

文章编号:1672-058X(2013)05-0067-05

模拟酸雨下铬污染土壤中 Cr、Zn、Cu 的释放特征*

古昌红

(重庆工商大学 环境与生物工程学院,重庆 400067)

摘要:通过对对照土壤和铬污染土壤的模拟酸雨土柱淋溶试验,研究了模拟酸雨作用下土壤中重金属 Cr、Zn、Cu 的释放特征,比较了对照土壤与铬污染土壤重金属释放特征的差异。结果表明,模拟酸雨 pH 值越低,3 种重金属的释放量越大;两种土壤中 3 种重金属对酸雨的敏感性差异为 $Cr > Zn > Cu$,对照土壤对重金属吸附能力为 $Cu > Zn$,铬污染土壤对重金属吸附能力为 $Zn \gg Cr > Cu$,说明金属 Cr 对土壤中 Cu、Zn 的吸附能力有一定的影响作用;土壤中 Cu 与 Zn 的累积释放量之间均存在着显著的线性关系,而在铬污染土壤中 Cu 与 Cr 的累积释放量之间呈现显著指数关系;在 pH4、pH5 的模拟酸雨作用下土壤中释放的 Cr 年平均浓度分别超标 127、104 倍,酸雨加速了铬污染土壤中 Cr 的释放,从而增加了环境中 Cr 对人类直接或潜在的危害性。

关键词:铬污染土壤;重金属;模拟酸雨

中图分类号: O615

文献标志码: A

位于嘉陵江下游重庆市沙坪坝先锋街的原铬盐生产基地周边的土壤已经受到一定程度的污染^[1],而随着重庆地区经济和工业的不断发展,二氧化硫、汽车、摩托车尾气等有害气体的排放量逐年递增,酸沉降问题日益严重。酸雨降雨量的增加会对土壤中重金属的释放产生影响,甚至会对水—土系统造成污染^[2]。根据重庆酸雨的特点以及近十年的降雨量,研究铬盐生产基地土壤和对照土壤中重金属释放特征,以期为研究酸雨和重金属污染的治理提供了更多的数据支持。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

铬盐生产基地土壤采自原铬盐生产基地铬渣堆放池周围土壤,对照土壤采自重庆工商大学后山坡。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,磨碎和过筛(2 mm),室温保存备用。土壤基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

土壤类型	深度/cm	有机质/(g/kg)	pH	Cr/(mg/kg)	Cu/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)
对照土壤	0~60	17.25	6.3	—	96.1	263.5
铬污染土壤	0~60	13.64	7.2	1 032.5	78.6	312.8

收稿日期:2012-12-02;修回日期:2012-12-28.

* 基金项目:古昌红(1962-),女,副教授,硕士,从事环境化学研究.

1.2 酸雨的配制

根据重庆市多年降雨成分^[3],用 KNO_3 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaCl 、 CaCl_2 、 KCl 、 NaF (均为分析纯试剂)等试剂配制模拟酸雨储备液备用。对于重庆酸雨,最关键的离子是 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ,所以要严格控制这几种离子。

1.3 淋溶装置

淋溶柱由高 700 mm,直径 40 mm 的 PVC 管加工制成,土柱按接近土壤的实际密度充填,按土壤分层由下至上装入 PVC 管中,每层装入约 200 mm 土壤,共 3 层,1 500 g 土壤样品,每层用玻璃珠隔开。装柱前管底铺一层薄玻璃纤维和慢速定量滤纸,以防土样流失;在土柱表层覆盖滤纸,尽量使淋溶均匀渗透。将淋溶柱固定于支架上,上端接淋溶供液装置,下端用锥形瓶收集溶液,见图 1。

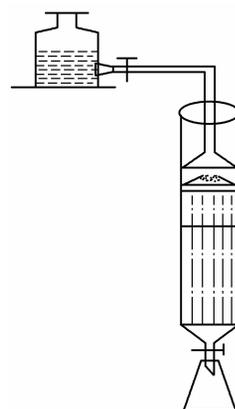


图 1 淋溶装置

根据重庆市的年降雨量 1 200 mm 蒸发率 30% 计算,一年的实际降雨量为 840 mm,每天淋溶一次 250 mL,流速控制在 30 mL/h,连续淋溶 40 d,累积淋溶量相当于 10 a 的降雨。模拟酸雨经土柱由底部渗出,每两天收集一次淋溶液(相当于半年的降雨量),再每 4 d 收集一次约 985 ~ 995 mL(相当于一年的降雨量),测定 Cr、Zn 和 Cu 的含量。

