

铁作用下土壤氮素化学转化过程的研究进展

王娅静 刘晶 郭景恒

(中国农业大学 资源与环境学院,北京 100193)

摘要 土壤中氮素的转化过程是氮素生物地球化学循环的关键环节,与当前诸多生态环境问题密切相关。传统观点认为土壤氮素转化过程须在微生物的参与下完成,但越来越多的研究发现化学过程同样发挥着重要的作用。目前相关研究多以铁作为氮素化学转化过程的电子供体或受体,并按照氮素的电子得失与去向将其划分为化学反硝化、化学硝化和化学固定过程。本研究以铁-氮之间氧化还原的耦合过程为基础对土壤中氮素化学转化的相关研究进行综合评述,着重探讨了土壤 pH、固相界面、有机物浓度以及氮素水平等因素对该过程的影响机制。在此基础上,对相关工作提出建议与展望以供后续研究参考。

关键词 土壤; 氮素; 硝化; 化学固定; 铁-氮耦合

中图分类号 S 143.1 **文章编号** 1007-4333(2014)02-0095-05 **文献标志码** A

Chemical transformation of soil nitrogen under the influence of iron: A review

WANG Ya-jing, LIU Jing, GUO Jing-heng*

(College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract Nitrogen transformations in soil, closely related to cascades of ecological environment issues, have been regarded as the key compartment in nitrogen biogeochemical cycle. Most current researches have addressed the significance of microbial processes, while increasing evidences have shown that chemical processes also play important roles in soil nitrogen transformations. Chemical nitrogen transformations are widely presumed to be coupled with the redox of iron (Fe), and classified as chemical denitrification, chemical nitrification and chemical immobilization according to the electron transportation and nitrogen fates. In this paper, a review of recent literatures on chemical nitrogen transformations is carried out, based on the redox coupling between the iron and nitrogen cycles. Major influencing factors, such as soil pH, soil interface, organic matter and nitrogen level, are discussed in details. Some prospects are also proposed and highlighted for the related studies in the future.

Key words soil; nitrogen; nitrification; chemical immobilization; Iron-nitrogen coupling

近年来化石燃料和氮肥的大量使用致使生态系统中活性氮累积显著增加,并引起一系列的生态环境问题^[1-4]。活性氮积累的影响方式与强度在很大程度上取决于活性氮在土壤中的转化过程,因此土壤中氮素转化的生物地球化学机制成为当前生态环境领域的研究热点。从根本上讲,土壤中氮素转化是其电子转移或价态变化的过程,既可以通过微生物

过程完成,也可以通过非生物过程实现。已有研究普遍集中在氮素转化的微生物学机制,直到近些年化学过程的潜在重要性才逐渐被关注^[5-8]。土壤中氮的化学转化是指氮素与氧化剂或还原剂之间发生电子转移的过程。已有研究多以铁(Fe^{II} - Fe^{III})作为氮素化学转化的电子供体或受体,研究内容覆盖了体系 pH、固相界面、有机物浓度和氮素水平等因

收稿日期: 2013-08-20

基金项目: 教育部新世纪人才支持计划项目(NCET-10-0778); 国家自然科学基金项目(41230856)

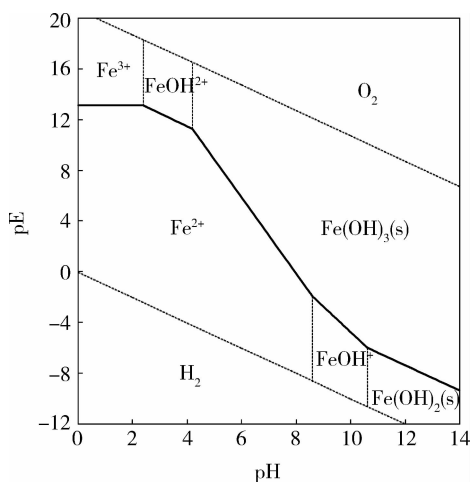
第一作者: 王娅静, 博士研究生, E-mail: wangyj117@163.com

通讯作者: 郭景恒, 教授, 主要从事生物地球化学研究, E-mail: guojingheng@cau.edu.cn

素的影响机制^[5,7,9-13]。本研究对铁作用下土壤氮素化学转化三类过程(即,化学反硝化、化学硝化和化学固定)的反应机制与影响因素进行了归纳与总结,并提出对今后研究工作的展望。

