

柠檬酸和 EDTA 对 Cr(VI) 在黄棕壤和红壤上吸附行为的影响

仓 龙, 周东美, 邓昌芬

(中国科学院南京土壤研究所 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

摘 要:采用室内实验方法研究了 Cr(VI) 在黄棕壤和红壤上的吸附等温线以及平衡溶液酸度、不同浓度柠檬酸和 EDTA 存在时对 Cr(VI) 在 2 种土壤上吸附过程的影响。结果发现, 柠檬酸的存在均降低了 Cr(VI) 在 2 种土壤上的吸附量, 表现出明显的竞争吸附; 而 EDTA 对 Cr(VI) 在黄棕壤上的吸附几乎没有影响, 而对其在红壤上的吸附有抑制作用。该研究结果将有助于理解 Cr(VI) 的土壤溶液平衡过程。

关键词:有机酸; Cr(VI); 黄棕壤; 红壤; 吸附

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 – 2043(2004)04 – 0710 – 04

Effect of Citric Acid and EDTA on Adsorption of Chromium (VI) in Yellow Brown Soil and Red Earth

CANG Long, ZHOU Dong-mei, DENG Chang-fen

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Chromium exists in environment in two major valences as Cr (III) and Cr (VI), and the latter one is very hazardous to human beings. In China, soil Cr pollution is severe, mainly caused by tannery, papermaking and mining. Once Cr enters soil, it will react with soil constitutes in different physical and chemical manners. Low molecular weight organic acids widely distributed in soil will affect Cr (VI) behavior in soil, but very limited studies are performed on the work. The adsorption isotherms of Cr (VI) in yellow brown soil and red earth were investigated under different solution pH, the coexistence of citric acid and EDTA conditions. Cr (VI) adsorption quantity in the red earth was higher than that in the yellow brown soil, which maybe attributed to the high content of Fe and Al oxides in the red earth rather than the yellow brown soil; while, Cr (VI) adsorbed in the yellow brown soil was desorbed more difficultly than that in the red earth. The higher the solution pH, the less the Cr (VI) adsorption in soil. Citric acid reduced Cr (VI) adsorption quantity in the two soils, while EDTA reduced Cr (VI) adsorption quantity in the red earth but had no effect in the yellow brown soil. Cr (VI) adsorption quantity reduced at first, then increased, with the increase of citric acid to Cr (VI) ratios in the yellow brown soil solutions, because high concentrations of citric acid possibly resulted in the reduction of Cr (VI). EDTA had no effect on Cr (VI) adsorption even in the increased concentration in the yellow brown soil solution, since the low contents of Fe and Al oxides not suitable for the EDTA adsorption, while Cr (VI) adsorption quantity decreased gradually with the increase of citric acid or EDTA in the red earth solution.

Keywords: organic acid; Cr(VI); yellow brown soil; red earth; adsorption

自然环境中的 Cr 主要以三价和六价 2 种价态存在。通常, Cr(III) 毒性较小, 且易于在土壤上发生吸附

和沉淀作用而不容易发生移动; 但 Cr(VI) 则具有明显的移动性和致癌致畸作用^[1,2]。

印染和纺织污水的超量排放往往会导致土壤 Cr 的污染。由于 Cr(VI) 在水溶液中主要以 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等阴离子形态存在, 因此它与其他金属离子在土壤表面有着明显不同的吸附行为^[3]。事实上, 土壤中微生物和植物根际会释放出小分子有机酸, 同时

收稿日期: 2004 – 01 – 09

基金项目: 国家自然科学基金(20207010); 国家重点基础发展规划项目(2002CB410808)

作者简介: 仓 龙(1978—), 男, 硕士, 主要从事污染土壤电动修复方面的研究工作。

联 系 人: 周东美

有机质也能分解出有机酸,另外在重金属污染土壤修复中也常采用一些有机络合剂来改变重金属的生物有效性和移动性等,导致这些小分子有机酸对土壤中 Cr(VI) 的吸附行为产生影响。

