

# 生物炭对淹水土壤中溶解性有机质含量及组成特征的影响

索慧慧, 林颖, 赵苗苗, 王坤, 曲东

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:** 为了探究生物炭对土壤中溶解性有机质(DOM)的影响, 采用向水稻土中添加生物炭的厌氧泥浆培养试验, 分析添加生物炭后对不同培养阶段的厌氧泥浆中水溶性有机碳(DOC)含量、DOM 组成、荧光光谱特性及土壤中 Fe(III)还原特征的影响。结果表明: 添加生物炭可增加水稻土中 DOC 含量及影响紫外光谱特征值(SUVA<sub>254</sub>), 引起 DOM 组分种类和相对含量变化, 不同类型土壤间的变化存在差异, 酸性水稻土中的作用更为明显。水稻土中 Fe(III)的还原效率在添加生物炭下得到促进, 同时对土壤的初始 pH 也产生一定影响。相关分析结果揭示添加生物炭可通过调节 SUVA<sub>254</sub>、DOM 组成和体系 pH, 从而影响厌氧水稻土中的硝酸盐还原、铁还原及产甲烷过程。

**关键词:** 水稻土; 生物炭; 溶解性有机碳; 铁还原

**中图分类号:** S153.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-2242(2019)02-0155-07

**DOI:** 10.13870/j.cnki.stbcbx.2019.02.025

## Effects of Biochar on the Content and Composition of Dissolved Organic Matter in Flooded Soil

SUO Huihui, LIN Ying, ZHAO Miaomiao, WANG Kun, QU Dong

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100)

**Abstract:** In order to investigate the effect of biochar on dissolved organic matter (DOM) in soil, the anaerobic mud culture experiment of adding biochar to paddy soil was carried out to analyze the dissolved organic carbon (DOC) content, the composition of DOM, the fluorescence spectrum characteristics and the Fe (III) reduction in anaerobic mud during different culture stages after adding biochar. The results showed that the addition of biochar could increase the content of DOC in paddy soil and impact the ultraviolet spectrum characteristic value (SUVA<sub>254</sub>), resulting in the changes of the component and the relative content of DOM, and the changes among different soils were different, the role of biochar was more obvious in acid paddy soil. The reduction efficiency of Fe (III) was promoted by adding biochar, and the initial soil pH was also impacted. The correlation analysis revealed that the addition of biochar could affect the nitrate reduction, iron reduction and methanogenesis in anaerobic paddy soils by adjusting SUVA<sub>254</sub>, DOM composition and pH of the incubation system.

**Keywords:** paddy soils; biochar; dissolved organic carbon; iron(III) reduction

土壤溶解性有机质(DOM)是土壤有机碳库中重要的化学组分,是水稻土有机质中最为活跃、最易被利用且移动性最高的组分,其功能和作用包括为土壤微生物提供可直接利用的碳源、影响重金属等无机离子在土壤中的赋存形态及制约重金属和有机污染物在土壤中的迁移和转化,因而土壤中 DOM 的环境功能和意义倍受关注<sup>[1-2]</sup>。有研究<sup>[3]</sup>报道,淹水稻田中 DOM 在连接土壤碳库和水生碳库的碳循环中起到非常重要的作用,处于

游离态的有机酸、糖类、腐殖酸及氨基酸等是 DOM 的主要组成部分<sup>[4-5]</sup>。土壤淹水后,土壤中的硝酸盐、硫酸盐和铁锰氧化物等可取代氧气作为电子受体,参与氧化还原过程的电子传递,而 DOM 将充当电子供体或电子穿梭体的功能<sup>[6-7]</sup>。对我国 20 种水稻土的研究<sup>[8]</sup>表明,DOC 含量为 0.250~1.082 g/kg,由荧光光谱特征鉴定出 2 个陆源和 2 个水源类腐殖酸荧光组分,其来源以外源输入为主,腐殖化程度较低,较易

被微生物利用。然而,水稻土中 DOM 作为电子供体对 Fe(III)还原过程的贡献有限,其主要是以电子穿梭体的形式发挥作用,并且 DOM 的腐殖化程度和其中陆源腐殖酸类组分的荧光强度与水稻土的氧化铁还原能力呈正相关关系。由此表明,DOM 对土壤氧化还原过程具有重要的作用。

生物炭作为一种新型环境功能材料,其碳组分因高芳香化的特征而具有生物化学稳定性、热稳定性和微生物稳定性,已在土壤改良<sup>[9]</sup>、污染修复<sup>[10]</sup>及提高作物产量<sup>[11]</sup>等方面发挥着重要作用,被认为是培育高碳土壤和将碳封存在土壤中的重要途径<sup>[12]</sup>。Jia 等<sup>[13]</sup>研究表明,添加生物炭可提高水稻土中 Fe(III)还原潜势,且随着生物炭粒度减小促进作用增强;通过吸附试验发现,生物炭对葡萄糖的附着可减缓生物炭的“碱性基团”效应,促进微生物介导的土壤氧化还原能力。生物炭可通过调节脱氢酶的活性促进氧化铁还原过程<sup>[14]</sup>及通过铁与无机碳的耦合作用减弱土壤盐渍化危害<sup>[15]</sup>。鉴于生物炭具有潜在的增加土壤有机质和改变微生物活性方面的作用,本研究拟采用向土壤中添加生物炭模拟稻田淹水试验,通过分析不同处理土壤中 DOC 的含量、荧光光谱特性及 Fe(III)还原特征,依据相关分析和冗余分析明确添加生物炭对淹水土壤中溶解性有机质组成特征及氧化还原能力的影响程度,以期阐明生物炭对水稻土中有机质及氧化还原过程的贡献,为深入理解 DOM 在土壤元素循环中的意义及生物炭的农业利用潜力提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试的水稻土分别采自湖南省长沙市长沙县(于 2014 年 8 月采集,用 HN 表示)、天津市宝坻区大钟庄镇(于 2011 年 10 月采集,用 TJ 表示)和吉林省松原市前郭尔罗斯县查干花乡(于 2011 年 10 月采集,用 JL 表示)的水稻收割后稻田耕层(0—20 cm)。土壤样品去除植物残体后自然风干、磨细,过 1 mm 土壤筛。HN、TJ 和 JL 水稻土的 pH 分别为 5.78, 7.55 和 10.15,可分别代表酸性、中性和强碱性的水稻土类型;土壤有机质含量分别为 42.34, 33.48, 16.82 g/kg,无定形氧化铁含量分别为 6.33, 3.55, 0.56 g/kg,游离铁含量分别为 19.89, 14.49, 2.30 g/kg,可知 3 种水稻土的主要理化性质具有较大差异。供试生物炭由锯末压合后烧制,容重为 0.60 g/cm<sup>3</sup>,购于陕西亿鑫生物能源科技开发有限公司。

