

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.084



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



载氧生物炭对水稻土中典型氧化还原敏感元素的影响

孙雅男¹, 黄邓玲尧², 敖良根², 程呈², 郭欣², 孙爱², 李宏²

(1. 南京农业大学 资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 溶解氧(DO)是调控水稻土中氧化还原敏感元素的重要因子。以氮和砷两类氧化还原敏感元素为研究对象, 构建室内模拟体系, 设置对照组(不添加载氧生物炭)、生物炭添加组、载氧生物炭添加组 3 组处理, 通过 80 d 的试验研究载氧核桃壳生物炭对水稻土-水体系中 DO、氧化还原电位(Eh), 氮素形态及 As(III)含量的影响。结果表明: 试验期间添加载氧核桃壳生物炭组的水稻土上覆水 DO 显著高于对照组和核桃壳生物炭组, 试验结束时(第 80 天)载氧核桃壳生物炭组水稻土 *amoA* 基因绝对丰度较对照组提升 4.58 倍, 水稻土硝氮含量较对照增加了 78.31%, *nosZ*(主导 N₂O 转化为 N₂)基因绝对丰度增幅高于 *nirS* 和 *nirK* 基因, N₂O 释放量较对照削减 96.4%, 砷氧化酶基因 *aioA* 基因绝对丰度显著高于对照组和核桃壳生物炭组, As(III)含量占总无机砷的 34.2%, 显著低于对照组(84.3%)与核桃壳炭组(50.1%)。载氧核桃壳生物炭通过改善水稻土 DO 和 Eh 条件, 调控氮砷转化相关基因的表达来削减 As(III)含量和 N₂O 释放。

关键词: 载氧生物炭; 水稻土; 砷污染; 氮转化; 溶解氧

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-11

The influence of oxygen-carrying biochar on transformation of redox sensitive elements in paddy soils

SUN Yanan¹, HUANG Denglingyao², AO Lianggen², CHENG Chen², GUO Xin²,
SUN Ai², LI Hong²

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, P. R. China;

2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The dissolved oxygen (DO) is critical in the environmental behavior of redox sensitive elements in paddy soil. In order to investigate the effects DO level on the transformation of nitrogen and arsenic, here we

收稿日期: 2025-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(52370199); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2023TIAD-KPX0092)

作者简介: 孙雅男(2004-), 女, 主要从事土壤重金属污染修复研究, Email: 9221310612@stu.njau.edu.cn。

李宏(通信作者), 男, 教授, Email: hongli@cqu.edu.cn。

Received: 2025-07-01

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 52370199); Key Project of Chongqing Technology Innovation and Application Development Special Fund (No. CSTB2023TIAD-KPX0092)

Author brief: SUN Yanan (2004-), main research interest: remediation of heavy metal polluted soil, Email: 9221310612@stu.njau.edu.cn.

LI Hong (corresponding author), professor, E-mail: hongli@cqu.edu.cn.

performed a 80 days experiment in a simulation experimental system and evaluated the dynamic of DO level, Oxidation-Reduction Potential (Eh), nitrogen and As(Ⅲ) concentration following the treatment of control (without the addition of biochar or oxygen-loading biochar), biochar addition, and oxygen-loading biochar addition in paddy soils, respectively. The results showed that the DO concentration in the overlying water of the paddy soils in the oxygen-loading walnut shell biochar added group was significantly higher than that in the control group and that without oxygen-loading throughout the experimental period. After 80 days, the abundance of *amoA* gene in the paddy soils of the oxygen-loading walnut shell biochar added group was 4.58 times higher than that of the control, and the nitrate content in the paddy soils increased by 78.31%. Meanwhile, the increasing in the abundance of *nosZ* that was responsible for converting N_2O into N_2 , was higher than *nirS* and *nirK*, associated with 96.4% reduction in N_2O emission. The abundance of arsenic oxidase gene *aioA* in the paddy soils with oxygen-loading walnut shell biochar supplement was significantly higher than that in the control. In the group amended with oxygen-loaded walnut shell biochar, As(Ⅲ) accounted for 34.2% of the total inorganic arsenic content., which was significantly lower than that in the control group (84.3%) and the walnut shell biochar added group (50.1%). Overall, the oxygen-loading walnut shell biochar reduced As(Ⅲ) and depressed N_2O emission in the paddy soils jointly from the improvement in DO and Eh, and regulating the abundance of genes that involved in nitrogen and arsenic transformation.

Keywords: oxygen-carrying biochar; paddy soil; Arsenic contamination; nitrogen transformation; dissolved oxygen (DO)

氧化还原条件会显著影响自然环境中某些元素的化学形态、生物有效性、迁移性及生物地球化学循环。这些对氧化还原条件变化敏感的元素称为氧化还原敏感元素。砷(As)是一种具有慢性毒性的类金属,水稻土中的砷污染严重威胁着水稻生长、粮食安全和人类健康,进而受到广泛关注^[1-3]。不同种类砷的毒性和迁移率差异较大^[4],因此,水稻土中砷的转化过程会影响其生态风险。砷转化主要涵盖砷氧化、砷还原、砷甲基化及脱甲基化等过程,这些转化过程受多种因素调控,包括微生物驱动、可溶性有机物(DOM)、土壤氧化还原电位(Eh)等,其中微生物驱动通常起主导作用^[5]。以上因素通常通过影响氧化还原和甲基化转化过程,以及砷从水稻土释放到孔隙水中的过程,进而改变砷的毒性和生物利用度^[6]。在水稻生长过程中,其对砷吸收能力的增强通常显著发生于淹水阶段^[7]。这是由于水稻土在长期淹水的缺氧条件下,其Eh会降低,诱导砷(V)/铁(Ⅲ)还原细菌还原溶解含砷的铁矿物,促进砷的释放和还原,增加其有效性、毒性和流动性^[8]。因此,降低水稻土中砷的生物有效性对于减轻其对人类健康的威胁非常重要。

生物炭作为环境友好和成本低廉的土壤改良剂,可通过增加土壤酶活性和微生物多样性来改善土壤环境,同时由于其还具有较高的吸附能力、表面积、阳离子交换能力和微孔体积,还能被用于去除土壤中的重金属^[9-10]。研究发现,生物炭经氧化铁或铁改性后,可通过砷酸盐离子和亚砷酸盐离子与

氧化铁/氢氧化物的结合来降低水稻土中砷的生物可利用性和环境风险^[9,11]。然而另一种改性生物炭,即载氧生物炭在水稻土砷污染治理中的作用还受到较少关注。尽管目前载氧生物炭的相关研究主要聚焦于修复缺氧水体与沉积物^[12],但已有研究表明,载氧多孔材料(沸石和蛭石)可通过持续释放氧气增加Eh和溶解氧(DO)含量,改善水稻土氧化还原环境进而抑制砷(Ⅲ)释放到孔隙水中^[13]。

