

异化铁还原对水稻土 CH_4 , CO_2 及 N_2O 形成的抑制*

曲 东, 孙丽蓉, 李 松

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 采用厌氧泥浆恒温培养实验, 测定了 4 种不同水稻土及添加外源氧化铁后土壤中 CH_4 , N_2O 和 CO_2 分压及 Fe(II) 浓度的变化, 探讨了影响温室气体产生的土壤化学及生物学因素。结果表明: 不同土壤中甲烷产生量有很大差异, 其产甲烷能力的顺序表现为四川水稻土 > 江西水稻土 > 吉林水稻土 > 广东水稻土, 添加氧化铁可显著抑制土壤中甲烷的形成。培养过程中不同土壤产生的 CO_2 浓度相近, 变化趋势也基本相同, 添加氧化铁后均可导致 CO_2 浓度显著降低。广东水稻土中 N_2O 气体分压显著大于其他土壤, 并且释放高峰期持续时间长, 不同水稻土 N_2O 产生能力的顺序为广东水稻土 > 四川水稻土 > 江西水稻土 > 吉林水稻土。添加 Fe(OH)_3 后, 江西、四川和吉林水稻土中 N_2O 气体分压明显降低, 而广东水稻土表现为释放高峰期推后。吉林、四川和江西水稻土中铁还原比较迅速, 而广东水稻土中铁还原有明显滞后现象。添加乙酸盐和 H_2 对广东水稻土中甲烷生成有明显的促进作用, 证实了乙酸盐及 H_2 浓度是限制广东水稻土甲烷生成的重要条件, 添加氧化铁可有效抑制外源乙酸盐及 H_2 的产甲烷过程。

[关键词] 水稻土; 铁还原; 温室气体

[中图分类号] S158.3 **[文献标识码]** A

[文章编号] 1671-9387(2005)08-0111-06

随着土壤 Eh 值逐渐下降, 取代氧作为电子受体的反应是硝酸盐、 Mn(IV) 、 Fe(III) 和 SO_4^{2-} 的还原以及 CH_4 的形成。 NO_3^- 可在 +400 mV 左右还原为 NO_2^- , SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 约在 +200 ~ -100 mV 时被还原, 而受产甲烷菌作用开始大量释放甲烷的 Eh 值低于 -150 mV。这些化学和生物学反应表明, 当土壤中存在 NO_3^- , SO_4^{2-} , Mn(IV) 和 Fe(III) 时, 其 Eh 值将维持一个较高的数值, 阻止有机碳进一步还原为甲烷的微生物过程发生。因此, NO_3^- , SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 对厌氧电子传递过程具有重要影响。尽管针对水稻土中碳、氮、硫和铁的土壤化学循环已有许多研究报道^[1-3], 但侧重于铁还原与土壤温室气体形成过程关系的研究并不多见。鉴于铁在土壤中具有很高的丰度, 所以水稻土中铁循环与碳、氮、硫循环一样, 在土壤生态中具有重要作用。过去由于研究方法的限制, 人们无法区分土壤中不同铁矿物及其各自的还原特征, 更难以估计铁还原对土壤生物化学过程的影响程度。针对这一现实问题, Achnich 等^[4] 首先采用添加 Fe(OH)_3 研究了厌氧培养的水稻土

中电子的传递作用, 随后 Jaeckel 等^[5]、曲东等^[6,7] 报道了 Fe(OH)_3 对厌氧水稻土中 CH_4 形成的抑制效应。Conrad 等^[8,9] 认为, 这种抑制作用是由于 Fe(III) 在还原过程中竞争消耗了土壤中的 H_2 及乙酸盐等产甲烷基质。本研究采用厌氧泥浆恒温培养实验, 研究了我国 4 种不同水稻土及添加外源氧化铁对土壤中 CH_4 , N_2O 和 CO_2 分压及 Fe(II) 浓度的影响, 这对进一步明确温室气体的形成机理, 正确估计我国水稻田温室气体排放量具有重要的理论和实践意义。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

