

铁还原菌介导的氧化铁还原与硝酸盐还原的竞争效应研究

张伟^{1, 2, 3}, 刘同旭², 李芳柏^{2*}, 李晓敏⁴

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650;
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 华南农业大学资源与环境学院, 广东 广州 510642

摘要: 中性厌氧条件下, 脱色希瓦氏菌 *Shewanella decolorationis*(S12)能够使用多种电子受体进行厌氧呼吸, 包括溶解态的硝酸盐以及难溶态的氧化铁基质。因此, 本文通过构建“脱色希瓦氏菌/铁氧化物/硝态氮”的交互反应体系, 研究这一体系中铁还原与硝态氮还原的相互作用过程, 并对相互作用机制进行初步探讨。结果表明, 交互反应体系中氧化铁还原与硝酸盐还原存在明显的竞争关系; 随着氧化铁比表面积、可利用态铁含量的增大, 硝酸受抑制作用逐渐增强; 通过不同温度煅烧而得到的不同结晶度的赤铁矿对硝态氮的抑制作用也被研究。结果还表明, 氧化铁结晶度越高, S12对硝态氮的还原抑制作用越小。循环伏安电化学测试结果发现, 加入硝酸条件下, 铁氧化峰几乎完全消失, 表明硝态氮存在条件下, 铁还原受到明显抑制。针对以上结果, 初步探讨了铁还原与硝态氮还原竞争的原因, 即: (1) Fe(III)与NO₃⁻同时作为电子受体, 因竞争电子而受到抑制; (2)吸附态Fe(II)物种还原NO₃⁻, 导致Fe(II)累积减少, NO₃⁻还原原因产生的Fe(II)的低速率而被抑制。

关键词: 竞争效应; 硝酸盐还原; 铁还原; 交互反应体系

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2013) 01-0123-06

引用格式: 张伟, 刘同旭, 李芳柏, 李晓敏. 铁还原菌介导的氧化铁还原与硝酸盐还原的竞争效应研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(1): 123-128.

ZhANG Wei, LIU Tongxu, LI Fangbai, LI Xiaomin. Competitive effects of iron reducing bacteria-mediated reductions of iron oxides and nitrate [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(1): 123-128.

Fe是地壳环境中比较普遍且含量丰富的变价金属元素, Fe还原对其他元素和污染物如C、N和金属的迁移转化有很大影响^[1-3]。由于大多数天然水体或沉积物的氧化还原电位较高, 并且有近中性的pH值, 因此铁大多以不溶态铁氧化物的形式存在。厌氧条件下, Fe(III)还原成Fe(II)主要受异化铁还原菌(DIRB)控制, 它可以使铁氧化物作为电子受体维持自身生长, 同时与有机质氧化耦合, 导致有机质降解成小分子的有机酸和CO₂^[2]。但是, 在自然环境中, 很多其他的电子受体(如硝酸盐、硫酸盐、腐殖质和锰矿物)共同存在, 这会导致还原反应之间复杂的相互作用(比如抑制或促进)^[1, 4-5]。

近年来, 许多研究均证明, Fe(III)还原过程可以与NO₃⁻还原过程发生相互耦合作用^[6-11]。而且在Fe(III)还原与NO₃⁻还原的耦合过程中, NO₃⁻还原主要是由微生物酶还原直接导致^[12], 但是也存在NO₃⁻的非生物还原过程, 比如, 中性pH环境下, 绿锈的存在可以将NO₃⁻还原成NH₄⁺^[13]。另外, 厌氧环境中微生物催化的NO₃⁻还原耦合

Fe(II)的氧化过程也有报道^[14-15]。虽然之前有研究认为Fe(III)还原与NO₃⁻还原是相互抑制或是单方受抑制过程, 但是对动力学及影响因素的研究还不完全。本文拟采用脱色希瓦氏菌S12来研究不同氧化铁加入对NO₃⁻还原过程的影响, 并研究氧化铁的性质, 比如结晶度、比表面积以及可利用态铁等对氧化铁还原速率及NO₃⁻还原速率的影响, 同时对微生物Fe(III)还原与NO₃⁻还原过程的竞争效应进行进一步探讨分析。

