

DOI: 10.11766/trxb201507300280

长期施用氮磷钾肥和石灰对红壤性水稻土酸性特征的影响*

鲁艳红^{1, 2} 廖育林^{1, 2} 聂军^{1, 2†} 周兴^{1, 3} 谢坚^{1, 2}
杨曾平^{1, 2} 吴浩杰^{1, 4}

(1 湖南省土壤肥料研究所, 长沙 410125)

(2 农业部湖南耕地保育科学观测实验站, 长沙 410125)

(3 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

(4 中南大学研究生院隆平分院, 长沙 410128)

摘要 利用34年的长期定位施肥试验, 研究不施肥(CK)、施氮磷钾肥(NPK)和氮磷钾化肥配施石灰(NPK+CaO)对红壤性水稻土不同形态酸、土壤盐基离子及水稻植株阳离子吸收量的影响, 探讨土壤交换性H⁺和Al³⁺占交换性酸的比例、土壤盐基离子、植株带出阳离子数量与土壤酸度的关系。结果表明, 长期NPK处理早、晚稻土壤pH较CK处理分别降低0.2和0.3个单位, 交换性酸提高2.3倍和4.2倍, 水解性酸提高35.4%和40.0%; NPK+CaO处理早、晚稻土壤pH较NPK处理分别提高0.5和0.7个单位, 较CK处理分别提高0.3和0.4个单位, 交换性酸、水解性酸均显著低于NPK和CK处理($p < 0.05$)。土壤交换性H⁺、Al³⁺含量高低顺序均为NPK+CaO < CK < NPK。土壤交换性盐基离子以交换性Ca²⁺所占比例最大(81.8%~89.3%), NPK+CaO处理交换性Ca²⁺较CK和NPK处理分别提高40.1%和62.9%。交换性Ca²⁺、交换性盐基离子、盐基饱和度与土壤pH正相关, 与交换性酸、水解性酸负相关, 交换性Mg²⁺与交换性酸、水解性酸负相关, 交换性Na⁺与水解性酸负相关。植株移出带走的钙、镁、钾、钠离子量及其总量对土壤pH、交换性酸和水解性酸有一定影响, 但其相关性均不显著。研究表明长期施用化肥条件下通过配施石灰可有效缓解稻田土壤的酸化, 促进酸性稻田土壤的生态修复与改良。

关键词 长期施肥; 石灰; 红壤性水稻土; 酸性特征; 盐基离子

中图分类号 S156 **文献标识码** A

土壤酸化是土壤质量退化的重要形式之一。土壤酸化会引起土壤养分流失、土壤理化性质恶化、铝离子和重金属活度提高, 土壤微生物活性降低, 从而导致农作物减产, 甚至对农作物

产生毒害作用^[1]。土壤酸化是一个自然过程, 其速度极其缓慢。但是, 近几十年来, 由于酸沉降增加以及化肥大量施用, 农田土壤酸化过程加速^[2]。日益加剧的农田土壤酸化问题已对我国粮

* 国家自然科学基金项目(41401340)、湖南省自然科学基金项目(14JJ6061)和国家科技支撑计划项目(2013BAD07B11)资助
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41401340), the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 14JJ6061), and the National Key Technology R&D Program of China (No. 2013BAD07B11)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: junnie@foxmail.com

作者简介: 鲁艳红(1974—), 女, 湖北武穴人, 博士, 副研究员, 主要从事植物营养与作物高效施肥研究。E-mail:
luyanhong6376432@163.com

收稿日期: 2015-07-30; 收到修改稿日期: 2015-10-10

食安全和生态环境造成严重威胁。因此，有关土壤酸化治理技术及其机制研究已成为土壤学、农学和环境科学长期关注的热点问题。

水稻土历经长期淹水、排水、施肥及耕种等频繁人为活动形成。红壤性水稻土发育于红壤，

是我国最主要的水稻土类型之一，在粮食生产中占有十分重要地位。红壤性水稻土主要分布在我

国南方热带、亚热带地区，该地区农业集约化种植程度高、化肥施用量大，且与我国酸雨分布区重叠，土壤酸化问题尤为严重，已成为制约区域农业持续发展的重要障碍因子。第二次全国土壤普查资料显示，地处我国南方红壤区域的福建、湖南和浙江省农田土壤pH在4.5至5.5之间的强酸性土壤分别占全省土壤总面积的49.4%、38.0%和16.9%，pH在5.5至6.5之间的酸性土壤分别占37.5%、40.0%和56.4%，且其酸化速率呈现进一步加剧的趋势^[3]。

长期以来，土壤肥料界学者均认为施石灰是阻控土壤酸化的有效措施。石灰是碱性物质，酸性土壤施用石灰可以中和土壤活性酸和潜性酸^[4]。有研究表明，通过施石灰可以提高土壤pH和交换性Ca²⁺含量，降低土壤交换性H⁺、Al³⁺含量^[5]。但由于土壤是一个由多种物质和组分组成的多相复杂体系，同时土壤处于水、大气和作物整个物质能量循环系统之中，土壤施用石灰后所发生的反应十分复杂。

以往有关施石灰改良酸化土壤的研究主要集

中在酸性旱地土壤或稻田土壤的短期改良效应，有关长期施用石灰改良酸性红壤性水稻土的研究较少，关于长期施用石灰对红壤性水稻土酸度变化影响的机理研究更是缺乏。本文以红壤性水稻土施用石灰的长期定位试验为平台，选择长期不施肥(CK)、长期施氮磷钾化肥(NPK)和长期氮磷钾化肥配施石灰(NPK+CaO)三个处理，研究长期不同施肥模式下红壤性水稻土酸性特征的变化差异，探讨不同施肥模式对土壤盐基离子、水稻产量效应和植株阳离子吸收积累的影响，阐明土壤盐基离子和植株带出阳离子量与土壤酸度的关系，以期为红壤性水稻土长期合理施用石灰调节土壤酸度、改良土壤质量和促进农业的可持续发展提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

