

DOI: 10.11766/trxb202204110168

张雨, 汪家家, 夏冰, 罗雪婷, 胡鹏杰, 吴龙华, 骆永明. 外源秸秆对污染土壤氧化还原过程水分散性胶体态重金属的影响[J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 163–173.

ZHANG Yu, WANG Jiajia, XIA Bing, LUO Xueting, HU Pengjie, WU Longhua, LUO Yongming. Effect of Exogenous Rice Straw on Water Dispersible Colloidal Metals in Polluted Soil Under Redox Change[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(1): 163–173.

外源秸秆对污染土壤氧化还原过程水分散性胶体态重金属的影响*

张雨^{1,2}, 汪家家³, 夏冰⁴, 罗雪婷¹, 胡鹏杰^{1†}, 吴龙华¹, 骆永明¹

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200438; 4. 安徽省生态环境科学研究院, 合肥 230041)

摘要: 土壤胶体尤其是水分散性胶体, 作为一种重要的污染物载体, 在重金属吸附、迁移以及生物吸收过程起着重要作用。通过土壤培养试验探讨了外源添加水稻秸秆在氧化还原波动条件下如何影响土壤液相中及水分散性胶体中重金属的分布。结果表明, 外源秸秆增加厌氧过程液相中溶解性有机质(DOC)、砷(As)、铁(Fe)、锰(Mn)、钙(Ca)、钾(K)、硅(Si)、铝(Al)、镁(Mg)等浓度, 降低了厌氧过程氧化还原电位(Eh)及铜(Cu)、铅(Pb)等浓度, 提高了好氧过程 Pb 浓度。利用非对称流场流分馏-紫外可见-电感耦合等离子体-质谱联用技术(AF4-UV-ICP-MS), 测得水分散性胶体颗粒主要分布在 0.3~3 kDa、3~40 kDa 和 130 kDa~450 nm 三个粒径范围, 各粒径颗粒的组成有所差异, 主要含有机质、无机黏土矿物和铁矿物等。外源秸秆促进液相中 Fe 和 As 由胶体态向溶解态转化, 促进镉(Cd)和 Cu 由溶解态向胶体态转化。本研究有助于揭示农业活动影响重金属迁移转化及有效性的界面机制。

关键词: 土壤胶体; 重金属; 水稻秸秆; 氧化还原; 水分散性胶体; 场流分馏

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effect of Exogenous Rice Straw on Water Dispersible Colloidal Metals in Polluted Soil under Redox Change

ZHANG Yu^{1,2}, WANG Jiajia³, XIA Bing⁴, LUO Xueting¹, HU Pengjie^{1†}, WU Longhua¹, LUO Yongming¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China; 4. Anhui Academy of Eco-Environmental Science Research, Hefei 230041, China)

Abstract: 【Objective】 Soil colloids, especially water-dispersible colloids (WDC), as pollutant carriers, play important roles in heavy metal adsorption, migration, and biological absorption. The purpose of this study was to explore the effect of exogenous rice straw and redox change on the distribution of heavy metals in the aqueous phase of the soil and water-dispersible colloids.

* 国家自然科学基金项目(41977135)和安徽省自然科学基金项目(200805MD107)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41977135) and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (No. 200805MD107)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: pjhu@issas.ac.cn

作者简介: 张雨(1995—), 女, 浙江杭州人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail: 495433193@qq.com

收稿日期: 2022-04-11; 收到修改稿日期: 2022-09-26; 网络首发日期(www.cnki.net): 2022-11-22

【Method】 In this study, soil microcosm experiments were conducted for 70 days, in which 0-40 days was the reduction period, and 41-70 days was the oxidation period. The experiment comprised two treatments: (i) no straw added (CK), (ii) rice straw added (1% of the soil weight, S). The different chemical parameters in the aqueous phase of the soil were comprehensively compared, and the particle size classification and elemental composition of WDC during the redox process were characterized by asymmetrical flow field-flow fractionation (AF4) coupled to UV and ICP-MS (AF4-UV-ICP-MS) method. 【Result】 The results showed that in anaerobic conditions, exogenous rice straw increased aqueous concentrations of dissolved organic carbon (DOC), arsenic (As), iron (Fe), manganese (Mn), calcium (Ca), potassium (K), silicon (Si), aluminum (Al), and magnesium (Mg), while it decreased aqueous redox potential (Eh) and the concentrations of copper (Cu) and lead (Pb). In aerobic conditions, exogenous rice straw increased aqueous concentrations of Pb. Results from AF4-UV-ICP-MS indicated that the size of WDC was mainly distributed at three size ranges, 0.3-3 kDa, 3-40 kDa, and 130 kDa-450 nm with different complexes of organic matters, inorganic clay minerals, and ferrous minerals. A significant proportion of heavy metals in the aqueous phase were bound to WDC particles, which indicated that WDC played an important role in the environmental behavior of these pollutants. WDC with different particle sizes tended to combine different kinds of heavy metals. Exogenous rice straw affected the distribution of heavy metals in WDC particles and this effect was related to the nature of the elements. Also, exogenous rice straw promoted the transformation of Fe and As from WDC state to the dissolved state, while promoting the transformation of cadmium (Cd) and Cu from dissolved state to the WDC state. 【Conclusion】 Water-dispersible colloids were important carriers for heavy metals in the aqueous phase of the soil. Exogenous rice straw and redox change affected the behavior of WDC associated heavy metals related to the nature of elements. This study is important as it reveals the interface mechanism of how agricultural activities affect the migration, transformation, and bioavailability of heavy metals.

Key words: Soil colloid; Heavy metals; Rice straw; Redox; Water dispersible colloids; Field-flow fractionation

当前我国农田土壤重金属污染问题比较突出, 食用稻米成为许多居民重金属暴露的主要途径之一^[1]。因此, 如何有效控制和修复土壤重金属污染, 从根源上减少作物重金属积累, 是目前研究者亟待解决的重要问题。当前, 控制和修复土壤重金属污染的关键在于全面理解土壤重金属的有效性及其迁移转化机制和规律。重金属在土壤系统的分布、形态及有效性通常会因土壤环境因素而发生改变, 包括土壤 pH、氧化还原电位 (Eh) 和有机质 (SOM) 等^[2]。

