

DOI: 10.11766/trxb202007230301

刘莉, 程永毅, 李忠意, 谢德体. 拟合方式对酸碱滴定法测定土壤酸缓冲容量准确性的影响[J]. 土壤学报, 2022, 59 (2): 509–516.  
LIU Li, CHENG Yongyi, LI Zhongyi, XIE Deti. Influence of Fitting Method on the Accuracy of Measuring Soil Acid Buffering Capacity by Acid-base Titration[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (2): 509–516.

## 拟合方式对酸碱滴定法测定土壤酸缓冲容量准确性的影响\*

刘莉, 程永毅, 李忠意<sup>†</sup>, 谢德体

(西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

**摘要:** 酸碱滴定法是测定土壤酸缓冲容量的主要方法。该方法中酸碱滴定数据点的拟合方式对测得的土壤酸缓冲容量结果影响极大。为此, 采用酸碱滴定法对 38 个酸性紫色土的酸缓冲容量进行测定, 分别采用 4 种拟合方式(整段多项式曲线拟合、突跃范围内线性拟合、酸段多项式曲线拟合、酸段线性拟合)对酸碱滴定数据进行拟合并计算得到土壤的酸缓冲容量, 比较分析了不同拟合方式计算得到的土壤酸缓冲容量的可靠性和准确度。结果表明: 不同拟合方式获得的酸缓冲容量差异较大; 不同拟合方式获得的曲线方程的决定系数 ( $R^2$ ) 不同, 酸段线性拟合方式得到的  $R^2$  显著低于其他三种拟合方式, 计算得到的酸缓冲容量的准确度较低; 整段多项式曲线拟合方式获得的方程对酸碱滴定数据的拟合度最佳。进一步分析发现, 4 种拟合方式计算得到的酸缓冲容量与交换性盐基总量 ( $r_1$ ) 和有效阳离子交换量 (ECEC,  $r_2$ ) 间的相关性由大到小依次为: 整段多项式曲线拟合 ( $r_1=0.486^{**}$ ,  $r_2=0.525^{**}$ )、突跃范围内线性拟合 ( $r_1=0.223$ ,  $r_2=0.245$ )、酸段多项式曲线拟合 ( $r_1=0.183$ ,  $r_2=0.220$ )、酸段线性拟合 ( $r_1=-0.219$ ,  $r_2=0.002$ )。整段多项式曲线拟合算得的酸缓冲容量与土壤当前所处的阳离子交换和硅酸盐缓冲关系最为密切。综合得出, 4 种拟合方式中, 整段多项式曲线拟合计算得到的酸缓冲容量的可靠性和准确度最好, 有助于土壤酸缓冲性能的准确测定。

**关键词:** 土壤酸缓冲容量; 酸碱滴定; 数据拟合方式; 紫色土; 整段多项式曲线拟合

中图分类号: S153.4 文献标志码: A

## Influence of Fitting Method on the Accuracy of Measuring Soil Acid Buffering Capacity by Acid-base Titration

LIU Li, CHENG Yongyi, LI Zhongyi<sup>†</sup>, XIE Deti

(College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** [Objective] pH buffering capacity (pHBC) highlights the capacity of a soil to resist changes in soil solution pH as the concentration of protons ( $H^+$ ) changes. The most widely used method for determining soil pHBC is acid-base titration. The soil pHBC can be calculated from a buffering curve showing the relationship between  $H^+$  concentration and soil solution pH. Nevertheless, the fitting method of titration data has a penetrating influence on the result of soil pHBC and needs to be

\* 国家自然科学基金项目 (41701256)、重庆市博士后项目 (Xm2016076) 和重庆市硕士研究生科研创新项目 (CYS19125) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41701256), the Postdoctoral Science Foundation of Chongqing in China (No. Xm2016076) and the Master Science Foundation of Chongqing in China (No. CYS19125)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zhongyili@swu.edu.cn

作者简介: 刘莉 (1996—), 女, 青海海东人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学研究。E-mail: 1324392520@qq.com

收稿日期: 2020-07-23; 收到修改稿日期: 2020-12-28; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021-03-05

investigated. 【 Method 】 In this study, acid-base titration curve was adopted to measure the pHBC of 38 acid purple soils. Four fitting methods (polynomial curve fitting of all data (PA), linear fitting of data between two inflection points (LT), polynomial curve fitting of acid titration data (PAT), and linear fitting of acid titration data (LAT)) were used to fit the soil acid-base titration data and the pHBC estimated from the different fitting methods. 【 Result 】 The pHBC obtained by the different fitting methods was different. Also, the different fitting methods produced different  $R^2$  for the fitting equation. The  $R^2$  obtained by LAT was lower than that of the other three fitting methods, which result in lower accuracy of the soil pHBC calculated by linear fitting of acid-base titration data. More so, PA produced the best fit for the acid-base titration data. The correlation between soil pHBC calculated by the different fitting methods and soil exchangeable cations( $r_1$ ) or effective cation exchange capacity (ECEC,  $r_2$ ) was as follows: PA( $r_1=0.486^{**}$ ,  $r_2=0.525^{**}$ )> LT( $r_1=0.223$ ,  $r_2=0.245$ )> PAT( $r_1=0.183$ ,  $r_2=0.220$ )> LAT( $r_1=-0.219$ ,  $r_2=0.002$ ). There was a significant positive relationship between soil pHBC calculated by the PA method and soil exchangeable cations or ECEC. This revealed that the pH buffering ability of the tested soils at current pH value was mainly controlled by exchangeable cations and weathering of silicate. 【 Conclusion 】 Given the importance of soil pHBC, an accurate method for its measurement is essential. Thus, estimating pHBC of soils by fitting the acid-base titration data using PA is a reliable method.

