

# 模拟酸雨对土壤重金属镉形态转化的影响<sup>①</sup>

钟晓兰<sup>1</sup>, 周生路<sup>2\*</sup>, 李江涛<sup>3</sup>, 黄明丽<sup>2,4</sup>, 赵其国<sup>5</sup>

( 1 华南农业大学信息学院, 广州 510642; 2 南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210093; 3 广州大学地理科学学院, 广州 510006; 4 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094; 5 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008 )

**摘要:** 在模拟酸雨作用下, 研究了酸雨对不同 Cd 污染程度下土壤重金属 Cd 释放和形态分布、转化规律的影响。结果表明, 模拟酸雨浸泡土壤后, 土壤 pH 值高于酸雨浸泡前的土壤 pH 值和模拟酸雨的 pH 值, 表明土壤表面存在质子的消耗, 这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。酸雨浸泡土壤能增加土壤活性态 Cd 的含量, 酸雨酸度越大, 土壤 Cd 含量越高, Cd 的活化能力越大。当昆山土壤 pH 值平均由 7.20 下降到 6.42 时, Cd 的活化率增加了 0.34% ~ 3.29%, 因此, 在昆山土壤酸化严重的背景下, 其土壤重金属 Cd 的活化趋势明显, 由重金属 Cd 释放而对人类和生物造成的风险较大。

**关键词:** 土壤重金属; 模拟酸雨; 镉; 形态

**中图分类号:** X53

长江三角洲地区是我国高强度经济发展地区, 工农业产值居全国之首, 工业化、城镇化进程很快。随着经济的发展, 能源消耗显著增加, 大气污染加剧, 仅苏、锡、常 3 市大气污染物的排放量就占江苏省排放量的 61.7%, 气溶胶含量居全国之首<sup>[1]</sup>, 由此引起酸雨频率及强度增加, 最低降水 pH 值达 3.2, 最高年份的酸雨率达 60% 以上<sup>[2]</sup>。长期酸雨沉降将使土壤酸化程度不断加剧, 其本质是外源 H<sup>+</sup> 进入土壤, 致使 Al<sup>3+</sup> 和重金属离子活化度提高<sup>[3]</sup>。特别是近年来矿区过度开采, 冶炼、电镀、染料、化工、造纸等工业废水的超负荷排放、大量施用劣质化肥以及污泥废弃物利用等, 使得土壤环境中 Cd 含量急剧上升<sup>[4-5]</sup>。Cd 活化度提高后, 具有很强的迁移能力, 容易随水迁移, 从而进入植物体对食物链产生危害, 还可能随土壤水下渗而使地下水源遭受污染, 因此, Cd 形态的转化在土壤-水-植物生态系统的污染倍受关注<sup>[6]</sup>。土壤重金属形态的转化受环境 pH 的影响较大, 随着 pH 值的降低, 土壤中重金属的溶解度升高, 重金属由残渣态转化为弱酸溶解态、铁锰结合态和有机结合态等活性态的重金属的能力就越强<sup>[7-8]</sup>。研究结果表明, 昆山市酸雨频率达 50%, 土壤酸化严重, 1982—2003 年土壤 pH 值平均从 7.20 下降到 6.42, 下降了 0.8 个单位<sup>[9]</sup>。与此同时, 昆山市土壤 Cd 总量显著高于该区背景值, 其平均含量达

0.22 mg/kg, 样品超过当地背景值的比例达 87.3%, 该区土壤有效态 Cd 含量较高, 超出了当地全量自然背景值, 生物活性达 63.8%<sup>[10]</sup>。因此, 研究 Cd 在模拟酸雨条件下各种化学形态的分布和转化规律, 揭示酸雨影响下因重金属释放而对人类和生物的风险具有十分重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

