

# 硫酸铝对苏打盐碱土吸附氟的影响研究<sup>①</sup>

刘金华, 张志丹, 赵兰坡\*, 董蕊

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

**摘要:** 采用平衡振荡法, 通过加入不同比例的铝、氟来研究硫酸铝对苏打盐碱土吸附氟的影响。结果表明: 苏打盐碱土加入硫酸铝以后, 能够缩短对氟的吸附平衡时间, 并且随着铝用量的增加和吸附时间的延长, 氟的吸附量呈增加, 而解吸率呈降低的趋势; 其中 1:1 铝氟摩尔比处理的吸附量高达 640.45 mg/kg, 为不施铝处理的 6.5 倍, 但是其解吸率最低, 为 24.7%, 为对照处理的 0.3 倍。这与  $Al^{3+}$  和  $F^{-}$  络合形成不同比的铝氟配合物,  $Al^{3+}$  水解后降低土壤溶液 pH, 并形成羟基铝, 进而与盐碱土中的蒙脱石形成聚合羟基铝-蒙脱石复合体有关。因此, 铝的存在可以增加苏打盐碱土对氟的吸附, 降低解吸率, 进而减小氟在该土中的迁移, 降低其生物有效性。

**关键词:** 硫酸铝; 氟; 吸附量; 解吸率; 苏打盐碱土

**中图分类号:** S153.5

在吉林省西部, 地氟病流行区与苏打盐碱土区呈重叠分布<sup>[1]</sup>, 苏打盐渍化的同时使土壤中的氟向地表聚集, 增加了其生物有效性<sup>[2]</sup>。氟在土壤中的迁移与转化受多种因素影响, 土壤类型不同, 迁移规律不同, 进而其生物有效性也存在较大差别<sup>[3-9]</sup>。关于土壤中氟的吸附与解吸研究, 在南方的茶园土壤较多<sup>[10]</sup>, 也有少量关于黄壤的报道<sup>[11]</sup>, 但是这些土壤在矿物组成和理化性质上, 与苏打盐碱土存在着本质的差异。苏打盐碱土中水溶态氟和交换态氟含量明显高于其他土壤类型, 并且地下水中的氟含量较高, 致使该区地氟病流行。如果能够增加苏打盐碱土对氟的吸附能力, 那么就可以减少氟的向下迁移, 从而降低浅层地下水的氟含量。硫酸铝作为苏打盐碱土改良剂的一种, 在吉林省西部的盐碱地改良过程中取得了较好的效果<sup>[12-13]</sup>。而  $Al^{3+}$  极易和  $F^{-}$  络合形成新的配合物, 加入的铝必将影响到氟在土壤中的迁移。因此, 本文以苏打盐碱土为供试土壤, 探讨铝氟互作条件下氟在土壤中的吸附和解吸, 这可为降低该区地下水中的氟浓度, 减少人畜的摄氟量提供技术支持, 具有重要的理论价值和现实意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

于 2010 年 4 月采自吉林省松原市前郭县套浩太

乡碱巴拉村村西, 土壤类型为苏打草甸碱土, 无耕作历史, 为自然生长的草原。每隔 500 m 设一个取样点, 共设 10 个, 取样深度为 0~20 cm, 每点取土 1 kg。样品运回实验室后阴干、混匀, 采用四分法取样品 2 kg, 过 40 目筛, 装入塑料自封袋中备用。其基本理化性质为 pH 9.8, CEC 12.7 cmol(+)/kg, 有机质 10.0 g/kg, 速效磷 19.5 mg/kg, 速效氮 50.4 mg/kg, 速效钾 100.0 mg/kg。