1 土壤中铁-氮的化学耦合机理

土壤中铁主要以二价铁(Fe^{II})和三价铁(Fe^{III})2种价态存在, $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ 体系既可以作为氧化剂又可以作为还原剂,这主要取决于反应体系的 pE-pH 条件。图 1 中实线即为 Fe^{II} 和 Fe^{III} 稳定区的界线,上方为 Fe^{III} 稳定区,下方为 Fe^{II} 稳定区。在 Fe^{III} 稳定区, Fe^{II} 可作为电子供体将电子转移给高价氮(如 NO_3^-),自身被氧化的同时将高价氮还原,此过程称为化学反硝化(又称非生物反硝化)。在 Fe^{II} 稳定区, Fe^{III} 可作为电子受体从低价氮获取电子转化为 Fe^{II} 同时低价氮被氧化,此过程称为化学硝化(又称非生物硝化)。化学硝化-反硝化过程的某些中间产物(如 NO_2^- 和 NO)可以通过化学过程直接与有机质结合并转化为有机氮,此过程称为化学固定(又称非生物固定)。实际土壤中铁赋存形态十分复杂,铁的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐、水合硫酸盐(绿锈)和有机络合物等形态均可以参与氮的化学转化,并且具有不同的反应速率和产物^[13-18]。



假定溶液中溶解性铁的总浓度为 1.0×10^{-6} mol/L。
所用热力学参数主要摘自文献^[19]。

Concentration of dissolved iron is assumed as 1.0×10^{-6} mol/L.
Thermodynamic parameters are adapted from^[19].

图 1 铁的 pE-pH 稳定性相图

Fig. 1 Stability field diagram for soluble and solid forms of Fe under a range of redox potential and pH conditions

2 土壤中氮素化学转化过程

2.1 化学反硝化过程

化学反硝化是指土壤中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 或 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 被二价铁(Fe^{II})等物质还原生成低价氮的过程,其产物可以包括 NO 、 N_2O 和 N_2 ,甚至是 NH_4^+ 。关于化学反硝化过程的研究可以追溯到 20 世纪 60 年代甚至更早,但相关研究依旧较为零散。归纳起来,已有工作主要在 pH、固相界面、有机物以及氮素水平对化学反硝化的影响方面展开研究。

2.1.1 pH

相关研究表明,体系 pH 是影响化学反硝化过程的重要因素。首先,pH 会影响 NO_3^- 和 NO_2^- 化学反硝化的速率。多数研究发现,在微生物活性较低或灭菌条件下较高的 pH 有利于化学反硝化的进行^[20-24]。Buresh 等^[24]在不同 pH 条件下研究 NO_3^- 与 Fe^{2+} 的化学氧化还原反应,发现随着 pH 的升高 NO_3^- 的还原速率和气体产物都逐渐增加。徐香云^[23]在 121 °C 下对南方酸性森林土壤进行 2 h 高温高压灭菌,利用 Robot 系统分析不同 pH 条件下化学反硝化的气体产物总量及产物比,研究发现微碱性环境中 NO_3^- 化学反硝化产生的 N_2O 显著高于酸性和微酸性环境。也有研究认为,高 pH 条件下 NO_2^- 的分解较为缓慢因而不利于氮素向更低价态转化^[25-27]。其次,pH 也影响化学反硝化的气体产物比。有研究表明,随着 pH 降低高价态含氮气体产物(NO 和 N_2O)的比例有增加的趋势^[12,22,24,28]。van Cleemput 等^[22]对下层土壤化学反硝化过程的综述发现化学反硝化气体产物中 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 比值随 pH 降低而增加。Kampschreur 等^[12]在不同 pH 条件下分析 Fe^{2+} 与 NO_2^- 化学反应的气体产物,结果发现气体产物中 $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ 随体系 pH 的升高而增加。卢晋晶^[28]向经过 $\text{Co}^{60}-\gamma$ 射线灭菌的土壤中加入 NO_3^- ,利用 Robot 系统分析不同 pH 条件下化学反硝化的气体产物总量及产物比,发现化学反硝化气体产物中 $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ 随土壤 pH 下降而显著增加。

