第 62 卷　第 5 期
2026 年 9 月

南京大学学报(自然科学)
JOURNAL OF NANJING UNIVERSITY
(NATURAL SCIENCE)

Vol. 62, No. 5
Sept., 2026

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2026.05.002

大气CO_2浓度升高与Cu/Cd污染对植物源有机质在土壤中归趋及转化的复合效应

黄子芸,李梦婷,姜　凡,郭红岩,张文辉*,季　荣

(水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室,南京大学环境学院,南京,210023)

摘　要:大气CO_2浓度升高(elevated CO_2 levels,eCO_2)与重金属污染是当前两大环境问题,对土壤碳循环有重要影响,然而,二者对土壤中植物源有机质归趋与转化的复合效应尚不清楚.以^{14}C标记的小麦根部有机质为植物源有机质代表,研究eCO_2与Cu/Cd污染背景下植物源有机质在土壤中的归趋与转化.结果表明,eCO_2显著提高了Cu的DTPA提取态浓度,而对Cd影响有限,提示eCO_2可能增强部分重金属的生物有效性和潜在风险.Cu/Cd处理在孵育初期抑制了植物源有机质的矿化,但抑制作用在中后期得到缓解.eCO_2显著加速了土壤中类富里酸或酪氨酸等易降解组分的降解转化,影响土壤碳库自身的稳定性.同时,eCO_2提高了植物源有机质转化产物中胡敏素的占比,可能加速了植物源有机质的腐殖化进程,而Cu阻碍土壤植物源有机质形成稳定胡敏素,可能抑制了腐殖化进程.研究结果深化了对eCO_2与Cu/Cd污染复合下土壤碳转化规律的认识,同时为大气CO_2浓度升高背景下重金属污染土壤的生态风险评估与碳排放调控策略制定提供了科学依据.

关键词:eCO_2,镉,铜,^{14}C同位素示踪,土壤碳循环,植物源有机质

中图分类号:X53　　**文献标志码:**A

Combined effects of elevated CO_2 and Cu/Cd contamination on the fate and transformation of plant-derived organic matter in soil

Huang Ziyun, Li Mengting, Jiang Fan, Guo Hongyan, Zhang Wenhui*, Ji Rong

(State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, School of Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: Elevated CO_2 levels (eCO_2) and heavy metal contamination are two environmental factors that significantly affect soil carbon cycle.However, their combined effects on the fate and transformation of plant-derived organic matter in soil remain unclear. Using ^{14}C-labelled wheat roots as a model for plant-derived organic matter, we investigated the fate and transformation of plant-derived organic matter in Cu/Cd contaminated soils under eCO_2 conditions. In the 180-day study, eCO_2 significantly increased the concentration of DTPA-Cu, while having a limited effect on Cd, suggesting that eCO_2 may enhance the bioavailability and potential risk of certain heavy metals. Compared with the control group, Cu/Cd treatments inhibited the mineralization of plant-derived organic matter during early incubation; however, owing to the intrinsic resilience of the soil, this inhibitory subsidedby the middle and late stages. Furthermore, eCO_2 significantly accelerated the degradation and transformation of labile soil components, such as fulvic acid-like substances and tyrosine, thereby affecting the stability of the soil carbon pool. Concurrently, eCO_2 increased the proportion of humin in the transformation products, which may accelerated the humification of plant-derived organic matter. In contrast, Cu hindered the formation of stable humin from

基金项目:江苏省科技创新专项前沿基础项目(BK20220036)

收稿日期:2026－05－17

* 通信联系人,E-mail:wenhuizhang@nju.edu.cn

plant-derived organic matter, potentially suppressing the humification process. These findings provide new insights into soil carbon transformation dynamics under the combined stress of eCO_2 and Cd/Cu contamination, providing a scientific basis for the ecological risk assessment of heavy metal-contaminated soils and for the development of carbon management strategies under eCO_2 condition.

Keywords: eCO_2, cadmium, copper, ^{14}C isotope tracing, soil carbon cycle, plant-derived organic carbon

大气CO_2浓度持续升高(elevated CO_2 levels, eCO_2)是21世纪最突出的全球性环境问题之一. 目前，全球大气CO_2浓度已从工业革命前的280 ppm攀升至420 ppm以上，预计本世纪中叶将达到550～600 ppm[1]. 同时，土壤重金属污染也是当前不容忽视的环境问题. 我国耕地土壤重金属点位超标率达19.4%，其中以Cu和Cd污染为主[2]. 重金属由于其无法被生物降解，一旦进入土壤就将持续积累，对生态系统产生长期影响[3]. 在农田生态系统中，大气CO_2浓度升高与土壤重金属污染同时存在并相互作用. eCO_2可通过改变土壤pH、溶解性有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)含量等理化性质，影响重金属的形态与生物有效性[4]，重金属可通过干扰有机质降解与腐殖化过程来影响土壤碳循环[5]，对大气CO_2浓度产生反馈，两者之间的相互作用使复合条件下的土壤碳转化过程更加复杂.

土壤是陆地生态系统中最大的有机碳库，有机碳储存量约为2000亿吨[6]，大于全球植被和大气碳库的总和[7]，植物源有机质是土壤碳库的重要组成与关键来源[8]. 作物根系残体、秸秆等植物残体进入土壤后，大量的非结构性含碳物质(蔗糖、果糖、淀粉等)以DOC的形式溶出[9]，被微生物利用或通过与土壤矿物迅速结合而稳定[10]，而纤维素、木质素等其他难分解的含碳物质在微生物的作用下逐步降解，最终形成腐殖物质在土壤中长期保留[11]. 因此，植物源有机质的矿化速率与腐殖化效率直接影响土壤碳库的更新与稳定. 而大气CO_2浓度变化对土壤碳库有着重要影响[12]，特别是在农田生态系统中，小麦等粮食作物收获后大量根残体留存在土壤中，其有机碳的归趋对农田土壤碳汇功能具有重要作用.

