

淹水还原条件下红壤中葡萄糖及腐殖酸 对铁锰形态的影响*

张又弛^{1,2} 唐晓达¹ 罗文邃^{1†}

(1 中国科学院城市环境研究所, 福建厦门 361021)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 通过设置不同的葡萄糖/腐殖酸配比模拟还原性土壤体系, 考察长期(约 74 d)淹水培养过程中铁锰元素在土壤溶液/矿物相中的分布形态演变。结果表明: 在淹水培养初期, 葡萄糖的添加可以促进铁锰离子的还原溶出, 同时土壤中可交换态和酸可提取态铁、以及可交换态锰的含量也会随之增加; 而腐殖酸的添加则会促进土壤中可氧化态铁/锰含量的升高。随着培养时间的增加, 铁锰离子浓度及各个土壤提取形态的铁锰含量大多呈现降低趋势, 铁锰元素逐渐转化成提取性更低的矿物形态。因此, 淹水环境中铁锰还原溶出-分布形态演变受到土壤中有物质种类和含量的显著影响, 呈现出不同的金属移动性和生物有效性。

关键词 铁锰形态分布; 生物还原作用; 葡萄糖; 腐殖酸; 红壤

中图分类号 X131.3 **文献标识码** A

福建地区矿产资源丰富, 拥有众多金属采矿区, 在为国民经济提供大量金属矿产品的同时也面临着诸多环境污染问题及风险^[1]。同时, 该地区广泛分布着亚热带红壤, 富含各类次生黏土矿物, 如铁、铝、锰等元素的氧化物与氢氧化物, 具有较大的比表面积与较强的阳离子吸附能力, 对矿区土壤重金属吸附与迁移具有重大的影响^[2]。这些土壤矿物对金属的固持作用受到土壤中微生物活动的影响, 尤其是土壤中的异化金属还原菌能够利用铁/锰等金属(氢)氧化物进行代谢活动, 还原溶出铁锰离子的同时释放原先被吸附在矿物上的其他金属离子, 从而促进金属的运移及其生物有效性的变化^[3-7]。在复杂的自然环境中, 不同的生物地球化学因子会促进不同的异化金属还原过程, 从而对矿区土壤中金属的固持与运移带来重要影响。

土壤中的有机物质对微生物活动与元素地球化学循环过程具有重要影响。葡萄糖作为微生物最容易利用的碳源之一, 能有效地促进土壤中优势菌株的出现^[8]。同时, 葡萄糖代谢过程中产生的各种中间产物比如小分子有机酸等也可作为微生物(如异化金属还原菌等)生长利用的碳源^[9], 促进土

壤中的生物还原过程。而腐殖酸是土壤的重要有机组分, 由于其本身所具备的结构框架和丰富的官能团, 具有络合固定金属离子, 降低金属活性的作用^[10]; 在厌氧条件下还可以作为异化金属还原过程中的电子传递体, 促进铁锰矿物的生物还原^[11]。因此, 土壤环境中葡萄糖和腐殖酸浓度的变化会对生物还原作用及金属运移机制带来影响。

目前, 对于淹水还原环境下葡萄糖和腐殖酸浓度变化对红壤中铁锰异化还原作用影响的研究仍有不足, 尤其是对铁锰在厌氧还原条件下的形态分布变化缺乏长期监测研究。本研究设置不同的葡萄糖/腐殖酸配比模拟还原性土壤体系, 通过形态连续分级提取方法考察长期(约 74 d)淹水培养过程中铁锰元素在土壤溶液/矿物相中的分布形态演变, 以期增进对于土壤中有物质对铁锰元素在还原环境下运移机制的影响的认识, 从而为土壤环境修复和污染防治提供参考价值。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为采集于厦门市集美区九都山的红

* 国家自然科学基金面上项目(41071213, 21177121)、福建省自然科学基金项目(2012J01184)资助

† 通讯作者, E-mail: wsluo@ iue. ac. cn

作者简介: 张又弛(1983—), 男, 博士研究生, 研究实习员, 主要从事环境土壤学研究。E-mail: yczhang@ iue. ac. cn

收稿日期: 2013-03-14; 收到修改稿日期: 2013-07-03

壤,分类学上属于典型的富铁土,主要土壤黏土矿物为包被铁/锰氧化物的高岭石和石英。土壤样品

经自然风干后,挑去土块和植物残体,过 80 目筛备用。供试土壤的理化性质见表 1。

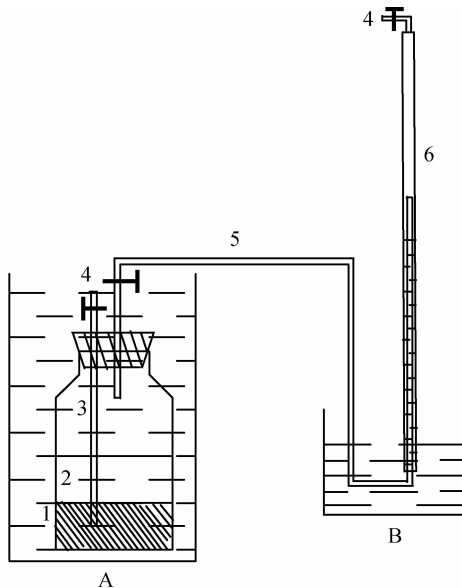
表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of tested soil

