

生物炭与强还原处理对设施蔬菜土壤可溶性有机质的影响

闫代红^{1,2}, 吉春阳^{1,2}, 何云华³, 马亚培^{1,2}, 马红亮^{1,2}, 高人^{1,2}, 尹云锋^{1,2}

(1. 福建师范大学湿润亚热带山地生态国家重点实验室培育基地, 福州 350007;
2. 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007; 3. 福清市现代农业发展中心, 福建 福清 350300)

摘要: 利用田间试验, 探讨生物炭与强还原处理(RSD)对退化设施蔬菜土壤可溶性有机质(DOM)的影响。处理为对照(CK)、生物炭修复(BC)、淹水(SF)、淹水覆膜(SFF)、强还原修复(RSD)、RSD与生物炭联合修复(RSD+BC), 对比研究不同处理对0—20, 20—40 cm土壤DOM含量及光谱特征的影响。结果表明: 0—20 cm土层中, 相比CK, 其他处理土壤pH均显著增加, BC、SF、SFF和RSD处理的NO₃⁻-N含量分别降低31.9%, 59.4%, 40.0%和22.3% ($P < 0.05$)。RSD处理可溶性有机氮(DON)含量显著提高; RSD和RSD+BC处理的可溶性有机碳(DOC)含量分别显著提高188.2%和201.4% ($P < 0.05$), DOC/DON比值增加, 但使DOM芳香化程度和腐殖化程度降低, 结构变得简单。土壤DOM组分以类富里酸和类腐殖酸物质为主, 且RSD+BC处理的荧光强度达到最大。对于20—40 cm土层, 各处理的荧光强度和DOC含量均显著降低, 但相比CK, RSD和RSD+BC处理的DOC含量仍显著增加 ($P < 0.05$), 而BC和RSD+BC处理使得DON含量降低。综上, RSD+BC联合修复短期内可以减缓土壤酸化, 提升土壤DOC含量, 但降低土壤DOM芳香化和腐殖化程度。研究结果可为退化设施蔬菜地土壤修复和环境风险评价提供科学参考。

关键词: 强还原处理; 生物炭; 设施蔬菜土壤; 可溶性有机质; 光谱特征

中图分类号: S153.6; X53

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2022)02-0283-09

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2022.02.036

Effects of Biochar and Reductive Soil Disinfestation on Dissolved Organic Matter in Facility Vegetable Soils

YAN Daihong^{1,2}, JI Chunyang^{1,2}, HE Yunhua³, MA Yapei^{1,2},

MA Hongliang^{1,2}, GAO Ren^{1,2}, YIN Yunfeng^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Subtropical Mountain Ecology of the Ministry of Science and Technology and Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007; 2. School of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007; 3. Fuqing Modern Agriculture Development Center, Fuqing, Fujian 350300)

Abstract: A field experiment was conducted to investigate the effects of reductive soil disinfestation (RSD) and biochar (BC) application on dissolved organic matter (DOM) in degraded vegetable soils. In this study, six treatments, i.e., (1) soil untreated (CK), (2) soil incorporated with 1% (w/w) biochar (BC), (3) soil flooded (SF), (4) soil flooded and covered with plastic film (SFF), (5) soil incorporated with 1% (w/w) alfalfa residue, flooded and covered with plastic film (RSD), and (6) soil incorporated with 1% (w/w) alfalfa residue and 1% (w/w) biochar, flooded and covered with plastic film (RSD+BC) were performed to compare the effects of different treatments on DOM content and its spectral characteristics in soil 0—20 cm and 20—40 cm of layers. The results showed that for 0—20 cm soil, compared with CK, soil pH value of other treatments was increased significantly, and NO₃⁻-N contents of BC, SF, SFF, and RSD treatments were significantly decreased by 31.9%, 59.4%, 40.0%, and 22.3%, respectively. Soil dissolved organic nitrogen (DON) content was significantly increased by RSD treatment ($P < 0.05$). The contents of dissolved organic carbon (DOC) in RSD and RSD+BC treatments were significantly increased by 188.2% and 201.4% ($P < 0.05$), respectively, whereas the degree of DOM aromatization and humification was decreased under the two treatments. Soil DOM was mainly composed of fulvic acid-like and humic acid-like material, and the fluorescence intensity of DOM in RSD+BC treatment reached the maximum. For 20—40 cm soil, the

收稿日期: 2021-09-06

资助项目: 福建省自然科学基金项目(2021J01143); 福建省公益类项目(2020R1002005); 国家自然科学基金项目(31470628, 31770659)

第一作者: 闫代红(1996—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤生态与环境研究。E-mail: dhyan0329@163.com

通信作者: 尹云锋(1975—), 男, 教授, 主要从事土壤碳循环与环境变化研究。E-mail: yunfengyin@163.com

fluorescence intensity and DOC contents of all treatments were decreased significantly compared with that of 0—20 cm soil. However, compared with CK, the DOC contents in RSD and RSD+BC treatments were still increased significantly ($P < 0.05$), while the DON contents in BC and RSD+BC treatments were decreased. These results implied that the combination of biochar and RSD could further alleviate soil acidification in the short period, improve soil DOC content, and reduce the degree of soil DOM aromatization and humification. This study provides scientific guidance for the remediation and environmental risk assessment of degraded facility vegetable soil.

Keywords: reductive soil disinfestation; biochar; facility vegetable soil; dissolved organic matter; spectral characteristics

设施蔬菜地易受高复种指数、高肥料农药投入等影响发生土壤酸化、次生盐渍化、土传病害频发等连作障碍问题,影响设施蔬菜的可持续发展^[1]。而强还原处理(RSD)是一种作物种植前的修复方法,该方法在土壤中添加有机物料,淹水或覆膜创造强还原环境,借助有机物料厌氧分解的产物及还原条件有效修复退化土壤理化性状、快速杀灭土传病原菌、改善土壤微生物区系等,目前已成功用于实践^[2]。然而 RSD 过程中有机物料的添加使土壤中可溶性有机质(DOM)增加,而淹水亦会引起 DOM 淋溶,可能对地下水环境产生不利影响^[3]。DOM 是陆地生态系统中极为活跃的化学组分,能敏感反映土壤有机质的早期变化^[4],参与土壤有机质腐殖化、吸附—解吸、微生物代谢活动等一系列生物地球化学过程,对调节土壤养分循环和稳定土壤微生态起重要作用^[5]。