供试水稻土分别采集于吉林市丰满区前二道乡河东村(用 JL 表示)、四川省邛崃市迴龙镇柏杨村(用 SC 表示)、江西省安福县竹江乡店上村(用 JX 表示)及广东省雷州半岛(用 GD 表示)。土样风干后, 研磨过 1 mm 筛, 用以进行培养试验和理化性状分析。土样理化性状见文献^[10]。

* [收稿日期] 2004-11-28

[基金项目] 国家自然科学基金项目(40271067); 教育部博士点基金项目(20020712009)

[作者简介] 曲 东(1960-), 男, 河南陕县人, 教授, 博士, 主要从事土壤环境化学研究。

1.2 试验方案及测定方法

添加氧化铁对温室气体释放的影响试验采用厌氧泥浆恒温培养法。培养器皿采用 60 mL 培养瓶, 试验设置对照和添加氧化铁 2 个处理。分别称取不同水稻土样品 5 000 g, 按 1:1 的液土比分别加入 5 mL 抽气除 O₂ 后的去离子水(对照)及人工合成的无定形氧化铁(Fe(OH)₃)悬液, 通入 N₂ 除去培养瓶中 O₂ 后, 密封, 在 25 ℃ 恒温室中避光培养, 用气相色谱法测定不同培养时间产生的 CH₄, CO₂ 和 N₂O 气体的分压。测定气体分压时, 将培养瓶中的泥浆摇匀后, 用具密封的气体采样器直接采集培养瓶中的气体。N₂O 测定采用 ECD 检测器, CO₂ 和 CH₄ 测定采用 FID 检测器^[11]。所有处理均重复 3 份。土壤中铁还原试验采用体积为 9 mL 的培养瓶, 分别称取不同水稻土样品 3 000 g, 按 1:1 的液土比分别加入去离子水及 Fe(OH)₃ 悬液, 通入 N₂ 除去培养瓶中 O₂ 后, 密封, 25 ℃ 恒温室中避光培养。每种土壤分别按采样次数设置 15 个重复, 每次取出 1 瓶, 测定不同培养时间下土壤泥浆中 Fe(II) 浓度。采样及测定方法同文献^[10]。试验中氧化铁加入量为 14.78 mg/g 土。按 1:1 土水比浸提 1 h, 土壤悬液于 15 000 r/min 离心 5 min, 过 0.2 μm 滤膜后, 用

HPLC 法测定滤液中的不同脂肪酸、硝酸盐及硫酸盐浓度^[11-14]。铁氧化物制备参照 Schwertman 等^[15]介绍的合成方法。土壤中细菌总数测定采用 DAPI 荧光染色法^[16]。

2 结果与分析

2.1 氧化铁对水稻土中甲烷形成的影响

4 种不同水稻土厌氧培养过程中 CH₄ 分压的变化见图 1。由图 1 可见, 不同水稻土中甲烷产生量有很大差异, 其产甲烷能力的顺序表现为四川水稻土> 江西水稻土> 吉林水稻土> 广东水稻土。四川和江西水稻土的甲烷分压在 7 d 后迅速增加, 至 65 d 时分别达到 4 168 和 3 251 Pa, 而此时吉林和广东水稻土仅为 364 和 164 Pa。吉林水稻土中甲烷分压明显增大的时间在厌氧培养 50 d 以后, 广东水稻土仅在 29 d 后有微弱的增加, 总体上这 2 种土壤表现出产甲烷显著滞后的现象。添加氧化铁可显著抑制土壤中甲烷形成。在四川和江西水稻土中, 添加 Fe(OH)₃ 后甲烷分压维持在 300 Pa 左右的低产生量, 对甲烷产生量较低的吉林和广东水稻土也有明显的抑制效应。

