

吉林省西部氟病区苏打盐碱土氟的赋存形态及分布特征^①

刘金华^{1,2}, 王玉军¹, 杨靖民¹, 赵兰坡^{1,2}, 张忠庆¹

(1 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2 吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室, 长春 130118)

摘要: 为了研究吉林省西部氟病流行区农田土壤的氟形态及其分布特征, 采用连续浸提法, 对该区域内 45 个表层土壤和 6 个剖面土壤的氟含量进行了测定, 并与土壤理化性质进行相关分析。结果表明, 表层土壤全氟含量变化范围为 200 ~ 450 mg/kg, 平均值为 266.17 mg/kg, 低于全国土壤氟背景值和对照黑土, 但是其生物有效性强, 水溶态氟和交换态氟平均含量分别为 13.73、8.49 mg/kg, 均高于对照黑土。土壤剖面中, 残余态氟和全氟含量呈 40 ~ 60 cm > 0 ~ 20 cm > 20 ~ 40 cm; 铁锰结合态氟分布较均匀; 其他形态氟则随着土层加深呈降低趋势。交换态氟与其他形态氟间呈显著或极显著的正相关关系, 为各形态氟相互转换的过渡形式。pH 与水溶态氟、有机束缚态氟、铁锰结合态氟呈极显著或显著正相关, 与交换态氟呈极显著负相关; 碳酸钙、CEC 分别与水溶态氟和交换态氟呈极显著正相关; 另外, 有效磷与交换态氟呈显著正相关; 有机质与水溶态氟、铁锰结合态氟和有机束缚态氟呈显著或极显著正相关; 游离氧化铁和游离氧化铝分别与交换态氟和铁锰结合态氟呈显著或极显著正相关。降低苏打盐碱土 pH 是降低氟生物有效性的首选方法。通过对以上土壤参数进行分析, 为今后降低该区域土壤中氟的生物有效性提供技术支持。

关键词: 氟; 赋存形态; 分布特征; 土壤剖面

中图分类号: x144 **文献标识码:** A

吉林省西部早在 1964 年被确定为北方典型干旱、半干旱饮水型潜水高氟地氟病区, 该地区的地方性氟中毒较为严重, 人患氟斑牙、氟骨病的比例较其他地方高, 严重损害了当地居民的身心健康, 其中较为严重的病区有乾安、通榆、大安、前郭等, 均分布在苏打盐碱土区^[1]。该区域中氟主要来源于岩石的风化, 再加上周围的地质地貌特征及气候条件, 使氟进一步浓缩、向下迁移后影响到地下水的水质^[2-4]。在以往的该地区相关氟研究中, 大多数均从饮用水入手, 来研究不同深度水源对人体摄氟量的影响, 或是研究如何经过物理、化学等方法将高氟饮用水中的氟含量降低到国家标准中规定的浓度($< 1\text{mg/L}$)^[5-6]。既然该地区的氟来自于岩石的风化, 而土壤也是岩石风化的产物, 那么该地区土壤中氟的含量及其分布特征就应该与其他土壤有所差别。而目前对该区土壤生态系统中氟的分布及其迁移转化特征研究还较少^[7]。因此, 本文通过对吉林省西部氟病流行区的农田耕作土壤进行取样、分析, 阐述了该区域土壤中氟的赋存形态、剖面分布特征, 及其与土壤理化性质间的关系。以期研究该区土壤中氟的迁移转化规律、评价其对

生物和环境的影响、降低氟的生物有效性, 以及地氟病防治等方面提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

于 2013 年春季在农安、前郭、长岭、乾安、大安、通榆和镇赉几个地氟病比较严重的地区进行大田采样, 前茬作物为玉米或水稻。每个采样点均分为表层土壤样品和剖面土壤样品。采集表层土壤样品时, 采用对角线布点法, 每个典型田块选择 3 ~ 5 个取样点, 采集 0 ~ 20 cm 深土样, 混合均匀后用四分法取 1 kg 左右带回实验室供分析测试用; 采集剖面土壤样品时, 每个剖面分 3 层, 分别为 0 ~ 20、20 ~ 40、40 ~ 60 cm, 每一个土层取土约 1 kg。土壤采完后放入塑料自封袋中, 带回实验室内自然风干, 用木棒压碎, 剔除植物根系及石块, 研磨后过 1 mm 和 0.15 mm 筛子, 装入塑料袋中供化学测定使用。共采集表层土壤样品 45 个, 土壤剖面 6 个。为了与非病区的土壤进行比较, 本试验在长春和公主岭地区共采集了 2 个表层黑土样品和 1 个黑土剖面样品。样品的采样地点分布见图 1。

