

几种土壤交换性酸测定方法的效果比较^①

李忠意, 白颖艳, 程永毅, 李 艳, 杨剑虹

(西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要:为真实地反映酸性土壤交换性酸含量水平,探讨了 KCl 淋溶法、BaCl₂ 淋溶法、NaAc 淋溶法、KCl-三乙醇胺(Triethanolamine, TEA)提取法和 BaCl₂-TEA 提取法对紫色土、黄壤、红壤和砖红壤 4 种土壤的交换性酸测定效果。结果表明:5 种方法测得的土壤交换性酸大小关系为:BaCl₂-TEA 提取法>KCl-TEA 提取法>NaAc 淋溶法>BaCl₂ 淋溶法>KCl 淋溶法。BaCl₂ 淋溶法能较为真实地反映出土壤交换性酸水平,其次为 KCl 淋溶法。受土壤有机酸和铝氧化物的影响,NaAc 淋溶法、KCl-TEA 提取法和 BaCl₂-TEA 提取法测得的土壤交换性酸含量偏高。但由于尚无标准方法对测定结果进行验证,因此,还需进一步对土壤交换性酸测定方法及其影响因素开展研究。

关键词:交换性酸; BaCl₂ 淋溶法; 有效阳离子交换量

中图分类号: S153.4 **文献标识码:** A

土壤的发育过程即是土壤的自然酸化过程。近年来,人类活动大大加速了土壤的酸化过程^[1-3]。如化石燃料产生的 SO₂, 汽车尾气产生的 NO_x 以及农业化肥施用对 N、S 循环的影响均会加速土壤的酸化过程^[4-6]。土壤酸化加速了土壤中养分离子尤其是盐基离子的淋失,土壤日益贫瘠,导致土壤结构退化,释放出有害的铝离子和其他重金属离子,降低土壤酶活性,使农作物减产、森林退化、污染地表和地下水^[7-8]。由此,对土壤酸化过程的研究以及酸化土壤的改良等问题得到越来越多学者的关注^[9-11]。土壤的交换性酸含量是评价土壤酸化程度的主要指标之一。土壤交换性酸由土壤胶体所吸附的 H⁺ 和 Al³⁺ 构成,能够反映出土壤中活性 Al³⁺ 的容量水平,从而可以预判出对植物的铝毒害程度。土壤的盐基饱和度是评价土壤肥力的重要指标之一,其数值大小受土壤交换性酸含量的影响。

土壤交换性酸的测定原理是用含某种阳离子的盐溶液作为交换剂将土壤胶体上的 H⁺ 和 Al³⁺ 交换下来进行测量。常用的提取剂有非 pH 缓冲体系盐溶液(KCl、NaCl、BaCl₂、MgCl₂ 等)和具有一定 pH 缓冲能力的盐溶液(NaAc、KAc、CuAc₂ 等)^[12]。也可将中性盐和有机弱碱配合使用作为提取剂,如 BaCl₂-三乙醇胺(Triethanolamine, TEA)^[13]。其中 KCl 交换

法为我国的林业行业(LY/T 1240-1999)和环境行业(HJ 649-2013)土壤交换性酸测定的共同标准。BaCl₂ 提取法也为土壤交换性酸测定的环境行业标准之一(HJ 631-2013),而 NaAc 提取法为森林土壤水解性总酸度的测定标准(LY/T 1241-1999)。KCl 淋溶法可以测定出土壤中 H⁺ 和 Al³⁺ 的含量而应用最广。虽然环境行业标准 HJ 631-2013 中指出可采用 BaCl₂ 提取法区分土壤中 H⁺ 和 Al³⁺ 的含量,但该标准未考虑到实验测定过程中与 Al³⁺ 进行络合的络合剂 NaF 中的 F⁻ 会与交换剂 BaCl₂ 中的 Ba²⁺ 生成白色沉淀 BaF₂(K_{sp}^Θ=1.8×10⁻⁷)。沉淀的生成也许会对实验测定造成干扰。但由于 KCl 淋溶法中 K⁺ 的交换能力较弱,与 H⁺ 和 Al³⁺ 的交换不易完全,测得结果偏低。如汪文强等^[14]在采用 KCl 淋溶法测得 pH 为 5.1 的酸性紫色土的盐基饱和度仍高达 92%。Masud 等^[15]采用 KCl 淋溶法测得 pH 为 4.8 的红壤交换性酸含量不足 2 cmol (+)/kg。杨剑虹等^[13]建议采用 KCl 淋溶法测量交换性酸应乘以校正系数 1.3~1.7,但已发表的研究论文中大多并未进行校正。

