

旱作褐土中铁氧化物的厌氧还原动力学特征*

孙丽蓉 王旭刚 郭大勇 王利朋 刘素云 郭永新

(河南科技大学农学院, 河南洛阳 471003)

摘要 异化铁还原是厌氧环境中有机物降解的重要微生物过程, 不仅影响 Cr、U 等无机污染物环境中的迁移, 还与 CH_4 、 N_2O 、 H_2S 等温室气体的释放关系密切。本文选择 7 个旱作褐土样品, 采用泥浆厌氧恒温培养的方法, 研究了旱作褐土中氧化铁的厌氧还原特征, 结果表明旱作褐土在淹水条件下可以发生铁氧化物的异化还原, 其还原潜势介于 $4.47 \sim 5.95 \text{ mg g}^{-1}$ 之间, 还原速率常数介于 $0.15 \sim 0.27 \text{ d}^{-1}$ 之间。褐土中部分晶态铁氧化物可在这一过程中被还原, 游离铁的平均还原率为 41.95%。经过 40 d 厌氧培养后, 99.26% 的 NO_3^- 和 88.82% 的 SO_4^{2-} 被还原。还原过程的速率常数 k 、 V_{max} 、 T_{max} 随着土壤有机碳含量增加而增加, 还原潜势与土壤 SO_4^{2-} 含量呈显著负相关关系。

关键词 旱作褐土; 铁氧化物; 厌氧还原; 氮硫循环

中图分类号 S153.4 **文献标识码** A

氧化铁是土壤中最丰富的过渡金属氧化物, 铁的价态分布可以反映土壤中的氧化还原状况和微生物活性, 异化铁还原是厌氧环境中有机物降解的重要微生物过程^[1-2]。无定形、弱晶形、晶形铁氧化物, 甚至硅酸盐矿物中的 Fe(III) 都可在厌氧条件下被微生物还原^[3-4]。

铁氧化物厌氧还原后土壤颗粒表面性质发生变化, 进而影响到 Pb、Cd、Cr、U 等无机污染物在土壤中迁移和在环境中的归宿^[5-6], PCP、DDT、2-NP 等有机污染物可作为碳源被微生物直接降解或被还原生成的 Fe(II) 间接还原^[7-10], 同时碳代谢生成 CO_2 和 CH_4 , 此外, 作为竞争电子受体的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的还原导致 N 素的挥发损失和 N_2O 、 H_2S 等温室气体的释放^[11-12], 因而土壤中氧化铁的厌氧还原过程备受关注。

相对于高结晶度的铁氧化物, 无定形和弱晶形可以很快被微生物还原, 4d 内 0.5 mol L^{-1} HCl 可溶性的 Fe(III) 降低率可达 95% 以上^[13]。鉴于母质及成土过程不同, 不同土壤中的氧化铁形态数量存在一定差异, 铁还原微生物群落结构不同, 其还原能力也不同。研究表明广东水稻土中可被微生物还原铁的 90% 来自无定形氧化铁, 四川和江西水稻土可以被微生物还原铁的近 50% 来自晶体态氧化铁^[14]。水稻土(有机碳含量 $12.5 \sim 48.9 \text{ mg g}^{-1}$) 中

氧化铁的还原潜势介于 $3.54 \sim 7.35 \text{ mg g}^{-1}$ 之间, 游离铁还原率介于 36.39%~73.42%, 速率常数介于 $0.33 \sim 0.65 \text{ d}^{-1}$ 之间^[15], 氧化铁的还原速率常数随其有机碳含量增加而增加, 外加 15 mmol L^{-1} 硫酸盐后四川、湖南、吉林江西水稻土的铁还原速率常数可以降低 24.2%~55.8%^[16]。

水稻土和富铁土中铁氧化物的厌氧还原过程已被深入研究^[12, 15-20], 而旱作土壤的研究相对滞后, 尤其是褐土中铁氧化物的厌氧还原特征研究亟待加强。为了探索旱作褐土中氧化铁能否被还原及其还原特征如何, 本文通过对 7 种旱作褐土进行厌氧培养试验, 以期明确旱作土壤潜在的微生物铁循环转化方式, 揭示旱作土壤铁氧化物还原的动力学特征, 为调控旱作土壤铁的氧化还原过程提供初步的研究思路和理论支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土样于 2009 年分别采自河南省洛阳市的宜阳县韩城镇 ($111^\circ 56.44' \text{ E}$, $34^\circ 33.36' \text{ N}$, 海拔 368m, 简称 YY), 孟津县麻屯镇 ($112^\circ 18.55' \text{ E}$, $34^\circ 46.63' \text{ N}$, 海拔 323m, 简称 MJ), 伊川县鸦岭乡 ($112^\circ 20.13' \text{ E}$, $34^\circ 29.87' \text{ N}$, 海拔 400m, 简称 YC), 洛宁县

