

农田氟污染土壤钝化研究进展

黄林, 张豆, 许子健, 韩宝禄, 涂啸宇, 贺前锋*

安徽省通源环境节能股份有限公司, 安徽 合肥

Email: *1041631369@qq.com

收稿日期: 2021年5月22日; 录用日期: 2021年6月21日; 发布日期: 2021年6月28日

摘要

近年来, 我国农田土壤氟污染问题日益严重, 给部分地区生态环境和人体健康造成了严重威胁。本文总结了农田土壤中氟污染的来源、赋存形态、危害以及在植物中迁移转化规律和钝化修复技术研究进展, 指出了目前农田氟污染钝化修复存在的技术局限性, 并对以后农田氟污染钝化修复前景和存在的问题进行了展望, 以期今后开展相关研究提供借鉴和参考。

关键词

农田土壤, 氟污染, 钝化修复

Research Progress on Passivation of Fluorine Contaminated Soil in Farmland

Lin Huang, Dou Zhang, Zhijian Xu, Baolu Han, Xiaoyu Tu, Qianfeng He*

Anhui Tongyuan Environmental Energy Conservation Co., Ltd., Hefei Anhui

Email: *1041631369@qq.com

Received: May 22nd, 2021; accepted: Jun. 21st, 2021; published: Jun. 28th, 2021

Abstract

In recent years, the problem of fluorine pollution in farmland soil is becoming more and more serious, which poses a serious threat to the ecological environment and human health in some areas. This paper summarizes the source, occurrence form, harm of fluorine pollution in farmland soil, the law of migration and transformation in plants and the research progress of passivation and repair technology. It points out the technical limitations of the passivation and remediation of

*通讯作者。

farmland fluorine pollution, and prospects the future and existing problems of the passivation and remediation of farmland fluorine pollution, in order to provide reference for future research.

Keywords

Farmland Soil, Fluorine Pollution, Passivation Remediation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟在元素周期表中位于第二周期第 VII 主族, 为卤族元素。在地球上的储量占 $6 \times 10^{-2}\%$ [1], 是自然环境中常见的微量元素之一, 普遍存在于各种介质中, 比如空气、土壤、水体、植物、动物和人体内[2]。氟是自然界最活泼非金属元素, 在酸性环境中能形成易于溶解的金属络合物, 在碱性环境中多以离子态存在。氟单质在常温下为淡黄色气体, 有毒, 能与许多物质发生化学反应。

据统计, 全球氟中毒患者超过 7000 万人, 全球受氟骨症影响的人数高达 2 亿, 氟污染引起的人体中毒国家问题已涉及 50 多个国家, 联合国儿童基金会列出的氟中毒流行的国家高达 27 个[3]。我国是世界上氟中毒流行最严重的国家之一, 其中饮水型、燃煤污染型和饮茶型是我国地方性氟中毒三种主要类型, 饮水型氟中毒涉及全球, 而燃煤污染型氟中毒为我国特有。2019 年我国卫生健康事业发展统计公报显示, 我国地方性氟中毒(饮水型)病区县数 1055 个, 控制县数 780 个, 病区村数 76,024 个, 氟斑牙病人 1240.7 万人, 氟骨症病人 11.6 万人; 地方性氟中毒(燃煤污染型)病区县数 171 个, 控制县数 169 个, 氟斑牙病人 1346.7 万人, 氟骨症病人 21.7 万人[4]。氟具有较高的生物活性和非生物降解性, 土壤中不同形式的氟能够相互转化, 在一定条件可以通过生物富集和食物链对人体造成毒害[5] [6]。人体摄入氟的主要途径包括饮用水和食物, 而地下水、饮用水和食物中的氟主要来源于土壤, 因此农田土壤中氟污染问题受到越来越多的关注。

