



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

不同微塑料对水稻土性质、镉有效性及其形态的影响

胡榆杰, 伍钧, 杨刚, 徐敏

引用本文:

胡榆杰, 伍钧, 杨刚, 徐敏. 不同微塑料对水稻土性质、镉有效性及其形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1721-1728.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0145

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微塑料在菲降解过程中对融合菌株F14的影响

周昌鑫, 侯彬, 郭学涛, 高乔, 刘怡暄, 卢静 农业环境科学学报. 2021, 40(2): 364-370 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0910

微塑料与铅复合污染对水稻幼苗根系生长和氧化应激的影响

刘玲,洪婷婷,胡倩男,谢瑞丽,周颖,王玲,汪承润 农业环境科学学报.2021,40(12):2623-2633 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0523

不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响

闫家普,丁效东,崔良,张磊 农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1842-1849 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0187

水分管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响

龙灵芝,李忠武,罗宁临,张秋,黄梅 农业环境科学学报. 2017, 36(5): 900-906 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1438

羊栖菜生物炭对镉污染土壤性质及镉形态的影响

汪玉瑛, 计海洋, 吕豪豪, 刘玉学, 杨瑞芹, 杨生茂 农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1132-1140 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1501



关注微信公众号,获得更多资讯信息

胡榆杰, 伍钧, 杨刚, 等. 不同微塑料对水稻土性质、镉有效性及其形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1721-1728. HU Y J, WU J, YANG G, et al. Effects of different microplastics on soil properties and Cd availability and fraction in paddy soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(8): 1721-1728.

不同微塑料对水稻土性质、镉有效性及其形态的影响

胡榆杰, 伍钧, 杨刚, 徐敏*

(四川农业大学环境学院,成都 611130)

摘 要:土壤中重金属与微塑料(MPs)复合污染越来越普遍,然而关于 MPs对土壤中重金属的有效性和形态的影响及其机制尚不 清楚。本文以镉(Cd)污染水稻土为研究对象,通过土培试验探究不同 MPs类型[聚乙烯微塑料(PE-MPs)、聚己二酸-对苯二甲酸 丁二酯微塑料(PBAT-MPs)]及不同添加量(0.5%、1%、2%,m/m)对土壤理化性质和酶活性的影响,并分析 MPs对土壤 Cd有效性及 形态的影响及其机制。结果表明,1%、2%PBAT-MPs处理能显著提高土壤pH、溶解性有机碳(DOC)含量、铵态氮含量、脲酶活性、 脱氢酶活性和过氧化氢酶活性,并显著降低总溶解性氮(TDN)、硝态氮和速效磷含量;而PE-MPs处理降低了土壤DOC含量,增加 了土壤TDN含量。可见,PBAT-MPs对土壤理化性质及酶活性的影响比PE-MPs更显著。PE-MPs和PBAT-MPs均能显著降低 CaCl2-Cd含量,分别降低了4.6%~8.7%和4.3%~22.4%。与空白相比,0.5%、1%和2%PE-MPs处理下酸溶态Cd占比增加了1.0%~ 1.8%,可氧化态Cd占比降低了1.0%~1.3%;1%和2%PBAT-MPs处理下酸溶态Cd占比分别增加了6.6%和9.5%,同时可还原态Cd 分别降低了6.6%和9.2%。这表明两种 MPs均能影响Cd生物有效性及形态。冗余分析显示,土壤DOC与酸溶态Cd呈显著正相 关,与可还原态Cd呈显著负相关;土壤pH与酸溶态Cd呈显著正相关,表明 MPs可通过影响DOC、pH来改变土壤中Cd形态。研究 表明,两种 MPs均能影响Cd污染水稻土的理化性质及Cd形态,且PBAT-MPs对土壤的影响更显著,对土壤中Cd的活化作用更强。 关键词:微塑料;重金属形态;有效态镉;可生物降解塑料;酶活性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)08-1721-08 doi:10.11654/jaes.2023-0145

Effects of different microplastics on soil properties and Cd availability and fraction in paddy soil

HU Yujie, WU Jun, YANG Gang, XU Min*

(College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: Co-contamination of soil with heavy metals and microplastics (MPs) is becoming more widespread. However, it is still unclear how microplastics affect the availability and fractions of heavy metals. In this study, a soil incubation experiment was conducted using cadmium(Cd)-contaminated paddy soil to determine the effects of different microplastic types [polyethylene microplastics, PE-MPs; poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) microplastics, PBAT-MPs] and varying microplastic dosages (0.5%, 1%, and 2%, *m/m*) on soil properties and enzyme activity. In addition, the change in and potential mechanism of the availability and fraction of Cd in soil induced by MPs were investigated. Results showed that 1% and 2% PBAT-MPs addition significantly increased the soil pH, dissolved organic carbon(DOC), ammonium nitrogen, urease, dehydrogenase, and catalase, and reduced total dissolved nitrogen(TDN), nitrate nitrogen, and available phosphorus. However, PE-MPs reduced the DOC but increased soil TDN. Both PBAT-MPs and PE-MPs altered soil properties, which was more prominent in PBAT-MPs-treated soil than in PE-MPs-treated soil. The intervention of PE-MPs and PBAT-MPs significantly reduced the content of CaCl₂-Cd by 4.6%-8.7% and 4.3%-22.4%, respectively. Compared to the control, 0.5%, 1%, and 2% PE-MPs treatments increased the proportion of acid extraction Cd by 1.0%-1.8%, and decreased the proportion of oxidizable Cd by 1.0%-

