

# 氟的环境地球化学行为及其对生态环境的影响

涂成龙<sup>1,2\*</sup> 何令令<sup>3</sup> 崔丽峰<sup>1</sup> 张清海<sup>2</sup> 曾奇兵<sup>2</sup> 潘雪莉<sup>2</sup> 郭书海<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; <sup>2</sup>贵州医科大学环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵安新区 550025; <sup>3</sup>贵州大学国土资源部喀斯特环境与自然灾害重点实验室, 贵阳 550025; <sup>4</sup>中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 近几十年来, 氟的区域性环境地球化学异常和人为环境污染所导致的植物和人体氟暴露现象引起了广泛关注, 世界各国学者对不同环境介质中氟的地球化学行为进行了较为深入的研究, 但仍然存在诸多争议和不确定性。本文回顾了近些年来有关氟在大气、水、土壤中的来源、数量、存在形态、迁移转化和控制因素等方面的研究成果, 以及氟的地球化学行为与植物和人体氟暴露的关联性, 并提出了未来有关氟的环境地球化学行为研究应优先考虑的几个方向。

**关键词** 氟; 来源; 迁移转化; 环境介质; 暴露

**Environmental and geochemical behaviors of fluorine and its impacts on ecological environment.** TU Cheng-long<sup>1,2\*</sup>, HE Ling-ling<sup>3</sup>, CUI Li-feng<sup>1</sup>, ZHANG Qin-hai<sup>2</sup>, ZENG Qi-bing<sup>2</sup>, PAN Xue-li<sup>2</sup>, GUO Shu-hai<sup>4</sup> (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; <sup>2</sup>Ministry of Education Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Guizhou Medical University, Gui'an New Region 550025, China; <sup>3</sup>Ministry of Land and Resource Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Guizhou University, Guiyang 550025, China; <sup>4</sup>Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China).

**Abstract:** In past decades, fluorine exposure of plants and human caused by regional geochemical anomalies of fluorine or environmental pollution has received widespread concerns. Many in-depth researches have been conducted on the geochemical behavior of fluorine in different environmental media, but with disputes and uncertainties. We reviewed the research advances on geochemical behaviors of fluorine in the atmosphere, water and soil, including source, quantity, existence form, migration, transformation, and controlling factors. The observation of correlation between geochemical behaviors of fluorine and plant and human fluoride exposure was also reviewed. Moreover, we proposed that the future research on environmental geochemical behaviors of fluorine should give priority to particular directions.

**Key words:** fluorine; source; migration and transformation; environmental media; exposure.

氟的发现可追溯到18世纪后期瑞典化学家舍勒在研究硫酸与萤石的反应时生成的一类未知酸, 其酸根与盐酸根相似。19世纪初, 安培提出给这种酸中的未知元素命名为“Fluor”。直到1886年, 莫瓦桑对液态

氟化氢进行电解试验才成功分离出氟的单质气体, 由此证明了氟元素的客观存在<sup>[1]</sup>。直到2012年, 德国科学家Günne等<sup>[2]</sup>在探寻一矿区工人普遍出现呕吐并发出恶臭气味的原因时, 应用固体核磁共振技术才首次证明了自然界中单质氟气的存在。

显然, 人们对氟的理性认识时间较短, 但对含氟矿物的利用已有数百年历史, 并初步确定了氟在地壳中的丰度<sup>[3]</sup>。由于含氟类化合物特有的一些化学性状, 其在冶金、化工、建筑、医疗等行业被广泛采用, 其副产品持续进入大气、水体和土壤, 对区域乃

本文由国家自然科学基金项目(41573012, 41571130041)和贵州省区域内一流学科建设项目-公共卫生与预防医学(黔教科研发[2017]85号)资助。The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (41573012, 41571130041), and the Fund for the First-Class Discipline Construction Project in Guizhou Province-Public Health and Preventive Medicine (2017[85])。

2018-10-09 Received, 2018-11-27 Accepted.

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: chenglongtu@163.com

至全球环境产生了难以估量的影响,进而威胁到区域生态环境和人体健康<sup>[4]</sup>。尽管目前我们已经认识到,在一些区域由于水、气、土等环境介质中氟元素的地球化学异常可能导致生物体某些生理功能缺陷<sup>[5]</sup>,但对氟的环境地球化学行为及其迁移转化过程的认识仍然存在较大的不确定性,使得我们在面对区域性氟地球化学异常,以及工业化氟污染导致生态环境问题时,难以采取一些经济有效的环境阻断和修复措施<sup>[6-7]</sup>。鉴于此,本文回顾近些年来有关氟在不同环境介质中的量、存在形态、迁移转化规律和控制因素,及其与生物体暴露的相关性,以期拓展对氟的环境地球化学行为和氟污染生态环境效应的深入研究。

## 1 大气中的氟

大气中自然源的气态氟化物主要是氟化氢(HF),也可能有少量的四氟化硅(SiF<sub>4</sub>)。含氟的粉尘主要是冰晶石(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)、萤石(CaF<sub>2</sub>)、氟化铝(AlF<sub>3</sub>)、氟化钠(NaF)及磷灰石等<sup>[8]</sup>。这些含氟类化合物的主要来源是海水的蒸发及火山爆发。但是人为排放的氟化物在大气中普遍存在,由此很难估算天然源氟化物的大气沉降通量。一些研究发现,除非降水直接受到火山爆发的影响,否则雨水中氟的浓度通常小于0.08 mg·L<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>。另一方面,气态HF在大气中往往是短暂存在的,在大气的干-湿沉降过程中,它将很快转化为其他含氟化合物<sup>[10]</sup>。因此,大气中含氟化合物对环境的影响往往具有区域性和间断性,对人体健康的影响较小。

