

# 温室土壤酸化评估的不同 pH 测定方法比较研究

王媛华<sup>1,2</sup>, 段增强<sup>1\*</sup>, 董金龙<sup>1,2</sup>, 赵宇<sup>1</sup>, 汤英<sup>1,2</sup>, 李汛<sup>1</sup>

(1.中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**为筛选出适合于温室土壤酸化评估的 pH 测定方法,以温室中常见的褐土、潮土和水稻土为研究对象,设置不同的 KNO<sub>3</sub> 和复合肥(N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O, 15%-15%-15%)梯度,用五种方法:水浸提测定 pH(pHw)、0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 浸提测定 pH[pH(CaCl<sub>2</sub>)],饱和泥浆测定 pH(pHw)、田间浓度模拟测定 pH[pH(salt)]以及石灰位(pHw-0.5pCa),测定各处理土壤的 pH 值,并对添加 KNO<sub>3</sub> 和复合肥后土壤的酸化状况进行评估。结果表明, KNO<sub>3</sub> 累积在土壤中,虽然没有引入 H<sup>+</sup>,却使 pHw 下降 0.34~1.41 个单位,盐分含量越高, pH 下降程度越大;复合肥施入土壤中,氮肥转化过程中净释放 H<sup>+</sup>,加之盐分积累的影响,导致 pHw 下降 0.78~2.01 个单位。对于其余四种 pH 测定方法, KNO<sub>3</sub> 使 pH(CaCl<sub>2</sub>)、pHw、pH(salt)、pHw-0.5pCa 分别下降了 0~0.06、0.36~0.64、0.17~0.74、0.07~0.19 个单位,复合肥使 pH(CaCl<sub>2</sub>)、pHw、pH(salt)、pHw-0.5pCa 分别下降了 0.28~1.49、0.51~1.87、0.57~1.89、0.53~1.56 个单位。因此,温室中有盐分积累时,若用 pHw 作为酸化评判标准,计算质子引入量,不考虑盐分的影响,会高估土壤的酸化速率。五种 pH 测定方法中, pH(CaCl<sub>2</sub>)与 pHw-0.5pCa 值比较稳定,受土壤盐分含量影响较小。考虑到盐分积累对 pH 测定的影响、土壤酸化评估的准确程度以及测定的简易程度,认为 pH(CaCl<sub>2</sub>)与 pHw-0.5pCa 是用于温室土壤酸化评估的最佳选择。

**关键词:** pH; 测定; 酸化评估; 设施土壤; 盐分积累; 次生盐渍化

**中图分类号:** S153 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)11-2164-07 **doi:** 10.11654/jaes.2014.11.014

## Comparative Study of Different pH Determination Methods for Assessing Soil Acidification in Greenhouse System

WANG Ai-hua<sup>1,2</sup>, DUAN Zeng-qiang<sup>1\*</sup>, DONG Jin-long<sup>1,2</sup>, ZHAO Yu<sup>1</sup>, TANG Ying<sup>1,2</sup>, LI Xun<sup>1</sup>

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Five methods for pH determination were compared to seek an optimal assessment method of greenhouse soil acidification. Various amounts of KNO<sub>3</sub> were added to obtain soils with a series of salinity without introducing foreign H<sup>+</sup>, while compound fertilizer(N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O, 15%-15%-15%) was applied to get soils with a series of salinity with foreign H<sup>+</sup> inputs. These soils were subjected to incubation in greenhouse for three months. After that, soil pH was determined in distilled water without CO<sub>2</sub>(pHw), 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution[pH(CaCl<sub>2</sub>)], saturated paste(pHw), various concentrations of CaCl<sub>2</sub> solution equal to salt concentration in field moist soil solution[pH(salt)], and lime potential(pHw-0.5pCa). The pHw, pH(CaCl<sub>2</sub>), pHw, pH(salt), and pHw-0.5pCa values dropped by 0.02~1.41, 0~0.06, 0.36~0.64, 0.17~0.74, and 0.07~0.19 unit by KNO<sub>3</sub> addition, and by 0.78~2.01, 0.28~1.49, 0.51~1.87, 0.57~1.89, and 0.53~1.56 unit by compound fertilizer addition, respectively. Hence, the pHw method over-estimated net acid addition and acidification in greenhouse systems. pH(CaCl<sub>2</sub>) and pHw-0.5pCa would be the best methods for assessment of greenhouse soil acidification.

**Keywords:** pH; determination; acidification assessment; greenhouse soil; salt accumulation; secondary salinization

在目前农业生产施氮水平极高的背景下<sup>[1-2]</sup>,一方面氮循环致酸,一方面作物收获后运离生产地使土壤

酸化加重,我国双季稻作区每年每公顷可引入 30~50 kmol H<sup>+</sup>,而蔬菜地可高达约 230 kmol H<sup>+</sup>,使我国农田土壤呈现出酸化趋势,28 年间 pH 降低了 0.13~0.80 个单位,是酸沉降导致酸化速率的 10~100 倍<sup>[3]</sup>。长此以往,将会使土壤质量逐步恶化,阻碍农业生产的可持续发展。酸化速率常以 pH 值作为评判标准,因此 pH 值的测定方法对土壤酸化评估的准确性具有很大

收稿日期:2014-04-17

基金项目:国家科技支撑计划(2014BAD14B04);国家自然科学基金(41401257);江苏省自然科学基金(BK20141054)

