

淹水厌氧条件下腐殖酸对红壤中铁异化还原过程的影响

徐丽娜^{1,2}, 李忠佩^{1,2*}, 车玉萍¹

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用室内培养实验, 观测淹水厌氧条件下分别添加及共同添加葡萄糖和不同制备来源的腐殖酸, 对红壤中铁的异化还原作用的影响。结果表明, 红壤单独培养条件下, Fe(II) 浓度培养前后没有发生变化。添加葡萄糖促进了铁的异化还原, 培养至 12 d 其 Fe(II) 浓度为培养前的 25 倍。腐殖酸不能作为电子供体促进铁的异化还原, 单独添加时红壤中 Fe(II) 浓度没有发生变化, 而同时添加葡萄糖情况下, 培养前期促进而后期减弱铁的异化还原, 其 Fe(II) 浓度增幅仅为单独添加葡萄糖处理的 35%。腐殖酸的浓度对红壤中铁的异化还原作用有影响, 浓度为 2.00 g/kg 时培养前期促进而后期减弱铁的异化还原, 低浓度时 (0.20 和 0.02 g/kg) 影响很小。不同制备来源的腐殖酸对红壤中铁异化还原过程的影响不同。培养前期, 从山西大同风化煤 (HAs)、河南巩县褐煤 (HAh) 和云南昆明滇池底泥 (HAK) 中提取的腐殖酸都促进了红壤中铁的异化还原; 培养后期, HAK 依然发挥促进作用, 其 Fe(II) 浓度始终高于 G 处理, 而添加 HAs 和 HAh 的处理培养至 7 d Fe(II) 仅为单独添加葡萄糖处理的 14% 和 25%, 减弱了铁的异化还原。

关键词: 淹水厌氧; 红壤; 铁异化还原; 腐殖酸

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0221-06

Influences of Humic Acids on the Dissimilatory Iron Reduction of Red Soil in Anaerobic Condition

XU Li-na^{1,2}, LI Zhong-pei^{1,2}, CHE Yu-ping¹

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Iron oxide is abundant in red soil. Reduction and oxidation of iron oxide are important biogeochemical processes. In this paper, we reported the effects of humic acid on dissimilatory iron reduction (DISSIR) in red soil by adding glucose or humic acid (HA), under an anaerobic condition. Results indicated that DISSIR is weak for the red soil with a low content of organic matter. Glucose that act as electron donators promoted the process of DISSIR in red soil. HA added to soil solely didn't accelerate the DISSIR since it couldn't provide electron donators to microbe. However, adding of both glucose and HA promoted the DISSIR at the beginning of the incubation but then inhibited the process, which maybe caused by the effects of precipitation and adsorption of red soil. Concentrations of HA strongly affected the DISSIR, HA at low concentrations (0.20 and 0.02 g/kg) had weak effects, while HA at a high concentration (2.00 g/kg) promoted the process at the beginning and then inhibited it. HA extracted from different materials had distinct effects on the DISSIR. HA from Weathering coal of Datong in Shanxi Province (HAs), lignite of Gongxian in Henan Province (HAh) and Dianchi Lake sediment in Kunming of Yunnan Province (HAK) all promoted the DISSIR at the beginning of the incubation. However, at the end of incubation, HAK with a low aromaticity still promoted the process, while HAs and HAh with a higher aromaticity weakened the DISSIR. This may be due to the increase in adsorption of soil with the aromaticity of HA.

Key words: anaerobic submerged condition; red soil; dissimilatory iron reduction (DISSIR); humic acids (HA)

氧化铁是土壤特别是亚热带土壤的重要组成部分, 其活性高且变化幅度大。作为土壤结构体的胶结物质之一, 氧化铁的活性与重金属、磷等元素的释放迁移密切相关, 对土壤性质有重要影响^[1-3]。亚热带水田由于季节性淹水、排干或常年渍水, 铁的氧化还原成为水稻土形成发育和肥力演变的主导过程。水稻土中氧化铁的还原主要受微生物作用驱动 (异化还原), 铁还原细菌通过氧化各种有机底物将 Fe(III)

