

# pH、温度对土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的影响\*

陈英旭 朱荫湄 袁可能 朱祖祥

(浙江农业大学, 杭州 310029)

**摘要** 本文主要研究了土壤溶液中 Cr(VI) 的减少速率与 pH、温度等因子的关系。结果表明: 土壤溶液中 Cr(VI) 减少动力学过程可以分为二个步骤, 第一步为快速反应, 它主要由吸附反应所控制; 第二步为慢速反应, 主要由 Cr(VI) 还原反应所控制。慢反应速率常数  $k_2$  值和土壤有机质含量显著相关。随着体系中 pH 值的升高,  $k_1$ 、 $k_2$  值明显减少。温度对土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的影响主要取决于温度对土壤吸附 Cr(VI) 反应和 Cr(VI) 还原反应的消长情况。

**关键词** 铬, 动力学, 吸附, 还原, 土壤环境化学。

土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率直接关系到对植物的危害性大小, 虽然它受多种因素的影响<sup>[1,2]</sup>, 但土壤的 pH、温度是其主要影响因素之一。为了对 Cr(VI) 的土壤环境化学行为有一个更完整的了解, 明确不同 pH、温度条件下, Cr(VI) 对植物毒性的差异, 本文着重讨论不同 pH 和温度对土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的影响及其与土壤对 Cr(VI) 吸附和还原反应的关系。

## 一、材料与方 法

### 1. 材料

供试材料包括五个土样, 砖红壤(海南岛)、红壤(浙江巨州旱地红壤)、黄棕壤(江苏南京)、水稻土(浙江嘉兴青紫泥、浙江巨州黄筋泥)。土壤风干过 30 目筛, 备用, 几种土壤的基本性质见土壤对 Cr(VI) 吸附和还原动力学一文<sup>[1]</sup>。

### 2. 试验方法

(1) 土壤溶液中 Cr(VI) 减少量随时间变化曲线 配制支持电解质 KCl 浓度为 0.01mol/L 的含 10mg/L Cr(VI) 的溶液, 分别吸取 20.0ml 上述溶液于装有 2.00g 土壤的 100ml 塑料离心管中, 在  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  条件下, 振荡 0.5、1、2、4、8、12、24 小时, 离心过滤, 测定溶液中 pH 和 Cr(VI) 浓度。在温度的影响试验中, 保持各项条件和 pH 值均相同, 分别在  $10^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、

$35^\circ\text{C}$  的温度下进行实验。

(2) 土壤对 Cr(VI) 还原量随时间变化曲线 支持电解质用 0.01mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  代替 0.01mol/L KCl, 以阻止土壤对 Cr(VI) 吸附作用, 其余步骤同上。

(3) 土壤对 Cr(VI) 吸附量等于在相同振荡时间条件下, 溶液以 KCl 为支持电解质的土壤溶液中 Cr(VI) 减少量和 Cr(VI) 的还原量的差值。

(4) 土壤对 Cr(VI) 减少量与 pH 的关系图 称取 2.00g 土壤于 100ml 塑料离心管中, 每个离心管中分别加入支持电解质 KCl 浓度为 0.01mol/L 的含 10mg/L Cr(VI) 溶液 20ml, 用 NaOH 或 HCl 调节不同 pH 值, 振荡 2 小时, 平衡 1 小时, 离心过滤, 测定平衡液 pH 值和 Cr(VI) 浓度。

(5) Cr(VI) 标准液用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{G.R.})$  配制。

(6) Cr(VI) 的测定 二苯碳酰二肼比色法。

## 二、结果与讨论

### 1. 土壤溶液中 Cr(VI) 减少动力学 土壤对 Cr(VI) 吸附和还原作用的结果导

收稿日期: 1991 年 10 月 15 日

\* 土壤中铬的化学行为研究 IV

致了土壤溶液中 Cr(VI) 浓度的减少。图 1 是青紫泥和旱地红壤溶液中 Cr(VI) 减少量、还原量和吸附量随时间变化曲线。可以看出：吸附反应在 2 小时后就已基本达到平衡，曲线趋向平缓。虽然还原反应和吸附反应相类似，起初反应速率较快，但随着反应的进行，反应速率随时间变化比吸附反应速率变化相对要小得多，到达平衡的时间比吸附反应要长。图 1 结果还表明：反应初期，土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率受吸附作用影响较大，随着反应时间延长，Cr(VI) 还原量在土壤溶液 Cr(VI) 减少量中所占比例逐渐增加，吸附量所占其比例逐渐减少。有机质高的土壤表现尤为明显，青紫泥半小时时，还原量占减少量的 25%，24 小时后，还原量占减少量的 53.5%，已超过土壤对 Cr(VI) 的吸附量；而旱地红壤半小时时，还原量占减少量的 7%，24 小时后，还原量占减少量比例提高到 18%。

