

土壤中铬的形态及其转化*

陈英旭 何增耀 吴建平

(浙江农业大学环保系, 杭州 310029)

摘要 通过土壤中不同结合态铬的逐级提取方法的研究,提出了以 1mol/L NH₄Ac、2mol/L HCl 和 5% H₂O₂-2mol/L HCl 提取的铬分别为交换态铬、沉淀态铬和有机结合态铬。自然土壤中铬主要以沉淀态铬和残渣态铬形式存在。还原条件下,土壤中铬有向有机结合态铬转化的趋势。降低土壤 pH,水溶态和代换态铬含量增加,沉淀态和残渣态铬含量降低,添加 Cr(Ⅲ)能使土壤本身 pH 值下降,添加 Cr(VI)使土壤 pH 值有所上升。

关键词 铬,土壤,逐级提取,形态转化。

土壤中铬通常是以 Cr(VI)和 Cr(Ⅲ)2 种价态存在的,两者的毒性和化学行为相差甚大^[1-3],Cr(VI)以阴离子的形态存在,一般不易被土壤所吸附,具有较高的活性,对植物易产生毒害,Cr(VI)被认为具有致癌作用;而 Cr(Ⅲ)极易被土壤胶体吸附和形成沉淀,其活动性差,产生的危害相对较轻,对动植物和微生物的毒性一般 Cr(VI)比 Cr(Ⅲ)大得多。但单从价态来区分并不能反映土壤环境中铬的真实存在形态。土壤是一个多组分多相的复杂体系,存在着各种结合态的铬,它们对环境的毒性和植物的有效性也是不一样的,所以,必须选用合适的提取剂把不同结合态逐级提取区分开来进行研究。本文拟对土壤中不同形态铬的提取剂选择,pH 和还原条件对铬形态转化的影响做初步探讨。

1 材料与方 法

试验所用土壤是青紫泥(0—20cm,浙江嘉兴),铬含量 22mg/kg,黄筋泥和旱地红壤(0—15cm,浙江巨州),铬含量分别为 34mg/kg 和 32mg/kg,土壤风干过筛(1mm)备用。

铬形态转化试验:称取 300g 土加入到塑料杯中,然后加入不同浓度,不同价态的铬,加入的总溶液量均为 150ml。充分搅拌后,扎上塑料布,放置在 25±0.3℃ 恒温培养箱中,在不同的时间(0、1、3、6、8 周)取样,每次取 5.00g 土采用连续

顺序提取法,每种提取剂溶液和土壤比为 5:1。提取顺序为 H₂O→1mol/L NH₄Ac→2mol/L HCl →5% H₂O₂-2mol/L HCl。总铬用 HNO₃-H₂SO₄ 消化,每种提取剂浸提时间 4h(振荡 2h,平衡 2h),然后离心、过滤。

提取液中铬浓度用原子吸收分光光度计测定,Cr(VI)用二苯碳酰二肼比色法测定。

2 结果与讨论

2.1 不同形态铬的提取剂选择

根据重金属 Pb、Zn 等元素形态提取剂的选择和成分的划分^[4,5],并考虑铬的化学性质,把铬划分成水溶态、交换态、沉淀态(包括铁锰结合态),有机结合态和残渣态。交换态铬选取 1mol/L MgCl₂ 或 1mol/L NH₄Ac 作为提取剂,沉淀态铬选取 2mol/L HCl 作为提取剂,有机结合态用 5% H₂O₂-2mol/L HCl 或 0.5mol/L Na₄P₂O₇ 作为提取剂,把它们分成 2 组进行逐级提取。

方法 I 步骤:

土壤 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ 水溶态 $\xrightarrow{1\text{mol/L NH}_4\text{Ac}}$ 交换态
 $\xrightarrow{2\text{mol/L HCl}}$ 沉淀态 $\xrightarrow{5\% \text{H}_2\text{O}_2-2\text{mol/L HCl}}$ 有机结合态 → 残渣态

方法 II 步骤:

* 土壤中铬的化学行为研究 VII
1993 年 8 月 2 日收到修改稿

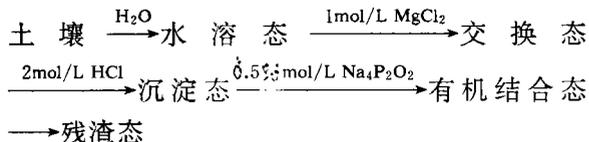


表 1 是 2 组逐级提取方法提取的土壤中不同形态铬的浓度,可以看出,提取能力和效果方法 I 要大于方法 II。从各个提取剂提取的浓度来看,加入 Cr(III) 50mg/kg 处理和对照的土壤用 H₂O 提取浓度都是很低的,也说明了无机 Cr(III) 加入到土壤后,绝大部分变成非水溶性,水溶态只有 0.1mg/kg 左右。NH₄Ac 和 MgCl₂ 提取的浓度相差不大,多数以 MgCl₂ 提取的浓度稍高,从处理和对照提取的浓度看,用 50mg/kg Cr(III) 处理后,交换态含量比对照有所增加,从连

