

模拟酸雨对铅锌冶炼废渣重金属释放及生物毒性的影响

李晓涵, 吴永贵, 刘明凤, 兰美燕

引用本文:

李晓涵, 吴永贵, 刘明凤, 等. 模拟酸雨对铅锌冶炼废渣重金属释放及生物毒性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(11): 2504-2514.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0440>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

两种先锋植物对铅锌废渣生境改善及重金属迁移的影响

邱静, 吴永贵, 罗有发, 陈然, 郑志林, 周佳佳

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 798-806 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0752>

陕西某铅锌冶炼区土壤重金属污染特征与形态分析

刘智峰, 呼世斌, 宋凤敏, 赵佐平, 李琛, 葛红光

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 818-826 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1097>

不同污染源对水稻土及水稻籽粒的重金属污染研究

陈红燕, 袁旭音, 李天元, 胡孙, 刘情

农业环境科学学报. 2016, 35(4): 684-690 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.04.011>

两种螯合剂单独和复合浸提土壤重金属效果的研究

刘丽芬, 张晓文, 李密, 唐东山, 姚娅, 彭莹

农业环境科学学报. 2016, 35(1): 75-79 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.01.010>

铁锰双金属材料对As和重金属复合污染土壤钝化修复及其生态效应的影响

费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 李永华, 林龙勇, 单天宇

农业环境科学学报. 2017, 36(1): 57-65 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0992>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李晓涵, 吴永贵, 刘明凤, 等. 模拟酸雨对铅锌冶炼废渣重金属释放及生物毒性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(11): 2504–2514.

LI Xiao-han, WU Yong-gui, LIU Ming-feng, et al. Effects of simulated acid rain on heavy metal release and biological toxicity of lead and zinc smelting waste residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(11): 2504–2514.



开放科学 OSID

模拟酸雨对铅锌冶炼废渣重金属释放及生物毒性的影响

李晓涵¹, 吴永贵^{1,2,3*}, 刘明凤¹, 兰美燕¹

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学应用生态研究所, 贵阳 550025; 3. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025)

摘要:为评价酸雨淋洗对铅锌冶炼废渣中重金属释放及生物毒性的影响,以黔西北酸雨严重区域大量堆存的铅锌冶炼废渣堆场为研究对象,对照组以去离子水为浸提剂,分析不同粒径废渣在不同酸度模拟酸雨浸提下重金属的分布特征及生物毒性变化规律。结果表明,与对照相比,模拟酸雨均可不同程度降低铅锌废渣浸出液的pH,废渣粒径越小浸出液的电导率越高。模拟酸雨可提高铅锌冶炼废渣浸出液中Cu、Zn、Cd的浓度,相同条件下,浸出液中重金属浓度总体上随废渣粒径减小呈增加趋势。模拟酸雨可促进废渣中残渣态Cu、Pb、Zn向其他形态转化而增加铅锌废渣堆存的环境风险。进一步分析表明,废渣浸出液中Zn、Cd含量越高浸出液的生物毒性越大,而低浓度范围内废渣浸出液中Cu含量越高反而生物毒性越小。综上,模拟酸雨能促进不同粒径铅锌冶炼废渣中重金属离子的溶出释放、改变废渣中重金属的形态,并提高废渣浸出液的生物毒性,从而增大了铅锌冶炼废渣堆场的环境生态风险。

关键词:模拟酸雨;铅锌冶炼废渣;重金属;发光细菌;生物毒性

中图分类号:X758;X171.5 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)11-2504-11 doi:10.11654/jaes.2020-0440

Effects of simulated acid rain on heavy metal release and biological toxicity of lead and zinc smelting waste residues

LI Xiao-han¹, WU Yong-gui^{1,2,3*}, LIU Ming-feng¹, LAN Mei-yan¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Institute of Applied Ecology, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Karst Environmental Ecosystem Department of Education Field Scientific Observation and Research Station of Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

Abstract: To evaluate the effect of acid rain leaching on the release of heavy metals and biotoxicity in lead-zinc smelting waste residue, a large amount of lead-zinc smelting waste yards piled in the severe area of acid rain in northwestern Guizhou was selected as the research object, and deionized water was used as an extractant in the control group to analyze the distribution characteristics of heavy metals under different acidity values in simulated acid rain leaching. Different sizes of waste residues and the law of biological toxicity were analyzed. The results show that, compared to the control, the simulated acid rain could reduce the pH value of the lead-zinc waste residue leaching solution to varying degrees; the smaller the particle size of the waste residue, the higher the electrical conductivity of the leachate. Simulated acid rain could increase the concentrations of Cu, Zn, and Cd in the extraction solution of lead and zinc smelting waste residues. Under the same conditions, the concentration of heavy metals in the extraction solution generally increased with the decrease in the particle size of the waste residues. The simulated acid rain could promote the transformation of residual Cu, Pb, and Zn in waste residues to other forms and

收稿日期:2020-04-19 录用日期:2020-06-29

作者简介:李晓涵(1995—),女,贵州铜仁人,硕士研究生,主要从事矿山生态修复研究。E-mail:793310366@qq.com

*通信作者:吴永贵 E-mail:ygwu72@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41663009);国家自然科学基金-贵州省联合基金项目(U1612442);贵州省百层次创新人才培养计划项目(黔科合平台人才[2020]6002)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41663009); The Joint Funds of National Natural Science Foundation of China and Guizhou Province (U1612442); The High-level Innovative Talents in Guizhou (GNYL[2020]6002)

increase the environmental risk of lead and zinc waste residue accumulation. Further analysis shows that the higher the content of Zn and Cd in the waste residue leaching solution, the greater the biological toxicity of the leaching solution, while the higher the Cu content in the waste residue leaching solution in the low concentration range, the less the biological toxicity. In summary, the simulated acid rain could promote the dissolution and release of heavy metal ions in lead and zinc smelting waste residues, changing the forms of heavy metals in waste residue and increasing the biological toxicity of waste residue leachate, thereby increasing the environmental and ecological risks of lead-zinc smelting waste residue yards.

Keywords: simulated acid rain; lead-zinc smelting waste residues; heavy metals; *luminescent bacteria*; biological toxicity

贵州黔西北的水城-赫章-威宁-毕节等市区区域在历史时期曾开展大规模的铅锌冶炼活动,由于冶炼工艺简单,Zn回收率低,致使大部分未回收的Zn及其他伴矿重金属(Pb、Cu、Cd等)大量残留于铅锌冶炼废渣中。历经数百年矿业活动不断积累遗留的富含重金属的不同粒径铅锌冶炼废渣^[1]及其溶解物质,极易通过地表径流、地下水及飘尘等迁移至周边环境介质中,对周边及下游地区的水质、农产品和生态安全造成严重威胁,并最终通过食物链或直接吸收进入人体,增大了人体健康暴露的风险^[2-5]。有研究表明,酸雨酸度是影响废渣重金属形态转化的重要因素,环境pH降低有利于废渣中的重金属向水溶态和可交换态转化^[6-8]。同时也有研究表明,重金属通过酸雨作用被带入土壤或水体中从而对生态环境构成潜在危害^[9]。实验研究区域为高硫煤炭的主产区及集中使用区域,由此形成的高频率的酸雨长期淋洗冲刷作用,极有可能大幅增加富含重金属的铅锌冶炼废渣的环境生态风险。

