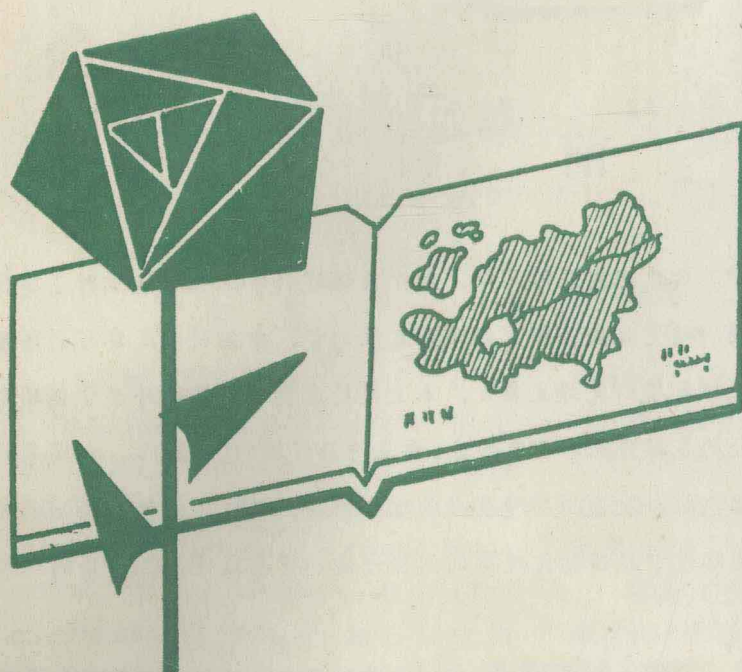




区域环境研究译文集

1980

中国科学院地理研究所
中国科学院环境化学研究所

QYHJYJYWT

前 言

为了适应我国环境科学工作迅速发展的需要,使广大环境科学工作者能及时了解国外有关区域环境的研究动向、研究方法、研究水平和发展趋势,中国科学院环境科学委员会委托我们编辑出版《区域环境研究译文集》。本文集的宗旨是介绍国外关于区域环境污染的规律及其控制途径的基础理论和研究方法,重点污染区域(包括城市、水域等)的综合研究成果。主要包括:①区域环境质量的综合调查、模拟、评价和预测的理论方法;②主要污染物质在环境中迁移转化规律的试验方法和重要成果;③污染的环境效应。

《区域环境研究译文集》暂定每半年出版一本。主要供广大环境科学工作者和高等院校有关专业的师生参考。

由于我们的业务和外文水平有限,缺点和错误在所难免,欢迎广大读者批评指正。

中国科学院地理研究所
中国科学院环境化学研究所 《区域环境研究译文集》编辑组

1981年4月

目 录

1. 可提取态铬与土壤 pH 及加入铬的关系.....	(1)
2. 里约热内卢的伊拉加河一支流中铬的归缩.....	(8)
3. 三价铬与六价铬通过小麦根部的吸收迁移和 在小麦植株内的存在形态.....	(13)
4. 环境中铅、汞的工艺迁移问题	(18)
5. 鱼从水底沉积物中吸收汞的途径	(22)
6. 在实验室条件下淡水食物链中林丹 (γ -BHC) 的吸收与转移	(26)
7. 大规模增施污泥后土壤剖面中微量元素的分布, 迁移与累积	(33)
8. 聚氯联苯的微生物降解	(46)
9. 河流沉积物中微量金属的淀积作用	(48)
10. 密西西比河三角洲沉积物中重金属的输入量 (历史估价)	(53)
11. 模拟的厌氧海洋沉积物中微量金属的分配动力学	(61)
12. 世界主要河流输送物的元素质量平衡	(68)
13. 一个加拿大峡湾汞的地球化学质量平衡	(86)
14. 卡尔曼滤波理论在河流水质系统中的应用	(99)
15. 森林植物在重金属的生物地球化学循环中的作用.....	(107)
16. 把流域当作基本生态系——这种概念性的结构 为自然分类系统提供了一个基础.....	(120)
17. 用于评价海洋环境污染物质的若干互相依存的微观环境模拟系统.....	(128)
18. 用于区域水质量管理的一个多目标模型.....	(137)
19. 在加入化学物质的模拟水生态系统中进行环境暴露的初步评价.....	(143)
20. 区域环境影响分析的模拟模型——以近畿地区为例的研究.....	(150)
21. 泰晤士河口污染控制管理的合理方法.....	(157)
22. 防止地表水受农药污染的途径和方法.....	(162)
23. 冶炼厂排出的重金属在土壤和植物中的积累.....	(168)
24. 土壤植物系统污染的相对指数.....	(175)
25. 富里酸对矾凝聚去除水中微量浓度 $\text{Cd}(\text{I})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{I})^+$ 、 $\text{Zn}(\text{I})^+$ 的影响.....	(180)
26. 空气、水和固体废物的综合管理.....	(187)
27. 关于一个流域重新利用处理废水的水处理规划模型.....	(198)

可提取态铬与土壤pH及加入铬的关系

J. H. Grove 和 B. G. Ellis

摘 要

本研究旨在评价加入的 Cr(III)、Cr(VI) 及污泥 Cr 在土壤原 pH 影响下的土壤化学行为。以 CrCl_3 、 CrO_3 形态存在的铬浓度为 0 和 500 ppm 及含 Cr 比例为 1400 ppm 的污泥施入到 Rubicon 砂壤 (Entic Haplorthod, pH 4.7)、Morley 粘壤土 (Typic Hapludalf, pH 6.0) 和石灰性的 Morley 粘壤土 (pH 7.5) 中, 放在钵里, 分别经过 24 小时、1、2、4、8 和 16 周的培养期后取样。土壤样品依次连续用重蒸水、 $1\text{MNH}_4\text{Cl}$ 、 0.1MCuSO_4 、 $0.3\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和柠檬酸盐—硫代硫酸盐—碳酸氢盐提取。

加入 Cr(III) 使土壤 pH 值降低, 加入污泥使土壤 pH 升高。用 Cr(VI) 处理时开始使土壤的 pH 值降低, 但经很短的时间后即升高至对照值之上。水溶性的 Cr(III) 随时间增长而减少, 而且土壤 pH 愈高减少得愈快。加入 Cr(VI) 时, 水溶性铬也随时间增长而减少, 但土壤的 pH 升高时减少得较慢。可交换态铬 ($1\text{MNH}_4\text{Cl}$ 提取的) 及有机结合的铬 (0.1MCuSO_4 提取的) 数量极微。用草酸盐及硫代硫酸盐提取时可以从各种被处理的土壤中提取出大量的铬。水溶性 Cr 的化合物在土壤中似乎可以转化为不溶性的 Cr(III) 化合物。污泥中铬在掺入土壤之前可能已经是一种胶体沉淀了。

的增长而下降。铬是我们所知道的唯一表现出这种行为的元素 Tipton (1960)。Mertz (1969)、Hambidge (1974) 和 Doisy 等人 (1976) 在有关铬在生物系统中的作用及铬在人体营养需要等问题上发表过评论。毒理学的观点 (Baejer, 1956; 国家研究委员会, 1974) 也相似。