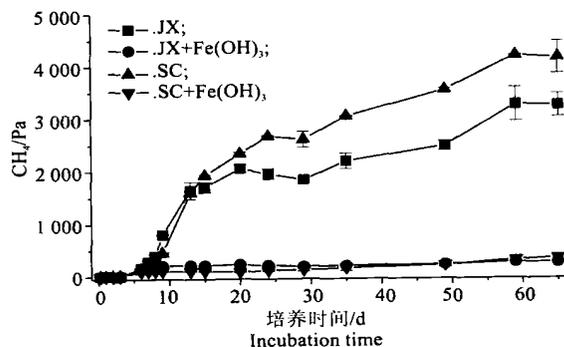
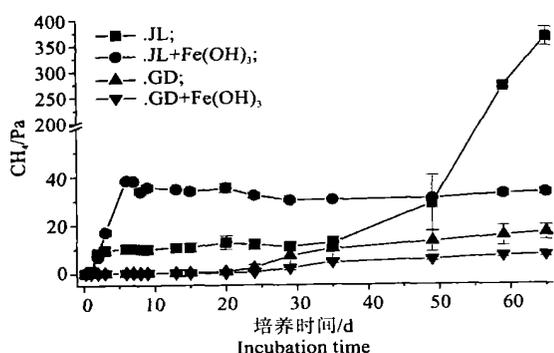


图 1 厌氧培养过程中不同土壤及添加氧化铁后 CH₄ 分压的变化

Fig 1 Changes of CH₄ partial pressure after adding Iron oxide to different paddies under anaerobic incubation

2.2 氧化铁对水稻土中 CO₂ 形成的影响

土壤中 CO₂ 浓度可反映微生物的代谢能力。不同处理水稻土中 CO₂ 产生量的变化见图 2。由图 2 可见, 培养过程中不同土壤产生的 CO₂ 浓度相近, 但产生速率有所不同。添加氧化铁后均可导致 CO₂ 浓度显著降低。四川水稻土在厌氧培养 5 d 后 CO₂ 产量可达到稳定, 较对照降低 50% 左右; 吉林和江西水稻土释放的 CO₂ 浓度也较对照降低 30% 左右,

并且添加氧化铁后对 CO₂ 释放速率有较大影响, 江西水稻土 CO₂ 释放具有明显的滞后现象; 对于广东水稻土, 仅在培养 15 d 后较对照有一定程度的降低, 其降低量显著低于其他 3 种土壤。添加氧化铁引起 CO₂ 浓度降低的原因与形成 FeCO₃ 有关, 当铁还原量大时, 有利于菱铁矿的形成。广东水稻土 CO₂ 释放量变化较小, 这主要与受铁还原量制约有关。另外, 对于石灰性土壤来说可促进 CO₂ 的固定。

