

典型干旱区绿洲土壤氟的迁移富集及健康风险评价¹

刘靖宇¹, 赫银峰¹, 耿建阳¹, 胡宏利¹, 杜古尔·卫卫¹, 张毅², 陈志超¹

(1. 中国地质调查局乌鲁木齐自然资源综合调查中心, 新疆 乌鲁木齐 835700; 2. 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710100)

摘要: 【研究目的】为准确分析干旱绿洲区土壤氟(F)的迁移富集规律及对人体健康的危害。【研究方法】结合统计学理论与空间分析手段, 分析土壤F迁移富集的影响因素, 并开展土壤F健康风险评价。【研究结果】结果表明: (1) 研究区表层土壤F含量平均值为543 mg kg⁻¹, 是绿洲区土壤F背景值的1.28倍, 是全国A层土壤F背景值的1.14倍。(2) 研究区土壤F含量的垂向变化受到土壤质地、有机碳(Corg)含量等土壤理化性质的影响; 土壤F含量的水平分布受土壤pH值、强蒸发气候等的影响, 并表现出明显“表聚性”。同时, 区内土壤F含量与地貌环境“标志性”指标Fe₂O₃、MgO呈显著正相关关系, 与Al₂O₃、K₂O、CaO呈正相关关系, 与SiO₂和Na₂O呈负相关关系。(3) 成人与儿童的非致癌健康风险HQ指数均小于1。敏感性分析结果显示, 体重(BW)对成人和儿童非致癌风险的贡献率分别为-49.5%和-50.9%, 说明体重越小, 非致癌风险越高, 且在儿童中表现更明显。【结论】研究区表层土壤F空间分布差异性较大, 部分区域存在F异常现象; 研究区土壤F的主要来源为成土母质, 塔里木盆地的“砂源”既是主要的“氟源”; 同时, 人为因素等外源输入也影响着土壤F的空间分布格局。研究区土壤F健康风险主要暴露途径为经口摄入, 且在儿童中表现更明显, 但整体危害性较小。

关键词: 土壤; 氟; 迁移富集; 健康风险; 地球化学特征; 生态地质调查工程; 干旱区绿洲; 塔里木; 新疆

创新点: (1) 从表层、垂向两个维度分析了塔里木盆地绿洲区土壤F含量分布特征; (2) 从成土母质、土壤理化性质、土地利用及土壤类型四个方面分析了影响研究区土壤氟迁移聚集的因素; (3) 引入20项指标, 分成人与儿童两类人群, 对研究区土壤氟进行了健康风险评价。

Migration enrichment and health risk assessment of oasis soil fluorine in typical arid areas

LIU Jingyu¹, HE Yin Feng¹, GENG Jianyang¹, HU Hongli¹, DU Guer · weiwei¹, ZHANG Yi², CHEN Zhichao¹

(1.Center of Urumqi Comprehensive Survey Natural Resources, China Geological Survey, Urumqi 835700, Xinjiang, China ;2.Xi'an Mineral Resources Survey Centre, China Geological Survey, Xian 710100, Shanxi, China)

Abstract: 【Objective】To accurately analyze the migration enrichment pattern of soil fluoride in the arid oasis area and the risks to human health. 【Methods】Combining statistical theory and spatial analysis tools to analyze the factors influencing soil fluoride transport enrichment and carry out soil fluoride health risk

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20191026)和(DD20220872)联合资助。

作者简介: 刘靖宇, 男, 1992年生, 硕士, 工程师, 主要从事土壤地球化学研究, E-mail: liujingyu@mail.cgs.gov.cn

通讯作者: 赫银峰, 男, 1987年生, 硕士, 工程师, 主要从事基础地质和生态地质调查研究, E-mail: heyinfeng@mail.cgs.gov.cn

assessment. **【Results】** The results show that: (1) The mean fluoride content of the surface soil in the study area is 543 mg kg^{-1} , which is 1.28 times the background fluoride value for soils in the oasis zone and 1.14 times the national background fluoride value for soils in layer A. (2) The vertical variation of soil fluoride content in the study area is influenced by soil texture, organic carbon content, and other soil physicochemical properties; the horizontal distribution of soil fluoride content is influenced by soil pH, strong evaporation climate, etc., and shows a clear "Surface Riches". At the same time, the fluoride content of the soils in the area was significantly and positively correlated with Fe_2O_3 and MgO , with Al_2O_3 , K_2O , and CaO , and negatively correlated with SiO_2 and Na_2O , the 'signature' indicators of the landscape environment. (3) The sensitivity analysis showed that body weight contributed -49.5% and -50.9% to the non-cancer risk in adults and child, respectively, indicating that the lower the body weight, the higher the non-cancer risk, which was more pronounced in children.

【Conclusions】 The main source of soil fluorine in the study area is the soil-forming parent material, and the "sand source" of the Tarim Basin is the main source of fluorine. At the same time, exogenous inputs such as anthropogenic factors also influence the spatial distribution pattern of soil fluorine. The spatial distribution pattern of soil The main route of exposure to soil fluorine in the study area is oral ingestion, which is more pronounced in children, but the overall risk is low.

Key words: soil; fluorine; transport enrichment; health risk; geochemical characteristics; ecological geological survey project; arid zone oasis; Tarim; Xinjiang

Highlights: (1) The distribution characteristics of soil fluorine content in the oasis zone of the Tarim Basin were analyzed in two dimensions: surface and vertical; (2) The factors influencing soil fluorine migration and accumulation in the study area were analyzed in four aspects: soil-forming parent material, soil physical and chemical properties, land use, and soil type; (3) Twenty-one indicators were introduced to evaluate the health risks of soil fluoride in the study area, divided into two population groups: humans and children.

About the first author: LIU Jingyu, male, born in 1992, master, engineer, mainly engaged in soil geochemistry research; E-mail: liujingyu@mail.cgs.gov.cn

About the corresponding author: He Yifeng, male, born in 1987, master, engineer, mainly engaged in basic geology and ecological geological survey research; E-mail: heyinfeng@mail.cgs.gov.cn

Fund support: Supported by the Project of China Geological Survey (DD20191026) and (DD20220872).

1 引言

氟 (F) 在地壳岩石圈中的克拉克值为 625 mg kg^{-1} , 广泛存在于自然界的土壤、地下水、大气等介质内部, 常以化合物的形式存在 (易春瑶等, 2013), 是自然界中与人体健康密切相关的必需微量元素之一 (时雯雯, 2022)。适量的氟摄入可有效降低蛀牙率, 但氟缺乏或氟过量均会对人体健康造成危害 (袁立竹等, 2019), 过量的摄入会引起 F 中毒, 因此关于氟的相关研究广受社会各界关注 (黎昌健等, 2008)。前人研究证实 (杨金燕等, 2017), 地方性 F 中毒的主要病源是饮用水、农作物中的氟超标, 而饮用水和农作物中的 F 主要来源于土壤。因此, 开展土壤 F 元素的地球化学特征、迁移富集规律以及健康风险评价研究, 可以为地方环境污染防治、粮食安全生产及地氟病防治等提供科学依据。