在确定不同数量级铬 (天然存在的及外界加入的铬) 的植物效应方面已经做了大量的工作。Pratt (1966) 关于铬的吸收方面的文章评述得较早。Turner 和 Rust (1971) 发现, 在土壤中 5 ppm Cr(VI) 会引起大豆出现中毒症状。Mortvedt 和 Giordano (1975) 报导, 土壤中施用 20 ppm Cr(VI) 会使玉米的干物质产量降低。

铬在植物生长中的必要性还不能肯定。Huffman 和 Allaway (1973) 发现, Cr 不为长叶莴苣、小麦、马铃薯或蚕豆的正常生长所需要。由于大气中的铬污染及 Cr 在对照溶液中的量不能降到 $3.8 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ 以下, 铬的必要性问题也就无法解决。但是, 由这个数量可以看出, 植物对铬的营养需要比对其它任何已知的必需元素的需要量都低。发育在超基性岩 (蛇纹岩) 上的土壤中可能含有百分之几的总铬。Brown 等人 (1972) 注意到植被上的差异可以清楚地标示出蛇纹岩土壤的范围。被称做 “Serpentinophytes” 的某些植物已经适应于这些土壤。Shewry 和 Peterson (1974) 认为, 铬对蛇纹岩类植物的生长可能是必不可少的。

以皮革和/或电镀厂作为主要来源的

人体大部分组织中铬的浓度随着年龄

污水处理厂的污泥中铬黄是一种重要的成分,大量的污泥正在加入到农业土壤中。

至目前为止,涉及到铬土壤化学的研究工作发表的很少。Bartlett 和 Kimble (1976a, 1976b) 报导,当土壤的 pH 值升高到能使Cr(III)正常沉淀的水平时,Cr(III)的有机络合物仍有明显的数量,并且是稳定和可溶的。他们发现在Cr(III)与Al(III)之间、同样在 CrO_4^{2-} 与正磷酸盐 PO_4^{3-} 之间有相似的行为。

Cary等人(1977)报导,可溶性的铬在土壤的广泛pH范围内都能迅速地转为不溶态。这些不溶的形态具有Cr(III)和Fe(III)的混合水合氧化物的性质。在他们的工作中还注意到Cr(III)与Fe(III)在土壤中化学性质是相似的。

描述铬在水溶液中化学性质的相图早在1950年就有了(Delahay等,1950)。虽然在 $\text{pH} > 6.0$ 溶液中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 应该是沉淀,但 Cr_2O_3 是更稳定的形式,它将随着时间增长转化为更难溶的氧化物或氧化物—氢氧化物类型的混合物。

Bartle和James(1979)报导,很多种土壤能把Cr(III)氧化为Cr(VI),然后以可溶性阴离子的形态存在于土壤中。

天然存在的或外加到土壤中的铬化合物的化学行为是很重要的,因为它影响到植物的吸收及动物、人体的营养。此项研究目的在于利用分步提取的方法分别测定出Cr(VI)、Cr(III)及已被施入到土壤中的污泥Cr在土壤中的归宿。

表1 Rubicon砂壤A层及Morley粘壤土Ap层的化学性质

土 壤	pH	有机物%	总铬*(ppm)
Rubicon 砂壤	4.7	2.2	$<0.1^{++}$
Morley 粘壤土	5.4	4.2	16.0

* 12次重复的平均值

$^{++}0.1\text{ppmCr}$ 是测定极限

表2 对Rubicon砂壤A层及Morley粘壤土Ap层进行连续提取时使用的提取条件

提 取 剂	溶液/土壤(ml/g)	振荡时间(分)
去离子蒸馏水	5	30
1 M NH_4Cl	5	60
0.1 M CuSO_4	5	60
0.3 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	7.5	120
柠檬酸钠—硫代硫酸钠—碳酸氢钠	62.5 ⁺	15 ⁺⁺

⁺ 在反应完成后的最终比例

⁺⁺持续的反应时间

材料及方法

密执安州Muskegon县的Rubicon砂壤及爱奥尼亚县的Morley粘壤土均是分别从距地表5和10cm深处取样的。采来的土样通过2mm塑料筛,风干,分成若干份,每份1公斤。Rubicon砂壤是一种砂质的、混合型的在寒冷条件下形成的Entic Haplorthod土,而Morley粘壤土则是一种细粉状的、伊利石型的在潮湿条件下形成的Typic Hapludalf土。这些土壤的主要化学性质列于表1中。将10ml去离子蒸馏水加入到10克土样中,制备出的溶液用于测定pH。用Leco定碳仪测定有机质含量(Allison等,1965)。用硝酸—氢氟酸—高氯酸消解土壤及污泥样品(Pratt,1965)测定总铬。

将氢氧化钙掺到Morley土壤中使其pH为7.5,由此而得到第三种“土壤”。

加入的铬:Cr(III)用 CrCl_3 ,Cr(VI)用它的氧化物,还有污泥铬。污泥取自密执安市Grand Haven处理厂,污泥中含12500ppmCr。

将0和500ppm的Cr(III)及Cr(VI)分别施入上述三种已用水润湿过的土壤中,每个实验做三个重复。加湿污泥的比例是每公斤土壤中掺入113克风干污泥,含量以

干重计算相当于1400ppm的铬。将掺入污泥的土壤风干,为使所有的钵里具有恒定的水分张力,每个钵里均加入100cc的去离子蒸馏水。水分张力分别相当于Rubicon和Morley土壤含水量的14%和29%。使钵的内容物充分混匀,并用聚乙烯盖子盖严,尽量减少水蒸汽的损失,放置在恒温(25℃)室内。

在24小时、1、2、4、8及16周后从钵中取样,每次取5克。所有样品均在往复式振荡机上按表2所列的方法依次连续提取后取出的。用离心法将固液相分离开,所得固相用于下一步提取。柠檬酸盐—硫代硫酸盐—碳酸氢盐提取法是由Mehra及Jackson在1960年提出的。表2中所

列的提取剂可以选择性地依次提取出水溶性的、可交换态、有机结合态、无定形沉淀及结晶形沉淀的铬。样品在每步提取后以2700转离心15分钟,然后用倾泻法倒出溶液。

各种形态铬的测定均用303型Perkin Elmer原子吸收分光光度计。为了降低离子强度效应及“掩蔽”可能的干扰,取一定量的提取剂于0.1MK₂SO₄溶液中。此方法的测定极限为0.1ppm。三次重复平均值的误差范围一般均小于10%。

Cr(Ⅲ)及Cr(Ⅵ)处理的结果按照密执安州立大学计算实验室的统计程序进行标准方差法分析。

表3 从1400ppm污泥铬处理过的土壤中提取出Cr的平均值⁺

土 壤	H ₂ O—Cr	NH ₄ Cl—Cr	CuSO ₄ —Cr	草酸盐—Cr	硫代硫酸盐—Cr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Rubicon	2.73	2.09	0.12	568.0	666.0
Morley	0.93	0.51	0.20	635.0	814.0
Morley—石灰化土	0.82	0.28	0.23	569.0	705.0

