

# 模拟酸雨对稀土矿区铅污染农田的淋滤效应

胡方洁<sup>1</sup>, 刘祖文<sup>2</sup>, 张军<sup>2</sup>, 杨秀英<sup>2</sup>, 卢陈彬<sup>2</sup>

(1. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学 建筑与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** [目的] 针对赣南稀土矿区周边农田存在严重的重金属铅污染情况, 研究该地区农田土壤中重金属铅迁移转化规律, 旨在为矿区铅污染治理提供依据。[方法] 采用模拟酸雨淋滤试验土柱观察重金属铅的淋出量变化, 结合响应曲面分析试验结果。[结果] 随着时间的推移, 铅淋出量呈现出快速下降和慢速下降两个阶段。随着 pH 值的减小, 淋滤强度的上升使得铅淋出量呈现先上升后减小的情况。当外源铅浓度增加时, pH 值的减小和淋滤强度的上升都会使铅淋出量增加。响应曲面软件对试验数据进行多元回归拟合, 交互项中 pH 值与培养铅浓度较为显著。[结论] 铅的污染程度与铅的析出呈正相关, 酸雨 pH 值对污染农田中铅的析出有重要影响。

**关键词:** 模拟酸雨; 农田土壤; 铅污染; 降雨强度; 迁移特征

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-288X(2019)03-0170-05

**中图分类号:** X53

**文献参数:** 胡方洁, 刘祖文, 张军, 等. 模拟酸雨对稀土矿区铅污染农田的淋滤效应[J]. 水土保持通报, 2019, 39(3): 170-174. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2019.03.028; Hu Fangjie, Liu Zuwen, Zhang Jun, et al. Leaching effects of lead-contaminated farmland by simulated acid rain[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2019, 39(3): 170-174.

## Leaching Effects of Lead-contaminated Farmland by Simulated Acid Rain

Hu Fangjie<sup>1</sup>, Liu Zuwen<sup>2</sup>, Zhang Jun<sup>2</sup>, Yang Xiuying<sup>2</sup>, Lu Chenbin<sup>2</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Ganzhou, Jiangxi 341000, China; 2. School of Architectural and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

**Abstract:** [Objective] Due to the serious heavy metal lead pollution in the farmland around the rare earth mining area in Southern Jiangxi Province, we aim to study the migration and transformation of heavy metal lead in the farmland soil in this area in order to provide a basis for lead pollution control in mining area. [Methods] The leaching amount of heavy metal lead was observed by simulated acid rain leaching experiment, and the experimental results were analyzed by response surface methodology. [Results] As the leaching amount of lead increased with time, it showed two stages of rapid and slow decline. With the decrease of pH value, the leaching amount of lead increased first and then decreased with the increasing of leaching intensity. When the concentration of exogenous lead increased, the leaching amount increased with the decrease of pH value and the increase of leaching intensity. Response surface software was used to fit the experimental data by multiple regression. The pH value and concentration of lead in culture were significant in the interaction term. [Conclusion] The degree of lead pollution was positively correlated with the release of lead. The pH value of acid rain had an important influence on the release of lead in contaminated farmland.

**Keywords:** simulated acid rain; farmland soil; Pb pollution; rainfall intensity; migration characteristics

农田土壤重金属污染大多存在于土壤耕种层, 重金属污染一般在短时间内无法自我修复<sup>[1]</sup>。农田中重金属不单单是通过直接接触的方式对人类健康造成威胁, 相当一部分重金属是在农作物中富集, 通过食物危害人类身体健康<sup>[2]</sup>。由于矿产资源的开发利用, 采矿过程中的不当操作, 导致伴生的重金属污染

矿区周边农田土壤。经 2010 年调查研究发现, 中国受常见重金属 Cd, Hg, Cr, Pb, As 污染的农田面积达到  $2.00 \times 10^7$  hm<sup>2</sup>, 因为重金属污染损失的农作物达到  $1.00 \times 10^7$  t, 造成的直接经济损失高达  $2.00 \times 10^9$  元<sup>[3]</sup>。

赣南地区降雨多为酸雨, 是酸雨高发地区。酸雨较低的 pH 值和酸雨中含有的硫化物对土壤中的重

金属析出有影响,加大了重金属在农田中的扩散和重金属迁移转化的不可预测性。盛献臻等<sup>[4]</sup>利用模拟酸雨研究广东大宝山硫化矿尾矿中重金属元素释放规律。张丽华等<sup>[5]</sup>研究福建三明铅锌矿土壤受重金属和酸雨污染的双重作用下重金属元素释放规律。钟晓兰等<sup>[6]</sup>研究昆山市土壤中重金属镉随酸雨酸度的增加活化率增加的情况。