### 1.2 试验设置

试验采用泥浆厌氧培养方法,设置添加生物炭(用

B 表示)处理,生物炭粒径为 0.25~0.50 mm,用量按土壤质量的 4% 添加。称取过 1 mm 土壤筛的土样 3.000 g 若干份,置于 10 mL 培养瓶中,添加 3 mL H<sub>2</sub>O 和 0.12 g 生物炭,以不添加生物炭为对照(CK),充 N<sub>2</sub> 以去除瓶中的 O<sub>2</sub>,并用橡胶塞和铝盖密封,每个处理平行 26 份。置于 30 ℃ 培养箱中避光厌氧培养。

### 1.3 样品采集与分析方法

试验测定于 2017 年 3 月开始进行。分别于厌氧培养的 0, 1, 3, 5, 8, 11, 15, 20, 25, 30, 35, 40 天采集泥浆。采样时将不同处理随机取出 1 瓶用于 Fe(II)浓度和 pH 测定;另外取出 1 瓶用于 DOC 含量与组成分析。选用日本岛津有限公司生产,型号分别为 TOC—L CPN、UV—1780 和上海棱云技术有限公司生产,型号为 F97XP 的仪器测定 DOC 含量、紫外光谱特征值和三维荧光光谱特征值。

Fe(II)浓度和 pH 测定:将厌氧培养的泥浆充分涡旋混匀,迅速吸取 0.4 mL 泥浆于含 4.6 mL 0.5 mol/L HCl 的聚乙烯离心管中,通过在加样前后分别称重确定所采泥浆的质量,换算干土重。于 30 ℃ 下静置浸提 24 h 后,于 3 500 r/min 离心 10 min,吸取上清液采用邻菲罗啉比色法确定 Fe(II)浓度。将测定 Fe(II)时剩余的泥浆用 pH 计测定土壤的 pH<sup>[16]</sup>。

DOC 测定:水溶性有机碳含量采用总有机碳(TOC)测定仪<sup>[17]</sup>测定。将厌氧培养的泥浆分别定量转移到 50 mL 带盖离心管中,添加 27 mL 蒸馏水以控制 1:10 的土水比。置于 60 ℃ 恒温摇床上,以 200 r/min 振荡 30 min,于 10 000 r/min 离心 6 min,上清液用 0.45 μm 滤膜过滤,收集滤液上机测定。

三维荧光光谱特征分析:将上述滤液采用荧光光谱仪进行荧光激发—发射矩阵光谱测量<sup>[17]</sup>。激发光波长范围为 200~500 nm,采样间隔 5 nm;发射光波长范围为 250~550 nm,采样间隔为 1 nm,扫描速度为 1 000 nm/min。测得的荧光数据利用 Matlab 7.0 进行 Parafac 分析<sup>[18]</sup>,运用残差分析和劈开半验证得到 DOM 的主要组成成分的光谱图和表,对比、参考相关文献确定其主要成分名称。

紫外吸收光谱特征分析:将上述滤液在 250~400 nm 波长范围进行紫外吸收光谱扫描。特定紫外吸光度(SUVA<sub>254</sub>)以 254 nm 处的紫外吸光度值(A<sub>254</sub>)与 DOC 浓度的比值表示<sup>[17]</sup>。

### 1.4 数据处理

微生物 Fe(III)还原过程用描述微生物生长动力学的 Logistic 方程<sup>[19]</sup>进行拟合。Logistic 方程的表达式为: $C_t = a / (1 + be^{-at})$ 。式中: $C_t$  为培养时间  $t$  时

体系中的  $\text{Fe(II)}$  含量( $\text{mg/g}$ );  $a$  为体系中  $\text{Fe(III)}$  还原的最大潜势,即  $\text{Fe(II)}$  的最大累积量;  $b$  为模型参数;  $c$  为反应的速率常数;  $t$  为培养时间( $\text{d}$ )。最大反应速率( $V_{\max}$ ),数值上等于  $0.25ac$ ;最大反应速率对应的时间( $T_{V_{\max}}$ )用  $\ln b/c$  计算。试验数据经 Excel 软件整理后采用 Origin 8.0 软件作图,并用 Curve Expert 1.3 软件对试验所得结果进行拟合;采用 SPSS 16.0 软件进行方差分析,Canoco 4.5 软件进行冗余分析(RDA)。

2 结果与分析

2.1 淹水土壤的氧化还原特征变化

按照热力学原理,在氧气消耗殆尽后,硝酸盐、氧化锰、氧化铁和硫酸盐将依次作为电子受体进行还原反应,最终是甲烷产生过程。由于稻田土壤中硝酸盐、氧化锰和硫酸盐的数量有限,所以占土壤 3%~5% 的氧化铁还原成为厌氧土壤中控制氧化还原过程的最主要因素之一。从图 1 可以看出,不同土壤中氧化铁还原产生的  $\text{Fe(II)}$  均表现为起始变化缓慢,然后迅速升高,最终达到平衡的趋势。在 HN、TJ 和 JL 水稻土中  $\text{Fe(III)}$  还原接近平衡的时间分别为 8,10,8 天。依据土壤泥浆中  $\text{Fe(II)}$  的变化特征,将厌氧培养过程分为 3 个阶段:PI 为厌氧培养初期(0~1 天),铁还原过程没有进行,但硝酸盐可以还原,故为硝酸盐还原阶段;PII 代表厌氧培养中期(3~5 天或 3~8 天),铁还原过程快速进行,为氧化铁还原阶段;PIII 代表厌氧培养后期(8~40 天),铁还原过程完成,主要进入产甲烷阶段。

