

堆肥过程中腐殖酸的生成演化及应用研究进展*

唐景春 孙 青 王如刚 白晓瑞

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要 腐殖酸是堆肥过程中生成的最具代表性的次生产物,对堆肥的稳定性、腐熟度等性质有重要影响。介绍了堆肥过程中腐殖酸的生成及动态变化,分析了堆肥腐殖酸的结构特性,归纳了堆肥过程中腐殖酸生成机制,并在此基础上探讨了影响堆肥腐殖酸生成演化的主要影响因素,总结了堆肥腐殖酸作为堆肥腐熟度指标、表面活性物质、吸附剂等的应用情况,最后提出了当前堆肥腐殖酸研究中存在的主要问题,并对未来的研究方向进行了展望。

关键词 堆肥 腐殖酸 结构 演化 应用

Formation and evolution of humic acid during composting process and its application Tang Jingchun, Sun Qing, Wang Rugang, Bai Xiaorui. (Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Humic acids (HA) are the most representative secondary products of composting which has significant effect on the properties of compost. Base on the comprehensive literature review, this paper summarized the formation and dynamic change of HA during the composting process, introduced structural evolution of HA and methods that widely used for HA detection. The influencing factors of HA formation were characterized and the application of HA based on its maturity indicating, surfactant and adsorption properties were introduced. Finally, the existing problems in HA research were discussed and additional researches that could benefit HA application were proposed.

Keywords: composting; humic acid; structure; evolution; application

腐殖酸又称胡敏酸、里腐酸,是有机物在土壤腐殖化过程中生成的一种次生产物,对土壤的功能与性质具有重要的影响,褐煤、泥炭等天然物质中都含有大量的腐殖酸。堆肥过程可以看成是土壤腐殖化的一个快速进程,堆肥过程中腐殖酸的生成及动态变化与堆肥的稳定性、腐熟程度密切相关。目前,国内外对腐殖酸的结构特性展开了大量的研究,但大多是针对土壤中的较为“成熟”的腐殖酸,而对堆肥中相对“稚嫩”的腐殖酸的研究还刚刚起步,特别是对不同堆肥原料及堆肥的不同阶段中腐殖酸的生成规律及结构特性的研究还不够系统。笔者综述了堆肥过程中腐殖酸的生成演化规律、结构特性、生成机制及影响因素,总结了堆肥腐殖酸在堆肥腐熟度判断及其他方面的应用情况,为进一步促进堆肥技术发展、加强堆肥腐殖酸的应用具有重要意义。

1 堆肥过程中腐殖酸的生成及动态变化

腐殖酸是堆肥过程中形成的一种次生产物。通常人们很容易将腐殖酸与腐殖质混淆,腐殖质包括

腐殖酸(只溶于碱而不溶于酸)、富里酸(既溶于酸又溶于碱)、胡敏素(既不溶于酸又不溶碱),其中腐殖酸和富里酸是腐殖质中起主要作用的2种物质^{[1]29}。在整个堆肥过程中,腐殖酸与富里酸之和与腐殖酸均呈现先下降后上升再稳中有降的趋势,腐殖酸与富里酸之比则明显上升^{[2]600}。研究表明,与富里酸相比,腐殖酸在堆肥过程中的变化更能反映堆肥的腐殖化过程,因此可以把腐殖酸作为评价堆肥腐熟过程的一个有效指标^[3]。

堆肥腐殖化过程与土壤腐殖化过程相近,是土壤腐殖化的一个快速过程,但2者又不完全相同。土壤中的腐殖酸较为“成熟”,而堆肥中的腐殖酸则相对“稚嫩”^[4-7]。与长期腐化土壤相比,堆肥腐殖化水平较低,堆肥腐殖酸的氧化程度及其功能基团的酸势值较低,但含有较高的脂肪族化合物、含氮化合物等。堆肥腐殖酸的结构目前尚不清楚,经检测可知,堆肥腐殖酸中含羧基、酚羟基、醇羟基、甲氧基、羰基和酮基等含氧基团。QUAGLIOTTO等^[8]推测出作为表面活性剂所使用的堆肥腐殖酸

