

某氟化工园区土壤氟化物化学形态的研究

边归国¹, 卢卫², 谢殿荣³, 李玲玉³, 李景²

¹原福建省生态环境厅, 福建 福州

²福建省环境监测中心站, 福建 福州

³福建省泉州地质大队, 福建 泉州

收稿日期: 2026年5月9日; 录用日期: 2026年6月17日; 发布日期: 2026年7月28日

摘要

目的: 通过调查氟化工园区土壤氟化物的污染和迁移转化情况, 为防治氟化物对环境和人体健康提供技术支持。方法: 对园区8个点位在表层、中层和底层的总氟、水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸态、强有机态、残渣态等氟化物以及Ca、pH、阳离子交换量、洗失量、颗粒含量理化性质分析测试, 并分别进行不同深度土壤理化指标统计, 分析各氟化物赋存形态之间和理化指标之间的相关性。结果: 部分点位总氟化物已经超过高氟病区800 mg/kg浓度值, 水溶态等具有生态活性的氟化物均高于其它地区, 部分点位的残渣态却明显低于相关报道。土壤理化指标含量对不同氟化物赋存形态的影响也不同。结论: 目前某氟化工园区土壤已经遭受氟化物的污染, 应采取有效措施防控污染并进行土壤修复。

关键词

氟化工园区, 土壤, 氟化物, 化学形态

Study on Chemical Speciation of Fluoride in Soil of a Fluorine Chemical Industrial Park

Guiguo Bian¹, Wei Lu², Dianrong Xie³, Lingyu Li³, Jing Li²

¹Fujian Provincial Department of Ecology and Environment, Fuzhou Fujian

²Fujian Environment Monitoring Center Station, Fuzhou Fujian

³Fujian Province Geological Group of Quanzhou, Quanzhou Fujian

Received: May 9, 2026; accepted: June 17, 2026; published: July 28, 2026

Abstract

Objective: To investigate the pollution and migration transformation of fluorides in the soil of a fluorine chemical industrial park, providing technical support prevention and control of fluoride

文章引用: 边归国, 卢卫, 谢殿荣, 李玲玉, 李景. 某氟化工园区土壤氟化物化学形态的研究[J]. 土壤科学, 2026, 14(3): 203-212. DOI: 10.12677/hjss.2026.143020

hazards to the environment and human health. Methods: The total fluoride, water-soluble, ion-exchangeable, carbonate-bound, humic-bound, strong organic-bound, and residual fractions, as well as the physicochemical properties (Ca, pH, cation exchange capacity, leaching amount, and particle content) of samples from 8 sites at surface, middle, and bottom layers were analyzed. Statistical analysis of soil physicochemical indicators at different depths was conducted, and the correlations between different fluoridation forms and physicochemical indicators were analyzed. **Results:** The total fluoride concentration at some sites exceeded the threshold of 800 mg/kg for high-fluoride. Ecologically active fluorides, such as water-soluble fractions, were higher than in other regions, while the residual fraction at some sites was significantly lower than reported values. The content of soil physicochemical indicators had varying effects on different fluoride speciation forms. **Conclusion:** The soil in the fluorine chemical industrial park has been contaminated by fluorides; effective measures should be taken to control pollution and conduct soil remediation.

Keywords

Fluorochemical Industrial Park, Soil, Fluoride, Chemical Speciation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

从上世纪七十年代,国内外相继开展了土壤中氟化物赋存形态、时空分布等的研究[1]-[5]。近年来,该领域研究又有新进展,在赋存形态[6]-[8]、时空分布[4] [8]-[10]、氟化物来源[11]-[13]、风险评估[14] [15]、氟化物转化[16]等方面多有报道,陈琼[17]、孙燕[18]、谭一新[19]等针对化工企业氟化物的污染现状进行调查。但对化工园区土壤氟化物的研究鲜见报道[20],尤其是氟化工园区土壤氟化物形态和迁移转化方面的研究尚未见报道。氟化工园区企业对土壤污染主要是生产装置区域、物料储存区域及废水、废渣等处置设施区域等。对土壤的污染主要途径有废水排放、大气沉降、垂直入渗、雨水淋溶等。通过研究氟化工园区土壤氟化物化学形态和迁移转化,为深入开展污染地块土壤氟化物的赋存形态、形成机理、迁移转化规律、污染修复等研究奠定基础。

2. 材料与方法

2.1. 研究区域概况

某氟化工园区规划面积约 18.15 平方公里,主要产业定位精细化工、氟新材料、生物医药、新能源、纺织、机械制造等,重点发展氟新材料、生物医药。其中依托一批行业龙头企业,打造全国氟新材料产业基地,重点发展含氟精细化学品、新型制冷剂 ODS 及其替代品和四氟乙烯、六氟丙烯下游含氟聚合物、氟树脂、氟橡胶等绿色、环保、高附加值氟新材料。生物医药产业重点引进制剂及成品药生产企业作为龙头企业,整合带动园区现有生物医药企业形成集聚。