本文以始建于1981年的长期定位施肥试验为研究平台，该试验位于湖南省长沙市望城区桐林坳社区(28°37'N, 112°80'E，海拔100 m)。试验区1981—2014年的年均降雨量为1 385 mm，年平均气温17 °C，年平均无霜期约300 d。供试土壤为第四纪红土发育的水稻土(粉质轻黏土，土壤分类为普通简育水耕人为土)。定位试验开始前0~15 cm耕层土壤的主要化学性质如表1所示^[6]。

表1 长期定位试验基础土壤的基本化学性质

Table 1 Initial chemical properties of the paddy soil in the long-term fertilizer experiment

土壤类型 Soil type	pH	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	全氮 Total N (g kg ⁻¹)	碱解氮 Alkali-hydrolyzable N (mg kg ⁻¹)	全磷 Total P (g kg ⁻¹)	有效磷 Available P (mg kg ⁻¹)	全钾 Total K (g kg ⁻¹)	速效钾 Readily available K (mg kg ⁻¹)
简育水耕人为土 Gleyi-Stagnic Anthrosols	6.6	34.7	2.05	151.0	0.66	10.2	14.1	62.3

1.2 试验设计

试验共设9个处理，3次重复，随机区组排列。本研究选择了其中的3个处理：1) CK(不施任何肥料)；2) NPK(施氮磷钾化肥)；3) NPK+CaO(氮磷钾化肥配施石灰)。小区面积为66.7 m²，小区间用30 cm宽水泥埂隔开，区组间的排水沟宽度为50 cm，区组间用水泥埂隔开，以

避免灌溉水串灌和处理之间的交叉污染。N、P、K化肥品种分别为尿素、过磷酸钙和氯化钾。在1981—2014年期间，氮肥按早稻N 150 kg hm⁻²和晚稻N 180 kg hm⁻²施入；磷肥按早、晚稻各P 38.7 kg hm⁻²施入；钾肥按早、晚稻各K 99.6 kg hm⁻²施入；石灰(生石灰粉，CaO含量大于70%)按早晚稻各975 kg hm⁻²在中耕时撒施。磷肥、钾肥全部做基肥

于插秧前1天施入。70%的氮肥于插秧前1 d做基肥施入, 余下30%在插秧后7~10 d做追肥施入。试验采用早稻—晚稻—冬闲模式。供试水稻品种: 早稻为常规水稻品种, 晚稻为常规水稻品种或杂交水稻组合。早稻于4月底移栽, 7月中旬收获; 晚稻于7月中下旬移栽, 10月下旬收获。移栽前秧苗生长期为30~35 d, 常规稻每穴栽4~5株秧苗, 杂交稻每穴栽1~2株秧苗, 株行距20 cm × 20 cm。其他田间管理措施与当地农民的大田管理相同。

1.3 样品采集与分析

2014年在早、晚稻成熟期采集植株样用于钾、钠、钙、镁的测定。小区稻谷单打单晒, 分别称重测产。2014年于早、晚稻分蘖期、拔节期、孕穗期、乳熟期和成熟期采集各处理的耕层土样, 用于土壤pH, 交换性H⁺、Al³⁺, 水解性酸, 阳离子交换量, 交换性Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺盐基离子的测定, 文中数据为5个采样期数据的平均值。植物钾、钠采用火焰光度计(sherwood M410型火焰光度计, 英国)法, 植物钙、镁采用原子吸收分光光度计(瑞利WFX-120A型原子吸收分光光度计, 北京)法测定^[7]。土壤pH采用电位法(水土比2.5:1)(梅特勒-托利多S220-K-CN型酸度计, 上海), 交换性H⁺、Al³⁺采用KCl交换-中和滴定法, 阳离子交换量采用醋酸铵法, 土壤交换性Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺盐基离子采用残渣烘干-质量法测定^[7], 水解性酸采用醋酸钠水解-中和滴定法测定^[8]。

1.4 数据处理

盐基饱和度采用以下方法计算:

盐基饱和度=(阳离子交换量-交换性酸量)/阳离子交换量×100%

数据统计分析和绘图采用Microsoft Excel 2003和DPS 7.5等统计软件, 采用Duncan新复极差法进行显著性分析。

2 结 果

2.1 长期施肥对土壤不同形态酸的影响

2.1.1 土壤交换性酸和水解性酸 长期施氮磷钾肥和石灰对土壤不同形态酸含量的影响结果如表2所示。与CK处理相比, NPK处理早稻和晚稻的土壤pH分别降低0.2和0.3个单位, 差异达到显著水平($p < 0.05$)。NPK处理早稻和晚稻的土壤交换性酸含量分别较CK处理提高2.3和4.2倍, 水解性酸分别提高35.4%和40.0%, 且差异均达到显著水平($p < 0.05$)。这一结果说明长期施化肥可能是土壤酸化的重要原因之一。

与NPK处理相比, NPK+CaO处理早稻和晚稻的土壤pH分别提高0.5和0.7个单位, 交换性酸分别降低80.7%和88.6%, 水解性酸分别降低23.5%和25.4%, 差异均达到显著水平($p < 0.05$)。NPK+CaO处理早稻和晚稻土壤pH分别较CK处理提高0.3和0.4个单位, 且差异均达显著水平($p < 0.05$), 交换性酸分别降低35.9%和41.6%, 水解性酸分别降低3.6%和4.4%。这一结果充分说明长期施用石灰对降低土壤不同形态酸均具有显著效果。

与试验前土壤pH 6.6相比, 对照和NPK处理土壤pH的降幅均超过1.0。CK处理土壤pH下降可能与近年来酸沉降加速及水稻从土壤中阴阳离子吸收不平衡等因素有一定的关系, NPK处理土壤pH下降除与上述因素有关, 与化肥的施用也密切相关。

表2 不同施肥处理土壤pH、交换性酸和水解酸含量

Table 2 Soil pH, exchangeable acid and hydrolysis acid relative to fertilization mode