发光细菌急性毒性测试是根据毒物在一定时间内,对发光细菌发光的抑制程度大小来判断环境污染生物毒性效应,该方法因具有简便、灵敏、价廉等优点^[10],已被广泛应用于污染物的毒性评价。目前,对铅锌冶炼地区废渣的研究多集中于废渣重金属的形态特征、释放规律及污染影响等方面^[11-12],并关注了不同物质对废渣污染的水体和土壤的治理及修复方面^[13-14]。需要注意的是,不同粒径废渣中的重金属总量和形态等存在明显差异^[15],其随风、水等自然流体传播扩散的距离远近及造成的环境影响也不尽相同,而迄今酸雨作用下不同粒径铅锌冶炼废渣中重金属释放特征及其联合生物毒性效应方面的文献相对少见。本文以处于酸雨区的贵州黔西北典型土法炼锌

地区多年堆存的冶炼废渣为研究对象,研究模拟酸雨作用下不同粒径铅锌冶炼废渣中重金属释放特征及浸出液对发光细菌生物毒性的变化规律,为综合评价酸雨和铅锌冶炼废渣重金属的复合污染情况及其对环境生态效应的影响提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与样品采集处理

研究区域为黔西北威宁县猴场镇群发村历史遗留的土法炼锌废渣堆场,该区域年均降水量890 mm,降水pH年均值为4.98~5.95,年酸雨频率最高值为54.8%,最低值为11.8%^[16]。

选择未经修复的废渣区域为采样区域,将采集的废渣样品混匀后装入自封袋密封保存,带回实验室内自然风干。风干后的样品中不同粒径组分通过干法提取划分为:2~5、0.25~2、0.15~0.25、0.075~0.15 mm及<0.075 mm^[15],废渣基本理化性质见表1^[13,17-19]。以不同pH模拟硝酸型酸雨($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8 : 1$)为浸提剂^[20-21],pH分别为3.0、3.6、4.2、4.8、5.6,固液比为1:10。称取15 g铅锌冶炼废渣,加入150 mL溶液,对上述5个不同粒径废渣进行实验,以110 r·min⁻¹的速度振荡8 h,静置16 h后取浸出液过滤^[15]。对照组以去离子水为浸提剂,对不同粒径废渣进行实验。

1.2 测定指标及方法

重金属元素(Cu、Pb、Zn、Cd)化学形态分析采用改进的BCR法顺序提取^[22],残渣态采用王水-高氯酸进行消解后定容^[23],浸出液、提取液及消解液用火焰原子吸收分光光度计(TAS-990AAS,北京普析通用仪器有限公司)进行重金属含量测定。

理化性质测定:取不同处理组废渣浸出液用pH

表1 铅锌冶炼废渣理化性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of lead and zinc waste slag

全氮 Total nitrogen/(g·kg ⁻¹)	全磷 Total phosphorus/(g·kg ⁻¹)	有效磷 Available phosphorus/(mg·kg ⁻¹)	有效氮 Available nitrogen/(mg·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)
1.30~1.47	0.13~0.31	2.30~2.78	33.59~53.55	80.30~86.64

测定仪(雷磁 PHSJ-3F型,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定 pH,用电导率仪(DDS-11A型,上海盛磁仪器有限公司)测定电导率(EC),用电位滴定仪(ORP-422,上海康仪仪器有限公司)测定氧化还原电位(Eh)。

发光细菌发光强度测定:发光细菌(*Luminescent bacteria*,北京滨松光子技术股份有限公司)培养基配方见表2^[24]。取废渣浸出液 150 μL 与 50 μL 发光细菌,用酶标仪(SuperMax 3000FL,上海闪谱)于波长 450 nm 处进行 15 min 发光强度测定,发光细菌菌悬液密度为 $10^6 \cdot \text{mL}^{-1}$ 。发光细菌急性毒性等级划分标准参考陈杰论文^[25],采用相对发光抑制率划分毒性等级。

1.3 数据处理

采用 Excel 2017 及 IBM SPSS Statistics 22.0 软件

表2 发光细菌培养基配方

Table 2 *Luminescent bacteria* medium formula

成分 Ingredients	含量 Content	成分 Ingredients	含量 Content
KH_2PO_4	13.60 mg	NaHCO_3	1.34 g
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	35.80 mg	NaCl	1.54 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.25 g	酵母浸出液	5.00 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.61 g	胰蛋白胨	5.00 g
CaCl_2	33.0 mg	甘油	3.00 g

表3 模拟酸雨对不同粒径铅锌冶炼废渣浸出液 pH、EC、Eh 的影响

Table 3 Effect of simulated acid rain on pH, EC and Eh of leaching waste residue of lead and zinc smelting with different particle sizes

指标 Index	粒径 Particle size/mm	对照 CK	pH3.0	pH3.6	pH4.2	pH=4.8	pH5.6
pH	2~5	7.35±0.02Ca	5.66±0.03Ee	6.48±0.03Dd	7.21±0.04Cb	7.25±0.04Db	7.00±0.02Bc
	0.25~2	7.50±0.05Ba	6.76±0.03Dd	7.13±0.03Cc	7.30±0.02Bb	7.50±0.02Ba	7.32±0.03Ab
	0.15~0.25	7.59±0.02Aa	7.15±0.02Cd	7.52±0.03ABab	7.47±0.02Ab	7.59±0.04Aa	7.33±0.04Ac
	0.075~0.15	7.59±0.01Aa	7.49±0.03Abc	7.54±0.03Aab	7.46±0.01Ac	7.52±0.03Bbc	7.30±0.04Ad
	<0.075	7.57±0.03ABa	7.41±0.03Bb	7.46±0.03Bb	7.31±0.03Bc	7.40±0.01Cb	7.28±0.04Ac
	电导率 EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2~5	418.67±32.71Bb	272.30±6.24Dc	193.60±2.98Ed	141.97±5.97Ee	194.00±1.20Ed
0.25~2		327.67±26.28Cc	403.00±3.74Cb	204.83±2.32Dd	174.37±3.08De	305.67±6.94Cc	493.67±3.40Ca
0.15~0.25		312.33±2.36Cc	410.67±6.13Cb	262.67±3.09Cd	238.00±2.16Ce	267.33±8.38Dd	497.33±23.63Ca
0.075~0.15		354.33±9.03Cd	474.67±4.11Bb	361.00±3.56Bd	311.33±8.73Be	425.00±3.74Bc	565.00±12.36Ba
<0.075		473.00±30.21Ac	643.00±2.94Aa	576.00±4.55Ab	492.67±8.01Ac	581.33±6.80Ab	669.67±17.56Aa
氧化还原 电位 Eh/mV		2~5	172.00±6.48Ac	214.67±4.64Aab	211.60±4.50Ab	168.37±1.47Ac	174.37±2.96Bc
	0.25~2	147.73±1.73Bd	202.00±4.08Bb	209.33±4.03Aa	166.23±0.12Ac	151.00±2.76Dd	210.67±3.77Ba
	0.15~0.25	145.83±1.55Bd	193.83±1.93Cb	195.70±4.88Bab	127.60±0.65Ce	164.97±4.72Cc	202.43±4.72Ca
	0.075~0.15	148.70±1.91Bd	171.53±3.18Dbc	178.47±0.66Ca	128.23±1.92Ce	177.17±4.84Bab	168.03±3.15Ec
	<0.075	142.30±4.38Bd	173.87±1.11Dc	184.47±5.86Cb	142.90±2.80Bd	193.33±3.68Aa	193.03±3.60Da

注:不同大写字母表示相同酸度模拟酸雨条件下不同粒径废渣间差异显著($P<0.05$),不同小写字母表示不同酸度模拟酸雨条件下同一粒径废渣间差异显著($P<0.05$)。

Note: different capital letters indicate significant differences in the presence of waste residues with different particle sizes in the same acidity simulated acid rain conditions ($P<0.05$), different lowercase letters indicate the significant difference of the same particle size waste residue under different acidity simulated acid rain conditions ($P<0.05$).

