

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.019

腐殖质氧化还原和电子转移特性研究进展*

袁英^{1,2,3} 何小松^{1,2,4,**} 席北斗^{1,2} 高如泰^{1,2}
檀文炳^{1,2} 崔东宇^{1,2} 唐军^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012;

2. 中国环境科学研究院地下水与环境系统创新基地, 北京, 100012;

3. 北京师范大学水科学研究院, 北京, 100875; 4. 广东省浩蓝环保水污染治理院士工作站, 广州, 510631)

摘要 腐殖质在无氧和有氧条件下都具有一定的氧化还原能力,其氧化还原能力与氧化还原电势有关,而腐殖质的氧化还原电势受芳香度、取代基类型、取代位置等因素影响。除氧化还原能力外,腐殖质还能介导电子转移,其电子转移能力受腐殖质结构和所处环境两大因素影响。水体腐殖酸比土壤和沉积物腐殖酸具有相对较小的电子接受能力(EAC)和较大的提供电子能力(EDC);pH、温度、光照、氧气条件和微生物活动等因素均对腐殖质氧化能力和电子转移能力具有重要影响。腐殖质可以介导重金属和有机污染物的还原降解,不同重金属还原反应效率差异较大,其中Fe(III)盐还原速率最高;有机污染物降解速率从大到小为六氯乙烷(HCE)>四氯化碳>三溴甲烷。目前在腐殖质氧化还原特性和电子转移能力研究中还存在诸多不足,需要广大学者做进一步探究。

关键词 腐殖质,氧化还原能力,电子转移能力,影响因素。

Research progress on the redox and electron transfer capacity of humic substances

YUAN Ying^{1,2,3} HE Xiaosong^{1,2,4,**} XI Beidou^{1,2} GAO Rutai^{1,2}
TAN Wenbing^{1,2} CUI Dongyu^{1,2} TANG Jun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China; 2. Innovation Base of Ground Water & Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing, 100012, China;

3. College of Water Science, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China;

4. CNHOMELAND Environmental Protection Water Pollution Governance Academician Workstation, Guangzhou, 510631, China)

Abstract: Humic substances (HS) have redox capacity that is related to their redox potentials under the anaerobic or aerobic conditions. The factors including the degree of aromaticity, substituent type and location can influence the redox potential of HS. In addition to the redox ability, HS can also mediate the transfer of electrons. The electron transfer capacity of HS is influenced by their structure and the environment. Compared to the soil-derived humic acids (HA), the aquatic-derived HA show lower electron accept capacity (EAC) and higher electron donate capacity (EDC). pH, temperature, light, oxygen and microorganism activity all have some impact on the redox capacity and electron transfer capacity of HS. HS can facilitate the reduction of heavy metals and the degradation of organic pollutants. The reduction rate of different metals is different, and the reduction of ferric salts is the fastest. As organic pollutants, the reduction rate is in the following

2014年6月7日收稿。

* 国家杰出青年科学基金项目(51325804)资助。

** 通讯联系人, Tel: 15810441270; E-mail: hexs82@126.com

order: hexachloroethane (HCE) > perchlormethane > bromoform. There are still many questions about the redox capacity and electron transfer capacity of HS, that need further exploration.

Keywords: humic substance, redox capacity, electron transfer capacity, factors.

腐殖质(Humic substances, HS)是一类广泛存在于土壤、水体和沉积物中的高分子化合物,含有酚羟基、羧基、醇羟基、烯醇基、磺酸基、取代氨基、醌基、羰基、甲氧基等多种基团,具有较强的络合和吸附能力,能与环境中的金属离子、氧化物、氢氧化物、矿化物、有机污染物等发生相互作用^[1]. 腐殖质的化学特性取决于有机碳骨架、形成转化过程以及周围环境条件^[2]. 腐殖质可以作为微生物和污染物间的电子穿梭体^[3-5]或直接作为微生物厌氧呼吸的电子受体参与环境中的电子传递过程. 天然腐殖质存在多个氧化还原位点,不同来源腐殖质其氧化还原特性也存在差异^[6]. 不同环境条件下腐殖质氧化还原能力不同,温度、pH 值、光照、氧气条件和微生物活动等均对其构成影响. 腐殖质对污染物的还原降解不仅取决于腐殖质氧化还原能力的大小,还受控于其氧化还原电势的高低. 基于此,本文对现阶段腐殖质氧化还原能力特性研究进展进行归纳总结,并提出现阶段研究中存在的不足,展望未来腐殖质氧化还原特性和电子转移能力方面的研究方向.

1 腐殖质氧化还原能力

腐殖质的氧化还原能力源于其结构中氧化还原功能基团的存在. 它们可以接受来自电子供体的电子,并将其传递给相应的电子受体,从而参与环境中的电子传递过程. 氧化还原电势差是电子传递发生的必要条件,腐殖质氧化还原电势的高低决定着其在电子传递过程中所担当角色的不同. 不同的功能基团、取代基以及取代位置都对腐殖质的氧化还原电势构成影响. 学者们对腐殖质氧化还原功能基团的组成及其电势大小做了大量研究,越来越多的氧化还原功能基团被发现,醌模板物的标准电势也被陆续测定,这不仅为腐殖质氧化还原能力特性研究奠定了坚实的基础,而且还促进了腐殖质在污染修复领域的发展.