大气中氟的人为来源主要是工矿业的生产过程和燃煤燃烧的排放<sup>[11]</sup>。这些污染源以气态(例如HF、SiF<sub>4</sub>、F<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>SiF<sub>4</sub>)和颗粒(例如CaF<sub>2</sub>、NaF和Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)形式将氟化物释放到环境中。据估计,2001年美国大气中82%的氟来自于电厂煤燃烧释放,约2.54 t<sup>[12]</sup>。受工业排放污染的降雨可能含有比背景水平高一个数量级的氟化物浓度,甚至超过1 mg·L<sup>-1</sup>,且在距离污染源2 km外的地区仍然能够检测到较高的浓度<sup>[7]</sup>。在我国,大气氟污染对农业尤其是畜牧业和蚕桑业构成了严重危害,对农业生态系统的影响仅次于二氧化硫(SO<sub>2</sub>)。冶金工业的炼铝、炼钢,化学工业的磷肥和氟塑料生产,硅酸盐工业的砖瓦、陶瓷、玻璃、耐火材料的生产过程中都排放氟化物。仅1985年,全国砖瓦生产释放的氟量就达到41.32万 t<sup>[13]</sup>。1990年美国“清洁大气法修正案”

(CAAA)<sup>[14]</sup>将氟列入189种“有害大气污染物”之中。1996年我国首次将氟化物列入11种大气环境质量监测有害污染物之列(GB 3095—1996)<sup>[15]</sup>,并于1997年列入了大气污染物综合排放标准(GB 16297—1997)<sup>[16]</sup>,要求必须对氟污染加以控制。从而,有限制地合理利用含氟类化合物,降低其对环境生态和人体健康的负面影响,成为世界各国关注的焦点。

## 2 土壤中的氟

### 2.1 土壤中氟的来源、含量和分布

土壤中氟的来源主要有3个途径:1)岩石的风化。决定土壤中氟含量的主要因素是岩石中含氟矿物的数量。自然界中主要的含氟矿物有萤石(CaF<sub>2</sub>)、冰晶石(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)和羟基磷灰石等。研究表明,这些矿物氟含量与岩石中的二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)含量有一定的同向相关性,且酸性岩>中性岩>基性和超基性岩<sup>[17-18]</sup>。2)火山喷发进入大气的含氟化合物经干湿沉降进入土壤。3)人为活动也是土壤氟的主要来源。据估计,我国磷肥厂一年排放10多万t氟,砖瓦厂排氟量可达50万t以上<sup>[19]</sup>。此外,钢铁、制铝、化学、磷肥、玻璃、陶瓷、氟化工等工业以及燃煤过程中排放的含氟“三废”数量也很惊人。而人为排放的气态氟通常会在距污染源约10 km的区域沉降<sup>[19]</sup>。

世界范围内土壤氟含量的变幅较大,从10 mg·kg<sup>-1</sup>到7000 mg·kg<sup>-1</sup>均有报道。通常来源于母岩的土壤氟含量在50~800 mg·kg<sup>-1</sup>,而氟矿区或受人为污染的土壤氟含量会剧烈升高,并淀积在土体的某一层次<sup>[20-21]</sup>。我国的土壤氟含量在82~1192 mg·kg<sup>-1</sup>,平均约450 mg·kg<sup>-1</sup>,且含量变化与土壤类型的地理分布有一定的关联性,东部地区以安徽黄棕壤氟含量最高,向南向北逐渐减少,温带地区则由东向西递减<sup>[22]</sup>。受地域性因素的影响,土壤中氟在局域内的分布特征存在较大差异。如莫春雷等<sup>[23]</sup>发现,在较深的土壤剖面中,氟含量随土壤深度的加深而增加,并随母质/岩性的变化而呈现波动;如土壤剖面存在粘土层,氟元素还将在这一个层次富集。谷海峰等<sup>[24]</sup>则发现,地貌因素对冀中南平原土壤氟的地球化学特征起到了主导作用。李随民等<sup>[25]</sup>提出了冀中南平原深层土壤中氟元素含量变化总体上受地质背景控制的一些证据,并认为局部地区土壤氟元素含量还受到第四纪火山活动、海侵和黄河泛滥等因素的强烈影响。此外,土壤氟含量还受到人为源输

入的控制,尤其是在氟污染严重的区域<sup>[19]</sup>。

## 2.2 土壤中氟的赋存状态

土壤中氟存在形态的差异在很大程度上决定了其生态环境效应,以及对生物体的毒性程度,因此也倍受人们的关注。在美国, Gilpin 等<sup>[26]</sup>提出的将土壤中的氟分为总氟、水溶态氟和树脂交换态氟被广泛接受。我国的学者为了更为详尽地探究氟在土壤中的赋存形态及其生物有效性,采用不同的提取液和过程将其分为水溶态、离子交换态、可还原态、可氧化态及残渣态 5 种形态,或者依据其化学属性将其分为:无机形态氟、有机态氟、水溶态氟、酸溶性氟、碱溶性氟、盐溶性氟<sup>[27]</sup>;或借用了 Tisser 逐级连续提取法,将其分为水溶态氟、可交换态氟、铁锰氧化物态氟、有机结合态氟与残渣态氟等,并以残渣态为主。在一定的条件下,这些氟的存在形态可以相互转化<sup>[28]</sup>。土壤氟形态分布易受到土壤 pH 值、有机质黏粒、交换性钙和土壤母质等的影响,其大部分氟以非可溶态形式存在<sup>[29]</sup>。此外,由于彼此目的不一致,观测条件各异,其观测结果受到外部环境条件的影响较大,难以具备可重现性的特征,因此所报道的结果间难以进行相互比较。

## 3 地下水中的氟

萤石和磷灰石的溶解是地下水中氟的主要自然来源。黑云母、角闪石以及含蛭石、高岭石和蒙脱石的黏土矿物也是地下水氟化物的来源之一<sup>[30]</sup>。影响溶解氟化物浓度的因素主要涉及源矿物类型、断裂构造、溶解时间、以及地下水温度和径流条件<sup>[31]</sup>。依据这些条件,何锦等<sup>[32]</sup>将中国北方高氟水分成了浓缩富集型、溶滤富集型和海侵富集型。而李彩霞等<sup>[33]</sup>则归纳了高氟水产生的 3 个条件: 1) 有充足的氟源; 2) 有稳定的水文地球化学环境; 3) 有使地下水氟富集浓缩的地理环境或水文地质条件。另外,农业施肥、工厂含氟物的排放、含水层过度开采也是导致地下水氟含量升高的主要原因<sup>[34]</sup>。

