

网络出版时间:2022-07-28 10:12 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2023.02.014
网络出版地址:https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20220727.1238.006.html

不同价态金属阳离子对椴木屑腐解期间 腐殖质组成的动态影响

王 帅,白成鑫,邱小成,赵艺浓,王冰洁,王 楠

(吉林农业科技学院 农学院,吉林 吉林 132101)

【摘 要】【目的】研究不同价态金属阳离子对天然富含木质素的椴木屑在腐解期间腐殖质组成的影响,明确各金属阳离子对椴木屑腐殖化进程的贡献,为以木质素为主要成分的农业固体废弃物的资源化利用提供参考。【方法】采用室内恒温培养法,以富含木质素的椴木屑为供试材料,在培养体系中分别添加 0.5 mol/L K^+ 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} ,以不添加任何金属阳离子为对照(CK),于 28 °C 恒温好氧培养 90 d,分别在培养 0、45 和 90 d 时取样,分析椴木屑腐解期间总有机碳(TOC)、水溶性物质碳含量(C_{WSS})、可提取腐殖酸碳含量(C_{HE})、胡敏酸(HA)碱溶液色调系数($\Delta lg K$)、胡富比(胡敏酸与富里酸碳含量之比, C_{HA}/C_{FA})和胡敏素碳含量(C_{Hu})的变化。【结果】①随着培养时间的延长,不同处理的 TOC 含量均表现为先升高后下降的变化规律;培养结束(90 d)时与 CK 相比, Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 处理的 TOC 含量均显著下降,其中 Mn^{2+} 处理的 TOC 含量下降幅度较大。②随着培养时间的延长,各处理 C_{WSS} 先降低后升高,最终表现为 K^+ 和 Fe^{3+} 能够促进 WSS 的积累,而 Mn^{2+} 更易促进 WSS 的消耗。③与其他处理相比,添加 Fe^{3+} 不仅减缓了 C_{HE} 的下降,而且在整个培养期间使 C_{HE} 维持在最高水平。④与培养 0 d 相比,培养结束时, Fe^{3+} 和 K^+ 处理的 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 均下降,而 Mn^{2+} 处理的 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 则增加; Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 处理的 C_{HA}/C_{FA} 分别降低了 13.1% 和 6.7%, K^+ 处理的 C_{HA}/C_{FA} 无显著变化; Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 和 CK 处理的 C_{Hu} 分别下降了 37.9%、14.6%、11.2% 和 21.5%,其中 Fe^{3+} 更有利于促进 Hu 的矿化分解。【结论】相比于 K^+ 和 Mn^{2+} , Fe^{3+} 可有效促进椴木屑的分解并释放 WSS,在促进 Hu 矿化的同时还能减缓 HE 的下降。

【关键词】 椴木屑腐解;金属阳离子;离子价态;腐殖质组成

【中图分类号】 S153.1

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2023)02-0137-06

Dynamic effects of metal cations with different valences on humus composition during decomposition of basswood chips

WANG Shuai, BAI Chengxin, QIU Xiaocheng, ZHAO Yinong, WANG Bingjie, WANG Nan

(College of Agriculture, Jilin Agricultural Science and Technology University, Jilin, Jilin 132101, China)

Abstract: 【Objective】The effect of metal cations with different valences on humus composition of natural lignin-rich basswood chips during decomposing was studied and the contribution of metal cation to humification process was clarified to provide reference for resource utilization of agricultural solid wastes with lignin as the main component. 【Method】The indoor constant temperature culture method was adopted for lignin-rich basswood chips with 0.5 mol/L K^+ , Mn^{2+} and Fe^{3+} , respectively. The case without metal cation was used as the control (CK). The test was at a constant temperature of 28 °C for 90 d, and the samples were taken on days 0, 45 and 90. The changes in total organic carbon (TOC), carbon content of

〔收稿日期〕 2022-01-05

〔基金项目〕 吉林省教育厅科学研究规划项目(JJKH20210408KJ)

