

可溶性盐对土壤 pH 测定的影响及消除初探*

王媛华^{1,2} 段增强^{1†} 董金龙^{1,2} 赵宇¹ 汤英^{1,2} 李汛¹ 沈文忠³

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

(3 太仓市土壤肥料站, 江苏苏州 215400)

摘要 在我国大量施肥的背景下,最近几十年农田土壤酸化速率加快,尤其是设施栽培体系土壤。在淋洗强度较弱的情况下,土壤可伴随有次生盐渍化现象,而可溶性盐的存在对土壤 pH(H₂O) (用水浸提土壤测得的 pH) 的测定有显著影响。由于 pH 是酸化评估的重要指标之一,有必要深入探究农田土壤常见可溶性盐对 pH(H₂O) 测定的影响。本研究中,为精确评估积盐农田土壤的酸化状况,以潮土、褐土、水稻土和红壤为研究对象,研究了农田土壤尤其是设施土壤中常见六种可溶性盐 (Ca(NO₃)₂、KNO₃、MgSO₄、K₂SO₄、CaCl₂、KCl) 对土壤 pH 测定的影响;并以硝酸钾为研究对象,对比分析了四种消除可溶性盐对 pH(H₂O) 测定影响的方法,这四种方法分别为:用石灰位代替 pH(H₂O);用 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 浸提代替水浸提;先用模型计算出盐分对 pH(H₂O) 测定的影响,然后从 pH(H₂O) 中减去;用蒸馏水或 50℃ 的 50% 酒精溶液将土壤中可溶性盐洗除后风干再测定 pH(H₂O)。结果表明:10 g kg⁻¹ 可溶性盐的存在可使土壤 pH 下降 0.09 ~ 0.87 个单位,可溶性盐浓度及土壤电导率 (EC) 均与 pH、ΔpH (pH 的下降程度) 之间具有显著的自然对数相关性。同种土壤,不同盐类对 pH 测定的影响程度不同,强弱顺序因离子组成和土壤类型而异,总体表现为硝酸盐和氯化物对 pH 测定的影响高于硫酸盐,氯化钙的影响程度高于钾盐及硝酸钙和硫酸镁,三种钾盐之间差异不明显;同种盐类,四种土壤受盐分影响的程度强弱顺序为:褐土 > 水稻土 > 潮土 > 红壤。四种方法均可以减弱或消除硝酸钾对 pH 测定的影响,6.9 g kg⁻¹ 硝酸钾施入土壤中可使土壤 pH 下降 0.24 ~ 0.71 个单位,消除影响后,硝酸钾仅可使土壤 pH 下降 -0.38 ~ 0.19 个单位。四种方法的简单有效程度为:石灰位 > 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 浸提测定 pH > 模型拟合计算 > 洗盐处理。消除可溶性盐对 pH 测定的影响可以使积盐的农田土壤酸化评估更为精确,使土壤酸化风险预测更为准确,有利于制定合理有效的风险应对措施。

关键词 可溶性盐;pH;酸化;石灰位

中图分类号 S151.9;S153.4

文献标识码 A

土壤中氢离子增加的过程就是土壤的酸化过程^[1]。在目前我国农业生产施氮水平极高的背景下^[2-3],一方面氮循环致酸,一方面作物收获后运离生产地带走大量盐基离子使土壤酸化加重,双季稻作区每年每公顷可引入 30 ~ 50 kmol H⁺,而蔬菜地可高达约 230 kmol H⁺,使我国农田土壤呈现出绝对酸化趋势,尤其是设施栽培体系内土壤,其酸化速度是酸雨酸化速度的 10 倍 ~ 100 倍^[4]。由于氢离子的引入量涉及到各种元素在土壤-植物系统内的循环^[5],精确计算较为复杂,通常用某个时间段内 pH 的变化量与土壤酸碱缓冲容量、容重、体积的

乘积^[6-8]来反映土壤中氢离子的引入量。因此 pH 测定值的真实意义显得非常重要。农田土壤尤其是设施土壤由于过量施肥引入大量质子,与土壤中碳酸盐、硅酸盐反应或与交换性盐基离子交换,生成大量的可溶性中性盐或近中性盐,若作物吸收能力有限、雨水淋洗强度弱、蒸腾强度大,将使可溶性盐大量累积在耕层土壤中。而可溶性盐对 pH 的测定有显著影响,少量可溶性盐的存在即可使 pH 降低 0.5 个单位或更多,影响程度因土壤类型、可溶性盐种类和含量而异^[9-10]。因此,积盐农田土壤其 pH 测定势必受到可溶性盐的严重影响,影响酸化程度

* 国家科技支撑计划(2014BAD14B04)、国家自然科学基金项目(41401257)和江苏省自然科学基金项目(BK20141054)共同资助

† 通讯作者,E-mail: zqduan@issas.ac.cn

作者简介:王媛华(1986—),女,湖北荆州人,博士研究生,主要从事温室土壤的酸化与次生盐渍化研究。E-mail:ahwang@issas.ac.cn

收稿日期:2013-12-09;收到修改稿日期:2014-08-21

的判断。对于已经发生严重酸化产生酸害的土壤,除 pH 外仍有交换性酸、阳离子交换量(CEC)、盐基饱和度等酸度指标可供参考,而对于弱碱性、中性土壤而言,酸度的变化仅能由 pH 来指示。因此,探明可溶性盐对弱碱性、中性土壤 pH 测定的影响显得尤为必要。

尽管中性盐对 pH 测定的影响早在六十年前已有大量研究,但所用的中性盐均非农田土壤尤其是设施土壤中常见的盐类,且中性盐对 pH 测定影响的机理还不够明了^[10]。从目前文献数据来看,中性盐对 pH 测定的影响并未引起国内研究者的足够重视^[3-4, 11-13],为了更准确地评估积盐农田土壤尤其是弱碱性、中性土壤的酸化状况,以制定出合理的风险应对措施,我们有必要重新研究可溶性盐对土壤酸化评估的具体影响以及影响如何消除。因此

本研究以农田土壤尤其是设施土壤中常见的可溶性盐为研究对象,探求可溶性盐对 pH 测定的影响规律,为已有数据的校正提供依据,并推荐最适合积盐农田土壤酸度评估的 pH 测定方法。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本研究选取了四种露地耕层土壤:红壤、潮土、褐土、水稻土,分别取自江西余江、安徽和县、山东寿光、江苏太仓典型设施蔬菜栽培区域的露地。选取与大棚临近的露地,按“梅花五点法”选点,取 0 ~ 20 cm 土壤,混匀。样品采回后经除杂、风干,过 1 mm 筛保存。供试土壤基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of the test soils

