

# 腐殖酸对外源砷在土壤中形态转化和有效性的影响<sup>①</sup>

王 俊<sup>1,2,3</sup>, 王青清<sup>1,2,3</sup>, 蒋珍茂<sup>1,2,3</sup>, 魏世强<sup>1,2,3\*</sup>

(1 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716;

3 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400716)

**摘 要:** 通过室内培养的方法, 探讨腐殖酸(HAs)的两种活性组分——富里酸(FA)和胡敏酸(HA)及其不同比例(HA/FA)对土壤 As 形态转化及有效性的影响。结果表明, HAs 的两种组分对土壤 As 的形态均具有显著影响, 其影响程度和方向与其浓度、比例及外源 As 含量有关。FA 和添加量 $\leq 1\%$  C 的 HA 能增加土壤交换态 As(Ex-As)的含量, 添加量 $\geq 3\%$  C 的 HA 能降低土壤 Ex-As 含量; 两种组分都能降低土壤铝型 As(Al-As)和铁型 As(Fe-As)含量, 增加残渣态 As(Res-As)含量, FA 比 HA 的作用效果更强; 在等量(1% C)HAs 条件下, HA/FA $\geq 5/5$  时 HAs 能降低 Ex-As 含量,  $\leq 3/7$  时则能增加 Ex-As 的含量。HAs 对土壤有效 As 的影响是其对 As 形态分配综合作用的结果, 对土壤有效 As 贡献最大的是 Ex-As 和 Ca-As; HA 和添加量较高( $\geq 5\%$  C)的 FA 能够降低外源 As 在土壤中的有效性, 而添加量较低( $\leq 3\%$  C)的 FA 能在一定程度上增加土壤 As 的有效性。因此, 掌握有机物料合理的用量和活性组分比例是其作为土壤 As 活性调控剂的前提。

**关键词:** 腐殖酸; 砷; 形态; 胡敏酸; 富里酸; 有效性

**中图分类号:** X53      **文献标识码:** A

砷(As)作为一种典型的类重金属污染物, 其污染状况越来越受到人们的关注。我国是受 As 污染最为严重的国家之一, 新疆、内蒙、湖南、云南、广西等省区存在大面积的土壤 As 污染和 As 中毒问题<sup>[1-2]</sup>。As 在土壤中可以被植物吸收, 并且通过食物链在动物及人体内富集造成危害。土壤中 As 的危害不仅与其总量有关, 还与其在土壤中的结合形态密切相关<sup>[3-4]</sup>。土壤中 As 的结合形态主要有水溶态 As(H<sub>2</sub>O-As), 交换态 As(Ex-As), 难溶性 As 如铝型 As(Al-As)、铁型 As(Fe-As)、钙型 As(Ca-As), 残留态 As(Res-As)<sup>[5]</sup>。因此, 对 As 污染土壤的修复除了控制土壤中 As 的总量之外可以通过改变其在土壤中的赋存形态来降低 As 的活性和危害。

土壤有机质是影响土壤重金属形态和活性的的重要因素之一<sup>[6-7]</sup>。有机质可通过吸附、螯合等作用显著降低土壤有效态重金属的含量<sup>[8-10]</sup>。但也有研究表明有机肥的“激活”效应可以导致土壤有效态重金属含量增加<sup>[11-13]</sup>。有机质对重金属作用效果的不同可能与有机质的来源、组分不同有关。腐殖酸(HAs)是

土壤有机质的主要成分, 其中的胡敏酸(HA)和富里酸(FA)是影响土壤重金属形态和活性的关键活性组分。一般认为低分子量有机质(如 FA)可促进阳离子重金属的活性, 而高分子量有机质(如 HA)则表现为抑制作用<sup>[14]</sup>。但实际有机物料常为各种组分共存的复杂混合物, 其 HA 和 FA 含量及 HA/FA 随有机物料来源、腐殖化程度的不同而异<sup>[15]</sup>, 对土壤重金属形态及有效性的影响具有多重性, 需要进行深入探讨。已有的研究常以有机肥或腐殖酸类混合物整体为对象, 对不同活性组分含量和比例的作用效果研究较少, 且大都是以阳离子重金属为研究对象<sup>[14, 16-18]</sup>。为此, 本研究拟探讨 HAs 活性组分及其比例(HA/FA)对阴离子形态的类重金属 As 在土壤中形态转化和有效性的影响, 以期深入了解有机物料影响土壤 As 活性的效应和机制, 为利用有机物料修复 As 污染土壤问题提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤      供试土壤为西南地区广泛分布

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171198)和国家科技重大专项(2012ZX07104-003)资助。

\* 通讯作者(sqwei@swu.edu.cn)

作者简介: 王俊(1990—), 男, 湖北广水人, 硕士研究生, 主要从事环境污染化学研究。E-mail: 375977242@qq.com

的紫色土——灰棕紫泥，采自重庆市涪陵区清溪镇双龙村(107°31'37"E, 29°51'30"N)。采集表层 0~20 cm 的土壤，去除砾石及植物残体经自然风干后，磨细过 2 mm 尼龙筛备用。土壤基本性质测定参照《土壤农

化分析》<sup>[19]</sup>，其中有机质、金属总量和总 As 含量测定时将 2 mm 土样进一步磨细成 100 目，基本性质如表 1 所示。该土壤有机质较为匮乏，有利于分析外源 HAs 的作用和效应。

