DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2015.04.001

土壤加速酸化的主要农业驱动因素研究进展^①

汪吉东 1,2,3 ,许仙菊 1,3 ,宁运旺 1,3 ,张 辉 1,3 ,马洪波 1,3 ,张永春 1,3*

(1 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所,南京 210014; 2 中国科学院大学,北京 100049; 3 农业部江苏耕地保育科学观测实验站,南京 210014)

摘 要:土壤酸化是土壤质量退化的一个重要方面,农业活动对其有极其重要的驱动作用。本文从土壤酸化加速的农业主驱因素:化肥、作物及有机物料等方面阐述它们对土壤酸化的影响。认为化肥尤其是生理酸性肥料和含硫肥料的不合理施用加速土壤酸化,而氮肥的致酸除受氮素形态影响外,硝化作用及硝化产物的淋溶是重要的致酸原因,同时豆科作物的固氮致酸作用也不容忽视。作物通过选择性吸收盐基阳离子,通过秸秆和子粒转移出生产系统后,导致土壤盐基量减少,土壤表面交换性酸增加;作物根系呼吸、根系分泌物及土壤溶液中重碳酸盐的淋溶也引起土壤酸化;而秸秆和畜禽粪便对土壤酸化的影响除受土壤本身性质影响外,秸秆中的灰化碱含量、畜禽粪便中的碳及氮和盐分去向对酸化也有重要的影响。

关键词:土壤酸化;氮循环;碳循环;秸秆;畜禽粪便

中图分类号: S153.4; S152

土壤酸化是土壤固相(矿物和有机质)和液相的总碱中和容量(ANC)的减小^[1]。它是由于土壤中的 H⁺循环脱节而引起的^[2]。构成 ANC 的土壤成分包含 3个方面:快反应物质组分、速率受限但动力学过程已知的物质组分和极其缓慢的物质组分(对生态系统影响较小)^[3]。快反应物质对土壤溶液成分有直接的影响^[4],该类物质在土壤—溶液界面能迅速发生化学反应,如阳离子^[5];慢反应和极慢反应物质组分的反应主要包括阴阳离子被植物吸收、氧化与还原、原生与次生矿物的分解等^[6],在土壤长期酸化过程中,土壤的强度因素受容量因素的控制。

土壤酸化是自然过程^[7]。不合理的农业管理措施往往导致酸化作用的加速^[8]。然而,农业措施对土壤酸化作用的研究一直未受到重视^[9]。近几年来,在国家行业计划、国家自然科学基金等项目的支持下,土壤酸化的农业影响研究逐渐深入,施肥、耕作及管理等农业措施对土壤酸化的影响逐渐被认识,但由于土壤酸化是一个复杂的过程,而目前,对其研究多以现象观测为主,对现象的解释尚停留在表观的定性描述上,对实验结果缺乏机理性的深入分析。本文从肥料、作物、有机物管理等角度综述了影响土壤酸化的农业

因素 ,以期为土壤酸化的机理研究及土壤酸化修复提供参考。

1 土壤酸化的农业主驱因素

虽然土壤酸化常因酸沉降的加速作用而备受关注,但酸沉降不是加速土壤酸化的唯一源头[10-11]。在生态系统中,酸度平衡主要受酸沉降、氮循环、碳循环、作物选择性吸收、作物根系外泌质子(H⁺)及盐基离子淋溶等因素的影响^[11],由于在农田生态系统中酸沉降导致的酸化作用比施肥弱,本文主要从肥料、作物及土壤等角度阐述酸的来源及其过程。

1.1 化学肥料的施用

1.1.1 氮肥施用 生理酸性肥料和化学肥料的过量施用,特别是生理酸性肥料和铵态氮肥的长期过量施用,是加速土壤酸化的一个重要原因^[12]。田间研究发现,重施氮肥能导致土壤严重酸化,并显著提高土壤铝、铁含量,增加土壤交换性铝和可溶解性铝的活化^[13-14]。波兰华沙长期肥料试验地 30 年连续施用硝酸铵的土壤其 pH 下降 1 ~ 2 单位,土壤交换性铝增加 6 倍^[15]。盆栽试验表明,在酸性土壤中施用硫酸钾、硫酸铵、尿素及硝酸铵都会使土壤的酸度有不

基金项目:国家自然科学基金项目(41201278)、江苏省创新资金项目(CX(13)5046)和国际合作项目(IPNI-jiangsu-10)资助。

^{*} 通讯作者(yczhang66@sina.com)

同程度的增大[2]。

不同形态的氮肥对土壤的酸化能力存在差异,主要受根系以何种方式吸收氮素有关。一般认为,施用铵态氮时,由于总吸收量中阳离子量大于阴离子量,植物为了维持体内电荷平衡和细胞正常生长所需的 pH,根系分泌出 H^+ ,使根土界面 pH 下降;而施用硝态氮时,在总吸收量中阴离子量大于阳离子量 根系分泌出 OH^- 或 HCO_3^- ,使根—土界面 pH 上升[16]。来自铵态氮肥中的铵 (NH_4^+) 在土壤中的硝化反应释放 H^+ ,也是该类肥料加速酸化的原因,将在下文讨论。