还原成 Fe(II) ^[4]。腐殖酸普遍存在于生物圈的土壤、水和底泥中, 由于结构复杂很难被微生物降解利用, 但是腐殖酸能够在厌氧环境中作为电子桥参与铁的异化还原过程, 在铁还原细菌和 Fe(III) 氧化物

收稿日期: 2008-01-22; 修订日期: 2008-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40471066)

作者简介: 徐丽娜 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤生物化学, E-mail: lnxu@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhpli@mail.issas.ac.cn

之间发挥传递电子的作用.腐殖酸所具有的这种电子桥作用克服了铁还原细菌和铁氧化物之间所必须的物理接触的限制性条件,加速了电子的传递,促进了铁的微生物异化还原过程,很多研究^[5,6]证实了这一现象的普遍存在.然而,在有土壤存在的条件下,腐殖酸可能通过吸附等各种形式与矿质部分产生不同紧密程度的结合,显著影响腐殖酸参与铁异化还原过程中的电子传递作用.目前关于腐殖酸在土壤铁异化还原过程中的作用特点并不清楚.另外,腐殖酸组成结构与其作为电子桥作用的能力之间的关系也尚未能得到深入认识.

通过培育试验研究淹水厌氧条件下不同来源的腐殖酸对红壤中铁的异化还原过程的影响.这将有助于深入了解红壤水稻土形成过程机制,也可为寻求合理调控土壤氧化还原状况的人为管理措施提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

样品采自江西省鹰潭市刘家站,地处东经116°5'30",北纬28°5'30",属亚热带季风气候区,年均气温17.8℃,年降雨量1 785 mm,年蒸发量1 318 mm,无霜期261 d.供试土壤为发育于第四纪红色黏土的

红壤,地面草本植被稀疏.先去除表土5 cm,多点混合采集5~20 cm土壤,以获得较低有机质含量样品.样品经自然风干,挑去石块和少量植物根系,磨细过0.25 mm筛备用.供试土壤的有机碳含量为3.69 g/kg,全氮0.35 g/kg, pH 4.59,黏粒(<0.002 mm)375 g/kg,全铁(Fe₂O₃)53.0 g/kg,0.5 mol/L HCl可提取态Fe(Ⅱ+Ⅲ)为0.9 g/kg.

1.2 微生物接种液的制备

采用新鲜的高肥力红壤0~15 cm水稻土制备土壤悬液.土壤采自以上采样点临近的高产水田,有机碳含量为23.0 g/kg, pH 5.2,碱解氮149.9 mg/kg,速效磷12.8 mg/kg,0.5 mol/L HCl可提取态Fe(Ⅱ+Ⅲ)1.57 g/kg.新鲜土样密封保存于冰箱中,每次制备土壤悬液之前,取出新鲜土在28℃恒温培养9 d以恢复微生物活性,然后以水土比2:1的比例将土壤置于振荡瓶中振荡30 min,迅速用布氏漏斗抽滤,收集滤液作为微生物接种液备用.

1.3 供试腐殖酸的提取和配制

收集山西大同风化煤、河南巩县褐煤、云南昆明滇池底泥,采用NaOH提取和酸沉淀并经电渗析分离纯化的方法获得腐殖酸样品^[7].供试腐殖酸样品的基本化学性状见表1.

使用时,将腐殖酸样品溶解于30 mmol/L的

表1 供试腐殖酸的基本化学性状
Table 1 Basic chemical properties of humic acids tested

腐殖酸来源	C/g·kg ⁻¹	N/g·kg ⁻¹	E4	E4/E6
山西大同风化煤(HAs)	506.7	52.4	2.62	2.91
河南巩县褐煤(HAh)	508.2	39.4	2.44	4.44
云南昆明滇池底泥(HAk)	451.2	40.3	1.38	2.97

NaHCO₃ 溶液中,高压灭菌.

