

土壤酸化及其调控研究进展^①

徐仁扣

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 本文综述了近 30 年来国内外在土壤酸化及其调控方面的研究进展。重点介绍了土壤自然酸化过程及其酸沉降、铵态氮肥、作物生长和土地利用等对土壤酸化的加速作用; 土壤酸化对土壤肥力、养分循环和土壤生物的影响; 土壤酸化的预测和控制及酸化土壤的改良和修复。本文可为我国南方酸化红壤的改良、利用和管理提供参考。

关键词: 土壤加速酸化; 酸性土壤改良; 酸化控制; 酸沉降; 铵态氮肥

中图分类号: S153

土壤酸化本是一个较为缓慢的自然过程, 但近几十年来由于高强度人为活动的影响, 土壤酸化的进程大大加速, 对生态环境和农业生产的危害加重, 在热带和亚热带地区情况尤为严重。因此, 采取有效措施减缓土壤酸化进程并对严重酸化土壤进行改良和修复, 对保护生态环境和保障农业的可持续发展具有重要意义。本文综述了近 30 年来土壤酸化与调控的主要研究进展, 可为土壤酸化预测与控制及酸性土壤的改良、利用和管理提供参考。

1 土壤自然酸化过程及铁铝氧化物对红壤酸化的抑制

1.1 土壤自然酸化过程

土壤酸化是伴随土壤发生和发育的一个自然过程^[1]。当降雨量大于蒸发量时, 土壤中可以发生淋溶过程, 即进入土壤中的水带着土壤中的可溶性物质沿剖面下迁移进入地下水, 或随地表径流进入地表水。由于 H^+ 的性质非常活泼, 当降雨中含有 H^+ 或土壤中有 H^+ 产生时, 这些 H^+ 很容易与土壤发生反应而消耗土壤中的碱性物质。另一方面, 土壤中的碱性物质也可在淋溶过程中随水分迁移。这两个过程使土壤中的碱性物质不断消耗, 土壤的酸-碱平衡被破坏, 土壤逐渐呈酸性反应。

土壤自然酸化的早期, 土壤中碳酸盐的溶解和硅酸盐矿物的风化消耗 H^+ , 导致土壤 pH 逐渐下降; 随后强烈的淋溶作用使土壤表面交换位上的盐基阳离子逐渐淋失, 交换性酸(交换性氢和交换性铝)逐渐形

成, 土壤呈酸性或强酸性反应。因此, 高温多雨的热带、亚热带地区以及湿润的寒温带地区(北欧和北美)多分布酸性土壤(红壤和灰化土)。土壤自然酸化过程中 H^+ 主要来源于碳酸和有机酸的离解^[2]。

1.2 铁铝氧化物对红壤酸化的抑制作用

强烈的淋溶作用使红壤中的可溶性盐和土壤表面交换性盐基阳离子被大量淋失, H^+ 取代土壤表面的阳离子交换位, 产生交换性酸, 导致土壤酸化。这是土壤自然酸化的一般过程。根据传统土壤酸化理论预测, 随着风化和淋溶作用增强, 土壤发育程度提高, 土壤酸化作用应该增强。但对大量红壤酸度的调查结果并非如此, 图 1 示从海南、广东、广西、湖南、贵州、云南、江西、安徽等南方省份采集的 27 个自然剖面共 66 个红壤样品的土壤 pH 与土壤游离氧化铁含量之间的关系, 分析发现 17 个游离氧化含量低于 100 g/kg 的土壤的 pH 平均值 4.64, 而 49 个游离氧

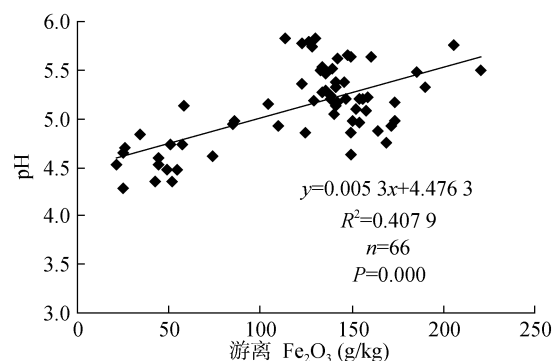


图 1 红壤中游离氧化铁与 pH 之间的关系^[3]
Fig. 1 Correlation between free iron oxide (Fe_o) and pH of red soils

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB441003)资助。

作者简介: 徐仁扣(1965—), 男, 江苏东台人, 博士, 研究员, 主要从事红壤酸化与调控研究。E-mail: rkxu@issas.ac.cn

化含量高于 100 g/kg 的土壤的 pH 平均值为 5.25^[3]。红壤游离氧化铁含量与土壤 pH 之间存在显著的正相关关系。这些结果说明随着土壤发育程度增加,土壤游离氧化铁含量增加,土壤酸化受到一定程度的抑制^[3]。

