

干旱区工矿型绿洲城郊农田土壤氟的形态分布特征及其影响因素研究——以白银绿洲为例

薛粟尹, 李 萍, 王胜利*, 南忠仁, 王德鹏, 臧振峰

(西部环境教育部重点实验室, 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘 要:以白银市城郊东区农田土壤为研究对象,采用连续化学提取、相关分析和回归分析等方法,研究了干旱区工矿型绿洲城郊土壤氟的形态分布特征及其影响因素。研究区域土壤全氟的含量为 276.55~4 989.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量为 1 689.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在区域分布上,土壤全氟平均含量为苏家墩>郝家川>崖渠水>沙坡岗。土壤氟形态的分布规律为:残余态>>水溶态>有机态>铁锰氧化态>可交换态。土壤水溶态氟与可交换态氟、铁锰氧化态氟呈正相关关系;总氟含量对水溶态氟的含量有显著的影响;土壤中的水溶态氟、可交换态氟、铁锰氧化态氟及有机态氟在一定条件下可相互转化;土壤可交换态氟、铁锰氧化态氟与土壤 pH 显著正相关;有机态氟与土壤 pH 呈极显著正相关,与土壤 EC 呈负相关关系。土壤 pH、EC 值对氟的形态分布有不同程度的影响,其中,土壤 pH 的影响最大。

关键词:白银绿洲;土壤;氟;赋存形态;回归分析

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)12-2407-08

Chemical Forms of Fluorine and Influential Factors in the Mining Areas of Oases, Gansu Province, China

XUE Su-yin, LI Ping, WANG Sheng-li*, NAN Zhong-ren, WANG De-peng, ZANG Zhen-feng

(Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Ministry of Education, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Forms of fluorine and influential factors in the mining areas of oases, Gansu Province were studied using the sequential chemical extraction procedure, correlation analysis and stepwise linear regression analysis. The results showed that the soil total F(T-F) content in Baiyin region was ranged from 276.55 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 4 989.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, with an average of 1 689.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and decreased in the sequence of Sujiadun>Haojiachuan>Yaqushui>Shapogang. The contents of different fluoride forms decreased in the order: Residual-F(Res-F)>>Water soluble-F(Ws-F)>Organic-F(Or-F)>Fe/Mn Oxide-F(Fe/Mn-F)>Exchangeable-F(Ex-F). Correlation analyses showed that Ws-F was significantly correlated with Ex-F, Organic-F and total F. Soil Ex-F, Fe/Mn-F and Or-F were significantly positively correlated with soil pH, Or-F in farmland soils decreased with the increase of soil EC value. Stepwise linear regression analysis was used to test the effect of various soil components on the contribution of fluoride forms, indicating that soil pH, EC were the important influential factors and pH was the most important influential factor.

Keywords: Baiyin oases; soil; fluorine; chemical form; step linear regression analysis

氟是与人体健康密切相关的必需微量元素,饮水和食物中氟的缺乏,会影响人和动物牙齿的生长,氟过量则会造成氟中毒^[1-9]。土壤氟污染可以导致饮用水和食物的污染,关于土壤氟污染和修复的研究越来越

受到人们的关注。上世纪 70 年代以来,我国的环境科学、医学、地理学和土壤学工作者对土壤氟尤其是氟污染环境中的氟进行了相关研究^[10-14],主要是土壤氟的影响因素、氟在土壤中的形态、转化和迁移特征、氟的生态效应等^[15-18]。区域分布上,我国关于土壤氟形态的研究多见于皖北、江浙、粤东、西南一带,西北干旱区绿洲土壤氟形态分布特征及其影响因素的研究还未见报道。

我国西北干旱地带存在富氟盐湖和富氟盐渍土

收稿日期:2012-06-18

基金项目:兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2012-141);国家自然科学基金(NSFC51178209,91025015)

作者简介:薛粟尹(1989—),女,贵州遵义人,硕士研究生,研究方向为土壤污染与控制修复。E-mail:shoexue@yahoo.cn

* 通信作者:王胜利 E-mail:wangshengli03@yahoo.cn

区,这类地区的土壤具有和湿润地区土壤不同的性质:表层有机质的含量都很低,整个剖面均含有碳酸盐,并具有较明显的石膏累积和残余盐化特征,土壤盐基饱和度高,一般呈中性至碱性反应。干旱区有色金属矿藏的采掘、冶炼和加工等工业的兴起与发展,极大推动了当地的社会经济快速发展,同时也带来了严重的土壤污染问题^[19-20]。本文采用化学连续提取的方法,以工矿型绿洲城市白银市城郊东区作为研究区域,研究了农田土壤中氟的形态分布特征及其影响因素,为干旱地区土壤中氟的迁移、转化规律的深入认识以及土壤氟的污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