### 1.2 试验方法

取 100 ml 离心管若干个, 向其中分别加入供试土壤 5 g、1 000 mg/L 氟标准溶液 4 ml、去离子水 20 ml, 振荡 0.5 h, 此时土壤的施氟量相当于 800 mg/kg。再向离心管中加入不同量的 500 mg/L 铝标准溶液, 使铝氟摩尔比分别为 0:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7, 最后根据重量法添加去离子水, 使所加溶液的总体积为 50 ml。放在室温下进行培养, 第一次振荡 24 h, 以后每天振荡 1 次, 每次 2 h。设定取样时间为培养的第 1、3、6、12、24、48、96、192 h, 每次取样时从每个处理中取出 3 个重复, 振荡 10 min 后进行离心、先测量上清液 pH、氟浓度, 计算土壤对氟的吸附量及吸附率, 然后再向离心后的沉淀中加入 50 ml 去离子水, 手动摇匀沉淀后放入振荡器中振荡 1 h, 离心, 测量上清液的氟浓度, 用以

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(200903001-06-2)、吉林省科技厅基金项目(20130522078JH、20110749)、吉林省教育厅“十二五”规划项目(20130062)和吉林省科技发展计划项目(20130204054SF)资助。

\* 通讯作者(zhaolanpo12@163.com)

作者简介: 刘金华(1980—), 女, 吉林东丰人, 博士, 实验师, 主要从事土壤肥力与生态研究。E-mail: liujinhua80@126.com

计算不同吸附时间下相对应的解吸量和解吸率。

## 2 结果与分析

### 2.1 铝氟互作条件下苏打盐碱土对氟的吸附

从图 1 可以看出,随着培养时间的延长,各处理下苏打盐碱土对氟的吸附量均呈现增加的趋势。但是处理不同,吸附平衡时间有所差异,单施氟处理的平衡时间约为 48 h,添加不同用量铝以后,则缩短至 24 h 左右,这说明铝的加入可以加速苏打盐碱土对氟的吸附,缩短平衡吸附时间。

对不同处理的吸氟量进行比较后发现,各施铝处理的吸附量均要高于不施铝处理(0:1),并且随着铝用量的增加,吸附量呈增加趋势,即 1:1>1:2>1:3>1:4>1:5>1:6>1:7>0:1。但是高施铝量下相邻处理间的吸附增加量明显高于低铝处理间的增加量。在吸附末期,吸附量最高的 1:1 处理的吸附量为 640.45 mg/kg,为不施铝处理的 6.5 倍,其对氟的吸附率为 80.6%;即使是增加量最低的 1:7 处理,其最后的吸附量也为

314.16 mg/kg,为不施铝处理的 2.6 倍,吸附率为 39.0%;而不施铝处理的吸附率仅为 18.8%。

### 2.2 铝氟互作条件下苏打盐碱土对氟的解吸

铝氟互作条件下,对不同吸附时间下的土壤进行解吸试验,结果见图 2。从图 2 中可以看出,随着吸附时间的变化,施铝和不施铝处理间存在着较大的差异。不施铝处理(0:1)随着时间的延长,解吸量呈增加趋势;但是施铝处理的解吸量则随着时间的延长呈现先增加后降低的趋势,在 6~24 h 内,各处理的解吸量分别达到最高值,然后逐渐下降,并且随着铝施入量的降低,其达到解吸最高点所需要的时间增加。在前 24 h 内,各处理的解吸量差异较大,当继续延长吸附时间后,其相应的解吸量随之减少,各处理间的差异也逐渐缩短。

处理不同,其解吸量也不同,但是变化规律与吸附量相同,即随着铝用量的增加,解吸量呈增加趋势。在本试验所设置的 8 个处理中,对氟吸附量最高的 1:1 处理,其解吸量也是最高的,在供试时间内变化

