



农业资源与环境学报

CSCD 核心期刊
中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

不同有机改良剂对矿区土壤溶解性有机质及其铅赋存形态的影响机制

李思敏, 吴月颖, 吴治澎, 王全超, 李财生, 侯正伟, 符传良

引用本文:

李思敏, 吴月颖, 吴治澎, 王全超, 李财生, 侯正伟, 符传良. 不同有机改良剂对矿区土壤溶解性有机质及其铅赋存形态的影响机制 [J]. 农业资源与环境学报, 2023, 40(2): 271–279.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2022.0092>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

几种有机肥对紫色土Pb有效性和形态的调控效应

李顺奇, 刘洁, 陈杰, 王璐瑶, 柏宏成, 魏世强

农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 79–88 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0032>

3种改良剂对连作川党参生长及土壤生化性质的影响

周武先, 刘翠君, 何银生, 吴海棠, 段媛媛, 魏海英, 艾伦强, 张美德

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 43–52 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0201>

改良剂对土壤-烟草系统中Pb污染风险的削减

李希希, 王春香, 陈玉成, 杨志敏

农业资源与环境学报. 2015(1): 28–32 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2014.0268>

土壤溶解性有机质结构和组成对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应特征

田翔, 何天容, 尹德良, 冉澍, 汪妍, 周宪, 张舸

农业资源与环境学报. 2022, 39(3): 556–566 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0068>

氮肥对茶园土壤氟赋存形态及转化的影响

张永利, 廖万有, 王烨军, 苏有健, 罗毅, 宋莉, 孙力

农业资源与环境学报. 2015, 32(5): 436–442 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0020>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李思敏, 吴月颖, 吴治澎, 等. 不同有机改良剂对矿区土壤溶解性有机质及其铅赋存形态的影响机制 [J]. 农业资源与环境学报, 2023, 40(2): 271–279.

LI S M, WU Y Y, WU Z P, et al. Effects of different organic amendments on dissolved organic matter and lead occurrence formation in soil of mining areas [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2023, 40(2): 271–279.

不同有机改良剂对矿区土壤溶解性有机质及其铅赋存形态的影响机制

李思敏¹, 吴月颖¹, 吴治澎^{1*}, 王全超¹, 李财生¹, 侯正伟¹, 符传良²

(1. 海南大学热带作物学院, 海口 570100; 2. 海南省农业科学院农业环境与土壤研究所/农业农村部海南耕地保育科学观测实验站/海南省耕地保育重点实验室, 海口 571100)

摘要:为探讨不同来源有机改良剂对污染土壤溶解性有机质(DOM)分子特征及重金属环境行为的影响机制,本研究选择3种不同来源的有机改良剂,以海南省昌化矿区铅(Pb)污染土壤为研究对象,以不施有机改良剂的土壤为空白对照处理,对3种不同有机改良剂处理(添加5%羊粪、海藻有机肥、小麦秸秆生物炭)的土壤进行培养实验。结果表明:施用有机改良剂能显著提高土壤溶解性有机碳(DOC)含量,在培养后期DOC含量逐渐降低;除了生物炭,其他3种处理高分子量芳香碳类物质(C2)占比随培养时间增加而降低,较低分子量的氧化醌类物质(C3)占比提高。红外光谱特征表明施用有机改良剂后土壤中DOM的官能团主要是氨基酸N—H键和羟基—OH;随着培养时间的增加,4种处理均能提高土壤中水溶态Pb含量,其中海藻处理的水溶态Pb含量最高,达到1.91 mg·kg⁻¹,可还原态/铁锰氧化物结合态是Pb的主要存在形态(48%~54%)。不同培养时间的冗余分析表明土壤DOC含量以及相关官能团与土壤Pb含量和形态存在相关性,土壤溶液中的Pb主要受控于土壤溶液中的DOM,海藻和羊粪处理能够增加土壤中水溶态Pb和EDTA-Pb的含量。研究表明,施用有机改良剂改变了土壤中DOM的性质,进而影响土壤中水溶态Pb和有效态Pb含量。

关键词:有机改良剂;土壤;溶解性有机质;铅形态;羊粪;海藻;生物炭

中图分类号:X751;X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2023)02-0271-09

doi: 10.13254/j.jare.2022.0092

Effects of different organic amendments on dissolved organic matter and lead occurrence formation in soil of mining areas

LI Simin¹, WU Yueying¹, WU Zhipeng^{1*}, WANG Quanchao¹, LI Caisheng¹, HOU Zhengwei¹, FU Chuanliang²

(1. College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou 570100, China; 2. Institute of Agricultural Environment and Soil, Hainan Academy of Agricultural Sciences/Hainan Scientific Observation Station of Cultivated Land Conservation of Ministry of Agriculture and Rural Areas/Key Laboratory of Cultivated Land Conservation in Hainan Province, Haikou 571100, China)

Abstract: To study the effects of different organic amendments on the molecular characteristics of dissolved organic matter (DOM) and the environmental behavior of heavy metals in contaminated soil, three organic amendments and lead (Pb)-contaminated soils from the Changhua mining area in Hainan Province were selected as research materials. Incubation experiments were carried out on soils treated with three different organic amendments (5% sheep manure, seaweed organic fertilizer, and wheat straw biochar), and blank control without organic amendments. The results showed that dissolved organic carbon (DOC) content in the soil was significantly increased using organic amendments, and the DOC content gradually decreased at the later stage of incubation. Except biochar, the proportion of high molecular

收稿日期: 2022-02-23 录用日期: 2022-06-27

作者简介: 李思敏(1999—), 女, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要从事热带土壤物质循环与土壤定向培肥等方面研究。E-mail: 3403412403@qq.com

*通信作者: 吴治澎 E-mail: peter@hainanu.edu.cn

基金项目: 海南省自然科学基金项目(322MS017); 海南省基础与应用基础研究计划(自然科学领域)高层次人才基金项目(2019RC022)

Project supported: The Hainan Natural Science Foundation of China(322MS017); The Natural Science Foundation for High-level Talents from Basic and Applied Basic Research Programs of Hainan Province(2019RC022)

weight aromatic carbons (C2) in the other three treatments decreased with the increase of incubation time, and the proportion of oxidized quinones with lower molecular weight (C3) increased. The infrared spectrum showed that the functional groups of DOM in soil after the application of organic amendments were mainly N—H and hydroxyl —OH. With the increase of incubation time, all the four treatments showed an increase in the water-soluble Pb content in the soil. Among them, the seaweed treatment showed the highest content of water-soluble Pb, reaching $1.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The reducible state/iron-manganese oxide binding state was the main form of Pb (48%–54%). Redundancy analysis at different incubation time showed a correlation between soil DOC content and related functional groups and soil Pb content and form. Pb in the soil solution was mainly controlled by DOM in the soil solution. Seaweed and sheep manure treatments increased the content of water-soluble Pb and EDTA-Pb in the soil. The application of organic amendments changed the properties of DOM in soil and affected the contents of water-soluble and available Pb in soil, which provided a theoretical basis for the remediation of heavy metal-contaminated soil by organic amendments.

