

广东韩江三角洲南部农作物氟的累积特征

马 瑾^{1,2}, 周永章^{1,2}, 窦 磊^{1,2}, 杜海燕³, 赖启宏³, 张澄博^{1,2}

(1. 中山大学地球环境与地球资源研究中心, 广东 广州 510275; 2. 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 3. 广东省地质调查研究院, 广东 广州 510080)

摘 要: 氟对人体健康的影响已经引起广泛关注。本文对经济发达的韩江三角洲南部地区 46 个蔬菜样品和 12 个水稻(子粒)样品的氟含量进行了分析测试, 初步摸清了该地区蔬菜和水稻(子粒)氟含量状况。结果表明, 蔬菜样品中除 1 个芥蓝样品氟含量高于无公害蔬菜标准以外, 其余蔬菜氟含量均在安全范围之内; 而水稻(子粒)样品氟含量远高于蔬菜样品, 且严重超标。另外通过对 22 个有代表性的灌溉水样品的分析表明, 灌溉水中氟的含量介于 0.17~0.68 mg·kg⁻¹, 均未超出 2.0 mg·kg⁻¹ 的国家标准。结合有关资料, 排除了饮用水型地氟病病因, 初步确定水稻(子粒)中较高的氟含量是目前研究区地氟病的最主要因素之一。

关键词: 氟; 蔬菜; 水稻; 地方病; 韩江三角洲

中图分类号: X835 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0493-04

Fluorine Accumulation in Vegetables and Paddies of Southern Hanjiang Delta, Guangdong Province (China)

MA Jin^{1,2}, ZHOU Yong-zhang^{1,2}, DOU Lei^{1,2}, DU Hai-yan³, LAI Qi-hong³, ZHANG Cheng-bo^{1,2}

(1.Center for Earth Environment & Resources, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 2. Department of Earth Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 3. Guangdong Geological Survey, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Fluorine contents were determined in 46 vegetables and 8 paddies, and most of them in the vegetables did not exceed the national hygienic standard (1.0 mg·kg⁻¹). The accumulation of fluorine showed great differences among different vegetable types, and mustard had the highest fluorine concentration in all vegetables determined. But all paddies determined exceeded the national hygienic standard seriously, with the average and highest fluorine content was 22.85 mg·kg⁻¹ and 31 mg·kg⁻¹ respectively. Fluorine concentrations in 115 soil samples were determined, and 46% exceeded the national standard. The water-soluble fluorine content varied with the soil characters, and led to high fluorine content in paddies and low fluorine content in vegetables. And fluorine concentration in all 22 irrigated water samples determined were 0.17~0.68 mg·kg⁻¹, and did not exceed 2.0 mg·kg⁻¹ of the national irrigated water standard. Combined with some scholar's study that fluorine content in drinking water did not exceed the national hygienic standard, it was found that there were some relations between high fluorine content in paddies and epidemic fluorosis.

Keywords: fluorine; vegetable; paddy; epidemic fluorosis; Hanjiang delta

氟是在自然界广泛分布的一种重要的生命必需的微量元素, 目前已发现的含氟矿物有近百种^[1]。氟的来源主要有两种^[2], 一是矿物岩石的风化作用, 如黑云母、白云母和角闪石可能是主要的土壤氟源; 二是火

山喷发, 火山气体和火山灰富含 HF、CaF₂、MgF₂, 这些物质经过风化即进入自然环境当中。由于自然条件的差异和人类活动的影响, 自然介质中氟含量存在较大差异。

氟具有双阈值性, 即摄入氟过多或过少都会对人体健康造成不利影响, 很多学者都进行了相关研究^[3-6]。氟离子很容易被蔬菜和其他农作物吸收, 且达到一定量就会对人体健康造成危害。农田灌溉水的质量对农作物品质也有着直接的影响, 其中的有害物质包括氟会进入土壤环境甚至直接被农作物吸收, 进而通过食物链进入人体。鉴于此, 国家对蔬菜和农田灌

收稿日期: 2007-04-12

基金项目: 国土资源部农业地质与生态地球化学调查项目(基[2005] 011-16); 广东省自然科学基金研究团队项目(06202438); 广东省科技厅重大专项攻关项目(2005A30402006, 2004A3030800)

