

土壤微团聚体中氧化铁的异化还原能力^{*}

孙丽蓉, 曲 东, 王旭刚

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 选取有代表性的吉林、湖南、四川和广东4个省份的水稻土, 采用超声波分散提取不同粒级的微团聚体, 通过30℃恒温厌氧培养, 测定培养过程中Fe(II)产生量的变化。结果表明, 不同土壤中铁还原程度大小与土壤的地带性分布有一定关系, 吉林和四川水稻土中铁还原量大, 而湖南和广东水稻土中铁还原量较小; 对不同大小的微团聚体来说, 除广东水稻土外, 不同大小的微团聚体之间的铁还原程度均表现为: $< 0.001\text{ mm}$ 的微团聚体 ($14\sim 35\text{ mg/g}$) $> 0.001\sim 0.05\text{ mm}$ 的微团聚体 ($5\sim 15\text{ mg/g}$) $> 0.05\sim 0.25\text{ mm}$ 的微团聚体 ($< 6\text{ mg/g}$); 不同组分中的铁还原主要由盐酸可溶性氧化铁的数量决定, 不同土壤及不同团聚体中铁还原差异主要是由不同组分中氧化铁的化学形态决定。对于广东水稻土, 其 $< 0.001\text{ mm}$ 和 $0.05\sim 0.25\text{ mm}$ 的微团聚体中的有机质数量可能是限制铁还原的关键因素。

[关键词] 水稻土; 微团聚体; 厌氧培养; 微生物铁还原

[中图分类号] S153.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2004)10-0047-04

铁在土壤中主要以氧化物形式存在, 是次生矿物晶格的组成部分及粘土矿物的基本成分。由于铁氧化物在土壤中具有专性吸附作用、胶结作用和易随环境变化而改变其表面性质等特征, 从而使土壤中铁氧化物研究的意义超越了土壤化学、土壤发生学和土壤植物营养学的范畴。近年来, 关于异化铁还原与渍水土壤中有机污染物的降解^[1~3]及抑制稻田甲烷产生的研究^[4,5]表明, 铁还原在土壤环境化学中具有重要意义。不同地区的水稻土中, 受母质及形成过程的影响, 不仅其氧化铁的数量及其种类有所区别, 而且土壤中的微团聚体组成也有差异。在不同大小的微团聚体中, 氧化铁的化学形态和数量也不完全相同, 除具有一定量的无定形氧化铁外, 还包括菱铁矿、纤铁矿、赤铁矿、针铁矿及其铝取代物。在厌氧条件下, 不同氧化铁矿物的还原能力有很大的区别^[6~8]。因此, 研究不同粒级微团聚体中铁的还原潜力, 对于深入了解土壤中铁还原的土壤化学机理具有非常重要的理论和实践意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试水稻土分别采自吉林省吉林市丰满区前二

道乡(简称吉林水稻土, 用JL表示)、湖南省宁乡县(简称湖南水稻土, 用HN表示)、四川省邛崃市迴龙镇(简称四川水稻土, 用SC表示)和广东省雷州半岛(简称广东水稻土, 用GD表示)。采集0~20 cm耕层土样, 自然风干, 磨细, 过1 mm土壤筛。土壤有机质含量分别为41.2, 20.9, 48.9和5.69 g/kg; pH值为4.85, 5.37, 7.34和4.99; 无定型铁含量分别为4.94, 3.75, 3.08和0.753 g/kg; 游离铁含量为10.1, 27.1, 11.7和64.3 g/kg。

1.2 不同粒级微团聚体的分离提取

四川水稻土属于石灰性土壤, 在分散前先用0.5 mol/L HCl除去碳酸钙, 调节土壤悬液pH为6.0~6.5, 并保持一昼夜不变。用去离子水洗涤, 巴氏滤棒抽滤, 到滤液无Cl⁻反应为止, 将样品风干, 备用。用时按 $m_{\text{土}}:m_{\text{水}}=1:10$ 配成土壤悬液, 直接倒入槽形超声波清液槽中, 21.5 Hz, 300 mA 超声分散20 min。将分散后的悬液全部移入容积为1 L的沉降筒中, 配成质量分数3%的悬液, 恒温沉降法^[9]分离和提取 $< 0.001\text{ mm}$ (相当于粘粒部分), $0.001\sim 0.005\text{ mm}$ (相当于细粉粒部分), $0.005\sim 0.01\text{ mm}$ (相当于中粉粒部分), $0.01\sim 0.05\text{ mm}$ (相当于粗粉粒部分)及 $0.05\sim 0.25\text{ mm}$ (相当于砂粒部分)的不同大小的