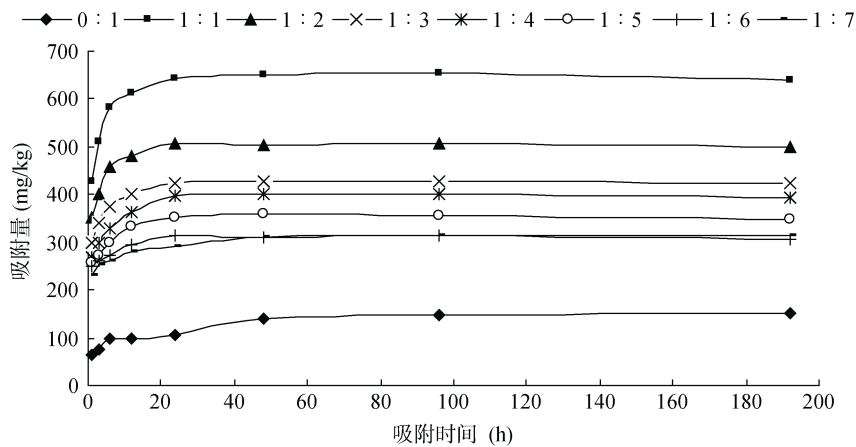


图 1 不同铝氟摩尔比下苏打盐碱土对氟的吸附量

Fig. 1 F adsorption quantity in soda-typed saline-alkaline soil at different ratios of Al and F

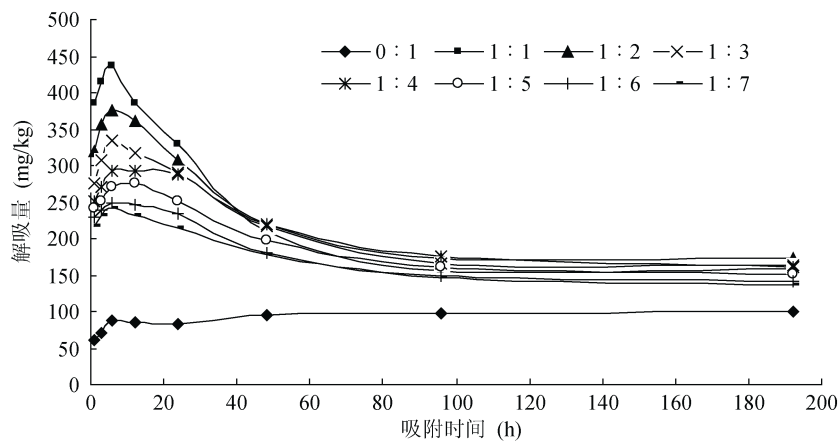


图 2 不同铝氟摩尔比下苏打盐碱土对氟的解吸量

Fig. 2 F desorption quantity in soda-typed saline-alkaline soil at different ratios of Al and F

范围为 156.99 ~ 436.88 mg/kg, 为不施铝处理的 2.5 ~ 4.4 倍。吸附量最低的 1 : 7 处理其解吸量也是最低的, 变化范围为 137.52 ~ 240.51 mg/kg, 为不施铝处理的 2.2 ~ 2.4 倍。

氟的解吸率曲线见图 3, 从图 3 中可以看出, 随着吸附时间的延长, 供试的 8 个处理均呈现解吸率下降的趋势, 并且施铝处理的下降程度要明显大于不施

铝处理。虽然 1 : 1 处理的解吸量最大, 但是由于其吸附量也最大, 导致最终解吸率却是最低的, 从吸附初期的 90.7% 逐渐降低至最后的 24.7%。1 : 4、1 : 5、1 : 6、1 : 7 四个处理的解吸率相差不大, 后期的解吸率在 43% ~ 46% 范围内波动。无论培养时间长短, 不施铝处理的解吸率均高于各施铝处理, 其变化范围为 94.9% ~ 64.1%。

