



农业资源与环境学报

CSCD 核心期刊
中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

土壤矿物驱动的反硝化研究进展

徐保坤, 袁念念, 熊玉江, 李亚龙, 史良胜, 杨雪勇

引用本文:

徐保坤,袁念念,熊玉江,李亚龙,史良胜,杨雪勇. 土壤矿物驱动的反硝化研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2024, 41(2): 317-324.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2023.0052>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

脲酶/硝化抑制剂减少农田土壤氮素损失的作用特征

宋涛, 尹俊慧, 胡兆平, 王亮亮, 张强, 陈清, 曹文超

农业资源与环境学报. 2021, 38(4): 585-597 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0344>

施用石灰与钙蒙脱石对酸性土壤硝化动力学过程的影响

王梅, 蒋先军

农业资源与环境学报. 2017, 34(1): 47-53 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0226>

两种典型温度下农村化粪池出水氮素在原地土壤中的迁移转化过程

孟凡凡, 阮建飞, 王文林, 王飞鹏, 刘波, 桑陆宇

农业资源与环境学报. 2019, 36(2): 206-213 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0145>

利用上流式双层厌氧滤器启动厌氧氨氧化研究

姚利, 付龙云, 王艳芹, 郭洪海, 袁长波, 张柏松, 罗加法

农业资源与环境学报. 2018, 35(2): 133-138 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0221>

不同施肥制度对南方旱地红壤微生物组结构和功能影响研究进展

荀卫兵, 王伯仁, 冉炜, 沈其荣, 徐明岗, 张瑞福

农业资源与环境学报. 2021, 38(4): 537-544 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0448>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

徐保坤, 袁念念, 熊玉江, 等. 土壤矿物驱动的反硝化研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2024, 41(2): 317–324.

XU B K, YUAN N N, XIONG Y J, et al. Advances in denitrification driven by soil minerals [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2024, 41(2): 317–324.



开放科学 OSID

土壤矿物驱动的反硝化研究进展

徐保坤^{1,2,3}, 袁念念¹, 熊玉江¹, 李亚龙¹, 史良胜^{2*}, 杨雪勇³

(1. 长江科学院农业水利研究所, 武汉 430010; 2. 武汉大学水资源与水电工程科学国家重点实验室, 武汉 430072; 3. 重庆市灌溉试验中心站, 重庆 402373)

摘要: 氮肥的大量施用虽然极大地推动了粮食的增产, 但也引发了一系列生态环境问题。氮素在农田土壤中的转化规律长期受到研究人员的关注。本文介绍了农田土壤中除有机质以外的多种可以为反硝化提供电子的土壤矿物, 如亚铁[Fe(Ⅱ)]和亚锰[Mn(Ⅱ)]的反硝化过程研究进展, 探讨了可能影响土壤矿物驱动反硝化反应规律的因素。通过梳理发现, 传统研究主要是在纯相条件下对Fe(Ⅱ)和Mn(Ⅱ)驱动反硝化过程进行研究。近年来愈来愈多的证据表明, 在农田土壤这种复杂的介质中, Fe(Ⅱ)和Mn(Ⅱ)也可以为反硝化提供电子。然而, 土壤矿物驱动的反硝化在农田土壤反硝化过程中的作用存在不确定性, 其内在机理以及对农田土壤氮循环和温室气体排放的作用机制尚不明确。本文指出土壤矿物驱动的反硝化在农田土壤中的影响因素、作用机制以及该过程与有机质驱动的异养反硝化的相互关系是未来的研究方向。

关键词: 土壤矿物; 反硝化; 亚铁; 亚锰; 影响因素

中图分类号: S154.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2024)02-0317-08

doi: 10.13254/j.jare.2023.0052

Advances in denitrification driven by soil minerals

XU Baokun^{1,2,3}, YUAN Niannian¹, XIONG Yujiang¹, LI Yalong¹, SHI Liangsheng^{2*}, YANG Xueyong³

(1. Agricultural Water Conservancy Department, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China; 2. State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 3. Chongqing Central Station of Irrigation Experiment, Chongqing 402373, China)

Abstract: Although the application of nitrogen fertilizer has greatly promoted crop yield, it has also resulted in a series of ecological and environmental problems. The laws of nitrogen transformation in farmland soils have long been the focus of researchers. In this paper, advances in denitrification driven by soil minerals (ferrous [Fe(Ⅱ)] and manganese [Mn(Ⅱ)]) that provide electrons for denitrification in farmland soil, with the exception of organic matter, are introduced, and the factors that affect denitrification driven by soil minerals are discussed. Although the denitrification process driven by Fe(Ⅱ) and Mn(Ⅱ) has been mainly been studied under the pure phase condition, in recent years, increasing evidence has shown that Fe(Ⅱ) and Mn(Ⅱ) can also provide electrons for denitrification in complex media, such as soils. However, the proportion of soil mineral-driven denitrification in soil denitrification process is uncertain, and its mechanism and effect on soil nitrogen cycle and greenhouse gas emissions remains unclear. This study provides a basis for the future study of the factors and mechanisms of soil mineral-driven denitrification in farmland soil and the relationship between this process and organic matter driven heterotrophic denitrification.

