



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

# AQDS和腐植酸对微生物介导铁还原过程的影响

牛丹妮, 弓晓峰, 李远航, 孙玉恒, 舒瑶, 曾慧卿

引用本文:

牛丹妮, 弓晓峰, 李远航, 等. AQDS和腐植酸对微生物介导铁还原过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(12): 2733-2741.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0502

# 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

# Shewanella oneidensis MR-1异化铁还原诱导次生矿物固定镉

童昆,徐成,吴峥,司友斌 农业环境科学学报.2021,40(10):2114-2123 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0496

# 辽河干流河岸带植物及微生物多样性研究

陈影,陈苏,马鸿岳,单岳,冯天朕,张鸿龄 农业环境科学学报.2020,39(9):2048-2057 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0311

# 微生物对暗棕壤添加玉米秸秆腐殖化进程的影响

李艳,窦森,刘艳丽,王帅,李立波 农业环境科学学报. 2016, 35(5): 931-939 https://doi.org/10.11654/jaes.2016.05.017

铁还原条件下铁负载生物质炭固定三价砷的能力及其稳定性

朱晓东,杨敏,吴松,施维林,周东美 农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2735-2742 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0548

不同来源腐植酸对二氧化钛纳米颗粒的聚凝行为的影响

张华,赵天慧,方梦园,赵晓丽,汤智 农业环境科学学报.2019,38(10):2403-2411 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0436



关注微信公众号,获得更多资讯信息

#### 农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science

牛丹妮, 弓晓峰, 李远航, 等. AQDS和腐植酸对微生物介导铁还原过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(12): 2733-2741. NIU D N, GONG X F, LI Y H, et al. Effects of AQDS and humic acids on the iron reduction process mediated by microorganisms[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(12): 2733-2741.



# AQDS和腐植酸对微生物介导铁还原过程的影响

牛丹妮,弓晓峰\*,李远航,孙玉恒,舒瑶,曾慧卿

(南昌大学资源环境与化工学院,鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室,南昌 330031)

摘 要:为探讨异化铁还原过 程中电子传递物质的影响,研 究了在腐败希瓦氏菌(希瓦氏 菌属)介导下,腐植酸、腐殖质 同类物蒽醌-2,6-二磺酸盐 (anthraquione-2,6-disulfonate, AQDS)在厌氧条件下对异化铁 还原过程的影响,并进行 Logistics 方程拟合;同时对不 同来源腐植酸进行了元素分 析、紫外-可见光吸收光谱分析



和傅里叶红外吸收光谱分析。结果表明:添加低质量浓度(10~100 mg·L<sup>-1</sup>)土壤腐植酸对异化铁还原过程的促进效果不明显,而高质量浓度(200~500 mg·L<sup>-1</sup>)促进效果显著;与对照组(添加2 mL无菌水处理)相比,添加了泥炭湿地腐植酸的体系中Fe(Ⅱ)最终产生量增加,但各质量浓度处理间Fe(Ⅱ)产生量差别较小;AQDS促进Fe(Ⅲ)还原,其添加浓度越高,还原效果越好。Logistics方程显示,腐植酸和AQDS均能加快Fe(Ⅲ)还原速率,有效提高Fe(Ⅲ)还原率。两种不同来源腐植酸的分析结果显示,两者均有大量含氧活性官能团和芳香族、脂肪族物质,但与泥炭湿地腐植酸相比,土壤腐植酸腐殖化和芳香化程度更强。研究表明,腐植酸和AQDS作为电子传递物质,对促进微生物介导的铁还原过程有重要作用,且芳香化程度越强,促进效果越显著。 关键词:腐败希瓦氏菌;异化铁还原;腐植酸;蒽醌-2,6-二磺酸盐(AQDS)

中图分类号:X172 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)12-2733-09 doi:10.11654/jaes.2021-0502

## Effects of AQDS and humic acids on the iron reduction process mediated by microorganisms

NIU Danni, GONG Xiaofeng\*, LI Yuanhang, SUN Yuheng, SHU Yao, ZENG Huiqing

(School of Resources, Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, Nanchang 330031, China)

Abstract: To explore the effects of electron transport on alienated iron reduction, the effects of humic acids and the humus kinoid anthraquione-2,6-disulfonate(AQDS) on the reduction of dissimilated iron under the anaerobic condition was studied under the mediation of *Shewanella putrefaciens* (*Shewanella*), and fitting of the logistic equation was performed. Moreover, elemental analysis, UV – visible spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy of humic acids from different sources were carried out. The results showed that

收稿日期:2021-04-27 录用日期:2021-07-05

作者简介:牛丹妮(1997一),女,广西柳州人,硕士研究生,主要从事生物修复研究。E-mail:781343904@qq.com

<sup>\*</sup>通信作者:弓晓峰 E-mail:xfgong@ncu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41761095)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41761095)

soil humic acid added with low mass concentration  $(10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$  made little difference in the promotion effect of the alienation iron reduction process, but a high mass concentration  $(200 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$  of soil humic acid promoted the effect significantly. Compared to the control group, the final amount of Fe (II) was increased in the system with peat wetland humic acid added, but the final amount showed little difference along the different mass concentration gradient. AQDS promoted Fe (III) reduction, and the reduction effect became stronger with higher concentration. According to the logistic equation, both humic acid and AQDS could accelerate the Fe (III) reduction rate and also improve the Fe (III) percent reduction effectively. The analysis results of the different sources of humic acids showed that both humic acids had a large number of oxygen reactive functional groups, aromatic substances, and aliphatic substances. However, the degrees of humification and aromatization of soil humic acid were stronger than those of humic acid from peat wetland. In conclusion, humic acids and AQDS, as electron transport substances, play an important role in promoting the iron reduction process mediated by the microorganisms, and the promotion effect is more significant when the degree of aromatization is stronger.

