

模拟酸雨下自然红壤与污染红壤中 Cd, Cu, Zn 的释放特征*

廖柏寒^{1*} 曾敏¹ 郭朝晖² Anne PROBST³

(1 中南林业科技大学资源与环境学院, 长沙, 410004 2 中南大学环境工程系, 长沙, 410083;

3 法国国家科学技术研究中心地质机理与迁移研究所, 图卢兹, 31400)

摘 要 通过对 2 个自然红壤和 2 个污染红壤的模拟酸雨土柱淋溶试验, 研究了酸雨作用下红壤中重金属 Cd, Cu, Zn 的释放特征与影响因素, 比较了自然红壤与污染红壤重金属释放特征的差异. 结果表明, 自然红壤中 Cd, Cu, Zn 的释放量均随酸雨淋溶量增加而线性增加, 累积释放量有 Zn > Cu > Cd 的规律, 并且随酸雨酸度增加而增加, 3 种重金属释放量之间存在显著的线性关系. 在污染红壤中, Cd 的释放随着酸雨淋溶量的增加呈现对数型增长, Cu 的释放模式仍为直线型增长, 而 Zn 的释放在弱酸性酸雨作用下为直线型增长, 在强酸性酸雨作用下则为对数型增长, 3 种重金属释放量之间存在非线性关系. 污染红壤中重金属释放量顺序为 Cd > Zn > Cu. 大约 26%—76% 的外源 Cd 和 11%—68% 的外源 Zn 被酸雨淋溶释放, 但 99% 以上的外源 Cu 被土壤吸附. 同时, 3 种重金属累积释放量均与淋出液中 H⁺ 离子累积量呈现显著的对数关系; Cd 和 Zn 与 TOC 累积释放量之间呈现显著的对数关系, Cu 与 TOC 呈现显著的乘幂关系. 在酸雨作用下, 自然红壤由于重金属释放量很小, 出现重金属污染的可能性较小; 但污染红壤中大量 Cd 和 Zn 的释放可能导致土壤-水体系统发生重金属污染.

关键词 红壤, 重金属, 酸雨.

酸雨导致土壤中重金属释放的影响因素很多, 虽然离子交换反应是控制重金属元素在土-水固液相分配的重要过程之一, 但无论重金属在土壤溶液中的浓度还是其释放在很大程度上受到土壤 pH 值和有机化合物特别是可溶性有机物质的种类及其含量的影响. 对酸雨作用下土壤中不同重金属之间竞争性释放特征以及自然土壤与污染土壤中重金属释放过程的差异等问题还了解甚少.

本文通过 2 个自然红壤和由自然红壤配制的 2 个人工污染红壤的柱模拟酸雨淋溶实验, 研究模拟酸雨条件下红壤中重金属 Cd, Cu, Zn 的释放特征及影响因素, 比较自然红壤与污染红壤中重金属释放过程的差异.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤样品分别取自湖南省长沙市东郊和郴州市苏仙区的森林地带, 分别属于红壤和黄红壤, 简称为土壤 A 和土壤 B. 土壤样品根据土壤自然剖面分层取样, 每层 20 cm, 从下至上共取 3 层. 土样经自然风干, 过 2 mm 筛, 室温保存备用. 土壤基本理化性质见表 1.

1.2 实验方法

土柱 (PVC 管, 高 65 cm, 直径 7 cm) 清洗后, 按照自然土壤容重, 首先装入 40—60 cm 土壤样品 1.1 kg, 再装入 20—40 cm 土壤样品 1.0 kg, 最后装入 0—20 cm 土壤样品 1.0 kg, 构成自然红壤土柱. 每层土柱高约 20 cm, 用一层薄海绵隔开.

人工污染土柱的装柱方法与自然红壤土柱相同, 但是在土柱表层均匀加入 100 ml 含有 Cd, Cu, Zn 各 200 mg 的氯化物溶液, 并静置熟化 15 d.

