

# pH 与石灰性水稻土铁氧化还原过程的关系\*

李金珠 王旭刚 袁雪红 张 苹 胡 俊 孙丽蓉<sup>†</sup>

(河南科技大学农学院, 河南洛阳 471003)

**摘 要** 光照和 pH 是调控土壤铁氧化物厌氧生物氧化还原的关键环境因素。本文采用恒温厌氧培养试验研究了黑暗、光照条件下土壤 pH 的变化及 pH 对铁氧化还原的影响, 探索了 pH 与 Fe(II) 和水溶性无机碳的关系。结果表明, 光照可改变土壤厌氧培养过程中 pH 的变化趋势, 避光培养时土壤 pH 呈降低趋势, 光照时呈先降低后增加趋势。pH 介于 4~9 之间均可发生铁的还原反应, pH = 7 时还原量最大, 128.5  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , pH 调至 4 和 9 均可抑制避光条件下的铁还原。光照条件下 pH 6~8 时可发生 Fe(II) 的再氧化, 控制初始 pH 为 7 时可使其再氧化量增加 77.13%, 达 49.17  $\mu\text{mol g}^{-1}$ 。厌氧培养过程中 Fe(II) 与水溶性无机碳在避光时存在显著线性正相关关系, pH 与 Fe(II) 和水溶性无机碳之间均存在显著线性负相关关系。

**关键词** pH; 水稻土; 铁氧化还原; 水溶性无机碳

**中图分类号** S153.4 **文献标识码** A

土壤中铁的氧化还原不仅影响 Cr、U、As 等无机污染物在土壤中迁移和在环境中的归宿<sup>[1-2]</sup>, 而且异化铁还原菌的直接或间接还原脱氯作用为有机氯污染的原位修复提供了一条新途径<sup>[3-4]</sup>。土壤中铁的氧化还原过程还与环境中铁、碳、硫、氮、锰等元素循环关系密切<sup>[5]</sup>, 也影响着湿地 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S 等温室气体的排放<sup>[6]</sup>。

铁氧化物的还原过程是一个微生物介导的异化还原过程, 微生物有其最佳生长 pH, 因此环境中的 pH 可能会直接影响到异化 Fe(III) 还原过程。一般而言异化铁还原微生物生长在近中性 pH 条件下, pH 范围为 5.0 至 8.0 左右<sup>[7]</sup>, 但不同 Fe(III) 还原微生物具有不同最适生长的 pH, 如 *Acidiphilium* 属的 JF-5 最佳 pH 范围为 3.2 左右<sup>[8]</sup>, 而 *Sulfolobus*、*Sulfobacillus* 和 *Acidimicrobium* 可以在 pH 1.5~2.0 异化还原 Fe(III)<sup>[7]</sup>。*Anaerobranca* 可在 pH 10~10.5 之间正常生长<sup>[9]</sup>。改变 pH 必然影响铁氧化物的厌氧还原过程。Blothe 等<sup>[10]</sup>发现 pH 为 3 和 5.5 时 Fe(II) 可分别以 710 和 895  $\text{nmol cm}^{-3} \text{d}^{-1}$  的速率产生, 当 pH 由 5.5 调至 3 时铁还原明显受到抑制。Whittleston 等<sup>[11]</sup>发现 pH 11 时 Cr 尾矿污染土壤中 Fe(III) 不能发生还原, 当 pH 调至 9.2 时铁可被

还原。相对于不溶性的 Fe(III) 氧化物而言, 可溶性的 Fe(III) 易被异化还原<sup>[12]</sup>。pH 还会影响到 Fe(III) 的存在形态而影响铁还原的难易程度。

黄河中下游湿地土壤中中性偏碱, 具有高碳酸钙含量、低有机碳含量等特性, 显著区别于其他湿地土壤<sup>[13]</sup>。厌氧光照时土壤中 Fe(III) 氧化物先被还原, 还原产生的 Fe(II) 可被产氧光合作用氧化<sup>[14]</sup>, 而光照对 pH 与铁还原的关系影响方面的研究相对薄弱。此外, 一般土壤 Fe(III) 氧化物还原过程中游离 Fe(III) 的还原率在 40% 左右<sup>[14]</sup>, 这是否也与 Fe(III) 氧化物还原过程中 pH 变化有关, 未见详细报道。因此研究黄河中下游水稻土厌氧铁还原过程中的 pH 变化及其与光照的关系, 研究控制 pH 条件下水稻土的铁还原过程, 明确 pH 对水稻土铁还原过程的影响, 对于调控铁还原过程, 改善土壤养分供应状况、促进土壤污染的迁移、转化具有重要的理论和技术意义。