1.4 培育试验

称取3.000 0 g干土若干份,分别置于体积为15 mL的小玻璃瓶中.设置去离子水(对照,CK)、添加山西大同风化煤腐殖酸和/或葡萄糖(HAs、G、HAs+G)、葡萄糖加不同浓度腐殖酸(G+2.00 HAs、G+0.20 HAs、G+0.02 HAs)、分别都添加葡萄糖和大同风化煤、巩县褐煤、昆明滇池底泥腐殖酸(G+HAs、G+HAh、G+HAk)等处理,并添加1 mL微生物接种液,按液土质量比1:1补加去离子水,每处理视取样次数设若干重复.HAh和HAk的培养浓度均为2.00 g/kg,HAs的培养浓度视各处理要求分别为2.00、0.20和0.02 g/kg,葡萄糖的培养浓度为2.891 6 g/kg(其含碳量与2.00 g/kg HAs的含碳量相等).每个小

瓶充氮气5 min除去瓶内氧气,迅速盖上胶塞,28℃恒温培养.定期采样测定悬液中Fe(Ⅱ)和总铁浓度.

1.5 测定方法

在确定的取样期每处理取出3个重复,将土壤悬液充分摇匀,用移液枪吸取0.5 mL土壤悬液,置于含4.5 mL浸提液(0.5 mol·L⁻¹ HCl)的带盖聚乙烯管中(含浸提液的带盖聚乙烯管分别在加样前后称重)摇匀,恒温28℃条件下浸提24 h后,用注射器吸取浸提液过孔径为0.22 μm的滤膜,收集滤液,采用邻菲罗啉比色法测定0.5 mol·L⁻¹ HCl可提取态Fe(Ⅱ)和总铁含量^[8,9].

腐殖酸碳测定采用费尔恩法^[10],腐殖酸氮测定采用半微量开氏法^[7],腐殖酸E4/E6比值的测定按

照 Kononova^[11]的方法进行,腐殖酸的红外光谱测定采用 NEXUS670 气相色谱-富里叶变换红外光谱联用仪(美国),湿度 < 70%、室温 25℃ 条件下进行。

本研究实验数据运用 SPSS12.0 for Windows 软件进行 One-Way ANOVA 分析。

2 结果与分析

2.1 供试腐殖酸的红外吸收光谱(IR)

腐殖酸是一类非常复杂的大分子物质,其溶液的 E4/E6 比值可用来指示腐殖酸的腐殖化、团聚化程度和分子量大小,根据 E4/E6 比值推测山西褐煤和云南滇池底泥腐殖酸的腐殖化程度较高,分子结构比河南褐煤腐殖酸相对复杂,其官能团种类和含量可能相对较多(表 2)。有些研究者选择 E4 值表征腐殖物质的结构特征^[11~13],根据 E4 值与醌基(—O)的含量呈显著正相关的结果判断 3 种腐殖酸的醌基含量依次为:山西大同风化煤腐殖酸 > 河南巩县褐煤腐殖酸 > 云南昆明滇池底泥腐殖酸,醌基是腐殖酸中作为铁异化还原过程电子桥的主要官能团^[14],醌基含量越高越有利于促进铁异化还原过程。比较而言,山西大同风化煤腐殖酸的 E4 值较高,结构较复杂。

腐殖质(HA)中的官能团还可以通过红外光谱(IR)进行定性分析。HA 的 IR 图谱中会有几个明显的特征峰,其各区域特征吸收峰及归属见表 2^[15,16]。

表 2 腐殖酸的红外特征吸收峰及其归属	
Table 2 Assignment of wave numbers to structural groups	
波数范围/cm ⁻¹	官能团
3 430	氢键结合的—OH
2 900 ~ 2 930	脂族 C—H 的伸缩
1 720	羧基和羰基的 C=O 伸缩
1 620	芳香性 C=C, 氢键结合的醌基及羧基离子
1 400 ~ 1 450	O—H 变形、CH ₃ 弯曲、羧基离子的不对称伸缩和酚羟基 C—O 键的伸缩
1 250	羧基的—C—O—伸缩和 O—H 变形, 酯基—C—O—的伸缩
1 100 ~ 1 020	多糖或类似多糖物质的 C—O 伸缩

不同来源腐殖酸的特征吸收峰位置和强度有差异。图 1 表明,从山西大同风化煤、河南鹤岗褐煤中提取腐殖酸(HAs、HAh)的 IR 图谱相似,而从云南昆明滇池底泥中提取腐殖酸(HAk)的 IR 图谱则有明显不同。HAK 在 2 927 cm⁻¹ 处的吸收峰,其吸收强度高于 HAs 和 HAh 分别在 3 045 cm⁻¹ 和 3 050 cm⁻¹ 处的吸收峰,说明 HAK 的脂肪碳含量相对较高;HAK