2.2. 样品点位布设与采集

根据园区内氟化工企业的分布、工艺过程和风向等综合因素,优化选取 8 个土壤点位,如图 1 所示。采用 XY-1A 冲击式无扰动型钻机开展土孔钻探工作。采样深度分别为 0~0.5 m、0.5~1.0 m、1.0~1.5 m。土孔钻探按照钻机架设、开孔、钻进、取样的流程。样品的保存与流转参照《重点行业企业用地调查样

品采集保存和流转技术规定(试行)》¹《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》²《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》³等技术规定。



Figure 1. Distribution map of soil sampling points
图 1. 土壤采样点位分布图

2.3. 样品测定

样品由福建省地质分析测试中心负责测试。

2.4. 数据处理

使用 Origin2022 版本进行土壤理化性质、各形态氟含量和不同类别土壤各形态氟含量的浓度变化范围、平均值、标准差的统计，分析不同氟化物赋存形态之间、与理化指标之间的相关性以及 0~0.5 m、0.5~1.0 m、1.0~1.5 m 不同深度不同氟化物赋存形态之间的相关性。

3. 结果与讨论

3.1. 土壤理化性质检测

土壤理化性质检测结果见表 1。

Table 1. Physicochemical properties of soil at different depths
表 1. 不同深度土壤理化性质

理化性质	0~0.5 m				0.5~1.0 m				1.0~1.5 m			
	变化范围	平均值	标准差	中位数	变化范围	平均值	标准差	中位数	变化范围	平均值	标准差	中位数
Ca	0.07~1.80	0.51	0.57	0.265	0.06~0.97	0.40	0.30	0.32	0.06~0.71	0.29	0.21	0.22
pH	5.13~8.98	6.79	1.31	6.97	5.12~8.65	6.88	1.36	7.23	5.37~8.75	6.84	1.23	6.865
阳离子交换量	3.69~7.62	5.75	1.31	5.83	3.85~6.72	5.25	1.13	4.82	3.77~8.01	5.67	1.41	5.465
洗失量	0~2.20	0.43	0.72	0	0~1.20	0.37	0.46	0	0~0.90	0.30	0.40	0

¹<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201708/W020170818581370563855.pdf>
²<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201711/W020171106339408983483.pdf>
³<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201711/W020171106339409837600.pdf>

续表

	0.2~2	29.30~64.40	43.15	11.22	43.15	31.8~63.8	41.1	10.1	40.3	19.6~59.6	38.8	12.0	38.4
颗粒含量	0.02~0.2	9.90~45.50	23.68	9.71	22.6	9.6~29.80	20.6	6.58	20.4	11.1~50.1	24.6	10.8	22.5
含量mm	0.002~0.02	12.80~24.10	17.85	3.57	17.45	13.6~24.2	18.4	3.31	17.2	13.5~26.4	18.3	4.21	16.7
	0.002 以下	6.70~43.1	15.33	11.14	10.1	8.00~41.4	19.9	9.96	17.6	6.70~40.4	18.3	10.9	15.35

3.2. 土壤氟化物赋存形态检测

土壤氟化物赋存形态含量见表 2。

Table 2. Contents of fluoride occurrence forms in soil at different depths

表 2. 不同深度土壤各氟化物赋存形态含量(mg/kg)

氟形态	0~0.5 m				0.5~1.0 m				1.0~1.5 m			
	变化范围	平均值	标准差	中位数	变化范围	平均值	标准差	中位数	变化范围	平均值	标准差	中位数
Ws-F	0.13~112.0	17.16	35.9	3.685	0.13~101.00	16.70	34.4	3.22	0.13~13.20	4.59	4.26	580
Ex-F	5.16~516.0	77.06	166.4	9.47	2.55~482.00	76.41	165.6	9.42	5.02~59.60	19.86	18.19	2.85
Cap-F	0.42~1564.0	199.65	515.7	1.175	.36~1395.00	199.9	87.9	0.8	0.43~14.4	3.54	4.39	10.76
Hs-F	0~1399.0	187.23	458.2	15.4	0~1456.00	215.9	506.4	9.4	3.68~56.80	15.05	17.78	1.54
Fe/Mn-F	3.85~1525.0	207.67	498.2	12.65	4.14~1174.0	173.3	408.6	5.74	3.68~56.8	15.05	17.75	5.6
Or-F	7.74~650.0	105.13	207.2	21.35	8.14~456.00	81.8	153.0	19.8	7.39~71.50	26.44	19.22	5.295
Res-F	346.0~775.0	497.63	138.2	448	310.0~945.0	499.1	192.6	446	355.0~1309.0	641.63	292.42	20.25
T-F	404.0~6184.0	1291.63	1856.9	692	400.0~5510.0	1263	1748.8	469	491.0~1371.0	727.63	277.71	580

