

# 天然有机质对环境污染物的转化过程的介导作用

陈蕾<sup>1,2</sup>, 沈超峰<sup>1</sup>, 王郑<sup>2</sup>, 曹世玮<sup>2</sup>

1. 浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310058; 2. 南京林业大学土木工程学院, 江苏 南京 210037

**摘要:**天然有机质因自身的结构特点而参与着光化学反应与醌呼吸过程,并通过这两个重要过程对生态系统中营养元素及矿物元素的物质循环起着十分重要的作用。天然有机质对环境污染物的转化影响早已受到关注,然而其中的影响机制尚未明晰。近年来已有一些研究者发现天然有机质的光化学过程及醌呼吸过程与污染物的转化之间存在着耦合作用,因而对此方面的研究进行了系统性的综述,阐明了天然有机质的光化学过程与醌呼吸过程对环境污染物转化的影响及可能的机制,并强调天然有机质在光化学过程中作为“高活性反应微区”以及在醌呼吸过程中作为“电子穿梭体”对环境污染物的转化起着关键的作用。因此作者提出了天然有机质对环境污染物的转化起着介导的作用,并推测该介导作用是天然有机质影响污染物环境行为及生物效应的重要机制之一,也是污染物在天然环境中消减与解毒的重要途径。今后应加强对天然有机质介导环境污染物转化的机制的研究,明确该机制在污染物自然消减过程中的作用大小,同时可基于此机制发展一些如有机质含量丰富的湿地系统等环境污染控制与修复技术。

**关键词:**天然有机质;活性物种;电子穿梭体;有机污染物;环境转化

**中图分类号:** X13      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1674-5906 (2013) 07-1244-06

**引用格式:** 陈蕾, 沈超峰, 王郑, 曹世玮. 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.

CHEN Lei, SHEN Chaofeng, WANG Zheng, CAO Shiwei. Transformation of environmental pollutants mediated by natural organic matter [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(7): 1244-1249.

天然有机质是地表环境中普遍存在的物质,因其结构的特殊性而对污染物产生强的吸附作用,并对污染物环境行为与生物效应产生影响。这一研究方向已被研究者广泛关注,然而其中的影响机制至今尚未完全明晰。天然有机质结构上具有发色基团,因而存在光化学过程;同时其结构中的醌/氢醌基团使天然有机质可以作为电子穿梭体参与微生物的醌呼吸过程。天然有机质自身的光化学过程及醌呼吸过程一方面对生态系统起着关键的作用,另一方面其极可能与环境污染物的转化发生耦合,从而影响污染物的环境转化。本论文对天然有机质的光化学过程与醌呼吸过程及其对环境污染物的影响作了系统的文献调研与论述,并作了深入的探讨。从天然有机质的光化学与醌呼吸过程与污染物的环境转化相耦合的角度进行深入地研究,将有助于揭示天然有机质对污染物的环境行为与生物效应产生影响的机制,同时也为污染控制与环境修复技术的建立提供一定的理论依据。

## 1 天然有机质的来源与结构特征

天然有机质 (natural organic matter, NOM) 是既含低分子量物质 (如游离的氨基酸、糖类等) 又含各种大分子成分 (如酶、氨基糖、多酚和腐殖酸等) 的混合物,且具有显著的地域差异性<sup>[1]</sup>。其主要成分是腐殖质, 占总有机碳含量的 60%~80%, 包括腐殖酸、富里酸等。腐殖质是动植物残体在水体、土壤中经过长期的物理、化学、生物作用等过程转化而成的一种高分子化合物, 水体中的腐殖质源自植物和土壤的陆生来源 (外来物质) 以及水生体系自身生物活动产生的物质 (自生物质)<sup>[2]</sup>。天然水体中溶解性的天然有机质的质量浓度范围为 C 0.5~50 mg·L<sup>-1</sup>, 海水中平均值为 C 0.5 mg·L<sup>-1</sup>, 淡水河流湖泊中平均值为 C 5 mg·L<sup>-1</sup>, 湿地和沼泽中可达 C 25 mg·L<sup>-1</sup>, 湖泊表层沉积物孔隙水中的溶解性有机质可以是上覆水体的几倍到几十倍<sup>[3-4]</sup>。

