

DOI: 10.20103/j.stxb.202402210368

秦俊豪, 王希, 范凯青, 王运基, 何霄嘉. 大气氧化沉降过氧化氢对红树林湿地土壤有机碳转化和温室气体排放的影响. 生态学报, 2024, 44(23): 10724-10733.

Qin J H, Wang X, Fan K Q, Wang Y J, He X J. The impact of atmospheric oxidative deposition of hydrogen peroxide on organic carbon transformation and greenhouse gas emissions in mangrove wetland soils. Acta Ecologica Sinica, 2024, 44(23): 10724-10733.

大气氧化沉降过氧化氢对红树林湿地土壤有机碳转化和温室气体排放的影响

秦俊豪¹, 王希¹, 范凯青¹, 王运基¹, 何霄嘉^{2,*}

¹ 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室, 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642

² 中国 21 世纪议程管理中心, 北京 100038

摘要: 过氧化氢 (H_2O_2) 作为自然大气湿沉降的主要氧化性物质, 输入湿地系统后会发生原位 Fenton 反应, 其产生的强氧化自由基对湿地“碳汇”功能影响却较少受到关注。利用室内模拟实验, 探究了自然大气氧化性沉降 H_2O_2 输入对碳含量差异湿地土壤有机碳转化和温室气体排放的影响, 揭示其引发的原位 Fenton 反应对湿地“碳汇”功能的潜在影响。结果表明, 外源 H_2O_2 的输入显著促进了湿地土壤有机碳的转化降解, 土壤颗粒有机碳 (POC)、易氧化有机碳 (EOC) 和可溶性有机碳 (DOC) 含量显著降低 ($P < 0.05$), 尤其在湿地土壤碳含量较高时效果更显著。与此同时, 通过连续 3 个月的温室气体监测发现, 自然 H_2O_2 沉降处理组中显著促进了湿地系统中 CH_4 、 N_2O 累积排放总量 ($P < 0.05$), 而 CO_2 累积排放总量略有上升, 但差异不显著 ($P > 0.05$)。这表明自然大气氧化性沉降 H_2O_2 的输入不仅促进湿地土壤有机碳的分解, 还导致了温室气体的释放, 特别是 CH_4 和 N_2O 的增加。总体而言, 自然大气氧化沉降 H_2O_2 的输入对湿地土壤中有机碳的分解起到催化作用, 增加了土壤中碳循环的速率, 对湿地生态系统的碳动态产生了影响。这一过程的理解有助于更全面地把握湿地土壤碳循环的机制, 对于湿地生态系统的管理和保护具有重要的科学意义。

关键词: 大气氧化性沉降; 过氧化氢; 温室气体排放; 湿地; 有机碳转化

The impact of atmospheric oxidative deposition of hydrogen peroxide on organic carbon transformation and greenhouse gas emissions in mangrove wetland soils

QIN Junhao¹, WANG Xi¹, FAN Kaiqing¹, WANG Yunji¹, HE Xiaojia^{2,*}

¹ Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Guangdong Provincial Key Laboratory of Agricultural & Rural Pollution Abatement and Environmental Safety, College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

² Administrative Center for China's Agenda-21, Beijing 100038, China

Abstract: As the primary oxidative substance in natural atmospheric wet deposition, hydrogen peroxide (H_2O_2) can undergo in situ Fenton reactions upon introduction into wetland systems. The impact of the resulting generation of powerful oxidative free radicals on the “carbon sink” function of wetlands has been relatively understudied. In this research, indoor simulated experiments were conducted to explore the influence of inputting natural oxidative precipitation of H_2O_2 on soil organic carbon transformation and greenhouse gas emissions in wetlands. The study aimed to reveal the potential effects of in situ Fenton reactions triggered by H_2O_2 on the “carbon sink” function of wetlands. The results indicated that the external input of H_2O_2 significantly promoted the transformation and degradation of soil organic carbon in wetlands. The content of

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (42177396); 国家高层次青年人才计划项目

收稿日期: 2024-02-21; 网络出版日期: 2024-09-02

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: hexj@acca21.org.cn

particulate organic carbon (POC), easily oxidizable organic carbon (EOC), and soluble organic carbon (DOC) in the H_2O_2 -treated group decreased significantly ($P < 0.05$), particularly in wetland soils with higher carbon content. Meanwhile, continuous greenhouse gas monitoring over three months revealed that the natural H_2O_2 deposition treatment significantly enhanced the cumulative emissions of CH_4 and N_2O in the wetland system ($P < 0.05$), while the cumulative emission of CO_2 was slightly higher than that of the control group but not statistically significant ($P > 0.05$). This suggested that the input of natural oxidative precipitation of H_2O_2 not only plays a promoting role in the transformation of soil organic carbon in wetlands but also triggers the release of greenhouse gases, especially with a more significant increase in CH_4 and N_2O . This process accelerated the decomposition of organic carbon, ultimately producing low-molecular-weight compounds and gas products such as CO_2 and CH_4 . In summary, the input of H_2O_2 from natural atmospheric oxidative deposition catalyzed the decomposition of organic carbon in wetland soils, increasing the rate of carbon cycling in the soil and influencing the carbon dynamics of wetland ecosystems. Understanding this process can contribute to a more comprehensive understanding of the mechanisms of soil carbon cycling in wetlands, with significant scientific implications for the management and conservation of wetland ecosystems.

