

我国南方水源低氟成因探讨

陈静生 尹松 张朝生

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

摘要 本文比较了我国东部花岗岩上各类地带性土壤中的总氟、水萃取态氟含量及各类土壤对氟离子的吸附能力。总氟含量有自北向南递减的趋势。赤红壤与砖红壤氟含量最低, 水萃取态氟含量亦以赤红壤与砖红壤为最低。吸附实验表明, 东部土壤对氟离子的吸附能力依次为棕壤<黄壤<红壤<砖红壤。从地球化学角度考虑, 我国华南地区水源低氟的原因: ①氟在风化-成土过程中已达较强烈淋溶; ②氟矿物溶解度低; ③土壤对水溶液中氟离子的吸附能力较强。

关键词 土壤氟, 氟离子, 土壤吸附容量。

我国南方红壤与砖红壤地区, 除局部热矿水外, 一般地表水与地下水氟含量普遍偏低。如在广州, 早已发现, 由于饮水氟含量过低, 使儿童龋齿率升高, 故自 1965 年起即实行自来水加氟处理^[1]。又据资料, 1981 年在深圳市宝安县所测定的河水、井水及泉水共 588 份水样中, 有 493 份水样(占 84.69%)氟含量在 0.1mg/L 以下, 比饮水中氟的适宜浓度低 5—7 倍^[2]。为查明南方水源低氟成因, 笔者从以下几方面进行了初步研究。

一、我国南方水源低氟与赤红壤及砖红壤总氟含量的关系

在进行此项研究时, 为使问题相对简化, 以有利于对测试数据作出环境地球化学判断, 故选择我国东部沿海地区分布较广, 又有利于判断其风化淋溶强度的花岗岩风化壳及土壤进行采样。供研究的土壤类型及采样地点见表 1。样品用碱熔法分解, 用茜素磺酸锆比色法测定氟的含量。氟的测定结果亦列于表 1。

从表 1 可以看出, 我国东部花岗岩上发

表 1 我国东部花岗岩上发育的各类地带性土壤中总氟含量

土壤类型	采样地点	氟含量(mg/kg)
砖红壤	海南岛儋县	201.8
赤红壤	广东深圳	215.5
黄壤	安徽九华山	253.4
棕壤	青岛崂山	240.3
暗棕壤	大兴安岭	252.8
棕色针叶林土	大兴安岭	284.8
栗钙土	大兴安岭西侧	351.0

育的各类地带性土壤中总氟含量有自北向南递减的趋势。赤红壤与砖红壤氟含量最低。这一变化趋势反映了随着地区降雨量增加与岩石风化程度加强, 土壤中氟遭受淋溶的程度加强。刘英俊等指出^[3], 在岩石风化过程中氟易遭淋溶。如在德国某处, 新鲜花岗岩中氟的平均含量为 800mg/kg。而由于风化淋溶过程, 使其上接近地表 1—2m 处风化碎屑物中氟的含量降至 30mg/kg, 在离地表 30 cm 的土壤中氟的含量为 50mg/kg^[3]。

收稿日期: 1991 年 6 月 25 日

- [4] Hallenbeck W. H. et al., *Environmental Management*, 13 (2), 227 (1989).
 [5] Hans-Joachim Uth, *Environmental Management*, 13 (3), 317 (1989).
 [6] Калинин В. Г. и другие, *Энергетик*, (7), 32

- (1986).
 [7] Доманский С. Г. и другие, *Энергетик*, (2), 15 (1986).
 [8] 达格特 C.J.等, 国外环境科学技术, 58(1), 3(1990).
 [9] 金鹿年等, 环境污染与防治, 11(3), 17(1989).

