

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.04.020

任韬宇, 王朋顺, 袁水含, 等. 基于专利和产品登记的酸性土壤调理剂创新计量分析. 土壤, 2023, 55(4): 860–870.

# 基于专利和产品登记的酸性土壤调理剂创新计量分析<sup>①</sup>

任韬宇<sup>1</sup>, 王朋顺<sup>1</sup>, 袁水含<sup>1</sup>, 刘丽芬<sup>2</sup>, 朱齐超<sup>1\*</sup>

(1 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2 云南磷化集团有限公司, 昆明 650600)

**摘要:** 为明确酸性土壤调理剂产业科技创新现状及未来发展趋势, 本文以德温特专利数据库与国家农业农村部肥料登记与备案公开信息为数据源, 共获取 300 篇专利与 158 个产品登记信息, 借助 Excel 及 R 语言对年授权专利量/登记量、研究机构/登记机构、原料信息等进行计量与关联性可视化分析。结果显示, 2014 年以来, 酸性土壤调理剂专利授权及产品登记数量快速增加, 高校和企业酸性土壤调理剂专利申请占比分别为 32.7% 和 67.3%。从物料信息上来看, 23.4% 的登记产品组成物料为 3 种及以上, 且物料以矿产资源以及工农废弃物利用为主, 矿物类物料出现频率高达 96.2%; 专利物料组成多样化, 66.3% 专利组成物料为 5 种及以上, 多以 2~3 种工艺联产, 且高分子材料、微生物菌剂等出现频率明显提升。从产品形态来看, 授权专利与登记产品形态以粉剂为主, 颗粒型产品占比呈现明显上升趋势。从功能来看, 酸性土壤调理剂专利创新注重调酸与养分补充、结构改良等功能结合, 而登记产品注重酸度改良效果与废弃物资源化利用。未来应强化专利技术向产品的应用转化, 注重颗粒型多功能酸性土壤调理剂产品, 切实推动我国酸性耕地改良及可持续利用。

**关键词:** 酸性土壤调理剂; 专利; 产品登记; 计量分析; 可视化分析

**中图分类号:** S126; G255 **文献标志码:** A

## Bibliometric Analysis of Acid Soil Conditioners Based on Patents and Products Database

REN Taoyu<sup>1</sup>, WANG Pengshun<sup>1</sup>, YUAN Shuihan<sup>1</sup>, LIU Lifeng<sup>2</sup>, ZHU Qichao<sup>1\*</sup>

(1 School of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2 Yunnan Phosphate Chemical Group Co., Ltd., Kunming 650600, China)

**Abstract:** Bibliometric and correlation visualization analysis were carried out to clarify the current innovation status and the future trend of acid soil conditioner industry. The database includes 300 patents, 158 products and related institution, raw material information etc., and established from Derwent patent database and registered product in the Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Results show that the number of granted patents and registered products has increased rapidly since 2014, universities and enterprises are dominating in acid soil conditioner patents, accounting for 32.7% and 67.3% respectively. As from the perspective of composition, only 23.4% of the registered products consist more than 3 kinds of materials, and mainly produced from mineral resources, industrial and agricultural wastes, with a frequency of 96.2% for minerals. While, the granted patents show great diversification in composition, 66.3% of the patents contain more than 5 kinds of materials and matching with 2-3 kinds of process technologies. Moreover, the frequency of polymer materials and microbial bacterium are obvious increased in granted patents. The dosage forms are mainly powders in granted patents and in registered products, but the proportion of granular products shows a clearly increasing trend. As from the function perspective, the patents innovation of acid soil conditioners prefers the combination of soil acidity regulation, nutrient supplementation and structural improvement, while registered products focus more on soil acidity neutralization and waste resource re-utilization. Therefore, we suggest to strengthen the transformation from patents into products and encourage the development of granular, multi-functional acid soil conditioner to promote the sustainable utilization of acidic arable land in China.

**Key words:** Acid soil conditioner; Patents; Products registration; Bibliometric analysis; Visualization analysis

①基金项目: 云南省重大科技专项计划(202102AE090053, 202102AE090030)和海南省自然科学基金项目(422MS095)资助。

\* 通讯作者(qichaozhu@126.com)

作者简介: 任韬宇(1998—), 男, 山西晋中人, 博士研究生, 主要研究方向为土壤酸化和改良。E-mail: renty1225@163.com

土壤酸化是指土壤 pH 不断降低、土壤交换性酸不断增加的过程<sup>[1]</sup>。土壤的自然酸化过程比较缓慢,近年来受过量氮肥施用以及酸沉降的影响,土壤酸化已成为我国中低产田最重要的障碍因素之一<sup>[2-4]</sup>。目前,我国强酸性耕地(pH≤5.5)达 2.93 亿亩(15 亩=1 hm<sup>2</sup>),约占耕地总面积的 15.28%<sup>[1]</sup>。土壤酸化会致使土壤中 K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 大量淋失,养分有效性降低<sup>[5]</sup>,土壤嗜酸性细菌增加,扰乱土壤功能<sup>[6]</sup>; Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>等金属离子活化,造成作物毒害、增加重金属污染风险<sup>[7]</sup>。有研究表明,若持续当前田间管理,不采取有效土壤酸化治理,未来我国土壤酸化导致的粮食损失将达到 16% 以上<sup>[8]</sup>。科学有效地进行酸化土壤改良已成为我国耕地质量提升与国家粮食安全的迫切需求。

施用土壤调理剂是缓解土壤酸化、治理酸性土壤的有效措施<sup>[9]</sup>。土壤调理剂是指能改善土壤物理、化学和生物特性的一类化合物,通常具有提升土壤 pH、改善土壤结构、减少养分流失等功能。目前适用于酸性土壤的调理剂主要包括:石灰类、矿物类、有机物料、工业废弃物等<sup>[10]</sup>。石灰是传统易得的酸性改良材料,包括石灰石粉、白云石粉、生石灰和熟石灰,目前已在不同国家和地区作为参考改良剂被广泛使用<sup>[11-12]</sup>。矿物类土壤调理剂一般由富含 Ca、Mg、Si 的矿物经标准化工艺或无害化处理加工而成,如陈敏余<sup>[13]</sup>使用含 K 矿物、含 Ca 矿物、沸石等通过煅烧制备酸性土壤调理剂,施用一季后可使土壤 pH 由 4.96 提升至 6.31,水稻产量增加 43%。有机物料主要为各类畜禽粪便与秸秆等农业废弃物。解晓梅等人<sup>[14]</sup>将生物质炭、草木灰、甘蔗渣等物料堆肥发酵制备土壤调理剂,施用一季后土壤 pH 提升了 2.08 个单位,并具有改善土壤结构、增加土壤肥力的作用。近十几年来,一些工业废弃物也被用于酸性土壤调理剂开发。如 Firmano 等人<sup>[15]</sup>研究表明,磷石膏与石灰配施可使表层土壤 pH 提高 1.8 个单位,大豆产量提升 30%。

然而,土壤调理剂科技创新仍面临诸多挑战。首先,土壤调理剂产品价格偏高,每吨售价约 2 000 ~ 4 000 元,农户接受度较低,推广应用受限。其次,土壤调理剂产品物料组成多样,田间应用效果差异大,关键技术创新不足。因此,为明确酸性土壤调理剂科技创新方向,支撑我国酸性土壤改良,本文从专利及产品两端入手,结合计量及关联性可视化分析,研究酸性土壤调理剂产品科技创新现状与趋势,为我国酸性土壤调理剂开发及调理剂产业发展提供有效支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 数据来源