土壤 Soil	pH	砂粒 Sand			粉粒 Silt			黏粒 Clay			阳离子交换量 Cation exchange capacity (cmol kg^{-1})		有机质 Organic matter(g kg^{-1})
		0.02 ~ 2 mm (%)	0.002 ~ 0.02 mm (%)	< 0.002 mm (%)									
红壤 Red soil	4.6	42.9	43.8	13.3	3.08	3.70							
土壤 Soil	元素组成 Element composition (g kg^{-1})												
	Si	Al	Fe	K	Na	Mg	Ca	Mn					
红壤 Red soil	380.1	189.9	40.2	1.97	2.60	0.60	0.52	0.29					

1.2 实验方法

如图 1 所示,实验装置包括还原性土壤培养装置和气压平衡装置两部分。其中,土壤培养装置主要由一个 250 ml 蓝盖瓶构成,瓶口使用橡胶塞密封。该蓝盖瓶淹没在水中,以保持还原条件,并通过胶塞上的导气口与气压平衡装置相连。气压平衡装置则由一根长达 1.6 m、下端置于水槽中的亚克力管构成,导气管的末端在亚克力管内的水面上露出,以保证土壤培养装置内维持常压状态。



注: A.还原性土壤培养装置, B.气压平衡装置; 1.土壤, 2.溶液, 3.采样管, 4.阀门, 5.导气管, 6.气压平衡管 Note: A. Anaerobic soil incubator, B. Pressure balancing device; 1. Soil, 2. Solution, 3. Sampling tube, 4. Valve, 5. Gas tube, 6. Pressure balancing tube

图 1 实验装置图

Fig. 1 Sketch of experimental apparatus

取过筛的红壤 20 g 于 250 ml 蓝盖瓶中,加入 120 ml 无机盐培养液(含有 $4.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, $0.6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, $0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ MgSO}_4$ 和

$0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$)。在每个蓝盖瓶中加入 1 g 不同配比的有机物质(葡萄糖和腐殖酸),摇匀后加入 20 ml 的底泥悬浊液接种,以橡胶塞封口密闭,置于水槽的水面之下。实验中设置 4 种有机物质添加配比,分别为 A:1.0 g 葡萄糖;B:0.75 g 葡萄糖与 0.25 g 腐殖酸;C:0.25 g 葡萄糖与 0.75 g 腐殖酸;D:1.0 g 腐殖酸。每个处理组为 3 个重复。

1.3 样品采集与分析

分别在试验的第 1、4、11、18、25、39、53、74 天用注射器从采样管中采集摇匀后的悬浊液 4 ml(约含 0.8 g 土壤),收集于 5 ml 离心管中, $10\,000 \text{ r min}^{-1}$ 离心 5 min,分离上清液和土壤沉淀。土壤溶液中铁锰离子含量通过等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(Optima 7000DV, Perkin Elmer, USA)检测,仪器检测限低于 50 mg L^{-1} ;有机酸含量通过离子色谱仪(IC-3000, Dionex, USA)检测,仪器检测限低于 0.03 mmol L^{-1} 。

土壤铁锰形态分级提取参考 Tessier 等^[12]提出的方法:可交换态金属通过加入 1 mol L^{-1} 氯化镁($\text{pH} = 7$)浸提 1 h 获得;随后,酸可提取态金属通过 1 mol L^{-1} 乙酸钠/乙酸溶液($\text{pH} = 5$)浸提 5 h 获得;浸提后的土壤通过 0.04 mol L^{-1} 盐酸羟胺提取 6 h,获得可还原态金属含量;最后,通过 3 ml $0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 和 5 ml 30% 双氧水溶液浸提 3 h,再加入 3 ml 30% 双氧水浸提 2 h,最后加入 5 ml 3.2 mol L^{-1} 盐酸羟胺(含 20% 体积比 HNO_3)浸提 30 min,获得可氧化态金属。本方法已被广泛应用于土壤/沉积物中金属形态分布研究^[13],以供试土壤所作的预实验表明各形态提取相对偏差分别为 1.50% ~ 38.54% (可交换态), 19.13% ~ 20.11% (酸可提取态), 4.28% ~ 15.77% (可还原态), 及 3.72% ~ 7.88% (可氧化态),与 Tessier 等^[12]获得