在土壤中, 氧化还原过程介导着土壤重金属赋存形态、迁移能力等的变化。稻田土壤在频繁的淹水与排水过程中导致土壤氧化还原状态交替变化, 驱动了土壤中一系列的吸附解析、沉淀溶解等反应^[3]。在此过程中, 土壤中各重金属元素的形态也随之改变并影响其有效性与环境行为^[4]; 而在土壤重金属迁移转化过程中土壤溶液的胶体颗粒 (1 nm~2 μm) 是重要媒介, 胶体颗粒通常具有高比表面积和反应活性, 能有效吸附土壤溶出的重金属, 此外, 一些重金属自身也能形成胶体结构从而脱离固相体系, 研究^[5]表明, 重金属的长距离迁移与可移动胶体颗粒具有密切关系, 这些进入液相的颗粒称为水分散

性胶体 (WDC)。胶体的原位活化释放通常受到自然或人为扰动的影响, 研究^[6]表明, 降雨、灌溉、施肥均可促使土壤团聚体释放形成 WDC。某些情况下, WDC 中所含的重金属元素甚至远超以离子态形式“溶解”的浓度。在一些淹水土壤中, 大部分铜 (Cu) 在淹水初期 (5 d) 为胶体态^[4]; 而对于镉 (Cd) 和铅 (Pb), 淹水 10 d 后则几乎均存在于胶体颗粒中^[7]。有机物易与土壤中金属离子作用, 以有机络合的形式在土壤和 WDC 组分中积累, 并且与重金属结合的有机质的矿化与分解会导致重金属向液相部分的释放^[8]。有研究^[9]指出, 长期外源有机质的添加会增加 WDC 的含量, 并使得胶体颗粒中所含的 Cu、锌 (Zn) 等金属增加。Bao 等^[10]的研究也表明, 在小于 1 μm 的 WDC 中 Cu 主要以有机配合物的形式存在且流动性增强。需要指出的是, 虽然近年来土壤有机物介导土壤胶体吸附重金属的过程引起了众多研究者的关注, 但目前尚缺乏对稻田土壤在氧化-还原波动条件下有机质介导的重金属离子和胶体态迁移转化机制的系统研究。前人关于稻田土壤中重金属胶体的研究主要通过超滤膜分离法实现, 通过设置不同的截留分子量 (MWCO) 以达到分离

不同粒径胶体的目的^[11]。然而该方法在分离过程中无法避免胶体的再凝聚, 在获得较高分辨率的馏分上也存在困难。而近年来在生物和纳米领域得到较多应用的非对称流场流分馏技术 (asymmetric flow field flow fractionation, AF4) 能够较好规避超滤膜分离法的不足; 相比于其他分离方法, 场流分离技术在可分离尺寸范围、分离条件、对样品吸附作用、剪切作用和分离强度的程序化调控等方面具有一定优势^[12]。此外, AF4 可与多种检测模块, 如紫外-可见光检测器和电感耦合等离子体质谱等在线联用, 可进一步对不同粒径胶体的元素组成进行评估。但目前研究中 AF4 应用报道主要集中于旱地土壤^[13-14], 关于 AF4 在水稻土胶体中的研究则鲜有报道。

当前我国广泛采用秸秆还田的增肥增产农艺措施, 秸秆的输入能在增产保肥的同时改变土壤有机质组分^[15]。秸秆进入土壤后形成大量腐殖质和小分子有机酸。腐殖质能够与重金属元素形成络合物, 以胶体形式存在于土壤溶液中或吸附于土壤固相表面^[16]。小分子有机酸可与 Cd 等重金属元素发生络合, 降低土壤和沉积物对 Cd 的吸附^[17]。研究^[18]表明, 添加秸秆可增加土壤中胶体结合态 Cd 和 Pb 含量, 引起重金属活化。总体而言, 秸秆对土壤性质的影响, 尤其是通过土壤有机质的变化, 能与污染元素相互作用, 从而对重金属的环境行为和生物有效性产生影响。

基于此, 本研究选取典型重金属复合污染土壤, 外源添加秸秆以模拟秸秆还田开展土壤培养试验。运用非对称流场流分馏-紫外可见-电感耦合等离子体-质谱联用 (AF4-UV-ICP-MS) 等技术手段从传统的土壤“溶液”中分离水分散性胶体颗粒, 并进行粒径、组成及重金属分布的定性和定量表征, 以期探明氧化还原过程中外源秸秆添加下土壤水分散性胶体的动态变化及对胶体颗粒上污染元素分布的影响, 为更好地了解土壤中重金属污染元素有效性及调控机制提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自江西省贵溪市某重金属复合污染稻田 0~15 cm 耕层, 基本理化性质如下: 母质为红砂岩坡积物, 土壤类型为普通铁聚水耕人为土, 质地

为壤土, pH 6.08, 有机碳 (SOC) 含量为 $16.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全量 Cd、As、Cu、Pb、Mn 分别为 32.2 、 689 、 1491 、 2348 、 $377 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全量 Fe 为 $116 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 黏粒含量 $243 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤风干去杂研磨过 2 mm 尼龙筛备用。供试水稻秸秆在 60°C 烘干、粉碎、过 0.25 mm 筛, 其全量 Cd、As、Cu、Pb 分别为 0.46 、 1.70 、 11.3 、 $3.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验设计

土壤培养试验设计两个处理, 不添加秸秆对照 (CK) 和添加土壤质量 1% 秸秆 (S), 每处理 3 个重复。若干曲口玻璃瓶 (120 mL) 装入土壤 20 g, 再加超纯水 40 mL, S 处理多加 0.2 g 秸秆, 混合均匀。在氮气氛围手套箱中 ($\text{O}_2 < 1 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$) 将瓶口用丁基橡胶塞密封并用铝盖压实, 后置于 $28.0 \pm 1.2^\circ\text{C}$ 恒温振荡避光培养。在第 1、3、5、7、10、15、20、30 和 40 天 (还原期), 两个处理各取 3 瓶进行测定。第 41 天起剩余玻璃瓶瓶塞打开通入空气继续培养, 在第 43、50、60 和 70 天 (氧化期), 两个处理各取 3 瓶进行测定。培养过程中玻璃瓶放置完全随机且每周更换一次位置。

厌氧期取样时, 玻璃瓶置于手套箱 ($\text{O}_2 < 1 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$) 中开盖, 将土壤悬液转移至离心管, 盖紧瓶盖并用 3M 封口膜密封后, 从手套箱取出离心管, 迅速于 3566 g 离心 10 min 并转回手套箱中, 上清液用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。取滤液 2 mL 装入厌氧顶空瓶用于水分散性胶体 (WDC) 测定, 另取适量滤液立即测定 pH 和 Eh, 其余滤液快速分装至事先准备好硝酸 (1% v/v 浓 HNO_3) 的离心管酸化并于 -20°C 冷冻保存, 用于可溶性有机碳 (DOC) 和元素测定。

