

基于风险防控的土壤氟污染特征及修复目标探讨

韩 伟, 黄少辰, 叶 渊, 李彦希, 申屠雷吉, 王子剑
(森特士兴集团股份有限公司, 北京 100176)

摘 要: 在资料调研和文献检索的基础上, 结合氟污染场地修复工程项目实际, 综述了国内外已有报道的土壤氟污染特征, 梳理了已发布的不同国家与地区污染场地土壤氟含量限值标准, 并就适用于不同情境下的土壤氟修复目标进行了探讨, 以期为进一步开展氟污染土壤修复和研究工作提供参考。

关键词: 氟化物; 土壤氟污染; 场地修复; 修复标准

中图分类号: X53

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2020.06.027

Study on the Characteristics of Soil Fluorine Pollution and Its Remediation Based on Risk Prevention and Control

HAN Wei, HUANG Shaochen, YE Yuan, LI Yanxi, SHENTU Leiji, WANG Zijian
(Center International Group Co. Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: Based on the literature investigation and the actual remediation projects of fluorine polluted sites, this paper summarized the characteristics of the soil fluoride pollution reported at home and abroad. At the same time, this paper also reviewed the published limit standards of the fluoride content in different countries and regions, and investigated the remediation objectives of soil fluoride pollution in different situations. This paper aims to provide some references for the remediation and the research of the fluorine polluted soil.

Keywords: Fluorine Compound; Soil Fluorine Pollution; Site Remediation; Remediation Standard

CLC number: X53

氟位于元素周期表中的第二周期, 卤族元素, 属周期系ⅦA族。土壤中氟化物主要有2个来源, 一是自然源, 其高含量主要是与地质作用形成的成土母质有关, 而与人类生产活动关系不大; 二是人为源, 即人类由于工农业生产活动所产生的含氟物质^[1-4]。氟化物在环境中的赋存形态可分为5种: 水溶性态、交换态、有机束缚态、铁锰氧化物态与残余态, 其中以残余态为主^[5-7]。但当土壤中的氟含量过高, 可能会影响地表水、地下水以及植物体内的氟含量, 进而通过食物链传递到人与动物后造成氟中毒, 会对动物的生长发育、变态和骨骼发育等造成潜在的不利影响^[8-13]。土壤氟是地下水和食物中氟的主要来源^[14], 其中能够直接对地下水、植物以及人畜产生危害的是水溶性氟^[15-17], 作为阴离

子污染物, 氟能在碱性条件下更容易从土壤矿物中解吸出来^[18-20], 从而对地下水环境质量构成威胁。因而, 环境中的水溶性氟含量对动植物、微生物和人类本身具有明显的生物利用度^[5, 21]。所以, 水溶性氟含量的控制是土壤环境安全的关键。

随着我国“退二进三”和“退城进园”政策的进一步实施, 大量企业被迫搬迁、改造或关闭停产, 导致大量污染场地被遗留在城市及其周边地区^[22]。与土壤重金属与有机物污染相比, 目前对土壤氟化物污染的关注较少。目前, 有关学者对地质高含氟区氟化物的含量、分布特征以及质量评估研究较多^[2, 6, 18, 23], 而对于人为源造成的氟污染场地关注度相对较小。进入土壤的氟化物尤其是水溶态的氟还可能由于淋溶等作用进而对地下水安全构成威

收稿日期: 2020-03-11

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1801300)

作者简介: 韩 伟(1984-), 男, 博士、高级工程师。研究方向: 污染场地环境修复。E-mail: hanwei@centerint.com

通信作者: 黄少辰(1988-), 男, 博士、工程师。研究方向: 污染场地环境修复。E-mail: huangshaochen@centerint.com

引用格式: 韩 伟, 黄少辰, 叶 渊, 等. 基于风险防控的土壤氟污染特征及修复目标探讨[J]. 环境保护科学, 2020, 46(6): 160-166.