全国 4093 个表层土壤氟含量的几何均值为 440mg/kg, 而其中 39 个砖红壤表层氟含量的几何均值仅为 219mg/kg^[4], 大大低于全国平均值。这也反映了我国南方土壤中的氟遭受了相对强烈的淋溶。

二、我国南方水源低氟与土壤中水萃取态氟含量的关系

选择广东省的赤红壤与红壤样品, 配制 pH 为 6, 7, 8 的各种水溶液, 以 1:25 的土水比, 震荡 2 小时, 过滤, 测定滤液中氟的含量, 以换算土壤中水萃取态氟的含量, 表 2 列出了测试结果, 同时列举其他地区水萃取态氟的含量作比较。

表 2 我国某些土壤中水萃取态氟含量(mg/kg)

土壤样品	水萃取态氟含量 (含量范围或均值)	资料来源
广东, 赤红壤与红壤	1.4—4.42	本文作者
内蒙赤峰土壤	7.53	高洪信, 1987 ^[6]
新疆乌市南郊土壤	8.8—10.23	吴继尧, 1987 ^[7]
河北宽城土壤	31.8—80.0	程淑等, 1987 ^[8]
内蒙包头市郊区土壤	6.1—62	郑宝山, 1983 ^[9]

从表 2 的数据可知, 我国各地土壤中水萃取态氟的含量在 0.48—61.9mg/kg 之间, 相当于 $10^{-4.5}$ — $10^{-6.6}$ mol/L, 与国际文献中所报导的土壤中氟矿物的溶解度的数值范围一致。Larsen 和 Widdowson 曾分析测试了英国 100 个土壤样品中水萃取态氟的含量为 $10^{-4.21}$ — $10^{-6.05}$ mol/L^[5]。

从表 2 也可以看出, 在所列举的我国各地土壤中以广东省赤红壤和红壤中水萃取态氟含量为最低。这与表 1 显示的总氟变化趋势是一致的, 说明在现代条件下我国南方土壤向循环水提供氟离子的能力相对较低。这是我国南方水源低氟的可能的原因之一。

关于土壤中水萃取态氟含量的控制因素, M. A. Elrashidi 与 W. L. Lindsay 通过实验研究发现, 在强酸性土壤中氟的溶解

度主要受控于 $\text{AlF}_3(\text{固})$; 在微酸性土壤中则主要受控于 $\text{CaF}_2(\text{固})$; 在中性和碱性土壤中受控于 $\text{KMg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_7\text{F}_2(\text{固})$ 。尽管还有一些其他过程, 如土壤中氢氧化铝与氢氧化铁胶体上的 OH^- 可以与 F^- 进行交换, 以及土壤溶液的离子强度可能对氟矿物的溶解度有影响, FeF_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 矿物的溶解作用也有一定影响, 但上述矿物的沉淀-溶解平衡起着主导作用。其反应的平衡常数列于表 3^[5]。

表 3 土壤中氟矿物的溶解反应平衡常数^[5]

	logK°
$\text{AlF}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{F}^-$	-17.61
$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	-10.41
$\text{FeF}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^-$	-19.32
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F} \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{F}^-$	-0.95
$\text{KMg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_7\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{F}^-$	7.85

研究已表明, 我国北方风化壳及土壤属硅铝风化壳类型, 往南, 风化壳及土壤的富铝化程度加强。表 4 列举我国东部花岗岩上发育的各种地带性土壤的 Al_2O_3 含量及粘粒

表 4 我国东部花岗岩上不同土类的 Al_2O_3 含量与粘粒 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率^[10]

土壤类型	深度(cm)	Al_2O_3 含量(%)	粘粒 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比率
砖红壤	0—25	13.15	1.90
	25—50	12.58	1.83
	50—80	16.80	1.79
	<85	17.70	1.86
红壤	10—15	14.01	2.15
	15—40	15.43	2.05
	40—60	15.67	2.17
	<95	16.92	
黄棕壤	13—26	11.49	2.14
	26—45	12.89	2.22
	45—68	15.88	2.10
	<68	16.00	1.97
淋溶褐土	6—21	12.30	3.35
	31—43	12.69	3.27
	43—68	14.90	3.23
	<68	15.02	3.24

的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比率。

根据以上资料,可以设想,我国土壤中 AlF_3 含量有自北向南增多的趋势, $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ 有自南向北增多的趋势, AlF_3 , CaF_2 , $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ 的溶解反应平衡常数的差别决定了南方砖红壤与红壤中水萃取态氟含量相对较低,也决定了北方土壤中水萃取态氟含量相对较高。

