

文章编号:1000-582X(2011)01-100-05

三峡库区土壤铁异化还原及其对铁形态影响

王图锦,吉芳英,何强,叶姜瑜,黎司,曹琳

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045)

摘要:采用三峡库区紫色土和黄壤在 N_2 覆盖下进行淹水恒温(25 ℃)厌氧培养,对土壤淹水铁异化还原及其对铁形态转变的影响进行研究。实验结果表明,土壤淹水厌氧培养过程,pH 向中性转变,体系从氧化环境转入还原环境,黄壤氧化还原转换趋势更为明显。黄壤 Fe(II) 增加趋势明显,Fe(II) 含量达到 3 495.21 mg/kg,紫色土为 536.44 mg/kg,而无菌对照土壤 Fe(II) 含量无增加趋势,证实铁的异化还原过程是受微生物活动驱动。土壤铁从 Res-Fe 向 Oxide-Fe 活化,同时土壤 Fe(II) 的含量与 Oxide-Fe 含量呈显著正相关,说明铁形态的改变是受铁的异化还原作用所导致的。

关键词:三峡库区;土壤;铁异化还原;氧化铁;化学形态

中图分类号:X14

文献标志码:A

Dissimilatory iron reduction processes of soil from Three Gorges Reservoir area and its effect on chemical form of Fe

WANG Tu-jin, JI Fang-ying, HE Qiang, YE Jiang-yu, LI Si, CAO Lin

(Key Laboratory of Eco-environments of Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Purple soil and yellow soil from Three Gorges Reservoir area are submerged and incubated under a nitrogen atmosphere at constant temperature (25 ℃) to study the dissimilatory iron reduction processes and its effect on chemical form of Fe. The results show that pH and ORP decrease with the transition of soil redox condition, and it is especially obvious for yellow soil. The content of Fe(II) increases to 3 495.21 mg/kg for yellow soil and 536.44 mg/kg for purple soil. There are no obvious changes of redox condition and Fe(II) for sterile soil. It suggests that dissimilatory iron reduction should be driven by metabolic activity of microbe. With the transition of soil redox condition, the content of oxide-Fe increases significantly, and the content of Fe(II) and oxide-Fe are significantly and positively correlated, which indicate that transformation of Fe speciation is the result of dissimilatory iron reduction.

Key words: Three Gorges Reservoir area; soil; dissimilatory iron reduction; iron oxide; chemical form

氧化铁是土壤的重要组成部分,其活性高且变化幅度大。土壤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^[1-3]。淹水下氧化铁(III)因能接受电子,影响 pH 值及生成硫化铁而对土壤氧化还原起着重要作用^[4],土壤氧化还原状态的变

收稿日期:2010-08-05

基金项目:科技部国际合作项目(2007DFA90660);教育部科技创新工程重大项目培育资金项目(708071)

作者简介:王图锦(1981-),男,重庆大学博士研究生,主要研究方向为水污染控制理论及技术。

吉芳英(联系人),女,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail) jfy@cqu.edu.cn。

化影响土壤的吸附和解吸特性,对重金属、磷等污染物的释放迁移产生重要影响,研究发现土壤中磷的有效性在很大程度上受到铁形态转化的制约,淹水过程能使氧化铁还原,导致土壤中磷素有效性的明显提高及无机磷形态的变化,氧化铁的还原活化与土壤中重金属形态再分配、生物有效性有着直接的联系^[5-7]。目前对于土壤铁异化还原过程有着较多的研究,多从重金属、腐殖酸、硫化物、光照等对铁异化还原的影响,以及铁异化还原的环境效应等方面研究^[8-10],通常认为异化铁(III)还原是厌氧环境中铁氧化物生物转化的主要形式,是一种以Fe(III)作为终端电子受体的微生物代谢过程,异化铁(III)还原的产物为Fe(II),但并无直接的证据说明铁的异化还原是土壤中微生物活动的结果,对其微生物学机理还存在研究空缺。同时铁异化还原对于铁的形态再分配有着怎样的影响,铁的异化还原与铁形态的再分配之间有无直接的联系也无相关描述。