土壤类型 Soil type	WHC (%)	OM (g kg ⁻¹)	pHBC(H ⁺ mmol kg ⁻¹)	CEC(cmol kg ⁻¹)	Ca-SP (%)
红壤 Red soil	52.78	28.97	38.61	8.01	8.69
潮土 Fluvo-aquic soil	40.90	20.25	63.61	26.62	87.60
褐土 Cinnamon soil	39.83	14.77	24.98	20.92	86.62
水稻土 Paddy soil	55.70	19.17	151.1	38.73	91.75

土壤类型 Soil type	EA (cmol kg ⁻¹)	pH(H ₂ O)	pH(H ₂ O)-0.5pCa	pH(CaCl ₂)	EC(μS cm ⁻¹)
红壤 Red soil	7.03	4.32	2.88	3.88	88.18
潮土 Fluvo-aquic soil	—	7.60	5.57	7.01	140.1
褐土 Cinnamon soil	—	7.75	5.62	7.01	68.68
水稻土 Paddy soil	—	8.01	5.79	7.36	112.3

注:WHC,饱和持水量;OM,有机质;pHBC,酸碱缓冲容量;CEC,阳离子交换量;Ca-SP,交换性钙饱和度;EA,交换性酸;pH(H₂O),水浸提测定的 pH;pH(CaCl₂),0.01 mol L⁻¹ CaCl₂浸提测定的 pH;EC,电导率 Note: WHC, water holding capacity; OM, organic matter; pHBC, pH buffer capacity; CEC, cation exchange capacity; Ca-SP, exchangeable calcium saturation percentage; EA, exchangeable acid; pH(H₂O), soil pH determined in soil-water suspension; pH(CaCl₂), soil pH determined in 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ suspension; EC, electric conductivity

1.2 试验设计

试验一:选取以下六种盐作为研究对象:Ca(NO₃)₂、KNO₃、MgSO₄、K₂SO₄、CaCl₂、KCl。大量调查数据表明设施内耕层土壤含盐量介于 1.0 ~ 10.0 g kg⁻¹之间^[2-3, 12-13],因此本试验中设定土壤盐分梯度为:0、0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、4.5、6.0、8.0、10.0 g kg⁻¹。由于含盐土壤 pH 测定通用水土比为 5:1,则对应的浸提液理论盐分浓度应为 0、0.02、0.1、0.2、0.4、0.6、0.9、1.2、1.6、2.0 g L⁻¹,所以本试验中每种盐均配制一系列浓度的溶液按照液土比 5:1 浸提土壤,振荡 5 min,静置 30 min 后测定

pH、EC。每个处理 3 次重复。

试验二:每种土壤均设置四个 KNO₃ 梯度:0、2.3、4.6、6.9 g kg⁻¹,相当于设施内耕层土壤不施、一年、两年、三年的氮钾施用量(参考数据来源于四个采样区的走访调查结果)。将硝酸钾粉末与土壤混匀后,再根据土壤的实际含水量补充一定量蒸馏水使土壤含水量达到 60% WHC。蒸馏水先均匀喷洒到土壤上,混匀,然后用黑色塑料花盆装好,置于玻璃温室内培养。花盆表面用黑色塑料薄膜覆盖,以减少水分散失。土壤培养 3 个月(2012 年 11 月至 2013 年 1 月)后风干过 1 mm 筛保存。

制备好的土壤用四种方法测定 pH: pH(H₂O)——去二氧化碳蒸馏水浸提测定,同时测定 pCa; pH(CaCl₂)——0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 浸提测定(ISO 10390); pH(H₂O)^{x1}——蒸馏水倾泻法洗去可溶性盐,风干后去二氧化碳蒸馏水浸提测定; pH(H₂O)^{x2}——50℃的 50% 酒精溶液倾泻法洗去可溶性盐^[14],风干后去二氧化碳蒸馏水浸提测定。每个处理设 3 个重复。倾泻法洗盐是将土壤置于烧杯中,按液土比 5:1 加水或温热的酒精,搅拌后静置,倾去上清液,如此反复,直至上清液电导率(EC)约为各自对照土壤 EC 的 2 倍为止。

1.3 分析方法

pH、pCa 均用同一台 PHS-3C 型酸度计分别配上玻璃复合电极和钙离子选择性电极测定,液土比为 5:1。EC 均用同一台 DDS-11A 型电导仪测定。饱和持水量用环刀法测定^[14];有机质采用常规方法测定^[14];交换性盐基离子用 EDTA-铵盐快速法浸提用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)测定^[14];交换性酸用 1 mol L⁻¹ KCl 淋洗法测定^[14];阳离子交换量(CEC)为交换性盐基离子与交换性酸的总和^[14]。

1.4 数据处理

数据采用 Excel 2003 和 SPSS 16.0 软件进行统计分析,多重比较用 Duncan 法($p < 0.05$)。由于所用土壤为风干土,三个重复之间误差极小(± 0.05),误差线标在图上显示不出,因此文中图表内部分不带误差线或误差范围值。

2 结果

2.1 可溶性盐浓度对土壤 pH 测定的影响

设置的盐分梯度处在设施土壤常见盐分范围

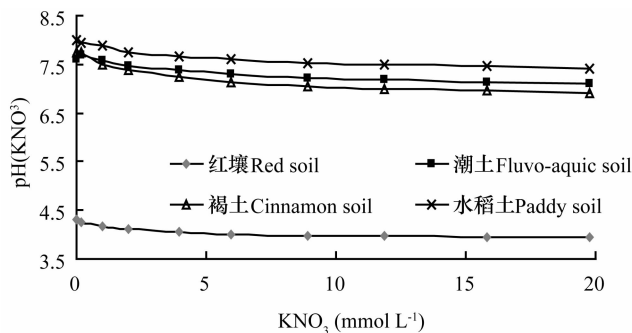


图 1 KNO₃ 浓度与 pH(KNO₃) 的关系

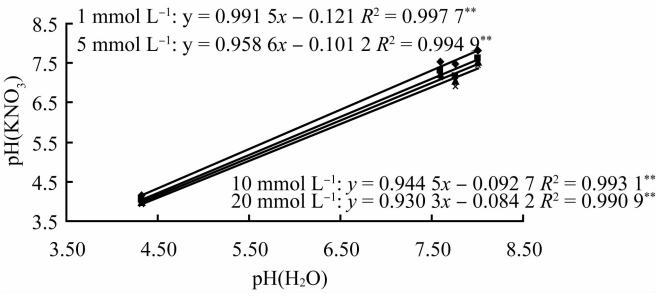
Fig. 1 Relationship between KNO₃ concentration and pH(KNO₃)