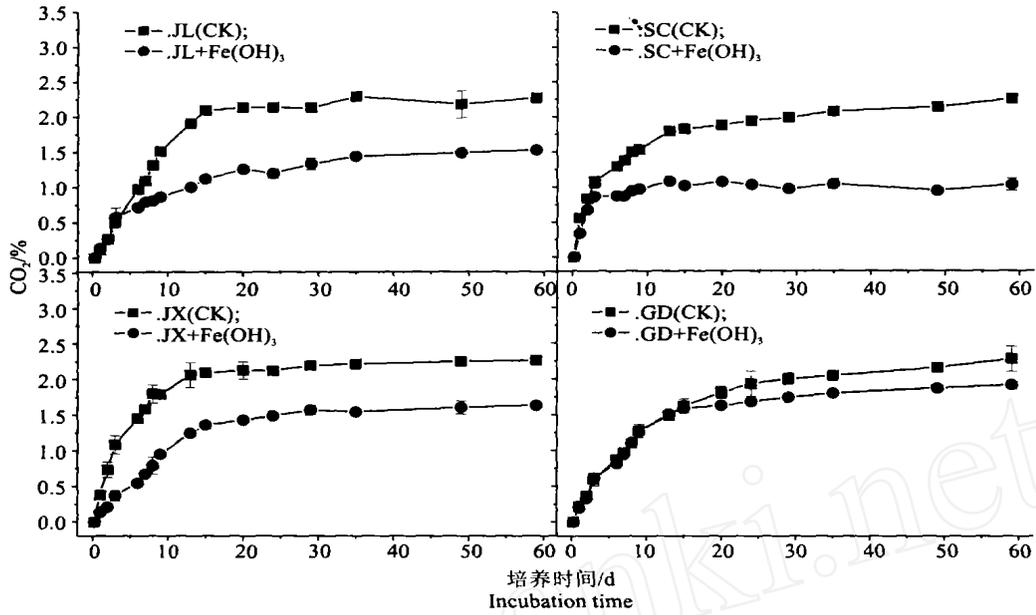


图 2 厌氧培养过程中不同土壤及添加氧化铁后 CO₂ 浓度的变化

Fig. 2 Changes of CO₂ concentration after adding Iron oxide to different paddies under anaerobic incubation

2.3 氧化铁对水稻土 N₂O 形成的影响

在厌氧培养初期, NO₃⁻ 将迅速还原而产生部分 N₂O 气体。N₂O 释放量一般与土壤中 NO₃⁻ 含量有

一定的相关关系。厌氧培养过程中不同土壤及添加氧化铁后 N₂O 分压的变化结果见图 3。

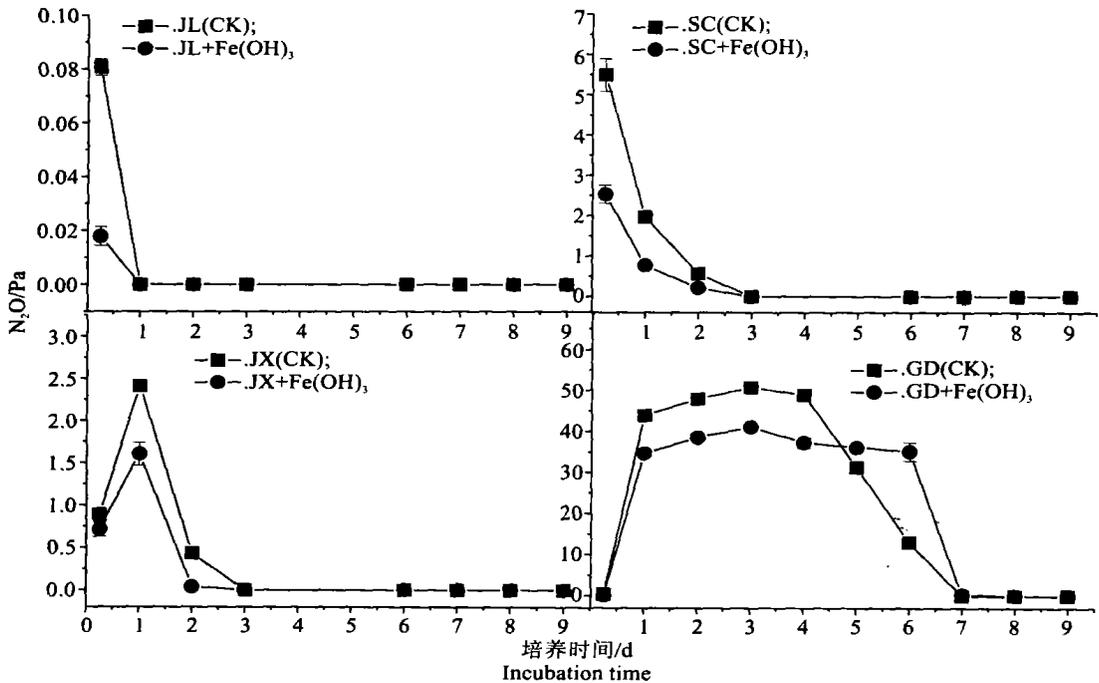


图 3 厌氧培养过程中不同土壤及添加氧化铁后 N₂O 分压的变化

Fig. 3 Changes of N₂O concentration after adding Iron oxide to different paddies under anaerobic incubation

