紫云英水溶性有机物促进淹水土壤中 五氯酚还原与铁还原

柳 勇1, 于雄胜2, 李芳柏1*, 徐建明2*, 楼 骏3, 刘传平1

(1.广东省生态环境与土壤研究所,广东省农业环境综合治理重点实验室,广州 510650;2.浙江大学紫金港校区环境与资源学院, 土水资源与环境研究所,杭州 310058;3.福建农林大学资源与环境学院,福州 350002)

摘 要:以潜育水耕人为土为供试土壤,以不同的处理方式和培养时间下产生的紫云英水溶性有机物(DOM)为添加物(包括新鲜紫云英 DOM、淹水腐解 7 d 和 14 d 紫云英 DOM、好气腐解 7 d 和 14 d 紫云英 DOM、800 mg C·L⁻¹),研究了 5 种 DOM 作为有机碳源 促进淹水土壤中五氯酚(PCP)还原转化与 Fe(Ⅱ)累积的关系。结果表明,紫云英 DOM 在淹水 6.5 d 后均可显著促进 PCP 的还原 (P<0.05),淹水 2 d 后显著促进了乙酸钠提取态 Fe(Ⅱ)[Fe(Ⅱ)_{NaOAc}]和乙酸钠+盐酸连续提取态 Fe(Ⅱ)[Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCI}]的累积(P<0.05);多数情况下还可促进乙酸钠提取态 Fe(Ⅲ)[Fe(Ⅲ)_{NaOAc}]的累积;多元线性回归分析发现,PCP 还原主要受 Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCI}影响, 其逐步回归模型为:PCP(mg·kg⁻¹)=22.95-0.047Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCI}(mg·kg⁻¹)(*R*²=0.615,*P*<0.01)。因此,DOM 促进了淹水土壤中 PCP 还原 与铁还原,Fe(Ⅱ)累积是导致 PCP 还原转化的主要化学机制。

Dissolved Organic Matter from Chinese Milk Vetch (*Astragalus sinicus* L.) Enhances Pentachlorophenol Reductive Transformation and Iron Reduction in a Flooded Paddy Soil

LIU Yong¹, YU Xiong-sheng², LI Fang-bai^{1*}, XU Jian-ming^{2*}, LOU Jun³, LIU Chuan-ping¹

(1.Guangdong Key Laboratory of Agro-Environment Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 2.Institute of Soil and Water Resources and Environmental Science, College of Environmental and Resource Sciences, Zijingang Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3.College of Resource and Environmental Sciences, Fujian Agricul-ture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: This study investigated the effects of dissolved organic matter (DOM) from green manure on pentachlorophenol (PCP) reductive transformation and Fe(II) reduction under flooded soil conditions. Batch experiments were conducted to explore the kinetics of PCP reductive transformation and its relationship with Fe(II) accumulation in a flooded paddy soil (Gleyi–Stagnic Anthrosol) amended with fresh or decomposed (continuously–flooded, CF or non–flooded, NF; 7 and 14 d) DOM from Chinese milk vetch (*Astragalus sinicus* L., CMV; 800 mg C·L⁻¹). The 5 treatments of CMV–derived DOM(CMV–DOM) significantly enhanced the reductive transformation of PCP and the accumulation of NaOAc–extractable or sequential NaOAc– and HCl–extractable Fe(II) [Fe(II)_{NaOAe+HCI}] after 6.5 and 2 d of flooding, respectively(*P*<0.05). In most cases, the addition of CMV–DOM greatly increased NaOAc–extractable Fe(II) owing to non–reductive dissolution. The relationship between reduction kinetics and selected environmental variables was examined by correlation analysis and regression analysis. Sequential NaOAc–and HCl–extractable Fe(II) was found playing a vital role in PCP reductive transformation, and a stepwise regression model was established as follows: PCP(mg·kg⁻¹)=22.95–0.047Fe(II)_{NaOAe+HCI}(mg·kg⁻¹)(*R*²= 0.615, *P*<0.01). The results demonstrated that addition of CMV–DOM accelerated PCP reductive transformation and Fe(III) reduction in the flooded paddy soil. In terms of soil chemistry, enhanced PCP reductive transformation in flooded paddy soil is attributable to generation of adsorbed Fe(II) with high redox activity.

Keywords: Chinese milk vetch; dissolved organic matter; Gleyi-Stagnic Anthrosol; pentachlorophenol; active iron species; sequential extraction; stepwise regression model

* 通信作者:李芳柏 E-mail:cefbli@soil.gd.cn

徐建明 E-mail:jmxu@zju.edu.cn

收稿日期:2013-11-29

基金项目:国家自然科学基金项目(41001135);广东省自然科学基金面上项目(S2012010010132);广州市珠江新星科技项目(2012J2200004);公益 性行业(农业)科研专项(200803029-01-03)

作者简介:柳 勇(1976—),男,湖北京山人,博士,副研究员,主要从事土壤与植物营养学研究。E-mail:yongliu@soil.gd.cn

种植绿肥压青还田是我国南方稻田/红壤旱地用来 培肥改土的主要形式(如稻-稻-绿肥,烤烟-绿肥)^[1-2]。 在绿肥的种植与腐解过程中,植物和微生物的代谢、 分解等活动会产生大量的水溶性有机物(DOM)^[3]。 DOM 是土壤有机质中最为活跃的成分。由于其降解、 吸附、络合、氧化还原等特性,DOM 能够显著影响营 养元素(如 C、N、P、S 和 Fe)的循环和污染物(如重金 属和有机污染物)的迁移转化等过程^[4-7],进而影响营 养元素循环与污染物转化之间的相互关系^[8-9]。

DOM 的络合能力和氧化还原能力是 DOM 化学 中最为重要的两个特性^[10-17]。DOM 含有羧基、酰胺基 等多种活性基团,可作为有机配体与 Fe(II)/Fe(II) 等金属离子发生络合(螯合)反应,改变 Fe(II)/Fe(II) 电对的电极电位,强烈影响土壤中氧化铁的还原溶 解^[10,15-17]。另外,由于 DOM 自身氧化还原状态的差异, 使得 DOM 具有氧化还原活性的不同成分既可作为 参与异化铁还原的电子供体,也可作为加速异化铁还 原的电子穿梭体^[11-14]。DOM 作为电子供体的特性与其 含有低分子量有机酸、碳水化合物、酚类化合物等还 原性物质组成有关^[11,13];作为电子穿梭体的特性则主 要与其类腐殖质成分中含有醌基有关^[12,14]。

