

酸雨作用下红壤铅的释放特征与规律研究

许中坚¹, 刘广深²

(1.湖南科技大学化学化工学院, 湖南 湘潭 411201; 2.浙江大学环境科学研究所, 浙江 杭州 310029)

摘要:采用人工模拟酸雨淋溶装置,研究了酸雨作用下红壤铅的释放特征与规律。结果表明,酸雨对铅释放的影响呈现一定的规律性,在淋溶前期,铅释放因土壤不同而表现出较大的差异,当淋溶到中期以后,供试红壤铅释放量均表现为随淋溶量的增加而上升。模拟酸雨对红壤中铅的释放产生明显影响,影响的程度因供试红壤不同而异。经过 9 150~10 650 mm 模拟酸雨淋溶以后,与对照相比,pH4.5 的酸雨使红壤铅累积释放量提高 10.64%~99.19%,pH3.5 的酸雨使其提高 17.02%~483.15%。铅累积释放量与淋溶量的关系可用一元二次式来描述,供试红壤平均铅累积释放量(Q)随淋溶量(H)的变化为 $Q=-2.5335+0.0266H+6.8677\times10^{-7}H^2$ 。

关键词:酸雨; 红壤; 铅; 释放

中图分类号:X517 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1109-05

Characteristics and Law of Lead Release from Red Soils Under the Influence of Simulated Acid Rain

XU Zhong-jian¹, LIU Guang-shen²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Acid rain can induce soils to release heavy metals and causes damages to plants, degrades soils. Red soils in the south of China are hypersensitive to acid rain. In order to evaluate the harm caused by acid rain to red soil environment, a soil leaching column experiment was designed to investigate the release of lead from red soils under the influence of simulated acid rain. The results showed that acid rain could accelerate the release of lead from red soils. The influence of acid rain on the release of lead from red soils appeared some regularity, at the initial stage of the leaching experiment, the releases of lead varied with different red soils, but after the middle stage, the release of lead in all tested red soils increased with the increase of leaching amount. Acid rain had an obvious effect on the release of lead, which varied with the distinctness of the tested soils, suggesting that the release of lead was affected by the ability of soils to amortize acidification. After simulating rainfall of 9 150~10 650 mm, compared with the control, the cumulative release amount of lead increased 10.64%~99.19% under acid rain of pH4.5, and reached 17.02%~483.15% under acid rain of pH3.5. The cumulative release of lead could be described with quadratic model, and the quadratic model for the average cumulative release of lead from the tested soils was: $Q=-2.5335+0.0266H+6.8677\times10^{-7}H^2$.

Keywords: simulated acid rain; red soil; lead; release

铅是一种具有神经毒性的重金属元素,在人体内理想的浓度为零。由于环境中铅的普遍存在,绝大多数个体中或多或少存在一定量的铅,当其在人体内的量超过一定水平时就会对健康产生危害^[1]。铅污染会

导致土壤微生物量明显减少,降低土壤质量^[2,3]。土壤中过多的铅对植物的影响主要是抑制或不正常地促进某些酶的活性,从而影响到光合作用和呼吸作用等生理过程,不利于植物对养分的吸收。同时,土壤中的铅可以通过食物链进入人体而产生危害。植物对铅的吸收除取决于本身遗传特性外,还与土壤中铅含量及其有效性有关。已有研究表明,土-水系统的 pH 值是影响铅等重金属迁移转化和生物有效性的重要因素^[4-6]。酸雨长期作用会导致土壤酸化,土壤 pH 值降低,

收稿日期:2005-03-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(49973031); 湖南科技大学博士基金资助项目(E50475)

作者简介:许中坚(1967—),男,博士,副教授,主要从事环境科学教学与研究工作。E-mail: xu67zj@sohu.com

增加铅等重金属的环境危害^[7,8]。因此有必要对酸雨作用下土壤中铅的环境行为进行研究。占国土面积 22% 的南方红壤地带,是我国重要的土壤资源,近年来,重金属污染和酸雨问题特别严重。基于红壤地带的资源重要性及其对酸雨的敏感性,研究酸雨对红壤中铅释放的影响及其规律,有助于阐明环境中铅的危害机制,为红壤质量的长期管理及防止铅的环境危害提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 The physic-chemical properties of the tested soils