酸性土壤调理剂专利计量分析数据库利用美国汤森路透公司的 Web of Science 的德温特数据库,检索时间段为 1966 年 1 月 1 日至 2022 年 4 月 9 日,以 TS=("soil acid\*" OR "acid\* soil" OR aluminum ) And TI=(soil) And TI=(condition\* OR amendment\* OR Modif\* OR improve\* OR Alleviat\* OR Neutraliz\* )为检索式,结合人工判断,最终获取酸性土壤调理剂专利数量 300 个,用于后续的计量分析。

酸性土壤调理剂产品计量分析以农业农村部种植业管理司肥料登记与备案公开信息为来源,产品通用名称为土壤调理剂,产品形态为全部种类,经过筛选共获取酸性土壤调理剂产品数量 158 个,用于产品信息的计量分析。

### 1.2 统计分析

运用 Microsoft Excel 对年度发表量/登记量、研究机构/登记机构、原料来源等进行计量分析;利用 Rstudio 软件的 arules 包,基于 Apriori 算法对专利及产品物料组成进行交互式探索关联规则可视化分析,总结土壤酸化改良剂专利与产品的高产机构及创新趋势,并使用 R 语言与 Origin 2018 进行作图。其中,Apriori 算法是一种挖掘频繁项集和关联规则的数据挖掘算法,通过限制候选产生发现频繁项集,由频繁项集产生关联规则,是定量分析物料搭配关联规则的常用方法<sup>[16]</sup>。

Apriori 算法步骤如下:

1) 挖掘频繁项集。通过候选集产生与筛选的迭代过程获取频繁项集。本研究中每次迭代包括两个步骤,首先找到频繁出现的物料集,然后通过最小支持度阈值进行剪枝操作,确定频繁项集。

2) 产生关联规则。首先由频繁出现的物料集进行搭配组合生成简单关联规则,之后根据给定的最小置信度阈值再次进行筛选,留下的即为关联规则。

关联规则可表示成一个逻辑蕴涵式  $A \Rightarrow B$ ,其中 A 和 B 分别是包含不同物料的项集,其意义为项集 B 出现时,项集 A 也很可能会出现。关联规则的度量通常用支持度(Support)、置信度(Confidence)和提升度(Lift)来描述<sup>[16]</sup>,分别表示其普遍性、可靠性和独立性,具体计算公式如下:

$$\text{Support}(A \Rightarrow B) = \text{Count}(A \cup B) / \text{Count}(D) \quad (1)$$

式中:Count(D)为专利/产品数;Count(A ∪ B)为专利/产品中物料 A 和 B 同时出现的次数。

$$\text{Confidence}(A \Rightarrow B) = \frac{\text{Support}(A \Rightarrow B)}{[\text{Count}(A)/\text{Count}(D)]} \quad (2)$$

式中:  $\text{Confidence}(A \Rightarrow B)$  为当物料 B 出现时, 物料 A 随之出现的概率;  $\text{Count}(A)$  表示物料 A 出现的次数。

$$\text{Lift}(A \Rightarrow B) = \frac{[\text{Support}(A \Rightarrow B) \times \text{Count}(D)^2]}{[\text{Count}(A) \times \text{Count}(B)]} \quad (3)$$

若  $\text{Lift}(A \Rightarrow B) = 1$ , 说明物料 A 与 B 没有关联; 若  $\text{Lift}(A \Rightarrow B) < 1$ , 说明物料 A 的出现与物料 B 是相斥的; 若  $\text{Lift}(A \Rightarrow B) > 1$ , 说明物料 A 与 B 呈正相关关系。

为避免偶然事件发生的影响, 关联规则分析需要从数据库中提取出有效的关联规则, 即, 同时大于支持度和置信度的阈值<sup>[16]</sup>。本研究阈值设定支持度  $\geq 0.1$ , 置信度  $\geq 0.7$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 专利授权及产品登记数量分析

在文献计量学中, 年度发文量是反映研究领域发展历程与现状的重要指标<sup>[17]</sup>。整体来看, 酸性土壤调理剂专利发展可大致分为 3 个阶段, 如图 1 所示, 1978—2001 年为缓慢发展期, 专利发表量较少, 93.8% 的专利集中于日本等国家, 国际上每年平均仅有 0.67 件专利被授权; 第二阶段在 2002—2014 年, 为技术积累期, 这一阶段专利数量呈缓慢上升趋势, 同时国内相关研究也逐渐兴起, 该阶段我国专利授权数量占国际总量的 39.5%; 2014 年至今为技术爆发期, 专利授权量在 2017 年达到最高值 44 件, 该阶段, 我国专利授权数量占国际总量的 86.6%, 成为国际酸性土壤调理剂创新的主力军。

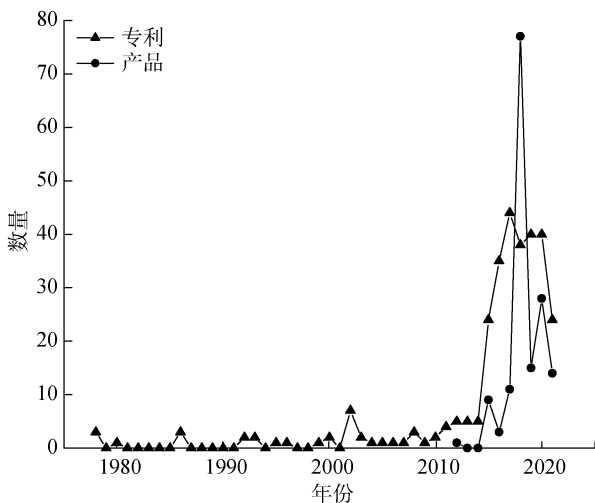


图 1 酸性土壤调理剂专利授权及我国酸性土壤调理剂产品数量变化趋势

Fig. 1 Trends in numbers of granted acid soil conditioner patents and registered products

从农业农村部酸性土壤调理剂产品登记结果来看, 我国酸性土壤调理剂产品的发展则可分为两个阶段。2012—2016 年为产业萌芽期, 2012 年广州大众农业科技股份有限公司登记了以碱渣为主要原料的首个酸性土壤调理剂产品。这一阶段产品登记量较少, 每年平均仅有 2.6 件产品登记。2017 年以后产品登记数量快速增长, 其中 2018 年登记产品量最高, 达 77 件, 每年平均登记 29.0 件产品, 是 2016 年前的 11.2 倍。这一阶段酸性土壤调理剂产品登记量快速增长, 一方面是受 2017 年农业部第 8 号部令影响, 取消了肥料临时登记证, 即 2018 年公布的登记证数量包含了 2017 年及之前的临时登记证数量; 另一方面是土壤调理剂产业对我国土壤酸化问题的突出性及重视程度的响应, 尤其是 2018 年 8 月 31 日《中华人民共和国土壤污染防治法》正式出台以后, 土壤调理剂市场迎来了新的发展机遇。

### 2.2 高产机构分析

表 1 和表 2 分别为 1966—2022 年酸性土壤调理剂专利授权量前 10 位的机构和 2012—2022 年农业农村部酸性土壤调理剂产品登记量前 10 位的企业。统计发现, 在专利授权量前 10 位的机构中, 6 所为科研院所和高校, 4 所为企业。其中, 江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所、中国科学院南京土壤研究所、宁夏大荣化工冶金有限公司授权专利数量最多, 达 5 项; 营口雷邦斯中微量元素有限公司登记产品数量最多, 为 8 件, 其次是福建玛塔生态科技有限公司及福建家乡美环境工程有限公司等。从区位上

