

超高温堆肥腐殖酸与 Cd(II) 高效络合机制 2DCOS 分析

文 萍^{1,2}, 汤 佳², 蔡茜茜^{1,2}, 刘晓明², 余 震^{2*}, 吕 健¹, 周顺桂^{1,2}

1. 福建农林大学资源与环境学院, 福建省土壤环境健康与调控重点实验室, 福建 福州 350002
2. 广东省生态环境技术研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东 广州 510650

摘 要 超高温堆肥工艺是一种新颖的污泥资源化利用技术, 相比于高温堆肥工艺, 具有发酵温度更高、腐殖化过程更快、堆肥产物质量更好等优势。然而, 超高温堆肥产物作为调理剂在重金属污染土壤修复过程中的应用效果和优势仍有待明确。采用激发-发射矩阵荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)和傅里叶变换红外-二维相关光谱(FTIR-2DCOS)方法对比分析了超高温堆肥(HTC)、高温堆肥(TC)和污泥(SS)样品中提取的腐殖酸(HAs)与 Cd(II) 的络合性能及相关反应机制。采用 EEM-PARAFAC 从 HTC, TC 和 SS 样品中提取的 HAs 中鉴定出腐殖酸 C1(Ex/Em=270, 350/470)、类腐殖质物质 C2(Ex/Em=270, 325/470)和类蛋白质物质 C3(Ex/Em=225, 275/330)等 3 种组分, 不同样品中不同组分的含量存在显著差异。进一步采用 Ryan-Weber 荧光猝灭模型对不同样品中 HAs 及各组分与 Cd(II) 发生络合反应的荧光猝灭效应进行拟合, 发现来源于 HTC 的 HAs 及其组分 C1 和 C2 对 Cd(II) 络合稳定性和络合容量(LogK_{Cd}=5.72~5.95, CC_{Cd}=0.977~0.990)明显优于 TC(LogK_{Cd}=5.62~5.67, CC_{Cd}=0.807~0.823)和 SS(LogK_{Cd}=4.79~5.29, CC_{Cd}=0.476~0.581), 表明 HTC 比 TC 和 SS 中 HAs 具有更好的 Cd(II) 络合能力, 而不同样品 HAs 中组分 C1 和 C2 是决定 HAs 与 Cd(II) 络合性能的重要因素。采用 FTIR-2DCOS 对 HAs 与 Cd(II) 发生络合反应时官能团变化顺序进行分析, 发现 HTC 的 HAs 中羧基是与 Cd(II) 发生络合时响应最为灵敏的官能团。由此推测, 超高温堆肥通过促进堆肥腐殖化进程使羧基等不饱和基团含量增加是 HTC 的 HAs 与 Cd(II) 具有更高效络合能力的另一关键因素。总之, 样品 HAs 中相对高的腐熟程度以及羧基等官能团对 Cd(II) 络合的高灵敏度是导致 HTC 络合 Cd(II) 能力优于 TC 和 SS 的主要原因。EEM-PARAFAC 和 FTIR-2DCOS 的结合, 为定量表征堆肥中 HAs 与重金属络合性能及解析络合机制提供有力支撑, 也为超高温堆肥产品应用于镉污染土壤修复研究提供了科学依据。

关键词 超高温堆肥; 腐殖酸; Cd(II) 络合; 激发发射矩阵荧光光谱-平行因子分析; 傅里叶变换红外-二维相关光谱

中图分类号: X71 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1534-07

引 言

高温堆肥工艺可将污泥中不稳定有机质生物转化为稳定的类腐殖质物质^[1-2], 其产品被广泛用作有机肥或土壤调理剂^[3]。腐熟的堆肥产品中富含具有多种官能团结构的腐殖酸(HAs), 在土壤中施用后能够与多种重金属发生络合反应, 从而降低土壤中重金属的生物有效性^[4-5]。传统高温堆肥过程由于存在发酵温度低、腐熟周期长、产品质量不佳等问

