

菲在长期施肥黑土团聚体中的老化行为

张迪^{1, 2, 3}, 韩晓增^{1, 2*}

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 哈尔滨 150081; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:在东北黑土区长期肥料试验定位监测田采集[化肥与有机肥配施(NPOM)、不施肥(NF)]的表层(0~20 cm)土壤样品,用室内模拟培养的方法研究了菲在黑土及其不同粒径团聚体中的老化行为及其影响因素的溯源分析.结果表明,老化前期>2 mm 粒径组团聚体是优先吸附剂,而老化后期<0.053 mm 粒径组的团聚体是优先吸附剂.在120 d的老化周期内,0.25~0.053 mm 和 0.25~2 mm 粒径组的提取率无显著差异.NPOM 处理原状土中结合残留态菲为31.13%,而NF处理原状土中结合残留态菲为27.73%,菲在NPOM和NF处理中老化平均速率分别为0.26%·d⁻¹和0.23%·d⁻¹.经对5个影响结合残留态菲的含量的相关指标进行主成分分析,结果表明有机碳含量、比表面积是影响结合残留态菲含量最主要因子.因此,长期施用有机肥后形成的土壤结构有利于菲的老化,从而降低菲在土壤中的活性和毒性.

关键词:黑土;团聚体;菲;老化;长期施肥

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)08-2436-08

Long-Term Fertilization on the Behavior of Aging of the Phenanthrene in the Black Soil Aggregates

ZHANG Di^{1,2,3}, HAN Xiao-zeng^{1,2}

(1. Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Harbin 150081, China; 2. Resource and Environment College, Northeast Agriculture University, Harbin 150030, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The soil samples were collected from the surface (0-20 cm) soil of the long-term fertilizer experiments in black soil areas in Northeast Location Monitoring Field [fertilizers and organic fertilizers (NPOM), no fertilization (NF)], and indoor culture method was adopted to study the behaviour of aging of the phenanthrene different size of soil aggregates and its contributing factors of aging source analysis. The results show that in the beginning of the aging > 2 mm aggregate fraction was a priority adsorbent, while last stage of the aging < 0.053 mm aggregate fraction was the preferred adsorbent. In the 120-day aging period, the extraction rate of 0.25-0.053 mm and 0.25-2 mm aggregate fraction had no significant difference. The phenanthrene residual content in undisturbed soil of NPOM treatment was 31.13%, while in the NF treatment residual content of undisturbed soil was 27.73%. Average rates of the phenanthrene aging in the NPOM and NF treatments was 0.26%·d⁻¹ and 0.23%·d⁻¹. The five major influence factors of the combination of content of the residual phenanthrene based on principal component analysis were analyzed, the results showed that the organic carbon and specific surface area were the mainly factors combined with residual content of phenanthrene. As a consequence, Long-term application of fertilizers was in favour of the aging behaviour of phenanthrene, thereby reducing the activity and toxicity of phenanthrene in the black soil.

Key words: udic mollisols; soil aggregates; phenanthrene; aging; long-term fertilization

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是环境中一类持久性有机污染物, 其中一些具有“三致”效应^[1,2]. 因此, 对其可能造成的生态环境风险和人类健康危害进行评价十分必要. 污染物进入土壤后, 除了下渗进入地下水、蒸发进入大气、迁移进入生物体或生物降解外, 大部分被束缚在土壤固相里. 这一过程可使有机污染物的生物有效性和可浸提性随时间的增加而降低, 生态毒性下降. 这一过程通常被定义为老化^[3]. 老化的实质包括 2 个过程, 即有机污染物在土壤中的慢吸附和封锁^[4]. 而如何促进多环芳烃类污染物在土壤中的老化, 达

到降低污染物的活性和毒性, 这一问题逐渐受到国内外研究者的广泛关注. 通常认为 PAHs 在土壤中的滞留是由于其分配进入了土壤颗粒有机质中或土壤微孔隙分子中, 影响其归宿^[5]. 李久海等^[6]研究了外加芘在 2 种水稻土及其团聚体中的老化行为, 研究发现培养 90 d 后土壤中芘的浸提率下降了

收稿日期: 2010-11-03; 修订日期: 2011-01-17
基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2010CB134509); 国家自然科学基金项目 (40971152)
作者简介: 张迪 (1979 ~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为土壤有机污染物的化学行为及生物有效性, E-mail: zhangdi6283@hotmail.com
* 通讯联系人, E-mail: xzhan@neigaehrb.ac.cn

15%~23%,蚯蚓的摄食量也下降了37%~67%,说明外加有机污染物进入水稻土后发生了显著的老化现象,但不同粒径团聚体中老化程度没有差异。Ortega-Calvo 等^[7]的研究表明,土壤中菲的生物有效性不仅受到有机质和黏粒吸附的影响,而且还受到菲与腐殖质组分-黏粒复合体相互作用的影响。东北黑土作为我国重要的农业土壤,其土壤(0~20 cm)表层80%~90%由土壤团聚体组成。此外,对该地区土壤表层菲含量的调查结果显示,部分地区已处于轻度或中度污染水平^[8]。因此,研究土壤不同粒径团聚体的有机质结构的异质性和矿物组成的不均匀性对菲在黑土中的老化行为的影响,有利于了解不同施肥模式下土壤团聚体的结构和组成与菲在的老化行为之间的关系,以期降低菲在黑土中的生物有效性提供依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采样地描述

