

寡氧单胞菌、水稻秸秆和蚯蚓协同修复Cr(VI)污染土壤

沈松蓉, 陈云, 康茜琳, 向媛羚, 耿育红, 张伟, 韩颖

引用本文:

沈松蓉, 陈云, 康茜琳, 向媛羚, 耿育红, 张伟, 韩颖. 寡氧单胞菌、水稻秸秆和蚯蚓协同修复Cr(VI)污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2440–2452.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0165>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

长期不同耕作方式与秸秆还田对稻田镉生物有效性的影响

龙泽东, 孙梅, 罗尊长, 孙耿, 李超, 肖小平

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1888–1896 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0152>

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866–875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

猪场粪水施用对设施白菜及土壤重金属的影响

程娟, 刘沐衡, 肖能武, 杨柳, 杜会英, 杜连柱, 张克强

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2559–2567 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1030>

盐碱农田土壤铬污染特征及健康风险评价——以山东省滨州市滨城区为例

王玥, 刘莹雪, 李丹丹, 何睿, 王伟, 刘月仙, 陆兆华, 张萌

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2723–2732 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0415>

杀螟丹和Cr⁶⁺复合污染对赤子爱胜蚓的毒性研究

朱艳, 高晨昕, 孟雨婷, 肖娴, 刘建国, 赵远

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 300–309 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0934>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

沈松蓉, 陈云, 康茜琳, 等. 寡氧单胞菌、水稻秸秆和蚯蚓协同修复 Cr(VI) 污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2440-2452.

SHEN S R, CHEN Y, KANG Q L, et al. Synergistic remediation of Cr(VI)-contaminated soil by *Stenotrophomonas* sp., rice straw, and earthworms[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(11): 2440-2452.

寡氧单胞菌、水稻秸秆和蚯蚓协同修复 Cr(VI) 污染土壤

沈松蓉¹, 陈云¹, 康茜琳¹, 向媛羚¹, 耿育红¹, 张伟², 韩颖^{1*}

(1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010)

摘要:为探究水稻秸秆和蚯蚓联合抗 Cr 细菌对 Cr 污染土壤的修复效果和机制, 本研究通过室内模拟试验探讨细菌(寡氧单胞菌, *Stenotrophomonas* sp., F)、水稻秸秆(S)、细菌+水稻秸秆(SF)、水稻秸秆+蚯蚓(赤子爱胜蚓, *Eisenia foetida*, SE)和细菌+水稻秸秆+蚯蚓(SFE)对 50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI) 污染土壤的修复效果, 生物有效态 Cr 的变化及总 Cr 和 Cr(VI) 在各粒径团聚体中的分布。结果表明:在试验早、中、后期各处理的总 Cr 和 Cr(VI) 去除率逐渐增加, 在 50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI) 暴露后期 SFE 处理的总 Cr 和 Cr(VI) 去除率最高, 其总 Cr 去除率分别为 35.68%、35.29%, Cr(VI) 去除率分别为 99.28%、75.33%。SFE 处理显著降低了土壤氧化还原电位, 增加了土壤 pH 和有机质含量, 并促进了微团聚体凝聚胶结为大团聚体。在 0、50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI) 暴露下 SE 处理大团聚体的占比最高, 与 CK 相比分别增加了 14.57、9.51、9.85 个百分点, 与 SFE 相比分别增加了 3.73、4.09、3.28 个百分点。各处理对 Cr 化学形态的影响为 SFE>SF>SE>S>F, 在整个试验过程中除 F 处理外, 其余处理中各化学形态的占比都随试验时间的延长而稳定变化。与 CK 相比, 在 50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI) 暴露后期 SFE 处理中可交换态的占比分别降低了 35.55、21.02 个百分点, 残渣态的占比分别增加了 22.45、12.51 个百分点。总 Cr 主要分布在大团聚体中, Cr(VI) 主要分布在微团聚体中, 所有处理各粒径团聚体中的总 Cr 和 Cr(VI) 含量都随试验时间的延长而降低, SFE 处理显著降低了大团聚体中总 Cr 和微团聚体中 Cr(VI) 的含量。研究表明, 在 50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI) 暴露下水稻秸秆、蚯蚓和寡氧单胞菌协同处理显著增加了土壤总 Cr 和 Cr(VI) 的去除率, 降低了生物有效态 Cr 的占比并改善了 Cr 在团聚体中的分布。

关键词:Cr; 寡氧单胞菌; 水稻秸秆; 蚯蚓; 土壤团聚体

中图分类号: X53; X17 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)11-2440-13 doi:10.11654/jaes.2023-0165

Synergistic remediation of Cr(VI)-contaminated soil by *Stenotrophomonas* sp., rice straw, and earthworms

SHEN Songrong¹, CHEN Yun¹, KANG Qianlin¹, XIANG Yuanling¹, GENG Yuhong¹, ZHANG Wei², HAN Ying^{1*}

(1. School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Analysis and Test Center of Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: This study aimed to understand the remediation effect and mechanism of rice straw and earthworm combined with Cr-resistant bacteria on Cr bioavailability and its distribution in soil aggregates. This study explored the remediation effect of *Stenotrophomonas* sp. (F), rice straw (S), bacteria + rice straw (SF), rice straw + earthworm (*Eisenia foetida*, SE), and bacteria + rice straw + earthworms (SFE) under 50 mg·kg⁻¹ and 300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)-contaminated soil, and changes in the bioavailability of Cr and the distribution of total Cr and Cr(VI) in soil aggregates through indoor analog experiment. The results showed that the total Cr and Cr(VI) removal rates of each treatment steadily increased in the early, middle, and late stages of the experiment. The total Cr and Cr(VI) removal rates of the SFE treatment were

收稿日期: 2023-03-07 录用日期: 2023-04-26

作者简介: 沈松蓉(1996—), 女, 云南昭通人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染生态修复。E-mail: 3438517267@qq.com

*通信作者: 韩颖 E-mail: 595749991@qq.com

基金项目: 国家科技重大专项项目(2019YFC1805900); 四川省重大科技专项项目(2020YFH0128); 西南科技大学博士基金项目(14zx7120); 四川省自然科学基金项目(2022NSFSC1223)

Project supported: National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China(2019YFC1805900); Special Fund for Key Program of Science and Technology of Sichuan Province, China(2020YFH0128); Doctor's Fund of Southwest University of Science and Technology(14zx7120); Natural Science Foundation of Sichuan Province, China(2022NSFSC1223)

the highest in the later stages of $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) exposure, with total Cr removal rates of 35.68% and 35.29%, respectively, while the removal rates of Cr(VI) were 99.28% and 75.33%, respectively. The SFE treatment significantly reduced soil reduction potential, increased soil pH and organic matter content, and promoted the aggregation of micro-aggregates into large aggregates. The proportion of large aggregates treated with SE was the highest, increasing by 14.57, 9.51, and 9.85 percentage points compared to the CK, and 3.73, 4.09, and 3.28 percentage points compared to the SFE, respectively, under 0, $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) exposure. The influence of each treatment on the chemical form of chromium was as follows: $\text{SFE} > \text{SF} > \text{SE} > \text{S} > \text{F}$. Except for F, the proportion of various chemical forms of Cr in all other treatments steadily changed with the extension of the experimental time throughout the entire experimental process. Compared with the CK, in the SFE treatment after $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) exposure, the proportion of the exchangeable state decreased by 35.55 percentage points and 21.02 percentage points, respectively, and the residual state increased by 22.45 percentage points and 12.51 percentage points, respectively. Total Cr was mainly distributed in large-aggregates, while Cr(VI) was mainly distributed in micro-aggregates, and the total Cr and Cr(VI) concentrations in aggregates of all particle sizes decreased with time. The SFE treatment significantly reduced the accumulation of total Cr and Cr(VI) in large and micro-aggregates. The results indicate that the synergistic treatment of rice straw, earthworm, and *Stenotrophomonas* sp. significantly increase the removal rates of total Cr and Cr(VI) in soil, reduce the proportion of bioavailable Cr, and improve the distribution of Cr in aggregates under exposure to $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI).

Keywords: Cr; *Stenotrophomonas* sp.; rice straw; earthworm; soil aggregate

Cr在钢铁、电镀、制革和燃料中的广泛应用使其在土壤介质中大量累积^[1]。自然环境中的Cr通常以稳定的Cr(III)和Cr(VI)形式存在,Cr(VI)的高溶解性和高膜渗透性导致其生物毒性是Cr(III)的10~100倍^[2]。因此,研究者采用了许多策略来固定或去除环境中的Cr(VI)。寡氧单胞菌(*Stenotrophomonas* sp.)是Cr污染治理的良好候选菌株,能耐受 $1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI),在 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI)胁迫下作用72 h后,Cr(VI)的去除率达100%^[3]。寡氧单胞菌通过细胞表面的蛋白、糖蛋白和多糖等化合物对Cr(VI)进行胞外络合后,再经Cr酸盐还原酶催化将Cr(VI)还原成Cr(III)^[4]。但寡氧单胞菌在场地应用过程中,其修复效率随土壤pH^[5]、氧化还原电位和土壤结构的变化而波动,导致其修复效果不稳定^[6]。目前,许多研究通过添加可以创造Cr(VI)还原有利条件的有机酸和农业废弃物等刺激剂来提升Cr还原微生物的修复效率,但这些研究忽略了化学物质或农业废弃物与Cr还原细菌协同作用对土壤结构和Cr化学形态的影响^[7]。

土壤团聚体是构成土壤的基本结构,随着团聚体粒径的减小,有机质和金属氧化物含量及土壤颗粒的比表面积增加,团聚体与微量金属的结合能力增大^[8]。通过各种路径进入土壤的重金属都被优先吸附在小粒径团聚体颗粒中^[9],而许多研究指出,小粒径团聚体比表面积大且负电荷承载量大的特点使得重金属元素最终被保护起来,很难被去除^[10-11]。同时,微团聚体易被转移到空气、地表径流和深层土壤中,从而增加地表水和地下水中重金属的累积量^[12]。

