

湖南祁阳县土壤酸化主要驱动因素贡献解析

周海燕, 徐明岗, 蔡泽江, 文石林, 吴红慧

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/耕地培育技术国家工程实验室, 北京 100081)

摘要:【目的】以湖南省祁阳县为例, 定量分析整个县域不同土地利用方式下土壤的致酸因素, 为我国的红壤酸化防治提供理论依据。【方法】通过搜集大量公开发表的文献、统计年鉴等, 获取施肥量、主要农作物产量和林木生物量, 以及地上部不同部位的养分含量等数据, 基于经典的 H^+ 产生量的计算方法, 解析氮循环过程、盐基离子吸收和酸沉降等三个关键过程的相对贡献大小。【结果】对于整个祁阳县域, 氮循环 (N) 过程致酸贡献率为 66.5% (65.3%—68.8%), 盐基 (BC) 吸收为 33.0% (30.1%—34.4%), 酸沉降则仅为 0.5% (0.3%—1.7%)。无论是农田还是林地, 氮循环过程都是产生 H^+ 的主要来源, 是土壤酸化的主要驱动因素。3 种土地利用方式中, 单位面积旱地农田的 H^+ 净产量 (产酸量) 最高, 达到 $19.0 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 其次为水田 ($16.5 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$), 林地的产酸量 ($3.2 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) 最低, 旱地农田产酸量约为林地产酸量的 6 倍。6 种主要农作物体系产酸量存在很大差异, 从 $10.1 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 到 $30.0 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 不等, 产酸量从大到小依次为: 大豆 > 油菜 > 花生 > 水稻 > 玉米 > 甘薯, 油料作物 (油菜、花生、大豆) 产酸量普遍大于粮食作物 (水稻、玉米、甘薯) 的产酸量; 6 种不同农作物的氮循环过程和盐基吸收的致酸贡献差异较大, 氮循环过程致酸贡献率范围为 45.3%—78.3%, 盐基吸过程为 21.4%—54.2%。7 种主要林地体系产酸量也存在很大差异, 从 $2.0 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 到 $27.8 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 不等, 柑橘 > 板栗 > 油茶林 > 马尾松 > 杉木 > 竹 > 湿地松, 经济林 (柑橘、板栗、油茶林) 产酸量普遍大于用材林 (马尾松、杉木、竹、湿地松) 的产酸量; 7 种林木体系的氮循环过程和盐基吸收的致酸贡献率差异较大, 氮循环过程致酸贡献率范围为 46.1%—80.8%, 盐基吸过程为 19.0%—53.3%。采用“长期定位试验+土壤缓冲曲线”相结合的方法验证了本研究采用的 H^+ 产生量的计算方法, 土壤 pH 的模拟值和实测值呈极显著正相关, 均方根误差 (RMSE) 为 0.15, 两者之间吻合度较高。【结论】氮循环过程是祁阳县域土壤酸化的主控因素。土壤酸化过程总产酸量差异和致酸因素贡献的大小主要取决于土地利用方式、农作物种类和林地类型。

关键词: 红壤; 土壤酸化; 土地利用方式; 氮循环过程; 湖南祁阳县

Quantitative Analysis of Driving-Factors of Soil Acidification in Qiyang County, Hunan Province

ZHOU HaiYan, XU MingGang, CAI ZeJiang, WEN ShiLin, WU HongHui

(Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/National Engineering Laboratory for Improving Quality of Arable Land, Beijing 100081)

Abstract: 【Objective】In Qiyang County, Hunan Province which is a typical county of China, quantifying key acidity inducing factors could provide theoretical bases for combating soil acidification, and provide scientific and technological supports for red soil acidification remediation in China. 【Method】To achieve our objective, data of fertilizer rate, biomass (or yield) of main crops and trees, and above-ground nutrient contents reported within the experimental site were obtained from a large number of published literatures and statistical yearbooks. We quantified the acidity-inducing factors (nitrogen cycling process, BC (base cation) absorption and acid deposition) based on classical mass and charge balance. Relative contributions of the three key processes were used to

收稿日期: 2018-09-29; 接受日期: 2018-11-27

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (41701338)、中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金 (1630062018005)

联系方式: 周海燕, E-mail: zhouhaiyan321@cau.edu.cn. 通信作者徐明岗, E-mail: xuminggong@caas.cn

illustrate the dominant factor of the soil acidification in uplands, paddy fields and woodlands. 【Result】 For the whole county, nitrogen cycling process accounted for 66.5% (65.3% - 68.8%) of the total H^+ production, base absorption accounted for 33.0% (30.1%-34.4%), and acid deposition accounted for 0.5% (0.3% - 1.7%). Regardless of the land use patterns, nitrogen cycling process was the main source of H^+ production and main controlling factor of soil acidification. Among the three land use patterns, H^+ net production of upland was the highest ($19.01 \text{ kmol}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$), followed by paddy field ($16.5 \text{ kmol}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$), and woodland ($3.2 \text{ kmol}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) as the lowest. H^+ net production in dry farmland was about 6 times of woodland. H^+ net production of 6 main crop systems varies from $10.1 \text{ kmol}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ to $30.0 \text{ kmol}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, and followed the order: soybean>rape>peanut>rice>corn>sweet potato. Acidity production of the economic crops (rape, peanut and soybean) was generally higher than that of the grains (rice, corn, sweet potato); contribution rate of acidity-inducing of nitrogen cycling process among 6 main crop systems varied from 45.3% to 78.3%, contribution rate of acidity-inducing of base absorption varied from 21.4% to 54.2%. H^+ net production of 7 main woodland systems varied greatly from $1.96 \text{ kmol}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ to $27.8 \text{ kmol}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, and followed the order: citrus>chestnut>camellia oleifera>pine>fir>bamboo>slash pine. Acidity production of economic forest (citrus, chestnut and camellia oleifera) was generally higher than that of timber forest (pine, fir, bamboo and slash pine); contribution rate of acidity-inducing of nitrogen cycling process among 7 main woodland systems varied from 46.1% to 80.8%, and contribution rate of acidity-inducing of base absorption varied from 19.0% to 53.3%. The long-term field experiment combined with soil buffering curve technique was used to verify reliability of the calculation method of H^+ production. The simulated value of soil pH was positively correlated with the measured value significantly, with root mean square error (RMSE) of 0.15, while anastomosis degree between the two was high.

【Conclusion】 Nitrogen cycling process was the main controlling factor of red soil acidification in Qiyang County. The differences of total acidity production and contribution of acidity-inducing factors depended largely on land use patterns, crop types and tree species.

Key words: red soil; soil acidification; land use patterns; nitrogen cycling process; Qiyang County, Hunan Province

0 引言

【研究意义】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，主要受土壤植物体系中各种途径产生的氢离子 (H^+) 驱动^[1]。近年来，我国南方红壤大面积快速酸化，土壤 pH 下降了 0.23—0.30 个单位^[2]。2017 年公布的我国耕地质量监测报告也显示，我国的区域性土壤酸化问题日益显现，如：长江中游区土壤总体上呈强酸性 ($4.5 < \text{pH} < 5.5$) 和中度酸性 ($5.5 < \text{pH} < 6.5$)，两者占比高达 77%^[3]。这种“酸上加酸”的状况导致红壤 pH 已逼近铝、锰等毒性金属大量活化的临界阈值，严重威胁国家粮食安全和生态文明建设，引发了全社会的普遍关注。在区域性土壤酸化的大背景下，选择我国典型县进行整县域土壤酸化致酸因素解析和验证将对我国其他大区域尺度乃至全国的土壤酸化研究将具有重大的借鉴意义。【前人研究进展】由 CO_2 溶解到土壤溶液中，其 HCO_3^- 淋洗出土壤，导致 H^+ 产生的碳循环过程，通常称之为自然酸化，自然酸化对总氢离子产生量贡献不足 10%^[4]。因此，无论是农田中的各种作物体系还是森林等自然生态系统，自然酸化的产酸量大致相同，碳循环导致的自然酸化的影响可以不予考虑。除自然酸化以外，土壤植物系统中 H^+ 来源途径包括：酸沉降

