

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.10.010

冯熙睿, 孙晨宇, 柯心怡, 等. 酸化改良对紫色水稻土羟基自由基生成的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(10): 110-119.

酸化改良对紫色水稻土羟基自由基生成的影响

冯熙睿, 孙晨宇, 柯心怡, 张宇亭,
李佳佳, 王永敏, 王定勇, 石孝均

西南大学 资源环境学院, 重庆 400715

摘要: 以酸化紫色水稻土为研究对象, 分析了其土壤酸化改良过程中不同改良剂的施用对羟基自由基($\cdot\text{OH}$)表观产量及其生成途径的影响。结果表明: 添加土壤改良剂可提高酸化土壤 pH 值、土壤有机质(Soil Organic Matter, SOM)质量分数等。同时, 不同改良剂也会对酸化紫色水稻土 $\cdot\text{OH}$ 的表观产量产生不同程度的影响, 相较于对照组, 除水稻秸秆生物炭处理组以外, 其余改良剂处理组均提高了土壤 $\cdot\text{OH}$ 的表观产量。鉴于 $\text{Fe}(\text{II})$ 在 $\cdot\text{OH}$ 产生过程中占据的主导作用, 研究测定了土壤样品再氧化前 $\text{Fe}(\text{II})$ 的初始质量分数及氧化过程中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的变化趋势, 发现 $\cdot\text{OH}$ 的生成趋势与 $\text{Fe}(\text{II})$ 的消耗趋势基本保持一致, 并且 $\text{Fe}(\text{II})$ 初始质量分数与消耗量和 $\cdot\text{OH}$ 的累积量均呈现正相关, 证实了 $\text{Fe}(\text{II})$ 在该体系 $\cdot\text{OH}$ 生成过程中的重要作用。此外, 不同改良剂的施入, 可能通过影响 $\text{Fe}(\text{II})$ 的活性来影响 $\cdot\text{OH}$ 生成。通过比较分析不同土壤改良剂处理的酸化紫色水稻土 $\cdot\text{OH}$ 表观产量产生差异的原因, 发现 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 SOM 及土壤改良剂本身特性均能影响 $\cdot\text{OH}$ 生成, 但对其产生的具体作用途径及机理仍需进一步研究。

关键词: 羟基自由基; 土壤改良剂; 紫色水稻土; 酸化

中图分类号: X53; S155.2⁺92

文献标识码: A

文章编号: 1673-9868(2025)10-0110-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Acidification Improvement on the Generation of Hydroxyl Radical in Purple Paddy Soil

FENG Xirui, SUN Chenyu, KE Xinyi, ZHANG Yuting,
LI Jiajia, WANG Yongmin, WANG Dingyong, SHI Xiaojun

College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China

收稿日期: 2025-03-17

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2022NSCQ-MSX0563); 重庆市大学生创新创业训练计划项目(S202310635115)。

作者简介: 冯熙睿, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究。

通信作者: 王永敏, 博士, 副教授。

Abstract: This study investigated the effects of different soil amendments on the apparent yield and generation pathways of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) in acidified purple paddy soil. The results showed that the application of soil amendments increased the soil pH and soil organic matter (SOM) content. Different amendments also had varying effects on the apparent production of $\cdot\text{OH}$ in acidified purple paddy soil. Compared with the control group, all amendment treatments, except for rice straw biochar, increased the apparent production of $\cdot\text{OH}$. Considering the dominant role of $\text{Fe}(\text{II})$ in $\cdot\text{OH}$ generation, we measured the initial $\text{Fe}(\text{II})$ content before re-oxidation and its changes during the oxidation process. The generation trend of $\cdot\text{OH}$ was consistent with the consumption trend of $\text{Fe}(\text{II})$, and both the initial content and consumption of $\text{Fe}(\text{II})$ were positively correlated with the cumulative amount of $\cdot\text{OH}$, confirming the significant role of $\text{Fe}(\text{II})$ in $\cdot\text{OH}$ generation. Furthermore, the application of different soil amendments may influence $\cdot\text{OH}$ generation by affecting the activity of $\text{Fe}(\text{II})$. Comparative analysis of difference in the apparent yield of $\cdot\text{OH}$ in acidified purple paddy soil treated with different soil amendments revealed that $\text{Fe}(\text{II})$, SOM and the characteristics of the amendments themselves all impacted the $\cdot\text{OH}$ generation. However, the specific pathways and mechanisms of these effects require further investigation.

Key words: hydroxyl radical; soil amendment; purple paddy soil; acidification

羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是氧化能力最强、反应活性最高的活性氧物种,具有强电负性和高氧化电极电位(2.8 V),可以与绝大部分的生物分子和有机物发生多种不同类型的化学反应^[1],在碳和养分循环^[2-3]以及污染物降解过程中起着重要作用。针对自然界中 $\cdot\text{OH}$ 的产生,以往的研究多关注于地表光照环境(如大气、地表水和海洋),认为光照/光催化作用是产生 $\cdot\text{OH}$ 的主要机理^[4]。近年研究表明,浅层地下黑暗环境也是产生 $\cdot\text{OH}$ 的重要来源^[5]。在黑暗环境下羟基自由基的非生物生成途径有两种:第一种是 $\text{Fe}(\text{II})$ 诱导的 Fenton 反应机制,即 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$;第二种是有机质中氢醌与半醌引发的 $\cdot\text{OH}$ 的形成^[5]。稻田作为典型的湿地,是一个自由基强烈生成的系统,在长期淹水条件下会产生很多还原性物质,在落干遇氧或根泌氧的再氧化条件下,这些还原性物质会被氧化,继而产生 $\cdot\text{OH}$ ^[6]。