已有文献报道,单一组分的低分子量有机酸、碳 水化合物等小分子还原性物质在参与 Fe(II)还原过 程中,会产生各种生物源和化学源的吸附态 Fe(II),明 显提高了五氯酚(PCP)等有机氯的脱氯转化速率^[18-19]。 然而,针对绿肥 DOM 进入土壤后,特别是对不同氧 化还原条件下绿肥腐解不同时间段产生的 DOM 参 与上述氧化还原反应的过程还缺乏相关研究。因此, 本文旨在研究不同绿肥 DOM 作为有机碳源促进淹 水土壤 PCP 还原转化与 Fe(II)累积的关系,进而探 讨绿肥 DOM 促进 PCP 还原转化的化学机制。

1 材料与方法

1.1 实验供试材料

供试土壤采自华南植物园科研区水稻试验研究 基地(23°10′38″N;113°21′10″E),按照《中国土壤系 统分类检索(第3版)》,属潜育水耕人为土(Gleyi-Stagnic Anthrosol)。取表层 0~15 cm 新鲜土壤(无 PCP 污染),将鲜土样品去除大的石砾和植物根系,分 成3份。一份鲜土立即过8 mm 筛,4℃条件下存放于 冰箱中(不超过2周);一份风干后研磨过0.25 mm 筛,室温条件下存放于玻璃瓶中;另一份立即过8 mm 筛或风干后过2、0.25、0.16 mm 筛,用于土壤基本理

农业环境科学学报 第 33 卷第 4 期

化性质分析。土壤田间持水量采用漏斗法分析^[20],其 他基本理化性质的分析方法见参考文献[21],测定结 果如下:田间持水量 43.9%(鲜土含水量为饱和持水 量);机械组成为砂粒含量 41.3%,粉粒含量 24.2%, 粘粒含量 34.5%(质地为粘壤);pH(水提)5.73;有机 质含量 46.0 g·kg⁻¹;总氮含量 2.16 g·kg⁻¹;阳离子交换 量 11.0 cmol(+)·kg⁻¹;铁氧化物形态为游离氧化铁含 量 8.27 g·kg⁻¹,无定形氧化铁含量 5.81 g·kg⁻¹,有机结 合态氧化铁含量 0.525 g·kg⁻¹;无机阴离子组成为 Cl⁻ 含量 7.65 mg·kg⁻¹,NO₃含量 2.92 mg·kg⁻¹,SO²₄含量 40.1 mg·kg⁻¹;水溶性有机碳含量 210 mg·kg⁻¹;水溶性 总氮含量 17.6 mg·kg⁻¹。

供试绿肥为紫云英(Astragalus sinicus L.),种植 于广东省生态环境与土壤研究所盆栽试验场。紫云英 收获于盛花期,用自来水和去离子水漂洗干净后于 60℃烘干并研磨过1mm筛,室温条件下存放于真空 干燥器中(注意防晒)。

1.2 实验设计方案

1.2.1 土壤接种悬液的制备

参考 Frostegård 和 Bååth^[22]的方法。称取过 8 mm 筛的 12 份 15 g 鲜土(冰箱中保存),各装于 250 mL 离心瓶中,于 25 ℃条件下放置 24 h,待微生物活化; 各按 1:10(*W/V*)土水比加入 Milli-Q 超纯水,于 25 ℃ 条件下振荡 30 min(180 r·min⁻¹),于 5 ℃条件下离心 10 min(750 × g),立即倾倒全部上清液,于装有定量 滤纸的布氏漏斗中小心抽滤,按此步骤在相同条件 下重复提取 1 次后合并上清液;各上清液于 5 ℃条件 下离心 20 min(13 000 × g),小心去除上清液;合并菌 体残留物,反复加入 Milli-Q 超纯水洗涤并离心至上 清液的水溶性有机碳(WSOC)含量低于 1 mg·L⁻¹,将 菌体残留物在 Milli-Q 超纯水中涡旋 3 min 以上,使 之均匀分散,得到土壤接种悬液,立即用于紫云英的 腐解。

1.2.2 紫云英的腐解

参考 Hunt 和 Ohno¹³的方法。称取过 1 mm 筛的 10 份 1.5 g 紫云英干样,各装于 250 mL 离心瓶中,按 1:10(W/W)的紫云英石英砂比加入用酸洗净的石英 砂(500 ℃马弗炉中 48 h 去除有机质),每个离心瓶中 加入土壤接种悬液 5 mL (相当于 15 g 鲜土的含菌 量);除了 2 份离心瓶中样品不作培养,把剩余 8 份离 心瓶中样品平均分为 2 组,调节 2 组离心瓶中样品含 水量各为 2、0.36 g·g⁻¹石英砂,分别模拟淹水腐解方 式(CF)和好气腐解方式(NF),于 25 ℃条件下间歇通 气培养,每天以称重差减法补充损失的水分以保证恒 定的湿度条件;于第0、7、14d取样,分别得到新鲜紫 云英(Initial)、淹水腐解7d和14d紫云英(CF-7和 CF-14)、好气腐解7d和14d紫云英(NF-7和NF-14),对应表示为紫云英在不同的处理方式(压青、沤 肥、堆肥)和培养时间下的产物。4℃条件下存放于冰 箱中(不超过24h),用于紫云英DOM的制备。

1.2.3 紫云英 DOM 的制备

参考 Hunt 和 Ohno³的方法。将 10 份离心瓶从冰 箱中逐一取出,均按 1:40(*W/V*)绿肥水比加入预冷 Milli-Q 超纯水,于4℃条件下间歇用手振荡 18 h;各 混浊液于5℃条件下离心 30 min(900×g),立即倾倒 全部上清液,于装有 Millipore 聚碳酸酯滤膜(0.40 μm)的溶剂过滤器中真空抽滤,分别得到不同的紫云 英 DOM 滤液。4℃条件下存放于冰箱中(不超过 2 周),用于动力学实验。