Keywords: Shewanella putrefaciens; dissimilated iron reduction; humic acid; anthraquione-2, 6-disulfonate(AQDS)

直至20世纪80年代腐败希瓦氏菌(Shewanella putrefaciens)及GS-15 金属还原菌(Geobacter metallareducens)<sup>11</sup>的成功分离,人们才真正认识到异化铁 还原过程是厌氧环境中铁形态转化最为重要的一部 分<sup>[2]</sup>。异化铁还原过程是土壤和沉积物中Fe(Ⅲ)还 原的主要形式<sup>[3]</sup>,已成为生物修复的重要手段<sup>[4]</sup>,具有 重要的地球化学意义<sup>[5]</sup>。研究表明,Fe(Ⅲ)还原生成 的 Fe(Ⅱ)可催化还原 U(Ⅵ)<sup>[6]</sup>、Cr(Ⅵ)<sup>[7]</sup>、Hg(Ⅱ)<sup>[8]</sup>、 As(V)<sup>19-10]</sup>等高毒性离子<sup>[11]</sup>:利用异化铁还原过程可 进行有机氯污染修复凹以及地下水中芳香烃化合物 的降解<sup>[13]</sup>:还有研究发现添加Fe(Ⅲ)氧化物可抑制甲 烷产生,其主要原因是异化铁还原菌竞争使用了产甲 烷所需的氢气和乙酸盐[14-16]。另外,异化铁还原菌还 可以以电极为电子受体,将电子传递给电极从而产生 电流,这在发展生物电池、生产清洁能源方面发挥了 重要作用[17]。

天然腐植酸<sup>IISI</sup>和腐殖质同类物蒽醌-2,6-二磺酸 盐(anthraquione-2,6-disulfonate,AQDS)<sup>IISI</sup>是异化铁 还原过程中常见的电子传递物质。研究表明,添加腐 植酸或AQDS可以促进Se(Ⅳ)、Te(Ⅳ)<sup>IZII</sup>、Cr(Ⅵ)、 U(Ⅵ)<sup>IZII</sup>的还原;LOVLEY等<sup>IZI</sup>提出,AQDS对异化铁 还原过程的促进作用不仅体现在其可加速Fe(Ⅲ)的 还原,还体现在其扩大了异化铁还原菌对Fe(Ⅲ)的 利用范围,提高了对Fe(Ⅲ)的利用能力。虽然国内 外对添加电子传递物质促进重金属转化和有机污染 物降解已开展了大量研究,但由于腐植酸结构复杂, 具有大量活性官能团,因此针对不同来源天然腐植酸 在异化铁还原过程中的作用差异还鲜有报道。

为强化异化铁还原过程,并为生物修复领域提供 理论基础,本文以腐败希瓦氏菌为电子驱动力,以人 工合成的Fe(OH)<sub>3</sub>为电子受体,通过加入不同浓度、 不同来源的天然腐植酸及腐殖质同类物 AQDS,考察 了电子传递物质对异化铁还原过程的影响。同时对 不同来源的腐植酸进行理化性质分析,以解释其对异 化铁还原过程的作用差异。

# 1 材料与方法

## 1.1 实验试剂

腐败希瓦氏菌购自广东省微生物研究所;艾略特 土壤腐植酸(Elliott soil humic acid, ESHA)、泥炭湿地 腐植酸(Pahokee peat humic acid, PPHA)均购自国际 腐殖质协会。

Fe(OH)<sub>3</sub>的人工合成<sup>[23]</sup>:称取 38.07 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 于 2 L 大烧杯中,加入 1 L 去离子水,磁力搅拌使其溶 解,滴加 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液使 pH=7.0~7.6,得到红 褐色悬液。静置悬液,待悬液分层后倾出上层清液,加 入去离子水搅拌,于 4 000 r·min<sup>-1</sup>离心 10 min,如此重 复 3 次,以去除 Na<sup>+</sup>的影响。最后加入 1 L 去离子水,搅 拌得到人工合成的 Fe(OH)<sub>3</sub>,其含铁量为 8.09 g·L<sup>-1</sup>。

菌悬液的制备<sup>[24]</sup>:将培养至对数增长期的菌悬液 于4000 r·min<sup>-1</sup>下离心,倾去上清液,用25 mmol·L<sup>-1</sup> 除氧、无菌的磷酸缓冲液洗涤、离心,如此重复3次 后,用等体积的磷酸缓冲液悬浮菌体,制成菌悬液。 控制菌悬液 OD<sub>600</sub>=0.8,保存于4℃冰箱中。

腐植酸储备液的制备:分别称取 20 mg ESHA、 PPHA 溶于 10 mL PIPES 缓冲溶液中,用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液调节 pH=7.0。磁力搅拌4h后将腐植酸溶 液过 0.22 µm 滤膜,得到两种腐植酸的储备液,并保存 于4℃冰箱中。利用总有机碳分析仪测定 ESHA、 PPHA 储备液的总有机碳质量浓度分别为1950、1740 mg·L<sup>-1</sup>,以溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)计。 AQDS储备液的制备:称取 0.412 3 g AQDS溶于 超纯水中,并定容至100 mL,将定容后的溶液过 0.22 μm滤膜,得到 10 mmol·L<sup>-1</sup> AQDS储备液,并保存于 4℃冰箱中。

## 1.2 实验方法

采用厌氧培养的方法,在若干个10 mL带盖样品 瓶中,分别加入人工合成的Fe(OH)<sub>3</sub>1 mL和5g·L<sup>-1</sup> NH₄Cl溶液1 mL,加盖后于121℃灭菌20 min,冷却后 开盖,加入过0.22 µm滤膜的25 mmol·L<sup>-1</sup>磷酸缓冲液 (控制体系的pH=7.0)、电子传递物质、50g·L<sup>-1</sup>葡萄糖 (以C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>计)各1 mL,菌悬液1 mL。以不加菌和电 子传递物质(添加2 mL无菌水处理)作为对照组,同 时以只加菌而不加电子传递物质(添加1 mL无菌水 处理)作为实验组,最终溶液体积控制在6 mL。充氮 除氧后压盖密封,于30℃恒温箱中培养,并定期测定 Fe(Ⅱ)质量浓度<sup>[25]</sup>。对照组和实验组均设置3组平行。

# 1.3 测定方法

1.3.1 微生物 Logistics 方程

异化铁还原是微生物介导的生物学过程,受微生物生长过程的影响,因此用表征微生物生长的Logistics方程对其进行拟合,以描述还原过程中Fe(Ⅱ)质量浓度的变化。其表达式为:

 $\rho_t = \frac{a}{1 + b e^{-ct}}$ 

式中:t为反应时间,d; $\rho_t$ 为反应时间t时体系中 Fe(II)的质量浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ;a为Fe(II)的最大积累 量, $mg \cdot L^{-1}$ ;b为模型参数;c为速率常数。

最大还原速率 $V_{\text{max}}$ =0.25ac;最大还原速率所对应的时间 $t_{V_{\text{max}}} = \frac{\ln b}{c}$ 。

## 1.3.2 Fe(II)测定

采样时,各处理取出一瓶,摇匀开盖,吸取1mL 悬液加入4mL0.5mol·L<sup>-1</sup>盐酸中,于180r·min<sup>-1</sup>的振 荡培养箱中浸提1.5h。随后将浸提液过0.22μm滤 膜,在510nm下用邻菲罗啉分光光度法测定Fe(Ⅱ) 质量浓度<sup>[26]</sup>。Fe(Ⅲ)还原率为:

 $\eta = \frac{\rho_{Fe(\mathbb{I})} - \rho_{Fe(\mathbb{I})}}{\rho_{Fe(\mathbb{I})}} \times 100\%$ 

$$ho_{Fe(\mathbb{II})}$$

 $\rho_{Fe(I)_{\pi}}$ 为空白对照组测得的初始Fe(II)质量浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $\rho_{Fe(II)_{\pm}}$ 为人工合成 $Fe(OH)_{3}$ 的含铁量,mg·L<sup>-1</sup>。 1.3.3 紫外-可见吸收光谱分析

选取10 mg·L<sup>-1</sup>(DOC)腐植酸在TU-1901型双光 束紫外-可见分光光度计上进行扫描,扫描范围为 200~600 nm<sup>[27]</sup>,扫描间距为1 nm。测定波长在254、 436 nm下的吸光度*E*<sub>254</sub>、*E*<sub>436</sub>,并计算该波长下的吸光 度与腐植酸所含DOC质量浓度的比值(*E*×100/*p*<sub>DOC</sub>), 并计作*SUVA*<sub>254</sub>、*SUVA*<sub>436</sub>;测定波长在465、665 nm下的 吸光度*E*<sub>465</sub>、*E*<sub>665</sub>,计算*E*<sub>465</sub>/*E*<sub>665</sub>,简写为*E*<sub>4</sub>/*E*<sub>60</sub>

1.3.4 傅里叶红外吸收光谱分析

采用 KBr 混合压片法,通过傅里叶红外光谱 (Fourier transform infra-red spectroscopy, FT-IR)测定 腐植酸样品,扫描范围为4000~400 cm<sup>-1</sup>。

# 1.4 数据处理与分析

采用 Excel 2019 进行数据初步处理,采用 Origin 8.0 进行数据分析并做图,图表中数据均为平均值±标 准差。

# 2 结果与讨论

# 2.1 不同来源腐植酸的性质

2.1.1 元素组成

对两种腐植酸进行元素组成分析,并通过计算C/H、 C/N的比值分析腐植酸来源和结构的差异性。结果 如表1所示。

由表1可知,两种腐植酸的C、H、N、S含量差异不显著(P>0.05),说明两者在组成上无显著差异。C/H 值可表示腐植酸的芳香性程度和脂肪性程度<sup>[28]</sup>,C/H 值越大,芳香性程度越大,脂肪性程度越小。由此可 知ESHA的芳香性程度高于PPHA,其含有更多的芳 香性基团;而PPHA脂肪性程度更大,其含有更多的 脂肪链结构。C/N值则表示腐植酸的腐殖化程度<sup>[29]</sup>, C/N值越小,腐殖化程度越大,因此可知ESHA的腐 殖化程度更大,性质更稳定。

2.1.2 紫外-可见吸收光谱分析

不同来源腐植酸的紫外-可见吸收光谱曲线如 图1所示。

式中:ρ<sub>Fe(I)\*</sub>为最终测得的Fe(II)质量浓度,mg·L<sup>-1</sup>; 腐植酸是含有苯环、羧基、酮基、羰基等各种官能

Table 1         The elemental composition of humic acid									
腐植酸Humic acid	C/%	H/%	N/%	S/%	C/N	C/H			
ESHA	51.51±0.01	4.23±0.01	3.91±0.01	0.44±0.01	13.18±0.03	12.19±0.01			
PPHA	49.98±0.01	4.26±0.01	3.47±0.01	$0.67 \pm 0.01$	14.42±0.02	11.74±0.01			

表1 腐植酸的元素组成

#### www.ger.org.cn

1GS 2736

农业环境科学学报 第40卷第12期



图1 紫外-可见吸收光谱曲线



团的大分子混合物,这些官能团的吸收峰靠得较近,因此在 200~280 nm 出现了吸收峰相互重叠的现象<sup>[30]</sup>。由图 1(a)可知,ESHA 和 PPHA 在 295 nm 处均有一个吸收峰,其被认为与腐植酸中含有的木质素磺酸及其衍生物有关<sup>[31]</sup>。在此吸收峰下,相同质量浓度的腐植酸吸光度越大,腐殖化程度越高,由此可看出ESHA 的腐殖化程度相比于 PPHA 更高,这与之前元素分析得到的结论一致。同时提供模型物 AQDS 的紫外吸收光谱图作为参考,如图 1(b)所示,在 328 nm 处出现了蒽醌特征峰。

研究表明,相同 DOC 的有机物在 254 nm 下吸光 度的增加由含有碳-碳不饱和键的化合物(如芳香族 化合物)引起,SUVA<sub>254</sub>为该波长下的吸光度与腐植酸 所含 DOC 质量浓度的比值,该值越大,腐植酸芳香 性、相对分子质量和腐殖化程度越大<sup>[32]</sup>。由表 2 可 见,ESHA 的 SUVA<sub>254</sub>值大于 PPHA,说明 ESHA 较 PPHA 含有更多不饱和共轭组分,芳香性和腐殖化程 度更强。

SUVA436为腐植酸在436 nm下吸光度乘以100再与DOC质量浓度的比值,其与有机物中的醌基含量呈正相关<sup>[33]</sup>。由表2可知,来自土壤的ESHA醌基多于来自泥炭湿地的PPHA。

