

DOI: 10.11766/trxb202104010174

陈志怀, 王旭刚, 孙丽蓉, 董乐恒, 郭大勇, 石兆勇. 石灰性水稻土中硝酸盐依赖型与光合型亚铁氧化过程[J]. 土壤学报, 2023, 60(1): 127-137.

CHEN Zhihuai, WANG Xugang, SUN Lirong, DONG Leheng, GUO Dayong, SHI Zhaoyong. Nitrate-Dependent and Photosynthetic Fe (II) Oxidation Processes in a Calcareous Paddy Soil [J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(1): 127-137.

石灰性水稻土中硝酸盐依赖型与光合型亚铁氧化过程*

陈志怀¹, 王旭刚^{1, 2†}, 孙丽蓉¹, 董乐恒¹, 郭大勇¹, 石兆勇^{1, 3}

(1. 河南科技大学农学院, 河南洛阳 471000; 2. 洛阳市植物营养与环境生态重点实验室, 河南洛阳 471000; 3. 洛阳市共生微生物与绿色发展重点实验室, 河南洛阳 471000)

摘要: 厌氧条件下土壤中铁氧化还原过程与土壤氮循环关系密切, 且硝酸盐依赖型亚铁氧化 (nitrate-dependent ferrous oxidation, NDFO) 和光合型亚铁氧化 (photosynthetic ferrous oxidation, PFO) 是亚铁氧化的两个重要的生物途径, 然而目前关于石灰性水稻土中 NDFO 与 PFO 之间的关系仍不明晰。以采自黄河中下游地区河南省孟津县的水稻土为样品, 设置培养前添加和培养过程中添加 10 mmol·L⁻¹ 的硝酸根离子/铵离子 (NO₃⁻/NH₄⁺) 的恒温厌氧泥浆培养试验, 通过监测泥浆中 Fe (II)、O₂、NO₃⁻ 和亚硝酸根离子 (NO₂⁻) 的动态变化与培养后的 NH₄⁺ 含量探究了 NO₃⁻ 在石灰性水稻土 Fe (II) 氧化过程的作用及其与光合型亚铁氧化的关系。结果表明: 避光条件下石灰性水稻土中存在 NDFO, 但产生的 Fe (III) 可在 NO₃⁻ 消耗殆尽时被再次还原而掩盖 Fe (II) 氧化现象。光照条件下 NDFO 和 PFO 可同时存在, PFO 可致 1.99 mg·g⁻¹ Fe (II) 氧化, NO₃⁻ 的加入可使 Fe (II) 氧化量增加 0.57 mg·g⁻¹。光照可抑制 NO₃⁻ 的还原而抑制 NDFO。研究结果对于进一步理解湿地铁的氧化还原及其耦合的氮素转化过程有重要意义。

关键词: 水稻土; 亚铁氧化; 光合产氧; 硝酸盐还原; 氮素转化

中图分类号: S153.4 文献标志码: A

Nitrate-Dependent and Photosynthetic Fe(II) Oxidation Processes in a Calcareous Paddy Soil

CHEN Zhihuai¹, WANG Xugang^{1, 2†}, SUN Lirong¹, DONG Leheng¹, GUO Dayong¹, SHI Zhaoyong^{1, 3}

(1. Agricultural College, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471000, China; 2. Luoyang Key Laboratory of Plant Nutrition and Environmental Ecology, Luoyang, Henan 471000, China; 3. Luoyang Key Laboratory of Symbiotic Microbes and Green Development, Luoyang, Henan 471000, China)

Abstract: 【Objective】 Iron redox processes under anaerobic conditions are closely correlated to nitrogen cycling in soils. Both nitrate-dependent ferrous oxidation (NDFO) and photosynthetic ferrous oxidation (PFO) are crucial pathways of biological ferrous iron oxidation. However, whether NDFO occurs in calcareous paddy soils and its relation to PFO is still ambiguous.

* 国家自然科学基金项目 (U1904121, 41601309) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U1904121 and 41601309)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: nywxg@126.com

作者简介: 陈志怀 (1996—), 男, 硕士, 主要从事土壤化学方面研究。E-mail: chenzhihuai15@163.com

收稿日期: 2021-04-01; 收到修改稿日期: 2021-09-26; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021-11-29

【Method】 We collected soil samples from Mengjin County, Henan Province, within the middle and lower reaches of the Yellow River. The soil samples were made into slurries using $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ solution or water at the very beginning. Then the slurries were anaerobically incubated under darkness or illuminated. On the 7th day of the incubation, we injected $0.5 \text{ mL } 70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ or NH_4^+ into a part of those slurries made with water to adjust their external NO_3^- or NH_4^+ content to $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. To assess the iron reduction, and ferrous oxidation, Fe(II) in the slurries was measured dynamically using the phenanthroline colorimetric method. To evaluate the nitrogen transformation, NO_3^- and NO_2^- were analyzed dynamically using an ion chromatograph equipped with an electrical conductivity detector, and NH_4^+ was measured after the incubation by $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$ extraction-Kjeldahl method. To fractionate the PFO, O_2 in the headspaces was determined dynamically using a portable fiber-optic trace oxygen meter. **【Result】** The results showed that, though no apparent ferrous oxidation was observed, iron reduction rate decreased by $0.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ and $0.33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Also, the iron reduction rate constant was decreased by 0.15 d^{-1} , and 0.17 d^{-1} in slurries under darkness with NO_3^- or NH_4^+ amended at the very beginning. Ferrous iron was oxidized by $2.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in slurries with NO_3^- or NH_4^+ injected on the 7th day of the dark incubation and by $1.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in slurries incubated under light. In addition, Fe(II) in the slurries was negatively correlated to O_2 in the headspace. Importantly, the reduction of NO_3^- to NH_4^+ occurred in the slurries with NO_3^- injected on the 7th day of dark incubation. **【Conclusion】** Ferrous oxidation caused by NDFO was observed in the calcareous paddy soil amended with $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ and incubated anaerobically under darkness. However, the oxidation could be inhibited since the ferric iron resulting from NDFO would be reduced rapidly when the NO_3^- becomes depleted. Both NDFO and PFO occurred in the calcareous paddy soil incubated under illumination and the PFO resulted in $1.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ferrous iron oxidized. Ferrous oxidation in soils under illumination was increased by $0.57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ when NO_3^- was injected. These results help to further understand the redox processes and the coupled nitrogen transformation in wetland soils.