1.2.4 动力学实验

参考 Liu 等^[19]的方法。准确称取过 0.25 mm 筛的 若干份 2.0000 g 风干土样,各装于 30 mL 玻璃离心管 中,依次加入碱性 PCP 水溶液(40 mg PCP・L⁻¹,每升 加入 2.5 mmol 的 NaOH 混匀)、DOM 水溶液(Initial、 CF-7、CF-14、NF-7 或 NF-14;800 mg C・L⁻¹)或 Milli-Q 超纯水(CK;0 mg C・L⁻¹)、哌嗪-1,4-二乙磺酸缓冲 液(PIPES;25 mmol・L⁻¹,pH = 7.0)各 1 mL;各按 1:2 (W/V)土水比加入 Milli-Q 超纯水,立即密闭管盖,于 25 ℃条件下静置培养;于第 0、2、5、6.5、8、11 d 按测定 项目独立取样(避免悬浮和沉淀带来取样误差),每 个处理重复 3 次。各处理分别为:CK、Initial、CF-7、 CF-14、NF-7、NF-14。测定项目包括:PCP;乙酸钠提 取态 Fe(Ⅱ)或 Fe(Ⅲ)、乙酸钠+盐酸连续提取态 Fe(Ⅱ)或 Fe(Ⅲ)、分别表示为 Fe(Ⅱ)_{NaOA}/Fe(Ⅲ)_{NaOAe}、 Fe(Ⅱ)_{NaOAe+HCI}/Fe(Ⅲ)_{NaOAe+HCI};WSOC;Eh;pH。

1.3 实验分析方法

1.3.1 紫云英 DOM 化学性质分析

将每份紫云英 DOM 滤液稀释至 WSOC 含量为 200 mg·L⁻¹后进行化学性质分析。总有机酸(TOAs)^[23] 和总碳水化合物(TCs)^[24]采用北京普析通用 TU-1800 型紫外/可见分光光度计测定(比色法),分别以乙酸 和葡萄糖作为标准物质,测定波长分别为 500 nm 和 625 nm;采用北京普析通用 TU-1800 型紫外/可见分 光光度计测定波长 436 nm 处的摩尔吸光系数 (SCOA₄₃₆)^[25],用于估计 DOM 类腐殖质成分中的醌基 含量(光谱扫描法)。

1.3.2 土壤化学性质分析

PCP 的提取参考 Khodadoust 等^[26]的方法,采用 Waters 1525 型双泵、Waters Symmetry C18 型色谱柱(4.6 mm×250 mm,5 µm) 和 Waters 2487 型双波长 UV/Vis 检测器测定(高效液相色谱法);Fe(Ⅱ)_{NaOA}/Fe(Ⅲ)_{NaOA} 代表物理吸附态 Fe(Ⅱ)或 Fe(Ⅱ),Fe(Ⅱ)_{NaOA}/Fe(Ⅲ)_{NaOAC+HCI} Fe(Ⅲ)_{NaOAC+HCI}代表物理吸附态与化学吸附态 Fe(Ⅱ) 或 Fe(Ⅲ)的总和,其提取参考 Liu 等^[19]和 Crosby 等^[27] 的方法,采用上海棱光 S53 型紫外分光光度计测定(邻 菲罗啉比色法);WSOC 的提取参考 Bolan 等^[28]方法,采 用 Shimadzu TOC-V CPH 型总有机碳分析仪测定(干 烧法);Eh 采用南京传滴 FJA-5 型全自动氧化还原电 位分析仪测定(去极化法);pH 采用 Sartorius PB-10 型酸度计和Sartorius pH/ATC 复合电极测定(电极 法)。具体的提取过程及测试条件见参考文献[19]。

1.4 实验数据分析

采用 GraphPad Prism 5 和 Microsoft Office Excel 2007 软件进行图表编辑。图表中,不同反应时间的数 据表示为算数平均值±标准差。采用 SPSS 11.5 软件 进行数理统计分析。单因素方差分析采用 Duncan 法; 双变量相关分析采用 Pearson 相关系数法;多元线性回 归分析采用逐步回归法。所有统计检验均以 α=0.05 为显著水准,采用大/小写字母和 */** 标注显著性。

2 结果与分析

2.1 PCP 的动态变化

表1可见,不同处理淹水土壤中可提取PCP残 留量随着反应时间的延长而不断下降。与各反应时间 段的CK处理相比,紫云英DOM在淹水6.5d后均可 显著促进PCP的还原(P<0.05),但不同紫云英DOM 处理的转化规律表现不同(表1)。第6.5d时,Initial 处理淹水土壤中PCP的还原最快,转化率达58.3%, 且与其他紫云英DOM处理之间的差异均达显著水 准(P<0.05),其他紫云英DOM处理之间无显著差异; 第8d时,CF-14和NF-14处理还原最快,转化率分 别达81.2%和77.3%,且与其他紫云英DOM处理之 间的差异均达显著水准(P<0.05),其他紫云英DOM 处理之间无显著差异;第11d时,Initial、CF-7和 NF-7处理的还原变快,转化率为91.9%~94.6%,但各 紫云英DOM处理之间再无显著差异。

2.2 Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)的动态变化及消长关系

表1可见,不同处理淹水土壤中 Fe(Ⅱ)_{NaOAc}、 Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCI}和 Fe(Ⅲ)_{NaOAc}含量随着反应时间的延长

表 1 添加不同紫云英 DOM 条件下淹水土壤中 PCP、Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)含量随反应时间(t)的变化

Table 1 Changes in concentrations of PCP, Fe(II) and Fe(III) over incubation time(t) as affected by Chinese milk vetch-derived DOM under different decomposition conditions in a flooded paddy soil

