

doi: 10.11838/sfsc.20170306

氮磷钾肥料对茶园土壤溶液中氟含量的影响

张永利, 王焯军, 宋 莉, 苏有健, 罗 毅, 廖万有*

(安徽省农业科学院茶叶研究所, 安徽 黄山 245000)

摘 要: 在室内模拟条件下, 设置茶园土壤单施不同水平及形态的氮肥以及配施不同水平氮、磷、钾肥料处理, 根据各处理施肥后土壤中的肥料浓度向土壤中添加相应肥料溶液, 测定不同时间段后土壤溶液的 pH 值和氟含量, 分析氮肥水平和形态, 氮、磷、钾配施对茶园土壤溶液中氟含量的影响。结果表明: (1) 单施氮肥条件下, 施用铵态氮和硝态氮增加了土壤溶液中氟含量, 酰胺态氮则降低了土壤溶液中氟含量, 且三者对氟含量的增加或降低作用均随施肥时间和氮肥水平的增加而增加; 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与土壤溶液 pH 值呈负相关 ($r = -0.658^{**}$), 氮肥形态通过影响土壤溶液 pH 进而影响土壤溶液氟含量。(2) 氮、磷、钾配施时, 随着施肥时间的增加, 土壤溶液中氟含量增加, 不同处理的差异显著性则降低; 相同磷、钾水平下, 土壤溶液中氟含量随氮肥 (硫酸铵) 水平的增加而显著增加; 磷肥可显著降低土壤溶液中氟含量, 钾肥可以增加土壤溶液中氟含量, 同样施氮条件下, 土壤溶液中氟含量的大小基本为 $N + K > N + P + K > N > N + P$; 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与氮水平高度正相关 ($P < 0.01$), 与土壤溶液 pH 值高度负相关 ($P < 0.01$), 氮、磷、钾配施茶园土壤溶液中氟含量主要受氮肥水平和土壤溶液 pH 的影响。可见, 在茶园中施用适量的酰胺态氮, 或者配施磷或磷钾, 在一定时间内可以提升土壤 pH 值, 进而降低土壤溶液氟含量, 为合理施肥, 降低茶园土壤有效氟提供了理论依据。

关键词: 氮磷钾肥料; 土壤溶液; 氟含量; pH 值

中图分类号: S143; S153

文献标识码: A

文章编号: 1673-6257 (2017) 03-0028-08

长期饮用氟超标的茶叶可能会导致“饮茶型氟中毒”^[1]。如何通过茶叶生产、加工中的物理、化学或生物学调控技术^[2-6], 减少茶叶中氟的累积或茶汤中氟的溶出, 具有重要的意义, 也是近年来茶叶科学领域一直探索的科学难题。茶叶中的氟含量除与嫩度、品种、季节等有关外, 还与茶园土壤中氟的总量及化学形态有一定的相关性^[7-8], 而茶园土壤氟的形态分布则与土壤 pH、Eh、CEC、有机质含量等理化性质有关^[8-10]。土壤中氟的溶解度受土壤 pH 值的影响非常大, 其最大值在土壤 pH 5~6 之间^[11], 土壤 pH 值被认为是决定土壤中氟存在形态的主要因素^[12-13]。施肥是茶园管理中的重要环节, 对土壤养分和理化性状、茶树生长发育、茶叶产量和品质产生重要影响^[14-16]。氮、磷、钾为

三大要素配施情况下, 某一肥料养分在土壤中的转化过程及施肥后的土壤理化性状往往受其他肥料养分施用的直接或间接影响, 并在一定条件下表现为显著的交互作用^[17-19]。茶园施入氮、磷、钾肥料后可能会通过影响土壤理化性状, 进而影响土壤氟的有效性, 但目前在该方面的研究较少。因此本研究以茶园耕层土壤为对象, 向土壤中添加不同氮素水平和形态及氮、磷、钾肥料溶液, 分析氮肥水平、形态及氮、磷、钾肥料配施对茶园土壤溶液中氟含量的影响, 及其与肥料溶液 pH 值的关系, 旨在为合理施肥降低茶园土壤氟的有效性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤来自安徽省郎溪县十字铺茶场第一分场的茶园 (东经 119°09'16", 北纬 31°00'4", 海拔 72 m), 为第四纪红色粘土发育的黄红壤。土壤采自 0~20 cm, 采集后的土样在实验室内自然风干, 磨碎后过 0.8 mm 筛, 备用。土壤基础理化性质为: pH 值 3.99、水溶态氟含量 2.80 mg/kg、交换态氟

收稿日期: 2016-03-22; 最后修订日期: 2017-01-18

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金 (CARS-23-01A); 安徽省农业科学院院长青年创新基金项目 (13B0839)。