可以看出,不同的土壤交换性酸测定方法获得的实验结果差异较大,造成不同研究者所获得的实验结果难以相互比较。此外,由于不同类型土壤的化学组成和矿物成分不同,即使是同一种交换性酸测定方法

基金项目:重庆市博士后资助项目(Xm2016076)和中央高校基本业务专项资金(XDJK2016C191)资助。

作者简介:李忠意(1987—),男,四川宜宾人,博士,讲师,主要从事土壤化学研究。E-mail: zhongyili@swu.edu.cn

的结果也不尽能真实地反映土壤的交换性酸水平。因此有必要探讨不同交换性酸测得方法在不同类型土壤交换性酸测定中的适用性。本研究拟探讨 KCl 淋溶法、BaCl₂ 淋溶法、NaAc 淋溶法、KCl-TEA 提取法和 BaCl₂-TEA 提取法对紫色土、黄壤、红壤和砖红壤 4 种土壤的交换性酸测定效果。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

供试土样为紫色土、黄壤、红壤和砖红壤共 4 个土样，于 2015 年采集。其中紫色土采自重庆合川，黄壤采自重庆北碚，红壤采自安徽郎溪，砖红壤采自广东徐闻。所有土样自然风干后过筛备用。

1.2 交换性酸测定方法

KCl 淋溶法：称取 5.00 g 过 1 mm 筛的风干土样于已铺好滤纸的漏斗中，用 1 mol/L KCl 少量多次地淋洗，滤液承接在 250 ml 容量瓶中，至近刻度线，用 1 mol/L KCl 定容。吸取滤液 100 ml 于 250 ml 三角瓶中，煮沸 5 min 以赶走 CO₂，加入酚酞指示剂 3 滴，用 0.02 mol/L NaOH 标准溶液滴定至微红色，同时进行空白试验。

BaCl₂ 淋溶法：称取 5.00 g 过 1 mm 筛的风干土样于已铺好滤纸的漏斗中，用 1 mol/L BaCl₂ 少量多次地淋洗，滤液承接在 250 ml 容量瓶中，至近刻度线，用 1 mol/L BaCl₂ 定容。吸取滤液 100 ml 于 250 ml 三角瓶中，加入酚酞指示剂 3 滴，用 0.02 mol/L NaOH 标准溶液滴定至微红色，同时进行空白试验。

NaAc 淋溶法：称取 5.00 g 过 1 mm 筛的风干土样于已铺好滤纸的漏斗中，用 1 mol/L NaAc 少量多次地淋洗，滤液承接在 250 ml 容量瓶中，至近刻度线，用 1 mol/L NaAc 定容。吸取滤液 100 ml 于 250 ml 三角瓶中，加入酚酞指示剂 3 滴，用 0.02 mol/L NaOH 标准溶液滴定至微红色，同时进行空白试验。

KCl-TEA 提取法：称取 2.00 g 过 1 mm 筛的风干土样于 100 ml 三角瓶中，准确加入 50 ml pH = 8.0 的 0.25 mol/L KCl-0.055 mol/L TEA 溶液，上塞，振荡 1 min，静置过夜。次晨再振荡 1 min 后过滤。吸取滤液 10 ml 于 50 ml 三角瓶中，加 2 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂，用 0.02 mol/L HCl 标准溶液滴定至紫红色。

BaCl₂-TEA 提取法：称取 2.00 g 过 1 mm 筛的风干土样于 100 ml 三角瓶中，准确加入 50 ml pH = 8.0 的 0.25 mol/L BaCl₂-0.055 mol/L TEA 溶液，上塞，振荡 1 min，静置过夜。次晨再振荡 1 min 后过滤。

吸取滤液 10 ml 于 50 ml 三角瓶中，加 2 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂，用 0.02 mol/L HCl 标准溶液滴定至紫红色。