^{*} [收稿日期] 2003-09-09

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(40271067); 教育部博士点基金资助项目(20020712009)

[作者简介] 孙丽蓉(1977-), 女, 湖南长沙人, 在读博士, 主要从事土壤环境化学研究。

[通讯作者] 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

微团聚体组分。所收集的悬液用巴氏滤棒抽滤,然后低温(40 °C)烘干,磨细,过 0.25 mm 土壤筛,备用。对其余 3 种酸性土样,先调节 pH 到 7.4 左右,其他步骤同上。

1.3 土壤接种水的制备

在厌氧条件下,土壤氧化铁的还原是依靠微生物进行还原的过程。由于在微团聚体分散和低温烘干时会损失一部分微生物,故试验中通过添加接种水来补充土样中的微生物数量。接种水的制备方法:称取 100 g 土样,加入 200 mL 去离子水,振荡 1 h 后迅速用布氏漏斗抽滤,收集滤液备用。不同试样中接种水铁含量分别为:吉林水稻土 0.275 μg/mL,湖南水稻土 0.428 μg/mL,四川水稻土 0.605 μg/mL,广东水稻土 0.225 μg/mL。

1.4 恒温培养试验

分别称取不同粒级微团聚体 2 g,盛入 9 mL 小血清瓶中,分别加入各土样的接种水,严格控制水土体积比为 2:1,充氮除氧,迅速盖上橡胶塞,压上铝盖。每个土样的不同粒级重复 10 瓶,置于培养箱中

30 °C 恒温培养,定期采样。

1.5 样品采集与测定方法

准备若干 10 mL 小塑料管,加入 6 mL 0.5 mol/L 的 HCl,编号并称重(W_0)。将上述培养后的小瓶取出,摇匀,开启铝盖,揭开橡胶塞,用自动加样器迅速吸取土壤泥浆 0.6 mL,加入到上述盛有盐酸溶液的小管中,迅速拧紧管盖,摇匀,称重(W_1),根据称取的量计算所采集土样的质量。室温下静置浸提 24 h^[10],然后提前 30 min 再摇 1 次,静置。用注射器吸取上清液,用 0.22 μm 滤膜快速过滤,收集滤液;采样平行 3 份。Fe(II) 浓度采用邻菲罗啉比色法测定,测定波长为 510 nm。

