

王雨阳, 罗春岩, 韦增辉, 等. 生物炭对土壤有机质结合铜库容量大小及组成的调控[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 855–862.

WANG Yu-yang, LUO Chun-yan, WEI Zeng-hui, et al. Effect of biochar on the size and composition of soil-pool capacity (SPC) of copper in organic matter fraction[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4): 855–862.

生物炭对土壤有机质结合铜库容量大小及组成的调控

王雨阳, 罗春岩, 韦增辉, 赵庆杰*, 吴蔚东

(海南大学热带农林学院, 海口 570100)

摘要:为研究生物炭对土壤有机质组分结合铜库容量的大小与组成的调控能力,选择海南省具有代表性的热带次生林和橡胶林的土壤进行模拟实验,根据其有机质含量低、中、高,分别记为 Soil_L 、 Soil_M 、 Soil_H ,以 Soil_H 的含碳量为标准,向 Soil_L 和 Soil_M 中加入玉米秸秆生物炭(处理土壤分别记为 Soil_{L+B} 和 Soil_{M+B}),并通过添加不同浓度的硝酸铜模拟土壤不同铜污染水平。结果表明: Soil_{L+B} 和 Soil_{M+B} 的有机质结合态铜饱和容量分别为 $8.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $9.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,分别为 Soil_L 和 Soil_M 的 3.69 倍和 3.12 倍; Soil_{L+B} 较 Soil_L 的富啡酸结合态铜(FA-Cu)、胡敏酸结合态铜(HA-Cu)、球囊霉素结合态铜(GRSP-Cu)和颗粒有机碳结合态铜(POM-Cu)的饱和容量分别增加了 1.71 、 2.83 、 $2.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而黑炭结合态铜(BC-Cu)的饱和容量降低了 $0.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Soil_{M+B} 较 Soil_M 的 FA-Cu、HA-Cu、GRSP-Cu 和 POM-Cu 的饱和容量分别增加了 1.66 、 3.75 、 $2.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但 BC-Cu 的饱和容量降低了 $2.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;生物炭对 Soil_L 和 Soil_M 中 5 种有机组分结合态铜库贡献的大小顺序均为 $\text{HA} > \text{GRSP} > \text{FA} > \text{POM} > \text{BC}$ 。研究表明,添加生物炭可以显著提高土壤有机质结合铜库和各有有机组分铜库的容量,并提高土壤对重金属的缓冲能力。

关键词:有机质;铜;库容组成;生物炭

中图分类号:S153.6 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)04-0855-08 doi:10.11654/jaes.2018-0975

Effect of biochar on the size and composition of soil-pool capacity (SPC) of copper in organic matter fraction

WANG Yu-yang, LUO Chun-yan, WEI Zeng-hui, ZHAO Qing-jie*, WU Wei-dong

(Institute of Tropical Agriculture and Forestry, Hainan University, Haikou 570100, China)

Abstract: To investigate the regulation capability of exogenous biochar on the size and composition of the soil-pool capacity for Cu in soil organic matter, representative soils from the tropical secondary rainforest and rubber plantations in Hainan Province were selected for further study. Per their soil organic carbon (OC) contents, we separated the soils into Soil_L (low OC), Soil_M (medium OC), and Soil_H (high OC). Tested soils (Soil_L and Soil_M) were amended with corn-straw biochar (Soil_{L+B} and Soil_{M+B}). We spiked the soil samples with different levels of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, forming different Cu-contaminated treatments. Results showed that the saturation capacity of organic matter-bound Cu was $8.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $9.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in Soil_{L+B} and Soil_{M+B} , respectively, equivalent to 3.69 times and 3.12 times that of corresponding Soil_L and Soil_M . Compared to Soil_L the saturation capacity of FA (fulvic acid)-Cu, HA (humic acid)-Cu, GRSP (glomalin-related soil protein)-Cu, and POM (particulate organic matter)-Cu in Soil_{L+B} increased by 1.71, 2.83, 2.75 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and 0.09 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The saturation capacity of BC-Cu decreased by 0.76 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in Soil_{L+B} . Compared to Soil_M , the saturation capacity of FA-Cu, HA-Cu, GRSP-Cu, and POM-Cu in Soil_{M+B} increased by 1.66, 3.75, 2.68 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and 0.07 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, whereas the saturation capacity of BC-Cu reduced by 2.14 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in Soil_{M+B} . The contribution rates of amended biochar to five organic-matter component-bound Cu pools in both Soil_L and Soil_M followed this order: $\text{HA} > \text{GRSP} > \text{FA} > \text{POM} > \text{BC}$. Thus, biochar significantly increases soil-pool capacity of Cu bound on organic matters and different organic-matter components in the soil. This is of great significance in improving the buffering capacity of soil for heavy metals.