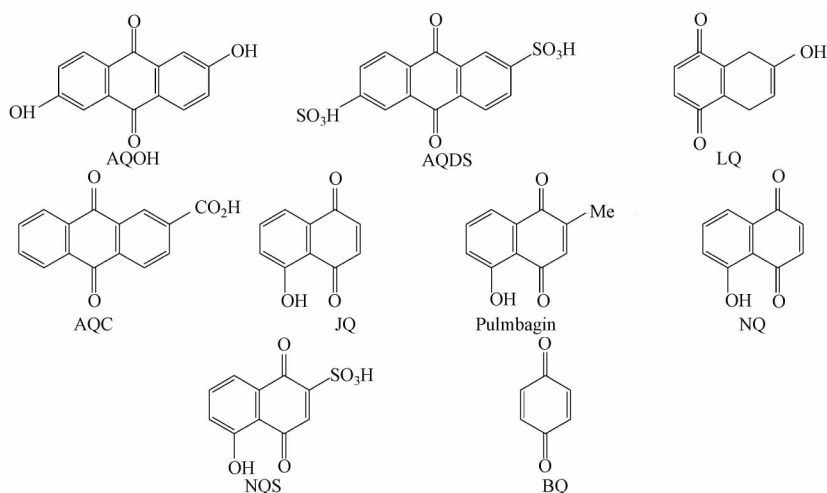
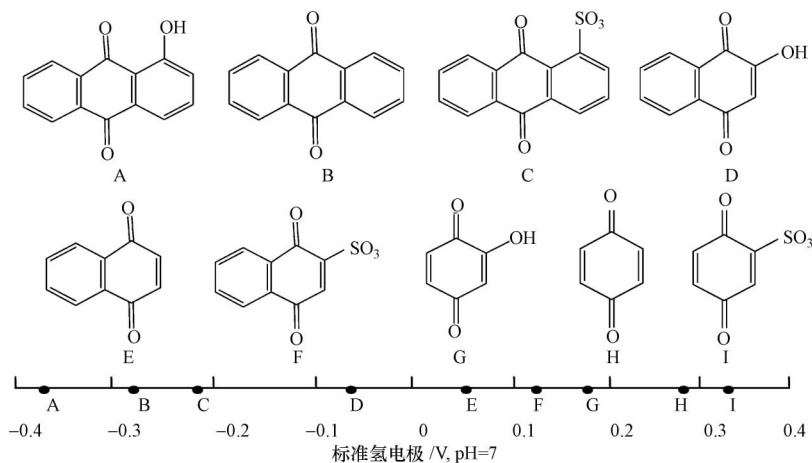
1.1 腐殖质氧化还原功能基团

腐殖质中存在大量的氧化还原功能基团,其中羧基和酚基基团含量最为丰富^[7]. 腐殖质的氧化还原活性主要归因于醌-氢醌(对苯二酚)基团(在还原条件下)^[8-11],而酚基基团(在氧化条件下)则是其他的氧化还原基团,它们中包含一些氮和硫基团^[12],以及一些其他的芳香结构^[13]. Ratasuk 将这些功能基团分为 3 个组分:一个非醌类氧化还原基团和两个不同类型的醌类氧化还原基团^[10]. 他的研究结果显示,与腐殖质相关的电子传递过程,也可以通过除形成半醌自由基以外的其他几种途径实现,且非醌类位点(NQ)的电子转移能力(ECC)约占总电子转移能力的 21%—56%.

由于腐殖质结构较为复杂,在腐殖质电子转移能力的相关研究中常使用小分子醌物质作为模板物进行相关研究. 常用的模板醌物质有:胡桃醌(JQ)、苯醌(BQ)、萘醌(NQ)、羟基萘醌(LQ)、蒽醌双磺酸盐(AQDS)、蒽醌二羧酸盐(AQC)、2,6-二羟基蒽醌(AQOH)、2-甲基-5-羟基-1,4-萘醌(plumbagin)以及 1,4-萘醌-2-硫酸盐(NQS),其结构如图 1 所示,其中最常用的模板物是 AQDS^[10,14]. 然而随着研究的不断深入,研究者们发现,土壤和沉积物中存在的不溶性腐殖质(胡敏素)也具有较为可观的电子转移能力,同样可以参与自然环境条件下的氧化还原反应^[15];但由于固相难溶腐殖质的结构更为复杂,功能基团鉴定相对困难等原因,其电子转移能力研究尚不深入.

1.2 腐殖质氧化还原电势

腐殖质的氧化还原电势决定其在电子传递过程中所担当的角色. 近几年的研究^[16-18]表明,即便在氧气存在的条件下腐殖质中依然存在还原性功能基团,其氧化还原电势范围在 0.32 V (pH=7.0)^[19]—0.78 V (pH=5.0)^[8]. Aeschbacher 等^[20]的研究表明,腐殖质中的可还原基团可以被电化学法还原为不同的氧化还原阶段,其 pH=7 条件下的标准还原电势范围在 +0.15 — -0.3 V,常见醌模板物 pH=7 条件下的电势分布如图 2 所示.