* 国家自然科学基金项目(41101215)、河南省科技攻关项目(11210211007)和河南科技大学实验技术开发基金项目(SY1011040)资助

作者简介: 孙丽蓉, 女, 陕西西安人, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境化学方面研究。E-mail: slr1206@126.com

收稿日期: 2012-01-12; 收到修改稿日期: 2012-04-05

兴华乡 (111°27.67'E, 34°15.10'N, 海拔 669m, 简称 LN), 嵩县饭坡乡 (112°13.98'E, 34°08.47'N, 海拔 521m, 简称 SX), 汝阳县刘店乡 (112°31.08'E, 34°05.08'N, 海拔 446m, 简称 RY) 和新安县铁门镇

(112°01.34'E, 34°40.54'N, 海拔 480m, 简称 XA) 的旱作农田, 土壤类型为半淋溶土褐土类, 样品采集深度 0~20cm。土样自然风干后磨细, 过 1 mm 筛备用。土壤基本性质见表 1。

表 1 供试土壤样品基本性质

Table 1 Basic properties of the 7 cinnamon soils in the test

土样编号 Soil code.	pH	有机碳 Organic carbon (mg g ⁻¹)	游离铁 Free iron oxides (mg g ⁻¹)	无定形铁 Amorphous iron oxides (mg g ⁻¹)	络合态铁 DTPA-Fe (μg g ⁻¹)	全氮 Total nitrogen (mg g ⁻¹)	全磷 Total phosphors (mg g ⁻¹)	水溶性 SO ₄ ²⁻ Water soluble SO ₄ ²⁻ (μg g ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (cmol kg ⁻¹)	黏粒含量 Clay Content (%)
YY	7.90	12.12 ± 0.36	11.50 ± 0.13	0.78 ± 0.01	8.29 ± 0.26	1.25 ± 0.03	0.47 ± 0.01	108.81 ± 7.02	29.01 ± 0.61	27.21 ± 0.58
MJ	7.79	18.08 ± 0.54	9.69 ± 0.21	0.61 ± 0.02	8.45 ± 0.10	1.57 ± 0.03	0.63 ± 0.01	88.66 ± 1.81	22.80 ± 0.30	23.36 ± 0.59
YC	7.80	17.17 ± 0.38	11.03 ± 0.30	0.68 ± 0.01	7.18 ± 0.10	1.67 ± 0.03	0.62 ± 0.01	77.23 ± 8.54	27.75 ± 0.76	25.28 ± 0.72
LN	7.67	13.90 ± 0.18	12.73 ± 0.54	1.02 ± 0.02	9.78 ± 0.33	1.30 ± 0.01	0.55 ± 0.01	177.98 ± 0.57	27.30 ± 0.61	28.23 ± 0.87
SX	7.57	12.42 ± 0.39	17.34 ± 0.35	0.97 ± 0.02	8.51 ± 0.43	1.28 ± 0.03	0.54 ± 0.02	77.74 ± 0.42	27.15 ± 0.39	32.72 ± 0.29
RY	7.46	9.75 ± 0.31	14.92 ± 0.33	1.06 ± 0.02	9.79 ± 0.67	1.26 ± 0.02	0.50 ± 0.01	167.83 ± 8.92	28.71 ± 0.91	39.86 ± 1.15
XA	7.46	16.96 ± 0.32	13.31 ± 0.21	1.15 ± 0.01	10.23 ± 0.55	1.39 ± 0.03	0.50 ± 0.01	106.32 ± 17.7	28.16 ± 0.61	32.21 ± 0.43

1.2 恒温厌氧培养试验

试验采用泥浆厌氧恒温培养的方法, 称取风干土壤样品 3.000 g 若干份, 分别置于容积为 10 ml 的血清瓶中, 加 3 ml 去离子水, 充氮 5 min 除去瓶中氧气, 加橡胶塞及铝盖密封后置于恒温培养箱中 30 ± 1℃ 培养。每次采样时各处理取出 3 瓶, 充分摇匀。用移液器吸取 0.4 ml 土壤泥浆, 溶于 4.6 ml 浓度为 0.5 mol L⁻¹ 的盐酸中, 置于培养箱中在 30 ± 1℃ 下浸提 24 h。浸提液过 0.22 μm 滤膜后测定滤液中 Fe(II) 和总铁 Fe(T) 浓度, Fe(III) 浓度采用差减法求得。

1.3 分析指标与方法

土壤 pH 采用 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ (土液比 1:1.5) 浸提 30min 后 pH 计(上海精密科学仪器有限公司, 雷磁 pHs-3C) 直接测定。有机碳采用重铬酸钾外加热容量法测定, 全氮采用半微量凯氏法测定, 全磷采用 H₂SO₄-HClO₄ 消煮钼锑抗比色法测定^[21], 黏粒含量 (<0.002 mm) 采用比重计法测定^[21]。

