

土壤中氟的淋溶研究*

李 日 邦 王 丽 珍

(中国科学院地理研究所, 北京)
(国家计委)

提要 本文对 8 种土壤进行了氟的淋溶试验研究, 表明不同的土壤氟的淋溶程度各不相同, 氟的淋溶浓度的变化曲线也不一致。在此基础上分析了影响氟淋溶作用的因素, 并讨论了淋溶出来的氟对人类健康的潜在威胁。

关键词 氟化物 自然土壤 淋溶

氟是非常活泼的化学元素, 它的大多数盐类都易溶于水。土壤中含有数量不等的氟的水溶性盐分。在降雨、降雪作用下, 这些可溶性氟盐会被不同程度地淋溶下来, 有一部分则进入水中, 给人类健康带来潜在威胁。因此, 氟在不同土壤中淋溶程度如何? 它对地下水的含氟量有什么影响? 以及与人类健康有什么关系? 都是值得研究的问题。为此, 笔者对土壤中氟的淋溶作用进行了初步的试验研究。

一、材料与方法

淋溶试验所用的土壤是 8 种采自有代表性地点的自然土壤, 剖面发育比较完整。这些土壤的取样地点和理化性质列于表 1^[1]。

淋溶试验在室内用长 40cm、口径 4cm 的塑料管进行, 管的底部用尼龙网包扎, 放一

表 1 土壤取样地点及土壤理化性质

Tab. 1 The sampling sites of soils tested and properties of soils

土壤类型	地 点	降雨量 (mm)	pH 值	有机质 (%)	总氟 (mg/kg)	水溶性氟 (mg/L)	机械组成 ($<0.001\text{mm}$) (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)
砖红壤	广东海康	1440	4.75	6.35	109	0.40	58.0	27.36	16.04	0.17	0.23
红 壤	湖南衡山	2000	4.45	5.35	451	0.62	32.5	19.35	4.38	0.13	0.81
紫色土	四川大竹	1148	5.24	2.50	283	0.78	21.0	13.78	4.41	1.33	1.65
黑 土	黑龙江北安	510	5.25	7.61	308	0.57	26.5	13.91	4.50	1.48	1.15
暗棕壤	吉林桦甸	800	5.45	4.61	241	0.49	14.8	12.38	4.55	2.43	2.13
黑钙土	吉林白城	451	7.80	5.21	172	0.80	17.2	9.45	2.44	4.43	0.75
褐 土	陕西黄龙	614	7.88	4.06	402	1.17	26.8	12.74	4.74	6.00	2.10
灰钙土	甘肃永昌	190	7.90	4.31	443	1.03	17.0	12.40	4.86	6.27	3.53

* 本研究得到王五一和王卫中同志的热情帮助, 特此致谢。

来稿: 1991 年 9 月。

层黄豆大小的玻璃珠,厚 2—3cm,其上盖一层滤纸。取每种土壤的表层样品,经研磨过 20 目后装入塑料管中。土柱稍加压实,厚度为 30cm 左右。因每种土壤的容重不同,用土量为 400—700g。土柱上方保留 3—4cm 空隙,以保持淋溶液的厚度基本一致,使试验土壤处于同一降水强度之下。将装好土样的塑料管垂直固定于木架上,下接放有滤纸的漏斗,用 250ml 的聚乙烯瓶承接淋出液。以蒸馏水做淋溶液,用水量均为 2500ml,相当于红壤地区年平均降雨量(2 000mm)。淋出液的收集以 250ml 为单位,接满一瓶后再换瓶。2 500ml 淋溶液的淋溶过程持续二个月左右。

土壤 pH 值的测定用玻璃电极法,有机质用重铬酸钾法,机械组成用 R_3-1000 型粒度分析仪测定,土壤及淋出液的氟用氟电极测定,土壤中的其它元素用电感耦合等离子体光谱仪测定。

二、结果与讨论

(一) 不同的土壤氟淋溶程度的差异

由于土壤的机械组成、内部结构和理化性质等各不相同,氟的淋溶程度也互有差异:

1. 淋出液的平均 F^- 浓度不同

淋出液的平均 F^- 浓度表征土壤在淋溶过程中氟的平均淋出水平。从表 2 可以看出,在本研究 2500ml 淋溶液的淋溶过程中,褐土的淋出液平均 F^- 浓度最高,为 0.76mg/L,最低的是砖红壤和暗棕壤,只有 0.05mg/L。8 种试验土壤淋出液平均 F^- 浓度的高低顺序为: 褐土 > 灰钙土 > 黑土 > 红壤 ≈ 紫色土 ≈ 黑钙土 > 暗棕壤 ≈ 砖红壤。

表 2 淋溶试验的若干参数

Tab. 2 Some parameters for the leaching experiment

项 目 \ 土壤类型	砖红壤	红壤	紫色土	黑土	暗棕壤	黑钙土	褐土	灰钙土
淋出液平均 F^- 浓度 (mg/L)	0.05	0.12	0.11	0.14	0.05	0.10	0.76	0.71
淋溶率(%)	0.05	0.03	0.04	0.05	0.02	0.06	0.19	0.16
最高氟淋溶浓度 (mg/L)	0.12	0.82	0.19	0.23	0.08	0.12	0.95	1.45

2. 氟的淋溶率不同

氟的淋溶率是指淋出液的 F^- 浓度与土壤总氟含量的百分比。从试验结果可知,褐土的氟淋溶率最高,为 0.19%;其次是灰钙土,为 0.16%;暗棕壤最低,只有 0.02%(表 2)。氟的淋溶率高的土壤,说明其可溶性氟含量较高。

3. 最高氟淋溶浓度不同

在整个淋溶过程中,淋出液 F^- 浓度最高者称为最高氟淋溶浓度。从表 2 可以看出,各种土壤氟的最高淋溶浓度互不相同,最高的为灰钙土,达 1.45mg/L,暗棕壤最低,只有 0.08mg/L。从氟的淋溶曲线可看出,各种土壤最高氟淋溶浓度出现的时间各不相同,这反映了氟在不同的土壤中具有不同的淋溶特征。

由上可知,在我国温带干旱半干旱地区的碱性土壤中,如褐土和灰钙土等,表2所列的3个参数都比较高,说明这类土壤氟的淋溶量较大。而热带湿润地区的红壤和砖红壤,以及温带半湿润地区的暗棕壤等酸性和偏酸性土壤中氟的淋溶量较小。

(二) 不同的土壤氟淋溶浓度的变化曲线

将淋溶液的淋溶次数(每250ml为1次)与其相对应的淋出液的 F^- 浓度来作图,可得出各种土壤的氟淋溶浓度变化曲线。这些变化曲线可以用不同的方程式来表达,经过回归试验,回归系数均达到显著或非常显著的水平,表明这些方程式能够成立。经过归纳,这些变化曲线基本上可分为四种类型:

1. 红壤和砖红壤氟的淋溶类型

试验结果表明,随着淋溶次数的增加,红壤和砖红壤中氟的淋溶浓度逐渐降低,呈指数关系。其指数方程分别为 $y = 0.215e^{-0.34x}$ 和 $y = 0.085e^{-0.13x}$,回归系数分别为0.7718和0.8718,均达到显著水平($p < 0.05$)(图1)。红壤和砖红壤中氟的淋溶曲线与黄壤中钙和镁的淋溶曲线很相似^[2],说明在本试验淋溶液的容量范围内,从红壤和砖红壤中淋溶出来的氟基本上是它的可溶性盐分。由于红壤和砖红壤是在热带多雨条件下形成的酸性自然土壤,其中所含氟的可溶性盐分受到雨水的溶解作用而很容易被淋洗掉,土体中所保留的氟的可溶性盐分不多。所以,氟的淋溶过程进行得较快。

2. 褐土和黑钙土氟的淋溶类型

褐土和黑钙土中氟的淋溶浓度随着淋溶次数的增加而直线上升,二者为正相关关系,它们的回归方程分别为 $y = 0.513 + 0.049x$ 和 $y = 0.068 + 0.006x$,相关系数分别为0.9698和0.9169,已达到非常显著的水平($p < 0.01$)(图2)。

