

黄河流域宁夏段沉积物氟形态生物有效性及其对地表水氟污染的影响

赵增锋¹ 邱小琮² 尹娟¹ 赵睿智³

(1. 宁夏大学土木与水利工程学院, 银川 750021; 2. 宁夏大学生命科学学院, 银川 750021;
3. 宁夏回族自治区生态环境监测中心, 银川 750002)

摘要: 为探明黄河流域宁夏段沉积物氟生物有效性,于2019、2021年春(4月)、夏(7月)、秋(10月)对黄河流域宁夏段99个点位进行6次采样。将99个点位划分为8个水系(黄河干流(S1)、清水河(S2)、苦水河(S3)、卫宁段黄河北岸排水沟(S4)、卫宁段黄河南岸排水沟(S5)、青石段黄河西岸排水沟(S6)、青石段黄河东岸排水沟(S7)、城市景观河湖(S8)),分析沉积物氟的时空分布特征,评估沉积物氟的生态风险,并探讨其对地表水氟污染的影响。结果表明:黄河流域宁夏段沉积物水溶态氟(W_s-F)、可交换态氟($Ex-F$)、总氟($T-F$)含量均值分别为9.42、3.23、517 mg/kg,潜在生态风险生物有效态氟含量评价模型(ER_{bc})和潜在生态风险氟有效性因子评价模型(ER_{bf})的评价结果更能反映实际生态风险,S3、S2和S7沉积物 W_s-F 、 $Ex-F$ 、 $T-F$ 含量和氟生态风险均具有较高水平,S1均较低。 W_s-F 是对地表水 F^- 含量起直接影响的重要因子, $T-F$ 通过转化为 W_s-F 间接影响地表水 F^- 含量。S3、S2和S7沉积物氟化物的强释放能力促进水体氟含量升高,应作为重点管控区域。S1稀释作用、S6沉积物氟化物的弱释放能力降低了水体氟含量。

关键词: 沉积物; 氟化物; 生态风险; 黄河流域; 宁夏

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2025)12-0697-10

OSID:



Bioavailability of Fluoride in Sediments and Its Effect on Surface Water Fluoride Pollution in Ningxia Section of Yellow River Basin

ZHAO Zengfeng¹ QIU Xiaocong² YIN Juan¹ ZHAO Ruizhi³

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China
2. School of Life Science, Ningxia University, Yinchuan 750021, China
3. Ningxia Environment Monitoring Center, Yinchuan 750002, China)

Abstract: In the spring (April), summer (July), and autumn (October) of 2019 and 2021, samples were collected six times from 99 points in the Ningxia section of the Yellow River Basin. These 99 points were categorized into eight hydrological networks: the main stream of the Yellow River (S1), Qingshui River (S2), Kushui River (S3), drainage ditch on the north bank of the Yellow River in the Weining section (S4), drainage ditch on the south bank of the Yellow River in the Weining section (S5), drainage ditch on the west bank of the Yellow River in the Qingshi section (S6), drainage ditch on the east bank of the Yellow River in the Qingshi section (S7), and urban landscape rivers and lakes (S8). The spatial and temporal distribution characteristics of fluorine in sediments were analyzed, the ecological risk of sedimentary fluorine was evaluated, and its impact on fluorine pollution in surface water was discussed. The results showed that the average contents of water-soluble fluorine (W_s-F), exchangeable fluorine ($Ex-F$), total fluorine ($T-F$) in sediments from the Ningxia section of the Yellow River Basin were 9.42 mg/kg, 3.23 mg/kg, and 517 mg/kg, respectively. The evaluation results of ER_{bc} and ER_{bf} can better reflect the actual ecological risk. The contents of W_s-F , $Ex-F$, and $T-F$

收稿日期: 2025-06-02 修回日期: 2025-06-28

基金项目: 宁夏自然科学基金重点项目(2023AAC02026)、宁夏自然科学基金一般项目(2025AAC030142)和宁夏高等学校一流学科建设(水利工程)项目(NXYLXK2021A03)

作者简介: 赵增锋(1994—),男,博士后,主要从事水域生态学及水域生态修复研究,E-mail: zhaozf0517@163.com

通信作者: 邱小琮(1971—),男,教授,博士,主要从事水域生态学及水环境调控研究,E-mail: qiu_xc@nxu.edu.cn

in the sediments of S3, S2 and S7 and the ecological risk of fluorine were all high, while those of S1 were low. $W_s - F$ was an important factor that directly affected the F^- content in surface water. $T - F$ indirectly affected the F^- content of surface water by transforming into $W_s - F$. The strong release capacity of fluoride in sediments of S3, S2 and S7 promoted the increase of fluoride content in surface water, which should be taken as the key control area. The dilution effect of S1 and the weak release ability of fluoride in sediments of S6 reduced the fluoride content in surface water.

Key words: sediments; fluoride; ecological risk; Yellow River Basin; Ningxia

0 引言

氟(F)在地壳丰富度元素中排列第13位(WHO),是自然界分布广泛的卤族元素,也是世界卫生组织认定的环境污染物,可以通过多种环境介质(大气、水体、生物体等)长距离迁移或滞留^[1]。氟在水土系统中以多种形态存在,目前国内普遍认可谢正苗等^[2]和吴卫红等^[3]提出的5种形态分类:水溶态($W_s - F$)、可交换态($Ex - F$)、铁锰氧化物态($Fe/Mn - F$)、有机束缚态($O. M. - F$)和残余固定态($Res - F$)。其中, $W_s - F$ 和 $Ex - F$ 对植物、动物、微生物及人类有较高的有效性,被称为生物有效态氟^[3]。 $W_s - F$ 主要指以离子或络合物形式存在于土壤和水体溶液中的氟,包括 F^- 、 HF_2^- 、 $H_2F_3^-$ 、 $H_3F_4^-$ 、 AlF_6^{3-} 、 FeF_6^{3-} 等^[4]。 $Ex - F$ 是指通过静电引力吸附于粘粒、有机质颗粒和水合氧化物的可交换正电荷上的氟阴离子^[5]。

生物有效态氟含量及其形态转化关乎区域生态安全和居民健康。氟虽为生物必需的微量营养素^[6],但过量摄入会导致毒性效应^[7]。在人类和脊椎动物中,氟过量可引发氟中毒,损害心、肝、肾等器官功能^[8-9];对无脊椎动物则表现为细胞毒性、基因异常及死亡率上升^[10];植物在高氟胁迫下则因叶绿素破坏、ATP酶活性抑制及代谢紊乱而生长受阻^[6]。因此,区域氟污染评估需重视生物有效态氟的作用。