2. 氟在土壤中迁移转化规律

2.1. 土壤中氟的来源及危害

土壤中氟化物的来源主要有两个方面。一方面是自然来源, 岩石在生物、气候等因素的作用下, 发生风化将氟释放到环境中, 最终积累到土壤中。同时火山喷发进入大气的含氟化合物经干湿沉降进入土壤, 也是土壤中氟主要的自然来源。另一方面是人为来源, 氟是工业生产中重要的化工原料, 用途广泛, 金属冶炼、砖瓦、磷矿石加工、水泥制造、陶瓷和玻璃生产等行业排放的含氟废水、废渣、废气在雨水淋溶、大气沉降等作用下, 不断在土壤中积累[7]。农业生产中, 大量施用化肥和含氟农药, 也会造成土壤中氟化物含量的增加, 特别是磷肥的大量施用, 我国中小磷肥厂生产的磷肥含氟量约为 10~16 g/kg, 常年施用含氟磷肥, 势必会增加土壤中氟含量[8]。同时, 煤的燃烧也会排出大量的含氟废气, 含氟废气的沉降也会造成土壤中氟的积累[9]。

氟不是植物生长过程中的必需元素, 土壤氟污染对作物的危害是慢性积累的生理障碍过程, 当植物体吸收过多的氟时会抑制作物的新陈代谢、呼吸作用及光合作用, 导致其叶绿体被破坏, 出现叶尖坏死、叶褪绿变成红褐色, 光合组织受损伤, 造成植物体分蘖少、成穗率低、产量降低[10]。1990 年世界卫生

组织将氟列为人体可能必需但有潜在毒性的微量元素。人体对氟的吸收主要是通过土壤-空气-水-食物链的迁移方式进行,在人体分解代谢的过程中,氟作为辅助性因子扮演着非常重要的角色。氟对人体具有双阈值效应,从环境中摄入氟过多或不足都会影响健康。人体摄入适量的氟能够促进体内磷和钙的沉淀,有利于人体的骨骼和牙齿发挥正常的生理功能;人体摄入氟不足时,易患龋齿病和骨质疏松病;人体摄入过量氟时,又会引起氟斑牙和氟骨症等氟中毒症状,同时对人体酶系统、生殖系统、消化系统、泌尿系统和心血管系统等造成不同程度的损伤[11][12]。

2.2. 土壤中氟的赋存形态分析

土壤中氟的赋存形态比较复杂,我国学者一般将土壤中的氟划分为水溶态、可交换态、铁锰氧化物态、有机束缚态和残渣态5种化学形态。孟昱等[13]对不同地区林地土壤中氟的分布特征研究发现,土壤中残渣态氟占全氟含量的95%以上;不同形态的氟含量具体表现为残渣态 > 有机束缚态 > 水溶态 > 铁锰氧化物态 > 可交换态;吴卫红等[14]对浙江省水稻土及早地土壤中氟的赋存形态研究发现,形态氟含量大小顺序:残余态 > 可交换态 > 水溶态 > 有机束缚态 > 铁锰氧化物态。由此可见,土壤中氟的主要赋存形态为残渣态,不同形态的氟含量不是一成不变的,在一定条件下,不同形态的氟之间可以相互联系、影响和转化,处于动态平衡中。

当前,土壤氟污染的相关研究以水溶态氟为主,生态环境部于2016年3月10日公布的《农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)》中包含了氟化物(水溶性氟)的参考含量限值为5.0 mg/kg,但2018年发布的《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2008)将氟化物指标剔除了,究其原因,农用地土壤污染风险管控标准主要是考虑土壤中污染物对人体健康的风险,而氟化物主要是影响地下水的污染,但考虑到其水溶态的环境行为和风险,应尽快制定氟化物浸出浓度限量标准。

