

王展, 邹洪涛, 范庆锋, 等. 冻融作用对土壤胶体及胶体结合态铅迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 342-347.

WANG Zhan, ZOU Hong-tao, FAN Qing-feng, et al. Effect of freezing/thawing on transport of soil colloids and colloidal lead[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 342-347.

冻融作用对土壤胶体及胶体结合态铅迁移的影响

王展, 邹洪涛, 范庆锋, 岑佳蓉, 张玉龙*

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘要:以东北地区棕壤为研究对象,通过人工控温和土柱淋洗试验,研究了不同冻融处理下铅污染土柱中土壤胶体和胶体结合态铅的迁移特征。结果表明:土壤高含水量(田间持水量100%)条件下冻融作用促进土壤胶体的迁移;土壤低含水量(田间持水量10%)条件下冻融作用对土壤胶体的影响减弱。淋洗试验中,土壤胶体在前20 min内大量淋失出土体,随后淋失量急剧减少;且前20 min内的土壤胶体淋失量随着冻融次数的增加先增加后减少。污染土柱中铅主要以胶体结合态的形式迁移,其迁移特征和受冻融作用影响的趋势与土壤胶体类似。冻融处理后滞留在土柱深层的铅含量较高,表明冻融作用能够促进铅向深层土壤迁移。

关键词:冻融;土壤胶体;胶体结合态铅;迁移

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)02-0342-06 doi:10.11654/jaes.2018-0444

Effect of freezing/thawing on transport of soil colloids and colloidal lead

WANG Zhan, ZOU Hong-tao, FAN Qing-feng, CEN Jia-rong, ZHANG Yu-long*

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: Transport characteristics of soil colloids and colloidal lead (Pb) in contaminated soil columns treated with different freeze/thawing cycles were investigated by simulating the temperature conditions in soil column leaching experiments. Brown soil samples were collected from the northeast of China. The results showed that freezing/thawing accelerated the transport of soil colloids under higher soil water contents (100% of field capacity) and decreased it under lower soil water contents (10% of field capacity). A considerable proportion of soil colloids leached out during the first 20 min in the column leaching experiment, after which time the leaching amount decreased sharply. Moreover, the amount of soil colloids leached during the first 20 min increased first and then decreased with the extension in freezing/thawing time. Pb present in the contaminated soil columns was transported mainly in the form of colloidal Pb and its transport characteristics were similar to those of soil colloids. Higher proportions of Pb were retained in deeper layers of the soil columns, indicating that freezing/thawing could facilitate Pb transport.

Keywords: freezing/thawing; soil colloids; colloidal lead; soil pollutant transport

重金属铅因污染范围广、毒性大而受到广泛关注。由于铅在土壤中溶解度低、受土壤颗粒吸附强烈,通常被认为移动性小而在土壤剖面分布上表现出明显的表聚性^[1]。但近年来人们研究发现一些地区土壤中重金属铅迁移速度明显加快,其垂直迁移深度远大于预测值^[2]。研究证明,铅的移动性增加与土壤

胶体迁移特征密切相关。铅随胶体移动理论能够解释铅随水迁移明显和被土壤固相强烈吸附之间矛盾的现象^[3],而且胶体导致重金属移动易化是铅在土壤中运移的主要机制^[4]。因此铅在土壤介质中的运移也由固-液两相介质的运移转变为固-液-胶体三相介质中的运移。

收稿日期:2018-04-06 录用日期:2018-07-09

作者简介:王展(1979—),女,辽宁大连人,博士,讲师,从事水土系统污染物迁移的研究。E-mail:zhanwanglv1979@163.com

*通信作者:张玉龙 E-mail:ylzsau@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41601218)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41601218)