土壤代号	采样地点	土壤类别	层次	采样深度 /cm	阳离子交换量 /cmol · kg ⁻¹	有机质 /mg · g ⁻¹	粘粒 /mg · g ⁻¹	pH 值 (H ₂ O)	Pb /mg · kg ⁻¹
No.1	杭州西湖	红壤	表土	0~20	13.16	35.9	167.6	5.87	39.41
			心土	20~70	7.12	24.2	253.9	5.36	
			底土	70~125	7.39	20.1	274.3	5.14	
No.2	临安城关	黄红壤	表土	0~25	8.00	44.4	272.6	5.38	57.46
			心土	25~80	6.98	22.5	292.9	5.42	
			底土	80~115	8.39	16.4	251.3	5.20	
No.3	湘潭和平	黄红壤	表土	0~23	5.57	43.3	245.5	5.15	61.76
			心土	23~65	6.61	19.9	295.6	5.02	
			底土	65~110	6.42	21.9	277.8	5.33	
No.4	湘潭九华	红壤	表土	0~20	10.16	35.2	346.1	4.75	72.42
			心土	20~60	9.82	15.7	340.4	5.05	
			底土	60~115	7.70	17.2	313.2	5.39	

1.2.1 酸雨配制

酸雨导致土壤酸化,不仅取决于降雨的 pH 值,而且降雨中阴阳离子种类和含量对其有较大影响^[9]。因此,模拟酸雨的化学组分应与自然降水中雨水的化学组分相近。酸雨用 H₂SO₄、HNO₃ 和去离子水采用逐步稀释法来配制,其中 H₂SO₄ 和 HNO₃ 的摩尔浓度比为 4:1。酸雨的 pH 值设 2 个处理:pH4.5 和 pH3.5,分别用 AR1 和 AR2 表示;同时配制 pH5.6 的溶液作为对照(CK)。其他 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、F⁻ 离子的含量分别为 8、21、33、5、44、21、8 μmol · L⁻¹^[10,11]。

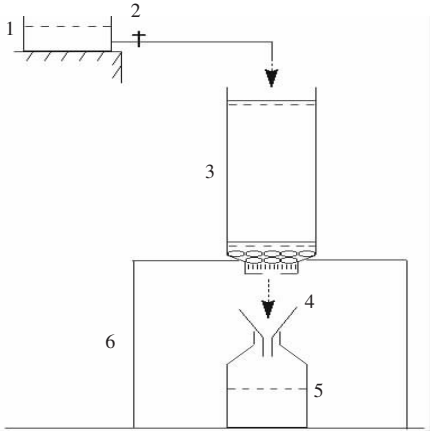
1.2.2 试验装置

试验淋溶装置如图 1 所示。淋溶柱由高 800 mm、内径 46 mm 的 PVC 管加工而成。土柱按接近土壤的实际密度充填。考虑到实际淋溶主要发生在表土层,充填高度按表土层取样全高加上心土层及底土层取样半高充填。1、2、3 和 4 号土样分别填充(折合烘干重)1 423、1 375、1 372 和 1 376 g。由于土壤的缓冲作用,酸雨对土壤的影响是一个缓慢的过程。为了探明

浙江省和湖南省是受酸雨危害较严重的省份,且分布有大量红壤区域。酸雨分布的特点是城区大于城郊,城郊大于农村。为了考察重酸雨地区红壤铅的释放行为及铅释放对作物的潜在影响,选择杭州西湖、临安城关、湘潭和平及湘潭九华为采样点。按土壤自然发生层分层采样。采集的土壤铺在牛皮纸上自然风干,剔除植物残根、砖、石块等,将土块捏碎至粒径小于 10 mm。土壤风干后用于淋溶试验。土壤理化性质如表 1,表中铅含量是指按淋溶柱充填分层土壤的重量比配制的混合样的含量。