三峡大坝建成以后,大片土壤被淹没,完全运行后,水库面积达到 1 084 km²,其中淹没陆地 632 km²。淹水厌氧还原环境下的土壤具有污染源和汇的双重作用,土壤中铁组分的活化与形态再分配对于污染物吸持具有重要的功能作用,因此探讨淹水下土壤铁的异化还原过程及铁形态再分配对于库区污染物的防控具有重要的意义。笔者以库区典型的紫色土和黄壤作为实验材料,淹水厌氧培养,同时以无菌处理土壤作对照,分析铁异化还原过程的微生物学机理,同时对土壤淹水铁异化还原过程与铁形态组成的变化关系作一分析,以期库区重金属、磷等污染物的防控提供理论依据。

1 实验部分

1.1 供试土壤

试验用紫色土采自重庆涪陵区,pH(水:土质量比=5:1)为 8.59,有机质含量为 11.9 g/kg,总 Fe 含量为 43.7 g/kg。黄壤取自重庆奉节县,pH 为 8.74,有机质含量为 33.7 g/kg,总 Fe 含量为 23.4 g/kg。土壤采回后自然风干,过 200 目筛。

1.2 微生物接种液的制备

采集新鲜重庆大学民主湖底泥,以水土比 1:1 的比例制备泥浆,置于振荡器中 150 r/min 振荡 30 min,迅速用布氏漏斗抽滤,收集滤液作为微生物接种液备用。

1.3 土壤培养

取土壤 300 g 放入 3 L 试剂瓶中,按水土比 5:1 加入蒸馏水 1.5 L,搅拌均匀,加入微生物接种液

0.5 mL,通入 N₂ 使之覆盖水层,盖上瓶盖,置于 25 °C 恒温箱中厌氧培养,培养期间每天充 N₂ 1 次,1 次 10 min,设 3 个重复。按淹水 1,3,6,11,18,27,37,48,60 d 的间距取样测试。

另作无菌土壤培养对照实验:取供试土壤 6 g 放入 50 mL 试管中,在 121 °C 下湿热灭菌 20 min。在超净工作台上无菌条件下按照水土比 5:1 加入无菌蒸馏水 30 mL,塞上棉塞。将试管放入厌氧工作站中 25 °C 下恒温厌氧培养。设 3 个重复。按淹水 1,3,6,11,18,27,37,48,60 d 的间距取样测试。

每个阶段进行 pH、ORP 测定,取适量厌氧培养土壤以 5 000 r/min 离心 10 min,去除饱和水,离心后的湿土取样,测定水分并作 Fe(II)含量测定、Fe 的形态分级分析。

1.4 测定方法

Fe 形态分级分析按 Tessier 连续提取程序^[11]进行,其中可交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机物结合态和残渣态分别以 Exc-、Carb-、Oxide-、Org-和 Res-表示。用 AAnalyst 800 型原子吸收光谱仪测定 Fe 含量。Fe(II)含量测定方法为:取 1 g 离心后湿土置于 50 mL 容量瓶中,0.5 mol/L 盐酸浸提液定容至刻度,于 30 °C 下浸提 24 h,浸提液过 0.22 μm 孔径滤膜,定量吸取滤液,Fe(II)浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 土壤淹水厌氧还原过程 pH 及 ORP 变化特征

