

们曾观察到活体外在过氧化氢催化下可形成少量重氮衍生物,虽然他们也认为植物体内由杀虫脒降解形成的。4-氯邻甲苯胺量不足以形成重氮化合物。

Geissbubler 等 (1971) 曾报道苹果上施用杀虫脒后测不到重氮衍生物 ($<0.01\text{ppm}$),虽然在高浓度时,例如当叶上积有 $400\text{--}500\text{ppm}$ 时,叶内可检测出 0.04ppm 的 2,2'-二甲基-4,4'-二氯重氮苯。他们认为在按杀虫脒的正常用量情况下,作物可食部位中不可能测出重氮苯残留量。

在我们的试验中,不论何种施药方法或不同的施药浓度,各处理中收集到的检测样品(米与糠)尚未找到有重氮苯衍生物存在。

我们也曾观察重氮苯衍生物在水稻植株上的消失动态。在防雨条件下,盆栽试验的初步结果表明,施于稻叶上的重氮苯衍生物开始不易消失,一周以后剧烈下降。例如施药当天叶中浓度为 82.5ppm ,隔天为 85ppm ,

第三年为 98.7ppm ,第六天为 110ppm ,第八天开始下降为 67.5ppm ,第十四天已只有 15.3ppm ,二十一天后下降至 5.1ppm 。

本试验过程中承大连化物所张乐沅,王雪涛同志及我组储可铭同志协助安装、调试氮磷检测器,丽水农科所孙品贤同志在基点做了大量田间试验工作,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] FAO Plant Production and Protection Paper, Pesticide Residue in Food, 1978, JMPR: 51.
- [2] Hans Geissbubler, Kurt Kossman, Imre Baunok and V. Frank Boyd, *J. Agr. Ed. Chem.*, **19**, 365 (1971).
- [3] Jorg Iwan, George A. Hoyer, Doune Rosenberg and Dieter Goller, *Pesti. Sci.*, **7**, 621 (1976).
- [4] Charles O. Knowles, Anil K. San Gupta and Tassamouh K. Hassan, *J. Econ. Ent.*, **62**, 411 (1969).
- [5] Kurt Kossman, Hans Geissbubler and V. Frank Boyd, *J. Agr. Ed. Chem.*, **19**, 360 (1971).

氟的土壤地球化学与地方性氟中毒

陈庆沐 刘玉兰

(中国科学院地球化学研究所)

一、北方地方性氟中毒区

环境地质背景

根据我国地方性氟中毒地区的环境地球化学背景,病区可划为四个比较集中的地区。其中北方病区主要为:从黑龙江的三肇地区经吉林的白城、辽宁的赤峰、河北的阳原、山西的山阴、内蒙、陕西往西,这一大致东西向的干旱、半干旱富钙地球化学环境中苏打盐化氟富集病区^[1]。在病区内分布着大量的火成岩如片麻岩、花岗岩、安山岩、玄武岩等和第四纪黄土。这些岩石含氟一般在 $370\text{--}800$

ppm,特别是喷出岩的分布较广。频繁的第四纪时期的火山活动,不仅影响着地下水和现代沉积物中的含氟量,而且也影响着含盐类物质的来源和沉积成分。

由于气候的影响,我国北方土壤盐类地球化学分异极为明显。从西部内陆区到东部河流冲积平原,盐类分异大体如下:西部和西北部内陆极端干旱区(干燥度在 3.4 以上),地表富积着大量的氯化物(沿剖面往下为硫酸盐和碳酸盐聚积带),并呈厚达几十公分的氯化钠盐盘。在内蒙西部和新疆一带干旱区(干燥度在 $3.4\text{--}2.0$),地表积聚着氯化