(直接带入 H^+)、铵态氮投入和植物吸收阳离子等^[5-6]。1 mol 铵态氮完全硝化时，会产生 2 mol 的 H^+ ，因此，长期铵态氮投入会导致土壤发生明显酸化^[7]。植物生长和收获会从土壤中吸收和移除盐基离子，根系每吸收 1mol 盐基离子，会向土壤中释放等当量 H^+ ^[5]。酸雨集中分布在我国南方地区，主要包括江西、湖南、福建等长江以南的省份^[8]，研究上述区域的土壤酸化问题，酸沉降因素尤其重要。利用物质平衡和电荷平衡的原理，理论计算各个途径的 H^+ 产生量，量化各个产酸途径对土壤酸化的贡献，已成为土壤酸化定量研究常用的重要方法^[5,9]。ZHU 等^[10]采用此方法量化了我国森林生态系统中大气沉降与森林收获和生长对土壤酸化贡献。GUO 等^[2]同样采用此方法定量比较了我国四大农作物系统：小麦-玉米、小麦-水稻、双季稻和保护地蔬菜的年度 H^+ 产生量。湖南省祁阳县地处我国南部土壤酸化中度敏感区的中心地带^[11]，于 1990 年建站的国家土壤肥力与肥效长期监测试验站之一的祁阳长期定位试验站就坐落在祁阳县域的北部，该试验站保存并积累了自建站到现在近 30 年的历史土壤样品和数据资料^[12]。祁阳县总土地面积为 $25.2 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ，其中，水田占 17%，旱地农田占 3%，果园占 1%，森林占 59%，农田和森林在祁阳县都有广泛分布，总面积占到祁阳县土地面积的 80%。姬钢^[13]

对祁阳红壤试验站周边的旱地农田、自然林和人工林等 11 种土地利用方式的土壤采样检测分析结果表明,无论是施肥的农田还是森林表层土壤都酸化严重。周晓阳等^[14]对湖南等南方六省的水田系统研究表明水田土壤也发生显著酸化,25 年间(1988—2013 年)土壤 pH 下降 0.59 个单位。以上研究结果表明了祁阳县域的旱地农田、水田和森林的表层土壤均发生酸化,但对导致该区域土壤酸化的主要驱动因素却未能进一步量化。【本研究切入点】前人众多的研究表明理论计算 H^+ 产生量是量化研究土壤酸化致酸因素的可靠手段,但此前的许多研究都集中在某种自然生态系统或某些农作物系统,关于自然生态系统和农田生态系统同时广泛分布较为复杂的整个区域(比如祁阳县)土壤酸化驱动因素的定量研究则较少,并且也未能对所采用的理论 H^+ 产生量的计算方法的科学性进行验证。【拟解决的关键问题】以我国南方土壤显著酸化的典型县域—祁阳作为研究区域,通过搜集大量公开发表的文献、统计年鉴等,获取施肥量、主要农作物产量和林木生物量,以及地上部不同部位的养分含量等数据,基于经典的 H^+ 产生量的计算方法,解析氮循环过程、盐基离子吸收和酸沉降等 3 个关键过程的相对贡献大小,深化对区域土壤酸化致酸因素贡献率的认识,为我国其他区域的酸化土壤防治提供理论依据,为保障国家粮食安全和生态文明建设提供科技支撑。

1 材料与方法

1.1 祁阳县的基本概况

祁阳县地处湖南省西南部,东经 110°35'—112°14',北纬 26°02'—26°51'。属于亚热带气候,年平均气温 18.2℃,年平均降雨量 1 276 mm^[15]。主要土壤类型为红壤,土壤缓冲能力较低。祁阳县种植的农作物复杂多样,林木种类繁多,本文仅选择主要农作物和主要林木系统为研究对象。主要农作物定义为:根据最新的(2013 年)祁阳县农业统计数据^[16],常年播种面积大于 2 500 hm² 的农作物。在本研究中的主要农作物包括水稻、油菜、玉米、花生、大豆和甘薯 6 种。祁阳县的总体的林木种植面积从 1980 年开始到现在较为稳定,主要林木定义为:根据祁阳县农业统计数据,种植面积大于 100 hm² 的林木。按照此标准,本研究的主要林木包含马尾松、湿地松、杉树、竹林、油茶林、板栗和柑橘 7 种。

1.2 主要农作物和柑橘的施肥量及其肥料形态和养分含量

本研究通过施肥量和肥料形态计算施肥带入的养分量。目前我国化肥市场氮肥的形态主要为尿素(尿素占我国氮肥产量的 64%—68%)和铵态氮(碳酸氢铵占我国氮肥产量的 4%,氯化铵占 6%,复合肥中的氮占 18%),两者占我国氮肥产品总用量的 95%^[17],因此,本研究假设尿素态氮和铵态氮在各种农作物的年度氮肥投入量中各占一半。磷肥形态主要有磷酸二铵、磷酸一铵和过磷酸钙,占我国磷肥组成类型的 90% 以上^[17],因此,本研究假设施入的磷肥中磷酸二铵(N 19%, P₂O₅ 46%)、磷酸一铵(N 12%, P₂O₅ 51%)和过磷酸钙(P₂O₅ 12%, CaO 12%)的比例分别为 45%、35%和 20%,因为过磷酸钙在磷肥施用总量中占比最低,且含有的游离酸的质量分数 ≤ 5.5% (GB/T 20413—2017),因此本研究不考虑由于施用过磷酸钙直接带入的游离酸。氯化钾占有消费钾肥形态的 95% 以上^[18],因此,为简化计算,本研究假设施用的钾肥均为氯化钾。祁阳县农户施用有机肥数量较少,本研究不考虑有机肥带入的养分量。在农田中,施入的氮肥是主要的氮源,因此,土壤中的有机氮矿化不予考虑。祁阳县主要农作物和柑橘通过施肥和大气沉降带入的氮磷钾钙镁等养分的年度输入量见表 1。

1.3 氢离子 (H^+) 产生量的计算方法

本研究基于经典物质和电荷平衡定量产酸量的方法,将土壤的 H^+ 产生(消耗)量分为 4 个独立的部分,包括氮循环过程(N)、盐基阳离子吸收(BC)、酸沉降(H)和磷吸收(P)过程,分别进行计算。各种致酸因素的总产酸量等于 N、BC 和 H 这三个主要过程的 H^+ 产生量的总和。净 H^+ 产生量等于总 H^+ 产生量减去 P 吸收过程的消耗 H^+ 量。主要是因为植物根系每吸收 1 mol 的 $H_2PO_4^-$,则产生 1 mol 的 OH^- ,即消耗 1 mol 的 H^+ ^[2]。本研究未考虑 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的被植物根系吸收产生的 OH^- ,主要是因为主要农作物和林木对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 吸收量较少。

1.3.1 氮循环过程的 H^+ 产生量的计算 农田氮转化过程包括氨挥发、硝化作用、反硝化、淋洗和农作物根系吸收等。农作物的吸氮量则采用籽粒和秸秆的产量分别乘以籽粒和秸秆氮的养分浓度(表 2)计算得到。氨挥发、反硝化和淋洗这 3 个氮转化过程是利用 CUI 等^[19-20]建立旱地农田和水田的施氮量(N_{rate})与氮损失途径间的经验模型计算得到祁阳主要农作物种植体系的氮输出通量(表 3)。祁阳县氮沉降的总量

表 1 主要农作物和柑橘的年度养分输入量

Table 1 Element input of main crops and orange

输入形式	作物类型	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Ca	Mg
Input	Crop	(kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)	(kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)	(kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)	(kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)	(kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)
化肥带入 Chemical fertilizer input	水稻 Rice	180	59	78	1.4	-
	玉米 Corn	216	65	42	1.6	-
	花生 Peanut	120	52	70	1.2	-
	油菜 Rape	160	51	74	1.2	-
	甘薯 Sweet potato	102	45	51	1.1	-
	大豆 Soybean	165	41	41	1.0	-
	柑橘 Citrus	239	83	93	2.0	-
大气沉降 Atmospheric deposition		47.6	-	2.8	15	2.4