处理 Treatments	早稻Early rice			晚稻Late rice		
	pH	交换性酸 Exchangeable acidity (cmol kg^{-1})	水解性酸 Hydrolytic acidity (cmol kg^{-1})	pH	交换性酸 Exchangeable acidity (cmol kg^{-1})	水解性酸 Hydrolytic acidity (cmol kg^{-1})
CK	5.5b	0.39b	6.19b	5.4b	0.20b	5.40b
NPK	5.3c	1.30a	8.38a	5.1c	1.04a	7.56a
NPK+CaO	5.8a	0.25b	6.41b	5.8a	0.12b	5.64b

注: 同一列数据后不同字母表示处理间差异达5%的显著水平。下同 Note: Different letters in the same column indicate significant difference between treatments at 0.05 level. The same below

2.1.2 土壤交换性氢、铝 土壤交换性酸指土壤交换性H⁺和交换性Al³⁺的总量。本试验结果表明长期施石灰有利于降低土壤交换性H⁺、Al³⁺含量(表3)。与NPK处理相比, NPK+CaO处理早、晚稻土壤交换性H⁺分别降低20.0%和45.5%, 晚稻差异达到显著水平($p < 0.05$), 较CK处理分别降低7.7%和33.3%, 晚稻差异达到显著水平($p < 0.05$); NPK+CaO处理早、晚稻土壤交换性Al³⁺较NPK处理分别降低88.6%和94.6%, 早、晚稻差异均达到显著水平($p < 0.05$), 较CK处理分别降低50.0%和54.5%, 但早、晚稻差异均不显著($p > 0.05$)。

长期施用化肥氮磷钾导致土壤交换性H⁺和交换性Al³⁺含量提高。与CK处理相比, 早、晚稻NPK处理土壤交换性H⁺分别提高15.4%和22.2%, 晚稻

差异达显著水平($p < 0.05$); 交换性Al³⁺含量分别提高338.5%和736.4%, 早、晚稻差异均达到显著水平($p < 0.05$)。

从表3还可以看出, 土壤交换性酸含量较高的NPK处理, 其土壤交换性Al³⁺占交换性酸的比例也较高(早、晚稻分别为88.3%和89.0%), 土壤交换性酸含量较低的CK处理土壤交换性Al³⁺占交换性酸的比例也较低(早晚稻分别为66.7%和56.4%), 交换性酸含量最低的NPK+CaO处理土壤交换性Al³⁺占交换性酸的比例最低(早晚稻分别为53.6%和45.8%)。说明土壤交换性酸以交换性氢和交换性铝共同作用为基础, 在酸性土壤中交换性酸以交换性铝为主, 酸化越严重的土壤交换性铝所占比例越大, 这与林志灵等^[9]的研究报道一致。

表3 不同处理土壤交换性H⁺、Al³⁺含量及占交换性酸的比例

Table 3 Contents of exchangeable H⁺ and Al³⁺ and their proportions in exchangeable acid relative to treatment

处理 Treatments	早稻 Early rice				晚稻 Late rice			
	交换性H ⁺ Exchangeable H ⁺ (cmol kg ⁻¹)	占交换性酸的 比例 Ratio to exchangeable acidity (%)	交换性Al ³⁺ Exchangeable Al ³⁺ (cmol kg ⁻¹)	占交换性酸的 比例 Ratio to exchangeable acidity (%)	交换性H ⁺ Exchangeable H ⁺ (cmol kg ⁻¹)	占交换性酸的 比例 Ratio to exchangeable acidity (%)	交换性Al ³⁺ Exchangeable Al ³⁺ (cmol kg ⁻¹)	占交换性酸的 比例 Ratio to exchangeable acidity (%)
	CK	0.13a	33.3b	0.26b	66.7b	0.09b	43.6b	0.11b
NPK	0.15a	11.7c	1.14a	88.3a	0.11a	11.0c	0.92a	89.0a
NPK+CaO	0.12a	46.4a	0.13b	53.6c	0.06c	54.2a	0.05b	45.8c

2.2 长期施肥下土壤交换性盐基离子含量及与土壤酸度的关系

2.2.1 土壤交换性盐基离子数量和组成 长期施氮磷钾化肥和石灰对土壤CEC、土壤交换性钙、镁、钾、钠等盐基离子和盐基饱和度有显著影响(表4)。

长期施石灰对土壤交换性钙离子含量有显著提高作用, 长期施氮磷钾化肥则降低了土壤交换性钙含量。三个处理早、晚稻土壤交换性钙含量均为NPK+CaO>CK>NPK。早、晚稻NPK+CaO处理土壤交换性钙较NPK处理分别提高68.4%和40.8%, 较CK处理分别提高58.1%和39.8%; 早、晚稻各处理间的差异均达到显著水平($p < 0.05$)。早、晚稻土壤交换性镁含量均表现为CK>NPK+CaO>

NPK, 且CK处理与NPK和NPK+CaO处理间差异均达到显著水平($p < 0.05$), 而NPK和NPK+CaO处理之间差异不显著($p > 0.05$)。早、晚稻土壤交换性钾含量NPK和NPK+CaO处理均高于CK处理, 早、晚稻NPK+CaO处理与CK处理间差异达到显著水平($p < 0.05$)。早、晚稻土壤交换性钠各处理间差异均不显著($p > 0.05$)。

长期施石灰有利于土壤阳离子交换量(CEC)的提高。早晚稻土壤CEC均为NPK+CaO>NPK>CK。早稻NPK+CaO处理较NPK和CK处理分别提高8.4%和11.3%, 晚稻NPK+CaO处理较NPK和CK处理分别提高6.6%和13.8%, 差异达到显著水平($p < 0.05$)。NPK+CaO处理土壤CEC较高的原因可能主要与施入石灰增加了土壤交换性钙有关。

表4 不同处理土壤CEC、交换性钙、镁、钾、钠盐基离子及盐基饱和度

Table 4 Soil cation exchange capacity (CEC), base-exchangeable ion and base saturation relative to fertilization mode