在 1 716 cm⁻¹ 和 1 627 cm⁻¹ 处的吸收峰,其吸收强度则远远弱于 HAs 和 HAh 分别在 1 709、1 593 cm⁻¹ 和 1 712、1 600 cm⁻¹ 处的吸收峰,这表明 HAs 和 HAh 的芳香化程度相对较高,其羧基、羰基和醌基含量也高于 HAK。

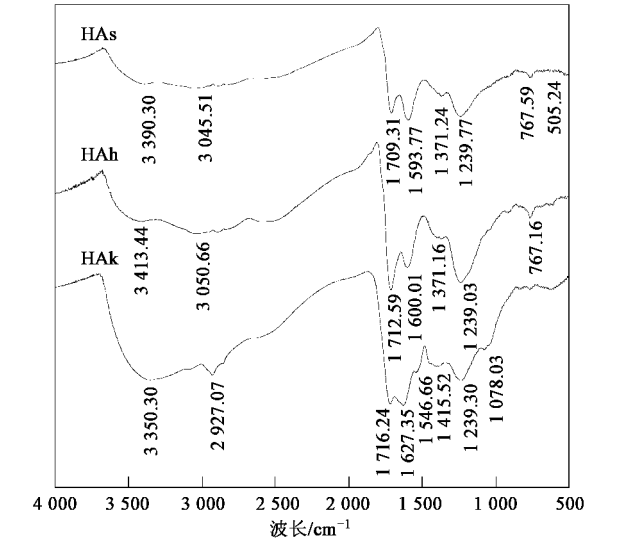


图 1 腐殖酸的红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra of humic acids

2.2 腐殖酸和葡萄糖对红壤中铁异化还原的影响

通过添加 2.00 g/kg 山西大同风化煤腐殖酸和/或 2.891 6 g/kg 葡萄糖(其含碳量与 2.00 g/kg HAs 的含碳量相等)进行培养,研究腐殖酸和葡萄糖对红壤中铁异化还原的影响。结果表明(图 2),淹水厌氧条件下,15 d 培养期内对照处理(CK)和仅添加腐殖酸的处理(HAs)0.5 mol/L HCl 可提取态 Fe(Ⅱ)和总铁[Fe(Ⅱ+Ⅲ)]的浓度均没有发生变化。仅添加葡萄糖的处理(G),培养起始没有立刻发生铁的还原,经过 3 d 培养其 Fe(Ⅱ)的含量迅速增加;培养至 6 d,Fe(Ⅱ)和总铁浓度达到 1.63 和 2.57 g/kg,分别是培养前的 17 和 2.9 倍;至 12 d Fe(Ⅱ)和总铁浓度达到最高为 2.53 和 3.33 g/kg,是培养前的 25 和 3.6 倍,其后趋于稳定。同时添加葡萄糖和腐殖酸的处理(HAs + G),培养起始发生铁的还原,3 d 内,其 Fe(Ⅱ)和总铁浓度均高于其他处理,但 3 d 后其 Fe(Ⅱ)和总铁浓度却低于仅添加葡萄糖(G)处理。HAs + G 处理中 Fe(Ⅱ)及总铁浓度随培养时间延长其增加幅度较小,第 6 d 时 Fe(Ⅱ)和总铁浓度分别为 0.62 和 1.50 g/kg,是培养前的 7 和 1.6 倍左右,而其增幅却仅为 G 处理的 35% 和 38%,其后趋于稳定。