## 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~

\* 国家自然科学基金项目(41101215)、河南省科技攻关项目(11210211007)、河南科技大学大学生研究训练计划项目(2012221)资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: Shl1206@126.com

作者简介: 李金珠(1992—), 女, 河南平顶山人, 主要从事资源与环境科学方面研究。E-mail: 775883175@qq.com

收稿日期: 2013-02-03; 收到修改稿日期: 2013-07-01

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  $8.16 \pm 0.08$ ,有机碳  $14.87 \pm 0.10 \text{ mg g}^{-1}$ ,全氮  $1.49 \pm 0.01 \text{ mg g}^{-1}$ ,全磷  $1.03 \pm 0.05 \text{ mg g}^{-1}$ ,游离铁  $182.9 \pm 12.0 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ,无定形铁  $39.29 \pm 3.03 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ,水溶性  $\text{SO}_4^{2-}$  (Water soluble sulfate, WSS)  $5.71 \pm 0.13 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ,水溶性总碳含量(Total water soluble carbon, WSTC)  $19.01 \pm 0.32 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$  (其中水溶性无机碳含量(Water soluble inorganic carbon, WSIC)  $7.02 \pm 0.64 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ,水溶性有机碳含量(Water soluble organic carbon, WSOC)  $11.99 \pm 0.96 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ),阳离子交换量  $14.95 \pm 0.29 \text{ cmol kg}^{-1}$ 。

### 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,称取若干份 5.000 g 风干土壤,分别置于容积为 20 ml 的血清瓶中,加入 5 ml 去离子水,盖上橡胶盖,充氮排氧 5 min 后,压上铝盖;1/2 置于隔水恒温培养箱中,1/2 置于光照培养箱,30℃ 恒温培养。每次采样时各随机取出 3 瓶,摇匀后揭去铝盖、橡胶盖,用移液器加入 7.5 ml  $0.017 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  ( $\text{CaCl}_2$  最终浓度  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ),摇匀后测定其 pH 以了解水稻土厌氧培养过程中的 pH 变化。另取 3 瓶,充分摇匀后用移液器吸取 0.4 ml 土壤泥浆,溶于 4.6 ml 浓度为  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  的盐酸中,置于培养箱中在  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  下浸提 24 h。浸提液过  $0.22 \text{ } \mu\text{m}$  滤膜后测定滤液中 Fe(II) 浓度。再取出 3 瓶,用 20 ml 去离子水全部洗入 100 ml 三角瓶(土水质量比 1:5),混匀过滤后分析其水溶性无机碳(Water soluble inorganic carbon, WSIC) 含量。

为了解水稻土厌氧培养过程中控制初始 pH 后铁的还原状况,称取风干土壤样品 5.000 g 若干份,分别置于 10 ml 的血清瓶中;分别加入 5 ml pH 分别为 4.0、6.0、7.0、8.0、9.0 缓冲液,pH 为 4.0 的缓冲液采用  $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaAc}$  和  $0.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HAc}$  配制,pH 为 6.0、7.0、8.0 的缓冲液分别采用  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  配制,pH 为 9.0 的缓冲液采用  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{BO}_3$  配制<sup>[15]</sup>。充氮 5 min 除去瓶中氧气,加橡胶塞及铝盖密封后 1/2 置于光照培养箱中  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  培养作为光照处理,1/2 置于恒温培养箱中  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  避光培养(避光处理)。每次采样时各处理取出 3 瓶,采用上述方法测定  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  可提取 Fe(II) 的含量,由于磷酸亚铁溶于无机酸,因而磷酸盐缓冲液对  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  可提取 Fe

(II) 测试结果的影响可以忽略。培养开始前各处理的 pH 分别为 4.24、6.12、6.98、7.96 和 8.80;培养结束时的 pH 分别为 4.36、6.15、7.13、8.06 和 8.72,光照与黑暗之间无显著差异,为便于叙述,文中仍称之为 pH 4.0、6.0、7.0、8.0 和 9.0。

### 1.3 分析指标与方法

土壤 pH 采用  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (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  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$  消煮-钼锑抗比色法测定。

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  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  乙酸钠(pH 8.2) 饱和,  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  乙酸铵(pH 7.0) 交换,火焰光度法测定。