2008 年 6 月 25 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20677080); 科技部中法先进研究计划项目 (PRA E 00-04); 湖南省重点学科建设项目 (2006180) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: liaobh1020@163.com

表 1 供试自然红壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical property of the tested red soils

土壤类型	深度 /m	pH 值	有机质含量 (g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 (mol·kg ⁻¹)	盐基饱和度 %	铁铝氧化物含量 (g·kg ⁻¹)		重金属含量 (mg·kg ⁻¹)		
						Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cd	Cu	Zn
土壤 A (红壤)	0—20	4.72	21.99	10.06	14.40	2.25	3.44	1.23	32.99	243.5
	20—40	4.97	18.46	10.32	11.75	2.31	3.44	1.07	21.01	277
	40—60	4.83	16.10	10.09	12.47	2.14	3.63	0.71	22.42	276
土壤 B (黄红壤)	0—20	4.48	20.87	11.63	12.54	1.74	5.78	1.87	21.22	289.4
	20—40	4.53	5.26	9.46	10.95	2.48	3.83	1.40	17.93	300.8
	40—60	4.57	4.54	9.41	12.32	2.44	3.55	0.74	18.56	289.0

根据湖南省的酸沉降水平和主要离子组成^[1], 配制模拟酸雨 (其组成见表 2), AR3 表示湖南省严重的酸雨, AR2 表示较为典型的酸雨, AR1 (蒸馏水) 作为对照. 为模拟野外降雨情况, 土柱用模拟酸雨进行间歇式淋溶, 每天淋溶约 16 h, 速率为 $30 \pm 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, 然后静置约 8 h. 模拟酸雨淋溶量每天约 495 ml, 共淋溶 60 d, 相当于这一地区 10 年的降雨量 (根据湖南省年降雨量约 1500 mm, 50% 的降雨量蒸发计算). 淋出液每 6 天收集 1 次约 2.97 L (相当于 1 年降雨量). 实验在室温下进行, 重复 3 次.

表 2 模拟酸雨 pH 值及主要离子组成 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)Table 2 pH values and major ion concentrations of simulated acid rain ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

	pH	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
AR1	5.74	0	0	0	0	0	0	0	0
AR2	4.56	52.40	57.50	4.94	7.29	13.70	80.65	20.81	21.06
AR3	3.78	69.86	76.67	6.58	9.72	18.26	107.50	27.74	156.39

2 结果与讨论

2.1 酸雨作用下自然红壤中 Cd、Cu、Zn 的释放特征

由图 1 可见, 随着模拟酸雨淋溶次数的增加, 自然红壤中 Cd 的累积释放量基本上呈现线性增长; 同时, 随着模拟酸雨酸度的增加, Cd 的累积释放量有所提高. 土壤 B 中 Cd 含量高于土壤 A, 因此在相同酸雨作用下, 土壤 B 中 Cd 释放量大于土壤 A. 自然红壤中 Cu 和 Zn 的释放有着与 Cd 相同的模式: 其累积释放量均随着酸雨淋溶量的增加而线性增长, 随着酸雨 pH 值的降低而增加. 土壤 A 中 Cu 的释放量为 Cd 释放量的 3.3—4.3 倍, 土壤 B 中为 2.7—3.9 倍, 这与自然土壤中 Cu 的总含量远远高于 Cd 的总含量有关. Zn 的累积释放量达到 1.2—2.2 mg 水平, 高于相同酸雨作用下 Cd 或 Cu 的累积释放量, 同时土壤 B 中 Zn 的释放量高于土壤 A. 这与供试土壤中 Zn 的总量高于 Cd 或 Cu 的总量, 以及土壤 B 中 Zn 含量高于土壤 A 直接相关 (表 1). 2 个土壤中 3 种重金属的累积释放量均显示 AR3 (pH 3.78) > AR2 (pH 4.56) > AR1 (pH 5.74) 的规律, 这表明自然土壤中 Cd、Cu、Zn 的释放主要是土壤重金属与酸雨阳离子 (特别是 H⁺ 离子) 进行交换的结果.