通常不同氮肥品种的酸化能力表现为 $(NH_4)_2SO_4>NH_4Cl>NH_4NO_3>CO(NH_2)_2$ 、 $NH_4HCO_3^{[17]}$ 。但在红壤等强酸性土壤中,由于红壤中含有大量的氧化铁,可以对 SO_4^{2-} 发生专性吸附,并释放出羟基,部分中和了土壤中的 $H^{+[18]}$ 。而 NO_3^{-} 则不能与红壤表面发生配位吸附,相同原因可以解释硫酸钾、硝酸钾和氯化钾三者相比,后者使 pH 降低更为明显 $^{[2]}$ 。

1.1.2 施用硫肥及含氯化肥 长期施用含硫和含氯肥料尤其是含硫肥料会造成土壤酸化,但 pH 下降有阶段性,遵循"平衡—突变—平衡"的规律。这是因为土壤胶体使土壤具有强大的缓冲性能,使土壤的活性酸度(pH)与交换性酸度处于一种动态平衡状态,可防止土壤 pH 的大起大落。但当 H^+ 积累到一定程度以后,这种动态平衡被破坏,于是发生突变,然后在新的基础上达成新的平衡 $^{[19]}$ 。

在硫循环过程中有机硫的矿化会产生 H^+ ,但该过程会通过植物及微生物吸收和同化 SO_4^{2-} -S 来平衡 $[^{20}]$ 。单质态硫(单斜硫和方斜硫)施入土壤后通常发生缓慢氧化,转化为 SO_4^{2-} ,对应产生等电荷量 H^+ , SO_4^{2-} 在淋溶过程中也会携带等电荷当量的阳离子加速土壤酸化 $[^{21}]$ 。而通常土壤中硫循环量约为氮循环量的 $10\%[^{22}]$,这与单位物质的量的硫和氮因 SO_4^{2-} 和 NO_3 在土壤反应的差异而不同,对高度风化的土壤, SO_4^{2-} 被强力吸附,因此淋失量减少,而被植物吸收循环途径则大大增加。对 NO_3 ,由于其易被淋失,因此 NO_3 淋溶伴随盐基离子导致土壤的持续性酸化 $[^{23}]$ 。

1.2 土壤-植物系统的氮循环过程

在封闭系统里,氮的转化没有氮的增加和减少,也没有 H^+ 的增加和减少,该理论已被很多研究者证实 [24-25]。然而,上述不同过程在土壤与植物间有着空间上的差异,植物吸收大量游离的 NO_3^- 及来自植物残渣和动物粪便残留的有机氮,如果这些形式的氮数量发生改变,或者损失掉,那么 H^+ 就会失去平衡,导致长期的土壤酸化。

1.2.1 氮的硝化及淋溶是加速土壤酸化的重要因素 $^{[26-27]}$ 在正常氮循环过程中,氮在生物体内的积累并不伴随 H^+ 的净增加,主要原因是氮素本身来自大气,通过植物的生物固氮作用转化为有机氮。土壤中的有机氮矿化成矿质氮会消耗 H^+ ,而 NH_4^+ 被植物吸收释放出 H^+ H^+ 的净增加为零 ;每 1 M_4^+ 的确化作用产生 M_4^+ 的净增加为零 ;每 1 M_4^+ 的 确化作用产生 M_4^+ 的 M_4^+ 的

当带有负电荷的 NO_3 和其他阴离子流失时,多余的 H^+ 残留在土壤中。硝酸盐淋溶会造成长期的土壤酸化,存在两种情况: 如果施入含 NH_4^+ 的肥料,接着在土壤里被氧化成 NO_3^- ,那么硝化作用会产生 2 个 H^+ ,硝化作用和氨化作用并存就会产生 1 个 H^+ 。如果硝酸盐损失,残留的 H^+ 会造成土壤酸化 [24,30];

当 N_2 吸收同化到植物时,蛋白质将会导致 H^+ 外溢到土壤根际,植物蛋白或者动物粪便尿液分解产物将会结束硝化作用。除非所有的 NO_3^- 被植物或微生物吸收转化成蛋白,否则多余的根际和氨基酸硝化作用产生的 H^+ 将会残留在土壤里。 Tarkalson 等 $[^{31]}$ 对小麦与大豆及玉米的轮作系统土壤酸化规律进行研究,发现施氮是 41 年来土壤酸化的主要因子,而施氮导致的硝酸盐淋洗致酸量占总酸量的 59% 以上。