选择氧化铁含量低的黄棕壤并添加人工合成的氧化铁或氧化铝,然后用电渗析装置对黄棕壤与铁铝氧化物的混合物进行电渗析处理,以不添加铁铝氧化物的黄棕壤作对照,模拟土壤的自然酸化过程^[4-5]。结果表明,经过电渗析处理后,不加铁铝氧化物的黄棕壤发生明显酸化,但添加铁铝氧化物的处理,土壤酸化作用受到显著的抑制,说明铁铝氧化物对土壤酸化的抑制作用在模拟条件下可以重现。进一步研究发现,经过电渗析处理后添加铁铝氧化物的处理土壤有效阳离子交换量(ECEC:代表土壤表面有效负电荷量)低于不添加铁铝氧化物的对照处理,说明电渗析过程中铁铝氧化物导致土壤表面有效负电荷减少,主要由于带负电荷的土壤铝硅酸盐矿物与带正电荷的铁铝氧化物表面双电层的扩散层发生重叠所致。因此,红壤中带相反电荷的颗粒表面扩散层重叠导致土壤表面有效负电荷数量减少是铁铝氧化物抑制红壤自然酸化的主要机制^[3]。当土壤遭受强烈淋溶作用时,土壤溶液中的可溶盐和土壤表面的交换性盐基阳离子逐渐淋失,土壤溶液的离子强度逐渐降低。此时,土壤中带负电荷的铝硅酸盐矿物颗粒表面双电层的扩散层和带正电荷的铁铝氧化物表面双电层的扩散层发生重叠,土壤表面的有效负电荷数量减少。由于土壤表面交换性盐基阳离子淋失后,带正电荷的铁铝氧化物通过扩散层重叠平衡了铝硅酸盐矿物表面的负电荷,抑制了交换酸(交换性 H^+ 和交换性 Al^{3+})的产生,从而抑制了土壤的自然酸化。这一研究成果丰富和完善了传统的土壤酸化理论,发展于温带恒电荷土壤的传统土壤酸化理论无法解释红壤中铁铝氧化物对土壤自然酸化过程的抑制作用。

2 人为活动对土壤酸化的加速作用

土壤自然酸化过程的速度一般是比较缓慢的,而且红壤中的铁铝氧化物还对土壤的自然酸化过程产生一定程度的抑制作用,减缓了红壤的自然酸化进程。然而,近几十年来由于人为活动的强度不断增加,特别是全球工业化导致酸沉降增加和农业土壤的高强度利用导致大量外源 H^+ 不断进入土壤,使土壤酸化过程大大加速,并对生态环境和农林业生产造成严重危害。

2.1 酸沉降对土壤和地表水酸化的加速作用

20 世纪 70 年代,欧洲和北美等经济发达地区由于大气酸沉降的增加导致土壤和地表水严重酸化。因此,从 20 世纪 80 年代至 21 世纪初酸沉降影响下土壤和地表水体酸化一直是资源环境领域研究的热点。针对欧洲和北美地区土壤和地表水酸化问题, van Breemen 等^[2]在 *Nature* 上发表论文提出土壤内部质子源和外部质子源的概念,发现由内部质子源引起的土壤酸化速度缓慢,但欧洲和北美地区酸沉降量大大超过土壤内部质子源数量,导致土壤加速酸化。土壤溶液中 H^+ 和 Al^{3+} 随排水进入地表水,是地表水加速酸化的原因。Reuss 等^[6]总结了控制土壤和地表水酸化的主要化学过程,包括阳离子交换、矿物风化、铝活化及硫酸根吸附等,酸沉降使土壤和地表水中移动性很强的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等阴离子大量增加,促进了 H^+ 和 Al^{3+} 由土壤向地表水的迁移。这些研究使建立在温带恒电荷土壤基础上的土壤酸化理论得到进一步完善。由于土壤酸化是地表水酸化的根本原因,因此这一地区一般以流域为单元,同时研究土壤和水体的酸化过程^[7-8],建立土壤和水体酸化模型,预测酸化的未来发展趋势,为酸化控制提供了依据^[9]。

不同土壤由于母质、矿物组成和理化性质的差异,其对酸的敏感性不同。研究土壤对酸沉降的敏感性,并在区域层面上编制土壤敏感性分区图,可为酸沉降控制提供参考。20 世纪 80 年代中期以来,人们提出了生态系统对酸沉降临界负荷的概念,并建立临界负荷的研究方法,获取土壤和生态系统对酸沉降的最大承载量,编制临界负荷图,为酸沉降控制提供了定量依据^[10-12]。目前临界负荷的概念和方法仍被广泛应用于酸沉降和酸化控制研究中,英国约克大学 Cresser^[13]认为:临界负荷概念的提出即使在 21 世纪仍是环境科学研究的里程碑,但将这一概念应用于环境科学的其他方面时,有待进一步完善。