2 结果与讨论

2.1 水稻土中不同粒级微团聚体间氧化铁还原的差异

4 种水稻土中不同粒径微团聚体的厌氧铁还原情况见图 1。

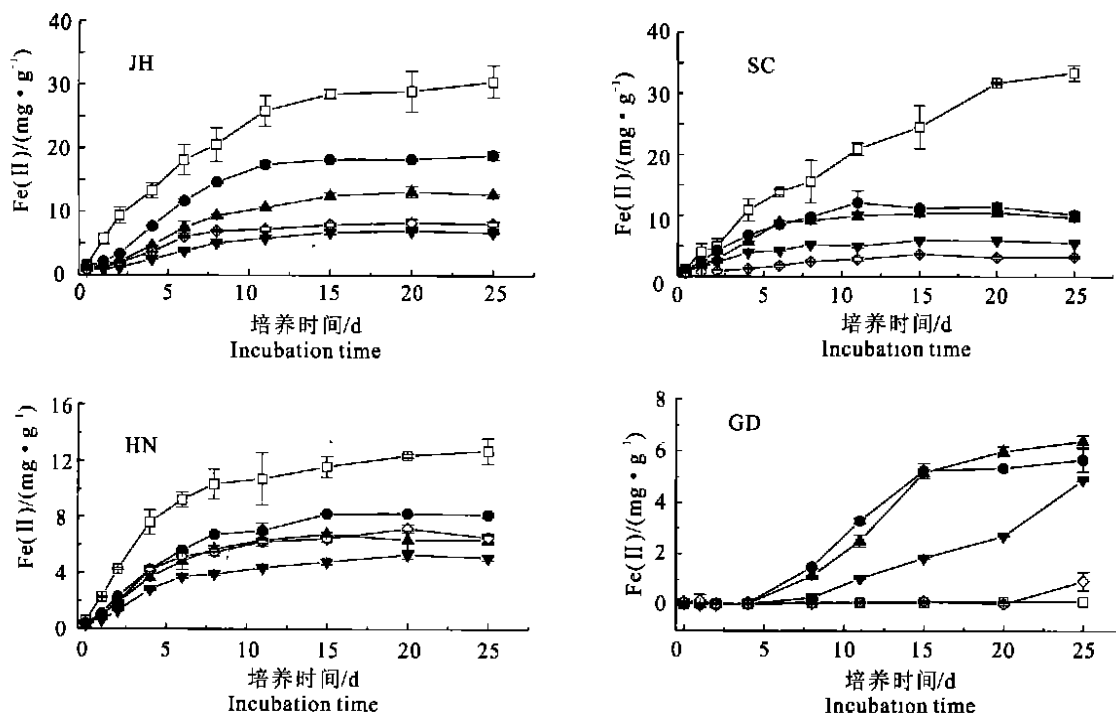


图 1 4 种水稻土中各个粒级 Fe(II) 含量随培养时间的变化

- □ - . < 0.001 mm; - ● - . 0.001~0.005 mm; - ▲ - . 0.005~0.01 mm; - ▼ - . 0.01~0.05 mm; - ◇ - . 0.05~0.25 mm

Fig 1 The variation of Fe(II) content in different particle grades adapted to time in 4 kinds of paddy soil

- □ - . < 0.001 mm; - ● - . 0.001~0.005 mm; - ▲ - . 0.005~0.01 mm; - ▼ - . 0.01~0.05 mm; - ◇ - . 0.05~0.25 mm

由总体变化趋势来看,除广东水稻土外,不同大小微团聚体之间的铁还原程度都表现为:< 0.001 mm 的微团聚体> 0.001~0.05 mm 的微团聚体> 0.05~0.25 mm 的微团聚体;吉林和四川水稻土的

< 0.001 mm 的微团聚体铁的还原量较大,Fe(II) 浓度可达到 20 mg/g;不同土壤 0.001~0.05 mm 的微团聚体 Fe(II) 浓度为 5~15 mg/g;0.05~0.25 mm 的微团聚体的 Fe(II) 浓度一般较低,在

6 mg/g 以下。

由铁还原速率来看, 吉林和湖南水稻土中不同粒级在厌氧培养 8~10 d 后, Fe(II) 浓度趋于稳定; 四川水稻土 $< 0.001 \text{ mm}$ 微团聚体 Fe(II) 浓度可保持增长达 20 d 左右, 其他粒级在 6 d 后趋于稳定; 广东水稻土中铁还原从 8 d 后才有明显增加, 而其 $< 0.001 \text{ mm}$ 的微团聚体和 $0.05 \sim 0.25 \text{ mm}$ 的微团聚体的铁还原始终非常弱。广东水稻土中铁还原程度低的原因与其土壤的熟化程度高及有机质含量低有关。水稻土在长期发育过程中, 土壤中不同粒径的微团聚体也发生了不同程度的变化。这些变化是溶解、还原、络合等破坏作用, 以及某些元素的重新组合和某些呈分散态土壤胶体淋移的综合结果。这种作用的结果使广东水稻土粘粒中的含铁矿物形态向更加稳定的晶体态变化, 从而导致盐酸可浸提铁数量的降低。

从总体上看, 不同土壤中铁还原程度大小与土壤的地带性分布有一定关系。吉林和四川水稻土的

淋溶作用比湖南和广东水稻土弱, 且环境温度也较低, 土壤氧化铁中的易还原部分多于南方高温、高湿土壤。从粘土矿物的组成来分析, 广东水稻土中以赤铁矿为主, 难以被土壤微生物还原, 而吉林和四川水稻土中铁还原量大, 表明存在着较多的无定型氧化铁及纤铁矿类的易被还原氧化铁。另一方面, 其土壤有机质含量高, 也有利于铁的微生物还原过程。

2.2 水稻土中不同粒级之间氧化铁的还原潜力

土壤中微生物还原铁的过程与盐酸可溶性氧化铁的数量具有密切的相关性^[10]。在不同氧化铁矿物中, 无定型氧化铁及纤铁矿在盐酸溶液中具有较好的溶解性, 而针铁矿和赤铁矿的溶解性极小。盐酸可溶性氧化铁的数量决定着土壤中铁还原的总量, 但铁还原的速率大小则取决于介质中的微生物活性和有机电子供体的数量。