Key words: Paddy soil; Ferrous oxidation; Oxygenic photosynthesis; Nitrate reduction; Nitrogen transformation

土壤中铁氧化还原过程可耦合氮、碳等元素的生物地球化学循环^[1-4]。土壤中铁(氢)氧化物不仅可在厌氧条件下被还原溶解,还原过程产生的 Fe(II) 亦可在近中性条件下被硝酸盐还原铁氧化微生物^[5-6]、不产氧光合微生物或者产氧光合微生物产生的氧再次氧化^[7-8]。硝酸盐依赖型亚铁氧化(nitrate-dependent ferrous oxidation, NDFO)和光合型亚铁氧化(photosynthetic ferrous oxidation, PFO)被认为是厌氧环境中 Fe(II) 的两种氧化途径^[6, 8-9]。硝酸盐依赖型亚铁氧化是指 *Acidovorax* 等微生物利用 NO_2^- 等硝酸盐还原的产物对 Fe(II) 的化学氧化和微生物利用铁氧化酶对 Fe(II) 的直接氧化^[10-11]。有机络合态和固体态 Fe(II) 主要在细胞表面被氧化成矿,而无机溶解态 Fe(II) 还可进入细胞周质乃至细胞内膜氧化成矿^[11]。NDFO 过程可释放 N_2O 等含氮温室气体而致土壤氮损失^[8, 12],且可促进土壤有机碳矿化^[13-14]而引起含碳温室气体排放;此外, Fe(II) 氧化成矿过程可吸附和共沉淀多种重金属而为治理环境重金属污染提供了思路^[11, 15]。光合型亚铁氧化是在厌氧光照条件下 *Cyanobacteria*^[16]、

photoferrotrophs^[6]等光合微生物利用 CO_2 等无机碳光合作用产生的 O_2 对 Fe(II) 的化学氧化,或者直接以 Fe(II) 作为电子供体同化 HCO_3^- 等无机碳的不产氧光合作用的 Fe(II) 氧化过程,不仅被认为是前寒武纪铁带(BIF)形成的重要原因^[17-18],而且可促进土壤碳^[19]、氮^[20]以微生物量碳氮的形态固持。

大量研究发现,硝酸盐依赖型亚铁氧化微生物和光合细菌均可在河流、近海沉积物等厌氧环境中^[8-9, 21-25]同时存在。Laufer 等^[9]研究发现近海沉积物中光合型亚铁氧化微生物群落丰度随着沉积物深度的变化而降低,而硝酸盐依赖型亚铁氧化微生物群落丰度则不随深度变化。Melton 等^[6]认为近海淡水湖沉积物中 NDFO 与 PFO 之间因为均需要 Fe(II) 作为电子供体而存在潜在的竞争关系。以往研究多以在特定条件下培养扩繁、分离鉴定的思路研究具有亚铁氧化功能微生物的生境及可能的种群关系,而对于其在自然环境中是否能表现出来关注较少。此外,河流、近海沉积物处于持续性淹水的近中性环境,而在季节性淹水的石灰性稻田土壤中二

者是否可以同时表现及关系如何鲜见报道。黄河中下游稻田在水稻生长季大量施用氮肥且处于淹水厌氧状态，其铁氧化物的厌氧还原存在显著的光照调控效应^[26]，然而避光淹水时 NO_3^- 降幅达 92% 时并未观测到明显的亚铁氧化现象^[27]，原因如何亦不明晰。

因此，本研究以采自黄河中下游地区河南省孟津县的水稻土为样品，分别在光照或避光条件下，设置培养前添加 $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ 和培养过程中添加 $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ 的恒温厌氧泥浆培养试验，通过检测 Fe (II)、 NO_3^- 和 O_2 动态变化及 NH_4^+ 含量，研究石灰性水稻土中光合型亚铁氧化、硝酸盐依赖型亚铁氧化过程及两者的关系，对深入了解黄河中下游石灰性稻田土壤铁的生物地球化学循环及其耦合的氮素转化有重要意义。

1 材料方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自河南省孟津县会盟镇 ($34^\circ 48' 59'' \text{N}$, $112^\circ 39' 85'' \text{E}$) 稻田耕层 (0~20 cm)。土壤样品采集后避光风干，研磨过 1 mm 筛备用。供试土壤样品基本性质如下：pH 8.16 ± 0.08 ，游离铁 (以 Fe 计) $10.24 \pm 0.67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，无定形铁 $2.20 \pm 0.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，全氮 $1.49 \pm 0.00 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， NO_3^- $34.33 \pm 0.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， NH_4^+ $13.3 \pm 0.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水溶性无机碳 $84.23 \pm 7.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水溶性有机碳 $143.9 \pm 11.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，阳离子交换量 (CEC) $14.95 \pm 0.29 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 厌氧恒温泥浆培养试验

试验采用水土比为 1:1 的厌氧泥浆恒温培养试验方法。试验设置 5 个处理：(1) 仅加入去离子水作为对照；(2) 培养开始前加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液；(3) 培养开始前加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ ；(4) 加入去离子水培养 7 d 促使 Fe (II) 累积 (前期研究发现培养 7 d 左右 Fe (II) 可累积至还原容量的 90%)，然后加入 NO_3^- 溶液继续培养 (不打开瓶塞，使用注射器加入 $0.5 \text{ mL } 70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$) 使体系内 NO_3^- 达到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；(5) 加入去离子水培养 7 d，然后加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ 继续培养 (不打开瓶塞，使用注射器加入 $0.5 \text{ mL } 70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液) 使体系内 NH_4^+ 达到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将已准确称取 3.000 g 土样的西林瓶中加入上述溶液后用橡胶

塞密封，充氮气排出空气后使用铝盖密封。上述 5 个处理的 1/2 置于光照培养箱 (GSP-9270MBE, 上海博讯) 恒温 ($30 \pm 1^\circ \text{C}$) 培养，分别记为 LS、LN、LA、7LN、7LA；其余 1/2 置于避光培养箱 (GNP-9270, 上海鸿科) 恒温 ($30 \pm 1^\circ \text{C}$) 培养，分别记为 DS、DN、DA、7DN、7DA。