基金项目: 吉林省科技计划青年科研基金项目(20150520122JH)和吉林省教育厅“十三五”科学技术研究项目(2016-190)资助。

作者简介: 刘金华(1980—), 女, 吉林东丰人, 博士, 实验师, 主要从事土壤肥力与生态研究。E-mail: liujinhua80@126.com

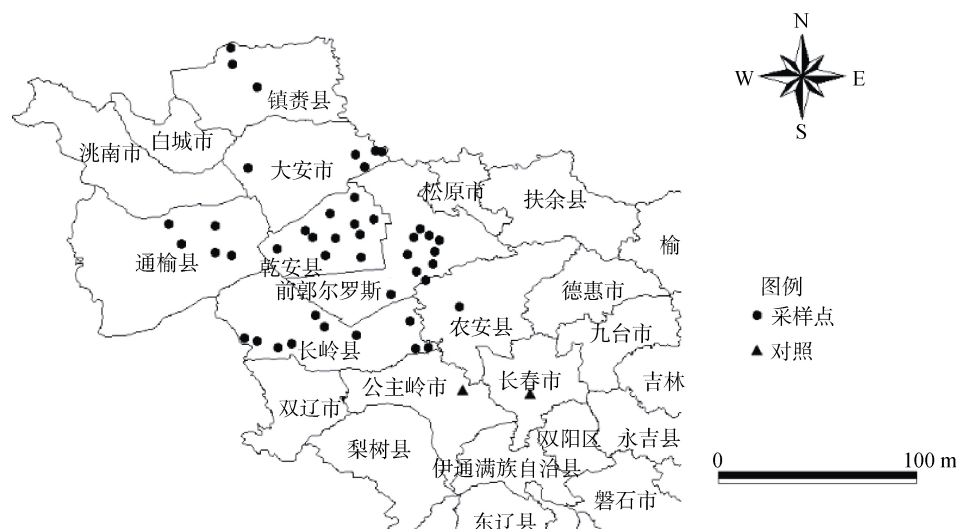


图 1 采样点分布图
Fig. 1 Distribution of sampling sites

1.2 土壤样品测定

1.2.1 土壤基本理化性质测定 土壤 pH 采用 1 : 5 水土比电极法测定 , 有机质采用硫酸重铬酸钾外加热法测定 , 速效氮采用碱解扩散法测定 , 有效磷采用碳酸氢钠提取钼锑抗比色法测定 , 速效钾采用醋酸铵浸提火焰光度法测定 , CEC 采用乙酸铵交换法测定 , 碳酸钙采用快速(中和)滴定法^[8]测定。游离氧化铁和游离氧化铝采用 DCB(连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠)浸提比色法^[9]测定。供试土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

指标	氟病区土壤			对照黑土		
	范围	平均值	标准差	范围	平均值	标准差
pH	7.60 ~ 9.50	8.60	1.00	6.40 ~ 6.90	6.60	0.30
速效氮(mg/kg)	35.39 ~ 144.40	72.53	21.63	102.36 ~ 126.35	116.98	12.83
有效磷(mg/kg)	9.92 ~ 70.10	37.10	15.78	43.65 ~ 55.36	50.38	6.05
速效钾(mg/kg)	40.00 ~ 290.00	110.00	41.00	96.00 ~ 116.00	105.00	10.00
有机质(g/kg)	3.30 ~ 16.80	8.70	0.35	17.06 ~ 18.56	17.81	0.75
CaCO ₃ (g/kg)	0.10 ~ 47.90	17.60	1.12	5.20 ~ 6.80	6.00	0.08
CEC(cmol/kg(+))	9.69 ~ 20.53	16.19	3.58	32.81 ~ 38.26	34.78	3.03
游离氧化铁 (g/kg)	2.27 ~ 5.97	4.53	1.07	9.13 ~ 12.76	12.05	2.64
游离氧化铝 (mg/kg)	125.11 ~ 893.02	356.52	124.17	725.36 ~ 882.15	825.66	87.10

1.2.2 土壤总氟及各形态氟含量的测定 土壤总氟含量采用氢氧化钠碱融法进行消解^[10] , 氟离子选择电极-标准加入法进行测定^[11-12]。

土壤中各形态氟含量的测定采用连续分级浸提法^[13-14] , 将土壤中的氟分成水溶态氟、可交换态氟、铁锰结合态氟、有机态氟和残余态氟 , 进行逐级提取 , 然后采用电极法进行测定。

