# 不同水稻土中氧化铁的微生物还原特征

曲 东, 贺江舟, 孙丽蓉

(西北农林科技大学 资源环境学院,陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 采用厌氧恒温培养试验, 比较了 4 种水稻土中氧化铁的微生物还原状况。结果表明, 4 种不同来源 水稻土中 Fe(II)生成量有较大差异, 其中吉林和四川水稻土中铁还原迅速, 而江西和广东水稻土相对较慢; 还原反 应达到平衡时的 Fe(II)积累量及铁还原快速期的平均反应速率由土壤中氧化铁的数量决定, 并与无定形氧化铁和 游离氧化铁的数量有关; 4 种水稻土中可还原铁占全铁及游离氧化铁的比例分别为 7.73% ~ 21.6%及 10.0% ~ 74.6%; 广东水稻土的铁还原 90% 是利用无定型铁, 而在四川和江西水稻土中, 近乎 50% 的铁还原来自于晶体氧 化铁; 升高温度可促进土壤中 Fe(II)产生量, 并且吉林水稻土对温度的响应最敏感; 不同土壤的铁还原启动期, 快 速期和稳定期的时间有明显区别, 并且与土壤中微生物菌数, 土壤有机质及有机电子供体的数量密切相关。

[关键词]	水稻土; 铁还原; 反	反应速率	
[中图分类	号] S158_3 <	[文献标识码]	A

水稻土中氧化铁的还原反应, 一直受到广泛重 视,尤其是铁还原的环境效应,已经成为土壤环境化 学研究中的热点问题<sup>[1~7]</sup>。由于氧化铁还原将改变 土壤中的氧化—还原状态.影响土壤的吸附和解吸 特性,促进一些污染物质的降解和净化,这对诸如农 药残留、重金属毒性以及水体中一些有机污染问题 都有重要的理论和实际意义。土壤中全铁的含量约 为4%,除无定形氧化铁外,以晶体结构存在的氧化 铁大约占 75% 以上,其中包括纤铁矿、赤铁矿、针铁 矿及其铝取代物。鉴于土壤母质及成土过程的不同。 不同类型土壤中的氧化铁形态存在一定差异,并决 定着土壤诸多物理和化学性质的差异。但由于研究 方法的限制. 人们不能区分土壤中存在的不同铁矿 物及其各自的还原特征,更难以估计铁还原对土壤 生物化学过程的影响程度。针对这一现实问题, A chtnich 等<sup>[8]</sup>首先采用添加人工合成的 Fe (OH)3 (Ferrihvdrite)研究了厌氧培养的水稻土中电子的 传递作用, 随后 Jaeckel 等<sup>19]</sup>、曲东和 Schnell 等<sup>[10~12]</sup>分别报道了 Fe (OH) 3 对厌氧水稻土中H2 及乙酸盐的竞争消耗作用。同时,Lovley<sup>[2,7]</sup>和曲东 等[13]采用纯培养的方法也获得了大量的微生物还 原 Fe(III)的证据,使得人们对 Fe(III)的微生物还 原机理有了较为深入的认识。有研究[14,15]表明.厌 氧条件下的铁还原主要是依赖铁还原微生物的异化 [文章编号] 1671-9387(2005)04-0097-05

还原过程,并且在水稻土中仅无定形氧化铁和部分 纤铁矿可以被还原<sup>[12]</sup>。因此,土壤中的铁还原受到 土壤自身的氧化铁结晶度、土壤微生物种类和数量、 土壤有机物等诸多因素的影响<sup>[13,15]</sup>。但迄今为止, 对不同水稻土中铁的微生物还原潜力的研究尚不够 深入,因此本文系统地研究了不同水稻土中氧化铁 的微生物还原潜势,这对于揭示污染物在厌氧条件 下的转化及微生物修复机理具有重要的理论和实践 意义。

## 1 材料和方法

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(用"JL"表示)、四川省邛崃市迥龙镇(用"SC" 表示)、江西省安福县竹江乡店上村(用"JX"表示)、 广东省雷州半岛(用"GD"表示)。先后于 2000-02~ 09 采集 0~ 20 cm 耕层土壤,自然风干,磨细,过 1 mm 筛,封装备用。土样基本性质参见文献[16]。