〔作者简介〕 王 帅(1982—),男,吉林通化人,博士,教授,主要从事土壤生物化学研究。E-mail: wangshuai419@126.com

〔通信作者〕 王 楠(1982—),女,吉林九台人,博士,副教授,主要从事土壤肥力调控研究。E-mail: wangnan664806@126.com

water-soluble substances (C_{WSS}), humic-extracted acid (C_{HE}), $\Delta lg K$ value of humic acid (HA) alkaline solution, Hufu ratio (ratio of carbon content of humic acid to fulvic acid, C_{HA}/C_{FA}) and humin (C_{Hu}) during degradation were analyzed. 【Result】 ① TOC contents of different treatments increased first and then decreased. At the end of culture (90 d), TOC contents of Mn^{2+} and Fe^{3+} treatments decreased significantly compared with CK, and TOC content of Mn^{2+} treatment decreased more. ② With the extension of culture time, C_{WSS} of each treatment decreased at first and then increased. K^+ and Fe^{3+} promoted WSS accumulation, while Mn^{2+} promoted WSS consumption. ③ Compared with other treatments, Fe^{3+} addition not only slowed the decline of C_{HE} , but also maintained C_{HE} at the highest level during the whole culture period. ④ Compared with 0 d, $\Delta lg K$ value of HA alkaline solution treated with Fe^{3+} and K^+ decreased at the end of culture, while that with Mn^{2+} increased. The C_{HA}/C_{FA} ratio of Fe^{3+} and Mn^{2+} treatments decreased by 13.1% and 6.7%, respectively, while that of K^+ treatment had no significant change. C_{Hu} treated by Fe^{3+} , Mn^{2+} , K^+ and CK decreased by 37.9%, 14.6%, 11.2% and 21.5%, respectively, and Fe^{3+} was more conducive to mineralization and decomposition of humin (Hu). 【Conclusion】 Compared with K^+ and Mn^{2+} , Fe^{3+} was better in effectively promoting decomposition of basswood chips and release of water-soluble substances (WSS), which slowed down the decline of humic-extracted acid (HE) and promoted the mineralization of Hu.

Key words: decomposition of basswood chips; metal cation; ionic valence; humus composition

椴木是中国东北地区常见的木材,椴木屑常被用作黑木耳等食用菌栽培袋料的基料,其含有糖类、油酸类以及愈创木型、紫丁香型两种类型的木质素。近年来,研究菌糠堆肥的学者众多,而菌糠能否顺利腐解主要取决于其木质素成分能否快速氧化降解。木质素是自然界中含量仅次于纤维素且具有三维稳定结构的高分子聚合物,也是输入土壤碳源类型中芳香结构最丰富的天然有机大分子,具有难以降解的属性。有报道指出,木质素与土壤腐殖质(HS)的形成关系密切,HS衍生于木质素^[1],是含有多酚和羧酸结构的胶体物质,HS的芳香性主要源自木质素。Yavmetdinov等^[2]指出,木质素的降解产物苯丙烷与氨基酸的共聚合作用可形成含有芳香结构、与HS结构高度相似的高分子有机物。木质素向HS的有效转化是以椴木屑为主要成分的菌糠资源化利用的前提,因此探索影响椴木屑腐解的主要因素对研究菌糠堆肥具有重要指导意义。

Paul^[3]证实了金属阳离子对植物及微生物残体中有机碳的稳定性有影响。Guo等^[4]指出,含有 Ca^{2+} 的脱硫石膏可促进甘蔗渣和牛粪共堆肥的腐殖化进程。吴云当等^[5]发现,不同价态金属阳离子提高了微生物、腐殖质及矿物间相互作用的胞外电子传递过程中的氧化还原效率。翟修彩等^[6]在水稻秸秆腐解过程中,发现添加碱渣(含有镁、锰等金属离子)和 $FeSO_4$ 能明显促进秸秆腐熟,提高腐解产物的品质。研究发现,不同价态金属阳离子与有机物

的结合位点会受到羧基、酚羟基等官能团的化学性质和潜在结合位点空间排列的影响,最大结合容量大小依次为: $Al^{3+} > Mn^{2+} > K^+$ ^[7]。有研究证实, $Mn(IV)$ 和 $Fe(III)$ 氧化物对HS前体物质有聚合和转化作用,矿物中的过渡金属元素(Fe和Mn)能够促进缩聚反应^[8]。以上研究表明,金属阳离子的介入能够通过桥接作用促进HS形成,那么其能否通过桥接作用促进以木质素为主要成分椴木屑的腐解,目前这方面的研究还较少。为此,本研究以富含木质素的椴木屑为供试材料,在培养环境中分别引入 K^+ 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} ,以不添加任何金属阳离子为对照,探明金属阳离子在椴木屑腐殖化作用中的影响机制,为以木质素为主要成分的农业废弃物的资源化利用提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

椴木屑购于淘宝网木林森木材商城,总有机碳(TOC)、N、 P_2O_5 、 K_2O 和木质素含量分别为72.8%, 1.68%, 2.93%, 1.10%, 40.2%。 K_2SO_4 、 $MnSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 分析纯试剂均由国药集团生产。

微生物菌剂的制备:准确称取天津环微生物科技有限公司出品的秸秆腐熟剂(多功能菌株,有效活菌数 ≥ 200 亿CFU/g)1.0 g于100 mL无菌水中,在28℃气浴振荡器中以120 r/min的转速振荡提

取 2 h,静止沉降 30 min 后于 3 500 r/min 离心 15 min,收集上清液,其中活菌数 $\geq 1.8 \times 10^8$ 个/mL,主要包括木霉菌、芽孢杆菌、放线菌、假单胞菌、乳酸菌、酵母菌等。