天然有机质结构与成分非常复杂,是具有氨基、羟基、羰基和其它功能团的芳香族和脂肪组碳化合物的混合物。目前借助于原子力显微镜、透射电镜、动态光散射粒径测量、高效尺寸排阻色谱

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (41271334; 41301545); 浙江省自然科学基金项目 (LR12D01001); 江苏省高校自然科学研究面上项目 (13KJB610007); 南京林业大学高学历人才基金项目 (GXL201319)

**作者简介:** 陈蕾 (1985年生), 女, 讲师, 博士, 从事有机污染物的环境行为与生态风险的研究。E-mail: clymcl@163.com

**收稿日期:** 2013-04-19

法、荧光光谱等先进的技术<sup>[5-6]</sup>，天然有机质的结构越来越被了解。

由于天然有机质既具有羧基、酚基等亲水基团，又具有脂肪碳链、芳香环等疏水基团，因而可以吸附重金属和有机污染物，增加其表观溶解度，并且影响污染物的迁移与生物效应<sup>[7-8]</sup>。目前关于这种吸附作用的机理主要有特殊位点吸附理论和分配理论，可用“橡胶质”与“玻璃质”的多区域胶束模型来解释这种吸附作用<sup>[9]</sup>。同时，天然有机质的结构中存在大量的芳香羧基和羟基等发色基团及醌/氢醌类基团，其光化学过程及参与的醌呼吸过程是天然有机质重要的生态过程。由于天然有机质对污染物的强吸附作用，因而，天然有机质参与自身的光化学过程及醌呼吸过程的同时，也将对所吸附的污染物的环境转化产生很大的影响。

## 2 天然有机质的光化学过程及其对环境污染物的影响

光谱特性是天然有机质最重要的属性之一，天然水体的颜色主要来源于天然有机质对太阳光的过滤<sup>[10]</sup>。天然有机质的结构中存在大量的芳香羧基和羟基等发色基团<sup>[11]</sup>，能直接吸收可见光区和紫外光，其中对紫外光区的吸收强度更大。

### 2.1 天然有机质的光化学过程

天然有机质吸收光能受激发后自身可以发生化学变化。目前提出的有关天然有机质直接光反应的机制主要有两种<sup>[10]</sup>，一是脱羧反应机制，即有机物质转化为简单矿物质成分的过程，最终形成简单的无机化合物，也称矿化作用；另一是脱色反应机制，即天然有机质吸收了光能后形成激发态，生色基团发生了变化，使得芳香环、不饱和键等化学键发生断裂或分子内重排，而导致有机质的紫外、红外及核磁共振等光谱性质也相应发生变化，体系不断退色。不同来源的天然有机质在太阳光照下均能发生直接光降解，通常都遵循一级反应动力学，但其降解速率存在显著的差异。

除了自身发生化学反应，天然有机质吸收光能后还能将能量转移给体系中的其他物质，使体系中的其他物质发生光敏化反应。比如可以将能量转移给一些污染物如重金属汞或有机污染物等<sup>[12]</sup>，使污染物发生转化；当激发态的天然有机质将能量转移给氧气后，将形成过氧化氢( $H_2O_2$ )、单线态氧( $^1O_2$ )及羟基自由基( $\cdot OH$ )等活性氧物种(reactive oxygen species, ROS)<sup>[13]</sup>。因此天然有机质是自然环境中的一种重要的光敏化剂。然而，通常在水溶液中这些活性物种的寿命极短(约几微秒)，稳态浓度很低，因而在研究中常采用分子探针法和电子自旋共振波谱(ESR或EPR)进行鉴定和定量<sup>[14]</sup>。这些活

