

刘慧云, 鲜青松, 刘琛, 等. 生物质炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 718–726.
LIU Hui-yun, XIAN Qing-song, LIU Chen, et al. Effects of biochar application on content and characteristics of dissolved organic matter in arable land of purple soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4): 718–726.

生物质炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响

刘慧云^{1,2}, 鲜青松^{1,2}, 刘琛^{1*}, 唐翔宇¹

(1.中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:选取位于长江上游低山丘陵区的四川盐亭石灰性紫色土和重庆忠县中性紫色土的两种典型耕地(旱地和菜地)土壤, 添加 0.5%~3.0% 生物质炭并经过老化作用, 研究生物质炭添加对土壤中可水提的溶解性有机物(DOM)性质的影响。DOM 的含量与组分特征分别以溶解性有机碳(DOC)浓度和光谱学特征参数表征。结果表明, 石灰性和中性紫色土旱地不添加生物质炭的对照土壤中 DOM 的平均含量分别为 43、65 mg DOC·kg⁻¹, 相应菜地的对照土壤分别为 110、105 mg DOC·kg⁻¹; 加炭后 DOM 含量随投加量呈非单调性变化。石灰性和中性紫色土菜地土壤 DOM 的芳香性和腐殖化程度明显高于旱地土壤。三维荧光光谱的平行因子分析表明, 土壤 DOM 由两种土壤有机质源的类腐殖质组分及一种类色氨酸组分构成, 菜地土壤中各组分的含量都明显高于旱地土壤, 也具有更高的芳香性和腐殖化程度。综合多种光谱学分析的结果发现, 加炭并经过老化后, 土壤 DOM 的组分特征并无明显变化。

关键词:紫色土; 生物质炭; 溶解性有机物(DOM); 三维荧光光谱; 平行因子分析

中图分类号:S153 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2017)04-0718-09 doi:10.11654/jaes.2016-1538

Effects of biochar application on content and characteristics of dissolved organic matter in arable land of purple soil

LIU Hui-yun^{1,2}, XIAN Qing-song^{1,2}, LIU Chen^{1*}, TANG Xiang-yu¹

(1. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: This study characterized dissolved organic matter (DOM) in two typical arable lands of calcareous and neutral purple soil (dry land and vegetable field) that is abundantly distributed in Sichuan hilly area. Effects of biochar application (at rates of 0.5%~3.0%) on the concentration and composition of soil DOM was studied after three-months of dry-wet alternate aging process. The content and compositional characteristics of DOM were characterized by the concentration of dissolved organic carbon (DOC) and spectroscopic characteristics. Results show that concentrations of DOM extracted from calcareous and neutral purple soils are 43 and 65 mg DOC·kg⁻¹ for dry land, and 110 and 105 mg DOC·kg⁻¹ for vegetable field, respectively. Changes in DOM contents due to biochar application vary from soils. Aromaticity and the extent of humification of DOM in the vegetable field soils are significantly higher than the dry land soils. Two humic-like components and one tryptophan-like component are identified using fluorescence excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis (EEMs-PARAFAC). All of these components in vegetable field soils have higher intensities, aromaticity and humification degree than that of dry land soils. Biochar application pose no significant effects on the characteristics of soil DOM according to the results of spectroscopic analyses.

Keywords: purple soil; biochar; dissolved organic matter (DOM); fluorescence EEM; parallel factor analysis

收稿日期: 2016-12-01

作者简介: 刘慧云(1991—), 女, 硕士研究生, 从事土壤有机污染物迁移转化行为研究。E-mail: liuhui@imde.ac.cn

* 通信作者: 刘琛 E-mail: chen1017@imde.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41301549, 41471268)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41301549, 41471268)

生物质炭在土壤改良、固碳减排、污染土壤修复及迁移阻控等方面的应用已引起国内外的广泛关注^[1-2]。溶解性有机物(Dissolved organic matter, DOM)虽然是土壤有机质中很少的一部分,却是土壤中最活跃的组分之一,对土壤肥力、微生物生长代谢及有机质循环等有重要影响^[3]。DOM 的淋失也是土壤有机碳损失的重要途径。在水体环境中,DOM 扮演着重要的角色,它可作为重金属及小分子有机污染物迁移的载体,也是形成消毒副产物(DBPs)的主要前驱物,因而是影响水环境质量的重要因素。研究生物质炭施用后土壤中 DOM 组成及其释放规律,对明确其环境效应及其对农业生产的影响具有重要意义。

目前,相关研究得出的结论并不一致,例如:研究发现,温带森林土壤中施用木屑生物质炭半年后 DOM 含量显著高于不添加生物质炭的对照土壤^[4],而在巴西甘蔗田里施用四个月生物质炭则造成土壤中 DOM 的溶出显著降低^[5]。这表明,土壤 DOM 对生物质炭添加的响应规律受生物质炭种类、土壤及试验条件等因素的影响,因此有必要针对不同土壤进行系统、深入的研究。同时,除了考察生物质炭施用后土壤 DOM 在浓度上的变化,还需要关注生物质炭对 DOM 组成特征的影响,然而这方面的研究仍十分欠缺。

三维激发-发射荧光光谱(EEM)特征能用于表征 DOM 组成,具有高灵敏度、快速测定且不破坏样品等优点^[6-7]。目前,该技术多用于研究湖泊、海湾等水体中 DOM 的性质及来源,在土壤中生物质炭添加效应研究中的应用极少,已有的研究进展包括: Eykelbosh 等^[5]依据光谱学指标发现添加生物质炭后土壤中高分子量的类腐殖质的含量更高; Jamieson 等^[8]运用紫外-可见吸收和三维荧光光谱-平行因子分析法研究了不同热解温度下制得的生物质炭的添加效应,发现土壤 DOM 是由三类腐殖质和一类蛋白质组成,其中高温短时制备的生物质炭使 DOM 的含量与芳香性更高; Uchimiya 等^[9]则对比了采用弱碱和热水分别提取不同生物质炭中 DOM 的三维荧光光谱特征。由此可见,现有研究中多以生物质炭本身为对象,较少研究施炭对土壤中 DOM 形成与性质的影响,也很少考虑老化作用的影响及不同土壤类型间的差异。

