

## 不同施肥措施对稻田和果园土壤酸化驱动过程的定量研究<sup>①</sup>

陈 漂<sup>1,2,3</sup>, 王如海<sup>1,2</sup>, 时仁勇<sup>1,2</sup>, 李秀秀<sup>4,5</sup>, 梁喜欢<sup>4,5</sup>, 陈 金<sup>4,5</sup>, 李九玉<sup>1,2,3\*</sup>, 徐仁扣<sup>1,2</sup>

(1 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 中国科学院大学南京学院, 南京 211135; 4 江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所, 南昌 330200; 5 井冈山红壤研究所/江西省农业科学院井冈山分院, 江西吉安 343016)

**摘要:** 为明确不同施肥措施对土壤酸化的驱动作用, 以双季稻田和蜜柚果园为研究对象, 探究了常用的氮肥、磷肥以及与有机肥配施方案对土壤酸化速率的影响。结果表明, 双季稻田中硫酸铵+钙镁磷肥、尿素+过磷酸钙、尿素+钙镁磷肥、尿素+钙镁磷肥+有机肥替代 20% 化肥氮处理的土壤酸化速率分别为 24.55、7.42、4.32 和  $-0.81 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ; 蜜柚园中有机肥替代 20% 化肥基础上配施硫酸铵+钙镁磷肥、尿素+过磷酸钙、尿素+钙镁磷肥处理的酸化速率分别为 16.96、9.09 和  $6.48 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ , 而尿素+有机肥替代 40% 化学氮肥和全部磷肥+减施 20% 氮肥处理酸化速率为  $0.51 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 。硫酸铵处理的氮转化过程、作物养分吸收以及过磷酸钙的酸度是土壤的主要质子源, 有机肥或钙镁磷肥的碱性物质可大量消耗质子。稻田中碱性水灌溉和有机氮肥驱动的氮转化过程是重要的质子消耗过程。因此, 稻田采用尿素+钙镁磷肥+有机肥替代 20% 化学氮肥, 蜜柚园采用尿素+有机肥替代 40% 化学氮肥和全部磷肥+减施 20% 氮肥是抑制土壤酸化的优选施肥配方。

**关键词:** 酸化速率; 施肥管理; 稻田; 果园; 致酸过程

中图分类号: S156.3 文献标志码: A

## Quantitative Study of Soil Acidification-driven Processes in Paddy Fields and Orchards Under Different Fertilization Practices

CHEN Piao<sup>1,2,3</sup>, WANG Ruhai<sup>1,2</sup>, SHI Renyong<sup>1,2</sup>, LI Xiuxiu<sup>4,5</sup>, LIANG Xihuan<sup>4,5</sup>, CHEN Jin<sup>4,5</sup>, LI Jiuyu<sup>1,2,3\*</sup>, XU Renkou<sup>1,2</sup>

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 4 Soil and Fertilizer & Resources and Environment Institute, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China; 5 Jinggangshan Institute of Red Soil/Jinggangshan Branch of Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Ji'an, Jiangxi 343016, China)

**Abstract:** To elucidate the driving mechanisms of different fertilization practices on soil acidification, a case study was conducted using double-cropping rice fields and pomelo orchards as experimental systems. The effects of conventional nitrogen and phosphorus fertilizers, along with their co-application with organic fertilizers, on acidification rates were examined. Results demonstrated that in double-cropping rice fields, acidification rates were 24.55, 7.42, 4.32, and  $-0.81 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ , respectively when applying ammonium sulfate+calcium-magnesium phosphate, urea+superphosphate, urea+calcium-magnesium phosphate, and urea+calcium-magnesium phosphate with 20% chemical nitrogen replaced by organic fertilizer. In pomelo orchards, acidification rates were 16.96  $\text{keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$  (ammonium sulfate+calcium-magnesium phosphate), 9.09  $\text{keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$  (urea+superphosphate), and  $6.48 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$  (urea+calcium-magnesium phosphate) when combining 20% chemical fertilizer substitution with organic fertilizer, whereas it was  $0.51 \text{ keq}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$  in treatment with urea+organic fertilizer with 40% chemical nitrogen and total phosphorus replacement+20% nitrogen reduction. The nitrogen transformation processes associated with ammonium sulfate application, nutrient uptake by plants, and the acidity of superphosphate constitute were major sources of protons contributing to soil acidification. Conversely, alkaline substances in organic fertilizer or calcium-magnesium phosphate

①基金项目: 井冈山农高区省级科技专项(2022-051246)和国家自然科学基金项目(42177300, 41877102)资助。

\* 通信作者(jyli@issas.ac.cn)

作者简介: 陈漂(2000—), 女, 河南南阳人, 博士研究生, 主要从事土壤酸化研究。E-mail: chenpiao@issas.ac.cn

could consume significant protons. In paddy fields, alkaline water irrigation and nitrogen transformation processes driven by organic nitrogen fertilizer were important proton consumption processes. Therefore, the optimal fertilization mitigations strategies are: for paddy fields, replacement of 20% chemical nitrogen with organic fertilizer combined with urea and calcium-magnesium phosphate; for pomelo orchards, replacement of 40% chemical nitrogen and all phosphate fertilizer with urea and organic fertilizer alongside 20% nitrogen reduction.