使用 Logistic 方程对不同水稻土的  $\text{Fe(II)}$  浓度变化过程进行拟合,获得的铁还原特征动力学拟合参数(表 1)。从表 1 可以看出,JL 水稻土中  $\text{Fe(III)}$  最大还原潜势

( $a$ )和最大反应速率( $V_{\max}$ )明显低于 HN 和 TJ 水稻土,而 TJ 水稻土中达到最大反应速率所需时间( $T_{V_{\max}}$ )最长,HN 水稻土中所需时间最短。添加生物炭后,3 种水稻土的  $a$  值均高于 CK, $V_{\max}$  值明显增大,而  $T_{V_{\max}}$  均较 CK 降低。表明添加生物炭可促进水稻土中微生物铁还原过程,改变土壤的氧化还原特征。

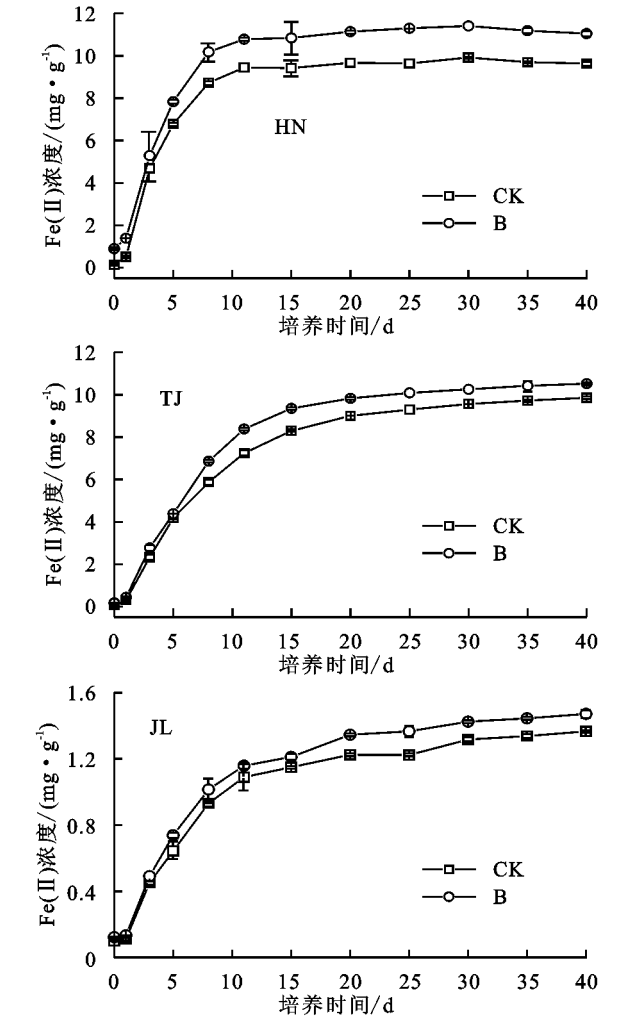


图 1 3 种水稻土厌氧培养体系中  $\text{Fe(II)}$  浓度变化

表 1 3 种水稻土的铁还原特征动力学拟合参数

水稻土 种类	处理	Logistic 方程参数				$V_{\max}/$	$T_{V_{\max}}/$
		$a/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$b$	$c/\text{d}^{-1}$	$r$	$(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$	$\text{d}$
HN	CK	$9.688\pm0.083\text{Bb}$	$14.800\pm0.610$	$0.667\pm0.007$	0.9949	$1.616\pm0.029\text{Aa}$	$4.037\pm0.022\text{Aa}$
	B	$11.031\pm0.042\text{Aa}$	$10.205\pm1.016$	$0.633\pm0.029$	0.9970	$1.747\pm0.076\text{Aa}$	$3.662\pm0.028\text{Bb}$
TJ	CK	$9.426\pm0.105\text{Bb}$	$8.331\pm0.245$	$0.319\pm0.015$	0.9929	$0.752\pm0.026\text{Bb}$	$6.649\pm0.342\text{Aa}$
	B	$10.136\pm0.041\text{Aa}$	$9.289\pm0.314$	$0.366\pm0.006$	0.9960	$0.927\pm0.015\text{Aa}$	$6.093\pm0.081\text{Aa}$
JL	CK	$1.216\pm0.009\text{Bb}$	$7.725\pm0.341$	$0.425\pm0.013$	0.9942	$0.129\pm0.005\text{Ab}$	$4.814\pm0.048\text{Aa}$
	B	$1.336\pm0.008\text{Aa}$	$8.214\pm1.076$	$0.456\pm0.031$	0.9949	$0.152\pm0.010\text{Aa}$	$4.604\pm0.106\text{Ab}$

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同大写字母表示各处理达极显著差异水平( $p<0.01$ );同列不同小写字母表示各处理差异达显著水平( $p<0.05$ )。

2.2 不同厌氧培养阶段土壤溶解性有机碳含量变化

将厌氧泥浆不同培养时间测得的 DOC 含量按照 3 个培养阶段划分,计算出 DOC 平均值变化。从图 2 可以看出,添加生物炭可增加 3 种水稻土中的 DOC 含量。HN 水稻土在不同厌氧培养阶段 DOC

含量变化趋势不同,水稻土在 PII 阶段的 DOC 含量显著升高,表明土壤中氧化铁的还原过程对 DOC 的影响剧烈,或许是由于固定的部分有机物可在铁还原过程中获得快速释放所致。对于 TJ 水稻土,由于 CK 的 DOC 含量随培养阶段的进行有所降低,而使

