

DOI: 10.5846/stxb201111071685

毕冉,周顺桂,袁田,庄莉,袁勇. 水溶性有机物电子转移能力及其生态效应. 生态学报, 2013, 33(1): 0045-0052.

Bi R, Zhou S G, Yuan T, Zhuang L, Yuan Y. Electron transfer capacities of dissolved organic matter and its ecological effects. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(1): 0045-0052.

## 水溶性有机物电子转移能力及其生态效应

毕冉<sup>1,2</sup>, 周顺桂<sup>2</sup>, 袁田<sup>2</sup>, 庄莉<sup>2</sup>, 袁勇<sup>2,\*</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

**摘要:** 水溶性有机物(Dissolved organic matter, DOM) 是生态系统最为活跃的有机物组分, 参与众多物理、化学及生物过程。DOM 具有电子转移能力, 主要原因在于结构中包含的醌基官能团, 通过醌、半醌和氢醌之间的可逆转化完成电子转移过程。DOM 作为电子穿梭体, 循环参与电子转移的能力是其发挥生态效应的重要体现。研究表明, DOM 可以通过氧化还原反应介导环境中 Cr(VI)、Hg(II) 等重金属及卤代烃、硝基芳香化合物等持久性有机污染物降解转化。综述了 DOM 电子转移能力机理、途径及可循环性, 电子转移能力测定方法, 以及 DOM 电子转移能力的生态效应并展望研究方向。

**关键词:** 水溶性有机物; 电子转移能力; 测定方法; 生态效应

## Electron transfer capacities of dissolved organic matter and its ecological effects

BI Ran<sup>1,2</sup>, ZHOU Shungui<sup>2</sup>, YUAN Tian<sup>2</sup>, ZHUANG Li<sup>2</sup>, YUAN Yong<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

<sup>2</sup> Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China

**Abstract:** Dissolved organic matter (DOM) represents one of the most mobile and reactive organic matter fractions, controlling a number of physical, chemical and biological processes in ecosystem. Both laboratory and field studies show that litter and humus are the most important source of DOM in soils. Due to the complex molecules structure, a general chemical definition of DOM is impossible. DOM is often defined operationally as a continuum of organic molecules of different sizes, structures and functional properties that is able to pass through a filter with a pore size of 0.45 μm. DOM consists of low molecular weight substances, such as organic acids and amino acids, as well as complex molecules of high molecular weight, such as humic substances and enzymes.

Earlier researchers primarily focused on the complexation and adsorption properties of DOM with heavy metals and organic pollutants, by which their behaviors in soils, such as the adsorption, desorption, and transportation, were greatly affected. Recently, discoveries on the redox reactivity of humus have illuminated a new thought that DOM may also have the same mechanisms. With the aid of numerous analytical techniques, there were multiple lines of evidence for the redox reactivity of DOM. Quinine groups have main contribution to the electron transfer of DOM. Quinones are a versatile class of biomolecules found in numerous substances such as living cells, extracellular material and so forth. Quinones can be cycled among three redox states: oxidized, semiquinone radical, and reduced, thus, the electron transfer processes reversibly take place with the transformation among benzoquinone, semiquinone and hydroquinone. The benzoquinone of DOM can undergo either one-electron reduction to the semiquinone or two-electron reduction to the hydroquinone. DOM can accept electrons from other species when electron donors, especially the humic-reducing bacteria, are available in the environment. Alternatively, the reduced DOM could be oxidized by those substances with high redox potentials, such as oxygen. Previous

基金项目: 国家自然科学基金项目(40171157, 41101211, 21177030)

收稿日期: 2011-11-07; 修订日期: 2012-02-22

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: yuanyong@soil.gd.cn

<http://www.ecologica.cn>

studies showed that the electron transfer capacity of DOM was closely related to the degradation of heavy metals ( e. g. Cr ( VI) and Hg( II) ) and persistent organic pollutants ( e. g. halohydrocarbon and nitroaromatic) in the environments. DOM can function as electron shuttle for continuous electron transfer between the reduced electron donor and the oxidized priority pollutants ,displaying a significant effect on the fate and transport of organic and inorganic environmental pollutants. The redox properties of DOM ,including electron transfer reversibility ,electron acceptor capacity ( EAC) and electron donor capacity ( EDC) ,have been provided by chemical and biochemical methods. Nevertheless ,the traditional methods ( Zn and Fe<sup>3+</sup> assays) are normally time consuming and usually require high degree of skill and experience to achieve reproducible results. Lately ,a novel and rapid electrochemical approach has been presented to investigate the redox properties of DOM , which overcomes the limitations of the methods previously used.

Though the researches on DOM are intensive ,our knowledge of the formation and function of DOM is still fragmented and often inconsistent. Thus ,a systematic review is benefit to comprehensive understanding of the ecological effects of DOM. The purpose of this paper was to review three main aspects: ( 1) the mechanism ,pathway and capability of electron transfer for DOM; ( 2) the methods for measuring electron transfer capacity; ( 3) the ecological effects and research prospects of DOM in the future.

