

不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素

吴卫红¹, 谢正苗¹, 徐建明¹, 洪紫萍², 刘超¹ (1. 浙江大学土水资源与环境研究所, 杭州 310029, E-mail: zhmxie @zju.edu.cn; 2. 浙江大学地理系, 杭州 310028)

摘要: 采用连续化学提取法研究了 15 种土壤中氟的赋存形态特征。土壤中氟的赋存形态按量的大小呈如下规律分布: 残余态 > 可交换态 > 水溶态 > 有机态 > 无定形氧化铁态。水溶态氟与铁锰结合态氟呈极显著正相关 ($r = 0.7775^{**}$), 同时可交换态氟也与可交换态氟 ($r = 0.5753^{**}$) 和有机态氟 ($r = 0.5529^{**}$) 呈显著正相关。对土壤中氟形态与土壤性质进行的逐步回归分析表明, 土壤 pH 值、有机质、粘粒、交换性钙是影响土壤氟形态分布的重要因素。其中, pH 值最为重要, 对水溶态氟和可交换态氟的影响大于其它土壤因子。另外, 土壤母质对土壤中氟的赋存形态也有影响, 各种沉积物发育而成的土壤中水溶态氟和可交换态氟含量较其它母质发育的土壤高。

关键词: 氟; 赋存形态; 土壤; 回归分析

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-05-0104

Characteristics of Forms of Fluorine in Soils and Influential Factors

Wu Weihong¹, Xie Zhengmiao¹, Xu Jianming¹, Hong Ziping², Liu Chao¹ (1. College of Environmental and Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou, 310029, China. E-mail: zhmxie @zju.edu.cn; 2. Department of Geography, Zhejiang University, 310028)

Abstract: Forms of fluorine in 15 different soils were studied using sequential chemical extraction procedure. The fluoride forms in soils were separated into five fractions: water soluble fluoride (Ws-F), exchangeable fluoride (Ex-F), fluoride bound to Fe/Mn oxides (Fe/Mn-F), bound to organic matter (Or-F), and residual fluoride (Residual-F). The contents of different fluoride forms were decreased in the order: Residual-F > Ex-F > Ws-F > Or-F > Fe/Mn-F. Correlation analyses showed that Ws-F was significantly correlated with Ex-F ($r = 0.7775^{**}$). Ex-F was correlated with Fe/Mn-F ($r = 0.5753^{**}$) and Organic-F ($r = 0.5529^{**}$). Stepwise linear regression analysis was used to test the effect of various soil components on the contribution of fluoride forms, indicating that soil pH, organic matter, clay content, and exchangeable calcium content were the important influential factors and pH was the most important influential factor. In addition, soil parent materials had also influence on forms of fluorine.

Key words: fluorine; form; soil; stepwise linear regression analysis

氟化物是环境污染物之一。70 年代以来, 我国的环境科学工作者、医学地理学工作者和土壤学工作者从氟污染和地方性氟中毒病的角度出发, 对土壤中的氟尤其是氟污染环境中的氟进行了研究。但该方面的研究主要局限于土壤中氟的来源、含量及剖面分布状况等几个普遍受重视的问题上, 对赋存形态及其相互转化的研究较少^[1], 有关报道也多见于采用硝酸、高氯酸、柠檬酸、氢氧化钠、氯化钙、氯化钾等水溶液作浸提剂提取的水溶性氟、酸溶性、碱溶性氟、盐溶性氟的研究^[1-5]。本文结合其它微量元素的分级特点^[6], 将土壤中的氟逐级提取, 依次为水溶态氟、可交换态氟、铁锰结合态氟及有机态氟, 以此研究 15 种典型土壤中氟的赋存形态的特征以及影响土壤氟赋存形态因素, 从而探讨土壤中氟化物的迁移、转化特征及其环境生物学意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试 15 种土壤均采自浙江省, 为表层 (0 ~ 15 cm) 土样。土样采集后, 在室内自然风干, 仔细除去植物根系、石块、瓦砾等其它杂物后, 研磨过筛, 以供土壤基本性质及各形态氟含量的测定。其中 1 ~ 12 号供试土壤为水稻土, 13 ~ 14、15 号土壤为旱地土, 其植被类型分别为松林、竹林和灌丛。各类土壤发源于各相沉积物和各种母岩。供试土壤的取样地点、母质类型和相关理化性质列于表 1。其中土壤颗粒组成, 采用国际制, 吸管法