紫色土和黄壤及对照无菌土淹水厌氧培养过程 pH 及 ORP 变化特征如图 1、2 所示。

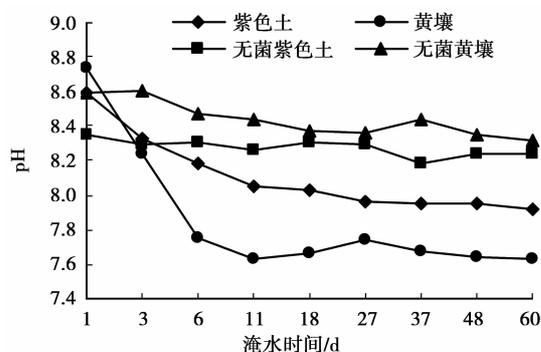


图 1 水后的 pH 变化特征

由图 1 可以看出,淹水后土壤的 pH 均有降低趋势,向中性靠拢,其中黄壤 pH 变化更为显著。从淹水开始到试验结束,紫色土 pH 由 8.59 逐渐下降至 7.92,培养后期 pH 趋于平稳。黄壤在整个培养阶段,pH 由 8.74 迅速下降到 7.63,pH 在培养后

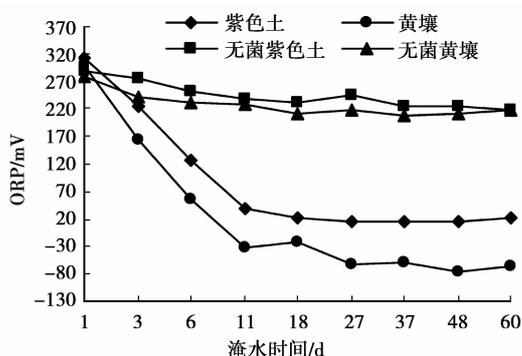


图 2 水后的 ORP 变化特征

期处于平稳状态。由图 2 可以看出,土壤淹水后 ORP 迅速下降,从淹水开始至培养结束,紫色土由 313 mV 降到 23 mV,黄壤由 298 mV 降到 -66 mV,培养后期 ORP 趋于平稳。而对照无菌土壤 pH 及 ORP 在整个培养阶段均无显著变化,可见土壤淹水厌氧还原过程主要受微生物活动驱动,土壤自身性质如有机质含量将对微生物活性产生影响,进而影响到土壤还原程度,黄壤较高有机质含量为微生物的生长提供充足的营养,对土壤厌氧还原具有显著促进作用。

2.2 土壤淹水铁异化还原过程

厌氧条件下不同土壤中 Fe(II) 含量的变化特征如图 3 所示。

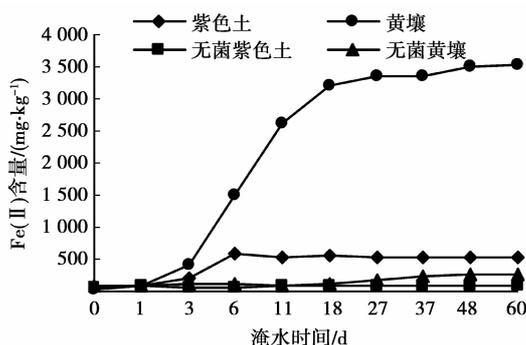


图 3 土壤淹水后 Fe(II) 含量的变化特征

由图 3 可知,2 种土壤 Fe(II) 均经历先增加后逐渐趋于平稳的过程,此外两种土壤在前期 Fe(II) 增长启动较慢,淹水厌氧培养 60 天内,黄壤 Fe(II) 增加最多,由初期的 42.96 mg/kg 增至 3 495.21 mg/kg,净增 3 452.25 mg/kg;而紫色土增加较少,由初期的 71.19 mg/kg 增至 536.44 mg/kg,仅净增 465.25 mg/kg。可见,土壤铁的异化还原过程与土壤自身性质有关,高有机质含量为微生物的生长提供充足的营养,对铁的异化还原具有显著促进作用^[12-14],由 2 种土壤有机质含量可以看出,黄壤含量显著高于

紫色土,有助于铁的异化还原。同时铁的异化还原程度与土壤中铁的组成有关,全铁中只有无定形氧化铁和晶体态氧化铁中的部分纤铁矿可以被微生物还原利用,而赤铁矿、针铁矿等铁组分不能被还原^[9]。由图 3 还可看出,2 种土壤经过无菌处理后即使在淹水厌氧培养下 Fe(II) 浓度也不会增加,这为土壤铁异化还原过程是由微生物驱动提供了直接的证据。