Keywords: organic matter; copper; composition; biochar

收稿日期:2018-07-30 录用日期:2018-09-25

作者简介:王雨阳(1992—),男,安徽宿州人,硕士研究生,从事土壤质量与调控研究。E-mail:solo6546@163.com

*通信作者:赵庆杰 E-mail:zqj20053@126.com

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2017YFD0202101);国家自然科学基金项目(21866013)

Project supported: The National Basic Research Program of China(2017YFD0202101); The National Natural Science Foundation of China(21866013)

随着人口的飞速增长和全球经济的快速发展,大量重金属污染物进入土壤,造成了严重的土壤污染。重金属污染具有隐蔽性、潜伏性、长期性和不可逆性的特点,对全球环境构成了巨大威胁,也成为危害人体健康的最重要的环境问题之一^[1-3]。

土壤中的各种组分与进入土壤中的重金属经过一系列氧化还原反应、吸附解吸反应、生化反应、络合离解反应、沉淀溶解反应、酸碱反应等过程最终以不同的价态、结合态、化合态和结构态存在于土壤中,使土壤成为一个生物可利用重金属的重要蓄积库^[4-5]。有机质结合态重金属是土壤重金属的重要形态,其含量常与有机质的含量和吸附能力有关,是土壤钝化或固定重金属的主要方式之一^[6],深入了解其各组成结合态重金属对研究土壤重金属污染修复具有重要意义。已有的文献显示,通过物理和化学方法分离出的与重金属结合形成土壤有机质结合态重金属的有机质组分主要包括:颗粒有机质、富啡酸、胡敏酸、胡敏素、土壤球囊霉素相关蛋白以及黑炭^[7-10]。土壤颗粒态有机质腐殖化程度低、活性较高、周转较快,与重金属结合的程度不高,随着颗粒态有机质的分解,重金属会被重新释放出来^[7],而腐殖质、球囊霉素及黑炭则相对稳定,且与重金属结合程度较高^[9-11],能更好地降低重金属的活性。

土壤中有机质的含量会随着土地利用方式的不同而存在差异。土地利用方式影响土壤的功能和性质,可以改变土壤碳的数量^[12]。有研究表明随着土地利用强度的增加,土壤有机质含量会降低。海南省砖红壤地区的天然次生林变为人工橡胶林后,土壤有机碳含量显著减少^[13];天然森林沼泽的土壤有机碳含量要显著大于开垦后的农田^[14]。通过外源添加有机物质可在一定程度上对土壤有机质含量进行调控,如:施用有机肥、添加生物炭等。生物炭作为新型环境功能材料,以其优良的环境与生态效应成为了农业、环境和生态领域研究的热点^[15-17]。生物炭是生物质在人为高温缺氧环境下热解形成的稳定的、高度芳香化的、富含碳素的固态物质,与土壤中的黑炭属于同一范畴,具有很强的抗分解能力^[18-19]。已有的一些研究证实,生物炭的施用可以显著提高土壤有机质结合态重金属的含量。施用绿肥炭和鸡粪炭能够降低土壤交换态Pb、Cu和Cd的含量,增加有机结合态Pb、Cu和Cd的含量^[20]。花生秸秆生物炭能够减少土壤交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态Cu含量,增加有机结合态、残渣态Cu含量^[21]。

目前关于土壤有机结合态重金属的研究大多停留在笼统的含量变化方面,而对于有机质中各组分结合重金属的研究不多,对于其对生物炭调控响应的研究更是鲜有报道。本研究选择海南热带具有代表性的低、中、高有机质含量土壤,通过外源添加玉米秸秆生物炭进行调控,探究不同土地利用强度土壤的有机结合态铜库容量及组成对生物炭的响应,以期为重金属污染修复工作提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集与处理

供试的3种不同土地利用程度土壤(根据有机质含量高、中、低,依次简称为Soil_H、Soil_M和Soil_L)采样点属于典型的热带季风气候区,年均温24.3℃,太阳辐射总量135 kJ·cm⁻²,年平均降雨量1600 mm以上。土壤类型为花岗岩风化物发育而成的砖红壤。

Soil_H采于昌江县霸王岭自然保护区的天然热带次生雨林(东经109°11′,北纬19°05′,海拔1145 m),无人干扰;Soil_M采于由次生雨林砍伐而来的第1代胶园(东经109°03′,北纬19°08′,海拔133 m),开垦超过10年,土地利用强度较小;Soil_L采于已完成第1代胶园更新的第2代胶园(东经109°24′,北纬19°28′,海拔125 m),20世纪50年代开垦,土地利用强度大。

各样点通过多点取样的方法进行取样,具体方法:在每个取样点去除地表地被物层,取20 cm以内的表土层,混合分取后装入布袋中带回。自然风干,去除其中肉眼可辨的杂质,过2 mm筛,装袋保存备用。土壤基本理化性质见表1。

1.2 生物炭制备与添加

将采集的玉米秸秆粉碎后放入烘箱中干燥,过2 mm筛,350℃热解2 h,自然降温后取出,过0.25 mm筛,装入塑封袋保存。分别称取Soil_L和Soil_M 500 g,以Soil_H的有机碳含量为标准,分别添加3.1%和2.3%的玉米秸秆生物炭,分别记为Soil_{M+B}和Soil_{L+B}。生物炭基本性质见表2。

1.3 土壤样品的老化与培养

取过2 mm筛的Soil_H、Soil_{L+B}及Soil_{M+B}土壤样品若干装入塑料桶中,用纯水调节土壤含水量到田间持水量的70%,外源添加硝酸铜溶液使得供试土壤铜含量分别达到0.025、0.05、0.25、0.5、2.5、5、15、30、45、60 mg·g⁻¹,定期加入适量去离子水老化90 d。风干装入塑料袋保存。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physico chemical properties of the tested soil

