

不同浓度硫酸盐对水稻土中异化铁还原过程的影响

王 静, 曲 东, 易维洁

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 研究不同电子受体之间的竞争关系对揭示厌氧水稻土中微生物作用导致的氧化还原过程变化机理具有重要的理论意义。本研究采用土壤泥浆厌氧培养、人工合成氧化铁体系接种土壤浸提液厌氧培养及接种铁还原菌纯培养等试验方法, 通过向培养体系中添加 SO_4^{2-} , 探讨了硫酸盐作为竞争电子受体对不同铁还原体系中 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原的影响。结果表明, 在 2 种水稻土的泥浆培养过程中, $\text{Fe}(\text{III})$ 还原速率均随着 SO_4^{2-} 浓度增加而降低, 但 $\text{Fe}(\text{II})$ 的最终累积量却较对照处理有明显的增加。添加硫酸盐对 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原速率(k)的影响表现为: 石灰性水稻土>酸性水稻土; 而最终 $\text{Fe}(\text{II})$ 累积增加率则为: 酸性水稻土>石灰性水稻土。由接种不同水稻土浸提液的培养试验看出, 添加 SO_4^{2-} 后 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原受到显著的抑制, 但随着培养时间延长 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原反应依然可以进行, 并且 $\text{Fe}(\text{II})$ 累积量最终达到与 CK 相同的水平。在接种铁还原菌的纯培养试验中, 添加 SO_4^{2-} 对供试的 4 株铁还原菌的 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原过程并未产生抑制效应, 表明铁还原菌本身并不受硫酸盐的影响。

关键词: 水稻土; 厌氧培养; 微生物铁还原; 硫酸盐

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)05-0908-06

Effect of Different Concentration of Sulfate on Dissimilatory $\text{Fe}(\text{III})$ Reduction in Paddy Soils

WANG Jing, QU Dong, YI Wei-jie

(College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, 712100, China)

Abstract: Researches on the competition between different electron acceptors have great theoretical significance in revealing the changes mechanism of redox process caused by the roles of anaerobic microbe in paddy soil. This study used slurry anaerobic culture, synthetic iron oxide system inoculated soil extracts anaerobic culture and inoculated pure iron-reducing bacteria as testing method, in addition to the training system SO_4^{2-} , discussed the effect of sulfate as competitive electron acceptor on $\text{Fe}(\text{III})$ reduction in different systems of iron reduction. The results showed that in the slurry cultivation process of two kinds of paddy soils, $\text{Fe}(\text{III})$ reduction rates decreased as SO_4^{2-} concentration increased, but the $\text{Fe}(\text{II})$ ultimate cumulant compared with the control handle had increased significantly. The impact by adding sulfate for $\text{Fe}(\text{III})$ reduction rate(k): calcareous paddy soil>acidic paddy soil; and eventually the cumulative increase rate of $\text{Fe}(\text{II})$: acidic paddy soil>calcareous paddy soil. Shown from the culture test of the different vaccination of paddy soil extracts, after adding SO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{III})$ reduction was inhibited significantly, but with extended incubation time, $\text{Fe}(\text{III})$ reduction could still progress, and ultimately the cumulant of $\text{Fe}(\text{II})$ achieved the same level with CK. In the vaccination of pure iron-reducing bacteria culture test, the addition of SO_4^{2-} for the four-reducing bacteria of the iron, $\text{Fe}(\text{III})$ reduction process did not produce inhibitory effect that show iron-reducing bacteria itself was not subject to the impact of sulfate.

Keywords: paddy soils; anaerobic culture; microbial iron reduction; sulfate

硫酸盐是水稻土中主要的电子受体之一, 对厌氧过程中的电子传递具有重要作用^[1-6]。依据热力学原理, 渍水土壤中发生硫酸盐还原的氧化还原

电位与 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原的 E_h 相当, 所以, 通常认为沉积物环境中硫酸盐还原和 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原可同时发生。但由于铁多以氧化铁的形式存在于沉积物中, 尤其是以不溶性的水合氧化铁 (HFO) 的形式存在, 受 HFO 比表面限制和结晶程度的影响, $\text{Fe}(\text{III})$ 作为电子受体其竞争力不如硫酸盐^[7-9]。研究发现, 一些硫酸盐还原菌同样具有还原可溶性三价铁或固体氧化铁的功能, 但只有 *Desulfotomaculum reducens* 和 *Desul-*

收稿日期: 2008-08-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40741005); 西北农林科技大学创新团队计划