然而，现有研究多聚焦于eCO_2或重金属的单因素效应，对二者同时存在下植物源有机质在土壤中的矿化、腐殖化分配规律尚不明确，土壤碳库变化的方向和规模仍然存在很大不确定性[13]. eCO_2能否通过改变Cu/Cd的生物有效性调控植物源碳的矿化、腐殖化过程进而影响土壤碳库，以及Cd与Cu在此过程中的差异效应是仍需回答的核心科学问题. 而植物源碳进入土壤后与土壤原生碳无法进行区分，常规方法难以定量追踪其转化归趋. 基于以上研究背景，本研究以^{14}C标记的小麦根部有机质为植物源有机质代表，利用开顶式气候室(Open-Top Chamber, OTC)模拟CO_2浓度升高(600 ppm)环境，定量研究eCO_2条件下Cu (600 mg•kg^{-1})/Cd(4 mg•kg^{-1})污染对植物源有机质矿化、腐殖质组分及分子量分布的影响，以揭示复合条件下植物源有机质的转化规律，为全球大气CO_2浓度升高背景下重金属污染农田的碳循环调控提供理论依据.

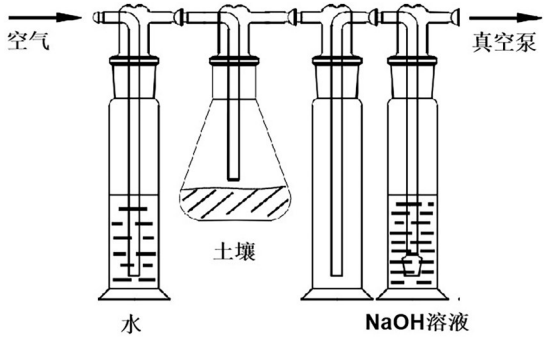
1　材料与方法

1.1　实验材料　实验土壤采自江苏省常熟市稻麦轮作农田，该土壤含砂量为15.4%，粉砂含量为39.7%，黏土含量为44.9%，总有机碳含量为21.1 mg•g^{-1}，总有机氮含量为1.2 mg•g^{-1}，DOC含量为241 mg•kg^{-1}，pH=7.38. 土壤样品风干后过2 mm筛备用.

^{14}C标记的小麦根部有机质采用$^{14}CO_2$脉冲标记法制备. 制备过程简要如下：将分蘖期后的小麦(品种：扬辐麦11号小麦)置于透光密闭容器中，加入$Ba^{14}CO_3$ (3.7×10^7 Bq)并注入足量磷酸(0.5 mol•L^{-1})以释放$^{14}CO_2$，光照培养1 d后用NaOH (5 mol•L^{-1})吸收未反应的$^{14}CO_2$. 每隔一周标记一次，共标记三次. 收获后分离根部，冷冻干燥并将其球磨粉碎获得^{14}C标记的小麦根部有机质. 经湿法氧化法[14]测定，其放射性活度为1045±28 Bq•mg^{-1}.

1.2 实验设计 实验在OTC平台中进行,CO_2浓度设置两种,分别是正常CO_2浓度(~400 ppm)和eCO_2(600 ppm)浓度.重金属浓度设置参考相关文献[15-16],以及我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018)和《全国土壤污染状况调查公报》中的重度污染情景[2,17].每种CO_2浓度下设置三种重金属处理,分别是土壤中不添加重金属(CK)、添加4 mg•kg^{-1}的Cd(以$CdCl_2$溶液形式)以及600 mg•kg^{-1}的Cu(以$CuSO_4$溶液形式),共六个处理组(CK,Cu,Cd,eCK,eCu和eCd,前缀e代表CO_2浓度升高至600 ppm),每组三个平行.所有添加重金属的土壤均在室温下老化两个月后再用于后续孵育实验.

将50 mg (5.22×10^5 Bq) ^{14}C标记的小麦根部有机质加入含有40 g(干重)土壤的锥形瓶(250 mL)中,待土壤含水率调节至30%后,参照此前的研究设计[18],搭建如图1所示的避光负压连续通气系统.空气流速为20±5 mL•min^{-1},采用3 mol•L^{-1} NaOH溶液用于捕获体系中释放的CO_2.培养实验于2025年3—9月进行,共维持180 d,在14,30,62,120和180 d时,从每个处理组中取土壤样品约4.0 g(干重)用于测定^{14}C标记小麦根归趋的相关指标.另设非标记处理组,其余条件完全相同,用于测定有效态Cu/Cd含量及土壤有机碳含量.



A vacuum pump was fitted at the rear to ensure continuous replacement of the headspace with water-saturated air at a rate of 20±5 mL•min^{-1}. CO_2 released from the soil was captured by 3 mol•L^{-1} NaOH solution (150 mL).

图1 植物源有机质在土壤中孵育180 d的实验装置

Fig. 1 An experimental setup in which plant-derived organic matter was incubated in soil for 180 d

1.3 有效态Cu/Cd含量 土壤有效态Cu/Cd含量用DTPA-Cu/DTPA-Cd浓度表示[19].准确称取0.1 g土壤样品,置于10 mL离心管中,加入2.0 mL DTPA浸提液[19],塞紧管口.在20±2 ℃室温下,以180±20 r•m^{-1}速率振荡2 h后,在相对离心力4000 g下离心10 min,取上层清液经0.22 μm滤膜过滤后于48 h内使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Avio 220 Max,PerkinElmer,Waltham,USA)测定样品中Cu/Cd含量.

1.4 土壤碳库指标 土壤总有机碳(Total Organic Carbon,TOC)选用低温外热重铬酸钾氧化加热法测定[20].称取过2 mm筛后的风干土壤样品0.3 g,加入10 mL 0.4 mol•L^{-1}的重铬酸钾-硫酸溶液摇匀,在100 ℃下恒温水浴90 min后取出冷却.将试管内的消解液及土壤残渣无损地转入250 mL三角瓶中.加入三滴邻菲啰啉指示剂后,用硫酸亚铁标准溶液滴定.

DOC含量使用总有机碳分析仪(VarioE13,Elementar,Hessen,Germany)测定[21].称取1.0 g风干土壤样品于10 mL试管中,加5 mL去离子水配制成混合液,常温下以180 rpm速率振荡2 h,在相对离心力4000 g下离心20 min,取上层清液过0.45 μm滤膜后用TOC仪测定.将过膜后的提取液稀释18倍以消除荧光内滤效应,每次测定均以超纯水作为空白参照,以消除瑞利散射和拉曼散射对光谱数据的干扰.使用荧光光谱仪(F-7000,Hitachi,Tokyo,Japan)扫描观察土壤中DOC的组分、分布情况及各组分含量.测试条件如下:激发波长(Ex)为200~550 nm,发射波长(Em)为230~600 nm,扫描间隔为5 nm,扫描速度为12000 nm•min^{-1},激发与发射狭缝宽度均为5 nm.数据通过平行因子分析(PARAFAC)得到四个主要组分.

