

- [28] Galzigna, L. *et al.*, *Clin. Chim. Acta.*, 26, 391 (1969).
[29] Johnson, M. K., *J. Neurochem.*, 23, 785 (1974).

- [30] Heywood, R. *et al.*, *Toxicol. Lett.*, 2, 11 (1978).
[31] Lieske, C. N. *et al.*, *Pestic. Biochem. Physiol.*, 13, 205 (1980).

土壤氟污染及其危害

余 大 富

(中国科学院成都地理研究所)

一、土壤氟污染概述

1. 涵义 接受外源氟的土壤不一定发生氟污染, 因为一定限量的氟将有益于生命活动^[1,2]. 因此, 在缺氟地区, 少量氟进入土壤无异于增加了土壤中的微量营养元素. 大量氟进入土壤出现下述表征之一者可视为土壤氟污染^[3,4,5,6]: (1) 土壤氟的小范围异常富集, 并呈现出由表层向下逐渐减少的剖面变化趋势; (2) 土壤水溶性氟的绝对含量及其在全氟中的比例显著升高 (未污染的正常土壤水溶性氟通常含量为 0.3—0.5ppm^[12]); (3) 作物生长发育受到抑制, 收获物中氟残留量增高; (4) 局部地下水出现非其它原因的氟污染.

2. 污染概况 大多数土壤氟污染事例出自于炼铝厂、炼钢厂、磷酸盐生产和烧制砖瓦的工厂附近地区以及施用磷酸盐肥料的土地上. 例如苏格兰炼铝厂、捷克斯洛伐克炼铝厂、美国蒙大拿化工厂、瑞士伐累地区的炼铝厂和磷酸盐工厂、Ohio 炼铝厂等周围地区出现土壤氟污染的情况都已有报道^[5,8]. 土壤氟污染的程度受进氟形式和进氟强度 (数量和速率) 的影响. 据资料^[5], 捷克斯洛伐克炼铝厂附近土壤接纳的氟为 10.7 公斤/公顷·年. 美国宾夕法尼亚地区有代表性的施肥水平 (50—100 公斤 P_2O_5 /公顷·年) 使土壤净增氟 5—10 ppm/公顷·年^[9].

迄今, 我国的土壤氟污染以工业氟源附近为主, 特别是在数量多且分散于全国各地的磷肥厂附近. 据我们和其它单位^[3]对西南地区十几个磷肥厂附近地区的调查, 绝大多数厂附近或沿下风向 1—5 公里范围内都不同程度地出现了土壤氟污染. 规模较大的钢铁厂和炼铝 (铝制品) 厂虽为数较少, 但一旦发生土壤氟污染, 其范围比磷肥厂污染范围远得多^[7,10].

使用含氟污水灌溉可能导致土壤积累氟^[11], 但经脱氟处理的污水一般不致造成氟对土壤的污染.

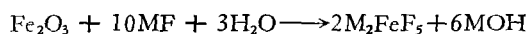
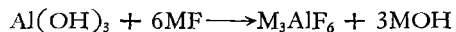
3. 影响因素 风向、降水等级对土壤氟污染的强度、程度有显著影响. 下风向比上风向土壤污染严重, 降水量大而季节性明显的地区土壤氟污染较轻. 如苏格兰某炼铝厂下风向 7 英里处土壤含氟量为对照土壤的 4 倍, 而上风向 3 英里处就已接近对照土壤的含氟量了^[5]. 我们调查到了风向的类似影响^[4].

地形和植被对外源氟进入土壤和氟从土壤中排走或积累的过程有很大影响^[5,8,10], 土地利用形式的影响也很显著^[3]. 此外, 土壤含氟背景值在世界各地悬殊很大 (0—184,000ppm^[5], 常见浓度为 50—800ppm^[8]), 因此, 引起各地土壤氟污染的外源氟添加量显然也是很不相同的.