Key Words: atmospheric oxidative deposition; hydrogen peroxide; greenhouse gas emissions; wetland; organic carbon transformation

在当前的气候变化形势下,世界各国都在致力于减少温室气体的排放,努力到达“碳中和”的目标。湿地是全球温室气体重要的“源”和“汇”^[1-2],且由于其生态系统水文条件变化频繁以及生态功能的复杂性,对有机碳(SOC)的贮存、释放和转化具有独特的调节作用^[3]。据估计,湿地中 SOC 数量约占土壤总碳储存的 75.0%^[4],SOC 的转化对湿地系统参与全球碳循环的过程具有至关重要的影响^[5]。与此同时,土壤 SOC 含量的高低不但直接影响着土壤肥力、持水能力、养分循环及微生物群落发育,也是环境变化的敏感指示因子,指示湿地对气候变化的响应^[6]。因此,改善土壤中 SOC 环境条件具有提高土壤生产力和缓解全球气候变化的双重意义^[7]。但近年来受全球变化、陆源污染、滩涂围垦、沿海开发和临港工业等因素的影响,湿地功能急剧衰退,许多近海岸湿地呈现盐碱荒漠化和富营养化,导致 SOC 损失严重,湿地土壤的“碳汇”功能受到严峻的挑战^[8]。

当前,全球气候变化、大气氧化性污染有增加趋势^[9],近期有研究基于对大气氧化能力定量表征方法指出,氧化性污染已成为大气污染的重要方面^[10]。大气氧化性物质沉降来源多样、浓度不同、影响复杂且普遍存在,最具代表性的就是过氧化氢(H_2O_2)等活性氧物质。在清洁大气中,光化学反应生成 H_2O_2 前体物质过氧化氢自由基($\text{HO}_2 \cdot$)主要来源于 O_3 的光解;而在污染大气中, $\text{HO}_2 \cdot$ 可通过人为排放的甲醛、氮氧化物、碳氢化合物光分解及其臭氧的光解产生^[11-13],来源更为广泛。由此可知,工业排放、农业活动和机动车排放导致大气氧化性污染物排放增加,从而使大气光化学反应的前体物十分充足,只要条件适合,光化学污染就会发生,导致大气沉降中的 H_2O_2 增加^[14-15]。我们对广州地区连续一年的雨水监测显示,降雨中 H_2O_2 浓度为 0.13—121 $\mu\text{mol/L}$,大多可达到 50 $\mu\text{mol/L}$ 。 H_2O_2 作为氧化剂,可影响土壤中微生物的代谢活性和有机质的降解速率^[16]。此外, H_2O_2 的存在易发生原位芬顿反应产生强氧化性自由基 $\cdot\text{OH}$,对土壤有机碳的转化起到了一定的促进作用,增加温室气体排放^[17]。有研究表明 $\cdot\text{OH}$ 强烈影响了土壤有机碳的氧化,贡献了 15.1%—30.8%的 CO_2 产生^[18]。而湿地长期处于淹水状态,其所存在的多种还原性物质如亚铁离子(Fe^{2+})会与自然大气氧化性沉降 H_2O_2 发生类芬顿反应^[19-21],影响土壤有机碳的转化,增加温室气体的排放。因此,在空气污染日益严重的背景下,以及自然界中活性氧物质如 H_2O_2 普遍存在的情况下,开展自然大气氧化性沉降物质 H_2O_2 对湿地土壤有机碳转化及其温室气体排放的影响研究具有重要的理论和实际意义。

本研究采用湿地土壤试验培养方法,明确自然大气氧化性沉降物质 H_2O_2 对碳含量差异湿地土壤有机碳

转化和温室气体排放的影响,研究成果能为自然界中H₂O₂在土壤碳库中扮演着什么样的角色提供科学依据。

1 方法与材料

1.1 供试土壤

供试土壤采自广东省东莞市东宝公园内的红树林湿地(113°45'E,22°44'N,图 1)三种碳含量差异的表层土壤(0—20 cm,标记为 Soil 1,Soil 2 和 Soil 3),采样时间为 2022 年 4 月 1 日。在研究样点根据五点采样法采集表层的土壤样品,混合均匀后,带回室内风干,在风干过程中挑出肉眼可见的石砾、根系及动植物残体。风干后取部分样品磨细过 2 mm 筛,取一部分土壤测定理化性质,如下表 1 所示。剩下的保存备用用于土壤试验。



图 1 东莞市东宝公园内红树林湿地概况图

Fig.1 Overview map of mangrove wetlands in Dongbao Park, Dongguan City

1.2 试验设计

三种碳含量差异的湿地土壤试验设对照组(Control)和处理组(H₂O₂),对照组和处理组均是称取 100g 风干土壤,然后加入等量的去离子水保持土壤湿润状态下老化三个月,且每个处理 3 个重复。三种碳含量差异的湿地土壤湿润状态下老化三个月完成后,以 7d 为一个周期,实验组第 1 天加入 100 mL 50 μmol/L 的 H₂O₂,没过土面 1 cm,等待 3d 落干,落干后,每隔 1d 补充一次少量 H₂O₂(10 mL),持续 4d。对照组的处理浇灌相同体积的去离子水。同时,每周在周五上午 9:00—10:00 盖上塑料瓶子(直径:79 mm,高:86 mm),使用注射器抽取瓶中的土壤上层的气体,用于测定温室气体 CO₂、CH₄、N₂O。实验从 2022 年 7 月至 10 月于广东省东莞市岭南生态文旅股份有限公司生态科学研究院大棚进行,共持续三个月。试验结束后,一部分土壤放入 4℃ 冰箱保存,一部分土壤风干保存,分别用于后续指标测定。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

样品 Sample	酸碱度 pH	电导率 EC/ (μs/cm)	总碳 TC/ (g/kg)	总氮 TN/ (g/kg)	土壤有机碳 SOC/ (g/kg)	阳离子交换量 Cation exchange capacity/(cmol +/k)
Soil 1	7.40±0.05b	1486±5.24b	8.15±0.08c	1.35±0.05c	4.66±0.15c	5.84±0.13c
Soil 2	7.57±0.03a	1688±12.99a	19.4±0.08b	1.99±0.05b	12.5±0.14b	8.82±0.08b
Soil 3	7.52±0.02a	1559±39.79b	34.2±0.28a	2.17±0.02a	19.6±0.23a	11.5±0.08a