在厌氧培养条件下, 4 种水稻土不同微团聚体组分中 Fe(II) 含量占盐酸可溶性氧化铁总量的比值变化如图 2 所示。

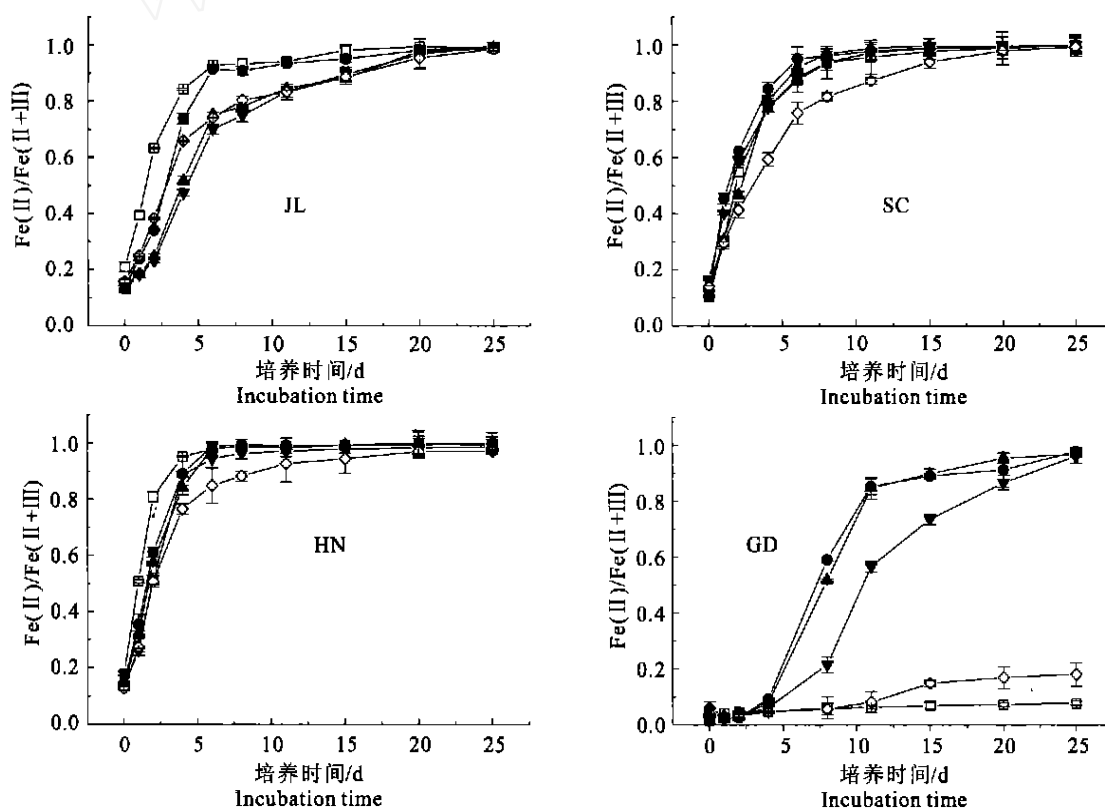


图 2 4 种水稻土中各个粒级 Fe(II) 浓度占盐酸可溶性氧化铁的比例

- □ - $< 0.001 \text{ mm}$; - ● - $0.001 \sim 0.005 \text{ mm}$; - ▲ - $0.005 \sim 0.01 \text{ mm}$; - ▼ - $0.01 \sim 0.05 \text{ mm}$; - ◇ - $0.05 \sim 0.25 \text{ mm}$

Fig 2 The variation of Fe(II) content in different particle grades adapted to proportion of iron oxide solubility in hydrochloric acid in 4 kinds of paddy soil

- □ - $< 0.001 \text{ mm}$; - ● - $0.001 \sim 0.005 \text{ mm}$; - ▲ - $0.005 \sim 0.01 \text{ mm}$; - ▼ - $0.01 \sim 0.05 \text{ mm}$; - ◇ - $0.05 \sim 0.25 \text{ mm}$

从图 2 可以看出, 除广东水稻土外, 不同粒级之间盐酸可溶性氧化铁均能较好地还原为 Fe(II) 。

吉林水稻土中, $< 0.001 \text{ mm}$ 和 $0.001 \sim 0.005 \text{ mm}$ 的微团聚体部分铁还原速率较快; 而四川和湖南水

