

厌氧条件下水稻土中铁硫循环与光照的关系*

王旭刚 徐晓峰 孙丽蓉[†] 郭大勇 黄海霞 王发园

(河南科技大学农学院, 河南洛阳 471003)

摘要 采用恒温厌氧培养试验研究了黑暗、光照、黑暗转光照和光照转黑暗条件下水稻土中硫酸盐还原和铁的氧化还原。结果表明光照是调控土壤铁、硫生物化学转化的一个关键环境因素,光照对铁、硫还原的抑制作用体现在 5 d 后。黑暗培养 30 d 土壤游离铁的 70.07% 可被还原;光照培养时 35.60 $\mu\text{mol g}^{-1}$ Fe(III) 先被还原后被氧化,30 d 后仍有 32.70% 的游离铁被还原,转黑暗后被氧化的铁可再次被还原。黑暗时土壤中 99.50% 的水溶性硫酸盐(WSS)可在 5 d 内被还原,光照培养 30 d 有 42.73% 的 WSS 被还原。水溶性无机碳(WSIC)与体系中 Fe(II) 和 WSS 之间存在显著相关关系。无光照转换时水溶性有机碳(WSOC)与 Fe(II) 和 WSS 的转化速率存在显著正相关关系;黑暗条件下 WSOC > 7.89 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时,体系中 Fe(III) 和 WSS 还原;光照条件下 WSOC > 8.27 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时体系中 Fe(III) 还原,WSOC > 8.40 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时 WSS 还原。

关键词 水稻土;铁氧化物;氧化还原;硫素循环;碳素循环

中图分类号 S153.4 **文献标识码** A

水稻土中铁元素的地球生物化学循环与环境中的污染物的迁移转化以及 CO_2 、 CH_4 等温室气体排放关系密切^[1-3]。硫也是土壤中含量丰富的元素之一, SO_4^{2-} 和 S^{2-} 是自然界 S 的常见存在形态。土壤中的硫酸盐可在厌氧条件下被硫酸盐还原菌^[4](Sulfate reduction bacteria, SRB) 异化还原成 S^{2-} , 影响重金属等污染物的环境行为^[5]。

铁与硫酸盐还原之间存在密切的关系。铁元素是 SRB 细胞中与硫酸盐还原相关的多种功能酶的辅基成分,添加一定浓度的 Fe(II) 能够刺激 SRB 的活性,当 Fe(II) 的浓度低于 0.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 时,SRB 的生长受到抑制^[6]。此外,还原环境中 Fe(III) 和硫酸盐是竞争电子受体,添加 Fe(III) 可对硫酸盐还原过程产生暂时的抑制作用^[7]。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^[8]。铁还原与硫还原的竞争不仅仅是硫酸盐还原菌和铁还原菌对电子供体的竞争,也可能硫酸盐还原菌内部不同电子传递途径之间的竞争。Lovely 等^[9] 认为 SRB 对铁的还原是通过一个直接的酶促机理,可以在电子供体充足时还

原 Fe(III)。Tebo 和 Obraztsova^[10] 认为存在可同时利用 Fe(III) 和 SO_4^{2-} 作为电子受体的 SRB。Neal 等^[11] 认为赤铁矿可被 *Desulfovibriospp* 酶促还原,过程中 H_2S 的存在也是氧化铁还原的重要原因。Li 等^[12] 认为 SRB 在无硫酸盐的条件下对水铁矿的还原率仅为 4.6%,有硫酸盐时其还原率可达到 100%。此外,硫元素歧化菌介导的 S^0 歧化过程也可使 Fe(III) 还原^[13]。

光照条件下铁还原产生的 Fe(II) 可被光合型铁氧化微生物氧化^[14],同时水溶性无机碳可能被同化固定,降低了 CO_2 排放的风险。光照时外加硫酸盐可能延缓/抑制了铁的氧化^[15]。黄河中下游水稻土中性偏碱、高碳酸盐含量和低有机碳的特征显著区别于其他湿地土壤^[16]。鉴于此,本文以河南孟津水稻土为对象,研究了黑暗、光照、黑暗与光照转换条件下,黄河中下游水稻土中铁、硫的还原动力学,探讨了土壤铁、硫转化与水溶性碳的关系,探讨土壤铁循环耦合硫循环、亚铁氧化耦合二氧化碳固定的相关过程。预期可为阐明黄河中下游土壤元素地球化学循环特征提供依据。

* 国家自然科学基金项目(41101215)、河南省科技攻关项目(11210211007)资助

[†] 通讯作者:E-mail: slr1206@126.com

作者简介:王旭刚(1978—),男,河南南阳人,博士,副教授,主要从事土壤化学方面研究。E-mail: nywxg@yahoo.com.cn

收稿日期:2013-01-01;收到修改稿日期:2013-03-16

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

供试水稻土采自河南省孟津县会盟镇农田(34°48'21"N,112°39'51"E),样品采集深度 0~20 cm。土样自然风干后磨细,过 1 mm 筛备用。土壤基本性质如下:pH 8.16±0.08,有机碳 14.87±0.10 mg g⁻¹,全氮 1.49±0.01 mg g⁻¹,全磷 1.03±0.05 mg g⁻¹,游离铁 182.9±11.9 μmol g⁻¹,无定形铁 39.29±3.03 mg g⁻¹,水溶性 SO₄²⁻ (Water soluble sulfate, WSS) 5.71±0.13 μmol g⁻¹,水溶性总碳含量(Total water soluble carbon, WSTC)19.01±0.32 μmol g⁻¹ (其中无机碳含量(Water soluble inorganic carbon, WSIC)7.02±0.64 μmol g⁻¹,有机碳含量(Water soluble organic carbon, WSOC)11.99±0.96 μmol g⁻¹),阳离子交换量 14.95±0.29 cmol kg⁻¹。