考虑到土壤 pH 值(酸性-中性-碱性)和重金属 Cd 的污染程度(未污染-轻污染-重污染), 从昆山市环境地球化学监控网络样品库中挑选出 5 个典型土壤, 配制模拟酸雨溶液进行土壤重金属活化实验的测定。供试 5 个土壤样品土壤类型为黄泥土, 土壤样品为农田耕作层或 0~20 cm 表层土壤, 通过数十米内梅花状 5 点采样法采集而成。野外采集后, 自然风干, 去除可见的石块和根系, 过 840 μm 筛, 测定土壤的基本理化性质和重金属 Cd 含量(表 1)。

### 1.2 模拟酸雨的配制和实验设计

**1.2.1 模拟酸雨的组成及模拟方法** 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<sup>[11]</sup>。因此, 模拟酸雨的化学组分应与自然雨水的化学组分相近。因昆山与上

①基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410810)、国土资源部中国地质调查局与江苏省人民政府合作项目(20031230008)资助。

\* 通讯作者(zhou1@nju.edu.cn)

作者简介: 钟晓兰(1978—), 女, 江西吉安人, 博士, 主要从事土壤资源和土壤环境质量方向的研究。E-mail: zxl@nju@163.com

表1 供试土壤的基本理化性质和Cd含量

Table 1 Soil properties and Cd concentrations of selected soils

土壤	pH	有机碳 (g/kg)	黏粒 (g/kg)	粉粒 (g/kg)	砂粒 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	Cd (mg/kg)
No.1	5.93	10.15	661.9	207.1	198.5	13.10	0.143
No.2	6.55	21.23	699.2	186.9	221.0	11.40	0.179
No.3	4.55	16.59	673.0	192.5	200.9	13.45	0.353
No.4	7.44	19.78	712.4	170.0	178.0	11.75	1.389
No.5	8.02	16.71	706.9	221.8	142.0	7.13	1.702

海接壤,故本试验模拟酸雨参考上海地区自然雨水中化学组成配制,每升酸雨中含 $K_2SO_4$  3.14 mg,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  16.5 mg,  $(NH_4)_2SO_4$  10.0 mg,  $CaCO_3$  3.75 mg,  $MgSO_4$  5.0 mg,  $NaOH$  6.9 mg<sup>[12]</sup>。酸雨用 $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ 和去离子水采用逐步稀释法配制,用 $H_2SO_4$ 和 $HNO_3$ 的体积比为3:1的混合酸调节所需要的酸度<sup>[13]</sup>。

提取实验液土比的依据为:设试验土壤体积质量(容重)为 $1.2 g/cm^3$ ,近地表0~20 cm土层为酸雨主要作用层,则 $1 cm^2$ 单位面积土柱重量为 $25 g$ <sup>[14]</sup>,据气象资料,昆山年降雨量约1000 mm,因此,实验采用的土液比为 $25 g : (1 g/cm^3 \times 1000 mm \times 1 cm^2) = 1 : 4$ 。

**1.2.2 试验设计** 试验的设计主要考虑到酸雨的酸度和重金属Cd的污染程度两个因素。一般把pH<5.6的降水称为酸雨,本试验设计的模拟酸雨pH的4个水平分别为2.5、3.5、4.5、5.6,以pH 5.6为对照,实验重复3次。虽然实际的大气降水中,pH达到2.5的强酸雨几乎没有,但大量观测表明树干流pH值都在这个值附近<sup>[15]</sup>,因此,在配制模拟酸雨的pH值时,pH选为2.5。重金属污染水平的设置依据为Cd总量的污染程度,根据我国的土壤环境质量标准(GB15618-1995)和国家环保总局颁布的《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)中土壤污染指数的分级标准选出5个土壤,其Cd总量分别属清洁、尚清洁、轻度污染、中度污染、重度污染水平。

称取15.00 g风干土壤于100 ml聚乙烯塑料瓶中,加酸雨60 ml浸泡,保持环境温度为 $20^\circ C \pm 2^\circ C$ ,每24 h振荡30 min,连续浸泡10 d后,测定平衡液pH,在3000 r/min下离心20 min,慢性定量滤纸(0.45  $\mu m$ )过滤,滤液测定pH值的大小,滤渣风干后测定Cd不同形态的含量。