紫色土在四川盆地分布最广,是重要的旱作农业土壤。国内已有不少关于生物质炭施用对典型土壤,如酸性红壤或中性水稻土碳循环的影响研究^[3,10],但针对有机质含量较低的紫色土(新成土)的研究十分

缺乏。因此,本文以长江上游低山丘陵区代表性的石灰性和中性紫色土的两种典型耕地土壤(旱地和菜地)为研究对象,利用三维荧光光谱-平行因子分析紫色土 DOM 的组分特征并研究添加秸秆生物质炭的影响,为紫色土区农田土壤有机质组成特征分析、生物质炭改土技术的环境效应评价及可行性分析提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

在四川省盐亭县林山乡(105°27'E、31°16'N)和重庆市忠县石宝镇(108°10'E、30°25'N),分别采集菜地和旱地 0~20 cm 的耕层土壤(旱地为坡耕地土壤,主要种植玉米)。土样置于通风处阴干后碾碎过 2 mm 筛,装入自封袋于阴凉干燥处保存。4 种供试土壤的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of the soils

供试土壤	pH	阳离子 交换量/ cmol·kg ⁻¹	有机质/ %	机械组成/%		
				粘粒	粉粒	砂粒
中性紫色土菜地	6.8	25.5	2.0	7	30	63
中性紫色土旱地	6.7	20.4	1.7	6	45	49
石灰性紫色土菜地	8.4	28.5	2.3	5	31	64
石灰性紫色土旱地	8.1	25.3	1.7	7	47	46

1.2 供试生物质炭

供试生物质炭购自商丘三利新能源公司,是以小麦、花生等农作物秸秆混合物为原料,在 500 °C 采用连续式炭化炉制备得到。基本理化性质见表 2。

表 2 供试生物质炭的基本理化性质
Table 2 Physical and chemical properties of the biochar

C/%	H/%	N/%	氢碳比	氧碳比	pH	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	平均孔隙 直径/nm
63.5	4.9	1.0	0.08	0.47	9.6	56.3	6.2

1.3 生物质炭添加及土壤 DOM 浸提实验

将生物质炭置于烘箱中 60 °C 烘干,分别按 0、0.5%、1%、2%、3%(质量比)加入 250 g 的 4 种供试土壤中,充分混均匀后置于塑料小盆内。各处理均设三个重复。干湿交替作用为每周一个周期,称取一定的蒸馏水浇入小盆内,使土壤体积含水率达到 0.5 cm³·cm⁻³,在室内自然蒸发及排水。如此老化三个月后,盆内土壤施炭后的化学性质已基本达到稳定状态。将盆内土壤全部取出,风干后过 2 mm 筛待用。

土壤 DOM 的浸提采用批实验方法,水土比为 10:1,提取液采用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钙溶液作为支持电解质^[11],设置三次重复,振荡 4 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 25°C 下离心 5 min,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的聚醚砜膜过滤,测定滤液的三维荧光光谱。

1.4 分析方法

土壤理化性质分析:pH 值采用精密酸度计测定(固液比 $1 \text{ g}/5 \text{ mL}$);土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定;阳离子交换量分别采用乙酸铵交换法(中性土壤)和乙酸钠法(石灰性土壤)测定;机械组成通过 Stoke 定律采用吸管法测定^[12]。

生物质炭理化性质分析:精密酸度计测定 pH 值(固液比 $1 \text{ g}/5 \text{ mL}$);元素分析仪(型号 Euro EA 3000,意大利 Eurovector 公司)测定 C、H、N 含量;比表面积自动分析仪(型号 ZXF-06,西北化工研究院)测定 BET 比表面积;压汞仪(型号 PoreMaster 33/60,美国康塔仪器有限公司)测定平均孔隙直径。

DOM 含量与组分特征分析:DOC 浓度采用 TOC 自动分析仪(型号 Auto Analyzer 3,德国 SEAL Analytical 公司)测定。组分特征采用紫外吸收-三维激发-发射荧光光谱仪(型号 Aqualog,日本 Horiba JY 公司)进行表征(3 mL 石英比色皿, $10 \times 10 \text{ mm}$),检测参数为激发波长扫描范围 $240 \sim 600 \text{ nm}$,发射波长扫描范围 $250 \sim 800 \text{ nm}$,扫描波长间隔 1 nm ,扫描速度 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,积分时间 0.5 s 。测样前,以 Milli-Q 超纯水拉曼光谱的峰位和信噪比验证仪器的稳定性,以超纯水为空白,利用仪器的软件平台扣除样品测得的三维荧光光谱(EEM)背景噪音,并进行瑞利散射和内滤效应的校正。在测定 EEM 光谱的同时,获得相应的紫外-吸收光谱,UV 波长扫描范围为 $200 \sim 600 \text{ nm}$,用于校正内滤效应及计算光谱学参数。

1.5 吸收光谱和荧光光谱参数

紫外-可见吸收光谱参数 SUVA_{254} 是 254 nm 波长处的紫外-可见吸光系数与样品的溶解性有机碳(DOC)浓度的比值,表征溶解性有机物的芳香性强弱,其值越大,芳香化程度越高^[13]。

腐殖化指数 HIX 用来表征溶解性有机物的腐殖化程度,其值越高表明有机物的腐殖化程度越高,稳定性越好^[14]。本文采用避免内滤效应干扰的计算公式,如下:

$$\text{HIX} = \frac{\int_{435}^{480} f_{\text{ex}-254}}{\int_{300}^{345} f_{\text{ex}-254} + \int_{435}^{480} f_{\text{ex}-254}} \quad (1)$$