由图 3 可以看出, 广东水稻土释放的 N₂O 分压 显著大于其他土壤, 并且释放高峰期持续时间长。不

同水稻土 N_2O 产生能力的顺序为广东水稻土 > 四川水稻土 > 江西水稻土 > 吉林水稻土。随着厌氧培养时间延长, 还原程度增加, N_2O 将进一步还原为 N_2 , 导致 N_2O 消失。吉林、江西、四川和广东 4 种土样中 N_2O 的消失时间分别在培养后第 1, 3, 3 和 7 天。添加 $Fe(OH)_3$ 后, 江西、四川和吉林水稻土释放的 N_2O 分压明显降低, 广东水稻土则同时表现为峰值滞后, 其原因可能与氧化铁对 NO_3^- 的吸附有关。

2.4 不同土壤及添加氧化铁后 $Fe(II)$ 浓度的变化

不同土壤中铁还原特征见图 4。由图 4 可见, 吉林、四川和江西水稻土中铁还原比较迅速, 而广东水稻土中铁还原有明显的滞后。由 $Fe(II)$ 的稳定浓度比较可以看出, 吉林水稻土 > 四川和广东水稻土 >

江西水稻土。比较土壤中不同形态铁含量发现, 吉林水稻土中全铁、无定形氧化铁及游离氧化铁的数量均较高, 而江西水稻土中这些 Fe 形态均最低。尽管广东水稻土中铁含量很高, 但由于气候因素导致的晶体化程度大(砖红壤, 以赤铁矿形式的氧化铁为主), 而使其还原比较困难^[16], 所以铁还原量并非很大。除吉林水稻土外, 其他土壤添加的氧化铁在土壤中能较好的被还原, 添加氧化铁可导致吉林水稻土中铁还原滞后。与吉林水稻土中产甲烷过程比较, 对照在 50 d 以前铁还原不断增加, 其产甲烷量较低, 其后铁还原达到稳定值, 产甲烷量开始迅速增加; 添加氧化铁处理的铁还原低于对照时, 其甲烷形成量则较对照有所增大。