题^[1,6], 导致其应用受到限制。超高温堆肥工艺可以克服传统高温堆肥工艺的上述缺陷, 提高产品质量^[1,7]、去除抗性基因^[8]、保留氮素^[9]从而在污泥处理中展现了广泛应用前景, 有望应用于土壤肥力提升和质量改良。然而, 超高温堆肥产物作为土壤调理剂在重金属镉污染土壤修复过程中的应用效果和优势目前尚不明确, HAs 与 Cd(II) 离子的吸附络合性能与有关机制也有待深入研究。激发-发射矩阵荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)能对不同有机物对应的荧光组分进行定量分析, 因此被广泛应用于表征有机物与重

收稿日期: 2019-04-21, 修订日期: 2019-08-11

基金项目: 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项(2019GDASYL-0501005), 国家重点研发计划项目(2017YFD0800902), 福建省科技重大专项(2017NZ0001-1)资助

作者简介: 文 萍, 1996 年生, 福建农林大学资源与环境学院硕士研究生 e-mail: m15707382135@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yuzhen@soil.gd.cn

金属的络合性能^[10]。堆肥样品 HAs 中官能团结构复杂,仅用傅里叶红外(FTIR)分析会存在多个吸收峰之间重叠问题,而二维相关光谱(2DCOS)分析能够将特征吸收谱带的光谱信号拓展到第二维度,从而判断出在外界干扰下光谱强度的变化顺序^[11]。FTIR-2DCOS 不仅能解决 HAs 官能团重叠问题,还能根据官能团的变化顺序确定 HAs 与重金属离子发生络合反应的先后顺序。Huang 等^[2]采用上述组合方法分析了堆肥样品中可溶性有机物(DOM)的不同组分对重金属 Cd(II)和 Cu(II)的络合容量以及在络合过程中官能团的顺序变化,证明了堆肥处理后的样品对重金属具有较好的络合效应。因此,EEM-PARAFAC 与 FTIR-2DCOS 的结合为开展有机物与重金属络合能力及机制的研究提供强有力的工具。本工作对比研究来源于超高温堆肥(HTC)、高温堆肥(TC)和市政污泥(SS)样品中 HAs 与 Cd(II)的络合效应,揭示了 HA 和 Cd(II)的络合机制,以期对超高温堆肥产品应用于镉污染土壤修复提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品收集

HTC 与 TC 样品取自北京市顺义区市政污泥超高温堆肥处理厂。原材料包括污泥、稻壳和发酵熟料,详细的堆肥过程参考文献[1]。分别从超高温堆肥堆体和普通堆肥堆体中获得发酵第 45 d 的腐熟样品 HTC 和 TC,同时以堆肥原材料 SS 作为对照。将 HTC, TC 和 SS 样品自然风干,研磨至 0.25 mm,用于后续 HAs 提取。

1.2 HAs 的提取

将样品按固液比 1:1.5(w/v)与 2% HF 溶液混匀,室温下 150 r·min⁻¹ 振荡 16 h, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min 收集沉淀物。加入 150 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH, 150 r·min⁻¹ 下振荡 24 h, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min 收集上清液。用 2 mol·L⁻¹ HCl 酸化 HAs 提取液至 pH 小于 2, 反应 24 h 后离心收集沉淀。将 HAs 重新溶解于 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 1 h, 并用 2 mol·L⁻¹ HCl 酸化 12 h, 离心收集沉淀。将获得的 HAs 用蒸馏水反复漂洗,直至 pH 呈中性,经冷冻干燥后待测^[12]。使用岛津 L 系列 TOC 分析仪测得 HTC, TC 和 SS 中溶解性有机碳(DOC)浓度分别为:19.4, 21.6, 32.7 mg·kg⁻¹^[13]。

1.3 Cd(II)的络合滴定

络合滴定前,将 HAs 溶解并稀释至 DOC 浓度为 10 mg·L⁻¹。将 CdCl₂ 母液加入到含 50 mL HAs 溶液的棕色密封瓶中进行滴定,以产生 Cd(II)浓度范围为 0~180 μmol·L⁻¹ 的 10 组混合样品。调节溶液 pH 至 7.0 后,于 25℃ 中振荡 12 h 以确保络合反应达到平衡。反应结束后,一部分溶液样品直接用于 EEM 检测,剩余部分经冷冻干燥后用于 FTIR 分析。