表 1 1966—2022 年酸性土壤调理剂专利授权量前 10 位机构

Table 1 Top 10 research institutions in acid soil conditioner patents authorized during 1966—2022

机构名称	专利发表数量
江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所	5
中国科学院南京土壤研究所	5
宁夏大荣化工冶金有限公司	5
衡阳智源农业科技有限公司	3
中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	3
湖南泰谷生物科技股份有限公司	3
南昌大学资源环境与化工学院	2
福建省农业科学院土壤肥料研究所	2
成都新柯力化工科技有限公司	2
广东省生态环境技术研究所	2

表2 2012—2022年酸性土壤调理剂产品登记量前10位企业

Table 2 Top 10 enterprises in acid soil conditioner products registered during 2012—2022

企业名称	产品登记数量
营口雷邦斯中微量元素有限公司	8
福建玛塔生态科技有限公司	5
福建家乡美环境工程有限公司	4
浙江丰瑜生态科技股份有限公司	4
武汉市沃农肥业有限公司	4
广东大众农业科技股份有限公司	3
烟台富慧农业科技有限公司	3
广东福利龙复合肥有限公司	3
河北萌帮水溶肥料股份有限公司	3
普瑞丰环保科技(武汉)有限公司	3

看,酸性土壤改良剂创新与生产相关机构主要分布在江西、湖南、福建等地,与我国酸性土壤空间分布较吻合。整体来看,排行前10位的机构/企业分别占专利授权及产品登记的10.7%和25.3%,且机构/企业间专利/产品数量差异相对较小。即,土壤调理剂科技创新优势单位不突出,产业创新集中度相对较低,土壤调理剂产业创新呈现少而散的状况。

### 2.3 基于专利数据库的酸性土壤调理剂物料组成及其关联性分析

从专利授权信息来看,酸性土壤调理剂专利的物料组成呈多样化,66.3%专利物料组成超过5种以上。该研究基于主要物料来源将酸性土壤调理剂的原材料分为以下6类:有机物料、微生物菌剂、矿物类、工业废弃物、养分补充剂、高分子材料进行解析。

**2.3.1 有机物料类** 由表3可知,有机物料类在酸性土壤调理剂专利中出现频率最高,73.7%的专利都使用了有机物料,主要包括草木灰、畜禽粪便、作物秸秆、生物质炭等,最常见的有机物料搭配为畜禽粪便与稻糠(图2, Rule 3)。这是因为稻糠含有约80%的纤维素、木质素及丰富的植物蛋白与淀粉类多糖,其作为堆肥的底物,可以促进一些功能性微生物在堆肥过程发挥作用<sup>[18-19]</sup>;另一方面,与其他作物秸秆相比,稻糠碳氮比较高,在79.4左右,而鸡粪等畜禽粪便碳氮比只有7.7,能够有效调节堆体碳氮比(25~30为最佳范围),提高堆肥效率<sup>[20]</sup>;此外,水稻广泛种植于我国南方地区,稻糠作为稻谷制米过程中的副产物,易于获得、成本低廉。

利用畜禽粪便与作物秸秆等农业废弃物开发酸性土壤调理剂,一方面可以利用其富含的碱性物质中和土壤酸度,降低土壤中可溶性铝和交换态铝含量,另一方面可以提高碳和其他营养物质投入,降低化肥用量,协同实现土壤培肥及土壤酸化缓解<sup>[21]</sup>。其主要作用机制在于这些物料中携带大量的羧基、醇羟基、酚羟基等官能团,通过这些官能团的质子化形成中性分子中和游离酸,同时释放盐基阳离子与土壤溶液中的H<sup>+</sup>进行交换吸附,从而提高土壤pH和土壤酸缓冲容量,提升土壤抗酸能力<sup>[22-23]</sup>。但由于不同秸秆/有机物料的碳氮比、碱度变异较大,不同物料的改良效果差异较大,且有机物料一般施用量较大,加之施用劳动力成本偏高,是限制有机物料作为土壤改良剂原料及有机酸性土壤调理剂产品开发的主要难点<sup>[24]</sup>。

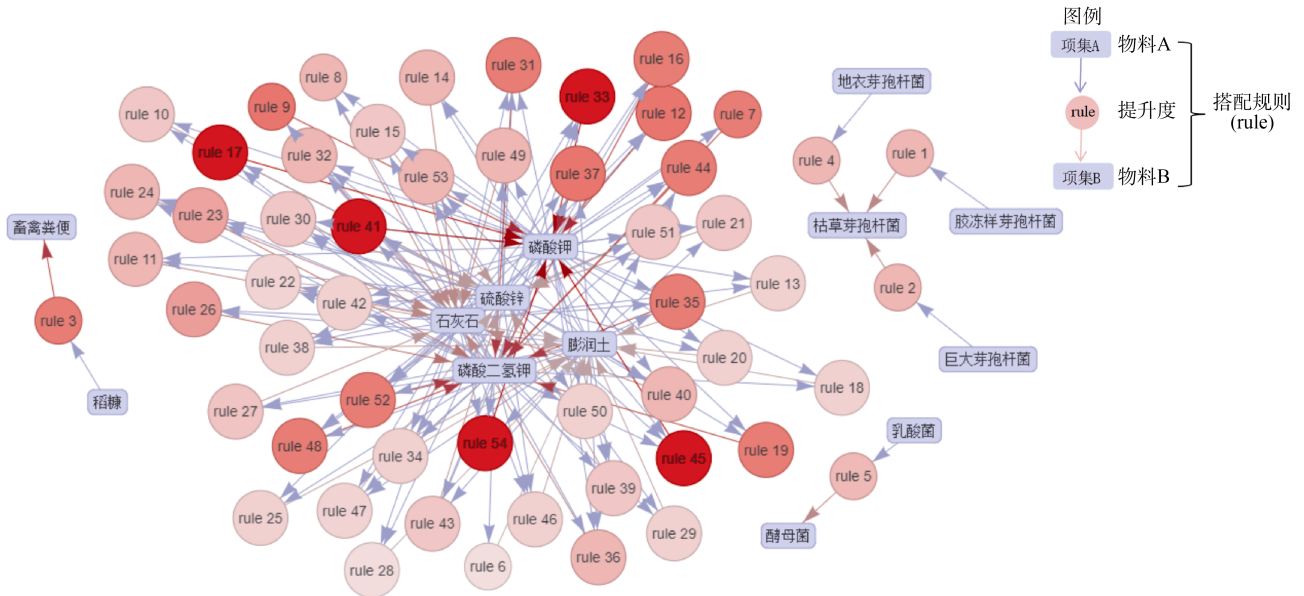
在无氧或厌氧条件下热解生物质原料(例如木材和作物秸秆等)制备而成的生物质炭,其自身含有碳酸盐、硅酸盐等成分,表面富含带有负电荷的官能团,具有降低土壤酸度、减轻铝毒害、提高土壤酸缓冲能

表3 酸性土壤调理剂专利材料组成及其功能特点

Table 3 Composition and function analyses of acid soil conditioners from patents database