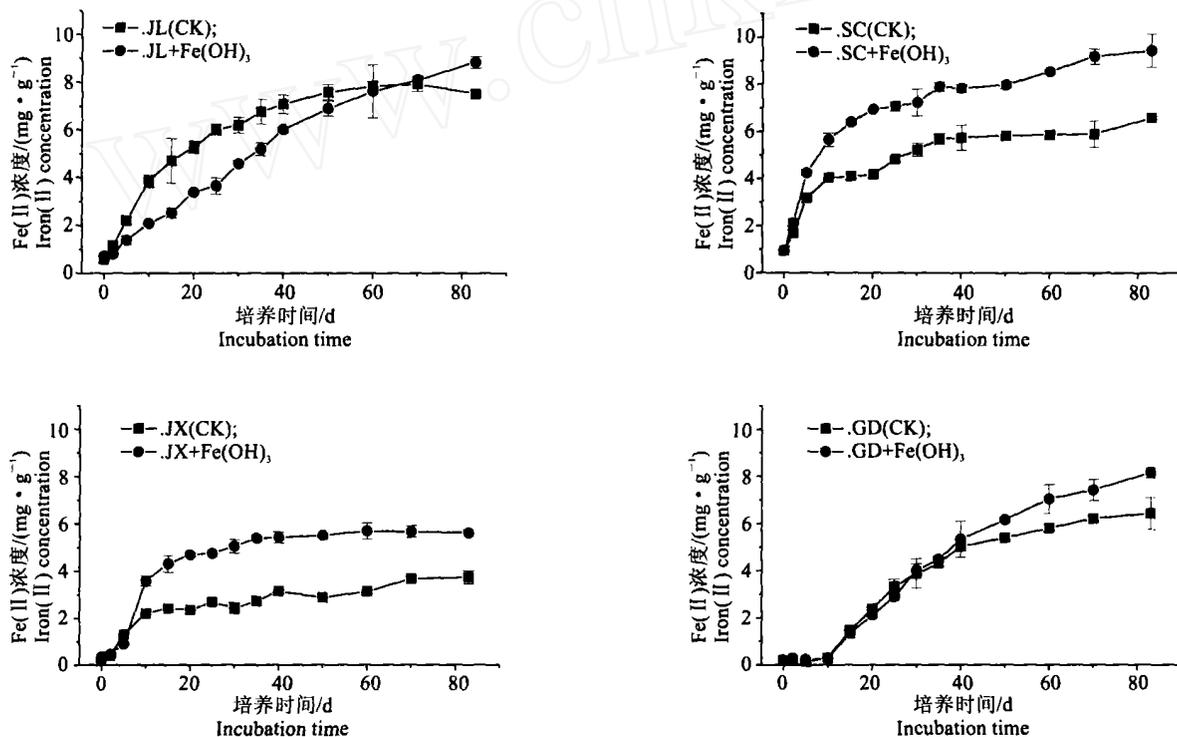


图 4 厌氧培养过程中不同土壤及添加氧化铁后 $Fe(II)$ 浓度的变化

Fig. 4 Changes of $Fe(II)$ concentration after adding Iron oxide to different paddies under anaerobic incubation

3 讨论

土壤有机质、微生物数量与活性 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和易还原 $Fe(III)$ 含量等与甲烷产生有着密切的关系。从甲烷生成过程来看, 有机质厌氧发酵产生的乙酸及 H_2 可作为产甲烷菌底物, 其数量大小对甲烷形成具有重要作用^[8]。从不同土壤中脂肪酸含量(图 5)可见, 四川水稻土中乙酸盐含量很高, 广东水稻土中乙酸盐含量低。其中四川水稻土中甲烷生成量相

比较大, 广东水稻土中甲烷生成量较小。针对广东土壤有机质含量低的特点, 设置了添加乙酸盐和 H_2 的试验处理, 结果见图 6。由图 6 可以看出, 乙酸盐和 H_2 的加入可使甲烷生成量较对照处理明显增大, 证实了乙酸盐及 H_2 浓度是限制广东土壤甲烷生成的重要因素。同样, 添加氧化铁可有效抑制外源乙酸盐及 H_2 的产甲烷过程。对于添加氧化铁的处理, 尽管甲烷产生量也有一定的增加, 但相比不加铁处理, 其增加量非常小。从土壤中微生物数量比较

(图 7) 可以看出, 广东水稻土中的细菌总数也显著低于四川、江西和吉林水稻土, 这也可能是其甲烷生成量低的重要原因之一。四川和江西水稻土中细菌总数大, 其微生物代谢能力强, 表现出其产甲烷速率和铁还原速率明显大于其他土样。土壤中 NO₃⁻ 的含量不仅影响厌氧还原过程, 同样也制约着 N₂O 的生成。广东水稻土产甲烷和铁还原滞后与 NO₃⁻ 含量高(图 8) 有着必然的关系。不同水稻土 N₂O 产生能力的顺序为广东水稻土 > 四川水稻土 > 江西水稻土 > 吉林水稻土。另外, 从 N₂O 的生成量来看, 也与土壤中 NO₃⁻ 含量有着显著的相关关系。土壤中 SO₄²⁻ 的还原对产甲烷和 Fe(III) 还原也具有一定的