Keywords: soil mineral; denitrification; Fe(Ⅱ); Mn(Ⅱ); influence factor

收稿日期: 2023-02-08 录用日期: 2023-08-28

作者简介: 徐保坤(1993—), 男, 河南周口人, 博士, 工程师, 主要从事农业节水与水土环境研究。E-mail: xbk@whu.edu.cn

*通信作者: 史良胜 E-mail: liangshs@whu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2040213, 51522904); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CKSF2023347/NY)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(U2040213, 51522904); The Fundamental Research Funds for Central Public Welfare Research Institutes(CKSF2023347/NY)

从20世纪70年代至今,全球氮肥使用量增加了约10倍,极大地推动了粮食的增产。然而,过量的氮肥残留在土壤或流失到环境会引发一系列的生态环境问题。氮肥对生态环境的影响在很大程度上取决于氮素在农田中的转化过程,因此,农田中氮素转化的生物地球化学机制长期以来都受到研究人员的关注。反硝化(Denitrification),也称脱氮作用,是指细菌将硝酸盐(NO_3^-)中的氮(N)通过一系列中间产物(NO_2^- 、 NO 、 N_2O)还原为氮气(N_2)的生物化学过程。反硝化是农田氮素循环的重要环节,含氮氧化物最终以惰性 N_2 的形态离开土壤和水体,是平衡生物固氮输入和人类活动固氮输入的主要途径^[1],其中间产物 N_2O 是重要的温室气体,研究反硝化速率和产物的关键控制因素,量化人类活动对农田生态系统氮循环的影响,对于深入理解农田氮素转化机制、控制和缓解农田氮素污染具有重要的意义^[2]。

电子供体的可利用量是影响反硝化的最重要的因素。越来越多的研究证实, H_2 、硫、硫铁矿、亚铁 $[\text{Fe}(\text{II})]$ 和亚锰 $[\text{Mn}(\text{II})]$ 等无机物可以作为电子供体参与反硝化过程^[3]。一直以来,研究人员对农田土壤反硝化的研究一般考虑的是有机质参与的异养反硝化反应,而农田土壤中还存在许多其他可提供电子供体的土壤矿物。铁和锰都是土壤中大量存在的变价金属元素,也是氧化还原反应最活跃的元素,铁和锰的生物地球化学循环及其环境过程耦合是陆地表层系统研究的热点前沿。

研究土壤铁锰矿物驱动的反硝化过程,揭示该过程的内在机制和规律,有助于深入理解农田土壤反硝化反应,对于指导农田精准施氮、控制农业面源污染和保持地下水环境具有十分重要的意义。

1 Fe(II)驱动的反硝化研究

人们对Fe(II)驱动的反硝化的认识是逐渐深入的。人们起初认为Fe(II)驱动的反硝化主要是一个化学过程,直到具有调控Fe(II)驱动反硝化能力的反硝化细菌在无机营养的条件下被分离出来,但其在无机营养条件下并不能有效地参与Fe(II)驱动的反硝化反应,必须额外加入乙酸盐才能促使反应继续发生^[4]。鉴于发现的反硝化细菌都可以调控Fe(II)驱动的反硝化,有研究者提出,Fe(II)氧化是反硝化细菌的固有能力^[5]。在博登湖的深水沉积物中可同时利用有机物和铁作为电子供体的混合自养型细菌占反硝化细菌总数的1%~58%,这表明深水沉积物中的

微生物具有调控Fe(II)驱动反硝化过程的巨大潜力^[6]。近年来,有研究者分离出来能够在完全自养生长的条件下,参与Fe(II)驱动反硝化反应的纯培养微生物(*Ferroglobus placidus*和*Pseudogulbenkiania* sp. Strain 2002)。*Ferroglobus placidus*是从浅海海底的水热系统中筛选出来的嗜中性的嗜热古菌,在厌氧条件下能以Fe(II)作为电子供体驱动反硝化的发生^[7]。*Pseudogulbenkiania* sp. Strain 2002是从淡水湖泊的沉积物中分离出来,能以 CO_2 作为碳源,将硝酸盐完全还原为气态氮(N_2 和 N_2O)^[8]。大多数Fe(II)氧化反硝化细菌可以将硝酸盐还原为亚硝酸盐,并进一步还原为 NO 、 N_2O 和 N_2 ^[9-11]。事实上,Fe(II)驱动反硝化的非生物过程需要在特定的条件下才能发生,如高浓度的还原性 $\text{Cu}(\text{II})$ 作为催化剂、特定的温度或pH,而在自然环境中,Fe(II)驱动反硝化主要是生物过程^[12-13]。

Fe(II)驱动的生物反硝化过程和非生物反硝化过程也是土壤氮素循环的重要过程。在黑暗中进行的厌氧淹水培养试验表明,水稻土中存在Fe(II)驱动的反硝化^[12-13]。Han等^[14]证实了我国江西水稻土中存在Fe(II)驱动的反硝化过程。Xu等^[15]在我国广西地区含铁锰丰富的水稻土中也发现了Fe(II)驱动的反硝化过程,且Fe(II)对反硝化的电子贡献约为18%。王米兰等^[13,16]的研究表明Fe(II)对水稻土反硝化的电子贡献率可达32.9%,并且Fe(II)含量丰富的土壤可以贡献更多的电子,将 N_2O 进一步还原为 N_2 ,从而减少 N_2O 的释放。在水稻根区土壤中,水稻根系上的铁斑可以增强Fe(II)驱动的反硝化过程,从而释放更多的 N_2O 和 N_2 ^[17]。

关于Fe(II)驱动的反硝化过程,目前的研究大多在实验室纯相条件下进行,关于土壤中Fe(II)驱动的反硝化的研究还刚刚起步,其影响因素和作用机制尚不明确。

2 Mn(II)驱动的反硝化研究

锰也是地壳中的大量元素,在生物地球化学反应中起到重要的作用。土壤中的锰溶解性取决于其氧化还原状态,氧化态 $[\text{Mn}(\text{III})]$ 和 $[\text{Mn}(\text{IV})]$ 是不溶的,而还原态 $[\text{Mn}(\text{II})]$ 则是易溶的^[18]。稻田周期性的干湿循环会导致土壤中发生周期性的锰的还原溶解和氧化沉淀,一旦土壤变得湿润,锰的形态很快发生改变^[18]。在淹水土壤中,锰倾向于以还原态 Mn^{2+} 的形式存在^[19-20],尤其是在淹水的稻田土壤中^[21]。在我国南

