

钟来元, 钟燕彬, 杨杰文. 六价铬在砖红壤中淋溶特征的模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5):901-906.

ZHONG Lai-yuan, ZHONG Yan-bin, YANG Jie-wen. Characteristics of Cr(VI) leaching in oxisol under simulated column experiment [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):901-906.

六价铬在砖红壤中淋溶特征的模拟研究

钟来元, 钟燕彬, 杨杰文*

(广东海洋大学农学院资源与环境系, 广东 湛江 524088)

摘要:通过室内土柱淋溶实验,研究了六价铬在砖红壤中淋溶特征以及有机肥和陪伴离子[Cu(II)、磷酸根]对该过程的影响,并探讨了模拟酸雨条件下,土壤中六价铬溶出特征。结果表明:高氧化铁含量砖红壤对Cr(VI)有很强吸附能力,当Cr(VI)输入量小于 $240\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平,其在淋溶液中浓度低于二苯碳酰二肼比色法检测限。土壤添加有机肥后,初始阶段淋溶液Cr(VI)浓度较对照处理高,但经历一段时间后,则较对照处理小,这表明有机肥一定程度上可减少Cr(VI)淋溶量。Cu(II)能提高土壤表面 ζ -电位和促进Cr(VI)吸附,并降低砖红壤Cr(VI)淋溶量;磷酸根可减小土壤表面 ζ -电位和土壤对Cr(VI)吸附量,从而促进Cr(VI)淋溶。模拟酸雨条件下,土壤中Cr(VI)淋溶量呈现出先逐渐增加后减少特征。当Cu(II)存在时,尽管土壤中Cr(VI)保持量最大,但其在淋溶液中浓度却较对照低,说明Cu(II)与Cr(VI)之间的相互作用有助于降低后者淋溶量。

关键词:六价铬;砖红壤;淋溶-迁移

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)05-0901-06 doi:10.11654/jaes.2016.05.012

Characteristics of Cr(VI) leaching in oxisol under simulated column experiment

ZHONG Lai-yuan, ZHONG Yan-bin, YANG Jie-wen*

(Department of Resources and Environmental Sciences, College of Agriculture, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: Understanding Cr(VI) leaching is important for assessments of groundwater and health risk of soil Cr. A simulated soil column experiment was conducted to examine the effects of organic fertilizer and coexisting ions on the release of soil Cr(VI) under simulated acid rain condition, using an oxisol. At Cr(VI) inputs less than $240\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, concentrations of Cr(VI) in leachate were below the detection limit of diphenylcarbazide colorimetric spectrophotometric method used in this study, which was attributed to the large adsorption capacity of Fe-rich soil for Cr(VI). In amendment of organic fertilizer, leaching of Cr(VI) was enhanced at the early stage, but reduced at the later stage, in comparison with the control, partially ascribed to the reduction of Cr(VI) to less mobile Cr(III) on the soil surface by organic fertilizer. At the coexistence of Cu(II), the mobility of Cr(VI) in the soil was inhibited because soil surface ζ -potential became more positive under the presence of Cu(II) and Cr(VI) adsorption was then promoted. On the contrary, more Cr(VI) was leached out of the soil in the presence of phosphate because of competition for surface adsorption sites. Acidic rain increased the release of Cr(VI) in the soil during the initial period but decreased as the experiment prolonged. Overall, this study would be helpful for us to understand the mobility of Cr(VI) in oxisol and to assess the environmental risk of Cr(VI)-polluted soil.