通常情况下,除氟盐(NaF)外,常见含氟矿物质只是微溶并且缓慢地将氟化物释放到水中<sup>[35]</sup>。因此,地下水中氟化物的浓度与地质基质中含氟矿物的百分比无关,只存在简单的线性关系<sup>[18]</sup>。但在碱性条件,并富含  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Na}^+$  的地下水中,含氟矿物所占比例对 F 的溶解量具有重要影响。其主要反应如下<sup>[18]</sup>:



此外,在含有大量铝氧化物的岩层或土壤中,由

于铝水解产生大量的  $\text{OH}^-$  离子能够将矿物中的氟离子交换出来进入水体,从而提升了水中氟化物的浓度,其浓度甚至可以达到  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[36]</sup>。这种交换作用使得大量的  $\text{F}^-$  出现,可能降低水中一些碱性离子的浓度,特别是钙的离子浓度,从而软化水质,提升 pH 值<sup>[37]</sup>。

地下水源补给对氟化物浓度影响同样非常突出。主要表现在有充足水源补充的区域,可溶性氟离子被浸出并稀释带走,因此出现高氟地下水的可行性很小。相反,一些干旱地区,因为地下水补给率低导致水-矿物相互作用时间延长,从而增强了矿物溶解,促成了高氟地下水的形成<sup>[38-39]</sup>。此外,温度也可以对含氟矿物的溶解度产生影响。例如,萤石的平衡常数从  $10^\circ\text{C}$  时的  $10^{-10.8}$  可以增加到  $25^\circ\text{C}$  时的  $10^{-10.57}$ <sup>[30]</sup>。

由于大多数含氟矿物的溶解速度很慢,地下水在某一层次滞留的时间会直接影响到水-矿物的相互作用程度,进而限制地下水氟离子的浓度。然而,由于水体本身的流动特性,大多数矿物的最大溶解度并不是在地下水中发现的。在某些情况下,停留时间在氟化物浓度和收集水样的深度之间产生直接联系<sup>[40]</sup>。当地下水条件发生改变时,氟首先与磷酸盐形成氟磷灰石沉淀下来,而不是萤石( $\text{CaF}_2$ )<sup>[41]</sup>。而一旦达到萤石的溶解极限后,水中氟化物和钙浓度之间就会存在反向关系,但地下水中氟化物的最大浓度最终由萤石的溶解度控制<sup>[42]</sup>。

## 4 土-水环境中氟的交换过程

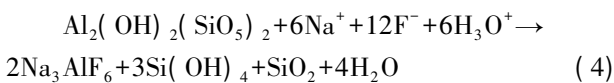
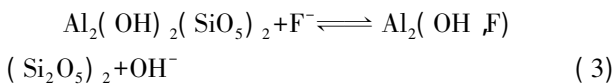
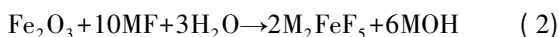
### 4.1 沉淀-溶解平衡

氟离子能与钙、镁、钡等金属离子生成难溶性盐,成为土壤中稳定存在的矿物类型。因此,现有的报道发现,土壤中萤石、氟镁石和冰晶石,以及氟化铝、氟化铁是土壤中含氟矿物的主要存在形式。当然,土壤中还少量存在另外一些含氟矿物,如氟盐( $\text{NaF}$ )、氟化钾、氟化锌等易溶性盐类。这些盐类会随着土壤水分的变化,发生不同程度的离解。析出的氟离子很可能与土壤中的钙、镁等离子结合,产生沉淀。当外源氟输入土壤时,通常也会产生沉淀现象,并在某一土层中沉淀蓄积<sup>[21]</sup>。这种沉淀-溶解并不是单向进行的,它会随着土壤内在条件的变化,特别是 pH 值的波动发生可逆性反转<sup>[43]</sup>。

### 4.2 络合-解离平衡

氟离子的半径为 1.33 埃。因为它与氧离子( $\text{O}^{2-}$ )及氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )离子半径相当,所以容

易与含  $\text{OH}^-$  的硅酸盐矿物发生同象置换反应,但是这一过程往往受到土壤 pH 值的调控.早在 1965 年 Huang 等<sup>[44]</sup> 就发现,含有氟化物的溶液能够使中性层状硅酸盐晶体发生解体,并按式(1、2)释放  $\text{OH}^-$ ,同时有少量铝离子( $\text{Al}^{3+}$ )和( $\text{Fe}^{3+}$ )离子进入溶液.他们还发现  $\text{F}^-$  直接取代  $\text{OH}^-$  的作用虽然存在,但处于非常次要的地位.1978 年 Hani<sup>[45]</sup> 的试验则验证了在中性条件下氟化物与伊利石不反应,但在酸性条件下( $\text{pH}=4.7$ )则有如下反应出现(式 3、4).进一步证明了  $\text{F}^-$  能够直接取代矿物晶格中的  $\text{OH}^-$  离子,且说明这一过程受到土壤酸度的影响.就单纯的无机反应过程而言,我们很容易通过一些试验计算出  $\text{F}^-$  与其他金属离子的络合常数,但在自然复杂体系中,这些常数还受到除 pH 以外其他因素的影响,目前还没有一个较好的模型来模拟  $\text{F}^-$  的络合过程.此外,有研究人员认为,一些植物吸收的氟和铁、铝呈正相关,由于 F 与 Fe、Al 形成络合物增加了 F 进入土壤溶液数量,从而提升了其生物有效性<sup>[46]</sup>.谢正苗等<sup>[19]</sup> 在对前人关于环境中氟化物的迁移和转化研究成果进行总结,认为由于氟离子络合反应的存在,有利于土壤中一些含氟矿物的溶解,从而增加了它的生物有效性,这可能造成生物体对氟的过度累积,使其进入食物链,危害人体健康.