进行统计分析,Origin 9.0 软件作图。采用单因素方差分析法(One-way ANOVA)对废渣浸出液 pH、EC、Eh、重金属进行方差分析和差异显著性检验($\alpha=0.05$),并采用 Duncans 法进行多重比较,图表数据均以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 模拟酸雨作用下不同粒径铅锌废渣浸出液 pH、EC、Eh 的变化趋势

模拟酸雨对不同粒径铅锌冶炼废渣浸出液 pH、EC、Eh 具有显著影响(表 3)。模拟酸雨作用下废渣浸出液 pH 随废渣粒径减小均呈先升后降趋势,且与对照差异显著($P<0.05$),0.15~0.25、0.075~0.15 mm 粒径范围内废渣浸出液 pH 显著高于其他粒径废渣浸出液($P<0.05$),2~5 mm 粒径范围内废渣浸出液 pH 最低。对照废渣浸出液 EC 随废渣粒径减小呈先降后升趋势,模拟酸雨作用下废渣浸出液 EC 随废渣粒径减小而逐渐增大,pH 3.0、5.6 处理组浸出液 EC 均显著高于对照($P<0.05$),pH 3.6、4.2、4.8 处理组在 0.15~0.25 mm 粒径范围内废渣浸出液 EC 显著低于对照($P<0.05$),在 <0.075 mm 粒径范围内废渣浸出液 EC 显著高于对照($P<0.05$),模拟酸雨作用下,<0.075 mm 粒径范围内废渣浸出液 EC 均显著大于其余废渣浸出液

($P < 0.05$)。模拟酸雨处理组及对照废渣浸出液 Eh 均呈现与废渣浸出液 pH 相反的规律,随废渣粒径减小呈先降后升趋势,其中 pH 3.0、3.6、4.8、5.6 处理组浸出液 Eh 显著高于对照 ($P < 0.05$), pH 4.2 处理组浸出液 Eh 显著低于对照 ($P < 0.05$)。

2.2 模拟酸雨对不同粒径铅锌废渣浸出液中重金属溶出特性的影响

模拟酸雨可提高不同粒径废渣浸出液中 Cu、Zn 的浓度(图 1)。与对照相比,模拟酸雨处理组不同粒径(2~5、0.25~2、0.15~0.25、0.075~0.15、<0.075 mm)废渣浸出液 Cu 含量按酸雨 pH 从小到大分别提高了 48.29%~1 018.04%、97.04%~766.35%、237.80%~917.33%、155.54%~1 622.12%、204.28%~1 068.39%, Zn 含量分别提高了 801.17%~1 804.60%、128.68%~1 286.05%、48.86%~585.90%、41.22%~575.14%、283.60%~873.13%。不同 pH 模拟酸雨对不同粒径废渣浸出液中 Cu 的浓度影响存在明显差异, pH 4.2、5.6 处理组与对照组浸出液中 Cu 含量均随废渣粒径减小呈先升后降最后再升的双峰型规律,其中,废渣粒径在 <0.075 mm 范围内浸出液中 Cu 含量浓度较高,废渣粒径在 2~5 mm 范围时浸出液中 Cu 释放量最低; pH 3.0、3.6、4.8 处理组中 Cu 含量随废渣粒径减小呈先减后增的趋势,且废渣粒径在 2~5 mm 及 <0.075 mm 范围内浸出液中 Cu 含量相对较高,而废渣粒径在 0.25~2 mm 和 0.15~0.25 mm 粒径范围内浸出液中 Cu 含量相对最低。与对照 Zn 含量随废渣粒径减小呈先增后减的趋势相比,模拟酸雨 pH 3.0、3.6、4.8 处理组随废渣粒径减小浸出液中 Zn 含量呈先减后增的趋势,废渣粒径在 2~5 mm 和 0.25~2 mm 范围内浸出液中 Zn 含量较高,废渣粒径在 0.15~0.25 mm 和 <0.075 mm 范围内浸出液中 Zn 含量较低。

与对照废渣相比,模拟酸雨作用下不同粒径废渣浸出液中 Pb、Cd 含量变化没有明显的规律。浸出液中 Pb 含量在 pH 3.0(2~5 mm)、pH 4.8(0.25~2 mm) 模拟酸雨处理组中较对照组分别提高了 0.108、0.012 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 模拟酸雨处理组浸出液中 Pb 含量按酸雨 pH 从小到大分别较对照降低了 11.11%~30.77%、15.38%~40.00%、10.00%~40.00%、25.00%~40.00%、20.00%~40.00%。浸出液中 Pb 含量在 <0.075 mm 粒径范围内含量较高,而在 2~5、0.075~0.15 mm 粒径范围内含量相对较低。在模拟酸雨 pH 3.6、4.2、4.8、5.6 处理组中废渣粒径 >0.075 mm 范围内浸出液中 Cd 含量较对照组均呈降低趋势,而在废渣粒径 <0.075 mm