采样点位于中国科学院海伦国家野外观测站(北纬47°26',东经126°38')。土壤类型为中厚黑土,开发前原始植被为草原草甸植被,后被开发为农用耕地,原始土壤基本理化性质:pH 6.1,有机碳26.9 g·kg⁻¹,总氮2.0 g·kg⁻¹,有效磷21.0 mg·kg⁻¹,速效钾191 mg·kg⁻¹。本试验使用土壤样品分别采自长期施肥处理的田间试验小区(1993年至今)。无肥处理(no fertilizer, NF),化肥配施有机肥处理(NP added of manure, NPOM)2个试验小区。小区面积约60 m²,随机排列,4次重复。小区种植的作物为一年一熟作物,采用轮作制,3 a的作物为玉米-大豆-小麦。施用的化肥折算为纯氮150 kg·hm⁻²,P₂O₅ 75 kg·hm⁻²,施入有机肥为猪粪,其养分含量为有机碳473.5 g·kg⁻¹。种植小麦每年施用有机肥15 000 kg·hm⁻²,种植玉米每年施用有机肥30 000 kg·hm⁻²,种植大豆每年施用有机肥15 000 kg·hm⁻²。在所有供试小区土壤中均未检出16种优控PAHs。

1.2 土壤样品的采集

采集时间为2008年10月15日,采样深度为0~20 cm表层土壤,蛇形采样,每个小区采集10个样品,充分混匀后利用四分法保留待测样品1 kg,同时用环刀采样,3次重复,测定土壤容重。样品过5 mm筛,去除石砾和根系。

1.3 土壤团聚体的制备

水稳性团聚体的筛分根据Six等^[9]的方法进行

了部分修改。具体方法:50 g风干土缓慢湿润5 min,再浸入蒸馏水中糊化5 min,然后转移到筛组(2和0.25 mm)上,振幅3.8 cm,32 r·min⁻¹,湿筛10 min。<0.25 mm团聚体再过0.053 mm筛,分离得到微团聚体(0.053~0.25 mm)和粉粘粒(<0.053 mm)。所有团聚体组分转移到50 mL小烧杯,40℃烘干至恒重。黑土本体土壤及其不同粒径组采用紫外照射灭菌,放置2周后使用。用平板涂布法培养来检测灭菌程度,要求未发现微生物^[10]。

1.4 土壤团聚体性质的测定

土壤及其组分碳、氮含量:测定用CHN元素分析仪(Heraeus Elementar Vario EL, Hanau, Germany)。

土壤及其组分阳离子代换量:测定采用乙酸铵法^[11]。

土壤及其组分的芳香碳:用KMnO₄氧化法^[12]测定土壤中的活性有机碳:称取约含15 mg C土壤样品于离心管中,分别加入20 mL浓度为333 mmol·L⁻¹ KMnO₄,振荡1 h,然后在2 000 r·min⁻¹下离心5 min,将上清液用去离子水以1:250稀释,在分光光度计565 nm下测定稀释样品的吸光度,由不加土壤的空白与土壤样品的吸光度之差,计算出KMnO₄浓度的变化,并进而计算出能被KMnO₄氧化的碳量。由于能被KMnO₄氧化的有机碳主要为土壤有机质中的直链烃类化合物,因此芳香碳的含量可用总有机碳量减去KMnO₄氧化的有机碳量。

土壤及其组分比表面积:采用N₂吸附多点BET法测定。将土壤样品置于45℃烘箱干燥3 h,直接用全自动比表面(积)分析测试仪F-Sorb 1400进行测定。

1.5 菲老化试验

菲纯度≥98%,购于美国Alfa公司。

1.5.1 老化过程

称取5.0 g灭菌原状土壤及不同粒径团聚体样品于30 mL带盖玻璃试管中,瓶盖内衬有铝箔以减小菲的吸附。各试管中分别加入菲的甲醇贮备液,充分混匀,使菲的最终浓度为50 μg·g⁻¹。将试管敞口置于无菌操作台待甲醇完全挥发后加入无菌水,旋紧试管盖。调至田间持水量60%。将试管放入恒温恒湿培养箱,(25±1)℃黑暗培养,分别于0、15、30、60、90和120 d时取样分析,每处理均3次重复。

1.5.2 土壤中菲的提取与纯化

主要参照文献[13]的方法,具体如下。

将老化后的样品冷冻干燥,称取 1.5 g 样品于带盖玻璃离心管中,加入 20 mL 二氯甲烷,以铝箔封口旋紧盖子,放置过夜.超声波萃取 2 h (萃取的过程中将温度控制在35℃以下),然后4 000 r·min⁻¹离心 20 min,记录上清液的体积.吸取一定体积的菲提取液,用氮气吹至近干,用环己烷定容至 2 mL.

采用硅胶柱进行纯化,硅胶为 80 ~ 200 目薄层层析硅胶在130℃下活化 16 h,使用前用 20 mL 正己烷和 20 mL 二氯甲烷分别淋洗该柱.用等体积比二氯甲烷 + 正己烷 4 mL 淋洗,并收集.将收集液用氮气吹干,用乙腈定容至 1 mL,HPLC 待测.