近年来赣南地区年平均降雨量为 1 587.8 mm,其中汛期平均(4—6月)700.5 mm,占总降雨量的 44%。李娟<sup>[7]</sup>通过计算发现 Pb 的释放变化规律与降雨量有关,在年平均降雨量小于 400 mm 或大于 1 400 mm 时释放量较少,当降雨量介于 800~1 400 mm 时释放量较大。

经调查发现赣南地区稀土矿周边农田土壤铅含量  $160 \pm 5$  mg/kg,超出国家标准约 4.5 倍。因此,本文拟选择该地区农田土壤为研究对象,探究在当地酸雨多发的区域特性下,酸雨的酸碱度、降雨强度等特性对农田土壤中重金属的迁移转化的影响,区别于研究普通降雨或地表径流对农田中重金属铅的迁移转化研究。以期在结合当地实际情况的前提下,有针对性的提出修复农田重金属污染的理论依据。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 样品准备与分析

试验用土壤采自赣州市龙南县稀土矿区周边 500 m 内农田土壤。土壤取自 0.2~0.4 m 的表层土,土壤含水率大约为 20%。土样在自然条件下风干后过 10 目筛网。土壤具体理化性质见表 1。

表 1 农田土壤基本理化性质

pH 值	Eh 值	CEC/ (mmol · kg <sup>-1</sup> )	有机质/ (g · kg <sup>-1</sup> )	交换性酸/ (mmol · kg <sup>-1</sup> )
4.83	642.66	81.00	13.91	10.00

注: Eh 为氧化还原电位; CEC 为土壤阳离子交换量。

分别用 3 个储物箱,配制铅浓度 100,300,500 mg/kg 作为外源重金属混合均匀在土样中,静置培养一个月。在加入外源重金属溶液培养土壤的一个月过程中,在土壤表面喷洒蒸馏水以保持土壤的含水率 20%。

### 1.2 试验方法

模拟酸雨淋滤试验装置,采用 250 ml 医用吊瓶作为进液器,用直径为 5.5 cm,高为 15 cm 的吊桶瓶作实验土柱,用 500 ml 聚乙烯瓶收集淋出液。其中各个部分用输液管连接。

配置酸雨用 3.7 gKCl, 0.46 gNaCl, 1.55

gC<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>, 1.4 g NH<sub>3</sub>Cl 在 1 L 容量瓶定容<sup>[8]</sup>。试验中重金属污染培养采用外源添加相对应的重金属盐溶液。每个试验土柱中加入 0.2 kg 培养后的土样备用。

响应曲面法设置降雨强度、模拟酸雨 pH 值和土样初始铅浓度 3 个因素,降雨强度分年平均降雨量 1 587 mm,枯水期(12 月至次年 2 月)203.5 mm,汛期(4 至 6 月)700.5 mm<sup>[9]</sup>。试验土柱的淋滤液用量等比例缩小,试验一天相当于实际情况中一月的降雨量。用土柱底面积换算成试验中淋滤液用量 Q 为 241.5,109,374 ml/d。

$$Q = \alpha \times A \times h$$

式中:  $\alpha$ ——径流损失系数,取 0.7; A——淋溶柱底面积(cm<sup>2</sup>); h——月平均降雨量(mm)<sup>[10]</sup>;根据赣南地区实际情况,模拟酸雨 pH 值为 4.5,5,5.5;土样添加外源铅离子培养铅浓度为 100,300,500 mg/kg。连续 12 d 相当于实际情况中 1 a。每天收集淋出液,过滤后用原子吸收分光光度法测淋出液中铅浓度。原子吸收测量出的铅浓度单位为  $\mu\text{g/ml}$ ,与每天淋出液量、土样 0.2 kg 经过计算等出每天淋出铅在 0.2 kg 土样中的含量(mg/kg)。进行重复试验,试验结果取 2 次平均值。

### 1.3 数据分析

本次实验中的数据采用 Excel 2007, Origin 8.5, Design-Expert 8.0 处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 试验时长对铅迁移转化的影响