2.1.2 固相界面及金属离子

已有研究表明,固相反应界面和某些过渡金属离子的存在可以促进化学反硝化的进行。在均相水溶液中 Fe^{II} 与 NO_3^- 、 NO_2^- 基本不会发生反应或反应非常缓慢^[8,24,29],但如果向反应体系中加入金属氧化物、氢氧化物、铝硅酸盐、绿锈或碳酸盐等固相

物质反应速率显著提高^[5,14,20,23-24,29-32]。Tai 等^[32]发现在严格厌氧条件下水溶液中的 NO_2^- 与 Fe^{2+} 基本不发生反应,但加入水合氧化铁后可以迅速生成 NO 和 N_2O 。徐香云^[23]在高温高压灭菌条件下的试验结果表明,单纯的 Fe^{2+} 不足以还原 NO_3^- ,加入无定型氧化铁 (FeOOH) 后 N_2O 的产生量显著增加。此外,某些过渡金属离子(如 Cu^{2+}) 的存在也可以加速 Fe^{2+} 与 NO_3^- 的化学反应,尤其是存在固相界面的情况下^[23-24]。

2.1.3 有机物

从现有研究结果来看,有机物对化学反硝化的影响主要是间接的。首先,土壤中的还原性有机物可以将三价铁(Fe^{III})还原生成二价铁(Fe^{II})^[33-36],从而促进化学反硝化的进行。其次,有机物可以通过自身的分解和电离过程影响体系的 pH-pE 环境,从而间接影响化学反硝化过程。第三,有机物可以作为载体吸收化学反硝化过程的中间产物(NO_2^- 和 NO),从而降低气体的产生量(详见 2.3 化学固定部分)。

2.1.4 氮素水平

已有研究表明,氮素作为反应底物同样会对化学反硝化过程产生影响。首先,氮素水平会影响气体产物的生成速率。Samarkin 等^[13]通过对极端盐性唐璜池(微生物处于代谢休眠状态)的研究发现,气体产物 N_2O 的生成速率与初始 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度成正比。Kampschreur 等^[12,37]发现 NO_2^- 的增加可以提高化学反硝化过程中 NO 和 N_2O 的产生量。其次,氮素水平会影响化学反硝化的气体产物比。van Cleemput 等^[22]对相关研究进行了综述,发现提高 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度可以增加化学反硝化气体产物中 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 比值。朱艳艳^[38]对酸性森林土壤进行 Co^{60} - γ 射线灭菌后研究化学反硝化过程,结果发现高浓度 NO_3^- 致使气体产物中 $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ 明显增加。

2.2 化学硝化过程

化学硝化是指土壤中的 NH_4^+ 或 NH_3 被三价铁(Fe^{III})等氧化生成高价氮的过程,气体产物可以包括 NO 、 N_2O 和 N_2 等。早在 20 世纪 60 年代化学硝化反应的可行性就已经被提出^[39-40],但到目前为止相关试验研究依旧很少。根据图 1,只有在较低的氧化还原电位下氧化铁才可以作为电子受体参与化学硝化过程,因此一般认为该过程只有在水体沉

积物或水淹土壤中才能发生。李良谟等^[41]在灭菌条件下对水稻土的研究证明了无定型氧化铁可作为嫌气下 NH_4^+ 氧化的电子受体,并提出 NH_4^+ 的化学硝化过程是稻田氮素损失的重要途径。徐香云^[23]在无菌条件下通过模拟试验发现嫌气条件下无定型氧化铁可以将 NH_4^+ 氧化成 N_2O ,而且酸性条件下 N_2O 产生量显著高于中性和微碱性条件。Yang 等^[11]发现向酸性森林土壤中添加无定型氧化铁可以显著促进 NH_4^+ 向 N_2 的转化,而且 N_2 的生成量随土壤 pH 的上升而显著降低。

2.3 化学固定过程

化学固定是指土壤中的无机氮通过化学反应转化成有机氮的过程。近年来越来越多的研究证实了土壤中化学固氮过程的普遍性和重要性^[5,42-47],但是其反应机制尚存在争议。2003 年 Davidson 等^[5]提出了“铁圈假说”,用以解释 NO_3^- 向溶解性有机氮(DON)转化的化学过程。该假说主要包括 3 个步骤:第一,土壤中的还原性有机物将 Fe^{3+} 还原生成 Fe^{2+} ;第二,上一步反应生成的 Fe^{2+} 将土壤中的 NO_3^- 还原生成 NO_2^- 或 NO ,同时 Fe^{2+} 被重新转化成 Fe^{3+} ;第三,生成的 NO_2^- 或 NO 与溶解性有机碳(DOC)发生(亚)硝基化反应生成溶解性有机氮(DON)。目前“铁圈假说”已经得到众多学者的认可,被用以解释土壤中氮素的快速固持或溶解性有机氮的形成^[48-51]。然而也有一些学者利用试验数据对“铁圈假说”提出了质疑^[52-54]。