2.2 酸雨作用下污染红壤中 Cd、Cu、Zn 的释放特征

外源 Cd 在红壤中有着完全不同的化学行为. 从图 2 可以看出, 与自然红壤相比, 污染红壤中 Cd 的释放量大大增加, 累积释放量在土壤 A 中占土壤总 Cd 含量 (自然土壤中 Cd 含量 + 200 mg 外源 Cd) 的 23%—61%, 在土壤 B 中占 52%—73%, 与王代长等试验结果相近^[2]. 酸雨酸度增加对 Cd 释放的影响明显增强: AR1、AR2 和 AR3 的 Cd 累积释放量在土壤 A 中分别为 51 mg、75 mg 和 123 mg, 在土壤 B 中分别为 105 mg、126 mg 和 153 mg. 土壤 B 的 Cd 累积释放量明显高于土壤 A. 而且, 污染红壤中 Cd 的释放模式发生改变, 由自然红壤中的直线型增长变成污染红壤中的对数型增长, 都达到极显著相关水平 (土壤 A 中 $R^2 = 0.72-0.97$, 土壤 B 中 $R^2 = 0.97-0.99$, $n = 10$, $R_{0.01}^2 = 0.585$).

其原因可能是外源 Cd在红壤中存在部分化学吸附和部分物理吸附. 化学吸附的 Cd需要阳离子交换而释放, 呈直线型增长; 物理吸附的 Cd则可以通过溶解而释放, 呈非直线型增长; 2个过程合在一起的表现释放模式为对数型增长.

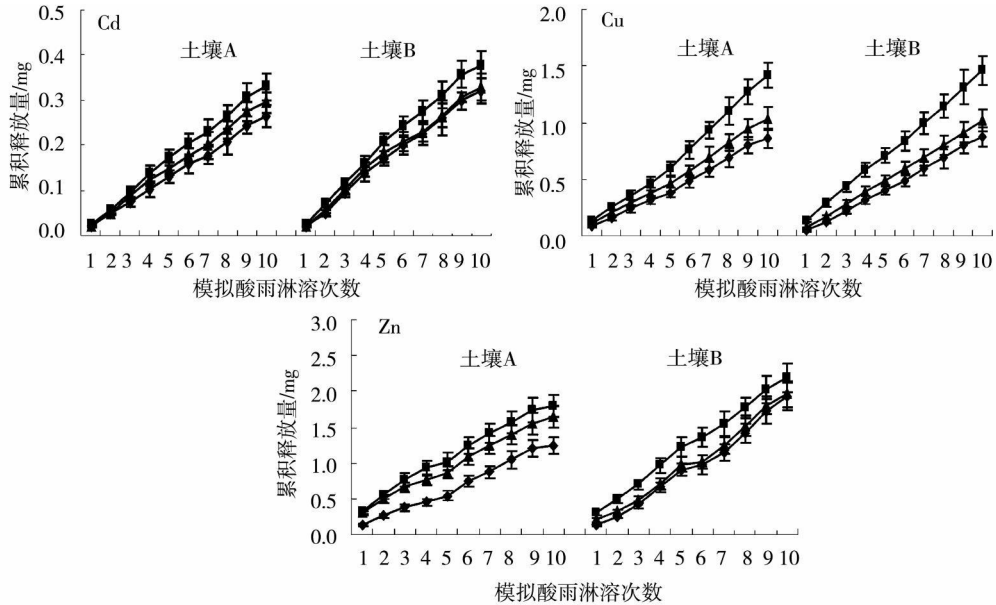


图 1 模拟酸雨作用下自然红壤中 Cd, Cu, Zn的释放特征

◆—AR1 ▲—AR2 ■—AR3

Fig 1 Release characteristics of Cd, Cu and Zn from the natural red soils under simulated acid rain