方红壤和其他酸性土壤中,即使在通气条件下,有机质也会驱动锰的还原。尽管土壤的总锰含量一般低于总铁含量,但Mn(II)含量却通常高于Fe(II)含量^[20],尤其是在含锰量丰富的农田土壤中,这可能是由于Mn(OH)₂的溶解性强于Fe(OH)₂,再加上Fe(II)的非生物氧化比Mn(II)的非生物氧化要快^[22]。

Mn(II)氧化与硝酸盐还原的耦合过程最早在海洋沉积物中被发现^[23],相应的厌氧微生物也被分离出来,并被证实具有利用Mn(II)作为电子供体进行反硝化的功能^[24]。Mn(II)的非生物氧化极其微弱,在pH大于9的条件下才能发生^[22],但Mn(II)的生物氧化却广泛发生于海水、淡水、沉积物、锰结合物和土壤中^[25]。研究人员已经分离了几种可以在氧气存在条件下氧化Mn(II)的微生物^[26]。Mn(II)驱动的反硝化最早在海洋沉积物中被发现^[23],近年来研究人员在淡水沉积物中分离了几种参与Mn(II)驱动反硝化过程的厌氧反硝化细菌(如*Pseudomonas* sp. SZF15、*Achromobacter* sp. A14、*Acinetobacter* sp. SZ28和*Pseudomonas* sp. H117),这些微生物参与的锰驱动反硝化已经在水处理领域用于同时去除硝酸盐和Mn(II)^[24,27-28]。

然而Mn(II)在陆生生态系统中的作用尚未引起重视,在土壤中,Mn(II)驱动反硝化更是常常被忽略。最新研究表明,在我国广西地区含铁锰丰富的水稻土中,存在Mn(II)驱动的反硝化过程,且Mn(II)对反硝化的电子贡献与Fe(II)相当,均达到了18%左右^[15]。然而,目前的研究仅在我国广西地区的水稻土中发现了Mn(II)驱动的反硝化过程,该过程的普遍存在性需要进一步研究,且不同自然环境条件对Mn(II)驱动的反硝化的影响机制有待进一步探究。

3 土壤矿物驱动反硝化的影响因素

反硝化过程的影响因素主要包括电子供体、反硝化细菌、温度、pH等,本文对这些可能影响农田环境中矿物驱动的反硝化过程的自然因素进行了归纳。

3.1 电子供体

在反硝化系统中,电子供体^[29-31]是最关键的限制因素。对于地下水而言,最初人们认为反硝化作用一般会发生在深度2~3 m的浅层地下水中,而不发生于深层地下水中,主要是因为浅层地下水中存在有机碳,而深层地下水中有机碳含量不足;后来,人们发现在有机碳不足情况下,无机化合物,如硫铁矿、Fe(II)也可以为反硝化提供电子供体^[32]。不同的电子供体具有不同的反硝化速率,例如:脱氮硫杆菌(*T. denitri-*

ficans)以还原性金属硫化物作为电子供体的硫自养反硝化比以硫单质为电子供体具有更好的脱氮效果,不同硫化物的反硝化能力强弱顺序为S₂O₃²⁻>FeS>FeS₂>S^[33]。

对于农田土壤而言,传统研究也只考虑有机质对反硝化作用的电子贡献^[34]。近年来,Fe(II)对农田土壤,尤其是长期淹水土壤(水稻土)中反硝化作用的电子贡献开始引起研究者的关注^[14,16]。在我国广西地区含铁锰丰富的水稻土中,Fe(II)驱动的反硝化和Mn(II)驱动的反硝化过程同时存在,且这两个过程对反硝化的电子贡献相当^[15]。

3.2 反硝化细菌

反硝化细菌在反硝化反应中发挥重要的作用,影响硝酸盐去除的效率和中间产物的累积。农田土壤中含有丰富的微生物,这其中存在大量已经分离的和未被人们熟知的反硝化细菌。土壤微生物在土壤氮素循环和能量流动中发挥至关重要的作用,其中的反硝化细菌在调节反硝化过程中起到关键作用^[35]。土壤微生物在不同农田管理方式(耕作、施肥、灌溉等)、气候条件以及土壤性质下响应不同,从而导致群落结构改变,其中包括反硝化细菌群落和种群丰度的变化。

在反硝化微生物的参与下,硝酸盐通过四步还原反应,被还原为氮气^[36]。起初,人们认为反硝化作用只在严格厌氧的环境中发生,直到20世纪80年代,研究人员才发现许多微生物具有周质型硝酸盐还原酶(Nap),Nap对氧分子不敏感,这使得反硝化反应在好氧条件下也能发生。在众多参与反硝化的酶中,亚硝酸还原酶(Nir)是反硝化细菌的关键酶^[37],是微生物驱动反硝化作用的限速步骤。反硝化作用的功能基因主要有*nirS*、*nirK*、*norB*、*nosZ*等,不同功能基因代表的反硝化种群对环境因素变化的响应不同。

能够调节土壤矿物驱动反硝化过程的微生物目前只分离出了少量菌株,大多数能够调节土壤矿物驱动反硝化过程的微生物还未被人们所认识。微生物群落结构特征对不同自然条件的响应以及与农田土壤氮素循环的耦合机理还需要进一步探究。此外,土壤矿物驱动反硝化过程的微生物强化是进行地下水硝酸盐污染修复的潜在手段,然而,当前微生物强化土壤矿物驱动反硝化反应的研究还是空白。

