

红壤氟保持容量的研究

刘忠翰

(云南省环境科学研究所)

摘 要

为了解土壤保持氟的能力和可溶性氟化物在土中的迁移、变化,选用三种母质(石灰岩、玄武岩、砂岩)上发育的红壤进行等温吸附-解吸实验和土柱淋溶实验。研究结果指出,文献报道的土壤保持氟的能力往往偏高,是因为用吸附量(或最大吸附量)作标准之故。衡量土壤氟保持容量用净吸附量为宜,它受土壤母质、质地和矿物组成等因素的影响。石灰岩、玄武岩、砂岩发育的红壤实测最大净吸附量分别为740, 464和244 $\mu\text{g F}^-/\text{g土}$,表明这三种红壤保持氟的潜力不同,即使母质相同,而因土壤其它性质差异,从全氟量接近的污染土壤中测出的水溶性氟、交换性氟、1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.5N HCl提取的氟均不相同。证明土壤吸附氟的解吸特征极为重要,其能力大小影响土壤氟环境容量。无论从那个角度看,土壤对氟具有很大的保持能力,即使在比现代工业高得多的氟化物沉降条件下,一般也不会造成地下水的污染。

磷加工厂和铝冶炼厂等排放出大量的氟化物,这些氟化物以气态和尘态两种形式出现。据资料记载,铝厂周围大气氟化物组成是:气氟13%、尘氟64%、气溶胶23%;磷加工厂气氟占13—40%^[1]。尽管大气氟化物的化学成分没有很好地被确定,但人们推测气态和气溶胶氟中含有HF、SiF₄、NaF、CaF₂、NaSiF₆、Na₃AlF₆、Na₅Al₃F₁₄等。

工厂排放的空降氟化物终将在土壤中积累虽然这种累积速度较缓慢,然而在几十年时间内,土壤氟污染现象预计将会十分严重,经国内外土壤工作者的广泛深入研究,对土壤氟污染现象有一定的认识,即使氟非严重污染土壤,土壤氟不一定直接影响植物生长,但水溶部分的氟仍可扰乱土壤其它方面的环境。已有研究报道,氟会引起土壤铁、铝和有机质的淋溶,抑制土壤微生物活性,以及对某些生态因素和土壤腐殖化也会产生不良影响,这都是对土壤环境存在的一种潜在危险^[7]。

云南滇池地区蕴藏丰富的磷矿,磷资源开发和云南磷肥工业基地的建设,将不同程度引起区域性氟污染,包括土壤的氟污染。因此,了解该区土壤的氟吸附和保持能力,掌握空降的氟化物进入土壤后的变化,寻求更加符合实际的土壤氟环境容量,这不仅有益于人们对磷资源开发中所产生的环境问题的全面认识和综合治理,而且还可将研究结果用于环境质量评价和环境规划。并根据人们对环境要求程度,提出安全可靠的大气排氟和污水排氟的控制指标。本文重点讨论了当地红壤保持氟的能力和土壤氟的迁移。

一、实验材料和方法

实验用的土壤为石灰岩、玄武岩、砂岩三种母质发育的红壤,均采自昆明西南郊的非耕地。经风干、研磨过 60 目筛,供下述实验之用。

土壤等温吸附实验: 取 5.00 克土样放于塑料瓶内, 分别加入 50 毫升 NaF 配制的 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 和 1000 ppm 氟 (F^-) 标准溶液, 置于振荡机上(振幅 10cm, 强度 200 次/分), 22°C, 振荡 8 小时。取出, 立即离心, 取 10 毫升清液用氟离子选择电极测定其氟含量。

土壤等温解吸实验: 经等温吸附平衡后的土样, 加入 50 毫升去离子水, 22°C, 振荡半小时, 离心过滤, 取 10 毫升清液用氟离子选择电极测定氟含量。多次反复进行, 直至提取氟量在 $1.0 \mu g F^-/g$ 土左右。