供试土壤 Tested soil	Soil _L	Soil _M	Soil _H
pH	4.98±0.07a	4.64±0.07b	4.53±0.18b
有机碳/g·kg ⁻¹	4.65±0.31c	12.01±2.55b	35.31±2.97a
颗粒有机碳/g·kg ⁻¹	0.64±0.05c	1.52±0.30b	5.17±0.35a
胡敏酸碳/g·kg ⁻¹	0.83±0.13c	2.40±0.38b	5.39±0.79a
富啡酸碳/g·kg ⁻¹	1.07±0.16b	3.03±0.77b	7.47±2.45a
球囊霉素碳/g·kg ⁻¹	2.34±0.22b	5.85±1.03b	17.35±3.54a
黑炭/g·kg ⁻¹	0.51±0.03b	2.49±0.37b	6.32±1.31a
阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹	2.45±0.38c	7.36±1.12b	12.33±0.31a
容重/g·cm ⁻³	1.55±0.03a	1.48±0.06a	0.83±0.11b
砂粒/%	70.45±3.15a	42.86±5.40b	41.41±2.02b
粉粒/%	7.56±1.19b	12.24±2.05a	12.79±1.17a
黏粒/%	21.99±4.29b	44.90±6.12a	45.79±1.17a
铜/mg·kg ⁻¹	23±1.9a	12±0.5c	19±1.2b

注:不同小写字母表示同一指标下不同供试土壤的差异显著($P<0.05$)。

Note: Different letters within a column mean significant difference ($P<0.05$).

表2 供试生物炭基本性质

Table 2 Basic properties of the biochar

元素组成/% Element composition	基本理化性质 Basic properties	官能团含量 Functional groups/ mmol·g ⁻¹
C 68.87	pH 8.9	羟基 0.65
H 3.25	灰分/% 12.32	羧基 0.98
O 24.1	比表面积/m ² ·g ⁻¹ 34.66	内脂基 0.09
N 0.98	总孔隙体积/cm ³ ·g ⁻¹ 0.051	碱性基团 1.58
S 0.28	阳离子交换量/ mmol·g ⁻¹ 55.68	

1.4 土壤有机质组分的重金属测定

1.4.1 土壤有机结合态铜含量的测定

采用 Tessier 法提取有机质结合态铜,利用原子吸收光谱仪测定铜的含量^[22]。

1.4.2 5种组分的分离及重金属含量的测定

利用碱性焦磷酸钠提取腐植酸组分,酸化分离得到胡敏酸与富啡酸^[23];颗粒有机碳的分离参考 Brodowski 等^[24]和 Golchin 等^[25]方法,利用碘化钠提取;土壤球囊霉素的分离参照 Wright 等^[26]的方法;参考 Lim 等^[27]文献中的方法提取黑炭;铜含量的测定用浓硝酸+H₂O₂微波消解后采用原子吸收光谱仪测定^[10]。

1.5 数据处理

应用 Excel 整理数据,Origin 9.0 绘图,SPSS 20.0 进行差异显著性及相关性分析。

2 结果与分析

2.1 土壤有机质结合态铜库容量大小对生物炭的响应

生物炭可以显著提高土壤有机质结合态铜(OM-Cu)含量,随着外源 Cu 添加量的增加,生物炭的调控效果呈现出先增强后趋平或减弱的趋势(图1)。外源 Cu 添加量从 0.25 mg·g⁻¹ 到 45 mg·g⁻¹ 时,低有机质土壤中 OM-Cu 量都有明显的增加趋势,60 mg·g⁻¹ 时 Soil_{L+B} 的 OM-Cu 量出现减弱趋势;外源 Cu 添加量为 2.5 mg·g⁻¹ 时生物炭调控效果最为显著,OM-Cu 量增

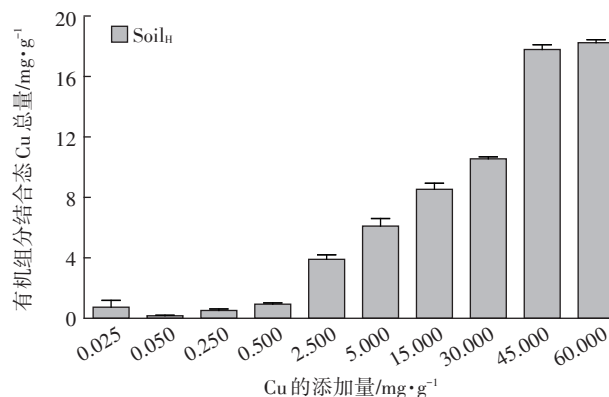
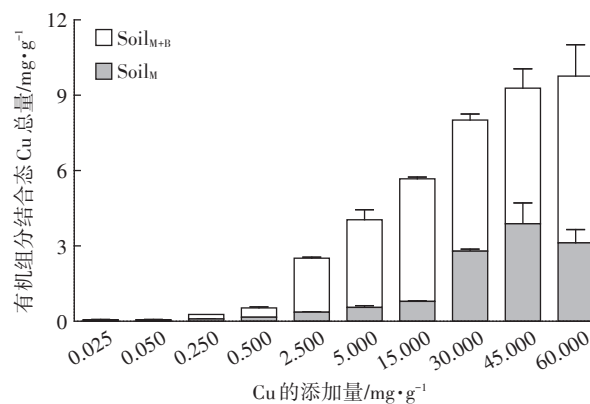
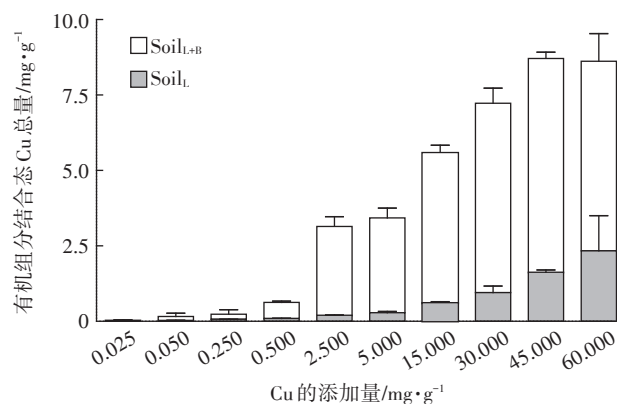


