

# 模拟干湿交替环境作用下狗牙根根系分泌物对消落带 Pb 的影响

成晴<sup>1</sup>, 何沅洁<sup>2</sup>, 蒋越<sup>1</sup>, 陈宏<sup>1,3</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市北碚区发展和改革委员会, 重庆 400700; 3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400715)

**摘要:** 为探究狗牙根根系分泌物对消落带 Pb 迁移能力和生物有效性的作用, 通过模拟试验, 选取三峡库区消落带优势植物狗牙根根系分泌的低分子量有机酸, 研究在干湿交替环境作用下, 根系分泌物对污染土壤及上覆水中 Pb 总量、土壤中 Pb 赋存形态的影响。结果表明: 在干湿交替环境作用下, 表层土壤中 Pb 含量不断减少, 底层土壤中 Pb 含量不断增加; 2 次落干—淹水结束后, 各处理表层土壤中 Pb 含量为混酸 > 柠檬酸 ≈ 乙酸 > 丙二酸 > 对照, 底层土壤 Pb 含量为混酸 > 柠檬酸 ≈ 乙酸 > 丙二酸 > 对照。表层土壤中碳酸盐结合态、铁锰氧化态 Pb 是导致土壤总 Pb 含量减少的主要原因, 最大减少幅度分别为 24.89% 和 19.04%; 但添加了低分子量有机酸的处理, 表层土壤中铁锰氧化态、有机结合态 Pb 含量比对照高, 可交换态 Pb 含量比对照低; 且有机酸促进了底层土壤中碳酸盐结合态及铁锰氧化态 Pb 含量的增加。在 2 次淹水过程中, 上覆水 Pb 含量均呈先增加后降低的趋势, 低分子量有机酸抑制了土壤向上覆水释放 Pb。总的来说, 在干湿交替环境作用下, 狗牙根根系分泌物降低了表层土壤中 Pb 环境风险。

**关键词:** 低分子量有机酸; 干湿交替; Pb; 消落带; 环境风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1009-2242(2019)01-0315-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.01.049

## Effects of Root Exudates of Bermuda Grass on Pb in the Fluctuating Zone Under Simulated Drying and Wetting Alternation Environment

CHENG Qing<sup>1</sup>, HE Yuanjie<sup>2</sup>, JIANG Yue<sup>1</sup>, CHEN Hong<sup>1,3</sup>

(1. School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715;  
2. Chongqing Beibei District Development and Reform Commission, Chongqing 400700;  
3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment Research, Chongqing 400715)

**Abstract:** In order to explore the effect of bermuda grass root exudates on migration and bioavailability of Pb in the fluctuation zone, low molecular weight organic acids secreted by bermuda grass roots of the dominant plants in the fluctuating zone of Three Gorges Reservoir area were selected, and the effects of root exudates on the total amount of Pb in contaminated soil and overlying water and the occurrence forms of Pb in soil were investigated in the dry and wet alternate environment through simulation tests. The results showed that in the wet and dry alternate environment, the Pb content in the topsoil decreased, the content of Pb in the bottom soil increased. After two times of wet and dry alternating, the Pb content in topsoil of the different treatments followed the order of mixed acid > citric acid ≈ acetic acid > malonic acid > control, the Pb content in the bottom soil was sorted as mixed acid > citric acid ≈ acetic acid > malonic acid > control. Carbonate-bound Pb and iron-manganese oxidized Pb in surface soil were the main reasons for the decrease of total Pb content, maximum reduction rates was 24.89% and 19.04% respectively. However, in the treatments added low molecular weight organic acids, the contents of Fe-Mn oxidized Pb and organic bound Pb in surface soil were higher than those in the control, while the exchangeable Pb content was lower than that of the control. Moreover, organic acids promoted the increase of contents of Pb in the carbonate bound state and Fe-Mn oxidation state in the bottom soil. During the two flooding process, the content of Pb in overlying water

收稿日期: 2018-08-24

资助项目: 国家自然科学基金项目(41403079); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2016D064)

第一作者: 成晴(1994-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事环境化学与土壤污染修复研究。E-mail: 1253754863@qq.com

通信作者: 陈宏(1971-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事水污染控制工程、土壤污染修复工程研究。E-mail: chenhong@swu.edu.cn

both increased first and then decreased, low molecular weight organic acids inhibited the release of Pb from soil to overlying water. In general, in the wet and dry alternate environment, the root exudates of bermuda grass reduced the environmental risk of Pb in topsoil.

**Keywords:** low molecular weight organic acids; wet and dry alternation; Pb; fluctuating zone; environmental risk

消落带通常是指水库、河流季节性水位涨落而使周边被淹没,土地周期性露出水面的一段特殊区域。受库区水位周期性涨落的影响,消落带土壤结构、基本理化性质、微生物特性等均会受到不同程度的改变,进而影响土壤中重金属的赋存形态和迁移转化<sup>[1]</sup>。作为水域与陆地环境系统的过渡地带,消落带易受到水陆 2 个界面的交叉污染,相关的调查报告<sup>[2]</sup>显示三峡库区消落带 Pb 污染日趋严重。Pb 作为一种有毒元素,近年来成为了土壤重金属污染的研究热点。

作为生态系统中物质、能量输移和转化的活跃地带,消落带生长着大量的植物,优势种群为狗尾草、刺苋、芝麻和狗牙根。狗牙根营养繁殖能力强,是三峡库区消落带植被恢复与重建的优良物种,总盖度为 80%~100%,其对消落带土壤产生的生物学效应是不容忽视的。植物在生长过程中,根系会向周围土壤分泌大量的有机物(如有机酸、脂肪酸、氨基酸、外酶类和糖类等)来适应外界环境的变化<sup>[3]</sup>,低分子量有机酸是根系分泌物中的重要组成部分。Wang 等<sup>[4]</sup>发现,低分子量有机酸在酸性条件下对砷等重金属的迁移有抑制作用,但在中性或者碱性条件下可提高其活性;Chen 等<sup>[5]</sup>研究表明,柠檬酸、苹果树、酒石酸、草酸及乙酸均能对 Cr 的解吸和螯合过程有促进作用;Jiang 等<sup>[6]</sup>用低分子量有机酸对水稻土中的 Cd、Pb 进行解吸发现,低浓度的低分子量有机酸会抑制土壤对重金属的解吸,高浓度的有机酸会促进土壤对 Pb 的解吸。大量研究均表明低分子量有机酸可以通过自身的吸附并改变土壤表面的电荷性质来影响重金属离子的吸附;且一部分有机酸阴离子可与重金属阳离子形成稳定络合物从而影响重金属离子在固液相间的分布。