土柱淋溶实验: 取原状土用水培育(稍有搅动)后, 田间持水量时用环刀取样。将装有土的环刀置于陶瓷平板漏斗上, 分别用一定体积的 0, 10, 50, 200 和 400 ppm NaF, KF 和 Na_2SiF_6 混合配制的氟 (F^-) 标准溶液 ($NaF:KF:Na_2SiF_6 = 2:2:1$) 淋洗土柱, 渗漏速度开始控制为 6 毫升/小时, 每隔 24 小时取 10 毫升渗滤液用氟离子选择电极测定氟含量。实际自然渗漏速度存有差异, 土柱淋溶实验的平衡时间控制在 8—17 天。

化学提取实验和小麦盆栽实验: 提取剂选用 0.1N NaOH, 0.1N $(NH_4)_2C_2O_4$ 和 1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 液土比为 10:1 连续提取法提取氟污染土壤的氟。然后, 用 4 种不同质地的氟污染土壤, 于 1982 年 11 月至 1983 年 5 月在温室内存栽小麦, 重复二次, 无肥且用去离子水栽培, 然后测定栽种小麦前后的土壤全氟含量。

二、实验结果

石灰岩-红壤和玄武岩-红壤都具有很大的氟吸附量, 各种浓度下的量基本一致。且均大于砂岩-红壤吸附的氟量, 它们之间的差值随 NaF 浓度提高而显著增加(见表 1)。

表 1 不同红壤的氟吸附量 ($\mu g F^-/g$ 土)

Table 1 The adsorbing capacity of fluorine for various red earths

土 壤 Soil	NaF (ppm)							
	5	10	20	50	100	200	500	1000
石灰岩-红壤	47.4	93.5	182	436	746	1354	2390	3350
玄武岩-红壤	47.8	94.9	180	406	708	1200	2165	3320
砂岩-红壤	37.4	71.4	129	266	451	747	944	2000

三种红壤的氟解吸量表现出显著的差异, 一般说砂岩-红壤吸附氟的解吸百分率最大, 玄武岩-红壤次之, 石灰岩-红壤最小(见表 2) 说明不同红壤保持氟的能力并不相同。

土壤实际保持氟的容量是吸附量扣除解吸量以后的氟量, 我们称之为净吸附量(表 3), 三种红壤最大净吸附量分别为 740, 464 和 $244 \mu g F^-/g$ 土。

土柱淋溶模拟实验进一步证实等温吸附和等温解吸结果的可靠性。结果表明, 淋溶液用量低于 800 毫升时, 土柱吸附的氟量通常占加入氟量的 90% 以上。在实验条件下, 土柱吸附的氟一般都低于等温吸附量, 但高于净吸附量。被土柱吸附的氟可被水淋洗出

表 2 不同红壤吸附氟的解吸百分率(%)

Table 2 The desorbing rate of fluorine for various red earths

土壤 Soil	NaF (ppm)						
	5	10	20	50	100	200	500
石灰岩-红壤	35.6	38.2	39.0	33.7	45.6	45.3	63.4
玄武岩-红壤	32.8	23.7	33.4	42.1	57.0	61.3	86.2
砂岩-红壤	42.0	41.7	51.9	50.8	69.8	67.3	>98

表 3 不同红壤的氟净吸附量 ($\mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土)

Table 3 The net adsorbing capacity of fluorine for various red earths

土壤 Soil	NaF (ppm)						
	5	10	20	50	100	200	500
石灰岩-红壤	30.4	57.8	111	288	406	740	874
玄武岩-红壤	32.2	72.4	121	234	304	464	604*
砂岩-红壤	21.7	41.7	62.0	131	136	244	226*