到 20 世纪中后期,欧美等地区的酸沉降已得到有效控制^[12],这些地区的科学家开始将研究重点转向酸沉降减少后土壤和地表水化学性质的恢复过程^[14-15],同时将部分研究力量转移至中国等发展中国家,将已有研究模式和思路应用到这些国家的酸化研究中^[16]。酸沉降中的铵对土壤酸化的影响也是近年来受到关注的问题,事实上早在 1982 年 van Breemen 等^[17]就在 *Nature* 上发表论文强调大气中的硫酸铵在加速土壤酸化中的作用,但并未引起广泛注意。直到近些年随着欧美等地酸沉降的减少,降雨中的铵对酸化的影响凸显出来,特别是来源于大型畜禽养殖场的 NH_3 对大气沉降中铵的贡献及其对土壤酸

化的影响受到高度关注^[18-19]。

2.2 酸沉降对我国红壤酸化的影响

我国是酸沉降比较严重的国家之一,而且酸沉降分布区与酸性红壤分布区相叠加。因此我国自 20 世纪 70 年代末开始研究酸沉降及其对土壤酸化的影响,开展了酸沉降影响下土壤的酸化过程及模型预测、红壤对酸沉降的敏感性、土壤和生态系统对酸沉降的临界负荷等研究,为酸沉降和土壤酸化控制提供了依据^[16,20-26]。但已有研究也存在不足,早期的研究没有同步观测酸沉降、土壤酸化和地表水酸化,直到 20 世纪 90 年代末才在贵州、湖南和广东建立了小流域观测站进行定位观测研究。研究方法方面,主要参考北欧和北美的研究思路和基于灰化土建立的酸化预测模型开展工作。而我国的酸化问题主要发生在亚热带红壤地区,其酸化机制与温带地区的灰化土有所不同,因此必须对现有模型进行改进^[23],或建立自己的研究方法和模型^[20]。

虽然欧美等发达地区在酸沉降与土壤酸化的研究方面已取得重要进展,而且这些地区的酸沉降、土壤和地表水酸化问题也已得到有效控制,但在中国等发展中国家,由于处于经济的高速增长期,酸沉降和酸化不仅没有得到有效控制,且有进一步加重的趋势。而且随着中国汽车工业的迅速发展和汽车拥有量的增加,硝酸对酸沉降的贡献增加。Richter 等^[27]在 *Nature* 上发表了基于卫星遥感的全球监测实验结果表明,1996—2002 年间欧洲和美国东海岸地区大气 NO₂ 浓度持续减小,而中国大气 NO₂ 浓度显著增加。

2.3 化肥对农田土壤酸化的加速作用

化学肥料,特别是铵态氮肥通过硝化作用释放质子,加速土壤酸化,这已是众所周知的事实。但直到最近通过长期定位试验和不同时期同一地点土壤样品的比较研究才对铵态氮肥影响土壤酸化的程度有了一些定量的认识^[28-30]。传统观念认为酸性条件下由于硝化细菌的活性受到抑制,且硝化微生物一般以氨分子作底物,因此该条件下硝化作用不强。氮肥对热带、亚热带酸性红壤加速酸化的研究不多。然而,人们很早就观察到酸性土壤中仍可发生硝化反应,但相关机制一直不清楚。2005 年 Konneke 等^[31]在 *Nature* 上发表论文首次报道海洋中的古菌可以催化铵态氮氧化,随后 Leininger 等^[32]也在 *Nature* 上发表论文报道土壤中有大量氨氧化古菌存在,其数量甚至超过氨氧化细菌,可能是土壤生态系统中最丰富的氨氧化微生物。近年来随着研究的深入,越来越多的证据表明氨氧化古菌可能在酸性土壤的硝化反应中发挥主导

作用^[33-34]。因此,热带、亚热带地区酸性红壤中硝化反应与土壤酸化的关系成为新的研究热点^[35-36]。

但不同土地利用方式、氮肥的品种和施用水平对红壤酸化的影响及其与硝化反应的关系有待深入研究,特别是通过长期施肥试验结合短期模拟研究阐明红壤酸化与硝化反应的定量关系可为酸化控制提供依据。

2.4 植物生长和土地利用方式变化对土壤酸化的影响

土地利用方式改变及植物种植对土壤酸化有重要影响。Renberg 等^[37]在 *Nature* 上发表的数据显示,自 2500 前的铁器时代开始,由于森林放牧、焚烧并转为农田,瑞典土壤 pH 和盐基饱和度增加,对酸敏感的湖水 pH 也相应提高。Jackson 等^[38]在 *Science* 上发表的数据表明,为促进生物固碳而大量种树加速土壤酸化。因此,森林土壤比经常翻耕的农田土壤更容易发生酸化。事实上在农田生态系统中,免耕措施更易加速土壤酸化^[39]。