生物炭是生物质材料在缺氧或限氧条件下经高温热解产生富含碳素、高度芳香化的一类物质^[6]。近年来,利用生物炭修复连作障碍土壤的研究日益增多,其不仅能缓解土壤酸化、改善土壤通气性、提高土壤肥力^[7],亦能防控番茄枯萎病、辣椒疫病和黄瓜猝倒病等^[8]。如吕伟静等^[9]在苹果连作土壤中添加生物炭后,细菌和放线菌数量增加、真菌数量减少,影响微生物群落结构,减轻苹果连作障碍。有研究^[10]表明,生物炭减少土壤 DOM 淋失,添加生物炭可使土壤 pH 增加,进而影响土壤 DOM 的吸附、解吸过

程^[11];生物炭亦影响 DOM 性质,其微孔结构能够吸附粒径较小的脂肪族物质,从而将 DOM 改变为具有更大尺寸和更高芳香性的分子^[12]。然而,生物炭与 RSD 联用又对土壤 DOM 产生怎样的影响需要进一步探究。

目前,已有利用室内培养试验研究 RSD 与生物炭联用对土壤 DOM 含量和结构特征的影响报道^[13],但研究结论还需野外原位试验进一步验证。由于光学分析方法具有灵敏度高、不破坏样品结构和检测快速等特点^[14],紫外—可见吸收光谱、荧光光谱和红外光谱已被广泛应用于 DOM 组成、来源及结构特征分析。因此,本研究基于田间试验,探讨 RSD、生物炭以及二者联合修复对不同土层 DOM 含量和结构特征的影响,以为退化设施蔬菜地土壤修复和环境风险评估提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

田间试验位于福建省福清市沙埔镇圣禾现代农业有限公司蔬菜生产基地,已连续种植蔬菜 10 年,连作障碍较为严重。供试土壤为砂质壤土(黏粒 4.1%,粉粒 26.7%,砂粒 69.2%),采集研究小区 0—20 cm 土壤,去除杂质,过 2 mm 筛后备用。选取紫花苜蓿(*Medicago sativa*)为 RSD 处理有机物料。生物炭以玉米秸秆 450 °C 制备。供试土壤、苜蓿和生物炭的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤、苜蓿和生物炭的基本性质

材料	pH	TC/ (g · kg ⁻¹)	TN/ (g · kg ⁻¹)	C : N	NH ₄ ⁺ —N/ (mg · kg ⁻¹)	NO ₃ ⁻ —N/ (mg · kg ⁻¹)
土壤	6.28	12.17	1.72	7.08	1.61	143.53
苜蓿	5.95	354.70	35.59	9.97	—	—
生物炭	9.95	602.53	12.26	49.19	—	—

注:—表示未测定。

1.2 试验设计

试验于 2020 年 7 月 25 日开始进行,试验设置 6 个处理:(1)CK 对照(土壤、水分为正常田间持水量,不覆膜);(2)BC(土壤+1%生物炭,水分为正常田间

持水量,不覆膜);(3)SF(土壤,淹水,不覆膜);(4)SFF(土壤,淹水,覆膜);(5)RSD(土壤+1%苜蓿,淹水,覆膜);(6)RSD+BC(土壤+1%苜蓿+1%生物炭,淹水,覆膜)。每个处理 3 次重复,随机区组设计。

每小区面积为 5.28 m^2 ($4.4 \text{ m} \times 1.2 \text{ m}$)。苜蓿与生物炭的添加量相当于 25 t/hm^2 。

试验前将土壤表层杂物清理,对 0—20 cm 土层翻耕后将称重好的苜蓿和生物炭按处理设置均匀撒于各小区,与土壤混匀后将地面整平。之后铺设滴灌水管,并在土壤上部覆盖薄膜(透明,厚度 0.1 mm),四周用土壤压实,滴灌浇水至 0—20 cm 土层饱和,修复 15 天。

2020 年 8 月 9 日采集土壤样品,各小区按“S”形路线采样,用土钻(直径 2.5 cm)分别采取 0—20, 20—40 cm 的土芯各 10 个,然后混匀,样品置于干冰中运回实验室。土壤样品剔除植物残体和石砾等杂质,过 2 mm 筛,部分风干测定土壤基本性质,部分于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰柜保存。

1.3 测定指标与方法

pH 采用 pH 计(Mettler FE28, 上海)测定,土壤的水土比(v/w)为 2.5 : 1,水与秸秆或生物炭比(v/w)为 15 : 1。DOM 用去离子水浸提,水土比(v/w)为 2 : 1,振荡 30 min 后离心,使用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用总有机碳分析仪(TOC—VCPH/CPN, Shimadzu, 日本)测定溶液中 DOC 含量^[15],用连续流动分析仪(SAN⁺⁺ SYSTEM, Skalar Analytical B. V, 荷兰)测定 DON 的含量。土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量用去离子水浸提,水土比(v/w)为 4 : 1,振荡 30 min 后离心过滤,所得溶液用连续流动分析仪测定。土壤全碳(TC)和全氮(TN)含量用元素分析仪(Vario EL III, Elementar, 德国)测定。

紫外—可见吸收光谱采用紫外可见分光光度计(Shimadzu UV—2450, 日本)测定,使用光程为 1 cm 的石英比色皿,以 Mill—Q 水为空白,波长范围

为 200~700 nm,步长为 1 nm。用待测液在 254 nm 处的吸光度值计算 DOM 芳香化指数(SUVA_{254})^[16]:

$$\text{SUVA}_{254} = (\text{UV}_{254} / \text{C}) \times 100 \quad (1)$$

式中: UV_{254} 为波长 254 nm 处的吸光度值(cm^{-1});C 为 DOC 浓度(mg/L)。

三维荧光光谱采用荧光分光光度计(Hitachi F—7000, 日本)测定,设置荧光激发和发射光谱狭缝宽度为 5 nm,扫描速度为 1 200 nm/min,其中激发波长和发射波长的范围分别为 200~400, 220~600 nm。根据 Chen 等^[17]提出的荧光区域积分法,将三维荧光光谱划分为 5 个区域(表 2)。荧光同步光谱腐殖化指数(Humification index, synchronous mode, HIXsyn)的计算公式为:

$$\text{HIXsyn} = I_{460} / I_{345} \quad (2)$$

式中: I_{460} 和 I_{345} 分别为同步光谱中波长 460 nm 和 345 nm 处的荧光强度。

表 2 三维荧光峰的主要归属

荧光峰区	激发波长/ 发射波长/nm	荧光团
I	200~250/280~330	类酪氨酸蛋白质物质
II	200~250/330~380	类色氨酸蛋白质物质
III	200~250/380~550	类富里酸物质
IV	>250/280~380	类溶解性微生物代谢产物
V	>250/380~550	类腐殖酸物质

