

添加铬、铁及葡萄糖对土壤中 异化铁还原的影响^{*}

曲 东, 毛 晖, 曾 辰

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 采用水稻土为供试土壤, 通过添加氧化铁、铬酸盐和葡萄糖的模拟试验, 在厌氧培养条件下测定了土壤中可浸提态的亚铁和铬(VI)浓度的变化, 探讨了有机碳源及Cr(VI)、Fe对厌氧条件下水稻土中微生物铁还原的影响及Fe(III)和Cr(VI)还原的竞争关系。结果表明, 添加碳源和氧化铁后, 能有效促进厌氧条件下水稻土中铁的异化还原过程, 显著减小土壤中铬(VI)浓度; 添加Cr(VI), 将导致土壤中Fe还原滞后; 厌氧水稻土中Fe(III)和Cr(VI)的竞争还原机制为, 有机电子供体导致氧化铁发生微生物还原, 产生的Fe(II)引起土壤中Cr(VI)的化学还原。

[关键词] 水稻土; 铁还原; 铬; 葡萄糖

[中图分类号] S153.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2004)10-0043-04

异化铁(III)还原作用是一种微生物代谢, 该过程使有机或无机的电子供体以Fe(III)作为终端电子受体而被氧化, 使Fe(III)还原为Fe(II)。这种微生物呼吸形式是水中沉积物、渍水土壤和水生植物中最具有地球化学意义的过程之一^[1,2]。然而直到最近10年, 异化铁还原的重要性才逐渐为人们所认识^[3,4]。

水稻土作为氧化还原的一种研究模式一直受到人们的重视, 并且其中铁的氧化还原占有重要地位。土壤中铁的还原作用在很大程度上受细菌的影响, 在通常条件下, 土壤氧化铁以微生物还原方式为主^[3,5-7]。因此, Fe(III)作为电子受体, 其还原过程对促进环境中有机物及变价重金属的降解具有非常重要的意义。

铬在自然环境中通常以稳定的Cr(III)及Cr(VI)价态存在。一般认为, 三价铬的毒性较低, 而六价铬的毒性较大。来自于冶炼、电镀、油漆、制革、化工及纺织等工业的废水、废气、废渣排放和化肥施用造成的铬污染, 已成为当前农田土壤和水体的重要污染源。

在厌氧水稻土中, 由于氧化还原电位的降低, Fe(III)及Cr(VI)都可以被还原为低价态, 但在土壤中的还原顺序和还原机制尚不清楚^[8]。为了摸清是

微生物直接还原Cr(VI), 还是Fe(III)还原产生的Fe(II)对Cr(VI)还原起主导作用, 本研究通过添加易还原氧化铁、铬酸盐及葡萄糖, 对厌氧条件下土壤铁还原与铬还原的竞争关系进行探讨。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试水稻土采于四川省邛崃市回龙镇柏杨村。土样风干后磨细, 过0.25 mm土壤筛备用。土壤有机质含量为48.9 g/kg, pH值为7.34, 全铁含量为34.2 g/kg, 游离铁含量为11.7 g/kg。

1.2 试验方法

称取过0.25 mm筛的风干土3 000.0 g, 置于容积为7 mL的玻璃瓶内, 分别设置添加葡萄糖(Glu)、铬酸盐(Cr)、氧化铁(Fe)及去离子水(CK)处理。所加氧化铁为含铁17.89 g/L的Fe(OH)₃悬液(人工合成^[9]), 铬酸盐为300 mg/L(按Cr计)的K₂CrO₄溶液, 葡萄糖溶液浓度为300 mmol/L。每个处理重复14瓶, 按液土质量比为1:1补加去离子水, 然后充氮气约5 min, 用以除去瓶内氧气, 随即盖上胶塞, 并加铝盖密封, 置于30℃的恒温箱中培养。具体试验方案设置见表1。

^{*} [收稿日期] 2003-08-29

[基金项目] 国家自然科学基金项目(40141005, 40271067); 教育部博士学科点专项科研基金项目(20020712009)

[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

表 1 试验方案设置

Table 1 Experimental scheme

编号 No.	处理 Treatment	处理组成/mL Composition of treatment			
		H ₂ O	Fe(OH) ₃	Glu	Cr(VI)
1	CK	3			
2	+ Fe	2	1		
3	+ Fe+ Glu	1	1	1	
4	+ Cr	2			1
5	+ Fe+ Cr	1	1		1
6	+ Cr+ Glu	1		1	1
7	+ Fe+ Cr+ Glu		1	1	1