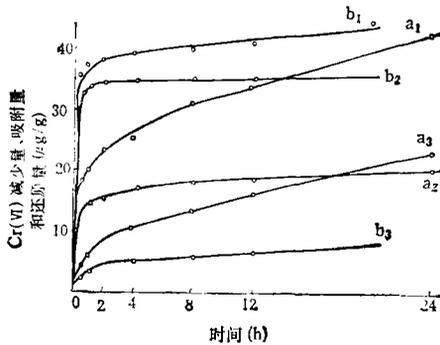


图 1 土壤溶液中 Cr(VI) 减少量、吸附量 和还原量随时间变化

$a_1, a_2, a_3$  为青紫泥中 Cr(VI) 的减少量、吸附量和还原量  
 $b_1, b_2, b_3$  为旱地红壤中 Cr(VI) 的减少量、吸附量和还原量

不同土壤由于有机质含量高低和可氧化性强弱、粘土矿物种类和数量等差别，造成对 Cr(VI) 吸附和还原速率的差异，致使不同土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的不同。图 2 是不同土壤溶液中 Cr(VI) 浓度随时间的变化，开始时，由于土壤对 Cr(VI) 吸附和还原速率很快，Cr(VI) 浓度迅速下降，随后，吸附和还原速度减慢，特别是 Cr(VI) 的吸附反应逐渐趋向平衡，使土壤溶液中 Cr(VI) 减少主要由

Cr(VI) 还原反应所控制。我们用一级反应动力学公式对溶液中 Cr(VI) 减少速率进行拟合，设初始时 ( $t_0$ ) 的 Cr(VI) 浓度为  $c_0$ ， $t$  时浓度为  $c$ ，以  $\ln c_0/c$  对时间  $t$  作图 (图 3)，可以看出， $\ln c_0/c$  对时间  $t$  的曲线是由斜率不同的两条直线组成，土壤溶液中 Cr(VI) 减少动力学过程可以通过两个一级反应来表示，因此，下面讨论 pH、温度对土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的影响时，可以通过 pH、温度对两个一级反应速率常数  $k_1$  和  $k_2$  的影响来进行。

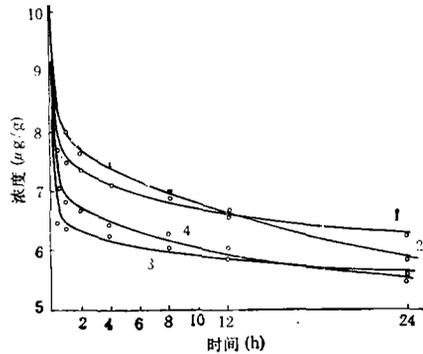


图 2 不同土壤溶液中 Cr(VI) 浓度随时间变化  
 1. 黄棕壤 2. 青紫泥 3. 旱地红壤 4. 黄筋泥

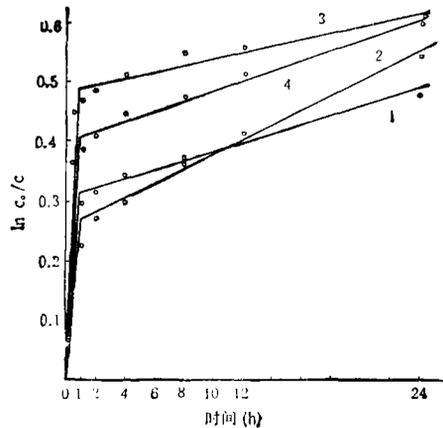


图 3  $\ln c_0/c$  与时间  $t$  的关系

1. 黄棕壤 2. 青紫泥 3. 旱地红壤 4. 黄筋泥

2. pH 对土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的影响

土壤中 Cr(VI) 的吸附过程和还原过程都受 pH 的制约，图 4 是土壤溶液中 Cr(VI) 减少量与 pH 变化关系曲线，它反映了这两个过

程协同作用的结果。可以看出,土壤溶液中 Cr(VI) 减少量随 pH 上升而下降,从变化趋势看,曲线可分为三区:较快下降区、平缓下降区和急剧下降区。较快下降区内 Cr(VI) 减少量随 pH 上升下降较快;平缓下降区内 Cr(VI) 减少量随 pH 上升略有下降,在这区域曲线平缓;急剧下降区内 Cr(VI) 减少量随 pH 上升急剧下降,到达 pH 8.0 左右, Cr(VI) 减少量趋向于零。由此看出,含 Cr(VI) 的工业废水进入碱性土壤中,由于不易被土壤吸附和还原,容易造成更大的危害。对于不同的土壤,三个区域之间的两个交界点的 pH 临界值基本相近,分别为 pH3.5—4.0 和 pH6.5 左右。在试验的几种土壤中以砖红壤和旱地红壤三区变化最为明显,青紫泥三区变化较小。