1 材料与方法

1.1 实验材料

NaNO₃ (w≥99.0%)和其他分析纯试剂均购于广州化学试剂厂。针铁矿(α-FeOOH)、纤铁矿(γ-FeOOH)、赤铁矿(α-Fe₂O₃)和磁赤铁矿(γ-Fe₂O₃)的制备方法见文献^[16]。将合成的γ-FeOOH分别在300、400、500、600、700、800℃马弗炉中煅烧, 升温速率为2℃·min⁻¹, 煅烧2h后即得不同结晶度的α-Fe₂O₃^[17], 文中分别表示为Hem-300、Hem-400、Hem-500、Hem-600、Hem-700和Hem-800。脱色希瓦氏菌S12由广东省微生物研究

基金项目: 国家973计划项目(2010CB134508); 青年科学基金项目(40901114)

作者简介: 张伟(1982年生), 女, 博士研究生, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: aver-2@163.com

*通讯联系人: E-mail: cefbli@soil.gd.cn

收稿日期: 2012-11-14

所提供^[18], 菌体在30 °C的LB液体培养基好氧培养16 h, 经8 000 r/min 4 °C冷冻离心10 min, 无菌超纯水洗涤重悬浮, 此操作重复3次, 最终配成一定浓度的菌悬液待用。

1.2 实验方法

在体系厌氧培养实验开始前, 对所有要用到的器具和溶液进行标准的高压灭菌程序后方可在无菌操作台上进行实验操作。反应体系分装于25 mL西林瓶中, 培养的溶液总体积为20 mL, 内含1 mL上面已制备的菌悬液(约 2×10^7 CFU·mL⁻¹), 7.0 mmol·L⁻¹ NaNO₃和5 mmol·L⁻¹ 乳酸, 体系由20 mmol·L⁻¹ PIPES提供缓冲能力(pH=7.0)。反应体系用100% N₂充气30 min排氧, 然后用橡胶塞压紧, 并立即压铝盖密封。样品置于厌氧培养箱中(30±0.5) °C静置培养, 每隔一段时间取样, 并测试反应体系中NO₃⁻、NO₂⁻以及Fe(II)物种的浓度。

采用循环伏安方法(CV)与传统的三电极体系测试交互反应体系中的活性铁物种的氧化还原电位及强度变化。其中, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 而玻碳电极为工作电极。同时, 为了避免工作电极上细菌或氧化铁粉末的附着, 每测试完一个样品要对电极进行Al₂O₃抛光。整个过程中, 一直保证氮气的通入。扫描速率设置为50 mV/S, 扫描范围为-0.8~+0.8 V(vs.SCE)。

1.3 测试方法

样品经10 000 × g离心10 min去除菌体和铁氧化物后, 取上清液过0.22 μm滤膜, 用离子色谱仪(Dionex ICS-90), 配备离子色谱柱(IonPac AS14A 4×250 mm)测定其中的NO₃⁻和NO₂⁻浓度。流动相为Na₂CO₃(8.0 mmol·L⁻¹)-NaHCO₃(1.0 mmol·L⁻¹)缓冲溶液, 流速为1.0 mL·min⁻¹; Fe(II)

的测试采用邻菲罗啉比色法, 具体的测试方法参照文献[10, 16]。

2 结果与讨论

2.1 氧化铁对NO₃⁻还原动力学的影响

在加入与不加入铁氧化物的条件下, S12还原硝酸量与时间关系见图1a。结果表明, 体系培养14 d后, NO₃⁻并不能完全被S12还原。S12还原NO₃⁻的一级动力学常数 $k=0.651 \text{ d}^{-1}$ ($R^2=0.893$)。反应前5天, 4种铁氧化物的加入明显抑制了NO₃⁻还原, 且加入4种铁氧化物(α -FeOOH、 γ -FeOOH、 α -Fe₂O₃和 γ -Fe₂O₃)后一级速率常数分别为0.279、0.256、0.336和0.484 d⁻¹。结果表明, 铁氧化物的加入可以抑制S12还原NO₃⁻, 且NO₃⁻还原速率常数的顺序如下: S12>S12+ γ -Fe₂O₃>S12+ α -Fe₂O₃>S12+ α -FeOOH>S12+ γ -FeOOH。体系同时也检测到了还原中间产物NO₂⁻。由图1b可看出, 随着NO₃⁻的不断还原, NO₂⁻的量逐渐增多, 而且不管是在纯菌体系中, 还是在纯菌+IO体系中, NO₂⁻的生成量与NO₃⁻还原量成正比。

