

实验室模拟研究冻融和微塑料 对稻田土壤砷形态转化的影响

王翰伯^{1,2}, 郭平^{1,2}, 李悦铭³, 叶红升³, 陈指路^{1,2},
郝安静^{1,2}, 弓尚钰^{1,2}, 韩雅冰^{1,2}, 陈薇薇^{1,2}

- 吉林大学 新能源与环境学院, 地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130012;
- 吉林大学 吉林省水资源与水环境重点实验室, 长春 130012;
- 中国电力工程顾问集团东北电力设计院有限公司, 长春 130021

摘要: 采用实验室模拟的方法研究冻融(FT)和微塑料对土壤中砷(As)赋存形态的影响。结果表明: 在未添加微塑料的条件下, FT导致有机结合态As和弱结晶铁氧化物结合态As占比升高(3.67%和4.17%), 锰氧化物结合态As和极难结晶铁氧化物结合态As占比降低(0.28%和5.33%); FT下添加聚乙烯(MP-PE)可降低有机结合态As占比(0.96%), 提高锰氧化物结合态As、硫化物结合态As及晶体铁氧化物结合态As占比(1.55%, 0.60%和2.05%); FT下添加聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(MP-PBAT)可降低水溶态As和晶体铁氧化物结合态As占比(1.33%和2.65%), 提高锰氧化物结合态As和极难结晶铁氧化物结合态As占比(1.11%和3.82%); 在未添加微塑料的条件下, FT使As与土壤的结合强度系数(IR)显著升高1.85%, 但在FT下添加MP-PBAT后IR显著降低6.27%; IR值与水溶态、有机结合态、锰氧化物结合态As呈正相关, 与晶体铁氧化物结合态As的影响呈负相关。该研究结果为揭示污染土壤中As的环境行为和评估As生态风险提供了理论依据, 并为As污染土壤治理和风险管理提供了重要参考。

关键词: 砷; 冻融; 微塑料; 稻田土壤; 形态转化

中图分类号: X143 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)06-1803-12

Laboratory Simulation on Effects of Freeze Thaw and Microplastics on Transformation of Arsenic Speciation in Paddy Soil

WANG Hanbo^{1,2}, GUO Ping^{1,2}, LI Yueming³, YE Hongsheng³, CHEN Zhilu^{1,2},
HAO Anjing^{1,2}, GONG Shangyu^{1,2}, HAN Yabing^{1,2}, CHEN Weiwei^{1,2}

- Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment Ministry of Education, College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130012, China;
- Jilin Provincial Key Laboratory of Water Resources and Environment, Jilin University, Changchun 130012, China;
- Northeast Electric Power Design Institute Co., Ltd. of China Power Engineering Consulting Group, Changchun 130021, China)

收稿日期: 2024-12-19. 网络首发日期: 2025-05-13.

第一作者简介: 王翰伯(2000—), 男, 汉族, 硕士研究生, 从事环境污染理论与控制技术的研究, E-mail: hbwang616@163.com.

通信作者简介: 陈薇薇(1982—), 女, 汉族, 博士, 高级工程师, 从事环境化学与污染控制技术的研究, E-mail: chenvv@jlu.edu.cn.

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(批准号: 20240304024SF).

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/22.1340.O.20250512.1640.001>.

Abstract: We used laboratory simulation methods to investigate the effects of freeze thaw (FT) and microplastics on transformation of arsenic (As) speciation in soil. The results show that under the condition of not adding microplastics, FT leads to an increase in the proportions of organic-bound As and weakly crystalline iron oxide-bound As (3.67% and 4.17%), while the proportion of manganese oxide-bound As and extremely difficult to crystallize iron oxide-bound As decreases (0.28% and 5.33%). Adding polyethylene (MP-PE) under FT can reduce the proportion of organic-bound As (0.96%), increase the proportion of manganese oxide-bound As, sulfide-bound As, and crystalline iron oxide-bound As (1.55%, 0.60%, and 2.05%). Adding butylene adipate-co-terephthalate (MP-PBAT) under FT can reduce the proportion of water-soluble As and crystalline iron oxide-bound As (1.33% and 2.65%), and increase the proportion of manganese oxide-bound As and extremely difficult to crystallize iron oxide-bound As (1.11% and 3.82%). Under the condition of not adding microplastics, FT significantly increases the bounding strength coefficient IR between As and soil by 1.85%, but adding MP-PBAT under FT, IR significantly decreases by 6.27%. The IR value is positively correlated with water-soluble As, organic-bound As, and manganese oxide-bound As, and negatively correlated with the effect of the crystalline iron oxide-bound As. The research results provide theoretical basis for revealing the environmental behavior of As in contaminated soils and evaluating the ecological risks of As, and provide important reference value for the treatment and risk management of As-contaminated soil.

Keywords: arsenic; freeze thaw; microplastics; paddy soil; morphological transformation

砷(As)是一种在环境中广泛分布、有毒且具有“三致”作用的类金属元素。随着采矿、冶炼、As 废水灌溉和燃煤等活动频繁进行以及含 As 杀虫剂和除草剂大量使用,我国稻田土壤已发生了 As 污染^[1-2],对人类健康和生态安全产生了潜在的风险。As 的毒性和危害不仅取决于其在土壤中的总量,还与其赋存形态密切相关^[3]。外源 As 进入土壤后,将经历吸附/解吸、沉淀溶解和氧化还原等系列过程,形成不同赋存形态的 As。不同赋存形态的 As 通常会在土壤固相之间重新分配,从而发生形态之间的转化。研究表明,As 在土壤的形态转化受土壤理化性质影响较大^[4-6]。目前关于 As 在土壤中赋存形态转化已成为 As 环境行为的重要研究内容,引起人们的广泛关注。

冻融(FT)是我国北方地区一种常见的自然现象。在秋冬和冬春交替时,土壤会经历频繁的 FT。研究表明,FT 下土壤理化性质的变化不仅会直接影响 As 赋存形态,还会通过影响土壤胶体表面负电荷间接影响其对 As 的吸附和解吸,改变其赋存形态^[7-9]。此外,FT 是厌氧好氧交替过程^[10],氧化还原条件变化可导致有机质的含量变化以及铁氧化物的还原溶解以及矿物相的转化^[11-13],从而改变 As 的赋存形态。随着全球气候变化的加剧,温度和降水的变化将改变冻融循环格局,这可能会使土壤 As 迁移和转化规律更复杂,因此有必要开展进一步研究。

微塑料为粒径 ≤ 5 mm 的塑料碎片,通常因聚乙烯和聚丙烯地膜等物质的使用而广泛存在于农田土壤中。微塑料对 As 形态转化有显著影响^[14],它既可通过自身的物理吸附和化学共沉淀改变 As 的赋存形态,又可通过改变土壤性质影响 As 的形态^[15]。此外,FT 可导致微塑料老化^[16],使微塑料表面变粗糙,同时产生不规则的空隙和裂缝。这不仅增加了微塑料的比表面积,使微塑料更易吸附 As 等重金属^[17-18],而且改变了土壤理化性质和铁/铝/锰氧化物的结晶度、比表面积和电荷零点(PZC),从而影响 As 的赋存形态^[17]。目前,在 FT 背景下关于微塑料老化对 As 形态转化的影响文献报道较少。因此揭示 FT 和微塑料对水稻土中 As 赋存形态的影响,对完善土壤中 As 环境行为具有重要的理论意义。