由以上结果推测:①供试土壤的有机质含量低,

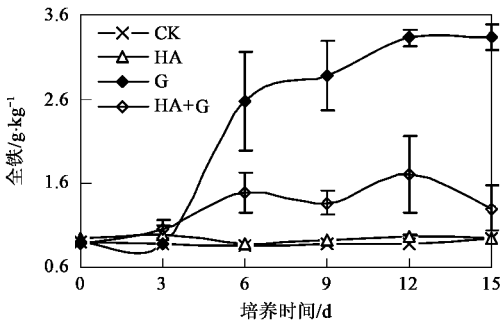
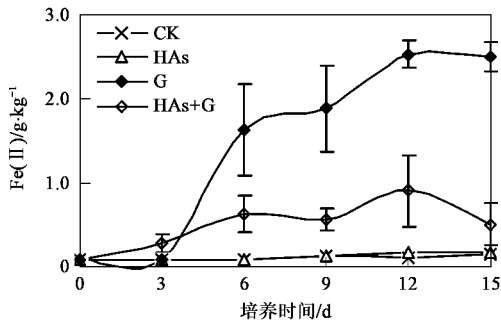


图 2 添加葡萄糖(G)和腐殖酸(HAs)对红壤中铁异化还原的影响

Fig.2 Effects of glucose and humic acid additions on dissimilatory iron reduction in red soil

不添加外源碳源则微生物不能进行铁的还原作用；而仅添加腐殖酸，微生物对铁的还原也不明显，表明腐殖酸不能被微生物降解以获得能源；②培养 3 d 内 HAs + G 处理的 Fe(II)和总铁浓度显著高于其他处理，表明在添加葡萄糖作为碳源的情况下，腐殖酸可以发挥电子传递的作用，促进微生物对铁的还原；③HAs + G 处理培养 3 d 后，Fe(II)和总铁浓度增加幅度较小，甚至远低于 G 处理。可能的原因是，随着培养过程中葡萄糖降解产生有机酸使 pH 不断降低以及 Fe(II)的产生使离子浓度增加，导致腐殖酸絮凝沉淀，更甚者由于红壤中的针铁矿和赤铁矿呈胶膜质包被在土壤颗粒表面，对腐殖酸产生强烈的吸附造成其构象发生变化而扭曲凝聚形成膜^[17]，由此，培养后期红壤粘粒表面的腐殖酸膜可能约束了其发挥电子传递功能的官能团(醌基等)，并阻碍了微生物和氧化铁矿物之间的直接接触作用。可见，虽然采用纯溶液培养进行的研究均表明腐殖酸作为氧化铁和微生物之间的电子传递体能够促进铁的异化还原过程^[5,6,18]，但腐殖酸在红壤铁的异化还原过程中传递电子的作用可能还受到吸附、络合以及絮凝沉淀等交互反应的影响，其表现的方式和程度十分复杂。然而，腐殖酸在红壤铁异化还原过程中作为电子传递体的作用应当是确定存在的。土壤腐殖酸是土壤的重要组成部分，腐殖酸在铁异化还原过程中的电子传递作用意味着土壤腐殖酸可能在氧化铁矿物的分解、铁锰淋溶淀积、潜育化作用等水稻土的形成发育过程中发挥着重要的作用。

2.3 不同浓度腐殖酸对红壤中铁异化还原作用的影响

在有葡萄糖存在的情况下，通过添加不同浓度的腐殖酸研究浓度的变化对红壤中铁异化还原的影响。结果表明(图 3)，添加 2.00 g/kg HAs(G + 2.00 HAs)的处理培养初始发生铁的还原，而 G、G + 0.20

HAs 和 G + 0.02 HAs 处理在培养 3 d 内 Fe(II)和总铁浓度均未发生变化，说明 2.00 g/kg 的浓度水平下，培养前期 HAs 确实发挥了电子传递作用。3 d 后 G、G + 0.20 HAs 和 G + 0.02 HAs 处理中的 Fe(II)和总铁浓度迅速增加，并在第 6 d 时接近最高水平并趋于稳定；而 G + 2.00 HAs 处理中 Fe(II)和总铁浓度的增加幅度较小，并显著低于其它 3 个处理。统计分析表明，培养期内 G、G + 0.20 HAs 和 G + 0.02 HAs 处理间的 Fe(II)和总铁浓度无显著差异($p > 0.05$)，并在培养后期都显著高于 G + 2.00 HAs 处理。培养至 15 d 时 G、G + 0.20 HAs 和 G + 0.02 HAs 处理的 Fe(II)浓度分别为 2.33、2.54 和 2.27 g/kg，比 G + 2.00 HAs 处理(0.77 g/kg)高出约 2 倍。

