

Progress in the study on the correlation between the occurrence forms of fluoride in soil

Guiguo Bian¹ Wei Lu² Dianrong Xie³ Lingyu Li³

1. Fujian Provincial Department of Ecology and Environment, Fuzhou, Fujian, 350003, China

2. Fujian Provincial Ecological Environment Monitoring Center Station, Fuzhou, Fujian, 350000, China

3. Fujian Southeast Geological Brigade, Quanzhou, Fujian, 360021, China

Abstract

Through a statistical analysis of domestic research on the various speciation forms of fluorine in soils and the correlations among them. It indicates that an increase in soil pH can promote the release of adsorbed fluoride and its transformation into water-soluble fluoride. Rising concentrations of aluminum ions and hydrogen ions can also induce partial conversion of residual fluoride into water-soluble forms. Other forms of fluorine can only be converted into one another through the intermediary action of exchange-state fluorine. Under conditions of decreased redox potential or oxygen deficiency, Fe-Mn-bound fluoride may release free fluoride. The proportion of residual fluorine in perfluorinated compounds is substantial, exhibiting a highly significant positive correlation between the two.

Keywords

Soil; Fluoride; Form; Correlation

土壤氟化物赋存形态相关性研究进展

边归国¹ 卢卫² 谢殿荣³ 李玲玉³

1. 福建省生态环境厅, 中国·福建福州 350003

2. 福建省生态环境监测中心站, 中国·福建福州 350000

3. 福建省闽东南地质大队, 中国·福建泉州 360021

摘要

通过统计分析国内关于土壤中氟化物各种赋存形态, 以及各种赋存形态之间的相关性研究成果, 研究成果表明: 土壤pH升高可使吸附态氟释放转化为水溶态氟; 铝离子和氢离子浓度的上升也可使土壤残余态氟部分转化为水溶态; 其他形态氟通过交换态氟中间链接作用才可实现相互转换; 在氧化还原电位下降或缺氧的条件下, 铁锰态氟可释放出游离态的氟; 残余态氟占全氟中的比例很大, 两者间形成非常显著的正相关性。

关键词

土壤; 氟化物; 形态; 相关性

1 引言

土壤中氟化物主要产生于自然来源和人类使用含氟物质的工业企业造成的污染。在工业生产过程中, HF、磷灰石 ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)、萤石 (CaF_2) 和冰晶石 (Na_3AlF_6) 等通过燃烧方式排放到环境中, 造成氟污染^{[1][2]}。电解铝厂、使用萤石的钢厂、水泥厂场内或周边土壤氟化物浓度可达

649-11839.3 mg/kg^{[3][4][5][6][7]}, 某化工厂区内表层土壤中全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 浓度为 1.03-48.20 mg/kg^[8]。

土壤中氟化物具有多种赋存形态, 研究较多的是水溶态、可交换态、铁锰结合态、有机束缚态、残余态, 其中前4种形态统称为可提取态。在五种赋存形态中, 水溶态和交换态氟具有较强的环境可移动性和生物有效性; 铁锰结合态氟在土壤中的生物有效性较弱; 在pH值较高的条件下, 有机质的分解可导致有机酸和其他有机质络合的氟释放, 转化为铁锰态或水溶态的; 残余态移动性和生物有效性最差, 基本上是以原生或次生矿物形态。

研究表明^{[9][10]}, 土壤中氟的水溶态、可交换态、铁锰结合态及有机态在合适的条件下可产生互换。正因土壤中各种形态的氟在一定的条件下可以转化, 所以具有一定的内在关联。潘自平、时雯雯指出, 水溶态氟与残余态、有机束缚态、