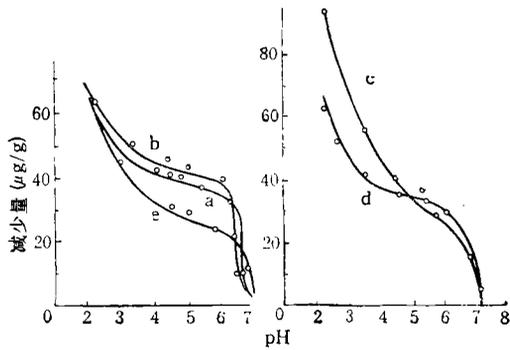


图 4 土壤溶液中 Cr(VI) 减少量与 pH 关系  
a. 旱地红壤 b. 砖红壤 c. 青紫泥 d. 黄筋泥 e. 黄棕壤

溶液中的 pH 值不仅对 Cr(VI) 的反应平衡点有显著影响,而且对反应速率也有明显的影响,主要反映在对反应速率常数  $k$  值的影响上。用一级反应动力学公式对不同 pH 条件下土壤溶液中 Cr(VI) 减少动力学曲线进行处理,五种土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率常数  $k_1$ 、 $k_2$  值随 pH 变化如图 5 所示,结果表明:  $k_1$ 、 $k_2$  值随 pH 升高而减少,溶液中的 pH 值越低,  $k_1$ 、 $k_2$  值越大,反应速率越快。另外,对比土壤对 Cr(VI) 还原速率常数可以发现<sup>[1]</sup>,慢反应速率常数  $k_2$  值的大小顺序和土壤对 Cr(VI) 还原反应速率常数是一致的,即有机质含量高的土壤,  $k_2$  值也大,并且  $k_2$  值随 pH 变化也比较大,如青紫泥中 Cr(VI) 减少慢反应速率常数  $k_2$

值 pH3.7 时是 pH6.6 时的 10 倍左右,而旱地红壤的  $k_2$  值变化大约只有 2 倍左右。可以认为,土壤溶液中 Cr(VI) 减少慢反应速率常数主要受 Cr(VI) 还原反应速率所控制,而快反应速率常数  $k_1$  同时受吸附速率和还原速率控制,但受吸附反应速率影响比较大。

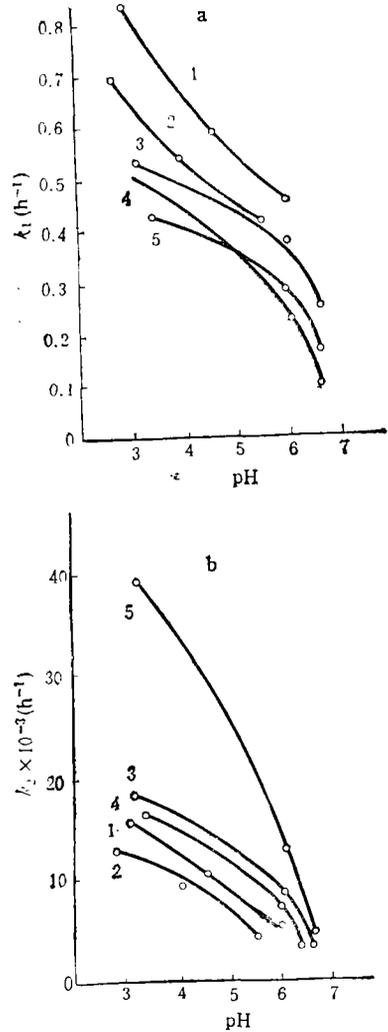


图 5  $k$ -pH 关系图

a  $k_1$ -pH b  $k_2$ -pH

1. 青紫泥 2. 黄棕壤 3. 黄筋泥 4. 旱地红壤 5. 砖红壤

### 3. 温度对土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的影响

Cr(VI) 的还原反应速率随温度升高而增大,而土壤的吸附过程一般是放热反应,升高温度有利于解吸反应的进行,吸附量减少。从不

表 1 几种土壤在不同温度下 Cr(VI) 减少速率常数  $k_1, k_2$  值 ( $h^{-1}$ )