作者简介: 王 静 (1981—), 女, 硕士, 主要从事环境化学研究。

通讯作者: 曲 东 E-mail: dongqu@nwsuaf.edu.cn

fobulbus propionicus 可通过还原 Fe(Ⅲ) 获得能量支持生长^[5,7]。Scheid 等^[10]报道,当水稻土中添加硫酸盐后,根际土壤的Fe(Ⅲ)还原微生物 *Desulfosporosinus* 和 *Geobacter/Pelobacter* 的 16S rRNA 增加了 15%,表明硫酸盐的加入促进了根际土壤中Fe还原微生物的繁殖,并且土壤中的硫酸盐还原菌能够直接利用丙酸盐,代谢过程产生的乙酸盐为铁还原菌提供了可被利用碳源,因此提出硫酸盐还原过程对土壤中 Fe(Ⅲ) 还原可能具有潜在的促进作用。Li 等^[11]的研究发现,绿脱石中添加硫酸盐并接种硫酸盐还原菌增加了自身 Fe(Ⅲ) 的还原量,表明硫酸盐对铁还原过程起着一定的作用。以上研究虽然表明了硫酸盐与 Fe(Ⅲ) 还原之间具有密切的关系,但针对硫酸盐对铁还原过程及铁还原菌的铁还原功能的影响程度尚有待深入研究。本研究以水稻土为试验材料,采用泥浆培养及水稻土浸提液厌氧培养方法,拟探讨添加不同浓度硫酸盐对水稻土中氧化铁还原及水稻土微生物群落对非晶体氧化铁(ferrihyrite)还原过程的影响,并以分离纯化的具有铁还原功能的菌株进行纯培养试验,验证 SO_4^{2-} 对 Fe(Ⅲ) 还原过程是否存在竞争关系,为深入认识水稻土中氧化铁的微生物还原过程及其影响因素提供必要的理论依据,对判断不同电子受体的竞争机制具有重要的理论意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试水稻土样品分别采集于四川省邛崃市回龙镇柏杨村(用 SC 表示,土壤类型为铁聚水耕人为土,Fe-accumuli-Stagnic Anthosols)及江西省安福县竹江乡(用 JX 表示,铁渗水耕人为土,Fe-leachi-Stagnic Anthosols)。土壤有机质含量分别为 48.9 和 23.9 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,pH 值分别为 7.34 和 4.84,全铁含量分别为 34.2 和 19.5 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,无定型铁含量分别为 3.08 和 1.94 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,游离铁含量分别为 11.7 和 6.48 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土样经过风干,磨细,过孔径为 1 mm 的土壤筛,储存备用。

1.2 试验方法与处理设置

1.2.1 土壤泥浆培养试验

采用土壤泥浆培养的方法,分别称取两种不同类型水稻土样品(SC 和 JX)3.000 g 若干份,置于 10 mL 的血清瓶中,分别添加不同浓度 Na_2SO_4 溶液 3 mL,体系中添加的 SO_4^{2-} 浓度分别为 10、20、50 及 80 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 风干土,同时以添加同体积无菌水处理为对照(CK),控

制液土比为 1:1。充氮除去培养瓶上部的氧气后,加橡胶盖及铝盖密封,置 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中避光培养。每个处理平行 12 份,定期取出 1 瓶,测定土壤泥浆中 Fe(Ⅱ) 浓度,比较添加 SO_4^{2-} 后对土壤中Fe还原的影响。

1.2.2 土壤浸提液混合培养试验

将风干过 1 mm 筛的供试水稻土以 m (水稻土): V (去离子水)=1:9 的比例,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下淹水培养 2 周。将培养后的土壤泥浆置离心机中,于 700 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液用作微生物接种液。分别加入 1 mL 人工合成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬液^[12](含铁量为 339.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和 1 mL 不同浓度 Na_2SO_4 溶液于 10 mL 血清瓶中,加盖,121 $^{\circ}\text{C}$ 高温灭菌 30 min。冷却后,分别加入过 0.22 μm 滤器后的氯化铵(5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ NH_4Cl)和磷酸盐(含 25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲液,控制体系的 pH 为 7.0)的混合溶液 1 mL、100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠溶液 1 mL 和接种液 1 mL,同时以添加灭菌后的接种液(CK1)和不加硫酸盐处理(CK2)为对照。充氮除氧,密封。培养体系中 Na_2SO_4 的最终浓度分别为 0、5、10 及 15 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。每个处理平行 13 份。置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中暗光培养。定期取出 1 瓶,测定培养液中 Fe(Ⅱ) 浓度。