培养过程中  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  可提取 Fe(II) 采用邻啡罗啉比色法测定。水溶性  $\text{SO}_4^{2-}$  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,  $3.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3/1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ ,流速  $1.0 \text{ ml min}^{-1}$ ) 测定。水溶性碳采用去离子水浸提(土水质量比 1:5) 30 min 后 TOC 分析仪(岛津 TOC-VCPH,680℃ 催化燃烧,非色散红外检测,  $\text{N}_2$  载气  $150 \text{ ml min}^{-1}$ ) 测定。

### 1.4 数据处理

铁的氧化还原是微生物介导的生物学过程,为获取培养过程中铁的最大还原量和反应速率常数,避光条件下体系产生的 Fe(II) 与培养时间的关系直接采用表征微生物生长动力学的 Logistic 方程(式(1))拟合,光照条件下拟合时仅选用铁还原阶段的数据。光照条件下铁再氧化量采用光照时体系 Fe(II) 的最大值与 40 d 培养结束时 Fe(II) 含量差减的方法获得。

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

式中,  $C_t$  为培养时间  $t$  天时体系中 Fe(II) 的浓度,  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ;  $t$  为培养时间, d;  $a$  为体系中 Fe(II) 的最大累积量(铁的最大还原量),  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ;  $b$  为无量纲模型参数;  $k$  为反应的速率常数,  $\text{d}^{-1}$ 。

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

## 2 结果

### 2.1 培养过程中的 Fe(II)、WSIC 和 pH

水稻土培养过程中  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 可提取 Fe(II) 的变化如图 1 所示。可以看出,黑暗条件下,Fe

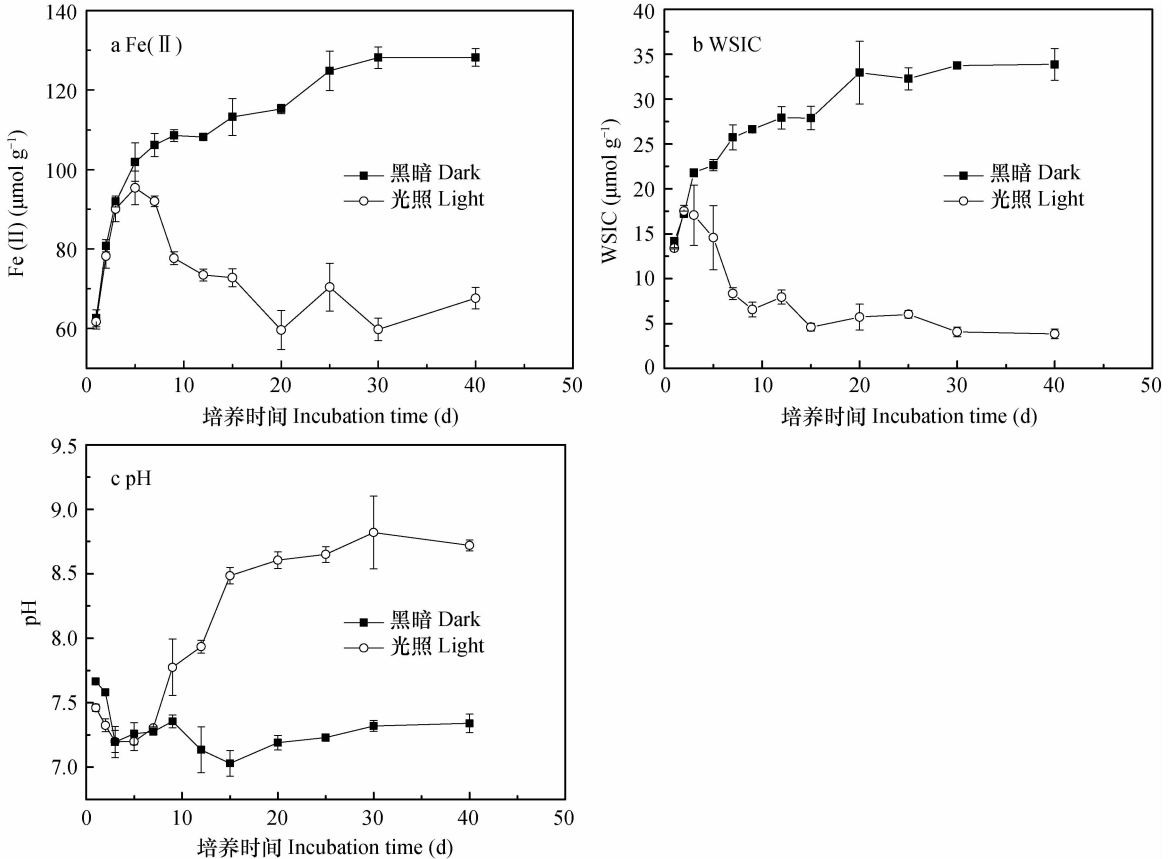


图 1 水稻土厌氧培养过程的 Fe(II)、WSIC 和 pH 变化

Fig. 1 Fe(II) concentration, WSIC and pH during the anaerobic incubation of the paddy soil