紫色母岩风化发育的水稻土作为我国西南地区重要的水稻耕作土壤,近年来面临日益严重的酸化问题^[7-9]。土壤酸化不仅会导致土壤铝毒害和盐基离子流失等土壤退化现象,还会提高重金属化合物在土壤溶液中的溶解度从而活化有毒重金属^[10],对土壤肥力、作物生长发育及农产品质量安全构成严重威胁。研究表明,施加土壤改良剂是改善土壤酸化,提高退化土壤生产力的有效途径^[11-14]。施加不同改良剂后,土壤的基本性质(如 pH 值、有机质质量分数、氧化还原条件)会发生改变^[15],进而可能影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率和产生量,最终调控土壤中养分及污染物的循环。目前,关于不同改良剂对土壤基本性质的改变以及铁元素转化介导的 $\cdot\text{OH}$ 累积量差异的研究仍较为有限,而阐明这一机制对于深入理解酸化紫色水稻土中的养分循环及污染物转化过程具有重要意义。基于此,本研究以不同土壤改良剂处理的酸化紫色水稻土为研究对象,系统探究 $\cdot\text{OH}$ 的表观产量和影响因素,旨在为揭示酸化紫色土环境中 $\cdot\text{OH}$ 在养分循环及污染物转化等过程中的作用机制提供新的角度。

1 材料与方法

1.1 供试材料

酸化紫色水稻土采自重庆市江津区黄庄村,土壤 pH 值为 4.1。样品采集后,过 100 目筛(去除土壤中大粒径的石块、根系等)备用。本研究选择了 5 种有机/无机土壤改良剂:水稻秸秆生物炭、猪粪、生物有机肥、海泡石及石灰。盆栽试验在国家紫色土肥力监测基地温室内(30°26'N, 106°26'E)完成。其中,水稻秸

秆生物炭在 600 °C 下烧制而成, pH 值为 9.3; 猪粪经发酵腐熟制成, pH 值为 7.6; 生物有机肥是由芝麻饼和花生饼经好氧发酵复配根际生防放线菌——萎彻链霉菌及枯草芽孢杆菌, 并添加腐殖酸生产而成, pH 值为 8.3; 海泡石为含水的镁硅酸盐粘土矿物, 具有多孔层状结构和强大的吸附能力, pH 值为 8.9; 石灰主要成分为氧化钙, pH 值为 12.4。

1.2 试验设计

称取土壤 5 kg 于塑料盆(直径 25 cm、高 30 cm)中, 按照 1% 的质量比加入上述土壤改良剂, 同时设置对照处理(CK, 不施加改良剂), 每一组处理设置 3 个重复试验。将土壤与改良剂混匀后, 加入自来水, 使其处于淹水状态(水层高 5 cm 左右), 平衡 2 d 后, 移栽苗龄一致、长势相近的水稻幼苗。水稻生长期每日按时浇水, 使盆内保持 5 cm 高的水层。

1.3 样品采集与处理

于水稻成熟期采集水土界面的土壤(采样过程中原位测定土壤 pH 值和 Eh 值), 迅速装入提前充满高纯氮气的采集袋, 避免其与空气中的氧气接触, 将采集到的样品进行避光处理后立即带回实验室测定相关指标。

1.4 测试方法

1.4.1 ·OH 的测定

从采集袋中取 7 g 鲜土样加入置于厌氧袋中的棕色玻璃瓶中, 加入 2.8 mL 苯甲酸钠(25 mmol/L)溶液, 摇匀, 随即将样品暴露于空气中, 保持避光处理并放置在轨道摇床(220 r/min, 25 °C)上进行氧化培养。取 1 mL 悬浮液, 装进已预加入 1 mL 甲醇的 5 mL 棕色玻璃瓶, 经 0.22 μm 膜完成过滤。在预定的时间间隔内(0、1、2、4、6 h)取样并重复上述操作。使用 HPLC 高效液相色谱仪(岛津 LC-20AT)测定生成的对羟基苯甲酸(p-HBA)浓度, 并根据公式(1)–(2)计算·OH 浓度及·OH 生成速率常数。

$$a_{\cdot\text{OH}} = 5.87 \times b_{\text{p-HBA}} \quad (1)$$

式中: $a_{\cdot\text{OH}}$ 为羟基自由基的浓度(μmol/L); $b_{\text{p-HBA}}$ 为对羟基苯甲酸的浓度(μmol/L)。

$$k_{\text{obs.}\cdot\text{OH}} = \frac{d(R_{t_2-t_1})}{dt} \quad (2)$$

式中: $k_{\text{obs.}\cdot\text{OH}}$ 为羟基自由基生成速率常数[μmol/(L·h)]; $d(R_{t_2-t_1})$ 为 t_2-t_1 时间段内羟基自由基生成量的微分。

1.4.2 Fe(II) 的测定

采用光度法测定亚铁质量分数。在厌氧手套袋中称取 7 g 鲜土样加入棕色玻璃瓶中, 之后进行氧化培养。在氧化培养的第 0、1、2、4、6 h 取样, 取 1 mL 样品于 50 mL 离心管中, 加入 8 mL 的 0.1 mol/L 硫酸铝浸提剂, 加塞, 摇匀。放置 5 min 后用慢速滤纸过滤, 将滤液转移至 50 mL 容量瓶。加入 1 mL 盐酸羟胺, 摇匀。放置 5 min 后, 加入 5 mL 邻菲罗啉溶液, 再加超纯水稀释至刻度。放置 45 min, 在分光光度计上, 于 530 nm 进行测定并根据公式(3)–(4)计算 Fe(II) 质量分数及 Fe(II) 消耗速率常数。

$$w_{\text{Fe(II)}} = \frac{m_1 \times t}{m \times k \times 10^3} \times 1000 \quad (3)$$

式中: $w_{\text{Fe(II)}}$ 为亚铁量(mg/kg); m_1 为在工作曲线上查得铁量(μg); t 为分取倍数(待测液体积 mL 与吸取待测液体积 mL 比值); m 为新鲜土样质量(g); k 为新鲜土样换算成烘干土样的水分换算系数。

$$k_{\text{obs. Fe(II)}} = \frac{d(R_{t_1-t_2})}{dt} \quad (4)$$

式中: $k_{\text{obs. Fe(II)}}$ 为二价铁消耗速率常数[mg/(kg·h)]; $d(R_{t_1-t_2})$ 为 t_1-t_2 时间段内二价铁消耗量的微分。