#### 4.3 吸附-解吸平衡

土壤中的 Fe、Al 氧化物,土壤腐殖质是氟离子( $\text{F}^-$ )和金属-氟络合阳离子(如  $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{FeF}_2^+$ 、 $\text{CoF}_2^+$  等)的主要吸附剂.黏土矿物的比表面积、土壤 pH、盐度和氟化物的浓度均会影响到吸附-解吸平衡状态<sup>[47]</sup>.通常情况下,黏土矿物对氟离子( $\text{F}^-$ )和金属-氟络合阳离子的吸附能力表现为:含氟  $\text{Al}(\text{OH})_3$  膨润土、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  > 埃洛石 > 三水铝石、高岭石 >> 皂碱土、蛭石、针铁矿;层状硅酸盐矿物 > 各种氧化物.此外,酸性土壤对氟有很强的吸附能力,而碱性土壤中含有的大量盐基离子会削弱对氟离子和金属-氟络合阳离子的吸附<sup>[48-49]</sup>.Langmuir 公式可以很好地描述土壤 pH 范围为 4~9 时蒙脱石和高岭石对氟的吸附,氟浓度可达到  $0 \sim 180 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[50]</sup>,但这并不适用于其他 pH 值范围的氟吸附拟合过程.同时,土

壤溶液中的游离铁和铝<sup>[49]</sup>以及无定形铁和氧化铝均可以通过改变黏土矿物的电化学性质来影响其对氟化物的吸附能力<sup>[51]</sup>.

## 5 氟对生态环境健康的影响

### 5.1 氟对植物的危害

目前还没有证据显示氟是植物生长过程中的必需元素,但植物累积过多的氟会影响其正常的生理功能,被认为具有毒害作用<sup>[52]</sup>.现有的报道显示,多数植物体内氟含量低于  $10 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,但在植物的生长过程中不同季节的氟吸收累积存在明显的差异<sup>[53]</sup>,且不同植物类型对氟的耐受程度也不相同<sup>[52]</sup>.如导致牧草发生病变的氟浓度阈值约为  $30 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[54]</sup>,但茶树对氟的累积可达每千克上千毫克,仍无明显反应<sup>[46]</sup>.通常情况,芸豆、黄瓜、韭菜、大葱、水稻、玉米、高粱、杏、桃、葡萄等对氟化物敏感,而茄子、辣椒、芹菜、番茄、小麦、桑树等对氟化物污染有一定的抗性<sup>[55]</sup>.

植物对氟的吸收可以通过两种途径完成.一种是通过根部从土壤中吸收,它是一种被动吸收,不需要消耗能量;另一种则是通过表皮渗透或叶面气孔吸收空气中的氟<sup>[56]</sup>.两种不同吸收方式导致氟在植物体内的累积部位存在明显差异.通过根系吸收的氟往往在根部累积量最高<sup>[57]</sup>,而通过植物表皮或叶片吸收大气中的氟化物,氟的最高浓度则出现在叶片<sup>[58]</sup>.通常情况下,植物对氟的超常累积并造成生理功能障碍的情况主要发生在出现较高浓度污染的条件下<sup>[59]</sup>.当植物体累积氟超过自身的忍耐程度后,会导致其叶绿体被破坏,出现叶尖坏死、叶褪绿变成红褐色,以及干物质积累量降低、分枝少、成穗率低等并发症<sup>[60]</sup>.

### 5.2 氟对人体健康的影响

氟对人体具有双阈值效应,即不能多也不能少.适量的氟有利于人体的骨骼和牙齿发挥正常的生理功能.缺氟时,人或动物易患龋齿病和骨质疏松病.过量摄入氟,又会引起氟斑牙和氟骨症等氟中毒症状<sup>[61]</sup>.氟化物还会作用于软组织,从而对神经、肌肉、泌尿、内分泌等系统产生损害以及影响某些酶的代谢<sup>[62]</sup>.同时氟化物还可能对染色体具有致突变作用<sup>[63-64]</sup>.世界卫生组织、国际粮农组织在 1990 年将氟与铅、镉、汞、砷、铝、锡列入“人体可能必需但有潜在毒性的微量元素”<sup>[65]</sup>.

水源氟是目前被证实引起人体氟暴露最广泛的来源之一<sup>[66]</sup>.当水源中氟含量低于  $0.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,

龋齿和骨质疏松发病率非常高<sup>[67]</sup>.因此,有学者提议在饮水中适当加入一定量的氟化物以预防少年儿童和老年人的骨质疏松,但另外一些学者则认为这种方式存在一定的风险<sup>[68]</sup>.相反,水源中氟含量过高则会导致人体氟斑牙和氟骨病<sup>[69]</sup>(表1),但是不同区域的人群对氟的耐受程度并不一样.因此,世界各国制定的饮水标准氟限量亦不相同.中国和德国的饮用水水质标准均为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[70-71]</sup>,俄罗斯饮用水水质标准为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[71]</sup>.值得注意的是,在美国也发现多处高氟饮用水源,但仅有个人体的氟中毒现象出现.因此,美国环保署对公共安全饮水最大氟浓度限定为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,次级浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[72]</sup>.依据世界卫生组织(WHO)对健康水源氟限量的标准( $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),全球约有2亿人所饮用的水源超过这一标准<sup>[73]</sup>.

在我国西南地区,存在区域性的、大范围的人体氟暴露现象.燃煤曾一度被认为是导致人体氟暴露的主要环境介质<sup>[74-75]</sup>.然而,后续对中国各区域燃煤中氟的含量分析发现,我国高氟煤分布区与燃煤型氟中毒人群分布区并没有显示出高度的重合性<sup>[76-77]</sup>.为了进一步探讨人体氟暴露的氟源,一些学者在人体氟中毒现象较为明显的区域针对各种环境介质进行了详细分析,研究发现,一些区域的土壤氟含量甚至超过 $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,地表水通过渗滤溶解作用,其平均氟浓度达 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[78]</sup>,由此确定高氟黏土是区域性人体氟暴露的主要贡献者.由于氟在土壤中的形态和生物可利用性各异,土壤总氟与生物体氟累积并没有显著的相关性<sup>[49]</sup>,推断人体氟暴露经由食物链传播的可能性较小.梁汉东等<sup>[79]</sup>则利用飞行时间二次离子质谱技术观测到燃煤拌土燃烧过程中氟化氢的产生,从而证实了燃煤燃烧产生的高温促进了土壤氟向空气中的释放,使氟被吸

附于食物表面,或通过呼吸作用蓄积于人体,最终导致人体氟暴露及病变<sup>[80]</sup>.