山町	亦昰/mg-kg-l	t/d						
处理	变重/mg·kg	0	2	5	6.5	8	11	
СК	PCP	20.3±0.5Aa	$19.1 \pm 0.3 \text{ABb}$	$17.4\pm0.3\mathrm{Ac}$	15.7±0.5Ad	12.2±0.3Ae	4.96±1.00Af	
	Fe(II) _{NaOAc}	3.17 ± 0.10 Ad	18.1±0.9Cc	$88.9 \pm 4.3 \text{Cb}$	107±5Da	111±3Ea	$91.7 \pm 2.6 \mathrm{Db}$	
	Fe($\rm I\!I$) _{NaOAc+HCl}	52.7±0.6Af	$47.5 \pm 1.7 \mathrm{Fe}$	166 ± 3 Fd	206 ± 4 Fb	236±2Da	$195 \pm 1 \mathrm{Dc}$	
	$Fe(III)_{NaOAc}$	$0.809{\pm}0.155{\rm Ac}$	5.47±0.19Cc	$51.3 \pm 8.0 \mathrm{Bb}$	54.6±1.1Eab	59.9±1.6Ca	56.3±1.9BCab	
	$Fe(III)_{NaOAc+HCI}$	379±2Aa	$358\pm5\mathrm{Ab}$	325±8Ac	310±6Ad	$296 \pm 4 Be$	325±2Bc	
Initial	PCP	20.3±0.5Aa	19.7±0.6Aa	$15.9 \pm 1.2 \mathrm{Ab}$	$8.47 \pm 1.35 \mathrm{Cc}$	$7.20 \pm 1.87 Bc$	$1.29{\pm}0.03\mathrm{Bd}$	
	Fe(II) _{NaOAc}	$3.17 \pm 0.10 \mathrm{Ae}$	33.2±2.6Ad	135±4Ac	$146 \pm 8 BCb$	171±3Aa	$153 \pm 9 \text{ABb}$	
	Fe($\rm II$) _{NaOAc+HCl}	$52.7 \pm 0.6 \mathrm{Ae}$	$120\pm 2Bd$	293±1Ac	333±5Cb	362±9Aa	355±5Aa	
	Fe(III) _{NaOAc}	$0.809{\pm}0.155\mathrm{Ad}$	$4.77{\pm}0.32\mathrm{Dd}$	55.7±3.4ABc	$70.4 \pm 4.4 \mathrm{Ab}$	81.4±9.1Aa	56.5±8.4BCc	
	Fe(III) _{NaOAc+HCl}	379±2Aa	337±5BCb	246±2Cd	243 ± 4 Cde	286±6Cc	238±2De	
CF-7	PCP	20.3±0.5Aa	19.0±0.5ABab	$16.8{\pm}0.8{\rm Ab}$	12.1±2.4Bc	$8.24{\pm}1.59\mathrm{Bd}$	$1.24 \pm 0.18 \text{Be}$	
	Fe(II) _{NaOAc}	3.17±0.10Af	23.7±0.7Be	115±3Bd	155±1Aa	136±5Dc	$148 \pm 4 \text{ABCb}$	
	Fe(II)_{NaOAc+HCl}	52.7±0.6Af	103±1Ce	258 ± 4 Cd	351±1Ba	312±1Bc	$343 \pm 1 \text{Bb}$	
	$\mathrm{Fe}(\mathrm{I\!I\!I})_{\mathrm{NaOAc}}$	$0.809{\pm}0.155\mathrm{Ae}$	$2.19{\pm}0.50{\rm Fe}$	42.1±1.1Cd	58.9±0.8Da	$51.3 \pm 1.6 \text{Db}$	47.6±1.4Cc	
	$\mathrm{Fe}(\mathrm{I\!I\!I})_{\scriptscriptstyle NaOAc+HCI}$	379±2Aa	$323 \pm 1 \mathrm{Db}$	253±6Cd	236±14Ce	273±2Dc	224±1Ef	
CF-14	PCP	20.3±0.5Aa	$18.9 \pm 0.1 \mathrm{Bb}$	$17.6\pm0.5\mathrm{Ac}$	$13.8 \pm 0.6 \text{ABd}$	4.60 ± 0.58 Ce	$1.64 \pm 0.17 Bf$	
	Fe($\rm I\!I$) _{NaOAc}	$3.17 \pm 0.10 \mathrm{Ae}$	$22.0{\pm}0.2{\rm Bd}$	$110\pm 3Bc$	139±2Cb	152±3Ca	$140 \pm 13 BCb$	
	Fe($\rm II$) _{NaOAc+HCl}	52.7±0.6Ad	$58.1 \pm 1.7 \mathrm{Ed}$	195±2Ec	$254 \pm 1 \text{Eb}$	295±2Ca	259±11Cb	
	$Fe(III)_{NaOAc}$	$0.809{\pm}0.155\mathrm{Ad}$	$7.22{\pm}0.57\mathrm{Bd}$	$55.4 \pm 2.8 \mathrm{ABc}$	$63.6 \pm 1.1 \text{BCb}$	72.5±1.6Ba	75.0±8.3Aa	
	$Fe({\rm I\!I\!I})_{\scriptscriptstyle NaOAc+HCl}$	379±2Aa	$346 \pm 10 \mathrm{Bb}$	$326 \pm 14 \mathrm{Ac}$	$288 \pm 2Bd$	277±2Dd	317±1Cc	
NF-7	PCP	20.3±0.5Aa	19.3±0.2ABa	$16.5 \pm 1.1 \mathrm{Ab}$	$11.4 \pm 0.8 Bc$	$8.54{\pm}1.49\mathrm{Bd}$	$1.10{\pm}0.38\mathrm{Be}$	
	Fe($\rm I\!I$) _{NaOAc}	$3.17 \pm 0.10 \mathrm{Ae}$	32.5±3.0Ad	134±1Ac	$156\pm5\mathrm{Ab}$	169±4ABa	$156\pm 8\mathrm{Ab}$	
	Fe(II) _{NaOAc+HCl}	$52.7{\pm}0.6{\rm Ad}$	$124\pm3Ac$	$288 \pm 2Bb$	363±2Aa	367±5Aa	361±5Aa	
	Fe(III) _{NaOAc}	$0.809{\pm}0.155\mathrm{Ad}$	$3.57{\pm}0.06{\rm Ed}$	53.1 ± 0.3 ABc	$60.9 \pm 2.6 \text{CDb}$	75.6±4.7ABa	$56.2{\pm}5.6\mathrm{BCbc}$	
	Fe(III) _{NaOAc+HCl}	379±2Aa	$328 \pm 5 \text{CDb}$	246±15Cd	237±1Cd	311±4Ac	238±1Dd	
NF-14	PCP	20.3±0.5Aa	$19.0\pm0.2\mathrm{Bb}$	$16.1 \pm 0.9 \mathrm{Ac}$	$11.9{\pm}0.8\mathrm{Bd}$	$3.81 \pm 0.52 $ Ce	$1.31\pm0.07Bf$	
	$Fe(~I\!I~)_{\scriptscriptstyle NaOAc}$	$3.17 \pm 0.10 \mathrm{Ae}$	$34.8 \pm 1.0 \mathrm{Ad}$	133±5Ac	149 ± 3 ABb	163±4Ba	134±3Cc	
	$Fe(\ II \)_{\text{NaOAc+HCl}}$	52.7±0.6Af	$80.8 \pm 1.3 \text{De}$	234±2Dd	$269 \pm 1 \text{Db}$	319±2Ba	265±2Cc	
	$Fe(III)_{NaOAc}$	$0.809{\pm}0.155\mathrm{Ae}$	$8.20{\pm}0.00{\rm Ad}$	$60.1\pm6.1\mathrm{Ac}$	$65.8{\pm}1.7{\rm Bb}$	74.8±3.1ABa	$65.1{\pm}1.2\rm{Bbc}$	
	$Fe(III)_{NaOAc+HCI}$	379±2Aa	328±3CDc	$300\pm5\mathrm{Bd}$	$293 \pm 2Bde$	287±2Ce	342±9Ab	

