及业环境计学学报 JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

秸秆和Eh对稻田土壤溶解性有机质组成及金属释放的影响

罗雪婷, 周丰武, 詹娟, 张雨, 胡鹏杰, 徐德福, 李振炫, 吴龙华, 骆永明

引用本文:

罗雪婷, 周丰武, 詹娟, 张雨, 胡鹏杰, 徐德福, 李振炫, 吴龙华, 骆永明. 秸秆和Eh对稻田土壤溶解性有机质组成及金属释放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1221–1229.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1432

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物质炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响

刘慧云,鲜青松,刘琛,唐翔宇

农业环境科学学报. 2017, 36(4): 718-726 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1538

3种有机物料对土壤镉有效性及水稻镉吸收转运的影响

范晶晶, 许超, 王辉, 朱捍华, 朱奇宏, 张泉, 黄凤球, 黄道友 农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2143-2150 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0187

热处理后水稻土溶解性有机质光谱特征的变化

庞燕华, 陈莉娜, 张晟, 涂保华, 张文艺, 黄兆琴, 胡林潮 农业环境科学学报. 2018, 37(3): 505-514 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1026

不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响

安梅, 董丽, 张磊, 孙崇海, 夏培玉

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 892-898 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1388

生物炭对好氧发酵水溶性有机物及重金属形态的影响

王鑫宇, 张曦, 丁京涛, 沈玉君, 孟海波, 周海宾, 程红胜, 王健, 李冉农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2372-2382 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0684



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

罗雪婷,周丰武,詹娟,等.秸秆和Eh对稻田土壤溶解性有机质组成及金属释放的影响[J].农业环境科学学报,2022,41(6):1221-1229.

LUO X T, ZHOU F W, ZHAN J, et al. Effects of straw addition and Eh on dissolved organic matter composition and metal release in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1221–1229.

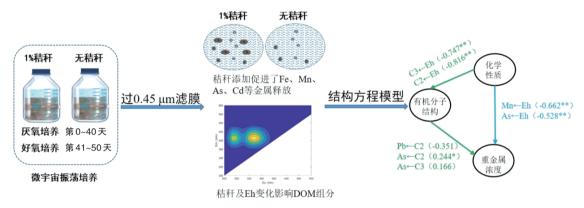


开放科学OSID

秸秆和Eh对稻田土壤溶解性有机质组成及金属释放的影响

罗雪婷^{1,2}, 周丰武³, 詹娟², 张雨², 胡鹏杰^{2*}, 徐德福¹, 李振炫¹, 吴龙华², 骆永明²

(1.南京信息工程大学, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044; 2.中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤所), 南京 210008; 3.南京师范大学地理科学学院, 南京 210023)



摘 要:为探究秸秆添加对氧化还原条件变化下稻田土壤重金属释放的影响,本文选取典型重金属污染稻田土壤,通过微宇宙试验结合三维荧光光谱等手段,分析了土壤溶液化学性质、溶解性有机质(DOM)、金属释放之间的动态关系。结果表明:添加秸秆增加了厌氧期 Fe、Mn、As、Cd等金属的释放,同时影响了 DOM组成。土壤 DOM中类蛋白(C3)含量在培养期总体降低(P<0.05);类腐殖质含量呈现厌氧期上升、好氧期下降的趋势。结构方程模型(SEM)分析显示,Eh 的变化与 Mn 和 As 的溶出显著负相关(路径系数分别为-0.662和-0.528,P<0.01),同时,Eh 还通过影响土壤类腐植酸 C2(路径系数-0.816,P<0.01) 控制 As 的释放(路径系数0.244,P<0.05)。因此,稻田土壤干湿交替造成的 Eh 变化和秸秆还田措施不仅可直接影响重金属的溶出,也可通过 DOM 含量和组成进一步控制其释放。

关键词:氧化还原;秸秆;金属;溶解性有机质(DOM);三维荧光

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)06-1221-09 doi:10.11654/jaes.2021-1432

Effects of straw addition and Eh on dissolved organic matter composition and metal release in paddy soil

LUO Xueting^{1,2}, ZHOU Fengwu³, ZHAN Juan², ZHANG Yu², HU Pengjie^{2*}, XU Defu¹, LI Zhenxuan¹, WU Longhua², LUO Yongming² (1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. School of Geography, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

收稿日期:2021-12-09 录用日期:2022-02-23

作者简介:罗雪婷(1997—),女,安徽合肥人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:1063478092@qq.com

^{*}通信作者:胡鹏杰 E-mail:pjhu@issas.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41977135);安徽省自然科学基金项目(200805MD107)