1.4.3 土壤有机质的测定

土壤有机质(Soil Organic Matter, SOM)用油浴加热—K₂Cr₂O₇ 法测定。将土壤鲜样自然风干, 研磨,

过 100 目筛后,称取 0.2 g 土壤样品于硬质试管,加 $K_2Cr_2O_7$ 与 H_2SO_4 的混合液 5 mL,放入小漏斗,用石蜡锅煮沸 5 min。冷却后,将样品与洗涤液转移至三角瓶,总体积约 40~50 mL。加 3 滴邻菲罗啉指示剂,用 $FeSO_4$ 溶液滴定至紫红色,记录消耗 $FeSO_4$ 溶液体积并计算土壤有机质质量分数。

1.5 数据处理与分析

利用 Excel 2019 进行数据整理和描述性统计,SPSS 27.0 进行数据统计分析,Origin 2021 进行绘图。采用线性回归分析、皮尔逊相关性分析进行参数间的相关性检验,采用单因素方差分析(ANOVA)检验各因素的显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤改良剂处理下酸化紫色水稻土的基本性质

2.1.1 不同土壤改良剂处理下酸化紫色水稻土 pH 值和 Eh 值的变化

使用便携式 pH 计对酸化紫色水稻土的 pH 值进行原位测定。添加不同土壤改良剂的酸化紫色水稻土的 pH 值存在一定差异(表 1),6 种土壤样品的 pH 值范围为 $4.28 \pm 0.06 \sim 6.67 \pm 0.04$,呈酸性或弱酸性。6 种土壤样品的 pH 值从大到小依次为:石灰、海泡石、水稻秸秆生物炭、猪粪、生物有机肥、CK。所有处理组的 pH 值均显著高于 CK 处理组,说明加入改良剂可以提高酸化土壤的 pH 值。由表 1 可知,海泡石和石灰处理组的改良效果较好,由于石灰中富含碱性物质,可以有效中和土壤中的活性酸和潜性酸,提高 pH 值^[16]。值得注意的是,海泡石具有高比表面积和强吸附能力,一方面可吸附土壤中的氢离子,降低土壤的酸度,提高 pH 值;另一方面还可释放出一些碱性物质(如钙离子),中和酸性物质,起到提高土壤 pH 值的作用。

对水土交界界面的氧化还原电位进行现场测定,施用不同土壤改良剂后,酸化紫色水稻土的 Eh 值存在一定差异(表 1)。6 种土壤样品的 Eh 值范围为 $-178.4 \pm 0.4 \sim -262.8 \pm 1.5$ mV,均呈现出一定的还原性。其中,海泡石和石灰处理组的 Eh 值显著低于 CK 处理组,说明添加海泡石和石灰有利于土壤形成良好的还原性环境,可以在再氧化过程中释放更多的电子,促进 $\cdot OH$ 的产生。

表 1 不同土壤改良剂处理的酸化紫色水稻土的 pH 值和 Eh 值

酸化土壤改良剂	CK	水稻秸秆生物炭	猪粪	生物有机肥	海泡石	石灰
土壤 pH 值	$4.28 \pm 0.06f$	$5.41 \pm 0.03c$	$5.25 \pm 0.04d$	$5.10 \pm 0.07e$	$6.44 \pm 0.02b$	$6.67 \pm 0.04a$
土壤 Eh 值(mV)	$-209.9 \pm 0.5b$	$-226.9 \pm 0.4c$	$-178.4 \pm 0.4a$	$-209.2 \pm 0.7b$	$-262.8 \pm 1.5e$	$-234.3 \pm 0.8d$

注:不同字母表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

2.1.2 不同土壤改良剂处理下酸化紫色水稻土 SOM 的变化

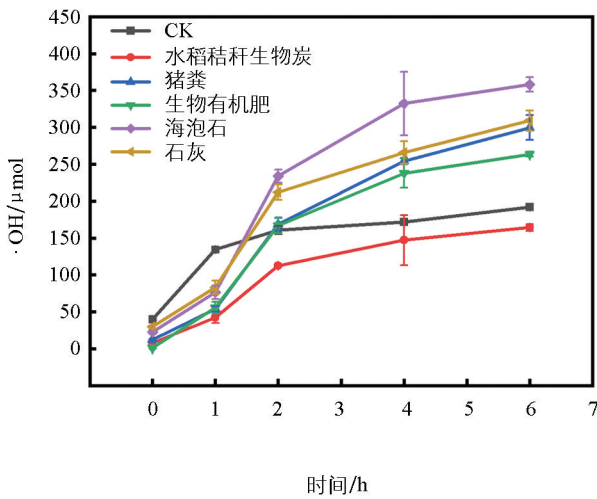
改良剂的加入会影响稻田土壤中有机的质量分数和性质^[4]。本研究中,施用不同土壤改良剂的酸化紫色水稻土的 SOM 质量分数范围为 $17.53 \pm 1.67 \sim 21.86 \pm 1.29$ g/kg,不同处理之间 SOM 存在一定差异(图 1)。水稻秸秆生物炭和生物有机肥作为有机物料,施入土壤后,能显著增加 SOM 质量分数($p < 0.05$)。而石灰和海泡石属于无机改良剂,对土壤有机质质量分数的影响相对较小。

