

种稻配施改良剂对苏打盐碱土—水—作物系统氟迁移的影响

郑玉昕¹, 赵兴敏¹, 朱孟龙², 刘金华¹, 王鸿斌¹, 胡吉蒙¹, 黄鑫¹, 吴攀¹

(1.吉林农业大学资源与环境学院,农业农村部盐碱土改良与利用(东北内陆盐碱地)重点实验室,
长春 130118;2.临沂市生态环境局临沭县分局,山东 临沭 276700)

摘要:为探讨化学改良剂对苏打盐碱土稻田生态系统中氟迁移的影响,采用盆栽试验,研究硫酸铝、脱硫石膏和有机复合改良剂作用下的土壤各形态氟含量变化,以及土壤氟向水体和地上部植株的迁移情况。结果表明,化学改良剂影响苏打盐碱土—水—作物系统中氟的迁移及生物有效性。种稻后各改良剂处理的土壤水溶态氟变化范围为8.33~20.90 mg/kg,与对照相比,均呈下降趋势,其中硫酸铝处理下降得最多,降低60.15%;可交换态氟和有机束缚态氟呈增加趋势,其中有机复合改良剂处理增加得最多,分别为79.54%和86.37%;种稻前后铁锰氧化物结合态氟变化较复杂,其中硫酸铝处理无显著变化,对照处理和有机复合改良剂处理分别增加19.05%和42.03%,而脱硫石膏处理下降22.79%;残余态氟和总氟含量呈下降趋势,其中有机复合改良剂处理的残余态氟降低得最多,为35.50%,硫酸铝处理的总氟降低得最少,为10.47%,其余处理降幅为12.50%~12.55%。在水稻种植过程中,土壤中氟向水中累积释放总量为对照>有机复合改良剂>脱硫石膏>硫酸铝,与对照相比,其他3个处理分别降低3.25%,5.13%和5.19%。土壤中氟向水稻茎叶和稻谷的迁移总量依次为有机复合改良剂>脱硫石膏>硫酸铝,单位土壤的迁移量分别为0.44,0.40,0.25 mg/kg,迁移率分别为0.16%,0.15%和0.09%。相关分析表明,土壤中氟向水中释放总量和向水稻茎叶迁移总量均与土壤pH、可溶盐和各形态氟含量呈显著的正相关关系,而水稻稻谷的含氟量不受土壤性质影响。由于硫酸铝处理的水稻茎叶对氟的吸收量显著低于其他处理,并且土壤水溶态氟含量及土壤向水中释放的氟总量也较少,所以硫酸铝改良剂具有较好地降低苏打盐碱稻田土氟迁移和生物有效性的能力。

关键词:苏打盐碱土;水稻;改良剂;氟释放;氟迁移;湛水层

中图分类号:S153 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2242(2023)02-0385-07

DOI:10.13870/j.cnki.stbcxb.2023.02.045

Effects of Rice Planting with Amendments on Fluorine Migration in Soda Saline-Alkali Soil-Water-Crop System

ZHENG Yuxin¹, ZHAO Xingmin¹, ZHU Menglong², LIU Jinhua¹,
WANG Hongbin¹, HU Jimeng¹, HUANG Xin¹, WU Pan¹

(1. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Key Laboratory of Saline-Alkali Soil Reclamation and Utilization in Northeast China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Changchun 130118;
2. Linshu County Branch of Linyi Ecological Environment Bureau, Linshu, Shandong 276700)

Abstract: In order to study the effect of chemical amendments on fluorine migration in the paddy ecosystem of soda saline-alkali soil, pot experiments were conducted to study the changes of fluorine content in various forms of soil and the migration of soil fluorine to water and aboveground plants under the effects of aluminum sulfate, desulfurized gypsum and organic compound modifiers. The results showed that chemical amendments would affect the migration and bioavailability of fluorine in soda saline-alkali soil-water-crop system. After planting rice, the variation of soil water-soluble fluorine in each amendment treatment ranged from 8.33 to 20.90 mg/kg, which showed a downward trend compared with the control, of which aluminum sulfate treatment decreased the most, by 60.15%; Exchangeable fluorine and organic bound fluorine showed

收稿日期:2022-07-14

资助项目:吉林省自然科学基金项目(20210101095JC);吉林省教育厅科学项目(JJKH20210340KJ)