同列中不同小写字母表示三种土壤间差异显著(P<0.05)

1.3 土壤碳组分测定

土壤有机碳(SOC)采用重铬酸钾-硫酸油浴加热法,颗粒有机碳(POC)和矿物结合态有机碳(MOC)采用六偏磷酸钠溶液震荡分离法,易氧化性有机碳(EOC)采用 333 mmol/L 高锰酸钾溶液氧化法和可溶性有机碳(DOC)采用水浸提法来测定。

1.4 温室气体排放监测

温室气体采用气象色谱仪测定。每周采样 1 次,时间为周五上午 9:00—10:00,持续时间为 3 个月。上午 9:00 盖上试验瓶盖,30 min 后使用带有三通阀的注射器抽取瓶中气体,记为 T₀,加水液封,30 min 后再次使用注射器再次抽取瓶中气体,记为 T₁。每次取气时用注射器反复抽放 2—3 次,使容器内的空气均匀分散。在气体采集的同时,记录容器内温度。注射器立刻带回实验室,使用气象色谱仪(Agilent 7890, Santa Clara, CA, USA)测定气样中的 CO₂、CH₄、N₂O 浓度。色谱测定条件为:FID 检测器温度 250℃,柱箱温度 60℃,载气 N₂,空气和氢气流量分别为 500 mL/min 和 48 mL/min。

气体排放通量计算如下:

$$F = \rho \times H \times 60 \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{dc}{dt}$$

式中, F 为气体排放通量 ($\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$); ρ 为标准状态下气体密度 (kg/m^3); H 为采样箱的高度 (m); T 为采样箱内的温度 ($^{\circ}\text{C}$); dc/dt 为采样箱内气体随时间的变化率。

气体累计排放量计算如下:

$$Q = \sum [(F_{i+1} + F_i)/2] \times (D_{i+1} - D_i) \times 24$$

式中, Q 为气体累计排放量 (mg/m^2); F_{i+1} 、 F_i 分别为第 $i+1$ 次和 i 次采样时气体平均排放通量 ($\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$); D_{i+1} 和 D_i 分别为第 $i+1$ 次和 i 次的采样时间 (d)。

1.5 数据处理与分析方法

试验结果用 Excel 软件 (2021 版) 进行处理, 利用 SPSS 26 中的单因素方差分析 (One-way ANOVA) 对每个测定项目统计结果进行显著性方差分析。试验设对照组 (Control) 和处理组 (H_2O_2) 的差异分析采用独立样本 t 检验。

2 结果与分析

2.1 自然过氧化氢沉降对碳差异湿地土壤系统中有机碳组分的影响

2.1.1 对湿地土壤系统中可溶性有机碳含量的影响

由图 2 可知, 在不同碳含量的土壤中, 湿地土壤系统中可溶性有机碳 (DOC) 含量随着土壤碳含量的增加而显著增加 ($P < 0.05$)。在自然 H_2O_2 沉降处理下 (H_2O_2), Soil 2 的 DOC 相对于对照组 (Control) 显著降低 ($P < 0.05$)。由此可知, 自然 H_2O_2 的输入均降低了湿地土壤的 DOC (Control) 含量。

2.1.2 对湿地土壤系统中易氧化性有机碳含量的影响

如图 3 所示, 易氧化性有机碳 (EOC) 在不同碳含量的湿地土壤系统中随着土壤中的碳含量的增加而显著增加 ($P < 0.05$)。Soil 2 与 Soil 3 在自然过氧化氢沉降处理 (H_2O_2) 下, 与对照组 (Control) 对比, 土壤中的 EOC 含量显著减少 ($P < 0.05$)。因此, 自然 H_2O_2 的输入均极显著降低了湿地土壤的 EOC 含量。

2.1.3 对湿地土壤系统中颗粒性有机碳含量的影响

自然过氧化氢沉降条件下湿地土壤系统中颗粒性有机碳含量的变化 (图 4), 土壤中的颗粒有机碳 (POC) 含量与土壤中碳的施入量呈正相关 ($P < 0.05$)。在自然过氧化氢沉降处理组 (H_2O_2) 中, 各组间的 POC 含量相对于对照组 (Control) 均显著减低 ($P < 0.05$)。

2.1.4 对湿地土壤系统中矿物结合态有机碳含量的影响

在不同处理下对不同碳含量湿地土壤中的矿物结合态有机碳 (MOC) 含量的变化见图 5。各组土壤中碳含量的增加显著增加了 MOC 的含量 ($P < 0.05$)。除在 Soil 2 中, 自然过氧化氢沉降处理组 (H_2O_2) 中的 MOC 含量相比对照组 (Control) 有所减少, 在其他土壤中 H_2O_2 的施入都相对于对照组 (Control) MOC 的含量有所增加。