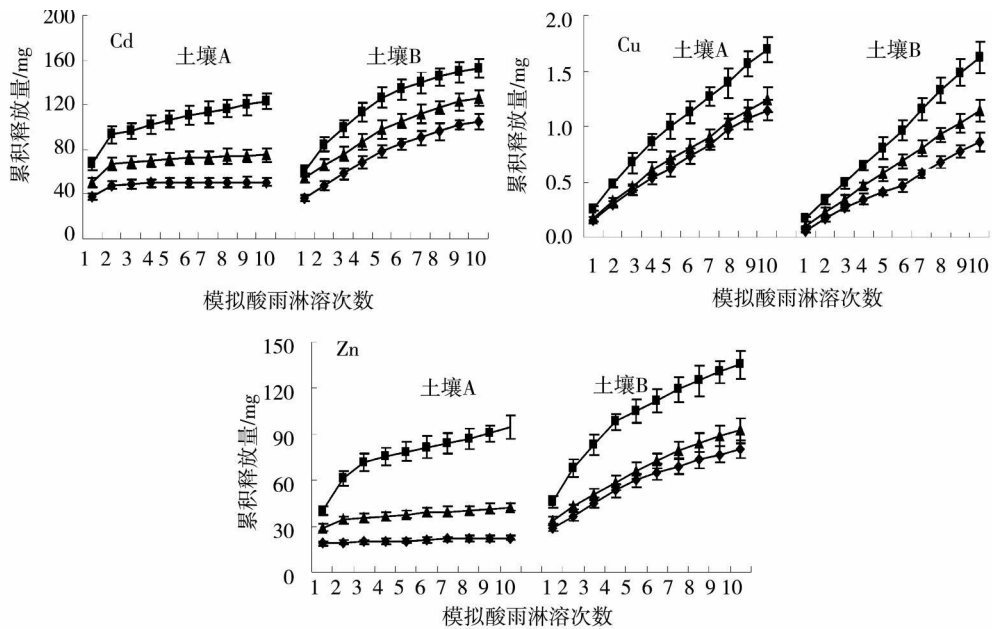


图 2 模拟酸雨作用下污染红壤中 Cd, Cu, Zn的释放特征

◆—AR1 ▲—AR2 ■—AR3

Fig 2 Release characteristics of Cd, Cu and Zn from the contaminated red soils under simulated acid rain

污染红壤中 Cu的总含量虽然增加了 200 mg, 但是 Cu的释放模式还是直线型增长, 其累积释放量仅比自然红壤中 Cu的累积释放量稍微高一点, 99% 以上的外源 Cu被土壤吸附, 表明这 2个红壤对 Cu都有很强的吸附能力, 污染红壤中的 Cu对酸雨不敏感. 这一点与污染红壤中的 Cd是不同的.

在污染红壤中 Zn的释放特征介于 Cd和 Cu之间: 弱酸性酸雨 (AR1和 AR2) 作用下, Zn的释

放模式基本上仍然是直线型增长, 与污染红壤下 Cu 的释放模式相同; 但在强酸性酸雨 AR3 作用下, Zn 的释放模式转变为极显著的对数型增长 ($R^2 = 0.980-0.996$ $n = 10$ $R_{0.01}^2 = 0.585$), 与污染红壤下 Cd 的释放模式相同. 在整个污染土柱中, 虽然 Zn 的总量 (1024—1108 mg) 远高于 Cd (203—204 mg) 和 Cu (260—279 mg) 的总量, 但是相同酸雨作用下 Zn 的累积释放量 (22—136 mg 占总量的 2.2%—12%, 占外源 Zn 的 11%—68%) 却低于 Cd 的累积释放量 (51—153 mg 占总量的 25%—75%, 占外源 Cd 的 26%—76%), 而仅高于 Cu 的累积释放量 (0.87—1.7 mg 占总量的 0.33%—0.62%, 占外源 Cu 的 0.43%—0.84%). 这表明红壤对外源 Zn 具有较强的吸附能力, 但居于 Cu 与 Cd 之间.