第一作者:郑玉昕(1999—),女,在读硕士研究生,主要从事土壤中污染物的迁移和转化研究。E-mail: zhengyuxin9@163.com

通信作者:赵兴敏(1980—),女,博士,教授,主要从事环境污染与防控研究。E-mail: zhaoxingmin0704@163.com

刘金华(1980—),女,博士,高级实验师,主要从事土壤肥力及生态研究。E-mail: liujinhua80@126.com

an increasing trend, among which the organic compound modifier treatment increased the most, by 79.54% and 86.37% respectively; The changes of iron manganese oxide bound fluorine before and after rice planting were complex, among which aluminum sulfate treatment had no significant change, the control treatment and organic compound modifier treatment increased by 19.05% and 42.03% respectively, while desulfurization gypsum treatment decreased by 22.79%; The contents of residual fluorine and total fluorine showed a downward trend, among which the residual fluorine decreased the most by 35.50% under the organic compound modifier treatment, the total fluorine decreased the least by 10.47% under the aluminum sulfate treatment, and the other treatments decreased by 12.50% to 12.55%. In the process of rice planting, the total cumulative released amount of fluorine from soil to water was control > organic compound modifier > desulfurization gypsum > aluminum sulfate. Compared with the control, the other three treatments decreased by 3.25%, 5.13% and 5.19% respectively. The total migration amount of fluorine in soil migrating to rice stems, leaves and paddy was in the order of organic compound modifier > desulfurized gypsum > aluminum sulfate, the migration amount per unit soil was 0.44, 0.40 and 0.25 mg/kg respectively, and the migration rates were 0.16%, 0.15% and 0.09% respectively. The results of correlation analysis showed that the total amount of fluorine released from soil to water and transferred to rice stems and leaves in soil were positively correlated with soil pH, soluble salt and various forms of fluorine content, while the fluorine content of rice paddy was not affected by soil properties. Because the absorption of fluorine by rice stems and leaves under the aluminum sulfate treatment was significantly lower than that of other treatments, and the content of water-soluble fluorine in soil and the total amount of fluorine released from soil to water were also less, aluminum sulfate modifier had a better ability to reduce fluorine migration and bioavailability in soda saline-alkali paddy soil.

Keywords: soda saline-alkali soil; rice; amendment; fluorine release; fluorine migration; Zhanjiang aquifer

吉林省西部苏打盐碱土区是吉林省实现增长百亿斤粮食的主要后备土地资源,近年来随着土地整理项目的实施,该地区已经建立了完整的排灌水设施^[1],结合种稻改良苏打盐碱土的成功经验^[2],初步形成以水田开发为主的改良利用方式,在恢复植被、改善生态环境、提高粮食产量等方面发挥了积极的作用。但该地区也是我国典型的饮水型地氟病流行区^[3],相关研究^[4]表明,高氟区与苏打盐碱土区呈重叠分布态势,一方面在盐碱地的不断盐化和碱化的侵蚀下,岩石中的“硅化氟化物”极易形成结构简单的含氟化合物而更易溶解于水;另一方面,这些含氟化合物会随水迁移至地势低洼的区域,而这些地块由于苏打盐碱化程度较高,一直处于未被开发利用状态,其地势低洼、平坦,正是开发水田的首选区域^[5]。因此,在该地区的水田开发过程中,除考虑作物的生长和土壤肥力的提高,还要兼顾土地利用方式的改变对土壤氟迁移及生物有效性的影响。

土壤氟在土壤固相和液相间通过沉淀—溶解、吸附—解吸、络合—解离、氧化—还原等反应处于动态平衡中^[6]。而这种迁移转化主要受土壤水文特征影响,同时也与土壤氟的活性有关,而氟的活性又受土壤pH、有机质、黏粒、交换性钙等因素影响^[7]。土壤水溶性氟含量是土壤—水—植物氟环境风险的枢纽,也是控制和治理氟污染的重要因素^[8]。吴卫红等^[7]

研究表明,pH对水溶态氟和交换态氟的影响最大;刘璇等^[9]认为当苏打盐碱土的pH>7.6时,pH对氟的生物有效性影响最大,其与水溶态氟呈极显著正相关。种稻改良苏打盐碱土改变土地的水文格局及水循环过程,影响土壤的水盐平衡,也影响氟在土壤中的分布及其生物有效性。

另外,因为苏打盐碱土具有pH高、碱性强、渗透性极差等特点^[10],所以在土地开发利用初期,多配以改良剂。因为化学改良剂具有见效快、成本低等特点,所以在吉林省西部被广泛使用,常见的化学改良剂有硫酸铝、脱硫石膏和各种有机物料等。化学改良剂在改善土壤结构、提升土壤肥力的同时,也因为外源离子的加入而改变土壤及溶液的离子组成和化学性质,影响各离子的赋存形态及在土水界面间的迁移和分配。而氟又极易与其他离子络合,形成带电性和电荷数不同的配位化合物^[5]。因此,外源离子的加入影响氟的存在形态,进而打破土壤中原有的动态平衡,引起新的迁移和转化。

综上所述,种稻改良苏打盐碱土引起土壤水文特征、pH和离子组成的改变,而目前对于这种土壤环境变化下的氟赋存形态和迁移规律尚不清晰。因此,本文以苏打盐碱土为研究对象,采用生物盆栽试验法,探讨不同改良剂作用下种稻前后土壤各形态氟含量的变化、土壤中氟向水中和地上部水稻植株的迁移

情况,阐述不同改良剂对土壤氟迁移及生物有效性的影响。以期为降低该地区土壤氟的迁移和生物有效性提供理论参考和技术支持,同时对合理开发苏打盐碱地具有一定的理论价值和现实意义。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自吉林省大安市叉干镇六合堂村,土壤类型为苏打盐碱土,且为未开垦荒地,取样时间为2021年4月。采用对角线布点法取0—20 cm表层土壤,运回实验室后自然风干,过2 mm筛,备盆栽试验使用。供试土壤的基本理化性质分别为:pH 10.83,有机质含量2.34 g/kg,碱化度41.68%,含盐量0.60%。各形态氟含量分别为:总氟303.95 mg/kg,水溶态氟34.30 mg/kg,可交换态氟7.42 mg/kg,铁锰氧化物结合态氟35.01 mg/kg,有机束缚态氟0.49 mg/kg,残余态氟226.73 mg/kg。