目前对氮投入导致的土壤酸化研究多停留在表观酸度的变化上,很少有具体的酸化速率、酸化机制等相关研究;研究对象上多集中在森林、草地及集约化蔬菜地等旱作土壤^[30,32–33],对水稻土的研究尚不多见。虽然水稻土在淹水过程中存在 pH 向中性发展现象,但长期植稻及施肥下,水稻土呈加速酸化的趋势已是不争事实^[34],对水稻土酸化规律的研究,目前还需从铁铝氧化物作用、氮循环等角度进行深入解析。

1.2.2 铵盐的吸收与同化 当铵盐在土壤发生氨挥发或在植物根部发生同化时, $1 \text{ mol } NH_4^+$ 挥发成 NH_3 时会产生 $1 \text{ mol } H^+$,而 NH_3 转化为氨基酸也会产生少量的 H^+ 。其原因在于多数植物将 NH_3 转化为含二羧酸的氨基酸,如冬氨酸、谷氨酸或它们的中间产物。冬氨酸、谷氨酸含有活跃的羧基,在细胞质和木质部中可以解离出 H^+ ,植物为了保持体内的 pH 平衡,将解离出的 H^+ 通过根部排出 $[^{30}]$ 。不管铵盐同化发生在根部还是嫩叶上,一个 H^+ 都是由一个 NH_4^+ 去质子化产生的,还有少量的 H^+ 是由 NH_3 同化为氨基酸和蛋白质(这些氨基酸和蛋白的等电点小于细胞

质的 pH)时产生的。例如,甜菜类施用铵态氮肥时,每吸收 1 $mol\ NH_{4}^{1}$ 会释放 1.1 或 1.2 $mol\ H^{+[35]}$ 。

1.2.3 豆科植物的固氮作用 豆科植物在加速土 壤酸化进程中作用通常大于非豆科植物,主要原因是 豆科植物氮循环在土壤酸化的进程中的作用显著。豆 类植物固氮时会将 H⁺ 释放到土壤根际中,这些 H⁺ 部分产生于豆类根里的氨基酸羧基基团[30]。豆科类 植物固氮造成酸化,每固定1 mol N2理论上可以增加 1 mol H⁺,相当于植物多吸收阳离子的量^[30]。原因在 于植物吸收 N_2 的同时 ,碳同化产生 H^+ ,为了保持 pH的平衡, H⁺ 与植物必需的阳离子交换释放到根外。 相对于温带豆科类植物而言,一些热带豆科类植物在 固氮过程中没有明显的酸化根际现象,部分原因在于 氨同化产物似乎是酰脲(脲囊素,尿囊酸),它们有高 的解离常数(pKa = 8.96),因而不太可能在细胞质和 木质部中被解离成 H⁺。研究发现很多热带豆科类植 物积累的阳离子没有温带豆类植物多,H⁺ 释放量主 要取决于植物中氨基酸和有机酸合成的形式和多少。 而对于长期种植豆科作物的农田,根际 H+ 从植物 的有机酸合成和分解中增加。每固定 1 mol N 的三 叶草所产生的多余阳离子与黑麦草相似,比例大约 为 0.4:1,与苜蓿(0.41:1)和豆类(0.36:1)类似[30]。 1.3 作物选择性吸收盐基阳离子

植被吸收的盐基阳离子被转移出生产系统是加速 土壤酸化的重要原因[8,10]。植物在生长过程中,从土 壤溶液中主动或被动吸收氮和盐基阳离子,导致土壤 中阳离子的损失,植物死后将碱性物质归还土壤, 中和根系分泌的酸;当农产品收获并从土地上移走, 其体内积累的碱性物质也随之带走。因此植被对盐 基阳离子的吸收是一个重要的土壤致酸源[36]。该过 程分泌的 出量与植物吸收的过量阳离子量呈著正 相关[26,37]。目前对森林、草原等非农田生态系统土壤 酸化的研究较为深入,认为土壤酸化加速主要源自森 林的砍伐和牧草的过渡放牧[38]。对农田土壤生态系 统,越来越多的研究显示植株对盐基阳离子的吸收转 移在加速土壤酸化过程中起重要作用^[8], Xu 等^[14]通 过研究不同类型植株灰化碱添加对不同土壤酸度的 影响,反向验证了植物选择性吸收盐基离子在土壤酸 化的重要作用。

对农业生产系统,植物选择性吸收阳离子的致酸作用,主要体现在地上部的收割,而与子粒的移走关系较小,这是由于地上部秸秆的灰化碱含量高于子粒的缘故,因此,较高的产量下,秸秆的移走会导致酸化的加剧^[37]。不同种类植物灰化碱含量不同(净盐基量:盐基阳离子减去阴离子)。对稻/麦轮作系统,有