胁。目前,除了我国个别地方有自己的限定标准外,国家层面还没有出台相应土壤氟环境质量限值,而现实中因电解铝、磷肥、采矿和含氟化工等生产活动造成的氟化物污染场地并不在少数,尤其某些典型污染场地中氟化物浓度高、污染规模大、迁移距离深而将来作为敏感开发区块的污染场地,其在环境调查、风险评估以及修复治理方面迫切需求氟化物的修复限值以及可行的修复措施。因此,探讨氟化物的土壤修复目标值对于开展氟污染场地修复治理具有重要的实践与指导意义。

1 土壤中氟污染特征

1.1 高含氟区土壤氟含量

中国土壤氟背景值为 478 mg/kg, 变幅为 50 ~ 3 456 mg/kg^[24-25], 影响其分布的主要因素是成土母质。含氟矿物主要有氟石、冰晶石、氟硅酸盐和氟磷酸盐, 这些矿物在多种岩石中有广泛的分布, 从而影响土壤中的氟含量, 即便是在高氟病区, 土壤中氟化物含量在不同地区及环境介质中也表现出极大的差异性及地方性。成杭新等^[23] 调查了中国 31 个省会城市 3 799 件表层土壤 (0 ~ 20 cm) 和 1 011 件深层土壤 (150 ~ 180 cm) 化学元素的背景值与基准值, 结果表明深层土壤中氟化物含量的中位值为 535 mg/kg, 变化区间为 365 ~ 705 mg/kg, 表层土壤中氟化物含量的中位值为 524 mg/kg, 变化区间为 362 ~ 686 mg/kg。贵州地区是我国地氟病的重灾区^[24, 26], 其中贵阳市某区域表层土壤氟含量最高值是全国均值的 8.2 倍, 深层土壤氟含量最高值是全国均值的 12 倍^[24, 27]。潘自平等^[28] 的研究也表明贵阳中心区土壤氟含量较高, 表层、深层土壤氟含量平均值分别为 1 143 与 1 438 mg/kg, 且空间分布变化较大。秦樊鑫等^[29] 测定了黔西北高氟病区茶园土壤样品氟含量及氟的形态, 结果显示土壤全氟含量为 314 ~ 3 558 mg/kg, 平均值为 945 mg/kg。以上数据均高于全国平均水平, 而在华北平原, 土壤总氟含量为 338.31 ~ 781.67 mg/kg, 平均值为 430.46 mg/kg, 其中水溶态平均含量为 14.39 mg/kg^[30]。吉林省西部氟病流行区土壤的全氟含量变化范围是 200 ~ 450 mg/kg, 平均值为 266.17 mg/kg, 水溶性氟含量平均值为 13.73 mg/kg^[6]。皖北地区土壤样本中的氟化物含量范围为 265.80 ~ 612.80 mg/kg, 平均浓度为 423.70 mg/kg, 土壤样本中水溶性氟含

量范围为 1.35 ~ 17.98 mg/kg, 平均含量为 6.62 mg/kg, 其中水溶性氟占土壤全氟化物的 1.5%^[31]。而氟病高发区亳州土壤中的氟化物含量表层土壤全氟和水溶性氟含量分别为 278.4 ~ 625.6 mg/kg 和 5.02 ~ 16.30 mg/kg, 均值分别为 532.80 和 9.88 mg/kg, 表层土壤全氟平均含量高于全国土壤总氟背景值 478 mg/kg, 且表现为表层富集^[32]。浙江杭嘉湖平原土壤氟含量集中在 200 ~ 300 mg/mg, 低于我国土壤氟背景值的平均值 478 mg/kg^[33-34]。

根据以上, 在高含氟区因天然因素造成土壤中氟含量一般在几十至几百 mg/kg, 极少数土壤样本中氟化物含量超出 1 000 mg/kg, 而且在不同地区也表现出显著的差异性。母质是影响土壤氟背景含量的决定性因素, 如第四纪红色粘土发育的砖红壤和红壤平均含氟分别为 755 和 677 mg/kg, 而千枚岩发育的红壤和石灰岩发育的砖红壤含氟量分别为 532 和 257 mg/kg^[35]。

1.2 人为源土壤氟化物污染特征

在人为源方面, 电解铝、含氟矿、磷肥、氟化工等是我国氟排放的主要行业, 在此类工农业生产中都会产生大量氟污染物, 处理不当就会造成土壤污染, 并在土壤中累积, 因而排放的氟化物会影响周边正常的农业生产和人体健康^[24, 36-38]。以上人为活动造成生产企业所在地及周边土壤中氟化物含量超出当地背景值, 氟化物总量浓度在几百至几万 mg/kg 不等, 影响范围至为 1 m ~ 1 km 不等, 其迁移深度最深至 0.5 ~ 7 m 不等, 而且土壤中氟超标导致植物中氟含量远超过相应对照区, 这主要是由于水溶性氟在起作用, 而水溶性氟占氟总量的比例往往低于 1%。根据现有研究报道, 典型人为排放源导致的土壤氟化物污染特征分析如下。