**Key words:** Soil acid buffering capacity; Acid-base titration; Data fitting method; Purple soil; Polynomial curve fitting of all titration data

土壤酸碱度作为土壤的基本性质,是土壤在形成过程中受气候、母质等作用形成的属性,控制着土壤中的许多物理、化学和生物过程<sup>[1-3]</sup>。土壤酸化是土壤退化的一种表现<sup>[4]</sup>。自然条件下的土壤酸化是一个非常缓慢的过程,但是近些年来受人为活动因素的影响,土壤酸化的进程加快<sup>[5]</sup>。土壤酸化是土壤酸中和能力不断下降的一个动态过程<sup>[6]</sup>。土壤对酸或碱的缓冲能力可评价土壤的酸化过程和预测土壤的酸化趋势<sup>[7-8]</sup>。目前常采用模拟酸雨淋溶和氮肥施用方法研究人为活动对土壤酸化过程的影响,尤其是通过盐基离子的淋失量和 pH 的降低程度来反映土壤酸碱缓冲能力的大小<sup>[9-14]</sup>。土壤 pH 变化是最直接的指标,即通过土壤溶液中  $H^+$  活度增减直接表征土壤酸碱缓冲能力的大小。常通过酸碱滴定实验测定单位质量土壤 pH 变化所需加入的酸或碱的量来表征土壤的酸碱缓冲容量<sup>[2]</sup>。但在具体的研究过程中,不同研究者对酸碱滴定所采用的数据处理方法不同。

Aitken 和 Moody<sup>[15]</sup>对澳大利亚 100 多种酸性土壤进行了酸碱滴定实验,发现在 pH 4.0~7.0 范围内滴定曲线近似为一条直线,即土壤 pH 与酸碱添加量呈线性相关,滴定曲线斜率的绝对值就是土壤在该 pH 范围内的酸碱缓冲容量。姜军等<sup>[16]</sup>基于 Aitken 和 Moody<sup>[15]</sup>的方法测定了我国红壤的酸缓冲容量,结果发现在 pH 4.0~6.0 范围内土壤 pH 与酸碱添加量呈线性相关,通过对该 pH 范围内的酸碱滴定数

据进行线性拟合获得土壤的酸碱缓冲容量。但值得注意的是,不同研究者采用同一拟合手段获得的土壤 pH 线性范围不同。成杰民等<sup>[17]</sup>采用类似的拟合方法对太湖地区 3 种水稻土酸碱缓冲能力的研究中发现,线性范围由酸碱滴定曲线的突跃点所决定,在其突跃范围内可近似地视为直线的假设成立,但该方法仅适用于土壤的阳离子交换缓冲体系。由于土壤对酸或碱的缓冲机制存在差异,黄平等<sup>[18]</sup>在对黄淮海平原典型潮土研究中发现,酸碱滴定曲线在整体上并不呈线性,遂采用酸段和碱段分段拟合的方法分别计算土壤的酸缓冲容量和碱缓冲容量。杨杉等<sup>[19]</sup>也通过对土壤酸碱滴定曲线的酸段和碱段分别进行直线线性拟合,计算出三峡库区典型土壤紫色土和黄壤的酸缓冲容量和碱缓冲容量,并得出土壤的碳酸盐缓冲和阳离子交换缓冲是决定土壤酸碱缓冲容量的关键因素。本课题组在研究酸性紫色土的酸缓冲容量时,对土壤的酸碱滴定曲线采取了整段曲线线性拟合的方法,通过对拟合得到的多项式曲线方程求导后,计算得到土壤的酸缓冲容量<sup>[20]</sup>。可见,土壤的酸碱缓冲容量均采用酸碱滴定实验进行测定,但不同研究者对酸碱滴定实验数据所采用的拟合方式不同,造成最终计算得到的土壤酸碱缓冲容量存在差异。然而尚不明确何种拟合方式获得的土壤酸碱缓冲容量数据更为准确。因此,本研究选取了部分酸性紫色土进行酸碱缓冲实验,并采用不同的拟合方式(整段多项式曲线拟合、突跃范围

内线性拟合、酸段多项式曲线拟合和酸段线性拟合) 计算土壤的酸碱缓冲容量, 探讨了不同拟合方式下计算得到的土壤酸碱缓冲容量的准确性。

## 1 材料与方 法

### 1.1 土壤样品采集及基本理化性质分析

于重庆市合川区采集了 38 个酸性 ( $\text{pH} < 6.5$ ) 紫色土, 土壤的成土母质为发育于中生代侏罗系沙溪庙组 ( $J_2s$ ) 的紫色泥岩和砂岩。供试土壤的基本理化性质采用常规方法<sup>[21]</sup>进行测定。土壤 pH (土水比 1:2.5) 采用电位法测定; 有机质采用重铬酸钾容量法—外加热法测定; 交换性酸、交换性  $\text{H}^+$  采用 KCl 淋溶—中和滴定法测定; 交换性  $\text{Na}^+$ 、交换性  $\text{K}^+$  采用  $\text{NH}_4\text{OAc}$  交换—火焰光度法测定; 交换性  $\text{Ca}^{2+}$ 、交换性  $\text{Mg}^{2+}$  采用  $\text{NH}_4\text{OAc}$  交换—原子吸收分光光度法 (ZA3300, 日本日立) 测定。

