

湖州表层土壤全氟含量分布及评价

Distribution and Evaluation on Total Fluorine Contents in Surface Soils of Huzhou

陈 江, 张 英, 沈 吉
(湖州市环境监测中心站, 浙江 湖州 313000)

摘 要: 为揭示湖州表层土壤中全氟的空间分布特征及其与其他元素间的相关性, 测定分析了湖州市表层土壤的全氟含量, 按照土壤全氟指数法评价该地区土壤质量。结果表明, 湖州市表层土壤中全氟含量范围在 111 ~ 883 mg/kg 之间, 均值 448 mg/kg, 98.4% 的表层土壤全氟含量处于正常水平, 湖州市表层土壤中全氟含量与 Li、Ga、Be、Cs 含量密切相关且呈正态分布。

关键词: 土壤; 全氟; 湖州; 正态分布; 评价

中图分类号: X825

文献标识码: A

Abstract: In order to disclose the spatial distribution of total Fluorine in surface soils of Huzhou and the relevance between total Fluorine and other elements, the contents of total Fluorine in soils were determined and the quality of soils was evaluated by total fluorine index method. The results showed that the contents of total Fluorine in soils were 111 ~ 883 mg/kg, with average concentration of 448 mg/kg, 98.4% of the area were in the normal status. The contents of total Fluorine in surface soils of Huzhou had a closely positive correlation with those of Li, Ga, Be and Cs in soils.

Key words: Soil; Total Fluorine; Huzhou; Normal Distribution; Evaluation

CLC number: X825

氟是一种重要的生命必需元素, 广泛存在于自然界中。土壤中氟的来源主要有两方面: 一是自然界本身存在, 通过各种途径进入土壤, 包括矿物岩石风化、大气降水、降尘等方式; 二是人为带入, 通常多为化工行业废水与废气的排放、农田灌溉等方式。土壤中的氟可通过向地下水、地表水的渗透或被作物吸收等方式间接被人体摄取。人体摄取过多或过少的氟都会引发疾病, 摄入过少容易引起骨质疏松、龋齿, 摄入过多则容易引发氟骨症和斑釉牙。诸多学者研究了部分地区土壤中氟含量^[1-3]。本文对湖州市表层土壤中的全氟分布状况进行了研究。

1 研究区概况

湖州位于浙江省北部, 东经 119°14' 至 120°29', 北纬 30°22' 至 31°11', 面积 5 817 km², 人口 259 万。地貌总体以平原为主, 有少数丘陵, 平均海拔 3 m 多。湖州属于亚热带湿润季风气候, 年平均气温 16 ~ 19 °C, 年平均降水量约 1 300 mm。

2 材料与方法

2.1 样品采集与制备

依据环境保护部全国土壤现状调查及污染防

收稿日期: 2012-02-24

基金项目: 环境保护部全国土壤现状调查及污染防治项目 (2110402) 资助; 湖州市科技局科研项目“湖州市土壤环境质量信息管理系统研究” (2007YS19) 资助

作者简介: 陈 江 (1980-), 男, 工程师。研究方向: 环境监测。E-mail: chemistryren@163.com

治课题中的规定, 根据土地利用类型, 按照网格法耕地 (4 km × 4 km), 林地 (16 km × 16 km) 大小, 将研究区内土壤划分为74个点位。其中, 耕地52个点位, 林地22个点位。此外, 在长兴县的顾渚山、八都芥及安吉县的龙王山3个自然保护区共布设15个点位。总计点位89个。每个点位均根据地形采用梅花型或棋盘型五点法用竹铲采集表面0~20 cm耕作层土壤样品, 共采集样品89个。每个样品采集3 kg左右, 现场混匀后用布袋盛装带回实验室, 在实验室中按照四分法缩分, 经研磨后过150 μm尼龙筛, 储于棕色玻璃瓶中待测备用。采样点分布见图1。