黄河流域宁夏段作为我国高氟水典型分布区,氟化物已成为该区域支流及排水沟的主要污染物之一^[1]。研究显示,苦水河、清水河等水体氟含量严重超标,主要由蒸发岩风化溶解和蒸发浓缩等自然过程导致^[1],其中硫酸盐矿物风化占清水河水体氟物源的56%^[11]。然而,作为地表水氟的重要源汇界面沉积物,其氟赋存形态、生态风险及对水体的潜在补给作用尚缺乏系统研究。本研究以黄河流域宁夏段为对象,首次开展大规模、多形态沉积物氟污染调查,系统解析氟的污染特征和生物有效性,评估其生态风险,并探讨沉积物氟对地表水污染的贡献机制。为黄河流域氟污染精准管控及生态健康保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

宁夏下辖5个地级市,地理坐标 $35^{\circ}14' \sim 39^{\circ}23'N$, $104^{\circ}17' \sim 107^{\circ}39'E$,东邻陕西,西北接内蒙古,南连甘肃,总面积 $6.64 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[12]。宁夏地形南北狭长,地势南高北低,高原、平原、山地、台地交错分布,地质构造复杂。地处西北内陆高原,属典型大陆性气候,最南端六盘山区为半湿润区,卫宁平原以北为干旱区,其余为半干旱区^[1]。

1.2 样品采集与预处理

将黄河流域宁夏段地表水系划分为8个部分,共设置99个采样点位(图1),分别为黄河干流(S1)7个,清水河(S2)16个,苦水河(S3)6个,卫宁段黄河北岸排水沟(S4)10个,卫宁段黄河南岸排水沟(S5)10个,青石段黄河西岸排水沟(S6)29个,青石段黄河东岸排水沟(S7)13个,城市景观河湖(S8)8个^[1]。2019年和2021年春季(4月)、夏季(7月)和秋季(10月)进行采样调查。采集表层(0~20 cm)沉积物,挑出杂草等杂质后装入聚乙烯密封袋中进行低温、遮光保存,自然阴干后研磨,过100目筛保存备测。由于部分水系在采样时断流,共采集到580份样品,其中2019年春季99份,夏季97份,秋季99份,2021年春季98份,夏季92份,秋季95份。

1.3 沉积物不同形态氟测定

总氟($T - F$)含量测定采用离子选择电极法(HJ 873—2017),生物有效态氟含量测定参照文献[13]。

1.4 生态风险评价模型

依据薛粟尹等^[14]提出的3种模型,对沉积物氟污染潜在生态风险分别用潜在生态风险 $T - F$ 含量评价模型(ER_{tot})、潜在生态风险生物有效态氟含量评价模型(ER_{bc})和潜在生态风险氟有效性因子评价模型(ER_{bf})进行评价,模型和氟元素生物有效性系数 B_e 计算为

$$ER_{tot} = T_r C_f = T_r \frac{C_d}{C_0}$$

(1)

$$ER_{bc} = T_r \frac{F_d}{F_0}$$

(2)

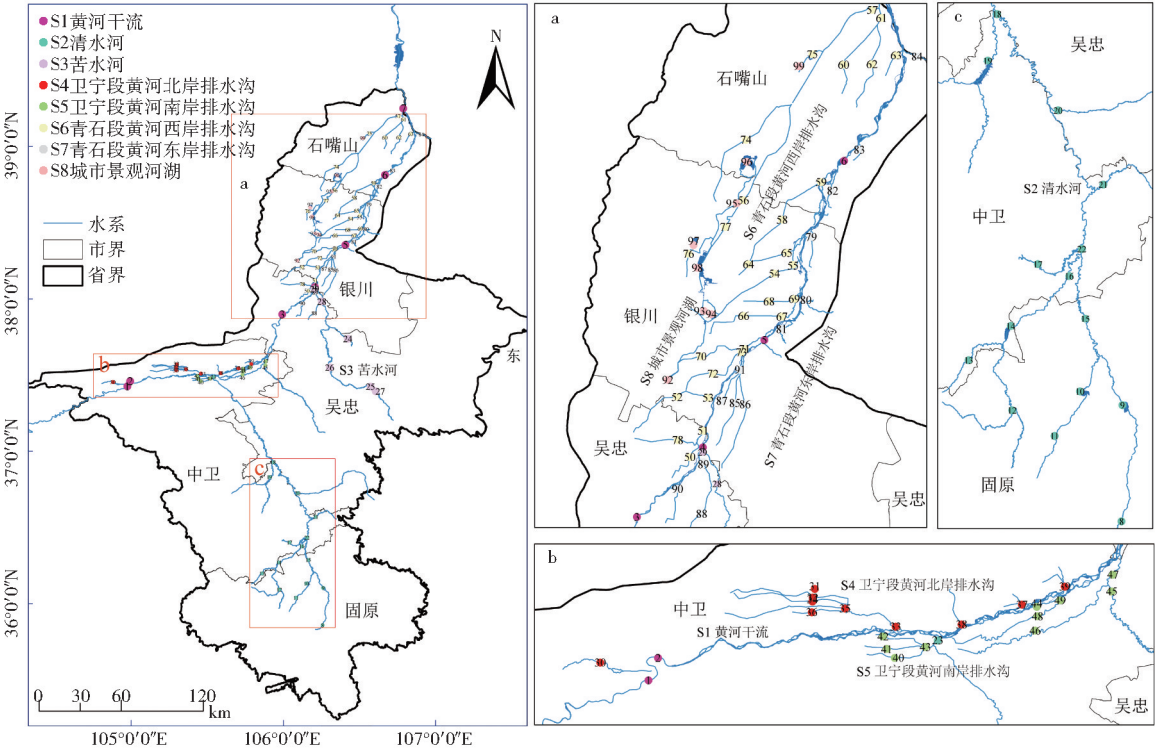


图 1 黄河流域宁夏段采样点布置图

Fig. 1 Distribution of sampling points in Ningxia section of Yellow River Basin

$$E_{bf} = T_r B_f C_f = T_r C_f \left(\frac{B_d}{B_0} \right)^{0.5} \tag{3}$$

$$B_e = (F_1 + F_2) / T \tag{4}$$

式中 T_r ——毒性响应因子,取 1
 C_f ——污染因子
 C_d ——监测土壤中 T-F 含量实测值,mg/kg
 C_0 ——参照土壤中 T-F 含量,mg/kg
 F_1 ——连续浸提法中 W_s -F 含量,mg/kg
 F_2 ——连续浸提法中 Ex -F 含量,mg/kg
 $F_1 + F_2$ ——生物有效态氟含量,mg/kg
 F_d ——监测土壤生物有效态氟含量,mg/kg
 F_0 ——参照土壤生物有效态氟含量,mg/kg
 B_f ——生物有效性因子
 B_d ——监测土壤样品中氟元素的生物有效性系数
 B_0 ——参照土壤中氟元素的生物有效性系数
 T ——T-F 含量,mg/kg

氟污染风险分级标准见表 1, E_r 为潜在生态风险。

表 1 氟污染潜在风险评价指标与分级关系

Tab.1 Relationship between potential risk evaluation indexes and classification of fluorine pollution