1.6 菲的测定

采用 Agilent1100 高效液相色谱仪分析,配备 Eclipse Plus PAH(5μm, 250 mm × 4.6 mm)分析柱,配以可变波长扫描紫外检测器(VWD)和荧光检测器(FID).液相用水为 18 MΩ·cm超纯水,其它用水为去离子水.乙腈为色谱纯,使用前过 0.45 μm 滤膜,其余所有试剂和溶剂均为分析纯,溶剂经全玻璃仪器重蒸后使用.柱温: 30℃;流速: 1 mL·min⁻¹;进样量: 20 μL;紫外波长: 280 nm;初始乙腈:水体积比为60:40,而后有机相比比例线性上升,到 20 min 达 100:0, 10 min 后回到初始状态.

1.7 统计分析

采用 Microsoft Office 2003 软件对数据进行统计和分析,图中数据均为平均值 ± 标准偏差,不同处理土壤各变量之间的显著性检验采用单因子方差分析

(ANOVA)和 Duncan 新复极差法. DPS 7.05 软件进行相关分析及多因素聚类分析.

2 结果与分析

2.1 长期施肥对黑土不同粒径团聚体性质的影响

在自然土壤中 50% ~ 90% 的有机碳是以有机矿质复合体的形态存在,在表层黑土中有机质含量更高,其绝大部分以土壤团聚体的形式存在^[14].从表 1 中可以看出,2 种施肥管理的土壤团聚体的组成以 0.25 ~ 2 mm 粒径组为主,占总量的 60% 左右;而 <0.053 mm 粒径组所占的比例不足 9%.土壤的总比表面积的变化规律为,NPOM 处理的原状土及其不同的粒径组的 BET 比表面积均率大于其在 NF 处理中含量,且在两处理中均随粒径的减小其比表面积逐渐增大.各处理的不同粒径团聚体中阳离子交换量、有机碳含量、活性有机碳含量的变化规律均为 NPOM 处理大于 NF 处理,且由大到小的变化规律为:粒径 0.25 ~ 0.053 mm;原状土;粒径 > 2 mm;粒径 0.25 ~ 2 mm;粒径 < 0.053 mm.经差异显著性分析表明,在各处理中不同粒径团聚体之间 > 2 mm 和 0.25 ~ 2 mm 粒径组的各项团聚体的理化性质差异不显著,而 < 0.053 mm 粒径组的团聚体的理化性状显著低于其他粒径组及原状土.施肥是农业利用下土壤质量变化的一种主要人为活动因素.因此施肥对团聚体组成,C、N 含量,微生物活性及有机和无机污染物的分布均产生一定的影响^[15,16].

表 1 长期施肥下黑土不同粒径团聚体的性质
Table 1 Characters of different aggregate sizes under long-term fertilization in the black soil of China

处理	粒径范围	团聚体性质				
		团聚体组成 /%	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	有机碳 /g·kg ⁻¹	活性有机碳 /g·kg ⁻¹
NF	N(1)原土	—	411.0 ± 5.9 h	29.1 ± 0.5 c	27.34 ± 0.76 bc	5.31 ± 0.16 f
	N(2) > 2mm	19.90	476.5 ± 4.0 f	24.1 ± 1.2 e	24.19 ± 0.85 c	4.93 ± 0.12 g
	N(3) 0.25 ~ 2mm	54.20	502.9 ± 5.4 e	23.2 ± 1.0 e	24.43 ± 0.36 d	5.40 ± 0.24 f
	N(4) 0.25 ~ 0.053mm	10.90	532.1 ± 5.4 c	28.4 ± 0.7 cd	26.75 ± 0.58 c	6.64 ± 0.17 e
	N(5) < 0.053mm	8.80	562.5 ± 1.7 a	18.8 ± 1.1 f	16.64 ± 0.27 f	3.17 ± 0.18 h
NPOM	N(6)原土	—	436.9 ± 3.3 g	34.1 ± 0.7 a	33.25 ± 0.44 a	7.82 ± 0.15 b
	N(7) > 2mm	21.70	485.1 ± 4.4 f	27.0 ± 0.4 d	28.33 ± 0.53 b	6.89 ± 0.12 d
	N(8) 0.25 ~ 2mm	59.50	520.2 ± 5.4 d	27.1 ± 0.8 d	28.16 ± 0.56 b	7.16 ± 0.04 c
	N(9) 0.25 ~ 0.053mm	7.60	559.7 ± 9.3 b	31.3 ± 1.1 b	33.03 ± 1.02 a	9.95 ± 0.07 a
	N(10) < 0.053mm	5.70	577.8 ± 4.7 a	19.8 ± 1.3 f	17.93 ± 0.32 e	4.42 ± 0.11 h

