

皖北地区土壤中不同形态氟含量及其影响因素*

于群英^{1**} 慈恩² 杨林章²

(¹安徽科技学院资源环境系, 安徽凤阳 233100; ²中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 以皖北地区广泛分布的潮土、砂姜黑土、水稻土等为材料, 采用连续化学提取的方法, 研究了土壤中不同形态氟的含量、土体分布以及土壤氟形态与土壤理化性质的关系。结果表明: 皖北地区土壤全氟含量为 $265.8 \sim 612.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $423.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤全氟含量高低排序为菜园土>潮土>水稻土>砂姜黑土>黄棕壤, 菜地土壤存在氟积累现象。土壤氟主要以残余态氟形式存在, 占土壤全氟的 95% 以上; 其次为水溶态氟, 占土壤全氟的 1.5% 左右; 有机态氟、铁锰氧化物态氟和交换态氟含量均较少。28 个土壤样本的水溶态氟含量范围为 $1.35 \sim 17.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $6.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 含量较低的是硅质黄棕壤, 含量较高的是菜地土壤、潮土和砂姜黑土。土壤水溶态氟含量与土壤 pH 和土壤有效磷含量呈极显著正相关, 与土壤全磷含量呈显著正相关; 土壤交换态氟与土壤物理性粘粒和小于 0.001 mm 土粒含量呈极显著正相关; 铁锰结合态氟与土壤全磷含量呈显著正相关; 有机态氟与土壤有机质含量呈极显著正相关。对土壤氟形态与土壤性质的逐步回归表明, 土壤 pH, 有效磷、有机质、全磷和物理性粘粒含量是影响土壤氟形态分布的主要因素, 其中, 土壤 pH 的影响最大。土壤水溶态氟含量与土壤母质有关, 在浅湖沼相沉积物上形成的土壤水溶态氟含量最高, 平均含量为 $9.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 其次为在黄河冲积物上形成的土壤, 平均含量为 $8.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 在晚更新世黄土母质上形成的土壤水溶态氟平均含量为 $2.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 在淮河冲积物上形成的土壤和轻质黄棕壤水溶态氟含量分别为 2.05 和 $1.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在土体中, 土壤有机态氟和铁锰氧化物态氟含量随土层深度增加而减少, 菜地土壤上部土层的全氟和水溶态氟含量均高于底土。

关键词 皖北 土壤 氟形态 成土母质

文章编号 1001-9332(2007)06-1333-08 **中图分类号** S153.6; X53 **文献标识码** A

Contents of different soil fluorine forms in North Anhui and their affecting factors. YU Qun-ying¹, CI En², YANG Lin-zhang² (¹Department of Resources and Environmental Sciences, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, Anhui, China; ²Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China). -Chin. J. Appl. Ecol., 2007, 18(6): 1333–1340.

Abstract: By the method of consecutive extraction, this paper studied the contents and vertical distribution of soil fluorine (F) forms in North Anhui, with their relations to the soil physical and chemical properties analyzed. The results showed that the soil total F (T-F) content in North Anhui was ranged from $265.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $612.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, with an average of $423.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and decreased in the sequence of vegetable soil > fluvo-aquic soil > paddy soil > shajiang black soil > yellow brown soil. Among the T-F, residual F (Res-F) was the main form, occupying >95% of total F, followed by water soluble F (Ws-F), being about 1.5% of the total, and organic-F (Or-F), Fe and Mn oxide-F (Fe/Mn-F) and exchangeable-F (Ex-F) only had very small amount. The Ws-F content in test soils ranged from $1.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $17.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, with a mean value of $6.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Vegetable soil, fluvo-aquic soil and shajiang black soil had a relatively higher content of Ws-F, while yellow brown soil was in adverse. Soil pH and the contents of soil organic matter, total and available phosphorus, and physical clay were the main factors affecting the con-

* 国家重点基础研究发展规划项目(2005GB121108)、安徽省“十五”科技攻关项目(01013014)和安徽科技学院重点学科资助项目(YZD200406)。

** 通讯作者. E-mail: yu-qunying@163.com

2006-12-26 收稿, 2007-03-16 接受.

ents of various F forms. Soil Ws-F was significantly positively correlated with soil pH and soil total and available phosphorus, soil Ex-F was significantly positively correlated with soil clay (< 0.01 mm and < 0.001 mm), soil Fe/Mn-F was significantly positively correlated with soil total phosphorus, and soil Or-F had a significant positive correlation with soil organic matter. Soil Ws-F content also had a close connection to the parent material. The soil developed from shallow lacustrine and marsh sediments usually had the highest Ws-F content, followed by those developed from Huang River alluvial deposit, Q₃ loess, Huaihe River alluvial deposit, and light-texture yellow brown soil, with the mean Ws-F content being 9.05, 8.12, 2.97, 2.05 and 1.91 mg · kg⁻¹, respectively. The contents of soil Or-F and Fe/Mn-F decreased with increasing soil depth, and those of T-F and Ws-F in vegetable soil were higher in upper than in deeper soil layers.

Key words: North Anhui; soil; fluorine form; parent material.