2.2 不同土壤改良剂处理的酸化紫色土 $\cdot OH$ 表观产量

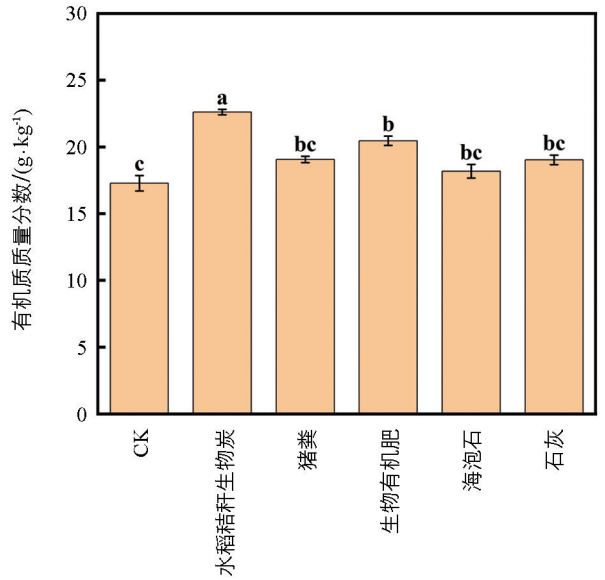
由图 2a 可知,施用不同土壤改良剂的酸化紫色水稻土在氧化培养前期(0~2 h)迅速累积,随着氧化培养时间的增加, $\cdot OH$ 的累积量总体呈上升趋势。氧化 6 h 达最大值,可达到 $142.73 \pm 4.78 \sim 335.24 \pm 7.21$ $\mu mol/L$,说明氧气是介导 $\cdot OH$ 生成的重要因素。由图 2b 可知,施用不同土壤改良剂的酸化紫色土 $\cdot OH$ 的表观产量存在一定差异。6 种土壤样品 $\cdot OH$ 累积量从大到小依次为:海泡石、石灰、生物有机肥、猪粪、CK、水稻秸秆生物炭。除水稻秸秆生物炭处理组 $\cdot OH$ 累积量与 CK 处理

组无显著差异以外, 其余土壤改良剂处理组 $\cdot\text{OH}$ 的表观产量均显著高于 CK 处理组 ($p < 0.05$), 其中海泡石的促进效果最强。

对 0~2 h $\cdot\text{OH}$ 的累积量进行生成速率常数拟合(表 2), 结果表明, 不同土壤改良剂处理组之间 $\cdot\text{OH}$ 生成速率存在明显差异, 6 种土壤样品 $k_{\text{obs.}, \cdot\text{OH}}$ 从大到小依次为: 海泡石、石灰、猪粪、生物有机肥、CK、水稻秸秆生物炭。其中海泡石处理组的 $k_{\text{obs.}, \cdot\text{OH}}$ 最大, 且与其余改良剂处理组之间差异有统计学意义 ($p < 0.05$), 而水稻秸秆生物炭处理组的 $k_{\text{obs.}, \cdot\text{OH}}$ 显著低于其他处理组 ($p < 0.05$)。各个处理组 $k_{\text{obs.}, \cdot\text{OH}}$ 的大小与 $\cdot\text{OH}$ 的最终累积量大小呈正比关系, 进一步说明了海泡石、石灰、生物有机肥、猪粪的添加对水稻土中 $\cdot\text{OH}$ 的生成有促进作用。

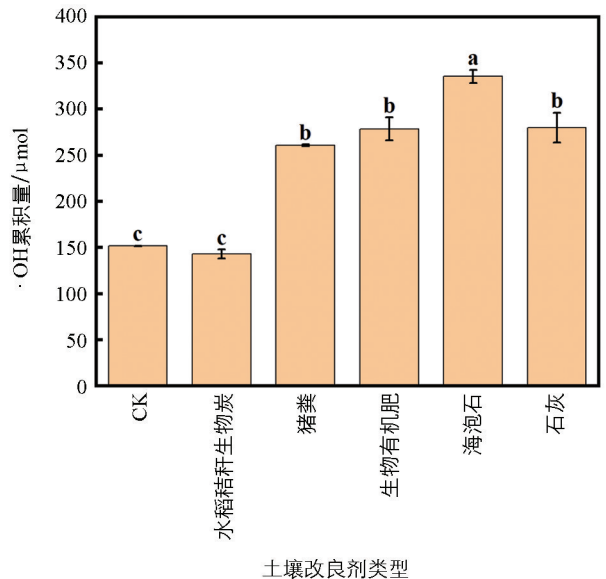


a. $\cdot\text{OH}$ 的动态变化



不同字母表示差异有统计学意义 ($p < 0.05$)。

图 1 不同土壤改良剂处理酸化紫色水稻土的 SOM



土壤改良剂类型

b. $\cdot\text{OH}$ 的累积量

不同字母表示差异有统计学意义 ($p < 0.05$)。

图 2 不同土壤改良剂处理酸化紫色水稻土氧化培养过程 $\cdot\text{OH}$ 动态变化(a)与 $\cdot\text{OH}$ 累积量(b)

表 2 酸化紫色水稻土氧化培养过程中 $\cdot\text{OH}$ 生成速率常数

处理组	CK	水稻秸秆生物炭	猪粪	生物有机肥	海泡石	石灰
$k_{\text{obs.}, \cdot\text{OH}} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$62.01 \pm 1.84\text{e}$	$44.63 \pm 0.36\text{d}$	$80.82 \pm 6.18\text{bc}$	$75.77 \pm 3.55\text{c}$	$108.09 \pm 0.66\text{a}$	$87.85 \pm 0.37\text{b}$