土壤大团聚体中较低的阳离子交换量和有机质含量导致其对可交换态Cr的吸附量减小,降低了Cr在土壤环境中的迁移率^[13]。因此,土壤团聚体组分和各粒径团聚体中Cr的分布影响着Cr在土壤介质中的迁移和生物修复效率,但其在目前的Cr污染土壤修复技术中尚未得到关注。农作物秸秆还田的老化过程会释放许多生物炭颗粒和可溶性有机碳,这些物质会在土层中发生垂直运移,并作为胶结剂将小粒径的团聚体凝聚为大团聚体^[14]。此外,水稻秸秆还田能显著提高土壤有机质含量,有机质与重金属通过络合和螯合作用形成有机-金属配合物,从而降低土壤中水溶态和交换态重金属的含量^[15]。

蚯蚓被称为土壤生态系统工程师,显著影响着土壤结构。蚯蚓能将消化的植物和土壤残留物以蚯蚓粪的形式并入团聚体中,同时产生黏液以促进土壤大团聚体的形成和稳定^[16]。蚯蚓通过挖掘和吞食等活动改变土壤pH,促进有机质分解,提高腐殖质、有机酸和溶解性有机碳的含量,从而降低金属溶解性^[17]。土壤微生物的分解会影响团聚体中的有机质组分并破坏团聚体结构,从而促进各粒径团聚体的周转,但这一般指真菌菌丝和胞外聚合物,细菌在土壤团聚体周转中的贡献率很低^[18]。在秸秆表施条件下,接种蚯蚓增强了土壤酶活性(蛋白酶和蔗糖酶),加速了秸秆分解并提高了土壤微生物量和活性^[19]。目前的许多研究都将外源添加水稻秸秆或蚯蚓作为微生物修复Cr污染土壤的高效刺激剂,但这些研究都关注于刺激剂对微生物代谢活性和Cr(VI)还原机制的响应,

而忽略了协同关系对土壤结构和Cr迁移能力的影响,且还没有关于水稻秸秆或蚯蚓与寡氧单胞菌协同修复Cr污染土壤的研究^[20-21]。鉴于此,本研究建立由水稻秸秆、蚯蚓和寡氧单胞菌构成的协同修复系统,通过室内模拟试验,探究协同修复系统对土壤团聚体组分、Cr生物有效态及各粒径团聚体中Cr分布的影响,为协同修复在Cr(VI)污染土壤的场地应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:选用四川省绵阳市青义镇玉龙村未污染竹林土壤,该供试土壤为壤土,有机质含量为 $1.67\% \pm 0.19\%$,阳离子交换量为 $(3.56 \pm 0.17) \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,质量含水量为 $11.09\% \pm 0.14\%$,pH为 7.57 ± 0.32 ,总Cr含量为 $(4.39 \pm 0.47) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cr(VI)未检测到。

供试蚯蚓:赤子爱胜蚓(*Eisenia foetida*)订购于四川省绵阳市某蚯蚓养殖基地。试验前蚯蚓在未受Cr(VI)污染的土壤中培养7 d,试验选用环带明显,质量在0.3~0.4 g之间的健康蚯蚓。

供试菌剂:寡氧单胞菌(*Stenotrophomonas* sp.)接种于LB液体培养基中培养12 h后,在 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心10 min,弃上清。按菌体:生物炭=1:5(质量比)加入生物炭,添加0.9%生理盐水,放置于 $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温摇床中培养4 h,得到菌液。菌液在 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心10 min,弃上清后,按菌液:葡萄糖:甘油:生物炭=1:6:3:5(质量比)加入葡萄糖和甘油后得到混合菌液。混合菌液通过逐级冷冻法,冷冻至 $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$,冷冻3 h后在真空冷冻干燥机中干燥24 h后备用。

1.2 试验方法

取12 kg经10目尼龙网筛筛分后的供试土壤放置于11.4 L的花盆中,设置0、50、 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3个Cr(VI)含量,每个含量设置6个处理,分别为:①含0、50、 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI)的土壤(分别记为0CK、50CK、300CK);②寡氧单胞菌+Cr(VI)(F);③水稻秸秆+Cr(VI)(S);④寡氧单胞菌+水稻秸秆+Cr(VI)(SF);⑤水稻秸秆+蚯蚓+Cr(VI)(SE);⑥寡氧单胞菌+水稻秸秆+蚯蚓+Cr(VI)(SFE)。所有土壤在添加0、50、 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI)后于温室中平衡处理60 d,每个处理设置3个平行。水稻秸秆处理向花盆中加入15 g粉碎的水稻秸秆(过20目筛);蚯蚓处理向每个花盆中加入60条蚯蚓(蚯蚓经去离子水清洗后置于湿滤纸上清

肠24 h);菌剂处理向花盆中加入3 g寡氧单胞菌混合菌剂。用铁铲将寡氧单胞菌混合菌剂、水稻秸秆和平衡后的土壤搅拌均匀后装盆,蚯蚓放置在距土表8 cm的土层中。花盆放置于温室中,日夜光照各12 h,日温 $(30 \pm 0.5) \text{ }^{\circ}\text{C}$,夜温 $(20 \pm 0.5) \text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为60%~70%。试验期间控制花盆中土壤水分在田间持水量的50%~60%之间。分别于处理后的10 d(前期)、20 d(中期)、30 d(后期)在5~10 cm土层使用五点采样法采集土壤样品,每个花盆每次共采集1 kg土壤,土样收集后置于实验室自然风干以供土壤理化特性分析、团聚体筛分和总Cr与Cr(VI)含量的测定。

试验处理前,进行蚯蚓存活率的预试验。在 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI)暴露前期蚯蚓的存活率为42.52%,且蚯蚓和寡氧单胞菌联合处理后蚯蚓的存活率为45.64%,蚯蚓存活率未得到显著提高。在试验后期蚯蚓与蚯蚓和寡氧单胞菌联合处理下蚯蚓的存活率都低于40%。高超等^[22]的研究表明,蚯蚓的Cr(VI)半致死含量为 $229.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,且蚯蚓在该含量下存在严重的回避行为以逃离污染严重的土壤。蚯蚓出现回避行为后离开试验花盆,因此后续试验未设置蚯蚓与蚯蚓和寡氧单胞菌联合修复的处理。在《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中, $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 时,农用地土壤Cr的风险筛选值为 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{pH} > 7.5$ 时其风险筛选值为 $350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,因此本试验未调整Cr(VI)含量。

1.3 分析方法

土壤在蒸馏水中浸提30 min(蒸馏水与土的质量比为5:1),在 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心10 min后用pH计测定土壤pH^[23]。分别采用李海玲^[24]和刘志光^[25]介绍的油浴加热-重铬酸钾容量法和去极化法测定土壤有机质含量和氧化还原电位。

根据Bach等^[26]的方法分离土壤团聚体,取100 g自然风干土壤,使用相应尺寸的尼龙套筛,1 min进行30次移动距离约为10 cm的往返移动,收集套筛上的团聚体。共产生 $>2 \text{ mm}$ (大团聚体)、 $0.25 \sim 2 \text{ mm}$ (小团聚体)及 $<0.25 \text{ mm}$ (微团聚体)3种土壤团聚体,土壤的干团聚体粒径分布以平均质量直径(d_{MWD})^[27]表示:

$$d_{\text{MWD}} = \sum_{i=1}^{n=3} d_i W_{d_i}$$

式中: d_i 是各粒级团聚体的平均直径; W_{d_i} 是各粒级土粒的质量分数。

称取0.5 g过100目尼龙网筛的风干土样,参照我国《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体

谱法》(HJ 766—2015)进行消解,样品过滤后,使用火焰原子吸收分光光度计测定待测液中的总Cr含量。取5.0 g过100目尼龙网筛的风干土样于250 mL烧杯中,根据《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1082—2019)进行提取,用滤膜过滤后,使用火焰原子吸收分光光度计测定待测液中的Cr(VI)含量。使用以下公式计算土壤的Cr(VI)去除率(R):

$$R = \frac{C - C_1}{C} \times 100\%$$

式中: C 为试验处理前土壤中的Cr(VI)含量; C_1 为试验后期土壤样品中的Cr(VI)含量。

使用改进的BCR法^[28]连续分级提取土样中各化学形态的Cr。准确称取0.5 g过100目尼龙网筛的风干土样,分别加入25 mL去离子水、40 mL 0.11 mol·L⁻¹ HAc、40 mL 0.5 mol·L⁻¹盐酸羟胺、10 mL 30% H₂O₂、50 mL 醋酸铵,提取液经离心过滤后得到Cr的水溶态(F_{ws})、酸可提取态(F_{ac})、可还原态(F_{re})、可氧化态(F_{ox})、残渣态(F_{rs})。上述所得待测液用火焰原子吸收分光光度计测定总Cr和Cr(VI)含量。

1.4 数据处理

利用Excel 2016和SPSS 21.0对数据进行统计分析。在数据分析之前,对数据进行正态性(Shapiro-Wilk检验, $P > 0.05$)和方差同质性(Levene检验, $P < 0.05$)检验,对不符合正态分布的数据进行对数转换。采用SPSS 21.0对数据进行单因素方差分析(One-ANOVA的LSD检验),使用Origin Pro 2018c(Origin Lab.,美国)绘图,使用ChiPlot进行组内相关性分析并绘制相关性热图。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本理化性质的变化

如表1所示,除CK外,其余处理的pH和有机质含量随试验时间的延长而增加,氧化还原电位随时间的延长而降低。与CK相比,在0、50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露后期,除F处理外,其他处理均显著影响了土壤pH,其中S、SF和SFE显著增加了土壤pH,SE显著降低了土壤pH。在300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露的后期,S、SF和SFE的pH分别为8.29、8.35和8.51,分别比CK增加了0.25、0.31和0.47,分别比前期增加了0.43、

表1 试验早、中、后期不同处理对土壤基本理化性质的影响

Table 1 Effects of different treatments on basic physical and chemical properties of soil in the early, middle, and later stages of the experiment