### 5.3 全氟类化合物(PFCs)在生物体中的暴露

1968年Taves<sup>[81]</sup>首次报道了在人体血液中检出2种全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs).各国研究人员相继开展了大量的观测试验,发现PFCs在不同环境介质以及生物体组织器官中普遍存在<sup>[82]</sup>.同时,一些毒理性和病理性试验还观察到,PFCs可能破坏人体的免疫系统,部分人群所患哮喘、肝脏肿瘤、慢性肾病等可能与摄入的PFCs有关<sup>[83]</sup>,并估算其在生物体内的半衰期约为3.8年<sup>[84]</sup>,并通过条件试验证明了其最终转化为全氟辛酸(PFOA)<sup>[85]</sup>和全氟辛烷磺酸(PFOS)<sup>[86]</sup>.随着人们对PFCs认识的逐步深入,各级协会和政府部门相继颁布了一系列的协议和禁令.如2009年5月,联合国环境规划署正式将全氟辛基磺酰氟(Perfluorooctanesulfonyl fluoride)PFOSF和PFOS,及其盐类作为新型的持久性有机污染物(POPs)列入《斯德哥尔摩公约》<sup>[87]</sup>附件B栏.美国环境保护协会也制定计划在2015年内逐步消除长链类全氟化合物及其前体的生产和应用.

近些年来,各国学者相继认识到PFCs对生态环境以及人体的巨大危害.然而,由于PFCs广泛存在于各种环境介质,并通过各种途径进入人体,我们还无法确定各种源对人体的暴露和致病的相对贡献.有学者先后回顾PFCs在不同环境介质和生物体的暴露水平,提出食用受污染鱼类产品会实质性地增加人体PFCs的累积,以及有关生物体PFCs暴露与一些潜在“源”相互关系上的认知缺陷<sup>[88]</sup>.Kantiani等<sup>[89]</sup>在归纳有关食物PFCs暴露水平时,更多地介绍了目前有关PFCs的分析手段和量化方法.De等<sup>[10]</sup>总结了全球有关人体PFCs暴露,指出人体暴露除了与食用鱼类和饮用水有关外,大气尘埃、肉、蛋、奶等也是人体暴露PFCs的重要潜在源.

尽管近些年人们对PFCs的认识不断加速,但由于PFCs是人类自行制造出的一种新型持久性有机污染物,分布范围非常广泛,附着基质非常复杂,目前还没有相应的标准分析方法,从而限制我们对PFCs认识以及不同研究结果间的相互比较.

## 6 研究展望

综上所述,目前人们对氟在大气、土壤和水中的主要来源、数量,以及存在形态和控制机制有了较为广泛的研究,并建立了氟与生物体病变的相应关系.

表1 环境介质中氟浓度与生物体效应<sup>[80]</sup>

Table 1 Fluorine content and biological effects in environmental media<sup>[80]</sup>

环境介质 Environmental media	氟的浓度 Fluorine content ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	生物效应 Biological effect
大气 Air	0.002	可能伤害植物
水 Water	1	龋齿降低
水 Water	$\geq 2$	已造成氟斑牙
水 Water	8	骨质疏松
食品或水 Food or water	50	甲状腺病变
食品或水 Food or water	100	生长迟滞
食品或水 Food or water	120	肾脏病变

但对氟的环境地球化学行为及其环境生态毒理仍然存在一些不确定性,有待于从如下方面进行深入和系统的研究.

1) 氟在不同环境介质中的存在形态.受研究手段的限制,尽管目前采用了一些物理或化学方法对氟在大气、土壤等环境介质中的存在形态进行了分类,但这些分类并没有客观、完整地反映氟的分子形态和性质.

2) 复杂条件下,氟在不同环境介质间的交换过程和通量有待了解.大量观测和室内模拟发现了一些影响氟存在形态和数量的因素,并建立起一些单因素模型,但仍然无法充分认识各种因素交互作用下氟的某些地球化学行为.随着各地区工业化水平的提升,人为向大气、水和土壤排放氟化物的量日趋增加,但对氟污染的沉降通量及其跨区域、大尺度的传播过程鲜有报道.

3) 氟与其他元素的耦合循环过程及其生态毒理尚不明确.现有的一些研究表明,氟在水中的溶解度和迁移能力受钙离子的调控,但在多离子共存条件下,钙离子对氟的溶解度和迁移能力会受到明显的抑制或增强,并在特定的条件下发生反转.此外,已有的报道显示,氟与硫发生混合污染时,其对生物体的毒性可能提升20~200倍,而一些低氟地区也出现了流行性的人体氟暴露现象.这些氟地球化学行为的不确定性严重限制了目前对氟环境标准的制定.

4) 氟化物的生物有效性和毒性阈值及其在食物链中的传递过程有待明确.现有的报道显示,大多数氟化物是不易被生物体吸收的.但在特定条件下,氟的存在形态会发生转化或释放,转化为生物有效态氟.尽管现在发现生物体对氟的耐受程度具有明显的差异性,但有关生物毒性阈值和表症报道仍很少,难以确定其是否会直接或间接通过食物链向人体传递.因此,在观测氟的环境地球化学行为时,应充分观测氟地球化学循环过程中环境条件的变化,同时还应加强对生物体毒性阈值的观测.