实验结果表明，腐殖酸的添加浓度不同对红壤中铁的异化还原过程的影响有差异。2.00 g/kg HAs 在培养前期促进而培养后期抑制铁的异化还原，而 0.20 或 0.02 g/kg HAs 的作用却很微弱几乎没有影响。其原因可能是培养后期，高浓度腐殖酸由于絮凝沉淀及被土壤粘粒吸附形成膜，其发挥电子传递作用的官能团(醌基等)受到了约束，且阻碍了微生物与氧化铁矿物之间的接触，因此反而抑制了铁的异化还原；而添加浓度较低时，腐殖酸的电子传递和沉淀吸附作用都比较微弱，对铁异化还原的作用不明显。淹水厌氧条件下，到底何种浓度腐殖酸对促进红壤中铁异化还原过程的综合作用最明显，还需要进行更深入的研究才能得以确定。

2.4 不同来源的腐殖酸对红壤中铁异化还原的影响

腐殖酸是一类组成和结构复杂的天然高分子聚合物。腐殖酸在土壤中的功能与其组成性质及其受土壤的吸附状态密切相关。不同来源的腐殖酸在红壤中对铁的异化还原过程的影响有区别。结果表明(图 4)，培养前 3 d 添加了腐殖酸的处理(G

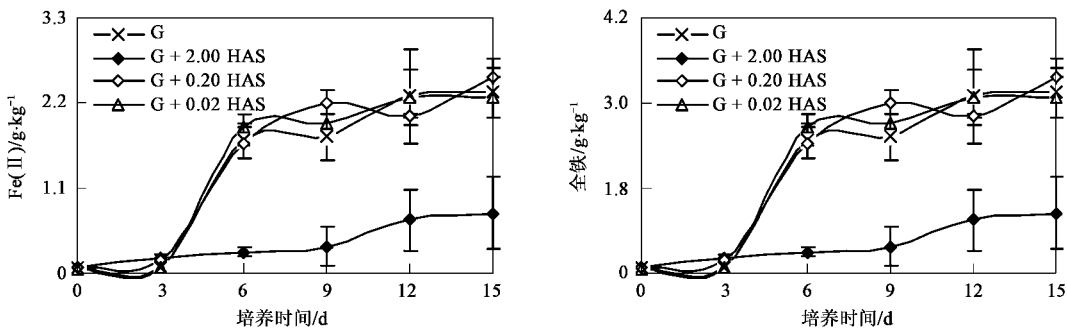


图 3 不同浓度腐殖酸对红壤中铁异化还原的影响

Fig.3 Effects of humic acid concentrations on dissimilatory iron reduction in red soil

+ HAs、G + HAh 和 G + HAK)均发生了铁的还原,而未添加腐殖酸的处理(G)中 Fe(II)浓度变化不明显.培养至 3 d,G 处理的 Fe(II)含量仅为 0.08 g/kg 左右,而 G + HAs、G + HAh 和 G + HAK 处理中 Fe(II)浓度分别达到了 0.20、0.65 和 1.17 g/kg 土壤 ($p < 0.05$),说明培养前期 3 种腐殖酸对铁的异化还原过程均有促进作用.而随着培养时间的延长,G 处理中 Fe(II)浓度迅速增加,并高出 G + HAs 和 G +

HAh 处理.7 d 后,G 处理的 Fe(II)浓度达到 2.01 g/kg,G + HAs 和 G + HAh 处理中仅为 0.29 和 0.50 g/kg 是 G 处理的 14% 和 25% 左右,而 G + HAK 处理中 Fe(II)浓度为 2.11 g/kg 稍高于 G 处理.第 16 d 时,G 处理中 Fe(II)浓度达到 3.03 g/kg 是 G + HAs 和 G + HAh 处理(0.47 和 0.74 g/kg)的 6.4 和 4 倍左右,此时 G + HAK 中 Fe(II)浓度为 3.21 g/kg 依然高于 G 处理.