腐植酸溶液在465 nm和665 nm下的吸光度比值 E4/E6是表示腐植酸结构芳香缩合程度、相对分子质

表2 腐植酸的紫外-可见吸收光谱特征参数值

Table 2 UV-Visible absorption spectrum eigenvalues parameters

C	1 .	
t	humic	acic

腐植酸 Humic acid	SUVA <sub>254</sub>	SUVA <sub>436</sub>	$E_4$	$E_{4}/E_{6}$
ESHA	0.83±0.09	$0.74 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.01$	$2.48 \pm 0.02$
PPHA	0.46±0.08	$0.28 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	2.64±0.13

量的特征参数,该比值越低,芳香缩合程度越高,相对 分子质量越大<sup>[34]</sup>。由表2可知,ESHA的芳香缩合程 度和相对分子质量大于 PPHA。两种腐植酸 E4/E6值 均小于5,说明两者芳香缩合程度均较高,分子结构 较复杂<sup>[34]</sup>。在465 nm下的吸光度 E4值与醌基含量呈 正相关<sup>[35]</sup>,说明 ESHA 的醌基含量多于 PPHA,这与 SUVA436所表示的结果一致。

对ESHA和PPHA各个紫外特征参数值进行方差 分析,结果见表3。SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>436</sub>和E<sub>4</sub>的P值均小 于0.05,说明两种腐植酸在腐殖化程度以及醌基含量 上具有显著差异,而E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>的P>0.05,说明两种腐植酸 在相对分子质量上无显著差异,均为大分子有机物。 2.1.3 傅里叶红外吸收光谱分析

由图2可知,两种腐植酸出现了相似的吸收峰, 说明两者具有相似的结构特征,但在吸收强度上略有 区别。参考文献[36-38]的解释:3 300 cm<sup>-1</sup>处吸收峰 由以氢键缔合的—OH伸缩振动形成;2 920 cm<sup>-1</sup>是脂

杤

Table 3 Tl	he variance ana	lysis of UV–V	isible eigenvalues	parameters of	humic acio
		2	0	1	

方差来源 Sources of variance	均方差 Mean square error	F值F-Measure	P值P-Measure	显著性Significance
$SUVA_{254}$	0.21	28.77	0.01	显著
$SUVA_{436}$	0.32	1 120.24	4.75×10 <sup>-6</sup>	显著
$E_4$	0.01	1 028.57	5.63×10 <sup>-6</sup>	显著
$E_4/E_6$	0.04	4.54	0.10	不显著

肪族烷烃结构中 C—H不对称及对称共振吸收峰,说 明腐植酸含有脂肪碳链结构;1710 cm<sup>-1</sup>和1610 cm<sup>-1</sup> 处为苯环 C=C 和形成氢键的羧基、醛基或羰基中的 C=O以及 N—H的伸缩振动吸收峰,说明腐植酸含有 较多不饱和芳香族化合物;在1230 cm<sup>-1</sup>处出现的吸 收峰由羧基 C—O和多糖类 C—O—C 伸缩振动所致。 2.2 电子传递物质对微生物介导的铁还原过程的影响 2.2.1 电子传递物质对铁还原过程的影响

设置腐植酸质量浓度分别为0、10、50、100、200、 500 mg·L<sup>-1</sup>,以探讨其质量浓度对铁还原过程的影响, 结果如图3所示。对照组基本没有发生异化铁还原 现象,只加菌的实验组Fe(Ⅲ)还原率为对照组的 11.98倍,可见异化铁还原菌是异化铁还原的必要条 件。由图3(a)可见,与只加菌的实验组相比,不同质 量浓度ESHA处理对异化铁还原过程的促进效果显 著(*P*<0.05),除100 mg·L<sup>-1</sup>外,Fe(Ⅲ)还原能力随 ESHA质量浓度增加而增大。10、50、100 mg·L<sup>-1</sup>的 ESHA对Fe(Ⅲ)还原的促进效果差异较小,200 mg·



Figure 2 The FTIR spectra of humic acid

L<sup>-1</sup>ESHA 在 40 d 后极大地促进了 Fe(Ⅲ)的还原。当体系中含有 500 mg·L<sup>-1</sup> ESHA 时,在 20~40 d Fe(Ⅲ)迅速还原,在 40 d 时反应达到稳定,此时 Fe(Ⅲ)还原率达到 66.71%。如图 3(b)所示,相比于只加菌的实验组,添加不同质量浓度 PPHA 的处理均促进了 Fe(Ⅲ)的还原,但各质量浓度之间的 Fe(Ⅲ)还原率差异不显著(P>0.05),均在 35% 左右。对两种来源的腐植酸进行方差分析,发现两者对异化铁还原过程的促进效果差异显著(P<0.05)。

设置 AQDS 浓度分别为 0、0.1、0.5、1.0、4.0、8.0 mmol·L<sup>-1</sup>,以探讨 AQDS浓度对铁还原过程的影响,结 果如图 4 所示。由图 4 可见,在体系中添加 AQDS 显 著增强了 Fe(Ⅲ)的还原效果,且还原效果整体与体 系中的 AQDS浓度呈正相关(P<0.05)。体系中含有 0.1~1.0 mmol·L<sup>-1</sup> AQDS时,最终 Fe(Ⅲ)还原率较只 加菌的实验组仅提高了 1.40~1.94 倍。添加 4.0 mmol·L<sup>-1</sup> AQDS的实验组在 25 d后 Fe(Ⅱ)迅速累积, 达到只加菌实验组的 2.77 倍。而当体系中含有 8.0 mmol·L<sup>-1</sup> AQDS 时,从第 8 d开始,Fe(Ⅲ)迅速还原, 并在第 16 d 趋于稳定,最终 Fe(Ⅲ)还原率达到 87.98%。

2.2.2 电子传递物质促进 Fe(Ⅲ)还原过程的 Logistics 方程

用Logistics方程拟合电子传递物质促进微生物 介导的Fe(Ⅲ)还原过程中Fe(Ⅱ)的积累过程,结果 如表4和表5所示。

由表4可知,添加了ESHA的体系中Fe(Ⅲ)还原的最大反应速率较只加菌的实验组有所增加,但高质量浓度(200、500 mg·L<sup>-1</sup>)ESHA反而小于低质量浓度(10~100 mg·L<sup>-1</sup>)ESHA处理。同时,相比于只加菌的