由于在淋滤试验开始前用蒸馏水将试验土柱中的土样浸湿,再使用配制的模拟酸雨淋滤,所以试验每天的淋出液量与模拟酸雨投加量基本一致。

如图 1 所示,研究时长对重金属迁移影响时,其他因素 pH 值为 5,降雨强度为 241.5 ml/d。

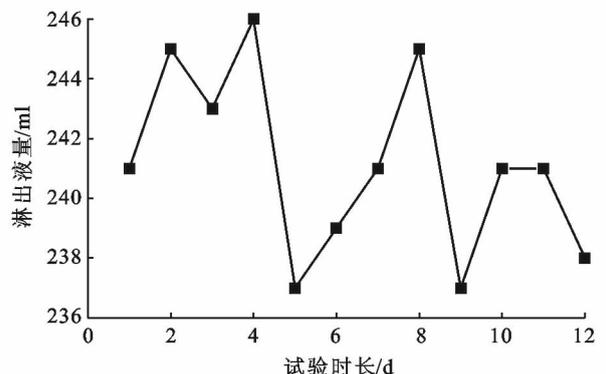


图 1 酸雨条件下淋出液量随时间变化规律

由图 2 可以看出,淋出铅浓度随着时长的增加而减少,减少的过程分为两个阶段。第 1~7 d 呈快速下降,是重金属铅的快速释放过程,第 8 d 之后铅的释放量下降幅度较小,相对稳定,缓慢下降。试验前期淋出的重金属铅多为土样中未被吸附的游离态和水溶态,其有着数量多且容易被迁移转化的特点。到试验后期模拟酸雨将土壤中的弱酸提取态铅置换出来。逐渐土样中容易被活化的重金属铅都已经淋出,剩下较为稳定的其他形态在酸雨条件下释放缓慢。

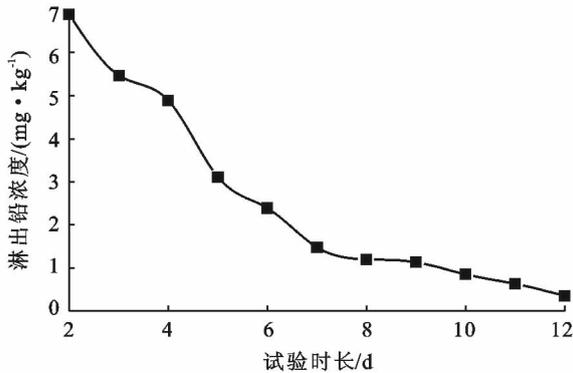


图 2 pH 值为 5 降雨强度为 241.5 ml/d 时淋出铅浓度随时间变化规律

图 3 在分析降雨强度根据时长的变化趋势中,汛期铅淋出都是首先大量淋出并且伴随着急速下降,枯水期淋出铅的量比较平稳,没有很大的起伏。开始的 5 d 重金属铅的淋出量随着淋滤过程迅速降低。前期模拟汛期试验是用大量酸雨淋滤试验土柱,利用快速的流量将土柱内容易活化的重金属铅都冲刷出来;淋滤后期铅的淋出量趋近于 0 mg/kg。模拟酸雨在枯水期对土样中的重金属淋洗作用较低且平稳。

模拟酸雨 pH 值较低时土样中的重金属铅能更快的淋出,pH 值较低的酸性淋洗液对土壤进行酸化,有助于重金属的活化迁移。

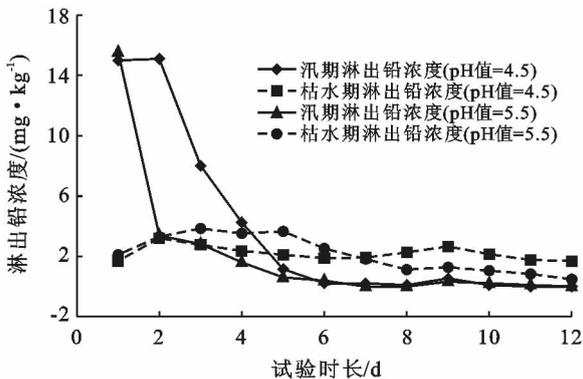


图 3 试验时长对淋出铅浓度变化的影响

## 2.2 3 个因素及其交互作用对铅迁移转化的影响

利用响应曲面法优化分析试验结果。响应曲面软件中的 Box-Behnken Design 设计 3 因素试验方案,以各种交互试验的中心点取值,并在上下区域各取一个水平值<sup>[11]</sup>。响应曲面培养因素为 pH 值、降雨强度、培养铅浓度,用试验 12 d 的全部淋出液计算出的淋出铅浓度为响应值。结果见表 2。

