

# 水稻土中铁氧化还原循环的光照水分效应\*

王旭刚 郭大勇 张 莹 袁雪红 孙丽蓉<sup>†</sup>

(河南科技大学农学院, 河南洛阳 471003)

**摘要** 水稻土中铁的氧化还原循环与  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  排放关系密切。采用恒温厌氧培养试验分别在黑暗、光照条件下研究了不同水分状况对水稻土中铁氧化还原过程、水溶性碳含量及  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  排放的影响。结果表明, 水分和光照是调控土壤铁氧化还原过程及其耦合的碳转化过程的关键环境因子。避光时增加含水量缩短铁还原最大速率出现的时间, 促进  $\text{CH}_4$  排放。光照条件下含水量小于 50% 时增加含水量可促进亚铁的再氧化, 大于 50% 时则抑制了亚铁的再氧化。避光时增加含水量可增加体系的水溶性无机碳含量 (WSIC), WSIC 与  $\text{CH}_4$  的排放存在显著正相关关系。光照可显著降低体系的 WSIC, 降低幅度随含水量的增加而增大。在含水量 25%~200% 范围内, 光照可使  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  排放量分别降低 95.80% 和 96.08%。

**关键词** 铁氧化物; 厌氧氧化还原; 温室气体; 碳素转化; 水分效应

中图分类号 S153.4 文献标识码 A

湿地土壤中铁的生物地球化学循环不仅影响铬、铀、砷等无机污染物和 DDT 等有机污染物在环境中的迁移转化<sup>[1-3]</sup>, 而且与环境中碳、硫、氮、锰等元素循环和  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等温室气体的排放关系密切<sup>[4-8]</sup>。因而湿地土壤中铁的生物化学循环过程备受关注。

厌氧条件下土壤中铁的生物地球化学循环主要包括生物还原和氧化过程, 微生物<sup>[9-10]</sup>、电子供体种类和数量<sup>[11-12]</sup>、竞争电子受体的种类和数量<sup>[13-15]</sup>、电子穿梭物质<sup>[16-17]</sup>、温度<sup>[18]</sup>、光照<sup>[19]</sup>等因素影响其转化的方向和程度。水分状况与土壤的氧化还原电位、微生物种类及繁育、有机物质的分解速率等关系密切, 但水分状况与土壤铁地球化学循环的关系尚不明晰。

湿地土壤  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  等温室气体排放与水分状况的关系已被广泛研究。含水量与  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  等温室气体排放关系密切<sup>[20-21]</sup>。唐国勇等<sup>[22]</sup>以<sup>14</sup> $\text{CO}_2$  排放量为指标研究了有机碳的矿化, 认为有机碳的累积矿化量在土壤最大持水量 (Water holding capacity, WHC) 的 30%~105% 之间与含水量呈极显著正线性相关关系; 李丽等<sup>[23]</sup>研究表明随着地下水位升高  $\text{CH}_4$  排放通量呈指数增加, 20~30 cm 土层含水

量是影响  $\text{CH}_4$  排放通量的主要因素。避光厌氧条件下外加铁氧化物可以抑制水稻土  $\text{CH}_4$  的产生<sup>[4]</sup>, 且水土比 1:1 条件下, 避光时铁的厌氧还原与土壤水溶性无机碳之间存在极显著正相关关系<sup>[24]</sup>。因而, 土壤水分状况对  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  产生的影响可能与其对铁生物地球化学循环关系的影响有关。

最近研究也发现光照在改变铁氧化还原转化方向的同时也显著降低了土壤水溶性无机碳的含量<sup>[24]</sup>, 但是否可降低  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的排放亦未可知。鉴于此, 本文采用室内恒温厌氧培养的方法, 在光照和黑暗条件下, 研究了初始含水量对水稻土中铁的厌氧氧化还原过程的影响及其与土壤温室气体产生的关系, 探讨了水稻土中铁 - 碳循环耦合关系的光照、水分效应, 以期为深入理解土壤铁的生物地球化学循环与碳素循环的关系提供依据。

## 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 ( $34^{\circ}48'21''\text{N}$ ,  $112^{\circ}39'51''\text{E}$ ), 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