从理论上讲,随着淋溶过程的继续进行,淋出液的 F^- 浓度最终总会呈下降趋势。这

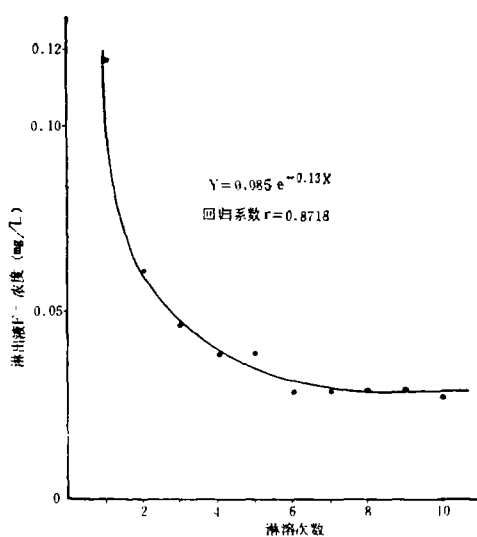


图1 砖红壤氟淋溶曲线

Fig. 1 The leaching curve of laterite

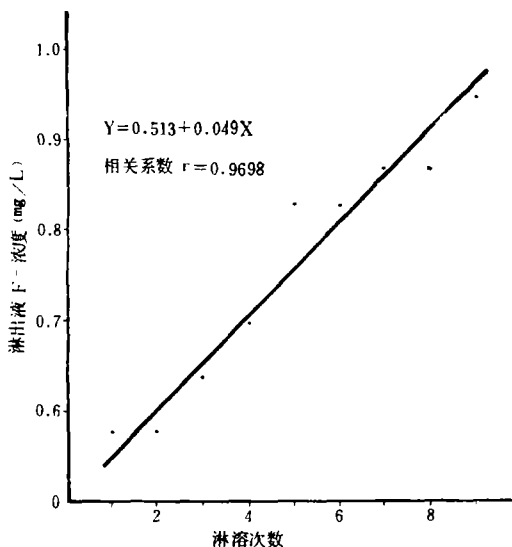


图2 褐土氟淋溶过程线

Fig. 2 The leaching curve of drab earth

种线性关系说明,褐土和黑钙土中氟的可溶性盐分比较多,淋溶过程比较长,本试验结果只反映了这两种土壤中氟淋溶过程前一阶段的情况。

3. 灰钙土氟的淋溶类型

灰钙土是干旱地区的碱性土壤,含氟的可溶性盐分较多,所以,淋出液的 F^- 浓度在淋溶过程的初始阶段呈上升趋势,当出现氟的最高淋溶浓度之后则逐渐下降,似乎呈倒抛物线型(图 3)。其方程式为 $y = 0.324 + 0.378x - 0.047x^2$, 回归系数为 0.8756, 达到显著水平。可以说,本试验结果反映了灰钙土中氟淋溶作用的全过程。