游离铁和无定形铁含量分别采用 DCB 法和 pH 3.2 草酸-草酸铵缓冲液提取, 邻啡罗啉比色法测定。络合态铁 (DTPA-Fe) 采用 pH7.3 的 DTPA-CaCl₂ TEA 提取 (土液比 1:2) 原子吸收法测定 (Varian AA240)。阳离子交换量 1.0 mol L⁻¹ 乙酸钠 (pH 8.2) 饱和, 1.0 mol L⁻¹ 乙酸铵 (pH 7.0) 交换, 火焰光度法测定^[21]。

培养过程中 0.5 mol L⁻¹ 可提取 Fe(II) 采用邻啡罗啉比色法测定^[19], 0.5 mol L⁻¹ 可提取总铁 [Fe(II) + Fe(III)] 采用原子吸收测定 (瓦里安, AA240)。水溶性 NO₃⁻、SO₄²⁻ 采用去离子水浸提 (土水比 1:5) 30 min, 离子色谱法 (戴安 ICS-900, DS5 电导检测器, IonPac² AS14 分析柱, ASRS² 300 4-mm 抑制器, 3.5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃/1.0 mmol L⁻¹ NaHCO₃, 流速 1.0 ml min⁻¹) 测定。水溶性碳采用 TOC 分析仪 (岛津 TOC-V_{CPH}, 680℃ 催化燃烧, 非色散红外检测, N₂ 载气 150 ml min⁻¹) 测定。

1.4 数据处理

数据采用 Microsoft Excel、OriginPro 8.5 和 SPSS 13.0 分析处理。

铁氧化物还原过程中 0.5 mol L⁻¹ 可提取 Fe(II) 浓度采用 Logistic 方程式 (1) 拟合^[19]。式 (1) 中, C_t 为培养时间 t d 时, 体系中 Fe(II) 的浓度, mg g⁻¹; t 为培养时间, d; a 为体系中 Fe(II) 的最大累积量 (还原潜势), mg g⁻¹; b 为无量纲模型参数; k 为反应的速率常数, d⁻¹。反应过程的最大反应速率 (V_{max}), 其数值等于 0.25ak, mg g⁻¹ d⁻¹; 最大反应速率出现的时间 T_{max} = ln b/k, d。

铁氧化物还原过程中 log [Fe(III)/Fe(II)] 的变化采用指数方程式 (2) 拟合。式中, L_t 为培养时间 t d 时 log [Fe(III)/Fe(II)] 的值; L_{min} 为体系中 log [Fe(III)/Fe(II)] 的最小值; A 为反应过程中 log [Fe(III)/Fe(II)] 的变化范围; c 为速率常数, d⁻¹; t

为培养时间, d。

$$C_t = \frac{a}{1 + be^{-kt}} \quad (1)$$

$$L_t = L_{\min} + Ae^{-ct} \quad (2)$$

2 结果分析

2.1 旱作褐土厌氧培养过程中的 Fe(II)

旱作褐土中不存在 Fe(II), 厌氧培养 1 d 后 Fe(II) 浓度在 0.11 ~ 0.33 mg g⁻¹ 之间, 厌氧条件下, 铁还原微生物以土壤有机物为碳源进行能量代谢, 铁氧化物接受经由微生物作用传递的电子被还原, 产生 Fe(II), 由于 Fe(II) 在 pH > 2.0 的条件下以 Fe(OH)₂ 形态存在, 难以直接测定, 经过 0.5 mol L⁻¹ HCl 浸提后测得旱作褐土厌氧培养过程中 Fe(II) 的浓度变化如图 1 所示。旱作褐土中铁氧化物在厌氧条件下可发生还原, Fe(II) 浓度不断增加, 随着时间的后延, Fe(II) 的浓度逐渐趋于稳定, 符合阻滞生长模型, 可以采用 Logistic 模型对厌氧培养过程中的 Fe(II) 浓度进行拟合(表 2)。由表 2 可以看出在厌氧条件下, 旱作褐土中铁氧化物的还原潜势介于 4.47 ~ 5.95 mg g⁻¹ 之间, 变异系数 11.73%, 均较土壤中无定形铁含量高, 表明厌氧培养过程中能被微生物还原的还有土壤的晶体态铁, 速率常数 *k* 介于 0.15 ~ 0.27 d⁻¹ 之间, 变异系数 20.26%, 在 6.65 ~ 13.48d 之间出现最大还原速率, 游离铁的还原率介于 29.97% ~ 50.79% 之间。