作者简介: 马 瑾(1978—), 男, 汉族, 山西洪洞人, 博士研究生, 讲师, 从事环境地球化学与环境质量研究。

E-mail: mj3140@163.com

溉水的氟含量进行了严格的规定,分别颁布了《农产品安全质量安全要求 无公害蔬菜安全要求》(GB 18406.1)和《农田灌溉水质标准》(GB5084—92)。广东省于上世纪 80 年代就开始了地方性氟中毒流行病学全面调查,调查中即将汕头市确定为饮水型地方性氟病区^[7]。该市也是广东省饮水型高氟区人口最多、影响范围最广的地区。根据广东省爱卫办 1985 年的统计,汕头市病区人口数占全省高氟区总人口的 43.7%^[8]。本文选择对这一地区的农作物、土壤以及农田灌溉水氟化物含量进行研究,探讨农作物的氟源及其与地氟病之间的关系。

1 材料与方法

1.1 布点原则

韩江三角洲位于广东省东部,大部分位于汕头市域,东经 116°14′至 117°19′,北纬 23°02′至 23°38′之间,汕头市域总面积 2 064 km²,总人口为 487.5 万人。地貌以三角洲冲积平原为主,占全市面积 63.62%,丘陵山地次之,占土地面积 30.40%,台地等占总面积 5.98%。作为经济特区,汕头市区工业发达。

根据研究区工业布局、“三废”排放状况、土壤类型、农业生产布局来确定采样点,并结合当地人群蔬菜消费习惯确定了典型的蔬菜样品,根据技术力量与财力条件,重点布设在具有典型性的地方,共采集蔬菜样品 46 个,水稻(子粒)样品 8 个,灌溉水样品 22 个以及土壤样品 115 个。

1.2 采样方法

植株样品在蔬菜收获盛期采集。蔬菜采集可食用部分,采用棋盘法采取 5 个以上样点的蔬菜植株样品,每个样品采集 1 kg。鲜样采集后即刻装入塑胶袋中密封并冷藏。土壤样品采取 0~20 cm 表层土壤,多点取样混合成一个代表样,每个代表样最终取样 1 kg。水样采用聚乙烯塑料瓶取样,取样前用采样点的水清洗采样瓶 3 次,最终每个采样点采集水样 1 L。每个样品在采集过程中,都采用了全球定位系统(GPS)定位。

1.3 分析方法

蔬菜及水稻子粒中氟的测定采用氟离子选择电极法;土壤样品氟含量采用碱融电极法测定;水样氟化物含量测定采用氟离子选择电极法。

2 结果与分析

2.1 农作物氟含量

研究区蔬菜氟含量情况见表 1。

为了进一步分析农作物氟来源,还对研究区 115 个土壤样品和 22 个农田灌溉水样品氟含量进行了测定。研究区水稻(子粒)、灌溉水、土壤氟含量情况见表 2。

从表 1 分析结果可以看出,蔬菜样品中氟的含量除 1 个芥蓝样品超出《农产品安全质量安全要求 无公害蔬菜安全要求》(GB18406.1)规定的 1.0 mg·kg⁻¹以外,其余 97.9%的蔬菜氟含量均在安全范围之内。朱法华的研究表明^[9],我国农村地区存在将燃烧后的炉灰与肥料混合后进行施肥的做法,这样会使菜地中水溶性氟含量增高,也增加了蔬菜对氟的吸收。在调查的过程中,本文发现研究区农村也存在类似的做法,这可能与部分蔬菜样品氟含量偏高有一定关系。蔬菜品种不同会影响对氟的吸收和累积,按照蔬菜氟含量由高到低可作如下排列:芥蓝>春菜>萝卜>菜花>油菜>白菜>角瓜>生菜>黄瓜=小白菜>青瓜>白瓜,总体上叶菜类蔬菜氟高于瓜果类以及块根块茎类蔬菜,显示叶菜类蔬菜对氟有着较强的富集能力。而叶菜类蔬菜不同组织器官中氟的分布也不同,

表 1 广东韩江三角洲南部蔬菜氟含量(mg·kg⁻¹)