目前对化学固定影响因素的研究主要集中在 3 个方面。第一,土壤有机碳含量的影响。研究表明,土壤中 NO_2^- 的非生物固定量与土壤有机物浓度呈正相关^[27]。在富含有机碳的森林土壤中大部分外源 NO_3^- 通过化学作用转化成 DON,在有机碳含量较少的森林土壤中仅有少量的 NO_3^- 可以通过化学作用固定到有机物中^[5,43,48]。第二,土壤氮输入强度的影响。研究表明,在氮饱和的森林土壤中化学固定作用较强,在氮输入较低或氮不饱和的土壤中化学固定作用较弱^[48-49]。但是也有一些研究发现施用高量 NO_3^- 后,其化学固定的数量反而有所降低^[46,55]。第三,土壤 pE-pH 环境的影响。Zhang 等^[51]在对比不同森林土壤中氮的化学固定时发现,由于较高的 pE 和较低的 pH,我国热带和亚热带森林土壤化学固氮作用不明显。

3 研究展望

随着活性氮积累对地表生态系统影响的日益突出,氮的生物地球化学循环已成为生态环境科学的热点研究领域,而铁(Fe^{II} - Fe^{III})参与下氮素循环的生物-非生物耦合机制又是该领域的科学前沿。在此背景下,进一步探索土壤活性氮的化学转化机制,对全面认识土壤中氮的周转过程及其环境效应有重要的理论和现实意义。由于缺乏足够的关注,目前科学家对土壤氮素化学转化过程的认识还很有限,尚有诸多问题需要在以后的研究中予以重视:

1)在化学反硝化方面:目前的报道较为零散,缺乏对相关影响因素的系统性认识。所关注的气体产物多局限于 N_2O ,对主要气体产物(NO 、 N_2O 和 N_2)之间的比例关系少有关注。今后需要系统研究各种因素对化学反硝化强度和气体产物比的影响机制,以客观评价不同环境条件下化学反硝化过程的重要性及其对生态环境的影响;

2)在化学硝化方面:目前相关研究十分匮乏,亟需在反应机制、产物组成和影响因素等方面开展系统的研究工作。从目前零散的研究来看,化学硝化过程在酸性土壤中可能具有潜在的重要性,尤其是在渍水环境中;

3)在化学固定方面:目前对氮素化学固定的机制尚存在争议,需要进一步的研究工作予以明确。此外化学固定对减缓土壤氮素损失的贡献不仅取决于短期固定的数量,更取决于新生有机氮的稳定性。因此,明确新生有机氮的存在形态和稳定性对评价化学固氮的生态环境功能具有重要意义。

需要指出的是:土壤中氮素转化的化学过程(或非生物过程)与生物学过程同时存在且相互耦合。在机制研究的基础上,明确化学过程的相对重要性对理解活性氮积累的环境效应具有理论和现实意义。但是生硬地将生物与化学过程割裂开来进行研究并不可取,利用先进方法技术在原位条件下对两者进行甄别可能是今后相关研究的可行途径。

参 考 文 献

[1] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, et al. Human alternation of the global nitrogen cycle: Sources and consequences[J]. *Ecol Appl*,1997,7(3):737-750

[2] Xing G X, Zhu Z L. Regional nitrogen budgets for China and its major watersheds[J]. *Biogeochemistry*,2002,57/58(1):405-427

[3] Galloway J N, Townsend A R, Erismann J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle:Recent trends,questions, and potential solutions[J]. *Science*,2008,320(5878):889-892

[4] Schlesinger W H. On the fate of anthropogenic nitrogen[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*,2009,106(1):203-208

[5] Davidson E A, Chorover J, Dail D B. A mechanism of abiotic immobilization of nitrate in forest ecosystems: the ferrous wheel hypothesis[J]. *Global Change Biol*,2003,9(2):228-236