处理 Treatment	pH			有机质含量 DOC concentration/%			氧化还原电位 Eh/mV		
	早期 Early stage	中期 Middle stage	后期 Late stage	早期 Early stage	中期 Middle stage	后期 Late stage	早期 Early stage	中期 Middle stage	后期 Late stage
OCK	8.17±0.08a	8.08±0.04c	8.07±0.08e	1.67±0.08e	1.67±0.08e	1.66±0.02f	160±2g	167±2d	164±4b
OS	8.05±0.03b	8.12±0.08b	8.27±0.03d	2.94±0.07c	4.61±0.07b	6.27±0.11c	185±3e	154±5e	147±2c
OF	7.93±0.09b	7.99±0.02d	8.02±0.09e	1.93±0.08e	2.05±0.08e	2.64±0.08e	184±5e	150±1e	142±5c
OSF	7.95±0.08b	8.20±0.02a	8.28±0.12d	3.95±0.03a	5.20±0.03a	7.74±0.10b	215±3b	168±4d	149±2b
OSE	7.66±0.18e	7.79±0.16e	7.90±0.16f	2.16±0.14d	2.79±0.14d	3.59±0.08d	225±4a	193±3b	179±4a
OSFE	7.89±0.04c	8.22±0.17a	8.39±0.17c	3.89±0.06a	5.12±0.07a	8.19±0.07a	200±2c	130±2g	114±1f
50CK	8.14±0.07a	8.06±0.04c	8.07±0.07e	1.65±0.09f	1.67±0.09f	1.68±0.06f	147±5h	160±4d	178±5a
50S	7.95±0.14b	8.15±0.07b	8.34±0.14c	3.54±0.05b	4.97±0.04b	6.34±0.07c	196±1d	175±2c	157±4b
50F	7.92±0.04b	7.95±0.08d	8.06±0.04e	1.92±0.03e	2.11±0.10e	2.76±0.01e	193±2d	146±1f	137±3d
50SF	7.90±0.05c	8.24±0.04a	8.31±0.05c	3.90±0.04a	5.04±0.07a	7.31±0.05b	208±2c	174±5e	138±2d
50SE	7.68±0.08e	7.72±0.14e	7.89±0.14f	2.21±0.06d	2.72±0.02d	3.39±0.04d	213±3b	209±6a	181±5a
50SFE	7.87±0.06c	8.25±0.02a	8.45±0.14b	3.87±0.02a	5.10±0.07a	8.58±0.06a	204±5c	149±2e	122±4e
300CK	7.99±0.08b	8.00±0.03d	8.04±0.06e	1.65±0.03f	1.66±0.12f	1.67±0.02f	158±3g	164±4d	152±3b
300S	7.86±0.04c	8.13±0.11b	8.29±0.04d	3.79±0.04a	4.27±0.08c	6.29±0.05c	174±2f	149±2e	137±2d
300F	7.87±0.19c	7.94±0.05d	8.09±0.19e	1.87±0.06e	2.14±0.07e	2.51±0.06e	172±3f	146±5f	135±1d
300SF	7.84±0.06d	8.15±0.18b	8.35±0.18c	3.79±0.03a	5.66±0.09a	7.85±0.13b	210±1b	160±3d	134±5d
300SE	7.64±0.06e	7.75±0.06e	7.80±0.06g	2.28±0.12d	2.75±0.10d	3.80±0.09d	200±5c	184±5b	173±3a
300SFE	7.86±0.12c	8.20±0.03a	8.51±0.09a	3.86±0.07a	5.15±0.09a	8.66±0.04a	188±4e	129±2h	108±6g

注:同列不同字母表示同一时期不同处理间差异显著($P < 0.05$)。

Note: Different letters in the same column indicate significant differences between different treatments during the same stage ($P < 0.05$).

0.51和0.65。在50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露的后期,与CK相比,SE处理的pH分别降低了0.18和0.24。Yuan等^[29]利用红外光谱、X-光衍射和电位滴定技术发现农作物秸秆表面的一COO⁻和—O—等弱酸性有机官能团中的阴离子能与H⁺发生缔合,同时能将原来吸附的交换性盐基阳离子释放到土壤中,从而提高土壤pH,改善土壤pH缓冲容量。罗天相等^[30]研究发现,蚯蚓和秸秆共施导致CO₂释放量增加了41%,本试验中保持水分在田间持水量的50%~60%,CO₂溶于含水量较高的土壤使土壤pH下降。

在300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露的后期,与F和SE相比,S、SF和SFE的有机质含量较高,分别为6.29%、7.85%和8.66%,分别比CK增加了4.62、6.18和6.99个百分点,分别比前期增加了2.50、4.06和4.80个百分点。在50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露的后期,与S相比,SE的有机质含量分别降低了2.95和2.49个百分点。尤锦伟等^[31]使用三维荧光光谱发现秸秆还田提高了土壤有机碳、水溶性有机碳、颗粒有机碳和腐植酸组分的含量,改变了水溶性有机碳结构,改善了土壤养分的供给能力。在蚯蚓和水稻秸秆堆制过程中,蚯蚓的挖掘、吞食和排泄活动加速了有机质的分解和矿化,促进了秸秆中矿物盐和无离子离子的释放并形成一些中间产物,从而降低了土壤有机质含量^[32]。

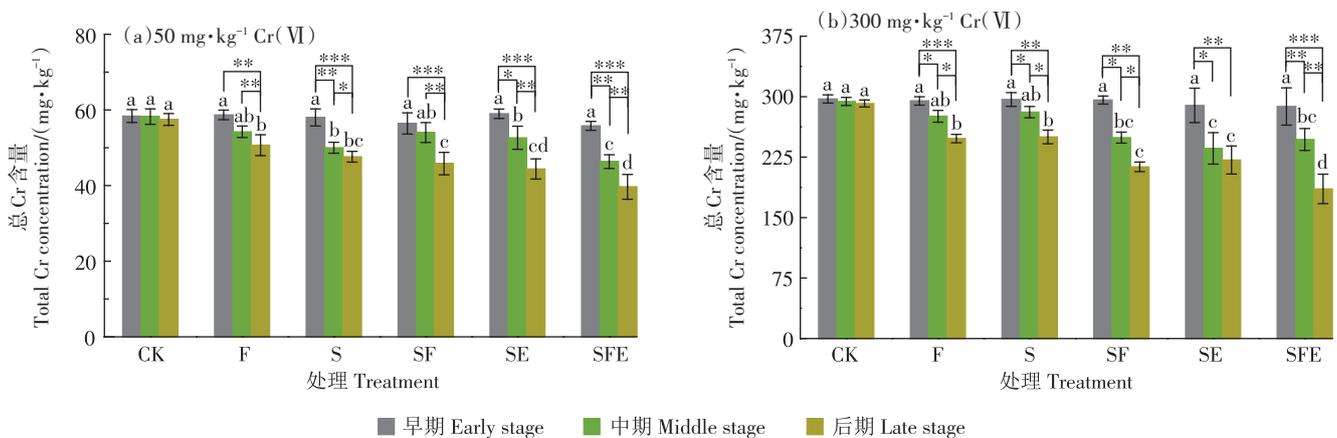
除CK中土壤氧化还原电位随试验时间延长而升高外,其余处理的氧化还原电位均逐渐降低,其中SFE处理的变化最大。在300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露的

后期,S、F、SF和SFE处理的氧化还原电位分别为137、135、134 mV和108 mV,分别比CK降低了15、17、18 mV和44 mV,比前期降低了37、37、76 mV和80 mV。土壤环境中秸秆的腐蚀降解过程需消耗大量化学活性氧,且土壤氧化还原电位随化学活性氧含量的降低而升高,从而导致土壤还原性能越来越强^[33-34]。寡氧单胞菌是兼性厌氧的发酵型革兰氏阴性杆菌,在有氧条件下可利用土层中的化学活性氧,从而导致土壤的氧化还原电位显著增加。

2.2 土壤中总Cr和Cr(VI)的含量变化

如图1所示,除CK外,其余处理中的总Cr含量在试验早期都没有显著变化,但在试验中后期随试验时间的延长而不断降低,其中SF、SE和SFE处理中土壤总Cr含量的变化最为显著。与CK相比,在50 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露后期F、S、SF、SE、SFE处理的总Cr含量分别降低了6.83、9.90、11.69、13.12、17.84 mg·kg⁻¹;在300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露后期F、S、SF、SE、SFE处理的总Cr含量分别降低了43.43、41.44、78.48、70.10、105.86 mg·kg⁻¹。

寡氧单胞菌主要通过吸附作用降低土壤总Cr,即革兰氏阴性细菌胞外聚合物的羟基、羧基、硫基和磷酸基团可以充当活性或非活性微生物的吸附剂,高效吸附Cr^[35]。但外源添加的寡氧单胞菌可能在土壤中的丰度和生物活性有限,F处理总Cr去除率显著低于SF、SE和SFE处理。本研究中与F处理相比,SFE处理的总Cr去除率更高,说明寡氧单胞菌与蚯蚓和水稻秸秆联合处理对土壤总Cr的去除存在协同效应。王



柱状图上方的不同字母表示同一时期不同处理间差异显著($P<0.05$)。星号表示同一处理不同时期间的差异显著性,“*”表示 $P<0.05$,”**”表示 $P<0.01$,”***”表示 $P<0.001$ 。下同。

Different letters at the top of the histogram indicate the difference significance of different treatments at different periods ($P<0.05$). Asterisk indicates the difference significance of the same treatment at different periods, “*” indicates $P<0.05$, “**” indicates $P<0.01$, “***” indicates $P<0.001$. The same below.