注:不同大写字母表示某个变量在相同反应时间、不同实验组间的差异显著(P<0.05),不同小写字母表示某个变量在相同实验组、不同反应时间的差异显著(P<0.05)。

而增加,8d或11d后则略有下降;然而,Fe(Ⅲ)_{NaOAe+HCI} 含量随着反应时间的延长而下降,8d或11d后则略 有增加。与各反应时间段的CK处理相比,紫云英DOM 在淹水2d后均可显著促进淹水土壤中Fe(Ⅱ)_{NaOAe} 和Fe(Ⅱ)_{NaOAe+HCI}的累积(P<0.05);多数情况下还可 促进Fe(Ⅲ)_{NaOAe}的累积(CF-7处理除外),但使得 Fe(Ⅲ)_{NaOAe+HCI}含量呈现加速下降趋势(表1)。

相关分析的结果则表明,Fe(Ⅲ)_{NaOAc+HCI}含量与 Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCI}含量达极显著负相关(P<0.01)(图1A), 而Fe(Ⅲ)_{NaOAc}含量与Fe(Ⅱ)_{NaOAc}含量却呈现极显 著正相关(P<0.01)(图1B)。此外,Fe(Ⅱ)_{NaOAc}含量与 Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HC}含量之间有着极显著的正相关关系(P<0.01)(图 1C),而 Fe(Ⅲ)_{NaOAc}含量与 Fe(Ⅲ)_{NaOAc+HC}含量之间却存在着极显著的负相关关系(P<0.01)(图 1D)。这与淹水土壤中 Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)之间以及各种形态铁之间存在着氧化-还原、沉淀-溶解等物理、化学、生物过程构成的动态平衡有关(参见讨论)。

2.3 WSOC、Eh、pH 的动态变化

紫云英 DOM 处理的 WSOC 含量总体上随着反应时间的延长不断下降,而 CK 处理在淹水 2 d 后下降幅度很小(图 2A)。第 2 d 时,各处理的 WSOC 含量降幅大小顺序为:NF-14 和 CF-14 处理> CK 处理>





NF-7处理> Initial 处理> CF-7处理;第2d后,各处 理降幅大小顺序大致相同,即CF-14处理最大,NF-14、CF-7和Initial 处理次之,NF-7和CK处理最小。 可见,不同紫云英DOM 在淹水土壤中厌氧矿化速率 不同。添加紫云英DOM 后淹水土壤 Eh 值变化趋势 基本与CK处理的相同,即随反应时间变化呈现先降 低后升高的趋势,且各反应时间段普遍低于CK处理 (图2B);添加紫云英DOM 后淹水土壤 pH 值变化趋 势较CK处理而言更为复杂,但各反应时间段始终高 于CK处理(图2C)。

2.4 PCP 降解与其他环境变量变化的动态关系

我们选取了 PCP、Fe(Ⅱ)_{NaOAe}、Fe(Ⅱ)_{NaOAe+HCl}、 Fe(Ⅲ)_{NaOAe}、Fe(Ⅲ)_{NaOAe+HCl}、WSOC、Eh、pH 等环境变 量,通过双变量相关分析(表 2)并建立多元线性逐步 回归方程,阐述淹水土壤中 PCP 还原与其他环境变 量变化的动态关系。

表 2 可见, PCP 浓度与 WSOC、Fe(Π)_{NaOAc+HCI}含量之间均有着极显著的正相关关系(P<0.01),而与 Fe(Π)_{NaOAc}、Fe(Π)_{NaOAc}、Fe(Π)_{NaOAc}含量之间却均 有着极显著的负相关关系(P<0.01),与 pH 之间也存 在着显著的负相关关系(P<0.05)。

对淹水土壤中 PCP 浓度与其他环境变量值之

间进行多元线性回归分析可知,PCP还原主要受 Fe(Ⅱ)_{№0Ac+HCI}的影响。多元线性逐步回归方程如下:

PCP(mg·kg⁻¹) = 22.950-0.047Fe(\prod)_{NaOAc+HCl}(mg·kg⁻¹)(R^2 =0.615, n=36)