目前,相关学者主要关注干湿交替处理对土壤养分及结构变化的影响,对土壤重金属影响的研究较少;用低分子量有机酸对土壤重金属进行解吸,分析其对土壤重金属形态变化的研究较多,但在周期性落干一淹水干湿交替环境作用下,低分子量有机酸对土壤中 Pb 的影响尚未见报道;多数研究侧重于比较同种酸不同浓度的低分子量有机酸对土壤解吸重金属的影响,忽视了植物根系会持续分泌低分子量有机酸这一过程。因此,本试验通过室内模拟试验,选取狗牙根根系分泌的单酸和混酸,研究在干湿交替环境作用下,根系分泌物对污染土壤及上覆水中 Pb 总量、土壤中 Pb 赋存形态的影响,探究了低分子量有机酸

对 Pb 迁移能力和生物有效性的作用,以期为植物根系分泌物对三峡库区消落带沉积物产生的影响提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试土样采自重庆市开州区厚坝镇消落带,采样时间为 2015 年 10 月初,采样深度为 0—20 cm。土壤样品经去除砾石、根系等杂质后自然风干,过 2 mm 筛备用。土壤样品为紫色潮土,总 Pb 含量为  $(46.66 \pm 3.14)$  mg/kg, pH 为  $8.01 \pm 0.03$ ,有机质含量为  $(8.31 \pm 0.39)$  g/kg, CEC 为  $(16.71 \pm 0.31)$  cmol/kg。采集江水,测其总 Pb 含量为  $(0.0120 \pm 0.0011)$   $\mu\text{g/mL}$ , pH 为  $8.09 \pm 0.05$ ,溶解氧为  $(7.86 \pm 0.04)$  mg/L,电导率为  $(0.420 \pm 0.022)$  mS/cm。

供试试剂柠檬酸、丙二酸、乙酸均为分析纯试剂,购自成都市科龙化工试剂厂。

### 1.2 试验方法

1.2.1 供试土壤的培养 以  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  粉末的形式向土壤添加外源 Pb,使土壤外源 Pb 含量达到 500 mg/kg。陈化 30 天,期间保持土壤最大持水量为 20%,风干后过 2 mm 筛备用,后测其含铅量为  $(480.18 \pm 5.16)$  mg/kg。

1.2.2 低分子量有机酸种类及添加量的确定 何沉洁等<sup>[7]</sup>通过水培试验测得狗牙根根系分泌的低分子量有机酸主要是草酸、柠檬酸、乙酸及丙二酸,但狗牙根根际土只检测出了柠檬酸、乙酸及丙二酸。因此,本试验选取柠檬酸、丙二酸、乙酸进行模拟试验,具体的添加量计算公式为:

$$m = \alpha \times \eta \times 3 \times 6 \quad (1)$$

式中: $m$  为有机酸添加量(mg); $\alpha$  为 12 h 内狗牙根根系分泌的有机酸量(mg/kg); $\eta$  为 500 mL 烧杯生物量(g)。三峡库区消落带 160~170 m 高程地上生物量平均值  $(0.83 \pm 0.11)$  kg/m<sup>2</sup><sup>[8]</sup>,500 mL 塑料烧杯的面积为 63.60 cm<sup>2</sup>,烧杯生物量约为 5.229 g。当植物受到重金属胁迫时,其根系会分泌大量的有机酸,增加倍数为 1~5 倍<sup>[9]</sup>,本次试验选取狗牙根根系分泌的低分子量有机酸量的 3 倍。在试验过程中,平均每隔 2 天添加 1 次有机酸,因此,作用于土壤中的低分子量有机酸量是 12 h 内狗牙根根系分泌量的 6 倍。经计算,最终确定低分子量有机酸添加量为柠檬酸 3.63 mg,丙二酸 0.39 mg,乙酸 4.37 mg,混酸(柠檬酸 3.63 mg,丙二酸 0.39 mg,乙酸 4.37 mg)。

1.2.3 模拟干湿交替环境作用下狗牙根根系分泌物对消落带 Pb 的影响 称取 140 g 原土,置于 500 mL 塑料烧杯底部,铺平;再称取 70 g 模拟污染土壤,置于原土上层。加入 200 mL 江水对土壤进行模拟淹水 5 天,排干后进行落干—淹水模拟试验。试验共设置了 5 个处理,分别是空白对照组、柠檬酸处理、丙二酸处理、乙酸处理以及混酸处理。采用注射器注射的方式来模拟植物根系分泌低分子量有机酸的过程(对照组添加去离子水),每隔 2 天以少量多次多分布的方式添加 1 次,每次添加量为 5 mL。在落干的第 1, 5, 7, 15, 30 天采样,测定土壤中 Pb 含量及形态。30 天后按照土水比 1:1.5 的比例添加 315 mL 江水到烧杯中模拟消落带淹水期,在此期间不添加低分子量有机酸。在淹水的第 1, 5, 7, 15, 30 天采样,测定土壤中 Pb 含量、形态及水中 Pb 含量。第 1 次落干—淹水结束后,继续完成第 2 次落干—淹水模拟试验。试验于 2016 年 4—8 月在西南大学资源环境学院进行,每组试验重复 3 次。

