

周期性冻融对棕壤理化性质及 Pb 赋存形态的影响

王丽欣, 李海波, 李英华, 李 赓, 张宸溪, 邓宁灿

(东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘 要:为探究气候变化背景下周期性冻融对土壤性质及重金属的影响,采用模拟试验,探讨冻融频次对棕壤微团聚体、pH 值、电导率(EC)、有机质(OM)、阳离子交换量(CEC)、 PO_4^{3-} 、酶活性以及 Pb 赋存形态的影响,分析了周期性冻融下 Pb 赋存形态与土壤理化性质间的相关性。结果表明:周期性冻融导致 2~0.25 mm 颗粒含量降低,0.25~0.05 mm 颗粒含量增加,微团聚体稳定性被破坏。随着冻融频次的增加,棕壤 pH 值, EH, OM, CEC, URE 活性升高, PO_4^{3-} , CAT 活性降低。冻融频次增加时,弱酸提取态 Pb 含量增加($p<0.05$),可还原态 Pb 含量先增后降,残渣态 Pb 含量先降后增,可氧化态 Pb 含量呈波动式;弱酸提取态 Pb 与 PO_4^{3-} 呈显著负相关($p<0.05$),残渣态 Pb 与 PO_4^{3-} 呈显著正相关($p<0.05$),可还原态 Pb 与土壤 pH 值呈显著正相关($p<0.05$),可氧化态 Pb 与土壤 OM 呈显著正相关($p<0.05$)。综上,冻融会通过改变土壤的理化性质从而导致 Pb 生态毒性增强,从而在一定程度上增加了 Pb 对深层土壤及地下水的环境风险。

关键词:周期性冻融; 棕壤; 铅(Pb); 理化性质; 赋存形态

中图分类号:X131.3

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2022)06-0199-07

Effects of Freeze-Thaw Cycle on the Physical and Chemical Properties and Pb Transformation of Brown Soil

WANG Lixin, LI Haibo, LI Yinghua, LI Geng, ZHANG Chenxi, DENG Ningcan

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to explore the effects of Freeze-Thaw Cycles on soil properties and heavy metals under the background of climate change, simulated experiments were used to explore the effects of the frequency of the Freeze-Thaw Cycle on brown soil micro-aggregates, pH value, electrical conductivity (EC), organic matter (OM), cation exchange capacity (CEC), PO_4^{3-} , enzyme activity, transformations of Pb and the influence of each form content, which reveal the correlation between Pb transformations and soil physical and chemical properties under periodic Freeze-Thaw Cycles. The results show that: Freeze-Thaw Cycle disturbance causes a ratio of 2~0.25 mm particle decrease, a ratio of 0.25~0.05 mm particle increase, and the stability of micro-aggregates is destroyed, pH value, EC, OM, CEC and urease (URE) activity of the soil increase, PO_4^{3-} , and catalase (CAT) activity decrease. Specifically, when the Freeze-Thaw Cycle increases, the content of Acid Soluble Pb increases ($p<0.05$). It was observed that the content of Reducible Pb first increases and then decreases, the content of Residual Pb happens to be the opposite of reducible Pb, and the content of Oxidisable Pb fluctuates. In addition, the Pb extracted by weak acid and PO_4^{3-} ($p<0.05$), the Reducible Pb and soil pH value ($p<0.05$), the Oxidisable Pb and OM ($p<0.05$) have a significantly positive correlation respectively. Studies have shown that Freeze-Thaw Cycle can increase the eco-toxicity of Pb by changing the physical and chemical properties of the soil, which increases the environmental risk of Pb to deep soil, groundwater and the atmosphere to a certain extent.

Keywords: freeze-thaw cycles; brown soil; Pb; physical and chemical property; transformation

收稿日期:2021-08-18

修回日期:2021-09-11

资助项目:国家重点研发计划课题“钢铁焦化联合企业场地复合污染综合治理技术研发与工程示范”(2019YFC1803804)

第一作者:王丽欣(1996—),女,内蒙古通辽人,硕士研究生,研究方向为土壤重金属污染防治。E-mail:2444509167@qq.com

通信作者:李海波(1974—),男,河北承德人,博士,教授,主要从事污水生态处理研究。E-mail:lihaibo@mail.neu.edu.cn

冻融是指由于季节或昼夜变化导致温度在 0℃ 上下波动时表层土壤交替冻结—融化从而改变土壤水相与比例的普遍气候现象,常发生于高纬度和高海拔地区^[1-2]。我国 56% 地区都会经历冻融循环过程^[3],冻土区土壤发生季节性和昼夜性冻融不可避免^[4]。其中在交替冻融过程中必然伴生土壤水分相变与转移,从而深刻影响土壤理化性质和生物过程,上述土壤性质对冻融的响应与冻融频次和温度密切相关^[5-7]。国内外研究表明,表层土壤团聚体更容易受冻融循环的影响,加剧春季水土流失的可能性^[8];胡柏杨等^[9]通过对猪粪进行冻融处理发现,冻融 30 次后<38 μm 颗粒含量增加了 6.13%。冻融作用可通过扰动土壤理化性质影响土壤生物活动,甚至破坏土壤生物多样性。

