# 水溶性有机物的电子穿梭功能研究

## 许伟<sup>1,2</sup>, 胡佩<sup>1</sup>, 周顺桂<sup>2\*</sup>, 李晓敏<sup>2</sup>, 李艳红<sup>1</sup>

(1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066; 2 广东省生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实 验室, 广州 510650)

摘要: 以源于污泥的 DOM(dissolved organic matter) 为供试材料, 以中国希瓦氏菌(*Shavanella cinica*) DI4<sup>T</sup> 为电子转移驱动力, 研究 了 DOM 的氧化还原性能与电子穿梭功能. 结果表明, 污泥 DOM 可作为末端电子受体接受醌还原菌 DI4<sup>T</sup> 呼吸链上的电子, 从 而转变为还原态 DOM, 而还原态 DOM 可将电子再次转移给 Fe(III). 经 DI4<sup>T</sup> 还原后, DOM 电子供给量( $e^{-}/C$ ) 由初始 2.2~14 µmol·g<sup>-1</sup>增加到 253~347 µmol·g<sup>-1</sup>. 循环伏安法与多次还原-氧化循环实验表明, DOM 呈现 2 对明显的氧化还原峰, 经3 次还原 -氧化循环后电子供给量可稳定维持在 150~250 µmol·g<sup>-1</sup>之间, 说明 DOM 具有重复利用、反复转移电子的特性. 在菌株 DI4<sup>T</sup> 还原水铁矿的体系中, 加入 DOM 可提高水铁矿的还原溶解速率, 其原因是 DOM 在 D14<sup>T</sup> 与水铁矿之间充当了电子穿梭体的角 色. 这些结果反映了 DOM 在电子转移反应中的重要性, 为 DOM 的环境属性提出了一个新见解.

关键词:水溶性有机物;中国希瓦氏菌 D14<sup>7</sup>;氧化还原性;电子穿梭功能

中图分类号: X172; X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009) 08-2297-05

## **Electron Shuttling Function of Dissolved Organic Matter**

## XU Wei<sup>1,2</sup>, HU Pei<sup>1</sup>, ZHOU Shun-gui<sup>2</sup>, LI Xiao-min<sup>2</sup>, LI Yan-hong<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China) **Abstract:** The redox reactive and electron shuttling function of dissolved organic matter (DOM) derived from sewage sludge were studied with *Shewanella cinica* D14<sup>T</sup> as driving force of electron transfer. The results indicated that sludge DOM initially served as terminal electron acceptor obtaining electrons from the respiratory chain of quinone-reducing bacteria D14<sup>T</sup>, then it translated to reduced DOM which can donate electrons to Fe(III) again. The electron donating capacities (EDC) of DOM increased from initial capacity of 2. 2-14 µmol• g<sup>-1</sup> to 253-347 µmol• g<sup>-1</sup> after DOM was reduced by D14<sup>T</sup>. The cyclic voltammetry measurements and multiple reduction-oxidation cycles experiments of DOM showed that two pairs of redox peaks were clearly observed and the EDC remained at a level of 150-250 µmol• g<sup>-1</sup> after three reduction-oxidation cycles, indicating that DOM can be recyclably used for electron transfer. In the system of hydrous ferric oxide (HFO) reduction by S. *cinica* D14<sup>T</sup>, the reductive dissolution speed was improved with the presence of DOM, since that DOM was capable of acting as an electron shuttle between S. *cinica* D14<sup>T</sup> and HFO. These results demonstrate the important role of DOM in electron transfer process, and bring out a new perspective about the functions of DOM in the environment.

Key words: dissolved organic matter (DOM); Shew anella cinica D14<sup>T</sup>; redox reactive; electron shuttling function

水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM) 通 常是操作上的定义, 它是指物料经水浸提后, 能通过 0.45 µm 的滤膜, 具有不同结构和分子量大小的有 机物的连续体或混合体<sup>[1]</sup>, 它既包含低分子量的游 离氨基酸、糖类、有机酸, 也包括大分子量的腐殖质、 氨基糖和多酚等. DOM 是陆地生态系统中极为活跃 的有机组分, 不仅显著影响重金属、养分元素与有机 污染物的活化、迁移和生态毒性, 而且与矿物风化、 成土过程以及土壤有机质分解转化等重要过程密切 相关<sup>[2]</sup>.