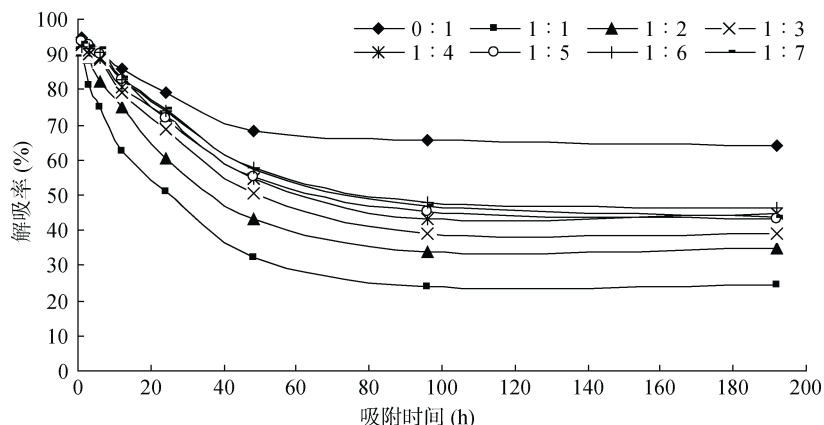


图 3 不同铝氟摩尔比下苏打盐碱土对氟的解吸率

Fig. 3 F desorption rate in soda-typed saline-alkaline soil at different ratios of Al and F

### 3 结果与讨论

铝可以加速苏打盐碱土对氟的吸附, 吸附平衡时间从 48 h 缩短至 24 h。随着铝用量的增加, 氟的吸附量也呈增加趋势, 在本试验中 1 : 1 铝氟摩尔比处理的吸附量最高, 是对照处理的 6.5 倍。并且随着施铝量的增加, 解吸率呈降低趋势。因此, 可以看出, 硫酸铝在改良苏打盐碱土的同时, 还可以抑制土壤中氟向下迁移, 减少对地下水的危害, 进而降低人畜通过饮用地下水而摄入的氟量。这是因为硫酸铝作为强电解质, 在水中电离成  $Al^{3+}$  和  $SO_4^{2-}$ ,  $Al^{3+}$  又发生水解, 生成  $[Al_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$  的同时伴有  $H^+$  产生, 致使土壤溶液的 pH 下降。而有关研究表明, pH 降低有利于土壤对氟的吸附<sup>[14-16]</sup>, 所以加入的  $Al^{3+}$  越多, pH 下降得就越大, 土壤对氟的吸附量就越大。另外,  $Al^{3+}$  水解所生成的不同形式的羟基铝或无定型氢氧化铝沉淀, 具有较大的活性和比表面积, 羟基铝中的  $-OH$  可以和  $F^-$  发生配位体交换吸附, 并且其  $pH_{zpc}$  较高, 可以与氟发生共沉淀, 增加了氟的吸附量。除此之外,  $F^-$  极易与  $Al^{3+}$  发生络合反应, 形成带电性和电荷数不同的配合物, 当铝氟比较大时, 配合物以带正电荷为主, 由于土壤胶体自身带负电性, 所以对带正电荷配合物的吸附能力更强, 因此在本实验中随着铝量的增加, 氟的吸附量呈增加趋势。但是有的研

究认为, 这种铝氟的结合反而会降低土壤对氟的吸附, 增加了氟的水溶性<sup>[17-18]</sup>。这与本试验中吸附量增加、解吸率降低的趋势恰好相反, 分析其中的原因可能与苏打盐碱土的矿物组成有关。苏打盐碱土的矿物组成以 2 : 1 型的蒙脱石为主, 而  $Al^{3+}$  水解后生成的羟基铝聚合物恰好可以被蒙脱石等黏土矿物表面及层间所吸附, 形成聚合羟基铝-蒙脱石复合体, 由于这种复合体的内外表层存在大量的活性铝吸附位, 具有较强的对氟吸附能力, 并且这种吸附是不可逆的<sup>[19]</sup>。所以, 苏打盐碱土添加铝以后, 对氟的吸附量增加、解吸率降低。

#### 参考文献:

- [1] 郑宝山. 土壤的苏打盐渍化与地方性氟病[J]. 环境科学学报, 1983, 3(2): 113-122
- [2] 刘金华, 赵兰坡, 王鸿斌, 张忠庆, 张志丹. 添加硫酸铝对稻田土中氟形态及水稻氟吸收的影响[J]. 中国水稻科学, 2012, 26(4): 445-450
- [3] Arnesen AKM, Krogstad T. Sorption and Desorption of Fluoride in Soil Polluted from the aluminum smelter at Årdal in western Norway[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1998, 103: 357-373
- [4] Xu RK, Wang YY, Zhao AZ, Ji GL, Zhang H. Effect of low molecular weight organic acids on adsorption and desorption of fluoride on variable charge soils[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, 28: 141-146