Cr(VI) 于单一条件下在土壤中的吸附行为已有较多研究^[1,4],而 Mesuere 和 Fish^[5]研究了 Cr(VI)与草酸盐在针铁矿上的竞争吸附。最近不少文献研究了 Cr(VI) 与苯酚类、苯胺类有机物之间的交互作用^[6-9]。但是,有关小分子有机酸对 Cr(VI) 在土壤中吸附行为为影响的研究仍较少。因而,研究有机络合剂对 Cr(VI)在不同土壤中的吸附行为的影响,对于深入理解

Cr(VI)在土壤-水系统中的迁移、转化以及铬污染土壤的修复研究等具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 土壤的采集和制备

红壤采自江西鹰潭中国科学院红壤生态实验站,为荒地土壤(0~20 cm);黄棕壤采自江苏南京,为菜园土(0~40 cm)。所有样品经风干后捣碎,剔除草根和其他杂质,研磨过 60 目筛,储存于磨塞广口瓶中备用。

1.2 Cr(VI)在土壤上的吸附等温线

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of the soil tested

土壤	pH (1:2.5)	有机质 /%	氧化铁 /%	氧化铝 /%	二氧化硅 /%	氧化锰 /%	阳离子交换量 CEC /cmol(+)·kg ⁻¹
黄棕壤	5.55	1.6	39	24	9.3	0.42	16.54
红壤	4.28	1.1	42	41	7.5	0.18	12.21

分别称取 1.000±0.001 g 的黄棕壤和红壤于塑料离心管中,加入含不同浓度 Cr(VI) 的 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液 10 mL,使 Cr(VI)的起始浓度分别为 0、2、4、8、10、20、25、40 和 50 mg·L⁻¹,振荡 2 h 后于 6 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,过滤后测定溶液中 Cr(VI)的浓度。

1.3 溶液酸度影响下的 Cr(VI) 在土壤上的吸附和解吸试验

分别称取 1.000±0.001 g 的黄棕壤和红壤于塑料离心管中,加入含 0.2 mmol·L⁻¹ Cr(VI) 的 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液 10 mL,用 NaOH 和 HCl 调节成不同的 pH 值,振荡 2 h 后于 6 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,过滤后测定平衡液的 pH 和 Cr(VI) 的浓度。Cr(VI) 的解吸采用加入 10 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaH₂PO₄ 溶液振荡 2 h 后于 6 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,过滤后测定溶液 pH 和 Cr(VI)浓度。

1.4 柠檬酸、EDTA 存在条件下 Cr(VI) 在土壤上的吸附试验

分别称取 1.000±0.001 g 的黄棕壤和红壤于塑料离心管中,加入含 0.2 mmol·L⁻¹ Cr(VI)、不同浓度的柠檬酸和 EDTA 的 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液 10 mL,使柠檬酸或 EDTA 的起始浓度分别为 0.1、0.2 和 0.4 mmol·L⁻¹,用 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 值,振荡 2 h 后于 6 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,过滤后测定平衡液的 pH 和 Cr(VI)的浓度。

1.5 Cr(VI)浓度的测定

采用二苯碳酰二肼比色法,于 540 nm 比色。Cr(VI)的吸附率 = Cr(VI)吸附量/Cr(VI)总加入量
Cr(VI)的解吸率 = Cr(VI)解吸量/Cr(VI)总吸附量

2 结果和讨论

2.1 Cr(VI) 在红壤和黄棕壤上的吸附等温线以及溶液酸度对 Cr(VI)吸附的影响

图 1 是 Cr(VI)在红壤和黄棕壤上的吸附等温线,其中黄棕壤对 Cr(VI)吸附的介质 pH 约为 5.44,而红壤对 Cr(VI)吸附的介质 pH 约为 4.29。由图 1 可知,Cr(VI) 在红壤上的吸附量要高于在黄棕壤上的吸附量,这是因为红壤较黄棕壤的铁、铝氧化物含量高,而 Cr(VI)的吸附主要发生在这些氧化物表面^[10],所以它在红壤上的吸附量要高于其在黄棕壤上的吸附量;同时,红壤较黄棕壤也具有较低的 pH。