表 1 土壤的基本理化性质  
Table 1 Basic physico-chemical properties of tested soil

土壤	pH	有机质 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	总铁 (g/kg)	总铝 (g/kg)	总钙 (g/kg)	总砷 (mg/kg)
灰棕紫泥	8.14	5.74 ± 0.25	33.83 ± 1.69	35.51 ± 0.47	56.57 ± 3.34	6.33 ± 0.27	4.97 ± 0.97

**1.1.2 供试 HAs** 试验所用 HAs 选用商用 HAs。其中，HA 购于天津光复精细化工研究所，来源于风化煤，样品含碳量为 41.21%，灰分含量占 10%，水分含量 <8%；FA 购于上海笛柏化学品技术有限公司，是植物秸秆经发酵得到，含碳量为 29.29%，灰分含量占 4%，水分含量 ≤2%。

## 1.2 试验方法

**1.2.1 土样的制备与处理方法** 将供试土壤分成 12 份，其中 8 份分别按土重 0.5%、1%、3%、5% 的碳含量分别添加 FA 和 HA，分别表示为 F0.5、F1、F3、F5、H0.5、H1、H3、H5；另 3 份按土重 1% 的等碳量添加不同比例的 HA 和 FA，HA/FA 分别设置为 3/7、5/5、7/3；剩下 1 份作为不添加 HAs 的对照 (CK)。将土样与 HAs 充分混合后，通过称重法补充去离子水，每周称重补水 2 次，保持土壤含水量为 20%(下同)，在避光条件下培养一个月后风干磨细过 2 mm 筛，得到 12 种不同 HAs 状态的模拟土壤样品，备用。

取制备的 12 种土样各 500 g，向其中添加 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> 溶液(由 98% 的 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 配制)，使外源 As 添加量为 80 mg/kg，保持含水量为 20%，充分混匀后避光培养，在培养 0，15，30，60，90 d 后取样，用连续分级的方法提取土壤中各形态 As，同时测定培养 90 d 后土壤有效态 As。所有土壤处理均设置 3 个平行，每个平行分别取样，3 次重复测定。

分别取添加 1% C 的 FA 土样和添加 1% C 的 HA 土样各 5 份，每份 500 g，然后向两种土样中分别添加 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> 溶液，使外加 As 含量为 0，10，20，50，110 mg/kg，保持含水量为 20%，充分混匀，避光培养，培养 90 d 后取样，用连续分级的方法提取土壤中各形态 As，同时提取测定土壤有效态 As 含量。所有土壤处理均设置 3 个平行，每个平行分别取样，3 次重复测定。

**1.2.2 土壤 As 形态提取方法** 试验所用 As 形态提取方法为连续提取法<sup>[20-21]</sup>，将土壤 As 分为 5 种形

态，连续提取条件和方法见表 2。提取液中 As 的测定采用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 (Ag-DDC 比色法)，该方法测定 As 的检出限为 0.007 mg/L，测定过程中控制标准曲线相关系数  $R^2 > 0.99$ ，平行样品相对误差 ≤5%。

表 2 As 形态连续提取方法  
Table 2 Sequential extraction procedure of As in soil

形态	提取剂	提取条件
Ex-As	1 mol/L NH <sub>4</sub> Cl	pH 7.0, 土液比 1:20, 25 振荡 0.5 h
Al-As	0.5 mol/L NH <sub>4</sub> F	pH 7.0, 土液比 1:20, 25 振荡 1 h
Fe-As	0.1 mol/L NaOH	土液比 1:20, 25 振荡 17 h
Ca-As	0.25 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	土液比 1:20, 25 振荡 1 h
Res-As		差减法计算

注：Ex-As：交换态 As；Al-As：铝型 As；Fe-As：铁型 As；Ca-As：钙型 As；Res-As：残留态 As。

**1.2.3 土壤有效 As 的测定** 土壤有效 As 的测定目前尚无公认的统一方法，有研究<sup>[19]</sup>表明以 NaHCO<sub>3</sub> 作为提取剂提取的石灰性紫色土的有效 As 与植物含 As 量具有良好的相关性，本试验所用土壤为弱碱性，因此选用 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液为提取剂，土液比为 1:5，25 条件下振荡提取 1.5 h，离心，取上清液测定 As 含量，得到土壤有效态 As 含量。

## 1.3 数据处理与分析方法

试验数据采用 Excel 2003 和 SPSS 17.0 等软件进行分析处理，用 Origin 8.5 软件作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 FA 和 HA 对土壤中 As 形态的影响

**2.1.1 不同 FA 含量对外源 As 在土壤中形态的影响** 在外源 As 浓度为 80 mg/kg 条件下，不同 FA 添加量处理土壤中 As 形态分配动态变化如图 1 所示。由图可见，外源水溶态 As 进入土壤后迅速向各形态转化分配，以前 15 d 内转化最为剧烈，30 d 后基本趋于平衡并稳定在一定水平，其中 Ex-As 和 Ca-As 的比例在培养初期的 15 d 内迅速减少，而 Fe-As、Al-As 和 Res-As 含量显著增加，表明外源 As

进入土壤后随着时间的延长, 将由 Ex-As、Ca-As 向 Fe-As、Al-As 及 Res-As 转化。

土壤培养 90 d 达到稳定后, Ex-As 的比例最低, FA 处理土壤的 Ex-As 分配比例均显著高于对照 ( $P<0.05$ ), 以添加量为 1% C 时占比最高为 6.29%。Ca-As 分配比例随 FA 添加量的变化不大, 6.52% ~ 8.11% 之间波动, 添加量  $\leq 3\%$  C 与对照间并无显著差异, 添加量为 5% C 时其分配比例显著低于对照