“-”表示此项数值为零 The “-” indicated that the value was zero

表 2 祁阳县主要农作物籽粒秸秆的养分含量^[21-25]

Table 2 Grain dry matter yield and element contents in seeds and straws for typical crops

作物 Crop	面积 Area (hm ²)	籽粒产量 Grain yield (kg·hm ⁻²)	秸秆产量 Straw yield (kg·hm ⁻²)	P (%)		K (%)		Ca (%)		Mg (%)	
				籽粒	秸秆	籽粒	秸秆	籽粒	秸秆	籽粒	秸秆
				Grain	Straw	Grain	Straw	Grain	Straw	Grain	Straw
水稻 Rice	71133	6660	5997	0.35	0.176	0.19	1.99	0.03	0.54	0.12	0.212
玉米 Corn	3224	3420	4104	0.26	0.152	0.34	1.18	0.013	0.54	0.120	0.224
花生 Peanut	2863	2610	2093	0.5	0.163	0.85	1.09	0.074	1.76	0.255	0.56
油菜 Rape	6144	1470	2195	1.47	0.144	7.77	1.94	-	1.52	0.94	0.25
甘薯 Sweet potato	6023	4320	2159	0.17	0.283	0.73	3.05	0.14	2.11	0.073	0.46
大豆 Soybean	4401	3045	4880	0.85	0.196	2.17	1.17	0.26	1.71	0.24	0.48

面积指常年播种面积，即 2009 年到 2013 年 5 年播种面积的平均值。“-”表示从文献中查找不到该数据数值，在氢离子产生量计算时，不予计算。各种作物的秸秆产量已将秸秆还田部分的秸秆数量扣除

The area represents sowing area for an average year, namely average sowing area in five years from 2009 to 2015. The “-” indicates that the data can’t be found in literatures, it is not considered when calculating hydrogen ion production. Straw yield of different crop is deducted from the quality of straw returning

表 3 祁阳典型种植体系氮的输入-输出通量

Table 3 Input-output fluxes of N in typical agricultural systems

作物类型 Cropping systems	施氮量 N rate (kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)	氮沉降 N deposition (kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)	秸秆吸氮量 Straw N uptake (%)	籽粒吸氮量 Grain N uptake (%)	NH ₃ 挥发 NH ₃ volatilization (%)	NO ₃ -N 淋洗量 NO ₃ -N leaching (%)
水稻 Rice	180	47.6	1.20	1.21	17.3	2.9
玉米 Corn	216	47.6	0.92	1.15	24.5	20.2
花生 Peanut	120	47.6	1.82	4.57	24.8	12.9
油菜 Rape	160	47.6	0.87	8.67	24.6	15.1
甘薯 Sweet potato	102	47.6	2.37	0.33	25.3	11.4
大豆 Soybean	165*	47.6	1.81	7.82	25.0	11.7
柑橘 Citrus	239	47.6	-	-	24.6	17.7

*大豆的施氮量包括施用的化肥氮和生物固氮，其中，施用的化肥氮为 85 kg·hm⁻²·a⁻¹。根据文献数据，大豆的生物固氮量为 80 kg·hm⁻²·a⁻¹ [26-27]，其余作物的生物固氮忽略不计

*N rate of soybean included fertilizer nitrogen and biological nitrogen fixation, the fertilizer nitrogen rate was 85 kg·hm⁻²·a⁻¹. According to literature data, the biological nitrogen fixation of soybean was 80 kg·hm⁻²·a⁻¹ [26-27], biological nitrogen fixation of other crops were negligible

为 $47.6 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ [9], 铵态氮含量是硝态氮的 3.5 倍 [28], 因此, 祁阳作为一个县级区域, 无论是农田还是林地使用同一套沉降量参数, 铵态氮沉降量为 $37.1 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 硝态氮沉降量为 $10.5 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

N 过程是 H^+ 产生的关键途径, 其 H^+ 产生量为硝态氮的净输出和铵态氮的净输入之和 [7, 29] (公式 1)。

$$\text{H}^+_{\text{N}} = (\text{NO}_3^-_{\text{out}} - \text{NO}_3^-_{\text{in}}) + (\text{NH}_4^+_{\text{in}} - \text{NH}_4^+_{\text{out}}) \quad (1)$$

式中, $\text{NO}_3^-_{\text{in}}$ 、 $\text{NH}_4^+_{\text{in}}$ 分别表示硝态氮和铵态氮的输入, $\text{NO}_3^-_{\text{out}}$ 、 $\text{NH}_4^+_{\text{out}}$ 分别表示硝态氮和铵态氮的输出。

农田和林地的氮输入和输出过程存在差异, 需要分别进行计算。

农田: 如果氮肥形态是铵态氮。则计算公式为 2:

$$\text{H}^+_{\text{N-铵态氮}} = (\text{NO}_3^-_{\text{淋洗}} - \text{NO}_3^-_{\text{沉降}}) + (\text{NH}_4^+_{\text{投入}} - \text{NH}_4^+_{\text{out}}) \quad (2)$$

式中, $\text{NO}_3^-_{\text{淋洗}}$ 、 $\text{NO}_3^-_{\text{沉降}}$ 分别表示投入的氮形态为铵态氮时, 硝态氮的淋洗量和沉降量; $\text{NH}_4^+_{\text{投入}}$ 表示铵态氮的输入量, 包括来源于化肥和沉降两部分的总量, $\text{NH}_4^+_{\text{out}}$ 表示铵态氮的输出。

农田: 如果氮肥形态是尿素。假设尿素施入后全部迅速转化为铵态氮, 仅以硝态氮形式淋洗。因此, 尿素施入土壤后, 1 mol 尿素全部水解消耗 1 mol 的 H^+ 离子, 水解产生的铵态氮发生氨挥发释放 1 mol 的 H^+ 离子, 则氨挥发途径的净氢离子产生量为 0; 水解产生的铵态氮发生硝化作用产生 2 mol 的 H^+ 离子和 1 mol 的 NO_3^- , NO_3^- 离子被植物吸收则消耗 1 mol 的 H^+ 离子, 因此, 被农作物吸收的 N 途径的净氢离子产生量为 0, 每 1 mol 的 NO_3^- 离子淋洗, 则产生 1 mol 的 H^+ 离子, 计算公式简化为公式 3:

$$\text{H}^+_{\text{N-尿素}} = \text{NO}_3^-_{\text{淋洗}} - \text{NO}_3^-_{\text{沉降}} \quad (3)$$

式中, $\text{NO}_3^-_{\text{淋洗}}$ 、 $\text{NO}_3^-_{\text{沉降}}$ 分别表示投入的氮形态为尿素时, 硝态氮的淋洗量和沉降量。

林地: 一年中进入森林土壤中的总沉降氮是多次沉降的总和, 而且森林土壤通常都处在氮不饱和的条件下, 因此, 假定大气沉降中的 NH_4^+ 被迅速吸收或硝化, 仅以 NO_3^- 淋洗, 剩余的 N 全部被地上部吸收。基于周才平等 [30] 对我国森林生态系统的年有机氮矿化数量的量化研究结果, 将祁阳区域林地的有机氮矿化量设定为 $110 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。因此, 林木地上部吸收的总 N 主要来源于有机氮矿化和氮沉降, 本研究中按照这两种氮源分别进行 H^+ 产生量的计算。根据 ZHU 等 [10] 的研究结果, 将祁阳林地的氮淋洗系数设定为 0.25, 即 $\text{N}_{\text{淋洗}} / \text{N}_{\text{总}} = 0.25$ 。来源于氮沉降的铵态氮, 被林木