⁺整个培养期内的平均值,六次提取×3次重复。

结 果

在可提取态铬的方差分析中由各种提取方案(对含有一定水平的某一种铬的土壤在一定的培养期内进行提取)中所得到的主作用项及交互作用项都有很明显的F值。在土壤的pH方差分析中与上述情况相似(一定水平铬来源的土壤中培养一定的时期)所得到的结果中所有的主作用中及交互作用项都有明显F值。

从加入500ppm Cr(Ⅲ)及500ppm Cr(Ⅵ)的土壤中提取出铬的数量如图1—5所示。对每种土壤进行各种处理所得到的Cr提取量的总和占铬加入量的千分之八十五至一百。

氯化铵及硫酸铜对铬的提取量一般可忽略不计。而水、草酸盐和硫代硫酸盐—柠檬酸盐提取的铬占可提取总量的80—99%。不过对酸性Rubicon土壤进行提取的早期能产生明显数量的NH₄Cl或CuSO₄溶解态铬,而在二周后对所有被处理的土壤这些形态的铬都降至零左右了。

铬很快转变为草酸盐和硫代硫酸盐—柠檬酸盐可提取部分,但它转变为硫代硫酸盐—柠檬酸盐的可提取部分是较慢的。随着培养周期的延长草酸盐提取的组分趋于稳定不变。在实验末期,所有各种处理中硫代硫酸盐—柠檬酸盐的提取分数最高。

重要的是在各种土壤中水溶性的Cr量

都随放置时间的增长而减少,而且显示出一些有趣的相关性。在所有的土壤中,铬以Cr(Ⅲ)形式加入比以Cr(Ⅵ)形式加入时,水溶性Cr减少得更快些。用Cr(Ⅵ)处理土壤时,在酸性土壤中比在碱性土壤中水溶性铬减少得更快些。而用Cr(Ⅲ)处理土壤中可以观察到水溶性Cr部分恰有相反的变化。

掺加污泥的土样中水溶性铬及能被 NH_4Cl 或 CuSO_4 提取的Cr含量很少(见表3)。草酸盐及硫代硫酸盐—柠檬酸盐提

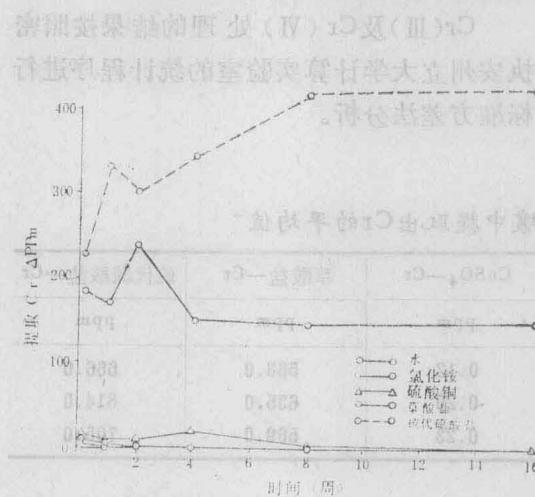


图2 从500ppm的Cr(Ⅲ)处理过的石灰化的Morley粘壤土中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照Cr含量校正过的三次重复的平均值)

取部分占优势,二者之和约占Cr的各种可提取态总量的99%或更多些。硫代硫酸盐—柠檬酸盐提取铬的分数随时间增长而增大,这与用无机铬处理的情况相似。

土壤pH的数据列于图6—8中。在各种土壤中加入Cr(Ⅲ)都会使土壤的pH值降低,其中Rubicon土的pH值下降得最多。在这几种土壤中加入Cr(Ⅵ)时,与对照相比,均是在初始阶段pH值降低,随后又都上升。掺入污泥的土壤,开始阶段pH值很高,但以后又随时间增长而降低。

图1 从500ppm的Cr(Ⅲ)处理过的Morley粘壤土中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照Cr含量校正过的三次重复的平均值)

取部分占优势,二者之和约占Cr的各种可提取态总量的99%或更多些。硫代硫酸盐—柠檬酸盐提取铬的分数随时间增长而增大,这与用无机铬处理的情况相似。

土壤pH的数据列于图6—8中。在各种土壤中加入Cr(Ⅲ)都会使土壤的pH值降低,其中Rubicon土的pH值下降得最多。在这几种土壤中加入Cr(Ⅵ)时,与对照相比,均是在初始阶段pH值降低,随后又都上升。掺入污泥的土壤,开始阶段pH值很高,但以后又随时间增长而降低。

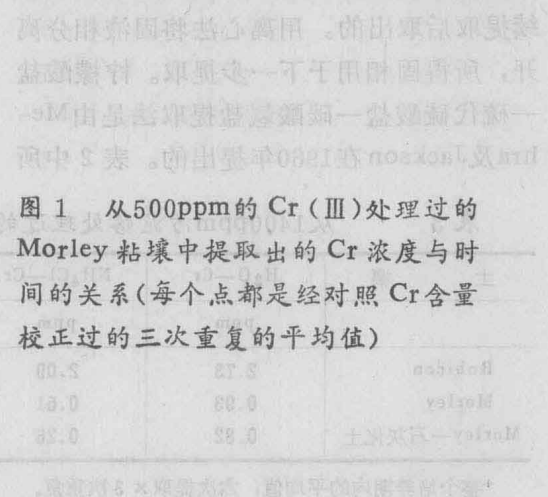


图1 从500ppm的Cr(Ⅲ)处理过的Morley粘壤土中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照Cr含量校正过的三次重复的平均值)

图2 从500ppm的Cr(Ⅲ)处理过的石灰化的Morley粘壤土中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照Cr含量校正过的三次重复的平均值)

图3 从500ppm的Cr(Ⅲ)处理过的Morley粘壤土中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照Cr含量校正过的三次重复的平均值)

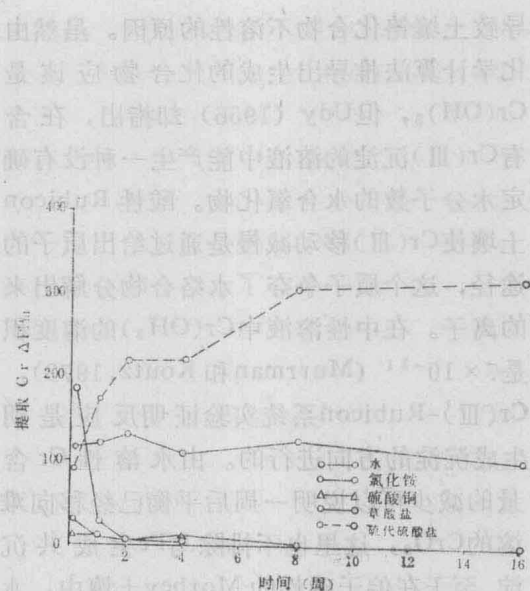


图 3 从500ppm的Cr(VI)处理过的Rubicon砂壤中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照Cr含量校正过的三次重复的平均值)