1.3 测试指标及方法

培养过程中定期 (对照和培养前加入 $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ 处理于培养的第 1、2、3、5、7、9、11、15、20、25、30 天取样，培养 7 d 后加 $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ 的处理在 $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ 加入后按照上述时间间隔取样) 测定样品顶空 O_2 浓度、泥浆中水溶性 NO_3^- 、 NO_2^- 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 可提取态 Fe (II)。各处理随机取出 3 瓶，在不打开瓶塞的情况下使用光纤测氧仪 (PreSens Microx 4 Trace, 德国) 测定顶空 O_2 含量^[25]。随后打开瓶塞用 27 mL 去离子水将泥浆洗出，过滤后取滤液用离子色谱 (戴安 ICS-900, DS5 电导检测器, IonPac® AS14 分析柱, ASRS® 300 4-mm 抑制器, $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 / 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, 流速 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 测定水溶性 NO_3^- 、 NO_2^- 。各处理随机另取 3 瓶，充分摇匀后使用移液枪吸取泥浆 0.4 mL 置于装有 4.6 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 、已称重的离心管中，再次称重并摇匀后置于避光 ($30 \pm 1^\circ \text{C}$) 条件下浸提 24 h 后，用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后邻菲罗啉比色法测试 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 可提取态 Fe (II)^[24]。培养 37 d 后采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 浸提—凯氏定氮法测定样品中 NH_4^+ 含量：吸取浸提液 5 mL，加入 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 直接使用凯氏定氮仪 (SKD-100, 上海沛欧) 蒸馏后滴定^[28]测定。

培养前土壤样品中 NO_3^- 采用去离子水提取 (土水比 1:10) 过滤后离子色谱法测定， NH_4^+ 采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 浸提—凯氏定氮法测定，具体操作及技术参数同上。其他理化性质采用常规方法测定^[28]。

1.4 数据处理

避光培养过程中 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 可提取 Fe (II) 与培养时间的关系曲线采用文献[24]中提到的逻辑斯特方程 (logistics) $y = a / (1 + be^{-kx})$ 拟合，并据此计算出铁还原容量 (a)、Fe (II) 还原速率常数 (k) 和 Fe (II) 最大还原速率 ($0.25ak$)。由于培养过程中加入 $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ 改变了曲线的局部趋势，因而对于 7DN 和 7DA 处理拟合时仅采用 Fe (II) 再次开

始累积的数据。

光照条件下 Fe(II) 最大累积量、Fe(II) 再氧化量和 Fe(II) 再氧化速率的计算与文献[29]相同。Fe(II) 最大累积量为培养过程中 Fe(II) 最大含量, Fe(II) 氧化量为 Fe(II) 最大累积量与培养结束 Fe(II) 含量之差, Fe(II) 再氧化速率为 Fe(II) 再氧化量与氧化持续时间之比。

使用 Microsoft Excel 2016 处理数据, SPSS 23 对数据进行单因素方差分析 (one-way ANOVA), 采用邓肯 (Duncan) 法进行显著性检验 ($P < 0.05$), Origin 8.5 作图。

2 结果

2.1 避光时土壤中 Fe(II) 累积动态

避光培养过程中 DS、DN、DA 处理土壤中 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 可提取 Fe(II) 含量均表现为先升高随后保持平稳趋势 (图 1a), 未表现出明显亚铁氧化现象。虽然 DN 和 DA 处理铁还原容量与 DS 无显著差异, 但其最大还原速率较 DS 分别降低了 $0.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, 速率常数降低了

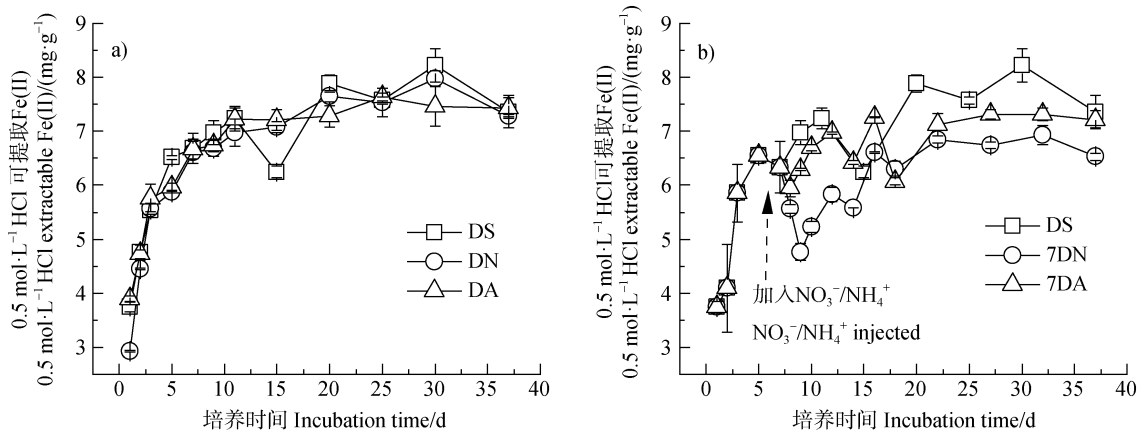
0.15 d^{-1} 和 0.17 d^{-1} , 且 DN 与 DA 之间无显著差异 (表 1)。7DN、7DA 处理土壤中 Fe(II) 在加入 NO_3^- 和 NH_4^+ 后开始降低, 9 d 后重新开始增加。9 d 时 7DN 和 7DA 处理 Fe(II) 含量较对照分别降低 $2.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 培养结束铁还原容量分别较对照降低 $0.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 1b)。此外, 与 DS 相比, 采用 9 d 后 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 可提取 Fe(II) 数据拟合的 7DN 处理铁还原最大速率和速率常数分别降低了 $0.35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 0.16 d^{-1} (表 1)。

2.2 光照时土壤中 Fe(II) 累积动态

光照各处理土壤中 Fe(II) 均先升高后降低 (图 2), 均表现明显的 Fe(II) 氧化现象, 表观 Fe(II) 氧化量为 $1.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。光照时 Fe(II) 氧化因 NO_3^- 的加入而被显著提升。7LN 处理 Fe(II) 氧化量较 LS 显著提高 $0.57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然 LN 处理 Fe(II) 氧化量与 LS 处理无显著差异, 但是 LN 处理 Fe(II) 最大累积量较 LS 低 $0.42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 最终 Fe(II) 含量较 LS 低 $0.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 2)。

2.3 顶空中 O_2 含量动态

避光时整个培养过程顶空中 O_2 含量维持在 $3.87 \pm 0.26 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 7 d 时采用注射器外加



注: 图中误差线为标准差; DS、DN、DA、7DN 和 7DA 处理分别代表避光条件下仅加入去离子水、培养开始前加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液、培养开始前加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 、7 d 后加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 和 7 d 后加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 。下同。 Note: Error bars represent standard deviation; the treatments of DS, DN, DA, 7DN and 7DA under dark represented only added deionized water, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 added to the soil before incubation, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl added to the soil before incubation, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 added to soil at 7 d and $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl added to soil at 7 d, respectively. The same below.