性物种能氧化天然有机质自身的结构，使得天然有机质分解为羧酸、醛类等小分子，最终得以矿化<sup>[15]</sup>。

由于天然有机质能大量吸收进入水体的太阳光，尤其是紫外光部分，因而一定程度地削弱了有害紫外线对水生生物的危害。此外，天然有机质的大分子结构致使它很难被微生物直接分解利用，然而当其吸收太阳光后反应产物主要是二氧化碳与一氧化碳，同时还产生其他一系列的小分子量物质，如甲醛、乙醛、乙二醛、丙酮酸等，这些小分子的有机化合物更容易被微生物利用。因此天然有机质的光化学过程具有重要的生态学意义，对实现营养元素的生物地球化学循环起着重要作用。

### 2.2 天然有机质的光化学过程对环境污染物转化的影响

Zepp等最早报道了天然有机质存在下水中痕量有机化合物发生的光敏化反应，提出了腐殖质三线态电子能量转移的机制，并预测腐殖质三线态具备的能量(绝大多数大于 $250\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )若传递给多环芳烃、硝基芳香化合物、共轭二烯等，足以引起它们发生化学反应<sup>[16]</sup>。

此外，天然有机质敏化光反应的过程中能产生大量的活性氧物种，如 $\cdot OH$ 、 $^1O_2$ 、 $^3DOM^*$ 、 $e_{aq}^-$ 、 $ROO\cdot$ 、 $O_2\cdot^-/HO_2\cdot$ 及 $H_2O_2$ 等。这些活性氧物种能与体系中共存的有机污染物和重金属等发生化学反应，进而影响这些污染物的环境转化与归趋。天然有机质的光敏化反应中，针对不同的有机化合物和腐殖质体系，起关键作用的活性自由基也有差别。腐殖质对4-氯-2-甲基酚的敏化光解开环主要是由 $O_2\cdot^-/HO_2\cdot$ 引起的<sup>[17]</sup>。研究者在苯基脲类除草剂和氯代芳香化合物的敏化光降解中发现，腐殖酸存在下 $\cdot OH$ 起主要作用，而富里酸存在时则是 $\cdot OH$ 和腐殖质三线态共同起作用<sup>[18]</sup>，同时也发现体系中的 $\cdot OH$ 主要是由 $e_{aq}^-$ 进一步与水 and 溶解氧生成的。而在四溴化二对酚甲烷的光敏化降解中，则是 $^1O_2$ 起着关键的降解作用。Zhan等通过电子顺磁共振技术证明了模拟光照下腐殖质对双酚A的光降解是 $\cdot OH$ 、 $^1O_2$ 和 $H_2O_2$ 共同作用的结果<sup>[19]</sup>。总的来说，在天然有机质对有机污染物的敏化光反应中， $\cdot OH$ 、 $^1O_2$ 及 $^3DOM^*$ 这三种活性物种的作用更显著<sup>[20]</sup>。当体系中同时存在过渡金属离子如Fe(III)时，金属离子与腐殖质将形成螯合物，更有效地促进有机污染物的敏化光降解<sup>[21]</sup>。

通常，天然有机质的光敏化反应对有机污染物的降解起促进作用，然而也有一些研究发现天然有机质的存在抑制了有机污染物原有的光解反应。Kochany和Maguire最早发现添加溶解性有机质使得水中的异丙甲草胺自然光照下的半衰期增大了

2~3倍<sup>[22]</sup>。Bachman和Patterson也发现多种不同的腐殖质均对农药克百威的光解产生了抑制,且抑制作用随着腐殖质浓度的增加而更加显著<sup>[23]</sup>。Chu等研究了腐殖酸对表面活性剂溶液中多氯联苯同系物的紫外光降解的影响,发现低浓度的HA可作为氢源强化光降解反应,但是高浓度的HA却成了一种淬灭剂,不利于光降解反应的进行<sup>[24]</sup>。Villaverde等在腐殖酸和针铁矿影响除草剂氟草光降解的研究中,对腐殖酸的抑制作用提出了“光屏蔽效应”的机制<sup>[25]</sup>,即腐殖酸自身对光产生吸收,与污染物竞争光子,导致光量子效率降低。Wenk等对多种有机污染物进行了光敏化降解研究,发现过量的天然有机质对<sup>3</sup>DOM\*的降解作用产生抑制,而对•OH的降解作用无影响<sup>[36]</sup>。然而,天然有机质影响有机污染物光降解的机制至今尚不明晰。