厌氧避光条件下,WSIC 随培养时间先快速增加,后逐渐稳定在  $33.86 \mu\text{mol g}^{-1}$ ;光照培养 2 d 内 WSIC 的变化与避光一致,2 d 后开始逐渐下降,后稳定在  $3.85 \mu\text{mol g}^{-1}$ (图 1b)。变化趋势与 Fe(II) 的变化趋势相似。

避光培养过程中 pH 随培养时间呈现先降低后缓慢回升的趋势,培养结束时体系 pH 仍略低于培养开始时;光照条件下 pH 的变化呈现先降低后逐渐增加并趋于平衡,培养结束时体系 pH 较培养开始时高出约 1 个单位(图 1c)。

### 2.2 培养过程中 Fe(II)、WSIC 与 pH 的关系

培养过程中,无论是避光还是光照时,Fe(II) 均与体系 pH 呈显著线性负相关关系(图 2a),其斜率分别为  $-70.36$  和  $-14.06$ (表 1)。亦即,体系 pH 每升高 1

(II) 随培养时间呈现先快速增加后缓慢增加并趋于平衡的趋势;最大还原量为  $128.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ;光照条件下 Fe(II) 则呈现先快速增加后逐渐降低的趋势;体系中 Fe(II) 最大值( $95.40 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) 出现在第 5 天,且培养结束时体系中仍然存在  $67.64 \mu\text{mol g}^{-1}$  的 Fe(II)(图 1a)。

个单位,避光培养时 Fe(II) 减少  $70.36 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,光照条件下 Fe(II) 减少  $14.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。不论避光或者光照,WSIC 与体系 pH 的线性负相关关系均达显著水平(图 2b),由其斜率分别为  $-22.23$  和  $-6.66$ (表 1)可知,避光时 WSIC 降低  $22.23 \mu\text{mol g}^{-1}$ 、光照时降低  $6.66 \mu\text{mol g}^{-1}$  可使体系 pH 升高 1 个单位。由此可见,光照时 WSIC 减少时可能是体系 pH 升高的原因,而体系 pH 升高是抑制 Fe(II) 产生的原因之一,且光照时 pH 对 Fe(II) 和 WSIC 产生的抑制弱于避光时。

培养过程中 Fe(II) 与 WSIC 之间的关系如图 2c 所示,可以看出黑暗条件下二者之间存在显著线性正相关关系,WSIC 每增加  $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,Fe(II) 增加  $2.94 \mu\text{mol g}^{-1}$ (表 1)。而光照培养时,Fe(II) 与 WSIC 的关系未达到显著水平。