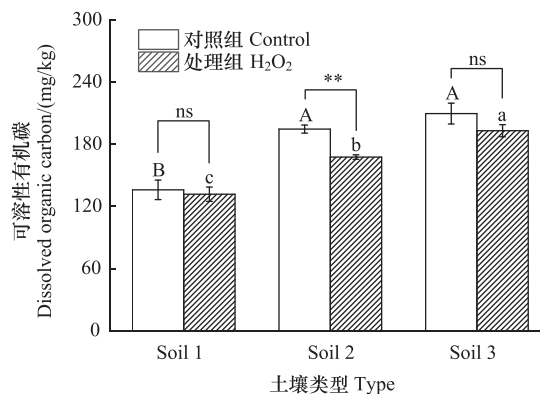


图 2 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中 DOC 含量的影响

Fig.2 Effect of natural H_2O_2 deposition on DOC content in wetland soil systems

不同大写字母表示 Control 组不同处理在 $P < 0.05$ 的水平上差异显著, 不同小写字母表示 H_2O_2 组不同处理在 $P < 0.05$ 的水平上差异显著; ns 表示 Control 和 H_2O_2 组之间差异不显著 ($P > 0.05$), * 表示差异显著 ($P < 0.05$), ** 表示差异极显著 ($P < 0.01$), Soil 1: 碳含量为 8.15 g/kg; Soil 2: 碳含量为 19.4 g/kg; Soil 3: 碳含量为 34.2 g/kg

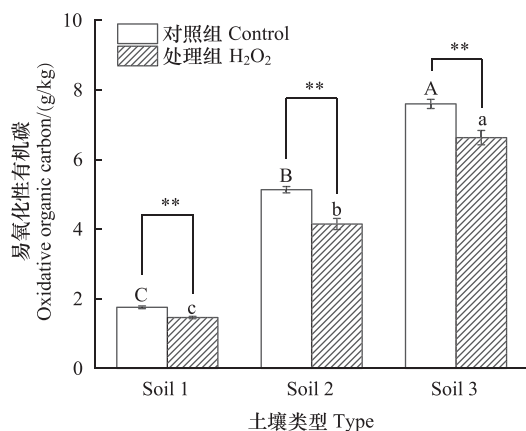


图3 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中 EOC 含量的影响

Fig.3 Effect of natural H₂O₂ deposition on EOC content in wetland soil systems

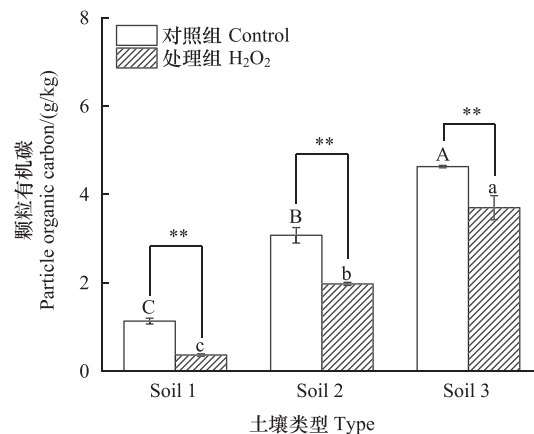


图4 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中 POC 含量的影响

Fig.4 Effect of natural H₂O₂ deposition on POC content in wetland soil systems

2.2 自然过氧化氢沉降对碳差异湿地土壤系统中温室气体排放的影响

2.2.1 对温室气体中 CO₂排放的影响

自然H₂O₂沉降过程中对不同碳含量土壤的CO₂排放通量的影响如图6所示。在试验周期中,Soil 1处理土壤CO₂排放通量随时间变化较小,Soil 2与Soil 3的CO₂排放通量具有随着时间增加逐渐降低的趋势,在实验早期高于Soil 1,在21d后,逐渐低于Soil 1。在添加H₂O₂处理组中CO₂排放通均高于Control组。因此,自然沉降过氧化氢处理提高了CO₂排放通量。通过研究试验周期中CO₂累积排放总量(图7)中发现,在碳含量高的Soil 2,Soil 3处理组的排放总量显著低于Soil 1组($P<0.05$)。所有自然过氧化氢沉降处理组(H₂O₂)CO₂累积排放总量均高于对照组(Control),但差异不显著($P>0.05$)。

2.2.2 对温室气体中 CH₄排放的影响

经过77d的土壤实验与监测,在实验第一周时,Soil 2与Soil 3处理组对CH₄呈现吸收的状态,且与Soil 1相比差异显著($P<0.05$);到了实验中后期各处理之间的CH₄排放通量并没有呈现明显的规律变化。自然沉降过氧化氢处理对CH₄排放通量影响无显著规律(图8)。除Soil 2外,与对照组(Control)相比,自然过氧化氢沉降处理组(H₂O₂)显著增加了土壤CH₄的累积排放总量($P<0.05$)(图9)。

2.2.3 对温室气体中N₂O排放的影响

在实验期间各处理之间的N₂O排放通量随时间并没有呈现明显的规律变化(图10),Soil 2与Soil 3的排放通量的波动范围均小于Soil 1。N₂O累积排放总量的影响如图11所示,土壤中碳含量的增加显著降低了N₂O累积排放总量,与对照组(Control)相比,自然过氧化氢沉降处理组(H₂O₂)极显著增加了N₂O累积排放总量。

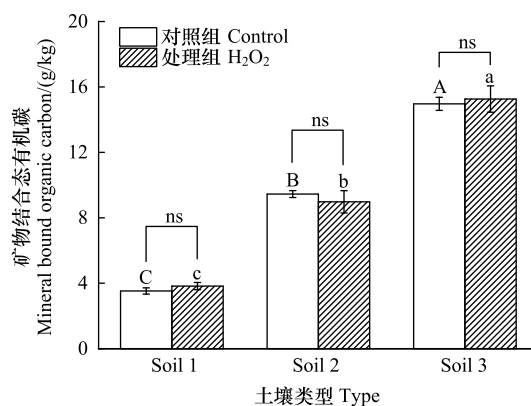
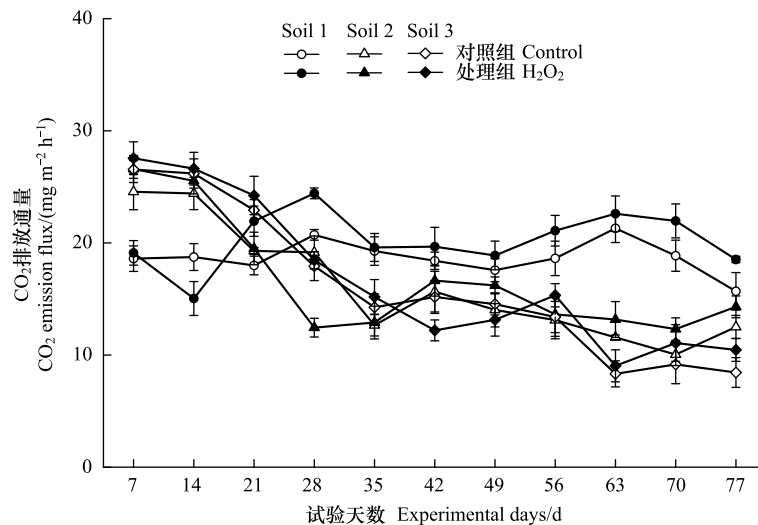