表 1 不同提取方法提取的不同形态铬的量(mg/kg)

方 法	提取剂	土 壤					
		青紫泥		黄筋泥		旱地红壤	
		对照	处理	对照	处理	对照	处理
I	H ₂ O	0.00	0.10	0.15	0.25	0.00	0.15
	1mol/L NH ₄ Ac	0.10	0.15	0.20	0.75	0.15	0.70
	2mol/L HCl	3.40	40.35	5.20	40.10	0.85	44.50
	5% H ₂ O ₂ - 2mol/L HCl	3.40	17.05	4.90	15.65	3.15	11.85
	残渣态	14.10	15.35	20.55	26.65	27.85	26.80
II	H ₂ O	0.00	0.10	0.00	0.25	0.00	0.10
	1mol/L MgCl ₂	0.15	0.05	0.32	0.75	0.15	2.05
	2mol/L HCl	2.80	35.55	3.80	27.0	0.82	31.00
	0.5mol/L Na ₄ P ₂ O ₇	3.70	9.80	4.50	16.35	4.05	12.35
	残渣态	14.35	25.50	22.38	38.65	26.98	38.50

续提取效果看,MgCl₂ 提取有可能抑制后一步骤 HCl 的提取效果,使 2mol/L HCl 提取的浓度明显低于 NH₄Ac 提取后的 2mol/L HCl 提取的浓度。5% H₂O₂-2mol/L HCl 和 Na₄P₂O₇ 提取能力因土壤不同而不同,黄筋泥和旱地红壤中 Na₄P₂O₇ 提取的浓度要高于 5% H₂O₂-2mol/L HCl,青紫泥的结果则相反。但从 50mg/kg Cr(III) 处理来看,加入同一浓度的 Cr(III),土壤有机质含量越高(有机质含量:青紫泥 3.4% > 黄筋泥 2.1% > 旱地红壤 1.6%),5% H₂O₂-2mol/L HCl 提取的浓度越高,而用 Na₄P₂O₇ 提取的结果没有这个规律

性。另外,用 Na₄P₂O₇ 提取的溶液比较粘稠,用原子吸收测定不太适宜,且干扰大。其次,从残渣态含量来看,方法 I 处理和对照中的残渣态铬含量差不多,这和实际情况比较符合,加进的铬不可能立即转化为残渣态的铬。从以上讨论中可以看出,方法 I 的提取步骤比较合理,所以,在后面的试验中均采用方法 I 的连续提取步骤。笔者还测定了全国 10 种土壤中不同形态铬的含量,1mol/L NH₄Ac 提取的交换态铬含量低于 0.5mg/kg,一般少于总铬的 0.5%。土壤中铬主要以沉淀态、残渣态和有机结合态铬形式存在,有机结合态铬一般在 15mg/kg 以下,在土壤中比沉淀态和残渣态铬含量要低,一般残渣态铬含量要占总铬量的 50% 以上。

2.2 还原条件对铬形态转化的影响

图 1 是土壤在渍水的还原条件下,不同形态铬转化动态,可以看出,水溶性和交换性铬从总趋势看略有上升,但变化很小。随着土壤培育时间延长,青紫泥和黄筋泥中残渣态铬逐渐减少,有机结合态铬逐渐增加。这说明在还原条件下有利于有机结合态铬的形成,有残渣态铬逐渐向有机结合态铬转化的趋势。孔维屏等人进行铜形态转化试验中认为^[6],黄棕壤、水稻土还原条件水溶性铜增加,是由于铁锰氧化物的活性组分被部分还原成 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 而失去对 Cu 的吸附能力所致。土壤中铬的转化也可能存在类似的情况。

图 2 是培育过程中水溶性铁的变化,结果表明,水溶性铁含量随时间逐渐升高,Fe³⁺ 的还原是有机铬合态铁的形成和胶体态铁存在的缘故。在添加 500mg/kg Cr(III) 土壤处理中,水溶性铁含量显著低于未加铬处理的对照,青紫泥中更加明显,可以认为,在 Cr(III) 加入过程中,Cr(III) 和 Fe(III) 可能形成氢氧化铁共沉淀,有机铬合的铁被铬所取代而使有机络合态铬含量增加,有机络合态铁含量减少,Cr(III) 的加入促使 Fe 胶体絮状凝固。