图 1 常见模板醌物质结构图^[10]Fig. 1 Chemical structure of quinones used as potential redox mediators^[10]图 2 常见醌模板物 pH=7 条件下电势分布图^[21]Fig. 2 Eh-values at pH=7 for some substituted quinones^[21]

众多学者的研究显示, 醌基团电势随芳香环缩合度的增加降低; 随着环缩合度的增加酮基环电子密度增加^[2, 21]; 苯醌经萘并醌到蒽醌的转化伴随移位发生, 其电势逐级降低. 在 pH=7 条件下未取代醌的氧化还原电势范围在 -0.28 V vs SHE (9,10-蒽醌) — $+0.37 \text{ V vs SHE}$ (1,2-苯醌). 5 种未取代醌物质的氧化还原电势 (E_{h7}) 如表 1 所示.

表 1 pH=7 的条件下未取代醌类物质氧化还原电势^[21]Table 1 Redox potentials for unsubstituted quinones at pH 7^[21]

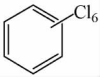
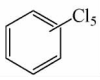
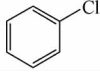
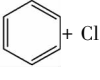
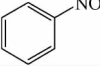
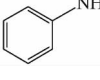
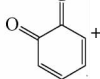
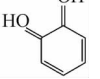
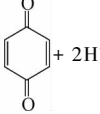
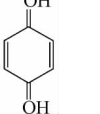
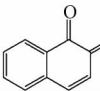
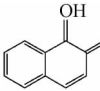
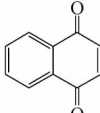
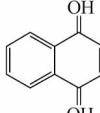
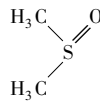
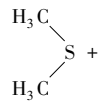
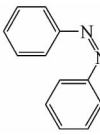
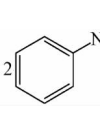
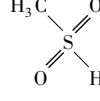
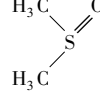
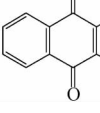
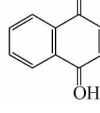
醌模板物	电势(标准氢电极, E_{h7})
1,2-苯醌	+0.367
1,4-苯醌	+0.283
1,2-萘醌	+0.134
1,4-萘醌	+0.058
9,10-蒽醌	-0.28

Ratasuk 和 Nanny 的研究表明^[10], 取代基对于醌类物质的氧化还原电势也具有一定影响, 他们将这些取代基分为两个组: (1) 带有一个失电子基团的组分, 它的氧化还原电势低于未取代醌物质 ($X=H$), 其 X 基团包括 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$; (2) 带有一个得吸电子基团的组分, 它具有相对较高的氧化还原电势, 其 X 基团包括 $-\text{SO}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 和 $-\text{Br}$. 取代位置同样影响功能基团的氧化还原电势, 电势改变量

(ΔE_h) 随取代基与酮基距离的增大而减小^[21]. 醌类物质可以可逆地接受和提供一些电子, 它们从一个电子供体中吸纳一个电子然后将其传递给另一个电子受体(如有机污染物), 电子传递第二阶段要求醌类物质的氧化还原电势必须低于污染物^[21]. 从热力学角度而言, 表 2 中所列出的污染物大都可以被腐殖质还原.

表 2 水溶液 25 °C 条件下一些有机氧化还原电子对的还原电势^[21-22]

Table 2 Reduction potentials for some organic redox couples in aqueous solution at 25 °C^[21-22]

氧化态	$\rightleftharpoons$	还原态	标准氢电极/V
$2\text{CCl}_3 + 4\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + 2\text{Cl}^-$	+1.13
$\text{CBr}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHBr}_3 + \text{Br}^-$	+0.38
$\text{CCl}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$	+0.67
$\text{CHBr}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{Br}^-$	+0.61
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl} + \text{Cl}^-$	+0.58
$\text{CHCl}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	+0.56
 + $\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	 + Cl^-	+0.56
 + $\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	 + Cl^-	+0.42
 + $6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	 + $3\text{H}_2\text{O}$	+0.42
 + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$		+0.367
 + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$		+0.28
 + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$		+0.134
 + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$		+0.058
 + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	 + H_2O	+0.16
 + $4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$		-0.1
 + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	 + H_2O	-0.24
 + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$		-0.28
$\text{R-S-S-R} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	2R-SH	-0.39

2 腐殖质电子转移能力影响因素

除了作为氧化剂或还原剂接受或提供电子外,腐殖质还能介导电子转移。腐殖质电子转移能力受较多因素影响,既有内在结构因素也有外在环境因素,不同来源腐殖质对于同种因素的敏感性也存在一定差异。本文主要从结构和环境两个大方面对腐殖质电子转移能力影响因素进行分析讨论。

2.1 结构因素

不同来源腐殖质其结构存在差异。目前的研究认为陆地腐殖质主要来源于维管植物组织代谢,水体腐殖质主要来源于植物代谢、流域补给以及海藻和微生物体的代谢^[2,4-5]。木质素被认为是腐殖质醌基团的前体物质,然而木质素的微观分子结构非常复杂,始终被争论。目前对于木质素的结构存在几种模型假说,其中两种木质素结构模型较为被接受,其共同点是:它们都含有一个单芳香环,而且没有芳香环聚合物^[23]。虽然木质素结构模型中没有醌基团存在,但是它可以通过生物或非生物氧化而获得。例如 Law 等认为,某些革兰氏阴性菌利用 4-羟基-苯甲酸合成泛醌,苯酚是合成途径的中介物,随后被转化为 1,4-苯醌^[24-25]。基于木质素组成和降解的相关信息,Klüpfel^[21]认为天然有机质(NOM)中可能主要包含单芳香环醌基团。相比于萘醌和蒽醌,苯醌具有更高的氧化还原电势。