稻季 Rice season	处理 Treatments	阳离子交换量 CEC (cmol kg ⁻¹)	交换性钙	交换性镁	交换性钾	交换性钠	交换性盐基离子	盐基饱和度 Percentage base (%)
			Exchangeable Ca ²⁺ (cmol kg ⁻¹)	Exchangeable Mg ²⁺ (cmol kg ⁻¹)	Exchangeable K ⁺ (cmol kg ⁻¹)	Exchangeable Na ⁺ (cmol kg ⁻¹)	Base-exchangeable ion (cmol kg ⁻¹)	
早稻 Early rice	CK	12.52b	5.86b	1.00a	0.20b	0.10a	7.16b	57.7b
	NPK	12.86b	4.90c	0.55b	0.32ab	0.07a	5.84c	45.2c
	NPK+CaO	13.94a	8.25a	0.57b	0.34a	0.09a	9.24a	66.5a
晚稻 Late rice	CK	11.88c	6.11b	1.01a	0.16b	0.15a	7.43b	62.6b
	NPK	12.68b	5.40c	0.60b	0.30a	0.14a	6.44c	50.9c
	NPK+CaO	13.52a	8.54a	0.62b	0.27a	0.15a	9.58a	70.9a

交换性钙、镁、钾、钠盐基离子总量早晚稻均为NPK+CaO > CK > NPK，处理间差异均达到显著水平 ($p < 0.05$)。长期施氮磷钾化肥和石灰对盐基饱和度也有重要影响(表4)。早、晚稻土壤盐基饱和度均为NPK+CaO > CK > NPK，处理间差异均达到显著水平 ($p < 0.05$)。早、晚稻NPK+CaO处理土壤交换性盐基饱和度较NPK处理分别提高21.3和20.0个百分点，较CK处理分别提高8.8和8.3个百分点。进一步分析交换性盐基离子中交换性钙、镁、钾、钠所占比例发现交换性钙所占比例最大(占81.9%~89.3%)，其次为交换性镁(占6.1%~14.0%)，比例最小的为交换性钠(仅占0.9%~2.2%)。表明交换性盐基离子总量以交换性钙为主，因此影响交换性盐基离子及盐基饱和度最重要的盐基离子为交换性钙离子。

2.2.2 土壤交换性盐基离子与土壤不同形态酸的关系

交换性钙、镁、钾、钠，交换性盐基离子总量、盐基饱和度对土壤不同形态酸有重要影响(图1)。

分析土壤阳离子交换量(CEC)与土壤不同形态酸的关系发现，土壤阳离子交换量与土壤pH、土壤交换性酸、水解性酸的相关性均不显著(图略)。

交换性盐基离子中，交换性钙与土壤pH极显著正相关($R^2=0.763$, $p < 0.01$)，说明土壤交换性钙的提高有利于提高土壤pH，降低土壤活性酸含量。

土壤交换性钙、交换性镁与土壤交换性酸呈负相关，相关性分别达到极显著和显著水平(R^2 分别

为0.533 6和0.184 7)。说明土壤交换性钙和交换性镁含量的提高有利于降低土壤交换性酸，其中又以土壤交换性钙作用最大。

土壤交换性钙、交换性镁和交换性钠与土壤水解性酸均呈显著负相关(R^2 分别为0.170 5、0.128 2和0.148, $p < 0.05$)，说明土壤交换性钙、交换性镁和交换性钠的提高有利于降低土壤水解性酸含量。

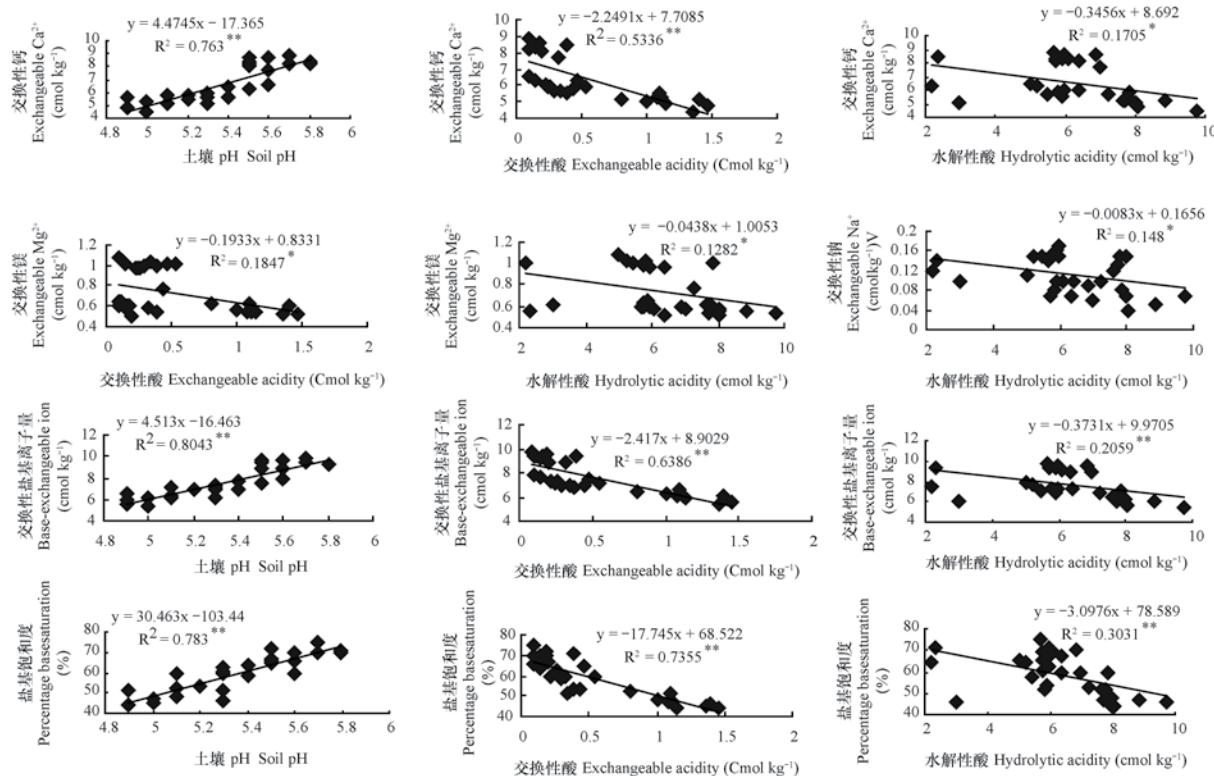
本试验中土壤交换性钾与土壤水解性酸显著正相关($R^2=0.152$ 5, $p < 0.05$ ，图略)。