作者简介:王媛华(1986—),女,湖北人,博士研究生,主要从事温室土壤的酸化与次生盐渍化研究。E-mail:ahwang@issas.ac.cn

\*通信作者:段增强 E-mail:zqduan@issas.ac.cn

影响,研究不同 pH 测定方法对土壤酸化评估的影响对制订合理的农业生产调控措施具有重要意义。

土壤的酸化是指土壤中氢离子(即质子)增加的过程<sup>[4]</sup>。由于土壤-植物系统内生物化学反应多与质子的循环密切相关<sup>[5]</sup>,质子收支的精确计算比较复杂,而在 pH4.0~7.0 范围内,pH 的变化量与酸碱引入量呈直线相关,因此通常用某个时间段内 pH 的变化量与土壤酸碱缓冲容量、容重、体积的乘积<sup>[6-8]</sup>来反映土壤中质子的净增加量。pH 值的下降在此等同于质子增加,即土壤发生了酸化。pH 的波动与很多因素有关,如氧化还原电位、二氧化碳分压、浸提时的水土比、电解质浓度、土样磨碎程度、平衡时间、液接电位、悬液效应等<sup>[9]</sup>。在通常的研究过程中,会统一实验操作流程,很多因素可以排除在外,pH 值之间具有可比性。但是,土壤积盐后导致的 pH 变化不会因为取样、测定条件统一而完全消失。在农田土壤尤其是在温室土壤中,由于大量施肥引入大量质子<sup>[2,7-8,10-12]</sup>,质子与土壤中碳酸盐、硅酸盐反应或与交换性盐基离子交换,可生成大量的可溶性中性盐或近中性盐,过量的肥料以及肥料中的副产物也会大量残留在土壤中成为盐,因作物吸收能力有限又缺少雨水淋洗,累积在土壤中使土壤发生次生盐渍化。而 pH 的测定受可溶性盐影响,只要土壤中有少量电解质存在即可使 pH 降低 0.5 甚至更多<sup>[9]</sup>。因此,农田土壤尤其是设施土壤的 pH 测定势必受到可溶性盐的严重影响,进而影响对酸化程度的判断。从目前文献报道数据来看,虽然盐分积累对作物生长及土壤质量退化的影响引起了广泛的关注,但盐分积累对 pH 测定的影响并未引起研究者的足够重视<sup>[2,3,10-12]</sup>,在测定 pH 时通常以水浸提土壤,这样不能消除盐分积累对 pH 测定的影响。

而一些其他常用的用来反映土壤 pH 状况的方法,如:测定饱和泥浆的 pH 值、用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 或 1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 浸提土壤后测定悬液的 pH 值以及测定土壤石灰位等<sup>[13-14]</sup>,其共同点均在于尽可能反映田间真实状况下的 pH 值,对含盐土壤的适用性还有待考察。

本研究以温室常见的三种土壤——褐土、潮土和水稻土为研究对象,通过添加不同量的 KNO<sub>3</sub> 和复合肥(N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O,15%-15%-15%),模拟温室土壤的酸化与次生盐渍化,以研究不同 pH 测定方法对温室土壤酸化评估的影响,并筛选出适合于温室土壤酸化评估的 pH 测定方法,为制订合理的农业生产调控措施提供技术保障。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与预处理

本研究选取三种露地耕层土壤样品:潮土(棉花地)、褐土(玉米地)、水稻土(闲置),分别取自安徽和县、山东寿光、江苏太仓典型设施蔬菜栽培区域,其基本性质见表 1。按“梅花五点法”选点,取 0~20 cm 土壤,混匀。样品采回后除杂、风干,过 2 mm 筛保存。

### 1.2 试验处理及实施

每种土壤均设置四个 KNO<sub>3</sub> 浓度处理:0、2.30、4.60、6.90 g·kg<sup>-1</sup>,相当于大棚内耕层土壤不施、一年、两年和三年的氮肥施用量(参考数据来源于四个采样区的走访调查结果,相当于年施氮量 828 kg·hm<sup>-2</sup>);三个复合肥(N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O,15%-15%-15%)浓度处理:2.12、4.24、6.36 g·kg<sup>-1</sup>,相当于大棚内耕层土壤一年、两年和三年的复合肥施用量,氮含量与 KNO<sub>3</sub> 处理氮含量等量,且复合肥为硫酸钾型复合肥。将 KNO<sub>3</sub>

表 1 土样的基本性质

Table 1 Basic properties of soil samples

| 项目                                                 | 潮土 Alluvia soil | 褐土 Cinnamon soil | 水稻土 Paddy soil |
|----------------------------------------------------|-----------------|------------------|----------------|
| 饱和持水量 WHC/%                                        | 40.90           | 39.83            | 55.70          |
| 有机质 Organic matter/g·kg <sup>-1</sup>              | 20.25           | 14.77            | 19.17          |
| 酸碱缓冲容量 pHBC/mmol H <sup>+</sup> ·kg <sup>-1</sup>  | 63.61           | 24.98            | 151.13         |
| 有效阳离子交换量 ECEC/cmol(+)·kg <sup>-1</sup>             | 26.62           | 20.92            | 38.73          |
| 交换性钙饱和度 Exchangeable calcium percentage/%          | 87.60           | 86.62            | 91.75          |
| 交换性酸 Exchangeable acidity/cmol(+)·kg <sup>-1</sup> | 0.00            | 0.00             | 0.00           |
| pHw                                                | 7.60            | 7.75             | 8.01           |
| pHw-0.5pCa                                         | 5.57            | 5.62             | 5.79           |
| pH(CaCl <sub>2</sub> )                             | 7.01            | 7.01             | 7.36           |
| 电导 EC/μS·cm <sup>-1</sup>                          | 140.1           | 68.68            | 112.3          |

注:pHw 为水浸提测定的 pH 值;pH(CaCl<sub>2</sub>)为 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 浸提测定的 pH 值。

Note:pHw,determination of pH in suspension of soil in water;pH(CaCl<sub>2</sub>),determination of pH in 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>.