1.2.1 电解铝 电解铝生产过程中需大量使用冰晶石等含氟矿物原料以及氟化镁等添加剂, 据估算我国每年因电解铝生产向环境中排放的氟为 18 306 t, 其中无组织氟排放量为 12 278 t^[24]。在生产过程中, 氟化物势必因物料堆放、废气排放以及突发环境事故等通过大气沉降、雨水淋滤等途径污染厂区及周边土壤^[39], 尤其是针对运行多年的电解铝企业, 其场地氟化物污染可能更为严重。在西北地区, 贾栋渊^[9] 调查了兰州市西固区某电解铝废渣污染场地的氟化物污染状况, 结果显示表层土壤、中层土壤与下层土壤中的氟化物含量为 480 ~

894 mg/kg, 均高于相应的环境本底值(280 mg/kg), 超标倍数为 0.53 ~ 2.22 倍。除了对厂区内土壤造成污染, 氟污染源还会对厂区周边污染土壤造成影响, EGLI et al^[40] 调查了瑞士某运行 30 余年的电解铝厂周边森林土氟污染状况, 其中氟化物总量最高至 380 mg/kg, 水溶性氟含量最高至 62 mg/kg, 其污染深度可迁移至地下 2 m 处。

1.2.2 采矿活动 含氟矿石的开采是导致矿区土壤及周边农田氟污染的又一人为源因素。金华市萤石矿区村庄表层土中全氟含量范围为 28.36 ~ 56 052.39 mg/kg, 平均值为 8 325.90 mg/kg, 供试土壤中水溶性氟含量变化范围为 0.83 ~ 74.63 mg/kg, 平均值为 16.94 mg/kg, 远高于全国地氟病发生区平均水平, 表明矿区土壤氟污染受人为因素影响显著^[41]。薛粟尹等^[42] 调查了矿区白银东大沟流域农田土壤氟污染情况, 结果显示土壤总氟含量为 276.55 ~ 4 986.69 mg/kg, 平均含量为 1 689.00 mg/kg, 水溶态的含量为 3.46 ~ 59.00 mg/kg, 以上浓度皆超出当地土壤背景值。

在国际层面, YARELI et al^[43] 调查了墨西哥某采矿区表层土壤氟化物的含量, 其最高值为 926.63 mg/kg, 远超出了氟的基准浓度(321 mg/kg), 相应地下水中的氟化物的浓度为 1.8 mg/L, 超出了世界卫生组织制定的 1.5 mg/L 的健康限值。在英国, Pennine 地区氟矿堆场附近土壤中氟含量高达 20 000 mg/kg, 而 Wales 氟采矿区污染土壤中的氟化物含量高达 3 500 mg/kg, 该地区尾矿土壤中生长植物体中氟化物含量为 300 ~ 1 000 mg/kg, 皆超过土壤背景值^[44-45], 可见采矿活动对土壤氟污染有很大影响。

1.2.3 磷肥生产与施加 磷肥生产需要使用氟磷灰石和磷酸反应生成过磷酸钙肥料, 生产过程中会产生氟化氢、四氟化硅和氟灰尘等, 可能会通过废水排放以及大气沉降等途径污染周边土壤^[46], 进而会对植物的生长造成影响。对于投产 10 年以上的磷肥厂, 周边的农田 1 m 深度处的土壤含氟量为 353 ~ 1 020 mg/kg^[47]。有研究者^[48] 对四川某地磷化工区周边的土壤与大米进行了调查, 结果显示表层土壤中氟化物的含量为 681.15 ~ 820.04 mg/kg, 而对照区仅为 351.60 mg/kg, 并且土壤中氟化物含量随距污染源距离的延长而降低, 周边区域种植的大米中氟化物含量为 11.40 ~ 17.40 mg/kg, 对照区大

米氟化物含量为 7.1 mg/kg, 类似地, 其含量随污染源距离的延长而降低。在土耳其某磷肥生产单元周边的土壤中, 氟化物的含量高达 884 mg/kg, 作者推断这与磷石膏堆场的飘尘沉降有很大关系^[49]。