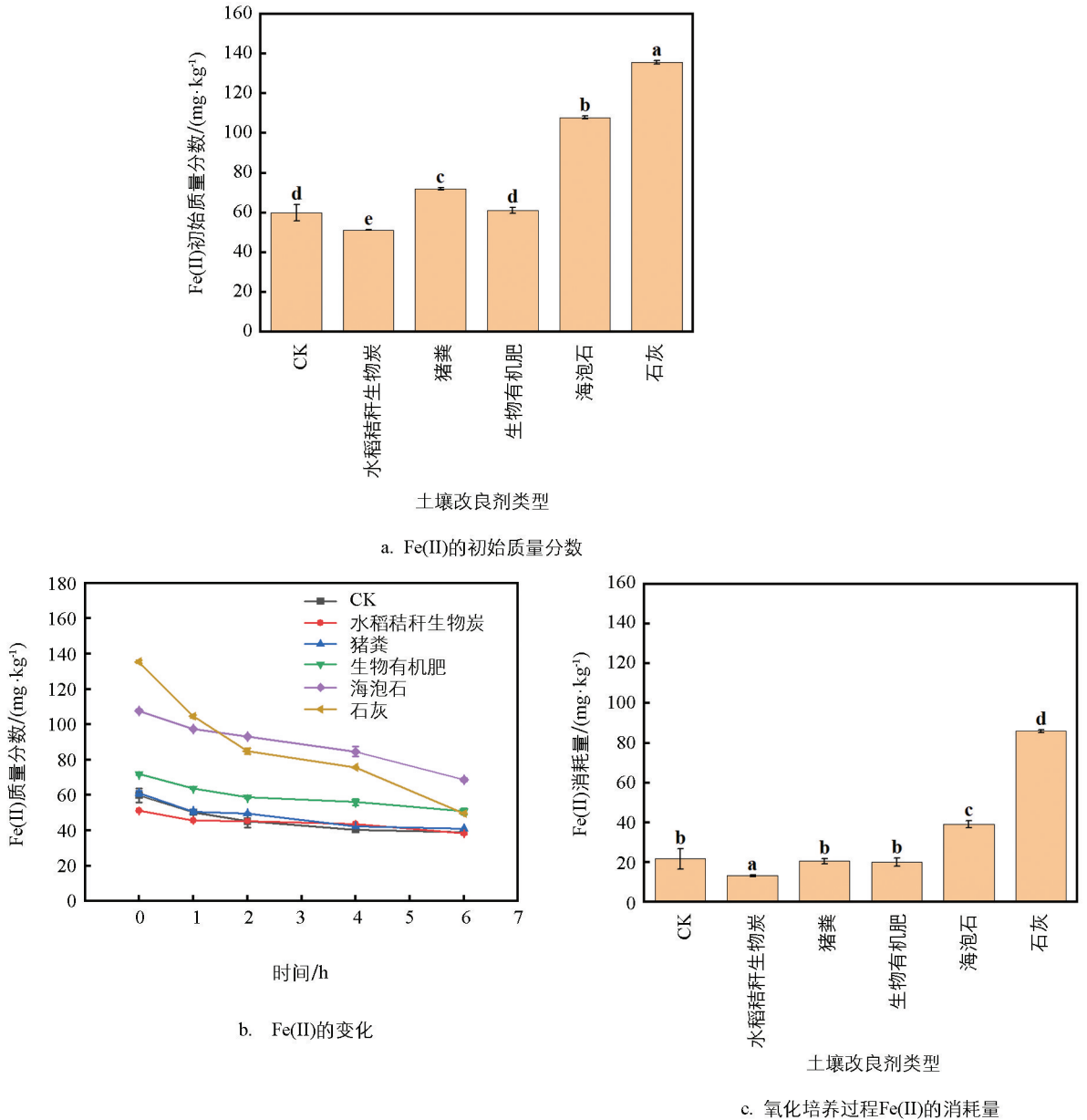
注: 不同字母表示差异有统计学意义 ($p < 0.05$)。

2.3 不同土壤改良剂处理的酸化紫色水稻土 Fe(II) 的作用

Fenton 体系是以 H_2O_2 和 O_2 作为自由基前驱体, 分别以 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 作为电子供体、受体, 通过链式反应生成活性氧的体系, 用于引发或终止自由基的生成^[17]。在地下环境中, 含铁(II)黏土矿物通常被认为是土壤和沉积物中激活 O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 的主要成分, 它通过一系列单电子转移反应还原氧气并

依次生成 O_2^- 、 H_2O_2 和 $\cdot OH$ ^[4]。Fe(II) 在 $\cdot OH$ 的产生过程中占据主导作用, 其存在对 $\cdot OH$ 的生成非常重要^[18]。因此我们推测不同改良剂处理组中水稻土 Fe(II) 质量分数可能存在差异, 从而导致 $\cdot OH$ 的生成潜能不同。

不同改良剂处理酸化紫色水稻土氧化培养过程 Fe(II) 初始质量分数、Fe(II) 变化及氧化培养过程 Fe(II) 的消耗量如图 3 所示。



不同字母表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

图 3 不同改良剂处理酸化紫色水稻土氧化培养过程 Fe(II) 初始质量分数(a)、Fe(II) 变化(b)及氧化培养过程 Fe(II) 的消耗量(c)

如图 3a 所示, 厌氧条件下, 不同处理组土壤 Fe(II) 初始质量分数(mg/kg)从大到小依次为: 石灰(135.52±0.85)、海泡石(107.82±0.78)、猪粪(71.98±0.49)、生物有机肥(60.98±1.47)、CK(59.91±4.01)、水稻秸秆生物炭(51.20±0.23)。其中, 水稻秸秆生物炭处理组 0 h 时 Fe(II) 总质量分数显著低于 CK 处理组($p < 0.05$), 生物有机肥处理组的 Fe(II) 质量分数与 CK 处理组无显著差异, 而海泡石与石灰处理组的 Fe(II) 质量分数显著高于其他处理组($p < 0.05$)。此外, 随着氧化时间增加, 酸化紫

色水稻土中 Fe(II) 质量分数均呈下降趋势(图 3b), 并且不同处理组中 Fe(II) 的消耗量也存在一定差异(图 3c), 6 种土壤样品 Fe(II) 消耗量(mg/kg) 从大到小依次为: 石灰(85.96±0.74)、海泡石(39.09±1.82)、CK(21.64±5.21)、猪粪(20.52±1.36)、生物有机肥(20.04±2.04)、水稻秸秆生物炭(13.14±0.45)。其中, 水稻秸秆生物炭处理组的 Fe(II) 减少量低于其他处理组($p < 0.05$), 猪粪和生物有机肥处理组 Fe(II) 消耗量与 CK 处理组无显著差异, 而海泡石和石灰处理组 Fe(II) 消耗量均显著高于 CK 处理组($p < 0.05$)。