### 1.2 土壤酸碱缓冲容量试验

酸碱滴定法测定土壤酸碱缓冲容量的方法为向土壤中加入不同量的外源酸和碱并测定平衡后土壤悬液的 pH, 计算得到单位质量土壤 pH 变化所需酸/碱的量。具体试验步骤<sup>[17]</sup>为: 称取 8.00 g 过 1 mm 筛的风干土样于 100 mL 塑料杯中, 每个土样分别加入 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 和 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 后, 加无  $\text{CO}_2$  纯水补充至 20 mL (即悬液中外源酸或碱的浓度分别为 0、6.25、12.5、25.0、37.5 和  $50.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。加盖密封放置 72 h, 为避免空气中  $\text{CO}_2$  对酸碱缓冲容量的干扰, 加盖密封前在塑料瓶中充入氮气, 以排除空气。整个过程摇动 3~4 次, 最后一次摇完后静置 2 h, 采用电位法测定不同处理土样的 pH。以 pH 为横坐标, 酸碱加入量为纵坐标, 建立酸碱缓冲曲线。

### 1.3 数据处理

交换性盐基总量 = 交换性  $\text{K}^+$  + 交换性  $\text{Na}^+$  + 交换性  $\text{Ca}^{2+}$  + 交换性  $\text{Mg}^{2+}$

有效阳离子交换量 (effective cation exchange capacity, ECEC) = 交换性盐基总量 + 交换性酸

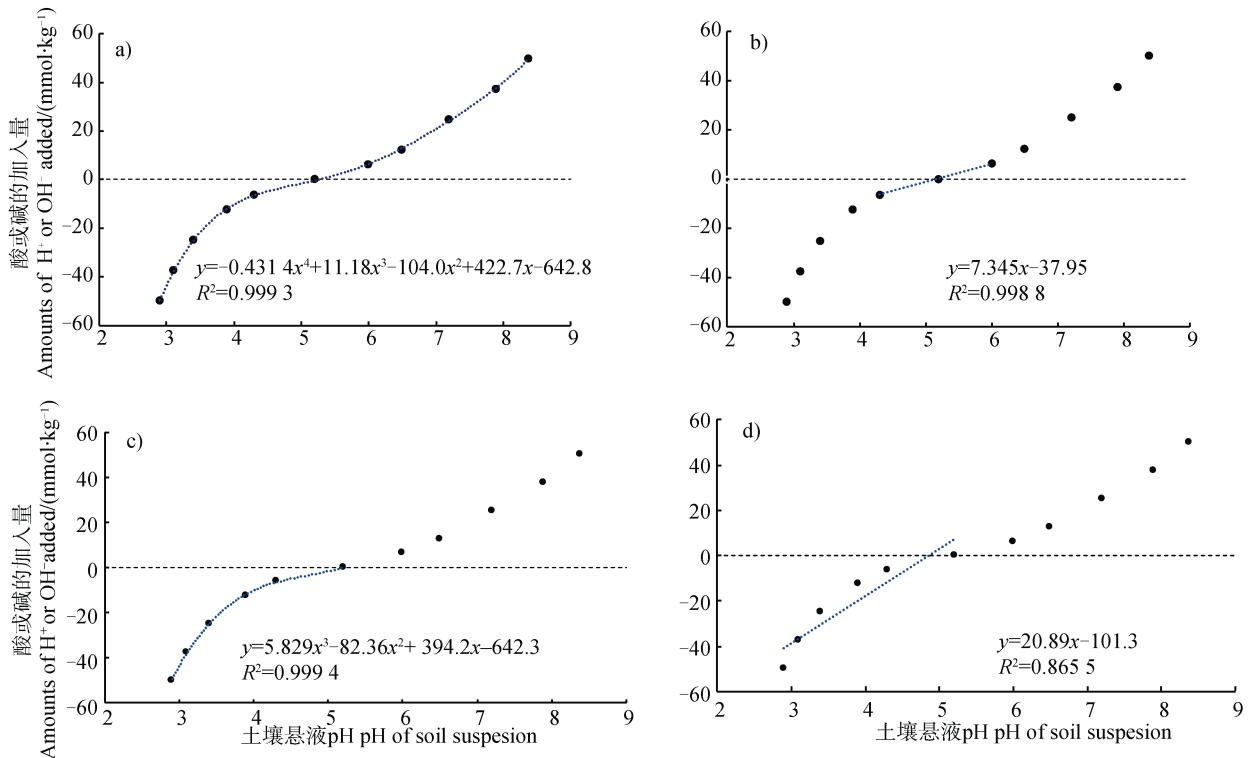
利用 Excel 2016 软件和 SPSS 22.0 软件对数据进行统计分析和作图。采用皮尔森 (Pearson) 相关系数进行相关性分析, 采用单因素方差分析法

(One-way ANOVA) 进行数据间的差异性分析。文中数据表示方式为均值  $\pm$  标准差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸碱滴定数据的不同拟合方式