得添加生物炭处理的效果在 3 个阶段中逐渐增加。在 JL 水稻土中 DOC 含量总体上表现为随着培养时间的增加呈上升趋势。

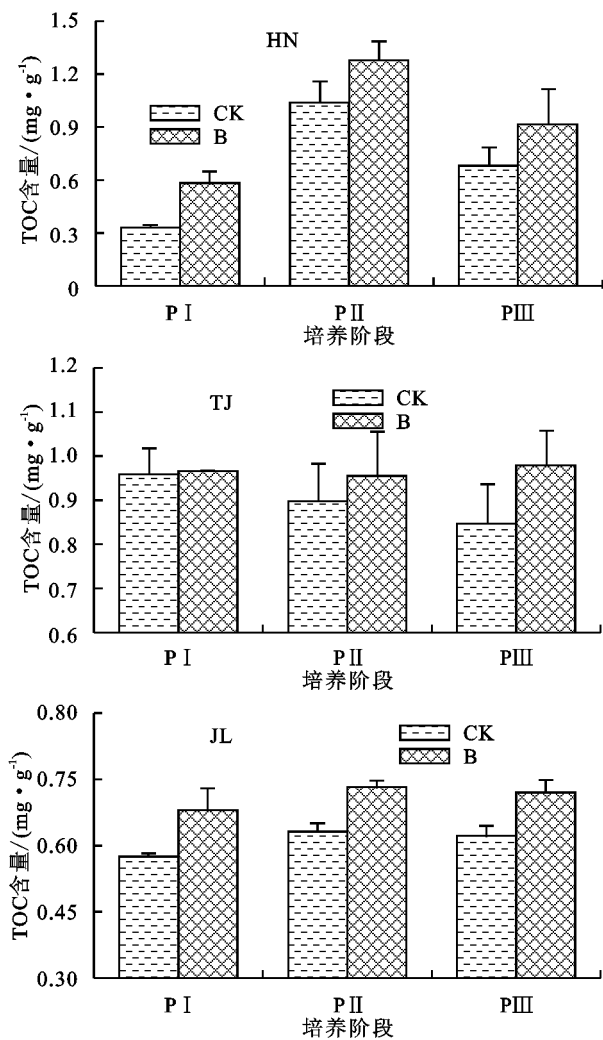


图 2 不同厌氧培养阶段的水稻土 DOC 含量变化

### 2.3 不同厌氧培养阶段土壤 DOM 的紫外吸收光谱特征比较

SUVA<sub>254</sub> 与 DOM 芳香性和分子量相关, SUVA<sub>254</sub> 越大, 表明芳香族物质越多。从图 3 可以看出, 添加生物炭处理总体上可使 SUVA<sub>254</sub> 值较 CK 增大, 但在不同培养阶段表现不同。在 3 种水稻土中生物炭添加对 PI 阶段的 SUVA<sub>254</sub> 值影响剧烈, 表明添加生物炭可以增加土壤中芳香族物质的含量; 在 PII 和 PIII 阶段与 CK 间的差异明显减小, 说明伴随土壤中氧化还原过程的发生芳香族物质被化学固定。JL 水稻土中 SUVA<sub>254</sub> 处于较大数值, 可能与其还原能力较弱、还原产物对有机质的固定较少等因素有关。

### 2.4 DOM 组分变化特征

采用 EEM-PLAPLAFAC 分析方法对水稻土 DOM 荧光光谱和组分特征进行分析, 依据组分比例大小顺序列出土壤 DOM 中的主要组分, 各土壤 DOM 中的主要组分相对含量变化见图 4。不同土壤及添加生物

炭后对 DOM 中鉴定出的组分类别及其相对数量具有显著影响。HN 水稻土的 CK 中鉴定出 3 种组分 (C1、C2 和 C3), 而添加生物炭后出现了 C4 组分。其中 C1 组分属于高分子量腐殖酸 (UVC), 在湿地和森林环境中含量较高<sup>[20]</sup>; C2 组分属于低分子量腐殖酸 (UVA), 与生物活性有关, 在海洋环境、湿地和农田环境中存在<sup>[20-21]</sup>; C3 组分属于类酪氨酸, 以游离态或结合态存在于蛋白质中<sup>[22-23]</sup>; C4 组分属于土壤富里酸<sup>[24]</sup>。结果表明, 添加生物炭增加土壤富里酸的相对含量。在厌氧培养的 PI 阶段, CK 中 C1 组分占相对优势, 添加生物炭增加 C4 的数量, 使得各组分的相对含量均降低; PII 和 PIII 阶段的 CK 和生物炭处理中各组分相对含量与 PI 阶段的变化基本相似。TJ 水稻土中以 C1 (UVC) 和 C3 (类酪氨酸) 2 种组分占优势, 添加生物炭后在 PI、PII 和 PIII 阶段的 C1 和 C3 组分相对含量均与 CK 无明显差别。JL 水稻土以 C1 (UVC)、C2 (UVA) 和 C3 (类酪氨酸) 3 种组分占优势, 添加生物炭后仅在 PI 阶段对组分相对含量有一定影响, 表现为 C1 和 C2 相对含量略微降低, 而 C3 则增大, 在 PII 和 PIII 阶段与 CK 无明显差别。