1) 数据后小写字母分别表示处理间差异达 5% 显著水平

2.2 长期施肥对不同粒径团聚体中菲提取率的影响

图 1、图 2 分别为长期施肥处理下的黑土在添加外源菲老化 0 ~ 120 d 后菲的提取率变化.可以看

出,在不同粒径的团聚体中,菲的提取率均随老化时间的延长逐渐下降.而在未老化的土壤中菲的可提取率均在 90% 以上,其中以在原状土和 < 0.053 mm 粒径组中菲的提取率最高;而在 120 d 的老化周期

内,0.25~0.053 mm 和 0.25~2 mm 粒径组的菲的提取率无显著差异.在老化 30 d 后,<0.053 mm 粒径组的菲的可提取率显著降低.在老化 120 d 后,不同施肥原状土及不同粒径组的菲提取率变化缓慢;NPOM 和 NF 处理原状土中结合残留态的菲分别为 31.13% 和 27.73%,说明长期施肥条件有利于黑土中菲的老化.在 NPOM 处理 0.25~2 mm 和 0.25~0.053 mm 粒径团聚体中结合残留态菲的含量分别比 NF 处理高 4.4% 和 6.7%.

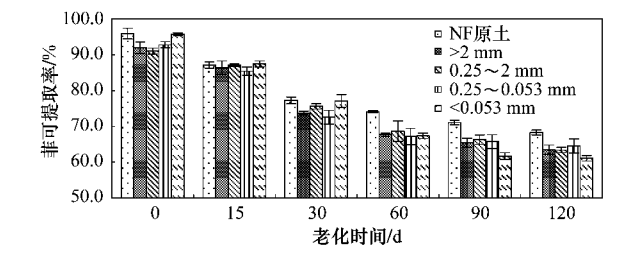


图 1 NF 处理不同粒径团聚体菲的可提取率
Fig. 1 Extractable content of phenanthrene of the different aggregate sizes under the NF treatment in the black soil of China

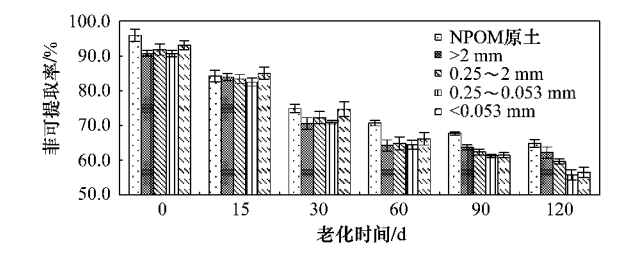


图 2 NPOM 处理不同粒径团聚体菲的可提取率
Fig. 2 Extractable content of phenanthrene of the different aggregate sizes under the NPOM treatment in the black soil

2.3 长期施肥对不同粒径团聚体中菲的老化速率影响

以提取率随时间的变化来表征老化的快慢得到菲的老化速率如图 3、图 4 所示,菲在 NPOM 和 NF 处理中平均老化速率分别为 $0.26\% \cdot d^{-1}$ 和 $0.23\% \cdot d^{-1}$.在不同粒径团聚体中,菲的老化速率也发生动态变化.与其他粒径团聚体相比,原状土中菲在老化初期(0~15 d)的老化速率最高,此后老化速率下降.不同粒径的团聚体中菲的老化速率均是在 15~30 d 达最大值.说明菲的快速老化阶段基本在 30 d,在老化试验 30~90 d,<0.053 mm 粒径团聚体中的菲,其老化速率略为加速,且老化速率略高于原状土和其他粒径组的团聚体.这可能与外源菲在土壤中的吸附锁定过程有关.菲进入到土壤后,首先迅速吸附在土壤的外表面,然后缓慢进入到固态有机质

的内部,随着老化时间的延长,菲的非极性分子“陷入”土壤的微小孔隙中,菲随土壤溶液从孔隙扩散进入土壤颗粒结构的微孔中,而进入更深的吸附位点,被束缚其中,使其难于被提取出来.因此,随着 PAHs 在土壤中老化时间的推移,土壤的微小孔隙度对 PAHs 的锁定更重要.

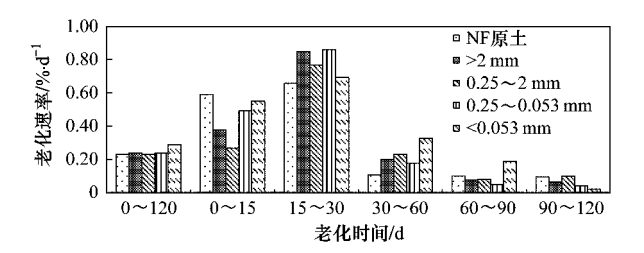


图 3 NF 处理的黑土不同粒径团聚体菲的老化速率
Fig. 3 Extractable rates of phenanthrene from black soil in different aggregate sizes under the NF treatment

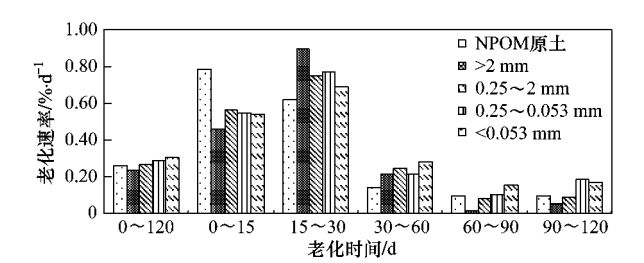


图 4 NPOM 处理的黑土不同粒径团聚体菲的老化速率
Fig. 4 Extractable rate of phenanthrene of the different aggregate sizes under the NPOM treatment in the black soil

2.4 影响菲老化行为因素的溯源分析

经一段时间老化后,仍残留于土壤中的 PAHs 被称为结合残留态 PAHs;研究表明,土壤有机质、无机要素,特别是土壤孔隙的尺寸和结构等均对土壤中 PAHs 的老化行为产生影响.因此对影响黑土不同粒径团聚体中残留态 PAHs 含量的因子进行了偏相关性分析及主因素分析.