【基金项目】福建省生态环境厅2024年度重点科技项目
(项目编号: 2023S047)。

【作者简介】边归国(1952-), 男, 中国福建福州人, 本科, 教授级高级工程师, 从事土壤污染调查、风险评估、修复效果评估研究。

可交换态、铁锰氧化物结合态氟含量呈正相关^{[11][12]}。孟昱等^[13]指出,土壤氟的赋存形态之间的转变与土壤理化性质的变化密不可分,因为土壤中的许多物质与氟之间发生一系列复杂的化学反应和物理反应。于群英^[14]则认为,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。张永利等^[15]研究发现,土壤pH值升降致使粘土矿物和腐殖质的电荷数量改变,而络合物和氟离子之间的吸附能力也随之发生变化,导致水溶态、可交换态、有机结合态等形态之间相互转化。刘金华等报道^[16],在土壤各形态之间相互转换过程中,交换态发挥重要的中间链接作用,其他形态氟首先过渡为交换态氟,然后再转换为其他形态氟。虽然,土壤氟的赋存形态之间的相关性研究多有报道,但赋存形态之间相关性机理的研究并不多见。根据土壤不同氟化物形态之间相关性机理的研究报道,进一步探索其相关性的成因,为深入开展相关研究提供借鉴和参考。

2 土壤氟化物赋存形态之间相关性

土壤氟化物有水溶态、可交换态、铁锰结合态、有机结合态、残余态五种赋存形态,各种赋存形态之间具有一定的相关性。

2.1 水溶态与其他赋存形态之间相关性

2.1.1 与可交换态

与可交换态具有相关性的为浙江省8个市县15种土壤(相关系数r=0.7775, P<0.05)^[9]、吉林省农安等七个县市地氟病区(r=0.2884, P<0.05)^[16]、广东省潮安县茶园土壤(r=0.355, P<0.05)^[17]。具有显著相关性的为甘肃省白银市农田土壤(r=0.819, P<0.01)^[18]、贵州省金沙、纳雍和威宁高氟病区茶园土壤(r=0.459, P<0.01)^[19]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.89, P<0.01)^[20]。

2.1.2 与铁锰结合态

与铁锰结合态具有相关性的为湖北、四川等十二个省林地土壤(r=0.615, P<0.05)^[13]、河北省廊坊等四城市小麦-玉米农田(r=0.55, P<0.05)^[10]、贵州省金沙、纳雍和威宁等茶园土壤(r=0.240, P<0.05)^[19]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.68, P<0.05)^[20]。具有显著相关性的为甘肃省白银市农田土壤(r=0.930, P<0.01)^[18]。

2.1.3 与有机结合态

与有机结合态具有负相关性的为新疆乌鲁木齐粉(砂)质土(r=-0.904, P<0.05)^[21]。具有显著相关性的为湖北、四川等十二个省林地土壤(r=0.684, P<0.01)^[13]、河北省廊坊等四城市小麦-玉米农田(r=0.667, P<0.01)^[10]、甘肃省白银市农田土壤(r=0.765, P<0.01)^[18]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.93, P<0.01)^[20]。

2.1.4 与残余态

与残余态具有相关性的为广东省潮安县茶园土壤(r=0.226, P<0.05)^[17]、贵州省金沙、纳雍和威宁高氟病区茶园土壤(r=0.226, P<0.05)^[19]。具有负相关性的新疆乌鲁木齐粉(砂)质土(r=-0.900, P<0.05)^[21]。与残余态具有显

著相关性的为甘肃省白银市农田土壤(r=0.573, P<0.01)^[18]、贵州省织金县氟病区土壤(r=0.642, P<0.01)^[22]。

2.1.5 与总氟

与总氟具有相关性的为广东省潮安县茶园土壤(r=0.359, P<0.05)^[17]、贵州省金沙、纳雍和威宁等茶园土壤(r=0.229, P<0.05)^[19]。具有负相关性的新疆乌鲁木齐粉(砂)质土(r=-0.900, P<0.05)^[21]。与总氟具有显著相关性的为甘肃省白银市农田土壤(r=0.598, P<0.01)^[18]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.94, P<0.01)^[20]、贵州省织金县氟病区土壤(r=0.642, P<0.01)^[22]。

