substances in response to warming in anoxic environments [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 206:602–606.
- [40] Ho L, Ho G. Mitigating ammonia inhibition of thermophilic anaerobic treatment of digested piggery wastewater: use of pH reduction, zeolite, biomass and humic acid [J]. Water Research, 2012,46(14):4339–4350.
- [41] 任冰倩.腐殖酸抑制厌氧消化过程实验研究 [D]. 北京:北京建筑大学, 2015.
- [42] Bastida F, Jindo K, Moreno J L, et al. Effects of organic amendments on soil carbon fractions, enzyme activity and humus-enzyme complexes under semi-arid conditions [J]. European Journal of Soil Biology, 2012,53(6):94–102.
- [43] Szilagy. Reduction of Fe³⁺ ion by humic acid preparations [J]. Soil Science, 1971,111(4):233–235.
- [44] Ma C, Zhou S G, Lu Q, et al. Decolorization of Orange I under alkaline and anaerobic conditions by a newly isolated humus-reducing bacterium, *Planococcus* sp. MC01 [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013,83(9):17–24.
- [45] Scott D T, Diane M. McKnight, E L. Blunt-Harris, 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):372.

- [46] 马 晨,杨贵芹,陆 琴,等. Fontibactersp. SgZ-2 厌氧腐殖质/Fe(III) 还原特性及电子传递机制研究 [J]. 环境科学, 2014,(9):3522-3529.
- [47] Mills R T E, Dewhirst N, Sowerby A, et al. Interactive effects of depth and temperature on CH₄ and N₂O flux in a shallow podzol [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2013,62(5):1-4.
- [48] Lou X F, Nair J, Nair J. The impact of landfilling and composting on greenhouse gas emissions—a review [J]. Bioresource Technology, 2009,99(16):3792-3798.
- [49] Van Trump J I, Wrighton K C, Thrash J C, et al. Humic acid-oxidizing, nitrate-reducing bacteria in agricultural soils [J]. Mbio., 2011,2(4): e00044.
- [50] 姜 杰,杨 滇,任 谦,等. 土壤腐殖质氧化还原电位及其相应电子转移能力分布 [J]. 环境化学, 2015,(2):219-224.
- [51] 李 季. 腐殖酸抑制及解抑制厌氧消化机理深探 [D]. 北京:北京建筑大学, 2018.
- [52] Khadem A F, Azman S, Plugge C M, et al. Effect of humic acids on the activity of pure and mixed methanogenic cultures [J]. Biomass and Bioenergy, 2017,99:21-30.
- [53] Ye R, Keller J K, Jin Q, et al. Peatland types influence the inhibitory effects of a humic substance analog on methane production [J]. Geoderma, 2016,265:131-140.
- [54] Lovley D R, Kashefi K, Vargas M, et al. Reduction of humic substances and Fe(III) by hyperthermophilic microorganisms [J]. Chemical Geology, 2000,169:289-298.
- [55] Benz M, Schink B, Brune A. Humic acid reduction by Propionibacterium freudenreichii and other fermenting bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998,64(11):4507-4512.
- [56] Xu J, Zhuang L, Yang G, et al. Extracellular quinones affecting methane production and methanogenic community in paddy soil [J]. Microbial Ecology, 2013,66(4):950-960.

作者简介: 杨天学(1983-),男,安徽铜陵人,副研究员,博士,主要从事固体废物处理处置与资源化研究.发表论文 30 余篇.

《中国环境科学》再次获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”,位列学科榜首

《中国环境科学》在武汉大学中国科学评价研究中心发布的第四届中国学术期刊评价中获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”.中国学术期刊评价按照各期刊的期刊学术质量和影响力指标综合得分排名,将排序期刊分为 A+、A、A-、B+、B、C 6 个等级,评价的 6201 种中文学术期刊中有 316 种学术期刊获评权威期刊(A+),A+为得分排名前 5%的期刊.此次获得“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”称号的环境类期刊有 3 种,《中国环境科学》在环境科学技术与资源科学技术学科内荣登榜首.