或复合肥粉末与土壤混匀后,再根据土壤的实际含水量补充一定量蒸馏水使土壤含水量达到 60% WHC。调节含水量时,先将蒸馏水均匀喷洒到土壤上,混匀,然后用黑色塑料花盆装好,置于玻璃温室内培养。花盆表面用黑色塑料薄膜覆盖,以减少水分散失。土壤培养三个月(2012 年 11 月—2013 年 1 月)后风干,过 1 mm 筛保存,表 2 为培养结束后土壤的 EC 值。

表 2 培养结束后土壤的 EC 值( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

Table 2 EC values of soil samples incubated for three months

| 肥料<br>Fertilizer              | 添加量<br>Amount of<br>fertilizer added/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 潮土<br>Alluvial soil | 褐土<br>Cinnamon soil | 水稻土<br>Paddy soil |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| $\text{KNO}_3$                | 0                                                                   | 177.3(0.7)          | 81.99(0.60)         | 133.4(1.7)        |
|                               | 2.30                                                                | 661.9(3.8)          | 570.7(2.3)          | 599.8(3.8)        |
|                               | 4.60                                                                | 1142.7(5.0)         | 1055(6)             | 1088(5)           |
|                               | 6.90                                                                | 1581(2)             | 1486(9)             | 1541(12)          |
| 复合肥<br>Compound<br>fertilizer | 2.12                                                                | 719.9(0.6)          | 593.9(3.3)          | 645.9(6.5)        |
|                               | 4.24                                                                | 1264(7)             | 1052(3)             | 1174(6)           |
|                               | 6.36                                                                | 1626(4)             | 1321(6)             | 1728(8)           |

注:括号内数字为标准差。

Note: Standard deviations are listed within the parentheses.

制备好的土壤用五种方法测定 pH 值:

(1)pHw——去二氧化碳蒸馏水浸提测定,这是比较通用的 pH 测定方法。

(2)pH( $\text{CaCl}_2$ )—— $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  浸提测定,这是国际 pH 测定标准方法之一(ISO 10390)。

(3)pHw——饱和泥浆法:称 20 g 土置于 100 mL 离心管中,调节土壤含水量到 105%WHC,置于涡旋仪上搅拌 1 min,静置 30 min 后测定 pH,该方法被认为更接近田间真实情况。

(4)pH(salt)——田间浓度模拟:根据各处理土壤的总体 EC 值状况(表 2)配制 0.010、0.045、0.135、 $0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  溶液,按照液土比 5:1 分别浸提添加量为 0、2.30(或 2.12)、4.60(或 4.24)、6.90(或 6.36)  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\text{KNO}_3$ (或复合肥)处理土壤,再测定 pH。配制浸提液浓度相当于土壤中可溶性盐在土壤含水量为 20%(旱地一般状况下的含水量)时完全溶解在土壤溶液中的浓度。

(5)pHw-0.5pCa——石灰位:先测定水浸提液的 pHw 值,然后测定土壤的 pCa,用 pHw 减去 0.5pCa 即为石灰位,是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  化学位的简单函数,该值被认为不受水土比及土壤盐分含量的影响<sup>[4]</sup>。

### 1.3 分析方法

pH、pCa 分别为  $\text{H}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  活度的负对数,用同一台 PHS-3C 型酸度计分别配上玻璃复合电极和钙离

子选择性电极测定,液土比为 5:1。电导(EC)用 DDS-11A 型电导仪测定,液土比为 5:1。饱和持水量用环刀法测定<sup>[13]</sup>;有机质、EC、活性铁铝锰均采用常规方法测定<sup>[13]</sup>;交换性盐基离子用 EDTA-铈盐快速法浸提上 ICP 测定<sup>[13]</sup>;交换性酸用  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KCl}$  淋洗法测定<sup>[13]</sup>;有效阳离子交换量(ECEC)为交换性盐基离子与交换性酸的总和<sup>[13]</sup>。酸化效应应用  $\Delta\text{pH}$  表示,为  $\text{KNO}_3$  或复合肥添加处理与 0 添加处理(对照)pH 值之差。

酸碱缓冲容量(pHBC)测定<sup>[14]</sup>:称取 5 g 土壤样品 7 份置于 7 个 100 mL 塑料瓶中,然后按等差数列形式加入已标定的  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液数毫升,配成 7 个酸梯度,最后补充一定量的去离子水,使加入的溶液总体积为 25 mL,同时做仅加去离子水的空白处理,所有酸梯度均做 3 次重复。土壤悬液振荡 1 h 后,恒温  $25\text{ }^\circ\text{C}$  培养,期间每天用力往复摇匀一次,平衡 7 d 后用复合电极测定土壤 pH 值。

### 1.4 数据处理

数据采用 Excel 2003 和 SPSS 16.0 软件进行统计分析,多重比较用 Duncan 法( $P<0.05$ )。由于所用土壤为风干土,三个重复之间 pH 值误差极小( $\pm 0.05$ ),所以文中图表内 pH 值均不带误差线或误差范围值。