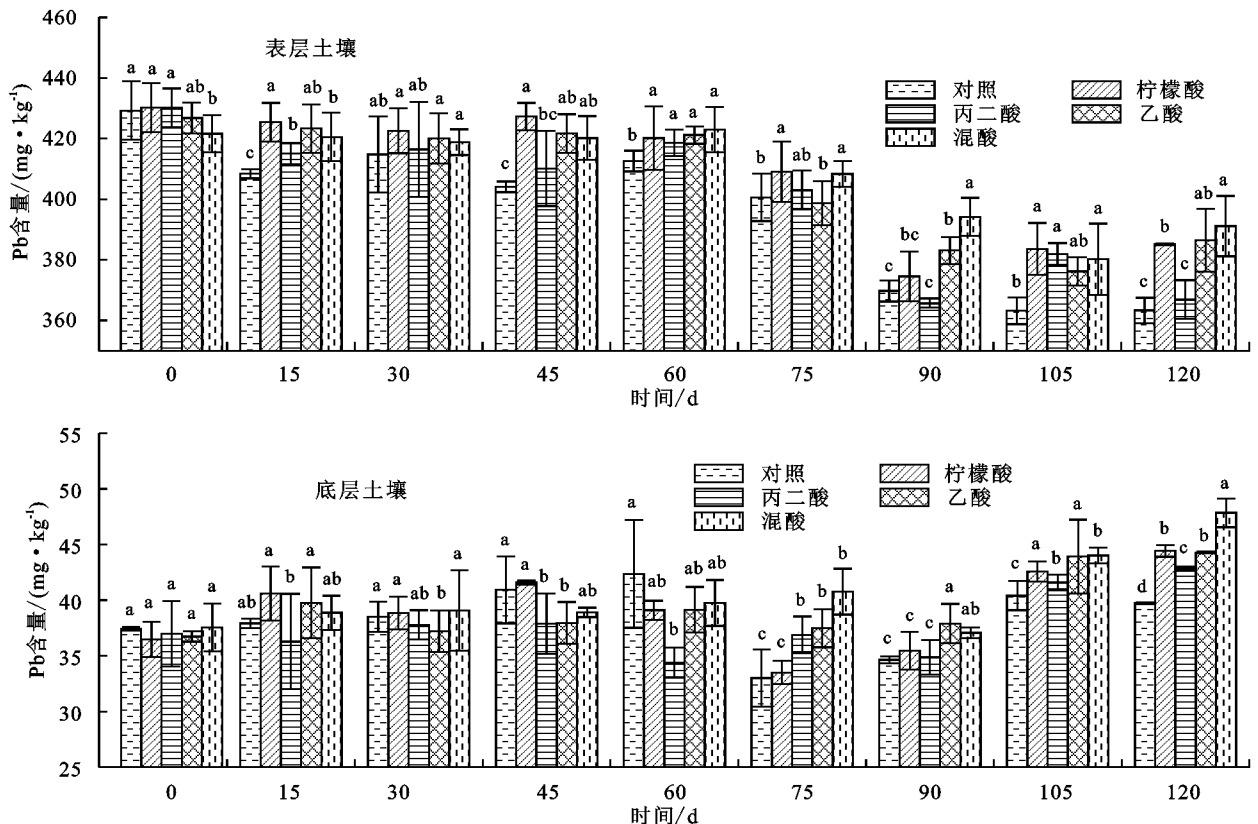
1.2.4 分析方法 土壤基本理化性质以及 Pb 总量的测定均参照《土壤农化分析》<sup>[10]</sup>,土壤中 Pb 形态的测定采用改进的 Tessier 分步提取法。

1.2.5 数据处理 试验数据通过 Excel 2010、SPSS 19、Origin 8.5 软件分析处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 干湿交替环境作用下低分子量有机酸对土壤中 Pb 的影响

由图 1 可知,在干湿交替环境作用下,各处理表层土壤中 Pb 含量不断减少,底层土壤中 Pb 含量不断增加。已有研究<sup>[11]</sup>发现,淹水会造成表层土壤中大量可溶性 Pb 下渗,从而导致土壤中 Pb 含量不断减少;部分表层土壤中 Pb 释放到水体也是造成土壤中 Pb 含量减少的重要原因。在 2 次落干—淹水过程中,各处理表层土壤、底层土壤中 Pb 含量在第 1 次落干—淹水过程中变化幅度均小于第 2 次。这可能是因为第 1 次干湿交替过程中,土壤的机械组成、氧化还原条件等理化性质虽然快速改变,但变化量较小<sup>[12]</sup>,对土壤释放 Pb 的影响也较小;在第 2 次干湿交替过程中,土壤理化性质的变化较大,对土壤中 Pb 含量的影响也较大。这一现象说明干湿交替会促进表层土壤中 Pb 的迁移转化,对深层土壤及上覆水带来一定的环境风险。



注:不同小写字母为不同处理、同一时间之间土壤中 Pb 含量差异显著( $p < 0.05$ )。

图 1 各处理土壤中 Pb 含量随时间变化

在干湿交替作用结束后,对照组、柠檬酸处理、丙二酸处理、乙酸处理以及混酸处理表层土壤中 Pb 含量分别为 363.31, 380.14, 366.92, 386.49, 391.11 mg/kg。可以发现,柠檬酸、丙二酸、乙酸及混酸均在

不同程度上抑制了土壤对 Pb 的解吸。这是因为当添加的低分子量有机酸含量相对较低时,会吸附在土壤表面,增加土壤表面的未成键官能团,且由于羟基和羧基等含氧官能团能解离出氢离子,使含氧官能团