图5 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中 MOC 含量的影响

Fig.5 Effect of natural H₂O₂ deposition on MOC content in wetland soil systems

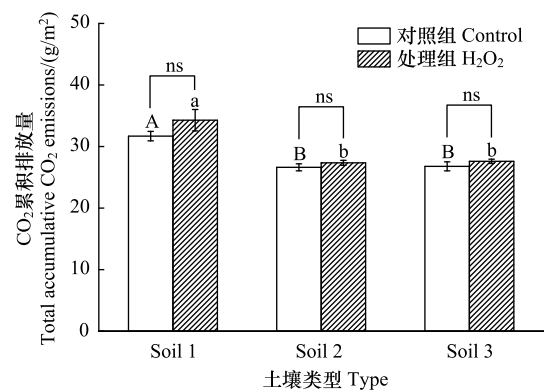
图6 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中CO₂排放通量的影响Fig.6 Effect of natural H₂O₂ deposition on CO₂ emission flux in wetland soil systems

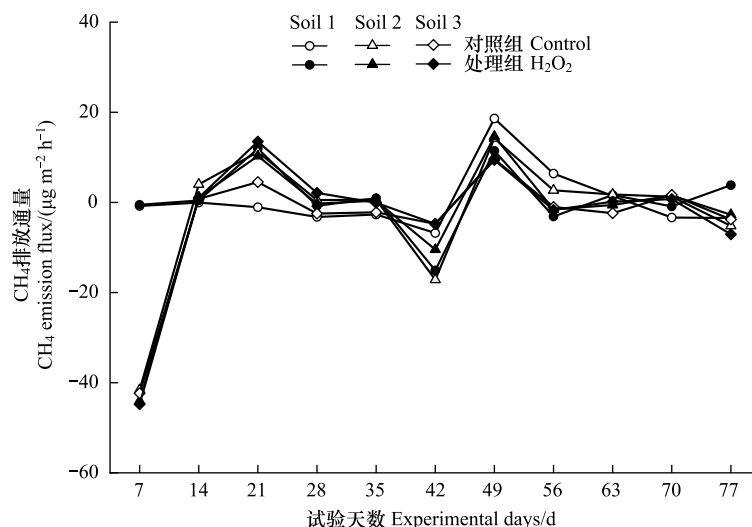
Soil 1-Control:代表碳含量为8.15 g/kg的对照处理,Soil 1-H₂O₂:代表碳含量为8.15 g/kg的H₂O₂处理;Soil 2-Control:代表碳含量为19.4 g/kg的对照处理,Soil 2-H₂O₂:代表碳含量为19.4 g/kg的H₂O₂处理;Soil 3-Control:代表碳含量为34.2 g/kg的对照处理,Soil 3-H₂O₂:代表碳含量为34.2 g/kg的H₂O₂处理

3 讨论

近期,有研究揭示了在实现碳中和进程中,人为源排放的大幅度降低使得全球平均·OH浓度在2015至2100年间呈显著增加趋势^[22]。随着全球气候变化,自然界中氧化性物质普遍存在,它们无法避免地进入到土壤体系中,参与土壤元素的化学氧化还原反应。自然界普遍存在微摩尔浓度级H₂O₂进入富含大量还原性物质的红树林湿地系统后会诱发原位高级Fenton反应,其产生ROS会对土壤碳转化发挥重要作用。此外,一项研究发现,羟基自由基·OH强烈影响了土壤有机碳的氧化,贡献了15.1—30.8%的CO₂产生^[18]。本研究结果表明,与Control组对比,H₂O₂的输入显著降低了土壤的SOC、POC、EOC、DOC和MBC含量,这一结果可证实自然界微摩尔浓度级H₂O₂输入促进红树林湿地土壤有机碳的氧化。同时,管芳玲等研究证实土壤有机碳通过类芬顿反应进行非生物降解,驱动了土壤碳短期内的流失^[23]。微生物和铁矿物协同作用促进·OH形成,且·OH在有机碳分解中发挥着重要作用^[24]。由此可知,·OH对土壤有机碳的氧化转化有强烈的诱导作用,·OH驱动的有机碳氧化可通过羟基化或芳环裂解改变其分子结构和化学组成,最终生成低分子量化合物和CO₂^[25]。

近年来,有研究证实典型湿地系统如表层水稻土的淹水-排水循环引发的ROS产生会导致CO₂和N₂O等温室气体排放^[18, 26, 27]。H₂O₂输入土壤系统后产生的·OH可对温室效应、臭氧空洞等环境问题造成影响^[28—29];·OH能将热带潮湿森林土壤和北极土壤水体中的有机碳矿化成小分子化合物营养盐以及释放