#### 参考文献

- [1] Baidu Wikipedia ( 百度百科 ). Element-Fluorine [EB/OL]. [2018-11-08]. <https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F/457819?fr=aladdin> ( in Chinese )
- [2] Günne JS, Mangstl M, Kraus F. Occurrence of difluorine F<sub>2</sub> in nature: *In situ* proof and quantification by NMR spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**: 7847-7849
- [3] Loganathan P, Hedley MJ, Grace ND, et al. Fertiliser contaminants in New Zealand grazed pasture with special reference to cadmium and fluorine: A review. *Soil Research*, 2003, **41**: 501-532
- [4] Mikkonen HG, Dasika R, Drake JA, et al. Evaluation of environmental and anthropogenic influences on ambient background metal and metalloid concentrations in soil. *Science of the Total Environment*, 2018, **624**: 599-610
- [5] Smith GE. Fluoride, the environment, and human health. *Perspectives in Biology & Medicine*, 1986, **29**: 560-572
- [6] Mukherjee I, Singh UK. Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: A review on Indian context. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, doi: 10.1007/s10653-018-0096-x
- [7] Yang J-Y ( 杨金燕 ), Gou M ( 苟敏 ). The research status of fluorine contamination in soils of China. *Ecology and Environmental Sciences ( 生态环境学报 )*, 2017, **26**( 3 ): 506-513 ( in Chinese )
- [8] Saether OM, Andreassen BT, Semb A. Amounts and sources of fluoride in precipitation over southern Norway. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**: 1785-1793
- [9] Barnard WR, Nordstrom DK. Fluoride in precipitation. II. Implications for the geochemical cycling of fluorine. *Atmospheric Environment*, 1982, **16**: 105-111
- [10] De AM, Legr M. Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1994, **99**: 1157-1172
- [11] Walna B, Kurzyca I, Siepak J. Variations in the fluoride level in precipitation in a region of Human impact// Brimblecombe P, Hara H, Houle D, eds. *Acid Rain: Deposition to Recovery*. Dordrecht: Springer, 2007: 33-40
- [12] United States Environmental Protection Agency. Releases: Chemical Report [EB/OL]. ( 2001 ) [2018-11-08] [https://iaspub.epa.gov/triexplorer/tri\\_release\\_chemical](https://iaspub.epa.gov/triexplorer/tri_release_chemical)
- [13] Wu W-H ( 吴卫红 ), Xie Z-M ( 谢正苗 ). Fluorine in soils in relation to cleaner production of Brick and Tile. *Environment & Exploitation ( 环境与开发 )*, 1999( 2 ): 16-18 ( in Chinese )
- [14] United States Environmental Protection Agency. Clean Air Act Amendments of 1990 [EB/OL]. ( 1990 ) [2018-11-08]. <https://www.epa.gov/clean-air-act-overview/evolution-clean-air-act#caa9>
- [15] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China ( 中华人民共和国环境保护部 ). Ambient Air Quality Standard ( GB 3095-1996 ). Beijing: China Standards Press, 1996 ( in Chinese )
- [16] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China ( 中华人民共和国环境保护部 ). Integrated Emission Standard of Air Pollutants ( GB 16297-1997 ). Beijing: China Standards Press, 1997 ( in Chinese )
- [17] Xu L-Y ( 徐莉英 ), Xing G-X ( 邢光熹 ). Fluorine in soil. I. Distribution of fluorine in soil. *Soils ( 土壤 )*, 1993, **27**( 4 ): 191-194 ( in Chinese )