二、土壤氟污染化学

1. 土壤对外源氟的固定

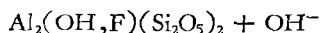
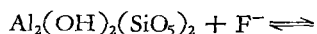
固定机制 据现有资料^[12-16], 土壤固定外源氟的现象, 实质上是土壤胶体对氟离子和氟化物分子的吸收作用. 它包含极其复杂的物理及化学反应过程. 不同土壤因组成不同而有很大差异. P. M. Huang 等人以中性氟化物溶液与土壤中经常出现的层状硅酸盐和铝、铁氧化物进行研究后指出^[16], 氟离子使这些矿物晶格解体, 将晶格上的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 带进溶液, 并按下式释放 OH^- :



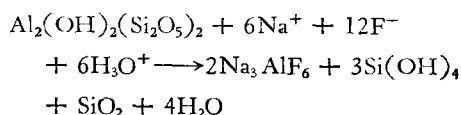
他们还证明, F^- 直接取代晶格 OH^- 的作用虽然存在, 却是非常次要的作用形式.

H. Hani 发现^[12], 中性氟化物溶液与标准伊利石不发生反应. 但是, 在 pH 4.7 的特定酸性反应条件下可发生下述形式的反应:

开始一小时内的变化可用交换反应这种形式来说明, 即



一小时以后的变化则表现为生成冰晶石沉淀的反应形式, 即



Hani 的这个研究进一步说明了氟与土壤胶体(矿物)上的 OH^- 的直接取代, 使原来的矿物解体而生成新化合物两者间的关系及复杂的反应过程. 同时也说明, 土壤对外源氟的固定不仅与土壤组成有关, 也受反应体系的 pH 值的显著影响.

固定能力 尽管土壤固定氟的反应过程比较复杂, 但许多情况下可应用兰米尔(Lang-mire) 吸附等温线来描述其固定行为, 并可用兰米尔吸附方程式来计算反应达到平衡时的固定能力即最大吸附量^[12,15].

兰米尔等温吸附线和吸附公式的应用仅适于低浓度(小于 0.6—1 毫克分子 F^- /升溶液) 和非石灰性土壤^[14,15]. 浓度过高或含有(和施用) 石灰的土壤将导致氟的沉淀作用^[12,14]. 在某些土壤上吸附作用也可用 Freundlich 吸附等温线来描述, 仍只适于含低浓度氟的溶液^[15].

Omueti 等人根据多元回归分析资料指出, 同类土壤吸氟量与 pH 值、粘粒含量、有机碳和无定形铝(氢氧化铝)含量相关; 伊利诺斯的两种不同性质土壤对氟的吸附量与无定形铝的相关性最强, 其次是 pH, 与有机碳相关性最弱^[15,17,18]. pH 5.5—6.5 之间吸附量最大^[15]. 自然状态下伊利诺斯土壤的含氟量则大大依赖于粘粒含量和 pH 值^[17,18].

不同的矿物在不同浓度的含氟溶液中含氟能力相差很大(表 1), 它也是导致不同组成的土壤吸附能力差异的原因之一.

表 1 一些矿物在不同浓度氟溶液中的吸附能力^[1,17]

矿物	饱和 泥浆 的 pH 值	在指定的平衡液浓度时对 氟的吸附量				兰米尔常数	
		2Mg/L	4Mg/L	8Mg/L	16Mg/L	吸附 能力	平衡 常数
		mg/kg				1/mg	
三水铝石	7.0	80	110	135	140	222	0.25
针铁矿	7.0	微	微	20	30	—	—
高岭石	6.2	100	160	250	295	416	0.16
高岭石	5.0	70	110	170	200	270	0.19
脱水埃洛石	6.1	580	840	1210	1400	1780	0.23
水合埃洛石	7.0	420	740	1200	1777	3333	0.07
皂土	8.7	微	微	微	微	—	—
蛭石	8.5	微	微	微	微	—	—
氢氧化铝	6.3	21800	30400	31300	32600	34500	1.45

2. 土壤中氟的转移和净化

土壤固相存在的氟化(矿)物和吸附态氟处于相对稳定状态, 它们的迁移大大依赖于土壤的水分状况和水动力过程, 同时也与土壤中氟的活性有关. 一般说来, 影响吸附能力的因素都将影响土壤氟的活性^[12,15,17,19].