1 引言

氟既是人和动物必需的微量元素,也是一种有毒元素,人体对氟的含量较敏感,从满足人体对氟的需要的量到由于氟过多而导致氟中毒的量之间相差不多,所以,氟对人体的安全范围比其它元素小得多。适量的氟对维持人体钙、磷代谢及神经传导细胞酶活性等具有重要作用,可促进儿童生长发育,有益于老年骨质疏松病的防治^[3]。但过量氟则会影响人和动物的健康,氟是一种原生质毒物,易透过各种组织的细胞壁与原生质结合,具有破坏原生质的作用,可以抑制脂肪酶、骨质磷酸酶等的活性,引起物质代谢紊乱;氟还可使甲状腺代偿性增生,干扰骨的钙磷代谢。氟对植物生长和土壤性质的影响也是多方面的,微量氟对植物生长无害,甚至有促进作用,但环境中氟含量过高,则会抑制植物生长发育^[1,4]。人体内的氟主要来自饮用水和食物,土壤中的氟是大多数地区地下水和食物中氟的主要来源,土壤氟含量过低可导致饮用水和食物中氟的缺乏,长期生活在这种环境中,人和动物往往会出现缺氟症状;相反,如果土壤氟的含量过高,也会通过水和食物的传递使人和动物摄入过多的氟,危害人和动物的健康,并影响植物生长和土壤理化性质,造成植物产量下降,品质降低,土壤退化^[4,12]。研究表明,我国土壤氟含量具有一定的区域分布特征,土壤全氟含量和水溶态氟含量与地氟病有关^[2,7-11,18-19]。安徽省沿淮及淮北地区是安徽省的主要粮食、蔬菜生产基地,土壤类型主要是在黄泛冲积物和浅湖沼相沉积物上形成的潮土和砂姜黑土,其土壤母质均富含氟,土壤全氟和水溶态氟含量较高,是安徽省地氟病的主要分布地区^[19]。氟在土壤中具有多种赋存形态,不同形态的氟相互联系、相互影响、相互转化,共同对环境和生物产生影响。本文研究了皖北土壤中不同形

态氟的含量、土体分布等,旨在了解土壤氟的赋存形态特征及其影响因素,为研究土壤氟转化、土壤氟对生物和环境的影响提供理论基础。

2 材料与方法

2.1 供试土样

土壤样品采自安徽省沿淮及淮北地区,包括蚌埠、滁州、宿州、淮北、阜阳和淮南等地,每个土类按土属采样,砂姜黑土包括黑姜土、黄姜土和青白土,潮土包括在近代黄泛母质冲积物上形成的黄潮土以及在近代淮泛母质上形成的灰潮土,水稻土包括在Q₃黄土、潮土和砂姜黑土物质上形成的各种类型的水稻土,黄褐土包括马肝土和黄白土,黄棕壤为在中粒混合花岗岩母质上形成的硅铝质黄棕壤和石英岩风化物上形成的硅质黄棕壤。菜地的起源土壤分别是黄褐土、潮土和砂姜黑土,包括普通塑料大棚和温室两种菜地。土壤样品包括耕层土壤样品和剖面土壤样品,耕层土壤样品采样深度为0~20 cm,每个土壤样品均为6~8点的混合样。剖面土壤样品采自蚌埠、怀远、凤阳和固镇,用土钻采样,分层采集,每20 cm为一土层,采样深度为60 cm,每个土样均为5点混合样。所采集的混合土样经风干后,磨细过20目尼龙筛,再从中取出部分土壤用玛瑙研钵研磨,磨细过60目和100目尼龙筛备用。供试土壤样品的基本理化性质见表1和表2。

2.2 土壤氟含量测定

2.2.1 土壤全氟含量 采用氢氧化钠碱熔法。称取通过0.149 mm筛的土样0.50 g于镍坩埚中,加入4.0 g NaOH,放入马福炉中,由低温升至600 ℃,熔融20 min,取出冷却,用50 ml刚煮沸的水分几次浸取,直至熔块完全溶解,移入100 ml烧杯中,在不断搅拌下,用1:1盐酸调节至pH 8~9,并在电炉上加热至近沸,冷却后全部移入100 ml容量瓶中,用水

表1 耕层土壤的基本理化性质

Tab. 1 Basic physical and chemical properties of the test soils (0~20 cm)