## 2 结果

### 2.1 土壤酸缓冲容量

图 1 结果表明,对于受试的三种土壤, $\text{H}^+$ 加入量与 pH 值之间具有显著的线性相关性。pH 每降低一个单位,在潮土、褐土、水稻土上分别需要引入  $\text{H}^+$  63.61、24.98、151.13  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

### 2.2 不同 pH 测定方法间的相关性分析

五种方法的测定值从大到小顺序依次为 pHw、

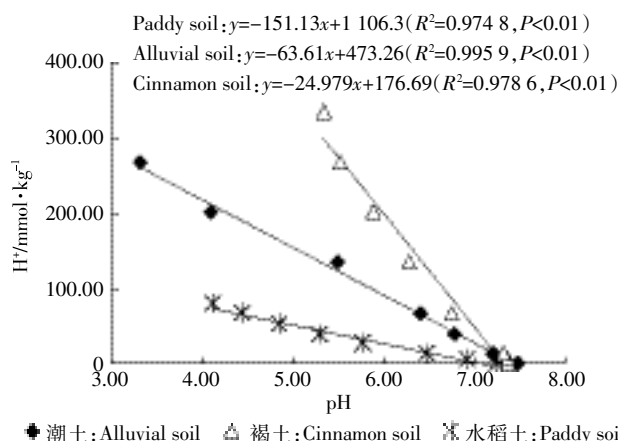


图 1 三种土壤的酸碱缓冲容量

Figure 1 pH buffer capacity of three soils

pH(CaCl<sub>2</sub>)、pHw”、pH(salt)、pHw-0.5pCa。将 pHw 与其余四种 pH 测定方法测得的数据进行相关性分析,结果(表3)表明:在三种土壤上,pHw 与其余四种 pH 测定方法测定值间均有显著的相关性,且可以用线性方程进行很好的拟合,说明不同方法测定值之间可以进行换算。换算时,在 pH5.5~8.5 间,可以忽略土壤类型、pH 值和 EC 值的影响。

### 2.3 不同 pH 测定方法对酸化评估的影响

添加 KNO<sub>3</sub> 后,除 pH(CaCl<sub>2</sub>)测定值变化较小外,其余方法测定值均随着添加量的增加而显著下降,但

每 2.30 g·kg<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 引起的 pH 差异随添加量的增多而减小。KNO<sub>3</sub> 引起 pH 的下降程度因测定方法不同而不同,总体表现为 pHw、pH(salt)和pHw”计算出的酸化程度大于 pHw-0.5pCa 和 pH(CaCl<sub>2</sub>),其中 pH(CaCl<sub>2</sub>)受 KNO<sub>3</sub> 影响最小(表 4)。

添加复合肥后,土壤 pH 均显著下降,且随着复合肥添加量增多下降程度增大,但褐土在添加量高于 4.24 g·kg<sup>-1</sup> 时 pH 值又显著增高。复合肥引起 pH 的下降程度因测定方法不同而不同,总体表现为 pHw>pH(salt)>pHw”>pHw-0.5pCa>pH(CaCl<sub>2</sub>),与 KNO<sub>3</sub> 处理规律基本一致(表 5)。

复合肥处理 EC 值与等氮的 KNO<sub>3</sub> 处理 EC 值相差较小(表 2),而复合肥处理 pH 下降程度均显著大于等氮 KNO<sub>3</sub> 处理(表 4),若将两处理 pH 值相减,即可消除一部分盐的影响,得到较为准确的酸化程度,这部分 pH 变化应主要由氮转化过程净释放的 H<sup>+</sup>造成。表 5 结果表明,除 pH(CaCl<sub>2</sub>)波动较小外,两处理相减后得到的各种方法测定的 pH 变化程度大大减小。H<sup>+</sup>引入造成的 pH 下降程度因测定方法不同而不同,潮土:pHw=pHw-0.5pCa>pH(salt)>pH(CaCl<sub>2</sub>)>pHw”;褐土:pH(CaCl<sub>2</sub>)>pHw-0.5pCa>pHw>pH(salt)≥

表 3 pHw 与其他方法测定的 pH 值进行线性拟合的相关性决定系数

Table 3 Coefficients of determination for correlation between pHw and pH determined by other methods

| $R^2(n=21)$            | pHw              |                  |                |
|------------------------|------------------|------------------|----------------|
|                        | 潮土 Alluvial soil | 褐土 Cinnamon soil | 水稻土 Paddy soil |
| pH(CaCl <sub>2</sub> ) | 0.916 2**        | 0.898 6**        | 0.881 5**      |
| pHw”                   | 0.965 4**        | 0.992 8**        | 0.961 5**      |
| pH(salt)               | 0.978 6**        | 0.987 3**        | 0.950 7**      |
| pHw-0.5pCa             | 0.941 3**        | 0.938 8**        | 0.958 9**      |

注:\*\*表示在  $P<0.01$  水平上显著相关。

Note:\*\* indicates significant correlation at  $P<0.01$  level.