1.4 EEM-PARAFAC

采用日立 FP-7000 型荧光光谱仪获得 HAs 与不同浓度 Cd(II)络合的 EEM 光谱,测定条件如下:发射波长(E_m) 250~550 nm,激发波长(E_e) 200~450 nm,增量为 5 nm, E_m

和 E_e 的狭缝宽度为 5 nm,扫描速度为 2 400 nm·min⁻¹。采用 MATLAB 7.0 和 DOMFluor 工具箱进行 PARAFAC 分析,利用 2~7 组分模型执行 PARAFAC 数据分析,并通过残差分析等验证样品 HAs 中荧光组分的有效性^[14]。运用 Ryan 和 Weber 提出的荧光猝灭模型拟合 HTC, TC 和 SS 中 HAs 与 Cd(II)的络合参数,非线性荧光猝灭拟合方程如

$$I = I_0 + (I_{ML} - I_0) \left(\frac{1}{2K_M c_L} \right) (1 + K_M c_L + K_M c_M - \sqrt{(1 + K_M c_L + K_M c_M)^2 - 4K_M^2 c_L c_M}) \quad (1)$$

式(1)中, I 为滴定荧光强度; I_0 为初始荧光强度; I_{ML} 为极限荧光强度; K_M 为稳定常数; c_L 为总配体浓度。

1.5 FTIR-2DCOS

将 2 mg HAs 和 200 mg KBr 混合研磨,在 15 MPa 的压力下压成片。采用 Nicolet Nexus 红外光谱仪,在 400~4 000 cm⁻¹ 波段进行光谱扫描:分辨率 2 cm⁻¹,波数 64。为了明确与 Cd(II)络合时 HAs 的结构变化,以 Cd(II)浓度作为外部扰动因素,采用 2DCOS 对红外光谱数据进行解析,可获得同步和异步光谱图。同步光谱图中自动峰代表坐标处的光谱强度,交叉峰则表示在相应光谱坐标处光谱强度的变化方向。在异步光谱图中其坐标表示由外界扰动引起的光谱强度变化的顺序。如同步光谱和异步光谱坐标(λ_1, λ_2)同为正或同为负,则波长 λ_1 的光谱强度发生在 λ_2 之前,否则, λ_1 光谱强度的变化发生在 λ_2 之后^[15]。

2 结果与讨论

2.1 HAs 组分荧光特征

基于 HAs 中不同组分荧光的差异性,采用 EEM-PARAFAC 对样品 HTC, TC 和 SS 中 HAs 的组分特征进行鉴定(图 1)。PARAFAC 可将样品中 HAs 的 EEM 光谱数据分成 3 个组分: C1($E_x/E_m=270, 350/470$), C2($E_x/E_m=265, 325/410$)和 C3($E_x/E_m=225, 275/330$)。根据参考文献[16], C1 具有类腐殖质荧光特性,与 Tang 等^[13]研究污泥堆肥中 HAs(273, 365/467)组分相似,为腐殖酸; C2 鉴定为类腐殖质物质;而 C3 荧光峰位置与类蛋白质物质一致。上述分析结果表明,从污泥和堆肥样品中提取的 HAs 不仅包含相似的腐殖酸和类腐殖质组分,同样也存在类蛋白质组分,组分类别与 Chen^[17]等提取样品 HAs 中一致。

2.2 HAs 与 Cd(II)的络合性能

为了明确 HAs 与 Cd(II)的络合性能,采用 EEM-PARAFAC 对 HAs 与 Cd(II)络合过程中荧光组分进行定量分析(图 2)。就同样样品不同组分而言,HTC 的 HAs 中 C1 和 C2 的荧光猝灭效应随着 Cd(II)浓度增加呈明显下降趋势,而 C3 荧光猝灭趋势变化不明显;TC 的 HAs 中 C1 的荧光强度相较于 C2 和 C3 有一定程度的下降。结果表明,在 HAs 与 Cd(II)络合过程中,堆肥样品中的 C1 和 C2 与 Cd(II)的络合性能要强于 C3。此外,SS 的 HAs 中 C3 的荧光随着 Cd(II)浓度的增加呈相反变化趋势,这可能是由于类蛋白质物质中同样含有能与 Cd(II)发生络合的基团。就同样样品同一组分而言,HTC 和 TC 中 C1 的荧光强度随着 Cd(II)浓度