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 5.000 g 若干份,分别置于容积为 10 ml 的血清瓶中,加 5 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一半置于光照培养箱中 30±1℃ 培养作为光照处理(10 000 lux),一半置于恒温培养箱中 30±1℃ 避光培养(避光处理)。培养 30 d 后,光照处理转入恒温培养箱进行避光培养,避光处理转入光照培养箱进行光照培养。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,置于恒温培养箱中在 30±1℃ 下浸提 24 h。浸提液过 0.22 μm 滤膜后测定滤液中 Fe(II) 浓度^[17,18]。各处理另取 3 瓶,用 20 ml 去离子水全部洗入 100 ml 三角瓶,混匀过滤后分析其水溶性硫酸盐、无机碳和有机碳的含量。

1.3 分析指标与方法

土壤 pH 采用 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ (土液质量比 1:2.5) 浸提 30 min 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^[19]。

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。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^[19]。

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。水溶性 SO₄²⁻ 采用去离子水浸提(土水质量比 1:5) 30 min,离子色谱法(戴安 ICS-900,DS5 电导检测器,IonPac® AS14 分析柱,ASRS® 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。水溶性碳采用去离子水浸提(土水质量比 1:5) 30 min,TOC 分析仪(岛津 TOC-VCPH,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

铁转化速率根据 0.5 mol L⁻¹ HCl 提取 Fe(II) 浓度的变化按照式(1)计算,硫转化速率根据 WSS 变化按照式(2)计算。

$$r_{\text{Fe(II)},t} = (C_{\text{Fe(II)},t} - C_{\text{Fe(II)},t-\Delta t}) / \Delta t \quad (1)$$

$$r_{\text{WSS},t} = (C_{\text{WSS},t} - C_{\text{WSS},t-\Delta t}) / \Delta t \quad (2)$$

式中, $r_{\text{Fe(II)},t}$ 和 $r_{\text{WSS},t}$ 分别为根据 Fe(II) 浓度变化和 WSS 变化计算出 t 天的铁转化速率和硫转化速率, μmol g⁻¹ d⁻¹; $C_{\text{Fe(II)},t}$ 和 $C_{\text{WSS},t}$ 分别为 t 天时 Fe(II) 和 WSS 的含量, μmol g⁻¹; $C_{\text{Fe(II)},t-\Delta t}$ 和 $C_{\text{WSS},t-\Delta t}$ 分别指 ($t-\Delta t$) 天时 Fe(II) 和 WSS 的含量; t 为培养时间,d; Δt 为培养过程中采样间隔时间,d。

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

2 结 果

2.1 水稻土厌氧培养过程中铁的转化

培养过程中可被 0.5 mol L⁻¹ HCl 提取 Fe(II) 的浓度、根据 $\Delta[\text{Fe(II)}] / \Delta t$ 计算出反应过程中 Fe(II) 的产生速率与培养时间的关系如图 1 所示。黑暗条件下厌氧培养 1~5 d,Fe(II) 的浓度快速增加(图 1a);5~30 d 之间,Fe(II) 浓度缓慢增加,反应速率维持在 1.0 μmol g⁻¹ d⁻¹ 左右(图 1b);避光培养 30 d 产生了 128.1 μmol g⁻¹ 的 Fe(II),占土壤游离铁的 70.07%。转光照后发生了 Fe(II) 的氧化,Fe(II) 氧化速率等于 $r_{\text{Fe(II)}}$ 的绝对值;31~35 d,Fe(II) 氧化速率逐渐增加,35 d 后其氧化速率逐渐降低;63 d 体系中存在 76.46 μmol g⁻¹ Fe(II),表明暗转光后 51.73 μmol g⁻¹ 的 Fe(II) 被再次氧化。

光照条件下厌氧培养 1~3 d 之间 Fe(II) 的浓度和产生速率的变化趋势均与黑暗条件相同。5 d 时 Fe(II) 比黑暗条件下低 32.73 μmol g⁻¹,表明光照抑制了 Fe(III) 的还原;7 d 后 Fe(II) 开始被氧

化。9 d时氧化速率(其数值等于Fe(II)产生速率的绝对值)达到最大值($7.15 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$),后逐渐趋于0;30 d时仍然存在 $59.80 \mu\text{mol g}^{-1} \text{Fe(II)}$,整个Fe(II)氧化阶段(5~30 d)共有 $35.60 \mu\text{mol g}^{-1} \text{Fe(II)}$ 被氧化。转入黑暗培养后Fe(II)开始增加,1 d时速率为 $7.84 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$;后逐渐降低,而Fe(II)则不断增加至 $125.6 \mu\text{mol g}^{-1}$,与避光培养30 d的Fe(II)浓度之间无显著差异。

