

Ca^{2+} 、 Al^{3+} 对聚丙烯酰胺在高岭土絮凝过程中作用的影响

狄 平 宽 单 忠 健

(中国矿业大学北京研究生部)

摘要 在实验条件下, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子对高岭土的絮凝过程有不利影响, 且 pH 越高 Ca^{2+} 的影响越大, pH 越低, Al^{3+} 的影响越大. 运用分子轨道 (MO) 理论、溶液化学计算、电子探针测试等手段, 研究探讨了其作用机理. 认为在酸性和中性范围内, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子及它们的羟基络合正离子与聚丙烯酰胺之间的相互作用造成后者分子链发生卷曲, 导致絮凝效果下降; 而在 pH > 9 范围内, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 的氢氧化物沉积在高岭土表面, 阻碍或抑制了聚丙烯酰胺与高岭土之间的氢键作用.

关键词 Ca^{2+} 离子; Al^{3+} 离子; 高岭土; 聚丙烯酰胺; 絮凝.

Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等离子对高浊水的絮凝沉降过程有一定影响, 国内外一些学者在研究絮凝机理时对其有过一些报道^[1-2]. 本文以高岭土为悬浮液, 阴离子聚丙烯酰胺 (PHP) 为絮凝剂, 就 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子对其絮凝沉降过程的影响做了较为详细的研究. 研究结果表明, 在试验条件下, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子对高岭土的絮凝沉降过程有不利影响, 并对其机理作了探讨.

一、实 验 部 分

1. 主要试剂和仪器

(1) 主要试剂 CaCl_2 、 AlCl_3 均为分析纯; 粉末状聚丙烯酰胺, 阴离子型, 水解度 30%, 平均分子量 700 万; 高岭土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(2) 主要仪器 DBJ-621 型定时变速搅拌机; DXD-I 型微电泳仪; CAMEBAX MICROBEAM 型电子探针.

2. 絮凝实验方法

每次试验称取 10 g 高岭土试样, 添加 90 mL 去离子水搅拌均匀, 用 NaOH 或 HCl 调节 pH 值. 再将悬浮液移入 100 mL 具塞

量筒中, 用 Fleeer^[3] 的分步混合法进行絮凝. 即将悬浮液分出一半, 与絮凝剂混合后, 再加入另一半悬浮液, 上下倒置十次, 混匀后静置 3 min, 吸出 50 mL 的上清液. 絮凝效果按沉淀物产率 (E_i) 计算, 即

$$E_i = \frac{W'}{W_0}$$

式中, W_0 为絮凝沉降前悬浮液中高岭土重量 (本试验 $W_0 = 10\text{g}$); W' 为絮凝沉降后, 沉淀物中高岭土试样的重量 (干重). E_i 越大或澄清层高度越高絮凝效果越好. 每个试验重复 3 次, 取其平均值.

3. 电动电位 (ζ) 的测定方法

称取 1.00 g 高岭土置于 1 L 容量瓶中, 加去离子水至刻度, 摇匀, 然后加入一定量的 CaCl_2 或 AlCl_3 , 再次搅匀, 取出部分溶液, 用 DXD-I 型微电泳仪测定电动电位 ζ (mV).

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\epsilon E} \times 300^2$$

式中, ϵ 为液体的介电常数, 20℃ 时水为 80; v 为电泳速度 (cm/s); E 为电位梯度; η 为水的粘度, 20℃ 时为 0.001 Pa·s.

4. 电子探针测定试样的准备

在 CaCl_2 、 AlCl_3 浓度分别为 5×10^{-4} mol/L 和 1×10^{-4} mol/L 的 100 ml 溶液中, 加入 1g 高岭土, 搅拌 30 min, 加入絮凝剂 (PHP) 5.0 ppm, 在转速为 120 r/min 下搅拌 2 min, 在 40 r/min 下搅拌 20 min, 然后静置 20 min, 过滤使固液分离, 固体用去离子水冲洗两次, 然后在室温下干燥, 对此试样进行电子探针测定。每个试样测 4—5 个微区, 取其平均值作为每个样品的最终数据。

二、实验结果

1. 介质 pH 值和 PHP 添加量对高岭土絮凝作用的影响

首先考察了介质 pH 值和絮凝剂 PHP 添加量对高岭土絮凝作用的影响, 如图 1 所示, 可以看出, PHP 添加量为 5~6 ppm 时, 可获得最佳的絮凝效果。在最佳 PHP 添加量下, 介质 pH 值对 PHP 的使用效果有较大影响。pH = 4.5~8.0 范围内, 可获得大量的絮凝沉降产物。