土壤温度	土壤种类					
	速率常数	青紫泥	黄棕壤	黄筋泥田	旱地红壤	砖红壤
10℃	$k_1$	0.223	0.281	0.393	0.625	0.616
25℃		0.225	0.281	0.378	0.598	0.545
35℃		0.256	0.288	0.357	0.462	0.598
10℃	$k_2$	$5.45 \times 10^{-3}$	$4.39 \times 10^{-3}$	$4.02 \times 10^{-3}$	$9.27 \times 10^{-3}$	$6.62 \times 10^{-3}$
25℃		$12.7 \times 10^{-3}$	$7.45 \times 10^{-3}$	$8.76 \times 10^{-3}$	$9.74 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$
35℃		$20 \times 10^{-3}$	$8.23 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$	$5.09 \times 10^{-3}$	$8.23 \times 10^{-3}$

同温度下五种土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率常数  $k_1, k_2$  值可以看出(表 1): 温度对  $k_1, k_2$  值影响比较复杂,青紫泥和黄棕壤的  $k_1, k_2$  值,黄筋泥的  $k_2$  值随温度升高而增大,黄筋泥和旱地红壤的  $k_1$  随温度升高而减少,砖红壤的  $k_1$  值以 10℃ 时为最大,旱地红壤和砖红壤的  $k_2$  值以 25℃ 时为最大,由于不同土壤中有有机质含量和可氧化性是不同的,游离氧化铁、铝含量也是有差异的,温度的升高,有利于有机质与 Cr(VI)

的氧化还原反应,不利于土壤组分对 Cr(VI) 的吸附反应,因此,  $k_1, k_2$  值随温度的变化取决于温度对 Cr(VI) 还原反应速率和吸附反应速率二者影响大小的综合效应。

参 考 文 献

- 1 陈英旭等. 环境科学学报. 1989,9(2): 137
- 2 Jame B K et al. *J. Environ. Qual.*, 1983, 12(2): 175

# 树冠及叶凋落物对模拟酸雨缓冲能力的初探

邓仕坚 陈楚莹 张家武 汪思龙

(中国科学院沈阳应用生态研究所,沈阳 110015)

**摘要** 用模拟试验的方法,对树冠、叶凋落物和鲜树叶缓冲酸雨的能力进行研究. 结果表明,阔叶树比针叶树缓冲能力大;树叶汁液 pH 高的比低的缓冲能力大;阔叶树面积的大小,与缓冲能力成正比;针叶则相反. 在 pH2.0、3.0 的处理中,它们的缓冲能力排序为: 叶凋落物>鲜树叶>树冠. 在 pH4.5 时,则是叶凋落物>树冠>鲜树叶.

**关键词** 模拟酸雨,叶凋落物,缓冲,树冠,叶汁液.

目前,对酸雨的污染与危害这一世界性问题的研究,近年来已做了大量的工作. 大多数研究着重于酸雨的成因、危害特征、估算作物产量的损失等方面<sup>[1,2]</sup>,而对于酸性气体和酸性降水对植物的影响以及植物本身对酸性的抵抗、缓冲、中和能力等方面的研究工作,至今人们还做得较少. 由于植物生理系统在受到干扰时期具有防御和修补功能<sup>[3]</sup>,所以对抗酸性而言,在某一 pH 临界值范围内,其恢复能力往往是存在的. Eaton 等指出,当酸雨通过北方阔叶

林冠层后,雨水中约 90% 的强酸被中和<sup>[4]</sup>.

本文试图用模拟酸雨的方法,对树冠穿透雨、叶凋落物和鲜树叶浸泡液以及叶汁液的 pH 值变化情况进行探讨,从中说明树冠、树叶本身对酸雨的缓冲和中和. 通过实验,比较不同树种对酸雨的抵抗能力、缓冲和中和能力,以便为进一步研究酸雨对森林生态系统的影响提供理论依据.