1.3 取样及测定方法

分别在培养 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40 d 后采样, 每次采样 1 瓶。采样前先将土壤悬液摇匀, 然后剔去铝盖, 打开胶塞, 用加样器取土壤悬液 0.4 mL, 置于带盖的含 4 mL 浸提液的聚乙烯管中。测定铁的浸提液为 0.5 mol/L 的盐酸, 于 30℃ 下浸提 24 h^[10]。测定铬的浸提液为去离子水, 浸提时间 1 h。浸提管在加样前后称重, 计算所加泥浆的质量。浸提后用一次性注射器将浸提液吸出, 用孔径为 0.22 μm 滤膜过滤, 收集滤液, 用于测定 Fe(II) 和 Cr(VI) 的浓度。Fe(II) 的测定采用邻菲咯啉比色法, Cr(VI) 测定采用 DPC 比色法^[11]。

2 结果与分析

2.1 添加氧化铁及 Cr(VI) 对土壤中 Fe(II) 还原的影响

添加易还原氧化铁及 Cr(VI) 对土壤中 Fe(II)

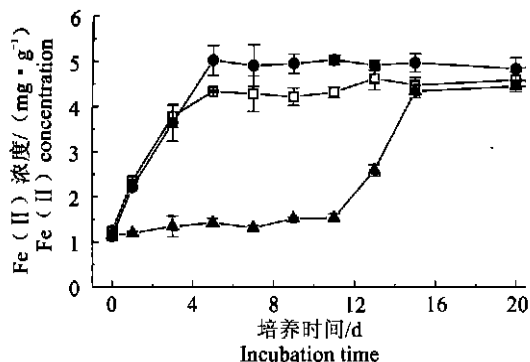


图 1 厌氧培养条件下添加氧化铁及 Cr(VI) 对土壤中 Fe(II) 浓度的影响
—□—, CK; —●—, +Fe; —▲—, +Cr

Fig. 1 The effect of adding ferrioxide and Cr(VI) on Fe(II) concentration in paddy slurries

2.3 添加氧化铁及葡萄糖对土壤中 Cr(VI) 还原的影响

添加氧化铁及葡萄糖对 Cr(VI) 浓度的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出, +Fe+Cr+Glu 的处理

浓度的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在对照及添加氧化铁处理中, 铁还原迅速, 在厌氧培养的 4~5 d 内, Fe(II) 浓度迅速增加并达到平衡。而添加 Cr(VI) 将引起土壤中 Fe(II) 还原显著滞后, 达到稳定值的时间由对照的 4 d 增加到 15 d 左右, 土壤中 Fe(II) 浓度在 11 d 前一直保持在与 0 d 接近的低浓度水平, 表明 Cr(VI) 的存在对土壤铁还原有强烈的“抑制”作用。

2.2 添加葡萄糖对土壤中 Fe(II) 还原的影响

由图 2 可见, 添加葡萄糖对土壤中 Fe(II) 产生有显著的促进作用。+Fe+Glu 处理中, 1 d 后铁还原就可达到稳定值, 比 +Fe 处理提前 4 d, 表明添加葡萄糖导致的土壤微生物活性增加, 可以加快铁还原进程。在 +Cr+Glu 处理中, 添加葡萄糖可使铁还原滞后时间由 +Cr 处理的 11 d 减少到 7 d, 表明有机碳源有效地促进了铁还原过程。

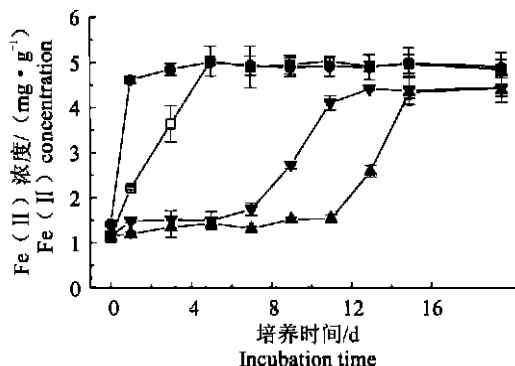


图 2 厌氧培养条件下添加葡萄糖对
不同处理中 Fe(II) 浓度的影响

—□—, +Fe; —●—, +Fe+Glu; —▲—, +Cr; —▼—, +Cr+Glu

Fig. 2 The effect of adding glucose on Fe(II) concentration in the different treatments