*通信作者:徐敏 E-mail:xumin_xyz@126.com

基金项目:四川省科技计划项目(2022YFN0025);成都市科技项目(2020-YF09-00023-SN,2020-YF09-00012-SN);大学生创新训练计划项目

Project supported: Sichuan Science and Technology Program (2022YFN0025); The Key Program of Chengdu Science and Technology Bureau (2020-YF09-00023-SN, 2020-YF09-00012-SN); College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program

收稿日期:2023-02-27 录用日期:2023-04-13

作者简介:胡榆杰(1998—),男,四川成都人,硕士研究生,研究方向为土壤污染治理。E-mail:huyujie06@163.com

1.3%. Treatments of 1% and 2% PBAT-MPs increased the proportion of acid extraction Cd by 6.6% and 9.5%, and decreased the reducible Cd by 6.6% and 9.2%. The results indicated that both PE-MPs and PBAT-MPs affected the availability and fractions of Cd in soil. Redundancy analysis showed that DOC was positively correlated with acid extraction Cd but had a negative correlation with reducible Cd. Moreover, pH was positively correlated with acid extraction Cd. This indicated that MPs affected the fraction of Cd in soil via soil DOC and pH. The results show that both MPs could affect the properties and Cd fraction of Cd-contaminated paddy soil, and that PBAT-MPs has the more significant effect on soil and has a stronger activation effect on Cd in soil.

Keywords: microplastic; heavy metal speciation; available cadmium; biodegradable plastic; enzyme activity

微塑料(MPs)是指尺寸小于5 mm 的塑料,是环 境中普遍存在的新型污染物,近年来受到国内外学者 的广泛关注^[1-2]。MPs可通过多种途径进入农田生态 系统,如农膜残留、废水灌溉、有机肥施用、大气沉降 等^[3]。当前,MPs已在农田土壤中大量累积。Ding等^[4] 对陕西省农田土壤研究发现 MPs 丰度达到1430~ 3410个·kg⁻¹;武汉郊区某菜地中 MPs的丰度为320~ 12560个·kg^{-1[5]};于庆鑫等^[6]研究发现,哈尔滨某农田 土壤中 MPs丰度范围为198.32~1002.6个·kg⁻¹,且有 农用膜覆盖的土壤中 MPs 丰度是无农用膜覆盖的 1.69倍。聚乙烯(PE)是农膜的主要成分,而农膜在 物理、化学等作用下破碎形成的 MPs是农田 MPs 的主 要来源之一^[7]。

累积在土壤中的 MPs 可改变土壤理化性质,进而 影响微生物群落和植物生长^[8-11],对农田生态系统功 能及农田产出造成不利影响。Ren 等^{19]}研究发现 MPs 可改变土壤微生物群落结构,对陆地生物地球化学循 环有潜在影响。Wan 等^{110]}研究发现 MPs 可通过加剧 土壤水蒸发而增加水分流失;Zhang 等^{111]}报道塑料残 膜会降低土壤的透水性,并影响土壤有机质和速效磷 含量。Wang 等^{112]}研究发现 MPs 可使土壤 pH 和阳离 子交换量显著降低,但可显著提高土壤溶解性有机碳 (DOC)含量。

为了缓解环境中塑料累积的问题,可生物降解塑料(BPs)因其可通过微生物作用转化为CO₂、CH₄和微生物基质,被作为传统塑料的代替品^[13],逐渐在生产生活中使用。聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)是一种含有芳香环和脂肪链段的典型热塑性BPs,具有良好的延展性和断裂伸长率,常被用于替代PE地膜^[14]。然而,BPs能否完全降解取决于其自身性质和环境条件^[15]。事实上BPs会因为在自然环境中不能完全降解而与传统塑料一样可产生MPs,并且由于BPs对微生物更为敏感,在相同时间内BPs会比传统塑料产生更多的MPs^[16]。因此,PE-MPs与PBAT-MPs对土壤环境的影响值得进一步研究。

除了MPs污染以外,重金属也是农业土壤中常见 的污染物。我国耕地正受到不同程度重金属污染,其 中镉(Cd)污染最为严重,因其环境风险高且难以从 土壤中去除一直受到国内外研究者的广泛关注[17-18]。 重金属在土壤中的化学形态不同会表现出不同的环 境行为与生物有效性[19],所以重金属的危害程度不仅 受总量的影响还受到其化学形态的影响。重金属的 形态与土壤理化性质密切相关^[20]。如DOC可降低土 壤对重金属的吸附,当DOC提高时可增加重金属的 生物有效性^[21-22]。也有研究发现pH可影响碳酸盐的 形成与溶解,当pH升高时土壤中碳酸盐结合态的重 金属含量会随之增加^[23]。事实上, MPs与重金属Cd广 泛存在于土壤环境中,二者在土壤环境中共同暴露已 不可避免^[24]。然而,关于MPs进入土壤后如何影响土 壤性质及Cd的有效性及其影响机制还不清楚。目前 关于MPs与Cd等重金属相互作用的研究主要集中在 溶液环境中, MPs 对土壤中 Cd 影响的研究仍处于早 期阶段[25-26],有待进一步研究。

因此,本研究以 PE 与 PBAT 两种 MPs 为研究对 象,分别设置不同剂量的 MPs 处理,采用土壤培养试 验,研究 MPs 对 Cd 污染土壤的有机质、DOC、铵态氮、 硝态氮含量等理化性质,酶活性,Cd有效性及其赋存 形态的影响,以期为有效管理 MPs 与重金属复合污染 土壤提供理论依据及数据支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自四川省成都市某稻田(30°41′41″ N,103°47′02″E),采样深度为0~20 cm。采集土壤剔 除石块与植物残体,风干、磨细,过20目尼龙筛备用。 土壤类型为水稻土,土壤基本理化性质:pH 7.68、有 机质含量22.68 g·kg⁻¹、全氮含量1.64 g·kg⁻¹、总Cd含 量0.26 mg·kg⁻¹。