图1 土壤总Cr含量

Figure 1 Total Cr concentration in soil

浩羽等^[17]发现在 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) 暴露下, 蚯蚓通过摄食和被动扩散作用可以去除 37.51% 的总 Cr。此外, 郭茹^[21]使用水稻秸秆和蚯蚓粪改良 Cr 污染土壤, 结果表明水稻秸秆和蚯蚓粪共施显著影响了土壤 pH 和养分含量, 显著提高了土壤总 Cr 的去除率。因此, 在 SFE 处理中可能存在以下两种去除机制, 即: 蚯蚓和寡氧单胞菌累积了部分 Cr; 水稻秸秆或蚯蚓显著增加土壤 pH 和有机质含量, 改变 Cr 在土壤中的迁移性和化学形态, 促进蚯蚓和寡氧单胞菌对 Cr 的生物富集。

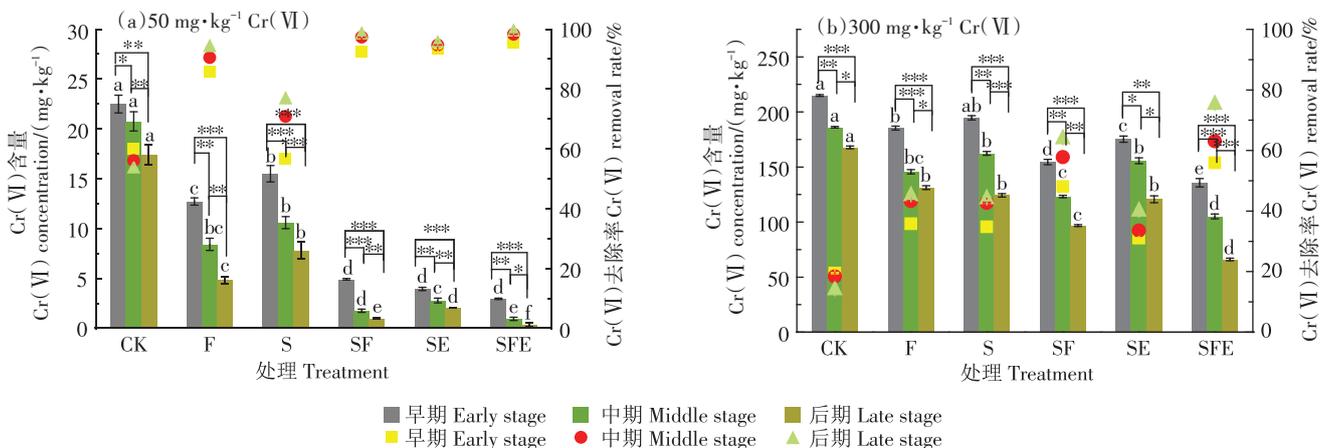
与土壤总 Cr 不同, 与 CK 相比, 在 $50, 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) 暴露下所有处理的 Cr(VI) 含量在试验各时期都显著下降, Cr(VI) 含量随试验时间的延长而不断降低(图 2)。在 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) 暴露的后期, F、S、SF、SE、SFE 处理的 Cr(VI) 去除率分别为 94.07%、76.58%、98.32%、95.38%、99.28%, 分别比 CK 增加了 39.25、21.83、41.83、40.59、43.02 个百分点; 其中 SF、SE 和 SFE 处理的 Cr(VI) 含量较低, 分别为 $0.97, 2.05, 0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) 暴露的后期, SFE 处理的 Cr(VI) 去除率最高, 为 75.33%, 分别是 CK、F、S、SF 和 SE 处理的 5.33、1.88、1.18、1.71 倍和 1.67 倍。

Cr(VI) 首先被寡氧单胞菌细胞表面(蛋白质、糖蛋白、多糖和糖脂)的官能团吸附, 吸附后的 Cr(VI) 在还原酶催化下自发还原为 Cr(III), 或通过硫酸盐转运蛋白进入细胞后在胞内被还原^[36]。在 $50, 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(VI) 暴露下, 与 CK 相比, F 处理显著降低了土壤 Cr(VI) 含量, 但与其他处理相比 F 处理的 Cr(VI) 去除率较低。由 Cr(VI) 含量和 Cr 化学形态之间的相关关系可知, Cr(VI) 含量与水溶态和酸可提取态存在

显著正相关关系, 与可氧化和残渣态存在显著负相关关系(图 3)。由图 4 可知, 与其他处理相比, F 对土壤 Cr 形态的影响较小, 因此 F 处理的 Cr(VI) 去除率低可能是其水溶态和酸可提取态占比高所导致的。张雅洁等^[37]使用红外光谱分析发现施加水稻秸秆后土壤有机质中含氮基团、酚羟基、羟基和羧基含量增加。在 Cr(VI) 污染土壤中含氧基团质子化并与 Cr(VI) 产生静电吸附作用, 含氮基团为 Cr(VI) 向 Cr(III) 的还原提供电子供体^[38]。此外, 水稻秸秆的多孔结构和较大的比表面积为土壤微生物的生长和繁殖提供了有利条件, 秸秆降解显著增加了土壤中的有机质和腐殖质含量, 提高了微生物的能量代谢和细胞活性^[39]。因此, 在水稻秸秆和寡氧单胞菌联合处理中, 可能存在水稻秸秆和寡氧单胞菌分别还原 Cr(VI) 以及水稻秸秆增加寡氧单胞菌活性以提高寡氧单胞菌 Cr(VI) 还原能力的两种还原机制。蚯蚓肠组织中的黄色细胞可以吸收较高含量的重金属, 此外蚯蚓黏液中含有的一 COOH、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 等活性基团能够络合或螯合重金属^[40]。因此, SFE 处理最大程度地发挥了水稻秸秆、蚯蚓和寡氧单胞菌协同修复系统的 Cr(VI) 去除优势。

2.3 土壤理化性质与土壤团聚体和 Cr 形态之间的相关性分析

由土壤理化性质之间的相关关系可知, 土壤 pH 与 Eh 显著负相关, 土壤 pH 与土壤有机质含量显著正相关(图 3)。土壤 pH 和有机质与总 Cr 和 Cr(VI) 含量呈负相关关系, 与水溶态、酸可提取态和可还原态 Cr 含量也呈负相关关系, 但与可氧化态和残渣态 Cr 含



柱图表征 Cr(VI) 含量, 散点图表征 Cr(VI) 还原率
The bar graph represents the concentration of Cr(VI), the scatter diagram represents the reduction rate of Cr(VI)

图 2 土壤 Cr(VI) 的含量和还原率

Figure 2 Cr(VI) concentration and reduction rate in soil

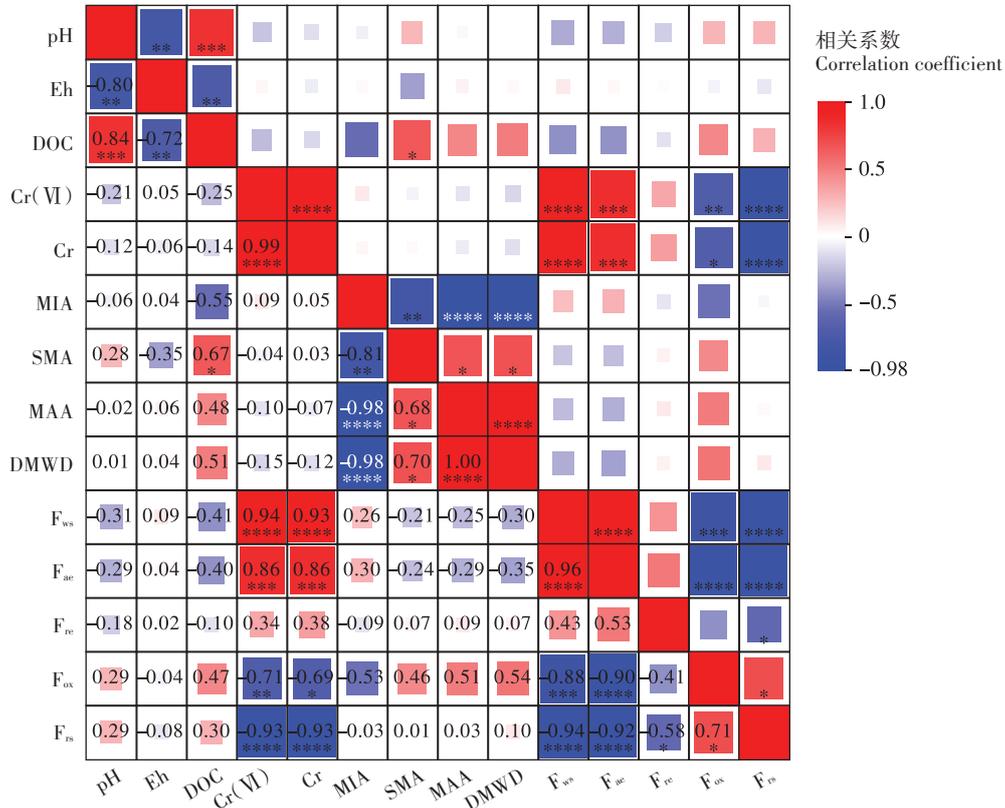


图3 土壤理化性质和各指标之间的相关性
Figure 3 Correlation between soil physicochemical properties and various indicators

Eh、DOC分别表示土壤氧化还原电位和有机质含量,Cr(VI)和Cr表示土壤Cr(VI)和总Cr含量;MIA、SMA、MAA分别表示微团聚体、小团聚体和大团聚体的占比;DMWD表示团聚体的平均质量直径;F_{ws}、F_{ae}、F_{re}、F_{oa}、F_{rs}分别表示土壤中水溶态、酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态Cr含量。星号代表指标间的相关性,“*”表示P<0.05,“**”表示P<0.01,“***”表示P<0.001,“****”表示P<0.0001。

Eh and DOC represent soil Redox potential and organic matter content; Cr(VI) and Cr represent soil Cr(VI) and total Cr content; MIA, SMA and MAA represent the proportion of micro-aggregates, small aggregates and large aggregates; DMWD represents the average mass diameter of aggregates; F_{ws}, F_{ae}, F_{re}, F_{oa}, F_{rs} represent concentration of water-soluble, acid-extractable, reducible, oxidizable and residual Cr in soil, respectively. Asterisks represent correlations between metrics, “*” indicates P<0.05; “**” indicates P<0.01, “***” indicates P<0.001, “****” indicates P<0.0001.