上述机理可以解释成我国地带性土壤中水萃取态氟含量差别的原因。

三、我国南方水源低氟与土壤对氟离子吸附能力的关系

已查明,土壤对氟的吸附过程就是 F^- 同土壤胶体表面的配位离子进行交换,使配位离子释放而进入溶液的过程。这种交换主要发生在 F^- 与配位羟基之间。我们借用何群等研究土壤胶体表面羟基释放的方法来研究不同地区土壤对氟的吸附能力的差异^[1],具体方法如下:

选取发育在我国南方花岗岩上的赤红壤、红壤和黄壤等样品,称取 1g 土样,先按 1:25 的比例加入 1mol/L NaCl 溶液浸泡 8 小时,使土壤胶体为 Na^+ 所饱和,以消除其它吸附性离子的干扰,然后按 1:50 的土水比,分别加入 0.1 和 0.5 mol/L 的中性 NaF 溶液,浸泡半小时,振荡 3 小时,离心分离后,取 20ml 清液,加入 10ml 0.02mol/L 的 HCl ,加入指示剂酚酞 5 滴,用 0.02mol/L NaOH 回滴至微红。同时另取等体积的 NaF 溶液和等量的 HCl 进行滴定做为标准。结果见图 1。

从图中可以看出,不同土壤对氟离子吸附能力的差异很显著,即由暗棕壤、黄壤、红壤至赤红壤,土壤对氟离子的吸附能力愈来愈强。此结果与何群等的研究结果十分吻合^[1]。即我国南方土壤对氟的吸附能力大于北方土壤,也就是说,即使某些天然水中有较高浓度的氟,当其流经南方土壤和风化壳后,水中氟离子浓度必将大大降低。从理论上

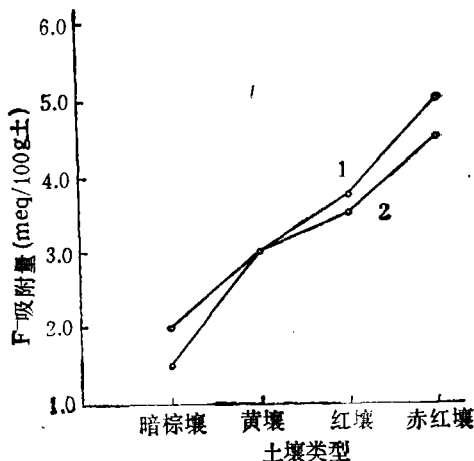


图 1 各类土壤对 F^- 的吸附

1. 0.5mol/L 2. 0.1mol/L

看,我国南方土壤对氟有较强吸附能力的原因在于:①富铝化土壤中的活性铝离子水解时生成的 OH^- 易与 F^- 进行交换;②土壤中氧化物表面的羟基 ($-\text{OH}$) 或水合基 ($-\text{OH}_2$) 可与氟离子进行配位体交换;③ AlF_3 的溶解常数也有利于水溶液中的氟离子由液相转入固相。

从以上几个方面的实验结果和对资料的分析可以看出,我国南方水源低氟既与南方红壤、砖红壤中的氟已达较强烈淋溶有关,也与南方土壤对氟离子有较强的吸附能力有关。

参 考 文 献

- [1] 黎兰馨,环境地球化学与健康,第87页,地震出版社,1987年
- [2] 陈运方,环境地球化学与健康,第128页,地震出版社,1987年
- [3] 刘英俊等,元素地球化学,第478页,科学出版社,北京,1984年
- [4] 中国环境监测总站,中国土壤元素背景值,第87、114页,中国环境科学出版社,北京,1990年
- [5] Elrashidi M. A. and W. L. Lindsay, *Soil Sci. Soc. AM. J.* 49, 1133 (1985).
- [6] 高洪信等,环境地球化学与健康,第158页,地震出版社,北京,1987年
- [7] 吴继尧,环境地球化学与健康,第120页,地震出版社,北京,1987年
- [8] 程淑等,环境地球化学与健康,第98页,地震出版社,北京,1987年

(下转第 74 页)