1.2 试验方法

准确称取 12.0 g 椴木屑粉末(粒径 ≤ 0.25 mm)于 100 mL 三角瓶中,用 0.5 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液调节椴木屑含水量为 60%,C/N 为 25:1,然后在装有椴木屑的三角瓶中分别添加 5 mL 0.5 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnSO_4 和 K_2SO_4 ,分别用 Fs、Ms 和 Ps 表示,以等体积、不含任何金属阳离子的蒸馏水为对照(CK)。将上述 4 个处理的全部三角瓶于 121 $^{\circ}\text{C}$ 下灭菌 20 min,待冷却至室温后,在无菌操作条件下接种 10 mL 微生物菌剂,用无菌透气膜封口,于 28 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温好氧培养,分别在培养 0、45 和 90 d 时进行破坏性取样,每处理各取 3 个重复。将三角瓶取出后立即转入 50 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中风干以终止微生物活动,之后研磨过孔径 0.25 mm 筛备用。

1.3 测试项目及方法^[9]

首先称取 1.0 g 1.2 节过筛样品于 100 mL 聚乙烯离心管中,加入 30 mL 蒸馏水搅拌均匀,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴振荡器中提取 1 h,3 500 r/min 离心 15 min,吸取上清液于 50 mL 容量瓶中,之后在含有残渣的离心管中继续加 20 mL 蒸馏水搅拌均匀,3 500 r/min 离心 15 min,合并 2 次上清液,用蒸馏水定容,所获溶液即为水溶性物质(water soluble substance, WSS);然后在此前的残渣中分别加入 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$,于 3 500 r/min 离心 15 min,按上述步骤对残渣提取 2 次,获得的上清液为可提取腐殖酸(humic-extracted acid, HE);最后将离心管中的残渣用蒸馏水多次洗涤,于 3 500 r/min 离心 15 min,直至洗液近中性,将其转入 50 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中烘至质量恒定,该沉淀即为胡敏素(humin, Hu)。

吸取 30 mL HE 溶液,用 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 将其 pH 调至 1.0~1.5,置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中保温 1.5 h 后静置过夜,出现絮状沉淀,次日将含有沉淀的溶液过滤于 50 mL 容量瓶并定容,此溶液为富里酸(fulvic acid, FA);用稀酸洗涤此前滤纸上的沉淀,再用 0.05 mol/L 温热的 NaOH 将其溶解于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容,获得胡敏酸(Humic acid, HA)碱溶液。采用外加热-重铬酸钾氧化法测定 WSS、HE、HA 和 Hu 的有机碳含量(C_{WSS} 、 C_{HE} 、 C_{HA} 和 C_{Hu}),用差减法($C_{\text{HE}} - C_{\text{HA}}$)计算 FA 的碳含

量(C_{FA}),并由此计算胡富比(HA 与 FA 碳含量之比, $C_{\text{HA}}/C_{\text{FA}}$);采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型紫外可见分光光度计测定 HA 碱溶液在 400 和 600 nm 处的光密度($A_{400\text{ nm}}$ 和 $A_{600\text{ nm}}$),计算色调系数($\Delta\lg K$), $\Delta\lg K = \lg A_{400\text{ nm}} - \lg A_{600\text{ nm}}$ 。

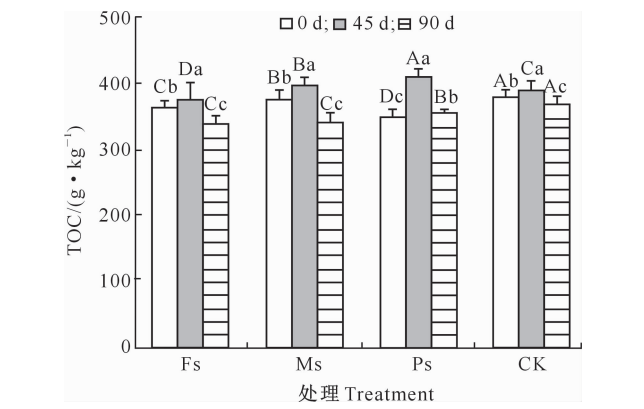
1.4 数据处理

采用 SPSS 18.0 对数据进行差异显著性分析,采用 Excel 2003 对数据进行整理并绘图。

2 结果与分析

2.1 不同价态金属阳离子对椴木屑堆腐物料 TOC 及 C_{WSS} 的影响

由图 1 可见,在整个培养过程中,随着培养时间的延长,不同处理的 TOC 含量均表现为先升高后下降的变化规律;与 0 d 相比,培养结束(90 d)时, Fs、Ms 和 CK 处理的 TOC 分别降低了 6.5%, 9.2% 和 2.4%, Ps 处理的 TOC 微升了 2.0%;相同培养时间下各处理与 CK 相比,除培养 45 d 时 Ms 和 Ps 处理的 TOC 含量高于 CK 外,其余处理的 TOC 含量均较 CK 显著下降。