在氧化培养初期(0~2 h), 不同改良剂处理紫色水稻土中 Fe(II) 质量分数呈现出急剧下降的趋势, 对该阶段 Fe(II) 的质量分数进行伪零阶生成速率常数拟合, 得到氧化培养过程中提取 Fe(II) 的伪零阶转化速率常数 $k_{\text{obs, Fe(II)}}$ 。如表 3 所示, 6 种土壤样品 $k_{\text{obs, Fe(II)}}$ 从大到小依次为: 石灰、海泡石、CK、猪粪、水稻秸秆生物炭、生物有机肥, 其中石灰处理组显著高于其他处理组($p < 0.05$), 说明石灰对水稻土中 Fe(II) 的转化有显著促进作用。

表 3 紫色水稻土氧化培养过程中 Fe(II) 消耗的速率常数

土壤改良剂	CK	水稻秸秆生物炭	猪粪	生物有机肥	海泡石	石灰
$k_{\text{obs, Fe(II)}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	7.13±0.57c	5.37±0.57b	6.49±0.57bc	2.97±0.11a	7.34±0.78c	24.71±0.37d

注: 不同字母表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

进一步对不同土壤改良剂处理组 Fe(II) 的初始质量分数、氧化消耗量与 $\cdot\text{OH}$ 累积量进行线性回归分析(图 4), 结果表明, Fe(II) 初始质量分数与 $\cdot\text{OH}$ 累积量呈正相关, 说明体系中 Fe(II) 初始质量分数对 $\cdot\text{OH}$ 的生成具有显著影响。氧化培养过程中, Fe(II) 消耗量与 $\cdot\text{OH}$ 累积量呈显著正相关($p < 0.05$), 说明随着 Fe(II) 的消耗, 土壤体系中 $\cdot\text{OH}$ 在不断生成。并从图 2 和图 4 中发现, $\cdot\text{OH}$ 的生成趋势与 Fe(II) 的消耗趋势基本保持一致, 均为 0~2 h 反应速率最快, 2~6 h 反应速率逐渐减缓。在氧化过程中, $\cdot\text{OH}$ 的产生在 2 h 后减慢, 可能是由于活性较高的 Fe(II) 快速消耗, 随后活性较低的 Fe(II) 向 O_2 转移电子的效率降低^[19]。

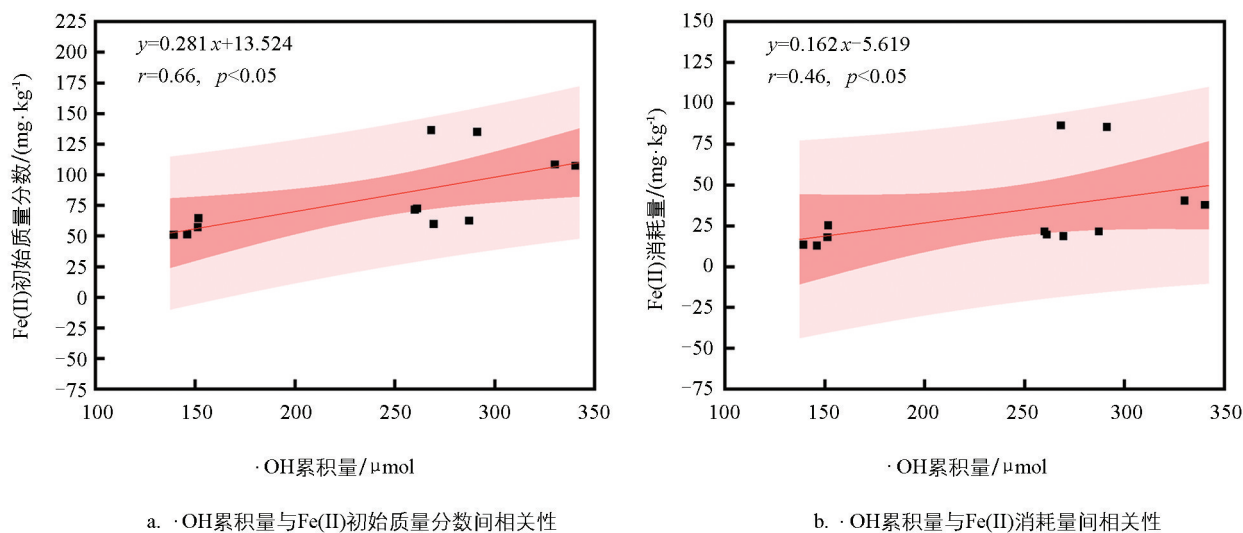


图 4 酸化紫色水稻土 $\cdot\text{OH}$ 累积量与 Fe(II) 质量分数间相关性(a) 及 $\cdot\text{OH}$ 累积量与 Fe(II) 消耗量间相关性(b)

2.4 不同土壤改良剂对酸化紫色水稻土 $\cdot\text{OH}$ 表观产量差异性分析

与 CK 处理组进行比较, 除水稻秸秆生物炭处理组以外, 其余处理组均显著促进体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成($p < 0.05$)。不同土壤改良剂处理的酸化紫色水稻土中 $\cdot\text{OH}$ 的表观产量存在差异, 这可能与土壤改良剂本身的性质有关。不同土壤改良剂通过直接或间接影响酸化紫色水稻土基本性质及 Fe(II) 质量分数, 进而