除了磷肥生产活动, 过量的磷肥施加可能会增加农田土壤中的氟化物含量^[1], 根据国家标准《肥料分级及要求》^[50], 目前对农田级肥料中的氟化物含量限值不做要求, 而对生态级肥料(例如常用的过磷酸钙、钙镁磷肥、重过磷酸钙、磷酸二氢钙和硝酸磷肥等磷肥)中水溶性氟化物含量的限值为不高于 1.5%。FUGE^[51] 和 KUMAR et al^[52] 对印度中部地区 20 个农业土壤样品进行了系统、全面的地球化学分析, 结果显示土壤氟含量从 366 mg/kg 到 1 178 mg/kg 不等, 是世界背景土壤值(320 mg/kg)的 2 ~ 4 倍, 污染指数大于 1, 表明土壤氟含量升高与磷肥施加有关。也有研究证实, 施加磷肥达 63 年之久的土壤中氟化物含量显著增加(349 ~ 430 mg/kg), 而且可以迁移至地下 50 cm 处^[53]。

1.2.4 氢氟酸生产 氢氟酸生产活动由于废水排放、大气沉降和物料堆放泄漏等往往也会造成场地及周边土壤污染。朱文江等^[54] 调查了上海某生产氟利昂和氢氟酸的化工厂周边表层土壤氟含量, 结果显示工厂周边 50 ~ 1 000 m 内的土壤中氟化物含量为 568.10 ~ 1 877.80 mg/kg, 西南方向 100 处的浓度最高为 1 875.90 mg/kg。国内某氢氟酸厂污染场地土壤中总氟含量为 171 ~ 2 170 mg/kg, 水溶性氟含量为 1 ~ 7 mg/kg, 水溶性氟占总氟比例为 0.35%^[5]。韩国某氢氟酸污染场地氟化物总量平均值为 222 mg/kg, 水溶性氟化物的含量范围为 0.11 ~ 6.40 mg/kg, 平均值为 2.20 mg/kg, 水溶性氟化物含量随污染源的延长而降低, 而且对农作物中的氟含量有显著影响, 污染区种植的大米中氟化物的含量为 578 mg/kg, 而对照区种植的水稻中氟化物的含量仅为 41 mg/kg^[55], 由此可见污染土壤中氟化物的生物可利用性程度以及周边植物的影响。

2 国内外土壤氟化物控制标准现状与探讨

2.1 国内外氟化物限值标准

目前, 我国仅有北京、重庆 2 市及广东省根据场地的使用功能制定了污染场地氟化物的筛选与管制标准值^[56-58]。其中, 2011 年北京市发布的《场

地土壤环境风险评价筛选值(DB11/T 811—2011)》^[56]标准规定,污染场地土壤氟化物的筛选值只设定了氟化物总量限值,其大小根据土壤使用功能而定,住宅用地、公园与绿地的土壤氟化物筛选值为 650 mg/kg,工业商业服务用地的土壤氟化物筛选值为 2 000 mg/kg。2014 年广东省发布的《土壤重金属风险评价筛选值 珠江三角洲(DB44/T1415—2014)》^[57]标准规定,居住和公共用地、商业用地和工业用地的氟化物污染风险筛选值分别为 350、700 和 2 000 mg/kg,对于农业用地, pH 低于 6.5 氟化物筛选值为 700 mg/kg, pH 高于 6.5 时筛选值为 810 mg/kg,珠江三角洲地区氟化物的土壤环境背景值为 658 mg/kg。2016 年重庆市发布的《场地土壤环境风险评估筛选值(DB50/T 723—2016)》^[58]标准规定,居住用地的可溶性氟化物的筛选值为 950 mg/kg,商业服务工业用地和公园绿地的可溶性氟化物的

筛选值为 2 000 mg/kg。

在国际层面,美国、加拿大、日本和韩国等皆对土壤中氟含量做出了限值规定^[55, 59-61]。其中美国制定的人体健康土壤污染物筛选值中,居住用地氟化物的筛选值为 3 100 mg/kg,工业用地氟化物筛选值为 47 000 mg/kg^[59]。加拿大对土壤中氟化物的限值为:农业土壤 200 mg/kg,居住用地/公园 400 mg/kg,商业用地 2 000 mg/kg,工业用地 2 000 mg/kg^[60]。韩国政府对土壤中氟化物含量的限值为 400 mg/kg^[55]。在日本,土壤中氟化物的总量限值为 4 000 mg/kg,而其浸出液中氟化物的含量视土壤使用功能,其限值分别为 0.8 mg/L 和 24 mg/L^[61]。

