

Fluorine Pollution and Pollution Sources of the Paddy Soils in a Lead-Zinc Mining Area

Hui Wu, Chuan Wu, Xue-e Wu, Ling Huang, Shengguo Xue*

School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan
Email: sgxue@csu.edu.cn, sgxue70@hotmail.com

Received: Apr. 4th, 2015; accepted: Apr. 16th, 2015; published: Apr. 21st, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

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



Open Access

Abstract

Fluorine pollution of a certain lead-zinc mining area and pollution sources of surrounding farmlands were investigated using mesh points method. The results showed that the fluorine pollution of the paddy soils was serious, with 73% of sampling areas higher than 800 mg·kg⁻¹, which would easily lead to endemic fluorosis. Average soil fluorine content was 1118 mg·kg⁻¹, and the average soil health index of fluorine was 1.36, and average soil pH was 5.40. Soil lead contents were ranged from 43 mg·kg⁻¹ to 4961 mg·kg⁻¹, with an average of 517 mg·kg⁻¹. Soil zinc contents were ranged from 83 mg·kg⁻¹ to 4620 mg·kg⁻¹, with an average of 650 mg·kg⁻¹. Moreover, fluorine contents were significantly positively correlated with pH ($P < 0.05$), and negatively correlated with lead contents. Fluorite mining, mineral mine mining and smelting may be the main sources of fluorine pollution in paddy soils of the investigated area. Soil parent material, pesticides and chemical fertilizers could cause fluorine contamination in the paddy soils. The research is potential for improving soil environments and the control of endemic fluorosis.

Keywords

Fluorine Pollution, Paddy Soil, Mining Area, Soil Health Index, Endemic Fluorosis

铅锌矿冶区水稻土氟污染状况及污染源分析

邬 卉, 吴 川, 吴雪娥, 黄 玲, 薛生国*

中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙

Email: sgxue@csu.edu.cn, sgxue70@hotmail.com

*通讯作者。

收稿日期：2015年4月4日；录用日期：2015年4月16日；发布日期：2015年4月21日

摘要

以华南某铅锌矿冶区周边农田为研究对象，利用网格布点法，系统调查研究区域水稻土壤氟污染状况，开展铅锌矿冶区周边农田土壤氟污染源分析。结果表明，水稻田土壤氟污染严重，73%的采样点土壤氟含量超过 $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，土壤氟含量平均值高达 $1118 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；土壤健康指数平均值为1.36，绝大部分采样区域处于土壤高氟污染区，易诱发地氟病；土壤pH值、铅锌含量与水稻土壤氟的分布存在相关关系，土壤氟含量与土壤pH值呈正相关，与土壤铅含量呈负相关；萤石矿开采和伴生萤石矿的开采是水稻土壤氟污染的主要来源。研究结果将为掌握当地土壤氟污染状况、预防地氟病发生、改善水稻田土壤环境提供科学依据。

关键词

氟污染，水稻土，矿区，土壤健康指数，地氟病

1. 引言

氟是人体健康所必需的一种微量元素，与牙齿、骨骼组织代谢密切相关，但氟含量过高将导致骨骼变形，影响人类的正常生理活动。地方性氟中毒(地氟病)是高氟地区居民常见疾病之一[1]。氟在化工电子行业的广泛应用、含氟矿物的开采以及化肥农药施用等人类活动将导致外源氟化物进入环境，引起土壤氟含量升高。当土壤氟含量超过 $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，人类通过食物链途径摄入高氟食物将诱发地氟病[2]。地氟病是一种世界性的地方病，中国地氟病问题尤为严峻。重庆巫山地氟病区土壤氟含量为 $1030 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [3]，贵州地氟病区土壤氟含量为 $948 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [4]，湖北恩施地区土壤氟含量最高达 $3300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [5]。仅贵州省就有约110万名8~12岁氟斑牙患者，约120万名16岁以上的临床氟骨症患者，全贵州省有约1900万人正受到氟中毒威胁[6]，土壤氟污染引起的地氟病问题正越来越引起政府和公众的高度关注。

