

添加秸秆对不同有机含量土壤酸度及缓冲性能的影响

王 娇, 王鸿斌, 赵兴敏, 赵兰坡

(吉林农业大学资源与环境学院, 吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室, 长春 130118)

摘要: 通过向低(LSOM)、中(MSOM)、高(HSOM)及去除(RSOM)有机质土壤中添加玉米秸秆进行室内培养试验,研究秸秆添加量对不同有机质含量土壤酸度及缓冲性能的影响。结果表明,在 15 °C 恒温培养 150 天后,土壤 pH、交换性盐基离子、CEC 和盐基饱和度的含量均随着秸秆添加量的增加而上升,交换性 H^+ 、交换性 Al^{3+} 含量均随着秸秆添加量的增加而降低;其中,秸秆添加量为 10~15 g/kg 时,LSOM 处理中土壤 pH 增幅、交换性 Al^{3+} 及交换性 H^+ 含量减幅最大;秸秆添加量为 15~20 g/kg 时,在 MSOM 和 HSOM 处理中土壤 pH 增幅及土壤交换性 Al^{3+} 、交换性 H^+ 含量减幅最大;且 HSOM 处理添加秸秆后对降低土壤酸度效果最好。土壤中添加秸秆后可明显提高土壤酸碱缓冲能力,且土壤对加碱侧表现出的缓冲区间比酸侧明显;土壤的缓冲容量随秸秆添加量增加而升高,且 HSOM 处理对酸碱缓冲能力>MSOM 处理>LSOM 处理>RSOM 处理。

关键词: 秸秆还田; pH; 阳离子交换性; 缓冲性

中图分类号: S153

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2020)06-0361-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.06.050

Effect of Straw Addition on Acidity and Buffering Performance of Soil with Different Organic Contents

WANG Jiao, WANG Hongbin, ZHAO Xingmin, ZHAO Lanpo

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Key Laboratory of Soil Resource Sustainable Utilization for Jilin Province Commodity Grain Bases, Changchun 130118)

Abstract: Corn straw was added to low, medium, high, and removal organic soil for indoor culture test to study the influence of straw addition amount on soil acidity and buffer performance of soil with different organic matter contents. The results showed that after 150 days of constant temperature culture at 15 °C, the contents of soil pH value, exchangeable salt-base, CEC, and salt-base saturation all increased with the increase of straw addition, while the contents of exchangeable H^+ and exchangeable Al^{3+} decreased with the increase of straw addition. Among them, when the addition amount of straw was between 10 g/kg and 15 g/kg, the increase of soil pH value and the content reduction of exchangeable Al^{3+} and exchangeable H^+ were the largest in the LSOM treatment. When the adding amount of straw was between 15 g/kg and 20 g/kg, the increase of soil pH value and the content of soil exchangeability Al^{3+} and exchangeability H^+ decreased the most in the MSOM treatment and HSOM treatment. Moreover, adding straw to the HSOM treatment had the best effect on reducing soil acidity. Adding straw to the soil can obviously improve the buffer capacity of soil acid-base, and the buffer capacity of soil to the alkali side was more obvious than that to the acid side. The buffer capacity of soil increased with the increase of straw addition, and the acid and alkali buffer capacity of treatment was HSOM>MSOM>LSOM>RSOM.

Keywords: straw returning; pH; cation exchange property; buffering

伴随工业化进程的加快,粮食安全以及环境污染危机日趋严峻,化肥、农药不科学施用造成土壤性质变差,导致土壤酸化进程加快,在我国偏酸的土壤主要分布在南方区域,北方区域的土壤大部分呈碱性,对酸雨具有

较强的缓冲能力^[1]。近年来,东北松辽平原一带的黑土区已经开始出现土壤酸化现象,利用秸秆还田的方式,在粮食秋收后将部分剩于在田里的种子及作物秸秆直接或者以堆肥的形势返还到田中,维持土壤酸碱平

收稿日期:2020-03-22

资助项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0300201,2016YFD300807-2)

第一作者:王娇(1993—),女,在读硕士研究生,主要从事土壤肥力调控研究。E-mail:785344672@qq.com

通信作者:王鸿斌(1970—),男,教授,博士生导师,主要从事土壤肥力调控和土壤改良研究。E-mail:asionwang@163.com

衡^[2]。秸秆因具有含碳量高、比表面积大、吸附容量大等优点,还田后有效增加因收获季节带走的碱性物质;在减少土壤质量损失的同时改善土壤环境、土壤结构和土壤容重,减缓土壤酸化进程,对土壤培肥改良发挥至关重要的作用^[3]。土壤由于外源物料的输入会发生多种生化反应(包括有机质矿化、碳氮循环、呼吸作用等),影响土壤酸碱度平衡,促进秸秆资源的合理利用,是发展可持续“生态农业”的重要举措,也是当前农业发展研究的热点问题^[4]。相关研究^[5]证明,秸秆还田可有效改变土壤的基本理化性质,有利于土壤养分的转化和吸收,也为解决土壤酸化这一难题提供了全新的方向。所以,本研究采用室内模拟培养的方式,以吉林的黑土为研究对象,研究了不同秸秆还田量下 4 种有机质含量土壤对秸秆腐解能力、有机质转化程度、土壤酸度变化及土壤酸碱缓冲能力的影响,为提高秸秆的合理利用、缓解土壤酸化提供了科学依据,在保护生态环境的同时促进农业可持续发展。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为低有机质含量黑土(LSOM)、中有机质含量黑土(MSOM)、高有机质含量黑土(HSOM),2018 年 5 月中旬从吉林省公主岭市范家屯常年耕作的农田表层土壤中采集,采集深度为 0—20 cm。采土区属北温

带大陆性季风气候,年平均气温 1~8℃,当气温≥10℃时积温 1 700~3 200℃,年均降水量 696.6 mm。

1.2 土壤采集方法

分别向 LSOM、MSOM 和 HSOM 小区进行“S”形布置,分别在不同有机质含量土壤小区选取 5 个采样点,将各个小区选好点的土壤用土铲铲出 1 个断面取土,将“S”形上 5 个点采取的土壤混合为 1 个重复,取 3 份;将采集好的原状土壤装入带的塑料盒中带入实验室进行风干处理,并去除明显可见的有机残体。
1.1.2 土壤前处理 有机物料去除:把采集带回实验室的黑土样品风干后过 2 mm 筛后采用静电吸附的方法去除土壤中有机质残体后备用,并测定土壤的基本理化指标(表 1)。