白银市是中国重要的有色金属冶炼加工与化工基地之一,城区工厂多且分布集中,废水废气排放量大。城郊耕地总面积 $1.07 \times 10^4 \text{ hm}^2$,有效灌溉面积 $0.47 \times 10^4 \text{ hm}^2$,主要分布在城郊东、西两大沟流域冲洪积地面上,因干旱缺水,城郊农业生产中都有不同程度的利用含氟、含重金属污水灌溉的历史^[21]。周边氟化盐厂、磷肥厂和有色金属冶炼厂等生产过程中也排放大量含氟气体,土壤环境已表现出不同程度的氟污染^[22]。

1.2 样品采集与制备

在白银市东大沟上游,选择 20 个代表性样点,其中 S1~S5 是苏家墩,S6~S10 是郝家川,S11~S15 和 S16~S20 分别是沙坡岗和崖渠水。取样采用 GPS 精确定位,采样点分布详见图 1。采样时间为 2011 年 7 月,每个采样点所取土壤均为 0~20 cm 表层土壤,土样装入塑料袋内,带回实验室;于室内自然风干,剔除动植物残体,研磨过 2 mm 筛子后装袋备用。供试土壤的主要理化性质见表 1。

1.3 分析测定方法

土壤理化性质中 pH、EC 值采用电导率仪测定;有机质含量采用重铬酸钾容量法测定;全 P 和有效 P 分别采用高氯酸-硫酸钼锑抗比色法和碳酸氢钠法测定; CaCO_3 采用气量法测定^[23-24]。土壤总氟含量测定采用 NaOH 碱熔法^[25]。土壤中赋存的氟根据文献[26]所提供的连续分级浸提方法按表 2 所列步骤逐级进行提取,提取液中的氟离子含量用氟离子选择性电极法测定。