当土壤用 500mg/kg Cr(VI) 处理时,水溶性铁含量开始阶段比对照也要低,随后逐渐升高,经过 6 周培育后,水溶性铁含量超过对照的水平。这可能由于开始加入 Cr(VI),氧化能力比较

强,把溶液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 形成沉淀,使开始阶段水溶性铁含量降低,但经过 6 周后, $Cr(VI)$

基本上被还原成 $Cr(III)$, $0.1mol/L KH_2PO_4$ 提取液已测不出 $Cr(VI)$ 的存在,水溶性铁经过 6 周

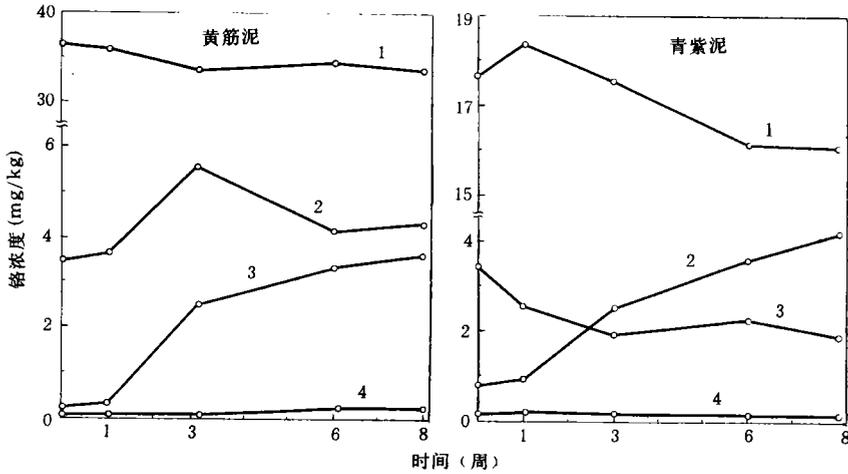


图 1 还原条件下土壤中铬形态转化

1. 残渣态 2. 沉淀态 3. 有机结合态 4. 水溶态+交换态

后已超过对照水平,这可能是经 $Cr(VI)$ 处理和对照的还原条件已相近,那么开始时由于加入 $Cr(VI)$,使一部分有机质被分解成低分子量,易

溶于水的简单有机分子,而使有机络合的铁含量增加。

2.3 土壤 pH 对铬形态转化的影响

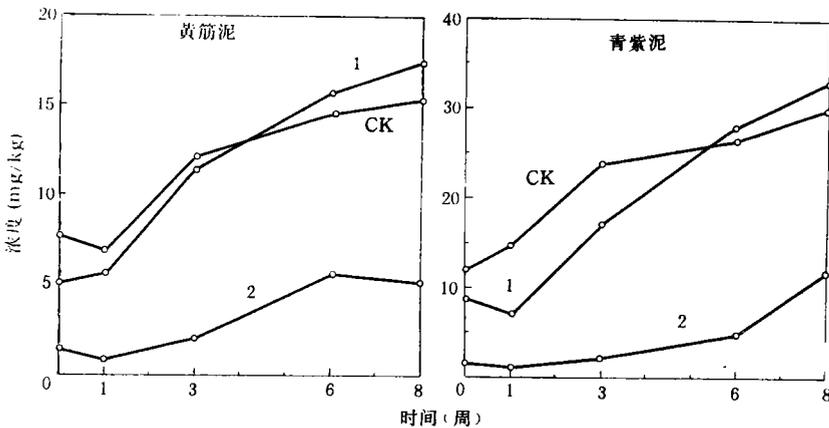


图 2 还原条件下水溶性铁浓度随时间变化

1. $Cr(VI)$ 500mg/kg 2. $Cr(III)$ 500mg/kg

根据土壤对 $Cr(III)$ 吸附和沉淀作用与 pH 的关系^[7], $pH < 4$ 是土壤吸附区域, $pH 4-6$ 为土壤吸附-沉淀区域, $pH > 6$ 为土壤中 $Cr(III)$ 稳定沉淀区域,由此可见,土壤 pH 对铬形态分布影响非常大。表 2 是土壤不同 pH 条件下,添加 500mg/kg $Cr(III)$ 后土壤中不同形态铬的变化,

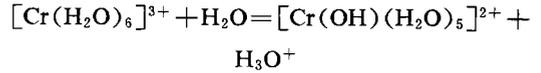
表 2 土壤 pH 对铬形成分布的影响(mg/kg)