Keywords: organic amendments; soil; dissolved organic matter; Pb form; sheep manure; seaweed; biochar

矿产资源的开发带来了一系列的生态环境问题,已引起了人们的高度关注。矿产开采不仅导致矿山废弃地土壤物理结构差、有机质含量低而且造成了土壤重金属污染,严重制约土壤复耕再利用的潜力^[1]。其中,土壤重金属污染物最为突出,其具有毒性强、易迁移转化、生物累积效应强和分布广等特点,能在人和动植物体内累积,危害人体健康与生态环境安全^[2]。重金属进入土壤环境后会长期滞留,需要几百年时间才能通过自身修复减少对环境造成的损害。因此,寻求合适的废弃矿区土壤重金属污染修复材料对于改良土壤环境、降低污染危害具有重要意义。

农业有机废弃物资源化材料可用于土壤重金属污染修复。其中,有机改良剂可以提高污染土壤有机质含量、改善土壤结构,颗粒态的有机改良剂可以固定土壤中重金属,而有机改良剂施入土壤后释放的溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)也会影响重金属的环境行为。不同来源有机改良剂的组成和分解产物存在差异,因而会影响土壤DOM释放的数量与质量,进而影响土壤重金属形态与生态环境风险。通常,土壤DOM是指水溶液浸提后通过 $0.45 \mu\text{m}$ 或 $0.7 \mu\text{m}$ 滤膜且结构不均一、分子大小不同的有机分子的连续统一体^[3]。土壤DOM可通过其表面电荷、表面吸附与络合等作用影响重金属的形态、生物有效性和迁移性^[4]。高忠霞等^[5]通过长期定位试验发现,秸秆有机肥与化肥配施能提高土壤中DOM的含量,并能使土壤DOM中芳香化合物的含量增加。吉春阳等^[6]发现,在蔬菜土壤中添加生物炭可以增加土壤pH值,增强土壤溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)的稳定性和DOM光谱的荧光强度。刘秀珍等^[7]研究施用不同有机肥对矿区污染土壤Cd形态变化的影响时发现,施用有机肥能降低土壤中交换态和碳酸盐结合态Cd的含量,增加有机质结合态和残渣态Cd

含量,但是铁锰氧化物结合态Cd含量变化不显著。陈同斌等^[8]和Li等^[9]的研究发现,有机肥及生物炭的施入能显著提高土壤DOM释放量,进而提高土壤中As和Cd的有效性。黄梅^[10]的研究表明,生物炭DOM中特定组分对Cu的结合具有特异性,从而能减少重金属的污染。目前研究多集中于有机改良剂对土壤DOM或重金属的影响,鲜有研究关注有机改良剂对DOM含量、组成及重金属形态的影响机制。

针对以上问题,本研究选择海南昌化铅锌矿为研究区,该矿区在开发利用过程中,基本没有采取环境保护措施,造成了矿区生态环境的严重破坏。2007年昌江县全面开启矿山治理工作,针对昌化铅锌矿区的生态环境进行恢复治理。但复查时发现,昌化铅锌矿废弃地及其周边土壤中重金属Pb含量仍然严重超标,对周边生态环境造成了严重危害^[11]。本研究采用3种符合国家标准有机改良剂对矿区铅污染土壤进行培养修复实验,研究培养过程中土壤DOM的含量和组成变化、土壤Pb的含量和形态的变化以及DOM对土壤Pb活性和迁移性的影响,以期对矿区土壤重金属铅污染修复的商品化有机改良剂施用方案提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与制备

1.1.1 有机改良剂的采集与制备

本研究在前期对海南省有机肥市场全面取样调查的基础上,选择符合《有机肥料》(NY/T 525—2021)标准的3种不同来源的商品有机肥作为研究对象,分别是植物来源的海藻、动物来源的羊粪以及小麦秸秆在 500°C 制成的生物炭。这3种商品有机改良剂的来源及性质见表1。样品经风干、磨细,过 1 mm 筛,装入自封袋阴凉干燥保存,备用。

1.1.2 土壤样品的采集与制备

本试验土壤样品采自中国海南省昌江县。按照随机取样原则,采集0~20 cm铅污染的表层土壤样品,将采集的土壤样品放入塑料袋带回实验室。样品除去石头和植物残体后,25℃风干,过2 mm筛,备用。

1.2 土壤培养试验

土壤培养试验采用PVC无孔花盆,每个花盆装1.5 kg土样,共设4种处理:空白对照(不施有机改良剂),记为CK;添加5%(m/m)羊粪、海藻或生物炭的有机改良剂处理,分别记为YF、HZ和SWT。每个处理重复3次,在培养的第0、5、15、45、90天将各处理的3个重复土样取出,25℃风干,过2 mm筛,备用。

1.3 土壤DOM提取及相关指标测定

土壤DOM溶液的提取方法参照相关研究^[12]。DOM溶液分别进行红外光谱、三维荧光光谱测定,具体方法见表2。DOM的含量以DOC的含量来表示,使用岛津TOC-L型TOC分析仪测定。