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

† 通讯作者: 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

作者简介: 王旭刚, 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@126.com

收稿日期: 2014-01-01; 收到修改稿日期: 2014-03-18

壤基本性质如下: pH 8.16, 有机碳 14.87 mg g<sup>-1</sup>, 全氮 1.49 mg g<sup>-1</sup>, 全磷 1.03 mg g<sup>-1</sup>, 游离铁 182.9 mg g<sup>-1</sup>, 无定形铁 39.29 mg g<sup>-1</sup>, 水溶性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Water soluble sulfate, WSS) 5.71 μmol g<sup>-1</sup>, 水溶性总碳含量 (Total water soluble carbon, WSTC) 19.01 μmol g<sup>-1</sup> (其中无机碳含量 (Water soluble inorganic carbon, WSIC) 7.02 μmol g<sup>-1</sup>, 有机碳含量 (Water soluble organic carbon, WSOC) 11.99 μmol g<sup>-1</sup>), 阳离子交换量 14.95 cmol kg<sup>-1</sup>, 最大持水量 0.68 g g<sup>-1</sup>。

## 1.2 恒温厌氧培养试验

采用泥浆厌氧恒温培养的方法。称取风干土壤样品 1.000 g 若干份, 分别置于容积为 10 ml 的血清瓶中, 根据试验设置分别加入去离子水, 控制初始含水量分别为 25%、50%、100% 和 200% (约为 WHC 的 36.8%~294.1% 之间), 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±1℃ 培养作为光照处理 (10 000 lux), 1/2 置于恒温培养箱中 30±1℃ 避光培养 (避光处理)。每次采样时各处理取出 3 瓶, 充分摇匀后缓缓加入 9 ml 0.5 mol L<sup>-1</sup> 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。培养结束后各处理取 3 瓶, 采用气量计法分析气体产生量后, 用 25 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无机碳和有机碳的含量; 另取 3 瓶分析顶空气体中 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的含量。

## 1.3 分析指标与方法

土壤样品基本性质均采用常规方法测定。培养过程中 0.5 mol L<sup>-1</sup> 可提取 Fe(II) 采用邻啡罗啉比色法测定<sup>[19]</sup>, 水溶性碳采用 TOC 分析仪 (岛津 TOC-VCPh, 680℃ 催化燃烧, 非色散红外检测, N<sub>2</sub> 载气 150 ml min<sup>-1</sup>) 测定。顶空气体中 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 含量采用气相色谱分析 (上海天美 GC7980, 热导检测器, 3 m×3 mm Porapak Q 柱, 载气 H<sub>2</sub>, 进样口温度 110℃, 柱温 100℃, 检测器温度 150℃, 桥电流 100 mA)。

## 1.4 数据处理

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

避光培养时, 铁氧化物还原过程中 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCl 可提取 Fe(II) 浓度采用 Logistic 方程式拟合:

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

式中, C<sub>t</sub> 为培养时间 t 天时, 体系中 Fe(II) 的浓度,

μmol g<sup>-1</sup>; t 为培养时间, d; a 为体系中 Fe(II) 的最大累积量 (还原潜势), μmol g<sup>-1</sup>; b 为无量纲模型参数; k 为反应的速率常数, d<sup>-1</sup>。反应过程的最大反应速率 (V<sub>max</sub>), 其数值等于 0.25ak, mg g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>; 最大反应速率出现的时间 T<sub>max</sub> = lnb/k, d。

光照培养时, Fe(II) 氧化过程中 Fe(II) 的浓度采用指数方程式拟合:

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

式中, L<sub>t</sub> 为培养时间 t 天时 Fe(II) 的浓度, μmol g<sup>-1</sup>, 由于培养前期体系 Fe(II) 不断增加, t 的最小值为 Fe(II) 氧化开始的时间; L<sub>min</sub> 为体系中 Fe(II) 的最小值; A 为反应过程中 Fe(II) 的变化范围, μmol g<sup>-1</sup>; c 为速率常数, d<sup>-1</sup>; t 为培养时间, d。