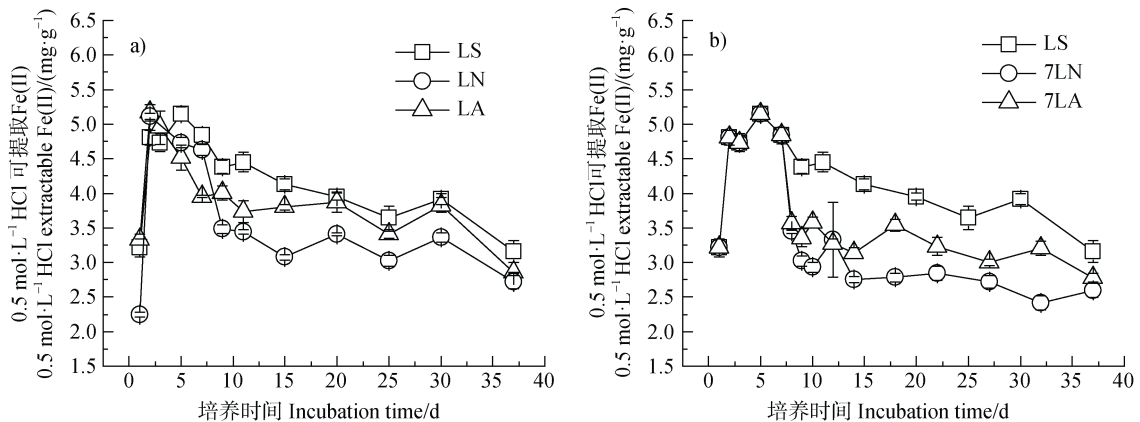
图 1 避光条件下水稻土中 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 可提取态 Fe(II) 含量动态 (a. 培养前加入 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, b. 培养 7 d 时加入 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$)

Fig. 1 Dynamics of $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl extractable Fe(II) in the paddy soil incubated under dark (a. with $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ added before the incubation, b. with $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ injected after 7 days' incubation)

表 1 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 对避光条件下水稻土铁还原关键参数的影响Table 1 Effect of $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ amendment on key parameters of iron reduction in the paddy soil incubated under dark

处理 Treatment	铁还原容量 Iron reduction capacity/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	最大还原速率 Max iron reduction rate/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	还原速率常数 Reduction rate constant/ d^{-1}	决定系数 R^2	统计学概率 P
DS	7.42±0.22a	0.75±0.20b	0.40±0.12a	0.84	<0.01
DN	7.52±0.19a	0.47±0.07c	0.25±0.04b	0.94	<0.01
DA	7.42±0.09a	0.42±0.04cd	0.23±0.02b	0.98	<0.01
7DN*	6.78±0.16c	0.40±0.10d	0.24±0.07b	0.87	<0.01
7DA*	7.25±0.03b	0.81±0.09a	0.45±0.06a	0.98	<0.01

注：表中数据为平均值±标准差；同列不同字母表示差异达到显著水平 ($P<0.05$)；标记*的处理表示从 9 d 开始采用 logistic 方程对 Fe(II) 含量变化拟合。下同。Note: Mean ± Std; Different letters in the same column mean significant difference at 0.05 level; The treatments of labeled with * respond fitting the changes of Fe(II) with logistic after 9 d. The same below.



注：LS、LN、LA、7LN 和 7LA 处理分别代表光照条件下仅加入去离子水、培养开始前加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液、培养开始前加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 、7 d 后加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 和 7 d 后加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 。下同。Note: the treatments of LS, LN, LA, 7LN and 7LA under illumination represented only added deionized water, $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 added to the soil before incubation, $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl added to the soil before incubation, $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 added to soil at 7 d and $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl added to soil at 7 d, respectively. The same below.

图 2 光照条件下土壤中 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 可提取态 Fe(II) 含量变化 (a. 培养前加入 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, b. 培养 7 d 时加入 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$)

Fig. 2 Content of $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl extractable Fe(II) in paddy soil under illuminated incubation (a. with $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ added before the incubation, b. with $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ injected after 7 days' incubation)

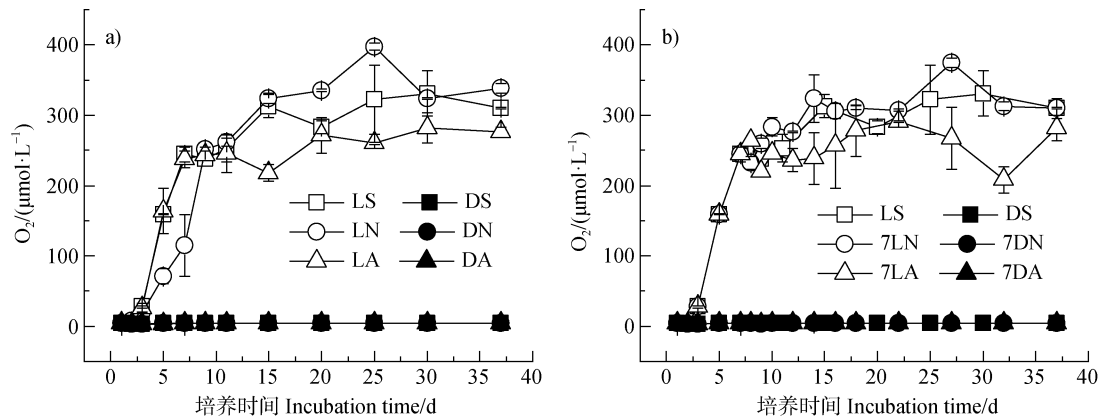
$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 未引起体系 O_2 含量波动 (图 3)。光照时各处理 O_2 含量均表现为先快速升高, 后逐渐趋于稳定。 NO_3^- 的加入显著提高了 O_2 产生量, LN 和 7LN 处理 O_2 产生量增加了 $47.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.9\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。加入 NH_4^+ 降低了 O_2 产生量, LA 和 7LA 处理 O_2 含量分别降低了 $41.1\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $43.2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 土壤中 NO_3^- 和 NO_2^- 含量动态

培养前土壤中 NO_3^- 含量为 $34.33\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_3^- 的土壤经过 1 d 的避光培养后体系 NO_3^- 仅为 $1.93\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 5); 光照培养 1 d 后体系中 NO_3^- 含量为 $24.6\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 至 3 d 时仅为 $1.21\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 显示光照和避光体系中均发生了 NO_3^- 的还原。避光培养 7 d 后再加入 NO_3^- 的 7DN 处理在

表 2 光照下加入 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 对水稻土中铁还原氧化特征的影响Table 2 Effect of $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ amendment on iron redox characteristics in the paddy soil under illumination