1.3 水分散性胶体粒径分级与表征

水分散性胶体的分离、粒径分级及元素组成表征采用非对称流场流分馏 (AF4, AF2000, Postnova 公司, 德国), 串联紫外-可见光检测器 (UV, SPD-20A 型) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, Agilent 8800, 美国) (AF4-UV-ICP-MS) 技术。AF4 配备的领带型通道长度 2750 mm, 厚度 0.500 mm, 蓄积壁为 0.3 kDa 聚醚砜膜 (polyether sulfone membrane, PES), 即分子量 (粒径) 大于 0.3 kDa 的颗粒将被分离富集, 而小于 0.3 kDa 的会被交叉流抽走并认为是真正“溶解”的。

通过预实验优化后的分馏与表征过程如下。流动相选择 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, 每次试验前新鲜制备, 经 $0.1 \mu\text{m}$ 滤膜抽滤并进行脱气处理; 对厌氧期样品, 流动相全程采用 N_2 吹扫以尽量保证厌氧状态。样品通过注射针筒从密封厌氧顶空瓶中抽取后立即注入定量环手动进样, 进样量为 $850 \mu\text{L}$ 。场流分馏程序: 进样流速 $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 聚焦时间(进样时间) 8 min ; 洗脱步骤: 先是恒定交叉流速 $3.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \times 25 \text{ min}$, 然后交叉流 15 min 线性降低至 $0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 继续冲

洗 30 min 。检测器流速恒定为 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 通过 UV 和 ICP-MS。UV 检测器波长 254 nm , 对有色溶解有机质的吸光度^[19]。ICP-MS 采用 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的多金属混合标准溶液进行标定。

试验采用分子量分别为 1.4、4.6、6.96、28.6、57.8 及 140 kDa 的系列聚苯乙烯磺酸钠(poly styrene sulfonate, PSS) 标准样品, 建立了特定流动相、通道、膜和流速条件下, 样品保留时间和分子量大小的线性关系(图 1)。

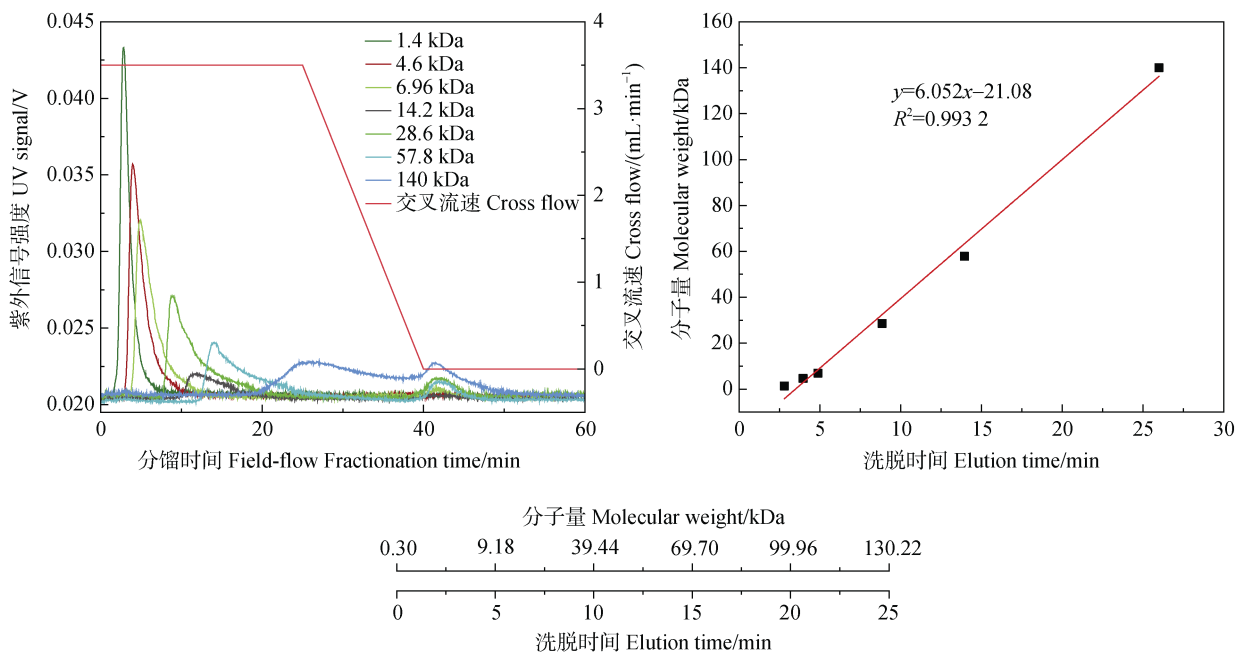


图 1 不同分子量聚苯乙烯磺酸钠(PSS)的紫外峰形图及分子量与洗脱时间的线性拟合

Fig. 1 UV fractograms of poly styrene sulfonate (PSS) materials with various molecular weights and the line fit curve between various molecular weights and elution time

各粒径胶体颗粒态元素占液相总量的比例(RR), 通过有无聚焦和交叉流下, 各元素的信号峰面积比值来计算, 计算公式如下:

$$\text{RR} = \frac{A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为施加压力分离的样品信号峰面积, A_0 为不施加压力、样品未分离的元素信号峰面积^[20]。

1.4 土壤及土壤溶液化学性质测定

土壤 pH、土壤有机碳(SOC)含量及质地的测定参考鲁如坤^[21]的方法。土壤全量砷、镉、铜、铅、铁、锰等元素浓度, 采用 0.2 g 过 0.149 mm 筛的土壤加入 5 mL HCl 和 5 mL HNO_3 于高压消解罐中 105°C 消解 5 h 后过滤、定容、测定, 并采用国家标准参

比物质(GBW 07406)进行质量控制。

溶液样品 pH 和 Eh 采用便携式多功能 pH 计(AZ8651, 衡欣科技股份有限公司)测定; DOC 由 TOC 仪(Multi N/C 3000, Analytik Jena, 德国)测定; 大量元素 K、Ca、Mg、Si、Fe、Mn 等采用了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, Perkin Elmer Optima 8000, Waltham, MA, 美国)测定; 痕量元素 As、Cd、Cu、Pb 等采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Ultramass, Varian, Palo Alto, CA, 美国)测定。

