

低分子量有机酸对可变电荷土壤 吸附性氟解吸的影响

徐仁扣 王亚云 赵安珍
(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 低分子量有机酸可增加可变电荷土壤中吸附性 F 的解吸。4 种有机酸对 F 解吸影响的大小顺序为：草酸>丙二酸>柠檬酸>苹果酸。有机酸对 F 解吸的增加作用随有机酸浓度的增加和 pH 的升高而增加。有机酸可以通过两种机制来增加 F 的解吸量，一是有机酸阴离子与 F 对土壤表面吸附位的竞争作用；另一机制是有机酸通过促进土壤氧化铝的溶解来增加 F 的解吸量。从短程反应看，第一种机制是主要的。

关键词 可变电荷土壤；低分子量有机酸；F 解吸

中图分类号 S153

在我国南方热带、亚热带地区分布有大面积的酸性红黄壤^[1]，这类土壤所带表面电荷随环境条件特别是 pH 的改变而变化，故称为可变电荷土壤^[2]。可变电荷土壤既可以吸附阳离子也可以吸附阴离子，而且对某些阴离子如磷酸根、硫酸根和 F 具有一定程度的专性吸附^[2]。

低分子量有机酸是土壤中广泛存在的一类非常活泼的物质，它们主要来源于植物根系的分泌、植物残体的分解和土壤微生物的代谢^[3~5]。与某些无机阴离子相似，某些有机酸阴离子也可被可变电荷土壤吸附，甚至发生专性吸附^[6]。有机阴离子的吸附可将土壤原先吸附的部分无机阴离子如磷酸根取代下来^[7]，从而增加了这些无机阴离子在土壤中的活动性和生物有效性。F 在地壳中是一种广泛分布的元素，也广泛存在于土壤中^[1]。土壤 F 污染主要来源于原子能、钢铁、制铝、磷肥、石油精练、玻璃陶瓷等工业和燃煤过程中排放的含 F“三废”^[1]。可变电荷土壤对 F 有比较强的吸附作用，这在一定程度上

降低了 F 在土壤中的活动性和生物有效性。但低分子量有机酸的存在有可能通过竞争作用对可变电荷土壤中吸附性 F 的解吸产生影响，从而影响土壤中 F 的活动性和生物有效性。但到目前为止，文献上还很少有低分子量有机酸对 F 吸附和解吸影响的报道。本文选择了 2 种可变电荷土壤和 4 种低分子量的脂肪酸，研究了这些有机酸对 F 解吸的影响。

1 材料和方法

1.1 土壤和有机酸

分别采自广东徐闻和江西进贤的 2 种可变电荷土壤的底层土壤用于本研究中。土样用电渗析方法制备成氢铝饱和的样品，然后在低温下烘干、磨细过 60 目筛备用。供试土壤的基本性质见表 1。

所选用的有机酸为柠檬酸、草酸、丙二酸和苹果酸，因为这些酸是土壤中自然存在的。所用的 4 种酸均为纯化学试剂。表 2 列出了有机酸的分子式。

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of the soil used

土壤	母质	地点	pH	交换性铝 (mmol/kg)	有机质 (g/kg)	游离铁 (g/kg)	主要粘土矿物
砖红壤	玄武岩	广东徐闻	5.44	0.60	7.0	156.4	高岭石，三水铝石和赤铁矿
红壤	第四纪红粘土	江西进贤	4.74	10.3	4.4	51.1	高岭石，水云母和少量蛭石

中国科学院知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP0108)和国家自然科学基金重点项目(49831005)资助。
王亚云为南京理工大学化工学院 2002 届本科毕业生。

表2 有机酸的分子式

Table 2 Molecular formula of organic acids

有机酸	分子式
苹果酸	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$
丙二酸	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
柠檬酸	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
草酸	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$

2.2 溶液配制

用氯化钠配制 0.1 mol/L 的 F 标准溶液, 配制 0.01mmol/L 的有机酸溶液, 再以这些溶液配制不同浓度的有机酸溶液和 0.001mol/L 的 F 溶液, 所有溶液中均含 0.01mol/L KCl 作支持电解质、含 0.01mol/L 醋酸/醋酸钠用以缓冲体系 pH(实验结果表明缓冲溶液本身对 F 吸附无明显影响)。用 1:1 的 HCl 和 5mol/L 的 NaOH 将溶液 pH 调至所需值。