材料来源	主要成分	出现频率(%)	作用特点
有机物料	草木灰、畜禽粪便、作物秸秆、生物质炭、豆饼渣等	73.7	增加土壤有机碳含量、改良土壤结构和理化性质、钝化重金属
微生物菌剂	枯草芽孢杆菌、酵母菌、EM菌剂、乳酸菌、光合菌、放线菌等	32.3	增加土壤有机质含量、改良土壤结构、促进作物生长及病害防治
矿物类	石灰石、白云石、贝壳粉、沸石、钾长石、硅藻土、膨润土、凹凸棒石等	25.3	提高土壤pH、钝化重金属
工业废弃物	碱渣、磷石膏、金属镁渣、氰氨渣、高炉渣、黄磷渣等	22.0	提高土壤pH、补充养分、钝化重金属
养分补充剂	钙镁磷肥、硫酸锌、尿素、硫酸钾、硫酸镁、氯化钙等	17.3	提供作物所需养分、促进作物生长
高分子材料	腐殖酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、纤维素、聚天冬氨酸、黄腐酸钾等	12.3	改良土壤结构、增强团粒体稳定性、钝化重金属

注:原料出现频率(%)=应用某原料的酸性土壤调理剂数量/酸性土壤调理剂总量×100。



(图例表示一组常见物料组合规则，红色箭头指向项集 B(核心物料)；蓝色箭头连接项集 A(常用组合物料)。rule 颜色表示提升度(lift)，颜色越深提升度越高，物料之间的正向关联性越强；下图同)

图 2 酸性土壤调理剂专利物料关联性分析  
Fig. 2 Relevant analysis of acid soil conditioner patents

力等积极作用<sup>[25-26]</sup>，近年来受到广泛关注<sup>[27-28]</sup>。研究表明，小麦秸秆在 600 °C 下无氧热裂解下制备而成生物质炭后，物料 pH 可提高 3.1 个单位<sup>[29]</sup>，与秸秆直接还田相比，同等用量的生物质炭还田土壤 pH 改良效果可显著增加 0.4 个单位<sup>[30]</sup>。但由于生物质炭价格较高，用量偏大，导致其较难在酸性土壤调理剂市场应用。因此，目前有机类酸性土壤调理剂专利及产品登记的有机物料仍以畜禽粪便与作物秸秆等农业废弃物为常见原料。

**2.3.2 微生物菌剂** 专利分析结果显示，微生物菌剂在酸性土壤调理剂专利中出现频率达到 32.3% (表 3)，主要包括：枯草芽孢杆菌、酵母菌、乳酸菌、光合菌、放线菌等。枯草芽孢杆菌是一种植物根际促生细菌，可通过产生次生代谢物与生长激素等促进作物生长与土壤改良<sup>[31]</sup>。枯草芽孢杆菌与巨大芽孢杆菌、胶冻样芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌是一组常用搭配 (图 2, Rule 1、2、4)，其作用功效分别为固氮、解磷、解钾、抗病等，这些菌种组合搭配可有效释放土壤中养分，增加植物抗性，达到作物提质增效的目的<sup>[32-33]</sup>。酵母菌和乳酸菌组合也是酸性土壤调理剂常用的搭配方式 (图 2, Rule 5)，乳酸菌是一类可发酵碳水化合物产乳酸的无芽胞革兰氏阳性菌，而酵母菌是一类典型单细胞微生物，能将糖发酵成酒精和二氧化碳，在有氧和无氧环境下都能生存，属于兼性厌氧菌。二者主要应用于有机物料的发酵过程，通过代

谢产物互补以及群体感应现象等机制互补，加快有机物料发酵<sup>[34]</sup>。酵母菌、乳酸菌等菌种施入土壤中均可以起到分解有机物、疏松土壤等目的<sup>[35-36]</sup>。此外，EM 菌剂是由光合菌、酵母菌、乳酸菌等 80 多种微生物复合培养而成的复合功能菌群，在国际上已经得到广泛应用<sup>[37]</sup>，其具有降低重金属危害、修复微生物群落、提高作物品质等功能<sup>[38-39]</sup>。

**2.3.3 矿物类** 采用石灰石、白云石、贝壳粉等矿物类原料开发酸性土壤改良剂具有较长的历史。日本学者在 1978 年利用石灰以及贝壳粉制备商品酸性土壤调理剂，澳大利亚、英国、巴西等均开展过以石灰改良为主的酸化防控行动<sup>[11]</sup>，这些物料中富含 Ca、Mg 元素，能够中和土壤酸度，降低铝毒、锰毒，增加有益微生物和酶活性<sup>[40]</sup>。但连续大量施用 Ca 质原料容易导致土壤 Ca/Mg 拮抗，降低土壤有效 Mg 含量，诱发作物缺 Mg 现象<sup>[41]</sup>，此外过量施用石灰还会导致土壤板结<sup>[4]</sup>。

除钙镁矿物外，硅藻土、膨润土、凹凸棒石等黏土矿物也经常应用于酸性土壤调理剂中。硅藻土主要成分为无定形 SiO<sub>2</sub>，比表面积在 13.70 ~ 35.06 m<sup>2</sup>/g，且能吸收其本身重量 1.5 倍 ~ 4 倍的水，具有性质稳定、电荷量低、吸附性强的特点<sup>[42]</sup>，但单独施用效果较小，通常以辅料的形式出现，如活性剂的载体或复配添加剂<sup>[43]</sup>。膨润土和凹凸棒石作为硅酸盐类黏土矿物，比表面积较大 (膨润土为 57.56 m<sup>2</sup>/g，凹凸棒

石为  $30.31 \text{ m}^2/\text{g}^{[44]}$ ), 阳离子交换量高(膨润土为  $47 \sim 140 \text{ cmol/kg}^{[45]}$ , 凹凸棒石为  $30 \sim 50 \text{ cmol/kg}^{[46]}$ ), 且具有一定的吸附性和膨胀性, 施入土壤中可中和土壤酸度, 提高土壤酸缓冲容量<sup>[46]</sup>, 还可改良土壤物理结构, 吸附土壤重金属<sup>[47]</sup>。研究表明, 1% 添加量下的凹凸棒石可使土壤 pH 提升约 1.5 个单位, 并可使土壤中的 Cr、Pb 等重金属有效含量降低约 50% 与 13%<sup>[46]</sup>。但也有研究显示, 过量施用黏土矿物会降低土壤团聚体稳定性的风险<sup>[48]</sup>。

石灰石、膨润土、磷酸钾、磷酸二氢钾、硫酸锌这 5 种物料是酸性土壤调理剂的最常用搭配之一, 其通过不同组合可形成近 50 条搭配规则(图 2 Rule 6 ~ 54)。其中, 磷酸钾、磷酸二氢钾等主要以养分补充剂形式出现, 以满足作物对 P、K 的需求。膨润土等硅酸盐类黏土矿物由于其独特的表面性状及较强的吸附能力<sup>[49]</sup>, 可通过增加土壤中交换性盐基离子含量提高土壤抗酸化能力, 能够一定程度上降低土壤复酸化效应, 实现酸化土壤改良速效与长效的结合<sup>[50]</sup>。