式中: $\int_{435}^{480} f_{\text{ex}-254}$ 和 $\int_{300}^{345} f_{\text{ex}-254}$ 分别为激发波长 254 nm 时发射波长为 $435 \sim 480 \text{ nm}$ 和 $300 \sim 345 \text{ nm}$ 间的荧光强度区域积分值。

荧光指数 FI 是激发波长为 370 nm 时,发射波长分别在 470 nm 和 520 nm 处的荧光强度的比值,用来表征溶解性有机物的类腐殖质来源,可作为 DOM 降解程度的指标^[15]。

1.6 平行因子算法

平行因子算法(PARAFAC)是采用交替最小二乘原理的迭代类型的一种三维数阵分解算法^[16],其将多个 EEMs 数据构成的三维矩阵 $X(I \times J \times K)$ 分解为三个荷载矩阵 A 、 B 和 C 。分解模型可表示为

$$X_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \\ i=1, 2, \dots, I; \\ j=1, 2, \dots, J; \\ k=1, 2, \dots, K \quad (2)$$

式中: I 为激发波长数, J 为发射波长数, K 为样本数, F 为对体系有贡献的独立荧光组分数; X_{ijk} 为第 k 个样本在激发波长为 i 、发射波长为 j 时的荧光强度; c_{kf} 为相对浓度阵 $C(K \times F)$ 中的元素(k, f); a_{if} 为相对激发光谱阵 $A(I \times F)$ 中的元素(i, f); b_{jf} 为相对发射光谱阵 $B(J \times F)$ 中的元素(j, f); e_{ijk} 为三维残差数阵 $E(I \times J \times K)$ 中的元素(i, j, k)。

利用 SOLO 软件(美国 Eigenvector Research Incorporated 公司)对 EEM 光谱数据进行平行因子分析。运行模型前,将一级和二级瑞利散射区域的荧光强度设置为缺省值,并对数据模型进行非负限制。组分数范围拟选为 2~6 个,通过比较不同组分数时模型的激发和发射光谱的方差以及模型拟合的 EEM 光谱与样品实测的光谱图是否基本一致来验证模型的可靠性,去除异常值;同时,参考核一致性分析(CORCONDIA)^[17]的结果来最终确定组分个数。

1.7 数据处理

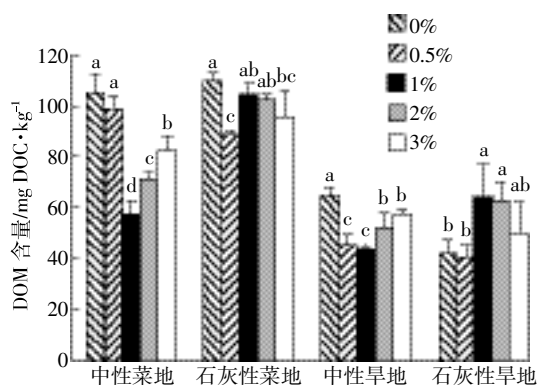
利用 SPSS17.0 统计软件进行单因素方差分析,差异显著性分析采用 LSD 分析,显著水平设定为 0.05;利用 Excel 2010 进行数据计算及图表制作。

2 结果与讨论

2.1 添加生物质炭对土壤 DOM 含量的影响

在光谱学被较多地用于表征 DOM 的组分特性之前,传统方法通常以 DOC 来表征 DOM 的总体含

量。如图 1 所示,石灰性和中性紫色土旱地的对照土壤 DOM 的平均含量分别为 43、65 mg DOC·kg⁻¹,相应菜地的对照土壤分别为 110、105 mg DOC·kg⁻¹,两种紫色土菜地土壤的 DOM 含量都高于旱地土壤。一方面是由于 DOM 含量与土壤总有机质含量呈正相关关系,菜地土壤的有机质总量高于旱地;另一方面与土壤颗粒组成有关,一般认为有机碳在土壤砂粒中的活性最强,粉粒次之,而在粘粒中处于惰性状态。本文中菜地土壤具有更高的砂粒含量,石灰性和中性紫色土分别为 64%和 63%,而旱地土壤相应为 47%和 49%。因此,菜地土壤中的有机碳可能具有更高的活性,也更容易被水提取出来。



图中值为平均值+标准差;条形图上方不同字母表示在该生物质炭投加量下与其他投加量间的差异显著($P < 0.05$)

图 1 生物质炭施用量对供试紫色土 DOM 含量的影响

Figure 1 Effects of applying different amount of biochar on DOC concentration of extracted DOM in the tested soils

供试土壤中投加生物质炭并经过老化后,相同投加量下不同土壤中提取的 DOM 含量有所差异,同种土壤在不同投加量下的 DOM 含量也有所不同。大体上看,两种中性紫色土 DOM 含量的变化规律一致,均呈先降低后增加的趋势:在投加量 1%时最低(菜地和旱地土壤浸提液中 DOM 含量分别减少了 45%和 32%),而当投加量增加至 3%时仍然低于对照土壤。另外,菜地和旱地石灰性紫色土的变化规律也一致,均呈降低后增加又降低的趋势,DOM 含量在投加量 0.5%时最低(如菜地土壤减少了 20%)。

由此看出,施炭的影响因土壤种类及土地利用类型而异。一般认为,DOM 主要来源于土壤有机质中腐殖质的矿化溶出、微生物分解及植物残体的腐解,所以,加炭后所引起的土壤性质、微生物活动的变化及生物质炭本身的性质是影响土壤中 DOM 产生的主要因素。一方面,加炭可导致 DOM 增加;DOM 是土