另外, 在样品的测试分析中, 我们同样检测到了NH₄⁺的存在(数据未给出)。NH₄⁺的产生一方面可能是NO₃⁻异化产NH₄⁺的结果, 另一方面也可能存在反硝化途径还原NO₃⁻。但对于另一株希瓦氏菌SP200来说, 研究已证实氧化铁存在时, SP200还原NO₃⁻和NO₂⁻的主要产物是NH₄⁺, 在异化硝酸还原成NH₄⁺的反应中, N₂O的产生只能作为酶催化的一个副反应^[10-11]。

2.2 NO₃⁻对氧化铁还原动力学的影响

由于循环伏安法(CV)可以比较直观地反应出反应体系活性物种的电位及强度变化^[3], 因此, 本研究中采用传统的三电极体系测试铁氧化物异化还原溶解过程中吸附态Fe(II/III)的浓度变化,

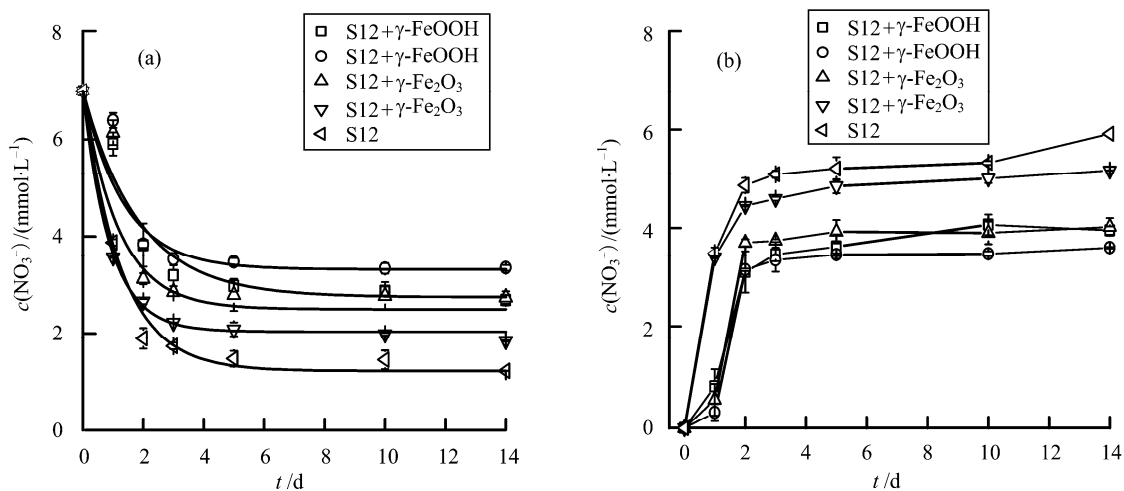


图1 4种氧化铁对S12还原NO₃⁻及NO₂⁻生成动力学的影响
Fig.1 NO₃⁻reduction and NO₂⁻formation in various experiments treatment