1.4 数据处理与方法

本文用 Excel2007 和 SPSS17.0 进行描述性统计和相关性、回归分析,空间分布图采用 ArcGIS9.3 和 AutoCAD2007 绘制。

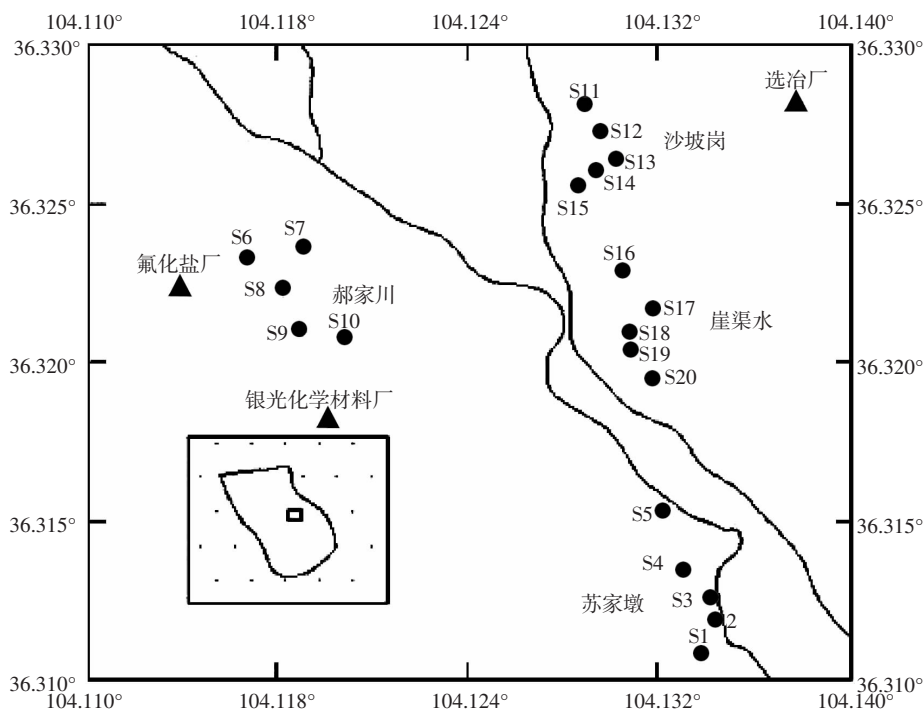


图 1 研究区农田土壤样品点分布

Figure 1 Schematic map of the sampling sites in the study area

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

样品序号	取样地点	pH(H ₂ O)	O.M./g·kg ⁻¹	Total P/mg·kg ⁻¹	Available P/mg·kg ⁻¹	EC/μS·cm ⁻¹	CaCO ₃ /g·kg ⁻¹
S1	苏家墩	7.46	7.8	335.5	6.9	117	43.8
S2	苏家墩	7.55	32.6	1 319.6	31.0	515	43.4
S3	苏家墩	8.24	23.5	966.6	12.3	508	55.5
S4	苏家墩	8.19	30.3	639.1	12.5	135	41.2
S5	苏家墩	7.56	40.3	1 672.5	21.8	198	38.2
S6	郝家川	7.08	22.4	707.5	18.0	1232	62.9
S7	郝家川	7.26	19.0	1 578.7	64.8	1786	75.8
S8	郝家川	7.32	25.7	1 356.1	32.9	1482	68.6
S9	郝家川	7.41	25.7	1 062.0	30.1	790	58.3
S10	郝家川	7.41	34.8	1 116.1	30.3	1493	53.2
S11	沙坡岗	7.23	41.4	1 176.5	18.9	1846	50.0
S12	沙坡岗	6.76	31.3	1 074.7	20.9	1565	78.3
S13	沙坡岗	7.08	36.9	1 540.5	32.0	1590	60.7
S14	沙坡岗	7.13	27.9	1 060.4	40.8	1767	77.9
S15	沙坡岗	7.27	23.4	1 640.7	17.2	2133	70.0
S16	崖渠水	7.06	50.3	1 209.9	23.4	415	52.1
S17	崖渠水	7.46	42.5	1 715.4	28.7	191	85.2
S18	崖渠水	7.43	3.3	1 659.8	24.3	1600	106.9
S19	崖渠水	7.69	26.9	1 302.1	26.1	109	41.4
S20	崖渠水	7.39	33.6	1 419.7	33.0	696	95.0

注:O.M.为有机质,EC 为离子交换量。

表 2 不同形态氟的提取方法
Table 2 Extraction procedure for fractionate of F forms in soils

形态	提取液	操作条件
水溶态氟(Ws-F)	70 ℃亚沸水	振荡 0.5 h
可交换态氟(Ex-F)	1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ (pH7.0)	25 ℃振荡 1 h
铁锰氧化氟(Fe/Mn-F)	0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl 溶于 20%(V/V)醋酸溶液	60 ℃振荡 1 h
有机结合态氟(Or-F)	0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ +H ₂ O ₂ 处理后,再加 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac	25 ℃振荡 0.5 h
残余态氟(Res-F)	残余态氟为全氟含量与其他形态氟含量总和之差	

2 结果与讨论

2.1 白银绿洲城郊农田土壤全氟含量状况

从表 3 可以看出,供试土壤全氟含量为 276.55~4 989.7 mg·kg⁻¹,平均含量为 1 689.0 mg·kg⁻¹。土壤全氟平均含量为苏家墩>郝家川>崖渠水>沙坡岗。苏家墩土壤氟积累明显,平均含量达到 1 777.1 mg·kg⁻¹,沙坡岗土壤氟含量最低,平均为 1 126.5 mg·kg⁻¹。其中,苏家墩由于存在使用含氟污水灌溉的历史,除 S1 以外,各样点土壤氟含量均高于本地区平均值,而 S2、S5 土壤含氟量远远高于其他采样点,分别高达 4 986.7、3 365.6 mg·kg⁻¹。沙坡岗位于其他采样点上游,因此土壤氟含量相对较少。但由于氟化盐厂存

在,研究区域农田土壤全氟含量过高,均超出了世界平均含氟量的变化幅度(200~620 mg·kg⁻¹)^[11]。李静等^[27]根据我国土壤氟含量与氟病区分布状况,认为我国地氟病发生区土壤氟含量平均值为 800 mg·kg⁻¹,土壤氟含量高于 800 mg·kg⁻¹ 易发生地氟病,土壤含氟量低于 800 mg·kg⁻¹ 则比较安全。研究区土壤氟含量除 S1 以外,均高于此标准,说明白银绿洲城郊农田土壤存在一定的氟污染,也较易发生地氟病,这与该地区存在氟牙症的实际情况是相符合的^[13]。造成白银绿洲城郊农田土壤氟污染的原因,除了附近含有氟化盐厂、含氟污水灌溉历史以外,周边磷肥厂排氟量大以及冶金、钢铁、玻璃、砖瓦等生产过程中也会排放大量的含氟气体,进一步污染土壤;再加上西北地区

干旱少雨,风化、淋溶程度弱,氟不易迁移,所以土壤中氟含量较高。

2.2 土壤氟的形态分布特征

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^[17]。本文结合其他微量元素的分级特点^[26],将土壤中的氟逐级提取,依次为水溶态氟、可交换态氟、铁锰

氧化态氟及有机结合态氟。供试土壤中氟的各形态含量占土壤总氟含量的百分比和氟的各个形态含量如图2和表3所示。

水溶态氟主要存在于土壤溶液中,是生物体可以直接吸收利用的氟。一般来说,水溶态氟主要以离子形态(F^-)或络合物形态存在于土壤和土壤水体溶液中^[16],土壤水溶态氟含量能影响地下水氟含量及人体