1 材料与方法

1.1 实验土壤

土壤采集:稻田土壤取自吉林省公主岭市水稻田(124.816 62°E, 43.526 97°N),将土壤样品置于

室内通风风干, 去除残枝落叶, 过 2 mm 筛后混合均匀备用。

As 污染土壤制备: 取过筛且混合均匀的土壤于塑料桶中, 将砷酸钠溶于去离子水中配成溶液, 用喷壶喷入土壤, 均匀搅拌以确保能均匀混合. As 污染质量比设置为 50.17 mg/kg, 设置依据为吉林省黑土 As 污染质量比为 8.32~112.50 mg/kg, 取其中间值^[19]; 土壤污染后粉碎并过 2 mm 筛备用. 同时测定污染土壤基本理化性质、肥力指标和总 As 质量比, 结果列于表 1, 其中 EC 为电导率, Eh 为氧化还原电位, DOC 为可溶有机碳, TOC 为总有机碳, TN 为总氮, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为铵态氮, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为硝态氮, TP 为总磷。

表 1 污染土壤基本理化性质、肥力指标和 As 质量比

Table 1 Basic physicochemical properties, fertility indicators, and arsenic mass ratio of contaminated soil

pH	EC/($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	Eh/mV	$w(\text{DOC})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w(\text{TOC})/(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
6.28±0.12	0.56±0.03	40.52±0.43	230±25.00	11.65±0.32
$w(\text{TN})/(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w(\text{NH}_4^+)\text{-N}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w(\text{NO}_3^+)\text{-N}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w(\text{TP})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w(\text{总 As})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
0.28±0.04	18.36±0.54	41.29±0.78	83.14±0.71	50.17±0.88

1.2 实验室模拟

将粒径为 5 mm 的不可生物降解微塑料聚乙烯(MP-PE)和可生物降解微塑料聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(MP-PBAT)分别与土壤进行充分且均匀混合, 使微塑料在土壤中的质量分数为 1%. 将添加微塑料和未添加微塑料 200 g 土壤样品填充至消毒玻璃瓶中, 用无菌去离子水调整土壤含水量至其田间最大持水量的 60%。

将上述土壤样品置于高低温交替湿热试验箱(BPHJS-250B 型, 上海一恒科学仪器有限公司)中, 进行 FT 处理和未冻融(NF)处理. 对于 FT 处理, 设置 60 个冻融循环周期, 每个冻融周期为 24 h. 在每个冻融循环周期中, 将土壤在 -5 °C 下冷冻 12 h, 然后在 5 °C 下解冻 12 h^[11]. 对于 NF 处理, 将土壤在 5 °C 下培养 60 d. 每 2 d 向培养体系添加一次无菌去离子水, 以保持恒定的土壤含水量. 共 6 个处理, 分别为不添加微塑料的冻融处理(FT-CK)、添加 MP-PE 的冻融处理(FT-PE)、添加 MP-PBAT 的冻融处理(FT-PBAT)、不添加微塑料的未冻融处理(NF-CK)、添加 MP-PE 的未冻融处理(NF-PE)以及添加 MP-PBAT 的未冻融处理(NF-PBAT). 每个处理重复 3 次。

1.3 样品分析测试

1.3.1 土壤的理化性质和肥力指标测定

土壤理化性质和肥力指标包括 pH 值, EC, Eh, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN, TP, TOC 和 DOC, 测定方法均按《土壤农化分析》进行测定^[20]. 其中 pH 值用 pH 计(PHS-3C 型, 上海雷磁科学仪器厂)测定; EC 用电导率仪(FE38-Standard 型, 瑞士梅特勒-托利多公司)测定; TOC 和 DOC 用 TOC 分析仪(TOC-5050A 型, 日本岛津公司)测定; Eh 用土壤氧化还原电位仪(TR-901 型, 上海雷磁科学仪器厂)测定。

1.3.2 土壤中不同形态砷的提取

采用 7 步连续提取法提取土壤 As 的形态^[21], 相应的提取剂和提取条件列于表 2。

1.3.3 土壤微塑料的表征方法

用 Fourier 变换红外光谱(FT-IR)仪(NEXUS 670 型, 美国 ThermoNicolet 公司)对微塑料表面的官能团进行表征. 在透射模式下收集样品的光谱, 分辨率为 1 cm^{-1} , 范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$. 用 OMNIC 8.2 软件采集 FT-IR 光谱数据后, 进行自动基线校正. 羰基指数(CI)通过 FT-IR 光谱测定, 每个样品的 CI 值定义为羰基峰的吸光度与亚甲基峰吸光度的比值^[22].

1.4 数据分析

1.4.1 结合强度系数

结合强度系数 IR 可用于描述重金属与土壤的结合强度, 反映重金属与土壤结合的紧密程度^[23], 计算公式为

$$IR = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \cdot i^n)}{k^n},$$

其中 i 为每步提取次序: 1 为水溶态和可交换态 As; 2 为有机结合态 As; 3 为锰氧化物结合态 As; 4 为极难结晶的铁和铝(氢)氧化物结合态 As; 5 为结晶度较弱的铁和铝(氢)氧化物结合态 As; 6 为硫化物结合态 As; 7 为晶体铁和铝(氢)氧化物结合态 As. k 为提取的总步数, 取值 7. F_i 为第 i 步提取态的质量与土壤中 As 总量之比. n 为整数, 取值 2.

表 2 土壤中 As 的连续提取

Table 1 Sequential extraction of As in soil

砷形态	提取剂	提取条件
水溶态和可交换态(F1)	10 mL 5 mmol/L 焦磷酸钠(pH=7.0)+ 质量分数为 0.2% NaDDC*	称取 0.25 g 污染土样加入 10 mL 提取剂, 室 温下静置 2 h, 在 2 060 r/min 下离心 15 min, 过 0.45 μ m 的滤膜(下同)
有机结合态(F2)	0.1 mol/L 焦磷酸钠(pH=7.0)+质量 分数为 0.2% NaDDC	向上一步离心固体加入 5 mL 提取剂, 提取 1 h, 离心过滤
锰氧化物结合态(F3)	0.4 mol/L 盐酸羟胺	向上一步离心固体加入 5 mL 提取剂, 提取 0.5 h, 离心过滤(NH ₂ OH·HCl) (pH=3.2)
酸性挥发性硫化物、极难 结晶的铁和铝(氢)氧化 物结合态(F4)	1 mol/L HCl+体积分数为 10%乙酸	向上一步离心固体加入 5 ml 提取剂, 提取 1 h, 离心过滤+50 mmol/L HgCl ₂ (pH=3.2)
结晶度较弱的铁和铝 (氢)氧化物结合态(F5)	0.2 mol/L 草酸铵缓冲液(pH=3.25) +10 mmol/L HgCl ₂	向上一步离心固体加入 5 mL 提取剂, 提取 2 h, 离心过滤
硫化物结合态(F6)	4 mol/L HNO ₃ + 体 积 分 数 为 0.5% APDC**	向上一步离心固体加入 5 mL 提取剂, 65 °C 提 取 1 h, 离心过滤
晶体铁和铝(氢)氧化物 结合态(F7)	4 mol/L HCl+体积分数为 10%乙酸	向上一步离心固体加入 5 mL 提取剂, 95 °C 提 取 2 h, 离心过滤

注: * NaDDC 为二硫代氨基甲酸钠; ** APDC 为吡咯烷二硫代甲酸铵盐.