表 2 试验设计及结果

序号	pH 值	降雨强度/ (ml·d <sup>-1</sup> )	培养铅浓度/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	淋出铅浓度/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
1	5.0	374.0	100	8.58
2	4.5	241.5	500	70.83
3	4.5	241.5	100	8.64
4	4.5	109.0	300	26.48
5	5.5	241.5	100	18.05
6	4.5	374.0	300	29.70
7	5.0	241.5	300	32.58
8	5.5	109.0	300	25.58
9	5.0	241.5	300	32.58
10	5.5	374.0	300	23.84
11	5.0	109.0	500	44.47
12	5.0	241.5	300	32.58
13	5.0	241.5	300	32.58
14	5.0	109.0	100	6.46
15	5.0	241.5	300	32.58
16	5.0	374.0	500	65.97
17	5.5	241.5	500	56.89

响应曲面软件可以对试验数据进行多元回归拟合,当 Prob>F 值小于 0.05 时认为该项指标显著。从表 3 中可以看出一次项和二次项中都是培养铅浓度、降雨强度较为显著,交互项中 pH 值与培养铅浓度、降雨强度与培养铅浓度较为显著。

研究降雨强度和 pH 值交互作用下,对试验 12 d 淋出铅总含量的影响。由图 4 可以看出 pH 值较高且降雨强度适中时,淋出铅的含量最高;另外相较于 pH 值,降雨强度对于淋出铅浓度的影响更大。

Nadya Teutsch 等基于大量的计算发现当年平均降雨量处于 930~1 380 mm 时,对重金属元素的富集或淋失有显著影响<sup>[7]</sup>。同时已经有研究表明年均降雨量对土壤中重金属元素的赋存形式及迁移转化都有影响。

降雨强度为 109 ml/d 至 268 ml/d 时,淋出铅浓度随着降雨强度的增加而增加,在降雨强度大于 268 ml/d 时,淋出铅浓度开始减少。这是因为形态分析中发现试验土样中的弱酸提取态占总含量的 20%±7%,弱酸提取态的含量影响土样在酸雨条件下的释放。随着降雨强度的加大,酸雨中外源的 H<sup>+</sup> 进入土

壤,导致重金属离子活化度提高,而当降雨强度到达 268 ml/d 以上时,每分钟酸雨的流量过大,酸雨在土

柱中停留的时间较短,实验反应时间的减少导致淋出铅浓度的下降。

表 3 回归方程系数显著性检验

方差来源	平方和(SS)	自由度(DF)	均方(MS)	F 值	影响效果 Prob>F
Model	5 456.93	9	606.33	64.48	< 0.000 1
A(pH 值)	15.95	1	15.95	1.70	0.234 0
B(降雨强度 ml)	78.76	1	78.76	8.38	0.023 2
C[培养铅浓度/(mg·kg <sup>-1</sup> )]	4 823.74	1	4 823.74	513.01	<0.000 1
AB	6.16	1	6.16	0.65	0.445 0
AC	136.47	1	136.47	14.51	0.006 6
BC	93.89	1	93.89	9.98	0.015 9
A <sup>2</sup>	1.18	1	1.18	0.13	0.733 6
B <sup>2</sup>	189.29	1	189.29	20.13	0.002 8
C <sup>2</sup>	127.28	1	127.28	13.54	0.007 9

在降雨强度较低时,pH 值对淋出铅浓度的影响不大。当降雨强度的逐渐升高,pH 值越低淋出铅浓度约高。因为降雨强度较低时酸雨每分钟淋入土柱中的含量较少,缓慢的填满土柱中的空隙使得淋滤液与土柱中铅离子充分反应。

属影响极大<sup>[12-13]</sup>。酸雨 pH 值的降低也会导致碳酸盐和其他结合态的重金属溶解,使得释放到淋出液中的重金属铅增多<sup>[14-15]</sup>。