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (973 项目 G1999011809); 浙江省自然科学基金资助项目

作者简介: 吴卫红 (1971 ~), 女, 浙江大学环资学院博士生, 目前从事土壤环境化学方面的研究工作。

收稿日期: 2001-02-22; 修订日期: 2001-07-09

测定 ;无定形 Fe、Al 含量采用 Tamm 试剂法测定^[7];土质阳离子交换量(CEC)和交换性钙均按照常规方法测
壤 pH 值用 pH-10C 数字酸度/离子计测定;土壤有机定^[8].

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils								
序号	土样名称	取样地点	母质类型	pH (H ₂ O)	CEC/ cmol (+)· kg ⁻¹	有机质 O. M. / g· kg ⁻¹	粘粒 < 0.005 mm / %	交换性 Ca / cmol (+)· kg ⁻¹
1	青紫泥	绍兴市	湖海相沉积物	6.20	25.1	37.8	35.3	6.36
2	红砂田	龙游县	红砂岩	5.61	12.3	10.6	17.2	2.69
3	黄筋泥田	龙游县	第四纪红土	5.36	13.7	14.6	39.0	2.44
4	红粘田	嵊州市	玄武岩	6.32	30.6	36.7	45.6	5.06
5	棕泥田	嵊州市	玄武岩	6.50	27.6	38.9	44.3	6.98
6	粉泥田	杭州市	河海相沉积物	8.40	81.1	45.9	15.4	6.17
7	黄斑田	嘉善县	河相沉积物	6.22	28.5	29.3	40.0	7.67
8	泥质田	杭州市	河相沉积物	6.00	9.0	21.6	29.0	1.80
9	紫大泥田	龙游县	紫色页岩	5.82	15.9	18.9	22.1	4.02
10	紫泥砂田	建德县	紫色砂页岩	5.78	22	28.6	40.4	5.40
11	潮土	杭州市	河口海相沉积物	7.06	16.3	31.2	8.0	5.55
12	滨海盐土	慈溪市	海相沉积物	9.04	-	8.8	24.3	6.15
13	黄红壤	杭州市	酸性岩浆岩	5.25	14.9	17.6	34.5	1.87
14	黄壤	德清市	晶屑熔凝灰岩	5.42	11.8	20.5	30.5	1.58
15	石灰土	杭州市	泥质灰岩	7.26	48.2	36.2	37.2	15.91

1.2 研究方法

按文献[9]所提供的连续分级浸提方法将土壤中
赋存的氟按结合状态逐级提取.称取风干后过 60 目筛
的土样 10g,置于 100 mL 离心管中,按表 2 所列步骤
操作.液土比均为 5:1.当每一级形态浸提完毕后,用

称重法测出残留液的体积,并在结果计算时扣除残留
液带入的氟量.土壤全氟含量测定采用 NaOH 碱熔法
对土壤样品进行全分解^[10].为避免不同的提取形态的
待测液中因 pH 不同而造成测量结果有差异,采用高氯
酸标准加入法测定全氟和各形态氟的含量^[11].

表 2 土壤中不同形态氟的连续分级提取方法

Table 2 The sequential extraction procedure for fractionate of F forms in soils		
形态	提取液	操作条件
水溶态氟 (Ws-F)	70℃亚沸水	振荡 0.5h
可交换态氟 (Ex-F)	1 mol/L MgCl ₂ (pH7.0)	25℃振荡 1h
铁锰结合态氟 (Fe/Mn-F)	0.04 mol/L NH ₂ OH·HCl 溶于 20%的 (V/V) 醋酸溶液	60℃振荡 1h
有机束缚态氟 (O.M.-F)	用 0.02 mol/L HNO ₃ + 30%的 H ₂ O ₂ 处理后,再加 3.2 mol/L NH ₄ Ac	25℃振荡 0.5h
残余态氟 (Res-F)	残余态氟为全氟含量与其他形态氟含量总和之差	

1.3 数据处理

数据统计处理用 SPSS 统计软件包相应程序 (Sta-
tistical Package for the Social Science) 和 DPS 数据处理
系统 (Data Processing System) 在微机上完成.