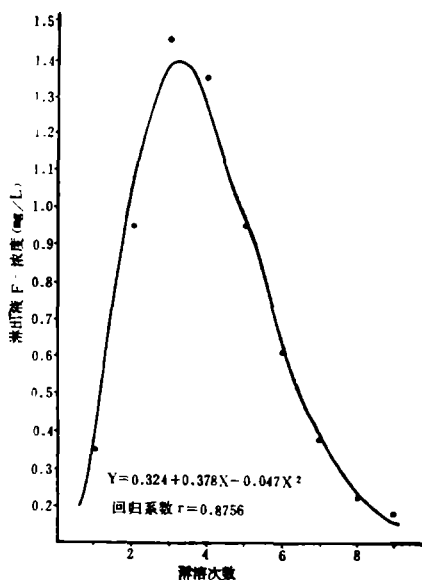


图 3 灰钙土氟淋溶曲线

Fig. 3 The leaching curve of the gray calcareous soil

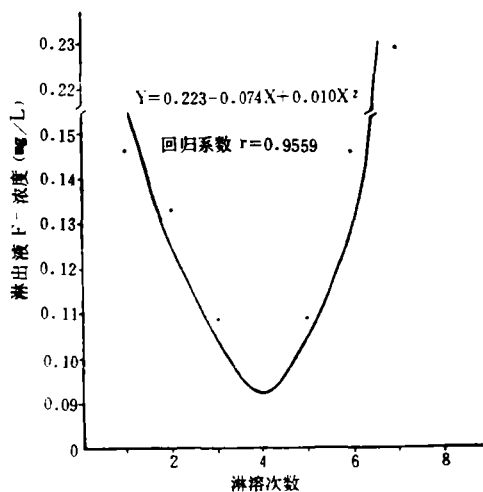


图 4 黑土中氟的淋溶曲线

Fig. 4 The leaching curve of black soil

4. 黑土、紫色土和暗棕壤氟的淋溶类型

黑土、紫色土和暗棕壤是在湿润和半湿润条件下形成的弱酸性土壤,氟的可溶性盐分含量不多。在氟的淋溶过程中,在初始阶段淋出液的 F^- 浓度逐渐下降,说明土体中氟的可溶性盐分逐渐被淋洗掉。随着淋溶过程继续进行, F^- 浓度又逐渐回升,大体上呈抛物线型(图 4)。本试验所用淋溶液的量已超过了这些土壤所在地区降雨量的一倍。所以,当淋溶作用继续进行时,在偏酸性土壤溶液的作用下,这些土壤中比较难溶的氟组份中有一部分也可能被淋溶出来,使淋溶曲线又呈上升趋势。氟在这 3 种土壤中的淋溶曲线跟 Al 在黄壤中的淋溶曲线很相似^[2]。黑土中氟的淋溶曲线方程为 $y = 0.223 - 0.074x + 0.010x^2$, 紫色土为 $y = 0.234 - 0.054x + 0.005x^2$, 暗棕壤为 $y = 0.063 - 0.012x + 0.001x^2$ 。它们的回归系数分别为 0.9559, 0.8470 和 0.7773。

(三) 影响土壤中氟淋溶作用的因素

不同的土壤氟的淋溶曲线不相同,究其原因,可能是受诸多因素的影响所致。经过对

8 种土壤淋出液的平均 F^- 浓度与土壤的某些理化性质进行相关分析,表明土壤淋出液的 F^- 浓度与土壤 pH 值、土壤水溶性氟及 MgO 的含量呈显著正相关关系,与土壤总氟含量呈近似正相关关系,与氟的吸附系数呈近似对数负相关关系,而与其它理化性质关系不明显(表 3)。

表 3 土壤淋出液 F^- 浓度与某些理化性质的关系

Tab. 3 Relations between F^- in leach liquid and soil properties

理化性质 相关 系数(r) 项 目	pH	有机质 (含量)	土壤总氟 (含量)	土壤水 溶性氟 (含量)	Al_2O_3 (含量)	Fe_2O_3 (含量)	CaO (含量)	MgO (含量)	氟吸附系数 (对数)
淋出液平均 F^- 浓度	0.7286*	-0.3123	0.6441	0.8838**	-0.3174	-0.1973	0.4927	0.7262*	-0.6399

* $\rho < 0.05$ ** $\rho < 0.01$

土壤中氟的淋溶浓度与土壤水溶性氟含量呈正相关,说明土壤淋溶作用主要是将土壤中氟的可溶性盐淋洗掉,土壤水溶性氟是淋溶作用的主要对象。氟的可溶盐越多,被淋失的氟就越多。从表 1 和表 2 可看出,褐土和灰钙土的可溶性氟含量较高,它们的淋出液平均 F^- 浓度、淋溶率和最高氟淋溶浓度都比较高;反之,砖红壤和暗棕壤的可溶性氟含量较低,所以它们的上述 3 个淋溶参数也比较低。然而,土壤总氟含量与氟淋溶浓度呈近似正相关,说明在一定的条件下,土壤总氟中某些难溶部分也可能被淋洗出来。土壤酸碱度(pH 值)直接影响土壤水溶性氟的含量,碱性土壤的水溶液氟含量比酸性土壤要高,所以, pH 值也影响土壤中氟的淋溶浓度。从表 2 可知,碱性土氟的淋溶浓度比酸性土高。另外, pH 值高,不利于土壤吸附氟^[3],而利于土壤的阴离子交换,即土壤溶液中的 OH^- 容易将土壤胶体表面的 F^- 代换出来而被淋洗掉。MgO 的含量与氟的淋溶浓度呈正相关,可能是因为二者同时受其它因素的影响所致。土壤的吸附作用和淋溶作用是一对矛盾过程,土壤对氟的吸附能力越强,越不利于氟的淋溶。所以,氟的淋溶浓度与氟的吸附系数呈近似对数负相关。总的说来,与吸附作用相反,碱性土壤中氟的淋溶能力比酸性土壤强。