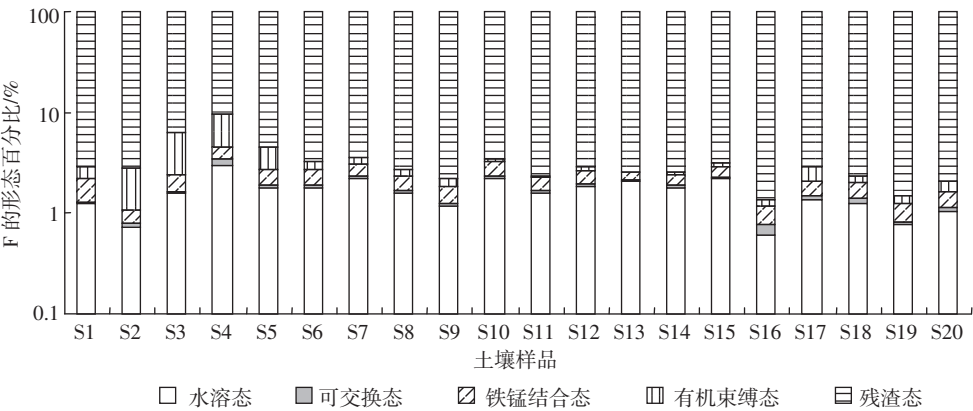


图2 白银市城郊东区农田土壤 F 的形态分析

Figure 2 Percentages of different fluoride forms of total fluoride in soils from Baiyin region

表3 供试土壤中各形态氟的含量($mg \cdot kg^{-1}$)

Table 3 Contents of various fluoride forms in the soils($mg \cdot kg^{-1}$)

样品序号	T-F	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F
S1	276.55	3.46	0.08	2.48	1.94	268.60
S2	4 986.7	36.19	3.06	14.88	87.67	4 844.9
S3	1 753.7	27.38	1.27	13.64	67.76	1 643.6
S4	1 868.7	55.00	8.78	20.22	97.19	1 687.5
S5	3 365.6	59.29	4.63	26.50	60.14	3 215.0
S6	1 134.7	20.18	1.12	9.81	5.44	1 098.2
S7	1 289.5	28.18	1.72	9.81	6.66	1 243.1
S8	1 659.8	26.18	1.79	11.12	6.67	1 614.1
S9	1 557.7	18.07	1.17	9.43	5.67	1 523.4
S10	1 133.6	25.24	1.22	10.67	1.74	1 094.7
S11	1 135.4	18.06	0.94	7.06	0.63	1 108.7
S12	1 369.9	25.22	1.95	8.73	3.93	1 330.1
S13	1 063.8	21.76	1.12	4.29	0.45	1 036.2
S14	1 064.3	18.75	1.17	5.51	1.48	1 037.4
S15	999.0	21.74	1.27	6.23	2.05	967.7
S16	1 463.9	8.92	2.23	6.23	2.41	1 444.1
S17	1 656.5	22.55	2.04	9.81	13.32	1 608.8
S18	1 656.5	20.96	2.43	10.24	4.82	1 618.1
S19	1 765.9	13.43	1.17	7.67	3.77	1 739.8
S20	2 578.4	27.17	2.42	12.58	11.32	2 524.9
平均含量	1 689.0	24.89	2.08	10.34	19.25	1 632.5

注:* Ws-F、Ex-F、Fe/Mn-F、O.M.-F、Res-F 分别代表水溶态氟、可交换态氟、铁锰氧化态氟、有机结合态氟和残余态氟。

健康^[17]。Brewer^[28]指出,土壤中氟只有水溶性形态的才能被植物直接吸收。可见土壤水溶态氟对植物、动物、微生物及人类有较高的有效性,是表征土壤对植物有效性的经济、有效的指标。魏世勇^[29]研究了恩施茶园土壤中氟赋存形态及其对茶树的有效性,也发现土壤中水溶态氟生物有效性最高,交换态氟次之,总氟、有机态氟、铁锰结合态氟及残余态氟对茶树体内含氟量没有明显影响。

由表3可以看出,土壤水溶态氟平均含量为 $24.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远远高于全国土壤水溶态氟的平均水平 $3.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[30]。苏家墩S4、S5号样含量较高,分别为 $55.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $59.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占全氟平均含量的2.94%、1.76%,其他土壤样品的水溶态氟含量介于 $3.46 \sim 36.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。而苏家墩S1号点的水溶态氟含量最低,为 $3.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占全氟平均含量的1.24%,这可能是由于苏家墩S1位于灌溉渠的下游,灌溉量少以及水体、土壤自净作用共同导致。我国地氟病区土壤的水溶性氟含量介于 $0.28 \sim 22.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $2.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在土壤水溶性氟大于 $2.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的地区很可能发生氟元素过量引起的地方性氟中毒^[27,31]。研究区农田土壤中水溶态氟平均含量远远高于地氟病区土壤水溶态氟平均含量,说明该土壤已被氟严重污染。除S1样点以外,其他样点的水溶态氟含量都大于 $8.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,很多点位的水溶态氟都大于我国地氟病区土壤的水溶态氟含量平均值的最大值 $22.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,说明研究区发生地氟病的可能性很大,值得有关部门的注意。