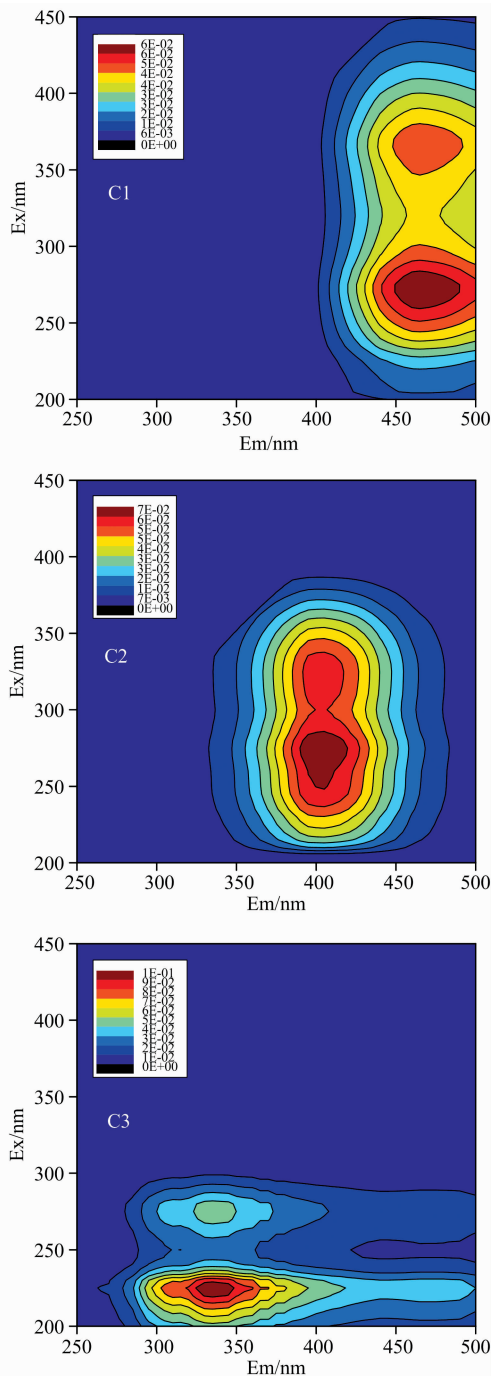


图 1 EEM-PARAFAC 鉴定出不同样品 HAs 中三种不同荧光组分 (C1, C2, C3)

Fig. 1 Three fluorescence components (C1, C2, and C3) in HAs derived from different samples identified by EEM-PARAFAC analysis

增加整体呈现下降趋势, 而 SS 中 C1 的猝灭曲线几乎不变。HTC 中 C2 随着 Cd(II) 浓度增加荧光猝灭效应较为明显, 而在 TC 和 SS 中几乎稳定不变。显然, 堆肥产品中 C1 和 C2 的猝灭趋势比 SS 更为明显, 与 Tang 等^[13] 研究超高温堆肥中 HAs 与 Cu(II) 的荧光络合趋势相似, 说明污泥经堆肥工

艺处理后增加了类腐殖质的含量从而对 Cd(II) 的络合能力明显强于污泥。对比分析 HTC 和 TC 中 HAs 组分荧光猝灭规律, 发现 C1 变化趋势一致, 而 HTC 中 C2 荧光猝灭效果明显优于 TC, 表明超高温堆肥过程获得的具有更高腐熟度的样品比普通堆肥产物具有更好的 Cd(II) 络合能力。

