

恩施茶园土壤中氟的赋存特征及其生物有效性

魏世勇 (湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北恩施 445000)

摘要 采用连续浸提分析法,研究了恩施地区 5 种茶园土壤中氟的赋存形态特征。结果表明,恩施茶园土壤含氟量普遍较高,5 种土壤中总氟含量所测值变幅为 486.9~1 124.3 mg/kg,平均含氟量为 785.4 mg/kg。各土壤中氟的赋存形态按量的大小表现为残余态>可交换态>水溶态>有机态>铁、锰结合态。恩施茶树体内含氟量普遍较高,5 种茶叶含氟量所测值变幅为 499.94~1 095.43 mg/kg,平均含氟量为 698.49 mg/kg。茶树体内各部位含氟量大小表现为叶>花蕾>根>茎。土壤中水溶态氟生物有效性最高,交换态氟也具有较高的生物有效性,总氟、有机态氟、铁锰结合态氟及残余态氟对茶树体内含氟量没有明显影响。

关键词 茶园土壤;氟;赋存形态;生物有效性

中图分类号 S153.6*1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)08-02328-02

Storage Features and Bioavailability of Fluorine in Soils of Tea Garden

WEI Shi-yong (College of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi, Hubei 445000)

Abstract Storage features and bioavailability of fluorine in 5 kinds of soils in tea garden of Enshi were studied using sequential extraction method. Fluorine content in soil was commonly high. The T-F of 5 different soils varied from 486.9 to 1 124.3 mg/kg and the mean of T-F was 785.4 mg/kg. The content of different forms of fluorine decreased in the order of Res-F>Ex-F>Ws-F>Or-F>Fe/Me-F. The content of fluorine in tea plants of Enshi was also very high. Fluorine contents in 5 different tea leaves varied from 499.94 to 1 095.43 mg/kg. The average fluorine content in tea leaves was 698.49 mg/kg. Fluorine distribution order in tea plants was leaves > blossom fruits > roots > stems. Bioavailability of Ws-F and Ex-F was most obvious. Res-F, Or-F, Fe/Me-F and T-F had no significant effect on fluorine content in tea plants.

Key words Soils in tea garden; Fluorine; Storage features; Bioavailability

氟是人体所必需的微量元素,摄入适量的氟可促进人体牙齿和骨骼的钙化,但摄入过量的氟会引起氟斑牙和氟骨症等氟中毒症状^[1]。植物受氟毒害后,也会出现叶片褪绿、叶尖或叶缘坏死以及产量和品质下降等各种病症^[2]。茶树是一种喜氟性作物,茶树吸收的氟集中分布在茶叶中,饮用高氟茶叶,会直接危害人体健康^[3]。茶叶中的氟主要来源于茶树赖以生存的土-水系统,所以土壤及其溶液成了氟环境化学体系的枢纽^[4]。恩施山区是我国典型的地方性高氟污染区,研究恩施茶园土壤中氟的形态特征及其生物有效性,旨在为该区地方性氟中毒的防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料 供试 5 种土壤采自恩施山区不同的茶园。采集 0~20 cm 表层土样,自然风干,去除石渣及植物根系等杂物,研磨过筛,保存备用。同时在土壤采样点附近采集茶树根、茎、叶及花蕾,茶叶为成熟叶片,生育期为 3 个月左右。植物样品洗净后,经烘干粉碎,保存备用。

1.2 方法

1.2.1 土壤中全氟(T-F)的测定。称取过 60 目筛的土样 0.500 0 g 于镍钳锅中,加 17 mol/L 的氢氧化钠溶液 6 ml,置于 150 °C 的电炉上烧干。然后放在 300 °C 的马沸炉中,温度逐步升高到 600 °C,使其熔融 30 min。取出样品,冷却,加 10~20 ml 去离子水,转入 50 ml 容量瓶中,加盐酸调节 pH 值为 8~9,定容,静置过夜。取上清液 10 ml 于小塑料杯中,加 10 ml 离子缓冲调节剂,用氟离子选择电极法测定^[5]。

1.2.2 各形态氟的测定。将土壤中的氟分为水溶态氟(Ws-F)、可交换态氟(Ex-F)、铁、锰结合态氟(Fe/Me-F)、有机态氟(Or-F)及残余态氟(Res-F) 5 种形态,采用连续分级浸提法,称取过 60 目筛的土样 5.00 g,置于 50 ml 离心管中,按表 1 所列提取条件操作,液土比均为 5:1。用氟离子选择电

极法测定浸提液氟含量,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^[6]。

表 1 土壤中不同形态氟的逐步提取方法

形态	浸提条件
Ws-F	70 °C 热水,振荡 0.5 h
Ex-F	1 mol/L MgCl ₂ 溶液 25 °C 浸提,振荡 1 h
Fe/Me-F	0.04 mol/L NH ₂ OH·HCl 溶于 20 % 醋酸溶液 60 °C 浸提,振荡 1 h
Or-F	0.02 mol/L HNO ₃ +30 % H ₂ O ₂ 处理后,加 3 mol/L 醋酸溶液 25 °C 浸提,振荡 0.5 h
Res-F	总氟含量与以上 4 种形态氟含量之差