**Key words:** Acidification rate; Fertilization management; Rice field; Orchard; Acidification process

土壤酸化是影响耕地质量的重要障碍因子,不仅会造成酸铝毒害,还会引起土壤肥力退化、重金属污染风险增加、微生物活性下降等一系列问题,导致耕地质量退化严重,制约着区域粮食产能提升和农业绿色发展<sup>[1-2]</sup>。近年来,由于农业的集约化管理,耕地不合理高强度利用正加剧我国土壤的酸化,目前土壤酸化呈现全国范围内普遍发生趋势<sup>[3-4]</sup>。如果我国继续沿用传统大量化肥施用的农田管理模式,到 2050 年因土壤 pH 下降引起作物减产将达 24%,即使目前实施氮肥零增加计划,预测到 2050 年也将有 16% 的产量损失<sup>[5]</sup>。如何控制人为耕作管理过程中的土壤酸化作用,是提升耕地质量、保障粮食安全亟需解决的瓶颈问题。

解析人为耕作管理中的致酸路径是靶向控制土壤酸化的关键。目前, Zhu 等<sup>[6]</sup>利用大数据分析从区域尺度评估了森林和农田生态系统土壤的酸化速率和致酸源的贡献,发现森林土壤平均酸化速率为 1.9 keq/(hm<sup>2</sup>·a),其中大气沉降贡献了 84%,树木养分吸收贡献了 16%;而农田土壤 2010 年平均酸化速率为 7.9 keq/(hm<sup>2</sup>·a),其中大气沉降和作物收获分别贡献了 6.8% 和 34.2%,施肥贡献了 55.1%。Hao 等<sup>[7-9]</sup>从具体田块尺度研究不同种植体系、氮肥类型、施氮量等对土壤酸化的影响,并从氮素转化过程、作物收获带走、酸沉降等途径分析产酸过程,发现农田中作物养分吸收是土壤致酸的主要过程,可占总产酸量的 80% 以上。人为耕作管理驱动的土壤酸化过程会受耕地利用类型和管理模式,甚至气候条件影响而复杂多变<sup>[10]</sup>。目前关于田块尺度不同耕作管理措施下土壤酸化速率和致酸途径的研究非常有限。同时,土壤酸化过程本质上是涉及碳、氮、磷、硫等转化耦合的质子产消过程,关于氮肥种类的影响已有研究,而磷肥

类型、有机肥替代等对土壤酸化过程的影响研究还很少涉及。

因此,本研究选择井冈山地区大面积种植的蜜柚和双季稻田为研究对象,采用盆栽和田间试验研究不同氮肥形态(尿素和硫酸铵)、磷肥类型(过磷酸钙和钙镁磷肥),以及有机肥替代化肥氮比例等施肥措施对土壤碳、氮、磷、硫等转化耦合的致酸过程与酸化速率的影响,以期探讨合理的耕地管理措施,为耕地土壤酸化的有效控制和可持续利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验地点

田间试验地点位于江西省吉州区井冈山红壤创新试验基地(27°09'94"N, 114°08'73"E),地处红壤丘陵区,年平均气温为 19.5 °C,年平均降水量为 1 700 mm,供试土壤基本理化性质如表 1 所示。

### 1.2 试验设计和田间管理

**1.2.1 原位小区试验** 双季稻田间试验采用完全随机区组设计,共设 4 个处理,其中 3 个为常规氮磷配施处理:尿素+钙镁磷肥( $T_{R1}$ )、硫酸铵+钙镁磷肥( $T_{R2}$ )、尿素+过磷酸钙( $T_{R3}$ );以及 1 个优化施肥处理:尿素+钙镁磷肥+20% 有机肥替代氮肥( $T_{R4}$ ),有机肥替代 20% 化肥氮的同时替代部分磷钾。每处理 3 个重复,单个小区面积 24 m<sup>2</sup> (4 m×6 m)。各处理施肥量早稻为 N 160 kg/hm<sup>2</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 67.5 kg/hm<sup>2</sup>、K<sub>2</sub>O 90 kg/hm<sup>2</sup>;晚稻施氮量为 N 195 kg/hm<sup>2</sup>,磷、钾肥和早稻保持一致,钾肥品种为氯化钾。磷肥、有机肥作为基肥一次性施用,无机氮、钾肥均分为基肥、追肥两次均匀撒施于土壤表面。早稻品种为中早 35,早稻收获后立即移栽晚稻,品种为野香优莉丝,2023—2024 年两年内共种植 4 季。

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

作物	采样深度 (cm)	pH	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)	全磷 (g/kg)	全钾 (g/kg)	速效氮 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)
蜜柚	0~20	5.34	7.96	0.57	0.65	18.00	34.10	7.95	103.0	7.80
水稻	0~20	5.43	31.20	1.99	0.63	12.50	122.00	22.00	56.20	6.29

蜜柚大田为4年树龄,品种为金沙柚,行株距为5 m×3 m,设4个处理,其中农户习惯常规施肥:在20%有机肥氮替代基础上分别施用尿素+钙镁磷肥( $T_{P1}$ )、硫铵+钙镁磷肥( $T_{P2}$ )、尿素+过磷酸钙( $T_{P3}$ );以及优化施肥处理:尿素+有机肥替代40%化学氮肥和全部磷肥+减施20%氮肥,同时配施硫酸钾。常规施肥为每年N 240 kg/hm<sup>2</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 144 kg/hm<sup>2</sup>、K<sub>2</sub>O

192 kg/hm<sup>2</sup>;优化施肥按照每年N 200 kg/hm<sup>2</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 120 kg/hm<sup>2</sup>、K<sub>2</sub>O 160 kg/hm<sup>2</sup>。氮、钾肥按4:3:3的比例分3次施用,分别为11月、2月和6月。有机肥氮替代化肥全年施氮量的40%和磷肥作为基肥一次性施入,有机肥一半集中在20~40 cm根区,一半与表层土壤混匀;化肥均匀撒施在滴水圈附近并与表层土壤混匀。供试肥料基本元素和酸碱度见表2。

表2 供试肥料大中量元素和酸碱含量

Table 2 Major and medium nutrient contents and inherent acid-base properties of tested fertilizers

肥料种类	Ca(g/kg)	Mg(g/kg)	K(g/kg)	Na(g/kg)	P(g/kg)	S(g/kg)	N(g/kg)	含酸量 <sup>①</sup> (mol/kg)
尿素	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03	460.00	0.00
硫铵	0.02	0.01	0.15	0.16	0.01	212.52	200.00	0.05
钙镁磷肥	167.64	9.10	9.84	3.51	49.41	9.81	0.00	-1.73
过磷酸钙	85.30	17.83	5.84	23.40	68.14	48.23	0.00	3.09
氯化钾	0.31	0.45	476.25	8.62	0.01	0.10	0.00	0.00
硫酸钾	1.40	2.24	404.37	4.13	0.04	166.45	0.00	-0.01
有机肥	57.88	12.94	17.29	2.94	19.80	6.05	13.00	-1.36