C_f	污染程度	E_r	风险程度
<0.5	低风险	<0.5	低风险(A)
[0.5,1.0)	中等风险	[0.5,1.0)	中等风险(B)
[1.0,2.0)	较高风险	[1.0,1.5)	较高风险(C)
≥2	很高风险	[1.5,2.0)	很高风险(D)
		≥2	极高风险(E)

1.5 数据分析与绘图

采用 Excel 2019 计算氟的生态风险,采用 SPSS 25 进行相关分析、逐步回归分析和通径分析,采用 Origin 2021 绘制氟时空分布箱线图,采用 ArcGIS 10.6 绘制采样点位图和氟空间分布图。

2 结果与分析

2.1 沉积物多态氟时空分布

黄河流域宁夏段沉积物 W_s -F、 Ex -F 和 T-F 含量时空分布箱线图见图 2。由图 2a 可知,2019、2021 年 W_s -F 含量均值为 9.42 mg/kg,平均含量在季节上差异不大,总体上秋季含量较高,S2、S3 和 S7 的 W_s -F 含量较高,S1 的 W_s -F 含量最低。由图 2b 可知,2019、2021 年 Ex -F 含量均值为 3.23 mg/kg, Ex -F 平均含量季节上没有明显的分布规律,与 W_s -F 含量分布不同的是 S6 的 Ex -F 含量较高,相同点是 S1 的 Ex -F 含量同样最低。由图 2c 可知,2019、2021 年 T-F 含量均值为 517 mg/kg,T-F 平均含量在同一年份由大到小依次为夏季、春季、秋季,T-F 含量与 Ex -F 含量分布较为一致,S6 的 T-F 含量同样较高,S1 的 T-F 含量最低。

2.2 黄河流域宁夏段氟与理化因子相关性分析

氟与环境因子相关性分析热图依据文献[1]中表 3 数据重新绘制,结果如图 3 所示。春、夏、秋 3 个季节及年际上,水体 F^- 与沉积物 W_s -F 均呈极

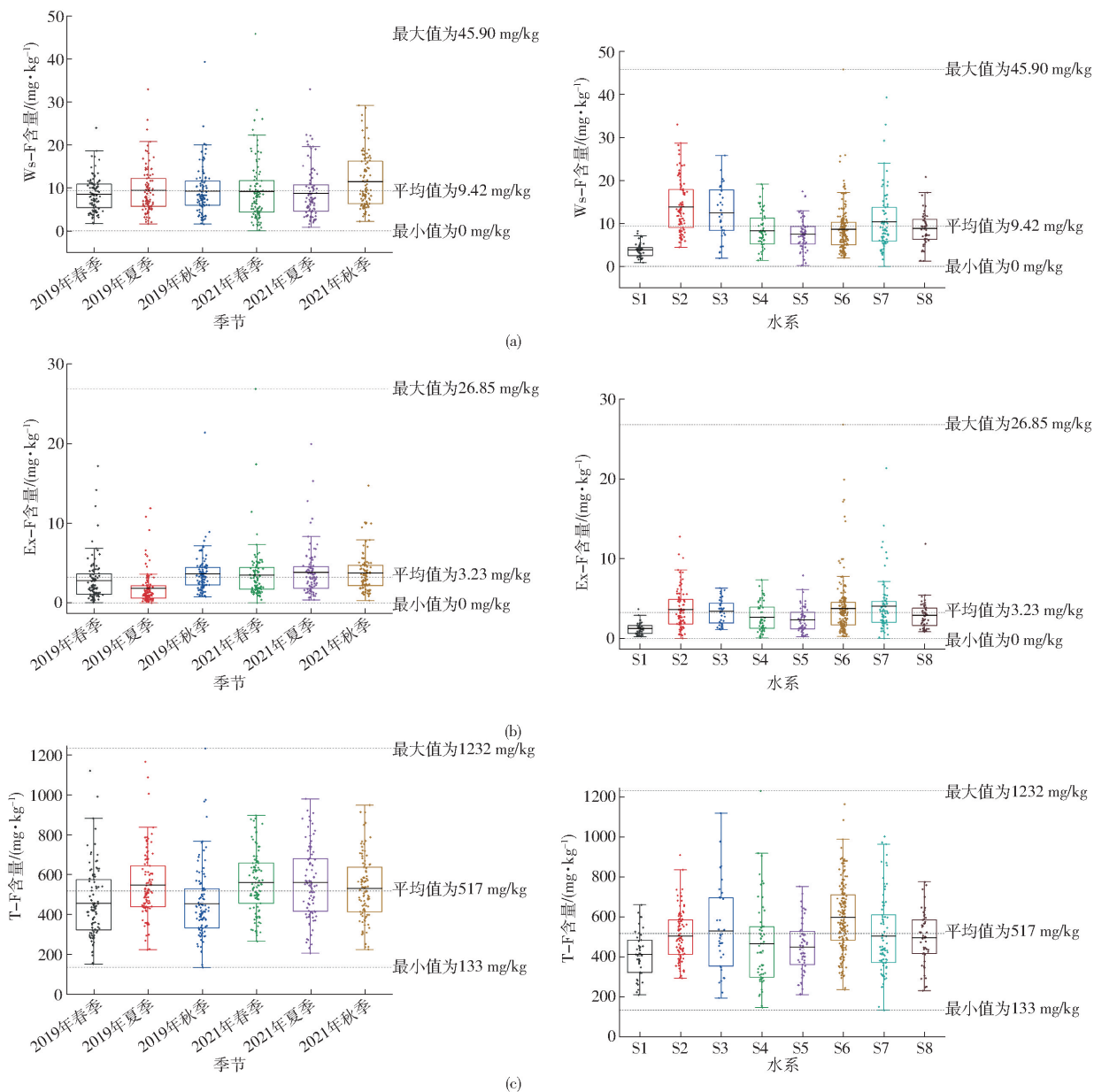


图 2 沉积物氟化物时空分布箱线图

Fig. 2 Box diagrams of temporal and spatial distribution of fluoride in sediments

显著正相关($P < 0.01$),与 Ex - F 均存在一定的正相关关系,与 T - F 均存在一定的负相关关系,沉积物 Ws - F、Ex - F 和 T - F 彼此呈极显著正相关($P < 0.01$)。此外,在年际上,T - F 与化学需氧量(COD_{Cr})、总碱度(TALK)、总磷(TP)和水温(WT)呈显著($P < 0.05$)或极显著正相关($P < 0.01$);Ex - F 与氯离子(Cl⁻)、COD_{Cr}、TALK、氨氮(NH₃-N)、总溶解性固体(TDS)和电导率(EC)呈极显著正相关($P < 0.01$);Ws - F 与硫酸根离子(SO₄²⁻)、Cl⁻、COD_{Cr}、NH₃-N、TDS、EC 和 pH 值呈极显著正相关($P < 0.01$)。