0 ~ 10 g kg⁻¹ 内。为了方便不同盐类间进行比较,将盐溶液浓度单位 g L⁻¹ 换算成 mmol L⁻¹ (见图 1 和图 2,以 KNO₃ 为例)。当土壤浸提液中有可溶性盐存在时, pH(salt) (各种盐各个浓度下的 pH) 和 ΔpH (ΔpH 指 pH 的变化量,即 pH(salt) 与 pH(H₂O) 之差) 均随盐浓度的增高以自然对数形式下降(图 1、图 3),与盐浓度间相关性显著。根据盐浓度与 pH(salt) 之间的对数关系式(表 2 仅以 KNO₃ 为例)可以计算出不同土壤各个浓度下的 pH。将特定浓度下四种土壤的 pH(salt) 与 pH(H₂O) (即 0 添加处理的 pH) 之间进行线性拟合,相关性显著(图 2 仅以 KNO₃ 为例),表明含盐土壤的 pH 可以换算成不含盐时的 pH,可以对已有的含盐土壤 pH(H₂O) 进行校正,消除可溶性盐对 pH 测定的影响,并且土壤类型的影响可以忽略。由于 ΔpH = pH(salt) - pH(H₂O) = a × pH(H₂O) + b - pH(H₂O) = (a - 1) × pH(H₂O) + b, a < 1,表明随着土壤 pH 降低,ΔpH 会逐渐增大,即差异减小;盐浓度增高,a 逐渐减小,表明随着土壤 pH 降低,盐浓度对 ΔpH 影响会逐渐减小,甚至会出现一个交叉点(图 2 仅以 KNO₃ 为例),pH(salt) 与 pH(H₂O) 的差异只与盐分种类有关,而与盐分浓度无关。即同一 pH(H₂O) 下,任意浓度下的 pH(salt) 相等(在此认定 pH(salt) 之间差值小于 0.01 时即相等)。根据这一思路及 pH(salt) 与 pH(H₂O) 之间的线性拟合公式(图 2 仅以 KNO₃ 为例),求得不同盐的浓度零效应点 pH(H₂O) 及此时的 pH(salt) 和 ΔpH,见表 3。盐浓度零效应点的 ΔpH 应可在一定程度上反映该种盐对 pH 测定的影响程度,据此可得出氯化钙的影响程度高于钾盐及硝酸钙和硫酸镁,三种钾盐之间差异不明显。

表 2 土壤 pH(KNO₃) 与 KNO₃ 浓度之间的对数拟合方程及决定系数

土壤类型 Soiltype	pH(KNO ₃) = a × LN(C _{KNO₃}) + b		
	a	b	R ²
红壤 Red soil	-0.074 4	4.155 2	0.986 1 **
潮土 Fluvo-aquic soil	-0.130 8	7.520 5	0.976 0 **
褐土 Cinnamon soil	-0.186 8	7.473 9	0.993 6 **
水稻土 Paddy soil	-0.124 0	7.812 2	0.964 3 **

注: **, $p < 0.01$ Note: **, $p < 0.01$



注: **, $p < 0.01$ Note: **, $p < 0.01$

图2 不同 KNO₃ 浓度下 pH(KNO₃) 与 pH(H₂O) 之间的关系
Fig.2 Relationship between pH(H₂O) and pH(KNO₃) as affected by concentration of KNO₃ in solution

2.2 可溶性盐离子组成对土壤 pH 测定的影响

从加入的正电荷浓度(二价离子的电荷数记为 2)来看各种离子对土壤 pH 测定值的影响,以各种盐的正电荷浓度为横坐标进行作图(图 3),并比较同一正电荷浓度下不同盐的 ΔpH 排名顺序(表 4),可知不同类型的盐对 pH 测定的影响程度因可溶性盐离子组成和土壤类型而异。同一正电荷浓度下,

表 3 pH(salt) 不受盐浓度影响时的 pH(salt) 与 pH(H₂O) 及 ΔpH

Table 3 The values of pH(salt), pH(H₂O) and ΔpH when pH(salt) is free from the effect of salt concentration

	KNO ₃	K ₂ SO ₄	KCl	Ca(NO ₃) ₂	MgSO ₄	CaCl ₂
pH(salt)	0.47	2.68	1.44	1.34	3.40	3.72
pH(H ₂ O)	0.60	2.79	1.57	1.38	3.38	4.01
ΔpH	-0.13	-0.11	-0.13	-0.04	0.02	-0.29

注: ΔpH = pH(salt) - pH(H₂O) Note: ΔpH = pH(salt) - pH(H₂O)

钾离子与钙离子、镁离子的差异因陪伴阴离子和土壤类型而异,只在褐土上统一表现为钾离子对 pH 测定的影响程度高于钙离子和镁离子;硝酸根离子和氯离子的影响程度均高于硫酸根离子,但硝酸根离子与氯离子之间的差异因陪伴阳离子和土壤类型而异。