1.4 土壤Pb形态分析

采用HCl-HNO₃-HF-HClO₄消解法测定土壤Pb总量;采用土壤DOM溶液提取法测定水溶态Pb(Water-soluble Pb)含量;采用0.05 mol·L⁻¹EDTA溶液(pH=7)浸提法测定土壤有效态Pb(EDTA-Pb)含量;采用BCR连续提取法测定土壤Pb的化学形态,得到4种不同的化学形态,分别为弱酸提取态(T1)、可还原态/铁锰氧化物结合态(T2)、可氧化态/有机结合态(T3)

和残渣态(T4)^[15]。

1.5 数据处理

本研究使用Excel 2019和IBM SPSS 20.0软件进行数据统计分析,采用单因素方差分析(One-way ANOVA)检验不同数据间的差异显著性,用邓肯(Duncan)法进行方差分析和多重比较(α=0.05),用Origin 9.0制图。利用MATLAB 2016b软件中的DOM Fluor工具箱对DOM样本的EEM光谱进行平行因子分析(PARAFAC),并通过残差分析、对半分析和目视检验确定最终的正确荧光组分数^[16]。采用Origin 9.0软件进行红外光谱图的绘制及峰面积的计算。采用Canoco 4.5软件进行冗余分析(Redundancy Analysis, RDA),描述DOM的相关参数与Pb形态的关系。

2 结果与分析

2.1 不同有机改良剂对土壤DOM特征的影响

2.1.1 不同有机改良剂处理土壤DOC含量的变化

土壤DOC含量变化如图1所示。与对照相比,有机改良剂的添加显著提高了土壤DOC的含量。CK和SWT处理DOC含量波动式下降;YF和HZ处理DOC含量总体呈先上升再下降的趋势,分别在第45天和第15天出现峰值,分别为148.85 mg·kg⁻¹和305.13 mg·kg⁻¹。在培养结束时,所有处理DOC含量均低于培养开始时。

2.1.2 不同有机改良剂处理土壤DOM荧光组分的变化

通过平行因子分析识别出3种组分,各组分及其

表1 商品有机改良剂的来源及理化性质

Table 1 The information and basic properties of the tested organic amendments

原材料 Raw material	肥料名称 Fertilizer name	生产商 Manufacturer	pH	有机质(碳) Organic matter(carbon)/%
海藻	明月海藻有机肥	青岛明月蓝海生物科技有限公司	7.29±0.01	43.44±0.63 ^①
羊粪	普宇(内蒙古)羊粪肥	海口南渝农资有限公司包装销售	7.12±0.01	25.60±5.41 ^①
小麦秸秆生物炭	小麦秸秆生物炭肥	南京智融联科技有限公司	10.40±0.01	58.95±0.97 ^②

注:①表示有机质百分含量;②表示有机碳百分含量。
Note:①The percentage of organic matter; ②The percentage of organic carbon.

表2 光谱测定类型

Table 2 Types of spectral determination

光谱测定类型 Spectrometric type	仪器型号 Instrument model	参数设置 Parameter setting
红外光谱	Spectrum 65, 珀金埃尔默公司(美国)	将DOM溶液冷冻干燥,压成薄片,采用傅里叶变换红外光谱仪扫描,扫描波数范围为450~4 000 cm ⁻¹ ^[13]
三维荧光光谱	F-320荧光光谱分析仪(天津港东科技)	激发光源为150 W 氙灯,光电倍增电压为700 V,扫描波长范围:激发波长E _x =200~450 nm,发射波长E _m =230~650 nm,激发波长和发射波长增量均设为5 nm,狭缝宽度为10 nm,扫描间隔为1 nm,扫描速度为2 400 nm·min ⁻¹ ^[14]

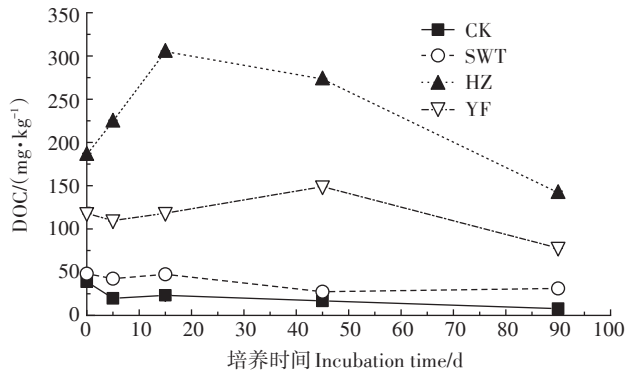


图1 不同有机改良剂处理下土壤DOC含量变化

Figure 1 Soil DOC content changes under different organic amendment treatments during the whole incubation time

主要成分如表3所示。

荧光组分百分比变化如图2所示。除了SWT处理,其他3种处理C1和C2组分占比随培养时间增加而下降,C3组分占比随时间增加,HZ和YF处理在第5天时C1组分占比最低,C3组分占比最高;SWT处理C1组分占比最高,在50%以上,随培养时间增加,C1和C2组分占比略有升高,而C3组分占比则波动下降,在第15天时C3组分占比最低。

2.1.3 不同有机改良剂处理土壤DOM红外光谱的变化

土壤DOM的红外吸收光谱及官能团的相对含量如图3和表4所示。红外光谱含有的主要官能团类似,3 400 cm^{-1} 附近出现的信号峰表明氨基酸盐中N—H键、醇、酚以及羧酸中羟基—OH的存在^[20],该处的官能团含量最高;1 635 cm^{-1} 附近出现的信号峰表明芳香烃中C=C键的振动,烯烃中C=C键、羧酸盐中—COO和酰胺中C=O官能团的不对称伸缩,以及氨基酸氨基N—H的弯曲引发^[21];1 400 cm^{-1} 附近出现的信号峰表明脂肪烃和含—CH₃化合物C—H对称弯

表3 荧光组分及其含义

Table 3 Fluorescent components and their meanings

荧光组分 Fluorescent components	E_s/E_m	主要成分 Main component
C1	330/416	类富里酸荧光组分,由微生物转化而来;还原半醌类物质,相对分子质量较小,生物可降解性较高 ^[17]
C2	380/474	类腐殖质荧光组分,氧化醌类物质,主要来源于陆地高等植物输入,高分子量、高芳香性 ^[18]
C3	277/488	类富里酸荧光组分,植物衍生(木质素类)氧化醌类物质,具有较低的分子量 ^[19]