影响·OH 的表观产量。

经石灰和海泡石处理的·OH 表观产量显著提高。添加石灰后,酸化紫色水稻土 Eh 值显著降低($p < 0.05$),土壤还原性增强,有利于 Fe(II)的稳定存在。因此,石灰处理组氧化培养前 Fe(II)初始质量分数显著高于其他处理组($p < 0.05$),其·OH 的产生量也得到显著提高($p < 0.05$)。也有研究表明,加入少量石灰后土壤溶液 pH 值轻微提高,更有利于体系中 H^+ 电离,并且土壤中带负电的有机官能团成为更具反应活性的电子供体^[20],从而更容易生成·OH。海泡石可作为载体,因此可通过协同载体与催化剂的作用提高催化剂的芬顿性能^[21]。已有研究表明,在酸性环境中,部分海泡石表面被溶蚀,孔隙率增加,可能增加催化剂的活性位点^[22],从而促进海泡石与土壤中的有机质和铁结合,导致反应中电子传递加快,促进·OH 的生成。

生物有机肥处理组和猪粪处理组的·OH 的生成量显著高于 CK 处理组($p < 0.05$)。生物有机肥会提高溶解性有机物质量分数,相关研究表明,SOM 会参与·OH 的产生^[23],还原后的 SOM 与 Fe(II)具有相似的·OH 生成潜力^[18]。SOM 中的还原部分向 O_2 提供电子,产生 H_2O_2 ,进一步分解产生·OH^[5, 24-25]。而猪粪处理组·OH 表观产量显著高于 CK 处理组,其氧化培养前的 Fe(II)总质量分数显著高于 CK 处理组($p < 0.05$)。有研究表明,添加猪粪后,土壤中有效铁的质量分数会显著提高,添加 10 g/kg 猪粪可使土壤有效 Fe 质量分数增加 128.6 mg/kg^[26]。这是由于在集约化养殖畜禽的饲料中,铁等微量元素添加剂应用广泛,但畜禽对这些微量元素的利用率不高,导致铁等微量元素在畜禽粪中残留量较高^[26]。

有研究提出,生物炭通过增加碳储量释放养分和加速电子转移过程来影响土壤性质^[15],并且有助于形成大的土壤团聚体,进而对·OH 的累积产生积极作用。但与以往研究不同,经水稻秸秆生物炭处理的紫色土·OH 表观产量并未显著提高。这也许是由于 SOC 与 Fe(II)络合阻止了 Fe(II)的氧化,所以最终表现为 Fe(II)消耗量较低,·OH 的产量较低^[27]。还可能是因为·OH 作为强氧化剂,介导了有机质的矿化,·OH 被迅速消耗,导致其表观产量低^[27]。水稻秸秆生物炭和生物有机肥都能向土壤中引入大量有机质,但二者对土壤·OH 表观产量的影响却存在显著差异,这可能与 SOM 的组分不同有关。相关研究表明,SOM 会参与·OH 的产生^[23],同时也是·OH 的淬灭剂,其分子量大小、腐殖化程度、官能团、芳香性和饱和度影响着·OH 的产生与积累^[28]。不同来源的同种有机质组分以及同一来源的不同有机质组分均可能影响·OH 的产生机制,然而目前学界对于促进·OH 的产生或淬灭·OH 仍缺乏系统研究^[28]。此外,水稻秸秆生物炭和海泡石均具有复杂的孔隙体系和高比表面积,这使得二者均可作为载体且具有较强的吸附性,但是二者对·OH 表观产量的影响存在着较大差异^[29]。经水稻秸秆生物炭处理的·OH 表观产量无显著变化,而经海泡石处理的·OH 表观产量显著提高。水稻秸秆生物炭和海泡石均具有吸附性能^[30-31],添加生物炭导致对重金属离子的吸附量增加,从而引起反应体系 Fe(II)质量分数降低^[32-33]。由此推测,水稻秸秆生物炭可能对铁进行吸附固定,从而限制了芬顿反应的进行。同时,水稻秸秆生物炭也可作为载体,能够通过与催化剂的协同作用增强催化剂的芬顿反应性能^[34]。水稻秸秆生物炭与海泡石对·OH 表观产量影响不同,这或许与它们在充当载体时,催化作用和吸附性能的相对强弱有关,但目前这方面的研究成果尚不足,仍需进行更深入的研究。

3 结论

1) 土壤改良剂的施用改变了酸化紫色水稻土的基础性质。相较于 CK 处理组,各改良剂处理组的 pH 值均有所提高。而土壤 Eh 值的变化因改良剂类型而异:水稻秸秆生物炭、海泡石及石灰处理组的 Eh 值显著低于 CK 处理组,猪粪处理组 Eh 值显著高于 CK 处理组。此外,有机改良剂的处理组 SOM 显著增加,而无机改良剂处理组与 CK 处理组无显著差异。

2) 土壤改良剂的施用影响了酸化紫色水稻土 Fe(II)的初始质量分数。水稻秸秆生物炭处理组 Fe(II)

初始质量分数显著低于 CK 处理组, 而生物有机肥处理组 Fe(II) 初始质量分数与 CK 处理组无显著差异。相比之下, 猪粪、海泡石及石灰处理组的 Fe(II) 初始质量分数均显著高于 CK 处理组。