可交换态氟是靠静电引力被吸附在土壤胶体表面,容易被其他阴离子交换出来的氟,它在环境中可移动性和生物有效性较强^[11]。城郊农田土壤可交换态氟含量为 $0.08 \sim 8.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量为 $2.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占土壤平均氟含量的0.12%。其中苏家墩S2、S4、S5以及郝家川S1、S2、S3、S5号样点土壤的可交换态氟含量较高,均超过平均含量。铁锰氧化态氟含量变化幅度为 $2.47 \sim 26.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量为 $10.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占全氟平均含量的0.61%。苏家墩的土壤铁锰氧化态氟含量比其他样点相对较高,可能与苏家墩污灌历史引起的重金属氧化还原作用和物质的淋溶沉淀有关。土壤铁锰态氟是土壤中的氟与铁、锰及铝的氧化物、氢氧化物和水合氧化物进行吸附作用或共沉淀形式的氟^[32]。苏家墩存在其他样点没有的污灌历史,土壤重金属含量高,易于形成铁锰态氟;而苏家墩土壤pH相对高于其他样点,对铁锰态氟的生成有一定贡献,

这与黄吕勇^[33]研究的土壤pH值的升高使铁锰氧化物易于形成,同时也促进了铁锰态氟的生成的结论是一致的。有机结合态氟测定值在 $1.94 \sim 97.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $19.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不同采样点之间有机结合态氟含量变化幅度很大。研究区残余态氟含量范围为 $268.60 \sim 3215.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量为 $1632.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占全氟平均含量的96.65%。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。

由图2可知,以上各形态氟平均含量占总氟含量的百分比为:残余态>>水溶态>有机态>铁锰氧化态>可交换态,说明残余态氟是土壤中氟的主要存在形式。白银绿洲城郊土壤中氟的形态分布与浙江省的15种土壤中氟的形态分布^[18]不相同,浙江省土壤氟的形态为残余态>>可交换态>水溶态>有机态>铁锰氧化态,但是都得出残余态氟是土壤中氟的主要存在形式的结果。两个省土壤氟形态的最大差别表现为白银绿洲城郊土壤水溶态氟含量较高,可交换态氟含量较低,而浙江省土壤氟可交换态含量高。白银绿洲城郊苏家墩区域土壤氟形态分布为:残余态>>有机结合态>水溶态>铁锰氧化态>可交换态,其他三个区域土壤氟形态分布均为:残余态>水溶态>铁锰氧化态>有机结合态>可交换态。造成苏家墩形态分布跟其他三个区域不同的原因可能由于土壤氟污染主要来源不同,苏家墩农田土壤氟的污染来源主要有含氟废水的灌溉和大气沉降,其他三个区域土壤氟的来源主要是大气沉降,具体的原因有待进一步研究。

2.3 土壤各形态氟含量之间的关系

为探索土壤中各级形态氟之间的关系,对各级形态氟的含量进行相关分析,其结果(表4)表明,土壤全氟与残余态氟呈极显著相关性($r=0.999$),说明土壤氟主要由残余态所确定,这与吴卫红等^[18]的研究结果一致;全氟与其他形态氟之间除了可交换态氟以外,都呈显著正相关。水溶态氟与可交换态氟、铁锰氧化态氟、有机结合态氟均呈极显著正相关,与残渣态呈正相关关系。可交换态氟除与残余态氟以外,与其他形态均呈显著正相关。铁锰氧化态氟与有机结合态氟之间处于显著相关关系。白银绿洲城郊农田土壤中氟赋存形态之间的关系与其他地区^[15,18]有极大不同,浙江省15种土壤和贵州省地氟病地区土壤各形态间水溶态氟只与可交换态氟呈极显著正相关,这可能是由于绿洲城郊土壤氟含量过高,远远超过各形态氟含量。土壤中水溶态氟主要存在于土壤溶液中,移动性强,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。研究区农田土壤中水溶氟平均占总氟的1.47%,远远高于已报道的我国耕作土土壤中水溶氟占总氟的比值^[34](几何平均值为0.43%),同时水溶态氟与总氟含量之间存在着极显著的相关性,这表明研究区土壤水溶态氟、全氟含量之间存在变化一致的规律,土壤长期受氟污染不仅导致土壤中氟的聚集即总氟含量高,同时也导致土壤中水溶氟含量相应增加。水溶态氟与其他形态氟之间的逐步回归方程 $Ws-F=2.933+1.902Ex-F+1.740Fe/Mn-F(R^2=0.895, F=72.454, P=0.000)$ 表明水溶态氟与可交换氟和铁锰氧化态氟密切相关。总氟含量对水溶态氟的含量有显著的影响,土壤中的水溶态氟、可交换态氟、铁锰氧化态氟及有机态氟在一定条件下可相互转化,这与吴卫红等^[18]的研究结果一致。