* 为计算值。

表 4 小麦对土壤氟的吸收

Table 4 The fluorine absorbed by wheat

土壤 Soil	水溶氟浓度($\mu\text{gF}^-/\text{ml}$) Concentration of soluble F	栽前全氟量(ppm) Total F before planting	栽后全氟量(ppm) Total F after harvest	植物吸收氟量(ppm) F absorbed by plant
Go103 胶泥田	0.256	1620	1483	137
Go203 砂泥田	1.54	1906	1739	167
Go302 砂土田	1.52	1751	1686	65
So403 胶泥田	0.276	1390	1293	97

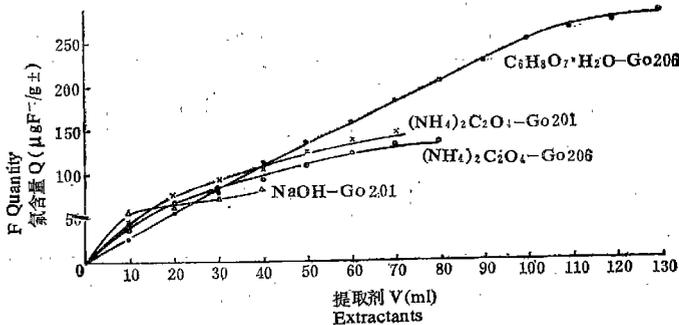


图 1 不同化学提取剂从氟污染土壤浸提出的氟

Fig. 1 The fluorine extracted by various chemical extractants from the fluorine polluted soil

来, 随处理用的淋溶液浓度提高, 水淋溶渗滤液的氟浓度则增大, 如石灰岩-红壤经 10, 50, 400ppm 氟液处理的土柱, 再用水淋洗, 渗滤液最初氟浓度分别为 0.615, 6.90, 22.5 ppm。

小麦盆栽实验结果(表 4)表明, 不管进入土壤的氟形态和土壤性质如何影响氟的可给性, 即使土壤水溶氟或有效氟很低, 都有部分氟被植物吸收。在实验强度条件(1 公斤氟污染土壤和过度密植)下, 小麦吸收土壤氟量在 $65-167 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土之间变化。

不同的化学提取剂浸提氟污染土壤, 发现 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 提取氟的能力最强(图 1), 而用 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液连续浸提小麦盆栽实验使用的四种土壤(Go103, So 403, Go203, Go302) 浸出的氟分别占全氟含量的 9.0%、13.6%、19.8% 和 47.4%。这种差异表明: 被测土壤有效氟的最大潜在量并不相同。

三、结果讨论

(一) 红壤的潜在氟保持容量

实验用的三种红壤对氟的等温吸附既符合 Langmuir 方程, 又符合 Freundlich 方程, 相关系数(r) 均大于 0.994。用 Langmuir 方程计算的最大吸附量以石灰岩-红壤最高, 达 $4262 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土, 玄武岩-红壤次之, 为 $3162 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土, 砂岩-红壤最低, 为 $1173 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土这种规律与实测结果大致相符。

尽管石灰岩-红壤和玄武岩-红壤的吸附量几乎相同, 但当氟处理浓度 $> 50 \text{ppm}$ 时, 玄武岩-红壤的解吸量往往大于石灰岩-红壤, 那时表现出的净吸附量明显低于石灰岩-红壤。这种现象说明, 被土壤吸附的氟有部分能被解吸, 衡量土壤氟保持容量更宜用净吸附量。三种红壤的最大净吸附量表现出很大差异, 石灰岩-红壤最高, 可达 $740 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土; 玄武岩-红壤次之, 为 $464 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土; 砂岩-红壤最低, 仅为 $244 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ 土。