经检验,上述回归方程的 F 值为 54.282,达到了 极显著水平(P<0.01)。

3 讨论

目前,在对土壤体系中 PCP 降解进行还原脱氯 研究时,主要是研究环境条件(电子供体、电子受体、 电子穿梭体、有机配体、含水量、pH、Eh、温度、污染物 初始浓度、矿物组分及养分等特性、胶体表面特性、共 存金属离子等)对 PCP 降解动力学行为和转化规律 的影响^[29]。外源有机添加物是可以人为调控的对土壤 中厌氧 PCP 降解过程有重要影响的环境条件之一, 具体表现为有机碳源对土-水界面微生物与 PCP 相 互作用的影响^[30]。DOM 的氧化还原性质决定了其既 可作为电子供体^[11,13]或有机配体^[10,15-17],又可作为电子 穿梭体^[12,14]。从表 1 中结果来看,不同紫云英 DOM 对 淹水土壤中 PCP 还原转化的促进作用具有时段性, 其主要原因在于:不同紫云英 DOM 进入土壤后,随着反应时间



图 2 添加不同紫云英 DOM 条件下淹水土壤中 WSOC 含量 以及 Eh、pH 值随反应时间(t)的变化

Figure 2 Changes in water soluble organic C(WSOC) concentrations, Eh values, and pH values over incubation time(t) as affected by Chinese milk vetch-derived DOM under different decomposition conditions in a flooded paddy soil

的延长,淹水土壤中 WSOC 逐渐被微生物利用而消 耗(图 2A),但 DOM 氧化还原活性成分的差异可能导 致其微生物可利用性不同^[31]。因此,我们比较了不同 紫云英 DOM 中的 TOAs+TCs 含量和 SCOA₄₃₆值,它 们在一定程度上分别决定了易降解有机碳组分和相 对难降解有机碳组分的氧化还原容量(有关紫云英 DOM 氧化还原特征的评价方法另撰文讨论^[32])。不同 紫云英 DOM 的 TOAs+TCs 含量依次为:新鲜紫云英 DOM>好气腐解 7 d 紫云英 DOM>好气腐解 14 d 紫云 农业环境科学学报 第33卷第4期

英 DOM 和淹水腐解 14 d 紫云英 DOM>淹水腐解 7 d 紫云英 DOM(P<0.05)。不同紫云英 DOM 的醌基含量 依次为:好气腐解 14 d 紫云英 DOM>好气腐解 7 d 紫 云英 DOM>新鲜紫云英 DOM>淹水腐解 7 d 紫云英 DOM>淹水腐解 14 d 紫云英 DOM(P<0.05)。这是因 为,SCOA436值越大,腐植酸样品中的醌基含量越高[29, 综合而言,在有机酸、碳水化合物等易降解有机碳组 分占主导的情况下,它们更倾向于作为电子供体或有 机配体促进 PCP 的还原转化;在腐植酸等相对难降 解有机碳组分占主导的情况下,它们更倾向于作为电 子穿梭体促进 PCP 的还原转化。以新鲜紫云英 DOM 和好气腐解 14 d 紫云英 DOM 为例来说明。新鲜紫云 英 DOM 中的 TOAs+TCs 含量最高, 醌基含量居中, 而 好气腐解 14 d 紫云英 DOM 中的醌基含量最高, TOAs+TCs 含量居中。因此,新鲜紫云英 DOM 可以提 供充足的电子供体或有机配体,而好气腐解 14 d 紫 云英 DOM 则提供了充足的电子穿梭体,它们分别在 淹水 6.5 d 和 8 d 时显著促进了 PCP 的还原。需要指 出的是,紫云英 DOM 较单一组分的低分子量有机 酸、碳水化合物等小分子还原性物质以及腐植酸等大 分子醌类物质更为复杂,其化学性质的单个测定参数 并不能说明多因素共同决定的紫云英 DOM 的氧化 还原反应性[32]。

淹水土壤中 PCP 的降解过程还受到土壤性质等 环境变量变化的制约^[19,33]。双变量相关分析的结果表 明,随着反应时间的延长,WSOC 的消耗、Fe(Ⅱ)_{NaOAe} 或 Fe(Ⅱ)_{NaOAeHCI} 的累积以及 pH 的升高均有利于 PCP 的还原(表 2)。结果与 Liu 等^[19]的报道相似。然而,多元 线性回归分析的结果表明,Fe(Ⅱ)_{NaOAe}、Fe(Ⅱ)_{NaOAeHCI}、 Fe(Ⅲ)_{NaOAe}、Fe(Ⅲ)_{NaOAe+HCI}、WSOC、Eh、pH 等环境变量 中,Fe(Ⅱ)_{NaOAe}、Fe(Ⅲ)_{NaOAe+HCI}、WSOC、Eh、pH 等环境变量 中,Fe(Ⅱ)_{NaOAe}、Fe(Ⅲ)_{NaOAe+HCI}、WSOC、Eh、pH等环境变量 的增加而提高。大量研究表明,淹水土壤及其他含水 层介质中 Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)之间以及各种形态铁(水 溶态、吸附态、结合态、结构态等)之间存在着动态平 衡过程^[34-38],进而影响铁的厌氧生物氧化还原循环与 PCP 还原转化的关系。Liang 等^[35]研究指出,缺氧环境中 天然溶解性有机质的存在,一方面有利于促进 Fe(Ⅲ)

表 2 淹水土壤中 PCP 与其他环境变量变化的相互关系(n=36)

Table 2 C	Correlations	between l	PCP and	some other	environmental	variables	in a fl	looded	paddy	soil(1	n=36))
-----------	--------------	-----------	---------	------------	---------------	-----------	---------	--------	-------	--------	-------	---

	Fe(II) _{NaOAc}	Fe(II) _{NaOAc+HCl}	Fe(III) _{NaOAc}	$Fe(\hspace{0.1cm} \amalg \hspace{-0.1cm} I \hspace{-0.1cm} I \hspace{-0.1cm} I \hspace{-0.1cm})_{NaOAc+HCl}$	WSOC	Eh	pH
PCP	-0.775**	-0.784**	-0.756**	0.590**	0.585**	-0.303	-0.403*

注:* 表示某两个变量的相关性显著(P<0.05),** 表示某两个变量的相关性极显著(P<0.01)。

2014年4月 柳

	,等:紫云英水溶性有机物促进淹水土壤中五氯酚还原与锁	_达 还原
--	----------------------------	-----------------