农作物收获从土壤中移走钙、镁、钾等盐基养分,也加速土壤酸化^[29]。豆科类植物和茶树对土壤酸化具有更明显的加速作用。20 世纪 50 年代由于豆科牧草的种植导致澳大利亚和新西兰发生大面积土壤酸化,豆科三叶草种植 30 年后土壤 pH 下降近 1 单位^[40-41]。豆科植物从土壤中吸收的 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺ 等无机阳离子多于无机阴离子,导致根系向土壤释放质子,加速土壤酸化^[42-43]。种植豆科植物增加土壤有机氮是加速土壤酸化的另一个原因^[40]。种植茶树导致土壤持续酸化已是众所周知的事实,除氮肥施用等外部原因外,茶树本身也会加速土壤酸化,但其机制并不清楚。早期研究认为,茶树凋落物中铝的生物地球化学循环是加速土壤酸化的原因^[44],但近期研究发现由于茶树的喜铵和富铝特性,其对铵和铝离子的大量吸收导致根系释放大量质子可能对土壤酸化有重要贡献^[45-47]。

3 土壤酸化对土壤肥力、养分循环和土壤生物的负面影响

土壤酸化导致 H⁺ 浓度增加,它与 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺ 等盐基性养分阳离子竞争交换位,导致这些盐基离子大量淋失。酸沉降导致的土壤溶液中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 浓度增加也促进了盐基离子的淋失。Lawrence 等^[48]在 *Nature* 上发表的数据显示酸沉降导致的土壤铝活化是北美森林土壤缺钙的主要原因,因为土壤有效态钙含量与土壤交换性铝呈显著的负相关关系。酸化后土壤对磷酸根、钼酸根和硼酸根的吸附能力增

加,土壤中磷和微量元素钼和硼有效性降低。土壤酸化加速矿物风化,促进土壤 2:1 黏土矿物向 1:1 型高岭石的转化,土壤阳离子交换量(CEC)减小^[49-50],对盐基阳离子和 NH_4^+ 的吸持能力减弱,土壤保肥能力减小。

土壤酸化使土壤中 H^+ 、铝和锰等毒性元素浓度增加,活动性增强,从而影响植物的正常生长。酸性土壤中铝毒被认为是森林退化、农作物生长不良甚至减产的主要原因。早期研究认为 Al^{3+} 和单核羟基铝是主要毒性形态铝^[51],后来研究发现聚合形态的羟基铝也对生物具有毒性^[52]。钙对缓解铝毒有重要作用,因此酸性土壤溶液中 Ca/Al 摩尔比常被用作评估酸性土壤肥力退化和酸化影响森林生长的重要指标^[53]。

土壤酸化会影响土壤微生物的活动,因为大多数土壤微生物都对酸敏感。土壤酸化后土壤微生物的数量会减少,微生物的生长和活动受到抑制,并从而会影响到土壤有机质的分解和土壤中碳、氮、磷、硫的循环^[54]。

我国对红壤肥力退化的时空变化、退化机制、红壤中养分循环特征等已开展大量研究^[55-57]。但红壤酸化对土壤肥力和养分循环的影响研究有待加强。对酸性土壤的肥力状况及肥力退化的恢复等研究较多,但土壤酸化过程与养分循环的交互作用和耦合机制等方面仍需深入研究。

4 土壤酸化的长期定位观测与模拟预测研究

土壤酸化是一个相对较慢的过程,即使在酸沉降和农业措施影响下短期内也很难观察到土壤 pH 和其他土壤化学性质的明显变化。长期田间定位观测研究为土壤酸化过程的定量认识提供了条件。Johnston^[58]强调了长期田间试验在农业、生态和环境研究中的价值,并以英国洛桑实验站的长期田间试验为例说明其在研究包括土壤酸度在内的化学性质演变的重要性。由于酸沉降等的影响,110 年后洛桑实验站林地土壤 pH 由 6.2 降为 3.8,草地土壤 pH 由 5.2 降至 4.2,进一步说明森林植被下的土壤更易酸化^[59]。在美国于 1970 年开始的一项长期田间试验结果显示,施用铵态氮肥加速土壤酸化,且土壤酸度随氮肥用量增加而增加^[30]。根据长期田间试验数据结合土壤 pH 缓冲容量可以计算土壤的平均酸化速率^[60],为评估土壤未来酸化趋势提供参考。

酸化模型是研究土壤和地表水酸化的有用工具,特别是基于土壤酸化过程的理论模型在预测土壤和

地表水未来酸化趋势及在酸化土壤和地表水的恢复过程研究中发挥了重要作用^[9,61]。模拟预测结果可为土壤酸化控制提供定量依据。

5 酸化土壤的改良与修复

施用石灰等碱性物质改良农田土壤酸度是酸性土壤地区的一项传统农业措施,并已开展广泛研究^[62]。一些工业废弃物如粉煤灰、碱渣、磷石膏、造纸废渣等也用于酸性土壤改良,其中磷石膏的应用最广泛。由于石膏(CaSO_4)的溶解度大于石灰石(CaCO_3),其在土壤剖面中的移动性高于石灰石粉,对改良高度风化的热带、亚热带地区的亚表层和底层土壤酸度有很好效果,已在巴西、美国和南非等地得到广泛的推广和应用^[63]。