3.3. 表层土壤中氟的赋存形态及其分布特征

表 2 结果表明, 氟的赋存形态按含量的大小排序: 残渣态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐态 > 腐殖酸态 > 强有机态 > 离子交换态 > 水溶态。与我国部分省市[21]、十二省市林地[22]以及华北平原[23]、安徽[24]、浙江[25]、贵州[26]、吉林[27]等地区相关报道对比, 残渣态占比明显偏低, 其中二个点位残渣态占比不足 10%; 碳酸盐态、腐殖酸态、离子交换态和水溶态等活性形态占比较高的现象不多见, 成因有待深入研究。

1) 总氟监测浓度范围 404.0~6184 mg/kg, 平均值 1291.63 mg/kg。结果表明, 总氟含量 100%超过 200 mg/kg 的世界土壤的氟背景值, 75%超过 453 mg/kg 我国土壤氟的背景值[28], 25%超过我国地氟病区平均值[29]和导致人体地氟病的 800 mg/kg, 显著高于福建某氟化工园区总氟[20]以及武夷山[22]的浓度, 氟化物污染更为严重。其中浓度为 6184.00 mg/kg 和 5510.00 mg/kg 点位临近的企业主要生产氟钛酸钾等氟化盐系列产品, 以及六氟丙酮、六氟异丙醇、全氟聚醚、氟氮气、六氟丁二烯及其系列产品、三氟乙酸及其系列产品、无水氢氟酸、二氟乙烷、二氟一氯乙烷、偏氟乙烯等。两个点位均位于最大落地浓度区域, 土壤污染途径主要是大气沉降[13]。

2) 水溶态氟水溶态氟环境和生态活性最强, 水溶态氟主要是 F^- 、 HF_2^- 、 $H_2F_3^-$ 、 $H_3F_4^-$ 、 AlF_6^3 和 FeF_6^3 等形态, 当土壤偏酸性, 水溶态氟常以 Al-F 络合物(AlF_3^0 、 AlF_4^- 、 AlF_2^+ 、 AlF_2^+)、Fe-F 络合物(FeF_2^+ 、 FeF_2^+ 、 FeF_3^0)、 $[MnF]^+$ 、 $[ZnF]^+$ 和 $[HF]^0$ 络合形态[9]。水溶态氟不仅可与水、生物和大气发生物质交换并在土壤与其他化学物质持续地发生反应。监测浓度范围 0.13~112.00 mg/kg, 平均值 17.16 mg/kg, 占总

氟平均值 1.3%。结果表明：大于世界未污染土壤表层水溶态氟正常含量 0.50 mg/kg 的高达 87.5%，超过我国地氟病发生区表层土壤水溶态氟的平均值并导致人体地氟病 2.50 mg/kg 的为 75% [29]，显著高于邻近武夷山[22]。略高于河北廊坊、沧州、衡水、禹城[23]、宁夏盐池[30]等地，小于甘肃白银[31]、内蒙古岱海[32]、海南乐东萤石废矿[33]。应采取措施阻断氟化物大气沉降、污水排放、固废入渗、雨水淋溶等污染的通道，防止地氟病发生。

3) 离子交换态氟离子交换态氟系通过静电吸附于黏粒、水合氧化物和有机质颗粒表面上可交换正电荷的氟阴离子，易与层状硅酸盐和无定形铁、铝氧化物上的羟基(-OH)交换而被吸附[34]，具有较强的迁移性和环境活性，植物有效性仅低于水溶态氟[35]。监测浓度范围 5.16~516.00 mg/kg，平均值 77.06 mg/kg，占比 6.0%。显著高于武夷山[22]，最大值和平均值均远超过宁夏盐池地区[30]，是目前国内报道的最大值。

4) 碳酸盐结合态氟碳酸盐结合态氟主要以易溶形式存在碳酸盐岩、磷块岩及钼、镍等多元素富集层中，属于具有生物有效态氟，在水环境中更易释放至外界环境中，并有统计学意义[36]。在原岩中碳酸盐结合态氟含量的占比一般为 2.5%~10%，白云岩、磷灰岩、硅质岩等更高一些，占比分别为 26.98%、24.07%、42.65% [37]。碳酸盐结合态氟在炉渣中占比为 11%，飞灰中的碳酸盐结合态氟是由烟气中氟化物、二氧化碳和飞灰表面的金属之间的结合而产生。矿物晶格中的残渣态氟在高温条件下，逐步转化离子可交换态和酸可溶态，使得飞灰中碳酸盐结合态氟的比例升高[38]。监测浓度范围 0.42~1564.0 mg/kg，平均值 199.65，占比 15.4%。其中浓度为 1564.00 mg/kg 点位同属总氟、水溶态氟最大值点位，浓度远超文献[39]报道的碳酸盐结合态浓度，紧邻企业烟尘中的氟化物应该是主要贡献来源。