红外光谱用傅里叶变换红外光谱仪(Agilent Cary 660—FTIR, 日本)测定,设置扫描范围为 $4\ 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,将 1 mg 冷冻干燥的 DOM 样品与 400 mg 干燥的溴化钾(KBr)磨细混匀,在 10 t/cm^2 压强下压制 30 s,压成透明薄片,后上机测定并记录其光谱^[18]。表 3 为红外吸收峰的主要归属^[19]。

表 3 红外吸收峰的主要归属

波数/ cm^{-1}	主要归属
3300~4000	氢键中结合的一COOH、醇及苯酚中的一OH 的伸缩振动, N—H 的伸缩振动
2850~3000	脂肪族 C—H、C—H ₂ 、C—H ₃ 的伸缩振动
1625~1750	苯环、烯烃类和分子间或分子内形成氢键的羧酸中—C=O 的伸缩振动
1425~1600	苯环上 C=C 骨架振动
1000~1260	多糖类、醇类、羧酸类及酯类 C—O 的伸缩振动
650~776	芳香碳上 C—H 的伸缩振动

1.4 数据分析

采用 Microsoft Excel 2013 和 SPSS 19.0 软件对数据进行整理和统计分析。采用 Origin 2017 和 SigmaPlot 12.5 软件进行作图。采用单因素方差分析(one-way ANOVA)和 LSD 法进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 土壤基本性质

从表 4 可以看出,在 0—20 cm 土层,相较 CK,各处

理均显著提高土壤 pH; BC、SF、SFF 和 RSD 处理的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量分别显著降低 31.9%, 59.4%, 40.0% 和 22.3%, RSD+BC 处理则无显著变化; BC 和 RSD+BC 处理的 TC 显著增加($P < 0.05$)。在 20—40 cm 中,相较 CK, RSD 和 RSD+BC 处理 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 显著提高, RSD+BC 处理 TC 和 TN 显著提高($P < 0.05$), 其余各处理则无显著差异。此外, 2 个土层处理间 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量均无显著差异。20—40 cm 土层的 RSD 和 RSD+

BC 处理的 pH、NO₃⁻-N 和 TC 值显著低于 0—20 cm 的 ($P < 0.05$)。

表 4 不同处理土壤的基本性质

指标	土层深度/cm	CK	BC	SF	SFF	RSD	RSD+BC
pH	0—20	6.88±0.14dB	7.59±0.02bB	7.61±0.07bB	7.27±0.19cB	7.88±0.06aA	7.91±0.06aA
	20—40	7.77±0.22abA	7.92±0.07aA	7.98±0.18aA	7.82±0.24abA	7.59±0.12bB	7.47±0.11bB
NH ₄ ⁺ -N/ (mg·kg ⁻¹)	0—20	3.25±1.50aA	2.62±0.67aA	3.01±0.88aA	3.40±0.80aA	2.49±0.84aA	2.89±0.33aA
	20—40	3.73±1.55aA	3.13±0.40aA	5.00±3.66aA	3.23±0.91aA	4.10±0.27aA	3.60±0.71aA
NO ₃ ⁻ -N/ (mg·kg ⁻¹)	0—20	74.60±5.18aA	50.79±8.41bcA	30.27±5.05dA	44.74±8.03cA	57.96±12.91bA	75.81±7.36aA
	20—40	17.55±6.80bcB	27.70±5.67abB	15.62±4.64cB	20.17±8.09bcB	34.34±4.44aB	32.88±2.27aB
TC/ (g·kg ⁻¹)	0—20	10.76±2.54cA	19.00±1.26bA	8.12±0.90dA	8.36±0.39cdA	10.45±0.74cdA	21.65±2.31aA
	20—40	7.90±2.74bB	8.60±0.82bB	8.14±1.11bA	9.02±2.04bA	8.12±0.86bB	11.72±0.28aB
TN/ (g·kg ⁻¹)	0—20	1.30±0.24abA	1.29±0.08abA	1.03±0.04cA	1.14±0.10bcA	1.27±0.09abcA	1.41±0.19aA
	20—40	0.83±0.25bB	0.95±0.06abB	1.00±0.08abA	1.05±0.29abA	1.03±0.05abA	1.14±0.01aB

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同大写字母表示同一处理在不同土层间差异显著 ($P < 0.05$);同行不同小写字母表示同一土层在不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