物和硫酸盐类,如石膏壳,芒硝层等.在华北、东北平原及内蒙草原,黄河中游一带的半干旱区(干燥度为 2.0—1.0),由于地表盐类分异的结果,这里是碳酸盐和重碳酸盐类,并形成以苏打盐渍为主的聚集带.由于季风气候和地形的影响,从太行山麓至沿海平原,盐类分异为:山麓冲积扇一带为重碳酸盐积聚区,平原是硫酸盐为主的盐类积聚区,沿海平原为氯化物为主的富盐区.因此,在半干旱气候区的东北平原西部、内蒙草原、华北平原及黄河中游一部分地区为碱性环境区.根据氟的化学特性和地表迁移系数,在这一环境中的土壤,地表水和地下水中的活性大大地增加,形成一高氟环境带.前述病区正分布在此地带内.相反,在我国西部内陆区和东部沿海非碱性环境的氯化物富集带,氟的活性较低,为低氟环境带.

地方性氟中毒流行病学的特点是呈灶状分布.但在地貌学特点上多分布在山前冲积扇的扇缘交接洼地和冲积平原区相对低洼的地区,即在低阶地地带.像位于燕山、太行山山前扇缘的交接洼地的北京永乐店、马驹桥地区,冀南平原的宁晋泊西半部边缘地区等是地方性氟中毒区.

二、氟的土壤地球化学

在北方地方性氟中毒区,氟进入人体的介质主要是饮用水,称为饮水型病区.然而在人的生活环境中,氟的土壤地球化学行为对人类的健康有着密切的关系.正像 H. A. 施罗德提到“氟和碘的缺乏是土壤的地区性差异所造成的”^[2].无疑,氟的富集也同样与土壤的地区性差异有关.所谓土壤的地区性差异,一方面是由于地理条件导致的土壤类型的不同;另一方面是由于其它因素而引起的土壤地球化学特征的差异.如同一地区、同一土壤类型中,由于微地貌的差异所发生的土壤盐化和碱化.

氟的土壤地球化学行为对地方性氟中毒

区的形成主要在于土壤对氟的吸附与释放,即氟在土壤中的富集与迁移.氟是极为活泼的亲石性元素,氟离子半径为 $1.33 \text{ \AA}$,与 OH^- , Cl^- 的半径类似.氟在土壤中除与其它元素在液相下进行化合(包括形成难溶性的钙盐和络合物)外,还与土壤胶体和粘土矿物发生重要的吸附.土壤吸附氟的机制是在带正电荷的胶体补偿层中,氟与 OH^- 离子进行阴离子交换^[3].同样,也与土壤粘土矿物晶格中的 OH^- 离子发生着交换.因此,土壤胶体与粘土富氟作用是相当强的.若以土壤含氟 200 ppm 计,其胶体部分富集的氟量可达 600 ppm^[4].我国贵州黄壤样品分析结果同样反映出这一作用.见表 1.

表 1 贵州黄壤不同粒级部分含氟量 (ppm)

样号	<2 μ 粒级含氟量	>2 μ 粒级含氟量	<2 μ 粒级 x-衍射结果
S-3d'	1805	1093	绿泥 + 高岭
S-3e	1663	—	伊利 + 高岭
S-3i	1148	1016.5	绿泥 + 高岭 + 石英
S-补 1	1159	712.5	绿泥 + 伊利 + 高岭
S-2-8d	1805	893	绿泥 + 高岭 + 伊利
S-3a	1976	1453.5	绿泥
S-8	10450	3135	伊利 + 绿泥 + 高岭

在内蒙古、东北、华北等地区的低阶地上,由于土壤碱化这一地球化学过程的发生,土壤中强烈堆积苏打盐渍,有些地区土壤 pH 可达 8.5—9.2 或更高,同时形成以苏打为主的低矿化水(<5 克/升).在这种高 pH 环境中,土壤中难溶性的氟化物如 CaF_2 ,在羟基作用下发生如下反应: $\text{CaF}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{F}^-$,氟以离子形态活跃于土壤中.与此同时,土壤胶体和粘土吸附的氟,在高 pH 条件下解吸,把氟离子释放出来,使土壤中氟的活度增加.这部分活性氟,随水迁移或补给地下水、或补给地表水,参与环境中元素的再平衡.由于环境条件的差异,土壤碱化强度不同,氟的土壤地球化学行为在不同地区有所区别,也就造成氟在环境中的相对富集程度