1.5 ^{14}C标记小麦根有机碳的归趋 取0.3 mL的$^{14}CO_2$吸收液,用超纯水稀释三倍后与闪烁液(Gold Star,Meridian Biotechnologies Ltd,Epsom,UK)按1∶3混合,采用液体闪烁计数仪(Liquid Scintillation Counter, LSC, LS6500, Beckman Coulter,Brea,USA)测定得到混合液的放射性,即为植物源有机质的矿化量.

取3.0 g标记组的冻干土样,加入12 mL无氧

0.1 mol·L^{-1} NaOH溶液，以180 r·min^{-1}速率振荡24 h，随后在相对离心力5000 g下离心20 min，所得混合物中的沉淀为胡敏素（Humin），上层清液为腐殖酸（Humic Acids，HA）和富里酸（Fulvic Acids，FA）的混合溶液．取0.1 mL上层清液与3.5 mL闪烁液混匀，使用LSC测定得到的放射性强度即为结合在富里酸和腐殖酸上的放射性含量．取1 mL上层清液，用200 μL的6 mol·L^{-1} HCl将pH调节至小于1．置于4 ℃冰箱中静置2 h后，离心（10000 g，15 min，4 ℃）分离沉淀，取0.5 mL上层清液与3.5 mL闪烁液混匀，使用LSC测定的放射性强度即为结合在富里酸上的放射性含量，通过差减法即可得到结合在腐殖酸上的放射性含量．提取后的土壤冷冻干燥后，取0.2 g使用湿法氧化法[14]测定土壤中剩余的放射性强度，此部分即为胡敏素中的放射性含量．

1.6　土壤碱性提取物的分子量分布　将NaOH溶液提取后的上层清液全部取出，使用旋转蒸发仪浓缩至约3 mL后，使用0.22 μm水性滤膜过滤后采用凝胶渗透色谱（Gel Permeation Chromatography，GPC）测定提取物的分子量分布，在高效液相色谱系统（HP1100，Agilent Technology，Santa Clara，USA）上连接GPC柱（PSS MCX1000 Å，8 mm×300 mm，Polymer Standards Service GmbH，Mainz，Germany）进行分析．分析条件如下：进样量为100 μL，柱温为30 ℃，洗脱液时0.6% K_2CO_3（pH=11），洗脱速率为1 mL·min^{-1}，洗脱时间为20 min. GPC色谱柱分离的化合物的分子量是200 Da～100 kDa，设置仪器的紫外检测波长为254 nm，在洗脱过程中，每隔30 s收集淋洗液馏分，每个样品重复进样两次，将相同时间段的馏分合并后与3.5 mL闪烁液混合均匀后采用LSC测定放射性强度．

1.7　数据分析　采用SPSS 22.0软件进行统计和分析．双因素方差分析（Two-way ANOVA）用于评估CO_2浓度与重金属处理之间的交互作用是否显著，时间因素未纳入同一方差分析模型中；单因素方差分析（One-way ANOVA）用于评估相同时间点，CO_2浓度或重金属处理相同的处理组间的差异显著性，$p<0.05$时视为存在显著性差异．图表采用Origin 2023绘制．

2　结果与讨论

2.1　eCO_2对土壤有效态Cu/Cd浓度的影响

如图2所示，所有处理组的有效态Cu/Cd浓度（DTPA-Cu/DTPA-Cd）在培养的前30 d内快速下降了约25%，此后趋于稳定．这可能是孵育时土壤含水率较老化时更高，孵育条件更适宜微生物生长，微生物活性增强，代谢产生的硫化物、碳酸盐等与重金属形成了沉淀，同时胞外聚合物也可对重金属产生物理隔绝[22]，导致有效态Cu/Cd的浓度降低．eCO_2显著提高了DTPA-Cu浓度，这可能是由于eCO_2能够降低土壤pH[23]，一些小分子有机酸通过质子竞争和络合作用活化了土壤重金属，进而提高Cu的生物有效性[24]．相比之下，eCO_2对DTPA-Cd并无显著影响，这一差异可

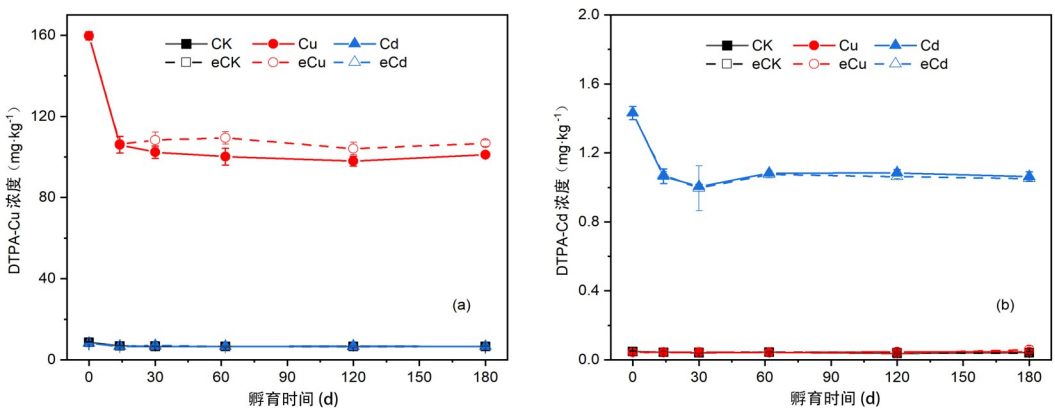


图2　eCO_2对土壤DTPA-Cu (a)和DTPA-Cd (b)浓度的影响

Fig. 2　The effect of eCO_2 on soil DTPA-Cu (a) and DTPA-Cd (b) concentrations

能是由于 Cd^{2+} 与土壤有机质的络合能力较 Cu^{2+} 更弱[25]，土壤中的 Cd^{2+} 原本主要以离子态形式存在，土壤 pH 的变化对可提取态 Cd 浓度的影响较小. eCO_2 显著提高了 Cu 的 DTPA 提取态浓度，而对 Cd 影响有限，提示 eCO_2 可能增强部分重金属的生物有效性和潜在风险.