去有机质土壤(RSOM)的制备:将晒干后低、中、高有机质含量土壤按 1:1:1 混合均匀后,用过氧化氢处理混合土壤,(取 20 目混合土样,多次加入一定量的过氧化氢溶液,充分氧化土壤有机质,直至土壤颜色变成浅灰黄色;最后将多余的过氧化氢溶液在水浴中蒸干)制得去除有机质土壤,测其基础理化指标(表 1)。

添加的玉米秸秆于 2017 年采集于吉林农业大学试验田中,其基本理化性质为:pH 7.18,钾含量 3.26 g/kg,钠含量 1.78 g/kg,钙含量 6.56 g/kg,镁含量 8.42 g/kg,晾晒研磨后加入土中进行培养。

表 1 供试土壤基础理化性质

供试黑土	有机质/ (g·kg ⁻¹)	pH	交换性 H ⁺ / (cmol·kg ⁻¹)	交换性 Al ³⁺ / (cmol·kg ⁻¹)	全氮/ (g·kg ⁻¹)	全磷/ (g·kg ⁻¹)	全钾/ (g·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	盐基 饱和度/%
RSOM	2.88	5.40	0.43	0.26	0.41	0.45	5.23	16.92	39.87
LSOM	15.41	4.81	0.17	1.15	0.98	1.16	15.52	21.16	36.68
MSOM	25.60	5.26	0.16	0.56	1.22	1.35	17.88	23.79	40.07
HSOM	37.80	6.39	0.15	0.49	1.41	1.49	20.01	27.50	46.02

1.3 试验方案

主要通过室内模拟培养试验进行研究,首先将所有处理均以秸秆和土壤的总重为 2 000 g(风干重),以秸秆含量 0(对照组),5,10,15,20,25,30 g/kg 向 LSOM、MSOM、HSOM 及 RSOM 处理添加,每种处理重复 3 次;然后向充分混合土壤处理中添加一定量的蒸馏水,使土壤含水量调节至 15%后装入容积 5 000 mL(长 25 cm,宽 20 cm,深 10 cm)带通气孔的塑料盒中。将培养土壤称重后放入 15℃恒温培养箱培养 150 天,培养其中每 7 天要进行称重补水,补偿因蒸发带来的水分流失;最后,取出全部培养土样,待其彻底分干后备用。

1.4 分析方法

土壤及秸秆主要指标的测定方法:采用重铬酸钾氧化法测定土壤有机质含量;复合电极法测定土壤 pH(土水比为 1:2.5);土壤全氮、全磷、全钾分别采用硫酸消

煮—凯氏定氮法、碳酸氢钠浸提—钼锑抗比色法和醋酸铵浸提—火焰光度法测定;采用氯化钾交换法测定土壤中交换性 Al³⁺、H⁺ 含量;采用乙酸铵法测定 CEC,火焰分光光度法测定土壤交换性 K⁺、Na⁺ 含量,原子吸收分光光度法测定土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺ 含量。

土壤酸碱缓冲滴定曲线测定:将 HSOM、MSOM、LSOM、RSOM 分别装入 21 只烧杯中,各烧杯体积均为 20 mL。每个烧杯放入 5 g 试验样土,然后分别对其进行编号,1~10 号烧杯按编码号依次加入 0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0 mL 的 0.1 mol/L HCl 溶液;11~21 号烧杯内按编号依次加入与 HCl 同等浓度和体积的 NaOH 溶液,10 号杯中只加入蒸馏水,先将其摇匀,然后静置 30 min,分别测量 pH。确定 pH 后,将 pH 作为纵坐标,酸碱添加量作为横坐标,建立线性方程。

$$pHBC=[(5-b)/m]-[(6-b)/m]$$

式中: $pHBC$ 为试验结束时的酸碱缓冲容量; b 为截距; m 为斜率。

1.5 数据统计与分析

采用 Excel 2010 进行数据处理, SPSS 22.0 软件进行差异性显著分析, Origin 2017 软件作图。

2 结果与分析

2.1 添加秸秆对不同有机质含量土壤 pH 的影响

土壤 pH 是衡量土壤酸度最直观的指标。由表 2 可知, 4 种有机质含量土壤处理的 pH 均随秸秆添加量的增加而增大。在不同秸秆添加量情况下, 通过 RSOM、LSOM、MSOM 及 HSOM 处理中的土壤 pH 差异性分析得到, RSOM 处理的 pH 随秸秆添加量增加差异不明显; LSOM 处理秸秆添加量在 15 g/kg 时, 土壤 pH 出现差异性 ($p < 0.05$); MSOM 和 HSOM 处理秸秆添加量在 20 g/kg 时, pH 出现差异性 ($p < 0.05$)。

表 2 秸秆添加量对不同有机质含量土壤 pH 的影响

秸秆添加量/ (g · kg ⁻¹)	RSOM	LSOM	MSOM	HSOM
0	5.23±0.04d	4.66±0.08b	5.11±0.08c	6.34±0.06b
5	5.25±0.01cd	4.70±0.06b	5.15±0.02c	6.39±0.01b
10	5.28±0.02bc	4.74±0.07b	5.20±0.08bc	6.43±0b
15	5.28±0.01ab	5.00±0.03a	5.28±0.02b	6.49±0.02b
20	5.29±0.01ab	5.02±0.01a	5.52±0.05a	6.75±0.05a
25	5.30±0.01ab	5.03±0.01a	5.54±0.05a	6.78±0.04a
30	5.31±0a	5.05±0.06a	5.56±0.03a	6.79±0a

注: 表中数据为平均值±标准差; 数据后不同字母表示各处理间差异显著 ($p < 0.05$)。下同。

相关分析表明, 添加玉米秸秆后, 土壤中发生有机氮的氨化降解, 其实也可以理解为氮有助于玉米秸秆的分解, 加速了去羧化作用使土壤 pH 上升^[6]。由于 4 种有机含量土壤中在不同秸秆添加量下对有机质转化程度不同, 从而导致土壤 pH 出现差异。

由图 1 可知, 与对照组比较, RSOM 处理中土壤 pH 仅提高 0.02~0.08 个单位, 平均提高 0.06, pH 增幅平缓, 没有明显的增幅段; LSOM 处理土壤 pH 提