2.2 水稻土厌氧培养过程中硫的转化

培养过程中WSS的浓度变化如图2a所示。黑暗条件下培养1~5 d,WSS的浓度持续降低至 $0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ 左右,后基本不随培养时间而变化。经过30 d培养,土壤中99.50%的WSS($5.68 \mu\text{mol g}^{-1}$)被还原。转入光照条件下培养5 d,WSS的浓度未见明显变化,5 d后WSS逐渐增

加至 $4.74 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。光照条件下培养5 d后WSS降低了 $4.54 \mu\text{mol g}^{-1}$;5~30 d WSS浓度增加了 $2.10 \mu\text{mol g}^{-1}$,转入黑暗后WSS可再次被还原,38 d后浓度再次稳定在 $0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ 左右。

从硫素转化速率来看,黑暗条件下WSS还原速率呈现先增加后降低,3 d时达到最大($2.26 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$),7 d后趋于稳定的趋势;黑暗转光照5 d后WSS开始增加,其氧化速率呈现先增加后降低趋势;41 d时氧化速率最大($0.57 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$)。光照条件下WSS还原速率也呈现先增加后降低趋势,与黑暗条件下无显著差异;6 d左右开始进入氧化阶段,9 d时氧化速率最大, $0.38 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$;转黑暗后WSS可以再次被还原,其还原速率在转黑暗培养3 d时达到最大($1.16 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$)。

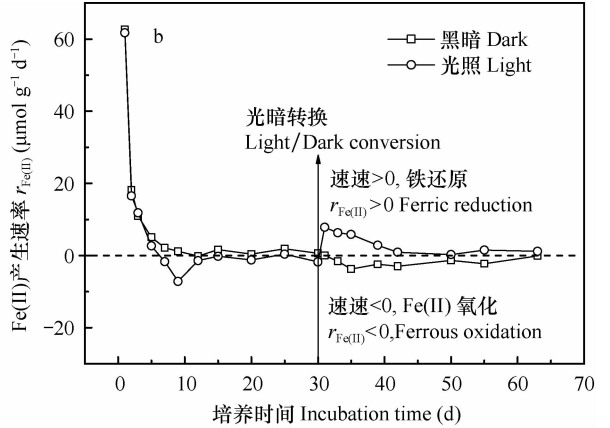
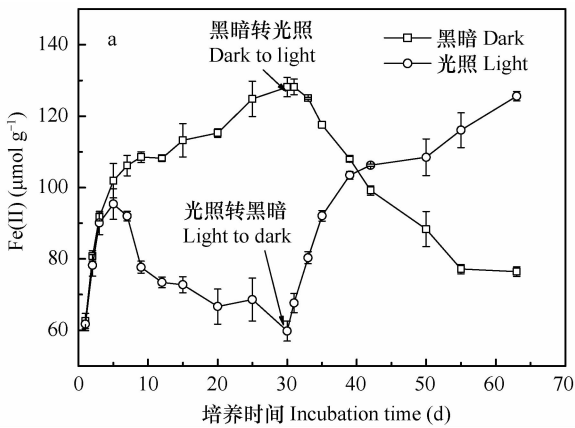


图1 水稻土厌氧培养过程中铁的转化

Fig. 1 Transformation of iron in the paddy soil under anaerobic incubation

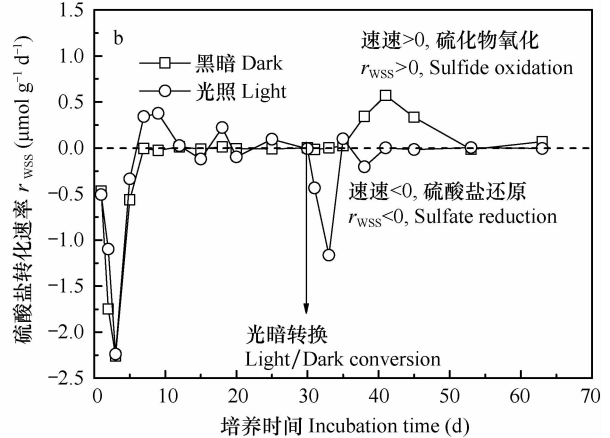
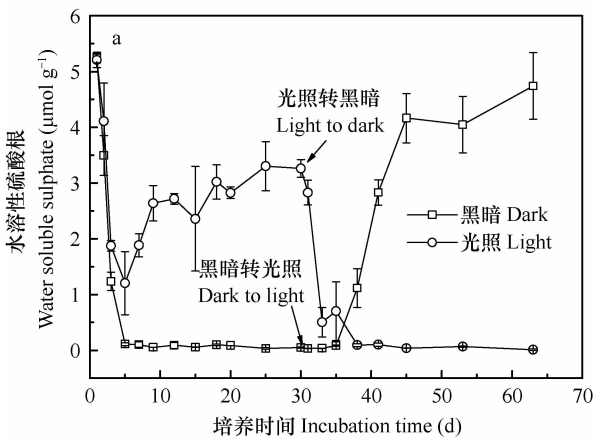