1.2.3 纯培养试验

试验中选用的 4 株能够迅速还原 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的微生物菌株,分别用“SC-a11”、“SC-a20”、“JX-a8”及“JX-a17”表示,由本实验室从四川和江西水稻土中分离获得^[13]。将铁还原菌株,接种于 LB 液体培养基中,30 $^{\circ}\text{C}$ 厌氧扩繁 1 d,将培养后的菌种管于 3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min,弃去上清液,用无菌水洗涤 2 次,再用适量无菌水悬浮沉淀制得接种液。在 10 mL 血清瓶中加入人工合成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬液(含铁量为 755.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液各 1 mL,加盖后于 121 $^{\circ}\text{C}$ 灭菌 30 min。冷却后,分别加入过细菌滤器后的氯化铵(5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ NH_4Cl)和磷酸盐(含 25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲液,控制体系的 pH 为 7.0)混合溶液 1 mL、300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液 1 mL,接种上述菌液 1 mL,同时以添加灭菌的接种液及不加硫酸盐的处理为对照,通氮除去瓶中氧气,加盖密封。培养和采样方法同 1.2.2。

1.3 采样及测定方法

在土壤泥浆培养试验中,采样时将样品摇匀,用自动加样器吸取 0.4 mL 泥浆置于预先称重过的盛有 4.6 mL 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液的具塞塑料管中,加盖、摇匀,称重,以确定所采集土壤悬液的重量,每瓶取 3 次作为重复。将塑料管置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 培养箱中静置浸提 24 h^[14]。测定前将塑料浸提管摇匀,吸取浸提液,过

0.45 μm 滤膜,用邻菲罗啉分光光度法测定滤液中的 Fe(Ⅱ)浓度^[15]。

土壤浸提液混合培养及纯培养试验中,每次采样时各处理取出 1 瓶,充分摇匀,吸取 1 mL 悬液置于含 4 mL 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸溶液的带盖聚乙烯管中,每瓶取 3 次做重复。30 ℃下浸提 24 h。测定时,将浸提液过 0.45 μm 滤膜,用邻菲罗啉分光光度法测定滤液中的 Fe(Ⅱ)浓度。

1.4 铁还原特征分析

利用 Logistic 生长曲线方程对铁还原过程中 Fe(Ⅱ)浓度随时间的变化进行拟合。Logistic 方程的表达式为: $C_t = \frac{a}{1+be^{-kt}}$,其中: C_t 表示培养时间 t 时体系中 Fe(Ⅱ)的浓度; t 为培养时间; a 为体系中 Fe(Ⅲ)还原的最大潜势,即 Fe(Ⅱ)的最大累积量; b 为模型参数; k 为反应的速率常数,即 Fe(Ⅱ)的累积速率常数。最大反应速率 V_{max} ,数值上等于 $0.25ak$;潜在铁还原率(%)用 Fe(Ⅱ)的最大累积量占体系中 Fe(OH)₃ 添加量的百分比表示。数据处理采用 Curve Expert 1.3 软件进行拟合。

2 结果与分析

2.1 不同浓度 SO₄²⁻对土壤泥浆培养中 Fe(Ⅲ)还原的影响

不同浓度 SO₄²⁻对于 SC 和 JX 水稻土厌氧培养中 Fe(Ⅲ)还原的影响如图 1 所示。在 SC 水稻土中,CK 在培养 9 d 后 Fe(Ⅱ)积累可基本达到稳定,而添加 SO₄²⁻处理在培养的前 15 d Fe(Ⅱ)积累量明显低于 CK,表现出对 Fe(Ⅲ)还原的竞争抑制作用。然而,在培养 20 d 以后 Fe(Ⅱ)积累却表现出明显大于 CK 的趋势。在 JX 水稻土中,厌氧培养前期各处理的 Fe(Ⅱ)积累量并无显著差别,但培养 10 d 以后添加 SO₄²⁻处理的 Fe(Ⅱ)积累量明显有所增加,其中添加高浓度 SO₄²⁻的处理 Fe(Ⅱ)积累量显著大于 CK。