在其他环境介质方面,目前,我国对地下水质量、综合污水排放、地表水环境质量、固废浸出和危废浸出等都制定了相应的氟化物限值标准见表 1,这也为与土壤氟化物限值的制定提高了参考。

表 1 不同环境介质中氟化物限值要求

序号	介质类型	标准限值	参考文献
1	地下水(氟化物)	I, II, III类水 $\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[62]
		IV类水 $\leq 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
		V类水 $> 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
2	污水综合排放(氟化物)	一级标准 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[63]
		二级标准 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
		三级标准 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
3	地表水(以F计)	I, II, III类水 $\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[64]
		IV, V类水 $\leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
4	固废(无机氟化物,不包括氟化钙)	浸出液中危害成分浓度限值 $\leq 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[65]
5	农田灌溉水(氟化物)	一般地区 $\leq 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 高氟区 $\leq 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[66]
6	饮用水	集中式供水生活饮用水 $\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[67]
		小型集中式供水和分散式供水 $\leq 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	

2.2 土壤氟化物含量限值探讨

目前,国内已发布的土壤氟化物含量地方标准皆根据土壤使用功能的不同以及敏感化程度对氟化物限值进行了差异化设置。考虑到氟化物的形态会影响其环境风险大小,目前只有重庆市地标是以水溶态含量来计,其他地区皆使用氟化物总量计。虽然是以总量计,但是广东地标考虑了 pH 因素的影响,因为高 pH 的环境中,氟化物的迁移能力以及溶出能力更强。张永利等^[68]研究表明土壤中的水溶性氟在 pH 为 5 时取得最低点,然后随

pH 的上升或下降,水溶性氟含量均增加,而且在 pH 大于 7.6 的苏打盐碱土中, pH 对氟的生物有效性影响最大,其与水溶性氟呈极显著正相关^[6],因此, pH 是制定土壤氟化物修复标准值的重点考虑要素。

2018 年发布的《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[69]与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[70]并没有对土壤中氟化物的筛选值与管制值给出规定。究其原因,以上标准主要是考虑土壤中污染物对人体健康的

风险,而氟化物是影响地下水的污染物。土壤中的氟化物总量应有控制,但考虑其水溶态的环境行为与风险,也应尽快制定其浸出浓度管制值。

综上,在国家层面还没有制定氟污染场地的修复标准值,对于已经发布地方标准的地区,修复及验收标准可参照执行,对于还没制定地方标准限值的区域,首先,可以通过场地特征、污染物状况以及地块的开发利用方式并结合暴露的可能人群等开展环境风险评估,从而确定修复目标值。其次,考虑到对环境及生物产生影响的主要是水溶性氟化物,由于目前对综合废水、饮用水、农田灌溉水和地下水根据其使用功能类别皆有相应的浓度值规定,因此,针对氟污染土壤可借鉴固体废弃物毒性浸出标准限值的方法,同时结合修复处理后土壤的去向与使用功能,最后确定处理后土壤浸出液中氟化物相应的限值标准。例如在地下水丰富的污染场地,土壤氟化物的修复目标值可以其浸出液满足当地的地下水质量要求为准,对于农田污染的场地,其修复目标可参照土壤浸出液满足农田灌溉水相应标准或者其种植的农作物满足对应的粮食限值标准即可,对于最终用于回填处置的氟污染物,其处理后的浸出液氟浓度满足对应的固废类别浸出要求。此外,还可以参照其他国家的做法,根据土壤的使用功能,结合我国实际,制定氟化物总量及水溶性氟化物的含量限值标准,从而指导将来氟污染场地修复工程的开展。

3 结论与展望

3.1 结论

1)土壤中氟化物含量高会危害周边环境及人体健康,其赋存形态会直接影响其环境行为,水溶性氟化物是影响其生物有效性的关键。

2)电解铝、含氟矿、磷肥和氟化工等生产活动是造成土壤氟污染的主要人为源,已造成大量氟化物污染地块,尽管我国部分地区制定了土壤氟化物限值标准,但是国家层面相应的土壤氟化物限值标准还不完善。