Abstract: A typical paddy soil that was contaminated with heavy metals was selected to explore the effects of straw addition on the release of metals in the soil under redox change, and the dynamic relations among soil solution chemistry, dissolved organic matter (DOM), and metal release were studied via micro-universe test and three-dimensional fluorescence spectrum analysis method. The results demonstrated that straw addition enhanced Fe, Mn, As, and Cd release at the anaerobic stage, and had a significant effect on DOM composition. The C3 protein content in DOM was significantly decreased during anaerobic to aerobic (*P*<0.05). The humus-like content increased in the anaerobic stage and then decreased in the aerobic stage. Structural equation model (SEM) analysis showed that Eh change was negatively correlated with the dissolution of Mn and As(path coefficients -0.662 and -0.528, *P*<0.01). Meanwhile, Eh influenced soil humic acid C2(path coefficient -0.816, *P*<0.01) to control As release(path coefficient 0.244, *P*<0.05). Therefore, the change of Eh caused by alternate wetting and drying of both the paddy soil and the straw returning can not only directly affect the dissolution of heavy metals but also control their release through DOM content and composition, which are conducive to further clarification of the mechanism of metal release in farmland soil.

Keywords; redox; straw; metal; dissolved organic matter(DOM); three-dimensional fluorescence spectroscopy

随着我国经济的快速发展,工农业生产所带来的 土壤重金属污染问题引起了社会公众和政府的高度 重视,已成为社会发展急需解决的重大环境问题。目 前我国农田受重金属污染的面积有扩大的趋势,农村 耕地重金属污染土壤点位超标率高达19.4%,其中 Cd、As超标点位比例分别为7.0%、2.7%[1],食品安全 和人体健康受到严重威胁。重金属的生物风险与其 形态转化和迁移密切相关,土壤有机质在重金属迁移 转化过程中又发挥着重要作用四,其中溶解性有机质 (Dissolved organic matter, DOM)是地球化学循环的活 跃碳库。虽然 DOM 占有机质部分不足 5%[3],但由于 其含有大量的羟基、羧基、羰基、芳香族等活性官能 团四,而可以通过络合、吸附、离子交换等反应影响金 属离子的形态和迁移转化等[5-6]。例如,含有丰富羧 基的类腐殖质对重金属表现出高亲和力門,胡敏酸具 有较强的吸附 Cd、Zn、Cu、Mn的能力[8]。

植物残体是土壤有机质的主要来源之一[9]。秸秆还田作为我国广泛应用的农艺措施,可以有效提高土壤有机质和养分含量、改变土壤环境,在一定程度上控制农田污染物的环境行为[10]。水稻是我国主要的粮食作物之一,在种植过程中不断地淹水-落干循环使其形成了独特的干湿交替环境,引起Eh的动态变化,从而使土壤重金属形态也发生变化[11]。如稻田在淹水条件下,As⁵⁺易还原为移动性较强的As^{3+[12]}。秸秆还田后,稻田土壤DOM分子组成和属性变化如何,其与稻田环境变化和金属释放的关系如何?仍值得深入探讨,且有利于进一步明晰农田土壤重金属释放机制。

本研究选取湖南郴州地区受矿冶活动污染的稻田土壤为研究对象,开展微宇宙培养试验,利用三维荧光光谱技术(3D-EEM)、RDA分析(Redundancy

analysis)和结构方程模型(SEM)探究氧化还原条件下外源添加有机质对Cd、As污染稻田土壤DOM特性及重金属溶出的影响,从而为稻田土壤重金属污染修复工作提供基础数据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自湖南省郴州市某稻田 0~20 cm 耕层,土壤类型为普通铁聚水耕人为土。成土母质为石灰岩,土壤质地为砂质黏壤土,pH 为 8.24,有机碳为 20.4 g·kg⁻¹。全量 Cd、As、Pb、Fe、Mn 分别为 1.00、120、72.0、1 040、462 mg·kg⁻¹。受矿冶活动影响,该区域土壤存在 Cd、As 污染,其中 Cd 和 As 含量分别超农用地土壤污染风险筛选值(GB 15618—2018)约 0.2 倍和 5 倍,总 As 含量超过农用地土壤污染风险管制值(GB 15618—2018)约 0.2 倍。

本研究以水稻秸秆作为有机质源,秸秆经 60 ℃ 烘干后粉碎并过 60 目筛,备用。全量 Cd、As、Cu、Pb 含量分别为 0.46、1.70、11.3、3.50 mg·kg⁻¹(干质量)。

1.2 土壤培养试验

供试土壤风干,去除较大石块和植物根系等杂质,研磨过2 mm筛。设置不添加秸秆(CK)和添加1%(m/m)秸秆(S)两个处理。采用120 mL曲口玻璃瓶,按水土比(V/m)2:1装入40 mL超纯水和20 g风干土壤;同时,S处理加入水稻秸秆粉末(60目)。样品在氮气氛围厌氧手套箱中放置2 h,用橡胶塞将瓶口密封并转移至恒温振荡器于(28.0±1.2) ℃避光培养40 d(还原期)。还原期结束后,于瓶盖处插入1枚针头向瓶内通入空气,继续振荡培养10 d(氧化期)。分别在培养第3、7、10、15、30、40、43、50天取样,每个处理每次各取3瓶,破坏性采集样品。还原期样品采集