采用 Logistic 方程对两种土壤中 Fe(Ⅲ)还原过程进行拟合(参数如表 1 所示),各个处理的相关系数均达到了极显著相关水平。SC 和 JX 水稻土的 Fe(Ⅱ)最大累积量(a)均随添加 SO₄²⁻浓度的增加而增大。不同土壤最大累积量的差异与土壤中微生物可还原的氧化铁数量有关,由于 SO₄²⁻的加入增加了水稻土中 Fe(Ⅲ)的微生物还原潜力。当添加 SO₄²⁻浓度为 80 mmol·kg⁻¹ 时,SC 和 JX 水稻土中 Fe(Ⅱ)积累量分别增加了 8.52%和 23.88%。从反应速率常数(k)看出,

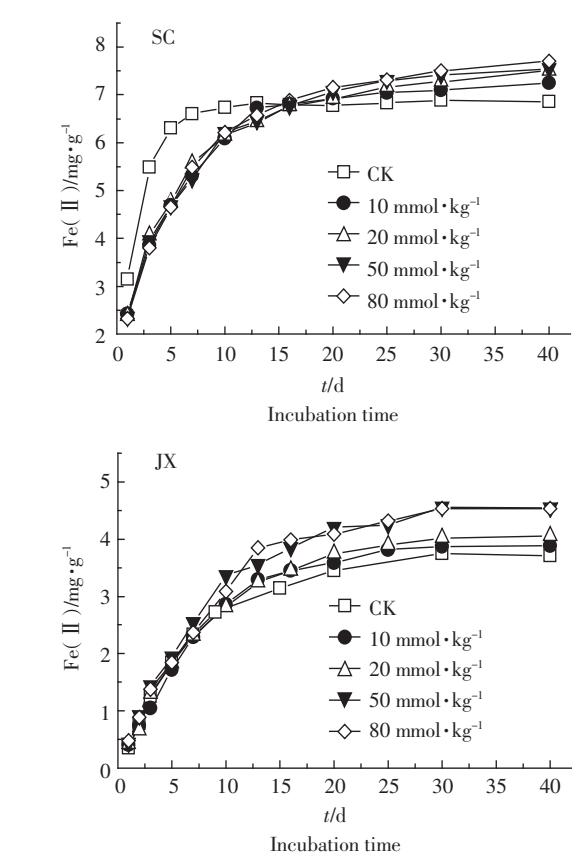


图 1 添加不同浓度 SO₄²⁻对不同水稻土中 Fe(Ⅱ)累积的影响
Figure 1 Effect of adding different concentration SO₄²⁻ on Fe(Ⅱ) accumulant in different paddy soils

表 1 水稻土厌氧培养中不同浓度 SO₄²⁻处理的 Fe(Ⅲ)还原过程动力学拟合参数

Table 1 The kinetics parameters of Fe(Ⅲ) reduction in paddy soils under different SO₄²⁻ concentration

土壤 Soils	SO ₄ 浓度/ mmol·L ⁻¹ Concentration	Logistic 方程参数/ Logistic model parameters			$V_{max} /$ mg·(g·d) ⁻¹
		a (mg·g ⁻¹)	k	r	
四川水 稻土 SC	0	6.798(100)	0.736 2	0.998**	1.251
	10	7.068(104)	0.278 7	0.996**	0.492
	20	7.147(105)	0.266 9	0.987**	0.477
	50	7.299(107)	0.240 9	0.991**	0.440
	80	7.377(109)	0.224 7	0.992**	0.414
江西水 稻土 JX	0	3.543(100)	0.357 5	0.989**	0.317
	10	3.750(106)	0.321 1	0.995**	0.301
	20	3.988(113)	0.298 1	0.990**	0.297
	50	4.346(123)	0.282 8	0.991**	0.307
	80	4.389(124)	0.278 7	0.995**	0.306

注:()内数值为相对于不加 SO₄²⁻处理的百分数。 $n=12, r_{0.05}=0.576, r_{0.01}=0.708$ 。
Note: The value between brackets means relative percentage of no SO₄²⁻ treatment; $n=12, r_{0.05}=0.576, r_{0.01}=0.708$.