注:①正值代表含酸量,负值代表含碱量。

**1.2.2 盆栽试验** 在大田试验附近开展盆栽试验监测土壤物质输入与输出过程。水稻盆栽风干土重为14 kg,土体高度为20 cm,直径为30 cm;蜜柚盆栽风干土重为207 kg,土体高度为57 cm,直径为70 cm。桶原位埋藏,底部铺约5 cm的2 mm细石英砂,距底部大约4 cm处开一小孔接阀门,后接PVC软管,软管外套一层硬管防止变形阻碍出水,石英砂表层和出水口用尼龙网布包裹,避免土壤颗粒将出水口堵塞,水稻和蜜柚盆栽淋溶液分别用10、20 L塑料水瓶收集。水稻和蜜柚的施肥方式和大田保持一致,水稻每个处理3个重复,蜜柚每个处理4个重复。蜜柚盆栽试验开展于2023年5月—2024年12月,水稻盆栽试验为2023年4月—2024年3月。

### 1.3 样品采集

淋溶液通常在降雨或灌溉后收集。蜜柚盆栽底部阀门一直打开,下大雨则一场大雨收集一次淋溶液,下小雨或发生灌溉时3~5 d收集一次。水稻在淹水期间为保持水层关闭阀门,由于基肥和第一次追肥相差7 d,因此5 d收集一次淋溶液,采样时打开阀门淋溶至盆内无水层时结束,下大雨时则控制阀门促使雨水基本以淋溶排出;晒田期间打开阀门,如晒田期有降雨2~3 d收集一次,收集淋溶液同时记录淋溶体积。为防止高温影响土壤溶液组分,储存溶液的塑料瓶用锡箔纸包裹,并在淋溶液中加入1 mL氯仿,抑制微生物活性。收集的土壤淋溶液用PES微孔滤膜过滤后放置-18 ℃冷冻,用于后续物质组分测定。

成熟期人工收获水稻整株,将籽粒、秸秆分离,

用去离子水洗净,65 ℃烘干至恒重然后称重,测定产量和生物量,留样粉碎过筛备用。双季稻原位小区均于水稻收获后用土钻采集表层(0~20 cm)土壤;蜜柚原位小区和盆栽试验采土为蜜柚施肥圈的表层土壤,每个重复多点采一个混合土样。土壤样品经除杂、风干、磨细、过筛后保存待测定。

### 1.4 数据收集与处理

大气干湿沉降输入的氮、硫和酸度等具体数值来源于文献(表3),选择离试验地较近的鹰潭干湿沉降数据进行估算。早晚稻大田灌溉量分别为147.5 mm和346.9 mm<sup>[11]</sup>;蜜柚灌溉集中在5—12月,据盆栽数据统计约180 L/株。大田各物质的淋溶输出量根据盆栽试验输出量计算,淋溶液中养分含量由每次采样的淋溶量乘以淋溶液中养分浓度进行计算,各物质总淋溶量为一年中淋溶液中该物质之和。为计算双季稻和挂果蜜柚园地的土壤酸化速率,双季稻生物量为实际大田试验4季平均生物量,并测定盆栽收获物各养分含量;由于蜜柚为新栽树,为保证其成活和长势,未让果树挂果,因此地上部新生器官生物量和养分参考文献数据<sup>[12-14]</sup>。水稻和蜜柚的生物量和养分含量见表4。

表3 湿沉降和干湿沉降比例

Table 3 Wet deposition and dry-to-wet deposition ratios

离子	湿沉降 (mol/(hm <sup>2</sup> ·a))	干湿沉降比例
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	765 <sup>[15]</sup>	1.07 <sup>[16]</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	715 <sup>[15]</sup>	1.07 <sup>[16]</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500 <sup>[15]</sup>	0.40 <sup>[6]</sup>
H <sup>+</sup>	393 <sup>[15]</sup>	-

表 4 双季稻和蜜柚地上部新生器官养分和生物量  
Table 4 Nutrients and biomass of newly formed aboveground organs in double-cropping rice and pomelo

作物	处理/新生器官	养分含量(g/kg)							地上部收获生物量 (t/(hm <sup>2</sup> ·a))	新生生物量 (kg/株)
		N	P	K	Ca	Mg	S	Na		
双季稻	T <sub>R1</sub>	6.97	1.34	9.12	5.22	2.20	0.72	0.21	21.79	—
	T <sub>R2</sub>	7.05	1.36	8.37	5.51	2.28	1.23	0.23	21.47	—
	T <sub>R3</sub>	6.57	1.32	8.79	5.17	2.18	0.77	0.21	22.07	—
	T <sub>R4</sub>	6.43	1.42	8.81	5.37	2.18	0.74	0.23	20.45	—
蜜柚	果实	12.60	1.75	11.65	1.80	0.90	1.00	7.00	—	11.96
	树枝	12.78	1.10	6.55	22.55	1.75	2.00	1.00	—	0.65
	树叶	23.45	1.25	10.95	32.03	2.95	3.20	1.00	—	4.04

## 1.5 测定指标和方法

土壤 pH 的测定：取 8.0 g 风干土，按照水土质量比 2.5:1 加入去离子水，搅匀静置 30 min 后使用 pH 复合电极测定。肥料的含酸碱量采用电位滴定法测定<sup>[17]</sup>：称取样品 0.500 g 于 50 mL 塑料滴定杯中，加入 20 mL 去离子水，使用已标定好浓度的约 0.1 mol/L NaOH 或 0.05 mol/L HCl，运用自动电位滴定仪进行电位滴定，同时将未加入样品的 20 mL 去离子水处理作为空白进行滴定，酸性样品滴定至 pH 7.0，碱性样品滴定至 pH 6.0；滴定过程中连续均匀通入 N<sub>2</sub>，避免 CO<sub>2</sub> 的干扰；根据酸碱滴定曲线即可计算肥料滴定至不同 pH 需消耗的酸或碱量。采用连续流动分析仪测定土壤、肥料、淋溶液、秸秆的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>；Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 采用 ICP 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定<sup>[18]</sup>。灌溉水、淋溶液中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 利用滴定法测定<sup>[18]</sup>。