Keywords: hexavalent chromium; latosol; leaching

收稿日期:2015-12-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41371316);广东海洋大学大学生创新创业训练计划项目(CXXL2015059)

作者简介:钟来元(1966—),男,湖南武冈人,博士,教授,从事土壤重金属污染控制研究。E-mail:zhly66@163.com

*通信作者:杨杰文 E-mail:jw_yang@126.com

受电镀、皮革加工、印染、木材处理以及采矿等行业废水、废渣不当处置的影响,铬(Cr)已成为土壤常见污染物之一^[1]。据报道,我国某地冶炼厂周边农田土壤中总 Cr 含量高达 $3500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[2]。此外,某些蛇纹石或玄武岩发育的土壤,如广泛分布于我国海南岛、雷州半岛的砖红壤,由于成土母质 Cr 含量比较高,即使没有明显外源性输入,这类土壤总 Cr 平均含量也近 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[3]。在自然环境中,Cr 主要以+3 和+6 价等化学价态存在。相对而言,+3 价态的生物毒性和在土壤的迁移程度较小,而+6 价态不但对植物、人体都有很强毒害作用,还容易通过淋溶过程从土壤迁移至地下水^[4]。因此,研究土壤中 Cr(VI)淋溶特征,对于了解和评价高铬土壤地区地下水的环境与健康风险具有重要意义。

土壤及工业废渣中 Cr(VI)的淋溶-迁移程度与基质理化性状(如:质地、孔隙度、矿物组成)、水文特征、溶液 pH、伴随离子类型、有机质含量等因素密切相关,受 Cr(VI)在基质固-液界面吸附-解吸、氧化-还原、沉淀-溶解等反应以及地球水文过程的综合控制^[5]。研究证实,土壤表面对有机物还原 Cr(VI)反应有催化作用,从而导致在某些富含有机质土壤中,即使与惰性淋溶示踪离子 Br 相比,Cr(VI)淋溶行为也会呈现出明显滞后现象^[6-7]。在强碱性水解条件下,某些矿物晶格中 Fe(II)可被释放到溶液,将 Cr(VI)还原成 Cr(III),并使后者生成沉淀,最终减少 Cr 的淋溶-迁移量^[8]。EDTA、柠檬酸等有机酸以及 H_2SO_4 、 HNO_3 无机酸可溶解土壤固相、解吸表面吸附态 Cr(VI),从而提高了 Cr(VI)在溶液相的分配数量,促进其淋溶^[9-11]。

砖红壤是我国雷州半岛、海南岛等地区主要土壤类型,其高度风化、富含铁氧化物,一方面对 Cr(VI)的吸附量较大,另一方面又可催化有机物,将 Cr(VI)还原为迁移性较低的 Cr(III)^[12]。在这两种因素综合作用下,Cr(VI)能否表现出不同的淋溶-迁移状况还需深入研究。同时,土壤重金属复合污染现象普遍存在,大量养分离子通过施肥被引入土壤,这些伴随离子对 Cr(VI)吸附过程有重要影响,但尚不清楚在此影响下 Cr(VI)的淋溶过程将有何变化。此外,我国华南地区是典型酸雨区,在酸沉降影响下土壤 Cr(VI)淋溶程度大小也有待探讨。因此,基于以上分析,本文将利用自制土柱装置,研究有机肥、Cu(II)和磷酸根对砖红壤中 Cr(VI)淋溶过程的影响,并在此基础上考察模拟酸雨条件下砖红壤中 Cr(VI)溶出特征。选择研究

Cu(II)和磷酸根等伴随离子的作用是因为前者对 Cr(VI)吸附反应的影响已有文献报道^[13],故此有利于本文结果解释,而后者是典型专性吸附阴离子,且因磷肥施用普遍存在于砖红壤。

1 材料与方法

1.1 实验材料

重铬酸钾、高氯酸钠、硝酸铜、硫酸、硝酸等试剂均为市售分析纯;有机肥购自湛江灵峰肥业有限公司(有机碳含量 17.6%),实验过程中未做其他处理;实验用水为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水(Merck Millipore 公司 Milli-Q[®]水纯化系统制备);所用玻璃器皿在 10%稀硝酸浸泡过夜,经自来水、超纯水洗净后备用。