1.4.2 统计分析方法

用 SPSS 22.0、Origin 2022b 和 R 软件(4.1.1 版)进行统计分析. 单因素方差分析(ANOVA)用于检验处理间差异的显著性, 多因素方差分析用于检验添加微塑料、FT 及 FT 作用下微塑料老化对土壤中不同赋存形态 As 的影响. 采用偏最小二乘路径模型(PLS-PM)对不同 As 形态转化的可能途径进行分析. 采用“rfPermute”包通过随机森林估计不同土壤理化性质和肥力指标因素对 IR 的重要性.

2 结果与讨论

2.1 冻融对微塑料的老化作用

MP-PE 和 MP-PBAT 在 FT 和 NF 处理下的 FT-IR 光谱如图 1 所示. 在 MP-PBAT 的红外光谱中: 2 955 cm^{-1} 为亚甲基(CH₂)的伸缩振动峰; 2 848 cm^{-1} 为甲基(CH₃)的对称伸缩振动峰; 1 701 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动峰; 1 453 cm^{-1} 为对苯二甲酸酯基团的特征峰; 1 265 cm^{-1} 为脂肪族和芳香族 C—O 的伸缩振动峰; 1 009 cm^{-1} 为对苯二甲酸酯基团的非对称伸缩振动峰; 724 cm^{-1} 为 C—H 键导致的异构化吸收峰. 与原始 MP-PBAT 相比, MP-PBAT 在 FT 和 NF 处理下均未出现新的吸收峰, 但均低于原始 MP-PBAT 的吸收峰强度. 与 NF 相比, FT 处理下的 MP-PBAT 峰强度减弱更多. CI 越高表示老化程度越大^[24]. 通过对原始、NF 和 FT 下 MP-PBAT 的 CI 值分析发现, CI 由原始的 0.873 增加到 NF 处理下的 0.949 以及 FT 处理下的 1.013. 说明 FT 和 NF 处理均导致 MP-PBAT 老化, 而且 FT 处理对 MP-PBAT 老化的影响更大.

在 MP-PE 的红外光谱中: 2 916 cm^{-1} 为亚甲基(CH₂)的伸缩振动峰; 2 846 cm^{-1} 为甲基(CH₃)的对称伸缩振动峰; 1 462 cm^{-1} 为亚甲基(CH₂)的弯曲振动峰; 718 cm^{-1} 为 C—H 键导致的异构化吸收

峰. 在 NF 和 FT 处理下, MP-PE 未出现新的吸收峰, 但与原始 MP-PE 相比, NF 和 FT 处理下的 MP-PE 吸收峰强度均明显降低, 而且 FT 均大于 NF 下不同峰强度下降的程度. 说明 MP-PE 在 NF 和 FT 作用下均发生了老化, 且 FT 大于 NF 对 MP-PE 老化的影响.

FT 加速了土壤中微塑料老化. 由于冻结使土壤水结冰后体积增加, 并对土壤颗粒施加压力, 因此使微塑料受到挤压. 这种物理侵蚀可改变微塑料的形貌和尺寸, 甚至改变微塑料的分子结构, 从而加速微塑料老化. 此外, 与常规温度相比, 低温会限制塑料分子的迁移率, 从而增加微塑料的脆性, 进而增强其老化和碎裂^[25].

2.2 冻融和微塑料对土壤理化性质和肥力指标的影响

冻融和添加微塑料对土壤理化性质和肥力指标的影响如图 2 所示. 由图 2 可见: 与 NF-CK 相比, 添加 MP-PE 和 MP-PBAT 均显著降低了 pH 值, 提高了 EC, Eh, TOC 和 DOC ($p < 0.05$); 添加 MP-PE 显著提高了 NO_3^- -N 和 TP 的质量比 ($p < 0.05$). 微塑料可通过改变土壤中酸性磷酸酶和碱性磷酸酶的活性影响 TP 的质量比, 同时微塑料老化过程中有机磷的浸出也会使 TP 增加^[26], 微塑料还

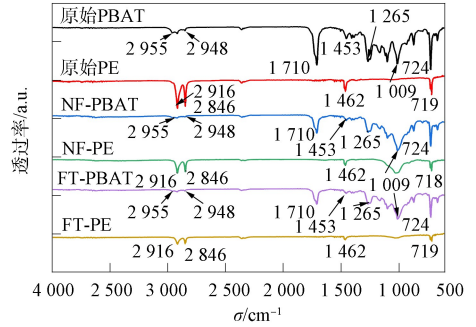
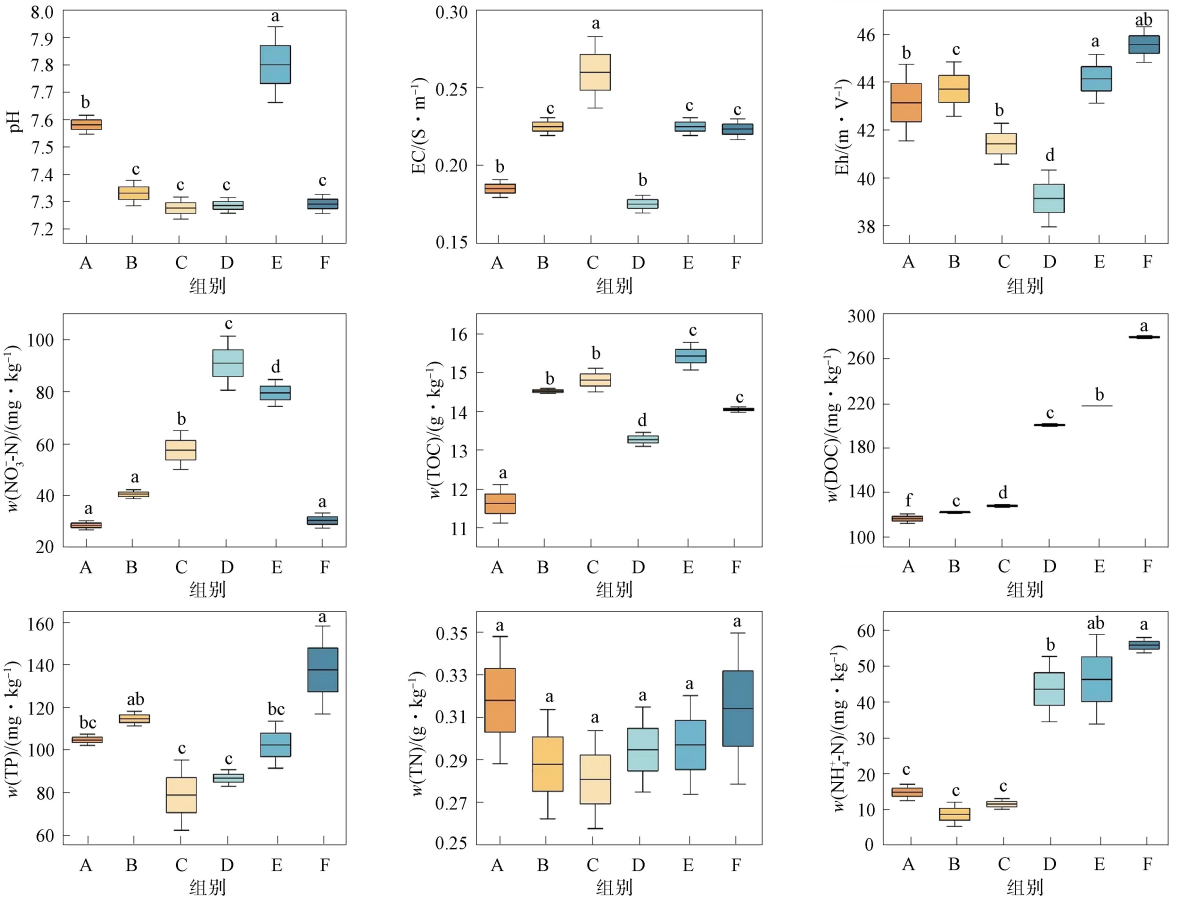