中铬还原最快, 3 d 内 Cr(VI) 浓度可达到最低值; +Cr 处理中铬还原最慢, Cr(VI) 约需要 10 d 才能被完全还原; +Fe+Cr 或 +Cr+Glu 处理中的铬还原速度居中, 均为 5 d 左右。以上 4 种处理的 Cr(VI) 还

原速率说明, 外加碳源和外源铁都能促进土壤中铬的还原, 且这 2 种因素有一定的加合关系。从图 3 中还可看出, 在加入外源铁的处理中, 铬的初始值均比对照低约 20 mg/kg, 这可能是由于加铁后 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的吸附作用所致。由于土壤中有有机质比较丰富, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与有机物形成了复杂的复合物, 这些复合物也可能将土壤中的铬包被起来, 从而降低了土壤

中铬的初始浓度, 但随着还原过程的进行, $\text{Cr}(\text{VI})$ 还是可以被充分地还原。

为了进一步说明 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原与铁还原的联系, 将与铬还原相对应的铁还原变化过程进行比对(图 4)。由图 3 和图 4 可见, 4 种处理均表现为: 当土壤中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度降低到最低时, $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度有明显增大, 表明土壤中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原优先于 $\text{Fe}(\text{II})$ 的生成。

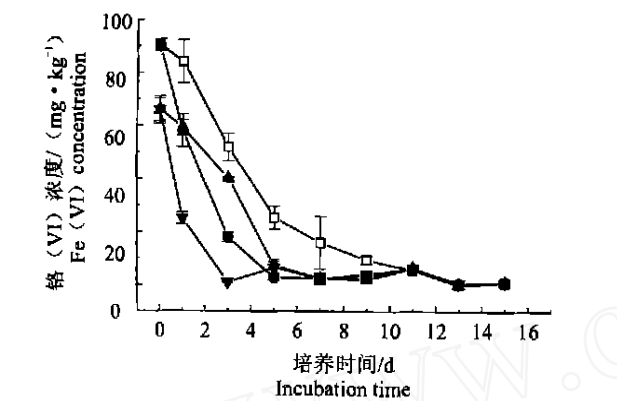


图 3 不同加铬处理中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度的变化
—□—, +Cr; —●—, +Cr+Glu;
—▲—, +Cr+Fe; —▼—, +Cr+Fe+Glu
Fig. 3 The variation of $\text{Cr}(\text{VI})$ concentration in different treatments with additional $\text{Cr}(\text{VI})$

土壤中铬还原结束时间和铁还原开始时间的比较见表 2。从表 2 可以看出, 铁还原开始时间比铬还原结束时间大约滞后 2 d。添加氧化铁处理可使铁还

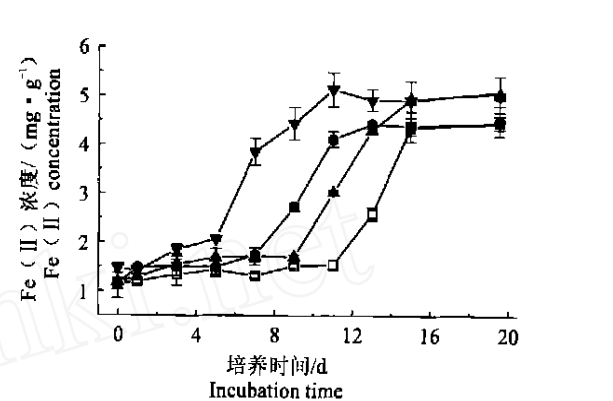


图 4 不同加铬处理中相应的 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度的变化
—□—, +Cr; —●—, +Cr+Glu;
—▲—, +Cr+Fe; —▼—, +Cr+Fe+Glu
Fig. 4 The variation of $\text{Fe}(\text{II})$ concentration in different treatments with additional $\text{Cr}(\text{VI})$