不同。如从太行山麓经河北平原(冀中、冀南部分)至渤海湾一断面上,地表土壤母质虽有相的差异,但物质来源的背景是相同的。氟的土壤地球化学特征列表 2:

表 2 从太行山麓—渤海湾氟的土壤地化特征

测定项目	山麓扇区 中性环境 非病区	冲积平原 区碱性环 境病区	沿海平原 区富盐环 境非病区
土壤含氟量 (ppm)	490 480—500	540 430—730	560 490—730
土壤 F/Cl (原子比)	0.26	0.45	0.36
土壤水浸氟量 (ppm)	1.1	8.0	2.5

由表可以看出,由于物质来源是相同的,土壤含氟量近似,但由于环境条件的差异,土壤地球化学特征不同,环境中氟的活度有所不同。这也表明病区的形成以及病的灶状流行特点与土壤地球化学过程密切相关。

通过病区与对照区的研究,更显示出氟的土壤地球化学特征的差异。见表 3、4。

表 3 河北平原病区与对照区土壤中的 F/Cl 比值

病 区		非 病 区	
F/Cl 平均值 0.54	范围 0.47—0.71	F/Cl 平均 值 0.33	范 围 0.11—0.41
冀南平原 隆尧王盘庄	冀中平原里 县道西大队	冀南平原 隆尧西柏舍	冀中平原 里县代庄
F/Cl 均值 0.66	0.48	0.26	0.41
人尿氟均值 5.95 (ppm)	4.13	1.48	1.27

表 4 河北平原土壤水浸氟含量 (ppm)

地 区		平均值	范 围
冀中平原	里县、道西大队 (病区)	6.5	3.6—11.2
	里县、代庄 (非病区)	4.2	2—6.2
冀南平原	隆尧王盘庄 (重病区)	19.6	5.61—48.45
	临漳县郭小屯 (重病区)	12.3	4.51—26.6
	宁晋县泊里庄 (轻病区)	4.98	3.2—7.03
	隆尧西柏舍 (非病区)	3.8	0.48—6.9

这种差异的形成,主要是由于病区与对

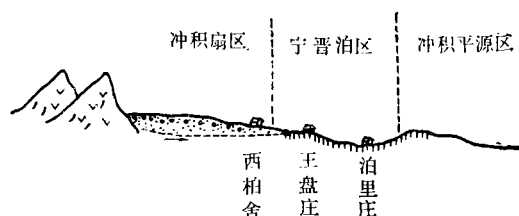


图 1 病区与非病区相对地理位置示意图

照区相对的地理位置不同,即病区处在低洼的土壤碱化区,而对照区处在相对较高的非碱化区。如冀南平原,病区(王盘庄和泊里庄)与非病区(西柏舍村)的相对地理位置如图 1。

该考察区是在冲积扇末端的交接洼地附近,即宁晋泊地区,也是冀南平原的低洼地区。从冲积扇上的西柏舍村经宁晋泊西边缘的王盘庄到宁晋泊底部的泊里庄这一断面上,地下水埋深由 4 米以下抬高到 2 米以内,地下水矿化度由 1—2 克/升增加到 2—5 克/升,矿化类型由 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ 型转变为 $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 型。随着地下水埋深的变浅,在宁晋泊的西部边缘地表土壤中形成碱化,王盘庄一带有岗瓦碱出现,土壤 pH 在 8.5 以上。在泊里庄也相应形成碱性土壤。而在冲积扇上的西柏舍村,由于地下水埋藏较深,土壤不发生盐渍化。因此,环境中氟的活性也就随土壤碱化程度的强弱而有所增减。这些活性氟,在雨季,随地表径流或暂时出现的地下“悬着水”层,也称土壤的“上层滞水”向下或随坡度迁移或补给地下水或河流。