2 结果与分析

2.1 土壤表层各形态氟含量变化

吉林省西部氟病流行区耕作土壤中的全氟含量变化范围为 157.91 ~ 454.42 mg/kg , 平均含量为 266.17 mg/kg(表 2)。其中全氟含量处于 100 ~ 200 mg/kg 区间的土壤样品数为 13 个 , 占调查总数的 28.89% ; 200 ~ 300 mg/kg 的为 15 个 , 占总数的 33.33% ; 300 ~ 400 mg/kg 的为 13 个 , 占总数的 28.89% ; > 400 mg/kg 的为 4 个 , 占总数的 8.89%。而非氟病区对照黑土的平均全氟含量为 450.55 mg/kg。通过查阅文献可知 , 我国土壤氟的背景值为 453 mg/kg , 世界土壤的氟背景值为 200 mg/kg^[15] , 所以该区土壤的平均全氟含量略高于世界土壤氟背景值 , 但是远低于全国土壤氟的背景值和对照黑土。

表 2 表层土壤各形态氟含量(mg/kg)
Table 2 Contents of various F forms in Soda-typed saline-alkaline soil

氟形态	氟病区土壤			对照黑土		
	变化范围	平均值	标准差	变化范围	平均值	标准差
水溶态氟	2.93 ~ 50.12	13.73	8.05	3.01 ~ 5.06	4.16	1.05
交换态氟	1.21 ~ 24.55	8.49	5.86	0.53 ~ 4.37	3.05	2.19
铁锰结合态氟	0.39 ~ 24.16	7.57	4.83	6.37 ~ 19.34	10.75	7.44
有机束缚态氟	0.04 ~ 8.73	0.70	1.37	0.14 ~ 1.5	0.96	0.72
残余态氟	80.19 ~ 435.15	231.97	81.38	394.11 ~ 457.16	430.96	32.85
全氟	157.91 ~ 454.42	266.17	81.83	420.97 ~ 472.14	450.55	26.51

供试土壤的水溶态氟平均含量为 13.73 mg/kg(表 2)。其中 < 5 mg/kg 的土壤样品数为 3 个, 占调查总数的 6.67%; 5 ~ 10 mg/kg 的为 7 个, 占总数的 15.56%; 10 ~ 20 mg/kg 的为 32 个, 占总数的 71.11%; 20 ~ 30 mg/kg 的为 2 个, 占总数的 4.44%; 还有 1 个土壤水溶态氟含量高达 50.12 mg/kg。交换态氟含量的变化范围为 1.21 ~ 24.55 mg/kg, 平均值为 8.49 mg/kg。而我国的《农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)》中规定, 农用地土壤的水溶态氟含量上限为 5.0 mg/kg, 以此为标准可以看出, 供试样品中有 93.33% 土壤的水溶态氟含量已经超过了农用地土壤氟污染物标准。对照黑土的水溶态氟和交换态氟含量较苏打盐碱土低, 其平均含量分别为 4.16、3.05 mg/kg。这说明虽然氟病区表层土壤的全氟含量较低, 但是其水溶态氟含量高于农田氟污染物标准。而此部分氟的生物活性较高, 易被植物的根吸收, 也易随着降水或灌溉水下渗到地下水中, 所以极易进入食物链, 增加人畜摄氟量升高的风险。

对于铁锰结合态氟, 采样地域不同, 其波动性较大, 变化范围为 0.39 ~ 24.16 mg/kg, 平均含量为 7.57 mg/kg。对照黑土的铁锰结合态氟含量变化也较大, 在公主岭采集的黑土样本中该形态氟明显高于其他两个黑土样本, 致使黑土的平均值高于苏打盐碱土, 为 10.75 mg/kg。由于黑土样品数量较少, 该结果需要今后增加样品数进一步研究。有机束缚态氟的变化范围为 0.04 ~ 8.73 mg/kg, 平均含量为 0.70 mg/kg。而黑土的该形态氟含量略高, 平均值为 0.96 mg/kg, 可能与黑土的有机质含量较高有关。残余态氟变化范围为 80.19 ~ 435.15 mg/kg, 平均值为 231.97 mg/kg。而对照黑土的残余态氟含量明显高于氟病区土壤, 平均值为 430.96 mg/kg。