2.4 土壤各形态氟含量与土壤性质的关系

农田土壤中各形态氟与理化性质的相关分析结

果(表5)表明,可交换态氟、铁锰氧化态氟与土壤pH呈显著正相关。有机态氟与土壤pH呈极显著正相关,与EC呈负相关。值得注意的是,西北干旱土中水溶态氟含量与土壤pH没有表现出显著相关性,与许多研究^[15-18]有一定的差异性,可能是因为研究区农田土壤呈碱性,且pH范围较窄。李永华等^[35]的研究表明在土壤pH超过7.5以后,土壤水溶性氟含量与pH值并无明显的相关性,说明水溶态氟不仅仅由pH决定,而可能是土壤理化参数的一个联合控制。绿洲城郊农田土壤水溶态氟与全磷和有效磷均没有表现出显著的相关性,与一些研究的结果^[36-37]不一致,可能是因为土壤氟污染物的来源不同。白银绿洲城郊农田土壤各形态氟含量均与土壤有机质和CaCO₃没有呈现显著的相关关系。对实验结果进行逐步回归分析(表6),选择显著性检验(F)的设置,在方程中进入或剔除单个变量,直到所建立的方程中不再含有可加入或可

表4 氟的赋存形态之间的 Pearson 相关系数
Table 4 Pearson correlation coefficients between various forms of fluorides

Item	T-F	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F
T-F	1					
Ws-F	0.598**	1				
Ex-F	0.438	0.819**	1			
Fe/Mn-F	0.673**	0.930**	0.759**	1		
Or-F	0.686**	0.765**	0.745**	0.769**	1	
Res-F	0.999**	0.573**	0.412	0.651**	0.661**	1

注:** $P<0.01$ 。

表5 氟的赋存形态与土壤理化性质的 Pearson 相关系数
Table 5 Pearson correlation coefficients between various forms of fluorides and some soil properties

氟形态	pH	O.M.	Total P	Available P	EC	CaCO ₃
T-F	0.291	0.267	0.319	0.104	-0.380	-0.182
Ws-F	0.439	0.216	0.193	0.016	-0.200	-0.211
Ex-F	0.491*	0.196	-0.032	-0.151	-0.382	-0.207
Fe/Mn-F	0.531*	0.197	0.151	-0.079	-0.401	-0.247
Or-F	0.728**	0.111	-0.142	-0.250	-0.514*	-0.432
Res-F	0.268	0.268	0.331	0.116	-0.371	0.170

注:** $P<0.01$,* $P<0.05$ 。

表6 土壤氟的形态与土壤性质之间的逐步回归方程
Table 6 Stepwise regression equation of soil fluorine fractions with some soil properties

形态	逐步回归方程	复相关系数	F*	标准回归系数
Ex-F	$Ex-F=2.57pH-16.97(P=0.028)$	0.241	5.707	pH:0.491
Fe/Mn-F	$Fe/Mn-F=8.30pH-51.08(P=0.016)$	0.282	7.060	pH:0.531
Or-F	$Or-F=57.46pH-0.006EC-399.68(P=0.001)$	0.543	10.115	pH:0.648 EC:0.006

注:F为显著性F检验的概率。

剔除的变量为止;本文在显著性F检验的概率中,进入概率值设置为0.05,剔除概率值为0.1,即回归方程中变量的F检验概率小于或等于0.05,则此变量将被选入回归方程;当回归方程中变量的F值检验概率大于0.1,则该变量将从回归方程中被剔除。分析结果表明:(1)影响不同形态氟的主要因素是不同的,白银绿洲城郊农田土壤水溶态氟和残余态氟的含量与土壤性质的相关关系未达到统计学上的显著水平,未能建立回归方程;(2)可交换态氟和铁锰氧化态氟只将pH选入作为参数,这说明可交换态和铁锰氧化态受土壤pH的影响显著;(3)有机态氟的主要决定因子是土壤pH,土壤EC对其也有一定的影响。

3 结论

(1)白银绿洲城郊农田土壤样本的全氟量过高,超出了世界平均含氟量;除S1以外,均高于氟病区全氟安全阈值,说明白银绿洲城郊农田土壤存在一定的氟污染,也较易发生地氟病。

(2)土壤中各形态氟平均含量为:残余态>>水溶态>有机态>铁锰氧化态>可交换态,主要以残余态氟形式存在,占土壤氟95%以上。白银绿洲农田土壤中水溶态氟平均含量远远高于地氟病区土壤水溶态氟平均含量,说明该土壤已被氟严重污染,发生地氟病的可能性很大,值得有关部门的注意。