虽然活性物种反应性很高,但是由于水分子的淬灭作用,这些活性物种的寿命都很短,稳态浓度很低,尤其是<sup>1</sup>O<sub>2</sub>,因而它们对有机污染物降解的重要性尚存疑点<sup>[27]</sup>。然而,Latch和McNeill首次在《Science》上指出了天然有机质内部存在疏水性微区,通过分子探针法证明了内部疏水区域中<sup>1</sup>O<sub>2</sub>可以达到很高的浓度,几乎是本体水溶液中通过糠醇检测到的<sup>1</sup>O<sub>2</sub>浓度的1000多倍,并建立了模型呈现天然有机质中<sup>1</sup>O<sub>2</sub>的浓度从内部疏水微区向外递减的趋势<sup>[28]</sup>。Grandbois也通过分子探针实验和模型推算研究了天然有机质内部<sup>1</sup>O<sub>2</sub>的不均一性分布<sup>[29]</sup>。由于疏水性有机化合物,如多氯联苯,一旦进入水体后绝大部分将富集于天然有机质内部的疏水性微区,因而更容易接触到高浓度的活性氧物质而发生降解反应。笔者在研究中采用了不同极性的分子探针进行研究,也证实了疏水微区内的高活性的自由基对多氯联苯的光解起着至关重要的作用<sup>[30-31]</sup>。由此可见,天然有机质内部疏水区间可以作为高活性的“微反应器”促进疏水性有机污染物的光转化,这同时也可能是水体环境中疏水性有机污染物自然消减的重要机制之一。

### 3 天然有机质的醌呼吸过程及其对环境污染物的影响

#### 3.1 天然有机质的醌呼吸过程

天然有机质很难被生物降解,曾被认为不参与微生物的代谢活动。然而Lovley等首次在《Nature》上报了金属还原地杆菌(*Geobacter metallireducens*)能以腐殖质及其模式物蒽醌-2,6-双磺酸钠(AQDS)为唯一的终端电子受体氧化有机物和氢,从中获得能量而支持自身的生长代谢<sup>[32]</sup>。之后的研究亦不断发现环境中存在类似的微生物,因而把厌氧条件下细菌通过将菌体细胞膜上的

电子传递给腐殖质,形成跨膜质子浓度梯度,产生能量而支持自身的生长代谢的代谢类型称为腐殖质呼吸<sup>[33]</sup>。

通过电子自旋共振光谱和核磁共振等技术,天然有机质中的醌类结构已被确认为腐殖质呼吸中电子传递的关键介质,因而腐殖质呼吸又称为醌呼吸<sup>[34]</sup>。由于天然有机质结构的复杂,为了简化研究体系,在醌呼吸的相关研究中常用含有醌结构的小分子如胡桃醌(JQ)、苯醌(BQ)、萘醌(NQ)、羟基萘醌(LQ)、蒽醌双磺酸盐(AQDS)及蒽醌二羧酸盐(AQC)等代替复杂的腐殖质,其中最常用的模型物是AQDS。AQDS已被公认为腐殖酸电子中介体的相似物,能以类似于腐殖质的方式刺激微生物还原三价铁,并且AQDS的还原产物AH<sub>2</sub>QDS在中性条件下呈橙黄色,容易辨别,也可在450 nm处测吸光度进行定量<sup>[35]</sup>。由于大量醌类结构的存在,天然有机质成为一种普遍存在的天然氧化还原中间体。不同种类的腐殖质醌呼吸的速率差异很大,研究表明腐殖酸(HA)溶解性较好,醌含量较高,更易被微生物还原<sup>[36]</sup>。此外可以通过电化学方法对不同来源的天然有机质的氧化还原特性进行评价<sup>[37]</sup>。