图 1 中的 a、b、c、d 分别是采用整段多项式曲线拟合、突跃范围内线性拟合、酸段多项式曲线拟合和酸段线性拟合四种方式对土壤酸碱滴定曲线进行拟合的示意图。由于土壤的酸碱滴定曲线通常呈“S”型, 因此在整段多项式曲线拟合方式中采用含四次幂以上的多项式方程可较好地拟合土壤的酸碱滴定曲线, 本研究中均采用四次幂的指数方程对酸碱滴定数据进行整段多项式曲线拟合, 曲线方程的  $R^2$  均在 0.99 以上。由该拟合方式计算土壤酸缓冲容量的方法是对该方程求导后获得酸碱滴定曲线的斜率方程, 将特定的土壤 pH 代入斜率方程即可获得该 pH 下的酸碱缓冲容量<sup>[20]</sup>。突跃范围内线性拟合方式是在呈“S”型的酸碱滴定曲线中找出曲线的拐点 (突跃点), 而突跃范围内的酸碱滴定数据通常具有较好的直线线性关系, 对这些数据点进行直线线性拟合, 直线的斜率即为土壤的酸缓冲容量<sup>[7-8, 16-17, 22]</sup>。如图 1 中的酸碱滴定曲线在 pH 4.0 和 pH 6.5 附近出现拐点, pH 4.0~6.5 之间的滴定曲线近似为一条直线 (图 1b)。对该直线进行拟合后可获得线性极好 ( $R^2=0.9988$ ) 的线性方程:  $y=7.345x-37.95$ , 该方程的斜率 7.345 为土壤在该 pH 范围内的酸碱缓冲容量。由于土壤的酸碱缓冲机制存在差异, 土壤的酸缓冲容量在土壤酸化研究中尤为重要。酸段多项式曲线拟合和酸段线性拟合是仅对酸段的滴定数据进行处理, 仅能获得土壤的酸缓冲容量。不同之处在于酸段多项式曲线拟合方式考虑到了滴定数据的非直线线性关系, 而酸段线性拟合方式不考虑滴定数据的非直线线性关系, 对所有数据强行进行直线拟合<sup>[18-19]</sup>。图 1c 即是采用含三次幂的多项式方程对酸段滴定数据进行拟合, 拟合方程为:  $y=5.829x^3-82.36x^2+394.2x-642.3$ ,  $R^2=0.9994$ 。对该方程求导后可获得酸滴定曲线的斜率方程, 将特定的 pH 取值  $x$  代入斜率方程即可获得该 pH 下的酸缓冲容量。图 1d 为酸段线性拟合方式, 强行线性拟合得到的方程为:  $y=20.89x-101.3$ ,  $R^2=0.8655$ , 且



注：(a) 为整段多项式曲线拟合、(b) 为突跃范围内线性拟合、(c) 为酸段多项式曲线拟合、(d) 为酸段线性拟合。图中纵轴正值为碱的添加量，纵轴负值为酸的添加量。Note: (a) is the polynomial curve fitting of all data, (b) is the linear fitting of data between two inflection points, (c) is the polynomial curve fitting of acid titration data, (d) is the linear fitting of acid titration data. In this Figure, the positive y-axis is the amount of alkali added, and the negative y-axis is the amount of acid added.

图 1 采用不同拟合方式对土壤酸碱滴定数据进行拟合的示意图 (以本研究中某一样品的酸碱滴定数据为例)

Fig. 1 Schematic diagram of the fitting method for acid-base titration data

该方程的斜率 20.89 即为土壤在酸性范围内的酸缓冲容量。可以看出，酸段线性拟合方程对数据点的拟合度较低，未能较好地反映酸碱滴定数据点的变化规律，而整段多项式曲线拟合方式获得的方程对酸碱滴定数据的拟合度最佳。

## 2.2 不同拟合方式获得的土壤酸缓冲容量

采用不同拟合方式获得当前土壤 pH 的酸缓冲容量 (图 2)。可以看出，同一土壤样品，不同的方式拟合酸碱滴定曲线求得的酸缓冲容量差异较大。酸段线性拟合求得的酸缓冲容量整体大于其他 3 种拟合方式的酸缓冲容量。而酸段多项式曲线拟合求得的酸缓冲容量出现了负值的情况。在  $\text{pH} > 5.5$  时，整段多项式曲线拟合的酸缓冲容量总体大于突跃范围内线性拟合的酸缓冲容量，而  $\text{pH} < 5.5$  时反之。不同拟合方式获得的酸缓冲容量间的相关性分析如表 1 所示，发现整段多项式曲线拟合与突跃范围内线性拟合间呈正相关且相关性达到极显著水平

( $r=0.744^{**}$ )，整段多项式曲线拟合与酸段多项式曲线拟合间呈正相关关系但未达到显著水平 ( $r=0.252$ )。值得注意的是，整段多项式曲线拟合、突跃范围内线性拟合和酸段多项式曲线拟合均与酸段线性拟合呈负相关性但未达显著水平 ( $r=-0.129$ 、 $r=-0.071$ 、 $r=-0.049$ )。突跃范围内线性拟合与酸段多项式曲线拟合间呈正相关，但未达显著水平 ( $r=0.283$ )。综合得出，整段多项式曲线拟合与突跃范围内线性拟合的拟合方式相关性较好。

## 2.3 不同拟合方式获得的酸缓冲容量准确度

土壤的酸化过程实际上是土壤中的缓冲物质不断消耗的过程，土壤的缓冲物质越多，土壤的酸缓冲能力也就越强。土壤中存在不同的缓冲体系，Ulrich<sup>[23]</sup>将土壤酸碱缓冲体系划分为碳酸钙 ( $\text{pH} 6.2\sim 8.6$ )、硅酸盐 ( $\text{pH} > 5.0$ )、阳离子交换 ( $\text{pH} 4.2\sim 5.0$ ) 及铝 ( $\text{pH} < 4.2$ )、铁 ( $\text{pH} < 3.8$ ) 缓冲体系，各缓冲体系间存在一定的交叉。硅酸盐缓冲范围和阳