## 2 结果

### 2.1 水分状况对铁还原的影响

避光培养时, 不同初始水分状况下 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCl 提取 Fe(II) 浓度变化如图 1a 所示, 水分含量在 25%~200% 之间, 约为最大持水量 (Water holding capacity, WHC) 的 36.8%~294.1% 之间, Fe(II) 的浓度随培养时间增加均呈现先快速增加后逐渐趋于稳定的趋势, 进一步分析发现其变化趋势均符合 Logistic 方程 (表 1)。由表 1 可以看出水分含量由 25% 增加至 50%, 铁的还原潜势由 104.7 μmol g<sup>-1</sup> 增加至 115.8 μmol g<sup>-1</sup>, 增幅为 10.5%。当含水量增加至 100% 时, 相对于含水量 50% 铁还原潜势仅增加了 1.9%。亦即, 含水量在 25%~100% 之间时, 土壤中可被微生物还原的铁随含水量增加而增加, 但其增幅却逐渐减低, 表明水分可能是促进了铁的活化而增加了微生物易还原铁的数量。此外, 随着水分含量增加铁还原最大速率出现提前。水分含量 200% 时, 培养 2.16 d 铁还原速率达到最大, 较之含水量 25% 提前了 2.09 d, 最大速率出现时间缩短了 49.2%。由此可以看出, 含水量增加对铁还原过程的影响主要是缩短了铁还原最大速率出现的时间, 其次才是增加了铁还原潜势。

光照培养时各水分处理 Fe(II) 的浓度随培养时间的变化与避光时不同, 均呈现先升高后降低趋势。初始含水量 25% 时铁的最大还原量仅为 58.63 μmol g<sup>-1</sup>, 水分含量介于 50%~200% 之间时最大还原量介于 73.18~74.82 μmol g<sup>-1</sup> 之间, 显著高于水分含量 25% 时, 且三者之间无显著差异 (表 2)。铁的最终还原量则在水分含量 25%~100% 之间呈升

高趋势,含水量100%与200%之间无显著差异。Fe(II)的再氧化量随含水量的增加呈现先增加后降低趋势,最大值出现在含水量50%时。氧化速率常数与含水量的关系也是如此。亦即,当含水量小于

50%时,增加含水量可以增加铁的最大还原量,增加其氧化速率常数。当含水量大于50%时增加含水量并不能增加最大还原量,但可以增加其最终还原量,降低其再氧化量。

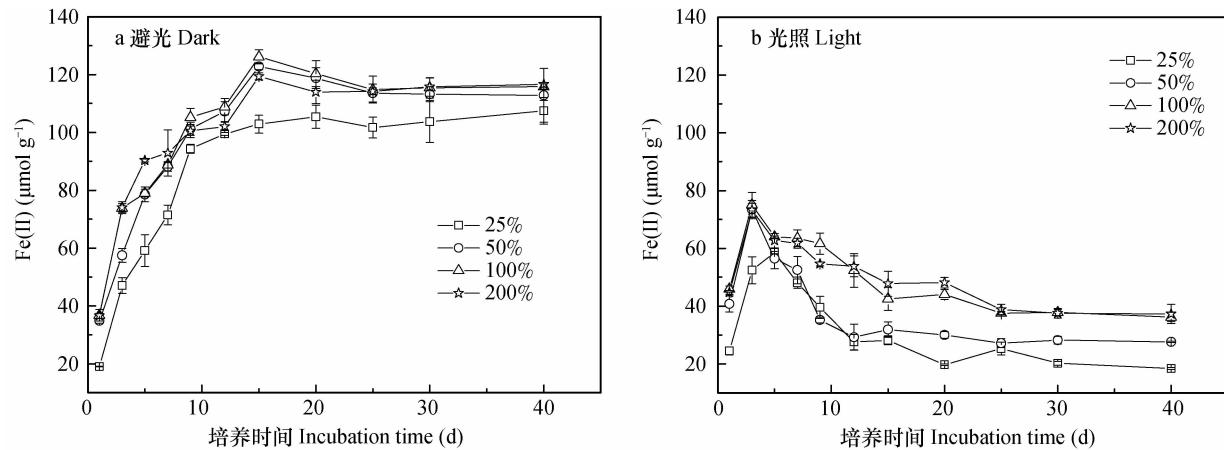


图1 水分状况对铁氧化物氧化还原的影响(a. 避光条件下;b. 光照条件下)

Fig. 1 Effect of water content on iron oxide redox process (a. incubation in dark; b. incubation under light)

表1 厌氧避光培养过程不同水分处理Fe(II)浓度变化的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of the variation of Fe(II) concentration in slurries under incubation in dark ( $n=12$ )