每吸收 1 mol N, 则产生 1 mol H^+ ; 1 mol N 发生淋洗, 则产生 2 mol H^+ 。来源于有机氮矿化的氮, 被林木吸收 1 mol N, 则不产生 H^+ ; 1 mol N 发生淋洗, 则产生 1 mol H^+ 。氮沉降和有机氮矿化来源的氮的 H^+ 产生量计算公式分别为 (4) 和 (5):

$$\text{H}^+_{\text{N 沉降}} = (\text{NO}_3^-_{\text{out}} - \text{NO}_3^-_{\text{in}}) + (\text{NH}_4^+_{\text{in}} - \text{NH}_4^+_{\text{out}}) \quad (4)$$

式中, $\text{NO}_3^-_{\text{in}}$ 、 $\text{NH}_4^+_{\text{in}}$ 分别表示沉降过程硝态氮和铵态氮的输入, $\text{NO}_3^-_{\text{out}}$ 、 $\text{NH}_4^+_{\text{out}}$ 分别表示沉降过程硝态氮和铵态氮的输出。

$$\text{H}^+_{\text{N 有机氮矿化}} = \text{NO}_3^-_{\text{淋洗}} \quad (5)$$

式中, $\text{NO}_3^-_{\text{淋洗}}$ 表示有机氮矿化过程的硝态氮淋洗量。

将柑橘作为一种特殊的林地类型处理, 常年施 N 量为 $239 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ (近 5 年施氮量的平均值), 因此, 柑橘园的氮源主要是施用的化肥和沉降带入的氮, 两者的总和为 $286.6 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。根据巨晓棠等 [31] 对农田有机氮矿化的研究结果, 农田土壤的有机氮矿化量随土壤施氮量的增加而显著降低, 施氮量达到 $300 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 有机氮的净矿化量几乎为零。基于以上原因, 不考虑有机氮矿化产生的氮。柑橘的管理和施肥措施与旱地农田最为相近, 因此, 氮输出通量按照旱地农田 [24-25] 的计算方法进行, 具体结果见表 3, 氮磷钾钙镁等各种养分的输入通量详见表 1。

1.3.2 BC 过程 H^+ 产生量的计算 根据电荷守恒, 土壤溶液中的 BC 被植物吸收, 植物体将释放 H^+ , 因此, BC 过程的 H^+ 产生量为农作物籽粒和秸秆的收获的 BC 净移除量或林木的地上部 (包括枝、干、果) BC 吸收量。相比于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等阳离子, 植物对 Na^+ 的吸收量很少, 因此, 本研究不考虑 Na^+ 吸收产生的 H^+ 。主要农作物的籽粒秸秆的产量及养分含量见表 2。林木的树叶通常认为归还土壤, 不计算在内, 主要林木的地上部生物量及养分含量见表 4 和表 5。计算公式为 6。

$$\text{H}^+_{\text{BC}} = \text{BC}_{\text{upt}} \quad (6)$$

式中, $\text{BC} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$, BC_{upt} 表示森林生长吸收的盐基离子数量, 等于生物量与盐基离子浓度的乘积。

1.3.3 酸沉降过程 H^+ 产生量的计算 祁阳地处我国南方酸雨较为严重的区域, 因此, 酸沉降不可忽略, 主要由酸雨形式直接带入, 基于湖南省环境质量状况公报 (2002—2016) [32-33] 公布的数据, 将酸雨 pH 和酸雨频度分别取多年平均值, 本研究假设整个祁阳县域的酸雨降雨量和频度是相同的, 酸雨的 pH 为 5.2, 酸雨频度为 34.7%。土壤中 H^+ 通常不与 NO_3^- 等阴离子伴淋洗, 植物也很少吸收 H^+ , 因此, 假定 H^+_{out} 为零,

表 4 祁阳县主要用材林木生物量及枝干皮养分含量^[34-36]

Table 4 Wood biomass, element contents in stem wood and branches for typical timber forests

林木类型 Tree species	面积 Area (hm ²)	生物量			树干养分含量					树枝养分含量					树皮养分含量				
		Biomass (kg·hm ⁻²)			Element content in stem wood (%)					Element content in branch wood (%)					Element content in bark wood (%)				
		树干	树枝	树皮	N	P	K	Ca	Mg	N	P	K	Ca	Mg	N	P	K	Ca	Mg
		Stem	Branch	Bark															
湿地松 Slash pine	21080	34059	9874	7095	0.194	0.008	0.105	0.214	0.019	0.485	0.036	0.256	0.867	0.07	0.266	0.018	0.086	0.309	0.031
杉木 Fir	20876	62406	9664	8386	0.075	0.007	0.031	0.067	0.015	0.443	0.032	0.289	0.543	0.207	0.283	0.024	0.231	0.432	0.045
马尾松 Pine	7905	67400	12100	5910	0.17	0.014	0.121	0.235	0.05	0.381	0.026	0.143	0.164	0.099	0.477	0.042	0.353	0.856	0.144
竹 Bamboo	7108	42685	3488	-	0.247	0.016	0.225	0.013	0.029	0.386	0.017	0.108	0.015	0.02	-	-	-	-	-

竹同湿地松、杉木和马尾松的基本结构不同，地上部主要包括竹干和竹枝，没有明显的树皮结构，因此，生物量主要包含树干和树枝两部分。祁阳县湿地松、杉木、马尾松的平均林龄为 20 年。竹的平均林龄为 15 年

The basic structure of bamboo was different from slash pine, fir and pine. The shoot mainly included stem and branch, without bark structure. Therefore, biomass mainly included stem and branch. The average age of slash pine, fir and pine were 20 years. The average age of bamboo was 15 years

表 5 祁阳县主要经济林生物量及枝干和果实养分含量^[34-37]

Table 5 Wood biomass, element contents in stem, branches and fruits for typical economic forests

林木类型 Tree species	面积 Area (hm ²)	生物量		枝干养分含量					果实养分含量				
		Biomass (kg·hm ⁻²)		Element content in stem wood (%)					Element content in fruits (%)				
		枝干	果实	N	P	K	Ca	Mg	N	P	K	Ca	Mg
		Stems and branches	Fruits										
板栗 Chestnut	137	13725	3750	0.978	0.186	0.253	1.400	0.210	1.376	0.27	0.664	2.048	0.222
油茶林 Camellia oleifera	28513	7681	1798	0.65	0.045	0.31	0.129	0.131	0.831	0.093	0.971	0.437	0.129
柑橘 Citrus	2068	26190	40397	0.513	0.070	0.420	1.193	0.247	0.158	0.052	0.236	0.062	0.016

祁阳县板栗、油茶林和柑橘的平均林龄为 20 年 The average age of chestnut, camellia and citrus were 20 years in Qiyang

H 过程的产酸量为酸雨带来的氢离子数量（公式 7）。

$$H^+_H = H^+_{in} \tag{7}$$

式中， H^+_{in} 表示氢离子的直接输入。

1.3.4 磷吸收过程 H^+ 产生量的计算 因为 $H_2PO_4^-$ 是土壤中常见的阴离子，也是植物吸收的主要磷形态。1 mol 的 $H_2PO_4^-$ 被植物吸收，产生 1 mol 的 OH^- ，即产生 -1 mol H^+ （公式 8）。

$$H^+_p = -H_2PO_4^-_{upt} \tag{8}$$

式中， $H_2PO_4^-_{upt}$ 分别表示 $H_2PO_4^-$ 的吸收量，为生物量（或产量）与养分浓度的乘积。

1.4 土壤缓冲性能的测定

土壤酸碱缓冲性能采用酸碱滴定法测定^[13]。加入的酸碱量与对应的土壤 pH 作图得到红壤近 S 型土壤缓冲曲线，其中，在土壤 pH 4.0—6.0 的区间范围内，土壤 pH (y) 与加酸量 (x) 之间呈现 $y = a - bx$ 的直线关系 ($0 < x < 10 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; a 、 b 为数值型系数)，利用此直线方程可以计算得到加入一定量酸后的土

壤 pH^[38]。因此，如果要得到理论上土壤中加入一定酸后土壤 pH 变化情况，则直接把 x (H^+ 净产量，即加酸量) 代入该直线方程计算得到 y ，即土壤 pH 的模拟值。