图2 水稻土厌氧培养过程中硫的转化

Fig. 2 Transformation of sulfur in the paddy soil under anaerobic incubation

2.3 水稻土培养过程中碳的形态转化

培养过程中 WSIC 和 WSOC 的浓度变化如图 3 所示。黑暗条件下培养 30 d, WSIC 由 $7.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ 持续增加至 $33.73 \mu\text{mol g}^{-1}$; 黑暗转光照后 WSIC 先降低逐渐稳定在 $5.96 \mu\text{mol g}^{-1}$ 左右。光照条件下 WSIC 先增加, 后逐渐降低并稳定在 $4.60 \mu\text{mol g}^{-1}$ 左右, 较之培养前减少了 $2.42 \mu\text{mol g}^{-1}$, 光照转黑暗后 WSIC 迅速增加。WSOC 在黑暗条件下呈现先降低后稳定在 $6.53 \mu\text{mol g}^{-1}$ 的变化趋势; 光照条件下呈现先降低后略有增加, 而后逐渐降低至 $7.95 \mu\text{mol g}^{-1}$ 的趋势。无论是光照还是黑暗, 30 d 培养后 WSOC 均较培养前低, 且以黑暗条件下降低最多, 达 $5.46 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。光照转黑暗培养 8 ~ 11 d 后 WSOC 呈现先增加后降低趋势。

2.4 WSIC 与 Fe(II) 和 WSS 的关系

由图 4 可以看出, Fe(II) 浓度随体系中 WSIC 浓度的增加而增加, 而 WSS 则在 $\text{WSIC} < 22.66$

$\mu\text{mol g}^{-1}$ 时随 WSIC 增加而降低。另外黑暗培养(0 ~ 30 d)、黑暗转光照(31 ~ 63 d)、光照培养(0 ~ 30 d)、光照转黑暗(31 ~ 63 d)条件下 Fe(II) 浓度及 WSS 与 WSIC 的关系明显不同。将上述过程中分开探讨 Fe(II) 及 WSS 与 WSIC 的线性关系, 拟合结果如表 1 所示。可以看出, 除单纯光照培养外, 其余过程中 Fe(II) 均与 WSIC 呈极显著正相关关系。

黑暗培养过程中体系中矿化产生 $1 \mu\text{mol WSIC}$ 产生了 $2.93 \mu\text{mol Fe(II)}$ 的同时也还原了 $0.23 \mu\text{mol WSS}$, 光照转黑暗时该比例为 $2.53 \mu\text{mol Fe(II)}$ 和 $0.10 \mu\text{mol WSS}$ 。表明经过 30 d 光照后, 体系中严格厌氧环境被改变, Fe(III) 和 WSS 的厌氧还原受到一定的抑制作用。黑暗转光照时同化 $1 \mu\text{mol WSIC}$ 的同时氧化了 $1.79 \mu\text{mol Fe(II)}$ 并产生了 $0.18 \mu\text{mol WSS}$, 多余氧化能可能以 O_2 的形态存在于顶空气中。

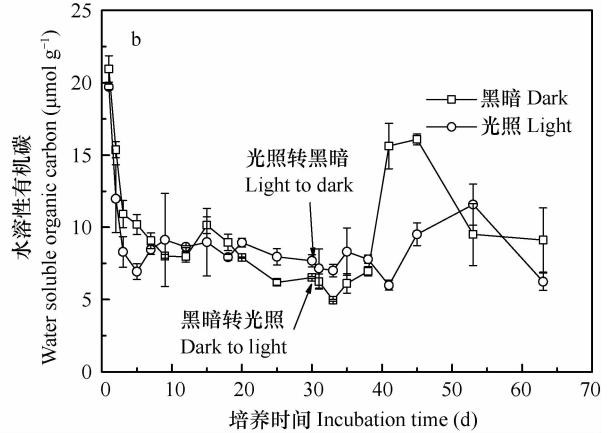
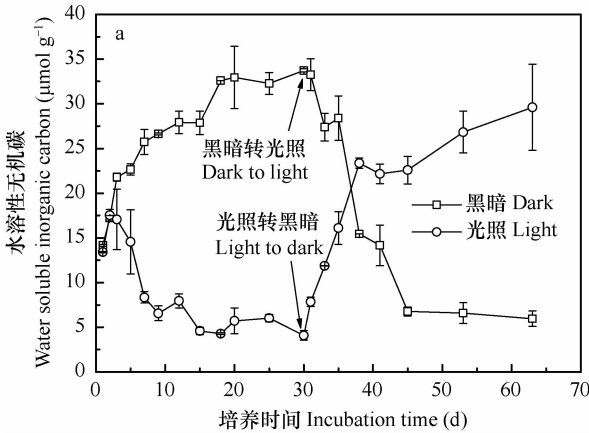


图 3 水稻土厌氧培养过程中水溶性碳含量变化

Fig. 3 Transformation of water soluble carbon under anaerobic incubation

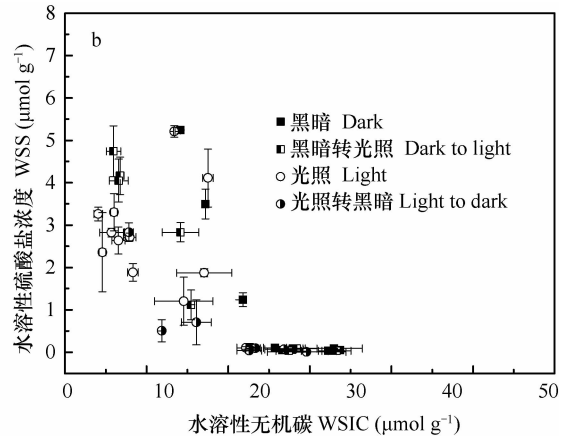
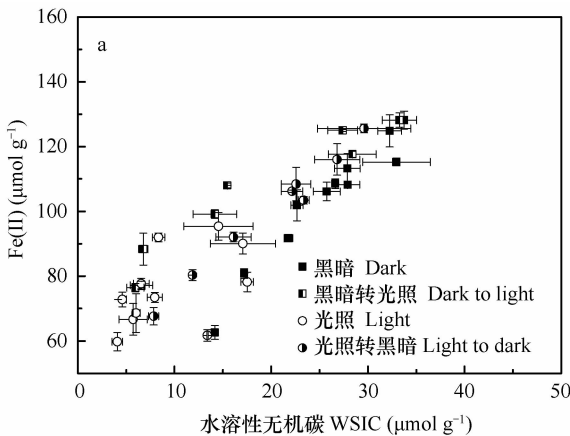