2.2 eCO_2 与 Cu/Cd 污染对土壤碳库的影响

在整个培养周期内，各组处理的土壤 TOC 含量无显著差异，整体在培养后期略有降低(从 21.1±0.5 mg•g^{-1}降至 19.8±0.2 mg•g^{-1}，图 3a)，这与土壤中稳定有机碳更新缓慢的特点相符. 而 DOC 含量从 241 mg•kg^{-1} 显著降至 65 mg•kg^{-1} (图 3b)，表明土壤中易利用碳源持续被消耗. 这是由于 DOC 作为陆地生态系统中重要的养分和能量来源[26]，是土壤有机碳库中活性较强的组分[27]，土壤微生物将其中易利用的小分子 DOC (如低分子量有机酸、简单糖类、氨基酸)分解为 CO_2 和水，或转化为自身生物量碳. TOC 含量与 DOC 含量均没有观察到组间的显著性差异，表明 eCO_2 与 Cu/Cd 污染对原土壤碳库的整体含量没有显著影响.

为了探究土壤中 DOC 的组分、分布情况及各组分含量的变化，用三维荧光光谱表征不同处理组在孵育 0 d 和 180 d 时的土壤 DOC 特征(图 4)，获得四个主要组分，分别是两种类腐殖物质(组分一和组分二)、一种类蛋白物质(组分三)和类富里酸物质或酪氨酸(组分四)[28]. 基于不同组分的激发和发射最大值时的荧光值，得到四种组分相对含量的变化，结果如图 5 所示.

Cu 处理组的类腐殖物质的荧光强度始终低于其他两组，这可能是因为外源重金属的添加，与土壤溶解性有机质中的羟基、羧基、酚羟基等荧光活性基团发生络合反应，进而引发荧光淬灭效应[29]，降低了类腐殖酸组分的相对荧光强度. 同时，Cd 处理组与 CK 组相比没有显著变化，这可能与两种重金属离子的特性或添加浓度有关，在对林地土壤溶解有机物及其与典型重金属的相互作用的研究中发现，对于所有荧光团，Cu 处理组均检测到明显的淬灭现象，而 Cd 处理组检测到的淬灭现象几乎可忽略. 此外，与类蛋白成分相比，腐殖质成分与 Cu^{2+} 的结合能力相对更强，这与本研究中类蛋白成分相对荧光强度几乎不变的结果也相互印证. 值得注意的是，相对 Cu 处理组，Cd 处理组的荧光淬灭现象更弱，这意味着 Cd^{2+} 与土壤有机质的结合能力相对较弱，因而毒性更大[29].

在 30 d 时，组分四(图 5c)在 eCO_2 组中的荧光强度显著低于正常 CO_2 组，在 14 d 和 62 d 时也比正常 CO_2 组偏低，但不显著. 尽管荧光信号的强弱会受到 pH、金属络合和荧光淬灭等多种因素的影响，但通常与物质浓度正相关，因此，在孵育过程中，无论是否添加了重金属，eCO_2 组中组分四相对正常 CO_2 浓度组均显著偏低表明 eCO_2 显著加速了类富里酸或酪氨酸等易降解组分的降解转化，影响土壤碳库自身的稳定性.

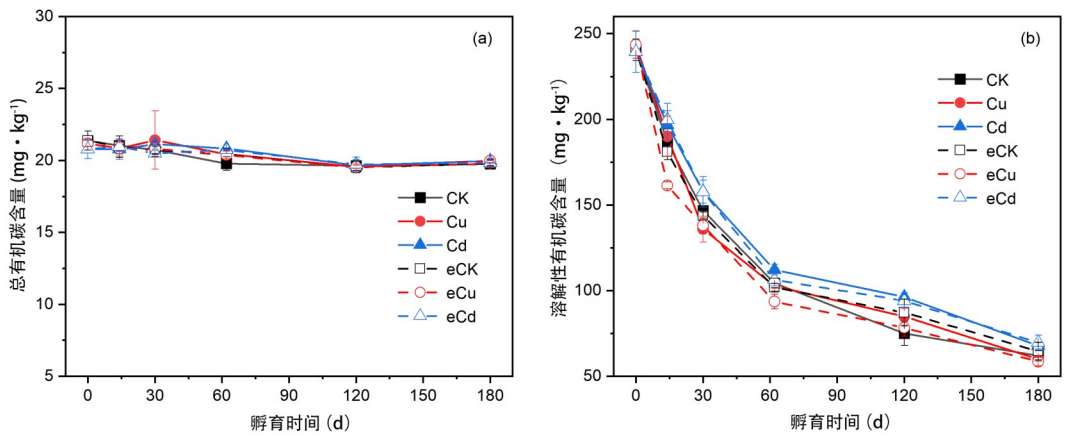


图 3 eCO_2 与 Cu/Cd 污染对总有机碳含量(a)和溶解性有机碳含量(b)的影响

Fig. 3 Effects of eCO_2 and Cu/Cd contamination on total organic carbon (a) and dissolved organic carbon (b)