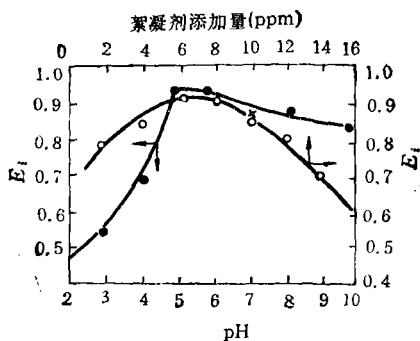


图 1 介质 pH 值和絮凝剂添加量对高岭土絮凝的影响

2. Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子对高岭土表面电动电位 (ζ) 的影响

高岭土表面的电动电位 (ζ) 与 pH 值的关系如图 2 所示。在 Ca^{2+} 离子存在的情况下, 高岭土表面 ζ 电位的绝对值减小, 在 pH = 3.0 左右出现零电点; 在 pH > 4 后,

ζ 电位基本保持不变(曲线 2)。在 Al^{3+} 离子存在下, 表面 ζ 电位为正值, 随着 pH 值增加, ζ 电位逐渐降低, 在 pH 值约为 9.5 左右, 出现零电点(曲线 3)。

3. Ca^{2+} 、 Al^{3+} 对高岭土絮凝过程的影响

在高岭土悬浮液中加 Ca^{2+} 离子, 从图 3

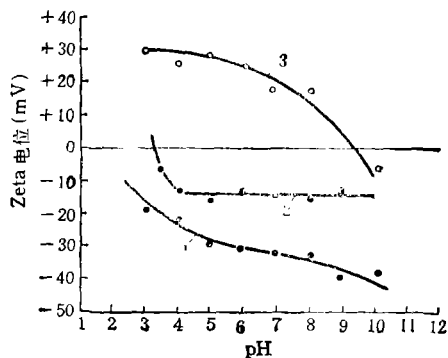


图 2 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子存在下高岭土表面 ζ 电位与 pH 值关系
1. 单纯高岭土; 2. 高岭土 + 1×10^{-4} mol/L CaCl_2 ; 3. 高岭土 + 1×10^{-4} mol/L AlCl_3

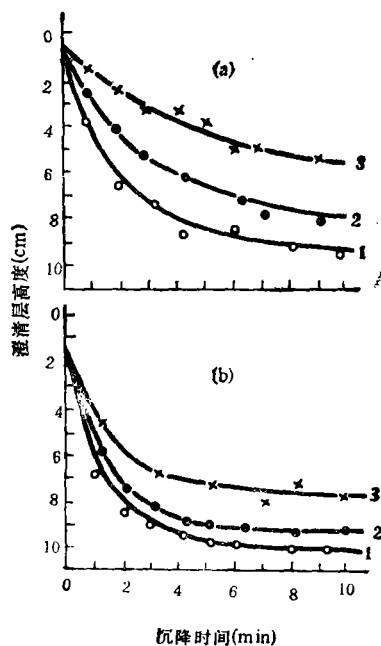


图 3 Ca^{2+} 对高岭土絮凝沉降过程的影响
1. 加入 PHP 5 ppm
2. 加入 5×10^{-4} mol/L CaCl_2 和 5 ppm PHP;
3. 加入 1×10^{-3} mol/L CaCl_2 和 5 ppm PHP
(a) pH = 10.0 ± 0.1 (b) pH = 6.0 ± 0.1

表 1 电子探针测定结果(相对百分含量%)

元素 样品	O	Al	Si	Ca	N	C
高岭土	57.44	19.41	20.17	0.05		
高岭土+PHP	60.01	14.78	16.04	0.03	2.87	3.14
高岭土+Ca ²⁺ +PHP	58.89	13.08	15.87	4.01	2.07	2.85
高岭土+Al ³⁺ +PHP	67.24	21.09	4.97	0.01	1.24	1.79