1.5 数据处理与计算

所得数据使用 Microsoft Excel 2013、SPSS 21.0 和 OriginLab 2021 软件进行分析。数据采用方差分析进行检验。

2 结果与讨论

2.1 外源秸秆添加对土壤液相化学性质动态变化的影响

研究表明, 秸秆还田后能够在微生物的作用下通过转化与分配影响土壤的 pH、Eh、DOC 含量和重金属元素及其化学形态分布, 从而影响重金属的地球化学行为^[22]。图 2 为厌氧培养 (0~40 d) 和好氧培养 (41~70 d) 过程中土壤液相部分 pH、Eh、DOC、As、Cd、Fe、Cu、Pb 的动态变化情况。

pH 是影响土壤中重金属有效性的的重要因素之一。土壤淹水阶段 (0~40 d), 其液相 pH 逐步上升, 并最终稳定在 6.7~7.0 之间, 而在好氧终末阶段 (60~70 d), 土壤 pH 降低, 添加秸秆处理的 pH 要显著高于对照。土壤氧化还原电位 (Eh) 用于表征各处理培养过程中的厌氧程度, 其变化 (图 2) 表明在厌氧和好氧培养期间, 土壤分别处于持续还原或氧化状态, 且 S 处理的 Eh 在 0~30 d 内始终低于 CK, 而后趋于一致。这是因为外源秸秆的加入为土壤微生物提供碳源, 从而刺激土壤的还原过程。氧化期还原性物质发生氧化, 液相部分 Eh 迅速上升。

由图 2 可知, 液相部分 DOC 在厌氧培养过程中缓慢升高, S 处理的 DOC 在第 20 天以后基本稳定, 且 S 处理的 DOC 含量始终高于 CK。这是因为外源有机物是土壤液相部分 DOC 的主要来源之一, 秸秆作为外源有机物含有大量可利用 C、N, 施入土壤后的腐解过程会分解 N, 一部分以气体形式释放进入大气, 剩余部分则残留于土壤内与土壤原有有机质结合形成新的有机质分子^[23]。同时, 秸秆还田后的效应也能促进土壤有机质向 DOC 转化。有研究显示, 厌氧情况下秸秆还田后 0~30 d 腐解较快, 后期腐解速率逐渐降低^[24], 与本研究得到的结果类似。氧化期间, 液相部分 DOC 迅速降低并趋于稳定, 这可能是因为有氧环境下土壤微生物大量繁殖消耗 DOC, 以及 DOC 与黏土矿物结合形成沉淀而去除。

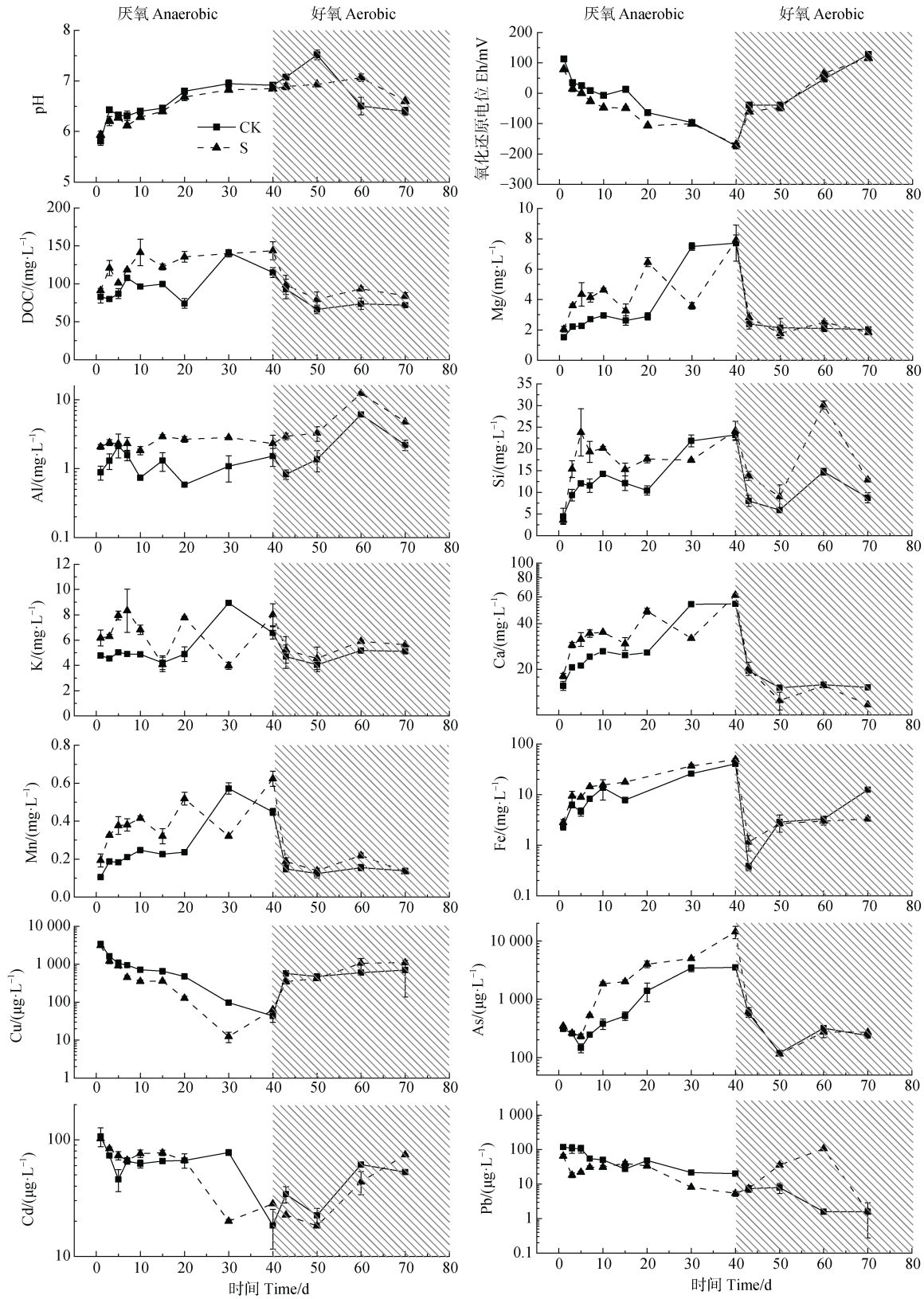
Si、Al、Fe、Mn、Ca、Mg、K 被认为是组成土壤颗粒的主要元素, 多以氧化物形式存在, 其中 Fe、Mn 等具有氧化还原活性, 能够参与重金属元素的氧化或者还原。从图 2 可以看出, 液相中 Mg、Si、Ca、Fe 和 Mn 五个元素的浓度, 在厌氧期间逐渐升高, 且 S 处理总体高于 CK 处理, 而至好氧阶段后迅速降低。液相 Al 浓度在厌氧至好氧的整个培