土壤胶体的数量及其可移动性受土壤物理化学性质及自然环境的影响^[5-8]。冻融是高纬度地区常见的气候现象,冬春和秋冬季节交替期间发生频繁的冻融交替。冻融作用对土壤胶体的影响,主要表现为水在液态与固态相变过程中体积胀缩对土壤团聚体结构的破坏、土壤胶体的生成和对原有土壤胶体的活化^[5-6]。冻融作用导致的土壤胶体数量的增加及胶体活化的现象将对污染土壤中铅的环境行为产生影响。

目前已有学者做了关于冻融对重金属铅的影响研究^[9-11],发现冻融能够影响土壤对Pb²⁺的吸附机制^[11],降低黑土固持铅的能力^[12]、使污染土壤浸出液中铅的含量升高^[13],增加土壤中铅的生态风险。但是到目前为止关于冻融作用对铅影响的报道仅限于对溶解态铅的研究,尚缺乏对胶体结合态铅的关注,本研究结合东北地区冻融频繁的气候现象和老工业基地重金属污染严重的情况,通过人工模拟和控制土壤污染及冻融条件,研究胶体及胶体结合态铅的淋洗特征,以期为进一步了解东北地区土壤铅污染的环境风险提供可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集

本研究以辽宁地区典型土壤类型——棕壤为研究对象。土壤样品采自辽宁省沈阳市郊区玉米地耕层(0~20 cm),去除植物残体、砾石,自然风干,过2 mm筛,备用。测定土壤pH、有机质、阳离子交换量和机械组成(表1)。

1.2 土柱的装填和冻融处理

将醋酸铅与土壤混合均匀,使土壤含铅量为250 mg·kg⁻¹,按原状土壤容重(1.36 g·cm⁻³)装入直径4.5 cm、高15 cm的PVC柱内。土柱下端平铺2 cm厚的石英砂(300~710 μm)作为承托层,土柱底部用孔径为300目的玻璃丝滤网封住。向土柱中直接喷洒去离子水,使土壤的含水量达到田间持水量的10%和100%,并于室温下陈化培养3 d。冷冻温度设定为-20℃,冷冻时间12 h;室温下融化12 h,共设定0、3、6、9次冻融循环,记为F0、F3、F6、F9。

1.3 土柱淋洗试验

以去离子水作为淋洗液,使液面始终保持3 cm高度,滤液承接于150 mL锥形瓶中,每20 min更换一次锥形瓶,每根土柱接样20次。

1.4 渗滤液中土壤胶体含量的测定

采用721分光光度计在660 nm波长下测定渗滤液的吸光度。通过胶体浓度(y)与吸光度(x)之间的标准曲线($y=1.551 6x+0.032 2, R^2=0.989 1$)将吸光度转化为胶体的浓度,并计算胶体的释放量^[8,14]。

1.5 渗滤液中铅的测定

溶解态铅的测定:用移液管准确吸取10 mL的渗滤液过0.22 μm滤膜,采用ICP-MS(Agilent 7500a)测定滤液中的铅浓度,计算溶解态铅的释放量。

胶体结合态铅的测定:将滤膜转入50 mL离心管中,加入1 mol·L⁻¹ HCl-HNO₃溶液15 mL,于25℃下以180 r·min⁻¹振荡1 h,采用ICP-MS(Agilent 7500a)测定滤液中的铅浓度,计算胶体结合态铅的释放量^[15]。

1.6 土壤中滞留重金属的垂直空间分布

淋干上述淋洗试验的土柱,将土柱中的土壤垂直平均分为5等份,分别置于烧杯中自然风干,取部分土壤样品研磨过100目筛供土壤中金属铅含量的测定,并根据土壤质量计算各层土壤中铅的总量。称取0.1 g土壤样品置于消化管中,加水数滴湿润土样,加3 mL HCl和1 mL HNO₃,盖上小漏斗置于通风橱中浸泡过夜。然后将土壤样品置于数显温控消化炉(KDN-20C)中消解:80~90℃条件下消解30 min、100~110℃条件下消解30 min、120~130℃条件下消解1 h。消解后将样品置于通风处冷却,加1 mL HClO₄,继续于100~110℃条件下消解30 min,120~130℃条件下消解1 h。消解完全后,冷却样品并将样品转移至50 mL容量瓶中,用去离子水定容,过滤至样品存储瓶中,采用ICP-MS(Agilent 7500a)测定滤液中的铅浓度。计算并绘制土壤中铅的滞留曲线。

