

外源物质对水稻土铁还原的影响*

曲东¹, 谭中欣¹, 王保莉², 贺江舟¹

(1 西北农林科技大学 资源环境学院; 2 生命科学学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘要] 在厌氧恒温培养条件下, 测定了添加 EDTA、黄腐酸及醋酸盐对 4 种不同水稻土中铁还原的影响, 为了探讨不同土壤中微生物对铁的还原能力, 以添加人工合成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为对比。结果表明, 添加黄腐酸及醋酸盐对铁还原的影响在不同水稻土中表现不同, 其中吉林和广东水稻土的变化明显, 并且醋酸盐的作用大于黄腐酸; 四川和江西水稻土添加黄腐酸及醋酸盐后铁还原量与对照没有显著差异。添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在吉林水稻土中能够引起铁还原的滞后现象, 但最终的铁还原量与四川及江西水稻土相似, 都较对照有明显的增加。在 25 °C 条件下培养, 不同土壤中易还原氧化铁的数量不同, 表现为吉林水稻土 > 四川水稻土 > 广东水稻土 > 江西水稻土, 其中广东水稻土中具有很大的铁还原潜力。

[关键词] 水稻土; 铁还原; 有机络合剂; 黄腐酸; 醋酸盐

[中图分类号] S153.61

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)04-0006-05

Fe(III) 作为有效的电子受体, 可以影响土壤中的碳、硫循环, 改变土壤氧化还原状况, 抑制水稻田甲烷的产生^[1-3]。同时, 由于铁的溶解及再沉淀, 也将导致土壤中磷、钾、硅及某些重金属元素有效性的改变。所以, 研究水稻土中铁还原过程对于土壤有机质的转化、重金属毒性及 P, K, Si 等营养元素的有效性具有重要的理论和实践意义。水稻土中的铁还原是微生物介导的生物还原过程这一事实已被证实, 并且外加碳源物质对铁的异化还原有显著的影响^[4]。Lovley 等^[5]提出, Fe(III) 螯合剂或电子穿梭物质能够有效地刺激异化铁还原, 并使得一些难分解的有机物的氧化加剧。例如采用 ETA (Nitriilotricacetic acid) 及 EDTA 作为 Fe(III) 螯合剂, 由于 Fe(III) 还原的加速, 使苯的氧化也能迅速进行; 同样, 向来自石油污染的含水土沉积物中添加腐殖酸比添加合成的 Fe(III) 螯合剂具有更明显的刺激苯降解的作用^[6,7]。对这种现象的机理可解释为: 腐殖酸在铁还原菌、铁氧化物及有机物之间可以非生物性地转移电子给 Fe(III) 氧化物, 使 Fe(III) 还原为 Fe(II)。由于腐殖酸所具有的这种电子穿梭功能, 克服了铁还原菌和铁氧化物之间必须物理性接触的限制条件, 导致铁还原加速。乙酸盐不仅是有机物厌氧发酵的重要产物, 而且也是铁还原的重要电子供体, 利用乙酸的铁还原的自由能远低于利用氢的

铁还原^[8]。因此, 深入探讨 Fe(III) 螯合剂、电子穿梭物质及醋酸盐对不同水稻土中铁还原的影响, 对于认识厌氧铁还原的特征和污染物的降解机理具有重要的理论和实际意义。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别为吉林水稻土(用 JL 表示), 采集于吉林市丰满区前二道乡; 四川水稻土(用 SC 表示), 采集于四川省邛崃市回龙镇; 江西水稻土(用 JX 表示), 采集于江西省安福县竹江乡; 广东高铁土壤(用 GD 表示), 采集于广东省雷州半岛。土壤有机质含量分别为 41.2, 48.9, 23.9 和 5.69 g/kg; pH 值为 4.85, 7.34, 4.84 和 4.99; 全铁含量分别为 34.8, 34.2, 19.5 和 83.3 g/kg; 无定型铁含量分别为 4.94, 3.08, 1.94 和 0.753 g/kg; 游离铁含量分别为 10.1, 11.7, 6.48 和 64.3 g/kg。土样经过风干, 磨细, 过 0.25 mm 土壤筛。

1.2 试验方案及培养测定方法

试验以添加人工合成氧化铁与不加氧化铁作为对比, 分别设置对照和添加 EDTA、黄腐酸、醋酸钠等 8 个处理, 分别为加铁对照(Fe-CK)、加铁+EDTA(Fe-EDTA)、加铁+黄腐酸(Fe-FA)、加铁+

