

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. DOI: [10.15898/j.ykcs.202307070089](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202307070089).

FENG Boxin, MEN Qianni, GAN Liming, et al. Determination of Soil Fluorine Speciation and Main Factors Affecting Tea Fluorine Content in Tea Gardens of Daba Mountain[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 166–176. DOI: [10.15898/j.ykcs.202307070089](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202307070089).

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

冯博鑫¹, 门倩妮¹, 甘黎明¹, 魏立勇¹, 刘玖芬^{2,3*}, 何涛¹, 王鹏¹, 贺怡欣¹

(1. 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710100;

2. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055;

3. 中国地质大学(北京), 北京 100055)

摘要: 氟在人体生长发育和骨骼代谢中起着重要作用, 近年来通过饮茶摄入氟与人体健康的关系受到较大关注。本文以大巴山区紫阳县茶园土壤为研究对象, 采集 64 组茶园土壤和对应茶叶样品, 测定土壤理化性质、土壤氟形态、茶叶氟含量, 通过多元回归分析建立了影响大巴山区茶叶氟含量的 Freundlich 模型, 并检验了模型的预测精度。结果显示: ①研究区茶园表层土壤氟含量范围为 487.37~1120.78mg/kg, 平均值为 730.63mg/kg; 研究区茶叶氟含量为 31.23~112.49mg/kg, 平均值为 57.58mg/kg, 所有样品均未超过农业标准(NY659—2003)限值; ②研究区茶园土壤氟的形态分布为: 残渣态>水溶态>有机态>铁锰结合态>可交换态, 水溶态氟含量范围为 5.27~23.15mg/kg, 平均值为 9.72mg/kg, 远高于中国地氟病发生区水溶态氟的平均含量 2.5mg/kg, 说明研究区存在一定生态风险。土壤水溶态氟与茶叶氟含量有显著相关性 ($n=64$, $r=0.82$, $p<0.01$), 其余形态与茶叶氟含量无显著相关性; ③以水溶态氟、CEC、交换性铝、有机质、pH 五个因子为变量, 构建了影响茶叶氟含量的多元回归方程, 采用 Freundlich 模型预测茶叶氟含量, 该模型可以解释 86.0% 的变异, 通过验证模型的预测精度达到 88.0%, 总体来说预测效果较好。本研究结合土壤理化性质、土壤氟形态数据构建了预测茶叶氟的模型, 并达到可靠程度, 可以为紫阳地区及相似地区茶叶氟生态风险评价、指导绿色农业发展提供理论依据。

关键词: 紫阳地区; 土壤氟; 茶叶氟; 土壤氟形态; 多元回归分析

要点:

- (1) 查明了紫阳地区茶园土壤氟、茶叶氟的含量范围和土壤氟赋存形态分布特征, 探讨了该地区发生地氟病的风险。
- (2) 查明了影响紫阳地区茶叶氟的主要因素, 包括水溶态氟、土壤理化性质等。
- (3) 构建了影响茶叶氟的预测模型并进行了验证, 可以为当地绿色农业发展提供依据。

中图分类号: O613.4; S151.93

文献标识码: B

茶树是氟高富集植物, 其富集能力是其他植物的几十倍甚至上百倍, 每千克干茶中氟的含量可高达几千毫克^[1]。饮茶是人类摄取氟的重要途径, 摄

入适量的氟对机体生长具有促进作用, 而摄入过量的氟则会破坏人体正常的钙、磷代谢, 导致氟斑牙、氟骨症、神经毒害、原发性高血压、颈动脉粥样硬化

收稿日期: 2023-07-07; 修回日期: 2023-12-31; 接受日期: 2024-01-20

基金项目: 自然资源部生态地球化学重点实验室开放基金项目(ZSDHJJ202303);
自然资源综合调查指挥中心科技创新基金项目(KC20220023)

第一作者: 冯博鑫, 硕士, 主要从事环境地球化学及分析测试工作。E-mail: fbx1943@qq.com。

通信作者: 刘玖芬, 硕士, 正高级工程师, 主要从事地球化学和分析测试研究。E-mail: 13863858360@163.com。

等^[2-3]。饮茶型氟中毒是中国特有的一种氟中毒类型,也是中国西部地区较为严重的公共卫生问题。迄今为止,氟中毒问题已涉及全球 50 多个国家,中国约有 2200 万至 4500 万人口受到氟中毒影响^[4-6]。

近年来,通过饮茶摄入氟与人体健康的关系受到较大关注^[7]。在无大气污染的情况下,茶叶中的氟主要来源于土壤,茶树根系对氟的吸收转运受土壤 pH、氟存在形态和其他元素(如 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等)影响^[8]。Ruan 等^[9]研究发现,茶树适宜生长在 pH 为 4.0~6.5 酸性环境中。Yang 等^[10]研究发现,在酸性条件下 F 优先与 Al^{3+} 形成配合物,并以该配合物为主要形式被茶树吸收。氟在土壤中的形态直接影响茶叶氟含量^[11-14]。Deng 等^[15-17]用连续提取法将土壤中氟的形态分为水溶态、可交换态、铁锰结合态、有机态和残渣态,其中水溶态氟被认为是有效态氟^[9],在土壤-植物系统中,植物会以根系吸收的方式从土壤中吸收可溶态氟^[11]。氟在土壤中的形态受 pH 值、有机质、土壤黏粒、土壤母质等多种因素的影响^[18]; Loganathan 等^[19]对新西兰地区研究表明,可溶态氟与土壤有机质正相关与土壤 pH 呈负相关;李张伟等^[20]对粤东凤凰茶区研究发现,水溶态氟与土壤 pH、交换性阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 呈显著正相关,与交换性阳离子 Mn^{2+} 和有机质呈显著负相关。可见,土壤性质对土壤氟形态有显著影响,目前认为土壤 pH 值、有机质、土壤黏粒、交换性离子等较大程度地影响水溶性氟,但其影响程度与研究区有关。