(3)白银绿洲土壤中总氟含量对水溶态氟的含量有显著的影响,土壤中的水溶态氟、可交换态氟、铁锰氧化态氟及有机态氟在一定条件下可相互转化。土壤pH、EC对氟的形态分布有不同程度的影响,其中,土壤pH的影响最大。

参考文献:

- [1] Chauhan C P S, Chauhan R P S, Bhu D. Boron and fluorine hazards in underground water of semiarid tract of India[J]. *Agrochimica*, 1988, 32(2-3):199-204.
- [2] Yamauchi M, Choi W K, Yamada Y. Fluoride inhibition of photosynthesis in certain crop plants[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 1983, 29(4):549-553.
- [3] Makanjuola O M. Preliminary assessment of fluorine level of spring and stream water in south west Nigeria[J]. *Pakistan Journal of Nutrition*, 2012, 11(3):279-281.
- [4] 焦有, 杨占平, 付庆, 等. 氟的危害及控制[J]. *生态学杂志*, 2000, 19(5):67-70.
JIAO Y, YANG Z P, FU Q, et al. Fluorine harm and control[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2000, 19(5):67-70.
- [5] 林年丰. 医学环境地球化学[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 1991:180-182.
LIN N F. Medical environmental geochemical[M]. Changchun: Jilin Science & Technology Press, 1991:180-182.
- [6] 别同玉, 许加生. 氟与人体健康[J]. *微量元素与健康研究*, 2007(1):65-66.
BIE T Y, XU J S. Fluorine and human health[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2007(1):65-66.
- [7] 王振刚. 环境卫生学[M]. 北京:人民卫生出版社, 2000:117-122.
WANG Z G. Environmental hygiene[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2000:117-122.
- [8] 张小磊, 何宽, 马建华. 氟元素对人体健康的影响[J]. *微量元素与健康研究*, 2006, 23(6):66-67.
ZHANG X L, HE K, MA J H. Influence of fluorine on human health[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2006, 23(6):66-67.
- [9] 陈国阶, 余大富. 环境中的氟[M]. 北京:科学出版社, 1990:64-84.
CHEN G J, YU D F. Fluorine in Environment[M]. Beijing: Science Press, 1990:64-84.
- [10] 焦有, 宝德俊, 尹川芬. 氟的土壤地球化学[J]. *土壤通报*, 2000, 31(6):251-256.
JIAO Y, BAO D J, YIN C F. Soil geochemistry of fluorine[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(6):251-256.
- [11] 谢正苗, 吴卫红, 徐建民. 环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J]. *环境科学进展*, 1997, 7(2):40-53.
XIE Z M, WU W H, XU J M. Translocation and transformation of fluorides in the environment and their biological effects[J]. *Advances in Environmental Science*, 1997, 7(2):40-53.
- [12] 李日邦, 谭见安, 王丽珍, 等. 我国不同地理条件下耕作土中的氟及其与地方性氟中毒的关系[J]. *地理研究*, 1985, 4(1):30-41.
LI R B, TAN J A, WANG L Z, et al. The fluoride content in the cultivated soil under different geographical condition in China and its relation to endemic fluorosis[J]. *Geographical Research*, 1985, 4(1):30-41.
- [13] 杨素萍, 彭晓泽, 王鸿玉, 等. 白银市工业区域12岁人群氟牙症的流行因素[J]. *流行病学与预防保健*, 2011(20):2343-2345.
YANG S P, PENG X Z, WANG H Y, et al. Epidemiological factors for dental fluorosis among 12-year-old age group in industrial zone of Baiyin City[J]. *Occup and Health*, 2011(20):2343-2345.
- [14] 王尚彦, 刘家仁. 贵州西部氟中毒地区氟来源地质背景研究[J]. *沉积与特提斯地质*, 2006, 26(3):72-76.
WANG S Y, LIU J R. The fluorine sources in the endemic fluorosis areas, western Guizhou[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2006, 26(3):72-76.
- [15] 张永航. 贵州省地氟病区土壤中氟的形态分布特征[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 25(4):41-44.
ZHANG Y H. The distribution of fluorine in soil from epidemic fluorosis areas in Guizhou Province[J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2007, 25(4):41-44.
- [16] 李张伟. 粤东凤凰山茶区土壤氟化学形态特征及其影响因素[J]. *环境化学*, 2011, 30(8):1468-1473.
LI Z W. Chemical forms of fluorine in soils from 12 tea gardens of Fenghuang mountain, east of Guangdong Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(8):1468-1473.
- [17] 于群英, 慈恩, 杨林章. 皖北地区土壤中不同形态氟含量及其影