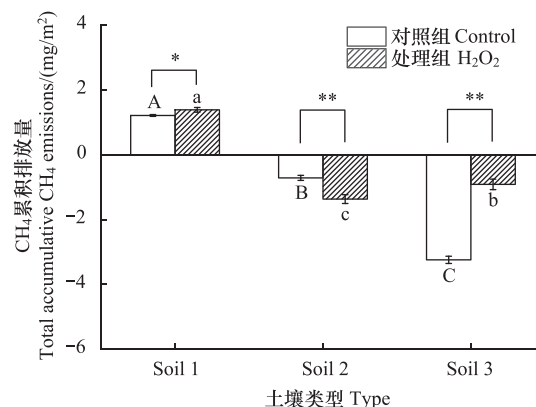
图7 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中CO₂累计排放总量的影响Fig.7 Effect of natural H₂O₂ deposition on the total accumulative CO₂ emissions in wetland soil systems

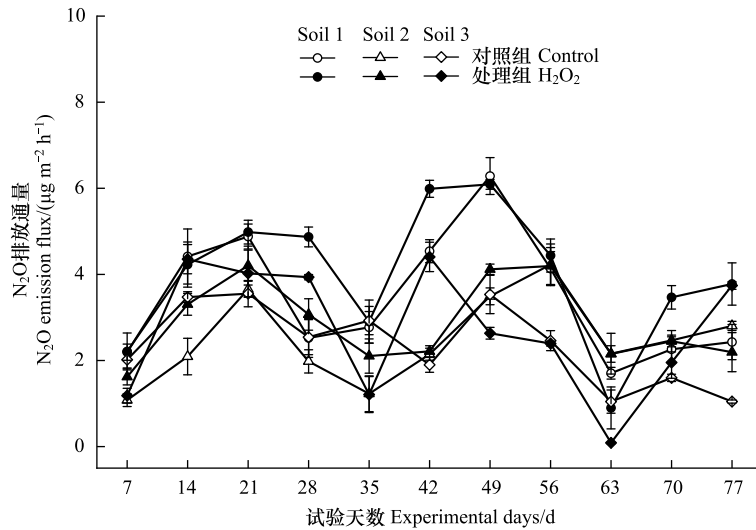
图8 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中CH₄排放通量的影响Fig.8 Effect of natural H₂O₂ deposition on CH₄ emission flux in wetland soil systems

CO₂^[28];同时·OH会不可逆地氧化土壤有机质,形成CO₂、低分子量有机酸和生物可利用的产物^[30]。因此,大气氧化性沉降H₂O₂的输入湿地系统后,驱动产生的·OH可将CH₄氧化生成CO₂和H₂O,增加了土壤CO₂累积排放总量的增加^[31]。本研究结果表明,H₂O₂的输入总体而言增加了土壤CO₂和CH₄的累积排放总量。Fenton反应是一种由H₂O₂与湿地系统中常含有还原性物质如亚铁离子(Fe(II))催化反应,驱动产生原位且高活性的·OH,这些·OH会将土壤有机质氧化为CO₂,在某些特定条件下(尤其红树林湿地系统),它可能成为湿地土壤中有机质分解的主要化学过程。尤其是地处热带和亚热带的红树林湿地土壤以及华南区域富含铁的红壤,这些典型区域土壤所处环境如光热强烈、氧化还原变化快、铁含量高、有机碳输入量大^[32],其芬顿反应强度比其他土壤更强,导致·OH水平最高,从而驱动了土壤有机碳氧化与温室气体排放。因此,大气氧化性沉降H₂O₂的输入红树林湿地系统后,驱动产生的·OH可将加速湿地土壤有机碳氧化,亦可将CH₄氧化生成CO₂,增加了湿地土壤温室气体排放。本研究中自然大气氧化性物质H₂O₂的输入诱发了红树林湿地土壤体系中的原位Fenton反应,生成了大量强氧化性的ROS,这些ROS反应活性高、氧化性强^[33-35],可通过直接化学氧化裂解或生物氧化胁迫促进了土壤有机碳的矿化过程,加速有机碳的损失(详见图12),尤其在淹排水过程、还原性物质异常活跃的红树林湿地系统。

4 结论

(1)湿地土壤系统中,外源H₂O₂的输入显著降低了湿地土壤中颗粒有机碳(POC)、易氧化性有机碳(EOC)、可溶性有机碳(DOC)含量,且差异达显著($P < 0.05$);进一步分析发现,外源H₂O₂处理组中湿地土壤

图9 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中CH₄累积排放总量的影响Fig.9 Effect of natural H₂O₂ deposition on the total accumulative CH₄ emissions in wetland soil systems

图 10 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中N₂O排放通量的影响Fig.10 Effect of natural H₂O₂ deposition on N₂O emission flux in wetland soil systems

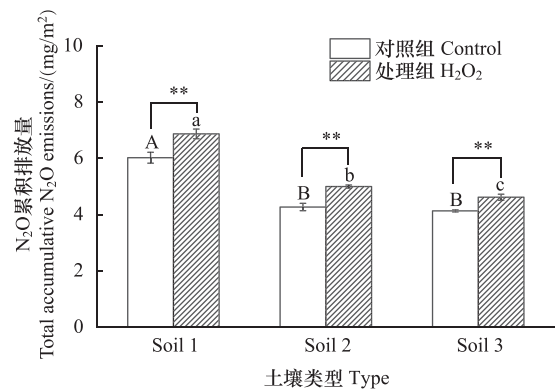
中 CO₂、CH₄和N₂O的累积排放总量高于控制组。

(2) 自然大气氧化沉降H₂O₂的输入会促进土壤中有有机碳的分解,这可能是因为湿地系统中土壤的Fe(II)与H₂O₂的发生原位 Fenton 反应,产生具有强氧化性的物质羟基自由基(·OH)。·OH对土壤有机碳的氧化转化有强烈的诱导作用,通过羟基化或芳环裂解改变其分子结构和化学组成,最终生成低分子量化合物和CO₂。