范围内浸出液中 Cd 含量较对照组有所增加;模拟酸雨 pH 3.0 处理组中浸出液 Cd 含量总体上呈随废渣粒径减小而增加的趋势。

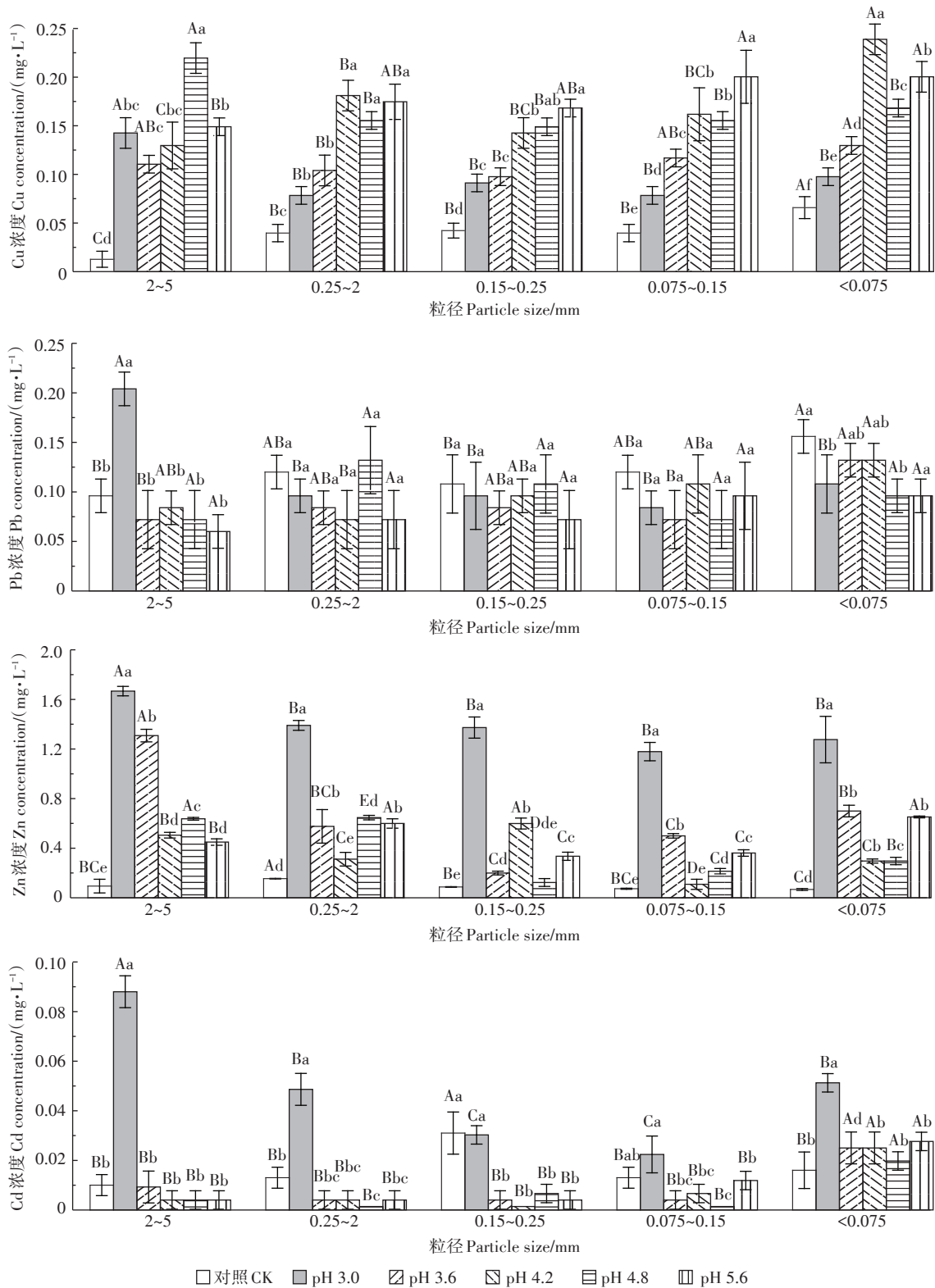
2.3 模拟酸雨对不同粒径铅锌废渣重金属赋存形态的影响

模拟酸雨对不同粒径铅锌冶炼废渣中 Cu、Pb、Zn、Cd 等主要重金属的赋存形态具有重要影响(图 2)。对照废渣中 Cu 主要以可氧化态存在, Pb、Zn 主要以残渣态存在, Cd 主要以可交换态及残渣态存在。在模拟酸雨影响下,废渣中残渣态 Cu、Pb、Zn 比例有所降低,其中残渣态 Pb 降幅最为显著;残渣态 Cd 比例较对照有所增加,尤其以 pH 3.6 处理组提升较为明显;而可氧化态 Pb 及可交换态 Cu、Pb、Zn 比例较对照均明显增加。

可交换态重金属在环境中最为活跃,对环境的潜在危害最大。模拟酸雨作用下废渣中可交换态重金属 Cu、Pb 占比大多小于 20%,可交换态 Cu、Zn、Cd 及残渣态 Zn 比例在同一酸度条件下总体随废渣粒径减小呈下降趋势, pH 3.0、4.2 处理组中残渣态 Cd 比例随废渣粒径减小先降后升, pH 4.8、5.6 处理组中残渣态 Cd 比例随废渣粒径减小持续下降,相同酸度条件下可交换态 Cu 在废渣粒径 2~5 mm 中的比例基本高于其余粒径废渣,可交换态 Cd 在废渣粒径 0.25~2 mm 中的比例高于其余粒径废渣;而可还原态 Cu、Pb、Zn 总体随废渣粒径减小呈先增后减趋势。在同一粒径范围内随酸雨酸度的降低可交换态 Zn 表现为先降后升,可交换态 Cd 则表现为先降后升再降,残渣态 Zn、Cd 比例在同一粒径范围内随酸雨酸度的降低先升后降再升。

2.4 模拟酸雨作用下不同粒径铅锌冶炼废渣的生物毒性效应

与对照相比,模拟酸雨(除 pH 5.6 处理)作用下铅锌冶炼废渣浸出液对发光细菌发光强度均产生不同程度的抑制作用(图 3),发光细菌发光强度范围为 37.54%~65.61%。废渣粒径对废渣浸出液生物毒性有一定影响,总体上对照组中发光细菌发光强度随废渣粒径减小呈先升高后降低趋势; pH 3.0、3.6、4.8、5.6 处理组发光强度随废渣粒径减小先降低后升高;而 pH 4.2 处理组发光强度随废渣粒径减小而逐渐升高。废渣粒径在 0.15~0.25、0.075~0.15 mm 及 <0.075 mm 范围内模拟酸雨处理组浸出液发光强度随模拟酸雨酸度减小而升高。pH 3.0 处理组对发光细菌发光强度起到了抑制作用, pH 5.6 处理组(除 0.25~2