1.2 恒温培养试验及测定方法

称取 3 000 g 过 1 mm 筛的不同水稻土样若干 份,分别置于 9 mL 的血清瓶中,按水土比为 1 1 补加去离子水,充氮排氧后加铝盖密封,置于 30 恒温箱中厌氧培养。分别在培养的 0~83 d 内采样 测定。每次采样前先将土壤悬液摇匀,用自动加样器

<sup>\* [</sup>收稿日期] 2004-10-10 [基金项目] 国家自然科学基金项目(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, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: dongqu@nw suaf. edu.cn

第 33 卷

取0.4mL 土壤悬液,置于带盖的含4.6mL 浸提液 的 10 mL 聚乙烯管中,浸提液为 0 5 mol/L 盐酸, 每个样品重复3份。室温下静置浸提24h<sup>[16,17]</sup>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)浓度。 Fe(II)浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定,测定波 长为 510 nm。为了探讨不同温度对土壤中氧化铁还 原的影响,以采自吉林,四川及江西的3种水稻土为 供试样品,分别于 15,25 和 35 恒温培养,测定 Fe(II)还原量。通过对土壤中细菌总数、脂肪酸和 硝酸盐及硫酸盐等的测定,讨论土壤性质与铁还原 的关系。土壤中乙酸盐、硝酸盐及硫酸盐浓度测定采 用HPLC法。将水土比为1 1的土壤悬液振荡 30 min,于15 000 r/min 离心 5 min,上清液过0.2 µm 滤膜,收集滤液,用折射率检测器测定[14,18]。土壤中 细菌总数测定采用DAPI荧光染色法<sup>[19]</sup>。

### 2 结果与讨论

### 2 1 不同水稻土中氧化铁还原的数量特征

4 种水稻土厌氧培养过程中 Fe(II) 生成量的

变化如图 1(a) 所示。Fe(II) 生成量随培养时间变化 的曲线属于典型的对数曲线型,具有微生物介导生 物学过程的明显特征。土壤中Fe(II)浓度一般要经 历缓慢变化、快速增长、逐渐达到稳定的过程,可用 " 启动期 ", " 快速期 '和" 稳定期 '表示。 启动期主要指 微生物变化过程的启动, 与土壤中微生物种类和数 量  $Q_{NO_3}$  和  $SO_4^2$  等其他电子受体的含量有关。 通过调整坐标,由图1(b)可清楚的区分培养初期不 同土样之间 Fe(II) 的变化; 快速期主要指土壤中 氧化铁还原反应的快速阶段,亦与土壤中微生物种 类和数量、易还原氧化铁的数量、土壤中有机电子供 体种类和数量有关;稳定期主要指土壤中的晶体氧 化铁缓慢还原期,由土壤中氧化铁的种类和数量控 制。比较不同土样中 Fe(II) 生成量可以看出, 吉林 水稻土和四川水稻土中的铁还原比较迅速, 江西水 稻土中的 Fe(II) 生成量与其他土样相比最低, 而广 东水稻土中的铁还原明显滞后,在厌氧培养 10 d 后 Fe(II)才大量增加。不同土样"S"曲线的具体形状 和每个反应阶段所经历的时间都不尽相同。





Fig 1 The variation of ferrous concentration in the incubation of four paddy slurries