表 5 南京大厂区各监测点 S 污染状况评价

编 号	测 点	污染指数 (IPC)					污 染 等 级				
		挂片 SO ₂			叶 片		挂片 SO ₂			叶 片	
		实测	法桐	女贞	法桐	女贞	实测	法桐	女贞	法桐	女贞
1	化机厂	5.0	>9	3.6	2.3	2.2	III	≥IV	II	III	III
2	运输公司	17.4	>9	>9	1.9	4.6	IV	≥IV	≥IV	II	≥IV
3	氮肥(像旁)	7.3	4.2	>9	1.5	4.7	III	III	≥IV	II	≥IV
4	图书馆	3.2	5.1	3.2	1.8	1.6	II	III	II	II	II
5	南化一小	9.3	>9	>9	2.0	3.8	III	≥IV	≥IV	II	≥IV
6	太子山公园	4.6	4.7	>9	1.7	5.0	III	III	≥IV	II	≥IV
7	煤球场	1.7	3.7	2.9	1.3	1.4	II	II	II	II	II
8	南化三小	5.8	3.8	>9	1.4	3.7	III	II	≥IV	II	≥IV
9	监测站	2.0	3.0	3.2	1.1	1.7	II	II	II	I	II
10	化 校	1.3	3.2	—	1.2	—	I	II	—	I	—
11	催化剂厂	2.8	4.5	>9	1.6	3.6	II	III	≥IV	II	≥IV
12	磷肥厂	22.1	—	>9	—	6.1	IV	—	≥IV	—	≥IV
13	氮肥厂	19.5	—	>9	—	5.2	IV	—	≥IV	—	≥IV
14	六街区	3.5	2.1	2.8	0.8	1	II	II	II	I	I
15	潘 营	6.1	>9	—	2.3	—	III	≥IV	—	III	—

大气 SO₂ 测值是 4—9 月份的平均值, 而生物监测的时段, 二次采样所反映的是从叶片开展的 4 月到 7 月和 4 月到 9 月, 这中间存在相当大的差距, 这是误差的部分原因。

由表 5 的评价结果可以看出, 对南京大厂区空气 S 污染评价, 15 个监测点中有 6 个点生物监测与挂片法一致, 有 5 个点基本一致, 有 3 个点相差一个污染等级, 只有一个点相差两个污染等级。

通过上面的比较可以认为, 利用植物叶片含硫量的监测可以较为准确地评价南京地区大气硫污染状况。

三、初步结论

1. 法桐和女贞叶片的含硫量与大气中 SO₂ 浓度密切相关, 因此, 可以通过叶片含污量分析监测大气环境的污染程度。所建立的回归方程 (1) 可以很好地推算南京市大气

SO₂ 的浓度; 方程 (2) 可以测算南京市挂片 SO₂ 浓度; 方程 (3) 和 (4) 可以测算大厂区挂片 SO₂ 浓度。

2. 根据回归方程的测算值进行评价, 结果是可信的。它优于直接用叶片含污量的污染指数所做的评价。从表 4、5 可知, 直接用叶片污染指数评价的结果与理化参数的污染指数评价的结果有一定的系统偏差。这可能有两个原因: 一是两系统的标准不一致; 二是叶片污染指数计算时所用的背景数的误差影响。后者可能是主要的, 前者尚难定论, 笔者认为表 3 中的两类标准大致是吻合的。

参 考 文 献

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局环境监测分析方法编写组, 环境监测分析方法, 第 186—193、201—205 页, 城乡建设环境保护部环境保护局, 北京, 1983。
- [2] 潘如圭, 环境污染与防治, (5), 28 (1982)。
- [3] 李正方等, 中国环境科学, (2), 29 (1982)。

(上接第 70 页)

京, 1978 年

- [9] 邓宝山, 环境科学学报, 3(2), 113 (1983)
- [10] 中国科学院南京土壤所, 中国土壤, 科学出版社, 北

- [11] 何群, 土壤学报, 21(4), 401 (1984)

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

PSAM-A New Decolorizing Flocculant for Dyeing Wastewater. Gao Baoyu, Liu Baodong, Wang Shuren (Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan): Chin. J. Environ. Sci. 13(1), 1992, PP.