3)目前对污染场地氟化物的环境风险与环境行为研究不足,修复标准与限值的缺失不能有效地指导氟化物污染场地的修复工作。因此,亟待加强土壤氟化物环境行为机理研究,建立氟化物污染场地概念模型,健全土壤氟化物限值标准。

3.2 展望

1)强化不同土壤类型污染场地条件下的不同形态氟化物的环境行为、环境风险及生物有效性研究,加强基于不同场地特征及开发利用情景的氟化物环境风险评估工作,为土壤氟化物的限值标准制定提供基础参考与技术支持。

2)在国家层面亟需制定并发布土壤氟化物的筛选值以及管制值等限值标准,用于指导目前氟化物污染场地的环境修复治理工作。

3)在氟化物限值标准的制定中,应结合土壤中氟总量以及水溶态特征,并在总量控制以及浸出浓度方面做出区分。同时应充分考虑地区环境差异,将土壤 pH、氟化物的赋存形态、土地的使用功能、环境敏感度和环境背景值等作为关键因素,以便制定的标准符合实际需求。

4)加强污染场地条件下的氟化物迁移转化特征及水土界面过程,为其修复治理提供机理方面的技术指导。

5)研发用于治理土壤氟污染的长效性稳定化材料或高效淋洗剂,并开展中试级的现场示范工作,优化氟污染场地修复的技术工艺,并将其推广使用。

参考文献

- [1] MIKKONEN H G, GRAAFF R, MIKKONEN A, et al. Environmental and anthropogenic influences on ambient background concentrations of fluoride in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1838 – 1849.
- [2] ZHU L, ZHANG H H, XIA B, et al. Total fluoride in Guangdong soil profiles, China: spatial distribution and vertical variation[J]. *Environment International*, 2007, 33(3): 302 – 308.
- [3] KOBLAR A, TAVCAR G, PONIKVAR S M. Effects of airborne fluoride on soil and vegetation[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, 132(10): 755 – 759.
- [4] 王小菡, 朱书法, 周鸣, 等. 分离式电解槽系统电动力学修复氟污染黏土[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(6): 1775 – 1782.
- [5] 陈静. 某氟化物污染场地再利用风险评估及修复方案探讨[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [6] 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.
- [7] WAMBU E W, AMBUSSO W O, ONINDO C. Review of fluoride removal from water by adsorption using soil adsorbents-An evaluation of the status[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2016, 6(1): 1 – 29.
- [8] ZHANG J, YU L, YANG H, et al. Migration and transformation of