量呈正相关关系。值得注意的是,土壤总Cr和Cr(VI)含量与水溶态和酸可提取态Cr含量呈显著正相关关系,与可氧化态和残渣态Cr含量呈显著负相关关系,与可还原态Cr含量的相关关系不显著。

2.4 Cr化学形态的变化

环境中不同赋存形态Cr的迁移性和生物毒性存在很大差异。水溶态和酸可提取态属于可交换态,易被生物吸收;可还原态能与铁锰等氧化物结合,生物毒性较低;可氧化态可与有机物和硫化物结合,生物毒性很低;残渣态稳定存在于土壤中,对环境的威胁最小^[41]。土壤中Cr的化学形态是评价其环境行为和生态效应的关键指标,迁移性较低的残渣态占比越高,生态风险越低。

50 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下,除前期F处理可交换态的占比高于CK外,其他处理在整个试验过程中的可交换态含量均低于CK且随着试验时间的延长而减

小(图4a)。试验后期,F、S、SF、SE、SFE处理中可交换态的占比分别为24.01%、10.56%、1.70%、2.78%、0.57%,与CK相比分别减少了12.11、24.51、34.42、34.41、35.55个百分点,与前期相比分别减少了22.29、16.75、5.18、5.07、4.33个百分点。各处理对Cr化学形态的影响为SFE>SF>SE>S>F。整个试验过程中,可还原态Cr在所有处理中的占比均无显著变化。随着试验时间的延长各处理中残渣态的占比不断增加,试验后期F、S、SF、SE、SFE处理中残渣态的占比分别为42.08%、42.87%、50.17%、53.12%、64.45%,与CK相比分别增加了2.08、4.89、8.17、18.27、22.45个百分点,与前期相比分别增加了12.04、13.51、17.19、25.69、36.05个百分点。

在300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下,各处理中可交换态和可还原态Cr的占比与50 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下的规律相同(图4b),但与50 mg·kg⁻¹胁迫相比,各

理对Cr化学形态的转化率降低。在50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下,与其他处理相比,F处理对Cr化学形态的影响都较小。SF、SE和SFE处理在50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下都促进了Cr从可交换态向可氧化态和残渣态的转化,降低了Cr的生物毒性,且SFE处理对化学形态的影响最显著。土壤性质与Cr赋存形态的组内相关性分析结果表明:土壤pH和有机质含量对Cr化学形态有重要影响,其中pH和有机质与水溶态、酸可提取态和可还原态Cr存在负相关关系;与可氧化态和残渣态Cr存在正相关关系(图3)。碳酸盐结合态重金属对土壤pH敏感,pH升高会使游离态重金属形成碳酸盐共沉淀,降低金属的生物有效性^[42]。此外较高的土壤pH降低了Cr的溶解度,促使Cr以氢氧化物或碳酸盐的形式沉淀下来^[21]。土壤有机质组分中腐植酸、胡敏酸和富啡酸等有机酸中的官能团可以释放H⁺吸附重金属,并参与金属离子的络合反应,从而降低生物有效态Cr的占比^[43]。因此,SF和SFE处理对Cr化学形态的影响可能是由土壤pH和有机质含量的升高引起的。

2.5 土壤团聚体组分

如图5所示,与CK相比,不同含量Cr(VI)暴露下所有处理对土壤中小团聚体的占比都没有显著影响。与CK相比,在0、50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下,除F外,其余处理均显著增加了土壤大团聚体的占比。与CK相比,在0、50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下大团聚体的占比在S处理中分别增加了10.23、6.94个和6.26个百分点,在SF处理中分别增加了10.19、5.67个和4.97个百分点,SE处理中分别增加了14.57、9.51个和9.85个百分点,SFE处理中分别增加了10.84、5.42个和6.57个百分点。由此可见,各处理对土壤大团聚体组

分的影响为SE>SFE>S>SF>F。

微团聚体的迁移性最高,累积在微团聚体中的Cr会随着微团聚体的迁移而扩散到深层土壤或地下水,扩大污染面积,且重金属会与微团聚体形成很强的相互作用力,很难被提取和去除。水稻秸秆、蚯蚓和寡氧单胞菌协同处理降低了土壤微团聚体组分的占比,降低了因自然或人为活动导致的Cr污染土壤的迁移。有机酸是土壤颗粒的良好胶结剂,玉米、水稻和小麦秸秆等有机物料还田后可显著增加土壤中腐植酸、富里酸和胡敏酸等有机碳酸的含量^[44]。朱妹等^[45]的研究发现添加水稻秸秆不仅增加有机碳酸在各粒径团聚体中的含量,还降低了团聚体的缩合度、氧化度和芳香性,使团聚体有机碳酸的结构简单化,从而增加各团聚体的孔隙度^[46]。具有较高多级孔隙度的微团聚体在生物和物理作用下可胶结成小团聚体和大团聚体并增加团聚体的平均质量直径,提高团聚体稳定性^[47]。经蚯蚓粪便形成的团聚体会存在一个有机质的核心,有机物料在蚯蚓肠道中受挤压后水分减少,有机和无机质复合体之间的密度更高,因此经蚯蚓粪形成的团聚体更大也更稳定^[48]。因此,水稻秸秆和蚯蚓增加土壤有机质含量可能是导致SE和SFE处理土壤大团聚体组分最高的原因。周孟棕等^[49]的研究表明,真菌和放线菌借助菌丝、多糖和其他有机质胶结土壤颗粒将微团聚体凝聚胶结为大团聚体,但细菌对土壤团聚体组分转化的贡献率极低。本研究的结果也表明,与CK相比,单接种寡氧单胞菌对土壤团聚体的影响很小。

除300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下F处理的 d_{MWD} 低于CK外,其他处理在3个Cr(VI)含量下的 d_{MWD} 均高于CK(图5d)。在0、50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下SFE

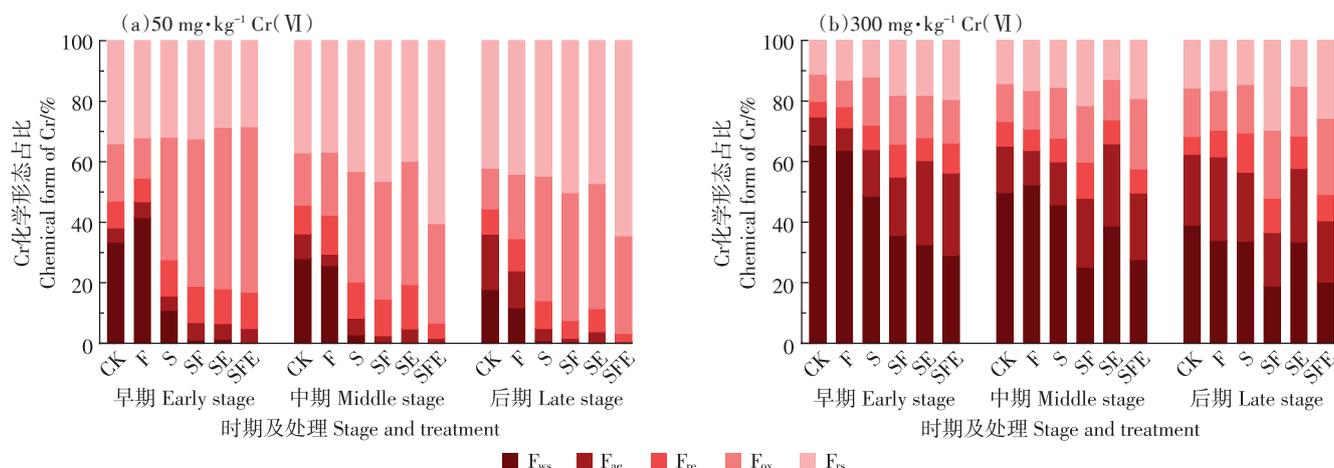
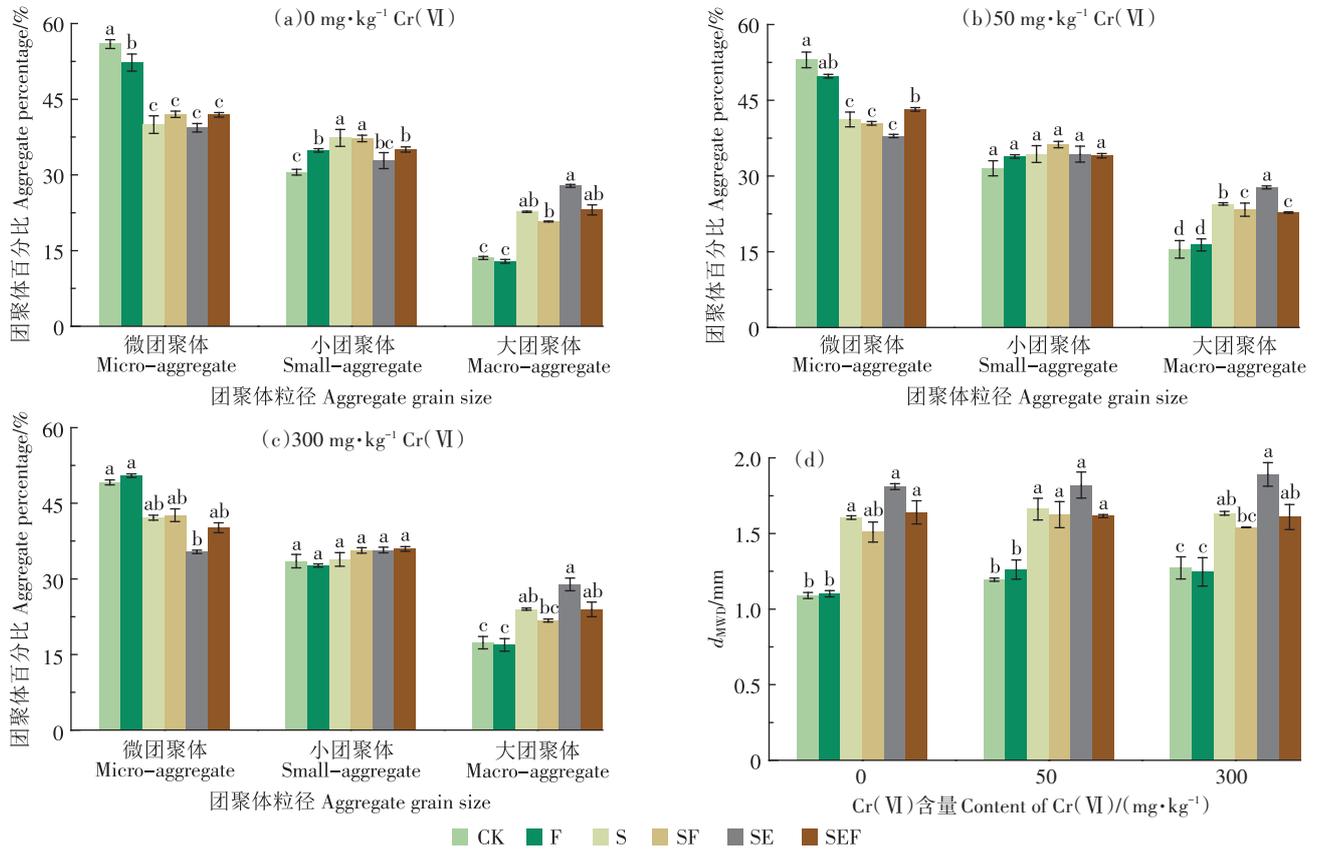