2.2 交换态与其他赋存形态之间相关性

2.2.1 与铁锰结合态

与铁锰结合态具有相关性的仅为浙江省8个市县15种土壤(r=0.5753, P<0.05)^[9]。具有显著相关性的为湖北、四川等十二个省市林地土壤(r=0.818, P<0.01)^[13]、吉林省农安等七个县市地氟病区(r=0.5318, P<0.01)^[16]、甘肃省白银市农田土壤(r=0.759, P<0.01)^[18]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.75, P<0.01)^[20]。

2.2.2 与有机结合态

与有机结合态具有相关性的为浙江省8个市县15种土壤(r=0.5529, P<0.05)^[9]、吉林省农安等七个县市地氟病区(r=0.3332, P<0.05)^[16]。具有显著相关性的为湖北、四川等十二个省市林地土壤(r=0.684, P<0.01)^[13]、甘肃省白银市农田土壤(r=0.745, P<0.01)^[18]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.90, P<0.01)^[20]。

2.2.3 与残余态

与残余态有显著相关性的为吉林省农安等七个县市地氟病大田(r=0.4718, P<0.01)^[16]、甘肃省白银市农田土壤(r=0.573, P<0.01)^[18]。

2.2.4 与总氟

与总氟有相关性的为吉林省农安等七个县市地氟病大田(r=0.2952, P<0.05)^[16]、有显著相关性的为内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.82, P<0.01)^[20]。

2.3 铁锰态与其他赋存形态之间相关性

2.3.1 与有机结合态

与有机结合态有相关性的为湖北、四川等十二个省市林地土壤(r=0.575, P<0.05)^[13]、河北省廊坊等四城市小麦-玉米农田(r=0.584, P<0.05)^[10]、广东省潮安县茶园土壤(r=0.339, P<0.05)^[17]。有显著相关性的为浙江省8个市县15种土壤(r=0.7186, P<0.01)^[9]、甘肃省白银市农田土壤(r=0.83, P<0.01)^[18]、贵州省金沙、纳雍和威宁茶园土壤(r=0.757, P<0.01)^[19]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物(r=0.83, P<0.01)^[20]、新疆乌鲁木齐粉(砂)质土(r=0.946, P<0.01)^[21]、贵州省织金县氟病区土壤(r=0.754, P<0.01)^[22]。

2.3.2 与残余态

与残余态有相关性的为新疆乌鲁木齐粉(砂)质土

($r=0.908$, $P < 0.05$)^[21]。有显著相关性的为吉林省农安等七个县市等地氟病区 ($r=0.9193$, $P < 0.01$)^[16]、甘肃省白银市农田土壤 ($r=0.908$, $P < 0.05$)^[18]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物 ($r=0.83$, $P < 0.01$)^[20]。

2.3.3 与总氟

与总氟有相关性的为内蒙古达里诺尔湖表层沉积物 ($r=0.58$, $P < 0.05$)^[20]、新疆乌鲁木齐粉(砂)质土 ($r=0.908$, $P < 0.05$)^[21]。有显著相关性的为吉林省农安等七个县市等地氟病大田 ($r=0.6242$, $P < 0.01$)^[16]、甘肃省白银市农田土壤 ($r=0.673$, $P < 0.01$)^[18]。

2.4 有机态与其他赋存形态之间相关性

2.4.1 与残余态

与残余态有相关性的为新疆乌鲁木齐粉(砂)质土 ($r=0.908$, $P < 0.05$)^[21]。有显著相关性的为甘肃省白银市农田土壤 ($r=0.661$, $P < 0.01$)^[18]、贵州省金沙、纳雍和威宁等茶园土壤 ($r=0.312$, $P < 0.01$)^[19]。

2.4.2 与总氟

与有相关性的为新疆乌鲁木齐粉(砂)质土 ($r=0.909$, $P < 0.05$)^[21]。有显著相关性的为甘肃省白银市农田土壤 ($r=0.686$, $P < 0.01$)^[18]、贵州省金沙、纳雍和威宁等茶园土壤 ($r=0.320$, $P < 0.01$)^[19]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物 ($r=0.90$, $P < 0.01$)^[20]。