此外,水稻土中的氮循环对砷的形态转化也具有较大影响,并存在一定耦合作用^[14]。例如,淹水稻田中微生物驱动的硝酸盐还原耦合砷(Ⅲ)的氧化可固定砷^[15]; NH_4^+ 与铁(Ⅲ)共存的稻田土壤中可发生Feammox反应,从而提高砷的移动性^[16];水稻土中发生的硝化作用有利于砷吸附在氧化铁矿物上,进而降低砷的移动性^[17];同样,在淹水环境中砷氧化微生物可以硝酸盐为电子受体氧化砷(Ⅲ),也可降低砷移动性^[18]。也有研究发现厌氧氨氧化可与砷还原过程耦合^[19]。已有研究表明,氮循环过程会因DO水平的变化而受到直接或间接影响,这种影响源于DO水平变化所引起的氧化还原电位、微生物活动等因素的改变^[20]。因此,当载氧生物炭作用于水稻土中,除本身的吸附作用外,还可能通过增加DO对氮循环与砷转化,甚至对该二者之间的相互作用产生影响,进而影响砷的行为及效应。

基于此,笔者构建室内模拟体系,选择核桃壳炭作为载氧材料,研究添加载氧核桃壳炭后砷污染水稻土体系中的DO、pH值与Eh,间隙水中氨氮、硝

氮及总氮浓度,氮与砷转化相关基因的绝对丰度等变化,分析载氧生物炭通过改善含砷水稻土的溶解氧和 Eh 条件对水稻土中氮素及砷转化的影响及潜在过程。

1 材料与方法

1.1 试验设计

为模拟砷污染水稻土,参考《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),以 99% 分析纯的亚砷酸钠(NaAsO_2 ,产自中国天津)溶液对土壤进行处理。试验土壤 pH 值为 7.08,土壤老化 21 d 后,总砷浓度达 78.3 mg/kg 左右,处于该 pH 值条件下砷的风险筛选值到风险管制值之间(25~120 mg/kg)。

供试土壤采自重庆市梁平区(116°57.38' N, 26°32.31' E)稻田表层(0~20 cm),其质地为粉质黏土,基础理化性质为:总氮 2 120 mg/kg,硝氮 91.4 mg/kg,氨氮 12.5 mg/kg, pH 值 7.08,重金属砷背景浓度 0.01 mg/kg。土壤采集后充分混合,在室内自然风干、研碎和过筛(2 mm)。

将制备的砷污水稻土分装至 18 个花盆(高 24 cm,直径 15 cm),设置 3 种处理:水+水稻土(对照组)、水+水稻土+核桃壳炭(核桃壳炭组)、水+水稻土+载氧核桃壳炭(载氧核桃壳炭组)。其中水+水稻土组为对照组,放入 4 kg 砷污水稻土与 5 L 水;核桃壳炭组中花盆内被放入 4 kg 砷污水稻土,40 g 核桃壳炭与 5 L 水;载氧核桃壳炭组中花盆内被放入 4 kg 砷污水稻土,40 g 载氧核桃壳炭与 5 L 水。每个处理设置 6 个重复组。其中载氧核桃壳炭的制备采用自主研发的装置(专利号:CN202120785407.5)^[21]。将实验材料在密封容器在室温下真空(0.09 MPa)下脱气 2 h,以去除孔隙中的空气。然后将纯氧泵入容器,在 0.6 MPa 的压力下保持 4 h,使 O_2 进入孔隙。打开高压载氧装置与真空泵的连接阀,压力降低为 0 MPa 后打开高压载氧装置。试验前,先将核桃壳炭置于密封容器内,于 25 °C 室温条件下开始载氧,载氧方法参照丁一淇等的实验^[22]。模拟稻田淹水条件时,先标记初始水界面,试验全程保持水界面稳定不变,并将室温恒定控制在 25 °C。同时,设置每天 12 h 光照与 12 h 黑暗交替的光周期^[8]。每次提取 10 mL 间隙水后,需及时补充原位水,使水位恢复至初始标记位置,以保证试验条件的一致性。

1.2 样本采集

试验开始后,每 10 d 同步开展土壤环境参数与间隙水水质指标的测定:采用溶解氧仪(SX751)测

定溶解氧(DO)浓度、土壤氧化还原电位仪于土-水界面处测定 pH 值;使用购南京智感有限公司的自滤式孔隙水采样器采集土壤间隙水样,用于分析间隙水中总氮(TN)、硝氮及氨氮含量。同时,每 10 d 用透明聚氯乙烯室柱(高 90 cm,直径 30 cm,顶部安装小电风扇)封闭试验体系 1 h 后打开风扇以混合空气,利用注射器收集 120 mL 气体于气袋中,用于测定 N_2O 释放通量。在试验进行第 0、40、80 d 时进行破坏性采样,采样深度为水界面下 1 cm 以用于测定土-水界面的氨氮与硝氮含量^[22]。同时取水稻土表层相同深度的土壤样品,一部分用于检测沉积物中有机氮,氨氮,硝氮,砷(Ⅲ)和砷(V)含量,另一部分存于-80 °C 超低温冰箱用于功能基因定量检测。

1.3 指标测定

间隙水的总氮、氨氮、硝氮含量与 DGT 提取液的氨氮与硝态氮含量的检测方法参考《水和废水监测分析方法(第四版)》^[23];土壤样品氨氮和硝氮含量测定参照黄邓铃尧等的研究^[24],有机氮含量使用凯氏定氮法测定,并采用五步顺序提取法测定土壤中砷形态及含量^[25]。 N_2O 含量测定使用气相色谱仪(型号:GC-2010plus)进行,测定及计算方法参考罗竣潇等的研究^[26]。

使用购自美吉实验室(中国上海)的 MOBIO Power 土壤 DNA 分离试剂盒提取保存于-80 °C 环境中土壤样品的 DNA,采用荧光定量 PCR 法测定沉积物中硝化基因(*amoA*)^[27],亚硝氮还原基因(*nirK*、*napA*、*narG*、*nirS*)^[28-30],砷氧化酶基因(*aioA*)^[31]的绝对丰度。具体步骤参考黄邓铃尧等的研究^[24],相关引物见表 1。

表 1 特异性引物
Table 1 The primers information

目标基因	引物	引物序列(5'-3')	参考文献
<i>amoA</i>	Arch-amoAF	STAATGGTCTGGCTTAGACG	[27]
	Arch-amoAR	GCGGCCATCCATCTGTATGT	
<i>narG</i>	LIY-narG-f	TCGCCSATYCCGGCSATGTC	[28]
	LIY-narG-r	GAGTTGTACCAGTCRCGSGAYTCSG	
<i>napA</i>	napA3F	CCCAATGCTCGCCACTG	[29]
	napA3R	CATGTTKGAGCCCCACAG	
<i>nirS</i>	cd3aF	G TSAACG TSAAGGARACSGG	[30]
	R3 cd	G 砷 TTCGGRTGSGTCTTGA	
<i>nirK</i>	F1aCu	ATCATGGTSCTGCCGCG	[28]
	R3Cu	GCCTCGATCAGRTTGTGGTT	
<i>aioA</i>	AroAdeg2F	GTCGGYTG YGGMTAYCAYGYTA	[31]
	AroAdeg2R	YTCDGARTTGTAGGCGYGBCG	

1.4 数据处理

采用 SPSS 25.0 进行数据处理和统计分析,采用 Origin 9.5 绘制数据图,显著性差异分析采用 Duncan 检验与单因素方差分析进行, $p < 0.05$ 被认为样本之间差异显著。