铅(Pb)可通过自然和人为活动进入土壤,是欧盟 REACH 法规和美国 EPA 优先控制的重金属^[10]。我国东北地区土壤中 Pb 残留水平较高,Pb 积累对土壤生物系统、生态系统和农业生产造成直接或潜在危害^[11]。交替冻融是我国东北常见的气候现象,其对土壤理化性质的影响可能进一步导致 Pb 形态转化,进而带来新的环境风险。张赛等^[12]研究表明,冻融作用可降低土壤对 Pb 的固持,促进 Pb 形态转化,其中交换态和有机结合态 Pb 分别降低了 7.15%,2.4%;

铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态 Pb 分别增加了 5.92%,2.74%;Du 等^[13]提出了相反观点,他们认为冻融可增加土壤对 Pb 的固持,其中富含碳酸盐的土壤固持 Pb 能力最高。这是否与冻融周期、温度差异相关,尚未有定论^[14]。目前,有关冻融过程对 Pb 形态转化及影响因素的关联研究较少。因此,揭示冻融扰动下 Pb 赋存形态与土壤理化性质间的相关性,阐明冻融作用对 Pb 形态转化的可能影响因素,具有重要的科学意义。

本文选择我国东北棕壤为研究对象,通过模拟试验分析冻融频次对棕壤 pH 值、电导率(EC)、有机质(OM)、阳离子交换量(CEC)、PO₄³⁻、微团聚体、酶活性等理化性质的影响,阐明周期性冻融改变 Pb 赋存形态的过程,为进一步揭示冻融扰动下 Pb 的潜在环境影响提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 样品采集

供试棕壤样品取自沈阳农业大学试验田 0—20 cm 表层无污染土壤。室温下自然风干,除去植物根、草叶等杂物,用玻璃棒碾碎后按四分法取得足量样品,过 2 mm 筛保存备用。供试土壤基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

土壤 类型	pH 值	EC/ (μS·cm ⁻¹)	OM/ (g·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ / (g·kg ⁻¹)	土壤机械组成/%		
						2~0.02 mm	0.02~0.002 mm	<0.002 mm
棕壤	7.84	49.23	17.58	12.03	0.6	33.5	36.5	30

1.2 污染土样制备

称取 100 g 风干土壤于聚乙烯塑料封口袋,以分析纯级 Pb(NO₃)₂ 溶液加到供试土壤中,使土壤 Pb 含量分别达到 500,1 000,2 000 mg/kg,记为 C₁,C₂,C₃。利用称重法加入超纯水,并调节含水率为田间持水量的 60%,室温(15±5)℃下陈化培养 50 d 后风干,制成模拟 Pb 污染土壤,然后进行冻融试验。同时设置对照组 CK。每个处理共重复 3 次。

1.3 冻融试验设计

将上述已处理好的土壤样品置于-20℃冰箱中完全冻结 12 h,然后取出置于 5℃恒温冰箱里融化 12 h,以此为一个冻融周期(Freeze-Thaw Cycle,FTC),共设 1,3,6,9 次冻融频次,记为 FTC1,FTCs3,FTCs6,FTCs9;对照组记为 UFT。冻融试验结束后,风干待测。

1.4 测定指标与方法

土壤微团聚体测定:取(20±0.001) g 风干供试土样置于 500 ml 锥形瓶中,加塞浸泡 24 h 后震荡 2 h,过

0.25 mm 洗筛转入 1 000 ml 量筒。采用密度计法测定 2~0.25 mm,0.25~0.05 mm,0.05~0.02 mm,0.02~0.01 mm,0.01~0.005 mm,0.005~0.002 mm 和<0.002 mm 的微团聚体所占比例(质量分数,%),土壤颗粒组成同样采用密度计法测定。

土壤理化性质测定:pH 值测定采用 2.5:1 水土比浸提玻璃电极法;EC 测定采用 5:1 水土比铂电极法;CEC 测定采用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法^[15];OM 测定采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法;PO₄³⁻ 含量测定采用水萃取性磷酸盐和比色法分析^[16];脲酶(URE)活性测定采用苯酚钠-次氯酸钠比色法;过氧化氢酶(CAT)活性测定采用紫外分光光度法^[17]。

1.5 铅赋存形态测定

土壤 Pb 赋存形态测定采用改进 BCR 法分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态^[18],使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行测定。具体方法见表 2。

表 2 改进 BCR 形态分级法流程

形态	提取剂	提取方法
弱酸提取态	20 ml,0.11 mol/L HOAc	25℃,250 r/min 摇床连续震荡 16 h
可还原态	20 ml,0.5 mol/L NH ₂ OH·HCl(稀 HNO ₃ ,pH=2)	25℃,250 r/min 摇床连续震荡 16 h
可氧化态	10 ml,8.8 mol/L H ₂ O ₂ ,pH=2,25 ml 1 mol/L NH ₄ OAc,稀 HNO ₃ ,pH=2)	加入 10 ml 8.8 mol/L H ₂ O ₂ ,室温消化 1 h,85℃ 恒温水浴 1 h,蒸至近干 加入 6 ml 8.8 mol/L H ₂ O ₂ ,重复上述操作,冷却到室温后加入 20 ml 1 mol/L pH=2 的 NH ₄ OAc,25℃,250 r/min 摇床连续震荡 16 h
残渣态	盐酸-氢氟酸-高氯酸	石墨炉消解法