2.5 残余态与其他赋存形态之间相关性

与总氟有显著相关性的为湖北、四川等十二个省市林地土壤 ($r=0.997$, $P < 0.01$)^[13]、浙江省8个市县15种土壤 ($r=0.9989$, $P < 0.01$)^[9]、河北省廊坊等四城市小麦-玉米农田 ($r=0.996$, $P < 0.01$)^[10]、吉林省农安等七个县市等地氟病大田 ($r=0.9705$, $P < 0.01$)^[16]、广东省潮安县茶园土壤 ($r=0.999$, $P < 0.01$)^[17]、甘肃省白银市农田土壤 ($r=0.999$, $P < 0.01$)^[18]、新疆乌鲁木齐粉(砂)质土 ($r=1$, $P < 0.01$)^[21]、贵州省织金县氟病区土壤 ($r=1$, $P < 0.01$)^[22]。

3 相关性成因分析

3.1 水溶态

水溶态氟具有生态活性,可以被植物、动物和人类吸收利用,并对人体健康产生影响。李静等^[23]报道,土壤中水溶态氟含量在0.5-2.5mg/kg属于正常范围,当水溶态氟含量高于2.5mg/kg时就易导致地氟病发生。李张伟^[17]、吴卫红^[24]、Arnesen^[25]等认为,水溶态主要包括F⁻、H⁺、H₂、H₃、[HF]⁰、Al-F络合物(Al³⁺、Al³⁺、AlF²⁺、Al³⁺、Al³⁺)、Fe-F络合物(FeF²⁺、Fe²⁺、Fe²⁺、Fe²⁺)、[MnF]⁺、[ZnF]⁺等形态。吴卫红^[9]和刘金华^[16]许多报道指出水溶态与交换态之间具有显著甚至非常显著的相关性,主要是水溶态与交换态之间在合适的条件下可以发生互换。当土壤受到氟污染情况下,在水溶性氟的含量上升时,交换态氟的含量也同步上升。陈怀满^[26]研究发现,土壤pH升高时吸附态氟为OH⁻所置换使吸附态氟释放转化为水溶态氟。此外,游离状态的铝离子、氢离子浓度的上升也可使土壤中残余态氟部分溶解并转化

为水溶态氟。

3.2 交换态

刘璇^[27]和WANG^[28]研究表明,在碱性的土壤中,吸附在阳离子上的可交换态氟易于与OH⁻发生交换,在可交换态氟含量减少的同时,部分转化为水溶态氟。陈怀满^[26]研究发现,当土壤pH升高时,水溶态氟含量相应增加,这是因为土壤胶体表面电荷的改变使吸附态氟得以释放并转化为水溶态氟。刘金华等报道^[16],交换态氟与有机结合态氟、全氟含量呈现显著正相关关系,说明交换态氟在土壤各形态氟相互转换过程中发挥重要的中间链接作用,其他形态氟首先过渡为交换态氟,然后再转换为其他形态氟。

3.3 铁锰结合态

李张伟^[17]指出,Fe-Mn氧化物结合态氟是氟与Fe-Mn氧化物结合包裹于Fe-Mn结核表面,具有较强离子键结合的赋存形态。如果在氧化-还原电位下降或缺氧的条件下,可能在氧化-还原过程中释放出游离态的氟。孟昱^[13]认为,氧化物与可交换态氟含量呈显著负相关,这说明随着土壤锰氧化物含量增加,可交换态氟含量越低。

3.4 有机态

李张伟^[17]介绍,有机态与铁锰结合态之间在合适的条件下可以发生互换,但其相关性的机理还需要深入研究^[16]。吴卫红^[9]报道,土壤中的水溶态氟、可交换态氟、铁锰结合态氟及有机态氟在合适的条件下可以发生互换,但是目前这方面的相关研究报道并不多见。值得关注的是乌鲁木齐粉(砂)质土有机态与水溶态呈显著负相关性^[21],其成因尚无定论。