面对依然严峻的氟暴露健康问题,研究土壤特性对茶叶氟的影响,对于降低饮茶型氟中毒具有重要意义。陕南省大巴山区东段的安康紫阳县,是中国有名的富硒区,产茶历史悠久,紫阳富硒茶远销国内外,目前对于该地区茶叶中硒元素的富集及迁移规律研究较多,而茶叶中氟元素的富集规律及影响因素还缺乏深入研究。本文以陕西省大巴山区紫阳县某茶园土壤-茶叶为研究对象,采集不同茶园的土壤样品及对应茶叶样品,用氢氧化钠熔融-氟离子选择电极测定土壤总氟,顺序提取-氟离子选择电极测定土壤氟的形态,盐酸浸泡-氟离子选择电极测定茶叶样品氟含量,参照《土壤农业化学分析方法》测定土壤理化性质。分析了土壤理化性质对茶叶氟的影响,通过建立多元回归方程筛选出影响茶叶氟的主要因素,构建了影响茶叶氟的预测方程,为了解大巴山区茶园土壤氟和茶叶氟的分布规律特点、进行生态风险评价以及助力当地绿色农业发展提供依据。

1 实验部分

1.1 研究区概况

研究区位于陕西省安康市南部大巴山区,隶属于秦岭褶皱系大巴山加里东褶皱带,主要有红椿坝—曾家坝断裂带和高滩兵房街褶皱束两个构造单元,广泛发育晚前寒武纪耀岭河群、埃迪卡拉纪和早古生代地层。采样点分布在大巴山北麓、汉江以南,该地区年平均气温 15~17℃,湿热多雨的北亚热带季风气候和山地地形导致区内风化作用强烈,基岩风化剥蚀产生的碎屑和溶解物是当地土壤的主要物质来源。年均降水量 1050mm,水资源丰富,该区海拔最高 2896m,最低 304m,高差 2592m,主要有亚高山、中山、低山、宽谷、岩溶、山地古冰川等地貌。

研究区土层较薄、土壤相对贫瘠,耕地以小面积田块为主,土壤类型主要有潮土、黄棕壤、棕壤、灰化土、山地草甸土。该区域为秦巴山区生物多样性功能区的核心区,陕西省及西北地区最主要的茶叶主产区。

1.2 样品采集

根据研究区茶园分布状况,于 2022 年 9 月至 2023 年 4 月实地踏勘了 4 个茶叶产区。按统一方法分别采集代表性茶园土壤-茶叶样品 64 组,进行实验室分析。

根据不同海拔、坡向及周边环境等条件,选择具有代表性的茶园,每块茶园以 10m×10m 区域随机布设样方,按照“S 型”采样法采集表层土壤,采样密度为 1 件/4km²,采集深度为 0~20cm,充分混合后按照四分法取 300~500g。采样过程中用 GPS 定好坐标。采样部位尽量避开堆积土、田埂、低洼地等,剔除植物根须和砾石等杂物。

茶叶样品以新叶为主,与土壤样点对应(土壤样品采自茶树根部 10~15cm 范围内),以便分析土壤质量与茶叶氟的关联性。当天采回的鲜样,经过去离子水洗净,杀青后烘干至恒重,粉碎过筛后待测。

1.3 样品制备与测试

土壤样品置于烘箱内低温干燥,捏碎大块土壤以加速干燥。风干后的样品平铺在干净的制样板上,再次剔除植物残体、碎砾石等杂物,用木棍碾碎,用无污染棒磨机研磨至 200 目,装袋待测。

土壤总氟采用氢氧化钠熔融-氟离子选择电极法测定^[21];土壤氟形态采用连续提取法^[15],具体步骤及检出限见表 1。所用离子计型号为 RXSJ-227L(上海仪电科学仪器有限公司),所用电极型号

表 1 土壤氟形态提取步骤及检出限^[15]

Table 1 The extraction procedure and detection limit of fluorine speciation in soil of Ziyang area.

土壤氟形态	提取剂	操作步骤	检出限 (μg/kg)
水溶态氟 (Ws-F)	70℃ 亚沸水	振荡 0.5h	0.10
可交换态氟 (Ex-F)	1mol/L 氯化镁 (pH 7.0)	25℃ 振荡 1h	0.10
铁锰结合态氟 (Fe/Mn-F)	0.04mol/L 盐酸羟胺溶于 20%(V/V) 的乙酸溶液	60℃ 振荡 1h	0.50
有机态氟 (Or-F)	用 0.02mol/L 硝酸+30% 的双氧水处理后再加 3.2mol/L 乙酸铵溶液	25℃ 振荡 0.5h	0.80
残渣态氟 (Res-F)	残渣态氟为全氟含量与其他形态氟含量总和之差	/	0.80

注：“/”表示无具体操作，残渣态=总氟-(水溶态氟+可交换态氟+铁锰结合态氟+有机态氟)。

为 PF-1 型氟离子选择复合电极。土壤 pH 值采用土水比为 1:2.5 离子选择电极法 (NY/T 1121.2—2006) 测定 (PHS-3E 型 pH 计, 上海雷磁仪电科学仪器有限公司)。土壤有机质采用重铬酸钾稀释热容量法测定 (NY/T 1121.6—2006)。以下参数采用《土壤农业化学分析方法》中的方法测试: 阳离子交换量 (CEC) 采用乙酸铵-电感耦合等离子体发射光谱法测定 (型号 ICAP-PRO, 美国 ThermoFisher 公司), 交换性盐基 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 用乙酸铵浸提, EDTA 络合滴定法测定; K^{+} 、 Na^{+} 用乙酸铵交换, 电感耦合等离子体发射光谱法测定; 土壤黏粒采用吸管法和比重法测定; 铝氧化物采用氟化钾取代-EDTA 容量法测定; 锰氧化物采用原子吸收分光光度法测定。

茶叶氟的测定参照《砖茶含氟量的检测方法》(GB/T 217280—2008) 用氟离子选择电极法测定。称取 0.1000g 粉碎过 40 目筛的样品, 置于 50mL 容量瓶中, 加入 10mL 的 1mol/L 盐酸密闭浸泡提取 1h, 不时轻轻摇动。提取后加入 25mL 总离子强度调节

剂 (TISAB), 加入去离子水至刻度, 摇匀, 用氟离子选择电极法测定茶叶中氟含量^[22]。

土壤样品氟形态采用农用地土壤成分标准物质 GBW07915、GBW07916、GBW07935 进行质控, 标准物质的水溶态氟和全氟有推荐值, 对标准物质各形态测定 7 次。测定结果(表 2)的精密密度均小于 10%, 各形态回收率在 95.54% ~ 103.23% 之间 (回收率=各形态加和/全量×100%), 满足研究工作要求。

1.4 数据处理

采用 SPSS Statistics 25.0 软件进行数据描述性统计。运用数据偏度和峰度检验数据正态性分布, 将满足正态分布或对数正态分布的数据进行 Pearson 相关性分析和回归分析。

Freundlich 方程可用于预测元素从土壤到植物系统的转移^[23], 其方程式如下:

$$\lg C_{\text{plant}} = a + b \lg C_{\text{soil}} \tag{1}$$

式中: C_{plant} 和 C_{soil} 是植物和土壤中某元素含量; a 和 b 是常数。采用逐步多元线性回归建立预测模型。

表 2 分析方法质量监控

Table 2 Quality control of analysis method.