1.5 理论 H^+ 产生量的计算方法的验证

土壤 pH 的降低受到两方面因素的影响，一是土壤的缓冲性能，缓冲能力越强的土壤，在外界酸输入量一定的情况下，其土壤 pH 下降的越缓慢；二是外界酸的输入量，已知土壤的缓冲性能和外界的酸输入量即可计算得到土壤 pH 的下降量。因此，将外界理论计算得到的酸输入量带入土壤缓冲曲线方程，通过比较理论土壤 pH 与实测土壤 pH 的吻合程度，即可以判断理论计算方法的准确性。本研究利用国家土壤肥力与肥效长期监测中的祁阳长期定位试验站的实际观测数据，对该 H^+ 产生量的计算方法进行校验。祁阳县农户常规施肥措施以配合施用化肥为主，因此，我们选择 NPK 处理作为研究对象，该处理与农民常规施肥

最为接近。本长期定位试验从 1990 年开始,采用小麦-玉米一年两熟轮作制,初始耕层土壤 pH 5.7。肥料用量为每年施用 N (尿素, N46%) 300 kg·hm⁻²、P₂O₅ (过磷酸钙, P₂O₅ 12%) 120 kg·hm⁻²、K₂O (KCl, K₂O 60%) 120 kg·hm⁻²。小麦和玉米籽粒产量、秸秆产量,籽粒和秸秆中 P、K、Ca、Mg 等养分含量(表

6)均来自专著和发表的文献^[4, 12-13, 39-40]。

1.6 数据统计分析方法

本研究采用 Microsoft Excel 2010 软件进行数据整理、统计和分析。采用国际上校验模型的均方根误差(RMSE)方法来评价模拟值与实测值之间的相对差异程度^[41]。

表 6 小麦-玉米长期试验籽粒秸秆产量及养分含量

Table 6 Grain dry matter yield and element contents for long term experiment of wheat-corn

作物类型 Crop types		平均产量 Average yield (kg·hm ⁻² ·a ⁻¹)					养分含量 Element content (%)			
		1990-1995	1996-2000	2001-2005	2006-2010	2011-2012	P	K	Ca	Mg
小麦 Wheat	籽粒 Grain	1788	905	928	374	316	0.364	0.48	0.047	0.15
	秸秆 Straw	1967	995	1020	411	347	0.80	1.05	0.52	0.17
玉米 Corn	籽粒 Grain	3369	3237	1858	1326	1188	0.26	0.39	0.007	0.12
	秸秆 Straw	3032	2913	1672	1194	1088	0.15	1.18	0.54	0.22

2 结果

2.1 不同土地利用方式致酸过程的 H⁺产生量及贡献率

3 种土地利用方式中,旱地农田单位面积的 H⁺净产量(产酸量)最高,达到 19.0 kmol·hm⁻²·a⁻¹,其次为水田,林地的产酸量最低,旱地农田产酸量约为林

地产酸量的 6 倍(表 7)。对于整个祁阳县域,氮循环过程的产酸贡献率为 66.5%,盐基吸收为 33.0%,酸雨则仅为 0.5%。氮循环过程产酸贡献率是盐基吸收过程的 2 倍,更是酸雨直接带入酸量的 133 倍,无论是旱地农田、水田还是林地,氮循环过程都是产生 H⁺的主要来源,是导致土壤酸化的主控因素。

表 7 不同土地利用类型的关键致酸过程的 H⁺产生量

Table 7 H⁺ production of acidity-inducing factors among the different land use patterns

利用类型 Land use pattern	氮循环 N cycling process		盐基吸收 BC uptake		酸雨 Acid deposition		总 H ⁺ 产量 Total H ⁺ production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	磷吸收 P uptake (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	H ⁺ 净产量 H ⁺ net production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)
	H ⁺ 产量 H ⁺ production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	贡献率 Contribution (%)	H ⁺ 产量 H ⁺ production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	贡献率 Contribution (%)	H ⁺ 产量 H ⁺ production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	贡献率 Contribution (%)			
林地 Forest soil	2.2	68.2	1.0	30.1	0.056	1.7	3.2	-0.05	3.2
水田 Paddy	11.5	65.3	6.1	34.4	0.056	0.3	17.6	-1.1	16.5
旱地 Upland	13.6	68.8	6.1	30.9	0.056	0.3	19.7	-0.7	19.0
全县* Whole county	7.3	66.5	3.6	33.0	0.056	0.5	10.9	-0.5	10.4

*全县的各种关键致酸过程 H⁺产生量平均值为基于各种土地利用类型面积加权平均的结果;旱地、水田和林地的各种关键致酸过程 H⁺产生量平均值是基于各种农作物类型或林地类型面积的加权平均的结果。某致酸过程的贡献率=(某致酸过程的 H⁺产量 / 总 H⁺产量)×100

* values of H⁺ production in Qiyang were weighted average based on area of the four land use pattern; values of H⁺ production in different land use were weighted average based on area of the crop or forest. Contribution of acidity-inducing = (H⁺ production of acidity-inducing process / total H⁺ production) ×100

2.2 不同农作物体系致酸过程的 H⁺产生量及贡献率

在祁阳县域的 6 种主要农作物种植体系中,不同的农作物体系产酸量存在差异,范围从 10.1 kmol·hm⁻²·a⁻¹到 30.0 kmol·hm⁻²·a⁻¹(表 8)。产酸量最高作物体系是大豆,其余由多到少依次为油菜、花生、水稻、玉米

和甘薯,经济作物(油菜、花生和大豆,也属于油料作物)的产酸量的平均值为 23.5 kmol·hm⁻²·a⁻¹,均明显高于粮食作物(水稻和玉米的平均值 11.9 kmol·hm⁻²·a⁻¹)。从不同致酸过程对比来看,水稻、玉米、花生、油菜、大豆的土壤酸化的关键致酸过程是

氮循环过程，致酸贡献率从 65.3%—78.3%。而甘薯却不同，盐基吸收与氮循环过程的致酸贡献率基本相当，甘薯属于收获块根的农作物，平均施氮量最低，仅为 102 kmol·hm⁻²·a⁻¹。从 3 种不同盐基离子吸收导致的产酸量来看，水稻、玉米和油菜这 3 种农作物，不同盐基吸收产酸量 K>Ca>Mg，K 是盐基吸收过程的主要致酸离子，而且水稻和油菜两种作物的 K 吸收的产酸量大于钙镁两者吸收产酸量之和。花生、甘薯和大豆的不同盐基吸收产酸量 Ca>K>Mg，Ca 是盐基吸收过程主要致酸因子。

表 8 不同农作物体系的关键致酸过程的 H⁺产生量
Table 8 H⁺ production of acidity-inducing factors among the six main crop systems

作物类型 Crop system	氮循环过程		盐基吸收			盐基吸收贡献率	磷吸收	H ⁺ 净产量
	N cycling process		BC uptake (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)			BC uptake	P uptake process	H ⁺ net production
	H ⁺ 产量	贡献率	K	Ca	Mg	contribution (%)	(kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	(kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)
	H ⁺ production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	Contribution (%)						
甘薯 Sweet potato	4.8	45.3	2.49	2.57	0.65	54.2	-0.439	10.1
玉米 Corn	12.2	78.3	1.54	1.13	0.66	21.4	-0.488	15.1
水稻 Rice	11.5	65.3	3.35	1.67	1.04	34.4	-1.096	16.5
花生 Peanut	14.6	78.3	1.15	1.93	0.92	21.4	-0.532	18.1
油菜 Rape	16.5	71.2	4.00	1.66	0.96	28.6	-0.795	22.4
大豆 Soybean	21.8	70.1	3.15	4.56	1.53	29.7	-1.147	30.0