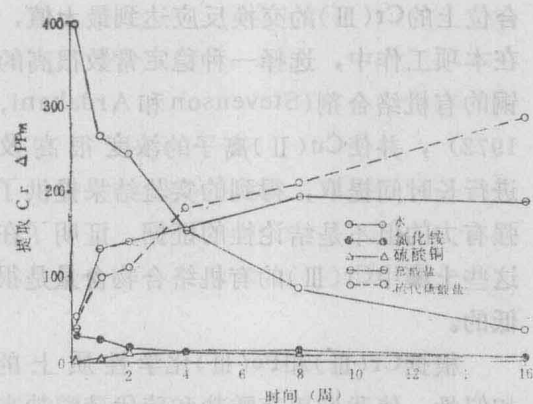


图 5 从500ppm的Cr(VI)处理过的碳化的Morley粘壤土中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照的Cr含量校正过的三次重复的平均值)

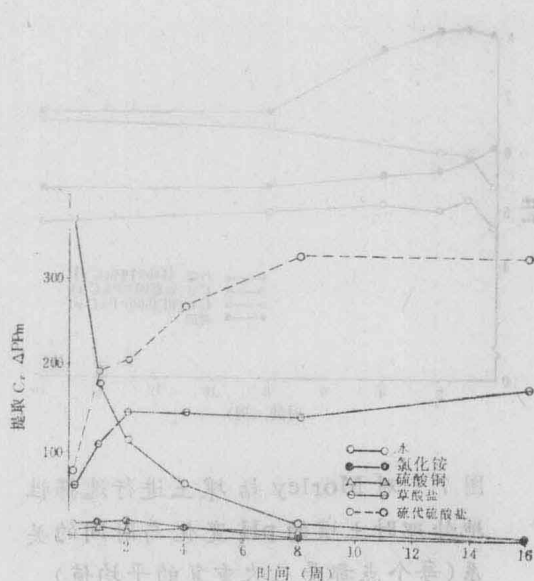


图 4 从500ppm的Cr(VI)处理过的Morley粘壤中提取出的Cr浓度与时间的关系(每个点都是经对照Cr含量校正过的三次重复的平均值)

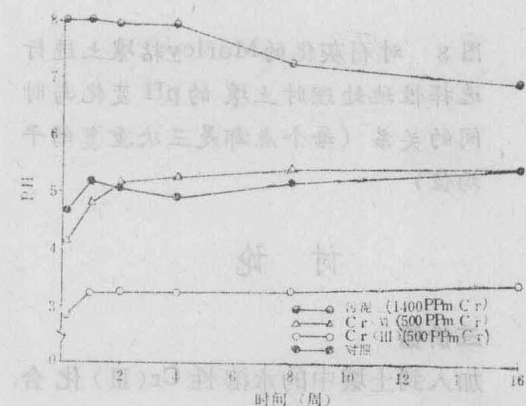


图 6 Rubicon 砂壤经选择性地处理时土壤的pH变化与时间的关系(每个点都是三次重复的平均值)

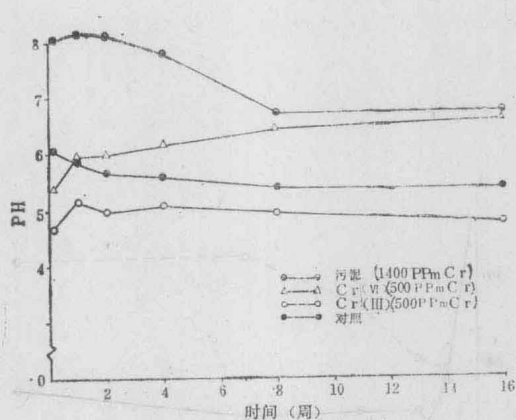


图7 对 Morley 粘壤土进行选择性地处理时土壤的 pH 变化与时间的关系 (每个点都是三次重复的平均值)

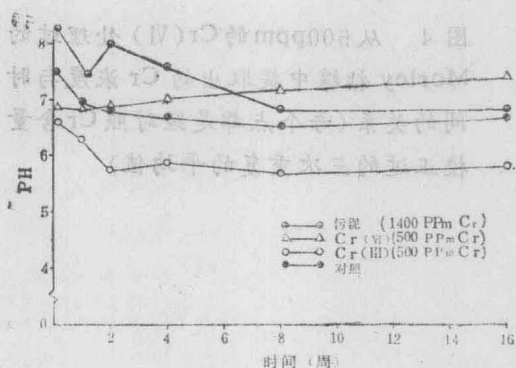
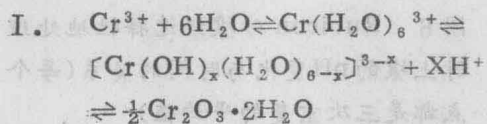


图8 对石灰化的 Morley 粘壤土进行选择性地处理时土壤的 pH 变化与时间的关系 (每个点都是三次重复的平均值)

讨论

三价铬

加入到土壤中的水溶性 Cr(III) 化合物设有如下反应途径:



用这个机制可以解释 Cr(III) 处理土壤时 pH 降低的原因及用前三种提取剂时随后

导致土壤铬化合物不溶性的原因。虽然由化学算法推导出生成的化合物应该是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 但 Udy (1956) 却指出, 在含有 Cr(III) 沉淀的溶液中能产生一种没有确定水分子数的水合氧化物。酸性 Rubicon 土壤使 Cr(III) 移动减慢是通过给出质子的途径, 这个质子争夺了水络合物分解出来的离子。在中性溶液中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶度积是 7×10^{-31} (Murrman 和 Koutz, 1972), Cr(III)-Rubicon 系统实验证明反应是朝生成沉淀的方向进行的。由水溶性 Cr 含量的减少可以说明一周后平衡已经移向难溶的 CrO_3 , 这里也不排除与 Fe 生成共沉淀。至于在偏于碱性的 Morbey 土壤中, 水溶性 Cr(III) 的化合物降低得更多了。这与 Cary 等人 (1977) 的发现是一致的。

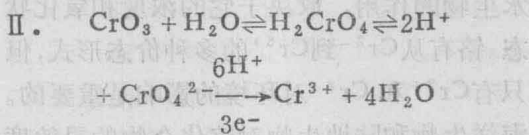
有机结合的铬似乎可忽略不计。Cr(III) 的六配位体络合物是很稳定的, 这种稳定性能够减弱 Cr(III) 被腐植酸胶体缔合的功能团所键合。把 CuSO_4 作为有机铬的提取剂, 其有效性不能肯定。一般认为, 二价离子没有从有机络合物中置换出三价离子的能力。而为了使 $\text{Cu}(\text{II})$ 与有机结合位上的 Cr(III) 的交换反应达到最大值, 在本项工作中, 选择一种稳定常数很高的铜的有机络合剂 (Stevenson 和 Ardakani, 1972), 并使 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的浓度很高及进行长时间提取, 得到的实验结果提供了强有力的但不是结论性的证据, 证明了在这些土壤中 Cr(III) 的有机络合物含量是很低的。

根据 Cr(III) 和 Fe(III) 化学性质上的相似性, 使我们用草酸盐和硫代硫酸盐来提取 Cr 的沉淀化合物。在提取过程中, 草酸盐将 Fe(III) 还原, 并与释放出来的金属离子络合使之稳定。已知 Cr(III) 是能与草酸络合的 (Mertz, 1969)。Mehra 和 Jackson (1960) 曾讨论过硫代硫酸盐-柠檬