初始含水量 Initial water content (%)	还原潜势 $a$ Reductive potential ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	速率常数 $k$ Rate constant ( $\text{d}^{-1}$ )	最大反应速率出现的时间 $T_{\max}$ Time max velocity appeared (d)	
			$R^2$	
25	$104.8 \pm 1.9\text{c}$	$0.38 \pm 0.04\text{ a}$	0.98	4.24
50	$115.8 \pm 2.0\text{ ab}$	$0.35 \pm 0.04\text{ bc}$	0.98	3.19
100	$117.9 \pm 3.1\text{ a}$	$0.32 \pm 0.06\text{ c}$	0.94	2.63
200	$113.6 \pm 2.9\text{ bc}$	$0.38 \pm 0.07\text{ ab}$	0.93	2.16
平均 Average	$113.0 \pm 5.8$	$0.36 \pm 0.03$		$3.05 \pm 0.90$
变异系数 CV (%)	5.10	7.70		29.40

注:同列字母不同表示差异达到显著水平( $p < 0.05$ )。下同 Note: The different letters in the same column mean significant difference ( $p < 0.05$ ). The same below

表2 光照培养时铁氧化还原过程的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of the iron redox process in slurries under incubation under light

初始含水量 Initial water content (%)	最大还原量 Maximum Fe(II) $(\mu\text{mol g}^{-1})$	最终还原量 Final Fe(II) $(\mu\text{mol g}^{-1})$	再氧化量 Fe(II) $(\mu\text{mol g}^{-1})$	Fe(II)最小值, Minimum of Fe(II) $(\mu\text{mol g}^{-1})$	速率常数 $k$ Rate constant ( $\text{d}^{-1}$ )	拟合数 Data points $n$	
						$R^2$	
25	$58.63 \pm 0.38\text{ b}$	$18.42 \pm 0.38\text{ c}$	$40.21 \pm 0.22\text{ b}$	$18.46 \pm 0.74\text{ d}$	$0.20 \pm 0.03\text{ b}$	1.00	9
50	$73.43 \pm 3.19\text{ a}$	$27.67 \pm 0.30\text{ b}$	$45.77 \pm 1.96\text{ a}$	$27.78 \pm 0.34\text{ c}$	$0.28 \pm 0.03\text{ a}$	0.96	11
100	$74.82 \pm 4.29\text{ a}$	$36.25 \pm 1.58\text{ a}$	$38.57 \pm 1.51\text{ b}$	$34.00 \pm 2.70\text{ b}$	$0.10 \pm 0.03\text{ c}$	0.99	11
200	$73.18 \pm 2.41\text{ a}$	$37.28 \pm 3.35\text{ a}$	$35.90 \pm 1.99\text{ c}$	$36.86 \pm 2.87\text{ a}$	$0.10 \pm 0.03\text{ c}$	0.93	11
平均 Average	$70.02 \pm 7.62$	$29.91 \pm 8.79$	$40.11 \pm 4.17$	$29.28 \pm 8.15$	$0.17 \pm 0.09$		
变异系数 CV (%)	10.89	29.38	10.39	27.82	52.42		

## 2.2 水分状况对铁氧化还原过程中水溶性碳含量的影响

避光培养时,增加含水量可增加土壤中水溶性无机碳(Water soluble inorganic carbon, WSIC)含量,降低水溶性有机碳(Water soluble organic carbon, WSOC)含量。随着初始水分含量从25%增加至200%,WSIC从 $9.33 \mu\text{mol g}^{-1}$ 增加至 $28.08 \mu\text{mol g}^{-1}$ ;而WSOC则从 $31.50 \mu\text{mol g}^{-1}$ 逐渐降低至 $23.67 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。光照时WSIC随着含水量的增加呈现先增加后降低趋势,峰值出现在含水量50%时;WSOC随着含水量的增加也呈现先增加后降低趋势,但峰值出现在含水量100%时。

此外与避光相比,光照显著降低了WSIC含量(图2),含水量在25%、50%、100%和200%时光照对WSIC的降低幅度分别为19.6%、40.6%、47.9%和61.7%。亦即,水分含量越高,光照对WSIC的降低幅度越大。光照对于WSOC影响则因水分状况而异,含水量小于68%时(约等于测试样品的WHC)光照可以降低WSOC含量,含水量25%和50%时光照较避光分别降低了22.49%和13.90%;含水量大于68%时光照可增加WSOC含量,含水量100%和200%时光照较避光分别增加了20.33%和22.18%。