三、土壤中氟的淋溶作用对浅层地下水含氟量的影响

土壤中氟的淋溶作用越强,被淋洗掉的氟就越多。在南方雨水充沛的地区,降雨强度较大,地下径流通畅,雨水淋溶下来的氟会随着地下径流流走。所以,一般情况下,我国南方地下水中的氟含量不高。然而,在北方干旱半干旱地区,由于雨水少,降雨强度小,雨水只是将土壤上层的可溶性氟淋溶至土壤下层。只有当降雨强度较大时,才可能将氟继续往下淋溶,逐渐输送到地下水中。在地势低洼、地下径流不畅的地区,被淋洗下来的氟则滞留在地下水中,使这类地区的地下水发生氟的累积。北方的盐碱土等多是在这种地形部位中发育而成的。这些土壤的分布区地下水中的含氟量一般较高。如果当地居民以这种地下水为饮水水源,很容易导致地方性氟中毒的流行。从全国地方性氟中毒的分布情况来看,北方相当一部分病区都属于这种类型。

四、结 语

通过用 8 种自然土壤进行氟的淋溶试验研究,初步得出如下结果:

(1) 由于土壤的物质组成、理化性质等各不相同,所以,不同的土壤氟的淋溶程度有一定差异,主要表现在淋出液的平均 F^- 浓度、淋溶率和最高氟淋溶浓度互有差异;

(2) 8 种土壤氟的淋溶浓度变化曲线不尽相同,大致可以分为红壤和砖红壤型,褐土和黑钙土型,灰钙土型,黑土、紫色土及暗棕壤型。它们可以分别用不同的数学方程式来表达;

(3) 土壤中氟的淋溶过程受到诸多因素的影响,其中土壤 pH 值、土壤的水溶性氟等与氟的淋溶浓度呈正相关关系,土壤总氟含量与之呈近似正相关关系,氟的吸附系数与之呈近似对数负相关关系;

(4) 在北方地势低洼、地下径流不畅的地区,土壤中被淋溶出来的氟可能滞留在地下水中,使地下水中的氟浓度升高。以这种地下水为饮水水源的居民容易得地方性氟中毒。

参 考 文 献

- [1] 郑达贤等,土壤—植物系统硒传输研究: I. 我国一些天然土壤中的硒,地理科学,5(3),1985,209—217。
- [2] 耿晓源等,模拟酸雨对重庆砂质黄壤的淋洗研究,酸雨文集,中国环境科学出版社,1989,392—408。
- [3] 李日邦,土壤吸附氟的能力及其生态学意义,环境科学学报,11(3),1991,263—268。

* * * *

作者简介 李日邦,男,1941 年 3 月生,副研究员,1965 年毕业于中山大学地质地理系自然地理专业。现主要从事化学生态环境与健康的研究。曾发表“贵州地方性食物性氟中毒氟源探讨”等 30 多篇学术论文。

A STUDY ON THE LEACHING OF FLUORIDE IN SOIL

Li Ribang Wang Lizhen

(Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Key words Fluoride; Natural Soil; Leach

Abstract

Eight natural soils were used to study the leaching of fluoride. The result showed that the leaching degrees of fluoride in various soils were different, and the leaching curves of fluoride in soils were not the same. The average fluoride concentration in leaching liquid of soils was found to have positive correlation with the contents of soluble fluoride in soil and pH, and logarithmic negative correlation to the adsorption coefficients (K_d) of fluoride in soils. Of eight soils tested, the leaching of fluoride in alkaline soils was stronger than that in acidic soils. The potential effect of fluoride leached from soils on the human being was also discussed.