处理 Treatments	Fe (II) 最大累积量 Max cumulative Fe (II) / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe (II) 最终含量 Final Fe (II) content/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe (II) 氧化量 Fe (II) oxidation/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe (II) 再氧化速率 Fe (II) oxidation rate/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
LS	5.15±0.10a	3.16±0.16a	1.99±0.16c	62.11±5.08d
LN	4.73±0.07b	2.72±0.10bc	2.02±0.11c	63.04±3.29cd
LA	5.17±0.12a	2.85±0.01b	2.31±0.10b	66.06±2.93bc
7LN	5.15±0.10a	2.59±0.10c	2.56±0.13a	73.03±3.65a
7LA	5.15±0.10a	2.78±0.06bc	2.37±0.10b	67.64±2.98b

图 3 加入 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 后水稻土顶空 O_2 含量动态变化 (a. 培养前加入, b. 培养 7 d 后加入)Fig. 3 Dynamic changes of O_2 content in the headspace of paddy soil with $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ amendment (a. amended before the incubation, b. amended after 7 days' incubation)

8 d 时体系中 NO_3^- 含量为 $54.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 至第 10 天时仅为 $1.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与 DN 处理无显著差异。对应的 7LN 处理在 8 d 时 NO_3^- 含量为 $118 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 虽然随后逐渐降低, 但培养结束仍有 $39.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ NO_3^- 存在, 表现出了光照对 NO_3^- 还原的抑制作用。

NO_2^- 的检测结果显示 DN 处理和 LN 处理的 NO_2^- 一直维持在 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右。7DN 处理 NO_2^- 累积明显, NO_2^- 含量在 8 d 时可达 $57.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 随后降低并维持在 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, 表现出 NO_3^- 向 NO_2^- 的转化, NO_2^- 在培养过程中进一步被消耗。虽然 7LN 处理的 NO_2^- 动态与避光培养相同 (图 4b), 然而其 NO_2^- 在 10 d 仅达 $21.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 也表现出了光照对 NO_2^- 累积的抑制。

2.5 土壤中 NH_4^+ 含量变化

培养前风干土样 NH_4^+ 含量 $13.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 避光培养结束土壤 NH_4^+ 含量 $138.7\sim 205.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 5a), 而

光照培养结束土壤 NH_4^+ 含量 $62.8\sim 68.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 5b)。经过淹水尤其是避光淹水过程, NH_4^+ 含量显著增加。

避光培养 37 d 后 DN 处理 NH_4^+ 含量与 DS 无显著差异, 7DN 处理 NH_4^+ 含量增加了 $18.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 表明避光体系存在 NO_3^- 被还原成 NH_4^+ 。DA、7DA 处理 NH_4^+ 含量较 DS 分别增加了 $33.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $66.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 5a)。避光淹水 37 d 后 DA 和 7DA 处理的 NH_4^+ 回收率仅为 24.1% 和 47.4%。光照培养后 LS、LN、LA、7LN 处理 NH_4^+ 含量之间无显著差异, 7LA 处理较 LS 处理 NH_4^+ 仅增加了 $3.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 表现出明显的氮素损失。

3 讨论

本研究结果显示, 采自黄河中游稻田的石灰性

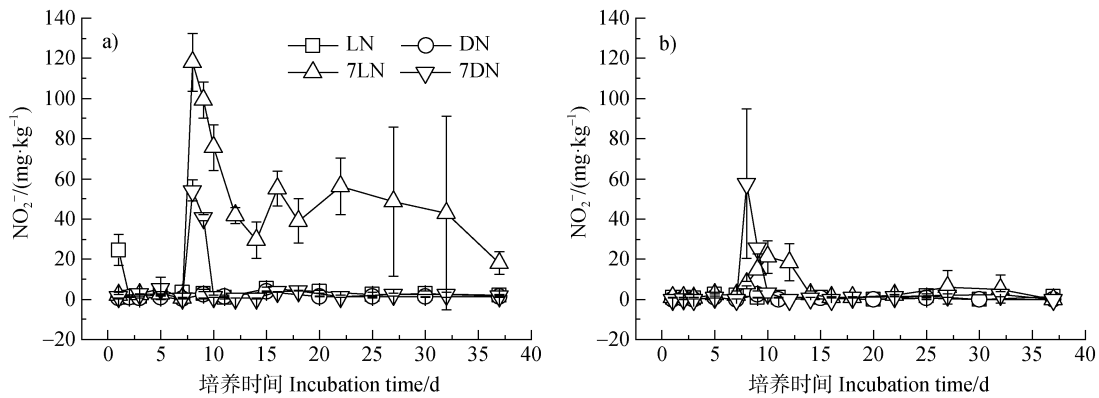


图 4 培养过程中水稻土中水溶性 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 含量变化 (a. NO_3^- 含量变化, b. NO_2^- 含量变化)

Fig. 4 Content of water-soluble NO_3^- in paddy soil during incubation (a. content change of NO_3^- , b. content change of NO_2^-)

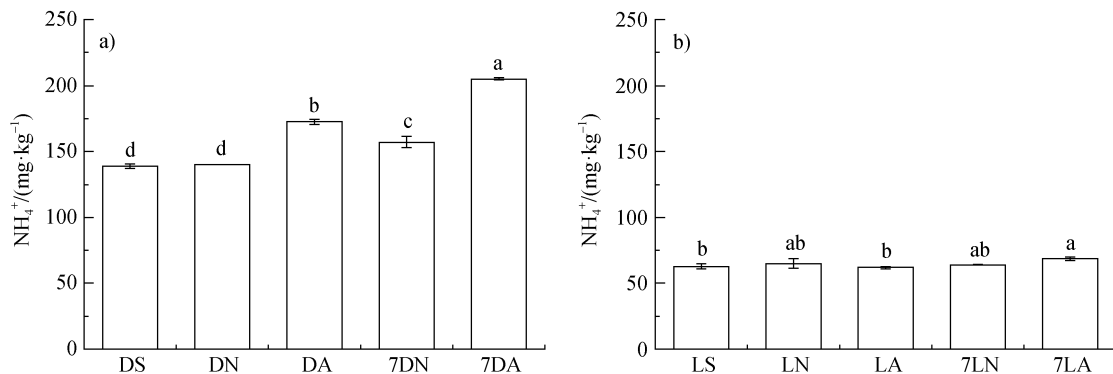


图 5 水稻土中 NH_4^+ 含量 (a. 避光, b. 光照)