## 2.3 水分状况对厌氧培养过程CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>产生的影响

水稻土在含水量介于25%~100%之间均有CH<sub>4</sub>产生,且CH<sub>4</sub>产生量随水分含量的增加呈现增加趋势(表3)。避光条件下,含水量为25%时CH<sub>4</sub>产生量为 $12.18 \mu\text{mol g}^{-1}$ ;含水量升高至200%时,CH<sub>4</sub>产生量增加了76.19%,达到 $21.46 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。

光照条件下,含水量25%时CH<sub>4</sub>产生量 $0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,含水量200%时CH<sub>4</sub>量达 $1.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,增加了2.16倍。光照处理显著降低了CH<sub>4</sub>排放,避光时CH<sub>4</sub>的平均产量分别为 $17.58 \mu\text{mol g}^{-1}$ ;光照时仅为 $0.69 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,较之避光处理降低了96.08%。

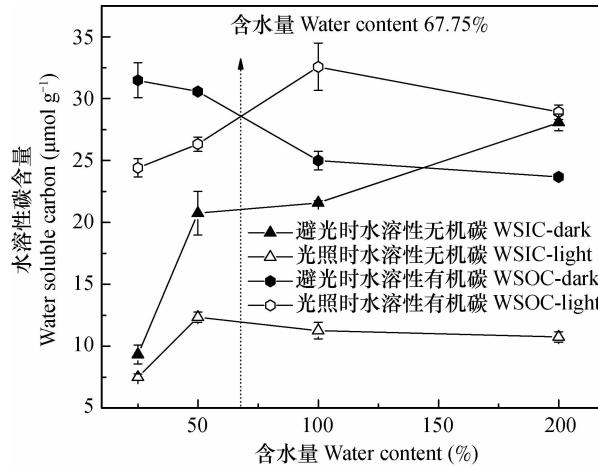


图2 水分状况对水稻土水溶性碳含量的影响

Fig. 2 Effect of water content on water soluble carbon content in the paddy soil

避光条件下随着含水量的增加CO<sub>2</sub>产生量呈现先增加后降低趋势,但随含水量变化CO<sub>2</sub>的变化幅度不大,不同水分含量间变异系数为5.08%。光照时CO<sub>2</sub>产量随着含水量的增加总体呈现降低趋势,不同处理间变异为30.21%,但光照时CO<sub>2</sub>产生量仅为 $0.96 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,较之避光处理降低了95.80%。CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的摩尔比随着水分含量的增加呈现增加趋势。当初始含水量从25%增加至200%时,避光和光照条件下CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>分别增加了80.0%和369.2%。

表3 不同水分条件下水稻土CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>的产量的影响

Table 3 Production of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in paddy soil relative to water content

初始含水量 Initial water content (%)	避光培养 Incubation in dark			光照培养 Incubation under light		
	CH <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (mol:mol)	CH <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (mol:mol)
	25	12.18 ± 0.67 c	22.37 ± 1.90 b	0.55 ± 0.02 c	0.32 ± 0.05 d	1.23 ± 0.06 a
50	17.28 ± 1.35 b	24.22 ± 2.14 a	0.71 ± 0.01 bc	0.48 ± 0.05 c	0.61 ± 0.05 d	0.79 ± 0.02 b
100	19.41 ± 0.50 ab	23.26 ± 0.53 ab	0.83 ± 0.01 b	0.94 ± 0.11 b	1.17 ± 0.07 b	0.80 ± 0.05 b
200	21.46 ± 3.52 a	21.53 ± 0.52 b	0.99 ± 0.14 a	1.01 ± 0.08 a	0.83 ± 0.07 c	1.22 ± 0.01 a
平均 Average	17.58 ± 3.99	22.85 ± 1.16	0.77 ± 0.19	0.69 ± 0.34	0.96 ± 0.29	0.77 ± 0.39
变异系数 CV(%)	22.70	5.08	24.68	49.28	30.21	50.65