**Key Words:** dissolved organic matter; electron transfer capacity; measurement; ecological effects

水溶性有机物( DOM) 是生态系统中活跃的有机组分。其操作性定义指能通过 0.45 $\mu$ m 的滤膜 ,具有不同结构及分子量大小的有机混合物<sup>[1]</sup>。DOM 由含有羧基、醇羟基和取代氨基的小分子量物质( 游离氨基酸、有机酸等) 和含有酚羟基、醌基和甲氧基的大分子量物质( 酶、氨基糖、多酚和腐殖质等) 组成 ,可与环境污染物发生络合、吸附作用。

研究表明 ,DOM 能优先吸附重金属并形成 DOM-重金属络合物 ,作为重金属迁移活化的载体可以减弱土壤对重金属的吸附作用 ,增强其生物有效性<sup>[2-4]</sup>; 同时也可与持久性有机污染物结合增强其水溶性及迁移性<sup>[3,5]</sup>。近期 ,研究发现具有“类腐殖质”性质的 DOM 通过氧化还原反应可介导环境污染修复 ,例如 DOM 可从微生物接受电子并转移至有机污染物<sup>[5-7]</sup>; 也可以在厌氧环境中 ,作为电子穿梭体在微生物与铁氧化物之间循环转移电子<sup>[8]</sup>。因此 DOM 电子转移能力的研究逐渐成为国内外的热点 ,此方面研究主要集中在以下三个方面: ①采用荧光光谱( EEMs) ,电子自旋共振色谱( ESR) 和电化学等方法从结构方向分析电子转移能力; ②研究 DOM 厌氧环境污染修复及结合 DOM 电子转移能力的污染修复新技术的实际应用<sup>[9-10]</sup> ,尤其与还原微生物的协同作用以加快难降解污染物的转化降解; ③探究 DOM 抑制产甲烷菌作用以减少 CH<sub>4</sub> 排放 ,并参与全球碳循环 ,缓解温室效应<sup>[11]</sup>。

本文从电子转移机理、途径及循环性分析了 DOM 的电子转移能力; 对比传统化学方法与电化学方法在测定电子转移能力方面的优缺点 ,并讨论影响 DOM 电子转移能力的相关因素; 综述 DOM 的显著生态效应 ,即连续将电子由还原性供体转移给具有氧化性的污染物( 有机氯、硝基苯、重金属等) ,加速其转化降解降低生态风险; 最后提出 DOM 研究现存问题及展望 ,充分发挥 DOM 的广阔实际应用前景。

## 1 DOM 的电子转移能力

### 1.1 术语定义

电子转移能力是反映 DOM 电子转移过程的重要指标 ,分为电子接受能力( EAC) 和电子供给能力( EDC) 。通常采用单位质量的有机碳( DOC) 转移的电子数( e<sup>-</sup>/g) 来计量 ,常用单位为 mmol/g。EAC 即 DOM 作为电子受体 ,单位质量有机碳接受电子的数量。EDC 即 DOM 作为电子供体 ,单位质量有机碳供给电子的数量; 同时 EDC 又可分为初始电子供给能力( Initial EDC) 和潜在电子供给能力( Potential EDC) 。初始电子供给能力 ,即 DOM 提取后将电子转移给电子受体的量; 潜在电子供给能力 ,即初始 DOM 被还原后 ,还原态 DOM 又将电子转移给电子受体所测得的量<sup>[12-14]</sup>( 图 1<sup>[14]</sup>) 。

## 1.2 电子转移机理及途径

2007年, Bauer等首次提出DOM作为氧化还原缓冲剂的概念<sup>[8]</sup>, 即DOM可作为电子受体接受来自还原性物质的一定数量的电子, 同时可作为电子供体向某些氧化态物质提供一定数量的电子。DOM所表现的“类腐殖质”特性使其氧化还原性质逐渐引起国内外学者的广泛关注, 并对其产生此种性质的原因进行深入研究。研究结果表明, DOM的电子转移能力是主要由于结构上普遍存在的醌基官能团, 其在电子传递过程中起到重要作用。Scott等利用电子自旋共振谱(ESR)研究DOM, 发现DOM被微生物还原后, 有机自由基的含量有所增加, 其增加量与DOM的电子接受能力成正相关。他们测得半醌为有机自由基主要成分, 由此推断在电子转移给DOM的过程中醌基被还原<sup>[15]</sup>; Nurmi和Tratnyek利用循环伏安法(CV)测定不同种类DOM在非水环境下的氧化还原电位, 发现其与醌类模型(葱醌-2,6-二磺酸钠等)十分相似<sup>[16]</sup>; Cory和Mcknight利用荧光光谱法(EEMs)研究多种DOM发现其荧光基团中醌类占50%左右, 说明醌类物质广泛存在于DOM中<sup>[7]</sup>。图2所示为醌基代表物的电子转移途径: 在还原物质存在条件下, 可依次接收电子转变为还原性半醌、氢醌; 当可供给电子的氧化物存在时, 氢醌、半醌将会供给自身接受的电子同时转化为苯醌。从而通过以上过程完成电子由氧化态供体转移至还原态污染物质。与此同时, 在研究DOM的电子转移机理的过程中, 也有学者认为醌类物质作为电子穿梭体并不能完全解释电子转移机理。Struyk等用 $I_2$ 滴定氧化腐殖酸时, 发现通过自由基传递的电子只占反应中传递的电子总数的一部分, 所以他们认为醌基并不是腐殖酸中唯一的电子转移体<sup>[17]</sup>; Ratasuk和Nanny通过研究腐殖酸的可逆性氧化还原位点的性质及其电子转移能力时发现, 其氧化还原位点包括醌基和非醌基结构, 醌基的电子转移能力占总电子转移能力的44%—79%。同时, 当醌结构被破坏而不具备电子转移能力时, 酚等其它官能团也能完成电子转移<sup>[18]</sup>。