**2.3.4 工业废弃物** 含 Ca、Mg、Si 等元素的工业废弃物可在调节土壤酸度的同时补充中量营养元素<sup>[51-52]</sup>。如碱渣作为氨碱法制碱工艺的副产物, 其主要化学组成为碳酸钙、硫酸钙和氯化钙, pH 为 8.5 左右, 含有大量的 Ca、Mg 和 S, 酸中和能力约为碳酸钙的 45% 左右, 目前在酸性土壤调理剂中应用较多<sup>[53]</sup>。磷石膏是磷酸生产的副产物, 其 pH 较低, 一般在 5 左右, 但施入土壤后, 由于其移动性比石灰更强, 对改良高度风化的热带、亚热带地区的亚表层和底层土壤效果较为显著, 每亩施用 140 kg 磷石膏可以使土壤 pH 显著提高 0.5 个单位<sup>[15]</sup>。但工业废弃物普遍含有一定量的重金属元素, 长期大量施用可能会导致土壤重金属污染风险增加。因此, 以工业废弃物为原料开发土壤调理剂产品需重点关注其重金属污染风险, 必要时应采取重金属去除等工艺, 并强化风险评估, 以保证其农业应用的安全性<sup>[54]</sup>。

**2.3.5 养分补充剂** 养分补充剂一般为常用化学肥料或含 Ca、Mg 无机化合物, 主要包括钙镁磷肥、硫酸锌、尿素、硫酸钾、硫酸镁、氯化钙等。以钙镁磷肥为例, 当其用量为 1% ~ 4% 时, 土壤 pH 可提高 0.23 ~ 1.19 个单位<sup>[55]</sup>。此外, 施用钙镁磷肥还能补充交换性盐基离子和有效磷等营养元素, 在实际田间应用时效果较为突出<sup>[56-57]</sup>。硫酸锌等微量元素肥料, 在补充作物生长所需的 Zn 元素同时, 还可降低土壤 Cd 有效性, 有效缓解因土壤酸化导致的重金属

污染风险<sup>[58]</sup>。研究表明, 施用硫酸锌可以提高葡萄抗冻性<sup>[59]</sup>, 还可显著增加谷物内氨基酸含量<sup>[60]</sup>。其余原料, 如硫酸钾、硫酸镁等也主要通过补充土壤 K、Mg、S 等有效养分, 增加土壤盐基离子含量以及满足作物养分需求等途径实现土壤改良目的。

**2.3.6 高分子材料** 高分子材料根据其不同来源与制备方法又可分为天然类高分子材料和合成类高分子材料。天然类主要为腐殖酸、纤维素、黄腐酸钾等物料; 合成类主要为聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚天冬氨酸等物料<sup>[61]</sup>。这些物料一般都具有长链结构, 有较多的反应活性位点, 比如羟基、氨基、羧基基团等, 在土壤中可以发生吸附、络合等作用, 消耗土壤中  $\text{H}^+$ , 缓解土壤酸化程度; 另一方面, 高分子材料具有较大的比表面积, 施入土壤后可增加土壤对阳离子的吸附能力, 进而提高土壤的酸缓冲容量<sup>[62]</sup>。国际上已经广泛将聚丙烯酰胺作为土壤调理剂使用<sup>[63]</sup>。此外, 张宏伟和陈志泉<sup>[64]</sup>采用腐殖酸共聚物作为改良剂, 在施用量为 0.05% 时, 土壤 pH 由 4.56 提高到了 5.38, 土壤电荷量和阳离子交换量也分别提高了 92.4% 与 50.2%。

## 2.4 基于产品登记数据库的酸性土壤调理剂原料组成及其关联性分析

与专利相比, 我国已登记的酸性土壤调理剂产品物料来源较为单一, 同质化较严重。96.2% 的产品以矿物类作为主要原料, 包括生石灰、白云石、钾长石、麦饭石、磷矿石、牡蛎壳等。这些矿物成本较低, 获取来源广泛, 且含有作物生长所需 P、K 等大量营养元素及 Ca、Mg、Si 等多种中微量元素; 另一方面矿物类原料碱度高, 酸中和能力较强, 可以提高土壤交换性盐基离子含量, 缓解土壤酸化。由图 3(Rule 3 ~ 9)可知, 石灰石、钾长石、白云石是酸性土壤调理剂产品常见的原料搭配, 一方面是这些矿石资源较为丰富, 成本较低, 且 pH 提升效应较好, 符合企业效益需求。此外, 钾长石疏松多孔, 有着较高的离子交换能力, 除补充植物生长所需 K 元素外, 还可提高土壤酸缓冲容量并降低土壤重金属活性<sup>[65]</sup>。钾长石与白云石、石灰石等配施, 可以实现 Ca、Mg、K 多养分同时补充, 在缓解土壤酸化的同时实现改良效果最大化。

牡蛎壳与轻烧镁、硅砂等物料也是一组常见搭配(图 3, Rule 1 ~ 2), 生产这类产品的企业多集中在福建等东南沿海地区。牡蛎壳成分与白云石类似, 具有良好的改酸效果<sup>[66]</sup>, 搭配轻烧镁或硅砂可以提高产品的 pH 与中微量元素含量, 进而提高其在酸性土壤的田间效果。

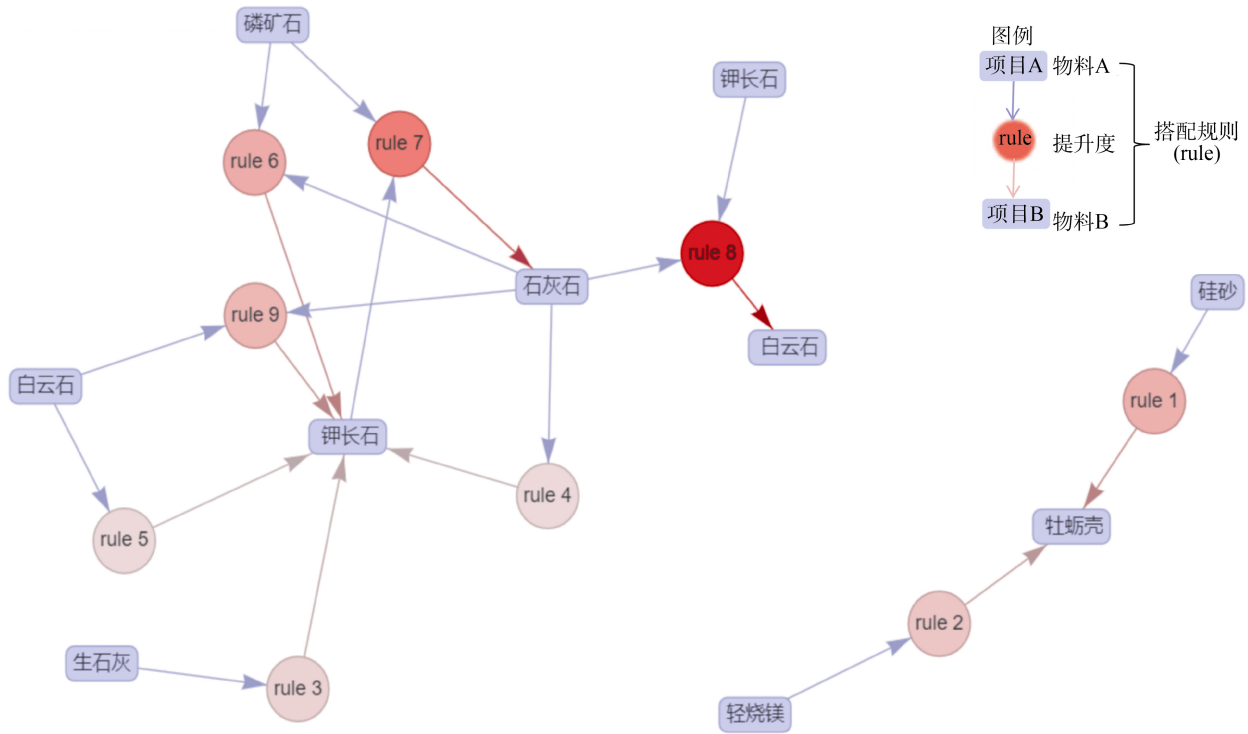


图 3 酸性土壤调理剂产品物料关联性分析  
Fig. 3 Relevant analysis of material composition in acid soil conditioner products