研究显示小麦秸秆中灰化碱(ash alkalinity,为盐基阳离子总量减去阴离子量)含量约为 15 cmol/kg^[39],水稻的灰化碱含量约为 15~34 cmol/kg^[40],发现在单施化肥基础上增施猪粪有机肥可能会导致稻/麦轮作系统作物盐基离子转移量较单施化肥处理大幅上升。一方面,水稻和小麦的地上部生物量大,施用化肥的基础上增施猪粪会导致籽粒及秸秆生物量的上升,另一方面,增施猪粪处理水稻秸秆灰化碱含量可能高于纯化肥处理,导致植物通过秸秆和子粒转移的灰化碱含量上升。因此对不同作物种植模式下,植物收获转移的致酸作用及其与碳氮循环等致酸途径的关系的研究尚需深入。

1.4 根系呼吸及代谢产物对土壤矿物的溶解作用 1.4.1 植物根系及根际微生物的呼吸作用 根系及根际微生物的呼吸作用 尽见根际微生物的呼吸作物促使土壤空气中 CO_2 含量上升,通常根系附近 CO_2 浓度为大气浓度的 10 倍以上,高达 4 000 mg/kg。因此,当 CO_2 溶解于水并发生离解时,产生的 H^+ 可以使硅酸盐溶解 $[^{41}]$,导致矿物中对酸具有缓冲作用的碱性组分释放。在淋溶过程中,土壤碱性物质的淋失,促进土壤酸化的加速。

需要特别指出的是,土壤酸化过程中 CO₂ 的作 用往往被忽视。而实际上,碳酸的溶解及含羧基的合 成与解离对土壤 pH 有潜在的巨大作用[42-43]。这种 潜在的作用在土壤溶液 pH>4.5 时意义巨大,但取决 于 CO₂ 分压^[44]。此外, CO₂ 分压的上升提高土壤溶 液中 HCO3 的浓度,从而提高了土壤溶液的 ANC 并加强了土壤阳离子淋溶的潜在可能性,这甚至 在 pH < 5.0 的酸性土壤都可以发生^[45]。对不同酸度 下土壤所发生的中和反应,研究认为 pH 在 6.2 ~ 8.6 时, 为大气中 CO2 与土壤中 H2CO3 平衡过程[46], 而对偏中性土壤,由于大气及土壤呼吸导致的 HCO3 淋溶致酸量不可忽视[31]。增施猪粪通常导致土壤呼 吸作用的增强,鲁艳红等[47]研究显示,红壤 26 年 长期不同施肥下,单施化肥虽然增加了土壤呼吸速 率,但远低于增施猪粪处理,增施猪粪下一方面土 壤有机碳含量增加,同时微生物活性和酶活也相应 提高[48],因此,不同施肥处理及增施猪粪下,土壤 呼吸作用必然存在差异,导致增施猪粪处理土壤 HCO3 淋溶量可能大于单施化肥处理。

1.4.2 根系分泌物 植物分泌的有机酸种类较多,分为专性分泌物和非专性分泌物。在营养胁迫条件下,根分泌物的数量大大增加,光合作用固定碳的25%~40%可以通过根系分泌作用进入根际^[49]。根分泌物的组成也受胁迫条件的影响而产生极大的变化,特别是专一性根分泌物的合成、释放和在根际的

消长动态对根际土壤性质、微生物活性及植物生长发育可产生重要的影响。如专一性根分泌物——麦根酸类植物铁载体,是一类非蛋白质组分的氨基酸,对微量元素如铁、锰、铜和锌的螯合效率特别高。

植物非专性分泌有机酸也能促进土壤矿物的化学风化。现已鉴定出的低分子量有机酸主要有柠檬酸、草酸、琥珀酸、苹果酸、乳酸及氨基酸等。植物在缺磷、钾、铁、锌等情况下,会分泌有机酸,其种类和数量因植物类型、年龄及部位等而异 $^{[50]}$ 。如玉蜀黍在缺钾下根系苹果酸、柠檬酸含量可分别达到鲜重的 33 mmol/g,19.7 mmol/g;缺磷下,白扇豆排根分泌的柠檬酸可达成熟干物质重的 150 mg/kg,柠檬酸浓度在根际可达 50 μ mol/g $^{[51]}$ 。。

1.5 有机物料的投入对土壤酸化的作用

1.5.1 秸秆类有机物 大量的试验表明施用有机 物质能够提高土壤 pH,降低土壤铝的饱和度和可溶 性[52-53];也有研究表明施用有机物会导致土壤酸度 增加现象^[9,54]。关于秸秆对土壤 pH 的影响上存在许 多矛盾现象,其主要原因跟试验土壤性质存在差异有 关,同时不同秸秆及其成分也有影响。植物秸秆的组 分影响秸秆分解速率以及养分和碱度、酸度释放,如 刺槐叶等能中和土壤酸度的程度取决于灰分中碱度 的含量[55]。秸秆分解程度、阴离子和阳离子的释放 以及微生物的固定都影响土壤的 pH。此外,植物含 有大量的有机氮,如蛋白质和氨基酸会矿化为 NH4+ 或 NO₃, 进而影响土壤的 pH。土壤则影响秸秆有机 物的分解进而影响土壤 pH。过低的土壤 pH 降低微 生物活性和缓解秸秆的降解速度。且土壤过低的 pH 对氮的硝化作用的影响大于氨化作用及其他氮循环 过程,同时土壤 pH 也影响有机化合物在土壤胶体的 结合和解离以及反应。