2.3 实验方法

称取 1.200g 土壤样品于 100ml 塑料离心管中, 将离心管和土样一起称重并将总重量记为 W_1 。向离心管中加入 30ml F 溶液, 摇匀后在恒温水浴振荡机上振荡 3h ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$), 放置过夜后离心 10min (3000 转/分), 将上层清液倒入干净的塑料瓶中留待测定总 F 并计算 F 吸附量用。将倒出上清液的离心管连同土样和残留溶液一起再次称重并将总重量记为 W_2 。再向离心管中加入 30ml 有机酸溶液用以解吸吸附的 F, 将溶液和土样混合均匀后在恒温水浴振荡机上振荡 2h ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$), 离心 10min (3000 转/分), 将上层清液倒入干净的塑料瓶中留待测定总 F 并计算 F 解吸量。所有实验处理均重复 2 次, 设一不含有有机酸的处理作对照。用 pH 玻璃电极分别测定吸附和解吸平衡液的 pH, 然后用 F 离子电极方法测定 2 种平衡液中的总 F。测定 F 的具体做法是, 取 20ml 待测液, 加入 2ml TISAB 缓冲液 (每升 TISAB 缓冲液含 14.6g NaCl, 34g 醋酸钠, 105g 柠檬酸和 40g $\text{NaOH}^{[8]}$), 摇匀放置 20min 后测定。用含同浓度 TISAB 的溶液制作 F 标准曲线。F 的解吸量按以下公式计算:

$$F_{\text{des}} (\text{mmol/kg}) = \{ [F]_{\text{des}} \times (30 + W_2 - W_1) - [F]_{\text{ad}} \times (W_2 - W_1) \} / 1.2$$

其中 $[F]_{\text{des}}$ 是吸附平衡液中 F 的浓度 (mmol/L), $[F]_{\text{ad}}$ 是解吸平衡液中 F 的浓度 (mmol/L)。解吸平衡液中的可溶性 Al 用 8-羟基喹啉比色法 (pH8.3) 测定, 用醋酸丁酯做萃取剂^[9]。测定前先将溶液过滤, 再用 1:1 HCl 将滤液酸化至 pH1.0 并放置 1h。

文中所有结果均为 2 次重复的平均值, 图中标

出了实验结果的标准差。尽管使用了醋酸/醋酸钠缓冲溶液, 但反应过程中体系 pH 仍会或多或少发生变化, 所以图中所有 pH 结果均为吸附或解吸平衡液的 pH 值。

2 结果和讨论

2.1 不同有机酸对吸附性 F 解吸影响的比较

图 1 和图 2 是 4 种有机酸对砖红壤和红壤中吸附性 F 解吸影响的结果, 4 种有机酸均不同程度地增加了吸附 F 的解吸量, 其影响的大小顺序是: 草酸 > 丙二酸 > 柠檬酸 > 苹果酸, 2 种土壤中有有机酸影响的大小顺序基本一致。比较图 1 和图 2 的结果还可以看出, 无论是对照还是在有机酸存在下, 红壤中吸附性 F 的解吸率和解吸量均明显高于砖红壤, 尽管红壤中 F 的吸附量略低于砖红壤。这一结果说明 F 与砖红壤表面的键和强度要大于红壤。因此, 与红壤相比砖红壤中的 F 不易被解吸并释放进入土壤溶液中。有机酸增加 F 解吸的一个主要机理是通过有机酸阴离子竞争土壤表面的 F 吸附位, 将吸附的 F 取代下来并释放到土壤溶液中。从图中的结果还可以看出, 似乎化学结构较为简单的草酸和丙二酸对 F 解吸的影响要大于化学结构较为复杂的柠檬酸和苹果酸, 因为前 2 种酸仅带 2 个羧基, 而后 2 种酸既带羧基又带有羟基。由于 F 离子本身也是一个化学结构简单的阴离子, 所以化学结构简单的有机阴离子比较容易接近 F 的吸附位并与之发生取代反应。可变电荷土壤中的 Fe、Al 氧化物是阴离子吸附的主要载体, 表 1 所示砖红壤中游离氧化铁的含量比红壤中的高, 这是砖红壤中 F 吸附量高于红壤而解吸量反而低于红壤的一个主要原因。