1.2.3 茶树各器官含氟量的测定。准确称取 0.500 0 g 样品,置于 50 ml 烧杯中,加入 0.1 mol/L HClO₄ 溶液 50 ml,25 °C 振荡 1 h 后,静置过夜。取上清液 10 ml 于小塑料杯中,加入 10 ml 离子缓冲调节剂,用氟离子选择电极法测定^[6]。

1.2.4 数据处理。用 SPSS 统计软件在微机机上完成。

2 结果与分析

2.1 土壤中氟的赋存特征 由表 2 可见,恩施茶园土壤含氟量普遍较高,5 种土壤总氟所测值变幅为 486.9~1 124.3 mg/kg,平均含氟量 785.4 mg/kg,明显大于全国土壤平均含氟量 478 mg/kg。供试 5 种土壤间总氟含量存在明显差异,其中鹤峰县走马镇的石灰土含氟量最高,达 1 124.3 mg/kg,建始县苗坪乡的灰棕壤含氟量最低,为 486.9 mg/kg,但也比全国土壤平均值略高。各土壤中氟的赋存形态按量的大小表现为残余态>可交换态>水溶态>有机态>铁、锰结合态。

2.1.1 水溶态氟。水溶态氟主要指以离子或络合物形式存在于土壤溶液中的氟,5 种土壤的水溶态氟所测值变幅为 0.47~1.18 mg/kg,平均含量为 0.97 mg/kg,明显高于世界土壤平均值^[7]。其中,恩施市芭蕉镇的黄红壤最高,为 1.18 mg/kg,占全氟的 0.14 %;宣恩县高罗镇的黄壤最低,为 0.47 mg/kg,占全氟的 0.06 %。

2.1.2 可交换态氟。土壤中氟离子通过静电引力被吸附于粘粒、有机质颗粒和水合氧化物表面便成了交换态氟。5 种

基金项目 湖北民族学院资助项目。

作者简介 魏世勇(1974-),男,湖北巴东人,硕士,讲师,从事土壤生态与环境研究。

收稿日期 2006-12-14

表 2 供试土壤中不同形态氟的含量

序号	采样点	土壤名称	不同形态的氟					mg/kg
			T-F	Ws-F	Ex-F	Fe/Me-F	Or-F	
1	鹤峰县走马镇	石灰土	1 124.3	0.72	2.14	0.42	0.57	1120.5
2	恩施市芭蕉镇	黄红壤	869.7	1.18	3.52	0.21	0.29	864.5
3	宣恩县高罗镇	黄壤	853.5	0.47	1.96	0.29	0.55	850.2
4	巴东县溪丘湾	红砂土	592.8	0.57	2.85	0.18	0.48	588.7
5	建始县苗坪乡	灰棕壤	486.9	0.52	1.36	0.27	0.20	484.5
	平均值		785.4	0.97	2.37	0.27	0.42	781.7

土壤的可交换态氟所测值变幅为 1.36~3.52 mg/kg, 平均含量为 2.37 mg/kg, 占全氟的 0.32%, 是水溶态氟的 5.33 倍。

2.1.3 铁、锰结合态氟。土壤中的氟与铁、锰及铝的氧化物、氢氧化物和水合氧化物进行吸附作用或共沉淀, 这部分氟称为铁锰氧化物结合态氟。在该研究中, 铁锰结合态氟含量变化幅度为 0.18~0.42 mg/kg, 平均含量为 0.27 mg/kg, 占全氟含量的 0.04%, 是 5 种不同形态氟中含量最低的一种。

2.1.4 有机态氟。氟可与土壤中大量存在的有机质如腐殖酸、有机酸等起络合作用, 形成束缚态氟。5 种土壤的有机态氟的测定值在 0.20~0.57 mg/kg, 平均值为 0.42 mg/kg, 占全氟含量的 0.05%。

2.1.5 残余态氟。残余态氟存在于矿质颗粒晶格内, 很难被生物吸收利用。在该试验中, 残余态氟含量范围为 484.5~1 120.5 mg/kg, 平均含量为 781.7 mg/kg, 占全氟含量的 99.50%。

2.1.6 各形态氟的相关分析。由表 3 可见, 全氟与残余态氟之间呈极显著正相关关系, 与铁锰结合态氟、有机态氟呈显著正相关; 水溶态氟只与可交换态氟呈显著正相关关系; 残余态氟除了与全氟呈极显著正相关关系外, 还与铁锰结合态氟、有机态氟呈显著正相关。