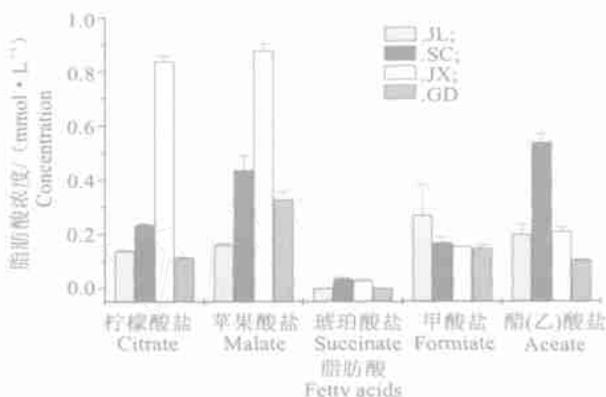


图 5 不同土壤中脂肪酸含量

Fig. 5 Fatty acid concentration in different paddies

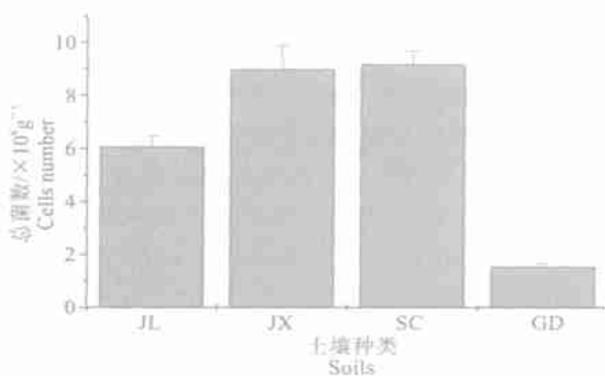


图 7 不同土壤中的细菌总数

Fig. 7 Bacteria cells number in different paddies

竞争抑制作用^[3,6,7]。在本试验中吉林水稻土添加 Fe(OH)₃ 处理的甲烷产生量在 50 d 以前大于对照, 及铁还原低于对照的异常现象可能与 SO₄²⁻ 在 Fe(OH)₃ 表面的吸附有关。由于 SO₄²⁻ 在 Fe(OH)₃ 表面的吸附而降低了铁还原过程, 使乙酸盐及 H₂ 的消耗减少, 必然导致其产甲烷量增加。随着土壤中 SO₄²⁻ 的还原消耗, Fe(OH)₃ 还原将继续进行, 并对甲烷产生起到抑制作用。SO₄²⁻ 还原同样是广东水稻土产甲烷和铁还原滞后的因素之一。四川水稻土中 SO₄²⁻ 含量尽管也较大, 但对甲烷产生及铁还原的影响不明显, 其原因可能与其细菌总数大, 对 SO₄²⁻ 还原迅速有关。

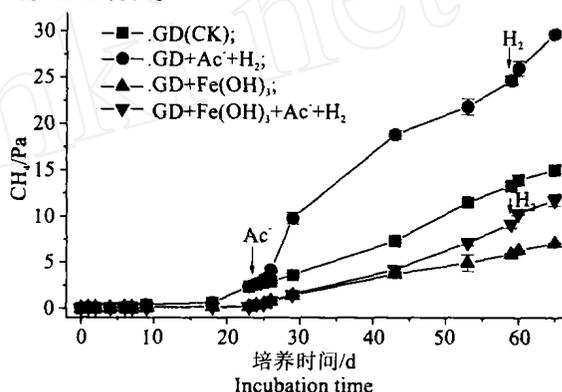


图 6 添加乙酸盐及 H₂ 对甲烷生成的影响

Fig. 6 Effect of acetate and H₂ addition on the methanogenesis in Guangdong soil

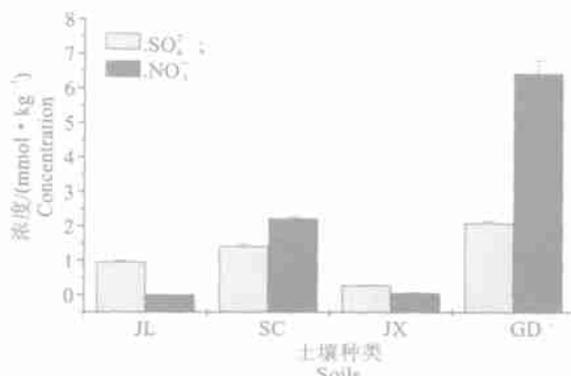


图 8 不同土壤中的 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度

Fig. 8 NO₃⁻ and SO₄²⁻ concentration in different paddies

[参考文献]