土壤	pH	水溶态+交换态	沉淀态	有机结合态	残渣态
青紫泥	6.10	1.70	280.0	130.0	112.0
	4.14	36.75	257.5	153.0	74.75
黄筋泥	5.45	2.3	272.0	154.0	118.0
	3.85	44.24	263.5	162.8	73.46

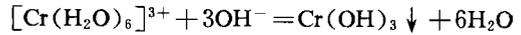
结果表明, pH 较低 的条件下, 水溶性和代换性铬浓度显著增加, pH4.0 左右, 水溶性和代换性铬总含量青紫泥可达 36.75mg/kg, 黄筋泥可达 44.74mg/kg, 而在 pH6.0 左右土壤中水溶性和代换性铬浓度是很低的。因为在吸附或吸附-沉淀区域内吸附的铬容易被提取出来, 而在稳定沉淀区域, pH 比较高, Cr(Ⅲ) 容易形成稳定沉淀态, 难以被 H₂O 和 NH₄Ac 所提取, 所以, 在 pH 高的条件下, 沉淀铬量显著增加, 残渣态铬量也有所增加, 青紫泥和黄筋泥都是如此。

土壤添加 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI) 500mg/kg 后, 土壤本身 pH 也发生变化(图 3), 添加 Cr(Ⅲ), 降低

了土壤 pH 值, 可能是铬的水解等反应引起的:



$$PK_1 = 1.6$$



$$K_{SP} = 6.7 \times 10^{-31}$$

Cr(Ⅲ) 水解能释放出 H⁺, 发生 Cr(OH)₃ 沉淀需消耗 OH⁻ 离子, 上面反应可以说明加 Cr(Ⅲ) 使土壤 pH 降低机制, 也说明在碱性条件下, 容易生成沉淀态铬, Cr(OH)₃ 溶度积 K_{SP} 是非常低的, 以致在高 pH 的条件下, 水溶性和交换性铬含量非常低。

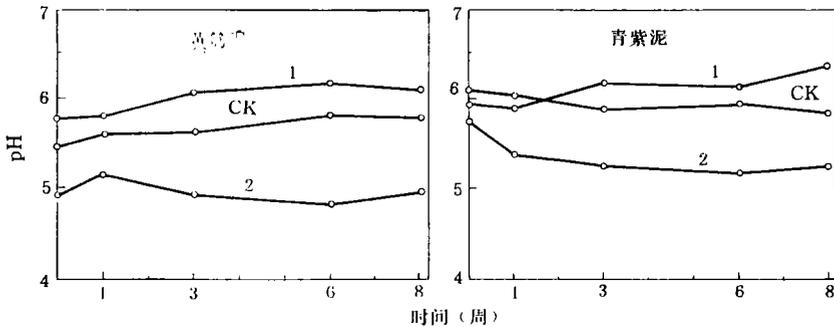


图 3 Cr 处理后土壤 pH 随时间变化
1. Cr(VI) 500mg/kg 2. Cr(Ⅲ) 500mg/kg

添加 Cr(VI) 500mg/kg 后, 土壤 pH 随时间逐渐升高, 并且超过对照的 pH 值, 因为 Cr(VI) 和有机质氧化还原反应需要电子和 H⁺ 参加, 反应式可表达为 Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ + 6e = 2Cr³⁺ + 7H₂O, 有机质是电子提供者, 同时消耗溶液中一部分 H⁺, 使之土壤 pH 升高。

3 结论

(1) 自然土壤中铬的形态主要以残渣态和沉淀态为主。

(2) 土壤还原条件下, 土壤中铬有向有机结合态铬转化趋势, 有机结合态铬随时间有所增加, 水溶态和代换态铬浓度略有上升。土壤添加 500mg/kg Cr(Ⅲ) 后, 使土壤水溶性铁含量显著

降低, 添加 500mg/kg Cr(VI), 开始时, 水溶性铁含量有所降低, 随后逐渐增加并超过对照水平。

(3) 土壤 pH 降低, 水溶态和代换态铬含量增加, 沉淀态和残渣态铬含量降低, 添加 Cr(Ⅲ) 能使土壤本身 pH 下降, 添加 Cr(VI) 使土壤 pH 值有所上升。

参考文献

- 1 Bartlett R J and J M Kimble. J. Environ. Qual. 1976, 5: 379
- 2 Bartlett R J and J M Kimble. J. Environ. Qual. 1976, 5: 383
- 3 夏增祿. 地理学报. 1989, 44(4): 449
- 4 许欧泳, 曾灿星. 环境化学. 1982, 1(5): 331
- 5 窦争霞. 北京农业大学学报. 1987, 13(4): 439
- 6 孔维屏等. 环境科学学报. 1987, 7(1): 78
- 7 陈英旭等. 土壤学报. 1993, 31(1): 77

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

formate, deep oxidation, catalyst.