* [收稿日期] 2002-09-30

[基金项目] 国家自然科学基金项目(40141005, 40271067); 陕西省自然科学基金项目(2000SM11)

[作者简介] 曲东(1960-), 男, 河南陕县人, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: dongqu@nw.suaf.edu.cn

醋酸钠(Fe-Ac^-)、不加铁对照(CK)、不加铁+EDTA(EDTA)、不加铁+黄腐酸(FA)、不加铁+醋酸钠(Ac^-)。称取过0.25 mm筛的风干土3 000.0 g若干份,分别置于容积为10 mL的血清瓶内,加铁处理分别添加质量浓度为17.89 g/L的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬液1 mL;添加EDTA及醋酸钠处理为300 mmol/L溶液各1 mL;添加黄腐酸处理为稀释300倍的商品黄腐酸溶液1 mL(商品黄腐酸溶液中有机碳含量为80 g/kg,由陕西省黄腐酸科技开发有限公司提供)。按液土质量比为1:1补加去离子水,然后充氮气除去瓶内氧气,盖上胶塞,加铝盖密封,于25℃下恒温培养。定期采样,测定亚铁和总铁浓度。每次取出不同处理各1瓶,将土壤悬液摇匀,用0.4 mL的自动加样器吸取土壤悬液3份,分别置于含4.6 mL浸提液的带盖聚乙烯管中,分别在加样前后称重,以确定所采集土壤悬液的重量,计算干土重。浸提液为0.5 mol/L盐酸溶液,室温浸提24 h后,用一次性注射器将浸提液吸出,用孔径为0.22 μm

的滤膜过滤,收集滤液,用于测定亚铁和总铁浓度^[9]。亚铁的测定采用邻菲罗啉比色法,可浸提总铁的测定采用原子吸收分光光度法, $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度由差减法计算。

2 结果与讨论

2.1 添加不同络合剂及有机酸对吉林水稻土中铁还原的影响

在吉林水稻土中,添加不同有机物处理对土壤中 $\text{Fe}(\text{II})$ 产生和 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原的影响见图1所示。在不加铁处理中,添加黄腐酸及醋酸盐处理与对照没有明显的差别,而添加EDTA则显著“抑制”铁还原。添加氧化铁后,不同有机物对土壤中铁还原的影响有明显差异。添加醋酸盐对铁还原的促进作用最大,其次是黄腐酸,EDTA处理在总体上仍然表现出“抑制”铁还原的作用,但其铁还原量却明显大于不加铁处理。