作者简介: 张永利 (1986-), 女, 河南省虞城县人, 硕士, 助理研究员, 主要从事植物营养与土壤质量研究工作。E-mail: zh042zy@126.com。

通讯作者: 廖万有, E-mail: lwanyou@126.com。

0.64 mg/kg、铁锰结合态氟 6.57 mg/kg、有机结合态氟 1.01 mg/kg。

供试氮肥为尿素 (N 46%)、硫酸铵 (AR, N 21.20%)、硝酸钠 (AR, N 16.47%); 磷肥为磷酸氢二钠 (AR, P₂O₅ 19.82%); 钾肥为硫酸钾 (AR, K₂O 54.30%)。供试肥料磨细后过筛, 备用。

1.2 试验设计

氮肥水平和形态对茶园土壤溶液中氟含量的影响试验共设置 3 个氮水平 (180、360、540 kg/hm²), 5 种氮肥形态 (酰胺态氮、1/2 酰胺态氮 + 1/2 铵态氮、1/2 酰胺态氮 + 1/2 硝态氮、铵态氮、硝态氮), 以空白 (蒸馏水) 为对照, 共 16 个处理, 每个处理 3 个平行, 具体试验设置见表 1。

表 1 不同氮肥水平和形态的试验设置

处理	氮肥水平 (N kg/hm ²)	氮肥形态	溶液浓度 (mg/L)		
			尿素	硫酸铵	硝酸钠
1	0	—	0.00	—	—
2	180	酰胺态氮	104.35	—	—
3	360	酰胺态氮	208.70	—	—
4	540	酰胺态氮	313.04	—	—
5	180	1/2 酰胺态氮 + 1/2 硝态氮	52.17	—	145.72
6	360	1/2 酰胺态氮 + 1/2 硝态氮	104.35	—	291.44
7	540	1/2 酰胺态氮 + 1/2 硝态氮	156.52	—	437.16
8	180	硝态氮	—	—	291.44
9	360	硝态氮	—	—	582.88
10	540	硝态氮	—	—	874.32
11	180	1/2 酰胺态氮 + 1/2 铵态氮	52.17	113.23	—
12	360	1/2 酰胺态氮 + 1/2 铵态氮	104.35	226.47	—
13	540	1/2 酰胺态氮 + 1/2 铵态氮	156.52	339.70	—
14	180	铵态氮	—	226.47	—
15	360	铵态氮	—	452.94	—
16	540	铵态氮	—	679.41	—

氮、磷、钾肥料对茶园土壤溶液中氟含量的影响试验共设置 4 个氮水平 (0、180、360、540 kg/hm²), 2 个磷水平 (0、90 kg/hm²), 2 个钾水

平 (0、90 kg/hm²), 共 16 个处理, 每个处理 3 个平行, 具体试验设置见表 2。

表 2 氮、磷、钾肥料的试验设置

处理	处理名称	氮肥水平 (N kg/hm ²)	磷肥水平 (P ₂ O ₅ kg/hm ²)	钾肥水平 (K ₂ O kg/hm ²)	硫酸铵溶液 浓度 (mg/L)	磷酸氢二钠溶液 浓度 (mg/L)	硫酸钾溶液 浓度 (mg/L)
1	N0P0K0	—	—	—	—	—	—
2	N0P1K0	—	90	—	—	121.09	—
3	N0P0K1	—	—	90	—	—	44.20
4	N0P1K1	—	90	90	—	121.09	44.20
5	N1P0K0	180	—	—	226.47	—	—
6	N1P1K0	180	90	—	226.47	121.09	—
7	N1P0K1	180	—	90	226.47	—	44.20
8	N1P1K1	180	90	90	226.47	121.09	44.20
9	N2P0K0	360	—	—	452.94	—	—
10	N2P1K0	360	90	—	452.94	121.09	—
11	N2P0K1	360	—	90	452.94	—	44.20
12	N2P1K1	360	90	90	452.94	121.09	44.20
13	N3P0K0	540	—	—	679.41	—	—
14	N3P1K0	540	90	—	679.41	121.09	—
15	N3P0K1	540	—	90	679.41	—	44.20
16	N3P1K1	540	90	90	679.41	121.09	44.20

按照茶园施肥深度为 30 cm, 土壤容重为 1.25 g/cm^3 , 根据各处理的施肥水平和肥料形态, 计算所需肥料用量, 配制与施肥量相当的肥料溶液。分别称取 6.00 g 风干土壤于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 相应的肥料溶液, 摇匀后在 200 r/min 下振荡 30 min, 分别放置 0、24、48 h (48 h 的样品在放置 24 h 后人工摇匀 1 次), 然后再次振荡 30 min, 离心后倾出上清液, 测定土壤溶液中氟含量。同时测定肥料溶液和施肥后 48 h 土壤溶液的 pH 值。