2.2 有机酸在不同 pH 下对吸附性 F 解吸的影响

不同 pH 下草酸和苹果酸对砖红壤中吸附性 F 解吸的影响如图 3 所示, 在对照和苹果酸体系中, F 的解吸量先随 pH 的增加显著减小, 约在 pH5.5 达到最小值, 然后则变化很小。在草酸体系中, F 的解吸量也随 pH 增加而减小, 但在本文研究的 pH 范围内, F 的解吸量随 pH 的变化很小。2 种有机酸在所研究的 pH 范围内均使得 F 的解吸量明显增加, 而且草酸体系中 F 的解吸量高于苹果酸体系。在对照体系中, F 的解吸量随 pH 的变化趋势与前人研究 F 吸附得到的 F 吸附量随 pH 的变化趋势相一致^[10]。Barrow 和 Ellis 的研究结果表明, 酸性土壤对 F 的吸附量随 pH 的增加而增加, 约在 pH 5.5 达最大,

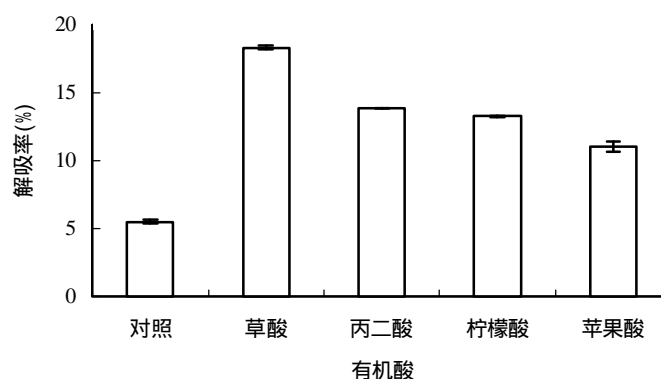


图 1 有机酸对砖红壤中吸附性 F 解吸的影响 (pH 4.84, F 吸附量为 22.54 mmol/kg, 有机酸浓度为 2 mmol/L)

Fig.1 Effect of organic acids on desorption of adsorbed F from latosol at pH 4.84 (the amount of adsorbed F is 22.54 mmol/kg and the concentration of organic acids is 2 mmol/L)

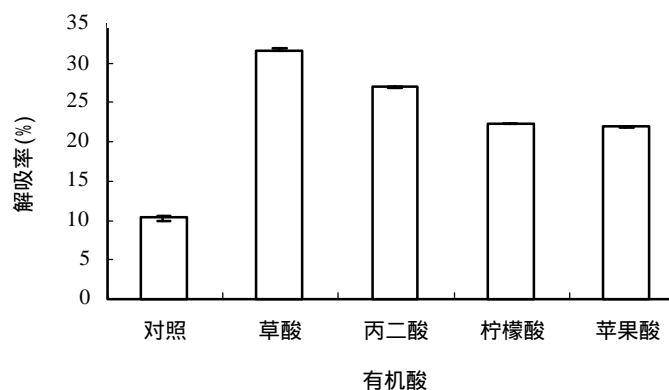


图 2 有机酸对红壤中吸附性 F 解吸的影响 (pH 5.1, F 吸附量为 20.28 mmol/kg, 有机酸浓度为 2 mmol/L)

Fig.2 Effect of organic acids on desorption of adsorbed F from red soil at pH 5.1 (the amount of adsorbed F is 20.28 mmol/kg and the concentration of organic acids is 2 mmol/L)

然后再逐渐减小^[10]。低 pH 下 F 吸附量减小或解吸量增加主要是由于土壤溶液中可溶性 Al 的作用, 酸性土壤中的可溶性 Al 的量随 pH 降低而增加, 溶液中的 Al 通过与 F 形成 Al-F 络合物使溶液中游离 F 的浓度减小, F 的吸附 - 解吸平衡向解吸方向移动。在有机酸存在下, 一方面有机酸阴离子通过竞争表面吸附位使 F 的解吸量增加; 另一方面溶液中有有机酸阴离子与 F 竞争可溶性 Al 形成 Al-有机络合物^[11], 这一过程使土壤溶液中游离 F 浓度增加, 而游离 F 的增加会使 F 的吸附 - 解吸平衡向吸附方向移动并导致 F 的解吸量减小。以上两个相反的作用过程使得低 pH 下有机酸对 F 的解吸作用要比高 pH 时小。因为随着 pH 的升高, 溶液中可溶性 Al 的量减小^[12], 有机酸与 F 竞争可溶性 Al 对 F 解吸的影响逐渐减小, 因此, 在较高 pH 下, 有机酸的影响主要表现为有机酸阴离子与 F 竞争表面吸附位使 F 解吸量增加。