水是土壤氟化学反应必不可少的条件,

很多情况下它本身也是一种反应物。水动力过程则是土壤氟发生实质性净化的根本动力。土壤 pH 值在很大程度上决定了土壤氟的活性^[19,20]。针对 pH 的影响,日本学者提出了一个土壤可溶性氟存在状态的假定图^[19]。

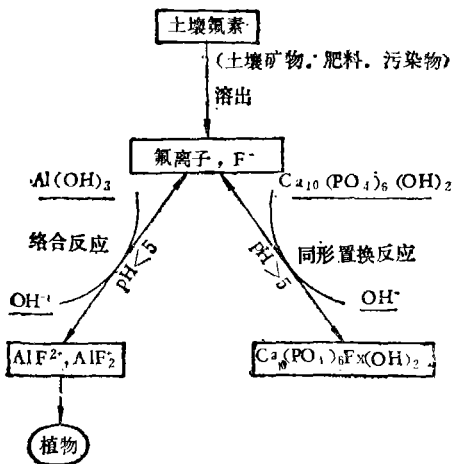


图1 土壤可溶性氟的存在状态及其转化

土壤中一些活性强或与氟有强亲和力的元素的存在,对土壤氟的活性(从而对其迁移转化)有明显影响。R. Chhabra 等人的研究表明,Na⁺使更多的吸附态氟转入溶液,因而

提高了土壤氟的活性。加入石膏(硫酸钙)后,土壤水溶性氟明显降低,这是由于强酸弱碱盐引起了土壤 pH 和 Na⁺ 含量降低,因而更多的氟重新转入吸附态^[14]。

酸性土壤中被无定形铝吸附成络离子态的氟的活性强于氟化物沉淀,但若加入石灰(Ca²⁺),大量活动性氟将被 Ca²⁺ 牢固地固定下来,因而可使土壤中活性强的水溶性氟含量降低 2—3 倍^[12]。

土壤中氟的净化是与氟的活性和迁移作用紧密联系的一种氟运动过程。除了在水参与下的物理、化学净化外,还包括由植物和土壤动物吸收、富集和移出的生物净化作用。

三、土壤氟污染的危害

1. 植物从土壤中吸收氟

吸收机制 目前尚未完全弄清植物吸收土壤氟的机制。一些研究者提出,植物吸收氟与吸收铝的数量呈高度正相关^[12,21,22]。茶树吸收氟也与吸收铁和锰呈正相关^[21]。他们认为 F-Al 络合体 (AlF²⁺ 和 AlF₂⁺) 是氟进入植物体并发生运转的主要形态(图1和图2)^[19,21]。

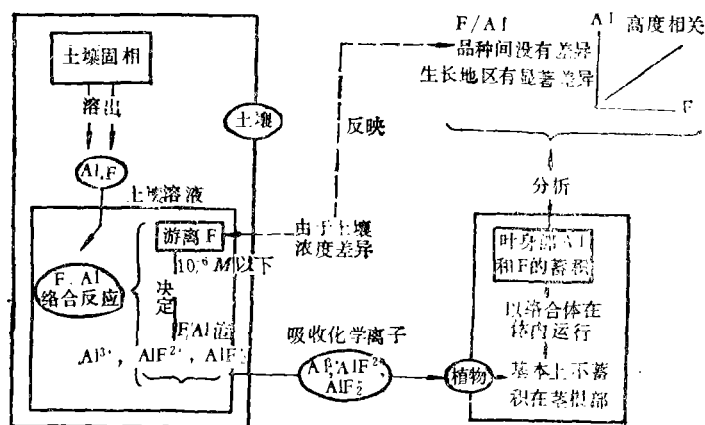


图2 茶树吸收土壤氟的机制(假设图)