曲振动的存在^[22];1 100 cm^{-1} 附近出现的信号峰表明醇、多糖中C—O伸缩振动的存在^[23];694 cm^{-1} 附近出现的信号峰表明烯烃CH₂—的存在^[24],该处的官能团含量最低。在培养初期,各处理中官能团相对含量大小顺序为CK>YF>HZ>SWT,在培养结束时,与对照相比,HZ和YF处理官能团相对含量增加,而SWT处理减少。培养期内,CK处理各官能团相对含量先减少后增加,但最终低于培养初期,而其他3种处理最终官能团相对含量高于培养初期。

2.2 不同有机改良剂处理对土壤Pb形态的影响

2.2.1 不同有机改良剂处理土壤中水溶态及有效态Pb含量的变化

土壤水溶态及有效态Pb含量变化如图4所示。与CK相比,3种处理土壤水溶态Pb含量随培养时间增加不断上升,其中HZ处理的水溶态Pb含量最高(1.91 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。有机改良剂能提高土壤中水溶态Pb的含量,培养初期效果最为显著。在培养初期,与CK相比,HZ和YF处理的EDTA—Pb含量略高,而SWT处理含量略低;在培养中期,3种处理EDTA—Pb的含量

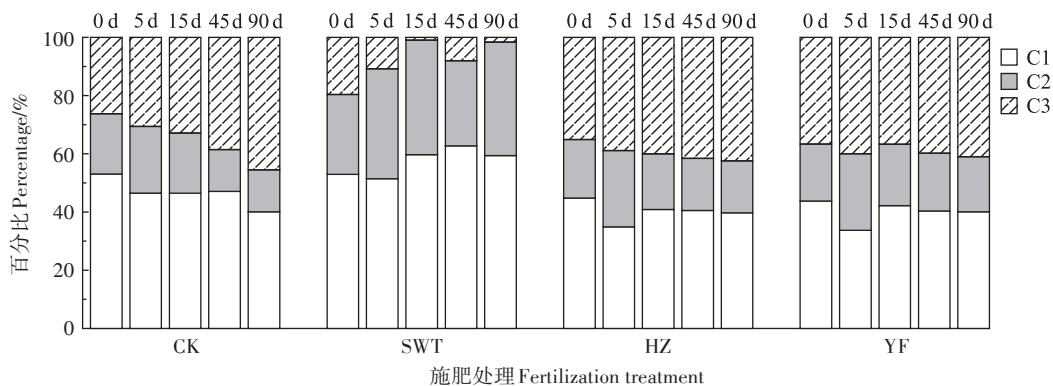


图2 不同有机改良剂处理下不同培养时间土壤DOM荧光组分

Figure 2 DOM fluorescence components under different organic amendment treatments during the whole incubation time

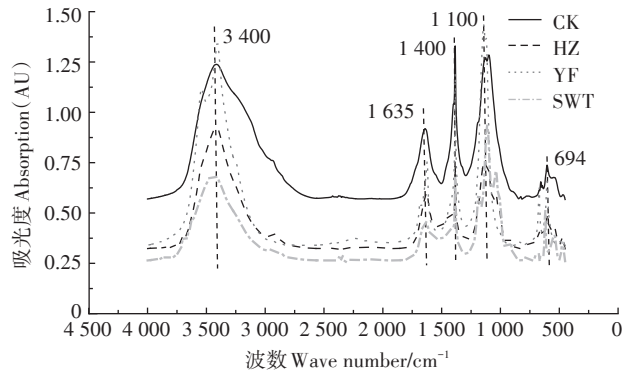


图3 不同有机改良剂处理下土壤DOM的红外光谱

Figure 3 FTIR spectrum of DOM under different organic amendment treatments

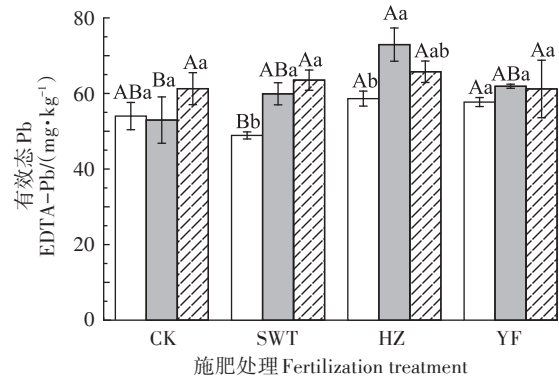
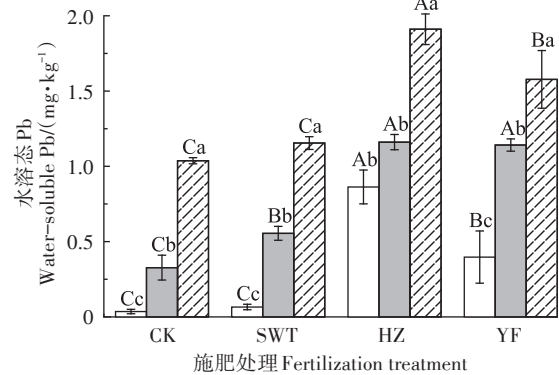
表4 不同有机改良剂不同培养时间DOM中各官能团的相对含量($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 4 The relative contents of functional groups of DOM under different organic amendments treatment during the whole incubation time($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

施肥处理 Fertilization treatment	官能团 Functional group	0 d	5 d	15 d	45 d	90 d
CK	F1	337	54.1	94.6	33.9	261
	F2	37.2	7.27	10.5	3.43	21.6
	F3	30.6	4.73	18.9	8.57	71.9
	F4	104	41.1	17.5	7.28	57.1
	F5	14.3	2.44	2.79	0.77	6.82
HZ	F1	204	319	148	280	295
	F2	15.7	24.4	19.5	24.8	23.9
	F3	12.5	17.4	7.59	23.8	42.7
	F4	63.0	93.5	45.8	67.0	53.5
	F5	12.5	14.1	12.2	14.8	12.4
YF	F1	305	385	289	463	380
	F2	23.2	31.9	25.4	31.9	26.5
	F3	25.3	8.36	30.8	84.2	58.3
	F4	97.3	183	114	61.9	74.7
	F5	18.3	26.2	19.6	19.0	14.8
SWT	F1	138	152	82.7	103	159
	F2	11.6	18.7	19.3	9.03	20.5
	F3	11.2	8.55	32.9	56.6	43.2
	F4	77.5	160	42.7	24.8	65.0
	F5	8.80	38.8	3.28	2.83	6.89