1.2 淋溶试验

中长期酸雨作用下红壤铅的释放情况,设计了 pH 值相当于 7 左右年降雨量的模拟酸雨淋溶试验。当淋出液 pH 基本稳定后停止淋溶试验重复 3 次。1 号土和



1.高位水槽 2.控制阀 3.淋溶柱(从下至上依次为,尼龙网垫层、聚乙烯珠、尼龙网、慢速滤纸、土壤、尼龙网、慢速滤纸) 4.漏斗 5.收集瓶 6.支撑架

图 1 淋溶装置示意

Figure 1 Diagram of the leaching column design

2号土的累积淋溶量为 10 650 mm,3 号土和 4 号土的累积淋溶量为 9 150 mm。淋溶流速为 15 mL·h⁻¹。淋溶过程中按一定的淋溶间隔收集淋出液进行有关元素含量的测定。

1.3 仪器及测定方法

JY38S 型高频电感耦合等离子体直读光谱仪(法国);UV-2401PC 型紫外-可见分光光度计(日本);METTLER-AE50 型电子分析天平(上海);pHS-9V 型酸度计(杭州)。

pH 值用酸度计测定,土壤 pH 值测定时的水土比为 2.5:1;有机质用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定;粘粒用简易比重计法测定;阳离子交换量用交换性阳离子加和法测定;土壤总铅及淋出液中铅用 ICP-AES 法测定。

2 结果与讨论

2.1 酸雨作用下红壤中铅释放特征

图 2 是供试红壤在酸雨作用下铅释放特征曲线。比较 4 种红壤铅释放的动态变化,酸雨对铅释放的影响呈现出一定的规律性。在淋溶前期,铅释放因土壤不同表现出较大的差异;1 号红壤铅释放随淋溶量的增加首先上升然后下降;2 号和 4 号红壤铅释放相

似,释放量随淋溶量的增加而缓慢上升;3 号红壤铅释放量随淋溶量的增加而下降。铅释放在不同红壤之间的差异反映供试红壤本身的差异,说明在淋溶前期铅释放受土壤铅的含量、形态、土壤 pH 值、淋溶液酸度以及土壤对酸的缓冲能力等多种因素的影响^[9]。当淋溶到中期以后,4 种红壤铅释放量均表现为随淋溶量的增加而上升。这说明淋溶到一定程度后,由于土壤酸化,淋溶液 pH 值成为影响红壤铅释放的主要因素。淋溶液 pH 值对红壤中铅产生明显的影响,在相同的淋溶量下,铅释放均表现为随淋液酸度的增大而升高。这表明,质子输入有利于铅的释放。

2.2 酸雨对铅累积释放量的影响

图 3 是酸雨作用下铅累积释放量变化情况。由图 3 可以明显看出,模拟酸雨 pH 值越低,铅的累积释放量越高,但因供试红壤不同,酸雨对其影响的程度也不同。经过 10 650 mm (1 号土壤和 2 号土壤)及 9 150 mm (3 号土壤和 4 号土壤)的模拟酸雨淋溶以后,与对照相比,AR1 使 1、2、3、4 号红壤铅累积释放量分别提高 25.79%、99.19%、10.64%、85.28%,AR2 使其分别提高 65.40%、155.68%、17.02%、483.15%。