Table 1 F⁻ content in vegetables in Hanjiang delta, Guangdong province

品 种	最大值	最小值	均值	标准差	变异系数
春菜 (n=5)	0.92	0.72	0.81	0.08	0.1
小白菜 (n=6)	0.6	0.52	0.56	0.03	0.05
白菜 (n=3)	0.68	0.64	0.66	0.02	0.03
油菜 (n=3)	0.75	0.67	0.71	0.04	0.06
生菜 (n=3)	0.64	0.53	0.58	0.05	0.09
菜花 (n=3)	0.74	0.7	0.72	0.02	0.03
芥蓝 (n=6)	1.13	0.92	1.03	0.08	0.08
黄瓜 (n=5)	0.59	0.52	0.56	0.04	0.07
角瓜 (n=3)	0.67	0.54	0.61	0.07	0.11
萝卜 (n=3)	0.82	0.77	0.79	0.03	0.04
青瓜 (n=3)	0.61	0.49	0.54	0.06	0.11
白瓜 (n=3)	0.56	0.48	0.52	0.04	0.08
总计 (n=46)	1.13	0.48	0.69	0.17	0.25

表 2 广东韩江三角洲南部水稻(子粒)、灌溉水和土壤氟含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 F⁻ content in paddies and irrigated water and soils in Hanjiang Delta, Guangdong province

品种	最大值	最小值	均值	标准差	变异系数
水稻 (n=8)	31	19.8	22.85	3.58	0.16
土壤 (n=115)	983	125	435.58	201.84	0.46
灌溉水 (n=22)	0.68	0.16	0.38	0.17	0.45

叶>根>茎;而老叶的氟含量又高于幼叶^[10]。

水稻(子粒)样品氟含量则远远高于蔬菜样品(见表2),平均值为 $22.85\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最高达到了 $31\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,大大超过了国家规定的 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,也印证了稻谷有聚集氟的作用,这与魏宗仁的研究结果相一致^[11]。陈怀满的研究认为,南方的水稻土氟的背景值较高,可以达到 $533\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[12]。由于氟的化学性质活跃,很容易被作物吸收和利用,而水稻土由于长期被水浸渍,在土壤高氟背景下,使得水稻土中水溶性氟的含量升高,有利于水稻对氟的吸收利用,这可能是造成水稻(子粒)氟含量偏高的一个重要因素。研究表明氟含量异常会对水稻的生理过程造成障碍,导致水稻生育前期干物质累积量减少,分蘖减少,成穗率降低,成熟期谷粒子和产量降低^[13]。水稻是当地居民主要的食物之一,长期食用如此高氟含量的水稻,必然会造成氟化物在人体体内的大量积聚,对人体健康造成危害。汕头市被确定为氟病区后,当地政府采用了山泉水集中供水输送到居民家中,地氟病发病率也因此而下降,但并未消除,儿童氟斑牙发病率仍偏高^[9],在排除了饮水型氟斑牙后,由此推断高氟含量的水稻是导致当地地方性氟中毒的最主要因素之一,这与李伯灵等^[14]的研究结果基本相同,他们通过对潮阳市地氟病病因的研究发现,当地大米的氟含量与氟斑牙的发生率呈高度的正相关($r=0.818$),因此推断大米是当地主要氟源之一。

根据土壤样品的分析结果(见表2),汕头市土壤氟含量普遍偏高,46%的土壤样品超过国家平均水平,属于土壤高氟地区。土壤中氟的分布与成土母质、成土过程以及后期人为扰动有关。土壤氟含量与土壤质地也有很大关系,土壤颗粒越粗,透水性能越好,氟含量越低,反之土壤颗粒越细,透水性能越差,氟含量也越高,汕头市63.62%的面积属于三角洲冲积平原,而水流冲积会带来大量细微的土壤颗粒,因此汕头市土壤高氟含量可能与韩江水系冲刷带来的大量含氟物质的土壤颗粒沉积有关。再加上后期人类工农业活动都有可能改变当地土壤的氟含量,如稀土冶金、电解铝、水泥、化工、陶瓷、农药、磷肥的生产加工过程以及“三废”都会有氟排放^[15],而这些企业在汕头市有着广泛的分布,这可能是导致汕头市土壤氟含量偏高的另一重要原因。本次研究中土壤样品氟含量最高值达到了 $983\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远超过了我国地氟病发生区土壤全氟含量 $800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的平均水平^[16],而生长在高氟含量土壤上的蔬菜氟含量却不高,这可能与土壤

中易于被蔬菜吸收的水溶性氟含量偏低有关。而土壤水溶性氟含量与全氟含量相关性不明显,主要取决于土壤pH值和土壤有机质含量^[17,18]。韩江三角洲位于我国华南地区,土壤类型属于红壤,土壤pH值呈酸性,且土壤有机质含量较低,这些因素均会导致土壤水溶性氟含量偏低。