供试地膜购自浙江某农膜生产公司,两种地膜主 要成分分别是 PBAT 和 PE,厚度为 0.01 mm。将两种

塑料地膜剪切为1~3 mm小块获得 MPs, 经稀硝酸溶 液(5%)浸泡24h后用去离子水反复清洗至中性,避 光风干后装入自封袋备用。

1.2 试验设置

Cd污染土壤制备:将硝酸镉[Cd(NO3)2·4H2O,分 析纯门以溶液的形式加入供试土壤中,混合搅拌均匀, 向土壤添加去离子水,以保持75%最大田间持水量。 使用称量法每5d补充一次去离子水。在室温下稳定 60 d 后风干, 磨细过 20 目尼龙筛, 备用。最终使土壤 总Cd含量为1.45 mg·kg⁻¹。

试验共设置7个处理,分别是:CK(空白对照)、 B1 (0.5%PBAT - MPs) B2 (1%PBAT-MPs) B3(2%PBAT - MPs) 、N1 (0.5%PE - MPs) 、N2 (1%PE-MPs)、N3(2%PE-MPs), MPs的添加剂量参照文献 [27-28]设置,每个处理3次重复。具体操作步骤为: 称取1kg上述Cd污染土壤于烧杯中,将两种MPs按 照0.5%、1%、2%(m/m)的剂量添加至土壤,充分混合 后,添加去离子水,以保持75%最大田间持水量。随 后封上带孔滤纸,移入25±1℃恒温培养箱中避光培 养。培养期间使用称重法每3d补充一次去离子水, 培养55d后进行取样。分别将每个烧杯中的土壤样 品倒出,充分混合后进行自然风干,分别过10目和 100目筛后装袋,备用。

1.3 样品测定

土壤基本理化性质参照《土壤农化分析》进行测 定^[29]。采用电位法测定土壤 pH;采用硫酸-重铬酸钾 氧化法测定有机碳含量;采用半微量凯氏定氮法测定 全氮含量:采用靛酚蓝比色法测定铵态氮含量:采用 双波长比色法测定硝态氮含量;采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法测定速效磷含量。脲酶活性采用苯酚 钠-次氯酸钠比色法测定,过氧化氢酶采用KMnO4滴 定法测定,土壤脱氢酶采用2,3,5-三苯基四氮唑氯 化物还原法测定^[30]。DOC与总溶解性氮(TDN)采用 水土比5:1浸提^[31],用总碳分析仪(vario TOC, Elementar,德国)测定。

采用0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂提取土壤有效 Cd(CaCl₂-Cd)^[32]。采用改进的BCR法连续提取土壤Cd形态^[33], Cd形态分为酸溶态(可交换态和碳酸盐结合态)、可 还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机物结合 态)和残渣态。所有提取液中的Cd用电感耦合等离 子体质谱仪(ICP-MS, NexION300X, PerkinElmer, 美 国)进行测定。

1.4 数据处理

采用 Excel 2016 及 SPSS 26.0 进行数据处理及统 计分析。单因素方差分析(One-way ANOVA)检测差异, 处理间多重比较采用Duncan检验,当P值小于0.05时 认为差异显著。使用Canoco5.0进行冗余分析(RDA)。

2 结果与分析

2.1 不同类型及剂量 MPs 对土壤理化性质的影响

不同 MPs 处理下土壤理化性质如表1 所示。由 表1可知,不同类型 MPs 对土壤理化性质的影响不 同。与CK相比,B1、B2、B3处理下土壤pH分别提高 了 0.01、0.20、0.30 个单位, 而 N1、N2、N3 处理对土壤 pH均无显著影响。与CK相比,B1、B2、B3处理下,有 机质含量分别提高了0.1%、4.7%、9.0%, DOC含量分 别提高了10.3%、54.2%、80.2%;而N1、N2、N3处理 下,有机质含量分别降低了2.5%、2.8%、2.9%,DOC含 量分别降低了 9.1%、9.2%、6.6%。与 CK 相比, B1、 B2、B3 处理下 TDN 含量分别降低了 0.2%、42.5%、