注: F1、F2、F3、F4和F5分别代表氨基酸盐中N—H或羟基—OH(醇、酚以及羧酸)、C=C双键(芳香烃)、甲基—CH₃及C—H键(脂肪族)、C—O键(醇、多糖、碳水化合物)和烯烃CH₂—。

Note: F1, F2, F3, F4 and F5 respectively represent N—H in amino acid salt or hydroxyl O—H (alcohol, phenol and carboxylic acid), C=C (aromatic hydrocarbon), methyl —CH₃ & C—H (aliphatic), C—O (alcohol, polysaccharide and carbohydrate) and olefin CH₂—.



□ 0 d ■ 45 d ▨ 90 d

不同的大写字母表示相同培养时间不同有机改良剂处理之间存在显著差异($P<0.05$);不同小写字母表示同一改良剂不同培养时期的显著差异($P<0.05$)。

Different capital case letters indicate significant differences among different organic amendment treatments($P<0.05$); Different lowercase letters indicate significant differences in different incubation periods($P<0.05$).

图4 不同有机改良剂处理下不同培养时间土壤水溶态及有效态Pb含量

Figure 4 The content of soil water-soluble Pb and EDTA-Pb under different organic amendment treatments during the whole incubation time

均较初期增加,HZ处理的含量最高($72.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);在培养结束时,SWT处理EDTA-Pb含量增加,而HZ和YF处理含量降低。

2.2.2 不同有机改良剂处理土壤Pb形态的变化

土壤Pb形态变化如图5所示。T2形态为Pb主要存在形态(48%~54%)。在培养初期,与CK相比,其他3种处理T1和T4占比略低,T3略高,HZ处理T2占比略高,YF和SWT处理T2占比略低,整体上不同处理各Pb形态占比差别不大;第45天,与CK相比其他3种处理T1、T2占比略下降,YF和HZ处理T3占比无变化,SWT处理减少,T4占比增加;第90天,与CK相比其他3种处理T1、T2略有减少而T3占比除YF处理基本无变化外,其他处理略有增加,T4占比均增加。

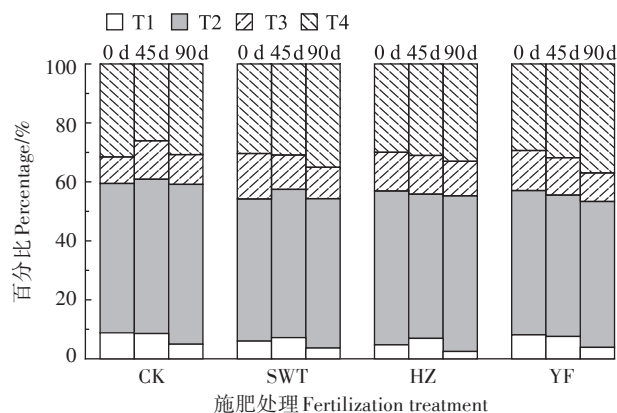


图5 不同有机改良剂处理下不同培养时间土壤Pb化学形态百分比

Figure 5 The percentage of soil Pb chemical forms under different organic amendment treatments during the whole incubation time

2.3 不同有机改良剂处理土壤DOM特征与Pb形态的冗余分析

本研究对不同培养时间表征土壤DOM含量、组成及官能团的特征值与Pb含量及形态进行冗余分析,结果如图6所示。在培养初期, Pb因素共解释了土壤DOM指标变化变异的96.3%, RDA1轴解释了58.3%, RDA2轴解释了38.0%。水溶态Pb与DOC组分具有正相关关系, EDTA-Pb与DOC、F5组分呈正相关。在第45天, 水溶态Pb与DOC、F5组分具有正相关关系, 且与DOC相关性最大, EDTA-Pb与DOC和F1、F2、F4、F5组分呈正相关。第90天, 水溶态Pb与DOC、F5组分具有正相关关系, EDTA-Pb与DOC、F4组分呈正相关。