所以,一个地区土壤碱化以后,不仅使环境中氟的活性增加,而且由于土壤地球化学过程,使氟在生物圈、水圈和岩石圈的边缘地带形成一个小循环。这也充分显示出了地方性氟中毒区形成的土壤地球化学的作用。

三、我国北方病区氟的环境状况

随着生物圈中生物地球化学的演化,参与生物小循环的诸元素,在各生态系统中都

有一定的积聚。人类生活的环境中,饮用水里含氟量的多少直接关系着地方性氟病的发生。我国地下水矿化类型一般为重碳酸-钙型,矿化度较低,其含氟量多在 0.5ppm 以下。由于氟在天然水中的地球化学特征,随着地下水从重碳酸型向硫酸的和氯化物型的演化顺序中,氟的含量相对降低。对渗透和沉积成的水,在具有高的 Na-Ca 比值的沉积物的碱性水中,即具有重碳酸钠型的水中,显示出最大的相对的含氟量,而在硫酸钠型的水中,呈现最大的绝对含氟浓度。因此,地表土壤碱化,特别是东北的苏打盐渍化和华北的碱性硫酸盐的积聚,必定影响着区域地下水化学组成。所以,随着地表盐类的分异,在北方病区环境中,氟的含量呈现出相应的规律,即由西北向东南,环境中氟的活性存在一个由高到低的梯度趋势。如饮用水含氟量的变化如图 2 所示。

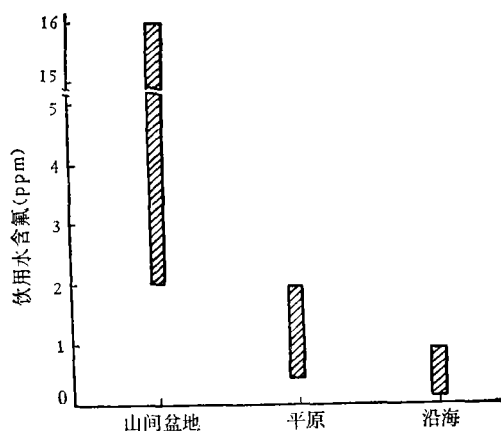


图 2 由山间盆地至沿海饮用水井含氟量示意图

土壤中水浸氟含量变化不仅同样有这一趋势,而且在数值上可相差 100 倍(见表 4),这与病情变化是一致的。

氟在地质历史时期中,随着地质背景的演化,特别是古气候的变迁,氟的富集状况也有所差异。如陕西洛川地区马兰黄土含氟 490—520ppm,年代较老的离石黄土含氟平均为 550ppm,黄土层中的古土壤含氟平均

为 560ppm,结核层含氟为 285—500ppm^[1]。F/Cl 比值在剖面上的变化是:在古土壤层中 F/Cl 呈现峰值;黄土层中为谷。而且在发育较好的第五层古土壤中比值最高。从剖面下部到上部,显出 F/Cl 比值降低的趋势。这不仅反应出第四纪时期温暖-干冷的古气候的波动,而且还表现出由于土壤地球化学的演化,氟在地质历史时期的相对富集的变化,反映了黄土地区氟的垂直梯度。因此,在黄土区不同时代的黄土层包括古土壤的出露,可能影响环境中氟的状况和地方性氟病的发生。

根据病区与非病区土壤测定的结果,可以初步确定土壤中 F/Cl 中值为 0.4,土壤水浸氟量中值为 4.0ppm。这不单反映病区与非病区中氟活性的相对变化,而且根据氟在自然界中的化学反应,显示出两种不同的环境状况。

四、结 语

我国地方性氟中毒研究是从 1930 年开始,在 1960 年以后,医学防疫部门进行了大量的流行病学调查,但对环境要素了解不多。七十年代以来,由于各学科之间的协作和渗透,对该病在我国流行的特点及环境要素的关系有了一定的研究。其中,刘东生先生等首先对我国地方性氟中毒区进行了环境地球化学分区^[2]。