### 1.3 测定的项目和方法

pH采用电位法,有机碳采用重铬酸钾-浓硫酸外加热法,土壤质地采用英国Malvern激光粒度仪法测定,

CEC采用EDTA-铵盐快速滴定法测定,Cd含量采用三酸( $HF-HNO_3-HClO_4$ )消化,石墨炉原子吸收法(美国Varian GTA-95)测定。Cd形态采用欧共体参比司(European community bureau of reference)提出的BCR三步提取法,把Cd分为HOAc溶解态、可还原态(铁锰结合态)和有机结合态3种形态,残渣态为重金属含量减去前3种形态之和,各形态均用石墨炉原子吸收法测定<sup>[16-17]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 模拟酸雨对土壤浸出液pH值的影响

酸雨沉降的一个直接后果是由于酸雨中 $H^+$ 的强交换作用使土壤胶体吸附的 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 等盐基离子被代换脱出,从而吸引过多的 $H^+$ 而引起土壤酸化<sup>[18]</sup>。土壤pH值是衡量土壤酸碱度的直接指标,通过酸雨浸泡前后土壤pH值的对比研究,可以确定经酸雨浸泡的土壤是否出现酸化及酸化程度,此时的土壤pH值实际是土壤酸化趋势和土壤缓冲性能相互作用结果的具体体现。

从图1可知,土壤经酸雨浸泡后,由于土壤系统自身的调节,除5号土壤加入pH值为5.6、3.5和2.5的酸雨后土壤浸出液表现为比未加酸雨的pH值更低外,其他处理均表现为土壤pH值有一定程度的上升,并且均表现为随酸雨酸度的降低而呈现先增加后降低的变化趋势,即当酸雨酸度从pH值5.6降到4.5时,土壤浸出液pH值逐渐升高,到pH值4.5时达最高,然后随酸雨酸度的增加而逐渐下降,直到pH值为2.5时降至最低。5号土壤加入酸雨后表现为酸化的趋势可能与该土壤为碱性土壤有关。

土壤经酸雨浸泡后浸出液pH值反而大于土壤本身的pH值和模拟酸雨的pH值,该结果与王代长等<sup>[3]</sup>、黄游等<sup>[19]</sup>以及赖启洪<sup>[20]</sup>、李平等<sup>[21]</sup>的研究结果一致。酸雨浸泡后pH值上升表明土壤对酸性浸泡液的缓冲

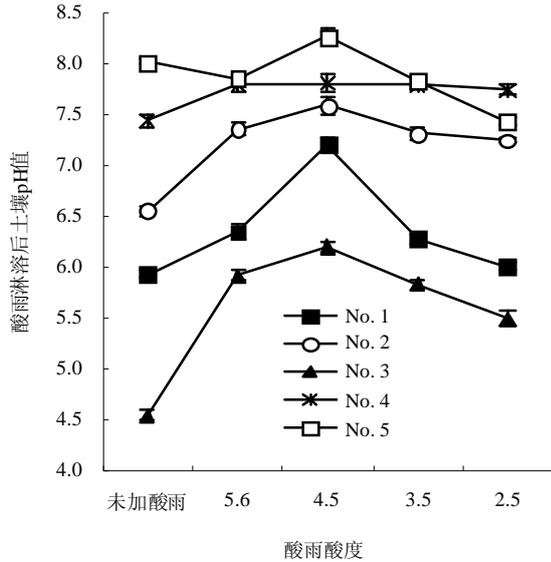


图 1 模拟酸雨浸泡土壤对浸出液 pH 值变化的影响

Fig. 1 pH changes of leachate from soils after soaked by simulated acid rain

能力较强, 阳离子代换量较大, 反映了土壤表面存在质子的消耗 (或者  $\text{OH}^-$  的释放), 这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<sup>[3]</sup>。