2 结果

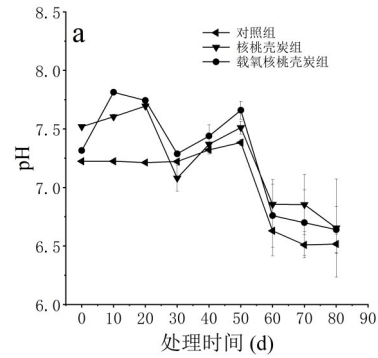
2.1 间隙水理化性质变化

试验前 50 d 各组 pH 值均略有上升,从第 50 天后至试验结束(第 80 天)各组 pH 值呈下降趋势,而载氧核桃壳炭组 pH 值始终低于核桃壳炭组和对照组(图 1(a))。如图 1(b)所示,载氧核桃壳炭组第 10 天时 DO 浓度上升(9 mg/L),显著高于核桃壳炭组和对照组,第 10 天后各组 DO 浓度均持续下降直至试验结束(第 80 天)。整个试验过程中(第 0~80 天)载氧核桃壳炭组 DO 浓度始终比核桃壳炭组和对照组要高,至试验结束(第 80 天)时各组 DO 浓度相近。表明试验体系中载氧核桃壳炭能够在该淹水条件下稳定并持续地释放氧气。试验开始时各组 Eh 为 275 mV 左右,前 40 d 各组 Eh 从 275 mV 急剧下降,第 40 天时载氧核桃壳炭组、核桃壳炭组、对照组的 Eh 分别降至 7、-44、-69 mV。在第 40~80 天,载氧核桃壳炭组的 Eh 维持在 -6~7 mV,变化幅度较小;对照组和核桃壳炭组第 40 天时 Eh 已降至 0 mV 以下。对照组与核桃壳炭组 Eh 降幅显著高于载氧核桃壳炭组。

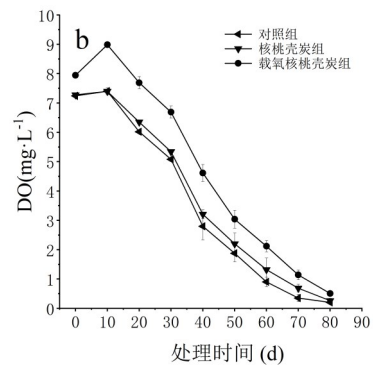
间隙水中氨氮(图 2(a))、硝氮(图 2(b))、总氮(图 2(c))浓度以及体系 N_2O (图 2(d))释放通量变化分为两个阶段。

1) 0~40 d: 从总体趋势上看,对照组与各处理组间隙水氨氮浓度呈上升趋势。在第 40 天时对照组间隙水硝氮浓度从 1.6 mg/L(第 0 天)上升至 1.9 mg/L(第 40 天),载氧核桃壳炭组间隙水硝氮浓度从 1.7 mg/L 上升至 3.5 mg/L,核桃壳炭组间隙水硝氮浓度从 1.5 mg/L 上升至 2.1 mg/L。结合图 2(c)可得,各组初始总氮浓度为 4.4~5.3 mg/L,第 40 天时核桃壳炭组总氮浓度最高(6.4 mg/L)。从图 2(d)可知,前 40 天各组 N_2O 排放量均呈现上升趋势,且对照组 N_2O 排放量显著高于载氧核桃壳炭组与核桃壳炭组,在第 30 天达到 N_2O 排放峰值(0.21 mg·h/m²),此时载氧核桃壳炭组与核桃壳炭组 N_2O 排放量分别为 0.05、0.06 mg·h/m²。

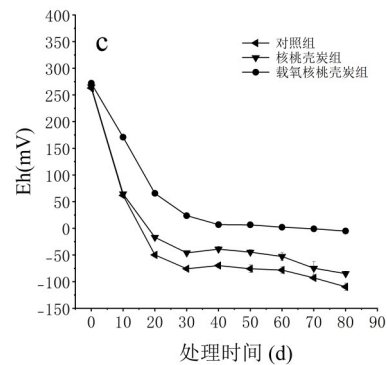
2) 40~80 d: 该试验阶段,对照组与各处理组间隙水氨氮浓度呈下降趋势,而载氧核桃壳炭组在第 50 天时氨氮浓度达到最大(0.9 mg/L),显著高于核桃壳炭组(0.6 mg/L)和对照组(0.3 mg/L)。间隙