### 3 讨 论

土壤的水分状况可以通过影响水溶性有机质含量等影响铁还原的进程,从而影响有机物的分解、土壤呼吸和CH<sub>4</sub>的产生。淹水后土壤中兼性或专性厌氧细菌可以利用Fe<sup>3+</sup>或CO<sub>2</sub>作为电子受体进行呼吸作用和分解有机碳以获取生长和繁衍所需的碳源和能源,Fe(III)被还原的同时,有机碳被矿化为CO<sub>2</sub>。本试验结果显示水分对铁氧化还原过程影响在于含水量50%以下时增加含水量可以增加铁还原潜势,缩短铁还原最大速率出现的时间,光照培养时不仅可以增加其最大还原量,亦增加了铁的再氧化量和氧化速率常数。当含水量大于50%时含水量对于铁还原的还原潜势或者最大还原量无明显的增加效应,但增加了最终还原量,降低了光照条件下亚铁再氧化速率常数。

水分对有机碳矿化的影响因光照与否而异。避光时在含水量25%~200%范围内,WSIC随着含水量的增加呈现增加趋势,WSOC呈现降低趋势,CO<sub>2</sub>排放量变化幅度不大。表明厌氧避光时含水量在25%~200%范围增加均可促进有机碳的矿化,这可能与含水量增加提高了水溶性有机碳的含量,增加了易被铁还原微生物利用的水溶性有机碳的溶出有关<sup>[25~26]</sup>。厌氧光照时,如以CO<sub>2</sub>作为有机碳矿化指标,则含水量25%时有机碳矿化量最大,如果WSIC作为指标,则含水量50%时有机碳矿化量最大,但在不同水分状况下培养40 d WSOC均高于培养前,这可能与土壤中产氧光合菌利用WSIC合成有机碳有关。含水量小于WHC时,与避光相比光照促进了WSOC的矿化分解,含水量大于WHC时则抑制了WSOC矿化分解。因而研究存在光合型亚铁氧化现象的土壤有机质矿化时应考虑光照和水分状况的影响。

本研究发现光照可显著降低WSIC含量,与前期研究结果一致<sup>[24]</sup>。光照对WSIC的降低幅度受含水量的影响,含水量越高,降低幅度越大。且前期研究也发现,光照培养过程含水量降低的现象<sup>[24]</sup>。这也从侧面说明体系中存在厌氧产氧光合细菌利用水和水溶性无机碳合成生物碳的过程。

避光时铁还原最大速率出现的时间与CH<sub>4</sub>产生量之间存在极显著线性负相关关系( $y = -4.49x_1 + 31.25$ ;  $y$ 为甲烷产生量,  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ;  $x_1$ 为最大速率出现的时间, d;  $R^2 = 0.99$ ,  $p < 0.01$ )。这也从侧面说

明铁氧化物的还原过程可能先于甲烷的产生过程,这与Achtnich等<sup>[27]</sup>、Bodegom和Stams<sup>[28]</sup>的研究结果一致。试验结果也显示含水量增加加快了可还原铁的还原过程,降低了体系中Fe(III)对CH<sub>4</sub>产生的抑制作用,从而增加了CH<sub>4</sub>的产生,也改变了培养过程产生气体中CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的相对比例。但,是否当土壤中易被还原铁氧化物消耗殆尽时甲烷方开始产生?抑或是铁氧化物产生的同时甲烷以较低速率产生?仍需要进一步研究。

光照条件下Fe(II)可被不产氧厌氧的光合细菌(Photoferrotrophs)氧化,其中紫色无硫细菌是最早发现的可在厌氧条件下使Fe(II)氧化为Fe(III)的光合细菌<sup>[29]</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 4 Fe<sup>2+</sup> + 10 H<sub>2</sub>O + hν → CH<sub>2</sub>O + 4Fe(OH)<sub>3</sub> + 7H<sup>+</sup><sup>[30~31]</sup>,也可被厌氧产氧光合细菌(比如蓝细菌)产生的氧气氧化<sup>[19, 24, 32]</sup>。二者均可以降低体系的WSIC,相对增加体系中Fe(III)氧化物。试验也发现避光时体系中WSIC的含量与CH<sub>4</sub>的排放存在显著正相关关系( $y = 6.85x_2 + 0.57$ ,  $y$ 为甲烷产生量,  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ;  $x_2$ 为WSIC含量,  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0.97$ ,  $p = 0.01$ ),而且WSIC与Fe(II)存在极显著正相关关系<sup>[24]</sup>。光照显著降低CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的产生量的可能原因主要包括:(1)光照显著降低了WSIC的含量,(2)光照下Fe(II)的再氧化相当于增加了作为CH<sub>4</sub>产生竞争电子受体的铁氧化物,而外加铁氧化物可以抑制CH<sub>4</sub>的产生<sup>[4]</sup>, (3)光照促进了利用WSIC的产氧光合菌繁殖,改变了土壤的Eh,抑制铁氧化物的还原。光照可以降低存在光合型亚铁氧化现象的石灰性土壤的CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>排放,但对于不存在光合型亚铁氧化的酸性土壤,接种光合细菌后是否可以降低CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的排放仍未可知,需要进一步研究。