目前,关于土壤 F 的相关研究多集中于地球化学特征、分布形态及其生态风险评价等方面。谭力等(谭力等, 2021)对南水北调中线核心水源区土壤空间异质性特征与污染风险分析发现,当地土壤中 F 含量偏高,且空间自相关性明显。易春瑶等(易春瑶等, 2013)对华北平原区土壤氟的赋存形态研究发现,区内土壤中 F 元素以残余态最高,可交换态最低。郭志娟等(郭志娟等, 2022)对雄安新区土壤氟的地球化学特征进行了解析,对研究区土壤健康风险进行了评价。Omueti 等(Omueti et al.,1977)对美国伊利诺伊州表层土壤总氟的影响因素进行了研究,发现土壤质地、有机质含量与土壤 F 的含量相关性较强。Loganathan 等(Loganathan et al.,2006)对新西兰土壤氟含量研究发现,TF 与 TP、Cd、SOM、Al 呈正相关关系,与 pH 值呈负相关关系。张健健(张健健, 2019)对新疆奎屯地区土壤氟的迁移特征研究发现,盐渍化土壤对氟的吸附能力大于非盐渍化土壤。从已有研究来看,塔里木盆地绿洲区土壤 F 元素地球化学特征、迁移富集规律以及人体健康风险评价等相关内容的研究较为缺乏。

基于此,本文以塔里木盆地东缘绿洲土壤为研究对象,运用地统计学、数理统计学和 GIS 等空间分析手段,对研究区土壤中氟的地球化学特征、富集因素及对人体健康的影响进行了剖析,以期对西北干旱区绿洲土壤氟污染防治提供数据支撑和理论依据。

2 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于新疆塔里木盆地东缘,巴音郭楞蒙古自治州尉犁县境内(图 1),行政区划属新疆生产建设兵团第二师管辖。地理坐标为东经 $86^{\circ}59' \sim 88^{\circ}02'$,北纬 $40^{\circ}55' \sim 41^{\circ}09'$ 。工作区东接库鲁克塔格沙漠,西邻塔克拉玛干沙漠,生态功能区划上属于典型的荒漠绿洲共生区。区内海拔高度为 $800 \sim 900$ m,地形平缓,无明显起伏,塔里木河穿区而过,是区内生产生活的主要水源。研究区表层土壤主要为第四系沉积物,无基岩出露,物质组成以细砂和粉细砂为主,区内土壤盐渍化发育程度较高。土壤类型主要有绿洲黄土、棕钙土、盐土、风沙土等,自然植被以怪柳(*Tamarix chinensis* Lour)、胡杨(*Populus euphratica*)和骆驼刺(*Alhagi sparsifolia* Shap)等为主。区内交通便利,市县乡道路畅通发达,国道 218 自北向南从研究区穿过,是南疆的重要交通枢纽之一。

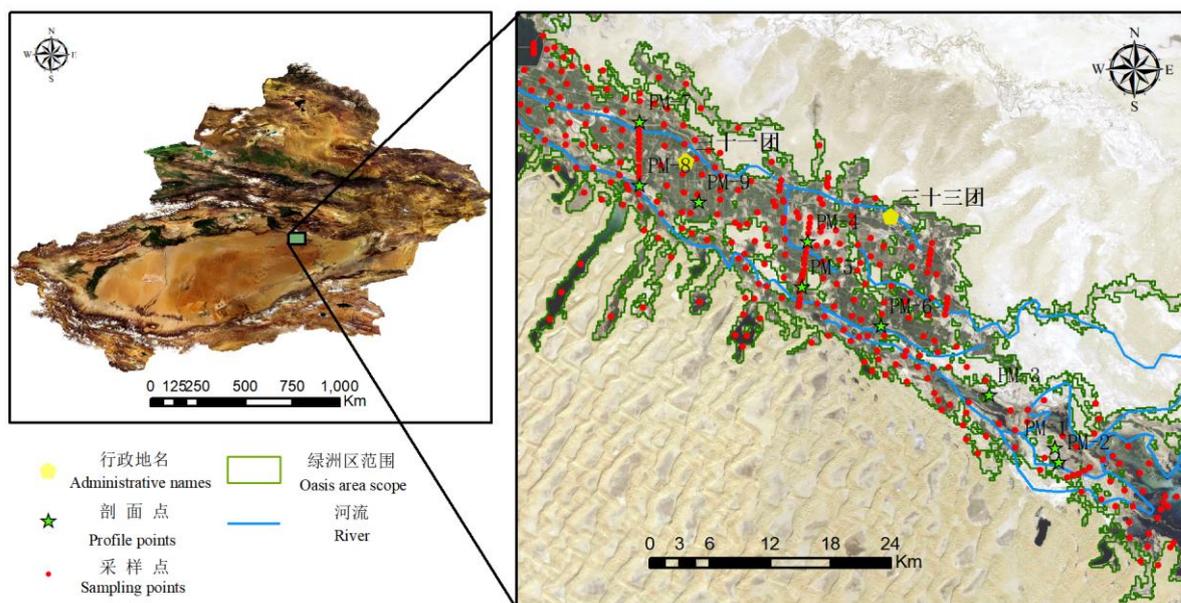


图1 研究区位置图和点位图

Fig.1 Location map and point location plot of the study area

1.2 样品采集与分析

在系统总结前人研究成果的基础上,采用棋盘式布点法,在研究区不同土地利用类型的土壤中采集表层(0~30 cm)样品 323 件,其中耕地样品 110 件、特灌林地样品 59 件、其他林地样品 38 件、园地样品 30 件、未利用地样品 80 件。同时,在研究区布设 9 条垂向土壤剖面(PM01~PM09),采样间隔为 30 cm,采样深度 210 cm,每条剖面采集样品 7 件。采样时严格按照《土地质量地球化学评价规范》(国土资源部,2016)执行,最大程度降低人为活动、工业污染等对土壤样品的影响,保证样品的真实性和代表性。

为探究影响土壤 F 迁移富集的因素,对采集样品的土壤质地、pH 值、有机碳(Corg)、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、TN 和 TP 等指标也进行了分析测试,相关分析工作均由新疆维吾尔自治区有色地勘局分析测试中心完成,同时所有样品测试结果均通过了质量验收,各项指标均符合相关规范要求。具体各指标的分析方法、分析仪器及参照标准如表 1 所示。

表 1 样品分析及仪器

Tab.1 Sample analysis methods and instruments

| 元素 | 测试方法 | 主要使用仪器 | 参照标准 |
|--------------------------------|---------------|---------|---|
| F | 离子选择电极法 | 离子计 | |
| pH | 离子选择电极法 | pH 计 | |
| Corg | 重铬酸钾容量法 | 分析天平 | |
| SiO ₂ | X 射线荧光光谱法 | X-荧光光谱仪 | 《区域地球化学样品分析方法》 (DZ/T 0279-2016) (国土资源部, 2016) |
| Al ₂ O ₃ | X 射线荧光光谱法 | X-荧光光谱仪 | |
| Fe ₂ O ₃ | 电感耦合等离子体发射光谱法 | 等离子质谱仪 | |
| MgO | 电感耦合等离子体发射光谱法 | 等离子质谱仪 | |
| CaO | 电感耦合等离子体发射光谱法 | 等离子质谱仪 | |

| | | | |
|-------------------|---------------|---------|-------------------------------------|
| Na ₂ O | 电感耦合等离子体发射光谱法 | 等离子质谱仪 | |
| K ₂ O | 电感耦合等离子体发射光谱法 | 等离子质谱仪 | |
| TN | 凯氏定氮法 | 凯氏定氮蒸馏仪 | |
| TP | X 射线荧光光谱法 | X-荧光光谱仪 | |
| | | | 《土工试验方法标准》 |
| 土壤质地 | 筛析法和密度计法 | 试验筛+密度计 | (GB/T 50123-2019) (住房和城乡建设部等, 2019) |