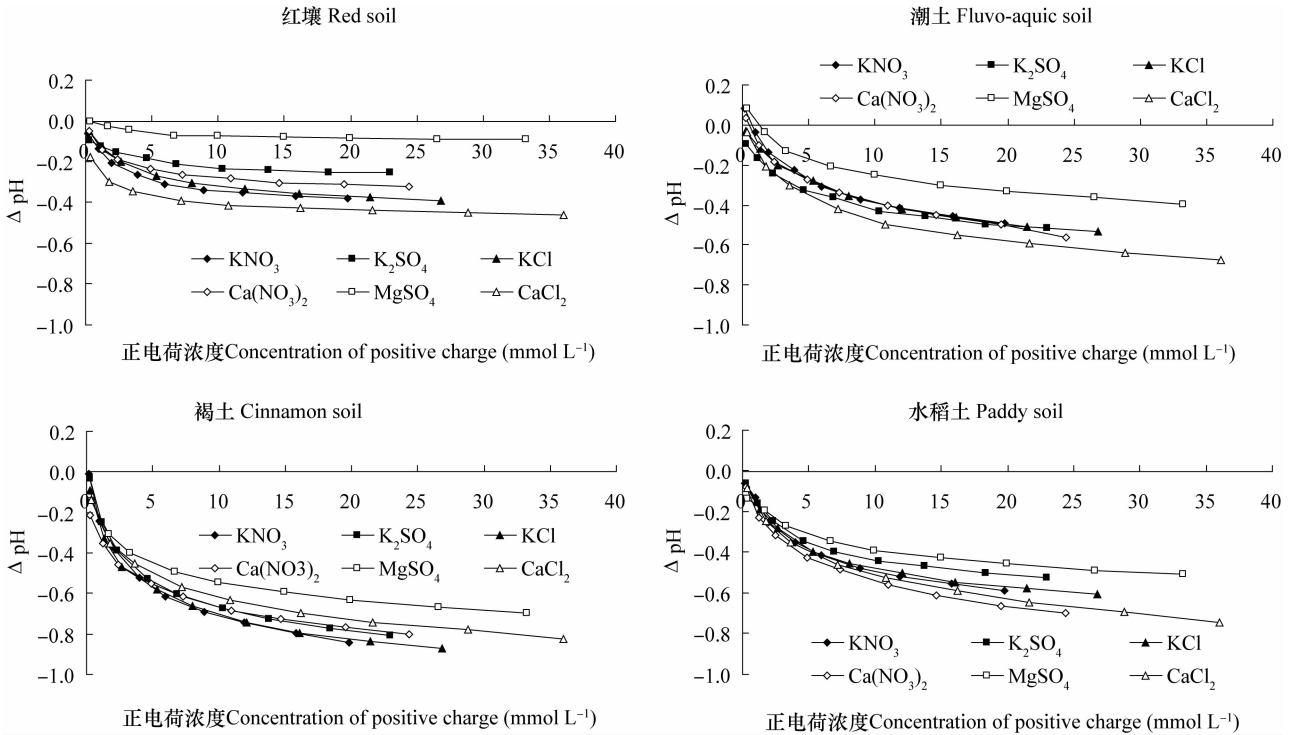


图 3 土壤中引入的正电荷浓度与 ΔpH 的关系
Fig.3 Relationship between concentration of positive charge added into soil and ΔpH

表 4 等阳离子电荷浓度下 ΔpH 的大小排列顺序

Table 4 Descending order of ΔpH values of different kinds of salts with the same positive charge concentration

红壤 Red soil					潮土 Fluvo-aquic soil				
KNO_3	2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4	$\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$	KNO_3	3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3	$\text{K}^+ = \text{Ca}^{2+}$
K_2SO_4	5	MgSO_4	6	$\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+}$	K_2SO_4	2	MgSO_4	4	$\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+}$
KCl	3	CaCl_2	1	$\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$	KCl	3	CaCl_2	1	$\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$
$\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$		$\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$			$\text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- = \text{Cl}^-$		$\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$		
褐土 Cinnamon soil					水稻土 Paddy soil				
KNO_3	1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3	$\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$	KNO_3	3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1	$\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$
K_2SO_4	2	MgSO_4	5	$\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+}$	K_2SO_4	5	MgSO_4	6	$\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+}$
KCl	1	CaCl_2	4	$\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$	KCl	4	CaCl_2	2	$\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$
$\text{NO}_3^- = \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$		$\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$			$\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$		$\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$		

注:数字越大表明 ΔpH 越大, $\text{pH}(\text{salt})$ 与 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 之间差异小 Note: The greater the figure, the higher the ΔpH and the narrower the difference between $\text{pH}(\text{salt})$ and $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$

2.3 土壤 EC 与土壤 pH 测定值之间的关系

对于未知盐分组成及浓度的土壤而言, EC 是最易获得的信息, 本研究结果表明 ΔpH 与土壤上清液 EC 之间具有显著的相关性, 可以用自然对数方程 $\Delta\text{pH} = a \times \text{LN}(\text{EC}) + b$ 进行很好的拟合, 表 5 中仅给出了硝酸钾的拟合结果。将同一土壤同一浓度 (g L^{-1}) 下六

种盐的 EC 与 ΔpH 分别进行平均, 求得一个平均曲线, 该曲线也能用对数公式进行很好的拟合, 该公式在此成为总拟合公式, 用于土壤盐分组成未知时计算土壤中可溶性盐对 pH 测定的影响程度(表 5)。总拟合公式所求值的误差范围为: ± 0.13 (红壤)、 ± 0.09 (潮土)、 ± 0.08 (褐土)、 ± 0.09 (水稻土)。

表 5 ΔpH 与 EC 之间的自然对数回归方程及决定系数

Table 5 Natural logarithms regression equation and coefficient of determination for relationship between ΔpH and EC

土壤类型 Soiltype	KNO_3 拟合公式 Equation of curve fitting of KNO_3			总拟合公式 Equation of curve fitting of six kinds of salt		
	$\Delta\text{pH} = a \times \text{LN}(\text{EC}) + b$			$\Delta\text{pH} = a \times \text{LN}(\text{EC}) + b$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2
红壤 Red soil	-0.106 8	0.419 7	0.989 5 **	-0.080 6	0.291 1	0.989 6 **
潮土 Fluvo-aquic soil	-0.219 1	1.176 8	0.997 4 **	-0.202 6	1.041 5	0.999 4 **
褐土 Cinnamon soil	-0.248 6	1.054 6	0.994 2 **	-0.214 6	0.855 4	0.997 6 **
水稻土 Paddy soil	-0.187 9	0.862 0	0.999 1 **	-0.189 0	0.862 4	0.999 5 **

注: ** , $p < 0.01$ Note: ** , $p < 0.01$

2.4 KNO_3 对 pH 测定及酸化评估的影响及影响消除

由于田间条件下, 盐分与土壤长期共存, 而本研究中六种可溶性盐与土壤只是经过了短暂的平衡, 其对 pH 测定的影响可能与田间实际有异。田间施用肥料中, 磷肥因其易于固定, 对盐分积累贡献不大, 而氮肥和钾肥易于影响盐分组成和积累量。由于硝酸钾可以同时考虑氮肥和钾肥的影响, 因此将硝酸钾施入土壤中培养以观察其对 pH 的长期影响。表 6 结果表明, 硝酸钾加入土壤中培养三个月后, 使 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - 0.5\text{pCa}$

显著下降, 且 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 下降的幅度显著高于 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 和 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - 0.5\text{pCa}$ 。水洗盐和酒精洗盐后土壤 $\text{pH}(\text{pH}(\text{H}_2\text{O})^{x1}$ 和 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})^{x2}$) 相对不洗盐前显著上升, 且随着添加量的增多显著增大(潮土水洗盐处理除外)。除红壤外, 洗盐后土壤的 pH 测定值受 KNO_3 影响的程度显著低于洗盐前。同一处理, 酒精洗盐后的 pH 测定值显著高于水洗盐后 pH 测定值(潮土除外)。

KNO_3 施用到土壤中后, EC 也随之增大。四种土壤在三个 KNO_3 添加处理下的 EC 为: 红壤 ($542, 997, 1460 \mu\text{S cm}^{-1}$)、潮土 ($662, 1143, 1582 \mu\text{S cm}^{-1}$)、褐

土(571、1 055、1 486 $\mu\text{S cm}^{-1}$)、水稻土(600、1 088、1 541 $\mu\text{S cm}^{-1}$)。将 EC 分别代入各自土壤类型下的盐分影响总拟合公式和 KNO_3 影响拟合公式(表 5), 得到硝酸钾对土壤水浸提 pH 测定的影响程度 $\Delta\text{pH}''$ 和 ΔpH , 可得表 6 中 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta\text{pH}''$ 和 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta\text{pH}$ 。两种推算结果与 0 添加处理的 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 之间的差异, 在红壤上差值略大, 在 0.06 ~ 0.23 之间, 在其余三种土壤上, 差值在 0.00 ~ 0.09 之间。两种推算结果间的差异, 最大差值仅为 0.06。