( $P<0.05$ )。FA 处理土壤 Al-As 的比例低于对照, 当添加量  $\geq 1\%$  C 时, 随着添加量的增加 Al-As 的比例显著降低 ( $P<0.05$ ), 最大降幅为 17.76%。随着 FA 添加量的增加, Fe-As 的比例较对照显著降低, 降幅分别为 8.94%、10.18%、19.03%、28.39%。Res-As 的比例随着 FA 添加量的增加显著增大, 从 11.69% 增加到了 58.09%, 表明 FA 促进了外源 As 向 Res-As 的转化, 且 FA 添加量越大促进作用越强。

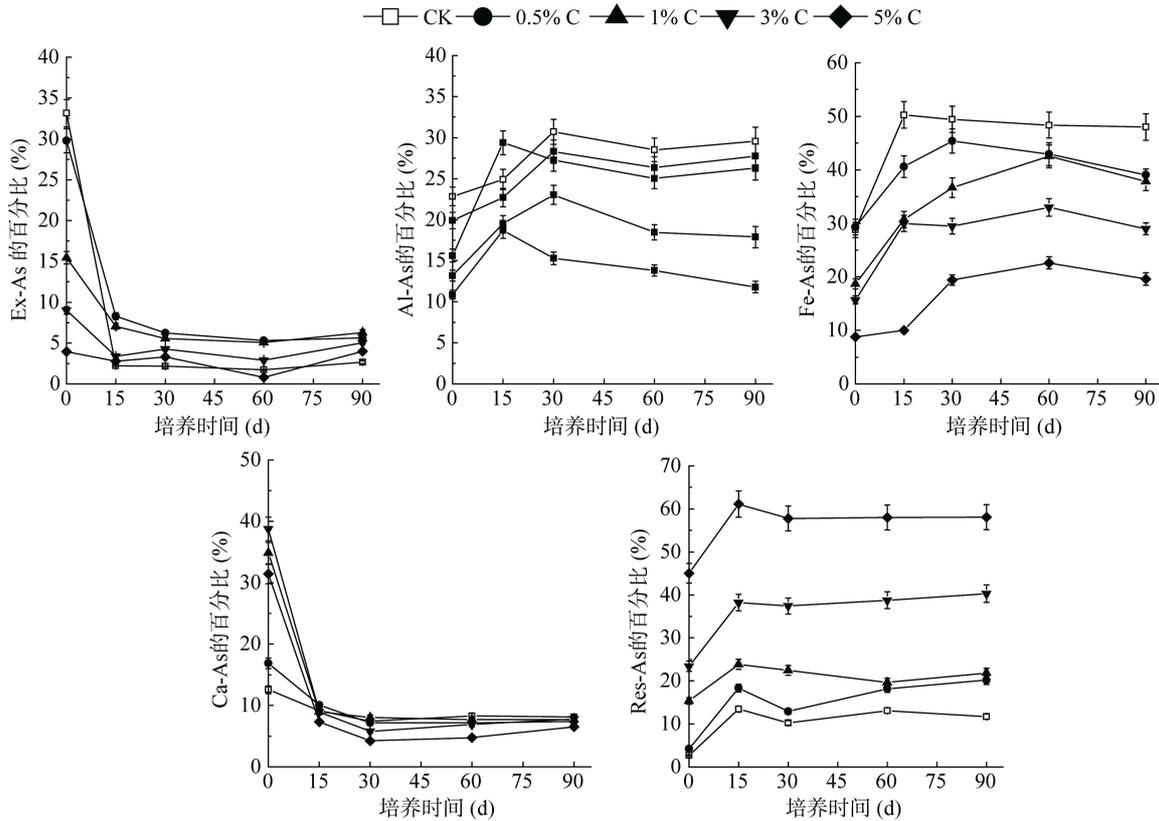


图 1 不同 FA 添加量条件下各形态 As 的分配比例随时间的变化

Fig. 1 Distribution dynamics of different As species in soils under different amounts of added FA

**2.1.2 不同 HA 含量对外源 As 在土壤中形态的影响** 不同 HA 添加量处理土壤中 As 形态分配动态如图 2 所示。与 FA 处理相比, Ex-As、Ca-As、Fe-As 和 Res-As 随着时间的变化趋势基本相同, 但其中 Al-As 的变化有所不同, 添加 FA 后 Al-As 比例逐渐增多, 而添加 HA 后 Al-As 比例降低, 表明 HA 处理的土壤外源 As 进入后由 Ex-As、Ca-As、Al-As 向 Fe-As 和 Res-As 转化。

经过 90 d 的转化平衡后, HA 处理的土壤 Ex-As 的比例最低, 且低于等碳量 FA 处理的土壤; HA 添加量  $\leq 1\%$  C 时, Ex-As 分配比例显著高于对照 ( $P<0.05$ ), 0.5% C 时最大为 3.56%;  $\geq 3\%$  C 时, Ex-As 比例显著低于对照 ( $P<0.05$ ), 5% C 时最低为 1.2%; 表明 HA 用量较低时能增加外源 As 在土壤中向