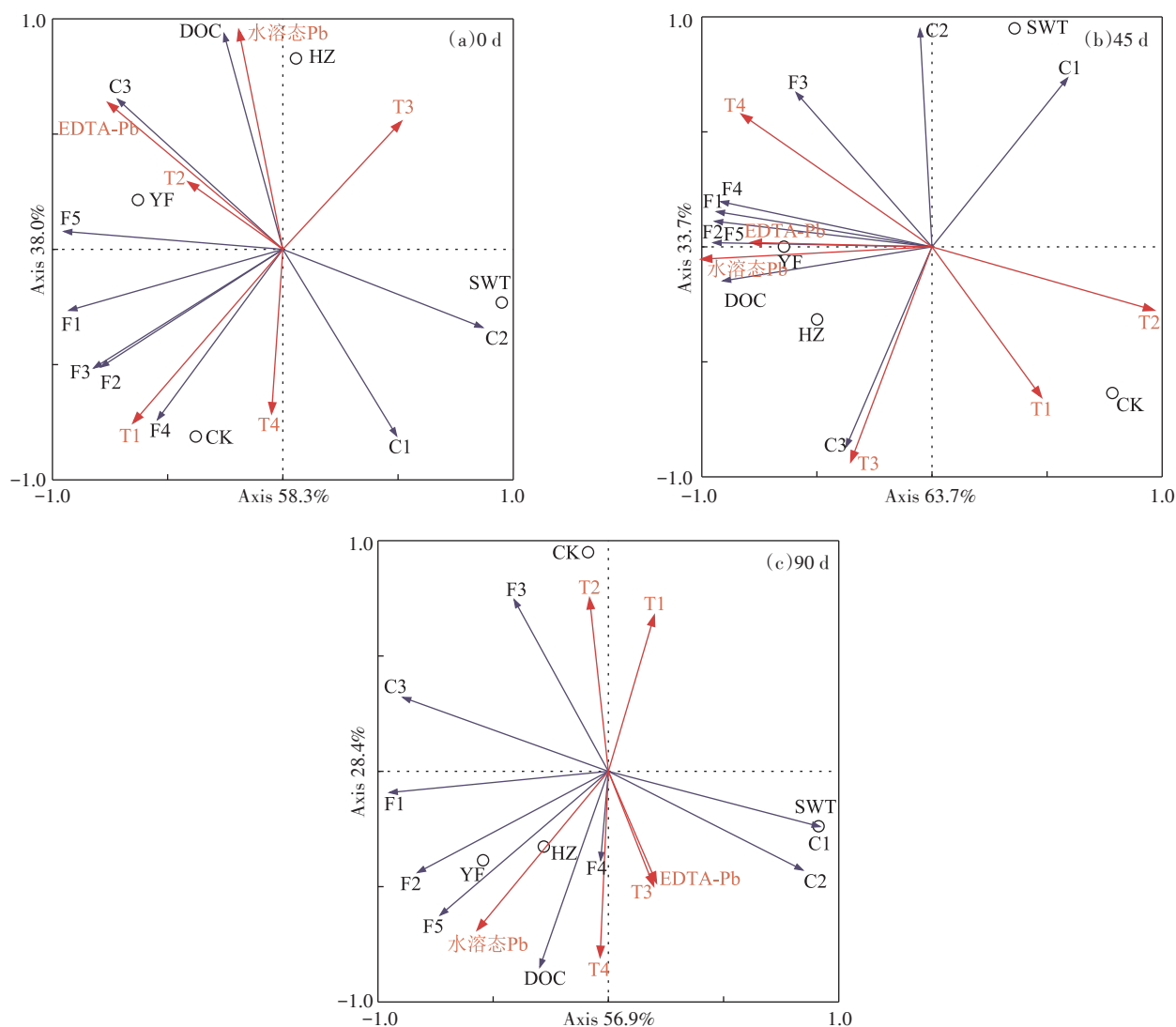


图6 不同培养时间土壤DOM含量、组成及官能团的特征值与Pb含量及形态的冗余分析

Figure 6 Redundancy analysis of soil DOM content, composition and characteristic values of functional groups and Pb content and chemical forms in different incubation time

3 讨论

3.1 不同有机改良剂对土壤 DOM 特征的影响

施用有机改良剂能显著提高土壤 DOM 含量,增加土壤的腐殖化程度,增强土壤肥力。DOC 含量的差异与有机改良剂的种类和性质有关,生物炭含有机碳最高,但其腐殖化程度很低,易分解的纤维素、半纤维素组分含量较低,溶解性有机物释放减少^[25],因此生物炭处理的 DOC 含量最低,且生物炭较为稳定,DOC 含量没有太大的波动。羊粪和海藻是蛋白源的有机改良剂,施入初期 DOC 含量增加是因为这两种有机改良剂本身含有大量可利用性的碳,施入土壤后能激发土壤中原有机质的矿化,此时微生物活性还处于较低水平,有机质还未被利用;在培养后期,微生物的活性增强,DOM 中容易被利用分解的组分受微生物活动的影响而发生降解,此外有一些组分被矿物质吸附,因此 DOC 含量下降^[26]。研究表明,海藻比羊粪分解速率快,因此这两种处理 DOC 含量出现峰值的时间不同^[27]。

土壤 DOM 识别出的三种组分均为类腐殖质荧光组分,C2 组分占比有增加的趋势,可能是因为施用有机改良剂能使土壤中分子结构相对复杂的芳香族化合物比例增加,土壤 DOM 的芳香性、疏水性、分子量和腐殖化程度增大^[28],培养结束时官能团含量高于初期,也证实该结论。随培养时间增加,生物炭处理与其他处理组分占比不同,C3 组分占比最小,可能是因为培养过程中,生物炭所含的低分子量物质被微生物分解利用,此外生物炭具有微孔结构,其所含的小分子物质与土壤中一些重金属优先结合^[29]。生物炭处理官能团相对含量较低,特别是 F1 含量最低,可能是因为生物炭在热解制备过程中发生结合水的脱离,导致羟基—OH 峰下降^[22]。

3.2 不同有机改良剂对土壤 Pb 形态的影响

施入不同有机改良剂后土壤水溶态 Pb 含量增加,而 EDTA-Pb 含量和各形态 Pb 含量差异不显著。原因在于有机改良剂在腐解过程中产生有机酸,还原条件可以使非有效态的重金属活化,从而使 Pb 的溶解度增加^[30];此外施入有机改良剂会将大量 DOM 带入土壤,而 DOM 含有一些活性官能团,能与水体、土壤中的 Pb 离子发生交换吸附和络合等作用,抑制土壤对 Pb 的吸附,促进 Pb 离子的溶解,导致土壤水溶态 Pb 和 EDTA-Pb 含量提高。但生物炭表面积巨大^[31],对土壤 Pb 具有较高的吸附能力,而且生物炭的

pH 较高,这也能加强其对 Pb 的吸附和固定作用,因此土壤中水溶态 Pb 和有效态 Pb 含量低于其他两种处理。

施用有机改良剂能使土壤中 Pb 由活性强的形态向活性弱的形态转化,因为有机改良剂中有机质含量较高,而有机质能改善土壤结构,从而间接改变重金属在土壤中的形态分配^[32],而生物炭具有表面积大、孔隙度高以及吸附能力强等特点,能有效吸附重金属离子,降低重金属的植物有效性和迁移性^[33],但是不同有机改良剂对 Pb 形态的影响差别不大。随着培养时间的增加,可还原态/铁锰氧化物结合态 Pb 和残渣态 Pb 的含量增加,弱酸提取态 Pb 和可氧化态/有机结合态 Pb 含量降低,这说明一部分有机结合态的 Pb 转化成铁锰结合态,增加了 Pb 的活性,这也与水溶态和 EDTA-Pb 含量增加的结果相一致。