近年来的研究发现一些农作物秸秆等农业有机废弃物可以改良土壤酸度^[64-67],将农业有机废弃物经热解制成的生物质炭也是一种很好的有机改良剂^[68]。但农业废弃物及其衍生物对酸性土壤的改良研究大多停留在室内模拟阶段,离田间实际应用还有较大差距。

Weligama 等^[69]报道利用喜硝植物如小麦根系吸收硝态氮过程中释放的氢氧根中和土壤酸度,随后田间条件下的试验进一步证明可以基于硝态氮诱导的根际碱化开发酸性表下层土壤的生物改良技术^[70-71]。但该方法目前仅在澳大利亚半干旱地区开展了小范围的研究,对降雨量丰富的热带和亚热带地区其作用机制和效果有待研究^[72]。

虽然施用石膏和磷石膏可以改良热带、亚热带地区酸性底层土壤的酸度,但在石膏和磷石膏资源缺乏地区仍需开发新的方法。van der Watt^[73]在 *Nature* 上报道了一种利用煤炭中提炼的富非酸钙改良亚表层土壤酸度的方法,发现其效果优于石膏、EDTA 钙盐、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 。由于亚表层土壤酸度问题至今仍是困扰土壤学家的难题,特别在热带和亚热带地区,对其改良原理和技术的研究亟待加强。

施用石灰等传统改良技术在我国也得到普遍的应用^[74],磷石膏等工业废弃物对我国酸化红壤的改良效果也有一些研究^[75-76]。近年来我国在修复酸化红壤的新方法研究中也取得进展,基于农业有机废弃物的有机改良方法、由农作物秸秆制备的生物质炭改良剂和有机物与无机碱性物质配合制备的复合改良剂在室内模拟条件下均取得很好的改良效果^[77],但田间条件下的改良机制和效果有待研究。对于一些新的改良技术,还应建立长期田间试验,考察改良剂的

长期效果及可能的负面影响。

6 研究展望

虽然国内外对土壤酸化及其调控已开展广泛研究,取得了许多重要进展,但仍有一些问题至今还不清楚。特别在我国,由于酸沉降至今没有得到有效控制,对土壤酸化的加速作用持续存在;土地的高强度农业利用,大量铵态氮肥施用对农田土壤的加速作用越加明显。而且,在酸沉降和铵态氮肥影响下,我国酸化土壤的面积不断扩大。因此应加强对酸沉降和高强度农业利用等因素的长期影响下土壤的加速酸化机制的研究。建立一系列长期定位观测试验,在田间条件下研究并阐明土壤加速酸化的机制。在土壤酸化调控方面,要特别关注具有潜在酸化趋势土壤的酸化控制,研发新方法,采取新措施,减缓土壤酸化的进程,减轻土壤酸化对农业生产和生态环境的危害。将化学方法、生物学方法与农艺措施相结合建立综合调控技术,可实现对红壤加速酸化的长效控制。

参考文献:

- [1] Krug EC, Frink CR. Acid rain on acid soil: A new perspective[J]. *Science*, 1983, 221(4610): 520-525
- [2] van Breemen N, Driscoll CT, Mulder J. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters[J]. *Nature*, 1984, 307(5952): 599-604
- [3] Li JY, Xu RK, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti-acidification agents in highly weathered soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(6): 876-887
- [4] Li JY, Xu RK. Inhibition of the acidification of kaolinite and Alfisol by iron oxides through electrical double-layer interaction[J]. *Soil Science*, 2013, 178(1): 37-45
- [5] Li JY, Xu RK. Inhibition of acidification of kaolinite and Alfisol by aluminum oxides through electrical double-layer interaction and coating[J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64(1): 110-120
- [6] Reuss JO, Cosby BJ, Wright RF. Chemical processes governing soil and water acidification[J]. *Nature*, 1987, 329(6134): 27-32
- [7] Kirchner JW, Dillon PT, Lazerte BD. Predicted response of stream chemistry to acid loading tested in Canadian catchments[J]. *Nature*, 1992, 358(6386): 478-482
- [8] Wright RF, Lotse E, Semb A. Reversibility of acidification shown by whole-catchment experiment[J]. *Nature*, 1988, 334(6184): 670-675
- [9] Wright RF, Cosby BJ, Flaten MB, Reuss JO. Evaluation of an acidification model with data from manipulated catchments in Norway[J]. *Nature*, 1990, 343(6253): 53-55
- [10] Nilsson J. 1986. Critical Loads for Sulphur and Nitrogen: Report[M]. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 1986
- [11] Hornung M, Skeffington RA. Critical Loads: Concept and Applications[M]. London: HMSO, 1993
- [12] Reis S, Grennfelt P, Klimont Z, Amann M, ApSimon H, Hettelingh J-P, Holland M, LeGall A C, Maas R, Posch M, Spranger T, Sutton MA, Williams M. From acid rain to climate change[J]. *Science*, 2012, 338(6111): 1153-1154
- [13] Cresser MS. The critical loads concept: milestone or millstone for the new millennium?[J]. *The Science of The Total Environment*, 2000, 249(1-3): 51-62
- [14] Stoddard JL, Jeffries DS, Lükewille A, Clair TA, Dillon PJ, Driscoll CT, Forsius M, Johannessen M, Kahl JS, Kellogg JH, Kemp A, Mannio J, Monteith D, Murdoch PS, Patrick S, Rebsdorf A, Skjelkvåle BL, Stainton M, Traaen T, van Dam H, Webster KE, Wieting J, Wilander A. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe[J]. *Nature*, 1999, 401(6753): 575-578
- [15] Palmer SM, Discoll CT. Acidic deposition—Decline in mobilization of toxic aluminium[J]. *Nature*, 2002, 417(6886): 242-243
- [16] Seip HM, Aagaard P, Angell V, Eilertsen O, Lassen T, Lydersen E, Mulder J, Muniz IP, Semb A, Dagang T, Vogt RD, Xiao JS, Xiong JL, Zhao DW, Kong GH. Acidification in China: Assessment based on studies at forested sites from Chongqing to Guangzhou[J]. *AMBIO*, 1999, 28(6): 522-527
- [17] van Breemen N, Burrough PA, Velthorst EJ, van Dobben HF, de Wit T, Ridder TB, Reijnders HFR. Soil acidification from atmospheric ammonium sulfate in forest canopy throughfall. *Nature*[J], 1982, 299(5883): 548-550
- [18] Formosa L, Singh B. Spatial variability of ammonium and nitrate in soils near a poultry farm[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120(3): 659-669
- [19] Högberg P, Fan H, Quist M, Binkley D, Tamm, CO. Tree growth and soil acidification in response to 30 years of experimental nitrogen loading on boreal forest[J]. *Global Change Biology*, 2006, 12(3): 489-499
- [20] 王敬华, 于天仁, 张效年. 华南红壤对酸雨敏感性的研究[J]. *土壤学报*, 1994, 31(4): 348-355
- [21] 郝吉明, 谢绍东, 贺克斌. 生态系统对酸沉降相对敏感性评价原理与方法[J]. *环境科学*, 1996, 17(1): 77-80
- [22] 冯宗炜, 曹洪法, 周修萍等. 酸沉降对生态环境的影响及其生态恢复[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999
- [23] Larssen T, Schnoor JL, Seip HM, Zhao D. Evaluation of different approaches for modeling effects of acid rain on soils in China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 246(2/3): 175-193
- [24] Zhao Y, Duan L, Xing J, Larssen T, Nielsen CP, Hao JM. Soil acidification in China: Is controlling SO₂ emissions enough?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8 021-8 026
- [25] 徐仁扣, 季国亮, 王敬华, 张效年, 赵安珍, 孔晓玲. 我国东部七省(闽、浙、赣、湘、鄂、苏、皖)生态系统对酸沉降的临界负荷的研究. I. 临界负荷的确定[J]. *土壤*, 2000, 32(4): 120-124
- [26] 徐仁扣, 王敬华, 张效年, 赵安珍, 季国亮, 庄德辉, 况琪军, 夏宜铮, 刘保元, 梁小民. 我国东部七省(闽、浙、赣、湘、鄂、苏、皖)生态系统对酸沉降的临界负荷的研