和处理均在厌氧手套箱中进行:首先将土壤悬液转移 至离心管中,4500 r·min⁻¹离心10 min得到上清液,取 2~3 mL上清液迅速测定溶液 pH和 Eh值;其余上清液 过0.45 μm 滤膜,取其中 5 mL滤液装入厌氧顶空瓶密 封,4℃保存,用于三维荧光测定,剩余滤液装入10 mL离心管,加1%纯硝酸酸化后保存于-20℃冰箱, 用于DOC和金属离子测定。

1.3 溶液样品测定

溶液样品 pH 的测定采用 pH 计(Mettler Toledo, MT-03), Eh的测定采用便携式 Eh计(衡欣科技股份 有限公司,AZ8651便携式多功能Eh计),溶解性有机 碳测定采用TOC仪(TOC, Multi N/C 3000, Analytik Jena),大量元素 Fe、Mn的测定采用电感耦合等离子体 发射光谱 (ICP - OES, Perkin Elmer Optima 8000, Waltham, MA), 痕量元素 As、Cd等的测定采用电感 耦合等离子体质谱(ICP-MS, Ultramass, Varian, Palo Alto, CA)

1.4 三维荧光光谱分析

滤液荧光光谱采用荧光分光光度计(Agilent Cary Eclipse)测定,激发波长(Ex)范围为200~550 nm,间隔 波长为2 nm,发射波长(Em)范围为200~600 nm,间隔 波长为10 nm。以超纯水作为空白校正水的拉曼散 射。利用 MATLAB 2018b 软件进行平行因子分析 (PARAFAC),得到3个组分,利用折半分析验证分析 结果的可靠性,各组分的丰度以最大荧光强度 $F_{max}(a.u.)$ 表示。

1.5 数据处理与计算

利用 Excel 2016、MATLAB 2018b、SPSS 26.0、 Canoco 5、AMOS 21.0和 Origin 9等软件进行数据统计 分析和绘图。数据为平均值±标准差(n=3),同一时 间两个处理间采用 t 检验,同一处理不同时间采用多 重比较法(Duncan),显著性水平为0.05。

2 结果与分析

2.1 秸秆添加对土壤溶液化学性质和金属释放的影响

土壤溶液 pH、Eh 在厌氧(0~40 d)和好氧(41~50 d)培养过程中的动态变化见图 1a 和图 1b。微宇宙 培养期间,S组和CK组土壤pH均相对稳定在8.0左 右,随培养时间延长呈先降低后缓慢回升的趋势。 这可能是因为在厌氧阶段发生还原反应,消耗电子, 但由于供试土壤母质为石灰岩,其含有较多碳酸钙 或碳酸氢钙等石灰性物质,具有一定pH缓冲性[13], 故pH无明显变化。淹水初期,土壤溶液Eh值快速

下降,下降约50.2%;淹水30~40 d,Eh值处于相对稳 定的状态,表明此时土壤已处于强还原状态;好氧 期,Eh值迅速回升。整个培养期间,S组土壤Eh值 普遍低于CK组。

土壤溶液As浓度整体呈厌氧期上升、好氧期下 降的趋势(图 1d)。淹水前期(0~15 d),土壤溶液 As 浓度缓慢上升,增幅达39.4%;淹水后期(15~40 d),土 壤溶液 As浓度急速上升,增幅达118.0%;好氧阶段, As 浓度陡降至 180.9 μg·L⁻¹, 降幅达 91.5%。图 1e 和 图 1f显示, Fe、Mn的变化趋势与As基本一致, 厌氧阶 段呈增加趋势,好氧阶段急剧下降,分别下降50.5% 和61.8%。如图1g和图1h所示,Cd、Pb浓度变化趋势 与As相反,从第15天开始显著下降,分别下降76.2% 和70.7%。总体而言,S组土壤溶液As、Fe、Mn、Cd浓 度普遍高于CK组,而Pb浓度则无明显变化,表明在 短期氧化还原培养过程中,添加秸秆处理将降低土壤 Eh值,促使Fe、Mn、As、Cd释放溶出。

土壤液相DOC浓度可表征土壤DOM含量。厌氧 10 d, 两组土壤溶液 DOC 含量均上升约 19.5%; 10 d后 则开始下降,降幅达75.9%(与初始值相比)。总体来 看,S组土壤溶液DOC含量与CK组无显著差异。