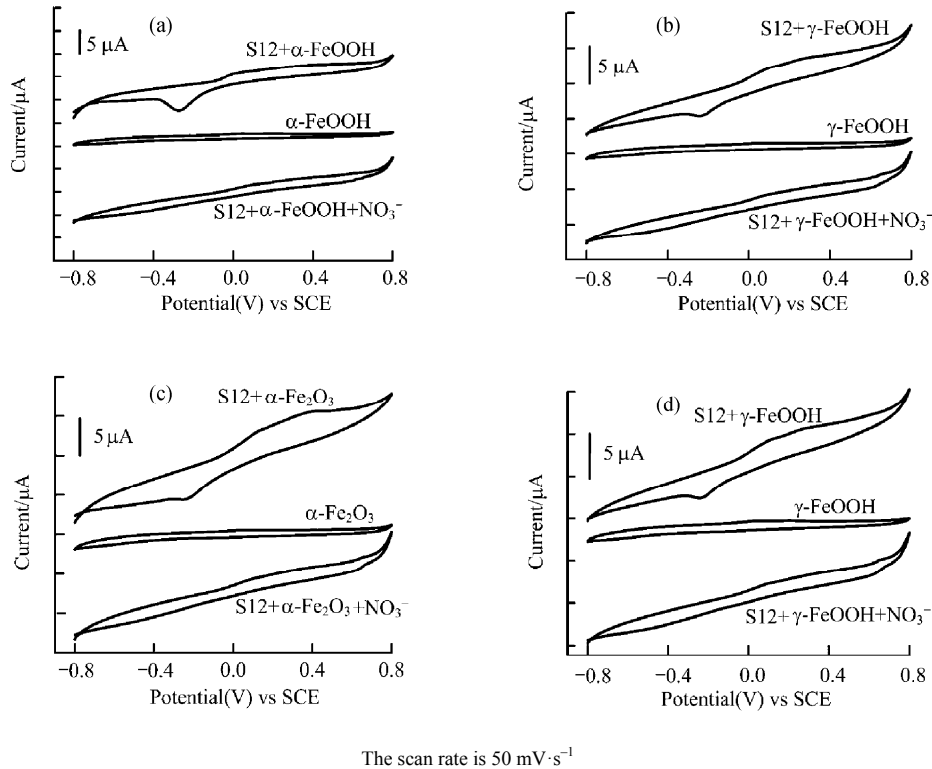


图2 S12/IO_s体系反应 14 d 后不同处理之间的循环伏安图(CV)图

Fig.2 Cyclic voltammograms obtained on a glass carbon electrode in S12/IO_s system after 14 days of operation

结果见图 2。

结果发现，体系培养 14 d 后，S12+IO_s 的体系中均可以看到一对相应的氧化还原峰，此对峰是由 Fe(II/III)活性铁物种引起。然而，在单独几种氧化物存在的对照组中均无氧化还原峰出现，说明体系中 Fe(II)的产生主要是由微生物作用引起，非生物作用下 Fe(II)的生成量很少甚至没有。但是，在微生物、氧化铁与 NO₃⁻ 共存的体系中，我们并不能明显地观察到 Fe(III)/Fe(II)活性铁物种引起的一对氧化还原峰。这就意味着，反应 14 d 后体系中几乎没有或只有很少的 Fe(II)覆盖在氧化铁或细胞表面，因此，CV 结果定性地说明了体系中 NO₃⁻ 的加入同样对 Fe(II)的生成产生抑制作用。

2.3 氧化铁比表面积与 NO₃⁻ 还原动力学的关系

有研究表明，不管铁氧化物的晶体结构存在多大差异，微生物异化还原铁氧化物的程度主要与铁氧化物的比表面积有关^[19]。因此，通过研究氧化铁比表面积，从而找出氧化铁比表面积与 NO₃⁻ 还原之间的关系非常必要。

化学法合成的 4 种氧化铁 α-FeOOH、γ-FeOOH、α-Fe₂O₃ 和 γ-Fe₂O₃ 的比表面积分别为 120.93、115.44、29.40 和 14.36 m²·g⁻¹。图 3 为 S12 体系中硝酸还原一级速率常数 k 与氧化铁比表面积的关系图。结果发现，氧化铁的比表面积越大，

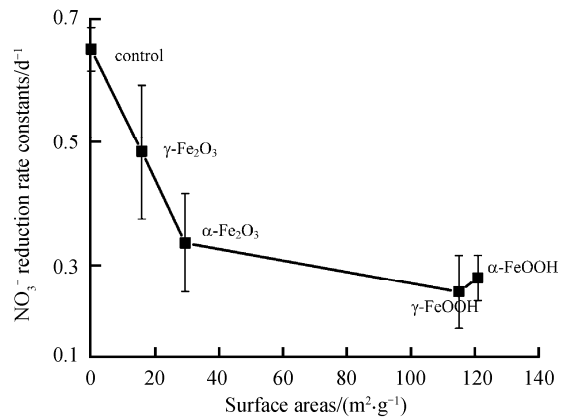


图3 S12 还原硝酸的一级速率常数 k 与氧化铁比表面积的关系
Fig. 3 The relationship between nitrate reduction rate(k) and surface areas of Fe(III) oxides in S12 system