的偏差值(可交换态 2.02% ~ 25.00%, 酸可提取态 4.41% ~ 23.33%, 可还原态 1.74% ~ 4.72% 及可氧化态 2.61% ~ 9.68%)相近。

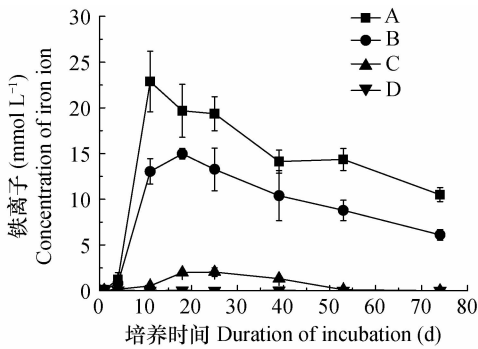
1.4 数据处理

数据处理通过 Microsoft Office Excel 2003 进行, 作图软件为 Origin 8.0。

2 结果

2.1 土壤溶液中铁锰离子浓度变化趋势

由图 2 可见, 在加入有机物质培养后, A 组(葡萄糖/腐殖酸 = 1/0)土壤溶液中铁离子浓度迅速升高, 在第 11 天达到峰值(22.9 mmol L⁻¹), 随后浓度呈现下降趋势, 培养 74 天时降至 10.5 mmol L⁻¹。



注: 图中A、B、C、D四个处理组的葡萄糖/腐殖酸浓度比例分别为1/0, 0.75/0.25, 0.25/0.75及0/1。下同
Note: The ratio of Glucose/Humic acid Treatments A, B, C and D was 1/0, 0.75/0.25, 0.25/0.75, and 0/1, respectively. The same below

图 2 土壤溶液中铁锰离子浓度变化

Fig. 2 Changes in iron and manganese concentrations in soil solutions

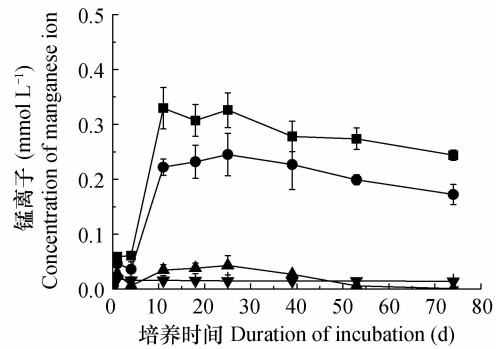
2.2 土壤中可交换态铁分布形态变化趋势

在添加不同有机物质培养 11 d 后, 土壤中可交换态铁的含量顺序为 A 组 > B 组 > C 组 > D 组, 含量随葡萄糖比例降低而减少, 与之相反, 可氧化态铁的含量随葡萄糖比例降低(即腐殖酸比例升高)而升高; 酸可提取态铁的含量则呈现 B 组 > A 组 > C 组 > D 组, 以葡萄糖/腐殖酸 = 0.75/0.25 配比的土壤中酸可提取态铁含量最高; 可还原态铁的含量则在 4 个处理间差异不大(图 3)。

随着培养时间的增加, A 组土壤可交换态铁和酸可提取态铁的含量均显著降低, 而可氧化态铁的含量则有所增加, 在处理组中为最高; 在 B 组中, 第 74 天土壤可交换态铁、酸可提取态铁和可氧化态铁含量均较第 11 天时降低; 而 C 组和 D 组除了可氧化态铁含量有所降低外基本保持不变。

在 B 组(葡萄糖/腐殖酸 = 0.75/0.25)和 C 组(葡萄糖/腐殖酸 = 0.25/0.75)中铁离子浓度也呈现相同的变化规律, 但整体浓度呈现 A 组 > B 组 > C 组, 随添加葡萄糖比例的降低而降低。仅加入腐殖酸的 D 组(葡萄糖/腐殖酸 = 0/1)铁离子浓度保持在 0.02 mmol L⁻¹ 左右的低浓度波动。

土壤溶液中锰离子浓度变化趋势与铁离子相似。A 组土壤溶液中锰离子浓度在第 11 天升高至峰值(0.33 mmol L⁻¹), 随后呈现较为缓慢的下降趋势, 培养 74 d 时降至 0.24 mg L⁻¹。在 B 组和 C 组中锰离子浓度也呈现出先升高后缓慢下降的趋势, 整体浓度随葡萄糖比例降低而降低; 未加入葡萄糖的 D 组中锰离子浓度最低, 保持在 0.01 mg L⁻¹ 左右波动。