图1 土壤采样点分布图

2.2 分析方法与主要设备

2.2.1 方法 分析项目有全氟、重金属、稀土元素。全氟采用NaOH碱熔—氟离子选择电极法测定^[6]; 重金属和稀土元素采用硝酸—氢氟酸微波消解后ICP-OES测定; Pb、Cd采用硝酸—氢氟酸微

波消解后石墨炉原子吸收测定; Hg、As采用王水水浴消解后原子荧光测定^[5]。为了控制分析质量, 分析测试全过程采用黑钙土国家标准物质GSBZ50014-88 (ESS-4) 作为质控样, 另外抽取10%样本测定平行双样。

2.2.2 设备 主要仪器设备有氟离子选择电极、ZEE nit 700原子吸收光谱仪 (德国耶拿仪器股份有限公司)、AFS830原子荧光仪 (北京吉天仪器股份有限公司)、PE2100等离子体发射光谱仪 (美国珀金-埃尔默仪器有限公司)。

2.3 评价方法

目前国内普遍采用的土壤氟的健康质量现状评价方法是单因子指数法^[6], 计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中, P_i 为氟的土壤健康质量指数, C_i 为土壤中氟含量的实测值, S_i 为土壤中氟的评价标准, 在本研究中取我国地氟病发生区的土壤全氟平均值, 即800 mg/kg^[7]。

土壤缺氟, $C_i < 200$ mg/kg, $P_i < 0.25$, 导致龋齿; 正常土壤, $200 \leq C_i < 800$ mg/kg, $0.25 \leq P_i < 1$; 污染土壤, $C_i \geq 800$ mg/kg, $P_i \geq 1$, 导致地氟病。

3 结果与讨论

3.1 表层土壤中全氟含量和正态分布性检验

89个表层土壤样品的全氟含量见表1。

表1 土壤全氟含量统计

区域	C_i 范围 /mg · kg ⁻¹	C_i 均值 /mg · kg ⁻¹	P_i 范围	P_i 均值	变异系数/%
市辖区 (n=24)	407 ~ 701	545	0.509 ~ 0.876	0.681	16.1
长兴县 (n=31)	111 ~ 521	337	0.139 ~ 0.651	0.421	29.1
安吉县 (n=25)	225 ~ 883	449	0.281 ~ 1.104	0.561	35.7
德清县 (n=9)	370 ~ 863	570	0.462 ~ 1.079	0.712	26.2

由表1可见, 湖州地区表层土壤全氟含量在111~883 mg/kg之间, 均值448 mg/kg, 小于我国表层土壤全氟背景值^[8] (478 mg/kg), 也低于我国地氟病发生区土壤全氟的平均值800mg/kg。研究表明^[9-11], 土壤总氟含量在很大程度上取决于成土母质的特性。湖州位于杭嘉湖平原西北部, 土壤类型以水稻土及红黄壤为主, 其母质主要以

黄壤和红壤性坡残积物、泻湖湖沼相淤积物、河流冲击物为主, 因而表层土壤总氟含量整体偏低^[9,10]。表层土壤中全氟含量均值的大小顺序为: 德清县 > 市辖区 > 安吉县 > 长兴县。全市范围表层土壤中全氟含量波动较大, 其中, 安吉县的波动最大, 变异系数达35.7%。