1.4 分析方法

土壤中 Cr、Zn 和 Cu 用 $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$ 混酸消解体系于通风橱内在电热板上加热消解后,用 Z-5000 偏振塞曼火焰原子吸收分光光度计(日立公司)测定。淋滤液中重金属的释放量及释放率根据如下公式计算:

$$\text{重金属释放量}(\text{mg/kg}) = \frac{C_L \times L}{S_w} \times 1000$$

$$\text{重金属释放率} = \frac{\text{重金属释放量}}{C_s} \times 100\%$$

其中 C_L 为滤液中重金属质量分数(mg/L); C_s 为供试土壤中重金属质量分数(mg/kg); L 为滤液体积(L); S_w 为样品质量(g)。

原子吸收光谱仪的工作参数见表 2。

表 2 火焰原子吸收光谱法测定的工作条件

元素	波长 /(nm)	狭缝 /(nm)	灯电流 /mA	乙炔流量 /(L/min)	空气流量 /(L/min)	燃烧器高度 /(h/mm)
Zn	273.9	1.3	6.5	2.0	15	7.5
Cd	228.8	1.3	9.0	2.2	15	7.5
Cu	324.8	1.3	9.0	2.0	15	7.5

2 结果与讨论

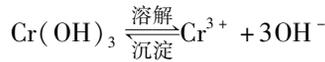
2.1 酸雨作用下两种土壤中 Cr、Zn、Cu 的释放特征

由表 3 可见,随着模拟酸雨淋溶次数的增加,两种土壤中 Cu、Zn 的累积释放量均呈线性增长,都达到极显著的相关水平,相关系数 r 在 0.99 以上;而 Cr 在铬污染土壤中的释放模式则呈现指数增长,相关系数在 0.98 以上。

表 3 模拟酸雨影响下两种土壤中 Cu、Zn、Cr 的释放特征

土壤样品	金属	pH4		pH5	
		回归分析方程	相关系数	回归分析方程	相关系数
对照土壤	Cu	$y = 0.3382x + 0.0315$	0.9992	$y = 0.2000x - 0.0088$	0.9985
	Zn	$y = 0.9471x + 0.0025$	0.9996	$y = 0.6756x + 0.1103$	0.9992
铬污染土壤	Cu	$y = 0.3158x + 0.0011$	0.9992	$y = 0.2669x - 0.0068$	0.9994
	Zn	$y = 0.7940x + 0.0277$	0.9997	$y = 0.5138x + 0.0274$	0.9993
	Cr	$y = 7.7923e^{0.1621x}$	0.9825	$y = 7.0944e^{0.1500x}$	0.9802

两种土壤在酸雨作用下,淋溶液中 Cr、Zn 和 Cu 含量的动态变化具有模拟酸雨 pH 值越低,其释放量越大的特征。从其平均释放水平和 10 a 累积释放水平(表 4)来看,铬污染土壤中 Cu、Zn 和 Cr 在 pH4 的年平均释放水平、10 a 累积释放水平分别是 pH5 的 1.19、1.53 和 1.23 倍,对照土壤中 Cu、Zn 在 pH4 的年平均释放水平、10 a 累积释放水平分别是 pH5 的 1.70 和 1.37 倍,这表明两种土壤中 Cr、Zn 和 Cu 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^[4]。这也可由 3 种金属氢氧化物溶解度与 pH 的关系得出:



$$K_{sp} = [Cr^{3+}][OH^-]^3$$

$$[Cr^{3+}] = K_{sp}/[OH^-]^3 = K_{sp}/(1 \times 10^{-14}/[H^+])^3$$

$$\log[Cr^{3+}] = \log K_{sp} - 3\log(1 \times 10^{-14}/[H^+]) = \log K_{sp} + 42 - 3pH$$

$$\text{同理,对 } Cu^{2+}、Zn^{2+}; \log[M^{2+}] = \log K_{sp} + 28 - 2pH$$

由此可见,pH 越低,从土壤中释放出的 Cr、Zn、Cu 越多。

表 4 酸雨影响下两种土壤中 Cr、Zn、Cu 释放量及释放率

土壤样品	金属	pH4						pH5					
		年平均			10 a 累积			年平均			10 a 累积		
		浓度/ (mg/L)	释放量/ (mg/kg)	释放率/ %									
对照土壤	Cu	1.0458	0.3486	0.36	10.4577	3.4859	3.63	0.6147	0.2049	0.21	6.1482	2.0494	2.13
	Zn	2.8656	0.9552	0.36	28.6572	9.5524	3.63	2.0880	0.6960	0.26	20.8791	6.9597	2.64
铬污染土壤	Cu	0.9666	0.3222	0.41	9.6654	3.2218	4.10	0.8118	0.2706	0.34	8.1183	2.7061	3.44
	Zn	2.4201	0.8067	0.26	24.2013	8.0671	2.58	1.5795	0.5265	0.17	15.7953	5.2651	1.68
	Cr	12.7617	4.2539	0.41	127.610	42.5390	4.12	10.3725	3.4575	0.33	103.7256	34.5752	3.35