2.3 黄河流域宁夏段氟与理化因子逐步回归分析

逐步回归分析是针对多个自变量与因变量建立最优回归方程的统计方法,可以用最少的变量来得

到最大的预测能力。Kolmogorov - Smirnov Test 检验结果较为准确,本研究有 580 个样本,属于大样本(> 30),适用于 Kolmogorov - Smirnov Test 检验,因此对因变量 Y(地表水 F⁻ 含量)进行正态性检验后利用 Kolmogorov - Smirnov Test 的输出结果。检验显著性水平 $\alpha < 0.05$,不符合正态分布,取因变量的对数再次进行正态性检验,结果表明:Kolmogorov - Smirnov Test 统计量为 0.025,显著水平为 0.200*,符合正态分布,即 lgY 是正态变量,可以进行回归分析。

考虑水体理化因子和沉积物中 Ws - F、Ex - F 和 T - F,进行逐步回归分析,共筛选出 7 个变量。由表 2 可知,最大决定系数 $R^2 = 0.410$,剩余因子 $e = \sqrt{1 - R^2} = 0.77$,数值较大,表明对地表水 F⁻ 含量有

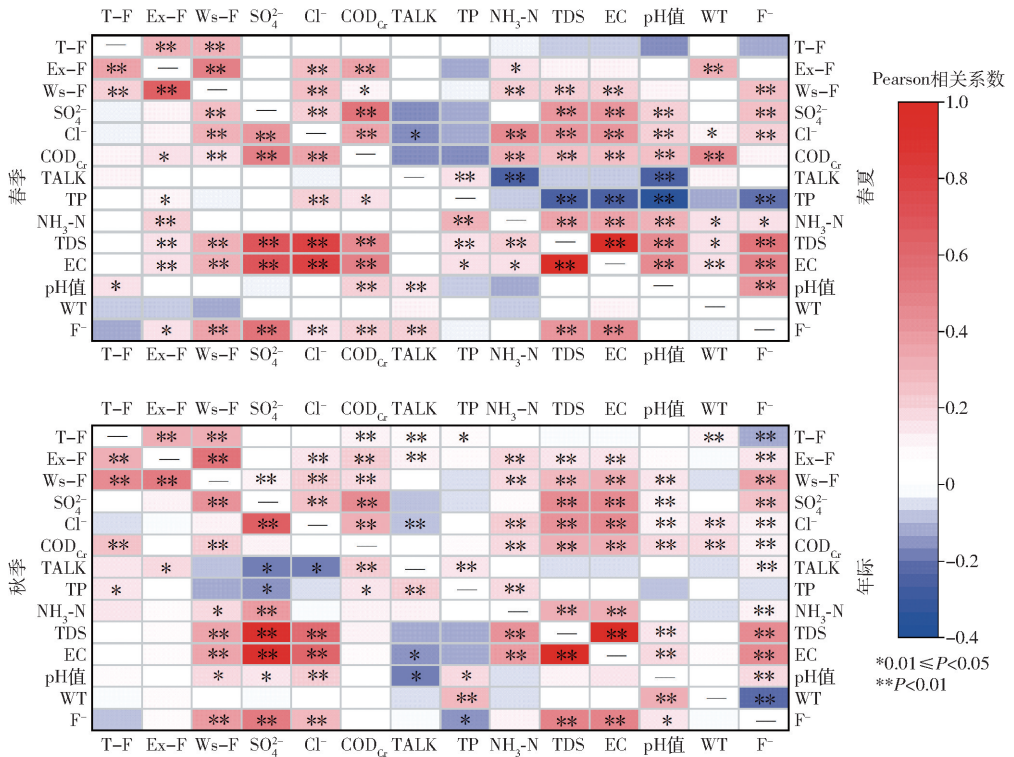


图 3 氟与环境因子相关性分析热图

Fig. 3 Heat map of correlation analysis between fluoride and environmental factors

表 2 水体氟含量与水体理化因子及沉积物多态氟模型概述输出结果

Tab.2 Fluorine content in water and physicochemical factors and sediment polymorphic fluorine model overview of output results

模型	R	R ²	调整后 R ²	标准误差
1	0.468	0.219	0.218	0.275
2	0.552	0.305	0.302	0.260
3	0.587	0.344	0.341	0.253
4	0.610	0.372	0.367	0.248
5	0.631	0.399	0.393	0.242
6	0.637	0.406	0.399	0.241
7	0.641	0.410	0.403	0.240

注:模型 1 预测变量:TDS;模型 2 预测变量:TDS、Ws - F;模型 3 预测变量:TDS、Ws - F、WT;模型 4 预测变量:TDS、Ws - F、WT、TALK;模型 5 预测变量:TDS、Ws - F、WT、TALK、T - F;模型 6 预测变量:TDS、Ws - F、WT、TALK、T - F、SO₄²⁻;模型 7 预测变量:TDS、Ws - F、WT、TALK、T - F、SO₄²⁻、pH 值。

表 3 水体氟含量与水体理化因子及沉积物多态氟含量模型回归系数输出结果

Tab.3 Regression coefficient output results of model relating fluoride content in water with physicochemical factors of water and polymorphic fluoride content in sediments

指标	未标准化系数	标准误差	标准化系数	t	P
常量	-0.520	0.216		-2.408	0.016
TDS	0.000 035 5	0	0.323	8.620	<0.001
Ws - F	0.019	0.002	0.352	9.706	<0.001
WT	-0.008	0.002	-0.173	-5.310	<0.001
TALK	0.001	0	0.187	5.773	<0.001
T - F	-0.000 324	0	-0.182	-5.229	<0.001
SO ₄ ²⁻	0.000 009 25	0	0.089	2.467	0.014
pH 值	0.058	0.027	0.071	2.173	0.030

影响的自变量较多,也反映了地表水 F⁻ 含量控制因素的复杂性。

模型 7 对地表水 F⁻ 含量解释更多,反映了地表水环境因子及沉积物多态氟对 F⁻ 含量的影响。由表 3 可知,自变量显著性都达到了显著水平,地表水 F⁻ 含量与 TDS (X₁)、Ws - F (X₂)、WT (X₃)、TALK (X₄)、T - F (X₅)、SO₄²⁻ (X₆)、pH 值 (X₇) 的逐步回归方程为

$$\lg Y = -0.520 + 0.000\,035\,5X_1 + 0.019X_2 - 0.008X_3 + 0.001X_4 - 0.000\,324X_5 + 0.000\,009\,25X_6 + 0.058X_7$$

2.4 黄河流域宁夏段氟与理化因子途径分析

途径分析适用于分析多个变量间的线性关系,可以将自变量对因变量的影响归为直接影响和间接影响。参阅表 3,由考虑沉积物多态氟时建立的模型 7 标准化系数(途径系数)可知,X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇ 对地表水 F⁻ 含量直接途径系数分别为 0.323、0.352、-0.173、0.187、-0.182、0.089、0.071。