供试土壤采自广东省徐闻县 0~40 cm 层砖红壤,经风干、研磨,过 20 目或 100 目筛后备用。按参考文献[13]规定方法,用 pH 复合玻璃电极测得土壤 pH 值为 4.83,有机质含量 $15.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (重铬酸钾-外加热法),游离态氧化铁和无定形氧化铁分别用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液(DCB 法)和 pH3.0 草酸铵溶液浸提,含量分别为 $126.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。用虹吸管法提取到土壤胶体,X-射线衍射法鉴定出其所含主要矿物是高岭石、赤铁矿和三水铝石。

1.2 实验方法

1.2.1 土柱淋溶实验

所用自制土柱装置如图 1 所示(柱高 40 cm,内径 4.2 cm)。

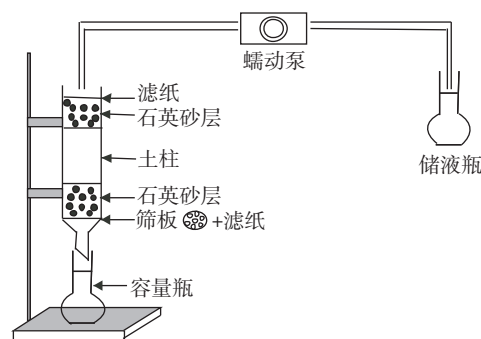


图 1 室内土柱淋溶装置示意图

Figure 1 Diagram of soil leaching experiment

为使淋溶液均匀扩散进入土柱,需在其上方放置约 2 cm 厚石英砂层和滤纸。称取 200 g 土壤,过 20 目筛装入土柱,并用橡皮锤轻轻敲击土柱以使上下紧实度均匀。研究有机肥对 Cr(VI)淋溶过程的影响时,则需将相同质量的土壤与 10.00 g 有机肥混合均匀后

再装柱。淋溶实验开始前,用蠕动泵(重庆杰恒蠕动泵有限公司 BT-100EA 型)按 $3.5 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速向土柱滴水以饱和土壤,待水淋出速率与加入速率相等时,即认为土壤水分达到饱和。

随后,按上述流速(以下同)将以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 为支持电解质的 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液(pH 值调节为 4.0)输入土柱。用 100 mL 容量瓶接受淋溶液,体积到达刻度线后,即完成 1 次取样(每日取样两次)。淋溶液过 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜后,测定其中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度。当淋溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度保持基本不变时,实验结束,整个实验共持续 24 d。按相同步骤研究陪伴离子对淋溶过程的影响,所不同的是输入溶液除含有相同浓度的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 外,还含有 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{II})$ 或磷酸根。

为进一步考察土壤中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶出情况,本文还用模拟酸雨溶液对其进行淋溶。按摩尔比 2:1 将浓硫酸和浓硝酸混合得到酸雨母液,再用超纯水稀释至 $\text{pH}=4.00 \pm 0.05$ 。随后将模拟酸雨输入到上述土柱中,按相同方法取样和处理淋溶液。考虑到当地降雨量和酸雨频次,整个实验酸雨淋溶总量约为 4000 mL。

1.2.2 砖红壤催化有机肥还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 反应动力学

称取若干份 0.500 0 g 土壤样品、0.150 0 g 有机肥(按 5% 有机碳添加水平)于 50 mL 塑料离心管,并将离心管与内容物称重计为 m_1 。随后,加入用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 作支持电解质的 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液 25 mL,同时再向管内加入微量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 以调节悬液初始 pH 值为 3.50 ± 0.05 。在不同反应时刻(0.5、1、2、3、4、5、6、7 d)取出其中 1 只离心管, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,将上清液倾倒完全后,测定其中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和总 Cr 浓度。将离心管与固体残渣称重(m_2)后,加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液 25 mL,以计算解吸土壤表面吸附态 $\text{Cr}(\text{VI})$ 数量^[14]。

1.2.3 砖红壤对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附等温线及 $\text{Cu}(\text{II})$ 或磷酸根与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的竞争吸附