测试项目	分析方法	检出限	准确度 ($\Delta \lg C$)	RSD (%)	报出率 (%)
茶叶氟	离子选择性电极	1.5mg/kg	0.06	6.01	100
土壤氟	离子选择性电极	2.5mg/kg	0.01	0.98	100
水溶态氟	离子选择性电极	1.0 mg/kg	0.15	6.45	100
有机质	容量法	4.0%	0.02	5.19	100
CEC	原子荧光光谱法	0.01mg/kg	0.01	5.41	100
pH	离子选择性电极	0.10mg/kg	0.04	1.64	100
交换性铝	电感耦合等离子体发射光谱法	0.05mg/kg	0.01	5.20	100
交换性钙	电感耦合等离子体发射光谱法	0.01mg/kg	0.04	4.75	100
交换性镁	电感耦合等离子体发射光谱法	0.01mg/kg	0.03	3.67	100
交换性钾	电感耦合等离子体发射光谱法	0.01mg/kg	0.05	5.23	100
交换性钠	电感耦合等离子体发射光谱法	0.01mg/kg	0.02	3.15	100
土壤黏粒	比重法	0.001%	0.01	0.58	100
铝氧化物	容量法	0.001%	0.01	3.45	100
锰氧化物	原子吸收分光光度法	0.002%	0.03	1.88	100

2 结果与讨论

2.1 研究区土壤理化性质与茶叶氟含量安全性评价

样品测试结果见表 3。研究区表层土壤样品的 pH 为 5.2 ~ 7.4, 平均值 6.1。表层土壤氟含量的变化范围为 487.37 ~ 1120.78mg/kg, 平均值为 730.63mg/kg, 显著高于陕西省表层土壤背景值 (497mg/kg) 和全国表层土壤氟背景值 (478mg/kg)^[24]。根据《土壤质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016) 规定的等级标准, 500 ~ 550mg/kg 属于适量等级, 550 ~ 700mg/kg 为高含量等级, 超过 700mg/kg 为过剩等级, 样品中超过 700mg/kg 的比例为 37.34%, 变异系数为 87.22%, 说明该地区土壤含氟量受成土母质或者人为因素的影响在空间分布上有显著差异。李静等^[25]根据中国氟病区分布结合中国土壤氟总体分布, 认为土壤总氟超过 800mg/kg 易发生地氟病, 按照此标准该地区超过 800mg/kg 的样点约为 13.4%, 表明研究区部分地区存在一定生态风险。

茶树是一种高富氟植物, 茶叶中的氟含量可以达到 100 ~ 1000mg/kg, 而茶叶中 40% ~ 90% 的氟可溶解到茶水中^[17]。中国农业行业标准 NY 659—2003 规定茶叶中氟化物含量≤200mg/kg, 世界卫生组织 (WHO) 提出人均每天适宜的氟摄入量为 2.5 ~ 4mg, 研究区茶叶氟含量为 31.23 ~ 112.49mg/kg, 平均为 57.58mg/kg, 表明所有样品均未超过标准限值, 与冯雪等^[26]研究陕南新茶叶的氟含量为 31.15 ~ 78.60mg 结论一致。按照农业部制定的标准, 按成人日饮茶量为 10g 和氟的浸出率为 80% 计算, 则通过饮茶摄入的氟为 1.6mg, 约为允许摄入最大量 (4mg) 的 40%, 属于安全范围。

表 3 研究区茶叶氟含量及土壤理化性质

Table 3 Physicochemical properties of soils in tea garden and its tea fluorine content.

测试项目	平均值 (n=64)	最小值	最大值	标准偏差	变异系数
茶叶氟 (mg/kg)	57.58	31.23	112.49	43.91	76.27
土壤氟 (mg/kg)	730.63	487.37	1120.78	345.02	87.22
有机质 (mg/kg)	20.49	16.77	38.92	11.97	58.40
CEC(cmol/kg)	15.73	12.36	22.52	5.29	33.63
pH	6.1	5.2	7.4	1.17	19.21
交换性铝 (cmol/kg)	0.94	0.74	1.23	0.25	26.08
交换性钙 (cmol/kg)	5.52	3.79	6.23	1.35	24.50
交换性镁 (cmol/kg)	1.36	1.12	3.27	1.17	86.12
交换性钾 (cmol/kg)	0.71	0.41	1.47	0.68	95.88
交换性钠 (cmol/kg)	0.19	0.08	0.34	0.13	68.49
土壤黏粒 (%)	19.15	14.47	27.46	6.52	34.04
铝氧化物 (g/kg)	44.87	35.67	56.34	10.90	24.29
锰氧化物 (g/kg)	0.84	0.56	1.59	0.52	61.53

2.2 研究区茶园土壤氟形态特征

从土壤样品中抽选 13 件按照前述方法测试了土壤氟形态, 插入 3 个标准物质, 由于目前无土壤氟形态标准物质, 所使用的标准物质只有水溶态氟和总氟的定值, 因此本研究采用水溶态氟、总氟、回收率来进行质量控制。每个标准物质平行测定 7 次以考察其精密度, 结果见表 4。研究区土壤氟的形态分布总体为: 残渣态>水溶态>有机态>铁锰结合态>可交换态。

水溶态氟主要是以离子或者络合物形式存在于土壤溶液中的氟, 研究区茶园土壤水溶态氟含量范围为 5.27 ~ 23.15mg/kg, 平均值 9.72mg/kg, 高于 Deng 等^[15]在黄土高原区研究结果 6.14mg/kg, 远高于中国氟病发生区土壤水溶态氟的平均含量 2.5mg/kg^[27], 说明研究区有一定生态风险。Ws-F/To-F 变化范围为 1.05% ~ 2.45%, 平均值 1.31%。Yi 等^[12]研究了土壤水溶态氟平均占比为 51%, 可见不同地区土壤水溶态氟的含量及占比相差很大。

可交换态氟是靠静电引力被吸附在土壤胶体表面, 易被其他阴离子交换出来的氟。土壤中的铁铝氧化物、黏土矿物和有机大分子都能吸附土壤中的氟离子和金属-氟化合物。供试土壤可交换态氟含量范围为 0.23 ~ 1.24mg/kg, 平均值 0.81mg/kg, 远小于水溶态氟。Ex-F/To-F 变化范围为 0.05% ~ 0.13%, 平均值 0.11%, Deng 等^[15]研究发现可交换态氟的变化范围明显大于水溶态, 为 0.2% ~ 12%, 这可能与研究区的土壤性质有关。

铁锰结合态氟是与铁锰氧化物结合包裹于铁锰结核表面的氟, 属于较强的键合形态, 具有相对较低

表 4 研究区茶园土壤氟形态含量及质量控制

Table 4 Contents of fluorine speciation of soils in tea garden in Ziyang area and its recovery rate.