供试肥料为尿素、磷酸二铵和氯化钾,均购置于中化化肥有限公司。供试化学改良剂分别为硫酸铝、脱硫石膏和有机复合改良剂,其中有机复合改良剂的主要成分为菌糠、腐殖酸钾及无机盐。

1.2 试验设计

1.2.1 土壤前处理 模拟田间生产的洗田环节,对供试土壤进行洗土处理。具体方法为:将已知重量的土壤放入防水槽内,加入含盐量为0.80 g/L的微咸水(采用氯化钙、碳酸氢钠、硫酸镁按照质量比为2:1:1混合纯净水配制而成)并记录体积,模拟田间耙田环节进行搅拌,至土表上方存有5 cm水层为止,保持淹水状态2天,然后排出上清液并记录体积、测定氟含量,并取少量土壤用于碱化指标的测定。重新加入微咸水,并重复以上操作,在第4次洗土后土壤可溶盐含量为0.25%,pH为9.36,碱化度为32%,达到种植水稻的“淡化表层”要求^[11]。计算洗土过程中土壤氟向水溶液的累积释放量。最后1次排出上清液后,土壤自然风干,直至土层表面无泥浆,测定此时土壤含水量,并立即装盆。

1.2.2 盆栽试验设计 使用直径为25 cm、高36 cm的塑料桶,每桶装土13 kg(烘干土重)。所有处理均按N 200 kg/hm²、P₂O₅ 100 kg/hm²、K₂O 100 kg/hm²施入底肥。共设3种改良剂,根据试验桶中土壤质量和大田施用量设置改良剂用量,分别为硫酸铝2 000 kg/hm²、脱硫石膏22 500 kg/hm²和有机复合改良剂22 500 kg/hm²。将底肥、改良剂与土壤充分混合后加水,搅拌、静止,保持5 cm深的湛水层,2天后插秧。水稻品种为“白梗1号”,每盆3穴,每穴5棵,试验在室外自然环境中进行。同时设置不加改良剂的对照处理,每个处理重复3次。

1.2.3 水稻生长管理及样品收集 水稻生育期管理与常规大田操作一致,在拔节期(7月20日)进行1次追肥,追肥量为N 200 kg/hm²、P₂O₅ 100 kg/hm²、K₂O 100 kg/hm²,所用肥料品种与底肥相同。期间以土表之上存有2 cm湛水层为最低灌水量,当表层水深≤2 cm时,及时补水至5 cm水深,并记录所加水量。在返青期(6月8日)、分蘖期(6月20日)拔节孕穗期(7月20日)、灌浆期(8月21日)和完熟期(9月29日),于补水后取澄清湛水层水样500 mL,测定氟含量。10月5日收获所有水稻植株,并将其分成茎叶和稻谷,测定各部位干重及氟含量,另取土壤测定各形态氟含量。

1.3 测定指标与方法

1.3.1 土壤中氟的测定 土壤总氟采用氢氧化钠熔融—氟离子选择电极法测定,土壤各形态氟采用连续浸提—氟离子选择电极法测定^[12]。采用0.2 mol/L Na₃C₆H₅O₇·2H₂O+1.0 mol/L NaNO₃(pH为5~6)作为总离子强度缓冲溶液,与待测溶液1:1混合后上机测定。

1.3.2 土壤中氟向水中累积释放总量

$$L = \sum_{i=1}^i (C_{i\text{洗}} \cdot V_{i\text{洗}} / m_{\text{洗}}) + \sum_{n=1}^n (C_{i\text{湛}} \cdot V_{i\text{湛}} / m_{\text{湛}}) \quad (1)$$

式中:L为土壤氟向水中累积释放总量(mg/kg);V_{i洗}为第i次洗土的排水量(L);C_{i洗}为第i次洗土的排水氟浓度(mg/L);m_洗为洗土时的土壤重量(kg);V_{i湛}为第i次湛水层的排水量(L);C_{i湛}为第i次湛水层的排水氟浓度(mg/kg);m_湛为盆栽土壤重量(kg)。

1.3.3 土壤中氟向水稻地上部的迁移总量

$$Q_F = (C_g M_g + C_y M_y) / m \quad (2)$$

式中:Q_F为土壤氟向水稻植株迁移总量(mg/kg);C_g、C_y分别为稻谷和茎叶的氟含量(mg/kg);M_g、M_y分别为稻谷和茎叶的干物质量(kg);m为盆栽土壤重量(kg)。

1.3.4 数据统计 采用SPSS 22.0软件进行土壤指标与土壤氟向水中、水稻地上部迁移总量间的相关分析,利用单因素方差分析比较各处理平均值间的差异显著性,LSD法进行多重比较,采用Microsoft Excel 2016和Origin 2021进行数据整理和绘图。

