

几种土壤对氟的吸附和解吸^①

沈阿林

崔转玲

姚同山

(河南农业科学院土壤肥料研究所, 郑州450002)

(黄河水利委员会设计院环境评价室, 郑州45003)

李学垣

徐凤琳

(华中农业大学土壤农化系, 武汉430070)

摘 要

中南地区6种土壤8个层次的氟吸附和解吸试验结果表明: 供试土壤的氟吸附与Langmuir、Freundlich和Temkin方程均有较好的拟合性; 花岗岩发育土壤的氟吸附量明显大于红砂岩和紫红色砂页岩发育的土壤。赤红壤、砖红壤、紫色土和黄棕壤性土吸附的氟可为0.1mol/L KOH完全解吸, 而红壤和黄棕壤的氟解吸部分滞后, 滞后的原因与14nm过渡性矿物较多有关。上述土壤吸附氟均不能被水完全解吸, 解吸率因土壤不同而不同。花岗岩发育土壤的氟解吸率(26.9%~40.0%)比其他母质土壤(44.8%~94.2%)低。供试土壤对氟吸附和解吸的差异与土壤矿物特性, 尤其是氧化物数量有关。

关键词 土壤 氟 吸附 解吸

氟污染是目前十分关注的环境问题之一。随着炼铝和磷肥工业的发展, 以及有机氟化物的生产, 有相当多的氟化物排放进入空气、水体和土壤^[6]。磷矿石含有1%~4%的氟, 过磷酸盐和三聚磷酸盐往往也含有1.0%~1.6%的氟, 因此, 这些氟会通过施肥进入农业土壤, 并可能影响农作物品质和地下水质量, 进而通过食物链危害人畜健康^[3]。其危害程度不仅与进入土壤的氟数量有关, 而且与氟进入土壤后的化学行为有关。因此, 近年来已有不少关于氟在土壤中的吸附、解吸的研究报道^[9, 10, 13, 15]。不少学者认为氟在土壤中的作用机理主要是吸附反应、络合作用、新化合物生成以及配位体交换等^[6]。对以伊利石为主的黄棕壤, 以高岭、三铝石和氧化铁为主的砖红壤以及无定氧化铁和针铁矿对氟的吸附研究认为, 砖红壤和无定形氧化铁对氟的吸附符合Langmuir方程, 而黄棕壤和针铁矿用Freundlich方程拟合较适宜^[7]。然而, 由于采用的土壤不同, 对氟的吸附和解吸行为的解释也不一致。特别是对各种土壤氟吸附解吸差异的比较研究尚少。

0.1mol/L KOH能解吸配位体交换所吸附的氟, 但不能解吸难溶性化合物或形成新生物矿物所吸附的氟^[7]。用蒸馏水作解吸剂则与自然状况相近, 且不能置换专性吸附的氟, 同时其水溶性氟含量与植物吸收的氟具有明显的相关性^[2]。因而用上述两种溶剂作解吸剂, 有助于区分土壤的氟吸附机制和推断植物吸收氟的状况。

本文就中南地区6种土壤8个层次, 应用上述两种解吸剂研究了其氟吸附解吸差异, 旨在为土壤氟污染治理和制定合理的农业管理措施提供科学依据。

① 全国高校博士点资助项目。

收稿日期: 1996-03-25

一、材料与方法

(一)试验材料

试验选用中南地区几个纬度带由花岗岩、紫色砂页岩和红砂岩发育的6种土壤B层和其中2个土壤的A层。供试土壤的基本性状见表1。

(二)测试方法

1. 土壤基本性质测定: pH用电位计法(水:土为1:1); 机械组成分析用吸管法; 有机质用重铬酸钾法; CEC用醋酸铵法; 交换性钙镁用1mol/L醋酸铵浸提、原子吸收分光光度计测定; 土壤比表面用甘油吸附法; 土壤中草药铵溶提铁、DCB溶提铁和柠檬酸钠溶提铁用邻菲罗啉比色法^[1,9]; 土壤中草药铵溶提铝、DCB溶提铝和柠檬酸钠溶提铝用试铁灵铁铝联合比色法^[1,4]; 土壤粘粒矿物鉴定用X射线衍射法。