由表 2 可见,经偏相关分析可知,结合残留态菲与比表面积、阳离子交换量呈极显著正相关,与有机碳含量、活性有机碳、芳香有机碳呈显著正相关.经相关分析表明,结合残留态菲与比表面积呈极显著相关关系.

对 5 个主要影响结合残留态菲含量的相关指标进行主成分分析,样本相关矩阵的特征向量见表 3.

样本相关矩阵的特征值和累计贡献率(如图 5),只要求出前 2 个主成分即可,因为对应于前 2 个主成分的累计贡献率已达到 85%,而后两者贡献率较小,忽略不计.

表 2 结合残留态的菲与黑土团聚体性质相关分析¹⁾

	结合残留态菲	比表面积	阳离子交换量	有机碳	活性有机碳	芳香碳
结合残留态菲	1.000 0	0.767 7 * *	0.954 3 * *	0.676 6 *	0.678 4 *	0.671 8 *
比表面积	0.800 2 * *	1.000 0	-0.671 2 *	0.859 5 * *	-0.859 4 * *	-0.858 4 * *
阳离子交换量	-0.248 7	-0.438 0	1.000 0	0.573 5	-0.575 2	-0.568 0
有机碳	-0.286 4	-0.381 5	0.968 7 * *	1.000 0	1.000 0	1.000 0
活性有机碳	0.075 7	-0.017 7	0.830 8 * *	0.905 0 * *	1.000 0	-1.000 0
芳香碳	-0.449 9	-0.539 4	0.969 0 * *	0.976 3 * *	0.791 4 * *	1.000 0

1) 左下角为相关, 右上角为偏相关; 相关系数临界值, $\alpha = 0.05$ 时, $r = 0.6319$; $\alpha = 0.01$ 时, $r = 0.7646$

表 3 规格化特征向量

指标	特征向量				
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	-0.237 5	0.874 8	0.386 4	0.170 5	0.000 6
阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.497 6	0.010 6	0.570 3	-0.653 4	-0.000 5
有机碳/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.503 5	0.095 9	-0.055 3	0.337 2	-0.787 7
活性有机碳/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.438 3	0.464 4	-0.673 6	-0.246 8	0.278 4
芳香碳/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.500 3	-0.098 7	0.262 0	0.607 7	0.549 5

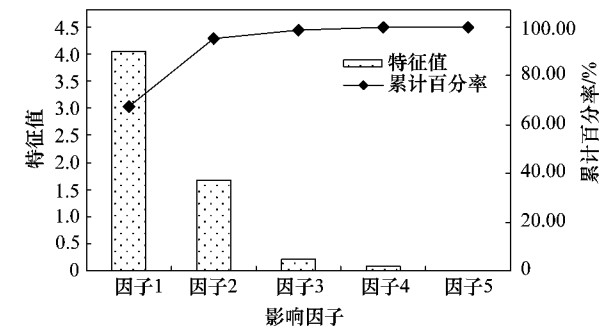


图 5 影响因子特征值及其累计贡献率

Fig. 5 Impact factors of characteristic variables and their cumulative proportion

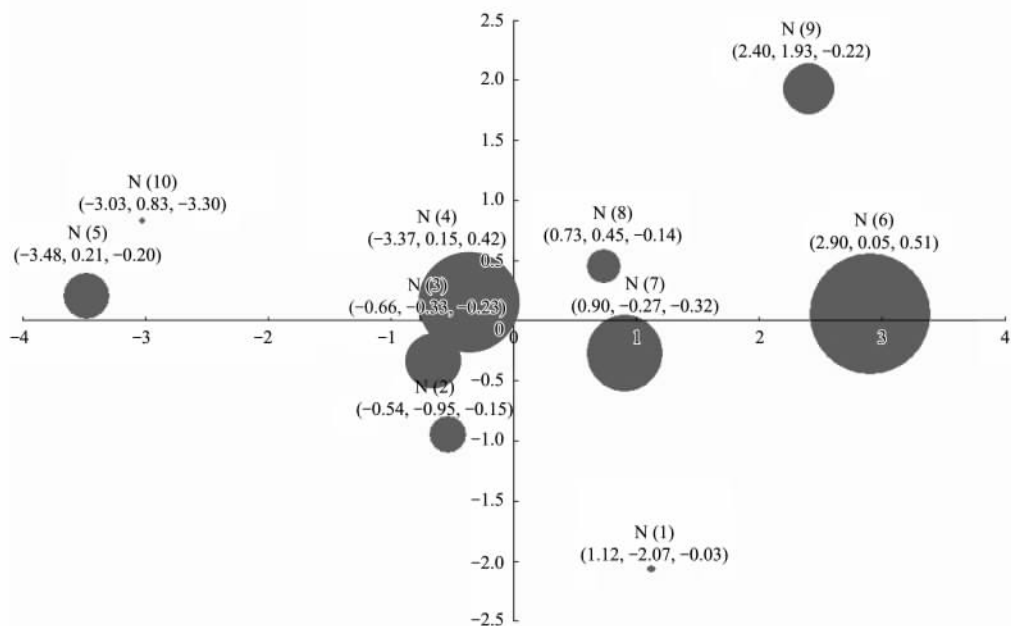
从表 3 样本相关矩阵的特征向量可知, 从第一主成分(即因子 1)中看到, 各指标中后 4 项均为正值, 其中以有机碳含量为最大, 故称第一主成分为有机碳因子. 第二主成分中, 以比表面积指标为最大, 故称比表面积因子. 因此, 利用这 2 个指标, 即可判定菲在黑土及其不同粒径团聚体中的老化行为.