考虑沉积物多态氟时,X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇ 相关系数分别为:r₁₂ = r₂₁ = 0.296,r₁₃ = r₃₁ = 0.008,r₁₄ = r₄₁ = -0.044,r₁₅ = r₅₁ = -0.012,r₁₆ = r₆₁ = 0.437,r₁₇ = r₇₁ = 0.136,r₂₃ = r₃₂ = -0.042,r₂₄ = r₄₂ =

0.002, $r_{25} = r_{52} = 0.331$, $r_{26} = r_{62} = 0.132$, $r_{27} = r_{72} = -0.079$, $r_{47} = r_{74} = 0.010$, $r_{56} = r_{65} = 0.035$, $r_{57} = r_{75} = 0.151$, $r_{34} = r_{43} = -0.058$, $r_{35} = r_{53} = 0.113$, $r_{36} = r_{63} = 0.046$, $r_{67} = r_{76} = 0.115$ 。计算的间接通径系数如表 4 所示。

表 4 水体氟含量与水体理化因子及沉积物多态氟含量的通径分析结果

Tab.4 Path analysis results of fluorine content and physicochemical factors in water and polymorphic fluorine content in sediment									
指标	直接通径系数	间接通径系数							合计
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	
X_1	0.323	—	0.104	-0.001	-0.008	0.002	0.039	0.010	0.146
X_2	0.352	0.096	—	0.007	0.000	-0.060	0.012	0.011	0.066
X_3	-0.173	0.003	-0.015	—	-0.011	-0.021	0.004	0.004	-0.036
X_4	0.187	-0.014	0.001	0.010	—	-0.018	-0.007	0.001	-0.027
X_5	-0.182	-0.004	0.117	-0.020	0.018	—	0.003	0.003	0.117
X_6	0.089	0.141	0.046	-0.008	-0.015	-0.006	—	0.008	0.166
X_7	0.071	0.044	0.053	-0.009	0.002	-0.008	0.010	—	0.092

由表 4 可知,考虑沉积物中 Ws-F、Ex-F 和 T-F 时,对地表水 F⁻ 含量的直接影响中,除 WT 和 T-F 起负向作用,其余指标均起正向作用,Ws-F 正向作用最大,系数为 0.352,其次为 TDS,系数为 0.323,SO₄²⁻ 通过 TDS 进而间接对地表水 F⁻ 含量的作用最大,系数达到 0.141,其次为 T-F 通过 Ws-F 的间接作用,系数达到 0.117。7 种环境因子中 SO₄²⁻ 和 pH 值的间接影响大于直接影响,TALK 和 T-F 的直接作用和间接作用起到相反的影响。

2.5 黄河流域宁夏段沉积物氟生态风险评价

以黄河流域宁夏段 T-F 含量均值(517 mg/kg)和生物有效态氟含量均值(12.65 mg/kg)为参照值,生态风险评价结果见图 4。潜在生态风险指数均值相差不大,均属于较高风险,表明 3 种模型评价的一致性较好。季节上看,潜在生态风险指数 ER_{tot} 评价结果由大到小依次为夏季、黄河流域宁夏段均值、春季、秋季;ER_{bc} 评价结果由大到小依次为秋季、黄河流域宁夏段均值、春季、夏季;ER_{bf} 评价结果由大到小依次为秋季、黄河流域宁夏段均值、春季、夏季。水系上看,ER_{tot} 评价结果由大到小依次为 S6、S3、黄河流域宁夏段均值、S2、S7、S8、S4、S5、S1;ER_{bc} 评价结果由大到小依次为 S2、S3、S7、黄河流域宁夏段均值、S6、S8、S4、S5、S1;ER_{bf} 评价结果由大到小依次为 S2、S3、S7、S6、黄河流域宁夏段均值、S8、S4、S5、S1。潜在生态风险指数总体上秋季较高,8 个水系中 S2、S3、S6 和 S7 较高。

ER_{tot} 评价结果普遍为中等-较高风险,中等-较高风险在春季达到总样品的 88.83%,夏季为 85.71%,秋季为 89.18%。8 个水系中,中等-较高风险占比在 S2 达到 97.80%,S6 很高风险达到 12.79%。ER_{bc} 评价结果普遍为中等-较高风险,中

等-较高风险在春季达到总样品的 61.93%,夏季为 61.90%,秋季为 67.01%。8 个水系中,S1 普遍为低风险(78.57%),S2 很高-极高风险达到 37.36%。ER_{bf} 评价结果普遍为低-中等风险,低-中等风险在春季达到总样品的 63.45%,夏季为 65.61%,秋季为 47.93%。8 个水系中,S1 普遍为低风险(90.48%),S2、S3、S7 的很高-极高风险均达到 30% 以上。

3 讨论

3.1 黄河流域宁夏段沉积物氟含量

我国关于土壤氟污染及赋存形态的研究较多,土壤 T-F 含量大致与世界其他地区土壤 T-F 含量相当,全国表层土壤 T-F 含量背景值为 478 mg/kg,土壤 Ws-F 含量在我国东北、华北、西北地区含量较高,多在 5 mg/kg 以上,而华东南、华中南、西南地区土壤 Ws-F 含量较低,多在 2 mg/kg 以下^[15]。河湖沉积物氟污染及赋存形态的研究相对较少,如奎屯河流域沉积物中 T-F 含量均值为 484.46 mg/kg^[16],岱海表层沉积物 T-F 含量均值为 934 mg/kg,Ws-F 含量均值为 34.39 mg/kg,Ex-F 含量均值为 7.11 mg/kg^[17],达里诺尔湖表层沉积物 T-F 含量均值为 643.07 mg/kg,Ws-F 含量均值为 34.23 mg/kg,Ex-F 含量均值为 0.20 mg/kg^[18]。黄河流域宁夏段沉积物 T-F 含量均值为 517 mg/kg,Ws-F 含量均值为 9.42 mg/kg,Ex-F 含量均值为 3.23 mg/kg,相比于岱海和达里诺尔湖沉积物,T-F、Ws-F 含量明显偏低,但在全国均属于较高水平,尤其 T-F 含量高于全国土壤背景值(478 mg/kg)。沉积物 T-F 含量均值与宁夏土壤背景值(531 mg/kg)相比偏低^[19],T-F 含量在同一年份由大到小主要表现为