柠檬酸盐作为铁氧化物提取剂的有效性。
Cr(III)既不能被草酸盐还原也不能被硫代硫酸还原,但是这两种提取剂的作用都是能将固定Fe(III)和Cr(III)的无定形基体破坏掉,使Cr(III)从基体中释放出来,并立刻与之络合,因此使Cr(III)保持在溶液中。在铁的提取中这些试剂作用在固相基体的不同部位上,硫代硫酸盐—柠檬酸盐可以把Fe从多种结晶化合物中提取出来。这样我们就可以依次用这种试剂去提取上一种试剂已提取过的样品。

六价铬

Cr(VI)在土壤中的反应机理如下:



铬酸酐很快地水解后再进行解离,所以反应的最初产物是酸性的,由此可以解释观察到的与对照相比pH相对降低的现象。还原阶段是个关键阶段,若使发生这个反应必须同时存在质子和电子。在这些土壤中能给出电子的物质(可能是有机物)似乎是无限的。Bartlett和Kimble (1976b)发现土壤有机质的缺乏能够控制Cr(VI)在土壤中的还原。

Griffin等人(1977)发现,当高岭石和蒙脱石悬浮液pH下降时水溶性的Cr(VI)将减少。他们把这个现象归因于粘土胶体上依赖于pH的阴离子交换位对 HCrO_4^- 的吸附作用。我们不能肯定这个

假说,因为粘土阴离子交换位吸附的人提出的在厌氧体系中Cr(VI)更利于还原为Cr(III),然后Cr(III)再被粘土阳离子交换位所吸附。

在我们所研究的三种土壤中,氢离子活度是加入Cr(VI)起还原反应的限定因素。在Cr(VI)被还原为最稳定的Cr(III)之后,即按1的途径继续反应,随后的Cr(III)沉淀派生出质子,但不能满足Cr(VI)在还原反应中对 H^+ 的需要,所以引起土壤的pH上升,高于对照。

污泥中的铬

污泥中的铬表现出Cr(III)的化学特性,它是沉淀的Cr(III)化合物,加入到土壤中以后其化学性质变化很小,大部分保持着不溶态。

这项研究结果对溢流到土壤中的Cr(VI)化合物可能造成的污染提供了一种管理战略。倘若这样的污染发生,为加速Cr(VI)的还原,可以加入像硫这样的酸化剂及像树叶厩肥这类还原剂或酸性厩肥。在Cr(VI)还原后还有必要加入石灰使之沉淀或结晶为Cr(III)化合物。Gemmell (1973)已提出一个类似的方案来治理铬黄冶炼废物堆使之再植(物)化。

王立军译自《Soil Sci. Soc. A M, J.》1980, Vol. 44, No. 2, p238—242.

章申校

前言

重金属污染水体和土壤,对人类健康和生态环境造成严重威胁。我国重金属污染问题日益突出,已成为制约可持续发展的主要因素之一。因此,研究重金属污染物的迁移转化规律,对于防治污染、保护生态环境具有重要意义。

里约热内卢的伊拉加河一支流中铬的归宿

W.C. Pfeiffer, M. Fiszman & N. Carbonell

摘要

本文研究的地区选在伊拉加河的一条支流上,它在离入海口圭那巴拉海湾上游一公里的地方与主河道汇合。在流经区域内有未经处理的电镀工业废水排入此支流,在7个月期间,从这支流上的五个监测站采集了水样、底部沉积物和悬浮物样品,测定了它们的总铬浓度。并用不同的分析方法对其中两个站的水样进行了 Cr^{3+} 及 Cr^{6+} 浓度的测定。还采集了工业废水进行分析。由结果得知,总铬的月排放量为537公斤,以 Cr^{6+} 为主。从进行研究的河流中采回水样及悬浮物,用 Cr^{5+} 的铬酸盐作示踪剂,在实验室内进行了吸附实验。

水体、沉积物和悬浮物中的总铬浓度,分别在0.14~80ppm, 1420~54300ppm和2210~61070ppm范围内。观测结果表明,总铬会很快地在水中转移,被悬浮物大量吸附。距离排放点150米的地方,水中的铬主要以六价形态存在,而在300米以外的某些样品中铬主要以三价形态存在。

本文还提供了一些关于铬从水中快速转移的观测资料。

前言

近年来,重金属对水生环境的污染已成为深入研究的课题,这就需要很好地了解这些金属的行为,以及它们对水中生物

和通过食物链对人体的潜在危害(Leland等,1977)。

文献中所能看到的绝大多数是有关汞、铅、镉、锌方面的工作。相对来说,对铬的讲究是很少的。

铬是一种有毒的金属,它对于人类及水生物的作用,取决于它的浓度和氧化状态。铬有从 Cr^{2+} 到 Cr^{6+} 的多种价态形式,但只有 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 对环境的影响是重要的。海洋生物和陆地生物对铬化合物的灵敏度范围很大(0.03~118毫克/升)(国家科学院,1974)。已经发现 Cr^{6+} 浓度低至0.0125毫克/升时就对海洋生物产生毒性,而 Cr^{3+} 的毒性至今尚未见记载(Mearns等,1976)。

对于铬所采用的标准和规定似乎反映了这些观测的广泛范围。例如饮用水中总铬的最大允许浓度变动于0.05毫克/升(巴西、美国)和0.6毫克/升(苏联)之间(国家科学院,1974, SEMA, 1976)。

在天然水中富氧及正常的pH条件下,溶液中六价铬与任何形态的三价铬相比均占优势。三价铬是以络合物形式存在的,它能以氢氧化铬的形式沉淀出来或吸附到有机及无机的颗粒物上(Cheremisinoff & Habib, 1972; Pankow等, 1977; Bartlett & Kimble, 1976; Cutshall等, 1966)。

虽然Krauskopf和其他人(Krauskopf 1956; Maruyama等, 1975)的实验证明六价铬能吸附在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 上,但关于 Cr^{6+}

被水中颗粒物吸附的资料是很少的。

圭那巴拉海湾是供应里约热内卢区域海洋食品的基地,但多年来一直有不同来源的含铬工业污水通过河流和水道将铬排入到海湾中。

本文研究了电镀工业的含铬废水排入伊拉加河支流后的归宿。从此河的支流上采集了水样,沉积物及悬浮物,测定了它们的总铬浓度。还用不同的分析方法来评价了某几个监测站的水样品中的 Cr^{6+} 及 Cr^{3+} 的浓度,在实验室内用以铬酸盐形式的 Cr^{6+} (VI)做实验,确定了此河水中悬浮物对 Cr^{6+} 的吸着量。

由一个污染的水生环境所获得的有关铬的分布,迁移和转化的资料,使我们能够预报铬是否能达到圭那巴拉海湾的河口。

研究地区的概况

沿着伊拉加河支流直至与主流汇合处设立五个监测站,主流汇合处距离圭那巴拉海湾出海口有1公里远(图1)。

设在铬污水排放口上游的1和2号站是清洁水,没有任何工业废水及生活污水排入。3号、4号和5号站设在铬污水排放口的下游。3号站所在的地区没有生活污水排放,而4号和5号站设在有生活污水排放的地区,因此这两个地方的污染水中富含颗粒物。