5 本文不足与展望

本研究结果基于室内模拟实验,无法完全模拟真实红树林湿地环境中的复杂情况,具有一定的局限性。未来的研究应考虑建立野外长期定位观测实验,以探究降雨期和未降雨期中红树林湿地系统中土壤碳组分变化

及其碳转化的相关微生物响应差异。本论文研究未原位监测大气氧化性物质H₂O₂输入红树林湿地系统后诱发的原位类 Fenton 反应所产生的活性氧物质,下一步应致力于原位、实时、量化地表征自然大气氧化沉降H₂O₂输入后,红树林湿地系统多界面(上覆水层、土水界面、根际圈层)ROS生成与通量。此外,典型的人工湿地如在长期淹水的稻田系统中,自然大气氧化沉降H₂O₂输入引发的氧浓度波动驱动 ROS 产生并极有可能促进了CH₄的排放。由于 ROS 具有较高的反应活性,在有机碳转化方面发挥着重要作用,湿地作为自然界中重要的碳汇,而自然大气氧化沉降H₂O₂驱动产生的 ROS 对有机碳的转化贡献尚不清楚,因此建立大气氧化性物质H₂O₂驱动天然湿地(如红树林)或人工湿地(稻田等)多界面 ROS 形成过程与碳转化的相互作用关系,尤其需要关注碳转化相关微生物群落的结构、丰度和活性与 ROS 之间的关联。

图 11 自然过氧化氢沉降对湿地土壤系统中N₂O累计排放总量的影响Fig.11 Effect of natural H₂O₂ deposition on the total accumulative N₂O emissions in wetland soil systems

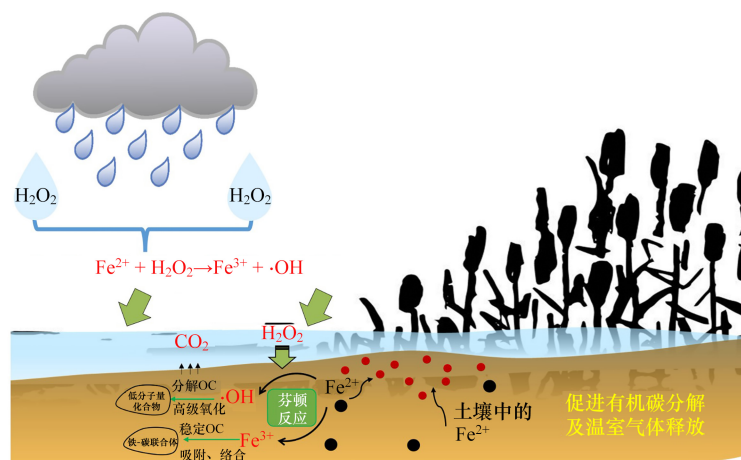


图 12 自然大气氧化性沉降 H_2O_2 对红树林湿地土壤有机碳转化机理

Fig.12 The mechanism of atmospheric oxidative deposition of H_2O_2 on organic carbon transformation in mangrove wetland soils

参考文献 (References):

- [1] 刘春英, 周文斌. 我国湿地碳循环的研究进展. 土壤通报, 2012, 43(05): 1264-1270.
- [2] 王法明, 唐剑武, 叶思源, 刘纪化. 中国滨海湿地的蓝色碳汇功能及碳中和对策. 中国科学院院刊, 2021, 36(03): 241-251.
- [3] Li Q F, Xi M, Wang Q G, Kong F L, Li Y. Characterization of soil salinization in typical estuarine area of the Jiaozhou Bay, China. Physics and Chemistry of the Earth, 2018, 103: 51-61.
- [4] Lavery P S, Mateo M Á, Serrano O, Rozaimi M. Variability in the carbon storage of seagrass habitats and its implications for global estimates of blue carbon ecosystem service. PloS one, 2013, 8(9): e73748.
- [5] 刘姝红. 矿物离子改性生物炭对滨海湿地土壤有机碳矿化的影响. 青岛大学, 2020.
- [6] Pellegrini S, Agnelli A, Andrenelli M, Barbetti R, Papa G L, Priori S, Costantini E. Using present and past climosequences to estimate soil organic carbon and related physical quality indicators under future climatic conditions. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2018, 266: 17-30.
- [7] Hussain M, Farooq M, Nawaz A, Al-Sadi A M, Solaiman Z M, Alghamdi S S, Ammara U, Ok Y S, Siddique K H. Biochar for crop production: potential benefits and risks. Journal of Soils and Sediments, 2017, 17: 685-716.
- [8] 张韵, 蒲新明, 黄丽丽, 潘进芬. 我国滨海湿地现状及修复进展. 2013 中国环境科学学会学术年会论文集(第六卷), 2013.
- [9] 于瑞新, 刘旻霞, 李亮, 宋佳颖, 孙瑞弟, 张国娟, 徐璐, 穆若兰. 长三角地区近 15 年大气臭氧柱浓度时空变化及影响因素. 环境科学学报, 2021, 41(03): 770-784.
- [10] Liu Z R, Wang Y S, Hu B, Lu K D, Tang G Q, Ji D S, Yang X P, Gao W K, Xie Y Z, Liu J Y, Yao D, Yang Y, Zhang Y H. Elucidating the quantitative characterization of atmospheric oxidation capacity in Beijing, China. Science of the Total Environment, 2021, 771: 145306.
- [11] 傅昂毅. 城市大气过氧化物浓度及其影响因素研究. 浙江大学, 2014.
- [12] Wang J L, Song M R, Chen B Y, Wang L, Zhu R S. Effects of pH and H_2O_2 on ammonia, nitrite, and nitrate transformations during UV254nm irradiation; Implications to nitrogen removal and analysis. Chemosphere, 2017, 184: 1003-1011.
- [13] Buysse C E, Kaulfus A, Nair U, Jaffe D A. Relationships between particulate matter, ozone, and nitrogen oxides during urban smoke events in the western US. Environmental Science & Technology, 2019, 53(21): 12519-12528.
- [14] Guo J, Tilgner A, Yeung C, Wang Z, Louie P K, Luk C W, Xu Z, Yuan C, Gao Y, Poon S, Herrmann H, Lee S, Lam K, Wang T. Atmospheric peroxides in a polluted subtropical environment: Seasonal variation, sources and sinks, and importance of heterogeneous processes. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1443-1450.
- [15] Jones M R, Lee K. Precipitation of hydrogen peroxide during winter storms and summer typhoons. Science of the Total Environment, 2020, 733: 139377.
- [16] Molamahmood H V, Qin J, Zhu Y, Deng M, Long M. The role of soil organic matters and minerals on hydrogen peroxide decomposition in the soil. Chemosphere, 2020, 249: 126146.
- [17] Du H Y, Chen C M, Yu G H, Polizzotto M, Sun F S, Kuzyakov Y. An iron-dependent burst of hydroxyl radicals stimulates straw decomposition