3) 土壤改良剂的施用对酸化紫色水稻土中 $\cdot\text{OH}$ 的表观产量具有显著影响。不同改良剂对土壤 $\cdot\text{OH}$ 生成的影响存在显著差异: 除水稻秸秆生物炭处理组外, 其余处理组 $\cdot\text{OH}$ 的表观产量均显著高于 CK 处理组。这与土壤改良剂对酸化紫色水稻土基础性质与 Fe(II) 初始质量分数的调控作用关系密切, 同时也受改良剂本身性质的影响。然而, 关于酸化土壤改良剂影响 $\cdot\text{OH}$ 生成的具体途径及其机制仍需进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 徐骁, 杨祥龙, 陈婷, 等. 活性氧物种在环境污染物降解转化中的应用研究进展 [J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(5): 1-8.
- [2] MOPPER K, ZHOU X. Hydroxyl Radical Photoproduction in the Sea and Its Potential Impact on Marine Processes [J]. Science, 1990, 250(4981): 661-664.
- [3] YU G H, KUZYAKOV Y. Fenton Chemistry and Reactive Oxygen Species in Soil: Abiotic Mechanisms of Biotic Processes, Controls and Consequences for Carbon and Nutrient Cycling [J]. Earth-Science Reviews, 2021, 214: 103525.
- [4] ZENG Y, FANG G D, FU Q L, et al. Mechanistic Study of the Effects of Agricultural Amendments on Photochemical Processes in Paddy Water during Rice Growth [J]. Environmental Science and Technology, 2022, 56(7): 4221-4230.
- [5] PAGE S E, KLING G W, SANDER M, et al. Dark Formation of Hydroxyl Radical in Arctic Soil and Surface Waters [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(22): 12860-12867.
- [6] HUANG D Y, CHEN N, ZHU C Y, et al. Dynamic Production of Hydroxyl Radicals during the Flooding-Drainage Process of Paddy Soil: An in Situ Column Study [J]. Environmental Science and Technology, 2023, 57(43): 16340-16347.
- [7] 凌云, 刘汉焱, 张小婷, 等. 西南地区典型土壤酸化特征及其与重金属形态活性的耦合关系 [J]. 环境科学, 2023, 44(1): 376-386.
- [8] DUAN L, CHEN X, MA X X, et al. Atmospheric S and N Deposition Relates to Increasing Riverine Transport of S and N in Southwest China: Implications for Soil Acidification [J]. Environmental Pollution, 2016, 218: 1191-1199.
- [9] LI Q Q, LI S, XIAO Y, et al. Soil Acidification and Its Influencing Factors in the Purple Hilly Area of Southwest China from 1981 to 2012 [J]. Catena, 2019, 175: 278-285.
- [10] 苏亚飞, 包文彬, 李彦生, 等. 农田土壤酸化: 原理、危害及缓解措施 [J]. 土壤与作物, 2025, 14(1): 1-14.
- [11] 陈义群, 董元华. 土壤改良剂的研究与应用进展 [J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1282-1289.
- [12] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭对酸性土壤改良作用的研究进展 [J]. 土壤, 2012, 44(4): 541-547.
- [13] 徐仁扣, 李九玉, 周世伟, 等. 我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施 [J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 160-167.
- [14] 王宁, 李九玉, 徐仁扣. 土壤酸化及酸性土壤的改良和管理 [J]. 安徽农学通报, 2007, 13(23): 48-51.
- [15] CHEN N, HUANG D Y, ZENG Y, et al. Long-Term Application of Agricultural Amendments Regulate Hydroxyl Radicals Production during Oxygenation of Paddy Soils [J]. Environmental Science and Technology, 2024, 58(30): 13509-13520.
- [16] 丁馨茹, 严宁珍, 王子芳, 等. 几种改良剂对酸性紫色土氮组分及酶活性的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(9): 150-163.
- [17] GAO Y, WANG P Y, CHU Y, et al. Redox Property of Coordinated Iron Ion Enables Activation of O_2 via In-Situ Generated H_2O_2 and Additionally Added H_2O_2 in EDTA-Chelated Fenton Reaction [J]. Water Research, 2024, 248: 120826.

- [18] YU C L, LU Y X, ZHANG Y T, et al. Significant Contribution of Solid Organic Matter for Hydroxyl Radical Production during Oxygenation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 56(16): 11878-11887.
- [19] HUANG D Y, CHEN N, LIN Y, et al. Pyrogenic Carbon Accelerates Iron Cycling and Hydroxyl Radical Production during Redox Fluctuations of Paddy Soils [J]. *Biochar*, 2023, 5(1): 38.
- [20] 管芳玲. 表层土壤和沉积物中羟基自由基的形成动力学、影响因素与机理研究 [D]. 南昌: 江西农业大学, 2021.
- [21] 宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 等. 以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征 [J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3513-3519.
- [22] 刘云, 毛妍彦, 唐宵宵, 等. Ag/AgCl/铁-海泡石异相可见光 Fenton 催化降解双酚 A [J]. *催化学报*, 2017, 38(10): 1726-1735.
- [23] FANG G D, CHEN X R, WU W H, et al. Mechanisms of Interaction between Persulfate and Soil Constituents: Activation, Free Radical Formation, Conversion and Identification [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(24): 14352-14361.
- [24] YU C, ZHANG Y, LU Y, et al. Mechanistic Insight into Humic Acid-Enhanced Hydroxyl Radical Production from Fe(II)-Bearing Clay Mineral Oxygenation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(19): 13366-13375.
- [25] PAGE S E, SANDER M, ARNOLD W A, et al. Hydroxyl Radical Formation Upon Oxidation of Reduced Humic Acids by Oxygen in the Dark [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(3): 1590-1597.
- [26] 朱陆伟, 石慧, 王伟, 等. 施用猪粪后果园土壤中养分含量的动态变化 [J]. *华南农业大学学报*, 2019, 40(3): 38-44.
- [27] 段勋, 李哲, 刘森, 等. 铁介导的土壤有机碳固持和矿化研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2022, 37(2): 202-211.
- [28] HAN R X, WANG Z, LV J T, et al. Multiple Effects of Humic Components on Microbially Mediated Iron Redox Processes and Production of Hydroxyl Radicals [J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 56(22): 16419-16427.
- [29] 李鸿, 史东梅, 盘礼东. 生物炭与化肥配施对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤水分及入渗特性的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2024, 46(4): 121-132.
- [30] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 [J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1851-1857.
- [31] 王祚章. 海泡石的力学性能及吸附行为研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2021.
- [32] 赵文. 生物炭对土壤铜形态的影响 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.
- [33] 常婕, 李稣颌, 李晨佳, 等. 以海泡石为载体的催化剂研究进展 [C] // 第十四届全国工业催化技术及应用年会论文集, 2017: 12-19.
- [34] 李卓然. 改性污泥生物炭催化剂制备及垃圾渗滤液芬顿催化氧化深度处理研究 [D]. 天津: 天津大学, 2022.

责任编辑 包颖