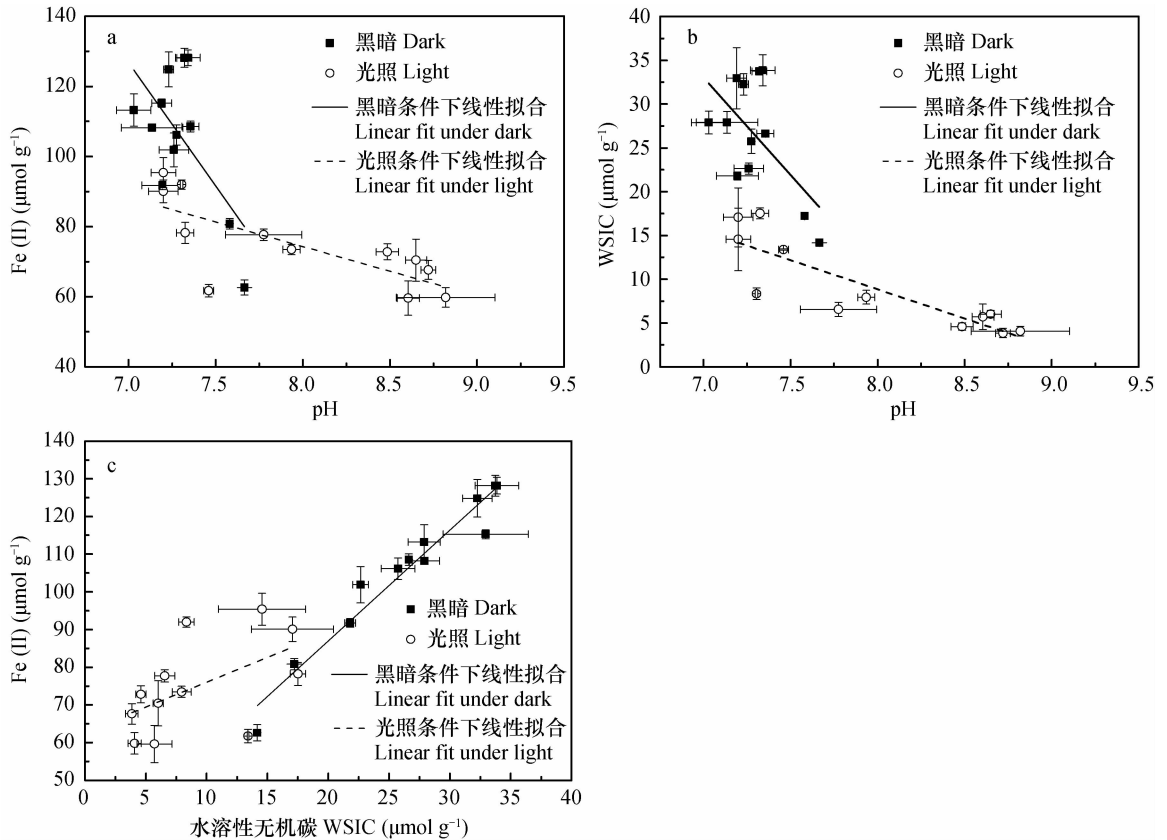


图2 厌氧培养过程中 pH 与 Fe(II) 和 WSIC 的关系

Fig. 2 Relationships of pH with Fe(II) and WSIC during the anaerobic incubation

表1 厌氧培养过程中 pH 与 Fe(II)、WSIC 的线性拟合结果 ( $n=12$ )

Table 1 Linear fitting of Fe(II) and WSIC with pH in the anaerobic incubation

项目 Item	选用数据 Data selected	截距( $b$ ) Intercept	斜率( $k$ ) Slope	$R^2$	$p$
$Fe(II) = k \cdot pH + b$	黑暗 Dark	$619.3 \pm 196.1$	$-70.36 \pm 26.86$	0.35	0.03
	光照 Light	$186.8 \pm 31.4$	$-14.06 \pm 3.93$	0.52	0.01
$WSIC = k \cdot pH + b$	黑暗 Dark	$188.6 \pm 66.7$	$-22.23 \pm 9.14$	0.31	0.04
	光照 Light	$62.13 \pm 9.96$	$-6.66 \pm 1.25$	0.71	<0.01
$Fe(II) = k \cdot WSIC + b$	黑暗 Dark	$28.14 \pm 6.06$	$2.94 \pm 0.22$	0.94	<0.01
	光照 Light	$62.9 \pm 6.67$	$1.31 \pm 0.64$	0.22	0.07

### 2.3 控制 pH 后培养过程中的 Fe(II)

控制培养体系的初始 pH 后, Fe(II) 随培养时间的变化如图 3 所示。可以看出黑暗条件下, Fe(II) 的浓度逐渐增加并稳定, 与不控制初始 pH 的变化趋势相似。光照条件下, 初始 pH 为 6、7 或 8 时, Fe(II) 随培养时间呈现先增加后降低趋势, 与不控制初始 pH 时相似, 但 pH = 4 和 pH = 9 时, Fe(II) 随培养时间的变化趋势与避光处理相似, 无 Fe(II) 的再氧化过程。不控制 pH 时第 5 天开始发生 Fe(II) 氧化, 控制初始 pH 为 6、7、8 后 Fe(II) 氧化开

始时间延迟至培养 15 d 后。

培养过程 Fe(II) 随时间的变化符合 Logistic 方程, 均达到极显著水平 ( $p < 0.01$ ) (表 2)。由表 2 可以看出, 避光条件下, 控制初始 pH 后厌氧培养过程中铁的最大还原量随 pH 的增加呈现先增加后降低趋势。pH = 7 时最大, 为  $128.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ , 与不控制 pH 时的铁还原量相近。光照条件下, 控制 pH 后铁的最大还原量随 pH 的变化趋势与避光时相似, 但其数值均小于避光时。与不控制 pH 相比, 调节 pH 为 6、7、8 均促进了铁氧化物在光照条件下的最大还

原量。光照条件下 Fe(II)的再氧化量随 pH 增加呈现先增加后降低趋势,最大值出现在 pH = 7 时,有 49.17 $\mu\text{mol g}^{-1}$  Fe(II)发生再氧化,较不控制 pH 增加了 77.13%。由此可知,控制初始 pH 并不能增加避光时铁的最大还原量,但可以增加光照条件下铁