带负电,增加了对土壤中 Pb 的吸附,从而抑制了土壤对 Pb 的解吸<sup>[13]</sup>。虽然丙二酸配位基团的数量多于乙酸,但由于其添加量较少,对土壤中 Pb 解吸的抑制作用最不明显,在干湿交替结束后,丙二酸处理表层土壤中 Pb 含量与对照组相差不大。由于狗牙根根系会分泌大量的乙酸,因此添加的乙酸含量较高,本试验发现其抑制土壤释放 Pb 的能力较强。柠檬酸添加量虽然低于乙酸,但因柠檬酸有 3 个羧基、1 个羟基,而乙酸只有 1 个羧基,其配位基团的数量和种类都大于乙酸,且柠檬酸与 Pb 的配合物稳定常数大于乙酸,使得相同条件下,其抑制土壤对 Pb 的解吸效果与乙酸处理相差不大。比较发现,混酸处理在 5 个处理中的抑制效果最为显著,在 2 次落干—淹水结束后,混酸处理表层土壤中 Pb 含量比对照高 27.80 mg/kg,其中,柠檬酸和乙酸起到了主要作用。

对照组、柠檬酸处理、丙二酸处理、乙酸处理以及混酸处理在干湿交替结束后,各处理底层土壤中 Pb 含量分别为 39.73,44.43,42.85,44.29,47.85 mg/kg,添加了低分子量有机酸的处理,底层土壤中 Pb 含量均显著大于对照组( $P < 0.05$ )。当作用于土壤中的有机酸浓度较高时,会促进土壤对 Pb 的解吸<sup>[5-6]</sup>。在干湿交替环境作用下,部分低分子量有机酸可能会不断向中层土壤运移,对中层土壤解吸 Pb 起到了促进作用,释放出的 Pb 下渗到底层土壤中,增加了土壤中 Pb 含量。

## 2.2 干湿交替环境作用下低分子量有机酸对土壤中 Pb 形态的影响

### 2.2.1 表层土壤 Pb 形态变化

由图 2 可知,在周期性落干—淹水干湿交替环境作用下,低分子量有机酸并未显著改变土壤中 Pb 各形态的动态变化规律,这是因为周期性干湿交替环境不仅会改变土壤的 pH、氧化还原电位、有机质等化学性质,还会形成新的结构体系<sup>[14]</sup>。低分子量有机酸则通过质子和配体作用活化紫色土中的 Pb,活化量受到有机酸量的影响<sup>[4-6]</sup>,本次试验添加的低分子量有机酸浓度相对较低,因此,干湿交替作用对消落带土壤的影响大于低分子量有机酸。各处理表层土壤中 Pb 污染形态均以碳酸盐结合态和铁锰氧化态为主,可交换态和残渣态含量较少。已有研究<sup>[15]</sup>发现,碳酸盐结合态、铁锰氧化态 Pb 与土壤 pH 呈正相关;可交换态 Pb 与 pH 呈负相关。试验测得土壤 pH 为  $8.01 \pm 0.03$ ,因此,土壤 pH 较高是造成碳酸盐结合态和铁锰氧化态 Pb 含量较多的主要原因,也是造成可交换态 Pb 含量较少的直接原因。

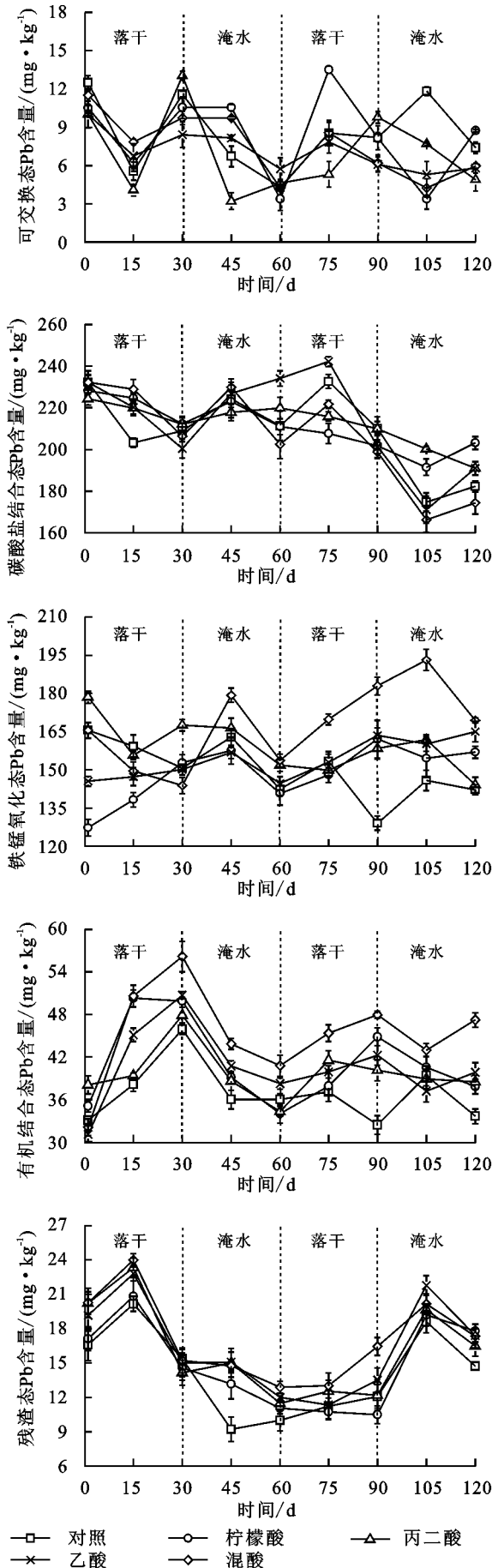


图 2 各处理表层土壤中 Pb 形态变化

从图 2 可以发现,可交换态 Pb 呈现落干期增

加、淹水期减少的趋势。这是因为在淹水过程中,土壤 pH 升高, $Eh$  下降;在落干过程中,发生相反变化,pH 下降而  $Eh$  上升<sup>[16]</sup>,而交换态 Pb 含量随 pH 的升高而减少并呈极显著负相关<sup>[17]</sup>。2 次干湿交替结束后,对照组、柠檬酸处理、丙二酸处理、乙酸处理及混酸处理可交换态 Pb 含量减少量分别为 40.88%,30.07%,61.06%,53.61%,52.26%,干湿交替能增加土壤中有机质的分布<sup>[18]</sup>,导致可交换态 Pb 不断向其他形态转变,且由于可交换态重金属极易随土壤渗滤液向深层土壤迁移<sup>[19]</sup>,使得土壤中可交换态 Pb 总量降低。低分子量有机酸对土壤中可交换态 Pb 含量的减少起到了促进作用,这是因为低浓度的低分子量有机酸能增加土壤负电荷和 CEC,增大了土壤对阳离子的静电吸附量<sup>[20]</sup>,当土壤 CEC 增加时,可交换态 Pb 含量降低<sup>[21]</sup>,从而降低土壤中 Pb 的生物有效性。