Ex-As 的分配, HA 用量较高时则作用相反, 这与李静等<sup>[17]</sup>的研究结果相似。Ca-As 的分配比例随 HA 添加量的增加逐渐增大, 添加量  $\leq 1\%$  C 时, Ca-As 的分配比例显著低于对照 ( $P<0.05$ ), 也低于等量 FA 的土壤, 添加量为 5% C 时分配比例最高为 9.85%, 显著高于对照 ( $P<0.05$ ), 也高于 FA 的 6.52%。与 FA 处理相同, HA 降低了 Al-As、Fe-As 的含量, 增加了 Res-As 的含量, 但 HA 的作用强度比 FA 弱。添加 HA 的土壤 Al-As 的比例显著低于对照 ( $P<0.05$ ), 但各处理间并无显著性差异; Fe-As 的比例随添加量增加降低较为缓慢, 添加量为 5% C 时 Fe-As 的比例最低为 40.86% 较对照低 7.14%; HA 显著增加了 Res-As 的比例 ( $P<0.05$ ), 且随添加量的增加比例有所增加, 但无显著差异, 较对照的最大增幅为 11.17%。

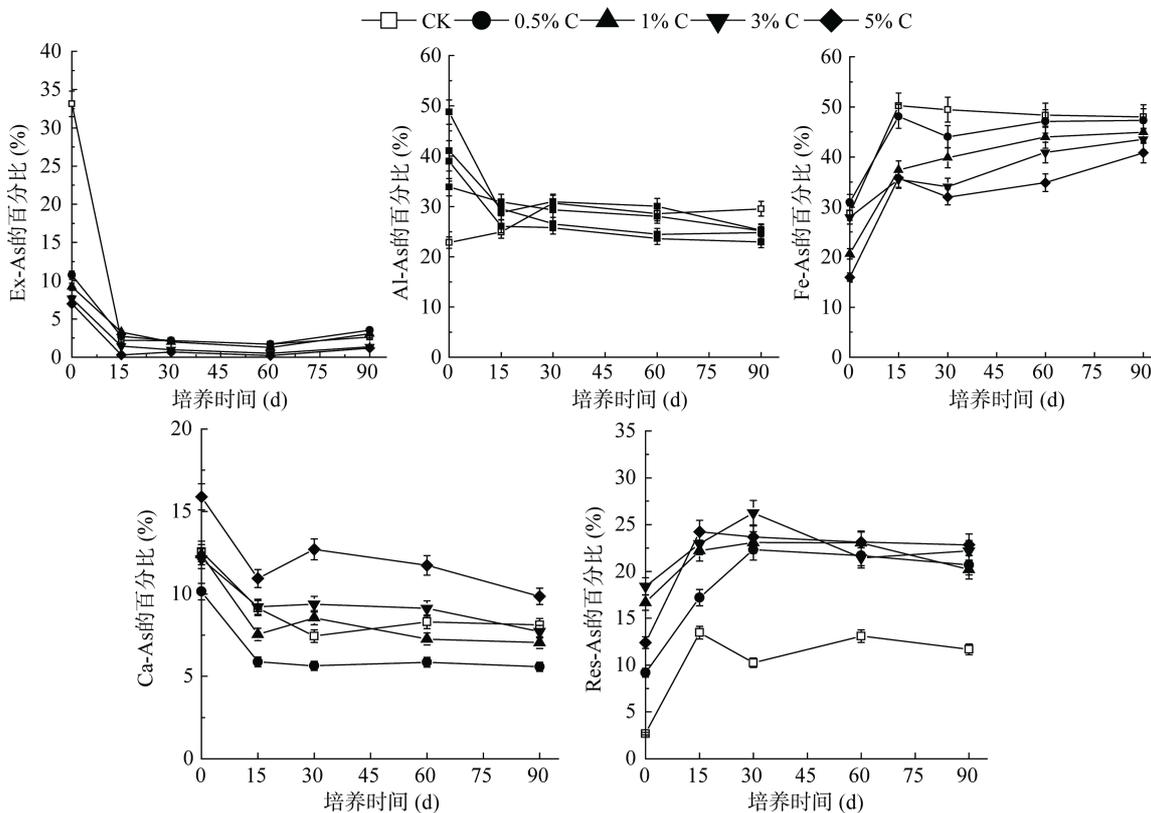


图 2 不同 HA 添加量条件下各形态 As 分配比例动态变化  
Fig. 2 Distribution dynamics of different As species in soils under different amounts of added HA

2.1.3 不同 HA/FA 对外源 As 在土壤中形态的影响 在外源 As 浓度为 80 mg/kg, 等量 HAs(1% C) 条件下, 不同 HA/FA 处理土壤中 As 的形态分配动态如图 3 所示。Ex-As、Ca-As、Fe-As 和 Res-As 形态分配变化趋势与单一组分处理的情况基本相同, 但是达到平衡的时间延长, 混合组分处理土壤 Al-As 含量随时间的延长先增加后缓慢降低。

经过 90 d 的转化平衡后, 当 HA/FA ≤ 3/7 时, Ex-As 的分配比例显著高于对照 (P < 0.05), 当 HA/FA ≥ 5/5 时, Ex-As 的分配比例低于对照, HA/FA 为 7/3 时, Ex-As 比例最低为 1.90%, 但与对照间并无显著性差异。不同 HA/FA 对 Ca-As 的作用与 Ex-As 相反, HA/FA ≤ 3/7 时, Ca-As 分配比例低于对照, 当 HA/FA ≥ 5/5 时, Ca-As 则高于对照。Al-As 和 Fe-As 的比例都显著低于对照 (P < 0.05), 变化范围分别为 21.97% ~ 26.76% 和 37.82% ~ 45.58%。Res-As 的比例较对照显著增加 (P < 0.05), HA/FA ≥ 5/5 时, Res-As 比例小于单一组分, HA/FA 为 3/7 时, Res-As 的比例最大为 22.51%。结果表明, 当 HA/FA ≤ 3/7 时, 其对 As 形态转化的影响整体表现与 FA 类似, 而当 HA/FA ≥ 5/5 时, 其表现作用更接近于 HA。