称取若干份 0.500 0 g 土壤样品于 50 mL 塑料离心管,依次加入用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 作支持电解质的 0.1 、 0.2 、 0.4 、 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液 25 mL(初始 pH 均调节为 4.0)。振荡 24 h 后, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,过滤,测定滤液 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度。根据反应前后,溶液 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度差计算其吸附量。

本文还进一步研究了不同 pH 条件下 $\text{Cu}(\text{II})$ 或磷酸根对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附和土壤表面 ζ -电位的影响,以探明它们对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 淋溶过程的影响机理。具体步骤分别是:(1)称取若干份 0.500 0 g 土壤样品于 50 mL

塑料离心管,依次加入用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 作支持电解质且含有 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 陪伴离子的溶液 25 mL,随后再加入微量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 以将悬液 pH 值控制在 3.0 至 6.0 范围。振荡 24 h,离心、过滤,测定滤液 pH 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度;(2)称取一定质量过 300 目筛土壤样品于锥形瓶中,再按 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 颗粒浓度加入一定体积以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 为支持电解质的 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{II})$ 或磷酸根溶液。悬液经超声波分散后,等分于若干个 50 mL 塑料离心管,并将悬液 pH 调至所需范围(3.0~8.0),平衡 2 d 后,取数毫升悬液测定其 ζ -电位(ZetaPals, Brookhaven 仪器公司,美国)。以上实验均以不加陪伴离子为对照。

1.3 分析方法

溶液 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度测定用二苯碳酰二肼比色法^[13],总 Cr 浓度测定用火焰原子吸收分光光度法,两者浓度差即为 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度。

2 结果与讨论

2.1 有机肥对砖红壤中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 淋溶过程的影响

从图 2 可知,在所研究的 $0.1 \sim 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 初始浓度范围内,土壤对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量随初始浓度增加而增加,且未达到饱和,吸附量最大可达 $555.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这表明富含氧化铁的砖红壤对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 有较强吸附能力。前人研究已证实,针铁矿、赤铁矿等土壤中常见氧化铁在自然环境 pH 条件下对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 等阴离子形态污染物有很强烈的吸附作用,吸附方式以形成表面单齿或双齿络合物为主^[15]。因此,如图 3 所示,未添加有机肥时,第 40 次取样溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度仍低于 DCB 比色法检测限。计算可知,此时 $\text{Cr}(\text{VI})$ 输入量达到 $240 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水平,但此后淋溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度随

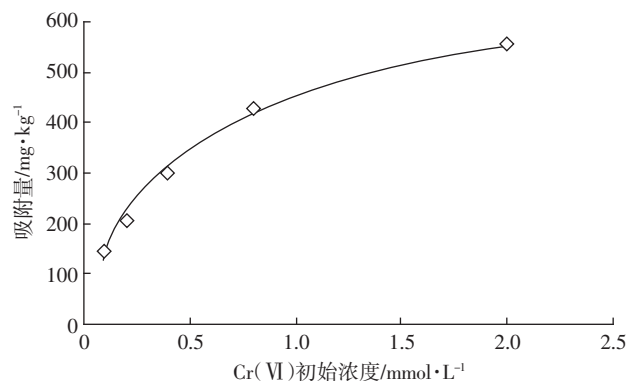


图 2 砖红壤对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherm of $\text{Cr}(\text{VI})$ by oxisol

输入量的增加而逐渐增加。

从图3还可以看出,加入有机肥后,Cr(VI)淋溶行为特征有所变化。与对照相比,初始阶段淋溶液中即可检测到较高浓度Cr(VI),并在一段时间内持续增加。此外,值得关注的是,淋溶液中Cr(VI)浓度达到最大值后,随着实验进行又逐渐降低,且在所研究时间范围内趋于恒定。产生这种现象的部分原因是在土壤-有机肥复合体系中部分Cr(VI)被还原为迁移性较低的Cr(III)。如图4所示,在初始pH=3.5条件下,7d内溶液中Cr(VI)浓度逐渐减小至零,而Cr(III)逐渐升高。已有研究证实,土壤腐殖质某些官能团(如:羟基)具有一定还原性,还原反应速率从数天至数月不等^[16]。