(a) pH



(b) DO

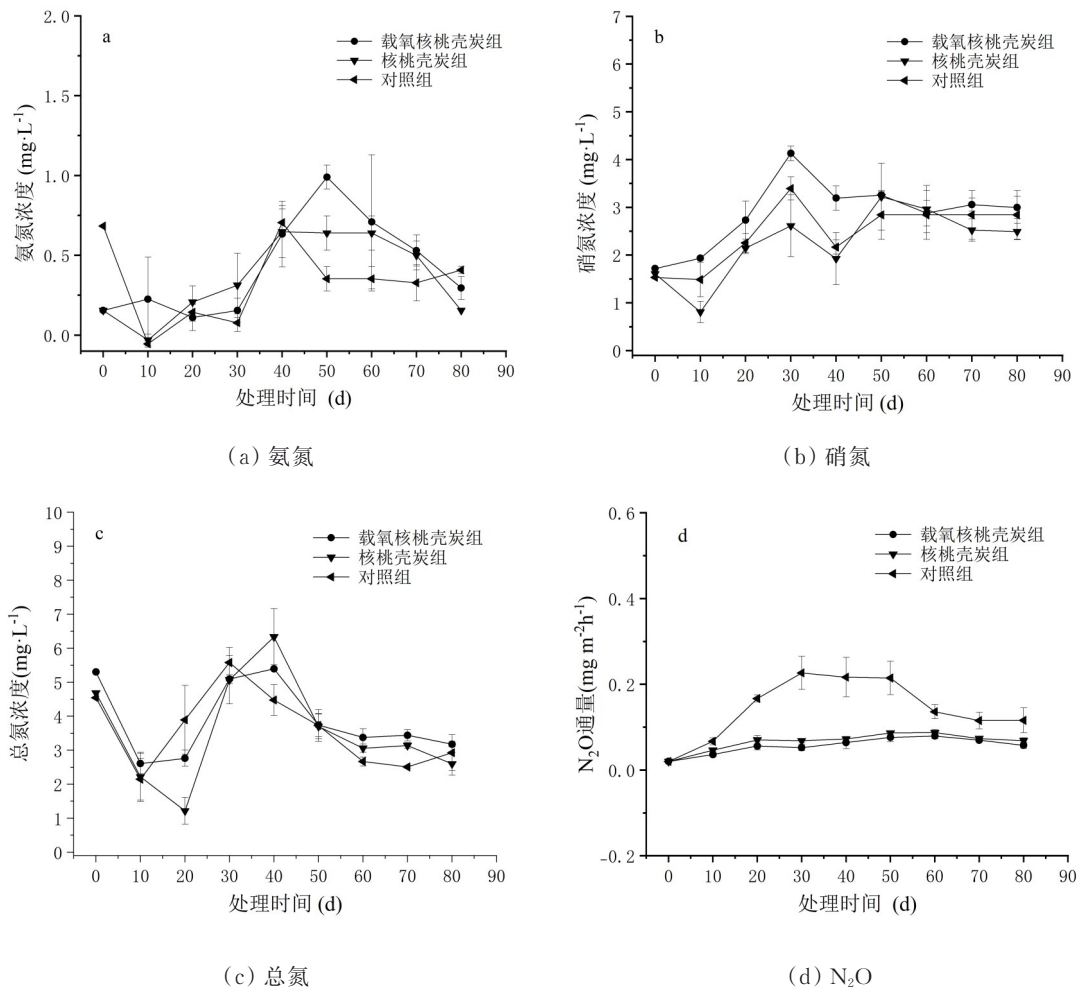


(c) Eh

图 1 不同处理组 pH、DO 和 Eh 变化趋势

Fig. 1 Variation trends of pH, DO and Eh among different treatment groups

水硝氮浓度则呈上升趋势,且第 80 天时硝氮浓度为载氧核桃壳炭组 > 对照组 > 核桃壳炭组。对比第 40 天与第 80 天数据发现,对照组与处理组间隙水总氮浓度均显著下降。试验 40 d 后至结束,对照组 N_2O 排放量逐渐下降后趋于稳定,该过程中载氧核桃壳炭组和核桃壳炭组 N_2O 排放量始终低于对照。从整个试验周期内来看,与对照组相比,载氧核桃壳炭组与核桃壳炭组累积 N_2O 排放量分别减少了 96.4% 和 90.7%。

图 2 不同处理组氨氮、硝氮、总氮、 N_2O 变化趋势Fig. 2 Variation trends of ammonia nitrogen, nitrate, total nitrogen and N_2O in different treatment groups

2.2 沉积物-水剖面氮素变化趋势

沉积物剖面氨氮与硝氮浓度变化趋势相反。第40天时对照组界面处氨氮与硝氮浓度分别为0.03 mg/L和2.3 mg/L(图3(a)、(b)),核桃壳炭组和载氧核桃壳炭组界面处氨氮与硝氮浓度均比对照组高,结合第40天时载氧核桃壳炭组DO浓度(4.5 mg/L)远高于核桃壳炭组(3.1 mg/L)和对照组(2.8 mg/L)(图3(c)、(d)),表明由于载氧核桃壳炭的加入使得水相中溶解氧升高促进了氨氮向硝氮的转化。第0天、第40天、第80天沉积物以及水相中硝氮与氨氮浓度相比(图3(e)),载氧核桃壳炭组、核桃壳炭组氨氮浓度始终低于对照组氨氮浓度,而硝氮浓度依次为载氧核桃壳炭组>核桃壳炭组>对照组(图3(f))。

2.3 功能基因及土壤氮素 ■ 磷含量

第40天时载氧核桃壳炭组 *amoA* 基因绝对丰度显著高于对照组和核桃壳炭组,且载氧核桃壳炭组 *amoA* 基因绝对丰度是对照组的2.5倍。第80天时,载氧核桃壳生物炭组的 *amoA* 基因绝对丰度仍

显著高于对照组。此时,尽管核桃壳生物炭组的 *amoA* 基因绝对丰度高于对照组,但仍低于载氧核桃壳生物炭组(图4(a))。这表明,添加核桃壳生物炭可提高 *amoA* 基因的绝对丰度,进而促进硝化作用,而载氧核桃壳炭组可能因为其增大了土壤中通气量使得其对硝化过程的促进作用更强。

第40天对照组与处理组中 *nirS* 和 *nirK* 基因绝对丰度大小顺序为对照组<核桃壳炭组<载氧核桃壳炭组,各处理组的 *nirS* 和 *nirK* 基因绝对丰度显著高于对照组(图4(b)、(c))。第80天时,载氧核桃壳生物炭组的 *nirS* 和 *nirK* 基因绝对丰度仍显著高于对照组(图4(d)、(e))。试验期间,各处理组的 *napA* 和 *narG* 基因绝对丰度略高于对照组,且在试验第40天与第80天时均为对照组<核桃壳炭组<载氧核桃壳炭组。对照组、核桃壳炭组与载氧核桃壳炭组 *aioA* 基因绝对丰度分别为 1.02×10^8 、 1.24×10^8 、 1.86×10^8 copies/g,第40天时载氧核桃壳炭组 *aioA* 基因的绝对丰度显著高于对照组与核桃壳炭组(图4(f))。

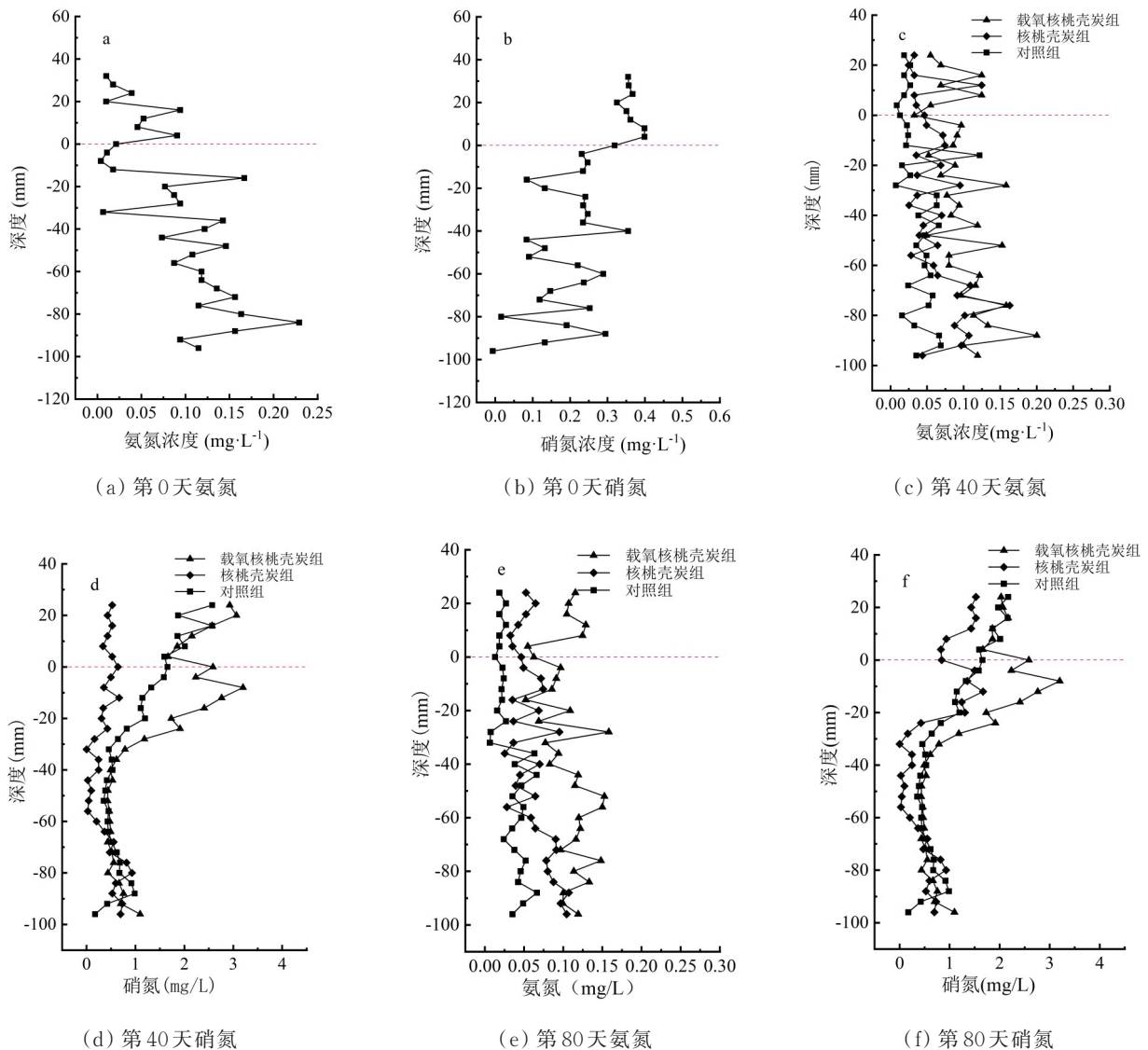


图3 不同处理组沉积物剖面氨氮和硝氮的变化

Fig. 3 Changes in ammonia nitrogen and nitrate nitrogen in sediment profiles among different treatment groups