图1 有机结合态 Cu 量随外源 Cu 添加量的变化

Figure 1 The change in amount of cooper bound on organic matters with added amount of Cu contamination

大了14.45倍;当外源Cu添加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{L+B}}$ 中OM-Cu量为 $8.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{L} 饱和时的3.69倍。在中有机质土壤中,当外源Cu添加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,生物炭调控效果最为显著,OM-Cu量增大了6.29倍;随外源Cu的添加,OM-Cu一直增加,当外源Cu添加量为 $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{M+B}}$ 中OM-Cu量最大为 $9.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{M} 饱和时的3.12倍。 Soil_{H} 中OM-Cu在外源Cu添加量为 $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达到饱和,含量为 $18.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

分库容方面:随外源Cu添加量的增加,生物炭对富啡酸结合态铜(FA-Cu)的调控效果逐渐加强(图2)。在低有机质土壤中,当外源Cu添加量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,调控效果最为显著,添加生物炭前后FA-Cu量增加了58.69倍;当外源Cu添加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{L+B}}$ 中FA-Cu量为 $1763 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,趋于饱和,是 Soil_{L} 饱和时的35.70倍。在中有机质土壤中,当外源Cu添加量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,调控效果最为显著,添加生物炭前后FA-Cu量增加了31.05倍;当外源Cu添加量为

$45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{M+B}}$ 中FA-Cu量为 $1739 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{M} 饱和时的24.07倍。不同外源Cu浓度下添加生物炭对 Soil_{L} 与 Soil_{M} 中FA-Cu量的增加倍数分别为29.68~58.69倍和14.80~31.05倍。

生物炭调控胡敏酸结合态铜(HA-Cu)量受外源Cu浓度的影响很大(图2)。在低浓度Cu污染条件下,添加生物炭不能增加HA-Cu量。当外源Cu添加量达到 $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,添加生物炭使低、中有机质土壤中HA-Cu量分别由 $6, 19 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到了 $16, 59 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,调控效果良好。当外源Cu添加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,低有机质土壤添加生物炭前后HA-Cu量由 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $2837 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,调控效果最为显著,达到饱和,增加了282.70倍;当外源Cu添加量为 $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,中有机质土壤添加生物炭前后HA-Cu量由 $22 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $3772 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,调控效果最为显著,增加了170.45倍。

添加生物炭能改变黑炭结合态铜(BC-Cu)的量(图2)。当外源Cu添加量为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,调控效果最为显著,添加生物炭使低、中有机质土壤中BC-Cu