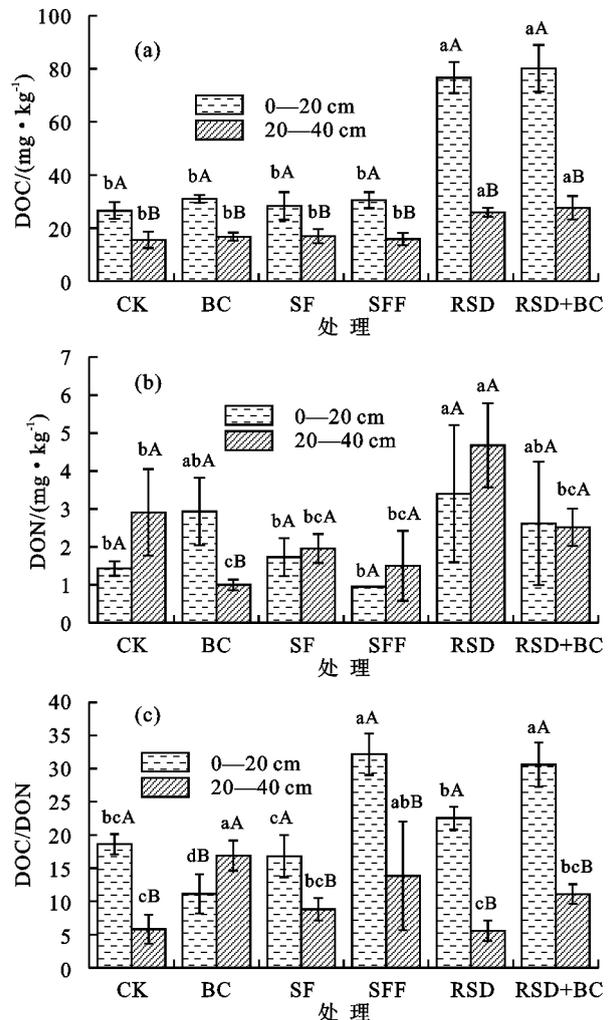
2.2 土壤 DOC 和 DON 含量及 DOC/DON 的变化

由图 1a 可知,与 CK 相比,0—20 cm 土层 BC、SF 和 SFF 处理的 DOC 含量无显著差异,而 RSD 与 RSD+BC 处理的 DOC 含量分别显著提高 188.2% 和 201.4%;RSD 处理 DON 含量显著高于 CK、SF 和 SFF ($P < 0.05$),但与 BC 和 RSD+BC 处理间无显著差异(图 1b);从图 1c 可以看出,BC 处理显著降低土壤 DOC/DON 值 ($P < 0.05$),而 SFF、RSD 和 RSD+BC 则有不同程度的增加。20—40 cm 土层中,RSD 处理的 DON 含量显著高于 BC 和 RSD+BC 处理,相比 CK,BC 和 RSD+BC 处理的分别降低 1.91,0.39 mg/kg。此外,各处理在 0—20 cm 的 DOC 含量显著高于 20—40 cm 的 ($P < 0.05$),而 DON 含量在 2 个土层间的差异并不显著(BC 处理除外)。

2.3 土壤 DOM 光谱特征的变化

从图 2a 可以看出,在 0—20 cm 土层中,相较 CK,BC 处理的 SUVA₂₅₄ 值显著提高 ($P < 0.05$),其余处理则无显著变化;BC、SF 和 SFF 处理 HIX_{syn} 值无显著变化(图 2b),但 RSD 和 RSD+BC 处理则显著降低 ($P < 0.05$)。20—40 cm 土层中,各处理间的 SUVA₂₅₄ 值无显著差异,而 BC 处理的 HIX_{syn} 值显著高于 RSD 和 RSD+BC 处理 ($P < 0.05$)。

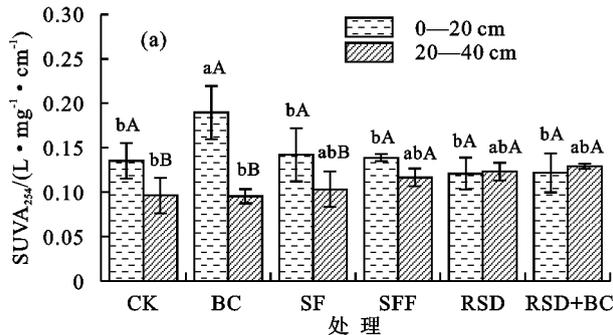
本研究中,不同处理 DOM 荧光峰主要位于 2 个区域,即 A 峰类富里酸物质和 B 峰类腐殖酸物质(图 3),但各处理的荧光强度和峰面积存在差异。0—20 cm 土层中,相较 CK,BC 处理的 2 类物质的荧光强度显著增强,而 RSD 与 RSD+BC 处理的 A、B 峰荧光强度均又进一步增强,SF 和 SFF 处理对其影响并不显著。此外,在 20—40 cm 土层各处理 DOM 荧光强度均显著低于 0—20 cm 土层的。



注:不同大写字母表示同一处理在不同土层间差异显著 ($P < 0.05$);不同小写字母表示同一土层在不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

图 1 不同处理土壤 DOC 和 DON 含量及 DOC/DON 的变化
红外光谱中,2 个土层各处理均在 3 440 cm⁻¹ 附近处出现较强的吸收峰(图 4)。0—20 cm 土层中,相比 CK,BC 处理在 2 915 cm⁻¹ 附近处吸收峰无显著

变化,而 RSD 和 RSD+BC 处理的吸收峰逐渐消失。对比其他处理发现,RSD 和 RSD+BC 处理在 $1\ 649\ \text{cm}^{-1}$ 附近处的振动峰峰位发生红移,同样在 $1\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 附近处也发生红移。在 $757\ \text{cm}^{-1}$ 附近处,BC 处理吸收峰显著强于 RSD 和 RSD+BC 处理。相比 0—20 cm,20—40 cm 土层中各处理吸收峰位置基本一致,但吸收率有所差异,如 RSD+BC 处理在 $3\ 440$,



$1\ 120\ \text{cm}^{-1}$ 附近的红外峰吸收率明显增强。

2.4 土壤基本性质和 DOM 的相关分析

从表 5 可以看出,土壤 DOC 含量与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TC 和 TN 含量呈极显著正相关,土壤 DOM 的 SUVA_{254} 值与 pH 呈极显著负相关 ($P < 0.01$), HIX_{syn} 值与 DOC、DON 呈显著负相关,与 SUVA_{254} 值呈显著正相关 ($P < 0.05$)。

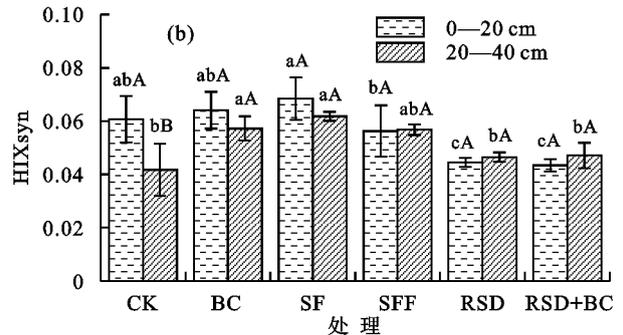


图 2 不同处理土壤 DOM 的光谱指数

3 讨论

3.1 RSD 与生物炭对土壤基本性质的影响

本研究发现,0—20 cm 土层中,BC 处理显著提高土壤 pH,王军等^[20]研究不同生物炭添加量(1%和 5%)对退化蔬菜土壤修复效果时得到类似结论。由于生物炭施入土壤后其含有的灰分元素如 Ca、Mg、K 和 Na 等溶于水中,提高土壤盐饱和度,进而 pH 提高。RSD 与 RSD+BC 处理的 pH 增幅显著大于 BC 处理,这是微生物在淹水或覆膜所创造的厌氧条件下通过反硝化等氧化还原反应消耗掉 H^+ 的结果。另外,由于 BC 本身含有大量的碳元素施入土壤短期难以被微生物降解^[21],所以 BC 和 RSD+BC 处理的 TC 含量显著提高。