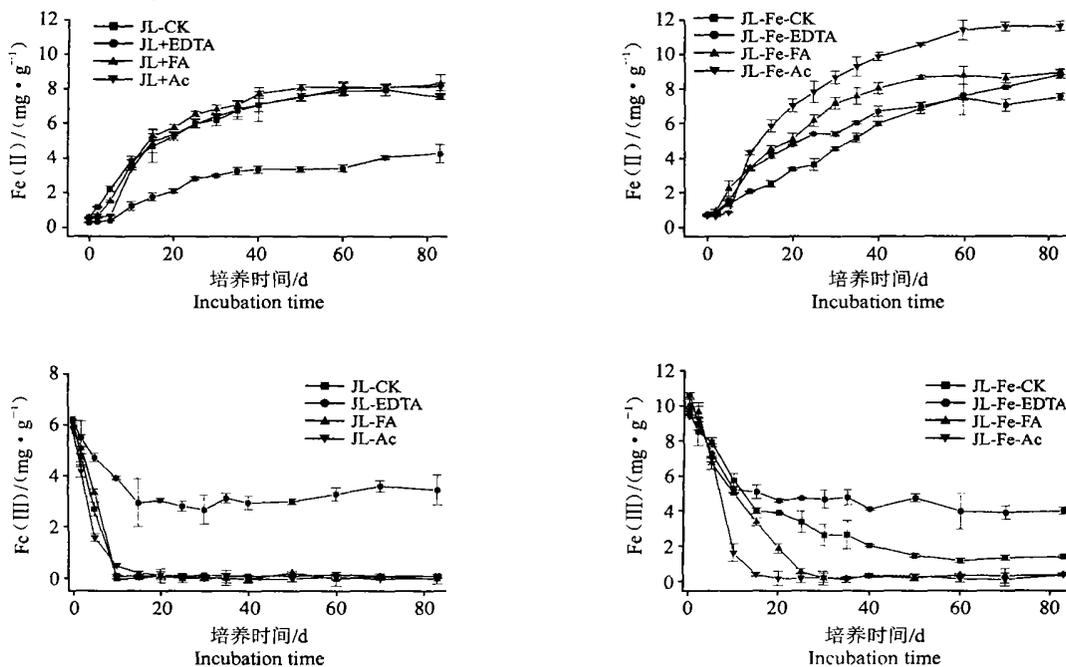


图1 添加EDTA、黄腐酸、醋酸钠和氧化铁对吉林水稻土悬液中铁还原的影响

Fig. 1 The effect of EDTA, fulvic acid, acetate and ferrihydrite addition on iron reduction in Jilin paddy slurries

添加氧化铁的对照处理中,铁还原表现出明显的滞后现象。尽管铁还原量增加较慢,但其变化趋势表现为直线增长,培养60 d后的铁还原水平可超过不加铁处理。添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 后土壤铁还原的滞后现象也曾在意大利水稻土中发现,其原因可能是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对土壤中 SO_4^{2-} 和其他阴离子的吸附性增

大,导致表面吸附的 SO_4^{2-} 产生竞争还原,而使 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原滞后^[13]。

添加EDTA导致的铁还原“抑制”现象可能有多方面原因。由理论上推测,添加EDTA应当有利于土壤中 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合溶解,并促进铁还原。追究产生这一矛盾结果的原因,可能是由于EDTA与邻

菲罗啉显色剂竞争络合亚铁离子, 严重干扰了亚铁的测定。由添加铁的处理看出, 当铁相对过量时, EDTA 处理的铁还原亦能迅速增加, 表明 EDTA 并非真正意义上的“抑制”铁还原。

厌氧条件下铁还原中涉及到的微生物主要是古生菌, 乙酸是其菌能够利用的主要碳源。在铁相对过量时, 利用乙酸的铁还原能力显著增加, 所以添加醋酸钠对铁还原有明显的促进作用。黄腐酸既是有机络合剂又能充当电子穿梭物质, 所以在添加铁处理中表现出明显的促进铁还原的作用。对于在不加铁处理中添加黄腐酸和醋酸钠的作用不明显的解释, 可能是由于土壤中易还原铁数量有限所致。

2.2 添加不同络合剂及有机酸对四川和江西水稻土中铁还原的影响

四川和江西水稻土中铁还原状况如图 2 和图 3 所示。总体上看, 这 2 种水稻土中铁的厌氧还原特征非常相似。由于土壤中易还原铁数量的差异, 铁还原量及达到基本稳定的时间有所不同。添加铁氧化物后表现为铁还原量有明显的增加, 但无滞后现象, 说明这 2 种水稻土中的铁还原微生物具有很强的还原活性。无论加铁与否, 添加黄腐酸和醋酸钠处理的铁还原量都与对照没有明显的差别, 这与吉林水稻土有所不同。对这一现象目前还没有明确的解释, 但土壤微生物种类、活性和数量的差异是一个重要的原因。作者通过对土壤细菌总数和培养过程中乙酸产生量的测定发现, 四川和吉林水稻土中的总菌数

(DAPI 方法) 分别为每克土 9.43×10^8 和 5.28×10^8 , 培养 2 周时土壤溶液中乙酸浓度分别为 0.538 和 0.199 mmol/L , 表明 2 种水稻土中微生物还原活性将有很大差别。

与吉林水稻土相似, 添加 EDTA 处理的铁还原量在不加铁处理中有明显的降低, 而加铁后其铁还原量迅速增大, 并与其他处理接近。

2.3 添加不同络合剂及有机酸对广东水稻土中铁还原的影响

广东水稻土中不同处理的铁还原状况如图 4 所示。广东水稻土中铁还原的特点是: 在厌氧培养 10 d 后铁还原量才迅速增加, 不同处理间的差异十分明显。由于广东土壤中游离铁的数量较大, 因而存在很大的铁还原潜力。另外, 广东水稻土中有机质的含量相对较低, 所以添加醋酸钠和黄腐酸将迅速促进铁的还原。添加 EDTA 后, 由于广东水稻土中无定形铁的数量很低, EDTA 络合竞争的影响使得测定出的铁还原量极少, 而添加氧化铁后, 加入的 Fe(III) 使 EDTA 的络合能力趋于饱和, 所以铁还原量与对照接近, 并在 60 d 后逐渐超过对照。由 Fe(III) 曲线可见, 广东水稻土中用 0.5 mol/L 盐酸浸提出的 Fe(III) 数量是很少的, 添加的铁能够很好的被还原。广东水稻土中铁还原主要源于非溶解性的铁, 所以, 增加微生物的还原活性、添加有机络合剂及增加电子供体都是提高铁还原的有效途径。