Figure 3 Effects of humic acid on microbial-mediated iron reduction

www.aer.org.cn





实验组,添加低质量浓度 ESHA 时, Fe(Ⅲ)还原的最 大还原速率所对应的时间提前了 4.46~7.26 d, 而添 加高质量浓度 ESHA 时反而延后了约 7 d。由此可 知,低质量浓度 ESHA 主要在反应初期起加快 农业环境科学学报 第40卷第12期

Fe(Ⅲ)还原速率的作用,高质量浓度 ESHA 主要在 反应后期起增加 Fe(Ⅱ)产生量的作用。对 PPHA 而 言,随着其质量浓度的增大,Fe(Ⅲ)还原率变化较 小,最大还原速率减小,而最大还原速率所对应的时 间相比于只加菌的实验组提前了 5.01~8.26 d。由此 可知,PPHA 主要起加快 Fe(Ⅲ)还原速率的作用,而 对增加 Fe(Ⅱ)产生量的作用不显著(P>0.05)。对比 两种腐植酸的动力学参数,在 10~100 mg·L<sup>-1</sup>质量浓 度下,两者差异并不显著(P>0.05);在 200、500 mg· L<sup>-1</sup>下,ESHA 达到 Fe(Ⅲ)最大还原速率所对应的时 间明显长于 PPHA,但 Fe(Ⅲ)还原率较 PPHA 增大了 近1倍。

由表5可知,随着体系中AQDS浓度的增大, Fe(Ⅲ)的最大反应速率呈现先减小后增大的现象。 除4.0 mmol·L<sup>-1</sup>AQDS外,Fe(Ⅲ)最大还原速率所对应 的时间相比于只加菌实验组均有提前。另外,添加了 AQDS的体系中Fe(Ⅲ)最终还原率提高了0.40~2.22 倍。由此可知,AQDS既能缩短Fe(Ⅲ)还原达到平衡

表4 腐植酸对铁还原过程影响的动力学参数

Table 4 Kinetics parameters of	f the	effects o	f humic	acid	on	iron	reduction	process
--------------------------------	-------	-----------	---------	------	----	------	-----------	---------

腐植酸 质量浓度		Logistics方	cs model parame	$V_{\rm max}$ /	<i>T</i> (1	Fe(Ⅲ)还原率		
Humic acid	$ ho_{\text{HA}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	a	b	с	r	$(mg \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$	I <sub>Vmax</sub> /d	Fe( $\blacksquare$ )/%
ESHA	0	2 105.16±79.96	5.90±1.33	0.13±0.02	0.969 5	68.42±13.52	13.65±2.24	27.34±0.61
	10	2 438.02±131.28	4.95±2.33	0.19±0.05	0.893 9	115.81±38.35	8.42±4.78	36.20±0.47
	50	2 834.37±124.46	4.77±1.68	0.17±0.04	0.932 2	120.46±38.88	9.19±3.23	38.35±1.38
	100	2 329.68±83.40	6.38±3.03	0.29±0.07	0.932 2	168.90±48.28	6.39±4.06	31.66±0.27
	200	4 240.08±649.71	3.83±1.12	$0.07 \pm 0.07$	0.862 4	71.02±96.45	20.04±18.47	54.77±2.72
	500	5 934.44±374.60	7.79±1.90	0.09±0.02	0.962 4	139.46±40.35	21.84±7.15	69.36±0.74
PPHA	10	1 998.48±50.78	8.62±3.92	$0.40 \pm 0.08$	0.956 4	199.85±46.06	$5.39 \pm 3.55$	28.21±0.34
	50	2 353.26±78.31	7.82±3.43	0.27±0.05	0.949 7	158.85±35.68	7.62±4.73	31.03±1.79
	100	2 528.24±77.77	8.29±3.21	0.25±0.04	0.960 7	158.02±30.92	8.46±4.79	34.21±1.10
	200	2 557.08±107.14	7.29±3.47	0.23±0.05	0.932 0	147.03±39.46	8.64±5.68	35.34±0.67
	500	2 643.22±77.17	6.55±2.08	0.23±0.04	0.964 2	151.99±31.64	8.17±3.28	35.75±0.29

#### 表5 AQDS对铁还原过程影响的动力学参数

Table 5	Kinetics	parameters of	of the	effects	of A	QDS of	n iron	reduction	process
		1							1

浓度 caops/	Logistics 方利	程参数 Logistics ı	nodel paramete	r	$V_{\rm max}$ /	T (1)	Fe(Ⅲ)还原率	
$(mmol \cdot L^{-1})$	a	b	с	r	$(\operatorname{mmol} {\boldsymbol{\cdot}} L^{\text{-1}} {\boldsymbol{\cdot}} d^{\text{-1}})$	$I_{Vmax}/0$	Percent reduction of Fe( ${\rm I\!I}$ )/%	
0	2 105.16±79.96	5.90±1.33	0.13±0.02	0.969 5	68.42±13.52	13.65±2.24	27.34±0.61	
0.1	2 646.28±102.04	11.89±7.62	$0.32 \pm 0.08$	0.933 8	211.70±63.13	7.74±6.77	38.35±0.55	
0.5	3 354.47±253.46	4.75±2.27	$0.14 \pm 0.04$	0.863 5	117.41±44.95	11.13±6.38	50.17±0.43	
1.0	3 342.86±358.74	4.14±2.55	0.13±0.05	0.754 6	108.64±57.93	10.93±8.45	55.69±0.95	
4.0	6 697.51±1 487.76	6.25±1.50	$0.06 \pm 0.02$	0.914 0	97.11±62.50	31.60±7.93	75.78±2.02	
8.0	6 705.95±126.94	35.36±14.52	$0.33 \pm 0.04$	0.987 8	553.24±78.80	10.81±8.25	87.98±2.98	