## 1.6 土壤酸化速率的计算和数据统计

本研究基于经典的物质和电荷平衡定量产酸量方法<sup>[19-21]</sup>，将土壤中 H<sup>+</sup> 产量(*H*<sub>total</sub>)计算分为酸沉降净 H<sup>+</sup> 输入、氮转化、硫转化、磷转化、植物收获带走、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 淋溶、肥料碱度等具体路径。

氮转化：氮循环引起的土壤酸化速率可以量化为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的净输入加上 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的净输出，计算公式如下：

$$H_N = NH_{4in}^+ - NH_{4le}^+ + NO_{3in}^- - NO_{3le}^- \quad (1)$$

式中：NH<sub>4in</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3in</sub><sup>-</sup> 表示肥料和沉降的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 输入；NH<sub>4le</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3le</sub><sup>-</sup> 表示淋溶输出的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。其中，尿素、有机氮按照一半 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和一半 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 计算。

地上部收获带走：作物对除氮素以外的主要无机矿物质养分吸收的产酸量，计算公式如下：

$$H_{upt} = Cat_{upt} - An_{upt} \quad (2)$$

式中：Cat<sub>upt</sub> 表示地上部吸收的阳离子包括 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 的当量数；An<sub>upt</sub> 表示地上部吸收的阴离子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的当量数，Cl<sup>-</sup> 由于含量低，未纳

入计算。

碳循环：碳循环产生的 H<sup>+</sup> 可以定量为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的净输出量，计算公式如下：

$$H_C = HCO_{3le}^- - HCO_{3in}^- \quad (3)$$

式中：HCO<sub>3le</sub><sup>-</sup> 表示淋溶输出的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>；HCO<sub>3in</sub><sup>-</sup> 表示灌溉水中输入的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。

酸沉降：酸沉降直接输入的 H<sup>+</sup> 计算公式如下：

$$H = H_{in} \quad (4)$$

式中：H<sub>in</sub> 表示湿沉降中输入的 H<sup>+</sup>。

硫、磷转化：SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的专性吸附也是重要的酸缓冲过程，计算公式如下：

$$OH_s = SO_{4in}^{2-} - SO_{4upt}^{2-} - SO_{4le}^{2-} \quad (5)$$

$$OH_p = H_2PO_{4in}^- - H_2PO_{4upt}^- - H_2PO_{4le}^- \quad (6)$$

式中：SO<sub>4in</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4in</sub><sup>-</sup> 表示沉降、灌溉、施肥中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 输入；SO<sub>4upt</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4upt</sub><sup>-</sup> 表示植物带走的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>；SO<sub>4le</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4le</sub><sup>-</sup> 表示淋溶输出的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>。如果净值为正值表示 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 被土壤吸附，OH<sup>-</sup> 释放量和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 吸附量的比例分别为 0.12<sup>[22]</sup>、0.5<sup>[23]</sup>；如果净值为负值则表示有机磷硫的矿化，比例为 1。