各形态氟在氟病区表层土壤中的分布规律为: 残余态氟含量最高, 占全氟含量的 87.15%, 其余依次是水溶态氟、交换态氟、铁锰结合态氟和有机

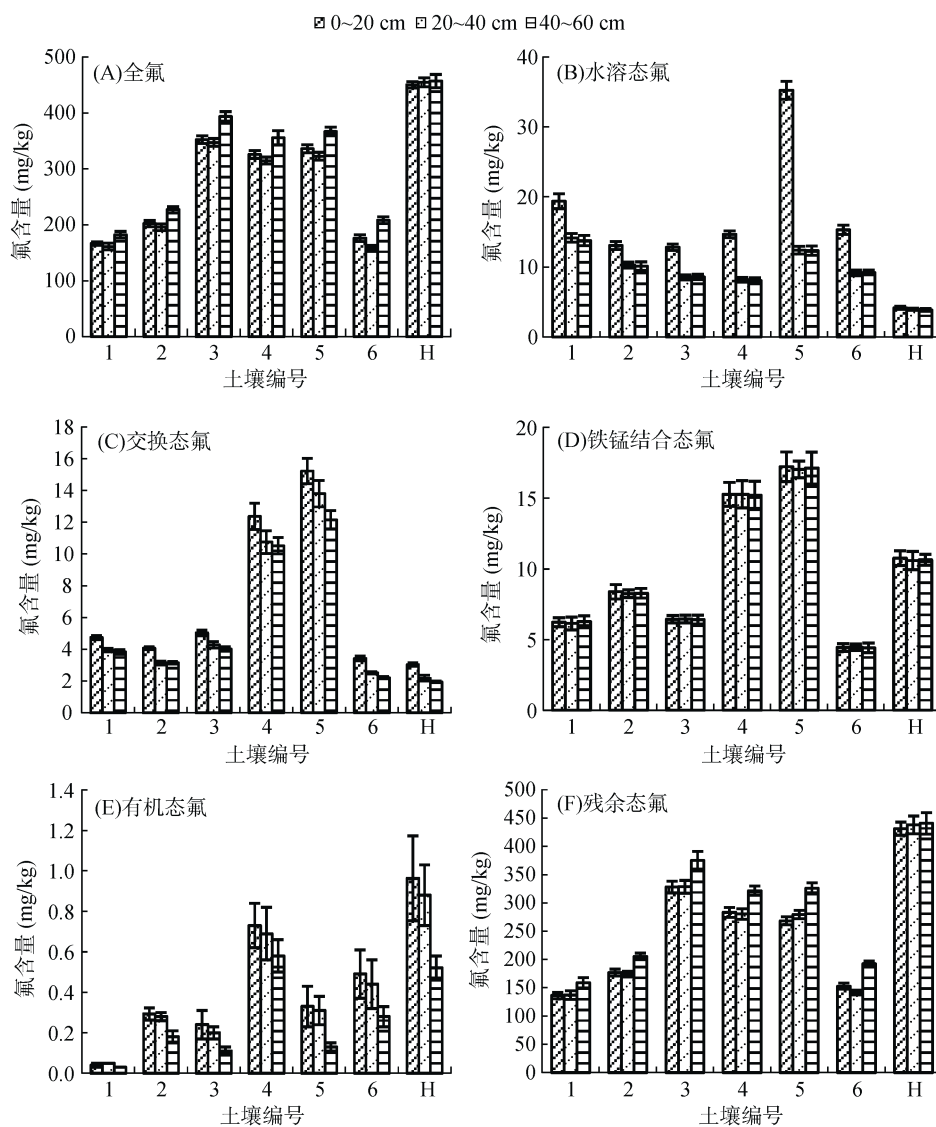
束缚态氟, 分别占全氟的 5.16%、3.19%、2.84% 和 0.26%。

氟病区土壤的全氟含量低, 水溶态氟含量高, 与其所处的地理位置和土壤性质有关。一般来说, 氟病区的地理位置更靠近元素迁移的末端和累积区, 土壤易溶盐含量增多, 含氟量也随之增多, 其中钠离子含量高是一个显著特点, 而钠离子与氟离子都有很强的活性, 氟化钠也容易溶于水而随其迁移, 所以致使该地区土壤溶液和地下水中的氟含量比较高, 但是土壤的全氟含量并不高。另外, 氟病区土壤的 pH 均较高, 碱性较强, 通过静电引力吸附于黏粒、有机质颗粒和水合氧化物的可交换正电荷上的氟阴离子较易被 OH⁻ 置换下来而进入土壤溶液中, 所以使水溶态氟含量增加^[16]。