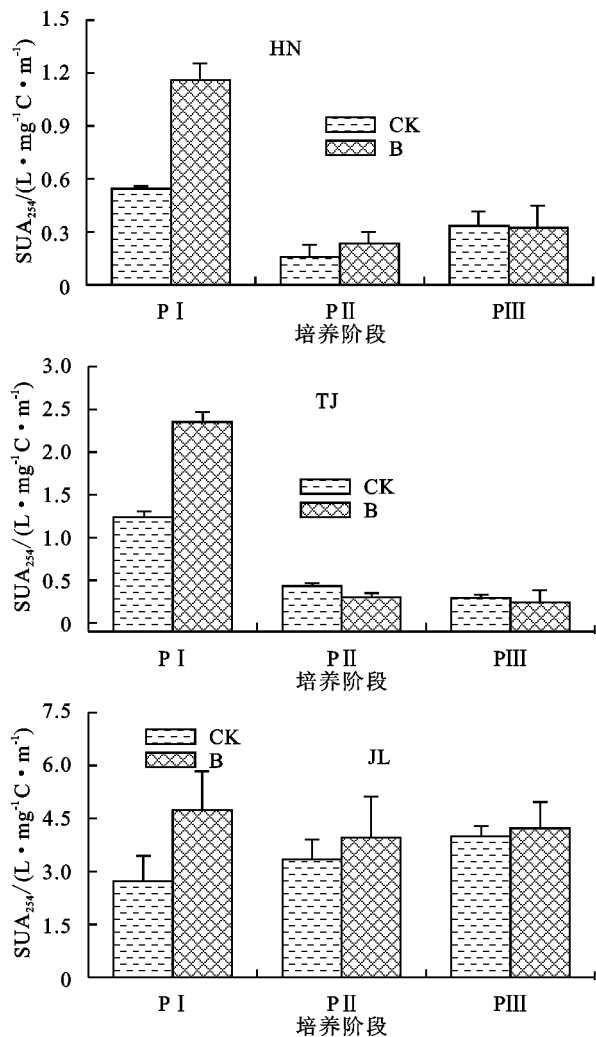


图 3 不同厌氧培养阶段水稻土 DOM 中 SUVA<sub>254</sub> 的变化

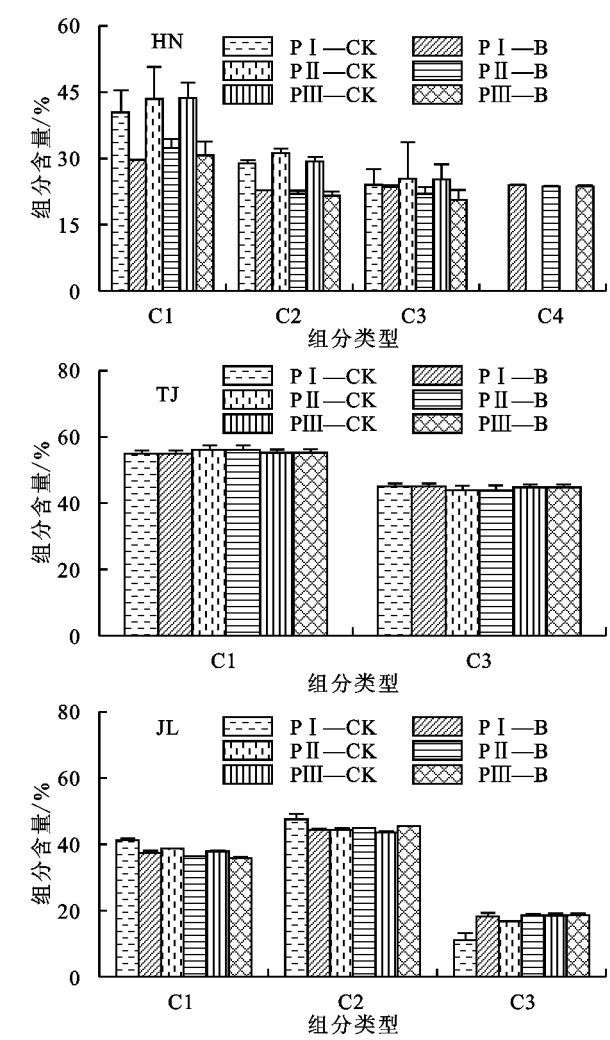


图 4 3 种水稻土 DOM 组分含量在 3 种氧化还原阶段中的变化

2.5 不同土壤培养体系中 pH 变化

3 种水稻土厌氧培养体系中 pH 变化见图 5。培养体系中 pH 的变化趋势表现为酸性水稻土随着培养时间的延长 pH 逐渐升高,而碱性水稻土则逐渐降低。在 HN 和 TJ 水稻土中,添加生物炭明显提高体系的初始 pH,而在 JL 水稻土中,添加生物炭可显著降低培养中后期泥浆体系的 pH。在 JL 水稻土中,导致强碱性的原因是其含有大量的碳酸钠和碳酸氢钠,添加生物炭不仅通过吸附作用可降低钠离子的浓度,而且生物炭也可促进土壤中无机碳形态间的转化<sup>[15]</sup>,所以生物炭对调节泥浆体系的 pH 具有重要意义。

3 讨论

生物炭对土壤有机碳方面的特殊作用备受关注,有关生物炭施用对土壤有机碳的影响研究也受到人们的重视。有研究<sup>[25]</sup>发现,土壤中输入生物炭可以明显增加有机碳的含量,改变有机碳的组成结构。那么,生物炭的输入是否会对土壤中 DOM 组分产生明显影响? 水稻土淹水后,随着厌氧培养时间的推进,微生物群落在不断演替,水稻土中氧化还原反应因为体系中微生物种群和电子受体的改变可划分为 3 个

阶段(PI、PII 和 PIII)。随着氧化还原过程的推进,淹土壤中各阶段溶解性有机质含量和组成特征发生改变,将不同水稻土淹水培养 3 个阶段中 DOC 含量(DOC)、组分(C1、C2、C3、C4)和紫外光谱特征值(SUVA<sub>254</sub>)进行主成分分析(PCA)。从图 6 可以看出,3 种水稻土中第 1 排序轴对处理间分布差异的解释分别为 98.6%、98.5%和 93.5%,说明与第 1 排序轴相关的 DOM 因子是处理间差异的主要影响因素。