样品编号	水溶态氟 Ws-F 含量 (mg/kg)	可交换态氟 Ex-F 含量 (mg/kg)	铁锰结合态氟 Fe/Mn-F 含量 (mg/kg)	有机态氟 Or-F 含量 (mg/kg)	残渣态氟 Res-F 含量 (mg/kg)	全氟 To-F 含量 (mg/kg)	总量/全量 回收率 (%)
1	6.14	0.46	5.09	8.17	523.67	551.30	98.59
2	7.34	0.23	6.68	9.34	689.22	739.20	96.43
3	5.27	0.78	7.21	7.23	623.14	649.34	99.12
4	8.24	1.24	5.23	8.19	578.98	616.93	97.56
5	10.76	0.56	7.85	11.25	718.98	739.49	101.34
6	23.15	1.23	6.22	9.67	563.45	613.35	98.43
7	14.89	0.89	5.84	8.34	456.83	500.09	97.34
8	11.34	0.75	5.37	9.34	779.17	832.79	96.78
9	8.65	0.96	5.46	7.12	895.24	926.88	98.98
10	7.43	0.83	5.28	7.24	952.12	942.46	103.23
11	5.56	0.79	6.39	8.27	845.21	870.05	99.56
12	8.23	0.78	7.94	7.89	753.34	814.51	95.54
13	9.45	1.02	8.18	5.26	489.19	527.72	97.23
含量范围	5.27 ~ 23.15	0.23 ~ 1.24	5.09 ~ 8.18	5.26 ~ 11.25	456.83 ~ 952.12	500.09 ~ 942.46	95.54 ~ 103.23
平均值	9.72	0.81	6.36	8.25	682.19	717.24	98.61
GBW07915	6.93(6.8±0.8)	0.78	6.34	4.67	451.28	508(520±21)	92.32
GBW07916	2.03(1.9±0.3)	0.46	2.44	5.89	321.67	361(353±17)	92.10
GBW07935	21.0(24.0±5.0)	1.25	6.88	6.89	426.22	498(506±22)	92.82

注：括号内数据为标准物质推荐值。

的生物可利用性,当氧化还原电位发生变化时有可能成为游离氟。供试土壤铁锰结合态氟含量范围为 5.09 ~ 8.18mg/kg, 平均值 6.36mg/kg, 约占总氟的 0.88%。

有机态氟是土壤中有机质如腐植质和有机酸起配合作用形成的螯合态氟或有机束缚态氟^[28]。供试土壤有机态氟的含量范围为 5.26 ~ 11.25mg/kg, 平均值 8.25mg/kg, 约占总氟的 1.15%, 明显高于 Deng 等^[15]在黄土高原地区开展的研究中铁锰结合态氟含量。

供试土壤以残渣态氟含量最高,这部分氟是被固定在矿物晶格中^[29],与水溶态、可交换态、铁锰结合态和有机态不同,残渣态氟很难释放或迁移至土壤溶液中,被认为是不具有生物有效性的氟。本研究中的残渣态氟是总氟与前 4 个形态的差值,其范围为 456.83 ~ 952.12mg/kg, 平均值 682.19mg/kg, 约占总氟的 95.2%, 与 Yi 等^[12]和 Deng 等^[15]在其他地区的研究结果一致,可见残渣态是土壤氟形态的主要存在形态。

2.3 研究区茶园土壤氟形态与茶叶氟相关性

土壤中各形态氟与土壤性质之间的相关性如表 5 所示。结果表明,影响土壤中氟赋存形态的主要因素有:土壤总氟、CEC、交换性钙、土壤黏粒、

铝氧化物。水溶态氟与 pH($r=0.55, p<0.05$)、CEC($r=0.85, p<0.01$)、交换性钙 ($r=0.67, p<0.01$)、交换性钾 ($r=0.52, p<0.05$) 有显著正相关性。土壤 pH 是理化性质的综合体现,土壤 pH 升高时土壤中负离子增加,OH⁻(离子半径 0.140nm) 与 F⁻(离子半径 0.136nm) 相近,在土壤溶液中易发生交换,OH⁻易

表 5 土壤理化性质、茶叶氟与土壤氟形态的相关性

Table 5 Correlation among physicochemical properties of soil, tea fluorine and soil fluorine speciation.

测试项目	水溶态	可交换态	铁锰结合态	有机态	残渣态	土壤氟
茶叶氟	0.82**	0.03	0.002	0.14	-0.097	0.17
土壤氟	0.53*	0.32	0.44*	0.21	0.68**	1.0
有机质	-0.27	-0.035	0.15	-0.12	-0.04	0.39
CEC	0.85**	-0.23	0.23	-0.04	0.14	-0.067
pH	0.55*	0.11	0.13	0.22	0.32	0.25
交换性铝	-0.14	-0.22	-0.31	-0.32	0.07	0.065
交换性钙	0.67**	-0.034	0.21	0.14	0.11	0.11
交换性镁	-0.12	-0.013	0.17	0.09	0.18	0.07
交换性钾	0.52*	-0.16	0.11	0.11	0.08	0.13
交换性钠	-0.13	-0.19	0.09	0.12	0.15	0.07
土壤黏粒	-0.75**	-0.087	-0.14	-0.21	0.09	0.14
铝氧化物	-0.66**	-0.32	-0.33	-0.35	0.07	0.43*
锰氧化物	0.13	-0.52*	-0.44*	-0.37	-0.24	0.37