2.2 土壤剖面各形态氟含量变化

图 2 为 6 个供试苏打盐碱土壤剖面(1~ 6)及对照黑土剖面(H)的各形态氟含量变化特征。从图中可以看出, 全氟含量在剖面中的变化趋势为: 40 ~ 60 cm > 0 ~ 20 cm > 20 ~ 40 cm, 底层的全氟最高, 表层次之, 中间层最低, 平均值依次为 289.20、259.98、250.08 mg/kg。而对照黑土随着取样层次的加深, 其全氟含量略有所增加, 但是变化不明显, 从上到下依次为 450.55、455.17、457.24 mg/kg。

无论是氟病流行区土壤, 还是对照黑土, 水溶态氟和交换态氟含量均随着土层的加深而呈降低趋势。氟病区 0 ~ 20 cm 土层的水溶态氟平均含量为 18.42 mg/kg, 交换态氟平均含量为 7.49 mg/kg; 20 ~ 40cm 土层分别为 10.44 mg/kg 和 6.41 mg/kg, 分别比上一层下降了 43.32%和 14.42%; 40 ~ 60cm 土层为 10.35 mg/kg 和 5.99 mg/kg, 分别比上一层下降了 0.86%和 5.61%。对照黑土各层的水溶态氟含量依次为 4.16、3.95、3.87 mg/kg, 交换态氟含量依次为 3.05、2.18、1.95 mg/kg, 同样呈逐层降低趋势。



(1~6 为不同苏打盐碱土壤剖面, H 为对照黑土剖面)

图2 土壤剖面中各形态氟含量

Fig.2 Contents of various F forms in soil profiles

在 0~20 cm 土层,铁锰结合态氟的平均含量为 9.66 mg/kg,20~40 cm 为 9.59 mg/kg,40~60 cm 为 9.60 mg/kg。对照黑土的各层含量依次为 10.75、10.58、10.64 mg/kg。因此,可以看出,铁锰结合态氟受气候、人为等因素的影响较小,在土壤剖面中的分布较均匀。有机束缚态氟在病区土壤和黑土中均随土层的加深而呈降低趋势,这与有机质在土壤剖面中的分布特征是相同的。自上而下各层有机束缚态氟的平均含量分别为 0.35、0.33、0.22 mg/kg,分别比相邻上一层降低了 5.71% 和 33.01%。对照黑土各层的含量分别为 0.96、0.88、0.52 mg/kg,分别比相邻上一层降低了 8.33% 和 40.91%。

在土壤各形态氟中,残余态氟所占的比例最大,所以其变化趋势与全氟相同,即 40~60 cm 土层含量

最高,为 263.04 mg/kg;表层和中间层相差得不多,分别为 224.07、223.31 mg/kg。黑土剖面中的残余态氟含量呈增加趋势,其含量依次为 430.96、437.58、440.26 mg/kg。

供试土壤剖面中,40~60 cm 土层的全氟含量最高,0~20 cm 次之,20~40 cm 最低,这一分布规律可能与氟的来源及土壤水分运移有关。该区氟的主要来源就是岩石的风化,底层土壤(40~60 cm)在农事耕作时翻动的次数较少,受外部气候影响也较小(未受该地区强风和日光的侵蚀),所以残余态氟所占比例较大,不容易迁移,生物有效性差。上部土层受到人为因素和自然因素的共同影响,残余态氟得到一定程度的释放,释放的氟或是进入土壤溶液中,或是被土壤胶体或有机质、铁铝氧化物/氢氧化物所吸附,

在一定的条件下而又可以解吸，最终随水进行迁移。在降水过程中，上层土壤中的溶解性氟就会向下迁移至地下水，长期作用的结果是上层土壤的全氟含量低于底层。但是土壤水分的运移是双向的，由于取样时间为春季，多风少雨的气候使土壤水分沿毛细管向地表迁移，一部分可溶性氟就会随水迁移至土壤表面，而且氟病区土壤中的水溶态氟所占的比例较大，所以表层土壤全氟含量大于中间层。另外，水溶态氟随水向上迁移也导致了其含量随土层加深而下降，由于交换态氟在一定条件下较易转化成水溶态氟，所以两者的变化趋势相同。