[1] 贾国东, 钟佐桑 铁的地球化学综述[J]. 环境科学进展, 1999, (7): 74- 84
 [2] 李忠佩, 唐永良, 石 华, 等. 不同施肥制度下红壤稻田的养分循环与平衡[J]. 中国农业科学, 1998, 31(1): 46- 54
 [3] 沈善敏. 农业系统中碳与主要营养元素循环及中国农田土壤养分收支[A]. 中国土壤肥力[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998 57- 110
 [4] Achnich C, Bak F, Conrad R. Competition for electron donors among nitrate reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soil[J]. Biol Fertl Soils, 1995, 19: 65- 72

- [5] Jaeckel U, Schnell S. Suppression of methane emission from rice paddies by ferric iron fertilization[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32: 1811- 1814
- [6] Qu D, Ratering S, Schnell S. Microbial reduction of weakly crystalline Iron (III) oxides and suppression on methanogenesis in paddy soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 72(6): 1172- 1181.
- [7] 曲东, Schnell S. 外源氧化铁对水稻土甲烷形成的抑制[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(1): 65- 69
- [8] Conrad R. Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentration in methanogenic soil and sediments[J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1999, 28: 193- 202
- [9] Yao H, Conrad R. Thermodynamics of methane production in different rice paddy soils from China, the Philippines and Italy [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31: 463- 473
- [10] 曲东, 谭中欣, 贺江舟. 外源物质对水稻土铁还原的影响[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2003, 31(4): 6- 10
- [11] 曲东, Schnell S, Conrad R. 外源氧化铁对水稻土中有机酸含量的影响[J]. *应用生态学报*, 2002, 13(11): 1425- 1428
- [12] Bak F, Scheff G, Jansen K H. A rapid and sensitive ion chromatographic technique for the determination of sulfate and sulfite reduction rates in freshwater lake sediments[J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1991, 85: 23- 30
- [13] Conrad R, Schuetz H, Babel M. Temperature limitation of hydrogen turnover and methanogenesis in anoxic paddy soil[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1987, 45: 281- 289
- [14] Krumboeck M, Conrad R. Metabolism of position-labelled glucose in anoxic methanogenic paddy soil and lake sediment[J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1991, 85: 247- 256
- [15] Schwertman U, Cornell R M. Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization[M]. Weinheim: VCH, 1991. 69- 144
- [16] Michael T M, John M M, Jack P. Brook Biology of Microorganisms (9/e, in German) [M]. Heidelberg · Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2000. 728- 731.

Effect of iron oxide addition on inhibition of CH₄, CO₂ and N₂O in anaerobic paddy soil

QU Dong, SUN Li-rong, LI Song

(College of Resource Environmental, North West Agriculture & Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The variation of the partial pressure of CH₄, N₂O, CO₂ and the concentrations of Fe (II) were determined under anaerobic incubation and after adding iron oxide by slurry experiment of four different paddy soils. The factors of soil chemistry and biology that influence the greenhouse gas production were discussed. The obtained result showed that: Methane production in four paddy soils was different. The sequence of methanogenesis ability was Sichuan paddy > Jiangxi paddy > Jilin paddy > Guangdong paddy. Adding iron oxide to those paddies could inhibit the quantity of production of methane and reduce the concentration of CO₂, and the concentrations of CO₂ under anaerobic incubation were closer, the variety was also similar. The partial pressure of N₂O in Guangdong paddy was higher than that in other paddies and in Guangdong paddy the duration of the peak of partial pressure of N₂O was longer than others. The sequence of N₂O produced ability was Guangdong paddy > Sichuan paddy > Jiangxi paddy > Jilin paddy. After adding Fe(OH)₃, the partial pressures of N₂O in Jiangxi paddy, Sichuan paddy and Jilin paddy were remarkably reduced, but there was a peak hysteresis in Guangdong paddy. The process of iron reduction was more rapid in Jiangxi paddy, Sichuan paddy and Jilin paddy than that in Guangdong paddy. Adding acetate and H₂ to paddy can increase the production of methane in Guangdong paddy. The result showed that the concentration of acetate and H₂ were factors limiting methanogenesis in Guangdong paddy. Adding iron oxide to paddy may effectively inhibit methanogenesis by additive acetate and H₂.

Key words: paddy soil; iron reduction; greenhouse gas