2 结果与讨论

2.1 土壤中氟的赋存形态及分配状况

供试土壤中各形态氟的含量测定结果见表 3.表
中同时给出了各种氟形态与总氟含量的百分比值,用
以衡量土壤供氟能力的大小.用新复极差法 (SSR 法) 对
试验数据进行方差分析结果表明大多数土壤之间各形
态含量差异显著.

(1) 水溶态氟 15 种土壤的水溶态氟平均含量为
0.57 mg/kg,与世界土壤平均值^[1]相近.其中 6 号土和
12 号土含量最高,分别为 1.57 mg/kg 和 1.72 mg/kg,
占全氟含量的 0.44% 和 0.28%.其它土壤的水溶态氟

含量介于 0.12 ~ 0.65 mg/kg 之间.而黄壤的水溶态氟
含量最低,仅 0.12 mg/kg,占全氟含量的 0.03%.

(2) 可交换态氟 用 1 mol/L MgCl₂ (pH7.0) 对可
交换态氟进行提取.所测值变幅为 0.20 ~ 2.24 mg/kg,
平均 1.40 ± 0.84 mg/kg,占全氟 1.6%,明显高于水溶
态氟含量.在所研究土样中,1、6、11、12 号土壤的可交
换态氟含量较高,含量分别为 2.13 ± 0.06 mg/kg、3.0 ±
0.02 mg/kg、2.22 ± 0.07 mg/kg 和 2.13 ± 0.06 mg/kg.
在这 4 个土样中,除 1 号土样外,其它 3 个土样均属中
性或碱性土壤.研究同时发现含量百分比比较高的土壤
分别为 pH 值相对较高的土壤.可见土壤 pH 值对可交
换态氟的含量有较大的影响.

(3) 铁锰结合态氟 系生物非有效态氟,由土壤中
的氟与 Fe、Mn 以及 Al 的氧化物、氢氧化物和水合氧化
物进行吸着作用或共沉淀而成.在本研究中含量变化

表 3 供试土壤中各种形态氟的含量及其占全氟的百分率
Table 3 Contents of various forms of fluorides in the soils and their percentages of total fluoride

序号 No.	T-F /mg·kg ⁻¹	Ws-F		Ex-F		Fe/Mn-F		Or-F		Res-F	
		含量 /mg·kg ⁻¹	百分 比/%	含量 /mg·kg ⁻¹	百分 比/%	含量 /mg·kg ⁻¹	百分 比/%	含量 /mg·kg ⁻¹	百分 比/%	含量 /mg·kg ⁻¹	百分 比/%
1	590.2 ¹ ±28.3 ²⁾ b ³⁾	0.53±0.01 c	0.09	2.13±0.06 c	0.36	0.22±0.03 c	0.04	0.47±0.01 c	0.08	586.9	99.43
2	293.8±9.6 g	0.24±0.01ef	0.08	0.88±0.05 g	0.30	0.18±0.05 d	0.06	0.11±0.00 h	0.04	292.4	99.52
3	481.0±22.7 d	0.18±0.01f	0.04	0.60±0.02 h	0.13	0.21±0.11cd	0.04	0.17±0.02 g	0.04	479.8	99.76
4	282.6±11.6 g	0.24±0.04 f	0.09	0.99±0.04 f	0.35	0.13±0.08 f	0.05	0.23±0.01 f	0.08	281.0	99.44
5	339.4±18.6 f	0.43±0.02 d	0.12	1.78±0.05 d	0.52	0.17±0.02 e	0.05	0.47±0.01 c	0.14	336.6	99.16
6	352.8±17.8 f	1.57±0.01 b	0.44	3.0±0.01 a	0.85	0.23±0.07 c	0.06	0.26±0.01 e	0.07	347.7	98.57
7	605.0±46.4 b	0.58±0.01 c	0.10	2.04±0.06 c	0.33	0.26±0.07 b	0.04	0.71±0.02 a	0.12	601.4	99.41
8	335.0±5.9 f	0.22±0.01 f	0.07	0.81±0.04 g	0.24	0.12±0.03 g	0.03	0.17±0.02 g	0.05	333.9	99.67
9	432.6±5.9 e	0.27±0.02 e	0.06	0.94±0.04 e	0.31	0.20±0.03 d	0.05	0.21±0.01 f	0.05	431.0	99.63
10	845.2±29.7 a	0.30±0.02 e	0.04	0.57±0.02 h	0.07	0.16±0.02 e	0.02	0.35±0.02 d	0.04	843.8	99.84
11	396.6±9.3 f	0.65±0.01 c	0.16	2.22±0.07 b	0.56	0.51±0.14 a	0.13	0.65±0.02 b	0.16	392.6	98.98
12	618.6±8.2 b	1.72±0.08 a	0.28	2.13±0.06 c	0.34	0.16±0.04 c	0.03	0.14±0.00 h	0.02	614.5	99.33
13	539.0±33.6 c	0.13±0.00 g	0.02	0.23±0.01 i	0.04	0.08±0.01 h	0.02	0.13±0.01 h	0.02	538.4	99.89
14	365.2±2.9 f	0.12±0.00 g	0.03	0.20±0.01 i	0.05	0.08±0.04 h	0.02	0.12±0.00 h	0.03	364.7	99.86
15	610.7±25.9 b	0.55±0.01c	0.09	2.03±0.05c	0.33	0.19±0.25 d	0.03	—	—	—	—
平均含量	472.5±155.0	0.52±0.04	0.11	1.40±0.84	0.32	0.19±0.49	0.04	0.3±0.20	0.07	459.7	99.32