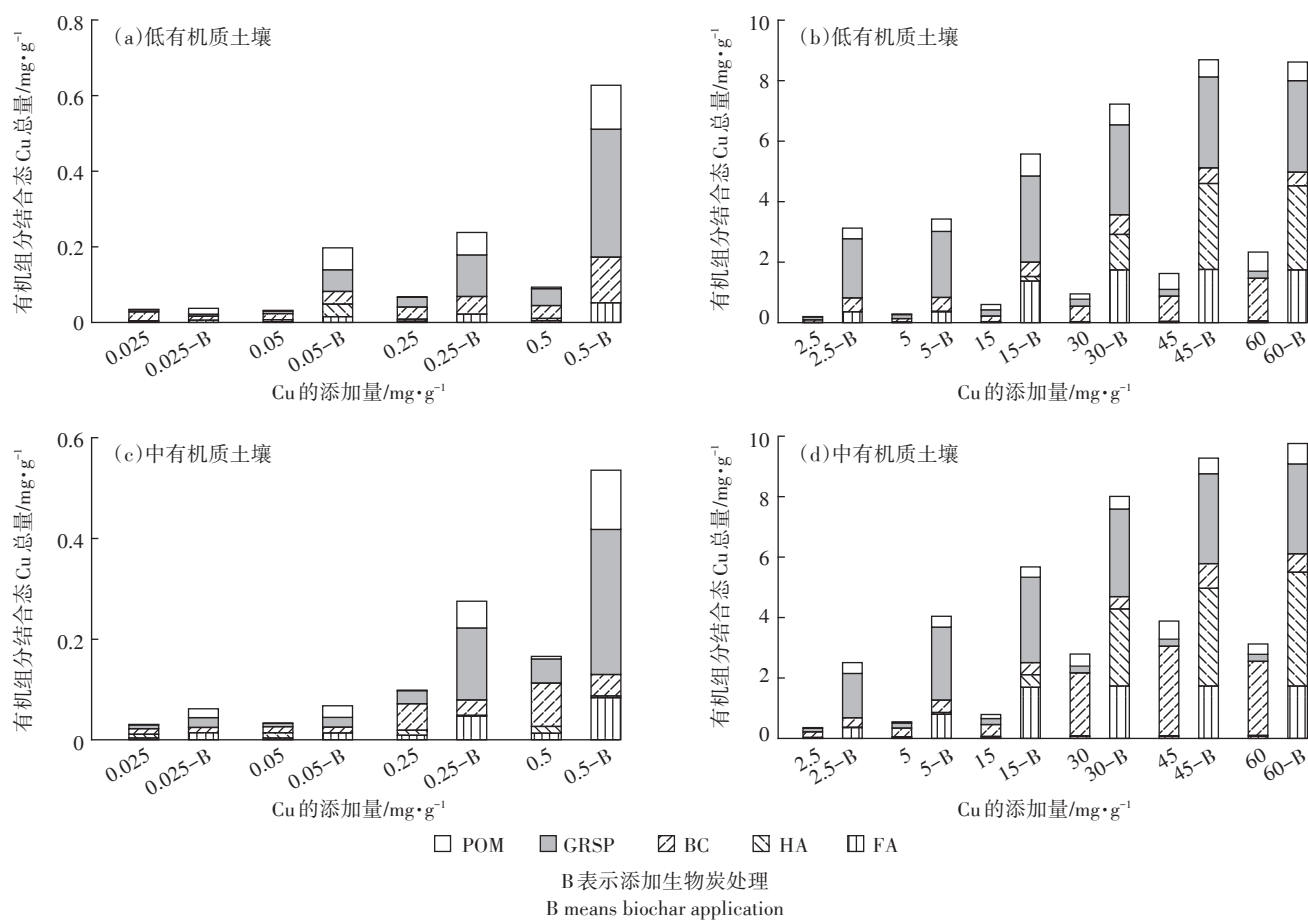


图2 各有机组分吸附Cu量随Cu添加量的变化

Figure 2 The change in amount of Cu bound on organic matter fractions with added amount of Cu contamination

量分别增加了4.38倍及1.77倍;当外源Cu添加量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{L+B}}$ 中BC-Cu量为 $648 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{L} 中BC-Cu饱和容量的0.46倍。当外源Cu添加量达到 $45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{M+B}}$ 中BC-Cu量为 $815 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{M} 中的0.27倍。不同外源Cu浓度下添加生物炭对 Soil_{L} 与 Soil_{M} 中BC-Cu量的增加倍数分别为0.32~4.38倍和0.19~1.77倍。

生物炭可以显著增加球囊霉素结合态铜(GRSP-Cu)量(图2)。低Cu(0.025 、 0.05 、 0.25 、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)污染水平时,随Cu添加量的增加,添加生物炭使低、中有机质土壤中GRSP-Cu量分别增加了0.02、8.08、3.20、6.51倍及1.62、1.98、4.53、4.98倍。在低有机质土壤中,当外源Cu添加量为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,调控效果最为显著,添加生物炭前后GRSP-Cu量提高了18.41倍;当外源Cu添加量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{L+B}}$ GRSP-Cu量为 $2980 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{L} 饱和时的13.09倍。在中有机质土壤中,外源Cu添加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,调控效果最为显著,GRSP-Cu量增加了13.40倍;当外源Cu添加量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{M+B}}$ 中GRSP-Cu量为 $2905 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{M} 饱和时的13.00倍。不同外源Cu浓度下添加生物炭对 Soil_{L} 与 Soil_{M} 中GRSP-Cu量的增加倍数分别为13.09~18.41倍和12.69~13.40倍。

添加生物炭可以显著增加颗粒有机碳结合态铜(POM-Cu)量(图2)。在低浓度Cu(0.025 、 0.05 、 0.25 、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)污染条件下,随着外源Cu添加量的增加,添加生物炭使低、中有机质土壤中POM-Cu量分别提高了8.60、24.73、61.97、31.67倍及25.01、70.01、68.65、22.41倍;在低有机质土壤中,在外源Cu添加量达到 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,调控效果最为显著,添加生物炭前后POM-Cu量增加了85.37倍;当外源Cu添加量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{L+B}}$ 中POM-Cu量为 $726 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,达到饱和,是 Soil_{L} 中饱和时的4.23倍。在中有机质土壤中,当外源Cu添加量为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,调控效果最为显著,添加生物炭前后POM-Cu量增加了13.86倍;当外源Cu添加量为 $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Soil}_{\text{M+B}}$ 中POM-Cu量最大为 $670 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,是 Soil_{M} 中饱和时的1.96倍。不同外源Cu浓度下添加生物炭对 Soil_{L} 与 Soil_{M} 中POM-Cu量的增加分别为0.97~85.37倍和0.87~13.86倍。

不同外源Cu浓度下,添加生物炭前有机质结合态铜库与各有机质组分铜库均呈极显著相关(表3)。

2.2 有机组分结合态铜库组成对外源生物炭的响应

从图3(a)可以看出:在低有机质土壤中,生物炭

将FA-Cu占OM-Cu的百分含量由2.27%~6.45%增加到8.35%~24.81%;当外源Cu添加量小于 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,生物炭将HA-Cu占OM-Cu的百分含量由1.54%~17.83%降到0.03%~1.17%,但当外源Cu添加量达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 后,百分含量由0.59%~1.76%增加到2.66%~32.61%;生物炭将BC-Cu占OM-Cu的百分含量从29.80%~65.37%减小到5.27%~27.67%;当外源Cu添加量为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,GRSP-Cu占OM-Cu的百分含量减小0.64%,当外源Cu添加量大于 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,百分含量由11.28%~49.66%提高到34.54%~63.66%;当外源Cu添加量小于 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,POM-Cu占OM-Cu的百分含量由1.39%~7.06%提高到11.43%~40.16%,当外源Cu添加量达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 后,百分含量由19.58%~31.76%减小到6.56%~12.83%。