从表2可以看出,研究区农田灌溉水的氟含量介于 $0.16\sim0.68\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,符合国家《农田灌溉水质标准》(GB5084—92)规定的 $\leq 2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这与当地政府重视地氟病的防治,积极进行改水降氟,改用含氟量低的水进行农田灌溉有关系。可以认为,灌溉水对农作物氟的含量以及土壤氟含量的贡献不大。

另外,农作物不仅可以从土壤中通过根系吸收氟,叶片可以通过气孔摄入大气中的氟,因此,大气氟污染对农作物的影响也不容忽视^[15]。研究区分布的各类工业企业,如铝电解厂、热电厂等都有可能向大气中排放含氟废气,从而对农作物体内的氟含量有一定贡献,但本次研究并未对研究区大气中氟进行测定,故还有待进一步研究加以证实。

3 结论

农田灌溉水的氟含量符合国家对农田灌溉水的相关标准,因此灌溉水对农作物的氟含量贡献不大;研究区虽然是土壤高氟含量区,但由于土壤理化性质的原因,水溶性氟含量不高,不利于蔬菜的吸收,所以韩江三角洲南部蔬菜氟含量除个别样品偏高外,97.9%的样品符合无公害蔬菜标准。

不同蔬菜品种对氟的吸收累积存在很大差异,12种被测蔬菜中芥蓝对氟化物的富集能力最强,白瓜最弱。

水稻(子粒)的氟含量普遍较高,这是由多种因素造成的。其中,水稻土氟的背景值高造成的水溶性氟增加对水稻(子粒)氟含量贡献最大。

改水降氟后,长期食用高氟含量的水稻是导致研究区地氟病仍然高发的关键因素之一。

参考文献:

- [1] 杨克敌,张天宝,王爱国,等.微量元素与健康[M].北京:科学出版社,2003.242.
- [2] 杨忠芳,朱立,陈岳龙.现代环境地球化学[M].北京:地质出版社,1999.182.
- [3] Zhang Xiao-ping. Contents of fluorine in soil and their distribution in Tibet [J]. *Environmental Science*, 1998, 1: 66-68.
- [4] 焦有,宝德俊,尹川芬.氟的土壤地球化学[J].土壤通报,2000,31

- (6):251-254.
- [5] 王五一,李永华.氟与健康的环境流行病学研究[J].土壤与环境,2002,11(4):383-387.
- [6] Li Jing,Xie Zheng-miao,Xu Jian-ming. Research progress in the relationship between soil environmental quality index of fluorine and human health[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006,37(1):194-199.
- [7] 吴锦权,陈泽池,陈佩玟,等.广东省地方性氟中毒流行病学研究[J].热带医学杂志,2001,1(2):181.
- [8] 许立凡,徐火周,陈少贤,等.汕头市饮水型高氟区改水后水氟含量与氟斑牙患病情况的流行病学调查与分析[J].中国农村卫生事业管理,2004,24(3):38-40.
- [9] 朱法华,张景荣,姚素平.徐州地氟病区植物中氟的分布及其环境意义[J].高校地质学报,2001,7(2):158-163.
- [10] 何 锋,段昌群,侯永平.云南部分蔬菜中氟积累特征及其成因初步分析[J].生态环境,2004,13(3):327-329.
- [11] 魏宗仁,沈朝坤,李洪杰,等.土壤粮食氟含量与地方性氟中毒的相关研究[J].中国地方病学杂志,1995,14(5):293-295.
- [12] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002.215-235.
- [13] 李天杰.土壤环境学[M].北京:高等教育出版社,1995.172-173.
- [14] 李伯灵,余 江,王军义,等.潮阳市地氟病与氟源关系的探讨[J].中国农村卫生事业管理,2004,24(3):44-46.
- [15] 孙中党,赵 勇,张 涛.大气氟污染对土壤及冬小麦生长发育的影响[J].河南农业大学学报,1997,31(2):141-144.
- [16] 李 静,谢正苗,徐建明.我国氟的土壤健康质量指标及评价方法的初步探讨[J].浙江大学学报,2005,31(5):593-597.
- [17] 黎成厚,万红友,师会勤,等.土壤水溶性氟含量及其影响因素[J].山地农业生物学报,2003,22(2):99-104.
- [18] 张乃明.山西土壤氟含量分布及影响因素研究[J].土壤学报,2001,38(2):284-287.