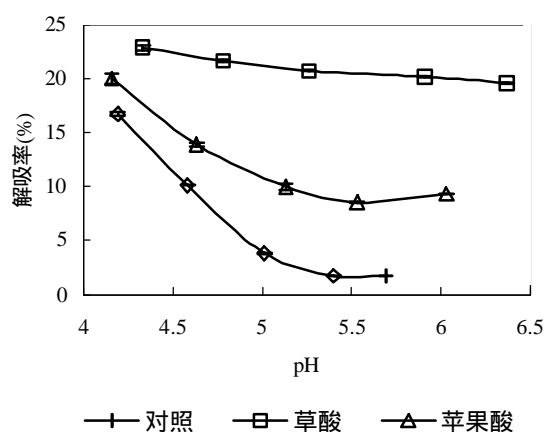


图 3 有机酸在不同 pH 下对砖红壤吸附性 F 解吸的影响 (F 吸附量为 22.97 mmol/kg, 有机酸浓度为 2 mmol/L)

Fig.3 Effect of organic acids on desorption of adsorbed F from latosol at different pH (the amount of adsorbed F is 22.97 mmol/kg and the concentration of organic acids is 2 mmol/L).

2.3 有机酸浓度对吸附性 F 解吸的影响及有机酸的影响机制

有机酸浓度对砖红壤中 F 解吸的影响如图 4 所示。在草酸和苹果酸体系中 F 的解吸量均随着有机酸浓度的增加而增加。在草酸体系中, F 的解吸量先随有机酸浓度的增加而迅速增加, 至草酸浓度为 2mmol/L 时达最大值, 当草酸浓度继续增加时, F 的解吸量变化很小。在苹果酸体系中, F 的解吸量几乎随有机酸浓度增加呈直线增加。正如上面所说, 有机酸阴离子对表面吸附位的竞争作用是有机酸增加 F 解吸的一个重要机制, 随着有机酸浓度的增加, 它们对 F 吸附位的竞争作用增强, F 的解吸量也随之增加。另一方面, 有机酸对土壤氧化铝的溶解作用也是其增加 F 解吸量的一个可能机制, 随着氧化铝的溶解, 吸附在其表面的 F 也同时释放到溶液中。图 5 是 F 解吸体系中可溶性 Al 与有机酸浓度的关系 (砖红壤), 随着有机酸浓度增加, Al 的释放量也显

著增加, 证明第 2 种机制的存在是可能的。为了区分 2 种机制对 F 解吸的相对贡献, 我们在草酸体系中研究了 Al 和 F 释放的动力学, 结果如图 6 所示。反应 10min 时, F 的解吸量为总解吸量的 70%, 而 Al 的释放量约为总释放量的 64%。由于土壤氧化铝的溶解是一个相对较慢的过程, 因此, 10min 时释放的 Al 应主要为 KCl 通过离子交换作用释放的交换性 Al (体系中 KCl 浓度为 0.01mol/L), 此时释放的 F 也应主要归功于有机酸阴离子与 F 对表面吸附位的竞争吸附作用。从 10~120min 之间释放的 Al 的大部分为有机酸的溶解作用所致, 在这段时间内释放的 F 可部分归功于氧化铝的溶解作用, 因为在此期间, 有机酸阴离子与 F 对表面吸附位的竞争仍对 F 的解吸有所贡献。因此, 就短程反应而言, 有机酸阴离子与 F 对土壤表面吸附位的竞争作用是影响 F 解吸的主要机制, 而通过吸附剂氧化铝的溶解作用释放 F 的机制则处于次要地位。