四种土壤的 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 与 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 间有显著的线性相关性(表 7), 硝酸钾添加处理的斜率均大致相等, 且大于 0 添加处理, 表明在土壤中本身含有

一定量可溶性盐的情况下, $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 与 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 间的差异受盐分浓度影响较小, 但若含盐量非常低, 则 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 与 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 间的差异较大。进一步说明如果要进行 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 与 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 间的换算, 有必要考虑土壤中含盐情况。由于是用四种土壤数据拟合得来, 说明换算时不用考虑土壤类型的影响。斜率均小于 1, 表明 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 与 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 间的差异会随着 pH 的降低而减小。

从酸化评估角度看, 用 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 作为参考指标会过高估计土壤的酸化程度, $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - 0.5\text{pCa}$ 、洗盐、用公式拟合消除盐分影响均可以大大减小误判程度。

表 6 KNO_3 施用对土壤酸化评估的影响

Table 6 Effects of addition of KNO_3 into soil on evaluation of soil acidification in accuracy

土壤类型 Soil type	KNO_3 (g kg^{-1})	pH (H_2O)	$\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta\text{pH}''$	$\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta\text{pH}$	pH (CaCl_2)	$\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - 0.5\text{pCa}$	$\text{pH}(\text{H}_2\text{O})^{x1}$	$\text{pH}(\text{H}_2\text{O})^{x2}$
红壤 Red soil	0	4.05a			3.89c	3.06a	4.20d	4.23c
	2.3	4.03b	4.25	4.28	3.96a	2.92b	4.44c	4.51b
	4.6	3.91c	4.18	4.23	3.94b	2.96b	4.54b	4.61a
	6.9	3.81d	4.11	4.17	3.89c	2.97b	4.58a	4.61a
潮土 Fluvo-aquic soil	0	7.95a			7.18a	6.17a	8.10a	7.88c
	2.3	7.61b	7.88	7.86	7.16b	6.10b	8.10a	7.98ab
	4.6	7.52c	7.91	7.89	7.15b	6.10b	8.02b	7.96b
	6.9	7.47d	7.92	7.91	7.13c	6.08b	8.07ab	8.03a
褐土 Cinnamon soil	0	7.83a			7.07a	5.90a	7.61b	7.70c
	2.3	7.32b	7.83	7.84	7.06ab	5.77b	7.67b	7.84b
	4.6	7.18c	7.82	7.86	7.03bc	5.76b	7.74a	7.83b
	6.9	7.12d	7.83	7.88	7.01c	5.71c	7.79a	7.99a
水稻土 Paddy soil	0	8.01a			7.37a	6.25a	7.95c	7.98d
	2.3	7.65b	8.00	7.99	7.35b	6.07c	7.96c	8.02c
	4.6	7.55c	8.01	8.00	7.35b	6.07c	8.08b	8.17b
	6.9	7.54c	8.06	8.06	7.37a	6.11b	8.21a	8.26a

注: 同一列中不同字母表示同种土壤在不同硝酸钾水平下达到新复极差测验 5% 显著水平 Note: Different letters within the same column means significant difference between levels of potassium nitrate added in the same soil according to Duncan's new multiple range test, $p < 0.05$

表 7 $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 与 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 之间的线性拟合方程及决定系数

Table 7 Linear regression equation and coefficient of determination for relationship between $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ and $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$

KNO_3 (g kg^{-1})	$\text{pH}(\text{CaCl}_2) = a \times \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + b$		
	a	b	R^2
0	0.859 5	0.399 3	0.998 2 **
2.3	0.924 4	0.238 4	0.997 6 **
4.6	0.923 1	0.337 5	0.996 8 **
6.9	0.920 7	0.386 4	0.996 6 **

3 讨论

3.1 可溶性盐对 pH 测定的影响

土壤的 pH 代表土壤中氢离子活度的负对数。对于不含可溶性盐的土壤,其 pH 主要决定于各种交换性盐基离子的离解情况。在这方面,交换性盐基离子与氢、铝离子的相对比例起决定性作用^[10]。当土壤含有可溶性盐时,土壤的 pH 通常会下降,下降程度视土壤类型和可溶性盐组成及浓度等因素而定^[10]。而可溶性盐引起 pH 发生变化的机理则较为复杂,目前主要有以下几种观点:(1)离子交换。可溶性盐阳离子和阴离子可以分别取代土粒表面上的吸附性氢、铝离子和氢氧根离子,当代换出来的氢、铝离子数量超过氢氧根离子数量,则盐溶液中的 pH 较水中的低,如果数量大致相当,则盐对 pH 影响不大^[10]。我国大多数土壤所带的负电荷量超过正电荷量,吸附的氢离子数量超过氢氧根离子,所以在盐溶液中的 pH 总是较在水中者低,二者的差别情况随土壤类型而异^[10]。但是 Miller 和 Kissel 发现在 pH(H₂O) 为 4.82 和 5.63 时,0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 浸提置换的交换性酸量不足以使 pH (CaCl₂) 降至 4.30 和 4.97,因此盐导致的 pH 下降不能完全由离子交换来解释^[15]。对于中性及碱性土壤,基本无交换性酸存在,pH 的下降应另有原因。(2)液接电位。通常使用的 pH 校准缓冲液离子强度高出土壤浸提液离子强度数十甚至上百倍,当 pH 玻璃电极从高离子强度的缓冲液中取出放入低离子强度的土壤悬液中,玻璃电极响应会减弱,会产生一个液接电位,从而使 pH 读数发生偏移^[15]。当土壤悬液离子强度低于 0.001 mol L⁻¹ 时,玻璃电极响应非常缓慢,难以得出一个精确的值。用 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 浸提可使离子强度足够大,使液接电位减小^[15]。据此观点,土壤中积累有一定可溶性盐时,其液接电位相比不含盐时小,所以 pH 会发生变化。但是,土壤体系的液接电位导致的 pH 变化一般小于 0.3^[10],当可溶性盐导致的 pH 变化大于 0.3 时(图 3),液接电位无法解释。(3)质子活度变化。标准缓冲溶液的 pH 在加中性盐时 pH 也会轻微降低^[9],土壤浸提液也是具有缓冲性质的溶液,有盐分积累时,溶液中离子强度增大,可能会改变土壤中质子的活度,从而使 pH 下降。总体而言,没有哪一种观点可以完全解释可溶性盐引起的 pH 变化,每一种机制的贡献大小还有待进一步研究。