序号 No.	土壤类型 Soil type	土壤母质 Parent material	pH (H ₂ O)	有机质 OM (g·kg ⁻¹)	全磷 Total P (mg·kg ⁻¹)	有效磷 Available P (mg·kg ⁻¹)	土粒 Clay (%)	
							<0.01 mm	<0.001 mm
1	黄潮土	A	8.52	13.7	564.7	18.6	38.7	30.5
2	Yellow-fluovo-aquic soil	A	8.03	9.9	764.4	5.3	20.6	19.6
3		A	8.57	13.5	584.2	35.7	45.6	31.9
4		A	8.51	13.8	624.5	26.8	18.9	13.7
5		A	8.49	15.6	516.2	18.6	56.4	37.5
6		A	8.46	14.3	432.8	14.7	39.7	20.1
7	灰黄潮土	B	5.62	15.2	320.2	5.3	17.2	14.2
8	Grey-fluovo-aquic soil	B	5.20	11.6	258.7	3.2	12.8	9.6
9		B	6.01	13.4	269.4	10.8	16.5	10.8
10	砂姜黑土	C	6.46	12.1	271.0	26.1	45.4	35.1
11	Shajiang black soil	C	6.58	13.8	331.5	13.4	65.4	50.7
12		C	7.28	13.1	358.4	10.2	59.6	43.8
13		C	7.11	12.2	402.8	25.4	61.3	49.8
14		C	5.68	16.2	328.9	18.2	53.6	39.2
15		C	7.39	11.0	334.6	8.3	55.2	43.3
16	黄褐土	D	6.67	12.9	342.6	11.6	46.9	35.7
17	Yellow-cinnamon soil	D	6.53	10.5	286.1	10.8	22.8	17.5
18	黄棕壤	E	5.21	11.4	286.5	4.8	15.7	10.6
19	Yellow-brown soil	F	5.32	12.7	325.7	8.1	26.7	19.2
20	菜地土	C	5.92	18.1	1667.5	178.7	55.7	41.2
21	Vegetable soil	C	5.30	15.6	1853.2	193.7	49.5	38.2
22		C	7.91	17.3	1495.8	122.7	26.8	21.6
23	水稻土	D	7.32	14.5	336.7	10.4	35.4	20.8
24	Paddy soil	D	6.21	13.6	308.6	9.8	28.3	20.3
25		G	7.13	21.8	426.5	15.7	58.7	48.1
26		G	7.05	18.2	325.8	8.6	56.8	46.7
27		H	8.49	16.7	568.7	16.7	28.8	21.2
28		H	8.37	14.2	554.2	8.6	18.6	12.8

A: 黄河冲积物 Yellow River alluvial deposit; B: 淮河冲积物 Huaihe River alluvial deposit; C: 浅湖沼相 Shallow lacustrine and marsh sediments; D: Q₃ 黄土 Q₃ loess; E: 石英岩 Quartzite; F: 花岗岩 Granite; G: 砂姜黑土 Shajiang black soil; H: 黄潮土 Yellow fluovo-aquic soil.

表2 剖面土壤的基本理化性质

Tab. 2 Basic physical and chemical properties of the test profile soils

序号 No.	土壤类型 Soil type	轮作 Rotation	采样深度 Depth (cm)	pH (H ₂ O)	有机质 OM (g·kg ⁻¹)	全磷 Total P (mg·kg ⁻¹)	有效磷 Available P (mg·kg ⁻¹)	土粒 Clay (%)	
								<0.01 mm	<0.001 mm
1	潮土	小麦-大豆	0~20	8.03	9.9	764.4	5.3	20.6	19.6
2	Fluovo-aquic soil	Wheat-soybean	20~40	8.36	5.6	415.8	2.7	20.6	19.6
3			40~60	8.38	3.6	529.6	2.4	22.7	20.6
4	砂姜黑土	小麦-玉米	0~20	6.46	12.1	271.0	26.1	45.4	35.1
5	Shajiang black soil	Wheat-corn	20~40	7.45	7.4	219.5	2.9	58.8	52.6
6			40~60	7.76	6.6	254.2	2.5	53.2	43.3
7	砂姜黑土	小麦-花生	0~20	5.68	16.2	328.9	18.2	53.6	39.2
8	Shajiang black soil	Wheat-peanut	20~40	5.94	8.7	289.6	2.7	56.2	43.7
9			40~60	7.35	6.8	325.8	2.4	58.6	47.7
10	砂姜黑土	小麦-玉米	0~20	7.39	11.0	334.6	8.3	55.2	43.3
11	Shajiang black soil	Wheat-corn	20~40	7.58	7.7	312.8	4.0	57.7	46.4
12			40~60	7.64	6.2	287.4	2.9	63.9	59.8
13	黄褐土	小麦-油菜	0~20	6.53	10.5	286.1	10.8	22.8	17.5
14	Yellow-cinnamon soil	Wheat-rape	20~40	6.64	6.7	265.3	4.2	53.7	42.1
15			40~60	7.12	3.8	301.4	2.1	34.8	24.8
16	菜地土	蔬菜	0~20	5.30	15.6	1853.2	193.7	49.5	41.2
17	Vegetable soil	Vegetable	20~40	5.63	9.9	987.3	96.3	52.2	44.3
18			40~60	6.92	7.1	628.7	15.1	53.6	51.5
19	菜地土	蔬菜	0~20	7.91	17.3	1495.8	122.7	26.8	21.6
20	Vegetable soil	Vegetable	20~40	8.05	6.1	695.4	24.3	29.3	22.1
21			40~60	8.07	4.0	560.9	6.7	38.1	24.3

定容,摇匀、放至澄清。吸取样品上清液 10 ml 于 50 ml 容量瓶中,加入 1~2 滴溴甲酚紫指示剂,然后边摇边滴加 1:1 盐酸至溶液由蓝色刚变为黄色为止,加入 15 ml 总离子强度缓冲液(pH 6.5, 1 mol · L⁻¹ 柠檬酸钠),用水定溶,摇匀,选择电极法(PXSJ-216 离子分析仪)测定溶液氟离子浓度^[3],3 次重复。