表 4 基于不同 pH 测定方法的酸化评估结果  $\Delta$ pH

Table 4 Assessments of soil acidification based on different pH determination methods

| 土壤类型 Soil type      | 肥料 Fertilizer              | 添加量 Amount of fertilizer added/g·kg <sup>-1</sup> | pHw     | pH(CaCl <sub>2</sub> ) | pHw”    | pH(salt) | pHw-0.5pCa |
|---------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|---------|------------------------|---------|----------|------------|
| 潮土<br>Alluvial soil | KNO <sub>3</sub>           | 2.30                                              | -0.34aD | -0.02aA                | -0.36aD | -0.17aC  | -0.07aB    |
|                     |                            | 4.60                                              | -0.43bC | -0.03aA                | -0.44bC | -0.42bC  | -0.07aB    |
|                     |                            | 6.90                                              | -0.48cC | -0.05bA                | -0.52cD | -0.49cC  | -0.09bB    |
|                     | 复合肥<br>Compound fertilizer | 2.12                                              | -0.78aD | -0.28aA                | -0.51aB | -0.57aC  | -0.53aB    |
|                     |                            | 4.24                                              | -1.31bD | -0.69bA                | -0.98bC | -1.15bE  | -0.94bB    |
|                     |                            | 6.36                                              | -1.58cE | -0.96cA                | -1.31cC | -1.48cD  | -1.20cB    |
| 褐土<br>Cinnamon soil | KNO <sub>3</sub>           | 2.30                                              | -0.51aD | -0.01aA                | -0.40aC | -0.39aC  | -0.13aB    |
|                     |                            | 4.60                                              | -0.65bD | -0.04bA                | -0.61bC | -0.60bC  | -0.14aB    |
|                     |                            | 6.90                                              | -0.71cD | -0.06cA                | -0.62bC | -0.69cD  | -0.19bB    |
|                     | 复合肥<br>Compound fertilizer | 2.12                                              | -1.40aD | -0.95aA                | -1.13aC | -1.13aC  | -1.03aB    |
|                     |                            | 4.24                                              | -2.01cD | -1.49cA                | -1.87cC | -1.89cC  | -1.56cB    |
|                     |                            | 6.36                                              | -1.83bD | -1.29bA                | -1.70bC | -1.81bD  | -1.37bB    |
| 水稻土<br>Paddy soil   | KNO <sub>3</sub>           | 2.30                                              | -0.36aC | -0.02bA                | -0.46aD | -0.53aE  | -0.18bB    |
|                     |                            | 4.60                                              | -0.46bC | -0.02bA                | -0.57bD | -0.70bE  | -0.18bB    |
|                     |                            | 6.90                                              | -0.47bC | 0.00aA                 | -0.64cD | -0.74cE  | -0.14aB    |
|                     | 复合肥<br>Compound fertilizer | 2.12                                              | -0.84aD | -0.56aA                | -0.77aC | -0.86aD  | -0.62aB    |
|                     |                            | 4.24                                              | -1.17bD | -0.73bA                | -1.06bC | -1.21bE  | -0.81bB    |
|                     |                            | 6.36                                              | -1.41cD | -0.94cA                | -1.26cC | -1.43cD  | -1.00cB    |

注:表中数据为 3 个重复的平均值;不同小写字母表示同一土壤不同处理间在 0.05 水平上差异显著;不同大写字母表示同一处理不同 pH 测定方法间在 0.05 水平上差异显著。

Note: Each value is the average of three replicates; Different lowercase letters in the same soil type mean significant difference between treatments at 5% level; Different uppercase letters in same treatment mean significant difference between different pH determination methods at 5% level.

表5 复合肥处理与等氮的  $\text{KNO}_3$  处理 pH 值之差

Table 5 Difference of pH values between soils treated with compound fertilizert and potassium nitrate

| 土壤类型 Soil type   | 复合肥添加量 Amount of compound fertilizer added/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | pHw   | pH( $\text{CaCl}_2$ ) | pHw"  | pH(salt) | pHw-0.5pCa |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------|-------|----------|------------|
| 潮土 Alluvial soil | 2.12                                                                        | -0.44 | -0.26                 | -0.15 | -0.40    | -0.46      |
|                  | 4.24                                                                        | -0.88 | -0.66                 | -0.54 | -0.74    | -0.87      |
|                  | 6.36                                                                        | -1.10 | -0.91                 | -0.79 | -0.99    | -1.11      |
| 褐土 Cinnamon soil | 2.12                                                                        | -0.89 | -0.93                 | -0.73 | -0.73    | -0.89      |
|                  | 4.24                                                                        | -1.36 | -1.45                 | -1.26 | -1.28    | -1.42      |
|                  | 6.36                                                                        | -1.11 | -1.23                 | -1.08 | -1.12    | -1.18      |
| 水稻土 Paddy soil   | 2.12                                                                        | -0.48 | -0.54                 | -0.30 | -0.33    | -0.43      |
|                  | 4.24                                                                        | -0.71 | -0.71                 | -0.49 | -0.51    | -0.64      |
|                  | 6.36                                                                        | -0.95 | -0.94                 | -0.63 | -0.69    | -0.87      |

pHw"; 水稻土:  $\text{pH}(\text{CaCl}_2) \geq \text{pHw} > \text{pHw} - 0.5\text{pCa} > \text{pH}(\text{salt}) > \text{pHw}''$ 。从表5还可以看出,潮土 pHw、 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 降低程度与复合肥添加量呈正比关系,表明消除盐的影响后复合肥的酸化效应更明显。

### 3 讨论

#### 3.1 盐分积累对 pH 测定的影响

对于不含可溶性盐的土壤,其 pH 主要取决于各种交换性离子的离解情况,且交换性盐基离子与交换性  $\text{H}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的相对比例起决定性作用<sup>[15]</sup>。当土壤含有可溶性盐时,影响土壤 pH 的机理则较为复杂,目前主要有以下三种观点:

(1)离子交换。可溶性盐的阳离子和阴离子可以分别取代土粒表面上的交换性  $\text{H}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$ , pH 的变化取决于代换出来的  $\text{H}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的数量与  $\text{OH}^-$  数量之差<sup>[15]</sup>。我国大多数土壤胶体所带的负电荷量超过正电荷量,吸附的  $\text{H}^+$  数量超过  $\text{OH}^-$ , 所以在盐溶液中的 pH 值总是较在水中的低<sup>[15]</sup>。本研究中含盐量越高, pH 越低,  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 、pHw" 和  $\text{pH}(\text{salt})$  低于 pHw 均证明了这一点。但是 Miller 等<sup>[16]</sup>发现 pH 下降所需要的  $\text{H}^+$  数量显著高于盐置换下来的  $\text{H}^+$  数量,因此 pH 的变化不能完全由离子交换来解释。对于中性及碱性土壤,基本无交换性酸存在, pH 的下降应另有原因。

(2)液接电位。通常使用的 pH 校准缓冲液离子强度高出土壤浸提液离子强度数十甚至上百倍,并且校准缓冲溶液的离子组成与土壤浸提液离子组成相差较大,当 pH 玻璃电极从校准缓冲液转入土壤浸提液中测定时,玻璃电极响应会减弱,两次测定间会产生一个液接电位,从而使 pH 读数发生偏移<sup>[16]</sup>。据此观点,土壤中积累一定可溶性盐时,其液接电位比不含盐时小,所以 pH 会发生变化。 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  和  $\text{pHw} - 0.5\text{pCa}$  受盐分影响程度小(表4)也与液接电位较小

有关。但是,土壤体系的液接电位导致的 pH 变化一般小于 0.3<sup>[15]</sup>, 当可溶性盐导致的 pH 变化大于 0.3 时,液接电位无法解释。

(3)质子活度变化。纯化学溶液的 pH 在加中性盐时 pH 也会发生轻微变化<sup>[9]</sup>, 当土壤中有盐分积累时,浸提液中离子强度增大,可能会使土壤中质子活度增大,从而使 pH 下降。

$\text{KNO}_3$  添加处理无任何外源酸引入,所以 pH 的下降应主要由离子交换引起。从五种 pH 测定方法显示的结果(表4)来看,只有  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  和  $\text{pHw} - 0.5\text{pCa}$  受盐分影响的程度较小。对于  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  而言,一种可能是向不同含盐量的土壤中加入盐浸提,会使浸提液的离子强度整体增高,而离子强度高于某一个临界点时,液接电位可能会大大减小, pH 测定受盐分的影响程度也会相应减小;另一种可能是土壤胶体上易于交换的  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  数量有限,交换下的数量随着盐分的增高而增大,但交换的困难度也随着  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  量的增多而增加,因此当盐分含量超过一个临界点时,盐分再增多对 pH 值影响不大,  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$  浓度应已经高于这个临界点,所以  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  受  $\text{KNO}_3$  添加量影响较小。从表4也可以观察到,  $\text{KNO}_3$  添加量越高, pHw 与  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  差异越小,这也证明离子强度提高后再加盐对 pH 测定的影响是逐渐减小的;而对于  $\text{pHw} - 0.5\text{pCa}$  来说,根据 Schofield 的比例定律,在一定范围内,与土壤处于平衡的溶液相中两种离子的比例不受水分数量或外加盐分的影响,而单种离子的数量则是受其影响的<sup>[17]</sup>。因此, pHw 易受盐分影响而氢氧化钙的化学位石灰位  $\text{pHw} - 0.5\text{pCa}$  受盐分影响较小。

#### 3.2 盐分积累对酸化评估的影响

从  $\text{KNO}_3$  处理数据(表4)可以得知,即使没有外源酸的引入,土壤的 pH 也会因为含盐量的增高或电

导值EC的增高(表2)而下降。由于在一定pH范围内,pH的变化程度与酸碱引入量呈正比(图1),土壤酸化速度常用下述公式计算<sup>[6-7]</sup>:

$$\text{酸化速度} = (\text{pH}_0 - \text{pH}_t) \times (\text{pHBC} \times \text{BD} \times V) \div (t_2 - t_1)$$

式中:酸化速度单位为 $\text{mmol H}^+ \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ;pHBC是土壤酸碱缓冲容量( $\text{mmol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}$ );BD是土壤容重( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ );V是土壤体积( $\text{m}^3 \cdot \text{hm}^{-2}$ ); $t_1$ 与 $t_2$ 是两次取样的时间(a)。

若用此式计算含盐温室土壤酸化速度,会高估土壤的酸化速率,误导农业生产调控。而在田间状况下,盐分含量极易受化肥有机肥施用、秸秆还田、生活淤泥还田、气候变化尤其是降水等因素影响<sup>[16,18]</sup>。Guo等<sup>[3]</sup>在分析了1980年中国第一次土壤普查到2008年间耕层土壤pH数据之后发现,28年间中国农田土壤pH降低了0.13~0.80个单位,这个幅度仅需通过改变土壤盐分含量即可达到,褐土中加入 $6.90 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KNO}_3$ 即可使pH下降0.71(表4)。由于中国目前的pH测定基本采用水浸提法,且忽略了可溶性盐对pH测定的影响<sup>[2-3,10-12]</sup>,中国农田土壤的酸化速率是否有如此之快还有待商榷。