- [18] Vithanage M, Bhattacharya P. Fluoride in the environment: Sources, distribution and defluoridation. *Environmental Chemistry Letters*, 2015, **13**: 131-147
- [19] Xie Z-M (谢正苗), Wu W-H (吴卫红). Translocation and transformation of fluorides in the environment and their biological effects. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 1999, **7**(2): 40-53 (in Chinese)
- [20] Wang Y-P (王艳萍). Summary of research on fluorine pollution. *Journal of Qinghai University (青海大学学报)*, 1995(4): 63-66 (in Chinese)
- [21] Cronin SJ, Manoharan V, Hedley MJ, et al. Fluoride: A review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in Grazed pasture systems in New Zealand. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 2000, **43**: 295-321
- [22] Li R-B (李日邦), Zhu W-Y (朱文郁). A study on fluoride and iodide in zonal natural soil in China. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 1985, **5**(3): 297-303 (in Chinese)
- [23] Mo C-L (莫春雷), Ning L-B (宁立波), Lu T-M (卢天梅). Vertical distribution characteristics of fluorine in the soil and its relationship with lithology. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2013, **36**(10): 49-52 (in Chinese)
- [24] Gu H-F (谷海峰), Luan W-L (栾文楼), Du J (杜俊), et al. Fluorine geochemistry of soil in central south hebei plain and its controlling factors. *Geophysical and Geochemical Exploration (物探与化探)*, 2011, **35**(3): 388-392 (in Chinese)
- [25] Li S-M (李随民), Luan W-L (栾文楼), Han T-F (韩腾飞), et al. A source analysis of soil fluorine in central and southern Hebei Plain. *Geology in China (中国地质)*, 2012, **39**(3): 794-803 (in Chinese)
- [26] Gilpin L, Johnson AH. Fluorine in agricultural soils of southeastern Pennsylvania. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, **44**: 255-258
- [27] Jiang Q (蒋倩), Han Y (韩勇), Sun X-L (孙晓丽), et al. Study on the extraction method for water-extracted fluorine in acid soils. *Soils (土壤)*, 2012, **44**(1): 140-143 (in Chinese)
- [28] Yi C-Y (易春瑶), Wang B-G (汪丙国), Jin M-G (靳孟贵). Fluorine speciation and its distribution characteristics in selected agricultural soils of north China plain. *Environmental Science (环境科学)*, 2013, **34**(8): 3195-3204 (in Chinese)
- [29] Yu Q-Y (于群英), Ci E (慈恩), Yang L-Z (杨林章). Contents of different soil fluorine forms in North Anhui and their affecting factors. *Chinese Journal of Applied Ecology (应用生态学报)*, 2007, **18**(6): 1333-1340 (in Chinese)
- [30] Edmunds WM, Smedley PL. Fluoride in Natural Waters// Selinus O, ed. *Essentials of Medical Geology*. Dordrecht: Springer, 2013: 311-336
- [31] Ozsvath DL, Van Hullebusch E. Fluoride and environmental health: A review. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 2009, **8**: 59-79
- [32] He J (何锦), Fan J-J (范基姣), Zhang F-C (张福存), et al. Distribution and mechanism study of high-fluoride groundwater in typical areas in North China. *China Population, Resources and Environment (中国人口·资源与环境)*, 2010, **20**(suppl. 2): 181-185 (in Chinese)
- [33] Li C-X (李彩霞), Yu Z-A (于兆安), Wu Y-H (吴衍华). Hydrogeochemical characteristics of high-fluorine groundwater in the Gaomi area, Shandong, China. *Geological Bulletin of China (地质通报)*, 2008, **27**(5): 689-699 (in Chinese)
- [34] Pettenati M, Perrin J, Pauwels H, et al. Simulating fluoride evolution in groundwater using a reactive multi-component transient transport model: Application to a crystalline aquifer of Southern India. *Applied Geochemistry*, 2013, **29**: 102-116
- [35] Xu L, Luo K, Feng F. Studies on the chemical mobility of fluorine in rocks. *Fluoride*, 2006, **39**: 145-151
- [36] Whittemore D, Macfarlane P, Doveton J, et al. The Dakota Aquifer Program Annual Report, FY92. Washington DC: United States Geological Survey(USGS), 1993
- [37] Earle S, Krogh E. Geochemistry of Gabriola's groundwater. *Shale Journal of the Gabriola Historical and Museum Society*, 2004, **7**: 35-42
- [38] Ren F, Jiao S. Distribution and formation of high-fluorine groundwater in China. *Environmental Geology & Water Sciences*, 1988, **12**: 3-10
- [39] Cao X-H (曹小虎). Distribution and cause analysis of high fluoride groundwater in Qinshui Basin. *China Water Transport (中国水运)*, 2011, **11**(8): 196-197 (in Chinese)
- [40] Hudak PF, Sanmanee S. Spatial patterns of nitrate, chloride, sulfate, and fluoride concentrations in the woodbine aquifer of North-Central Texas. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2003, **82**: 311-320
- [41] Feng H-B (冯海波), Dong S-G (董少刚), Shi X-L (史晓珑), et al. The spatial distribution and its formed mechanism of fluoride in the unconfined and confined groundwater of Tuoketuo County, Inner Mongolia. *Geoscience (现代地质)*, 2016, **30**(3): 672-679 (in Chinese)
- [42] Chae GT, Yun ST, Mayer B, et al. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the Total Environment*, 2007, **85**: 272-283
- [43] Sun S-H (孙述海). Study on the Relationship between Fluorosis and Hydro-Geochemistry of Endemic Fluorosis Areas in West Jilin Province. PhD Thesis. Changchun: Jilin University, 2012 (in Chinese)
- [44] Huang PM, Jackson ML. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1965, **29**: 661-665
- [45] Hani H. Interactions by fluoride with a mineral soil containing illite and Alterations of maize plants grown in this soil. *Fluoride*, 1978, **11**: 18-24
- [46] Liu X-J (刘晓静). Transference and Transform of

- Fluoride and Aluminum in the System of Soil-Tea Plants-tea Liquor and Probing into the Prevention from Brick-tea Fluorosis. PhD Thesis. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006 (in Chinese).
- [47] Liu X, Wang B, Zheng B. Geochemical process of fluorine in soil. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014, **33**: 277-279
- [48] Li R-B (李日邦). Adsorption of fluoride on soils. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 1991, **11** (3): 263-268 (in Chinese)
- [49] Fung KF, Zhang ZQ, Wong JWC, et al. Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion. *Environmental Pollution*, 1999, **104**: 197-205
- [50] Baryosef, Afik, Isabel, et al. Fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite. *Soil Science*, 1988, **145**: 194-200
- [51] Zhuang J, Yu GR. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere*, 2002, **49**: 619-628
- [52] Wu D-S (吴代赦), Wu T (吴铁), Dong R-W (董瑞斌), et al. Advances in absorption and enrichment of soil fluoride by plants. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology) (南昌大学学报: 工科版)*, 2008, **30** (2): 103-111 (in Chinese)
- [53] Craggs C, Blakemore J, Davison AW. Seasonality in the fluoride concentrations of pasture grass subject to ambient airborne fluorides. *Environmental Pollution*, 1985, **9**: 163-177
- [54] Arnesen AKM. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, 1997, **191**: 13-25
- [55] Pang T-X (庞廷祥). Harm of atmospheric fluorine pollution on crops and prevention measures. *Tropical Agricultural Engineering (热带农业工程)*, 2000, (1): 3-6 (in Chinese)
- [56] Xu L-S (徐丽珊). Advances in research on the effects of atmospheric fluoride on plants. *Journal of Zhejiang Normal University (Natural Science) (浙江师范大学学报: 自然科学版)*, 2004, **27** (1): 66-71 (in Chinese)
- [57] Li R-B (李日邦), Zheng D-X (郑达贤), Wang L-Z (王丽珍), et al. A study of fluoride absorption by plant in soil-plant ecological system. *Acta Geographica Sinica (地理学报)*, 1986, **41** (2): 123-131 (in Chinese)
- [58] Liu H-W (刘焕文), Gao D (高德). Discussion on the critical range of chronic fluorosis and forage grass in livestock. *Environmental Science (环境科学)*, 1985, **6** (2): 42-47 (in Chinese)
- [59] Tao J-M (陶建明), Yu Y-H (余悦虎), Pan J-D (潘金德), et al. Fluorine distribution in agricultural environment of fluorite mining area and its influence on rice. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences (浙江农业科学)*, 2013(9): 1169-1171 (in Chinese)
- [60] Chen H-M (陈怀满). Environmental Soil Science. Beijing: Science Press, 2010: 49-50 (in Chinese)
- [61] Li G-S (李广生). Pathogenesis of Endemic Fluorosis. Beijing: Science Press, 2004: 57-62 (in Chinese)
- [62] Luo H (罗宏), Yang Z-F (杨志峰). The environmental geographical analyses of the epidemic fluorosis in Hubei Province. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science) (北京师范大学学报: 自然科学版)*, 2000, **36** (1): 122-126 (in Chinese)
- [63] He W-S (贺维顺), Liu A-H (刘爱华), Bao H-X (保海仙), et al. Effect of sodium fluoride and fluoroacetamide on sister chromatid exchanges and chromosomal aberrations in cultured red muntjac (*Muntjac muntjak*) cells. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 1983, **3** (2): 94-100 (in Chinese)
- [64] Liu Y-F (刘燕斐), Guan Z-Z (官志忠). Chronic fluorotoxic liver injury and its pathogenesis. *Chinese Journal of Endemiology (中华地方病学杂志)*, 2012, **31** (5): 588-590 (in Chinese)
- [65] The World Health Organization (WHO) and Food and Agriculture Organization (FAO). Nutrient Requirements [EB/OL]. (1991) [2018-11-08]. <http://www.nzdl.org/gsdllmod?e=d-00000-00---off-0cld--00-0----0-10-0---0---0direct-10---4-----0-0l--11-kn-50---20-help---00-0-1-00-0--4----0-0-11-10-0utZz-8-00&a=d&c=cdl&cl=CL1.97&d=HASH-ca9079e356f23b0a2117a5.6.1>
- [66] Serap E, Buchanan SN. A quantitative look at fluorosis, fluoride exposure, and intake in children using a health risk assessment approach. *Environmental Health Perspectives*, 2005, **113**: 111-117
- [67] Rango T, Kravchenko J, Atlaw B, et al. Groundwater quality and its health impact: An assessment of dental fluorosis in rural inhabitants of the main Ethiopian rift. *Environment International*, 2012, **43**: 37-47
- [68] Simonen O, Laitinen O. Does fluoridation of drinking-water prevent bone fragility and osteoporosis. *The Lancet*, 1985, **326**: 432-434
- [69] Zheng B-S (郑宝山). Study on Endemic Fluorosis and Industrial Fluorine Pollution. Beijing: China Environmental Science Press, 1992 (in Chinese)
- [70] Ministry of Health of People's Republic of China (中华人民共和国卫生部). Drinking Water Sanitary Standard. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese)
- [71] Fan Y-C (范元成). Progress in the study of sanitary standards for drinking water in Russia. *Practical Preventive Medicine (实用预防医学)*, 1996(1): 22-24 (in Chinese)
- [72] American Dental Association. Fluoride in Drinking Water: A Scientific Review of EPA's Standards ADA Responses to the Report. Chicago, IL, USA: American Dental Association, 2006: 1-2
- [73] World Health Organization (WHO). Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva: WHO, 2011: 1-33
- [74] Zheng B-S (郑宝山), Huang R-G (黄荣贵), Zhi W (织卫). Environmental geochemistry of indoor coal-contaminated fluorosis in Southwest China. *Endemic Disease Communication (地方病通讯)*, 1985, **4** (3): 113-114 (in Chinese)