2.3 土壤中可交换态锰分布形态变化趋势

在土壤淹水培养 11 d 后, 土壤中可交换态锰含量顺序为 A 组 > B 组 > C 组 > D 组, 含量随着葡萄糖比例降低而减少; 而酸可提取态、可还原态和可氧化态锰的含量顺序为 D 组 > C 组 > B 组 > A 组, 含量反而随葡萄糖比例降低而升高(图 4)。

随着培养时间的增加, 锰的各个提取形态含量几乎均出现降低趋势。可交换态锰含量以 C 组较高, A 组和 B 组相当, D 组最低; 酸可提取态和可还原态这两种形态的锰含量仍以 D 组最高而 A 组最低; 而对于可氧化态锰, B/C/D 组含量呈现降低趋势, 但 A 组含量却高于第 11 天时的可氧化态锰含量, 且为 4 个处理组中最高。

2.4 土壤溶液中中小分子有机酸浓度变化趋势

随着厌氧培养开始, 在仅添加葡萄糖的 A 组中

乙酸盐、丙酸盐及丁酸盐浓度急剧升高(图5)。其中,乙酸盐和丙酸盐浓度在培养25 d后分别达到峰值 47.1 mmol L^{-1} 和 5.9 mmol L^{-1} ,随后缓慢降低,第74天时分别为 39.8 mmol L^{-1} 和 4.0 mmol L^{-1} ;而丁酸盐浓度在第11天达到峰值 28.7 mmol L^{-1} ,

随后便开始呈现下降,第74天时为 9.9 mmol L^{-1} 。在B组和C组中乙酸盐、丙酸盐及丁酸盐浓度也呈现相似的变化规律。小分子有机酸浓度随添加葡萄糖比例的降低而降低;而仅加入腐殖酸的D组中这3种有机酸盐的含量均无法检出。