## 1.3 电子转移可循环性

自1996年, Lovley等<sup>[6]</sup>首次发现存在于厌氧环境中的腐殖质呼吸作用, 即腐殖质还原菌通过氧化电子供体, 偶联腐殖质还原, 循环参与呼吸链上电子转移的过程。从此, DOM作为电子穿梭体的可循环特性引起广泛关注。DOM可接收电子还原性电子供体(腐殖质还原菌, 葡萄糖,  $H_2S$ 等)提供的电子被还原, 还原态DOM再将电子转移给氧化性污染物, 同时还原态DOM又转化为氧化态, 继而又可接收电子, 循环参与电子转移反应过程。DOM的这种重复利用、循环参与电子转移的能力, 被认为是其充分发挥DOM环境效应的关键。此外, DOM还可加快还原性电子供体与氧化性污染物质的反应速率, 加速某些条件下难以进行的电子转移反应发生<sup>[6,8]</sup>。电化学循环伏安扫描是证明其具有循环电子转移能力最简便的方法。图3所示葱醌-2,6-二磺酸钠、腐殖酸和水溶性有机物的CV曲线出现明显对称氧化峰和还原峰, 阳极与阴极的峰电流比( $I_p^A/I_p^C$ )接近1, 表明这些电子穿梭体的电子转移反应接近于可逆反应, 即它们具有可循环能力。许伟采用循环伏安法证明污泥DOM可经历多次电子转移, 反复接收和供给电子; 在3次重复电子转移后, EDC可稳定维持在150—250  $\mu\text{mol/g}$ 之间<sup>[13]</sup>。Ratasuk和Nanny利用 $O_2$ (氧化剂)和 $H_2$ (还原剂)氧化还原循环测定证明腐殖质至少可以经历5次氧化还原可逆循环<sup>[17]</sup>。Maurer等<sup>[19]</sup>通过电化学方法测定DOM连续的3次氧化还原循环过程中EAC和EDC变化, 连续3次实验的EAC测定值分别为0.53、0.45和0.40  $\text{mmol/g}$ , Potential EDC为0.36、0.38和

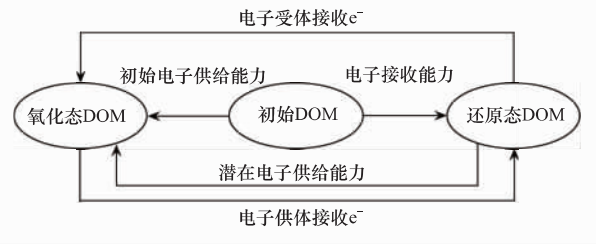


图1 水溶性有机物电子转移能力<sup>[14]</sup>

Fig. 1 DOM electron transfer ability<sup>[14]</sup>

DOM: 水溶性有机物 (Dissolved organic matter)

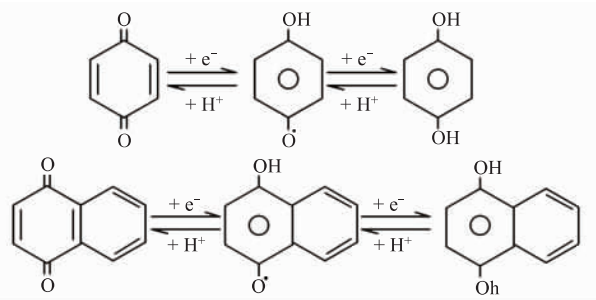


图2 醌基官能团氧化还原反应过程<sup>[7]</sup>

Fig. 2 The redox reaction of benzoquinonyl radical<sup>[7]</sup>

0.35 mmol/g, 而 Initial EDC 则都几乎维持在 0.12 mmol/g 左右。这些实验证明, DOM 在电子转移反应中确实存在明显循环性, 可连续发挥电子穿梭体的作用; 然而三次循环过程中 EAC 和 EDC 呈现整体递减趋势, 表明在氧化还原过程中, 部分 DOM 发生不可逆还原, 不能再次参与反应转移电子。

## 2 DOM 电子转移能力的测定

DOM 电子转移过程即 DOM 作为电子穿梭体参与氧化还原反应。初期研究 DOM 电子转移能力主要通过化学氧化剂与还原剂来测定。近期随着电化学方法研究逐步深入及传统化学方法对于 DOM 研究局限性的日益体现, 电化学方法作为一种应用成熟、快捷高效的研究方法拓宽 DOM 研究并补充化学方法的缺陷。不同测定方法, DOM 来源, pH 值及温度均会对电子和转移能力的测定结果产生影响<sup>[1, 21-25]</sup>。表 1 列出部分 DOM 电子转移能力的测定值。

### 2.1 化学方法

在一定实验条件下, DOM 作为电子供体将电子转移给化学氧化剂, 测定 DOM 的 EDC; 同理 DOM 可作为电子受体接受化学还原剂供给的电子, 测定 DOM 的 EAC。根据 DOM 的氧化还原电位, 实验研究较为常用的化学氧化还原剂为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  和  $\text{I}_2$ <sup>[26]</sup> 和  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{S})$  和络合态  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[13, 27-28]</sup>。通过计算试剂消耗量或是产物生成量, 根据电子转移量计算出 DOM 的 EDC 和 EAC。