壤微生物最直接利用的有机碳源,加炭后土壤 pH 值增加,可增强微生物活性,从而促进土壤有机质的分解^[17]。也有研究发现,生物质炭中有一部分有机成分比较活跃,相对土壤中的有机物更容易被微生物利用,使微生物活性增强,从而促进土壤自身有机质的分解代谢^[18]。pH 值的增加也可导致 DOM 的可溶性增加,并促进 DOM 在土壤矿物上的解吸。本文中施炭对中性紫色土 pH 值的影响更为显著(数据未显示),两种中性紫色土在高投加量下 DOM 的增加趋势也许与这种作用有关。另一方面,也存在加炭使 DOM 减少的机理:由于生物质炭本身为多孔吸附材料,具有较大的比表面积,能够吸附固定一部分的有机质分子^[19]。还有研究认为,生物质炭向土壤中引入大量的钙离子,可促使土壤保持更多的腐殖质,从而在一定程度上抑制 DOM 的形成^[20]。

因此,土壤 DOM 的含量在不同生物质炭投加量下表现出增加或减少的非单调性变化,是受以上两方面作用共同影响的,取决于相互消涨关系的变化。此外,上述结果也可能受到干湿交替周期及 DOM 浸提水土比等实验条件的影响。需要指出,本文中 DOM 的提取是在不考虑土壤物理结构(尤其是孔隙系统)的变化下进行的,而施炭对土壤结构尤其是孔隙分布的影响可能是造成土壤 DOM 含量变化的潜在因素。田间条件下生物炭施用对土壤孔隙水中 DOM 含量的影响需通过野外小区试验加以系统研究。

2.2 添加生物质炭对土壤 DOM 光谱学特征的影响

2.2.1 光谱学特征参数分析

本研究采用的生物质炭与加炭土壤中所提取 DOM 的三维荧光光谱如图 2 和图 3 所示。

生物炭本身含有可溶出的 DOM 组分,并具有较强的荧光响应。以纤维素为主的秸秆在热解过程中逐渐形成高度芳香化的炭基结构,但通常由于炭化不完全,得到的生物质炭中除了含无机盐等灰分还有一部分有机的活性成分,其组分特征及含量取决于生物质炭的原料种类及炭化条件。如图 2a 所示,本研究采用的生物质炭中 DOM 具有 2 个激发峰(E_x)和 1 个发射峰(E_m),分别位于 E_x/E_m 为 230~270 nm/370~450 nm 和 290~320 nm/400~420 nm 区域。相比之下,以石灰性紫色土旱地土壤为例(图 2b、图 2c),在相同浸提条件下获得的土壤 DOM 的荧光强度明显低于生物质炭中的 DOM,却具有更大的荧光响应区域,反映了土壤中更为复杂的有机质成分。例如,在 E_x/E_m 为 260~280 nm/280~320 nm 区域出现的响应,表明土壤

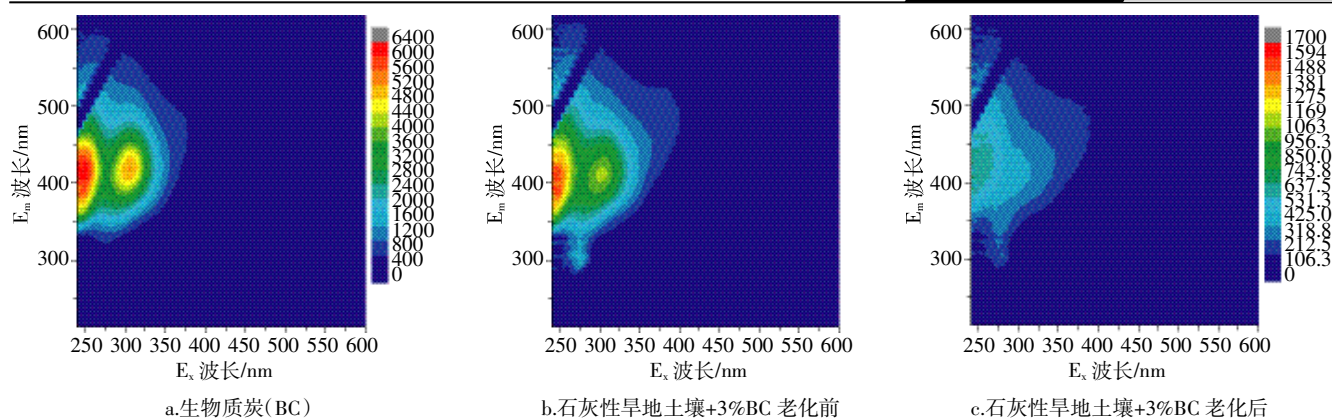


图2 生物质炭与老化前后施炭土壤中 DOM 的三维荧光光谱图

Figure 2 EEM fluorescence spectra of biochar and one studied biochar-added soil prior to and after ageing