### 4 结 论

避光时含水量增加可以缩短避光时铁还原最大速率出现的时间,最大速率出现时间与CH<sub>4</sub>排放量之间存在极显著线性负相关关系;铁的还原潜势随含水量增加呈现先增后降趋势,峰值出现在含水量100%时。光照条件下当含水量小于50%时,增加含水量可以增加铁的最大还原量、再氧化量和氧化速率常数;含水量大于50%时增加含水量不影响铁的最大还原量,但可降低其再氧化量和氧化速率常数。

避光时增加含水量可增加体系的WSIC含量,

促进CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的排放,降低CO<sub>2</sub>与CH<sub>4</sub>的相对比例。光照可促进亚铁再氧化,显著降低WSIC含量,降低幅度随含水量的增加而增大。光照可显著降低CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的排放,在含水量25%~200%范围内,光照可使CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>排放量分别降低95.80%和96.08%。

## 参考文献

- [1] Lovley D R, Anderson R T. Influence of dissimilatory metal reduction on fate of organic and metal contaminants in the subsurface. *Hydrogeology Journal*, 2000, 8(1): 77—88
- [2] 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
- [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] 曲东,张一平,Schnell S Z,等.添加氧化铁对水稻土中H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>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
- [5] Kappler A, Straub K L. Geomicrobiological cycling of iron. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2005, 59(1): 85—108
- [6] Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z, et al. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma*, 2010, 157(1/2): 1—14
- [7] Kendall B, Anbar A D, Kappler A, et al. The global iron cycle. John Wiley & Sons, Ltd, 2012: 65—92
- [8] 姜明,吕宪国,杨青,等. 湿地铁的生物地球化学循环及其环境效应. 土壤学报, 2006, 43(3): 493—499. Jiang M, Lü X G, Yang Q, et al. Iron biogeochemical cycle and its environmental effect in wetland (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(3): 493—499
- [9] 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
- [10] García-Balboa C, Bedoya I C, González F, et al. Bio-reduction of Fe (III) ores using three pure strains of aeromonas hydrophila, serratia fonticola and clostridium celerecrescens and a natural consortium. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (20): 7864—7871
- [11] He J, Qu D. Dissimilatory Fe (III) reduction characteristics of paddy soil extract cultures treated with glucose or fatty acids. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9): 1103—1108
- [12] 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
- [13] Komlos J, Moon H S, Jaffé P R. Effect of sulfate on the simultaneous bioreduction of iron and uranium. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(6): 2058—2062
- [14] Richter K, Schicklberger M, Gescher J. Dissimilatory reduction of extracellular electron acceptors in anaerobic respiration. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78 (4): 913—921
- [15] Carlson H K, Clark I C, Melnyk R A, et al. Toward a mechanistic understanding of anaerobic nitrate-dependent iron oxidation: Balancing electron uptake and detoxification. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 57(3): 1—6
- [16] van der Zee F P, Cervantes F J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: A review. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(3): 256—277
- [17] Li X, Liu L, Liu T, et al. Electron transfer capacity dependence of quinone-mediated Fe (III) reduction and current generation by *Klebsiella pneumoniae* L17. *Chemosphere*, 2013, 92(2): 218—224
- [18] Vollrath S, Behrends T, Koch C B, et al. Effects of temperature on rates and mineral products of microbial Fe (II) oxidation by *Leptothrix cholodnii* at microaerobic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 108: 107—124
- [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] Rizzo A, Boano F, Revelli R, et al. Role of water flow in modeling methane emissions from flooded paddy soils. *Advances in Water Resources*, 2013, 52: 261—274
- [21] 刘硕,李玉娥,孙晓涵,等. 温度和土壤含水量对温带森林土壤温室气体排放的影响. 生态环境学报, 2013, 22 (7): 1093—1098. Liu S, Li Y E, Sun X H, et al. Effects of temperature and soil moisture on greenhouse gases emission of temperate forest soil (In Chinese). *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(7): 1093—1098
- [22] 唐国勇,童成立,苏以荣,等. 含水量对<sup>14</sup>C标记秸秆和土壤原有有机碳矿化的影响. 中国农业科学, 2006, 39 (3): 538—543. Tang G Y, Tong C L, Su Y R, et al. Effects of soil moisture content on the mineralization of added <sup>14</sup>C-labelled straw and native soil organic carbon in upland soil (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(3): 538—543
- [23] 李丽,雷光春,高俊琴,等. 地下水位和土壤含水量对若尔盖木里苔草沼泽甲烷排放通量的影响. 湿地科学, 2011, 9(2): 173—178. Li L, Lei G C, Gao J Q, et al. Effect of water table and soil water content on methane emission flux at *Carex mulliensis* Marshes in Zoige Plateau (In Chinese). *Wetland Science*, 2011, 9(2): 173—178
- [24] 孙丽蓉,黄海霞,王旭刚,等. 褐土中铁的氧化还原与碳素转化. 土壤学报, 2013, 50(3): 540—547. Sun L R, Huang H X, Wang X G, et al. Relationship between anaerobic redox of iron oxides and carbon transformation in cinnamon soil (In Chinese).