- 响因素[J]. 应用生态学报, 2007, 18(6): 1333–1340.
- YU Q Y, CI E, YANG L Z. Contents of different soil fluorine forms in North Anhui and their affecting factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(6): 1333–1340.
- [18] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 等. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 104–108.
- WU W H, XIE Z M, XU J M, et al. Characteristics of forms of fluorine in soils and influential factors[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(2): 104–108.
- [19] 廖晓勇, 陈同斌, 武斌, 等. 典型矿业城市的土壤重金属分布特征与复合污染评价: 以“镍都”金昌市为例[J]. 地理研究, 2006, 25(15): 843–852.
- LIAO X Y, CHEN T B, WU B, et al. Mining urban soil pollution: Concentrations and patterns of heavy metals in the soils of Jinchang, China [J]. *Geographical Research*, 2006, 25(15): 843–852.
- [20] 南忠仁, 李吉均, 张建明, 等. 白银市区土壤作物系统重金属污染分析与防治对策研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(3): 170–173.
- NAN Z R, LI J J, ZHANG J M, et al. Research on the soil–crop system pollution of trace metals and its control strategies in the suburb of Baiyin City[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2002, 24(3): 170–173.
- [21] 刘 娇, 曹 靖, 等. 白银市郊区重金属复合污染对土壤酶活性的影响[J]. 兰州大学学报, 2010(5): 39–43.
- LIU J, CAO J, et al. Impact of heavy metal combined pollution on soil enzyme activity in Baiyin region, Gansu Province[J]. *Journal of Lanzhou University*, 2010(5): 39–43.
- [22] 朱来东, 温丽敏, 雷思维. 工业氟污染的生物效应分析与研究[J]. 甘肃冶金, 2003.
- ZHU L D, WEN L M, LEI S W. The biological effect analysis and research of industrial fluoride pollutions[J]. *Gansu Metallurgy*, 2003.
- [23] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Soil physical and chemical analysis[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1978.
- [24] 土壤理化分析实验指导书[M]. 北京林业大学, 2002.
- The soil physical and chemical analysis experiment procedure[M]. Beijing Forestry University, 2002.
- [25] 张东英, 周世厥. 离子选择电极法测定土壤中氟的方法改进[J]. 安徽农学通报, 2002, 8(5): 48–49, 55.
- ZHANG D Y, ZHOU S J. Research on the determination of fluoride in the soil by ion electrode method[J]. *Anhui Agri Sci bull*, 2002, 8(5): 48–49, 55.
- [26] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 315.
- HE Z L, ZHOU Q X, XIE Z M. Chemical equilibrium of pollution and beneficial elements of soil[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1998: 315.
- [27] 李 静, 谢正苗, 徐建明. 我国氟的土壤环境质量指标与人体健康关系的研究概况[J]. 土壤通报, 2006, 37(1): 194–199.
- LI J, XIE Z M, XU J M. Research progress in the relationship between soil environmental quality index of fluorine and health in China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(1): 194–199.
- [28] Brewer R F, Chapman H D. Diagnostic criteria for plants and soils[M]. Los Angeles: University of California, 1966: 180–196.
- [29] 魏世勇. 恩施茶园土壤中氟的赋存特征及其生物有效性[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(8): 2328–2329.
- WEI S Y. Storage features and bioavailability of fluorine in soils of tea garden[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2007, 35(8): 2328–2329.
- [30] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 陕南土壤中水溶态硒、氟的含量及其在生态环境的表征[J]. 环境化学, 2005, 24(3): 279–284.
- LI Y H, WANG W Y, YANG L S, et al. Concentration and environmental significance of water soluble–Se and water soluble–F in soils of south Shaanxi Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 279–284.
- [31] 袁连新, 胡歌鸣. 农业土壤中水溶性氟的分布特征与影响因素分析: 以湖北省荆州市为例[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 191–194.
- YUAN L X, HU G M. Spatial distribution characteristics and impact factors of water–soluble fluorine in agricultural soils: A case study of Jingzhou city, Hubei Province[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(7): 191–194.
- [32] 谢忠雷, 陈 卓, 孙文田. 不同茶园茶叶氟含量及土壤氟形态分布[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2008, 2(6): 293–298.
- XIE Z L, CHEN Z, SUN W T. Content of fluoride in tea leaves and distribution of fluoride in soils from different tea gardens[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2008, 2(6): 293–298.
- [33] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 169–170, 199–203.
- HUAN C Y. Soil Science[M]. Beijing: Chinese Agricultural Press, 2001: 169–170, 199–203.
- [34] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- China National Environmental Monitoring Centre. The soil background values of China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [35] 李永华, 王五一, 侯少范. 我国地方性氟中毒病区环境氟的安全阈值[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 118–122.
- LI Y H, WANG W Y, HOU S F. Safety threshold of fluorine in endemic fluorosis regions in China[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(4): 118–122.
- [36] Gilpin L, Johnson A H. Fluoride in agricultural soils of southeastern Pennsylvania[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44: 255–258.
- [37] Lognathan M J, Hedley M J. Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long term applications of phosphorus fertilizers[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 115: 275–282.