图柱上标不同大写字母表示同一培养时间下不同处理之间差异显著($P<0.05$),标不同小写字母表示同一处理不同培养时间之间差异显著($P<0.05$)。下同
Different uppercase letters indicate significant difference among treatments at same culture times ($P<0.05$), while different lowercase letters indicate significant difference among culture times in same treatments ($P<0.05$). The same below

图 1 不同价态金属阳离子对椴木屑腐解期间总有机碳(TOC)含量的影响

Fig. 1 Effect of metal cations with different valences on TOC during decomposition of basswood chips

由图 2 可知,随培养时间延长,各处理 C_{WSS} 与 TOC 含量的变化相反,均表现为先降低后升高;与 0 d 相比,培养结束(90 d)时, Fs、Ps 和 CK 处理的

C_{WSS} 分别增加了 15.9%,17.4% 和 2.2%,而 Ms 处理的 C_{WSS} 降低了 33.9%。

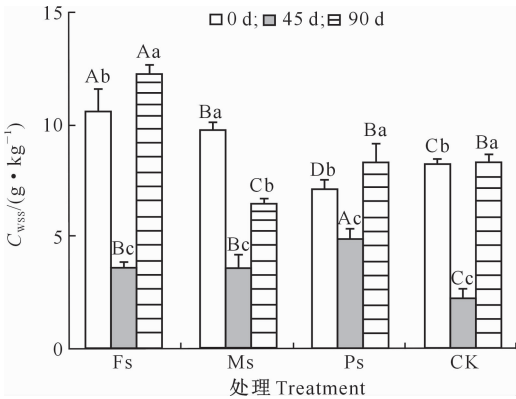


图 2 不同价态金属阳离子对椴木屑腐解期间水溶性物质含量(C_{WSS})的影响

Fig. 2 Effect of metal cations with different valences on C_{WSS} during decomposition of basswood chips

2.2 不同价态金属阳离子对椴木屑堆腐物料 C_{HE} 的影响

由图 3 可见,随培养时间的延长,Fs、Ms 和 Ps 处理的 C_{HE} 均呈降低的趋势,而 CK 则表现为先大幅降低再缓慢升高的变化规律。相比于 0 d,培养结束(90 d)时,Fs、Ms、Ps 处理和 CK 的 C_{HE} 分别降低了 15.7%,57.1%,25.4%和 44.8%,其中 Fs 处理的 C_{HE} 下降幅度最小。此外,在整个培养过程中,Fs 处理的 C_{HE} 均显著高于其他处理。可见,添加 Fe^{3+} 后不仅减缓了椴木屑堆腐物料 C_{HE} 的下降,而且使 C_{HE} 维持在较高水平。

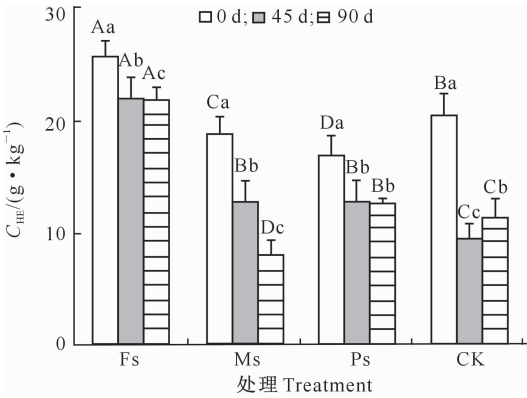


图 3 不同价态金属阳离子对椴木屑腐解期间腐殖酸含量(C_{HE})的影响

Fig. 3 Effect of metal cations with different valences on C_{HE} during decomposition of basswood chips

2.3 不同价态金属阳离子对椴木屑堆腐物料 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 和 C_{HA}/C_{FA} 的影响

由图 4 可见,各处理 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 的变化规律不一,其中,随着培养时间的延长,Fs 和 Ps 处理的 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 逐渐降低,Ms 处理的 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 呈先降低后增加的趋势,而 CK 则呈缓慢增加的趋势。与 0 d 相比,培养结束(90 d)时 Fs 和 Ps 处理的 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 分别下降了 55.4%和 17.3%,而 Ms 处理和 CK 的 HA 碱溶液 $\Delta lg K$ 则分别增加了 17.3%和 10.5%。由此判断,在椴木屑腐解期间添加 Fe^{3+} (Fs) 和 K^{+} (Ps) 后,HA 分子结构变得更加复杂,而添加 Mn^{2+} (Ms) 后 HA 分子结构趋于简单化。