水体腐殖质形成前体有别于陆地腐殖质,其结构相对简单,芳香程度较低。Aeschbacher 的研究表明,土壤腐殖酸比水体和沉积物腐殖酸具有更强的电子接受能力(EAC),而水体腐殖酸比土壤和沉积物腐殖酸具有更强的提供电子能力(EDC)^[26]。半醌自由基含量被认定是腐殖质接受电子能力(EAC)的主要指示指标,有机自由基含量与腐殖质电子接受能力的相关性高于芳香性。腐殖质微生物还原促使半醌自由基含量上升,高电子接受能力腐殖质比低电子接受能力腐殖质具有更高的自由基容量,而高芳香性可以提高半醌分子的稳定性。但也有研究表明,腐殖质介导的电子传递过程也可以通过其他几种途径而实现^[10,12]。

2.2 环境因素

腐殖质的氧化还原能力受 pH、温度、光照、氧气含量和微生物活动等一些外在条件的影响,不同外在条件对其氧化还原能力的影响也存在差异^[27-28]。本文结合当前文献报道,归纳出 5 个对腐殖质氧化还原能力影响较大的环境因素,并对其展开相应研讨,分析它们对腐殖质氧化还原能力的影响。

pH 腐殖质的氧化还原反应具有强 pH 依赖性^[21,26]。pH 会影响腐殖质的溶解度,改变腐殖质的氧化还原电势,进而影响腐殖质的氧化还原能力。高 pH 值促使腐殖质的很多酸性官能团解离,从而改变腐殖质的溶解状态。Gamache^[25]通过 AQSH₂ 向 AQSH⁻的转变和 AQSH⁻向 AQS₂的转变实验描绘出了氢醌的氧化还原电势(pK_{as} (标准氢电极))。当 $pH < pK_{a1}$ 时,还原和氧化过程转移的两个电子被结合到两个 H⁺上;当 $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ 时,结合一个 H⁺;当 $pH > pK_{a2}$ 时,氧化还原电势被认定是 pH 依赖的^[25],因为没有电子转移到质子上。当 $pH < pK_{a2}$ 时,第一个被转移电子的电势低于第二个电子。Klüpfel^[21]认为醌类物质氧化还原过程中的电子转移与 H⁺的转移相耦联;他的研究结果显示,在 $pH=6.5$ 的条件下,当用 Pb/Al₂O₃ 作为还原剂时,醌基团会被部分损坏,呈现出较低电子转移能力(EEC);但在 $pH=8.0$ 条件下,Pb 作为还原剂时,醌基团未被破坏,呈现出较高的 EEC^[21]。

温度 温度会影响电子传递反应速率,较高的温度可以加快反应的发生。Gu 等的研究显示,适当的升温可以促进 Cr(VI)还原反应的发生^[29]。

光照 光照会减弱腐殖质的氧化还原能力。最新的研究表明,光照促使腐殖质发生光解氧化,致使腐殖质提供电子的能力(EDC)所有降低,并伴有紫外吸光度的降低和 E_2/E_3 (254 nm 吸光度除以 365 nm 吸光度)比例的升高,但与之相对的 EAC 却没有太大变化^[30]。酚基团对于水体 HS 光学特性具有重要的决定性作用,而醌基团对于土壤 HS 则更为重要。Sharpless 的研究显示,木质素酚在光照前期会迅速的消失,而且光氧化会导致 DOM 芳香基团的流失,这都对环境中腐殖质氧化还原能力的稳定性造成一定影响^[30]。

氧气条件 微生物腐殖质呼吸作用发生于厌氧条件^[31],分子氧氧化还原电势高于腐殖酸,是优先电子受体,高氧气含量将抑制微生物腐殖质呼吸的发生。但大量研究也显示,即便在氧气存在条件下绝大多数腐殖质仍具有一定氧化还原能力。Macalady 和 Ranville 的研究显示^[32],在分子氧存在的条件下,溶解的天然有机质中仍存有还原容量^[16-18,32-33],而且天然有机质基团与分子氧存在潜在的慢反应。

Aeschbacher 认为腐殖质中存在的酚基团包含一个或多个羟基苯单元,具有抗氧化特性^[33]. 他的研究结果显示,环境中腐殖质的氧化转化导致了主要电子供体基团酚基团的消耗,这些酚基团相对于醌基团具有更强的抗氧化特性.

微生物活动 微生物是自然条件下腐殖质主要的电子供体,腐殖质呼吸微生物的数量和活性对自然环境中腐殖质的电子转移能力具有重要影响. 大量研究显示^[2,4-5],腐殖质呼吸微生物的存在可以显著提高腐殖质的电子转移能力. 目前发现的具有腐殖质呼吸功能的微生物还非常有限,主要集中在地杆菌属(*Geobacter*)和希瓦氏菌属(*Shewanella*)^[31].

3 腐殖质对污染物的还原降解

众所周知,在还原条件下,污染物接受电子发生还原反应. 在生物地球化学氧化还原过程中,腐殖质可以作为电子转移载体可逆地介导电子传递,其过程如图 3 所示^[21]. 大量研究显示,不同的污染物在不同的环境条件下其存在形态有所不同,且氧化还原电势也存在较大差异^[21]. 腐殖质介导的污染物还原反应要求腐殖质的氧化还原电势必须低于污染物. 但也有相应研究表明,有些污染物虽然其氧化还原电势较高,但在自然条件下却难以被还原态腐殖质还原,这主要归因于污染物的存在形态及所处的环境条件^[18,29,34-36]. 当前腐殖质介导的污染物还原降解研究主要集中于腐殖质对重金属和有机污染物的还原降解.