2. 氟吸附试验: 称取若干份试样(W_1)分别置于已知重量(W_0)的带塞离心管中, 并加入含0.05mol/L高氟酸钠(电解支持质)的系列氟标准液25mL(氟浓度范围: 0~100mg/kg, Co)。每浓度点重复3次, 恒温(25℃)振荡24小时, 倾出上清液后称重离心管(W_2), 上清液用氟离子选择电极测定氟浓度(C_E)。根据下式计算氟吸附量($X_{\text{吸}}$, mg/kg)

$$X_{\text{吸}} = \frac{(C_0 - C_E) \times 25}{W_1} \times 100$$

3. 氟解吸试验: 向上述吸附试验后的离心管(W_2)加入25mL 0.1mol/L KOH或蒸馏水, 恒温振荡24小时, 离心分离上清液, 并测其氟浓度(C_D)。根据下式计算氟解吸量和解吸率($X_{\text{解}}$, mg/kg)

$$X_{\text{解}} = \frac{C_D \times 25 - C_E(W_2 - W_0 - W_1)}{W_1} \times 100$$

$$\text{解吸率}(\%) = X_{\text{解}} / X_{\text{吸}} \times 100$$

二、结果与讨论

(一)土壤氟吸附的比较分析

从表2、3可以看出, 供试土壤的氟吸附与Langmuir、Freundlich和Temkin方程均有较好的拟合性, 相关系数为0.9216~0.9984, 达极显著水平。其中以Langmuir方程描述供试土壤的氟吸附特征最为适宜。在供试的氟浓度范围(0~100mg/kg)内, 供试土壤对氟的吸附量, 随加入氟浓度的增加而增加。花岗岩母质发育之土壤氟吸附量远大于红砂岩和紫红色砂页岩发育的土壤。同为花岗岩母质发育的土壤, 其氟吸附量红壤最大, 其余依次为砖红壤、赤红壤和黄棕壤。紫红色砂页岩和红砂岩发育的土壤氟吸附量大小顺序为: 崇阳紫色土>黄棕壤性土A层>黄棕壤性土B层。从表2还看出, 供试土壤间的最大吸附量(X_m)以红壤表层最大, 为3865.4mg/kg, 黄棕壤性土B层最小, 为70.7mg/kg。花岗岩发育土壤的 X_m 均大于800mg/kg, 紫红色砂页岩和红砂岩发育土壤的 X_m 则均小于200mg/kg, 其比值大于4~5。本实验中, 8种供试土壤加入最大氟浓度(100mg/kg)时的氟吸附量均小于Langmuir方程推定的 X_m , 特别是黄棕壤和红壤。两者的比值在0.26~0.89范围内。说明这些土壤尚有吸附氟的潜力, 其中红壤的吸附潜力最大。

供试土壤的氟吸附能力的上述差异, 与土壤本身的矿物组成有较大关系。表1看出, 由花岗岩发育的红壤、赤红壤、砖红壤和黄棕壤中<2 μ 的粘粒含量较高, 特别是BCD溶提的Fe、Al含量较高, 这意味着这些土壤在良好的水、热条件下风化淋溶强烈, 铁铝氧化物含量较高^[8], 而这些氧化物对氟的吸附结合能较大^[14], 因而易与氟发生吸附反应。同时, 上述土壤的pH较低, 多在5.5以下, 这种酸性环境更有利于氟的吸附, 因为在氟吸附过程中释放OH⁻, 能使体系pH升高^[7]。

表 1 供试土壤的基本性状
Table 1 The general properties of used soils

土壤 类型	母质 类型	采样 深度	pH H ₂ O	有机质 OM	CEC	<2 μ Clay	比表面 Specific area	交换性盐基 Exchangable base		草酸铵浸提 Extracted by oxalate (%)		DCB浸提 Extracted by DCB (%)		柠檬酸钠浸提 Extracted by sodium citrate (%)	
Soil type	Parent material	Depth (cm)	(1:1)	(%)	(cmol/ kg)	(%)	(m ² /g)	Ca	Mg	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
黄棕壤	花岗岩	10~22	5.50	0.84	17.69	8.26	41.0	6.29	3.29	1.39	0.69	5.58	1.55	0.30	0.43
红壤	花岗岩	0~27	4.88	0.58	14.58	33.02	60.8	0.27	0.01	0.20	0.40	5.24	1.81	0.16	0.62
红壤	花岗岩	28~90	4.86	0.36	10.97	16.15	41.8	0.10	Tr ¹⁾	0.16	0.32	3.25	1.85	0.09	0.71
赤红壤	花岗岩	21~45	5.33	1.31	6.17	39.03	42.4	0.33	0.17	0.68	0.29	6.22	0.75	0.14	0.58
砖红壤	花岗岩	30~90	4.75	1.16	5.98	27.72	35.6	0.27	0.07	0.22	0.22	4.72	1.28	0.08	0.39
黄棕壤	红砂岩	3~15	6.97	0.81	15.69	11.90	37.3	10.84	2.57	0.27	0.14	2.10	0.48	0.09	0.18
性土															
黄棕壤	红砂岩	16~40	6.55	0.38	14.13	6.60	34.6	10.12	2.03	0.10	0.09	1.84	0.18	0.05	0.03
性土															
紫色土	紫红色	12~62	8.52	2.26	22.90	35.71	67.8	17.34	1.12	0.27	0.36	3.50	0.16	0.05	0.17
砂页岩															

