

模拟酸雨对三明地区受重金属污染土壤的淋滤过程研究

张丽华^{1,2}, 朱志良¹, 郑承松³, 张 华¹, 赵建夫¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 三明学院化学与生物工程系, 福建 三明 365004; 3. 三明市环保局, 福建 三明 365004)

摘 要: 针对福建三明地区实际受重金属污染的土壤样品, 采用模拟酸雨淋溶土柱的试验方法, 研究了不同酸度模拟酸雨(pH=2.5、3.6 和 5.6)对污染土壤中重金属元素的淋滤液性质的影响。结果表明, 随着模拟酸雨 pH 值的降低, 淋滤液的电导呈递增变化, 而淋滤液 pH 值呈递减变化; 随着淋溶量的增加, 淋滤液电导逐渐下降, 而淋滤液 pH 值呈现先迅速下降后逐渐升高的总趋势。研究发现, 模拟酸雨作用于该受重金属污染土壤时, 污染土壤中不同重金属呈现不同的溶出规律。淋滤液中锌、镍、铜、铬和铅的含量均随模拟酸雨 pH 值的降低而增加, 但锌、镍和铜的释放过程可分为快速释放和准稳定两个阶段, 铬和铅的释放过程则分为快速释放和慢速释放两个阶段。相同 pH 值模拟酸雨条件下, 该污染土壤中重金属累积释放量由大到小的顺序为 Zn>Cu>Cr>Ni>Pb。pH=3.6 时, 每千克污染土壤中 Zn、Cu、Cr、Ni 和 Pb 的最大累积释放量分别为 750、60、0.9、0.9 和 0.48 mg。

关键词: 污染土壤; 模拟酸雨; 重金属; 释放

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)01-0151-05

Leaching of Heavy Metals from Sanming Polluted Soil with Simulated Acid Rain

ZHANG Li-hua^{1,2}, ZHU Zhi-liang¹, ZHENG Cheng-song³, ZHANG Hua¹, ZHAO Jian-fu¹

(1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2.Chemistry and Biology Engineering Department, Sanming College, Sanming 365004, China; 3.Sanming Environment Protection Bureau, Sanming 365004, China)

Abstract: The soil column leaching model was used to study the leaching process of heavy metals with the simulated acid rain. The soil samples polluted by heavy metals were obtained from Sanming, Fujian Province. The pH of the simulated acid rain was controlled in three levels of 2.5, 3.6 and 5.6. The tested metals included zinc, nickel, copper, lead and chromium. The investigation revealed that, with the pH decrement of the acid rain, the conductivity of the soil leachate increased gradually while the pH of the leachate decreased under the same conditions. With the pH increment of the acid rain, the total content of all the five heavy metals in the leachate tended to increase. However, the results also showed that different kinds of heavy metals had their own leaching characteristics. The release of zinc, nickel and copper from the polluted soil increased rapidly in the first stage and then maintained a relatively stable state. For the release process of chromium or lead, it can be divided into two stages of fast leaching and slow leaching. The order of the total released amount of five heavy metals was Zn>Cu>Cr>Ni>Pb under the same condition. When the pH of the simulated acid rain was 3.6, the total released amount of Zn, Cu, Cr, Ni and Pb was 750, 60, 0.9, 0.9 and 0.48 mg for per kg polluted soils respectively.

Keywords: polluted soil; simulated acid rain; heavy metals; leaching

土壤重金属污染问题近年来受到了越来越多的关注^[1-5], 而当酸雨作用于受重金属污染的土壤时, 会

产生酸雨和重金属的复合污染, 从而加大土壤中重金属污染扩散和控制的不可预测性, 因此有关酸雨对土壤中重金属迁移过程影响的相关研究引起了国内外学者的广泛重视^[6-15], 例如, 许中坚等研究了模拟酸雨对红壤中铬释放的影响^[7], 王芳等对模拟酸雨下红壤中铜的释放动力学行为进行了探讨^[10], 郭朝晖等利用模拟酸雨对土壤中铬、铜和锌的释放影响进行了研究^[14]。在铅锌矿的开采、选矿、冶炼过程中排放的含有

收稿日期: 2007-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50478103); 福建省教育厅 A 类科技项目([2006]JA06046)

作者简介: 张丽华(1973—), 女, 在读博士研究生, 讲师, 主要研究方向为环境污染治理。

E-mail: 0510050014@smail.tongji.edu.cn

通讯作者: 朱志良 E-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn

重金属的废水、废渣、废气等不可避免地对环境产生不利影响,特别是其中的重金属元素经过各种途径滞留在土壤中,使得矿区当地土壤受 Zn、Pb、Cu 等重金属污染的问题日益突出。