2 结果与讨论

2.1 土壤可移动胶体的迁移特征

图1为高含水量铅污染土柱(含水量为田间持水

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of tested soil

pH	有机质 TOC/g·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC/cmole·kg ⁻¹	容重 Bulk density/g·cm ⁻³	机械组成 Texture/%		
				2~0.02 mm	0.02~0.002 mm	<0.002 mm
6.4	15.5	12.4	1.36	42.0	28.0	30.0

量100%)的渗滤液中土壤胶体含量和累积量随淋洗时间的变化曲线。由图1a可看出土壤可移动胶体在淋洗试验的前20 min内大量淋出,随后淋出量明显降低,各处理间的差异也明显减小。这是因为淋洗试验初期,土壤中的胶体浓度较高,在淋洗液的作用下大量土壤胶体释放淋洗出来,随着淋洗时间的延长,土壤中的胶体浓度降低,其释放速率也随之降低^[16]。

淋洗试验前20 min土壤胶体淋失量和土壤胶体的累积淋失量随冻融次数的变化趋势一致,均表现为:F6>F3>F9>F0。在冻融6次时,可移动胶体的淋失量远大于冻融0、3、9次。少次冻融(F3,F6)增加了土壤中的可移动胶体,当冻融次数超过某一限度后(F9),土壤中的可移动胶体减少。土壤冻结时,土壤孔隙中或岩块裂隙中的液态水形成冰晶体积膨胀,将大团聚体破碎成为小团聚体,使岩块破裂粉碎^[17]。随着冻融次数的增加破碎作用增强。在破碎过程中能够形成新的小粒径的胶体^[5],活化土壤中原有的胶

体^[5-6]并形成新的优势流^[6,18],结果使土壤中胶体数量增加,可移动性增强。但是另一方面较小的土壤颗粒又通过团聚作用形成较大的粉砂颗粒,导致土壤中的小粒径胶体数量减小。冻融作用对土壤颗粒组成的影响是上述两个过程综合作用的结果^[17]。但本实验中高含水量条件下,所有冻融处理土柱的渗滤液中可移动胶体的含量均大于未冻融处理,冻融作用增加了土壤胶体向下淋溶的可能性。

图2为低含水量铅污染土柱(含水量为田间持水量10%)的渗滤液中胶体含量和累积量随淋洗时间的变化曲线。渗滤液中胶体的含量和累积量随时间的变化趋势与高含水量时一致。但在低含水量条件下,不同冻融处理土柱的渗滤液中胶体含量均较低,各处理之间差异也不明显,可见土壤含水量较低的情况下,冻融作用对土壤胶体的影响较弱。冻融作用对土壤产生影响,主要因为水在液态和固态转化过程中体积胀缩对土壤团聚体结构的破坏^[19],而在含水较低的