样品的采集和处理

从1976年8月至1977年2月从五个采样站上每月采集一次水和沉积物样品,测定总铬含量。从1977年7月到1978年5月在3号和4号站采集了水样,对 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 二种氧化态的铬进行评价。

水样收集在1升容量的聚乙烯塑料瓶

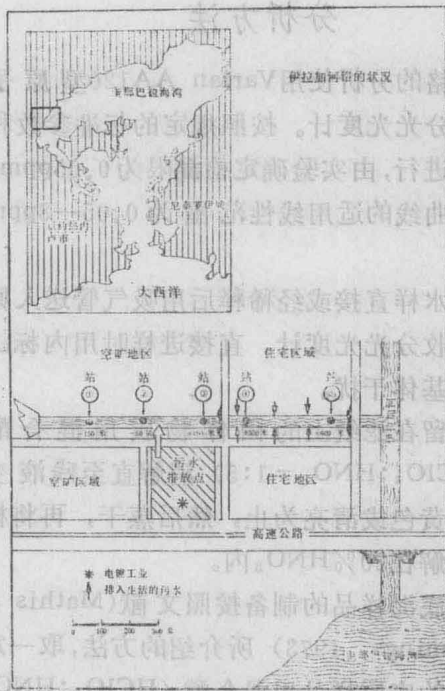


图1 五个监测站的位置

里,水底沉积物样品装在2升容量的塑料容器中。

水的温度和pH在现场测定,由海洋研究所同时采样和测定水体中的溶解氧。

所有样品从采样直至开始进行分析之前都在5℃下贮存。

三小时后,水样上清液通过Whatman 42号滤纸和0.45微米的微孔滤纸过滤,然后将滤纸干燥并称重,求出每升水样中悬浮物的量。

沉积物中的大颗粒用粗筛子除去,然后过35目筛(0.5mm孔径),得到粉状的沉积物用去离子水洗两次转移到瓷盘内风干恒重和研碎。

对在排放到研究区域之前的工业污水进行六周的连续取样,样品用Whatman 42号滤纸过滤,分析总铬、 Cr^{6+} 及 Cr^{3+} 。用Thompson Weir法(Braile, 1971),测定排放物的流速。

分析方法

铬的分析使用Varian AA120型原子吸收分光光度计。按照规定的标准参数和步骤进行,由实验确定检测限为0.05ppm,工作曲线的适用线性范围为0.05—8ppm Cr。

水样直接或经稀释后用吸气管送入原子吸收分光光度计。直接进样时用内标法消除基体干扰。

留在滤纸上的固体物质用混合酸($\text{HClO}_4:\text{HNO}_3=1:5$)消解直至残液变为淡黄色或清亮为止,然后蒸干,再将样品溶解在20% HNO_3 内。

底泥样品的制备按照文献(Mathis & Cummings, 1973)所介绍的方法,取一定重量的底质样品用混合酸($\text{HClO}_4:\text{HNO}_3=1:5$)进行16小时的消化,得到的酸溶液转移到另一个容器中,剩余的残渣用去离子水洗涤一次。洗涤液与酸液合并后用上述一些混合酸再消解,直至溶液变为淡黄色或清亮为止,然后蒸干,再用20% HNO_3 稀释至一定的体积。

同等量的酸通过同样的消化过程制备试剂空白。

工业污水样品经稀释后直接吸入原子

吸收分光光度计。

区别分析 Cr^{3+} 及 Cr^{6+} 有两种方法:

(a) 按照健康与安全实验室(Harley, 1967)所介绍的技术将六价铬以铬酸盐形式沉淀出来。(b)当铬酸盐的浓度不够生成沉淀时,将 Cr^{6+} 富集在阴离子交换树脂上。

Cr^{3+} 的浓度是由总铬与 Cr^{6+} 之差求出的,其中 Cr^{6+} 是用阴离子交换法测定的,另一方法是按铬酸盐沉淀法处理后直接测定滤液中的 Cr^{3+} 。

铬酸盐在悬浮物中的吸持实验是在实验室完成的,由支流采来的水和悬浮物用 $\text{Cr}^{51}(\text{VI})$ 作为示踪剂,按照国际原子能机构,摩纳哥海洋放射性实验室提出的技术方法(Duursma & Bosch, 1970)进行实验。悬浮物选用二种质量浓度(0.084毫克/毫升及2.4毫克/毫升)。开始实验经六天悬浮液达到稳定状态后,由吸留在颗粒物中的 $^{51}\text{Cr}^{6+}$ 的放射性强度与溶液中 $^{51}\text{Cr}^{6+}$ 的放射性强度之比求出吸留在悬浮物中 Cr^{6+} 的百分率。

结果

排入支流中的电镀工业废水平均排放量为0.17升/秒,排出的总铬浓度为1290毫克/升,以 Cr^{6+} 为主(表1)。

表1 流出工业废水中的总铬浓度和 Cr^{3+} 及 Cr^{6+} 的分配百分率

采 样 日 期	Cr 总 量 (毫克/升)	Cr ³⁺ %	Cr ⁶⁺ %
1 4月28日~5月6日	986	—	—
2 5月9日~5月12日	4483	4	96
3 5月16日~5月20日	433	16.7	83.2
4 5月25日~5月27日	427	16.5	83.5
5 5月31日~6月3日	1043	16.2	83.7
6 6月6日~6月10日	370	12.2	87.8
平均	1290±1592	13.1±5.4	87±5.5

平均流速=0.17±0.003升/秒

440640±77760升/月

每月排放铬的总量=573公斤

测得水体, 沉积物及悬浮物中总铬的平均浓度如表 2 及图 2 所示。

本项工作测得水和沉积物中铬平均值分别比文献 (Mathis & Cummings, 1973), Namminga & Wilhm, 1977,) 中报导的至少高 1 或 2 个数量级。

在铬排放点的上游各站间随着到排放点距离的增加, 总铬浓度较快地降低, 但在沉积物及悬浮物中仍有很高的含量。

在排放点下游水中可溶性的总铬迅速地转移除去, 大量地吸持到沉积物及悬浮物中。铬在悬浮物中浓度与水中浓度的比值在 3 号站上为 7.6×10^2 , 5 号站上为 8×10^4 (表 2)。