高 0.04~0.39 个单位, 平均提高 0.26, 且秸秆添加量为 10~15 g/kg, 土壤 pH 增幅最大, 秸秆添加量加大时土壤 pH 变化幅度减小; MSOM 和 HSOM 处理土壤 pH 分别提高 0.04~0.45, 0.05~0.45 个单位, 平均提高 0.27; 秸添加量为 15~20 g/kg, 土壤 pH 增幅最大, 秸秆添加量再增大土壤 pH 变化幅度减小。通过分析可知, 引起 RSOM、LSOM、MSOM 和 HSOM 处理中土壤 pH 增幅阶段不同的主要原因是由于土壤中机质含量不同导致阴阳离子吸收不平衡; 另外, 不同有机质含量土壤对秸秆中氮的转化吸收不同, 从而影响土壤 pH 改变的方向和数量^[7]。

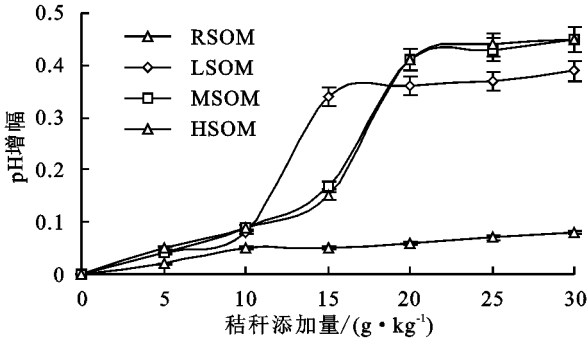


图 1 不同秸秆添加量下土壤 pH 的增幅变化

综上所述可得, 秸秆还田可以有效提高土壤 pH, 且土壤自身有机质含量及秸秆还田量不同对提高壤 pH 的程度不同, 其中 HSOM 处理对提升土壤 pH 较 MSOM、LSOM 和 RSOM 处理的效果最好。

2.2 添加秸秆对不同有机质含量土壤交换性能影响

土壤交换性能是反映土壤酸化改良和土壤肥力的重要方面, 一般将土壤中交换性阳离子分为致酸阳离子和盐基阳离子^[8]。土壤交换性酸可以用交换性 H^+ 与 Al^{3+} 的总和表示。吸附在土壤胶体上的 H^+ 和 Al^{3+} 含量反映了土壤酸度容量, 它作为评价土壤酸度的另一个重要指标^[9]。由表 3 可知, 培养结束后, 4 种土壤处理中交换性 H^+ 、交换性 Al^{3+} 的含量随秸秆添加量的增加而降低。

表 3 秸秆添加量对不同有机质含量土壤交换性 H^+ 、 Al^{3+} 的影响

秸秆添加量/ (g · kg ⁻¹)	交换性 H^+ /(cmol · kg ⁻¹)				交换性 Al^{3+} /(cmol · kg ⁻¹)			
	LSOM	MSOM	HSOM	RSOM	LSOM	MSOM	HSOM	RSOM
0	0.185±0.002a	0.173±0.002a	0.158±0.003a	0.453±0.025a	1.254±0.018a	0.680±0.014a	0.571±0.014a	0.382±0.020a
5	0.167±0.002b	0.155±0.008b	0.129±0.008b	0.415±0.002b	1.237±0.002b	0.663±0.002a	0.555±0.003b	0.267±0.053b
10	0.157±0.003c	0.139±0.001c	0.119±0.001c	0.402±0.003c	1.201±0.014c	0.615±0.011b	0.514±0.005c	0.259±0.008c
15	0.145±0.003d	0.128±0.003d	0.107±0.005d	0.365±0.003d	1.087±0.002d	0.582±0.018c	0.490±0.007d	0.252±0.001c
20	0.139±0.003e	0.105±0.006e	0.098±0.000e	0.337±0.003e	1.052±0.017e	0.413±0.007d	0.313±0.006e	0.243±0.003c
25	0.128±0.003f	0.095±0.001f	0.096±0.000e	0.328±0.003f	1.027±0.017f	0.393±0.005e	0.301±0.002f	0.219±0.025c
30	0.117±0.008g	0.090±0.002f	0.081±0.001f	0.305±0.008g	1.016±0.011g	0.391±0.005f	0.292±0.009g	0.215±0.005c

由表 3 可知, LSOM、MSOM、HSOM 处理中交换性 Al^{3+} 含量相对交换性 H^+ 含量减少幅度较大, 其中 RSOM 处理时交换性 Al^{3+} 变化不明显。在不同

秸秆添加量下, LSOM、MSOM、HSOM 处理中土壤交换性 Al^{3+} 含量在不同秸秆添加量之间的变化存在差异 ($p < 0.05$); 其中 LSOM 处理中, 当秸秆添加量

在 10~15 g/kg, 交换性 Al^{3+} 含量降低 0.114 cmol/kg, 降幅达到最大; MSOM 和 HSOM 处理中, 当秸秆添加量在 15~20 g/kg, 降幅达到最大, 分别降低 0.169, 0.177 cmol/kg。对于不同秸秆添加量阶段, LSOM、MSOM、HSOM 处理中交换性 H^{+} 含量总体随秸秆添加量的增加有微小的减少, 其不同秸秆添加量之间降幅量小于 0.05 个单位; 其中 HSOM 处理降低交换性 Al^{3+} 含量效果最好。相关研究^[10]表明, 土壤中总是不断产生氢离子, 当土壤有机质含量高, 土壤性质好, 其交换性 H^{+} 与有机质牢固结合转化, 这种转化反映只有添加秸秆后土壤有机质含量增加后才发生; 而 RSOM 处理可能与自身土壤性质及土壤中含有交换性 H^{+} 、交换性 Al^{3+} 比例有关, 由于其自身有机质含量低, 不能及时将土壤中交换性 H^{+} 结合转化, 导致土壤含有大量 H^{+} 存在, 所以 RSOM 处理中交换性 H^{+} 含量高于 LSOM、MSOM 和 HSOM 处理。Yan 等^[11]研究指出, 在一定范围内,