表 3 不同形态氟之间的相关性

形态	T-F	Ws-F	Ex-F	Fe/Me-F	Or-F	Res-F
T-F	1					
Ws-F	0.377 4	1				
Ex-F	0.237 2	0.787 2*	1			
Fe/Me-F	0.689 4*	0.189 1	0.499 1	1		
Or-F	0.615 0*	0.324 5	0.004 5	0.464 8	1	
Res-F	0.999 9**	0.375 0	0.233 9	0.691 9*	0.615 5*	1

注: *、** 分别表示在 0.05、0.01 水平上存在差异。

2.2 土壤中各形态氟的生物有效性

2.2.1 茶树体内氟含量。由表 4 可见, 恩施茶树体内氟含量普遍较高, 其中叶片平均含量高达 698.49 mg/kg, 明显高于一般报道的茶叶氟含量^[8-9]。不同地方的茶叶氟含量差异较大, 其中恩施市芭蕉镇的黄红壤最高, 达 1 095.43 mg/kg, 建始县苗坪乡的灰棕壤最低, 为 499.94 mg/kg。茶树体内各部位含氟量大小表现为叶>花蕾>根>茎, 各部位含氟量比值不定, 其根/茎/叶/花蕾的比值范围为 1:0.72~0.98:12.38~18.42:2.40~4.83。土壤的理化性质、茶树的年龄、茶叶的成熟度、光合条件等都会影响各部位的氟含量。

2.2.2 茶树体内氟含量与土壤氟含量的相关性分析。由表 5 可见, 水溶态氟与茶树中根、叶及花蕾中的氟呈极显著正相关, 与茎中的氟呈显著正相关; 交换态氟与叶中的氟呈极显著正相关, 与根、茎及花蕾中的氟呈显著正相关; 总氟及

表 4 不同土壤类型中的茶树各部位含氟量

部位	石灰土	黄红壤	黄壤	红砂土	灰棕壤	平均值
根	45.63	59.46	32.49	45.73	33.86	43.43
茎	44.85	42.61	27.52	41.65	31.39	37.60
叶	806.61	1 095.43	499.94	566.09	524.37	698.49
花蕾	220.24	250.00	77.92	158.16	134.96	168.26

残余态氟与叶中的氟呈显著正相关。可见, 土壤中水溶态氟生物有效性最高, 交换态氟也具有较高的生物有效性, 总氟及残余态氟具有一定的生物有效性, 有机态氟和铁、锰结合态氟为非生物有效性氟。

表 5 茶树含氟量与土壤各形态氟的相关性

部位	不同形态的氟					
	T-F	Ws-F	Ex-F	Fe/Me-F	Or-F	Res-F
根	0.342 4	0.926 9	0.907 2	0.260 8	0.148 8	0.339 6
茎	0.424 5	0.624 0	0.787 2	0.083 8	0.129 3	0.422 7
叶	0.526 4	0.982 6	0.738 8	0.001 6	0.201 3	0.524 3
花蕾	0.439 2	0.870 3	0.644 8	0.077 7	0.191 8	0.437 3

2.2.3 茶叶氟含量与土壤各形态氟间的逐步回归分析。茶叶是保健饮料产品, 茶叶中氟的含量对人体健康有重要影响, 氟在茶叶中的过量积累会对人体造成危害。笔者所研究的恩施茶叶含氟量(Y)与土壤中不同形态氟含量间的逐步回归关系为: $Y = -104.6 + 698.3 Ws-F + 128.8 Ex-F - 18.1 Fe/Me-F + 12.7 Or-F + 0.08 Res-F$ ($R = 0.856, F = 18.17$)。式中 $R > R_{0.05} = 0.832$, 说明方程拟合性较好, $F > F_{0.01} = 5.46$, 说明土壤中不同形态氟含量对茶叶含氟量有极显著影响, 其中水溶性氟对茶叶含氟量影响最大, 交换态氟对茶叶含氟量也有较大影响, 铁锰结合态氟、有机态氟及残余态氟对茶叶含氟量没有明显影响。

参考文献

- [1] 谢正苗, 吴卫红, 徐建民. 环境中氟的迁移和转化及其生态效应[J]. 环境科学进展, 1999, 17 (2): 40-52.
- [2] 王连方. 茶叶氟与饮茶过量氟中毒[J]. 地方病通报, 2000, 5 (2): 92-93.
- [3] 马立锋, 石元值, 阮建云, 等. 湘、鄂砖茶主产区茶园氟含量状况及影响因素[J]. 茶叶科学, 2002, 22 (1): 34-37.
- [4] 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1983: 316-318.
- [5] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 等. 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.
- [6] 刘超, 吴方正, 傅柳松, 等. 茶叶中的氟含量及测定方法研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17 (3): 132-135.
- [7] 陈国阶, 余大富. 环境中的氟[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [8] 马立锋, 石元值, 阮建云, 等. 我国茶叶氟含量状况研究[J]. 农业环境保护, 2002, 21 (6): 537-539.
- [9] 梁月荣, 傅柳松, 张凌云, 等. 不同茶类和产区茶叶氟含量研究[J]. 茶叶, 2001, 27 (2): 32-34.