1.3 基本理化性质分析

供试土样的基本理化性质测定采用土壤常规分析方法^[16]。pH 测定采用电位法(土水比为 1 : 2.5)；有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法测定；全氮采用半微量凯氏定氮法测定；碱解氮采用碱解扩散法测定；全磷采用 NaOH 熔融-钼锑抗比色法测定；有效磷采用 HCl-NH₄F 提取-钼锑抗比色法测定；全钾采用 NaOH 熔融-火焰光度法测定；速效钾采用 NH₄Ac 提取-火焰光度法测定；水溶性钾采用去离子水提取(土水比为 1 : 5)-火焰光度法测定。土壤阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)采用 NH₄Ac 交换-蒸馏法测定。交换性 K⁺、Na⁺ 采用 NH₄Ac 交换-火焰光度法测定；交换性 Ca²⁺、Mg²⁺ 采用 NH₄Ac 交换-原子吸收分光光度法(Z-5000, 日本日立)测定。

1.4 数据处理

KCl 淋溶法、BaCl₂ 淋溶法和 NaAc 淋溶法交换性酸的计算公式为：

$$\text{土壤交换性酸 cmol(+)kg} = \frac{c \cdot (V_1 - V_0)}{m \times 10} \times 1000$$

式中：V₁ 为样品滴定中 NaOH 消耗量(ml)；V₀ 为空白滴定中 NaOH 消耗量(ml)；c 为 NaOH 标准溶液的浓度(mol/L)；m 为土样干重(g)。

KCl-TEA 提取法和 BaCl₂-TEA 提取法交换性酸的计算公式为：

$$\text{土壤交换性酸 cmol(+)kg} = \frac{c \cdot (V_0 - V_1) \times 5}{m \times 10} \times 1000$$

式中：V₁ 为样品滴定中 HCl 消耗量(ml)；V₀ 为空白滴定中 HCl 消耗量(ml)；c 为 HCl 标准溶液的浓度(mol/L)；m 为土样干重(g)。

交换性盐基=交换性 K⁺ + 交换性 Na⁺ + 交换性 Ca²⁺ + 交换性 Mg²⁺；

有效阳离子交换量(effective cation exchange capacity, ECEC)=交换性酸+交换性盐基；

盐基饱和度(%)=交换性盐基/ ECEC。

数据统计分析采用 Excel 软件和 SPSS 13.0 软件。

2 结果与讨论

2.1 土样的基本理化性质

供试土壤的基本理化性质如表 1 所示，4 种土壤 pH 均小于 6.5，为酸性土壤。其中黄壤的 pH 最高，为 6.0；而红壤的 pH 最低，为 4.1。4 个土样除紫色

土为非地带性土壤外，其余 3 个土样均为地带性土壤。但 4 个土样的 pH 大小关系与发育程度并不具有一致性关系。就土壤的发育程度而言，其大小关系为：砖红壤>红壤>黄壤>紫色土。土壤全钾含量在一定程度上能够反映出土壤的层状硅酸盐矿物含量水平，从而体现出土壤的风化程度。供试紫色土的全钾含量远大于砖红壤，可以看出两种土壤发育程度差异之大。受施肥和耕作条件的影响，红壤和砖红壤的有机质、全氮、全磷、有效磷、速效钾和水溶性钾的含量大于紫色土和黄壤(表 1)。除红壤的交换性 K⁺ 含量高于

交换性 Mg²⁺ 以外，其余 3 个土样的交换性盐基离子含量高低均为交换性 Ca²⁺>交换性 Mg²⁺>交换性 K⁺>交换性 Na⁺(表 2)。紫色土的盐基离子含量丰富，交换性盐基总量达 18.9 cmol(+)/kg，而红壤的交换性盐基离子总量仅为 1.82 cmol(+)/kg。此外，紫色土相对于其余 3 种土壤而言也具有较高的 CEC 含量。CEC 可以反映土壤胶体所带负电荷水平和土壤所能吸附的盐基离子量。紫色土的 CEC 含量远大于其余 3 种土壤。这是由于紫色土属于一种幼年土壤，风化程度不深，尽管出现一定程度酸化，但仍富含盐基。

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic properties of tested soils