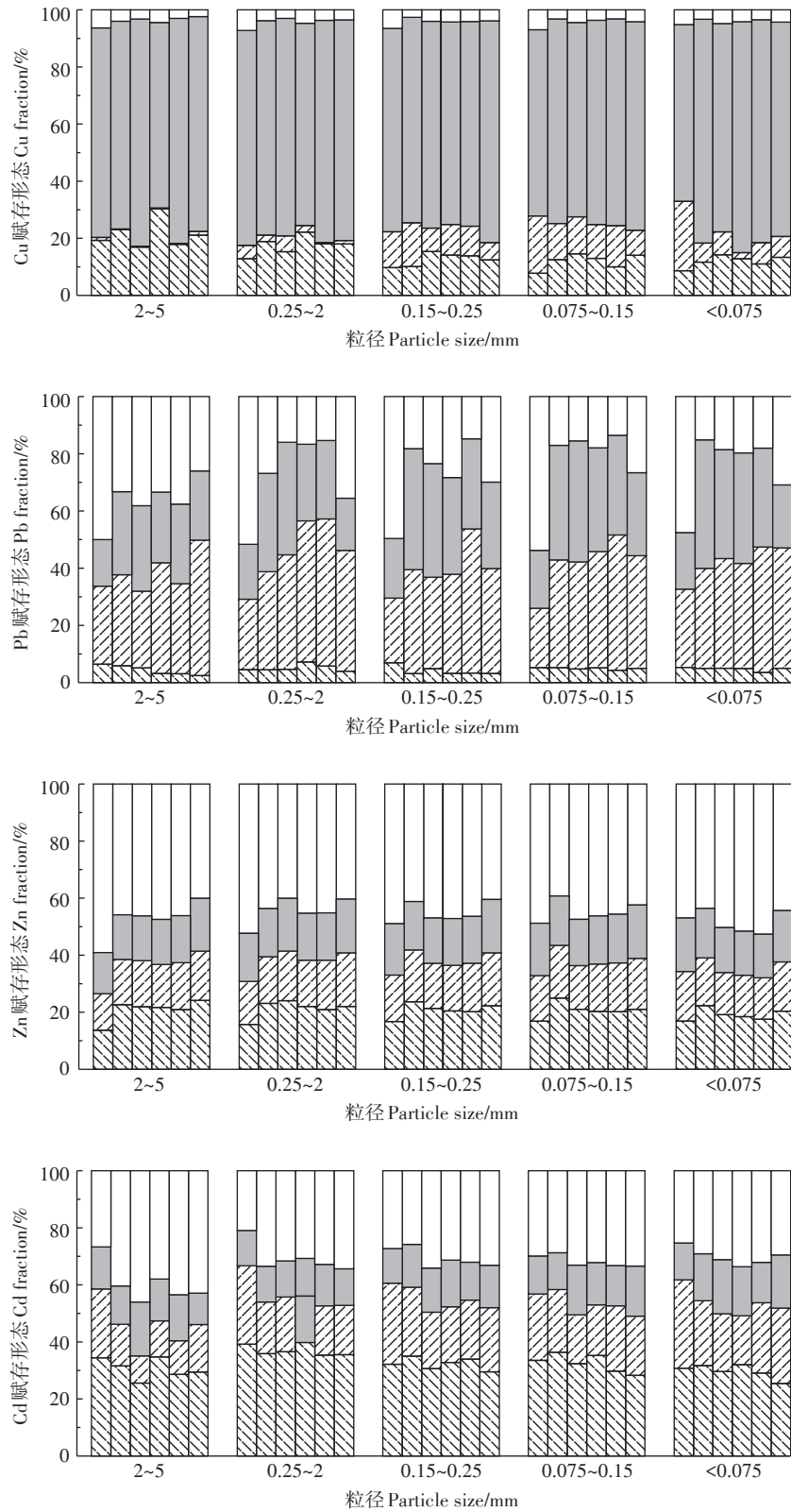


不同大写字母表示相同酸度模拟酸雨条件下不同粒径废渣间差异显著($P<0.05$),不同小写字母表示不同酸度模拟酸雨条件下同一粒径废渣间差异显著($P<0.05$)

Different capital letters indicate significant differences in the presence of waste residues with different particle sizes in the same acidity simulated acid rain conditions($P<0.05$), different lowercase letters indicate the significant difference of the same particle size waste residue under different acidity simulated acid rain conditions($P<0.05$)

图1 模拟酸雨作用下不同粒径铅锌废渣浸出液重金属变化趋势

Figure 1 Variation trend of heavy metals in leachate of different particle size lead and zinc waste residues under the simulated acid rain



□ 残渣态 Residual fraction ■ 可氧化态 Oxidizable fraction ▨ 可还原态 Reducible fraction ▩ 可交换态 Exchangeable fraction

相同粒径内从左到右依次为对照和 pH 3.0、3.6、4.2、4.8、5.6 处理组

From left to right in the same particle size are: control, pH 3.0, 3.6, 4.2, 4.8, 5.6 treatment group

图2 模拟酸雨作用下不同粒径铅锌废渣重金属赋存形态变化趋势

Figure 2 Variation trend of heavy metal forms of lead and zinc waste residues with different particle sizes under simulated acid rain

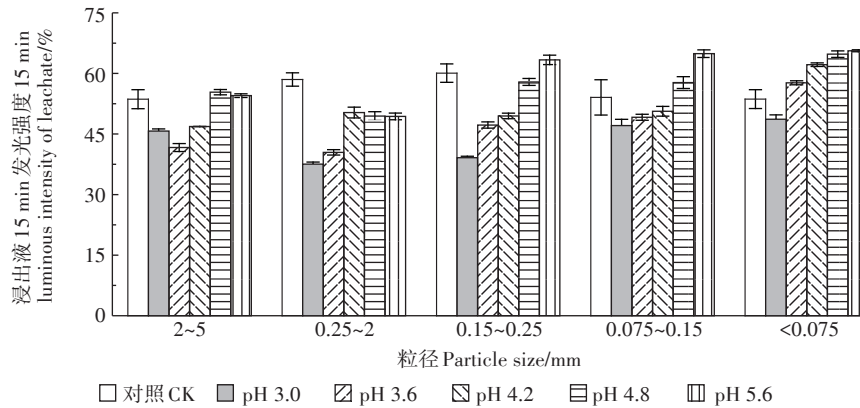


图3 模拟酸雨作用下铅锌冶炼废渣浸出液对发光细菌发光强度的影响

Figure 3 Effect of leaching solution of lead-zinc smelting waste residue on luminous intensity of luminescent bacteria under simulated acid rain

mm)对发光细菌发光强度起到了增强作用。

如表4所示,pH 3.0、3.6处理组中浸出液发光细菌发光抑制率多处于重度毒性级别,对照组及pH 4.2、4.8、5.6处理组浸出液发光细菌发光抑制率多处于中等毒性级别。对照废渣浸出液发光抑制率随废渣粒径减小先降后升,模拟酸雨处理组废渣浸出液发光抑制率变化与之相反,随废渣粒径减小呈先升后降的趋势。上述分析表明在酸度较强的模拟酸雨作用下,酸雨酸度越强废渣浸出液对发光细菌的急性生物毒性越大,随着模拟酸雨酸度的减弱,废渣浸出液的生物毒性逐渐减弱。相同酸度模拟酸雨作用下,发光细菌抑制率随废渣粒径减小而先升高后降低,毒性级别也随之先增强后减弱,且发光抑制率最大值普遍在

0.075~0.15 mm 粒径范围内。

2.5 模拟酸雨作用下铅锌冶炼废渣重金属释放及生物效应的相关性

如表5所示,利用Pearson相关性分析对模拟酸雨作用下铅锌冶炼废渣浸出液pH、EC、Eh、重金属浸出总量、单一重金属浓度(Cu、Pb、Zn、Cd)以及发光细菌15 min发光强度等指标进行相关性分析。结果显示,废渣浸出液pH与Eh、浸出液重金属总浓度、Zn、Cd浓度均呈极显著负相关关系($P<0.01$);废渣浸出液Eh与重金属总浓度、Zn浓度均呈极显著正相关关系($P<0.01$);浸出液重金属总浓度与Zn、Cd浓度均呈极显著正相关关系($P<0.01$);发光细菌15 min发光强度与废渣浸出液pH、EC、Cu浓度均呈显著($P<0.05$)

表4 模拟酸雨作用下废渣浸出液的发光细菌急性毒性等级

Table 4 Acute toxicity level of luminescent bacteria in waste residue leaching solution under simulated acid rain

粒径 Particle size/mm	对照 CK		pH 3.0		pH 3.6	
	相对发光抑制率 Relative luminescence suppression rate/%	毒性级别 Toxicity level	相对发光抑制率 Relative luminescence suppression rate/%	毒性级别 Toxicity level	相对发光抑制率 Relative luminescence suppression rate/%	毒性级别 Toxicity level
<0.075	46.38±2.35	中毒	54.27±0.53	重毒	58.35±0.99	重毒
0.075~0.15	41.49±1.65	中毒	62.46±0.51	重毒	59.54±0.67	重毒
0.15~0.25	39.92±2.28	中毒	60.86±0.35	重毒	52.78±0.77	重毒
0.25~2	45.94±4.38	中毒	52.91±1.55	重毒	50.85±0.74	重毒
2~5	46.36±2.34	中毒	51.33±1.07	重毒	42.32±0.5	中毒
粒径 Particle size/mm	pH 4.2		pH 4.8		pH 5.6	
	相对发光抑制率 Relative luminescence suppression rate/%	毒性级别 Toxicity level	相对发光抑制率 Relative luminescence suppression rate/%	毒性级别 Toxicity level	相对发光抑制率 Relative luminescence suppression rate/%	毒性级别 Toxicity level
<0.075	53.14±0.30	重毒	44.64±0.66	中毒	45.49±0.45	中毒
0.075~0.15	49.69±1.34	中毒	50.56±1.09	重毒	50.63±0.83	重毒
0.15~0.25	50.53±0.44	重毒	42.11±0.86	中毒	36.64±1.16	中毒
0.25~2	49.37±0.44	中毒	42.27±1.46	中毒	35.11±0.94	中毒
2~5	37.84±0.44	中毒	35.23±0.80	中毒	34.39±0.24	中毒