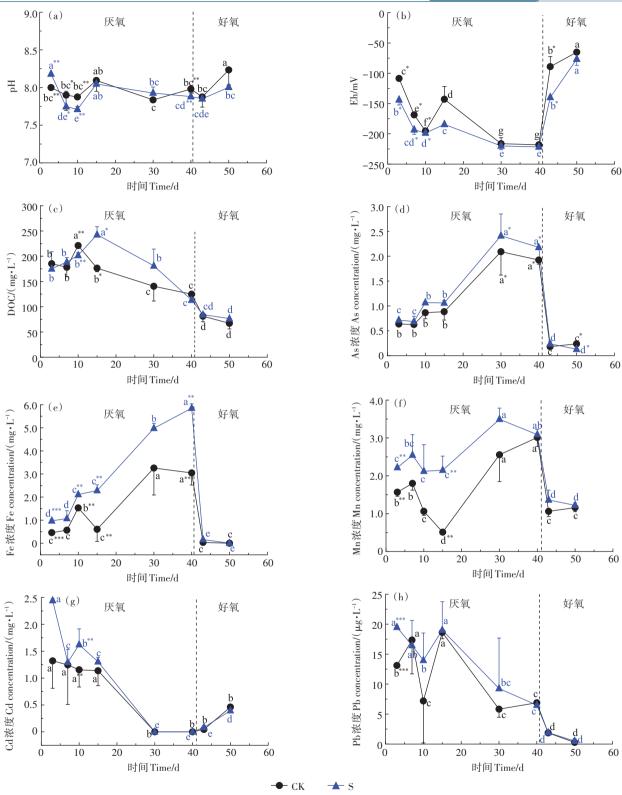
2.2 对 DOM 三维荧光组分的影响

根据平行因子(PARAFAC)分析,S处理与CK处 理土壤 DOM 厌氧-还原期间共出现3个荧光组 分[13-14],如图 2 所示。其中,C1(320 nm/410 nm)属于C 峰,主要为可见光区类富里酸;C2(350 nm/480 nm) 属于D峰,主要代表土壤类腐植酸;C3(280 nm/310 nm)属于T峰,主要为类蛋白。培养期间,S处理与 CK 处理土壤 DOM 荧光组分无明显差异,两组土壤 DOM 荧光组分均为可见光区类富里酸、土壤类腐植 酸和类蛋白。

最大荧光强度可用作描述DOM各组分的浓度 变化。由图3可知,可见光区类富里酸(C1)荧光强 度在厌氧期呈上升趋势,增幅达20%;好氧期则呈下 降趋势。类蛋白物质(C3)在厌氧期无明显变化,好 氧阶段呈下降趋势,降幅达68%。土壤类腐植酸 (C2) 荧光强度则呈现厌氧期缓慢上升,好氧期缓慢 下降的趋势。添加秸秆对土壤DOM部分组分荧光 强度产生了一定的影响,S组C3组分荧光强度显著 低于CK组。

2.3 土壤溶液及 DOM 性质与金属浓度的冗余分析

图 4 为土壤荧光组分与重金属的冗余分析。根 据解释度、重金属元素与荧光组分的夹角、箭头长短



相同小写字母表示同一处理不同时间土壤溶液化学参数在 P<0.05 水平没有显著差异;*,**和***分别表示相同时间不同处理土壤溶液 化学参数在 P<0.05、P<0.01 和 P<0.001 水平有显著差异。下同

The same lowercase letters indicate that the chemical parameters of soil solution had no significant difference at P<0.05 level in the same treatment at different time. *,** and *** indicate that the chemical parameters of soil solution are significantly different at P<0.05, P<0.01 and P<0.001 level respectively under different treatments at the same time. The same below

图1 土壤溶液化学参数的动态变化

Figure 1 Dynamic changes of chemical parameters of soil solution

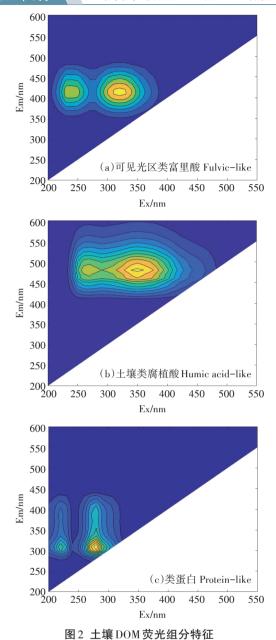


Figure 2 Characteristics of soil DOM fluorescence components

可判断,CK组与S组的结果大致相同。如Pb、Cd、Fe、As、Mn与可见光区类富里酸(C1)和类蛋白(C3)呈正相关关系,与土壤类腐植酸(C2)呈负相关关系,且As、Fe、Mn与可见光区类富里酸(C1)的相关性更强。