3.3 温度

温度是影响土壤矿物驱动反硝化反应的重要因素。温度对土壤矿物驱动反硝化的影响研究主要是

在实验室纯相条件下进行。在 $\text{Mn}(\text{II})$ 驱动的反硝化体系中,当外界环境温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,细菌反硝化的效率最高^[38];在铁锰复合电子供体反硝化体系中,当外界环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,细菌反硝化的效率最高^[39]。温度对 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化的影响主要体现在对酶活性的影响^[40],通常认为, $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化工艺最佳温度范围为 $25\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$,但 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化反应器可在 $4\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间运行^[41]。

此外,在铁锰含量丰富的土壤中反硝化速率受温度的影响规律也受到研究人员关注。在 $10\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,砖红壤反硝化速率随着温度的升高呈现先增加后降低的趋势^[42]。在基于硫铁矿自养反硝化原理的可渗透性反应栅格中,随着温度的下降,硝酸盐还原为亚硝酸盐和亚硝酸盐进一步还原的过程都受到抑制,但温度下降对这两个过程的影响不同:当温度从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降到 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,亚硝酸盐还原过程对温度的响应敏感;当温度从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降到 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,硝酸盐还原为亚硝酸盐的过程对温度的响应敏感^[43]。

3.4 pH

反硝化微生物生长最适宜的 pH 一般是中性,而不同的微生物的适宜 pH 不同^[31,35]。 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的自养反硝化是一个受 pH 影响的过程。王弘宇等^[44]研究了不同 pH ($5.5, 6.2, 6.8, 7.0, 7.5, 8.0, 9.0$) 对以 $\text{Fe}(\text{II})$ 为电子供体的反硝化的影响,发现以 $\text{Fe}(\text{II})$ 作为电子供体的自养反硝化在弱酸性或中性环境中,表现出较好的反硝化性能。Su 等^[45]研究了不同初始 pH ($6, 7$ 和 8) 下以 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 作为电子供体的反硝化对硝酸盐的去除效率,结果表明:在以 $\text{Fe}(\text{II})$ 作为电子供体的试验中,初始 pH 为 $6\sim 7$ 的处理可获得 95% 的硝酸盐去除效率;在以 $\text{Mn}(\text{II})$ 作为电子供体的试验中,初始 pH 为 $6, 7$ 和 8 的处理分别可获得 72.77% 、 80.25% 和 70.45% 的硝酸盐去除效率。该结果与前人的研究一致,以 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 作为电子供体的自养反硝化在弱酸性或中性环境中,表现出较好的反硝化性能。当初始 pH 值为酸性或碱性时,反硝化效果下降,主要是由于菌株硝酸盐还原酶的活性受到抑制,使其硝酸盐降解能力下降^[44]。

一般来说,土壤在弱碱性的条件下比较适宜反硝化作用进行,在酸性条件下土壤中的反硝化作用会受到抑制,这是因为较低的 pH 会干扰 *nosZ* 基因的表达,降低酶的活性^[46-47]。在菜田土壤中,提高土壤 pH 会提升土壤反硝化速率,从而促进 N_2O 还原为 N_2 ^[48],而较低的土壤 pH 值使硝酸盐转化为 N_2O ,而不是

N_2 ^[49-50]。但也有研究显示在细菌适应酸性环境的情况下,反硝化作用也能进行^[34-35]。

上述绝大部分研究是在纯相条件下进行的,并在土壤中得到验证,但是,目前的研究还未能区分出这些因素主要影响土壤中有机质驱动的异养反硝化还是 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 驱动的反硝化。在农田土壤这种复杂的介质中,以上因素如何影响 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 驱动的反硝化尚需要进一步探讨。

4 自养反硝化与异养反硝化的相互关系

在水处理领域,研究者起初主要利用有机质驱动的异养反硝化反应来修复被硝酸盐污染的水,后来以硫、还原性铁、还原性锰、硫铁矿等还原性物质作为电子供体,以二氧化碳、碳酸氢盐等无机碳作为碳源的自养反硝化反应开始受到人们重视。由于自养反硝化过程中死亡的微生物可以被异养反硝化细菌利用,因而在自养反硝化过程中同时会发生异养反硝化^[51-52]。为了利用自养反硝化和异养反硝化的优点并克服其缺点,研究者将两者结合形成自养异养耦合的反硝化^[30,53]。在零价铁和有机碳支持的自养异养耦合的反硝化过程中,零价铁通过化学还原,迅速消耗大部分氧气,以制造厌氧环境,支持生物反硝化。异养反硝化菌利用有机碳作为电子供体(棉花、甲醇和松树皮等)还原大部分硝酸盐氮,与此同时产生 CO_2 ,这有助于氢营养型反硝化,即利用 CO_2 和阴极氢气进行生物反硝化从而去除剩余的硝酸盐^[53-55]。自养异养耦合的反硝化过程的共生、协同和促进机理值得进一步探讨。

自养异养耦合的反硝化体系中自养反硝化与异养反硝化之间的相互关系受到研究人员的关注。在硫自养反硝化过程中,投加少量碳源后,硝酸盐去除效果明显增强,虽有异养反硝化反应发生,但脱氮效果的提高主要源于自养反硝化效率的提升^[56]。在硫铁矿自养反硝化系统中,添加有机质也会提升反硝化效果,这可能是通过促进混合营养化代谢来实现的^[57-58]。在 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化的研究中,一方面有机碳可以作为 $\text{Fe}(\text{II})$ 反硝化菌生长过程中必需的碳源,促进 $\text{Fe}(\text{II})$ 反硝化菌生长,进而促进 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化^[11,13,59];另一方面,有机质还可以为异养反硝化提供碳源和电子,驱动异养反硝化的发生^[9,11,60],从而与 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化形成竞争关系,进而抑制 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化。在 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化体系中,添加的有机碳主要作为电子供体和 $\text{Fe}(\text{II})$ 驱动的反硝化