2.2.2 土壤不同形态氟含量 采用连续分级浸提方法^[15]。称取过 60 目筛的土壤样品 6.0 g, 置于 100 ml 离心管中, 液土比均为 8:1, 水溶态氟(Ws-F)用 70 °C 亚沸水, 振荡 30 min 提取; 交换态氟(Ex-F)用 pH 7.0, 1 mol · L⁻¹ 的 MgCl₂ 溶液, 25 °C 振荡 1 h 提取; 铁锰氧化物态氟(Fe/Mn-F)用 0.04 mol · L⁻¹ NH₂OH · HCl 溶于 20% (V/V)醋酸溶液, 60 °C 振荡 1 h 提取; 有机束缚态氟(Or-F)用 0.02 mol · L⁻¹ HNO₃ + 30% 的 H₂O₂ 处理后, 再加 3.2 mol · L⁻¹ NH₄Ac 溶液, 25 °C 振荡 30 min 提取; 残余态氟(Res-F)用差值法求得。每一级形态氟浸提完毕, 用称重法测出残留液的体积, 并在结果计算时扣除残

留液带入的氟量。提取液中氟用氟离子电极法测定, 总离子强度缓冲液用冰乙酸和柠檬酸钠配制, 缓冲液 pH 为 5.2, 3 次重复。数据采用 DPS 数据处理系统进行统计处理。

3 结果与讨论

3.1 皖北地区耕层土壤各种形态氟的含量分布状况

从表 3 可以看出, 供试土壤的全氟含量范围为 265.8 ~ 612.8 mg · kg⁻¹, 平均含量为 423.7 mg · kg⁻¹。从不同类型土壤看, 土壤全氟含量高低排序为菜园土 > 潮土 > 水稻土 > 砂姜黑土 > 黄棕壤, 土壤全氟含量最高的是菜地土壤, 平均全氟含量为 562.2 mg · kg⁻¹, 含氟量较低的是发育于石英岩母质上质地较轻的硅质黄棕壤, 全氟含量为 265.8 mg · kg⁻¹。菜园土是一种特殊的土壤类型, 其主要特征表现在土壤养分大量富集, 特别是土壤磷素大量富集^[11,14], 普通磷肥往往含有一定数量的氟, 磷肥在

表 3 耕层土壤中各种形态氟的含量

Tab. 3 Content of fluorine fractions in the plowed soils

序号 No.	水溶态氟 Ws-F (mg · kg ⁻¹)	交换态氟 Ex-F (%)	铁锰结合态氟 Fe/Mn-F (mg · kg ⁻¹)	有机结合态氟 Or-F (mg · kg ⁻¹)	残余态氟 Res-F (mg · kg ⁻¹)	总氟 T-F (mg · kg ⁻¹)
1	4.63	1.07	0.47	0.11	2.26	0.52
2	6.26	1.67	0.19	0.05	4.28	1.14
3	13.85	2.76	0.33	0.07	1.83	0.36
4	12.86	2.83	0.69	0.15	4.65	1.02
5	2.38	0.60	0.88	0.22	1.06	0.27
6	8.69	1.56	0.25	0.05	0.86	0.15
7	2.57	0.53	0.14	0.03	1.99	0.41
8	1.55	0.33	0.19	0.04	0.93	0.20
9	2.03	0.52	0.16	0.04	1.06	0.27
10	2.55	0.88	0.63	0.22	2.04	0.70
11	4.28	1.10	0.56	0.14	2.57	0.66
12	9.98	3.17	0.89	0.28	1.83	0.58
13	8.07	1.50	0.85	0.16	2.17	0.40
14	6.81	1.72	0.85	0.21	2.17	0.55
15	11.82	2.82	0.85	0.20	1.48	0.35
16	3.18	1.15	0.66	0.24	2.46	0.89
17	2.46	0.78	0.47	0.15	1.76	0.56
18	1.35	0.51	0.45	0.17	2.86	1.08
19	2.46	0.69	0.61	0.17	3.18	0.89
20	13.46	2.51	1.42	0.26	5.06	0.94
21	17.98	2.93	1.48	0.24	4.28	0.70
22	8.36	1.56	0.14	0.03	6.53	1.22
23	2.36	0.81	0.89	0.30	1.61	0.55
24	3.86	1.44	0.68	0.25	1.53	0.57
25	8.56	1.52	0.87	0.15	2.08	0.37
26	6.98	1.45	0.76	0.16	1.86	0.39
27	13.76	2.88	0.53	0.11	3.15	0.66
28	1.37	0.27	0.41	0.08	1.86	0.36