从表 4 可见,在对照土壤中 Cu、Zn 的平均释放率和累积释放率相差不大,但是,在铬污染土壤中,由于有金属 Cr 的存在,Cu 的平均释放率和累积释放率略有增加,而 Zn 的平均释放率和累积释放率却有所降低,这说明金属 Cr 对 Cu、Zn 的释放水平有一定的影响作用。

在相同酸雨作用下,两种土壤的平均释放量和累积释放量 Cr > Zn > Cu,与这些重金属在土壤中的含量有关,这反映了两种土壤中 3 种重金属对酸雨的敏感性差异,为 Cr > Zn > Cu。但是在添加同样量重金属的土壤中,3 种重金属的释放量(即释放率),在对照土壤中 Zn 的平均释放率和累积释放率略大于 Cu,在铬污染土壤中为 Cr、Cu 的平均释放率和累积释放率大于 Zn,而 Cr 和 Cu 的平均释放率和累积释放率非常接近,

这与土壤对这些重金属的吸附能力有关;可见,对照土壤对重金属吸附能力的大小为 $\text{Cu} > \text{Zn}$, 铬污染土壤对重金属吸附能力的大小为 $\text{Zn} \gg \text{Cr} > \text{Cu}$, 这也说明, 金属 Cr 的存在对土壤对 Cu、Zn 的吸附能力有一定的影响作用。

2.2 模拟酸雨作用下土壤中 Cr、Zn、Cu 累积释放量之间的关系

将两种土壤在模拟酸雨作用下淋出液中重金属累积释放量进行统计分析。结果表明, 两种土壤中 Cu 与 Zn 的累积释放量之间均存在着显著的线性关系(图 2), 相关系数 r 在 0.999 以上, 这是因为两种土壤在模拟酸雨作用下 Cu、Zn 两种重金属的释放模式相同, 均为随模拟酸雨淋溶量增加而呈线性增长; 线性方程的斜率表明, 在相同酸雨作用下, 对照土壤中 Zn 的释放量大约为 Cu 释放量的 2.8 倍, 而在铬污染土壤中 Zn 的释放量为 Cu 释放量的 2.5 倍左右。而在铬污染土壤中 Cu 与 Cr 的累积释放量之间呈现显著指数关系, 相关系数 r 为 0.968 9, 这是由于铬污染土壤对这 3 种重金属有着不同的吸附能力, 造成 Cr、Zn、Cu 释放模式的不同和累积释放量的差异, 这反映了两种土壤中 3 种重金属对酸雨的敏感性差异为 $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu}$ 。