2 结果与分析

2.1 不同改良剂作用下水稻种植前后苏打盐碱土各形态氟的变化

苏打盐碱土添加改良剂种稻前后的土壤各形态氟含量变化见表1。由表1可知,与原土相比,改良种稻后土壤总氟(T—F)均有所下降,其中硫酸铝处理降低得最少,为10.47%,其余处理降幅为12.50%~12.55%。种稻后土壤水溶态氟(Ws—F)含量顺序为

硫酸铝<脱硫石膏<有机复合改良剂<对照,变化范围为8.33~20.90 mg/kg,与原土相比,硫酸铝和脱硫石膏处理降低得最多,分别降低75.72%和66.76%,其次是对照处理,降低39.06%,而有机复合改良剂处理降低得最少,为31.21%。各改良剂处理的可交换态氟(Ex-F)含量均有所增加,其中有机复合改良剂处理增加最多,增加79.54%,其次是硫酸铝处理和脱硫石膏处理,分别增加42.39%和23.89%,而对照处理却有所下降,下降21.98%。铁锰氧化物结合态氟(Fe/Mn-F)含量变化较复杂,其中硫酸铝处理

表 1 不同改良剂处理后苏打盐碱土各形态氟含量

单位: mg/kg

处理	总氟	水溶态氟	可交换态氟	铁锰氧化物结合态氟	有机束缚态氟	残余态氟
对照	265.95±10.76a	20.90±0.79a	5.79±1.28d	43.25±2.41b	1.34±0.08c	237.92±14.21a
硫酸铝	272.14±7.94a	8.33±0.89d	12.87±1.31b	35.01±2.88c	1.50±0.09c	214.43±18.83b
脱硫石膏	265.84±15.77a	11.40±0.52c	9.74±1.74c	27.03±2.31d	2.77±0.05b	214.89±16.23ab
有机复合改良剂	265.79±8.98a	19.29±0.35b	36.25±2.84a	60.40±2.83a	3.61±0.05a	146.25±9.37b

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同字母表示不同处理间差异显著($p<0.05$)。下同。

2.2 苏打盐碱土氟向水中的释放

2.2.1 洗土过程中苏打盐碱土氟的释放 洗土过程中清液氟浓度及氟释放量见图 1。由图 1 可知, 第 1 次洗土排放的水溶液中氟浓度最高, 为 19.72 mg/L , 折算成单位土壤的氟释放量为 9.86 mg/kg 。但随着洗土次数的增加, 排水氟浓度呈下降趋势。第 4 次的排水氟浓度达到最低值, 为 6.55 mg/L 。4 次洗土所产生的土壤氟累积释放总量为 33.14 mg/kg , 但从图 1 可以看出, 氟的累积释放曲线仍处于快速增长阶段, 说明经历 4 次洗土后, 土壤中氟的释放还未达到平稳阶段。

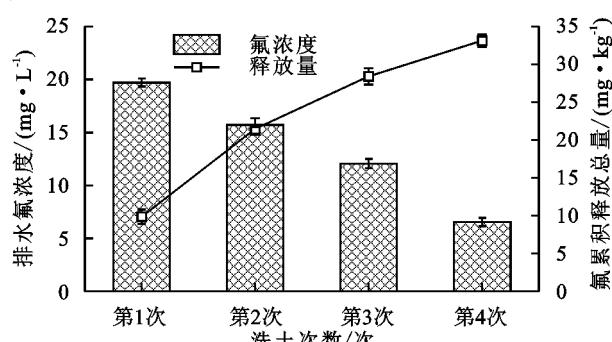
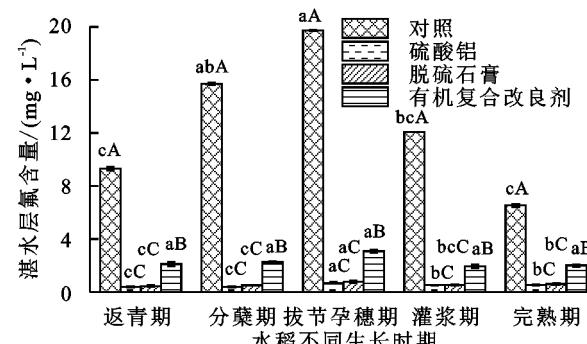


图 1 洗土过程中排水的氟浓度变化及
单位土壤的氟累积释放量

2.2.2 水稻生长期苏打盐碱土湛水层中氟浓度变化 从图2可以看出,随着水稻的生长,各处理湛水层的氟浓度呈先增加后降低的趋势。对照处理的氟浓度最高,变化范围为6.55~19.72 mg/L;其次是有机复合改良剂处理,变化范围为1.95~3.09 mg/L,与对照处理相比,平均降低80.06%,两者间差异达显著水平;硫酸铝和脱硫石膏处理的湛水层氟浓度最低,变化范围为0.41~0.77 mg/L,与对照处理相比,

无显著变化,对照和有机复合改良剂处理分别增加19.05%和42.03%,而脱硫石膏处理却下降22.79%。有机束缚态氟(Or-F)含量呈增加的趋势,其中有机复合改良剂处理增加得最多,增加86.37%,其余处理增加63.22%~82.24%,而该处理的残余态氟(Res-F)含量下降得最多,下降35.50%,其次是硫酸铝和脱硫石膏处理,分别降低5.43%和5.22%,对照处理却增加4.70%。差异显著性分析结果表明,除总氟和残余态氟外,改良剂能够引起其他形态氟发生显著变化,并且各改良剂间的差异均达到显著水平。