已有的研究表明, 加入的  $\text{H}^+$  可使土壤颗粒表面的  $-\text{OH}$  基团发生质子化作用, 它是一快速反应, 质子化作用的强弱主要与  $\text{Fe}-\text{OH}$  基团的性质和数量有关<sup>[22]</sup>。

模拟酸雨不同酸度浸泡土壤后, 土壤浸出液的 pH 值基本上都表现为  $\text{pH}4.5 > \text{pH}5.6 > \text{pH}3.5 > \text{pH}2.5$ , 即随着酸雨酸度增加表现为先增加后减少的趋势。虽然本试验加入模拟酸雨后没有发生土壤酸化现象, 但是每个土壤均表现出当酸雨的 pH 值低于 4.5 后, 土壤浸出液 pH 值随酸度的增加而降低的趋势, 其中 No.1、No.3 和 No.5 土壤在模拟酸雨 pH 值低于 4.5 后, 土壤浸出液 pH 值下降非常明显, 基本呈直线下降, 表明随着模拟酸雨酸度的增加, 土壤有可能出现酸化的现象。

## 2.2 不同酸度的酸雨对土壤重金属各形态含量的影响

土壤中存在多种重金属元素, 受酸雨浸泡的土壤中重金属元素活性存在着明显差异, 这主要取决于元素的地球化学特性和它们在土壤中的丰度、存在形态。酸雨提高土壤中重金属元素的活化度的根本原因在于酸雨促使土壤重金属由次稳定态向不稳定态转化。形态转化的结果, 一是增加了重金属元素的可利用程度, 使重金属元素在植物体内积累浓度提高; 二是提高了重金属元素的迁移能力, 其后果是导致土壤中植物必需元素缺乏现象的发生。

重金属的不同形态对动植物具有不同的生物有效性和毒性, 其中, 弱酸溶解态活性最强, 最易被释放也最容易发生反应转化为其他形态, 最易被生物利用, 毒性最强; 可还原态可在还原条件下释放; 有机结合态可在氧化条件下缓慢释放; 而残渣态与土壤结合最牢固, 用一般的方法不能提取出来, 只能通过漫长的风化过程释放, 因而毒性也最小, 又叫原生态重金属。当土壤环境发生变化时, 将导致重金属形态转化。土壤重金属形态转化受土壤 pH 值影响很大, 随着土壤 pH 值降低, 土壤重金属的移动性和生物活性显著增加。

由图 2 可知, 5 个土壤样品 Cd 活性形态大小均表现为可还原态 Cd > 弱酸溶解态 Cd > 有机结合态 Cd。模拟酸雨不同酸度 pH 值浸泡土壤后, 除 No.2、No.4 和 No.5 土壤的有机结合态 Cd, No.3 的可还原态 Cd 比未加酸雨的形态含量略低外, 5 个土壤样品其他 Cd 各形态的含量均高于未加酸雨时各形态含量, 特别是 No.1 土壤的各活性形态百分比增加十分明显, 其弱酸溶解态 Cd 含量由 0.005 mg/kg 增加到 0.03 ~ 0.036 mg/kg, 弱酸溶解态占全量百分比由 3.50% 增加到 20.98% ~ 25.87%; 可还原态含量由 0.029 mg/kg 增加至 0.071~0.077 mg/kg, 其比例从 20.3% 增加到 49.65% ~ 53.85%; 有机结合态含量由 0.011 mg/kg 增加至 0.013 ~ 0.02 mg/kg, 比例由 7.69% 增加到 9.10% ~ 13.99%。与此同时, 5 个土壤样品 Cd 的各活性形态含量在 4 个不同酸度的变化幅度均不明显, 但基本都表现为随酸雨 pH 值降低而增加。残渣态 Cd 的变化趋势正好与弱酸溶解态、可还原态、有机结合态的变化规律相反, 即表现为随着 pH 值降低而降低, 说明土壤酸性越强, 残渣态 Cd 含量越小, 其向活性态 Cd 的转化能力越强。