的时间,还能大幅提高Fe(Ⅱ)的产生量。

## 2.3 腐植酸的作用机理

腐植酸是一种结构复杂的大分子溶解性有机物 (DOM),无法进入微生物细胞内部,从而难以被降解 利用。但由于腐植酸具有的醌基等氧化还原活性基 团,使其可以在Fe(Ⅲ)氧化物和微生物之间转移电 子,发挥电子传递作用,从而克服了Fe(Ⅲ)和微生物 必须直接接触的限制,促进了异化铁还原过程<sup>139</sup>。腐 植酸作为一种电子传递物质,其转移电子的能力与其 自身醌基基团的含量有关<sup>[40]</sup>。醌基是腐植酸在异化铁 还原过程中发挥电子转移能力的主要基团<sup>139]</sup>,其含量 越多,越有利于Fe(Ⅲ)还原<sup>[41]</sup>。两种腐植酸的紫外特 征参数(表2)普遍得出ESHA所含醌基多于PPHA,这 可能是ESHA促进Fe(Ⅲ)还原的能力要强于PPHA的 原因。

研究发现,在加入DOM而未加入碳源时,Fe(Ⅲ) 能少量被还原,其解释为小分子DOM(如氨基酸、有 机酸等)可作为碳源被微生物利用代谢,而当同时加 入DOM和碳源时,Fe(Ⅲ)还原作用明显,并且高出不 加DOM而加入碳源实验组的51.2%。同时结合其对 DOM 电子供给量(EDC)的测定,发现 DOM 确实在 Fe(Ⅲ)还原过程中存在电子转移<sup>[42]</sup>。在垃圾填埋过 程中对 DOM 电子转移能力进行测定,发现加入 DOM 后的电子转移量显著大于微生物和Fe(Ⅲ)直接接触 的电子转移量[43]。JIANG等[44]的定量实验显示,GS-15 向腐植酸和 Fe(Ⅲ)传递电子的速率分别为 617、 23 μmol·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, 而被微生物还原后的腐植酸向 Fe(Ⅲ)传递电子的速率为微生物直接向Fe(Ⅲ)传递 电子速率的7倍以上,证实了腐植酸在异化铁还原过 程中的电子传递作用。在添加腐植酸而未添加碳源 的异化铁还原体系中,Fe(Ⅲ)未发生还原,说明腐植 酸不能作为碳源给微生物提供能量,只有在添加碳源 后,腐植酸才能作为电子传递物质发挥作用[45-46]。可 见,大分子腐植酸在异化铁还原过程中是作为电子传 递物质发挥促进作用。

如图5所示,在异化铁还原过程中,微生物通过

厌氧呼吸氧化电子供体,腐植酸接受来自有机物氧化 得到的电子而转为还原态,还原态腐植酸又将得到的 电子传递给最终电子受体 Fe(Ⅲ),而自身回到氧化 态,如此循环往复<sup>[47]</sup>。电子传递物质与微生物和 Fe(Ⅲ)氧化物分别接触的几率高于微生物和Fe(Ⅲ) 直接接触的几率,当两者无法直接接触时,电子传递 物质可起到桥梁作用<sup>[48]</sup>,将微生物呼吸链上的电子 传递到 Fe(Ⅲ)氧化物表面。不同来源腐植酸具有不 同的电子传递能力,如土壤腐植酸的电子传递能力强 于水体腐植酸,而电子供给能力弱于水体腐植酸<sup>[49]</sup>。 RATASUK 等<sup>[50]</sup>和 SHARPLESS 等<sup>[51]</sup>对不同来源腐植 酸进行了电子传递能力测定,发现其与芳香化程度呈 正比,这与本实验得到的结果一致。

# 3 结论

(1) 泥炭湿地腐植酸(PPHA)和土壤腐植酸 (ESHA)在元素组成和结构上均具有一定的相似性, 但ESHA相比于PPHA拥有更高的腐殖化程度及更多 的醌基基团。

(2)ESHA对Fe(Ⅲ)还原的促进作用体现在低质量浓度ESHA在反应初期增大Fe(Ⅲ)还原速率,高质量浓度ESHA在反应后期增加Fe(Ⅱ)产生量;PPHA在Fe(Ⅲ)还原过程中主要起增大Fe(Ⅲ)还原速率的作用;腐殖质模型物蒽醌-2,6-二磺酸盐(AQDS)不仅能加快Fe(Ⅲ)的还原速率,还能大幅提高Fe(Ⅱ)的产生量。三者对异化铁还原过程的促进效果均呈现随着添加浓度增大而增强的趋势。

(3)腐植酸作为电子传递物质在异化铁还原过程 中发挥作用,含有更多醌基基团的ESHA是更有效的 电子传递物质。

#### 参考文献:

- 曲东, SCHNELL S. 纯培养条件下不同氧化铁的微生物还原能力
   [J]. 微生物学报, 2001, 41(6):745-749. QU D, SCHNELL S. Microbial reduction ability of various iron oxides in pure culture experiment
   [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2001, 41(6):745-749.
- [2] KELLY P N, LOVLEY D R. Lack of production of electron-shuttling

www.ger.org.cn



图 5 异化铁还原菌还原金属离子、有机污染物的机理

Figure 5 The mechanism of reduction of metal ions and organic pollutants by dissimilatory iron reducing bacteria

compounds or solubilization of Fe ( $\Pi$ ) during reduction of insoluble Fe ( $\Pi$ ) oxide by *Geobacter metallireducens*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66:2248–2251.