A new type of decolorizing flocculant, polysilicic acid containing metal ions (PSAM) was prepared. The properties and effectiveness of PSAM for wastewater treatment were studied and compared with those of PAC. Factors affecting decoloration and flocculation were examined. Experimental results show that pH value has great influence on the flocculating and decolorizing effect of PSAM. PSAM gives good effect in turbidity removal at pH 5.5—10.5. The best decolorizing effect of PSAM was observed at pH 6—8 and 13. Compared with PAC, PSAM gives not only good flocculation effect but also good result in color removal.

Key words: polysilicic acid containing metal ions, inorganic polymer decolorizing flocculant, decoloration, flocculation.

Catalysts and Process for the Elimination of Organic Nitrogen Pollutants. Yuan Xianxin, Luo Mengfei, Chen*Min, Ma Luoya, Jin Songshou (Dept. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, pp.

Deep oxidation of volatile organic nitrogen pollutants such as *N*-dimethylformamide (DMF) and butylamine could be achieved under the catalysis of PCN-1 and PCN-2. The activity of the two catalysts were studied. Experiment results show that the effect of a double bed composed of PCN-1 and PCN-2 is better than any single catalyst bed for purifying DMF or the mixed vapors of DMF with toluene or methylethylacetone. The vapors could be completely oxidized and basically no NO_x came out at working temperature ranging from 240 to 300°C. The purified stream was essentially odourless and colourless. This technology proved to be suitable for the purification of exhaust gas in the process of producing PU synthetic leather.

Key words: organic nitrogen compounds, purification of organic nitrogen vapour, double catalyst bed.

An Approach to Regional Comprehensive Environmental Risk Assessment in an Oilfield. Yang Xiaosong, Wang Huadong, Ning Datong (Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

The major interest of Environmental Risk Assessment (ERA) lies in the uncertainty of accidental occurrence in the environment. This paper aims at making trial approach on comprehensive ERA in a regional limits. The authors advanced some relevant concept, procedure and method of regional ERA. Furthermore, the Panjin Oil Field was taken as an example for regional integrated study on

ERA, and encouraging results have been acquired.

Key words: regional environment, environmental risk assessment; risk management.

A Study on the Reasons of the Low Flourine Content in Groundwater in Southeast China. Chen Jingsheng, Yin song, Zhang Chaosheng (Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

Total flourine content and water extractable flourine content in zonal soils developed on granite from northeast China, north China, middle China and south-east China were compared, and the adsorption capacity for flourine anion of these soils were studied. The total flourine content in soils decreases from north to south, with the lowest in lateritic soil and laterite, and the water extractable flourine content varies in the same way. Adsorption experiment results show that in the eastern part of China, adsorption capacity of soils for flourine anion increases successively from brown soil, yellow soil to red soil and laterite. Considering from the viewpoint of geochemistry, the reason for low flourine content in water resources in south-east China lies on: (1) the heavy leaching of flourine during the process of the weathering of granite into soils. (2) the high hydroxyl content of the soils in southeast China resulting in high exchange capacities for flourine anion.

Key words: flouring in soil, flourine anion, soil adsorption capacity.

Relationship between Sulfur Content in Plants and Atmospheric SO_2 Concentration in Nanjing City and Its Application in Assessment of Air Pollution. Jiang Jinrong, Xu Yigang (Nanjing Institute of Environmental Science, NEPA), Shi Lei, Xu Jianhua (Nanjing Municipal Environmental Monitoring Station), Ye Jiahe, Tang Houdai (Environmental Monitoring Station of Nanjing Chemical Industry Company): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

Plane tree (*Platanus orientalis*) and glossy privet were chosen to monitor SO_2 pollution in 29 sites selected from 14 locations in general air polluted areas and 15 locations in heavy industrial polluted areas in Nanjing city. The leaves of the plants and air samples in the sites were collected and analyzed for sulfur. Analytical results show that sulfur contents in the leaves of plants were closely related to SO_2 concentrations in the air. It is concluded that under general air pollution, linear regression function can be used to properly estimate SO_2 concentrations in the air and to assess air pollution level. However under conditions of serious or very serious air pollution, exponential regression function can be used in the proper estimation of SO_2 concentrations in the air and assessment of air pollution level.