- 究. . 临界负荷和临界负荷图[J]. 土壤, 2000, 32(4): 183-187
- [27] Richter A, Burrows JP, Nüß H, Granier C, Niemeier U. Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space[J]. Nature, 2005, 437(7055): 29-32
- [28] Malhi SS, Nyborg M, Harapiak JT. Effects of long-term N fertilizer-induced acidification and liming on micronutrients in soil and in bromegrass hay[J]. Soil & Tillage Research, 1998, 48(1/2): 91-101
- [29] Guo JH, Liu XJ, Zhang Y, Shen JL, Han WX, Zhang WF, Christie P, Goulding KWT, Vitousek PM, Zhang FS. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327(5968): 1 008-1 010
- [30] Schroder JL, Zhang HL, Girma K, Raun WR, Penn CJ, Payton ME. Soil acidification from long-term use of nitrogen fertilizers on winter wheat[J]. Soil Science Society of America Journal, 2011, 75(3): 957-964
- [31] Konneke M, Bernhard AE, de la Torre JR, Walker CB, Waterbury JB, Atahl DA. Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon[J]. Nature, 2005, 437(7058): 543-546
- [32] Leininger S, Urich T, Schloter M, Schwark L, Qi J, Nicol GW, Prosser JI, Schuster SC, Schleper C. 2006. Archaea predominate among ammonia-oxidizing prokaryotes in soils[J]. Nature, 2006, 442(7104): 806-809
- [33] He JZ, Hu HW, Zhang LM. Current insights into the autotrophic thaumarchaeal ammonia oxidation in acidic soils[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2012, 55(1): 146-154
- [34] Lu L, Han WY, Zhang JB, Wu YC, Wang BZ, Lin XG, Zhu JG, Cai ZC, Jia ZJ. Nitrification of archaeal ammonia oxidizers in acid soils is supported by hydrolysis of urea[J]. The ISME Journal, 2012, 6(10): 1978-1984
- [35] Zhao W, Cai ZC, Xu ZH. 2007. Does ammonium-based N addition influence nitrification and acidification in humid subtropical soils of China[J]? Plant and Soil, 297(1/2): 213-221
- [36] Zhao X, Xing GX. Variation in the relationship between nitrification and acidification of subtropical soils as affected by the addition of urea or ammonium sulfate[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41(12): 2 584-2 587
- [37] Renberg I, Korsman T, Birks HJB. Prehistoric increases in the pH of acid-sensitive Swedish lakes caused by land-use changes[J]. Nature, 1993, 362(6423): 824-827
- [38] Jackson RB, Jobbágy, Avissar R, Roy SB, Barrett DJ, Cook CW, Farley KA, le Maitre DC, Murray BC. Trading water for carbon with biological carbon sequestration[J]. Science, 2005, 310(5756): 1 944-1 947
- [39] Limousin G, Tessier D. Effects of no-tillage on chemical gradients and topsoil acidification[J]. Soil & Tillage Research, 2007, 92(1/2): 167-174
- [40] Bolan NS, Hedley MJ, White RE. Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures[J]. Plant and Soil, 1991, 134(1): 53-63
- [41] Noble AD, Cannon M, Muller D. Evidence of accelerated soil acidification under Stylosanthes-dominated pastures[J]. Australian Journal of Soil Research, 1997, 35(6): 1 309-1 322
- [42] Yan F, Schubert S, Mengel K. Soil pH changes during legume growth and application of plant material[J]. Biology and Fertility of Soils, 1996, 23(3): 236-242
- [43] Tang C, Unkovich MJ, Bowden JW. Factors affecting soil acidification under legumes. III. Acid production by N₂ fixing legumes as influenced by nitrate supply[J]. New Phytologist, 1999, 143(3): 513-521
- [44] 丁瑞兴, 黄晓. 茶园-土壤系统铝和氟的生物地球化学循环及其对土壤酸化的影响[J]. 土壤学报, 1991, 28(3): 229-236
- [45] Wang Q, Xu RK, Li XH. Proton release from tea plant (*Camellia sinensis* L.) roots induced by Al(III) under hydroponic conditions[J]. Soil Research, 2012, 50(6): 482-488
- [46] Wang Q, Xu RK, Li XH. Proton release from tea plant (*Camellia sinensis* L.) roots as affected by five cations in solution culture[J]. Plant, Soil and Environment, 2012, 58(9): 429-434
- [47] 万青, 徐仁扣, 黎星辉. 氮素形态对茶树根系释放质子的影响[J]. 土壤学报, 2013, 50(4): 84-89
- [48] Lawrence GB, David MB, Shortle WC. A new mechanism for calcium loss in forest-floor soils[J]. Nature, 1995, 378(6553): 162-165
- [49] Alekseeva T, Alekseev A, Xu RK, Zhao AZ, Kalinin P. Effect of soil acidification induced by the tea plantation on chemical and mineralogical properties of yellow brown earth in Nanjing (China)[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2011, 33(2): 137-148
- [50] 徐仁扣, 赵安珍, 姜军. 酸化对茶园黄棕壤 CEC 和粘土矿物组成的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20(10): 1 395-1 398
- [51] Parker DR, Kinraide TB, Zelazny LW. Aluminum speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminum solution[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52(2): 438-444
- [52] Hunter D, Ross DS. Evidence for a phytotoxic hydroxy-aluminum polymer in organic soil horizons[J]. Science, 1991, 251(4997): 1 056-1 058
- [53] Cronan CS, Grigal DF. Use of calcium/aluminum ratios as indicators of stress in forest ecosystems[J]. Journal of Environmental Quality, 1995, 24(2): 209-226
- [54] Hayness RJ. Lime and phosphate in the soil-plant system[J]. Advances in Agronomy, 1984, 37: 249-315
- [55] 张桃林. 中国红壤退化机制与防治[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999
- [56] 赵其国等. 2002. 中国东部红壤地区土壤退化的时空变化、机理及调控[M]. 北京: 科学出版社, 2002
- [57] 孙波等. 红壤退化阻控与生态修复[M]. 北京: 科学出版社, 2012
- [58] Johnston AE. The value of long-term field experiments in agricultural, ecological, and environmental research[J]. Advances in Agronomy, 1997, 59: 291-333