竞争电子受体,从而抑制了 Fe(II) 的氧化^[13]。

在农田环境中,土壤中存在有机质和还原性无机矿物,在绝大多数情况下,异养反硝化和自养反硝化会同时发生,图1描述了土壤中有机质、铁、锰作为电子供体的反硝化过程的微生物学机理^[61]。由于介质的复杂性,异养反硝化与自养反硝化之间的关系尤为复杂,其相互作用及其内在机理有待于进一步研究。

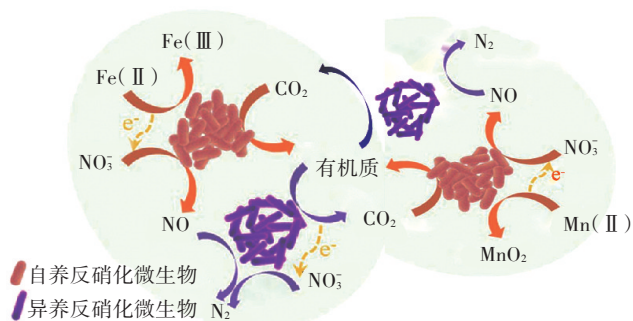


图1 有机质与土壤铁锰矿物耦合驱动的反硝化机理(由Tian等^[61]的研究改编得到)

Figure 1 Denitrification mechanism driven by coupling of organic matter and soil Fe-manganese minerals(modified from Tian et al^[61])

5 光电效应矿物和芬顿类芬顿反应对土壤矿物驱动反硝化影响的最新研究

在太阳光辐射作用下天然半导体矿物可以吸收转化光子产生光电子,这是自然界中新发现的重要的基本能量形式之一^[62]。地表半导体“矿物膜”受到太阳光的辐射,吸收与转化太阳能^[63],地表无机“矿物膜”转化太阳能的过程,伴随着产氧固碳等效应,属于自然界中矿物光电效应所表现出的非经典光合作用。

自然界无机矿物转化太阳能,类似生物光合作用吸收转化太阳能的产氧固碳机制,矿物非经典光合作用原理包括光催化分解水产氧产氢以及固定二氧化碳作用、地表“矿物膜”中含Ce水钠锰矿光催化裂解水产氧作用、土壤中水钠锰矿固定大气二氧化碳作用、浅海透光层中水钠锰矿促进碳酸盐沉淀与固碳作用、微生物诱导白云石形成与固碳作用等,这些均为太阳光辐射引起地表矿物产生能量转化的表现,拓展了自然界中有机界与无机界的光合作用模式^[64]。矿物与微生物交互作用调控矿物的形成与分解以及微生物的生长代谢作用,甚至影响宏观的地球生命的进化、地球物质的演化与地球环境的演变等,这其中必

然会对土壤反硝化过程产生重要的影响。

土壤体系中存在大量腐植酸有机分子,可成为自然条件下半导体矿物发生光催化反应过程中空穴捕获剂或电子转移载体,促进光电子/空穴对的分离^[65]。天然半导体矿物光催化作用可以显著降低红壤微生物群落多样性,改变红壤微生物群落结构。Huang等^[66]的最新研究表明:有机质可以作为微生物光敏剂驱动由直接光激发所诱导的生物光电化学过程^[66],其研究发现土壤中含有大量的半导体矿物和显色有机质,能在光照射下产生光激发电子,土壤反硝化菌可能受到光照的影响,在直接光激发作用下土壤表面产生生物可利用的光电子或 Fe(II) 。研究表明,由土壤的直接光激发所诱导的生物光电化学过程能极大地增强土壤反硝化作用,有辐射的土壤硝态氮还原速度比无辐射的土壤快2.6~4.7倍,辐射加速了亚硝酸盐的还原,促进了亚硝基氧化物向氮的转化,光照促进了镰孢杆菌的富集,进而增强其参与铁氧化和电自养过程^[67]。这一发现揭示了光照在土壤反硝化中的作用,为光电效应的自然发生提供了科学的证据。

芬顿反应作为一种高效的高级氧化技术,可以通过反应过程中产生的羟基自由基等活性物种无选择性地在水中的有机大分子物质降解为小分子物质,甚至完全矿化去除。研究表明,过氧化氢通过抑制 N_2O 的还原促进了土壤/沉积物在缺氧-好氧变化过程中的 N_2O 排放,而羟基自由基的作用可以忽略不计^[68]。这种 Fe(II) 参与的芬顿类芬顿反应对土壤矿物驱动反硝化的影响在自然界中普遍存在,其影响机制还需要进一步探究。

6 问题与展望

土壤矿物在农田土壤的反硝化过程中具有重要的作用,在我国南方稻田土壤中,土壤矿物驱动的反硝化过程普遍存在。土壤有机质、微生物、温度和pH等因素会影响土壤中氮素的转化过程,因此加强土壤矿物驱动反硝化过程及其影响机制的研究具有重要的科学价值和实践意义,可为指导农田节水灌溉、精准施肥和减少农业污染排放量提供理论支撑。

在土壤矿物驱动反硝化研究中,为了排除土壤组分复杂性的影响,多数研究者采用纯相铁、锰来进行研究,反应体系与农田实际环境有很大差别;少量采用土壤内源矿物驱动反硝化的研究均采用淹水培养试验,反应条件与农田实际也不一致, Fe(II) 和 Mn(II) 对农田反硝化的贡献还需通过田间监测进行评

估和确认。此外,农田土壤矿物驱动的反硝化研究尚处于初级阶段,不同地区、不同土壤质地、不同土地利用类型下,Fe(Ⅱ)和Mn(Ⅱ)驱动对反硝化过程的贡献还有待进一步研究。未来有必要开展以下几个方面的研究:

(1)针对不同地区、不同土壤质地、不同土地利用类型的农田土壤开展室内试验,评估土壤条件对Fe(Ⅱ)和Mn(Ⅱ)驱动反硝化过程的影响;在典型地区开展田间原位监测,评估和量化农田环境中Fe(Ⅱ)和Mn(Ⅱ)对反硝化过程的贡献。此外,农田土壤,尤其是黏土中还有更多可能驱动反硝化反应的土壤矿物,这些土壤矿物对反硝化过程的贡献也有待进一步发现和量化。

(2)农田土壤中常含有除硝酸盐以外的其他常规离子或污染物,且含量波动大,应开展土壤中常规离子或污染物对土壤矿物驱动反硝化影响的研究。

(3)开展土壤中有机质驱动的异养反硝化与土壤矿物驱动的自养反硝化之间的相互关系、影响机理和调控机制的研究。

(4)土壤中可能有大量未分类反硝化微生物,可结合定量PCR技术和宏基因组等研究手段,全面分析土壤中存在的可参与土壤矿物驱动反硝化过程的微生物,并分离和鉴定新的反硝化微生物,深入认识土壤矿物驱动反硝化反应的微生物学机制。进一步筛选出多种适合的参与不同土壤矿物驱动反硝化反应的微生物,将其应用于农田反硝化过程的微生物强化,以减少农田反硝化的中间产物排放和硝酸盐向地下水中的渗漏。

参考文献:

- [1] 续勇波, XU Z H, 蔡祖聪. 热带亚热带土壤氮素反硝化研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(9): 1557-1566. XU Y B, XU Z H, CAI Z C. Progresses in research on denitrification in tropical and subtropical soils of terrestrial ecosystems[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(9): 1557-1566.
- [2] 胡春胜, 张玉铭, 秦树平, 等. 华北平原农田生态系统氮素过程及其环境效应研究[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(10): 1501-1514. HU C S, ZHANG Y M, QIN S P, et al. Nitrogen processes and related environmental effects on agro-ecosystem in the North China Plain[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2018, 26(10): 1501-1514.
- [3] PANG Y M, WANG J L. Various electron donors for biological nitrate removal: a review[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 794: 148699.
- [4] STRAUB K L, SCHONHUBER W A, BUCHHOLZ-CLEVEN B E E, et al. Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21(6): 371-378.
- [5] CARLSON H K, CLARK I C, BLAZEWCZ S J, et al. Fe(Ⅱ) oxidation is an innate capability of nitrate-reducing bacteria that involves abiotic and biotic reactions[J]. *Journal of Bacteriology*, 2013, 195(14): 3260-3268.
- [6] HAUCK S, BENZ M, BRUNE A, et al. Ferrous iron oxidation by denitrifying bacteria in profundal sediments of a deep lake (Lake Constance)[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2001, 37(2): 127-134.
- [7] HAFENBRADL D, KELLER M, DIRMEIER R, et al. *Ferroglobus placidus* gen. nov., sp. nov., a novel hyperthermophilic archaeum that oxidizes Fe²⁺ at neutral pH under anoxic conditions[J]. *Archives of Microbiology*, 1996, 166(5): 308-314.
- [8] WEBER K A, POLLOCK J, COLE K A, et al. Anaerobic nitrate-dependent iron(Ⅱ) bio-oxidation by a novel lithoautotrophic betaproteobacterium, strain 2002[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(1): 686-694.
- [9] CHAKRABORTY A, PICARDAL F. Neutrophilic, nitrate-dependent, Fe(Ⅱ) oxidation by a *Dechloromonas* species[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2013, 29(4): 617-623.
- [10] MELTON E D, SWANNER E D, BEHRENS S, et al. The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2014, 12(12): 797-808.
- [11] MUEHE E M, GERHARDT S, SCHINK B, et al. Ecophysiology and the energetic benefit of mixotrophic Fe(Ⅱ) oxidation by various strains of nitrate-reducing bacteria[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2009, 70(3): 335-343.
- [12] RATERING S, SCHNELL S. Nitrate-dependent iron(Ⅱ) oxidation in paddy soil[J]. *Environmental Microbiology*, 2001, 3(2): 100-109.
- [13] 王米兰. 水稻土中亚铁氧化耦合硝酸盐还原过程的机理研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018: 9-10. WANG M L. The mechanism of ferrous iron oxidation coupled to nitrate reduction in paddy soils[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018: 9-10.
- [14] HAN J P, SHI L S, WANG Y K, et al. Investigation of ferrous iron-involved anaerobic denitrification in three subtropical soils of southern China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(5): 1873-1883.
- [15] XU B K, SHI L S, ZHONG H, et al. Investigation of Fe(Ⅱ) and Mn(Ⅱ) involved anoxic denitrification in agricultural soils with high manganese and iron contents[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(1): 452-468.
- [16] WANG M L, HU R G, ZHAO J S, et al. Iron oxidation affects nitrous oxide emissions via donating electrons to denitrification in paddy soils[J]. *Geoderma*, 2016, 271: 173-180.
- [17] LIU T, QIN S P, PANG Y X, et al. Rice root Fe plaque enhances paddy soil N₂O emissions via Fe(Ⅱ) oxidation-coupled denitrification[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 139: 107610.
- [18] HAQUE K M S, EBERBACH P L, WESTON L A, et al. Pore Mn²⁺ dynamics of the rhizosphere of flooded and non-flooded rice during a long wet and drying phase in two rice growing soils[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 16-24.
- [19] FAGERIA N K, CARVALHO G D, SANTOS A B, et al. Chemistry of