由图2和图4可知,S组与CK组土壤DOM荧光组分及其与土壤重金属的冗余分析结果无明显差异。同时,结合RDA分析得到的前向选择结果(表1),当 P<0.05时,本研究选择Pb、Mn、As与化学性质、有机分子结构进行结构方程模型分析。

将土壤化学性质(pH、Eh)、DOM组分、DOM含量及土壤溶液中重金属浓度(Pb、Mn、As)纳入结构方程

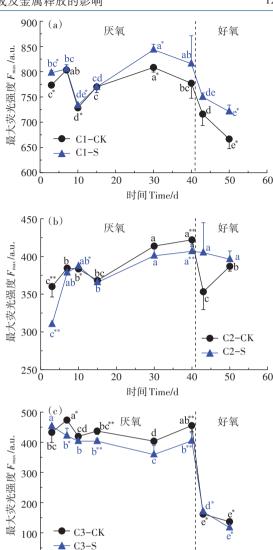


图 3 荧光组分最大荧光强度

30

时间Time/d

50

60

00

10

Figure 3 Maximum fluorescence intensity of fluorescent component

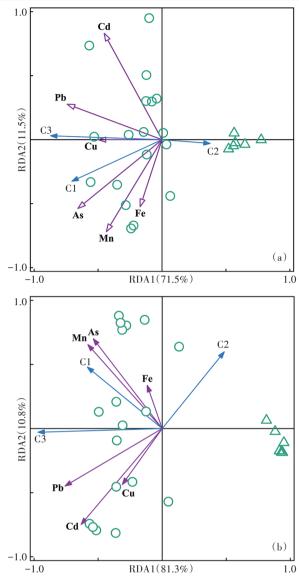
表1 前向选择结果

Table 1 The results of forward selection

元素	CK组			二丰	S组		
	解释度/%	贡献率/%	P	元素	解释度/%	贡献率/%	P
Pb	39.4	54.1	0.002	Pb	47.9	54.3	0.002
Mn	22.7	31.1	0.002	Mn	31.5	35.7	0.002
As	5.0	6.9	0.046	As	2.6	3.0	0.056
Cd	3.9	5.4	0.146	Cu	2.1	2.4	0.062
Fe	1.4	1.9	0.318	Cd	2.4	2.7	0.082
Cu	0.4	0.6	0.753	Fe	1.7	1.9	0.136

模型分析后,得到如图5所示的结构方程模型,其具有较好的拟合度(CFI>0.9, RSMA<0.09, P>0.05)。该

↑ 1226 农业环境科学学报 第41卷第6期



○厌氧期 Anaerobic period △好氧期 Aerobic period 图4 CK(a)和S(b)处理土壤 DOM组分与金属浓度的冗余分析 Figure 4 Redundant analysis of soil DOM components and metal concentrations at CK(a) and S(b) treatments

模型显示土壤溶液化学性质中Eh可直接或间接影响重金属的溶出。Eh与Mn、As呈极显著负相关关系,其路径系数分别为-0.662、-0.528,表明当体系转为好氧状态时Mn、As的溶出将显著降低。同时Eh也可通过影响有机分子结构间接影响重金属的溶出,其与C2、C3均呈极显著负相关关系,通过调控C2进而控制Mn、As释放。此外不同荧光组分、DOM含量会对重金属的释放直接产生影响,如DOM含量与Mn呈极显著负相关关系,路径系数为-0.651。C1与Mn呈显著正相关关系,路径系数为0.280;C2与Mn呈显著负相关关系,与As呈显著正相关关系,路径系数分别

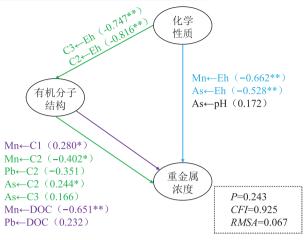


图 5 结构方程模型路径图及标准化回归系数

Figure 5 Structural equation model path diagram and standardized regression coefficients

为-0.402、0.244。上述结果表明土壤 Eh 及 DOM 含量和组成是影响重金属释放的重要调控因素。

3 讨论

秸秆还田释放的 DOM 是土壤有机质的重要组成 成分,在一定程度上控制了农田土壤中重金属的释放 与迁移[15]。本研究显示,添加秸秆后,在厌氧中期, DOM 含量与不添加秸秆有显著差异,但随着培养时 间的增加,不同处理下DOM含量无显著差异。这与 水稻秸秆自身组成与结构有关,其C/N值和木质素含 量较高,水溶性物质较少[16],导致二者DOM含量无明 显差异。同时,添加秸秆后,土壤DOM类蛋白组分炭 光强度较 CK 组总体上显著降低,与田翔等凹的研究 结果一致。这可能是因为秸秆 DOM 的主要类型为多 糖类、蛋白质类、芳香类和氨基酸类[15],随着培养时间 的延长,秸秆逐渐被分解,为微生物活动提供了大量 碳、氮源,同时产生激发效应,促进了土壤DOM类蛋 白组分的降解[18-20]。DOM中类蛋白物质可与重金属 通过配合直接生成络合物,或是通过某金属元素连接 形成三元络合物,如As-Fe-DOM络合物[21-22],从而使 土壤溶液中金属元素浓度下降。因此,本试验中,添 加秸秆后,土壤溶液 As、Fe、Mn、Cd浓度升高。