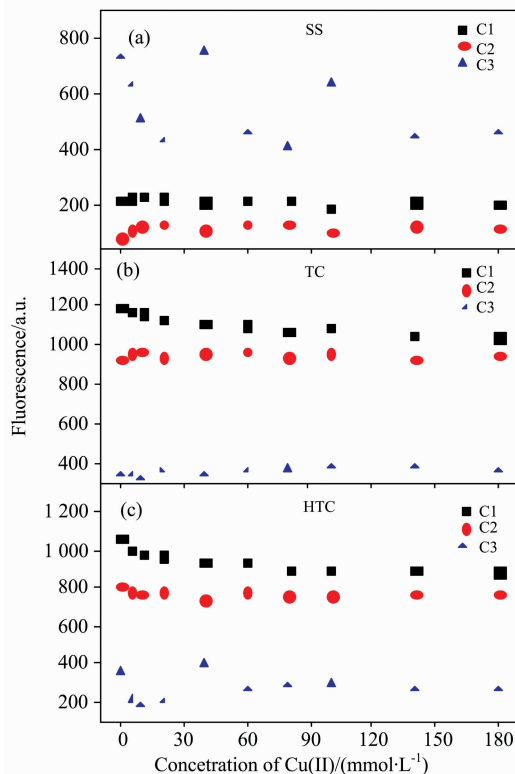


图 2 污泥 (SS) (a)、高温堆肥 (TC) (b) 和超高温堆肥 (HTC) (c) 的 HAs 与不同浓度 Cd(II) 络合时各组分的荧光猝灭效果

Fig. 2 Fluorescence quenching of different components of HAs derived from sludge (SS) (a), thermophilic compost (TC) (b) and hyperthermophilic compost (HTC) (c) samples complex with different concentrations of Cd(II)

采用 Ryan-Weber 荧光猝灭模型^[14] 拟合 HTC, TC 和 SS 中 HAs 及组分 C1 和 C2 与 Cd(II) 的络合性能, 获得络合参数如表 1 所示。Log K_M 和 CC_M 值是络合反应的稳定常数和有机组分对重金属的络合容量, 两者值越大说明络合能力越强。根据拟合结果, 不同样品中 HAs 及各组分与 Cd(II) 的络合参数为: HTC (Log K_{Cd} = 5.72 ~ 5.95, CC_{Cd} = 0.977 ~ 0.990), TC (Log K_{Cd} = 5.62 ~ 5.67, CC_{Cd} = 0.807 ~ 0.823), SS (Log K_{Cd} = 4.79 ~ 5.29, CC_{Cd} = 0.476 ~ 0.581)。通过对比上述 Log K_{Cd} 和 CC_{Cd} 值, 发现 HTC 的 HAs 对 Cd(II) 络合容量和稳定性明显高于 TC 和 SS, 表明相比于污泥和普通堆肥, 超高温堆肥对 Cd(II) 具有更好的络合性能。进一步分析 HAs 中 C1 和 C2 与 Cd(II) 的络合关系, 发现 HTC 中的 C1 和 C2 的 CC_{Cd} 值 (0.977 和 0.984) 均高于 TC (0.807 和 0.817) 和 SS (0.549 和 0.476), 说明超高温堆肥工艺可以通

过促进腐殖质类物质形成从而增强与 Cd(II) 络合能力^[2,13]。这也意味着堆肥产品的腐熟度与重金属的络合能力存在一定

的相关性,而具有更高腐熟度的堆肥产品则可能更加适合于重金属污染土壤的修复。

表 1 Ryan-Weber 模型拟合 Cd(II) 与污泥(SS)、高温堆肥(TC)、超高温堆肥(HTC)中 HAs 及其 C1, C2 的络合参数
Table 1 Fitting parameters of the Ryan-Weber Model of Cd(II) bound to HAs as well as C1 and C2 of HAs derived from sewage sludge (SS), thermophilic compost (TC) and hyperthermophilic compost (HTC)

	HAs				C1				C2			
	LogK _{Cd}	I _{CdL}	r _{Cd}	CC _{Cd}	LogK _{Cd}	I _{CdL}	r _{Cd}	CC _{Cd}	LogK _{Cd}	I _{CdL}	r _{Cd}	CC _{Cd}
SS	4.87	328.9	0.959	0.581	4.79	187.2	0.996	0.549	5.29	109.1	0.999	0.476
TC	5.67	1486.1	0.990	0.823	5.63	1 023.1	0.996	0.807	5.62	919.5	0.997	0.817
HTC	5.95	1 224.5	0.989	0.990	5.72	883.4	0.999	0.977	5.89	733.3	0.995	0.984