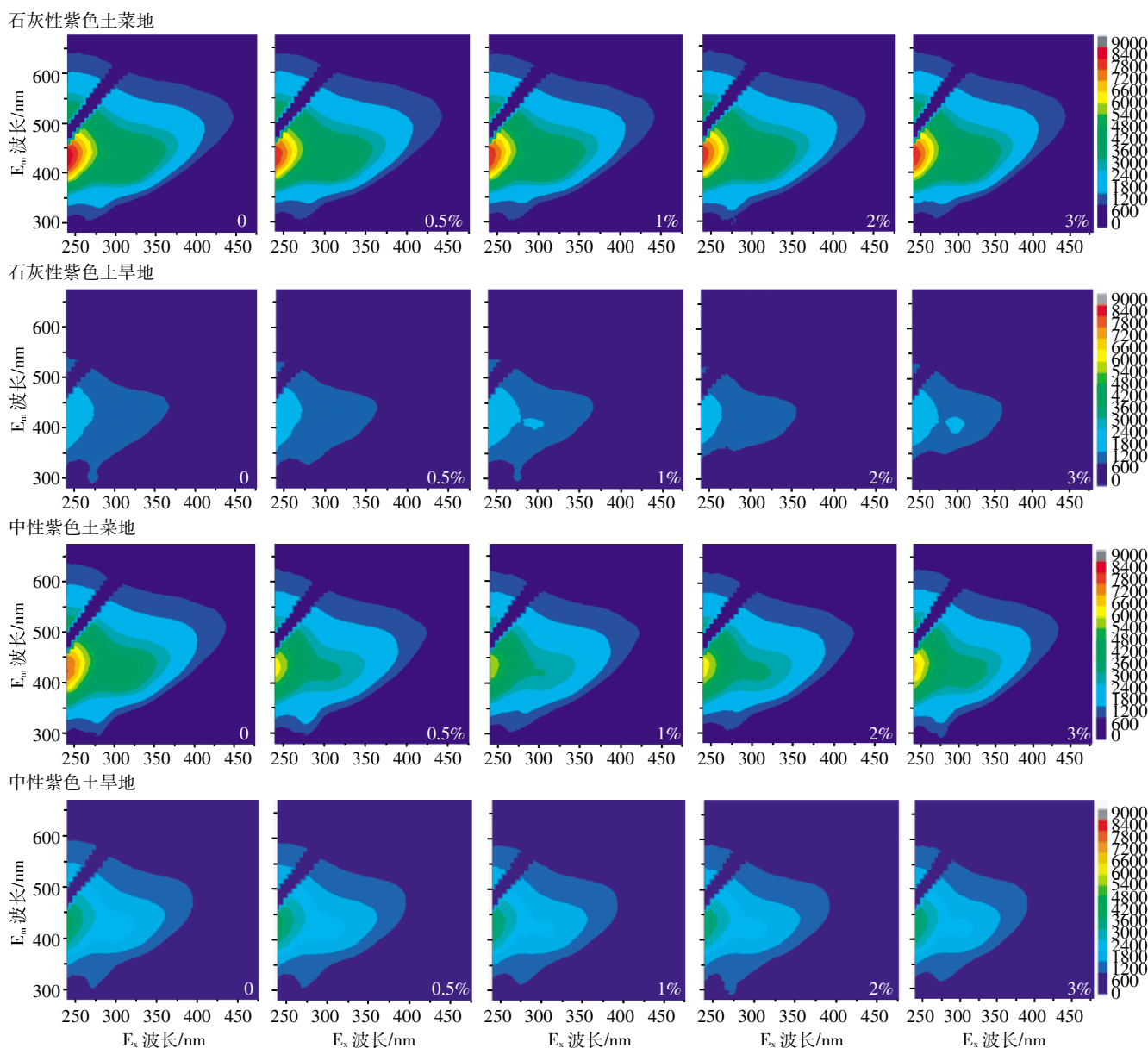


图3 不同生物质炭投加量下老化供试土壤中 DOM 的三维荧光光谱图

Figure 3 EEM fluorescence spectra of studied soils applied with varying amount of biochar

DOM 含有一个生物质炭中没有的类蛋白组分。

图 2 的结果还表明,老化对加炭土壤 DOM 的含量与组分特征有显著的影响。土壤中新鲜加炭后立刻提取 DOM,其荧光强度会大幅增强,可能是生物炭自身溶出 DOM 的贡献,但考虑到投加量最高仅为 3%,这种贡献也十分有限。实验发现,新鲜加炭后土壤溶液的 pH 值显著增加(由 7.11 增加至 7.66),从而导致土壤 DOM 的溶解性增加。这可能是荧光增强的直接原因,在文献中也有相关的报道^[19]。然而,这种变化是暂时的,经过干湿交替的老化作用,这种影响会逐渐消失,土壤溶液的 pH 值会降低到对照土壤的水平(7.18~7.14),DOM 的荧光强度也相应地明显减弱。现有的有关生物质炭施用对土壤性质以及土壤中污染物吸附-解吸过程的影响研究中,研究者往往采用土壤中新鲜加炭的室内实验方法,然而老化才更接近田间土壤的实际情况,因而老化过程是该类研究应当考虑的一个重要环节。

图 3 为四种供试土壤在添加不同量的生物质炭并老化后所提取 DOM 的荧光光谱图。结果表明,不同紫色土类型及土地利用方式间具有明显的差异。大体上看,菜地土壤 DOM 的荧光强度都高于旱地土壤,并且石灰性土壤略高于中性土壤。这与它们相应的 DOM 含量的趋势基本一致,反映了荧光强度与 DOM 含量在一定程度上的相关性。对于同种土壤中 DOM 的荧光强度和响应区域,加炭与否并无明显不同,不同生物质炭投加量处理间的荧光强度只是略有增强或减弱。

为了明确量化施炭前后土壤 DOM 的差异,本文对光谱学数据进一步处理并计算了三个经典的光谱学特征参数,结果如图 4 所示。首先,SUVA₂₅₄ 指数(以均值显示,|标准差|<0.69)为单位溶解性有机碳的紫外吸收强度,可反映 DOM 的芳构化程度。不同土地利用类型的紫色土 DOM 在该值上有较大差异。两种紫色土菜地对照土壤 DOM 的 SUVA₂₅₄ 指数为 0.028 和 0.029,都高于旱地土壤(0.015),反映出菜地土壤有机质的芳香性高于旱地。加炭后,石灰性紫色土旱地土壤 DOM 的 SUVA₂₅₄ 指数介于 1.842~4.145 L·mg⁻¹·m⁻¹ 之间,中性紫色土旱地略高(3.455~4.606 L·mg⁻¹·m⁻¹);两种紫色土的菜地土壤则差异不大,与均介于 4.606~7.370 L·mg⁻¹·m⁻¹ 之间。

其次,供试土壤的 HIX 指数介于 0.75~0.90 之间,石灰性紫色土旱地总体最低,在 0.75~0.81 之间,两种紫色土的菜地土壤均高于旱地土壤,表明菜地土