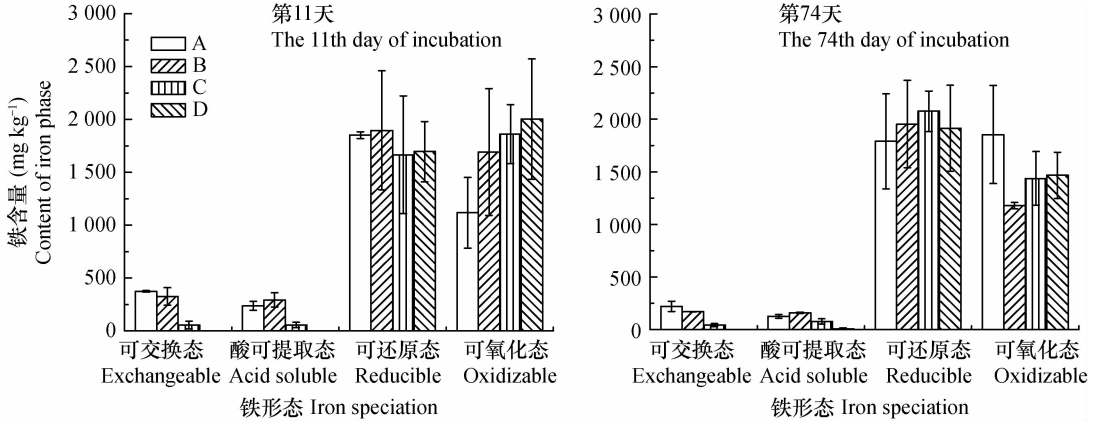


图3 土壤中铁分布形态变化

Fig. 3 Change in distribution and speciation of iron in soils

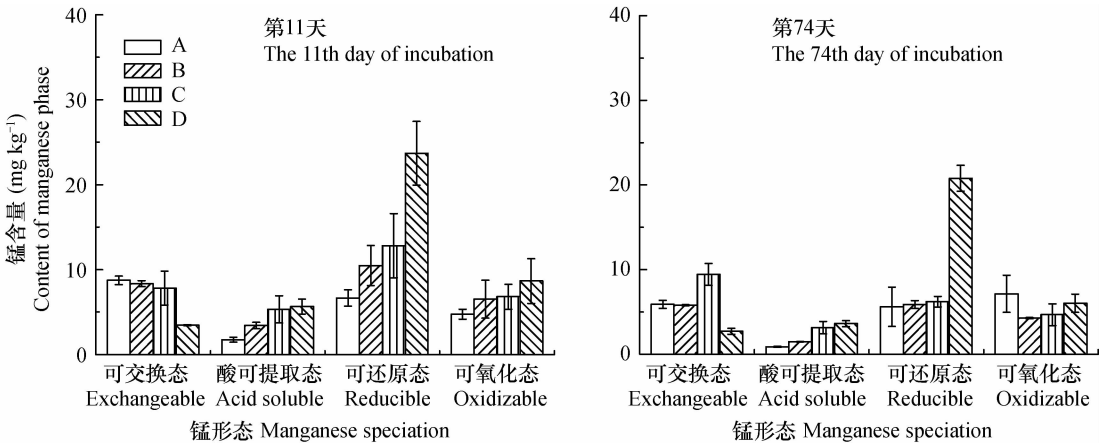


图4 土壤中锰分布形态变化

Fig. 4 Change in distribution and speciation of manganese in soils

3 讨论

厌氧条件下铁锰还原现象是土壤中一个重要机制,显著影响着金属元素在环境中的运移转化^[14]。加入葡萄糖后,乙酸、丙酸、丁酸等小分子有机酸的浓度升高(图5),同时,土壤溶液中的铁锰离子浓度也在实验初期(前11天)急剧增加(图2)。该实验结果表明葡萄糖促进了土壤微生物活动,尤其是铁锰还原过程的发生。葡萄糖是微生物最容易利用的碳源,在与其他碳源同时存在的情况下,具有优先利用性(葡萄糖效应)。因而在土壤中添

加葡萄糖可以极快地促进土壤微生物的生长,并释放出多种中间代谢体,进而促进土壤中不同碳源需求的微生物的生长代谢活动^[15-16]。随着微生物群落中异化金属还原菌活动的增强,土壤铁锰矿物会被逐渐还原溶出,释放出铁锰离子进入土壤溶液,从而提高了铁锰的移动性及其生物有效性^[17]。不同碳源(葡萄糖)含量决定了体系中微生物生理活性高低,体现在实验中小分子有机酸浓度随葡萄糖比例增加而升高(图5),从而更有效地促进土壤中铁锰还原溶出过程,使得土壤溶液中游离态铁锰离子浓度明显与碳源中的葡萄糖比例呈正相关关系(图2)。