第一作者:唐景春,男,1968年生,博士,副教授,研究方向为环境修复、生物质废弃物处理。

* 国家“863计划”项目(No. 2007AA061201);天津市应用基础及前沿技术研究计划项目(No. 09JCYBJC08800);中国科学院知识创新工程项目(No. kzcx1-yw-06-03)。

环境科学杂志网 <http://www.zjgpc.com>

结构(见图 1)。

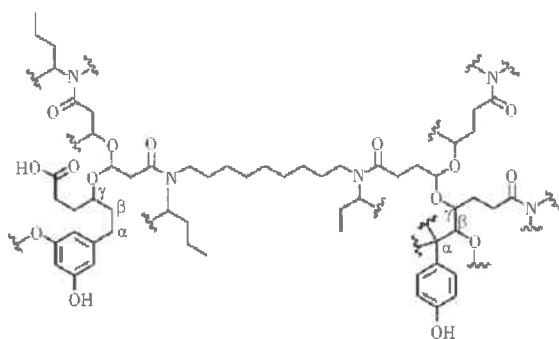


图 1 堆肥中腐殖酸结构图
Fig. 1 Structure of humic acid in compost

堆肥过程中,一部分腐殖酸是在堆肥过程中新生成的,另一部分腐殖酸是由堆肥原料中原有腐殖酸逐渐演化而成的。腐殖酸结构中存在着一个核心骨架,一些活性基团如胺、羧基、羰基、苯酚、烯醇、醌、羟基醌、内酯、醚等与核心骨架通过化学交联形成各种类型的腐殖酸^{[9]1688}。脂类也会与腐殖酸核心骨架结合,但结合程度并不紧密,可以通过化学手段去除,因此在腐殖酸分析中将其分为腐殖酸类(humic acid like, HAL)和核心腐殖酸类(core-humic acid like, cHAL)2 种^[10]。前者为一般方法提取得到的腐殖酸,后者为去除脂类物质后得到的腐殖酸。HAL 在堆肥过程中降低,而 cHAL 在堆肥过程中会先降低后升高或者基本不变。ADANI 等^[11]将堆肥腐殖酸分为不易被生物降解的稳定组分(如芳香碳)及易被生物降解的不稳定组分(如脂肪族碳)。

堆肥原料中含有一定难降解有机物,堆肥腐殖化又是一个缓慢的过程,目前为止,对长时间堆肥过程中腐殖酸含量变化的研究还未见报道。现有的研究表明,堆肥时间、原料成分、堆置工艺都会影响堆肥过程中腐殖酸的生成和变动。园林废物与生活垃圾混合堆肥中腐殖酸的质量分数为 7.99%~8.75%^[12],城市生活垃圾堆肥中腐殖酸质量分数为 2.2%~3.7%^[13],而猪粪添加不同调理剂堆肥中腐殖酸的质量分数为 2%~5%^{[2]601},以上是在堆肥处理 15~60 d 后测定结果,而天然物质草炭中的腐殖酸质量分数可达 35%^[14]。