注：“*”表示在 0.05 水平上显著相关; “**”表示在 0.01 水平上显著相关。

与 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 形成沉淀, 减少与 F^- 的接触机会。袁连新等^[30]研究发现土壤 $\text{pH} < 7.5$ 时, pH 与水溶性氟呈正相关关系, 但对于碱性土壤 ($\text{pH} > 7.5$), 水溶性氟含量与 pH 之间并无明显相关性, 因此在判定水溶性氟与 pH 的关系时, 应先以土壤 pH 范围划分, 供试土壤 pH 范围为 5.2 ~ 7.4, 与本研究结论一致。水溶性氟与 CEC、交换性钙、交换性钾有显著正相关性, 是因为土壤中阳离子的增加使得土壤对氟阴离子的交换性吸附减少, 从而使得水溶性氟含量增大^[31]。水溶性氟与土壤黏粒 ($r = -0.75, p < 0.01$)、铝氧化物 ($r = -0.66, p < 0.01$) 呈显著负相关关系, 可能是由于氟的外层电子构型是 $2s^2 2p^5$, 获得电子的能力非常强, 很容易与其他原子的电子轨道形成共价键, 土壤溶液中的氟可与镁、硅、铝、铁等离子形成络合物从而带负电荷, 这些负电荷会被土壤黏粒、铁铝氧化物等吸附而失去活性^[32]。

水溶性氟与茶叶氟呈显著正相关 ($r = 0.82, p < 0.01$), 说明水溶性越高, 茶叶氟含量越高, 此结论与谢忠雷等^[33]、陆丽君等^[34]、Ruan 等^[9] 研究一致。其余氟形态对茶叶氟的影响并不显著。

2.4 研究区茶园土壤理化性质对茶叶氟的影响

土壤理化性质与茶叶氟的相关性列于表 6, 可以看出影响茶叶氟的最主要因素是水溶性氟、CEC、 pH 、交换性铝、土壤黏粒。此研究不考虑茶叶品种、气候、地形等影响, 单纯考虑土壤特性对茶叶氟的影响。从表 6 可以看出, 土壤总氟对水溶性氟、铁锰结合态氟均有显著影响, 但土壤总氟与茶叶氟的相关性却不显著, 可能是由于水溶性氟在土壤中容易被吸附而固化, 导致可溶性氟降低的原因。而交换性钙和交换性钾与水溶性氟有显著正相关 ($r = 0.67, p < 0.01$; $r = 0.52, p < 0.05$), 而对茶叶氟却未显示出明

表 6 土壤理化性质与茶叶氟的相关性

Table 6 Correlation of soil physicochemical properties with tea fluorine.

土壤指标	茶叶氟 (Tea-F)		土壤指标	茶叶氟 (Tea-F)	
	<i>r</i>	置信区间		<i>r</i>	置信区间
水溶性氟	0.77	0.99	交换性镁	0.09	—
有机质	-0.35	0.95	交换性钾	-0.10	—
CEC	0.55	0.99	交换性钠	-0.05	—
pH	0.53	0.99	土壤黏粒	-0.86	0.99
交换性铝	0.67	0.99	铝氧化物	0.07	—
交换性钙	0.11	—	锰氧化物	0.07	—

注: “—”表示无考察价值。

显相关性, 其中机理还需进一步研究。

值得注意的是, 可交换态铝与水溶性氟未显示出显著相关性, 却与茶叶氟呈显著正相关 ($r = 0.67, p < 0.01$)。黄春雷等^[35]认为茶树生长过程中根系分泌的有机酸、氨基酸等可以调节根际微环境, 对元素的形态起到调节作用, 从而影响其有效性。徐仁扣等^[36]认为低分子量的有机酸类物质可以通过与铝离子的配合作用及与氟离子的竞争作用改变土壤中氟的形态, 从而改变水溶性氟含量, 有利于茶树对氟的吸收。Pan 等^[37]和谢忠雷等^[38]认为氟铝络合物 (AlF_2^+ 、 AlF^{2+} 、 AlF_4^-) 是茶树体内氟的主要存在和运输形态, 且土壤中的交换性铝可以促进茶树对氟的吸收, 此结论与本研究一致。

2.5 研究区茶叶氟的影响因素

回归分析是确定两种以上变量之间定量关系的统计方法, 它用于揭示因变量与多个自变量之间的关系, 本研究采用多元线性回归方法分析影响茶叶氟的主要控制因素, 采取置信区间为 99% 表述变量之间的相关性。土壤理化性质为自变量, 茶叶氟 (Tea-F) 为因变量, 建立方程。

通过表 6 看出, 影响茶叶氟含量的因子主要有水溶性氟 (x_1)、CEC (x_2)、交换性铝 (x_3)、有机质 (x_4)、 pH (x_5) 和土壤黏粒 (x_6), 其中有机质虽与茶叶氟含量相关性不显著 ($R^2 = -0.35$), 考虑到方程的适用度, 故一并纳入方程考察。以上 6 种土壤性质参数作为因变量, 以茶叶中氟含量作为变量构建多元回归方程, 用对数转换的 Freundlich 模型来拟合土壤理化性质对茶叶氟的影响的回归方程, 见表 7, 其中 $C_{\text{Tea-F}}$ 、 C_{x1} 、 C_{x3} 、 C_{x2} 、 C_{x4} 、 C_{x3} 、 C_{x5} 、 C_{x6} 分别代表茶叶氟含量、土壤水溶性氟、CEC、交换性铝、有机质、 pH 和土壤黏性粒含量。从表 7 中可以看出, 基于土壤水溶性氟的单因素回归方程预测精度最低 ($R^2 = 0.54, p < 0.01$); 基于水溶性氟、CEC、交换性铝、有机质、 pH 的回归方程 6 预测精度最高 ($R^2 = 0.86, p < 0.01$), 此方程若考虑土壤黏粒, 预测精度反而有所降低 ($R^2 = 0.81, p < 0.01$), 见方程 7。在方程 6 的基础上不考虑有机质, 方程的预测精度下降 ($R^2 = 0.84, p < 0.01$), 见方程 5。故将有机质作为考虑的因素, 对该模型进行了共线性诊断, VIF 值为 5.02, 说明该方程中自变量之间有自相关性, 而方程 6 的 VIF 值为 2.02, 说明方程 6 各因子之间没有明显自相关性, 因此认为方程 6 可以较好地预测大巴山区茶叶氟的含量, 方程中的 5 种因子是影响茶叶氟含量的主要因素。

表 7 影响茶叶氟的回归模型

Table 7 Regression model of factors influencing tea fluorine.