养过程中持续波动升高, 且 S 处理始终高于 CK。液相部分 Fe 浓度在厌氧培养期间 (0~40 d) 持续上升, 尤其在厌氧培养初期 (0~10 d) 大量 Fe 释放, 该过程中, 添加秸秆的处理 Fe 浓度始终高于 CK。这可能是由于厌氧环境下, S 处理中大量有机质释放出吸附的 Fe^[25]。在氧化阶段, Fe 浓度在三天内迅速下降而后趋于平缓, 该阶段 S 处理与 CK 的 Fe 浓度差异不明显。

由图 2 可知, As 在厌氧-好氧整个过程中 (0~70 d) 的变化规律与 Fe 十分相似。液相部分 As 含量在厌氧期间大幅上升, 在氧化初期 (40~50 d) 迅速下降, 而后趋于平稳。在 As 浓度最高的 40 d, 添加秸秆的处理 As 的释放量为对照的 4 倍, 高达 14 319 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。研究^[26]表明 As 的活性及移动性主要与土壤 Eh 和 pH 相关。厌氧环境下, Eh 的降低诱导了铁锰氧化物的还原性溶解, 该过程大大增加了 As 的移动性^[27]。结合液相部分 Fe、Mn 浓度的变化可以推断, 相较于 CK, S 处理在厌氧阶段有更多的铁锰氧化物参与还原, 该过程随之释放更多的 As。

Cu、Cd 和 Pb 均为重金属中性质相对稳定的元素, 在水溶液中赋存形态主要为二价阳离子^[28]。由图 2 可知, 厌氧情况下, 三者的变化趋势较为一致, 均为随厌氧时间的增加浓度急剧降低, 且总体上 S 处理低于 CK。这主要是因为外源添加秸秆后, 土壤中有有机颗粒增加, 此三个重金属元素作为亲有机质元素, 大量吸附于有机颗粒表面, 生成巯基络合物或沉淀, 导致液相部分元素浓度降低^[4]。在氧化阶段, Cd 和 Cu 的浓度整体呈上升趋势, 与秸秆添加与否关系不明显, 这可能主要是液相部分中还原性物质被氧化以及有机物释放吸附的重金属元素所致; 而 Pb 在氧化期间的变化略有不同, S 处理在 40~60 d 上升而后下降, 而 CK 的 Pb 浓度在好氧阶段持续下降。

上述结果表明, 土壤在持续还原和氧化的过程中, 金属离子由固相至液相中的释放受秸秆添加的影响, 且与金属性质有关。厌氧阶段, 类金属 As 及矿质元素 Si、Al、Fe、Mn、Ca、Mg 随厌氧培养时间增加而释放, 秸秆的添加增强了其释放; 而重金属 Cu、Cd 和 Pb 随厌氧培养时间增加而急剧减少, 秸秆的添加将进一步抑制其释放。好氧阶段, 液相中 As、Fe、Mn、Mg 浓度迅速下降, 而 Cu、Cd 则快速升高; 除 Pb 外, 秸秆添加对好氧阶段重金属释放作用不明显。



注：CK：对照；S：添加秸秆；DOC，溶解性有机碳。数据为平均值 ± 标准差 (n = 3)。下同。Note: CK, no straw added; S, rice straw added; DOC, dissolved organic carbon. Data are means ± SD (n = 3). The same as below.

图 2 还原-再氧化培养过程中的土壤液相化学参数动态变化
Fig. 2 Chemistry dynamics of aqueous phase at reduction-reoxidation batch incubations

2.2 外源秸秆及氧化还原条件下水分散性胶体的总体特征

利用 AF4-UV-ICP-MS 技术, 本研究分离并检测了厌氧 40 d 和再氧化 30 d 过程中土壤溶液的水分散性胶体, 其典型的分离图谱如图 3。可以发现, 0.45 μm 滤膜过滤后的土壤液相部分存在大量大于 0.3 kDa 的水分散性胶体颗粒, 根据其粒径分布特征和元素组成, 大致可以分为三个粒径范围:

(1) 0.3~3 kDa。该范围内 UV₂₅₄ 信号较低, 说明在该粒径范围内有机质较少。而无机矿物类元素 Mg、Al、Si、K、Ca、Mn 和 Fe 的信号峰主要集中于该范围, 由此推断 0.3~3 kDa 尺寸范围内的胶体主要为无机胶体, 包括黏土矿物和铁锰矿物。同时, As 主要集中于该粒径范围。这说明胶体颗粒中, As 可能主要与无机胶体结合, 这与前人^[29]在湿地和河流中的研究一致。

(2) 3~40 kDa。该尺寸范围内 UV₂₅₄ 和 Fe 信号较高, 同时还存在 Cu、Al、Cd、Pb 等金属元素。鉴于上述元素与有机质具有较高亲和力, 通常与有机胶体相结合^[30], 推断 3~40 kDa 尺寸范围的胶体主要是与重金属络合的有机质以及铁矿物。

(3) 130 kDa~450 nm。该范围对应的是洗脱运行的最后一步冲洗, 此时交叉流量为 0 mL·min⁻¹, 剩余未分离的颗粒开始洗脱。在该部分大粒径胶体中, 各元素及有机质的信号均较高, 说明有大量的有机-无机混合胶体存在于该范围。

表 1 为计算以 3.5 mL·min⁻¹ 交叉流速分馏后各污染元素信号峰面积与该元素在未分馏 (交叉流速为 0 mL·min⁻¹) 时信号峰面积的比值, 得到该元素 0.3 kDa~450 nm 颗粒占液相总量的比例。从表中可以看出, 在氧化还原波动条件下, 颗粒占液相总量的比例在各元素间呈现出较大差异。其中, 液相中的 As 大部分以小于 0.3 kDa 的溶解态形式存在, 部分 Cu、Cd 以水分散性胶体颗粒态形式存在, 而 Pb 在厌氧和好氧初期绝大多数以水分散性胶体颗粒态存在。Pokrovsky 等^[31]研究显示, 在泥炭土土壤溶液中存在有机-无机混合胶体, 其中有 50%~80% 的 As 以溶解态存在, 部分 Cu、Cd 存在于小于 1 kDa 的胶体颗粒且与黄腐酸形成强有机配合物, 有 50% 左右的 Cd、Pb 集中在大于 10 kDa 的胶体中; Ilina 等^[32]研究显示, 在富含有机质的水体中, 1 kDa~100 nm 范围内有 40%~60% 的 Cu 以胶体态形式存在。