### 2.5 物料组成变化趋势

因酸性土壤调理剂登记产品部分物料组成信息保密限制，难以代表产品全部物料组成。因此，本研究着重对专利物料组成趋势进行分析(图 4)。总的来看，近十年来，有机物料类始终占有较大比例，平均占比 35%；养分补充剂和矿物类占比也相对稳定，保持在 15% 左右；但工业废弃物类占比下降趋势明显，

由 2012 年的 50% 占比跌至 2021 年的 5%；微生物菌剂出现频次由 2015 年的 11% 迅速上升到了 2021 年的 28%，其应用程度越发普遍；高分子材料在 2012 年之前曾短暂出现在酸性土壤调理剂专利中，但其广泛应用是在 2015 年后，高分子材料年度出现频次稳定在 8% 左右。总体来说，有机物料和矿物类仍是酸性土壤调理剂专利的重要材料组成，而随着研究的

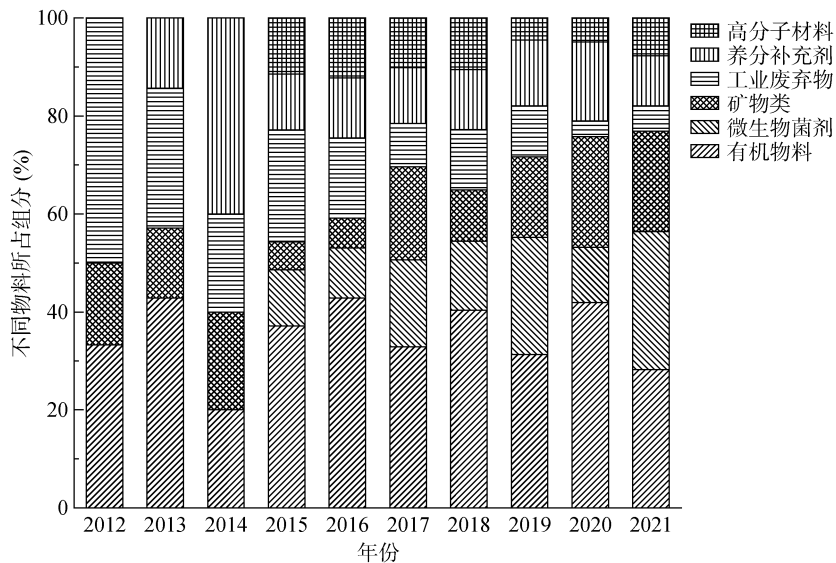


图 4 酸性土壤调理剂专利原料组成变化趋势  
Fig. 4 Trends of raw material sources of acid soil conditioner patents

不断深入,以高分子材料与微生物菌剂等为原料的新型酸性土壤调理剂正逐渐成为发展趋势,与前人的研究结果<sup>[67]</sup>基本一致。

## 2.6 产品形态分析

由图 5A 与图 5B 可知,酸性土壤调理剂授权专利与登记产品的形态分布规律基本一致。69.7% 的专利形态为粉剂,其余为颗粒和水剂,分别占 20.3% 和 10.0%,其中,水剂多为微生物菌剂;登记产品中粉剂同样为主要形态,占比达 69.0%,剩余全部为颗粒。由于酸性土壤调理剂材料来源不同,造粒的难度也不尽相同,粉剂形态可以降低生产成本,同时降低了调理剂生产技术门槛。但由于粉剂撒施不便以及易吸湿结块等问题,因此出于产品效果以及用户需求考虑,部分企业对同款酸性土壤调理剂分别推出了粉剂与颗粒两种形态。产品登记数据库同样显示,自 2015

年以来,颗粒态的酸性土壤调理剂登记产品数量出现明显增加趋势(图 5D)。

## 2.7 制备工艺分析

由于产品来源不同,酸性土壤调理剂的制备工艺也不尽相同。如添加有机物料的调理剂,一般采用堆肥腐熟工艺<sup>[68]</sup>;微生物菌剂大部分采用培养发酵工艺<sup>[69]</sup>;矿物类主要采用粉碎复配或煅烧工艺<sup>[13,70]</sup>;工业废弃物原料与矿物原料类似,大多采用粉碎复配工艺<sup>[71]</sup>;养分补充剂与高分子材料类由于其自身性质特殊,一般采用复配工艺,以减少加工影响<sup>[72-73]</sup>。整体来看,专利由于所用物料多样,制备工艺相对比较复杂,通常需要 2~3 种工艺联合生产;而登记产品出于材料来源以及制备成本考虑,工艺大多为简单的比例复配,部分产品会通过煅烧来提高效果,但所用工艺整体相对简单。