2.3 酸雨作用下红壤中 Cd Cu Zn 累积释放量之间的关系

将 2 个自然红壤和 3 个模拟酸雨作用下红壤所有淋出液中重金属累积释放量进行统计分析, 结果表明 Cd 的累积释放量与 Cu 和 Zn 的累积释放量之间均存在着极显著的线性关系 (图 3). 这显然是因为自然红壤在酸雨作用下 3 种重金属的释放模式相同, 均为“随模拟酸雨淋溶量增加而线性增加”. 线性方程的斜率表明, 在相同酸雨作用下, 红壤中 Cu 的释放量大约为 Cd 释放量的 3.5 倍, Zn 的释放量大约为 Cd 的 5.4 倍. 这反映了自然红壤中 3 种重金属对酸雨的敏感性差异以及红壤对这 3 种重金属吸附能力的差异, 均为 $Zn > Cu > Cd$.

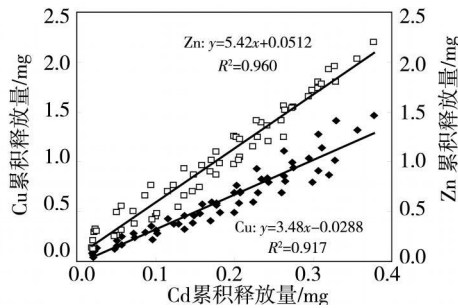


图 3 模拟酸雨作用下自然红壤 (A 和 B) 淋出液中 Cd Cu Zn 累积释放量之间的关系
 ◆Cu □Zn

Fig 3 Relationships among accumulative amounts of Cd Cu and Zn in the leachates from the natural red soils under simulated acid rain

将 2 个污染红壤放在一起进行同样的统计分析, 3 种重金属累积释放量之间没有明显的定量关系; 但是如果分开进行统计处理, 则可以发现一定的规律性. 图 4 表明, 在污染土壤 A 中, Cd 释放量与 Zn 释放量之间呈现极显著线性关系 ($R^2 = 0.980$ $n = 30$ $R_{0.01}^2 = 0.201$). 线性方程斜率为 0.983, 非常接近 1.0, 表明相同酸雨作用下污染土壤 A 中 Cd 与 Zn 释放量基本上等量增长; 截距为 -28.2, 表明在相同酸雨作用下 3.1 kg 污染土壤 A 释放的 Cd 平均要比 Zn 高出 28.2 mg. Cd 释放量与 Cu 释放量之间虽然没有发现特定关系, 但是 3 个模拟酸雨导致 Cu 释放量出现 3 个分段的指数关系. 在污染土壤 B 中, Cd 释放量与 Cu 释放量之间呈现极显著乘幂关系 ($R^2 = 0.943$ $n = 30$ $R_{0.01}^2 = 0.201$), 与 Zn 释放量之间呈现极显著线性关系 ($R^2 = 0.950$ $n = 30$ $R_{0.01}^2 = 0.201$), 显然是因为土壤 B 对这 3 种重金属有着不同的吸附能力, 造成 Cd, Cu, Zn 释放模式的不同和累积释放量的差异.

由此可见, 酸雨加速了红壤中重金属的淋溶损失, 其影响主要表现在两个方面: 在同一酸度的酸雨作用下, 重金属的释放量随酸雨淋溶量的增加而增加; 在同样强度的淋溶量下, 酸雨的 pH 值愈低, 重金属的释放量愈大^[3]. 在相同酸雨作用下, 同一自然红壤中 3 种重金属的释放量为 $Zn > Cu > Cd$, 与这些重金属在土壤中的含量有关; 但是在添加同样量重金属的污染红壤中, 3 种重金属的释放量为 $Cd > Zn > Cu$, 则与红壤对这些重金属的吸附能力有关. 有研究表明, 在复合污染土壤中 Cu 是最容易被有机化合物和硝酸溶液释放的元素, Zn 次之, Pb 最差^[4], 显然与本研究结果有所差异. 笔者认为, 不同土壤性质、不同的淋溶液、不同的试验方式都可能导致土壤重金属释放量顺序的改变.