2.3 土壤淹水厌氧还原过程铁形态变化特征

厌氧培养下土壤铁形态变化特征如图 4、7 所示。由图 4、5 可见,2 种土壤非晶型铁主要以 Oxide-Fe 存在,Exc-Fe、Carb-Fe、Org-Fe 含量均很低,紫色土 Oxide-Fe 含量为 1 404.71 mg/kg,黄壤为 1 104.14 mg/kg。随着淹水时间的持续,2 种土壤 Oxide-Fe 组分比例都有所增长,培养初期增长缓慢,到第 6 天开始增长,2 种土壤在培养后期 Oxide-Fe 含量趋于平稳,黄壤增幅最为明显,至培养结束,紫色土 Oxide-Fe 含量上升到 1 641.51 mg/kg,增幅 16.85%,黄壤上升到 2 286.16 mg/kg,增幅 107.05%,可见淹水导致了 2 种土壤 Fe 组分由 Res-Fe 不同程度向 Oxide-Fe 活化。而 Exc-Fe、Carb-Fe、Org-Fe 在整个培养阶段变化细微。

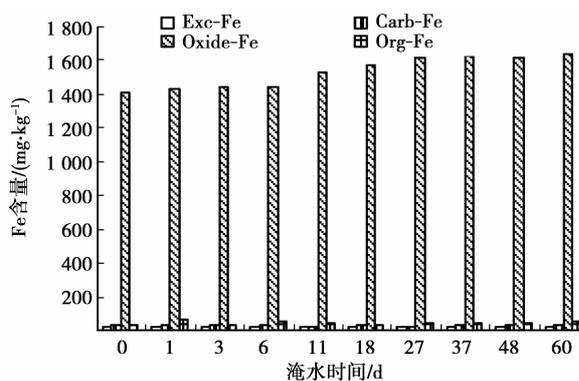


图 4 紫色土淹水后 Fe 形态变化特征

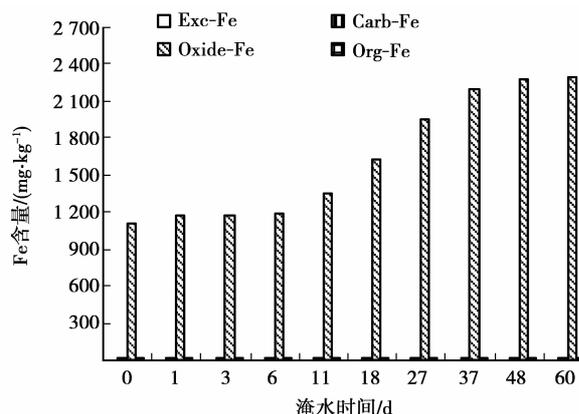


图 5 黄壤淹水后 Fe 形态变化特征

由图 6、7 可知, 2 种土壤经过无菌处理, 在淹水厌氧培养条件下, 土壤铁组成不会发生显著变化, 在整个培养阶段始终处于平稳状态。由此可以看出, 土壤在淹水厌氧培养下的铁形态的改变同样主要是由微生物驱动的。