总而言之, 红壤保持氟的能力很强, 这是因为氟在土壤中的复合反应主要是与层状硅酸盐上的铝、其次是与矿物上的铁发生反应^[3]。氧化铁是红壤中最常见的氧化物, 常以极小的颗粒单独存在, 或以胶膜包裹在其它矿物颗粒的外面, 氧化铁表面上部分配位体(配位羟基和配位水合基)与氟离子进行配位体交换^[2]。事实上, 三种红壤最大净吸附量差异如此之大, 可能还有其它因素影响。Omueti 等人^[6]认为, 氟含量与粘粒含量、有机质和土壤 pH 有关, 与粘粒含量的相关系数最大, $r = 0.924$ 。实验土壤的实际分析结果表明: 石灰岩-红壤、玄武岩-红壤、砂岩-红壤的 pH 分别为 6.78、6.18 和 5.40, 有机质分别为 2.02%、3.42% 和 1.94%, Fe_2O_3 分别为 11.88%、18.30% 和 4.56%, < 0.001 毫米粘粒为 39.95%、17.00% 和 22.84%。这与上述分析相当吻合。正是这几种因素的综合影响, 实验的三种红壤保持氟的最大能力出现这种序列。

土柱淋溶实验结果进一步表明, 渗滤液含氟量很低, 土壤保持的氟为加入氟量的 88.4—95.8%。土壤保持的氟很难被水重新淋洗出来, 例如: 石灰岩-红壤在低氟浓度淋溶液处理后, 水洗出氟量仅是加入氟量的 1.01%; 在中浓度氟淋溶液处理后, 这种回收量增加至 8.99%。比 Murray^[5] 报道的 22% 和 28% 低。这说明, 当土壤未达到最大净吸附量之前, 可溶性氟大都保持在土壤中。红壤对氟的高保持性, 除上述原因外, 大概还与可溶性氟进入土壤后形成难溶性氟化物的种类、数量和溶度积有关。

土壤氟最大净吸附量是土壤氟保持容量的一项重要参数, 它标志土壤保持氟的最大能力, 是一种潜在氟的量度, 亦称之潜在氟保持容量。然而实践的过程发现, 当土壤氟未

达到潜在氟保持容量时，它早已超过土壤允许承纳氟污染物质的最大限度。同时，只有在某些特定条件下才能达到潜在氟保持容量。鉴于这些原因，有必要对其它容量进行讨论。

(二) 红壤的相对氟保持容量

吸附和解吸以及土柱淋溶实验结果都说明：土壤吸附的氟受平衡液氟浓度的控制，随平衡液浓度的增加，吸附量也不断增加，直至达到最大值。在这一变化过程中，土壤吸附氟的解吸量也随着吸附量增加而相应地变大。这两种变化的大小控制着土壤氟的净吸附量。

土壤吸附氟的缓慢解吸现象值得重视，这种现象不仅表明非配位体交换氟很容易按物相平衡释放出来，而且还说明，非配位体交换氟是土壤溶液氟的来源，这种氟极易被植物吸收。红壤氟解吸现象也符合 Langmuir 和 Freundlich 方程，解吸氟浓度 ($C_{解}$) 与吸附的氟平衡浓度 (C_0) 之间，符合方程 $C_{解} = K_{\alpha} C_0^N$ (式中 K_{α} 、 N 为解吸常数)，相关系数 r 大于 0.998。在一定氟浓度条件下，红壤的氟解吸量在第一次解吸平衡时最大，占总解吸量的 17.9—56.0%。随后，解吸的氟量急剧地减少。由图 2 看出，经不同氟浓度吸附平衡处理的三种红壤，本身存在的各种解吸曲线更符合指数方程 $Y = A e^{-Bx}$ 。这种连续解吸法演绎出的回归方程，对预测氟污染土壤水溶性氟下降速率及氟解吸总量有重要的帮助。