1) Tr为痕量

表 2 供试土壤氟吸附等温线的特征值
Table 2 The characteristics of F⁻ isothermal adsorption equation

土样号 NO.	1/X = 1/Xm + k/Xm · 1/C			C/X = 1/aXm + C/Xm			X = a + klogC			logX = logk + 1/nlogC		
	r	Xm	K	r	Xm	a	r	a	k	r	k	n
1	0.9956	1180.8	32.77	0.9671	1440.1	0.023	0.9704	-338.9	633.5	0.9914	54.4	1.47
2	0.9978	3865.4	54.74	0.9726	2288.0	0.020	0.9802	-463.6	899.9	0.9893	61.9	1.30
3	0.9932	2423.1	118.36	0.9522	1880.0	0.021	0.9884	-430.7	794.4	0.9774	54.0	1.32
4	0.9930	925.8	15.52	0.9720	1207.3	0.038	0.9699	-187.2	557.5	0.9918	89.2	1.78
5	0.9968	843.2	9.80	0.9945	973.8	0.071	0.9938	-41.0	463.0	0.9878	130.3	2.18
6	0.9956	138.1	7.11	0.9970	153.0	0.110	0.9935	4.1	76.4	0.9920	23.2	2.05
7	0.9833	70.7	16.45	0.9840	67.9	0.015	0.9818	-6.5	34.5	0.9686	7.4	1.90
8	0.9945	171.9	18.79	0.9680	173.2	0.053	0.9761	-18.74	83.6	0.9778	12.8	1.59

(二)供试土壤氟的解吸

1. 0.1mol/L KOH对供试土壤的氟的解吸 表3表明,供试土壤吸附氟的解吸量随吸附量增加而增加,两者呈极显著相关。紫红色砂页岩和红砂岩发育的土壤的吸附氟几乎完全可为0.1mol/L KOH解吸,说明这些土壤对氟的吸附很可能是以吸附反应和配位体交换形成进行的。花岗岩发育的赤红壤和砖红壤的氟解吸量与吸附量相近,解吸率介于99.5%~104.4%;而黄棕壤和红壤仅在低氟吸附量时,解吸量与吸附量相近,解吸率为99.5%~109.1%,在高氟吸附量时,解吸量明显低于吸附量,且有随吸附量增加解吸量减少的趋势。说明黄棕壤和红壤的氟吸附部分可逆,部分是滞后的,而其余供试土壤则为完全可逆吸附。这可能与土壤的粘粒矿物类型和氧化物结晶程度有关。黄棕壤和红壤含较多的14nm过渡矿物和铁、铝氧化物^[8],在低氟浓度时,氟与氧化物结合强度较大^[14,15],溶液中的氟优先与氧化铁、铝发生吸附反应,与14nm过渡矿物层间物质结合的氟相对较少;在高氟浓度时,氧化物表面的交换点位基本饱和,进入层间的氟增多,而这些氟在层间可形成 $Al(F)_2^{3+}(X:1-6)$ 络合体,并进一步聚合成更为复杂的聚合物沉积,其间而不为羟基所解吸^[12,13,16]。此外,黄棕壤含有较多的非晶形铁、铝物质,可能也是造成0.1mol/L KOH解吸滞后的原因^[15]。

表 3 0.1mol/L KOH做解吸剂时几种土壤氟的解吸
Table 3 The status of F⁻ desorption on examined soils when taking
0.1mol/L KOH as desorption solution.