土壤类型	pH	有机质(g/kg)	全氮(g/kg)	全磷(g/kg)	全钾(g/kg)	碱解氮(mg/kg)	有效磷(mg/kg)	速效钾(mg/kg)	水溶性钾(mg/kg)
紫色土	5.4	9.9	0.691	0.479	21.1	74.5	14	93	10
黄壤	6.0	9.8	0.896	0.450	14.5	91.4	74	84	10
红壤	4.1	18.8	1.040	0.863	12.4	86.3	99	140	32
砖红壤	5.1	20.9	1.290	1.230	1.9	115.0	97	340	60

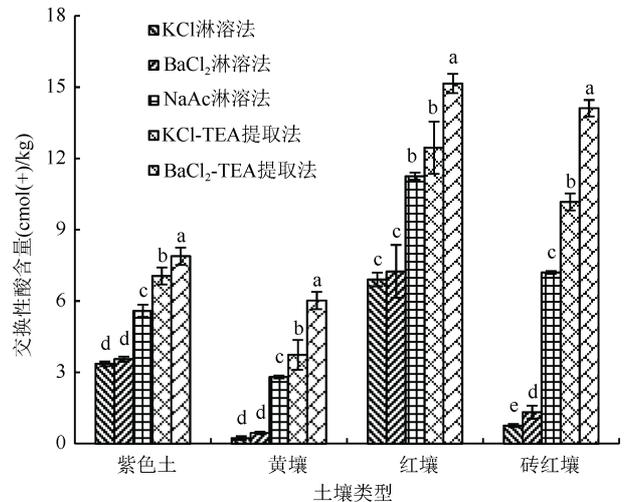
表 2 供试土壤的交换性盐基离子含量(cmol(+)/kg)
Table 2 Contents of base cations of tested soils

土壤类型	交换性 K ⁺	交换性 Na ⁺	交换性 Ca ²⁺	交换性 Mg ²⁺	交换性盐基	CEC
紫色土	0.286	0.138	15.80	2.680	18.90	20.30
黄壤	0.273	0.101	9.00	0.493	9.87	10.50
红壤	0.435	0.101	1.07	0.216	1.82	9.54
砖红壤	0.806	0.123	4.15	1.060	6.14	9.86

2.2 土样交换性酸含量

采用不同方法测得 4 种土壤的交换性酸含量如图 1 所示，5 种测定方法在同一土壤上测得交换性酸的大小关系均为：BaCl₂-TEA 提取法>KCl-TEA 提取法> NaAc 淋溶法>BaCl₂ 淋溶法>KCl 淋溶法。整体表现出除 BaCl₂ 淋溶法和 KCl 淋溶法两种方法测得的结果差异不显著外，其余各方法间测得的交换性酸含量差异显著。如 5 种方法测得的紫色土交换性酸含量分别为：BaCl₂-TEA 提取法为 7.89 cmol(+)/kg，KCl-TEA 提取法为 7.06 cmol(+)/kg，NaAc 淋溶法为 5.59 cmol(+)/kg，BaCl₂ 淋溶法和 KCl 淋溶法的测得结果分别为 3.55 cmol(+)/kg 和 3.35 cmol(+)/kg。可以看出，由于有机弱碱三乙醇胺能将 Ba²⁺ 和 K⁺ 交换出的 H⁺ 和 Al³⁺ 及时中和，使交换反应快速完全，因此测出的交换性酸含量较高。另外二价阳离子 Ba²⁺ 的交换能力大于一价阳离子 K⁺ 的交换能力，所以各土壤中 BaCl₂-TEA 提取法的测定结果均大于 KCl-TEA 提取法。NaAc 淋溶法中由于 CH₃COO⁻水解产生的 OH⁻ 能中和 Na⁺ 交换下来的 H⁺，因此也能促进交换反应的进行。BaCl₂ 和 KCl 等纯中性盐对 H⁺ 和 Al³⁺ 的交

换能力较弱，虽然在方法上采用多次淋洗以促进交换反应的正向进行，但 BaCl₂ 淋溶法和 KCl 淋溶法测得的交换性酸含量仍然较低。



(图中小写字母不同表示同一土壤不同测定方法间差异达到 P<0.05 显著水平，下同)