本文选取我国福建三明铅锌矿区受重金属污染的土壤样品,利用土柱淋溶实验方法,在实验室对污染土壤中重金属的淋溶过程进行了模拟研究,探讨了不同酸度的酸雨对该污染土壤淋滤液组成的影响。旨在进一步了解酸雨及重金属对土壤环境的复合污染作用的规律,为相应的环境污染治理提供理论和技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为受多种重金属复合污染的土壤,采自福建省三明市某铅锌矿区附近的表层土壤(0~20 cm)。土壤样品经自然风干、磨细、过筛备用。

1.2 模拟酸雨配制

根据福建省三明地区的酸雨沉降水平,主要考虑酸雨 pH 值设计模拟酸雨。三明地区的酸雨为硫酸型, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 的摩尔比为 4.19 : 1^[6]。模拟酸雨用硫酸(A.R)、硝酸(A.R)和去离子水采用逐步稀释法来配制。三明地区的降雨 pH 值范围为 3.58~7.15,平均 pH 值为 4.78,考虑到酸雨的界定及最苛刻的酸度条件,设计实验模拟酸雨 pH 值为 2.5、3.6 和 5.6 三个强度来研究不同酸度模拟酸雨对土壤淋滤液性质和组成的影响。

1.3 实验方法

采用自制土柱淋溶装置,淋溶柱为圆形有机玻璃柱,高 55 cm,内径 7.0 cm。称取污染土壤样品(过 2 mm 筛)1.6 kg 装入淋溶柱,土柱高度约为 35 cm。土柱底部铺一层惰性石英砂,土柱上层铺一薄层细沙以防土粒飞溅。开始实验前先加入去离子水浸泡土壤,然后用配好的酸雨溶液进行连续淋溶。淋溶量按三明地区近年来的最大年降雨量 2 255 mm 计算,每年降雨量相当于模拟 8 674 mL 的淋溶量。土柱淋溶时控制淋溶速度为 36 mL·h⁻¹,累计进行了相当于 1 年三

明地区降雨量的模拟酸雨淋溶实验。从第一滴滤液流出开始计时,按照设计的一定时间间隔定时收集滤液。

1.4 分析测定与数据处理

供试土壤有机质采用外加热 -K₂Cr₂O₇ 容量法测定,土壤(100 目)重金属全量用 ETHOS E 型微波消解仪(意大利 Mile Stone s.r.l.)消解,土壤消解液和滤液的重金属浓度均用 Optima 2100 DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer)测定。淋滤液 pH 值采用 PP-15 型专业酸度计(德国 Sartorius)测定,滤液电导用 DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁)测定。

在实验过程中精确测量淋滤液的体积,根据测定得到的重金属元素的含量和淋滤液体积计算其累计释放量。所有实验样品均重复 3 次,数据取 3 次的平均值。

2 结果与讨论

2.1 受污染土壤的基本性质

供试土壤为红壤,属中壤土,实验分析表明,阳离子交换容量(CEC)为 10.35 cmol·kg⁻¹,土壤粘粒含量为 365 g·kg⁻¹,含水率为 1.81%(风干基),有机质含量为 51.18 g·kg⁻¹,主要含有 Zn、Pb、Cu、Cr、Ni 等 5 种重金属,其含量见表 1。由表 1 可见,污染土壤中的 Zn、Pb 和 Cu 均超过国家土壤环境质量标准三级限值。

2.2 模拟酸雨对污染土壤淋滤液 pH 及电导的影响

2.2.1 土壤淋滤液 pH 值随酸雨淋溶量的变化

图 1 为模拟酸雨条件下污染土壤淋滤液 pH 值随酸雨淋溶量的变化情况。从图 1 可以看出,不同 pH 值的酸雨淋溶实验中,土壤淋滤液的 pH 值均随着淋溶量的增加呈现先下降后升高的总体趋势;随着模拟酸雨 pH 值的降低,滤液 pH 值也相应下降,说明酸雨强度是影响滤液 pH 的主要因素。3 种不同 pH 值(2.5、3.6、5.6)的酸雨淋滤液的 pH 波动范围分别为 2.57~3.05、2.92~3.33、3.00~3.23,说明供试的污染土壤对酸性淋溶液的缓冲能力较弱,淋溶初期淋滤液