外源添加秸秆后, 颗粒上元素占比相比对照有所变化。总体上, 小于 0.45 μm 的液相部分中, CK 和 S 处理分别有 2.36%~8.89% 和 0.31%~3.45% 的 As、6.05%~11.7% 和 0.27%~17.3% 的 Cd、3.04%~28.3% 和 1.58%~20.8% 的 Cu、29.9%~68.3% 和 0.90%~103% 的 Pb 存在于 0.3 kDa~450 nm 尺寸范围的胶体颗粒中。重金属污染元素在水分散性胶体颗粒中的分布表明, 土壤液相部分胶体在重金属污染的环境行为中具有重要作用。

2.3 外源秸秆及氧化还原条件下不同粒径水分散性胶体中元素的动态变化特征

在 AF4-UV-ICP-MS 分离测定后, 可得到 UV₂₅₄ 及各金属元素信号值, 经数据处理可以比较不同培养时间下分馏图谱的差异, 进而分析秸秆处理及氧化还原条件下不同粒径水分散性胶体中污染元素的动态变化特征 (图 4)。

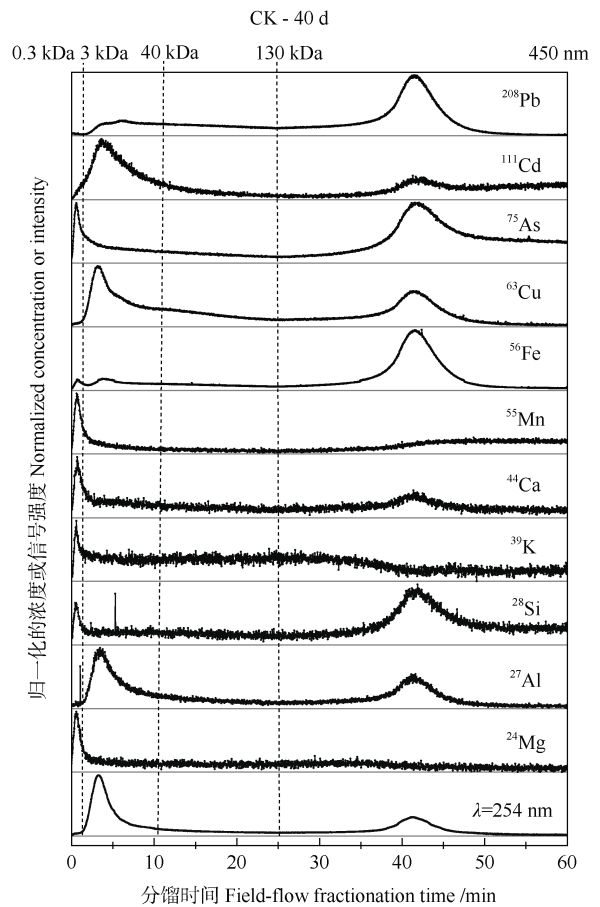


图 3 水分散性胶体的典型非对称流场流分馏-紫外可见-电感耦合等离子体-质谱联用分离图谱

Fig. 3 Typical asymmetrical flow field-flow fractionation (AF4) coupled to UV and ICP-MS (AF4-UV-ICP-MS) fractograms of water dispersible colloids

表 1 各元素在 0.3 kDa~450 nm 水分散性胶体颗粒上浓度占液相总浓度的比例

Table 1 Proportion of various elements concentration in 0.3 kDa-450 nm water dispersible colloids to the total aqueous phase

处理 Treatment	培养时间 Culture time/d	CK				S			
		As/%	Cd/%	Cu/%	Pb/%	As/%	Cd/%	Cu/%	Pb/%
厌氧 Anaerobic	15	3.34	8.24	15.7	52.1	2.18	10.6	20.8	103
	30	8.89	7.46	6.00	66.1	0.31	12.5	12.4	9.30
	40	3.59	9.81	28.3	68.3	1.71	10.5	19.6	9.30
好氧 Aerobic	43	4.20	9.03	5.16	29.9	3.45	17.3	12.2	61.5
	50	4.05	6.05	8.15	39.7	3.36	5.19	7.07	71.6
	70	2.36	11.7	3.04	2.74	3.13	0.27	1.58	0.90

图 4a 显示, 本研究中, UV_{254} 主要集中于 3~40 kDa, 而且该粒径范围厌氧阶段明显高于氧化阶段, 同时添加秸秆的 S 处理高于对照, 结合液相部分 S 处理 DOC 含量高于 CK, 推测厌氧条件下秸秆分解倾向于产生更多粒径介于 3~40 kDa 的有机胶体颗粒。类似的研究也发现, 绝大部分溶解性有机质分布于 100 kDa 以内的胶体及真溶解态中^[33-34]。

从图 4b 可以看出, 颗粒部分的 Fe 含量均为厌氧时高于好氧, 这与液相部分厌氧时 Fe 含量升高相一致。在 3~40 kDa 尺寸范围内, S 处理的 Fe 含量略高, 而在 130 kDa~450 nm 尺寸范围则是 CK 含有较多 Fe。对比发现添加秸秆后, 大颗粒部分含 Fe 胶体减少, 小颗粒部分增多, 结合液相部分 Fe 浓度上升的情况可以推断, 添加秸秆使得土壤液相部分含 Fe 胶体粒径减小, 甚至由胶体态分解为溶解态。As 的变化与 Fe 十分类似, 添加秸秆后大颗粒中所含 As 减少, 小颗粒中增加 (图 4c)。结合 S 处理下土壤液相部分 As 浓度高于 CK, 而胶体颗粒 As 占液相总量的比值却低于 CK, 说明添加秸秆后 As 更易释放至液相部分, 且有更多的 As 以溶解态形态存在。

由图 4d 中可知, 胶体态 Cd 含量随着厌氧培养天数的增加而减少, 氧化期开始逐渐升高。这与其液相部分 Cd 浓度的变化是一致的。颗粒中的 Cd 主要集中分布于 3~40 kDa 尺寸范围, 且 S 处理略高于 CK。结合 S 处理下液相部分 Cd 浓度小于 CK, 而颗粒态 Cd 占液相总量比值则高于 CK 等结果, 推断添加秸秆使得胶体态 Cd 增加。Cu 在液相部分和颗粒中的变化与 Cd 一致, 推断胶体态 Cu 也有所增

加 (图 4d)。这可能是因为 3~40 kDa 尺寸范围内有机颗粒增加, 吸附 Cd 与 Cu^[29]。

图 4e 显示, 胶体 Pb 在整个培养过程中持续存在, 且更多集中在 130 kDa~450 nm 的大颗粒上, 添加秸秆与否对其影响较小。Pb 作为土壤中较难发生迁移的元素之一, 无论在厌氧还是好氧情况下, 与 Al、Mn 和 Fe 氧化物以及有机质均有很强的相关性 (图 3), 再次说明胶体颗粒在 Pb 迁移行为方面的重要性。