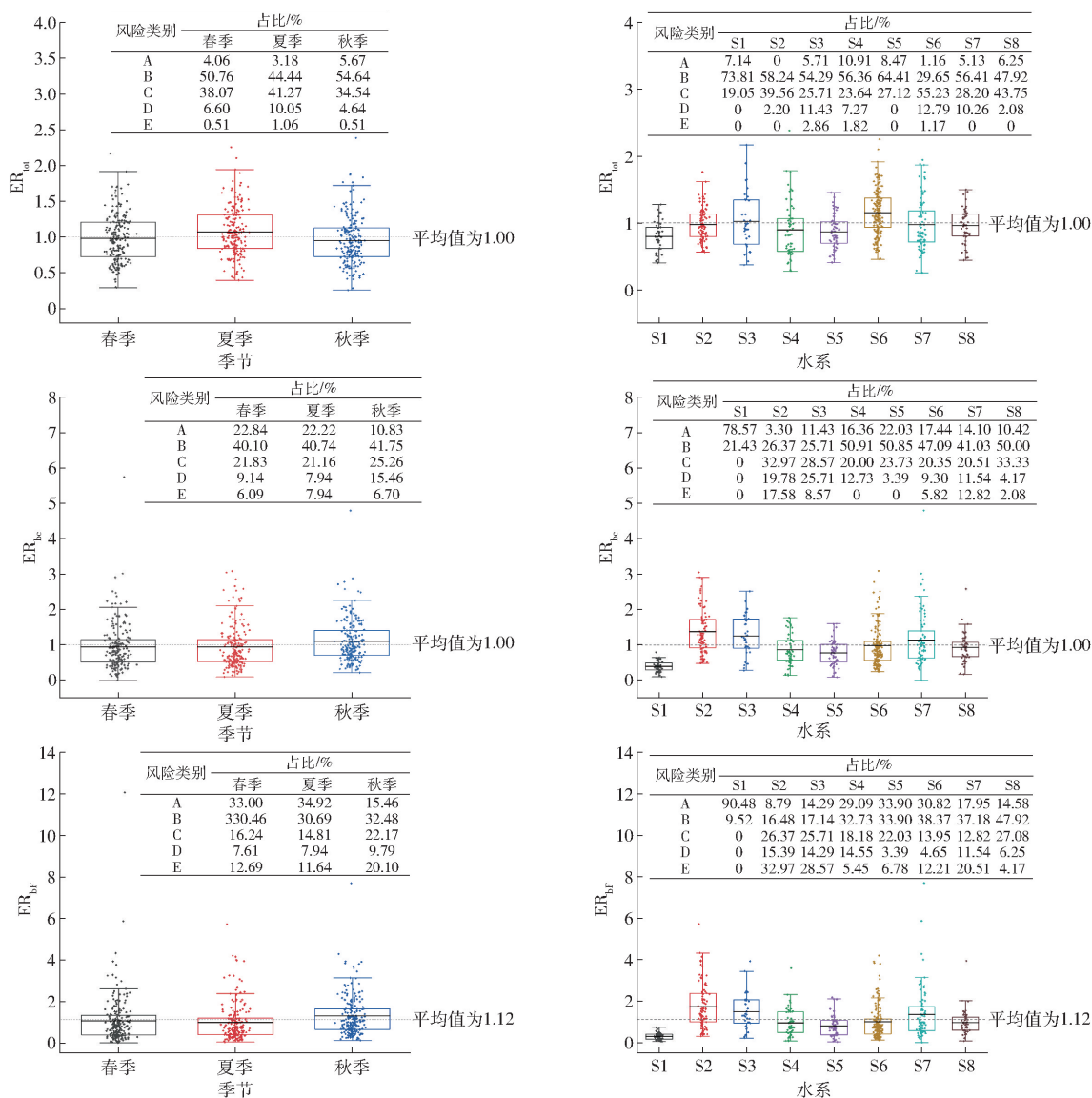


图 4 黄河流域宁夏段沉积物氟生态风险箱线图

Fig.4 Ecological risk box plots of fluorine in sediments of Ningxia section of Yellow River Basin

夏季、春季、秋季,夏季降雨频繁,大量河岸带土壤经冲刷作用进入水体并在沉积物中沉积,导致夏季 T-F 含量升高。T-F、Ws-F、Ex-F 含量在空间分布上与地表水 F⁻ 含量一致性较好^[1],均在 S2(清水河)、S3(苦水河)和 S7(青石段黄河东岸排水沟)中具有较高含量,主要受地质因素影响,氟本底值较高。S6(青石段黄河西岸排水沟)T-F、Ex-F 含量同样较高,具有较高氟本底值,但地表水 F⁻ 含量较低,表明该水系沉积物中的氟释放能力较弱。黏土矿物特殊的晶体结构赋予黏土较强的吸附性和离子交换性,使其具有较强的固氟作用^[20],S1(黄河干流)的沉积物主要为泥沙,固氟作用弱,使得其沉积物 Ws-F、Ex-F、T-F 含量均最低。

3.2 黄河流域宁夏段沉积物氟对地表水氟污染的影响

黄河流域宁夏段地表水 F⁻ 和沉积物 Ws-F 呈

极显著正相关($P < 0.01$),与 Ex-F 存在一定的正相关关系,表明沉积物中含氟矿物的释放促进了该地区地表水 F⁻ 含量升高。这一现象在 S2、S3 和 S7 表现尤为明显,S2、S3 和 S7 地表水 F⁻ 含量较高^[1],沉积物的 Ws-F 和 Ex-F 含量也较高,促进了氟向水体中释放。然而地表水 F⁻ 与沉积物 T-F 存在一定的负相关关系,尤其年际上呈极显著负相关($P < 0.01$),这是由于沉积物中氟的赋存形态不断转化为 Ws-F,并向水体中持续释放,随着径流作用迁移,导致沉积物 T-F 含量降低,沉积物 T-F 含量均值低于宁夏土壤背景值(531 mg/kg)^[19]也印证这一观点。高盐、高 TDS 能促进岩土中氟的释放,使水体 F⁻ 含量升高^[21-22]。回归分析表明水体 TDS、WT、TALK、SO₄²⁻、pH 值和沉积物 Ws-F、T-F 是地表水 F⁻ 含量的主要影响因子,其中 Ws-F 对地表水 F⁻ 含量的贡献仅次于 TDS,且起到促进作用。通

径分析表明 T-F 通过 W_s-F 对地表水 F^- 含量起间接的正向作用,进一步证明了 T-F 通过不断转化为 W_s-F ,导致自身含量降低的同时并向水体中不断释放。研究区水体和沉积物均具有较高的 pH 值^[1, 23],沉积物 W_s-F 含量随沉积物 pH 值升高而增加^[24]。当沉积物 pH 值升高时,大量的 OH^- 易与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 生成沉淀,减少与 F^- 络合的机会,促进 W_s-F 含量升高。同时,研究区具有较高的重金属本底值^[25-28], F^- 与大量金属离子形成金属-氟络合物阳离子(如 AlF^{2+} 、 AlF^{2+} 、 FeF^{2+} 、 FeF^{2+} 等),促进 W_s-F 含量升高,也使氟淋失量增加^[2],进而增大水体 F^- 含量,使得水体 pH 值与沉积物 W_s-F 同样呈正相关关系,尤其在年际上呈极显著正相关($P<0.01$)。