增加土壤中秸秆添加量可有效提高土壤有机含量, 因土壤有机质中的一些弱酸基团与 H^{+} 之间存在较强的结合能力, 有效阻碍了 $\text{H}^{+}-\text{Al}^{3+}$ 的转化过程, 使土壤中交换性 H^{+} 、交换性 Al^{3+} 的含量减少; 当秸秆进入土壤将腐解产生腐殖酸, 由于腐殖酸官能团中的羧基、酚羟基缔合交换性 H^{+} , 使解离的交换性 Al^{3+} 发生络合作用, 降低土壤酸度。所以当土壤有机质含量不同, 对秸秆在土壤中腐解转化程度不同, 导致土壤有机质增加量不同, 从而影响土壤中交换性 Al^{3+} 含量。交换性 Al^{3+} 是影响交换性酸的主因, 其中 HSOM 处理降低交换性 Al^{3+} 最好, 所以对减小交换酸效果最明显。

导致土壤酸度降低原因, 一方面是氢和铝离子在土壤胶体上的吸附数量; 另一方面取决于致酸酸离子和盐基离子在土壤中的相对含量^[12]。其中, 这些交换性阳离子主要包括交换性 Na^{+} 、交换性 K^{+} 、交换性 Ca^{2+} 和交换性 Mg^{2+} 。由图 2 可知, 土壤交换性 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 含量均随秸秆添加量增加呈上升趋势。

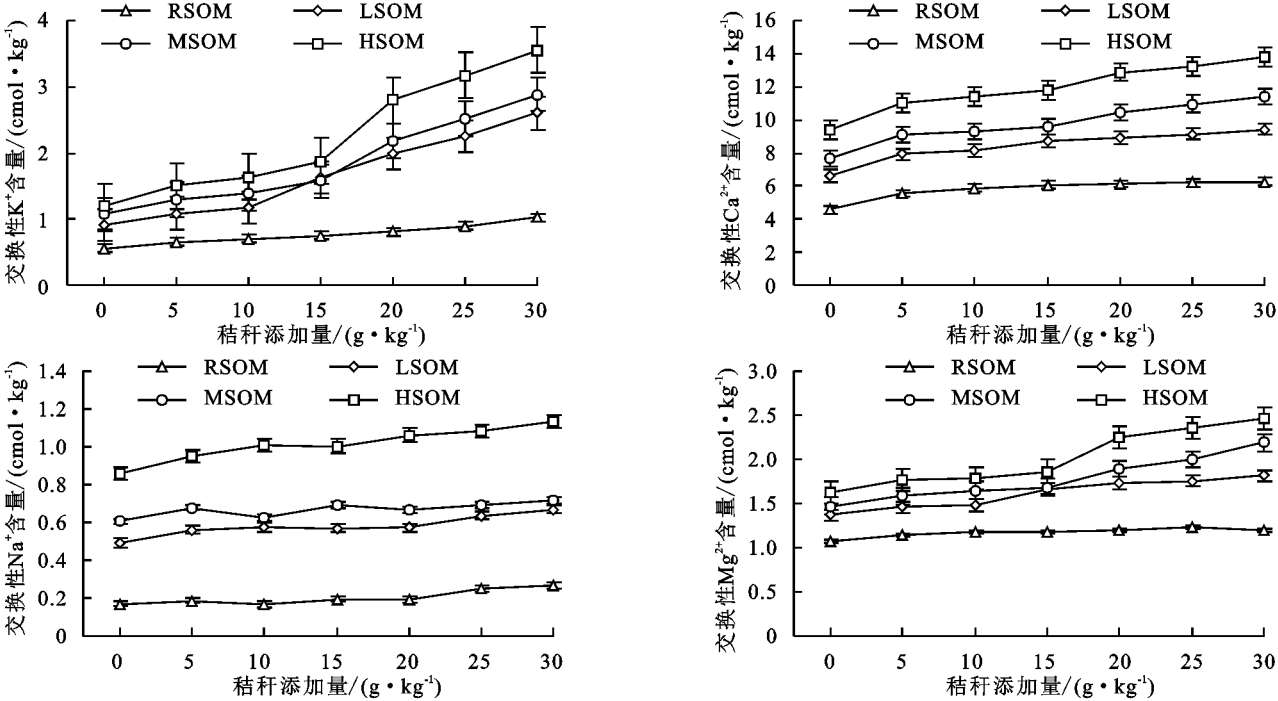


图 2 添加秸秆后土壤土壤交换性 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 含量的变化

经分析可知, 通过与对照组(秸秆添加量为 0 g/kg 时)相比, RSOM 处理中交换性 K^{+} 增加量为 0.10~0.47 cmol/kg, 平均增加量为 0.25 cmol/kg, 交换性 Ca^{2+} 增加量为 0.99~1.67 cmol/kg, 平均增加量为 1.43 cmol/kg, 交换性 Na^{+} 增加量为 0.02~0.10 cmol/kg, 平均增加 0.04 cmol/kg, 交换性 Mg^{2+} 增加量为 0.03~0.14 cmol/kg, 平均增加量为 0.120 cmol/kg。LSOM 处理中交换性 K^{+} 增加量为 0.18~1.69 cmol/kg, 平均增加量为 0.89 cmol/kg, 交换性 Ca^{2+} 增加量为 1.28~2.81 cmol/kg, 平均增加量为 2.08 cmol/kg; 交换性 Na^{+} 增加量为 0.07~0.18 cmol/kg, 平均增加 0.11 cmol/kg,

交换性 Mg^{2+} 增加量为 0.02~0.38 cmol/kg, 平均增加量为 0.27 cmol/kg。MSOM 处理中交换性 K^{+} 增加量为 0.22~1.82 cmol/kg, 平均增加量为 0.90 cmol/kg; 交换性 Ca^{2+} 增加量为 1.43~3.73 cmol/kg, 平均增加量为 2.50 cmol/kg, 交换性 Na^{+} 增加量为 0.07~0.12 cmol/kg, 平均增加 0.07 cmol/kg; 交换性 Mg^{2+} 增加量为 0.07~0.53 cmol/kg, 平均增加量为 0.34 cmol/kg。HSOM 处理中交换性 K^{+} 增加量为 0.31~2.35 cmol/kg, 平均增加量为 1.23 cmol/kg, 交换性 Ca^{2+} 增加量为 1.64~4.38 cmol/kg, 平均增加量为 2.96 cmol/kg, 交换性 Na^{+} 增加量为 0.09~0.28

cmol/kg,平均增加 0.18 cmol/kg;交换性 Mg^{2+} 增加量为 0.01~0.73 cmol/kg,平均增加量为 0.44 cmol/kg。同时,秸秆添加量为 10~15 cmol/kg,LSOM 处理交换性 K^+ 和 Mg^{2+} 含量出现了较大增幅;秸秆添加量为 15~20 cmol/kg,MSOM 和 HSOM 处理中交换性 K^+ 和 Mg^{2+} 含量增幅最大,这可能与土壤有机质及 pH 变化幅度有关。