- [5] 魏志远, 黎成厚, 漆智平. 几种土壤氟吸附动力学研究[J]. 土壤通报, 2006, 37(4): 720-722
- [6] 万红友, 黎成厚, 师会勤, 周生路. 几种土壤的氟吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 329-332
- [7] 荆秀艳, 袁周燕, 杨红斌, 田华, 王文科. 土氟静态吸附特性及其影响因素[J]. 生态环境, 2008, 17(5): 1 818-1 821
- [8] 李孝良, 陈效民, 孙莉, 于群英. 安徽省几种不同母质发育的稻田土壤氟含量及其影响因素[J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(1): 73-77
- [9] Lan D, Wu DS, Li P. Influence of High Fluorine Environment on Crops and Humans in spa areas[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2008, 27(4): 257-271
- [10] 阮建云, 马立锋, 石元值, 韩文炎. 茶园土壤对氟的吸附与解吸特性[J]. 茶叶科学, 2001, 21(2): 161-165
- [11] 夏丽, 夏建国. 川西山地黄壤组分对氟的吸附-解吸特征研究[J]. 土壤通报, 2011, 42(4): 841-846
- [12] 赵兰坡, 王宇, 马晶, 李春林, 郝瑞卿, 韩兴. 吉林省西部苏打盐碱土改良研究[J]. 土壤通报, 2001, 32(专辑): 91-96
- [13] 王宇, 韩兴, 赵兰坡. 硫酸铝对苏打盐碱土的改良作用研究[J]. 水土保持学报, 2006, 20(4): 50-53
- [14] Flühler H, Polomski J, Blaser P. Retention and movement of fluoride in soils[J]. Journal of Environmental Quality, 1982, 11(3): 461-468
- [15] 李日邦. 土壤吸附氟的能力及其生态学意义[J]. 环境科学学报, 1991, 11(3): 263-268
- [16] 王海华, 朱茂旭, 蒋新, 王芳. 氟与红壤相互作用过程及环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 974-978
- [17] 杨杰文, 蒋新, 徐仁扣, 季国亮, 赵其国. Al与F的络合作用对土壤吸附Al和F的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(2): 161-165
- [18] Stevens DP, Mclaughlin MJ, Alston AM. Phytotoxicity of aluminum-fluoride complexes and their uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*[J]. Plant and Soil, 1997, 192: 81-93
- [19] 朱茂旭, 谢美, 于红, 姬泓巍. 氟与聚合羟基铝-蒙脱石复合体相互作用机理及土壤环境意义[J]. 地球化学, 2005, 34(3): 278-284

## Effects of Aluminum Sulfate on Fluorine Adsorption in Soda Alkali Saline Soil

LIU Jin-hua, ZHANG Zhi-dan, ZHAO Lan-po\*, DONG Rui

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** The equilibrium oscillating method was adopted to study the effect of  $Al_2(SO_4)_3$  on the adsorption of fluoride in soda alkali saline soil by adding different ratios of Al and F. The results showed that adsorption equilibrium time was shortened by  $Al_2(SO_4)_3$ . The adsorbed F quantity was increased but the desorption rate decreased with adding Al amount and adsorbing time increasing. The adsorption quantity was 640.45 mg/kg in the 1 : 1 Al to F treatment, 6.5 times higher than that in the no Al added treatment. But its desorption rate was the lowest which was 24.7%, 0.3 times of the control. These were related to the formation of Al-F complex and hydroxy aluminum-montmorillonite complex which produced by hydroxy-aluminum and montmorillonite in the soil after pH decreased in soil solution by  $Al^{3+}$  hydrolysis. Thus, Al can improve the capacity of soda alkali saline soil adsorbing F and decrease desorption rate. These makes F migrate less and decreases its bioavailability in the soil.

**Key words:** Aluminum, Fluorine, Adsorption, Desorption rate, Soda alkali saline soil