- lowland rice soils and nutrient availability[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2011, 42(16):1913-1933.
- [20] HAQUE K M S, EBERBACH P L, WESTON L A, et al. Variable impact of rice (*Oryza sativa*) on soil metal reduction and availability of pore water Fe^{2+} and Mn^{2+} throughout the growth period[J]. *Chemistry in Ecology*, 2016, 32(2):182-200.
- [21] DORAN G, EBERBACH P, HELLIWELL S. The impact of rice plant roots on the reducing conditions in flooded rice soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(11):1892-1902.
- [22] LUTHER G W. Manganese (II) oxidation and Mn(IV) reduction in the environment: two one-electron transfer steps versus a single two-electron step[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2005, 22(3/4):195-203.
- [23] LUTHER G W, SUNDBY B, LEWIS B L, et al. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways to dinitrogen[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19):4043-4052.
- [24] SU J F, MA M, HUANG T L, et al. Characteristics of autotrophic and heterotrophic denitrification by the strain *Pseudomonas* sp. H117[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2017, 34(1):45-52.
- [25] FRANCIS C A, CO E, TEBO B M. Enzymatic manganese (II) oxidation by a marine α -*Proteobacterium*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(9):4024-4029.
- [26] SCHIPPERS A, NERETIN L N, LAVIK G, et al. Manganese (II) oxidation driven by lateral oxygen intrusions in the western Black Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(9):2241-2252.
- [27] SU J F, SHAO S C, HUANG T L, et al. Anaerobic nitrate-dependent iron (II) oxidation by a novel autotrophic bacterium, *Pseudomonas* sp. SZF15[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3):2187-2193.
- [28] SU J F, ZHENG S C, HUANG T L, et al. Characterization of the anaerobic denitrification bacterium *Acinetobacter* sp. SZ28 and its application for groundwater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192:654-659.
- [29] ASHOK V, HAIT S. Remediation of nitrate-contaminated water by solid-phase denitrification process: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(11):8075-8093.
- [30] 徐保坤. 地下水硝酸盐去除的反硝化反应研究[D]. 武汉:武汉大学, 2016:25-26. XU B K. Study of denitrification reaction for groundwater nitrate removal[D]. Wuhan:Wuhan University, 2016:25-26.
- [31] 程莹. 流场环境下基于玉米芯固相反硝化系统的反硝化性能研究[D]. 长沙:湖南大学, 2019:10-11. CHENG Y. Study on the denitrification performance of corn-cob-based solid phase denitrification system in flow field environment[D]. Changsha:Hunan University, 2019:10-11.
- [32] KOROM S, SCHLAG A, SCHUH W, et al. In situ mesocosms: denitrification in the Elk Valley aquifer[J]. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 2005, 25(1):79-89.
- [33] 蒲骄阳. 硫铁矿自养反硝化去除地下水中硝酸盐的研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2015:12-13. PU J Y. Study on nitrate removal from groundwater by pyrite-based autotrophic denitrification [D]. Beijing:China University of Geosciences, 2015:12-13.
- [34] 吕璐. 湖北省主要水稻产区水稻土硝化、反硝化潜势及其与铁、锰的关系[D]. 武汉:华中农业大学, 2017:8-9. LÜ L. Paddy soil nitrification and denitrification potential and its relationship with iron and manganese in major rice producing areas of Hubei Province[D]. Wuhan:Huazhong Agricultural University, 2017:8-9.
- [35] 孙盼盼. 中国东北样带森林和草地土壤反硝化势及产物组成[D]. 泰安:山东农业大学, 2012:10-12. SUN P P. Denitrification and its major gas products in the forest soil and grassland soil along the North-East China Transect (NECT)[D]. Tai'an:Shandong Agricultural University, 2012:10-12.
- [36] 贺纪正, 张丽梅. 土壤氮素转化的关键微生物过程及机制[J]. 微生物学通报, 2013, 40(1):98-108. HE J Z, ZHANG L M. Key processes and microbial mechanisms of soil nitrogen transformation[J]. *Microbiology China*, 2013, 40(1):98-108.
- [37] ROSCH C, MERGEL A, BOTHE H. Biodiversity of denitrifying and dinitrogen-fixing bacteria in an acid forest soil[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(8):3818-3829.
- [38] 郑胜晨. 锰自养反硝化菌去除地下水硝酸盐和 Mn^{2+} 的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2016:75-76. ZHENG S C. Experimental research about manganese autotrophic denitrifying bacteria for the removal of nitrate and Mn^{2+} in groundwater[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2016:75-76.
- [39] 罗贤新. 铁锰复合电子供体自养反硝化的特性及机理研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2017:42-43. LUO X X. Study on the characteristics and mechanism of autotrophic denitrification with mixed electron donors[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2017:42-43.
- [40] LI X, YUAN Y, HUANG Y. Enhancing the nitrogen removal efficiency of a new autotrophic biological nitrogen-removal process based on the iron cycle: feasibility, progress, and existing problems[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 317:128499.
- [41] KISKIRA K, PAPIRIO S, VAN HULLEBUSCH E D, et al. Fe(II)-mediated autotrophic denitrification: a new bioprocess for iron bioprecipitation/biorecovery and simultaneous treatment of nitrate-containing wastewaters[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 119:631-648.
- [42] 王大鹏, 郑亮, 罗雪华, 等. 砖红壤不同温度、水分及碳氮源条件下硝化和反硝化特征[J]. 土壤通报, 2018, 49(3):616-622. WANG D P, ZHENG L, LUO X H, et al. Nitrification and denitrification under different temperature, moisture, carbon and nitrogen sources in Latosols[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(3):616-622.
- [43] XU B K, SHI L S, ZHONG H, et al. The performance of pyrite-based autotrophic denitrification column for permeable reactive barrier under natural environment[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 290:121763.
- [44] 王弘宇, 杨开, 张倩, 等. 1株铁基质自养反硝化菌的脱氮特性[J]. 环境科学, 2014, 35(4):1437-1442. WANG H Y, YANG K, ZHANG Q, et al. Nitrate removal by a strain of nitrate-dependent Fe(II)-oxidizing bacteria[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(4):1437-1442.
- [45] SU J F, LUO X X, WEI L, et al. Performance and microbial communities of Mn(II)-based autotrophic denitrification in a moving bed bio-