## 2.2 不同外源 As 添加量条件下土壤中 As 的形态分布

添加等量(1% C)FA 和 HA 培养一个月后的土壤, 分别加入外源 As(0 ~ 110 mg/kg)培养 90 d 后, 土壤中各形态 As 的分配比例如图 4 所示。随着外源 As 添加量的增加, 土壤中各形态 As 的含量均逐渐增加, 但各形态 As 的分配比变化有所不同。FA 处理的土壤中 As 的主要形态并未发生变化, 均为 Al-As、Fe-As 和 Res-As, 但其比例发生了明显的变化; HA 处理的土壤中 As 的主要形态由 Fe-As 和 Res-As 逐渐变为 Fe-As、Al-As 和 Res-As, 三者之和达到 89.96%。两种处理之间 Ex-As 和 Ca-As 的变化趋势稍有不同, FA 处理土壤 Ex-As 的比例先降低后升高, 添加量为 50 mg/kg 时最低为 5.13%, 显著低于对照 (P < 0.05), Ca-As 的比例逐渐降低, 变化范围在 7.40% ~ 10.53%; HA 处理土壤 Ex-As 的比例变化较小, 变化范围在 2.70% ~ 4.62%, 当 As 含量 ≥ 20 mg/kg 时与对照有显著差异, Ca-As 先降低后升高, 变化范围在 5.16% ~ 8.82%。两种处理 Al-As、Fe-As 和 Res-As 随 As 添加量的变化基本相同, Al-As 的比例先显著增加再减少再增加; Fe-As 的比例先增加后减少, 最高点分别出现在

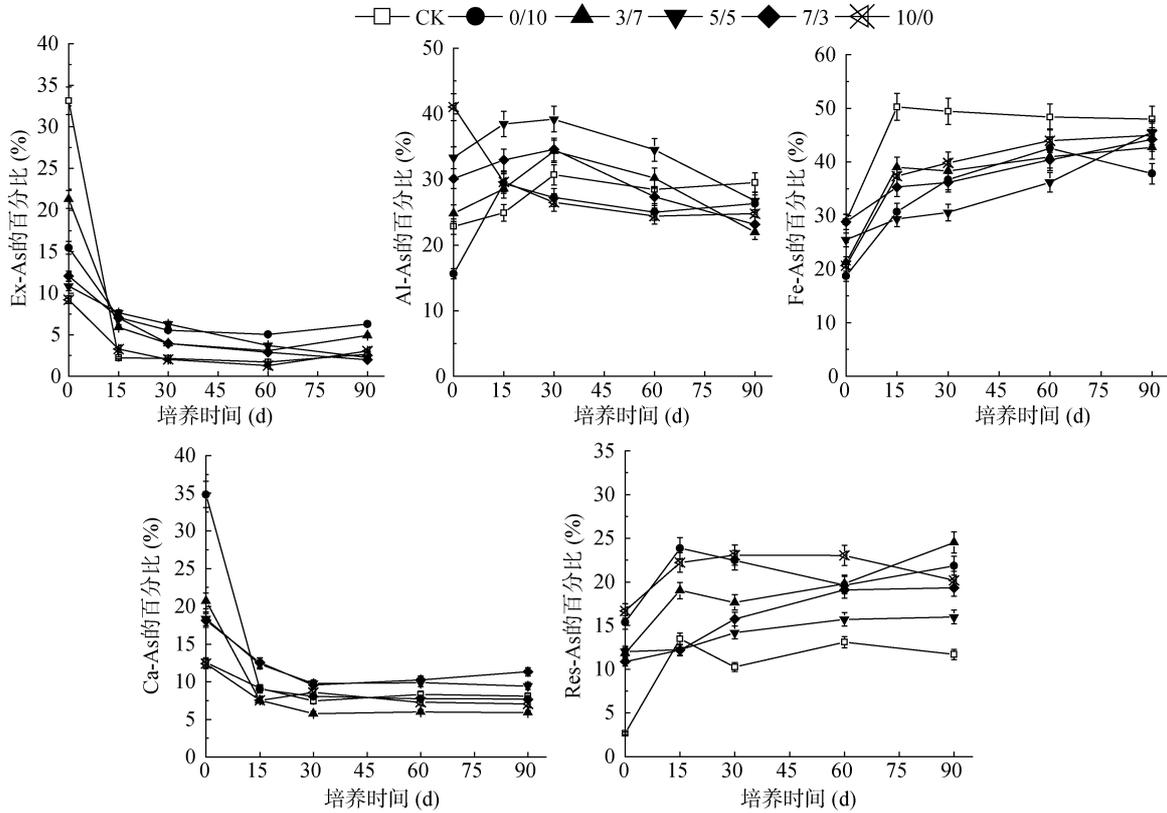


图 3 不同 HA/FA 条件下各形态 As 分配比例动态变化

Fig. 3 Distribution dynamics of different As species in soils under different HA/FA ratios and constant HAs added(1% C)