长期以来, 有关 DOM 的研究集中于吸附与络合属性, 重点是它对重金属和有机污染物迁移扩散的影响<sup>[3~5]</sup>. 但最近 DOM 的氧化还原属性逐渐成为研究热点. 2007年, Bauer 等<sup>[9</sup>首先提出 DOM 作为氧化还原缓冲剂的概念, 采用化学还原剂(金属 Zn 和

H<sub>2</sub>S) 与氧化剂(络合态三价铁),分别测定了电子接 受量(electron accepting capacities, EAC)和电子供给 量(electron donating capacities, EDC),以及这一过程 中电子转移能力.结果表明,以腐殖质为模型物的 DOM 溶液的氧化还原缓冲范围为- 0.9~+1.0V. 荧光光谱<sup>[7]</sup>、电子自旋共振光谱<sup>[8]</sup>和电化学<sup>[9]</sup>等方 法研究表明, DOM 的氧化还原性主要是由于 DOM 结构中普遍存在的醌基.近年来研究表明,自然界中 普遍存在一类醌还原菌(又称腐殖质还原菌),它是 一类以腐殖质中的醌基作为唯一末端电子受体,进

- 基金项目:国家自然科学基金项目(40601043, 20777013)
- 作者简介:许伟(1982~),男.硕士研究生,主要研究方向为环境微生物与环境生态,E-mail:xuwei20070331@126.com

还原缓冲剂的概念,采用化学还原剂(金属 Zn 和 \* 通讯联系人, E mail: sgzhou@ soil. gd cn // Www.cnki.net

收稿日期: 2008-09-20;修订日期: 2008-11-13

30 卷

行厌氧胞外呼吸的微生物<sup>[10]</sup>.它们可以多种有机物 (如有机酸、糖类等)为电子供体,将电子传递链上的 电子传给腐殖质中的醌基,醌基再将电子传给其他 电子受体(如铁氧化物),从而驱动电子转移<sup>[11,12]</sup>.

本研究以1株醌还原菌——中国希瓦氏菌 (*Shewanella cinica*) D14<sup>T[13]</sup>作为电子转移驱动力,考 察了 DOM 被 D14<sup>T</sup>菌株还原后的电子供给量 (EDC),测定 DOM 的氧化还原活性,以及 DOM 对 D14<sup>T</sup>还原难溶性铁氧化物的影响,以期为进一步分 析 DOM 在元素循环、污染物的降解以及生物地球化 学电子转移反应中的作用提供科学依据.

1 材料与方法

#### 1.1 DOM 的提取

取一定体积广州某污水处理厂浓缩污泥(含固 生物还原 率 3.28%),在 4℃下,13000 r/m离心 20 min,上清液 测得的量 过 0.45 以m 滤膜,滤液中的有机物即为 DOM(相关性 氧条件 ] 质见表 1),其 pH 由 pH 计测得,浓度以水溶性有机 为电子体 碳(dissolved organic carbon, DOC)表示,由 TOC 仪 厌氧呼吸 表1 污泥DOM 相关性质<sup>0</sup>

(TOG-V CPH, 岛津) 测定, 然后用超纯水将 DOM 的 浓度(以 C 计, 下同)稀释到 100 mg•L<sup>-1</sup>, 避光冷藏备 用. SUVA 值是 UV<sub>24</sub> 与 DOC 的比值, 该值可表征 DOM 的分子量大小、芳构化或腐殖化程度.

1.2 污泥 DOM 的电子供给量测定

EDC 是指 DOM 作为电子供体可提供的电子数 量. 通过测定其对 Fe(III) 净还原量, 计算每 g 有机 碳(DOC) 所转移的电子数( $e^{-}/C$ ),  $e^{-}/C$  的单位:  $\mu$ mol·g<sup>-1</sup>. 为了描述 DOM 电子转移过程, 本研究将 D14<sup>T</sup> 转移电子至 DOM 的过程定义为 DOM 还原阶 段; DOM 转移电子给 Fe(III) 定义为 DOM 氧化阶段 (图 1).氧化阶段又分 2 种情况:①初始电子供给 量,即DOM 提取后未被空气氧化直接还原 Fe(III) 所测得的量;②潜在电子供给量,即初始 DOM 被微 生物还原后,还原态 DOM 将电子转移给 Fe(III) 所 测得的量.实验选用中国希瓦氏菌 D14<sup>T</sup>, 因为其厌 氧条件下可以利用多种有机酸盐和甲苯等污染物作 为电子供体,以腐殖质作为唯一末端电子受体进行 厌氧呼吸<sup>[13]</sup>.