华南地区有色金属矿产资源丰富，矿产资源开发在促进国民经济发展的同时，也带来一系列的环境污染和生态破坏问题。国内外学者对有色金属矿区土壤重金属污染问题研究关注较多[7] [8]，而对矿山开采造成的土壤氟污染问题研究鲜见报道[9]。本文针对我国有色金属矿区出现的环境问题，选取华南某铅锌矿周边农田为研究对象，通过系统调查研究，分析研究区水稻土壤氟污染状况，开展铅锌矿周边农田土壤氟污染状况及来源分析，为掌握当地土壤氟污染状况、预防地氟病发生、改善水稻田土壤环境提供科学依据。

2. 材料与方法

2.1. 研究区域概况

本文选取我国华南地区的一个典型有色金属矿冶区，铅锌矿产资源丰富，矿山开采已有100余年的历史，对当地土壤造成严重污染[10]。该区以岗丘为主要地貌特征，以丘陵为主要地形，平均海拔74 m；主要地带性土壤有红壤、黄壤，土质贫瘠、保水性差[11]；属于典型亚热带季风气候，年均气温 $17^{\circ}\text{C}\sim 18^{\circ}\text{C}$ ，四季分明，降水量丰富，水系众多。

2.2. 土壤采样点的布设及样品采集

2012年7~9月，依据铅锌矿冶区农田地理分布状况，采用网格布点法划分采样单元，使水稻田采样

点具有代表性和典型性。按 $500 \times 500 \text{ m}$ 网格设置采样点, 收集表层土壤样品(0~20 cm), 使用 GPS 定位, 记录采样点生态环境状况, 带回实验室备用。此次采样共采集 147 个样品, 采用 ArcGIS 10.0 软件对土壤采样点进行数字化处理。

2.3. 土壤样品分析

将土壤样品置于室内自然风干后磨碎, 过 20 目土壤筛, 装袋备用。风干的土壤样品首先采用氢氧化钠碱熔法进行预处理, 再采用氟离子选择电极法(GB/T 22104-2008 土壤质量氟化物的测定)测定土壤氟含量。

土壤样品铅锌含量的测定采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法[10], 使用智能控温电热板(DB-3A 型)进行消解, 并采用土壤标准物质(GSS-4)进行质量控制。铅、锌含量采用 ICP-AES 测定(Optima 5300DV 电感耦合等离子体光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司)。

2.4. 土壤健康质量评价

采用单因子指数法对研究区域水稻土进行土壤健康质量评价, 计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

其中, P_i 表示氟的土壤健康指数; C_i 为实际测量中土壤氟的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), S_i 为土壤氟评价标准($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

当土壤呈酸性时, 采用全氟指数评价。 C_i 为实际测量中土壤全氟含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), S_i 为我国地氟病发生区土壤氟含量的平均值($800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

当 $C_i < 200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $P_i < 0.25$, 土壤缺氟, 会导致龋齿; 当 $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \leq C_i < 800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.25 \leq P_i < 1.00$, 土壤正常; 当 $C_i \geq 800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $P_i \geq 1$, 土壤氟污染, 导致地氟病。

当土壤呈碱性时, 采用水溶态氟指数评价。 C_i 为实际测量中土壤水溶态氟含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), S_i 为我国地氟病发生区土壤水溶态氟的平均值($2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

当 $C_i < 0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $P_i < 0.20$, 土壤缺氟, 会导致龋齿; 当 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \leq C_i < 2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.20 \leq P_i < 1.00$, 土壤正常; 当 $C_i \geq 2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $P_i \geq 1.00$, 土壤氟污染, 导致地氟病[2] [12]。

2.5. 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS 10.0 软件进行对数据处理和统计分析。利用 GIS 软件平台 ArcGIS 10.0 中克里金法, 在约束条件下根据采样点的含量分布对土壤属性进行最优、无偏估值, 形成土壤质量空间分布图。