图 1 不同方法测得土壤交换性酸含量

Fig. 1 Contents of soil exchangeable acidity measured by different methods

各交换性酸测定结果与土壤的 pH 具有较好的一致性, pH 越大, 交换性酸含量越低。总的来说各方法测得的交换性酸含量最大的是红壤, 砖红壤和紫色土的交换性酸含量居中, 交换性酸含量最低的是黄壤。但仔细分析土壤的理化性质后会发现, 土壤性质可能会对土壤交换性酸测定方法的适用性产生影响。如 5 种方法测得的黄壤交换性酸含量为: BaCl₂-TEA 提取法为 6.02 cmol(+)/kg, KCl-TEA 提取法为 3.74 cmol(+)/kg, NaAc 淋溶法为 2.80 cmol(+)/kg、BaCl₂ 淋溶法和 KCl 淋溶法的测得结果分别为 0.45 cmol(+)/kg 和 0.23 cmol(+)/kg。而测得的黄壤 pH 为 6.0, 处在弱酸化水平。在该 pH 条件下, Al³⁺ 主要以 Al(OH)₃ 形态和少量的 Al(OH)₂⁺ 形态存在, 土壤中应几乎不含交换性 Al³⁺ 而只含有交换性 H⁺, 所以采用 NaAc 淋溶法、KCl-TEA 提取法和 BaCl₂-TEA 提取法测得的黄壤交换性酸含量偏高。

值得注意的是各方法在红壤和砖红壤中测得的交换性酸含量差异最大。BaCl₂-TEA 提取法测得红壤和砖红壤的交换性酸含量为 15.2 cmol(+)/kg 和 14.1 cmol(+)/kg, 而 KCl 淋溶法测得红壤和砖红壤的交换性酸含量仅为 6.91 cmol(+)/kg 和 0.76 cmol(+)/kg, 二者相差分别达 8 cmol(+)/kg 和 13 cmol(+)/kg。各方法在紫色土中测得的交换性酸含量差异最小, 交换性酸的含量范围为 3.35 ~ 7.89 cmol(+)/kg。这可能是由于土壤中存在的有机酸和铝氧化物对 BaCl₂-TEA 提取法和 KCl-TEA 提取法的测定产生了干扰。这两种方法的测定原理是基于测定加入的和剩余的 TEA 含量之差来计算出土壤交换性酸含量, 即所消耗的 TEA 含量必须全部用于与交换性酸反应。但在实际情况下, 土壤中的有机酸也会与 TEA 发生反应, 从而消耗 TEA。另外, BaCl₂-TEA 提取法和 KCl-TEA 提取法的测定 pH 条件为 8.0, 在该 pH 条件下土壤中的铝氧化物会溶解生成 Al(OH)₄⁻, 也会增加 TEA 的消耗量。因此, BaCl₂-TEA 提取法和 KCl-TEA 提取法不宜用于高有机质含量和高发育程度土壤交换性酸含量的测定。黄壤、红壤和砖红壤均属于发育程度较深的地带性土壤, 且本研究中红壤和砖红壤的有机质含量较高(表 1)。因此, BaCl₂-TEA 提取法和 KCl-TEA 提取法的测得结果偏高。同样, 土壤中有有机酸也会增加 NaAc 淋溶法中 CH₃COO 的水解作用, 造成最终测定结果偏高。

2.3 土壤有效阳离子交换量

图 2 所示为土壤的 CEC 和根据测得的土壤交换性酸含量和交换性盐基总量计算得到土壤的有效阳离子交换量(ECEC)。就同一土壤而言, 由于 ECEC

变化受交换性酸测定方法的影响, 因此计算得到的 ECEC 和交换性酸含量有相同的变化趋势。但不同土壤的交换性盐基总量不同, 从而计算得到的 ECEC 差异较大(表 2)。同 CEC 含量变化相同, 4 种土壤中紫色土的 ECEC 含量远高于其余 3 种土壤。由于 CEC 的测定是将土壤的负电荷点全部用 NH₄⁺ 饱和, 然后采用蒸馏滴定法测定 NH₄⁺ 的含量, 从而计算出土壤阳离子交换量。而 ECEC 的测定采用的是总和法, 只能反映出土壤负电荷所吸附的盐基离子和致酸离子含量。因此, 理论上 CEC 更能反映出土壤的负电荷含量, 且土壤的 ECEC 应略小于 CEC。可以看出, 4 种土壤中由 NaAc 淋溶法、KCl-TEA 提取法和 BaCl₂-TEA 提取法测得土壤交换性酸计算得到的 ECEC 均显著高于 CEC。由 KCl 淋溶法和 BaCl₂ 淋溶法测得土壤交换性酸计算得到的 ECEC 除在紫色土中显著高于 CEC 外, 在其余 3 种土壤中均低于 CEC。若以 ECEC