图 4 培养过程中 Fe(II) 和 WSS 对 WSIC 的影响

Fig. 4 Effects of Fe(II) and WSS on WSIC in the soil under anaerobic incubation

表 1 水稻土厌氧培养过程中 Fe(II) 及 WSS 与 WSIC 的线性拟合

Table 1 Linear fitting of Fe(II) and water soluble sulfate with water soluble carbon in the paddy soil under anaerobic incubation

拟合选用数据 Data selected in fitting	Fe(II) = $b \times \text{WSIC} + a$					WSS = $b \times \text{WSIC} + a$				
	a	b	R^2	p	n	a	b	R^2	p	n
黑暗 Dark(0~30 d)	28.33 ± 6.67	2.93 ± 0.25	0.93	<0.001	11	7.00 ± 1.33	-0.23 ± 0.05	0.67	0.001	11
黑暗转光照 Dark to light(30~63 d)	71.54 ± 4.24	1.79 ± 0.21	0.91	<0.001	8	5.17 ± 0.48	-0.18 ± 0.02	0.89	<0.001	8
光照 Light(0~30 d)	64.27 ± 7.39	1.22 ± 0.69	0.18	0.11	11	2.69 ± 0.79	0.02 ± 0.07	0.10	0.82	11
光照转黑暗 Light to dark(30~63 d)	49.35 ± 2.77	2.53 ± 0.13	0.98	<0.001	8	2.61 ± 0.66	-0.10 ± 0.03	0.59	0.02	8

2.5 WSOC 与 Fe(II) 和 WSS 转化速率的关系

黑暗条件下, WSOC 浓度和 Fe(II) 产生速率 ($r_{\text{Fe(II)}}$) 呈现极显著线性正相关关系(图 5 和表 2); 当 WSOC > 7.89 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时, $r_{\text{Fe(II)}} > 0$, 体系中铁还原。光照条件下, WSOC 与 $r_{\text{Fe(II)}}$ 也呈极显著线性正相关关系, 当 WSOC < 8.27 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时, $r_{\text{Fe(II)}} < 0$, 体系中 Fe(II) 被氧化。光照时体系中需要更多的 WSOC(比黑暗时多 0.38 $\mu\text{mol g}^{-1}$) 来维持厌氧环境才可以使铁还原。由于光照转换过程中微生物群落结构更替, 不适应环境变化的微生物体内碳的释放, 光照转黑暗或者黑暗转光照时 WSOC 浓度与

$r_{\text{Fe(II)}}$ 之间无显著相关关系(表 2)。

黑暗条件下 WSOC 与 r_{WSS} 存在一定的负相关关系($p = 0.09$)(表 2); WSOC > 7.86 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时, $r_{\text{WSS}} < 0$, WSS 可被还原; 光照时二者之间的相关关系达到显著水平($p = 0.01$), WSOC > 8.40 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时 WSS 方可被还原。光照与黑暗条件下 WSS 还原所需 WSOC 的差值(0.53 $\mu\text{mol g}^{-1}$) 大于铁还原的差值(0.38 $\mu\text{mol g}^{-1}$), 说明硫酸盐还原需要较铁更严格的厌氧环境。黑暗转光照条件下 r_{WSS} 与 WSOC 呈现显著正相关关系。

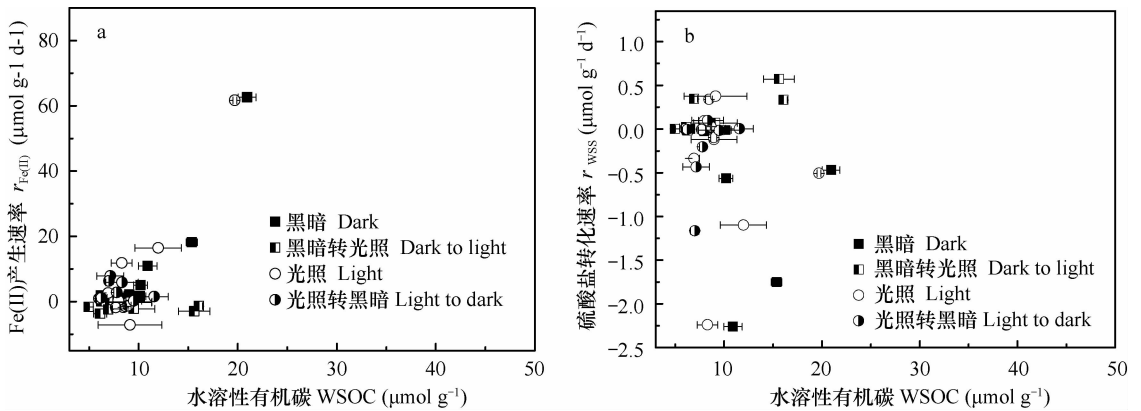
图 5 培养过程中 WSOC 与 Fe(II) 和 SO_4^{2-} 转化速率之间的关系Fig. 5 Effect of WSOC on $r_{\text{Fe(II)}}$ and r_{WSS} in the paddy soil under anaerobic incubation表 2 水稻土厌氧培养过程中 Fe(II) 产生速率 ($r_{\text{Fe(II)}}$) 及水溶性硫酸盐转化速率 (r_{WSS}) 与 WSOC 的线性拟合