2.3 不同林地体系致酸过程的 H⁺产生量及贡献率

在 7 种林地类型中，柑橘是唯一进行人为施肥的林地类型，产酸量最高，达 27.8 kmol·hm⁻²·a⁻¹，其余依次为板栗>油茶林>马尾松>杉木>竹>湿地松（表 9），而且经济林（柑橘、板栗、油茶林）的平均产酸量 13.8 kmol·hm⁻²·a⁻¹ 高于用材林（马尾松、杉木、竹、湿地松）的平均产酸量 2.3 kmol·hm⁻²·a⁻¹，经济林是用材林产酸量的 6 倍之多。比较不同林木体系的致酸因素贡献率可以看出，湿地松、杉木、马尾松、竹、油茶林和柑橘土壤酸化的关键致酸过程是氮循环过程，致酸贡献率从 62.8%—80.8%。而板栗与其他林地类型不同，盐基吸收致酸贡献率为（53.3%）稍高于氮循环过程致酸贡献率（46.1%）。Ca 是湿地松、杉木、马尾松、竹和板栗的盐基吸收过程的主要致酸因子，而柑橘的盐基吸收过程的主要致酸因子是 K。

表 9 不同林地的关键致酸过程的 H⁺产生量
Table 9 H⁺ production of acidity-inducing factors among the seven main woodland systems

林地类型 Forest system	氮循环过程		盐基吸收			盐基吸收贡献率	磷吸收	H ⁺ 净产量
	N cycling process		BC uptake (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)			BC uptake	P uptake process	H ⁺ net production
	H ⁺ 产量	贡献率	K	Ca	Mg	contribution (%)	(kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	(kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)
	H ⁺ production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)	Contribution (%)						
湿地松 Slash pine	1.3	66.8	0.09	0.45	0.06	30.4	-0.012	2.0
竹 Bamboo	1.6	77.0	0.17	0.17	0.09	20.3	-0.024	2.1
杉木 Fir	1.4	62.8	0.11	0.50	0.18	34.7	-0.019	2.3
马尾松 Pine	1.9	69.3	0.15	0.33	0.32	28.7	-0.033	2.8
油茶林 Camellia oleifera	2.1	63.9	0.48	0.42	0.23	34.4	-0.060	3.2
板栗 Chestnut	5.0	46.1	0.68	4.31	0.80	53.3	-0.368	10.5
柑橘 Citrus	23.0	80.8	2.58	2.03	0.80	19.0	-0.702	27.8

2.4 土壤酸化 H⁺产生量计算方法的验证

根据本论文材料与方法中采用的理论 H⁺产生量的计算方法得到祁阳小麦-玉米长期试验的 NPK 处理的 H⁺净产量（表 10），代入实测的土壤缓冲曲线直线段方程（表 10）得到的土壤 pH 模拟值。将土壤 pH 实测值与模拟值做比较（图 1），土壤 pH 的模拟值能较好的反映土壤 pH 实测值的变化，两者的吻合度较高，而且两者存在极显著的正相关（ $P<0.001$ ），回归线的斜率为 0.9782， R^2 为 0.899（图 2），均方根误差（RMSE）为 0.15，说明本研究采用的计算氢离子产生量的方法科学准确。

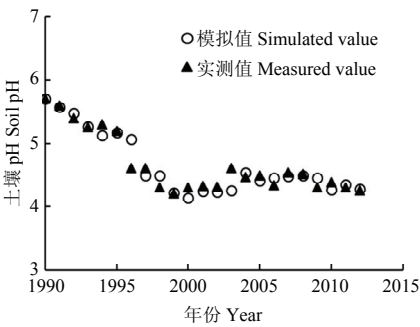


图 1 不同年份的土壤 pH 实测值及模拟值的变化
Fig. 1 The changes of simulated value and measured value of soil pH in different years

表 10 祁阳小麦-玉米长期试验田的土壤缓冲性能及年度理论氢离子产生量

Table 10 Soil buffer capacity and H⁺ net production of wheat-corn long-term experiment in Qiyang County

年份 Year	$y = a - bx$			H ⁺ 净产量 H ⁺ net production (kmol·hm ⁻² ·a ⁻¹)
	a	b	R^2	
1991	5.70	0.0602	0.9698	5.02
1992	5.60	0.0631	0.9639	5.02
1993	5.40	0.0610	0.9855	5.02
1994	5.26	0.0650	0.9566	5.02
1995	5.30	0.0593	0.9551	5.02
1996	5.20	0.0701	0.9270	4.51
1997	4.60	0.0601	0.9359	4.51
1998	4.60	0.0603	0.9728	4.51
1999	4.30	0.0489	0.9639	4.51
2000	4.20	0.0400	0.9229	4.51
2001	4.30	0.0393	0.9566	3.76
2002	4.32	0.0593	0.9889	3.76
2003	4.31	0.0434	0.9387	3.76
2004	4.60	0.0439	0.9855	3.76
2005	4.46	0.0383	0.9591	3.76
2006	4.48	0.0292	0.9852	3.20
2007	4.33	0.0489	0.9607	3.20
2008	4.53	0.0373	0.9229	3.20
2009	4.50	0.0383	0.9579	3.20
2010	4.30	0.0312	0.9851	3.20
2011	4.38	0.0292	0.9889	3.11
2012	4.30	0.0219	0.9589	3.11

1 公顷 0—20 cm 表层土壤的重量为 2 420 t，即：1 mmol·kg⁻¹= 1/2.42 kmol·hm⁻²
Weight of topsoil (0—20 cm) per hectare was 2420 t, namely, 1 mmol·kg⁻¹= 1/2.42 kmol·hm⁻²

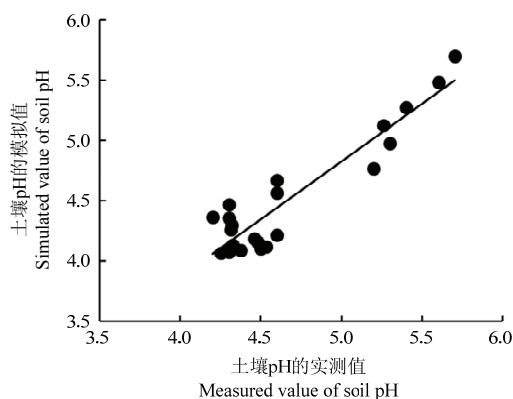


图2 土壤 pH 的实测值与模拟值的对比

Fig. 2 Comparison of simulated value and measured value of soil pH

3 讨论

3.1 区域土壤酸化的主要驱动因素贡献率

ZENG 等^[9]使用 VSD+模型模拟了长期施肥(祁阳旱地、重庆、公主岭长期定位试验)农田土壤 pH、盐基饱和度的变化,发现施用氮肥,硝酸根淋洗和铵态氮投入占质子产生量的 80%,与本研究研究结果一致,氮循环过程是导致土壤酸化的主控因素。氮肥的累积施用量较少时,氮循环与 BC 吸收的 H^+ 产生量相当^[9],本研究中甘薯(甘薯的施氮量仅为 $102 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 仅为主要农作物平均施氮量的一半)的研究结果印证了这一结论。

我国四大耕作系统(双季稻、水稻-小麦、小麦-玉米和温室大棚蔬菜)中, GUO 等^[2]发现我国酸化农田三大粮食作物体系(小麦-玉米, 水稻-小麦和双季稻)一年两季的氮循环过程的 H^+ 产生量 $20\text{—}33 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 换算为一年单季的 H^+ 产生量则为 $10\text{—}16 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2}$, 与本研究的水稻、玉米一年单季的氮过程的 H^+ 产生量 $11.5 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 $12.2 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2}$ 基本相当。

盐基吸收产生的 H^+ 量存在偏好, K 或 Ca 是盐基吸收过程产酸最多的元素, 宋文峰等^[42]的研究结果也表明小麦对 K 或 Ca 的吸收是盐基吸收过程产酸量最多的元素, 因此, 在实施土壤酸化改良调控时要注意补充 K 或 Ca 元素。

尽管酸雨是我国一个重要的区域性环境问题, 出现酸雨(降雨 pH 达到 4.0—5.6)的城市比例为 38.8%^[33], 但该研究区域每年通过酸雨带入的酸量仅

为 $0.056 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2}$, 与氮循环和盐基离子吸收产生的酸化潜势相比, 酸雨对农田土壤酸化的贡献相对较小, GUO 等^[2]对我国农田的研究结果也表明酸雨的贡献远低于氮循环过程和盐基吸收的贡献。