3.5 残余态

残余态与铁锰结合态同属于活性不强的形态,因此与残余态氟和全氟之间呈现非常显著的正相关性。由于残余态氟占全氟中的比例高达90%以上,相对于其他形态基本上高出2到3个数量级,所以两者间形成非常显著的正相关性。孟昱^[13]报道,锰氧化物与可交换态氟含量呈显著负相关,主要是由于氟可与铝、锰及铁的氢氧化物、水合氧化物、氧化物产生共沉淀或发生吸附作用,最终形成非生物有效性的残余固定态氟。艾尼瓦尔^[21]研究乌鲁木齐粉(砂)质土残余态与水溶态呈负相关,说明有一部分吸附态氟逐渐转化为难溶的残余态^[29]。锰氧化物与铁锰氧化物态、可交换态和水溶态氟含量显著负相关关系,表明随着锰氧化物含量的增加,铁锰氧化物态、可交换态和水溶态氟三种形态氟的含量降低,可能形成更多的残余态氟。刘璇^[27]研究发现,在碱性环境下的氧化物及氢氧化物吸附的氟离子易被氢氧根离子取代,促使铁锰结合态氟转化为水溶态氟。上述显著的正相关和负相关的二种截然不同的结果,吴卫红^[9]和易春瑶^[10]认为土壤中五种形态的氟化物在合适条件下可相互转换,而土壤的理化性质则是决定相关性和相互转换的主要因素。

3.6 总氟

李静^[23]和余正兴^[30]指出,我国正常土壤总氟含量

在 200-800mg/kg 之间，超过 800 mg/kg 则易导致人体氟病。张宇琦^[1]研究表明：大部分土壤中残余态氟含量占土壤全氟含量的 90%-95% 以上，比例较小的内蒙古岱海 92.10%^[31]、西南地区 93.88%^[32] 相关性不强，安徽 97.6%^[14] 等地具有显著相关性，而潮州 99.05%^[17]、浙江 99.32%^[9]、乌鲁木齐 99.66%^[21] 等呈极显著相关性。

4 结论与展望

1) 水溶态氟与交换态氟均具有较强的生物活性，在合适的条件下两者可以相互转换，尤其是土壤 pH 值和有机质含量发生变化时，这种转化更加明显，相关性较好。

2) 交换态氟在土壤各形态氟之间发挥重要的中间链接作用，其他形态氟首先过渡为交换态氟，然后再转换为其他形态氟。

3) 残余态氟所占总氟的比例达到 90% 以上，两者间存在着非常显著的正相关性。

4) 土壤中氟化物赋存形态之间相关性的机理研究并不多见。

基于氟化物赋存形态与土壤理化性质之间相关性研究，深入开展氟化物赋存形态之间的相互转化、相关性机理分析是今后研究的重要方向，可为治理和修复土壤氟化物的污染提供有力的技术支持。