土壤 DOM 的组成和特性受到环境条件的控制。稻田土壤系统中,特殊的氧化还原波动会对土壤 DOM 产生影响。较短的降解周期内,DOM 中不同物质的相对含量会发生变化,但 DOM 组分在短期降解过程不会发生明显变化^[23]。本研究培养期间,可见光区类富里酸和土壤类腐植酸荧光强度在厌氧期呈上

升趋势,好氧期呈下降趋势;类蛋白物质在厌氧期无 明显变化,在好氧阶段呈下降趋势。朱维晃等[24]关于 上覆水体中DOM在不同氧化还原条件下的变化研究 也获得了相似的结果。厌氧条件下,微生物活动减 弱,对DOM的降解减弱[25],微生物对类腐殖质的利用 减弱[26],其荧光强度往往呈上升趋势;好氧条件下,类 腐殖质物质和类蛋白物质易被氧化降解,转化为碳 源[27], DOM 荧光强度下降。根据结构方程模型可知, Eh 还通过影响土壤类腐植酸(路径系数-0.816,P< 0.01)控制 As 的释放(路径系数 0.244, P<0.05)。研究 表明,类腐殖质组分与金属离子溶出有密切的联系, 腐植酸和富里酸具有复杂的多功能基团,与重金属有 很强的结合能力,可形成可溶性金属配合物[28]。富里 酸官能团中多以羧基和羟基为主,其与重金属络合更 易产生易溶解物质[29]。腐植酸大分子的基本结构是 芳环和脂环,环上连有羧基、羟基、羰基、醌基、甲氧基 等官能团,其生成的金属络合物更稳定[30]。本研究 中,类腐殖质浓度在培养期间呈下降趋势,因此其与 重金属络合的能力也降低,导致 Mn、As 溶出增加。 但好氧阶段土壤 DOM 和液相金属离子的变化并未完 全探索清楚,有必要延长好氧阶段培养时间,进一步 摸清添加秸秆后土壤DOM变化及其对金属离子溶出 的影响。

本研究也发现,添加秸秆后,土壤溶液化学性质 也发生了一系列变化,尤其是Eh。淹水使得氧的供 给被切断,土壤中的氧气逐渐被微生物活动所消耗, 整个体系成还原状态,Eh 降为负值[31]。进入氧化期 后, Mn²⁺、Fe²⁺及HS⁻重新被氧化[32], 造成Eh上升。添 加秸秆使得有机质更丰富,微生物活动更活跃[33],因 而 Eh 值更低。土壤 Eh 的变化代表了复杂的氧化还 原过程,影响着土壤中重金属迁移、转化等行为。 Fe3+和Mn6+由于氧化还原状态的改变而被还原为低价 态的 Fe2+和 Mn2+,进入土壤溶液中[34],易形成无定型或 微晶型铁锰氧化物,这类氧化物对重金属具有非常强 的吸附力[35],因而本试验培养后期溶液中Fe、Mn浓度 均下降。同时,许多文献报道铁锰矿物的还原性溶解 与 As 的迁移转化密切相关[36-37]。 厌氧条件下,铁锰氧 化物还原溶解可释放土壤固相中的 As[38]。当氧气再 次重新进入体系中时,铁氧化物可将 As3+氧化为 As5+, 土壤中FeOOH可以与As形成Fe-O(H)-As结构,从而 达到固定 As 的目的[39]。因此,本试验中,厌氧阶段铁 锰氧化物不断被还原,使得与其结合的As不断被溶 出,好氧阶段As则逐渐被固定。

4 结论

- (1)添加秸秆对土壤溶解性有机质(DOM)中类 蛋白组分荧光强度有显著影响,较不添加秸秆组总体 上显著降低。添加秸秆后,秸秆分解为微生物活动提 供了大量能源,促进了DOM类蛋白组分的降解,导致 DOM与As解离,土壤溶液As浓度上升。
- (2)氧化还原条件下,DOM 各荧光组分强度发生 明显变化。类腐殖质物质厌氧期呈上升趋势,好氧期 则呈下降趋势:类蛋白物质厌氧期无明显变化,好氧 阶段呈下降趋势。
- (3)结构方程模型(SEM)分析显示, Eh的变化与 Mn和As的溶出显著负相关;同时,Eh还通过影响土 壤类腐植酸控制As的释放。
- (4)稻田厌氧环境降低 Cd 的牛物有效性,好氧环 境降低 As 的生物有效性。稻田土壤干湿交替造成的 Eh变化和秸秆还田措施不仅可直接影响重金属的溶 出,也可通过DOM含量和组成进一步控制其释放。