3.3 黄河流域宁夏段沉积物氟生态风险探析

沉积物氟生态风险评价时考虑了氟不同赋存形态对生态风险的影响, ER_{tot} 侧重于 T-F 所产生的生态风险,S6 的 T-F 含量最高,因此 S6 的潜在生态风险指数较大,较高及以上风险达到 69.19%; ER_{bc} 侧重于生物有效态氟产生的生态风险,S2、S3 和 S7 具有较高的生物有效态氟含量,因此潜在生态风险指数较大,较高及以上风险均达到 40% 以上,但相比于白银市农田土壤^[14]和石河子土壤^[29]的生态风险还明显偏低; ER_{bf} 考虑了氟的生物有效性,生物有效态氟含量起到决定性作用,因此 S2、S3 和 S7 的潜在生态风险指数较大,较高及以上风险同样达到 40% 以上。对生物产生毒性的主要是生物有效态氟,因此 ER_{bc} 和 ER_{bf} 的评价结果更能反映实际风险。事实上,生态风险评价时所采用的评价模型仅是区域氟污染程度的一种定量表征。通过分析结果识别区域氟污染状况,识别氟高风险区及成因,进而为氟污染防治提供依据,但风险评价并不一定能完全反映氟所产生的实际风险^[1]。首先,高 F^- 会对水生生物、微生物产生毒性^[23],但水生生物及微生物在长期的高 F^- 环境中可以通过多种机制以适应氟毒性,如微生物可通过吸附、矿化、吸收和积累、细胞

外沉淀、酶转化和细胞外排,以适应氟毒性^[30],因此本研究中评价结果可能存在偏大化。其次,模型参照值采用研究区大样本平均值,虽然能够有效降低背景值差异的影响,但缺乏相应的规范要求,可能会使评价结果与实际产生偏离。土壤 pH 值、有机质含量、黏粒含量、土壤母质等多种因素会对氟的形态转化产生影响^[31],微生物可以通过沉淀溶解作用、氧化还原作用、吸附作用等改变土壤/沉积物中元素的形态,影响其迁移特性^[32],如朱翔等^[33]研究认为 *Fusibacter* 会促进沉积物中氟的释放。因此今后应加强该地区多态氟间的转化机制及影响因素研究,以确定关键驱动因素,进而采取相应措施控制氟污染。

4 结论

(1)黄河流域宁夏段沉积物 T-F 含量均值为 517 mg/kg, W_s-F 含量均值为 9.42 mg/kg,Ex-F 含量均值为 3.23 mg/kg,季节上均没有明显的分布规律。S3(苦水河)、S2(清水河)、S7(青石段黄河东岸排水沟)沉积物 W_s-F 、Ex-F、T-F 含量均具有较高水平,S1(黄河干流)均较低,除此之外,S6(青石段黄河西岸排水沟)Ex-F、T-F 含量均较高。

(2)逐步回归分析和通径分析结果表明 W_s-F 是地表水 F^- 含量的重要影响因子,其中 W_s-F 的直接影响最大,T-F 通过转化为 W_s-F 间接影响地表水 F^- 含量。S3(苦水河)、S2(清水河)和 S7(青石段黄河东岸排水沟)沉积物氟化物的强释放能力促进水体氟含量升高,S1(黄河干流)的稀释作用、S6(青石段黄河西岸排水沟)沉积物氟化物的弱释放能力降低了水体氟含量。

(3)3 种沉积物生态风险评价模型的评价结果均为中等风险所占比例最高,其中 ER_{bc} 和 ER_{bf} 评价结果更能反映实际风险,潜在生态风险指数总体上秋季较高,8 个水系中 S3(苦水河)、S2(清水河)和 S7(青石段黄河东岸排水沟)较高,应作为重点管控区域。

参 考 文 献

[1] 赵增锋,付永亮,邱小琮,等. 黄河流域宁夏段地表水氟污染特征与风险评价[J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5800-5811. ZHAO Zengfeng, FU Yongliang, QIU Xiaocong, et al. Characteristics and risk assessment of surface water fluorine pollution in Ningxia section of Yellow River Basin[J]. China Environmental Science, 2023,43(11):5800-5811. (in Chinese)

[2] 谢正苗,吴卫红,徐建民. 环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J]. 环境科学进展, 1999(2):41-54. XIE Zhengmiao, WU Weihong, XU Jianmin. Migration and transformation of fluorides in the environment and their ecological effects[J]. Advances in Environmental Science, 1999(2):41-54. (in Chinese)

[3] 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. WU Weihong, XIE Zhengmiao, XU Jianming, et al. Characteristics of forms of fluorine in soils and influential factors[J]. Environmental Science, 2002,23(2):104-108. (in Chinese)

[4] 李振刚,魏永富,李和平,等. 托克托地下水高氟成因分析与安全饮水对策研究[J]. 中国农村水利水电, 2009(11):

89–91.

LI Zhen'gang, WEI Yongfu, LI Heping, et al. Research on the causes of high-fluorine groundwater and the countermeasures for improving the quality of drinking water[J]. China Rural Water and Hydropower, 2009(11):89–91. (in Chinese)

[5] 梁秀娟, 方樟, 季超, 等. 高氟湖库底泥中氟的存在形态分析——以洋沙泡水库为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010,40(3):651–656.

LIANG Xiujuan, FANG Zhang, JI Chao, et al. Analysis on the existing forms of fluorine in the bottom mud of high-fluorine lakes and reservoirs—a case study of Yangshapao Reservoir[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 2010, 40(3):651–656. (in Chinese)

[6] KATIYAR P, PANDEY N, SAHU K K. Biological approaches of fluoride remediation: potential for environmental clean-up[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020,27(12):1–12.

[7] CALERO P, GURDO N, NIKEL P I. Role of the CrcB transporter of *Pseudomonas putida* in the multi-level stress response elicited by mineral fluoride[J]. Environmental Microbiology, 2022,24(11):5082–5104.

[8] 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 Fengyan, JIANG Tianyu, YU Tao, et al. Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021,40(6):793–807. (in Chinese)

[9] YANG Y, LI W, WEN P, et al. Exposure to Sri Lanka's local groundwater in a CKDu prevalent area causes kidney damage in zebrafish[J]. Aquatic Toxicology, 2022,251:106276.

[10] TANG Wenchao, XIAO Yuanyuan, LI Guannan, et al. Analysis of digital gene expression profiling in the gonad of male silkworms (*Bombyx mori*) under fluoride stress[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,153:127–134.

[11] 赵增锋, 王楚尤, 邱小琮, 等. 宁夏清水河流域地表水水化学特征及高氟水成因机制[J]. 地学前缘, 2024,31(6):462–473.

ZHAO Zengfeng, WANG Chuyou, QIU Xiacong, et al. Hydrochemical characteristics of surface water and genetic mechanism of high fluorine water in Qingshui River Basin in Ningxia[J]. Earth Science Frontiers, 2024,31(6):462–473. (in Chinese)

[12] 朱诗渊, 丁星明, 陈丰. 宁夏回族自治区人居环境自然适宜性评价[J]. 北京测绘, 2023,37(4):547–551.