化学方法为研究 DOM 电子转移能力提供定量测定方法, 同时可研究多种因素对于 DOM 电子转移能力的影响。但仍存在重要不足: 1) 化学方法测定过程中伴随着电子转移会发生质子交换过程, 反应体系随之变化的 pH 值会影响 DOM 的电子转移能力<sup>[29]</sup>。2) 化学方法一般需要较长时间才能达到反应平衡, 采用的较短测定时间并不能反映 DOM 真实的电子转移能力<sup>[18, 21]</sup>。3) 化学氧化还原试剂的加入可能引发副反应, 或因反应物质吸附在 DOM 表面影响其电子转移能力<sup>[21, 28]</sup>。

### 2.2 电化学方法

研究初期, 常采用循环伏安法证明 DOM 电子转移能力的循环性<sup>[16, 19]</sup>。现多采用计时电流法定量表征 DOM 的电子转移能力, 向工作电极施加适宜的氧化或还原恒电位, DOM 与工作电极之间存在电位差从而引发电子的转移。实验得到电解时间  $t$  (s) 和电流强度  $I$  (A) 的相应  $I-t$  图, 根据  $Q=It$  计算出 DOM 氧化还原反应过程中电子转移的数量。同时还可通过双电位阶的计时电流法测得 DOM 的电子循环能力<sup>[24]</sup>。

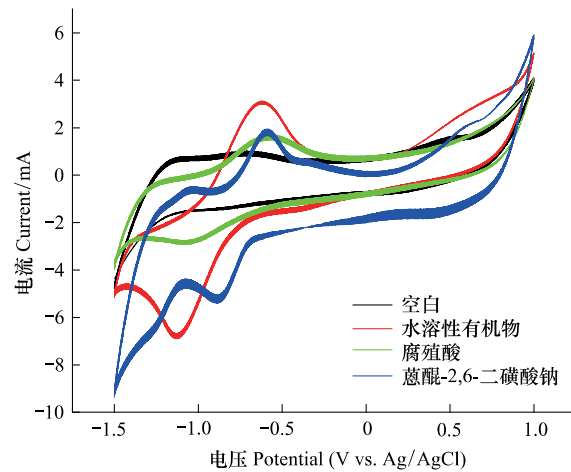


图3 水溶性有机物电子转移反应循环<sup>[20]</sup>

Fig. 3 The cycle of DOM electron transfer reaction<sup>[20]</sup>

表 1 水溶性有机物电子转移能力

Table 1 DOM electron transfer capacities

氧化还原电对 Redox couple	水溶性有机物来源 (pH) DOM source (pH)	电子接受能力 EAC/(mmol/g)	潜在电子供给能力 Potential EDC/(mmol/g)	参考文献 References
$\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$	污泥堆肥(7.0)	0.32	—	[20]
$\text{H}_2\text{S}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Pahocee 泥炭(6.5)	0.60	—	[8]
电极	Pahocee 泥炭(6.5)	0.64	—	[8]
$\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$	IHSS 土壤腐殖酸(5.0)	—	0.31	[22]
$\text{Fe}(\text{citrate})^0/[\text{Fe}(\text{citrate})]^{1-}$	Aldrich 腐殖酸(6.8)	—	0.34	[6]
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Pahocee 泥炭(6.5)	—	0.33	[8]
电极	污泥(7.1)	—	0.25	[13]

“—”未测定; IHSS: 国际腐殖酸协会 (International Humic Substance Society); Pahocee 泥炭, IHSS 土壤腐殖酸和 Aldrich 腐殖酸均为市售腐殖酸

### 3 生态效应

由于 DOM 具有“类腐殖质”性质,在已有腐殖质相关研究的基础上,DOM 氧化还原性质对重金属及有机污染物降低生态风险逐渐成为国内外研究热点。DOM 普遍存在于土壤及污泥环境中并包含大量电子转移基团(醌基),是自然界中最高效的电子穿梭体<sup>[30]</sup>。如图 4 所示,DOM 可以通过醌基与氢醌的循环转化介导多种重金属(Cr(VI)、Hg(II)等)及持久性有机污染物(卤代烃、硝基芳香化合物等)连续还原解毒,发挥其十分重要的环境生态效应。

#### 3.1 DOM 介导的重金属还原解毒

DOM 可优先接收电子转化为还原态,还原态 DOM 又能够将电子转移给氧化态 Cr(VI)、Hg(II)等重金属及 U(VI)等放射性元素,达到还原解毒作用。重金属铬在自然界中通常以 Cr(III)和 Cr(VI)价态形式存在于水体及土壤环境。Cr(III)是生物体维持基本生理活动的必需元素,然而 Cr(VI)由于其易溶性及高毒性对生物体产生强烈危害。Denis 等<sup>[32]</sup>实验表明 DOM 作为电子穿梭体可以加速电子转移给 Cr(VI)使其转化为 Cr(III),并能通过醌与氢醌结构的可逆转换以循环还原 Cr(VI)。同时发现此高效电子转移过程受到 pH 值及 DOM 种类的影响。(1) pH 值: Cr(VI)还原速率随着 pH 值的降低而加快,在 pH 值大于 9.2 时还原能力丧失<sup>[32]</sup>; Gu 和 Chen<sup>[33]</sup>也研究表明 DOM 在 pH 值为 3 左右时还原能力较强,但在 pH 值升高至 7 左右时, Cr(VI)的还原效率可以忽略不计。这是因为一方面随着 pH 值的升高,DOM 的芳香成分会发生变化,结构的改变进而影响其还原能力;另一方面 pH 值会影响 Cr(VI)/Cr(III)氧化还原电子对的氧化还原电位,直接影响 DOM 电子转移的难易程度;(2) DOM 种类: Gu 和 Chen<sup>[33]</sup>研究发现两种可溶性有机物(DOM-PP 和 DOM-CH)和土壤腐殖酸(soil HA)对 Cr(VI)的还原能力存在显著差异,DOM-PP 两周反应后可还原近 95% Cr(VI),其电子转移能力明显强于 DOM-CH 和 soil HA。