5) 腐殖酸结合态氟腐殖酸结合态是指物质与腐殖酸发生结合作用而存在的一种状态。腐殖酸结合态氟与碳酸盐结合态氟在环境活性和生物活性方面同属有效态氟，并有统计学意义[36]。土壤中的腐殖质上有很多-COOH、-OH 基团。这些基团可以以离子交换的形式吸附土壤中的水溶性氟，从而固定氟。土壤中腐殖质与土壤中的水溶性氟起络合作用，形成螯合态氟或有机束缚态氟，从而降低土壤中水溶性氟的含量，使土壤中氟的生物有效性降低[40]。监测浓度范围 0~1399.0 mg/kg，平均值 187.23 mg/kg，占比 14.5%。目前国内尚无相关研究报道，本调查结果可为同类研究提供参考。

6) 铁锰结合态氟铁锰结合态氟是氟与铁-锰氧化物结合包裹于铁-锰结核表面，有较强离子键结合的赋存形态，是土壤中的铁、锰和铝与氟的氧化物、水合氧化物、氢氧化物相互之间的吸附并形成沉淀物质，属于非生物有效态氟[41]。各点位态监测浓度范围 3.85~1525.0，平均值 207.67 mg/kg，占比 16.1%。显著高于武夷山[22]，并远大于李军[42]报道成都种植土壤，为国内同类研究最大值。铁锰结合态氟性质比较稳定，但在氧化-还原电位下降或缺氧的条件下，可能在氧化-还原过程中释放出游离态的氟[40]。

7) 强有机结合态是强结合的状态，具有较高的稳定性，在外界环境因素影响下(如酸碱变化、物理扰动等)不容易发生解离或转移。高含量的有机质促使含氟矿物溶解、解析出氟，并与有机质结合形成有机态氟。监测浓度范围 7.74~650.0 mg/kg，平均值 105.13 mg/kg，占比 8.1%。显著高于武夷山[22]，不论最大值还是平均值均大于内蒙古达里诺尔湖原湖沉积物[43]，为同类研究的最高值。虽然强有机结合态比较稳定，但在偏碱性的土壤中，分解的有机质可促使已与有机酸和其他有机质络合的氟释放，转化为活性强的水溶态氟和铁锰态氟[44]。

8) 残渣态氟通过化学键(如共价键、离子键)或物理包裹作用，氟与土壤中的矿物晶格或残渣结合，形成难溶化合物，化学性质稳定。一般难以被植物、微生物直接吸收，迁移转化比较慢，对生态系统和人体健康风险较低。监测浓度范围 346.0~775.0 mg/kg，平均值 497.63 mg/kg，占比 38.5%。远低于海南乐东萤石废矿坑口[33]、甘肃白银农田[31]、宁夏盐池高氟土壤[30]、贵州毕节和威宁等地[41]，甚至小于武夷山[22]。而平均值占比仅为 38.5%，远小于文献[21]所报道土壤中氟均以残渣态为主占土壤全氟的 93.3%~99.8%结果。其中二个点位占比不到 10%，这种稳定态的氟比例较低的现象需要继续深入研究。

3.4. 土壤各氟化物赋存形态的相关性分析

各氟化物赋存形态相关性分析结果如表 3 所示。

Table 3. Correlation between different occurrence forms of fluorides

表 3. 不同氟化物赋存形态之间的相关性

氟化物	Ws-F	Ex-F	Cap-F	Hs-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F	T-f
Ws-F	1	0.554**	0.395	0.468*	0.679***	0.408	-0.134	0.349
Ex-F	0.554**	1	0.631**	0.738**	0.353	0.516*	-0.393	0.151
Cap-F	0.395	0.631**	1	0.589**	0.554**	0.698**	0.056	0.537**
Hs-F	0.468*	0.738**	0.589**	1	0.471*	0.866**	-0.462*	0.156
Fe/Mn-F	0.679**	0.353	0.554**	0.471*	1	0.649**	0.168	0.612**
Or-F	0.408	0.516	0.698	0.866	0.649	1	-0.092	0.468*
Res-F	-0.134	-0.393	0.056	-0.462*	0.168	-0.092	1	0.708**
T-F	0.349	0.151	0.537**	0.156	0.612**	0.468*	0.708**	1