如图3(b)所示,在中有机质土壤中,生物炭将FA-Cu占OM-Cu的百分含量由1.88%~12.17%增加到14.30%~29.80%;当外源Cu添加量小于 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,生物炭将HA-Cu占OM-Cu的百分含量由3.53%~30.95%降到0.30%~1.43%,当外源Cu添加量达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 后,百分含量由0.54%~2.43%增加到7.34%~38.75%;生物炭将BC-Cu占OM-Cu的百分含量从34.68%~78.10%减小到5.02%~19.20%;生物炭将GRSP-Cu占OM-Cu的百分含量由6.05%~31.90%提高到28.46%~59.87%;当外源Cu添加量小于 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,POM-Cu占OM-Cu的百分含量由0.81%~7.74%提高到8.99%~34.35%,当外源Cu添加量达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 后,百分含量由11.15%~16.45%减小到5.19%~6.63%。

3 讨论

3.1 有机质结合态铜库容量大小对生物炭的响应

本研究结果表明生物炭能显著增加有机质组分与铜的结合能力,提高土壤有机质结合态铜库容量(图1),这与前人的研究结果一致^[20-21]。这是由于生

表3 土壤有机质结合态Cu与各有机组分Cu的相关性分析

Table 3 The correlation analysis of Cu bound on organic matter and each unit

	FA-Cu	HA-Cu	GRSP-Cu	BC-Cu	POM-Cu
未添加生物炭	0.948**	0.606**	0.939**	0.987**	0.811**
添加生物炭	0.929**	0.615**	0.994**	0.987**	0.971**

注:**表示在0.01水平(双侧)上显著相关。

Note:** Means extremely significant difference at the 0.01 level.

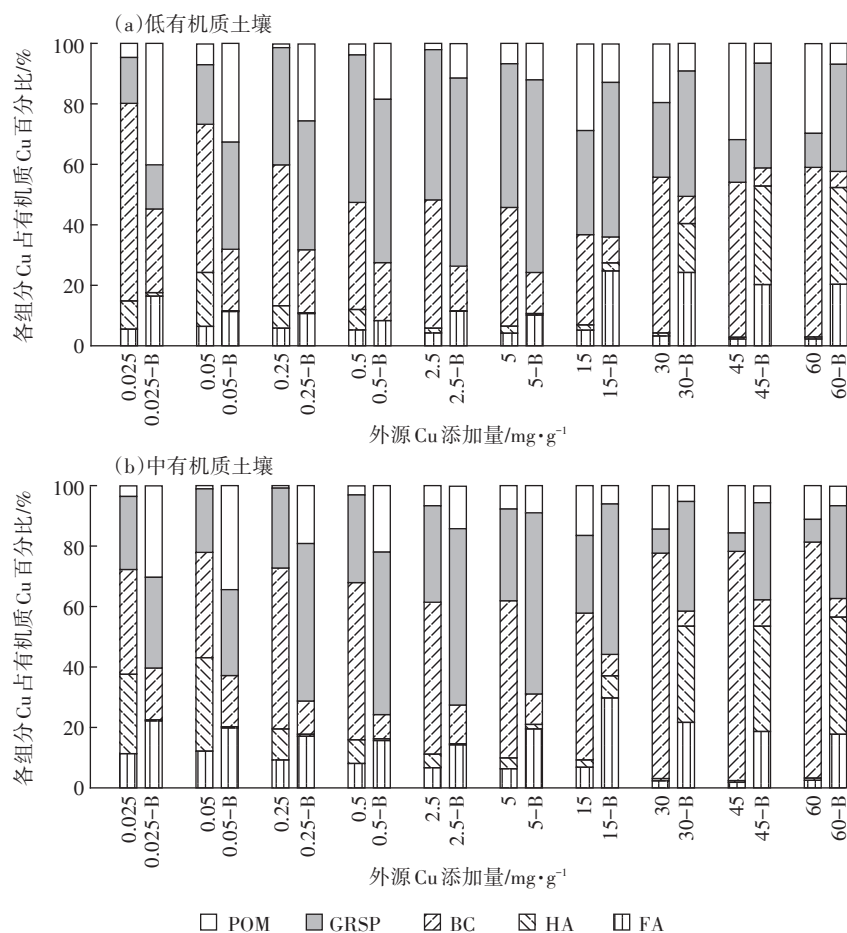


图3 各组分Cu占有有机质Cu百分比随外源Cu添加量的变化

Figure 3 The change in percentage of Cu bound on organic matter components with added amount of Cu contamination

物炭表面本身具有带负电荷的官能团,同时其表面还可以通过吸附大量土壤有机质,间接提高土壤负电荷密度,有利于阳离子吸附;此外,生物炭具有较大的比表面积,其表面有机官能团(如羧基、羟基等)有更多吸附点位^[28]。但是调控后土壤有机质结合态的饱和含量仍显著低于无人干扰的天然次生雨林土壤($P<0.05$)。