- film reactor(MBBR)[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211:743-750.
- [46] BERGAUST L, MAO Y, BAKKEN L R, et al. Denitrification response patterns during the transition to anoxic respiration and posttranscriptional effects of suboptimal pH on nitrous oxide reductase in *Paracoccus denitrificans*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76(24):8285.
- [47] BAKKEN L R, BERGAUST L, LIU B, et al. Regulation of denitrification at the cellular level: a clue to the understanding of N_2O emissions from soils[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2012, 367(1593):1226-1234.
- [48] 曹文超, 郭景恒, 宋贺, 等. 设施菜田土壤pH和初始C/NO₃对反硝化产物比的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(5):1249-1257. CAO W C, GUO J H, SONG H, et al. Effects of pH and initial labile C/NO₃ ratio on denitrification in a solar greenhouse vegetable soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(5):1249-1257.
- [49] 孙伟. 土壤pH变化影响N₂O排放的机理探讨[D]. 扬州:扬州大学, 2008:12-13. SUN W. Mechanism of soil pH change affecting N₂O emission[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2008:12-13.
- [50] RICHARDSON D, FELGATE H, WATMOUGH N, et al. Mitigating release of the potent greenhouse gas N₂O from the nitrogen cycle: could enzymic regulation hold the key?[J]. *Trends in Biotechnology*, 2009, 27(7):388-397.
- [51] MOON H S, SHIN D, NAM K, et al. Distribution of the microbial community structure in sulfur-based autotrophic denitrification columns[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136(5):481-486.
- [52] TORRENTO C, URMENETA J, OTERO N, et al. Enhanced denitrification in groundwater and sediments from a nitrate-contaminated aquifer after addition of pyrite[J]. *Chemical Geology*, 2011, 287(1/2):90-101.
- [53] DELLA R C, BELGIORNO V, MERIC S. An heterotrophic/autotrophic denitrification(HAD) approach for nitrate removal from drinking water[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(5):1022-1028.
- [54] HUANG G X, HUANG Y Y, HU H Y, et al. Remediation of nitrate-nitrogen contaminated groundwater using a pilot-scale two-layer heterotrophic-autotrophic denitrification permeable reactive barrier with spongy iron/pine bark[J]. *Chemosphere*, 2015, 130:8-16.
- [55] HUANG G X, FALLOWFIELD H, GUAN H D, et al. Remediation of nitrate-nitrogen contaminated groundwater by a heterotrophic-autotrophic denitrification approach in an aerobic environment[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(7):4029-4038.
- [56] 王巧茹, 史旋, 宋伟, 等. 碳源强化下的硫自养/异养反硝化协同作用[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(11):2593-2600. WANG Q R, SHI X, SONG W, et al. Synergistic analysis of sulfur autotrophic/heterotrophic denitrification under carbon source enhancement[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(11):2593-2600.
- [57] TONG S, STOCKS J L, RODRIGUEZ-GONZALEZ L C, et al. Effect of oyster shell medium and organic substrate on the performance of a particulate pyrite autotrophic denitrification(PPAD) process[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244:296-303.
- [58] 佟爽. 基于自养反硝化工艺处理低有机碳水中硝酸盐技术研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2017:114-116. TONG S. Autotrophic denitrification-based processes for nitrate removal from water with low organic carbon[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017:114-116.
- [59] 续勇波, 蔡祖聪. 亚热带土壤亚铁与厌氧反硝化[J]. *土壤*, 2015, 47(1):63-67. XU Y B, CAI Z C. Ferrous iron involved in denitrification in subtropical soils under anaerobic condition[J]. *Soils*, 2015, 47(1):63-67.
- [60] STRAUB K L, BENZ M, SCHINK B, et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62(4):1458-1460.
- [61] TIAN T, YU H Q. Denitrification with non-organic electron donor for treating low C/N ratio wastewaters[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 299:122686.
- [62] 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 等. 矿物光电子能量及矿物与微生物协同作用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(1):1-15. LU A H, LI Y, DING H R, et al. Mineralogical photoelectrons and minerals and microorganisms synergistic interactions[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(1):1-15.
- [63] LU A H, LI Y, DING H R, et al. Photoelectric conversion on earth's surface via widespread Fe- and Mn-mineral coatings[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(20):9741-9746.
- [64] 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 等. 天然矿物光电效应:矿物非经典光合作用[J]. *地学前缘*, 2020, 27(5):179-194. LU A H, LI Y, DING H R, et al. Natural mineral photoelectric effect: non-classical mineral photosynthesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(5):179-194.
- [65] EGGINS B R, PALMER F L, BYRNE J A. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water[J]. *Water Research*, 1997, 31(5):1223-1226.
- [66] HUANG S F, CHEN M, DIAO Y M, et al. Dissolved organic matter acting as a microbial photosensitizer drives photoelectrotrophic denitrification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7):4632-4641.
- [67] HUANG S F, CHEN K Y, CHEN X Y, et al. Sunlight significantly enhances soil denitrification via an interfacial biophotoelectrochemical pathway[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(20):7733-7742.
- [68] CHEN X Y, YANG J, ZENG R J, et al. Reactive oxygen species promote nitrous oxide(N₂O) emissions from soil/sediment during the anoxic-oxic transition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(1):801-809.