土壤中的移动性比较差,在长期连续大量施用磷肥条件下,会造成土壤氟的积累,种菜时间越长,菜地土壤氟的积累就越多。从表1可以发现,3种菜地土壤全磷含量都在 $1\text{ 500 mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,比一般农田土壤全磷含量高出2倍左右。菜地土壤有效磷含量为 $122.7\sim193.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比一般农田土壤高出10倍左右,可见,菜地土壤氟积累与大量施用磷肥有关。在一般情况下,由于土壤氟主要来自于成土母质,土壤氟含量高低主要决定于土壤母质类型。黄土是一类氟含量较高的土壤物质,其形成的土壤一般含氟量都较高,而在 Q_3 黄土母质上形成的黄褐土氟的含量却较低。黄棕壤的母质类型多种多样,其含氟量取决于母质的岩石类型和风化程度,如在硅质岩上形成的轻质黄棕壤含氟量就比较低。由于目前尚缺乏有关土壤全氟含量的环境质量标准,所以无法从土壤全氟含量对土壤环境质量以及对人和动物的影响进行评价,李静等^[8]根据我国土壤全氟含量与氟病区分布状况,认为我国地氟病发生区土壤全氟含量平均值为 $800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤全氟含量高于 $800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,易发生地氟病,土壤含氟量低于 $800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比较安全。因为土壤全氟中主要是固定态的、活动性很差的矿物态氟,其转化、释放和对环境与生物的影响受到很多其它条件的制约,因此,仅依靠土壤全氟含量推断其环境效应比较困难。

供试土壤中各种形态氟的含量差异较大,水溶态、交换态、铁锰结合态和有机态氟平均含量分别为 $6.62\text{、}0.62\text{、}2.48$ 和 $1.60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量最高不超过 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而残余态氟平均含量高达 $413.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,即氟在土壤中主要是以残余态形式存在的。而残余态氟主要存在于土壤矿物中,难于释放,对环境和生物影响较小。土壤交换态、铁锰结合态和有机态氟的农学、环境学意义及其在土壤中的转化目前研究很少。土壤中另一种含量较高的氟是水溶态氟,由于它主要存在于土壤溶液中,移动性强,所以其含量高低往往直接影响着地下水氟浓度和在植物体中的积累数量。供试土壤的水溶态氟含量范围为 $1.35\sim17.98\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,含量较低的是硅质黄棕壤,含量较高的是菜地土壤,二者相差十多倍。潮土和砂姜黑土水溶态氟含量也比较高,其含量范围为 $1.55\sim13.85\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,在潮土中,水溶态氟含量最高的土壤采自宿州氟病区,该地区土壤呈碱性,质地疏松,地势低洼,地下径流不畅,地下水氟含量较高;潮土中含量最低的是在淮泛母质上形成的灰潮土,这种土壤pH低,呈砂性至砂壤性,土壤物

质易淋溶,土壤全氟和水溶态氟含量都低。所测定的28种土壤的水溶态氟平均含量为 $6.62\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比以往关于本地区土壤水溶态氟含量的报道要高^[19]。土壤水溶态氟含量影响地下水氟含量及人体健康^[5,7]。安徽省浅层地下水氟含量呈北高南低趋势,淮北地区为 $2\sim4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,皖中地区为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,而沿江一带仅为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,其含量与土壤水溶态氟含量有明显相关性^[19]。安徽省地氟病病区主要分布在淮北地区,其中宿州、阜阳地区多为中-重型病区,不可否认,土壤水溶态氟状况对地氟病的影响很大。我国地氟病发生区表层土壤水溶态氟的平均值为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,当土壤水溶态氟含量低于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤缺氟,人易发生龋齿;土壤水溶态氟含量在 $0.5\sim2.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤正常;当土壤水溶态氟含量高于 $2.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,就易发生地氟病^[9]。可见,在土壤pH较高地区,土壤水溶态氟含量对人体健康的影响值得关注。

3.2 土壤氟在土体中的分布状况

一般来说,土壤养分如氮、磷、钾等在土壤剖面中都有“丁”型分布特征,上层土壤养分含量明显高于下层^[16]。一些重金属元素在土体中也有相似的分布特征。而土壤总氟含量以及水溶态氟、交换态氟等在土体中的变化没有规律,只有菜地土壤如黑姜菜地土的全氟和水溶态氟有一定的上高下低现象,这种土壤是温室型菜地土壤,常年种植蔬菜,时间超过20年,经过如此长的时间,土壤氟在土体中的含量分布仅仅发生了较小的变化,可见,氟在土体中的积累与迁移具有特殊性。研究表明,耕层土壤水溶态氟含量与土壤酸碱性有明显相关性^[19],一般情况下,土壤水溶态氟含量随着土壤pH升高而升高^[15,19],但土壤水溶态氟在土壤剖面中没有这种变化规律,对剖面土壤水溶态氟含量与土壤pH统计发现,二者的相关系数为-0.1923。在土壤氟形态中,铁锰氧化物态氟和有机态氟在土体中有一定的变化规律,二者都是随着土壤深度的增加而减少(表4)。

3.3 土壤氟的赋存形态与土壤性质的相关性

从表5可以看出,25种耕层土壤(未包括3种菜地土)水溶态氟含量与土壤pH和土壤有效磷含量呈极显著正相关,相关系数分别为0.5622和0.5203。土壤水溶态氟含量与土壤全磷含量呈显著相关,相关系数为0.4708。土壤水溶态氟含量在中性以上土壤中随着土壤pH升高而增加已为许多研究所证实^[5,7,10,17~19]。一般情况下,在pH $6.5\sim8.5$ 范围内,土壤pH值每升高0.5个单位,土壤水溶态