在生物炭的作用下,土壤中各有机质组分的饱和吸附量也发生变化。在低有机质土壤中,FA-Cu的饱和容量增加了 $1.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,HA-Cu的饱和容量增加了 $2.83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,BC-Cu的饱和容量降低了 $0.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,GRSP-Cu的饱和容量增加了 $2.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,POM-Cu的饱和容量增加了 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在中有机质土壤中,FA-Cu的饱和容量增加了 $1.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,HA-Cu的饱和容量增加了 $3.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,BC-Cu的饱和容量降低了 $2.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,GRSP-Cu的饱和容量增加了 $2.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,POM-Cu的饱和容量增加了 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。生物炭对5种有机组分结合态铜库贡献的大小顺序为HA>

GRSP>FA>POM>BC,可能是因为生物质炭的脂肪族碳形态在土壤中被快速矿化,促进生物质炭降解,转化成土壤有机碳库中的HA等物质^[29]。Zhao等^[30]为期一年的培养实验研究同样表明低温制成的生物炭可以增加土壤胡敏酸与富啡酸的含量。

低有机质土壤中FA-Cu量在外源Cu添加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达到饱和,饱和容量为 $1.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,生物炭的添加使富啡酸结合铜的能力大幅增强。夏扎旦·阿布力克木等^[31]的研究表明FA与Cd的络合稳定常数和配位数随着pH值的增大而增大。有研究表明生物炭的添加可提高酸性土壤的pH值^[32-33]。本研究中所用的土壤pH均小于5(表1),为酸性土壤,而生物炭的pH值为8.9(表2),因此推测生物炭能够大幅增强富啡酸结合铜的能力可能是因为生物炭通过提高土壤pH,间接增加了FA对Cu的结合能力。

研究中发现,添加生物炭后低有机质土壤中的BC-Cu、POM-Cu和中有机质土壤中的FA-Cu达到饱和时所需的外源Cu浓度有所降低,这可能是因为生

物炭对它们结合铜能力的提高较其他有机组分明显;同理,在低有机质土壤中的HA-Cu和中有有机质土壤中的POM-Cu需要更高的外源Cu浓度才能达到饱和,这可能是因为生物炭对它们结合铜能力的提高较其他有机组分弱,其具体机制有待进一步研究。

3.2 不同有机质组分结合态铜对生物炭的响应

添加生物炭后对FA-Cu与BC-Cu的占比调控呈相反趋势。FA-Cu占比随着外源Cu浓度的增加而增高,而BC-Cu的占比急剧下降,且占比的差距会随着浓度的增加而增大。这可能是因为生物炭增加了富啡酸的量和结合铜的能力^[31-33];黑炭是土壤有机碳库中的惰性成分之一,其稳定性好^[11],在短期内生物炭对其的调控效果要弱于其他有机组分,随着FA-Cu与HA-Cu占比的升高,BC-Cu占OM-Cu的百分含量相对降低。

当Cu添加量小于 $15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,添加生物炭后HA-Cu的占比小于未添加前;而GRSP-Cu占比与未添加前差距不大;添加生物炭后的POM-Cu占比则大于未添加前。当外源Cu添加量达到 $15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 后,添加生物炭后HA-Cu的占比有所反转;添加生物炭的GRSP-Cu占比要显著大于未添加前;添加生物炭降低了POM-Cu的占比,且随着添加量的增加,差距越来越大。这可能是因为低Cu污染水平下,生物炭除了结合Cu外还能够吸附胡敏酸^[34],因此降低了HA-Cu的占比。而当Cu浓度达到 $15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其他有机组分结合Cu的能力减弱或达到饱和,生物炭使HA-Cu及GRSP-Cu的饱和容量增加较多(图2),因此它们占OM-Cu的百分含量增加。

4 结论

添加生物炭可以显著增强土壤有机质结合态铜库及除黑炭外其他有机组分结合铜库的容量,在提高土壤对Cu的缓冲能力方面具有重要意义。生物炭对5种有机质组分结合态铜库容量的贡献不同,其顺序遵循:胡敏酸>球囊霉素>富啡酸>颗粒态有机质>黑炭。生物炭的添加还能够改变土壤有机质结合态铜库的组成。当有机质结合态铜库达到饱和时,添加生物炭可以使胡敏酸、富啡酸及球囊霉素结合态铜在有机质结合态铜中的占比增加,使颗粒态有机质与黑炭结合态铜的占比减少。

参考文献:

[1] Hou D, Gu Q, Ma F, et al. Life cycle assessment comparison of thermal

desorption and stabilization/solidification of mercury contaminated soil on agricultural land[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139:949-956.

[2] Tan Z X, Wang Y H, Kasiulienė A, et al. Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2017, 19(3):761-774.

[3] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 36(5):10-11.

Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National survey of soil pollution[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2014, 36(5):10-11.

[4] Nowack B, Schulin R, Luster J. Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: Temporal changes versus spatial variability[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(10):3272-3278.

[5] Smith P, House J I, Bustamante M. Global change pressures on soils from land use and management[J]. *Global Change Biology*, 2016, 22(3):1008-1028.

[6] Silveira M L, Alleoni L R, O'Connor G A, et al. Heavy metal sequential extraction methods: A modification for tropical soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(11):1929-1938.