表1 不同 MPs 处理对土壤理化性质	的影响
---------------------	-----

处理 Treatment	рН	有机质 Organic matter/ (g•kg ⁻¹)	溶解性有机碳 Dissolved organic carbon/(mg·kg ⁻¹)	全氮 Total nitrogen/ (g•kg ⁻¹)	总溶解性氮 Total dissolved nitrogen/(mg•kg ⁻¹	铵态氮 Ammonium) nitrogen/(mg•kg ⁻¹)	硝态氮 Nitrate nitrogen/ (mg•kg ⁻¹)	速效磷 Available phosphorus/ (mg·kg ⁻¹)
СК	$7.70\pm0.02c$	$22.35{\pm}0.37{\rm c}$	194.4±7.7d	1.63±0.04a	$197.9{\pm}3.5{\rm d}$	0.36±0.11c	$20.63 \pm 1.57 \mathrm{ab}$	22.88±0.60a
B1	7.71±0.01c	$22.37{\pm}0.07{\rm c}$	214.4±6.7c	1.61±0.02a	$197.4{\pm}9.9{\rm d}$	$0.37 \pm 0.14 c$	$19.62 \pm 2.54 \mathrm{b}$	$21.20{\pm}0.57\mathrm{b}$
B2	$7.90{\pm}0.03{ m b}$	$23.40{\pm}0.28\mathrm{b}$	$299.8{\pm}8.5{\rm b}$	1.63±0.04a	113.7±8.2e	$0.89{\pm}0.17{\rm b}$	$9.13{\pm}0.02{\rm c}$	$20.40{\pm}0.77{\rm bc}$
В3	8.00±0.03a	24.36±0.14a	350.4±1.4a	1.63±0.06a	65.0±2.1f	2.01±0.38a	$1.75{\pm}0.12\mathrm{d}$	19.13±1.01c
N1	7.70±0.01c	$21.79{\pm}0.26{\rm cd}$	176.7±5.6e	1.62±0.03a	217.5±12.6c	$0.26 \pm 0.04 c$	21.61±1.51ab	23.24±0.42a
N2	$7.70 \pm 0.03 \mathrm{c}$	$21.72{\pm}0.5\mathrm{d}$	$176.5 \pm 5.7 e$	1.66±0.02a	$238.8\pm4.2b$	$0.32 \pm 0.05 c$	22.46±1.21a	22.72±1.11a
N3	$7.68 \pm 0.02 \mathrm{c}$	$21.70{\pm}0.45\mathrm{d}$	181.6±7.7e	1.66±0.04a	262.3±6.5a	$0.44\pm0.14c$	22.80±0.65a	23.44±0.41a

Table 1 Effects of different microplastics treatments on soil properties

注:同列不同字母表示不同处理间差异显著(P<0.05)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among treatments at P<0.05.

67.1%, N1、N2、N3处理下TDN含量分别提高了 9.9%、20.7%、32.6%。在不同MPs处理下,土壤全氮 含量与CK均无显著差异。与CK相比,B1、B2、B3处 理下铵态氮含量分别提高了2.2%、148.1%、457.0%, 硝态氮含量分别降低了4.9%、55.8%、91.5%,速效磷 含量分别降低了7.4%、10.8%、16.4%,且随PBAT-MPs剂量的增加速效磷含量呈降低趋势;而N1、N2、 N3处理对铵态氮、硝态氮和速效磷含量无显著影响。

2.2 不同类型及剂量 MPs 对土壤酶活性的影响

土壤脲酶、脱氢酶、过氧化氢酶活性变化如图1所示。由图1可知,与CK相比,B2、B3处理显著提高了土 壤脲酶活性,分别提高了62.1%、130.2%(P<0.05),且脲 酶活性随 PBAT-MPs剂量的增加而显著增加。与CK 相比,B2、B3处理显著提高了脱氢酶活性,分别提高了 88.9%、99.3%(P<0.05)。与CK相比,B1、B2、B3处理显 著提高了过氧化氢酶活性,分别提高了12.8%、39.2%、 44.2%(P<0.05)。而不同剂量PE-MPs处理下土壤脲 酶、脱氢酶和过氧化氢酶活性均无显著差异。

2.3 不同类型及剂量 MPs 对土壤 Cd 有效性及形态的 影响

不同类型及剂量 MPs 对土壤 Cd 有效性的影响如 图 2 所示。由图 2 可知, MPs 处理均显著降低了土壤 CaCl₂-Cd 的含量。与 CK 相比, B1、B2、B3 处理下土壤 CaCl₂-Cd 分别降低了 4.3%、15.4%、22.4%(P<0.05); N1、N2、N3 处理下土壤 CaCl₂-Cd 分别降低了 4.6%、 8.7%、7.2%(P<0.05)。此外,随着 PBAT-MPs 剂量的 增加, CaCl₂-Cd 含量呈显著降低的趋势, 而不同 PE-MPs 剂量之间差异不显著。

不同类型及剂量 MPs 对土壤 Cd形态的影响如图 3所示。由图3可知,不同处理下土壤各形态 Cd占比 总体呈现为酸溶态 Cd(53.8%~63.3%)>可还原态 (30.1%~39.3%)>残渣态(3.0%~3.4%)>可氧化态 (2.5%~4.1%)。与CK相比,B2、B3处理下酸溶态 Cd 占比分别显著增加了 6.6%、9.5%,可还原态 Cd占比 分别显著降低了 6.6%、9.2%,可氧化态 Cd占比分别 显著降低了 0.1%、0.6%;N1、N2、N3处理下酸溶态 Cd 占比分别显著增加了 1.8%、1.0%、1.6%,可氧化态 Cd 占比分别显著降低了 1.3%、1.0%、1.1%。

2.4 土壤理化性质、酶活性与Cd形态之间的冗余分析

冗余分析结果如图4所示。由图4可知,第1轴 和第2轴分别解释了85.92%和4.47%的土壤Cd形态 变化,即前两轴的累积方差解释度为90.39%,能够较 好地反映土壤理化性质与Cd形态的关系。酸溶态



不同字母表示不同处理间差异显著(P<0.05)。下同。 Different lowercase letters indicate significant differences among treatments at P<0.05. The same below.