1.3 测定方法

取 20 mL 浸提液的上清液于塑料烧杯中, 加入 20 mL 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB), 在不断搅拌下用氟离子选择电极法测定上清液中氟含量。用酸度计法测定肥料溶液以及施肥后 48 h 土壤溶液的 pH 值。

1.4 数据处理

试验数据用 Excel 2007 和 SPSS 19.0 软件进行统计分析。采用最小显著法 (LSD) 检验试验数据的差异显著性水平。

2 结果与分析

2.1 不同水平和形态的氮肥施用对茶园土壤溶液中氟含量的影响

不同水平和形态的氮肥施用后茶园土壤溶液中氟含量在 24 h 内基本达到稳定, 24 和 48 h 的土壤溶液中氟含量差异较小 (表 3); 空白、铵态氮、硝态氮处理的土壤溶液中氟含量随时间增加而增加, 酰胺态氮处理的土壤溶液中氟含量随施肥时间增加而降低, 因此高氮水平的酰胺态氮 + 铵态氮、酰胺态氮 + 硝态氮处理下土壤溶液中氟含量随施肥时间增加而降低。

不同水平氮肥施用后土壤溶液中氟含量存在明显差异 (表 3, 同列比较)。酰胺态氮处理的土壤溶液中氟含量在施肥后较短时间内 (0、24 h), 随氮肥水平的增加变化不大或稍有降低; 在施肥后 48 h, 随氮肥水平的增加而降低, 氮肥水平间的差异达到显著水平。1/2 酰胺态氮 + 1/2 硝态氮处理的土壤溶液中氟含量在施肥后 0 和 24 h, 大致在

表 3 不同水平和形态氮肥施用后土壤溶液中氟含量 ($\mu\text{g/L}$)

施肥时间 (h)	氮肥水平 (N kg/hm ²)	氮肥形态				
		酰胺态	1/2 酰胺态 + 1/2 硝态	硝态	1/2 酰胺态 + 1/2 铵态	铵态
0	0	214.3 c	214.3 d	214.3 d	214.3 d	214.3 d
	180	227.2 a ^e	296.9 a ^d	278.7 c ^e	389.9 c ^b	444.6 c ^a
	360	225.4 ab ^e	258.1 c ^d	367.3 b ^e	510.1 b ^b	661.8 b ^a
	540	221.0 b ^e	279.3 b ^d	423.1 a ^e	644.2 a ^b	913.2 a ^a
24	0	450.4 a	450.4 b	450.4 d	450.4 d	450.4 d
	180	409.3 b ^e	541.7 a ^d	568.3 c ^e	670.9 c ^b	817.5 c ^a
	360	398.6 b ^e	463.7 b ^d	748.2 b ^e	818.7 b ^b	1 260.4 b ^a
	540	389.6 b ^e	549.2 a ^d	819.9 a ^e	976.8 a ^b	1 466.7 a ^a
48	0	543.2 a	543.2 a	543.2 d	543.2 d	543.2 d
	180	422.2 b ^d	542.0 a ^e	668.6 c ^b	670.7 c ^b	976.6 c ^a
	360	363.9 c ^e	523.6 ab ^d	757.5 b ^e	867.2 b ^b	1 328.2 b ^a
	540	331.0 d ^e	517.4 b ^d	862.3 a ^e	924.5 a ^b	1 568.8 a ^a

注: 同一施肥时间同一列数值后不同小写字母表示不同氮肥水平间差异显著性达 0.05 水平; 同一施肥时间同一行数值后上标的小写字母表示不同氮肥形态间差异显著性达 0.05 水平。

360 kg/hm²时最低; 在施肥后 48 h, 随氮肥水平的增加而降低, 氮肥水平间的差异达显著水平。铵态氮、1/2 酰胺态氮 + 1/2 铵态氮、硝态氮处理的土壤溶液中氟含量随氮肥水平的增加几乎呈直线增加, 氮肥水平间的差异均达显著水平。

同一氮肥水平下, 不同形态氮肥处理的土壤溶液中氟含量从高到低依次为铵态氮 > 1/2 酰胺态氮 + 1/2 铵态氮 > 硝态氮 > 1/2 酰胺态氮 + 1/2 硝态氮 > 酰胺态氮, 除个别情况外, 各氮肥形态处理的土壤溶液中氟含量的差异均达到显著水平

(表 3, 同行比较)。可见, 氮肥形态对土壤溶液中氟含量的影响极其显著, 铵态氮对土壤溶液中氟含量的增加作用最大, 其次为硝态氮, 而酰胺态氮对土壤溶液氟含量具有抑制作用。