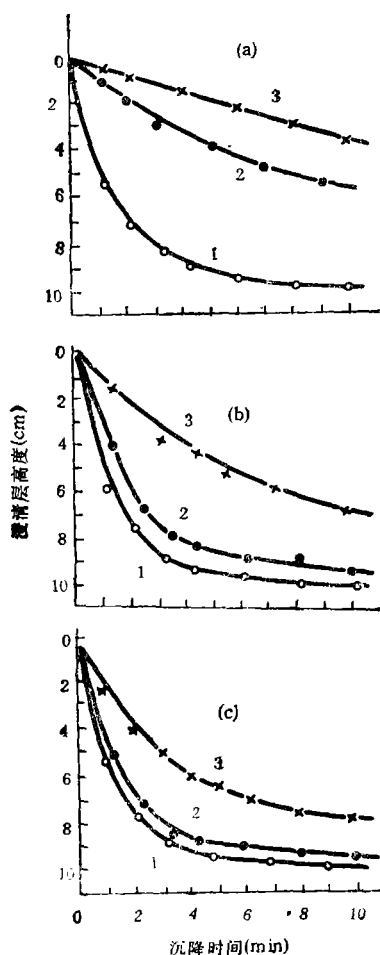


图 4 Al³⁺ 对高岭土絮凝沉降过程的影响
 1. 只加入 PHP 5ppm
 2. 加入 1×10^{-4} mol/L AlCl₃ 和 5ppm PHP
 3. 加 1×10^{-3} mol/L AlCl₃ 和 5ppm PHP
 (a) pH = 3.5 ± 0.1 , (b) pH = 6.0 ± 0.1 ,
 (c) pH = 10.0 ± 0.1

结果可以看出,随着 Ca²⁺ 离子增加,明显地降低了絮凝剂 (PHP) 对高岭土的絮凝沉降

作用,且 pH 越大,越不利于絮凝沉降作用。图 4 是三种不同 pH 条件下添加 Al³⁺ 对絮凝沉降过程的影响。图 4 表明,添加 Al³⁺ 不利于高岭土的絮凝沉降,而且 pH 值越低,Al³⁺ 对絮凝沉降过程的影响越大。

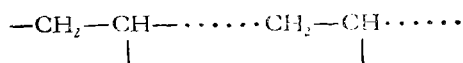
4. Ca²⁺、Al³⁺ 离子对 PHP 在高岭土表面上吸附量的影响

表 1 的电子探针测定结果表明,在高岭土悬浮液中先加入 Ca²⁺ 或 Al³⁺ 离子,然后再加入絮凝剂 (PHP),则 PHP 在高岭土表面上的吸附量减少 (N、C 等元素相对百分含量减少),且 Al³⁺ 比 Ca²⁺ 离子对 PHP 在高岭土表面上吸附量的影响更大。

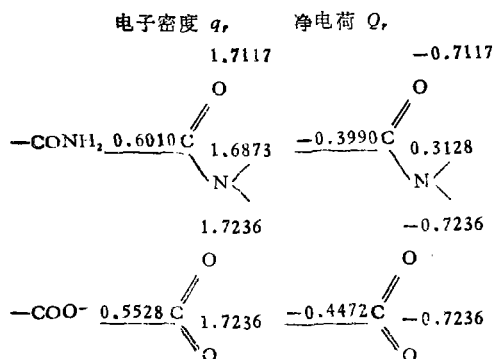
三、讨 论

1. PHP 在高岭土表面上的作用形式

图 1.2 表明,在 pH = 6.0 ± 0.1 时,尽管高岭土表面带负电,但仍能在阴离子絮凝剂 (PHP,呈负电荷) 作用下发生絮凝沉降,且获得最大絮凝沉淀率。这表明,PHP 与高岭土表面发生了某种特殊吸附作用。如果我们将 PHP 分子中的



看作是起“桥联”作用的基团,而 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 是与颗粒表面直接作用的活性基团,因而可以将 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 近似地作为共轭体系应用休克尔理论进行处理。将 PHP 的活性基团结构参数输入 BASIC 语言编制的休克尔程序,在 PC-1500 计算机上计算,得出各原子在反应中所起的作用和影响。



可见, $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ 的亲固原子是两
 COO^-
 个氧原子。由于 $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ 中有一个
 CONH_2

拉电子能力较强的氧原子与碳相联, 它的
 电子密度大, 这使得 q_N 值减少, 使 N 原子的
 Q_N 减弱, 通过 N 原子上的两个氢原子与高
 岭土表面暴露的 O^{2-} 层形成氢键, 也可以是
 $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ 中的氧原子与高岭土表面
 CONH_2