Table 1 Some properties of sludge DOM

					-				
DOM 来源	pН	DOC/ mg• $L^{-1}$	$F \notin \mu_g \bullet L^{-1}$	$M\eta'\mu_g{\scriptstyle\bullet}L^{-1}$	$Z n\!\!/ \mu_g {\scriptstyle \bullet}  L^{-1}$	$N \not \models \mu_g \bullet L^{-1}$	Cu/µg• L <sup>-1</sup>	$\rm SUVA_{254}~m/~L^{\bullet}~mg^{-1}$	
污泥	7. 13	788	2482	410	88. 5	33	15 9	0. 038	

1) Fe、Mn、Zn、Ni、Cu 浓度是由 ICP-AES 测得





在牛肉膏蛋白胨液体培养基中培养过夜的菌液 于4℃下,6000 r/min离心收集菌体,用已灭菌去离 子水洗涤菌体2次,然后重悬于其中制成菌悬液,并 用梯度稀释平板计数法计数(个/mL).在无菌操作 台,往20 mL 西林瓶(含9 mL 无菌去离子水)加入菌 悬液( $10^{\circ}$ 个/mL),乳酸盐(电子供体)和 DOM,控制处 理未加电子供体,最终溶液总体积 15 mL,3 个平行, 充氮气(99.99%)15 min,压盖蔽光 30℃恒温培养(24 ±1)h,这称为DOM 还原阶段.

DOM 电子供给量(EDC) 的测定参考了 Lovley 等<sup>[11]</sup>和Heitmann 等<sup>[14]</sup> 实验方法,并进行了相应修 改. 2 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup>乙酸钠缓冲液 [含 0.5  $mmol \cdot L^{-1}$  FeCl<sub>3</sub> 或 Fe( citrate), 缩 写 为 FeCi], pH 5.87, 先通氮气 15 min 去氧, 然后在 Bactron- I 型厌 氧工作站内(N<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> 体积比为 80: 20, 美国 shellab) 加入 2 mL 还原态 DOM 滤液(过 0.2 µm 膜), 2 个平 行,控制处理不加 FeCl3 或 FeCi, 空白不加 DOM 滤 液,压盖放入摇床 220 r/min,蔽光 30℃恒温培养(24 ±1) h, 这称为 DOM 氧化阶段. 采用邻菲 啉分光 光度法测定溶液中 Fe<sup>2+</sup> 浓度<sup>[15]</sup>. 0. 1% 邻菲 啉预 先通氮气 30 min 去氧, 厌氧下每个样品注射 4 mL 邻 啉, 显色 10 min 后, 510 nm 下比色(TU-1800PC 菲 型紫外可见分光光度计). 净产生的  $Fe^{2+}$  量可由下 式求得:

意家( $10^{\circ}$ 介/mL) 乳酸盐(电子供体)和 DOM, 控制处  $c_{Fe^{2t}} = c_{FeCL/FeCi} - c_{control} - c_{blank}$  (1) と前間 Academic Fournal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

#### 1.3 污泥 DOM 还原氧化循环过程测定

### 1.3.1 微生物方法

DOM 在相同的条件下,进行重复的还原-氧化 反应,以还原态 DOM 的 EDC 来表征. 首先, DOM(30  $mg^{\bullet} L^{-1}$ )被 D14<sup>T</sup> 还原,还原态 DOM 在厌氧下过滤, 部分样品滤液测其 EDC(方法同 1. 2),剩下样品的 滤液通无菌的空气 30 min,使还原态 DOM 转变为氧 化态 DOM;然后重新加入菌和电子供体,充氮气 15 min,压盖培养,DOM 再次被还原,厌氧下过滤 DOM, 部分样品滤液测其 EDC,剩下样品的滤液通无菌的 空气 30 min;接着再次重新加入菌和电子供体,充氮 气 15 min,压盖培养,厌氧下过滤 DOM,测其 EDC. **1.3.2** 循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)

在 CHI605C 电化学分析仪 (上海辰华仪器公 司)上测定,采用三电极体系电解槽. 测试条件: 电解 质为 1.0 mmol<sup>•</sup>L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, 溶剂为二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO),工作电极为直径 3.0 mm 的 Pt 圆柱,辅助电极铂丝,参比电极 Ag/AgCl<sup>[9]</sup>. DOM 溶液冷冻干燥后溶于二甲基亚砜. 具体步骤参 考文献[9].