1)平均值 2)标准差 3)同一列具有相同字母的表示差异不显著,显著水平为 $p<0.05$.

幅度为 0.08 ~ 0.51 mg/kg,平均含量为 0.19 mg/kg,占全氟含量的 0.04 %。研究后发现供试土壤为水稻土的 1~12 号土壤铁锰结合态氟含量比旱地土 13、14、15 号土壤相对较高。是否与水稻土的水耕熟化、氧化还原作用、物质的淋溶淀积有关有待深入研究。

(4) 有机态氟 本研究中该形态氟的测定值在 0.11 ~ 0.65 mg/kg 之间,平均值为 0.3 ± 0.02 mg/kg,平均占全氟含量的 0.07 %。

(5) 残余态氟 该形态氟存在于矿质颗粒晶格内,很难成为生物有效的状态,在本研究中为总氟与其它形态氟含量总和之差。在本试验中残余态氟含量范围为 281.0 ~ 843.8 mg/kg,平均含量为 459.7 mg/kg,平均为全氟含量的 99.32 %。其中建德的紫泥砂田含量最高(843.8 mg/kg),慈溪滨海盐土次之(614.5 mg/kg),嵊州红粘田最低(281.0 mg/kg)。

由表 3 可知,以上各形态氟按含量高低呈如下趋

势:残余态>可交换态>水溶态>有机态>无定形氧化铁态。研究发现全氟与其它形态氟之间没有确定的比例关系,比值基本在 2~3 个数量级,但与残余态氟之间呈极显著正相关关系。对各形态氟进行相关分析(表 4)表明,水溶态氟只与可交换态氟呈极显著正相关关系,而可交换态氟除与水溶态氟呈极显著正相关外,与无定形氧化铁态,和有机态氟均呈显著正相关;有机态氟与无定形氧化铁态之间处于极显著相关关系。水溶态氟与其它形态氟百分含量之间的逐步回归方程: $Ws(\%) = 0.08 + 0.60Ex-F(\%) - 1.33Or-F(\%)$ ($R^2 = 0.8634, F = 34.75, p = 0.0000$)表明水溶态氟与可交换态氟的百分含量之间呈正相关,而与有机态氟的百分含量之间呈互为消长的关系。可见,土壤中的水溶态氟、可交换态氟、铁锰结合态氟及有机态氟在一定条件下可相互转化。

2.2 氟的赋存形态与土壤性质的相关性

表 4 氟的赋存形态之间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between various forms of fluorides						
项目 (Item)	T-F	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F
T-F	1					
Ws-F	0.1385	1				
Ex-F	0.0271	0.7775 ²⁾	1			
Fe/Mn-F	0.0014	0.2497	0.5753 ¹⁾	1		
Or-F	0.2407	0.0939	0.5529 ¹⁾	0.7186 ²⁾	1	
Res-F	0.9989 ²⁾	0.0989	-0.0664	-0.0225	0.2155	1