OH^- 离子形成氢键。其氢键吸附形式见图 5。

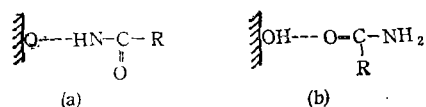


图 5 PHP 与高岭土之间的氢键作用

这一点已被红外光谱所证实^[4]。高岭土
 加入 PHP 后, 在羟基振动范围区, 3450 cm^{-1}
 左右出现了一吸收峰, 这表明 PHP 与高岭
 土表面产生了氢键作用。而在晶格振动区,
 高岭土和加入了 PHP 后的高岭土的谱图基
 本上没有发生位移变化, 这说明 PHP 对高
 岭土表面 Si-O 键 (波数 1029 cm^{-1} 处) 和
 Al-OH 键 (波数 913 cm^{-1} 处) 几乎没有产
 生化学作用。

当然, PHP 也可以与高岭土表面的局
 部正电荷发生静电吸引作用。但由于整个高
 岭土表面上的负电荷的排斥效应, 使得这种

静电作用易被破坏。从絮团表面的二次电子
 像 (电子探针测定)^[4] 可以看出, 絮团中粒子
 虽然相互重叠掩盖, 但仍可看出有空隙。这
 表明絮团是较疏松的, 非致密的, 其强度较
 差, 硬度较脆。

2. Ca^{2+} 离子对絮凝作用的影响

从 CaCl_2 与 pH 的关系曲线^[9] 可知, 在
 $\text{pH} = 6.0$ 时, 添加的 CaCl_2 主要以 Ca^{2+}
 离子及少部分的 CaOH^+ 形式存在。溶液中
 Ca^{2+} 可与 PHP 分子链上的 -COO^- 基团
 生成 $\text{-(COO)}_2\text{Ca}$, CaOH^+ 也易结合到
 -COO^- 上形成 COOCa(OH) 基团。因此,
 随着 Ca^{2+} 增多, PHP 分子链的离子化程度
 降低, 分子出现高度卷曲 (图 6), 絮凝效果下
 降, 表现为图 3 中的澄清层高度下降。这与
 文献 [1] 中报道的加入 Ca^{2+} 后, 发现 PHP
 的均方根末端距 $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ 降低、絮凝效果下降
 相一致。至于在 $\text{pH} = 10$ 时, Ca^{2+} 对絮凝
 沉降过程的影响比在中性条件下的影响更大
 (图 3), 作者认为, 由于在 $\text{pH} = 10.0$ 时,
 CaCl_2 除以 Ca^{2+} 离子存在外, 还有相当数
 量的 CaOH^+ , Ca(OH)_2 , 存在^[9], 这时 Ca^{2+}
 的氢氧化物或羟基络合物沉积在高岭土表面则

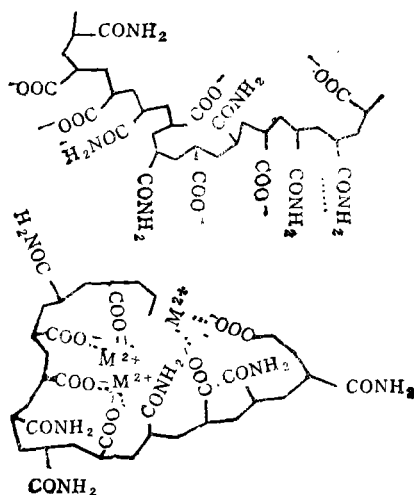


图 6 PHP 与金属离子的作用模型图中 M^{2+}
 为金属离子

也是影响絮凝作用的一个重要因素。下面通过计算钙的氢氧化物在溶液中和在高岭土表面的溶度积 (K_{sp} 、 K'_{sp}) 的相对大小来加以讨论。

Ca^{2+} 离子在溶液中和在高岭土/水界面区域可发生各种水解反应,生成各种羟基络合物和氢氧化物。由于在界面区域介质的介电常数远低于溶液的介电常数, Ca^{2+} 离子在溶液中和在界面区域形成氢氧化物沉淀的条件存在差别,这种差别通过用 Ca^{2+} 离子的氢氧化物在溶液中的溶度积 (K_{sp}) 和在界面区域的溶度积 (K'_{sp}) 相对大小来表示。