水样中 Cr^{6+} 的测定结果列于表 3 中。在 3 号站上总铬中平均有

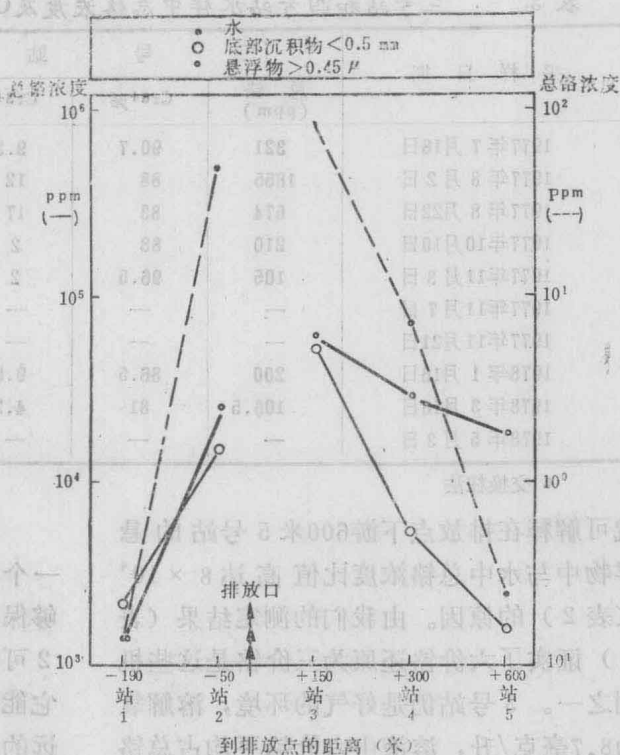


图 2

在支流水体成分中总铬浓度的平均分布

$87\% \pm 5.5\%$ 的 Cr^{6+} , 在 4 号站上分析的样品总铬中 Cr^{6+} 分布在 92.4% 至 34% 范围内。

溶解氧的浓度在 2 号及 3 号站上是正常的 (8.7 毫克/升及 8.1 毫克/升), 而在 4 号站下降到 1.1 毫克/升, 在 5 号站则低得无法测出。(美国公共卫生协会, 美国水利协会, 水污染控制联合会, 1971)。

讨 论

电镀工业每月往伊拉加河的支流内排放铬的总量约为 500 公斤, 主要是六价形态的铬, 占 $87\% \pm 5.5\%$ (见表 1)。

5 号站的水中总铬低浓度平均值为 0.23 ppm, 与 3 号站的浓度 80 ppm 相比, 降低的数量级说明不是一个简单的稀释过程。因此, 用铬从水中转移除去的机制,

表 2 河水、悬浮物和沉积物中总铬浓度的平均值和变动范围

监测站 ^a	试 样	变动范围		分析 样品数	平均值
		最小量	最大量		
-190 (1)	悬浮物	90	8730	7	2210
	水	0.05	0.35	7	0.14
	沉积物	210	2920	7	1420
-50 (2)	悬浮物	290	46700	7	15260
	水	0.07	192	7	54
	沉积物	11400	70000	7	24820
+150 (3)	悬浮物	16900	227000	7	61070
	水	7	371	7	80
	沉积物	10070	69700	7	54300
+300 (4)	悬浮物	810	75850	7	27370
	水	0.04	38	7	6
	沉积物	1780	11020	7	5440
+600 (5)	悬浮物	840	52750	7	18620
	水	0.03	0.73	7	0.23
	沉积物	230	4870	7	1700

^a 距离排放点的米数 (0881) 1

表 3 三号站和四号站水样中总铬浓度及 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 分布百分率

采 样 日 期	三 号 站			四 号 站		
	总 铬 (ppm)	$\text{Cr}^{6+}\%$	$\text{Cr}^{3+}\%$	总 铬 (ppm)	$\text{Cr}^{6+}\%$	$\text{Cr}^{3+}\%$
1977年7月18日	321	90.7	9.3	47.60	92.4	7.5
1977年8月2日	1855	88	12	49.20	90	11
1977年8月22日	574	83	17	13.70	48.5	51.4
1977年10月10日	210	88	2	—	—	—
1977年11月3日	105	96.5	2	—	—	—
1977年11月7日	—	—	—	0.45	34 ^a	66
1977年11月21日	—	—	—	14.85	60.5	23.4
1978年1月16日	200	86.5	9.5	49.50	76	3.6
1978年3月16日	106.5	81	4.2	—	—	—
1978年5月3日	—	—	—	0.13	35.9 ^a	64.1

^a 交换柱法

就可解释在排放点下游600米5号站的悬浮物中与水中总铬浓度比值高达 8×10^4 (表2)的原因。由我们的测定结果(表3)证实了六价铬还原为三价铬是这些机制之一。3号站仍是好气的环境,溶解氧为8.7毫克/升,溶液中六价铬平均占总铬的 $87\% \pm 5\%$ 。4号站的区域内有生活污水排放到河流中,产生了硫化氢使溶解氧迅速还原。所以在某些样品中六价铬占溶液中总铬的百分数下降到34%了。这与被污染的天然水中获得的结果(Mearns等, 1976)是一致的。

即使从3号站到4号站总铬浓度下降了40倍之多(见表3, 1977年8月2日),但从被污染的4号站采的某些样品中 Cr^{6+} 所占的百分比仍很高,达到90%。由这些观测结果可以导出这一假设,对电镀工业排到水中的铬的转移所起的作用除了还原过程外还有物理化学或生物学的机制是主要原因。正如我们在实验室内的吸附实验所证实的,在这个支流中确实发生了 Cr^{6+} 被颗粒物吸持的过程。当然,吸持的程度与河水中悬浮物的浓度有关。在7个月的采样期间我们测定了悬浮物的浓度范围从3号站的16.1毫克/升至4号站的230毫克/升。

尽管在这个系统里溶液中铬显示出了一个自净过程,但某些结果证明铬仍然能够保留在溶液中或吸附在悬浮物上。由表2可以清楚地看到,铬吸着在悬浮物上是它能随水流运动和到达5号站下游1千米远的圭那巴拉海湾的主要原因。因此,铬能够在河口被生物系统富集,甚至通过水生食物链进入人体。

吸附到沉积物上的铬,只能被本区海底生物利用,除非铬的沉积物重新悬浮起来,释放出的铬重新通过生物及物理—化学反应进行到水环境中。例如在采样期间,温度增加到 11°C 时可能会影响到新陈代谢的过程,因此而改变了这个体系中对铬的吸收及排泄的比例(Cairns等人, 1975)。

目前的工作主要集中在测定河口地区生物系统(过滤性饲料filter-feeders及海滨植物)中的铬,以便评价环境中铬在生物体中的累积能力。从而获得更多的关于大量有毒六价铬排放到水生环境中所造成的污染资料,以便说明此项污染是否会造成本地区实际存在的污水的污染问题那样严重。

王同山、王立军译自《Environmental Pollution(Series B)》

1 (1980) 117—126. 章申校

三价铬与六价铬通过小麦根部的吸收 迁移和在小麦植株内的存在形态

山口武则 麻生末雄

前言

丁沃尔等¹⁾1934年提出报告,推测人体溃疡病同土壤和植株的铬含量有关。铬是土壤和水等自然界中含量较多的元素,近年来从铬酸盐制造厂排出的废物中含有大量的六价铬,污染了工厂周围的土壤,一下子构成污染问题²⁾。作者们以前的报告系就水培和土培的各种作物研究三价铬(Cr^{3+})的影响。本报告则是探讨三价铬(Cr^{3+})和六价铬(CrO_4^{2-})对水培小麦幼苗的影响,依 Cr^{51} 通过作物根的吸收迁移的状况,研究 Cr^{3+} 阳离子、 CrO_4^{2-} 阴离子,并比较它们在小麦体内的形态变化,兹报告某些见解于后。