[7] Balabane M, Van O F. Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2002, 34(10):1513-1516.

[8] Deng W, Wu W, Wang H, et al. Temporal dynamics of iron-rich, tropical soil organic carbon pools after land-use change from forest to sugarcane[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, 9(2):112-120.

[9] He Y, Zhang G L. Historical record of black carbon in urban soils and its environmental implications[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10):2684-2688.

[10] Wu Z, Mcgrouter K, Huang J, et al. Decomposition and the contribution of glomalin-related soil protein (GRSP) in heavy metal sequestration: Field experiment[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2014, 68(1):283-290.

[11] Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli T D, et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18):6881-6895.

[12] 张金波,宋长春. 土地利用方式对土壤碳库影响的敏感性评价指标[J]. 生态环境, 2003, 12(4):500-504.

ZHANG Jin-bo, SONG Chang-chun. The sensitive evaluation indicators of effects of land-use change on soil carbon pool[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(4):500-504.

[13] 邓万刚,吴蔚东,陈明智,等. 土地利用方式及母质对土壤有机碳的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(3):1130-1134.

DENG Wan-gang, WU Wei-dong, CHEN Ming-zhi, et al. Effect of land use change and soil parent material on soil organic carbon[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3):1130-1134.

[14] 赵光影,江珊,邵宗仁. 小兴安岭森林沼泽湿地土地利用方式变化对土壤活性碳组分的影响[J]. 水土保持通报, 2017, 37(6):68-74.

- ZHAO Guang-ying, JIANG Shan, SHAO Zong-ren. Effects on component of activated carbon in soil under different patterns of land use in Lesser Khingan Mountains[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2017, 37(6):68-74
- [15] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environment management: Science, technology[M]. London: Earthscan, 2009:33-52.
- [16] Ahmad M, Lee S S, Lee S E, et al. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(3):717-730.
- [17] Coomes O T, Miltner B C. Indigenous charcoal and biochar production: Potential for soil improvement under shifting cultivation systems [J]. *Land Degradation & Development*, 2017, 28(3):811-821.
- [18] 钟晓晓, 王 涛, 原文丽, 等. 生物炭的制备、改性及其环境效应研究进展[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2017, 40(5):44-50.
- ZHONG Xiao-xiao, WANG Tao, YUAN Wen-li, et al. Progresses of preparation, modification and environmental behavior of biochar[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2017, 40(5):44-50.
- [19] Lin Q, Xu X, Wang L, et al. The speciation, leachability and bioaccessibility of Cu and Zn in animal manure-derived biochar: Effect of feedstock and pyrolysis temperature[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11(3):67-78.
- [20] Jin H P, Choppala G K, Bolan N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant & Soil*, 2011, 348(1/2):439-451.
- [21] 韩梦杰, 荆延德. 花生秸秆生物炭输入对棕壤中铜形态转化及其有效性的影响[J]. 土壤通报, 2017, 48(6):1486-1492.
- HAN Meng-jie, JIN Yan-de. Effect of peanut biochar on copper forms and its bioavailability in brown earth[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(6):1486-1492.
- [22] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [23] Donisa C, Mocanu R, Steinnes E. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils [J]. *Geoderma*, 2003, 111(1/2):75-84.
- [24] Brodowski S, John B, Flessa H, et al. Aggregate-occluded black carbon in soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(4):539-546.
- [25] Golchin A, Oades J M, Skjemstad J O, et al. Soil structure and carbon cycling[J]. *Soil Research*, 1994, 32(5):1043-1068.
- [26] Wright S F, Franke-Snyder M, Morton J B, et al. Time-course study and partial characterization of a protein on hyphae of arbuscular mycorrhizal fungi during active colonization of roots[J]. *Plant & Soil*, 1996, 181(2):193-203.
- [27] Lim B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays[J]. *Chemical Geology*, 1996, 131(1/2/3/4):143-154.
- [28] 黄代宽, 李心清, 董泽琴, 等. 生物炭的土壤环境效应及其重金属修复应用的研究进展[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(11):159-165.
- HUANG Dai-kuan, LI Xin-qing, DONG Ze-qin, et al. Soil environmental influence of biochar and its application in soil heavy metal restoration[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2014, 42(11):159-165.
- [29] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11):1477-1488.
- [30] Zhao S X, Ta N, Li Z H, et al. Varying pyrolysis temperature impacts application effects of biochar on soil labile organic carbon and humic fractions[J]. *Applied Soil Ecology*, 2018, 123:484-493.
- [31] 夏扎旦·阿不力克木, 艾克拜尔·伊拉洪, 吐尔逊·吐尔洪, 等. pH 值对胡敏酸、富里酸与 Cd^{2+} 络合反应的影响[J]. 新疆农业科学, 2012, 49(9):1701-1706.
- Abulikemu Shazadan, Ilahun Akbar, Turhun Tursun, et al. Effect of pH on the complex reaction of humic acid, fulvic acid with Cd^{2+} [J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2012, 49(9):1701-1706.
- [32] Yang X, Liu J J, McGrouther K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) and enzyme activity in soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2):974-984.
- [33] 安 梅, 董 丽, 张 磊, 等. 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5):892-898.
- AN Mei, DONG Li, ZHANG Lei, et al. Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5):892-898.
- [34] Lian F, Sun B B, Chen X, et al. Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204:306-312.