各个土样中的铁含量及培养过程中的 Fe(II) 最初浓度( $C_0$ )和最终平衡浓度( $C_w$ )列于表 1。不同 土样中 Fe(II)的  $C_0$ 值主要与土壤性质和温度、水 分等环境条件有关,由于经过了风干氧化过程,所以 开始淹水时  $C_0$ 值都较小。土样中的  $C_w$ 值是不同水 稻土的重要特征,其数量与土壤微生物的种类、易还 原氧化铁的数量、其他电子受体的种类和数量及电 子供体的数量有关。铁还原反应趋于稳定时的 Fe(II)浓度各不相同,反映了不同土壤中氧化铁的 还原潜势。土壤中铁含量高并不一定表现为微生物 还原量大。从土壤中不同形态铁含量与*Cw*的关系 比较可见, 吉林水稻土中全铁、无定形氧化铁及游离 氧化铁的数量均较高, 铁还原具有较大的潜力, 微生 物可利用的铁占全铁及游离氧化铁的比率也最大; 江西水稻土中尽管铁含量低, 其*Cw*值最小, 但可还 原氧化铁占全铁及游离氧化铁的比率却与四川水稻 土相当; 尽管广东水稻土的铁含量很高, 但由于气候 因素导致的晶体化程度大(砖红壤, 以赤铁矿形式的 氧化铁为主), 而使其可还原氧化铁占全铁及游离氧 化铁的比率仅为 10% 左右, 远远低于其他 3 种土壤

98

2

中氧化铁的还原率。由 Fea/Cw 分析看出, 广东水稻 土中 90% 的铁还原利用无定型铁(Fea), 而在四川 和江西水稻土中, 近乎 50% 的铁还原来自于晶体氧 化铁,表明其土壤中存在一定数量的微生物可利用 的弱晶体态氧化铁。

农」 个内小伯上中伏古里义共付征仪
-------------------

Table 1	Iron	contents	and	characteristic	concentration	in	paddies
---------	------	----------	-----	----------------	---------------	----	---------

土样 Soils	全铁(Fe <sub>t</sub> )/ $(g \cdot kg^{-1})$ Total iron	无定型铁(Fea)/ (g・kg <sup>-1</sup> ) Amorphous Fe	游离铁(Fe <sub>f</sub> )∕ (g・kg <sup>-1</sup> ) Free iron	$\frac{C_0}{(g \cdot kg^{-1})}$	$Cw/(g \cdot kg^{-1})$	$(C_W/\mathrm{Fe_t})/\%$	( <i>C<sub>W</sub></i> /Fe <sub>f</sub> ) /%	$(\mathrm{Fe}_{\mathrm{a}}/C_{\mathrm{W}})/\%$
几	34.8	4.94	10 1	0.58	7.53	21. 6	74.6	65.6
SC	34. 2	3.08	11.7	0.94	6 60	19.3	56 4	46 7
JX	19.5	1.94	6 48	0 29	3. 73	19.1	57.6	52 0
GD	83. 3	5.83	64.3	0.19	6 44	7.73	∕→ 10 0	90 5

2 2 不同水稻土中氧化铁还原的动力学特征

表 2 中的" 表观平均还原速率 '数据是由不同土 壤中氧化铁还原的阶段性特征计算获得的。由表 2 可以看出,不同土壤及不同反应阶段的铁还原速率 有明显区别。吉林水稻土和四川水稻土未测出明显 的启动期,这与培养温度(30) 较高有关。江西水 稻土和广东水稻土中微生物繁殖具有明显的启动时 间。在铁还原反应快速增加阶段, 表观平均还原速率 大小为 SC> JX> JL > GD。在铁还原稳定期, 除广 东水稻土外, 其他土壤的平均铁还原速率差别不大。 广东水稻土的反应速率较大是因其土壤中富含氧化 铁所致。

表 2 不同水稻土培养过程中表观铁还原速率比较

Fable 2	The c	comparison	of iron	reduction	rate i	in the	incubation	of paddy	slurries
---------	-------	------------	---------	-----------	--------	--------	------------	----------	----------

土样	- 表观铁还原速率/(g・d <sup>-1</sup> ・kg <sup>-1</sup> ) Rate of iron reduction reaction					
Soils	Ι	II	III			
Л	- (0 d)	0 218(0~ 25 d)	0 026(25~ 83 d)			
SC	- (0 d)	0 258(0~ 15 d)	0 026(15~ 83 d)			
JX	0 058(0~ 2 d)	0 225(2~ 10 d)	0 021(10~ 83 d)			
GD	0 010(0~ 10 d)	0 158(10~ 40 d)	0 033(40~ 83 d)			