同理,DOM 可还原 Hg(II)<sup>[34]</sup>、V(V)<sup>[35]</sup>、Pu(V)<sup>[36]</sup>等重金属,将其转变为毒性减弱的低价态形式,降低生态环境风险。DOM 作为电子穿梭体可将微生物还原 U(VI)的效率提高 10 倍<sup>[37]</sup>。但是 DOM 的还原特性也会产生某些生态环境风险问题。自然界中 As 常以砷酸盐( $\text{AsO}_4^{3-}$ )形式存在,氧化态 DOM 可还原 As(V) 转化为 As(III)。但是亚砷酸盐( $\text{AsO}_3^{3-}$ )毒性会增加 60 倍,并具有更强的溶解性,造成严重的生态风险<sup>[38-40]</sup>。

#### 3.2 DOM 介导的有机污染物还原降解

腐殖酸还原环境中普遍存在的有机污染物的研究已经较为成熟,但 DOM 对有机污染物还原能力的研究较少。由于 DOM 具有“类腐殖质”性质,对于其对有机污染物的降解机理存在两种合理假设推测:1) 电子供体假设,低分子量 DOM 作为有机碳源即电子供体,被腐殖酸还原菌利用参与有机污染物还原反应;2) 电子穿梭假设,高分子量 DOM 在腐殖质还原菌和有机污染物之间作为电子穿梭体,加速还原反应<sup>[41]</sup>。

卤代烃因其持久污染性及“三致”危害受到普遍关注,卤代烃还原降解一直是研究热点。卤代烃在厌氧环境经过脱卤作用后毒性及持久性将大大降低,同时可以更易被微生物降解<sup>[42]</sup>。Curtis 和 Reinhard<sup>[43]</sup>研究腐殖酸可以转移电子还原  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{CCl}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$  等卤代烃。 $\text{C}_2\text{Cl}_6$  依次接受电子供体  $\text{HS}^-$  两个电子后脱去两个氯自由基转变为四氯乙烯,再经过微生物代谢完全降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。同理  $\text{CCl}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$  也可以得到电子脱去卤基,最终被完全降解。脱卤反应限速步骤一般为电子由电子供体转移至卤代有机化合物<sup>[44]</sup>,DOM 发挥电子穿梭体作用可以加快电子转移,从而加快卤代烃还原降解。Rau 等<sup>[45]</sup>研究发现醌类物质含量与氯代有机污染物降解速率成线性相关。Cervantes 等<sup>[46]</sup>研究  $\text{CCl}_4$  和 Doong 等<sup>[47]</sup>研究  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  降解过程时也得到

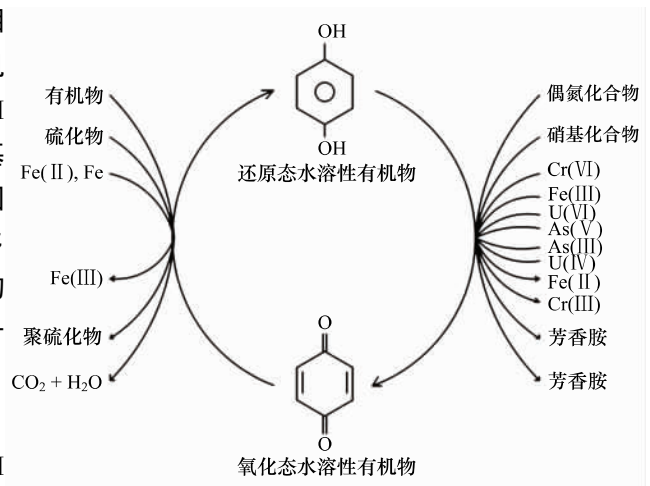


图 4 水溶性有机物电子转移能力的生态效应<sup>[31]</sup>

Fig. 4 Ecological effect in the electron transfer of DOM<sup>[31]</sup>

类似结果。

DOM 可以转移电子使硝基苯类物质还原成相应的苯胺类物质,其电子转移能力受 DOM 浓度和 pH 值等因素影响<sup>[2,48]</sup>。Dunnivant 等<sup>[2]</sup>研究了在硫化氢作为电子供体的溶液中,硝基苯还原反应速率随着 pH 值的升高而增大。DOM 还可以加速偶氮有机物的还原,降低其环境污染毒性。Weber 和 Zhang<sup>[30]</sup>研究发现 DOM 能够作为电子穿梭体加速 4-氰基-4-氨基偶氮苯(CNAzB)还原降解,Santos 等<sup>[49]</sup>发现污泥中 DOM 利用醌基加快电子转移速率,从而加快偶氮染料的生物降解。