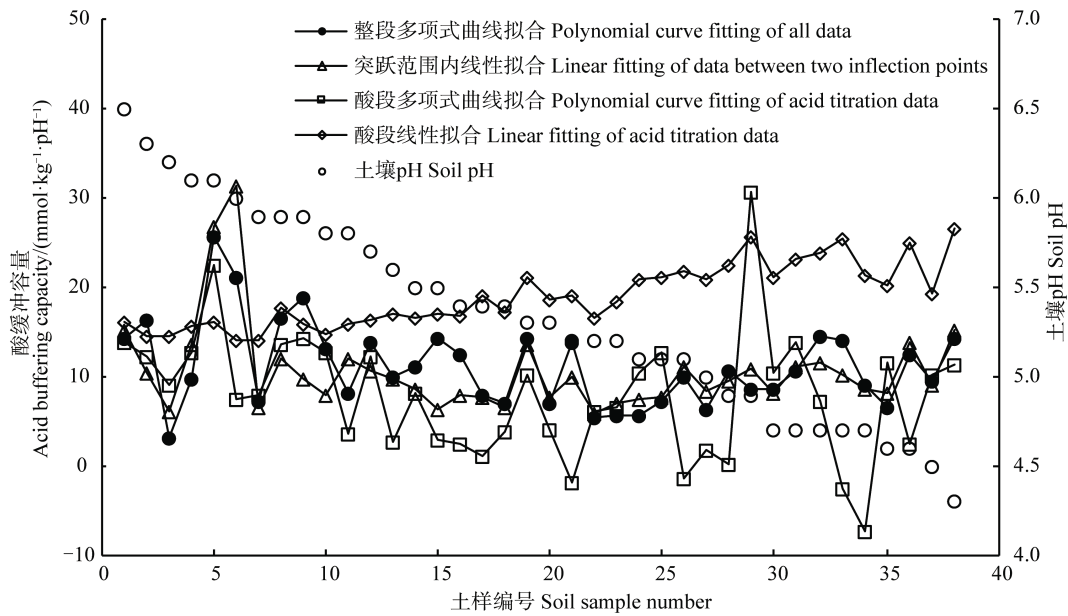


图 2 对酸碱滴定数据采用不同拟合方式计算得到的土壤酸缓冲容量

Fig. 2 Acid buffering capacities of tested soils calculated by different fitting methods for acid-base titration data

表 1 不同拟合方式获得的土壤酸缓冲容量间的相关性

Table 1 Correlation analysis of acid buffering capacity by different fitting methods for acid-base titration data

	突跃范围内线性拟合算得的土壤酸 缓冲容量 <sup>①</sup>	酸段多项式曲线拟合算得的土壤 酸缓冲容量 <sup>②</sup>	酸段线性拟合算得的土壤酸 缓冲容量 <sup>③</sup>
整段多项式曲线拟合算得的土 壤酸缓冲容量 <sup>④</sup>	0.744**	-0.131	0.252
突跃范围内线性拟合算得的土 壤酸缓冲容量 <sup>①</sup>		-0.069	0.283
酸段多项式曲线拟合算得的土 壤酸缓冲容量 <sup>②</sup>			-0.070

注：\*\*，相关性极显著， $P < 0.01$ 。Note: \*\* means significant correlation at  $P < 0.01$ . ①Soil acid buffering capacity calculated by linear fitting of data between two inflection points, ②Soil acid buffering capacity calculated by polynomial curve fitting of acid titration data, ③Soil acid buffering capacity calculated by linear fitting of acid titration data, ④Soil acid buffering capacity calculated by polynomial curve fitting of all data.

离子交换缓冲范围是相关联的，两者均影响着土壤表面的阳离子交换性能<sup>[24]</sup>。矿物对酸的缓冲与矿物的组成密切相关<sup>[25]</sup>，硅酸盐矿物的风化缓冲会导致土壤矿物类型和含量发生变化，从而影响土壤固相的表面电荷特征和阳离子交换性能<sup>[26]</sup>。而阳离子交换缓冲又不断改变着土壤胶体表面的交换性盐基离子种类和数量。供试土壤的 pH 在 4.3~6.5 范围内。本研究计算的是土壤在当前 pH 的酸缓冲容量，按照 Ulrich<sup>[23]</sup>对缓冲体系的划分，供试土壤此时主要为阳离子交换缓冲体系和硅酸盐缓冲体系起作用。

因此，可通过分析不同拟合方式获得的酸缓冲容量与土壤的交换性阳离子含量指标（表 2）的相关性来佐证不同拟合方式的准确性，具体的相关性分析结果如表 3 所示。

不同拟合方式获得的酸缓冲容量与土壤交换性阳离子指标间的相关性差异较大。理论上，当土壤处于阳离子交换缓冲阶段时，土壤胶体表面的负电荷量越大、交换性盐基含量越多，土壤胶体表面所能交换并吸附的致酸离子含量也就越高，土壤对外源酸的缓冲能力越强。表 3 中，四种拟合方式计算