注：*表述 $P < 0.05$ ，**表示 $P < 0.01$ 。

表 3 结果表明：

水溶态：与铁锰态显著正相关关系，与 12 个省林地[22]、山西大同氟病地区[44]、贵州(金沙、纳雍、威宁)茶园[41]、内蒙古达里诺尔湖表层沉积物[43]的结果相一致。

离子交换态：与铁锰态显著正相关关系，说明在合适的条件下两者可以互换[25]。李张伟[40]发现，在氧化-还原电位下降或缺氧的条件下，可能在氧化-还原过程中释放出游离态的氟，这是两者之间正相关的缘由。离子交换与腐殖酸态极显著正相关关系，说明离子交换和腐殖酸态都具有生态活性，在相同的条件下均与氟化物发生吸附反应。

碳酸盐态：不仅与有生态活性的离子交换态和腐殖酸态具有显著正相关关系，与相对较稳定的铁锰态和强有机态呈极显著正相关关系。

腐殖酸态：与碳酸盐态具有显著正相关关系，与离子交换态、强有机态极显著正相关关系。

铁锰结合态：与水溶态显著正相关关系，在华北平原典型区[23]和贵州仁怀市高粱基地[45]与此有相似特征。与离子交换显著正相关关系，与浙江省 8 个市县[25]、吉林省西部氟病区苏打盐碱土[27]研究结果一致。另外，铁锰结合态和总氟量显著正相关关系，与碳酸盐态和强有机态极显著正相关关系。

强有机态：分别与碳酸盐态、腐殖酸态和铁锰态极显著正相关关系。其中内蒙古达里诺尔湖[43]、甘肃白银农田[31]、新疆乌鲁木齐污灌[46]已有相关报道。有机束缚态氟与铁锰结合态氟之间在合适的条件下可以发生互换，但具体的反应机理还有待深入研究。

残渣态：仅与总氟量极显著正相关关系。因为总氟量中残渣态占比高达 38.5%，所以两者呈极显著正相关关系，说明土壤氟主要由残余态决定[10] [47] [48]。

3.5. 土壤各氟化物赋存形态与土壤性质的相关性

氟化物赋存形态与理化指标之间的相关性见表 4。

表 4 结果表明：

Ca(%)：与水溶态极显著正相关关系。土壤中的氟受到 Ca^{2+} 等离子影响，有利于固定氟[49]。与交换

性钙含量呈极显著正相关性，说明土壤中钙交换性阳离子含量增大，使得土壤对氟阴离子的交换性吸附减少，从而使水溶性氟含量增大[50]。另外 Ca(%)含量分别与碳酸盐态和残渣态正相关关系，分别与铁锰态和总氟量极显著正相关关系。

Table 4. Correlation between different occurrence forms of fluorides and physicochemical indexes
表 4. 不同氟化物赋存形态与理化指标之间的相关性

	Ws-F	Ex-F	Cap-F	Hs-F	Fe/Mn-F	Or-F	Res-F	T-F
Ca	0.606**	0.129	0.414*	0.104	0.724**	0.359	0.515*	0.737**
pH	0.230	-0.290	-0.023	-0.498*	0.250	-0.201	0.746**	0.603**
阳离子交换量	-0.181	0.567**	0.555**	0.619**	0.034	0.487*	-0.291	-0.071
洗失量	-0.019	-0.485*	-0.111	-0.586**	0.104	-0.275	0.696**	0.376
0.2~2	0.096	-0.530**	-0.254	-0.602**	0.186	-0.315	0.589**	0.382
颗粒含量 (mm)	0.02~0.2	0.556**	0.515*	0.305	0.543**	0.369	-0.297	0.000
	0.002~0.02	0.051	-0.115	-0.489*	-0.281	-0.322	-0.541**	-0.347
	0.002 以下	-0.320	0.351	0.152	0.358	-0.430*	-0.619	-0.433*

注：*表述 $P < 0.05$ ，**表示 $P < 0.01$ 。

pH: 与腐殖酸态负相关关系，说明 pH 升高不利于腐殖酸态氟的形成。铁锰氧化态受土壤 pH 的影响显著[31]，pH 与残渣态极显著正相关关系，pH 与总氟量极显著正相关关系。文献报道[44]在 pH 5.13~8.98 范围偏碱性条件下，部分氟化物逐渐转换为更稳定的残渣态。刘宝勇[7]指出铁锰结合态氟与 pH 呈显著负相关，表明一部分铁锰结合态氟随着 pH 的升高会向水溶态氟和可交换态氟进行转化。与本研究结果的结论不同，可能与土壤中其它理化指标及浓度有关。