Study on the Recovery of Carbon Monoxide (CO) from Industrial Exhaust Gases by a Chemical Absorption Method. Su Chunhui, Che Yinchang et al. (Dept. of Nonferrous Metal., Northeastern University, Shen' yang 110006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 38—41

An aqueous CuCl-MgCl_2 system has been found to be a preferred, highly selective CO absorbent. A relationship between the maximum capacity of the absorbent to absorb CO and temperature was determined. The effects of a change in exhaust gas composition on CO recovery was also studied. The CO recovery with this absorption process was found to be up to 93%, and the recovered CO has a purity of 98% as determined by gas chromatography (GC). The CO gas can be desorbed from the CO absorbed absorbent liquor at temperatures in the range of 120—140 °C. In addition, the mechanism of the absorption reaction between CO and the aqueous CuCl-MgCl_2 absorbent system was preliminarily studied. The new process can be used to separate and recover CO gas from industrial exhaust gases, such as the off-gas from steelmaking converters.

Key words: carbon monoxide, absorbent, chemical absorption

Atmospheric Dispersion Parameters for High Overhead Pollution Sources Fitted with the Monitored Data from Various Parts of China. Gu Yongrui, Zhang Tong, Wang Dongpu (Inner Mongolian Central Monitoring Station for Environmental Protection, Huhehaote 010010); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 42—46

In a calculation of the atmospheric dispersion of emissions from a high overhead source, the atmospheric dispersion parameters given in the National Standards GB3840-91 and the Briggs parameters were found to be no longer suitable. By using the general expression for the Briggs atmospheric dispersion parameters ($\sigma = \alpha x (1 + \beta x)^{-1/2}$) to fit the atmospheric dispersion parameters which were actually measured in various parts of China, the fitted parameters were obtained and were found more reasonable as compared with the GB3840-91 and Briggs parameters, and thus have a practical value in use for calculating other atmospheric dispersion parameters.

Key words: atmospheric dispersion, fitting, high overhead sources.

Determination of the Source Intensity of the Gases Released from Municipal Solid Wastes Dumping sites and Their Environmental Impact Assessment. Zhou Zhongping, Zhang Jun (Dept. of Environ. Eng.,

Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 47—52

After taking samples of the gases released from the Beishenshu Municipal Solid Wastes Dumping Site in Beijing and making the qualitative and quantitative analyses of the samples, two methods were used to study the determination of the intensity of the gases releasing sources, by which an assessment was made on the environmental impact of the gases emitted from the dumped garbage. Some countermeasures feasible to control such a pollution were suggested.

Key words: gases release, garbage dumping site, source intensity, EIA.

Forms and Transformation of Chromium Species in Soils. Chen Yingxu, He Zeng' yao et al. (Dept. of Environmental Protection, Zhejiang University of Agriculture, Hangzhou 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 53—56

By developing a method for the fractional extraction of chromium species in various binding states in soil, it was found that the extractants of 1 mol/L NH_4Ac , 2 mol/L HCl and 5% H_2O_2 -2mol/L HCl in use for a sequential extraction of chromium species from soil can give the exchangeable Cr species, precipitated Cr species, and organics-bound Cr species, respectively. The results show that in the natural soil the Cr species are present dominantly in a precipitated or residual state. Under the reducing conditions, the Cr species in soil tend to be transformed into those in an organics-bound state. As the soil pH value was lowered, the levels of water soluble Cr species and exchangeable Cr species raised while the levels of Cr species in precipitated or residual state being reduced. The soil pH value can be lowered by adding Cr(III) species and raised by adding Cr(VI) species.

Key words: chromium, soil, fractional extraction, species transformation.

Mathematical Modelling on the Dispersion of Line Sources of Air Pollution. Cheng Zirun, Fu Dafang (Institute of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210018); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 57—60

Based on the traditional Gaussian dispersion theory, a method has been proposed to calculate the dispersion of line sources of air pollution caused by vehicles running on road. In this method, a road line source is divided into several elements in which an initial dispersion exists; each of the elements is considered to be a proximate short line source which is passing through the midpoint of the element and is rectangular to the direction of wind, and can be calculated for its dispersion based on the Gaussian Model for rectangular wing, with the concentration