表 1 污染土壤中的重金属含量

Table 1 Total content of heavy metals in tested soil

重金属	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni
污染土壤重金属含量/mg·kg ⁻¹	4 564.4	1 587.9	737.4	46.7	12.1
土壤环境质量三级标准*/mg·kg ⁻¹	500	500	400	300~400	200

* 摘自中华人民共和国国家标准 GB 15618-1995:土壤环境质量标准(mg·kg⁻¹)。

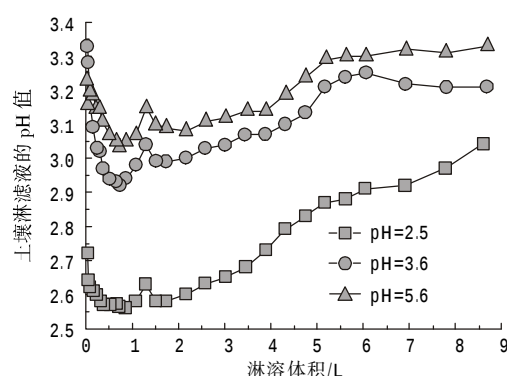


图 1 污染土壤淋滤液 pH 值随模拟酸雨淋溶量的变化

Figure 1 pH change of the soil leachate with the washing volume of simulated acid rain

的 pH 逐渐降低,这可能与土壤本身的 pH 值及阳离子交换量的大小有关^[7]。随淋溶进程的持续,淋滤液的 pH 在实验范围内又逐渐升高,这可能与土壤中盐基离子的淋失有关,模拟酸雨淋溶液中含有大量的 SO_4^{2-} ,土壤吸附 SO_4^{2-} 与氧化物表面的羟基进行配位交换,羟基由土壤表面进入溶液消耗 H^+ ,所以使得淋滤液的 pH 不断升高,但当羟基被 SO_4^{2-} 交换完全后 pH 就不再上升^[10]。

2.2.2 土壤淋滤液电导随酸雨淋溶量的变化

图 2 为模拟酸雨条件下污染土壤淋滤液电导随淋溶量的变化情况。从图 2 可以看出,滤液电导均随着淋溶量的增加而下降,具体表现为,淋溶初期电导迅速下降,当电导降至 $2.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右时下降趋势变缓,然后逐渐下降直至基本稳定。淋滤液电导随着模拟酸雨 pH 值的升高而下降。这说明随着淋溶量的增加及淋溶液酸性的增强,污染土壤中水溶性离子的溶出呈递减趋势,当淋溶一定时间后基本维持在某一水平不再继续溶出。pH = 2.5 的酸雨淋滤液电导

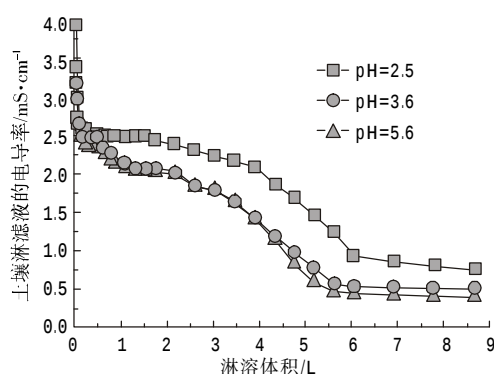


图 2 污染土壤淋滤液电导随模拟酸雨淋溶量的变化

Figure 2 Conductivity change of the soil leachate with the washing volume of simulated acid rain

($3.9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 明显高于 pH 为 3.6 (电导为 $3.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 5.6 (电导为 $2.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的情况, pH 为 2.5、3.6 和 5.6 的酸雨淋溶结束时淋滤液电导分别维持在 0.8、0.6 和 $0.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 基本不再变化。说明酸雨强度是影响土壤中水溶性离子溶出的重要因素, pH = 2.5 的酸雨的溶出能力明显大于 pH = 3.6 和 pH = 5.6 的酸雨。