3.2 RSD 与生物炭对土壤 DOM 含量的影响

由于生物炭为芳香性的惰性碳,短时间内难以被矿化分解,所以 BC 处理 DOC 含量仅小幅度增加。而 RSD 与 RSD+BC 处理的 DOC 含量增幅显著大于 BC 处理,这与苜蓿和生物炭两者自身性质的巨大差异有关。苜蓿中可被微生物利用的碳源如脂肪族碳、羟基碳等远高于生物炭^[22],其中易降解组分如糖类、纤维素、半纤维素经微生物分泌的胞外酶的催化降解形成单糖、氨基酸和氨基糖等,从而提高 DOC 含量^[23]。另外,硝酸盐和铁锰氧化物的厌氧还原导致 pH 升高,有利于矿物对有机物的解吸^[24],这也是影响 RSD 和 RSD+BC 处理 DOC 含量的原因之一。有机碳源和水分的添加,使表层的 DOC 向下淋溶迁移,增加深层土壤 DOC 含量。SF 和 SFF 处理 DOM

含量无显著差异。可见,苜蓿或生物炭的输入是造成本研究 DOM 含量变化的主要原因。

RSD 处理中苜蓿作为一种低 C/N 的有机物料施入土壤后为微生物提供充足的氮源,有机氮在矿化过程中产生大量的小分子含氮化合物如氨基酸、氨基糖、蛋白质等,增加 DON 含量^[25]。而生物炭虽然有机氮含量低,但可以促进土壤氮素转化,进而也影响 DON 含量^[26]。此外,在 20—40 cm 土层中,相较 CK,RSD 处理 DON 含量显著升高,而 BC 和 RSD+BC 处理中 DON 含量则显著低于 RSD 处理,Zhu 等^[27]研究发现,单独添加生物炭(玉米秸秆烧制)与同时添加玉米秸秆和生物炭均减少 DON 淋溶,可能是生物炭吸附土壤中的有机质等营养物质,加速对土壤 DOM 的固持。

研究 DOC/DON 比值变化有利于深入了解土壤中 DOC 及 DON 的来源及转化,对于调节农田土壤中 DOC 和 DON 等有机养分具有重要意义^[28]。在修复期间,0—20 cm 土层 BC 处理较对照 DON 含量有一定增加,使得土壤 DOC/DON 降低,而 RSD 和 RSD+BC 处理则不同程度提高土壤 DOC/DON 值,且处理间 DOC/DON 比值存在差异。芮绍云等^[29]研究改良剂(生物炭、过氧化钙)对旱地红壤 DOC 和 DON 的影响,发现,各处理在 1 周内 DOC/DON 波动较大,63 天后各处理 DOC/DON 值较平稳。本研究短期修复 15 天,苜蓿的添加可使得土壤微生物活性增强,进而增加土壤中 DOC、DON,但随着修复时间的延长,可能土壤微生物消耗或利用的 DOC、DON 含量与土壤中有机物质分解增加 DOC、DON 含量近似同等程度的改变,从而使 DOC/DON 差异不大^[30]。