[6] 程谊,张金波,蔡祖聪. 土壤中无机氮的微生物同化和非生物固定作用研究进展[J]. *土壤学报*,2012,49(5):1030-1036

[7] Matocha C J, Dhakal P, Pyzola S M. The Role of abiotic and coupled biotic/abiotic mineral controlled redox processes in nitrate reduction[J]. *Advances in Agronomy*,2012,115:181-214

[8] Picardal F. Abiotic and microbial interactions during anaerobic transformations of $\text{Fe}(\text{II})$ and NO_x^- [J]. *Front Microbio*,2012(3):1-7

[9] Li Y C, Yu S, Strong J, et al. Are the biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, sulfur, and phosphorus driven by the " Fe^{III} - Fe^{II} redox wheel" in dynamic redox environments [J] *J Soil Sediment*,2012,12(5):683-693

[10] Zhu X, Silva L C, Doane T A, et al. Iron: The forgotten driver of nitrous oxide production in agricultural soil[J]. *PLoS ONE*,2013,8(3):1-6

[11] Yang W H, Weber K A, Silver W L. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction[J]. *Nat Geosci*,2012,5(8):538-541

[12] Kampschreur M J, Kleerebezem R, Vet W M, et al. Reduced iron induced nitric oxide and nitrous oxide emission[J]. *Water Res*,2011,45(18):5945-5952

[13] Samarkin V A, Madigan M T, Bowles M W, et al. Abiotic nitrous oxide emission from the hypersaline Don Juan Pond in Antarctica[J]. *Nat Geosci*,2010,3(5):341-344

[14] Hansen H B, Koch C B, Nancke-Krogh H, et al. Abiotic nitrate reduction to ammonium:Key role of green rust[J]. *Environ Sci Technol*,1996,30(6):2053-2056

[15] Hansen H B, Guldberg S, Erbs M, et al. Kinetics of nitrate reduction by green rusts-effects of interlayer anion and $\text{Fe}(\text{II})$: $\text{Fe}(\text{III})$ ratio[J]. *Appl Clay Sci*,2001,18(1-2):81-91

[16] Rakshit S, Matocha C J, Haszler G R. Nitrate reduction in the presence of wüstite[J]. *J Environ Qual*,2005,34(4):1286-1292

[17] Rakshit S, Matocha C J, Coyne M S. Nitrite reduction by siderite[J]. *Soil Sci Soc Am J*,2008,72(4):1070-1077

[18] Choi J, Batchelor B. Nitrate reduction by fluoride green rust modified with copper[J]. *Chemosphere*,2008,70(6):1108-1116

[19] McBride M B. *Environmental Chemistry of Soils* [M]. New York:Oxford University Press,1994:260-264

[20] Sørensen J, Thorling L. Stimulation by lepidocrocite (γ - FeOOH) of $\text{Fe}(\text{II})$ -dependent nitrite reduction[J]. *Geochim Cosmochim Acta*,1991,55(5):1289-1294

[21] van Hecke K, van Cleemput O, Baert. Chemo-denitrification of nitrate-polluted water[J]. *Environ Pollut*,1990,63(3):261-274