- [3] 令狐荣云, 余炜敏, 王荣萍, 等. 铁还原菌 Shewanella oneidensis MR-1 对铁磷复合物中铁、磷释放规律的影响[J]. 生态环境学报, 2017, 26(10):1704-1709. LINGHU R Y, YU W M, WANG R P, et al. Effects of iron-reducing bacterium strain Shewanella oneidensis MR-1 on the release of iron and phosphorus from iron/phosphorus compounds [J]. Ecology and Environmental Science, 2017, 26(10):1704-1709.
- [4] SONG J X, ZHAO Q, GUO J, et al. The microbial community responsible for dechlorination and benzene ring opening during anaerobic degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651:1368–1376.
- [5] 宋文杰,石文静,吕项蒙,等.DFeRB和SRB对冰封期铁与硫还原的影响研究[J].农业环境科学学报,2020,39(9):2015-2025. SONGWJ,SHIWJ,LÜXM, et al. Effects of DFeRB and SRB on the reduction of iron-sulfur during the ice-bound period[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(9):2015-2025.
- [6] ANDERSON R T, VRIONI H A, ORTIZ-BEMAD I, et al. Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer[J]. *Applied and Envi*ronmental Microbiology, 2003, 69(10):5884-5891.
- [7] 王春,童辉,华健,等. 铬取代针铁矿异化铁还原过程及铬的环境行为研究[J]. 生态环境学报, 2020, 29(9):1883-1889. WANG C, TONG H, HUA J, et al. Dissimilatory reduction of Cr-substituted goethite and its effect on Cr behavior[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2020, 29(9):1883-1889.
- [8] O'LOUGHLIN E J, KELLY S D, KEMNER K M, et al. Reduction of Ag<sup>1</sup>, Au<sup>III</sup>, Cu<sup>III</sup>, and Hg<sup>III</sup> by Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> hydroxysulfate green rust[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(5):437-446.
- [9] 朱晓东,杨敏,吴松,等.铁还原条件下铁负载生物质炭固定三价砷的能力及其稳定性[J].农业环境科学学报,2020,39(12):2735-2742. ZHU X D, YANG M, WU S, et al. Arsenite immobilization capacity and stability of iron-loaded biochar under an iron-reducing environment[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(12):2735-2742.
- [10] 吴松, 袁贝嘉, 闫慧珺, 等. 两种典型炭材料对微生物还原含砷水 铁矿的影响及其机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1370-1376. WUS, YUAN BJ, YAN HJ, et al. Mechanism of two representative carbonaceous materials impact on microbial reduction of arsenic-bearing fer-rihydrite[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(7):1370-1376.
- [11] 钱子妍, 吴川, 何璇, 等. 铁循环微生物对环境中重金属的影响研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(3):834-850. QIAN Z Y, WU C, HE X, et al. Study on the influence of iron redox cycling microorganisms on heavy metals in the environment[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(3):834-850.
- [12] 卢晓霞, 李广贺, 张旭, 等. 不同氧化还原条件下氯乙烯的微生物 脱氯[J]. 环境科学, 2002, 23(2):29-33. LU X X, LI G H, ZHANG X, et al. Dechlorination of chlorinated ethenes under different redox conditions[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(2):29-33.

[13] CHEN S, SUN Y, XIONG L. Biodegradation of ethylthionocarbamates

by a mixed culture of iron-reducing bacteria enriched from tailings dam sediments[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(7): 1612–1618.

- [14] RODEN E E. Diversion of electron flow from methanogenesis to crystalline Fe( Ⅲ) oxide reduction in carbon-limited cultures of wetland sediment microorganisms[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(9):5702-5706.
- [15] KENNEDY L G, EVERETT J W. Microbial degradation of simulated landfill leachate: Solid iron/sulfur interactions[J]. Advances in Environmental Research, 2001, 5(2):103-116.
- [16] ELUL M, RUBIN B M, RONEN Z, et al. Metagenomic insights into the metabolism of microbial communities that mediate iron and methane cycling in Lake Kinneret iron-rich methanic sediments[J]. *Biogeosciences*, 2021, 18(6):2091–2106.
- [17] KIM B H, KIM H J, HYUN M S, et al. Direct electrode reaction of Fe ( Ⅲ ) – reducing bacterium, Shewanella putrefaciens[J]. Microbiol Biotechol, 1999, 9:127–131.
- [18] ANDREAS K, MARCUS B, BERNHARD S, et al. Electron shuttling via humic acids in microbial iron( Ⅲ) reduction in a freshwater sediment[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, 47(1):85–92.
- [19] LI X M, ZHOU S G, LI F B, et al. Fe( III ) oxide reduction and carbon tetrachloride dechlorination by a newly isolated *Klebsiella pneumoniae* strain L17[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2009, 106(1): 130– 139.
- [20] WANG X, LIU G, ZHOU J, et al. Quinone-mediated reduction of selenite and tellurite by *Escherichia coli*[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):3268-3271.
- [21] GU B H, CHEN J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(19):3575–3582.
- [22] LOVLEY D R, KASHEFI K, VARGAS M, et al. Reduction of humic substances and Fe ( Ⅲ ) by hyperthermophilic microorganisms[J]. Chemical Geology, 2000, 169:289-298.
- [23] 杜艳影, 刘小红, 李劲, 等. Shewanella oneidensis MR-1对Cr(VI)的还原及其影响因素[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7):2740-2745. DUYY, LIUXH, LIJ, et al. Reduction of Cr(VI) by Shewanella oneidensis MR-1 and its influencing factors[J]. China Environmental Science, 2018, 38(7):2740-2745.
- [24] 易佳璐, 弓晓峰, 袁少芬, 等. Cu<sup>2+</sup>在厌氧培养过程中对异化铁 (Ⅲ)的影响[J]. 南昌大学学报(理科版), 2018, 42(5):473-477. YI J L, GONG X F, YUAN S F, et al. Effects of Cu<sup>2+</sup> on the reduction process of dissimilatory iron(Ⅲ) during anaerobic culture[J]. Journal of Nanchang University(Natural Science), 2018, 42(5):473-477.
- [25] 张丽新, 曲东, 易维洁. 温度及 AQDS 对氧化铁微生物还原过程的 影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(3):193– 199, 207. ZHANG L X, QU D, YI W J. Effect of temperature and AQDS on ferric oxide microorganism reduction process[J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2009, 37(3): 193–199, 207.
- [26] 曲东, 王保莉. 邻氮二菲分光光度法同时测定水稻土中的Fe(Ⅱ) 和 Fe(Ⅲ)[J]. 西北农业大学学报, 1991, 19(1): 85-88. QU D, WANG B L. Simultaneous determination of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) by

spectrophotometry with 1, 10-Phenanthroline in paddy soil[J]. Acta Universitatis Agriculturalis Boreali Occidentalis, 1991, 19(1):85-88.