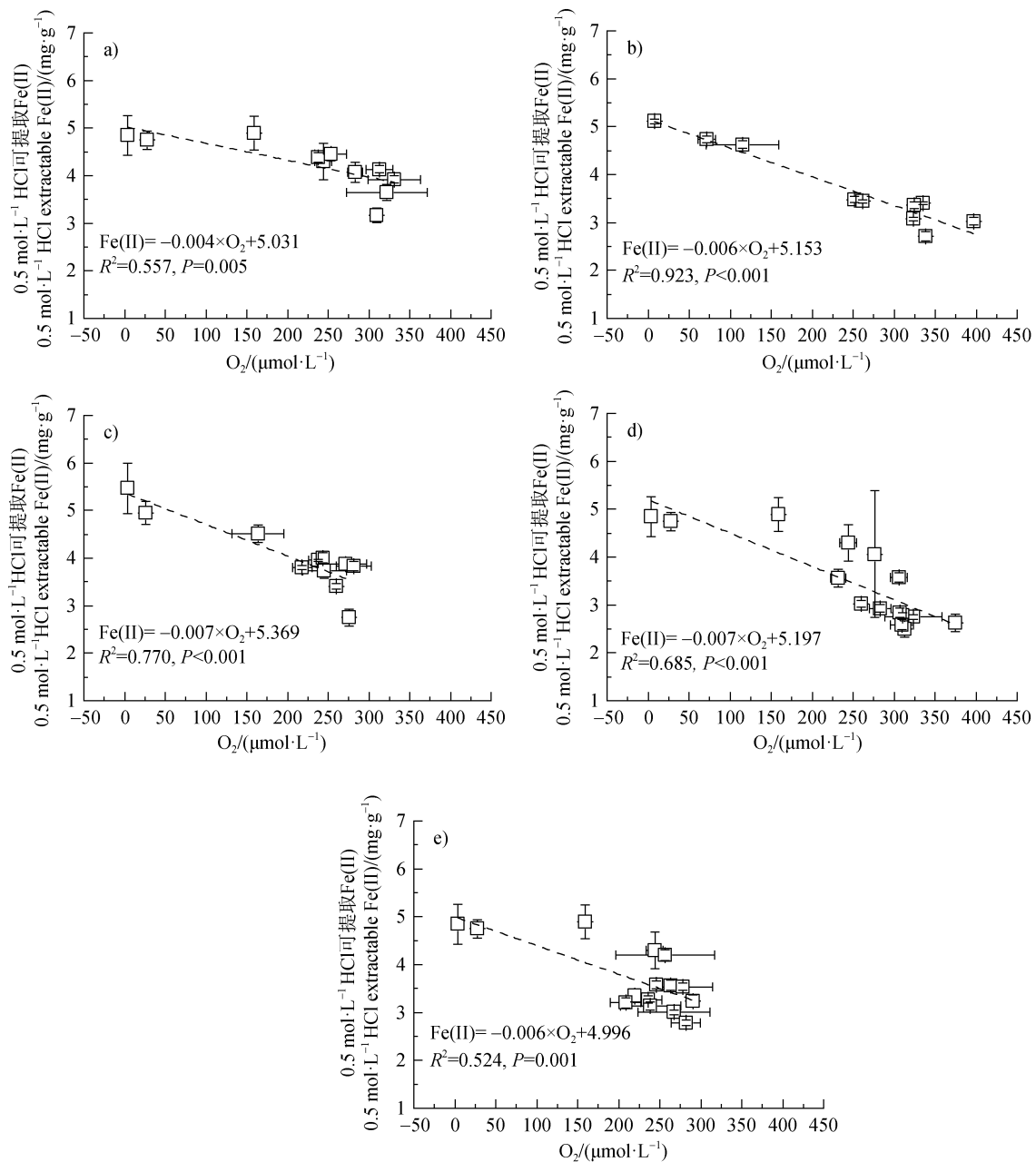
Fig. 5 Content of NH_4^+ in paddy soil (a. incubated under dark, b. incubated under illuminated)

水稻土在培养 7 d 后加入 NO_3^- , 在避光条件下硝酸盐减少的同时氧化 $2.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 Fe (II)。由于避光时体系 O_2 维持在极低水平 ($<5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 且避光培养 7 d 外加硝酸盐后顶空 O_2 未产生波动 (图 3), 故 7DN 处理在加入 NO_3^- 后的 Fe (II) 氧化现象主要是由 NDFO 过程所致。培养前加入的 NO_3^- 在培养 1 d 后仅余 $24.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 2 d 后已与未加硝酸盐对照无显著差异 (图 4a)。纵然是培养 7 d 后加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$, 3 d 后体系中 NO_3^- 与未加无异 (图 4a), 且 Fe (II) 再次开始累积 (图 1b)。因此, 培养前加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ 未见 Fe (II) 氧化现象的原因可能是 NDFO 可在 NO_3^- 消耗殆尽时停止, 而氧化产生的 Fe (III) 可被再次还原。这也可能是培养前加入 NO_3^- 在光照条件下并未显著促进 Fe (II) 氧化的主要原因。此外, 7 d 加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ 后, 体系中出现明显的 NO_2^- 累积和与 Fe (II) 同时降低的趋势, 说明体系中存在硝酸盐还原产物 NO_2^-

对 Fe (II) 氧化过程, 与 Li 等^[30]研究结果一致。

淹水光照时石灰性水稻土中 Fe (II) 在 5 d 左右达到最大, 5 d 后表现为亚铁氧化。已有研究^[8, 31]发现, 光照下 Fe (II) 可被光合产氧菌如 *Cyanobacteria*、*Chlorobium* strain N1 产生的 O_2 氧化, 而本研究光照下 3 d 后 O_2 开始快速累积且与体系 Fe (II) 之间存在极显著负相关关系 ($P < 0.01$), 决定系数介于 $0.52 \sim 0.92$ 之间 (图 6), 说明体系内的 Fe (II) 氧化现象主要为光合细菌光合产氧所致^[8]。光照下 7LN 处理培养结束时 Fe (II) 氧化量相对于 LS 处理显著提高 $0.57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 2), 且体系中出现明显的 NO_2^- 的累积 (图 4b), 说明了石灰性水稻土中 NDFO 在光照条件下亦可存在。

Melton 等^[6]发现淡水湖泊干沉积物中光合型铁氧化菌可达 $3.4 \times 10^5 \text{ g}^{-1}$, 硝酸盐还原 Fe (II) 氧化菌为 $6.3 \times 10^4 \text{ g}^{-1}$ 。本研究发现, 避光时 NDFO 可达 $2.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 且无 PFO, 而光照时 PFO 为 $1.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,



注: 图 a、b、c、d 和 e 分别代表 LS、LN、LA、7LN 和 7LA 处理。Note: the serial numbers a, b, c, d, and e in the figure represent treatments of LS, LN, LA, 7LN and 7LA, respectively.