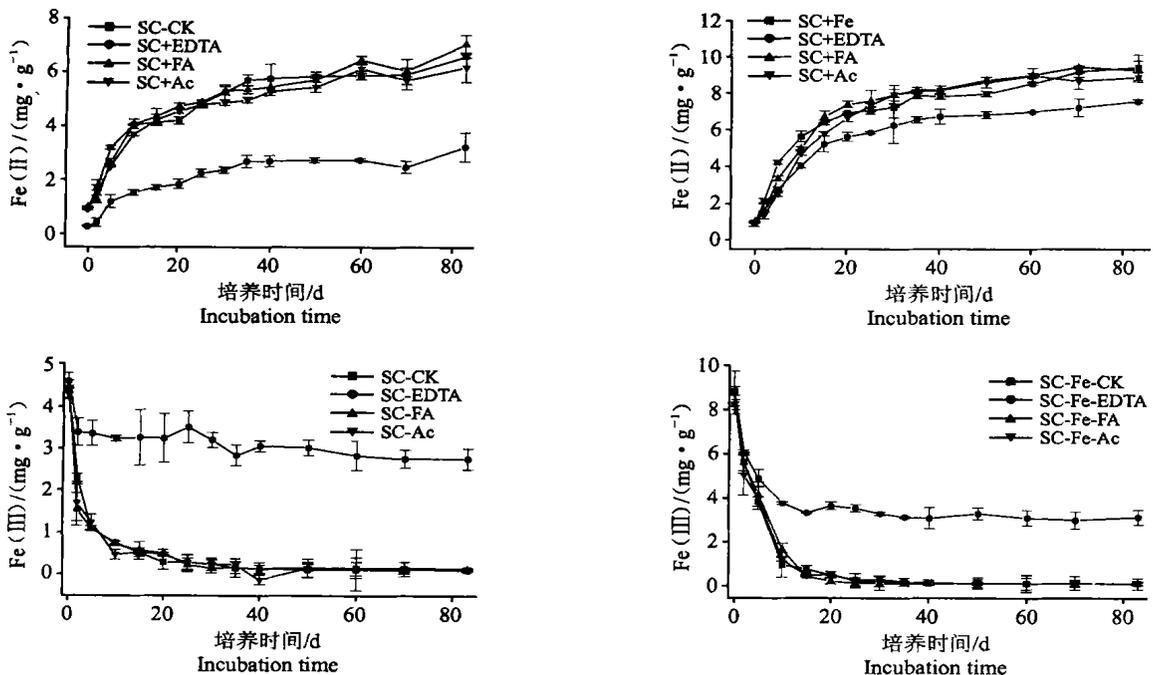


图 2 添加 EDTA、黄腐酸、乙酸盐和氧化铁对四川水稻土悬液中铁还原的影响

Fig. 2 The effect of EDTA, fulvic acid, acetate and ferrihydrite addition on iron reduction in Sichuan paddy slurries