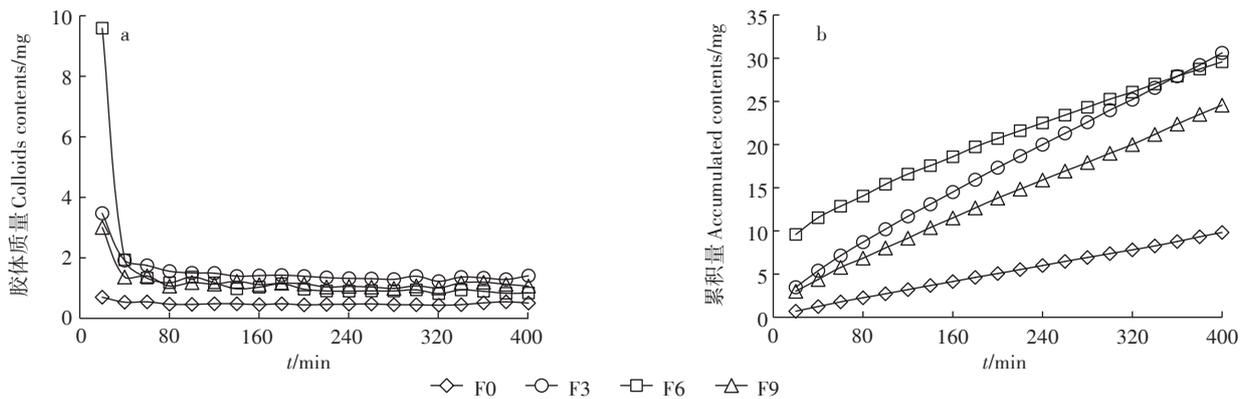


图1 不同冻融处理的高含水量铅污染土柱渗滤液中胶体质量(a)及累积量(b)与时间的关系曲线

Figure 1 The relationship of soil colloids contents (a) and accumulated contents (b) in effluent with time of Pb contaminated soil with higher water content under different freezing/thawing treatments

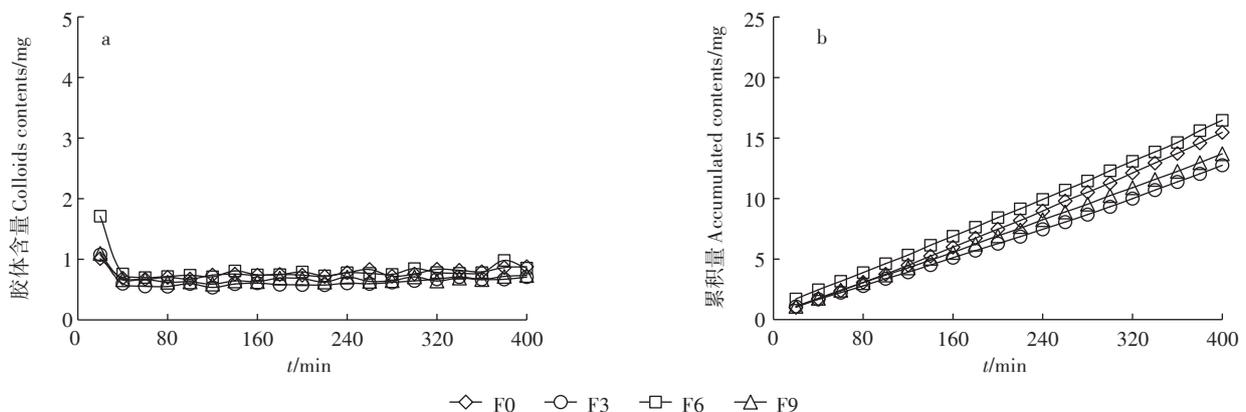


图2 不同冻融处理的低含水量铅污染土柱渗滤液中胶体含量(a)及累积量(b)与时间的关系曲线

Figure 2 The relationship of soil colloids contents (a) and accumulated contents (b) in effluent with time of Pb contaminated soil with lower water content under different freezing/thawing treatments

情况下,这种作用相对较弱。

2.2 重金属铅的迁移特征

因为冻融作用对低含水量土壤的影响较小,所以当研究冻融作用对胶体结合态铅迁移影响的过程中,主要考虑含水量为100%田间持水量的处理。图3为高含水量的铅污染土柱经不同冻融处理后,在淋洗试验过程中,渗滤液中胶体结合态铅和溶解态铅的含量和累积量随时间的变化。胶体结合态铅的淋失量在淋洗开始的20 min内较大(图3a),随后急剧下降,各处理之间的差异不明显。前20 min内渗滤液中胶体结合态铅的含量(图3a)与胶体结合态铅的累积量(图3b)随冻融次数的变化趋势一致,均表现为随冻融次数增加先增加后减小的趋势。因为可移动土壤胶体的含量随着冻融次数的增加先增加后减少,所以其携带迁移的铅也表现出相似的变化趋势。