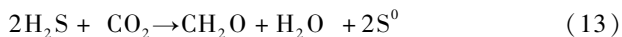
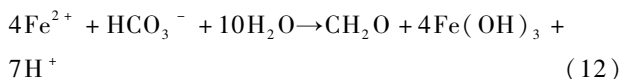
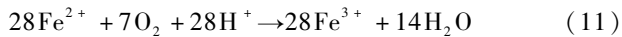
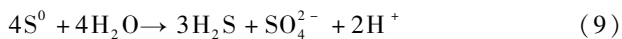
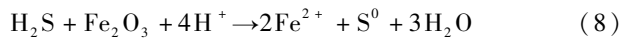
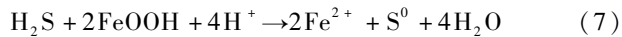
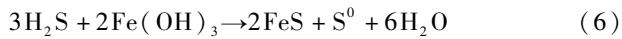
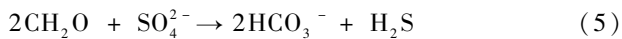
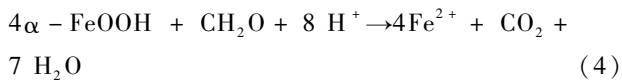
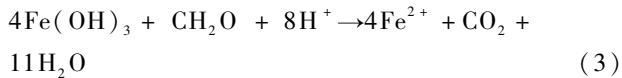
Table 2 Linear fitting of iron reduction rate and sulfur transformation rate with water soluble carbon in the paddy soil under anaerobic incubation

拟合选用数据 Data selected in fitting	$r_{\text{Fe(II)}} = b \times \text{WSOC} + a$					$r_{\text{WSS}} = b \times \text{WSOC} + a$				
	a	b	R^2	p	n	a	b	R^2	p	n
黑暗 Dark(0~30 d)	-31.39 ± 5.63	3.98 ± 0.51	0.86	<0.001	11	0.55 ± 0.30	-0.07 ± 0.04	0.21	0.09	11
黑暗转光照 Dark to light(30~63 d)	-1.51 ± 1.26	-0.03 ± 0.12	0.16	0.82	8	-0.16 ± 0.07	0.03 ± 0.01	0.54	0.02	8
光照 Light(0~30 d)	-42.19 ± 6.38	5.10 ± 0.62	0.87	<0.001	11	0.42 ± 0.16	-0.05 ± 0.02	0.45	0.01	11
光照转黑暗 Light to dark(30~63 d)	6.12 ± 5.07	-0.35 ± 0.62	0.11	0.60	8	-0.19 ± 1.12	-0.01 ± 0.15	0.17	0.93	8

3 讨 论

厌氧避光条件下土壤中铁氧化物可被异化铁还原菌还原,如式(3)和式(4)所示^[20], (CH_2O) 表示有机碳,铁还原的同时体系中无机碳含量增加。本试验避光培养 30 d 体系中产生了 $128.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ Fe(II),水溶性无机碳含量(WVIC)由 $7.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ 激增至 $33.73 \mu\text{mol g}^{-1}$,表明土壤铁还原过程可能是湿地 CO_2 排放的主要原因之一。

厌氧避光条件下硫酸盐也可被还原,试验结果显示在避光培养的 1~3 d,随着体系中 Fe(II) 浓度的增加硫酸盐还原速率迅速增加,说明铁还原产生的 Fe(II) 可能加速了硫酸盐还原过程。硫酸盐还原同时也能增加土壤的 WSIC,如式(5)所示。本实验中 Fe(II) 和 WSS 与 WSIC 之间存在极显著正相关关系也说明了这一点。



光照显著改变土壤铁、硫的转化过程。光照促进了土壤中广泛存在的蓝细菌等光合细菌的繁殖^[17]。光照条件下,Fe(II)可被光合细菌产生的氧氧化(式(10)和式(11))^[21],或者被光能自养厌氧铁氧化菌(Photoautotrophic anaerobic Fe(II) oxidation bacteria)直接氧化(式(12))^[22-23]。本试验中厌氧光照条件培养 5 d 时 Fe(II) 的产生受到抑制,7 d 后 Fe(II) 开始被氧化可以说明这一点。厌氧光照培养 2 d 后体系中 WSIC 开始降低,表明光合细菌利用无机碳的光合作用(式(10)和式(12))降低了 WSIC,也降低而 CO_2 排放的风险。