3.1 对重金属的还原

研究表明,腐殖质可以介导 Fe(III) 、 Cu(II) 、 Cr(VI) 、 Hg(II) 、 U(VI) 和 As(V) 等多种重金属还原^[18,34-39]. 其中腐殖酸与 Fe(III) 氧化还原反应研究较为深入,其还原过程如图 4 所示^[1,4]. 研究表明,腐殖酸对 Fe(III) 的增溶很小^[4-5],它能与 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 形成配合物,在微生物存在的环境下其反应速率高于其他重金属,这对天然土壤和水体中铁循环具有重要意义^[1,40-41]. Lovely 的研究显示^[5],高度纯化腐殖质中 Fe(III) 浓度很低,不足以影响其电子转移能力,还原态腐殖质结合的铁离子不会向 Fe(III) 氧化剂转移电子. 因此 Fe(III) 常被用作腐殖质电子转移能力测定的标准氧化剂.

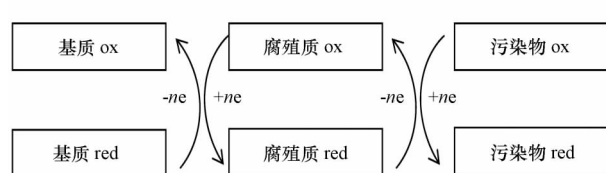


图 3 腐殖质介导的污染物还原示意图^[21]

Fig. 3 Humic substances acting as electron carriers from a bulk donor to organic pollutants^[21]

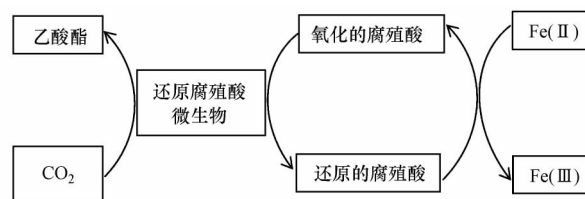
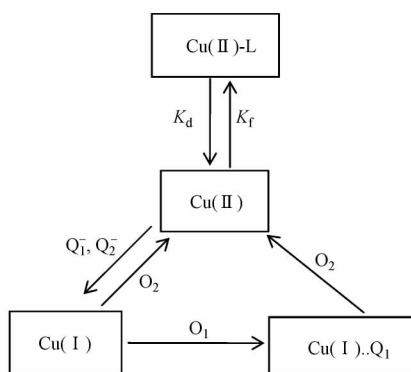


图 4 腐殖酸在 Fe(III) 还原过程中的电子传递作用^[1,4]

Fig. 4 Electron mediator role of humic substances in the reduction of Fe(III) ^[1,4]

Pham 的研究表明^[3],萨旺尼河富里酸(SRFA)对 Cu(II) 的还原反应具有两阶段特性. 首先是 Cu(I) 的快速形成阶段;其次是 Cu(I) 的缓慢增加阶段. 在有氧和无氧两种条件下 Cu(I) 的生成速率都随 SRFA 浓度的升高而增大,其反应过程如图 5 所示.

Gu 的研究表明^[29],腐败希瓦菌可以促进对多种有机质还原 Cr(VI) 和 U(VI) . 但在众多金属离子中,虽然理论上 Cr(VI) 的自由能范围最有利于还原,但实验结果却显示 Cr(VI) 的生物还原速度最慢. 为促进 Cr(VI) 还原反应的发生,不仅需要 $\text{pH} < 3$ 的酸性条件,而且还需要适当升温. 其原因可能是因为天然有机质(NOM)和重铬酸氢根(HCrO_4^-)都带有负电荷,不利于电子交互作用,进而导致 Cr(VI) 的还原反应速率较低. 天然 pH 条件下 Cr(VI) 很难被 NOM 还原,当添加 *S. putrefaciens* CN32 时,不同来源 NOM 介导的 Cr(VI) 还原反应速率也存在较大差异. Gu 的研究表明^[29,36],湿地有机质(NOM-PP)在低 pH 条件下对 Cr(VI) 的非生物还原更具有活性. 土壤腐殖酸在中性条件下可以更为有效地介导 Cr(VI) 的生物还原. 也有研究表明,低分子量富里酸可以有效地还原 Cr(VI) ,其原因可能是低分子量有机物的氧化电势更低,更容易被 Cr(VI) 所氧化^[42-44].

图5 腐殖质介导的 Cu(II) 还原示意图^[3]

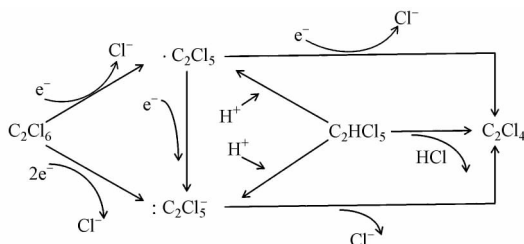
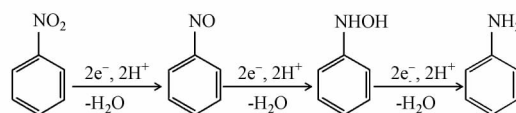
注: Q_1 和 Q_2 分别代表不同提供电子组分 K_d 和 K_f 分别代表各自反应动力学常数