总体而言, 外源添加秸秆影响了金属在胶体态和溶解态之间的分配, 其对土壤水分散性胶体中重金属元素的影响可以分为三类。

第一类是 Fe、As, 主要是添加秸秆后大颗粒胶体中的 Fe 和 As 减少, 而小颗粒中增加。对应液相部分 Fe、As 浓度的增加, 判断添加秸秆使得 Fe、As 倾向于向溶解态分配, 生物有效性增加。

第二类是 Cd、Cu, 主要是添加秸秆后 3~40 kDa 尺寸范围内颗粒上的 Cd、Cu 增加, 对应范围内有机颗粒增加, 判断添加秸秆能使溶解态 Cd、Cu 转化为含 Cd 和 Cu 的有机胶体。

第三类是 Pb, 主要集中在 130 kDa~450 nm 的大颗粒上, 添加秸秆与否对其影响不明显。

3 结 论

土壤液相部分存在大量与重金属结合的水分散性胶体, 在重金属污染的环境行为中具有重要作用; 水分散性胶体主要集中分布于 0.3~3 kDa、3~

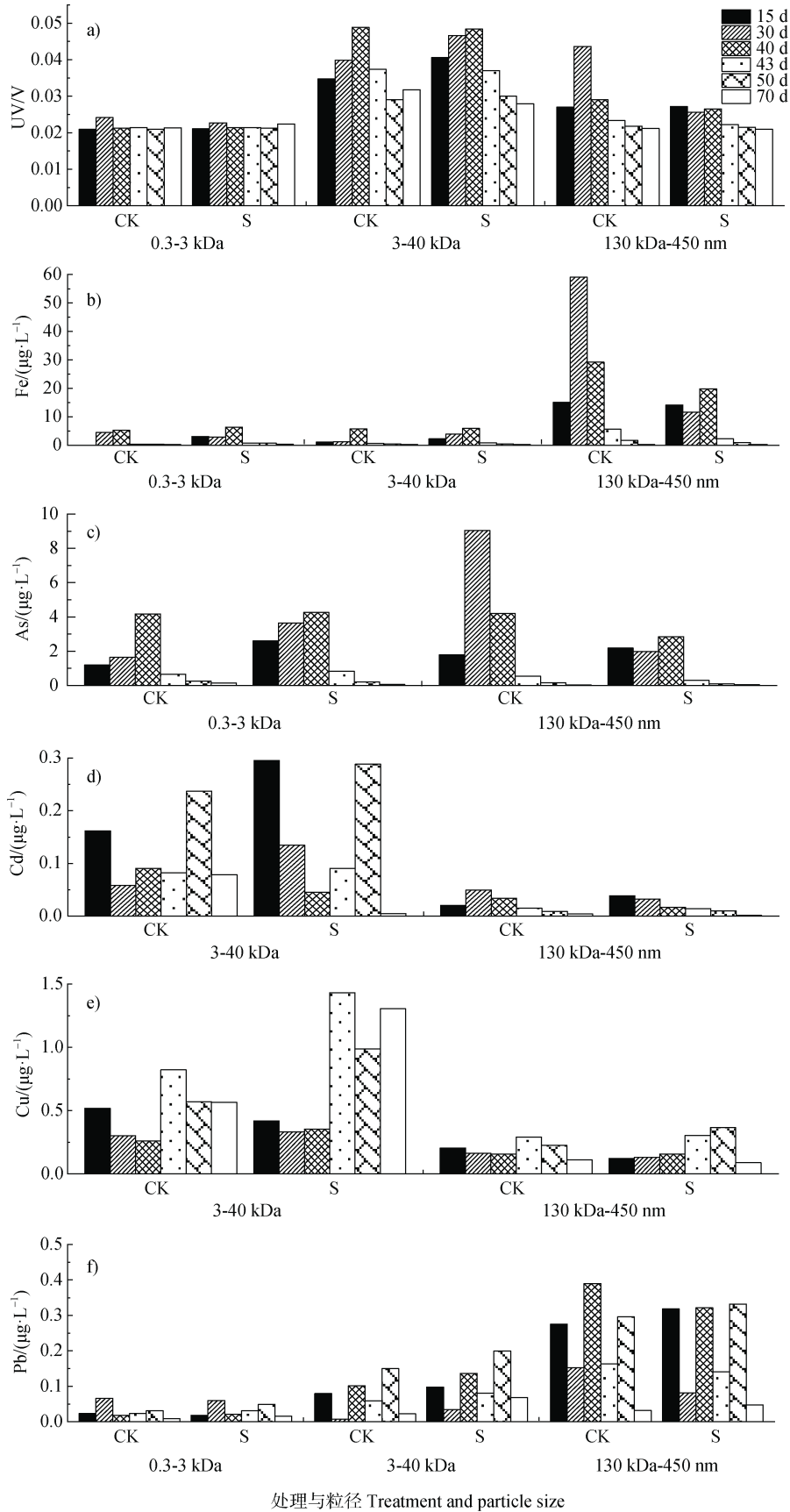


图 4 添加秸秆处理不同培养时间各粒径范围内 UV、Fe、As、Cd、Cu、Pb 信号峰值变化

Fig. 4 Peak signal of UV, Fe, As, Cd, Cu and Pb at various particle size ranges at different culture time in CK and S treatments

40 kDa 和 130 kDa~450 nm 三个粒径范围,其中 Cd、Cu 主要集中在 3~40 kDa, Pb 主要集中于 130 kDa~450 nm, 而 As 在 0.3~3 kDa 和 130 kDa~450 nm 两个粒径范围均有分布; 外源添加秸秆能够影响重金属在不同粒径胶体颗粒中的分配, 且该影响与污染元素种类有关: 对于 Fe 和 As 等主要与无机胶体相结合的元素而言, 添加秸秆会促使其由胶体态向溶解态转化; 对于 Cd 和 Cu 等易与有机质结合的元素而言, 添加秸秆能够使其由溶解态向胶体态转化。本研究有助于进一步明晰农业活动影响土壤重金属迁移转化及有效性的界面机制, 为全面评估重金属污染迁移风险提供了胶体尺度的视角。

参考文献 (References)