硝酸还原速率越小，按比表面积逐渐增大，硝酸还原速率依次为 0.484、0.336、0.256 和 0.279 d⁻¹。

2.4 氧化铁的可利用态铁含量与 NO₃⁻ 还原转化动力学的关系

铁氧化物的可利用性与其溶解性密切相关，而微生物铁还原的最大速率与铁氧化物本身的溶解性也呈正相关关系^[20]。本实验中，不同氧化铁的可利用态 Fe(III)的浓度采用盐酸羟氨提取的方法。Lovley 等^[21]认为，盐酸羟氨提取的方法要比其他方法更适于指示可被微生物还原的 Fe(III)量，而 Fe(III)还原量的多少又进而影响了 NO₃⁻ 还

原速率。实验结果表明,在分别加入 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的体系中,提取的可利用态 Fe(III) 的浓度分别为 5.537 、 12.800 、 0.904 和 $0.676 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,可利用态铁的顺序依次为 $\gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-FeOOH} > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,这与 Bonneville^[20]得到的铁还原溶解的顺序相同。图4为S12体系硝酸还原一级速率常数 k 与可利用态铁的关系图。结果显示,在不加氧化铁的体系中,S12还原 NO_3^- 的一级速率常数 $k=0.651 (R^2=0.994)$ 。体系中加入氧化铁后,随着可利用态铁含量的升高,硝酸还原速率依次为 0.355 、 0.336 、 0.279 和 0.256 d^{-1} 。此结果也说明可利用态铁量对 NO_3^- 还原具有主要影响,随着可利用态铁量的升高,硝酸还原速率逐渐降低。

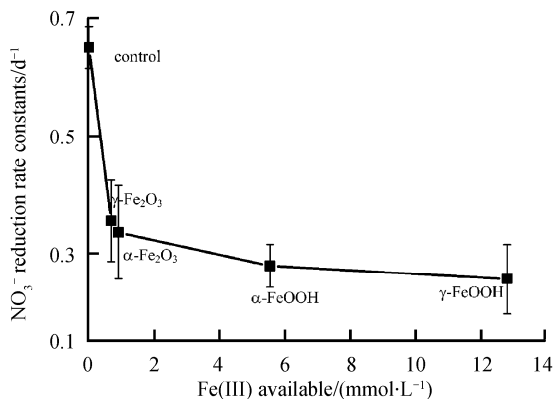


图4 S12体系硝酸还原一级速率常数 k 与可利用态铁量的关系
Fig. 4 The relationship between nitrate reduction rate (k) and Fe(III) oxyhydroxide availability

2.5 氧化铁结晶度与 NO_3^- 还原动力学的关系

为了更进一步证实体系中 Fe(II) 的角色,本实验通过在 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 煅烧纤铁矿的方法合成了不同结晶度的赤铁矿,在 $2\theta=33.2^\circ$ 处的峰分别为 685 、 1355 、 1791 、 3031 、 4493 和 5371 ,并根据煅烧温度分别命名为 Hem-300、Hem-400、Hem-500、Hem-600、Hem-700 和 Hem-800^[22]。图5代表不同结晶度赤铁矿的峰强与体系中 NO_3^- 还原及 Fe(II) 生成的关系图。结果表明,在不同结晶度的赤铁矿与S12的体系中,随着矿物结晶度的升高, NO_3^- 还原速率依次增高,分别为 1.311 、 1.364 、 1.949 、 2.095 、 2.145 、 2.146 d^{-1} ,但是均低于不加氧化铁体系的 NO_3^- 还原速率 ($k=2.150 \text{ d}^{-1}$),这与之前得到的4种氧化铁加入抑制硝酸还原的规律一致。与此同时,我们也测试了不同结晶度赤铁矿的 Fe(III) 还原情况,结果发现,与 NO_3^- 还原的情况正好相反,不管是加 NO_3^- 或是不加 NO_3^- 的处理中,氧化铁的结晶度越高, Fe(III) 还原量就越少,这或许与氧化铁的比表面积有关,因为对于同一种铁氧化

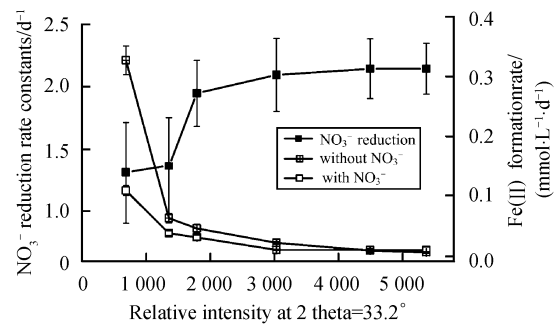


图5 S12体系中硝酸还原一级速率常数 k 和 Fe(II) 生成的速率 r 与氧化铁结晶度的关系

Fig. 5 The relationship between nitrate reduction rate (k) or Fe(II) production rate (r) and crystalline degree of Fe(III) oxides