Fe(Ⅱ)累积速率常数随添加 SO_4^{2-} 浓度的增加而持续降低,不同水稻土 k 值随 SO_4^{2-} 浓度增加的降幅不同。SC 水稻土中随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,其 k 值降低了 62.14%~69.48%,而在 JX 水稻土中降低了 10.18%~22.04%。在 SC 水稻土中最大反应速率($V_{\max}$)与 k 值有相似的变化趋势,但添加 SO_4^{2-} 对 JX 水稻土 $V_{\max}$ 的影响却较小。

2.2 SO_4^{2-} 作为共存电子受体对土壤浸提液混合培养过程中 Fe(Ⅲ)还原的影响

接种土壤浸提液混合培养试验中 SO_4^{2-} 对 Fe(Ⅲ)还原的影响如图 2 所示。接种液灭菌后(CK1),培养过程中 Fe(Ⅱ)产生量几乎没有变化,表明没有微生物作为载体传递电子,铁还原反应基本不能发生。添加 SO_4^{2-} 处理的 Fe(Ⅱ)产生量显著滞后于 CK2,且添加的浓度越大降低越明显,但产生的 Fe(Ⅱ)浓度最后相交于一点。试验中观察到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的棕红色完全褪去,表明体系中 Fe(Ⅲ)可被完全还原。

从表 2 看出,接种 SC 水稻土浸提液不同硫酸盐浓度处理之间的 Fe(Ⅱ)最大累积量(a)和铁还原率相差

大,而接种 JX 水稻土浸提液不同硫酸盐浓度处理之间的 a 值和铁还原率则呈现出一定的差异。添加 5~15 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} , a 值变化为 348.5~390.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,导致铁还原率达到 102.7%~115.0%之间。分析产生差异的原因,主要是由于方程拟合过程中对 Logistic 模型适宜程度不同所致。尽管采用 Logistic 模型拟合有一定的局限性,但拟合的 k 值及计算的 $V_{\max}$ 值还是清楚地反映出添加 SO_4^{2-} 后对 Fe(Ⅲ)还原过程的竞争抑制规律,即随着添加 SO_4^{2-} 浓度的增大,Fe(Ⅲ)还原的反应速率常数(k)及最大反应速率呈逐渐减小趋势,与水稻土中添加 SO_4^{2-} 的变化趋势相吻合。进一步验证了 SO_4^{2-} 作为共存电子受体对微生物铁还原过程具有竞争抑制的作用。

表 2 土壤浸提液混合培养中不同浓度 SO_4^{2-} 处理的 Fe(Ⅲ)还原过程动力学拟合参数

Table 2 The kinetics parameters of Fe(Ⅲ) reduction in soil extract incubation under different SO_4^{2-} concentration

土壤 Soils	SO_4^{2-} 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Concentration	Logistic 方程参数 Logistic model parameters			$V_{\max}/$ $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$	铁还原率/% Iron(Ⅲ) reduction rate
		$a/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	k	r		
四川 水稻 土 SC	0	344.5	0.315 9	0.997**	27.21	101.5
	5	347.5	0.258 7	0.998**	22.47	102.4
	10	348.4	0.234 5	0.999**	20.42	102.7
	15	346.5	0.184 4	0.997**	15.97	102.1
江西 水稻 土 JX	0	342.8	0.372 7	0.996**	31.94	101.0
	5	348.5	0.219 0	0.998**	19.08	102.7
	10	366.1	0.183 6	0.998**	16.80	107.9
	15	390.2	0.165 3	0.997**	16.13	115.0