2 堆肥腐殖酸的结构分析与结构特性研究

2.1 结构分析方法

由于堆肥过程中腐殖酸的结构变化非常复杂,因此对腐殖酸结构特性的研究尤为重要。随着分析技术的进步,腐殖酸结构分析方法也在逐渐完善和发展。目前,元素分析、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、固态¹³C 核磁共振图谱是堆肥腐殖酸结构分析中常用的方法^[15-21]。这些分析方法可以直接使用固态样品进行测定,无需破坏样品的结构,同时,不同基团在分析图谱上的位置相对固定,测量精确度高,便于结果分析。ENEJI 等^[22]利用元素分析法分析堆肥过程中腐殖酸结构的变化,认为堆肥腐殖酸碳含量高而氧含量低,表明其氧化程度较低,同时堆肥过程中有机物含量、总碳含量、总氮含量一般呈减少的趋势,但腐殖酸的相对含量是增加的。固态¹³C 核磁共振法在分析堆肥腐殖酸的结构上发挥了重要作用,与 FTIR 法一起已成为堆肥腐殖酸结构分析的主流。堆肥过程中腐殖酸分子量的增加是腐殖酸结构变化的一个重要特征,因此可以通过测定腐殖酸分子量来分析腐殖酸的结构。目前,基于凝胶色谱、高效排阻色谱(HPSEC)的分子量测定法广泛应用于堆肥腐殖酸结构分析中^[23-26]。紫外光谱及荧光光谱技术也可用于堆肥中腐殖酸的结构分析^{[27]、[28]1162、[29]1027},但紫外光谱提供的信息量较少,荧光光谱的特征峰所对应的基团信息不明确,并且 2 种分析方法仅能对液体样品进行分析,因此应用范围比较有限。对几种常用的腐殖酸结构分析方法进行比较,结果见表 1。

2.2 堆肥腐殖酸的结构特性

研究表明,随着堆肥的进行,腐殖酸中大分子组分含量明显提高,有机物中不饱和结构的多聚化或联合程度增大,芳香结构物质与氨基基团有所增加^[30]。熊雄等^[31]认为,由于芳香结构物质的增加,使堆肥腐殖酸稳定性有一定程度的提高,同时羧基、酚羟基和烯醇基等基团增加,意味着堆肥过程可为腐殖酸提供更多可络合重金属的吸附点位。

KAWASAKI 等^{[29]1033}与 BARTOSZEK 等^{[9]1467}

表 1 常用的腐殖酸结构分析方法比较
Table 1 Compare of structural analysis methods of humic acid

分析方法	原理	样品形态	分析难易程度	定性或定量
元素分析	对碳、氧、氮、氢等的元素含量进行分析测定	固态	较易	定量
FTIR	通过样品的红外吸收光谱,分析腐殖酸表面的基团	固态	较难	定性、半定量
固态 ¹³ C 核磁共振	通过样品核磁共振图谱分析腐殖酸中不同碳组分含量	固态	难	定性、半定量
分子量测定	利用色谱等分级技术对不同分子量的腐殖酸分级测定	液态	较易	定量

表 2 堆肥过程中腐殖酸不同碳组分的变化¹⁾
Table 2 Change of different C components of humic acid during composting

堆肥原料	堆肥时间/d	烷基/%	N,O-烷基/%	多糖烷基/%	芳香族 C—H 键、 C—C 键/%	芳香族 C—O 键/%	羧基/%
树皮	0	20.0	9.5	35.8	13.2	9.0	12.5
	67	37.6	8.6	17.4	13.4	7.7	15.4
	83	38.4	9.0	17.1	12.1	7.4	15.9
	103	36.0	8.6	17.2	14.9	8.7	14.5
	121	34.3	8.9	21.9	14.6	7.2	13.1
	365	36.2	10.1	20.9	14.8	7.2	10.7
松木屑	0	15.6	10.2	35.4	21.2	10.7	6.9
	7	21.0	11.0	15.7	18.6	13.2	20.4
	23	29.4	10.0	15.8	17.8	10.2	16.9
	43	28.0	10.1	15.4	19.3	10.8	16.5
	61	24.6	10.4	14.5	18.9	12.3	19.3
	365	22.7	10.2	15.7	20.4	11.9	19.1

注:1)以峰面积所占比例计。

分别对土壤腐殖酸和污泥堆肥腐殖酸的结构特性进行分析,发现土壤腐殖酸和污泥堆肥腐殖酸的结构特性差异较大,污泥堆肥腐殖酸的固态¹³C核磁共振图谱中,碳水化合物及芳香族化合物对应区域峰值较低,说明芳香族化合物的含量较低,这也从另一个侧面说明堆肥腐殖酸没有土壤腐殖酸“成熟”。