图1 不同处理对土壤酶活性的影响

Figure 1 Effects of different treatments on soil enzymes activities





Cd与TDN、硝态氮呈负相关,与铵态氮、DOC、pH、有 机质、脲酶、脱氢酶呈正相关。可还原态Cd、CaCl2-Cd与铵态氮、DOC、pH、脲酶、脱氢酶呈负相关,与 TDN、硝态氮呈正相关。

3 讨论

MPs进入土壤后会影响土壤理化性质,改变土壤



图3 不同处理对土壤Cd形态的影响

Figure 3 Effects of different treatments on Cd fractions



图4 土壤Cd形态与土壤理化性质、酶活性之间的冗余分析 Figure 4 Redundancy analysis of Cd speciation, soil physicochemical properties and enzyme activities

微环境,这在众多研究中已经得到证实^[8-9]。目前, MPs对土壤pH的影响在不同研究中呈现不同结果, Zhao等^[34]和王春丽等^[35]研究表明,PE-MPs、聚苯乙烯 微塑料(PS-MPs)和PBAT-MPs能显著提高土壤pH; 而Palansooriya等^[36]研究则表明,PE-MPs进入土壤后 pH显著降低。这些矛盾的结果可能是因为pH的变 化受到 MPs的种类及剂量的影响。在本研究中仅 B2、B3处理下,土壤pH值分别提高了0.20个和0.30 个单位(P<0.05),B1、N1、N2、N3均对土壤pH无显著 影响,可见不同 MPs种类及剂量对土壤pH影响不同。 PBAT-MPs能显著提高土壤pH可能是由铵态氮在土 壤中累积所致^[34]。

MPs是富碳材料,在微生物作用下会逐步降解,

释放可溶性有机物并在微生物的作用下形成土壤腐 殖质等有机物质。本研究中,不同 MPs 对土壤有机质 及DOC含量影响不同。与CK相比,PE-MPs处理降 低了土壤有机质和DOC含量,其原因是难生物降解 塑料(如PE)具有线性烃基结构且缺乏官能团,在短 期内难以被微生物降解[37-38],主要通过改变微生物群 落和活性,间接改变土壤有机物的分解与转化。同时, PE-MPs具有较大比表面积和吸附性,能吸附土壤中 的有机物,为微生物提供相对丰富的碳源,形成土壤有 机质分解转化的热点区域^[39],进而导致土壤有机质与 DOC的消耗。而PBAT-MPs处理增加了土壤有机质 和DOC含量,且PBAT-MPs剂量越大增幅越大,结果 与Meng等[40]研究结果相似。这可能是因为可生物降 解型MPs(如PBAT-MPs)较PE-MPs具有更高的化学 活性,容易被微生物分解并释放DOC进入土壤环境 中,最终形成土壤有机质^[3,26]。有研究发现,DOC可促 进电子转移生成活性氧,进而加速 MPs老化[41]。然而 MPs的老化又可为微生物分解 MPs创造有利条件,进 一步促进PBAT-MPs向土壤中释放DOC。Ma等[42]研 究发现,吸附了DOC的纳米塑料(400 nm)与吸附在土 壤矿物表面的DOC具有静电斥力,促进了纳米塑料在 土壤中迁移。本研究中,PBAT-MPs较PE-MPs更容 易老化分解形成纳米塑料,同时释放大量DOC,从而 造成这些纳米塑料在土壤中的迁移扩散。

不同剂量的PE-MPs与PBAT-MPs对土壤全氮 含量影响均不显著,可能是因为两种 MPs 均不含氮元 素而不能直接向土壤中输入氮。TDN被认为是土壤 中的有效氮,主要由铵态氮、硝态氮和溶解性有机氮 组成,是植物生长的重要限制因素[43]。与CK相比, N1、N2、N3处理下土壤TDN含量增加了9.9%、20.7% 和 32.6%, B2、B3 处理下土壤 TDN 含量分别降低了 42.5%、67.1%,可见两种 MPs 对土壤 TDN 含量的影响 不同。PE-MPs降低了土壤生物可利用的碳(如 DOC),降低了土壤碳氮比,进而抑制了土壤TDN的 消耗。对于 PBAT-MPs, Chen 等[44]研究发现, 5% 和 10% PBAT-MPs 进入土壤后经 120 d 培养,土壤 TDN 含量显著下降了61.3%~84.3%,本研究结果与其一 致。这可能是因为PBAT-MPs向土壤中释放了大量 DOC,促进了微生物的生长繁殖,加速了土壤氮素的 矿化[40]。不同的研究中观察到MPs对土壤无机氮(铵 态氮、硝态氮)组成的影响不一致,这与MPs的类型、 添加量、土壤性质及环境条件有关。本研究中,3种 剂量的 PE-MPs 对土壤铵态氮、硝态氮均无显著影

www.aer.org.cn

响,与Liu等^[43]向土壤中添加1%和5%的PE-MPs培养30d后发现土壤铵态氮与硝态氮含量均无显著变化的研究结果一致。而PBAT-MPs处理下土壤铵态氮含量较CK增加了2.2%~457.0%,土壤硝态氮含量较CK降低了4.9%~91.5%,表明PBAT-MPs可能改变了微生物群落结构,导致了土壤无机氮组分发生改变。Shi等^[45]研究发现,可生物降解型MPs选择性改变了土壤中参与氮循环的特定菌群,增强了土壤反硝化作用。不同用量PBAT-MPs处理下土壤速效磷含量较CK分别降低了7.4%、10.4%、16.4%,这可能是因为pH改变了土壤对磷的吸附作用。已有研究表明,碱性土壤中pH升高时,钙对土壤磷的固定作用会显著增强^[46]。本研究中PBAT-MPs处理下pH的增加可以印证此观点(表1)。此外,MPs也可能通过改变微生物丰度和活性,降低土壤速效磷含量^[47]。