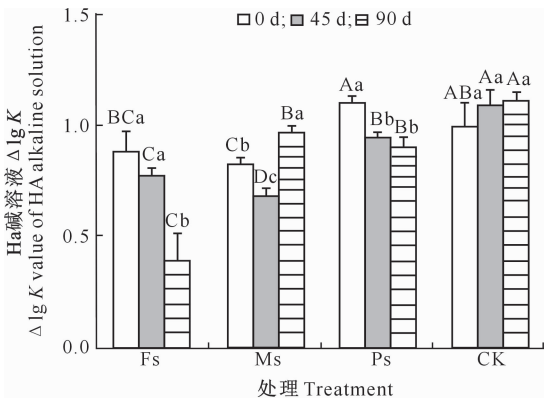


图 4 不同价态金属阳离子对椴木屑腐解期间胡敏酸(HA)碱溶液 $\Delta lg K$ 的影响

Fig. 4 Effect of metal cations with different valences on $\Delta lg K$ of HA alkaline solution during decomposition of basswood chips

如图 5 所示,椴木屑腐解期间,随培养时间的延长,添加金属阳离子的 3 个处理(Fs、Ms 和 Ps) C_{HA}/C_{FA} 均表现为先降低后增加,这表明在培养前期,FA

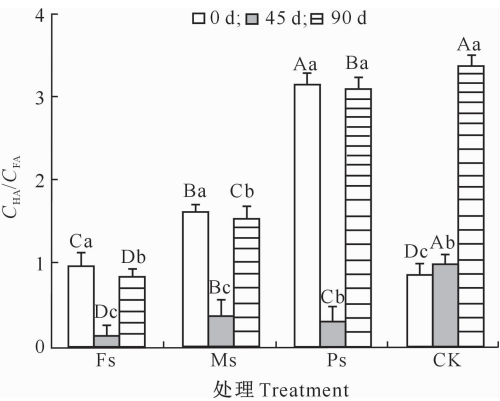


图 5 不同价态金属阳离子对椴木屑腐解期间胡富比(C_{HA}/C_{FA})的影响

Fig. 5 Effect of metal cations with different valences on C_{HA}/C_{FA} ratio during decomposition of basswood chips

的形成速率大于 HA,故 C_{HA}/C_{FA} 减小;之后 FA 逐渐向 HA 转化,HA 的形成速率大于 FA,故 C_{HA}/C_{FA} 增加。与 0 d 相比,培养结束(90 d)时 Fs 和 Ms

处理的 C_{HA}/C_{FA} 分别显著降低了 13.1% 和 6.7%, Ps 处理的 C_{HA}/C_{FA} 无显著变化,而 CK 则大幅度提升。由此可知,各金属离子的添加有利于培养前期 FA 的形成,而之后其促进了缩聚作用,使 FA 逐渐向 HA 转化。培养结束(90 d)时, Fs 和 Ms 处理的 C_{HA}/C_{FA} 显著小于 Ps 处理和 CK,表明添加 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 不利于椴木屑腐解后腐殖质品质的提升。

2.4 不同价态金属阳离子对椴木屑堆腐物料 C_{Hu} 的影响

由图 6 可见,除了 Ps 处理的 C_{Hu} 表现为先增大后减小外,其余处理 C_{Hu} 均呈逐渐降低的趋势。与 0 d 相比较,培养结束(90 d)时, Fs、Ms、Ps 处理和 CK 的 C_{Hu} 分别下降了 37.9%, 14.6%, 11.2% 和 21.5%。可见,与 CK 相比, Fs 处理更有利于促进惰性腐殖质组分 Hu 的矿化分解,使其向活性腐殖质组分转化;且金属阳离子价态越高越易促进 Hu 的分解。

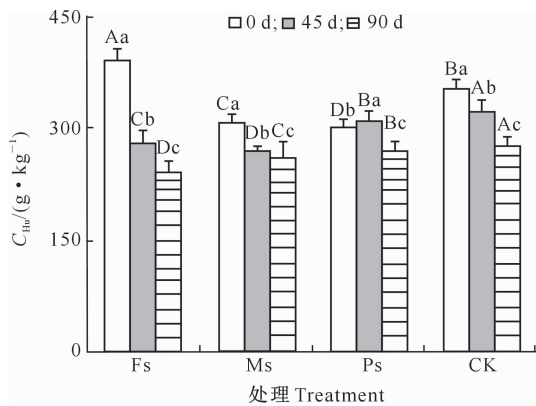


图 6 不同价态金属阳离子对椴木屑腐解期间胡敏素含量(C_{Hu})的影响

Fig. 6 Effect of metal cations with different valences on C_{Hu} during decomposition of basswood chips