表 2 供试土壤的交换性盐基离子含量

Table 2 Exchangeable base cations of the tested soil

土壤类型 <sup>①</sup>	pH	/( cmol·kg <sup>-1</sup> )						
		交换性酸 <sup>②</sup>	交换性 K <sup>+</sup> <sup>③</sup>	交换性 Na <sup>+</sup> <sup>④</sup>	交换性 Ca <sup>2+</sup> <sup>⑤</sup>	交换性 Mg <sup>2+</sup> <sup>⑥</sup>	交换性盐基总量 <sup>⑦</sup>	有效阳离子交换量 <sup>⑧</sup>
紫色土 <sup>⑨</sup>	5.34 ± 0.57	1.50 ± 1.63	0.270 ± 0.190	0.200 ± 0.120	13.3 ± 5.27	3.91 ± 1.15	17.7 ± 6.04	19.2 ± 5.18

① Soil type, ② Exchangeable acidity, ③ Exchangeable K<sup>+</sup>, ④ Exchangeable Na<sup>+</sup>, ⑤ Exchangeable Ca<sup>2+</sup>, ⑥ Exchangeable Mg<sup>2+</sup>, ⑦ Exchangeable base cations, ⑧ Effective cation exchange capacity, ⑨ Purple soil.

表 3 不同拟合方式计算得到的酸缓冲容量与土壤阳离子交换性能间的相关性

Table 3 Correlation analysis of soil exchangeable cations and soil acid buffering capacity calculated by different fitting methods

	pH	交换性酸 <sup>①</sup>	交换性盐基总量 <sup>②</sup>	有效阳离子交换量 <sup>③</sup>
整段多项式曲线拟合算得的土壤酸缓冲容量 <sup>④</sup>	0.309	-0.051	0.486**	0.525**
突跃范围内线性拟合算得的土壤酸缓冲容量 <sup>⑤</sup>	0.205	-0.004	0.223	0.245
酸段多项式曲线拟合算得的土壤酸缓冲容量 <sup>⑥</sup>	0.247	-0.012	0.183	0.200
酸段线性拟合算得的土壤酸缓冲容量 <sup>⑦</sup>	0.851**	0.814**	-0.219	0.002

注: \*\*, 相关性极显著,  $P < 0.01$ ; \*, 相关性显著,  $P < 0.05$ 。Note: \*\* and \* means significant correlation at  $P < 0.01$  and  $P < 0.05$ , respectively. ① Exchangeable acidity, ② Exchangeable base cations, ③ Effective cation exchange capacity, ④ Soil acid buffering capacity calculated by polynomial curve fitting of all data, ⑤ Soil acid buffering capacity calculated by linear fitting of data between two inflection points, ⑥ Soil acid buffering capacity calculated by polynomial curve fitting of acid titration data, ⑦ Soil acid buffering capacity calculated by linear fitting of acid titration data.

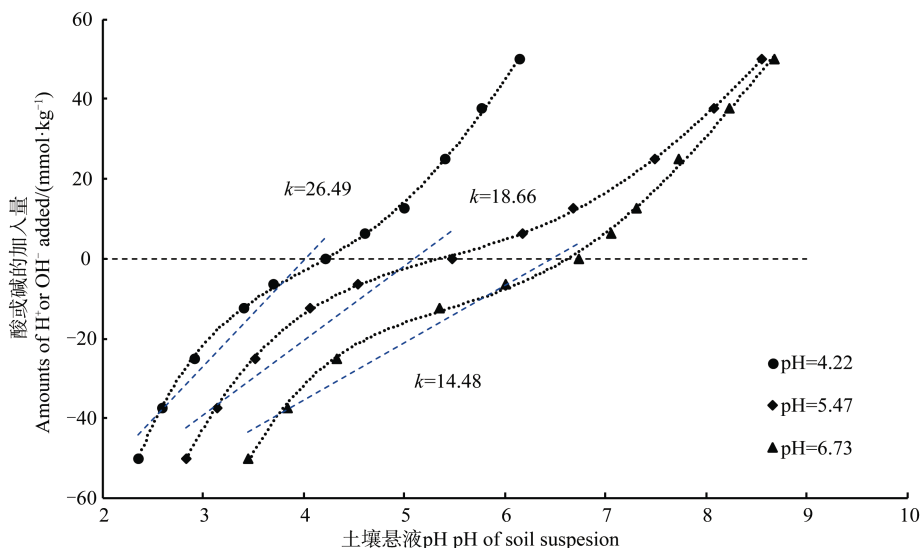
得到的土壤酸缓冲容量与 ECEC 含量间均呈正相关关系。ECEC 是土壤固相表面所吸附的致酸离子和盐基离子总量, 能够反映出土壤表面的负电荷水平。除酸段线性拟合方式外, 其余三种拟合方式计算得到的土壤酸缓冲容量和交换性盐基总量间呈正相关关系。四种拟合方式中, 仅有整段多项式曲线拟合计算得到的土壤酸缓冲容量与交换性盐基总量和 ECEC 间的相关性均达到了极显著的正相关性。因此, 根据不同拟合方式计算得到的酸缓冲容量与交换性盐基总量和 ECEC 间的相关性分析可以得出, 不同拟合方式计算土壤酸缓冲容量的准确度由大到小依次为: 整段多项式曲线拟合、突跃范围内线性拟合、酸段多项式曲线拟合、酸段线性拟合。

值得注意的是, 酸段线性拟合的酸缓冲容量却与土壤的 pH 和交换性酸含量的相关性最好, 分别呈极显著的负相关关系和极显著的正相关关系。这说明酸段线性拟合的酸缓冲容量的数值大小由当前土壤的酸化程度决定, 土壤的酸化程度越严重 (pH 越低, 交换性酸含量越高), 拟合得到的土壤酸缓冲容量越大。为进一步分析其原因, 选取了 pH (4.22、5.47 和 6.73) 相差较大的三个土样的酸碱滴定数据