- fluoride through fluoride-containing water for the irrigation of a soil-plant system[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2019, 25(4): 1048 – 1058.
- [9] 贾栋渊. 铝灰中氟化物对土壤污染的风险评估及其控制措施[D]. 兰州: 西北师范大学, 2018.
- [10] 李艳斌, 柴丽红. 氟离子慢性暴露对中国林蛙蝌蚪生长发育的毒性效应研究[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(6): 278 – 287.
- [11] CRONIN S J, MANOHARAN V, HEDLEY M J, et al. Fluoride: A review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed - pasture systems in New Zealand[J]. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 2000, 43(3): 295 – 321.
- [12] 庄平, 王瑞芳, 石小涛, 等. 氟对西伯利亚鲟仔鱼的急性毒性及安全浓度评价[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(3): 440 – 445.
- [13] 郭文静, 王天玉, 薛文娟, 等. 氟对斑马鱼甲状腺内分泌功能的干扰效应[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(4): 1340 – 1347.
- [14] HARRISON P T C. Fluoride in water: A UK perspective[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, 126: 1448 – 1456.
- [15] 蒋倩, 韩勇, 孙晓丽, 等. 酸性土壤水溶性氟浸提方法的研究[J]. *土壤*, 2012, 44(1): 140 – 143.
- [16] SENKONDO Y H, MKUMBO S, SOSPETER P. Fluorine and copper accumulation in lettuce grown on fluoride and copper contaminated soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2018, 49(21): 2638 – 2652.
- [17] SCHOLZ L M, KOPITKE P M, MENZIES N W, et al. Use of fluoride-containing water for the irrigation of soil-plant systems[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(19): 4737 – 4745.
- [18] LU J, QIU H, LIN H, et al. Source apportionment of fluorine pollution in regional shallow groundwater at You 'xi County southeast China[J]. *Chemosphere*, 2016, 158: 50 – 55.
- [19] KIM D H, JEON C S, BAEK K, et al. Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 565 – 569.
- [20] KIM S O, KIM K W, STUEBEN D. Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from tailing soils[J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2002, 128: 705 – 715.
- [21] LAU C, ANITOLE K, HODES C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings[J]. *Toxicological Sciences*, 2007, 99(2): 366 – 394.
- [22] 李书鹏, 焦文涛, 李鸿炫, 等. 燃气热脱附技术修复有机污染场地研究与应用进展[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2037 – 2048.
- [23] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. *地学前缘*, 2014, 21(3): 265 – 306.
- [24] 郭书海, 高鹏, 吴波, 等. 我国重点氟污染行业排放清单与土壤氟浓度估算[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(1): 1 – 9.
- [25] 中国土壤环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [26] 余大富. 土壤氟污染及其危害[J]. *环境科学*, 1980, 3(6): 70 – 74.
- [27] 孟伟, 潘自平, 何邵麟, 等. 西南氟病区典型高氟土壤的地球化学特征及氟富集原因[J]. *地球与环境*, 2012, 40(2): 144 – 147.
- [28] 潘自平, 刘新红, 孟伟, 等. 贵阳中心区土壤氟的地球化学特征及其环境质量评价[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(1): 87 – 94.
- [29] 秦樊鑫, 吴迪, 黄先飞, 等. 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.
- [30] 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.
- [31] 于群英, 慈恩, 杨林章. 皖北地区土壤中不同形态氟含量及其影响因素[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(6): 1333 – 1340.
- [32] 魏俊岭, 邵建红, 张自立, 等. 亳州中药材及产地土壤和地下水中氟化物含量[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 453 – 458.
- [33] 谢正苗, 李静, 徐建明, 等. 杭嘉湖平原土壤中氟元素的空间分布特征[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(6): 719 – 723.
- [34] 谢正苗, 李静, 徐建明, 等. 基于 GIS 杭嘉湖平原土壤氟的质量评价[J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 1026 – 1030.
- [35] 徐莉英, 邢光熹. 土壤中的氟: 土壤中氟的分布[J]. *土壤*, 1995, 27(4): 191 – 194.
- [36] 朱文江, 吴卫, 顾准. 上海市郊氟化物污染对农业的影响[J]. *中国环境科学*, 1990, 10(5): 393 – 397.
- [37] 任孟杰, 郭焱. 利用拜耳法赤泥和氟化钙污泥制备烧结砖块[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4797 – 4802.
- [38] 焦有, 宝德俊, 尹川芬. 氟的土壤地球化学[J]. *土壤通报*, 2000, 31(6): 251 – 254.
- [39] KOBLAR A, TAVCAR G, PONIKVAR S M. Stress syndrome response of nettle (*Urtica dioica* L.) grown in fluoride contaminated substrate to fluoride and fluorine accumulation pattern[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 172: 7 – 12.
- [40] EGLI M, DURRENBERGER S, FITZE P. Spatio-temporal behaviour and mass balance of fluorine in forest soils near an aluminium smelting plant: short- and long-term aspects[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129: 195 – 207.
- [41] 叶群峰, 周小玲. 金华市萤石矿区土壤氟污染评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(7): 2648 – 2654.
- [42] 薛粟尹, 李萍, 王胜利, 等. 干旱区绿洲土壤氟污染生态风险评估研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 1075 – 1080.
- [43] YARELI A, RUIZ S, VAZQUEZ-ARENAS J, et al. Assessment of arsenic and fluorine in surface soil to determine environmental and health risk factors in the Comarca Lagunera, Mexico[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 391 – 401.
- [44] ANDREWS S M, COOKE J A, JOHNSON M S. Distribution of trace element pollutants in a contaminated ecosystem established on metalliferous fluorspar tailings. 3: fluoride[J]. *Environmental Pollution*, 1989, 60: 165 – 179.
- [45] FUGE R, ANDREWS M J. Fluorine in the UK environment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1988, 10: 96 – 104.
- [46] 孟华千, 孟紫强, 王玲. 氟化物对工厂淋巴瘤细胞 SCE 的诱发[J]. *中国环境科学*, 1995, 15(1): 68 – 71.
- [47] 刘纪昌. 磷肥厂附近土壤的氟污染[J]. *环境科学*, 1979, 2(2): 9 – 13.
- [48] 朱羽蒙, 叶芝祥, 杨怀金. 四川某磷化工区氟污染状态及居民氟暴露量研究[J]. *环境工程*, 2014, 32(11): 137 – 140.