第40天时载氧核桃壳炭组和核桃壳炭组土壤有机氮含量无明显差异且低于对照(图5(a)),第80天时土壤有机氮含量:对照组>核桃壳炭组>载氧核桃壳组。结合图5(b)与图5(c),在第40天和第80天时核桃壳炭组和载氧核桃壳炭组土壤硝氮及氨氮含量均高于对照,其中第80天时核桃壳炭组和载氧核桃壳炭组土壤硝氮含量分别为114.21、128.46 mg/kg,土壤氨氮含量分别为62.40、41.62 mg/kg。由图5可知,试验结束时(第80天),对照组、核桃壳炭组、载氧核桃壳炭组砷(Ⅲ)含量分别占总无机砷的92.1%、56.1%、44.3%。载氧核桃壳炭组砷(Ⅲ)含量占比最低。

3 讨论

3.1 载氧核桃壳炭促进了硝化作用并导致 N_2O 减排

已有研究表明,生物炭的投加一般会增大土壤

pH值,随后氨氧化菌,或是硝化细菌的丰度会增加,进而增强硝化作用^[32-33]。尽管在第40~80天各处理组中pH值并无显著差异(图1(a)),但在试验进行前期(第0~40天),核桃壳炭组和载氧核桃壳炭组中pH值均显著高于对照,此时两组间隙水氨氮含量均低于对照组(图2(a))。因此,此时pH值相较于对照组的短暂升高可能导致氨氧化菌丰度增加进而降低氨氮含量。此外,DO水平的变化是调控硝化过程的重要因素,氧气浓度高时会促进硝化反应的进行^[34]。本研究中,载氧核桃壳组在整个培养期间DO浓度最高(图1(b)),且从图3(d)和(f)中可知,载氧核桃壳炭组第40天和第80天时,在沉积物相与水相中的硝氮浓度均比对照和核桃壳组高,与图4中与硝化作用相关的 $amoA$ 基因绝对丰度结果一致。这表明载氧核桃壳可通过提高DO含量进而

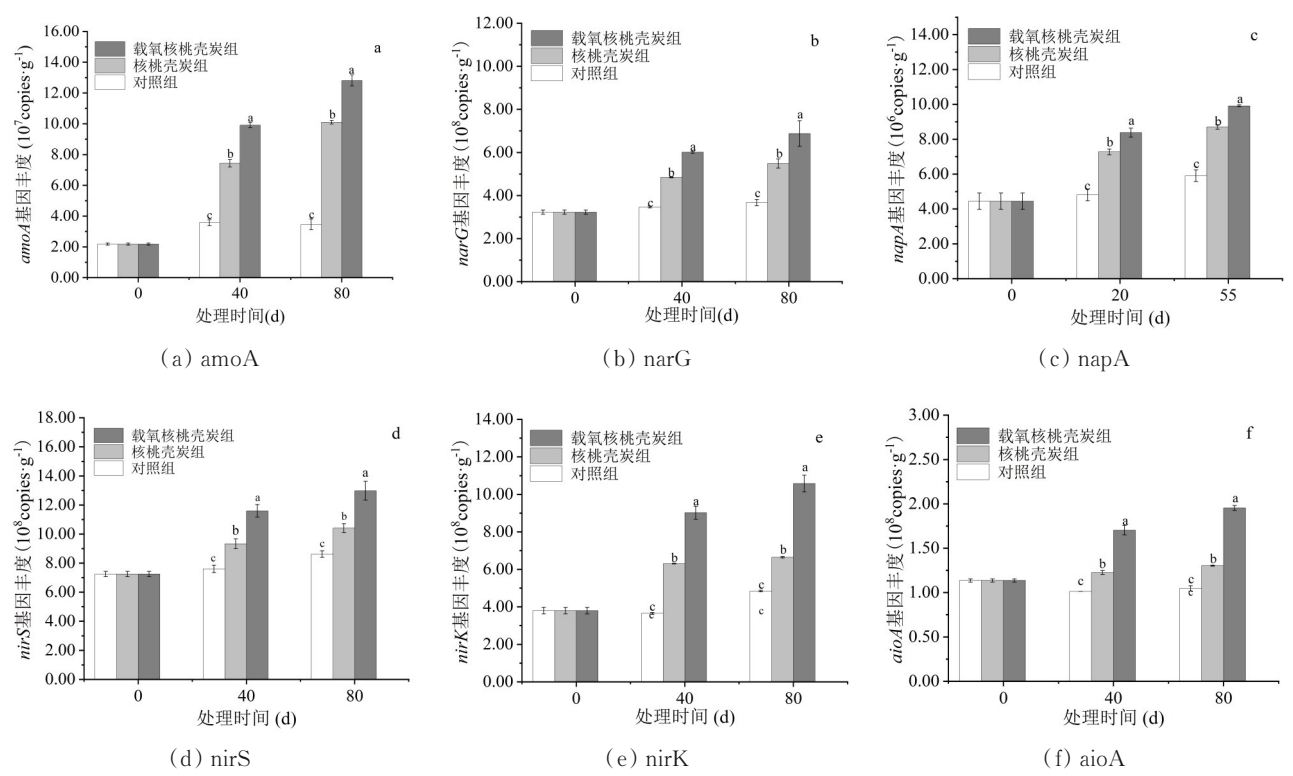


图 4 不同处理组在第 0、40、80 天水稻土功能基因绝对丰度变化情况

Fig. 4 Variations in the abundances of functional genes in different treatment groups on day 0, 40 and 80

