

河北平原土壤酸化敏感性研究

高太忠, 李晓玉, 付胜霞

(河北省污染防治生物技术重点实验室; 河北科技大学 环境科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘要:通过对河北平原京津以南地区土壤样品的采集与分析, 初步研究了其酸度特征和酸化敏感性, 结果显示: 大气酸沉降、氮磷化肥的过度施用、作物盐基离子的吸收以及农药的滥用是造成土壤 pH 值下降的主要原因; 碳酸钙含量是河北平原土壤酸碱缓冲性能的主要影响因素。

关键词:土壤酸化; 酸化敏感性; 潮土; 褐土; 河北平原

中图分类号: S153.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2014)06-0024-03

A Research on Sensitivity of Soil Acidification in Hebei Plain

GAO Tai-zhong, LI Xiao-yu, FU Sheng-xia

(Hebei Province Key Laboratory of Biotechnology in Pollution Prevention and Control, School of Environmental Science & Engineering, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Through the sample collection and analysis of the soil of Hebei plain south of Beijing and Tianjin, the authors of this paper have conducted a preliminary study of its acidity characteristics and sensitivity to acidification, which shows that the main causes of the decline in soil pH value are atmospheric acid deposition, excessive application of nitrogen and phosphorus fertilizer, crop base ion absorption and misuse of pesticides and that calcium carbonate is the main influencing factor of soil pH buffering properties in Hebei Plain.

Key Words: soil acidification ; sensitivity of soil acidification ; alluvial soil; cinnamon soil; Hebei Plain

土壤酸化作为全球环境变化中的主要问题之一日趋受到人们的重视^[1]。土壤酸化的危害主要表现为: 影响土壤中生物的活性, 改变土壤中养分的形态, 降低养分的有效性, 促使土壤中有毒重金属元素的释放, 对作物产生毒害作用。因此, 土壤酸度是制约作物产量的主要影响因素之一^[2]。

土壤酸化形成的原因包括自然和人为两个方面^[3]。自然方面的原因指的是: 土壤酸化作为一种自然现象, 在土壤形成和发育过程中普遍存在, 例如大气沉降中的酸性离子(如 H^+ 和 Al^{3+}) 会加剧土壤酸化; 土壤溶液中的强酸性离子(如 SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 从土壤剖面中被淋溶出来, 导致土壤失去盐基离子或酸性阳离子形成土壤酸化^[4]; 土壤的氢饱和度增加, 盐基饱和度下降, 造成土壤酸化。土壤酸化的人为影响, 是指人类活动在自然作用的基础上加速了土壤酸化。酸雨即是引起土壤酸化的最主要原因之一。随着工业的迅猛发展和人们生活水平的日益提高, 能源的消耗不断增大, 尤

其是以煤为主的能源消耗, 向大气中排放了大量的硫、氮氧化物, 这些硫、氮氧化物最终成为酸沉降源, 从而导致了土壤酸化^[5]; 除此之外, 一些农业生产措施也会引起土壤酸化, 如酸性或生理酸性肥料的施用等等。河北平原京津以南地区土壤近年来存在一定程度的酸化趋势, 因此对该地区土壤酸化及其敏感性进行研究具有理论意义和现实意义。

1 河北平原京津以南地区的自然环境

河北平原京津以南地区主要城市有石家庄、保定、沧州、衡水、邢台、邯郸以及廊坊部分区域, 总面积为 67 987 km², 人口 5 433.48 万。属于温带大陆性季风气候, 四季变化明显。年平均降水量在 300~800 mm 之间, 降水主要集中在夏季 7~9 月。有大清河、子牙河、滏阳河和徒骇马颊河等四大水系。土壤以潮土和褐土为主要类型。各类土壤所占比例见图 1。

收稿日期: 2014-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373096)

作者简介: 高太忠(1957-), 男, 河北行唐人, 教授, 博士, 主要从事环境化学与水土污染修复技术研究。

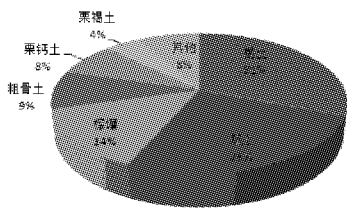


图 1 河北平原京津以南地区土壤类型比例图

2 样品采集与测定方法

本研究采集了两个土壤样品,分别为潮土和褐土样品。其中潮土样品(XJ01)采集自辛集南智邱镇东陈家庄村,位于 37°47'N,115°13'E。褐土样品(LC01)采集自栾城中国科学院农业生态系统实验站,位于 37°53'N,114°41'E。样品在一定范围内选取了多个采样点,每个点分别采集 0~25 cm 深度土壤若干,然后将样品分别混合均匀,过 2 mm 细筛,自然风干备用。