- [1] Ali W, Mao K, Zhang H, et al. Comprehensive review of the basic chemical behaviours, sources, processes, and endpoints of trace element contamination in paddy soil-rice systems in rice-growing countries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122720.
- [2] Kubier A, Wilkin R T, Pichler T. Cadmium in soils and groundwater: A review[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 108: 1—16.
- [3] Nakamura K, Katou H, Suzuki K, et al. Air-filled porosity as a key to reducing dissolved arsenic and cadmium concentrations in paddy soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2018, 47 (3): 496—503.
- [4] Xia B, Qiu H, Knorr K H, et al. Occurrence and fate of colloids and colloid-associated metals in a mining-impacted agricultural soil upon prolonged flooding[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 56—66.
- [5] Kushwaha A, Hans N, Kumar S, et al. A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 1035—1045.
- [6] Zhang Q, Bol R, Amelung W, et al. Water dispersible colloids and related nutrient availability in Amazonian Terra Preta soils[J]. *Geoderma*, 2021, 397: 115103.
- [7] Weber F, Voegelin A, Kaegi R, et al. Contaminant mobilization by metallic copper and metal sulphide colloids in flooded soil[J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2 (4): 267—271.
- [8] Tella M, Bravin M N, Thuriès L, et al. Increased zinc and copper availability in organic waste amended soil potentially involving distinct release mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 299—306.
- [9] Yamamoto K, Hashimoto Y, Kang J, et al. Speciation of phosphorus zinc and copper in soil and water-dispersible colloid affected by a long-term application of swine manure compost[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (22): 13270—13278.
- [10] Bao Q, Lin Q, Tian G, et al. Copper distribution in water-dispersible colloids of swine manure and its transport through quartz sand[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186 (2/3): 1660—1666.
- [11] Xu H, Lin H, Jiang H, et al. Dynamic molecular size transformation of aquatic colloidal organic matter as a function of pH and cations[J]. *Water Research*, 2018, 144: 543—552.
- [12] Sun K, Zhang X Y, Li Z Y, et al. Field-flow fractionation: Fundamental advances and applications in the environment[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2015, 47 (6): 38—44. [孙凯, 张笑颜, 李哲煜, 等. 场流分离的发展及在环境领域中的应用[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47 (6): 38—44.]
- [13] Regelink I C, Voegelin A, Weng L, et al. Characterization of colloidal Fe from soils using field-flow fractionation and Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (8): 4307—4316.
- [14] Li F, Zhang Q, Klumpp E, et al. Organic carbon linkage with soil colloidal phosphorus at regional and field scales: insights from size fractionation of fine particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (9): 5815—5825.
- [15] Cong H B, Yao Z L, Zhao L X, et al. Distribution of crop straw resources and its industrial system and utilization path in China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35 (22): 132—140. [丛宏斌, 姚宗路, 赵立欣, 等. 中国农作物秸秆资源分布及其产业体系与利用路径[J]. *农业工程学报*, 2019, 35 (22): 132—140.]
- [16] Cao Q Y, Huang Z H. Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors[J]. *Ecological Science*, 2017, 36 (6): 222—232. [曹勤英, 黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. *生态科学*, 2017, 36 (6): 222—232.]
- [17] Chen M, Ding S, Li C, et al. High cadmium pollution from sediments in a eutrophic lake caused by dissolved organic matter complexation and reduction of manganese oxide[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116711.
- [18] Sun Y C, Zeng X F, Yang L Q, et al. Effects of strong reductive process on transformation of heavy metals in protected vegetable soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2017, 28 (11): 3759—3766. [孙延琛, 曾祥峰, 杨立琼, 等. 强还原过程对设施菜地土壤重金属形态转化的影响[J]. *应用生态学报*, 2017, 28 (11): 3759—3766.]
- [19] Fu X, Du H, Xu H. Comparison in UV-induced photodegradation properties of dissolved organic matters with different origins[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130633.

- [20] Fu X, Pan J, Xu H. Characterization and modification of the molecular weight distribution within dissolved organic matter using flow field-flow fractionation[J]. *Limnology and Oceanography-Methods*, 2020, 18(10): 560—569.
- [21] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.]
- [22] Song J, Zeng X B, Wang Y N, et al. A review on crop straw returning to field: Effects, problems and countermeasures[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, 39(5): 1715—1722. [宋佳, 曾希柏, 王亚男, 等. 秸秆还田的效果、问题与对策[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(5): 1715—1722.]
- [23] Yang D Q, Li X, Zhou Y, et al. Effects of straw returning with different lime dosages on Cd accumulation in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(6): 1150—1158. [杨定清, 李霞, 周娅, 等. 秸秆还田配施石灰对水稻镉吸收累积的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(6): 1150—1158.]
- [24] Wu J, Guo X S, Lu J W, et al. Effects of continuous straw mulching on soil physical and chemical properties and crop yields in paddy-upland rotation system[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2012, 18(3): 587—594. [武际, 郭熙盛, 鲁剑巍, 等. 水旱轮作制下连续秸秆覆盖对土壤理化性质和作物产量的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(3): 587—594.]
- [25] Sivan O, Shusta S S, Valentine D L. Methanogens rapidly transition from methane production to iron reduction[J]. *Geobiology*, 2016, 14(2): 190—203.
- [26] Zhang L D, Yang J J, Xia X, et al. Eh-coupled release mechanisms of cadmium and arsenic in a contaminated paddy soil: A microcosm and synchrotron-based spectroscopic study[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(5): 1828—1835. [张良东, 杨建军, 夏星, 等. Eh 耦合的稻田土壤镉、砷释放机制[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(5): 1828—1835.]
- [27] Takahashi Y, Minamikawa R, Hattori K H, et al. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(4): 1038—1044.
- [28] Kubier A, Pichler T. Cadmium in groundwater - A synopsis based on a large hydrogeochemical data set[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 831—842.
- [29] Neubauer E, von der Kammer F, Hofmann T. Using FLOWFFF and HPSEC to determine trace metal colloid associations in wetland runoff[J]. *Water Research*, 2013, 47(8): 2757—2769.
- [30] Lange K, Österlund H, Viklander M, et al. Metal speciation in stormwater bioretention: Removal of particulate, colloidal and truly dissolved metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138121.
- [31] Pokrovsky O S, Dupré B, Schott J. Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: Results of ultrafiltration and dialysis[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2005, 11(3): 241—278.
- [32] Ilina S M, Viers J, Lapitsky S A, et al. Stable (Cu, Mg) and radiogenic (Sr, Nd) isotope fractionation in colloids of boreal organic-rich waters[J]. *Chemical Geology*, 2013, 342: 63—75.
- [33] Chen W B, Smith D S, Guéguen C. Influence of water chemistry and dissolved organic matter (DOM) molecular size on copper and mercury binding determined by multiresponse fluorescence quenching[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(4): 351—359.
- [34] Cuss C W, Guéguen C. Relationships between molecular weight and fluorescence properties for size-fractionated dissolved organic matter from fresh and aged sources[J]. *Water Research*, 2015, 68: 487—497.

(责任编辑: 陈荣府)