肥料碱度：肥料碱度产生的 H<sup>+</sup> 计算公式如下：

$$OH = OH_{in} \quad (7)$$

式中：OH<sub>in</sub> 表示肥料带入的总酸碱度。

土壤-植物体系净 H<sup>+</sup> 产生量为：

$$H_{total} = H_N + H_{upt} + H_C + H_{in} - OH_s - OH_p - OH_{in} \quad (8)$$

式中：H<sub>total</sub> 正值为净贡献质子，负值为净消耗质子。

文中数据统计分析采用 SPSS 21.0，并采用单因素方差分析(one-way ANOVA)、多重比较法检验施肥处理间各变量的差异显著性。

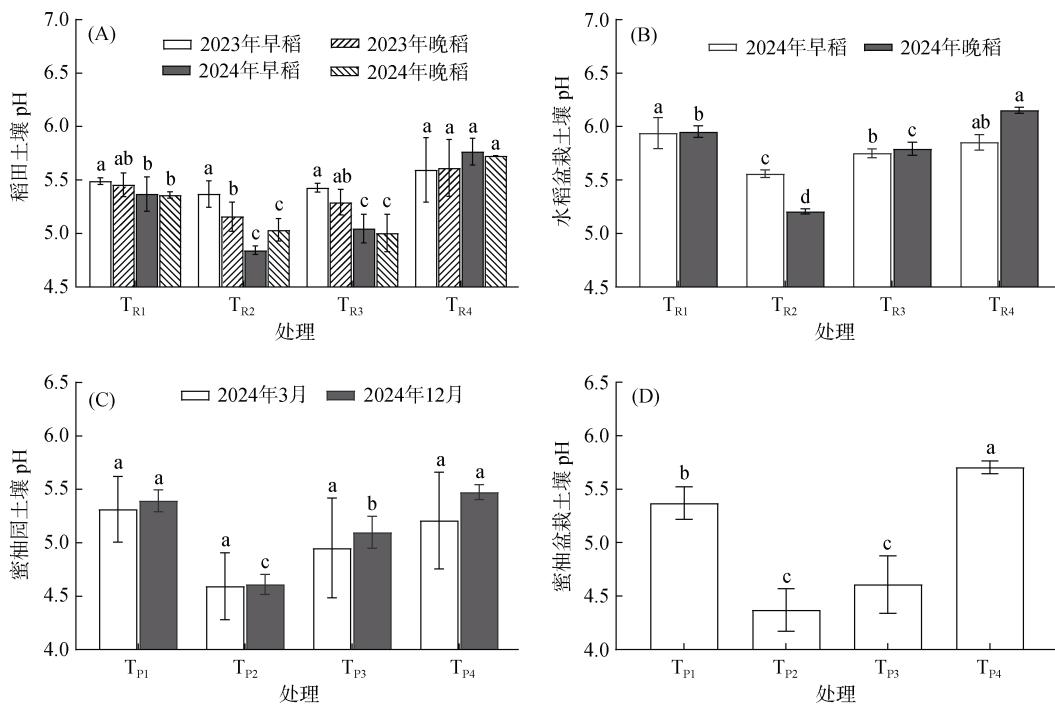
## 2 结果与分析

### 2.1 不同施肥措施对水稻和蜜柚土壤 pH 的影响

图 1 结果表明，不同施肥措施对双季稻田和

蜜柚果园土壤 pH 有显著影响。其中, 在稻田土壤中, 尿素+钙镁磷肥、硫铵+钙镁磷肥、尿素+过磷酸钙的化肥配合施用处理, 土壤 pH 均明显下降; 而且水稻大田试验结果表明, 种植季数越多, 土壤 pH 下降越明显, 种植 4 季后稻田土壤 pH 分别下降了 0.13、0.34、0.42 个 pH 单位; 而尿素+钙镁磷肥+20% 有机肥替代氮肥的优化施肥处理 pH 却有随种植季增加而提高的趋势。盆栽试验种植了双季稻 1 年 2 季后不同施肥处理下土壤 pH 的变化与大田试验结果基本一致, 其促进土壤酸化作用的大小顺序为: 硫铵+钙镁磷肥>尿素+过磷酸钙>尿素+钙镁磷肥。

与水稻试验结果相似, 大田和盆栽试验均表明在传统施肥 20% 有机肥替代的基础上, 再配施硫铵+钙镁磷肥或尿素+过磷酸钙均显著降低了蜜柚种植土壤的 pH, 盆栽试验 1 年后 pH 分别下降了 0.97、0.82 个单位; 而尿素+钙镁磷肥以及尿素+40% 有机肥替代氮肥的优化处理对土壤 pH 没有显著影响。以上结果表明, 与尿素相比, 硫酸铵会严重加速土壤酸化; 与钙镁磷肥相比, 过磷酸钙也会严重加速土壤酸化。相反, 如果用有机肥替代稻田 20% 的化肥氮或蜜柚园 40% 的化肥氮和全部磷肥的施肥方式可基本抑制土壤酸化。



(A: 大田双季稻连续种植 4 季; B: 水稻盆栽 2 季; C: 大田蜜柚种植不同时期; D: 蜜柚盆栽种植 1 年。图中小写字母不同表示同一时期不同处理间差异达  $P < 0.05$  显著水平)

图 1 不同施肥措施对水稻和蜜柚表层土壤 pH 的影响  
Fig. 1 Effects of different fertilization methods on surface soil pH changes of double-cropping rice and honey pomelo

## 2.2 不同施肥措施对水稻和蜜柚土壤碳、氮、磷、硫元素输入和输出的影响

表 5 为氮素不同途径主要的输入、输出通量。结果表明, 肥料施用和大气沉降是土壤最主要的氮素来源, 灌溉水带入的氮素极低; 输出主要是作物吸收带走和淋溶。通过计算总输入和总输出通量的差值, 发现稻田土壤中这一差值占总输入量的 22%~32%, 平均为 28%; 而旱地土壤为 18%~26%, 平均为 21%。这一差值主要是氮通过氨挥发、反硝化的气态损失或被土壤固持。另外, 从淋出液中无机氮的形态来看, 稻田土壤中以  $\text{NH}_4^+$ -N 为主, 而旱地基本为  $\text{NO}_3^-$ -N, 表明稻田土壤  $\text{NH}_4^+$ -N 的硝化作用较弱, 而蜜柚园土壤氮硝化作用强烈。

表 6 为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  不同途径主要输入、输出通量。结果表明, 除了施用含硫肥料外, 大气沉降和灌溉水也是稻田和蜜柚园土壤重要的硫素来源, 二者之和可在不施硫肥稻田处理中占水稻秸秆和籽粒收获带走硫的 90% 以上, 在施硫肥处理中分别占水稻和蜜柚带走硫的 62% 和 33%。但输入的  $\text{SO}_4^{2-}$  绝大部分会随淋溶液淋出土壤, 假设作物吸收均为无机  $\text{SO}_4^{2-}$ , 除施用硫酸铵处理外, 水稻和蜜柚种植土壤中总输入的无机硫均小于淋溶和作物吸收带走的, 表明土壤中明显发生了有机硫的矿化作用。

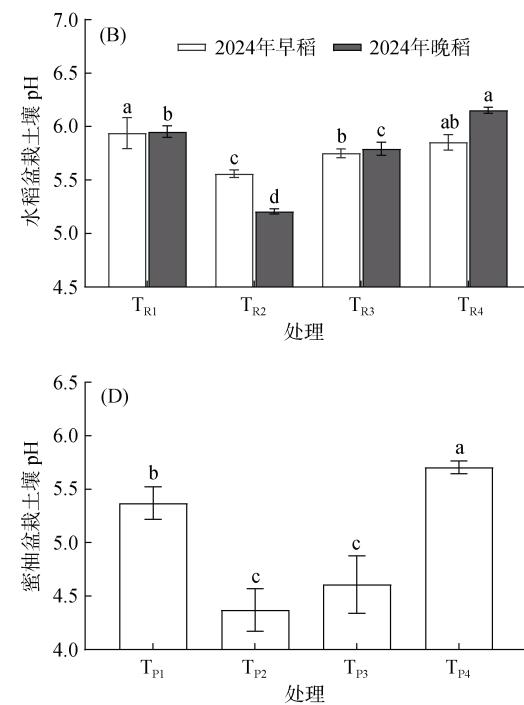


表 5 氮素主要途径的输入、输出通量(kmol/(hm<sup>2</sup>·a))  
Table 5 Main input and output fluxes of different nitrogen pathways

作物	处理	沉降		灌溉		施肥		淋溶		植物吸收氮	输入-输出	
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	有机态氮	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
双季稻	T <sub>R1</sub>	1.58	1.48	0.01	0.08	25.71	0.00	0.00	2.36	1.32	14.55	10.64
	T <sub>R2</sub>	1.58	1.48	0.01	0.08	0.00	25.71	0.00	2.99	0.68	18.46	6.74
	T <sub>R3</sub>	1.58	1.48	0.01	0.08	25.71	0.00	0.00	3.45	1.05	17.97	6.40
	T <sub>R4</sub>	1.58	1.48	0.01	0.08	24.32	1.39	0.00	3.47	2.41	13.86	9.13
蜜柚	T <sub>P1</sub>	1.58	1.48	0.00	0.00	16.19	0.93	0.01	0.36	4.09	12.06	3.67
	T <sub>P2</sub>	1.58	1.48	0.00	0.00	2.49	14.63	0.01	0.57	2.30	12.06	5.25
	T <sub>P3</sub>	1.58	1.48	0.00	0.00	16.19	0.93	0.01	0.38	3.53	12.06	4.22
	T <sub>P4</sub>	1.58	1.48	0.00	0.00	12.71	1.55	0.01	0.28	1.81	12.06	3.18