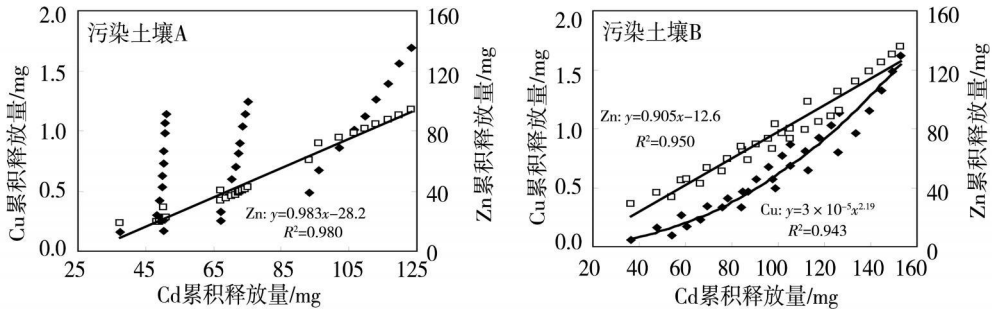


图 4 模拟酸雨作用下污染红壤淋出液中 Cd Cu Zn累积释放量之间的关系
◆Cu □Zn

Fig 4 Relationships among accumulative amounts of Cd Cu and Zn in the leachates from the contaminated red soils under simulated acid rain

2.4 污染红壤 Cd Cu Zn累积释放量与淋出液 H⁺离子累积量的关系

刘广深等认为^[3], 酸雨促进 Cd的释放与 pH 值影响土壤 Cd的吸附解吸行为及含 Cd矿物的溶解性有关. 土壤溶液中的 Cd主要受吸附-解吸平衡控制. 酸雨作用于土壤的过程即是 H⁺离子的输入过程, 土壤溶液中 H⁺离子浓度升高, 势必增加 H⁺离子对 Cd的竞争吸附力, 使吸附于土壤上的可交换态 Cd易于解吸. 酸雨作用下土壤活性 Al含量大大提高, 由于 Al离子能占据高能的吸附位, 从而使 Cd吸附量下降, 解吸量增加. 酸雨促进 Cd释放可能还与 pH 值影响含 Cd矿物的溶解性有关. 王代长等的试验表明^[2], 随酸度的增加, Cd的解吸速率明显增加, 质子引起 Cd的解吸量增加, 质子在矿物表面键合点位的吸附是导致金属离子的解吸原因. 对 pH3.5的流入液, 红壤流出液先有质子的快速消耗过程, 最后逐渐接近流入液 pH 值. 因此, 土壤溶液和降雨酸度是影响土壤重金属环境行为的重要因素.

图 5给出本试验中酸雨作用下污染红壤中重金属累积释放量与淋出液中 H⁺离子累积量的关系. 淋出液中 H⁺离子累积量由所测溶液 pH 值换算成 H⁺离子浓度, 再逐步累加而得. 显然, 试验结果与王代长^[2]和刘广深^[3]等人的试验相似: 随着 H⁺输入量的增加, 污染红壤中重金属释放量增加. 同时还发现, 酸雨作用下 Cd Cu Zn在 2个污染土壤中的累积释放量与淋出液中 H⁺离子累积量之间都呈现极为显著的对数关系.

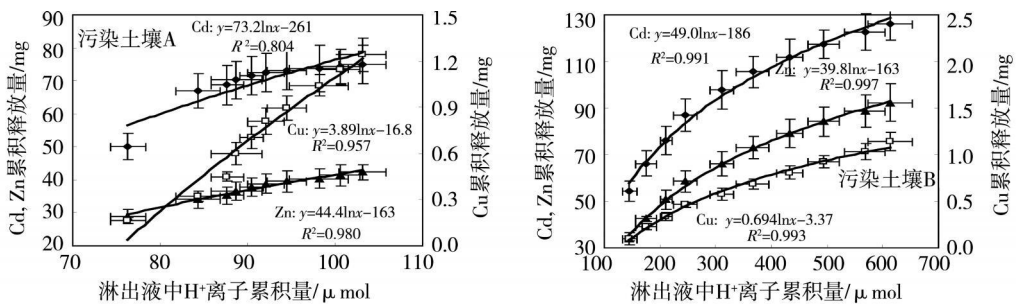


图 5 模拟酸雨 (AR2)作用下污染红壤淋出液中 H⁺离子累积量与 Cd Cu Zn累积释放量的关系
◆Cd ▲Zn □Cu

Fig 5 Relationships between H⁺ accumulative amounts and Cd Cu Zn accumulative releases in the leachates from the contaminated red soils under simulated acid rain AR2