2 次落干—淹水结束后,各处理碳酸盐结合态 Pb 含量不同程度降低,对照组、柠檬酸处理、丙二酸处理、乙酸处理以及混酸处理碳酸盐结合态 Pb 含量分别减少 21.49%,12.54%,17.75%,17.77%,24.89%。已有研究<sup>[14]</sup>表明,有机质是影响碳酸盐结合态 Pb 分布的主要因素,且土壤有机质含量与碳酸盐结合态 Pb 含量呈显著负相关<sup>[22]</sup>。在干湿交替环境作用下,土壤有机质的分解得到了促进<sup>[18]</sup>,导致碳酸盐结合态 Pb 含量不断减少。比较发现,柠檬酸、丙二酸、乙酸的减少幅度显著小于对照组,这可能是因为低浓度的低分子量有机酸会增加土壤中 CEC 含量,从而在一定程度上抑制了土壤中碳酸盐结合态 Pb 的减少<sup>[21]</sup>。而当土壤中添加低分子量有机酸浓度相对较高时,质子作用会溶解土壤中的碳酸盐结合态,碳酸盐结合态 Pb 被释放后又以交换态的形式存在于土壤中,因此,混酸处理促进了碳酸盐结合态 Pb 含量的减少。部分处理表层土壤总 Pb 含量与碳酸盐结合态 Pb 含量呈显著相关性(对照  $r=0.74, P<0.05$ ; 乙酸  $r=0.69, P<0.05$ ; 混酸  $r=0.84, P<0.05$ ),说明表层土壤中碳酸盐结合态 Pb 的迁移可能是造成土壤中总 Pb 含量减少的重要原因。

干湿交替环境作用下,表层土壤中 铁锰氧化态 Pb 含量显著减少,对照组、柠檬酸、丙二酸、乙酸以及混酸处理表层土壤中 铁锰氧化态 Pb 含量分别减少 19.04%,10.60%,17.91%,5.98%,3.27%。虽然 铁锰氧化态 Pb 不易发生迁移,但在干湿交替环境作用下,土壤中  $Fe^{3+}$  及  $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$  易被还原成  $Fe^{2+}$  和  $Mn^{2+}$ <sup>[17]</sup>,使得被 铁锰氧化物吸附的 Pb 离子得到释放。且各个处理土壤中 Pb 含量与 铁锰氧化态 Pb 含

量呈显著相关(对照  $r=0.66, P<0.05$ ; 柠檬酸  $r=0.67, P<0.05$ ; 丙二酸  $r=0.53, P<0.05$ ; 乙酸  $r=0.84, P<0.05$ ; 混酸  $r=0.73, P<0.05$ ),说明 铁锰氧化态 Pb 迁移是造成表层土壤中总 Pb 含量减少的主要原因。添加了有机酸的处理, 铁锰氧化态 Pb 含量在干湿交替结束后显著高于对照组( $P<0.05$ ),这是因为低分子量有机酸抑制了表层土壤对 Pb 的解吸,使得土壤中 Pb 总量高于对照组,而 铁锰氧化态 Pb 含量与土壤中 Pb 总量呈显著正相关<sup>[15]</sup>,因此,在 2 次落干—淹水结束后,表层土壤中 铁锰氧化态 Pb 含量高于对照组。干湿交替会增加土壤有机质的分布,当土壤有机质含量增加时,有机质充当助溶剂和载体的机会增多,从而导致有机结合态 Pb 含量的增加。在 2 次落干—淹水结束后,各处理有机结合态 Pb 分别增加 8.32%,21.72%,23.82%,28.33%,52.08%,这可能是因为干湿交替促进了可交换态 Pb 向有机结合态的迁移,使得有机酸增加了土壤中有机结合态 Pb 的分布。土壤中残渣态 Pb 含量较少,且性质也较稳定,受低分子量有机酸影响也较小。

2.2.2 底层土壤 Pb 形态变化 由图 3 可知,还原条件下,各处理底层土壤中以 铁锰氧化态和残渣态 Pb 为主;由于底层土壤的环境条件与表层土壤不同,导致底层土壤中 Pb 各形态的变化规律与表层存在一定的差别。已有研究<sup>[22]</sup>表明,重金属总量是影响重金属形态的最主要因素,其次为有机质、pH、CEC 等。在干湿交替环境作用下,表层土壤中 Pb 不断向下迁移,导致底层土壤中 Pb 含量不断增加,在这一过程中,底层土壤中 Pb 各形态的变化规律受 Pb 总量的影响较大。

从图 3 可以发现,底层土壤中可交换态 Pb 也呈落干增加、淹水减少的趋势。这可能是因为表层土壤中可交换态 Pb 含量在落干期不断增加,而可交换态重金属最容易通过离子交换、络合进入渗滤液而被迁移<sup>[23]</sup>,因此,底层土壤中可交换态 Pb 含量在这一过程不断增加。而淹水状态下的底层土壤处于强还原状态,可交换态 Pb 容易向碳酸盐结合态或 铁锰氧化态 Pb 转变<sup>[24]</sup>。2 次落干—淹水结束后,各处理底层土壤中可交换态 Pb 含量分别减少 15.34%,6.70%,34.41%,26.14%,17.25%;碳酸盐结合态 Pb 含量分别增加 16.83%,43.284%,15.32%,43.75%,37.90%;各处理 铁锰氧化态 Pb 显著增加,分别增加 36.31%,64.73%,77.98%,90.70%,90.61%;残渣态 Pb 含量与有机结合态 Pb 总量变化均不明显,这一研究结果与马俊等<sup>[25]</sup>的研究结果一致。