CEC 来作为评价标准, 采用 NaAc 淋溶法、KCl-TEA 提取法和 BaCl₂-TEA 提取法测得的土壤交换性酸含量偏高, 而采用 KCl 淋溶法和 BaCl₂ 淋溶法测定土壤交换性酸含量最为合理, 且 BaCl₂ 淋溶法优于 KCl 淋溶法。但由于 KCl 淋溶法可以区分土壤交换性 H⁺ 和交换性 Al³⁺ 的含量, 目前绝大多数研究者均采用 KCl 淋溶法测定土壤交换性酸含量。本研究中, BaCl₂ 淋溶法测得的土壤交换性酸含量分别是 KCl 淋溶法的 1.1 倍(紫色土)、1.9 倍(黄壤)、1.1 倍(红壤)和 1.7 倍(砖红壤)。因此, 对 KCl 淋溶法测得的土壤交换性酸含量乘以一定的校正系数, 则能更加真实地反映土壤交换性酸含量。杨剑虹等^[13]建议采用 KCl 淋溶法测量交换性酸应乘以校正系数 1.3 ~ 1.7 是合理正确的。

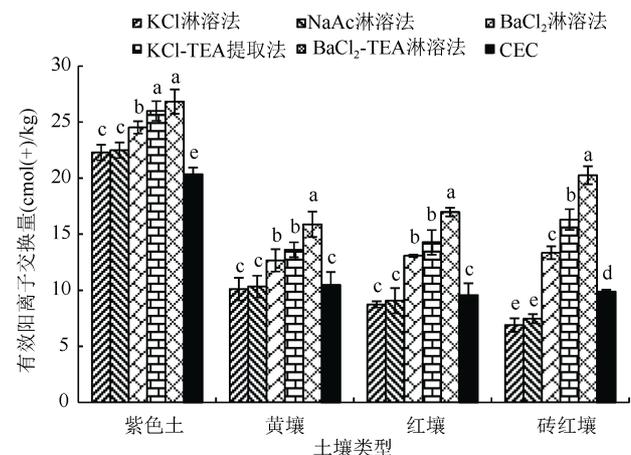


图 2 土壤 CEC 和不同方法测得土壤交换性酸后计算得到的土壤 ECEC

Fig. 2 Soil CECs and calculated soil ECECs with data of soil exchangeable acidity

2.4 土壤盐基饱和度

根据土壤交换性酸和 ECEC 含量计算得到土壤的盐基饱和度如图 3 所示。盐基饱和度能够反映出土壤的酸化程度。通常土壤的盐基饱和度越高,酸化程度越低。由不同交换性酸测定方法计算得到的盐基饱和度差异较大。紫色土的盐基饱和度变化范围为 70.6%~84.9%;黄壤的盐基饱和度变化范围为 62.0%~97.7%;红壤的盐基饱和度最低,变化范围为 10.7%~20.9%;砖红壤的盐基饱和度变化范围最大,为 32.1%~89.0%。就同一土壤而言,不同交换性酸测得方法计算得到的土壤盐基饱和度大小关系为:BaCl₂-TEA 提取法<KCl-TEA 提取法<NaAc 淋溶法<BaCl₂淋溶法<KCl 淋溶法。不同交换性酸测定方法计算得到的不同土壤的盐基饱和度大小关系也不一致。当采用 KCl 淋溶法测定土壤交换性酸时,计算得到的盐基饱和度为:黄壤>砖红壤>紫色土>红壤。当采用 BaCl₂-TEA 提取法测定土壤交换性酸时,计算得到的盐基饱和度大小关系为:紫色土>砖红壤=黄壤>红壤。只有采用 BaCl₂淋溶法时,计算得到的盐基饱和度与土壤 pH 大小具有很好的一致性。一般土壤 pH 越低,盐基饱和度也越低。通常认为当土壤 pH<5.0 时,土壤盐基饱和度<30%;当土壤 pH 介于 5.0~5.5 时,土壤盐基饱和度为 30%~60%;当土壤 pH 为 5.5~6.0 时,土壤盐基饱和度为 60%~80%;当土壤 pH 为 6.0~7.0 时,土壤盐基饱和度为 80%~100%^[17]。