的最大还原量和 Fe(II)的再氧化量。从速率常数来看,无论是黑暗条件下还是光照条件下,随着初始 pH 增加反应的速率常数先增加后降低,在 pH = 8 时达到最大值。

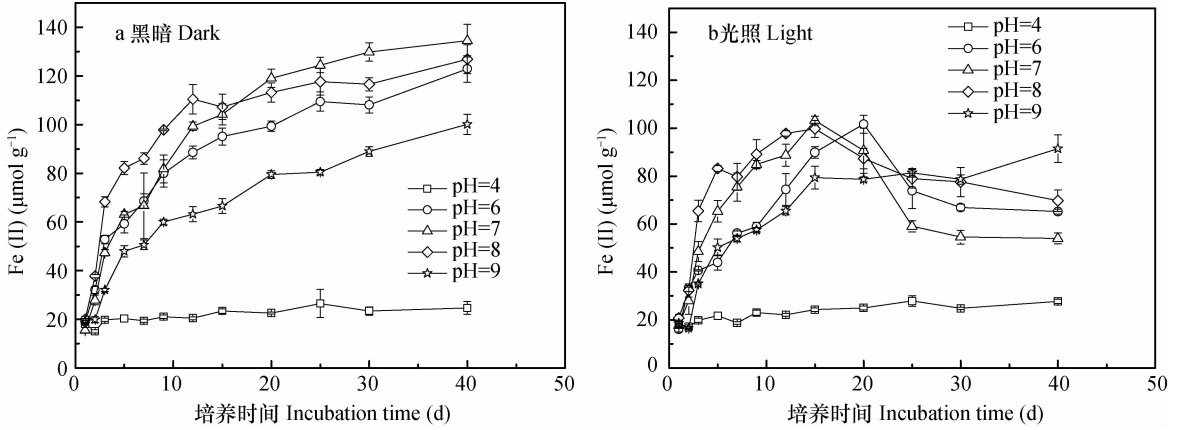


图 3 控制初始 pH 条件下厌氧培养过程中的 Fe(II)

Fig. 3 Fe(II) concentration in the anaerobic incubation with initial pH buffered

表 2 厌氧培养过程中铁还原的特征参数

Table 2 Key parameters of iron reduction in the anaerobic incubation

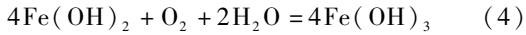
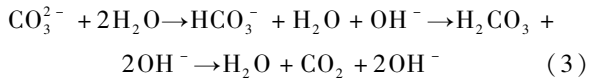
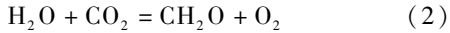
pH	黑暗 Dark				光照 Light				Fe(II)再氧化量	
	最大还原量 Max Fe(II) generated ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	速率常数 Rate constant $k(\text{d}^{-1})$	$n$	$R^2$	最大还原量 Max Fe(II) generated ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	速率常数 Rate constant $k(\text{d}^{-1})$	$n$	$R^2$	最终还原量 Final Fe(II) ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Fe(II)再氧化量 Reoxidated ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
不控制 pH Not buffered	128.2 $\pm$ 2.2	0.15 $\pm$ 0.05	12	0.89**	95.40 $\pm$ 4.26	0.91 $\pm$ 0.12	4	0.99**	67.64 $\pm$ 2.70	27.76
4	25.13 $\pm$ 1.52	0.10 $\pm$ 0.05	12	0.74**	27.82 $\pm$ 1.76	0.09 $\pm$ 0.04	12	0.83**	27.75 $\pm$ 0.92	0
6	110.9 $\pm$ 4.4	0.22 $\pm$ 0.04	12	0.94**	101.6 $\pm$ 3.7	0.18 $\pm$ 0.04	9	0.96**	65.24 $\pm$ 1.07	36.37
7	128.5 $\pm$ 4.2	0.22 $\pm$ 0.03	12	0.97**	103.2 $\pm$ 1.8	0.48 $\pm$ 0.09	8	0.96**	54.01 $\pm$ 2.27	49.17
8	115.3 $\pm$ 3.9	0.40 $\pm$ 0.08	12	0.93**	99.69 $\pm$ 3.52	1.02 $\pm$ 0.27	8	0.93**	69.75 $\pm$ 4.53	29.94
9	91.76 $\pm$ 4.96	0.16 $\pm$ 0.03	12	0.93**	91.43 $\pm$ 5.76	0.26 $\pm$ 0.05	12	0.94**	91.43 $\pm$ 5.76	0