表 6 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要途径的输入、输出通量(kmol/(hm<sup>2</sup>·a))

Table 6 Major input and output fluxes of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

作物	处理	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>						H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		沉降	灌溉	肥料	淋溶输出	植物吸收硫	输入-输出	肥料	植物吸收磷	输入-输出	灌溉	淋溶输出	输入-输出
双季稻	T <sub>R1</sub>	0.35	0.27	0.00	2.25	0.67	-2.30	1.90	1.60	0.30	7.56	4.59	2.97
	T <sub>R2</sub>	0.35	0.27	12.86	7.38	1.01	5.06	1.90	1.53	0.38	7.56	3.41	4.15
	T <sub>R3</sub>	0.35	0.27	0.00	2.93	0.68	-3.53	1.90	1.65	0.25	7.56	4.03	3.53
	T <sub>R4</sub>	0.35	0.27	0.47	3.19	0.61	-3.00	0.25	1.63	-1.38	7.56	4.79	2.77
蜜柚	T <sub>P1</sub>	0.35	0.01	2.36	2.35	1.09	-0.86	0.92	0.57	0.35	0.23	0.00	0.23
	T <sub>P2</sub>	0.35	0.01	9.21	3.42	1.09	4.99	0.92	0.57	0.35	0.23	0.00	0.23
	T <sub>P3</sub>	0.35	0.01	2.36	2.71	1.09	-3.91	0.92	0.57	0.35	0.23	0.00	0.23
	T <sub>P4</sub>	0.35	0.01	2.23	3.88	1.09	-2.63	0.00	0.57	-0.57	0.23	0.00	0.23

无机磷不同途径输入、输出通量的结果表明磷肥是土壤磷素绝对来源, 沉降和灌溉水输入和淋溶损失的可溶性磷极低, 作物吸收是磷素输出的主要途径(表 6)。同样假设植物吸收的磷为无机 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 发现稻田和蜜柚的优化施肥处理中, 作物吸收的磷量明显高于肥料输入的无机磷量, 表明部分有机肥中磷发生了矿化; 而其他大量施无机磷肥的处理主要发生了无机磷的吸附固持。

由于灌溉水 pH 为 7.5~8.0, 稻田土壤用池塘水灌溉量每年可达 400 mm, 每年因灌溉水带入的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子量可达 7.56 mol/hm<sup>2</sup>, 而输出量为 3.41~4.79 mol/hm<sup>2</sup>, 因此稻田土均表现为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 净输入。而在蜜柚种植中, 灌溉需水量少, 土壤中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子量输入每年为 0.23 mol/hm<sup>2</sup>, 而输出量均无, 因此蜜柚土壤也主要表现为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 净输入, 但输入量约为稻田土壤的 5% (表 6)。

### 2.3 双季稻田和蜜柚果园土壤的酸化速率和主要驱动过程

根据土壤中物质输入与输出平衡以及电荷平衡定量产酸量的方法, 即可估算出不同致酸途径对土壤酸化的贡献(图 2)。不同施肥措施驱动双季稻田土壤酸化的

速率分别为: 硫铵+钙镁磷肥处理 24.55 keq/(hm<sup>2</sup>·a)、尿素+过磷酸钙 7.42 keq/(hm<sup>2</sup>·a)、尿素+钙镁磷肥 4.32 keq/(hm<sup>2</sup>·a), 而优化施肥处理为 -0.81 keq/(hm<sup>2</sup>·a), 表明优化施肥方式可完全抑制双季稻田土壤酸化, 这与盆栽和田间试验土壤 pH 变化的趋势基本一致。从具体的致酸过程来看, 施用尿素的处理水稻养分吸收是驱动酸化的最主要途径, 其贡献了 55.5%~74.1% 的质子, 另外硫素转化约净贡献 23% 的质子; 而施用硫酸铵的处理氮素转化过程贡献了 74.7% 的质子, 水稻养分吸收贡献了 24.0% 的质子。各处理中酸沉降直接输入的质子占总质子产生量的比例不到 4%, 但 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的输入可净消耗 13.2%~28.6% 的质子。钙镁磷肥本身的碱度可中和与硫酸铵或尿素配施时 6.0%~18.8% 的质子, 而优化施肥处理中钙镁磷肥和有机肥中的碱性物质可中和 82.9% 的质子, 虽然有机肥中磷、硫的矿化也会贡献 35.8% 的质子。另外, 过磷酸钙与尿素配施时, 过磷酸钙本身的酸性会贡献 19.4% 的质子。总之, 作物吸收养分和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 中氮转化过程是稻田土壤的主要致酸源, 但 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的净输入是主要的酸中和过程, 同时钙镁磷肥, 特别是有机肥可大量中和稻田土壤的质子。