溶解态铅与胶体结合态铅的迁移特征类似(图3c、图3d),也表现为在淋洗初期淋洗量较大,随着淋洗时间的延长,淋失量急剧降低。并且淋洗前20 min内的淋失量与渗滤液中溶解态铅的累积量随冻融次数的增加也表现为先增加后降低的趋势。比较图3a

和图3c、图3b和图3d能够发现前20 min内溶解态铅淋失量及渗滤液中溶解态铅的累积量均低于胶体结合态铅。说明污染土壤中铅主要是以胶体结合态的形式淋失,土壤胶体对铅存在易化迁移作用^[4,20-21]。许端平等^[16],Wang等^[22]经研究发现土壤胶体和黏土矿物胶体对锌和钒在土壤地下水及石英砂中的迁移也存在促进作用。

图4为不同冻融处理污染土柱的渗滤液中重金属铅含量及胶体结合态铅所占比例。从图中可以看出随着冻融次数的增加,渗滤液中胶体结合态铅、溶解态铅及铅总量均表现为先增加后减少的变化趋势。但胶体结合态铅的比例却表现为随冻融次数增加先降低后增加的趋势。较少次的冻融处理可降低土壤对重金属铅的吸附作用^[12],大量的铅被释放进入土壤溶液,在灌溉或降水情况下被淋洗进入地下水。随着冻融次数的增加,土壤中较小团聚体会重新聚合成为中等大小的团聚体^[23-24],在这个过程中铅有可能被裹挟在较大的团聚体中而不易被淋洗下来,这种情况下,能被淋洗进入地下水的重金属铅则大部分为可移动胶体结合的那部分铅。