图 1 MP-PE 和 MP-PBAT 在 FT 和 NF 处理下的 FT-IR 光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of MP-PE and MP-PBAT under FT and NF processing



A. NF-CK; B. NF-PE; C. NF-PBAT; D. FT-CK; E. FT-PE; F. FT-PBAT; 不同小写字母表示处理间的差异显著 ($p < 0.05$).

图 2 FT 和微塑料处理下不同土壤理化性质和肥力指标

Fig. 2 Physicochemical properties and fertility indexes of different soils under FT and microplastics processing

可通过改善土壤空气流通性提高 Eh^[27].

与 NF-CK 相比,在 FT-CK 下, Eh, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N 和 DOC 显著上升 ($p < 0.05$), Eh 显著降低 ($p < 0.05$). 这是由于 FT 增加了有机氮的矿化作用,并促进土壤胶体中不可用的 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 被释放出来^[28],使土壤中原本受保护的有机质暴露于微生物并容易被化学提取,提高了 DOC 的质量比^[29],FT 还会抑制微生物介导的氧化还原反应,降低 Eh^[30].

与 FT-CK 相比,添加 MP-PE 和 MP-PBAT 均显著提高了 TOC 和 DOC ($p < 0.05$),并显著降低了 NO₃⁻-N ($p < 0.05$). 此外,添加 MP-PE 显著提高了 pH 值 ($p < 0.05$),添加 MP-PBAT 显著提高了 NH₄⁺-N 和 TP ($p < 0.05$),与 FT 单独作用的结果不同. 这是因为在 FT 作用下,添加微塑料进一步影响了土壤结构,并且微塑料老化过程中有机碳释放会改变微生物的丰度和活性,并改变酶的活性,从而对氮和磷的质量比产生更复杂的影响^[31-32].

2.3 冻融和微塑料对污染土壤中 As 形态转化的影响

2.3.1 土壤中 As 的形态变化

不同赋存形态 As 的占比和质量比变化分别如图 3 和图 4 所示. 由图 3 和图 4 可见: NF 下添加 MP-PE 和 MP-PBAT 均导致晶体铁氧化物结合态 As(F7)占比下降(4.13%和 7.03%); MP-PE 导致有机结合态 As(F2)占比下降(1.83%);添加 MP-PE 和 MP-PBAT 均导致极难结晶铁氧化物结合态 As(F4)和弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)占比上升(4.45%和 1.08%, 2.01%和 4.08%);添加 MP-PBAT 导致有机结合态 As(F2)占比上升(4.56%),且这些 As 组分的质量比均显著变化 ($p < 0.05$),表明添加微塑料可显著影响土壤中 As 的赋存形态分布. 与 MP-PE 相比,在 NF 下,添加 MP-PBAT 导致有机结合态 As(F2)和弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)占比上升(5.45%和 1.27%);极难结晶铁氧化物结合态(F4)和晶体铁氧化物结合态 As(F7)占比下降(6.25%和 1.35%),并且以上赋存形态 As 的质量比均显著变化 ($p < 0.05$). 这是因为 MP-PE 和 MP-PBAT 的表面官能团不同,对 As 吸附能力存在差异,并且会对土壤环境产生不同影响,进而影响 As 赋存形态分布^[33-34].