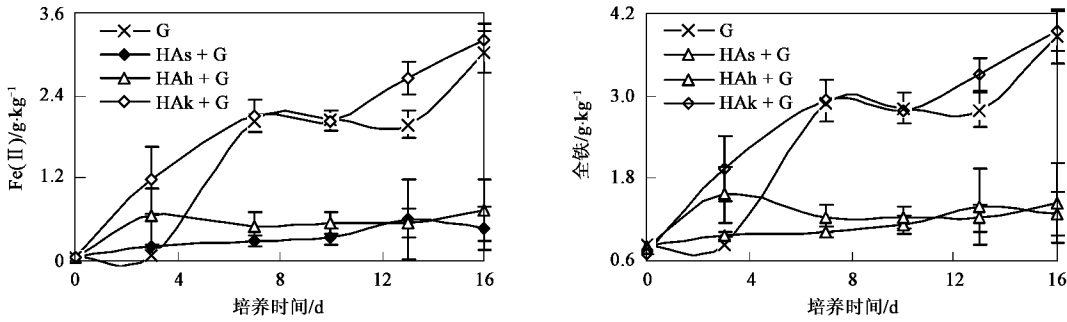


图 4 不同来源腐殖酸对红壤中铁异化还原的影响

Fig.4 Effects of different humic acids on dissimilatory iron reduction in red soil

结果表明,淹水厌氧培养条件下,2.00 g/kg 添加量,提取于山西大同风化煤(HAs)和河南鹤壁褐煤(HAh)的腐殖酸培养前期促进而后期减弱红壤中铁的异化铁还原过程,提取于云南昆明滇池底泥的腐殖酸(HAK)则始终促进铁的异化还原过程.土壤矿物对腐殖酸的吸附与腐殖酸的性质密切相关.疏水力是高岭石对腐殖酸的主要吸附力,腐殖酸的芳香化程度越高、极性越小,矿物表面对腐殖酸的亲和力则越大^[19~21].Blacke 等^[22]指出腐殖酸中芳香族含量越高,土壤粘粒表面吸附的腐殖酸则越多.供试的 3 种腐殖酸的红外光谱图显示,HAh 和 HAK 的芳香化程度较高,而 HAK 相对较低,推测 3 种腐殖酸沉淀并

吸附于红壤粘粒表面后形成的膜中,HAs 层最厚,HAh 层与其接近,而 HAK 层最薄.培养后期,腐殖酸膜对具有电子传递作用的官能团的约束及对微生物与氧化铁矿物之间相互接触的阻碍作用,使 HAs 或 HAh 反而减弱了铁的异化还原.而 HAK 的芳香化程度较低,土壤矿物表面对 HAK 的吸附作用小,HAK 上官能团的自由度较高,其电子传递作用可能依然占主导地位,因此,HAK 始终促进铁的异化还原.比较而言,供试的 3 种腐殖酸中,制备于湖泊底泥的腐殖酸对铁异化还原过程的促进作用最大,底泥腐殖酸的这种作用在水体中可能会通过促进氧化铁的还原加速 Fe-P 的释放从而影响水体的富营养化过程^[23,24].

3 结论

(1)淹水厌氧条件下,红壤因有机质含量低而不能发生 $\text{Fe}(\text{III})$ 的异化还原.腐殖酸不能作为微生物的电子供体,单独添加情况下对红壤中铁的异化还原过程没有促进作用.添加葡萄糖使红壤中 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度增加为培养前的 25 倍左右.同时添加腐殖酸和葡萄糖则培养前期促进后期抑制铁的异化还原,原因可能是葡萄糖被降解产生有机酸以及悬液中离子强度的增加使腐殖酸絮凝沉淀并被吸附于红壤粘粒的特性,约束了腐殖酸上官能团的电子传递作用并阻碍了微生物和氧化铁矿物的接触.

(2)不同浓度的腐殖酸对红壤中铁的异化还原过程的影响存在差异.酸性条件下腐殖酸絮凝沉淀并被吸附于红壤粘粒表面,使 2.00 g/kg 添加水平的腐殖酸在培养前期促进而后期减弱铁的异化还原.添加量为 0.20、0.02 g/kg 时,腐殖酸的吸附沉淀和电子传递作用都较小,对红壤中铁的异化还原过程几乎没有影响.