### 3 讨论

厌氧条件下有机碳酵解产酸产氢作用使得体系 pH 下降<sup>[16]</sup>,有机碳酵解产物被铁还原微生物用以还原 Fe(III),同时体系中无机碳含量增加,提高了体系的缓冲容量,使体系 pH 下降后较难波动。本研究中避光培养时体系 pH 的变化及 WSIC 与 Fe(II)和 pH 存在显著线性关系也说明了这一点(表 1)。光照条件下 Fe(II)发生氧化、pH 升高的原因

可能是,光照厌氧条件下铁还原过程产生的 CO<sub>2</sub>被广泛存在的光合细菌用于产氧光合,式(3)反应向右移动,体系中 WSIC 浓度降低的同时 pH 升高,产生的氧使 Fe(II)发生化学氧化(式(4))。因而光照条件下体系 pH 增加 0.24 ~ 0.77 单位可能是光合作用对体系 CO<sub>2</sub> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的消耗,这与 Albertano 等<sup>[17]</sup>的研究结果一致。光照时体系中 Fe(II)与 WSIC 之间无显著相关关系,而 pH 与 WSIC 之间存在显著负相关关系也说明了这一点。然而从培养时间上看,体系 pH 升高和 Fe(II)的氧化相对于

WSIC 降低呈现明显的滞后,可能与 WSIC 对 pH 的缓冲作用及还原产生的 Fe(II)在可能形成菱铁矿( $\text{FeCO}_3$ )有关。



微生物均有其生长的最适 pH,本研究结果显示控制介于 4~9 时体系中均可检测到 Fe(II)的产生,说明铁还原菌在 pH 介于 4~9 之间均可还原土壤中的铁氧化物(图 3),pH = 7 时铁还原量最大为  $134.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,表明中性条件最适合黄河中下游湿地土壤中铁还原菌的生长。光照条件下控制 pH 4~9 范围内均可观察到 Fe(II)的产生,但仅在 pH 介于 6~8 时可观测到 Fe(II)的再氧化,而 pH 为 4 或者 9 时体系中无 Fe(II)氧化现象,与避光时无异(图 3b),说明黄河中下游湿地土壤中光合产氧细菌适宜的 pH 范围较窄。

控制初始 pH 后 Fe(II)的再氧化开始时间出现延迟可能与缓冲液保障了  $\text{H}^+$  的供应有关。此外无论是光照还是黑暗,pH = 7 时其 Fe(III)的最大还原量最大,而速率常数的最大值则出现在 pH = 8,可能与 pH 较高促进有机碳的溶解有关。Liptzin 和 Silver 认为外加碳源使铁的还原速率常数增加<sup>[18]</sup>,而 pH 与培养前期溶解有机碳的含量关系密切<sup>[19]</sup>。

土壤中广泛存在光合产氧菌,而且在 pH 6~8 时其光合产氧作用可以改善体系的氧化还原状况,抑制铁的还原并促使 Fe(II)的再氧化。但是实验结果也显示,在培养前土壤中含有  $7.02 \mu\text{mol g}^{-1}$  的 WSIC 的情况下,光照时依然存在铁还原情况,而且 Fe(II)的再氧化发生在厌氧光照培养 5 d 后,控制 pH 后铁最大还原量可达到避光时最大还原量的 80% 以上。有研究表明当 Fe(II)的浓度低于  $0.5 \mu\text{mol L}^{-1}$  时,SRB 的生长受到抑制<sup>[20]</sup>,光合产氧细菌的繁育是否也需要 Fe(II),需要进一步验证。

## 4 结 论

厌氧避光时土壤 pH 随铁氧化物的还原呈现降低趋势,而光照时 pH 先降低后升高,40 d 培养后 pH 升高约 1 个单位,细菌光合作用是光照条件下体系 pH 升高的主要原因。避光培养过程中 Fe(II)与水溶性无机碳(WSIC)之间存在极显著线性正相关关系,而光照条件下二者之间并无显著相关关系。

Fe(II)和 WSIC 与体系 pH 之间均存在显著线性负相关关系,控制 pH 可使 Fe(II)的再氧化延迟。

pH 在 4~9 的范围内黄河中下游湿地土壤铁氧化物均可以被还原,pH 为 7 时铁还原量最大,控制初始 pH 不能显著增加铁还原量。光照条件下,当 pH 介于 6~8 时铁还原产生的 Fe(II)可被光合产氧菌再次氧化,控制初始 pH 为 7 时可以使 Fe(II)的再氧化量增加 77.13%。