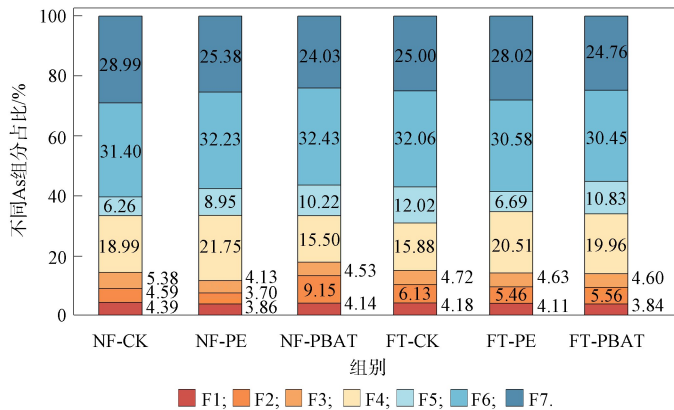


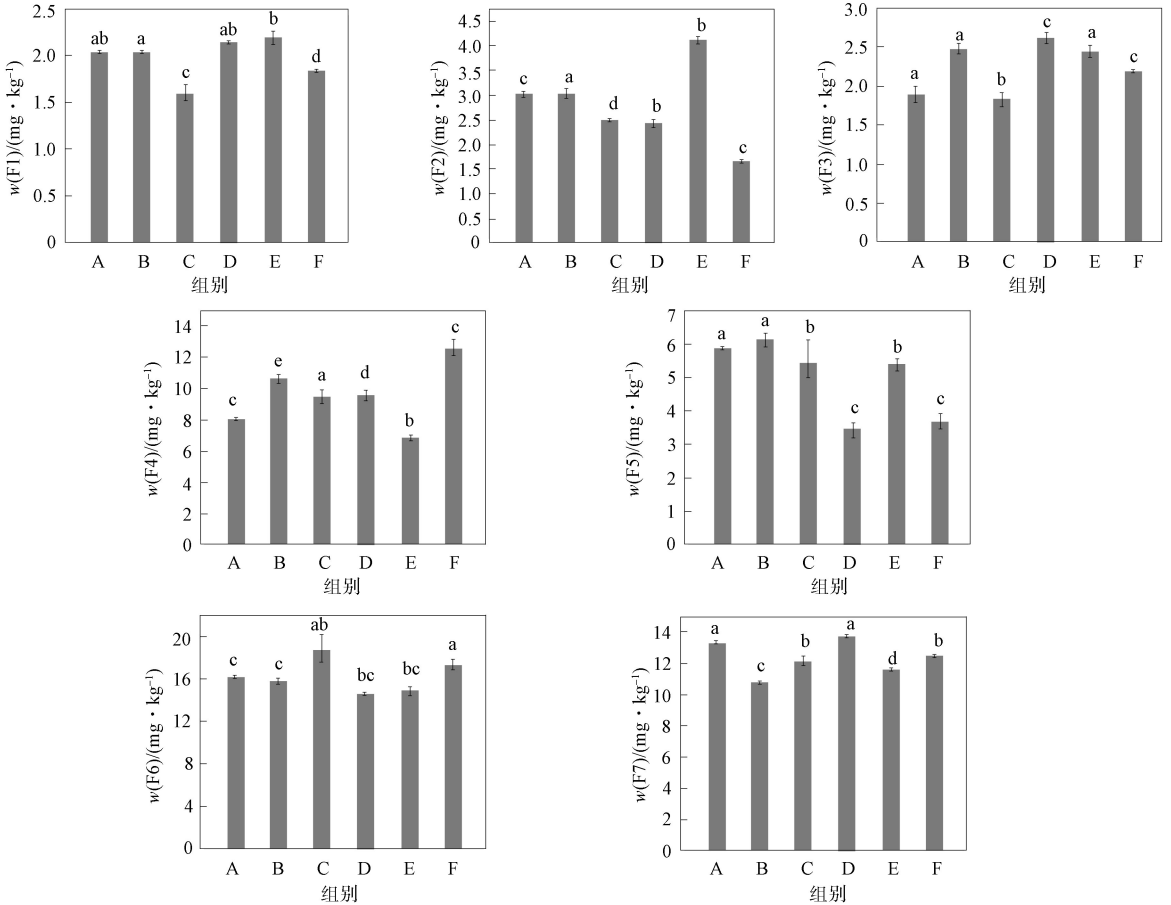
图 3 FT 和微塑料处理下土壤中不同形态 As 占比

Fig. 3 Proportion of different forms of arsenic in soil under FT and microplastics processing

与 NF-CK 相比,在 FT 下,有机结合态 As(F2)和弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)占比均上升(3.67%和 4.17%);锰氧化物结合态 As(F3)和极难结晶铁氧化物结合态 As(F4)占比下降(0.28%和 5.33%),并且以上赋存形态 As 的质量比均显著变化 ($p < 0.05$). FT 通过增强 DOM 腐殖化程度提升其与 As 的结合能力^[35-36]. 此外,氧化还原条件改变可提高铁氧化物的结晶度^[7],并且对 As 吸附和包裹,驱动 As 赋存形态转化^[23].

在 FT 作用下,添加 MP-PBAT 导致水溶态 As(F1)和晶体铁氧化物结合态 As(F7)占比下降(1.33%和 2.65%);添加 MP-PE 导致有机结合态 As(F2)占比下降(0.96%),并导致锰氧化物结合态 As(F3)、硫化物结合态 As(F6)和晶体铁氧化物结合态 As(F7)占比上升(1.55%, 0.60%和 2.05%);MP-PBAT 导致锰氧化物结合态 As(F3)和极难结晶铁氧化物结合态 As(F4)占比上升(1.11%和 3.82%),与 NF-PBAT 相比,在 FT-PBAT 下,极难结晶铁氧化物结合态 As(F4)和晶体铁氧化物结

合态 As(F7)占比均上升(4.46%和 0.73%); 与 NF-PE 相比, 极难结晶铁氧化物结合态 As(F4)占比下降(1.24%), 且这些 As 组分质量比均显著变化($p < 0.05$). FT 下 MP-PBAT 老化对极难结晶铁氧化物结合态 As(F4)和晶体铁氧化物结合态 As(F7)影响显著($p < 0.05$); MP-PE 老化对水溶态 As(F1)和锰氧化物结合态 As(F3)影响显著($p < 0.05$). 在 FT 下, 微塑料表面官能团峰强度下降, 对 As 的吸附能力发生变化, 并且微塑料老化过程会对铁氧化物形态和土壤理化性质等因素产生更复杂的影响, 进而影响 As 的赋存形态分布^[37].



A. FT-CK; B. FT-PBAT; C. FT-PE; D. NF-CK; E. NF-PBAT; F. NF-PE; 不同小写字母表示处理间的差异显著($p < 0.05$).

图 4 FT 和微塑料处理下土壤中不同形态 As 质量比

Fig. 4 Mass ratio of different forms of As in soil under FT and microplastics processing

2.3.2 土壤中不同形态 As 之间的转化途径

通过 PLS-PM 分析土壤中 As 形态的潜在转化路径, 结果如图 5 所示. 由图 5 可见, 在本文实验体系下, 水溶态 As(F1)存在向有机结合态 As(F2)、锰氧化物结合态 As(F3)和晶体铁氧化物结合态 As(F7)转化的途径, 路径系数分别为 0.60, 0.66, 0.75. 当 As 以溶液形式进入土壤后, 通常跟随 As 酸根离子从土壤矿物表面通过微孔和裂隙扩散进入矿物晶格内部, 或通过固态扩散等过程进入晶格内

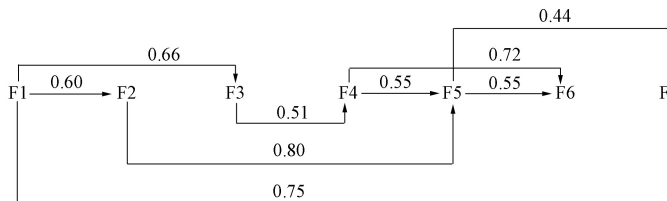


图 5 土壤中不同形态 As 转化的 PLS-PM 分析

Fig. 5 PLS-PM analysis of different forms of As transformation in soil

部^[38-39]. 此外, 有机质可与 As 发生 As-有机配合作用并形成稳定的内层配合物或更稳定的五元环螯合物^[40]. 锰氧化物(如 MnO_2)具有比表面积大、吸附能力强和表面活性高的特点, 可与 As 形成存在于 MnO_2 内层的 As- MnO_2 复合物^[41].

有机结合态 As(F2)存在向弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)转化的途径, 路径系数为 0.80. 腐殖质类物质在土壤中常被微生物当作碳源^[42], 与 As 结合的腐殖质类物质在分解过程中, 结合的 As 会被释放出来, 并被弱结晶态铁再次吸附^[43]. 锰氧化物结合态 As(F3)向极难结晶的铁氧化物结合态 As(F4)转化, 路径系数为 0.51^[44]. 极难结晶的铁氧化物结合态 As(F4)向弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)以及硫化物结合态 As(F6)转化, 路径系数分别为 0.55, 0.72, 弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)向晶体铁氧化物结合态 As(F7)转化, 路径系数为 0.44, 这是因为与 As 结合的氧化铁结晶度较低, 其在热力学上是亚稳态的, 会转化为更结晶的产物^[45], 此外, 铁氧化物还原溶解会释放被吸附的 As, 并可被 S^{2-} 和 HS^- 通过共沉淀和/或吸附的方式再次封存, 形成硫化物结合态 As^[46-47].