平均降低 95.11%，与有机复合改良剂处理相比，平均降低 75.97%，差异均呈显著水平。



注:不同小写字母表示不同水稻生长期相同处理间湛水层氟含量差异达到显著水平($p<0.05$);不同大写字母表示同一水稻生长期下不同处理间湛水层氟含量差异达到显著水平($p<0.05$)

图 2 水稻不同生长时期湛水层的氯浓度变化

2.2.3 水稻生长期氟向湛水层的累积释放量 水稻生育期氟向湛水层的累积释放量见表 2。在水稻生长过程中,不同改良剂处理的土壤向湛水层累积释放的氟总量顺序为硫酸铝<脱硫石膏<有机复合改良剂<对照。对照处理的氟累积释放量最高,是硫酸铝处理的 13.83 倍,是脱硫石膏处理的 11.86 倍,是有机复合改良剂处理的 2.08 倍。由此可以看出,在苏打盐碱土种稻过程中,施入改良剂可以降低土壤氟向湛水层的释放,其中硫酸铝处理的迁移量最低,为 0.12 mg/kg ,迁移率最低,为 0.04% (占土壤总氟量的比值),脱硫石膏处理次之,为 0.05% ,有机复合改良剂处理为 0.30% ,对照处理的迁移率最高,为 0.62% 。与对照处理相比,硫酸铝与脱硫石膏处理能显著降低土壤中氟向水中的迁移,分别降低 92.77% 和 91.57% 。

表2 种稻期间苏打盐碱土向水中累积释放氟总量

单位:mg/kg

处理	洗土过程	水稻生长期	向水中
	释放总量	向湛水层释放总量	释放总量
对照	33.14±0.82a	1.66±0.09a	34.80±0.73a
硫酸铝	33.14±0.82a	0.12±0.01c	33.26±0.82a
脱硫石膏	33.14±0.82a	0.14±0.01c	33.28±0.82a
有机复合改良剂	33.14±0.82a	0.80±0.23b	33.94±0.82a

2.3 苏打盐碱土中氟向水稻植株地上部位的迁移

水稻植株各部位的氟含量及水稻累积富集氟总量见表3。因为对照处理没有施用任何改良剂,先后

进行3次插秧,水稻幼苗均没有成活,所以该处理的植株吸附量为0。有机复合改良剂处理的水稻植株富集氟量最高,折算成土壤中氟向植株的迁移量为0.44 mg/kg,迁移率为0.16% (占土壤总氟量的比值)。水稻植株富集氟量最低的处理为硫酸铝处理,迁移量为0.25 mg/kg,迁移率为0.09%。有机复合改良剂处理的茎叶氟含量最高,为50.65 mg/kg,显著高于硫酸铝和脱硫石膏处理。而脱硫石膏处理的稻谷氟含量最高,为38.00 mg/kg,略高于硫酸铝和有机复合改良剂处理,差异不显著。

表3 不同改良剂处理后水稻茎叶和稻谷氟含量

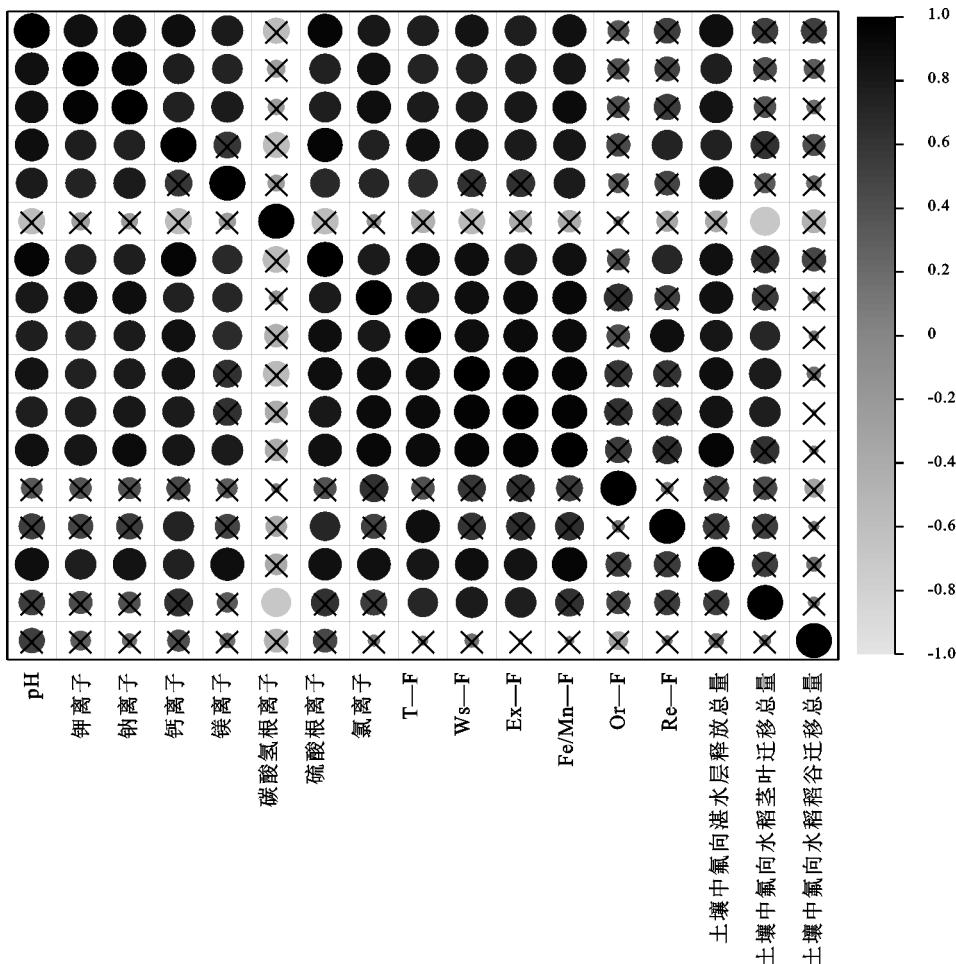
处理	氟浓度/(mg·kg ⁻¹)		干重/g		吸氟量/mg		植株总吸氟量/mg	迁移量/(mg·kg ⁻¹)	迁移率/%
	茎叶	稻谷	茎叶	稻谷	茎叶	稻谷			
对照	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫酸铝	37.99±0.01b	37.99±0.01a	45.97±0.38a	39.10±0.12b	1.75±0.27a	1.49±0.62b	3.24±0.83b	0.25±0.06 b	0.09±0.02b
脱硫石膏	37.99±0.01b	38.00±0.01a	60.70±0.67a	74.47±0.92a	2.31±0.53a	2.83±0.66a	5.14±1.19a	0.40±0.09 a	0.15±0.03a
有机复合改良剂	50.65±0.01a	37.99±0.01a	61.06±0.33a	67.48±0.10ab	3.09±0.99a	2.56±0.51ab	5.65±0.62a	0.44±0.05 a	0.16±0.02a