弱酸溶解态、可还原态 (铁锰结合态) 和有机态重金属是原生矿物经风化破坏, 重金属被释放后, 在地表环境中通过各种物理化学作用与土壤各相重新结合而成的, 因此这 3 个形态的重金属称为次生相重金属, 次生相态的重金属具有较高的移动性、生物有效性和毒性, 因此又称为活性态重金属。

由图 3a 可知, 未加酸雨条件下 5 个土壤样品的活性态 Cd 比例除 No.1 只有 31.47% 外, 其他土壤样品都很高, 达 80% ~ 93%; 加入模拟酸雨后重金属的活性态 Cd 占总量的比例除 No.3 土壤在酸雨 pH 5.6 时略低于未加酸雨时的比例外, 其他土壤的活性态比例均高于未加酸雨时的比例, 并且土壤样品活性态 Cd 的比

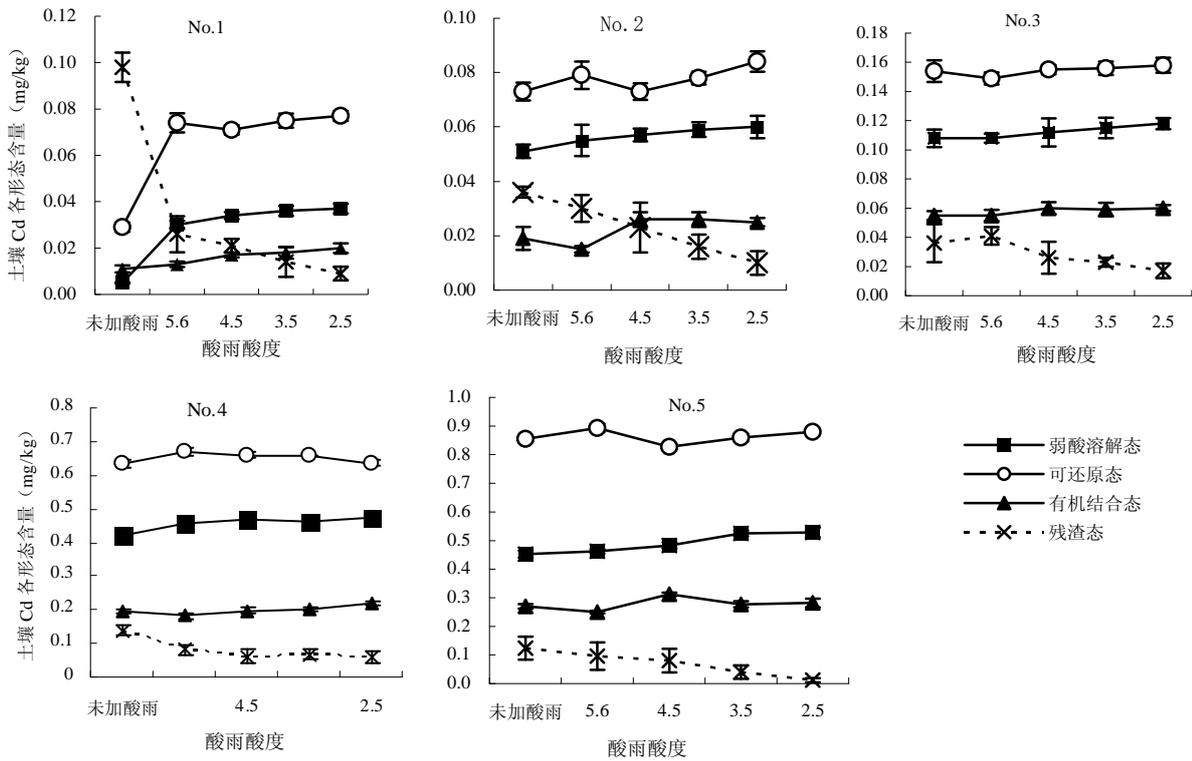


图 2 不同土壤 Cd 各形态含量与模拟酸雨 pH 值的关系

Fig. 2 Relationships between Cd fraction concentrations and pH values of acid rain in different soils