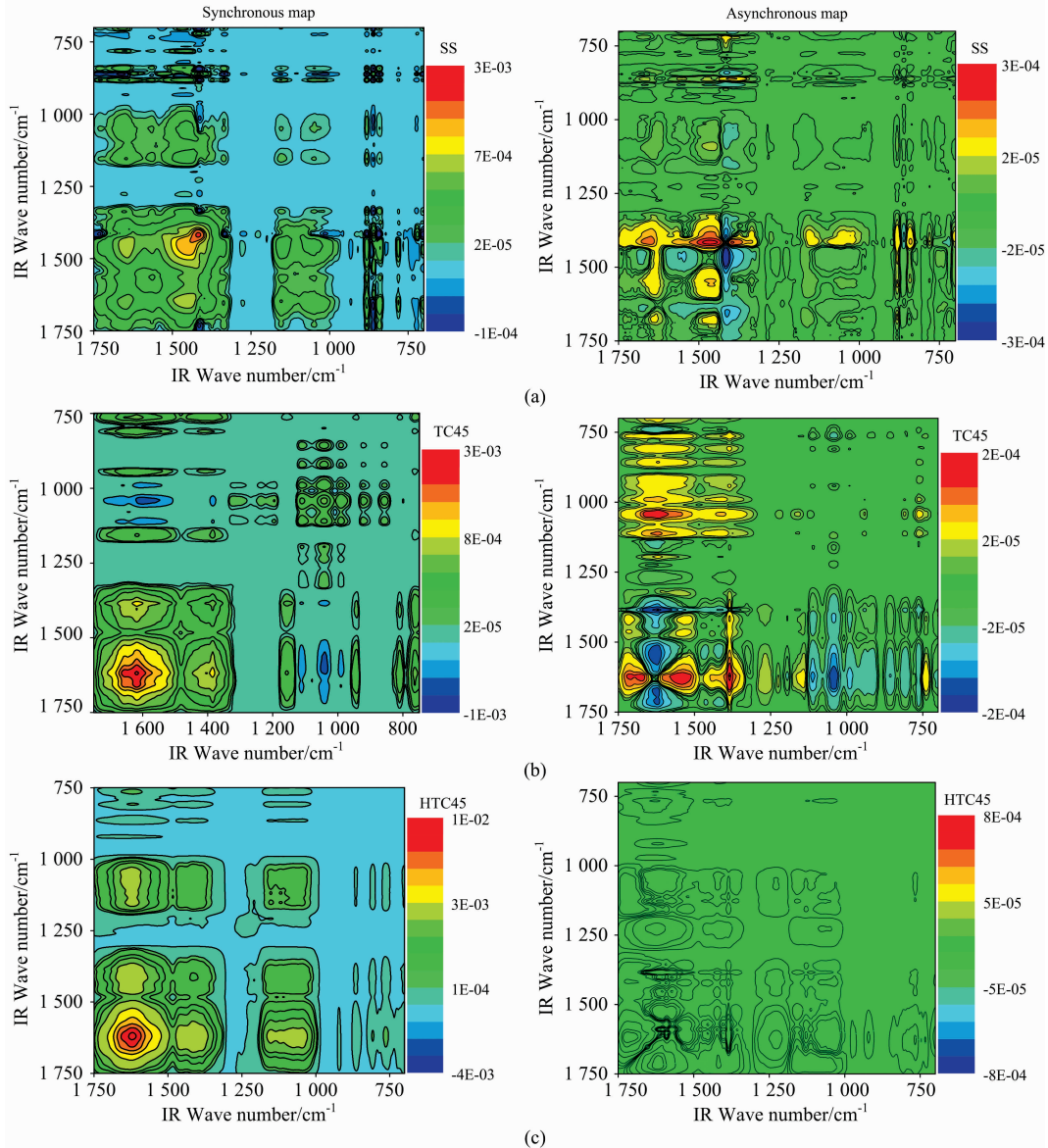


图 3 在 1 750~700 cm⁻¹ 光谱区域, 污泥(SS) (a)、高温堆肥(TC) (b) 和超高温堆肥(HTC) (c) 中 HAs 与 Cd(II) 络合的同步和异步 2DCOS 图

Fig. 3 Synchronous and asynchronous 2DCOS maps generated from the 1 750~750 cm⁻¹ regions of FTIR spectra for Cd(II) binding with HAs derived from sewage sludge (SS) (a), thermophilic compost (TC) (b) and hyperthermophilic compost (HTC) (c)