3 讨 论

本研究中,在微生物培养条件下,无论在椴木屑中添加金属阳离子与否,TOC 含量均表现为先升高后下降。可知在接种微生物培养 0~45 d 时,椴木屑首先被矿化^[10],矿化产生的分解产物给微生物活动提供了较丰富的能源物质,在此期间物料矿化失重的幅度大于有机碳的损失程度,故 TOC 含量增加;之后物料失重程度减缓,而微生物的矿化作用仍在进行,有机碳的损失程度增加,最终导致 TOC 含量有所降低。从不同价态金属阳离子的影响差异来看,培养结束(90 d)时,添加 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 使 TOC 的矿化程度大于 CK,促进了微生物对椴木屑的分

解,使 TOC 含量最终降低;而 K^{+} 抑制了微生物对椴木屑的分解,使 TOC 含量增加。这是因为椴木屑与微生物表面均存在负电荷,由于 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 等多价金属阳离子的桥接,使椴木屑与微生物紧密结合,从而促进了微生物对椴木屑的分解。可交换阳离子通过改变微生物栖息地的物理化学特征来控制微生物种群的规模和活动,从而对微生物生物量和碳动力学产生影响,也间接影响了 TOC 的矿化^[11]。此外,从金属离子本身的性质看, K^{+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径分别为 138, 67 和 64.5 pm,可知 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径远低于 K^{+} ,因此添加 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 后其桥接椴木屑与微生物会使二者间距更小,从而减少微生物矿化带来的能量损耗,更易促进矿化分解。WSS 作为一种分子量相对较小但迁移性强、生物可利用性高的有机异质混合物,是微生物最易利用的能源物质^[12]。在本研究中培养前期(0~45 d) WSS 表现为消耗;后期随着椴木屑腐解过程的进行,部分非水溶性的有机大分子遭到降解,分解产物不断充实到 WSS 中,从而使 C_{WSS} 增加。其中 K^{+} 对 WSS 积累的作用最大,这与 Na^{+} 促进腐殖质胶溶、增加其流动性的机理相似^[13],其次为 Fe^{3+} ,而 Mn^{2+} 更易促进 WSS 的消耗。

本研究中,尽管添加金属阳离子的处理均能使椴木屑腐解过程中的 C_{HE} 逐渐降低,但 Fe^{3+} 可有效减缓 C_{HE} 的下降幅度,而且在整个培养期间使 C_{HE} 维持在较高水平,显著高于其他处理。可推断椴木屑木质素含量较高,腐解产生的 HE 较为有限,微生物矿化作用大于腐殖化作用,使 HE 整体表现为矿化分解,但 Fe^{3+} 对椴木屑产生的 HE 分子亦有较强的桥接作用,一定程度上抑制了 HE 的分解;此外,在椴木屑腐解过程中, Fe^{3+} 与腐殖质作用形成了铁腐殖质复合物,从而使 C_{HE} 稳定^[14]。研究表明, Fe 形态及其氧化还原过程能显著影响碳封存^[15], Fe^{3+} 对 C_{HE} 影响较大是否与此有关还需要进行深入研究,以探明 Fe^{3+} 催化腐殖化作用的机理^[16]。本研究中,在椴木屑腐解期间,与 CK 相比,添加 Fe^{3+} 和 K^{+} 均有助于 HA 分子复杂程度提高;而 Mn^{2+} 的添加使 HA 分子结构简单化。为了表征腐殖化程度的变化, C_{HA}/C_{FA} 可用于描述 HA 与 FA 间转化的相对速度^[17]。本研究中,添加金属阳离子后椴木屑腐解期间 C_{HA}/C_{FA} 先降低后增加。与 0 d 相比,培养结束(90 d)时添加 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 处理的 C_{HA}/C_{FA} 分别显著降低了 13.1% 和 6.7%。鉴于 HA 比 FA 的分子量更高、结构更复杂^[18],综合判断, Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 不利

于腐殖质品质的改善,这是由于作为电子供体和受体, Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 等高价金属阳离子与 HA 或 FA 的结合,会消耗其羧基、羟基、醛和羰基等含氧功能团^[19],进而影响腐殖质品质的提升。

Hu 具有较大分子量和聚合度,但缺乏可电离的官能团,是腐殖质中的惰性组分^[20]。本研究中,与 0 d 相比,培养结束(90 d)时 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 K^{+} 和 CK 处理的 C_{Hu} 分别下降了 37.9%,14.6%,11.2%和 21.5%,其中 Fe^{3+} 更有利于促进 Hu 的矿化分解。Wang 等^[19]报道了外源硒在低浓度范围内随含量增加会与 Hu 间的结合力逐渐增强,导致 C_{Hu} 持续下降,这与本研究结果一致。