酸雨影响土壤铅的释放,也就是说酸雨影响土壤中铅的形态和转化。酸雨促进铅的释放主要与 pH 值

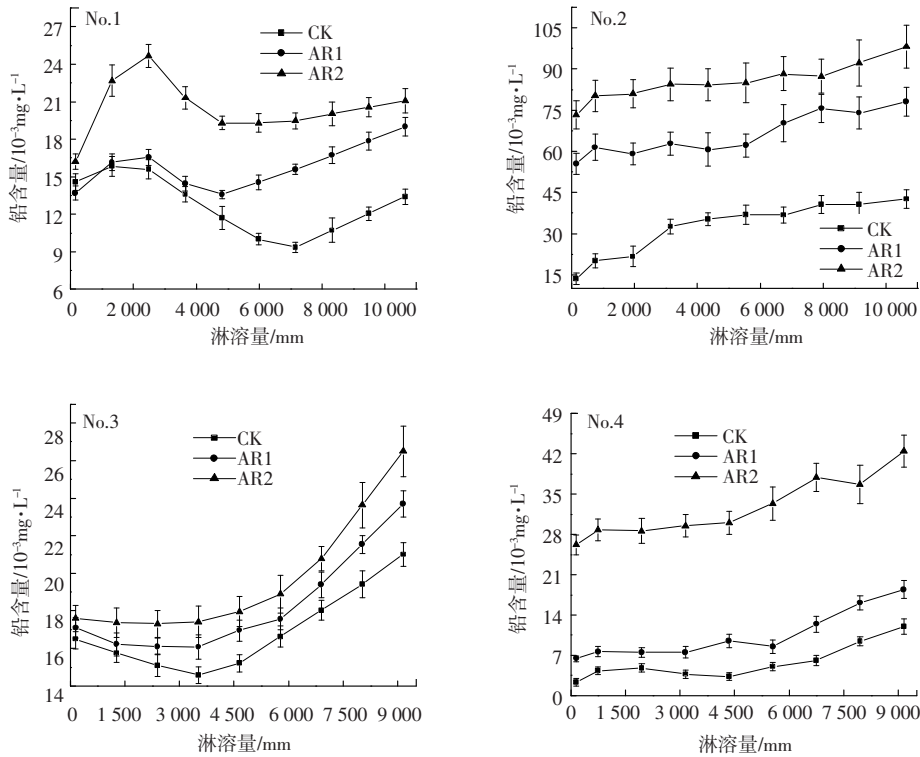


图 2 酸雨影响下红壤铅的释放特征

Figure 2 Release characteristics of lead from red soils under the impact of acid rain

影响土壤铅的吸附-解吸行为及含铅矿物的溶解性有关。土壤溶液中的铅主要受吸附-解吸平衡控制^[12]。酸雨作用于土壤的过程即是氢离子的输入过程,土壤溶液中氢离子浓度升高,势必增加氢离子对铅的竞争吸附力,使吸附于土壤上的可交换态铅易于解吸。另外,酸雨作用下土壤中活性铝含量大大提高^[13],由于铝离子能占据高能的吸附位,从而使铅吸附量下降,解吸量增加。此外,酸雨促进铅的释放可能还与 pH 值影响含铅矿物的溶解性有关。

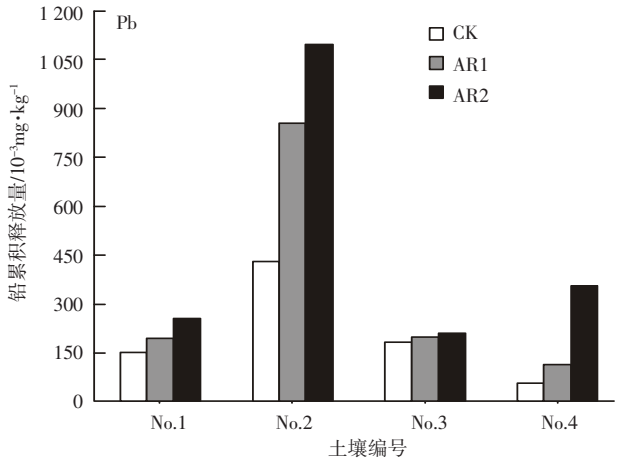


图 3 酸雨对铅累积释放量的影响
Figure 3 Effect of acid rain on cumulative release of lead

2.3 酸雨作用下铅累积释放量变化规律

图 4 是酸雨作用下铅累积释放量随淋溶量的变化情况。在同一淋溶液作用下,铅累积释放量随淋溶量的变化可以用下式来描述:

$$Q=A+B_1\times H+B_2\times H^2$$

式中, Q 为铅累积释放量, $10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; H 为淋溶量,mm; A, B_1, B_2 为拟合常数,不同红壤在不同淋溶液

作用下的拟合常数和相关系数(r^2)见表 2。样本总数: 1、2 号土 $n=10$, 3、4 号土 $n=9$ 。图 4 中的曲线为相应的拟合曲线,经 F 检验,相关性达极显著水平 ($P<0.000\ 1$),说明上式能很好地描述铅累积释放行为。