交换性盐基离子总量、盐基饱和度与土壤pH呈极显著正相关(R^2 分别为0.804 3和0.783, $p < 0.01$)，与土壤交换性酸呈极显著负相关(R^2 分别为0.638 6和0.735 5, $p < 0.01$)，与土壤水解性酸呈极显著负相关(R^2 分别为0.205 9和0.303 1, $p < 0.01$)。

2.3 植株阳离子吸收移出量及与土壤酸度的关系

长期氮磷钾肥配施石灰NPK+CaO和长期施氮磷钾肥NPK处理下早、晚稻和全年稻谷、稻草产量差异均不显著($p > 0.05$)，但均显著高于CK处理($p < 0.05$) (表5)。

长期施氮磷钾肥和石灰对水稻植株钙、镁、钾、钠吸收有重要影响(表5)。长期施石灰对植株钙吸收量有显著提高作用，早、晚稻和全年植株钙吸收量均为NPK+CaO > NPK > CK。早、晚稻和全年植株钙吸收量NPK+CaO处理较NPK处理分别提高17.6%、3.7%和8.6%，早稻和全年植株钙吸收量NPK+CaO和NPK处理间差异均达到显著水平($p < 0.05$)，晚稻差异不显著；NPK+CaO



注：**表示在1%水平相关性显著，*表示在5%水平相关性显著 Note: ** and * mean significant at the 1% and 5% level, respectively

图1 交换性盐基离子和盐基饱和度与不同形态酸的相关关系

Fig 1 Correlation relationships of base-exchangeable ion and base saturation with different forms of acidity

处理早、晚稻和全年植株钙吸收量较CK处理分别提高1.3倍、1.7倍和1.6倍，差异均达到显著水平($p < 0.05$)。NPK处理早、晚稻和全年植株钙吸收量均显著高于CK处理($p < 0.05$)，分别提高95.0%、164.0%和135.0%。

早、晚稻和全年植株镁吸收量NPK和NPK+CaO处理显著高于CK处理($p < 0.05$)，NPK和NPK+CaO处理之间差异不显著($p > 0.05$)。

早、晚稻和全年植株钾吸收量为NPK>NPK+CaO>CK，且三种处理间均达到显著水平($p < 0.05$)。

早稻和全年植株钠吸收量CK处理显著高于NPK和NPK+CaO处理($p < 0.05$)，晚稻CK处理植株钠吸收量与NPK处理间差异不显著($p > 0.05$)，但显著高于NPK+CaO处理($p < 0.05$)。

植株钙、镁、钾、钠阳离子总吸收量早稻、晚稻和全年均为NPK>NPK+CaO>CK，NPK和NPK+CaO处理显著高于CK处理($p < 0.05$)，而早、晚稻NPK与NPK+CaO处理间差异不显著($p > 0.05$)。分析植株钙、镁、钾、钠阳离子总吸收量

中钙、镁、钾、钠离子吸收量所占比例，发现植株钾吸收量所占比例最大(占71.3%~81.8%)，其次为植株钙吸收量(占9.9%~14.7%)，植株镁吸收量所占比例为6.6%~11.6%，比例最小的钠吸收量仅占0.5%~5.8%。

土壤交换性盐基库的盐基离子通过作物吸收移出也会导致土壤酸化。许多研究结果显示植株对盐基离子的吸收移出在加速土壤酸化中起重要作用^[2, 10]。作物在生长过程中，由于植株对阴阳离子的不平衡吸收，从土壤中吸收Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺等阳离子量大于阴离子量，水稻植株体内会积累有机阴离子(碱)^[11]，当植物收获从土壤系统移走时，这些碱性物质也随之移走，如果土壤中这些盐基离子长期得不到补充，就导致土壤酸化。在本试验中，植株带走的钙、镁、钾、钠和阳离子总量虽对土壤pH、交换性酸和水解性酸均产生一定的影响，但其相关性均未达到显著水平(图略)。这可能主要是因为通过植株收获移出土壤系统的阳离子数量只是影响土壤盐基离子数量和组成的原因之一，土壤盐基离子数量和组成同时还受进入土壤

表5 不同处理早晚稻产量及植株对钙、镁、钾、钠阳离子吸收量

Table 5 Grain and straw yield in early and late rice and calcium, magnesium, potassium and sodium cation uptake by plant relative to treatment

稻季 Rice season	处理 Treatments	稻谷产量 Grain yield	稻草产量 Straw yield	钙吸收量 Calcium accumulation	镁吸收量 Magnesium accumulation	钾吸收量 Potassium accumulation	钠吸收量 Sodium accumulation	阳离子总吸收量 Cation accumulation
		(kg hm ⁻²)						
早稻 Early rice	CK	2850b	1952b	10.1c	5.8b	58.9c	4.6a	79.4b
	NPK	6275a	4211a	19.7b	13.0a	162.2a	3.4b	198.3a
	NPK+CaO	6425a	4145a	23.2a	12.8a	151.7b	3.9c	191.6a
晚稻 Late rice	CK	4275b	3288b	13.9b	10.9b	67.2c	2.2a	94.3b
	NPK	8450a	7682a	36.7a	28.2a	218.9a	2.5a	286.3a
	NPK+CaO	8400a	7500a	38.0a	27.0a	205.9b	1.3b	272.1a
全年 Double-rice season	CK	7175b	5241b	24.0c	16.7b	126.2c	6.8a	173.7c
	NPK	14725a	11893a	56.4b	41.2a	381.2a	5.9b	486.6a
	NPK+CaO	14825a	11645a	61.2a	39.8a	357.6b	5.1c	463.7b