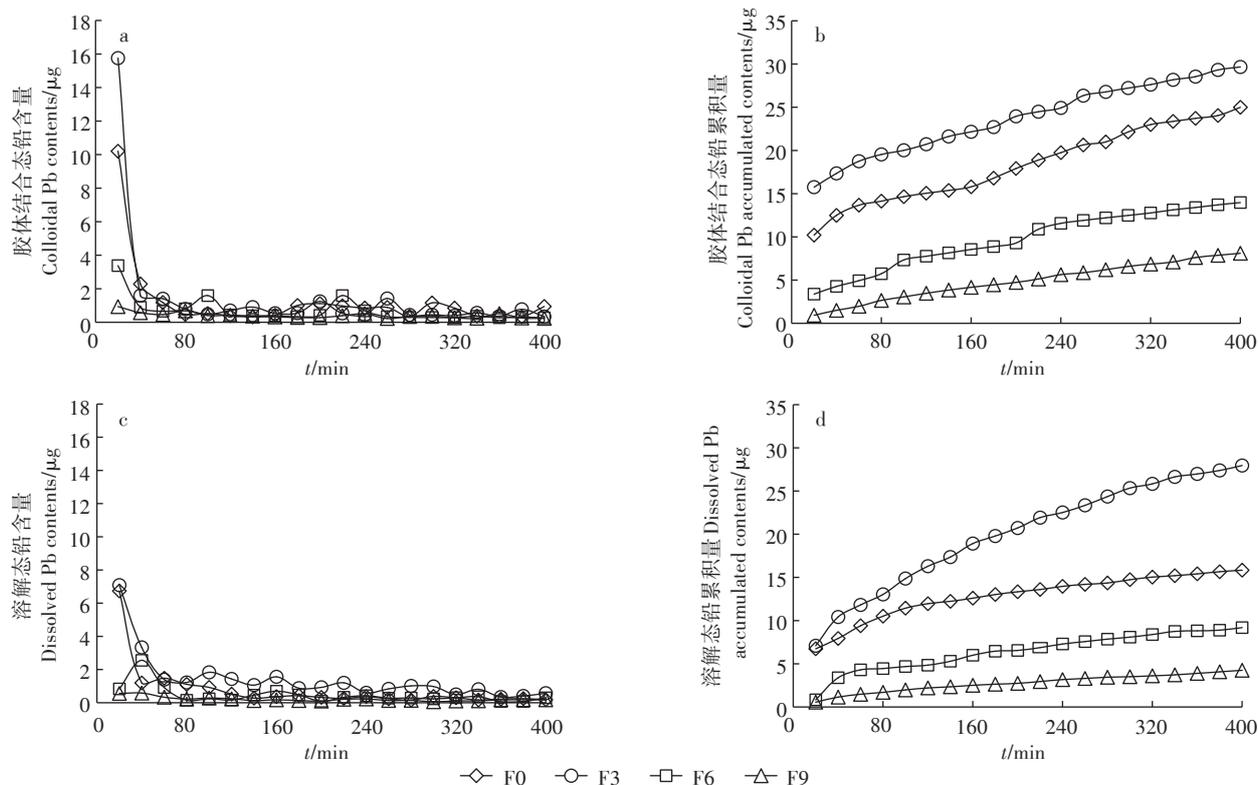


图3 不同冻融处理铅污染土柱的渗滤液中铅含量(a)及累积量(b)与时间的关系曲线

Figure 3 The relationship of Pb contents(a) or accumulated Pb contents(b) in effluent and time of Pb contaminated soil under different freezing/thawing treatments

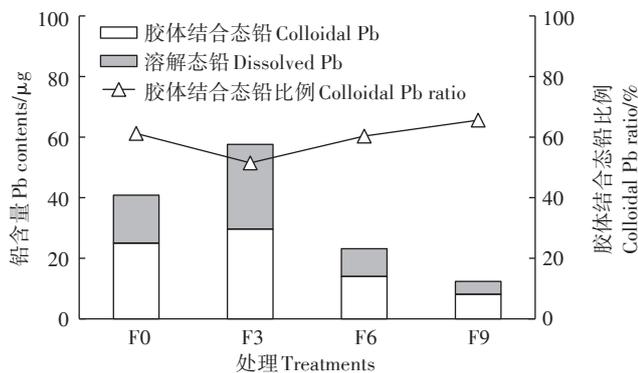


图4 不同冻融处理铅污染土柱的渗滤液中铅的含量和胶体结合态铅的比例

Figure 4 Pb contents and colloidal Pb ratio in the effluent of contaminated soil columns under different freezing/thawing treatments

2.3 土壤中滞留重金属铅的垂直分布特征

图5为淋洗试验结束后,不同土柱深度处的铅含量。从图中能够看出,在冻融0次时,土柱中滞留铅的含量随着深度的增加先缓慢增加,然后明显降低;在冻融3、6次和9次时,铅的含量随深度变化的曲线基本一致,均表现为先缓慢降低后逐渐升高。这说明虽然土壤中铅迁移缓慢,但冻融作用能够使铅向更深层的土壤迁移。这是因为冻融作用改变了土壤的结构和铅的迁移特性,增加了铅在土壤中垂直方向的渗透性。该结果与郭平等^[12]和魏明俐等^[13]的研究结果一致。

3 结论

(1)土壤可移动胶体在淋洗实验的前20 min内大量淋出,随后淋出量明显降低。冻融作用影响土壤胶体的迁移。当土壤含水量为田间持水量100%时,少次冻融增加了土壤的可移动胶体,但当冻融次数超过某一限度后,土壤的可移动胶体将减少。在土壤含水量较低的情况下,冻融作用对土壤胶体的影响减弱。