- [75] Cao S-R (曹守仁). Coal-burning polluted fluorosis. *Chinese Journal of Endemiology* (中华地方病学杂志), 1991, **6**(6): 369-373 (in Chinese)
- [76] Zheng B-S (郑宝山), Cai R-G (蔡荣贵). Study on the fluoride content of coal in China. *Chinese Journal of Endemiology* (中华地方病学杂志), 1988, **3**(2): 70-71 (in Chinese)
- [77] Wu D-S (吴代赦). Study on Environmental Geochemistry of Fluoride in Chinese Coals. PhD Thesis. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2004 (in Chinese)
- [78] Dai S-F (代世峰), Ren D-Y (任德贻), Ma S-M (马施民). Endemic fluorosis in western Guizhou: New discovery. *Geological Review* (地质论评), 2005, **51**(1): 42-45 (in Chinese)
- [79] Liang H-D (梁汉东), Liang Y-C (梁言慈), Joseph AG, et al. Potential hydrogen fluoride release from coal combustion in Guizhou fluorosis area. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 2011, **56**(27): 2311-2314 (in Chinese)
- [80] Nagendra R. Fluoride and environment: A review. Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health. Chennai, India: York University, 2003: 386-399
- [81] Taves DR. Evidence that there are two forms of fluoride in human serum. *Nature*, 1968, **217**: 1050-1051
- [82] Karásková P, Venier M, Melymuk L, et al. Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in household dust in Central Europe and North America. *Environment International*, 2016, **94**: 315-324
- [83] Aiuppa A, Franco A, Glasow RV, et al. The tropospheric processing of acidic gases and hydrogen sulphide in volcanic gas plumes as inferred from field and model investigations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**: 1441-1450
- [84] Olsen GW, Burris JM, Ehresman DJ, et al. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environmental Health Perspectives*, 2007, **115**: 1298-1305
- [85] Zhu L-Y (祝凌燕), Lin J-H (林加华). Pollution trend and environmental behavior of perfluorooctanoic acid: A review. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2008, **19**(5): 1149-1157 (in Chinese)
- [86] Paul BG, Jones AC, Sweetman J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**: 386-392
- [87] Department of the Environment and Energy of Australia. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) [EB/OL]. (2011-02) [2018-11-08]. <http://www.environment.gov.au/protection/chemicals-management/pops>
- [88] Trudel D, Horowitz L, Wormuth M, et al. Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA. *Risk Analysis*, 2010, **28**: 251-269
- [89] Kantiani L, Llorca M, Sanchís J, et al. Emerging food contaminants: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, **398**: 2413-2427

作者简介 涂成龙,男,1978年生,研究员.主要从事地表地球化学过程对人类健康的影响研究. E-mail: chenglongtu@163.com

责任编辑 肖红

涂成龙,何令令,崔丽峰,等. 氟的环境地球化学行为及其对生态环境的影响. 应用生态学报, 2019, **30**(1): 21-29

Tu C-L, He L-L, Cui L-F, et al. Environmental and geochemical behaviors of fluorine and its impacts on ecological environment. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, **30**(1): 21-29 (in Chinese)