3. 结果与分析

3.1. 铅锌矿冶区水稻土氟污染空间分布

通过对铅锌矿冶区周边 147 个土壤样品分析, 发现调查区域水稻土氟污染严重。土壤氟含量分布范围 $135\sim 2982 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $1118 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 73% 采样点土壤氟含量超过临界值 $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 部分采样区域土壤氟含量更是高达 $2980 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 易诱发地氟病(图 1)。

147 个土壤样品 pH 平均值为 5.40, 最小值为 4.00, 绝大部分采样区域土壤呈现酸性。酸性土壤采用单因子指数法中的全氟指数对研究区域水稻土健康质量现状进行评价, 碱性土壤采用水溶态氟指数评价。结果表明: 研究区域水稻土土壤健康指数 P_i 范围为 0.15~3.72, 土壤健康指数平均值 P_i 为 1.36; $P_i > 1.00$ 的采样点占 73%, 绝大部分样点处于氟污染状态, 极易诱发地方性氟中毒, 影响当地居民身体健康。

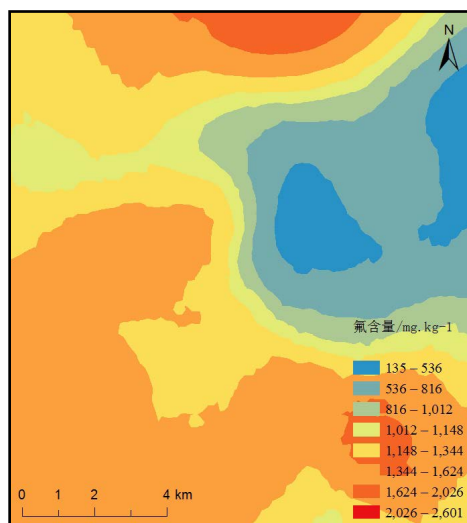


Figure 1. Spatial variation of paddy soil fluoride in the lead-zinc mining

图 1. 铅锌矿冶区水稻土氟污染空间分布

3.2. 水稻土氟污染分布与铅锌含量、pH 值的相关性

为研究铅锌矿冶区水稻土氟含量空间分布的影响因素，对研究区域 147 个土壤样品的铅锌含量、pH 值与氟含量进行相关性分析。结果表明：研究区土壤铅含量范围为 43~4961 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为 517 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；锌含量范围为 83~4620 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为 650 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。表 1 所示为水稻土氟含量与土壤 pH 值、铅锌含量之间的相关关系。从表 1 可以看出：水稻土氟含量与土壤 pH 值的相关系数为 0.19，呈显著正相关关系；土壤氟含量与铅含量的相关系数为 -0.20，呈显著负相关关系；氟含量与锌含量的相关系数为 -0.15。

图 2 所示为铅锌矿冶区水稻土氟含量与铅含量的散点图。由图 2 可以看到：土壤铅含量与氟含量呈负相关，这与土壤氟含量与铅含量相关性拟合结果一致(表 1)。研究区域土壤氟含量与土壤 pH 值、铅含量的相关关系表明：土壤氟含量受土壤 pH 值、铅含量的影响，这与 An [13] 等研究结果一致。

3.3. 铅锌矿冶区水稻土氟污染源分析

图 1 显示研究区域水稻土在北面和南面分别有一个高氟含量中心。图 3 表明，距离高氟中心越远，土壤氟含量越低。依据对研究区域的实地调查，研究区域北面的高氟中心附近有一个大型萤石矿床，储量丰富，萤石矿的主要化学成分是 CaF_2 ，其次为 SiO_2 ，二者占 94% 以上[14] [15]。萤石矿床的开采可能导致研究区域北面高氟中心的形成。研究区东南角有一银矿，银矿床氟含量较高[16]，山体岩石裸露，易发生风蚀风化，该区域主导风向为东北风，这将导致冶炼产生的烟尘飘向西南面，含氟化合物通过大气沉降方式进入水稻田，在南面形成高氟区。