的盐基离子数量和种类（包括施入的肥料、石灰和其他途径进入土壤系统的盐基离子）、盐基离子的损失（如离子淋失、迁移）以及土壤本身条件等多种因素的影响。因此，当研究作物收获对土壤酸化贡献时，除考虑植株带走阳离子量对土壤盐基库的影响，还应考虑其他因素对土壤盐基库的综合影响。由于该研究仅为一年的测定结果，植株移出带走盐基离子量对土壤酸化的影响及原因还有待于进一步研究。

3 讨 论

近年来，土壤酸化已成为南方红壤区农田作物产量主要限制因子。大气污染导致的酸沉降增加^[12]和包括作物收获、化学肥料施用等在内的农业措施是导致土壤酸化加速^[2, 13]的重要原因。大量研究与调查结果表明，化肥的大量施用会导致土壤酸化加速。据调查，1980—2000年20年间我国绝大部分农田表层土壤均出现明显酸化，Guo等^[10]在7个省份154块农田的调查结果显示农田耕层土壤pH平均下降0.5个单位，江西省兴国县1981—2001年间农田土壤pH平均降低0.94个单位^[14]。长期化肥施用会加速农田土壤酸化^[15]，其中氮肥的输入是重要致酸因子，太湖地区连续26年施用尿素

处理的土壤pH较长期不施肥处理的下降0.45个单位^[16]。本试验的结果进一步证实，长期施用氮磷钾会导致农田耕层土壤酸化，34年68季水稻种植长期施用NPK处理的土壤pH较初始土壤pH降低1.4个单位，较长期不施肥处理的土壤降低0.3个单位，交换性酸含量较长期不施肥提高326.7%，水解性酸含量提高37.7% ($p < 0.01$)。而CK处理早晚稻土壤pH较试验前土壤pH初始值也下降了1.1~1.2个单位，可能主要与该区域为酸雨沉降严重区有关^[17]，同时也可能与水稻生长过程中根系从土壤中吸收Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺等阳离子量多于阴离子量，水稻因收获从土壤被移走时，这些盐基离子也随之移走，土壤中盐基离子长期得不到补充，土壤胶体表面的交换位上没有足够的阳离子来平衡负电荷，只能由H⁺和Al³⁺来占据这些阳离子交换位从而导致土壤酸化有关。

施用石灰是最为普遍的土壤酸化治理技术之一。施用石灰可中和土壤酸，显著提高土壤pH，降低交换性氢和铝含量，且可补充土壤盐基离子^[18]。在本试验中的红壤性稻田土壤上，34年68季水稻连续施用石灰的结果表明，长期氮磷钾肥配施石灰与长期单施氮磷钾肥相比，对土壤酸化起到有效的缓解作用。NPK+CaO处理土壤pH较CK处理提高0.4个单位，较NPK处理提高0.6个单位；交

换性酸含量较CK处理降低38.8%，较NPK处理降低84.7%；水解性酸较NPK处理降低24.5%。

交换性H⁺和交换性Al³⁺对土壤酸度的贡献一直是学术界关注的焦点问题。一般认为，有机质低的矿质土壤中土壤交换性H⁺仅占交换性酸的3%以下^[19]，土壤交换性H⁺对土壤酸度的贡献小于交换性Al³⁺，土壤酸度主要由交换性Al³⁺引起^[20]；然而，研究发现南方酸性土壤交换性H⁺占交换性酸的比例大多高于3%，但对土壤酸度的贡献小于交换性Al³⁺^[21]；酸性紫色土上的研究结果表明，交换性H⁺占交换性酸的比例达24.9%~88.2%，不施肥条件下交换性H⁺占交换性酸的比例为72.2%，施尿素和硝铵时土壤交换性酸主要由交换性Al³⁺决定，施硫铵时土壤交换性酸由交换性H⁺和交换性Al³⁺共同决定。因此，认为交换性H⁺和Al³⁺在交换性酸中的贡献与所施氮肥种类有关^[22]。林志灵等^[9]研究也发现随着交换性酸总量的增加，交换性Al³⁺所占的比例增大，交换性H⁺所占比例减小。本试验结果表明，长期施用氮磷钾肥处理的土壤交换性H⁺占交换性酸的比例为11.4%，长期不施肥土壤交换性H⁺占交换性酸的比例为38.5%，长期氮磷钾肥配施石灰交换性H⁺占交换性酸的50.3%。这一结果也证实了交换性H⁺和交换性Al³⁺对交换性酸的贡献大小与土壤酸化程度有关，酸化程度越严重的土壤交换性H⁺所占比例越低，交换性Al³⁺所占比例越高；交换性Al³⁺的贡献随土壤酸化程度的提高而增加。

土壤阳离子交换量、土壤盐基离子的数量和组成、盐基饱和度是土壤酸碱性的重要影响因素，施肥等农田管理措施对其产生重要影响。土壤酸化过程的发生往往伴随着盐基离子的耗竭和淋失，土壤酸化会导致盐基离子缺乏，尤其是Ca²⁺的缺乏^[23]。本研究的结果（表2）显示，NPK处理土壤酸化最为严重，其交换性Ca²⁺含量显著低于其他处理（ $p < 0.05$ ）。CK处理由于长期不施钾，土壤交换性K⁺显著低于NPK和NPK+CaO处理，但其交换性Mg²⁺、Na⁺均较高，交换性Ca²⁺仅低于NPK+CaO处理，土壤交换性Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺离子含量较高，可能与该处理产量低，植株钙、镁吸收量少、通过植株移出的阳离子量较少有关。因此，其土壤交换性盐基离子总量显著高于NPK处理，土壤酸化程度极显著低于NPK处理。NPK和CK处理土壤的交换性Ca²⁺显著低于NPK+CaO处理