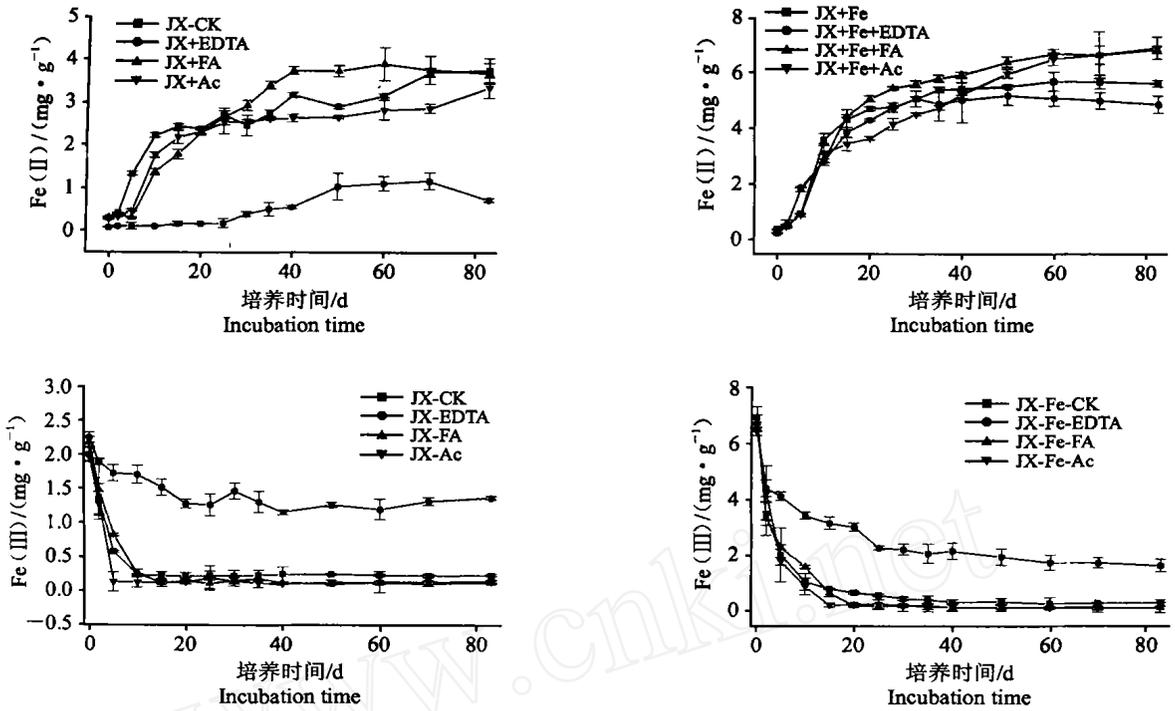


图 3 添加 EDTA、黄腐酸、乙酸盐和氧化铁对江西水稻土悬液中铁还原的影响

Fig. 3 The effect of EDTA, fulvic acid, acetate and ferrihydrite addition on iron reduction in Jiangxi paddy slurries