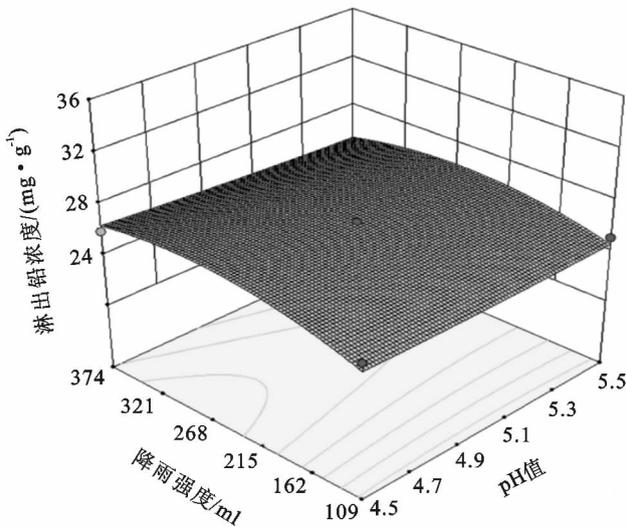


图 4 降雨强度、pH 值及其交互作用对淋出铅浓度的影响

培养铅浓度和 pH 值交互作用下,对试验 12 d 淋出铅总含量的影响。由图 5 可以看出,在添加的外源铅浓度较低时,pH 值对于淋出铅浓度的影响效果不大。随着土样培养铅浓度的升高,pH 值对于淋出铅浓度的影响越来越明显。试验中当模拟酸雨 pH 值为 4.5,培养铅浓度为 500 mg/kg 时,淋出铅浓度出现最大值 70.83 mg/kg,在培养铅浓度达到 340 mg/kg 时,响应曲面 3D 图像开始出现弯曲。酸雨的 pH 值影响土样中重金属铅的形态转化,在酸雨作用下土样由中性向弱酸性转化,土样酸化使得土样中的重金属形态向活化形态转化,对水溶态、交换态重金

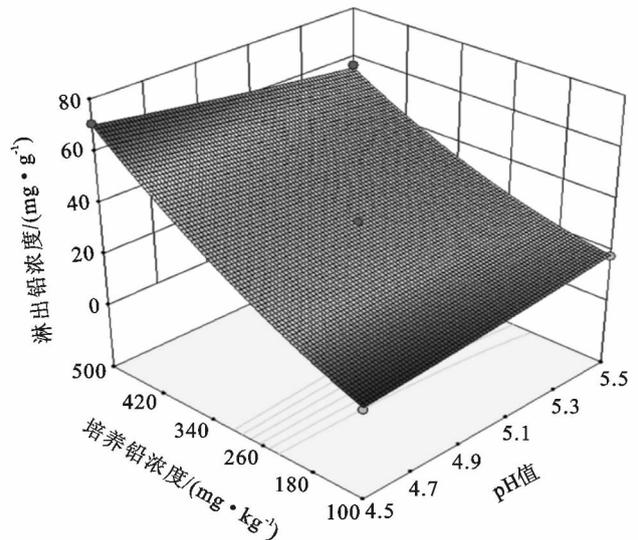


图 5 培养铅浓度、pH 值及其交互作用对淋出铅浓度的影响

培养铅浓度和降雨强度交互作用下,对试验 12 d 淋出铅总含量的影响。由图 6 可知,分析在与培养铅浓度的交互作用中,培养铅浓度为 100 mg/kg 至 340 mg/kg 响应曲线呈现出一个抛物线,当降雨强度为 215 ml/d 时铅淋出量出现一个高值。培养铅浓度大于 340 mg/kg 时,淋出铅浓度随降雨强度的增长而增长。在降雨强度为 374 ml/d,培养铅浓度为 500 mg/kg 时,淋出铅浓度出现培养铅浓度与降雨强度交互作用试验铅淋出量的最大值为 65.97 mg/kg。降雨强度为 109 ml/d 培养铅浓度为 100 mg/kg 时,出现最小值 6.46 mg/kg。当培养铅浓度过高时,土壤吸附重金属铅达到饱和后其余的铅离子存在于土壤的空隙中,容易随着模拟酸雨淋滤出。

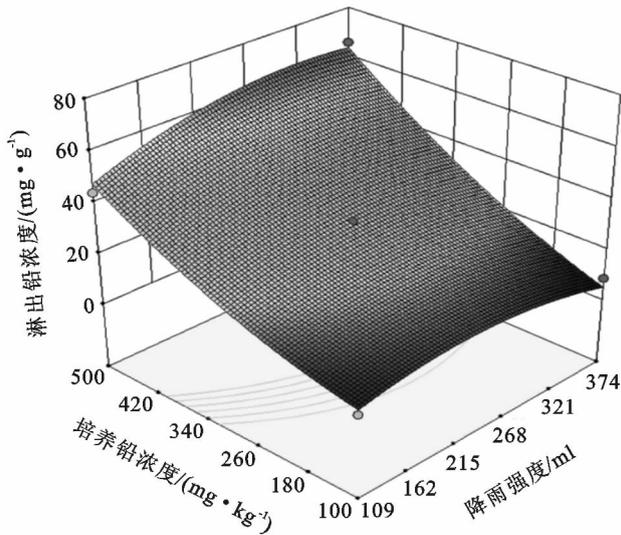


图 6 培养铅浓度、降雨强度及其交互作用对淋出铅浓度的影响

### 3 结论

(1) 研究时长对铅迁移转化的影响中,发现在降雨强度较大的情况下,铅淋出量的变化分为两个阶段,快速下降和缓慢下降阶段。在降雨强度较小的情况下淋滤时间的推移的铅淋出量的影响较小。因为在降雨强度较大的汛期前期铅的淋出量较高,从而得知该地区农田重金属铅污染处理着重在汛期前期会有较为明显的效果。