**1.4** 污泥 DOM 对 D14<sup>T</sup> 还原难溶性铁氧化物的影响

水铁矿溶液<sup>[16]</sup> (pH 7.0, 终浓度 12 mmol・L<sup>-1</sup>, 121℃湿热灭菌 20 min)加入 D14<sup>T</sup>菌 浸液(10<sup>8</sup> 个/mL)、乳酸盐和 DOM,空白即水铁矿溶液,控制处 理不加 DOM 或不加乳酸盐,充 N<sub>2</sub> 15 min 后压盖, 30℃恒温避光培养,定时取样测定 Fe(II).采用邻 菲 啉分光光度法测定溶液中 Fe(II)浓度,先用 0.5 mol•L<sup>-1</sup> HCl 提取<sup>[17]</sup>,放摇床 220 r/min,90 min, 过滤,显色 10 min 后,510 nm 下比色.

2 结果与讨论

2.1 污泥 DOM 的电子供给量

图 2 反映了污泥 DOM 经 D14<sup>T</sup> 菌株还原前后的 电子供给能力.初始 EDC 是 DOM 直接作为电子供 体,不进行微生物还原,所测得电子供给量.DOM 初 始 EDC 很小,说明 DOM 初始状态以氧化态为主.潜 在 EDC 是指污泥 DOM 从 D14<sup>T</sup> 菌株电子呼吸链上 获得电子成为还原态,然后还原态 DOM 再转移电子 给可溶的 Fe(III),测得电子供给量.在没有外加电 子供体(乳酸盐)下,D14<sup>T</sup> 的加入提高了污泥 DOM 的 EDC 值,由初始 2.2 以mol·g<sup>-1</sup>和 14 以mol·g<sup>-1</sup>增加 到 247 以mol·g<sup>-1</sup>和 159 以mol·g<sup>-1</sup>,分别为 FeCh 和 FeCi 所测结果,EDC 的增加可能是 DOM 中存在一些 小分子物质(如有机酸、氨基酸等)被菌利用<sup>[18]</sup>.在 D14<sup>T</sup> 和乳酸盐同时存在下, DOM 潜在 EDC 比未加 电子供体(只有菌)的要多 40.5% (FeCl<sub>3</sub> 测得)和 59.2% (FeCi 测得),说明 D14<sup>T</sup> 可以转移电子给 DOM, DOM 接受电子后可再次转移出来,且在这一 电子转移过程中 D14<sup>T</sup> 菌体增加一个数量级(数据未 列出),说明 D14<sup>T</sup> 在转移电子过程中获得能量支持 生长.许志诚等<sup>[13]</sup>研究也表明,D14<sup>T</sup> 以乳酸盐为电 子供体还原腐殖质过程中可以获得能量支持生长.

从图 2 还可看出, 总体上 FeCl<sub>3</sub> 测试的结果比 FeCi 测试的结果要高很多. FeCl<sub>3</sub> 溶解于水后, 以水 合离子形式存在于溶液中, 而 FeCi 溶解于水后是以 络合形式存在于溶液中. Fe<sup>3+</sup> /Fe<sup>2+</sup> 半反应的标准电 势为 0. 77 V, [Fe(citrate)]<sup>9</sup>/[Fe(citrate)]<sup>1-</sup> 半反应的 电势为 0. 391 V, 电势高的容易被还原<sup>[19]</sup>, 所以 FeCl<sub>3</sub> 中 Fe(III) 易于被还原, 这与测试的结果相符. 但初 始 EDC 测试的结果正好相反, 可能是菌的加入影响 了 DOM 或者存在其他作用, 需更深入研究.





2.2 污泥 DOM 的氧化还原性

图 3 为污泥 DOM 在 3 次氧化还原循环过程中 的电子供给量. DOM 先被菌株 D14<sup>T</sup> 还原, 然后还原 态 DOM 被氧气氧化, 在相同的条件下, 进行重复的 还原-氧化反应, 以潜在电子供给量(EDC) 来表征. 结果表明, 污泥 DOM 经历 3 次还原-氧化循环后, 潜 在 EDC 能稳定维持在 150~250 以mol•g<sup>-1</sup>之间, 说明 DOM 可以被重复利用, 反复转移电子. 这与 Ratasuk 等<sup>[20]</sup>利用氧气(氧化剂) 和氢气(还原剂) 研究腐殖 质氧化还原性的结果相似.