(3)腐殖酸对铁的异化还原过程的影响与腐殖酸的组成性质及环境状况密切相关.添加浓度为 2.00 g/kg 的提取于山西大同风化煤(HAs)、河南巩县褐煤(HAh)和云南昆明滇池底泥(HAk)的腐殖酸在培养前期都有促进铁的异化还原的作用;培养后期,HAk 依然促进而 HAs 和 HAh 反而减弱了红壤中铁的异化还原过程.原因可能是 HAs 和 HAh 的芳香化程度较高,腐殖酸芳香化程度越高,土壤粘粒对其吸附性越大,形成膜越厚,对官能团的约束和对微生物与氧化铁矿物发生接触的阻碍作用就越大.腐殖酸和红壤的性质都极为复杂,两者之间复杂的交互作用对异化铁还原过程的影响还有待进一步研究.

参考文献:

[1] 何群,陈家坊,许祖诒.土壤中氧化铁的转化及其对土壤结构的影响[J].土壤学报,1981,18(4):326-334.

[2] 蔡妙珍,邢承华.土壤氧化铁的活化与环境意义[J].浙江师范大学学报,2004,27(3):279-282.

[3] 陈家坊,何群,邵宗臣.土壤中氧化铁的活化过程的探讨[J].土壤学报,1983,20(4):387-393.

[4] Roden E E. Geochemical and microbiological controls on dissimilatory iron reduction[J]. Geoscience, 2006, 338: 456-467.

[5] 曲东, Sylvia Schnell. 纯培养条件下不同氧化铁的微生物还原能力[J].微生物学报,2001,41(6):745-749.

[6] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382: 445-448.

[7] 文启孝.土壤有机质研究方法[M].北京:农业出版社,1984. 112-124.

[8] Michael J. Microbial dissimilatory iron(III) reduction: studies on the mechanism and on processes of environmental relevance[J]. Erstellt, 2005, 19(9):1-87.

[9] Lovley D R, Fraga J L, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction[J]. Acta Hydrochim Hydrobiol, 1998, 26: 152-157.

[10] 杜丽娟,文启孝,张晓华.应用费尔法测定氯化钠盐土或底土中的有机碳[J].土壤,1982,14(4):149-151.

[11] Kononova M M. Soil organic matter[M]. Pergamon Oxford Press, 1966. 544-548.

[12] 彭福泉,高坤林,车玉萍.我国几种土壤中腐殖质性质的研究[J].土壤学报,1985,22: 64-73.

[13] Chen Y, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratio[J]. Soil Sci Soc Am J, 1977, 41: 352-358.

[14] Kappler A, Benz M, Schink B, et al. Electron shuttling via humic acids in microbial iron(III) reduction in a freshwater sediment[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, 47: 85-92.

[15] Swift R S. Methods of soil analysis: part 3. Chemical methods[M]. Madison, WI: SSSA, 1996. 1018-1020.

[16] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Humic substances formed during the composting of organic matter[J]. Soil Sci Soc Am J, 1993, 54: 1316-1323.

[17] Feng X J, Simpson A J, Simpson M J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36: 1553-1566.

[18] 徐丽娜,李忠佩,车玉萍.溶液培养条件下腐殖酸对铁异化还原的影响[J].土壤,2008,40(5):792-796.

[19] Anne L G, Jens C S. Adsorption of glucosinolates to metal oxides, clay minerals and humic acid[J]. Applied Clay Science, 2007, 35: 212-217.

[20] Salman M, El-Eswed B, Khalili F. Adsorption of humic acid on bentonite[J]. Applied Clay Science, 2007, 38(1-2): 51-56.

[21] Wang K J, Xing B S. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals[J]. Minerals Environmental Quality, 2005, 34: 342-349.

[22] Blacke G U, Kulikova N A, Hesse S, et al. Adsorption of Humic Substances onto Kaolin Clay Related to Their Structural Features[J]. Soil Sci Soc Am J, 2002, 66: 1805-1812.

[23] 孙宁波,王宇庭,孙春光,等.黄河三角洲水库底泥中氮、磷特征及其与水体磷富营养化关系[J].青岛农业大学学报(自然科学版),2007,24(4): 274-278.

[24] 袁东海,高士祥,景丽洁,等.几种粘土矿物和粘土对溶液中磷的吸附效果[J].农村生态环境,2004,20(4):1-5.