注: 1, 11, 111分别表示启动期、快速期和稳定期, 括号中数据为相应的时间段。

Note: I, II, III meant slow stage, fast stage and constant stage; stage term showed in bracket



# 图 2 不同温度对水稻土中氧化铁还原的影响

Fig. 2 Effect of temperature on iron reduction in paddy slurries

温度是影响反应速率的重要因素。对 3 种土壤 分别于 15, 25 及 35 恒温培养下测定铁还原量, 如 图 2 所示。随着培养温度的升高, 3 种土壤中Fe(II) 产生量有明显增加, 其中吉林水稻土对温度的响应 最为敏感。15 下表现为启动期延长及铁还原的平 衡浓度(*Cw*)降低。

2 3 土壤化学及生物学性质对水稻土氧化铁还原 的影响

在土壤因素中,土壤有机质、微生物数量与活

性 NO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 和易还原 Fe (III) 含量等都影响 Fe(II)的产生。依照热力学原理,不同电子受体的 还原顺序将按氧化还原电位大小排列,即NO<sub>3</sub> > Mn(IV) > Fe (III) SO<sub>4</sub><sup>2</sup> > 产 CH<sub>4</sub>。因此,由于 NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 和Mn(IV)之间能够竞争接受电子,其 含量对氧化铁的还原将产生影响,可能导致不同土 壤中Fe(II)产生量的差异。不同土壤中氧化铁还原 速率(快速期, $V_F$ )及其一些化学和生物学参数见表 3。

表 3 水稻:	_中氧化铁还原速率及其一些化学和生物学参数
---------	-----------------------

Table 3	Iron reduction and several chemical and biological parameters of paddies	

土样 Soils	还原速率(V <sub>F</sub> )/ (g・d <sup>-1</sup> ・kg <sup>-1</sup> ) Velocity of iron reduction reaction	O.M. / $(g \cdot kg^{-1})$	总菌数/ (10 <sup>8</sup> · g <sup>-1</sup> ) Bacteria number	$\frac{Ac^{-}}{(nmol \cdot g^{-1})}$	$\frac{NO_{3}}{(nm ol \cdot g^{-1})}$	$\frac{\text{SO} \frac{2^{-}}{4}}{(\text{nm ol} \cdot \text{g}^{-1})}$
JL	0 218	41. 2	6 07 ± 0 39	198 ± 35	$3.915 \pm 0.501$	961. 1 ± 27. 5
SC	0 258	48 9	9. 14 ± 0. 50	537 <b>±</b> 33	2 215 ± 55	$1 407 \pm 48$
JX	0 225	23.9	8 96±0 89	$209 \pm 17$	59. 05 ± 2. 41	$282 \ 0 \pm 2 \ 1$
GD	0 158	5. 71	1. $54 \pm 0.11$	103 ± 3	6 407 ± 382	2 086 ± 47

不同土壤中氧化铁的还原速率(快速期)与土壤 总菌数、有机质含量及乙酸盐浓度的相关系数(R) 分别为 0 945 7, 0 902 6 和 0 851 1。可见铁还原与 土壤总菌数、有机质含量、乙酸盐浓度有密切关系。 土壤总菌数越多,铁还原速率越大;有机还原性物质 的数量愈多,能够提供的电子数量愈多,其还原反应 愈快。乙酸盐作为铁还原的有效电子供体,对铁还原 速率同样具有重要意义。由NO3,SO2 和易还原铁的数量比较看,广东土壤中硝酸盐及硫酸盐含量明显高于其他土壤,这可能是广东高铁土壤中铁还原滞后的重要原因,从土壤中微生物数量比较看,广东土壤中的细菌总数显著低于四川、江西和吉林的水稻土,这也是其铁还原滞后的重要原因之一。