2.3 模拟酸雨对污染土壤中重金属元素的释放规律

2.3.1 模拟酸雨对污染土壤中铜的释放

图 3 为模拟酸雨淋溶下污染土壤中铜的累积释放量随淋溶量的变化情况。从图 3 可以看出,铜的释放可分为两个阶段。淋溶初期铜的溶出量随着淋溶进程的推移而迅速增加,是一个快速释放过程;然后当淋滤液达到 2 L 左右时,铜溶出量几乎不随淋溶进程而变化,是个相对稳定阶段,这与其他作者^[10]的有关研究结果相一致。铜的释放量随酸雨 pH 值的降低而增加,3 种 pH 值酸雨淋溶条件下,每千克受污染土壤铜的最大累积释放量分别为 90 mg (pH=2.5)、60 mg (pH=3.6) 和 33 mg (pH=5.6)。在快速释放阶段,铜的溶出可能是部分易交换态及存在于土壤中的离子态铜^[7],遇到酸溶液淋洗时很容易释放出来,其释放速率与淋溶液在土柱中的迁移速率、土柱高度等有关。当土壤空隙中的铜几乎淋完后,主要是土壤中交换态的铜被酸雨中的阳离子如 H^+ 所置换^[18],另外,铜的释放量还与 SO_4^{2-} 的专性吸附有关^[10]。对于 pH=3.6 和 pH=5.6 的酸雨淋溶液,当淋滤液达到 2.0 L 后,进一步淋溶几乎不再增加铜的溶出,体系处于相对稳定阶段;但对于 pH=2.5 的酸雨释放出的铜量仍有增加。这可能是 pH 值低的酸雨破坏了土壤中铁锰氧化物表面,损失部分铜在土壤胶体表面的吸附位点,导致土壤的吸附量降低释放出的铜,同时可能伴随着矿物

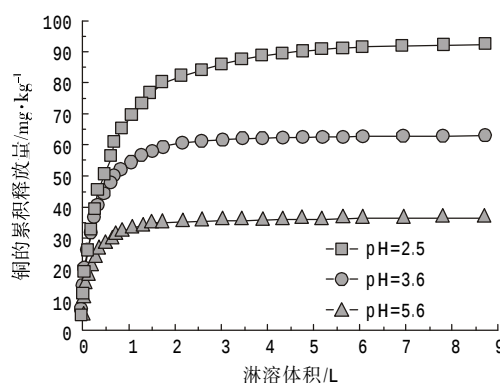


图 3 污染土壤淋滤液中铜随模拟酸雨淋溶量的变化

Figure 3 Change of released Cu in the leachate with the washing volume of simulated acid rain

的破坏,将更难交换的层间铜、螯合态铜释放出来^[10]。

2.3.2 模拟酸雨对污染土壤中锌的释放

图 4 为模拟酸雨淋溶条件下污染土壤中锌的累计释放量随淋溶量的变化情况。从图 4 可以看出,锌的释放过程与铜类似,但锌的释放速度比铜快,在淋滤液为 1.0 L 前释放迅速,之后锌溶出很少。锌的释放量也随酸雨 pH 值的降低而增加, pH = 2.5 的酸雨明显高于 pH=3.6 和 pH=5.6 的酸雨。3 种 pH 值酸雨淋溶条件下,每千克受污染土壤中锌的最大累计释放量分别为 1 400 mg (pH=2.5)、750 mg (pH=3.6) 和 530 mg (pH=5.6)。

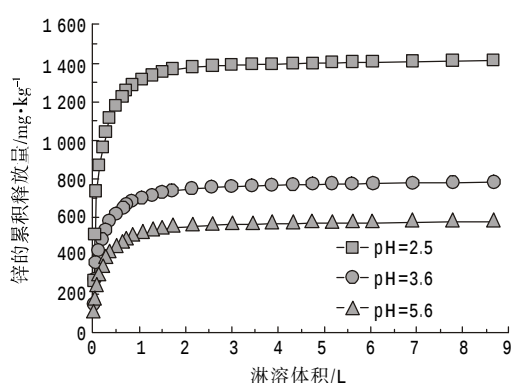


图 4 污染土壤淋滤液中锌随模拟酸雨淋溶量的变化

Figure 4 Change of released Zn in the leachate with the washing volume of simulated acid rain

2.3.3 模拟酸雨对污染土壤中镍的释放

图 5 为模拟酸雨条件下污染土壤中镍的累计释放量随淋溶量的变化情况。从图 5 可以看出,镍的释放过程也与铜相似,但在快速释放阶段镍的释放速度比铜快、比锌慢。3 种 pH 值酸雨淋溶条件下,每千克受污染土壤中镍的最大累计释放量分别为 1.18 mg (pH=2.5)、0.9 mg (pH=3.6) 和 0.25 mg (pH=5.6)。