光合型 Fe(II) 氧化可能受到 Fe(II) 含量、

WSOC 和水溶性硫酸盐含量等因素的影响。Melton 等^[14]发现德国南部康斯坦斯湖沉积物中 Fe(II) 的光合型亚铁氧化速率最高达 $2.41 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$,而本研究发现黄河中下游地区(河南孟津县)水稻土中 Fe(II) 光合氧化速率最高可达 $7.15 \mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$ 。这可能与康斯坦斯湖沉积物中 Fe(II) 含量、水溶性有机碳含量分别为 $16.66 \mu\text{mol g}^{-1}$ 、 $0.15 \sim 0.39 \text{mmol g}^{-1}$,而本研究样品中 Fe(II) 最高可达 $128.1 \mu\text{mol g}^{-1}$,而 WSOC 仅为 $11.99 \mu\text{mol g}^{-1}$ 有关。本文关于 WSOC 与铁、硫转化速率的关系分析也发现,WSOC 含量与 Fe(II) 产生速率之间存在显著线性正相关关系,较高的 WSOC 含量不利于 Fe(II) 厌氧氧化。

此外,硫酸盐的存在可能是光照条件下体系中 Fe(II) 不能被完全氧化的原因。光照培养 30 d 时体系中依然存在 $59.80 \mu\text{mol g}^{-1}$ 的 Fe(II),表明体系中 Fe(II) 并不能完全被厌氧光合型铁氧化菌氧化,其原因可能与不产氧光合细菌产生的 S^0 歧化后生成的 H_2S 对 Fe(III) 的还原作用有关(式(6)~式(8))。易维洁等^[15]研究也发现光照条件下添加 20mmol kg^{-1} 和 50mmol kg^{-1} 硫酸盐能推迟光照培养时 Fe(II) 的氧化开始的时间。

硫在土壤中可能存在 SO_4^{2-} 被还原为 H_2S ^[12], H_2S 被氧化为 S^0 ^[11-12], S^0 歧化为 S^{2-} 和 SO_4^{2-} ^[13], SO_4^{2-} 继续为硫酸盐还原提供底物的硫的循环途径。培养开始硫酸盐浓度快速降低表明 SO_4^{2-} 还原过程的存在;本试验中避光培养 15 d 后 WSIC 不再增加但是 Fe(II) 依然增加(图 1a 和图 3a)说明了硫酸盐还原产物对铁氧化物还原的促进作用;较低硫酸盐含量土壤(约 $0.92 \mu\text{mol g}^{-1}$)的试验结果^[18]显示游离铁的还原率仅为 55.31%,而本试验(土壤含 S 量 $5.71 \mu\text{mol g}^{-1}$)结果显示游离铁的还原率可达到 70%,也从侧面说明避光时 Fe(III) 被 H_2S 还原过程的存在。避光培养 15 d 后体系中依然存在 $0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 说明 S^0 歧化过程(式(9))的存在。

光照培养 30 d 体系中 WSS 的还原率显著低于避光说明虽然光照抑制了硫酸盐还原过程,但该过程可能依然存在。这可能是光照条件下 Fe(II) 未被完全氧化的原因。光照对硫酸盐过程的抑制作用可能与光照时光合产硫途径(式(13))对 H_2S 的消耗和硫歧化过程 SO_4^{2-} 的产生有关,这可能也是光照时 SO_4^{2-} 浓度虽然先降低,但 5 d 后快速增加的原因。

光照条件下光合细菌对 WSIC 的同化固定作用是 WSIC 降低的主要原因,但是 WSIC 被同化为不溶于水的微生物碳,不能通过 0.22 μm 滤膜,这可能是 WSOC 并未呈现显著增加趋势的原因,也可能是 WSOC 与 Fe(II) 和 WSS 之间不存在显著相关关系的原因。

4 结 论

光照对铁还原的影响体现在 5 d 后,黑暗条件下铁继续还原,光照时 Fe(II) 被厌氧光合氧化。黑暗培养 30 d 土壤游离铁的 70.07% 可被还原;光照培养时 35.60 $\mu\text{mol g}^{-1}$ Fe(III) 先被还原后被氧化,30 d 后仍有 32.70% 的游离铁被还原,转黑暗后被氧化的铁可再次被还原。避光培养 5 d 土壤中 99.50% 的水溶性硫酸盐被还原;光照培养 5 d 79.51% 的 WSS 被还原,培养结束其还原率为 42.73%。还原态硫可在光照条件下被氧化,转黑暗后可再次被还原。避光培养显著增加了 WSIC,光照培养 30 d 后 WSIC 降低 2.42 $\mu\text{mol g}^{-1}$,WSIC 与体系中 Fe(II) 和 WSS 之间存在显著相关关系。体系中无光照转换时 WSOC 与 Fe(II) 和 WSS 的转化速率存在显著正相关关系。黑暗条件下 WSOC > 7.89 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时,体系中 Fe(III) 和 WSS 还原;光照条件下 WSOC > 8.27 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时体系中 Fe(III) 还原,WSOC > 8.40 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 时 WSS 还原。