1.6 数据计算与处理

描述土壤微团聚体稳定性可采用土壤分散系数和土壤结构系数两个指标,计算式为:

$$SDC=\frac{G_m}{G_s}\times 100\%$$

$$SSC=100\%-SDC$$

式中:SDC 为土壤分散系数;SSC 为土壤结构系数;
 G_m 为土壤微团聚体测定结果<0.002mm 粒级含量;
 G_s 为土壤颗粒组成测定结果<0.002mm 粒级含量。

采用 Excel 2016 计算平均值及标准差,利用 SPSS Statistics 26 统计分析,利用 Origin 2018 绘图。

2 结果与分析

2.1 冻融作用对棕壤理化性质的影响

冻融作用对微团聚体的影响(图 1):微团聚体是构成土壤团聚体的重要颗粒单位,其中原始土样主要由 0.05~0.02 mm 和 0.02~0.01 mm 的颗粒组成,共占总粒径的 53.75%;0.005~0.002mm 颗粒占比最少,共占总粒径的 3.25%。随着冻融频次增加,2~0.25 mm 颗粒含量逐渐降低($p<0.05$),0.25~0.05 mm 颗粒含量逐渐增加,UFT 处理的 0.05~0.02 mm 颗粒含量高于 FTC 处理组。其中,FTCs6 与 UFT 相比,2~0.25 mm,0.05~0.02 mm,0.01~0.005 mm 微团聚体含量分别降低了 1.15%,3.54%,4.08%,而 0.25~0.05 mm 和 0.005~0.002 mm 微团聚体含量分别增加了 7.17%,2.5%,这表明随着冻融频次增加,土壤孔隙中的水不断发生冻结和融化现象,这会对土壤颗粒造成剪切作用,使得土壤中的大颗粒破碎,小颗粒增多^[19]。

冻融对土壤团聚体稳定性的影响(图 2—3):土壤微团聚体在水中的破坏程度常常用分散系数来评价,分散系数越大,土壤微团聚体的水稳性越差。图 2 表明,土壤微结构发生变化,证实冻融作用会破坏土壤颗粒间胶结作用。图 3 显示经冻融处理后土壤分散系数增加,表明周期性冻融会破坏微团聚体的稳定性,这与 Lehrschr 等^[20]研究一致。结构系数则与分散系数相反,表现为先降后升趋势。

冻融作用对棕壤基本性质的影响(表 3):与 UFT 处理相比,冻融导致土壤 pH 值,EC,OM,CEC,URE 活性升高,PO₄³⁻,CAT 活性降低;随着冻融频次增加,pH 值,EC,OM,CEC,URE 活性呈先升后降趋势,PO₄³⁻,CAT 活性则呈先降后升趋势。

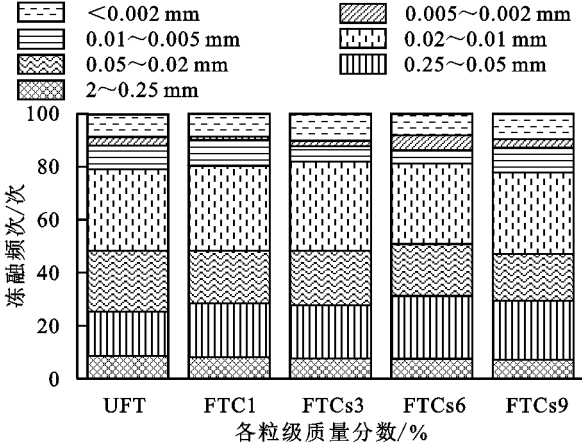


图 1 周期性冻融对微团聚体粒径分布的影响

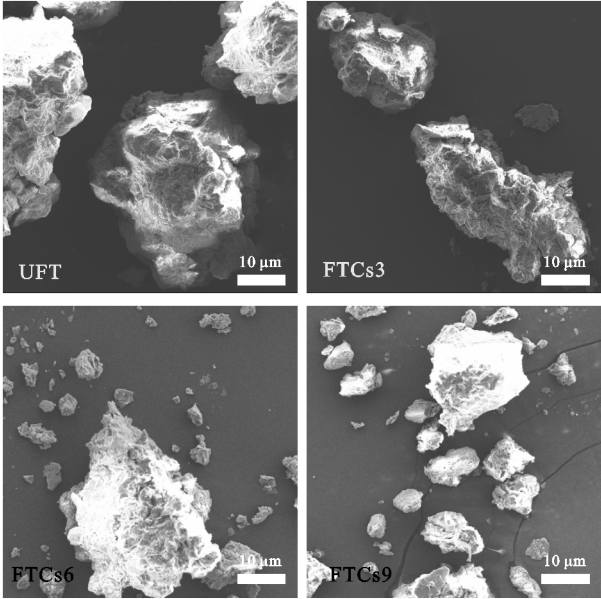


图 2 周期性冻融对土壤微结构的影响

冻融导致 pH 值升高($p<0.01$)可能是由于土壤中的黏土颗粒被破坏,使其表面带有的负电荷与 H⁺相结合;此外冻融作用还可导致土壤 EC 显著升高($p<0.001$),其中 CEC 与 pH 值大致呈正相关,这是因为当 pH 值升高时,土壤胶体微粒表面负电荷增加,pH 值升