土壤 pH、有机碳、游离铁、无定形铁含量影响旱作褐土中铁氧化物的还原过程。相关分析显示, 速率常数 *k*、*V*_{max}、*T*_{max} 随着土壤有机碳含量增加呈现极显著增加趋势, Pearson 相关系数分别为 0.96 (sig. (2-tailed) < 0.01)、0.92 (sig. (2-tailed) < 0.01) 和 -0.95 (sig. (2-tailed) < 0.01)。铁的还原率与 pH、游离铁及无定形铁含量呈显著相关关系, Pearson 相关系数分别为 0.78 (sig. (2-tailed) = 0.04)、-0.84 (sig. (2-tailed) = 0.02) 和 -0.78 (sig. (2-tailed) = 0.04); 作为竞争电子受体, SO₄²⁻ 与 Fe(II) 的还原潜势显著负相关关系 (Pearson 相关系数 -0.79, sig. (2-tailed) = 0.03), 同为竞争电子受体, NO₃⁻ 和全氮含量与 Fe(II) 的还原潜势无显著相关关系, 却与 *T*_{max}

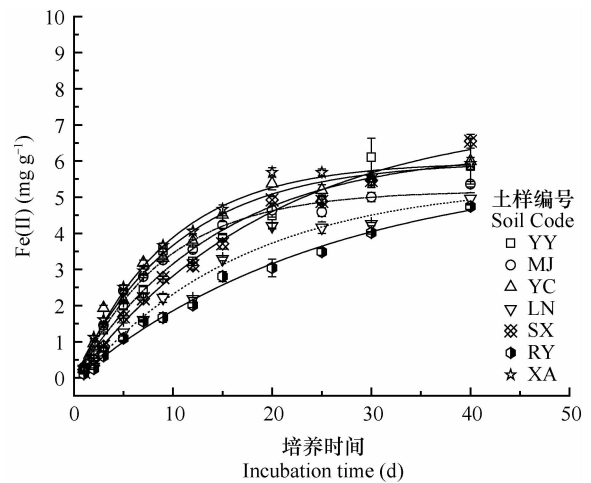


图 1 旱作褐土厌氧培养过程中 Fe(II) 含量

Fig. 1 Content of Fe(II) in cinnamon soils under incubation

表 2 旱作褐土厌氧培养过程中 Fe(II) 浓度变化的动力学参数 (*n* = 12)

Table 2 Kinetics parameters of Fe(II) concentration in slurries of the 7 cinnamon soils under incubation (*n* = 12)

土样编号 Soil code.	还原潜势 Reductive potential (mg g ⁻¹)	速率常数 <i>k</i> Rate constant (d ⁻¹)	<i>R</i> ²	最大反应速率 <i>V</i> _{max} Maximum Velocity (mg g ⁻¹ d ⁻¹)	最大反应速率出现的时间 <i>T</i> _{max} Time max velocity appeared (d)	铁还原率 Iron reduction ratio (%)
YY	5.71 ± 0.39 b	0.18 ± 0.04 d	0.94	0.26	9.78	49.60
MJ	4.88 ± 0.20 c	0.27 ± 0.05 a	0.96	0.33	6.65	50.36
YC	5.60 ± 0.24 b	0.23 ± 0.04 c	0.96	0.32	7.51	50.79
LN	4.59 ± 0.21 c	0.21 ± 0.03 c	0.97	0.25	10.76	36.04
SX	5.95 ± 0.36 a	0.18 ± 0.03 d	0.96	0.26	11.52	34.28
RY	4.47 ± 0.32 b	0.15 ± 0.03 e	0.96	0.17	13.48	29.97
XA	5.67 ± 0.19 d	0.25 ± 0.04 b	0.97	0.36	7.13	42.59
平均 Average	5.27	0.210		0.28	9.55	41.95
变异系数 Coefficient of variation (%)	11.73	20.26		22.66	29.80	20.54

呈显著负相关关系, Pearson 相关系数分别为 -0.77 (sig. (2-tailed) = 0.04)。这可能与 NO_3^- 先于 Fe(III) 被还原有关^[22]。

2.2 旱作褐土厌氧培养过程中的 Fe(III)

厌氧培养开始前 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 可提取 Fe(III) 的数量与土壤无定形氧化物的含量呈极显著正相关关系, Pearson 相关系数为 0.94 (sig. (2-tailed) < 0.01), 与土壤全磷含量呈显著负相关关系, Pearson 相关系数为 -0.77 (sig. (2-tailed) = 0.04), 且 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 可提取 Fe(III) 受土壤 pH、CEC 和 SO_4^{2-} 含量的影响, Pearson 相关系数分别为 -0.69 (sig. (2-tailed) = 0.07)、 0.72 (sig. (2-tailed) = 0.07) 和 0.66 (sig. (2-tailed) = 0.10)。

厌氧泥浆培养过程中, 在铁还原微生物的介导下, Fe(III) 接受电子变为 Fe(II) , 随着厌氧培养时间的后延, 伴随着 Fe(II) 浓度的增加, Fe(III) 浓度逐渐降低, 其减少量 ($\Delta\text{Fe(III)}$) 介于 $1.21 \sim 3.31 \text{ mg g}^{-1}$ 之间, 平均 2.06 mg g^{-1} , 变异系数 37.42%, 小于 Fe(II) 生成量, 说明反应过程中不易被 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 提取的纤铁矿、针铁矿和磁赤铁矿等晶态铁氧化物也可以被微生物还原。此外, 培养过程中 Fe(T) 的增量在 $2.56 \sim 4.69 \text{ mg g}^{-1}$ 之间也说明这一过程可以促进氧化铁的活化(表 3)。