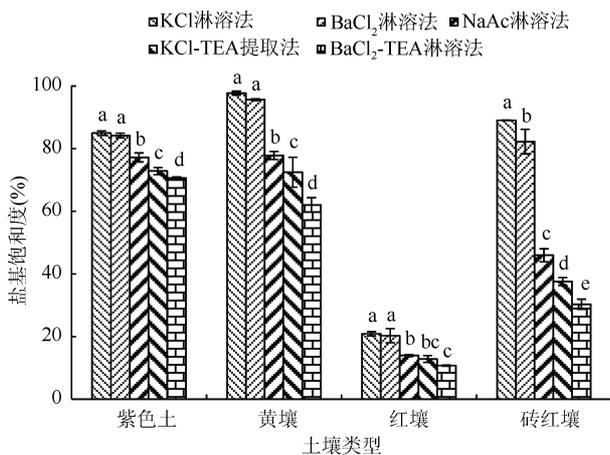


图 3 不同方法测得土壤交换性酸后计算得到的土壤盐基饱和度

Fig. 3 Soil base saturations calculated with data of soil exchangeable acidity

但本实验中,难以以盐基饱和度与 pH 的相关关系来评价交换性酸测定结果的合理性。紫色土 pH 为 5.4,而由 5 种土壤交换性酸测定方法计算得到的盐基饱和度均大于 70%,盐基饱和度偏高。这可能是受

紫色土的土壤性质所造成的,从表 2 中可以看出紫色土的交换性 Ca²⁺ 和交换性 Mg²⁺ 含量远高于其余 3 种土壤,因此即使土壤 pH 低至 5.4,仍计算得到较高的土壤盐基饱和度。砖红壤的 pH 为 5.1,通常认为该 pH 条件下土壤的盐基饱和度应略高于 30%,因此由 BaCl₂-TEA 提取法和 KCl-TEA 提取法测定的交换性酸含量计算得到的盐基饱和度最为合理。而之前已经分析得出 BaCl₂-TEA 提取法和 KCl-TEA 提取法在砖红壤上的测定结果偏高。虽然在基于大量样本的统计学上,土壤 pH 和盐基饱和度具有较好的相关性。但对具体某些土壤而言,还不能根据盐基饱和度与 pH 的相关关系来评价交换性酸测定结果的合理性。

3 结论

对于土壤交换性酸的测定,无论是采用有机弱碱和利用弱酸盐的水解作用以中和交换出来的 H⁺ 和 Al³⁺,还是采用多次淋洗的方法,其目的均是为了使交换阳离子能将 H⁺ 和 Al³⁺ 完全交换下来,以真实反映出土壤的交换性酸含量水平。理论上,如果各方法能完全将土壤吸附的 H⁺ 和 Al³⁺ 交换下来进行测量,那么各方法测得的土壤交换性酸含量应差异不大。但实际上各方法测得的交换性酸含量仍有较大的差异,且这种差异性还受土壤性质的影响,因此不同方法在不同类型的土壤上具有不同的适宜性。5 种方法测得土壤交换性酸的大小关系为:BaCl₂-TEA 提取法>KCl-TEA 提取法>NaAc 淋溶法>BaCl₂淋溶法>KCl 淋溶法。本研究认为 BaCl₂-TEA 提取法和 KCl-TEA 提取法测得的土壤交换性酸含量偏高,土壤中存在的有机酸和铝氧化物会对测定结果产生严重的干扰,因此这两种方法只适于低有机质含量和发育程度较浅的土壤交换性酸含量测定。同样,NaAc 淋溶法也会受土壤有机酸影响,造成测量结果偏高。若以 CEC 和 ECEC 进行比较,则发现 BaCl₂淋溶法和 KCl 淋溶法测得的土壤交换性酸含量较为合理,且 BaCl₂淋溶法优于 KCl 淋溶法。因此,对 KCl 淋溶法的测定结果乘以 1.5 左右的校正系数,则不仅能获得较为合理的土壤交换性酸含量,还能测定土壤中交换性 H⁺ 和交换性 Al³⁺ 的含量。