复合肥中的氮主要由尿素和铵态氮组成,当向土壤中加入复合肥时,尿素水解能释放 $\text{OH}^-$ ,铵态氮能通过硝化作用生成大量 $\text{H}^+$ ,使土壤pH发生变化(表4),此时pH的变化,一方面是 $\text{H}^+$ 或 $\text{OH}^-$ 增多引起,一方面是由盐分积累增加引起,pH变化的程度取决于土壤中硝化微生物的活性、初始pH、酸碱缓冲容量以及盐分累积状况<sup>[19-24]</sup>。为了获得真实的由酸碱导致的pH变化情况,我们试图将盐的效应从测定值中减去。表5中潮土pHw、pH( $\text{CaCl}_2$ )降低程度与复合肥添加量呈正比,而在表4中此现象不明显,说明消除盐的影响后复合肥的酸化效应规律更明显,酸化评估结果更为准确。

### 3.3 适于酸化评估的pH测定方法

通常认为测定土壤pH时,土壤状态越接近田间真实情况越好,因此推荐用较小的水土比,如饱和泥浆;或是用接近于田间溶液离子强度的浸提液来浸提,如用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 来模拟不含盐土壤的田间状况。测定的pH值与土壤溶液pH值之间需具有良好的线性相关性,且斜率接近1,截距接近于零。本研究中根据这些要求,对比研究了五种pH测定方法。表3的结果表明pHw与其他pH测定方法间均具有显著的线性相关性,互相之间可以进行换算。因此,pHw作为最简单的pH测定方法,可以用来很好地反

映土壤的pH状况。如能获得大量数据进行建模,可以根据所测pHw值换算成田间实际状况下的pH值,并不需要制造各种条件以求测得真实的pH值。当然,五种pH测定方法均可用来反映土壤的相对pH状况,只要方法统一即具有可比性(表3)。尽管如此,并不是五种方法都可以用来进行含盐温室土壤的酸化评估。从表4和表5数据来看,稳定性最好的值为pH( $\text{CaCl}_2$ ),其次是pHw-0.5pCa,而在减掉 $\text{KNO}_3$ 的盐效应后,pHw-0.5pCa及pH( $\text{CaCl}_2$ )与pHw计算的酸化程度值最接近。因此,在五种方法中,受盐分影响较小、酸化评估较为准确的pH测定方法是pH( $\text{CaCl}_2$ )和pHw-0.5pCa。其余三种方法之所以受盐分影响大是因为这些方法均使各处理间盐浓度影响差异更为显著,而pH( $\text{CaCl}_2$ )和pHw-0.5pCa是在努力缩小各处理间盐浓度影响的差异。pH( $\text{CaCl}_2$ )目前已是土壤pH测定方法的国际标准(ISO 10390),大量调查数据表明其与pHw之间具有很好的线性相关性或是曲线相关性<sup>[16,18,25-27]</sup>,可以与pHw之间进行很好的换算,所以推广起来比较容易。只是以前推广的理由是其离子强度与田间状况下不含盐土壤溶液中的离子强度近似,适用于不含盐土壤的pH测定。但前人的调查结果也表明,若将土壤的EC值考虑在内对数据进行校正,pH( $\text{CaCl}_2$ )与pHw之间也具有显著的相关性<sup>[16,18]</sup>,说明pH( $\text{CaCl}_2$ )也可用于含盐土壤的pH测定。本研究表明,pH( $\text{CaCl}_2$ )可以很好地反映含盐土壤的pH状况,进而准确地反映含盐土壤的酸化状况,值得继续推广,而推广理由是这一指标受盐分影响较小,稳定性好,与 $\text{H}^+$ 引入量间具有更好的相关性。石灰位pHw-0.5pCa的概念已经提出近六十年,虽然可以同时反映土壤的氢离子和钙离子状况,具有重要的理论意义和实际意义<sup>[17]</sup>,但历经数十年仍未被普遍采纳。从本研究结果看,此指标对于酸化评估来说是比较准确且简单有效的,因而值得继续推广。

## 4 结论

在无 $\text{H}^+$ 引入的条件下,盐分( $\text{KNO}_3$ )累积在土壤中会导致pH显著下降;复合肥中氮转化后释放的 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}^+$ 会使pH发生显著变化,此时pH的变化由 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}^+$ 数量之差及盐分对pH测定影响的大小共同决定。消除盐分积累对pH测定的影响,可以更好地反映土壤真实的酸化状况。

在潮土、褐土和水稻土上,水浸提pH(pHw)与

0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 浸提 pH[pH(CaCl<sub>2</sub>)]、饱和泥浆测定 pH(pHw)、田间浓度模拟测定 pH[pH(salt)]以及石灰位 pHw-0.5 pCa 间均具有显著的线性相关性,可以相互进行换算。考虑到盐分积累对 pH 测定的影响以及土壤酸化评估的准确程度,pH(CaCl<sub>2</sub>)和 pHw-0.5 pCa 是用于土壤酸化评估的最佳选择。