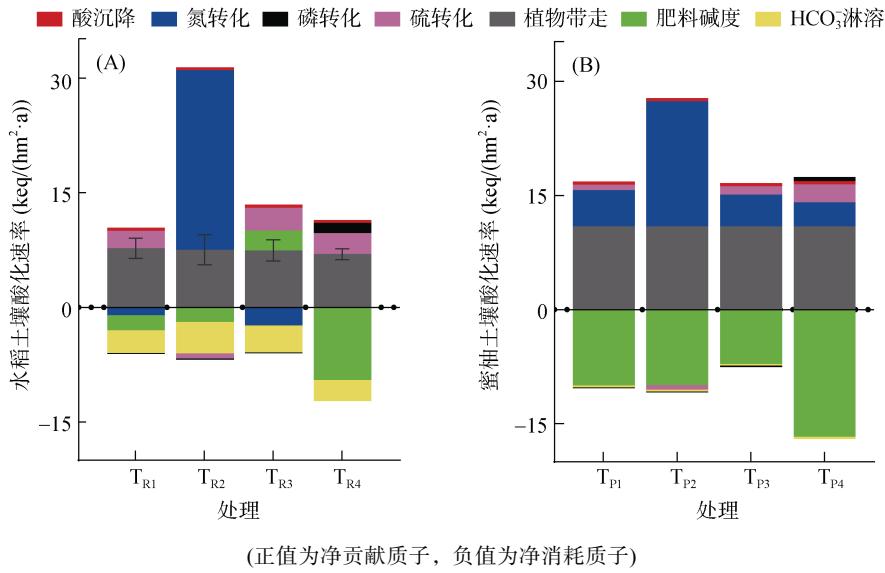


图 2 不同致酸途径驱动双季稻田(A)与蜜柚园(B)土壤的酸化速率

Fig. 2 Acidification rates driven by different acidification pathways in double-cropping rice fields (A) and pomelo soils (B)

蜜柚种植土壤中,在传统20%有机肥替代的基础上施用硫酸铵+钙镁磷肥、尿素+过磷酸钙、尿素+钙镁磷肥处理的酸化速率为16.96、9.09和6.48 keq/(hm<sup>2</sup>·a),而优化施肥处理的酸化速率为0.51 keq/(hm<sup>2</sup>·a),酸化速率大幅降低,这一变化趋势也与蜜柚土壤pH的变化相一致。施用尿素的处理蜜柚养分吸收可贡献62.7%~65.9%的质子,其次是氮转化过程可贡献18.1%~28.3%的质子,另外硫转化过程可贡献4.3%~13.6%的质子。施用硫酸铵的处理蜜柚养分吸收可贡献39.4%的质子,氮转化过程可贡献59.2%的质子,但SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的吸附可中和2.1%的质子。另外,钙镁磷肥和有机肥的碱性物质可中和35.6%~95.7%的质子。以上结果说明蜜柚养分吸收和氮肥(特别是铵态氮肥)的施用是主要的致酸源,而钙镁磷肥和有机肥中的碱性物质可大量中和蜜柚土壤的质子。

### 3 讨论

目前大部分定量测算土壤酸化速率的研究中,物质的输出通量通常是采用非同一生态系统的文献报道数据<sup>[24]</sup>进行估算,这可能导致最终测算值与实际值之间存在一定程度的偏差。为此,本研究设置盆栽试验准确监测了各种物质输入-输出通量,进一步结合双季稻田、蜜柚果园的施肥量、产量与养分吸收状况,以及大气沉降、灌溉水的物质输入-输出通量,估算了不同施肥措施下双季稻田、蜜柚果园的土壤酸化速率。总的来说,无论是双季稻进行硫酸铵+钙镁

磷肥、尿素+过磷酸钙、尿素+钙镁磷肥等氮磷肥互配,还是蜜柚果园在20%有机肥替代化肥氮的基础上进行同样的无机氮、磷肥互配,均促进了土壤酸化。其中,以硫酸铵+钙镁磷肥的酸化速率最大,其次为尿素+过磷酸钙,而尿素+钙镁磷肥对土壤酸化的影响最弱,这与土壤pH变化的趋势相一致(图1),说明加入酸性肥料,如硫酸铵或过磷酸钙,会加剧稻田和旱地土壤酸化,而尿素+钙镁磷肥的化肥配施是阻控土壤酸化的较优组合。

各施肥措施下土壤酸化差异的主要原因是水分管理方式导致氮素转化过程不同。当NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N输入稻田土壤,由于长期淹水,土壤硝化作用较弱,主要是发生NH<sub>4</sub><sup>+</sup>被作物吸收、铵挥发、反硝化过程,这些氮转化过程都会等量地释放质子,因此氮转化过程会贡献近60%的质子而严重导致土壤酸化。而尿素水解、有机氮矿化转化为NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的过程会释放等量的OH<sup>-</sup>,再发生被作物吸收、淋溶、铵挥发、反硝化过程,不会有净质子产生。而且有机来源的氮在双季稻田中少量以NH<sub>4</sub><sup>+</sup>淋溶出耕层,净消耗质子,因此施用尿素或有机肥氮的处理净质子产生量大幅下降,甚至氮转化过程为净质子消耗(图2)。同样,蜜柚园土壤虽然硝化作用强烈,以尿素、有机肥为氮源施用到土壤中会发生硝化作用和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的淋失,导致土壤酸化,但相对硫酸铵处理质子释放约降低了3/4(图2)。因此,以尿素、有机肥为耕地土壤氮源是控制土壤酸化的重要措施。另外,常用的无机磷肥种类为碱性的钙镁磷肥和酸性的过磷酸钙,结合磷肥本身的酸

碱性含量和肥料的实际施用量,发现与尿素配施时,钙镁磷肥可中和双季稻田土壤 18.8% 的质子,而过磷酸钙会贡献 19.4% 的质子。可见,施用过磷酸钙会造成土壤快速酸化。因此,建议酸性土壤尽量施用碱性的钙镁磷肥。

从具体致酸过程来看,作物对无机矿质养分吸收导致根系净释放质子到土壤中是造成土壤酸化的主要原因,在施用尿素的双季稻和蜜柚处理中可贡献 55.5%~74.1% 的质子,而施用硫酸铵的处理中可贡献 24.0%~39.4%。以上结果表明,目前耕地集约化利用追求高产出的同时也是加剧土壤酸化的主要推手。另外,增加作物收获物,包括秸秆、果实等还田是阻控土壤酸化的重要途径,比如有机物质通过动物过腹、堆肥等形式还田,在优化施肥处理中可中和双季稻和蜜柚园土壤种植过程中 82.9% 和 95.7% 的质子,可基本抑制土壤酸化过程<sup>[25]</sup>。另外,本研究还发现,有机肥大量替代化学氮肥或磷肥会促进土壤有机磷和硫的矿化,这一过程也释放一定的质子,在双季稻和蜜柚的优化施肥处理中贡献 35.8% 和 16.8% 的质子。因此,土壤中磷、硫转化过程引起的土壤酸化也值得关注。