为进一步认识该病与环境的关系,为选择和创造人类生活居住的最佳生态环境,应开展对人类现居生态环境的评价研究,特别是从环境地球化学观点出发评价生物相与环境相之间的适应度的研究。其中生物与土壤之间的关系的研究是非常重要的。如在氟的生物地球化学中提到植物/土壤存在比为 0.03,人/土壤存在比为 ~0.1^[3]。这为评价区域环境中氟从土壤向生物体积聚的程度提出了一个参数。与此同时,应尽快开展地下水地球化学及其评价方面的工作,以便使寻找

新水源和改良水质有更可靠的科学依据。国外有人借助于 $F:10^4/\Sigma n$ 系数 (Σn 系盐渍离子总量) 来评价地下水富氟程度, 提到: 重碳酸钠 (钙-钠) 水具有该系数的最高平均值 (16.4), 硫酸钙 (镁-钙) 的和硫酸钠 (钙-钠) 水相应为 8.0 和 7.3, 重碳酸钙 (镁-钙) 的和氯化钠水中该系数较低, 为 4.2 和 2.4。氟在氯化钙-钠的和钠-钙水中积聚程度最低, 系数平均值为 0.88^[6]。这一特征是否在我国北方地区也存在, 是值得研究的。

综上所述可归结为:

1. 病区的形成与其流行特点, 与区域土壤地球化学——土壤碱化过程有着直接关系。在碱化区形成氟病区。

2. 由于土壤地球化学的演化, 形成环境中氟从西北向东南水平降低的梯度趋势和黄

土区的垂直梯度。

3. 土壤和地下水之间, 互相作用密不可分, 在地球化学特征上有其相似性。它们在人类的生活环境中是必不可少的。因此, 开展对土壤和地下水各方面的研究工作是很急需的。

参 考 文 献

- [1] 刘东生、陈庆沐等, 地球化学, 1, 13—21, (1980).
- [2] Н. А. 施罗德, 痕量元素与人, 科学出版社, 1979 年.
- [3] Моршина Т. Н. и др, Почвоведение, 8, 69—72, (1980).
- [4] Ермоленко, Н. Ф., Микроэлементы и Коллоиды почв, Минск.
- [5] 山县 登著, 微量元素——环境科学特论, 30, 1977.
- [6] Попов, В. Т., Геохимия, 6, 927—933, (1980).

试用概率方法进行水质评价

关 伯 仁

(北京大学地理系)

水质评价是一种非常复杂的综合工作。一个水域的水质污染状况, 应从三个方面来评定: 第一是污染的强度, 即水中污染物的浓度和它们的影响效应; 第二是污染的范围, 即在水域中各种污染强度所影响空间的大小; 第三是污染历时, 即在水域中各种污染强度所持续的时间。但是, 目前看来, 各家所提出的水质评价指数仍都具有一定的局限性, 仅在一定程度上反映了水质的污染强度。

在水质评价中, 对于水域污染历时方面的研究目前看来做得很不够。其原因一方面是由于技术手段落后使得水质监测不能连续进行; 另一方面, 我们对水质的污染强度是随时间变化这种现象还认识得不够, 所以在监

测上不重视在时间上增多次数, 忽略了污染历时这个要素。我们希望通过水文现象具有时间性和空间性特点的加深认识来解决。

目前我国各水域监测数据大都很少, 在这样情况下, 要想从时序上说明水质污染历时情况是困难的。例如有些水域, 一年中只在丰、枯水期各做一次监测, 而每次又都是取瞬时的样品, 若以这两次所得的污染强度值来代表丰、枯水期的污染情况, 则是值得商榷的。因此, 我们在实际工作中, 不按时序来考虑其污染历时情况, 而把每一个检测值都看成一个随机变量, 当我们取得一定数量的检测值时 (例如在 30—40 个以上), 便可用概率的统计方法处理, 以推求某种出现机率的