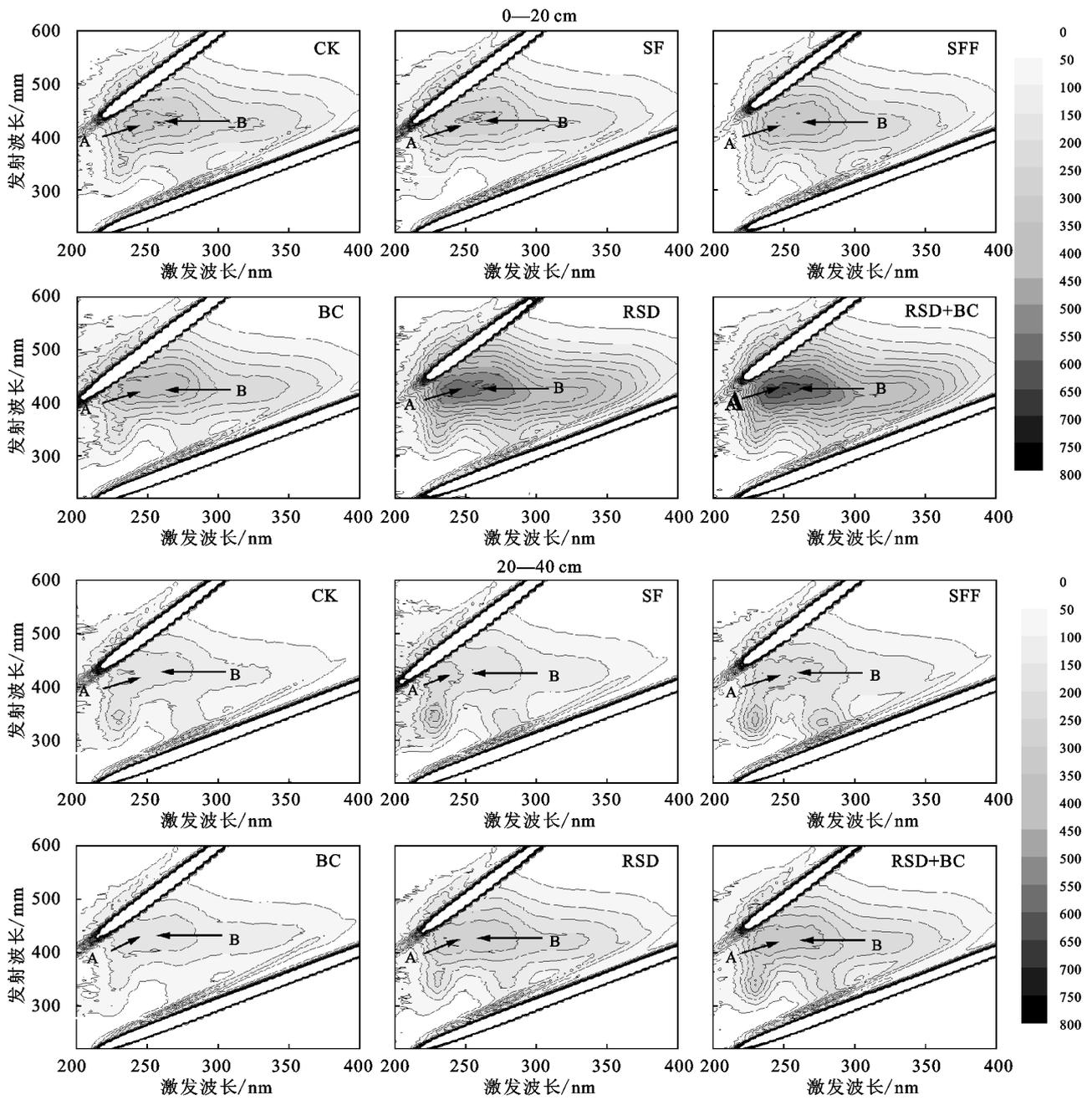


图 3 不同处理土壤 DOM 的三维荧光光谱

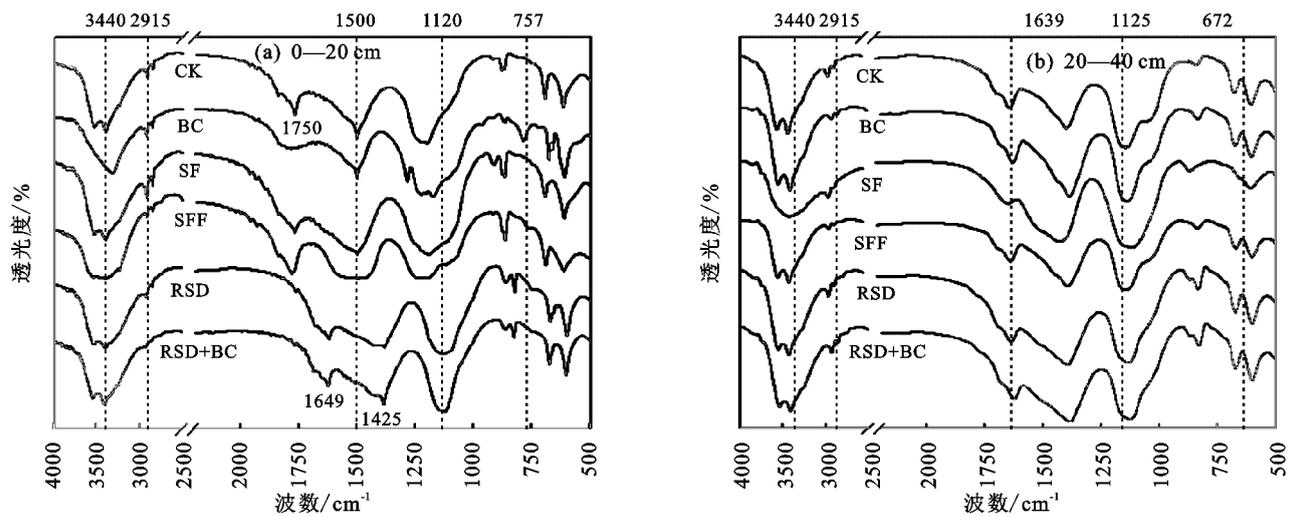


图 4 不同处理土壤的 DOM 红外光谱

表 5 土壤基本性质和 DOM 的相关性分析

项目	pH	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TN	TC	DOC	DON	SUVA ₂₅₄	HIX _{syn}
pH	1								
NH ₄ ⁺ -N	-0.368 *	1							
NO ₃ ⁻ -N	0.022	-0.188	1						
TN	-0.306	0.481 **	-0.127	1					
TC	0.037	0.362	-0.061	0.755 **	1				
DOC	0.160	0.568 **	-0.166	0.597 **	0.579 **	1			
DON	0.093	0	-0.164	0.095	0.167	0.223	1		
SUVA ₂₅₄	-0.444 **	-0.006	0.292	0.414 *	0.449 **	0.119	0.227	1	
HIX _{syn}	-0.156	-0.421 *	0.455 **	-0.040	-0.100	-0.387 *	-0.412 *	0.391 *	1

注: * 表示 $P < 0.05$; ** 表示 $P < 0.01$ 。

3.3 RSD 与生物炭对土壤 DOM 光谱特征的影响

SUVA₂₅₄ 值可表征 DOM 中难分解的芳香类化合物,数值越大,表示 DOM 中大分子腐殖酸物质越多,芳香性化合物比例越大^[31]。由于生物炭本身含有可溶的 DOM 组分可作为土壤 DOM 中芳香类物质的直接来源,所以本研究中 0—20 cm 土层中 BC 处理显著增加 SUVA₂₅₄ 值。而 RSD 与 RSD+BC 处理的 SUVA₂₅₄ 值则低于 BC 处理。本研究相关分析显示,SUVA₂₅₄ 值与土壤 pH 呈极显著负相关,高洁等^[32]研究认为,由于 pH 高,有机质矿化速率加快,土壤 DOM 保留的芳香性结构更少。另外,较高的 pH 难以导致土壤中有机物—金属体系溶解,原来通过内层结合等方式作用的芳香性结构释放降低;也可能与苜蓿添加微生物大量繁殖促进具有芳香族结构的腐殖质降解有关^[33]。HIX 值可表征 DOM 中不饱和脂族链的共轭程度或芳香族化合物的缩合程度。本研究表明,HIX 值与 SUVA₂₅₄ 值呈显著正相关,说明 DOM 腐殖化程度取决于其芳香族化合物的含量,含量越高 DOM 分子的腐殖化程度越大,分子结构越复杂^[34]。BC 处理的芳香化指数显著高于 RSD 和 RSD+BC 处理的,这也是影响 HIX 值变化的原因。

本研究中土壤 DOM 组分以类富里酸和类腐殖酸为主,但不同处理间荧光强度存在差异。0—20 cm 土层中,相比 CK,BC 处理中 2 类物质荧光强度有所增强,这是因为生物质在热解过程中可生成的类腐殖酸等有机物会吸附到生物炭表面,进入土壤后可直接影响土壤腐殖物质的数量及结构^[35]。此外,有研究^[12]表明,生物炭微孔的尺寸排阻效应限制较大的芳香族 DOM 分子进入到生物炭中,较小的脂肪族分子更易吸附到生物炭上,这也可能影响 DOM 组分荧光强度变化。而 RSD 和 RSD+BC 处理的类富里酸和类腐殖物质显著高于 BC 处理的,除苜蓿会向土壤中输入结构稳定、难降解的腐殖酸类大分子物质