（ $p < 0.05$ ），进一步证明了土壤盐基离子缺乏会导致土壤酸化，尤其是Ca²⁺的缺乏。施用石灰能改良酸性土壤的一个重要原因是施用石灰可补充土壤盐基库中Ca²⁺。同时，长期氮磷钾肥配施石灰不仅可提高土壤交换性Ca²⁺含量，还可提高土壤阳离子交换量（CEC），从而提高土壤的交换性能、酸碱缓冲性能和土壤胶体吸附能力，对酸性水稻土产生良好的改良效果。在本试验中，尽管NPK处理的土壤交换性盐基离子总量最低，土壤酸化程度最为严重，但其土壤阳离子交换量（CEC）高于CK处理，可能是与该处理长期施肥有利于作物产量形成，导致留在土壤中的作物残茬较多，土壤有机质含量也较高（本文未列出数据），而土壤有机质的提高对改善土壤吸附交换性能、提高土壤CEC具有促进作用^[24]。

因为本文仅就长期不施肥、长期施氮磷钾肥和长期氮磷钾肥配施石灰三种模式对红壤性水稻土土壤酸性特征、土壤交换性盐基离子、植株吸收带走盐基离子的影响及土壤交换性盐基离子、植株吸收带走盐基离子与土壤不同形态酸的关系进行了初步探讨，对于指导南方酸性红壤稻田土壤上合理施用石灰改良和阻控土壤酸化具有一定的现实意义。但对长期施用氮磷钾化肥和氮磷钾化肥配施石灰的酸性特征的动态变化过程与机制，长期施石灰稻田土壤并未出现碱化、长期施用石灰Ca²⁺的迁移、有效性时间长短等均有待今后做进一步研究。

4 结 论

连续34年68季水稻种植长期施用氮磷钾化肥导致土壤酸化，长期氮磷钾肥配施石灰有效缓解土壤酸化。酸性土壤中交换性酸以交换性铝为主，交换性Al³⁺占交换性酸的比例随土壤酸化程度的提高而增加，酸化越严重的土壤交换性铝所占比例越大。土壤交换性Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、交换性盐基离子和盐基饱和度是土壤酸度的重要影响因子。长期氮磷钾肥配施石灰显著提高了土壤交换性Ca²⁺含量、交换性盐基离子和盐基饱和度。长期氮磷钾配施石灰和长期施用氮磷钾化肥早晚稻产量差异不显著，但均极显著高于CK处理。植株移出带走的钙、镁、钾、钠离子量及其总量对土壤酸度有一定影响，但研究作物收获对土壤酸化贡献时，除考虑植株带走阳离子量对土壤盐基库的影响，还需综合考虑其他

因素对土壤盐基库的影响, 如通过施入肥料、石灰及土壤本身条件等因素的共同作用。

参考文献

- [1] Anderson N P, Hart J M, Sullivan D M, et al. Applying lime to raise soil pH for crop production (Western Oregon). Corvallis, Or.: Extension Service, Oregon State University, 2013
- [2] 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
- [3] 吴道铭, 傅友强, 于智卫, 等. 我国南方红壤酸化和铝毒现状及防治. 土壤, 2013, 45 (4) : 577—584
Wu D M, Fu Y Q, Yu Z W, et al. Status of red soil acidification and aluminum toxicity in south China and prevention (In Chinese). Soils, 2013, 45 (4) : 577—584
- [4] Chaplain V, Defossez P, Delarue G, et al. Impact of lime and mineral fertilizers on mechanical strength for various soil pHs. Geoderma, 2011, 167—168: 360—368
- [5] Chang H L, Chang O H, Sang Y K, et al. Reduction of phosphorus release by liming from temporary flooded rice rotational system in greenhouse upland soil. Ecological Engineering, 2011, 37: 1239—1243
- [6] 廖育林, 郑圣先, 鲁艳红, 等. 长期施用化肥和稻草对红壤性水稻土钾素固定的影响. 水土保持学报, 2011, 25 (1) : 70—73, 95
Liao Y L, Zheng S X, Lu Y H, et al. Effects of Long-term application of fertilizer and rice straw on potassium fixation of reddish paddy soil (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25 (1) : 70—73, 95
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [8] 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
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Analysis of soil physico-chemical properties (In Chinese). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978
- [9] 林志灵, 王静, 张杨珠. 不同施肥结构对稻田土壤CEC和土壤酸性的影响. 土壤通报, 2011, 42 (1) : 42—45
Lin Z L, Wang J, Zhang Y Z. Effects of different fertilization system on soil CEC and soil acidity in paddy field (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42 (1) : 42—45
- [10] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands. Science, 2010, 327 (5968) : 1008—1010
- [11] Helyar K R, Porter W M. Soil acidification, its measurement and the processes involved//Robson A D. Soil acidity and plant growth. Sydney: Academic Press, 1989: 61—100
- [12] Binkley D, Driscoll C T, Allen H L, et al. Acidic deposition and forest soils. New York: Springer-verlag, 1989, 1—12: 65—85
- [13] 徐仁扣. 酸化红壤的修复原理与技术. 北京: 科学出版社, 2013
Xu R K. Amelioration principles and technologies for acidified red soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 2013
- [14] 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. 中国生态农业学报, 2008, 16 (6) : 1348—1351
Cheng X F, Chen M C, Hao L X, et al. Spatio-temporal variation of soil acidification in hilly red soil croplands (In Chinese). Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2008, 16 (6) : 1348—1351
- [15] Cai Z J, Wang B R, Xu M G, et al. Intensified soil acidification from chemical N fertilization and prevention by manure in an 18-year field experiment in the red soil of southern China. Journal of Soils and Sediments, 2014, 15 (2) : 260—270
- [16] 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
- [17] 杨忠芳, 余涛, 唐金荣, 等. 湖南洞庭湖地区土壤酸化特征及机理研究. 地学前缘, 2006, 13 (1) : 105—112
Yang Z F, Yu T, Tang J R, et al. A study of the characteristics and mechanism of soil acidification in the Dongting Lake Region in Hunan Province (In Chinese). Earth Science Frontiers, 2006, 13 (1) : 105—112
- [18] 易琼, 杨少海, 黄巧义, 等. 改良剂对反酸田土壤性质与水稻产量的影响. 土壤学报, 2014, 51 (1) : 176—183
Yi Q, Yang S H, Huang Q Y, et al. Effect of soil ameliorants on soil properties and rice yield of acid