方程	回归方程	R^2	P	n
1	$\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 1.82$	0.54	<0.01	30
2	$\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.18 \lg C_{x2} + 1.21$	0.56	<0.05	30
3	$\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.12 \lg C_{x2} - 1.32 \lg C_{x4} + 1.34$	0.77	<0.01	30
4	$\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.22 \lg C_{x2} - 1.12 \lg C_{x4} + 1.22 \lg C_{x3} + 1.51$	0.82	<0.01	30
5	$\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.14 \lg C_{x2} + 1.29 \lg C_{x3} + 0.15 C_{x5} + 0.79$	0.84	<0.01	30
6	$\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.18 \lg C_{x2} - 1.42 \lg C_{x4} + 1.06 \lg C_{x3} + 0.09 C_{x5} + 1.09$	0.86	<0.01	30
7	$\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.12 \lg C_{x2} - 2.62 \lg C_{x4} + 0.96 \lg C_{x3} + 0.12 C_{x5} - 1.28 \lg C_{x6} + 2.49$	0.81	<0.01	30

注： n 为处理数。

用 16 组土壤-茶叶样品数据对方程预测精度进行了验证, 回归方程的预测精度达到 88.0%, 说明由水溶态氟、CEC、交换性铝、有机质、pH 等 5 个因子构建的预测模型 $\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.18 \lg C_{x2} - 1.42 \lg C_{x4} + 1.06 \lg C_{x3} + 0.09 C_{x5} + 1.09$ 可以解释影响茶叶氟 86.0% 的变异。Freundlich 模型经常被用于预测元素的生物有效性, 通常基于容易测得的土壤性质, 如 pH、OC、CEC 和元素总量等。宋文恩等研究水稻中 Cd 的生物有效性时, 得到的方程可以解释 81.9% 以上的变异^[39]。在本研究中, 5 个土壤因子的变化范围较大, 以确保这些变量在回归模型中有意义。本研究可以为紫阳地区及相似地区茶叶氟生态风险评价、指导绿色农业发展提供理论依据。

3 结论

以大巴区茶园土壤为研究对象, 研究了土壤性质对茶叶氟的影响, 采用多元回归方程建立了影响

茶叶氟含量的 Freundlich 模型。结果表明: ①研究区表层土壤氟的变化范围为 487.37 ~ 1120.78mg/kg, 平均值 730.63mg/kg, 部分地区有发生氟病的风险; ②土壤氟形态分布总体为: 残渣态 > 水溶态 > 有机态 > 铁锰结合态 > 可交换态, 供试土壤以残渣态含量最高, 其范围为 456.83 ~ 952.12mg/kg, 平均值 682.19 mg/kg, 约占总氟的 95.2%; ③水溶态氟与茶叶氟有显著相关性 ($R^2=0.82, p<0.01$), 以土壤理化性质参数作为变量, 构建影响茶叶氟含量的多元回归方程, 用对数转换的 Freundlich 模型拟合土壤理化性质对茶叶氟的影响的方程为 $\lg C_{\text{Tea-F}} = \lg C_{x1} + 0.18 \lg C_{x2} - 1.42 \lg C_{x4} + 1.06 \lg C_{x3} + 0.09 C_{x5} + 1.09$, 该方程可以解释 86.0% 的变异, 通过验证模型的预测精度达到 88.0%。

可见研究区水溶态氟、CEC、交换性铝、有机质、pH 等 5 个因子是影响大巴山地区茶叶氟的主要因素。该研究对于调控茶叶氟含量、提高茶叶品质、助力当地绿色农业发展具有重要意义。

Determination of Soil Fluorine Speciation and Main Factors Affecting Tea Fluorine Content in Tea Gardens of Daba Mountain

FENG Boxin¹, MEN Qianni¹, GAN Liming¹, WEI Liyong¹, LIU Jiufen^{2,3*}, HE Tao¹,
WANG Peng¹, HE Yixin¹

- (1. Xi'an Center of Mineral Resources Survey, China Geological Survey, Xi'an 710100, China;
2. Natural Resources Comprehensive Survey Command Center, China Geological Survey, Beijing 100055, China;
3. China University of Geoscience (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The content of soil fluorine and tea fluorine and the distribution characteristics of soil fluorine speciation in the Ziyang area were identified, and the risk of fluorosis was explored.
(2) The main factors affecting tea fluorine in the Ziyang area were identified, including water-soluble fluorine and soil physicochemical properties.

- (3) A prediction model that affects tea fluorine was constructed and validated, which can provide a basis for the development of local green agriculture.

ABSTRACT: In recent years, the relationship between fluorine intake through tea drinking and human health has received significant attention. To investigate the effect of soil properties on tea fluorine, 64 sets of tea garden soil-tea samples were collected in Ziyang County, Daba Mountain area, and a Freundlich model that affects the fluorine content of tea was established. The results show that: (1) The fluorine content in the surface soil of tea gardens ranges from 487.37 to 1120.78mg/kg, with an average value of 730.63mg/kg; The fluorine content of tea is 31.23-112.49mg/kg, with an average value of 57.58mg/kg. All samples do not exceed the limit of agricultural standards (NY659—2003); (2) The distribution of fluorine speciation in the soil is as follows: residual state>water-soluble state>organic state>iron manganese bound state>exchangeable state; (3) A multiple regression equation affecting the fluorine content in tea was constructed using five factors: water-soluble fluorine, CEC, exchangeable aluminum, organic matter, and pH as variables. The model can explain 86.0% of the variation, and the prediction accuracy of the model reached 88.0% through validation. This study can provide theoretical basis for the development of green agriculture. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202307070089>.

KEY WORDS: Ziyang area; soil fluorine; tea fluorine; soil fluorine speciation; multiple regression analysis

BRIEF REPORT

Significance: Tea trees are plants with high fluorine enrichment, and their enrichment ability is dozens or even hundreds of times that of other plants. The fluorine content in each kilogram of dry tea can reach several thousand milligrams. Drinking tea is an important pathway for human intake of fluorine, and moderate intake of fluorine has a promoting effect on body growth. In recent years, the relationship between fluorine intake through tea drinking and human health has received significant attention. Tea drinking-induced fluorosis is a unique type of fluorosis in China and a serious public health problem in western China. In the absence of air pollution, the fluorine in tea mainly comes from the soil. The absorption and transportation of fluorine by tea tree roots are influenced by soil pH, the presence of fluorine speciation, and other elements (such as Al^{3+} , Ca^{2+} , Cl^- , etc.)^[8]. Soil properties have a significant impact on soil fluorine speciation. Currently, it is believed that soil pH, organic matter, soil clay, exchangeable ions, and other factors have a significant impact on water-soluble fluorine, but their degree of influence is related to the research area. This study constructed a model for predicting tea fluorine based on soil physicochemical properties and soil fluorine speciation data, which reached a reliable level. It can provide theoretical basis for ecological risk assessment of tea fluorine in Ziyang and similar areas and guide the development of green agriculture.