利用秸秆来消除土壤酸化的研究较多^[25,56-57]。其原理主要是利用秸秆中含有的丰富的碱基,以中和酸度,而豆科作物碱基含量往往比非豆科的高,因此酸度修复效果更好^[57]。有机物质施用后土壤 pH 的升降与土壤初始 pH 及有机物本身的性质有关^[14,58],由于有机物组成成分的可变性和调节土壤酸度机制的不确定性,导致了有机物质在改良土壤酸化过程中存在一定的风险^[59]。

1.5.2 畜禽粪便类有机物 和化肥施用尤其是氮肥施用受到的重视不同,畜禽粪便类物质对土壤酸化的作用研究重视不够^[60]。实际上,施用畜禽粪便类物料对土壤酸化的影响可能与秸秆类有机物料相类似,可能会加速土壤酸化,其酸化趋势除受畜禽粪便本身携带的氮和有机物影响外,受土壤本身理化性质

(氮含量及含盐量)和初始 pH 及气候环境的制约。 如在施用化肥基础上增施有机肥对土壤酸化的影 响与等氮量下不同有机无机肥配合施用的酸化规 律不同[34]。田间大量长期定位试验表明在化肥施用 的基础上增施有机肥对土壤酸化的变化规律并不一 致,如在湖南祁阳红壤(初始 pH 5.7)上连续 15 年增 施 29 190 kg/hm²猪粪处理土壤 pH 较单施化肥处理提 高 1.2 单位, 但增施猪粪量达 43 785 kg/hm², 土壤 pH 比增施 29 190 kg/hm² 猪粪处理降低 0.3 单位;武 汉黄棕壤(初始 pH 6.3)上连续增施猪粪 20 年,土壤 pH与单施化肥处理基本相当 南昌岗地红壤(初始 pH 6.5)20 年施用猪粪替代 30% 化肥氮下 ,土壤 pH 较单 施化肥处理降低 0.3 单位[61];湖南望城长期定位水稻 土,连续施肥 27 年下,增施猪粪处理 pH 比单施化 肥处理低 0.1 单位,且达到显著差异水平[47];牛文静 等[62]在江苏吴江(太湖地区)21 年稻/油轮作研究表 明, 化肥增施猪粪处理土壤 pH 较单施化肥处理下降 0.45 单位;在偏碱性土壤上,化肥增施有机肥对土壤 的酸化的影响更显著,李娟等[63]研究发现,褐潮土 长期增加施用有机肥肥显著降低 pH, 达 0.23 单位。 可见,畜禽粪便有机肥对土壤酸度的影响与土壤本身 反应有关。

上述影响因素除了包含畜禽粪便本身携带的氮及有机物施用后的氮、碳作用改变外,畜禽粪类物质本身的理化性状可能对土壤的酸化产生影响,对酸碱缓冲容量处于硅酸盐和盐基离子共同作用的缓冲体系,畜禽粪携带的盐基离子对土壤酸化的趋势有重要影响作用 $^{[64]}$ 。以 Na^+ 、 Cl^- 、 $SO_4^{2^-}$ 为主要盐基组分的畜禽粪类物质更容易导致土壤酸化加速 $^{[65]}$,而以 Ca^{2^+} 、 Mg^{2^+} 、 $SO_4^{2^-}$ 为主要组分的畜禽粪便则可能减缓土壤酸化的进程 $^{[66]}$ 。

畜禽粪便施用后土壤氮、碳循环发生变化的同时,对处于硅酸盐和盐基离子共同作用的缓冲体系土壤,盐基离子库的动态变化是土壤酸化的重要影响因素,盐基离子在土壤—植株—土壤水系统中的去向往往决定土壤酸化的加速或消解,因此畜禽粪便加入后盐基离子淋溶及被植物吸收转移量若大于盐基离子补充量,则导致土壤盐基离子库的减少,导致土壤酸化加速,反之则导致土壤 pH 及酸容量的上升。国外有研究表明,长期牛粪的施入导致大团聚体分散的增加和养分的损失增加^[67],这是由于牛粪中含有较高的单价金属离子和有机离子,这些化合物有助于胶体的分散,从而使大团聚体破碎,导致盐基离子淋溶损失增加。因此,对不同轮作系统,不同畜禽粪便投入下,除氮循环影响外,盐基离子在土壤—水—植株系统中的