(2) 试验中只有在降雨强度低于 321 ml/d 和培养铅浓度低于 340 mg/kg 时,pH 值对于铅的释放效果影响不大,说明在污染较低或降雨量较少的地区,酸雨对于农田的重金属活化释放的影响较小。但是因为供试土壤内源重金属浓度为  $160 \pm 5$  mg/kg 远高于国家标准,另外赣南地区是酸雨高发地区,所以该地区的特殊酸雨降雨情况对重金属铅的活化释放存在显著的影响。研究降雨强度与重金属铅污染程度对该地区选取污染治理方法提供参考。

(3) 本次试验中在 3 个因素的交互作用下产生的淋出铅浓度最大值为 72.96 mg/kg,最小值为 2.50 mg/kg。其中最大值的条件为 pH 值为 4.5 降雨强度为 375 ml/d,外源铅培养浓度为 500 mg/kg;最小值的条件为 pH 值为 5.5 降雨强度为 109 ml/d,外源铅培养浓度为 100 mg/kg。通过 3D 图像对比,发现降雨强度对铅淋出率的影响高于 pH 值的影响。

(4) 综合分析试验数据发现当重金属铅污染的农田地区若同时存在常年强降雨和中度以上酸雨,土壤中重金属铅随雨水的淋出量将会高于其他情况。本次试验中未设计供试土壤周边其他类型土壤与试

验农田土壤进行对比试验,无法判断农田土壤在试验情况下淋出重金属铅的特殊性。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 池文婷,钟锦峰,戴启斌,等.我国农田土壤重金属污染的生物修复技术研究进展[J].山东化工,2018,47(8):68-71.
- [2] 黄颖.不同尺度农田土壤重金属污染源解析研究[D].杭州:浙江大学,2018.
- [3] Zheng Yonghong, Zhang Zhiguo, Yao Duoxi, et al. Characteristics of temporal spatial distribution and enrichment of heavy metals in coal mine reclaimed soil[J]. Journal of China Coal Society, 2013,38(8):1476-1483.
- [4] 盛献臻,李媛媛,赵秋香.模拟酸雨下尾矿中重金属 Cu、Zn 的释放特征[J].广东化工,2011,38(6):142-144.
- [5] 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.
- [6] 钟晓兰,周生路,李江涛,等.模拟酸雨对土壤重金属镉形态转化的影响[J].土壤,2009,41(4):566-571.
- [7] 李娟.降雨量对土壤中重金属元素行为影响的研究[C]//中国矿物岩石地球化学学会.中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会论文摘要专辑,中国矿物岩石地球化学学会:中国矿物岩石地球化学学会,2013.
- [8] 王敏.铅锌尾矿库重金属淋溶释放机理研究及其渗滤液治理方案设计[D].成都:成都理工大学,2006.
- [9] 廖红玲,张智勇,谢远玉.近 48 年赣州市降水量变化特征分析[J].江西农业学报,2010,22(10):97-100,106.
- [10] 马宏璞.铈矿堆放区重金属铈淋溶释放规律及其在土-水界面环境下迁移转化模型的研究[D].湖南湘潭:湖南科技大学,2015.
- [11] 张泽志,韩春亮,李成未.响应面法在试验设计与优化中的应用[J].河南教育学院学报:自然科学版,2011,20(4):34-37.
- [12] 郭朝晖,廖柏寒,黄昌勇.酸雨对污染环境中重金属化学行为的影响[J].环境污染治理技术与设备,2003(9):7-11.
- [13] 蔺亚青,刘祖文,胡方洁,等.离子型稀土矿土壤对铜的吸附解吸特性[J].有色金属科学与工程,2018,9(1):105-110.
- [14] Jung Kyungwon, Jeong Taeun, Kang Hojeong, et al. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2016, 211:108-111.
- [15] Liu Na, Charrua A B, Weng Chihuang, et al. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study[J]. Bioresource Technology, 2015,198:55-62.