目前已从多种环境介质如砂质和富含有机质的沉积物、受污染的土壤及污水处理厂好氧和厌氧污泥中发现了腐殖质还原菌。这些腐殖质还原菌种类繁多,包括地杆菌(如*Geobacter* spp.)<sup>[32,38]</sup>、希瓦氏菌(如*Shewanella cinica* D14)<sup>[39]</sup>、脱亚硫酸菌(如*Desulfitobacterium* PCE1)<sup>[40]</sup>、发酵细菌(如*Propionibacterium freudenreichii*)<sup>[41]</sup>、产甲烷菌(如*Methanococcus voltaei*)<sup>[42]</sup>等。醌呼吸是自然界普遍存在的现象,且与其它微生物过程如硫酸盐还原、产甲烷等生命活动相比,具有一定的优势<sup>[43]</sup>。

微生物的醌呼吸作用是厌氧环境中电子转移的重要途径之一。腐殖质还原菌从环境中的有机物获得电子转移给腐殖质,还原态的腐殖质又可将电子转移给环境中的其他物质。在这个过程中,微生物利用醌呼吸氧化小分子有机物,使之转化为二氧化碳<sup>[43]</sup>,对有机碳矿化的贡献量甚至超过了其他的呼吸方式,对全球碳循环起着一定的作用。醌呼吸作用产生的还原态腐殖质可以作为电子供体被反硝化菌和脱氮菌利用进行反硝化作用和生物脱氮<sup>[44]</sup>,进而对氮素的全球循环产生影响。沉积物中铁锰氧化物常以不溶态存在,很难被微生物直接利用,而还原态的腐殖质可以将电子转移给这些固态的金属氧化物,使之还原而溶解<sup>[45]</sup>,这对金属元素的地球化学循环有着十分重要的意义。当醌呼吸产生的电子传递给环境污染物,将影响它们的迁移转

化与生物效应<sup>[46]</sup>。此外，醌呼吸产生的电子还可传递给电极，构建微生物燃料电池<sup>[47]</sup>。天然有机质作为氧化还原介质（或电子穿梭体）介导电子在有机生命体与无机物质之间的传递，联接了生物过程与非生物过程，具有重要的生态学意义。

### 3.2 天然有机质的醌呼吸作用对环境污染物转化的影响

醌呼吸作用除了能还原 Fe(III)、Mn(IV)，促进铁锰矿物的溶解，还能促进 Cr(VI)、U(VI)和 Hg(II) 等有毒金属的还原。Lovley 发现 Hg(II)通过腐殖质呼吸作用可以转化为易挥发的 Hg(0)<sup>[48]</sup>。Gu 和 Chen 在腐败希瓦氏菌 *Shewanella putrefaciens* CN32 还原 Cr(VI)、U(VI)的体系中加入少量的腐殖质，发现 Cr(VI)的还原速率提高了 4 倍，U(VI)的还原速率提高了将近 10 倍<sup>[49]</sup>。醌呼吸作用可能是这些有毒金属在环境中进行生物脱毒的一种重要机制。

Bradley 等采用 <sup>14</sup>C 标记法首次发现微生物可以利用环境污染物 1,2-二氯乙烯和氯乙烯进行醌呼吸，将其矿化成了二氧化碳<sup>[50]</sup>。苯酚、甲苯也能通过醌呼吸作用得到降解<sup>[40]</sup>。此外，AQDS 和腐殖质能通过电子穿梭机制促进四氯化碳及 2,4-二氯苯氧乙酸等含氯有机物的脱氯转化<sup>[51-52]</sup>，Bhushan 等研究发现 AQDS 和腐殖酸都能通过电子穿梭机制促进微生物对三硝基苯甲酰胺的厌氧降解<sup>[53]</sup>，在偶氮染料废水的生物处理体系中加入适量的 AQDS 可以显著促进染料的脱色<sup>[54]</sup>。由此可见，天然有机质的醌呼吸作用能促进污染物的去除，是有机污染物在环境中消减的重要机制，同时该机制在污水处理与环境修复中也将可能得到很好的应用。