图 4 为 DOM 溶于有机溶剂 DMSO 测得循环伏 安图,有 2 对氧化还原峰:氧化峰 A1 和还原峰 C1, 氧化峰 A2 和还原峰 C2,即阳极发生 2 次氧化(失电 子), 阳极发生 2 次还原(得电子), 空白扫描显示



Fig. 3 Electron donating capacities of sludge DOM over three reduction oxidation cycles



DMSO 不产生氧化还原峰, 而电解质 NaClO<sub>4</sub> 作为导 电媒介也不会产生氧化还原峰, 所以出现的 2 对氧 化还原峰应源于 DOM. Nurmi 等<sup>[9]</sup> 用循环伏安法测 试醌模型物 蒽醌 2, 6 二磺酸 (anthraquinone 2, 6 disulfonate, AQDS) 也出现了 2 对氧化还原峰, 表示 AQDS 发生相继的单个电子转移, 即 Q+ e<sup>-</sup>  $\longrightarrow$  Q<sup>-</sup>, Q<sup>-</sup> + e<sup>-</sup>  $\longrightarrow$  Q<sup>=</sup> (Q 代表醌, Q<sup>-</sup> 代表半醌自由 基, Q<sup>=</sup> 代表对苯二酚). 由此可见, DOM 在这一循环 中也发生了类似的电子转移.

标准条件下,可逆的电化学反应 CV 呈现阳极 和阴极对峰,两峰电势的差( $\Delta E_p$ )等于 0.059/*n* V(*n* 是转移电子数),阳极与阴极的峰电流比( $I_p^A/I_p^c$ )接 近1<sup>[21]</sup>.A1与C1的 $\Delta E_p$ 为0.181 V,A2与C2的 $\Delta E_p$ 为0.602 V;A1与C1的 $I_p^A/I_p^c$ 为0.7,A2与C2的  $I_p^A/I_p^c$ 为0.4.这些结果表示  $\Delta E_p > 0.059/n$  V, $I_p^A/I_p^c$ < 1. 与标准条件下不一致,这可能与Fe(\_II)-DOM 和 Fe(III)-DOM 络合物有关. 由表 1 可知污泥 DOM 中铁的含量相对较高. 在阴极扫描时 Fe(III)-DOM 络合物被还原,可能引起 Fe(II)-DOM 络合物的离解,所以在随后的阳极扫描中铁络合物可能表现出差异,从而不会产生相等强度的电流. 这些结果暗示,除了醌基以外,DOM 中还可能存在其他氧化还原活性基团,如多种氧化态的杂环原子结构(氮或硫)和金属有机络合基团<sup>[22]</sup>.

**2.3** 污泥 DOM 对菌株 D14<sup>T</sup> 还原水铁矿(hydrous ferric oxide, HFO)的影响

微生物 Fe(III) 还原不但对铁的生物地球化学 循环产生影响,而且对其它的痕量元素和营养物质 的分布及有机物的降解起着重要的作用. 自然界中 Fe(III)多以不溶性铁氧化物存在,使得微生物还原 铁氧化物的速率很慢. 为了减轻微生物与铁矿物直 接接触的需要,氧化还原介体(电子穿梭体)的存在 就很有必要<sup>[23]</sup>,如腐殖质及其模型物 AQDS 等. 以难 溶性水铁矿(HFO)为电子受体,以乳酸盐为电子供 体,研究了 DOM 对菌株 D14<sup>T</sup> 还原 HFO 的影响,结 果见图 5.



从图 5 可知, 只有  $D14^{T}$  和 DOM 作用, 没有外源 电子供体, HFO 有很少量的还原, 可能是 DOM 中存 在一些小分子物质(如有机酸、氨基酸)被  $D14^{T}$  利 用, 与 2.1 结果一致.在  $D14^{T}$  和乳酸盐同时存在下, 添加 DOM 有利于加速 HFO 还原, 且随反应时间的 增加, 促进作用越明显, 经 14 d 的反应, 添加 DOM 处理的 HFO 的还原速率比不添加 DOM(菌液+10 mmol•L<sup>-1</sup>乳酸盐)的高出 51.2% .由以上实验可知, DOM 具有氧化还原活性, 可以反复转移电子, 且在 D14<sup>T</sup> 还原 HFO 中起到明显的促进作用, 说明 DOM 可以从 D14<sup>T</sup> 获得电子, 然后将电子传递给不溶性的 HFO, 从而提高了电子的传递速率, 起到氧化还原介 体的作用.