(2)铅污染土柱中胶体结合态铅的迁移特征及其受冻融作用的影响与土壤胶体类似,在淋洗试验的前20 min内大量淋出,前20 min的淋洗量及累积淋洗量均随着冻融次数的增加先增加后减少。虽然溶解态铅的迁移特征与胶体结合态铅相似,但迁移量低于胶体结合态铅。污染土壤中铅主要以胶体结合态的形式迁移,其所占比例随冻融次数先降低后增加。

(3)冻融处理的重金属铅污染土柱,经水淋洗后滞留在土柱中的铅含量表现为随着深度的增加,先缓慢降低,后逐渐升高,冻融作用促使铅向更深层的土壤迁移。

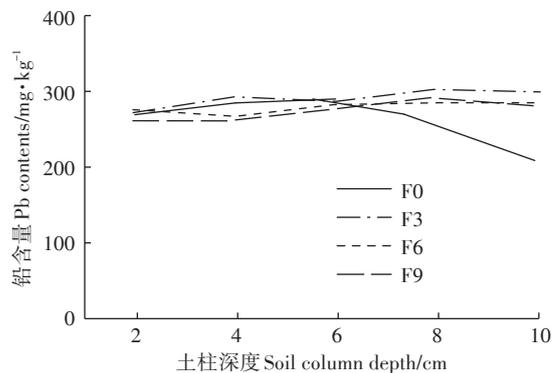


图5 不同冻融处理土柱中铅的垂直空间分布

Figure 5 The vertical distribution of Pb in soil columns under different freezing/thawing treatments

参考文献:

- [1] Hu S P, Chen X C, Shi J Y, et al. Particle-facilitated lead and arsenic transport in abandoned mine sites soil influenced by simulated acid rain[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(11):2091-2097.
- [2] Bozkurt S, Moreno L, Neretnieks I. Long-term processes in waste deposits[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 250(1/2/3):101-121.
- [3] Klitzke S, Lang F, Kaupenjohann M. Increasing pH releases colloidal lead in a highly contaminated forest soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2008:265-273.
- [4] Yin X Q, Gao B, Ma L Q, et al. Colloid-facilitated Pb transport in two shooting-range soils in Florida[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3):620-625.
- [5] 王明辉, 张秀芝, 温善菊, 等. 土壤无机纳米微粒提取的影响因素研究[J]. 吉林农业大学学报, 2005, 27(2):202-204, 208. WANG Ming-hui, ZHANG Xiu-zhi, WEN Shan-ju, et al. Study on factors affecting extraction of soil inorganic nanoparticles[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2005, 27(2):202-204, 208.
- [6] 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.
- [7] 商书波, 王丰雨, 李绪谦. 土壤胶体理化性质对其稳定性和可移动性的影响研究[J]. 土壤, 2010, 42(6):1015-1019. SHANG Shu-bo, WANG Feng-yu, LI Xu-qian. Study on stability and mobility of soil colloids based on physicochemical property[J]. *Soils*, 2010, 42(6):1015-1019.
- [8] 商书波. 降雨对土壤胶体释放与迁移的影响研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(6):199-202. SHANG Shu-bo. Study on the release and migration of soil colloids with rainfall[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(6):199-202.
- [9] 丛鑫, 王森, 张琢, 等. 冻融对污染场地土壤重金属稳定化性能的影响[J]. 环境科学研究, 2015, 28(8):1240-1245. CONG Xin, WANG Sen, ZHANG Zhuo, et al. Effects of freeze-thaw cycle on stabilization performance of heavy metals in soil of contaminated