FUKUSHIMA等^[32]利用固态¹³C核磁共振法分析了树皮与松木屑在0~360 d的堆肥过程中腐殖酸不同碳组分的变化,结果见表2。从表2可以看出,多糖烷基峰面积所占比例在堆肥过程中降低明显,说明腐殖酸中原有的多糖等碳水化合物成分在堆肥过程中被分解,而芳香族化合物的含量变化不大。

凝胶排阻色谱分析结果证明,随着堆肥的进行,腐殖酸中大分子组分含量有所增加。有些学者认为,这是由于堆肥过程中cHAL逐渐与其他物质结合或缩合,形成分子量较大的腐殖酸^{[28]1164},随着分子量的增加,腐殖酸中的羧基、酚基等功能基团数量逐渐增加,增强了腐殖酸的各种功能特性^{[33]193,[34]}。另一种观点认为,腐殖酸结构中烷基和芳香族化合物的增加是其分子量增加的主要原因,并且这些基团增强了腐殖酸分子自组装的能力,更有利于高分子物质的形成^{[28]1166}。

3 堆肥腐殖酸的生成机制及影响因素

目前,堆肥过程中腐殖酸的生成机制尚不清楚,许多因素都可能对堆肥中腐殖酸的生成产生影响,其中包括堆肥的原料组成、堆肥温度、通气量等。家畜粪便、污泥及生活垃圾是3种最常见堆肥原料,堆肥过程中也会加入秸秆、锯末等物质作为调理剂。

不同原料的物理化学性质及微生物性质都有很大区别^[33],因此在堆肥过程中腐殖酸生成及动态变化规律也不相同。黄红丽等^{[1]30}认为,木质素及其降解产物(如酚类物质、醌类物质及脂肪族化合物)是腐殖酸形成的最主要的前体物质,也有研究表明,加入木质素可以促进堆肥过程中腐殖酸的形成^[36]。堆肥过程中酚类物质的变化与腐殖酸的变化呈现显著相关关系,也证明酚类物质是腐殖酸形成过程中的一类重要的前体物质^{[33]200},锰和镁的氧化物可对堆肥腐殖化起催化作用^[37]。微生物对腐殖酸生成也有很大影响,堆肥过程中接种微生物可以促进腐殖酸的生成^[38-41]。目前为止,堆肥腐殖酸的研究大多数都是针对某一种堆肥原料展开,研究结论存在一定的片面性,不能全面总结堆肥过程中腐殖酸生成的一般动态规律,也不能对不同材料堆肥过程中腐殖酸的生成特性进行横向比较。

4 堆肥腐殖酸的应用

腐殖酸含量是堆肥腐殖化的一个重要指标,可以用于堆肥腐熟度的判定。堆肥腐殖酸在波长465、665 nm处具有特征吸收峰,其在465、665 nm的吸光度比值(E4/E6)与腐殖酸的数量无关而与腐殖酸分子量或缩合度相关,E4/E6通常随腐殖酸分子量的增加或缩合度增大而减小。因此,E4/E6可作为评价堆肥腐殖化程度的重要指标^[42]。

堆肥腐殖酸含有各种活性基团,可以有效改善土壤结构和性质。堆肥腐殖酸可以通过与Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)形成复合体来增加土壤对金属离子的吸附作用^[43,44]。堆肥腐殖酸对重金属具有强烈吸附作用,向沉积物中投加堆肥腐殖酸可以增加重金属向

水中释放。蔡金娟等^[45]向湖泊沉积物中加入不同用量的堆肥腐殖酸,使沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd 的释放率分别达 66.5%~72.0%、15.5%~19.5%、6.0%~8.5%、96.0%~98.5%。堆肥腐殖酸对土壤硝化作用及有机磷的转化都有显著影响^[46]。堆肥腐殖酸可以抑制有害真菌的生长,而对有害真菌的抗性菌则没有影响^[47]。堆肥腐殖酸与其他人工合成表面活性剂具有相同的功能,可以用于织物的生产中,但其用量更低、更经济^[48]。