运用SPSS17.0软件对89个点位的全氟含量进

行了Kolmogorov-Smirnov (K-S) 检验, 并描绘频数分布, 见图2。

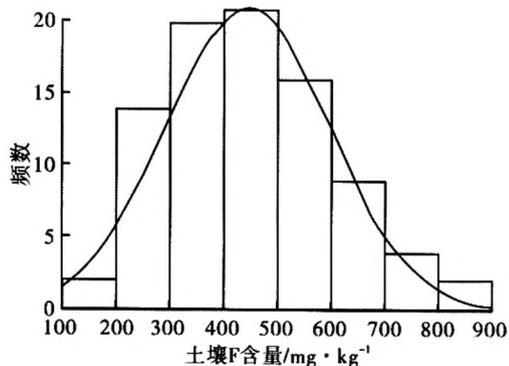


图2 表层土壤全氟含量的频数分布

检验结果土壤全氟含量的偏度系数为0.484, 峰度系数为0.169, P 值0.87, 表明全氟含量呈正态分布。

3.2 全氟含量的空间趋势分析

利用ARCGIS9.3软件的统计学模块(Geostatistical Analyst), 可获得土壤性质趋势特征。通常把趋势效应分为0(没有趋势效应)、常量(区域化变量沿一定方向呈常量增加或减少)、一阶(区域化变量沿一定方向呈直线变化)、二阶或多阶(区域化变量沿一定方向呈多项式变化)。土壤全氟含量的全局趋势效应见图3。

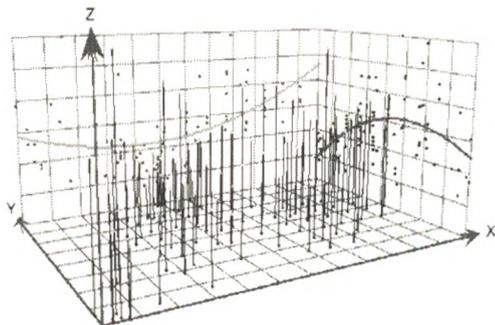


图3 土壤全氟含量趋势分析

其中, X 轴表示正东方向, Y 轴表示正北方向, Z 轴表示各采样点全氟含量测定值的大小。 $X-Z$ 投影面上的深色线表示的是东-西向的全局性趋势效应变化, $Y-Z$ 投影面上的深色线表示的是南-北向的全局性趋势效应变化。

由图3可见, 土壤全氟含量在东西向和南北

向上均存在二阶趋势效应, 具体体现为东西向呈“U”形, 南北向呈倒“U”形, 表明湖州地区表层土壤全氟含量在东西两侧最高, 中部其次, 北侧最低。

3.3 表层土壤全氟的空间分布

利用Surfer软件对数据进行克里格插值后, 表层土壤中全氟含量的空间分布见图4。 P_i 指数分布见图5。

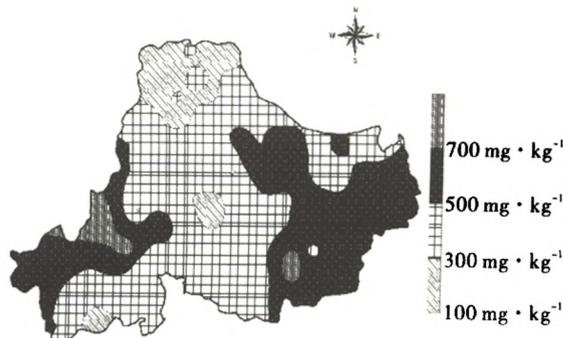


图4 土壤全氟含量空间分布

由图4可见, 湖州地区表层土壤全氟含量整体呈东西两侧高, 中部其次, 北部偏低的态势, 这与图3的趋势分析吻合。



图5 土壤等级分布

由图5可见, 全氟含量低于全国平均含量448 mg/kg的土壤占全市表层土壤的46.4%, 53.6%的表层土壤高于全国平均含量。市辖区表层土壤均属于正常土壤, 长兴县有部分土壤缺氟, 安吉县和德清县有部分土壤为污染土壤。98.4%的表层土壤为正常土壤, 0.9%的表层土壤缺氟, 0.7%的表层土壤存在氟污染。