#### 3 结论

(1) 污泥 DOM 可作为末端电子受体接受醌还原 菌 D14<sup>T</sup> 呼吸链上的电子,从而转变为还原态 DOM, 而还原态的 DOM 可作为电子供体转移电子给 Fe(II). 污泥 DOM 初始电子供给量为 2.2~14 µmol•g<sup>-1</sup>,在 D14<sup>T</sup> 和乳酸盐的参与下,其潜在电子 供给量显著增加到 253~347 µmol•g<sup>-1</sup>.

(2) 污泥 DOM 可经历多次还原-氧化,反复转移 电子.循环伏安扫描表明污泥 DOM 存在 2 对氧化还 原峰,即阳极发生 2 次氧化(失电子),阴极发生 2 次 还原(得电子);多次氧化还原循环实验表明,污泥 DOM 在 3 次还原-氧化循环后电子供给量(EDC)可 稳定维持在 150~250 以mol·g<sup>-1</sup>之间.

(3) 污泥 DOM 可加速 D14<sup>T</sup> 菌株对难溶性水铁 矿的还原溶解.具体途径为: DOM 从 D14<sup>T</sup> 电子呼吸 链上获得电子,转变为还原态 DOM, 然后还原态 DOM 将电子传递给铁氧化物,自身又变成氧化态, 可循环利用,多次转移电子,从而加速铁还原,因而 具有电子穿梭功能.

参考文献:

- [1] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review[J]. Soil Sci, 2000, 165 (4): 277-304.
- [2] 王艮梅,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[J].应用生态学报,2003,14(11):2019-2025.
- [3] 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[J].环境科学,2007,28(2):243-248.
- [4] Dunnivant F M, Schwarzenbach R P, Macalady D L. Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 2133-2142.
- [5] Kappler A, Haderlein S B. Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 2714-2719.
- [6] Bauer M, Heitmann T, Macalady D L, et al. Electron Transfer Capacities and Reaction Kinetics of Peat Dissolved Organic Matter [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(1): 139-145.

- [7] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39:** 8142-8149.
- [8] Struyk Z, Sposito G. Redox properties of standard humic acids[J]. Geoderma, 2001, 102: 329-346.
- [9] Numi J T, Tratnyek P G. Electrochemical properties of natural organic matter (NOM), fractions of NOM, and model biogeochemical electron shuttles[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 617-624.
- [10] Van Trump J I, Sun Y, Coates J D. Microbial interactions with humic substances[J]. Adv Appl Microbiol, 2006, 60: 55-96.
- [11] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration [J]. Nature, 1996, 382: 445-448.
- [12] Lovley D R, Fraga J L, Coates J D, et al. Humics as an electron donor for ana erobic respiration[J]. Environ Microbiol, 1999, 1 (1): 89-98.
- [13] 许志诚,洪义国,罗微,等.中国希瓦氏菌 D14<sup>T</sup>的厌氧腐殖 质呼吸[J].微生物学报,2006,46(6):973-978.
- [14] 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]. Glob Change Biol, 2007, 13(8): 1771–1785.
- [15] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社, 2002. 368-370.
- [16] Dworkin M, Falkow S, Rosenberg E, *et al.* The Prokaryotes[M]. New York: Springer-Verlag, 2006. 635-658.
- [17] Fredrickson J K, Zachara J M, Kennedy D W, et al. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62: 3239-3257.
- [18] Jiang J, Kappler A. Kinetics of Microbial and Chemical Reduction of Humic Substances: Implications for Electron Shuttling [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42 (10): 3563-3569.
- [19] Strathmann T J, Stone A T. Reduction of oxamyl and related pesticides by Fe II: Influence of organic ligands and natural organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 5172–5183.
- [20] Ratasuk N, Nanny M A. Characterization and Quantification of Reversible Redox Sites in Humic Substances [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (22): 7844-7850.
- [21] Sawyer D T, Sobkowiak A, Roberts J L. Electrochemistry for Chemists[M]. (2nd ed). New York: Wiley, 1995. 999.
- [22] Fimmen R L, Cory R M, Chin Y P, et al. Probing the oxidationreduction properties of terrestrially and microbially derived dissolved organic matter[J]. Geochim Cosmochim Ac, 2007, 71: 3003-3015.
- [23] Hernandeza M E, Newmanb D K. Extracellular electron transfer[J]. CMLS Cell Mol Life Sci, 2001, 58: 562-1571.