- nese). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(3): 540—547
- [25] 李忠佩, 张桃林, 陈碧云. 可溶性有机碳的含量动态及其与土壤有机碳矿化的关系. *土壤学报*, 2004, 41(4): 544—552. Li Z P, Zhang T L, Chen B Y. Dynamics of soluble organic carbon and its relation to mineralization of soil organic carbon (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4): 544—552
- [26] 张文菊, 童成立, 杨钙仁, 等. 水分对湿地沉积物有机碳矿化的影响. *生态学报*, 2005, 25(2): 249—253. Zhang W J, Tong C L, Yang G R, et al. Effects of water on mineralization of organic carbon in sediment from wetlands (In Chinese). *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(2): 249—253
- [27] Achtnich C, Bak F, Conrad R. Competition for electron donors among nitrate reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soil. *Biology and Fertility of Soils*, 1995, 19(1): 65—72
- [28] Bodegom P M V, Stams A J M. Effects of alternative electron acceptors and temperature on methanogenesis in rice paddy soils. *Chemosphere*, 1999, 39(2): 167—182
- [29] Ehrenreich A, Widdel F. Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new type of phototrophic metabolism. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60(12): 4517—4526
- [30] 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
- [31] Hegler F, Kappler A. Cryopreservation of anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Cryobiology*, 2010, 61(1): 158—160
- [32] Steuer R, Knoop H, Machne R. Modelling cyanobacteria: from metabolism to integrative models of phototrophic growth. *Journal of Experimental Botany*, 2012, 63(6): 2259—2274

## EFFECT OF ILLUMINATION AND WATER CONDITION ON IRON REDOX CYCLE IN PADDY SOIL

Wang Xugang Guo Dayong Zhang Ping Yuan Xuehong Sun Lirong<sup>†</sup>

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

**Abstract** Samples of paddy soil were prepared into slurry with water in different ratio and then incubated anaerobically in dark and under light at a constant temperature for exploration of effects of water content on iron redox and, water soluble carbon content in the soil and, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from the soil. Results show that water content and illumination are key environmental factors regulating iron redox process and transformation of its coupled carbon. Higher water content accelerated appearance of the peak iron reduction rate in and promoted CH<sub>4</sub> emission from the soil under incubation in dark. In the soil lower than 50% in water content incubated under light, increase in water content stimulated re-oxidation of ferrous iron, while in the soil higher than 50%, a reverse effect was observed. In the soil incubated in dark increased water content increased the content of water soluble inorganic carbon (WSIC), which was significantly and positively related to CH<sub>4</sub> emission. However, in the soil incubated under light, increased water content reduced the content of WSIC with an extent expanding with increasing water content. In the soil with water content ranging from 25% to 200%, light reduced CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions by 95.80% and of 96.08%, respectively.

**Key words** Iron oxides; Anaerobic redox process; Greenhouse gas; Carbon transformation; Water effect

(责任编辑:汪枫生)