3.4 全氟与其他元素间的相互关系

研究区域表层土壤中全氟含量与其他18种

元素及稀土总量间的相关情况见表2。

表2 土壤中全氟含量与其他元素的相关性分析

元素	相关系数 r	回归方程
Li	0.690 0	$Y=10.229X+77.269$
Ga	0.599 6	$Y=22.158X+106.81$
Al	0.578 8	$Y=0.005X+107.405$
Be	0.545 9	$Y=62.052X+299.14$
Cs	0.526 0	$Y=34.53X+198.75$
Fe	0.496 8	$Y=0.01X+158.09$
Ni	0.459 4	$Y=6.3852X+302.41$
稀土总量	0.455 0	$Y=1.638X+84.354$
Rb	0.453 4	$Y=1.7785X+258.46$
Sr	0.440 9	$Y=2.046X+282.59$
In	0.413 6	$Y=4027.4X+222.95$
Na	0.409 1	$Y=0.015X+346.37$
Cr	0.394 9	$Y=2.1334X+316.09$
Ca	0.388 9	$Y=0.018X+365.09$
Zn	0.388 5	$Y=1.394X+331.34$
Ta	0.380 9	$Y=132.51X+260.07$
Th	0.373 2	$Y=16.667X+218.95$
K	0.364 6	$Y=0.008X+301.65$
Nb	0.336 3	$Y=11.028X+237.42$

根据统计学原理^[12], $|r| > 0.95$ 表明存在显著性相关; $|r| \geq 0.8$ 表明高度相关; $0.5 \leq |r| < 0.8$ 为中度相关; $0.3 \leq |r| < 0.5$ 为低度相关, $|r| < 0.3$ 为不相关。由表2可见, 研究区表层土壤中全氟含量与Li、Ga、Al、Be、Cs呈中度相关, 与Fe、Ni等13种元素及稀土含量呈低度相关。

若以全氟含量为因变量, 其他元素为自变量, 利用SPSS软件进行Stepwise逐步回归分析, 得到全氟的多元回归方程: $y_F = 4.773x_{Li} + 34.103x_{Be} + 10.829x_{Ga} + 1.144x_{Cs} - 44.314$, 复相关系数为0.8031, 高度相关(显著性水准 $p < 0.05$)。说明研究区表层土壤中全氟含量随着Li、Ga、Be、Cs含量的增加而增加。

4 结论

(1) 湖州市表层土壤全氟含量呈正态分布, 范围在111~883 mg/kg之间, 均值448 mg/kg, 小于我国表层土壤全氟背景值。表层土壤中全氟含量均值的大小顺序为: 德清县>市辖区>安吉县>长兴县。全市范围表层土壤中全氟含量波动较大, 具体体现为东西两侧最高, 中部其次, 北侧最低。

(2) 湖州市53.6%面积的表层土壤全氟含量高于全国平均含量, 98.4%的表层土壤为正常土壤, 0.9%的表层土壤缺氟, 0.7%的表层土壤存在氟污染。

(3) 湖州市表层土壤中全氟含量随着Li、Ga、Be、Cs含量的增加而增加。

参考文献

- [1]黄春雷,丛源,陈岳龙,等.晋南临汾-运城盆地土壤氟含量及其影响因素[J].地质通报, 2007,26(7):878-885.
- [2]马瑾,周永章,窦磊,等.广东韩江三角洲南部农业土壤氟含量状况及分析[J].土壤通报, 2008,39(2):375-378.
- [3]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.
- [4]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.
- [5]中国环境监测总站.土壤元素的近代分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1992.
- [6]谢正苗,李静,徐建明,等.基于GIS杭嘉湖平原土壤氟的质量评价[J].环境科学,2006,27(5):1026-1030.
- [7]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.
- [8]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.
- [9]郑路.安徽省长江以北地区土壤水溶态氟含量分布[J].农村生态学报, 1997,13(3):25-27.
- [10]焦有,宝德俊.氟的土壤地球化学[J].土壤通报, 2000, 31(6):251-254.
- [11]谢正苗,李静,徐建明,等.杭嘉湖平原土壤中氟元素的空间分布特征[J].中国环境科学,2005,25(6):719-723.
- [12]刘秋平,杨桂玲,王萃香.统计学原理[M].济南:山东大学出版社,2007.