C=O 键伸缩→脂肪族 C—H 键拉伸→多糖 C—O 键伸缩振动→酰胺；多糖 C—O 键伸缩振动→COO⁻ 对称拉伸振动→酚 O—H 键变形振动→脂肪族 C—H 键拉伸；COO⁻ 对称拉伸振动→芳香族 C=C 键拉伸→脂肪族 C—H 键拉伸→多糖 C—O 键伸缩振动→酚 O—H 键变形振动。显然，不同样品 HAs 对 Cd(II) 的络合过程及特征官能团存在显著差异，表明 HAs 的结构是影响 Cd(II) 络合能力的关键。

对比分析 HTC, TC 和 SS 的 HAs 与 Cd(II) 络合特征官能团的变化顺序，发现 HTC 中羧基是与 Cd(II) 络合响应最灵敏的官能团，而 SS 中碳水化合物反应较为敏锐，其次是羧酸；TC 中多糖类物质在与 Cd(II) 络合过程中响应较快，其次也是羧酸。Huang 等^[2] 研究也证实羧基是堆肥 DOM 与 Cd(II) 络合过程中响应较为灵敏的官能团。刘晓明等^[7] 采用紫外-可见光谱(UV-Vis)研究了不同堆肥过程中 DOM 结构变化，发现超高温堆肥过程导致羧基和羰基含量明显增加。显然，HTC 中的 HAs 尤其是 HA 中 C1 和 C2 组分中含有更多羧基是导致其具有更高 Cd(II) 络合能力和络合容量的关键。此外，类腐殖质对重金属的高效络合能力主要归功于羧酸、酚、酮等不饱和基团^[7]，而堆肥腐殖化过程同样也是羧酸、酚、酮等化合物含量增多导致的芳香度和不饱和度增加的过程^[7]。因此，提高堆肥腐熟度也是增强堆肥

产品重金属络合能力的有效手段。相比于直接施用 SS 和 TC, HTC 由于具有更高的腐熟度、HAs 中含有更多的羧基等官能团从而对 Cd(II) 等重金属具有更好的络合性能。

3 结 论

(1) 采用 EEM-PARAFAC 鉴定出来源于 HTC, TC 和 SS 的 HAs 存在 3 种组分：腐殖酸 C1、类腐殖质物质 C2 和类蛋白质物质 C3，其相对含量受堆肥工艺的影响，并且导致 HAs 与 Cd(II) 的络合特征明显不同。

(2) 基于 Ryan-Weber 荧光淬灭模型分别拟合了 HTC, TC 和 SS 的 HAs 及 HA 中 C1 和 C2 与 Cd(II) 络合性能，证实 HTC 相比于 TC 和 SS 对 Cd(II) 的络合能力明显更强，表明超高温堆肥工艺能够促进 HAs 中腐殖质类物质的形成，从而增强与 Cd(II) 络合稳定性和络合容量。

(3) FTIR-2DCOS 分析指出 HTC, TC 和 SS 的 HAs 与 Cd(II) 发生络合的特征官能团及响应顺序存在差异，其中，羧基对 Cd(II) 滴定浓度增加的快速响应是导致 HTC 与 Cd(II) 高效络合的关键，而提高堆肥腐殖化程度有助于增强堆肥产品与 Cd(II) 的络合性能。

References

- [1] Yu Z, Tang J, Liao H, et al. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 146.
- [2] Huang M, Li Z, Huang B, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 539.
- [3] Wei H, Wang L, Hassan M, et al. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 333.
- [4] Wu J, Zhang H, Yao Q S, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215: 294.
- [5] He X S, Xi B D, Zhang Z Y, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 227.
- [6] MacGregor S T, Miller F C, Psarianos K M, et al. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981, 41(6): 1321.
- [7] LIU Xiao-ming, YU Zhen, ZHOU Pu-xiong, et al(刘晓明, 余震, 周普雄, 等). *Environmental Science(环境科学)*, 2018, 39(8): 3807.
- [8] Liao H, Lu X, Rensing C, et al. *Environmental Science & Technology*, 2017, 52(1): 266.
- [9] Cui P, Chen Z, Zhao Q, et al. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 433.
- [10] Stedmon C A, Bro R. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(11): 572.
- [11] Lee Y K, Hur J. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 49.
- [12] Zhang C, Katayama A. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6575.
- [13] Tang J, Zhuang L, Yu Z, et al. *Science of The Total Environment*, 2019, 656: 29.
- [14] Ryan D K, Weber J H. *Analytical Chemistry*, 1982, 54(6): 986.
- [15] Noda I, Ozaki Y. *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy-Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2005. 15.
- [16] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701.
- [17] Chen W, Habibul N, Liu X Y, et al. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2052.
- [18] CHEN Guang-yin, WANG De-han, WU Yan, et al(陈广银, 王德汉, 吴艳, 等). *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2008, (2): 197.
- [19] He X, Xi B, Wei Z, et al. *Chemosphere*, 2011, 82(4): 541.
- [20] Li X, Xing M, Yang J, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2-3): 740.
- [21] Traversa A, Loffredo E, Gattullo C E, et al. *Geoderma*, 2010, 156(3-4): 287.