推断高价金属阳离子(M^{n+} , M 代表某金属元素, $n \geq 2$)对椴木屑腐解的影响机制有 2 个:一是高价金属阳离子在椴木屑与微生物间发挥桥接作用,可促进微生物的矿化作用(椴木屑- M^{n+} -微生物)。例如 Barnie 等^[21]报道, Ca^{2+} 的可交换桥通常比单价阳离子具有更长的驻留时间,同理,更长时间的接触会增加微生物对椴木屑的降解,如本试验中的 TOC 和 Hu。二是高价金属阳离子在椴木屑腐解产生的有机小分子间发挥桥接作用,使有机小分子- M^{n+} -有机小分子的缔结更加牢固,一定程度上抑制了 C_{HE} 等腐殖质组分的分解;阳离子通过桥接或絮凝能够稳定腐解进程^[22]、促进高效外球桥单元的形成^[21],离子(和氢)键有助于有机分子间的粘附以及相应金属腐殖酸盐的形成^[13]。由此可知,添加多价金属阳离子可有效调控椴木屑的腐解进程。

4 结 论

与 CK 相比,添加 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 可显著促进微生物对椴木屑的矿化分解,使 TOC 含量降低,在此过程中, K^{+} 和 Fe^{3+} 能够促进 WSS 的积累,使 HA 分子结构更加复杂;而 Mn^{2+} 更易促进 WSS 的消耗,使 HA 分子结构趋于简单。与 CK 相比, Fe^{3+} 的介入不仅减缓了 C_{HE} 的下降,而且在整个培养期间使 C_{HE} 保持在最高水平。添加各金属离子均有利于促进 Hu 的矿化分解,其中 Fe^{3+} 的作用更明显。综合分析可知,相比于 K^{+} 和 Mn^{2+} , Fe^{3+} 可有效促进椴木屑的分解并释放 WSS,在促进 Hu 矿化的同时还能减缓 HE 的下降。

[参考文献]

[1] Tuomela M, Oivanen P, Hatakka A. Degradation of synthetic ¹⁴C-lignin by various white-rot fungi in soil [J]. Soil Biology &

Biochemistry, 2002, 34(11):1613-1620.

[2] Yavmetdinov I S, Stepanova E V, Gavrilova V P, et al. Isolation and characterization of humin-like substances produced by wood-degrading white rot fungi [J]. Applied Biochemistry & Microbiology, 2003, 39(3):257-264.

[3] Paul E A. The nature and dynamics of soil organic matter: plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2016, 98:109-126.

[4] Guo X B, Huang J H, Lu Y Y, et al. The influence of flue gas desulphurization gypsum additive on characteristics and evolution of humic substance during co-composting of dairy manure and sugarcane pressmud [J]. Bioresource Technology, 2016, 219:169-174.

[5] 吴云当, 李芳柏, 刘同旭. 土壤微生物-腐殖质-矿物间的胞外电子传递机制研究进展 [J]. 土壤学报, 2016, 53(2):277-291.

Wu Y D, Li F B, Liu T X. Mechanism of extracellular electron transfer among microbe-humus-mineral in soil: a review [J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(2):277-291.

[6] 翟修彩, 刘 明, 李忠佩, 等. 不同添加剂处理对水稻秸秆腐解效果的影响 [J]. 中国农业科学, 2012, 45(12):2412-2419.

Zhai X C, Liu M, Li Z P, et al. Effect of different additives on decomposition of rice straw [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2012, 45(12):2412-2419.

[7] Wieder R K. Metal cation binding to *Sphagnum* peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters [J]. Water Air and Soil Pollution, 1990, 53(3/4):391-400.

[8] Zhang X M, Zong Y, Xu L Q, et al. Enhanced abiotic integrated polyphenol-Maillard humification by Mg/Fe layered double hydroxide (LDH): role of Fe(III)-polyphenol complexation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425:130521.

[9] Zhang X W, Dou S, Ndzelu B S, et al. Effects of different corn straw amendments on humus composition and structural characteristics of humic acid in black soil [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2020, 51(1):107-117.

[10] Pan C N, Zhao Y, Zhao L, et al. Modified montmorillonite and illite adjusted the preference of biotic and abiotic pathways of humus formation during chicken manure composting [J]. Bioresource Technology, 2021, 319:124121.

[11] Rakhsh F, Golchin A, Agha A B A, et al. Effects of exchangeable cations, mineralogy and clay content on the mineralization of plant residue carbon [J]. Geoderma, 2017, 307:150-158.

[12] Zhang X J, Wang Y N, Wen J, et al. The C/N ratio and phenolic groups of exogenous dissolved organic matter together as an indicator for evaluating the stability of mineral-organic associations in red soil [J]. Journal of Soils and Sediments, 2021, 21(2):821-831.

[13] Nikolaenko A N, Kavokin A A. On modeling the connection of soil structure with the content of organic matter and exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} cations [J]. Moscow University Soil Science Bulletin, 2020, 75(2):74-78.

tion and Drainage,2018,37(4):52-58.