土样号 NO.	项目 Item	初始氟浓度(Co,mg/kg)								
		5	10	20	30	40	50	60	80	100
1	吸附量(mg/kg)	-	141.3	251.3	359.5	472.0	588.8	592.0	726.5	904.0
	解吸量(mg/kg)	-	154.1	259.6	332.6	451.6	547.4	538.7	641.7	774.9
	解吸率(%)	-	109.1	103.0	92.5	95.7	92.5	91.0	88.3	85.7
2	吸附量(mg/kg)	-	156.5	293.8	449.8	579.0	741.8	802.2	983.5	1177.5
	解吸量(mg/kg)	-	158.9	297.3	454.3	588.4	713.2	759.7	841.9	958.0
	解吸率(%)	-	101.5	101.2	101.0	101.6	96.1	94.7	85.6	81.4
3	吸附量(mg/kg)	-	137.0	286.0	426.3	546.0	681.3	689.0	904.5	1020.0
	解吸量(mg/kg)	-	142.5	292.3	432.8	567.1	631.4	641.5	804.4	938.4
	解吸率(%)	-	104.0	102.2	101.5	103.4	92.7	93.1	88.9	92.0
4	吸附量(mg/kg)	-	166.5	301.5	426.5	510.8	613.3	625.6	774.3	904.0
	解吸量(mg/kg)	-	173.9	313.6	435.5	516.9	616.2	124.9	770.4	901.0
	解吸率(%)	-	104.4	104.0	102.1	101.2	100.5	99.9	99.5	99.7
5	吸附量(mg/kg)	-	183.3	329.3	438.3	546.0	613.3	658.0	726.5	843.0
	解吸量(mg/kg)	-	190.3	342.8	451.0	565.1	620.7	671.8	729.4	855.6
	解吸率(%)	-	103.8	104.1	102.9	103.5	101.2	102.1	100.4	101.5
6	吸附量(mg/kg)	30.4	51.3	84.3	101.0	102.8	123.0	-	-	-
	解吸量(mg/kg)	34.4	56.9	88.5	108.4	124.5	129.4	-	-	-
	解吸率(%)	113.2	110.9	105.0	107.3	103.1	105.2	-	-	-
7	吸附量(mg/kg)	12.6	26.3	31.6	41.0	50.0	50.0	-	-	-
	解吸量(mg/kg)	14.9	30.4	35.5	44.9	52.1	53.2	-	-	-
	解吸率(%)	118.3	115.6	112.3	109.5	104.2	106.4	-	-	-
8	吸附量(mg/kg)	22.3	39.0	80.0	85.4	98.6	122.5	-	-	-
	解吸量(mg/kg)	26.2	43.6	82.9	89.1	105.2	132.5	-	-	-
	解吸率(%)	117.5	111.8	103.6	104.3	106.7	108.2	-	-	-

由于吸附在土壤中的氟多以配位形式结合在矿物表面上,并为0.1mol/L KOH完全解吸,因此,表3所示结果意味着这些吸附氟对植物至少是潜在有效的。进入土壤的氟越多,对植物进而对人畜健康的威胁就越大。在农业活动中,特别是进行氟污水灌溉时,要特别引起注意,以避免氟污染发生。

2. 水对供试土壤氟的解吸 图1的结果表明,氟的解吸量随吸附量增加而增加,两者呈极显著正相关($r = 0.9958$),但供试土壤的水解吸量明显小于吸附量,其解吸率较0.1mol/L KOH作解吸剂时要小得多,并因土壤类型不同而异。平均解吸率以红砂岩发育的黄棕壤性土B层的解吸率最大,为94.2%;花岗岩发育的通城红壤A层的解吸率最小,为26.9%。紫红色砂页岩和红砂岩发育的土壤吸附氟的解吸率(44.8%~94.2%,平均值)比花岗岩发育土壤的(26.9%~40.0%)明显要高。由此推断,被红砂岩和紫红色砂页岩发育的土壤吸附的氟中,水溶性数量较多,这些氟极易为植物所吸收,进而进入食物链并危害健康。而花岗岩发育的土壤所吸附的氟对植物的有效性相对较低,对人畜健康的威胁也较小。图1还表明,供试土壤吸附氟的解吸率与实测最大吸附量(当加入100mg/kg的氟浓度时的吸附量)存在极显著的负相关关系($r = -0.8811$)。