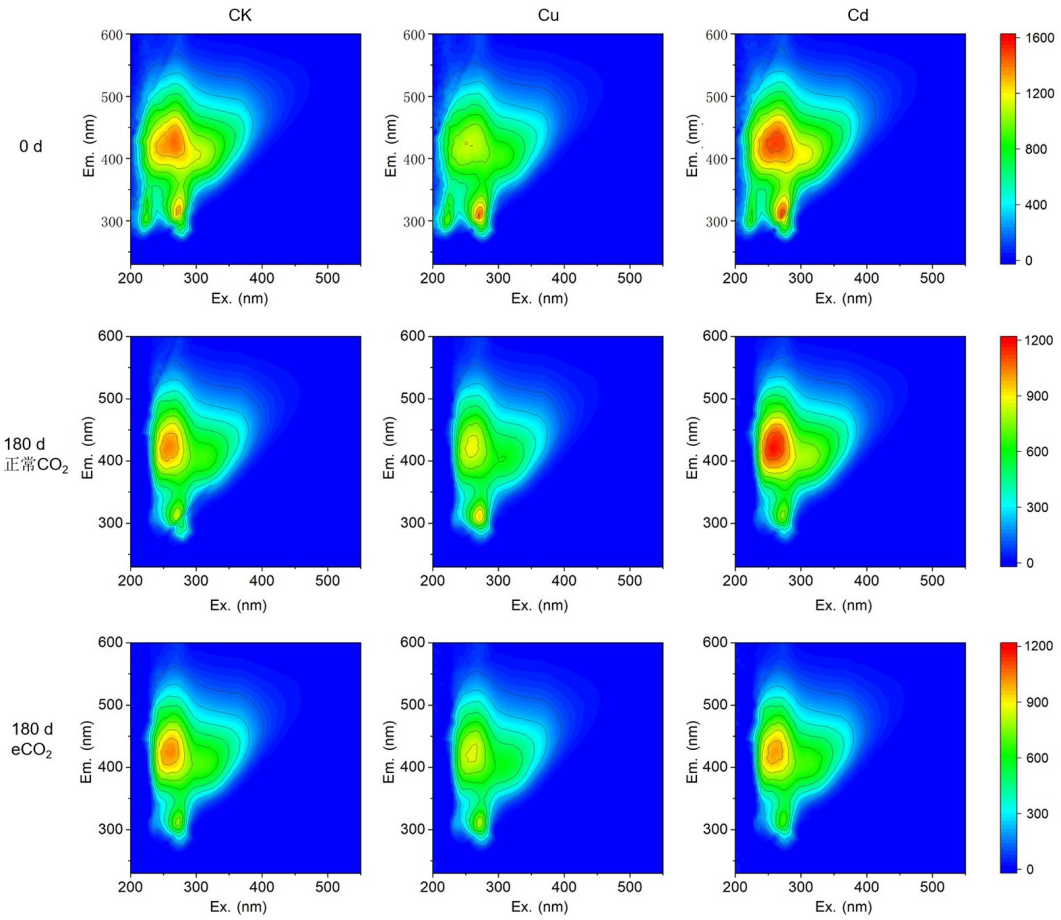


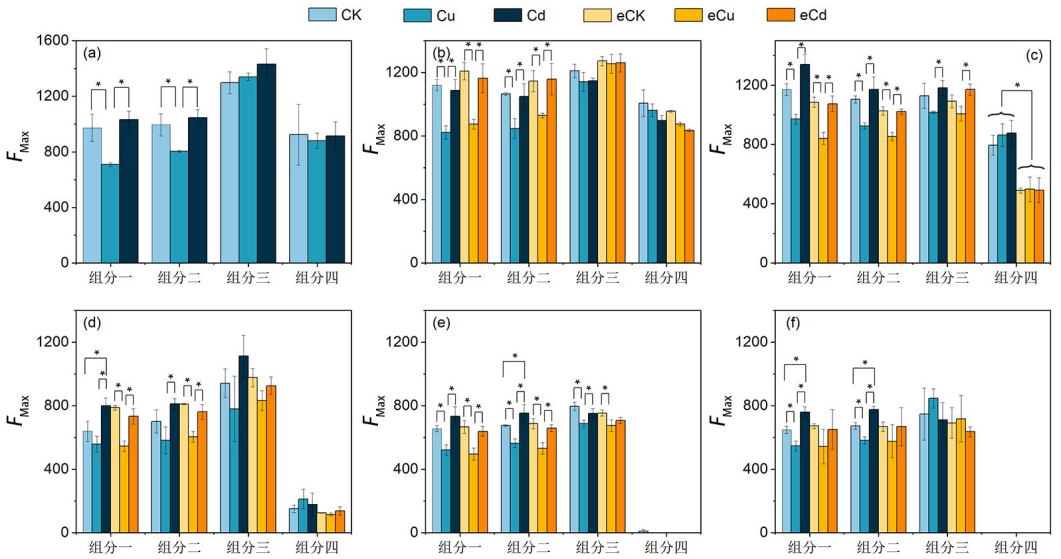
图4　eCO_2与Cu/Cd污染对土壤溶解性有机质的三维荧光光谱的影响

Fig. 4　The effect of eCO_2 and Cu/Cd contamination on the three-dimensional fluorescence spectra of soil dissolved organic matter

2.3　eCO_2与Cu/Cd污染对植物源有机质归趋的影响

2.3.1　eCO_2与Cu/Cd污染对植物源有机质矿化的影响　在孵育实验过程中，各处理组植物源有机质的累计矿化率持续升高至55%左右（图6），14 d时Cu和Cd处理组相对于CK组的矿化率更低，表明重金属的添加在实验最初阶段抑制了植物源有机质的矿化，根据文献报道，重金属能够直接或间接影响土壤微生物活动，影响土壤有机物的生物降解，对土壤碳循环产生负面影响[30]. 但也有研究表明，重金属对土壤有机质矿化的影响相对较小，多种外来有机质的实验结果也表明重金属对于土壤中有机质矿化的影响程度与土壤性质及底物性质有关[31]. 长期来看各处理组间无显著差异，展现了土壤自身对重金属毒性的修复能力，也表明本实验条件下eCO_2与Cu/Cd污染对植物源有机质的整体矿化过程未产生显著影响.

2.3.2　eCO_2与Cu/Cd污染对植物源有机质的转化产物在土壤组分中分布的影响　对孵育不同时间点植物源有机质的转化产物在土壤中不同组分中的占比进行分析，发现植物源有机质的转化产物主要分布于胡敏素组分且在180 d后达60%（图7）. 胡敏素是土壤长期固碳的核心载体，也是植物源有机质在土壤中转化的最终稳定产物，土壤中胡敏素含量的增加对提高腐殖物质的储存量乃至增加碳封存都起着关键作用[32]. 孵育初期，胡敏素组分中的放射性源于^{14}C标记小麦根自身难溶性结构碳（木质化组织、角质等），在孵育中后期，胡敏素组分占比不断上升，指示植物源有机质的腐殖化程度可能不断加深或植物未充分分解的



"*" indicates that there is a statistically significant difference between the two sets of data (one-way ANOVA, $p<0.05$).