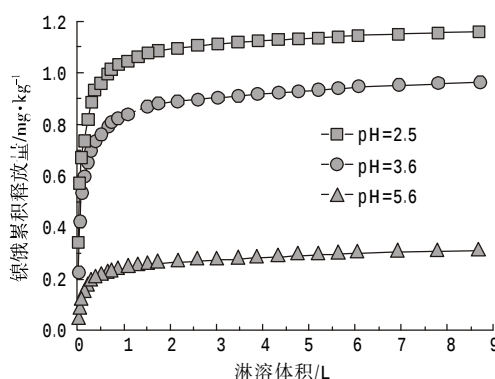


图 5 污染土壤淋滤液中镍随模拟酸雨淋溶量的变化

Figure 5 Change of released Ni in the leachate with the washing volume of simulated acid rain

2.3.4 模拟酸雨对污染土壤中铬的释放

图 6 为模拟酸雨条件下污染土壤中铬的累计释放量随淋溶量的变化情况。从图 6 可以看出,铬的释放过程可分为快速释放和慢速释放两个阶段。淋滤液达到 2.0 L 之前,污染土壤中的铬释放较快,淋滤液达到 2.0 L 之后释放趋势变缓,但 3 种 pH 值的酸雨仍对污染土壤中的铬有一定的持续溶出作用。铬的释放量随酸雨 pH 值的降低而增加。3 种 pH 值酸雨淋溶条件下,每千克受污染土壤中铬的最大累计释放量分别为 1.38 mg (pH=2.5)、0.9 mg (pH=3.6) 和 0.65 mg (pH=5.6)。

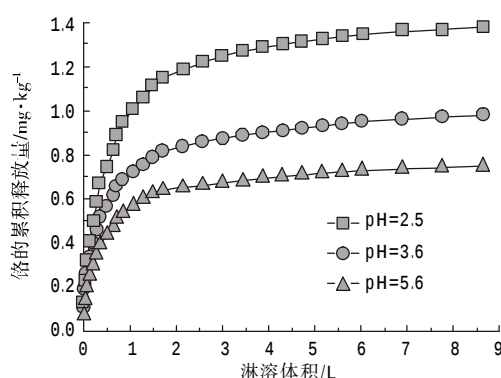


图 6 污染土壤淋滤液中铬随模拟酸雨淋溶量的变化

Figure 6 Change of released Cr in the leachate with the washing volume of simulated acid rain

2.3.5 模拟酸雨对污染土壤中铅的释放

图 7 为模拟酸雨下污染土壤中铅的累计释放量随淋溶量的变化情况。从图 7 可以看出,铅的释放过程与铬类似,但铅的释放速度比铬稍慢些。每千克受污染土壤中铅的最大累计释放量分别为 0.63 mg (pH=2.5)、0.48 mg (pH=3.6) 和 0.35 mg (pH=5.6)。

实验结果表明,模拟酸雨作用于该重金属污染土

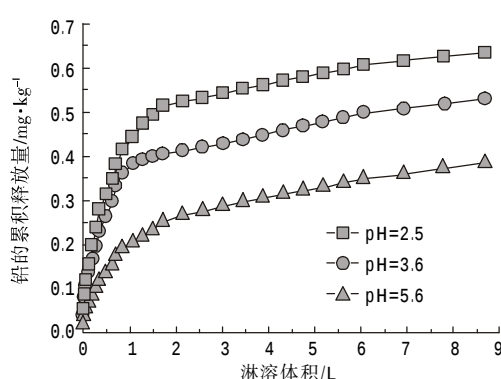


图 7 污染土壤淋滤液中铅随模拟酸雨淋溶量的变化

Figure 7 Change of released Pb in the leachate with the washing volume of simulated acid rain

壤时,不同重金属呈现不同的溶出规律。这主要与土壤胶体对重金属离子的吸附性能及重金属离子本身的性质有关,重金属在土壤环境中除了与土壤胶体发生吸附交换作用外,还与土壤中的有机胶体存在着络合、螯合作用^[19],不同重金属与土壤胶体的结合能力不同,这影响着重金属离子在模拟酸雨条件下的释放能力。此外重金属的溶出还与其在土壤中的存在形态密切相关。随着 pH 值的降低,模拟酸雨酸度增大,5 种重金属的释放率均增大。酸性条件有利于碳酸盐结合态、有机质及硫化物结合态重金属的释放^[20]。所以降雨 pH 值的降低,可导致碳酸盐和其他结合态的重金属溶解,使得释放到环境体系中的重金属量也相应增加。