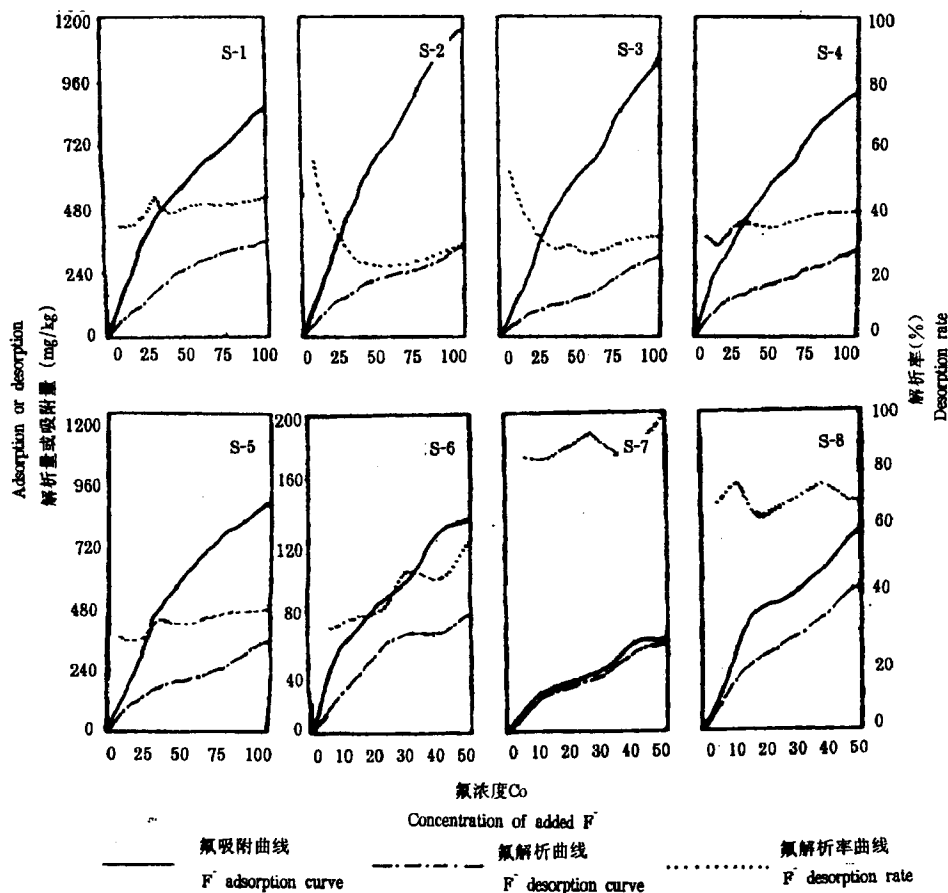


图1 蒸馏水作解吸剂时供试土壤的氟解吸

Fig.1 The status of F desorption on soils examined when taking water as desorption solution

供试土壤吸附氟被水解吸的行为服从Langmuir方程和Freundlich方程,其相关系数为0.7991~0.9999,均达极显著水准。

从上述分析讨论中可以看出,无论用0.1mol/L KOH还是水作解吸剂,供试土壤氟的解吸量与加入土壤的氟浓度有关。土壤类型不同,其氟解吸量也不同。紫红色砂页岩和红砂岩发育土壤的氟吸附量不但小,且易被解吸,因而这类土壤容易遭受氟污染;同为花岗岩发育的土壤,赤红壤和砖红壤相对容易发生氟污染。因此,充分考虑这些土壤的氟吸附解吸特点,可避免发生土壤污染。

三、结 语

1. 供试土壤的氟吸附量随着加入氟浓度的增加而增加,不同土壤类型有差异。花岗岩发育的土壤氟吸附量远大于紫红色砂页岩和红砂岩发育的土壤;同为花岗岩发育的土壤,其氟吸附量红壤>赤红壤>黄棕壤>砖红壤;同一土壤剖面的不同层次,含较多粘粒和DCB浸提铁、铝的层次,氟吸附量较大。供试土壤的氟吸附服从Langmuir、Freundlich和Temkin方程,拟合度达极显著水准。

2. 红砂岩和紫红色页岩发育的土壤及花岗岩发育的赤红壤和砖红壤,吸附的氟可为0.1 mol/L KOH完全解吸,而含14nm过渡矿的和较多铁、铝氧化物的黄棕壤和红壤的吸附氟,则为部分可逆,部分滞后。