ZHU Shiyuan, DING Xingming, CHEN Feng. Evaluation of natural suitability of human settlements in Ningxia[J]. Beijing Surveying and Mapping, 2023,37(4):547–551. (in Chinese)

[13] 赵增锋, 邱小琮, 尹娟, 等. 氟污染对宁夏清水河流域水土系统细菌群落的影响[J/OL]. 湖泊科学, 2026,38(1). DOI:10.18307/2026.0125.

ZHAO Zengfeng, QIU Xiacong, YIN Juan, et al. Effect of fluoride pollution on the bacterial community in the water-soil system of the Qingshui River Basin in Ningxia[J/OL]. Journal of Lake Sciences, 2026,38(1). DOI:10.18307/2026.0125. (in Chinese)

[14] 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.

XUE Suyin, LI Ping, WANG Shengli, et al. Study on ecological risk assessment technology of fluoride pollution from arid oasis soil[J]. Environmental Science, 2014,35(3):1075–1080. (in Chinese)

[15] 陈国阶, 余大富. 环境中的氟[M]. 北京: 科学出版社, 1990.

[16] 刘亚楠, 李巧, 宿彦鹏, 等. 奎屯河流域地下水及沉积物化学组分特征对氟释放的影响[J]. 长江科学院院报, 2023, 40(10):59–65.

LIU Ya'nan, LI Qiao, SU Yanpeng, et al. Influences of chemical composition of groundwater and sediments on fluorine release in Kuitun River Basin[J]. Journal of Changjiang River Scientific Research Institute, 2023,40(10):59–65. (in Chinese)

[17] 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.

ZHANG Bo, GUO Yunyan, CHEN Junyi, et al. Occurrence characteristics and release potential of fluoride in sediment of Daihai Lake[J]. China Environmental Science, 2020,40(4):1748–1756. (in Chinese)

[18] 陈如, 杨军, 李滔, 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, 2023,14(1):60–70.

CHEN Ru, YANG Jun, LI Tao, et al. Distribution characteristics and cause of fluoride in Dalinuoe Lake in Inner Mongolia[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023,14(1):60–70. (in Chinese)

[19] 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.

[20] 朱亚鹏, 苏春利, 梁川, 等. 沉积物岩性及水化学性质对水土界面氟迁移行为的影响[J]. 地质科技情报, 2015, 34(5):160–165.

ZHU Yapeng, SU Chunli, LIANG Chuan, et al. Effects of sediment lithology and groundwater hydrochemical characteristics on fluorine transport at water-soil interface[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2015,34(5):160–165. (in Chinese)

[21] ANIRBAN C, MRINAL K A, ARNAB M, et al. A critical review on geochemical and geological aspects of fluoride belts, fluorosis and natural materials and other sources for alternatives to fluoride exposure[J]. Journal of Hydrology, 2019,574:333–359.

[22] XIAO J, JIN Z, ZHANG F. Geochemical controls on fluoride concentrations in natural waters from the middle Loess Plateau, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015,159:252–261.

- [23] 赵增锋, 邱小琮, 尹娟, 等. 宁夏清水河不同生境真菌群落结构、多样性及其影响因素[J]. 中国环境科学, 2025, 45(8): 4563–4572.
ZHAO Zengfeng, QIU Xiacong, YIN Juan, et al. Fungal community structure, diversity and its influencing factors in different habitats of Qingshui River in Ningxia[J]. China Environmental Science, 2025, 45(8): 4563–4572. (in Chinese)
- [24] 邢世平, 吴萍, 胡学达, 等. 化隆-循化盆地含水层沉积物地球化学特征及其对地下水氟富集的影响[J]. 地学前缘, 2023, 30(2): 526–538.
XING Shiping, WU Ping, HU Xueda, et al. Geochemical characteristics of aquifer sediments and their influence on fluoride enrichment in groundwater in the Hualong–Xunhua basin[J]. Earth Science Frontiers, 2023, 30(2): 526–538. (in Chinese)
- [25] 赵增锋, 石伟, 邱小琮, 等. 清水河流域水体中5种重金属的分布特征及健康风险评价[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(3): 35–40.
ZHAO Zengfeng, SHI Wei, QIU Xiacong, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of five heavy metals in the water of Qingshuihe River Basin[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2021, 33(3): 35–40. (in Chinese)
- [26] 李世龙, 赵增锋, 邱小琮, 等. 宁夏清水河流域重金属分布特征及风险评价[J]. 灌溉排水学报, 2020, 39(7): 128–137.
LI Shilong, ZHAO Zengfeng, QIU Xiacong, et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in Qingshui River Basin of Ningxia[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2020, 39(7): 128–137. (in Chinese)
- [27] 胡凯. 黄河流域宁夏段沉积物重金属分布特征及风险评价[D]. 银川: 宁夏大学, 2023.
HU Kai. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in sediments of Ningxia Section of the Yellow River Basin[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2023. (in Chinese)
- [28] 刘双羽, 蒙俊杰, 邱小琮, 等. 典农河沉积物细菌群落结构特征及其与重金属的关系[J]. 环境科学, 2024, 45(4): 2233–2245.
LIU Shuangyu, MENG Junjie, QIU Xiacong, et al. Bacterial community structure and its relationship with heavy metals in sediments of Diannong River[J]. Environmental Science, 2024, 45(4): 2233–2245. (in Chinese)
- [29] 余莉. 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: 石河子大学, 2018.
YU Li. The migration rules and risk assessment of fluorine in water–soil–air–plant in Shihezi, Xinjiang[D]. Shihezi: Shihezi University, 2018. (in Chinese)
- [30] ZHOU Jianping, WANG Hongmei, CRAVOTTAM C A, et al. Dissolution of fluorapatite by *Pseudomonas fluorescens* P35 resulting in fluorine release[J]. Geomicrobiology Journal, 2016, 34(5): 421–433.
- [31] 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.
YI Chunyao, WANG Bingguo, JIN Menggui. Fluorine speciation and its distribution characteristics in selected agricultural soils of North China Plain[J]. Environmental Science, 2013, 34(8): 3195–3204. (in Chinese)
- [32] 乌兰图亚, 牛迪, 代钢. 微生物对土壤氟形态分布的影响研究初探[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2020, 49(6): 552–557.
Wulantuya, NIU Di, DAI Gang. Preliminary study on the effects of microbe on soil fluoride speciation[J]. Journal of Inner Mongolia Normal University(Natural Science Edition), 2020, 49(6): 552–557. (in Chinese)
- [33] 朱翔, 徐志鹏, 罗一单, 等. 不同上覆水氟浓度对湖泊沉积物氟释放与微生物群落的影响[J]. 湖泊科学, 2022, 34(3): 843–854.
ZHU Xiang, XU Zhipeng, LUO Yidan, et al. Effect of different fluoride concentrations of the overlying water on the release of fluoride and microbial communities of lake sediments[J]. Journal of Lake Sciences, 2022, 34(3): 843–854. (in Chinese)