图 2(a) 和 (b) 显示了溶液酸度对 Cr(VI) 在 2 种土壤上吸附和解吸的影响。随着平衡溶液酸度的改

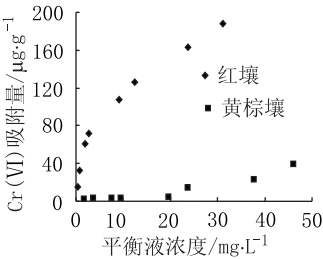


图 1 Cr(VI)在黄棕壤和红壤上的吸附等温线
Figure 1 Adsorption isotherms of Cr(VI) in yellow brown soil and red earth

变, Cr(VI) 在土壤上的吸附量出现了明显变化。当 pH 增加时, 平衡液中 Cr(VI) 的含量逐渐增加, 其在土壤上的吸附量则相应减少, 这与一般带正电荷的金属离子在土壤中的吸附量随 pH 增加而增加是相反的^[11]。而当溶液酸度增加时, 必然会导致土壤表面负电荷的减少, 从而对金属阳离子的吸附量相应减少, 对带负电荷的 Cr(VI) 的吸附量则相应增加。当平衡液 pH 为 6 时, 红壤的吸附量急剧下降, 而在这之前, 其吸附量的变化一直很平缓, 出现这种现象的原因是 pH 的变化改变了 Cr(VI) 的存在形态以及土壤表面的净负电荷量。

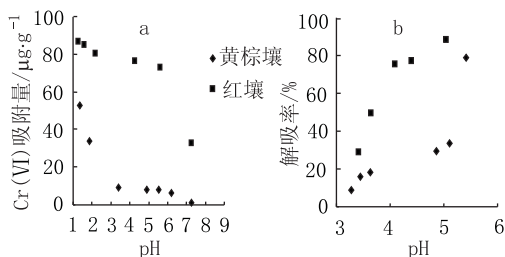


图 2 pH 对 Cr(VI) 在土壤中吸附(a)和解吸(b)的影响

Figure 2 Effect of pH on Cr(VI) adsorption (a) and desorption (b) in yellow brown soil and red earth

随着溶液 pH 的增加, Cr(VI) 在 2 种土壤上的解吸率也逐渐增加, 这主要是因为 Cr(VI) 在高 pH 条件下的吸附主要通过与土壤表面带正电荷的位点发生静电作用而产生的, 这种结合作用很弱, 所以解吸率也大^[12]。另外, 红壤的解吸率在整个 pH 范围内都大于黄棕壤, 这可能是因为红壤对 Cr(VI) 的结合能力要小于黄棕壤对 Cr(VI) 的结合能力^[13, 14]。

2.2 柠檬酸和 EDTA 对 Cr(VI) 在土壤上吸附的影响

土壤中有机的存在将会影响重金属在土-水界面上的行为, 根据土壤、矿物对 Cr(VI) 吸附机制的研究^[1], 可能存在以下几种模式: 第一, 当有机酸进入到土壤中后, 会离解为带负电荷的阴离子, 从而与 Cr(VI) 在土壤上发生竞争吸附; 第二, 有机酸在土壤表面的吸附改变了其吸附结构和表面电荷分布, 从而影响到 Cr(VI) 的吸附; 第三, 由于 Cr(VI) 具有一定的氧化性, 其与有机酸在某些条件下可能会发生氧化-还原反应。另外酸度在此交互作用过程中具有重要作用, 因为酸度的改变会改变有机酸离子的形态和土壤的表面电荷, 从而影响到有机酸和 Cr(VI) 在土壤表面的吸附。

图 3(a) 和 (b) 显示了在 Cr(VI) 浓度为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时加入等摩尔浓度的柠檬酸和 EDTA 时对 Cr(VI) 吸附率随 pH 的变化结果。无论是在黄棕壤