影响因素 包括植物本身和土壤两方面。各种植物生理、生态特性的差异,导致吸氟能力的明显不同。有的种吸氟力强,如茶

科^[23,24];有的种吸氟力弱。据资料^[11],在同样盆栽实验条件下,吸氟力大小为水稻>大豆>玉米。

植物吸氟数量与土壤水溶性氟含量呈直线增长^[25]或正相关^[4]。土壤水溶性氟则受土壤 pH 值和其它许多因素影响^[6,12,15,20,25]。据报道,正常土壤中水溶性氟仅为总氟的 0.05%,盐土中该比值为 0.78%,碱土为 1.24%^[6]。某些植物营养元素如磷可抑制水稻从土壤吸收氟^[26],但不影响小麦吸氟^[25];硼能大大促进植物吸收土壤氟^[5]。

2. 土壤氟污染对作物的危害

危害特点和症状 与大气氟污染不同,土壤氟污染对作物的危害是慢性累积性生理障碍过程,主要表现为:(1)生育前期干物质累积量减少,成熟期谷粒产量降低^[1,14,25,26];(2)分蘖减少、分蘖成穗率降低^[1];(3)伤害营养吸收组织和光合成组织,出现类似于大气氟污染的某些症状^[1,11]。

作用和残留部位的差异 某些植物如水稻从根吸收的氟易于运转到叶片累积起来^[28],但根通常仍是氟残留量最高的部位^[11]。一般说来,作物的籽实含氟量是比较低的^[11,25]。

氟在植物体内累积最多的部位不一定是其受害最严重、最明显的氟害作用部位。有人发现,小麦秸秆氟残留量随土壤水溶性氟的增加而呈直线型增加,但籽粒含氟量则增加甚微。小麦作物受氟害最明显的部位却是籽粒减产显著,秸秆减产不明显,而且其减产资料不具有统计学意义^[25]。

危害浓度 A. Singh 等人以苏打土进行盆栽小麦试验,引起小麦减产的土壤水溶性氟临界浓度是 22ppm,它低于水稻、更大大低于萝卜和苜蓿(60ppm)氟害临界浓度^[25,26]。

危害浓度的另一涵义是外源氟添加量与作物出现氟害的关系。H. Hani 向酸性土中加入 200ppm 氟(含水溶性氟 24ppm)引起玉米减产^[12];A. Singh 等人在交换性钠为 30%的土壤上加入 50ppm 氟引起水稻减产,而在含钠度 70%土壤只加 25ppm 就导致水稻减产。若加入一定量 P_2O_5 ,危害浓度大大提高,

甚至抵消了危害^[25]。由此可以看出危害浓度也受多种因素制约,甚至连种植季节和生育阶段都有影响。例如,加入 100ppm 氟可使晚稻减产 14.8%,但同样浓度的氟反使早稻略有增产^[11];虽然小麦显著减产的加氟浓度仅为 25ppm,然而使小麦生育前期显著受害的浓度却高达 200ppm^[25]。

3. 对牲畜和人体的影响

土壤氟污染不直接作用于牲畜和人体,但它能通过饮水和食物链对牲畜和人体健康产生不利影响。我国南、北方都有因粮食和蔬菜富含氟(来自土壤)而导致地方性氟中毒的事例。贵州西部某些地区,居民从粮食和蔬菜、茶叶中摄氟量平均为 8 毫克 F^- /人·天,个别高达 9.2 毫克 F^- /人·天^[27]。我国东北某高氟区内,居民改饮低氟水 7—8 年后,由于食用当地生产的食料,少年儿童(非具氟中毒史的成人)仍发生比较严重的斑釉齿^[2]。又据国外资料*,苏联某磷酸盐工厂附近土壤受氟污染后,致使牧草和蔬菜含氟量增高,进而造成食用此种牧草的奶牛所产牛奶中含氟量增高,从而成为厂区附近氟中毒病因之一。这些事例可以证明土壤氟经由食物链确能对牲畜和人体施加不利影响。

四、结 语

研究土壤氟污染的目的在于认识其污染和危害机理,预防其发生、消除或减轻其危害。预防的重点在于取消或削弱其污染源,这在很大程度上取决于工业过程的工艺改革。对于已遭受或正在遭受氟污染的土壤,则应设法减轻或消除其危害作用。这可从两个方面入手采取一些人工措施:一是加速土壤氟的净化作用,二是降低土壤氟的生物活性即生物可利用性。