2.4 苏打盐碱土氟释放的影响因素分析

将各处理种稻后苏打盐碱土pH、各形态氟含量、主要离子含量、氟向湛水层的累积释放量、向植株的迁移量进行相关性分析,结果见图3。土壤中氟向湛水层释放总量与土壤pH、Na⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻、

Ws-F、Ex-F和Fe/Mn-F呈极显著正相关,与K⁺、Ca²⁺呈显著正相关。氟向水稻茎叶的迁移总量与T-F、Ws-F、Ex-F呈显著正相关,与HCO₃⁻呈极显著负相关。而氟向稻谷的迁移总量与上述影响因素的相关性不显著。

土壤中氟向湛水层释放总量
土壤中氟向水稻茎叶迁移总量
土壤中氟向水稻稻谷迁移总量



注:“×”表示相关性未达到显著水平($p < 0.05$)。

图3 苏打盐碱土氟释放影响因素相关性分析

3 讨论

3.1 改良剂对苏打盐碱土各形态氟含量的影响

我国表层土壤氟的背景值为 453 mg/kg, 世界土壤氟的背景值为 200 mg/kg^[13], 而供试苏打盐碱土的总氟含量为 304 mg/kg, 略高于世界土壤氟背景值, 但低于全国土壤氟背景值。种稻前经过洗土处理, 在降低土壤 pH 和碱化度的同时, 也降低土壤氟含量, 降幅为 10.47%~14.63%。硫酸铝改良后苏打盐碱土水溶态氟含量降低得最多, 由原来的 34.30 mg/kg 降低到 8.33 mg/kg, 但仍高于我国地氟病发生区表层土壤平均水溶态氟含量(2.5 mg/kg)和世界未污染土壤表层水溶态氟含量(0.5 mg/kg)^[14]。硫酸铝处理的水溶态氟含量降低, 除与洗土过程中发生的易溶态氟脱离土体有关外, 还与硫酸铝降低土壤 pH^[15]和铝离子与氟离子络合有关^[5]。相关研究^[16]表明, pH 为 5.5~6.5 时, 土壤中氟的生物有效性通常较低。在碱性条件下, 游离的 OH⁻离子与 Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺等离子生成沉淀, 减少 F⁻产生沉淀的机会, 于是增加土壤中氟的迁移和生物有效性; 在酸性条件下, F⁻易与 Fe³⁺、Al³⁺等金属离子生成稳定的络合物, 这样则降低氟的毒性^[17]。本研究中, 在硫酸铝施入土壤后, 使土壤的 pH 降低, 这与赵兰坡等^[18]研究结果一致, 原因是 Al³⁺经水解作用生成大量的 H⁺, 这些 H⁺可以中和土壤中的 OH⁻。另外, 铝离子和氟离子极易发生络合而改变氟的存在形态, 尤其是带正电荷的铝氟络合物的形成增加土壤胶体对氟化物的吸附, 进而降低其向土壤水中的迁移^[19~22]。有机复合改良剂处理的可交换态、铁锰氧化物结合态和有机束缚态氟含量增加得最多, 这可能与其所含的腐殖酸有关, 腐殖酸具有羧基和羟基, F⁻取代-OH, 进而可交换态氟有所增加^[23]; 除有机复合改良剂本身含有的有机质成分, 种植水稻使土壤中有机质含量增加, 有机束缚态氟含量也增加。