### 3.3 DOM 强化异化铁还原

Fe(III)/Fe(II) 氧化还原电子对在重金属及有机污染物的还原过程中发挥着重要作用。土壤环境尤其是厌氧土壤中异化铁还原是铁循环的重要方式,即铁还原微生物利用 Fe(III) 作为最终电子受体进行的厌氧呼吸过程。Fe(II) 还原重金属或有机化合物后自身转化为 Fe(III),在铁还原微生物作用下,Fe(III) 又可以接受电子后转化为 Fe(II)。但是由于铁氧化物晶体结构及溶解性的差异导致铁还原微生物还原能力受到限制。1996 年 Lovley 等<sup>[6]</sup>就提出腐殖酸能与 Fe(II) 形成配合物,可以在铁还原微生物不直接接触铁氧化物的情况下进行铁还原反应,即腐殖酸上的醌基通过充当 Fe(III) 还原微生物和 Fe(III) 氧化物之间的电子穿梭体反复利用;同时相比于铁氧化物,铁还原微生物更易于腐殖酸接触<sup>[50-51]</sup>。Lovley 等<sup>[6,50,52]</sup>众多研究表明,醌基转移电子的能力加快铁还原微生物对于 Fe(III) 的还原速率,这为后期 DOM 相关研究提供理论依据。

Anderson 等<sup>[48]</sup>在研究 DOM 对于 Fe(II) 还原硝基化合物影响时发现,DOM 的加入可以促进铁氧化物表面吸附的 Fe(II) 还原反应的发生。其原因是:一方面 DOM 可作为电子穿梭体加快电子的转移;另一面 DOM 的羧基、酚羟基为 Fe(II) 在铁氧化物表面吸附提供配位点,加快 Fe(II) 还原反应的限速步骤。此外,DOM 与铁离子配合可以降低 Fe(III)/Fe(II) 的氧化还原电位,使得一些难还原的铁氧化物被还原<sup>[52]</sup>。

## 4 研究问题及展望

研究 DOM 的电子转移能力及其作为电子穿梭体的循环性具有十分重要的生态环境意义。已有研究已经初步认识 DOM 的电子转移能力,并发现其在重金属和持久性有机污染物转化降解方面的突出贡献。DOM 在厌氧环境污染修复及维持碳库平衡等方面具有广阔的研究前景,但目前仍存在许多问题:1) DOM 结构研究有待深入:众多实验研究已经充分说明醌基官能团是 DOM 电子转移能力的主要来源。但是由于 DOM 结构复杂,至今尚无定论全面说明 DOM 电子转移能力的结构原因。传统化学方法难以有效确定 DOM 结构特性而且测定过程中易于改变固有性质,多种光谱分析技术的应用弥补了此方面不足。醌基的荧光特性决定了荧光光谱分析技术(EEMs) 在深入研究 DOM 的结构特性方面具有积极意义<sup>[12,18,53]</sup>;此外,紫外可见分光光度谱(UV-vis)<sup>[16,18,53]</sup>,傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)<sup>[20,23]</sup>,C-1s 近边 X 射线吸收精细结构谱(C-1s NEXAFS)<sup>[20]</sup>等光谱技术也均在 DOM 研究中具有应用价值。DOM 电子转移能力本质是由结构特性所决定,所以从结构揭示其机理,构建系统的电子转移途径将是未来的研究热点之一。2) DOM 电子转移能力影响因素的系统研究:DOM 电子转移能力的影响因素众多,但由于其结构的复杂性和取样的不易重复性,各种相关因素的影响效果至今尚未清楚。有待进一步深入研究分析环境因素对于 DOM 电子转移能力的影响,为 DOM 对污染物环境行为的影响提供依据。另外,在 Fe(III)/Fe(II) 对重金属及有机污染物的还原能力较成熟研究基础上,进一步研究 DOM-Fe(II) 配合体系的电子转移能力及其生态效应。3) 发展 DOM 厌氧环境应用技术:DOM 在土壤厌氧环境中可以优先接收微生物等提供的电子转移给环境污染物,发挥其在环境污染物原位修复中的作用,但是关于 DOM 作为电子穿梭体还原持久性有机污染物的研究仍不深入。同时探究 DOM 介导厌氧环境异位应用技术是今后研究重点之一。其中,反应器构建、操作条件优化及优势微生物菌种富集,是实现该技术实际应用于土壤和工业废弃物修复的关键。4) DOM 影响全球碳循环:DOM 电子转移能力能够影响地球碳元素循环。如何从生态系统宏观尺度出发,研究 DOM 在碳循环中的作用,是多学科多领域交叉的难点。

## References:

- [1] Wang K M, Zhou L X. Dynamics of dissolved organic matter in terrestrial ecosystem and its environmental impact. Chinese Journal of Applied