Insight into Efficient Complexation Mechanism of Cd(II) to Hyperthermophilic Compost-Derived Humic Acids by Two Dimensional Correlation Analyses

WEN Ping^{1, 2}, TANG Jia², CAI Xi-xi^{1, 2}, LIU Xiao-ming², YU Zhen^{2*}, LÜ Jian¹, ZHOU Shun-gui^{1, 2}

1. Fujian Provincial Key Laboratory of Soil Environmental Health and Regulation, College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China
2. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Guangdong Institute of Eco-environmental Science & Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract Compared with conventional thermophilic composting, hyperthermophilic composting as a novel technology for the treatment of sewage sludge, has the advantages of higher fermentation temperature, faster humification process and better quality of composting products. However, the application effect of hyperthermophilic compost as the conditioner in the remediation of heavy metal contaminated soil remains unclear. In this study, excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor (EEM-PARAFAC) and Fourier transform infrared spectra coupled with two-dimensional correlation spectroscopy (FTIR-2DCOS) analyses were applied to compare the binding performances of Cd(II) to hyperthermophilic compost (HTC)-, thermophilic compost (TC)-, sewage sludge (SS)-derived humic acid (HAs). Three components including humic acid (C1, Ex/Em = 270, 350/470), humic-like substance (C2, Ex/Em = 270, 325/470), and protein-like substance (C3, Ex/Em = 2250, 275/330) were identified from HAs by EEM-PARAFAC. The content of three components from HTC, TC and SS were found to be different. Ryan-Weber fluorescence quenching model was used to fit the fluorescence quenching effect of Cd(II) binding to HAs as well as C1 and C2 for different samples. The higher complexing capacity and stability constants of the complexation of Cd(II) with HAs, C1 and C2 derived from HTC ($\text{Log}K_{\text{Cd}} = 5.72 \sim 5.95$, $CC_{\text{Cd}} = 0.977 \sim 0.990$) than TC ($\text{Log}K_{\text{Cd}} = 5.62 \sim 5.67$, $CC_{\text{Cd}} = 0.807 \sim 0.823$) and SS ($\text{Log}K_{\text{Cd}} = 4.79 \sim 5.29$, $CC_{\text{Cd}} = 0.476 \sim 0.581$) indicated that HTC-derived HAs presented better complexation ability than other HAs, and the C1 and C2 components in HAs could be important for determining the complexation ability of Cd(II) with HAs derived from HTC. FTIR-2DCOS was used to figure out the contribution of the response of functional groups to Cd(II) binding to the complexation ability of HAs derived from different samples. Compared with SS- and TC-derived HAs, carboxyl was the most sensitive group to Cd(II) addition in HTC-derived HAs. Due to the higher humification degree, as well as the faster response of carboxyl to Cd(II) binding with HAs, HTC-derived HAs have the greater complexation ability than both TC- and SS-derived HAs. EEM-PARAFAC integrated with FTIR-2DCOS offers a unique insight into understanding the correlation between HAs and functional groups during the Cd(II) binding process, and also provides a theoretical basis for the application of HTC as the conditioner in the remediation of Cd(II) contaminated soil.

Keywords Hyperthermophilic compost; Humic acids; Cd(II) complexation; EEM-PARAFAC; FTIR-2DCOS

(Received Apr. 21, 2019; accepted Aug. 11, 2019)

* Corresponding author