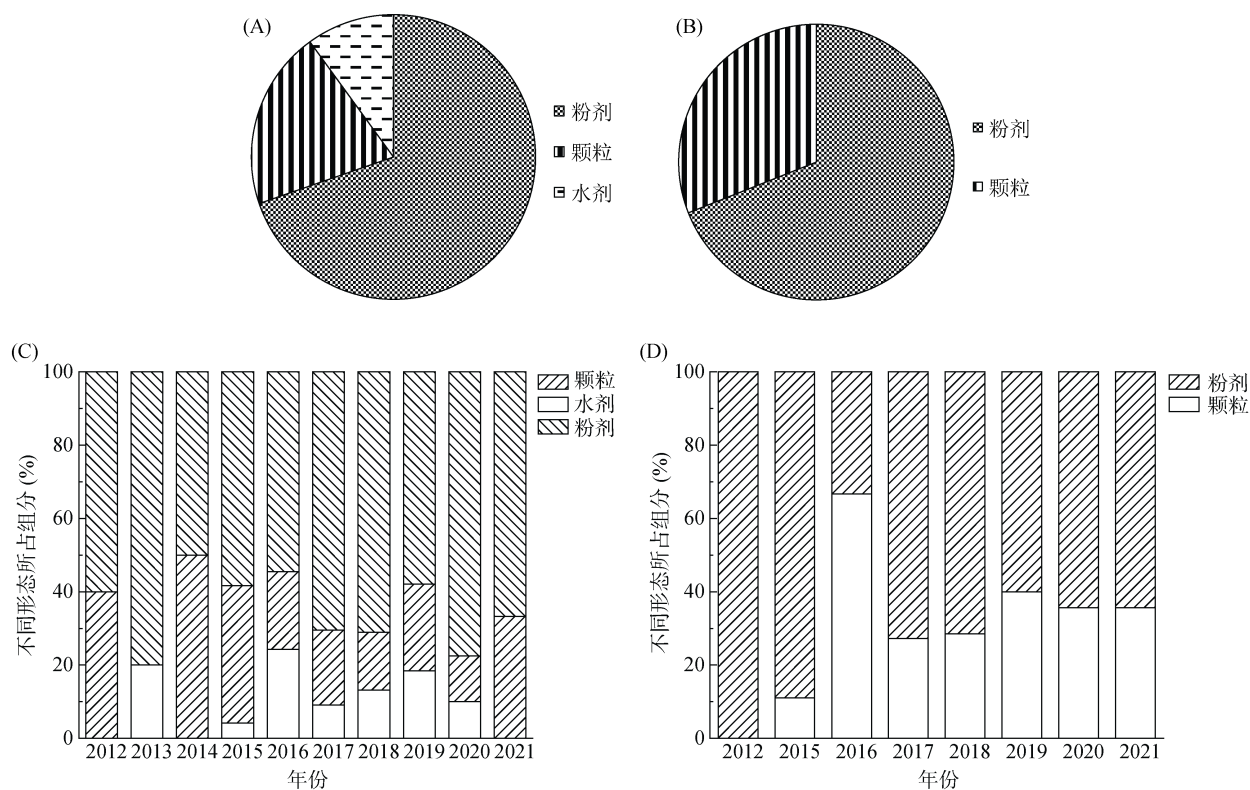


图 5 酸性土壤调理剂专利授权(A, C)与登记(B, D)产品形态及变化趋势

Fig. 5 Forms and trends of acid soil conditioners in patents (A, C) and registered products (B, D)

## 3 结论

2014 年以来,酸性土壤调理剂专利授权及产品登记数量快速增加,产业科技创新快速发展。从产品剂型来看,授权专利与登记产品均以粉剂为主,但颗粒状产品占比呈现上升趋势。从物料组成的计量分析来看,仅有 23.4% 的登记产品组成物料为 3 种及以

上,更偏向于对低价/废弃资源的高效利用,矿物类出现频率高达 96.2%,其中白云石出现频率为 38.6%,其次为钾长石 33.5% 和牡蛎壳 31.6%;而在专利计量分析中,有机物料出现频率达 73.7%,且 66.3% 组成物料为 5 种及以上,多以 2~3 种工艺联产,高分子材料和微生物菌剂等新型物料出现频率明显提升,即专利创新更突出改酸与增效等功能的耦合。整体而



言,登记产品与授权专利均注重速效与长效改酸的结合,颗粒状剂型、添加高分子材料、微生物菌剂等增效物料的酸性土壤调理剂开发成为该领域的主要发展趋势。

### 参考文献:

- [1] 徐仁扣,李九玉,周世伟,等.我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施[J].中国科学院院刊,2018,33(2):160-167.
- [2] Tian D S, Niu S L. A global analysis of soil acidification caused by nitrogen addition[J]. Environmental Research Letters, 2015, 10(2): 024019.
- [3] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [4] Chen X H, Yu W H, Cai Y Y, et al. How to identify and adopt cleaner strategies to improve the continuous acidification in orchard soils?[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 330: 129826.
- [5] 俞元春,丁爱芳,胡筋,等.模拟酸雨对土壤酸化和盐基迁移的影响[J].南京林业大学学报(自然科学版),2001,25(2):39-42.
- [6] 孟远夺.我国农田土壤酸化状况与治理措施探讨[J].中国农技推广,2014,30(6):38-39.
- [7] Zhao X Q, Shen R F. Aluminum-nitrogen interactions in the soil-plant system[J]. Frontiers in Plant Science, 2018, 9: 807.
- [8] Zhu Q C, Liu X J, Hao T X, et al. Cropland acidification increases risk of yield losses and food insecurity in China[J]. Environmental Pollution, 2020, 256: 113145.
- [9] Liu W J, Li W W, Jiang H, et al. Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6367-6398.
- [10] 矫威.不同改良剂对作物生长发育及酸性土壤理化性状的影响[D].武汉:华中农业大学,2014.
- [11] Holland J E, Bennett A E, Newton A C, et al. Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: A review[J]. Science of the Total Environment, 2018, 610/611: 316-332.
- [12] Yamada T. The Cerrado of Brazil: A success story of production on acid soils[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2005, 51(5): 617-620.
- [13] 陈敏余.一种酸性土壤调理剂及其制备方法:CN113817474A[P].2021-12-21.
- [14] 解晓梅,吴书丞,张九宏,等.一种酸性土壤调理剂及其制备方法:CN113817474A[P].2021-07-16.
- [15] Firmano R F, Colzato M, Bossolani J W, et al. Long-term lime and phosphogypsum broadcast affects phosphorus cycling in a tropical Oxisol cultivated with soybean under no-till[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2021, 120(3): 307-324.
- [16] 马海群,刘兴丽,韩娜.基于关联规则的开放政府数据主题多政策协同性研究[J].情报科学,2022,40(4):3-8,17.
- [17] 祁卓麟.基于CNKI的国内外农业文献发文统计分析与评价研究[J].北方园艺,2013(18):190-194.
- [18] Fernandes I J, Calheiro D, Kieling A G, et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy[J]. Fuel, 2016, 165: 351-359.
- [19] Philippoussis A, Zervakis G, Diamantopoulou P. Bioconversion of agricultural lignocellulosic wastes through the cultivation of the edible mushrooms *Agrocybe aegerita*, *Volvariella volvacea* and *Pleurotus* spp.[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2001, 17(2): 191-200.
- [20] 黄炎.鸡粪生物有机肥的研制及其促生防病效果与机制研究[D].南京:南京农业大学,2016.
- [21] 孟红旗,吕家珑,徐明岗,等.有机肥的碱度及其减缓土壤酸化的机制[J].植物营养与肥料学报,2012,18(5):1153-1160.
- [22] Shi R Y, Liu Z D, Li Y, et al. Mechanisms for increasing soil resistance to acidification by long-term manure application[J]. Soil and Tillage Research, 2019, 185: 77-84.
- [23] Cai Z J, Wang B R, Xu M G, et al. Intensified soil acidification from chemical N fertilization and prevention by manure in an 18-year field experiment in the red soil of Southern China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(2): 260-270.
- [24] Wang X B, Liu W X, Li Z G, et al. Effects of long-term fertilizer applications on peanut yield and quality and plant and soil heavy metal accumulation[J]. Pedosphere, 2020, 30(4): 555-562.
- [25] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic ultisol by crop residue-derived biochars[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(37): 8111-8119.
- [26] Wang Z Y, Zong H Y, Zheng H, et al. Reduced nitrification and abundance of ammonia-oxidizing bacteria in acidic soil amended with biochar[J]. Chemosphere, 2015, 138: 576-583.
- [27] Shi R Y, Li J Y, Ni N, et al. Understanding the biochar's role in ameliorating soil acidity[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2019, 18(7): 1508-1517.
- [28] Dai Z M, Zhang X J, Tang C, et al. Potential role of biochars in decreasing soil acidification - A critical review[J]. The Science of the Total Environment, 2017, 581/582: 601-611.
- [29] 周运来,张振华,范如芹,等.秸秆还田方式对水稻田土壤理化性质及水稻产量的影响[J].江苏农业学报,2016,32(4):786-790.
- [30] 崔月峰,孙国才,郭奥楠,等.秸秆和生物炭还田对冷凉稻区土壤物理性质及pH值的影响[J].江苏农业科学,2020,48(21):255-260.
- [31] 蒋南,龚湛武,陈力力,等.施用枯草芽孢杆菌的土壤