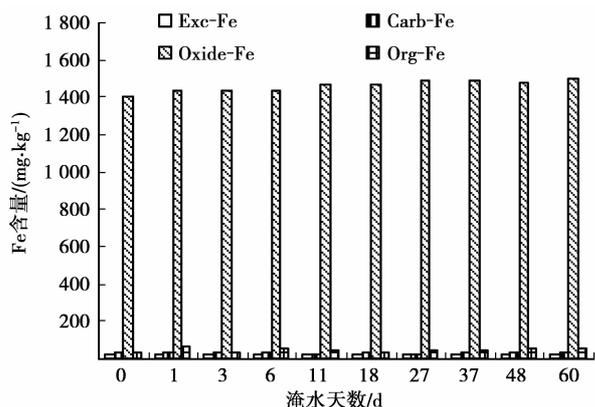


图 6 无菌紫色土淹水后 Fe 形态变化特征

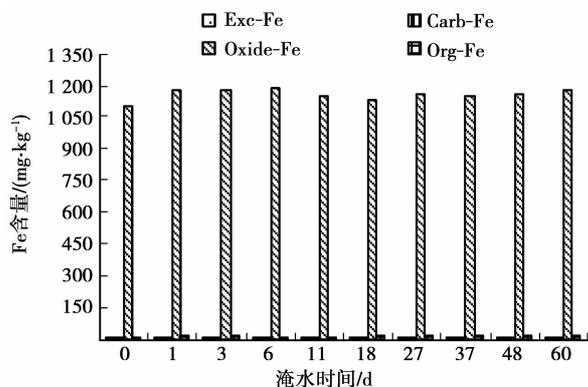


图 7 无菌黄壤淹水后 Fe 形态变化特征

2.4 土壤淹水铁异化还原与铁形态转变相关性分析

对土壤淹水铁异化还原与铁形态转变相关性进行分析, 结果如表 1 所示。

表 1 土壤淹水 Fe(II) 含量与 Fe 组分间 Pearson 相关系数

组分	r	
	紫色土	黄壤
Fe(II) 与 Exc-Fe	-0.211	0.242
Fe(II) 与 Carb-Fe	-0.089	0.154
Fe(II) 与 Oxide-Fe	0.685*	0.871**
Fe(II) 与 Org-Fe	-0.013	0.140

说明: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

含量呈显著正相关, 而与 Exc-Fe、Carb-Fe、Org-Fe 含量无相关性。可见铁的异化还原与铁的形态向 Oxide-Fe 活化具有直接的联系。

据文献报道^[15], 铁异化还原过程主要是无定形氧化铁和晶体态氧化铁中的部分纤铁矿的还原, 其还原产物主要为菱铁矿 (FeCO_3)、磁铁矿 (Fe_3O_4) 或蓝铁矿 [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] 等形式存在。由此可见铁异化还原过程将晶体态氧化铁还原的产物一部分在 Tessier 连续提取程序中成为 Oxide-Fe, 而部分晶体态氧化铁还原产物如蓝铁矿仍然是以晶体态氧化铁即 Res-Fe 存在, 不能在 Tessier 连续提取程序中成为 Oxide-Fe。因此土壤在淹水厌氧下的氧化铁组成的改变, 铁的活化主要是由于铁异化还原引起。

土壤在淹水厌氧还原条件下铁的活化有着重要的环境影响意义, 通常 Oxide-Fe 对污染物具有较强的吸附能力, 在环境中较为稳定, 不易发生迁移转化, 对于净化水环境具有积极意义。在三峡库区, 随着库区水位的大幅度抬升, 大片土壤被淹没, 对于土壤在淹没条件下是污染物的源还是汇一直存在争议。但从土壤淹没下铁的活化, 将有助于增加土壤对水体中氮磷营养物、重金属的吸持力, 从这点来说, 土壤淹水下具有向污染物汇的方向转换趋势, 当然在自然条件下土壤淹水处于一个开放的体系, 受到多重水环境因素的影响, 致使其汇源特征可能发生轮替。

3 结 语

1) 土壤淹水厌氧培养过程, 体系 pH 及 ORP 均发生显著变化, pH 向中性趋势转变, 体系从氧化环境转入还原环境, 黄壤氧化还原转换趋势更为明显。无菌对照土壤厌氧培养体系 pH 及 ORP 无显著变化, 说明土壤淹水厌氧还原过程主要受微生物活动驱动。

2) 土壤淹水厌氧培养过程, 土壤中 Fe(II) 含量均有增加趋势, 无菌对照土壤厌氧培养过程 Fe(II) 含量无增加趋势, 证实铁的异化还原过程是受微生物活动驱动, 其中黄壤增加趋势明显, 到培养结束, Fe(II) 含量达到 3 495.21 mg/kg, 紫色土为 536.44 mg/kg, 土壤铁异化还原程度受土壤自身有机物含量, 铁组成等因素的影响。