2.3. 土壤中氟的赋存形态影响因子分析

土壤中氟的赋存形态影响因子主要有:成土母质、土壤质地、pH值及其它离子化合物等,其中pH值对土壤氟的赋存形态具有显著影响。在水-土系统中,氟阴离子半径与OH⁻的半径相似,很容易发生互换,且两种阴离子电荷数相等,极化程度相近,所以土壤溶液中氟阴离子取代土壤表面所吸附的OH⁻能力很强。在低pH范围内,土壤中活性氧化物表面的正电荷数增加,通过静电作用增强对带负电氟离子的吸附,导致土壤对氟离子的吸附作用增加,降低了氟化物在土壤中溶解;在较高的pH值下,土壤中OH⁻离子与氟离子发生交换,更多的氟离子被释放出来,导致土壤对氟离子的吸附作用降低,从而增大了氟化物在土壤中的溶解[15]。有研究表明,土壤pH为6.0~6.5时,氟的溶解性最小,pH小于6或pH大于6.5时,土壤中可溶态氟的含量会增加[16]。同时土壤溶液中存在的氟离子能与阳离子(Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Mg²⁺等)发生反应,形成络合物,从而影响土壤中氟的赋存形态。王海华等[17]认为酸性土壤可增加氟-铝的络合程度,提高氟的吸附量,进而在一定程度上降低氟在土壤中的活性和生物有效性,但这些反应过程是可逆的,一旦土壤条件发生变化(主要是pH),形成的络合物会发生分解,重新释放出氟离子,增加起活性。土壤母质也是影响土壤中氟赋存形态的重要因素,一般而言成土母质为各种沉积物发育而成的土壤水溶态氟含量较高。不同质地土壤对氟离子在土壤中的运移也有一定的影响,土壤中黏粒含量越高对氟离子的吸附性也越大,可以降低土壤中水溶性氟含量。

3. 氟在作物中的迁移转化规律

3.1. 氟在不同作物中累积特性分析

不同植物对土壤氟的吸收、积累能力差异较大,植物的氟含量背景值一般为0.5~25 mg/kg,通常小

于 10 mg/kg, 若超过 50 mg/kg 则可能中毒。据鲍恩等[18]的研究发现: 木本裸子植物含氟量为 0.02~4 mg/kg, 木本被子植物含氟量为 0.04~24 mg/kg, 草本植物含氟量为 3~19 mg/kg。目前已发现的对氟具有较高富集作用的植物有合欢、臭椿、国槐、刺槐、茶树等[19]。郜红建等[20]的通过对安徽茶树内的富集与转运特征研究发现: 茶树对土壤中氟有较强的富集和运输能力, 且绝大部分富集在叶部, 茶树叶片对土壤总氟和水溶性氟的富集系数分别在 1.71~3.65 和 99.8~348 之间, 氟由根部向叶片的转移系数在 9.7~25.5 之间。李丽霞[21]等对四川雅安周边茶叶中氟含量进行测定发现: 20 个茶园的老叶氟含量在 500~1000 mg/kg, 均高于农业部茶叶氟含量安全限量标准(≤ 200 mg/kg)。

粮食的氟含量较低, 谷类一般为 1 mg/kg 左右, 通常小于 1 mg/kg。孟宪玺等[22]研究了不存在大气氟污染的松嫩平原西南部生态环境中粮食的氟含量, 发现谷子(去壳) (0.74 mg/kg) > 大豆(0.67 mg/kg) > 玉米(0.66 mg/kg) > 高粱(0.60 mg/kg), 表明粮食作物的果实对氟的富集能力很低。

不同蔬菜对土壤氟的吸收、富集能力有一定差异, 但大多较低, 蔬菜中氟含量变化一般在 0.1~3.6 mg/kg 之间。胡永定等[23]对荆马河区域土壤和蔬菜中氟化物的污染及其特征研究发现, 蔬菜中氟化物含量表现为大白菜(0.765 mg/kg) > 萝卜(0.405 mg/kg) > 四季豆(0.350 mg/kg)。孟宪玺等[22]调查研究了不存在大气氟污染的松嫩平原西南部生态环境中蔬菜的氟背景值平均含量, 发现黄瓜(1.98 mg/kg) > 白菜(1.45 mg/kg) > 茄子(1.19 mg/kg) > 角瓜(1.08 mg/kg) > 青椒(0.81 mg/kg) > 马铃薯(0.79 mg/kg)。表明一般情况叶菜类蔬菜氟含量大于根菜类蔬菜。