Methods: The tea garden soil in Ziyang County, Daba Mountain area was used as the research area. 64 sets of tea garden soil-tea samples were collected, and the physical and chemical properties of the soil, soil fluorine, soil fluorine speciation, and tea fluorine content were measured. Through multiple regression analysis, a Freundlich model affecting the fluorine content of tea in Daba Mountain area was established, and the prediction accuracy of the model was tested.

Data and Results: The results show that: (1) The variation range of fluorine in the surface soil of tea gardens in the study area is 487.37-112.78mg/kg, with an average value of 730.63mg/kg; The fluorine content in tea leaves in the study area is 31.23-112.49mg/kg, with an average content of 57.58mg/kg (Table 3). All samples do not exceed the limit of agricultural standards (NY659-2003); (2) The distribution of fluorine speciation in tea garden soil in the study area is as follows: residual F>water-soluble F>F bound to organic matter>F bound to Mn and Fe oxides>exchangeable F. The range of water-soluble fluorine content is 5.27-23.15mg/kg, with an average of

9.72mg/kg, which is much higher than the average water-soluble fluorine content of 2.5mg/kg in China's endemic fluorosis areas, indicating the risk of endemic fluorosis in the study area. There is a significant correlation between soil water-soluble fluorine and tea fluorine content ($n=64$, $r=0.82$, $p<0.01$) (Table 6), while other forms have no significant correlation with tea fluorine content; (3) Using water-soluble fluorine, CEC, exchangeable aluminum, organic matter, and pH as variables, a multiple regression equation was constructed to predict the fluorine content in tea. The Freundlich model was used to predict the fluorine content in tea, which can explain 86.0% of the variation. The prediction accuracy of the model reached 88.0% through verification, and overall, the prediction effect was good.

参考文献

- [1] 郇红建, 刘腾腾, 张显晨, 等. 安徽茶园土壤氟在茶树体内的富集与转运特征[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1462–1467.
- Gao H J, Liu T T, Zhang X C, et al. Bioaccumulation and translocation of fluoride from soil to different parts of tea plants in Anhui Province[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(8): 1462–1467.
- [2] He L L, Tu C L, He S Y, et al. Fluorine enrichment of vegetables and soil around an abandoned aluminium plant and its risk to human health[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2021, 43: 1137–1154.
- [3] Jianmin B, Yu W, Juan Z. Arsenic and fluorine in groundwater in western Jilin Province, China: Occurrence and health risk assessment[J]. Natural Hazards, 2015(77): 1903–1914.
- [4] Mukherjee I, Singh U K. Exploring a variance decomposition approach integrated with the Monte Carlo method to evaluate groundwater fluoride exposure on the residents of a typical fluorosis endemic semi-arid tract of India[J]. Environmental Research, 2022, 203: 111697.
- [5] 李凤嫣, 蒋天宇, 余涛, 等. 环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 793–807.
- Li F Y, Jiang T Y, Yu T, et al. Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 793–807.
- [6] 郇苏日嘎拉, 李永春, 周文辉, 等. 宁夏固原市原州区高氟地区氟对人体健康的影响[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 919–929.
- Tai Surigala, Li Y C, Zhou W H, et al. Effect of fluorine on human health in high-fluorine areas in Yuanzhou district, Guyuan City, Ningxia Autonomous Region[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 919–929.
- [7] Long H, Jiang Y M, Li C Q, et al. Effect of urea feeding on transforming and migrating soil fluorine in a tea garden of hilly region[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2021, 43: 5087–5098.
- [8] 邢安琪, 武子辰, 徐晓寒, 等. 茶树富集氟的特点及其机制的研究进展[J]. 茶叶科学, 2022, 42(3): 301–315.
- Xing A Q, Wu Z C, Xu X H, et al. Research advances of fluoride accumulation mechanisms in tea plant[J]. Journal of Tea Science, 2022, 42(3): 301–315.
- [9] Ruan J Y, Ma L F, Shi Y Z, et al. The impact of pH and calcium on the uptake of fluoride by tea plant (*Camellia sinensis*)[J]. Annals of Botany, 2004, 93(1): 97–105.
- [10] Yang Y, Liu Y, Huang C F, et al. Aluminium alleviates fluoride toxicity in tea (*Camellia sinensis*)[J]. Plant Soil, 2016, 402(1): 179–190.
- [11] McNeill F E, Mostafaei F, Pidruczny A, et al. Correlation between fluorine content in tea and bone assessed using neutron activation analysis in a Canadian urban population[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 309: 389–395.
- [12] Yi X Y, Qiao S, Ma L, et al. Soil fluoride fractions and their bioavailability to tea plants[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2017, 39: 1005–1016.
- [13] Wang H Y, Hu T, Wang M H, et al. Biochar addition to tea garden soils: Effects on tea fluoride uptake and accumulation[J]. Biochar, 2023, 5: 37.
- [14] 徐为霞, 林珍珠, 高树芳, 等. 酸性土壤有效氟提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1388–1392.
- Xu W X, Lin Z Z, Gao S F, et al. Extraction method for available fluorine in acid soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(5): 1388–1392.
- [15] Deng L, Wang J X, Xu B, et al. Fluorine speciation in loess, related quality assessment, and exposure risks implication in the Shaanxi Loess Plateau[J]. Environmental Earth Sciences, 2022, 81: 326.
- [16] 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.
- Qin F X, Wu D, Huang X F, et al. Distribution characteristics and speciation of fluorine in tea garden soils in the high fluoride area[J]. China Environmental Science, 2014, 34(11): 2859–2865.