2.2 土壤溶液中氟含量与氮肥溶液及土壤溶液 pH 值的关系

施肥后 48 h, 土壤溶液中氟含量与氮肥溶液 pH 值及土壤溶液 pH 值的相关分析结果 (表 4) 表明: 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与氮肥溶液 pH 值及土壤溶液的 pH 值均呈极显著负相关, 相关系数分别为 -0.850 和 -0.658, 回归方程均可用二次

多项式或指数方程进行拟合 (表 5), 说明氮肥溶液中的氮素形态不同, 在土壤中的交换吸附与转化存在差异, 造成施肥后 48 h 土壤溶液的 pH 值存在差异, 进而影响土壤溶液中氟含量。

表 4 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与氮肥溶液及土壤溶液 pH 值的相关系数 (n = 15)

	氮肥溶液 pH 值	48 h 土壤溶液 pH 值
48 h 土壤溶液 pH 值	0.697**	
48 h 土壤溶液氟含量	-0.850**	-0.658**

注: ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 显著相关。

表 5 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与氮肥溶液及土壤溶液 pH 值的回归方程

	回归方程	R	R ²	标准误	F	Sig.
氮肥溶液 pH 值	$y = 2.087x^2 - 24.784x + 73.971$	0.761	0.580	244.5	8.275	0.006
	$y = 403.332e^{-1.135x}$	0.716	0.512	0.326	13.647	0.003
	$y = -4.698\ln(x) + 8.857$	0.665	0.442	270.5	10.313	0.007
土壤溶液 pH 值	$y = 3.402x^2 - 30.312x + 67.844$	0.884	0.782	176.2	21.469	0.000
	$y = 6 \times 10^7 e^{-2.766x}$	0.921	0.849	0.181	73.185	0.000
	$y = -8.281\ln(x) + 12.501$	0.854	0.730	188.2	35.158	0.000

注: y—施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量 (μg/L)。x—氮肥溶液 pH 值或土壤溶液 pH 值。

2.3 氮、磷、钾肥料对茶园土壤溶液中氟含量的影响

氮、磷、钾肥料施用后土壤溶液中氟含量见表 6。可以看到, 随着施肥时间的增加, 氮、磷、钾肥料施用后土壤溶液中氟含量增加, 差异显著性则降低, 其中 0 与 24 h 间差异显著, 而 24 和 48 h 间差异不显著。相同磷、钾水平下, 氮、磷、钾配施后短期内 (0 与 24 h) 土壤溶液中氟含量随氮肥水平的增加而显著增加, 48 h 后氮肥水平间的差异显著性降低。磷肥可显著降低土壤溶液中氟含量, 钾肥可增加土壤溶液中氟含量, 而相同氮水平下, 磷肥对土壤溶液中氟含量的降低作用大于钾肥对土壤溶液中氟含量的增加作用, 因此, 相同氮水平下, 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量基本为 N + K > N + P + K > N > N + P。

对土壤溶液中氟含量的影响因素作方差分析 (表 7), 结果显示: 施肥后 0 h, 氮、磷、钾及其交互作用对土壤溶液中氟含量的影响均达到极显著水平; 施肥后 24 和 48 h, 除磷与钾的交互作用对土壤溶液中氟含量的影响未达显著水平外, 氮、磷、钾及其交互作用对土壤溶液中氟含量的影响均达显著或极显著水平。由此可见, 氮、磷、钾肥料

对茶园土壤溶液中氟含量具有显著的影响, 配合施用时对茶园土壤溶液中氟含量存在相互作用。

表 6 氮、磷、钾肥料施用后土壤溶液中氟含量 (μg/L)

处理	处理名称	施肥时间 (h)		
		0	24	48
1	NOPOK0	239.6 i	422.4 k	516.5 ef
2	NOPIK0	192.6 k	310.7 l	358.7 f
3	NOPOK1	252.3 i	521.5 j	550.7 ef
4	NOPIK1	214.9 j	395.9 k	440.6 ef
5	N1POK0	553.2 f	961.6 fg	939.5 cd
6	N1PIK0	469.4 h	745.1 j	779.8 de
7	N1POK1	581.6 e	983.5 f	1 053.9 bed
8	N1PIK1	497.3 g	791.0 h	813.0 de
9	N2POK0	700.3 b	1 150.7 e	1 254.6 abc
10	N2PIK0	623.5 d	938.8 g	1 011.3 bed
11	N2POK1	629.8 d	1 200.4 d	1 376.9 ab
12	N2PIK1	480.1 gh	1 121.1 e	1 108.2 bed
13	N3POK0	735.0 a	1 434.6 b	1 518.3 a
14	N3PIK0	677.3 c	1 275.6 c	1 413.9 cd
15	N3POK1	731.9 a	1 539.2 a	1 580.6 a
16	N3PIK1	580.7 e	1 287.4 c	1 505.1 a