因此, 减少氮循环过程的 H^+ 产生量(减少施用铵态氮肥, 提高氮肥利用率)和维持土壤中盐基离子库的平衡是防治土壤酸化的有效措施。

3.2 不同土地利用方式下的植物系统产酸量

本研究中, 不同农作物种植体系或者不同森林类型下, 产酸量表现出很大的差异(表 8, 表 9), 这个结果和以前的研究结果^[2, 9-10]相一致, 经济作物体系的产酸量明显高于粮食作物体系, 因此, 种植经济作物的土壤 pH 下降幅度大, 酸化程度要高于种植粮食作物的土壤^[2]。

本研究区域林地体系的平均盐基吸收贡献的产酸量 ($0.97 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2}$) 较全国森林土壤酸化贡献中盐基吸收每年贡献的产酸量 ($0.52 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2}$)^[10]相比有所提高, 主要是因为全国尺度森林土壤酸化研究中包括了杨树、落叶松、桦木和栎树等多种落叶树种, 与本研究的树种差异较大, 而且未将树皮考虑在内, 树皮的平均生物量占树体总生物量的 10%(表 4, 表 5), 树皮同树木枝干一起生长或砍伐时会带走盐基离子导致土壤酸化。

3.3 理论计算的 H^+ 产生量与土壤实际酸化程度之间的关系

土壤 pH 的降低受到两方面因素的影响, 一是土壤的缓冲性能, 缓冲能力越强的土壤, 在外界酸输入量一定的情况下, 其土壤 pH 下降的越缓慢; 二是外界酸的输入量, 已知土壤的缓冲性能和外界的酸输入量即可计算得到土壤 pH 下降量。因此, 将外界理论计算得到的酸输入量带入土壤缓冲曲线方程, 通过比较理论土壤 pH 与实测土壤 pH 的吻合程度, 即可以判断理论计算方法的准确性。祁阳小麦-玉米长期定位试验的土壤 pH 观测值与模拟值之间的均方根误差(RMSE)为 0.15, 模拟值与观测值之间的一致性较好, 表明本研究采用的 H^+ 产生量的理论计算方法科学可靠, 本研究提供了另外一种可行的方法验证理论计算的 H^+ 产生量与土壤实际酸化程度之间的匹配程度。

之前, 有许多文献都从我国农田^[2]或者森林^[10]等主要生态系统角度分别评估了土壤酸化的 H^+ 产生量, 采用模型^[9]或者 H^+ 产生量与土壤 pH 降低幅度之间的相关分析^[10, 42]等方法验证了通过物质循环过程理论

计算的 H^+ 能够准确同土壤实际酸化量相匹配。而像植物类型多样, 旱地、水田和森林多种土地利用方式共存, 既有人为干扰又有自然系统的这样的全区域尺度土壤酸化研究, 以往的单独针对农田或者森林的定量经验模型是否适用于多种植被类型和多种土地利用方式县域尺度还不清楚。本研究很好的回答了这个问题, 发现 H^+ 产生量的定量化的方法同样也适用于土地利用方式多样 (3 种)、农作物类型多样 (6 种) 和林地植被类型多样 (7 种) 等多种土地利用方式和多种植被类型都广泛分布的区域。

4 结 论

祁阳县域 3 种土地利用方式下, 产酸量的大小依次为: 旱地农田 > 水田 > 林地; 6 种农作物体系的产酸量大小依次为: 大豆 > 油菜 > 花生 > 水稻 > 玉米 > 甘薯; 7 种林地类型的产酸量大小依次为: 柑橘 > 板栗 > 油茶 > 马尾松 > 杉木 > 竹 > 湿地松, 不同的农作物和不同林地体系的产酸量存在很大差异, 且主要农作物的产酸量普遍高于用材林 (马尾松、杉木、竹、湿地松)。从 3 个关键致酸因素贡献率来看, 氮循环过程是土壤酸化的主控因素, 产酸贡献率高达 66.5%, K 或 Ca 吸收是盐基吸收过程的主要致酸离子。

采用“长期定位试验+土壤缓冲性”的方法验证了经典的 H^+ 产生量的计算方法同样适用于多种植被类型和多种土地利用方式广泛分布, 既有人为干扰又有自然系统的全区域土壤酸化研究。

References

- [1] 徐仁扣, 李九玉, 周世伟, 徐明岗, 沈仁芳. 我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 160-167.
XU R K, LI J Y, ZHOU S W, XU M G, SHEN R F. Scientific issues and controlling strategies of soil acidification of croplands in China. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(2): 160-167. (in Chinese)
- [2] GUO J H, LIU X J, ZHANG Y, SHEN J L, HAN W X, ZHANG W F, CHRISTIE P, GOULDING K W T, VITOUSEK P M, ZHANG F S. Significant acidification in major Chinese croplands. *Science*, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [3] 2016 年全国耕地质量监测报告. http://szb.farmer.com.cn/nmr/b/html/2017-09/01/nw.D110000nmrb_20170901_2-01.htm?div=-1. (2017-09-01)[2018-06-22].
- [4] 曾沐楚. 长期施肥导致农田土壤酸化的机制及缓解策略[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
ZENG M F. Mechanisms of cropland soil acidification induced by the long-term fertilization and mitigation strategy [D]. Beijing: China Agricultural University, 2017. (in Chinese)
- [5] DE VRIES W, BREEUWSMA A. Relative importance of natural and anthropogenic proton sources in soils in the Netherlands. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1986, 28(1/2): 173-184.
- [6] VAN BREEMEN N, DRISCOLL C, MULDER J. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature*, 1984, 307(5952): 599-604.
- [7] RENGEL Z. *Handbook of Soil Acidity*. New York: Marcel Dekker Inc. 2003.
- [8] 解淑艳, 王瑞斌, 郑皓皓. 2005-2011 年全国酸雨状况分析. 环境监测与预警, 2012, 4(5): 33-37.
XIE S Y, WANG R B, ZHENG H H. Analysis on the acid rain from 2005 to 2011 in China. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2012, 4(5): 33-37. (in Chinese)
- [9] ZENG M F, De Vries W, BONTEN L T C, ZHU Q C, HAO T X, LIU X J, XU M G, SHI X J, ZHANG F S, SHEN J B. Model-based analysis of the long-term effects of fertilization management on cropland soil acidification. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3843-3851.
- [10] ZHU Q C, DE VRIES W, LIU X J, ZENG M F, HAO T X, DU E Z, ZHANG F S, SHEN J B. The contribution of atmospheric deposition and forest harvesting to forest soil acidification in China since 1980. *Atmospheric Environment*, 2016, 146: 215-222.
- [11] 叶雪梅, 郝吉明, 段雷, 周中平. 中国地表水酸化敏感性的区划. 环境科学, 2002, 23(1): 16-21
YE X M, HAO J M, DUAN L, ZHOU Z P. Mapping sensitivity of surface waters to acidification in China. *Environmental Science*, 2002, 23(1): 16-21. (in Chinese)
- [12] 徐明岗, 张文菊, 黄绍敏. 中国土壤肥力演变. 2 版. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2015
XU M G, ZHANG W J, HUANG S M. *Soil Fertility Evolution in China. 2nd ed.* Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2015. (in Chinese)
- [13] 姬钢. 不同土地利用方式下红壤酸化特征及趋势[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
JI G. Acidification characteristics and trend of red soil under different land uses[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015. (in Chinese)
- [14] 周晓阳, 周世伟, 徐明岗, Colinet Gilles. 中国南方水稻土酸化演