3.2. 氟在同种作物中不同部位累积特性分析

同一植物的不同组织对氟的吸收和积累存在着明显的差异, 通常, 氟大量地积累在新陈代谢旺盛的器官, 而营养贮存器官的氟积累量相对较少[16]。植物对氟的吸收主要来源于土壤和空气两种途径, 相关研究认为氟在植物体内的分布取决于氟化物进入植物的途径。一般而言, 在氟污染土壤中的植物氟含量变化普遍呈现出由根 > 茎 > 叶 > 果实[24]。植物根系在吸收土壤养分和水分的同时, 也会吸收土壤中的氟, 大部分积累在植物的根部, 其次是叶片, 只有少量的氟会积累在果实和果壳中[25]。中科院成都地理研究所的科研人员[26]在进行含氟污水灌溉盆栽试验时, 发现水稻、大豆和玉米中氟的含量均为: 根 > 叶 > 壳 > 籽粒; 崔旭等[27]通过盆栽试验研究也表明, 随氟处理浓度的增加, 玉米不同部位氟含量基本随氟浓度的增加而显著增加, 玉米不同部位氟含量的大小顺序为: 根 > 叶 > 叶鞘 > 茎 > 籽粒; 李日邦[28]、王云[29]等人的研究结果也支持上述结论。

在大气氟污染区域, 植物主要由叶片吸收空气中的氟, 积累在叶片中, 体内氟分布特点为: 叶 > 根 > 籽粒[30]。但也有不少研究结论与不同途径氟进入植物体内表现的规律不同, 何峰等[31]研究发现, 菠菜中氟含量分布表现为: 老叶 > 嫩叶 > 根; 马立峰等[32]研究表明, 茶树的氟富集能力为叶片 > 吸收根 > 主根 > 茎。

因此, 为了降低人体摄入过量氟的风险, 尽量在受氟污染影响较大的地区种植以籽粒和茎干为主要食用部位的氟富集能力较弱的作物品种, 避免种植叶菜类等氟容易富集的品种。

4. 氟污染农田钝化修复技术

土壤中水溶态氟对植物有较高的有效性, 易被作物根系吸收、积累, 通过食物链传递到人体, 通过最终危害人体健康。因此, 土壤水溶态氟的降低, 对治理土壤氟污染、防止土壤氟向食物链迁移具有重要的科学意义。目前, 通常通过施用钝化剂来降低土壤中氟的水溶性、扩散性和生物有效性, 减少其对生态系统的危害[33]。与其它农田土壤氟污染修复技术相比, 钝化修复技术具有操作简单、修复时间短、投入低、效率高、不改变当地种植习惯等特点, 对于中低浓度氟污染土壤具有较好的应用前景[34]。