列于图 3 中。可以看出土壤的初始 pH 越低, 拟合得到的直线斜率越大。所以, 酸段线性拟合获得的土壤酸缓冲容量决定于土壤的初始 pH, 而可能与土壤的酸缓冲特征关系不明显。

而酸段多项式曲线拟合的酸缓冲容量有出现负值的情况, 究其原因可能是由于酸段多项式拟合的最佳方程为三次幂函数, 求导后得到的酸缓冲容量计算方程为二次幂的抛物线方程, 代入计算酸缓冲容量的当前 pH 为抛物线右侧端点  $x$  值, 如果此时的  $x$  值位于抛物线顶点的右端, 那么计算得到的酸缓冲容量为负值。但酸缓冲容量出现负值为异常情况, 因此, 酸段多项式拟合方式计算土壤当前 pH 的酸缓冲容量存在一定的误差。突跃范围内线性拟合酸缓冲容量是根据选取酸碱滴定曲线的突跃点, 然后再对突跃点间的数据进行线性拟合。但是突跃点的选取全凭人为主观判断, 在酸碱滴定曲线变化不明显时或突跃点间酸碱滴定数据线性较差时, 突跃点的选取较为困难, 拟合线性方程的线性系数较差, 该方法获得的土壤酸缓冲溶液也存在一定的误差。且该方法仅能计算突跃点间土壤 pH 的酸缓冲容量, 即常为阳离子交换缓冲范围内的酸碱缓冲容





注： $k$  为直线拟合的斜率。Note:  $k$  is the slope of the fitting line.

图 3 对三个不同初始 pH 土壤酸碱滴定数据进行酸段线性拟合

Fig. 3 Linear fitting of acid titration data of three selected soils with different initial pH

量。整段多项式曲线拟合方式是采用更高次幂的拟合方程对酸碱滴定曲线进行拟合，方程对数据点的拟合效果较好。根据拟合方程求导获得的酸碱缓冲容量方程能较好地体现土壤的酸碱缓冲容量随 pH 的变化情况，直观地表现出土壤的酸碱缓冲过程，可能对进一步揭示土壤的酸缓冲机制有重要作用。综合可得，整段多项式曲线拟合方式获得的酸缓冲容量的可靠程度和相关性最优。

### 3 结 论

不同的拟合方式获得的酸缓冲容量差异较大，根据四种拟合方式计算得到的酸缓冲容量与交换性盐基总量和 ECEC 间的相关性分析可以得出，不同拟合方式计算得到的土壤酸缓冲容量的准确度由大到小依次为：整段多项式曲线拟合、突跃范围内线性拟合、酸段多项式曲线拟合、酸段线性拟合。整段多项式曲线拟合对酸碱滴定数据点的拟合效果较好，根据拟合方程求导获得的酸碱缓冲容量方程能较好地体现土壤的酸碱缓冲容量随 pH 的变化情况，对进一步揭示土壤的酸缓冲机制有重要作用。

#### 参考文献 (References)

[ 1 ] Wang W J, Dai W H. Study on soil pH and acidic buffering properties in Anhui Province[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28 ( 15 ): 67—72.

[ 王文娟, 戴万宏. 安徽主要土壤酸碱性及其酸缓冲性能研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28 ( 15 ): 67—72.]

[ 2 ] Huang C Y. Soil science[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.]

[ 3 ] Weng H L, Ci E, Lian M S, et al. The origin of acidic purple soil in Chongqing and its significance for soil genetic classification[J]. Journal of Southwest University ( Natural Science Edition ), 2019, 41 ( 9 ): 32—39. [翁昊璐, 慈恩, 连茂山, 等. 重庆市酸性紫色土成因及其对发生分类的意义[J]. 西南大学学报 ( 自然科学版 ), 2019, 41 ( 9 ): 32—39.]

[ 4 ] Zheng M Y, Lin W, Xu Q, et al. Bibliometric analysis of soil acidification research based on CNKI database[J]. Soils, 2020, 52 ( 4 ): 811—818. [郑梅迎, 林伟, 徐茜, 等. 基于 CNKI 数据库的土壤酸化文献计量分析[J]. 土壤, 2020, 52 ( 4 ): 811—818.]

[ 5 ] Zhang L Y, Zhao X Q, Shen R F. Soil acidification and its ecological effects[J]. Chinese Journal of Ecology, 2019, 38 ( 6 ): 1900—1908. [张玲玉, 赵学强, 沈仁芳. 土壤酸化及其生态效应[J]. 生态学杂志, 2019, 38 ( 6 ): 1900—1908.]

[ 6 ] van Breemen N, Mulder J, Driscoll C. Acidification and alkalization of soils[J]. Plant and Soil, 1983, 75 ( 3 ): 283—308.

[ 7 ] Li Z T, Fan F, Li S Y, et al. Soil acid buffer capacity and the affecting factors of coffee planting field[J]. Journal of Yunnan University ( Natural Science Edition ), 2020, 42 ( 1 ): 194—200. [李正涛, 樊帆, 李世钰, 等. 咖啡园土壤酸缓冲能力及其影响因素[J]. 云南大学学报 ( 自然科学版 ), 2020, 42 ( 1 ): 194—200.]