对比蜜柚园和双季稻田土壤管理模式,发现虽然双季稻田总的氮、磷肥施用量从单位面积来看显著高于蜜柚园,并且同样化肥施用模式下蜜柚园还有有机肥氮替代 20% 化肥,有机肥带入的碱性物质会中和部分酸度,但施用尿素的处理中蜜柚园土壤的酸化速率明显高于双季稻田,而 pH 下降的幅度也是前者更显著(图 1)。除了前面提到的水分管理方式导致氮素转化过程耦合的产酸量不同的原因外,灌溉水量差异也是一个主要原因。监测发现,当地灌溉水的 pH 在 7.8 左右,双季稻田大量的灌溉需水也携带  $\text{HCO}_3^-$  的净输入,可中和约 13.2%~28.6% 的质子;而蜜柚园通过灌溉水可中和的质子少于 5%。同时,虽然蜜柚园单位面积施肥量少于双季稻田,但施肥主要在蜜柚根区,根区局部土壤施肥量比稻田的均匀施肥量会大很多,产生的酸也集中在根区,因此驱动土壤酸化的作用也更强烈。总之,蜜柚园土壤比双季稻田更易发生土壤酸化,要特别重视养分的优化管理以控制土壤酸化。

#### 4 结论

通过分析不同氮肥(尿素和硫酸铵)、磷肥(过磷酸钙和钙镁磷肥)类型,以及有机肥替代化肥氮比例等施肥措施对土壤碳、氮、磷、硫转化耦合的致酸过程

与酸化速率的影响,发现施用硫酸铵、过磷酸钙会加剧土壤酸化,而施用尿素、有机肥等氮肥可显著减缓氮肥施用驱动的土壤酸化作用。作物养分吸收是导致双季稻田和蜜柚园土壤酸化的主要原因,而施用钙镁磷肥、有机肥中的碱性物质可大幅中和土壤耕作过程中的质子。双季稻田采用尿素+钙镁磷肥+有机肥替代 20% 化学氮肥,蜜柚园采用尿素+有机肥替代 40% 化学氮肥和全部磷肥+减施 20% 氮肥的施肥方式是抑制土壤酸化的优选配方。

#### 参考文献:

- [1] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(2): 238~244.
- [2] 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.
- [3] 孙波, 朱安宁, 姚荣江, 等. 潮土、红壤和盐碱地障碍消减技术与产能提升模式研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60(5): 1231~1247.
- [4] 赵学强, 潘贤章, 马海艺, 等. 中国酸性土壤利用的科学问题与策略[J]. 土壤学报, 2023, 60(5): 1248~1263.
- [5] 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.
- [6] Zhu Q C, De Vries W, Liu X J, et al. The contribution of atmospheric deposition and forest harvesting to forest soil acidification in China since 1980[J]. Atmospheric Environment, 2016, 146: 215~222.
- [7] Hao T X, Liu X J, Zhu Q C, et al. Quantifying drivers of soil acidification in three Chinese cropping systems[J]. Soil and Tillage Research, 2022, 215: 105230.
- [8] Hao T X, Zhu Q C, Zeng M F, et al. Quantification of the contribution of nitrogen fertilization and crop harvesting to soil acidification in a wheat-maize double cropping system[J]. Plant and Soil, 2019, 434(1): 167~184.
- [9] Hao T X, Zhu Q C, Zeng M F, et al. Impacts of nitrogen fertilizer type and application rate on soil acidification rate under a wheat-maize double cropping system[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 270: 110888.
- [10] 徐影, 李彦生, 刘晓冰, 等. 长期施肥改变玉米大豆轮作/连作黑土农田酸化速率和酸中和容量[J]. 土壤, 2024, 56(4): 750~759.
- [11] 罗万琦, 吕辛未, 吴从林, 等. 中国主要稻区水稻灌溉需求变化及其规律分析[J]. 节水灌溉, 2021(12): 1~7.
- [12] 陶晶霞, 王玉雯, 李晓娜, 等. 瑞溪蜜柚地上部新生器官生物量和钙镁养分累积特征[J]. 果树学报, 2024, 41(1): 101~112.
- [13] 张利军, 侯凯捷, 吴文元, 等. 瑞溪蜜柚地上部新生器官生物量和氮磷钾养分累积动态[J]. 园艺学报, 2023, 50(6): 1318~1331.
- [14] 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.

- [15] Dong Y, Yang J L, Zhao X R, et al. Contribution of different proton sources to the acidification of red soil with maize cropping in subtropical China[J]. *Geoderma*, 2021, 392: 114995.
- [16] Liu L, Wen Z, Liu S, et al. Decline in atmospheric nitrogen deposition in China between 2010 and 2020[J]. *Nature Geoscience*, 2024, 17(8): 733–736.
- [17] 吴聪敏, 陈漂, 韩小明, 等. 三元复合肥料的酸度特征及其对土壤酸化的影响[J]. *土壤*, 2022, 54(2): 365–370.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2002.
- [19] van Breemen N, Driscoll C T, Mulder J. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters[J]. *Nature*, 1984, 307(5952): 599–604.
- [20] Robson A. Soil acidity and plant growth[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [21] De Vries W, Breeuwsma A. The relation between soil acidification and element cycling[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1987, 35(3): 293–310.
- [22] Zhang G Y, Zhang X N, Yu T R. Adsorption of sulphate and fluoride by variable charge soils[J]. *Journal of Soil Science*, 1987, 38(1): 29–38.
- [23] 姜军, 徐仁扣, 王永, 等. 氟离子、磷酸根和铬酸根在可变电荷土壤表面吸附过程中羟基释放动力学[J]. *土壤*, 2008, 40(6): 949–953.
- [24] Xu D H, Zhu Q C, Ros G H, et al. Model-based optimal management strategies to mitigate soil acidification and minimize nutrient losses for croplands[J]. *Field Crops Research*, 2023, 292: 108827.
- [25] 李科伟, 徐仁扣. 碳循环在土壤酸化与调控中的作用[J]. *土壤*, 2025, 57(3): 485–497.