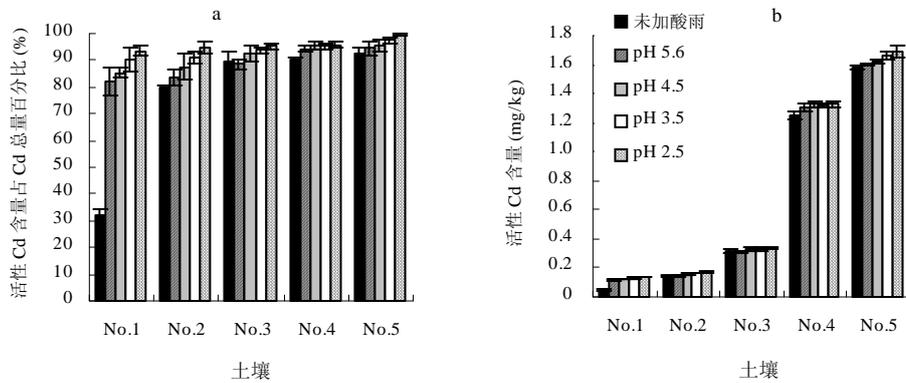


图 3 酸雨浸泡后土壤重金属不同污染程度下的重金属的形态的变化

Fig. 3 Fraction changes of soil heavy metals after soaked in simulated acid rains at different contamination grades

例均很高，达 82% ~ 99%，尤其是 No.1 土壤，其活性态百分比从 31.8% 增加到 81% ~ 94%，增加幅度达 157% ~ 199%。同时，不同酸度酸雨加入土壤中后，活性态 Cd 的含量变化不同，活性态 Cd 的含量随酸雨酸度的增加而增加，说明模拟酸雨激活土壤中重金属 Cd 向活性态 Cd 转化，且酸雨 pH 值越低，转化为活性态的比例越高。

### 2.3 模拟酸雨浸泡对不同污染程度土壤中重金属形态转化的影响

从图 3b 可知，在酸雨浸泡后，活性态 Cd 含量均高于未加酸雨时的含量，且随着土壤重金属污染程度的增加，活性态 Cd 含量不断增加。说明酸雨浸泡土壤能增强土壤活性态重金属的含量，且土壤污染越严重，Cd 活化量越大，这与宗良纲等<sup>[23]</sup>结果一致。

活性态 Cd 含量占总量中百分比能消除土壤中活性态 Cd 含量随 Cd 总量增加而增加的影响,可较好地表征其在重金属总量的相对含量大小,它表征了活性态 Cd 的污染程度大小以及残渣态 Cd 转化为活性态重金属的能力。从图 3a 可知,酸雨浸泡后土壤活性态 Cd 比率均高于未加酸雨时比率,且随着酸雨酸度的增加,活性态 Cd 比率增加,同时随着土壤 Cd 污染程度的增加,活性态重金属的比率也有增加的趋势。该结果说明,酸雨浸泡土壤可激活土壤重金属 Cd 的活性,酸雨酸度越大,激活残渣态 Cd 向活性态 Cd 转化的能力越强,土壤污染越严重,活性态 Cd 的比率也越大,重金属的迁移性、毒性和生物有效性也就越大。

#### 2.4 土壤酸化对昆山市土壤 Cd 活化的影响

在本研究中,模拟酸雨使 5 个供试土壤的 pH 值变化范围为 4.55 ~ 8.02,污染程度变化范围为清洁土壤至严重污染,因此 5 个供试土壤基本涵盖了昆山市 pH 值和重金属含量的变化范围,所以这 5 个土壤浸泡酸雨后土壤重金属活性相态的变化情况基本可以反映昆