收稿日期: 1991 年 7 月 25 日

**Simulation and Analysis of Biological Stabilization Pond System.** Wen Xinghua (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing), Qian Yi, Gu Xiasheng (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 2—6

An ecological model was established by the authors to simulate the general operation characteristics of the biological stabilization pond system. It was concluded that the concentrations of organic carbon as well as nitrogen and phosphorus in each stage of a multi-stage pond increase with the increase of influent concentrations and therefore it is not proper to run a multi-stage pond at too high influent concentrations; the removal rate of the pond for organic nitrogen is rather high but not for total nitrogen for the pond system has a limited ability to remove inorganic nitrogen; the responses of carbon, nitrogen and phosphorus contents in bacteria cells to the influent concentrations follow the Monod formula; the responses of carbon, nitrogen and phosphorus content in algae cells are similar. There exists an optimum nutrient concentration for algae growth. In this study the concentration is:

$C_{0i} = 72\text{Mg/L}$ ,  $TN_i = 23.80\text{Mg/L}$ , and  $TP_i = 2.46\text{Mg/L}$ . The elevation of algae concentration is beneficial to the removal of dissolved nutrients.

**Key words:** ecological model, simulation, biological stabilization pond, waste water treatment, organic carbon in waste water, nitrogen in waste water, phosphorus in waste water.

**Effect of pH and Temperature on Cr(VI) Removal from Soil Solution.** Chen Yingxu, Zhu Yinmei, Yuan Keneng and Zhu Zuxiang (Zhejiang Agricultural University, Hangzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 7—10

The process of Cr(VI) removal from soil solution could be divided into two steps. The first step is a fast reaction depending mainly on the rate of Cr(VI) adsorption. The second step is a slow reaction depending mainly on the rate of Cr(VI) reduction. As the pH of soil solution increased, the rate constants,  $K_1$  and  $K_2$  of Cr(VI) removal by soils decreased obviously. The influence of temperature on the kinetics of Cr(VI) removal varied with various soils and was found to be quite complicated. The influence of temperature on the removal of Cr(VI) are mainly associated with Cr(VI) adsorption and reduction.

**Key words:** Chromium, adsorption, reduction, chromium in soil.

**Preliminary Studies of the Buffering Effect of Tree Grows and Leaf Litter on Simulated Acid Rain.** Deng shijian, Chen Chuying, Zhang Jiawu, Wang Silong (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 10—17

The studies of the buffering effect of crown, leaf litter and live leaves on acid rain were carried out with simulation methodology. The results show that buffering ability of broadleaf trees was greater than that of conifers, that tree species with higher leaf juice pH values are more capable of buffering acid rain than those with lower leaf juice pH values, and that the ability of broadleaf tree species is directly proportional to the area of leaves. As to conifers, however, the ability of tree species with larger leaf areas tends to be smaller. The order of buffering ability of different materials at pH2.00 and 3.00 was found to be: leaf litter > live leaves > crown, while at pH4.50 the order is leaf litter > crown > live leaves.

**Key words:** simulated acid rain, throughfall, leaf litter, leaf juices, buffering.

**Study on Biodegradability of Terephthalic Acid.** He Xinghai, Zhang Zhongxiang, Ma Shihao (Beijing Municipal Research Institute of Environment Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp 18—25

A study on the biodegradability of terephthalic acid (TA) aiming at clarifying its biodegradation characteristics, biodegradation rate and metabolic pathways, by activated sludge was carried out. The results show that terephthalic acid can be biodegraded rapidly by microorganisms. The relationship between biodegradation rate and the concentration of TA can be fitted into Michaelis-Menten model. The biodegraded products from terephthalic acid by activated sludge were identified as m-hydroxybenzoic acid and protocatechuic acid and a metabolic pathway of terephthalic acid was accordingly proposed.

**Key Words:** Biodegradation of terephthalic acid, activated sludge, metabolism of terephthalic acid.

**Phosphorus Release from Sediments and Its Effects on the Eutrophication of the West Lake.** Han Weiming (Hangzhou Institute of Environmental Protection, Hangzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(3), 1992, pp. 25—29

The sediments of the West Lake in Hangzhou, a small and shallow lake, are characterized by high organic carbon content (average 16.70%) and pretty high nitrogen content (average 0.98%). Simulation studies in the laboratory and in the field were conducted to determine the effects of various environmental parameters including pH, temperature, dissolved oxygen concentration, redox potential and the type of overlying water on phosphorus release rate and release capacity from the sediments. The lowest release capacity was observed in a pH range of 6.5—7.0 of the overlying water. At higher or lower pH values, the release could be redoubled. Raising the temperature or decreasing oxygen concentration in the overlying water also led to the increase of phosphorus release. The highest release capacity was found to be 0.368 $\mu\text{g/g}$  in the laboratory. The average release rate measured in the