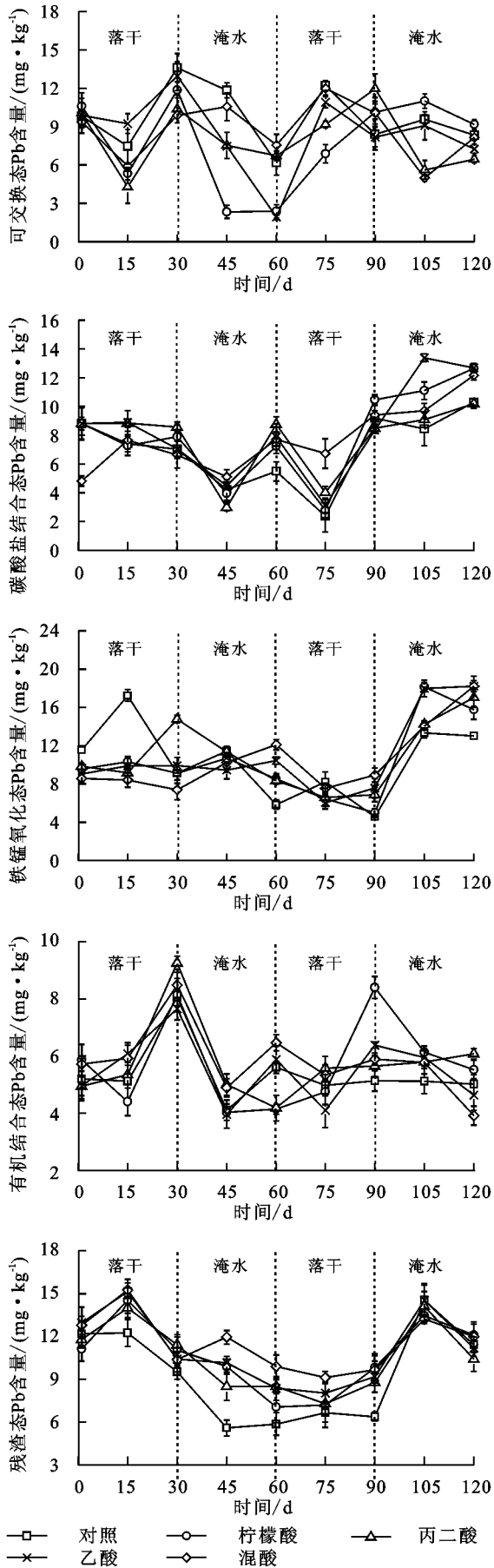


图3 各处理底层土壤中Pb形态变化

随着干湿交替环境的演变,土壤中可交换态Pb也不断向碳酸盐结合态及铁锰氧化态转化,且主要向

铁锰氧化态Pb转化。添加了有机酸的处理,土壤中碳酸盐结合态及铁锰氧化态Pb含量增加幅度均高于对照组,这可能是因为低分子量有机酸促进了可交换态Pb的下渗,使得其大量向碳酸盐结合态、铁锰氧化态Pb转化,增加了土壤中碳酸盐结合态及铁锰氧化态Pb的分布。分析发现,部分处理底层土壤中总Pb含量与碳酸盐结合态Pb含量呈显著相关(乙酸 $r=0.82, P<0.05$ ;混酸 $r=0.75, P<0.05$ ),添加了有机酸的处理土壤中总Pb含量与铁锰氧化态呈正相关(柠檬酸 $r=0.85, P<0.05$ ;丙二酸 $r=0.86, P<0.05$ ;乙酸 $r=0.94, P<0.05$ ;混酸 $r=0.87, P<0.05$ ),由于碳酸盐结合态重金属对土壤环境的变化较为敏感,受土壤总Pb含量的影响相对较小;铁锰氧化态Pb含量受土壤中Pb总量影响较大<sup>[22]</sup>。低分子量有机酸增加了底层土壤中Pb含量,因此,添加了有机酸的处理,土壤中铁锰氧化态及碳酸盐结合态Pb含量的增加幅度大于对照组。

### 2.3 干湿交替环境作用下低分子量有机酸对上覆水中Pb含量的影响

由图4可知,土壤淹水后会迅速向水体释放Pb。与此同时,当上覆水Pb含量达到最大值后,开始不断降低,这与韩勇<sup>[26]</sup>的研究结果一致。这是因为重金属由土壤向水体转移与从水体向土壤中释放是一个双向可逆过程<sup>[27]</sup>。当土壤中的重金属不断向水体转移时,土壤中其他可溶性物质,如无机盐、有机微粒、有机络合剂以及部分可与重金属发生共沉淀的阴离子等均会伴随着重金属的转移而释放。当该过程进行到一定程度时,转移到水相中的重金属离子就会与水体中的溶出物质发生共沉淀、凝聚、吸附、络合等一系列物理化学反应,从而降低水体中的重金属离子浓度<sup>[28]</sup>。

在2次淹水过程中,添加了低分子量有机酸的处理,前15天上覆水Pb含量均显著低于对照组( $P<0.05$ )。这是因为在淹水后,土壤中Pb不断向水体释放,释放能力与土壤中Pb含量有关,土壤中原有的Pb含量越高,淹水后水体中Pb浓度越大<sup>[26]</sup>,而低分子量有机酸抑制了表层土壤对Pb的解吸,导致其向水体释放Pb受阻。第1次淹水结束后,对照组、柠檬酸处理、丙二酸处理、乙酸处理以及混酸处理上覆水总Pb平均含量分别为0.023, 0.020, 0.022, 0.020, 0.017  $\mu\text{g/mL}$ 。第2次淹水结束后,各处理上覆水总Pb平均含量分别为0.016, 0.015, 0.014, 0.015, 0.016  $\mu\text{g/mL}$ 。2次淹水结束后,添加了低分子量有机酸的处理上覆水中Pb含量与对照组均相差不大( $P<0.05$ ),这可能是因为水中Pb含量主要