应用主成分值对样本分类, 根据样本的第一、第二、第三主成分值在平面上作黑土及其不同粒径组的散点图, 再将相近的点视为一类, 分类结果如图 6 所示. 第一类 N(1); 第二类 N(2)、N(3)、N(4); 第三类 N(6)、N(7)、N(8); 第四类 N(5)、N(10); 第五类 N(9). 根据主成分分析对样本进行分类后可知, 第一类影响其老化行为的土壤中主成分为有机碳含量; 第二类为有机碳和比表面积共同影响的结果, 但影响程度相比较而言较弱; 第三类其

主成分为有机碳含量, 但有机碳含量对其老化行为具有的影响相对较弱; 第四类为比表面积对其老化行为起绝对性影响; 第五类为土壤中有机碳含量及比表面积均对其老化行为的产生有较大影响.

3 讨论

目前有关土壤团聚体对有机污染物老化行为的研究方法上大致分为 2 种, 一种是在实验室条件下用纯矿物和有机质人工合成有机矿质复合体, 然后研究它们对有机污染物的老化行为; 另一种是采用物理或化学的方法, 将土壤分成不同的有机矿质复合体组分, 然后研究有机污染物在这些复合体组分中的分配特征和变化规律. 土壤团聚体对 PAHs 环境行为的影响与单纯有机质或黏土矿物有所不同. 本试验采用对土壤团聚体自身特性破坏程度最小的物理筛分的方法将团聚体分为不同粒径组, 而后对菲在其中的老化行为进行研究. 在实验室条件下, 这种方式最大程度上模拟多环芳烃类疏水性有机污染物在土壤中老化行为. 本研究表明, 在 120 d 的老化时间内, 2 种不同的施肥处理及其土壤不同粒径团聚体中菲的可提取率随老化时间的延长而逐渐下降, 且变化趋势大体相同. 但长期施用有机肥的土壤中菲的可提取率下降幅度大于无肥处理, 说明长期施用有机肥的土壤更有利于菲在其中的闭锁行为. 韩晓君等^[17]研究了不同处理土壤本底多环芳烃的总量时发现, 长期化肥配施猪粪土壤其中 16 种优先控制 PAHs 总量的残留量明显低于无肥处理区. 这



N(1) ~ N(10) 分别代表如表 1 所示顺序的黑土及其不同粒径团聚体样本;括号内为 3 个主要的主成分分析因子得分

图 6 应用主成分值对黑土及其不同粒径团聚体的聚类分析

Fig. 6 Application of principal component values for its cluster analysis of different size aggregates of black soil

与本研究结果相一致.这可能是由于不同施肥处理改变土壤微生物群落的组成,强化了微生物群落的降解功能.大量的研究也证明了这一点^[18,19].另一方面长期施用有机肥,也显著提高了本体土壤及不同粒径组土壤团聚体的有机碳的含量及改善了其组成.这在本研究组的前期研究结果中已经得到证实. Nam 等^[20]的研究也表明,菲在土壤中老化 100 d 后,90% ~ 95% 的菲分布在胡敏素-矿物组分中,而只有不到 12% 的菲分布在胡敏酸和富啡酸组分中.在不同粒径的团聚体中,菲的提取率均随老化时间的延长而逐渐下降.在未老化前两处理的土壤中菲的可提取率均在 90% 以上,其中以原状土和 < 0.053 mm 粒径组提取率最高;在 120 d 的老化周期内,> 2 mm 和 0.25 ~ 2 mm 粒径组的提取率始终无显著的差异.在老化 30 d 后,< 0.053 mm 粒径组的菲可提取率显著降低.菲在不同粒径组团聚体的老化速率也不尽相同,在 15 ~ 30 d 老化速率达最大值,而后逐渐下降.结果表明,在老化初期土壤团聚体粒径 > 2 mm 的粒径组是优先吸附剂,而老化后期 < 0.053 mm 粒径组的老化速率明显加快,逐渐取代 > 2 mm 的粒径组成为优先吸附剂.丁爱芳等^[21]研究了太湖地区几种水稻土团聚体颗粒组中 PAHs 的分布,结果显示 PAHs 总含量以 < 2 μm 粒径的团聚体颗粒组中最高,其次是 200 ~ 2 000 μm 粒径的团