2.5 污染红壤 Cd Cu Zn累积释放量与 TOC累积释放量的关系

有研究认为^[5], 土壤中有机的存在将会影响重金属在土-水界面上的行为. 当有机酸进入土壤后, 会离解为带负电荷的阴离子, 从而与土壤产生吸附重金属的竞争; 另外, 有机酸在土壤表面的吸附改变了其吸附结构和表面电荷分布, 从而影响对重金属的吸附.

图 6表明, 污染红壤中重金属释放与土壤总有机碳 (TOC)密切相关. 由于 Cd和 Zn释放模式较为

接近, 其累积释放量与土壤 TOC 累积释放量之间呈现对数关系, 而 Cu 与 TOC 呈现乘幂关系, 其相关性均达到极显著水平 ($n=10$ $R_{0.01}^2=0.585$)。由于复杂的土壤化学过程, 包括酸化作用、交换作用、络合作用等, 土壤溶液中有有机物质的种类和含量是重金属迁移与活性的重要控制因素^[4-6], 显然本试验结果与这些研究结论相符。但是本试验中 TOC 与 Cd、Cu、Zn 累积释放量之间不同的定量关系表明, 土壤有机物质对不同重金属的作用是不同的。

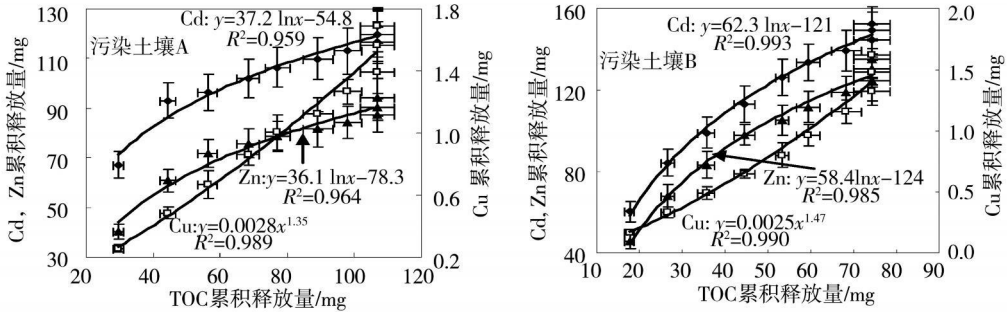


图 6 模拟酸雨 (AR3) 作用下污染红壤淋出液中 TOC 累积释放量与 Cd、Cu、Zn 累积释放量的关系

◆Cd ▲Zn □Cu

Fig 6 Relationships between accumulative amounts of TOC and accumulative releases of Cd, Cu and Zn in the leachates from the contaminated red soils under simulated acid rain AR3

3 结论

(1) 模拟酸雨作用下, 自然红壤中 Cd、Cu、Zn 的释放量随淋溶量的增加呈现线性增长, 酸雨酸度愈强重金属释放量愈大, 但累积释放量并不很高, 对土壤-水系统造成直接污染的可能性较小。相同酸雨作用下, 自然红壤重金属释放量有 $Zn > Cu > Cd$ 的规律, 与各重金属含量相关, 也反映了这些重金属对酸雨的敏感性差异。

(2) 在污染红壤中, Cd 的释放模式与自然红壤中不同, 随着酸雨淋溶量的增加呈对数型增长, 大约 26%—76% 的外源 Cd 随淋溶过程而释放; Cu 的释放模式与自然红壤中相同, 仍为直线型增长, 99% 以上的外源 Cu 被土壤吸附, 其累积释放量仅略高于自然红壤; Zn 的释放模式介于 Cd 和 Cu 之间, 弱酸性酸雨作用下是直线型增长, 而强酸性酸雨作用下则为对数型增长, 大约 11%—68% 的外源 Zn 被模拟酸雨释放, 其累积释放量也介于 Cd 和 Cu 之间。污染红壤中重金属释放量顺序为 $Cd > Zn > Cu$ 与土壤对不同重金属吸附能力有关。