3 结论

针对福建三明某铅锌矿区受重金属污染的实际土壤样品,利用土柱淋溶实验方法,用 pH=2.5、3.6 和 5.6 的不同酸度酸雨进行了相当于 1 年酸雨沉降量的模拟淋溶实验研究,结果表明:

(1) 随着酸雨 pH 值的降低,污染土壤淋滤液的电导呈递增变化,而滤液 pH 值相应降低;随着淋溶量的增加,淋滤液的电导逐渐下降,而滤液 pH 值则呈现先下降后逐渐升高的总体趋势。

(2) 酸雨作用于实际受重金属污染土壤时,污染土壤中不同重金属呈现不同的溶出规律。污染土壤中的锌、镍、铜、铅和铬的释放量均随酸雨 pH 值的降低而增加,但锌、镍和铜的释放过程可分为快速释放和相对稳定两个阶段,铅和铬的释放过程分为快速和慢速释放两个阶段。

(3) 本实验土壤样品中的重金属,在相同 pH 值酸雨下,累计释放量由大到小的顺序为 $Zn > Cu > Cr > Ni > Pb$; 而 pH = 3.6 时,每千克受污染土壤中 Zn、Cu、Ni、Cr 和 Pb 的最大累积释放量分别为 750、60、0.9、0.9 和 0.48 mg。

参考文献:

- [1] Shrivastav R, Mathur S K, Srivastava M M. Bricks reveal recent history of heavy metal pollution in soil around a north Indian city [J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 209:41-46.
- [2] Susan T, Karin B, Roland M, et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (3):937-944.
- [3] Ke Xin, Li Pei-jun, Zhou Qi-xing, et al. Removal of heavy metals from a contaminated soil using tartaric acid [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006 (4):727-733.
- [4] Sun B, Zhao F J, Lombi E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113:111-120.
- [5] 曾敏,廖柏寒,曾清如,等.3 种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J].*农业环境科学学报*, 2006, 25 (4):979-982.
- [6] Thorjorn L, Hans M L, Ames S, et al. Acid deposition and its effects in China: an overview [J]. *Environmental Science and Policy*, 1999, 2: 9-24.
- [7] 许中坚,李方文,刘广深,等.模拟酸雨对红壤中铬释放的影响研究[J].*环境科学研究*, 2005, 18 (2): 18-21.
- [8] Walnaa B, Siepak J. Research on the variability of physico-chemical parameters characterising acid precipitation at the Jezioro Ecological Station in the Wielkopolski National Park Poland [J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 239: 173-187.
- [9] Matlock M M, Howerton B S, Atwood D A. Covalent coating of coal refuse to inhibit leaching [J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7:495-501.
- [10] 王芳,蒋新,王代长,等.模拟酸雨作用下红壤中 Cu^{2+} 的释放动力学[J].*环境化学*, 2003, 22 (4):340-344.
- [11] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110:89-102.
- [12] 朱志良,张华,陈玲,等.模拟酸雨对污泥中重金属元素的淋洗作用研究[J].*清洗世界*, 2006, 22 (1):1-4.
- [13] 许中坚,刘广深.模拟酸雨对红壤重金属元素释放的影响研究[J].*水土保持学报*, 2005, 19 (5):89-93.
- [14] 郭朝晖,黄昌勇,廖柏寒.模拟酸雨对污染土壤中 Cd、Cu 和 Zn 释放及其形态转化的影响[J].*应用生态学报*, 2003, 14 (9):1547-1550.
- [15] 张宇峰,姚敏,邵春燕,等.酸雨和有机配体 (EDTA) 对已污染红壤中稀土元素释放的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24 (1):64-68.
- [16] 赵卫红.福建省城市酸性降水特征及变化趋势[J].*环境科学与技术*, 2006, 29 (9):41-43.
- [17] 黄游,陈玲,李宇庆,等.模拟酸雨对污泥堆肥中重金属形态转化及其环境行为的影响[J].*生态学杂志*, 2006, 25 (11):1352-1357.
- [18] 谢思琴,周德智,顾宗灏.模拟酸雨下土壤中铜、镉行为及急性毒性效应[J].*环境科学*, 1991, 12 (2):24-28.
- [19] 郇逸根,薛生国,吴小勇.重金属在土壤-水稻系统中的迁移转化规律研究[J].*中国地质*, 2004, 10 (31):87-92.
- [20] 冯茜丹,党志,王焕香,等. PM_{10} 中重金属的分布及其在模拟酸雨中的释放[J].*环境科学*, 2006, 27 (12):2386-2391.