去向规律往往决定土壤酸化趋势规律,而目前该方向的研究亟待加强。

2 结论与展望

农业土壤酸化加速的过程是一个极其复杂的过 程,这些过程既受外源氮沉降、酸沉降的影响,同时 受肥料-土壤系统碳氮循环过程、植物选择性吸收、 根系呼吸及根系分泌物等影响,因此农业上不同种植 管理措施、施肥处理等因素影响显著。在我国,相当 一部分农田氮肥施用量很高,畜禽粪便类有机肥在设 施农业和特种作物上用量也很大,不合理施用氮肥及 畜禽粪便类有机肥往往导致土壤酸化的加速:而对常 规施肥农田,往往重产出轻投入,导致植物选择性吸 收的碱基移出土体,土壤碱基呈长期持续亏缺状态。 然而,到目前为止,我国开展的关于土壤酸化的农业 影响研究工作仍然非常有限。因此,针对我国不同的 种植模式及施肥管理方式,开展相关的研究显得十分 必要。这些研究应该集中在如下几个方面: 不同轮 作制度及种植制度下的碳、氮循环规律与土壤酸化作 用应当受到重视,不同生境下豆科及非豆科作物长期 种植下土壤酸化规律尚需加强研究 ;对作物系统通过 收获转移的灰化碱致酸量还需要进一步明确; 土壤 呼吸作用导致的重碳酸盐淋溶等致酸因素往往被忽 视。而实际上,碳酸的溶解对土壤 pH 有潜在的巨大 作用,在微酸性和中性甚至偏碱性土壤上其致酸作用 需开展进一步的深入研究; 不合理施用秸秆、畜禽 粪便类有机物对土壤酸化及次生盐渍化的影响及机 理研究尚需深入,尤其对设施农业条件下,长期施用 畜禽类有机物对土壤次生盐渍化及酸化的影响及相 关关系更应受到重视。

参考文献:

- [1] De Vries W, Breeuwsma A. The relation between soil acidification and element cycling[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1987, 35: 293–310
- [2] 许中坚, 刘广深, 俞佳栋. 氮循环的人为干扰与土壤酸化[J]. 地质地球化学, 2002, 30(2): 74-77
- [3] Federer CA, Hoenbeck JW. The buffer capacity of forest soils in New England[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1985, 26: 163–173
- [4] Reuss JO, Cosby BJ, Wright RF. Chemical processes governing soil and water acidification[J]. Nature, 1987, 329: 27–32
- [5] 王代长. 酸化土壤表面离子的反应动力学[M]. 河南郑州: 黄河水利出版社, 2009
- [6] Johnson DW, Todd DE. Nutrient cycling in forests of Walker Branch Water-shed: roles of uptake and leaching in

- causing soil change[J]. Journal of Environmental Quality, 1990, 19: 97–104
- [7] Kemmitt SJ, Wright D, Goulding KWT, Jones DL. pH regulation of carbon and nitrogen dynamics in two agricultural soils[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2005, 5: 1–14
- [8] 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, 11: 1–4
- [9] 徐仁扣, Coventry DR. 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
- [10] Duan L, Huang YM, Hao JM, Xie SD, Hou Ml. Vegetation uptake of nitrogen and base cations in China and its role in soil acidification [J]. Science of the Total Environment, 2004, 330: 187–198
- [11] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 370-380
- [12] Ju XT, Kou CL. Changes in the soil environment from excessive application of fertilizers and manures to two contrasting intensive cropping systems on the North China Plain[J]. Environment Pollution, 2007, 2(145): 497–506
- [13] Malhi SJ, Nyborg M, Harapiak JT. Effects of long-term N fertilizer-induced acidification and liming on micronutrients in soil and in bromegrass hay[J]. Journal of Plant Nutrition, 2000,7(23): 903–912
- [14] Xu JM, Tang C, Chen ZL. The role of plant residues in pH change of acid soils differing in initial pH[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2006, 38: 709–719
- [15] Porebska G and Mulders J. Effect of long term nitrogen fertilization on soil Al chemistry[J]. Journal of Chemical Ecology, 1994, 3: 269–280
- [16] Rollwagen BA, Zasosski RJ. Nitrogen source effects on rhizosphere pH and nutrient accumulation by Pacific Northwest conifers[J]. Plant Soil, 1988, 105: 792–861
- [17] 艾绍英, 孙自航, 姚建武, 李盟军, 王艳红, 操君喜. 氮肥种类及用量对赤红壤 pH 和可溶性盐的影响[J]. 生态环境 2008, 17(4): 1614-1618
- [18] 南方红壤退化机制与防治措施研究专题组. 中国红壤退化机制与防治[M] 北京: 中国农业出版社, 1999: 84-85
- [19] 邹长明,高菊生,王伯仁.长期施用含氯和含硫肥料对 土壤性质的影响[J].南京农业大学学报,2004,27(1): 117-119
- [20] De Vries & Breeuwsma. The relation between soil acidification and element cycling[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1987, 35(3/4): 293–310
- [21] Seidel H, Wennrich R, Hoffmann P, Löser C. Effect of different types of elemental sulfur on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments[J]. Chemosphere, 2006, 62: 1 444–1 453.
- [22] Bolan NS, Scotter DR, Syers JK and Tillman RW. The effect of adsorption on sulphate leaching[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50, 1419–1424
- [23] Bolan NS, White RE and Hedley MJ. A review of the use of phosphate rock as fertilizers for direct application in