华南地区矿产资源丰富，富含铅、锌、金、银、煤等矿产，萤石是有色金属矿常见的脉石矿物之一，金银、磷矿、方铅矿、闪锌矿等常伴生有萤石[16] [17]，这些矿物的开采及冶炼将导致外源氟化物进入土壤。研究区域中心冶炼、矿业企业较集中，土壤铅的含量由研究区中心向外围大致呈递减趋势，影响研究区氟含量的分布。

4. 讨论

氟是自然环境中广泛存在的一种元素，也是人体和生物正常生理活动必需的微量元素之一，萤石、

Table 1. Correlation between fluorine content and pH, Pb, Zn in paddy soil
表 1. 土壤氟含量与 pH、铅、锌含量的相关性

		pH	铅含量	锌含量
氟	Pearson 相关性	0.19*	-0.20*	-0.15
	显著性	0.02	0.02	0.07

注: *在 0.05 水平上显著相关($P < 0.05$); 样品数为 147。
 Note: *Indicate significant difference ($P < 0.05$); Sample number is 147.

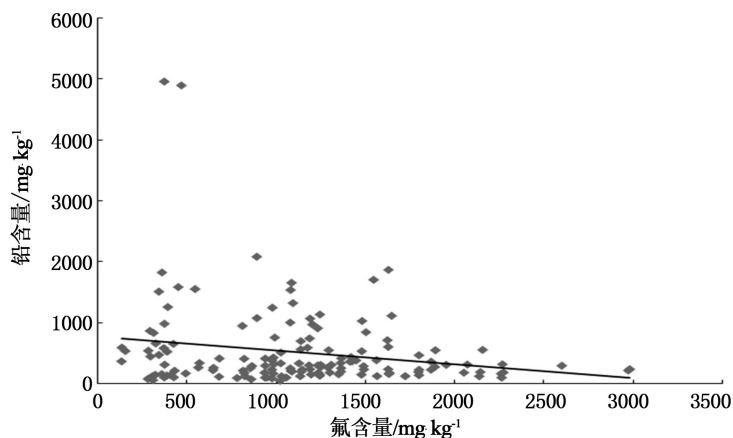


Figure 2. Scatter plot between fluorine content and lead of the paddy soils
图 2. 铅锌矿冶区水稻土氟含量与铅含量散点图

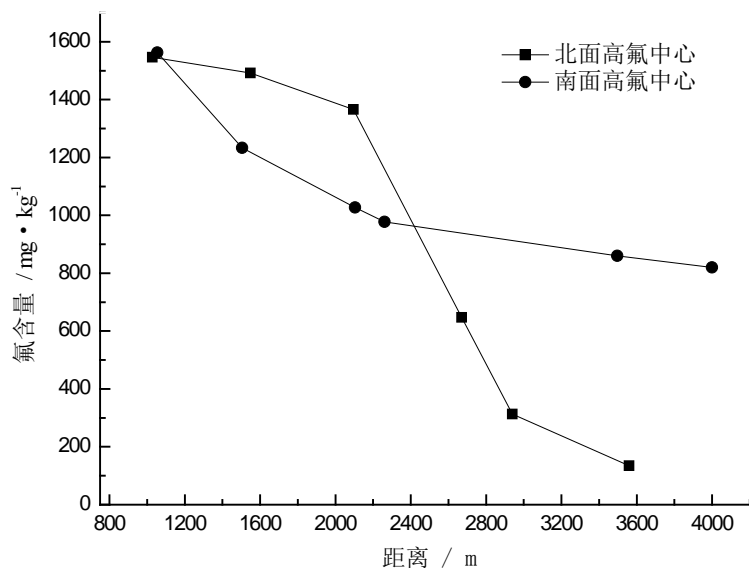


Figure 3. Correlation between fluorine content and pollution distance
图 3. 铅锌矿冶区水稻土氟含量与高氟中心距离的相关性