分别对潮土和褐土样品进行 pH 值、导电率(EC)、阴离子交换量(CEC)、CaCO₃、有机质、全氮、硝态氮、铵态氮、速效磷、速效钾的测定。全部样品由河北省农林科学院农业资源环境研究所按国标测试完成。

3 实验结果与数据分析

3.1 测定结果与分析

经过测定分析,测定结果见表 1。

表 1 土样分析结果

测定内容	褐土	潮土
有机质/(g·kg ⁻¹)	17.16	13.74
全氮/(g·kg ⁻¹)	1.05	0.94
硝态氮/(mg·kg ⁻¹)	91.89	104.80
铵态氮/(mg·kg ⁻¹)	70.50	83.87
速效磷/(mg·kg ⁻¹)	13.65	74.50
速效钾/(mg·kg ⁻¹)	112.00	148.00
pH 值	7.95	7.91
EC/(ms·cm ⁻¹)	0.27	0.60
CEC/(cmol·kg ⁽⁺⁾⁻¹)	11.25	8.53
CaCO ₃ (%)	6.19	5.52

由表 1 可以看出,褐土样品 pH 值和潮土样品的 pH 值分别为 7.95 和 7.91,根据土壤酸碱度等级,两者均属于碱性土,根据国家土壤分级标准(表 2)属于国家五级水平。潮土和褐土的有机质含量分别为 13.74 g/kg,17.16 g/kg,均属于国家四级水平,含量适中。全氮含量潮土和褐土分别为 0.94 g/kg 和 1.05 g/kg,分别属于国家四级和三级水平,含量正常,足够作物生长发育。土壤速效磷含量潮土为 74.50 mg/kg,超出了国家标准,褐土为 13.65 mg/kg,属于国家三级水平,含量较为适中。潮土速效钾含量为 148.00 mg/kg,褐土速效钾含量为 112.00 mg/kg,均为国家三级水平,含量中等。潮土和褐土 CaCO₃ 含量分别为 5.52% 和 6.19%,均属于国家五级水平。

表 2 国家土壤分级标准

级别	pH 值	有机质/(g·kg ⁻¹)	全氮/(g·kg ⁻¹)	速效磷/(mg·kg ⁻¹)	速效钾/(mg·kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
一	≤4.5	>40	>2	>20	>200	≤0.25
二	4.6~5.5	30.1~40	1.51~2	16~20	151~200	0.26~1.0
三	5.6~6.5	20.1~30	1.01~1.50	11~15	101~150	1.1~3.0
四	6.6~7.5	10.1~20	0.76~1.0	6~10	51~100	3.1~5.0
五	7.6~8.5	6.1~10	0.51~0.75	4~5	31~50	5.1~15.0
六	8.6~9.0	≤6	≤0.5	≤3	≤30	>15

将测定结果与全国第二次土壤普查结果(表 3)进行比较,可以看出:潮土和褐土的有机质含量均有所提高,这说明河北平原土壤有一定秸秆还田等有机肥补充;全氮含量均有所提高,现今其含量比较适合作物生长,说明土壤氮肥的施用起到了相当不错的效果;两样品土壤速效磷含量大大提高,尤其是潮土中的速效磷含量更是超出国家标准,由此看出,近年来土壤磷肥的施用量也较大;速效钾含量褐土比第二次土壤普查均值低,说明其钾肥投入不足,而潮土则得到了比较多的钾肥施入。

3.2 土壤酸度评价及成因分析

分析数据表明潮土与褐土均为碱性土,但与第二次土壤普查结果相比,pH 值有所降低,土壤一定程度酸化,但并不十分明显。其中辛集的潮土酸化较栾城的褐土酸化程度大。根据河北平原地理环境特征,以及土样分析结果与第二次土

壤普查河北地区土壤养分含量进行对比,可得出造成河北农田土壤酸化原因主要有以下几点。

表 3 全国第二次土壤普查河北部分地区养分含量

地区	有机质 /(g·kg ⁻¹)	全氮 /(g·kg ⁻¹)	速效磷 /(mg·kg ⁻¹)	速效钾 /(mg·kg ⁻¹)
邢台县	9	0.61	5.4	129
鹿泉市	10.8	0.71	8.1	109
献县	10	0.62	5.8	161
盐山县	8.6	0.71	4.4	121
无极县	11.4	0.7	8.1	109
迁西县	12.5	0.84	10.8	136
临漳县	9.7	—	9.4	143
冀州市	9.7	0.85	9.8	132
广阳区	10.1	0.7	5.8	132
均值	10.2	0.72	7.51	130.2