相关研究^[13]表明,秸秆还田可有效提升土壤交换性 K^+ 含量,其原因一方面由于土壤中添加作物秸秆使土壤胶体产更多交换点位,促进非交换性 K^+ 向交换态 K^+ 平衡转移,使土壤交换性 K^+ 的含量增加;另一方面,由于秸秆添加量的增加,土壤中秸秆分解

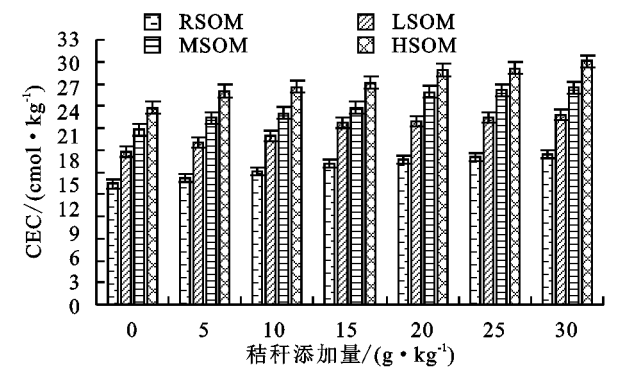


图3 添加秸秆后 CEC 与土壤盐基饱和度的变化

鲁艳红等^[16]研究表明,秸秆进入土壤后腐解产生有机质,土壤有机质含量增加的同时土壤胶体吸附更多交换性碱离子,加速盐基离子的交换性,从而增加土壤 CEC,有机质含量多少直接影响土壤吸附以及提高交换性阳离子的能力,从而影响土壤盐基饱和度。秸秆还田提升土壤 CEC 和盐基饱和度,并且 HSOM 处理对提升盐基饱和度效果优于其他 3 种土壤处理,其中 RSOM 处理提升效果最差。而 RSOM 处理中盐基饱和度随秸秆添加量增加没有明显的变化规律,这可能由于去除有机质后的土壤性质较差,对土壤的盐基离子吸附固定性差,导致了盐基不饱和。

表4 土壤 pH 与有机质、盐基离子、阳离子交换量、盐基饱和度的相关性

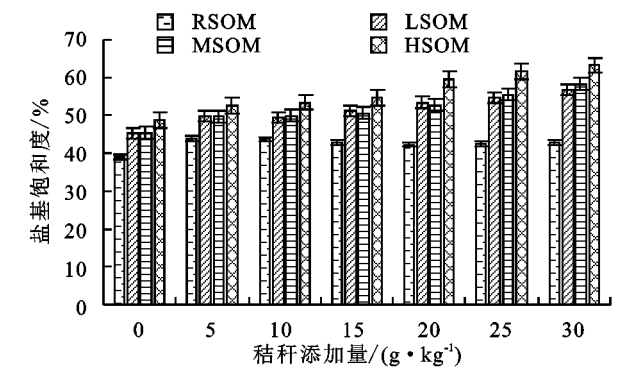
处理	有机质	交换性 K^+	交换性 Ca^{2+}	交换性 Na^+	交换性 Mg^{2+}	CEC	盐基饱和度
RSOM	0.943 **	0.936 **	0.932 **	0.748	0.949 **	0.970 **	0.523
LSOM	0.924 **	0.939 **	0.909 **	0.740	0.980 **	0.972 **	0.884 **
MSOM	0.956 **	0.969 **	0.939 **	0.692	0.953 **	0.980 **	0.909 **
HSOM	0.905 **	0.983 **	0.942 **	0.908 **	0.989 **	0.944 **	0.978 **

注: * 表示在 0.5 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上显著相关。

刘世全等^[13]研究表明,土壤中交换性 Ca^{2+} 含量是影响土壤 pH 与盐基离子关系的主要因素,土壤 pH 随着交换性 Ca^{2+} 含量的增加而提升,这是由于土壤自身含 Ca^{2+} 量较多,其中 Ca^{2+} 通过交换土壤表面的 H^+ 而形成钙胶体,有利于土壤对养分的吸收和积累,促进土壤团粒结构形成;其次为土壤交换性 Mg^{2+} 和 K^+ ,由于土壤中 Na^+ 含量少且自身交换能

有机氮铵化形成铵根离子阻碍交换性 K^+ 的固定,增加其含量^[14]。由于秸秆中含有丰富的有机质物质,添加到土壤中腐解产生一定量的盐基离子,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以氧化物或碳酸盐的形式存在于土壤中,所以秸秆还田增加土壤中交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量^[15]。添加秸秆后,4 种有机质含量土壤处理中土壤交换性 Na^+ 含量增加量均不明显,可能与 Na^+ 在土壤含量少以及自身交换能力较弱有关。

图 3 为 RSOM、LSOM、MSOM 及 HSOM 处理中土壤 CEC 和盐基饱和度在不同秸秆添加量情况下的变化情况,且 CEC 和盐基饱和度均随秸秆添加量的增加而增加并高于对照组。



综上分析可知,由于 HSOM 处理土壤性质较好,对有机质转化、盐基离子吸附固定能力高于 RSOM、LSOM 和 MSOM 处理,其对土壤交换性能力最优。

2.3 土壤 pH 与交换性能的关系

RSOM、LSOM、MSOM 及 HSOM 处理中土壤 pH 与盐基离子、CEC、盐基饱和度的相关性分析见表 4。添加秸秆后 4 种土壤处理的 pH 与土壤交换性 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 CEC 呈极显著正相关($p<0.01$),与土壤交换性 Na^+ 相关性不显著,表明土壤中土壤交换性 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量直接影响土壤 pH,土壤中 Na^+ 对土壤 pH 影响较小。

力弱的关系,对土壤 pH 影响最弱。本研究显示,LSOM、MSOM 及 HSOM 处理中土壤 pH 与盐基饱和度呈极显著正相关($p<0.01$),这与土壤中交换性阳离子的作用有密切关系,而 RSOM 处理中土壤 pH 与盐基饱和度相关性不显著,这主要是由于 RSOM 处理自身性质差,对升高土壤 pH 作用小。有关研究^[17]也证明,土壤自身有机质含量的多少影响盐基