表5 模拟酸雨作用下废渣重金属及生物毒性效应相关性分析

Table 5 Correlation analysis of heavy metals in waste residue and biological toxicity under simulated acid rain

	pH	电导率 EC	氧化还原 电位 Eh	重金属总浓度 Total concentration of heavy metals	Cu 浓度 Cu concentration	Pb 浓度 Pb concentration	Zn 浓度 Zn concentration	Cd 浓度 Cd concentration	发光强度 Luminous intensity
pH	1								
电导率 EC	0.194	1							
氧化还原电位 Eh	-0.582**	0.155	1						
重金属总浓度 Total concentration of heavy metals	-0.720**	0.066	0.479**	1					
Cu 浓度 Cu concentration	-0.101	0.122	0.101	0.103	1				
Pb 浓度 Pb concentration	-0.307	0.066	-0.276	0.217	-0.145	1			
Zn 浓度 Zn concentration	-0.695**	0.039	0.497**	0.991**	0	0.153	1		
Cd 浓度 Cd concentration	-0.618**	0.258	0.221	0.680**	-0.145	0.651**	0.645**	1	
发光强度 Luminous intensity	0.408*	0.489**	-0.267	-0.541**	0.364*	0.045	-0.607**	-0.170	1

注:**表示在 $P<0.01$ 水平上差异显著,*表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

Note:** indicates significant at $P<0.01$ level,* indicates significant at $P<0.05$ level.

或极显著正相关关系($P<0.01$),与重金属总浓度、Zn浓度均呈极显著负相关关系($P<0.01$)。

3 讨论

废渣浸出液 pH 降低主要是因为其吸附的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等离子被 H^{+} 代换脱出,从而使废渣浸出液酸度增强^[26]。实验表明,不同 pH 模拟酸雨均可不同程度降低废渣浸出液 pH,但大多处理组在小粒径范围内与对照浸出液 pH 相差不大,表明小粒径废渣对酸性浸提液的缓冲能力较大粒径废渣更强,阳离子代换量更大,废渣对浸提液的缓冲能力可能与硫酸根的专性吸附释放羟基和矿物表面的质子化有关^[27]。同时,浸出液 EC 随着模拟酸雨 pH 的升高而下降,即随着浸提液酸性的增强,废渣中水溶性离子的溶出呈递增趋势,说明酸雨强度是影响废渣等环境介质中水溶性离子溶出的重要因素,这与前人研究结果一致^[28]。

模拟酸雨对废渣浸出液中 Cu、Zn、Cd 大多呈现促进释放的作用,同时通过相关性分析可以得到浸出液重金属总浓度随废渣浸出液 pH 升高而减少,说明浸出液 pH 的下降与重金属的溶出有关,这可能是因为废渣中的碳酸盐及硫化物结合态重金属在酸性条件下更容易释放^[9]。韦岩松等^[29]研究表明降雨 pH 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相应增加,与本实验结果一致。研究表明强酸性酸雨可激活更多的 Cd 向活性形态转化,可交换态 Cd 从废渣中解析出来转移至浸出液中,导致废渣可交换态 Cd 含量迅速下降^[30],这与本文实验中废渣浸出液中 Cd 含量随模拟酸雨 pH 降低而迅速增加,以及废渣中可交换态 Cd 比例随模拟酸雨 pH 降低而降低相一致。研究表明模拟酸雨中的 SO_4^{2-} 与 Pb^{2+} 可以生成铅矾沉淀,此沉淀可成膜包裹废渣,从而抑制 Pb 从废渣颗粒中迁出^[31-32],与本实验研究结果一致。在相同条件下,废渣浸出液重金属含量大多随废渣粒径减小而增加,其原因可能是废渣粒径越小,其比表面积越大,从而使浸提剂与废渣接触机会变多,重金属的浸出更容易^[33-34]。

酸可交换态重金属在环境中最为活跃,极易被生物吸收、淋溶或转化,生物有效性高^[35],露天堆放且未经任何修复处理的废渣经风吹、日晒、雨淋等环境作用后,废渣重金属的化学形态和稳定性会随之改变^[36]。废渣中残渣态重金属占比大多大于 20%,且在模拟酸雨处理组中废渣残渣态 Cu、Pb、Zn 含量较对照均明显减少,对照废渣中残渣态重金属占比总体较高。由此可见对照废渣中的重金属生物有效性较低,多处于相对稳定状态,但在受到模拟酸雨影响下废渣中重金属的生物有效性则普遍升高,考虑是由于在酸雨作用下,当废渣中可交换态的重金属溶出后,废渣

中的铁、锰氧化物等表面会进一步被破坏,损失部分吸附位点,使重金属进一步被释放^[37]。表明废渣中重金属形态转化受环境pH影响相对较大,环境pH的降低会导致废渣中重金属的移动性和生物活性显著增加。同时在相同酸度条件下可交换态Cu、Zn、Cd总体随废渣粒径减小呈下降趋势,可能是因为大粒径废渣中碳酸盐矿物含量较高,酸可交换态重金属提取剂易将其溶解,从而释放废渣中的重金属;而小粒径废渣中重金属主要与铁锰铝氧化物及有机碳结合,酸可交换态重金属提取剂对其中的重金属提取能力有限,这与前人研究结果一致^[38]。

由以上分析可知,浸出液pH是影响发光细菌发光强度的主要因素,实验结果表明发光细菌的发光强度与pH呈显著正相关关系($P < 0.05$),pH较低的模拟酸雨对不同粒径废渣大多起到增加生物毒性的作用,而随着废渣浸出液pH升高,发光细菌的发光强度也相应增加;对于小粒径废渣,pH较高的酸雨处理组废渣浸出液pH范围为7.00~7.59,且均低于对照组,但相同粒径范围内不同pH处理组废渣浸出液发光细菌发光强度甚至高于对照,考虑是因为发光细菌最适发光pH是6.5^[24],浸出液酸度较强条件下发光细菌活性明显降低,随着浸出液pH升高发光强度增强,当浸出液pH高于最适发光pH后,发光强度随浸出液pH升高而略微减弱。研究表明,Cu、Zn等重金属在低浓度时是微生物生长发育的必需微量元素,微生物可通过生物解毒途径缓解Cu、Zn等重金属的毒性作用,但当重金属浓度超出菌体的解毒范围时,则会对菌体产生毒性作用^[39]。此外,环境中共存的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子和金属离子竞争生物-水表面的结合位点,在某种程度上会降低重金属离子的生物毒性^[40-43]。特别值得关注的是,本实验结果表明,浸出液中Cu浓度范围为 $0.012\sim 0.220\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对发光细菌发光强度有促进作用,该结果与钱骁^[44]的研究结果一致,可能原因是浸出液中Cu含量相对较低且共存的离子较为复杂,可通过离子竞争及微生物解毒等机制使浸出液的毒性减弱。关于废渣浸出液中Zn的生物毒性较大的问题,杨虹^[45]研究表明当重金属 $\text{Zn}^{2+} \geq 1.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Cd}^{2+} \geq 0.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Pb}^{2+} \geq 0.40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对发光细菌的发光强度有抑制作用,实验结果表明废渣浸出液中Zn、Cd、Pb浓度最大值分别达到1.67、0.088、0.204 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,浸出液重金属总浓度变化范围为 $0.213\sim 2.102\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中Cd、Pb浓度最大值均低于起到抑制作用的浓度。分析可知,废渣浸出液Zn浓度、重金属总浓度对发光