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] Livera J, McLaughlin M J, Hettiarachchi G M, et al. Cadmium solubility in paddy soils: Effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(8): 1489—1497
- [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. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1733—1740
- [4] 刘新展,贺纪正,张丽梅. 水稻土中硫酸盐还原微生物研究进展. *生态学报*, 2009, 29(8): 4455—4463. Liu X Z, He J Z, Zhang L M. The sulfate-reducing bacteria and sulfur cycle in paddy soil (In Chinese). *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(8): 4455—4463
- [5] Hien-Hoa T T, Liamleam W, Annachhatre A P. Lead removal through biological sulfate reduction process. *Bioresource Technology*, 2007, 98(13): 2538—2548
- [6] Marchal R, Chaussepied B, Warzywoda M. Effect of ferrous ion availability on growth of a corroding sulfate-reducing bacterium. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2001, 47(3): 125—131
- [7] Gonzalez-Silva B M, Briones-Gallardo R, Razo-Flores E, et al. Inhibition of sulfate reduction by iron, cadmium and sulfide in granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 400—407
- [8] 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 sulfate on dissimilatory Fe(III) reduction in paddy soils (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(5): 908—913
- [9] Lovley D R, Roden E E, Phillips E J P, et al. Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Marine Geology*, 1993, 113(1/2): 41—53
- [10] Tebo B M, Obraztsova A Y. Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors. *FEMS Microbiology Letters*, 1998, 162(1): 193—198
- [11] 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(2): 223—235
- [12] Li Y, Vali H, Yang J, et al. Reduction of iron oxides enhanced by a sulfate-reducing bacterium and biogenic H_2S . *Geomicrobiology Journal*, 2006, 23(1): 103—117
- [13] Thamdrup B, Finster K, Hansen J W, et al. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59(1): 101—108
- [14] Melton E D, Schmidt C, Kappler A. Microbial iron(II) oxidation in littoral freshwater lake sediment: The potential for competition between phototrophic vs. nitrate-reducing iron(II)-oxidizers. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 197(3): 1—12
- [15] 易维洁,孙丽蓉,曲东. 控制光照条件下添加 SO_4^{2-} 对水稻土中 Fe(III) 还原的影响. *农业环境科学学报*, 2011, 30(8): 1580—1585. Yi W J, Sun L R, Qu D. Effect of sulfate on microbial iron(III) reduction in paddy soil under the conditions of controlled illumination (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8): 1580—1585
- [16] Zhang J, Huang W W, Liu M G, et al. Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang). *Journal of Geographical Research*, 1990, 95(8): 13277—13288
- [17] 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
- [18] 孙丽蓉,王旭刚,郭大勇,等. 旱作褐土中铁氧化物的厌氧还原动力学特征. *土壤学报*, 2013, 50(1): 109—115. Sun L R, Wang X G, Guo D Y, et al. Dynamics of anaerobic reduction of iron oxides in upland cinnamon soils (In Chinese). *Acta Ped-*

- ologica Sinica, 2013, 50(1): 109—115
- [19] 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 Science and Technology Press, 2000
- [20] Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Advances in Microbial Physiology*, 2004, 49: 219—286
- [21] Ettwig K F, Butler M K, Le Paslier D, et al. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria. *Nature*, 2010, 464(7288): 543—548
- [22] Hegler F, Kappler A. Cryopreservation of anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Cryobiology*, 2010, 61(1): 158—160
- [23] Coby A J, Picardal F, Shelobolina E, et al. Repeated anaerobic microbial redox cycling of iron. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(17): 6036—6042

RELATIONSHIPS OF ILLUMINATION WITH IRON AND SULFUR CYCLINGS IN PADDY SOIL UNDER ANAEROBIC INCUBATION

Wang Xugang Xu Xiaofeng Sun Lirong[†] Guo Dayong Huang Haixia Wang Fayuan
(Agricultural College, Henan University of Science & Technology, Luoyang, Henan 471003, China)

Abstract Samples of paddy soil were prepared into slurry and then incubated anaerobically at a constant temperature for exploration of effects of illumination on reduction of sulfate and redox of iron in the soil. Water soluble inorganic carbon and organic carbon in the soil were analyzed simultaneously for relationship of anaerobic redox process of iron with sulfur and carbon transformation under illumination in the paddy soil. Results showed that illumination is a key environmental factor regulating geomicrobiological cycling of iron and sulfur. Inhibitive effect of illumination on reduction of iron and sulfur was observed after 5 days of anaerobic incubation. After 30 days of anaerobic incubation in the dark, 70.07% of free iron was reduced in the soil; and in the soil incubated under illumination, 35.60 $\mu\text{mol g}^{-1}$ Fe(III) was reduced first and then re-oxidized, and after 30 days, the soil still had 32.70% of its free iron reduced. After the illumination was turned off those oxidized Fe could once again be reduced and 99.50% of the water soluble sulfate in the soil was reduced within 5 days. In soils anaerobically incubated for 30 days under illumination, 42.73% of the WSS was reduced. The date when the maximum reaction rate of iron reduction or oxidation appeared came prior to the date when maximum reaction rate of sulfur transformation was observed. Close relationship of water soluble inorganic carbon with Fe(II) and water soluble sulfate in the soil were found, and significant positive relationships were also found of water soluble organic carbon (WSOC) with iron or sulfur transformation rate in the soil under incubation without shifting between illumination and darkness. In the soil under dark incubation when WSOC in the soil was $>7.89 \mu\text{mol g}^{-1}$, Fe(III) and water soluble sulfate (WSS) tended to be reduced, while in the soil under illuminated incubation, when WSOC was $>8.27 \mu\text{mol g}^{-1}$, Fe(III) did and when WSOC was $>8.40 \mu\text{mol g}^{-1}$, WSS did.

Key words Paddy soil; Iron oxides; Redox; Sulfur cycling; Carbon cycling

(责任编辑:汪枫生)