## 参 考 文 献

- [1] 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
- [2] Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(1): 15—23
- [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] Feng C, Yue X, Li F, et al. Bio-current as an indicator for biogenic Fe(II) generation driven by dissimilatory iron reducing bacteria. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 39(1): 51—56
- [5] Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z, et al. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma*, 2010, 157(1/2): 1—14
- [6] 曲东,张一平, Schnell S Z, 等. 添加氧化铁对水稻土中  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  形成的影响. *应用生态学报*, 2003, 14(8): 1313—1316. Qu D, Zhang Y P, Schnell S Z, 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): 1313—1316
- [7] Bridge T, Johnson D B. Reduction of soluble iron and reductive dissolution of ferric iron-containing minerals by moderately thermophilic iron-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(6): 2181—2186
- [8] Kusel K, Dorsch T, Acker G, et al. Microbial reduction of Fe(III) in acidic sediments; Isolation of *Acidiphilium cryptum* JF-5 capable of coupling the reduction of Fe(III) to the oxidation of glucose. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(8): 3633—3640
- [9] Gorlenko V, Tsapin A, Namsaraev Z, et al. *Anaerobranca californiensis* sp. nov., an anaerobic, alkalithermophilic, fermentative bacterium isolated from a hot spring on Mono Lake. *International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology*, 2004, 54(3): 739—743
- [10] Blothe M, Akob D M, Kostka J E, et al. pH gradient-induced heterogeneity of Fe(III)-reducing microorganisms in coal mining-associated lake sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(4): 1019—1029
- [11] Whittleston R A, Stewart D I, Mortimer R J G, et al. Enhancing microbial iron reduction in hyperalkaline, chromium-contaminated

- ted sediments by pH amendment. *Applied Geochemistry*, 2013, 28: 135—144
- [12] Slobodkin A I. Thermophilic microbial metal reduction. *Microbiology*, 2005, 74(5): 581—595
- [13] Zhang J, Huang W W, Liu M, 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
- [14] 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
- [15] 周德庆. 微生物学实验指导. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2007. Zhou D Q. Microbiology experimental tutorial (In Chinese). 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2007
- [16] Fang H H, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, 2002, 82(1): 87—93
- [17] Albertano P, Bruno L, D'Ottavi D, et al. Effect of photosynthesis on pH variation in cyanobacterial biofilms from Roman catacombs. *Journal of Applied Phycology*, 2000, 12(3): 379—384
- [18] Liptzin D, Silver W L. Effects of carbon additions on iron reduction and phosphorus availability in a humid tropical forest soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(8): 1696—1702
- [19] Andersson S, Nilsson S I, Saetre P. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH. *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, 32(1): 1—10
- [20] Marchal R, Chaussepied B, Warzywoda M. Effect of ferrous ion availability on growth of a corroding sulfate-reducing bacterium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2001, 47(3): 125—131

## RELATIONSHIP BETWEEN pH AND IRON REDOX CYCLE IN CALCAREOUS PADDY SOIL

Li Jinzhu Wang Xugang Yuan Xuehong Zhang Ping Hu Jun Sun Lirong<sup>†</sup>  
(Agricultural College, Henan University of Science & Technology, Luoyang, Henan 471003, China)

**Abstract** Light and pH are key factors regulating biological iron redox process in soil anaerobically. Samples of paddy soil were prepared into slurry using deionized water and pH buffer, and then incubated anaerobically under dark and, illumination and constant temperature, to investigate variation of soil pH in the process and effect of pH on iron redox cycle. The relationships of pH with, Fe(II) and water soluble inorganic carbon during the anaerobic incubation were also explored. Results showed that soil pH could be altered by illumination during the anaerobic incubation, decreasing under dark, and rising and then declining under illumination, with time elapsing. Iron reduction occurred when pH was in the range from 4 to 9, and peaked at pH 7, reaching  $128.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ , and it was inhibited under dark when pH was adjusted to 4 or 9. Under illumination, Fe(II) produced from iron reduction was re-oxidized when pH was in the range of 6 ~ 8. The re-oxidation was enhanced up to 77.13%, or  $49.17 \mu\text{mol g}^{-1}$  when the buffer initial pH was 7. A significant linear positive relationship was observed between Fe(II) and WSIC during the anaerobic incubation under dark, but significant negative ones were of pH with Fe(II) and water soluble inorganic carbon (WSIC).

**Key words** pH; Paddy soil; Iron redox cycle; Water soluble inorganic carbon

(责任编辑:汪叔生)