3.2 氟从苏打盐碱土向水中的迁移

本研究中土壤氟向水中的释放包括 2 部分: 一是洗土过程中向排水中释放的氟; 二是水稻生长过程中土壤向湛水层释放的氟。洗土过程实际模拟田间生产过程中的洗田环节, 采取多次、大量灌溉水对耕作层进行冲洗, 降低土壤 pH 和一些可溶性盐类含量, 创造植物能够生长的土壤环境。在这个过程中, 由于改变土壤原有的水分状态, 土壤氟因为水土界面间的浓度梯度发生迁移而释放。本试验结果表明, 随着洗田次数的增加, 氟的释放量总体呈下降趋势, 但直至第 4 次洗田时, 土壤仍有部分的氟继续向水体释放, 4 次洗田处理后, 土壤氟的累积释放量为 33.14 mg/kg。在实际田间生产过程中, 这部分洗田所产生的排水有 2 种归处: 一是在水田和排水沟渠中经土壤

剖面发生向下淋洗; 二是经排水沟渠逐级汇集形成农业退水, 最终流至地表水库或湖泊。建议对此生产环节下的氟释放需进行长期的监测, 并筛选、构建合理的农艺措施来降低其对地表水和地下水的影响。

另外, 在水稻整个生长期, 虽然使用无氟水进行灌溉, 但是湛水层的氟浓度在 0.41~11.63 mg/L 范围内波动, 这表明水稻生长期土壤氟向水中转移。本试验各处理的土壤氟向湛水层的平均累积释放量仅为 0.75 mg/kg, 占土壤水溶态氟的 5.23%, 转移量较低的原因主要是试验中没有对湛水层进行换水处理, 只是在水稻的不同生长时期取定量上层水进行氟含量的测定, 因此累积释放量较少。而在田间生产中, 湛水层的水向下淋洗或沿地表迁移, 这样使更多土体中的氟迁移至水环境中。所以, 此部分氟也不能忽视, 在今后的研究中需要继续监测。

硫酸铝处理的土壤氟向湛水层迁移量最低, 低于对照处理 93.70%。分析原因可能是改良剂中的铝离子与氟离子通过络合作用形成络合物沉淀下来, 从而降低水溶态氟的浓度^[24~25], 而脱硫石膏和有机复合改良剂中的主要成分是 Ca²⁺和有机质, 与氟离子的络合作用不如 Al³⁺的作用强, 所以对氟向湛水层和水稻植株释放和迁移的抑制作用小。在《农田灌溉水质标准》^[26]中, 氟化物被列为水质选择性控制项目, 其规定氟化物的含量在一般地区应该≤2.0 mg/L, 在高氟区≤3.0 mg/L。参照此标准, 硫酸铝和脱硫石膏处理的湛水层氟浓度均未超出灌溉水要求, 有机复合改良剂处理在水稻拔节孕穗期超出该标准, 而对照处理的整个水稻生育期湛水层氟浓度均超出最高限值。对水稻不同生长时期湛水层氟浓度的监测结果表明, 在水稻拔节孕穗期, 各处理的湛水层氟浓度均高于其他时期, 这与此时气候高温炎热有关, 进而湛水层的氟含量升高。另外, 温度升高导致氟离子活性增强, 使得土壤表面吸附态氟极易发生解离, 向水体中迁移^[27]。因此, 在进行农田退水循环利用时, 除将可溶性盐含量作为判定退水水质是否适用于再灌溉外, 该区域水中的氟含量也应该被考虑。

3.3 氟从苏打盐碱土向水稻植株地上部位的迁移

相关研究^[28]表明, 在土壤水溶态氟含量较高的情况下, 植物可以通过根系累积吸收氟, 导致其体内的氟含量超过正常水平, 严重时还能产生中毒反应而导致产量下降。虽然本试验种植的水稻并没有在外观上呈现氟中毒症状, 但也引起水稻茎叶氟含量产生一定差异。相关性分析结果表明, 水稻茎叶的氟含量受 Ws-F、Ex-F 和 Cl⁻影响较大, 而这些因素并没有对稻谷吸氟量产生显著影响, 水稻植株地上部离根系越远, 其吸氟量受土壤理化性质影响的程度也逐渐变小, 说明土壤对稻谷的含氟量影响不大, 这与李日邦等^[29]研究的结果一致。硫酸铝处理的茎叶对氟吸

收量最低,显著低于其他处理。而该处理下土壤的水溶态氟含量也最低,土壤氟向湛水层释放的量也最少,这表明硫酸铝改良剂对氟具有较好的固定作用。改良剂中铝离子络合氟离子,与氟离子相比,含氟络合物更易被土壤胶体所吸附,降低氟离子的生物有效性。另外,种稻过程中作物根系生物量的增加和有机酸的释放,促进土壤大团聚体的形成^[30],对土壤固定氟也可能起到一定的促进作用。

4 结论

(1)由于种稻洗土和灌溉改变苏打盐碱土原有的水文特征,再加上该土的水溶态氟和可交换态氟含量较高,因此,在水稻生长过程中发生土壤氟向水体迁移的现象,致使种稻前后土壤各形态氟含量发生变化,总氟和水溶态氟含量下降。