Fig. 5 Humic substance acting as electron donor to reduce Cu(II) to Cu(I)^[3]

腐殖酸可以还原 Hg(II) , Gu^[45] 和 Jiang^[46] 等的研究表明 ,低浓度还原态腐殖酸可以将 Hg(II) 还原为单质汞 (Hg⁰) ,然而随其浓度的增高 ,还原态腐殖酸中的硫醇基团对 Hg⁰ 的氧化和配位作用逐渐增强 ,致使反应液中 Hg⁰ 含量逐步降低至检测限以下 ,而配位态 Hg(II) 浓度随之上升. Hu 和 Gu^[47-48] 等的研究还显示 ,硫酸盐还原菌(*Desulfovibrio desulphuricans* ND132) 和铁还原菌(*G. sulfurreducens* PCA) 在厌氧还原条件和菌体细胞密度 10^{11} — 10^{13} 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ 条件下同样可以将 Hg(II) 还原为单质汞 (Hg⁰) ,而当菌体细胞密度高于 10^{13} 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ 时 ,菌体细胞表面的硫醇基团对 Hg⁰ 的氧化和配位作用逐渐增强 ,反应液中配位态 Hg(II) 含量逐步上升 ,而这将促进神经性毒物甲基汞的生成^[49-50] . Parks 等^[51] 利用分子生物学和基因工程技术手段对汞甲基化功能菌 ND132 和 PCA 的基因序列进行了研究 ,识别了它们共有的汞甲基化功能基因 *hgcA* 和 *hgcB*; 他的实验结果表明 ,功能基因缺失突变株丧失了甲基化 Hg(II) 的功能. 在酸性条件下 ,腐殖酸能把 V(V) 还原为 V(IV) ,还原速率受浓度和 pH 影响 ,在 pH>6 时是区域还原作用 ,反应中腐殖酸的标准还原电势为 +0.65 V^[1, 52] . 非生物条件下腐殖酸对 U(VI) 的还原反应速率极低^[29] ,但在厌氧条件下 ,腐殖酸通过介导电子传递 ,可将 U(VI) 生物还原反应效率提高 10 倍左右^[53] .

3.2 对有机污染物的还原

腐殖酸可以还原转化六氯乙烷、四氯化碳和三溴甲烷等卤代芳烃 ,还原速率由快到慢依次为六氯乙烷(HCE) 、四氯化碳和三溴甲烷^[1] . 还原态腐殖酸和还原态蒽醌双磺酸盐(AHQDS) 都可以将 HCE 还原成唯一产物四氯乙烯(PER , C_2Cl_4)^[28] . 其过程如图 6 所示. Kappler 的研究显示^[28] ,多种来源腐殖酸的氧化还原脱氯活性都较为稳定且六氯乙烷(HCE) 的转化效率受腐殖酸来源影响较小. 室内和现场实验研究表明 ,在厌氧沉积物、土壤和水体中 ,氯代脂肪族化合物的生物和非生物转化同时发生^[54-57] . 在大体积固相还原剂存在条件下 ,水溶的电子载体可以接受固相还原剂的电子并将其传递给污染物促进污染物降解. 大量实验研究表明 ,硝基芳香化合物和含氯化合物在有酚类存在的氧化还原反应中是强 pH 依赖的^[28, 50] . Dunnivant 等研究显示 ,以硫化氢为电子供体 ,硝基苯类物质被还原成苯胺类物质 ,其还原途径如图 7 所示 ,在 pH 5.5—8.6 的范围内 ,还原反应符合伪一级动力学方程且反应速率随 pH 升高的而增大^[1, 58] .

图6 腐殖酸介导的六氯乙烷还原示意图^[28]Fig. 6 Pathways for the reductive transformation of hexachloroethane by humic acid^[28]图7 硫化氢还原剂条件下腐殖酸介导的硝基苯还原降解途径^[58]Fig. 7 Pathways for the reductive transformation of nitrobenzene by humic acid in the solution containing H_2S ^[58]

4 存在问题及展望

当前对于腐殖质氧化还原能力的研究主要集中于可溶腐殖质, 难溶腐殖质成分(胡敏素)氧化还原能力的研究鲜见报道, 但难溶腐殖质成分仍具有可观的电子转移能力, 值得广大学者做深入研究。此外, 目前腐殖质氧化还原电势和电子转移能力的测定方法都存在一定的弊端, 不同检测方法其测定值存在一定差异, 可比性较差, 这在某种程度上阻碍了腐殖质结构和氧化还原功能基团的研究, 构建或优化一种测定灵敏稳定、试用范围广泛的腐殖质电子转移能力测定方法对腐殖质结构和氧化还原能力的深入研究具有重大意义。

天然腐殖质包含复杂的金属离子, 它们与腐殖质结合得非常紧密, 甚至用强酸都无法将其完全移除, 虽然有研究表明这些金属可以参与腐殖质的化学和微生物氧化还原, 但是其精确的机制和对氧化还原的贡献尚不清楚^[28], 这也是腐殖质氧化还原研究的一个难点问题, 值得广大学者做深入研究。目前, 学者们主要关注于醌基团与重金属的前期快速反应阶段, 但是其他的氧化还原实体在重金属氧化还原转化反应的更长阶段中也起到一定作用, 其作用很可能随反应的进行而不断改变^[10], 但该领域的研究也鲜见报道。当前发现的具有腐殖质呼吸功能的微生物还非常有限, 主要集中在地杆菌属(*Geobacter*)和希瓦氏菌属(*Shewanella*), 但自然环境复杂多样, 微生物资源极其丰富, 其他种属微生物是否也具有腐殖质呼吸功能还有待我们去探究, 而稳定、高效腐殖质呼吸菌的发现将对腐殖质介导的污染修复应用产生重大影响, 这也是未来腐殖质研究的一个热门领域。