- Australia and New Zealand[J]. Australian Journal of Experimental Agriculture, 1990, 30: 297–313
- [24] Helyar KR. Nitrogen cycling and soil acidification[J]. Journal of the Australian Institute of Agricultural Research, 1976, 42: 217–221
- [25] Van Beemen N. Acidic deposition and internal proton in acidification of soils and water[J]. Nature, 1984, 367: 599
- [26] Noble A D, Zenneck I, Randall PJ. Litter ash alkalinity and neutralization of soil acidity[J]. Plant and Soil, 1996, 179: 293–302
- [27] Malhi SS, Harapiak JT, Gill KS.Flore N. Long-term N rates and subsequent lime application effects on macroelements concentration in soil and in bromegrass hay[J]. Journal of Sustainable Agriculture, 2002, 21(1): 79–97
- [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 and Tillage Research, 1998, 48(1/2): 91–101
- [29] Barak P, Jobe BO, Krueger AR, Peterson LA, Laird DA. Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin[J]. Plant and Soil, 1997, 197: 61–69
- [30] Bolan NS, Hedley MJ, White RE. Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures[J]. Plant and Soil, 1991, 34: 53–63
- [31] Tarkalson DD, Payero JO, Hergert GW, Cassman KG. Acidification of soil in a dry land winter wheat-sorghum/corn-follow rotation in the semiard U.S. Great plants[J]. Plant and Soil, 2006, 283: 367–379
- [32] Lilienfein J, Wilcker W, Vilela L, Lima SDC, Thomas R, Zech W. Effect of no-till and conventional tillage systems on the chemical composition of soils solid phase and soil solution of Brazilian savanna oxisols[J]. J Plant Nutrient and Soil Science, 2000, 163: 411–419
- [33] Shi WM, Yao J, Yan F. Vegetable cultivation under greenhouse conditions leads to rapid accumulation of nutrients, acidification and salinity of soils and groundwater contamination in South-Eastern China[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2009, 83(1): 73–84
- [34] 张永春, 汪吉东, 沈明星, 沈其荣, 宁运旺. 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
- [35] Breteler H. A comparison between ammonium and nitrate nutrition of young sugar-beet plants grown in nutrient solutions of constant acidity. 1. Production of dry matter, ionic balance and chemical composition[J]. Netherlands Journal of Agricultural Science, 1973, 21: 227–244
- [36] Grégory L, Roland P, Andrew N, Olivier G, Woraphan C, Daniel T. Soil acidification without pH drop under intensive cropping systems in Northeast Thailand Agriculture[J]. Ecosystems and Environment, 2006, 114: 239–248
- [37] Rengel Z. Handbook of Soil Acidity[M]. Marcel Dekker AG: New YorK, 2003: 57–65
- [38] Bengt AO. Effects of biomass removal in thinnings and compensatory fertilization on exchangeable base cation

- pools in acid forest soils[J]. Forest Ecology and Management, 1999, 122: 29-39
- [39] Xu RK, Coventry DR. Soil pH changes associated with lupin and wheat plant materials incorporated in a redbrown earth soil[J]. Plant and Soil, 2003, 250: 113–119
- [40] 王宁, 李九玉, 徐仁扣. 三种植物物料对两种茶园土壤 酸度的改良效果[J]. 土壤, 2009, 41 (5): 764-771
- [41] Berner RA. Weathering, plants and the long term carbon cycle [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 3 225–3 231
- [42] Welch SA, Ullman WJ. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 2 939–2 948
- [43] Sposite G. The environmental Chemistry of Aluminum[M]. Michigan: Lewis Publishers, 1996
- [44] Reuss JO, Walthall PM. Soil Reaction and Acidic Deposition[A]//Norton SA, Lindberg SE, Page AL. Acidic precipitation[M]. Berlin: Spinger-Verlag, 1989: 1–33
- [45] David MB, Vance GF. Generation of soil solution acidneutralizing capacity by addition of dissolved inorganic carbon[J]. Environmental Science & Technology, 1989, 23: 1 021–1 024
- [46] Tabatabai MA. Effect of acid rain on soils[J]. CRC Critical Reviews in Environmental Control, 1986, 15(1): 65–110
- [47] 鲁艳红,杨曾平,郑圣先,廖育林,聂军,谢坚,向艳文. 长期施用化肥、猪粪和稻草对红壤水稻土化学和生物化 学性质的影响[J].应用生态学报,2010,21(4):921-929
- [48] Edmeades DC. The long term effects of manures and fertilizers on soil productivity and quality: A review[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2003, 66: 165–180
- [49] 张福锁. 环境胁迫与作物根际营养[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997
- [50] Jone D. Organic acids in the rhizosphere-a critical review[J]. Plant and Soil, 1998, 205: 25–44
- [51] Dinkelaker B, Rêmheld V, Marschner H. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.) [J]. Plant Cell Environmental, 1989, 3(12): 285–292
- [52] 米国华, 陈范骏, 张福锁. 作物养分高效的生理基础与遗传改良[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2010: 78-82
- [53] Williams CH. Soil acidification under clover pasture[J]. Australian Journal of Experimental Agriculture, 1980, 20: 561–567
- [54] Mokolobate MS, Haynes RJ. Comparative liming effect of four organic residues applied to an acid soil[J]. Biology and Fertility of Soils, 2002, 35: 79–85
- [55] 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):1 247-1 248
- [56] 栾书荣, 汪晓丽, 洪岚,封克. 土壤中掺入不同植物材料 对其 pH 的影响[J]. 扬州大学学报, 2005, 26(3): 62-65
- [57] 王辉, 王宁, 徐仁扣, 黎星辉. 茶树叶和刺槐叶对茶园 土壤酸度的改良效果[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1 597-1 601
- [58] 孟红旗,吕家珑,徐明岗,蔡泽江,王伯仁. 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): 1 153-1 160