[28] 孙 丽,王 飞,吴 全. 干旱遥感监测模型在中国冬小麦区的应用 [J]. 农业工程学报,2010,26(1):243-249,389.
Sun L,Wang F,Wu Q. Drought monitoring by remote sensing in water-wheat-growing area of China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26 (1): 243-249,389.

[29] 齐述华,王长耀,牛 铮. 利用温度植被旱情指数(TVDI)进行全国旱情监测研究 [J]. 遥感学报,2003(5):420-427,436.
Qi S H,Wang C Y,Niu Z. Evaluating soil moisture status in

China using the temperature/Vegetation Dryness Index(TV-DI) [J]. National Remote Sensing Bulletin, 2003 (5): 420-427,436.

[30] 刘 英,吴立新,马保东. 神东矿区土壤湿度遥感监测与双抛物线型 NDVI-Ts 特征空间 [J]. 科技导报,2011,29(35):39-44.
Liu Y,Wu L X,Ma B D. Soil moisture monitoring in Shendong Minning Area and Bi-parabola NDVI-Ts space [J]. Science & Technology Review,2011,29(35):39-44.

(上接第 136 页)

[25] Bohn H F,Günther F,Fink S,et al. A passionate free climber;structural development and functional morphology of the adhesive tendrils in *Passiflora discophora* [J]. International Journal of Plant Sciences,2015,176(3):294-305.

[26] Hofer J,Turner L,Moreau C. Tendril-less regulates tendril formation in pea leaves [J]. The Plant Cell, 2019, 21 (2): 420-428.

[27] 杨小军. 攀缘植物粘附系统的功能化形态和结构 [D]. 广州:华南理工大学,2017.
Yang X J. Functional morphology and structure of the attachment systems in climbing plants [D]. Guangzhou:South China University of Technology,2017.

[28] Sousa-Baena M S,Lohmann L G,Rossi M,et al. Acquisition and diversification of tendrilled leaves in Bignoniaceae

involved changes in expression patterns of *SHOOT-MERISTEMLESS (STM)*,*LEAFY/FLORICAULA (LFY/FLO)*,and *PHANTASTICA (PHAN)* [J]. The New Phytologist,2014,201(3):993-1008.

[29] 吴清韩,赵庆芳,马瑞君. 植物卷须形态解剖研究 [J]. 广东农业科学,2011,38(11):71-72.
Wu Q H,Zhao Q F,Ma R J. Anatomical studies on plant tendril [J]. Guangdong Agricultural Sciences,2011,38(11):71-72.

[30] Scorza L C T,Hernandes-Lopes J,Melo-de-Pinna G F A,et al. Expression patterns of *Passiflora edulis* *APETALA1/FRUITFULL* homologues shed light onto tendril and corona identities [J]. EvoDevo,2017(8). DOI:https://doi. org/10. 1186/s13227-017-0066-x.

(上接第 142 页)

[14] Percival H J,Parfitt R L,Scott N A. Factors controlling soil carbon levels in New Zealand grasslands:is clay content important? [J]. Soil Science Society of America Journal,2000,64(5):1623-1630.

[15] Zeng Q,Wang X,Liu X,et al. Mutual interactions between reduced Fe-bearing clay minerals and humic acids under dark, oxygenated conditions:hydroxyl radical generation and humic acid transformation [J]. Environmental Science & Technology,2020,54(23):15013-15023.

[16] Zhang Y C,Yue D B,Lu X F,et al. Role of ferric oxide in abiotic humification enhancement of organic matter [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management,2017,19(1):585-591.

[17] Zhang Z C,Zhao Y,Wang R X,et al. Effect of the addition of exogenous precursors on humic substance formation during composting [J]. Waste Management,2018,79:462-471.

[18] Cao Y,Wang J D,Huang H Y,et al. Spectroscopic evidence for hyperthermophilic pretreatment intensifying humification

during pig manure and rice straw composting [J]. Bioresource Technology,2019,294:122131.

[19] Wang Y S,Luo S X,Wang Z,et al. Effects of exogenous selenium levels on humus characteristics in selenium-enriched soil and lead accumulation in *Brassica juncea* [J]. Journal of Soils and Sediments,2020,20(10):3742-3755.

[20] Gao X T,Tan W B,Zhao Y,et al. Diversity in the mechanisms of humin formation during composting with different materials [J]. Environmental Science & Technology,2019,53(7):3653-3662.

[21] Barnie S,Zhang J,Wang H,et al. The influence of pH,co-existing ions,ionic strength,and temperature on the adsorption and reduction of hexavalent chromium by undissolved humic acid [J]. Chemosphere,2018(212):209-218.

[22] Hobbie S E,Ogdahl M,Chorover J,et al. Tree species effects on soil organic matter dynamics:the role of soil cation composition [J]. Ecosystems,2007,10(6):999-1018.