图4 Cr化学形态的变化

Figure 4 Changes in the chemical form of Cr



不同字母表示同一团聚体或同一Cr(VI)含量不同处理间差异显著($P < 0.05$)。
 Different letters indicate the difference significance of different treatments at the same aggregate or the same Cr(VI) content ($P < 0.05$).

图5 试验后期土壤团聚体的分布和平均质量直径

Figure 5 Distribution and average mass diameter of soil aggregates in the later stage of the experiment

处理团聚体 d_{MWD} 与CK相比分别高出0.58、0.51、0.47 mm,与SF处理相比分别高出0.39、0.43、0.29 mm。不同含量Cr(VI)暴露下的F处理团聚体的 d_{MWD} 都没有明显差异。结果表明,寡氧单胞菌对土壤团聚体组分的影响较小,在寡氧单胞菌作用下引入水稻秸秆和蚯蚓极大地促进了微团聚体向大团聚体的凝聚,并提高了团聚体的稳定性。

2.6 总Cr和Cr(VI)在土壤团聚体中的分布

重金属污染物在土壤中的分布受重金属在团聚体中的分布和氧化还原梯度的影响^[50],因此各粒径团聚体中总Cr和Cr(VI)含量随试验时间的变化是表征修复策略可行性的重要标准。由图6和图7可知,除CK和F处理外,其他处理条件下总Cr都主要富集在土壤大团聚体中,Cr(VI)在CK的整个试验期间和所有处理的试验前期都主要富集在微团聚体中,这与蒲昌英等^[9]的研究结果一致。所有处理各粒径团聚体中的总Cr和Cr(VI)含量随试验时间的延长而稳定降低,S、SF、SE和SFE处理在50 mg·kg⁻¹Cr(VI)暴露后期各粒径团聚体中的Cr(VI)含量低于5 mg·kg⁻¹,在

300 mg·kg⁻¹Cr(VI)暴露后期低于60 mg·kg⁻¹。

在50 mg·kg⁻¹Cr(VI)暴露的后期,F、S、SF、SE、SFE处理的微团聚体中总Cr含量分别为40.06、31.54、26.58、34.79、23.75 mg·kg⁻¹,与小团聚体相比分别减少了11.52、9.64、23.92、3.64、37.03 mg·kg⁻¹,与大团聚体相比分别减少了25.43、11.57、39.95、3.24、37.78 mg·kg⁻¹,与CK相比分别减少了14.28、15.97、22.97、15.06、25.80 mg·kg⁻¹(图6c)。50 mg·kg⁻¹Cr(VI)暴露后期F、S、SF、SE、SFE处理大团聚体中总Cr含量分别为59.87、57.24、67.58、53.47、61.65 mg·kg⁻¹。在300 mg·kg⁻¹Cr(VI)暴露的后期,SF、SFE处理各粒径团聚体中总Cr的分布规律与低含量Cr(VI)暴露一致(图7c)。在50、300 mg·kg⁻¹Cr(VI)暴露后期SF、SFE处理各粒径团聚体中总Cr含量分别低于70、250 mg·kg⁻¹,低于《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中pH>7.5时的农用地的风险筛选值(350 mg·kg⁻¹)。所有处理各粒径团聚体中的Cr(VI)含量都随土壤总Cr含量的降低而不断减小,SF和SFE处理对团聚体中Cr(VI)含量的影

响最大,且在50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露后期SF、SFE处理各粒径团聚体中Cr(VI)含量分别低于2、12 mg·kg⁻¹。

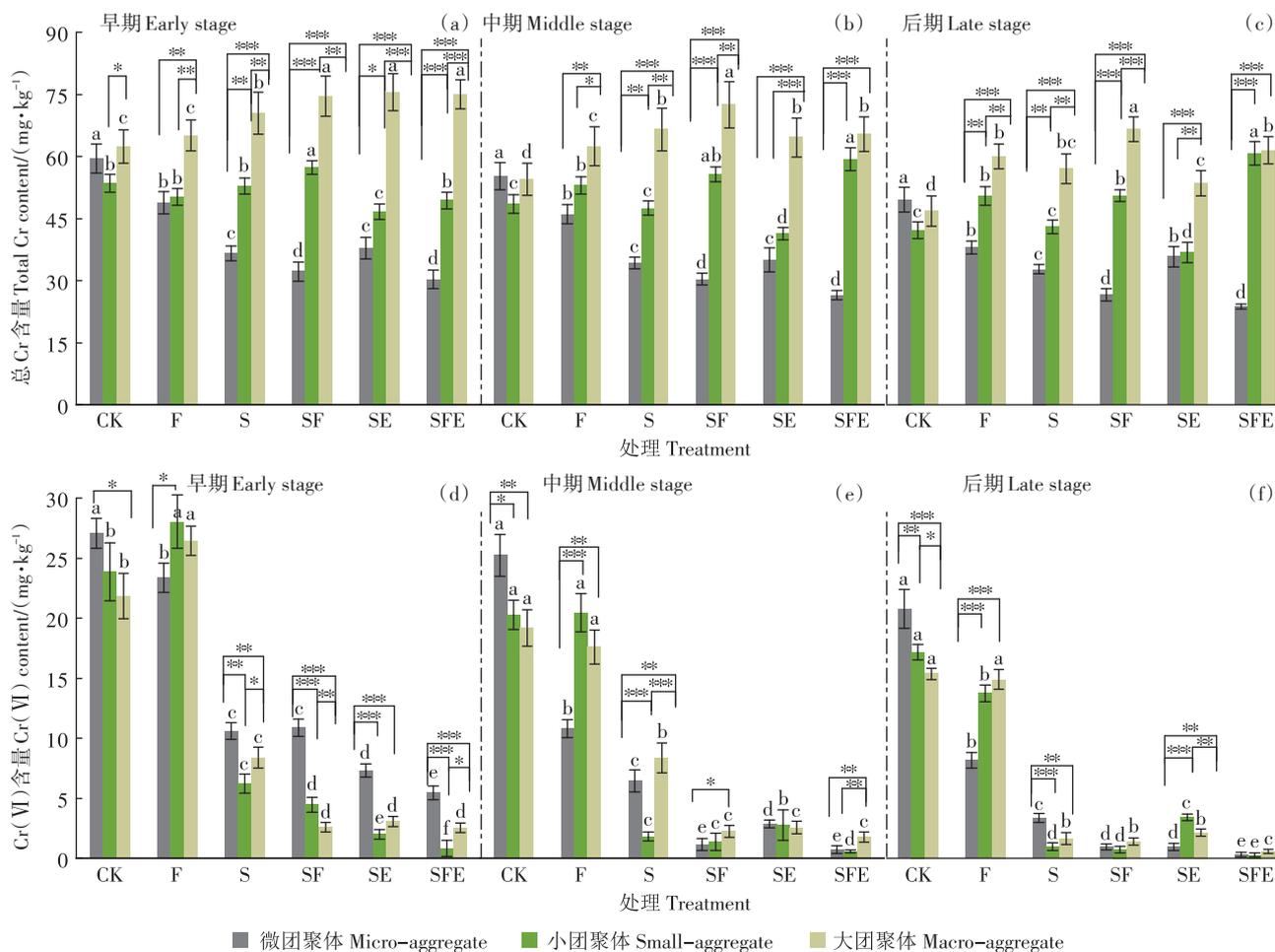
研究结果表明,水稻秸秆、蚯蚓和寡氧单胞菌协同处理不仅有效促进了总Cr从微团聚体向小团聚体和大团聚体的迁移,显著降低微团聚体中的总Cr含量,还减小了50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下Cr(VI)在各粒径团聚体中的富集量。团聚体中Cr的吸附量不仅取决于团聚体粒径,还与团聚体中微生物氧化还原活性和特征氧化还原电位相关。氧化还原电位较高时,土壤中的Cr(III)在铁锰氧化物表面催化可被氧化成Cr(VI)^[51],氧化还原电位较低时会诱导土壤pH和有机质的变化,加速Cr(VI)的还原进程^[52]。因此,本研究中SF和SFE处理显著降低各粒径团聚体中的Cr(VI)含量可能是由其较低的氧化还原电位和较高

的土壤pH及较高的有机质含量导致的。Tokunaga等^[53]使用Thiele模型发现,Cr(VI)在厌氧和需氧团聚体中还原活性的差异不仅体现在团聚体的内部和表面,而且在不同土地利用类型和不同粒径团聚体间也存在。本研究只关注了不同处理的土壤氧化还原电位的变化,并没有探究不同处理条件下各粒径团聚体表面和内部氧化还原电位的变化,因此要准确揭示影响团聚体中Cr分布的因素还有许多工作要做。

3 结论

(1) 试验早、中、后期各处理的Cr(VI)去除率均表现为稳定增加,与其他处理相比,在50、300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露后期寡氧单胞菌+水稻秸秆+蚯蚓+Cr(VI)处理的总Cr和Cr(VI)去除率最高。

(2) 水稻秸秆、蚯蚓和寡氧单胞菌联合处理显著



柱状图上方的不同字母表示同一团聚体不同处理间差异显著性,星号表示同一处理不同团聚体的差异显著性。图7同。

Different letters above the bar chart indicate the significance of differences between different treatments of the same aggregate, while the asterisk indicates the significance of differences between different aggregates of the same treatment. The same as figure 7.