阳离子交换量: 与强有机态正相关关系，分别与离子交换态、碳酸盐态、腐殖酸态极显著正相关关系。因为土壤中不同的阳离子对氟化物的吸附解吸和迁移影响也不同，与氟离子的结合能力较强的是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子，能够增强土壤对氟化物的吸附作用。在高 CEC 的土壤中，大量的阳离子会与氟离子发生交换吸附，使氟离子被牢固地吸附在土壤颗粒表面。土壤阳离子交换量的增加，可能使部分呈正电荷的游离氟配合物被土壤胶体吸附，使总氟含量及所有形态氟含量随阳离子交换量的增加而下降，显著负相关[45] [51]。不同土壤中的理化指标及浓度的差异，可能是造成相反结果的重要因素。

洗失量: 与离子交换态负相关关系，与腐殖酸态极显著负相关关系，但是与残渣态呈极显著正相关关系。

颗粒含量(%): 颗粒含量(0.2~2 mm)与碳酸盐态和强有机态的相关系数均为负值，但是不显著。与离子交换态和腐殖酸态极显著负相关，说明在 0.2~2 mm 颗粒含量范围对碳酸盐态、强有机态、离子交换态、腐殖酸态不仅不吸附，甚至还造成流失。至于与残渣态极显著正相关关系，其成因有待探讨。颗粒含量(0.02~0.2 mm)与水溶态和腐殖酸态极显著正相关，与离子交换态显著正相关，说明吸附作用比较强。颗粒含量(0.002~0.02 mm)与碳酸盐态显著负相关、与强有机态极显著负相关，说明在这个粒径含量范围对碳酸盐态、强有机态没有富集作用。颗粒含量(0.002 mm 以下)与铁锰态和总氟显著负相关，说明在这个粒径含量范围对铁锰态没有富集作用。

Huang 等[52]发现，黏土在土壤不同剖面分布的不一致，氟含量与黏粒含量之间相关性并不显著，甚至出现了负相关性，说明黏土的比表面积也是影响氟吸附的主要因素[53]。黏土层对氟化物有很强的吸附

作用,可对淋滤的氟化物起到截留作用[14]。质地相对较细腻的粘性土壤,颗粒粒径小,比表面积大,孔隙度较小,透水性差,会滞留氟化物的迁移[54]。结果表明,颗粒含量(0.02~0.2 mm)对各形态氟化物形态具有较强的吸附作用,其它颗粒含量吸附作用有限,甚至显著负相关。

4. 结论

1) 本研究针对氟化工园区周边土壤氟的赋存特征与影响因素开展系统分析,核心发现研究区土壤氟污染呈现高总量、高活性、低稳定性的独特形态分布特征:研究区所有表层土壤总氟含量均高于世界土壤氟背景值(200 mg/kg),75%样本超出我国土壤氟背景值(453 mg/kg),更有25%样本超过地氟病风险临界浓度(800 mg/kg),整体污染程度较高;形态分布上,除残渣态占比最高外,铁锰结合态、碳酸盐态、腐殖酸态等活性形态占比显著高于国内同类研究,可迁移转化的活性氟占比突出,整体稳定性弱,存在较高的环境释放风险。

2) 土壤关键理化性质对这一形态特征具有显著调控作用:土壤全钙含量与水溶态、碳酸盐态、铁锰结合态、残渣态氟及总氟均呈显著正相关,是影响氟总量与活性形态赋存的核心因子;pH值通过影响氟的沉淀溶解平衡,与腐殖酸结合态氟显著负相关、与残渣态氟和总氟显著正相关;颗粒组成方面,0.02~0.2 mm 粒级颗粒与水溶态、离子交换态、腐殖酸结合态等活性氟均呈显著正相关,<0.002 mm 细颗粒与铁锰结合态氟和总氟显著负相关,说明颗粒级配通过影响土壤吸附点位性质直接调控氟的赋存形态分布,阳离子交换量则通过表面吸附作用显著促进强有机态、碳酸盐态和腐殖酸态氟的富集。

3) 基于上述研究结论,针对研究区氟污染特征提出管控与修复建议:一是针对总氟超标、活性氟占比高的特征,优先将存在地下水污染风险的高活性氟区块划定为优先管控区,通过植被阻隔、表层覆盖等方式切断氟的迁移路径,降低氟向地下水和农作物的转移风险;二是利用钙含量、颗粒级配对氟形态的调控规律,可通过原位施加钙基调理剂、优化土壤质地级配的方式,促进活性氟向稳定残渣态转化,实现污染土壤的原位固化修复;三是本研究中发现研究区碳酸盐态、腐殖酸态氟的分布规律与已有研究存在明显差异,其迁移转化机制与环境效应有待进一步深入研究,为优化修复方案提供支撑。

致 谢

感谢福建省环境科学研究院刘陵桦对本课题给予的帮助!