3.3 不同有机改良剂处理土壤 DOM 特征与 Pb 形态的关系

海藻和羊粪处理与水溶态 Pb 和 EDTA-Pb 含量相关性较强,说明这两种有机改良剂能够增加 Pb 的迁移性,从而增加 Pb 的环境风险,而生物炭对 Pb 含量和形态影响不大。水溶态和 EDTA-Pb 含量均与 DOC 呈正相关,且第 0 天和第 45 天相关性最强,说明 DOC 含量在很大程度上影响水溶态 Pb 和 EDTA-Pb 的含量。施用有机改良剂后,土壤中 DOC 含量大小顺序为海藻>羊粪>生物炭>对照,与土壤中水溶态 Pb 和 EDTA-Pb 含量大小顺序一致。除此之外,水溶态 Pb 和 EDTA-Pb 含量均与 N—H(或羟基—OH)、C=C 双键和 C—O 键相对含量相关,且随着培养时间增加,相关性增强,说明这些官能团影响土壤溶液中 Pb 的含量,施入有机改良剂将大量的 DOM 带入土壤,而 DOM 含有—OH、C=O、—COOH 等活性官能团,能够与土壤中的 Pb 离子发生交换吸附和络合等作用,抑制土壤对 Pb 的吸附,促进 Pb 离子的溶解,导致土壤中 Pb 含量升高。范春辉等^[34]开展的秸秆腐殖化试验结果表明,DOM 中的—OH、C=O 和—COOH 等官能团对 Pb 络合反应具有潜在贡献。

综上所述,土壤溶液中 Pb 的动态变化在很大程度上受控于土壤中的 DOM,水溶态 Pb 是活性最高的形态,因此 DOM 能够促进 Pb 的活化,并与 Pb 发生配位和络合反应,使 DOM 成为 Pb 迁移活化的“载体”,Pb 通过与 DOM 形成活性和移动性较强的有机金属络合物,抑制土壤对 Pb 的吸附,从而提高 Pb 的活性。

4 结论

(1)施用有机改良剂能显著提高土壤DOC含量,但培养后期DOC含量逐渐降低;羊粪和海藻处理高分子量芳香碳类物质(C2)占比随培养时间增加而降低,较低分子量的氧化醌类物质(C3)占比增加;红外光谱特征表明土壤中DOM的官能团主要是氨基酸N—H键和羟基—OH。

(2)羊粪、海藻和生物炭3种有机改良剂均能提高土壤中水溶态Pb含量,但是对土壤中有效态Pb和Pb化学形态的影响不显著,可还原态/铁锰氧化物结合态是Pb的主要存在形态。

(3)土壤DOC含量以及相关官能团与土壤Pb形态具有相关性,土壤溶液中的Pb主要受控于土壤中的DOM,海藻和羊粪处理能够增加土壤中水溶态Pb和EDTA-Pb的含量,从而带来一定的环境风险。

(4)不同来源的有机改良剂对矿区土壤DOM含量、官能团以及Pb含量和形态具有不同的影响,施用有机改良剂能够改变土壤中DOM的性质,进而影响土壤中水溶态Pb和EDTA-Pb含量,这为有机改良剂修复重金属污染土壤提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 潘志强, 张淑琴, 任大军, 等. 城市污泥的直接施用对矿区土壤修复的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(11): 189-193, 183. PAN Z Q, ZHANG S Q, REN D J, et al. Effects of direct application of sewage sludge on soil remediation in abandoned mining area[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(11): 189-193, 183.
- [2] MARTINS R J E, PARDO R, BOAVENTURA R A R. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: Effect of temperature, pH and water hardness[J]. *Water Research*, 2003, 38(3): 693-699.
- [3] 杨佳波, 曾希柏. 水溶性有机物在土壤中的化学行为及其对环境的影响[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(5): 206-211. YANG J B, ZENG X B. Behavior and environmental impact of soil dissolved organic matter[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(5): 206-211.
- [4] CLEMENTE R, WALKER D J, PARDO T, et al. The use of a halophytic plant species and organic amendments for the remediation of a trace elements-contaminated soil under semi-arid conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 223/224: 63-71.
- [5] 高忠霞, 周建斌, 王祥, 等. 不同培肥处理对土壤溶解性有机碳含量及特性的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(1): 115-121. GAO Z X, ZHOU J B, WANG X, et al. Effects of different fertilizer treatments on content and characteristics of soil dissolved organic carbon in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(1): 115-121.
- [6] 吉春阳, 何云华, 马亚培, 等. 强还原处理和生物炭对设施蔬菜土壤DOM数量和光谱特征的影响[J]. 环境科学学报, 2021, 41(3): 1066-1073. JI C Y, HE Y H, MA Y P, et al. Effects of reductive soil disinfection and biochar on the quantity and spectral characteristics of dissolved organic matter in facility vegetable soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(3): 1066-1073.
- [7] 刘秀珍, 马志宏, 赵兴杰. 不同有机肥对镉污染土壤镉形态及小麦抗性的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(3): 243-247, 252. LIU X Z, MA Z H, ZHAO X J. Effects of different organic manure on cadmium forms of soil and resistance of wheat in cadmium contaminated soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(3): 243-247, 252.
- [8] 陈同斌, 黄泽春, 陈煌. 废弃物中水溶性有机质对土壤吸附Cd的影响及其机制[J]. 环境科学学报, 2002, 22(2): 150-155. CHEN T B, HUANG Z C, CHEN H. Effects of DOMs extracted from five solid organic wastes on cadmium adsorption in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2): 150-155.
- [9] LI G, KHAN S, IBRAHIM M, et al. Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 100-108.
- [10] 黄梅. 生物炭源溶解性有机质结构特性以及与重金属结合机制的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020. HUANG M. Biochar-derived dissolved organic matter: Structural characteristics and binding mechanism with heavy metals[D]. Changsha: Hunan University, 2020.
- [11] 张振磊. 海南昌化铅锌矿废弃地及其周边土壤重金属统计分析与污染评价[D]. 海口: 海南师范大学, 2015. ZHANG Z L. Heavy metal pollution assessment and statistical analysis in Changhua lead-zinc mine waste and the surrounding soil of Hainan[D]. Haikou: Hainan Normal University, 2015.
- [12] 晷园园, 孔范龙, 郗敏, 等. 胶州湾滨海湿地土壤溶解性有机质的三维荧光特性[J]. 应用生态学报, 2016, 27(12): 3871-3881. ZI Y Y, KONG F L, XI M, et al. Three dimensional fluorescence characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) in Jiaozhou Bay coastal wetlands, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27(12): 3871-3881.
- [13] 韦梦雪, 王彬, 谌书, 等. 川西平原还田秸秆腐解释放DOM的光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9): 2861-2868. WEI M X, WANG B, CHEN S, et al. Study on spectral characteristics of dissolved organic matter collected from the decomposing process of crop straw in west Sichuan Plain[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(9): 2861-2868.
- [14] 吴月颖, 吉恒宽, 吴蔚东, 等. 海南北部滨海区不同土地利用模式下土壤DOM粒径分布与光谱特性[J]. 农业资源与环境学报, 2020(5): 654-665. WU Y Y, JI H K, WU W D, et al. Size fractionation and optical properties of DOM under different land use types in the coastal area of northern Hainan Island[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020(5): 654-665.
- [15] 陈明, 杨泉, 陶美霞, 等. 赣州市土壤重金属风险评价[J]. 土壤, 2018, 50(3): 530-536. CHEN M, YANG Q, TAO M X, et al. Risk assessment of heavy metals in soils of Ganzhou[J]. *Soils*, 2018, 50(3): 530-536.