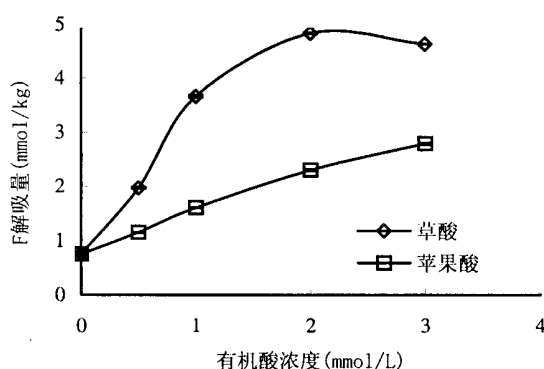


图 4 有机酸浓度对砖红壤吸附性 F 解吸的影响 (pH 5.0, F 吸附量为 23.6 mmol/kg)

Fig. 4 Effect of concentration of organic acids on desorption of adsorbed F from latosol at pH 5.0 (the amount of adsorbed F is 23.6 mmol/kg)

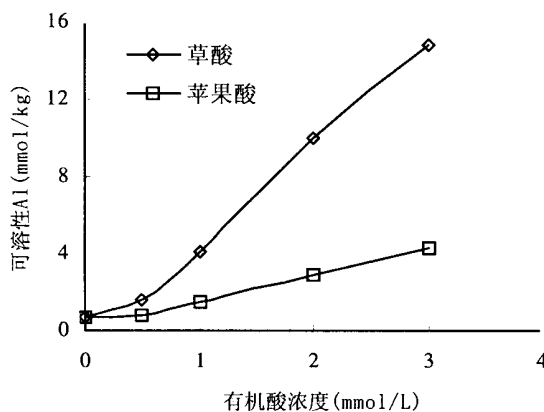


图 5 解吸平衡体系中可溶性 Al 与有机酸浓度的关系 (砖红壤)

Fig.5 The relationship between soluble Al and concentration of organic acids in desorption system of latosol

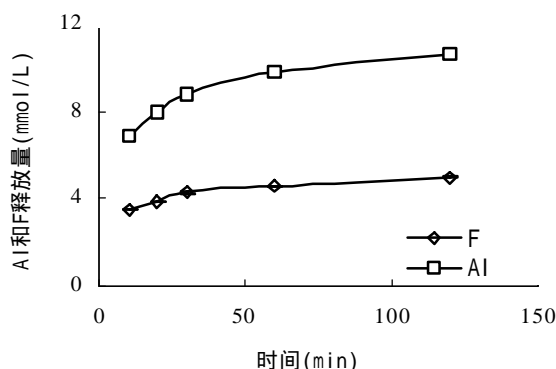


图 6 草酸体系中砖红壤吸附性 F 和 Al 释放动力学 (pH4.94, 草酸浓度为 2 mmol/L)

Fig.6 Dynamics of the release of adsorbed F and Al from latosol by oxalic acid at pH 4.94 (the concentration of oxalic acid is 2

参考文献

- 熊毅, 李庆逵. 中国土壤. 第二版. 北京: 科学出版社, 1987, 39~84, 559~571
- 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996, 1~8, 107~134
- Strobel BW. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. *Geoderma*, 2001, 99: 169~198
- Fox TR, Comerford NB. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the south eastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1139~1144
- Jones DL. Organic acids in the rhizosphere—a critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205: 25~44
- Hue NV. Effects of organic acid/anions on P adsorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.*, 1991, 152:463~471
- Fox TR, Comerford NB, McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1763~1767
- 徐仁扣, 季国亮. 用氟离子电极测定土壤溶液中无机单核铝的实验验证. *环境化学*, 1998, 17: 72~78
- 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响. *土壤学报*, 2002, 39 (3): 334~340
- Barrow NJ, Ellis AS. Testing a mechanistic model. III. The effect of pH on fluoride retention by a soil. *J. Soil Sci.*, 1986, 37: 287~293
- 徐仁扣. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤*, 1998, 30 (4): 214~217
- 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤学报*, 1998, 35(2): 162~171

EFFECT OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS ON DESORPTION OF ADSORBED F FROM VARIABLE CHARGE SOILS

Xu Renkou Wang Yayun Zhao Anzhen

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

Abstract The presence of low-molecular-weight organic acids increased desorption of adsorbed F and their effects on F desorption were in a decreasing order of oxalic acid > malonic acid > citric acid > malic acid. The desorption of F increased with the concentration of organic acids and pH. Organic acids enhanced F desorption through two mechanisms; (1) competition for F adsorption sites and (2) dissolution of aluminum oxides. Based on short-term reactions, the former is the main one.

Key words Variable charge soil, Low molecular weight organic acid, Desorption of fluoride