参照文献[6]方法,按照 Ca^{2+} 离子的氢氧化物在溶液和在界面区域的溶解平衡及溶度积与标准自由能度化的关系,可以求得 K_{sp} 与 K'_{sp} 的关系为:

$$\begin{aligned} \log(K_{sp}/K'_{sp}) &= (G_{Ca^{2+}} + G_{OH^-})/2.303RT \\ G_{Ca^{2+}} &= [\pi^2/r_{Ca} + 2r_{H_2O}] \\ &\quad \times 6.46 \times 10^{-7} (J \cdot mol^{-1}) \\ r_{Ca} + 2r_{H_2O} &= 3.7 \times 10^{-10} (m) \\ G_{OH^-} &= 1579.5 (J \cdot mol^{-1}) \end{aligned}$$

式中, r_{Ca} 为 Ca^{2+} 离子半径; r_{H_2O} 为水分子半径; π 为 Ca^{2+} 离子价数 ($\pi = 2$)。从上面的式子可以发现, $G_{Ca^{2+}} > 0$, $\log(K_{sp}/K'_{sp}) > 0$, $K_{sp} > K'_{sp}$, 根据文献的 K_{sp} 值 ($K_{sp} = 10^{-5.19}$) 及有关参数,进一步求得 $K'_{sp} = 10^{-6.67}$ 。可以看出, Ca^{2+} 离子的氢氧化物的溶度积在界面上小于在溶液中约1个数量级。这表明, Ca^{2+} 离子在高岭土表面将比在水溶液中更容易产生氢氧化物沉淀。由于 Ca^{2+} 离子的氢氧化物在高岭土表面的沉积,覆盖或阻碍了 PHP 活性基团与高岭土表面发生氢键作用,导致 PHP 在高岭土表面吸附量减少(表1),絮凝效果下降。

3. Al^{3+} 离子对高岭土絮凝作用的影响

图4表明 Al^{3+} 降低了 PHP 对高岭土的絮凝作用。而且 pH 值越低,对絮凝过程影响越大。下面从 Al^{3+} 在溶液中的存在状

态来分析^[7]。在 $pH < 5$ 时,主要以 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 等形式存在于溶液中。这些带正电的阳离子很容易使高分子卷曲,絮凝能力下降。在 $pH = 6.0$ 左右时,溶液中的 Al^{3+} 主要以 $Al(OH)_3$ (此时 $K_{sp} = 10^{-33.5}$)、 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_4^-$ 的形式存在,与酸性条件下相比,阳离子活度降低,对絮凝过程的影响减弱。当 $pH > 9.0$ 时,溶液中主要存在的是胶体状的 $Al(OH)_3$ ($K_{sp} = 10^{-31.5}$) 和 $Al(OH)_4^-$ 。此时,尽管 ζ 电位接近于零电点且向负方面移动(图2),但由于溶液中阳离子组分较少,对 PHP 分子卷曲影响程度小,PHP 通过活性基团与高岭土表面发生氢键吸附和局部静电吸引作用,因而絮凝效果增强,但此时较高浓度的 Al^{3+} 对絮凝过程仍有一定影响,这是 Al^{3+} 的氢氧化物沉积在高岭土表面,阻碍了 PHP 与其发生氢键作用所致。

四、结 论

1. 阴离子型有机絮凝剂(PHP)在中性介质条件下,对高岭土具有良好的絮凝作用。
2. 利用分子轨道理论分析计算表明,PHP 与高岭土表面主要以氢键作用力为主。
3. 试验表明, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子对高岭土的絮凝沉降过程具有不利影响, pH 值越高 Ca^{2+} 的影响越大, pH 值越低, Al^{3+} 的影响越大。在中性条件下, Al^{3+} 比 Ca^{2+} 的影响大。

致谢 本部的徐家全、濮贵新两位同志对本文的部分工作给予了帮助。核工业部五所的李资澄、马明煌工程师进行了电子探针的测试,特此感谢。

参 考 文 献

- [1] 王琦等,环境科学,10(5),4(1989).
- [2] Rober, K. et al., J. Colloid Interf. Sci., 48(3), 361(1974).
- [3] Fleer, G.J., J. Colloid Interf. Sci., 46(1), 2(1974).