高引起了 CEC 升高^[3]。有研究表明,冻融通过破坏土壤团聚体的结构从而影响 PO_4^{3-} 浓度^[20],表 3 显示经冻融处理的 PO_4^{3-} 与 UTC 处理相比达到显著水平 ($p < 0.05$)。与 UFT 处理相比,FTC 处理组 PO_4^{3-} 浓度降低,因为土壤孔隙中的冰晶会使大团聚体破碎,小团聚体重组,小团聚体重新组合可增强矿物颗粒表面间的分子间缔合形成,使土壤溶液中的 PO_4^{3-} 被包缚在矿物颗粒中。冻融作用还会导致土壤有机质含量显著增加($p < 0.01$),与 UFT 相比,其中 FTC1 最为明显,增加 3.46 g/kg,这可能是由于在冻融过程中与固体颗粒结合的大分子有机质发生膨胀与收缩,氢键断裂^[21],引起结合位点被破坏,释放出小分子量有机质^[22]。有机质改变进而会影响酶活性,其中脲酶与 OM 都是在 FTC1 时最高,说明短

期冻融作用通过影响 OM 含量间接促进脲酶活性,这与 譙兴国等^[23] 的结论一致。相关性分析表明, PO_4^{3-} 与 CAT 活性之间呈显著正相关($p < 0.05$),说明冻融作用对 CAT 活性的影响与 PO_4^{3-} 浓度降低有关。

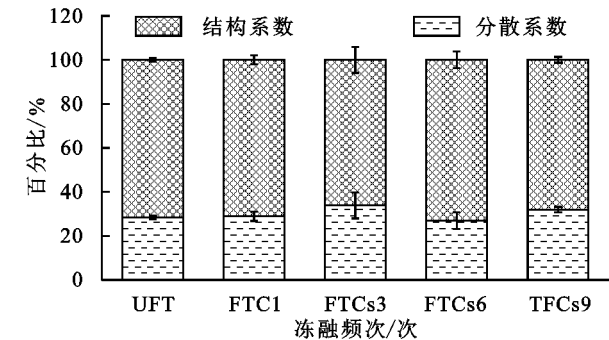


图 3 周期性冻融对土壤分散系数和结构系数的影响

表 3 冻融作用对土壤基本理化性质影响

变量	UFT	FTC1	FTCs3	FTCs6	FTCs9
pH 值	7.84±0.01c	7.92±0.015a	7.87±0.02bc	7.85±0.02bc	7.88±0.026ab
EC/(μS·cm ⁻¹)	49.23±2.3b	59.53±1.59a	58.43±0.45a	58.03±1.16a	58.27±0.6a
OM/(g·kg ⁻¹)	17.58±0.61c	21.04±1.59a	17.98±0.23bc	19.84±0.39ab	20.11±1.28a
CEC/(cmol·kg ⁻¹)	12.03±0.11b	12.85±0.29a	12.62±0.33ab	12.34±0.27ab	12.87±0.48a
PO ₄ ³⁻ /(g·kg ⁻¹)	0.6±0.01a	0.56±0.01b	0.53±0.01c	0.55±0.01bc	0.56±0.01b
URE/[mg·NH ₃ -N/(g·24h)]	1.95±0.01a	2.13±0.12a	2.10±0.12a	1.90±0.06a	2.08±0.12a
CAT/[mg·H ₂ O ₂ /(g·20min)]	1.66±0.01a	1.44±0.05bc	1.40±0.01c	1.46±0.1bc	1.55±0.01ab

注:不同小写字母代表显著性差异。

2.2 冻融对 Pb 赋存形态的影响

图 4A 表明,弱酸提取态 Pb 随冻融频次增加呈增加趋势,其中 C₁,C₂ 处理组与冻融频次呈显著相关 ($p < 0.05$),C₃ 处理与冻融频次呈极显著相关 ($p < 0.001$)。经 FTCs6 处理后,C₁,C₂ 和 C₃ 处理组弱酸提取态 Pb 分别增加 1.2%,1.05%,0.975%,说明冻融频次是影响弱酸提取态 Pb 的重要因素,且外源 Pb 含量越低,弱酸提取态 Pb 对冻融频次的响应越强。图 4B 表明,可还原态 Pb 随冻融频次增加先增后减,其中 C₁ 处理与冻融频次呈显著相关($p < 0.05$),C₂ 处理与冻融频次呈极显著相关($p < 0.001$)。经 FTC1 处理后,C₁,C₂ 和 C₃ 处理组可还原态 Pb 分别增加 1.9%,2.5%,1.75%,说明冻融频次和外源 Pb 含量都会影响可还原态 Pb 变化。图 4C 表明,可氧化态 Pb 随冻融频次呈波动式,其中 C₃ 处理与冻融频次显著相关($p < 0.05$)。土壤 Pb 含量增加时,可氧化态 Pb 占比逐渐减小,在 FTC1 处理中,相比于 C₁,C₂ 和 C₃ 处理组分别减少 1.65%,2.55%,说明可氧化态 Pb 更容易受外源 Pb 含量的影响而非冻融频次。图 4D 表明,残渣态 Pb 随冻融频次增加先减后增,其中 C₂ 处理与冻融频次显著相关($p < 0.01$),C₁,C₃ 处理组与冻融频次相关性不显著,说明冻融频次不是影响残渣态 Pb 的主要因素。在不同 FTC 处理组中,外源 Pb 含量越高,可还原和可氧化态 Pb 含量