1.3 评价方法

1.3.1 土壤氟的地球化学分级

前人研究表明, 绿洲区土壤 F 的背景值为 425 mg kg⁻¹ (余莉, 2018), 全国 A 层土壤 F 量背景值为 478 mg kg⁻¹ (国家环境保护局等, 1990)。同时, 《土地质量地球化学评价规范》(国土资源部, 2016) 关于土壤 F 量的等级划分标准为: 缺乏 (≤400 mg kg⁻¹)、边缘 (400~500 mg kg⁻¹)、适量 (500~550 mg kg⁻¹)、高 (550~700 mg kg⁻¹) 和过剩 (>700 mg kg⁻¹) 共 5 个等级。

1.3.2 土壤氟健康风险评估

健康风险评估法是评价环境污染物对人体健康危害程度的定量方法。《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(生态环境部, 2019) 中对健康风险评估模型、参数作了明确。氟的过量摄入易导致非癌性疾病的发生, 因此本次研究使用技术导则中推荐的非致癌物风险评估模型, 引入每日摄入土壤量 (IR_{soil})、每日空气呼吸量 (IR_{air})、暴露年限 (ED)、暴露频率 (EF)、平均体重 (BW) 等 20 项评价指标, 具体参数名称及其取值见表 2。考虑到成人与儿童身体条件、日常活动的差异, 将成人与儿童分列评估。呼吸吸入、口摄入及皮肤接触是土壤 F 进入人体的三种主要途径 (郭志娟等, 2022), 需单独计算各暴露途径的危害商 (方晴等, 2021), 进而得到土壤 F 对人体健康的总危害商。不同暴露途径危害商及总危害商的计算公式如下:

经口摄入途径的危害商:

$$HQ_{ois} = \frac{C_i \times IR_{soil} \times EF \times ED \times ABS_o}{BW \times AT \times RfD_o \times SAF} \times 10^{-6} \quad (1)$$

皮肤接触途径的危害商:

$$HQ_{dcs} = \frac{C_i \times SL \times EF \times SAE \times ED \times ABS_d}{BW \times AT \times RfD_o \times SAF} \times 10^{-6} \quad (2)$$

呼吸吸入途径的危害商:

$$L = f_{spo} \times EFO + f_{spi} \times EFI \quad (3)$$

$$HQ_{pis} = \frac{C_i \times PM_{10} \times IR_{air} \times ED \times PIAF \times L}{BW \times AT \times RfD_i \times SAF} \quad (4)$$

人体健康非致癌风险总危害商：

$$HQ = HQ_{ois} + HQ_{dcs} + HQ_{pis} \quad (5)$$

以上各式中涉及的符号说明见表 2。

表 2 暴露参数
Tab.2 Exposure parameters

| 符号 | 参数名称 | 单位 | 成人参考值 | 儿童参考值 | 分布形式 |
|-------------|------------------|----------------------------------|--------|--------|------|
| C_i | 土壤 F 含量 | mg kg^{-1} | 实测 | 实测 | — |
| IR_{soil} | 每日摄入土壤量 | mg d^{-1} | 100 | 200 | 三角 |
| IR_{air} | 每日空气呼吸量 | $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ | 14.5 | 7.5 | 三角 |
| ED | 暴露年限 | a | 24 | 6 | 三角 |
| EF | 暴露频率 | d a^{-1} | 350 | 350 | 三角 |
| BW | 平均体重 | kg | 61.8 | 19.2 | 正态 |
| AT | 平均暴露时间 | d | 2 190 | 2 190 | 均匀 |
| SAE | 暴露皮肤表面积 | cm^2 | 5 700 | 2 800 | 三角 |
| SL | 皮肤表面土壤黏附系数 | $\text{mg (cm}^2 \text{d)}^{-1}$ | 0.07 | 0.2 | — |
| PM_{10} | 空气中可吸入颗粒物含量 | mg m^{-3} | 0.1197 | 0.1197 | — |
| f_{spi} | 室内空气中来自土壤颗粒物所占比例 | 无量纲 | 0.8 | 0.8 | — |
| f_{spo} | 室外空气中来自土壤颗粒物所占比例 | 无量纲 | 0.5 | 0.5 | — |
| EFO | 室内暴露频率（呼吸吸入） | d a^{-1} | 87.5 | 87.5 | 三角 |
| EFI | 室外暴露频率（呼吸吸入） | d a^{-1} | 262.5 | 262.5 | 三角 |
| PIAF | 吸入土壤颗粒物在体内滞留比例 | 无量纲 | 0.75 | 0.75 | — |
| SAF | 暴露于土壤的参考计量分配系数 | 无量纲 | 0.5 | 0.5 | — |
| ABS_o | 经口摄入吸收频率因子 | 无量纲 | 1 | 1 | — |
| ABS_d | 皮肤吸收因子 | 无量纲 | 0.01 | 0.01 | — |
| RfDo | 经口摄入参考剂量 | mg (kg d)^{-1} | 0.04 | 0.04 | — |
| RfC | 呼吸吸入参考浓度 | mg m^{-3} | 0.013 | 0.013 | — |
| RfDi | 呼吸吸入参考剂量 | mg (kg d)^{-1} | 0.0033 | 0.003 | — |

1.3.3 不确定性分析

考虑到健康风险评价过程中参数选取、数据分析具有一定的不确定性，为了提高评价结果的准确性，本文引入蒙特卡罗模型（Monte Carlo）（Mohammad et al., 2015; Padarian et al., 2022）评价过程的模拟，求得风险评价的近似解。利用 Crystal Ball 11.1 模块对污染物风险进行迭代计算，以健康风险评价过程中涉及的具有不确定性的参数为自变量，如土壤 F 量、每日摄入土壤量、每日空气呼吸量、暴露皮肤表面积、暴露时间等，模型参数设定为迭代次数：10000 次，置信水平：95%。

敏感性分析是 Crystal Ball 11.1 模块的内置功能之一，是不确定性分析的常用方法。敏感性分析可以反映出各参数对风险结果的影响程度，敏感度若为正值，则表示与风险结果正相关，且敏感度值越大，表示其对风险结果的影响越大；若敏感度为负值，则表示与风险结果负相关，且敏感度绝对值越大，表示其对风险结果的影响越大。

2 结果与讨论

2.1 表层土壤氟的地球化学特征

对研究区表层土壤 F 含量进行统计分析,制作频率分布直方图(图 2)。结果显示,区内表层土壤 F 含量最大值为 963 mg kg^{-1} ,最小值为 241 mg kg^{-1} ,平均值为 543 mg kg^{-1} ,标准差为 142 mg kg^{-1} ,偏度 0.33,峰度-0.43,元素变异系数为 26%,说明表层土壤 F 含量处于中等变异水平。与全国相比,研究区土壤 F 平均含量是全国土壤 A 层土壤背景值(478 mg kg^{-1})的 1.14 倍;与绿洲区相比,研究区土壤 F 平均含量是绿洲区土壤 F 背景值(425 mg kg^{-1})的 1.28 倍。结合图 3a 可知,研究区表层土壤 F 元素空间分布不均匀,局部地区土壤存在氟过剩现象。