影响 ΔpH 大小的因素有以下几种:(1)盐分组成。等离子浓度下二价离子置换能力高于一价离子^[10],因此钙盐置换下交换性氢离子和铝离子的能力高于钾盐,所以钙盐对 pH 测定的影响高于钾盐(由图 3 中数据做相应换算得来)。而在等正电荷浓度情况下,钙盐对 pH 测定的影响不一定高于钾盐,两者因土壤类型和陪伴阴离子不同而不同(图 3、表 4)。硫酸根离子由于涉及到配位交换^[10]代换出氢氧根离子的能力很强,因此在硫酸盐中测得的 pH 会较氯化物、硝酸盐溶液中的高,本研究的数据结果也证明了这一点。但是硝酸盐与氯化物间的差异随土壤类型和陪伴阳离子的不同而不同(图 3、表 4),目前还很难解释。(2)盐效应零点。Aitken 和 Moody 认为对于可变电荷土壤而言,有一个净电荷零点,此时的 pH 不受溶液中盐浓度影响,为盐效应零点,土壤 pH 越靠近盐效应零点,受盐分影响越小,而一般可变电荷的盐效应零点在 pH3.5 和 5.0 之间,所以 pH 小于 5.0 的土壤 pH 受盐分的影响较小^[16]。这一观点在一定程度上解释了本研究中红壤 pH 测定受盐分影响较小的现象。(3)盐分浓度。对一特定土壤而言,盐浓度越高,pH 受盐分的影响程度越大(图 1~图 3)。但是当土壤中已积累有一定盐,pH(H₂O)与 pH(CaCl₂)间的差异会随着盐含量的增高而逐渐变小(表 6、表 7)。这与 Miller 和 Kissel^[15]及 Minasny 等^[17]通过大量调查数据观察到的现象一致。这是因为土壤含盐后溶液离子强度增大,液接电位降低,pH 受盐分影响程度会变小。(4)初始 pH。可溶性盐对 pH 测定的影响原因之一是增加了土壤悬液中的氢离子浓度,对于溶液体系而言,初始 pH 不同,改变一个单位 pH 需要中和的氢氧根离子和需要净增加的氢离子数量会存在数量级的差异。所以即使某种盐置换下的氢离子数量在每种土壤中是相等的,其改变的 pH 程度仍然会有差异。pH(salt)与 pH(H₂O)间的线性拟合方程斜率小于 1,即表明初始 pH 越小,受盐分影响程度越小;初始 pH 越大,受盐分影响程度越大,这与 Aitken 和 Moody^[16]发现一致。Henderson 和 Bui^[18]通过大量调查数据表明,在 pH(H₂O) < 4.2 时,铁铝氧化物起缓冲作用,pH(salt)与 pH(H₂O)间差值非常小。在 4.2~7.0 之间,主要由交换性阳离子缓冲,所以两者呈线性关系,差值恒定。当 pH > 7 时,碳酸盐起缓冲作用,两者差值又变得很小。本研究中所选用土壤正好位于两个极端,但并不能完全支持这个结论。这应还与土壤的酸碱

缓冲容量有关。(5)酸碱缓冲容量(pHBC)。土壤的酸碱缓冲容量应可以在一定程度上反映土壤悬液的酸碱缓冲能力,所以本研究中褐土的 pHBC 在三种弱碱性土壤中最小,导致其 pH 受影响程度最大。(6)土壤类型。土壤类型不同,对不同离子的响应会有不同(图 3,图 4),初始 pH 及 pHBC 也有显著差异^[19],因此会对 ΔpH 产生显著影响。

3.2 可溶性盐对酸化评估的影响

虽然评价土壤酸化的指标很多,如活性酸(pH(H_2O))、交换性酸、交换性铝、可滴定酸度(BNC)、酸中和容量(ANC)、实际酸化速率、阳离子交换量(CEC)、盐基饱和度等^[20-22],但因 pH 测定操作简单,费用低廉,结果直观,接受程度高,使其显得格外重要。并且,在中性和微碱性土壤刚表现出酸化趋势时,交换性酸、交换性铝、阳离子交换量(CEC)、盐基饱和度等指标均无法很好地评价酸化程度,pH 则没有这些局限性。

土壤酸化速度可用下述公式^[6-7]计算:酸化速度($\text{mmolH}^+ \text{hm}^{-2} \text{a}^{-1}$) = $(\text{pH}_{t_1} - \text{pH}_{t_2}) \times (\text{pHBC} \times \text{BD} \times V) / (t_2 - t_1)$ 。其中,pHBC 为土壤酸碱缓冲容量 $\text{mmolH}^+ \text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$;BD 为土壤容重(kg m^{-3});V 为土壤体积($\text{m}^3 \text{hm}^{-2}$); t_1 与 t_2 为两次取样的时间,单位为年(a)。计算土壤酸化速度有两个目的,一是考察土壤酸化的快慢,以进行风险评估;另一个目的是估计改良酸性土壤所需的石灰量^[7]。如果不考虑可溶性盐的影响,我们对酸化速度的误判程度会非常明显,从而影响生产决策。以本研究中酸碱缓冲容量最小而受影响程度最大的褐土为例:每千克褐土下降一个 pH 需要 H^+ 24.98 mmol,施用 2.3 g kg^{-1} 硝酸钾后,pH 降低 0.51,不考虑盐分的影响,我们会误以为每千克土壤中引入了 H^+ 12.74 mmol,实际上引起土壤溶液 pH 变化仅需 H^+ 2.5 μmol (水土比 5:1,不考虑溶液中弱酸弱碱的水解平衡),其中 2.34 μmol 用于中和溶液中的 OH^- ,0.16 μmol 使溶液中 H^+ 增加,计算值与实际值相差三个数量级,可见可溶性盐对酸化评估的影响之大,影响程度取决于土壤的酸碱缓冲容量和盐分对 pH 测定的影响。从图 1 和表 5 可以看出,当土壤中有少量盐分存在时,pH 显著降低,随着盐分浓度再增高,pH 下降趋势趋于平缓,因此在计算酸化速度时,如果 t_1 时刻土壤含盐较少,则可溶性盐的积累对土壤酸化速度评估误差较大;如果 t_1 时刻土壤本身已积累有一定量的可溶性盐,可溶性盐的再积累对土壤酸化速度的评估影响大大减小。从这一点来看,露