越低,弱酸提取态 Pb 含量越高。原因在于 Pb^{2+} 与铁锰氧化物、有机物及土壤中的矿物质结合位点逐渐趋于饱和状态,过量的 Pb^{2+} 未与土壤表面吸附位点结合,从而导致 Pb 的活性增大^[24]。随着冻融不断进行,可还原态和弱酸提取态占比逐渐增加,残渣态逐渐减少。这是由于周期性冻融会引起土壤颗粒的破碎与重排,使 Pb^{2+} 在固相和液相中重新分配,从而引起 Pb^{2+} 在不同形态间转化^[25]。

冻融对棕壤中易利用态 Pb 和难利用态 Pb 含量的影响如图 5 所示。其中易利用态为弱酸提取态与可还原态之和,难利用态为可氧化态与残渣态之和^[26]。易利用态 Pb 随冻融频次增加先增后减,C₁,C₂ 处理组与冻融频次显著相关 ($p < 0.05$)。难利用态 Pb 随冻融频次增加先减后增,C₁,C₂ 处理组与冻融频次显著相关($p < 0.05$),其中与 UFT 处理相比,FTC 处理组使得易利用态升高,难利用态降低,这表明冻融会增加易利用态 Pb 的释放,降低难利用态 Pb 含量,导致 Pb 生态毒性增强。Mohanty 等^[19] 指出,在周期性冻融中水的膨胀与收缩扩大了土壤基质中相互连接的微裂缝,导致形成新的流动渠道,此时重金属主要通过 与胶体结合,增加了金属污染物的迁移。这表明会在一定程度上增加 Pb 对深层土壤及地下水的环境风险。