聚体颗粒组.而 Müller 等^[22]的研究表明,PAHs 在不同粒径组分中分配不均匀,粉粒是优先的 PAHs 吸附剂.王芳等^[23]研究了长期不同施肥处理下黄泥土原土和团聚体颗粒组的菲含量变化,施肥处理对团聚体颗粒组的菲含量也有较大影响,化肥区中菲含量最高,其次为无肥区,常规区和秸秆区最低.而不同施肥处理下,菲在团聚体颗粒组中的分布具有相似的特征,主要分布在 < 0.002 mm 和 2.00 ~ 0.25 mm 2 个颗粒组.以上研究结果与本研究结果不尽相同,这可能一方面是由于研究的土壤类型差异性较大,此外不同的研究者在研究不同土壤粒径团聚体对多环芳烃老化行为影响时所应用的土壤团聚体的分类方法与分类标准不同,因此研究结果不尽相同.在本研究结果表明,老化初期团聚体中腐殖质的组成决定菲的老化速率,而老化后期,随着老化时间的延长,化学品分子慢慢地进入土壤基质,而黑土土壤矿物组成是以蒙脱石为主,因此可能在老化后期土壤矿物组成中蒙脱石成为主要的吸附剂. Bogan 等^[24]研究表明,土壤有机碳含量是影响 PAHs 在土壤中锁定的一个最重要的因素. Zhang 等^[25]的研究表明,蒙脱石的硅氧面是疏水性的,能够在水相中吸附疏水性的有机分子.

通过对结合残留态的菲与本体土壤及不同粒径组的理化性质进行相关分析表明,土壤中菲的锁定

与土壤有机碳、总比表面积、阳离子交换量等性质密切相关. 这与 Chung 等^[26]对 16 种土壤的孔隙度(7 nm ~ 10 μ m 之间)、阳离子交换量(CEC)、比表面积和黏土矿物组成与菲在土壤中锁定之间的关系的研究结果相同. 土壤有机碳的含量与土壤质地、比表面积的交互作用决定了菲在土壤中的锁定及其生物可利用性^[27]. 本研究对 5 个主要影响结合残留态菲含量的相关指标进行主成分分析, 样本相关矩阵的特征向量结果表明, 有机碳因子、表面积因子 2 个主成分的累计贡献率已达到 85%, 因此, 利用这 2 个指标, 既可判定菲在黑土及其不同粒径团聚体中的老化行为. 此外聚类分析结果显示有机碳含量及其比表面积对其老化行为起绝对性影响, 长期不同施肥处理对不同粒径团聚体的形成及其结构组成均产生影响, 从而影响菲在不同粒径团聚体中的老化行为.

4 结论

(1) 2 种施肥管理的土壤其团聚体的组成以 0.25 ~ 2 mm 粒径组为主, 而 <0.053 mm 粒径组所占的比例最小. 土壤的总比表面积的变化规律为, NPOM 处理的原状土及其不同的粒径组的 BET 比表面积均略大于其在 NF 处理中含量, 且在两处理中均随粒径的减小其比表面积逐渐增大. 各处理的不同粒径团聚体中阳离子交换量、有机碳含量、活性有机碳含量的变化规律均为 NPOM 处理大于 NF 处理, 且由大到小的变化规律为: 粒径 0.25 ~ 0.053 mm > 原状土 > 粒径 2 mm > 粒径 0.25 ~ 2 mm > 粒径 <0.053 mm.

(2) 菲在土壤及不同粒径团聚体组中的可提取率随着老化时间的延长逐渐降低, 在未老化前两处理的土壤中菲的可提取率均在 90% 以上, 经 120 d 老化后, 菲的可提取率下降到 60% 左右. 在老化 120 d 后, 不同施肥管理的土壤原状土及不同粒径组的菲可提取率变化十分缓慢, 趋于稳定. 老化前期 >2 mm 粒径组团聚体是优先吸附剂, 而老化后期 <0.053 mm 粒径组的团聚体是优先吸附剂. 在 120 d 的老化周期内, 0.25 ~ 0.053 mm 和 0.25 ~ 2 mm 粒径组的提取率始终无显著的差异. NPOM 处理原状土中结合残留态的菲为 31.13%, 而 NF 处理原状土中结合残留态的菲为 27.73%, 说明典型的中厚黑土在长期施用化肥配施有机肥的条件下形成的土壤有利于菲在其土壤中的老化行为.

(3) 多环芳烃菲在土壤及不同粒径团聚体组中的老化速率呈现开始较快, 在 15 ~ 30 d 达最大值,

而后期老化速率减慢的趋势. 菲在 NPOM 和 NF 处理中的老化平均速率分别为 0.26 % · d⁻¹ 和 0.23 % · d⁻¹. 在 NF 和 NPOM 处理的 <0.053 mm 粒径组的团聚体在老化试验 30 ~ 90 d 这一阶段, 其老化速率略为加速, 且老化速率略高于原状土和其他粒径组的团聚体.