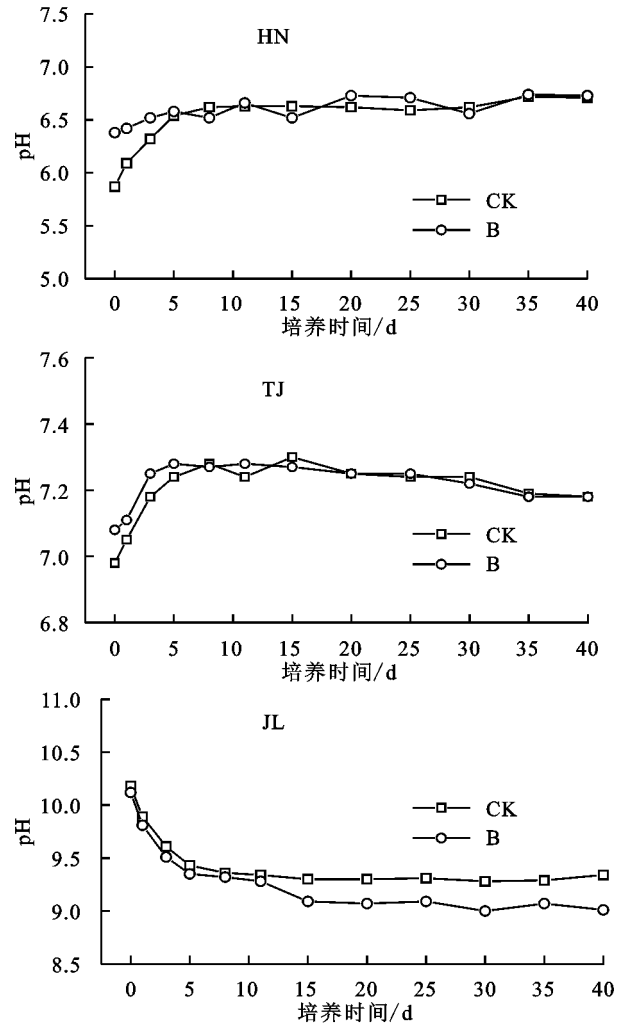


图 5 3 种水稻土厌氧培养体系中 pH 变化

总体上看,添加生物炭对 3 种土壤的主成分分布均有明显影响。HN 水稻土中添加生物炭后出现的 C4 组分与生物炭处理的分布密切相关,而对照处理的分布主要受 C1、C2 和 C3 组分的影响;PI 阶段与 SUVA<sub>254</sub> 相关性较强,并且添加生物炭后 PI 阶段受 SUVA<sub>254</sub> 的影响更加显著;PII 和 PIII 阶段与 DOC 含量相关性较强,添加生物炭使土壤中 DOC 含量显著增加,从而可促进 PII 和 PIII 过程的进行。添加生物炭对 TJ 水稻土中 DOM 组分没有明显影响,但由于 DOC 和 SUVA<sub>254</sub> 值增大,使得生物炭处理与对照间 PI 阶段分布差异明显,与 HN 水稻土相似添加生物炭后 PI 阶段受 SUVA<sub>254</sub> 和 DOC 的影响更加显

著;添加生物炭后 PII 和 PIII 阶段分布与对照无明显差异,PII 过程与 C1 组分关系密切,而 PIII 过程则受 C3 组分影响较大。添加生物炭后 JL 水稻土中的

DOM 组分没有发生改变,但由于 DOC 和  $SUVA_{254}$  的值显著增大,引起 PI、PII 和 PIII 阶段分布与对照明显有别,并且相关性显著增强。

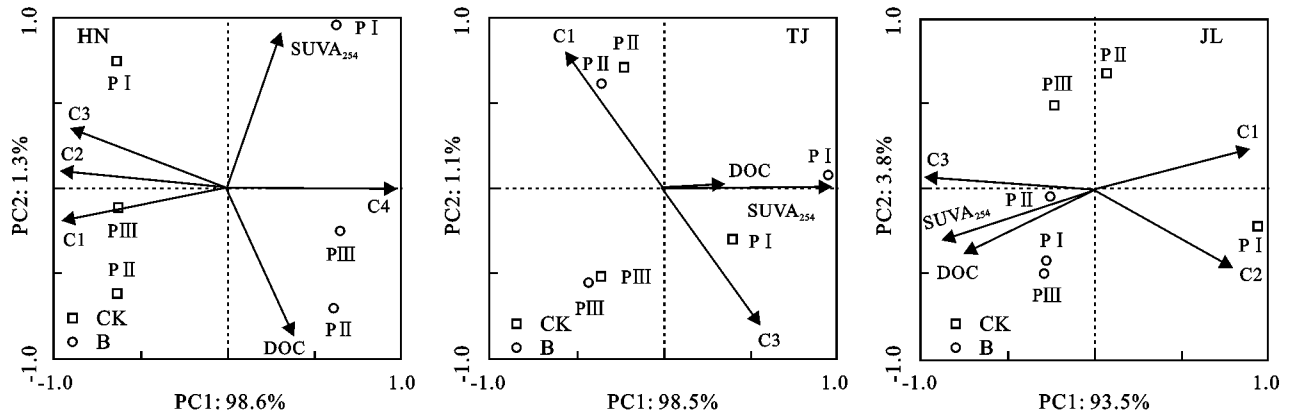


图 6 3 种水稻土 DOM 中各组分含量及紫外光谱特征之间的 PCA 分析

鉴于 Fe(III)还原是淹土壤中氧化还原反应的最主要影响因素之一,所以选用 Fe(III)还原过程来表征氧化还原反应的变化程度,以期探讨氧化还原过程与 DOM 的相互关系。采用冗余分析(RDA)对 3 种水稻土的不同培养阶段中 DOM 含量及组成特征的变化与氧化铁还原过程进行关联分析(图 7)。

图 7 中用实线箭头表示的 DOM 因子包括:DOC 含量、DOM 组分(C1、C2、C3、C4)及紫外光谱特征值

( $SUVA_{254}$ );表征氧化还原过程的因子包括了 Fe(II)变化量(用 $\Delta Fe(II)$ 表示)和土壤 pH,用虚线箭头表示。箭头连线的长短及其与排序轴的夹角综合表示其与处理间分布相关性的大小;箭头之间连线或其反向延长线的夹角大小代表其相关性的大小,夹角越小表示关系越密切。3 种水稻土中第 1 排序轴分别解释生物炭处理与对照间分布特征的 98.7%、100%和 99.9%。