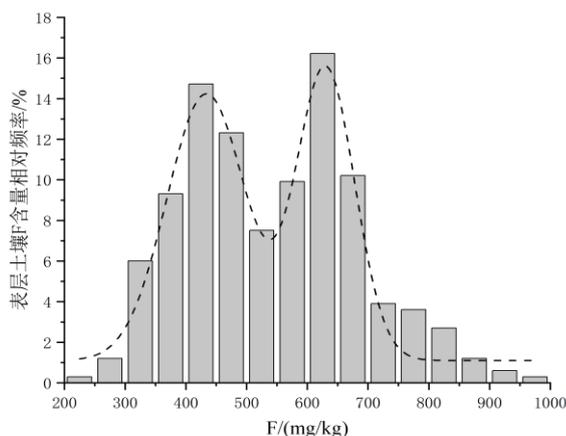


图 2 表层土壤氟含量统计直方图

Fig.2 Histogram of surface soil fluoride content statistics

由图 3b 可知,研究区表层土壤 F 含量的分布表现出明显的空间差异性,呈现出“东北-东南高,西北-西南低”的空间分布格局。土壤 F 含量过剩区 ($>700 \text{ mg kg}^{-1}$) 呈单核聚集,面积较小,主要位于研究区东南部;土壤 F 含量高值区 ($500 \sim 550 \text{ mg kg}^{-1}$) 分布范围较广,面积约占研究区总面积的 38%,主要位于 31 团、33 团团部周围及研究区南侧的大西海子水库周边,土地利用类型主要为耕地,部分为林地和未利用地。土壤 F 含量低值区 ($<500 \text{ mg kg}^{-1}$) 分布于研究区西南侧,主要位于 31 团 2 连、4 连,33 团 7 连、8 连及 19 连,沿流经研究区的塔里木河两侧分布,土地利用类型主要为未利用地及林地,部分为耕地。