## 4 研究展望

天然有机质的光化学过程与醌呼吸过程是其重要的生态过程，对生态系统中营养元素及矿物元素的物质循环起着十分重要的作用。而这些过程同时可能会与共存污染物的环境转化过程相耦合，其中天然有机质在光化学过程中作为“高活性反应微区”以及在醌呼吸过程中作为“电子穿梭体”对环境污染物的转化所起的作用不可忽视。

天然有机质介导环境污染物的环境转化极可能是天然有机质影响污染物环境行为及生物效应的重要机制之一，也是污染物在天然环境中消减与解毒的重要途径。因此在研究天然环境中污染物的环境转化时，尤其是疏水性有机污染物，应考虑天然有机质的光化学过程与醌呼吸过程对其的影响，将有助于我们系统深入地理解污染物的环境行为与生物效应。今后应加强对天然有机质介导环境污染物转化的机制的研究，明确该机制在污染物自然消减过程中的作用大小。由于天然有机质的结构复

杂，来源不同，因而目前的研究结果差异性很大。而且天然有机质内部的空间异质性的影响尚未明晰，需要借助于原子力显微镜、透射电镜、动态光散射粒径测量、高效尺寸排阻色谱法、荧光光谱等先进的技术以更清楚地揭示天然有机质的光化学过程与醌呼吸过程对污染物环境转化影响的微观机制。另外，可基于此机制发展一些如有机质含量丰富的湿地系统等环境污染控制与修复技术。

### 参考文献：

- [1] CHEFETZ B, HADAR Y, CHEN Y. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid waste: Properties and significance [J]. Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica, 1998, 26: 172-179.
- [2] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. Limnology and Oceanography, 46(1): 2001, 38-48.
- [3] STEINBERG C E W, KAMARA S, PROKHOTSKAYA V Y, et al. Dissolved humic substances - ecological driving forces from the individual to the ecosystem level [J]. Freshwater Biology, 2006, 51: 1189-1210.
- [4] FU P, WU F, LIU C, et al. Spectroscopic characterization and molecular weight distribution of dissolved organic matter in sediment porewaters from Lake Erhai, Southwest China [J]. Biogeochemistry, 2006, 81: 179-189.
- [5] GALVEZ F, DONINI A, PLAYLE R C, et al. A Matter of potential concern: natural organic matter alters the electrical properties of fish gills [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42: 9385-9390.
- [6] 吴丰昌, 王立英, 黎文, 等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性[J]. 湖泊科学, 2008, 20(1): 1-12.
- [7] AKKANEN J, KUKKONEN J V K. Measuring the bioavailability of two hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22: 518-524.
- [8] 凌婉婷, 徐建明, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(2): 326-330.
- [9] LAOR Y, REBHUN M. Evidence for nonlinear binding of PAHs to dissolved humic acids [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 955-961.
- [10] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] KULOVAARA M, CORIN N, BACKLUND P, et al. Impact of UV 254-radiation on aquatic humic substances [J]. Chemosphere, 1996, 33: 783-790.
- [12] COSTA M, LISS P S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for HgO air sea fluxes [J]. Marine Chemistry, 1999, 68: 87-95.
- [13] VAUGHAN P P, BLOUGH N V. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 2947-2953.
- [14] JEZIERSKI A, CZECHOWSKI F, JERZYKIEWICZ M, et al. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in humic acids from compost, soil, peat and brown coal [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2000, 56: 379-385.