国内大量研究表明, 含钙材料对土壤中水溶性氟的钝化具有重要作用, 目前常见土壤氟污染钝化含钙材料包括: 氯化钙、硝酸钙、硫酸钙等。含钙材料对土壤中氟钝化的原理主要是调节土壤 pH, 增加土壤表面对氟离子的吸附; 同时溶解到土壤中的钙离子和氟离子生成难溶性盐。王凌霞等[35]在茶园土壤中添加一定量的氯化钙或硫酸钙后, 发现可显著降低土壤中水溶性氟含量; 崔俊学等[36]通过对氟污染土壤中加入硝酸钙进行室内培养, 发现硝酸钙的加入使水溶态和可交换态氟含量降低, 残渣态氟含量增大, 生物有效态氟向非有效态氟转化。同时研究发现并不是所有的含钙材料都能对土壤中氟起到钝化作用, 如: 氧化钙、碳酸钙、磷酸钙等呈碱性的含钙物质, 当这些物质加入土壤时, 会使土壤 pH 升高, 氢氧根离子浓度增加, 与铁、铝、钙、镁等带电荷阳离子生成沉淀, 减少与氟离子配合的机会, 更多氟离子的被释放出来, 增加了土壤中水溶性氟的含量; 此外在碱性条件下, 土壤溶液中的氢氧根离子与粘土矿物、腐殖质等胶体所吸附的氟离子进行交换, 同时又因氢氧根离子与氟离子半径相近, 也可将土壤粘土矿物晶格内的氟离子置换出来, 使土壤中水溶性氟增加[37]。崔俊学、王凌霞等[35] [36]研究也发现向氟污染土壤中添加氧化钙、磷酸钙、碳酸钙时, 会提高土壤 pH 值, 增加土壤中水溶性氟含量。

同时一些研究发现土壤中水溶性氟的含量氟也受到金属离子及其含量的影响, 其中铁、铝离子能与氟形成配位数不同的配合物而显著影响氟在土壤中存在的形态[38] [39] [40]。如: 活性铁/铝氧化物、氢氧化物或是络合物也常被运用到氟污染土壤中, 主要原理是与土壤中水溶性氟形成络合物沉淀降低水溶性氟含量, 同时土壤溶液中游离铁和铝以及无定形铁和氧化铝均可以通过改变土壤矿物中的电化学性质来影响其对氟化物的吸附能力[41] [42]。李洋洋等[43]通过向土壤中添加硫酸铝, 降低了水稻中各部分氟含量; 王开勇等[44]通过向高氟污染土壤中添加铁铝盐基离子, 显著降低了土壤中水溶性氟含量; 魏志远等[45]、杨杰文等[46]的研究也表明土壤对氟的吸附量随活性铝氧化物或氢氧化物含量增加而增加。

无机磷酸盐类, 如: 羟基磷灰石、磷酸二氢钙、钙镁磷肥等也常用于土壤氟污染治理。主要原理是土壤中氟离子、磷酸根离子与钙离子等生成氟磷酸钙等非水溶性化合物, 从而降低土壤中水溶性氟的含量。黄雷等[47]通过向某磷肥厂周边氟污染土壤添加氧化钙和钙镁磷肥研究土壤中水溶性氟含量变化, 结果表明: 氧化钙和钙镁磷肥联用可以增强改良剂对土壤水溶性氟的抑制效果, 同时增加土壤胶体、有机基团等对氟离子的吸附能力。

除了无机化合物, 许多天然物质, 包括粘土矿物、壳聚糖、泥炭和风化煤等以及工农业废弃物, 如: 砖粉、矿渣、粉煤灰、甘蔗渣、生物炭等也是固化土壤氟的有效物质。此类物质一般具有大量的微孔或类分子筛结构和较高的比表面积, 通过将土壤溶液中的氟离子吸附在材料表面或是生成沉淀、络合物等, 降低土壤中水溶性氟含量。Gao 等[48]研究表明木炭和竹炭能显著降低了土壤中水溶态和可交换态氟含量。王开勇等[49]研究发现土壤水溶性氟的含量和添加的泥炭、风化煤呈显著负相关, 即添加泥炭、风化煤能降低土壤水溶性氟的含量。

不同钝化剂具有不同的钝化过程与修复机制, 钝化过程不同, 修复效果也不同。钝化修复技术在土壤氟污染治理的实际应用中, 很少通过单一的反应机制来实现, 一般都是多种反应机制共同作用降低土壤中水溶性氟的含量。