(4) 经偏相关分析可知, 结合残留态菲与比表面积、阳离子交换量呈极显著正相关, 与有机碳含量、活性有机碳、芳香碳呈显著正相关. 经相关分析表明, 结合残留态菲与比表面积呈极显著相关关系. 经对 5 个主要影响结合残留态菲含量的相关指标进行主成分分析, 结果表明有机碳因子、比表面积因子的主成分的累计贡献率达到 85%. 应用主成分值对样本进行聚类分析将样本分为 5 类, 分别为: 第一类 N(1); 第二类 N(2)、N(3)、N(4); 第三类 N(6)、N(7)、N(8); 第四类 N(5)、N(10); 第五类 N(9).

(5) 在本试验的老化过程中有机污染物可浸提性的下降并不是污染物本身的消失而引起的, 而是土壤对有机污染物的固定所致, 老化可以看作土壤对污染物的一种自然修复过程. 而这种过程可以通过控制土壤的某些理化性质来实现. 本试验结果表明长期施用化肥配施有机肥条件下形成的土壤有利于菲在其中的锁定.

参考文献:

- [1] Youngblood W W, Blumer M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments [J]. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, 1975, **39**(9):1303-1314.
- [2] Gad S C, Gad S E. *Encyclopedia of Toxicology* [M]. (Second Edition) New York: Elsevier, 2005. 513-515.
- [3] Edwards N T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment-a review [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983, **12**(4): 427-441.
- [4] Alexander M. How are toxic chemicals in soil [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(11): 2713-2717.
- [5] 平立凤, 骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展 [J]. *土壤*, 2005, **37**(4): 362-369.
- [6] 李久海, 潘根兴. 外加芘在 2 种水稻土及其团聚体培养中的老化及其可浸提性和生物有效性的变化 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(6): 131-136.
- [7] Ortega-Calvo J J, Lahlou M, Saiz-Jimenez C. Effect of organic matter and clays on the biodegradation of phenanthrene in soils [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1997, **40**(2-4): 101-106.
- [8] 宫璇, 李培军, 张海荣, 等. 菲对土壤酶活性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2004, **23**(5): 981-984.
- [9] Six J, Guggenberger G, Paustian K, et al. Sources and composition of soil organic matter fractions between and within

- soil aggregates[J]. *European Journal of Soil Science*, 2001, **52**(4): 607-618.
- [10] White J C, Kelessey J W, Hatzinger P B, *et al.* Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, **16**(10): 2040-2045.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 2000. 63-70.
- [12] Weil R R, Islam K R, Stine M A, *et al.* Estimating active carbon for soil quality assessment: A simplified method for laboratory and field use[J]. *American Journal of Alternative Agriculture*, 2003, **18**(1): 3-17.
- [13] Song Y F, Jing X, Fleischmann S, *et al.* Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(9): 993-1001.
- [14] 李凯, 龚森, 韩晓增, 等. 长期施肥对黑土团聚体中腐殖物质组成的影响[J]. *土壤学报*, 2010, **47**(3): 579-583.
- [15] 李恋卿, 潘根兴, 张平究. 太湖地区水稻土颗粒中重金属元素的分布及其对环境变化的响应[J]. *环境科学学报*, 2001, **21**(5): 607-612.
- [16] Li L Q, Zhang X H, Zhang P J. Variation of organic carbon and nitrogen in aggregate size fractions of a paddy soil under fertilization practices from Tai Lake Region, China[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2007, **87**(5): 1052-1058.
- [17] 韩晓君, 潘根兴, 李恋卿. 长期不同施肥处理下有机质含量变化对土壤中多环芳烃降解的影响——以太湖地区黄泥土长期试验为例[J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(12): 2533-2539.
- [18] 张平究, 李恋卿, 潘根兴, 等. 长期不同施肥下太湖地区黄泥土表土微生物碳氮量及基因多样性变化[J]. *生态学报*, 2004, **24**(12): 2818-2824.
- [19] 彭佩钦, 仇少君, 童成立, 等. 长期施肥对水稻土耕层微生物生物量氮和有机氮组分的影响[J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1816-1821.
- [20] Nam K, Kim J Y. Role of loosely bound humic substances and humin in the bioavailability of phenanthrene aged in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2002, **118**(3): 427-433.
- [21] 丁爱芳, 潘根兴, 李恋卿. 太湖地区几种水稻土团聚体颗粒组中 PAHs 的分布及其环境意义[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(2): 293-299.
- [22] Müller S, Wilcke W, Kanchanakool N, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in particle-size separates of urban soils in Bangkok, Thailand[J]. *Soil Science*, 2000, **165**(5): 412-419.
- [23] 王芳, 潘根兴, 李恋卿. 长期不同施肥处理下黄泥土原土和团聚体颗粒组的非含量变化[J]. *土壤*, 2009, **41**(3): 464-470.
- [24] Bogan B W, Sullivan W R. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterium biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(10): 1717-1726.
- [25] Zhang W H, Ding Y Y, Boyd S A, *et al.* Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays[J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(7): 954-960.
- [26] Chung N, Alexander M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil[J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(1): 109-115.
- [27] Scelza R, Rao M A, Gianfreda L. Properties of an aged phenanthrene-contaminated soil and its response to bioremediation processes[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, **10**(3): 545-555.