注: 同一列数值后不同小写字母表示不同处理间差异显著 (P < 0.05)。

表 7 氮、磷、钾肥料施用对茶园土壤溶液中氟含量影响的方差分析

施肥时间 (h)	方差来源	离差平方和	df	均方	F	sig.
0	N	1 446 435	3	482 145	4 039	0.000
	P	88 708	1	88 708	743	0.000
	K	9 278	1	9 278	77	0.000
	N × P	9 004	3	3 001	25	0.000
	N × K	35 823	3	11 941	100	0.000
	P × K	4 637	1	4 637	38	0.000
	N × P × K	5 964	3	1 988	16	0.000
24	N	6 080 959	3	2 026 986	3 568	0.000
	P	340 833	1	340 833	600	0.000
	K	67 601	1	67 601	119	0.000
	N × P	17 013	3	5 671	10	0.000
	N × K	11 845	3	3 948	6.9	0.001
	P × K	465	1	465	0.8	0.372
	N × P × K	19 731	3	6 577	12	0.000
48	N	7 009 518	3	2 336 506	5 769	0.000
	P	347 031	1	347 031	856	0.000
	K	75 951	1	75 951	187	0.000
	N × P	48 066	3	16 022	39	0.000
	N × K	4 226	3	1 409	3.5	0.027
	P × K	168	1	168	0.4	0.524
	N × P × K	7 601	3	2 534	6.3	0.002

2.4 土壤溶液中氟含量与肥料溶液及土壤溶液 pH 值的关系

土壤溶液中氟含量与氮、磷、钾肥料溶液及土壤溶液 pH 值的相关性分析结果如表 8 所示。可以看到, 氮、磷、钾肥料溶液的 pH 值主要受磷肥 (磷酸氢二钠) 的影响 ($r=0.994^{**}$); 施肥后 48 h

土壤溶液的 pH 值主要受氮肥影响 ($r = -0.923^{**}$)。施肥后 0、24、48 h 土壤溶液中氟含量与氮水平呈高度正相关 ($P < 0.01$), 与磷钾水平、肥料溶液 pH 值均无显著相关性; 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与 48 h 土壤溶液 pH 值呈高度负相关 ($P < 0.01$)。

表 8 氮、磷、钾肥料水平及肥料溶液 pH 值与土壤溶液 pH 值及氟含量的相关系数 ($n = 15$)

	氮水平	磷水平	钾水平	肥料溶液 pH 值	48 h 土壤溶液 pH 值
肥料溶液 pH 值	-0.160	0.994 ^{**}	-0.050		
48 h 土壤溶液 pH 值	-0.923 ^{**}	0.195	-0.195	0.356	
0 h 土壤溶液氟含量	0.889 ^{**}	-0.235	-0.076	-0.442	
24 h 土壤溶液氟含量	0.953 ^{**}	-0.228	0.102	-0.415	
48 h 土壤溶液氟含量	0.963 ^{**}	-0.215	0.101	-0.386	-0.965 ^{**}

注: ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 显著相关。

施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与肥料溶液 pH 值的关系曲线 (图 1) 分为两部分: 当不施磷肥时 (P0), 肥料溶液 pH 值在 5.65 ~ 6.00 之间, 两者相关性不显著; 当施磷肥时 (P1), 肥料溶液 pH 值在 6.50 ~ 7.50 之间, 两者呈负相关 ($r = -0.790^*$, $n = 8$), 关系曲线可用指数方程 $y = 6 \times 10^{19} e^{-5.26x}$ 表示 ($R^2 = 0.788$, $P < 0.05$, y 为施肥后 48 h 土壤溶

液中氟含量, x 为肥料溶液 pH 值)。施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量与 48 h 土壤溶液 pH 值的关系曲线 (图 1) 可用二次多项式 $y = 4 852x^2 - 43 118x + 95 893$ 表示 ($R^2 = 0.947 2$, $P < 0.01$, y 为 48 h 浸提液中氟含量, x 为 48 h 土壤溶液 pH 值), 两者呈显著负相关 ($r = -0.965^{**}$, $n = 16$)。