图 5 eCO_2与 Cu/Cd 污染对孵育 0 d (a),14 d (b),30 d (c),62 d (d),120 d (e)和 180 d (f)时土壤中溶解性有机质不同组分的激发和发射最大值时的荧光值的影响

Fig. 5 The effects of eCO_2 and Cu/Cd contamination on the fluorescence values at the maximum excitation and emission wavelengths of different fractions of soluble organic matter in soil at 0 d (a), 14 d (b), 30 d (c), 62 d (d), 120 d (e) and 180 d (f)

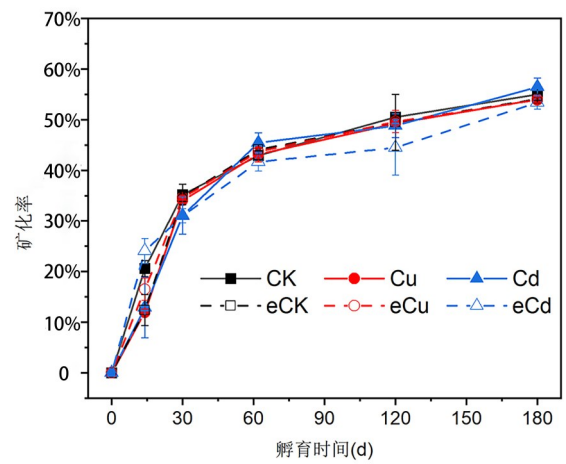


图 6 eCO_2与 Cu/Cd 污染对植物源有机质累计矿化率的影响

Fig. 6 The effects of eCO_2 and Cu/Cd contamination on the cumulative mineralization rate of plant-derived organic matter

原始难溶残体选择性保留. 在培养前 60 d,eCO_2处理中胡敏素占比增加、富里酸占比降低,表明eCO_2促进了植物源碳向稳定组分的转移,呈现促进腐殖化进程的倾向. 这可能是由于大气CO_2浓度对土壤的微生物群落结构产生了调节作用,进而改变了微生物的碳利用效率促进植物源碳向稳定组分转化[33]. 以上结果指示大气CO_2浓度升高可能能够加速植物源有机质的腐殖化进程.

分析不同重金属对植物源有机质的转化产物在土壤组分中分布的影响(图 7d),结果发现与 CK 组相比,Cu 的添加显著降低植物源有机质的转化产物中胡敏素的占比,提升了腐殖酸及富里酸的占比,阻碍了植物源有机质向稳定胡敏素的转化;Cd 的添加对植物源有机质的转化产物在土壤组分中的分布没有显著影响. 这表明在实验浓度的 Cu 胁迫下,植物源有机质转化为胡敏素的占比更少或进程更慢,这种抑制机制可能包含两个维度,一方面可能是由于 Cu 影响了土壤的微生物群落结构与功能[34],进而抑制植物源有机质的腐殖化过程,植物源有机质向胡敏素的转化受阻,胡敏素生成量减少,导致碳库中不稳定组分的占比提高,另一方面,Cu 与土壤中可溶性有机物质的络合作用可能阻断了有机物的进一步缩合聚合,导致有机碳更多地停留在可提取的富里酸和腐殖酸组分中[35−36],进而导致胡敏素的占比下降. 以上结果表明实验浓度的 Cu 污染阻碍土壤植物源

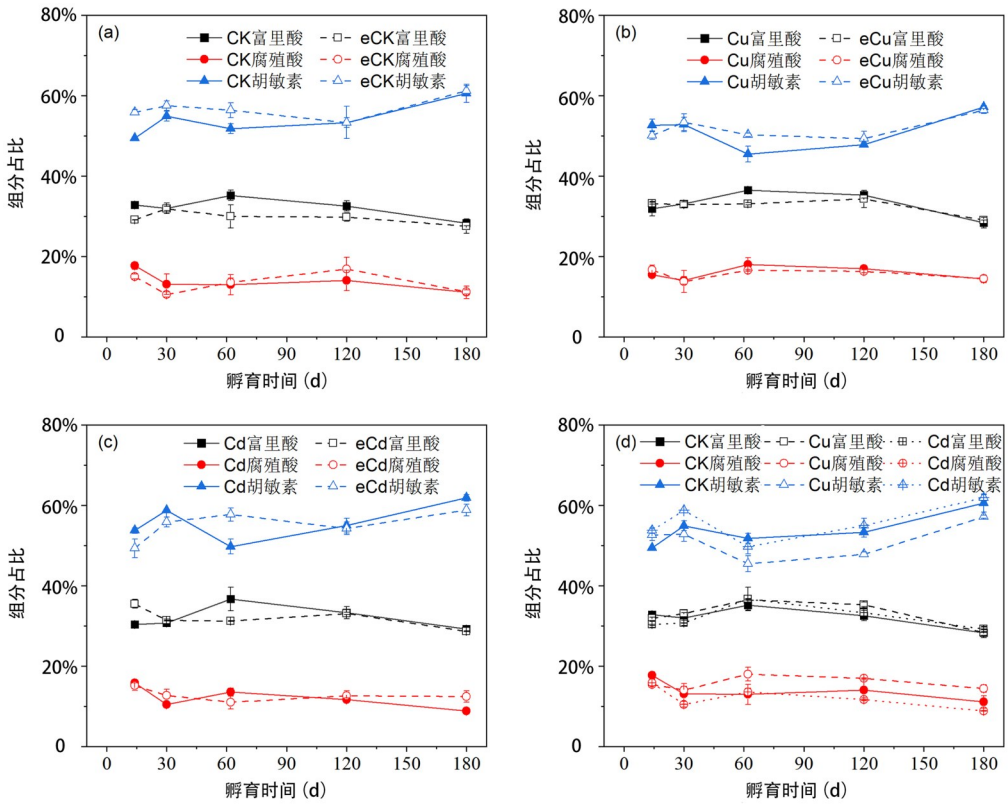


图7　富里酸、腐殖酸、胡敏素中放射性活度占土壤剩余总放射性活度的比例:
(a) CK组和eCK组;(b) Cu组和eCu组;(c) Cd组和eCd组;(d) CK组、Cu组和Cd组

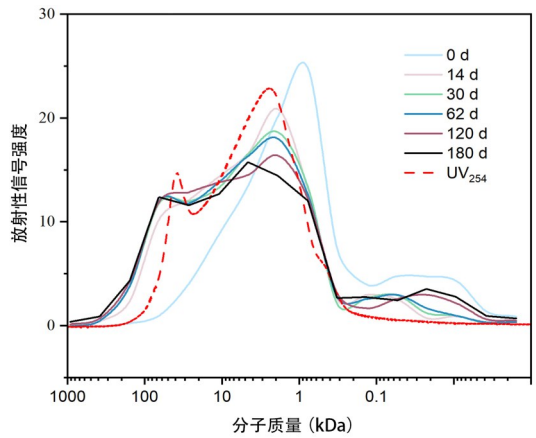
Fig. 7　Proportion of radioactivity in fulvic acid,humic acid and humin of the total residual radioactivity in soil:
(a) CK and eCK groups, (b) Cu and eCu groups, (c) Cd and eCd groups, (d) CK, Cu and Cd groups

有机质形成稳定胡敏素,而实验浓度的Cd污染没有显著影响.