注: $n=13$, $r_{0.05}=0.553$, $r_{0.01}=0.684$ 。

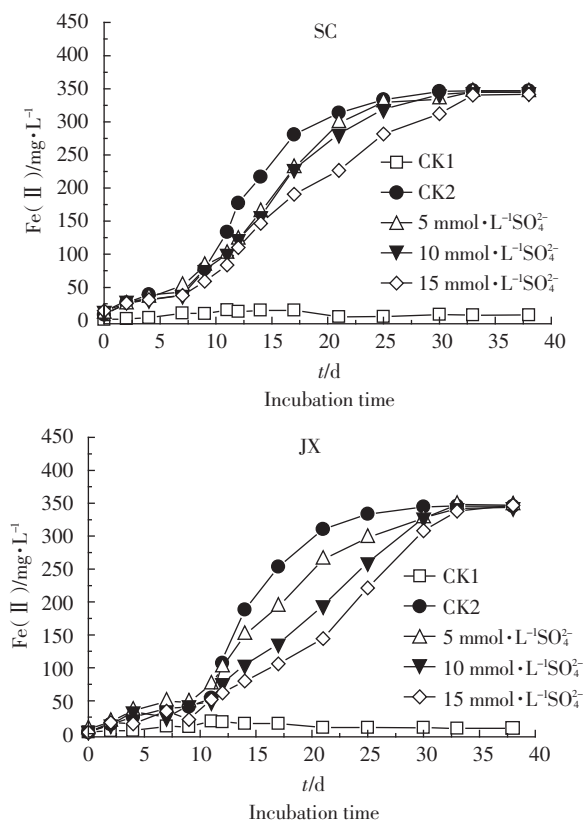
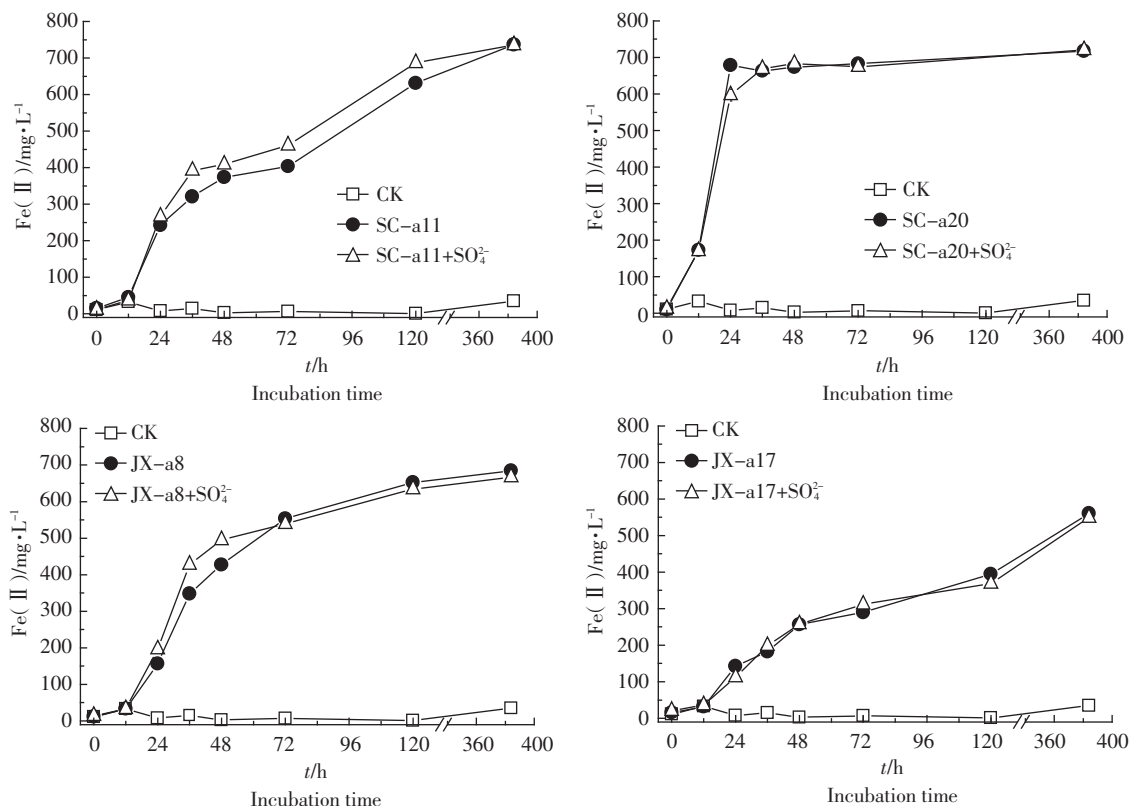


图 2 添加不同浓度 SO_4^{2-} 对水稻土浸提液接种的混合培养试验中氧化铁还原的影响

Figure 2 Effect of adding different concentration SO_4^{2-} on Fe(Ⅲ) reduction in soil extracts anaerobic culture

2.3 纯培养试验中添加 SO_4^{2-} 对铁还原过程的影响

添加 SO_4^{2-} 对 4 株铁还原微生物利用氧化铁能力的影响如图 3 所示。接种液灭菌后(CK),体系的 Fe(Ⅱ)在培养过程中几乎没有变化,表明氧化铁的化学还原过程基本不发生。在铁还原菌作用下,体系中 Fe(Ⅱ)累积量均能在培养 12 h 后显著增加,但不同菌株的增长速率不同。厌氧培养 16 d 后,4 菌株对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的还原能力大小依次表现为 SC-a11>SC-a20>JX-a8>JX-a17,对应的铁还原率分别达到 97.53%、94.99%、90.60%和 74.18%。添加 SO_4^{2-} (体系中硫酸盐浓度为 8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)后,4 株铁还原菌的铁还原过程与未添加 SO_4^{2-} 处理基本相同,仅在菌株 SC-a11 中的 Fe(Ⅱ)累积量较未添加硫酸盐处理略有增加,其他 3 个菌株的 Fe(Ⅱ)累积量和反应速率几乎没有改变。这一结果说明硫酸盐的加入对供试的 4 株铁还