无论是从土壤化学机理还是从测定方法原理上都希望能尽量真实地反映出土壤交换性酸含量,但测得结果还是存在较大的差异性和适用性。由于土壤交换性酸属于操作形态上的定义,所以最大的困难是无标准方法对测定结果的准确性进行验证。因此,还需进一步对土壤交换性酸测定方法及其影响因素展开研究。

参考文献：

- [1] Chen D, Lan Z, Hu S, et al. Effects of nitrogen enrichment on belowground communities in grassland: Relative role of soil nitrogen availability vs. soil acidification[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 89: 99–108
- [2] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 238–244
- [3] 汪吉东, 许仙菊, 宁运旺, 等. 土壤加速酸化的主要农业驱动因素研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(4): 627–633
- [4] Schrijver A, Frenne P, Staelens J, et al. Tree species traits cause divergence in soil acidification during four decades of postagricultural forest development[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18(3): 1127–1140
- [5] Liang L Z, Zhao X Q, Yi X Y, et al. Excessive application of nitrogen and phosphorus fertilizers induces soil acidification and phosphorus enrichment during vegetable production in Yangtze River Delta, China[J]. *Soil Use and Management*, 2013, 29(2): 161–168
- [6] Lu X K, Mao Q G, Gilliam F S, et al. Nitrogen deposition contributes to soil acidification in tropical ecosystems[J]. *Global Change Biology*, 2014, 20(12): 3790–3801
- [7] Li L, Wu H, Gestel C, et al. Soil acidification increases metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 188: 144–152
- [8] Watmough S A, Whitfield C J, Fenn M E. The importance of atmospheric base cation deposition for preventing soil acidification in the Athabasca Oil Sands Region of Canada[J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 493: 1–11
- [9] Yang Y, Ji C, Ma W, et al. Significant soil acidification across northern China's grasslands during 1980s–2000s[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18(7): 2292–2300
- [10] Zhou J, Xia F, Liu X, et al. Effects of nitrogen fertilizer on the acidification of two typical acid soils in South China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 14(2): 415–422
- [11] Martins A P, Costa S E, Anghinoni I, et al. Soil acidification and basic cation use efficiency in an integrated no-till crop–livestock system under different grazing intensities[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2014, 195: 18–28
- [12] Pansu M, Gautheyrou J. *Handbook of soil analysis—mineralogical, organic and inorganic methods*[M]. New York: Springer, 2003: 678–680
- [13] 杨剑虹, 王成秋, 代亨林. *土壤农化分析与环境监测*[M]. 北京: 中国大地出版社, 2008
- [14] 汪文强, 王子芳, 高明, 等. 施氮对紫色土交换性酸及盐基饱和度的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(3): 138–142
- [15] Masud M M, Guo D, Li J, et al. Hydroxyl release by maize (*Zea mays* L.) roots under acidic conditions due to nitrate absorption and its potential to ameliorate an acidic Ultisol[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(5): 845–853
- [16] 中国土壤学会. *土壤农业化学分析方法*[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [17] 黄昌勇. *土壤学*[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000

Comparison of Soil Exchangeable Acidities by Different Measured Methods

LI Zhongyi, BAI Yingyan, CHENG Yongyi, LI Yan, YANG Jianhong

(College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: The contents soil exchangeable acidity of purplish soil, yellow earth, red earth and latosol were measured respectively by the methods of KCl leaching, BaCl₂ leaching, NaAc leaching, KCl-TEA (Triethanolamine) extraction and BaCl₂-TEA extraction in order to accurately measure the content of soil exchangeable acidity in acidified soil. The results showed that the measured content of soil exchangeable acidity followed the order of BaCl₂-TEA extraction > KCl-TEA extraction > NaAc leaching > BaCl₂ leaching > KCl leaching. Among the five measurement methods, the methods of BaCl₂ leaching and KCl leaching are the two novel methods which could be used to measure more accurately the content of soil exchangeable acidity of acidified soil. Comparatively, the contents of soil exchangeable acidity measured by BaCl₂-TEA extraction, KCl-TEA extraction and NaAc leaching were a bit higher due to the influence of soil organic acids and Al oxides, however, further studies should be conducted on the measurement of soil exchangeable acidity and its influential factors because of the lack of standard method to verify the current experimental results.

Key words: Soil exchangeable acidity; BaCl₂ leaching method; ECEC