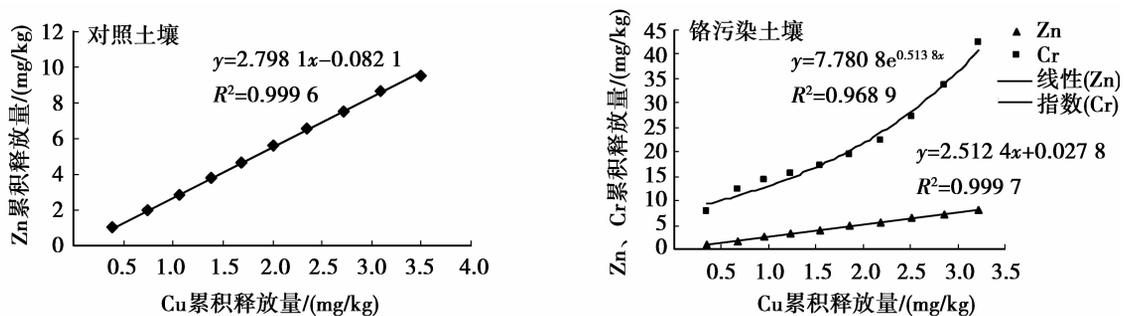


图 2 pH4 模拟酸雨作用下两种土壤淋出液中 Cu、Zn、Cr 累积释放量之间的关系

2.3 酸雨影响 Cr、Zn、Cu 释放的环境危害

土壤中 Cr、Zn、Cu 释放(或解吸)量的多少, 标志着在一定条件下对地下水、土壤以及作物吸收 Cr、Zn、Cu 的潜在影响程度。根据我国地表水环境 V 类质量标准(GB 3838 - 2002), $\rho(\text{Cr 6 价}) \leq 0.1 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Zn}) \leq 2.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cu}) \leq 1.0 \text{ mg/L}$, 从表 4 可知, 两种土壤在 pH4、pH5 的模拟酸雨作用下, 淋溶液中 Cu 的年平均浓度均未超标; 两种土壤在 pH5 的模拟酸雨作用下, 淋溶液中 Zn 的年平均浓度未超标, 在 pH4 的模拟酸雨作用下, 对照土壤、铬污染土壤中 Zn 分别超标 1.4、1.2 倍; 铬污染土壤在 pH4、pH5 的模拟酸雨作用下, 淋溶液中 Cr 的年平均浓度分别超标 127、104 倍。若从 10 a 累积浓度来看, 两种土壤在 pH4、pH5 的模拟酸雨作用下, 淋溶液中 Cu、Zn 超标 6~14 倍; 铬污染土壤在 pH4、pH5 的模拟酸雨作用下, 淋溶液中 Cr 的 10 a 累积浓度分别超标 1 276、1 037 倍。可见, 铬污染土壤在 pH4、pH5 的模拟酸雨作用下, 淋溶液中 Cr 的年平均浓度和 10 a 累积浓度均远大于我国地表水环境 V 类质量标准值。

3 结 论

(1) 模拟酸雨 pH 值越低, 土壤中 Cr、Zn、Cu 的释放量越大; 铬污染土壤中 Cr、Zn、Cu 在 pH4 的年平均释放水平、10 年累积释放水平分别是 pH5 的 1.23、1.53 和 1.19 倍。

(2) 在相同酸雨作用下, 两种土壤的平均释放量和累积释放量与这些重金属在土壤中的含量有关, 这反映了两种土壤中 3 种重金属对酸雨的敏感性差异, 为 $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu}$ 。而从 3 种重金属的释放率可以看出, 对照土壤对重金属吸附能力为: $\text{Cu} > \text{Zn}$, 铬污染土壤对重金属吸附能力为: $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu}$, 说明, 金属 Cr 的存在对土壤对 Cu、Zn 的吸附能力有一定的影响作用。

(3) 两种土壤中 Cu 与 Zn 的累积释放量之间均存在着显著的线性关系, 相关系数 r 在 0.999 以上; 而在

铬污染土壤中 Cu 与 Cr 的累积释放量之间呈现显著指数关系,相关系数 r 为 0.968 9,这是由于铬污染土壤对这 3 种重金属有着不同的吸附能力,造成 Cr、Zn、Cu 释放模式的差异。

(4) 在铬污染土壤淋溶液中 Cr 的年平均浓度均远大于我国地表水环境 V 类质量标准值,在 pH4、pH5 的模拟酸雨作用下释放的 Cr 年平均浓度分别超标 127、104 倍,10 a 累积浓度分别超标 1 276、1 037 倍;可见,酸雨加速了土壤中 Cr 的释放,增加了水体中 Cr 的负荷,造成水体污染;同时,土壤溶液中 Cr 浓度的升高,提高了周边作物对 Cr 的吸收,从而增加了环境中 Cr 对人类直接或潜在的危害性。

参考文献:

- [1] 古昌红,单振秀,王瑞琪. 铬渣对土壤污染的研究[J]. 矿业安全与环保,2005,32(6):18-20
- [2] ERIKSSON J E. The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1989, 48(3-4):317-355
- [3] 廖正军 唐亮. 重庆市酸雨成因及控制对策[J]. 环境保护科学,2000,26(4):1-5
- [4] 龙永珍,戴塔根,吴玺虹. 模拟酸雨对冶炼厂土壤中 Cd 释放行为影响的研究[J]. 广东微量元素科学,2009,16(5):39-46

Desorptive Behavior of Cr, Zn, Cu in the Chromate-polluted Soil Based on Simulated Acid-Rain Pattern

GU Chang-hong

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Desorptive behavior of Cr, Zn, Cu in chromate-polluted soil was studied by contrasting normal soil with the chromate-polluted soil on the basis of simulated acid-rain column shower, and the desorptive difference between the two soils was compared. The results showed that the larger desorptive quantities of the three heavy metals release, the lower pH value of the simulated acid-rain is, the sensitive difference of the two soils for the three heavy metals was $Cr > Zn > Cu$, whereas adsorption capacity of contrasting soil to the heavy metals was $Cu > Zn$; the adsorptive capacity of chromate-polluted soil to the heavy metals was $Zn \gg Cr > Cu$. It was concluded that the occurrence of chromate in the soil had a specific effect on the adsorption of Cu, Zn heavy metals, and that distinct linear correlation occurred between accumulative and desorptive quantity for Cu, Zn species in both soils, and that accumulative and desorptive quantities for the Cu, Cr species significantly increased exponentially. The annual mean desorptive chromium-species quantities from the soils were 127 and 104 times more than those soil of National Standard at pH4 and pH5 respectively under the action of simulated acid-rain, i. e., the acid-rain accelerated the increase of the desorptive chromium species in chromate-polluted soil, therefore more potentially hazardous effect of chromium species was developed directly or indirectly.

Key words: chromate-polluted soil; heavy metal; simulated acid-rain

责任编辑:田 静