堆肥腐殖酸作为一种生物表面活性剂,具有低生态毒性、作用温和、可生物降解等特点^[49]。堆肥腐殖酸可与吡啶^[50,51]、四氯乙烯^[52]及多环芳烃^[53,54]等有机污染物结合,增加这些污染物的分散性、加强其生物可利用性和生物降解性。在土壤有机污染物的清洗修复过程中,堆肥腐殖酸可以使土壤有机物清除效率提高到 90% 以上^[55]。国内商业腐殖酸多用于汽油或柴油污染土壤修复,其除油率可达 56.6%,甚至高于人工合成的表面活性剂^[56]。研究还发现,当腐殖酸浓度小于或等于临界胶团浓度(CMC)时,除油率随着其浓度的增加而增加,而当浓度大于 CMC 时,除油率随腐殖酸浓度变化不明显^[57]。

文献[8]对不同来源腐殖酸及其他表面活性物质的表面活性特征进行比较,发现堆肥腐殖酸与土壤腐殖酸、泥炭腐殖酸、沉积物腐殖酸及工业用表面活性剂相比具有更低的 CMC,是一种低成本的表面活性物质。

5 存在的问题与展望

目前,有关堆肥腐殖酸的形成机制及结构特征的研究还处于起步阶段,与国外研究相比,国内研究在实验条件和分析条件上都有一定的限制,多集中于腐殖酸含量变化的简单分析上,对结构分析的研究相对较少,特别是采用¹³C 固体核磁共振技术分析堆肥腐殖酸结构的研究在国内还未见报道。由于不同原料在堆肥过程中生成的腐殖酸在含量、结构特性等方面都存在一定差异,因此对堆肥腐殖酸形成规律的研究不能仅仅建立在某一种堆肥原料上,而应通过对不同堆肥原料的堆肥过程对比,总结出腐殖酸在堆肥过程中生成演化的一般规律,分析对堆肥腐殖酸生成演化起主要作用的影响因素。这不但对堆肥腐殖酸的生成调控起重要作用,同时也有助于对堆肥腐殖酸生成演化机制的深入研究。

对堆肥过程进行调控,以最大限度地促进堆肥

过程中腐殖酸的生成是今后研究的一个方向,同时也是堆肥腐殖酸研究的意义所在。腐殖酸作为表面活性剂已成为其应用的一个主要方面,目前国内利用堆肥腐殖酸作为表面活性剂的研究还相对较少,应大力开展相关方面的研究。石油污染问题在我国各大油田普遍存在,应着力开展堆肥腐殖酸对石油污染物增溶解吸特性的研究,尝试利用堆肥腐殖酸促进石油污染土壤的修复,这样不仅可以拓展堆肥的应用领域,同时也为提高石油污染物的修复效率提供经济可行的手段。另外,由于堆肥成分复杂,堆肥中含有的其他成分会影响腐殖酸功能的发挥,如何高效经济地从堆肥中提取腐殖酸也是今后的一个研究方向。

参考文献:

- [1] 黄红丽,曾光明,黄国和,等.堆肥中木质素降解微生物对腐殖质形成的作用[J].中国生物工程杂志,2004,24(8).
- [2] 周文兵,刘大会,朱端卫,等.不同调理剂对猪粪堆肥腐殖质特性及元素含量变化的影响[J].华中农业大学学报:自然科学版,2005,24(6).
- [3] SENESI N, PLAZA C. Role of humification processes in recycling organic wastes of various nature and sources as soil amendments[J]. Clean, 2007, 35(1): 26-41.
- [4] ADANI F, RICCA G. The contribution of alkali soluble (humic acid-like) and unhydrolyzed-alkali soluble (core-humic acid-like) fractions extracted from maize plant to the formation of soil humic acid[J]. Chemosphere, 2004, 56(1): 13-22.
- [5] KAWASAKI S, MAIE N, WATANABE A. Composition of humic acids with respect to the degree of humification in cultivated soils with and without manure application as assessed by fractional precipitation[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2008, 54(1): 57-61.
- [6] BEN MAHMOUD I, MEDHIOUB M, RIGANE H, et al. Evolution of humic fractions in calcimagnesian soils and brown iso-humic soils amended with compost and manure[J]. Compost Science Utilization, 2007, 15(4): 253-256.
- [7] CAMITELLI P, CEPPI S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids[J]. Geoderma, 2008, 144(1/2): 325-333.
- [8] QUAGLIOTTO P L, MONTONERI E, TAMBONE F, et al. Chemicals from wastes; compost-derived humic acid-like matter as surfactant[J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(5): 1686-1692.
- [9] BARTOSZEK M, POLAK J, SULKOWSKI W W. NMR study of the humification process during sewage sludge treatment[J]. Chemosphere, 2008, 73(9).
- [10] GENEVINI P, ADANI F, VEEKEN A H, et al. Qualitative modifications of humic acid-like and core-humic acid-like during high-rate composting of pig faeces amended with wheat straw[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2002b, 48(2): 143-150.
- [11] ADANI F, SPAGNOL M. Humic acid formation in artificial soils amended with compost at different stages of organic matter evolution[J]. J. Environ. Quality, 2008, 37(4): 1608-1616.
- [12] QUADRI G, CHEN X S, JAWITZ J W, et al. Biobased surfactant-like molecules from organic wastes; the effect of waste