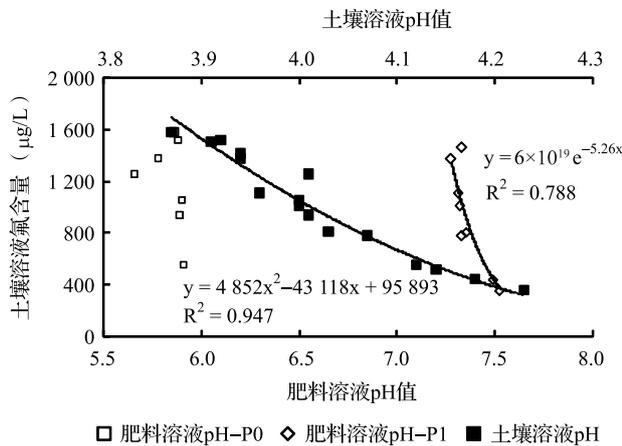


图1 施肥后48 h土壤溶液中氟含量与肥料溶液及土壤溶液的pH值的关系曲线

由此可见,磷肥虽然显著影响肥料溶液pH值,并未对土壤溶液pH值及氟含量产生显著影响,而氮、磷、钾肥料配施后,茶园土壤溶液中氟含量主要受氮肥(硫酸铵)的影响,氮肥(硫酸铵)通过在土壤中的反应使土壤溶液的pH值降低,进而影响土壤对氟的吸附、解吸,导致土壤溶液中氟含量增加。

3 讨论

郑达贤等^[20]总结前人的研究结果,认为茶园土壤水溶态氟含量与土壤pH值的关系可分为两个区域,当土壤pH值 <5.0 时,水溶态氟含量与pH值呈显著负相关,这是因为在酸性土壤中, H^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} – Fe^{3+} 体系是土壤的标型元素, F^- 与 Al^{3+} 极易络合成水溶性的稳定 $F-Al$ 络合物,随着pH值下降, H^+ 活度迅速增加,从而诱导 $Al(OH)_3$ 水解,增加土壤 Al^{3+} 活度,并把 F^- 从固相中吸引出来,形成 $F-Al$ 络合物,增加水溶性氟含量;当土壤pH值 >5.0 时,水溶态氟含量与pH值呈显著正相关,这是因为在中性和弱碱性土壤中, OH^- 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 是土壤的标型元素,随着pH值的上升, OH^- 迅速增加, OH^- 不断与 F^- 竞争黏土矿物、腐殖质和氟磷灰石中的位置而使 F^- 游离出来,从而使水溶性氟含量增加。本文将不同肥料配成溶液加入土壤,测定不同时间后土壤溶液中的氟含量,来模拟施肥对土壤溶液中氟含量的影响。因肥料种类和形态不同,在土壤中的反应各异,因此反应后的土壤溶液的酸度出现差异,进而影响着土壤氟的溶出。单施不同形态氮肥条件下施肥后48

h土壤溶液的pH值在3.91~4.44之间,氮、磷、钾混施条件下48 h土壤溶液的pH值在3.87~4.23之间,施肥后48 h土壤溶液中氟含量均随土壤溶液pH值的增加而降低,两者关系均可用二次多项式表示,这与上述理论相符,且与笔者前期的研究结果相一致^[21]。

不同水平和形态的氮肥对茶园土壤溶液中氟含量的影响研究表明,相同氮水平下,土壤溶液pH值从高到低顺序为:铵态氮 $<$ 硝态氮 $<$ 空白 $<$ 酰胺态氮;氮肥形态对土壤溶液中的氟含量具有显著影响,施肥后土壤溶液氟含量依次为:铵态氮 $>$ 硝态氮 $>$ 空白 $>$ 酰胺态氮。尿素为中性有机分子,在水解转化前不带电荷,不易被土粒稳定吸附^[22],不能交换出被土壤吸附的氟,尿素水解使土壤pH值升高,试验时室温约 $20^{\circ}C$,尿素完全转化成铵态氮大概需要4~5 d,因此试验时仅有部分尿素水解,土壤pH值小幅上升, $Ca-F$ 、 $Mg-F$ 等氟化物溶解度降低,而且土壤中 OH^- 释放量增加,与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 形成沉淀,使 $F-Al$ 和 $F-Fe$ 络合物减少,因此添加尿素2 d内土壤溶液中氟含量降低,如果延长试验时间至4~5 d,尿素对土壤溶液中氟含量的降低作用可能更强。试验条件下,硫酸铵可以很快电离成 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} , NH_4^+ 易与土壤胶体上的交换态阳离子交换而被吸附, SO_4^{2-} 残留在土壤溶液中^[22],使土壤溶液变酸,使得 Al 、 Fe 、 Mn 等与 F 的络合反应向解离的方向进行而释放出 F^- ^[23],因此施用硫酸铵时土壤溶液中氟含量最高。硝酸钠肥料略有降低土壤溶液酸度的作用,使 $Al(OH)_3$ 水解,土壤 Al^{3+} 活度增加,形成水溶性的稳定 $F-Al$ 络合物,因此土壤溶液中氟含量稍有增强。