山市土壤样点受酸雨影响后重金属的活化情况。

前人研究表明,昆山市土壤酸化严重,1982—2003 年间,土壤 pH 值平均从 7.20 下降到 6.42,下降了 0.78 个单位<sup>[9]</sup>。为了探讨土壤酸化对昆山市的土壤重金属 Cd 活化的影响(采用 Cd 活化率表示,为次生相态 Cd 含量占 Cd 总量的百分比),本研究对土壤 Cd 活化率与模拟酸雨 pH 值进行了相关性分析,并分别采用线性回归模型拟合了 5 个供试土壤 Cd 活化率与模拟酸雨的 pH 值的函数关系结果,其中,活化率的大小是通过回归模型计算出来的 pH 值为 6.42 时重金属活性相态百分比与 pH 值为 7.20 时重金属活性相态百分比的差值。

由表 2 可知,除 No.4 土壤拟合方程未通过显著性检验,拟合度只达 81.3% 外,其他模型均通过了显著性检验,拟合度达 96.6% ~ 100%,说明回归的模型显著有效。从活化率的大小可以看出,当昆山市土壤 pH 值平均由 7.2 下降到 6.42 时,Cd 的活性态百分含量增加幅度为 0.34% ~ 3.29%,平均提高了 1.87%,以上结果说明,昆山市的土壤酸化引起了土壤重金属 Cd 的活化,增加了环境风险。

表 2 活性态 Cd 百分比与模拟酸雨 pH 值的关系

Table 2 Relationship between percent of active Cd and pH of simulated acid rain

土壤	回归方程	F	Sig.	R <sup>2</sup>	活化率 (%)
No.1	$y = 107.232 - 4.222 x$	270.63	0.00	0.996	3.29
No.2	$y = 103.540 - 3.584 x$	2230.63	0.00	1.000	2.80
No.3	$y = 100.921 - 2.088 x$	28.24	0.03	0.966	1.63
No.4	$y = 96.969 - 0.436 x$	3.91	0.19	0.813	0.34
No.5	$y = 103.259 - 1.643 x$	52.06	0.02	0.981	1.28

### 3 结论

(1) 酸雨浸泡土壤后,土壤 pH 值高于酸雨浸泡前的土壤 pH 值和模拟酸雨的 pH 值,5 个不同土壤在酸雨浸泡后,土壤的 pH 值基本上都表现为  $pH_{4.5} > pH_{5.6} > pH_{3.5} > pH_{2.5}$  的规律。酸雨浸泡后土壤 pH 值升高反映出土壤表面存在质子的消耗,这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。

(2) 酸雨浸泡土壤能增强土壤活性态 Cd 的含量,酸雨酸度越大,重金属 Cd 的活化能力越大,土壤中 Cd 含量越高,重金属 Cd 活化能力越大。

(3) 在昆山土壤 pH 值从 7.2 下降到 6.42 的前提下,Cd 的活性率增加了 0.34% ~ 3.29%,说明昆山市的土壤酸化引起了土壤重金属 Cd 的活化,增加了环境

风险。

#### 参考文献:

- [1] 赵其国. 从现代土壤学看江苏农业持续发展中的问题. 土壤, 1996, 28(4): 169-175
- [2] 赵其国, 董元华. 长江三角洲地区农业与环境问题及持续发展对策. 土壤, 1996, 28(6): 285-289, 310
- [3] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 郇红建, 焦文涛. 模拟酸雨条件下 Cd<sup>2+</sup> 在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征. 环境科学, 2004, 25(4): 117-122
- [4] 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. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(9): 7-11
- [5] Spokes L, Jickells T, Jarvis K. Atmospheric inputs of trace metals to the north-east Atlantic Ocean: The importance of south-easterly flow. Marine Chemistry, 2001, 76: 319-330