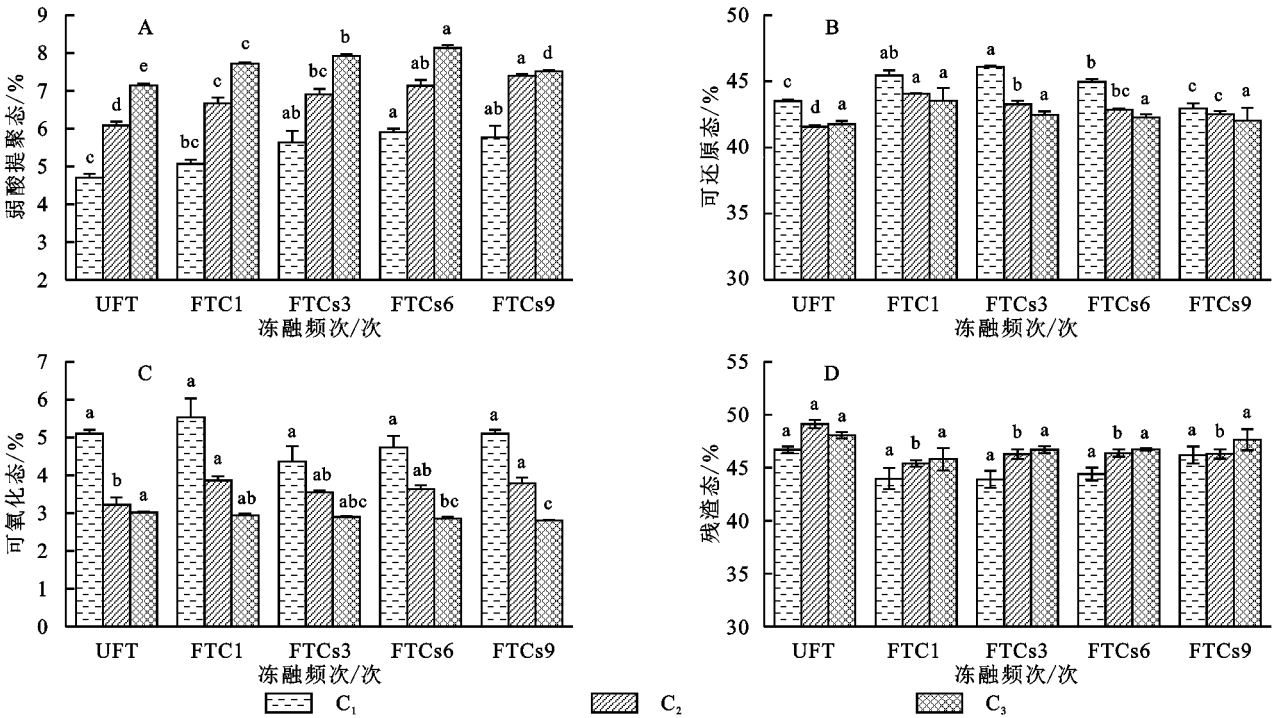


图 4 周期性冻融对 Pb 赋存形态变化的影响

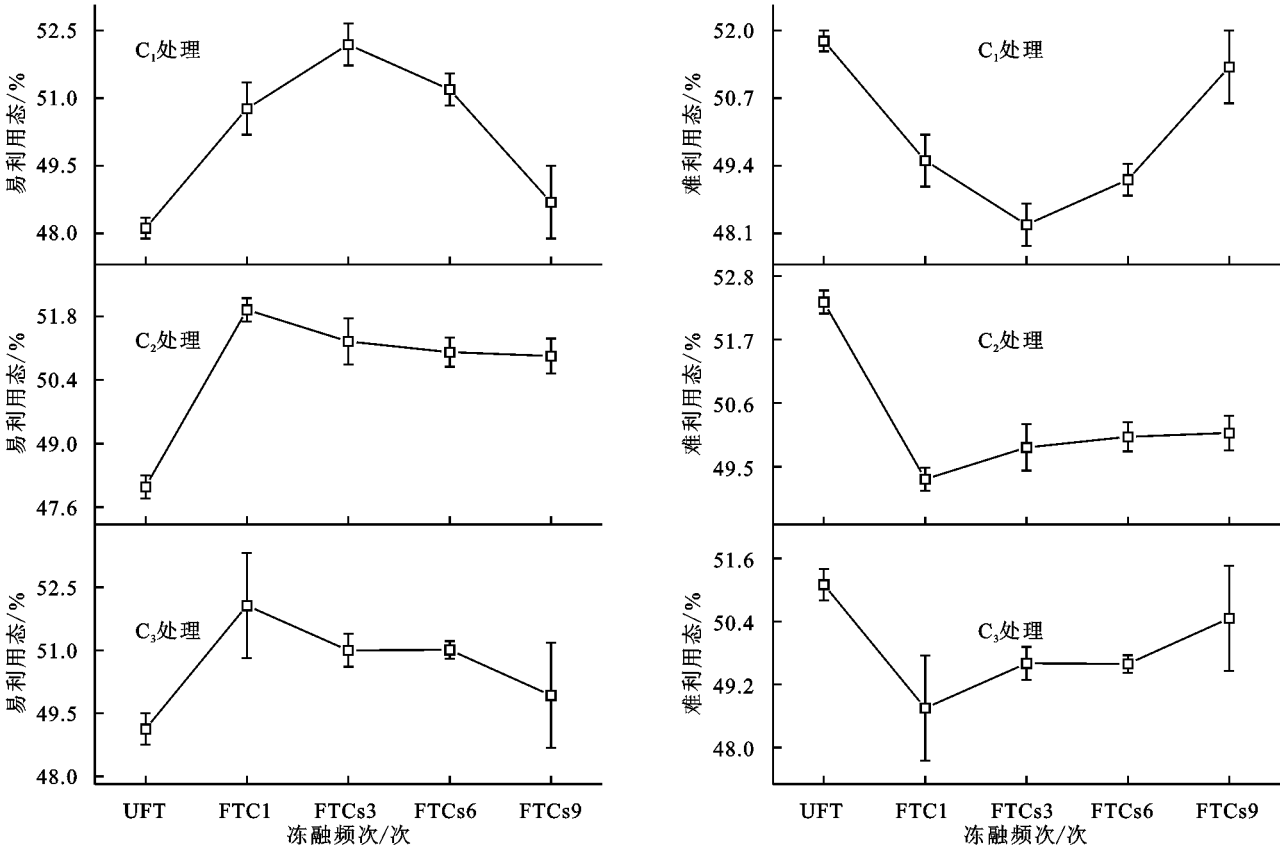


图 5 周期性冻融对易利用态和难利用态 Pb 含量的影响

2.3 冻融条件下 Pb 赋存形态与棕壤理化性质的相关关系

为进一步探讨冻融作用对 Pb 形态转化的可能影响因素,分析冻融条件下 Pb 赋存形态与棕壤理化性质间存在的相关关系,为此对 Pb 赋存形态与土壤

理化性质做 Pearson 相关矩阵分析,结果见表 4。由表 4 可知,C₁,C₂,C₃处理组的弱酸提取态 Pb 与土壤 PO_4^{3-} 呈显著负相关($p < 0.05$),相关系数值排序为 $C_3 > C_1 > C_2$;C₁,C₂处理组残渣态 Pb 与土壤 PO_4^{3-} 呈显著正相关($p < 0.01$),相关系数值排序为 $C_2 >$