表4 土体中各种形态氟的含量

Tab.4 Content of fluorine fractions in profile soils

序号 No.	采样深度 Depth (cm)	水溶态氟 Ws-F		交换态氟 Ex-F		铁锰结合态氟 Fe/Mn-F		有机结合态氟 Or-F		残余态氟 Res-F		总氟 T-F (mg · kg ⁻¹)
		(mg · kg ⁻¹)	(%)	(mg · kg ⁻¹)	(%)	(mg · kg ⁻¹)	(%)	(mg · kg ⁻¹)	(%)	(mg · kg ⁻¹)	(%)	
1	0 ~ 20	6.26	1.67	0.19	0.05	4.28	1.14	2.57	0.69	361.80	96.45	375.1
2	20 ~ 40	9.98	2.42	0.18	0.04	2.57	0.62	1.68	0.41	398.19	96.51	412.6
3	40 ~ 60	9.56	2.20	0.18	0.04	2.26	0.52	1.56	0.36	421.84	96.89	435.4
4	0 ~ 20	2.55	0.88	0.63	0.22	2.04	0.70	1.48	0.51	284.50	97.70	291.2
5	20 ~ 40	2.06	0.60	0.58	0.17	1.03	0.30	1.20	0.35	339.63	98.59	344.5
6	40 ~ 60	3.49	0.82	0.71	0.17	1.51	0.35	1.12	0.26	420.77	98.40	427.6
7	0 ~ 20	6.81	1.72	0.85	0.21	2.17	0.55	1.61	0.41	385.26	97.12	396.7
8	20 ~ 40	8.07	1.91	0.49	0.12	1.20	0.28	1.10	0.26	412.64	97.44	423.5
9	40 ~ 60	15.24	3.23	0.56	0.12	1.42	0.30	1.02	0.22	452.96	96.13	471.2
10	0 ~ 20	11.82	2.82	0.85	0.20	1.48	0.35	1.15	0.27	403.40	96.35	418.7
11	20 ~ 40	11.82	2.98	0.85	0.21	0.97	0.24	0.93	0.23	381.83	96.32	396.4
12	40 ~ 60	9.17	2.10	0.97	0.22	0.89	0.20	0.85	0.19	425.62	97.28	437.5
13	0 ~ 20	2.46	0.78	0.47	0.15	1.76	0.56	0.26	0.08	309.65	98.43	314.6
14	20 ~ 40	1.28	0.45	0.81	0.28	2.25	0.78	0.18	0.06	282.88	98.43	287.4
15	40 ~ 60	3.67	0.96	0.43	0.11	2.48	0.65	0.14	0.04	375.08	98.24	381.8
16	0 ~ 20	19.98	3.24	1.48	0.24	4.28	0.69	4.65	0.75	587.01	95.08	617.4
17	20 ~ 40	17.42	3.59	1.10	0.23	2.92	0.60	1.68	0.35	462.18	95.24	485.3
18	40 ~ 60	11.81	3.02	0.64	0.16	1.25	0.32	1.10	0.28	376.40	96.22	391.2
19	0 ~ 20	8.36	1.56	0.14	0.03	6.53	1.22	3.93	0.73	518.24	96.47	537.2
20	20 ~ 40	11.65	2.11	0.15	0.03	2.57	0.47	2.26	0.41	535.07	96.99	551.7
21	40 ~ 60	10.28	1.67	0.17	0.03	1.91	0.33	1.68	0.29	558.46	97.55	572.5

表5 土壤氟形态与土壤基本性质的相关系数

Tab.5 Correlation coefficients of soil fluorine fractions with some soil properties

土壤性质 Soil property	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F	T-F
pH	0.5622 **	0.1015	0.1392	0.1351	0.3939	0.4133 *
有机质 OM	0.2231	0.3339	-0.1183	0.5683 **	0.4704 *	0.4753 *
全磷 Total P	0.4708 *	-0.1374	0.5289 **	0.2872	0.3604	0.3813
有效磷 Available P	0.5203 **	0.2333	0.1178	-0.1504	0.2565	0.2748
<0.01 mm 土粒 Clay	0.3468	0.6919 **	-0.2080	-0.0327	0.1229	0.1350
<0.001 mm 土粒 Clay	0.3420	0.6721 **	-0.1055	0.0563	0.1307	0.1443

不包括菜地土壤 Vegetable soils were not included. * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$ ($n = 25$, $P_{0.05} = 0.396$, $P_{0.01} = 0.505$).

氟含量大约增加 $0.4 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[19]. 在土壤物质组成中, 土壤腐殖质在其三维方向上有很多活性功能团, 如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等, 在一定条件下, 这些基团可以通过离子交换作用吸附固定氟, 土壤中的层状铝硅酸盐粘土矿物和粘粒氧化物等也可以通过静电吸附或者专性吸附固定氟, 因此, 在土壤中存在着一定数量的为土壤矿物质和土壤有机质吸附的氟^[3]. 土壤吸附态氟并不是固定不变的, 容易受到环境 pH 的影响, 当土壤 pH 升高时, 吸附态氟或者为 OH^- 所置换, 或者由于土壤胶体表面电荷的变化, 使吸附态氟释放, 转化为水溶态氟, 使土壤水溶态氟含量增加^[3-4]. 所以, 本地区 pH 较高的土壤如潮土水溶态氟含量也较高. 值得说明的是, 若统计 28 种耕层土壤的水溶态氟含量与土壤 pH 的关系, 没有表现任何相关性, 这是因为 28 种土壤中包括 3