饱和度。由上述分析可得,土壤 pH 升高或降低与土壤中盐基离子含量、阳离子交换量及盐基饱和度含量均存在相关性。

2.4 添加秸秆对不同有机质含量土壤酸碱缓冲性能的影响

土壤作为一个缓冲体系,可以有效抵抗酸碱,所以土壤酸碱缓冲性能是评价土壤环境的基本性质之一,根据土壤的酸碱缓冲性能,对土壤酸化或碱化趋势进行有效的预测和防御^[18]。图 4 为不同秸秆添加

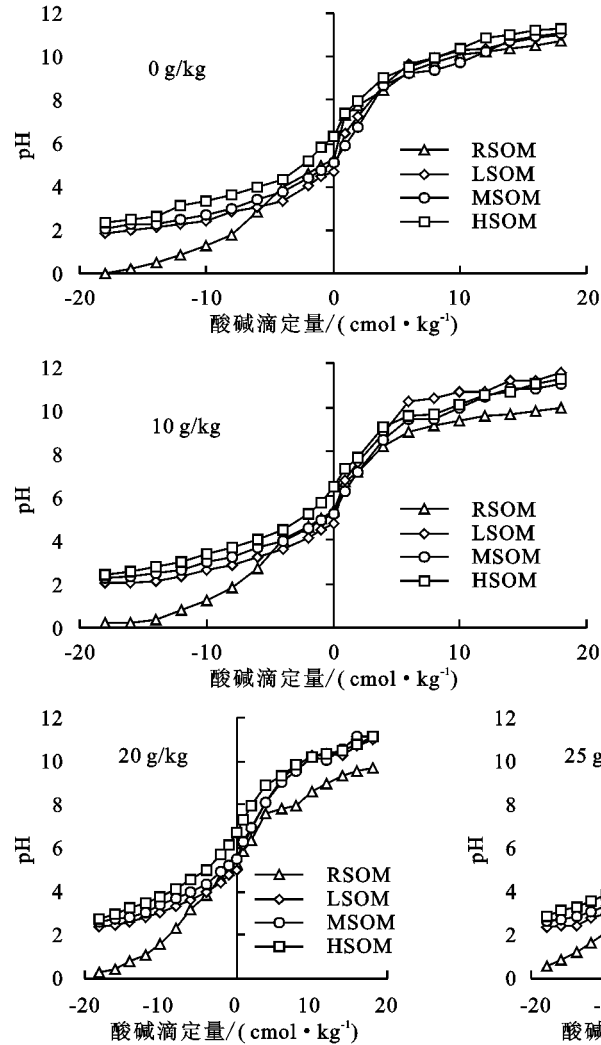


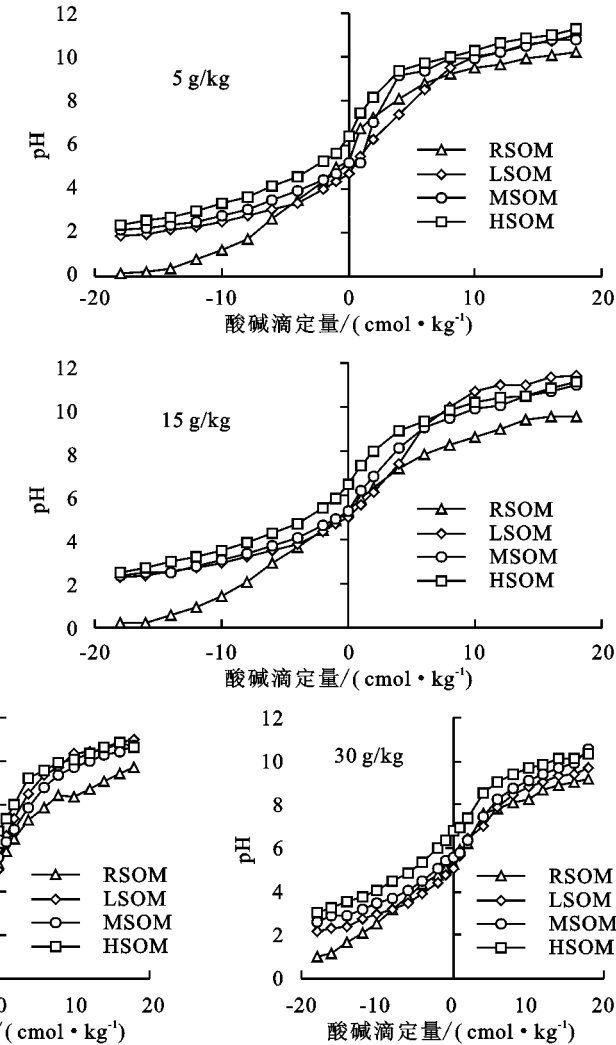
图 4 不同秸秆添加量下不同有机质含量土壤的酸碱滴定曲线

土壤缓冲容量是指向土壤溶液中添加一定的酸或碱溶液后,导致 1 个单位 pH 发生改变所消耗的酸碱量,其中土壤溶液中 pH 的增减幅度可以有效判断土壤缓冲能力^[19]。由表 5 可知,培养结束后 RSOM、LSOM、MSOM 及 HSOM 处理的酸碱缓冲容量均高于对照组,并且加大秸秆添加量会提高土壤的缓冲容量。

分析可知,在不同秸秆量时,HSOM 处理的缓冲容量>MSOM 处理>LSOM 处理>RSOM 处理,说明土壤中有机质含量影响土壤缓冲容量,土壤中有机质含量与土壤缓冲容量呈正比关系,土壤有机质含量

量情况下 RSOM、LSOM、MSOM 及 HSOM 处理中的土壤酸碱滴定曲线,可知曲线均呈现“S”形,当曲线越平缓,说明该土壤的缓冲性能越好,土壤抵御酸碱能力越强。

从图 4 还可看出,4 种土壤处理的酸碱缓冲曲线随秸秆添加量的增加而越来越平缓,其中 HSOM 处理较 RSOM、LSOM、MSOM 处理冲曲线最平缓,说明其缓冲能力最好。其中,缓冲容量的大小直接影响土壤对酸碱的缓冲能力。