- [15] CORY R M, COTNER J B, MCNEILL K. Quantifying interactions between singlet oxygen and aquatic fulvic acids [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 718-723.
- [16] ZEPP R G, SCHLOTZHAUER P F, SINK R M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances [J]. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19: 74-81.
- [17] VIALMON D, RICHARD C, BAGLIO D, et al. Phototransformation of 4-chloro-2-methylphenol in water: influence of humic substances on the reaction [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 119: 39-45.
- [18] AGUER J P, RICHARD C. Influence of the excitation wavelength on the photoinductive properties of humic substances [J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 2293-2301.
- [19] ZHAN M, YANG X, XIAN Q, et al. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 378-386.
- [20] RICHARD C, CANONICA S. Aquatic phototransformation of organic contaminants induced by coloured dissolved natural organic matter [J]. *Handbook of Environmental Chemistry*, 2005, 2m: 299-323.
- [21] QU X, CHEN S, QUAN X, et al. Photoinductive activity of humic acid fractions with the presence of Fe(III): The role of aromaticity and oxygen groups involved in fractions [J]. *Chemosphere*, 2008, 72: 925-931.
- [22] KOCHANY J, MAGUIRE R J. Sunlight photodegradation of metolachlor in water [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1994, 42: 406-412.
- [23] BACHMAN J, PATTERSON H H. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: kinetics and the influence of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 874-881.
- [24] CHU W, CHAN K H, KWAN C Y, et al. Acceleration and quenching of the photolysis of PCB in the presence of surfactant and humic materials [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 9211-9216.
- [25] VILLAVERDE J, MAQUEDA C, UNDABEYTIA T, et al. Effect of various cyclodextrins on photodegradation of a hydrophobic herbicide in aqueous suspensions of different soil colloidal components [J]. *Chemosphere*, 2007, 69: 575-584.
- [26] WENK J, VON GUNTEN U, CANONICA S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45: 1334-1340.
- [27] Stumm W. *Aquatic Chemical Kinetics* [M]. Wiley New York, 1990: 43-70.
- [28] LATCH D E, MCNEILL K. Microheterogeneity of singlet oxygen distributions in irradiated humic acid solutions [J]. *Science*, 2006, 311: 1743-1747.
- [29] GRANDBOIS M, LATCH D E, MCNEILL K. Microheterogeneous concentrations of singlet oxygen in natural organic matter isolate solutions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 9184-9190.
- [30] CHEN L, SHEN C, ZHOU M, et al. Accelerated photo-transformation of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB 153) by dissolved organic matter [J]. *Environmental Science Pollution and Research*, 2013, 20: 1842-1848.
- [31] CHEN L, TANG X, SHEN C, et al. Photosensitized degradation of 2,4',5-trichlorobiphenyl (PCB 31) by dissolved organic matter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201/202: 1-6.
- [32] 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.
- [33] LOVLEY D R, FRAGA J L, BLUNT-HARRIS E L, et al. Humic substances as a mediator formicrobially catalyzed metal reduction [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 1998, 26: 152-157.
- [34] LU X Q, JOHNSON W D, HOOK J. Reaction of vanadate with aquatic humic substances: an ESR and 51V NMR study [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2257-2263.
- [35] 武春媛, 李芳柏, 周顺桂. 腐殖质呼吸作用及其生态学意义[J]. *生态学报*, 2009, 29(3): 1535-1542.
- [36] CHEN J, GU B H, ROYERB R A. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 307: 167-178.
- [37] AESCHBACHER M, SANDER M, SCHWARZENBACH P R. Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 87-93.
- [38] COATES J D, BHUPATHIRAJU V K, ACHENBACH L A, et al. *Geobacter hydrogenophilus*, *Geobacter chapellei* and *Geobacter grbicie*, three new strictly anaerobic dissimilatory Fe(III)-reducers [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2001, 51: 581-588.
- [39] 许政英, 郭俊, 钟小燕, 等. 一个降解染料的希瓦氏菌新种——中国希瓦氏菌[J]. *微生物学报*, 2004, 44(5): 561-566.
- [40] CERVANTES F J, DIJKSMA W. Anaerobic mineralization of toluene by enriched sediments with quinones and humus as terminal electron acceptors [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2001, 67: 4471-4478.
- [41] BEN M, SCHINK B, BRUNE A. Humic acid reduction by *Propionibacterium freudenreichii* and other fermentative bacteria [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1998, 64: 4507-4512.
- [42] BOND D R, LOVLEY D R. Reduction of Fe (III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinines [J]. *Environmental Microbiology*, 2002, 4: 115-124.
- [43] CERVANTES F J, VAN DER VELDE S, LETTINGA G, et al. Competition between methanogenesis and quinone respiration for ecologically important substrates in anaerobic consortia [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000, 34: 161-167.
- [44] LOVLEY D R, FRAGA H L, COATES J D, et al. Humics as an electron donor for anaerobic respiration[J]. *Environmental Microbiology*, 1999, 1: 89-98.
- [45] NEWMAN D K. Microbiology-how bacteria respire minerals [J]. *Science*, 2001, 292: 1312-1313.
- [46] BORCH T, KRETZSCHMAR R, KAPPLER A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 15-23.
- [47] THRASH J C, COATES J D. Review: direct and indirect electrical stimulation of microbial metabolism [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 3921-3931.
- [48] LOVLEY D R. Dissimilatory metal reduction [J]. *Annual Review of Microbiology*, 1993, 47: 263-290.
- [49] GU B, CHEN J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2003, 63: 3575-3582.