(2)改良剂对种稻前后土壤各形态氟的变化产生影响,其中硫酸铝处理下的土壤水溶态氟含量降低得最多,为75.72%,并且该处理的土壤氟向水体和水稻茎叶的迁移量最低,表明硫酸铝改良剂对氟具有较好的固定作用,能够降低土壤中氟向水体和植物的迁移。

(3)相关性分析表明,土壤中氟向湛水层释放总量与pH、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 $\text{Ws}-\text{F}$ 、 $\text{Ex}-\text{F}$ 和 $\text{Fe}/\text{Mn}-\text{F}$ 呈极显著正相关,与 K^+ 、 Ca^{2+} 呈显著正相关;土壤中氟向水稻茎叶迁移总量与 $\text{T}-\text{F}$ 、 $\text{Ws}-\text{F}$ 、 $\text{Ex}-\text{F}$ 呈显著正相关,与 HCO_3^- 呈极显著负相关。而土壤中氟向水稻稻谷迁移总量不受上述因素影响。

参考文献:

- [1] 林英姿,刘莞青,王高琪,等.吉林西部含氟盐碱地改良研究现状[J].农业与技术,2021,41(8):899-900,8101.
- [2] 赵兰坡,尚庆昌,李春林.松辽平原苏打盐碱土改良利用研究现状及问题[J].吉林农业大学学报,2000,22(专辑):79-83,85.
- [3] 刘金华,王玉军,杨靖民,等.吉林省西部氟病区苏打盐碱土氟的赋存形态及分布特征[J].土壤,2017,49(3):558-564.
- [4] Cai H, Guo C L, Zhang M G, et al. Fluorine content in soil and groundwater of Songnen Plain in northeast China[J]. Agricultural Science and Technology, 2013, 14(2):376-383.
- [5] 刘金华.苏打盐碱土氟分布及铝氟互作效应研究[D].长春:吉林农业大学,2013.
- [6] Perrot K W. The reaction of fluoride with soil and soil mineral[J]. Soil Science, 1976, 27:58-76.
- [7] 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.
- [8] 杨金燕,苟敏.中国土壤氟污染研究现状[J].生态环境学报,2017,26(3):506-513.
- [9] 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影响的实验研究[J].环境污染与防治,2011,33(6):19-22.
- [10] 张璐,黄立华.淹水在苏打盐碱土形成过程中的作用:苏打盐碱土形成原因的探讨[J].土壤与作物,2018,7(4):365-373.
- [11] 张梅.吉林省西部苏打盐碱土种稻改良机理与生产关键技术研究[D].长春:吉林农业大学,2015.
- [12] 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):915-921.
- [13] 国家环境保护局,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.
- [14] 国家环境保护局科技标准司.土壤环境质量标准 GB 15618—1995[S].北京:中国环境科学出版社,1995.
- [15] 王宇,韩兴,赵兰坡.硫酸铝对苏打盐碱土的改良作用研究[J].水土保持学报,2006,20(4):50-53.
- [16] Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry[J]. Applied Geochemistry, 2019, 100:393-406.
- [17] Lv L, He J, Wei M, et al. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1/3):119-128.
- [18] 赵兰坡,王宇,马晶,等.吉林省西部苏打盐碱土改良研究[J].土壤通报,2001,32(增刊1):91-96.
- [19] 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,1999,7(2):41-54.
- [20] Anderon M A, Zehxy L W, Bertsch P M. Fluoride-lanthanum complexes on model an sail exchanges[J]. Soil Science Society of America Journal, 1991, 55:71-75.
- [21] Becker D E, Griffith J M, Hobbs C S, et al. The alleviation of fluorine toxicosis by means of calcium abrmium coml-poumnds[J]. Journal of Animal Science, 1950, 9:e647.
- [22] Maclean D C, Hansen K S, Selmeider R E. Amelioration of aluminum toxicity in wheat by fluoride[J]. New Phytologist, 1992, 121(1):81-88.
- [23] 崔俊学.广东某地潮土和水稻土中氟形态转化及吸附研究[D].成都:成都理工大学,2010.
- [24] Hussain N, Ali A, Sarwar G, et al. Mechanism of salt tolerance in rice[J]. Pedosphere, 2003, 13(3):233-238.
- [25] 李洋洋.铝—氟互作对水稻及土壤中氟含量的影响研究[D].长春:吉林农业大学,2011.
- [26] 生态环境部.GB 5084—2021 农田灌溉水质标准[S].北京:生态环境部环境标准研究所,2021.
- [27] 刘璇.吉林省西部高氟湖库底泥氟迁移转化的实验研究[D].长春:吉林大学,2011.
- [28] 赵玲,金彬,马永军,等.水稻对氟化物吸收分布积累规律的分析[J].农业环境科学学报,2005(增刊1):52-55.
- [29] 李日邦,郑达贤,王丽珍,等.土壤—植物生态系统中植物吸收氟的研究[J].地理学报,1986,41(2):123-131.
- [30] 苑佰飞,马玉涛,包岩,等.水稻种植对吉林省西部苏打盐碱土改良施肥效果[J].水土保持学报,2019,33(3):320-326.