强度起到了极显著抑制作用,而Cd、Pb浓度与发光强度无显著相关,这与前人研究结果较为一致。

4 结论

(1)酸雨强度是影响铅锌冶炼废渣中水溶性离子溶出、改变浸出液酸度的重要因素。与对照相比,模拟酸雨均能降低废渣浸出液pH,相同酸度模拟酸雨作用下废渣浸出液pH、Eh随废渣粒径减小均呈现先升高后逐渐平缓的趋势,废渣粒径越小浸出液中离子溶出量(EC)越高。

(2)模拟酸雨作用下铅锌冶炼废渣浸出液中Cu、Zn、Cd含量较对照有不同程度增加,相同酸度模拟酸雨作用下废渣浸出液中重金属含量总体上随废渣粒径减小呈增加趋势。

(3)与对照组相比,模拟酸雨可促进废渣中残渣态Cu、Pb、Zn和可交换态Cd分别转变为可氧化态Cu、可氧化态Pb、可交换态Zn和残渣态Cd,模拟酸雨作用下,废渣重金属迁移转化稳定性总体较对照有所降低。

(4)铅锌冶炼废渣浸出液生物毒性总体变化趋势为相同粒径范围内发光强度随模拟酸雨酸度增强逐渐减弱,相同酸度模拟酸雨作用下随废渣粒径减小而先减弱后增强。废渣浸出液pH、EC、Cu、Zn、重金属总浓度对发光强度影响显著。

参考文献:

- [1] 林文杰,肖唐付,敖子强,等.黔西北土法炼锌废弃地植被重建的限制因子[J].应用生态学报,2007,18(3):631-635.
LIN Wen-jie, XIAO Tang-fu, AO Zi-qiang, et al. Limiting factors of waste land revegetation in indigenous zinc smelting areas of western Guizhou[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(3): 631-635.
- [2] Bi X Y, Feng V B, Yang Y G, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County western Guizhou, China[J]. *Environment International*, 2006, 32(7): 883-890.
- [3] Feng X, Li G, Qiu G, et al. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County Guizhou, China-Part 1: Mercury emission from zinc smelting and its influences on the surface water[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(36): 6223-6230.
- [4] Zhang X, Yang L, Li Y, et al. Impact of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China[J]. *Environment Monitoring and Assessment*, 2012, 184(4): 2261-2273.
- [5] 吴烈善,莫小荣,曾东梅,等.废弃铅锌冶炼厂重金属污染场地的健康风险评估[J].生态毒理学报,2014,9(3):603-608.
WU Lie-shan, MO Xiao-rong, ZENG Dong-mei, et al. Health risk assessment of heavy metal pollution of abandoned lead-zinc smelting plant[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(3): 603-608.

- [6] 苏光明, 胡恭任, 毛平平, 等. 模拟酸雨对泉州市交通区表层土壤重金属淋溶的累积释放特征[J]. 地球与环境, 2013, 41(5):512-517.
SU Guang-ming, HU Gong-ren, MAO Ping-ping, et al. Release characteristics of heavy metals in the traffic-area top soil leached by simulated acid rain[J]. *Earth and Environment*, 2013, 41(5):512-517.
- [7] 宋文恩, 郭雪雁, 陈世宝, 等. 酸化方式对土壤中铜的形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(12):2343-2349.
SONG Wen-en, GUO Xue-yan, CHEN Shi-bao, et al. Effects of different acidification methods on forms and bioavailability of Cu in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(12):2343-2349.
- [8] 李江遐, 张军, 曹海生, 等. 模拟酸雨与Cd复合污染对黑麦草镉积累及土壤镉形态的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2014, 41(1):169-172.
LI Jiang-xia, ZHANG Jun, CAO Hai-sheng, et al. Combined effects of cadmium and simulated acid rain on cadmium accumulation in ryegrass and Cd form in soil[J]. *Journal of Anhui Agriculture University*, 2014, 41(1):169-172.
- [9] 胡恭任, 于瑞莲, 刘海婷, 等. 模拟酸雨对街道灰尘重金属淋溶的累积释放特征与释放模型[J]. 环境化学, 2013, 32(5):886-892.
HU Gong-ren, YU Rui-lian, LIU Hai-ting, et al. Releasing characteristics and models of heavy metals from the street dust leached by simulated acid rain[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5):886-892.
- [10] 李真, 苗晶晶, 潘鲁青. 6种重金属的发光菌毒性效应及其海洋生物物种敏感度分析[J]. 海洋环境科学, 2015, 34(2):176-183.
LI Zhen, MIAO Jing-jing, PAN Lu-qing. Toxicity effect of heavy metals on *Photobacterium phosphoreum* and the species sensitivity comparison with other marine organisms[J]. *Marine Environmental Science*, 2015, 34(2):176-183.
- [11] 林文杰, 肖唐付, 周晚春, 等. 黔西北土法炼锌区Pb、Zn、Cd地球化学迁移特征[J]. 环境科学, 2009, 30(7):2065-2070.
LIN Wen-jie, XIAO Tang-fu, ZHOU Wan-chun, et al. Environmental concerns on geochemical mobility of lead, zinc and cadmium from zinc smelting areas: Western Guizhou, China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(7):2065-2070.
- [12] 王兰, 刘方, 王俭, 等. 铅锌矿渣酸性淋溶下重金属释放特征及其对植物幼苗生长的影响[J]. 生态学杂志, 2010, 29(6):1121-1126.
WANG Lan, LIU Fang, WANG Jian, et al. Release characteristics of heavy metals in Pb/Zn tailings under acid leaching and the effects of leachate on plant seedlings growth[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, 29(6):1121-1126.
- [13] 邢容容, 吴永贵, 罗有发, 等. 先锋修复植物对土法炼锌废渣基质养分及微生物学特性的影响[J]. 水土保持研究, 2018, 25(5):103-111.
XING Rong-rong, WU Yong-gui, LUO You-fa, et al. Effect of pioneer phytoremediation on indigenous zinc smelting slag matrix nutrients and microbial properties[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2018, 25(5):103-111.
- [14] Luo Y, Wu Y, Xing R, et al. Assessment of chemical, biochemical, and microbiological properties in an artisanal Zn-smelting waste slag site revegetated with four native woody plant species[J]. *Applied Soil Ecology*, 2018, 124:17-26.
- [15] 麻占威, 吴永贵, 付天岭, 等. 不同粒径铅锌冶炼废渣中重金属分布特征[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(4):149-154.
MA Zhan-wei, WU Yong-gui, FU Tian-ling, et al. Distribution characteristics of heavy metals of different particle sizes in lead-zinc slag[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(4):149-154.
- [16] 李贵琼, 蒋文家, 周圣, 等. 贵州西部地区酸雨特征分析[J]. 贵州气象, 2016, 40(2):27-31.
LI Gui-qiong, JIANG Wen-jia, ZHOU Sheng, et al. Analysis on the characteristics of acid rain in western Guizhou[J]. *Journal of Guizhou Meteorology*, 2016, 40(2):27-31.
- [17] 邱静, 吴永贵, 罗有发, 等. 两种先锋植物对铅锌废渣生境改善及重金属迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4):798-806.
QIU Jing, WU Yong-gui, LUO You-fa, et al. Effects of two pioneer plants on habitat improvement and heavy metal migration of lead-zinc smelting slags[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4):798-806.
- [18] 邱静, 吴永贵, 罗有发, 等. 沼渣对铅锌冶炼废渣生物化学性质及植物生长的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(3):340-347.
QIU Jing, WU Yong-gui, LUO You-fa, et al. Effects of biogas residue on plant growth and biochemical properties of lead-zinc smelting slag[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 33(3):340-347.
- [19] 吴兴玉, 吴永贵, 罗有发, 等. 2种优势植物对不同粒径炼锌废渣团聚体养分及重金属赋存形态分布的影响[J]. 水土保持学报, 2020, 34(1):307-314, 321.
WU Xing-yu, WU Yong-gui, LUO You-fa, et al. Effects of two dominant plants on nutrients and forms and contents of heavy metals in aggregate of different sizes of indigenous zinc smelting slag[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, 34(1):307-314, 321.
- [20] 杨晓艳, 李海萍, 张汉萍, 等. 不同类型酸雨对水稻土酸缓冲力影响研究[J]. 广州化工, 2011, 39(14):133-134.
YANG Xiao-yan, LI Hai-ping, ZHANG Han-ping, et al. The influence on acid buffer capacity of paddy soil with different types acid rain[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2011, 39(14):133-134.
- [21] 何伟静. 模拟酸雨对亚热带典型树种青冈、杉木土壤理化性质和土壤酶的影响[D]. 杭州:浙江农林大学, 2012.
HE Wei-jing. Effect of simulated acid rain on the soil rationalized nature and soil enzymes of *Cyclobalanopsis glauca* and *Cunninghamia lanceolata*[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2012.
- [22] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012, 21(11):1881-1884.
ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1881-1884.
- [23] 林秀云, 薛澄泽, 张崇玉. 王水-高氯酸与氢氟酸-高氯酸消解土壤的方法对比[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 1987(1):49-54.
LIN Xiu-yun, XUE Cheng-ze, ZHANG Chong-yu. Comparison of aqua regia-perchloric acid and hydrofluoric acid-perchloric acid digestion methods[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 1987(1):49-54.
- [24] 董欣琦. 部分典型环境污染对青海弧菌Q67联合毒性作用的时间特征研究[D]. 合肥:安徽建筑大学, 2017.
DONG Xin-qi. Studies on the time-dependent characteristics of joint toxicity interaction within some typical environmental pollutants to