- Ecology ,2003 ,14( 11) : 2019–2025.
- [ 2 ] Dunnivant F M , Schwarzenbach R P , Macalady D L. Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter. Environmental Science and Technology ,1992 ,26( 11) : 2133–2141.
- [ 3 ] Huang Z C , Chen T B , Lei M. Environmental effects of dissolved organic matters in terrestrial ecosystems: a review. Acta Ecologica Sinica ,2002 ,22( 2) : 259–269.
- [ 4 ] Fu M Y , Zhou L X. Effect of dissolved organic matter from landfill-leachates on the dissolution of Pb in soils. Chinese Journal of Environmental Sciences ,2007 ,28( 2) : 243–248.
- [ 5 ] Kappler A , Haderlein S B. Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants. Environmental Science and Technology ,2003 ,37( 12) : 2714–2719.
- [ 6 ] Lovley D R , Coatest J D , Blunt-Harris E L , Phillips E J P , Woodward J C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. Nature ,1996 ,382( 6590) : 445–448.
- [ 7 ] Cory R M , Mcknight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. Environmental Science and Technology ,2005 ,39( 21) : 8142–8149.
- [ 8 ] Bauer M , Heitmann T , Macalady D L , Blodau C. Electron transfer capacities and reaction kinetics of peat dissolved organic matter. Environmental Science and Technology ,2007 ,41( 1) : 139–145.
- [ 9 ] Shcherbina N S , Perminova I V , Kalmykov S N , Kovalenko A N , Haire R G , Novikov A P. Redox and complexation interactions of neptunium ( V ) with quinonoid-enriched humic derivatives. Environmental Science and Technology ,2007 ,41( 20) : 7010–7015.
- [ 10 ] Perminova I V , Kovalenko A N , Schmitt-kopplin P , Hatfield K , Hertkorn N , Belyaeva E Y , Petrosyan V S. Design of quinonoid-enriched humic materials with enhanced redox properties. Environmental Science and Technology ,2005 ,39( 21) : 8518–8524.
- [ 11 ] 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. Soil Biology and Biochemistry ,2010 ,42( 12) : 2078–2086.
- [ 12 ] Heitmann T , Goldhammer T , Beer J , Blodau C. Electron transfer of dissolved organic matter and its potential significance for anaerobic respiration in a northern bog. Global Change Biology ,2007 ,13( 8) : 1771–1785.
- [ 13 ] Xu W , Hu P , Zhou S G , Li X M , Li Y. Electron shuttling function of dissolved organic matter. Environmental Science ,2009 ,30( 8) : 2297–2301.
- [ 14 ] Huang D Y , Zhuang L , Cao W D , Xu W , Zhou S G , Li F B. Comparison of dissolved organic matter from sewage sludge and sludge compost as electron shuttles for enhancing Fe( III ) bioreduction. Journal of Soils and Sediments ,2010 ,10( 4) : 722–729.
- [ 15 ] Scott D T , McKnight D M , Blunt-Harris E L , Kolesar S E , Lovley D R. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. Environmental Science and Technology ,1998 ,32( 19) : 2984–2989.
- [ 16 ] Nurmi J T , Tratnyek P G. Electrochemical properties of natural organic matter ( NOM ) , fractions of NOM , and model biogeochemical electron shuttles. Environmental Science and Technology ,2002 ,36( 4) : 617–624.
- [ 17 ] Struyk Z , Sposito G. Redox properties of standard humic acids. Geoderma ,2001 ,102( 3/4) : 329–346.
- [ 18 ] Ratasuk N , Nanny M A. Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances. Environmental Science and Technology ,2007 ,41( 22) : 7844–7850.
- [ 19 ] Maurer F , Christl I , Kretzschmar R. Reduction and reoxidation of humic acid: influence on spectroscopic properties and proton binding. Environmental Science and Technology ,2010 ,44( 15) : 5787–5792.
- [ 20 ] Yuan T , Yuan Y , Zhou S G , Li F B , Liu Z , Zhuang L. A rapid and simple electrochemical method for evaluating the electron transfer capacities of dissolved organic matter. Journal of Soils and Sediments ,2011 ,11( 3) : 467–473.
- [ 21 ] Blodau C , Bauer M , Regenspurg S , Macalady D. Electron accepting capacity of dissolved organic matter as determined by reaction with metallic zinc. Chemical Geology ,2009 ,260( 3/4) : 186–195.
- [ 22 ] Chen J , Gu B H , Royer R A , Burgos W D. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron. Science of the Total Environment ,2003 ,307( 1/3) : 167–178.
- [ 23 ] Klapper L , McKnight D M , Fulton J R , Blunt-Harris E L , Nevin K P , Lovley D R , Hatcher P G. Fulvic acid oxidation state detection using fluorescence spectroscopy. Environmental Science and Technology ,2002 ,36( 14) : 3170–3175.
- [ 24 ] Perlinger J A , Kalluri V M , Venkayapathy R , Angst W. Addition of hydrogen sulfide to juglone. Environmental Science and Technology ,2002 ,36( 12) : 2663–2669.
- [ 25 ] Rau J , Knackmuss H J , Stolz A. Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria. Environmental Science and Technology ,2002 ,36( 7) : 1497–1504.
- [ 26 ] Newman D K , Kolter R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. Nature ,2000 ,405( 6782) : 94–97.
- [ 27 ] Matthiessen A. Determining the redox capacity of humic substances as a function of pH. Vom Wasser ,1995 ,84: 229–235.
- [ 28 ] Heitmann T , Blodau C. Oxidation and incorporation of hydrogen sulfide by dissolved organic matter. Chemical Geology ,2006 ,235( 1/2) : 12–20.
- [ 29 ] Aeschbacher M , Sander M , Schwarzenbach R P. Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances. Environmental Science and Technology ,2010 ,44( 1) : 87–93.
- [ 30 ] Zhang H C , Weber E J. Elucidating the role of electron shuttles in reductive transformations in anaerobic sediments. Environmental Science and