受水体 pH、氧化还原电位、有机质等理化性质的影响<sup>[29]</sup>,当土—水系统的理化性质逐渐趋于稳定,水体

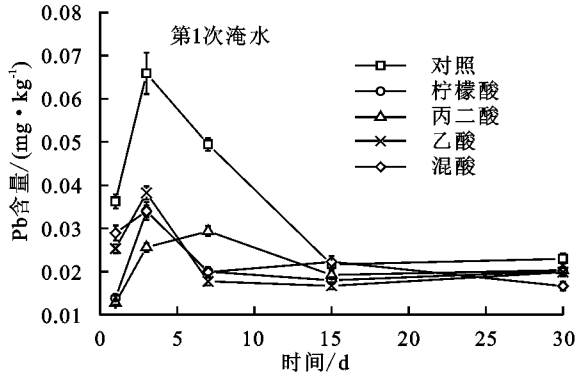


图 4 各处理上覆水中 Pb 含量变化

#### 2.4 低分子量有机酸对土壤中 Pb 环境风险的影响

风险评价准则(RAC)是基于土壤中不同形态的重金属对土壤结合力的不同而提出的。因为土壤中可交换态、碳酸盐结合态的重金属对土壤的结合力相对较弱,容易在环境中发生迁移转化,其对生态环境造成的风险越大。因此,通常通过计算可交换态和碳酸盐结合态重金属占重金属总量的比例来评价土壤中重金属的可利用性,即评价其环境风险。RAC 越小,重金属的可利用性越低,其对环境构成的威胁越小;RAC 越大,对环境构成的威胁越大。为了对土壤中重金属的环境风险进行定量评价,风险评价准则(RAC)将可交换态、碳酸盐结合态重金属占重金属总量的比例分成 5 个等级:当可交换态和碳酸盐结合态所占百分数 $<1\%$ 时,则无风险;所占百分数为 $1\% \sim 10\%$ ,则是低风险;所占百分数为 $11\% \sim 30\%$ ,则是中等风险;所占百分数为 $31\% \sim 50\%$ ,则是高风险;所占百分数 $>50\%$ ,则是非常高风险<sup>[30]</sup>。

由表 1 可知,在不同时期,各处理表层土壤 Pb 环境风险均较高,其中 80% 属于非常高风险状态;底层土壤环境风险相对较低,但也属于高风险状态,对环境构成的安全威胁很大。干湿交替会促进表层土壤中可交换态、碳酸盐结合态 Pb 含量的减少<sup>[19]</sup>,从而降低土壤中 Pb 环境风险。在 2 次落干—淹水结束后,相较于第 1 次落干的第 1 天,各处理表层土壤中 Pb 环境风险显著降低,分别减少 5.33%, 8.95%, 8.40%, 15.36%, 18.63%。在低分子量有机酸的作用下,Pb 在根际土壤中迁移转化活性显著降低,其中混酸、乙酸对土壤 Pb 环境风险的减少幅度最大<sup>[21]</sup>。底层土壤中可交换态 Pb 和碳酸盐结合态 Pb 含量在干湿交替环境作用下不断变化,但在干湿交替结束后,土壤 Pb 环境风险并未发生显著改变,且低分子量有机酸也并未显著影响其生物有效性。

中 Pb 含量也逐渐降低,直至平衡,受土壤中 Pb 含量的影响也逐渐减少。

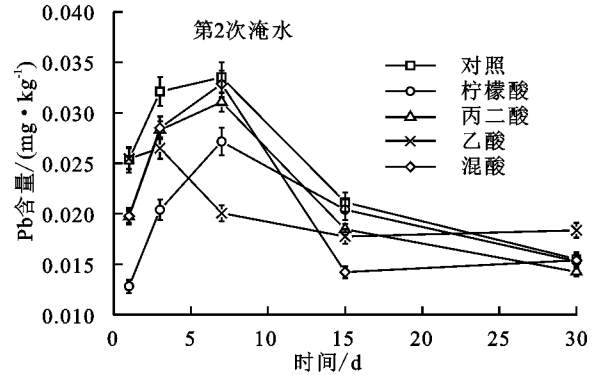


表 1 各处理土壤中可交换态和碳酸盐结合态所占百分数  
单位: %

点位	处理	1 d	30 d	60 d	90 d	120 d
表层土壤	对照	52.71	50.99	53.36	55.70	49.90
	柠檬酸	54.84	50.62	53.58	53.48	49.93
	丙二酸	54.16	49.52	53.18	53.22	49.61
	乙酸	55.48	49.19	55.16	48.61	46.96
	混酸	53.51	50.11	49.94	45.31	43.54
底层土壤	对照	34.40	37.63	35.62	47.90	34.98
	柠檬酸	36.24	35.86	30.89	42.59	35.98
	丙二酸	30.25	30.40	38.66	43.57	30.31
	乙酸	33.72	35.91	27.09	37.37	33.98
	混酸	34.95	33.50	30.92	41.12	34.02

### 3 结论

(1) 干湿交替环境作用下,表层土壤中 Pb 含量不断减少,底层土壤中 Pb 含量不断增加;在 2 次落干—淹水结束后,各处理表层土壤中 Pb 含量为:混酸处理 $>$ 柠檬酸处理 $\approx$ 乙酸处理 $>$ 丙二酸处理 $>$ 对照;底层土壤 Pb 含量为:混酸处理 $>$ 柠檬酸处理 $\approx$ 乙酸处理 $>$ 丙二酸处理 $>$ 对照。