图 6 厌氧培养过程中 Fe (II) 与顶空 O₂ 关系

Fig. 6 Relationship between Fe (II) and O₂ during anaerobic incubation

NDFO 仅为 0.57 mg·g⁻¹, 说明光照可能激活光合型铁氧化菌而抑制 NDFO。7 d 时加入 NO₃⁻ 光照培养 30 d 后体系中依然有 18 mg·kg⁻¹ 的 NO₃⁻ 存在, 而培养前加入 NO₃⁻ 在 2 d 后即与未加处理无显著差异 (图 4a)。此外, 光照时体系中 NO₂⁻ 含量也低于避光。表现出光照对硝酸盐还原的抑制作用。这说明石灰

性水稻土中硝酸盐依赖型亚铁氧化可能主要是通过 NO₂⁻ 对 Fe (II) 的氧化实现的。试验结果显示光照时细菌的光合产生了大量 O₂ (图 3), 且同作为电子受体 O₂ 可先于硝酸盐被还原^[23]。故本研究体系中 O₂ 与 NO₃⁻ 对电子的竞争作用可能是本研究中光照抑制淹水石灰性水稻土中 NDFO 的主要原因。

NH_4^+ 可直接作为电子供体还原铁^[32-33]。有趣的是，光照时 NH_4^+ 的加入并未对铁还原表现出促进作用，反而增加了Fe(II)氧化量和氧化速率(表2)，表现出了对亚铁氧化的促进作用。然而，加 NH_4^+ 处理体系 O_2 累积量降低了41.1~43.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图3)。这就说明 NH_4^+ 对Fe(II)氧化的促进作用可能不是通过促进 O_2 产生而促进PFO，而是光照条件下体系内大量累积的 O_2 (图3)促使 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- ^[34]，而 NO_2^- 可参与NDFO而促进Fe(II)氧化。

本实验土壤中 NO_3^- 在经过37 d培养后显著降低(图4a)，导致 NH_4^+ 增加，尤其是避光培养7 d加 NO_3^- 后土壤 NH_4^+ 显著增加(图5)，说明了体系中也存在 NO_3^- 还原为 NH_4^+ ^[35]。相对于 NO_3^- ， NH_4^+ 更易固定于土壤中^[36]。NDFO过程中硝酸盐还原可能降低 NO_3^- 引起水体富营养化的潜在风险。众多研究表明，NDFO过程中 NO_3^- 可被还原为 NO_2^- ($2\text{Fe(II)} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)} + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$)^[31, 37]， NO_2^- 还可进一步在氧化亚铁的同时还原为温室气体 N_2O ($4\text{Fe(II)} + 2\text{NO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH} + \text{N}_2\text{O} + 6\text{H}^+$)^[38]。光照条件下NDFO和PFO可共存，虽然光照条件下仍有 NO_2^- 参与的非生物Fe(II)氧化现象，但光照条件下 NO_3^- 还原受阻(图4a)，NDFO被抑制。说明光照可能降低温室气体 N_2O 的排放风险。此外，光照下PFO和NDFO共存显著提高了Fe(II)氧化量(表2)，促进了不溶于0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl的铁(氢)氧化物的形成。而铁(氢)氧化物可通过表面吸附或成矿过程的共沉淀固定土壤中Cd等重金属，从而降低其生物有效性，为修复土壤重金属污染提供了新的思路^[3, 11]。

4 结 论

硝酸盐依赖型亚铁氧化(NDFO)与光合型亚铁氧化(PFO)现象均可在淹水的石灰性水稻土中存在。避光时氧化产生的Fe(III)可被再次还原，导致NDFO过程被掩盖。光照下土壤亚铁氧化以光合型亚铁氧化为主，光照可抑制硝酸盐还原而抑制NDFO。NDFO和PFO均可促进Fe(II)氧化成矿，通过表面吸附或共沉淀钝化固定重金属，为土壤重金属修复提供新思路。

参考文献 (References)

- [1] Chen C M, Hall S J, Coward E, et al. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection[J]. *Nature Communications*, 2020, 11 (1): 2255.
- [2] Zhang X F, Liu T X, Li F B, et al. Multiple effects of nitrate amendment on the transport, transformation and bioavailability of antimony in a paddy soil-rice plant system[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 100: 90—98
- [3] Yu H Y, Li F B, Liu C S, et al. Iron redox cycling coupled to transformation and immobilization of heavy metals: implications for paddy rice safety in the red soil of South China[J]. *Advances in Agronomy*, 2016, 137: 279—317.
- [4] Wang J B, Zhu Z K, Lin S, et al. Mineralization of goethite-adsorbed and -encapsulated organic carbon and its priming effect in paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (6): 1530—1539. [江家彬, 祝贞科, 林森, 等. 针铁矿吸附态和包裹态有机碳在稻田土壤中的矿化及其激发效应[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (6): 1530—1539.]
- [5] Shelobolina E, Konishi H, Xu H F, et al. Isolation of phyllosilicate-iron redox cycling microorganisms from an illite-smectite rich hydromorphic soil[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 134.
- [6] 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[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 197.
- [7] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and reduction[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2006, 4 (10): 752—764.
- [8] Bryce C, Blackwell N, Schmidt C, et al. Microbial anaerobic Fe (II) oxidation—Ecology, mechanisms and environmental implications[J]. *Environmental Microbiology*, 2018, 20 (10): 3462—3483.
- [9] Laufer K, Nordhoff M, Roy H, et al. Coexistence of microaerophilic, nitrate-reducing, and phototrophic Fe (II) oxidizers and Fe (III) reducers in coastal marine sediment [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 82 (5): 1433—1447.
- [10] Liu T X, Chen D D, Li X M, et al. Microbially mediated coupling of nitrate reduction and Fe (II) oxidation under anoxic conditions[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2019, 95 (4): fiz030.
- [11] Liu T X, Cheng K, Chen D D, et al. Formation of Fe (III) -minerals by microbially mediated coupling of nitrate reduction and Fe (II) oxidation: A review [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28 (3):