表 3 不同紫云英 DOM 化学性质的测定参数 Table 3 Chemical properties of Chinese milk vetch–derived DOM under different decomposition conditions										
		紫云李	萸 DOM 稀释液/200 mg	g C • L ^{−1}						
侧走参数	Initial	CF-7	CF-14	NF-7	NF-14					
TOAs/mg·L ⁻¹	31.8±0.3d	90.8±0.4b	99.7±0.5a	33.9±0.0c	34.1±1.0c					
$TCs/mg \cdot L^{-1}$	161.8±1.3a	11.9±0.1e	$13.6\pm0.0d$	$91.9 \pm 1.1 \mathrm{b}$	81.3±0.2c					
$TOAs+TCs/mg \cdot L^{-1}$	193.6±0.9a	102.7±0.3d	113.3±0.4c	$125.8 \pm 0.8 \mathrm{b}$	115.4±0.7c					
SCOA ₄₃₆ /10 ⁻³ L·(mg C) ⁻¹ ·m ⁻¹	$105.5 \pm 10.3 c$	37.5±10.0d	31.0±10.2d	155.6±11.6b	289.0±10.1a					

注:不同小写字母表示某个测定参数在不同紫云英 DOM 稀释液间的差异显著(P<0.05)。

的微生物还原与化学还原反应,生成 Fe(Ⅱ);另一方 面也有利于 Fe(Ⅲ)-有机络合物的形成而加速 Fe(Ⅲ) 的非还原性溶解。水稻土的淹水条件创造了兼性厌氧 环境,不同紫云英 DOM 显著促进 Fe(Ⅲ)的还原,导致 Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCI}或Fe(Ⅱ)_{NaOAc}的累积。但与Fe(Ⅱ)_{NaOAc} 相比,Fe(Ⅱ)_{NaOActHCI}更能反映出吸附态 Fe(Ⅱ)具有较 强的 PCP 还原能力。Amonette 等¹⁹⁹认为,铁氧化物表 面提供了吸附 Fe(Ⅱ)的位点和反应的场所,吸附态 Fe(Ⅱ)可以表面羟基官能团作为配位体形成内圈复 合物,从而增加了固相表面吸附态 Fe(Ⅱ)周围的电 子云密度而带负电荷,系统的还原能力增强;Jeon 等^[40]则认为,铁氧化物表面结合态 Fe(Ⅱ) 「包括物理 吸附态 Fe(Ⅱ)和化学吸附态 Fe(Ⅱ)可能是表面结 合铁系统具有还原能力的最主要原因。乙酸钠并不能 提取到全部的表面结合态 Fe(Ⅱ),如 Crosby 等^[27]通 过微生物异化赤铁矿和针铁矿还原的实验证实,1 mol· L⁻¹ NaOAc(pH 4.85)只去除了约 80%的吸附态 Fe(Ⅱ)。 Liu 等^[19]研究表明,对 PCP 还原脱氯起作用的活性 Fe(Ⅱ)物种除了包含乙酸钠提取态 Fe(Ⅱ)这部分外, 还可能包含盐酸提取态 Fe(Ⅱ)的一部分,导致盐酸 提取态 Fe(Ⅱ)比乙酸钠提取态 Fe(Ⅱ)具有更强的 PCP还原脱氯活性,这与本试验结果基本一致。因此, 可以肯定,具有较强还原活性的 Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCl} 累积 是导致PCP还原转化的主要化学机制。此外,DOM 具 有非还原性溶解氧化铁的能力,因此紫云英 DOM 增加 了Fe(Ⅲ)_{№04}的含量;Fe(Ⅲ)_{№04}容易被进一步还原 生成 Fe(Ⅱ)_{NaOAc}, Fe(Ⅱ)_{NaOAc} 也易于作为还原 PCP 的电 子供体重新被氧化,从而发生 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)的相 互转化过程,当Fe(Ⅱ)_{NaOAc}的氧化速率高于Fe(Ⅲ)_{NaOAc} 的还原速率,体系达到新的平衡状态时,就会产生 Fe(Ⅲ)_{NaOAc}的累积,同时发生 PCP 的还原转化。

4 结论

紫云英 DOM 输入均可显著促进淹水土壤中 PCP的还原转化和 Fe(Ⅱ)_{NaOAc}、Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCI} 的累积;多数情

况下还可促进 Fe(Ⅲ)_{NaOAc}的累积,但使得 Fe(Ⅲ)_{NaOAc+HCI} 含量呈现加速下降趋势。

Fe(Ⅱ)_{NaOAc+HCl} 是促进 PCP 还原转化的主要活性 铁形态。

参考文献:

- [1] Yu T R. Use of organic matter/manure on upland acid soils in China[M]// Craswell E T, Pushparajah E. Management of acid soils in the humid tropics of Asia. Silverwater: Rodenprint Pty Ltd, 1989:44–51.
- [2] 曹卫东. 绿肥在现代农业发展中的探索与实践[M]. 北京:中国农业 科学技术出版社, 2011:1-329. CAO Wei-dong. Green manure in the development of modern agricul
 - ture in the exploration and practice[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2011: 1–329.
- [3] Hunt J F, Ohno T. Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway analysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55:2121–2128.
- [4] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. Soil Science, 2000, 165: 277–304.
- [5] Guppy C N, Menzies N W, Moody P W, et al. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review [J]. Australian Journal of Soil Research, 2005, 43:189–202.
- [6] Kalbitz K, Popp P, Geyer W, et al. β-HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter[J]. Science of the Total Environment, 1997, 204: 37–48.
- [7] Bauer M, Blodau C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354: 179–190.
- [8] Buerge I J, Hug S J. Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II)[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32:2092–2099.
- [9] Hakala J A, Chin Y P, Weber E J. Influence of dissolved organic matter and Fe(II) on the abiotic reduction of pentachloronitrobenzene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41:7337–7342.
- [10] Wen Q X, Yu T R. Effect of green manure on physicochemical properties of irrigated rice soils [M]//Pollard M L. Sustainable agriculture : Green manure in rice farming. Los Baños: International Rice Research Institute, 1988:275–287.
- [11] Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. Dissimilatory Fe(Ⅲ)and Mn(Ⅳ) reduction[J]. Advances in Microbial Physiology, 2004, 49:219–286.