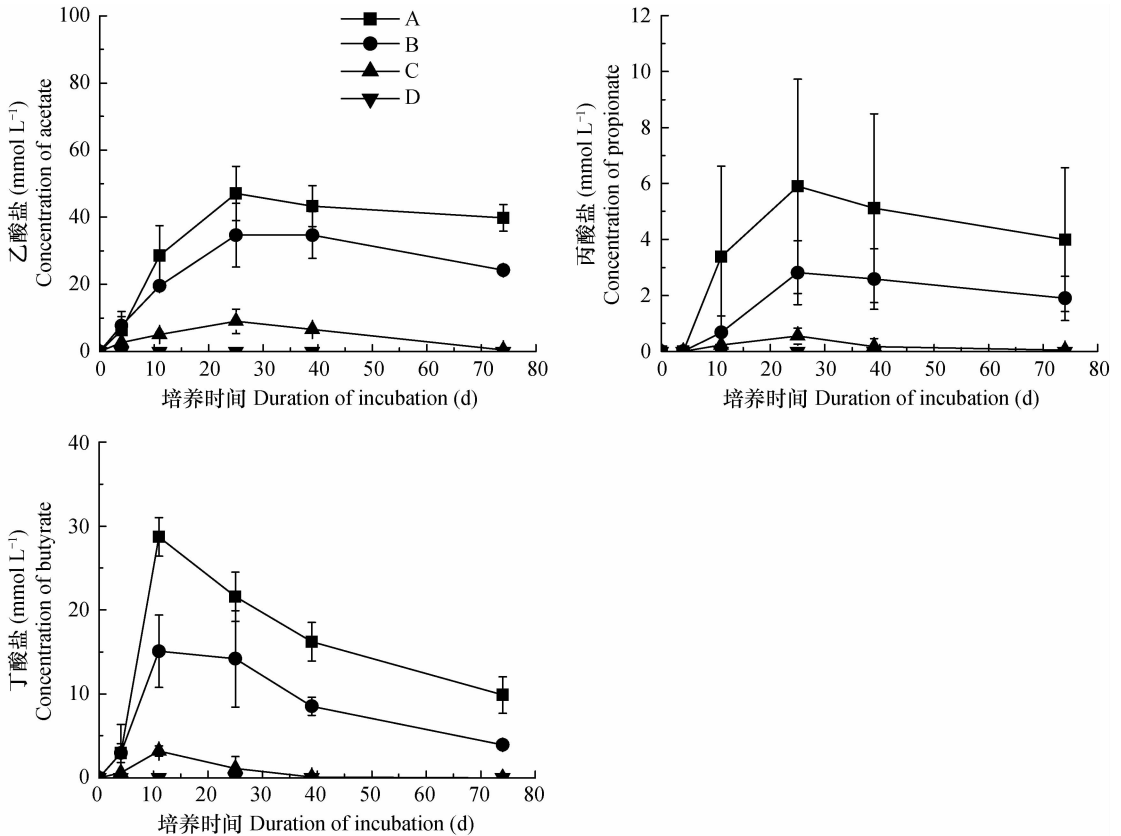


图5 土壤溶液中小分子有机酸浓度变化

Fig. 5 Change in concentration of low-molecule organic acids in soil solutions

在外源有机物质(葡萄糖/腐殖酸)的驱动下,铁矿物逐渐还原溶出,释放出的铁离子又被重新转化成各种固相形态(图3)。前人研究^[18-20]发现,伴随着铁矿物生物还原作用,亚铁离子在被释放进入土壤溶液后会重新被土壤吸附/络合,或形成碳酸盐沉淀,或转化成新的铁氧化物,从而实现在土壤中的重新分布。较高的葡萄糖比例带来更显著的铁还原溶出,也促进了土壤中可交换态和酸可提取态铁含量的增加(图3)。这两种形态的金属稳定性较弱、易被释放而进入土壤溶液^[21],因此该实验结果表明葡萄糖的加入增加了土壤中铁的潜在有效性。而腐殖酸的添加可以提高土壤的有机质含量,提供了更多的表面有机吸附/络合点位(如羧基、酚羟基以及N-和S-结合点位等)^[22],从而增加与土壤有机质络合的铁含量,使得土壤中可氧化态铁随腐殖酸比例增加而增加(图3)。铁还原过程可以溶出无定形/弱结晶态铁氧化物,但溶出的铁离子随即可能转化成新的铁氧化物^[23],这也解释了实验中土壤可还原态铁(主要提取的是无定形/弱结晶态氧化物的铁元素)较弱的变化趋势。

伴随着生物还原过程,溶出的锰离子也在土壤

中重新运移-分布,但其形态变化趋势与铁并不完全相同。稳定性较弱的土壤可交换态锰含量与葡萄糖比例呈正相关关系,而酸可提取态、可还原态和可氧化态含量则与腐殖酸比例呈正相关关系(图4)。腐殖酸在有机物质中比例的升高增加了与腐殖酸络合的锰(在实验中以可氧化态被提取)^[24];同时,葡萄糖添加量的减少也降低了生物还原作用,从而减少了土壤锰的形态再分布,既降低了微生物对能够以可还原态被提取出的锰氧化物的还原溶出,也减少了释放出的锰离子重新以可交换态被土壤吸附的含量。与铁形态的变化差异最明显的是酸可提取态锰含量随着葡萄糖比例增加反而降低,这可能由于酸可提取态锰在还原条件下更易转化成其他稳定性更高的矿物形态。Zhang等^[13]也曾发现在加入乙醇淹水培养的土壤中碳酸盐结合态铁显著升高,而碳酸盐结合态锰却低于没有添加碳源的处理组。在生物还原过程的作用下,一部分释放的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 会形成碳酸盐等酸可提取形态,同时这些形态的铁锰也在迅速转化成其他稳定性更高的矿物相(如高结晶度氧化物)^[25]。锰的碳酸盐形态稳定性相比碳酸亚铁较差^[26],在生物还原

作用下更容易溶解/转化成其他矿物相,相反在以腐殖质为主的处理组中锰形态变化主要受化学过程影响,伴随着淹水条件下土壤环境因子(如 pH 和 Eh),一部分锰(尤其是水溶态和交换态锰)可能转化成碳酸盐形态,从而出现在高含量葡萄糖促进生物还原作用的处理组中酸可提取态锰含量反而较高腐殖酸处理组低的实验结果。

随着淹水培养时间的增加,游离态铁锰离子浓度和各个土壤提取形态的铁锰含量大多呈现降低趋势(图 2~图 4)。该实验结果表明土壤中的铁锰元素在淹水培养后逐渐转化成提取性更低的土壤矿物形态。伴随着二次矿物形成过程,铁锰会直接转化形成各种高结晶度的矿物(如针铁矿、磁铁矿),或在矿物形成时被固持在矿物晶格内,从而降低了铁锰在土壤环境中的移动性和生物有效性^[27]。只添加葡萄糖的处理组在 74 d 后可氧化态铁/锰的含量反而有所增加,甚至高于其他 3 个处理组。这可能归因于长期淹水培养下葡萄糖最终被微生物代谢转化成各种有机物质,这些有机物质或吸附土壤表面,或构成土壤组分,从而会增加土壤有机含量及其铁锰络合位点,最终可能促使铁锰在转化成低提取性矿物形态之外更多以有机络合态存在;而加入腐殖酸的 3 个处理组中原先与腐殖酸络合的铁锰在长期淹水条件作用下逐渐向提取性更低的矿物形态转化,使得可氧化态铁锰含量降低,甚至低于未加入腐殖酸的 A 组可氧化态含量。在不同淹水培养时间下,不同有机物质对于土壤铁锰生物还原溶出后的形态转化及其稳定性起到不同的影响,更深入的作用机理有待进一步研究发现。