(3) 自然红壤中 Cd、Cu、Zn 的累积释放量之间存在显著的线性关系, 但在不同的污染红壤中, 3 者之间存在非线性关系。模拟酸雨作用下, 污染红壤中 3 种重金属累积释放量均与淋出液中 H^+ 离子累积量呈现显著的对数关系; Cd 和 Zn 与 TOC 累积释放量之间呈现显著的对数关系, Cu 与 TOC 呈现显著的乘幂关系。

参考文献

- [1] 吴甫成, 吴君维, 王晓燕等, 湖南酸雨污染特征 [J]. 环境科学学报, 2000, 20 (6): 807—809
- [2] 王代长, 蒋新, 卞永荣等, 模拟酸雨条件下 Cd^{2+} 在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征 [J]. 环境科学, 2004, 25 (4): 117—122
- [3] 刘广深, 许中坚, 周根娣等, 模拟酸雨作用下红壤镉释放的研究 [J]. 中国环境科学, 2004, 24 (4): 419—423
- [4] 何振立, 周启星, 谢正苗, 污染及有益元素的土壤化学平衡 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998, 129—160
- [5] Duarte B, Delgado M, Cacerol I. The Role of Citric Acid in Cadmium and Nickel Uptake and Translocation, in Halimone Potulic acids [J]. *Chemosphere*, 2007, 69: 836—840
- [6] 张桂银, 董元彦, 李学垣等, 有机酸对几种土壤胶体吸附-解吸镉离子的影响 [J]. 土壤学报, 2004, 41 (3): 558—563

RELEASE CHARACTERISTICS OF Cd, Cu AND Zn FROM THE NATURAL AND CONTAMINATED RED SOILS UNDER SIMULATED ACID RAIN

LIAO Bo-han¹ ZENG Min¹ GUO Zhao-hui² Anne PROBST³

(1 College of Resources and Environment, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

(2 Department of Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(3 Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, CNRS-RD-Université Paul Sabatier, UMR 5563, 14 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France)

ABSTRACT

Release characteristics of Cd, Cu and Zn from red soils under acid rain and the related influencing factors were studied and differences in heavy metal release from natural soils and contaminated soils were compared in this paper through a leaching experiment of simulated acid rain for two natural red soils and two contaminated red soils. The results indicated that in the natural red soils, release of Cd, Cu and Zn increased linearly with increasing leaching amounts of simulated acid rain, and the accumulative amounts of released heavy metals increased with increasing acidity of acid rain, showing a sequence of Zn > Cu > Cd. There existed significant linear relationships between Cu or Zn release and Cd release. In the contaminated soils, however, Cd release increased logarithmically with increasing leaching amounts of simulated acid rain, but Cu release increased still in a linear way. Zn release was a linear pattern when weak acid rain was applied, but a logarithmic one when strong acid rain was applied. There were non-linear relationships among releases of Cd, Cu and Zn. The release sequence of heavy metals in the contaminated red soils was Cd > Zn > Cu. About 26%—76% of external Cd and 11%—68% of external Zn were released through leaching of acid rain, but more than 99% of external Cu was absorbed by the soils. Meanwhile, accumulative release amounts of these three elements were all significantly logarithmically related to H⁺ accumulative amounts in the leachates, but only those of Cd and Zn were also logarithmically related to TOC (total organic carbon) accumulative amounts. The relationships between Cu release and TOC release were a power pattern. For the natural red soils, possibility of acid rain stimulating heavy metal contamination was little due to a small release amount of heavy metals; for the contaminated red soils, however, a great amount of heavy metals especially Cd and Zn were released under acid rain, and contamination with heavy metals in soil-plant systems was greatly possible.

Keywords red soil heavy metal acid rain