(下转第19页)

$\mu\text{g/L}$ 和 $0.5\mu\text{g/L}$ 时, $1\mu-0.2\mu\text{DOM}$ 试验组比对照组明显地抑制了大型蚤的运动。速灭菊酯浓度为 $1.0\mu\text{g/L}$ 时, $10\text{k}-1\text{kM.W. DOM}$ 试验组比对照组显著地减轻了对大型蚤运动的抑制程度。由此可以推测大分子的 DOM 在较低速灭菊酯浓度下增强了速灭菊酯对大型蚤的毒性, 而小分子的 DOM 在较高的速灭菊酯浓度下有减轻速灭菊酯对大型蚤毒性的作用。但是, DOM 分子大小对速灭菊酯的毒性影响只在速灭菊酯的一定浓度范围内起作用。

(三) DOM 作用的探讨

在显微镜下可以观察到运动受抑制的水蚤身上都有粘附物。用二氧化碳临界点干燥法将带有粘附物的大型蚤制成观察样品, 置于扫描电镜下观察。荧光屏上清楚地显示出这些粘附物是一种无定形的絮状物, 多集中在蚤的运动部位上。这些絮状物紧紧地粘附在蚤的身上, 就是用超声振荡法也无法将其从蚤体上分离下来。在探索絮状物的由来时, 注意到试验用的 DOM 的浓度是天然浓度的 10 倍, 而且 $1\mu-0.2\mu$ 的 DOM 组分在天然水体中的总有机碳含量还是其它分级组分的 3 倍, 都未曾观察到过 DOM 本身对大型蚤有任何粘附作用。但是, 速灭菊酯试验液中无论有无 DOM 都会发生粘附现象。大型蚤被粘附的程度与速灭菊酯的浓度有关, 浓度愈高, 粘附现象愈严重。由于从大型蚤身上分离粘附物在技术上尚有困难, 难以定量比较 DOM 对粘附程度的贡献, 只能推测这种絮状粘附物是速灭菊酯对大型蚤毒性作用的产物, 不能肯定大分子的 DOM 是否会在大型蚤中毒后, 由于蚤运动困难而粘附在其

身上, 增加了粘附物的量。有关 DOM 的作用有待今后进一步的研究。

三、小 结

综上所述, 水中天然存在的有机溶解物 DOM 对杀虫剂速灭菊酯的毒性影响与 DOM 的分子大小有关。

1. 当 DOM 的试验浓度是天然浓度 10 倍时, $1\mu-0.2\mu$ 的大分子 DOM 组分对速灭菊酯的毒性有显著的影响。速灭菊酯对大型蚤的 EC_{50} 值由原有的 $0.76\mu\text{g/L}$ 降低到 $0.29\mu\text{g/L}$, 毒性明显增强。其余的 DOM 分级组分则无显著影响。

2. 统计分析指出了 DOM 对速灭菊酯毒性影响的浓度范围。 $1\mu-0.2\mu$ 的 DOM 组分在速灭菊酯浓度为 $0.1, 0.5\mu\text{g/L}$ 时显著地提高了大型蚤运动受抑百分数, 导致 EC_{50} 的下降。而 $10\text{k}-1\text{kM.W.}$ 的 DOM 组分在速灭菊酯浓度为 $1.0\mu\text{g/L}$ 时显著地降低了大型蚤运动受抑百分数, 导致 EC_{50} 值的提高。

3. DOM 本身对大型蚤无毒性作用。

参 考 文 献

- [1] Chiou, C. T. and Malcolm, R. L., et al., *Environ. Sci. and Technol.*, 20, 502(1986).
- [2] McCarthy, J. F. and Jimenez, B. D., *Environ. Toxicol. and Chem.*, 4, 511(1985).
- [3] Hubert, J. J., *Bioassay*, Keneall Huert Publishing Co., Dubugue Iowa, 1989.
- [4] 美国公共卫生协会等编著, 宋仁元等译, 水和废水标准检验法, 第 591 页, 15 版, 中国建筑工业出版社, 1985 年。
- [5] 范廉编著, 农业试验统计方法, 第 116—119 页, 河南科学技术出版社, 1984 年。

(收稿日期: 1991 年 2 月 8 日)

(上接第 24 页)

- [4] 狄平宽, 中国矿业大学北京研究生部硕士论文集, 第 103—104 页, 1987.
- [5] Fuersenau, M.C., Palmer B. R., *Flotation*, p 148, AIME Inc., New York, 1976.
- [6] Jame, R.O. et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, 42

(1), 401(1972).

- [7] Brij M. Moudgil, P. Somasandarn (edited), *Flocculation Sedimentation and Consolidation*, pp161—165, United Eng. Trustees Inc., New York, 1986.