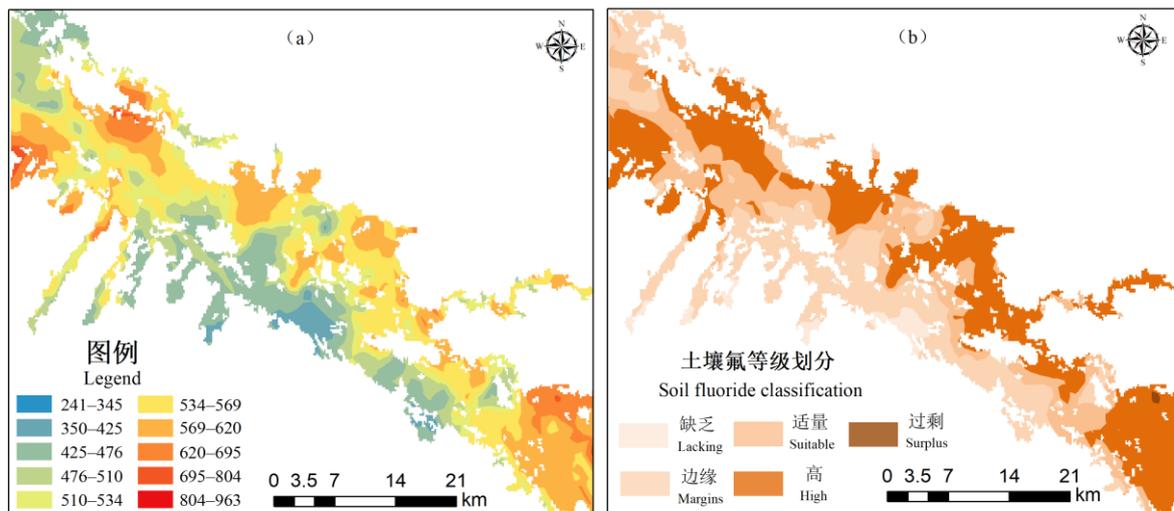


图3 表层土壤氟含量地球化学等级划分图

Fig.3 Geochemical classification diagram of fluorine content in surface soil

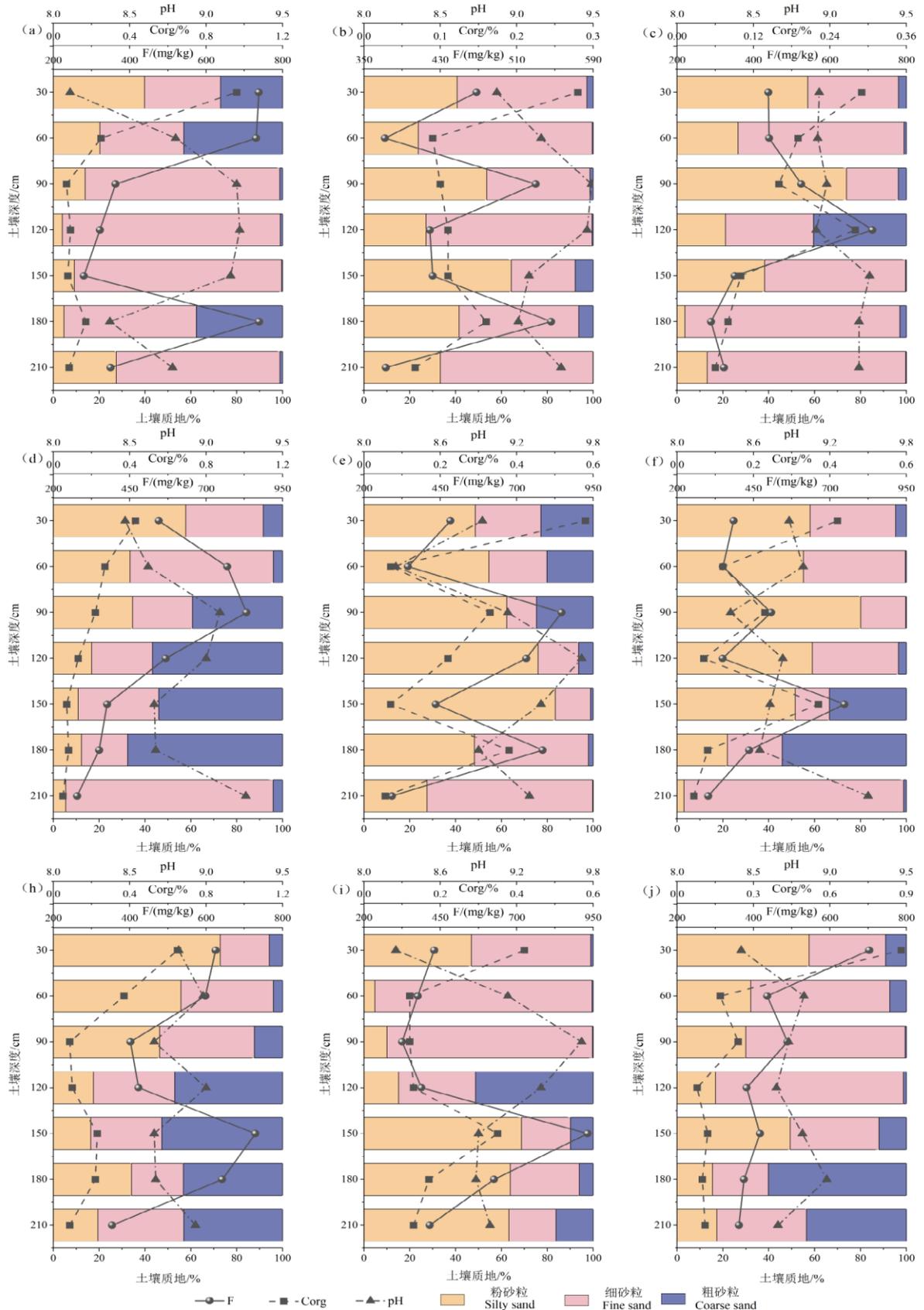
2.2 土壤理化性质对氟空间分布的影响

为研究土壤理化性质对土壤中 F 迁移富集的影响，在系统总结前人研究成果的基础上（Jha et al.,2023），选取土壤质地、Corg 及 pH 等 3 项指标，分析其与土壤 F 量的相关性。根据土壤垂向剖面数据，绘制了不同深度土壤 F、Corg、pH 值及土壤质地的含量变化图（图 4）。结果显示，研究区不同土壤深度的土壤 F 含量变化差异性较大，其中 PM01、PM04、PM05、PM08 变异系数分别为 43%、39%、40%、42%，属强变异程度；PM03、PM06、PM07、PM09 变异系数分别为 32%、34%、26%、26%，属中等变异程度；PM02 变异系数为 15%，属弱变异程度。

由图 4 可知，土壤垂直剖面中 F 含量与 Corg 含量、土壤粘粒含量呈现显著正相关关系，其 Pearson 相关系数为 0.56、0.49。具体表现为土壤粒度组成越细、Corg 含量越高，土壤 F 含量越高。说明土壤垂向剖面 F 含量的变化受到了 Corg、土壤质地等的影响。前人研究表明（Shi et al.,2019），土壤中黏土矿物和非晶质矿物含量越多，其对 F 离子的吸附能力越强，原因是细径级矿物通常阳离子交换量更高、比表面积更大且活性位点更多，因而吸附能力更强。土壤 Corg 含量的升高，增加了土壤微生物的活性、改变了土壤微生物群落结构，进而加速了土壤颗粒对土壤中 F 离子的吸附的速率，导致土壤 F 含量升高。同时，研究区土壤 F 含量还呈现出一定的“表聚效应”（易春瑶，2013），原因可能是受研究区强蒸发环境的影响，F 离子随孔隙水上升，在土壤表层滞留聚集。

研究区内土壤整体呈弱碱性，土壤 F 量与 pH 值呈现显著的负相关关系，两者的 Pearson 相关系数为-0.62。具体表现为随着 pH 值的升高，土壤 F 量减少。前人研究表明（He et al.,2020），随着 pH 的增大，土壤对 F 离子的吸附能力降低，具体原因是高 pH 值会使溶液中土壤胶体的稳定性变差，导致土壤固体颗粒表面可变负电荷增加，不利于 F 离子的吸附；同时，OH⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻抑制了 Ca²⁺、Mg²⁺与 F 的结合，导致 F 极易从土壤中析出，随流体流失；且 OH⁻与 F 具有相近的离子半径，可发生置换反应，

将 F 从粘土矿物晶格中置换出来，增大了 F 离子活性及其在土壤中的可移动性。综上可知，pH 对 F 离子在水-土系统中的迁移效率影响较大，改变土壤的酸碱性能显著改变氟离子在土壤中的迁移特性。



注：图中 a~i 分别代表剖面 PM01~PM09。

图 4 土壤 F 及理化性质的垂向分布关系图

Fig.4 The vertical distribution diagram of soil fluoride and physicochemical properties

2.3 土壤氟富集的地质因素

大量研究证实 (Zhou et al.,2021; Li et al.,2019), SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 对于沉积环境具有一定的指示意义, 其空间分布差异与其表生地球化学特征有关。如滞水环境形成的湖相沉积物上发育的土壤中, 因富含黏土矿物和有机质等吸附载体, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量较高。在冲积相为主的河道沉积物上发育的土壤中, 由于水动力条件较强, 缺乏有机质等吸附载体, 铝、铁形成的粘土矿物易流失, 导致 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量降低。同时, 在离物源较近的冲洪积平原的土壤中, SiO_2 多以碎屑沉积为主, 迁移能力相对很弱, 呈现出 SiO_2 含量较高的特点。

前人研究表明 (李随民等, 2012), 土壤中的 F 元素部分来源于成土母质, 说明地质作用及其产物是控制土壤中 F 含量多少的关键性因素。研究区构造区划上属于满加尔凹陷和孔雀河斜坡交互带, 出露地层以第四纪为主, 地表未发现明显的基岩出露, 土壤来源主要为洪积、冲积、湖沼沉积和风积, 岩性结构具有“颗粒由粗到细, 结构由简到繁”的特征, 同时具备由单层到多层结构的分带变化, 呈现了第四纪初期发育起来的干旱内陆盆地的特征 (何碧竹等, 2022)。塔里木盆地中新世晚期的新特提斯海相环境中广泛发育的碳酸盐岩 (王颖, 2011), 为研究区土壤提供了丰富的 F 来源 (吴艳飞等, 2022)。加之研究区风沙活动频繁, 风向以 NW 为主导, 大风风速可达 300 m/s, 为土壤 F 的异地迁移富集创造了动力条件。土壤中 F 元素的迁移富集不仅与成土母质有关, 也与研究区的沉积环境具有一定的相关性 (周亚龙等, 2021)。

基于上述理论, 通过对研究区地貌环境“指示性”元素的统计分析结果显示 (表 3), 区内 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 元素的偏度均大于 1, 峰度均小于 1, 说明其空间分布上较为均一; Al_2O_3 、 K_2O 元素的偏度小于 0, Al_2O_3 、 K_2O 及 Na_2O 元素的峰度均大于 1, 特别是 Na_2O 的峰度值为 27.01, 说明其空间分布异质性较大。同时, 分析了表层土壤中 F 与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 等元素的相关性, 显著性水平为 $P \leq 0.001$, 结果如图 5 所示。根据 Pearson 相关性分析原理可知, 土壤 F 与 Fe_2O_3 、 MgO 呈显著正相关关系, 与 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO 呈正相关关系, 与 SiO_2 和 Na_2O 呈负相关关系。说明研究区的土壤 F 含量受到区内成土母质、沉积环境等地质因素的控制。同时, 土壤 F 含量的垂向变化特征 (图 4) 也说明了土壤的物质组成、粘粒含量等原生性质, 是影响土壤 F 迁移富集的关键因素。

表 3 研究区地貌环境“指示性”元素含量特征

Tab.3 Characteristics of the "indicative" element content of the landscape environment in the study area

| 元素 | 最小值 | 最大值 | 均值 | 偏度 | 峰度 |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|------|
| Al_2O_3 | 5.61 | 12.73 | 9.86 | -0.26 | 1.74 |
| CaO | 6.22 | 14.15 | 10.16 | 0.26 | 0.17 |

| | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe ₂ O ₃ | 1.45 | 5.39 | 3.03 | 0.74 | 0.35 |
| K ₂ O | 1.23 | 2.93 | 2.18 | -0.05 | 1.80 |
| MgO | 1.27 | 5.12 | 2.77 | 0.34 | 0.12 |
| Na ₂ O | 1.30 | 16.69 | 2.73 | 4.09 | 27.01 |
| SiO ₂ | 32.00 | 65.83 | 49.89 | 0.04 | 0.72 |