5. 氟污染农田钝化修复技术局限性

1) 钝化修复机制尚不明确

目前虽有大量关于土壤氟污染钝化材料的研究, 但研究结论却不尽相同, 甚至得出相反的结论。氟在土壤中吸附、固定机制复杂, 土壤对氟的作用也是多重因素的复合作用, 土壤 pH、土壤质地、金属离子以及有机质等对土壤氟的赋存形态的影响机制以及多种因素对其复合影响机制仍不清楚。

2) 钝化修复效果持久性问题

氟污染农田钝化修复, 只是改变了土壤中氟的赋存形态, 降低其在环境中的活性、迁移性及生物可利用性, 但在土壤-生态系统中, 一些环境因子改变, 很容易使氟的生物有效性和迁移性发生改变, 存在再次活化潜在风险, 其修复效果长效性有待进一步研究。

3) 钝化剂本身环境效应问题

有些钝化剂, 如含磷材料本身含有一定量的氟, 长期施用可能造成土壤氟含量升高, 同时土壤中加入过量可溶性磷可能引起磷的流失, 造成水体富营养化, 另外农田中施用过量的磷, 由于养分之间的拮抗作用, 会诱导作物缺锌和铁等微量元素, 影响作物产量。

4) 氟-重金属复合污染钝化修复问题

目前, 土壤钝化材料的研究主要集中在单一元素或相似重金属元素上, 而针对氟-重金属复合污染钝化剂研究很少, 很难找出一种钝化剂能够同时降低氟和重金属离子的生物活性, 同时当多种污染离子共存时, 他们之间存在竞争关系, 容易发生拮抗作用, 降低修复效率。

5) 钝化剂施用对土壤生态系统影响问题

钝化剂的施用, 可能会改变土壤的理化性质和土壤质地, 进而影响作物产量, 另外钝化剂的施用对土壤酶活性和微生物作用的影响认识仍不深入, 需进一步探究钝化材料作用机制, 更好的解释钝化效果及其对土壤生态系统的影响。

6. 总结与展望

通过上述的研究可以看出, 目前我国在土壤氟污染来源、赋存形态、植物体内累积特性、产生危害以及钝化修复等方面都取得了显著的研究成果, 但在氟的环境地球化学行为、生物有效性、毒性阈值、土壤筛选/管控值、食物限量标准以及其在食物链传递过程等方面仍需要进行系统、深入的研究。

同时国内氟污染农田土壤钝化修复技术还主要集中在室内研究阶段, 研究结果多来源于盆栽试验, 而来源于田间试验和推广示范研究结果较少, 后期需要增加长期田间定位试验的相关研究, 以确定实际钝化修复效果、修复成本和产生的经济效益。同时需进一步加强新型“绿色、经济、高效、持久”的氟污染土壤钝化材料的研发及应用研究, 开发其应用潜力, 在提高修复效率的同时实现环境友好。

参考文献

- [1] Amini, M., Mueller, K., Abbaspour, K.C., *et al.* (2008) Statistical Modeling of Global Geogenic Fluoride Contamination in Groundwaters. *Environmental Science and Technology*, **42**, 3662-3668. <https://doi.org/10.1021/es071958y>
- [2] Das, K. and Mondal, N.K. (2016) Dental Fluorosis and Urinary Fluoride Concentration as a Reflection of Fluoride Exposure and Its Impact on IQ Level and BMI of Children of Laxmisagar, Simlapal Block of Bankura District, W.B., India. *Environmental Monitoring and Assessment*, **188**, Article No. 218. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5219-1>
- [3] Fuge, R. (2019) Fluorine in the Environment, a Review of Its Sources and Geochemistry. *Applied Geochemistry*, **100**, 393-406. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.016>
- [4] 国家卫生健康委员会. 2019 年卫生健康事业发展统计公告[EB/OL]. <http://www.nhc.gov.cn/guihuaxxs/s10748/202006/ebfe31f24cc145b198dd730603ec4442.shtml>, 2020-06-06.
- [5] Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., *et al.* (2009) Review of Fluoride Removal from Drinking Water. *Journal of Environmental Management*, **91**, 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>
- [6] Wu, J. and Sun, Z. (2016) Evaluation of Shallow Groundwater Contamination and Associated Human Health Risk in an Alluvial Plain Impacted by Agricultural and Industrial Activities, Mid-West China. *Exposure and Health*, **8**, 311-329. <https://doi.org/10.1007/s12403-015-0170-x>
- [7] 杨林锋, 彭明霞, 文深, 等. 氟污染现状及其治理技术研究进展[J]. 江西科学, 2010, 28(5): 641-645, 665.
- [8] 陈国阶, 余大富. 环境中的氟[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 64-83.
- [9] 李静, 杨淑华, 韩云. 小型氟化物工厂污染状况分析研究[J]. 科技信息(学术版), 2008(3): 610-611, 614.
- [10] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 49-50.