氮、磷、钾配施条件下,添加硫酸钾肥料进入土壤时, K^+ 可与土壤胶粒上的阳离子进行交换, SO_4^{2-} 残留在土壤溶液中,使土壤溶液pH值降低(pH值在3.87~4.18之间),促进了土壤中氟的溶出作用,因此添加硫酸钾可以增加土壤溶液中氟含量;磷酸氢二钠肥料溶液为碱性,使土壤溶液pH值升高(pH值在3.91~4.23之间),土壤吸附氟的能力增强,所以添加磷肥(磷酸氢二钠)可显著降低土壤溶液中的氟含量;因而,在相同氮水平下,土壤溶液中氟含量基本为: $N+K>N+P+K>N>N+P$ 。

前期的盆栽试验结果表明^[24],单施尿素后短期内(10 d)土壤铵态氮含量显著增加,pH值显著增加,土壤水溶态氟含量降低,但长期(20或

30 d后) 结果则与之相反, 因此, 本文结果尚有一定局限性, 为施肥后的短期效果。在尿素基础上增施硫酸钾, 与单施尿素相比, 短期内 (10 d) 可使土壤 pH 值略有降低, 土壤水溶态氟含量略有增加; 总体看, 水溶态氟含量与尿素用量成极显著正相关, 与磷、钾 (过磷酸钙和硫酸钾) 施用量均无显著相关性, 与 pH 值成极显著负相关。以上培养试验结果与本文模拟浸提结果相一致, 可见, 本结果有一定的可靠性, 可以为合理施肥降低茶园土壤氟的有效性提供理论依据。

因此, 在茶园施肥时不仅要考虑茶树的养分需求, 还要根据需求选择合适的肥料形态, 通过肥料在土壤中的反应, 调整土壤 pH 值, 使土壤中氟的溶出或有效性降低, 从而达到降低土壤甚至茶叶中氟含量的目的。

4 结论

单施氮肥时, 铵态氮和硝态氮可以增加茶园土壤溶液中氟含量, 酰胺态氮则相反, 三者对土壤溶液中氟含量的影响随施肥时间和氮肥水平的增加而增加。氮、磷、钾配施时, 相同磷、钾水平下, 土壤溶液中氟含量随氮肥 (硫酸铵) 水平的增加而显著增加, 同样施氮条件下, 土壤溶液中氟含量的大小基本为: $N + K > N + P + K > N > N + P$ 。氮肥单施及与磷、钾配施时, 施肥后 48 h 土壤溶液中氟含量均与土壤溶液 pH 值负相关。

在茶园中施用适量的尿素, 或者硫酸铵配施磷肥或磷、钾肥, 在一定时间内可以提升土壤 pH 值, 进而降低土壤溶液中的氟含量。

参考文献:

- [1] Chan L, Mehra A, Saikat S, et al. Human exposure assessment of fluoride from tea (*Camellia sinensis* L.): AUK based issue [J]. *Food Research International*, 2013, 51 (2): 564-570.
- [2] 龚自明, 郑鹏程, 李传忠, 等. 不同低氟品种青砖茶适制性研究初报 [J]. *湖北农业科学*, 2012, 51 (24): 5690-5692, 5712.
- [3] 钟兴刚, 粟本文, 谭正初, 等. 降低人体摄入砖茶氟含量的技术措施 [J]. *贵州科学*, 2008, 26 (2): 58-60.
- [4] 陈玉琼, 倪德江, 春晓娅, 等. 不同杀青方式对青砖茶原料氟含量的影响 [J]. *湖北农业科学*, 2011, 50 (6): 1193-1195.
- [5] 李艳红, 张慧敏, 陈波, 等. 砖茶冲泡方法对茶氟浸出浓度的影响 [J]. *卫生研究*, 2012, 41 (2): 321-322.
- [6] 王凌霄, 胡红青, 闵艳林, 等. 茶园土壤水溶性氟含量的模拟调控 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31 (7): 1517-1525.
- [7] 苏祝成, 陆德彪, 朱有为, 等. 浙江山区茶园茶叶氟含量及影响因素 [J]. *林业科学*, 2009, 45 (12): 135-138.
- [8] 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.
- [9] 邵红建, 金友前, 董艳红, 等. 水溶性有机质对茶园土壤氟形态的影响 [J]. *安徽农业大学学报*, 2012, 39 (3): 389-393.
- [10] Zhang L, Li Q, Ma L F, et al. Characterization of fluoride uptake by roots of tea plants [*Camellia sinensis* (L) O. Kuntze] [J]. *Plant and Soil*, 2013, 366 (1): 659-669.
- [11] Arnesen A K M. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils [J]. *Plant and Soil*, 1997, 191 (1): 13-25.
- [12] Evdokimova G A. Fluorine in the soils of the White Sea Basin and bioindication of pollution [J]. *Chemosphere*, 2001, 42 (1): 35-43.
- [13] 马立锋, 阮建云, 石元值, 等. 中国茶叶中的氟近十年来的研究进展 [J]. *生态环境*, 2003, 12 (3): 342-345.
- [14] 颜明娟, 林琼, 吴一群, 等. 不同施氮措施对茶叶品质及茶园土壤环境的影响 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23 (3): 452-456.
- [15] 林新坚, 黄东风, 李卫华, 等. 施肥模式对茶叶产量、营养累积及土壤肥力的影响 [J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20 (2): 151-157.
- [16] 朱旭君, 王玉花, 张瑜, 等. 施肥结构对茶园土壤氮素营养及茶叶产量品质的影响 [J]. *茶叶科学*, 2015, 35 (3): 248-254.
- [17] 袁维翰, 常志军, 刘建玲, 等. 花生-春玉米轮作中氮磷钾的产量效应与养分平衡 [J]. *中国土壤与肥料*, 2014, (2): 35-39.
- [18] 徐虎, 中华平, 张文菊, 等. 长期不同管理措施下红壤剖面碳、氮储量变化特征 [J]. *中国土壤与肥料*, 2016, (4): 24-31.
- [19] 王火焰, 周健民, 陈小琴, 等. 氮磷钾肥料在土壤中转化过程的交互作用 II. 硫酸铵在水稻土中的转化 [J]. *土壤学报*, 2005, 42 (1): 70-77.
- [20] 郑达贤, 沙济琴. 中国茶园土壤和茶树中的矿质元素 [J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012. 187-191.
- [21] 张永利, 廖万有, 王焯军, 等. 土壤 pH 对茶园土壤有效氟含量的影响 [J]. *安徽农业大学学报*, 2013, 40 (2): 250-253.
- [22] 胡霁堂. 植物营养学 (下). (第 2 版) [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [23] 陈卓. 茶园土壤/茶叶体系中氟的环境地球化学特征及迁移规律 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [24] 张永利, 廖万有, 王焯军, 等. 氮肥对茶园土壤氟赋存形态及转化的影响 [J]. *农业资源与环境学报*, 2015, 32 (5): 436-442.

Effects of N, P and K fertilizer on the concentration of fluoride in tea garden soil solution

ZHANG Yong-li, WANG Ye-jun, SONG Li, SU You-jian, LUO Yi, LIAO Wan-you* (Tea Research Institute, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Huangshan Anhui 245000)

Abstract: Laboratory simulation experiment was conducted by designing different forms and levels of N fertilizer and different levels of P and K fertilizer. Fertilizer solution was added into the soil according to the fertilizer concentration in the soil after fertilization, then the pH value of soil solution and the concentration of fluoride in it was determined at different times after fertilization for analyzing the effects of N, P and K fertilizer on the concentration of fluoride in soil solution under tea garden soil. The results were as followed: (1) Under the condition of single N fertilizer, the application of ammonium nitrogen and nitrate nitrogen increased the concentration of fluoride in soil solution, while amide nitrogen reduced the concentration of fluorine in the soil solution. The effects of the three forms of N fertilizer increased with time and N level. The concentration of fluoride in soil solution was negatively significant correlated with the pH value of soil solution ($r = -0.658^{**}$) at 48 hour after fertilization. Nitrogen forms influenced the concentration of fluoride in soil solution by influencing the pH value of soil solution. (2) Under the condition of the same level of P and K, the concentration of fluoride in soil solution increased with the level of N. The application of P fertilizer significantly reduced the concentration of fluoride in soil solution, while K fertilizer increased it. Under the condition of the same level of N, the order of fluoride concentration in soil solution basically was $N + K > N + P + K > N > N + P$. Fluoride content in soil solution was highly positive correlated with N level ($P < 0.01$), while it was highly negative correlated with the pH value of soil solution ($P < 0.01$) at 48 hour after fertilization. The effect of N, P and K fertilizer on the concentration of fluoride in tea garden soil solution mainly caused by N fertilizer and the pH value of soil solution. Applying moderate amide N, or with P or P and K, in the tea garden can increase soil pH in some periods, reduce the concentration of fluoride in tea garden soil solution. Thus it provides a theoretical basis for reducing the availability of fluorine in tea garden soil by rational fertilization.

Key words: N, P, K fertilizer; soil solution; fluoride content; pH value