外,范春辉等^[36]也认为,pH 影响 DOM 荧光光谱特征,偏碱性环境使 DOM 部分基团羧基质子化加强,大分子构型发生伸展,更多的荧光基团暴露于腐殖化溶液体系中,导致 DOM 荧光强度有所增强。20—40 cm 土层中,各处理 DOM 组分的荧光强度较上层均显著减弱,这表明上层土壤 DOM 中含有更多分子量、结构复杂的物质,这类物质不易向下迁移,因为土壤类似于一个层析系统,流动性高的物质更易向下迁移^[37]。也有研究^[38]表明,DOM 在向下迁移过程中容易与金属离子等形成络合物,络合物中的氢键可能导致荧光物质淬灭,进而影响其荧光强度。

在 0—20 cm 土层中,RSD 和 RSD+BC 处理在 3 440 cm⁻¹ 附近处 DOM 中官能团较多,主要包括—OH 和 N—H 键伸缩振动,是形成物质氢键的基础,主要来源于土壤中所添加的苜蓿中的纤维素、醇类、酚类及碳水化合物^[39],而 DOM 中氨基酸的 N—H 伸缩振动峰的出现,说明苜蓿的添加有助于土壤有机氮的增加,这与 RSD 和 RSD+BC 处理的 DON 含量增加一致。在 1 649 cm⁻¹ 附近处是苯环、烯烃类和分子间或分子内形成氢键的羧酸中—C=O 的伸缩振动,对比其余处理发现 RSD 和 RSD+BC 处理在此处的振动峰峰位发生红移,同样在 1 425 cm⁻¹ 附近处的苯环上 C=C 骨架振动峰也发生红移,说明 RSD 和 RSD+BC 处理土壤 DOM 的共轭体系减少,分子结构更为简单。本研究还发现,RSD 和 RSD+BC 处理在 2 915 cm⁻¹ 附近处脂肪族 C—H、C—H₂、C—H₃ 以及 757 cm⁻¹ 处芳烃 C—H 的伸缩振动显著弱于 BC 处理,这是由于苜蓿的添加为微生物提供碳源,促进土壤中脂肪族化合物逐渐分解。在易分解组分逐渐消耗殆尽后微生物开始转向消耗难分解物质组分(如木质素、酚类等),使得 RSD 和 RSD+BC 处理芳香化减弱,这与本文 SUVA₂₅₄ 值的变化一致。虽然 20—40 cm 土壤 DOM 的特征峰没有 0—20 cm 土壤

的丰富,但与 CK 相比,RSD 和 RSD+BC 处理的土壤 DOM 含有更多的羟基、羧基类以及碳水化合物等结构简单且易迁移的物质。

4 结论

(1)RSD、BC 及 RSD+BC 处理均显著提高土壤 pH,BC 和 RSD 修复显著降低土壤 NO_3^- -N 含量。RSD 和 RSD+BC 修复的 DOC 含量显著高于 BC 处理的,且 0—20 cm 土层的 DOC 含量高于 20—40 cm 的。RSD 修复显著增加了 0—20 cm 土层 DON 含量,而 BC 和 RSD+BC 修复使 20—40 cm 土层 DON 含量降低。RSD 和 RSD+BC 处理提高了 0—20 cm 土层 DOC/DON 比值。

(2)本研究中土壤 DOM 组分以类富里酸和类腐殖酸为主,RSD+BC 联合修复的荧光强度显著强于 RSD 和 BC 单独修复的。BC 单独施用增加 DOM 的芳香化和腐殖化程度,而 RSD 与 RSD+BC 修复则相反。此外,各处理在 20—40 cm 土层的荧光强度显著低于 0—20 cm 土层。

(3)相关分析表明,TC 和 TN 含量显著影响土壤 DOC 含量,而 pH 是影响土壤 DOM 芳香化结构的重要因素。

参考文献:

- [1] 蔡祖聪.我国设施栽培养分管理中待解的科学和技术问题[J].土壤学报,2019,56(1):36-43.
- [2] Li Y L, Wang B Y, Chang Y F, et al. Reductive soil disinfection effectively alleviates the replant failure of Sanqi ginseng through allelochemical degradation and pathogen suppression[J].Applied Microbiology and Biotechnology,2019,103(8):3581-3595.
- [3] 蔡祖聪,张金波,黄新琦,等.强还原土壤灭菌防控作物土传病的应用研究[J].土壤学报,2015,52(3):469-476.
- [4] Biederbeck V O, Janzen H H, Campbell C A, et al. Labile soil organic matter as influenced by cropping practices in an arid environment[J].Soil Biology and Biochemistry,1994,26(12):1647-1656.
- [5] 缪闯和,吕贻忠.黑土、潮土和红壤可溶性有机质的光谱特征及结构差异[J].土壤,2021,53(1):168-172.
- [6] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota: A review[J].Soil Biology and Biochemistry,2011,43(9):1812-1836.
- [7] 胡华英,殷丹阳,曹升,等.生物炭对杉木人工林土壤养分、酶活性及细菌性质的影响[J].生态学报,2019,39(11):4138-4148.
- [8] 王光飞,马艳,郭德杰,等.不同用量秸秆生物炭对辣椒疫病防控效果及土壤性状的影响[J].土壤学报,2017,54(1):204-215.
- [9] 吕伟静,陈冉,马志婷,等.生物炭及改性生物炭对平邑甜茶幼苗生长及土壤的影响[J].植物生理学报,2021,57(3):597-604.
- [10] Lei Z F, Li Q, Song X Z, et al. Biochar mitigates dissolved organic carbon loss but does not affect dissolved organic nitrogen leaching loss caused by nitrogen deposition in Moso bamboo plantations[J].Global Ecology and Conservation,2018,16:e00494.
- [11] 程蕾,林开森,周嘉聪,等.氮沉降对毛竹林土壤可溶性有机质数量与光谱学特征的影响[J].应用生态学报,2019,30(5):1754-1762.
- [12] Smebye A, Alling V, Vogt R D, et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition[J].Chemosphere,2016,142(1):100-105.
- [13] 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.
- [14] Liu S S, Zhu Y R, Liu L Z, et al. Cation-induced coagulation of aquatic plant-derived dissolved organic matter: Investigation by EEM-PARAFAC and FT-IR spectroscopy[J].Environmental Pollution,2018,234:726-734.
- [15] 马亚培,李宇轩,谢欢,等.氮沉降与生物炭对土壤可溶性有机质的影响[J].中国环境科学,2020,40(10):4514-4521.
- [16] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements[J].Chemosphere,2006,63(3):530-539.
- [17] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J].Environmental Science and Technology,2003,37:5701-5710.
- [18] Kalbitz K, Geyer W, Geyer S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances—a reflection of land use history in a fen area[J].Biogeochemistry,1999,47(2):219-238.
- [19] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J].Environmental Science and Technology,2008,42:5137-5143.
- [20] 王军,施雨,李子媛,等.生物炭对退化设施蔬菜地土壤及其修复过程中 N_2O 产排的影响[J].土壤学报,2016,53(3):713-723.
- [21] 刘本娟,谢祖彬,刘琦,等.生物炭引起的土壤碳激发效应与土壤理化特性的相关性[J].土壤,2021,53(2):343-353.
- [22] Budai A, Rasse D P, Lagomarsino A, et al. Biochar persistence, priming and microbial responses to pyroly-