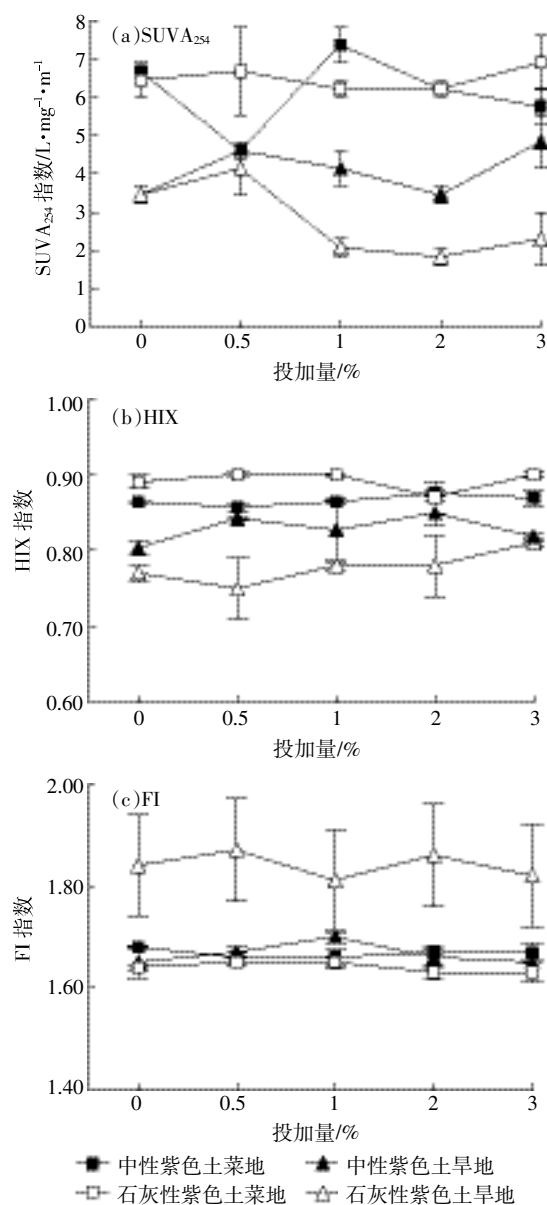


图 4 不同生物质炭投加量下供试紫色土 DOM 的光谱学特征参数

Figure 4 Spectroscopic indices of DOM extracted from soils amended with varying amount of biochar

壤中溶出 DOM 的腐殖化程度最高。这与菜地一年多季作物种植、翻耕和施农家肥等有关,因为这些种植活动和农艺措施的强度高于旱地(以冬小麦-夏玉米轮作最为常见)。此外,各处理的 FI 指数范围在 1.6~1.9 之间。依据水体中 DOM 的来源分类^[21]:当 FI>1.9 时,DOM 源于水体中细菌和蓝藻的胞外释放及渗出液;FI<1.4 时,DOM 源于陆生植物和土壤有机质。本研究中,除石灰性紫色土旱地外,所测土壤 DOM 的 FI 值均集中在 1.6~1.7 之间,基本反映了土壤有机质源的基本特征。

在本研究所采用的投加量范围内,生物质炭并未对上述光谱学特征参数值产生明显的影响,表明盆钵培养和干湿交替处理实验条件下,生物质炭带入土壤的荧光活性组分经老化淋湿作用后不能影响土壤的荧光特性。

2.2.2 三维荧光光谱平行因子分析

通过 EEM 光谱的平行因子三线性分解法,本文首次分析了长江上游中性和石灰性紫色土地地区典型耕地土壤中 DOM 的组成特征。在对光谱数据进行模型分析时,当组分数由 2 提高到 3 时激发和发射光谱的残差平方和曲线变得更加平滑,而当组分数增至 4 时,没有发生明显变化。样品实测的 EEM 图谱与模型拟合的结果基本一致,相应的残差强度很低且没有明显的荧光峰,仅个别样品在激发波长 200~300 nm 处有微弱的小峰出现,系由二级瑞利散射区边缘的干扰所致,不会对模型分析结果产生明显影响。当组分由 3 增加至 4 时,核一致性由 90% 迅速降低至 0 附近,因此将本研究中模型的最佳因子数确定为 3。

图 5 为模型拟合出的三个 DOM 单组分的 EEM 图谱。它们分别以 C1、C2 和 C3 表示,相应的荧光峰位置分别为 $E_x:240/E_m:480$; $E_x:240(320)/E_m:400$; $E_x:240(280)/E_m:340$ 。

组分 C1 具有单一激发峰和发射峰,主要为长波类腐殖质,以腐植酸为代表,在其他文献中也有类似组分的报道^[21-24]。该组分较为常见,主要为陆源的分子量较大的芳香氨基酸腐殖质,也是湿地和森林环境中含量最高的一类腐殖物质。

组分 C2 具有 2 个激发峰和 1 个发射峰,位于传统的 A 峰(230~260 nm/380~460 nm)和 M 峰(290~310 nm/370~420 nm)区域,与文献[25]中的 C1(250、320 nm/400 nm)相似,文献[6]和[21]也有类似的组分。文献[26]指出该组分为短波类腐殖质,以富里酸为代表,主要来源于陆生植物或土壤有机物(除浮游植物和水体微生物代谢外的陆源输入)^[22]。

组分 C3 也有 2 个激发峰和 1 个发射峰,对应于传统的 T 峰[270~280(<240 nm)/330~370 nm],主要为类蛋白质,以类色氨酸为代表,主要由内源或微生物过程产生,游离或结合在蛋白质中以指示完整的蛋白质或较少的降解的缩氨酸^[26]。农田土壤中存在的该类物质也可能与居民生活污水的影响有关^[27]。