基金项目

项目等级:福建省环保科技计划项目;

项目名称:氟化工园区土壤氟化物污染成因及化学形态和迁移转化的研究;

项目编号:2024R009。

参考文献

- [1] Barrow, N.J. and Shaw, T.C. (1977) The Slow Reactions between Soil and Anions: Effect of Time and Temperature of Contact on Fluoride. *Soil Science*, **124**, 265-278. <https://doi.org/10.1097/00010694-197711000-00003>
- [2] Gilpin, L. and Johnson, A.H. (1980) Fluorine in Agricultural Soils of Southeastern Pennsylvania. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 255-258. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020010x>
- [3] Barrow, N.J. and Shaw, T.C. (1982) Effects of Ionic Strength and Nature of the Cation on the Desorption of Fluoride from Soil. *Journal of Soil Science*, **33**, 219-231. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01761.x>
- [4] Haidouti, C. (1991) Fluoride Distribution in Soils in the Vicinity of a Point Emission Source in Greece. *Geoderma*, **49**, 129-138. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(91\)90096-c](https://doi.org/10.1016/0016-7061(91)90096-c)
- [5] Wenzel, W.W. and Blum, W.E.H. (1992) Fluorine Speciation and Mobility in F-Contaminated Soils. *Soil Science*, **153**, 357-364. <https://doi.org/10.1097/00010694-199205000-00003>

- [6] 边归国. 中国不同种类土壤氟化物的赋存形态研究现状[J]. 青海环境, 2024, 34(3): 134-143.
- [7] 刘宝勇, 李室余, 张文广. 大安灌区沟渠系统底泥氟形态分布特征及影响因素[J]. 环境生态学, 2024, 6(7): 85-91.
- [8] Moirana, R.L., Mkunda, J., Perez, M.P., Machunda, R. and Mtei, K. (2021) The Influence of Fertilizers on the Behavior of Fluoride Fractions in the Alkaline Soil. *Journal of Fluorine Chemistry*, **250**, Article ID: 109883. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109883>
- [9] 边归国, 卢卫, 谢殿荣. 我国土壤中氟化物的赋存形态研究进展[J]. 能源与环境, 2025(1): 153-156.
- [10] 时雯雯, 周金龙, 尹立河, 等. 新疆和田高氟区土壤氟形态分布与风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1077-1091.
- [11] Regenspurg, S., Virchow, L., Wilke, F.D.H., Zimmer, M., Jolie, E., Hachenberger, A., *et al.* (2022) Origin and Migration of Fluoride in the Area of the Aluto Volcanic Complex (Main Ethiopian Rift). *Applied Geochemistry*, **146**, Article ID: 105403. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105403>
- [12] Moirana, R.L., Mkunda, J., Machunda, R., Paradelo, M. and Mtei, K. (2023) Hydroxyapatite-Activated Seaweed Biochar for Enhanced Remediation of Fluoride Contaminated Soil at Various Ph Ranges. *Environmental Advances*, **11**, Article ID: 100329. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100329>
- [13] 张国滨, 龙泉, 赵平易. 典型有机氟化工企业土壤污染风险源和污染途径分析[J]. 四川环境, 2021, 40(6): 225-231.
- [14] 韩伟, 叶渊, 李彦希, 等. 高氟地区电解铝厂场地氟污染特征及其风险评估[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(4): 727-733.
- [15] 梅向阳, 杨花, 刘群星. 电解铝厂周围土壤氟化物污染形态及风险评估[J]. 云南冶金, 2023, 52(6): 90-94.
- [16] 杨伟斌, 石兰君, 任静. 基于 Hydrus-1D 的渭北旱塬塬梁沟壑区土壤中氟化物运移规律的研究[J]. 科技通报, 2022, 38(9): 114-119.
- [17] 陈琼. 福建省某工业场地土壤与地下水污染情况调查[J]. 当代化工研究, 2024(6): 70-72.
- [18] 孙燕, 朱静. 湖北某氟化工企业土壤污染风险评估[J]. 土壤科学, 2024, 12(1): 9-16.
- [19] 谭一新. 某地块氟化物、氨氮特征污染物土壤环境污染损害初步调查研究[J]. 江西化工, 2024, 40(5): 91-94.
- [20] 余正兴. 氟化工园区周边土壤氟化物的污染评价[J]. 当代化工研究, 2023(20): 104-107.
- [21] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 506-513.
- [22] 孟昱, 任大军, 张晓晴, 等. 林地土壤氟的形态分布特征及其影响因素[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(9): 98-105.
- [23] 易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵. 华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3195-3204.
- [24] 于群英, 李孝良, 汪建飞, 等. 安徽省土壤氟含量及其赋存特征[J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(7): 915-921.
- [25] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 104-108.
- [26] 张永航. 贵州省地氟病区土壤中氟的形态分布特征[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2007, 25(4): 41-43, 47.
- [27] 刘金华, 王玉军, 杨靖民, 等. 吉林省西部氟病区苏打盐碱土氟的赋存形态及分布特征[J]. 土壤, 2017, 49(3): 558-564.
- [28] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [29] 李静, 谢正苗, 徐建明, 等. 我国氟的土壤健康质量指标及评价方法的初步探讨[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2005, 31(5): 593-597.
- [30] 桂建业, 韩占涛, 张向阳, 等. 土壤中氟的形态分析[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 284-286.
- [31] 薛粟尹, 李萍, 王胜利, 等. 干旱区工矿型绿洲城郊农田土壤氟的形态分布特征及其影响因素研究: 以白银绿洲为例[J]. 农业环境科学学报 2012, 31(12): 2407-2414.
- [32] 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 等. 岱海沉积物氟化物赋存特征及其释放风险[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1748-1756.
- [33] 郑芳芳. 乐东三平萤石矿废弃地土壤氟化学形态与空间分布特征研究[D]: [硕士学位论文]. 海口: 海南师范大学, 2017
- [34] 门倩妮, 冯博鑫, 甘黎明, 等. 土壤中氟的化学形态分析方法研究[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(7): 945-953.
- [35] 黄尧, 赵昊, 吴代赦. 碳酸盐岩风化形成的土壤剖面上氟的分布及影响因素[J]. 地球与环境, 2017, 45(4): 472-477.
- [36] 边归国. 室内尘埃中铅的赋存形态与儿童血铅的相关性研究[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 94-98.