- [6] 曹志洪. 陆地生态系统中重金属污染. 环境科学, 1981, 21(2): 216-220
- [7] 高连存, 何桂华, 冯素萍, 王淑仁, 崔兆杰. 模拟酸雨条件下降尘中 Cu, Pb, Zn, Cr 各形态的溶出和转化研究. 环境化学, 1994, 13(5): 448-452
- [8] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 卞永荣, 谭文峰. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II)和 Cd(II)吸附与解吸的比较研究. 土壤, 2007, 39(6): 992-995
- [9] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南典型区土壤基本性质时空变化—以昆山市为例. 地理研究, 2006, 25(2): 303-310
- [10] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 赵其国, 廖启林. 长江三角洲地区土壤重金属生物有效性研究—以江苏省昆山市为例. 土壤学报, 2008, 45(2): 240-248
- [11] Larssen T, Carmichael GR. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition. Environment Pollution, 2000, 110: 89-102
- [12] 成杰民, 潘根兴, 郑金伟, 杨建军, 仓龙. 模拟酸雨对太湖地区水稻土铜吸附—解吸的影响. 土壤学报, 2001, 38(3): 333-340
- [13] 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. 应用生态学报, 2003, 14(9): 1547-1550
- [14] 周国华, 谢学锦, 刘占元, 陈明, 张勤, 范辉. 珠江三角洲潜在生态风险: 土壤重金属活化. 地质通报, 2004, 23(11): 1088-1093
- [15] 黄进. 模拟酸雨淋溶对土壤镉迁移的影响. 淮阴师范学院学报(自然科学版), 2006, 5(3): 223-228
- [16] Sahquillo A, Lopez-Sanchez JF, Rubil R. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta, 1999, 382: 317-327
- [17] Impellitteri CA, Saxe JK, Cochran M. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: modeling the partitioning of potential bioavailable copper and zinc from solid to soil solution. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(6): 1380-1386.
- [18] 郭朝晖, 黄昌勇. 模拟酸雨对土壤中铝和水溶性有机质溶出及重金属活性的影响. 土壤学报, 2003, 40(3): 380-385
- [19] 黄游, 陈玲, 李宇庆, 朱志良, 赵建夫. 模拟酸雨对污泥堆肥中重金属形态转化及其环境行为的影响. 生态学杂志, 2006, 25(11): 1352-1357
- [20] 赖启洪. 珠江三角洲多目标区域地球化学生态环境评价(博士学位论文). 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2005
- [21] 李平, 王兴祥. 模拟酸雨和几种低分子量有机酸淋溶对土壤交换性盐基的影响. 土壤, 2006, 38(3): 322-327
- [22] 朱茂旭, 蒋新, 季国亮. 可变电荷土壤和恒电荷土壤与氢离子的反应动力学. 环境科学, 2001, 22(3): 49-53
- [23] 宗良纲, 周俊, 罗敏, 张丽娜. 模拟酸雨对茶园土壤中铅的溶出及形态转化的影响. 土壤通报, 2005, 36(5): 695-699

## Effect of Simulated Acid Rains on Cd form Transformation in Contaminated Soil

ZHONG Xiao-lan<sup>1</sup>, ZHOU Sheng-lu<sup>2</sup>, LI Jiang-tao<sup>3</sup>, HUANG Ming-li<sup>2,4</sup>, ZHAO Qi-guo<sup>5</sup>

(1 College of Informatics, South China Agricultural University, Guangzhou 516042, China;

2 School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

3 School of Geographical Sciences, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

4 College of Resources and Environment of China Agriculture University, Beijing 100094, China;

5 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** The release and form distribution, transformation of Cd in different Cd polluted soils affected by simulated acid rain (SCR) were studied. Results showed that soil pH after soaked in SCR was higher than that without SCR and SCR pH, which indicated H<sup>+</sup> consumption in the processes of Cd<sup>2+</sup> desorption. The quantity of active fraction of Cd in soils soaked in SCR increased and the active ability enhanced with the increase of rain acidity. The active ability of Cd also promoted with the increase of contamination degree, and the ability of residual fraction of Cd transferring to active fraction became stronger with the increase of rain acidity. On the condition of soil pH decreased from 7.2 to 6.42 in Kunshan City, the activation grade of Cd increased by 0.34% ~ 3.29%, which indicated the high risk of Cd to human and environment in Kunshan City.

**Key words:** Soil heavy metals, Simulated acid rain, Cd, Form