越高,对抵抗酸碱能力也越强。

表 5 不同有机质含量土壤的缓冲容量变化

秸秆添加量/ (g · kg ⁻¹)	酸碱缓冲容量/(cmol · kg ⁻¹ · pH)			
	RSOM	LSOM	MSOM	HSOM
0(CK)	2.76	3.13	3.28	3.30
5	2.90	3.24	3.31	3.34
10	2.98	3.00	3.33	3.40
15	3.22	3.21	3.48	3.52
20	3.30	3.44	3.54	3.68
25	3.53	3.35	3.71	3.76
30	3.86	4.04	4.06	4.20

2.5 土壤缓冲容量与土壤 pH、有机质及土壤交换性能的相关性分析

从表 6 可以看出,RSOM 处理的缓冲容量与有机质、pH、交换性 K⁺、交换性 Ca²⁺、交换性 Na⁺、交换性 Mg²⁺、阳离子交换量呈显著正相关($p<0.01$),与盐基饱和度相关性不显著;LSOM 处理的缓冲

容量与有机质、pH、交换性 K⁺、阳离子交换量及盐基饱和度呈显著正相关($p<0.01$),与交换性 Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺ 相关性不显著;MSOM 处理和 HSOM 处理的缓冲容量与有机质、pH、阳离子交换量、盐基饱和度及所有的盐基离子都呈显著正相关($p<0.01$)。

表 6 土壤缓冲容量与土壤 pH、有机质及土壤交换性能的相关性

处理	有机质	pH	交换性 K ⁺	交换性 Ca ²⁺	交换性 Na ⁺	交换性 Mg ²⁺	CEC	盐基饱和度
RSOM	0.982 ^{**}	0.909 ^{**}	0.992 ^{**}	0.775 [*]	0.936 ^{**}	0.799 [*]	0.938 ^{**}	0.295
LSOM	0.772 [*]	0.766 [*]	0.820 [*]	0.647	0.738	0.744	0.776 [*]	0.786 [*]
MSOM	0.884 ^{**}	0.863 [*]	0.952 ^{**}	0.869 [*]	0.774 [*]	0.960 ^{**}	0.849 [*]	0.933 ^{**}
HSOM	0.851 [*]	0.880 ^{**}	0.945 ^{**}	0.880 ^{**}	0.882 ^{**}	0.928 ^{**}	0.883 ^{**}	0.919 ^{**}

注: * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上显著相关。

相关分析表明,尽管土壤中含有机质量只占土壤的百分之几,但是土壤腐殖质中包含了大量负电荷,这对阳离子交换起了至关重要的作用。廖柏寒等^[20]认为,阳离子交换过程是一种快速反应,具有的缓冲能力较小,是构成土壤最初缓冲作用的阶段。在一定土壤 pH 范围内,土壤 pH 越高,吸附在土壤胶体表面的阳离子越多,表明土壤阳离子交换量与土壤缓冲容量呈正相关关系,同时证明土壤阳离子交换量就越大,土壤的缓冲能力就越强。实际上,Bradfield^[21]在早期研究中曾指出,土壤的缓冲容量与其存在的有机质含量呈一定比例,土壤中有有机质含量越多,土壤黏粒越丰富,相应增加土壤阳离子交换量,使更多可交换离子被替代中和,从而增加土壤的缓冲性能。因此,增加土壤有机质含量、pH 及阳离子交换量可提高土壤缓冲容量,有利于改善土壤缓冲性能,从而有效调节酸度状况。

2.6 不同酸碱滴加量土壤缓冲曲线的变化规律

相关研究^[22]表明,土壤作为一个缓冲体系,可以有效抵抗酸碱,当土壤中酸碱添加量增加时,土壤 pH 表现出不同的缓冲区间。由图 4 可知,加碱侧表现为 3 个缓冲区间,第 1 个区间是 NaOH 溶液加入量为 0~6 cmol/kg 时,4 种土壤处理的 pH 变化明显,土壤缓冲曲线较陡,其原因可能是加入的碱以最快的速度与土壤中的活性酸发生中和反应,从而加快土壤 pH 上升的速度,使土壤缓冲能力降低;当加入 NaOH 溶液量为 6~14 cmol/kg 时,土壤进入第 2 个缓冲区间,这时土壤 pH 上升速度变慢,分析原因可得到加入土壤的碱与活性酸发生中和反应,这时土壤中的 Al³⁺ 开始对加入的土壤氢氧根离子起到缓冲作用;当土壤中 NaOH 溶液添加量为 14~18 cmol/kg 时,这时土壤对于碱的缓冲能力进入第 3 个区间,加入的 OH⁻ 与土壤中有有机酸发生中和反应。国外学者 Jen-

ny^[23]认为,所发生的中和反应均由于轻基聚合物的作用产生的;其中王兴祥等^[24]和赵兰坡^[25]把关于有机酸可能对土壤溶解机理的原因进行仔细分析,得出结论为:第一,作物秸秆和秸秆微生物所分泌产生的质子进入土壤溶液中,然后与土壤表面的阳离子发生交换作用,将吸附在土壤上的阳离子交换到土壤溶液中;第二,当释放到土壤溶液中的一部分质子占据土壤胶体表面交换位点时,将发生 H⁺→Al³⁺ 转换,其原理是矿物溶解时吸附在土壤胶体表面的质子将被释放矿物晶格中的铝取代,相当于吸附的氢与晶格中的铝交换及铝的释放;第三,土壤中硅酸盐晶格结构体分解的较慢。

在加酸侧而言,酸添加量为 0~4 cmol/kg 时,土壤 pH 下降速度较快;酸添加量为 4~8 cmol/kg 时,进入土壤溶液中的 H⁺ 与阳离子发生交换反应,使土壤 pH 下降速度变缓,表现出土壤对酸的缓冲能力;继续加大酸添加量,土壤缓冲曲线出现下降趋势,缓冲能力变弱。相关研究^[26]表明,土壤对酸的缓冲机理可视为其对于 H⁺ 的抵抗能力,添加到土壤中的 H⁺ 转化为表面正电荷、水溶性的 Al³⁺ 和可交换性酸。通过对带有可变电荷的土壤和 H⁺ 作用的动力学特征分析可知,土壤中 Al³⁺ 主要以 3 个过程进行溶解:首先,H⁺ 将会扩散到反应位;其次,H⁺ 与反应位发生化学反应;最后,反应后所产生的物质扩散进入悬液中,此转化过程中的控制步骤发生化学反应^[27]。由于土壤中刚添加酸溶液时,土壤中 H⁺ 迅速增加,使土壤 pH 下降;接下来加入的酸性质子被土壤矿物中释放出碱金属和碱土金属离子消耗,土壤进入 1 个缓冲区间,但硅酸盐接受质子的速度随质子活度增加(pH 下降)的降低而有限增加,土壤加酸侧缓冲曲线不如加碱侧的变化明显;当继续加大土壤中酸滴加量时,土壤缓冲过程中有 Al³⁺ 的产生和介入,