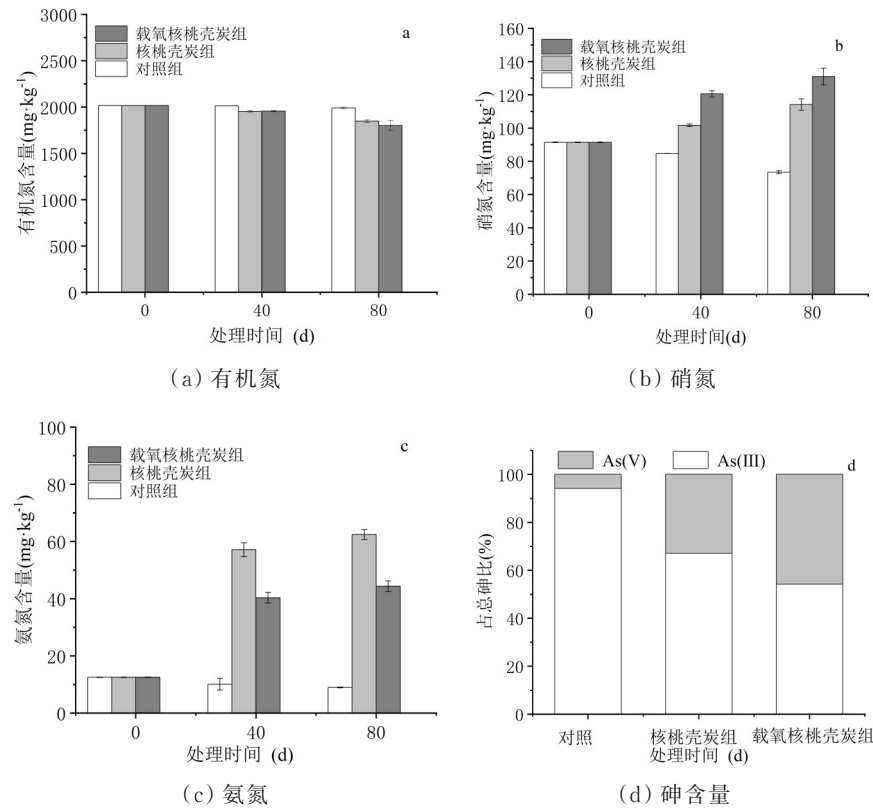


图 5 不同处理组水稻土有机氮、硝氮、氨氮及砷含量在第 0、40、80 天的变化趋势

Fig. 5 Variation trends in organic nitrogen, nitrate nitrogen, ammonia nitrogen and As in soil among different treatment groups on days 0, 40 and 80

促进硝化作用。此外,周雅心等^[35]发现,施加生物炭后稻田中微生物多样性会提高,同时促进了细菌的

表达进而导致细菌丰度显著升高。本研究中,*amoA* 基因绝对丰度的变化也表明相关功能微生物

在处理下有所响应。相较于化学改性生物炭,载氧生物炭能增加沉积物界面的 DO 浓度(图 1(b)),改变氮循环的生物群落环境。载氧核桃壳炭也通过改善包括硝化细菌在内的微生物生境,进而加强水稻土中的硝化作用。

有研究表明^[36],生物炭的添加会影响土壤中的基因表达降低对 N_2O 的排放。载氧核桃壳炭和核桃壳炭对 *nirK* 和 *nirS* 基因的表达起促进作用(图 4(d)和 4(e))。有研究表明^[37],载氧生物炭的添加促进了大多数氮转化细菌和功能基因的丰度,而上述两种基因是主导亚硝氮向 N_2O 转化的主要功能基因。然而,尽管对照组中 *nirS* 和 *nirK* 基因的绝对丰度最低,但其 N_2O 释放通量却高于核桃壳炭组和载氧核桃壳炭组(图 2(d))。这可能是因为生物炭的加入导致负责抑制 N_2O 的关键基因 *nosZ* (主导 N_2O 转化为 N_2) 的绝对丰度也在增加,同时 *nosZ* 增幅显著高于 *nirS* 和 *nirK* 基因(图 4),最终导致 N_2O 释放通量降低^[38-39]。也有研究表明^[35],土壤 N_2O 产量与 *amoA* 基因呈极强的负相关关系。在第 40 天时,载氧核桃壳炭组、核桃壳炭组与对照组 *amoA* 基因绝对丰度从高到低排序(图 4(a))与此时各组 N_2O 释放通量(图 2(d))相反。因此,载氧核桃壳炭能显著提高 DO 改善土壤条件,促进硝化基因的表达最终导致硝氮升高,同时与土壤 N_2O 的排放量成反比的 *amoA* 基因表达量的升高,以及 *nosZ* 基因丰度增幅高于 *nirS* 和 *nirK* 基因导致 N_2O 释放量降低。

3.2 载氧核桃壳炭通过吸附和促进 *aioA* 的表达降低砷毒性

土壤中初始总砷浓度为 78.3 mg/kg,砷(Ⅲ)含量占总无机砷的 92.1%。在试验结束时(第 80 天),由于体系 DO 和 Eh 条件的改善(图 1(b)、(c)),载氧核桃壳炭组和核桃壳炭组中砷(Ⅲ)含量占比相较于对照组分别下降至 44.3% 和 56.1%。有研究表明^[40],生物炭添加改善土壤理化性质、优化功能微生物群落结构,影响土壤的中 As 相关基因的表达,降低砷的毒性。*aioA* 是与砷氧化酶相关的基因,在载氧生物炭的作用下,*aioA* 基因的表达被促进(图 4(f)),促使砷(Ⅲ)氧化为砷(V),使得土壤中砷(Ⅲ)含量占比减少。由于砷(Ⅲ)比砷(V)毒性更强且移动性更大^[41],因此,在试验体系中,载氧核桃壳炭削减了砷毒性。同时对比核桃壳炭组和对照组中(图 5(d))土壤中砷(Ⅲ)含量可知,核桃壳炭组中砷(Ⅲ)含量减少,这可能是核桃壳炭本身会对水稻土中砷(Ⅲ)一定的吸附作用所致。因此,除了将生物炭经氧化铁或铁改性以增强对砷的结合固定途径外,将生物炭进行载氧后在本身具有吸附作用的基础上,

通过释氧改善体系 DO 与 Eh 条件促使砷(Ⅲ)向砷(V)转化,也可有效实现对水稻土砷污染的控制。

3.3 载氧生物炭作用下氮-砷的耦合作用

在硝氮浓度增加的情况下,*aioA* 基因绝对丰度也在增加。Parasar 等^[42]研究表明,土壤微生物功能基因和微生物多样性在施用生物炭后改变。此外,有研究表明^[43-44],在有氧条件下硝氮可抑制土壤中氧化铁矿物的还原溶解从而减缓砷的释放,Weng 等^[12]也发现硝化作用提高硝氮浓度而高浓度硝氮降低水中砷的移动性。Chen 等^[45]研究表明,施用硝氮降低了土壤砷的生物利用度,主要因为该处理促进砷(Ⅲ)氧化,抑制含砷铁矿的还原和溶解。同时 Lin 等^[46]研究也表明,硝氮的还原常伴随着砷(Ⅲ)的氧化。因此,载氧生物炭处理下水稻土体系硝氮含量的增加在多个途径中导致砷(Ⅲ)含量占比降低。同样,在本体系中砷转化同样影响了氮循环,有研究表明^[47],由于反硝化基因对砷(Ⅲ)浓度较为敏感,因此,反硝化基因常与砷(Ⅲ)浓度呈负相关。各处理组中 *nirS* 和 *nirK* 基因的绝对丰度的由高到低顺序与砷(Ⅲ)含量占比相反(图 4(d)、(e)和图 5(d)),因此,砷(Ⅲ)含量占比的减少促进了反硝化相关生物过程受到的抑制作用降低,进而导致 *nirS* 和 *nirK* 基因的表达升高。综上所述,载氧核桃壳炭可在核桃壳炭本身可吸附砷的基础上,进一步通过改善水稻土的 DO 和 Eh 条件,加强对砷毒性的降低。同时,载氧核桃壳炭通过释放氧气通过影响氮循环影响了砷的转化,即促进硝化基因的表达最终使得土壤硝氮含量增加,进而促使砷(Ⅲ)的氧化,反过来进而使得反硝化基因对砷(Ⅲ)毒性的降低也导致对其较为敏感的反硝化基因加强表达,随着 *nosZ* 基因表达的增强减少了体系 N_2O 的产生。整个试验过程中(第 0~80 天),载氧核桃壳炭对体系中氮-砷耦合转化过程的影响如图 6 所示。