图3 添加 SO_4^{2-} 对 4 株铁还原微生物利用氧化铁的能力的影响Figure 3 Effect of adding different concentration SO_4^{2-} for the ability of four Fe(III) reducing microbes

原菌的铁还原能力并无显著影响。

3 讨论

在水稻土泥浆培养试验中,添加 SO_4^{2-} 增加了水稻土中 Fe(II) 的累积量,但 Fe(II) 累积速率常数随 SO_4^{2-} 浓度的增加而降低。究其原因,可能是由于向水稻土中添加 SO_4^{2-} 促进了硫酸盐还原菌的生长,而使铁还原菌的作用效果相对弱化。在 SO_4^{2-} 和 Fe(III) 共存的情况下,硫酸盐还原菌优先把 SO_4^{2-} 作为电子受体, Fe(III) 还原相对受到抑制。随着培养时间的延长, SO_4^{2-} 浓度降低,大部分硫酸盐还原菌可以 Fe(III) 作为电子受体异化还原 Fe(III) ^[2-3],且部分硫酸盐还原菌^[5]可以同时利用 Fe(III) 和 SO_4^{2-} 作为电子受体。硫酸盐还原菌和铁还原菌通过与土壤的直接接触或释放酶、有机酸以及一些螯合剂等物质促使了土壤中固态难溶性铁的溶解,在微生物的作用下 Fe(III) 被进一步还原, Fe(II) 累积量增加。Neal^[6]等的研究表明赤铁矿在 *Desulfovibrio* spp. 作用下发生溶解,主要起作用的是酶还原作用,同时硫化氢的存在导致氧化铁还原也有重要意义。Li 等^[11]的研究进一步发现,以 SO_4^{2-} 和 Fe(III) 作为电子受体和单独以 Fe(III) 为电子受体时,硫酸盐还

原菌的数量并未受到影响, Fe(II) 累积量增加的主要因素不是还原生成的 H_2S 与难溶性铁纯化学作用的结果,而是通过微生物的直接或间接作用。添加 SO_4^{2-} 后,对 SC 和 JX 水稻土中的 Fe(III) 还原过程具有不同的影响,其主要原因可能与不同土壤中铁还原微生物种类差异有关。同时,不同水稻土的组成、有机质含量及硫酸盐还原菌的分布也是重要的影响因素。SC 水稻土 Fe(II) 累积量均大于 JX 水稻土,是土壤本身性质差异的结果,SC 水稻土中全铁、无定型铁和游离铁含量均大于 JX 水稻土,其中易被微生物还原和溶解的铁含量亦大于江西水稻土。但添加 SO_4^{2-} 后对 Fe(III) 还原的抑制效应却明显大于 JX 水稻土。SC 水稻土属于石灰性土壤,硫酸盐的表面吸附作用可减少微生物与氧化铁的接触,对 Fe(III) 还原过程产生有效抑制。然而,当 SO_4^{2-} 被还原时,并未完全抑制 Fe(III) 还原,这与硝酸盐及 Cr(VI) 对 Fe(III) 还原过程的影响有本质的区别^[17-18],亦可间接说明硫酸盐还原菌可能同时具有还原 Fe(III) 的能力。

接种土壤浸提液培养试验也表明,添加 SO_4^{2-} 在一定程度上抑制了 Fe(III) 的还原。此结论证实了来自不同土壤的不同微生物种群对 Fe(III) 的还原起重要作用。

由于一定浓度的 SO_4^{2-} 刺激了硫酸盐还原菌的繁殖,铁还原菌相对作用减弱, SO_4^{2-} 得到较多的电子, $\text{Fe}(\text{III})$ 受到一定程度的抑制。在接种 JX 土壤浸提液的培养中,添加较高浓度的 SO_4^{2-} (10 和 15 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原的抑制更为明显,表明其硫酸盐还原菌的活力较强,对硫酸盐的响应敏感。也证明了大量硫酸盐还原菌在培养后期进一步促进了 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原。

纯培养试验表明 SO_4^{2-} 的加入并没有影响 4 株铁还原菌的还原,而且在培养的过程中也没有黑色的 FeS 出现,说明 4 株铁还原菌均不以 SO_4^{2-} 为电子受体, SO_4^{2-} 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间不存在电子竞争,铁还原菌只是以 $\text{Fe}(\text{III})$ 为电子受体。这也证明了试验 2.1 和 2.2 中 SO_4^{2-} 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 表现的抑制作用不是通过直接作用于铁还原菌,而是通过硫酸盐还原菌对电子流的竞争影响氧化铁的还原过程。