- [59] Tang C, Yu Q. Chemical composition of legume residues and initial soil pH determine pH change of a soil after incorporation of the residues[J]. Plant and Soil, 1999, 215: 29–38
- [60] Wong MTF, Swif RST. Role of organic matter in alleviating soil acidity[A] // Zdenko Rengel, et al. Handbook of Soil Acidity[M]. New York: Marcel Dekker, 2003: 337–358
- [61] 徐明岗,梁国庆,张夫道.中国土壤肥力演变[M].北京:中国农业科学技术出版社,2006:34-36
- [62] 牛文静, 李恋卿, 潘根兴, 宋祥云, 李志鹏, 刘晓雨, 刘永卓. 太湖地区水稻土不同粒级团聚体中酶活性对长期施肥的响应[J]. 应用生态学报, 2009, 20(9): 2181–2186
- [63] 李娟, 赵秉强, 李秀英, Hwat BS. 长期有机无机肥料配施对土壤微生物学特性及土壤肥力的影响[J]. 中国农业科学, 2008, 41(1): 144-152

- [64] Nicholson FA, Chambers BJ, William JR, Unwin RJ. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1): 23–31
- [65] 姚丽贤, 李国良, 何兆桓, 付长营. 连续施用鸡粪与鸽 粪土壤次生盐渍化风险研究[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(5): 67-72
- [66] Omeira N, Barbour EK, Nehme PA, Hamadeh SK, Zurayk R, bashour L. Microbiological and chemical properties of litter from different chicken types and product ion systems[J]. Science of the Total Environment, 2006, 367: 156–162
- [67] Joann W, Chi C. Macroaggregate characteristics in cultivated soils after 25 annual manure applications. Soil Science Socioty of American Journal, 2002, 66: 1 637–1 647

Progresses in Agricultural Driving Factors on Accelerated Acidification of Soils

WANG Ji-dong^{1,2,3}, XU Xian-ju^{1,3}, NING Yun-wang^{1,3}, ZHANG Hui^{1,3}, MA Hong-bo^{1,3}, ZHANG Yong-cun^{1,3*}

(1 Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Scientific Observing and Experimental Station of Arable Land Conservation of Jiangsu Province, Ministry of Agriculture, Nanjing 210014, China)

Abstract: Soil acidification is an important issue of soil degradation. Agricultural activities play a key role on its acceleration. This review summarized the effects of fertilizers, N cycling, C dynamic and organic matter management on soil acidification. The major reasons leading to acidification of fertilizers are contributed to the large amount of physiological acidic and containing acid, sulfur or chloride fertilizers application. The major processes leading to acidification during N cycling in soils include: 1) the imbalance of cation over anion uptake in the rhizosphere of plants either actively fixing N₂ gas or taking up NH₄⁺ ions as the major source of N; 2) the net nitrification of N and the leaching of nitrate with a companion basic cation. The uptake of excess cations over anions by plant results in the acidification of the rhizosphere, and the removal of plant seed and residue which has access cation over anion results in the depletion of base cations and the increase of exchangeable acidity of topsoil. The root respiration and root exudates and bicarbonate leaching should be taken into consideration seriously. The role of plant residues and manures causes soil acidification differing in soil initial pH, and is influenced by the ash alkalinity of plant residues and the saline content of manures as well as the carbon and nitrogen cycling.

Key words: Soil acidification; Nitroger cycling; Carbon dynamic; Residue; Manure