- 变特征及影响因素. 中国农业科学, 2015, 48(23): 4811-4817.
- ZHOU X Y, ZHOU S W, XU M G, COLINET G. Evolution characteristics and influence factors of acidification in paddy soil of southern China. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(23): 4811-4817. (in Chinese)
- [15] 祁阳政府网: 祁阳县地理概况. <http://www.qy.gov.cn/article-1-8551.aspx>. (2013-10-21)[2017-09-10].
- [16] 祁阳县国民经济与社会发展统计公报. <http://www.qy.gov.cn/article-2-7786.aspx>. (2013-05-02)[2017-09-18].
- [17] 张卫峰, 易俊杰, 张福锁. 中国肥料发展研究报告(2016). 北京: 中国农业大学出版社, 2017.
- ZHANG W F, YI J J, ZHANG F S. *The Research Report of Fertilizer Development in China (2016)*. Beijing: China Agricultural University Press, 2017. (in Chinese)
- [18] 汪家铭. 国内钾肥供需现状与市场展望. 化工管理, 2009(9): 17-23.
- WANG J M. Current situation and market prospect of potash fertilizer in China. *Chemical Management*, 2009(9): 17-23. (in Chinese)
- [19] CUI Z L, YUE S C, WANG G L, MENG Q F, WU L, YANG Z P, ZHANG Q, LI S Q, ZHANG F S, CHEN X P. Closing the yield gap could reduce projected greenhouse gas emissions: a case study of maize production in China. *Global Change Biology*, 2013, 19(8): 2467-2477.
- [20] CUI Z L, WANG G L, YUE S C, WU L, ZHANG F S, CHEN X P. Closing the N use efficiency gap to achieve food and environmental security. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 5780-5787.
- [21] 全国农业技术推广中心. 中国有机肥料养分志. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- National Agro-tech Extension and Service Center. *Organic Fertilizer Resources in China*. Beijing: China Agricultural Press, 1999. (in Chinese)
- [22] 李小坤. 水稻营养特性及科学施肥. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- LI X K. *Rice nutrition Characterization and Scientific Fertilization*. Beijing: China Agricultural Press, 2016. (in Chinese)
- [23] 鲁如坤. 土壤-植物营养学原理与施肥. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- LU R K. *Principle of Soil-plant Nutrition and Fertilization*. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. (in Chinese)
- [24] 段文学, 张海燕, 解备涛, 汪宝卿, 张立明. 甘薯氮素营养研究进展. 西北农业学报, 2015, 24(12): 14-23.
- DUAN W X, ZHANG H Y, XIE B T, WANG B Q, ZHANG L M. Research advances of nitrogen nutrition in sweet potato. *Acta Agriculturae Boreali - occidentalis Sinica*, 2015, 24(12): 14-23. (in Chinese)
- [25] 薛艳芳, 张慧, 刘开昌, 夏海勇, 高英波, 王庆成, 温立玉, 孔玮琳, 张虎虎, 付希强, 齐世军, 李宗新. 黄淮海主推玉米品种籽粒主要矿物质元素含量分析. 玉米科学, 2017, 25(5): 56-62.
- XUE Y F, ZHANG H, LIU K C, XIA H Y, GAO Y B, WANG Q C, WEN L Y, KONG W L, ZHANG H H, FU X Q, QI S J, LI Z X. Analysis of major elements in grain of the popularized maize varieties in Huanghuaihai plain. *Journal of Maize Sciences*, 2017, 25(5): 56-62. (in Chinese)
- [26] SMIL V. Nitrogen in crop production: an account of global flows. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13(2): 647-662.
- [27] 李书田, 金继运. 中国不同区域农田养分输入, 输出与平衡. 中国农业科学, 2011, 44(20): 4207-4229.
- LI S T, JIN J Y. Characteristics of nutrient input/output and nutrient balance in different regions of China. *Scientia Agricultura Sinica*, 2011, 44(20): 4207-4229. (in Chinese)
- [28] 朱齐超. 区域尺度中国土壤酸化定量研究及模型分析[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- ZHU Q C. Quantification and modeling on soil acidification at regional scale of China[D]. Beijing: China Agricultural University, 2017. (in Chinese)
- [29] DE VRIES W, BREEUWSMA A. The relation between soil acidification and element cycling. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1987, 35(3/4): 293-310.
- [30] 周才平, 欧阳华, 裴志永, 徐兴良. 中国森林生态系统的土壤净氮矿化研究. 植物生态学报, 2003, 27(2): 170-176.
- ZHOU C P, OU Y H, PEI Z Y, XU X L. Net soil nitrogen mineralization in Chinese forest ecosystems. *Acta Phytoecologica Sinica*, 2003, 27(2): 170-176. (in Chinese)
- [31] 巨晓棠, 刘学军, 张福锁. 冬小麦/夏玉米轮作体系中土壤氮素矿化及预测. 应用生态学报, 2003, 14(12): 2241-2245.
- JU X T, LIU X J, ZHANG F S. Soil nitrogen mineralization and its prediction in winter wheat-summer maize rotation system. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(12): 2241-2245. (in Chinese)
- [32] 湖南省环境质量状况公报(2002-2016) [R/OL]. (2017-04-05)[2017-09-11]. <http://hnhbt.hunan.gov.cn/xxgk/zdly/hjjc/hjzl/hjzlgb>.
- [33] 2016 年中国环境状况公报[R/OL]. (2017-05-31) [2018-11-19]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/201706/P020170605833655914077.pdf>.
- [34] 陈灵芝, 黄建辉, 严昌荣. 中国森林生态系统养分循环. 北京: 气象出版社, 1997.

- CHEN L Z, HUANG J H, YAN C R. *Element cycle of Forest Ecosystem in China*. Beijing: China Meteorological Press, 1997. (in Chinese)
- [35] 罗云建, 王效科, 张小全, 逯非. 中国森林生态系统生物量及其分配研究. 北京: 中国林业出版社, 2013.
- LUO Y J, WANG X K, ZHANG X Q, LU F. *Research of Community Biomass and Distribution of Forest Ecosystem in China*. Beijing: China Forestry Publishing House, 2013. (in Chinese)
- [36] 冯宗炜. 中国森林生态系统的生物量和生产力. 北京: 科学出版社, 1999.
- FENG Z W. *Community Biomass and Productivity of Forest Cosystems in China*. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)
- [37] 何方, 姚小华. 中国油茶栽培. 北京: 中国林业出版社, 2013.
- HE F, YAO X H. *Cultivation of Amellia Oleifera C. Abel in China*. Beijing: China Forestry Publishing House, 2013. (in Chinese)
- [38] 成杰民, 胡光鲁, 潘根兴. 用酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤对酸缓冲能力的新方法. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 569-573.
- CHENG J M, HU G L, PAN G X. New method for evaluating buffering capacity and equilibrium pH of paddy soil with simulation parameter. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(3): 569-573. (in Chinese)
- [39] 蔡泽江. 长期施肥下红壤酸化特征及影响因素[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
- CAI Z J. Acidification characteristics of red soil under long-term fertilization and effect factors[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010. (in Chinese)
- [40] 王伯仁, 李冬初, 徐明岗. 中国生态系统定位观测与研究数据集: 农田生态系统卷湖南祁阳站 (1960-2006). 北京: 中国农业出版社, 2010.
- WANG B R, LI D C, XU M G. *Chinese Ecosystem Observation and Research Dataset: Cropland Ecosystem Volume: Hunan Qiyang Station (1960-2006)*. Beijing: China Agricultural Press, 2010. (in Chinese)
- [41] 鲁向晖. 基于气候变化的豫西冬小麦保护性耕作效果模拟研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- LU X H. Simulation of climate change on conservation tillage of winter wheat in western region of Henan province[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forest University, 2010. (in Chinese)
- [42] 宋文峰, 王超, 陈荣府, 文石林, 王伯仁, 沈仁芳. 长期不同施肥下小麦离子吸收对土壤酸化贡献能力的比较. 土壤, 2017, 49(1): 7-12.
- SONG W F, WANG C, CHEN R F, WEN S L, WANG B R, SHEN R F. Comparison of contribution of wheat ionic uptake to soil acidification under long-term different fertilization. *Soils*, 2017, 49(1): 7-12. (in Chinese)
- (责任编辑 李云霞)