根据现有的研究,较酸的酸雨($\text{pH}<4.0$)发生频率是比较低的,而 $\text{pH}4.5$ 左右的酸雨是有代表性酸度的酸雨。为了解研究区域红壤中铅累积释放的平均水平及常见酸雨作用下的释放规律,在此,对 $\text{pH}4.5$ 的酸雨 (AR1) 淋溶下的 4 种红壤的铅累积释放量求平均值,经回归分析后得到平均累积释放量拟合曲线: $Q=-2.533\ 5+0.026\ 6H+6.867\ 7\times10^{-7}H^2(r^2=0.999\ 9)$ 。式中: Q 为累积释放量, $10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; H 为淋溶量,mm。

图 5 为铅累积释放量拟合曲线,图中的虚线为 AR1 作用下 4 种红壤铅累积释放量拟合曲线,实线为平均累积释放量拟合曲线,经 F 检验,拟合线具有极显著性意义($P<0.000\ 1$)。图 5 中平均拟合曲线反映在常见酸雨(AR1)作用下研究区域红壤中铅累积释放量水平及其随淋溶量或降雨量的变化规律。

3 结论

(1)酸雨对铅释放的影响呈现出一定的规律性,在淋溶前期,铅释放因土壤不同表现出较大的差异,当淋溶到中期以后,供试红壤铅释放量均表现为随淋溶量的增加而上升。

(2)模拟酸雨对红壤中铅产生明显的影响,影响的程度因供试红壤不同而不同。经过 10 650 mm (1 号土壤和 2 号土壤)及 9 150 mm (3 号土壤和 4 号土壤)的模拟酸雨淋溶以后,与对照相比, $\text{pH}4.5$ 的酸雨使 1、2、3、4 号红壤铅累积释放量分别提高 25.79%,

表 2 拟合参数
Table 2 Fitting parameters of the quadratic model for the average cumulative release of lead from the tested soils

土壤	酸雨	A	B ₁	B ₂	r ²
No.1	CK	-1.688 0	0.018 1	-3.387 4E-7	0.999 3
	AR1	-1.226 2	0.016 8	1.345 8E-7	0.999 7
	AR2	-4.142 2	0.026 1	-1.693 1E-7	0.999 9
No.2	CK	-9.660 6	0.026 3	1.435 3E-6	0.999 0
	AR1	-9.087 2	0.066 5	1.400 1E-6	0.999 8
	AR2	-14.183 1	0.094 1	9.467 6E-7	0.999 9
No.3	CK	-0.874 4	0.016 7	3.459 8E-7	0.999 6
	AR1	-1.758 4	0.018 0	4.427 3E-7	0.999 9
	AR2	-0.945 7	0.018 7	4.805 0E-7	0.999 5
No.4	CK	1.001 7	0.002 4	4.272 6E-7	0.992 1
	AR1	0.829 9	0.005 5	7.167 8E-7	0.997 7
	AR2	-3.129 1	0.030 4	9.679 2E-7	0.999 9