(1)环境污染造成大气酸沉降加剧是影响土壤酸碱度的原因之一。河北平原地区人口众多,工业发达,人们的生产生活主要依赖煤炭、石油和天然气的燃烧;加之大量的汽车尾气排放,使得空气中沉积大量的硫化物和氮化物,并氧化成硫酸和硝酸,形成酸雨沉降下来,直接导致土壤酸性增加;土壤中的盐基离子被土壤中的酸性物质交换下来后随着雨水的冲刷渗透流失,导致氢离子越积越多,土壤酸化。

(2)化肥的大量施用造成土壤酸化。土样中全氮含量、速效钾磷含量均比第二次土壤普查结果有了明显的提高,尤其是辛集潮土的速效钾磷含量。我国平均化肥施用量为 411 kg/hm²,2005 年和 2006 年河北平原平均化肥施用量分别为 507 kg/hm² 和 518 kg/hm²,远远超出发达国家 225 kg/hm² 的安全上限和全国平均值^[6]。虽然土壤中的有机质可以缓解土壤的酸化,但化肥施用增加的有机质含量远远不能满足缓解土壤酸化所需的有机质。

氮肥造成土壤酸化机制:施入土壤的酰胺态氮、铵态氮最终被氧化为硝态氮。硝化过程中产生的氢离子可造成土壤酸化,产生的硝酸根更加剧了土壤的酸化。

氨化:(尿酶作用下) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

硝化:(亚硝化细菌作用下) $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$,

(硝化细菌作用下) $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$ 。

磷肥造成土壤酸化机制:过量的过磷酸钙施入土壤后溶于水并解离,解离出的过磷酸氢根继续解离生成氢离子,使土壤酸化。

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$,

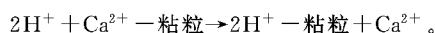
H_2PO_4^- 继续解离: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ 。

(3)作物盐基离子的吸收也会造成土壤的酸化。作物吸收土壤中的盐基离子,如镁离子、钾离子等,再加上作物连年种植,造成土壤盐基离子的过度消耗;另外,作物在生长过程中积累在体内的碱性物质随着收割被从土壤上移走,因此农田土壤会连年酸化。

(4)另外,农药的不科学施用也可造成土壤酸化。据资料显示,河北平原年施用农药量近 10 万 t,其中石家庄、沧州、保定和邢台农区农药施用量,分别达 13 200 t/a,11 800 t/a,11 000 t/a 和 9 990 t/a。除草除虫过程中施用的农药,污染了土壤,造成土壤微生物数量的减少,推进了土壤的酸化。

3.3 土壤酸碱缓冲特征

土壤的 pH 值与碳酸钙的关系符合非线性回归模型 $Y(\text{pH}) = (a + bX)/X$,在这里, $a < 0$,所以碳酸钙含量越高,土壤的 pH 值越高;当碳酸钙含量达到一个临界值时,pH 值变化减缓,甚至保持不变。另外土壤中有机质的含量对土壤酸碱度也有一定的影响。土壤粘粒活腐殖质交换电位的盐基离子能与酸性阳离子(氢离子、铝离子)进行交换反应。



因此相同条件下,有机质和粘土矿物含量越高,对酸的缓冲容量就越大。

根据张瑜等^[3]的研究,河北平原土壤的酸碱缓冲性能与土壤中的碳酸钙含量有密切的关系,当土壤接收外来酸输入时,首先是土壤中的碳酸钙与之反应生成重碳酸根,并逐渐从土壤中被淋洗出来。而向土壤中加入碳酸钙时,呈酸性的土壤 pH 值会迅速上升,到达中性或微碱性时则不再急速上升,而是形成碳酸钙的积累。除了碳酸钙之外,土壤的有机质分解也与外界酸碱的输入有一定的关系,但碳酸钙的含量为河北平原土壤酸碱缓冲性能的主要影响因素。图 2 为曲周农田菜地的酸缓冲曲线^[3],曲周土壤的碳酸钙含量均在 30 g/kg 之上。由图 2 可看出河北平原土壤的碳酸钙含量较高,对外界酸输入的缓冲能力比较强。

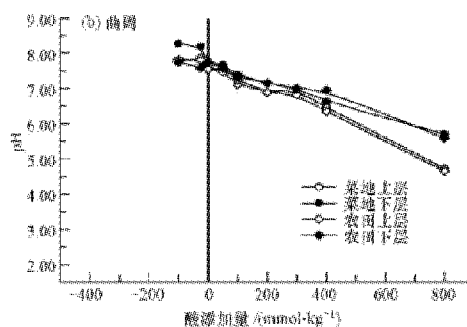


图 2 曲周农田菜地的酸缓冲曲线

4 结论

通过对河北平原京津以南地区土壤的酸度及酸化敏感性研究,得出如下结论:

(1)褐土样品 pH 值和潮土样品的 pH 值分别为 7.95 和 7.91,虽与第二次土壤普查相比有下降趋势,但目前仍属于碱性土。土壤有机质含量、全氮含量、速效磷含量均有所升高,而褐土样品中速效钾含量比第二次土壤普查河北地区的均值低,潮土比之略高。说明土壤有机肥和氮磷肥均得到了有效补充,而栾城褐土钾肥补充不足。

(2)河北平原土壤响应外界酸输入的主要方式为碳酸钙的溶解,碳酸钙的含量是河北平原土壤的酸碱缓冲性能的主要影响因素,而且呈正相关。另外有机质的含量虽然也对土壤的酸碱缓冲性能有一定的影响,但相关性并不大。而褐土和潮土 CaCO_3 含量分别为 6.19% 和 5.52%,含量较高,因此河北平原土壤具有相当高的酸缓冲性能。

(3)酸度下降的主要原因为大气酸沉降、氮磷化肥的大量施用、作物盐基离子的吸收以及农药的滥用。初步的对比分析显示,长期集约化、连年重茬的耕种方式,也使得土壤 pH 值有一定程度的下降。

(下转第 60 页)

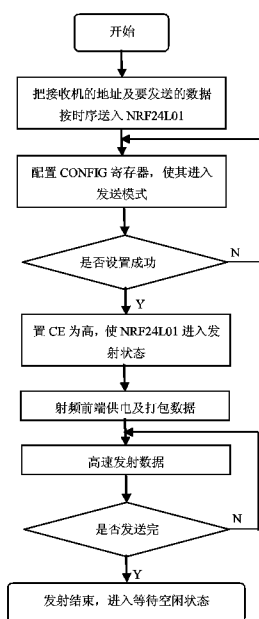


图 4 NRF24L01 发射流程图

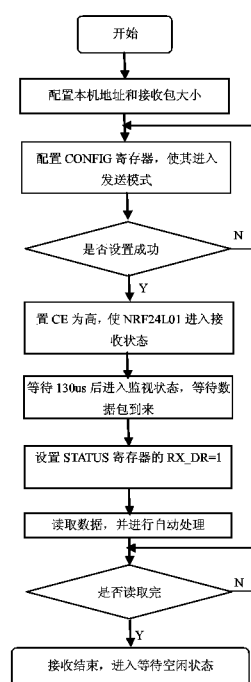


图 5 NRF24L01 接收流程图

参考文献:

- [1] 张华林, 林达明. 无线病房呼叫系统的设计[J]. 国外电子器件, 2006(8): 22 - 25.
- [2] 陈新岗, 赵阳阳, 李太鑫, 等. 基于单片机的无线病房呼叫器[J]. 重庆工学院学报, 2008, 22(10): 126 - 130.

- [3] 栗舟, 王豪才, 段锐, 等. AT89C51 与 nRF401 芯片在 RFID 系统中的应用[J]. 电子与封装, 2005, 5(3): 41 - 44.
- [4] 汤青波, 朱文虎, 周荣玮. 单工无线呼叫系统[J]. 江西理工大学学报, 2007(1): 23 - 25.

(责任编辑: 李高峰)

(上接第 26 页)

参考文献:

- [1] 程先富, 陈梦春, 郝李霞, 等. 红壤丘陵区农田土壤酸化的时空变化研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(6): 1348 - 1351.
- [2] Fageria N K. Optimum soil acidity indices for dry bean production on an Oxisol in no-tillage system[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2008, 39: 5 - 6.
- [3] 张瑜, 郭景恒. 华北平原潮土酸度特征与酸化敏感性的

初步探讨[J]. 环境化学, 2011, 30(6): 1126 - 1130.

- [4] Hicks W K, Kuylensstierna J C, Owen A, et al. Soil sensitivity to acidification in Asia: status and prospects[J]. Ambio, 2008, 37(4): 295 - 303.
- [5] 袁颖红, 樊后保, 李燕燕, 等. 模拟氮沉降对土壤酸化和土壤盐基离子含量的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2011, 17(4): 461 - 466.
- [6] 张光辉, 刘中培, 连英立, 等. 河北平原地下水质变及农药化肥施用量变化影响[J]. 南水北调与水利科技, 2009, 7(2): 50 - 54.

(责任编辑: 李秀荣)