参考文献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部, 国土资源部, 2014. Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. Report on the national general survey of soil contamination[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources, 2014.
- [2] CHEN W, PENG L, HU K, et al. Spectroscopic response of soil organic matter in mining area to Pb/Cd heavy metal interaction: A mirror of coherent structural variation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393:122425.
- [3] WANG J J, LIU Y, BOWDEN R, et al. Long-term nitrogen addition alters the composition of soil-derived dissolved organic matter[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2020, 4(2):189-201.
- [4] DONG Y, LI Y, KONG F, et al. Source, structural characteristics and ecological indication of dissolved organic matter extracted from sediments in the primary tributaries of the Dagu River[J]. Ecological Indicators, 2020, 109:105776.
- [5] SUN F, LI Y, WANG X, et al. Using new hetero-spectral two-dimensional correlation analyses and synchrotron-radiation-based spectromicroscopy to characterize binding of Cu to soil dissolved organic matter [J]. Environmental Pollution, 2017, 223:457-465.
- [6] ELBISHLAWI H, JAFFE P R. Characterization of dissolved organic matter from a restored urban marsh and its role in the mobilization of trace metals[J]. Chemosphere, 2015, 127:144-151.
- [7] WU J, ZHANG H, HE P J, et al. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis[J]. Water Research, 2011, 45(4):1711-1719.

- [8] ONDRASEK G, RENGEL Z, ROMIC D. Humic acids decrease uptake and distribution of trace metals, but not the growth of radish exposed to cadmium toxicity[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 151(4):55-61.
- [9] LEHMANN J, KLEBER M. The contentious nature of soil organic matter[J]. *Nature*, 2015, 528(7580):60-68.
- [10] YOUNG M D, ROS G H, VRIES W D. Impacts of agronomic measures on crop, soil, and environmental indicators: A review and synthesis of meta-analysis[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2021, 319:107551.
- [11] WU J. Carbon accumulation in paddy ecosystems in subtropical China: Evidence from landscape studies[J]. *European Journal of Soil Science*, 2011, 62(1):29–34.
- [12] STROUD J L, NORTON G J, ISLAM M R, et al. The dynamics of arsenic in four paddy fields in the Bengal delta[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(4):947-953.
- [13] 黄昌春, 李云梅, 王桥, 等. 基于三维荧光和平行因子分析法的太湖水体CDOM组分光学特征[J]. 湖泊科学, 2010, 22(3):375-382. HUANG C C, LI Y M, WANG Q, et al. Components optical property of CDOM in Lake Taihu based on three-dimensional excitation emission matrix fluorescence[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2010, 22(3): 375-382
- [14] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial: Fluorescence-PARA-FAC analysis of DOM[J]. Limnology and Oceanography, Methods, 2008, 6(11):572-579.
- [15] 周向军. 秸秆溶解性有机质的光谱解析及其对环境污染物的影响 [J]. 天水师范学院学报, 2020, 40(5):57-60. ZHOU X J. Spectrum analysis of dissolved organic matter from straw and its effects on environment pollution[J]. *Journal of Tianshui Normal University*, 2020, 40(5):57-60.
- [16] 韦梦雪, 王彬, 谌书, 等. 川西平原还田秸秆腐解释放 DOM 的光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9):2861-2868. WEI M X, WANG B, CHEN S, et al. Study on spectral characteristics of dissolved organic matter collected from the decomposing process of crop straw in west Sichuan[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37 (9):2861-2868.
- [17] 田翔, 何天容, 尹德良, 等. 土壤溶解性有机质结构和组成对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应特征[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(3): 556-566. TIAN X, HE T R, YIN D L, et al. Responses of soil DOM properties to the amendment of straw, cow manure, or their composting products[J/OL]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2022, 39(3): 556-566.
- [18] FANG Y, YUN Y, NAZARIES L, et al. Microbial mechanisms of carbon priming effects revealed during the interaction of crop residue and nutrient inputs in contrasting soils[J]. Global Change Biology, 2018, 24(7):2775-2790.
- [19] DING F, ZWIETEN L V, ZHANG W, et al. A meta-analysis and critical evaluation of influencing factors on soil carbon priming following biochar amendment[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(4): 1507-1517.