C₁。PO₄³⁻ 对高浓度外源 Pb 相关性最大,说明外源 Pb 含量更容易受冻融循环对 PO₄³⁻ 的影响。李丁等^[27]通过不同钝化剂对外源铅在土壤中的钝化效果发现,磷酸盐主要是通过将弱酸提取态与可还原态 Pb 转化为可氧化态与残渣态 Pb,使高毒性形态向低毒性形态转化来降低 Pb 活性。综合考虑这些因素,这可能是由于冻融作用使得 PO₄³⁻ 与其他矿物晶体形成光滑涂层,可将 Pb²⁺ 包缚在土壤颗粒表面^[28],造成此种现象。C₂,C₃ 处理组可还原态 Pb 与土壤 pH 值呈极显著正相关($p<0.01$),造成这种现象的原因可能与铁锰氧化物对 Pb 的吸附和铁锰氧化物表面羟基化过程有关。铁锰氧化物是两性胶体,铁锰氧化物的负表面电荷对结合 Pb 起到重要作用^[29]。pH 值升高会导致胶体表面带负电,有利于铁锰氧化物吸附 Pb^[30],从而提高了可还原态 Pb 的含量。C₁,C₂ 处理组

可氧化态 Pb 与土壤 OM 呈显著正相关($p<0.01$),相关系数值排序为 C₂>C₁。较多研究表明,土壤 OM 含量与可氧化态呈正相关,说明冻融通过影响 OM 含量间接导致可氧化态 Pb 含量变化。宋杨等^[31]通过在冻融条件下添加固态 DOM 发现,土壤中有有机结合态 Pb 增加,Tiberg 等^[32]研究发现土壤中主导 Pb 吸附的主要是有机结合和铁锰氧化物结合,这两种形态的相互影响可从以下几方面解释:一是 OM 含氧官能团对电子转移有较大影响,其中醌对铁有一定的还原作用从而破坏氧化铁和重金属的结合形式;二是有机物和铁/锰氧化物中的官能团竞争 Pb²⁺ 的吸附位点^[33];三是有机物与 Pb²⁺ 通过强共价键发生络合稳定;四是铁/锰氧化物吸附重金属的结合能力弱于共价键。上述因素协同作用导致冻融作用下可还原态 Pb 和可氧化态 Pb 形态发生转化。

表 4 Pb 赋存形态与土壤理化性质间的相关系数

Pb 浓度	Pb 形态	pH 值	EC	OM	CEC	PO ₄ ³⁻
C ₁	弱酸提取态	0.135	0.614 *	0.318	0.264	-0.667 **
	可还原态	0.301	0.432	0.051	0.119	-0.634 *
	可氧化态	0.448	0.177	0.659 **	0.318	0.024
	残渣态	-0.479	-0.575 *	-0.341	-0.253	0.670 **
C ₂	弱酸提取态	0.217	0.688 **	0.464	0.451	-0.620 *
	可还原态	0.773 **	0.797 **	0.565 *	0.520 *	-0.598 *
	可氧化态	0.682 **	0.781 **	0.778 **	0.597 *	-0.437
	残渣态	-0.705 **	-0.905 **	-0.677 **	-0.609 *	0.686 **
C ₃	弱酸提取态	0.181	0.724 **	0.318	0.212	-0.817 **
	可还原态	0.644 **	0.392	0.517 *	0.430	-0.236
	可氧化态	-0.28	-0.609 *	-0.268	-0.393	0.459
	残渣态	-0.592 *	-0.526 *	-0.516 *	-0.397	0.441

注: * 代表 $p<0.05$,显著性相关; ** 代表 $p<0.01$,极显著相关。

3 结论

- (1) 周期性冻融导致 2~0.25 mm 颗粒含量降低,0.25~0.05 mm 颗粒含量增加,微团聚体稳定性被破坏。与未冻融相比,冻融导致土壤 pH 值,EC,OM,CEC,URE 活性升高,PO₄³⁻,CAT 活性降低;随着冻融频次的增加,棕壤 pH 值,EH,OM,CEC,URE 活性升高,PO₄³⁻,CAT 活性降低。
- (2) 周期性冻融导致弱酸提取态 Pb 增加,可还原态 Pb 先增后降,残渣态 Pb 先减后增,可氧化态 Pb 呈波动式。在不同冻融频次处理组中,外源 Pb 含量越高,可还原和可氧化态 Pb 含量越低,弱酸提取态 Pb 含量越高。其中与未冻融处理相比,冻融处理组使得易利用态升高,难利用态降低,这表明冻融会增加易利用态 Pb 的释放,降低难利用态 Pb 含量,导致 Pb 生态毒性增强。
- (3) 周期性冻融条件下,弱酸提取态 Pb 与土壤

PO₄³⁻ 呈显著负相关,残渣态 Pb 与土壤 PO₄³⁻ 呈显著正相关,PO₄³⁻ 对高浓度外源 Pb 相关性最大,说明外源 Pb 含量更容易受冻融循环对 PO₄³⁻ 的影响。可还原态 Pb 与土壤 pH 值呈显著正相关,可氧化态 Pb 与土壤 OM 呈显著正相关。

参考文献:

[1] 杨红露,秦纪洪,孙辉.冻融交替对土壤 CO₂ 及 N₂O 释放效应的研究进展[J].土壤,2010,42(4):519-525.

[2] Ukai S. Gully erosion rates and analysis of determining factors: A case study from the semi-arid main Ethiopian Rift Valley [J]. Land Degradation & Development, 2017,28(2):602-615.