2.2 伴随离子对砖红壤中Cr(VI)淋溶过程的影响

如图5所示,Cu(II)和磷酸根两种伴随离子对Cr(VI)淋溶过程有重要影响。与对照相比,Cu(II)可减少Cr(VI)的淋溶量而磷酸根则有促进作用,如在pH=5.30±0.05条件下,对照处理Cr(VI)吸附百分比

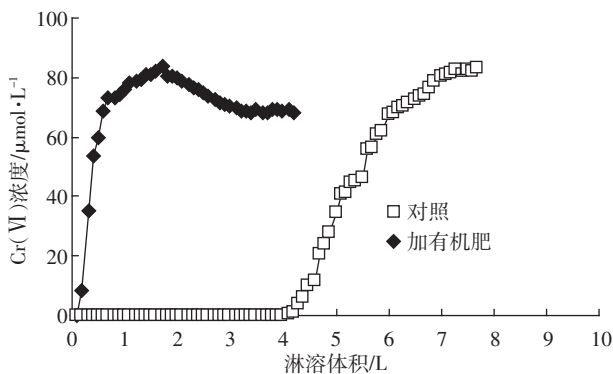


图3 有机肥对砖红壤中Cr(VI)淋溶过程的影响

Figure 3 Influence of organic fertilizer on leaching of Cr(VI) in oxisol

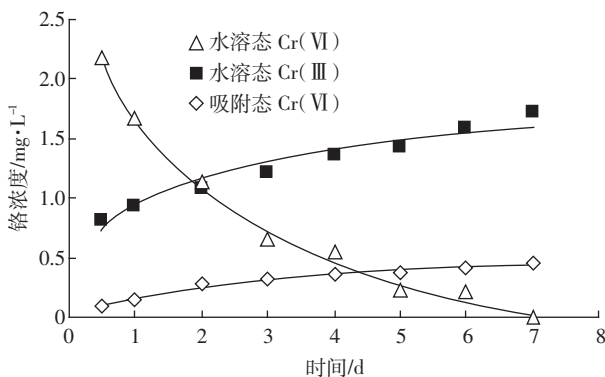


图4 砖红壤-有机肥复合体系中Cr(VI)还原动力学

Figure 4 Kinetics of Cr(VI) reduction in oxisol-organic fertilizer complex systems

为36.35%,加Cu(II)和磷酸根处理则分别为51.17%和22.24%(图6)。一般认为,离子在土壤溶液相中分配数量越多,越容易被淋溶。因此,以上现象应从伴随离子如何影响土壤吸附Cr(VI)角度进行解释。如图6所示,Cu(II)可促进砖红壤吸附Cr(VI),而磷酸根表现为抑制作用。徐仁扣等^[17]发现Cu(II)对广西红壤、江西红壤和湖南红壤吸附Cr(VI)有促进作用,且氧化铁含量越高,促进作用越明显。该研究还进一步指出其中可能机理是:(1)Cu(II)增加了土壤表面正电荷数量,从而有利于Cr(VI)的静电和专性吸附;(2)Cu(II)与Cr(VI)生成表面沉淀。尽管本文未对所得结果的机理加以深入探讨,但根据砖红壤的组成特征来看,以上两种机理在本文所研究的体系中也应成立。正如图7所示,加入Cu(II)后,土壤表面ζ-电位值较对照高,这是土壤表面对Cu(II)产生专性吸附和正电荷数量增加的有力证据。由于砖红壤中氧化铁含量明显高于红壤,Cu(II)的促进作用将更加显著,从而使得Cr(VI)淋溶量降低。