孔隙水的 DO、氨氮、硝氮等指标采用每 10 d 的高频采样,而土壤功能基因、氮素及砷形态等关键指标依赖于第 0、40、80 天的破坏性采样,两类数据的时间分辨率存在差异。试验前 40 d 中 Eh 呈急剧下降趋势,而 40~80 d 趋于稳定。这一转折点前后,氮循环基因(如 *amoA*、*nirS*)的表达可能发生变化,但破坏性采样仅在第 40 天和第 80 天进行,无法明确基因丰度变化的具体时间点而导致对载氧生物炭对氮-砷耦合转化的动态调控机制解释有一定局限性。

4 结论

构建了室内模拟试验体系,研究了添加载氧核

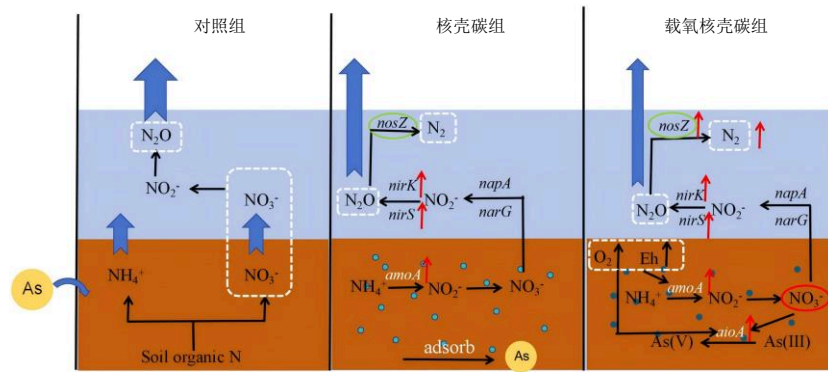


图6 水稻土体系中载氧生物炭对氮和砷转化的机理图

Fig. 6 Mechanism diagram of nitrogen and arsenic transformation mediated by oxygen-loaded biochar in the paddy soil system

桃壳炭对水稻土中氮循环和砷转化的影响。发现添加载氧核桃壳炭能通过明显改善水稻土 DO 和 Eh 条件,进而:1)促进硝化作用并提高体系内硝氮含量,同时增强 *nosZ* 基因的表达减少了体系 N_2O 的产生;2)在通过吸附去除砷(Ⅲ)的基础上增强土壤砷氧化酶基因 *aioA* 基因的表达降低砷(Ⅲ)的占比;3)增加硝氮浓度导致砷(Ⅲ)含量占比降低,并通过砷(Ⅲ)含量的降低减弱其对反硝化基因的胁迫。

参考文献

- [1] ZHANG X, ZHANG P L, WEI X, et al. Migration, transformation of arsenic, and pollution controlling strategies in paddy soil-rice system: A comprehensive review [J]. Science of the Total Environment, 2024, 951: 175500.
- [2] SU Y H, MCGRATH S P, ZHAO F J. Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley [J]. Plant and Soil, 2010, 328(1): 27-34.
- [3] LIU Y F, HUANG Y T, LI L, et al. Arsenic source analysis of rice from different growing environments and health risk assessment in Hunan Province, China [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 123: 105637.
- [4] 唐磊, 虞江萍, 季宏兵, 等. 石煤砷的赋存形态对砷迁移释放的影响[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 58-61.
TANG L, YU J P, JI H B, et al. Influence of chemical speciation of arsenic in stone-like coal on arsenic release and migration [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(11): 58-61. (in Chinese)
- [5] 林晓扬, 黄宇, 余梓健, 等. 稻田系统中磷循环影响砷迁移转化机制的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(2): 214-221.
LIN X Y, HUANG Y, SHE Z J, et al. Advance in research on mechanism of phosphorus cycle affecting arsenic migration and transformation in paddy-field system: A review [J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(2): 214-221. (in Chinese)
- [6] CHEN Y S, HAN Y H, CAO Y, et al. Arsenic transport in rice and biological solutions to reduce arsenic risk from rice [J]. Frontiers in Plant Science, 2017, 8: 268.
- [7] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2530-2537.
ZHONG S X, YIN G C, CHEN Z L, et al. Influencing mechanism of Eh, pH and iron on the release of arsenic in paddy soil [J]. Environmental Science, 2017, 38(6): 2530-2537. (in Chinese)
- [8] JIA W L, YU Z, CHEN J F, et al. Synergistic effect between biochar and nitrate fertilizer facilitated arsenic immobilization in an anaerobic contaminated paddy soil [J]. Science of the Total Environment, 2024, 955: 177007.
- [9] ZHANG G G, LIU X W, GAO M L, et al. Effect of Fe-Mn-Ce modified biochar composite on microbial diversity and properties of arsenic-contaminated paddy soils [J]. Chemosphere, 2020, 250: 126249.
- [10] QIAO J T, LI X M, LI F B. Roles of different active metal-reducing bacteria in arsenic release from arsenic-contaminated paddy soil amended with biochar [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 958-967.
- [11] LIANG M N, LU L, ZHANG Q, et al. Time scale effect of magnetic ferric oxide modified biochar in situ remediation of arsenic-contaminated paddy soil [J]. Environmental Technology & Innovation, 2024, 35: 103727.
- [12] WENG T N, LIU C W, KAO Y H, et al. Isotopic evidence of nitrogen sources and nitrogen transformation in arsenic-contaminated groundwater [J]. Science of the Total Environment, 2017, 578: 167-185.
- [13] SHA Z M, CHEN Z, FENG Y F, et al. Minerals loaded with oxygen nanobubbles mitigate arsenic translocation from paddy soils to rice [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122818.
- [14] HUANG Y, ZHU H, ZHAO H C, et al. Interactions