平行因子分析结果表明,供试土壤中含有两种类腐殖质(C1 和 C2)及一种类蛋白质(C3)组分,图 6 显示了不同土壤中各组分的相对含量(以三个平行样品

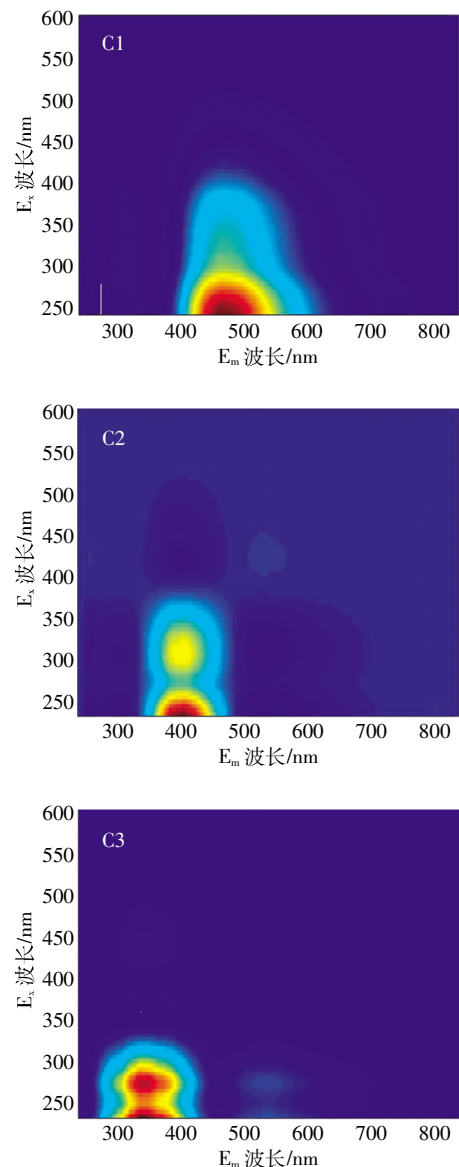


图 5 PARAFAC 模型拟合的供试紫色土 DOM 单组分的三维荧光光谱图

Figure 5 EEM spectra of three PARAFAC-identified fluorescent components of DOM in the tested soils

的载荷平均值±标准差表示)的差异及其随生物质炭添加量的变化规律。模型计算的结果与图 3 中各土壤相应的实测荧光强度的相对关系非常一致。三种组分的含量在不同土壤中均表现为 $C1 > C2 > C3$, 即 DOM 中腐植酸含量较高,类蛋白质含量最低。三种组分在不同类型土壤中的含量有所差异,菜地土壤中各组分的含量都高于旱地土壤,其中石灰性紫色土菜地土壤中 DOM 的 C1 组分高,而石灰性紫色土旱地最低。这可能与菜地土壤中农家肥和有机物料的投入强度以及有机质含量均高于旱地土壤有关。生物质炭投加量

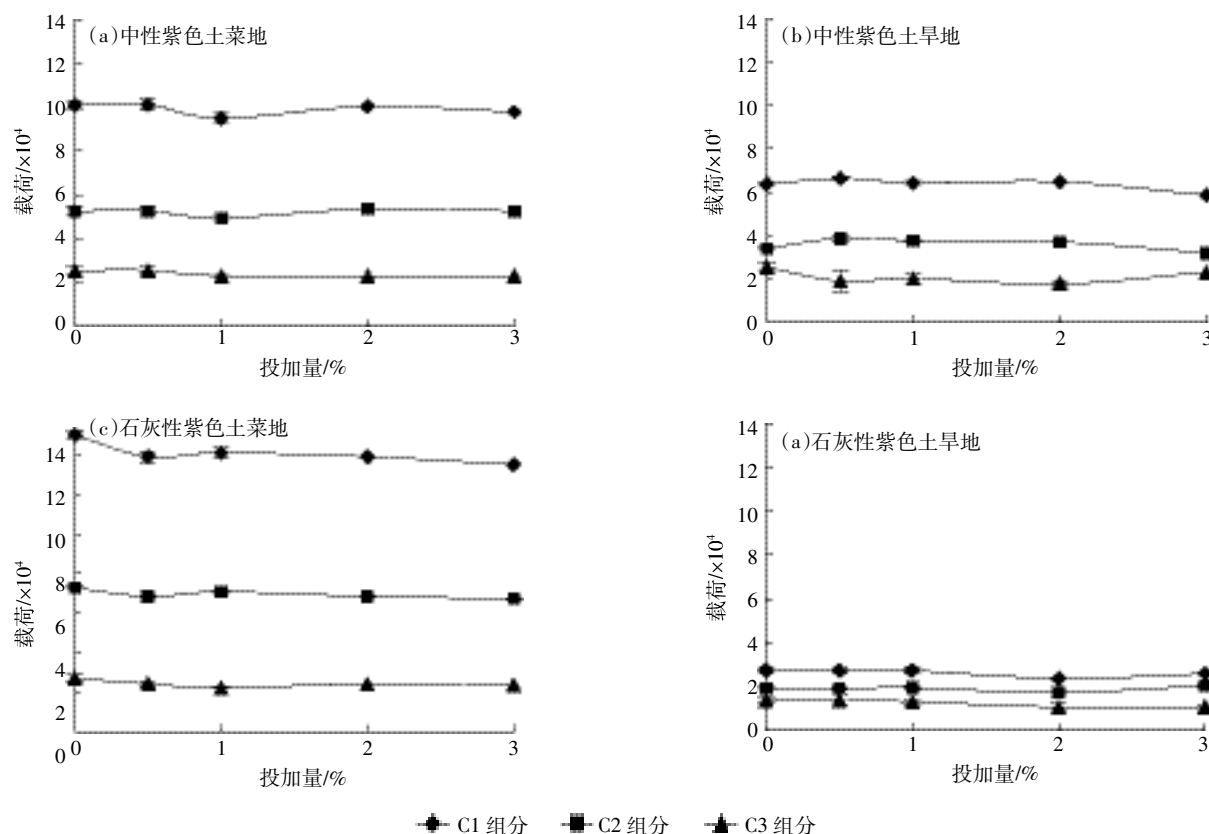


图 6 不同土壤中 DOM 三种 PARAFAC 组分的载荷及其随生物质炭投加量的变化

Figure 6 Loadings of three PARAFAC-identified components of DOM in the tested soils with/without biochar amendment