地土壤的 pH 测定也必须考虑可溶性盐的影响,因为其本身含盐量少,土壤中可溶性盐分含量的波动必然对 pH 测定造成显著的影响,而在田间状况下,盐分含量是极易受化肥有机肥施用、秸秆还田、生活淤泥还田、气候变化尤其是降水等因素影响的。Guo 等^[4]在分析了 1980 年中国第一次土壤普查至 2008 年间耕层土壤 pH 数据之后发现,28 年间中国农田土壤 pH 降低了 0.13 ~ 0.80 个单位。由于中国目前的 pH 测定基本采用水浸提法测定,其值必定受可溶性盐影响,而一般领域的研究者很少将可溶性盐含量或电导率作为基本指标来测定,因此由于氢离子增加导致的 pH 下降程度无法准确估计,可能略有夸大,李斯凡等^[23]从 pH 调查分析方法的角度也认为我国土壤酸化略有夸大。

3.3 可溶性盐对 pH 测定影响的消除

硝酸钾加入土壤中后,钾离子会与土壤的交换性盐基发生交换,由于土壤中盐基离子以钙为主,所以交换下来的钙会与硝酸根形成硝酸钙,土壤中积累的盐不仅仅是硝酸钾,也会有相当量硝酸钙存在。要消除可溶性盐对 pH 测定的影响(ΔpH),可以有三种方法:(1)模型计算,即先计算出 ΔpH ,再用 pH(H_2O)测定值与 ΔpH 相减;(2)加盐抑制;(3)去除可溶性盐。表 6 结果显示,这几种方法均可以在很大程度上削弱可溶性盐对 pH 测定的影响,但也有各自的优缺点:模型计算需要先用相应的可溶性盐和待测土壤建立模型,前期工作量较大,前人研究中常用成千上万的样品获取数据建模^[15-19],有了模型后,只需知道土壤 EC 和 pH(H_2O),即可判断盐分的影响程度以及去除盐分影响后的理论值。两种模型拟合的计算结果在红壤上表现较差,这应与低 pH 下的铝缓冲效应有关^[15,17];加盐抑制简单有效,且 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液浸提测定 pH 早已是国际标准(ISO 10390),更易推广,且 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 浸提值与水浸提 pH 之间具有显著的相关性,可以用曲线或直线进行很好拟合^[15-19],在考虑 EC 值的情况下相关性更为显著^[15,17],方便对已有的 pH(H_2O)数据进行转换校正。但是,用氯化钙浸提需要另外称取土样,从批量测定的角度考虑,仍会增加工作量,如能以 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 作为通用浸提液测定各种理化性质,推广起来会更为容易;去除可溶性盐操作费时费力,不易判定洗盐的终点,在洗盐的同时会将土壤中的活性酸洗除,打破可溶性盐与交换性盐基的平衡,虽然在一定程度上可以消除盐分的影响,但效

果相比其他方法较差。

以水土比 5:1 测定 pH 的同时,还可以测定电导率,也可过滤后测定滤液中可溶性盐离子组成,如能在保留此方法的同时消除盐分影响才是最佳选择。根据 Schofield 的比例定律,在一定范围内,与土壤处于平衡的溶液相中两种离子的比例不受水分数量或外加盐分的影响,而单种离子的数量则是受其影响的。在热力学中,溶液中单个离子如氢离子的活度是不能够精确测定的,因为不可能有单种离子独立存在,而整个分子如氢氧化钙的平均活度的测定在理论值是严密的,所以氢氧化钙即石灰的化学位石灰位 $\text{pH} - 0.5\text{pCa}$ 可以用来反映土壤的酸度^[24]。而测定这个指标我们只需要多加一组钙离子选择性电极即可,无需建模和二次浸提。同时石灰位的测量可以消除液接电位^[24],从表 3 可以看出,尽管石灰位测定也受可溶性盐影响,但其受影响程度显著低于 pH。这是因为在土壤中,酸化的同时还伴随着盐分的累积,且以钙盐为主,因此 pH 越低,钙浓度越高, pCa 越低,使得石灰位保持相对稳定,受盐分影响较 pH 要小。可见,石灰位用于积盐土壤的酸化评估是可取的。如果将积盐土壤酸碱缓冲容量的定义改为每千克土改变一个石灰位需要的氢离子量,那么酸化速度的计算将会更加精确。

综上所述,消除可溶盐对 pH 测定影响的方法值得推广的顺序为:石灰位、 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 浸提测定、模型计算、去除可溶性盐后测定。

4 结 论

可溶性盐的存在使土壤 pH 显著下降, $\text{pH}(\text{salt})$ 和 ΔpH 均与可溶性盐浓度及种类有显著的相关性。同种土壤,不同盐类对 pH 测定的影响程度不同,强弱顺序因离子组成和土壤类型而异,硝酸盐和氯化物对 pH 测定的影响程度 (ΔpH) 均高于硫酸盐;同种盐类,四种土壤受盐分影响的程度强弱顺序为:褐土 > 水稻土 > 潮土 > 红壤,与土壤的初始 pH 及酸碱缓冲容量大小有关。四种方法均可以减弱或消除硝酸钾对 pH 测定的影响,其简单有效程度为: $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \text{pCa} > \text{pH}(\text{CaCl}_2) > \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta\text{pH} > \text{洗盐后风干再测定}$ 。

参 考 文 献

[1] 于天仁,陈志诚. 土壤发生中的化学过程. 北京:科学出版

社,1990: 96—132. Yu T R, Chen Z C. Chemical processes in soil genesis (In Chinese). Beijing: Science Press, 1990: 96—132

[2] Yu H Y, Li T X, Zhang X Z. Nutrient budget and soil nutrient status in greenhouse system. *Agricultural Sciences in China*, 2010, 9(6): 871—879

[3] 黄绍文,王玉军,金继运,等. 我国主要菜区土壤盐分、酸碱性和肥力状况. *植物营养与肥料学报*, 2011, 17(4): 906—918. Huang S W, Wang Y J, Jin J Y, et al. Status of salinity, pH and nutrients in soils in main vegetable production regions in China (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2011, 17(4): 906—918

[4] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands. *Science*, 2010, 327: 1008—1010

[5] Rengel Z. *Handbook of soil acidity*. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003: 42—197

[6] Robson A D. *Soil acidity and plant growth*. Sydney: Academic Press, 1989: 61—100

[7] 徐仁扣, Coventry D R. 某些农业措施对土壤酸化的影响. *农业环境保护*, 2002, 21(5): 385—388. Xu R K, Coventry D R. Soil acidification as influenced by some agricultural practices (In Chinese). *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(5): 385—388

[8] 张永春,汪吉东,沈明星,等. 长期不同施肥对太湖地区典型土壤酸化的影响. *土壤学报*, 2010, 47(3): 465—472. Zhang Y C, Wang J D, Shen M X, et al. Effects of long-term fertilization on soil acidification in Taihu Lake region, China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3): 465—472

[9] 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京:科学出版社, 1976: 354—397. Yu T R. *Electrochemical properties of soils and their research methods (In Chinese)*. Beijing: Science Press, 1976: 354—397