- sis temperature series[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2016, 52(6): 749-761.
- [23] Ye R Z, Horwath W R. Influence of rice straw on priming of soil C for dissolved organic C and CH₄ production[J]. *Plant and Soil*, 2017(1/2): 417: 231-241.
- [24] Zhu E X, Liu T, Zhou L, et al. Leaching of organic carbon from grassland soils under anaerobiosis[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2020, 141: e107684.
- [25] 杨绒, 严德翼, 周建斌, 等. 黄土区不同类型土壤可溶性有机氮的含量及特性[J]. *生态学报*, 2007, 27(4): 1397-1403.
- [26] 罗煜, 赵小蓉, 李贵桐, 等. 生物质炭对不同 pH 值土壤矿质氮含量的影响[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(19): 166-173.
- [27] Zhu L X, Xiao Q, Shen Y F, et al. Effects of biochar and maize straw on the short-term carbon and nitrogen dynamics in a cultivated silty loam in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 1019-1029.
- [28] 汤宏, 沈健林, 刘杰云, 等. 秸秆的不同组分对水稻土微生物量碳氮及可溶性有机碳氮的影响[J]. *水土保持学报*, 2017, 31(4): 264-271.
- [29] 芮绍云, 袁颖红, 周际海, 等. 改良剂对旱地红壤微生物量碳、氮及可溶性有机碳、氮的影响[J]. *水土保持学报*, 2017, 31(5): 260-265.
- [30] 陈安强, 付斌, 鲁耀, 等. 有机物料输入稻田提高土壤微生物碳氮及可溶性有机碳氮[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(21): 160-167.
- [31] Ouyang L, Wang F, Tang J, et al. Effects of biochar amendment on soil aggregates and hydraulic properties [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2013, 13(4): 991-1002.
- [32] 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.
- [33] 余旭芳, 周俊, 任兰天, 等. 小麦秸秆堆肥水溶性有机物的结构和组成演变[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(4): 1199-1204.
- [34] 李彬彬, 武兰芳, 许艳艳, 等. 秸秆还田土壤溶解性有机碳的官能团特征及其与 CO₂ 排放的关系[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(12): 2535-2543.
- [35] 赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤腐殖物质组成及性质的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 769-782.
- [36] 范春辉, 张颖超, 王家宏. pH 值对秸秆腐殖化溶解性有机质紫外光谱和荧光光谱的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(7): 1933-1937.
- [37] Michel K, Matzner E, Dignac M F, et al. Properties of dissolved organic matter related to soil organic matter quality and nitrogen additions in Norway spruce forest floors[J]. *Geoderma*, 2006, 130(3/4): 250-264.
- [38] 狄丽燕, 孔范龙, 王森, 等. 胶州湾滨海湿地凋落物分解对土壤有机碳矿化的影响[J]. *生态学报*, 2019, 39(22): 8483-8493.
- [39] 刘翥, 杨玉盛, 朱锦懋, 等. 中亚热带森林转换对土壤可溶性有机质数量与光谱学特征的影响[J]. *生态学报*, 2015, 35(19): 6288-6297.
- (上接第 282 页)
- [27] 刘雄, 向玲, 赵丹蕊, 等. 不同海拔金佛山方竹叶片氮磷化学计量特征及影响因素[J/OL]. *应用与环境生物学报*: 1-11[2021-09-09]. <https://doi.org/10.19675/j.cnki.1006-687x.2021.02054>.
- [28] 蔡雅梅, 冯民权. 汾河河岸带土壤氮、磷的时空分布规律及其影响因素研究[J]. *水土保持学报*, 2021, 35(4): 222-229, 236.
- [29] 徐兵兵, 卢峰, 黄清辉, 等. 东苕溪水体氮、磷形态分析及其空间差异性[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(4): 1181-1188.
- [30] 于贵瑞, 高扬, 王秋风, 等. 陆地生态系统碳氮水循环的关键耦合过程及其生物调控机制探讨[J]. *中国生态农业学报*, 2013, 21(1): 1-13.
- [31] 周强, 姜允斌, 郝记华, 等. 磷的生物地球化学循环研究进展[J]. *高校地质学报*, 2021, 27(2): 183-199.
- [32] 钱进, 沈蒙蒙, 王沛芳, 等. 河岸带土壤磷素空间分布及其对水文过程响应[J]. *水科学进展*, 2017, 28(1): 41-48.
- [33] 王丽, 王力, 王全九. 不同坡度坡耕地土壤氮磷的流失与迁移过程[J]. *水土保持学报*, 2015, 29(2): 69-75.
- [34] 李文政, 刘目兴, 易军, 等. 三峡山地不同坡位土壤的水分特征曲线及水力学性质[J]. *水土保持学报*, 2021, 35(3): 135-142.
- [35] 叶宏萌, 杨浩, 袁旭音, 等. 基于流域沉积物氮磷形态的生态风险评价: 以沙河流域为例[J]. *环境化学*, 2020, 39(12): 3471-3479.
- [36] Chen Z T, Arif M, Wang C Y, et al. Effects of hydrological regime on foliar decomposition and nutrient release in the riparian zone of the Three Gorges Reservoir, China[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2021, 12: e661865.