的不同并未造成溶出 DOM 各组分含量的显著改变 ($P>0.05$)。

综上,本文主要结果表明,在紫色土农田中投加该种生物质炭不会改变土壤中可能溶出的有机物的组成特征。未来应进一步探索在田间条件下紫色土 DOM 的溶出及淋失规律,并考察生物质炭施用的长期影响。

3 结论

(1) 紫色土耕地土壤中溶出 DOM 由两种类腐殖质和一种类蛋白质组成,其中类腐殖质的荧光强度均高于类蛋白质;两种紫色土的菜地土壤中各组分的含量都高于旱地土壤,其芳香性和腐殖化程度也都高于旱地土壤。

(2) 土壤 DOM 含量在加炭后有显著变化,在投加量范围(0.5%~3%)内中性与石灰性土壤分别表现出不同的变化规律,但在低投加量(0.5%)下的 DOM 含量都低于对照土壤。

(3) 以多种光谱学参数表征的土壤 DOM 组成特征在加炭并老化后无显著变化。

参考文献:

- [1] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hipps N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review[J]. *Plant Soil*, 2010, 337(1): 1-18.
- [2] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 779-785.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 779-785.
- [3] 付琳琳, 蔺海红, 李恋卿, 等. 生物质炭对稻田土壤有机碳组分的持效影响[J]. *土壤通报*, 2013, 44(6): 1379-1384.
FU Lin-lin, LIN Hai-hong, LI Lian-qing, et al. Persistent effects of biochar application on organic carbon fractions of paddy soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6): 1379-1384.
- [4] Mitchell P J, Simpson A J, Soong R, et al. Shifts in microbial community and water-extractable organic matter composition with biochar amendment in a temperate forest soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2015, 81: 244-254.
- [5] Eykelbosh A J, Johnson M S, Couto E G. Biochar decreases dissolved organic carbon but not nitrate leaching in relation to vinasse application in a Brazilian sugarcane soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 149: 9-16.

- [6] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4):325-346.
- [7] Chen J, LeBoeuf E J, Dai S, et al. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2003, 50 (5):639-647.
- [8] Jamieson T, Sager E, Guéguen C. Characterization of biochar-derived dissolve organic matter using UV-visible absorption and excitation-emission fluorescence[J]. *Chemosphere*, 2014, 103(5):197-204.
- [9] Uchimiya M, Dhno T, He Z Q. Pyrolysis temperature-dependent release of dissolved organic carbon from plant, manure, and biorefinery wastes [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104:84-94.
- [10] 章明奎, Walelign D B, 唐红娟. 生物质炭对土壤有机质活性的影响[J]. *水土保持学报*, 2012, 26(2):127-131, 137.
ZHANG Ming-kui, Walelign D B, TANG Hong-juan. Effects of biochar's application on active organic carbon fractions in soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(2):127-131, 137.
- [11] Corvasce M, Zsolnay A, D'Orazio V, et al. Characterization of water extractable organic matter in a deep soil profile[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(10):1583-1590.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. Soil and agro-chemical analysis methods[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [13] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20):4702-4708.
- [14] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(4):742-746.
- [15] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21):8142-8149.
- [16] Olivieri A C. Computing sensitivity and selectivity in parallel factor analysis and related multiway techniques: The need for further developments in net analyte signal theory[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (15):4936-4946.
- [17] Aciego Pietri J C, Brookes P C. Relationship between soil pH and microbial properties in a UK arable soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2008, 40(7):1856-1861.
- [18] 丁艳丽, 刘杰, 王莹莹. 生物炭对农田土壤微生物生态的影响研究进展[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(11):3311-3317.
DING Yan-li, LIU Jie, WANG Ying-ying. Effects of biochar on microbial ecology in agriculture soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(11):3311-3317.
- [19] Smebye A, Alling V, Vogt D R, et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition[J]. *Chemosphere*, 2015, 142:100-105.
- [20] 邢英, 李心清, 房彬, 等. 生物炭添加对两种类型土壤 DOC 淋失影响[J]. *地球与环境*, 2015, 43(2):133-137.
XING Ying, LI Xin-qing, FANG Bin, et al. Effects of biochar addition on DOC leaching from two different types of soils[J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(2):133-137.
- [21] 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(3/4):239-254.
- [22] Stedmon C A, Markager S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis[J]. *Limnology Oceanography*, 2005, 50(5):1415-1426.
- [23] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinines in dissolved organic matter[J]. *Environment Science & Technology*, 2005, 39(21):8142-8149.
- [24] Murphy K R, Ruiz G M, Dunsmuir W T M, et al. Optimized parameters for fluorescence-based verification of ballast water exchange by ships [J]. *Environment Science & Technology*, 2006, 40(7):2357-2362.
- [25] 蔡文良, 许晓毅, 杜娟, 等. 嘉陵江重庆段 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(3):276-281.
CAI Wen-liang, XU Xiao-yi, DU Xian, et al. Parallel factor analysis with EEM on dissolved organic matter in Chongqing section of Jialing River[J]. *Research of Environmental Science*, 2012, 25(3):276-281.
- [26] 刘笑菡, 张运林, 殷燕, 等. 三维荧光光谱及平行因子分析法在 CDOM 研究中的应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2012(3):133-145.
LIU Xiao-han, ZHANG Yun-lin, YIN Yan, et al. Application of three-dimensional fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis in CDOM study[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2012(3):133-145.
- [27] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(12):2024-2028.
FU Ping-qing, LIU Cong-qiang, WU Feng-chang. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(12):2024-2028.