土壤铁氧化还原体系中 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 电对的电极电势由其标准电极电势和 Fe(III) 与 Fe(II) 浓度的比值决定, $\varphi_{\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}} = \varphi^0 + 0.0592 \log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$, 其中 φ^0 为 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 电对的标准电极电势。还原过程中由于 Fe(III) 和 Fe(II) 浓度变化而造成体系中氧化还原电位变化用 $\Delta\varphi$ 表示, 用 A 表示 $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$ 的变化范围, 则

$\Delta\varphi = 0.0592A$ 。

反应过程中 $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$ 随培养时间增加呈现先迅速降低后逐渐趋于稳定的趋势(图 2), 符合指数方程式(2), 对其采用式(2)拟合, 结果如表 3 所示, 由表 3 可以看出, 指数方程式(2)可以较好描述反应过程中 $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$ 随培养时间的变化趋势。进一步的相关分析显示, 反应平衡时, L_{\min} 随着游离铁还原率的增加而显著降低 (Pearson 相关系数为 -0.77 , sig. (2-tailed) = 0.04)。

褐土厌氧培养过程中 $\Delta\varphi$ 介于 $0.08 \sim 0.13 \text{ v}$, 且 $\Delta\varphi$ 主要由土壤中氧化物的活化度决定, 随活化度增加而显著增加, Pearson 相关系数分别为 0.79 (sig. (2-tailed) = 0.037), 与水溶性无机碳增量 (ΔWSIC) 有一定的正相关关系 (Pearson 相关系数为 0.59 , sig. (2-tailed) = 0.08)。

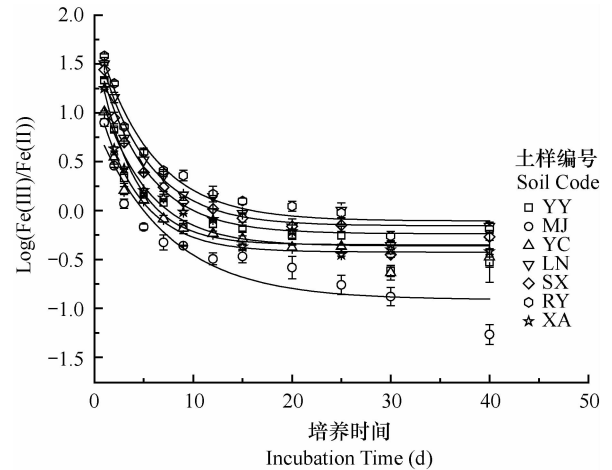


图 2 旱作褐土厌氧培养过程中的 $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$
Fig. 2 $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$ in the 7 cinnamon soils under anaerobic incubation

表 3 旱作褐土厌氧培养过程中 $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$ 变化的模型参数及 Fe(T) 增量 ($n = 12$)

Table 3 Kinetic parameters of $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$ and $\Delta\text{Fe(T)}$ in the 7 soils under anaerobic incubation ($n = 12$)

土样编号 Soilcode.	$\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$	$\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$	速率常数 c Rate constant (d^{-1})	决定系数 R^2	$\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 电对的电极电势变化 $\Delta\varphi$ (V) Decrement of $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ electrode potential	Fe(T) 增量 $\Delta\text{Fe(T)}$ (mg g^{-1})
	最小值, L_{\min} Minimum of $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$	变化范围 A, Range of $\log[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}]$				
YY	-0.27 ± 0.06	2.09 ± 0.19	0.31	0.96	0.12	3.53
MJ	-0.57 ± 0.12	1.67 ± 0.11	0.24	0.96	0.10	3.29
YC	-0.34 ± 0.04	1.82 ± 0.07	0.31	0.99	0.11	4.63
LN	-0.13 ± 0.05	1.95 ± 0.08	0.20	0.98	0.12	3.88
SX	-0.19 ± 0.06	1.38 ± 0.09	0.16	0.97	0.08	4.69
RY	-0.09 ± 0.06	2.01 ± 0.09	0.20	0.98	0.12	3.42
XA	-0.15 ± 0.04	2.13 ± 0.18	0.43	0.96	0.13	2.56

2.3 铁还原过程对土壤 C、N、S 的影响

微生物在矿化分解土壤有机碳的同时还原 Fe(III), 无机碳含量增加, 反应前水溶性无机碳 (WSIC) 含量介于 $58.63 \sim 72.30 \mu\text{g g}^{-1}$ 之间, 反应后 WSIC 激增至 $186.39 \sim 274.21 \mu\text{g g}^{-1}$ 之间。土壤反应前后水溶性有机碳 (WSOC) 均有不同程度增加, 增幅介于 $4.08\% \sim 39.53\%$ 。这就说明微生物在还原土壤中铁氧化物的同时促进了有机碳的矿化分解, 释放 CO_2 的同时也增加了水溶性无机碳和水溶性有机碳含量。硝酸盐含量则由反应前的 $37.56 \sim 85.63 \mu\text{g g}^{-1}$ 降低至 $1.29 \sim 5.56 \mu\text{g g}^{-1}$, 虽然不同土壤反应前后硝酸盐浓度显著不同, 但其降幅之间却无显著差异, 降幅平均为 99.26% , 变异系