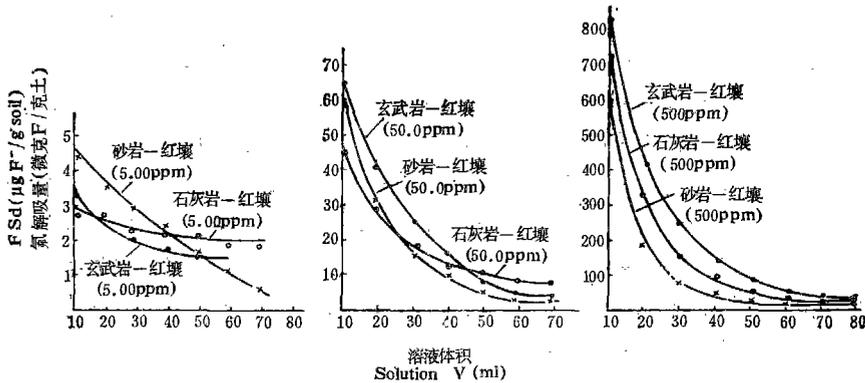


图 2 不同红壤的 Sd 与 V 关系

Fig. 2 Relationship of Sd-V for various red earths

由土壤性质决定的氟解吸能力影响土壤氟保持容量，要反映不同氟处理浓度下氟保持能力的相对差异，有必要引进相对氟保持容量的概念。这种相对氟保持容量是度量土壤氟保持容量更实用和更精确的参数，可反映出一定氟浓度下的土壤净吸附的氟量。这种相对氟保持容量因土而异，在测定的三种红壤中，一般表现为：石灰岩-红壤 > 玄武岩-红壤 > 砂岩-红壤。因此，根据相对氟保持容量大小可估算进入土壤的可溶性氟与土壤溶液氟的平衡关系，而这种关系的详细计算在土壤氟污染预控中是十分重要的。

(三) 红壤的安全氟保持容量

红壤的潜在氟保持容量和相对氟保持容量只是土壤本身的理化性质反映，并没有掺

进生物因素,因此难以区分不污染作物的土壤氟允许的容量界限。

氟污染土壤用不同化学提取剂浸提的氟量很不相同。在实验的三种红壤中,以 1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 提取的氟量最高,为 0.1N $(NH_4)_2C_2O_4$ 的 1 倍,0.1N NaOH 提取量的 4 倍。有人认为,1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 酸度相当根系分泌物酸度,磷肥工业中也常用 1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 提取的磷作为有效磷的一种指标,因此,选用 1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 提取的氟作为土壤有效氟的度量是可被接受的。又因土壤氟吸附属于配位羟基和配位水合基交换,所以 0.1N NaOH 溶液提取的氟浓度有可能作为交换性氟的指标。

生物盆栽表明,小麦(连根在内)吸收氟量多少与土壤交换性氟量有关,其间存在的相关方程为 $\log Y = 1.043 + 0.621 \log X (r = 0.900)$,当土壤交换性氟含量越高,植物从土壤中吸收的氟就越多。通常,土壤水溶性氟和交换性氟含量远比 1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 和 0.5N HCl 提取的氟量小(表 5)。

表 5 土壤中不同形态氟的含量 ($\mu g F^-/g$ 土)
Table 5 The F content of various forms in soil

土 壤 Soil	全 氟 Total F	水溶性氟 Soluble F	交换性氟 Exchangeable F	1% 柠檬酸溶性氟 F solved by 1% citric acid	0.5N 盐酸提取 的氟 F extracted by 0.5N Hcl
Go103 胶泥田	1620	1.28	38.4	146	210
Go203 砂泥田	1906	7.74	92.5	378	750
Go302 砂土田	1751	7.58	22.4	830	1013

就研究的盆栽实验而言,正常生长植物吸收的氟占 1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 提取氟的 44.2—93.8%,其量远高于土壤交换性氟含量,即使生长受抑的砂土盆,植物吸收的氟仍然大于交换性氟含量,是 1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 提取氟的 7.83%,证明除水溶性和交换性氟以外,1% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶性氟对植物是有效的。目前 Braen 等人^[4]把水溶性氟或有效氟作为土壤氟污染预测的重要指标,这也意味着结合生物因素考虑土壤安全氟保持容量的必要性。