种菜地土壤样品, 由于菜地土壤受人为影响太大, 改变了土壤水溶态氟的一般分布规律. 有报道指出, 土壤水溶态氟含量与土壤磷素含量有一定相关性^[6,13], 一般来说, 普通磷肥含有一定数量的氟, 是否因为长期施用磷肥造成的这种关系尚属未知, 但在菜地土壤中, 这种现象肯定是存在的. 供试土壤交换态氟与土壤物理性粘粒和 $<0.001 \text{ mm}$ 土粒含量呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.6919 和 0.6721, 即土壤交换态氟含量主要为土壤粘粒所控制. 铁锰结合态氟与土壤全磷含量呈极显著正相关, 相关系数为 0.5289. 有机态氟与土壤有机质含量呈极显著正相关, 相关系数为 0.5683. 土壤残留态氟和全氟含量与土壤 pH、有机质含量呈明显正相关.

除土壤 pH 外, 土壤母质也是影响土壤水溶态氟的一个重要因素, 对表3的土壤水溶态氟含量进

表 6 土壤氟的形态与土壤性质之间的逐步回归方程

Tab. 6 Stepwise regression equation of soil fluorine fractions with some soil properties

土壤氟形态 Soil fluorine fraction	逐步回归方程 Stepwise regression equation	R ²	F	P
水溶态氟 Ws-F	$Y = -6.697 + 1.443X_1 + 0.167X_4$	0.6295	7.2196	0.0039
交换态氟 Ex-F	$Y = 0.185 + 0.010X_5$	0.6919	21.1276	0.0001
铁锰结合态氟 Fe/Mn-F	$Y = 3.479 - 0.661X_1 + 0.008X_3$	0.7183	11.7215	0.0003
有机态氟 Or-F	$Y = -2.461 + 0.223X_2 + 0.003X_3 - 0.036X_4$	0.7121	7.2020	0.0017

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 分别代表土壤 pH 值和土壤有机质、土壤全磷、土壤有效磷、土壤物理性粘粒含量 X_1, X_2, X_3, X_4 和 X_5 in the table represented soil pH and content of soil organic matter, total P, available P and soil physical clay, respectively.

行统计发现,在浅湖沼相沉积物上形成的土壤(包括砂姜黑土和水稻土)水溶态氟含量最高,平均含量为 $9.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;其次为在黄河冲积物上形成的土壤,水溶态氟平均含量为 $8.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;在晚更新世黄土母质上形成的土壤水溶态氟含量明显降低,平均含量为 $2.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;在淮河冲积物上形成的土壤和轻质黄棕壤水溶态氟含量最低,分别为 2.05 和 $1.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

为进一步消除不显著因素的影响,采用 DPS 数理统计程序对实验结果进行了逐步回归分析(表 6),结果表明,影响不同形态氟的主要因素是不同的。影响土壤水溶态氟含量的主要影响因素是土壤 pH 值,其次为土壤有效磷含量,其他的土壤性质对土壤水溶态氟含量没有影响。影响土壤交换态氟含量的主要因素是土壤的物理性粘粒含量,即土壤质地越粘重,土壤吸附态氟含量越高。影响土壤铁锰氧化物结合态氟含量的主要因素是土壤 pH,其次为土壤全磷含量,土壤 pH 与土壤铁锰氧化物结合态氟含量呈负相关,这是由于土壤中活性较高的铁铝氧化物含量也与土壤 pH 呈负相关造成的。土壤有机态氟主要受土壤有机质含量影响,其次是土壤全磷和有效磷含量,这种现象与有关报道基本一致^[15]。

4 结 论

1) 测定的 28 个土壤样本的全氟含量范围为 $265.8 \sim 612.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $423.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤全氟含量高低排序为菜园土 > 潮土 > 水稻土 > 砂姜黑土 > 黄棕壤, 菜地土壤氟积累明显, 平均含量达到 $562.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 硅质黄棕壤全氟含量最低, 仅为 $265.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2) 土壤氟主要以残余态氟形式存在, 占土壤全氟的 95% 以上, 其次为水溶态氟, 占土壤全氟的

1.5% 左右, 有机态氟、铁锰氧化物态氟和交换态氟含量很少。28 个土壤样本的水溶态氟含量范围为 $1.35 \sim 17.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $6.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤水溶态氟含量较低的是硅质黄棕壤, 含量较高的是菜地土壤、潮土和砂姜黑土。

3) 一般农田土壤全氟与水溶态氟含量在土体中分布没有明显的变化规律, 土壤有机态氟和铁锰氧化物态氟含量随土层深度增加而减少。菜地土壤上部土层有氟积累现象, 土壤全氟和水溶态氟含量表土高于底土。