### [参考文献]

- [1] Stucki J W. Redox processes in smecties: soil environmental significance [J] A dvances In Geo Ecology, 1997, 30: 395-406
- [2] Lovley D R. M icrobial Fe (III) reduction in subsurface environments [J]. FEM S M icrobial Review s, 1997, 20: 305-313
- [3] Nealson K H, Saffarini D. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation [J]. A nnu Rev M icrobiol, 1994, 48: 311- 343.
- [4] 刘志光,徐仁扣 几种有机化合物对土壤中铁和锰的氧化物的还原和溶解[7],环境化学,1991,10(1):43-49.
- [5] 徐仁扣 土壤中氧化铁的有机还原溶解动力学[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3(2): 71-76
- [6] 吴又先 土壤氧化还原过程及其生态效应[J] 土壤学进展, 1995, 23(4): 32-37.
- [7] Lovley D R. Bioremediation of organic and metal contam inants with dissimilatory metal reduction [J]. J Ind M icrobiol, 1995, 14(2): 85-93.
- [8] Achtnich C, Bak F, Conrad R. Competition for electron donors among nitratr reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soil[J]. Biol Fertil Soils, 1995, 19: 65-72.
- [9] Jaeckel U, Schnell S. Suppression of methane emission from rice paddies by ferric iron fertilization [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000, 32: 1811- 1814.
- [10] 曲 东, Schnell S. 外源氧化铁对水稻土甲烷形成的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 65-69.
- [11] 曲 东, 张一平, Schnell S, 等 添加氧化铁对土壤中H<sub>&</sub>CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>形成的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(8): 1311-1313
- [12] 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, (6): 858-863.
- [13] 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.
- [14] Krum boech M, Conrad R. M etabolism of position-labelled glucose in anoxic methanogenic paddy soil and lake sediment [J]. FEM SM icrobiol Ecol, 1991, 85: 247-256

100

- [15] Liesack W, Schnell S, Peter N. M icrobiology of flooded rice paddies [J]. FEM SM icrobiology Review s, 2000, 24: 625-645.
- [16] 曲 东, 谭中欣, 贺江舟. 外源物质对水稻土铁还原的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2003, 31(4): 6-10
- [17] Schnell S, Ratering S Simultaneous determination of iron (III), iron (II), and manganese (II) in environmental samples by ion chromatography[J]. Envirn Sci Technol, 1998, 32: 1530-1537.
- [18] Bak F, Scheff G, Jansen K H. A rapid and sensitive ion chromatographic technique for the determination of sulfate and sylfate reduction rates in freshwater lake sediments[J]. FEM S M icrobiol Ecol, 1991, 85: 23- 30
- [19] M ichael T M, John M M, Jack P. Brook Biology of M icroorganisms (9/e, in German) [M]. Berlin: Spektrum A kadem ischer Verlag Gm bH Heidelberg, 2000 728- 731.

### M icrobial reducing characteristics of iron oxides in different paddy slurries

### QU Dong, HE Jiang-zhou, SUN L i-rong

(College of Resources and Environmental Science, Northwest A & FUniversity, Yang ling, Shaanxi 712100, China)

Abstract M icrobial Fe (III) reduction in four different paddy slurries incubated anaerobically at constant temperature under lab condition was investigated. The results showed there were great distinct Fe(II) productions in the incubation of four paddy slurries Fe(III) was reduced rapidly in Jilin and Sichuan paddy slurries and relatively slow in Jiangxi and Guangdong slurries Equilibrious Fe(II) accumulation and mean rate in rapid Fe(III) reducing phase depended on iron oxides in paddies and correlated to amorphous and free Fe(III). The percentages of reducible Fe(III) in total Fe and free Fe(III) of four paddy slurries were 7. 73% - 21. 6% and 10.0% - 74.6% respectively. In Guangdong paddy slurry, 90 percentage of reduced Fe(III) was from amorphous Fe(III) while 50 percentage of reduced Fe(III) was from crystalline iron oxides in Sichuan and Jiangxi paddies Fe(II) concentration increased significantly when temperature was raised and m icrobial Fe(III) reduction in Jilin paddy slurry was sensitive mostly to temperature. Initiation, rapid reaction and steady phases in Fe(III) reduction had apparent distinction in four paddy slurries and related closely to the quantities of m icrobe, organic matter and electron donor in paddies

Key words: paddies; iron reduction; react rate