参 考 文 献

- [1] 梁富波, 谢丽, 李俊, 等. 腐殖酸的氧化还原行为及其研究进展[J]. 化学通报, 2008 (11): 833-837
- [2] Scott D T, Knight D M, Blunt-Harris E, et al. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(19): 2984-2989
- [3] Pham A N, Rose A L, Waite T D. Kinetics of Cu(II) reduction by natural organic matter[J]. J Phys Chem A, 2012, 116(25): 6590-6599
- [4] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996(382): 445-448
- [5] Lovley D R, Blunt-Harris E L. Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe(III) Reduction[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65(9): 4252-4254
- [6] Fulton J R, McKnight D M, Foreman C M, et al. Changes in fulvic acid redox state through the oxycline of a permanently ice-covered Antarctic lake[J]. Aquat Sci, 2004, 66(1): 27-46
- [7] Ritchie J D, Perdue E M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(1): 85-96
- [8] Struyk Z, Sposito G. Redox properties of standard humic acids[J]. Geoderma, 2001, 102(3/4): 329-346
- [9] Klapper L, McKnight D M, Fulton J R, et al. Fulvic acid oxidation state detection using fluorescence spectroscopy[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(14): 3170-3175
- [10] Nopawan R, Nanny M A. Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(22): 7844-7850
- [11] Uchimiya M, Stone A T. Reversible redox chemistry of quinines: Impact on biogeochemical cycles[J]. Chemosphere, 2009, 77(4): 451-458
- [12] Fimmen R L, Cory R M, Chin Y P, et al. Probing the oxidation-reduction properties of terrestrially and microbially derived dissolved organic matter[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71(12): 3003-3015
- [13] Chen J, Gu B H, Royer R A, et al. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron[J]. Sci Total Environ, 2003, 307(1/3): 167-178
- [14] 陈蕾, 超峰, 王郑, 等. 天然有机质对环境污染物的转化过程的介导作用[J]. 生态环境学报, 2013, 22(7): 1244-1249
- [15] Roden E E, Kappler A, Bauer I, et al. Extracellular electron transfer through microbial reduction of solid-phase humic substances[J]. Nat Geosci, 2010, 3: 417-421
- [16] Peretyazhko T, Sposito G. Reducing capacity of terrestrial humic acids[J]. Geoderma, 2006, 137(1/2): 140-146
- [17] Aeschbacher M, Sander M, Schwarzenbach R P. Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(1): 87-93
- [18] Baue I, Kappler A. Rates and extent of reduction of Fe(III) compounds and O₂ by humic substances[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(13): 4902-4908