图6 50 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下各粒径团聚体中的总Cr和Cr(VI)含量

Figure 6 Concentration of total Cr and Cr(VI) in aggregates of different particle sizes under 50 mg·kg⁻¹ Cr(VI) exposure

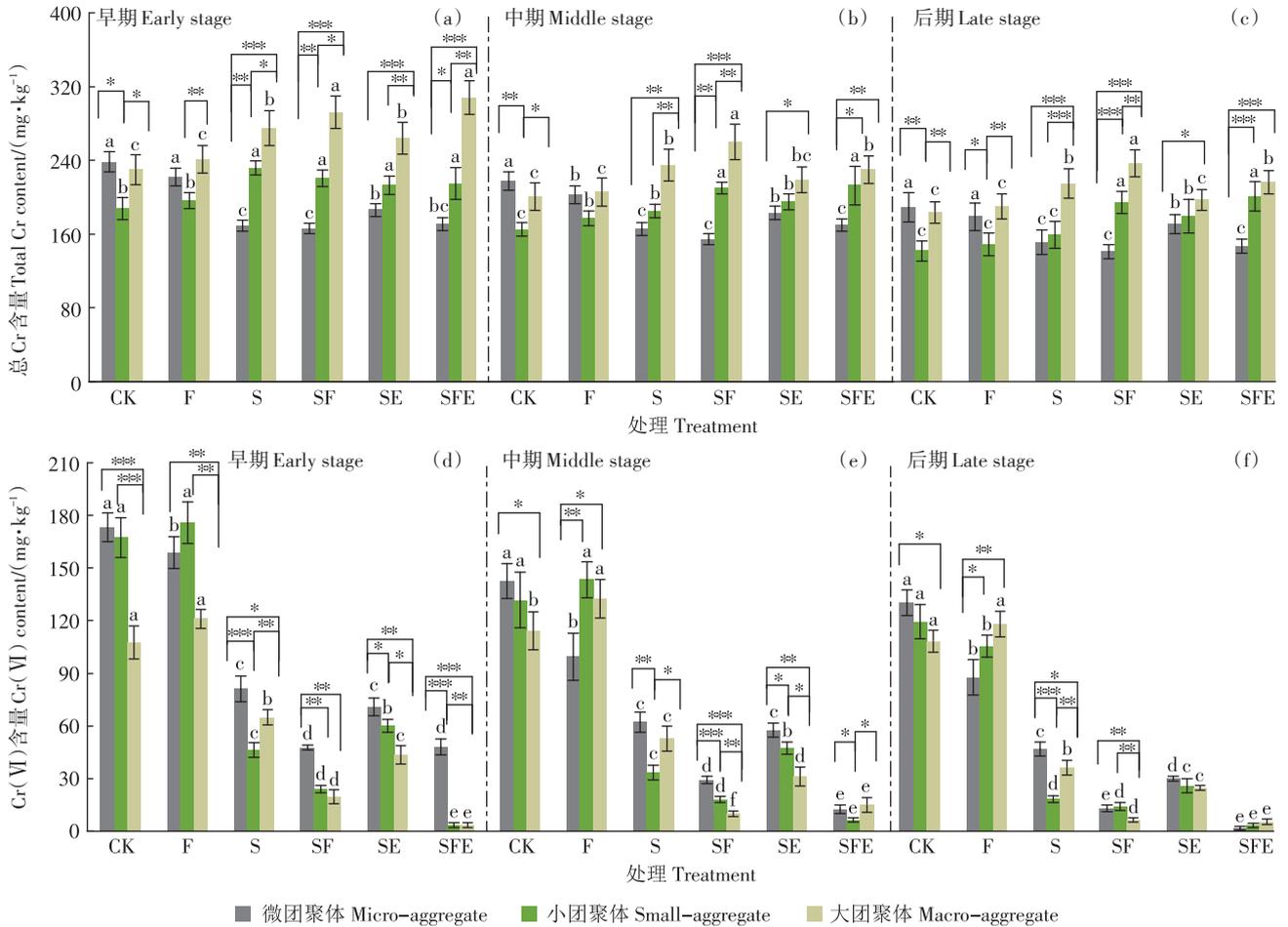


图7 300 mg·kg⁻¹ Cr(VI)暴露下各粒径团聚体中的总Cr和Cr(VI)含量

Figure 7 Concentration of total Cr and Cr(VI) in aggregates of different particle sizes under 300 mg·kg⁻¹ Cr(VI) exposure

降低了土壤氧化还原电位,增加了土壤pH和有机质含量,并促进了微团聚体凝聚胶结为大团聚体。

(3)在整个试验过程中除寡氧单胞菌+Cr(VI)处理外,其余处理中Cr化学形态都随试验时间的延长而稳定变化,都降低了土壤中可交换态的占比,增加了残渣态的占比。

(4)总Cr主要分布在土壤大团聚体中,Cr(VI)主要分布在土壤微团聚体中,所有处理各粒径团聚体中的总Cr和Cr(VI)含量都随时间的延长而降低,寡氧单胞菌+水稻秸秆+蚯蚓+Cr(VI)处理显著降低了总Cr和Cr(VI)在土壤微团聚体中的累积。

参考文献:

[1] COSTA M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2003, 188(1): 1-5.
 [2] GARG V K, GUPTA R, KUMAR R, et al. Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 92(1): 79-81.
 [3] GE S, GE S, ZHOU M, et al. Bioremediation of hexavalent chromate us-

ing permeabilized *Brevibacterium* sp. and *Stenotrophomonas* sp. cells [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 157(4): 54-59.
 [4] GUNASUNDRI D, MUTHUKUMAR K. Simultaneous Cr(VI) reduction and phenol degradation using *Stenotrophomonas* sp. isolated from tannery effluent contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(9): 6563-6573.
 [5] MOREL M A, UBALDE M C, OLIVERA B S, et al. Cellular and biochemical response to Cr(VI) in *Stenotrophomonas* sp.[J]. *Fems Microbiology Letters*, 2009, 291(2): 162-168.
 [6] SHREIF O, SHEHABELDINE A M, ABU E M, et al. Statistical optimization of chromium(VI) reduction using response surface methodology (RSM) by newly isolated *Stenotrophomonas* sp. (a novel strain)[J]. *Bio-metals*, 2022, 35(1): 99-114.
 [7] 刘帅霞, 孙哲, 曹瑞雪. 秸秆-复合菌-污泥联合修复铬污染土壤技术[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(10): 5696-5702. LIU S X, SUN Z, CAO R X. Straw-compound bacteria-sludge united remediation technology in chromium contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(10): 5696-5702.
 [8] GONG C, MA L, CHENG H, et al. Characterization of the particle size fraction associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139(27): 109-114.