#### 参考文献:

- [1] Yu H Y, Li T X, Zhang X Z. Nutrient budget and soil nutrient status in greenhouse system[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2010, 9(6): 871-879.
- [2] 黄绍文, 王玉军, 金继运, 等. 我国主要菜区土壤盐分、酸碱性和肥力状况[J]. *植物营养与肥料学报*, 2011, 17(4): 906-918.  
HUANG Shao-wen, WANG Yu-jun, JIN Ji-yun, et al. Status of salinity, pH and nutrients in soils in main vegetable production regions in China[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2011, 17(4): 906-918.
- [3] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327: 1008-1010.
- [4] 于天仁, 陈志成. 土壤中发生的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990.  
YU Tian-ren, CHEN Zhi-cheng. Chemical processes in soil genesis[M]. Beijing: Science Press, 1990.
- [5] Rengel Z. Hand book of soil acidity[M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.
- [6] Robson A D. Soil acidity and plant growth[M]. Sydney: Academic Press, 1989.
- [7] 徐仁扣, Coventry D R. 某些农业措施对土壤酸化的影响[J]. *农业环境保护*, 2002, 21(5): 385-388.  
XU Ren-kou, Coventry D R. Soil acidification as influenced by some agriculture practice[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(5): 385-388.
- [8] 张永春, 汪吉东, 沈明星, 等. 长期不同施肥对太湖地区典型土壤酸化的影响[J]. *土壤学报*, 2010, 47(3): 465-472.  
ZHANG Yong-chun, WANG Ji-dong, SHEN Ming-xing, et al. Effects of long-term fertilization on soil acidification in Taihu Lake region, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3): 465-472.
- [9] 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1976.  
YU Tian-ren. The electrochemical properties and its research methods of the soil[M]. Beijing: Science Press, 1976.
- [10] 范庆锋, 张玉龙, 陈重, 等. 保护地土壤酸度特征及酸化机制研究[J]. *土壤学报*, 2009, 46(3): 466-471.  
FAN Qing-feng, ZHANG Yu-long, CHEN Zhong, et al. Acidity characteristics and acidification mechanism of soils in protected fields[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(3): 466-471.
- [11] 范庆锋, 张玉龙, 陈重. 保护地蔬菜栽培对土壤盐分积累及 pH 值的影响[J]. *水土保持学报*, 2009, 23(1): 103-106.  
FAN Qing-feng, ZHANG Yu-long, CHEN Zhong. Effects of protected field vegetable cultivation on soil salinity accumulating and pH[J]. *Journal of Soil and Water conservation*, 2009, 23(1): 103-106.
- [12] 李廷轩, 张锡洲. 设施栽培条件下土壤质量演变及调控[M]. 北京: 科学出版社, 2011.  
LI Ting-xuan, ZHANG Xi-zhou. Evolution and regulation of soil quality under greenhouse conditions[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [13] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978: 142-195.  
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Analysis of physical and chemical properties of soil[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978: 142-195.
- [14] 姜军, 徐仁扣, 赵安珍. 用酸碱滴定法测定酸性红壤的 pH 缓冲容量[J]. *土壤通报*, 2006, 37(6): 1247-1248.  
JIANG Jun, XU Ren-kou, ZHAO An-zhen. Determination of pH buffer capacity of acid red soils by acid-base titration[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(6): 1247-1248.
- [15] 于天仁, 王振权. 土壤分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 192-262.  
YU Tian-ren, WANG Zhen-quan. Soil analytical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1988: 192-262.
- [16] Miller R O, Kissel D E. Comparison of soil pH methods on soils of North America[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74: 310-316.
- [17] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 252-273.  
YU Tian-ren, JI Guo-liang, DING Chang-pu. Electrochemistry of variable charge soils[M]. Beijing: Science Press, 1996: 252-273.
- [18] Minasny B, Mcbratney A B, Brough D M, et al. Models relating soil pH measurements in water and calcium chloride that incorporate electrolyte concentration[J]. *European Journal of Soil Science*, 2011, 62(5): 728-732.
- [19] Zhao W, Cai Z C, Xu Z H. Does ammonium-based N addition influence nitrification and acidification in humid subtropical soils of China[J]. *Plant and Soil*, 2007, 297(1-2): 213-221.
- [20] Zhao X, Xing G X. Variation in the relationship between nitrification and acidification of subtropical soils as affected by the addition of urea or ammonium sulphate[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(12): 2584-2587.
- [21] Shen W S, Lin X G, Shi W M, et al. Higher rates of nitrogen fertilization decrease soil enzyme activities, microbial functional diversity and nitrification capacity in a Chinese polytunnel greenhouse vegetable land[J]. *Plant Soil*, 2010, 337(1-2): 137-150.
- [22] Saranthechandra S U. Nitrification activities and the changes in the populations of nitrifying bacteria in soil perfused at two different H-ion concentrations[J]. *Plant and Soil*, 1978, 50(1-3): 99-111.
- [23] Martikainen P J. Nitrification in forest soil of different pH as affected by urea, ammonium sulphate and potassium sulphate[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1985, 17(3): 363-367.
- [24] Cheng Y, Wang J, Mary B, et al. Soil pH has contrasting effects on gross and net nitrogen mineralizations in adjacent forest and grassland soils in central Alberta, Canada[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 57: 848-857.
- [25] Aitken R L, Moody P W. Interrelations between soil pH measurements in various electrolytes and soil solution pH in acidic soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1991, 29(4): 483-491.
- [26] Henderson B L, Bui E N. An improved calibration curve between soil pH measured in water and CaCl<sub>2</sub>[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2002, 40(8): 1399-1405.
- [27] Ahern C R, Baker D E, Aitken R L. Models for relating pH measurements in water and calcium chloride for a range of pH, soil types and depths[J]. *Plant and Soil*, 1995, 171(1): 47-52.