稻土中, $0.01 \sim 0.05 \text{ mm}$ 的微团聚体部分铁还原略有滞后。广东水稻土中, $< 0.001 \text{ mm}$ 和 $0.05 \sim 0.25 \text{ mm}$ 的微团聚体部分盐酸可溶性氧化铁的还原较难, 而 $0.001 \sim 0.05 \text{ mm}$ 的微团聚体可较好地被还原。上述结果表明, 不同组分中的铁还原量主要由盐酸可溶性氧化铁的数量来决定, 不同团聚体中铁还原差异主要与不同组分中氧化铁的化学形态有关。

在培养试验中, 同一土壤中接种的微生物数量是基本相同的, 微生物对铁的还原取决于氧化铁的易还原性。吉林、四川和湖南水稻土中的无定形氧化

铁数量较多, 所以其还原程度也较高。广东水稻土中尽管其游离铁的含量很大, 但其中易还原的无定形氧化铁数量并不多, 而且其红色表明土壤氧化铁矿物以赤铁矿为主, 故还原率也较小。对不同土壤而言, 土壤有机质、土壤有机酸等电子供体的数量及土壤菌数均对铁还原有影响。在广东水稻土中, 其粘粒和砂粒部分中的有机质数量可能是限制铁还原的关键因素。另外, 广东水稻土的表面带正电荷, 对硝酸盐等阴离子有较强的吸附性, 而硝酸盐还原将抑制土壤中铁的微生物还原。

[参考文献]

- [1] Stucki J W. Redox processes in smectites: soil environmental significance[J]. *Advances in Geo Ecology*, 1997, 30: 395- 406
- [2] Gates W P, Wilkinson H T. Swelling properties of microbially reduced ferruginous smectite[J]. *Clays Clay Miner*, 1993, 41: 360- 364
- [3] Lovley D R, Coates J D. Bioremediation of metal contamination[J]. *Curr Opin Biotechnol*, 1997, 8(3): 285- 289
- [4] Jaekel U, Schnell S. Suppression of methane emission from rice paddies by ferric iron fertilization[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32: 1811- 1814
- [5] 曲东, 张一平, Schnell S, 等. 添加氧化铁对水稻土中 H_2NCO_2 和 CH_4 形成的影响[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(8): 1313- 1316
- [6] 曲东, 张一平, Schnell S, 等. 水稻土中铁氧化物的厌氧还原及其对微生物过程的影响[J]. *土壤学报*, 2003, 40(6): 858- 863
- [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): 744- 749
- [8] 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
- [9] 熊毅. 土壤胶体(第二册). 土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 1- 14
- [10] Schnell S, Ratering S. Simultaneous determinations of iron (III), iron (II), and manganese (II) in environmental samples by ion chromatography[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(10): 1530- 1537

Potential of dissimilatory iron(III) reduction in the soil microaggregate

SUN Li-rong, QU Dong, WANG Xu-gang

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

Abstract: The typical paddy soil samples from four different provinces: Jilin, Hunan, Sichuan, and Guangdong were dispersed in ultrasonic bath, and then collected the different sized aggregate which were incubated as slurries at 30°C under anoxic condition. Acid extractable ferric iron concentration in the soil slurries was determined during the incubation. The results suggested, in different soils, the potential of iron (III) reduction was in relation to district distribution of soil Fe(II) production in Jilin and Sichuan is bigger than Hunan and Guangdong paddy soils. In regard to different sizes, except Guangdong paddy soil, the extent of iron (III) reduction followed: $< 0.001 \text{ mm}$ soil microaggregate ($14\text{--}35 \text{ mg/g}$) $> 0.001\text{--}0.05 \text{ mm}$ soil microaggregate ($5\text{--}15 \text{ mg/g}$) $> 0.05\text{--}0.25 \text{ mm}$ soil microaggregate ($< 6 \text{ mg/g}$). These differences were decided by the iron oxide solubility in hydrochloric acid. In the different soils and soil aggregates, the form of iron oxide in different constituents mainly decided the difference of iron reduction. In regard to Guangdong paddy soil, its amount of organic matter in $< 0.001 \text{ mm}$ soil microaggregate and $0.05\text{--}0.25 \text{ mm}$ soil microaggregate may be the key limiting factor for the iron (III) reduction.

Key words: paddy soil; soil microaggregate; anaerobic incubation; dissimilatory iron (III) reduction