- between arsenic and nitrogen regulate nitrogen availability and arsenic mobility in flooded paddy soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480: 135981.
- [15] FENG Q Z, ZHANG Z Y, CHEN Y, et al. Adsorption and desorption characteristics of arsenic on soils: Kinetics, equilibrium, and effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid, H_2SiO_3 colloid and phosphate [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 26-36.
- [16] GALLMETZER A, SILVESTRINI L, SCHINKO T, et al. Reversible oxidation of a conserved methionine in the nuclear export sequence determines subcellular distribution and activity of the fungal nitrate regulator NirA [J]. *PLoS Genetics*, 2015, 11(7): e1005297.
- [17] LIU Y, LI H D, HU T S, et al. A quantitative review of the effects of biochar application on rice yield and nitrogen use efficiency in paddy fields: A meta-analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 830: 154792.
- [18] MUKHTAR H, LIN Y P, ANTHONY J. Ammonia oxidizing Archaea and bacteria in East Asian paddy soils: A mini review [J]. *Environments*, 2017, 4(4): 84.
- [19] WANG H Y, CHEN P, ZHU Y G, et al. Simultaneous adsorption and immobilization of As and Cd by birnessite-loaded biochar in water and soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(9): 8575-8584.
- [20] 胡继杰, 朱练峰, 钟楚, 等. 溶解氧对稻田土壤氮素转化及水稻氮代谢影响研究进展[J]. *生态学杂志*, 2017, 36(7): 2019-2028.
- HU J J, ZHU L F, ZHONG C, et al. Effects of dissolved oxygen on nitrogen transformation in paddy soil and nitrogen metabolism of rice: A review [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, 36(7): 2019-2028. (in Chinese)
- [21] LIU M, RAN Y, PENG X X, et al. Sustainable modulation of anaerobic malodorous black water: The interactive effect of oxygen-loaded porous material and submerged macrophyte [J]. *Water Research*, 2019, 160: 70-80.
- [22] 丁一淇, 黄邓铃尧, 唐炳然, 等. 载氧生物炭对水稻土中氮转化及砷迁移的影响[J]. *中国环境科学*, 2025, 45(3): 1410-1421.
- DING Y Q, HUANG D, TANG B R, et al. Effects of oxygen-loaded biochar on nitrogen transformation and arsenic migration in paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2025, 45(3): 1410-1421. (in Chinese)
- [23] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- WEI F S. Monitoring and analytical methods for water and wastewater [M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. (in Chinese)
- [24] 黄邓铃尧, 唐炳然, 马媛媛, 等. 水稻土中砷对氮素转化的影响: 以紫色土为例[J]. *生态环境学报*, 2025, 34(5): 784-795.
- HUANG D, TANG B R, MA Y Y, et al. The effect of As on the transformation of nitrogen in paddy soil: A case study towards purple soil [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2025, 34(5): 784-795. (in Chinese)
- [25] TAN X F, LIU Y G, ZENG G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 70-85.
- [26] 罗竣潇. 粉煤灰基载氧沸石调控沉积物-水系统氮迁移转化的效果及机制[D]. 重庆: 重庆大学, 2023.
- LUO J X. Effect and mechanism of nitrogen migration in sediment-water system manipulated by Oxygen-loaded Zeolite based on fly ash [D]. Chongqing: Chongqing University, 2023. (in Chinese)
- [27] CHRISTOPHER A FRANCIS K J R. Ubiquity and diversity of ammonia-oxidizing *Archaea* in water columns and sediments of the ocean [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(41): 14683-14688.
- [28] ZHANG M Y, XU Z H, TENG Y, et al. Non-target effects of repeated chlorothalonil application on soil nitrogen cycling: The key functional gene study [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543: 636-643.
- [29] SMITH C J, NEDWELL D B, DONG L F, et al. Diversity and abundance of nitrate reductase genes (*narG* and *napA*), nitrite reductase genes (*nirS* and *nrfA*), and their transcripts in estuarine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73(11): 3612-3622.
- [30] THROBÄCK I N, ENWALL K, JARVIS Å, et al. Reassessing PCR primers targeting *nirS*, *nirK* and *nosZ* genes for community surveys of denitrifying bacteria with DGGE [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2004, 49(3): 401-417.
- [31] LIN Z J, WANG X, WU X, et al. Nitrate reduced arsenic redox transformation and transfer in flooded paddy soil-rice system [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1015-1025.
- [32] BAGHERI NOVAIR S, CHERAGHI M, FARMARZI F, et al. Reviewing the role of biochar in paddy soils: An agricultural and environmental perspective [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 263: 115228.
- [33] QUEIROZ V, DE ALMEIDA D S, DE OLIVEIRA MIGLIORANZA G H, et al. Analysis of commonly used batch adsorption kinetic models derived from mass transfer-based modelling [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(53): 79875-79889.
- [34] BIGGS M L, HAQUE R, MOORE L, et al. Arsenic-

- laced water in Chile [J]. *Science*, 1998, 281(5378): 783.
- [35] 周雅心, 王晓彤, 王广磊, 等. 炉渣与生物炭施加对稻田土壤细菌多样性及群落组成的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3): 1213-1223.
- ZHOU Y X, WANG X T, WANG G L, et al. Effect of the slag and biochar application on bacterial diversity and community composition of paddy field [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3): 1213-1223. (in Chinese)
- [36] 陈子彦, 杨荣荣, 吴仪, 等. 生物炭-脱硫石膏混合施用对滨海盐碱土改良和 N_2O 减排效果评估[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2025(4): 134-146.
- CHEN Z Y, YANG R R, WU Y, et al. Evaluation of biochar-desulfurized gypsum mixed application on saline-alkali soil improvement and N_2O emission reduction in coastal areas [J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2025(4): 134-146. (in Chinese)
- [37] XIONG X Y, LI Y, ZHANG C, et al. Water quality improvement and consequent N_2O emission reduction in hypoxic freshwater utilizing green oxygen-carrying biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 872: 162251.
- [38] LI S S, HUANG L, ZHANG H J, et al. Adsorption mechanism of methylene blue on oxygen-containing functional groups modified graphitic carbon spheres: Experiment and DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540: 148386.
- [39] GANAPATHY S, SUBRAMANIAM D. Multimetal adsorption isotherm studies of ground granulated blast furnace slag from municipal solid waste leachate [J]. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2021, 25(2): 04021003.
- [40] 邱亚群. 改性苧麻生物炭对砷污染土壤的修复效应研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2025.
- QIU Y Q. Study on remediation effect of modified ramie biochar on arsenic contaminated soil [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2025. (in Chinese)
- [41] LIU T X, CHEN D D, LI X M, et al. Microbially mediated coupling of nitrate reduction and Fe(II) oxidation under anoxic conditions [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2019, 95(4): fiz030.
- [42] PARASAR B J, AGARWALA N. Unravelling the role of biochar-microbe-soil tripartite interaction in regulating soil carbon and nitrogen budget: a panacea to soil sustainability [J]. *Biochar*, 2025, 7(1): 37.
- [43] SMITH R L, KENT D B, REPERT D A, et al. Anoxic nitrate reduction coupled with iron oxidation and attenuation of dissolved arsenic and phosphate in a sand and gravel aquifer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 196: 102-120.
- [44] VERHOEVEN E, DECOCK C, BARTHEL M, et al. Nitrification and coupled nitrification-denitrification at shallow depths are responsible for early season N_2O emissions under alternate wetting and drying management in an Italian rice paddy system [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2018, 120: 58-69.
- [45] CHEN J, SUN X, LI L, et al. Change in active microbial community structure, abundance and carbon cycling in an acid rice paddy soil with the addition of biochar [J]. *European Journal of Soil Science*, 2016, 67(6): 857-867.
- [46] LIN Z J, WANG X, WU X, et al. Nitrate reduced arsenic redox transformation and transfer in flooded paddy soil-rice system [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1015-1025.
- [47] ZHANG C, HUANG X, ZHANG X W, et al. Effects of biochar application on soil nitrogen and phosphorous leaching loss and oil peony growth [J]. *Agricultural Water Management*, 2021, 255: 107022.

(编辑 XXX)