4) 土壤水溶态氟含量与土壤 pH、土壤有效磷含量呈极显著正相关, 与土壤全磷含量呈显著正相关; 土壤交换态氟与土壤物理性粘粒和小于 0.001 mm 土粒含量呈极显著正相关; 铁锰结合态氟与土壤全磷含量呈极显著正相关; 有机态氟与土壤有机含量呈极显著正相关; 土壤残留态氟和全氟含量与土壤 pH 和有机质含量呈明显正相关。对土壤氟形态与土壤性质的逐步回归表明, 土壤 pH、有效磷、有机质、全磷和物理性粘粒含量是影响土壤氟形态分布的主要因素, 其中, pH 的影响最大。

5) 土壤水溶态氟含量还与土壤母质有关, 在浅湖沼相沉积物上形成的土壤水溶态氟含量最高, 其次为在黄河冲积物上形成的土壤, 在晚更新世黄土母质及在淮河冲积物上形成的土壤和轻质黄棕壤水溶态氟含量较低。

参考文献

- [1] Arnesen AKM. 1997. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, **191**: 13-25
- [2] Cao J (曹进), Zhao Y (赵燕), Liu J-W (刘箭卫). 2000. Environmental fluorine level in Tibet. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), **11** (5): 777-779 (in Chinese)
- [3] Chen H-M (陈怀满). 2002. Behavior of Chemicals in Soils and Its Relation to Environmental Quality. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- [4] Chen H-M (陈怀满). 2005. Environmental Soil Science. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- [5] Fu W (付炜). 2002. The distribution of fluoride in the natural environment of the Aksu River basin and a chemical analysis of the water in endemic fluorosis regions. *Journal of Applied Science* (应用科学学报), **20** (2): 198-201 (in Chinese)
- [6] Gilpin L, Johnson AH. 1980. Fluoride in agricultural soils of southeastern Pennsylvania. *Soil Science Society of America Journal*, **44**: 255-258
- [7] Lai Q-H (赖启宏), Du H-Y (杜海燕), Lin J-F (林杰藩), et al. 2005. The source and cause of regional F

- enrichment in alluvial soils in the Pearl River delta plain. *Quaternary Sciences* (第四纪研究), **25**(3): 370–375 (in Chinese)
- [8] Li J (李 静), Xie Z-M (谢正苗), Xu J-M (徐建明). 2006. Research progress in the relationship between soil environmental quality index of fluorine and human health in China. *Chinese Journal of Soil Science* (土壤通报), **37**(1): 195–199 (in Chinese)
- [9] Li J (李 静), Xie Z-M (谢正苗), Xu J-M (徐建明), et al. 2005. Preliminary study on guideline on soil health quality index of fluorine and method of its evaluation in China. *Journal of Zhejiang University* (浙江大学学报), **31**(5): 593–597 (in Chinese)
- [10] Li N (黎 宁), Li H-X (李华兴), Zhu F-J (朱凤娇). 2006. Relationships between soil microbial ecological characteristics and physical-chemical properties of vegetable garden soil. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), **17**(2): 285–290 (in Chinese)
- [11] Li R-B (李日邦), Tan J-A (谭见安), Wang L-Z (王丽珍), et al. 1985. The fluoride content in the cultivated soil under different geographical condition in China and its relation to endemic fluorosis. *Geographical Research* (地理研究), **4**(1): 30–41 (in Chinese)
- [12] Li Y-H (李永华), Wang W-Y (王五一), Yang L-S (杨林生), et al. 2005. Concentration and environmental significance of water soluble-Se and water soluble-F in soils of south Shanxi Province. *Environmental Chemistry* (环境化学), **24**(3): 279–283 (in Chinese)
- [13] Lognathan MJ, Hedley MJ. 2001. Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers. *Environmental Pollution*, **115**: 275–282
- [14] Wang Z-H (王朝辉), Zong Z-Q (宗志强), Li S-X (李生秀). 2002. Difference of several major nutrients accumulation in vegetable and cereal crop soil. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), **13**(9): 1091–1094 (in Chinese)
- [15] Wu W-H (吴卫红), Xie Z-M (谢正苗), Xu J-M (徐建明), et al. 2002. Characteristics of forms of fluorine in soils and influential factors. *Environmental Science* (环境科学), **23**(2): 105–108 (in Chinese)
- [16] Xie L-H (谢林花), Lü J-L (吕家珑), Zhang Y-P (张一平), et al. 2004. Influence of long-term fertilization on phosphorus fertility of calcareous soil. II. Inorganic and organic phosphorus. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), **15**(5): 790–794 (in Chinese)
- [17] Xie Z-M (谢正苗), Li J (李 静), Xu J-M (徐建明), et al. 2005. Spatial distribution character of fluorine element in soils on Hang-Jia-Hu plain. *China Environmental Science* (中国环境科学), **25**(6): 719–723 (in Chinese)
- [18] Zhang N-M (张乃明). 2001. Distribution of fluorine and its affecting factors in soil in Shanxi. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), **38**(2): 284–287 (in Chinese)
- [19] Zheng L (郑 路). 1997. Content and distribution of soluble fluorine in soils of the middle and northern parts of Anhui Province. *Rural Eco-Environment* (农村生态环境), **13**(3): 25–27 (in Chinese)

作者简介 于群英,男,1958年生,副教授。主要从事土壤环境质量教学与研究工作,发表论文40余篇。E-mail: yu1631@163.com

责任编辑 肖 红