4 结 论

外源葡萄糖促进了淹水条件下铁锰离子的生物还原溶出过程,同时土壤中可交换态和酸可提取态铁、以及可交换态锰的含量也会随之增加,促使铁锰有效性在厌氧培养初期显著升高;而腐殖酸比例的升高则会促进土壤中可氧化态铁/锰含量的升高,同时相应的葡萄糖比例降低抑制了铁锰的还原溶出-重新分布过程。随着淹水培养时间的增加,铁锰元素逐渐转化成提取性更低的矿物形态,降低了铁锰在环境中的移动性。综上所述,淹水条件下铁锰生物还原溶出-形态转化过程受到土壤中有机物质种类和含量的影响,且伴随着时间演替,铁锰的分布形态不断演变,从而对环境中铁锰以及其他金

属的生物有效性呈现出不同的影响作用。

参 考 文 献

- [1] 江峰. 福建省矿山地质环境现状及发展趋势分析. 中国地质灾害与防治学报, 2010, 21(2): 44—49. Jiang F. Geological environment in the mining area and its development trend in Fujian Province (In Chinese). The Chinese Journal of Geological Harzard and Control, 2010, 21(2): 44—49
- [2] 陆雅海, 黄昌勇, 袁可能, 等. 砖红壤及其矿物表面对重金属离子的专性吸附研究. 土壤学报, 1995, 32(4): 370—376. Lu Y H, Huang C Y, Yuan K N, et al. Specific adsorption of heavy metal on latosol and its minerals (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1995, 32(4): 370—376
- [3] Ayyasamy P M, Chun A, Lee S. Desorption and dissolution of heavy metals from contaminated soil using *Shewanella* sp. (HN-41) amended with various carbon sources and synthetic soil organic matters. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 1095—1102
- [4] Wang X D, Li B, Ma Y B, et al. Development of a biotic ligand model for acute zinc toxicity to barely root elongation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, 73(6): 1272—1278
- [5] Langley S, Gault A G, Ibrahim A, et al. Strontium desorption from bacteriogenic iron oxides (BIOS) subjected to microbial Fe(III) reduction. Chemical Geology, 2009, 262(3): 217—228
- [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. 土壤学报, 2003, 40(6): 858—863. Qu D, Zhang Y P, Schnell S, et al. Reduction of iron oxides and its effect on microbial processes in anaerobic paddy soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 858—863
- [7] Gerlach R, Field E K, Viamajala S, et al. Influence of carbon sources and electron shuttles on ferric iron reduction by *Cellulomonas* sp. strain ES6. Biodegradation, 2011, 22(5): 983—995
- [8] 易维洁. 碳源对水稻土中铁还原特征和铁还原菌多样性的影响. 陕西杨凌; 西北农林科技大学, 2011. Yi W J. Effects of carbon sources on iron reduction characteristic and diversity of iron reducer isolates in paddy soils (In Chinese). Yangling, Shaanxi: Northwest A & F University, 2011
- [9] Rosenbaum M A, Bar H Y, Beg Q K, et al. *Shewanella oneidensis* in a lactate-fed pure-culture and a glucose-fed co-culture with *Lactococcus lactis* with an electrode as electron acceptor. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2623—2628
- [10] 李春玲, 岳钦艳, 李颖, 等. 水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与腐殖酸、膨润土的相互作用研究. 环境科学, 2010, 31(1): 223—229. Li C L, Yue Q Y, Li Y, et al. Interactions of Cu^{2+} , Ni^{2+} and humic acid, bentonite in the water (In Chinese). Environmental Science, 2010, 31(1): 223—229
- [11] 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. 环境科学, 2009, 30(1): 221—226. Xu L N, Li Z P, Che Y P. Influences of humic acids on the dissimilatory iron reduction of red soil in anaerobic condition (In Chinese). Environmental Science, 2009, 30(1): 221—226

- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51 (7) : 844—851
- [13] Zhang Y C, Hu C H, Luo W S. Influences of electron donor, bicarbonate and sulfate on bioreduction processes and manganese/copper redistributions among minerals in a water-saturated sediment. *Soil and Sediment Contamination*, 2014, 23 (1) : 94—106
- [14] Zhang C H, Ge Y, Yao H, et al. Iron oxidation-reduction and its impacts on cadmium bioavailability in paddy soils: A review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, 6 (4) : 509—517
- [15] Chidthaisong A, Conrad R. Turnover of glucose and acetate coupled to reduction of nitrate, ferric iron and sulfate and to methanogenesis in anoxic rice field soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000, 31 (1) : 73—86
- [16] 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. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2009, 37 (2) : 181—186. Yi W J, Qu D, Zhu C, et al. Fe (III) reduction characteristics of three iron reducers using different carbon sources (In Chinese). *Journal of Northwest A & F University: Natural Science Edition*, 2009, 37 (2) : 181—186
- [17] Lovely D R. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction. *Microbiological Reviews*, 1991, 55 (2) : 259—287
- [18] O'Loughlin E J, Larese-Casanova P, Scherer M, et al. Green rust formation from bioreduction of γ -FeOOH (lepidocrocite): Comparison of several *Shewanella* species. *Geomicrobiology Journal*, 2007, 24 (3/4) : 211—230
- [19] Lee J H, Roh Y, Kim K W, et al. Organic acid-dependent iron mineral formation by a newly isolated iron-reducing bacterium, *Shewanella* sp. HN-41. *Geomicrobiology Journal*, 2007, 24 (1) : 31—41
- [20] MacDonald L H, Moon H S, Jaffé P R. The role of biomass, electron shuttles, and ferrous iron in the kinetics of *Geobacter sulfurreducens*-mediated ferrihydrite reduction. *Water Research*, 2011, 45 (3) : 1049—1062
- [21] Felgueiras A V, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4 (6) : 823—857
- [22] 白玲玉, 陈世宝, 华璐, 等. 腐植酸与 Cd、Zn 的络合特性研究. *核农学报*, 2000, 14 (1) : 44—48. Bai L Y, Chen S B, Hua L, et al. Studies on characteristics of complexation of Cd and Zn with humic acids (In Chinese). *Acta Agriculturae Nucleatae Sinica*, 2000, 14 (1) : 44—48
- [23] Salas E C, Berelson W M, Hammond D E, et al. The impact of bacterial strain on the products of dissimilatory iron reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (2) : 574—583
- [24] 陈盈, 张满利, 关连珠, 等. pH 对不同来源腐殖酸吸附铅和锰的影响. *中国农学通报*, 2010, 26 (12) : 67—69. Chen Y, Zhang M L, Guan L Z, et al. Effect of pH on the adsorption of Pb^{2+} and Mn^{2+} on humic acids from three different sources (In Chinese). *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26 (12) : 67—69
- [25] Frierdich A J, Catalano J G. Fe (II)-mediated reduction and re-partitioning of structurally incorporated Cu, Co, and Mn in iron oxides. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (20) : 11070—11077
- [26] Jensen D L, Boddum J K, Tjell J C, et al. The solubility of rhodochrosite ($MnCO_3$) and siderite ($FeCO_3$) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry*, 2002, 17 (4) : 503—511
- [27] Perez-Gonzalez T, Jimenez-Lopez C, Neal A L, et al. Magnetite biomineralization induced by *Shewanella oneidensis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (3) : 967—979

INFLUENCES OF GLUCOSE AND HUMIC ACID ON DISTRIBUTION OF IRON AND MANGANESE IN RED SOIL UNDER FLOODING AND REDUCING CONDITIONS

Zhang Youchi^{1,2} Tang Xiaoda¹ Luo Wensui^{1†}

(1 Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, Fujian 361021, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Bioreduction processes will influence distribution of metals in anoxic soil environments. To investigate distribution and evolution of iron and manganese in form in soils under long-term (~74 d) anaerobic incubation, reducing soil systems were simulated by setting up different ratios of glucose/humic acid for the soils in the experiment. Results show that at the initial stage of the incubation, addition of glucose prompted reduction and release of iron and manganese ions, and at the same time increased the amounts of exchangeable and acid soluble iron and exchangeable manganese. However, addition of humic acid increased the amounts of oxidizable iron and manganese in the soils. With the incubation going on, the concentrations of metal ions and the amounts of most various extractable forms of iron/manganese were decreasing, suggesting that the iron and manganese in the soil were gradually transformed into mineral phases lower in extractability. Therefore, it is quite obvious that in anaerobic environment, the reduction, release, distribution and transformation of iron and manganese are significantly affected by variety and concentration of the organic substances in the soil,

resulting in variability of the metal elements in mobility and bioavailability in the environment.

Key words Iron and manganese distribution; Biological reduction; Glucose; Humic acid; Red soil

(责任编辑:卢 萍)