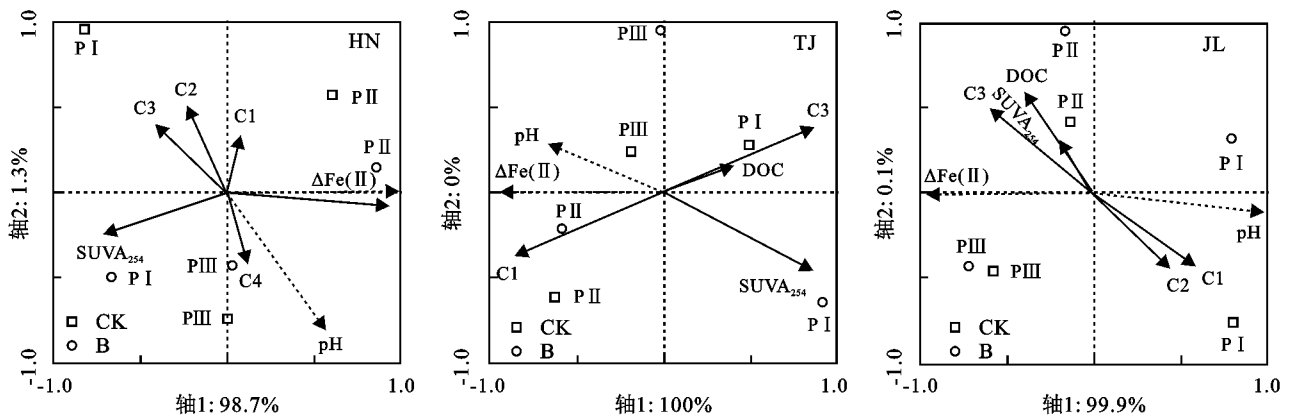


图 7 3 种水稻土影响 DOM 的主成分与 Fe(III)还原能力的 RDA 分析

RDA 分析显示,不同阶段 3 种水稻土中分布存在差异,其影响因子也有所不同。与 PCA 分析结果相似,添加生物炭后在 HN 和 TJ 水稻土中 PI 阶段受  $SUVA_{254}$  的影响显著,但在 JL 水稻土中 PI 阶段则受 pH 调控。PII 阶段中,3 种水稻土均受 Fe(III)还原过程影响较大,添加生物炭处理与 Fe(III)还原的关系明显增大,在 HN 水稻土中表现的尤为显著。在 HN 水稻土中,DOC 与 $\Delta Fe(II)$ 呈正相关,表明土壤中 DOC 含量对其铁还原过程具有重要贡献;在 TJ 水稻土中, $\Delta Fe(II)$ 与 C1 组分含量及 pH 具有正相关关系,表明土壤中 UVC 组分含量及其环境 pH 对其铁还原过程具有重要的作用;在 JL 水稻土中, $\Delta Fe(II)$ 与 C3 组分、DOC 含量及  $SUVA_{254}$  都表现出正相关,而与 pH 呈明显的负相关关系,

表明土壤中 DOC、类酪氨酸含量及  $SUVA_{254}$  都对其铁还原过程具有贡献,而降低 JL 水稻土的 pH 对铁还原过程具有潜在的作用。与前 2 种土壤不同,JL 水稻土中 PIII 过程与 $\Delta Fe(II)$ 关系更加密切,说明该土壤的 PIII 阶段依旧处于氧化铁还原时期。JL 水稻土与其他 2 种土壤不同的表现是由于其土壤的强碱性导致。首先,极强的 pH 将抑制土壤中的微生物代谢过程,使得包括氧化铁还原的微生物学过程速率减缓及滞后,因此出现上述 PIII 过程与 $\Delta Fe(II)$ 关系密切的现象。其次,高 pH 也对水溶出的有机质组分产生明显影响。JL 水稻土的水浸出液呈现棕黄色,其腐殖物质的提取量增大,引起  $SUVA_{254}$  值持续增大,对铁还原和厌氧培养阶段的分布产生影响。强碱性的 JL

水稻土中铁还原能力极其有限,在厌氧培养的40天中仅有1.3~1.5 mg/g的Fe(II)生产量,与土壤中所含的氧化铁总量相比能够被微生物还原的氧化铁数量甚微,表明土壤的pH条件是制约氧化还原过程的重要因素。由此推测,在JL水稻土中前面认为划分的PII和PIII阶段可能还处于受 $\Delta$ Fe(II)控制的铁还原过程,还没有真正进入产甲烷阶段。PIII阶段之后JL水稻土中铁还原是否可以继续进行,还有待进一步探究。

## 4 结论

添加生物炭可增加水稻土中DOC含量及影响紫外光谱特征值(SUVA<sub>254</sub>),引起DOM组分种类和相对含量变化。不同土壤由三维荧光光谱特征鉴定出的主要组分类别及相对数量不同,添加生物炭在HN酸性水稻土中不仅增加土壤富里酸组分,而且各组分相对含量间变化明显;生物炭对接近中性的TJ水稻土和强碱性的JL水稻土中组分类别和含量的影响程度较小,特别在TJ水稻土中与CK没有明显差异。添加生物炭促进水稻土中Fe(III)的还原效率,同时对土壤的初始pH也产生一定影响。相关分析结果揭示添加生物炭可通过调节SUVA<sub>254</sub>、DOM组成和体系pH,从而影响厌氧水稻土中的硝酸盐还原、铁还原及产甲烷过程。