- [11] 涂成龙, 何令令, 崔丽峰, 张清海, 曾奇兵, 潘雪莉, 郭书海. 氟的环境地球化学行为及其对生态环境的影响[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1): 21-29.
- [12] 何令令, 何守阳, 陈琢玉, 孙娅, 涂成龙. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境, 2020, 48(1): 87-95.
- [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] 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.
- [15] 易春瑶. 华北平原典型区水-土系统氟的迁移转化规律研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
- [16] 袁立竹, 王加宁, 马春阳, 郭书海. 土壤氟形态与氟污染土壤修复[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1):10-20.
- [17] 王海华, 朱茂旭, 蒋新, 等. 氟与红壤相互作用过程及环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 974-978.
- [18] Bowen, H.J.M. 元素的环境化学[M]. 崔仙舟, 王中柱, 译. 北京: 科学出版社, 1986: 72.
- [19] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 506-513.
- [20] 郗红建, 刘腾腾, 张显晨. 安徽茶园土壤氟在茶树体内的富集与转运特征[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1462-1467.
- [21] 李丽霞. 茶树吸收富集氟的特性及初步调控研究[D]: [硕士学位论文]. 雅安: 四川农业大学, 2008: 17-18.
- [22] 孟宪玺, 张丽萍, 王宗义, 等. 松嫩平原西南部生态环境中的氟[J]. 生态学报, 1988, 8(4): 324-329.
- [23] 胡永定, 李炬. 荆马河区域土壤和蔬菜中氟化物的污染及其特征[J]. 农业环境保护, 1993, 12(5): 204-207.
- [24] Lan, D., Wu, D., Li, P., *et al.* (2008) Influence of High-Fluorine Environmental Background on Crops and Human Health in Hot Spring-Type Fluorosis-Diseased Areas. *Chinese Journal of Geochemistry*, **27**, 335-341. <https://doi.org/10.1007/s11631-008-0335-4>
- [25] 徐丽珊. 大气氟化物对植物影响的研究进展[J]. 浙江师范大学学报: 自然科学版, 2004, 27(1): 66-71.
- [26] 中国科学院成都地理研究所. 含氟污水灌田试验的探讨[J]. 环境科学, 1979(2): 13-17.
- [27] 崔旭, 王晓东, 樊文华, 等. 氟对玉米产量品质及土壤性质的影响[J]. 中国生态农业学报, 2011, 19(4): 897-901.
- [28] 李日邦, 郑达贤, 王丽珍, 等. 土壤-植物生态系统中植物吸收氟的研究[J]. 地理学报, 1986, 41(2): 123-131.
- [29] 王云, 魏复盛, 杨国治, 等. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 129-144.
- [30] 吴代赦, 吴铁, 董瑞斌, 李萍. 植物对土壤中氟吸收、富集的研究进展[J]. 南昌大学学报: 工科版, 2008, 30(2): 103-111.
- [31] 何锋, 段昌群, 侯永平. 云南部分蔬菜中氟积累特征及其成因初步分析[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 327-329.
- [32] 马立锋, 阮建云, 石元值, 韩文炎. 茶树氟累积特性研究[J]. 浙江农业学报, 2004, 16(2): 96-98.
- [33] Diels, L., van der Lelie, N. and Bastiaens, L. (2006) New Developments in Treatment of Heavy Metal Contaminated Soils. *Reviews in Environmental Geochemistry and Health*, **28**, 365-373.
- [34] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1458.
- [35] 王凌霞, 胡红青, 闵艳林, 付庆灵, 叶发兵, 王海生. 茶园土壤水溶性氟含量的模拟调控[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1517-1525.
- [36] 崔俊学, 陈文, 欧阳津. 钙对氟污染酸性土壤的改良效应[J]. 广州化学, 2009, 34(4): 13-18+30.
- [37] 谢正苗, 吴卫红, 徐建民. 环境中氟化物的迁移和转化及生态效应[J]. 环境科学, 1999, 23(2): 104-108.
- [38] Anderson, M.A., Zelazny, L.W. and Bertsch, P.M. (1991) Fluoro-Aluminium Complexes on Model and Soil Exchangers. *Soil Science Society of America Journal*, **55**, 71-75. <https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500010012x>
- [39] Becker, D.E., Griffith, J.M., Hobbs, C.S., *et al.* (1950) The Alleviation of Fluorine Toxicosis by Means of Certain Aluminium Compounds. *Journal of Animal Science*, **9**, 647-655.
- [40] Maclean, D.C., Hansen, K.S. and Schneider, R.E. (1992) Amelioration of Aluminium Toxicity in Wheat by Fluoride. *New Phytologist*, **121**, 81-88. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1992.tb01095.x>
- [41] Fung, K.F., Zhang, Z.Q., Wong, J.W.C., *et al.* (1999) Fluoride Contents in Tea and Soil from Tea Plantations and the Release of Fluoride into Tea Liquor during Infusion. *Environmental Pollution*, **104**, 197-205. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00187-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00187-0)
- [42] Zhuang, J. and Yu, G.R. (2002) Effects of Surface Coatings on Electro-Chemical Properties and Contaminant Sorption of Clay Minerals. *Chemosphere*, **49**, 619-628. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00332-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00332-6)
- [43] 李洋洋, 刘金华, 王鸿斌, 姜亦梅, 等. 氟对水稻生长及铝-氟交互对水稻吸氟规律的影响研究[J]. 中国生态环境学报, 2011, 19(6): 1393-1398.