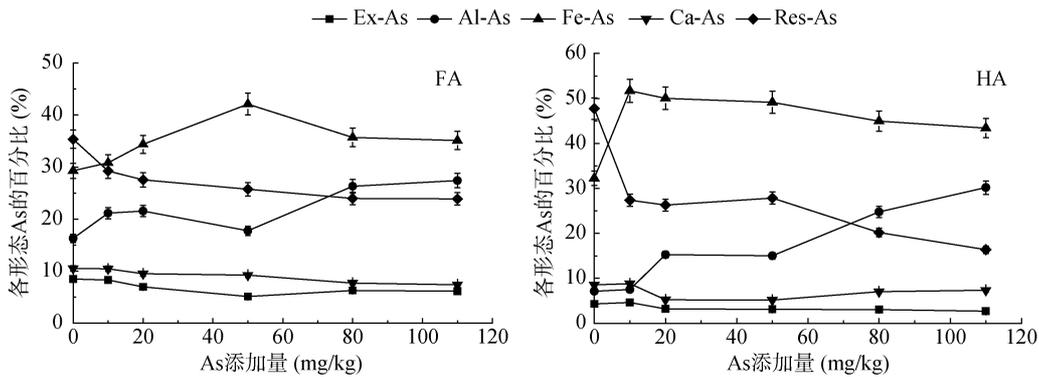


图 4 不同 As 添加量对土壤各形态 As 分配比例的影响

Fig. 4 Distribution dynamics of different As species in soils with increasing As added

50 mg/kg 和 10 mg/kg ,Fe-As 的比例分别为 42.10% 和 51.69% ; Res-As 的比例逐渐降低,添加 HA 的降低速度较 FA 快,As 添加量从 0 增加到 110 mg/kg,其比例分别从 33.36% 减少到 23.90% 从 47.74% 减少到 16.36%。等量 As 条件下,HA 处理的土壤 Ex-As、Al-As 和 Ca-As 比例都低于 FA,Fe-As 比例始终高于 FA。

### 2.3 HAs 对土壤 As 有效性的影响及其与 As 形态分配的关系

HAs 导致的 As 不同形态分配,很大程度上将影响 As 的有效性。不同 HAs 处理的土壤添加外源 As(80

mg/kg)培养 90 d 后,用 NaHCO<sub>3</sub> 溶液提取有效态 As,结果如图 5 所示。FA 处理的土壤有效态 As 的含量显著高于 HA( $P < 0.05$ ),随着 FA 和 HA 添加量的增加土壤有效态 As 含量减少,当 FA 添加量  $\leq 3\%$  C 时,有效态含量显著高于对照( $P < 0.05$ ),但 3 种添加量处理间并无显著差异,当 FA 添加量  $\geq 5\%$  C 时有效态含量显著低于对照,HA 处理的土壤有效态 As 含量均显著低于对照( $P < 0.05$ );等碳量(1%),不同 HA/FA 处理的土壤有效态 As 含量均高于对照,随着 HA/FA 的增加,有效态 As 含量逐渐降低。

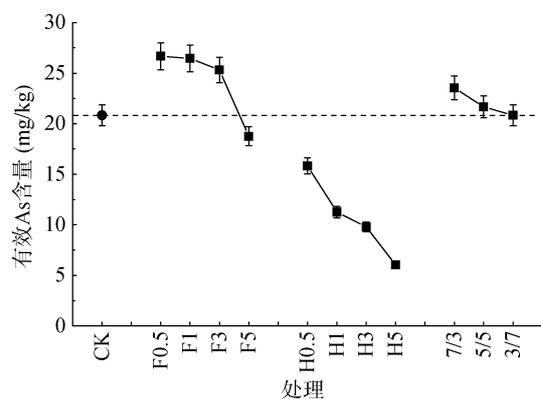


图 5 不同 HAs 处理对土壤有效态 As 的影响

Fig. 5 Effects of different HAs treatments on As availability in soils

HAs 对土壤有效 As 的影响是其对 As 形态分配综合作用的结果。为了进一步揭示土壤有效态 As 变化与 As 形态的关系,对腐殖酸影响下转化平衡后的土壤有效 As 含量与不同形态 As 含量进行逐步回归分析,结果如表 3 所示。由表可知,对土壤 As 有效性具有显著影响的形态是 Ex-As 和 Ca-As,且两种形态对 As 的有效性都表现为正向贡献,单位 Ex-As 对有效 As 的贡献比 Ca-As 大,Al-As、Fe-As 和 Res-As 对有效 As 的影响不显著。

表 3 土壤有效 As 与不同形态 As 的多元回归分析  
Table 3 PRA between bioavailable fraction of As and different As species

提取剂	多元回归方程	R <sup>2</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	$y = -3.820 + 4.068x_1 + 1.524x_2$	0.918

注:  $x_1$ ,  $x_2$  分别代表 Ex-As 和 Ca-As,  $n = 22$ 。

### 3 讨论

本研究中无论土壤中 HAs 组分、含量如何, Ex-As 占总 As 的百分比始终低于其他形态,是因为外源 As 进入土壤后迅速向更为稳定的难溶性 As 转化,而转化为 Ex-As 的比例较低<sup>[22]</sup>。向土壤中添加 FA 能增加 Ex-As 的含量,而添加较高含量( $\geq 3\%$  C)的 HA 能降低土壤 Ex-As 含量,可能是 FA 与 HA 结构和性质的差异造成的。FA 分子量较 HA 低、酸性更高,与 As 结合形成的络合物溶解性和移动性更强<sup>[23]</sup>,因此,较 HA 能保持土壤中更高比例的 Ex-As; 而 HA 分子量较大,结构更复杂,与 As 结合较为稳定,当 HA 含量较高时能固定更多的 As,降低其交换态含量。两种组分混合时, HA/FA 越大,土壤中 HA 的含量越高,其表现作用更接近于 HA,因此出现了 HA/FA  $\leq 3/7$  时 HAs 增加了 Ex-As 的含量,而  $\geq 5/5$