原提前 2 d, 而添加葡萄糖处理可提前 4 d。这一现象说明, 增加土壤微生物活性对铁还原更为重要。

表 2 土壤中铬还原结束时间与铁还原开始时间的比较

Table 2 Comparison of reduction time between $\text{Cr}(\text{VI})$ ending and $\text{Fe}(\text{II})$ starting in paddy slurries					
处理 Treatment	Cr 还原结束时间/d The ending time of $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction	Fe 还原开始时间/d The starting time of $\text{Fe}(\text{II})$ production	处理 Treatment	Cr 还原结束时间/d The ending time of $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction	Fe 还原开始时间/d The starting time of $\text{Fe}(\text{II})$ production
+ Cr	9	11	+ Cr+ Glu	5	7
+ Fe+ Cr	5	9	+ Fe+ Cr+ Glu	3	5

3 讨 论

在土壤中, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 均能作为电子受体被还原。本试验结果显示, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原表现上先于 $\text{Fe}(\text{III})$, 但这不能解释添加氧化铁后铁还原及铬还原均加速的原因。假设在厌氧条件下, 铬、铁还原均按照热力学顺序进行, 即 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原电位较高, 先还原为 $\text{Cr}(\text{III})$; 然后随环境 E_h 值降低, $\text{Fe}(\text{III})$ 还原开始。依此推测, 在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原完成之前, 添加 $\text{Fe}(\text{III})$ 不可能增加 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度及减少 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度。但此推测与试验结果相矛盾, 因此, 在土壤中可能存在另外的还原机制。首先, 由上述结果可

知, 葡萄糖在 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原中起着重要作用, 即微生物活性增强可使铁还原加速, 产生的 $\text{Fe}(\text{II})$ 增加; 其次, 添加氧化铁也导致铁还原加速, 并引发 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原加快。由此推论, 土壤中 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原占有更重要的地位, 其可能的机制为: 土壤中微生物铁还原过程首先进行, 然后由生成的 $\text{Fe}(\text{II})$ 作为还原剂进一步使 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原, 而后再重新生成 $\text{Fe}(\text{III})$ 。直到 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原结束, $\text{Fe}(\text{II})$ 才得以在土壤中累积。这一反应机制为利用铁还原来减少 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染提供了重要的理论支撑。关于微生物能否直接还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的问题, 还有待进一步通过专门的微生物学方法验证。

[参考文献]

- [1] Lovley D R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction[J]. Microbial Rev, 1991, 55(2): 259- 287.
- [2] Nealson K H, Saffarini D. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation[J]. Annual Rev Microbial, 1994, 48: 311- 343.
- [3] Lovley D R. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments[J]. FEMS Microbial Reviews, 1997, 20: 305- 313.
- [4] Kostka J E, Nealson K H. Dissolution and reduction of magnetite by bacteria[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 2535- 2540.
- [5] 麦克拉伦 A D. 土壤生物化学[M]. 闵九康, 关松荫, 译. 北京: 农业出版社, 1984. 402- 409.
- [6] Lovley D R. Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction[J]. J Ind Microbiol, 1995, 14(2): 85- 93.
- [7] 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.
- [8] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 78- 79.
- [9] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the Laboratory[M]. Weinheim: VCH, 1991. 69- 144.
- [10] 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.
- [11] GB7467-87. 水质六价铬的测定[S].

Effect of chromate, ferrihydrite and glucose on dissimilatory Fe(III) reduction in paddy soil

QU Dong, MAO Hui, ZENG Chen

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

Abstract: Choosing paddy slurry as the specimen of experiment, through the experiment of adding iron oxide and glucose, we determined the concentration of extractable Fe(II) and Cr(VI) under the condition of flooded incubation, also discussed the effect of organic carbon source and Cr(VI) on iron microbial reduction and discussed competitive relationship between Fe(III) and Cr(VI). The result showed: After adding carbon source and iron oxide, the iron microbial reduction process in paddy slurry under the condition of flooded incubation had been promoted efficiently, it also can significantly decrease the concentration of Cr(VI) in soil; Adding Cr(VI) can lag iron reduction in soil; The competitive reduction mechanism between Fe(III) and Cr(VI) in flooded paddy slurry is: Organic electron donor can make microbial reduction on iron oxide, and the resulted Fe(II) reduced Cr(VI) chemically in soil.

Key words: paddy slurry; iron reduction; chromium; glucose