- [17] 侯拓, 冯海艳, 杨忠芳, 等. 山东省桓台地区土壤 F 的地球化学特征及其影响因素[J]. 地质通报, 2021, 40(9): 1584–1591.
Hou T, Feng H Y, Yang Z F, et al. Geochemical characteristics and influencing factors of soil fluorine in the Huantai area of Shandong Province[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(9): 1584–1591.
- [18] 薛栗尹, 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.
Xue L Y, Li P, Wang S L, et al. Chemical forms of fluorine and influential factors in the mining areas of oases, Gansu Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(12): 2407–2414.
- [19] Loganathan P, Gray C W, Hedley M J, et al. Total and soluble fluorine concentration in relation to properties of soil in New Zealand[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(3): 411–421.
- [20] 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.
Li Z W. Chemical forms of fluorine in soils from 12 tea gardens of Fenghuang Mountain, east of Guangdong Province[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(8): 1468–1473.
- [21] 段文, 石友昌. 土壤和岩石矿物中氟元素分析测试技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 72–88.
Duan W, Shi Y C. A review of research progress on analysis and testing technology of fluorine in soil and rock minerals[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 72–88.
- [22] 王凌霞, 付庆灵, 胡红青, 等. 湖北茶园茶叶氟含量及土壤分组[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 662–667.
Wang L X, Fu Q L, Hu H Q, et al. Fluorine content in tea leaf and fluorine fractionation in soil of tea gardens in Hubei Province[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(3): 662–667.
- [23] 徐温新, 李艳, 代允超, 等. 影响小白菜铅吸收的土壤因素和预测模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1584–1591.
Xu W X, Li Y, Dai Y C, et al. Determination and prediction of lead uptake by *Brassica chinensis*[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(8): 1584–1591.
- [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): 915–922.
Yu Q Y, Li X L, Wang J F, et al. Content of fluorine and characteristics of fluorine forms in soils of Anhui Province[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2013, 22(7): 915–922.
- [25] 李静, 谢正苗, 徐建民, 等. 我国氟的土壤环境质量标准与人体健康关系的研究概况[J]. 土壤通报, 2006, 37(1): 195–199.
Li J, Xie Z M, Xu J M, et al. Research progress in the relationship between soil environmental quality index of fluorine and human health in China[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(1): 195–199.
- [26] 冯雪, 肖斌. 陕西茶园茶叶氟含量及其影响因素[J]. 西北农业学报, 2011, 20(1): 109–113.
Feng X, Xiao B. Fluoride content in tea leaf and its influence factors in Shaanxi Province[J]. Acta Agricultural Boreali-Occidentalis Sinica, 2011, 20(1): 109–113.
- [27] Lan D, Wu D S, Li P, et al. Influence of high-fluorine environmental background on crops and human health in hot spring-type fluorosis-diseased areas[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2008, 4: 335–341.
- [28] 刘璇, 梁秀娟, 肖霄, 等. pH 对吉林西部湖泊底泥中不同形态氟迁移转化的影响的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(6): 19–22.
Liu X, Liang X J, Xiao X, et al. Experimental study on the impact of pH on the migration and transformation of various forms of fluorine in the lake mud of the Western Jilin[J]. Environmental Pollution & Control, 2011, 33(6): 19–22.
- [29] 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): 1333–1334.
Yu Q Y, Ci E, Yang L Z, et al. Contents of different soil fluorine forms in North Anhui and their affecting factors[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(6): 1333–1334.
- [30] 袁连新, 胡歌鸣. 农业土壤中水溶性氟的分布特征与影响因素分析——以湖北荆州为例[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 191–194.
Yuan L X, Hu G M. Spatial distribution characteristics and impact factors of water-soluble fluorine in agricultural soils—A case study of Jingzhou City, Hubei Province[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(7): 191–194.
- [31] 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.
Meng Y, Ren D J, Zhang X Q, et al. Speciation and distribution characteristics of fluorine and its impact

- factor in forest soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(9): 98–105.
- [32] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 陕南土壤中水溶态氟、硒含量及其在生态环境的表征[J]. *环境化学*, 2005, 24(3): 279–284.
- Li Y H, Wang W Y, Yang L S, et al. Concentration and environmental significance of water soluble-Se and water soluble-F in soils of South Shanxi Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 279–284.
- [33] 谢忠雷, 邱立民, 董德明, 等. 茶叶中氟含量及其影响因素[J]. *吉林大学自然科学学报*, 2001(2): 81–84.
- Xie Z L, Qiu L M, Dong D M, et al. Fluoride content of tea leaves and factors affecting the uptake of F from soil into tea leaves[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*, 2001(2): 81–84.
- [34] 陆丽君, 宗良纲, 罗敏, 等. 江苏典型茶园的茶叶氟含量及其影响因素[J]. *安徽农业科学*, 2006, 34(10): 2183–2185.
- Lu L J, Zong L G, Luo M, et al. Content of fluoride in tea leaf in Jiangsu Province and its affecting factor[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2006, 34(10): 2183–2185.
- [35] 黄春雷, 丛源, 陈岳龙, 等. 晋南临汾—运城盆地土壤氟含量及其影响因素[J]. *地质通报*, 2007, 26(7): 878–885.
- Huang C L, Cong Y, Chen Y L, et al. Fluorine content in soils of the Linfen—Yuncheng Basin, Southern Shanxi, China, and its influence factors[J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(7): 878–885.
- [36] 徐仁扣, 王亚运, 赵安珍, 等. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附性氟解吸的影响[J]. *土壤*, 2003, 35(5): 392–396.
- Xu R K, Wang Y Y, Zhao A Z, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on desorption of adsorbed F from variable charge soil[J]. *Soils*, 2003, 35(5): 392–396.
- [37] Pan J T, Li D Q, Zhu J J, et al. Aluminum relieves fluoride stress through stimulation of organic acid production in *Camellia sinensis*[J]. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 2020, 26(6): 1127–1137.
- [38] 谢忠雷, 房春生, 孙文田, 等. 柠檬酸-铝-氟交互作用对茶园土壤氟吸附特征及形态分布的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6): 2271–2286.
- Xie Z L, Fang C S, Sun W T, et al. Effects of interaction of citric acid-aluminum-fluoride on the adsorption characteristics and distribution of fluoride in tea garden soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6): 2271–2286.
- [39] 宋文恩, 陈世宝. 基于水稻根伸长的不同土壤中镉(Cd)毒性阈值(EC_x)及其预测模型[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(17): 3434–3443.
- Song W E, Chen S B. The toxicity thresholds (EC_x) of cadmium (Cd) to rice cultivars as determined by root-elongation tests in soils and its predicted models[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(17): 3434–3443.