- 养分含量与三大微生物间灰色关联分析[J]. 作物杂志, 2019(3): 142–149.
- [32] 贾峥嵘, 郝佳丽, 郝艳芳, 等. 四种芽孢杆菌菌剂对甘薯不同时期产量及品质的影响[J/OL]. 作物杂志, 2022: 1–7. (2022-07-22). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1808.S.20220722.1007.004.html>.
- [33] 吴尚彬, 贾苍琴, 王贵和. 微生物土体改良技术研究综述[J]. 桂林理工大学学报, 2023, 43(2): 224–238.
- [34] 廖一漠, 敖晓琳, 康海燕, 等. 传统发酵食品中乳酸菌与酵母菌互作机制研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(3): 340–346.
- [35] 于会丽, 徐国益, 路绪强, 等. 微生物菌剂对连作西瓜土壤微环境及果实品质的影响[J]. 果树学报, 2020, 37(7): 1025–1035.
- [36] Gao J, Li Y B, Wan Y, et al. A novel postbiotic from *Lactobacillus rhamnosus* GG with a beneficial effect on intestinal barrier function[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 477.
- [37] Ndona R K, Friedel J K, Spornberger A, et al. ‘effective micro-organisms’ (EM): An effective plant strengthening agent for tomatoes in protected cultivation[J]. *Biological Agriculture & Horticulture*, 2011, 27(2): 189–203.
- [38] 左思杰. EM 菌肥对蔬菜生长及土壤养分含量的影响研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2020.
- [39] 杨阳, 李庆, 汤小宁, 等. 有机肥和生物制剂在葡萄生产上的联合应用效果[J]. 中国果菜, 2020, 40(6): 101–104.
- [40] Holland J E, White P J, Thauvin J N, et al. Liming impacts barley yield over a wide concentration range of soil exchangeable cations[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2021, 120(2): 131–144.
- [41] Zhang X M, Guo J H, Vogt R D, et al. Soil acidification as an additional driver to organic carbon accumulation in major Chinese croplands[J]. *Geoderma*, 2020, 366: 114234.
- [42] 彭立华, 顾晓滨, 刘鹏, 等. 硅藻土基相变储能材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 1006–1016.
- [43] 李志威, 王鸽, 李忠水, 等. 我国硅藻土矿利用现状及开发利用对策[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2021(3): 1–5.
- [44] 秦小宁. 改性凹凸棒土和膨润土对水中四环素类抗生素的吸附去除研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- [45] 赵鑫. 复合改性膨润土材料制备及吸附  $\text{Cr}^{6+}$  性能研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2021.
- [46] Xu C B, Qi J, Yang W J, et al. Immobilization of heavy metals in vegetable-growing soils using nano zero-valent iron modified attapulgite clay[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 476–483.
- [47] 吕俊飞, 巩龙达, 蔡梅, 等. 矿物对轻度重金属污染水稻田土壤镉的钝化效果[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(3): 391–398.
- [48] 王润珑, 王农, 徐应明, 等. 海泡石对镉污染土壤团聚体稳定性和有机碳含量的影响[J]. 水土保持学报, 2017, 31(6): 176–182.
- [49] Xu L H, Tian J, Wu H Q, et al. Anisotropic surface chemistry properties and adsorption behavior of silicate mineral crystals[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 256: 340–351.
- [50] 张旭, 章国权, 杨炳飞. 天然多孔矿物材料在土壤改良和土壤环境修复中的应用及研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2020(4): 223–230.
- [51] 刘鸣达, 张玉龙, 王耀晶, 等. 施用钢渣对水稻土 pH、水溶态硅动态及水稻产量的影响[J]. 土壤通报, 2002, 33(1): 47–50.
- [52] 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.
- [53] Shi R Y, Li J Y, Xu R K, et al. Ameliorating effects of individual and combined application of biomass ash, bone meal and alkaline slag on acid soils[J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 162: 41–45.
- [54] Wang X B, Yan X, Li X Y. Environmental risks for application of magnesium slag to soils in China[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2020, 19(7): 1671–1679.
- [55] 周武先, 何银生, 朱盈徽, 等. 生石灰和钙镁磷肥对酸化川党参土壤的改良效果[J]. 应用生态学报, 2019, 30(9): 3224–3232.
- [56] 侯翠红, 苗俊艳, 谷守玉, 等. 以钙镁磷肥产品创新促进产业发展[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25(12): 2162–2169.
- [57] 易琼, 杨少海, 黄巧义, 等. 改良剂对反酸田土壤性质与水稻产量的影响[J]. 土壤学报, 2014, 51(1): 176–183.
- [58] 刘星, 常义, 陈佳, 等. 不同硫酸锌肥对柑橘产量和品质的影响[J]. 种子科技, 2021, 39(18): 30–31.
- [59] Karimi R. Spring frost tolerance increase in *Sultana* grapevine by early season application of calcium sulfate and zinc sulfate[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2019, 42(19): 2666–2681.
- [60] Soltani S M, Hanafi M M, Samsuri A W, et al. Rice growth improvement and grains bio-fortification through lime and zinc application in zinc deficit tropical acid sulphate soils[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2016, 28(1/2/3/4): 152–162.
- [61] 聂天宏, 杨兴, 李永春, 等. 高分子材料在土壤物理性质改良方面的研究进展[J]. 土壤通报, 2020, 51(6): 1504–1512.
- [62] 王勇, 李富程, 汪璇, 等. 聚丙烯酰胺对紫色土坡地耕作位移及土壤结构的影响[J]. 水土保持学报, 2017, 31(4): 51–56.
- [63] Xiong B Y, Loss R D, Shields D, et al. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems[J]. *NPJ Clean Water*, 2018, 1: 17.
- [64] 张宏伟, 陈志泉, 宁平, 等. 腐植酸共聚物土壤改良剂对土壤化学性能的影响[J]. 水土保持通报, 2003, 23(6): 36–38.
- [65] 孙蓟锋, 王旭, 侯晓娜, 等. 我国钾长石土壤调理剂的发展现状与问题分析[J]. 中国土壤与肥料, 2018(4): 1–7.
- [66] 曹敏杰, 丁希月, 许玲玲, 等. 牡蛎壳资源利用研究进

- 展[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2021, 26(5): 390-397.
- [67] 康飞, 杜学军, 胡树文, 等. 基于 Web of Science 和万方专利对土壤酸化和改良材料研究的计量分析[J]. 土壤, 2021, 53(6): 1261-1270.
- [68] 谢冰, 魏华炜, 乔子茹, 等. 一种发酵生物质多功能土壤改良剂及其制备和应用方法: CN111171824A[P]. 2020-05-19.
- [69] 吴鹏宇, 陈振民, 艾洪超, 等. 阿氏芽孢杆菌在制备酸性土壤改良剂中的应用: CN110066659B[P]. 2020-12-01.
- [70] 彭其安, 谭翔鹏, 蔡亚君, 等. 用于修复酸性土壤污染的改良剂及酸性土壤污染修复方法: CN113403082A[P]. 2021-09-17.
- [71] 朱振林. 酸性土壤调理剂及其在非菜上的应用促进增产提质的方法: CN105969365A[P]. 2018-03-16.
- [72] 袁亮, 赵秉强, 李燕婷, 等. 一种颗粒状的酸性或酸化土壤调理剂及其制备方法: CN103787796A[P]. 2014-05-14.
- [73] 关统伟, 王鹏昊, 李智强, 等. 一种酸化土壤有机改良剂及其制备和改良方法: CN108299082A[P]. 2018-07-20.