数仅为 0.44% 。硫酸盐含量由反应前的 $77.23 \sim 177.98 \mu\text{g g}^{-1}$ 降低至 $5.19 \sim 20.31 \mu\text{g g}^{-1}$, 平均降幅 88.82% , 变异系数 5.13% 。 NO_3^- 可在厌氧条件下由硝酸盐还原菌或者表面结合态 Fe(II) 还原为 N_2O 或 N_2 ^[23] 而降低。 SO_4^{2-} 作为 Fe(III) 的竞争电子受体被还原为 S_0 或者 H_2S , 进而浓度降低, 本试验条件下, 反应前土壤中硫酸盐含量与铁氧化物的还原潜势之间存在显著负相关关系 (Pearson 相关系数分别为 -0.791 (sig. (2-tailed) = 0.034)) 也可说明这一点。然而 H_2S 具有很强的生物毒性, 可以抑制还原反应的进一步发生^[16], 这也是虽然同为电子受体, NO_3^- 的还原率可以达到 99% 以上, 而 SO_4^{2-} 的还原率在 88.82% 左右的一个原因。

表 4 旱作褐土中厌氧泥浆培养前后水溶性碳、硝酸盐、硫酸盐含量变化

Table 4 Changes in contents of water soluble carbon, nitrate and sulfate in the cinnamon soils before and after incubation

样品编号 Soil code.	$\Delta\text{WSIC}(\mu\text{g g}^{-1})$	$\Delta\text{WSOC}(\mu\text{g g}^{-1})$	$\Delta[\text{NO}_3^-](\mu\text{g g}^{-1})$	$\Delta[\text{SO}_4^{2-}](\mu\text{g g}^{-1})$
YY	117.64 ± 1.68	24.37 ± 5.37	-56.04 ± 1.42	-103.08 ± 7.02
MJ	131.71 ± 0.62	69.32 ± 5.13	-80.30 ± 1.56	-72.15 ± 1.81
YC	202.56 ± 0.76	22.99 ± 1.07	-38.64 ± 2.47	-72.04 ± 8.54
LN	159.63 ± 0.10	6.09 ± 0.92	-77.17 ± 0.97	-160.06 ± 0.57
SX	202.31 ± 0.41	14.22 ± 0.28	-33.62 ± 0.84	-66.35 ± 0.42
RY	134.01 ± 0.31	9.81 ± 7.31	-36.93 ± 0.77	-147.52 ± 8.92
XA	152.4 ± 0.25	58.20 ± 2.44	-39.32 ± 1.06	-94.81 ± 7.70
平均 Average	157.18 ± 33.85	29.29 ± 24.65		

注: ΔWSIC 、 ΔWSOC 、 $\Delta[\text{NO}_3^-]$ 和 $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ 分别指反应后水溶性无机碳、水溶性有机碳硝酸盐和硫酸盐含量的增量 Note: ΔWSIC , ΔWSOC , $\Delta[\text{NO}_3^-]$ and $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ refer to increment in the contents of water soluble inorganic carbon, water soluble organic carbon, nitrate and sulfate after 40 days of incubation.

3 讨论

土壤铁氧化物还原过程是微生物过程, 微生物代谢有机物质获得能量, 碳代谢生成 CO_2 和 CH_4 , 水溶性有机碳和无机碳含量增加, 同时 Fe(III) 转化为 Fe(II), NO_3^- 和 SO_4^{2-} 是 Fe(III) 的竞争电子受体, 其还原导致 N 素的挥发损失和 H_2S 等温室气体的释放, 此外过程中 Fe(III) 氧化物被还原, 原本吸附、结合于其表面的重金属等离子进入土壤溶液^[6], 产生的 Fe(II) 结合在黏土矿物或者铁氧化物表面变成更强的还原剂, 可以促进 2-NP 等有机污染的降解, 此外, 该过程的微生物可以利用有机污染物作为电子供体直接进行生物降解。这就使得这一过程成

为土壤学、植物营养学、环境学等领域的热点问题而被广泛研究。本试验结果显示, 旱作土壤在厌氧条件下也存在铁氧化物的微生物还原过程, 而且该过程的还原潜势平均为 $5.27 \pm 0.62 \text{ mg g}^{-1}$, 其速率常数平均 $0.21 \pm 0.04 \text{ d}^{-1}$, $9.55 \pm 2.85 \text{ d}$ 出现最大速率, 游离铁的还原率平均 $41.95\% \pm 8.61\%$ 。