2.3.3　eCO_2与Cu/Cd污染对土壤碱性提取物中植物源有机质的转化产物分子量分布的影响

土壤碱性提取物中植物源有机质的转化产物的分子量分布如图8所示(由于不同组别差距较小,这里仅展示了CK组数据),结果发现,0 d时植物源有机质的转化产物的分子量分布与土壤腐殖质的差异明显,14 d后植物源有机质转化产物的分子量分布与土壤腐殖质的UV_{254}信号高度相似,表明植物源有机质转化产物与土壤原有腐殖质分子的结合以及自身转化过程都迅速,并且与转化产物的分子大小无关,也不受大气CO_2浓度或Cu/Cd污染的影响.

根据放射性信号强度,对植物源有机质转化产物分子量在不同范围的占比进行量化(图9),结果发现,在培养过程中,大分子(>20 kDa)占比持续上升(从6%升至30%),0.2~20 kDa的分子占比不断降低(从74%降至57%),表明植物源有机质的转化存在选择性,0.2~20 kDa的分子矿化更快,且部分可能转化成大分子(>20 kDa). 此外,小分子(<0.2 kDa)占比在0~14 d从15%降至5%,随后持续上升至10%以上. 初期植物源有机质转化产物中小分子产物占比下降源于可溶性小分子(蔗糖、氨基酸等)的快速腐殖化,而后期小分子产物的占比上升则是由于植物源有机质转化产生的大分子腐殖质在微生物作用下缓慢降解而持续释放出小分子物质. 不同处理组植物源有机质转化产物在不同分子量范围的占比虽然有差异,但未观察到组间的显著性变化,表明eCO_2与Cu/Cd污染对植物源有机质转化产物分子量分布的影响相对有限.



The red dotted line represents the UV_{254} signal, which reflects the molecular weight distribution of all soil humus; the other solid lines represent the radiocarbon signal at that time point, which reflects the molecular weight distribution of plant-derived organic matter residues in the soil. The GPC separation range is 0.2～100 kDa.

图 8 CK 组土壤碱性提取物中放射性物质和土壤腐殖质全部分子的分子量分布变化

Fig. 8 Changes in the molecular weight distribution of radioactive substances and all soil humic substances in alkaline extracts from the CK group

3 结论

本研究利用 ^{14}C 同位素示踪技术，结合 OTC 开展土培实验，系统研究了在 eCO_2（600 ppm）与土壤 Cu（600 mg·kg^{-1}）和 Cd（4 mg·kg^{-1}）污染共存时，植物源有机质在土壤中的转化规律. 研究发现，eCO_2 可能增强部分重金属的生物有效性和潜在风险. eCO_2 与 Cu/Cd 胁迫在初期对植物源有机质的矿化表现出抑制作用，但长期累计矿化率差异不显著. eCO_2 显著加速了土壤中部分易降解组分的降解转化，并可能促进植物源有机质的腐殖化进程，Cu 阻碍植物源有机质形成稳定胡敏素，Cd 污染则没有显著影响. eCO_2 与 Cu/Cd 胁迫对植物源有机质转化产物中碱性提取物的分子量分布影响有限，0.2～20 kDa 的分子转化更快.

本研究揭示了 eCO_2 与 Cu/Cd 污染对土壤碳转化的调控作用，为预测气候变化复合重金属污染时农田土壤碳库的动态演变提供了科学依据.

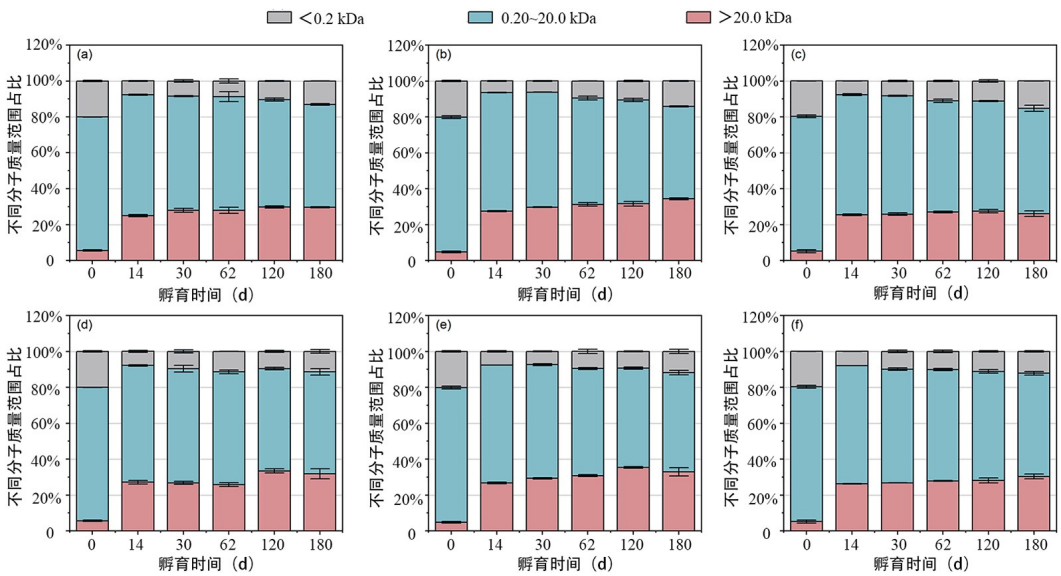


图 9 CK 组(a)、Cu 组(b)、Cd 组(c)、eCK 组(d)、eCu 组(e)和 eCd (f)组中植物源有机质转化产物分子量在不同分子质量范围占比的变化

Fig. 9 Changes in the proportion of molecular weights of plant-derived organic matter transformation products within different molecular weight ranges in the CK group (a), Cu group (b), Cd group (c), eCK group (d), eCu group (e) and eCd group (f)

参考文献

[1] IPCC. Sixth assessment report.Geneva,IPCC,2021.

[2] 中华人民共和国生态环境部.全国土壤污染状况调查公报.(2014-04-17)//www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm.

[3] Mohammed A S, Kapri A, Goel R. Heavy metal pollution:Source,impact,and remedies//Khan M,Zaidi A, Goel R, et al. Biomanagement of Metal-Contaminated Soils. Dordrecht:Springer,2011:1-28.

[4] Duval B D,Dijkstra P,Natali S M,et al. Plant-soil distribution of potentially toxic elements in response to elevated atmospheric CO_2. Environmental Science & Technology,2011,45(7):2570-2574.