- [ 8 ] Jing Y D, Lin Q H, Guo P T, et al. Soil acid buffer performance of rubber plantation in Hainan[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2016, 37 ( 2 ): 345—350. [井玉丹, 林清火, 郭澎涛, 等. 海南胶园土壤酸碱缓冲性能研究[J]. 热带作物学报, 2016, 37 ( 2 ): 345—350.]
- [ 9 ] Xiao Y F. Study of the effect of simulated acid rain on the physical and chemical properties of main soil types in Shandong Province[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1997, 18 ( 3 ): 26—29. [萧月芳. 模拟酸雨对山东主要土壤类型理化性质的影响[J]. 环境科学, 1997, 18 ( 3 ): 26—29.]
- [ 10 ] Cao L C, Tang M G. Ecological and environmental effects of acid rain and soil parent material[J]. Agro-Environmental Protection, 1994( 4 ): 179—181. [曹良超, 汤鸣皋. 酸雨的生态环境效应与土壤母质[J]. 农业环境保护, 1994 ( 4 ): 179—181.]
- [ 11 ] Liu C S, Yang S X. Leaching of cation ions in cinnamon soil by simulated acid rain[J]. Chinese Journal of Soil Science, 1999, 30 ( 1 ): 42—43. [刘春生, 杨守祥. 模拟酸雨对褐土盐基离子淋失的影响[J]. 土壤通报, 1999, 30 ( 1 ): 42—43.]
- [ 12 ] Ling D J, Zhang J E, Huang Q C, et al. Influences of simulated acid rain on leaching and release of base ions in latosol[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44 ( 3 ): 444—450. [凌大炯, 章家恩, 黄倩春, 等. 模拟酸雨对砖红壤盐基离子迁移和释放的影响[J]. 土壤学报, 2007, 44 ( 3 ): 444—450.]
- [ 13 ] Zhao Y, Yang J L, Dong Y, et al. Stoichiometry of soil mineral weathering in intensely weathered soil as leached by simulated acid rain [J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56 ( 2 ): 310—319. [赵越, 杨金玲, 董岳, 等. 模拟酸雨淋溶下强风化土壤矿物风化计量关系研究[J]. 土壤学报, 2019, 56 ( 2 ): 310—319.]
- [ 14 ] Zhou J, Xia F, Liu X M, et al. Effects of nitrogen fertilizer on the acidification of two typical acid soils in South China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14 ( 2 ): 415—422.
- [ 15 ] Aitken R L, Moody P W. The effect of valence and ionic strength on the measurement of pH buffer capacity[J]. Australian Journal of Soil Research, 1994, 32 ( 5 ): 975—984.
- [ 16 ] Jiang J, Xu R K, Zhao A Z. Determination of pH buffer capacity of acid red soils by acid-base titration[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37 ( 6 ): 1247—1248. [姜军, 徐仁扣, 赵安珍. 用酸碱滴定法测定酸性红壤的 pH 缓冲容量[J]. 土壤通报, 2006, 37 ( 6 ): 1247—1248.]
- [ 17 ] Cheng J M, Hu G L, Pan G X. New method for evaluating buffering capacity and equilibrium pH of paddy soil with simulation parameter[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23 ( 3 ): 569—573. [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[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 ( 3 ): 569—573.]
- [ 18 ] Huang P, Zhang J B, Zhu A N, et al. Acid and alkaline buffering capacity of typical fluvior-aquic soil in Huang-Huai-Hai Plain[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2009, 42 ( 7 ): 2392—2396. [黄平, 张佳宝, 朱安宁, 等. 黄淮海平原典型潮土的酸碱缓冲性能[J]. 中国农业科学, 2009, 42 ( 7 ): 2392—2396.]
- [ 19 ] Yang S, Wu S J, Zhou W Z, et al. Acid and alkaline buffering capacity and its influencing factors of typical soils in the Three Gorges reservoir area[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2016, 25 ( 1 ): 163—170. [杨杉, 吴胜军, 周文佐, 等. 三峡库区典型土壤酸碱缓冲性能及其影响因素研究[J]. 长江流域资源与环境, 2016, 25 ( 1 ): 163—170.]
- [ 20 ] Liu L, Xie D T, Li Z Y, et al. Cations exchange and its effect on acid buffering capacity of acid purple soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 ( 4 ): 887—897. [刘莉, 谢德体, 李忠意, 等. 酸性紫色土的阳离子交换特征及其对酸缓冲容量的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57 ( 4 ): 887—897.]
- [ 21 ] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [ 22 ] Zhang Y C, Wang J D, Shen M X, et al. Effects of long-term fertilization on soil acidification in Taihu Lake region, China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47 ( 3 ): 465—472. [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[J]. 土壤学报, 2010, 47 ( 3 ): 465—472.]
- [ 23 ] Ulrich B. Natural and anthropogenic components of soil acidification[J]. Journal of plant Nutrition & Soil Science, 1986, 149 ( 6 ): 702—717.
- [ 24 ] Wang D Z. Mechanism of nutrient ions leaching and reaction kinetics of cations in acidified soil[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2003. [王代长. 酸化土壤中养分离子的淋失机理及金属离子的反应动力学[D]. 武汉: 华中农业大学, 2003.]
- [ 25 ] Wang P S, Li Z Y, Feng B, et al. The coupling features of mineral composition and pH of purple soil under microtopography[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018, 32 ( 4 ): 310—314. [王朋顺, 李忠意, 冯勃, 等. 微地形下紫色土的矿物组成和 pH 的耦合特征[J]. 水土保持学报, 2018, 32 ( 4 ): 310—314.]
- [ 26 ] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 140 ( 2 ): 114—131.

(责任编辑: 陈荣府)