- composition and composting process on surfactant properties and on the ability to solubilize tetrachloroethene[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(7): 2618-2623.
- [13] 魏自民, 王世平, 席北斗, 等. 生活垃圾堆肥过程中腐殖质及有机态氮组分的变化[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(2): 235-240.
- [14] 袁忠伟, 孙力平, 路远, 等. 草炭腐殖酸的提取研究[J]. *市政技术*, 2008, 26(2): 154-156.
- [15] ALBRECHT R, ZIARELLI F, ALARCONI-GUTIERREZ E, et al. C-13 solid-state NMR assessment of decomposition pattern during co-composting of sewage sludge and green wastes[J]. *European J. Soil Sci.*, 2008, 59(3): 445-452.
- [16] HUANG G F, WU Q T, WONG J W, et al. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust[J]. *Bioresource Technol.*, 2006, 97(15): 1834-1842.
- [17] AMIR S, HAFIDI M, MERLINA G, et al. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge[J]. *International Biodeterioration Biodegradation*, 2005, 55(4): 239-246.
- [18] GENEVINI P, TAMBONE F, ADANI F, et al. Evolution and qualitative modifications of humin-like matter during high rate composting of pig faeces amended with wheat straw[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2003, 49(6): 785-792.
- [19] BADDI G A, HAFIDI M, GILARD V, et al. Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analyses (FTIR and C-13-NMR)[J]. *Agronomie*, 2003, 23(7): 661-666.
- [20] WEI Ziming, XI Beidong, ZHAO Yue, et al. Study on dynamic spectral characteristics of humic acid in municipal solid wastes composting[J]. *Spectroscopy Spectral Analysis*, 2007, 27(11): 2275-2278.
- [21] SANCHEZ MONEDERO M A, CEGARRA J, GARCIA D, et al. Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting[J]. *Biodegradation*, 2002, 13(6): 361-371.
- [22] ENEJI A E, HONNA T, YAMAMOTO S, et al. Changes in humic substances and phosphorus fractions during composting[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2003, 34(15/16): 2303-2314.
- [23] 魏自民, 席北斗, 赵越, 等. 城市生活垃圾堆肥胡敏酸动态光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(11): 2275-2278.
- [24] RICHARD C, GUYOT G, TRUBETSKAYA O, et al. Fluorescence analysis of humic-like substances extracted from composts: influence of composting time and fractionation[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7(1): 61-65.
- [25] WEI Zimin, XI Beidou, WANG Shiping, et al. Fluorescence characteristic changes of dissolved organic matter during municipal solid waste composting[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(6): 953-956.
- [26] 张雪英, 黄焕忠, 周立祥. 堆肥处理对污泥腐殖物质组成和光谱学特征的影响[J]. *环境化学*, 2004, 23(1): 96-101.
- [27] TOMATI U, MADEJON E, GALLI E. Evolution of humic acid molecular weight as an index of compost stability[J]. *Compost Sci. Utilization*, 2000, 8(2): 108-115.
- [28] MAIA C M, PICCOLO A, MANGRICH A S. Molecular size distribution of compost-derived humates as a function of concentration and different counterions[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8).
- [29] KAWASAKI S, MAIE N, KITAMURA S, et al. Effect of organic amendment on amount and chemical characteristics of humic acids in upland field soils[J]. *European J. Soil Sci.*, 2008, 59(6).
- [30] SUTTON R, SPOSITO G. Molecular structure in soil humic substances: the new view[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 39(23): 9009-9015.
- [31] 熊雄, 李艳霞, 韩杰, 等. 堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 26(6): 2137-2142.
- [32] FUKUSHIMA M, YAMAMOTO K, OOTSUKA K, et al. Effects of the maturity of wood waste compost on the structural features of humic acids[J]. *Bioresour Technol.*, 2009, 100(2): 791-797.
- [33] SANCHEZ MONEDERO M A, ROIG A, CEGARRA J, et al. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting[J]. *Bioresource Technol.*, 1999, 70(2).
- [34] PLAZA C, SENESI N, POLO A, et al. Acid-base properties of humic and fulvic acids formed during composting[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(18): 7141-7146.
- [35] 唐景春, 周启星, 张冠辉. 不同来源生物质废弃物高温堆肥过程的物理化学及微生物性质研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(5): 1158-1164.
- [36] SMIDT E, MEISSE K, SCHMUTZER M, et al. Co-composting of lignin to build up humic substances-strategies in waste management to improve compost quality[J]. *Industrial Crops Products*, 2008, 27(2): 196-201.
- [37] BRUNETTI G, SENESI N, PLAZA C. Organic matter humification in olive oil mill wastewater by abiotic catalysis with manganese(IV) oxide[J]. *Bioresource Technol.*, 2008, 99(17): 8528-8531.
- [38] VARGAS GARCIA M D, SUAREZ ESTRELLA F F, LOPEZ M J, et al. Influence of microbial inoculation and co-composting material on the evolution of humic-like substances during composting of horticultural wastes[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(6): 1438-1443.
- [39] LOPEZ M J, VARGAS GARCIA M D, SUAREZ ESTRELLA F F, et al. Biodelignification and humification of horticultural plant residues by fungi[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006, 57(1): 24-30.
- [40] CHEFETZ B, CHEN Y, HADAR Y. Purification and characterization of laccase from *Chaetomium thermophilum* and its role in humification[J]. *Applied Environ. Microbiology*, 1998, 64(9): 3175-3179.
- [41] WEI Ziming, XI Beidou, ZHAO Yue, et al. Effect of inoculating microbes in municipal solid waste composting on characteristics of humic acid[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(2): 368-374.
- [42] STEVENSON F J. 腐殖质化学[M]. 夏荣基, 译. 北京: 北京农业大学出版社, 1994.
- [43] JEZERSKI S, CZECHOWSKI F, JERZYKIEWICZ M, et al. EPR investigations of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2000, 18(1): 127-136.
- [44] MIIKKI V, SENESI N, HANNINEN K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes (2): spectroscopic evaluation of humic acid structures[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(8): 1639-1651.
- [45] 蔡金娟, 史衍玺. 不同腐殖酸组分对湖泊沉积物中重金属释放的影响[J]. *水土保持学报*, 2006, 20(1): 108-110.
- [46] 贺婧, 颜丽. 不同来源腐殖酸对土壤生化反应强度的影响[J]. *土壤通报*, 2008, 39(2): 456-458.
- [47] LOFFREDO E, BERLOCO M, SENESI N. The role of humic fractions from soil and compost in controlling the growth in vitro of phytopathogenic and antagonistic soil-borne fungi[J]. *Ecotoxicology Environ. Safety*, 2008, 69(3): 350-357.