### 参考文献:

- [1] Ponnamperna F N. The chemistry of submerged soils [J]. *Advances in Agronomy*, 1972, 24: 29-96.
- [2] Chen J, Gu B, Leboeuf E J, et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 59-68.
- [3] Hur J, Lee B M, Shin K H. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolates from sediments and the association with phenanthrene binding affinity [J]. *Chemosphere*, 2014, 111(S1): 450-457.
- [4] Kaiser K, Guggenberger G, Haumaier L, et al. The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: Changes induced by seasons and passage through the mineral soil [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(3): 307-318.
- [5] Guggenberger G, Kaiser K. Dissolved organic matter in soil: Challenging the paradigm of sorptive preservation [J]. *Geoderma*, 2003, 113(3/4): 293-310.
- [6] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(21): 8142-8149.
- [7] 陶亚,袁田,周顺桂,等. 水溶性有机物电子转移能力与荧光峰强度的关系研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(6): 1871-1877.
- [8] 曲植,李丽娜,贾蓉. 水稻土中水溶性有机碳对铁还原过程的贡献 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(2): 346-356.
- [9] Herath H M S K, Camps-Arbestain M, Hedley M. Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils: An alfisol and an andisol [J]. *Geoderma*, 2013, 209/210: 188-197.
- [10] Beesley L, Marmiroli M, Pagano L, et al. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.) [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 454/455(5): 598-603.
- [11] Zhang A F, Bian R J, Pan G X, et al. Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles [J]. *Field Crops Research*, 2012, 127: 153-160.
- [12] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hipps N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review [J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1/2): 1-18.
- [13] Jia R, Li L N, Qu D, et al. Enhanced iron(III) reduction following amendment of paddy soils with biochar and glucose modified biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(1): 91-103.
- [14] 唐珺瑶,贾蓉,曲东,等. 生物炭对水稻土中脱氢酶活性和铁还原过程的影响 [J]. *水土保持学报*, 2016, 30(3): 262-267.
- [15] 唐珺瑶,赵永杰,曲东,等. 生物炭对减弱土壤盐渍化的贡献及其机理探讨 [J]. *西北农业学报*, 2017, 26(2): 294-303.
- [16] 宋建潇,吴超,曲东. 有机碳源对水稻土中微生物铁还原特征的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(2): 299-306.
- [17] 王齐磊,江韬,赵铮,等. 三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外一可见及荧光特征 [J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 879-887.
- [18] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2008, 6(11): 572-579.
- [19] He J, Qu D. Dissimilatory Fe (III) reduction characteristics of paddy soil extract cultures treated with glucose or fatty acids [J]. *Journal of Environmental Science*, 2008, 20(9): 1103-1108.
- [20] Fellman J B, Hood E, Spencer R G M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2452-2462.

- est floor characteristics on water repellency, infiltration, runoff and soil loss in Andisols of Tenerife (Canary Islands, Spain)[J]. *Catena*, 2013, 108: 50-57.
- [8] 马维玲, 石培礼, 宗宁, 等. 太行山区主要森林生态系统水源涵养能力[J]. *中国生态农业学报*, 2017, 25(4): 478-489.
- [9] 刘凯, 贺康宁, 田赟, 等. 青海高寒山区5种林分的土壤特性及其水源涵养功能[J]. *水土保持学报*, 2017, 31(3): 141-146.
- [10] 王先棒, 贺康宁, 董喆, 等. 北川河流域典型林型水源涵养能力评价[J]. *中国水土保持科学*, 2017, 15(5): 94-102.
- [11] Dietz J, Hölscher D, Leuschner C, et al. Rainfall partitioning in relation to forest structure in differently managed montane forest stands in Central Sulawesi, Indonesia[J]. *Forest Ecology and Management*, 2006, 237(1): 170-178.
- [12] 张现武, 李明华, 张金池, 等. 上海市水源涵养林建设现状及发展对策研究[J]. *华东森林经理*, 2015, 29(2): 23-26.
- [13] 刘道平. 黄浦江上游水源林水文生态功能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2006.
- [14] 李阿瑾. 黄浦江上游近自然林与纯林涵养水源能力比较[D]. 上海: 华东师范大学, 2013.
- [15] 臧贵敏. 黄浦江水源涵养林土壤生态特性研究及优化造林模式的选择[D]. 南京: 南京林业大学, 2005.
- [16] 郊野公园规划项目组. 落实生态文明建设, 探索郊野公园规划: 以上海试点郊野公园规划为例[J]. *上海城市规划*, 2013(5): 51-61.
- [17] 张思维. 浅谈浦江郊野公园首期启动区绿化专项设计[J]. *中外建筑*, 2017(4): 136-140.
- [18] 李婧. 三峡库区紫色砂岩地主要森林类型水文效应研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2012.
- [19] 吴钦孝, 赵鸿雁, 刘向东, 等. 森林枯枝落叶层涵养水源保持水土的作用评价[J]. *土壤侵蚀与水土保持学报*, 1998, 4(2): 24-29.
- [20] 张峰, 彭祚登, 安永兴, 等. 北京西山主要造林树种林下枯落物的持水特性[J]. *林业科学*, 2010, 46(10): 6-14.
- [21] 森林土壤水分—物理性质的测定. LY/T 1215—1999. 中华人民共和国林业行业标准[S]. 北京: 中国林业出版社, 1999.
- [22] Dunkerley D. Percolation through leaf litter: What happens during rainfall events of varying intensity? [J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 525: 737-746.
- [23] 赵艳云, 程积民, 万惠娥, 等. 林地枯落物层水文特征研究进展[J]. *中国水土保持科学*, 2007(2): 130-134.
- [24] 王利, 于立忠, 张金鑫, 等. 浑河上游水源林不同林型水源涵养功能分析[J]. *水土保持学报*, 2015, 29(3): 249-255.
- [25] 孙浩, 刘晓勇, 何齐发, 等. 修河上游流域4种森林类型的水源涵养功能评价[J]. *水土保持研究*, 2017, 24(4): 337-341.
- [26] 莫菲, 李叙勇, 贺淑霞, 等. 东灵山林区不同森林植被水源涵养功能评价[J]. *生态学报*, 2011, 31(17): 5009-5016.

(上接第161页)

- [21] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, et al. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(1/2): 40-58.
- [22] Coble P G, Timperman A T. Fluorescence detection of proteins and amino acids in capillary electrophoresis using a post-column sheath flow reactor[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 829(1/2): 309.
- [23] Yamashita Y, Jaffe R, Maie N, et al. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(5): 1900-1908.
- [24] Kothawala D N, Stedmon C A, Muller R A, et al. Controls of dissolved organic matter quality: Evidence from a large-scale boreal lake survey[J]. *Global Change Biology*, 2014, 20(4): 1101-1114.
- [25] 赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤活性有机碳的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 333-342.