1) $p < 0.05$ 2) $p < 0.01$

土壤中各形态氟与土壤理化性质的相关分析结果(表 5)表明,影响土壤中氟赋存形态分配的土壤因子主要是土壤 pH、粘粒、CaCO₃、阳离子交换量(CEC)、交换性钙、有机质含量。其中,水溶态氟与 pH 值、CEC 以及

交换性钙之间达到了极显著正相关水平(相关系数分别为 0.9510、0.8870、0.9355),交换态氟亦与此 3 种土壤因子极显著正相关(相关系数分别为 0.8014、0.7250、0.7660)。

表 5 氟的赋存形态与土壤理化性质的相关系数

Table 5 Correlation coefficients of various forms of fluorides and some soil properties								
氟形态	pH	O. M.	粘粒 (clay)	CEC	交换性 Ca	CaCO ₃	无定形 Fe(AoFe)	无定形 Al(AoAl)
T-F	0.0702	-0.0504	0.3035	0.0141	0.1575	0.2717	0.1874	-0.0185
Ws-F	0.9510 ²⁾	0.1757	-0.4043	0.8870 ²⁾	0.9355 ²⁾	0.6078 ¹⁾	-0.1239	0.2331
Ex-F	0.8014 ²⁾	0.5605 ¹⁾	-0.3379	0.7250 ²⁾	0.7660 ²⁾	0.5562 ¹⁾	0.1225	0.3846
Fe/Mn-F	0.2796	0.2616	-0.5066 ¹⁾	0.1011	0.1200	-0.1104	0.0100	0.3959
Or-F	0.1254	0.5661 ¹⁾	0.0607	0.1592	0.0250	0.0237	0.4575	0.1890
Res-F	-0.0162	-0.1336	0.2970	-0.1138	0.0626	0.1769	0.2074	-0.2758

1) 显著水平 $p < 0.05$ 2) 显著水平 $p < 0.01$

值得注意的是,铁锰结合态氟除了与粘粒含量成正相关关系外,从表 5 看不出无定形氧化铁态氟与土壤中无定形 Fe、Al 有关联,然而偏相关分析表明,土壤在中酸性的条件下,该形态不仅与无定形铝呈显著相关($r = 0.5768$),同时与土壤 pH 呈极显著相关关系($r = 0.7458$)。因此可以认为该形态含量分布可能也受土壤酸碱性的影响,同时也说明本研究氟化物形态的化学连

续提取分级法在中酸性土壤条件下更具研究意义。

Water W. W 和 Winfried E. H. B 对 38 种酸性淋溶土的 Ah 层土样进行了研究,认为可交换态 Ca 与水溶态氟含量之间无关联性^[12],而本文中得出的相关系数表明两者呈极显著的正相关,pH 值范围和土壤性质的不同有可能是导致差异的原因,两者关系有待进一步研究。

除了土壤相关性质外,土壤母质也是影响土壤中氟赋存形态的一个重要因素.母质为各种沉积物发育而成的土壤水溶态氟含量较高,如 6 号和 12 号土壤分别由河海相和海相沉积物发育而来,其水溶态氟含量最高;其次是泥质灰岩,如石灰土;晶屑熔凝灰岩最低,如莫干山黄壤.可交换态氟也是如此.这固然有 pH 的因素,与母质本身也不无关系.如在相近的 pH 条件下,土壤水溶态氟含量:紫色砂页岩($pH = 5.78$) > 紫色页岩($pH = 5.82$),酸性岩浆岩($pH = 5.25$) > 晶屑熔凝灰岩($pH = 5.42$).

作为衡量土壤含氟量的重要指标的全氟,在我国土壤中,其变化范围为 191 ~ 1012 mg/kg,平均为 478 mg/kg^[13].在本研究中土壤类型不同,全氟含量差异显著,1、3、7、10、12、13、15 号土壤的全氟含量均高于

全国平均值,其中紫色砂页岩上发育的紫砂泥田(10 号土壤)全氟含量高达 845.2 ± 29.7 mg/kg.发育于玄武岩母质的红粘田,全氟含量最低,为 282.6 ± 11.6 mg/kg.

2.3 氟的赋存形态与土壤性质之间的逐步回归分析

对 15 种土壤的理化性质进行相关分析发现,土壤 pH 值与 CEC、可交换性 Ca 之间呈极显著正相关关系,相关系数分别为 0.8712 和 0.9271.显然, pH 值和 CEC 之间, pH 值和可交换性 Ca 之间存在多重共线性.为进一步检验包括 CEC 和可交换性 Ca 在内的土壤性质对氟的赋存形态的影响.我们采用 DPS 数理统计系统^[14]对实验结果进行了逐步回归分析,求出的回归方程见表 6.所建方程的复相关系数大多在 0.8 以上,可以认为方程拟合可靠.