- [9] 蒲昌英, 刘昱昊. 土壤团聚体中重金属及有机质的分布[J]. 科学技术创新, 2018(13): 19-20. PU C Y, LIU Y H. Distribution of heavy metals and organic matter in soil aggregates[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2018(13): 19-20.
- [10] 刘文政, 贾亚琪, 殷忠. 贵阳污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属的含量特征及相关性分析[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(5): 36-43. LIU W Z, JIA Y Q, YIN Z. Content characteristics and correlation of organic carbon and heavy metals in aggregates of wastewater irrigation soil of Guiyang[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(5): 36-43.
- [11] 程欢, 宫渊波, 付雨欣, 等. 四川盆地西南缘不同林分类型土壤团聚体稳定性及有机碳组分特征[J]. 水土保持学报, 2018, 32(5): 109-115. CHENG H, GONG Y B, FU Y Y, et al. Soil aggregation stability and characteristics of organic carbon components in three forests of Southwest Edge of Sichuan Basin[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32(5): 109-115.
- [12] 王伟全, 徐冬莹, 杨文昊, 等. 污灌区土壤团聚体重金属含量分布特征研究[J]. 土壤通报, 2022, 53(3): 701-709. WANG W Q, XU D Y, YANG W H, et al. Distribution characteristics of heavy metals contents in soil aggregates of sewage irrigation area[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2022, 53(3): 701-709.
- [13] 唐浩然. 不同粒级土壤团聚体中镉、铬的吸附行为研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2020: 37-52. TANG H R. Study on the adsorption behavior of cadmium and chromium in soil aggregates of different grain grade[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020: 37-52.
- [14] 孙强, 杨旭, 孟军, 等. 生物炭对棕壤团聚体空间分布及有机碳的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2515-2524. SUN Q, YANG X, MENG J, et al. Effects of biochar on soil aggregate spatial distribution and soil organic carbon in brown earth soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(11): 2515-2524.
- [15] 徐卫华, 刘云国, 林小方, 等. 稻草对土壤中铬的形态变化及微生物活性的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2008(7): 64-68. XU W H, LIU Y G, LIN X F, et al. Effects of rice straw on the speciation of chromium and microbial activity in soil[J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2008(7): 64-68.
- [16] 王清奎, 汪思龙. 土壤团聚体形成与稳定机制及影响因素[J]. 土壤通报, 2005, 36(3): 415-421. WANG Q K, WANG S L. Forming and stable mechanism of soil aggregate and influencing factors[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(3): 415-421.
- [17] 王浩羽, 韦杰, 孙进宇, 等. 蚯蚓对不同pH值土壤中铬赋存及细菌群落的影响特征[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1472-1482. WANG H Y, WEI J, SUN J Y, et al. Effects of earthworms on the occurrence of chromium and bacterial communities in soils with different pH values[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7): 1472-1482.
- [18] 刘亚龙, 王萍, 汪景宽. 土壤团聚体的形成和稳定机制: 研究进展与展望[J]. 土壤学报, 2023, 60(3): 627-643. LIU Y L, WANG P, WANG J K. Formation and stability mechanism of soil aggregates: progress and prospect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(3): 627-643.
- [19] PAWLETT M, HOPKINS D W, MOFFETT B F, et al. The effect of earthworms and liming on soil microbial communities[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2009, 45(4): 361-369.
- [20] 河南工程学院. 科技成果[DB/OL].[2023-01-05]. <https://kns.cnki.net/kns8/defaultresult/index>. Henan Institute of Engineering. Scientific and technological achievements[DB/OL].[2023-01-05]. <https://kns.cnki.net/kns8/defaultresult/index>.
- [21] 郭茹. 生物炭与蚯蚓粪对铬污染土壤养分及盆栽油菜生长的影响研究[D]. 晋中: 山西农业大学, 2019: 124-169. GUO R. Effects of biochar and earthworm cast on Cr-contaminated soil and growth of potted rapeseed[D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2019: 124-169.
- [22] 高超, 李霁, 刘征涛, 等. 土壤铅铬暴露下赤子爱胜蚓的回避行为和急性毒性[J]. 环境科学研究, 2015, 28(10): 1596-1601. GAO C, LI Q, LIU Z T, et al. Avoidance behavior and acute toxicity of *Eisenia fetida* under exposure to lead, cadmium and chromium in soil[J]. *Research of Environmental Science*, 2015, 28(10): 1596-1601.
- [23] 黄翔, 陈钢, 洪娟, 等. 耕地土壤pH测定方法比较研究[J]. 湖北农业科学, 2021, 60(19): 106-109. HUANG X, CHEN G, HONG J, et al. Comparing pH determination in cultivated land soil[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2021, 60(19): 106-109.
- [24] 李海玲. 土壤有机质的测定(油浴加热重铬酸钾容量法)[J]. 农业科技与信息, 2011(10): 52-53. LI H L. Determination of soil organic matter (oil bath heating potassium dichromate volumetric method)[J]. *Agricultural Science-Technology and Information*, 2011(10): 52-53.
- [25] 刘志光. 土壤氧化还原电位的去极化测定法及其应用[J]. 土壤, 1983(5): 198-200. LIU Z G. Depolarization determination of soil redox potential and its application[J]. *Soils*, 1983(5): 198-200.
- [26] BACH E M, HOFMOCKEL K S. Soil aggregate isolation method affects measures of intra-aggregate extracellular enzyme activity[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 69(52): 54-62.
- [27] XU L, CUI H B, ZHENG X B, et al. Changes in the heavy metal distributions in whole soil and aggregates affected by the application of alkaline materials and phytoremediation[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(65): 41033-41042.
- [28] 罗乐, 王金霞, 周皓. 优化BCR法-ICP-MS在土壤重金属化学形态分析中的应用[J]. 工业安全与环保, 2019, 45(2): 88-92. LUO L, WANG J X, ZHOU H. Application of improved BCR and ICP-MS method in determination of chemical forms of heavy metals in soil[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2019, 45(2): 88-92.
- [29] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [30] 罗天相, 胡锋, 刘莎, 等. 施用秸秆和接种蚯蚓对土壤温室气体排放的影响[J]. 土壤, 2008, 40(4): 653-657. LUO T X, HU F, LIU S, et al. Effects of straw application and earthworm inoculation on soil greenhouse gases emissions[J]. *Soils*, 2008, 40(4): 653-657.
- [31] 尤锦伟, 王俊, 胡红青, 等. 秸秆还田对再生稻田土壤有机碳组分的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2020, 26(8): 1451-1458. YOU J W, WANG J, HU H Q, et al. Effect of straw returning on soil organic carbon components in ratoon rice field[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2020, 26(8): 1451-1458.

- [32] 李妍, 石岩, 吴迪. 过腹转化有机废弃物对蚯蚓及蚯蚓粪的影响研究[J]. 环境保护科学, 2022, 48(4): 84-88. LI Y, SHI Y, WU D. Study on effects of transformation of organic wastes on earthworms and vermicompost[J]. *Environmental Protection Science*, 2022, 48(4): 84-88.
- [33] 侯朋福. 秸秆还田对稻麦生产力和农田温室气体排放的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2014: 133-167. HOU P F. Effects of straw return on crop productivity and greenhouse gas emission in rice-wheat rotation[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014: 133-167.
- [34] 王红妮, 王学春, 黄晶, 等. 秸秆还田对土壤还原性和水稻根系生长及产量的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(20): 116-126. WANG H N, WANG X C, HUANG J, et al. Effect of straw incorporated into soil on reducibility in soil and root system and yield of rice[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(20): 116-126.
- [35] GUO S, XIAO C, ZHOU N, et al. Speciation, toxicity, microbial remediation and phytoremediation of soil chromium contamination[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(2): 1413-1431.
- [36] JOBBY R, JHA P, YADAV A K, et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium Cr(VI): a comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2018, 207(41): 255-266.
- [37] 张雅洁, 陈晨, 陈曦, 等. 小麦-水稻秸秆还田对土壤有机质组成及不同形态氮含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(11): 2155-2161. ZHANG Y J, CHEN C, CHEN X, et al. Effects of wheat and rice straw returning on soil organic matter composition and content of different nitrogen forms in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(11): 2155-2161.
- [38] YUAN Y, BOLAN N, PREVOTEAU A, et al. Applications of biochar in redox-mediated reactions[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246(13): 271-281.
- [39] XU J, DAI Y, SHI Y, et al. Mechanism of Cr(VI) reduction by humin: role of environmentally persistent free radicals and reactive oxygen species[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725(10): 138-149.
- [40] 顾浩天, 袁永达, 张天澍, 等. 蚯蚓修复污染土壤的作用与机理研究进展[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(20): 30-39. GU H T, YUAN Y D, ZHANG T S, et al. Research progress on the role and mechanism of earthworms in remediation of contaminated soil[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2021, 49(20): 30-39.
- [41] KE X, XU G Z, NIU L L, et al. Fuzzy systems and neural computing [C]. New York: International Conference on Fuzzy Systems and Neural Computing, 2011.
- [42] 乔庆霞, 黄小凤. 沘江表层底泥中重金属化学形态的研究[J]. 昆明理工大学学报, 1999, 20(2): 195-198. QIAO Q X, HUANG X F. A study of heavy metal chemical formations of surface sediment in Bijiang River[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 1999, 20(2): 195-198.
- [43] 程卫国, 王坚, 李亚斌, 等. 东北典型遗留铬渣堆放场土壤Cr污染及运移特征[J]. 环境保护科学, 2022, 48(4): 1-6. CHENG W G, WANG J, LI Y B, et al. Soil pollution and transport characteristics of Cr in the typical leftover chrome slag storage site in northeast China [J]. *Environmental Protection Science*, 2022, 48(4): 1-6.
- [44] 刘宇辉. 再生稻田有机物料归还对土壤团聚体稳定性影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2022: 74-103. LIU Y H. Effect of organic material return on the stability of soil aggregates in ratoon rice fields[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2022: 74-103.
- [45] 朱姝, 窦森, 陈丽珍. 秸秆深还对土壤团聚体中胡敏酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 747-758. ZHU S, DOU S, CHEN L Z. Effect of deep application of straw on composition of humic acid in soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(4): 747-758.
- [46] KIMURA A, BAPTISTA M B, SCOTTI M R. Soil humic acid and aggregation as restoration indicators of a seasonally flooded riparian forest under buffer zone system[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 98(54): 146-156.
- [47] 宋洁, 李志洪, 赵小军, 等. 秸秆还田对土壤微团聚体特征的影响[J]. 水土保持学报, 2018, 32(5): 116-120. SONG J, LI Z H, ZHAO X J, et al. Effects of straw returning on soil micro-aggregates characteristics[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32(5): 116-120.
- [48] 崔莹莹, 吴家龙, 张池, 等. 不同生态类型蚯蚓对赤红壤和红壤团聚体分布和稳定性的影响[J]. 华南农业大学学报, 2020, 41(1): 83-90. CUI Y Y, WU J L, ZHANG C, et al. Impacts of different ecological types of earthworms on aggregate distribution and stability in typical lateritic red and red soil[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2020, 41(1): 83-90.
- [49] 周孟棕, 高焕平, 刘世亮, 等. 秸秆与氮肥配施对潮土微生物活性及团聚体分布的影响[J]. 水土保持学报, 2022, 36(1): 340-345. ZHOU M L, GAO H P, LIU S L, et al. Effects of combination application of straw and nitrogen fertilizer on microbial activity and aggregation distribution in fluvo aquic soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2022, 36(1): 340-345.
- [50] RATH A, DAS A B. Chromium stress induced oxidative burst in *Vigna mungo* (L.) Hepper: physio-molecular and antioxidative enzymes regulation in cellular homeostasis[J]. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 2021, 27(2): 265-279.
- [51] 于卫花, 张焕祯, 王智丽, 等. 土壤吸附铬的特性及影响因素研究进展[J]. 环境保护科学, 2013, 39(2): 38-46. YU W H, ZHANG H Z, WANG Z L, et al. Research progress on soil adsorption characteristics of chromium and impact factors[J]. *Environmental Protection Science*, 2013, 39(2): 38-46.
- [52] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(10): 1669-1676. MAO L C, YE H. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: a review[J]. *Research of Environmental Science*, 2018, 31(10): 1669-1676.
- [53] TOKUNAGA T K, WAN J, HAZEN T C, et al. Distribution of chromium contamination and microbial activity in soil aggregates[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(2): 541-549.

(责任编辑: 李丹)