- [19] Visser S A. Oxidation-reduction potentials and capillary activities of humic acids[J]. *Nature* ,1964 ,204: 581–581
- [20] Aeschbacher M ,Vergari D ,Schwarzenbach R P ,et al. Electrochemical analysis of proton and electron transfer equilibria of the reducible moieties in humic acids[J]. *Environ Sci Technol* ,2011 ,45(19) : 8385–8394
- [21] Klüpfel L. Redox characteristics of quinones in natural organic matter (NOM) [D]. Switzerland: Term paper FS 2009 ,Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics ETH Zürich
- [22] Schwarzenbach R P ,Gschwend P ,Imboden D. Environmental organic chemistry[M]. New York: Wiley-Interscience ,2003:555–610
- [23] Reale S ,Tullio A ,Spreti N ,et al. Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins[J]. *Mass Spectrom Rev* , 2004 ,23(2) : 87–126
- [24] Law A H ,Threlfall D R ,Whistance G R. Isoprenoid phenol and quinone precursors of ubiquinones and dihydroubiquinones [ubiquinones (H₂)] in fungi[J]. *Biochem J* ,1971 ,123(3) : 331–339
- [25] Gamage R ,McQuillan A J ,Peake B M. Ultraviolet-visible and electron paramagnetic resonance spectroelectrochemical studies of the reduction products of some anthraquinone sulphonates in aqueous solutions[J]. *J Chem Soc ,Faraday Trans* ,1991 ,87(22) : 3653–3660
- [26] Aeschbacher. Electrochemical redox characterization of humic substances[D]. Switzerland: ETH Zurich ,2011
- [27] Benz M ,Schink B ,Brune A. Humic acid reduction by propionibacterium freudenreichii and other fermenting bacteria[J]. *Appl Environ Microbiol* ,1998 ,64(11) : 4507–4512
- [28] Kappler A ,Haderlein S B. Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants[J]. *Environ Sci Technol* ,2003 ,37(12) : 2714 –2719
- [29] Gu B H ,Chen J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions [J]. *Geochim Cosmochim Acta* ,2003 ,67(19) : 3575–3582
- [30] Sharpless C M ,Aeschbacher M ,Page S E ,et al. Photooxidation-induced changes in optical ,electrochemical and photochemical properties of humic substances[J]. *Environ Sci Technol* ,2014 ,48(5) : 2688–2696
- [31] 马晨 ,周顺桂 ,庄莉 ,等. 微生物胞外呼吸电子传递机制研究进展[J]. *生态学报* ,2011 ,31(7) : 2008–2018
- [32] Macalady D L ,Ranville J F. Assessing the dynamic behavior of organic contaminants in natural waters// Macalady D L ed. Perspectives in Environmental Chemistry[M]. New York: Oxford University Press ,1998: 94–137
- [33] Aeschbacher M ,Graf C ,Schwarzenbach R P ,et al. Antioxidant properties of humic substances[J]. *Environ Sci Technol* ,2012 ,46(9) : 4916–4925
- [34] Alberts J J ,Schindle J ,Miller R W ,et al. Elemental mercury evolution mediated by humic acids[J]. *Science* ,1974 ,184(4139) : 895–896
- [35] Deiana S ,Gessa C ,Manunza B ,et al. Iron(III) reduction by natural humic acids: A potentiometric and spectroscopic study[J]. *Soil Sci* , 1995 ,46(1) : 103–108
- [36] Gu B H ,Bian Y R ,Miller C L ,et al. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments[J]. *Acad Sci* , 2011 ,108(4) : 1479–1483
- [37] Palmer N E ,Freudenthal J H ,Wandruszka R. Reduction of arsenates by humic materials[J]. *Environ Chem* ,2006 ,3(2) : 131–136
- [38] Skogerboe R K ,Wilson S A. Reduction of ionic species by fulvic acid[J]. *Anal Chem* ,1981 ,53(2) : 228–232
- [39] Tongesayi T ,Smart R B. Environ arsenic speciation: Reduction of arsenic (V) to arsenic(III) by fulvic acid[J]. *Environ Chem* ,2006 ,3(2) : 137–141
- [40] Meunier L ,Laubscher H ,Hug S J ,et al. Effects of size and origin of natural dissolved organic matter compounds on the redox cycling of iron in sunlit surface waters[J]. *Aquatic Sci* ,2005 ,67(3) : 292–307
- [41] Voelker B M ,Morel F M ,Sulzberger B. Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light[J]. *Environ Sci Technol* ,1997 ,31(4) : 1004–1011
- [42] Wittbrodt P R ,Palmer C D. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid[J]. *Environ Sci Technol* ,1995 ,29(1) : 255–263
- [43] Wittbrodt P R ,Palmer C D. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids[J]. *Soil Sci* ,1997 ,48(1) : 151–162
- [44] Nakayasu K ,Fukushima M ,Sasaki K ,et al. Comparative studies of the reduction behavior of chromium(VI) by humic substances and their precursors[J]. *Environ Toxicol Chem* ,1999 ,18(6) : 1085–1090
- [45] Zheng W ,Liang L Y ,Gu B H. Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environments[J]. *Environ Sci Technol* ,2012 ,46(1) : 292–299
- [46] Jiang T ,WEI S Q ,Flanagan D C ,et al. Effect of abiotic factors on the mercury reduction process by humic acids in aqueous systems[J]. *Pedosphere* ,2014 ,24(1) : 125–136
- [47] Hu H Y ,Lin H ,Zheng W ,et al. Oxidation and methylation of dissolved elemental mercury by anaerobic bacteria[J]. *Nat Geosci* ,2013 , September (6) : 751–754

- [48] Hu H Y ,Lin H ,Zheng W ,et al. Mercury reduction and cell-surface adsorption by *Geobacter sulfurreducens* PCA[J]. *Environ Sci Technol* , 2013 ,47(19) : 10922–10930
- [49] Graham A M ,Aiken G R ,Gilmour C C. Dissolved organic matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions[J]. *Environ Sci Technol* ,2012 ,46(5) : 2715–2723
- [50] Gilmour C C ,Podar M ,Bullock A L ,et al. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments[J]. *Environ Sci Technol* , 2013 ,47(20) : 11810–11820
- [51] Parks J M ,Johs A ,Podar M ,et al. The genetic basis for bacterial mercury methylation[J]. *Science* ,2013 ,339(6125) : 1332–1335
- [52] Lu X Q ,Johnson W D ,Hook J. Reaction of vanadate with aquatic humic substances: An ESR and 51V NMR study[J]. *Environ Sci Technol* ,1998 ,32(15) : 2257–2263
- [53] Gu B ,Yan H ,Zhou P ,et al. Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation [J]. *Environ Sci Technol* ,2005 ,39(14) : 5268–5275
- [54] Jafvert C T ,Wolfe L N. Degradation of selected halogenated ethanes in anoxic sediment-water systems[J]. *Environ Toxicol Chem* ,1987 ,6(11) : 827–837
- [55] Roberts L A ,Gschwend P M. Interaction of abiotic and microbial processes in hexachloroethane reduction in groundwater[J]. *J Contam Hydrol* ,1994 ,16(2) : 157–174
- [56] 姜杰,李黎,孙国新. 基于三维荧光光谱特征研究土壤腐殖质氧化还原特性[J]. *环境化学* ,2012 ,31(12) : 2002–2006
- [57] McCormick M L ,Bouwer E J ,Adriaens P. Carbon tetrachloride transformation in a model iron-reducing culture: Relative kinetics of biotic and abiotic reactions[J]. *Environ Sci Technol* ,2002 ,36(3) : 403–410
- [58] Dunnivant F M ,Schwarzenbach R P. Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter[J]. *Environ Sci Technol* ,1992 ,26(11) : 2133–2141