- [12] Cory R M, Mcknight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39:8142–8149.
- [13] Li Q M, Ding Y, Zhang W, et al. Sorptive interaction between goethite and strongly reducing organic substances from anaerobic decomposition of green manures[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2008, 40:2922–2927.
- [14] Zhang H C, Weber E J. Elucidating the role of electron shuttles in reductive transformations in anaerobic sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(4):1042–1048.
- [15] 丁昌璞. 低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用 I. 低分子量 有机还原性物质的化学性质[J]. 土壤学报, 2010, 47(3):451-457. DING Chang-pu. Interaction between low-molecular weight organic reducing substances and soils. I. Chemical properties of low-molecular weight organic reducing substances[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(3):451-457.
- [16] 丁昌璞. 低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用 II. 低分子量有机还原性物质与土壤作用的化学反应[J]. 土壤学报, 2011, 48(5):957-963.
 DING Chang-pu. Interaction between low-molecular weight organic

reducing substances and soils. II . Chemical reactions of low-molecular weight organic reducing substances with soils[J]. *A cta Pedologica Sini-ca*, 2011, 48(5):957–963.

- [17] Strathmann T J. Redox reactivity of organically complexed iron (II) species with aquatic contaminants[M]//Tratnyek P G, Grundl T G, Haderlein S B. Aquatic redox chemistry. Washington, DC:American Chemical Society, 2011;283–313.
- [18] Li F B, Wang X G, Liu C S, et al. Reductive transformation of pentachlorophenol on the interface of subtropical soil colloids and water[J]. *Geoderma*, 2008, 148:70–78.
- [19] Liu Y, Li F B, Xia W, et al. Association between ferrous iron accumulation and pentachlorophenol degradation at the paddy soil-water interface in the presence of exogenous low-molecular-weight dissolved organic carbon[J]. Chemosphere, 2013, 91:1547–1555.
- [20] Harding D E, Ross D J. Some factors in low-temperature storage influencing the mineralisable-nitrogen of soils[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1964, 15:829–834.
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,
 2000:1-638.
 LU Ru-kun. The analytical methods for soil and agrochemistry [M].

Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 2000:1–638.

- [22] Frostegård A, Bååth E. The use of phospholipid fatty acid analysis to estimate bacterial and fungal biomass in soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1996, 22:59–65.
- [23] Montgomery H A C, Dymock J F, Thom N S. The rapid colorimetric determination of organic acids and their salts in sewage-sludge liquor[J]. *Analyst*, 1962, 87:949–955.
- [24] Grandy A S, Erich M S, Porter G A. Suitability of the anthrone-sulfuric acid reagent for determining water soluble carbohydrates in soil water extracts[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2000, 32:725–727.
- [25] Kumke M U, Specht C H, Brinkmann T, et al. Alkaline hydrolysis of humic substances: Spectroscopic and chromatographic investigations[J]. *Chemosphere*, 2001, 45:1023–1031.
- [26] Khodadoust A P, Suidan M T, Acheson C M, et al. Solvent extraction of

pentachlorophenol from contaminated soils using water-ethanol mixtures[J]. Chemosphere, 1999, 38:2681-2693.

- [27] Crosby H A, Johnson C M, Roden E E, et al. Coupled Fe(II)-Fe(III) electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:6698–6704.
- [28] Bolan N S, Baskaran S, Thiagarajan S. An evaluation of the methods of measurement of dissolved organic carbon in soils, manures, sludges, and stream water[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1996, 27:2723–2737.
- [29] 于雄胜, 罗敏意, 楼 骏, 等. 厌氧条件下土壤中有机氯降解动力学 模型及其参数优化:以五氯酚(PCP)为例[J]. 生态环境学报, 2013, 22(11):1853-1858.

YU Xiong-sheng, LUO Min-yi, LOU Jun, et al. Kinetic modeling and parameter optimization for organochlorine degradation in anaerobic soil: A case study on pentachlorophenol(PCP)[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(11):1853–1858.

- [30] D'Angelo E M, Reddy K R. Aerobic and anaerobic transformations of pentachlorophenol in wetland soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64:933–943.
- [31] Young K C, Docherty K M, Maurice P A, et al. Degradation of surface– water dissolved organic matter: Influences of DOM chemical character– istics and microbial populations[J]. *Hydrobiologia*, 2005, 539:1–11.
- [32] Liu Y, Lou J, Li F B, et al. Evaluating oxidation-reduction properties of dissolved organic matter from Chinese milk vetch (*Astragalus sinicus* L.): A comprehensive multi-parametric study[J]. *Environmental Technology*, 2014, DOI: 10.1080/09593330. 2014.885586.
- [33] Kuwatsuka S, Igarashi M. Degradation of PCP in soils. II . The relationship between the degradation of PCP and the properties of soils, and the identification of the degradation products of PCP[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1975, 21:405–414.
- [34] Ahmad A R, Nye P H. Coupled diffusion and oxidation of ferrous iron in soils. I. Kinetics of oxygenation of ferrous iron in soil suspension[J]. *Journal of Soil Science*, 1990, 41: 395–409.
- [35] Liang L Y, Mccarthy J F, Jolley L W, et al. Iron dynamics: Transformation of Fe(II)/Fe(III) during injection of natural organic matter in a sandy aquifer[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57:1987– 1999.
- [36] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters[M]. 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996:425–515.
- [37] van Bodegom P M, van Reeven J, Denier H A C, et al. Prediction of reducible soil iron content from iron extraction data[J]. *Biogeochemistry*, 2003, 64:231–245.
- [38] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and reduction[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2006, 4:752–764.
- [39] Amonette J E, Workman D J, Kennedy D W, et al. Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34:4606–4613.
- [40] Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D. Kinetics and mechanisms for reactions of Fe(II) with iron(III) oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 3309–3315.