[10] 于天仁,王振权. 土壤分析化学. 北京:科学出版社, 1988: 192—262. Yu T R, Wang Z Q. *Analytical chemistry of soils (In Chinese)*. Beijing: Science Press, 1988: 192—262

[11] 范庆锋,张玉龙,陈重,等. 保护地土壤酸度特征及酸化机制研究. *土壤学报*, 2009, 46(3): 466—471. Fan Q F, Zhang Y L, Chen Z, et al. Acidity characteristics and acidification mechanism of soils in protected fields (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(3): 466—471

[12] 范庆锋,张玉龙,陈重. 保护地蔬菜栽培对土壤盐分积累及 pH 值的影响. *水土保持学报*, 2009, 23(1): 103—106. Fan Q F, Zhang Y L, Chen Z. Effects of protected field vegetable cultivation on soil salinity accumulating and pH (In Chinese). *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(1): 103—106

[13] 李廷轩,张锡洲,等. 设施栽培条件下土壤质量演变及调控. 北京:科学出版社, 2011: 38—49. Li T X, Zhang X Z, et al. Evolution and regulation of soil quality under greenhouse conditions (In Chinese). Beijing: Science Press, 2011: 38—49

[14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海:上海科学技术出版社, 1978: 142—195. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. *Analysis of physical and chemical*

- properties of soil (In Chinese). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978; 142—195
- [15] Miller R O, Kissel D E. Comparison of soil pH methods on soils of North America. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74: 310—316
- [16] Aitken R L, Moody P W. Interrelations between soil pH measurements in various electrolytes and soil solution pH in acidic soils. *Australian Journal of Soil Research*, 1991, 29: 483—491
- [17] Minasny B, Mcbratney A B, Brough D M, et al. Models relating soil pH measurements in water and calcium chloride that incorporate electrolyte concentration. *European Journal of Soil Science*, 2011, 62: 728—732
- [18] Henderson B L, Bui E N. An improved calibration curve between soil pH measured in water and CaCl_2 . *Australian Journal of Soil Research*, 2002, 40: 1399—1405
- [19] Ahern C R, Baker D E, Aitken R L. Models for relating pH measurements in water and calcium chloride for a range of pH, soil types and depths. *Plant and Soil*, 1995, 171: 47—52
- [20] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 酸沉降下加速土壤酸化的影响因素. *土壤与环境*, 2002, 11(2): 152—157. Wang D Z, Jiang X, Bian Y R, et al. The factors of influence accelerating soil acidification under acidic deposition (In Chinese). *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(2): 152—157
- [21] 张俊平, 张新明, 曾纯军, 等. 酸雨对生态系统酸化影响的研究. *农业环境科学学报*, 2010, 29(增刊): 245—249. Zhang J P, Zhang X M, Zeng C J, et al. Studying advances of effects of acid rain on acidifying of ecosystem (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(Suppl): 245—249
- [22] Peters G M, Wiedemann S, Rowley H V, et al. Assessing agricultural soil acidification and nutrient management in life cycle assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2011, 16: 431—441
- [23] 李斯凡, 马良程, 高超. 多目标区域地球化学调查的土壤 pH 分析方法及其应用浅析. *土壤*, 2012, 44(3): 525—528. Li S F, Ma L C, Gao C. Method of soil pH analysis in multi-objective regional geochemical survey and its application (In Chinese). *Soils*, 2012, 44(3): 525—528
- [24] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996: 252—273. Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. *Electrochemistry of variable charge soils* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 252—273

EFFECT OF SOLUBLE SALTS ON DETERMINATION OF SOIL pH AND ITS ELIMINATION

Wang Aihua^{1,2} Duan Zengqiang¹⁺ Dong Jinlong^{1,2} Zhao Yu¹ Tang Ying^{1,2} Li Xun¹ Shen Wenzhong³

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

(2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(3 *Taicang Soil and Fertilizer Station, Suzhou, Jiangsu 215400, China*)

Abstract In China, as a result of excessive application of fertilizers, farmland soil acidification has been accelerated in the recent decades, especially in facilitated cultivation systems, and in places where leaching is weak, secondary soil salinization could be observed. The presence of soluble inorganic salts in the soil has some significant effects on determination of soil pH(H_2O) (pH in soil-water suspension). Since pH is one of the most important parameters in evaluating soil acidification, it is necessary to study in depth to explore effects of several common soluble salts on determination of farmland soil pH(H_2O). To accurately evaluate soil acidification of cultivated lands under secondary salinization, effects of six kinds of soluble salts ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , MgSO_4 , K_2SO_4 , CaCl_2 and KCl) in farmland soils (fluvo-aquic soil, cinnamon soil, paddy soil and red soil), especially in greenhouse soils, on determination of soil pH(H_2O) were explored in this study. Besides, comparison was done between four methods in effect of eliminating the effect of soluble salts, with potassium nitrate being the object of the study. The four methods were 1) replacing pH(H_2O) with lime potential, 2) using $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ instead of de-ionized water in extracting soil, 3) figuring out the effect of the soluble salt on determination of soil pH with a model first and deducting what was figured out from the value of pH(H_2O) determined, and 4) leaching out soluble salts from the soil with distilled water or 50°C 50% ethyl alcohol solution first and then air-drying the soils for determination of soil pH(H_2O). Results show that the presence of 10 g soluble salt per kilogram soil may bring down soil pH by 0.09 ~ 0.87, and both soil electric conductivity and concentration of soluble salts are significantly related to pH and ΔpH (extent of the drop in pH) in a natural logarithm manner. The six kinds of soluble salts in the same soil differ quite much in effect on determination of soil pH and the sequence of the salts in terms of intensity of the

effect varies with soil type and combination of salt ions in the soil. On the whole, the effects of nitrate and chloride are greater than that of sulfate, and the effect of calcium chloride higher than those of calcium nitrate, magnesium sulfate and three potassium salts. However, there is no significant difference between the three potassium salts. The effect of a kind of salts varies with soil type, and the four types of soils display a descending order of cinnamon soil > paddy soil > fluvo-aquic soil > red soil. All the four methods can be used to reduce or eliminate the effect of KNO_3 on determination of soil pH. The presence of 6.9 g of potassium nitrate per kilogram soil lowers soil $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ by 0.24 ~ 0.71, or by -0.38 ~ 0.19 when the effect of the soluble salt is taken into account or eliminated. In terms of simplicity and effectiveness of the four methods, they follow an order of Method 1) > Method 2) > Method 3) > Method 4). Apparently, elimination of the effects of soluble salts on determination of soil pH can help improve accuracy of the evaluation and risk assessment of soil acidification in farmlands under secondary salinization, and contribute to formulation of reasonable effective risk controlling measures.

Key words Soluble salt; pH; Acidification; Lime potential

(责任编辑:陈德明)