注：以上元素单位均为 %。

2.4 土壤氟富集的人为因素

为分析研究区人类活动对土壤 F 含量的影响，分别统计了耕地、灌木林地、其他林地、未利用地和园地 5 种土地利用类型中表层土壤 F 的含量分布特征（张怡颖等，2020），结果如表 4 所示。5 种不同土地利用类型中，土壤 F 含量变异系数变化范围为 20%~32%，均处于中等变异水平，说明土壤 F 含量在不同土地利用类型中分布不均一，存在区域差异。分析过程中还发现，在涉及耕地的 110 个采样点中，63% 的采样点土壤 F 含量超过全国 A 层土壤 F 背景值，82% 的采样点土壤 F 含量超过绿洲区土壤 F 背景值，超标率居 5 种土地利用类型的首位。

根据 2020 年兵团统计年鉴可知，研究区农业施肥以氮肥、磷肥和复合肥为主，农药以使用化学药剂为主。2019 年农二师化肥施用总量（实物量）为 164442 t，其中氮肥 75203 t、磷肥 23027 t、钾肥 19693 t、复合肥 46519 t，农药使用量 779 t。前人研究发现（王伟亚，2022；Moirana et al.,2021），农业活动中含氟的磷肥、农药和灌溉水的输入也会使土壤中 F 含量的增加。同时相关资料证实（焦有等，2000），磷肥中氟的含量约为 1~3%，说明研究区土壤中的氟很大程度来源于农业生产过程中肥料、农药等添加剂的使用，同时土壤 F 与 TN、TP 呈正相关性关系（图 5）也证实这一点。

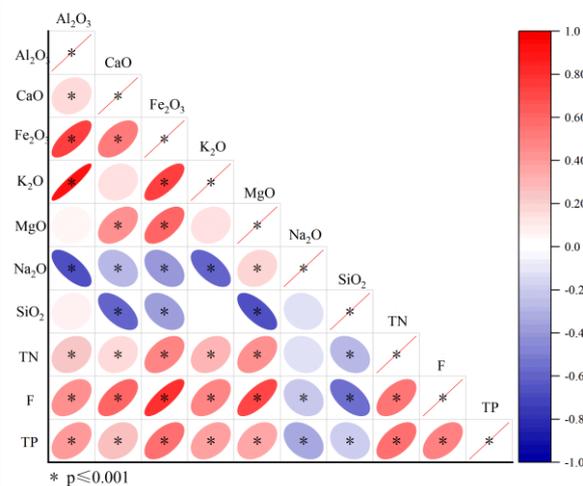


图 5 土壤表层 F 含量与地貌环境“标志性”指标相关性图

Fig.5 Soil surface fluoride content and landscape environment "symbolic" indicator correlation chart

表 4 不同土地利用类型的表层土壤 F 含量分布特征

Table 4 Distribution characteristics of fluoride content in surface soil for different land use types

| 土地利用 类型 | 样点数 | 变化范围 | 变异系数 | 偏度 | 峰度 | 超全国 A 层背景值 | 超绿洲区土壤背景值 |
|------------|-----|---------|------|-------|-------|------------|-----------|
| | | | | | | 点位占比 | 点位占比 |
| 耕地 | 110 | 266~963 | 32% | 0.47 | -0.5 | 63% | 82% |
| 灌木林地 | 59 | 340~810 | 22% | 0.01 | -0.89 | 46% | 58% |
| 其他林地 | 38 | 300~847 | 21% | -0.01 | -0.97 | 42% | 61% |
| 未利用地 | 80 | 271~883 | 20% | 0.34 | 0.06 | 49% | 57% |
| 园地 | 36 | 241~894 | 28% | 0.43 | -0.63 | 54% | 67% |

3 健康风险评价

3.1 风险评价模型不确定度分析

不同暴露参数对土壤氟健康风险评价结果的敏感性分析结果如图 6 所示，其中体重（BW）对健康风险的敏感度为负值，成人贡献率为-49.5%，儿童贡献率为-50.9%。说明体重越小，健康风险越高，且儿童比成人现象更明显。暴露皮肤表面积（SAE）、暴露频率（EF）、暴露年限（ED）、每日空气呼吸量（IR_{air}）、每日摄入土壤量（IR_{soil}）和土壤氟含量（C_i）等 6 项参数对成人和儿童健康风险的敏感度贡献率变化范围为 7.6%~9%。

蒙特卡洛分析表明（方晴等，2021），健康风险评价过程受到选取的指标参数的不确定性影响，风险评价结果处于较大的变动范围，即选择不同的暴露参数等进行风险评价将使评价结果产生显著差异。

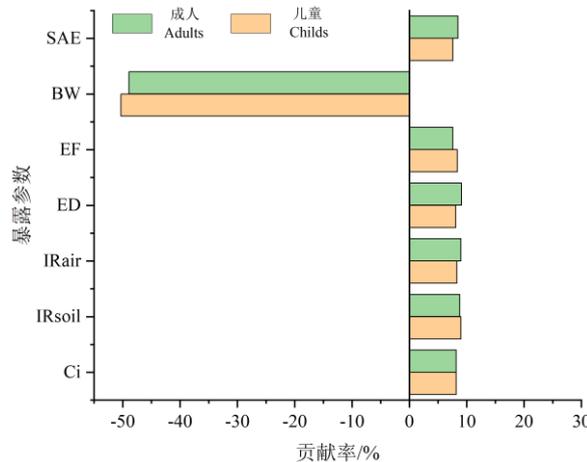


图 6 土壤氟健康风险敏感性图谱

Fig.6 Map of soil fluoride health risk sensitivity

3.2 土壤氟健康风险评价结果分析

通过计算得到研究区土壤 F 健康风险评价结果显示（表 5），无论是成人还是儿童，不同暴露途径下非致癌健康风险各危害商平均值表现为： $HQ_{ois} > HQ_{pic} > HQ_{dcs}$ ，说明暴露途径决定着土壤氟健康风险程度的高低，经口摄入是研究区土壤 F 非致癌风险的主要途径，皮肤暴露造成的健康风险相对较小。

通过对总危害商（HQ）的分析可知，成人与儿童土壤氟的 HQ 指数均小于 1，说明区内土壤中 F 对人体非致癌健康风险较小（生态环境部，2019），危害程度较低，基本可忽略不计。

表 5 土壤 F 健康风险评价结果

Table 5 Results of the soil fluoride health risk assessment

| 分类 | 危害途径 | 最大值 | 最小值 | 平均值 |
|----|-------------------|-------|-------|-------|
| 成人 | HQ _{ois} | 0.3 | 0.07 | 0.17 |
| | HQ _{dsc} | 0.12 | 0.03 | 0.07 |
| | HQ _{pic} | 0.03 | 0.01 | 0.02 |
| | HQ | 0.45 | 0.11 | 0.25 |
| 儿童 | HQ _{ois} | 0.48 | 0.12 | 0.27 |
| | HQ _{dsc} | 0.13 | 0.03 | 0.07 |
| | HQ _{pic} | 0.014 | 0.003 | 0.008 |
| | HQ | 0.63 | 0.16 | 0.35 |

同时由表 5 可知,不同暴露途径下土壤 F 元素对成人与儿童的健康风险具有一定差异,成人的 HQ_{ois} 指数小于儿童;成人的 HQ_{pic} 指数大于儿童;HQ_{dsc} 指数在成人与儿童中表现一致。结合成人、儿童非致癌健康风险的总危害商分布特征(图 7),儿童 HQ₅₀ 及 HQ₉₀ 值均明显大于成人,说明因为成人与儿童的行为和生理特征存在明显差异,儿童比成人对土壤环境中的氟更加敏感。