对于旱作土壤, 普遍认为其反应前氧化还原电位较水成土高^[24], 且褐土有机碳含量低于水稻土, 故其速率常数较水稻土低, 最大速率出现较晚, 但其还原潜势及游离铁的还原率与水稻土相差不大。土壤中铁氧化物含量及形态与水稻土和沉积物环境中铁还原过程相同的是铁氧化物均不能被完全还原, 外加碳源可以增加铁的还原率, 表明可以被微生物利用的有机碳的减少是造成土壤铁氧

化物不能被完全还原的原因之一。另一方面,生物成矿作用使一层 Fe(II)的矿物覆盖在 Fe(III)矿物表面,阻碍了微生物对铁氧化物的进一步还原。

褐土厌氧培养过程中不仅 Fe(III)发生了还原, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 也被还原,同为竞争电子受体, NO_3^- 与铁还原过程的 T_{\max} 显著负相关且还原率高达 99.26% 可能与 NO_3^- 先于 Fe(III) 被还原有关。按照氧化还原电位, $\text{NO}_3^- > \text{Fe(III)} > \text{SO}_4^{2-}$, Fe(III) 应先于 SO_4^{2-} 被还原,硫酸盐还原菌可以异化还原 Fe(III) 且部分硫酸盐还原菌可以同时利用 Fe(III) 和 SO_4^{2-} 作为电子受体^[16, 25], 曲东等^[16] 认为在 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。本试验结果显示褐土中存在 $0.80 \sim 1.85 \mu\text{mol g}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ 时, SO_4^{2-} 与 Fe(III) 还原潜势呈现负相关关系,对 Fe(III) 还原速率常数无显著影响,但是培养 40 d 后体系中仍然存在 $5.19 \sim 12.65 \mu\text{g g}^{-1}$ 的水溶性 SO_4^{2-} , 因而褐土中 SO_4^{2-} 作为电子受体与 Fe(III) 竞争电子的能力及还原顺序还需要进一步试验验证。

4 结 论

旱作褐土在淹水条件下可以发生铁氧化物的异化还原,该过程中 Fe(II) 的变化符合 Logistic 方程,其还原潜势介于 $4.47 \sim 5.95 \text{ mg g}^{-1}$ 之间,还原速率常数介于 $0.15 \sim 0.27 \text{ d}^{-1}$ 之间,在 $6.65 \sim 13.48 \text{ d}$ 之间出现最大还原速率。游离铁的还原率介于 $29.97\% \sim 50.79\%$ 之间,褐土中部分晶态铁氧化物可以被还原。还原过程中水溶性碳含量显著增加,而 $99.26\% \pm 0.43\%$ 的 NO_3^- 、 $88.82\% \pm 4.56\%$ 的 SO_4^{2-} 在这一过程被还原。还原过程的 k 、 V_{\max} 、 T_{\max} 随着土壤有机碳含量增加而增加,还原潜势与土壤 SO_4^{2-} 含量显著呈负相关关系。

参 考 文 献

- [1] Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z, et al. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma*, 2010, 157(1/2):1—14
- [2] Derek R L. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments. *FEMS Microbiology Reviews*, 1997, 20(3/4):305—313
- [3] Jaisi D P, Dong H, Liu C. Kinetic analysis of microbial reduction of Fe(III) in nontronite. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(7):2 437—2 444
- [4] Kostka J E, Wu J, Nealson K H, et al. The impact of structural Fe(III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(22):3 705—3 713
- [5] Contin M, Mondini C, Leita L, et al. Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles. *Geoderma*, 2007, 140(1/2):164—175
- [6] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. *Chemosphere*, 2011, 83(7):925—932
- [7] 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. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5):1 733—1 740
- [8] Tao L, Li F, Feng C, et al. Reductive transformation of 2-nitrophenol by Fe(II) species in γ -aluminum oxide suspension. *Applied Clay Science*, 2009, 46(1):95—101
- [9] Li F, Wang X, Li Y, et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(2):332—341
- [10] Li F, Wang X, Liu C, et al. Reductive transformation of pentachlorophenol on the interface of subtropical soil colloids and water. *Geoderma*, 2008, 148(1):70—78
- [11] 曲东,孙丽蓉,李松. 异化铁还原对水稻土中 CH_4 、 CO_2 及 N_2O 形成的抑制. 西北农林科技大学学报:自然科学版, 2005, 33(8):111—116. Qu D, Sun L R, Li S. Effect of iron oxide addition on inhibition of CH_4 , CO_2 and N_2O in anaerobic paddy soil (In Chinese). *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry: Natural Science Edition*, 2005, 33(8):111—116
- [12] 曲东,张一平, Schnell S, 等. 添加氧化铁对水稻土中 H_2 、 CO_2 和 CH_4 形成的影响. 应用生态学报, 2003, 14(8):1 313—1 316. Qu D, Zhang Y P, Schnell S, et al. Effect of iron oxide addition on hydrogen, carbon dioxide and methane geneses in paddy soil (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(8):1 313—1 316
- [13] 曲东, Schnell S. 纯培养条件下不同氧化铁的微生物还原能力. 微生物学报, 2001, 41(6):745—749. Qu D, Schnell S. Microbial reduction ability of various iron oxides in pure culture experiment (In Chinese). *Acta Microbiologica Sinica*, 2001, 41(6):745—749
- [14] 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. 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 (In Chinese). *Journal of Northwest Sci-tech University of Agriculture and Forestry: Natural Science Edition*, 2005, 33(4):97—101
- [15] 孙丽蓉,曲东,易维洁. 多糖对水稻土中异化 Fe(III) 还原过程的影响. 河南农业科学. 2010(6):62—66. Sun L R, Qu D, Yi W J. Effect of polysaccharide concentration on dissimilatory Fe(III) reduction in paddy soils (In Chinese). *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2010(6):62—66
- [16] 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. 农业环境科学学报, 2009, 28(5):908—913. Wang J, Qu D, Yi W J. Effect of different concentration of sul-