- 620-628. [刘同旭, 程宽, 陈丹丹, 等. 微生物介导的硝酸盐还原耦合亚铁氧化成矿研究进展[J]. 生态环境学报, 2019, 28 (3): 620—628.]
- [12] Liu T X, Chen D D, Luo X B, et al. Microbially mediated nitrate-reducing Fe (II) oxidation: Quantification of chemodenitrification and biological reactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 256: 97—115.
- [13] Benaiges-Fernandez R, Offeddu F G, Margalef-Marti R, et al. Geochemical and isotopic study of abiotic nitrite reduction coupled to biologically produced Fe (II) oxidation in marine environments[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127554.
- [14] Cheng B Y, Wang Y, Hua Y M, et al. The performance of nitrate-reducing Fe (II) oxidation processes under variable initial Fe/N ratios: The fate of nitrogen and iron species[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 15 (4): 73.
- [15] Hu S W, Liu T X, Li F B, et al. The Abiotic and biotic transformation processes of soil iron-bearing minerals and its interfacial reaction mechanisms of heavy metals: A review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(1): [胡世文, 刘同旭, 李芳柏, 等. 土壤铁矿物的生物-非生物转化过程及其界面重金属反应机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2022, 59 (1):]
- [16] Swanner E D, Wu W F, Hao L K, et al. Physiology, Fe (II) oxidation, and Fe mineral formation by a marine planktonic cyanobacterium grown under ferruginous conditions[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2015, 3: 60.
- [17] Posth N R, Konhauser K O, Kappler A. Microbiological processes in banded iron formation deposition[J]. *Sedimentology*, 2013, 60 (7): 1733—1754.
- [18] Thompson K J, Kenward P A, Bauer K W, et al. Photoferrotrophy, deposition of banded iron formations, and methane production in Archean oceans[J]. *Science Advances*, 2019, 5 (11): eaav2869.
- [19] Wang X G, Sun L R, Chen Z H, et al. Light inhibition of carbon mineralization associated with iron redox processes in calcareous paddy soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20 (8): 3171—3180.
- [20] Bothe H, Schmitz O, Yates M G, et al. Nitrogen fixation and hydrogen metabolism in cyanobacteria[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2010, 74 (4): 529—551.
- [21] Chen P C, Li X M, Li F B. Shifts of microbial communities during Fe (II) oxidation coupled to nitrate reduction in paddy soil[J]. *China Environmental Science*. 2017, 37 (1): 358—366. [陈鹏程, 李晓敏, 李芳柏. 水稻土 Fe (II) 氧化耦合 NO₃⁻ 还原的微生物变化[J]. 中国环境科学, 2017, 37 (1): 358—366.]
- [22] Deng T C, Qian Y F, Chen X J, et al. *Ciceribacter ferrooxidans* sp. nov., a nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing bacterium isolated from ferrous ion-rich sediment[J]. *Journal of Microbiology*, 2020, 58 (5): 350—356.
- [23] Wang R, Zheng P, Zhang M, et al. Nitrate-dependent anaerobic ferrous/iron oxidation microorganism: Review on its species, distribution and characteristics[J]. *Microbiology China*. 2015, 42 (12): 2448—2456. [王茹, 郑平, 张萌, 等. 硝酸盐型厌氧铁氧化菌的种类、分布和特性[J]. 微生物学通报, 2015, 42 (12): 2448—2456.]
- [24] Sun L R, Wang X G, Xu X F, et al. Anaerobic redox of iron oxides and photosynthetic oxidation of ferrous iron in upland cinnamon soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 (6): 1291—1300. [孙丽蓉, 王旭刚, 徐晓峰, 等. 旱作褐土中氧化铁的厌氧还原与光合型亚铁氧化特征[J]. 土壤学报, 2015, 52 (6): 1291—1300.]
- [25] Wang X G, Sun L R, Ma L J, et al. Temperature sensitivity of iron redox processes in wetland soil in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55 (2): 380—389. [王旭刚, 孙丽蓉, 马林娟, 等. 黄河中下游湿地土壤铁还原氧化过程的温度敏感性[J]. 土壤学报, 2018, 55 (2): 380—389.]
- [26] Wang X G, Guo D Y, Zhang P, et al. Effect of illumination and water condition on iron redox cycle in paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (4): 853—859. [王旭刚, 郭大勇, 张苹, 等. 水稻土中铁氧化还原循环的光照水分效应[J]. 土壤学报, 2014, 51 (4): 853—859.]
- [27] Sun L R, Wang X G, Guo D Y, et al. Dynamics of anaerobic reduction of iron oxides in upland cinnamon soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(1): 106—112. [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[J]. 土壤学报, 2013, 50 (1): 106—112]
- [28] Lu R K. Analytical method for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000]
- [29] Wang X G, Sun L R, Zhang Y L, et al. Characterization of reduction of iron oxide and oxidation of ferrous iron in upland cinnamon soil profiles in west Henan, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55 (5): 1199—1211. [王旭刚, 孙丽蓉, 张颖蕾, 等. 豫西旱作褐土剖面土壤的氧化铁还原与亚铁氧化特征[J]. 土壤学报, 2018, 55 (5): 1199—1211.]
- [30] Li X M, Zhang W, Liu T X, et al. Changes in the composition and diversity of microbial communities during anaerobic nitrate reduction and Fe(II)oxidation at circumneutral pH in paddy soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 94: 70—79.
- [31] Kappler A, Bryce C, Mansor M, et al. An evolving view on biogeochemical cycling of iron[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2021, 19 (6): 360—374.

- [32] Clément J, Shrestha J, Ehrenfeld J G, et al. Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37 (12): 2323—2328.
- [33] Shuai W, Jaffé P R. Anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction in constructed wetland mesocosms[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 984—992.
- [34] Kuypers M M M, Marchant H K, Kartal B. The microbial nitrogen-cycling network[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2018, 16 (5): 263—276.
- [35] Kraft B, Strous M, Tegetmeyer H E. Microbial nitrate respiration—Genes, enzymes and environmental distribution[J]. *Journal of Biotechnology*, 2011, 155(1): 104—117.
- [36] Dang Y A, Li S Q, Wang G D, et al. The different characteristics of soil fixed ammonium from south to north on the Loess Plateau[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2007, 13 (5): 831—837. [党亚爱, 李世清, 王国栋, 等. 黄土高原典型土壤矿物固定态铵变化的南北差异[J]. *植物营养与肥料学报*, 2007, 13(5): 831—837]
- [37] Jamieson J, Prommer H, Kaksonen A H, et al. Identifying and quantifying the intermediate processes during nitrate-dependent iron (II) oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (10): 5771—5781.
- [38] Klueglein N, Kappler A. Abiotic oxidation of Fe (II) by reactive nitrogen species in cultures of the nitrate-reducing Fe (II) oxidizer *Acidovorax* sp. BoFeN1—questioning the existence of enzymatic Fe (II) oxidation[J]. *Geobiology*, 2013, 11 (2): 180—190.

(责任编辑：陈荣府)