-
- [44] 王开勇, 赵天一, 黎成厚, 杨乐, 杨斌, 张凤华. 铁铝盐基离子对土壤中水溶性氟环境效应的影响[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(12): 885-888+892.
- [45] 魏志远, 黎成厚, 漆智平. 几种土壤氟吸附动力学研究[J]. 土壤通报, 2006, 37(4): 722-724.
- [46] 杨杰文, 蒋新, 徐仁扣, 等. Al 与 F 的络合作用对土壤吸附 Al 和 F 的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(2): 161-165.
- [47] 黄雷, 张时伟, 沈彦, 刘登彪, 任重, 许闯, 李红艳, 龚亚龙. 生石灰和钙镁磷肥联用对土壤水溶态氟含量影响[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S2): 109-112.
- [48] Gao, H., Zhang, Z. and Wan, X. (2012) Influences of Charcoal and Bamboo Charcoal Amendment on Soil-Fluoride Fractions and Bioaccumulation of Fluoride in Tea Plants. *Environmental Geochemistry and Health*, **34**, 551-562. <https://doi.org/10.1007/s10653-012-9459-x>
- [49] 王开勇, 杨乐, 赵天一, 黎成厚, 张凤华, 杨斌, 降巧龙. 有机物料对土壤中水溶性氟环境效应的影响[J]. 生态环境, 2007, 16(3): 879-882.