- [22] van Cleemput O. Subsoils; chemo-and biological denitrification, N_2O and N_2 emissions[J]. *Nutr Cycl Agroecosys*, 1998, 52(2-3):187-194
- [23] 徐香云. 无机氮(NO_3^- 、 NH_4^+)非生物转化过程的初步研究[D]. 北京:中国农业大学, 2011
- [24] Buresh R J, Moraghan J T. Chemical reduction of nitrate by ferrous iron[J]. *J Environ Qual*, 1976, 5(3):320-325
- [25] Tyler K B, Broadbent F E. Nitrite transformations in California soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1960, 24(4):279-282
- [26] Reuss J O, Smith R L. Chemical reactions of nitrites in acid soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1965, 29(3):267-270
- [27] Nelson D W, Bremner J M. Factors affecting chemical transformations of nitrite in soils[J]. *Soil Biol Biochem*, 1969, 1(3):229-239
- [28] 卢晋晶. 土壤 pH 对化学反硝化气体产物及其组分比的影响[D]. 北京:中国农业大学, 2012
- [29] Ottley C J, Davison W, Edmunds W M. Chemical catalysis of nitrate reduction by iron(II)[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(9):1819-1828
- [30] Postma D. Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe(II)-silicates[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54(3):903-908
- [31] Alowitz M J, Scherer M M. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(3):299-306
- [32] Tai Y L, Dempsey B A. Nitrite reduction with hydrous ferric oxide and Fe(II): Stoichiometry, rate, and mechanism [J]. *Water Res*, 2009, 43(2):546-552
- [33] 徐仁扣. 土壤中氧化铁的有机还原溶解动力学[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3(2):71-76
- [34] Chorover J, Amistadi M K. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(1):95-109
- [35] 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
- [36] 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
- [37] Kampschreur M J, Temmink H, Kleerebezem R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment[J]. *Water Res*, 2009, 43(17):4093-4103
- [38] 朱艳艳. 酸性森林土壤中化学反硝化过程的初步研究[D]. 北京:中国农业大学, 2012
- [39] Chao T T, Kroontje W. Inorganic nitrogen transformations through the oxidation and reduction of iron[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1966, 30(2):193-196
- [40] 朱兆良, 文启孝. 中国土壤氮素[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 1992:162-164
- [41] 李良谟, 潘映华, 伍期途, 等. 无定型氧化铁作为嫌气下 NH_4^+ 氧化时电子受体的研究[J]. 土壤学报, 1988, 25(2):184-190
- [42] Davidson E A, Hart S C, Shanks C A, et al. Measuring gross nitrogen mineralization and nitrification by ^{15}N isotopic pool dilution in intact soil cores[J]. *J Soil Sci*, 1991, 42(3):335-349
- [43] Dail D B, Davidson E A, Chorover J. Rapid abiotic transformation of nitrate in an acid forest soil [J]. *Biogeochemistry*, 2001, 54(2):131-146
- [44] Perakis S S, Hedin L O. Fluxes and fates of nitrogen in soil of an unpolluted old-growth temperate forest, Southern Chile[J]. *Ecology*, 2001, 82(8):2245-2260
- [45] Fitzhugh R D, Lovett G M, Venterea R T. Biotic and abiotic immobilization of ammonium, nitrite, and nitrate in soils developed under different tree species in the Catskill Mountains, New York, USA[J]. *Global Change Biol*, 2003, 9(11):1591-1601.
- [46] Corre M D, Brumme R, Veldkamp E, et al. Changes in nitrogen cycling and retention processes in soils under spruce forests along a nitrogen enrichment gradient in Germany[J]. *Global Change Biol*, 2007, 13(7):1509-1527
- [47] Sotta E D, Corre M D, Veldkamp E. Differing N status and N retention processes of soils under old-growth lowland forest in Eastern Amazonia, Caxiuana, Brazil [J]. *Soil Biol Biochem*, 2008, 40(3):740-750
- [48] Torres-Cañabate P, Davidson E A, Bulygina E, et al. Abiotic immobilization of nitrate in two soils of relic *Abies pinsapo*-fir forests under Mediterranean Climate [J]. *Biogeochemistry*, 2008, 91(1):1-11
- [49] Fang Y T, Zhu W X, Gundersen P, et al. Large loss of dissolved organic nitrogen from nitrogen-saturated forests in subtropical China[J]. *Ecosystems*, 2009, 12(1):33-45
- [50] Lewis D B, Kaye J P. Inorganic nitrogen immobilization in live and sterile soil of old-growth conifer and hardwood forests: implications for ecosystem nitrogen retention [J]. *Biogeochemistry*, 2012, 111(1-3):169-186
- [51] Zhang J B, Cai Z C, Cheng Y, et al. Nitrate immobilization in anaerobic forest soils along a North-South Transect in East China[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2010, 74(4):1193-1200
- [52] Colman B P, Fierer N, Schimel J P. Abiotic nitrate incorporation in soil: Is it real? [J]. *Biogeochemistry*, 2007, 84(2):161-169
- [53] Colman B P, Fierer N, Schimel J P. Abiotic nitrate incorporation, anaerobic microsites, and the ferrous wheel[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 91(2/3):223-227
- [54] Schmidt B H, Matzner E. Abiotic reaction of nitrite with dissolved organic carbon? Testing the Ferrous Wheel Hypothesis[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 93(3):291-296
- [55] Berntson G M, Aber J D. Fast nitrate immobilization in N saturated temperate forest soils[J]. *Soil Biol Biochem*, 2000, 32(2):151-156