与Cu(II)相反,磷酸根属于典型专性吸附阴离

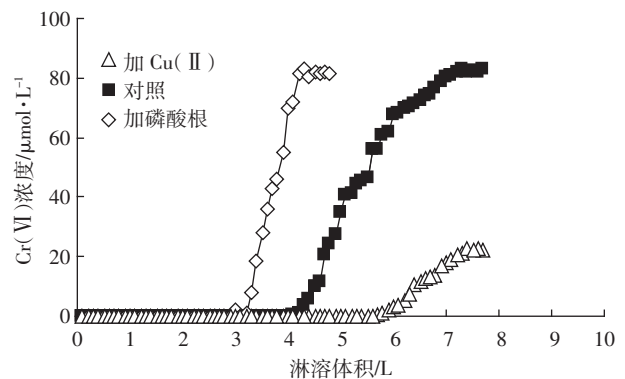


图5 伴随离子对砖红壤中Cr(VI)淋溶过程的影响

Figure 5 Influence of coexisting ions on leaching of Cr(VI) in oxisol

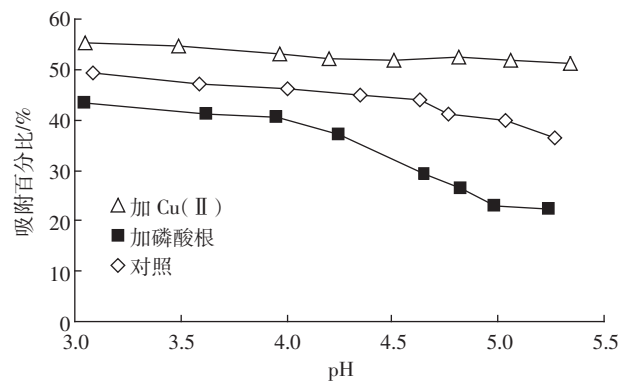


图6 伴随离子对砖红壤吸附Cr(VI)的影响

Figure 6 Influence of coexisting ions on Cr(VI) adsorption by oxisol

子,其减少土壤吸附 Cr(VI)有以下 3 方面影响机制:(1)降低土壤表面 ζ -电位(图 7),增强了土壤表面对 Cr(VI)的静电排斥作用;(2)与 Cr(VI)竞争某些吸附位点,并对吸附态 Cr(VI)有解吸作用^[14];(3)自身吸附到土壤表面过程中释放出的羟基(OH⁻)对 Cr(VI)吸附也有抑制作用^[18]。因此,磷酸根的存在将使得更多 Cr(VI)保存在土壤溶液相,这将促进后者淋溶和迁移。

2.3 酸雨对砖红壤中 Cr(VI)溶出的影响

从图 8 可知,酸雨影响下土壤中 Cr(VI)溶出过程可分为两个阶段,开始数次淋溶液中,其浓度迅速升高,达到最大值后则逐渐降低。张丽华等^[19]也观察到酸雨作用下,污染土壤中铬的释放过程可分为快速释放和慢速释放两个阶段,前者主要包括土壤表面易交换态和水溶态铬离子,而后者主要包括以专性吸附方式或其他难交换态方式保留在土壤表面的铬离子。同时,不同处理间 Cr(VI)溶出特征有所不同。加磷酸根处理,Cr(VI)溶出过程比其他两个处理较早达到平衡。这大致是因为磷酸根与 Cr(VI)之间