- fate on dissimilatory Fe(III) reduction in paddy soils(In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(5): 908—913
- [17] 易维洁, 曲东, 黄婉玉, 等. 淹水培养时间对水稻土中 Fe(III) 异化还原能力的影响. *农业环境科学学报*, 2010, 29(9): 1723—1729. Yi W J, Qu D, Huang W Y, et al. Effect of flooding time on dissimilatory iron(III) reduction in paddy soil(In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(9): 1723—1729
- [18] 赵佳佳, 易维洁, 曲东. 渤海沉积物中氧化铁的异化还原特征. *农业环境科学学报*, 2010, 29(9): 1789—1794. Zhao J J, Yi W J, Qu D. The characteristics of microbial iron reduction in marine sediments from Bohai bay(In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(9): 1789—1794
- [19] 孙丽蓉, 曲东, 卫亚红. 光照对水稻土中氧化铁还原的影响. *土壤学报*, 2008, 45(4): 628—634. Sun L R, Qu D, Wei Y H. Effect of illumination on iron oxide reduction in anaerobic paddy soils(In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(4): 628—634
- [20] 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
- [21] 鲁如坤. *土壤农业化学分析方法*. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. *Analytical methods for soil and agro-chemistry(In Chinese)*. Beijing: China Agricultural Sciences Technology Press, 2000
- [22] McBride M B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994: 406
- [23] Kampschreur M J, Kleerebezem R, de Vet W W J M, et al. Reduced iron induced nitric oxide and nitrous oxide emission. *Water Research*. 2011, 45(18): 5945—5952
- [24] 丁昌璞. 中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点. *土壤学报*, 2008, 45(1): 66—75. Ding C P. Oxidation-reduction regimes and characteristics of natural soil, upland soil and paddy soil in China(In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(1): 66—75
- [25] 朱维琴, 林咸永, 章永松. 铁、锰等金属元素的微生物还原及其在环境生物修复中的意义. *应用生态学报*, 2002, 13(3): 369—372. Zhu W Q, Lin X Y, Zhang Y S. Microbial reduction of iron, manganese as well as other metals and their individual significance in environmental bioremediation(In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(3): 369—372

DYNAMICS OF ANAEROBIC REDUCTION OF IRON OXIDES IN UPLAND CINNAMON SOILS

Sun Lirong Wang Xugang Guo Dayong Wang Lipeng Liu Suyun Guo Yongxin

(Agricultural College, Henan University of Science & Technology, Luoyang, Henan 471003, China)

Abstract Dissimilatory iron reduction is an important microbial process of the degradation of organic matter in anaerobic environment. It not only affects translocation of some inorganic pollutants, like Cr and U, but also is closely related to emission of greenhouse gases, such as CH₄, N₂O, H₂S, etc.. Samples of cinnamon soils, collected from upland farmlands at 7 different locations, were prepared into slurry and then put under anaerobic incubation, to study characteristics of the anaerobic reduction of iron oxide in these soils. Results show that dissimilatory reduction of iron oxide occurred in the cinnamon soils under submergence, with reducing potential ranging 4.47 and 5.95 mg g⁻¹ and a reduction rate constant between 0.15 and 0.27 d⁻¹. In the soils, a portion of crystalline iron oxide was reduced during the process and the mean reduction rate of free iron reached 41.95%. After 40 days of incubation, 99.26% of the NO₃⁻ and 88.82% of the SO₄²⁻ in the soils were reduced. And the rate constant, V_{max} and T_{max} of the iron reduction was positively related to soil organic carbon content, and the reducing potential negatively related to soil SO₄²⁻ content.

Key words Semi-luvisol cinnamon soils; Iron oxides; Anaerobic reduction; Cycling of N and S

(责任编辑: 过园)