还是在红壤上, 柠檬酸的存在均明显抑制了 Cr(VI) 在土壤上的吸附量。对黄棕壤而言, 在 pH 较低的条件 (pH 在 1~4 之间) 柠檬酸对 Cr(VI) 吸附的抑制作用尤为明显。这种对 Cr(VI) 吸附的抑制很显然是柠檬酸与 Cr(VI) 的竞争吸附所造成的。在土壤吸附点位一定的情况下, 柠檬酸的加入占据了一些土壤吸附点位而减少了 Cr(VI) 在土壤上的吸附。而 EDTA 对 Cr(VI) 在黄棕壤吸附的影响不明显。但是, 在红壤上 EDTA 与柠檬酸一样也减少了红壤对 Cr(VI) 的吸附, 这是因为红壤具有较多的金属氧化物, 从而吸附了部分 EDTA 而对 Cr(VI) 的吸附产生抑制作用。

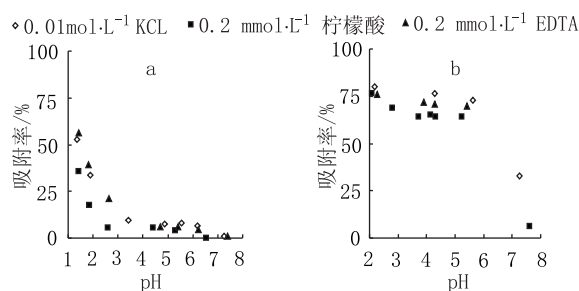


图 3 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl、 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸和 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 存在条件下 pH 对 Cr(VI) 在黄棕壤 (a) 和红壤 (b) 上吸附的影响

Figure 3 Effect of pH on Cr(VI) adsorption in yellow brown soil (a) and red earth (b)

2.3 不同浓度柠檬酸和 EDTA 对 Cr(VI) 在土壤上吸附的影响

图 4(a) 和 (b) 是 3 种不同浓度的柠檬酸对 Cr(VI) 在黄棕壤和红壤上吸附率随 pH 的变化情况。当柠檬酸与 Cr(VI) 的摩尔浓度比为 1/2 和 1 时, 它抑制了 Cr(VI) 在黄棕壤上的吸附, 且随相对比例的增加抑制作用愈加明显; 而当摩尔浓度比为 2 时则促进了 Cr(VI) 的表现吸附率。这可能是因为高的柠檬酸浓度时, 它与 Cr(VI) 的氧化还原作用不可忽视。

随着柠檬酸浓度的增加, 柠檬酸对 Cr(VI) 在红壤上吸附的抑制作用愈加明显。在摩尔比为 2 时其抑制作用最显著, 摩尔比为 1/2 时影响最弱。

以上结果显示, 不同浓度的柠檬酸对 Cr(VI) 在黄棕壤和红壤上的吸附影响是明显不同的, 在黄棕壤上柠檬酸的影响要比在红壤上复杂, 该过程仍还需进一步的研究。

图 5(a) 和 (b) 是 3 种不同浓度的 EDTA 对 Cr(VI) 在黄棕壤和红壤上的吸附率随 pH 变化的情况。加入不同浓度的 EDTA 对 Cr(VI) 在黄棕壤上吸附的影响不大, 这也表明 EDTA 在黄棕壤表面的吸附能力非常

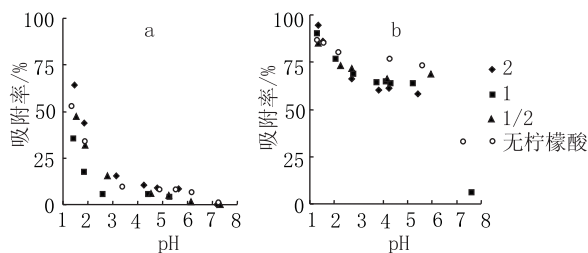


图 4 不同的柠檬酸和 Cr(VI) 比例条件下 pH 对 Cr(VI) 在黄棕壤(a)和红壤(b)上吸附的影响

Figure 4 Effect of pH on Cr(VI) adsorption in yellow brown soil (a) and red earth (b) in different ratios of citric acid to Cr(VI) of (2, 1, 1/2 and 0)

小,不与 Cr(VI)产生竞争吸附。而其对 Cr(VI)在红壤上吸附影响的结果表明,加入 EDTA 均降低了 Cr(VI)在红壤上的吸附,不同浓度的 EDTA 之间有差异。由于红壤与黄棕壤相比含有较多的铁、铝氧化物,其吸附阴离子的能力也强于黄棕壤,因而对 EDTA 的吸附也强于黄棕壤,在大部分 pH 范围内主要对 Cr(VI)的吸附起抑制作用。