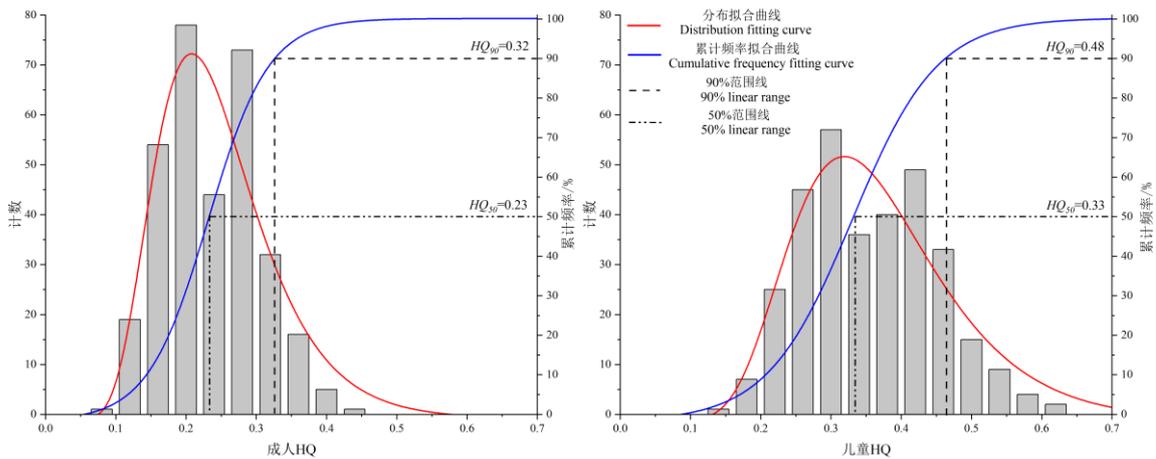


图 7 成人、儿童非致癌健康风险危害商分布特征图

Fig.7 The distribution diagram of non-carcinogenic health risks in adults and children

4 结论

(1) 研究区表层土壤 F 含量平均值为 543 mg kg^{-1} , 是绿洲区土壤 F 背景值的 1.28 倍, 全国 A 层土壤 F 背景值的 1.14 倍, 同时土壤 F 量的空间分布差异性较大, 说明区内表层土壤局部存在氟过剩现象。根据地球化学质量等级评价标准可知, 49% 的土壤样品 F 含量处于高或过剩等级。

(2) 结合研究区表层和垂向剖面样品分析结果可知, 土壤粒度组成越细、Corg 含量越高, 土壤吸附作用越强, 导致土壤 F 含量的增加; 随着 pH 的增大, 土壤对 F 离子的吸附能力降低, 导致土壤 F 含量减少。同时受研究区强蒸发环境的影响, 土壤 F 量“表聚效应”显著。

(3) 研究区内表层土壤 F 含量与沉积环境“标志性”指标 Fe_2O_3 、 MgO 呈显著正相关关系, 与 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO 呈正相关关系, 与 SiO_2 和 Na_2O 呈负相关关系。区内土壤主要来源为中新世晚期的海相碳酸

盐岩地层，为研究区提供了丰富的氟源。同时，对比 5 种不同土地利用方式土壤 F 含量的特征，耕地由于肥料、农药的大量使用，易引起土壤 F 量增加。说明成土母质、沉积环境及人类活动共同影响着研究区的土壤 F 富集。

(4) 人体健康风险评估结果显示，经口摄入是土壤 F 主要暴露风险途径，成人非致癌健康风险指数 HQ 均小于 1，危害可忽略。敏感性分析显示，体重 BW 对成人和儿童非致癌风险的敏感度分别为 -49.5%和-50.9%。即体重越小，非致癌风险越高，且在儿童中表现更明显。

References

- Fang Qing, Xian Ping, Meng Cheng. 2021. Soil health risk assessment of agricultural land based on Monte Carlo simulation [J]. *Environmental Engineering*, 39 (02): 147-152(in Chinese).
- Guo Zhijuan, Liu Fei, Zhou Yalong, Wang Qiaolin, Wang Chengwen. 2022. Evaluation of soil fluorine geochemical characteristics and health risk in Xiongan New Area [J]. *Environmental Science*, 1-12(in Chinese).
- He Bizhu, Jiao Cunli, Liu Ruohan, Cao Zicheng, Cai Zhihui and so on. 2022. Prediction of neoProterozoic palaeotectonics paleogeographic and deep favorable hydrocarbon source rock development areas in the Tarim Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 1-25(in Chinese).
- He Lingling, Tu Chenglong, He Shouyang, Long Jiulai, Sun Ya, Sun Yan, Lin Changhu. 2020. Fluorine Enrichment of Vegetables and Soil Around an Abandoned Aluminium Plant and its Risk to Human Health.[J]. *Environmental geochemistry and health*, 43:1-18.
- Jha S K, Sharma Y K, Nayak A K, Deepak, Devanand. 2023. Fluoride Risk Assessment From Agricultural Soils in India: A Study Based On Vertical, Spatial and Geochemical Distribution[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 195(4):495-495.
- Jiao You, Bao Dejun, Yin Chuanfen. 2000. Soil geochemistry of fluorine [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, (06): 251-254(in Chinese).
- Li Changjian, Meng Yanqiang, and Jiang Caiwu. 2008 Current valence of difluorosis in mainland China [J]. *Practical preventive medicine*, (04): 1295-1298(in Chinese).
- Li Hongxia, Liu Bo, Liu Xingzhou, Meng Lina, Cheng Lijuan, Wang Haixue. 2019. Mineralogy and Inorganic Geochemistry of the E S 4 Shales of the Damintun Sag, Northeast of the Bohai Bay Basin: Implication for Depositional Environment[J]. *Marine and Petroleum Geology*,110(C):886-900.
- Loganathan P, Gray C W, Hedley M J, Roberts A H C. 2006. Total and Soluble Fluorine Concentrations in Relation to Properties of Soils in New Zealand[J]. *European Journal of Soil Science*, 57(3):411-421.
- Li Suimin, Luan Wenlou, Han Tengfei, Song Zefeng, Cui Jingtao. 2012. Analysis of soil fluorine source in central Hebei Plain [J]. *Geology in China*, 39 (03):794-803(in Chinese).
- Ministry of Ecology and Environment. 2019. Technical Guidelines for risk Assessment of soil pollution in construction Land [M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development, State Administration for Market Regulation. 2019. Standard for Geotechnical test methods [M]. Beijing: Science Press(in Chinese).