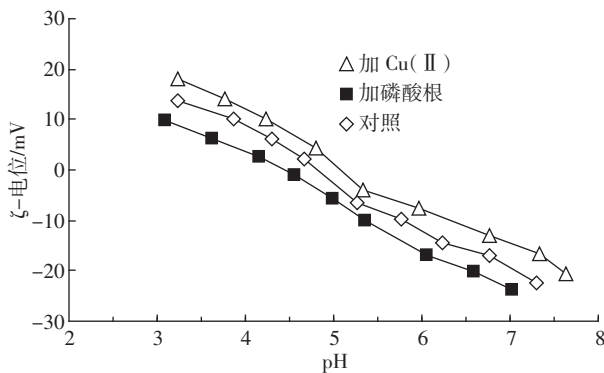


图 7 Cu(II)和磷酸根对土壤表面 ζ -电位的影响

Figure 7 Effect of Cu(II) and phosphate on zeta potential of oxisol surface

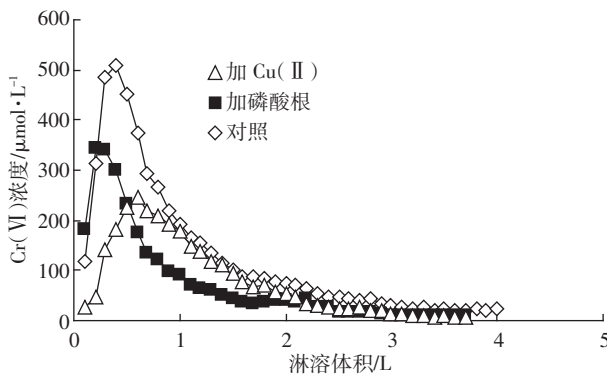


图 8 模拟酸雨条件下土壤中 Cr(VI)溶出特征

Figure 8 Release of Cr(VI) in oxisol under simulated acidic rain

的竞争吸附,导致后者静电吸附的比例增加,从而易被溶出。更为重要的是,虽然加 Cu(II)处理中土壤所保持的 Cr(VI)数量较对照多,但其溶出量却相对减少,具体原因如下:

通常认为酸雨加速土壤重金属溶出主要有两种方式^[20-21]:第一,溶液中 H⁺与表面金属阳离子的离子交换反应;第二,矿物晶格溶解反应,即 H⁺吸附到矿物表面并引起羟基质子化,使矿物晶格中金属离子与氧离子之间的结合强度降低和化学键断裂,最终导致矿物晶格破坏和表面吸附态离子随之释放到溶液中。根据以上分析可知,当 Cr(VI)与 Cu(II)共存时,由于相当数量的 Cu(II)吸附到土壤表面,从而使得输入到土壤中的部分 H⁺因与 Cu(II)之间的交换反应而被消耗,减少了对表面吸附态 Cr(VI)的溶出。

此外,如图 7 所示,Cu(II)可使土壤表面 ζ -电位增加,这同样不利于 H⁺的吸附和矿物溶解反应。更进一步的是,根据徐仁扣等^[17]研究结果,当 Cr(VI)与 Cu(II)共存时,两者还可能在表面生成沉淀,这也增强了前者在土壤中的稳定性。相反,在对照处理中,Cr(VI)吸附到土壤将引起表面 ζ -电位降低和负电荷数量增加^[22],而这有利于 H⁺吸附和矿物溶解。Eick 等^[23]也报道表面吸附态离子的存在可促进 H⁺溶解矿物反应。

3 结论

高氧化铁含量砖红壤对 Cr(VI)的吸附作用较强,有助于降低后者的淋溶强度,表现为输入量小于 240 mg·kg⁻¹时,淋溶液中 Cr(VI)浓度小于 DCB 比色法检测限。土壤添加有机肥后,前期淋溶液 Cr(VI)浓度较高,但后期则有所降低,部分原因归结为在土壤表面催化作用下,有机肥将 Cr(VI)还原为迁移程度较小的 Cr(III),这说明施用有机肥可一定程度降低 Cr(VI)淋溶量。Cu(II)可降低 Cr(VI)淋溶量,磷酸根则有促进作用。酸雨将提高土壤中 Cr(VI)淋溶量,但 Cu(II)的存在能一定程度减小这种不利影响。

参考文献:

- [1] Choppala G, Bolan N, Park J H. Chromium contamination and its risk management in complex environmental settings[J]. *Advance in Agronomy*, 2013, 120: 129-172.
- [2] Wang Z X, Chen J Q, Chai L Y, et al. Environmental impact and site-specific human health risks of chromium in the vicinity of a ferro-alloy manufactory, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1-3): 980-985.