(2) 干湿交替作用增加了表层土壤中有机结合态 Pb 的分布,减少了土壤中可交换态、碳酸盐结合态及铁锰氧化态 Pb 的分布;但添加了低分子量有机酸的处理,表层土壤中铁锰氧化态 Pb、有机结合态含量均高于对照组,可交换态 Pb 含量比对照低。底层土壤中碳酸盐结合态、铁锰氧化态 Pb 含量不断增加,可交换态 Pb 含量不断减少,且低分子量有机酸促进了底层土壤中碳酸盐结合态、铁锰氧化态 Pb 含量的增加。

(3) 在 2 次淹水过程中,上覆水 Pb 含量均呈先增加后降低的趋势;且低分子量有机酸抑制了土壤向上覆水释放 Pb。

(4) 表层土壤和底层土壤 Pb 环境风险较高;低分子量有机酸降低了表层土壤中 Pb 环境风险,对底层土壤中 Pb 生物有效性影响不大。

## 参考文献:

- [1] 张素,熊东红,校亮,等. 干湿交替对土壤性质影响的研究[J]. 土壤通报,2017,48(3):762-768.
- [2] 王健康,高博,周怀东,等. 三峡库区蓄水运用期表层沉积物重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 环境科学,2012,33(5):1693-1699.
- [3] Montiel-Rozas M M, Madejón E, Madejón P. Effect of heavy metals and organic matter on root exudates (low molecular weight organic acids) of herbaceous species; An assessment in sand and soil conditions under different levels of contamination [J]. Environmental Pollution, 2016, 216: 273-281.
- [4] Wang S, Mulligan C N. Effects of three low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) and pH on the mobilization of arsenic and heavy metals (Cu, Pb, and Zn) from mine tailings [J]. Environmental Geochemistry & Health, 2013, 35(1): 111-118.
- [5] Chen H X, Dou J F, Xu H B. The effect of low-molecular-weight organic-acids (LMWOAs) on treatment of chromium-contaminated soils by compost-phytoremediation: Kinetics of the chromium release and fractionation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 70(8): 45-53.
- [6] Jiang H, Li T Q, Han X, et al. Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(10): 6325-6335.
- [7] 何沅洁,刘江,江韬,等. 模拟三峡库区消落带优势植物根系低分子量有机酸对土壤中铅的解吸动力学[J]. 环境科学,2017,38(2):600-607.
- [8] 梁丽,王永敏,李先源,等. 三峡水库消落带植物汞的分布特征[J]. 环境科学,2015,36(11):4103-4111.
- [9] 乔冬梅,庞鸿宾,齐学斌,等. 不同质量浓度铅对黑麦草根系分泌物和铅吸收富集的影响[J]. 灌溉排水学报,2012,31(2):43-47.
- [10] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社,1999:42-50.
- [11] Iwai C B, Oo A N, Topark-Ngarm B. Soil property and microbial activity in natural salt affected soils in an alternating wet-dry tropic climate [J]. Geoderma, 2012, 189/190(6): 144-152.
- [12] 胡雯竹. 干湿交替对保护地土壤微团聚体及化学性质的影响[D]. 吉林 延边:延边大学,2016.
- [13] Huang P M. Soil mineral-organic matter-microorganism interactions; Fundamentals and impacts [J]. Advances in Agronomy, 2004, 82(2): 391-472.
- [14] 张猛. 干湿交替过程中土壤容重、水分特征曲线和热特性的动态变化特征[D]. 北京:中国农业大学,2017.
- [15] 钱翌,张玮,冉德超. 青岛市土壤 Pb 的形态分布及其影响因素分析[J]. 安徽农业科学,2010,38(22):11960-11961.
- [16] 姜军,徐仁扣,潘经健,等. 宜兴乌栅土干湿交替过程中土壤 pH 与 Eh 的动态变化及原因初探[J]. 土壤学报,2012,49(5):1056-1061.
- [17] 刘霞,刘树庆,王胜爱. 河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素[J]. 土壤学报,2003,40(3):393-400.
- [18] 张雪雯. 干湿交替对若尔盖湿地枯落物和土壤有机质分解的影响[D]. 北京:北京林业大学,2014.
- [19] 杨晓燕,侯青叶,杨忠芳,等. 成都经济区黄壤土壤剖面 Pb 形态分布特征及其影响因素[J]. 现代地质,2008,22(6):966-974.
- [20] Xu R, Zhao A, Ji G. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(2): 322-326.
- [21] 张连科,刘心宇,王维大. 2 种油料作物秸秆生物炭对土壤中铅的钝化修复[J]. 生态环境学报,2018,27(1): 166-173.
- [22] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.
- [23] 徐明露,方凤满,林跃胜. 湿地土壤重金属污染特征、来源及风险评价研究进展[J]. 土壤通报,2015,46(3): 762-768.
- [24] 王图锦. 三峡库区消落带重金属迁移转化特征研究[D]. 重庆:重庆大学,2011.
- [25] 马俊,傅成诚. 不同剂量外源重金属注入对土壤重金属形态分布的影响[J]. 科学技术与工程,2016,16(35): 129-135.
- [26] 韩勇. 三峡库区消落带污染特性及水环境影响研究[D]. 重庆:重庆大学,2007.
- [27] Weiner S, Addadi L. Effect of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate of overlying water on heavy metals release from storm sewer sediments [J]. Journal of Chemistry, 2013: e434012.
- [28] Huang Y, Zhang D, Xu Z, et al. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen and temperature on heavy metal release from river sediments under laboratory conditions [J]. Archives of Environmental Protection, 2017, 43(2): 28-36.
- [29] Gołdyn B, Chudzińska M, Barańkiewicz D, et al. Heavy metal contents in the sediments of astatic ponds: Influence of geomorphology, hydroperiod, water chemistry and vegetation [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 118: 103-111.
- [30] 柏建坤,李潮流,康世昌,等. 雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学,2014,35(9):3346-3351.