2.3 氟病区土壤中各形态氟分布的影响因素研究

2.3.1 各形态氟间的相关分析 对 45 个表层土壤的各形态氟含量进行相关性分析，结果见表 3。水溶态氟含量与交换态氟含量两者间存在着显著的正相关关系，其原因是两者在一定条件下可以相互转换，所以相关性较好。由于其他形态氟的生物有效性较低，不易在土壤中迁移、转换，所以与水溶态氟含量间相关性不显著。而交换态氟除了与水溶态氟呈显著正相关外，与有机束缚态氟、全氟含量也呈显著正相关；另外，与铁锰结合态氟和残余态氟呈极显著的正相关。这说明交换态氟在土壤各形态氟相互转换过程中处于中间桥梁作用，都是先转换成交换态氟，然后再向其他形态氟转换。铁锰结合态氟属于非有效态

氟，所以其与残余态氟和全氟间存在着极显著的正相关关系。由于全氟中残余态氟所占的比例较大，所以两者间存在着极显著的正相关关系。

2.3.2 土壤基本理化性质对各形态氟分布的影响 本研究表明 pH 与水溶态氟、有机束缚态氟呈极显著的正相关，与交换态氟呈极显著的负相关，与铁锰结合态氟呈显著正相关(表 4)。碳酸钙只与水溶态氟间存在极显著的正相关关系，CEC 与交换态氟间的相关性达到极显著水平，这与王凌霄等^[17]的研究结果是一致的。目前，关于有效养分对氟赋存形态的影响研究较少，而本研究的结果表明，只是有效磷与交换态氟间具有显著的正相关关系。本研究中有有机质与水溶态氟间呈显著正相关，与铁锰结合态氟和有机束缚态氟间呈极显著正相关。有机束缚态氟是指土壤中的有机质(如腐殖质和有机酸)与氟络合而使其生物有效性降低，因此，该形态的氟与土壤中有机质数量关系密切，但是有机质与铁锰结合态氟间呈极显著的正相关还有待进一步研究。对于游离氧化铁和游离氧化铝，其分别与交换态氟和铁锰结合态氟呈显著或极显著的正相关关系，这主要是因为铁锰结合态氟是通过铁、锰及铝的氧化物、氢氧化物和水合氧化物与氟吸附并发生共沉淀的，所以土壤中的游离氧化铁和游离氧化铝含量会直接影响到该形态氟的数量。

表 3 氟病区土壤各形态氟间的相关性
Table 3 Correlation coefficients among various soil F forms in the fluoride epidemic regions

	水溶态氟	交换态氟	铁锰结合态氟	有机束缚态氟	残余态氟	全氟
水溶态氟	1	0.288 4*	0.004 8	0.024 7	0.154 4	0.028 7
交换态氟	0.288 4*	1	0.531 8**	0.333 2*	0.471 8**	0.295 2*
铁锰结合态氟	0.004 8	0.531 8**	1	0.007 9	0.919 3**	0.624 2**
有机束缚态氟	0.024 7	0.333 2*	0.007 9	1	0.279 3	0.098 5
残余态氟	0.154 4	0.471 8**	0.919 3**	0.279 3	1	0.970 5**
全氟	0.028 7	0.295 2*	0.624 2**	0.098 5	0.970 5**	1

注：* 表示相关性达到 $P<0.05$ 显著水平，** 表示相关性达到 $P<0.01$ 显著水平，下表同。

表 4 氟病区各形态氟与土壤理化性质的相关性
Table 4 Correlation coefficients between F form and physical-chemical properties of soils in the fluoride epidemic regions

	水溶态氟	交换态氟	铁锰结合态氟	有机束缚态氟	残余态氟	全氟
pH	0.629 4**	-0.373 0**	0.346 6*	0.423 8**	0.096 4	0.152 3
CaCO ₃	0.812 9**	0.062 4	0.252 7	0.179 7	0.263 4	0.301 2
CEC	0.203 5	0.636 5**	0.114 9	0.041 2	0.048 0	0.081 2
有效磷	0.226 9	0.632 0*	0.097 5	0.014 1	0.168 2	0.276 0
速效氮	0.134 5	0.182 2	0.298 5	0.149 3	0.014 1	0.010 0
速效钾	0.099 5	0.042 4	0.006 3	0.062 4	0.229 0	0.202 0
有机质	0.332 4*	0.085 4	0.455 1**	0.552 4**	0.105 8	0.131 5
游离氧化铁	0.164 9	0.635 1**	0.305 3*	0.034 6	0.026 5	0.026 5
游离氧化铝	0.090 6	0.050 0	0.320 2**	0.142 1	0.300 1	0.139 2