物来说,煅烧温度越高,它的比表面积就越小,而 Fe(III) 还原量则越少。体系中 Fe(II) 生成速率分别为 0.108 、 0.037 、 0.030 、 0.009 、 0.009 和 $0.005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,均低于不加硝酸处理中 Fe(II) 的生成速率。本结果清楚地证明了S12体系中,氧化铁结晶度与硝酸还原速率成正比,而与 Fe(II) 生成速率成反比的关系。

同样,在 NO_3^- 还原的同时也检测到 NO_2^- 的生成具有相同的规律(数据未给出),氧化铁的结晶度越高, NO_2^- 的生成量越大,而加硝酸和不加硝酸的同一种氧化铁体系中,可以很明显地看出铁还原的差异。

2.6 Fe(III) 还原与 NO_3^- 还原竞争机制探讨

研究表明,在针铁矿存在条件下, NO_3^- 或 NO_2^- 受到抑制主要是 Fe(II) 与 NO_3^- 或 NO_2^- 通过表面催化作用将 Fe(II) 氧化成 Fe(III) 氧化物,使其覆盖在细菌表面,从而阻止了 NO_3^- 进入细胞内被还原^[11]。采用循环伏安方法与传统的三电极体系测试交互反应体系中活性铁物种的氧化还原电位,结果发现加入硝酸条件下,铁氧化峰几乎完全消失,表明硝态氮存在条件下,铁还原也受到明显抑制。因此,氧化铁还原与硝酸盐还原的竞争效应主要由下面两个方面解释:(1)微生物同时具有 NO_3^- 还原与 Fe(III) 还原功能,因此 NO_3^- 与 Fe(III) 同时作为电子受体时,两者之间因竞争电子供体而导致还原均受抑制;(2)体系中由于异化铁还原作用产生的吸附态 Fe(II) 具有较高的还原活性,可以与硝态氮(或亚硝态氮)发生氧化还原反应,因此,这种现象直接导致体系中 Fe(II) 累积减少, NO_3^- 还原速率减慢。

3 结论

中性厌氧条件下,通过构建“S12/铁氧化物/硝态氮”的交互反应体系发现, $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 4种氧化铁的加入均会抑制体系中硝态氮的还原速率。反之,CV结果

定性地说明了体系中 NO_3^- 的加入同样对 Fe(II) 的生成产生抑制作用。研究发现, 氧化铁的比表面积、可利用态铁量、氧化铁结晶度是影响铁还原以及硝酸盐还原的主要因素, 三者均可影响铁还原能力, 且铁还原能力越强对硝酸盐还原的抑制作用越强。因此, 推测氧化铁还原与硝酸盐还原的竞争效应主要由下面 2 个方面解释: (a) Fe(III) 与 NO_3^- 作为竞争性电子受体; (b) 吸附态 Fe(II) 物种还原 NO_3^- 。这为深入揭示自然环境中 Fe 循环与 N 循环的耦合过程提供理论依据, 也可为 Fe 调控的其他环境行为提供一些基本借鉴。

参考文献:

- [1] BORCH T, KRETZSCHMAR R, KAPPLER A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 15-23.
- [2] LOVLEY D R, HOLMES D E, NEVIN K P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction[J]. *Advances in Microbial Physiology*, 2004, 49: 219-286.
- [3] LI F B, LI X M, ZHOU S G, et al. Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 1733-1740.
- [4] NEVIN K P, FINNERAN K T, LOVLEY D R. Microorganisms associated with uranium bioremediation in a high-salinity subsurface sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69: 3672-3675.
- [5] ZHANG W, LI X M, LIU T X, et al. Enhanced nitrate reduction and current generation by *Bacillus* sp. in the presence of iron oxides[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12: 354-365.
- [6] SORENSEN J. Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1982, 43 (2): 319-324.
- [7] DICHRISTINA T J. Effects of nitrate and nitrite on dissimilatory iron reduction by *Shewanella putrefaciens* 200[J]. *Journal of Bacteriology*, 1992, 174: 1891-1896.
- [8] ACHTNICH C, BAK F, CONRAD R. Competition for electron donors among nitrate reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1995, 19 (1): 65-72.
- [9] LEE I G, KIM S J, AHN T Y. Inhibitory effect of nitrate on Fe(III) and humic acid reduction in *Shewanella putrefaciens* DK-1[J]. *Journal of Microbiology*, 2000, 38 (3): 180-182.
- [10] COOPER D C, PICARDAL F W, SCHIMMELMANN A, et al. Chemical and biological interactions during nitrate and goethite reduction by *Shewanella putrefaciens* 200[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69: 3517-3525.
- [11] COBY A J, PICARDAL F W. Inhibition of NO_3^- and NO_2^- Reduction by Microbial Fe(III) Reduction: Evidence of a Reaction between NO_2^- and Cell Surface-Bound Fe^{2+} [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(9): 5267-5274.
- [12] GONZALEZ P J, CORREIA C, MOURA I, et al. Bacterial nitrate reductases: molecular and biological aspects of nitrate reduction[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, 100 (5): 1015-1023.
- [13] HANSEN H C B, KOCH C B, NANCHE K H, et al. Abiotic nitrate reduction to ammonium: key role of green rust[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30: 2053-2056.
- [14] STRAUB K L, BENZ M, SCHINK B, et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62: 1458-1460.
- [15] WEBER K A, PICARDAL F W, RODEN E E. Microbially catalyzed nitrate-dependent oxidation of biogenic solid-phase Fe(II) compounds[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 1644-1650.
- [16] LI X M, ZHOU S G, LI F B, et al. Fe(III) oxide reduction and carbon tetrachloride dechlorination by a newly isolated *Klebsiella pneumoniae* strain L17[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2009, 106: 130-139.
- [17] LI F B, LI X Z, LI X M, et al. Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311: 481-490.
- [18] XU M Y, GUO J, CEN Y H, et al. *Shewanella decolorationis* sp. nov., a dye-decolorizing bacterium isolated from activated sludge of a waste-water treatment plant[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2005, 55: 363-368.
- [19] RODEN E E, ZACHARA J M. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30: 1618-1628.
- [20] BONNEVILLE S, CAPPELLEN P V, BEHRENDTS T. Microbial reduction of iron (III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(3): 255-268.
- [21] LOVLEY D R, PHILLIPS E J P. Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53 (11): 2636-2641.
- [22] LI X M, LIU T X, LI F B, et al. Reduction of structural Fe(III) in oxyhydroxides by *Shewanella decolorationis* S12 and characterization of the surface properties of iron minerals[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12: 217-227.

Competitive effects of iron reducing bacteria-mediated reductions of iron oxides and nitrate

ZHANG Wei^{1,2,3}, LIU Tongxu², LI Fangbai², LI Xiaomin⁴

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Decolorizing *Shewanella* (*Shewanella decolorationis*, S12) can be used as a variety of electron acceptor for anaerobic respiration under anoxic condition, including dissolved nitrates and insoluble iron oxide matrix. Therefore, the aim is to study the interaction mechanism of this interactive response system in iron reduction and nitrate reduction by constructing “S12 / iron oxide/ nitrate” interactive response system. The results show that there is a significant competitive relationship with the nitrate reduction and ferric reduction in the reaction system. The iron oxides with higher surface area and Fe(III) availability take up stronger inhibition of nitrate reduction. The effect of crystalline degree of hematite on the inhibition of nitrate reduction was studied with hematite sintered at different temperature. Results showed that the extent of nitrate reduction inhibition decreased gradually in presence of increasing crystalline degree of hematite. Electrochemical methods were used to investigate the ferrous peak in the presence and absence of nitrate. Results showed that sharp peaks of Fe(II) was found in the CV curves, indicating the formation of reactive Fe(II), while the presence of nitrate can obviously decrease the reactive Fe(II) peaks, indicating the iron reduction was significantly inhibited by the addition of nitrate. In response to the above results, the mainly reasons leading to competition between nitrate reduction and ferric reduction are as follows: (1) Fe(III) and NO_3^- act as the competitive electron acceptor; (b) NO_3^- reduction by adsorbed Fe(II) species.

Key words: competition effect; nitrate reduction; ferric reduction; interactive response system