- site[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(8):1240-1245.
- [10] 李悦铭, 康春莉, 张迎新, 等. 溶解性有机质对冻融作用下污染土壤中重金属Pb的溶出释放规律[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2013, 43(3):945-953.
- LI Yue-ming, KANG Chun-li, ZHANG Ying-xin, et al. Dissolved organic matter effect on Pb leaching and release in the Pb contaminated soil dealt with freeze-thaw action[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2013, 43(3):945-953.
- [11] 郭平, 李洋, 张迎新, 等. 冻融作用对土壤吸附重金属的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2012b, 50(3):593-597.
- GUO Ping, LI Yang, ZHANG Ying-xin, et al. Effect of freeze-thaw on the adsorption of heavy metals by soil[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2012b, 50(3):593-597.
- [12] 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), 2012a, 42(1):226-232.
- GUO Ping, SONG Yang, XIE Zhong-lei, et al. Effect of freeze-thawing cycles on adsorption-desorption of lead and cadmium in black soil and brown soil[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2012a, 42(1):226-232.
- [13] 魏明俐, 伍浩良, 杜延军, 等. 冻融循环下含磷材料固化锌铅污染土的强度及溶出特性研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(1):215-219.
- WEI Ming-li, WU Hao-liang, DU Yan-jun, et al. Experimental study of Zn and Pb contaminated soils stabilized with new phosphate-based binder under freeze-thaw cycles[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2015, 36(1):215-219.
- [14] 李国霞, 韩志勇, 朱敬涛. 含水介质中粘粒释放的临界盐浓度测定[J]. 海洋通报, 2009, 28(1):11-15.
- LI Guo-xia, HAN Zhi-yong, ZHU Jing-tao. Mensuration of critical salt concentration of particle release in aqueous medium[J]. *Marine Science Bulletin*, 2009, 28(1):11-15.
- [15] Karathanasis A D, Johnson D M, Matocha C J. Biosolideoloid-mediated transport of copper, zinc, and lead in waste-amended soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(4):1153-1164.
- [16] 许端平, 崔芳菲, 李翰良, 等. 污染土壤胶体释放特征及其对锌迁移的作用[J]. 环境工程学报, 2015(5):2495-2502.
- XU Duan-ping, CUI Fang-fei, LI Han-liang, et al. Releasing characteristics of colloids from contaminated-soil and their effect on transportation of zinc[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015(5):2495-2502.
- [17] Zhang Z, Ma W, Feng W J, et al. Reconstruction of soil particle composition during freeze-thaw cycling: A review[J]. *Pedosphere*, 2016, 26(2):167-179.
- [18] 景国臣, 任宪平, 刘绪军, 等. 东北黑土区冻融作用与土壤水分的关系[J]. 中国水土保持科学, 2008, 6(5):32-36.
- JING Guo-chen, REN Xian-ping, LIU Xu-jun, et al. Relationship between freeze-thaw action and soil moisture for northeast black soil region of China[J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2008, 6(5):32-36.
- [19] 孙辉, 秦纪洪, 吴杨. 土壤冻融交替生态效应研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(4):505-509.
- SUN Hui, QIN Ji-hong, WU Yang. Freeze-thaw cycles and their impacts on ecological process: A review[J]. *Soils*, 2008, 40(4):505-509.
- [20] 王丰雨. 优先流作用下的胶体-Pb的复合共迁移研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(7):66-70.
- WANG Feng-yu. Study on co-migration of Pb with soil colloids in preferential flow[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, 32(7):66-70.
- [21] 谢冰怡. 不同类型胶体对铅、镉在饱和和多孔介质中运移的影响研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2017.
- XIE Bing-yi. The influence of different colloids on the transport of lead and cadmium in saturated porous media[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2017.
- [22] Wang Y, Yin X, Sun H, et al. Transport of vanadium(V) in saturated porous media: Effects of pH, ionic-strength and clay mineral[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2016, 28(1/2/3/4):7-12.
- [23] Logsdail D E, Webber L R. Effect of frost action on structure of hal-dimand clay[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1959, 39(2):103-106.
- [24] 魏丽红. 冻融作用对土壤理化及生物学性质的影响综述[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11):5054-5057.
- WEI Li-hong. Review on the effects of freezing and thawing on the physiochemical and biological properties of soil[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2009, 37(11):5054-5057.