黑云母等矿物及对应的花岗岩、玄武岩、正长岩和页岩等母岩均含氟[18]。土壤中的氟最初来自成土母质母岩,不同成土母质形成的土壤,其含氟量有较大差异。研究区域表层土壤氟的背景值为 $608 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [19], 高于中国表层土壤氟含量背景值($478 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 处于土壤高氟背景区域。这可能是由于该铅锌矿冶区山体花岗岩裸露,酸性条件促进基岩风化,成土母质石英氟含量较高,风蚀水蚀等因素加速母质对土壤含氟量的影响[12]。此外,萤石矿、含氟矿物的开采加工和冶炼过程排放大量的含氟气体和烟尘,化工行业产

生的废水废渣也常含有氟化物，外源氟化物通过大气沉降和淋溶过程等途径进入土壤。

成土母质和工业生产是氟污染的重要来源，非点源污染也可能导致土壤氟含量升高。农业生产过程中，含氟农药、化肥施用等也可能导致外源氟进入土壤。2012年当地统计局发布数据显示，该市农用化肥使用量为88.61万吨(按实物量)，氮肥、磷肥、复合肥使用量均呈增长趋势；农药使用量为1.74万吨，同比增长近3%。复合肥中氟含量约 $29040 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、尿素为 $768 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、碳酸氢铵为 $104 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、磷肥为 $8968 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [20]。研究区域农田化肥使用量较大，一些农药中也含氟[21]，如氟乐灵、果尔、虎畏、除虫脲等。2004年，全球商品化的化学农药品种近600个，含氟农药67个。目前中国使用的200余种农药中，含氟农药品种占8%左右。为了持续提高农作物产量和质量，农业生产过程中大量施用化肥；随着病虫害发生频率的升高和变异种类的出现，农药使用量越来越多。因此，含氟农药、化肥的使用也可能是农田土壤氟污染的重要来源。

研究区域水稻土表层土壤氟含量平均值为 $1118 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，远远超过杭嘉湖地区水稻土氟含量(平均值为 $299 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [22]，也明显高于湖北恩施地氟病区(平均值为 $694 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、贵州地氟病区(平均值为 $948 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、重庆巫山地氟病区(平均值 $1030 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)等中国典型地氟病发生区表层土壤氟含量，土壤氟污染风险较大。高氟环境条件下生长的植物吸收过量氟会造成叶绿素和蛋白质含量降低，抑制合成酶的活性，破坏细胞膜结构从而影响植物的生长、发育及产量[23]。水稻是当地居民的主要粮食作物，土壤中的氟可通过食物链进入人体，使地氟病的发生概率升高[2]。长期生活在高氟地区的居民通过食物链途径摄入过量的氟化物，易造成骨骼变形，如佝偻、瘫痪等。铅锌矿冶区地氟病流行病学研究将在未来研究中进一步深入探讨。

5. 结论

1) 研究区域水稻土氟含量普遍较高，平均值约 $1118 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，超过中国地氟病发生区土壤氟含量临界值 $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤健康质量指数 P_i 平均为1.36，高达73%的采样区域处于土壤高氟污染区，易诱发地氟病发生。

2) 研究区域水稻田土壤pH平均值为5.40，铅、锌含量平均值分别为 $517 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $650 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；土壤氟含量与pH值呈明显的正相关关系，土壤氟含量与铅总量呈负相关关系；土壤氟含量与锌含量未发现显著的相关性。

3) 萤石矿开采和伴生萤石矿的开采可能是水稻土氟污染的主要来源，土壤母质风化和含氟农药化肥使用也可能导致外源氟化物进入土壤。

基金项目

国家公益性(环保)行业科研专项(201109056)。

参考文献 (References)

- [1] Cao, J.L., Chen, J.J., Wang, J.D., Jia, R.H., Xue, W.J., Luo, Y.J. and Gan, X. (2013) Effects of fluoride on liver apoptosis and Bcl-2, Bax protein expression in freshwater teleost, *Cyprinus carpio*. *Chemosphere*, **91**, 1203-1212.
- [2] 李静, 谢正苗, 徐建明, 吴卫红 (2005) 我国氟的土壤健康质量指标及评价方法的初步探讨. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, **31**, 593-597.
- [3] 陈高武, 唐将, 杨德生 (2007) 三峡库区地方性氟中毒病区与非病区土壤地化学. *长江流域资源与环境*, **16**, 379-383.
- [4] 张永航 (2007) 贵州省地氟病区土壤中氟的形态分布特征. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, **25**, 41-47.
- [5] 罗宏, 杨志峰 (2000) 湖北氟中毒流行的环境地理分析. *北京师范大学学报(自然科学版)*, **36**, 122-126.
- [6] 李达圣, 安冬, 何平 (2005) 贵州省燃煤型地方性氟中毒流行现状调查分析. *中国地方病学杂志*, **24**, 651-654.