3) 土壤淹水厌氧培养过程, 土壤中的铁形态分布发生显著改变, 铁具有从 Res-Fe 向 Oxide-Fe 不同程度的活化趋势, 而其他形态铁含量变化不明显。同时土壤 Fe(II) 的含量与 Oxide-Fe 含量呈显著正相关, 说明铁形态的改变是受铁的异化还原作用所

由表 1 可以看出, 土壤 Fe(II) 含量与 Oxide-Fe

导致的,铁异化还原产物部分成为 Oxide-Fe。

参考文献:

- [1] JOHANNA V W, DAVID E, PATRICK M. Geochemical control of microbial Fe (III) reduction potential in wetlands; comparison of the rhizosphere to non-rhizosphere soil[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, 48(1): 89-100.
- [2] KIRSTEN K, CHRISTINE W, TANJA T, et al. Microbial reduction of Fe (III) and turnover of acetate in Hawaiian soils[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2002, 40(1): 73-81.
- [3] RODENA E E. Geochemical and microbiological controls on dissimilatory iron reduction[J]. Comptes Rendus Geosciences, 2006, 338(6/7):456-467.
- [4] LOVLEY D R, HOLMES D E, NEVIN K P. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction [J]. Advances in Microbial Physiology, 2004, 49 (3): 219-286.
- [5] BRENNAN E W, LINDSAY W L. The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(19): 3609-3618.
- [6] KASHEM A, SINGH B R. Transformations in solid phase species of metals as affected by flooding and organic matter[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, 35 (9/10):1435-1456.
- [7] MWLLO J V, BARRON V, TORRENT J. Phosphorus and iron mobilization in flooded soils from Brazil[J]. Soil Science, 1998, 163(2): 122-132.
- [8] 徐丽娜,李忠佩,车玉萍. 淹水厌氧条件下腐殖酸对红壤中铁异化还原过程的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 221-226.
- XU LI-NA, LI ZHONG-PEI, CHE YU-PING. Influences of humic acids on the dissimilatory iron reduction of red soil in anaerobic condition [J]. Environment Science, 2009, 30(1): 221-226.
- [9] 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.
- QU DONG, ZHANG YI-PING, SCHNELL S, et al. Reduction of iron oxides and its effect on microbial processes in anaerobic paddy soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 858-863.
- [10] 王静,曲东,易维洁. 不同浓度硫酸盐对水稻土中异化铁还原过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(5): 908-913.
- WANG JING, QU DDONG, YI WEI-JIE. Effect of different concentration of sulfate on dissimilatory Fe(III) reduction in paddy soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(5): 908-913.
- [11] EL-AZIM H A, EL-MOSELHY K M. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction[J]. Journal of Marine Systems, 2005, 56(3/4): 363-374.
- [12] HE J Z, QU D. Dissimilatory Fe (III) reduction characteristics of paddy soil extract cultures treated with glucose or fatty acids [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(9): 1103-1108.
- [13] 易维洁,曲东,朱超,等. 3 株铁还原细菌利用不同碳源的还原特征分析[J]. 西北农林科技大学学报, 2009, 37(2): 181-186.
- YI WEI-JIE, QU DONG, ZHU CHAO, et al. Fe(III) reduction characteristics of three iron reducers using different carbon source[J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2009, 37(2):181-186.
- [14] 关舒元,朱超,王保莉,等. 铁还原菌株 P4 的碳源利用特征及其系统发育学分析[J]. 西北农林科技大学学报, 2008, 36(3):117-123.
- GUAN SHU-YUAN, ZHU CHAO, WANG BAO-LI, et al. Characterization of iron reduction using different carbon sources and phylogenetic analysis of Fe (III)-reducing microorganism P [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2008, 36(3):117-123.
- [15] ZACHARA J M, FREDRICKSON J K, SMITH S C, et al. Solubilization of Fe (III) oxide-bound trace metals by a dissimilatory Fe (III) reducing bacterium[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(1): 75-79.

(编辑 郑洁)