- [59] Blake L, Goulding KWT, Mott CJB, Johnston AE. Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station, UK[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50(3): 401–412
- [60] Helyar KR, Cregan PD, Godyn DL. Soil acidity in New South Wales—Current pH values and estimates of acidification rates[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1990, 28(4): 523–537
- [61] Tominaga K, Aherne J, Watmough SA, Alveteg M, Cosby BJ, Driscoll CT, Posch M, Pourmookhtarian A. Predicting acidification recovery at the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire: Evaluation of four models[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23): 9 003–9 009
- [62] Adams F. *Soil Acidity and Liming (Second Edition)*[M]. Madison, Wisconsin USA: American Society of Agronomy, Inc., Crop Science Society of America, Inc. and Soil Science Society of America, Inc., 1984
- [63] Shainberg I, Sumner ME, Miller WP, Farina MPW, Pavan MA, Fey MV. Use Gypsum on soils: a review[J]. *Advances in Soil Science*, 1989, 9(1): 1–110
- [64] Noble AD, Zenneck I, Randall PJ. Leaf litter ash alkalinity and neutralization of soil acidity[J]. *Plant and Soil*, 1996, 179(2): 293–302
- [65] Pocknee S, Sumner ME. Cation and N contents of organic matter determine its soil liming potential[J]. *Soil Science Society America Journal*, 1997, 61(1): 86–92
- [66] Tang C, Yu Q. Impact of chemical composition of legume residues and initial soil pH on pH change of a soil after residues incorporation[J]. *Plant and Soil*, 1999, 215(1): 29–38
- [67] Yan F, Schubert S. Soil pH changes after application of plant shoot materials of faba bean and wheat[J]. *Plant and Soil*, 2000, 220(1/2): 279–287
- [68] Yuan JH, Xu RK, Qian W, Wang RH. Comparison of the ameliorating effects on an acidic Ultisol between four crop straws and their biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(5): 741–750
- [69] Weligama C, Tang C, Sale PWG, Conyers MK, Liu DL. Localised nitrate and phosphate application enhances root proliferation by wheat and maximizes rhizosphere alkalinization in acid subsoil[J]. *Plant and Soil*, 2008, 312(1/2): 101–115
- [70] Tang C, Conyers MK, Nuruzzaman M, Poile GJ, Liu DL. Biological amelioration of subsoil acidity through managing nitrate uptake by wheat crops[J]. *Plant and Soil*, 2011, 338(1/2): 383–397
- [71] Conyers MK, Tang C, Poile GJ, Liu DL, Chen DL, Nuruzzaman Z. A combination of biological activity and the nitrate form of nitrogen can be used to ameliorate subsurface soil acidity under dryland wheat farming[J]. *Plant and Soil*, 2011, 348(1/2): 155–166
- [72] Masud MM, Guo D, Li JY, Xu RK. 2014. Hydroxyl release by maize (*Zea mays* L.) roots under acidic condition due to nitrate absorption as related with amelioration of an acidic Ultisol[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(5): 845–853
- [73] van der Watt HVH, Barnard RO, Cronje IJ, Dekker J, Croft GJB, van der Walt MM. Amelioration of subsoil acidity by application of a coal-derived calcium fulvate to the soil surface[J]. *Nature*, 1991, 350(6314): 146–148
- [74] 孟赐福, 傅庆林. 施用石灰石粉后红壤化学性质的变化[J]. *土壤学报*, 1995, 32(3): 300–307
- [75] 叶厚专, 范业成. 磷石膏改良红壤的效应[J]. *植物营养与肥料学报*, 1996, 2(1): 181–185
- [76] 李九玉, 王宁, 徐仁扣. 工业副产品对红壤酸度改良的研究[J]. *土壤*, 2009, 41(6): 932–939
- [77] 徐仁扣等. *酸化红壤的修复原理与技术*[M]. 北京: 科学出版社, 2013

Research Progresses in Soil Acidification and Its Control

XU Ren-kou

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China)

Abstract: The research progresses in soil acidification and its control in recent three decades were summarized in this paper. The review paper mainly involved in soil natural acidification and the accelerations of acid deposition, ammonium-based fertilizers, plant growth and land use on soil acidification; negative effects of soil acidification on soil fertility, nutrient recycling and soil organisms; prediction and control of soil acidification; amelioration of acidified soils. The contents presented in this article can provide the important references for amelioration, utilization and management of the acidified red soils in southern China.

Key words: Accelerated acidification of soils; Amelioration of acid soils; Control of soil acidification; Acid deposition; Ammonium-based fertilizers