2.4 土壤理化性质和肥力指标 As 形态转化的影响

研究表明, 土壤理化性质对 As 形态转化有重要影响^[48]. FT 和微塑料处理下土壤理化性质和肥力指标与不同形态 As 的关系如图 6 所示. pH 值, TP, NH_4^+-N 和 Eh 是 As 形态转化的关键土壤理化性质和肥力指标. TP 与水溶态 As(F1)和有机结合态 As(F2)呈负相关($p < 0.01$, $p < 0.05$), 这可能是由于磷可与 As 竞争土壤胶体的吸附位点, 导致水溶态 As 和有机结合态 As 解吸所致^[48-49]. NH_4^+-N 与弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)呈正相关($p < 0.05$), 与晶体铁氧化物结合态 As(F7)呈负相关($p < 0.05$), 表明 NH_4^+-N 通过参与铁矿物还原溶解, 改变了 As 的结合形态^[5,50]. pH 值与有机结合态 As(F2)呈负相关($p < 0.05$), 与极难结晶的铁氧化物结合态 As(F4)和弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)呈正相关($p < 0.05$), 这是由于在高 pH 值下, 有利于 As 在铁矿物表面聚合/沉淀^[51]所致. Eh 与弱结晶铁氧化物结合态 As(F5)呈正相关($p < 0.001$), 这是由于在高 Eh 的条件下, As 主要以 As(V)的形式存在, 与 As(III)相比, 更易于吸附在铁/铝矿物的表面所致^[52].

2.5 冻融和微塑料对 IR 的影响

IR 用于描述土壤对 As 的固定能力, IR 值越高, 表明 As 的移动性越低且环境风险越小. FT 和微塑料对 As 结合系数 IR 的影响如图 7 所示. 由图 7 可见, 与 NF-CK 相比, 在 NF-PBAT 下, IR 下降 3.53% ($p < 0.05$), 在 FT-CK 下, IR 上升 1.85% ($p < 0.05$). 与 FT-CK 相比, 在 FT-PBAT 下, IR 显著下降了 6.27% ($p < 0.05$). 表明无论是否冻融, 添加 MP-PBAT 均提高了 As 的环境风险, 而 FT 增强了 As 固定, 降低了 As 的环境风险. 此外, FT 下 MP-PBAT 的老化对 IR 影响显著 ($p < 0.05$). 采用随机森林预测土壤理化性质和肥力指标对 IR 的影响, 结果如图 8 所示. 由图 8 可见, pH 值是 IR 变化的最佳因子 ($p < 0.05$).

通过 Spearman 相关性分析 IR 与不同形态 As 之间的关系, 结果如图 9 所示. 由图 9 可见, IR 与水溶态(F1)、有机结合态(F2)和锰氧化物结合态 As(F3)显著负相关 ($p < 0.001$), 与晶体铁氧化物结合态 As(F7)呈显著正相关 ($p < 0.001$). 这是由于 F1, F2 和 F3 在土壤具有较强的迁移性, 而 F7 在土壤中移动性较低所致.

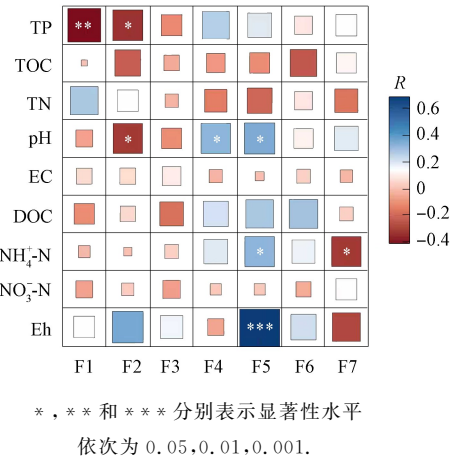
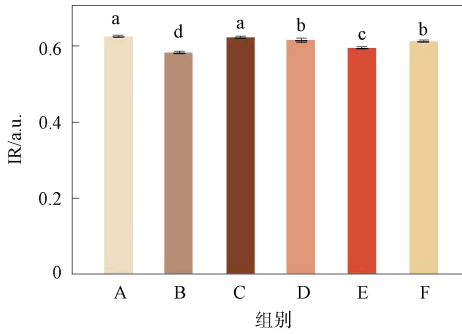


图 6 FT 和微塑料处理下土壤理化性质和肥力指标与不同形态 As 的关系

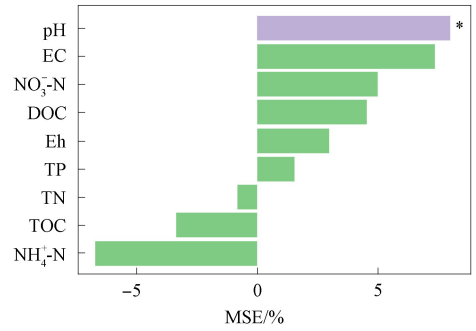
Fig. 6 Relationship between soil physicochemical properties and fertility indicators and different forms of As under FT and microplastics processing



A. FT-CK; B. FT-PBAT; C. FT-PE;
 D. NF-CK; E. NF-PBAT; F. NF-PE;
 不同小写字母表示处理间的差异性显著。

图 7 FT 和微塑料处理下 IR 的变化

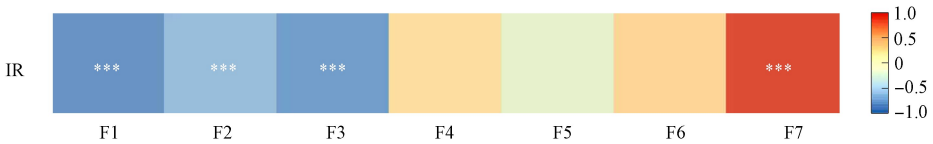
Fig. 7 Variations of IR under FT and microplastics processing



* 表示显著性水平为 0.05.

图 8 IR 的不同土壤组分预测因子

Fig. 8 Predictive factors of IR in different soil components



*** 表示显著性水平为 0.001.

图 9 IR 与不同形态 As 之间的 Spearman 相关性分析

Fig. 9 Correlation analysis of Spearman between IR and different forms of As

3 结 论

综上, 本文可得如下结论.

1) 在未添加微塑料条件下, FT 提高了有机结合态 As 和弱结晶铁氧化物结合态 As 占比, 降低了锰氧化物结合态 As 和极难结晶铁氧化物结合态 As 占比; FT 下添加聚乙烯提高了锰氧化物结合态 As、硫化物结合态 As 和晶体铁氧化物结合态 As 占比, 降低了有机结合态 As 占比; FT 下添加聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯提高了锰氧化物结合态 As 和极难结晶铁氧化物结合态 As 占比, 降低了水溶态 As 和晶体铁氧化物结合态 As 占比.