- Ministry of Land and Resources. 2016. Methods for regional geochemical sample analysis [M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Ministry of Land and Resources. 2016. Specification for Geochemical evaluation of Land Quality [M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Mohammad M R, Behzad A A, Hans J. 2015. Efficiency Enhancement of Optimized Latin Hypercube Sampling Strategies: Application to Monte Carlo Uncertainty Analysis and Meta-Modeling[J]. *Advances in Water Resources*, 76:127-139.
- Moirana R L, Mkunda J, Perez M P, Machunda R, Mtei K. 2021. The Influence of Fertilizers On the Behavior of Fluoride Fractions in the Alkaline Soil[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021, 250.
- National Environmental Protection Administration, China Environmental Testing Station. 1990. Background values of Chinese soil elements [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 326-359(in Chinese).
- Omueti J A I, Jones R L. 1977. Fluoride Adsorption by Illinois Soils[J]. *Journal of Soil Science*, 28(4):564-572.
- Padarian J, Minasny B, McBratney A.B. 2022. Assessing the Uncertainty of Deep Learning Soil Spectral Models Using Monte Carlo Dropout[J]. *GEODERMA*, 425.
- Shi Mengjie, Gao Zongjun, Feng Jianguo, Zhang Hongying, Cui Yechen, Fang Shaoyan, Liu Jiutan. 2019. Characteristics and Effects of Fluorine Release From Shallow High-Fluoride Soils[J]. *Environmental Earth Sciences*, 78(20):1-10.
- Shi Wenwen. 2022. Migration and transformation of groundwater, soil and fluorine in crops in Hotan Region, Xinjiang [D]. Xinjiang Agricultural University(in Chinese).
- Tan Li, Wang Zhanqi, Xue Zhibin, Yang Bin. 2021. Evaluation of soil fluorine spatial variation characteristics and pollution risk in the core water source area of the middle route of the South-to-North Water Diversion Project [J]. *Resource Science*, 43 (02): 368-379(in Chinese).
- Wang Weiya. 2022. Effects of long-term application of phosphate fertilizer on soil fluoride accumulation and fluorine absorption in wheat and its control measures [D]. Northwest A & F University(in Chinese).
- Wang Ying. 2011. Desert ancient ocean traces the sand source of the Taklimakan Desert [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 31 (04): 11-20(in Chinese).
- Wu Yanfei, Li Hecheng, Sun Danyang, Liu Qiang, Li Junxia. 2022. Exploration on the formation mechanism of high fluorinated groundwater in the overexploited area of North China Plain [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 29 (03): 127-135(in Chinese).
- Yang Jinyan, Gou Min. 2017. Research status of soil fluoride pollution in China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 26 (03): 506-513(in Chinese).
- Yi Chunyao, Wang Bingguo, Jin Menggui. 2013. Morphology and distribution characteristics of soil fluorine in typical areas of North China Plain [J]. *Environmental Science*, 34 (08): 3195-3204(in Chinese).
- Yi Chunyao. 2013. Study on the migration and transformation of water-soil system in typical areas of North China Plain [D]. China University of Geosciences, Wuhan(in Chinese).
- Yu Li. 2018. fluoride migration law and risk assessment of water-soil-air-plants in Shihezi, Xinjiang [D]. Shihezi University(in Chinese).
- Yuan Lizhu, Wang Jianing, Ma Chunyang, Guo Shuhai. 2019. Soil fluorine form and fluorine-contaminated soil remediation [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 30 (01): 10-20(in Chinese).
- Zhang Jianjian. 2019. Study on the migration and transformation of soil fluoride and the improvement of calcium

- on soil fluoride pollution in Kuitun region, Xinjiang [D]. Shihezi University(in Chinese).
- Zhang Yiying, Gu Feng, Liu Quan, Zhou Minghua. 2020. Soil nutrient characteristics of different land use types in the agriculture-pastoral ecotone of North China: take Zhangbei County as an example [J]. Pratacultural Science, 37 (07): 1239-1248(in Chinese).
- Zhou Xiaoxiao, Lv Xiuxiang, Liu Ce. 2021. Geochemical Characteristics of Carbonates and Indicative Significance of the Sedimentary Environment Based On Carbon-Oxygen Isotopes, Trace Elements and Rare Earth Elements: Case Study of the Lower Paleozoic Carbonates in the Gucheng Area, Tarim Basin, China[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2021, 14(14).
- Zhou Yalong, Guo Zhijuan, Wang Qiaolin, Liu Fei, Wang Chengwen, Song Yuntao. 2021. Based on soil chemical elements to explore the sedimentary geomorphic features, material sources and their relationship with the environment in Xiongan New Area [J]. Geology in China, 1-16(in Chinese).

附中文参考文献

- 方晴, 洗萍, 蒙政成. 2021. 基于蒙特卡罗模拟的农用地土壤健康风险评价[J]. 环境工程, 39(02):147-152.
- 郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文. 2022. 雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价[J]. 环境科学, 1-12.
- 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 1990.中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 326-359.
- 国土资源部. 2016. 区域地球化学样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社.
- 国土资源部. 2016. 土地质量地球化学评价规范[M]. 北京: 地质出版社.
- 何碧竹, 焦存礼, 刘若涵, 曹自成, 蔡志惠等. 2022. 塔里木盆地新元古代古构造-古地理及深层有利烃源岩发育区预测[J]. 地学前缘, 1-25.
- 焦有, 宝德俊, 尹川芬. 2000. 氟的土壤地球化学[J]. 土壤通报, (06):251-254.
- 黎昌健, 蒙衍强, 蒋才武. 2008. 地氟病在中国大陆的流行现状[J]. 实用预防医学, (04):1295-1298.
- 李随民, 栾文楼, 韩腾飞, 宋泽峰, 崔邢涛. 2012. 冀中南平原区土壤氟元素来源分析[J]. 中国地质, 39(03):794-803.
- 生态环境部. 2019. 建设用地土壤污染风险评估技术导则[M]. 北京: 科学出版社.
- 时雯雯. 2022. 新疆和田地区地下水—土壤—农作物中氟的迁移与转化[D]. 新疆农业大学.
- 谭力, 王占岐, 薛志斌, 杨斌. 2021. 南水北调中线核心水源区土壤氟空间变异特征与污染风险评价[J]. 资源科学, 43(02):368-379.
- 王伟亚. 2022. 长期施用磷肥对农田土壤氟累积与小麦氟吸收的影响及阻控措施[D]. 西北农林科技大学.
- 王颖. 2011. 沙漠·古海洋——追溯塔克拉玛干沙漠砂源[J]. 海洋地质与第四纪地质, 31(04):11-20.
- 吴艳飞, 李和学, 孙丹阳, 刘强, 李俊霞. 2022. 华北平原超采区高氟地下水形成机理探究[J]. 安全与环境工程, 29(03):127-135.
- 杨金燕, 苟敏. 2017. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 26(03):506-513.
- 易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵. 2013. 华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征[J]. 环境科学, 34(08):3195-3204.
- 易春瑶. 2013. 华北平原典型区水—土系统氟的迁移转化规律研究[D]. 中国地质大学(武汉).
- 余莉. 2018. 新疆石河子水—土—空气—植物中氟迁移规律及风险评价[D]. 石河子大学.
- 袁立竹, 王加宁, 马春阳, 郭书海. 2019. 土壤氟形态与氟污染土壤修复[J]. 应用生态学报, 30(01):10-20.

- 张健健. 2019. 新疆奎屯地区土壤氟的迁移转化规律及钙对土壤氟污染的改良研究[D]. 石河子大学.
- 张怡颖, 谷丰, 刘泉, 周明华. 2020. 华北农牧交错带不同土地利用类型的土壤养分特征:以张北县为例[J]. 草业科学, 37(07):1239-1248.
- 周亚龙, 郭志娟, 王乔林, 刘飞, 王成文, 宋云涛. 2021. 基于土壤化学元素探讨雄安新区沉积地貌特征、物质来源及其与环境的关系[J]. 中国地质, 1-16.
- 住房和城乡建设部, 国家市场监督管理总局. 2019. 土工试验方法标准[M]. 北京: 科学出版社.