参考文献:

- [1] Coleman M L, Hedrick D B, Lovley D R, et al. Reduction of $\text{Fe}(\text{III})$ in sediments by sulphate-reducing bacteria[J]. *Nature*, 1993, 361: 436–438.
- [2] Lovley D R, Roden E E, Phillips E J P, et al. Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria[J]. *Marine Geol*, 1993, 113: 41–53.
- [3] Marchal R, Chaussepied B, Warzywoda M. Effect of ferrous ion availability on growth of a corroding sulfate-reducing bacterium[J]. *Int Biodeterior Biodegradation*, 2001, 47(3): 125–131.
- [4] Lovley D R, Phillips E J P. Novel processes for anaerobic sulfate production from elemental sulfur by sulfate-reducing bacteria[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60(7): 2394–2399.
- [5] Tebo B M, Obraztsova A Y. Sulfate-reducing bacterium grows with $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Mn}(\text{IV})$, and $\text{Fe}(\text{III})$ as electron acceptors[J]. *FEMS Microbiol Lett*, 1998, 162: 193–198.
- [6] Seeliger S, Cord-Ruwisch R, Schink B. A periplasmic and extracellular c-type cytochrome of *Geobacter sulfurreducens* acts as a ferric iron reductase and as an electron carrier to other acceptors or to partner bacteria[J]. *J Bacteriol*, 1998, 180(14): 3686–3691.
- [7] Holmes D E, Bond D R, Lovley D R. Electron transfer to $\text{Fe}(\text{III})$ and graphite electrodes by *Desulfobulbus propionicus*[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2004, 70(2): 1234–1237.
- [8] Cummings D E, March A W, Bostick B. Evidence for microbial $\text{Fe}(\text{III})$ reduction in anoxic, mining-impacted lake sediments[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, 66(1): 154–162.
- [9] Kieft T L, Fredrickson J K, Onstott T C, et al. Dissimilatory reduction of $\text{Fe}(\text{III})$ and other electron acceptors by a *Thermus* isolate[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65(3): 1214–1221.
- [10] Scheid D, Stubner S, Conrad R. Identification of rice root associated nitrate, sulfate and ferric iron reducing bacteria during root decomposition[J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 2004, 50(2): 101–110.
- [11] Yi-Liang LI, Hojatollah Vall, et al. Iron reduction and alteration of nontronite N Au-2 by sulfate-reducing bacterium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(15): 3251–3260.
- [12] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the Laboratory. Preparation and characterization[M]. Weinheim: VCH, 1991: 69–144.
- [13] 关舒元, 曲东, 朱超, 等. 水稻土中铁还原菌株 P4 的分离鉴定及系统发育分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2008, 36(3): 117–123.
GUAN S Y, QU D, ZHU C, et al. The characterization of iron reduction used different C source and phylogenetic analysis of ferric reducing microorganism P4[J]. *Journal of A & F University(Natural Science Edition)*, 2008, 36(3): 117–123.
- [14] 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.
- [15] 曲东, 贺江舟, 孙丽蓉. 不同水稻土中氧化铁的微生物还原特征[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, 33(4): 97–101.
QU D, HE J Z, SUN L R. Microbial reducing characteristics of iron oxides in different paddy slurries[J]. *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry (Natural Science Edition)*, 2005, 33(4): 97–101.
- [16] Neal A L, Techkarnjanaruk S, Dohnalkova A, et al. Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(2): 223–235.
- [17] 曲东, 毛晖, 曾辰. 添加铬及葡萄糖对土壤中异化铁还原的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2004, 32(10): 43–46.
QU D, MAO H, ZENG C. Effect of chromate, ferrihydrite and glucose on dissimilatory $\text{Fe}(\text{III})$ reduction in paddy soil[J]. *Journal of North-west Sci-Tech University of Agriculture and Forestry(Natural Science Edition)*, 2004, 32(10): 43–46.
- [18] Qu D, Wang B L, Mao H. Effect of Iron(III) reduction on $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction in paddy soil[C]//Biogeochemistry of trace elements: environmental protection, remediation and human health. ZHU Y G, Lepp N, Naidu R. Beijing: Tsinghua University Press, 2007: 233–234.