土壤酶可参与土壤物质循环过程。土壤脲酶能 够破坏C—N键,促进有机氮转化为铵态氮、二氧化碳 和水,在土壤氮循环中起着重要作用。土壤过氧化氢 酶可表征土壤肥料和微生物活性^[30]。土壤脱氢酶是 有机物最初分解的关键酶,被认为是土壤微生物活性 的指标^[48]。本研究中,不同剂量PE-MPs对土壤酶活 性的影响不显著,而PBAT-MPs处理提高了土壤脲 酶、脱氢酶、过氧化氢酶的活性,表明PBAT-MPs对土 壤酶活性的影响更大,这可能是因为PBAT-MPs 自身 含碳丰富,且容易被微生物利用,促进了微生物生长 和代谢,从而提高了土壤酶活性。Feng等^[28]也发现可 生物降解型MPs能大幅提高土壤酶活性,本研究结果 与其一致。此外,本研究发现,PBAT-MPs处理显著 提高了土壤脲酶活性,这是该处理下土壤铵态氮含量 增加的重要原因(表1)。

不同类型和剂量的 MPs 进入土壤后均能降低土 壤 CaCl₂-Cd 含量,与 Meng 等^[32]的研究结果一致。这 可能是因为 MPs 直接吸附了土壤中的 Cd²⁺。此外,随 着 PBAT-MPs 剂量的增加,CaCl₂-Cd 的含量呈逐渐下 降的趋势,而在 PE-MPs 处理下 CaCl₂-Cd 含量的变化 与 PE-MPs 剂量没有明显的关系,表明两种 MPs 可能 通过不同机制影响土壤中 Cd 的有效性。

土壤 pH与 DOC 是影响土壤重金属形态的重要 因素^[20,49]。pH可通过改变重金属吸附位点、质子化反 应及沉淀-溶解来影响土壤中重金属的形态^[25,50-51]。 冗余分析发现,pH与酸溶态Cd呈正相关(*r*=0.948,*P*< 0.05),表明 PBAT-MPs可通过增加土壤 pH,进而增加 土壤酸溶态Cd。BCR 法中将可交换态与碳酸盐结合

农业环境科学学报 第42卷第8期

态称为酸溶态[52],侯青叶等[53]研究发现,碳酸盐结合 态Cd对土壤 pH的变化最为敏感,可随 pH增加而增 加。因此,土壤酸溶态Cd升高,可能是因为土壤pH 的升高促进了碳酸盐的形成,导致更多Cd以碳酸盐 的形式沉淀^[23]。冗余分析发现,土壤DOC与可还原态 Cd呈负相关(r=-0.955, P<0.05),表明DOC增加可降 低土壤可还原态 Cd 占比。这可能是因为 DOC 中的 亲水性小分子组分能更有效地与Cd形成可溶性络合 物^[54]或优先吸附在土壤铁锰矿物表面^[21],抑制了Cd与 土壤铁锰化合物结合,从而降低了土壤可还原态Cd。 已有研究表明, DOC 与可氧化态 Cd 具有较强相关 性^[25,49]。本研究发现, PE-MPs与PBAT-MPs处理均 降低了可氧化态Cd的占比,且可氧化态Cd与DOC含 量的相关性不显著,这可能是两种 MPs 对可氧化态 Cd的影响是通过不同机制完成的。PE-MPs处理下 DOC含量降低是因为土壤内源 DOC 的消耗, PBAT-MPs处理下增加的DOC主要来自PBAT-MPs的释放。 DOC 是一种复杂的聚合物,其表面含有复杂的官能 团^[55],因此不同DOC对Cd形态可表现出不同的影响。 PE-MPs处理下,结合在土壤矿物表面的内源DOC被 消耗,释放了DOC所吸附的Cd,从而导致可氧化态 Cd占比降低;而PBAT-MPs处理下,PBAT-MPs所释 放的外源 DOC 可作为有机配位体与 Cd 结合,降低 Cd 与土壤稳定有机质的结合,进而降低了可氧化态Cd 的占比。综上, MPs 对土壤中 Cd 的影响与 MPs 的种 类和剂量密切相关,PBAT-MPs对土壤中Cd的活化 作用更强,应减少PBAT地膜在Cd污染土壤上使用并 加强塑料地膜的回收。

4 结论

(1)聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯微塑料(PBAT-MPs)能提高土壤溶解性有机碳(DOC)含量、pH、铵态 氮含量、脲酶活性、脱氢酶活性、过氧化氢酶活性,且 降低总溶解性氮(TDN)、硝态氮和速效磷的含量;聚 乙烯微塑料(PE-MPs)显著降低了土壤有机质和DOC 含量。PBAT-MPs对土壤理化性质及酶活性的影响 比PE-MPs更显著。

(2)两种 MPs 均能降低 CaCl₂-Cd 含量,其中,随 PBAT-MPs 剂量增加,CaCl₂-Cd 含量呈显著降低趋势。

(3)两种 MPs 对土壤中 Cd 形态的影响机制不同。 PE-MPs 主要通过降低土壤 DOC 含量来降低可氧化态 Cd; PBAT-MPs 通过增加 DOC 含量来降低可还原态 Cd,通过提高 pH 来促进酸溶态 Cd 的形成。

参考文献:

2023年8月

- HE D, ZHANG X, HU J. Methods for separating microplastics from complex solid matrices: comparative analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409:124640.
- [2] LAW K L, THOMPSON R C. Microplastics in the seas[J]. Science, 2014, 345(6193):144-145.
- [3] 骆永明,周倩,章海波,等.重视土壤中微塑料污染研究防范生态与 食物链风险[J].中国科学院院刊,2018,33(10):1021-1030. LUO Y M, ZHOU Q, ZHANG H B, et al. Pay attention to research on microplastic pollution in soil for prevention of ecological and food chain risks [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(10):1021-1030.
- [4] DING L, ZHANG S, WANG X, et al. The occurrence and distribution characteristics of microplastics in the agricultural soils of Shaanxi Province, in north-western China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 720:137525.
- [5] CHEN Y, LENG Y, LIU X, et al. Microplastic pollution in vegetable farmlands of suburb Wuhan, central China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257:113449.
- [6] 于庆鑫, 刘硕, 马丽娜, 等. 哈尔滨农田土壤中微塑料的赋存特征及 影响因素分析[J]. 中国环境科学, 2023, 40(2):793-799. YU Q X, LIU S, MA L N, et al. Analysis on the occurrence characteristics and influencing factors of microplastics in Harbin agricultural soils[J]. China Environmental Science, 2023, 40(2):793-799.
- [7] 刘子涵,才璐,赵小丽,等.聚乙烯残膜破碎过程对土壤水分入渗的 影响[J]. 中国环境科学, 2022, 42(12):5768-5774. LIU Z H, CAI L, ZHAO X L, et al. Effect of decomposition of polyethylene residue film on soil water infiltration[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42 (12):5768-5774.
- [8] 朱永官, 朱冬, 许通, 等. (微)塑料污染对土壤生态系统的影响:进展与思考[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1):1-6. ZHU Y G, ZHU D, XU T, et al. Impacts of (micro) plastics on soil ecosystem: progress and perspective[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(1):1-6.
- [9] REN X, TANG J, LIU X, et al. Effects of microplastics on greenhouse gas emissions and the microbial community in fertilized soil[J]. *Envi*ronmental Pollution, 2020, 256:113347.
- [10] WAN Y, WU C, XUE Q, et al. Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil[J]. Science of the Total Environment, 2019, 654:576-582.
- [11] ZHANG D, NG E L, HU W, et al. Plastic pollution in croplands threatens long-term food security[J]. *Global Change Biology*, 2020, 26 (6):3356-3367.
- [12] WANG F, WANG X, SONG N. Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce(*Lactuca sativa L.*) by altering the soil microenvironment[J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 147133.
- [13] FLURY M, NARAYAN R. Biodegradable plastic as an integral part of the solution to plastic waste pollution of the environment[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2021, 30:100490.
- [14] 管形晖, 付烨, 翁云宣. PBAT 全生物降解地膜在土壤试验中的降 解行为研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(1):67-72. GUAN T H, FU Y, WENG Y X. Degradation behaviors of PBAT biodegradable mulch in

soil[J]. China Plastics, 2022, 36(1):67-72.

- [15] ZHU J, WANG C. Biodegradable plastics: green hope or greenwashing?[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 161(Pt B):111774.
- [16] WEI X F, BOHLEN M, LINDBLAD C, et al. Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater[J]. Water Research, 2021, 198:117123.
- [17] TENG Y, WU J, LU S, et al. Soil and soil environmental quality monitoring in China: a review[J]. *Environment International*, 2014, 69: 177-199.
- [18] 赵青青, 王海波, 夏运生, 等. 生物质炭对根际土壤中镉形态转化 及水稻镉累积的影响[J]. 生态环境学报, 2016, 25(9):1534-1539.
 ZHAO Q Q, WANG H B, XIA Y S, et al. Effects of straw biochar on rhizosphere soil Cd forms transformation and Cd accumulation in rice [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(9):1534-1539.
- [19] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学 意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502. HAN C M, WANG L S, GONG Z Q, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [20] 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. ZHONG X L, ZHOU S L, HUANG M L, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4):1266-1273.
- [21] WANG G, HU Z, LI S, et al. Sulfur controlled cadmium dissolution in pore water of cadmium-contaminated soil as affected by DOC under waterlogging[J]. *Chemosphere*, 2020, 240:124846.
- [22] CHAPPAZ A, CURTIS P J. Integrating empirically dissolved organic matter quality for WHAM VI using the DOM optical properties : a case study of Cu-Al-DOM interactions[J]. *Environmental Science & Tech*nology, 2013, 47(4):2001–2007.
- [23] ZENG F, ALI S, ZHANG H, 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.
- [24] MOHSEN M, WANG Q, ZHANG L, et al. Heavy metals in sediment, microplastic and sea cucumber *Apostichopus japonicus* from farms in China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 143:42–49.
- [25] YU H, HOU J, DANG Q, et al. Decrease in bioavailability of soil heavy metals caused by the presence of microplastics varies across aggregate levels[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395:122690.
- [26] WEN X, YIN L, ZHOU Z, et al. Microplastics can affect soil properties and chemical speciation of metals in yellow-brown soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 243:113958.
- [27] FEI Y, HUANG S, ZHANG H, et al. Response of soil enzyme activities and bacterial communities to the accumulation of microplastics in an acid cropped soil[J]. Science of the Total Environment, 2020, 707: 135634.
- [28] FENG X, WANG Q, SUN Y, et al. Microplastics change soil properties, heavy metal availability and bacterial community in a Pb-Zncontaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424 (Pt A):127364.
- [29] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第三版. 北京:中国农业出版社, 2000: 25-81. BAO S D. Soil agricultural chemistry analysis[M]. 3rd Edition.

农业环境科学学报 第42卷第8期

Beijing: China Agriculture Press, 2000:25-81.