- [7] Yuan, Y.N., Chai, L.Y., Yang, Z.H., Liao, Y.P., Deng, X.H. and Zhang, S.J. (2013) Application of polymeric aluminum salts in remediation of soil contaminated by Pb, Cd, Cu, and Zn. *Journal of Central South University*, **20**, 1638-1644.
- [8] 郭朝晖, 王凤永, 宋杰, 肖细元, 苗旭峰 (2011) 污染土壤 - 芦竹 - 水体中 As, Cd, Pb 和 Zn 的渗漏与迁移特征. *中南大学学报(自然科学版)*, **42**, 2184-2192.
- [9] 杨英, 赵彦琦, 田采霞 (2013) 铝厂附近农田土壤氟污染现状及防治措施研究. *环境科学与管理*, **38**, 75-78.
- [10] 郭朝晖, 宋杰, 肖细元, 黄虹, 苗旭峰 (2009) 有色矿冶区污染蔬菜土壤中重金属活性. *中南大学学报(自然科学版)*, **40**, 12-18.
- [11] 郑文武, 田亚平, 邹君, 邓运员, 刘晓燕, 邓美容 (2010) 基于 GIS 的南方丘陵生态脆弱区土地利用适宜性研究——以衡阳盆地为例. *地理与地理信息科学*, **26**, 79-83.
- [12] 谢正苗, 李静, 徐建明, 吴卫红 (2006) 基于 GIS 杭嘉湖平原土壤氟的质量评价. *环境科学*, **27**, 1026-1030.
- [13] An, J., Lee, H.A., Lee, J. and Yoon, H.O. (2015) Fluorine distribution in soil in the vicinity of an accidental spillage of hydrofluoric acid in Korea. *Chemosphere*, **119**, 577-582.
- [14] Msonda, K.W.M., Masamba, W.R.L. and Fabiano, E. (2007) A study of fluoride groundwater occurrence in Nathonje, Lilongwe, Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth*, **32**, 1178-1184.
- [15] 刘昌福 (2007) 湖南双江口萤石矿矿床特征、控矿因素及找矿标志. *中国矿业*, **16**, 96-98.
- [16] 刘铁庚, 叶霖, 李乙雨, 曾明果 (2002) 银矿与萤石的时空关系. *矿物学报*, **22**, 169-174.
- [17] 王振亮, 鲁瑞君, 林天亮, 吴新刚 (2013) 浅析中国萤石矿分布特征及其成矿规律. *中国非金属矿工业导刊*, **5**, 56-59.
- [18] Amit, B., Eva, K. and Mika, S. (2011) Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chemical Engineering Journal*, **171**, 811-840.
- [19] 农业环境背景值研究编写组 (1997) 农业环境背景值研究. 上海科学技术出版社, 上海.
- [20] 李随民, 栾文楼, 韩腾飞, 宋泽峰, 崔刑涛 (2012) 冀中南平原区土壤氟元素来源分析. *中国地质*, **39**, 794-803.
- [21] Wang, P., Wang, T.Y., Giesy, J.P. and Lu, Y.L. (2013) Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China. *Chemosphere*, **91**, 751-757.
- [22] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 李静, 陈建军 (2006) 杭嘉湖地区水稻土中氟的分布特征. *土壤学报*, **43**, 898-903.
- [23] Sinha, S., Saxena, R. and Singh, S. (2000) Fluoride removal from water by *Hydrilla verticillata* (l.f.) royle and its toxic effects. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **65**, 683-690.