- [50] BRADLEY P M, CHAPELLE F H, LOVELY D R. Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64: 3102-3105.
- [51] CERVANTES F J, VU-THI-THU L, LETTINGA G, et al. Quinone respiration improves dechlorination of carbon tetrachloride by anaerobic sludge [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, 64: 702-711.
- [52] 王弋博, 武春媛, 周顺桂. 腐殖质在 *Comamonas koreensis* CY01 介导的 2, 4 -二氯苯氧乙酸还原脱氯过程中的作用[J]. *草业学报*, 20(1): 248-252.
- [53] BHUSHAN B, HALASZ A, HAWARI J. Effect of iron(III) humic acids and anthraquinone 2, 6-disulfonate on biodegradation of cyclic nitramines by *Clostridium* sp. EDB2 [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2006, 100: 555-563.
- [54] XU Z C, HONG Y G, LUO W. The effects of the humic substances on Azoreduction by *Shewanella* spp. [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2006, 46: 591-597.

## Transformation of environmental pollutants mediated by natural organic matter

CHEN Lei, SHEN Chaofeng, WANG Zheng, CAO Shiwei

1. College of Environmental& Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. School of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

**Abstract:** Natural organic matter participates in photochemical reactions and due to its structural features also in the quinone respiration process. These two environmental processes are important parts of the cycling process of nutrients and minerals in the ecosystem. It has long been concerned that there is also an impact of natural organic matter on environmental transformation processes of pollutants. However, the mechanisms involved are still not understood. In recent years, some researchers have found that there is a coupling between the conversion of pollutants with the natural organic photochemical process and quinone respiration process respectively. In this paper a systematic overview is given to summarize the current literature. The goal of this this paper is to clarify the impact of the photochemistry and quinone respiration processes of natural organic matter on the transformation of environmental pollutants with respect to the mechanisms possibly involved. It is emphasized that the natural organic matter acts as a 'reactive microreactor' in the photochemical process and as a 'electron shuttle' in the quinone respiration process. These two steps may play a key role in the transformation of environmental pollutants. As a conclusion the authors suggest that natural organic matter may be understood as a mediator in the transformation of environmental pollutants. In case of this mechanism natural organic matter has an extremely important role on the environmental behavior and biological effects of pollutants as well as on the attenuation and detoxification of pollutants in the natural environment. The authors suggest that mechanistic studies on the transformation of environmental pollutants mediated by natural organic matter should be strengthened in the future in order to clarify its importance in the natural attenuation of pollutants. Moreover, technologies for pollution control and remediation based on this mechanism, such as wetland systems rich in organic matter, could be developed.

**Key words:** natural organic matter; reactive species; electron shuttle; organic pollutants; environmental transformation