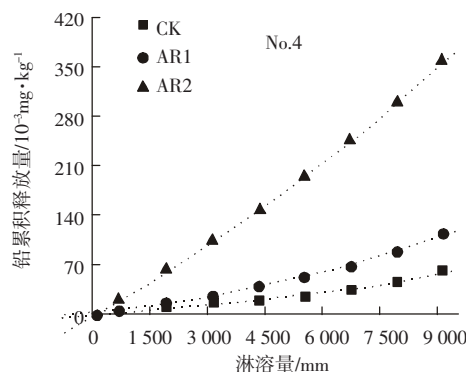
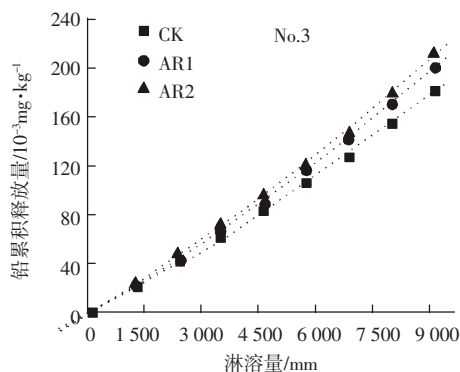
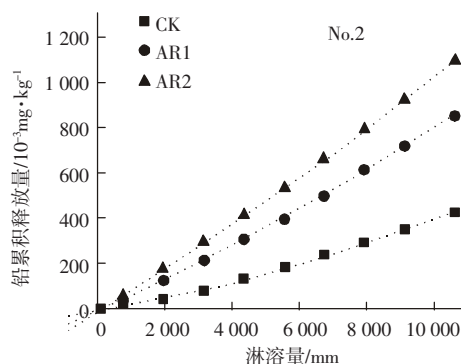
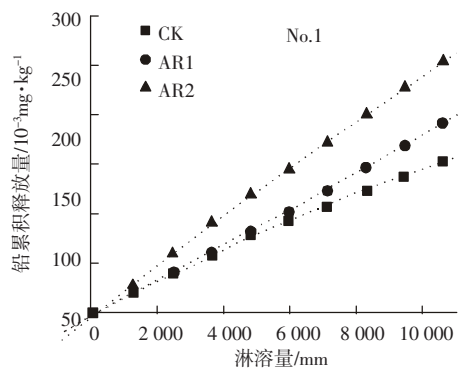


图4 酸雨对铅累积释放量的影响

Figure 4 Cumulative release of leached lead under the impact of acid rain

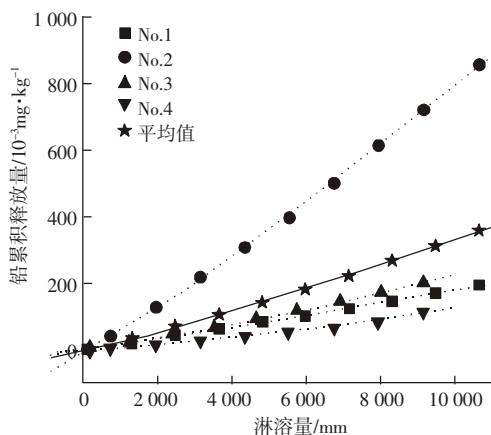


图5 铅累积释放量变化(AR1)拟合曲线

Figure 5 Cumulative release amount of lead

size of microbial biomass in red soil [J]. *Pedosphere*, 1998A, 8: 27–32.

[3] Kandeler E, Luftenegger G, Schwarz S. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities [J]. *Biology and Fertility of soils*, 1997, 23: 299–306.

[4] Wilson M J, Bell N. Acid deposition and heavy metal mobilization [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 133–137.

[5] Merino A, Fernandez V, Garcia-Rodeja E. Effects of experimental acidification of acid soils from Galicia (NW Spain). II Heavy metal mobilization [J]. *Ibid*, 1994. 280–281.

[6] Csillag J, Luk?cs A, Bujt?as K. Zn, Pb, Cr, Cd mobilization due to acidification in a contaminated soil [J]. *Ibid*, 1994. 74–75.

[7] Eville Gorham. Acid deposition and its ecological effects: a brief history of research [J]. *Environmental Science and Policy*, 1998, 1: 153–166.

[8] Thorjorn L, Hans M L, Arnes S, et al. Acid deposition and its effects in China: an overview [J]. *Environmental Science and Policy*, 1999, 2: 9–24.

[9] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110: 89–102.

[10] 李柱国. 浙江省降水酸度和化学特征分析 [J]. *中国环境科学*, 1999, 19(5): 436–440.

[11] 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.

[12] 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.

[13] Mulder J, Stein A. The solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 85–94.

99.19%、10.64%、85.28%, pH3.5 的酸雨使其分别提高 65.40%、155.68%、17.02%、483.15%。

(3) 铅累积释放量与淋溶量的关系可用一元二次式来描述, 供试红壤平均铅累积释放量随淋溶量的变化为 $Q = -2.5335 + 0.0266H + 6.8677 \times 10^{-7}H^2$ 。

参考文献:

[1] 吴求亮, 杨玉爱, 谢正苗, 等. 微量元素与生物健康 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2000.

[2] Khan K S, Xie Z M, Huang C Y. Effects of cadmium, lead and zinc on