3. 红砂岩和紫红色砂页岩发育的土壤的吸附氟的水解吸率为44.8%~94.2%(平均值),花岗岩发育土壤仅为26.9%~40.0%。由于土壤中水溶性氟可直接为植物所吸收利用,因此对水解吸率高的土壤,在农业活动中应特别注意发生氟的污染问题。

参 考 文 献

- 1 中国科学院南京土壤研究所,1978年:土壤理化分析。上海科学技术出版社。
- 2 刘忠翰,1987:土壤氟环境容量的初步探讨。中国土壤学会第六次理事会暨学术年会论文集。
- 3 何世春,1987:饮水氟与人的健康。环境保护,1:39~40。
- 4 何群,1986:用铁试剂和溴化十六烷基三甲基铵比色法联测土壤中的铁和铝。土壤,18(5):271~272。
- 5 邹邦基,1984:土壤与植物中的卤族元素I. 氟。土壤学进展,12(2):13~18。
- 6 邵宗臣,陈家坊,1984:几种氧化铁的离子吸附特性研究。土壤学报,21(2):153~162。
- 7 邵宗臣,陈家坊,1986:土壤和氧化物对氟化物的吸附和解吸。土壤学报,23(3):237~242。
- 8 黄巧云,徐凤琳,李学垣,1989:中南地区几种地带性土壤的粘粒矿物组合与14埃矿物。华中农业大学学报,8(1):45~52。
- 9 熊毅,1985:土壤胶体(第二册)。科学出版社。
- 10 Chhabra R, Singh A and Abrol I P, 1980: Fluorine in sodic soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44:33~36.
- 11 Gupta P K, Chhabra K and Abrol I P, 1982: Fluorine adsorption behaviour in alkali soils: Relative roles of pH and sodicity. Soil Sci., 33:364~368.
- 12 Hingston F, Fluher J & Laser P B, 1982: Accumulation of air-borne fluoride. Physiol. Plant, 75:579~583.
- 13 Huang P M & Jackson M L, 1965: Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of Soils. Soil Sci. A & Jackson M L, 1965: Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of Soils. Soil Sci. Am. J. 29:661~665.
- 14 Omuet J A L, & Jones R 1977: Fluoride adsorption by Illinois soils. J. of Soil Sci. 28:564~572.
- 15 Peek D C & Volk V V, 1985: Fluoride sorption and desorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:583~586.
- 16 Perrot K W 1976: The reaction of fluoride with soil and soil mineral. J. Soil Science, 27:58~76.

STUDY ON ADSORPTION AND DESORPTION OF SOME SOILS

Shen Alin Cui Zhuanling

(Soil and Fertilizer Institute, Henan AAS, Zhengzhou 450002)

Yao Tongshan

(Environment Evaluation Office, Yellow River Conservancy Committee, Zhengzhou 450003)

Li Xueyuan Xu Fenglin

(Derpt. of Soil and Agroch., Huazhong Agri. Univ., Wuhan 430070)

Summary

The adsorption and desorption of fluoride on 8 kinds of soils, developed from granite, red sandy-stone and purplish sandy shale, in centre south China were studied. The results indicated that: (1) The trial data of F^- adsorption on examined soils were significantly conform to Langmuir, Freundlich and Temkin equations. The amount of fluoride adsorbed by soils developed from granite was obviously more than that of soils developed from red sandy stone and purplish sandy stone and purplish sandy shale. (2) The fluoride adsorbed by soils derived from red sandy stone and purplish sandy shale, and lateritic soil and latosol developed from granite could be completely desorbed by 0.1 mol/L KOH solution, whereas fluoride adsorbed by yellow brown earth and red earth could be only partly desorbed by it, which is related to more 14nm transitional mineral in yellow brown earth and red earth. (3) The fluoride adsorbed by examined soils could not be completely desorbed by water, and its ratio varied with soil. The rate of fluoride desorbed in soils derived from granite (26.9%~40.0%) was smaller than that of soils developed from red sandy stone and purplish sandy shale (44.8%~94.2%). (4) The differences of characteristics of adsorption and desorption of fluoride among soils used were relative to the type and quantity of soil minerals, especially ferric oxide and alumina.

Key Words Centre-south China Fluoride Adsorption and desorption of fluoride
Desorbed rate of fluoride.