实验材料及方法

实验 I. 小麦根对 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的吸收和迁移

播种“农林61号”小麦于发芽皿中,放在25℃恒温室内发芽。播种三天后,选择发芽均匀的幼苗移进聚乙烯网房。在容积为10升的聚乙烯盆中用HOAGLAND培养液进行水培种植。将栽培4—5周的幼苗按10株一份移植于200毫升的长颈三角瓶内,拌入以 Cr^{51} 标记的硫酸铬和铬酸钠两种铬盐,铬的投加量分别为0, 0.005, 0.025, 0.125, 0.625, 3.125毫克分子当量。投加五天后拔出小麦苗进行放射线自显摄影。另外,用自来水把麦根冲洗干净,将根部和茎叶分开,110℃烘干并称

重。烘干物在550℃灰化后用闪烁计数管测出 Cr^{51} 的 γ 射线值。

实验 II. 小麦株内铬的形态

用和实验 I 相同的方法给所培育的小麦投加铬,五日后拔出。接着用自来水洗净根部,并将根部与茎叶分开,测出鲜体重,继后对该两部分依次用水、80%酒精、0.1N盐酸加以浸泡,并进行粉碎提取,用闪烁计数管测出由提取液的 Cr^{51} 所决定的 γ 射线量。之后使投加 CrO_4^{2-} 麦苗的水浸出液通过阳离子交换树脂(Dowex-50Na型)柱,测出其流出液和1N盐酸浸提液中的 Cr^{51} ,通过树脂的那一部分减压浓缩后用滤纸电解法加以分离。电解条件为:东洋No52滤纸, pH5.0的醋酸缓冲电解液,离子强度0.05,电压13.8v/cm,电解时间90分钟。此外分别添加等克分子量的柠檬酸钠和羧基丁二酸钠于 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 中,并在相同条件下用滤纸电解法进行分离。烘干用于滤纸电解的滤纸,立即进行X线摄影,获得自动X射线照片。X胶片在一定条件下显影,并用加了570毫微米滤波器的电子仪器(阿达库“光学机械制造厂,滤纸电解用浓度计AG—4)测出黑度值。

结果和研究

关于铬对作物的影响,太田等⁴⁾调查了铬铁矿渣中的铬对水稻幼苗的影响,南等⁵⁾用水稻作水培有害试验,报导了有关

铬酸钠的影响。本文作者先是探讨植物发芽和幼苗期的 Cr^{3+} 浓度的影响⁶⁾，继而写出关于 Cr^{3+} 浓度对土培作物影响的研究报告⁷⁾。本报告对 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的影响以及作物根的吸收、转移状况作了调查，进而着重研究 Cr^{3+} 阳离子和 CrO_4^{2-} 阴离子在植株内的形态变化。其结果示于图1和照片1 (A—D, 略)，植株吸收量是 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 二者都是随铬浓度的提高而增多，但吸收率却变小，只是 CrO_4^{2-} 的吸收率当铬含量大于0.125毫克分子当量时则又增大。推测其原因在于铬浓度高时根部受到了障碍，积聚在根表面的铬的物理性吸收等等所引起，但还需进一步研究。

此外，如以茎叶与根部相比较，根部吸收率减少得更显著，茎叶则显示有某些增加的趋势。就全株而言， CrO_4^{2-} 比起 Cr^{3+} 来是在高浓度范围内显示高值。因为在 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的情况下，pH都是随投加液浓度而变化，所以调节投加液的pH值，以研究pH值对铬吸收的影响。图2表示了 CrO_4^{2-} 的结果，亦即关于pH值和浓度对小麦苗的 CrO_4^{2-} 吸收量的影响，当pH为5.0, 6.0, 7.0和不加调节时，显示出铬的吸收趋势并无多大差异。其次，用茎叶加根部的cpm值去除茎叶的cpm值，再乘上100即得茎叶的转移率，如表1所示，

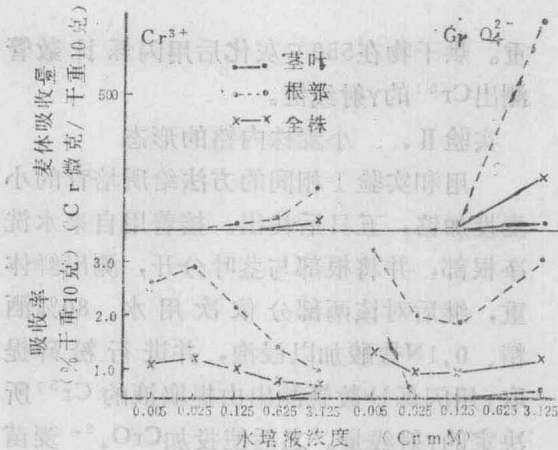


图1 浓度对小麦吸收 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的影响

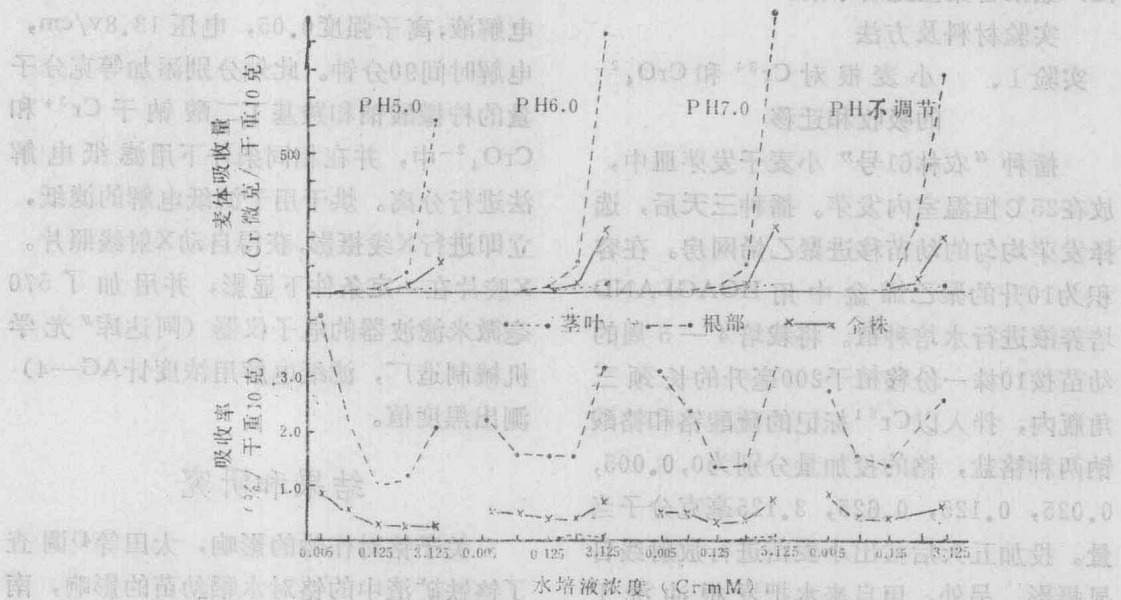


图2 浓度和pH值对小麦吸收 CrO_4^{2-} 的影响