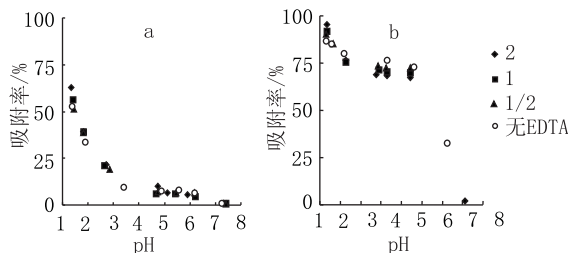


图 5 不同 EDTA 和 Cr(VI) 比例条件下 pH 对 Cr(VI) 在黄棕壤(a)和红壤(b)上吸附的影响

Figure 5 Effect of pH on Cr(VI) adsorption in yellow brown soil (a) and red earth (b) in different ratios of EDTA to Cr(VI)

3 结论

(1) 因为红壤较黄棕壤包含有较高含量的铁、铝氧化物, Cr(VI) 在红壤上的吸附量要高于其在黄棕壤上的吸附量, 而且, 随 pH 的增加, Cr(VI) 的吸附量减少。

(2) 柠檬酸的存在均降低了 Cr(VI) 在红壤和黄棕壤上的吸附量, 表现出明显的竞争反应过程; 而 EDTA

TA 对 Cr(VI) 在黄棕壤上的吸附几乎没有影响, 而对其在红壤上的吸附有抑制作用。

参考文献:

- [1] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 土壤、矿物对 Cr(VI) 吸附机制的研究[J]. 农业环境保护, 1993, 12(4): 150 - 152.
- [2] 周东美, 王慎强, 陈怀满. Cr(VI) 在土 - 水界面上的环境化学行为研究[J]. 土壤学报(增刊), 2000, 37: 124 - 131.
- [3] Zhou DM, Chen HM. Cr(VI) adsorption on soil colloids and clay minerals: Equilibrium and dynamics[J]. *J Environ Sci*, 2000, 12(3): 325 - 329.
- [4] 朱月珍. 土壤中 Cr(VI) 的吸附和还原[J]. 环境化学, 1982, 1(5): 359 - 364.
- [5] Mesuere K, Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(12): 2365 - 2370.
- [6] Deng B, Stone A T. Surface - catalyzed Chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2484 - 2494.
- [7] Deng B, Stone AT. Surface - catalyzed Chromium(VI) reduction: the $\text{TiO}_2 - \text{Cr}^{\text{VI}} - \text{Mandelic acid}$ system[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 463 - 472.
- [8] Zhou D M, Chen H M. Effect of Cr(VI) and p - chloroaniline interaction on their reaction behaviors on soil colloids[J]. *Pedosphere*, 1999, 9(3): 233 - 242.
- [9] Zhou D M, Chen H M, Zheng C R, et al. Catalytic effect of soil colloids on the interaction of Cr(VI) and p - methoxyphenol[J]. *Environ Pollu*, 2001, 111(1): 75 - 81.
- [10] 徐莉英, 邢光熹. 铁氧化物和层状硅铝酸盐矿物在土壤吸附重金属中的作用[J]. 土壤学报(增刊), 1995, 32(1): 201 - 209.
- [11] 周东美, 郑春荣, 陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究[J]. 土壤学报[J], 2002, 39(1): 29 - 35.
- [12] James BR, Petura JC, Vitale RJ, et al. Hexavalent chromium extraction from soils: A comparison of five methods[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 2377 - 2381.
- [13] 陈英旭, 朱荫涓, 袁可能, 等. 土壤中铬的化学行为研究 I: 几种矿物对 Cr(VI) 的吸附作用[J]. 浙江农业大学学报, 1990, 16(2): 119 - 122.
- [14] 陈英旭, 朱荫涓, 袁可能, 等. 土壤中铬的化学行为研究 II: 土壤对 Cr(VI) 吸附和还原动力学[J]. 环境科学学报, 1989, 9(3): 124 - 131.