- [20] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的 研究进展[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2):359-372. HE W, BAI Z L, LI Y L, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(2):359-372.
- [21] HOFFMANN M, MIKUTTA C, KRETZSCHMAR R. Bisulfide reaction with natural organic matter enhances arsenite sorption: Insights from X-ray absorption spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(21):11788-11797.
- [22] 梁明欣, 寇莹莹, 王京刚, 等. 不同生态混凝土坡岸中溶解性有机质与镉的相互作用机理研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(8): 1857-1868. LIANG M X, KOU Y Y, WANG J G, et al. Interaction mechanism of dissolved organic matter and cadmium in different ecological concrete slopes[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(8):1857-1868.
- [23] SONG N, BAI L, XU H, et al. The composition difference of macrophyte litter-derived dissolved organic matter by photodegradation and biodegradation: Role of reactive oxygen species on refractory component[J]. Chemosphere, 2020, 242:125155.
- [24] 朱维晃, 黄廷林, 张亚宁. 氧化还原条件变化对上覆水体中溶解有机质的三维荧光光谱特征影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (12):3272-3276. ZHU W H, HUANG T L, ZHANG Y N. The influence of the redox conditions on the three-dimensional excitation-emission matrix (3DEEM) fluorescence spectroscopy of the dissolved organic matter (DOM) in the overlying water[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(12):3272-3276.
- [25] ŠWIETLIK J, SIKORSKA E. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone[J]. Water Research, 2004, 38 (17): 3791– 3799.
- [26] COWIE G L, HEDGES J I. A comparison of organic matter sources, diagenesis and preservation in oxic and anoxic coastal sites[J]. *Chemical Geology*, 1993, 107(3):447-451.
- [27] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24):5701-5710.
- [28] NGUYEN K L, LEWIS D M, JOLLY M, et al. Determination of soluble aluminium concentration in alkaline humic water using atomic absorption spectrophotometry[J]. Water Research, 2004, 38 (19): 4039–4044.
- [29] 钱承, 桂晓凡, 彭玉梅, 等. 土壤富里酸的组成及结构表征分析[J]. 安徽农学通报, 2020, 26(17):123-124. QIAN C, GUI X F, PENG Y M, et al. Analysis of the composition and structure characterization of soil fulvic acid[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2020, 26 (17):123-124.
- [30] 王一博, 吕东妍, 刘长勇, 等. 腐植酸在环境领域的应用研究综述 [J]. 腐植酸, 2021(4):1-6, 49. WANG YB, LÜDY, LIUCY, et al. A review on the application of humic acid in environment[J]. *Hu-mic Acid*, 2021(4):1-6, 49.
- [31] 甄博, 郭相平, 陆红飞, 等. 旱涝交替胁迫对拔节期水稻生长和土

- 壤氧化还原电位的影响[J]. 灌溉排水学报, 2018, 37(10):42-47. ZHEN B, GUO X P, LU H F, et al. Effect of drip-irrigation pipe arrangement on distribution of water and salt in soil as well as the yield of asparagus lettuce under raised-bed cultivation[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2018, 37(10):42-47.
- [32] 姜军, 徐仁扣, 潘经健, 等. 宜兴乌栅土干湿交替过程中土壤 pH与 Eh 的动态变化及原因初探[J]. 土壤学报, 2012, 49(5):1056-1061. JIANG J, XU R K, PAN J J, et al. Dynamics of pH and Eh of gleyistagnic anthrosols subjected to wetting and drying alternation and their causes[J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, 49(5):1056-1061.
- [33] 金鑫, 蔡林运, 李刚华, 等. 小麦秸秆全量还田对水稻生长及稻田氧化还原物质的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2013, 5:84-89. JIN X, CAI L Y, LI G H, et al. Effects of all wheat crop straw application on rice growth and redox substance in rice fields[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2013, 5:84-89.
- [34] 唐罗忠, 生原喜久雄, 户田浩人, 等. 湿地林土壤的 Fe²⁺、Eh及 pH 值的变化[J]. 生态学报, 2005, 25(1):103-107. TANG L Z, HAI-BARA K, TODA H, et al. Dynamics of ferrous iron, redox potential and pH of forested wetland soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25

- (1):103-107.
- [35] ZHANG J, HUA P, KREBS P. The influences of dissolved organic matter and surfactant on the desorption of Cu and Zn from road-deposited sediment[J]. Chemosphere, 2016, 150:63-70.
- [36] YU H Y, WANG X, LI F, et al. Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224:136–147.
- [37] HONMA T, OHBA H, KANEKO-KADOKURA A, et al. Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. *Environmental Science* & Technology, 2016, 50(8):4178-4185.
- [38] 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 等. 典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(5): 2732-2740. ZHOU Y M, HUANG Y Y, LIU K, et al. Effects of typical iron and manganese minerals on arsenic speciation and enzyme activities in paddy soil[J]. Environmental Science, 2022, 43(5): 2732-2740.
- [39] XU X, CHEN C, WANG P, et al. Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J]. *Environmental Pollu*tion, 2017, 231:37–47.

(责任编辑:叶飞)