- Technology ,2009 ,43( 4) : 1042–1048.
- [31] van der Zee F P , Cervantes F J. Impact and application of electron shuttles on the redox ( bio) transformation of contaminants: a review. *Biotechnology Advances* ,2009 ,27( 3) : 256–277.
- [32] Zhilin D M , Schmitt-Kopplin P , Perminova I V. Reduction of Cr( VI) by peat and coal humic substances. *Environmental Chemistry Letters* ,2004 ,2( 3) : 141–145.
- [33] Gu B H , Chen J. Enhanced microbial reduction of Cr( VI) and U( VI) by different natural organic matter fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,2003 ,67( 19) : 3575–3582.
- [34] Matthiessen A. Reduction of divalent mercury by humic substances—kinetic and quantitative aspects. *Science of the Total Environment* ,1998 ,213( 1/3) : 177–183.
- [35] Lu X Q , Johnson W D , Hook J. Reaction of vanadate with aquatic humic substances: an ESR and 51V NMR study. *Environmental Science and Technology* ,1998 ,32( 15) : 2257–2263.
- [36] Andre C , Choppin G R. Reduction of Pu( V) by humic acid. *Radiochimica Acta* ,2000 ,88( 9/11) : 613–616.
- [37] Gu B H , Yan H , Zhou P , Watson D B. Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation. *Environmental Science and Technology* ,2005 ,39( 14) : 5268–5275.
- [38] Redman A D , Macalady D L , Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology* ,2002 ,36( 13) : 2889–2896.
- [39] Palmer N E , Wandruszka R V. Humic acids as reducing agents: the involvement of quinoid moieties in arsenate reduction. *Environmental Science and Pollution Research* ,2010 ,17( 7) : 1362–1370.
- [40] Tongesayi T , Smart R B. Abiotic reduction mechanism of As( V) by fulvic acid in the absence of light and the effect of Fe( III) . *Water SA Manuscript* ,2007 ,33( 5) : 615–618.
- [41] van Trump J I , Sun Y , Coates J D. Microbial interactions with humic substances. *Advances in Applied Microbiology* ,2006 ,60: 55–96.
- [42] Liu C Y , Yu G F , Jiang X , Fan J L. Advances in anaerobic degradation of polychlorinated organic compounds ( PCOCs) in soils and sediments. *Acta Ecologica Sinica* ,2007 ,27( 8) : 3482–3488.
- [43] Curtis G P , Reinhard M. Reductive dehalogenation of hexachloroethane , carbon tetrachloride , and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic acid. *Environmental Science and Technology* ,1994 ,28( 13) : 2393–2401.
- [44] Ma H Z , O’Loughlin E J , Burris D R. Factors affecting humic-nickel complex mediated reduction of trichloroethene in homogeneous aqueous solution. *Environmental Science and Technology* ,2001 ,35( 4) : 717–724.
- [45] Rau J , Knackmuss H J , Stolz A. Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria. *Environmental Science and Technology* ,2002 ,36( 7) : 1497–1504.
- [46] Cervantes F J , Vu-Thi-Thu L , Lettinga G , Field J A. Quinone-respiration improves dechlorination of carbon tetrachloride by anaerobic sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology* ,2004 ,64( 5) : 702–711.
- [47] Doong R A , Lai Y J. Dechlorination of tetrachloroethylene by palladized iron in the presence of humic acid. *Water Research* ,2005 ,39( 11) : 2309–2318.
- [48] Colón D , Weber E J , Anderson J L. Effect of natural organic matter on the reduction of nitroaromatics by Fe( II) species. *Environmental Science and Technology* ,2008 ,42( 17) : 6538–6543.
- [49] dos Santos A B , Traverse J , Cervantes F J , van Lier J B. Thermophilic treatment by anaerobic granular sludge as an effective approach to accelerate the electron transfer and improve the reductive decolorization of azo dyes in bioreactors. *Water Science and Technology* ,2005 ,52( 1/2) : 363–369.
- [50] Lovley D R , Blunt-Harris E L. Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe( III) reduction. *Applied and Environmental Microbiology* ,1999 ,65( 9) : 4252–4254.
- [51] Bauer I , Kappler A. Rates and extent of reduction of Fe( III) compounds and O<sub>2</sub> by humic substances. *Environmental Science and Technology* ,2009 ,43( 13) : 4902–4908.
- [52] Lovley D R , Kashefi K , Vargas M , Tor J M , Blunt-Harris E L. Reduction of humic substances and Fe( III) by hyperthermophilic microorganisms. *Chemical Geology* ,2000 ,169( 3/4) : 289–298.
- [53] Mladenov N , Huntsman-Mapila P , Wolski P , Masamba W R L , McKnight D M. Dissolved organic matter accumulation , reactivity , and redox state in ground water of a recharge wetland. *Wetlands* ,2008 ,28( 3) : 747–759.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 王良梅,周立祥. 陆地生态系统中水溶性有机物动态及其环境学意义. *应用生态学报* ,2003 ,14( 11) : 2019–2025.
- [ 3 ] 黄泽春,陈同斌,雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应. *生态学报* ,2002 ,22( 2) : 259–269.
- [ 4 ] 付美云,周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤 Pb 溶出的影响. *环境科学* ,2007 ,28( 2) : 243–248.
- [13] 许伟,胡佩,周顺桂,李晓明,李艳. 水溶性有机物的电子穿梭功能研究. *环境科学* ,2009 ,30( 8) : 2297–2301.
- [42] 刘翠英,余贵芬,蒋新,樊建凌. 土壤和沉积物中多氯代有机化合物厌氧降解研究进展. *生态学报* ,2007 ,27( 8) : 3482–3488.