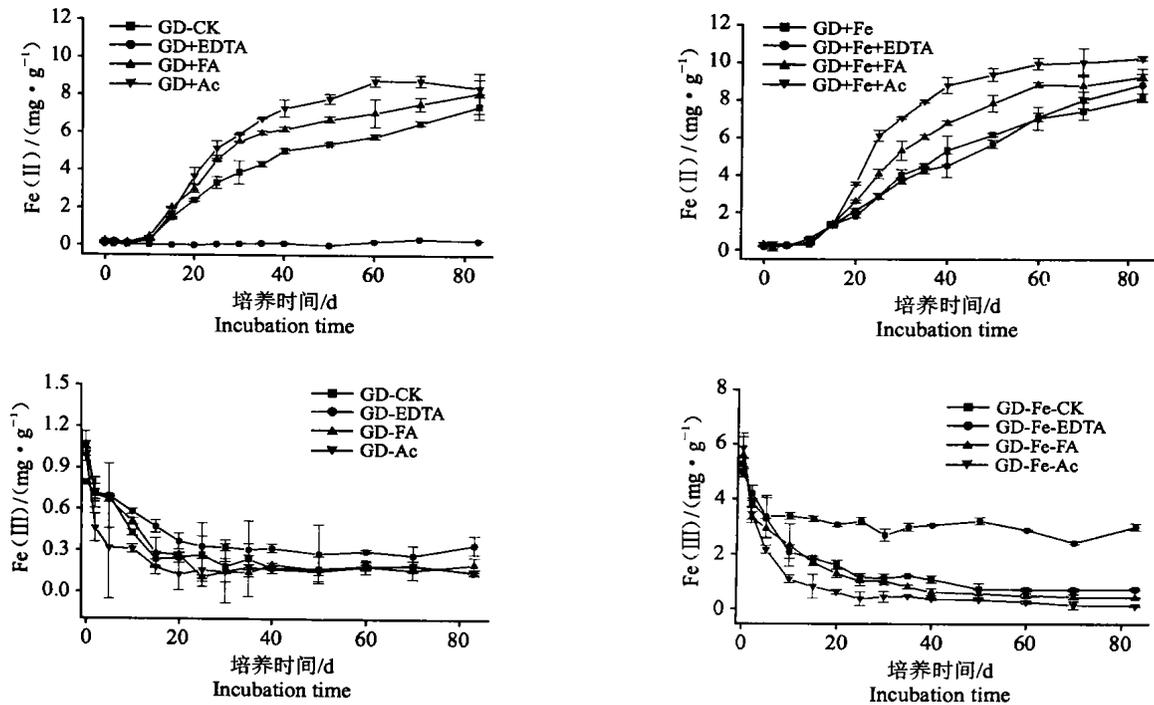


图 4 添加 EDTA、黄腐酸、乙酸盐和氧化铁对广东水稻土悬液中铁还原的影响

Fig. 4 The effect of EDTA, fulvic acid, acetate and ferrihydrite addition on iron reduction in Guangdong paddy slurries

3 小 结

不同水稻土中由于铁的存在形态不同, 其微生物

还原能力有所差异。吉林水稻土中铁的还原潜力最大, 其次为四川水稻土和广东水稻土, 江西水稻土的铁还原量最低。添加醋酸钠和黄腐酸对吉林和广

东水稻土中铁还原的促进作用较大,而对四川和江西水稻土的作用不明显,其影响的内在原因与土壤有机质的性质、微生物的还原能力及易还原铁的数量有关。由于醋酸盐可作为铁还原的有效电子供体,

所以对铁还原的促进作用最大。添加 EDTA 对铁还原的影响在本试验中难以评价,因为 EDTA 作为一种强络合剂对 Fe(II)的显色测定具有非常严重的干扰。

[参考文献]

- [1] Liesack W, Schnell S, Peter N. Microbiology of flooded rice paddies[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2000, 24: 625- 645
- [2] 曲 东, Schnell S. 外源氧化铁对水稻土甲烷形成的抑制[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 65- 69
- [3] Jackel U, Schnell S. Suppression of methane emission from rice paddies by ferric iron fertilization[J]. Soil Biochemistry, 2000, 32: 1811- 1814
- [4] Lovley D R. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1997, 20: 305- 313
- [5] Lovley D R, Woodward J C, Chapelle F H. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands[J]. Nature, 1994, 370: 128- 131.
- [6] Lovley D R, Woodward J C, Chapelle F H. Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms[J]. Appl Environ Microbiol, 1996, 62: 288- 291.
- [7] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as electron acceptors of microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382: 445- 448
- [8] Lovley D R, Phillips E J, Caccavo F J. Acetate oxidation by dissimilatory Fe(III) reducers[J]. Appl Environ Microbiol, 1992, 58(9): 3205- 3208
- [9] Schnell S, Ratering S. Simultaneous determination of iron(III), iron(II), and manganese(II) in Environmental Samples by Ion Chromatography[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 1530- 1537.

Effect of EDTA, fulvic acid and acetate addition on microbial iron reduction in paddy soils

QU Dong¹, TAN Zhong-xin¹, WANG Bao-li², HE Jang-zhou¹

(College of Resources and Environmental Science, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Under the anaerobic condition, the influence of EDTA, fulvic acid and acetate that were added into four different paddy soils on iron reductions were determined, in order to discuss the ability of microbial iron reduction in the different soil, the addition of artificial Fe(OH)₃ is used as the contrast. The results suggested that the addition of fulvic acid and sodium acetate gave rise to the influence of iron reduction, which was reflected differently in the different soil. The change of Jilin and Guangdong soil was very obvious and the function of acetate was more than that of fulvic acid. At the same time in the Sichuan and Jiangxi soil the addition of fulvic acid and acetate gave rise to the influence of iron reduction, which was not different to the contrast. The addition of Fe(OH)₃ into Jilin soil could give rise to the hysteresis of iron reduction, but at last its quantity of iron reduction, compared with the contrast, was increased obviously, which was similar to that of Sichuan and Jiangxi soil. Under the 25 °C incubation, in the different soil the quantity of ferric oxide which could be easily deoxidized, was different, which showed that the Jilin soil is the most, the Sichuan soil is the second, the Guangdong soil is the third, and the Jiangxi soil is the least. The Guangdong soil had a very strong potential ability of iron reduction.

Key words: paddy soil; iron reduction; EDTA; fulvic acid; acetate