净化作用大大依赖于水,因而以水洗氟是一个需要着重考虑的因素。在干旱景观或

* 转引自西安医学院附属二院编:地方性氟中毒专辑(二),p. 149, 1979年。

盐碱土区尤其重要。与之相关的在质地粘重的土壤上掺沙的措施,将大大有利于氟的净化,因为粘土比砂土固定氟的作用强^[8],而透水性又弱。

许多因素可以降低土壤氟的生物活性。例如在苏打碱土上施用石膏,在酸性土上施用石灰。两种措施既能调节土壤 pH 使之接近或趋向中性,又可使活性强的离子态氟与 Ca^{2+} 形成难溶性的 CaF_2 沉淀而被固定下来,从而大大降低土壤溶液中活性强的氟化物的浓度。

各地的区域环境条件和影响因素不同,因此,应根据当地的土壤氟污染和土地利用特征分别制定出切实可行的防治措施。

参 考 文 献

- [1] 叶兆杰等,环境污染与防治,1,10 (1981).
- [2] 宁夏区卫生防疫站等,地方性氟病的防治,7,16,人民卫生出版社,1976.
- [3] 刘纪昌,环境科学,2,9 (1979).
- [4] 余大富,环境科学丛刊,4,43 (1980).
- [5] Editorial, *Fluoride*, 11(1), 1 (1978).
- [6] R. S. Lavado et al., *Fluoride*, 12(1), 28 (1979).
- [7] 丁俊清,中国环境科学,创刊号,77 (1981).
- [8] 植物生态学译丛,第二集,8,科学出版社,1975.

- [9] Lawrence Gilpin et al., *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 44(2), 255 (1980).
- [10] 孔庆生,环境科学,5,47 (1981).
- [11] 中国科学院成都地理研究所,环境科学,2,13 (1979).
- [12] H. Häni., *Fluoride*, 11(1), 18 (1978).
- [13] C. A. Bower et al., *Soil. Science*, 103 (3), 151 (1967).
- [14] R. Chhabra et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 (1), 33 (1980).
- [15] J. A. I. Omuetti et al., *J. Soil. Sci.*, 28(4), 564 (1977).
- [16] P. M. Huang et al., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29 (6), 661 (1965).
- [17] J. A. I. Omuetti et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 (2), 247 (1980).
- [18] *ibid*, 41 (4), 771 (1977).
- [19] 山田秀和·服部共生,日本土壤肥科学雜誌,50,3,243 (1979).
- [20] *ibid*, 235 (1979).
- [21] *ibid*, 48, 7, 8, 253 (1977).
- [22] *ibid*, 262 (1977).
- [23] 植物生态学译丛,第二集,9,科学出版社,1975.
- [24] 山県 登,微量元素-環境科学特論,200,産業図書株式会社,1979.
- [25] A. Singh et al., *Soil Science*, 128 (2), 90 (1979).
- [26] A. Singh et al., *Soil Science*, 127 (2), 86 (1979).
- [27] 郭青,光明日报,1979年7月26日第二版.
- [28] 植物生理译丛,第二集,28,科学出版社,1975.

环境微生物学与环境医学

王家玲 蔡宏道

(武汉医学院环境医学专业)

环境科学研究的对象是以人类为中心的生态系统,其最终目的是保持自然生态平衡,以利于人类的生存与发展。各有关学科与环境科学相互渗透,产生了许多新的分支学科,其中包括环境微生物学与环境医学。本文试论环境微生物学及其与环境医学的关系。

一、环境微生物学

环境微生物学是环境科学中一门新型的

边缘学科,它的科学定义、研究内容与任务尚在不断完善之中。

环境微生物学 研究人类生存环境与微生物之间的相互关系与作用规律,尤其着重于研究微生物活动对于人类环境所产生的有益或有害影响;在当前污染日益严重的情况下,环境微生物学主要应深入研究并阐明微生物、污染物与环境三者间的相互关系与作用规律,为保护环境、造福人类服务。