综上所述,土壤中氟的形态受多种因素影响,目前的研究结果一致认为土壤 pH 对氟赋存形态的影响尤为重要,对水溶态氟和交换态氟的影响最大^[13]。虽然关于 pH 对水溶态氟含量的影响研究较多,但是结果却不一致。于群英等^[18]、李张伟^[19]研究表明,水溶态氟含量与 pH 呈显著或极显著正相关;谢忠雷等^[20]、Loganathan 等^[21]认为两者呈负相关。张永利等^[22]研究表明,土壤水溶态氟在 pH 5.0 左右取得最低点,然后随土壤 pH 的上升或下降,水溶态氟含量均增加。经过分析可以看出,导致结果不同的原因在于供试土壤 pH 的不同,在判断 pH 与水溶态氟间的关系时,笔者认为应以土壤所处的 pH 范围为前提,本研究供试土壤的 pH > 7.6,均在碱性范围,表现出 pH 与水溶态氟变化呈正相关关系。而交换态氟与水溶态氟都是活性较高的氟,两者在土壤中可以相互转化,处于动态平衡,所以 pH 与交换态氟呈负相关关系。另外, pH 也影响到铁锰结合态氟的含量,易春瑶等^[23]的研究结果也表明土壤 pH 和铁锰结合态氟含量间呈正相关。因此,可以看出,影响苏打盐碱土中氟形态和生物有效性的主要因素是土壤 pH,在该土全氟含量不高的情况下,因为土壤自身 pH 高而使其水溶态氟含量较高,生物活性增强。所以,降低该土壤氟生物有效性的首选措施是降低该土壤的 pH,这样即可以降低土壤氟化物的溶解度,又可以改变土壤胶体表面电荷的电性,增加吸附态氟的含量,降低水溶态氟含量。

3 结论

1) 吉林省西部氟病流行区土壤的全氟含量变化范围为 200 ~ 450 mg/kg,平均值为 266.17 mg/kg,低于全国土壤氟的背景值和对照黑土,但是水溶态氟、交换态氟的平均含量分别为 13.73、8.49 mg/kg,均高于对照黑土,氟的生物有效性强,为地氟病发生的一个原因。各形态氟的分布规律为残余态 > 水溶态 > 铁锰结合态、交换态 > 有机束缚态。

2) 氟病区土壤剖面中,残余态氟和全氟的变化特征为 40 ~ 60 cm > 0 ~ 20 cm > 20 ~ 40 cm; 水溶态氟、交换态氟、有机束缚态氟随着土壤深度的加大呈降低趋势;铁锰结合态氟在土壤剖面中呈均匀分布。

3) 交换态氟与其他形态氟间呈显著或极显著的正相关关系,为各形态氟相互转换的过渡形式。残余态氟与全氟,铁锰结合态氟与残余态氟、全氟间存在着极显著的正相关关系。

4) pH 对苏打盐碱土中各形态氟的影响较大,其

与水溶态氟、有机束缚态氟呈极显著正相关,与交换态氟呈极显著负相关,与铁锰结合态氟呈显著正相关。因此降低苏打盐碱土 pH 是降低氟生物有效性的首选方法。碳酸钙、CEC 分别与水溶态氟和交换态氟呈极显著正相关。另外,交换态氟还受有效磷影响,两者呈显著正相关。有机质与水溶态氟、铁锰结合态氟和有机束缚态氟呈显著或极显著正相关。对于游离氧化铁和游离氧化铝,其分别与交换态氟和铁锰结合态氟呈显著或极显著的正相关关系。

参考文献:

- [1] 郑宝山. 土壤的苏打盐渍化与地方性氟病[J]. 环境科学学报, 1983, 3(2): 113-122
- [2] 汤洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 松嫩平原氟中毒区地下水氟分布规律和成因研究[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 614-620
- [3] Cai H, Guo C L, Zhang M G, et al. Fluorine content in soil and groundwater of Songnen Plain in Northeast China[J]. Agricultural Science & Technology, 2013, 14(2): 376-383
- [4] 马诗敏, 徐新阳, 陈熙, 等. 松辽西部地区高氟地下水形成机理[J]. 东北大学学报, 2014, 35(10): 1487-1491
- [5] 蔡贺, 王长琪, 张梅桂, 等. 中国东北饮水型地方性氟中毒的地质环境特征及防治[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 645-650
- [6] 郭常来, 曹玉和, 蔡贺, 等. 吉林省松嫩平原氟中毒病区水文地质特征及防氟改水对策[J]. 地质与资源, 2012, 21(6): 527-530
- [7] 刘金华, 张志丹, 赵兰坡, 等. 硫酸铝对苏打盐碱土吸附氟的影响研究[J]. 土壤, 2014, 46(4): 674-677
- [8] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 147-211
- [9] 熊毅. 土壤胶体(第二册)[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 249-280, 400-402
- [10] 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1983: 316-318
- [11] Mcquaker N R, Gurney M. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique[J]. Analytical Chemistry, 2002, 49(1): 73-77
- [12] 邓海文, 吴代赦, 陈成广, 等. 碱熔-氟离子选择性电极法测定土壤氟含量[J]. 地球与环境, 2007, 35(3): 284-288
- [13] 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
- [14] 桂建业, 韩占涛, 张向阳, 等. 土壤中氟的形态分析[J]. 岩矿测试, 2008, 8(4): 284-286
- [15] 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
- [16] 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
- [17] 王凌霞, 付庆灵, 胡红青, 等. 湖北茶园茶叶氟含量及土壤氟分組[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 662-667
- [18] 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
- [19] 李张伟. 粤东凤凰茶区茶叶和土壤氟含量状况调查及影响因素研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(5): 1222–1225
- [20] 谢忠雷, 邱立民, 董德明, 等. 茶叶中氟含量及其影响因素[J]. 吉林大学自然科学学报, 2001, 2(4): 81–84
- [21] Loganathan P, Gray C W, Hedley M J, et al. Total and soluble fluorine concentrations in relation to properties of soils in New Zealand[J]. European Journal of Soil Science, 2006, 57(3): 411–421
- [22] 张永利, 廖万有, 王辉军, 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
- [23] 易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵. 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

Fluorine Speciation and Distribution Characteristics in Sodic Soil of Fluorosis Area in Western Jilin Province

LIU Jinhua^{1,2}, WANG Yujun¹, YANG Jingmin¹, ZHAO Lanpo^{1,2}, ZHANG Zhongqing¹

(1 College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2 Key Laboratory of Sustainable Utilization of Soil Resource in the Commodity Grain Bases in Jilin Province, Changchun 130118, China)

Abstract: The objectives of this study were to research fluorine speciation and distribution characteristics in the cultivated soils in fluoride epidemic area in western Jilin Province. In total 45 surface soil samples and 6 soil profile samples were collected and fluorine contents in soils were measured by the method of consecutive extraction, and correlation analysis was conducted to determine the relationships between soil fluorine speciation and soil physico-chemical properties. The results showed that the average content of total fluorine in surface soils was 266.17 mg/kg with the range of 200 - 450 mg/kg, which was lower than the background value of China and control treatment of black soil. Fluorine in tested soils had a strong biological activity because higher contents of water soluble fluorine and exchangeable fluorine (13.73 mg/kg and 8.49 mg/kg respectively) compared with black soil. In soil profiles, the distribution of residual fluorine and total fluorine was 40 - 60 cm > 0 - 20 cm > 20 - 40 cm; Fe/Mn oxides fluorine changed little in each profile, other fluorine forms decreased with soil depth increasing. There was a significant or extremely significant positive correlation between exchangeable fluorine and other fluorine forms, which indicated that exchangeable fluorine was the transition form when fluorine mutually transformed. pH was significantly positively correlated with water soluble fluorine, organic fluorine and Fe/Mn oxides fluorine but significantly negatively correlated with exchangeable fluorine. Significant positive correlation were observed between CaCO₃ and water soluble fluorine, CEC and exchangeable fluorine. Moreover, available P was significantly positively correlated with exchangeable fluorine. Soil organic matter was significantly positively correlated with water soluble fluorine, Fe/Mn oxides fluorine and organic fluorine. Free iron oxide was significantly positively correlated with exchangeable fluorine, free iron aluminum was significantly positively correlated with Fe/Mn oxides fluorine. Decrease soil pH is the best method to reduce fluorine biological effectiveness in Soda saline soil. The results provided technical support in reducing fluorine bioavailability in fluoride epidemic area.

Key words: Fluorine; Speciation; Distribution characteristics; Soil profile