- and CO₂ emission from soil hotspots; Consequences of Fenton or Fenton-like reactions. *Geoderma*, 2020, 375: 114512.
- [18] Chen N, Fu Q L, Wu T L, Cui P X, Fang G D, Liu C, Chen C M, Liu G X, Wang W C, Wang D X, Wang P, Zhou D M. Active iron phases regulate the abiotic transformation of organic carbon during redox fluctuation cycles of paddy soil. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (20): 14281-14293.
- [19] Sun Y Y, Kinsela A S, Cen X T, Sun S Q, Collins R N, Cliff D I, Wu Y X, Waite T D. Impact of reactive iron in coal mine dust on oxidant generation and epithelial lung cell viability. *Science of the Total Environment*, 2022, 810: 152277.
- [20] Zhang C W, Kong C P, Tratnyek P G, Qin C Y. Generation of reactive oxygen species and degradation of pollutants in the Fe²⁺/O₂/tripolyphosphate system; Regulated by the concentration ratio of Fe²⁺ and tripolyphosphate. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4367-4376.
- [21] Ling X, Cai A H, Chen M J, Sun H L, Xu S L, Huang Z Y, Li X Y, Deng J. A comparison of oxidation and re-flocculation behaviors of Fe²⁺/PAA and Fe²⁺/H₂O₂ treatments for enhancing sludge dewatering; A mechanism study. *Science of the Total Environment*, 2022, 847: 157690.
- [22] Liu M, Song Y, Matsui H, Shang F, Kang L, Cai X H, Zhang H S, Zhu T. Enhanced atmospheric oxidation toward carbon neutrality reduces methane's climate forcing. *Nature Communications*, 2024, 15: 3148.
- [23] 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. 江西农业大学, 2021.
- [24] Wan D, Liu F F, Chen J B, Kappler A, Kuzyakov Y, Liu C Q, Yu G H. Microbial community mediates hydroxyl radical production in soil slurries by iron redox transformation. *Water Research*, 2022, 220: 118689.
- [25] Zhao Q, Dunham-Cheatham S, Adhikari D, Chen C, Patel A, Poulson S, Obrist D, Verburg P, Wang X L, Roden E, Thompson A, Yang Y. Oxidation of soil organic carbon during an anoxic-oxic transition. *Geoderma*, 2020, 377: 114584.
- [26] Chen X Y, Yang J, Zeng R J, Qin S, Liu X, Zhang Y Z, Zhou S G, Chen M. Reactive Oxygen Species Promote Nitrous Oxide (N₂O) Emissions from Soil/Sediment during the Anoxic-Oxic Transition. *Environmental Science & Technology*, 2022, 57(1): 801-809.
- [27] Kleber M, Bourg I C, Coward E K, Hansel C M, Myneni S C, Nunan N. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2021, 2(6): 402-421.
- [28] Zhang N, Bu X C, Li Y M, Zhang Y T, Yuan S H, Zhang W, Tong M, Lin L. Water table fluctuations regulate hydrogen peroxide production and distribution in unconfined aquifers. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 4942-4951.
- [29] 汪勇, 吕茹洁, 黎星, 胡水秀, 商庆银. 生物炭与氮肥施用对双季稻田温室气体排放的影响. *中国稻米*, 2021, 27(1): 20-26.
- [30] 杨柳. 长期施肥土壤中类芬顿反应固碳机制初探[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.
- [31] 杨世梅, 何腾兵, 杨丽, 赵秋梅, 张涛. 秸秆与生物炭覆盖对土壤养分及温室气体排放的影响. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2022, 48(1): 75-81.
- [32] 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. *Earth Science Reviews*, 2021, 214: 103525.
- [33] Wang K X, Li H B, Yu W, Ma T. Insights into structural and functional regulation of chalcopyrite and enhanced mechanism of reactive oxygen species (ROS) generation in advanced oxidation process (AOP): A review. *Science of the Total Environment*, 2024: 170530.
- [34] Yue J Y, Hu X J, Xie H J, Hu Z, Wu H M, Zhang J, Sun B, Wang L S. Investigation on the role of $\cdot\text{OH}$ for BPA removal in coastal sediments: The important mediation of low reactivity Fe(II). *Chemosphere*, 2024: 141575.
- [35] Qiu X R, Wang X X, Pan J R, Ding L, Liang X J, Guo X T. Significant contribution of different sources of particulate organic matter to the photoaging of microplastics. *Water Research*, 2024, 251: 121173.