2) 总磷、铵态氮、氧化还原电位和 pH 值是影响 As 形态转化的关键土壤理化性质和肥力指标. 总磷质量比升高抑制了水溶态 As 和有机结合态 As 形成; 铵态氮质量比升高促进了极难结晶的铁氧化物结合态 As 和弱结晶铁氧化物结合态 As 形成, 抑制了晶体铁氧化物结合态 As 形成; 氧化还原电位升高促进了低结晶铁氧化物结合态 As 形成; pH 值升高促进了极难结晶的铁氧化物结合态 As 和弱结晶铁氧化物结合态 As 形成, 抑制了有机结合态 As 形成.

3) 在未添加微塑料条件下, FT 显著提高了结合强度系数, 降低了 As 的环境风险. 在 FT 下添加聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯显著降低了结合强度系数, 提高了 As 的环境风险. 结合强度系数的大小与水溶态 As、有机结合态 As 和锰氧化物结合态 As 呈负相关, 与晶体铁氧化物结合态 As 呈正相关, pH 值是影响结合强度系数的关键土壤理化性质.

参 考 文 献

[1] HUSSAIN M M, BIBI I, NIAZI N K, et al. Arsenic Biogeochemical Cycling in Paddy Soil-Rice System: Interaction with Various Factors, Amendments and Mineral Nutrients [J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 145040-1-145040-16.

[2] 魏四平, 李兵, 赵玉岩, 等. L-半胱氨酸提取农田土壤中生物有效态砷 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2025, 55(2): 601-611. (WEI S P, LI B, ZHAO Y Y, et al. Methodological Researchon L-Cysteine Method for

- Extraction of Biologically Active Arsenic from Agricultural Soils [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2025, 55(2): 601-611.)
- [3] 王亚男. 外源砷在土壤中的老化及其对土壤微生物影响的机理研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2016. (WANG Y N. Study on the Mechanism of Exogenous Arsenic Aging in Soils and Its Effects on Soil Microbial Community [D]. Beijing: China Agricultural University, 2016.)
- [4] JALALI M, KHANLARI Z V. Effect of Aging Process on the Fractionation of Heavy Metals in Some Calcareous Soils of Iran [J]. Geoderma, 2008, 143(1): 26-40.
- [5] CHEN X M, ZENG X C, KAWA Y K, et al. Microbial Reactions and Environmental Factors Affecting the Dissolution and Release of Arsenic in the Severely Contaminated Soils under Anaerobic or Aerobic Conditions [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 189: 109946-1-109946-13.
- [6] 谭晓辉, 黄灏, 胡荣光, 等. 东莞市水乡地区农业土壤重金属污染特征及风险评价 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2025, 55(2): 587-600. (TAN X H, HUANG H, HU R G, et al. Pollution Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Pollution in Agricultural Soils in Water Town Area of Dongguan City [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2025, 55(2): 587-600.)
- [7] SUN Y M, JONES K, SUN Z Q, et al. Effects of Freeze-Thaw Action on *in vivo* and *in vitro* Bioavailability of Arsenic in Soils from Derelict Industrial Sites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 464: 132980-1-132980-8.
- [8] 苑晓青, 吴泽炬, 王清, 等. 冻融循环对钙剂改良土体分散性效果的影响 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2023, 53(6): 1812-1825. (YUAN X Q, WU Z J, WANG Q, et al. Effect of Freeze-Thaw Cycle on the Improvement of Dispersed Soil by Calcium Ion Agent [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023, 53(6): 1812-1825.)
- [9] 赵越, 牛心玉, 齐晓磊, 等. 水化-冻融耦合作用下大理岩蠕变长期强度 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2025, 55(1): 188-198. (ZHAO Y, NIU X Y, QI X L, et al. Creep Long-Term Strength of Marble under the Coupling Effect of Hydration Freezing-Thaw [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2025, 55(1): 188-198.)
- [10] BADEWA E A, YEUNG C C, REZANEZHAD F, et al. Spring Freeze-Thaw Stimulates Greenhouse Gas Emissions from Agricultural Soil [J]. Frontiers in Environmental Science, 2022, 10: 909683-1-909683-11.
- [11] ATA S, GUNES A, OZGUL M, et al. Role of Freeze-Thaw Cycles in Available Fe Levels of Some Highland Soil Orders [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2020, 29(1): 62-69.
- [12] CHEN J, XUE S, LIN Y Z, et al. Effect of Freezing-Thawing on Dissolved Organic Matter in Water [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(37): 17230-17240.
- [13] 雷万杉, 林鑫, 段星星, 等. 土壤中硒元素来源和迁移作用研究现状 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2024, 54(1): 264-278. (LEI W S, LIN X, DUAN X X, et al. Source and Migration of Selenium in the Soil [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(1): 264-278.)
- [14] TANG S, SUN P P, QU G J, et al. Photo-Aged Non-biodegradable and Biodegradable Mulching Film Microplastics Alter the Interfacial Behaviors between Agricultural Soil and Inorganic Arsenic [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 455: 131552-1-131552-11.
- [15] DONG Y M, GAO M L, LIU X W, et al. The Mechanism of Polystyrene Microplastics to Affect Arsenic Volatilization in Arsenic-Contaminated Paddy Soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122896-1-122896-10.
- [16] SUN S, SUI H, XU L, et al. Effect of Freeze-Thaw Cycle Aging and High-Temperature Oxidation Aging on the Sorption of Atrazine by Microplastics [J]. Environmental Pollution, 2022, 307: 119434-1-119434-9.
- [17] AN Q Y, ZHEN Z, ZHONG N J, et al. Effects of Biodegradable Microplastics on Arsenic Migration and Transformation in Paddy Soils; A Comparative Analysis with Conventional Microplastics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 469: 134053-1-134053-15.
- [18] GAO F L, LI J X, SUN C J, et al. Study on the Capability and Characteristics of Heavy Metals Enriched on Microplastics in Marine Environment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 144: 61-67.
- [19] 刘亦博. 外源砷酸还原菌强化植物提取修复砷污染土壤的效果和机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2023. (LIU Y B. Effects and Mechanisms of Exogenous Arsenic-Reducing Bacteria Enhancing Phytoextraction to Remediate Arsenic-Contaminated Soil [D]. Changchun: Jilin University, 2023.)

- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 1-495. (BAO S D. Soil Agrochemical Analysis [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 1-495.)
- [21] HUANG J H, KRETZSCHMAR R. Sequential Extraction Method for Speciation of Arsenate and Arsenite in Mineral Soils [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(13): 5534-5540.
- [22] CAO R Z, LIU X N, DUAN J J, et al. Opposite Impact of DOM on ROS Generation and Photoaging of Aromatic and Aliphatic Nano- and Micro-plastic Particles [J]. Environmental Pollution, 2022, 315: 120304-1-120304-9.
- [23] 卢星宇. 冻融循环对土壤中重金属的赋存形态及生物可给性的影响研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2024. (LU X Y. Study on the Effects of Freeze-Thaw Cycles on the Speciation and Bioaccessibility of Heavy Metals in the Soils [D]. Changchun: Jilin University, 2024.)
- [24] YANG Y T, CHEN J, CHEN Z, et al. Mechanisms of Polystyrene Microplastic Degradation by the Microbially Driven Fenton Reaction [J]. Water Research, 2022, 223: 118979-1-118979-10.
- [25] CHUBARENKO I. Physical Processes behind Interactions of Microplastic Particles with Natural Ice [J]. Environmental Research Communications, 2022, 4(1): 012001-1.
- [26] ZHOU J, XU H B, XIANG Y Z, et al. Effects of Microplastics Pollution on Plant and Soil Phosphorus: A Meta-Analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461: 132705-1-132705-8.
- [27] SHANG Q Q, CHI J, MA Y. Effects of Biodegradable Microplastics Coexistence with Biochars Produced at Low and High Temperatures on Bacterial Community Structure and Phenanthrene Degradation in Soil [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 368: 122212-1-122212-10.
- [28] KONG F D, GAO Y, LI T X, et al. Effects of Freeze-Thaw Cycles and the Soil Water Content on Carbon and Nitrogen Changes in Different Soil Types of Heilongjiang Province, China [J]. Soil Use and Management, 2023, 39(4): 1453-1466.
- [29] FENG Z H, LI Z B, LI P, et al. Effects of Freeze-Thaw Cycles and Soil Moisture Content on Soil Available Micronutrients on Aggregate Scale in Natural Grassland and Chinese Pine Forestland on the Loess Plateau, China [J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(11): 4023-4033.
- [30] WEERASEKARA C, KUMARAGAMAGE D, AKINREMI W, et al. Phosphorus Mobilization from Intact Soil Monoliths Flooded under Simulated Summer versus Spring Snowmelt with Intermittent Freeze-Thaw Conditions [J]. Journal of Environmental Quality, 2021, 50(1): 215-227.
- [31] XU F K, GUAN J N, ZHOU Y M, et al. Effects of Freeze-Thaw Dynamics and Microplastics on the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Aggregates [J]. Chemosphere, 2023, 329: 138678-1-138678-12.
- [32] 张志乾, 陈汉乾, 李慧珍, 等. 微塑料和锌及其复合污染对土壤养分的影响 [J]. 海南大学学报(自然科学版), 2023, 41(2): 151-159. (ZHANG Z Q, CHEN H Q, LI H Z, et al. Effects of Microplastics, Zinc and Their Combined Pollution on Soil Nutrients [J]. Natural Science Journal of Hainan University, 2023, 41(2): 151-159.)
- [33] LIU Y X, ZHANG J, CAO W G, et al. The Influence of Pb(II) Adsorption on (Non) Biodegradable Microplastics by UV/O₃ Oxidation Treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108615-1-108615-11.
- [34] LI X W, LUO J W, ZENG H, et al. Microplastics Decrease the Toxicity of Sulfamethoxazole to Marine Algae (*Skeletonema costatum*) at the Cellular and Molecular Levels [J]. Science of the Total Environment, 2022, 824: 153855-1-153855-10.
- [35] 王鹏, 商帅帅, 郭播, 等. 基于 EEM-PARAFAC 分析冻融作用对高寒泥炭湿地土壤溶解性有机质的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(11): 99-108. (WANG P, SHANG S S, GUO F, et al. Analyzing the Effects of Freeze-Thaw on Dissolved Organic Matter in Alpine Peat Wetland Soil Based on EEM-PARAFAC [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(11): 99-108.)
- [36] 魏亮. 华北平原典型污灌区土壤砷及重金属迁移转化规律 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020. (WEI L. Mobility of Arsenic and Heavy Metals in Typical Sewage-Irrigated Soils in the North China Plain [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.)
- [37] LIU S, HUANG J H, HE W J, et al. Impact of Polyamide Microplastics on Riparian Sediment Structures and Cd(II) Adsorption: A Comparison of Natural Exposure, Dry-Wet Cycles, and Freeze-Thaw Cycles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 466: 133589-1-133589-11.

- [38] MA Y B, LOMBI E, NOLAN A L, et al. Short-Term Natural Attenuation of Copper in Soils; Effects of Time, Temperature, and Soil Characteristics [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3): 652-658.
- [39] BRUEMMER G W, GERTH J, TILLER K G. Reaction Kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zinc and Cadmium by Goethite. I. Adsorption and Diffusion of Metals [J]. *Journal of Soil Science*, 1988, 39(1): 37-52.
- [40] KARLSSÖN T, PERSSON P, SKYLLBERG U. Complexation of Copper(II) in Organic Soils and in Dissolved Organic Matter: EXAFS Evidence for Chelate Ring Structures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8): 2623-2628.
- [41] MANNING B A, HUNT M L, AMRHEIN C, et al. Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(24): 5455-5461.
- [42] JIANG J Q, WANG X G, SU C L, et al. Unraveling the Impact of Dissolved Organic Matter on Arsenic Mobilization in Alluvial Aquifer of the Lower Yellow River Basin, Northern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 158: 105781-1-105781-12.
- [43] MENSAH A K, MARSCHNER B, WANG J X, et al. Reducing Conditions Increased the Mobilisation and Hazardous Effects of Arsenic in a Highly Contaminated Gold Mine Spoil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129238-1-129238-11.
- [44] LOCK A, WALLSCHLÄGER D, BELZILE N, et al. Rates and Processes Affecting As Speciation and Mobility in Lake Sediments during Aging [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 66: 338-347.
- [45] FORD R G. Rates of Hydrated Ferric Oxide Crystallization and the Influence on Coprecipitated Arsenate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(11): 2459-2463.
- [46] BURTON E D, BUSH R T, SULLIVAN L A. Fractionation and Extractability of Sulfur, Iron and Trace Elements in Sulfidic Sediments [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1421-1428.
- [47] DENG Y M, ZHENG T L, WANG Y X, et al. Effect of Microbially Mediated Iron Mineral Transformation on Temporal Variation of Arsenic in the Pleistocene Aquifers of the Central Yangtze River Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619/620: 1247-1258.
- [48] SINGH S B, SRIVASTAVA P K. Bioavailability of Arsenic in Agricultural Soils under the Influence of Different Soil Properties [J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(2): 153-1-153-16.
- [49] WU J W, LIANG J L, BJÖRN L O, et al. Phosphorus-Arsenic Interaction in the 'Soil-Plant-Microbe' System and Its Influence on Arsenic Pollution [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 802: 149796-1-149796-13.
- [50] WU W Q, SU S X, LIN J J, et al. Intensive Ammonium Fertilizer Addition Activates Iron and Carbon Conversion Coupled Cadmium Redistribution in a Paddy Soil under Gradient Redox Conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 927: 172179-1-172179-12.
- [51] PARK J Y, HUWE B. Effect of pH and Soil Structure on Transport of Sulfonamide Antibiotics in Agricultural Soils [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213: 561-570.
- [52] YAO B M, WANG S Q, XIE S T, et al. Optimal Soil Eh, pH for Simultaneous Decrease of Bioavailable Cd, As in Co-contaminated Paddy Soil under Water Management Strategies [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 151342-1-151342-9.

(责任编辑:单凝)

(卷终)