- [16] 王泽华, 邹立, 陈洪涛, 等. 西太平洋冬季上层水体有色溶解有机物的分布和转化特征[J]. 海洋学报, 2018, 40(10):180-189. WANG Z H, ZOU L, CHEN H T, et al. Distribution and transformation of CDOM in the upper waters of the western Pacific Ocean in winter 2015—2016[J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(10):180-189.
- [17] STEDMON C A, MARKAGER S, BRO R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3):239-254.
- [18] YAMASHITA Y, KLOEPEL B D, KNOEPP J, et al. Effects of watershed history on dissolved organic matter characteristics in headwater streams[J]. *Ecosystems*, 2011, 14(7):1110-1122.
- [19] ISHII S, BOYER T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4):2006-2017.
- [20] 谢理, 杨浩, 渠晓霞, 等. 滇池典型陆生和水生植物溶解性有机质组分的光谱分析[J]. 环境科学研究, 2013, 26(1):72-79. XIE L, YANG H, QU X X, et al. Characterization of water extractable organic matters from the dominant plants in Lake Dianchi by multiple spectroscopic techniques[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(1):72-79.
- [21] 周丽平, 袁亮, 赵秉强, 等. 不同用量风化煤腐植酸对玉米根系的影响[J]. 中国农业科学, 2019, 52(2):285-292. ZHOU L P, YUAN L, ZHAO B Q, et al. Response of maize roots to different additive amounts of weathered coal humic acids[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(2):285-292.
- [22] 李飞跃, 桂向阳, 许吉宏, 等. 生物炭中溶解性有机质的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(11):3475-3481. LI F Y, GUI X Y, XU J H, et al. Spectral analysis of dissolved organic matter from biochar[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(11):3475-3481.
- [23] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征[J]. 环境科学, 2015, 36(1):151-162. GAO J, JIANG T, LI L L, et al. Ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges Reservoir region[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1):151-162.
- [24] 李梦琦, 杨春风, 刘立超, 等. 同源地人工湖水体和底泥中有机物组成及有机结构的分析研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(10):3823-3829. LI M Q, YANG C F, LIU L C, et al. Studies on the composition and organic structure of natural organic matter in water and sediment of homologous area in artificial lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(10):3823-3829.
- [25] 赵敏, 陈丙法, 冯慕华, 等. 不同裂解温度下生物炭释放溶解性有机质的光谱特征分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(8):2505-2511. ZHAO M, CHEN B F, FENG M H, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter released from biochar at different pyrolysis temperatures[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(8):2505-2511.
- [26] JANDL R, SOLLINS P. Water extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1997, 25(2):196-201.
- [27] 韩佳益, 王雨阳, 赵庆杰, 等. 不同腐解阶段羊粪与海藻有机肥对Pb(II)的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9):1904-1914. HAN J Y, WANG Y Y, ZHAO Q J, et al. Adsorption of Pb(II) by organic sheep manure fertilizer and organic seaweed fertilizer at different decomposition stages[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(9):1904-1914.
- [28] 范之馨, 王良梅, 张焕朝, 等. 添加有机肥对滨海盐渍土壤溶解性有机碳特征的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2022, 46(1):15-24. FAN Z X, WANG G M, ZHANG H C, et al. Effects of organic fertilizer addition on dissolved organic carbon in coastal saline soils[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition)*, 2022, 46(1):15-24.
- [29] 张军, 王薇, 储刚, 等. 生物炭中溶解性有机质与Cu(II)的络合机制研究[J]. 材料导报, 2021, 35(22):22160-22165. ZHANG J, WANG W, CHU G, et al. Complexation between Cu(II) and dissolved organic matter from biochar[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(22):22160-22165.
- [30] 佟影影. 畜禽粪便堆肥过程溶解性有机质组成与重金属变化研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2020. TONG Y Y. Study on the changes of dissolved organic matter and heavy metals in compost[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2020.
- [31] 袁帅, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(5):1402-1417. YUAN S, ZHAO L X, MENG H B, et al. The main types of biochar and their properties and expectative researches[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2016, 22(5):1402-1417.
- [32] 周宇杰, 赵文, 罗春岩, 等. 有机肥对铅在土壤中形态分配的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(3):534-543. ZHOU Y J, ZHAO W, LUO C Y, et al. Effects of organic manure on Pb speciation in soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(3):534-543.
- [33] 罗春岩, 张家玮, 王雨阳, 等. 不同种类有机肥对土壤铅、铜形态转化的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2019(6):78-85. LUO C Y, ZHANG J W, WANG Y Y, et al. Impact of different organic fertilizers on the form and transformation of lead and copper in soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2019(6):78-85.
- [34] 范春辉, 张颖超, 王家宏. 黄土区秸秆腐殖化溶解性有机质对土壤铅赋存形态的影响机制[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(11):3146-3150. FAN C H, ZHANG Y C, WANG J H. Influence mechanism of dissolved organic matter (DOM) from straw humification on chemical speciation of lead in loess region[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(11):3146-3150.