- [37] 徐立荣, 雒昆利. 岩石中氟的赋存状态研究[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 91-95.
- [38] 郝乾坤, 方全国, 陈亚飞, 等. 燃煤电厂煤及燃烧产物中氟的赋存与浸出特征[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(4): 166-174.
- [39] 丁贞玉, 徐怒潮, 宋琳璐. 砷氟复合污染土壤的稳定化研究[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(12): 1449-1454.
- [40] 李张伟. 粤东凤凰山茶区土壤氟化学形态特征及其影响因素[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1468-1473.
- [41] 秦樊鑫, 吴迪, 黄先飞. 高氟病区茶园土壤氟形态及其分布特征[J]. 中国环境科学, 2014, 34(11): 2859-2865.
- [42] 李军. 成都地区土壤氟的形态特征及其生物有效性研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2007.
- [43] 陈如, 汤宇烽, 杨军, 等. 内蒙古高原达里诺尔湖氟化物分布特征及成因[J]. 环境工程技术学报, 2024, 14(1): 60-70.
- [44] 李亮, 吴亚, 王焰新. 大同盆地地方氟病地区土壤中氟的赋存形态研究[J]. 安全与环境工程, 2014, 21(5): 52-57.
- [45] 潘自平, 邵茂艳, 黄栩彬, 等. 仁怀市高粱基地土壤氟分布特征及赋存形态研究[J]. 湖北农业科学, 2022, 61(21): 57-61.
- [46] 艾尼瓦尔·买买提, 地里拜尔·里坦. 污灌土壤中氟及硫的形态分布特征[J]. 水土保持研究, 2006, 13(5): 238-240, 244.
- [47] 魏世勇. 恩施茶园土壤中氟的赋存特征及其生物有效性[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(8): 2328-2329.
- [48] 贾陈忠, 李克华, 秦巧燕, 等. 热电厂附近土壤中氟形态的研究[J]. 资源环境与工程, 2005, 19(2): 120-122.
- [49] 张宇琦, 徐惠风, 文波龙, 等. 环境中的氟及其环境效应与污染治理[J]. 农业资源与环境学报, 2024, 41(1): 164-174.
- [50] 冯博鑫, 门倩妮, 甘黎明, 等. 陕西紫阳地区茶园土壤氟形态测定及影响茶叶氟含量主要因素[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 166-176.
- [51] 谢忠雷, 陈卓, 孙文田. 不同茶园茶叶氟含量及土壤氟的形态分布[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2008, 38(2): 293-298.
- [52] 黄尧, 赵旻, 吴代赦, 等. 碳酸盐岩风化形成的土壤剖面上氟的分布及影响因素[J]. 地球与环境, 2017, 45(4): 472-477.
- [53] Kau, P.M.H., Binning, P.J., Hitchcock, P.W. and Smith, D.W. (1999) Experimental Analysis of Fluoride Diffusion and Sorption in Clays. *Journal of Contaminant Hydrology*, **36**, 131-151. [https://doi.org/10.1016/s0169-7722\(98\)00140-5](https://doi.org/10.1016/s0169-7722(98)00140-5)
- [54] 莫春雷. 土壤中氟的垂向分布特征及其与岩性的关系[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(10): 49-52.