- [49] DARTAN G, TASPINAR F, TOROZ I, et al. Analysis of fluoride pollution from fertilizer industry and phosphogypsum piles in agricultural area[J]. *Journal of Industrial Pollution Control*, 2017, 33(1): 662 – 669.
- [50] 中华人民共和国工业和信息化部.《肥料分级及要求》强制性国家标准报批公示[EB/OL]. (2017-12-04)[2020-10-10]. <http://www.miit.gov.cn/n1146285/n1146352/n3054355/n3057497/n3057502/c5948963/content.html>. word, 2017.
- [51] FUGE R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 393 – 406.
- [52] KUMAR B, NAAZ A, SHUKLA K, et al. Spatial variability of fluorine in agricultural soils around Sidhi District, Central India[J]. *Journal of the Geological Society of India*, 2016, 87(2): 227 – 232.
- [53] GRAY C W. Fluorine in soils under pasture following long-term application of phosphate fertiliser in New Zealand[J]. *Geoderma Regional*, 2018, 14: 183 – 188.
- [54] 朱文江, 孙红, 金林. 工厂的氟污染对蔬菜含氟量的影响[J]. *环境科学学报*, 1989, 9(1): 105 – 110.
- [55] AN J, LEE H A, LEE J, et al. Fluorine distribution in soil in the vicinity of an accidental spillage of hydrofluoric acid in Korea[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 577 – 582.
- [56] 北京市质量技术监督局. 场地土壤环境风险评价筛选值: DB11/T811-2011[S/OL]. (2011-12-06)[2020-02-20]. http://sthjj.beijing.gov.cn/bjhrb/resource/cms/article/bjhrb_810271/507476/2019122315182668748.pdf.
- [57] 广东省质量技术监督局. 土壤重金属风险评价筛选值 珠江三角洲: DB44/T1415-2014[S/OL]. (2016-02-17)[2020-02-20] <https://wenku.baidu.com/view/407b1e33551810a6f424864b.html>.
- [58] 重庆市质量技术监督局. 场地土壤环境风险评估筛选值: DB 50/T723—2016[S/OL]. (2019-01-28)[2020-02-20]. http://sthjj.cq.gov.cn/zwgk_249/fdzdgknr/kjbz/gjjdfhj/dfhjbz/201901/t20190128_3795148.html.
- [59] Environmental Protection Agency. Regional screening levels (RSLs)-generic tables[EB/OL]. [2017-1-19]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>.
- [60] Canadian Council of Ministers of the Environment. Soil quality guidelines for the protection of environmental and human health[EB/OL]. <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>.
- [61] KASAI T, HIRATA T, NAKASHIMA M, et al. Soil Contamination Countermeasures in Japan[R]. Japan: 2011.
- [62] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S/OL]. [2020-02-20]. <http://openstd.samr.gov.cn/bzgk/gb/newGbInfo?hcno=F745E3023BD5B10B9FB5314E0FFB5523>.
- [63] 国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S/OL]. (2006-10-27)[2020-02-20] <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/199801/W020061027521858212955.pdf>.
- [64] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB3838-2002[S/OL]. (2006-10-27)[2020-02-20]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/shjzlbz/200206/W020061027509896672057.pdf>.
- [65] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3—2007[S/OL]. (2007-05-22)[2020-02-20]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/gthw/wxfwjfbfbz/200705/t20070522_103957.shtml.
- [66] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 农田灌溉水质标准: GB 5085—2005[S/OL]. (2018-01-11)[2020-02-20]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/shjzlbz/201801/W020180111590280814307.pdf>.
- [67] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S/OL]. (2007-06-18)[2020-02-20]. http://www.nhc.gov.cn/open/web_edit_file/20070618123913.pdf.
- [68] 张永利, 廖万有, 王烨华, 等. 土壤 pH 对茶园土壤有效氟含量的影响[J]. *安徽农业大学学报*, 2013, 40(2): 250 – 253.
- [69] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 36600 —2018[S/OL]. (2018-07-03)[2020-02-20]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/trhj/201807/t20180703_446027.shtml.
- [70] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 15618—2018[S/OL]. (2018-07-03)[2020-02-20]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/trhj/201807/t20180703_446029.shtml.