- [27] 王杰, 闫鹏举, 杨春璐, 等. 污泥堆腐过程中腐植酸组分及结构变化特征[J]. 生态环境学报, 2017, 26(1):154-158. WANG J, YAN P J, YANG C L, et al. The variation characteristics of humic substances' components and structure in sewage sludge during composting[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2017, 26(1):154-158.
- [28] RICE J A, MAC C P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(5):635– 648.
- [29] HARGITAI L. Biochemical transformation of humic substances during humification related to their environmental functions[J]. *Environment International*, 1994, 20(1):43-48.
- [30] 何海军, 瞿文川, 钱君龙, 等. 湖泊沉积物中腐植酸的紫外-可见分光光度法测定[J]. 分析测试技术与仪器, 1996, 2(1):14-18. HE H J, QU W C, QIAN J L, et al. Determination of humic acid in lake sediment by UV Vis absorbance spectrophometer[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 1996, 2(1):14-18.
- [31] 陈飞霞, 魏沙平, 魏世强. 土壤腐植酸对毒死蜱水解的影响[J]. 土壤通报, 2007, 38(3):634-637. CHEN F X, WEI S P, WEI S Q. The influences of humic acids isolated from different soils on hydrolysis of chlorpyrifos[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(3): 634-637.
- [32] WANG K, LI W, GONG X J, et al. Spectral study of dissolved organic matter in biosolid during the composting process using inorganic bulking agent: UV-Vis, GPC, FTIR and EEM[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2013, 85(7):617–623.
- [33] 杨超,何小松,席北斗,等.填埋初期水溶性有机物结构受电子转移的影响[J].中国环境科学,2017,37(1):229-237. YANG C, HE X S, XI B D, et al. Effect of electron transfer on the structure of dissolved organic matter during initial landfill stage[J]. China Environmental Science, 2017, 37(1):229-237.
- [34] 田充, 王江涛, 袁秀堂, 等. 海洋沉积物中腐植酸的提取与紫外吸收光谱特征[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(6):821-823, 829. TIAN C, WANG J T, YUAN X T, et al. Extraction and ultraviolet absorption spectra of humic acid in marine sediment[J]. Marine Environmental Science, 2012, 31(6):821-823, 829.
- [35] 彭福泉,高坤林,车玉萍.我国几种土壤中腐殖质性质的研究[J]. 土壤学报,1985(1):64-74. PENG F Q, GAO K L, CHE Y P. Study on properties of some soil humus in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 1985(1):64-74.
- [36] KALBITZ K, GEYE R W, GEYE R S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances: A reflection of land use history in a fen area [J]. Biogeochemistry, 1999, 47(2):219-238.
- [37] DROUSSI Z, DORAZIO V, HAFIDI M, et al. Elemental and spectroscopic characterization of humic-acid-like compounds during composting of olive mill by-products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3):1289-1297.
- [38] STEVENSON F J, GOH K M. Infrared spectra of humic acids and related substances[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971, 35(5): 471-483.

- [39] LOVLEY D R, COATES J D, BLUNT- HARRIS E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. *Nature*, 1996, 382(6590):445-448.
- [40] STRUYK Z, SPOSITO G. Redox properties of standard humic acids [J]. Geoderma, 2001, 102(3): 329–346.
- [41] 柳广飞,朱佳琪,于华莉,等.电子穿梭体介导微生物还原铁氧化物的研究进展[J].地球科学,2018,43(增刊1):157-170 LIU G
  F, ZHU J Q, YU H L, et al. Review on electron-shuttle-mediated microbial reduction of iron oxides minerals[J]. *Earth Science*, 2018, 43 (Suppl 1):157-170.
- [42] 许伟, 胡佩, 周顺桂, 等. 水溶性有机物的电子穿梭功能研究[J]. 环 境科学, 2009, 30(8):2297-2301. XUW, HUP, ZHOUSG, et al. Electron shuttling function of dissolved organic matter[J]. Environmental Science, 2009, 30(8):2297-2301.
- [43] 杨超,何小松,席北斗,等.垃圾填埋初期水溶性有机物电子转移 能力特征研究[J].分析化学,2016,44(10):1568-1574. YANG C, HE X S, XI B D, et al. Characteristic study of dissolved organic matter for electron transfer capacity during initial landflii stage[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016,44(10):1568-1574.
- [44] JIANG J, KAPPLER A. Kinetics of microbial and chemical reduction of humic substances: Implications for electron shuttling[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(10):3563-3569.
- [45] 徐丽娜,李忠佩,车玉萍.淹水厌氧条件下腐植酸对红壤中铁异化还原过程的影响[J].环境科学,2009,30(1):221-226. XULN, LIZP, CHEYP. Influences of humic acids on the dissimilatory iron reduction of red soil in anaerobic condition[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1):221-226.
- [46] 李忠佩, 徐丽娜, 车玉萍. 溶液培养条件下腐植酸对 Cr(VI)微生物还原的影响[J]. 土壤, 2015, 47(2): 356-360. LI Z P, XU L N, CHE Y P. Effect of humic acids on microbial reduction of Cr(VI) in aqueous condition[J]. Soil, 2015, 47(2): 356-360.
- [47] 刘志光,徐仁扣. 几种有机化合物对土壤中铁与锰的氧化物还原 和溶解作用[J]. 环境化学, 1991, 10(5):43-49. LIUZG, XURK. Reductive dissolution of Fe and Mn oxides in soils by some organic compounds[J]. Environmental Chemistry, 1991, 10(5):43-49.
- [48] 王永奎, 张一敏, 周克成, 等. 土壤异化铁还原及其在污染控制中的应用[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2012, 40(3):77-81. WANGYK, ZHANGYM, ZHOUKC, et al. Soil dissimilatory iron(Ⅲ) reduction and its application in pollution control[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2012, 40(3):77-81.
- [49] ALVAREZ L H, CERVANTES F J. (Bio) nanotechnologies to enhance environmental quality and energy production[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011, 86(11):1354-1363.
- [50] RATASUK N, NANNY M A. Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22):7844–7850.
- [51] SHARPLESS C M, AESCHBACHER M, PAGE S E, et al. Photooxidation-induced changes in optical, electrochemical, and photochemical properties of humic substances[J]. *Environmental Science & Technolo*gy, 2014, 48(5):2688–2696.

## www.aer.org.cn