表 6 土壤氟的赋存形态与土壤性质之间的逐步回归方程

Table 6 Stepwise linear regression equations for different fraction contents and relative percentages of fluoride in the soils in relation to soil properties

形态	逐步回归方程	复相关系数	F	标准回归系数
Ws-F	$Ws-F = 1.15pH - 0.04Clay + 0.15Ex-Ca - 1.11AoAl - 4.23$ ($p = 0.0000$)	0.9815	65.66	$pH: 0.52, Clay: 0.17, Ex-Ca: 0.49, AoAl: 0.2$
Ex-F	$Ex-F = 2.70pH + 0.22O.M - 14.05$ ($p = 0.0001$)	0.8736	20.06	$pH: 0.7, O.M: 0.37$
AoFe-F	$AoFe-F = -0.04Clay + 2.22AoFe + 0.48AoAl + 0.99$ ($p = 0.0038$)	0.8309	8.18	$Clay: 0.88, AoFe: 0.96, AoAl: 0.4$
Or-F	$Or-F = 0.08O.M + 0.22$ ($p = 0.0348$)	0.5661	5.66	

分析结果表明, pH、交换性钙、无定形 Al 以及粘粒的含量对水溶态氟的含量均有一定贡献.其中土壤 pH 值对土壤中水溶态氟的影响,超过了交换性钙和无定形铝对水溶态氟含量的影响.可交换态氟的主要决定因子是土壤 pH,有机质含量对其也有一定影响.铁锰结合态氟与土壤性质的逐步回归方程中,选入的土壤参数有粘粒含量,无定形 Fe 和无定形 Al,标准回归系数分别为 0.88、0.96 和 0.4.因此在本研究条件下,该形态的主要影响因子是无定形 Fe,其次是粘粒含量,无定形 Al 含量对该形态氟的含量影响最小.从所选参数看,粘粒出现频率也较高,对除了有机态氟的其它各种形态的氟含量均有一定的影响.残余态氟与土壤性质的相关关系未达到统计学上的显著水平,未能建立回归方程.有机态氟与各土壤性质的逐步回归方程中,只将有机质选入作为参数,这也说明了有机态氟的形态区分方法有较好的选择性.

参考文献:

1 陈国阶,余大富.环境中的氟.北京:科学出版社,1990. 64 ~ 84.
2 Walter W Wenzel, Winfried E H Blum. Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils. Soil Science, 1992, 153(5): 357 ~ 360.

3 Barrow N J, Shaw T C. Effect of strength and nature of the cation on the desorption of fluoride from soil. Journal of Science, 1982, 33: 219 ~ 231.
4 Barrow N J and Shaw T C. The slow reactions between soil and anions: effect of time and temperature of contact on fluoride. Soil Science, 1977, 124(5): 265 ~ 278.
5 刘忠翰.红壤氟保持容量的研究.土壤学报,1988, 25(3): 236 ~ 242.
6 Tessier A et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Ana. Chem., 1979, 51(7): 844.
7 熊毅等编著.土壤胶体研究法(第二册).北京:科学出版社,1985. 241.
8 南京农业大学主编.土壤农化分析(第二版).北京:中国农业出版社,1998. 29, 96.
9 何振立,周启星,谢正苗.污染及有益元素的土壤化学平衡.北京:中国环境科学出版社,1998. 315.
10 城乡建设环境保护部环境保护局.环境监测分析方法.北京:中国环境科学出版社,1983. 316 ~ 318.
11 Alberto Enrique villa. Rapid method for determining fluoride in vegetation using an ion-selective electrode. Analyst, 1979, 104: 545 ~ 551.
12 Water W W, Winfried E H B. Fluoride speciation and mobility in F-contaminated soils. Soil Science, 1992, 153(5): 357.
13 中国环境监测总站等主编.中国土壤元素背景值.北京:中国环境科学出版社,1990. 87.
14 唐启义,冯明光.实用统计分析及其计算机处理平台.北京:中国农业出版社,1997. 56 ~ 108.