- [3] 关 卉, 王金生, 李丕学, 等. 湛江市农业土壤与作物铬含量及其健康风险[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(1): 120-124.
GUAN Hui, WANG Jin-sheng, LI Pi-xue, et al. Concentration of chromium in agricultural soil and crops and their healthy risk[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 31(1): 120-124.
- [4] Choppala G, Bolan N, Lamb D, et al. Comparative sorption and mobility of Cr(III) and Cr(VI) species in a range of soils: Implications to bioavailability[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2013, 224(11): 1699-1711.
- [5] Zachara J M, Ainsworth C C, Brown Jr G E, et al. Chromium speciation and mobility in a high level nuclear waste vadose zone plume[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(1): 13-30.
- [6] Tokunaga T K, Wan J M, Firestone M K, et al. Chromium diffusion and reduction in soil aggregates [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(15): 3169-3174.
- [7] Banks M K, Schwab A P, Henderson C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 255-264.
- [8] Qafoku N P, Ainsworth C C, Heald S M. Cr(VI) fate in mineralogically altered sediments by hyperalkaline waste fluids[J]. *Soil Science*, 2007, 172(8): 598-613.
- [9] Tinjuma J M, Benson C H, Edil T B. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 391(1): 13-25.
- [10] Zhao X M, Dong D M, Hua X Y, et al. Investigation of the transport and fate of Pb, Cd, Cr(VI) and As(V) in soil zone derived from moderately contaminated farmland in Northeast, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 570-577.
- [11] Soro L J, Bordas F, Bollinger J C. Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 164: 175-181.
- [12] Yang J W, Zhong L Y, Liu L M. Coupling of tartaric acid-promoted soil dissolution and Cr(VI) reduction in an Oxisol[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 125(1): 138-143.
- [13] Sparks D L. *Methods of soil analysis*[M]. Madison: Soil Science Society of America, 1996.
- [14] Feng X H, Zhai L M, Tan W F, et al. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298(1): 258-266.
- [15] Fendorf S. Surfaces reactions of chromium in the soils and waters[J]. *Geoderma*, 1995, 67(1): 55-71.
- [16] Wittbrodt P R, Palmer C D. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids [J]. *European Journal of Soil Science*, 1996, 47(1): 151-162.
- [17] 徐仁扣, 肖双成, 赵安珍. Cu(II)对红壤吸附 Cr(VI)的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 944-947.
XU Ren-kou, XIAO Shuang-cheng, ZHAO An-zhen. Effect of Cu(II) on adsorption of Cr(VI) by red soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 944-947.
- [18] Yu T R. *Chemistry of variable charge soils*[M]. New York: Oxford University Press, Inc, 1996.
- [19] 张丽华, 朱志良, 郑承松, 等. 模拟酸雨对三明地区受重金属污染土壤的淋滤过程研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 151-155.
ZHANG Li-hua, ZHU Zhi-liang, ZHENG Cheng-song, et al. Leaching of heavy metals from sanming polluted soil with simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 151-155.
- [20] Sposito G. *The chemistry of soils*[M]. Second edition. New York: Oxford University Press, Inc, 2008.
- [21] Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface*[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1992.
- [22] Xu R K, Xiao S C, Zhao A Z, et al. Effect of Cr(VI) anions on adsorption and desorption behavior of Cu(II) in the colloidal systems of two authentic variable charge soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(1): 22-29.
- [23] Eick M J, Peak J D, Brady W D. The effect of oxyanions on the oxalate-promoted dissolution of goethite[J]. *Soil Science Society America of Journal*, 1999, 63(5): 1133-1141.