[3] Ran Y H, Li X, Cheng G D, et al. Distribution of permafrost in China: An overview of existing permafrost maps [J]. Permafrost and Periglacial Processes, 2012, 23(4):322-333.

[4] 李琳慧,李旭,许梦,等.冻融温度对东北黑土理化性质

- 及土壤酶活性的影响[J].江苏农业科学,2015,43(4):318-320.
- [5] Oztas T, Fayetorbay F. Effect of freezing and thawing processes on soil aggregate stability [J]. Catena, 2003, 52(1):1-8.
- [6] Chai Y J, Zeng X B, Bai L Y, et al. Effects of freeze-thaw on aggregate stability and the organic carbon and nitrogen enrichment ratios in aggregate fractions [J]. Soil Use and Management, 2014, 30(4):507-516.
- [7] Feng W, Guo Z, Xiao X, et al. Atmospheric deposition as a source of cadmium and lead to soil-rice system and associated risk assessment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 180:160-167.
- [8] Cruse R M, Mier R, Mize C W. Surface residue effects on erosion of Thawing soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65(1):178-184.
- [9] 胡柏杨,蒋林树,李艳霞,等.冻融循环对猪粪粒径及有机质变化的影响[J].农业环境科学学报,2021,40(1):219-226.
- [10] 张迎新.冻融作用对重金属Pb和Cd在土壤中吸附/解吸作用的影响及其机理[D].长春:吉林大学,2011.
- [11] 郭平,宋杨,谢忠雷,等.冻融作用对黑土和棕壤中Pb、Cd吸附/解吸特征的影响[J].吉林大学学报:地球科学版,2012,42(1):226-232.
- [12] 张赛,于济通,宋杨,等.冻融作用对东北土壤中重金属Pb和Cd化学形态的影响[J].东北师大学报:自然科学版,2013,45(1):144-148.
- [13] Du L, Dyck M, Shotyk W, et al. Lead immobilization processes in soils subjected to freeze-thaw cycles [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 192:110288.
- [14] Wei M L, Du Y J, Reddy K R, et al. Effects of freeze-thaw on characteristics of new KMP binder stabilized Zn-and Pb-contaminated soils [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(24):19473-19484.
- [15] 环境保护部.土壤阳离子交换量的测定三氯化六氨合钴浸提-分光光度法 HJ899—2017[S].北京:中国环境出版社,2018.
- [16] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters [J]. Anal. Chim. Acta, 1962, 27:31-36.
- [17] 鲍士旦.土壤农化分析[M].南京:中国农业出版社,2000.
- [18] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1):57-61.
- [19] Mohanty S K, Saiers J E, Ryan J N. Colloid-facilitated mobilization of metals by freeze-thaw cycles [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(2):977-984.
- [20] 周旺明,王金达,刘景双,等.冻融及枯落物对湿地土壤淋溶液的影响[J].中国环境科学,2008,28(10):927-932.
- [21] Larsen K S, Jonasson S, Michelsen A. Repeated freeze-thaw cycles and their effects on biological processes in two Arctic ecosystem types [J]. Applied Soil Ecology, 2002, 21(3):187-195.
- [22] 高敏,李艳霞,张雪莲,等.冻融过程对土壤物理化学及生物学性质的影响研究及展望[J].农业环境科学学报,2016,35(12):2269-2274.
- [23] 谯兴国,李法云,张营,等.冻融作用对石油污染土壤酶活性和水溶性碳的影响[J].农业环境科学学报,2008,27(3):914-919.
- [24] Martínez C E, Mc Bride M B. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(5):745-750.
- [25] Rui D H, Wu Z P, Ji M C, et al. Remediation of Cd and Pb-contaminated clay soils through combined freeze-thaw and soil washing [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369:87-95.
- [26] 闫家普,丁效东,崔良,等.不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响[J].农业环境科学学报,2018,37(9):1842-1849.
- [27] 李丁,王济,宣斌,等.不同钝化剂对外源铅在土壤中的钝化效果及粒径分布的影响[J].环境工程学报,2019,13(12):2934-2944.
- [28] 赵庆圆,李小明,杨麒,等.磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤[J].环境科学,2018,39(1):389-398.
- [29] Xu R, Jiang J, Cheng C. Effect of Ionic Strength on Specific Adsorption of Ions by Variable Charge Soils: Experimental Testification on the Adsorption Model of Bowden [M] // Xu J, Huang P. Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone. Berlin: Springer, 2010.
- [30] Rahman M S, Whalen M, Gagnon G A. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) onto the synthetic iron pipe corrosion scales (goethite and magnetite): Effect of pH [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234:149-157.
- [31] 宋杨.冻融作用下外源有机质对东北耕地土壤中重金属Pb和Cd赋存形态的影响[D].长春:吉林大学,2012.
- [32] Tiberg C, Sjöstedt C, Gustafsson J P. Metal sorption to Spodosol Bs horizons: Organic matter complexes predominate [J]. Chemosphere, 2018, 196:556-565.
- [33] An S, Zhang F, Chen X, et al. Effects of freeze-thaw cycles on distribution and speciation of heavy metals in pig manure [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(1):8082-8090.