时降低了 Ex-As 含量。

FA 和 HA 都可以使土壤 Al-As 和 Fe-As 的比例显著降低,使 Res-As 的比例显著增加,抑制或促进作用随 HAs 浓度的增加而增强,但两种组分的作用强度有所不同。通常, HAs 可通过多种复杂机理影响重金属的形态和活性,如与无机胶体组分形成有机-无机复合物或与无机组分中的结构性阳离子形成复合物,从而改变土壤的表面性质和吸持能力<sup>[24-25]</sup>,也可通过络合(螯合)作用改变阳离子重金属离子本身的形态<sup>[26-27]</sup>,同时 HAs 的酸性作用也将对土壤重金属吸持特性产生影响。本文中砷酸根带负电荷,难以直接被 HAs 所吸附, HAs 对 As 形态分配的影响可能更主要通过其对土壤组分吸持性能的影响而实现<sup>[28]</sup>。HAs 对 Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 等离子具有强烈的络合能力<sup>[29]</sup>,能够占据 Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 表面的结合位点,使其与 As 的络合减少从而降低 Al-As 和 Fe-As 分配比例。由于 HAs 与阴、阳离子结合机制的差异,可能使得其对两种类型重金属的形态分配产生不同影响,例如余贵芬等<sup>[14]</sup>的研究表明 FA 降低了土壤中 Res-Cd 的含量,而本研究中 FA 则增加了土壤 Res-As 的含量。

外源 As 进入土壤后在土壤中的转化,与 As 的添加量有密切关系。低浓度 As 在土壤中易于固定,当 As 超过一定的含量时,土壤对 As 的固定效果则随着 As 添加量的增加而降低。本研究中,随着外源 As 的增加, Al-As 的比例增加, Ex-As 和 Res-As 比例均下降,其原因可能是外源 As 进入土壤后,各形态重新分配, Al-As 分配系数较大,其增加速度大于各形态的平均速度,而 Ex-As 和残渣态的分配系数较小,其增加速度小于平均速度,因而随外源 As 的增加前者的比例增加而后两者减少。添加 HA 的土壤 Al-As 比例小于 FA,可能与两者对 Al<sup>3+</sup> 的络合容量和强度不同有关<sup>[29]</sup>。Fe-As 分配比例先增加后减小,可能与铁氧化物含量、HAs 的相对含量有关,As 在土壤中分配初期,铁氧化物充足, Fe-As 的分配比例增加,随着外源 As 的进一步增加, Fe-As 分配量受限于铁氧化物含量而增长缓慢,但与其他基质结合的 As 增加, Fe-As 比例反而下降。

对土壤 As 有效性具有显著影响的形态是 Ex-As 和 Ca-As, Al-As、Fe-As 和 Res-As 对有效 As 的影响不显著,这与前人<sup>[30-31]</sup>研究的各 As 形态的毒性大小一致。结合前述研究结果, HA 在添加量  $\leq 1\%$  C 时尽管增加了 Ex-As 的含量,但降低了 Ca-As 的含量,且有 Al-As、Fe-As 的共同影响,最终表现为降低土壤 As 的有效性。FA 增加了土壤中 Ex-As 含量,使

得 FA 添加量  $\leq 3\%$  C 时 As 的有效性增加, 而添加量为  $5\%$  C 时, 虽然 Ex-As 的含量依然高于空白, 但其较对照的增加幅度仅为  $1.33\%$ , Ca-As 的降低幅度达到最大为  $1.59\%$ , 且 Ca-As 的绝对含量远高于 Ex-As, 最终使 As 的有效性降低。固定 HAs 添加量为  $1\%$  C 时, 不同 HA/FA 均能增加 As 的有效性, 其中 HA/FA  $\leq 3/7$  时, Ca-As 比例虽然降低, 但 Ex-As 比例增加, As 的有效性最终表现为增加; HA/FA  $\geq 5/5$  时则相反, Ca-As 比例增加导致 As 的有效性增加。

#### 4 结论

1) HAs 的两种活性组分对土壤 As 的形态都会产生影响, 影响的方向和程度与 HAs 浓度和 HA/FA 密切相关。FA 和添加量  $\leq 1\%$  C 的 HA 能增加土壤 Ex-As 的含量, 添加量  $\geq 3\%$  C 的 HA 能降低土壤 Ex-As 含量; HAs 能降低 Al-As 和 Fe-As 含量, 增加 Res-As 含量, 且添加量越大降低或增加的含量越多, FA 比 HA 效果更强。在等量 HAs 条件下, HA/FA  $\geq 5/5$  时 HAs 能降低 Ex-As 含量,  $\leq 3/7$  时 HAs 能增加 Ex-As 的含量。

2) As 添加量对土壤 As 形态有显著影响, 随着外源 As 添加量的增加, Al-As 的比例增加, Ex-As 和 Res-As 比例均下降, Fe-As 比例先增加后减小; 等量 As 条件下, HA 处理的土壤 Ex-As、Al-As 和 Ca-As 比例都低于 FA, Fe-As 比例始终高于 FA。

3) HAs 对土壤有效 As 的影响是其对 As 形态分配综合作用的结果。对土壤有效 As 贡献最大的 As 形态是 Ex-As 和 Ca-As, HA 和较高浓度 ( $\geq 5\%$  C) 的 FA 能够降低外源 As 在土壤中的有效性, 而较低浓度 ( $\leq 3\%$  C) 的 FA 能在一定程度上增加土壤 As 的有效性。因此, 掌握有机物料合理的用量和活性组分比例是其作为土壤 As 活性调控剂的前提。