所谓土壤的安全氟保持容量,是指不产生植物危害或环境公害的土壤所允许容纳的氟污染物质的最大数量。换言之,是植物叶氟含量不超过对食草动物产生氟中毒浓度(40—50ppm)时的土壤允许的氟保持容量,是经生物实验鉴定认可的相对氟保持容量,亦称为土壤氟的环境容量,其值远小于潜在氟保持容量。各种土壤的安全氟保持容量很不一致,若以水溶性氟为度量指标,在三种红壤中,当土壤溶液氟的环境标准定为 5ppm 时土壤的安全氟保持容量:石灰岩-红壤(56.6 公斤)>玄武岩-红壤(52.7 公斤)>砂岩-红壤(39.9 公斤)。

四、结 论

文献报道的土壤保持氟的能力往往偏高,是因采用吸附量或最大吸附量作标准。衡量土壤实际的氟保持容量看来用净吸附量更为合适,它表示土壤保持氟的最大容量,但只是土壤对氟保持潜力的一种度量,而不是衡量土壤氟环境容量的实用指标。实际上在不

同氟浓度条件下,土壤吸附氟只能按一定的平衡方程进行,在计算土壤氟保持容量时,应根据指定浓度来推导净吸附量,这个量才是土壤实际允许的相对氟保持容量。当选择浓度对生物不产生危害并是最大值时,土壤的氟保持量即称为土壤的安全氟保持容量。

无论如何规定,红壤的氟保持容量相当大。但现代工业引起的氟化物沉降一般尚不会造成地下水的污染。

土壤吸附氟的解吸特征极为重要,它是土壤溶液氟的主要来源,是构成土壤氟向植物体内转移的主要部分,其能力大小影响土壤氟环境容量,这个问题有待于继续讨论。

参 考 文 献

- [1] 丁俊清, 1981: 氟的环境污染与人体健康。中国环境科学, 第1期, 77—82页。
- [2] 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, 第21卷2期, 153—162页。
- [3] Bower, C. A. & Hatcher, J. T., 1967: Adsorption of fluoride by soil and minerals. *Soil Science*, 103: 151—154.
- [4] Braen, S. N. & Weinstein, L. H., 1985: Uptake of fluoride and aluminium by plants grown in contaminated soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 24(2): 215—223.
- [5] Murray, F. 1983: Fluoride retention by sandy soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 20(4): 361—367.
- [6] Omueti, J. A. I. & Jones, R. L., 1977: Regional distribution of fluorine in Illinois soil. *Soil Science Society America Journal*, 41: 771—774.
- [7] Polomski, J., Flühier, H. & Blaser, P., 1982: Fluoride-induced mobilization and leaching of organic matter, iron and aluminium. *Journal of Environmental Quality*, 11(3): 452—456.

STUDY OF FLUORINE RETENTION CAPACITY OF RED EARTHS

Liu Zhonghan

(Yunnan Institute of Environmental Science)

Summary

With the aim of determining the fluorine retention capacity of red earths and the fluoride migration in the soils after the soluble fluoride entered into soils, the experiments of isothermic adsorption and desorption and those of soil core leaching on red earths derived from limestone, basalt and sandstone were conducted.

The results of study showed that the net adsorption capacity of F by soil was affected by parent material, texture and mineral composition of soils, the net adsorption capacity of F by the red earths derived from limestone, basalt and sandstone were 740, 464 and 244 $\mu\text{g F}^-/\text{g}$ soil respectively. It is considered that net capacity of F may be used as a better indicator for fluorine retention capacity of soil than the adsorption capacity or the maximum adsorption capacity.

The results also showed the contents of water-soluble F, exchangeable F, citric acid extractable and 0.5 NHCl extractable F were very different in the soil with similar total F content and same parent material due to the difference in other soil properties. This indicates the desorption of F in soil is of most importance for F retention capacity of soil.

From the data obtained, it can be found the retention capability of F by soil is very great, generally, the current level of F in industrial effluents could not bring about the pollution of ground water.