参考文献

- [1] 张宇琦,徐惠风,文波龙,等.环境中的氟及其环境效应与污染治理[J].农业资源与环境学报, 2024, 41(1): 164-174.
- [2] 李凤娟,蒋天宇,余涛,等.环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J].岩矿测试,2021,40(6): 793 - 807.
- [3] 韩伟,叶渊,李彦希,等.高氟地区电解铝厂场地氟污染特征及其风险评估[J].环境工程技术学报,2021, 11(4):727-733.
- [4] 朱文江,吴卫,顾准.上海某钢厂的氟污染对生态环境的影响[J].上海农学院学报,1989,7(4):279-284.
- [5] 张国滨,龙泉,赵平易.典型有机氟化工企业土壤污染风险源和污染途径分析[J].四川环境,2021,40(6):225-232.
- [6] 郑芳芳.乐东三平萤石矿废弃地土壤氟化学形态与空间分布特征研究[D].海口:海南师范大学,2017.
- [7] 边归国.中国不同种类土壤氟化物的赋存形态研究现状[J].青海环境,2024,34(3):134-143,
- [8] 孙燕,朱静.湖北某氟化工企业土壤污染风险评估[J].土壤科学, 2024, 12(1), 9-16.
- [9] 吴卫红,谢正苗,徐建明.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.
- [10] 易春瑶,汪丙国,斯孟贵.华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征[J].环境科学, 2013,34(8) : 3195-3204.
- [11] 潘自平,邵茂艳,黄彬彬,等.仁怀市高粱基地土壤氟分布特征及赋存形态研究[J].湖北农业科学,2022,61(21):57-61.
- [12] 时雯雯,周金龙,尹立河,等.新疆和田高氟区土壤氟形态分布与风险评价[J].农业环境科学学报,2024, 43(5):1077-1091.
- [13] 孟昱,任大军,张晓晴,等.林地土壤氟的形态分布特征及其影响因素[J].环境科学与技术,2019,42 (9): 98-105.
- [14] 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.
- [15] 张永利,廖万有,王亚军,等.土壤pH对茶园土壤有效氟含量的影响[J].安徽农业大学学报,2013,40 (2): 250-253.
- [16] 刘金华,王玉军,杨靖民,等.吉林省西部氟病区苏打盐碱土氟的赋存形态及分布特征[J].土壤,2017, 49 (3):558-564.
- [17] 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.
- [18] 薛栗尹,李萍,王胜利,等.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[J].农业环境科学学报,2012,31(12): 2407-2414.
- [19] 秦樊鑫,吴迪,黄先飞.高氟病区茶园土壤氟形态及其分布特征[J].中国环境科学,2014,34(11):2859 -2865.
- [20] 陈如,汤宇烽,杨军,等.内蒙古高原达里诺尔湖氟化物分布特征及成因 [J].环境工程技术学报,2024,14(1):60-70.
- [21] 艾尼瓦尔.买买提,地里拜尔.苏里坦.污灌土壤中氟及硫的形态分布特征[J].水土保持研究,2006,13(5):238-240,244.
- [22] 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): 41-43.
- [23] 李静,谢正苗,徐建明,等.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:农业与生命科学版,2005, 31(5):593-597.
- [24] 吴卫红,谢正苗,徐建明,等.亚热带红壤丘陵区茶园土壤中Al和F的分布特征及其影响因素[J].环境科学, 2006,27(3):544-549.
- [25] Arnesen A K M. Fluoride solubility in dust emission from an aluminum smelter[J]. J Environ Qual,1997,26:1564-1570.
- [26] 陈怀满.环境土壤学[M].北京:科学出版社,2005:189-201.
- [27] 刘璇,梁秀娟,肖霄,等.pH对吉林西部湖泊底泥中不同形态氟迁移转化影响的实验研究[J].环境污染与防治,2011,33(6): 19-22.
- [28] WANG Y X, SHVARTSEV S L, SU C L. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: a case study at Datong, Northern China[J]. Applied Geochemistry,2009,24(4):641- 649.
- [29] 杨军耀,钟佐燊.高氟地下水灌溉区氟迁移转化的形态特征的研究[J].工程地质学报,2000,(8增刊):425 -428.
- [30] 余正兴.氟化工园区周边土壤氟化物的污染评价[J].当代化工研究,2023,(20),104-107.
- [31] 张宇琦,徐惠风,文波龙,等.环境中的氟及其环境效应与污染治理[J].农业资源与环境学报, 2024, 41(1): 164-174.
- [32] 张博,郭云艳,陈俊伊,等.岱海沉积物氟化物赋存特征及其释放风险[J].中国环境科学,2020,40 (4):1748-1756.
- [33] 韩伟,叶渊,李彦希,等.高氟地区电解铝厂场地氟污染特征及其风险评估[J].环境工程技术学报, 2021, 11 (4):727-733.
- [34] 边归国,卢卫,谢殿荣.我国土壤中氟化物的赋存形态研究进展[J].能源与环境,2025,(1):153- 156.