#### 参考文献:

- [1] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212
- [2] Rodriguez-Lado L, Sun G F, Berg M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China[J]. Science, 2013, 341(6148): 866-868
- [3] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 89-91
- [4] Pongratz R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil[J]. Science of the Total Environment, 1998, 224(1/2/3): 133-141
- [5] 武斌, 廖晓勇, 陈同斌, 等. 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1467-1473
- [6] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(1): 84-91
- [7] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 503-512
- [8] 张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 212-218
- [9] Giannis A, Gidaracos E, Antigoni S A. Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil[J]. Desalination, 2007, 211(1/2/3): 249-260
- [10] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components[J]. Journal of Hazard Mater, 2007, 140(1/2): 308-315
- [11] 谭长银, 吴龙华, 骆永明, 等. 不同肥料长期施用下稻田镉、铅、铜、锌元素总量及有效态的变化[J]. 土壤学报, 2009, 46(3): 412-418
- [12] 刘景, 吕家珑, 徐明岗, 等. 长期不同施肥对红壤 Cu 和 Cd 含量及活化率的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 914-919
- [13] 王开峰, 彭娜, 王凯荣, 等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1): 105-108
- [14] 余贵芬, 蒋新, 和文祥, 等. 腐殖酸对红壤中铅镉赋存形态及活性的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 508-513
- [15] 贺婧, 颜丽, 杨凯, 等. 不同来源腐殖酸的组成和性质的研究[J]. 土壤通报, 2003, 34(4): 343-345
- [16] Khan S, Cao Q, Chen B D, et al. Humic acids increase the phyto availability of Cd and Pb to wheat plants cultivated in freshly spiked, contaminated soil[J]. Journal of Soils and Sediments, 2006, 6(4): 236-242
- [17] 李静, 陈宏, 陈玉成, 等. 腐殖酸对土壤汞、镉、铅植物可利用性的影响[J]. 四川农业大学学报, 2003, 21(3): 234-237
- [18] 高洁, 李雪梅, 闫金龙, 等. 腐殖酸对灰棕紫泥中汞赋存形态的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(5): 199-203
- [19] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000
- [20] 何峰, 苗金燕, 魏世强. 外源砷、铅在三类紫色土中形态分配与其化学、生物有效性研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(2): 44-47
- [21] Woolson E A, Axley J H, Kearne P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn[J]. Soil Science Society of America Proceedings, 1971, 35(1): 101-105

- [22] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1998, 6(1): 23–38
- [23] 李光林. 腐殖酸与几种金属离子的相互作用及影响因素研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2002
- [24] Janos P, Hula V, Bradnova P, et al. Reduction and immobilization of hexavalent chromium with coal- and humate-based sorbents[J]. Chemosphere, 2009, 75(6): 732–738
- [25] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266–1273
- [26] Ji G W, Laird D A. Interactions of chlorpyrifos with colloidal materials in aqueous systems[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(5): 1765–1770
- [27] Ylivainio K. Effects of iron(III) chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(10): 3194–3200
- [28] 郭微, 戴九兰, 王仁卿. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(3): 761–768
- [29] 王强. 腐殖酸与铁锰铝及其氧化物的相互作用机理研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2005
- [30] 杨明凤. 外源 As 在土壤中的动态转化及对土壤微生物多样性的影响[D]. 石河子: 石河子大学, 2012
- [31] 常思敏, 马新明, 蒋媛媛, 等. 土壤砷污染及其对作物的毒害研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2005, 39(2): 161–166

## Transformation and Bioavailability of Exogenous As in Soil as Influenced by Humic Acids and Its Active Components

WANG Jun<sup>1,2,3</sup>, WANG Qingqing<sup>1,2,3</sup>, JIANG Zhenmao<sup>1,2,3</sup>, WEI Shiqiang<sup>1,2,3\*</sup>

(1 College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2 Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China; 3 Key Laboratory of the Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** The mobility, bioavailability and toxicity of arsenate (As) in soils are restricted by its species. Humic acids (HAs) are important factors affecting the fractionation of As in soils. An indoor cultivation experiment was conducted to discuss the effects of the two active components of HAs (fulvic acid, FA; and humic acid, HA) and HA/FA ratio on the transformation of As in soils. The results showed that FA and HA had significant effects on different As species in soils, and the influence degree and direction were connected with HAs concentration, proportion of FA and HA and exogenous arsenic content. FA and HA with carbon content  $\leq 1\%$  increased the content of exchangeable As, but HA with carbon content  $\geq 3\%$  decreased the content of exchangeable As (Ex-As). FA and HA decreased the content of As combined with aluminum (Al-As) and iron (Fe-As), and increased residual As (Res-As), and FA was stronger than HA in effect. Under the condition of the same amount of HAs, when HA/FA  $\geq 5/5$ , HAs decreased the content of Ex-As, but when HA/FA  $\leq 3/7$ , HAs increased the content of Ex-As. With the increase of exogenous As content, Al-As increased, Ex-As and Res-As decreased, Fe-As first increased then decreased. Ex-As and Ca-As had the largest contribution to effective As in soil. HA reduced the effectiveness of exogenous As in soil, but FA in low concentration ( $\leq 3\%$  C) increased the bioavailability of As to a certain extent. It is important to control the reasonable amount and active component ratio of organic material when using it as As regulator in soil.

**Key words:** Humic acids; Arsenic; Species; Humic acid (HA); Fulvic acid (FA); Bioavailability