[5] Tian J Y,Du Y B,Yu C H,et al. The influences of heavy metals on soil microbial C,N,P cycling and heavy metal resistance under different fertilization regimes. Environmental Pollution,2025,370:125915.

[6] Cavicchioli R, Ripple W J, Timmis K N, et al. Scientists' warning to humanity:Microorganisms and climate change. Nature Reviews. Microbiology, 2019,17(9):569-586.

[7] Lehmann J,Kleber M. The contentious nature of soil organic matter. Nature,2015,528(7580):60-68.

[8] Liski J,Perruchoud D,Karjalainen T. Increasing carbon stocks in the forest soils of Western Europe. Forest Ecology and Management,2002,169(1/2):159-175.

[9] Soong J L, Parton W J, Calderon F, et al. A new conceptual model on the fate and controls of fresh and pyrolized plant litter decomposition. Biogeochemistry,2015,124(1):27-44.

[10] Cotrufo M F, Soong J L, Horton A J, et al. Formation of soil organic matter via biochemical and physical pathways of litter mass loss. Nature Geoscience,2015,8(10):776-779.

[11] Senesi G S,Martin-Neto L,Villas-Boas P R,et al. Laser-based spectroscopic methods to evaluate the humification degree of soil organic matter in whole soils:A review. Journal of Soils and Sediments, 2018,18(4):1292-1302.

[12] Jin J,Krohn C,Davis R,et al. Clarifying the role of microbial communities in carbon loss from rhizosphere priming of contrasting crop species under elevated atmospheric CO_2. Plant and Soil,2025,515 (1):1047-1063.

[13] Arora V K,Katavouta A,Williams R G,et al. Carbon-concentration and carbon-climate feedbacks in CMIP6 models and their comparison to CMIP5 models. Biogeosciences,2020,17(16):4173-4222.

[14] Guo X R,Wu X,Yun X M,et al. Fate of bisphenol AF (BPAF) in soil-earthworm system:dual role of bioaccumulation and biotransformation. Environmental Science & Technology,2025,59(49):26672-26681.

[15] Adewumi A J,Ogundele O D,Villaseñorc M G. Hidden hazards in urban soils:A meta-analysis review of global heavy metal contamination (2010-2022),sources and its ecological and health consequences. Sustainable Environment,2024,10(1):2293239.

[16] Duan Q N,Lee J C,Liu Y S,et al. Distribution of heavy metal pollution in surface soil samples in China:a graphical review. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2016,97(3):303-309.

[17] 中华人民共和国生态环境部,国家市场监督管理总局.土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 15618-2018[S].北京:中国标准出版社,2018.

[18] 贾雄.不同氧化还原条件下苯酚类污染物在土壤中转化及归趋研究.博士学位论文.南京:南京大学,2020.

[19] Seth A, Sarkar D, Datta A, et al. Suitability of complex extractants for assessment of available soil zinc for nutrition of rice (*Oryza sativa* L.) in subtropical India. Soil Science,2017,182(1):28-35.

[20] 黎冬容,陆燕.沸水浴法测定土壤中的有机质.云南化工,2021,48(3):83-84.

[21] Schroeter S A, Orme A M, Lehmann K, et al. Hydroclimatic extremes threaten groundwater quality and stability. Nature Communications,2025,16(1):720.

[22] Zhang M, Wu Y C, Qu C C, et al. Microbial extracellular polymeric substances (EPS) in soil:From interfacial behaviour to ecological multifunctionality. Geo-Bio Interfaces,2024,1:e4.

[23] Wang Z Y,Cheng T F,Wang C Q,et al. Uranium release from iron-rich acid soils under IPCC elevated CO_2 scenarios:One-sided organic nanocolloidal dominance rather than expected iron oxide colloids. Journal of Hazardous Materials,2025,496:139413.

[24] Guo H Y, Zhu J G, Zhou H, et al. Elevated CO_2 levels affects the concentrations of copper and cadmium in crops grown in soil contaminated with heavy metals under fully open-air field conditions.

Environmental Science & Technology, 2011, 45(16): 6997－7003.

[25] Groenenberg J E, Koopmans G F, Comans R N J. Uncertainty analysis of the nonideal competitive adsorption - donnan model: Effects of dissolved organic matter variability on predicted metal speciation in soil solution. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1340－1346.

[26] Wymore A S, Rodríguez-Cardona B, McDowell W H. Understanding dissolved organic matter biogeochemistry through in situ nutrient manipulations in stream ecosystems. Journal of Visualized Experiments, 2016, 116: 54704.

[27] Fouché J, Christiansen C T, Lafrenière M J, et al. Canadian permafrost stores large pools of ammonium and optically distinct dissolved organic matter. Nature Communications, 2020, 11: 4500.

[28] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation - emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701－5710.

[29] Zhao C, Gao S J, Zhou L, et al. Dissolved organic matter in urban forestland soil and its interactions with typical heavy metals: A case of Daxing District, Beijing. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(3): 2960－2973.

[30] Elrys A S, Wen Y H, Feng D, et al. Cadmium inhibits carbon and nitrogen cycling through soil microbial biomass and reduces soil nitrogen availability. Journal of Hazardous Materials, 2025, 489: 137524.

[31] Giller K E, Witter E, Mcgrath S P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A review. Soil Biology and Biochemistry, 1998, 30(10): 1389－1414.

[32] Tiwari J, Ramanathan A, Bauddh K, et al. Humic substances: Structure, function and benefits for agroecosystems: A review. Pedosphere, 2023, 33(2): 237－249.

[33] Wang H H, Fan H X, Zheng N G, et al. Elevated CO_2 enhanced the incorporation of ^{13}C-residue into plant but depressed it in the microbe in the tomato (*Solanum lycopersicum* L.) rhizosphere soils. Applied Soil Ecology, 2024, 198: 105388.

[34] Dai Z M, Guo X, Lin J H, et al. Metallic micronutrients are associated with the structure and function of the soil microbiome. Nature Communications, 2023, 14(1): 8456.

[35] Masullo L S, De Vicente Ferraz A, Rocha J H T, et al. Soil Cu and Zn pools and their availability in response to forest residue management and micronutrient fertilization in a Eucalyptus grandis plantation. Forest Ecology and Management, 2022, 506: 119954.

[36] Dias A C B, Pavan M A, Miyazawa M, et al. Plant residues: short term effect on sulphate, borate, zinc and copper adsorption by an acid oxisol. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2003, 46(2): 199－202.

(责任编辑 杨贞)