- Vibrio qinghaiensis* sp. Q67[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2017.
- [25] 陈杰. 保定府河水水质特征研究及有毒有机污染物筛查[D]. 保定: 河北大学, 2019.
- CHEN Jie. Study on the water quality characterization and screening of toxic organic pollutants of Fu River in Baoding[D]. Baoding: Hebei University, 2019.
- [26] 郭朝晖, 黄昌勇, 廖柏寒. 模拟酸雨对红壤中铝和水溶性有机质溶出及重金属活动性的影响[J]. 土壤学报, 2003, 40(3): 380-385.
- GUO Zhao-hui, HUANG Chang-yong, LIAO Bo-han. Effect of simulated acid rain on release of aluminum and dissolved organic matter (DOM) and mobility of heavy metals contaminated red soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(3): 380-385.
- [27] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 模拟酸雨条件下 Cd²⁺ 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.
- WANG Dai-chang, JIANG Xin, BIAN Yong-rong, et al. Kinetic characteristics of Cd²⁺ desorption in minerals and soils under simulated acid rain[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(4): 117-122.
- [28] 张丽华, 朱志良, 郑承松, 等. 模拟酸雨对三明地区受重金属污染土壤的淋滤过程研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 151-155.
- ZHANG Li-hua, ZHU Zhi-liang, ZHENG Cheng-song, et al. Leaching of heavy metals from Sanming polluted soil with simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 151-155.
- [29] 韦岩松, 甘志欢, 韦德阳. 模拟酸雨对冶炼废渣中重金属溶出行为的影响[J]. 湿法冶金, 2018, 37(2): 135-137, 142.
- WEI Yan-song, GAN Zhi-huan, WEI De-yang. Effect of simulated acid rain on leaching of heavy metals in smelting slag heap[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(2): 135-137, 142.
- [30] 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.
- GUO Zhao-hui, HUANG Chang-yong, LIAO Bo-han. Effects of simulated acid rains on Cd, Cu and Zn release and their form transformation in polluted soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(9): 1547-1550.
- [31] 许中坚, 刘广深. 酸雨作用下红壤铅的释放特征与规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6): 1109-1113.
- XU Zhong-jian, LIU Guang-shen. Characteristics and law of lead release from red soils under the influence of simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6): 1109-1113.
- [32] 李媛媛, 吴平霄, 党志. 模拟酸雨对大宝山尾矿淋滤实验研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(8): 5-9.
- LI Yuan-yuan, WU Ping-xiao, DANG Zhi. Experimental study on the leaching effect of simulated acid rain on tailings of Dabaoshan mine [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(8): 5-9.
- [33] Qin F, Ji H, Li Q, et al. Evaluation of trace elements and identification of pollution sources in particle size fractions of soil from iron ore areas along the Chao River[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 138: 33-49.
- [34] Huang B, Li Z, Huang J, et al. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 176-180.
- [35] 吴婷, 李小平, 蔡月, 等. 铅污染不同粒径土壤的重金属地球化学行为与风险[J]. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4212-4221.
- WU Ting, LI Xiao-ping, CAI Yue, et al. Geochemical behavior and risk of heavy metals in different size lead-polluted soil particles[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(11): 4212-4221.
- [36] 刘爱明, 杨柳, 庄红波, 等. 生态环境中重金属的化学形态转化及影响因素研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(22): 13644-13645.
- LIU Ai-ming, YANG Liu, ZHUANG Hong-bo, et al. Research on chemical speciation transformation and influence factors of heavy metals in ecological environment[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(22): 13644-13645.
- [37] 魏树和, 周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1): 65-72.
- WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing. Discussion on basic principles and strengthening measures for phytoremediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(1): 65-72.
- [38] 孙航, 吴永贵, 罗有发, 等. 三叶草和黑麦草修复对炼锌废渣剖面养分及重金属分布特征的影响[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3): 1063-1073.
- SUN Hang, WU Yong-gui, LUO You-fa, et al. Effect of *Trifolium repens* and *Lolium perenne* restoration on distribution characteristics of nutrient and heavy metals in zinc smelting slag profiles[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(3): 1063-1073.
- [39] Alonso A, Sanchez P, Martinez J L. *Stenotrophomonas maltophilia* D457R contains a cluster of genes from grampositive bacteria involved in antibiotic and heavy metal resistance[J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2000, 44(7): 1778-1782.
- [40] De S K A C, Janssen C R. A biotic ligand model predicting acute copper toxicity for *Daphnia magna*: The effects of calcium, magnesium, sodium, potassium, and pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(1): 48-54.
- [41] Thakali S, Allen H E, Di T D M, et al. A terrestrial biotic ligand model. I. development and application to Cu and Ni toxicities to barley root elongation in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22): 7085-7093.
- [42] Heijerick D G, De S K A C, Janssen C R. Predicting acute zinc toxicity for *Daphnia magna* as a function of key water chemistry characteristics: Development and validation of a biotic ligand model[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(6): 1309-1315.
- [43] Lock K, De S K A C, Beccua S, et al. Development and validation of an acute biotic ligand model (BLM) predicting cobalt toxicity in soil to the potworm *Enchytraeus albidus*[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(7): 1924-1932.
- [44] 钱骁. 工业废水中有害物质的发光细菌法检测研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2013.
- QIAN Xiao. Study on detection of harmful substances in industrial waete water based on luminous bacteria method[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2013.
- [45] 杨虹. 常见重金属对费氏弧菌的生物毒性研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(10): 140-142.
- YANG Hong. Toxicities of heavy metals to *Vibrio fischeri*[J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(10): 140-142.