降低盐基饱和度,使土壤变酸^[28]。

3 结 论

(1)添加秸秆可以提高土壤 pH、盐基离子、CEC 以及盐基饱和度,降低土壤交换性酸,有效降低土壤酸度,其中 HSOM 处理添加秸秆后对降低土壤酸度效果最好。

(2)土壤 pH、盐基离子、CEC 以及盐基饱和度随秸秆添加量增加而增加,土壤交换性 H⁺、Al³⁺ 含量随秸秆添加量增加而减少;且秸秆添加量在秸秆添加量为 10~15 g/kg 时,LSOM 处理中土壤 pH 增幅、交换性 Al³⁺ 及交换性 H⁺ 含量减幅最大;秸秆添加量为 15~20 g/kg 时,在 MSOM 处理和 HSOM 处理中土壤 pH 增幅及土壤交换性 Al³⁺、交换性 H⁺ 含量减幅最大。

(3)添加秸秆可以提高土壤酸碱缓冲性能,其中 HSOM 处理对酸碱缓冲能力>MSOM 处理>LSOM 处理>RSOM 处理,并且土壤加碱侧表现出的缓冲区间比加酸侧明显。

参考文献:

[1] 乔丹丹,吴名宇,张倩,等.秸秆还田与生物炭施用对黄褐土团聚体稳定性及有机碳积累的影响[J].中国土壤与肥料,2018(3):92-99.

[2] 刘育荣.不同秸秆还田与耕作方式对土壤水热条件及大豆产量的影响[D].哈尔滨:东北农业大学,2018.

[3] 郭海斌,张军刚,王文文,等.耕作方式与秸秆还田对土壤呼吸及其影响因素的影响[J].陕西农业科学,2018,64(6):1-3.

[4] 李应超,赵林青,李辰森,等.我国秸秆资源利用现状及其炭化利用展望[J].农业科技通讯,2018(5):12-14,66.

[5] 苗淑杰,乔云发,王文涛,等.添加玉米秸秆对黄棕壤有机质的激发效应[J].土壤,2019,51(3):622-626.

[6] 丛日环,张丽,鲁艳红,等.添加不同外源氮对长期秸秆还田土壤中氮素转化的影响[J].植物营养与肥料学报,2019,25(7):1107-1114.

[7] 刀静梅,刘少春,张跃彬,等.不同海拔蔗区土壤有机质、全氮含量和 pH 值特征[J].土壤与作物,2017,6(4):298-303.

[8] 戴中民.生物炭对酸化土壤的改良效应与生物化学机理研究[D].杭州:浙江大学,2017.

[9] 周雨舟,曹胜,黄兰,等.湖南省柑橘园土壤酸度与交换性氢、铝的关系[J].浙江农业科学,2019,60(7):1120-1122.

[10] 邓琳璐,王继红,刘景双,等.休耕轮作对黑土酸化的影响[J].水土保持学报,2013,27(3):184-188.

[11] Yan F, Schubert S, Mengel K. Soil pH increase due to biological decarboxylation of organic anions[J].Soil Biology and Biochemistry,1996,28(4/5):617-624.

[12] Rodhe H, Dentener F, Schulz M. The global distribution of acidifying wet deposition[J].Environmental Science and Technology,2002,36(20):4382-4388.

[13] 刘世全,张宗锦,王昌全.西藏酸性土壤的酸度特征[J].土壤学报,2005,42(2):211-218.

[14] 丛日环,张丽,鲁艳红,等.长期秸秆还田下土壤铵态氮的吸附解吸特征[J].植物营养与肥料学报,2017,23(2):380-388.

[15] 谢祖彬,刘琦,许燕萍,等.生物炭研究进展及其研究方向[J].土壤,2011,43(6):857-861.

[16] 鲁艳红,聂军,廖育林,等.不同控释氮肥减量施用对双季水稻产量和氮素利用的影响[J].水土保持学报,2016,30(2):155-161,174.

[17] 邓琳璐,王继红,刘景双,等.休耕轮作对黑土酸化的影响[J].水土保持学报,2013,27(3):184-188.

[18] 李源环,邓小华,张仲文,等.湘西典型植烟土壤酸碱缓冲特性及影响因素[J].中国生态农业学报,2019,27(1):109-118.

[19] 林斌结,林月华,董直文,等.有机肥对茶园土壤酸碱性的影响[J].茶叶,2019,45(3):142-144.

[20] 廖柏寒,戴昭华.土壤对酸沉降的缓冲能力与土壤矿物的风化特征[J].环境科学学报,1991,11(4):425-431.

[21] Bradfield R J. The nature of the acidity of the colloidal clay of acid soils[J].Journal of the American Chemical Society,1923,45:2669-2678.

[22] 席艳君,孙成,张淑泉,等.交换性离子和 pH 值对酸性土壤腐蚀的影响[J].腐蚀科学与防护技术,2002,14(6):343-345.

[23] Jenny H. Reflections on the soil acidity merry-to-round [J].Soil Science Society of America Journal,1961,25(6):428-432.

[24] 王兴祥,李清曼,曹慧,等.关于植物对红壤的酸化作用及其致酸机理[J].土壤通报,2004,17(1):74-78.

[25] 赵兰坡.施用作物秸秆对土壤的培肥作用[J].土壤通报,1996,27(2):76-78.

[26] Zhang F S, Ji G L, Yu T R. Reactions of hydrogenions with variable charge soils: II. Kinetics of reaction[J]. Soil Science,1991,151(6):436-443.

[27] Aringhieri R, Pardini G. Protonation of soil particle surfaces: Kinetics[J].Soil Science,1985,65:677-686.

[28] 安俊岭,黄美元,陶树旺,等.长期土壤酸化模型(LT-SAM)[J].环境科学学报,1999,19(3):284-291.