- [30] 李慧君, 卫婷, 黄枫城, 等. 生物炭对四环素污染土壤微生物群落 结构的影响及环境因子关联的剂量效应分析[J]. 农业环境科学学 报, 2023, 42(1):101-111. LI H J, WEI T, HUANG F C, et al. Analysis of the dose-effect of biochar on the microbial community structure and environmental factors in tetracycline contaminated soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(1):101-111.
- [31] JONES D, WILLETT V. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38(5):991– 999.
- [32] MENG J, XU B, LIU F, et al. Effects of chemical and natural ageing on the release of potentially toxic metal additives in commercial PVC microplastics[J]. *Chemosphere*, 2021:283.
- [33] RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ 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.
- [34] ZHAO T, LOZANO Y M, RILLIG M C. Microplastics increase soil pH and decrease microbial activities as a function of microplastic shape, polymer type, and exposure time[J]. Frontiers in Environmental Science, 2021, 9:675803.
- [35] 王春丽, 卞京军, 闵文豪, 等. 2种 PBAT/PLA 生物降解地膜碎片对 土壤溶解性有机碳氮的影响及其植物毒性[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(5):465-474. WANG C L, BIAN J J, MIN W H, et al. Effects of two PBAT/PLA biodegradable mulch film fragments on soil dissolved organic carbon and nitrogen and their phytotoxicity[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(5):465-474.
- [36] PALANSOORIYA K N, SANG M K, IGALAVITHANA A D, et al. Biochar alters chemical and microbial properties of microplastic-contaminated soil[J]. *Environmental Research*, 2022, 209:112807.
- [37] MIRANDA G, PIRES J, SOUZA G, et al. Abiotic and biotic degradations of a LDPE blend in soil of South Brazil landfill[J]. *Iranian Poly*mer Journal, 2020, 29(12):1123-1135.
- [38] PEIXOTO J, SILVA L P, KRUGER R H. Brazilian Cerrado soil reveals an untapped microbial potential for unpretreated polyethylene biodegradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 634– 644.
- [39] ZHOU J, GUI H, BANFIELD C C, et al. The microplastisphere:biodegradable microplastics addition alters soil microbial community structure and function[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 156: 108211.
- [40] MENG F, YANG X, RIKSEN M, et al. Effect of different polymers of microplastics on soil organic carbon and nitrogen: a mesocosm experiment[J]. *Environmental Research*, 2022, 204(Pt A): 111938.
- [41] QIU X, MA S, ZHANG J, et al. Dissolved organic matter promotes the aging process of polystyrene microplastics under dark and ultraviolet light conditions: the crucial role of reactive oxygen species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14):10149–10160.
- [42] MA J, QIU Y, ZHAO J, et al. Effect of agricultural organic inputs on nanoplastics transport in saturated goethite-coated porous media:particle size selectivity and role of dissolved organic matter[J]. Environ-

mental Science & Technology, 2022, 56(6):3524-3534.

- [43] LIU W, CAO Z, REN H, et al. Effects of microplastics addition on soil available nitrogen in farmland soil[J]. Agronomy-Basel, 2023, 13(1): 75.
- [44] CHEN M, ZHAO X, WU D, et al. Addition of biodegradable microplastics alters the quantity and chemodiversity of dissolved organic matter in latosol[J]. Science of the Total Environment, 2022, 816: 151960.
- [45] SHI J, WANG J, LV J, et al. Microplastic presence significantly alters soil nitrogen transformation and decreases nitrogen bioavailability under contrasting temperatures[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317:115473.
- [46] PENN C J, CAMBERATO J J. A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants[J]. Agriculture-Basel, 2019, 9(6):120.
- [47] DONG Y, GAO M, QIU W, et al. Effect of microplastics and arsenic on nutrients and microorganisms in rice rhizosphere soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 211:111899.
- [48] PASCUAL J A, GARCIA C, HERNANDEZ T, et al. Soil microbial activity as a biomarker of degradation and remediation processes[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000, 32(13):1877–1883.
- [49] 柳敏, 宇万太, 姜子绍, 等. 土壤溶解性有机碳(DOC)的影响因子 及生态效应[J]. 土壤通报, 2007, 38(4):758-764. LIU M, YU W T, JIANG Z S, et al. Influencing factors and ecological effects of dissolved organic carbon in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(4):758-764.
- [50] ABOLLINO O, ACETO M, MALANDRINO M, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances[J]. Water Research, 2003, 37(7):1619–1627.
- [51] WANG M, WANG L, ZHAO S, et al. Manganese facilitates cadmium stabilization through physicochemical dynamics and amino acid accumulation in rice rhizosphere under flood-associated low pe plus pH [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416:126079.
- [52] 陈莉薇, 陈海英, 武君, 等. 利用 Tessier 五步法和改进 BCR 法分析 铜尾矿中 Cu、Pb、Zn 赋存形态的对比研究[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(2):735-740. CHEN L W, CHEN H Y, WU J, et al. Comparative study on speciation of Cu, Pb and Zn from mining tailings via Tessier 5-step sequential extraction and improved BCR method[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(2):735-740.
- [53] 侯青叶,杨忠芳,杨晓燕,等.成都平原区水稻土成土剖面Cd形态 分布特征及影响因素研究[J].地学前缘,2008,15(5):36-46. HOU Q Y, YANG Z F, YANG X Y, et al. Study of distribution of geochemical speciation of cadmium and factors controlling the distribution in paddy soil profiles, Chengdu Plain, Southwest China[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5):36-46.
- [54] GIUSQUIANI P L, CONCEZZI L, BUSINELLI M, et al. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27 (2): 364–371.
- [55] LIN J, HE F, OWENS G, et al. How do phytogenic iron oxide nanoparticles drive redox reactions to reduce cadmium availability in a flooded paddy soil?[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403:123736.

(责任编辑:叶飞)