(收稿日期 1991 年 1 月 7 日)

Mining and Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 20—24

The effects of Ca^{2+} and Al^{3+} ions on flocculating process of kaolin using polyacrylamide as flocculant was studied. It is found that Ca^{2+} and Al^{3+} ions depress the flocculation of kaolin. The higher the pH value, the greater the effect of Ca^{2+} ion will be and the lower the pH value, the greater the effect of Al^{3+} ion will be. Mechanism of the effects was investigated and discussed through molecular orbit (MO) theory, solution chemistry calculation and electronic probe examination. It is revealed that bonding interaction of Ca^{2+} , Al^{3+} and their positively charged hydrolyzed ions with polyacrylamide causes the crooking of molecular chains of the later, resulting in a low efficiency of flocculation of kaolin under acidic and neutral conditions; while the deposition of hydroxides of Ca^{2+} , Al^{3+} ions on the surface of kaolin hinders or depress the hydrogen bond interaction between polyacrylamide and kaolin at pH values higher than 9.

Key Words: calcium ion; aluminium ion; kaolin; polyacrylamide; flocculation.

Reliability of Tessier's Fractional Extraction Procedure for Cadmium Species in Soil.

Chen Xuecheng (Department of Environmental Engineering Hebei Institute of Light and Chemical Engineering, 050018, Shijiazhuang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 25—28

By quantitatively adding various chemical species of cadmium to soil sample GBW07401 (National Certified Reference Material of P. R. C.), the reliability of Tessier's sequential extraction procedure for the speciation analysis of trace metals was studied. It turns out that various fraction of cadmium in these samples could be extracted out with fairly good accuracy and precision. In spite of the fact that the transference from one fraction to another had taken place, the average recovery of added cadmium was determined to be 97.27%.

Key Words: sequential extraction; speciation analysis; cadmium in soil.

Effects of Cadmium on Seed Germination, Seedling Growth and Oxidase Isozymes in Crops. Liu Hailiang, Cui Shimin (Dept. of Geography, Tianjin Normal University, Tianjin), Li Qing, Liu Xin, Peng Yongkang (Dept. of Biology, Tianjin Normal University, Tianjin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 29—31

This paper discusses the influence of Cadmium on seed germination, seedlings growth and oxidase isozymes of four crops which have been exposed to Cd solution of various concentrations. Obvious inhibitory effects were identified in seedling growth of *Zea mays* and *Cucurbita pepo*. Peroxidase (POD) isozyme bands in roots of treated *Zea mays* and *Cucurbita pepo* are less than those in control crops. Apparent correlation between inhibitive effects and changes of POD isozyme was observed. The changes could be taken as index for the resistance of the crops to Cd damage. The cytochrome oxidase (COD) isozyme changes may also relate to the harmful effects of Cd in *Raphanus sativus* (Shawo) and *Cucurbita pepo*.

Key Words: Cadminm, peroxidase, cytochrome oxidase isozyme, seedling growth

Toxicity Evaluation of Cyanogen Wastes and Antimony Smelting Alkali Wastes by *Daphnia Magna* Straus. Gao Shirong, Xiu Ruiqin (Institute of Environmental Health and Engineering, Chinese Academy of Preventive Medicine, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 32—33

The toxicity test on solid wastes of cyanogen and antimony smelting alkali wastes with *Daphnia magna* as test organism is introduced in this paper. The results show that the solid wastes of cyanogen and antimony smelting alkali wastes were toxic to the test organism. For cyanogen wastes, the EC50 values (median effective concentration) at exposure time of 24 hr, 48 hr and 96 hr were determined to be 7.5%, 0.24% and 0.167%, respectively. While for antimony smelting alkali wastes, the EC50 value at exposure time of 96 hr was found to be 89%. The LC50 for cyanogen wastes at 48 hr and 96 hr were calculated to be 0.43% and 0.19%, respectively. The results show that the cyanogen wastes and antimony smelting alkali wastes were highly toxic to aquatic organisms. It should be indicated that *Daphnia magna* bioassay is a rapid and sensitive method in environmental toxicological studies.

Key Words: cyanogen wastes; antimony smelting alkali wastes; *Daphnia magna straus*.

Investigation of Ion Selective-Electrodes by Series Combination—Determination of Sulfide Ion in Wastewater with Silver Sulfide Electrode. Cheng Zhaopeng, Zhang Zhengqi, Cao Zhixiang, Chen Shengzong, Wu Laoxi (Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 34—36