- sulfate paddy field (In Chinese) . *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (1) : 176—183
- [19] 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987
Yu T R. Principle of soil chemistry (In Chinese) . Beijing: Science Press, 1987
- [20] 林云霄, 于天仁. 土壤酸度与代换性氢、铝的关系. *土壤学报*, 1957, 5 (3) : 234—246
Lin Y X, Yu T R. Relationship between soil acidity and exchangeable hydrogen, aluminum (In Chinese) . *Acta Pedologica Sinica*, 1957, 5 (3) : 234—246
- [21] 孔晓玲, 季国亮. 我国南方土壤的酸度与交换性氢铝的关系. *土壤通报*, 1992, 23 (5) : 203—204
Kong X L, Ji G L. Relationship between soil acidity and exchangeable hydrogen, aluminum in South China (In Chinese) . *Chinese Journal of Soil Science*, 1992, 23 (5) : 203—204
- [22] 黄利玲, 王子芳, 高明, 等. 氮肥施用对紫色土活性酸与交换性酸的影响//中国土壤学会. 面向未来的土壤科学 (中册). 成都: 电子科技大学出版社, 2012: 1025—1030
Huang L L, Wang Z F, Gao M, et al. Effect of nitrogen application on active and exchangeable acids in purple soils (In Chinese) //Soil Science Society of China. *Soil Science for the future (Book two)* . Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China Press, 2012: 1025—1030
- [23] Cregan P D, Scott B J. Soil acidification—an agricultural and environmental problem//Pratley J E, Robertson A. *Agriculture and the Environmental Imperative*. Melbourne: CSIRO Publishing, 1998: 98—128
- [24] 杨振强, 林成谷. 晋中淡褐土中有机质对阳离子交换量的影响. *土壤学报*, 1988, 25 (1) : 49—54
Yang Z Q, Lin C G. Influence of organic matter on cation exchange capacity of light cinnamon soils in Central Shanxi (In Chinese) . *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25 (1) : 49—54

Effect of Long-term Fertilization and Lime Application on Soil Acidity of Reddish Paddy Soil

LU Yanhong^{1, 2} LIAO Yulin^{1, 2} NIE Jun^{1, 2†} ZHOU Xing^{1, 3} XIE Jian^{1, 2} YANG Zengping^{1, 2}
WU Haojie^{1, 4}

(1 *Soil and Fertilizer Institute of Hunan Province, Changsha 410125, China*)

(2 *Scientific Observing and Experimental Station of Arable Land Conservation (Hunan), Ministry of Agriculture, Changsha 410125, China*)

(3 *College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China*)

(4 *Longping Branch of Graduate College, Central South University, Changsha 410125, China*)

Abstract Soil acidification is a main form of soil degradation and also a main factor limiting sustainable development of agriculture therein. In recent years, due to aggravating acid deposition and frequent agricultural practices, including increasing fertilization rate, harvesting crops with nutrients removed, etc., soil acidification of the farmlands is speeding up. Therefore how to ameliorate or remedy acidified soils and its mechanism have become subjects of some important theoretical and practical significance to rebuilding healthy soil and guaranteeing national food security. Based on a 34-year long stationary fertilization experiment, effects of no fertilization (CK), application of NPK fertilizer (NPK) and application of NPK fertilizer plus lime (NPK+CaO) on soil pH, exchangeable acidity, hydrolytic acidity, soil cation exchange capacity, base-exchangeable ions, rice yield and plant cation absorption, and further on proportion of exchangeable H⁺, Al³⁺ to exchangeable acidity, soil base-exchangeable ions, base-exchangeable ions removal by plant with harvest and their relationships with soil acidity. Results show that long-term application of chemical fertilizers (NPK) leads to soil acidification, and mitigates the effect when lime is amended (NPK+CaO). After 34 years of rice cultivation of double cropping system, Treatment NPK was 0.2 and 0.3 lower in soil pH, 2.3 and 4.2 times higher in exchangeable acidity, and 35.4% and 40.0% higher in hydrolytic acidity than CK ($p < 0.05$) in the soil under early rice and under late rice, respectively, while Treatment NPK+CaO was 0.5

and 0.7 higher than NPK, and 0.3 and 0.4 higher than with CK in soil pH in the early and late rice seasons, respectively, and much lower than Treatment NPK and CK in exchangeable acidity and hydrolytic acidity in both rice seasons ($p < 0.05$) . In terms of exchangeable H⁺ and exchangeable Al³⁺, the three treatments in the experiment followed an order of NPK+CaO > CK > NPK. Exchangeable Al³⁺ was dominant to exchangeable acidity in acidic soil, and the ratio of exchangeable Al³⁺ to exchangeable acidity increased with increasing soil acidification. The effects of fertilization, regardless of fertilization mode, on soil CEC, exchangeable Ca²⁺, Mg²⁺, exchangeable base ions and base saturation were all very significant. Soil exchangeable base ions were dominated with exchangeable Ca²⁺, accounting for 81.8% ~ 89.3%. Long-term liming significantly increased the content of soil exchangeable Ca²⁺. Treatment NPK+CaO was 40.1% and 62.9% higher in soil exchangeable Ca²⁺ than Treatments CK and NPK, respectively. Exchangeable Ca²⁺, exchangeable base ions and base saturation were positively related to soil pH, but negatively to exchangeable acidity and hydrolytic acid, and exchangeable Mg²⁺ was negatively to exchangeable acidity and hydrolytic acid, while exchangeable Na⁺ was negatively to hydrolytic acidity only. Treatments NPK+CaO and NPK did not vary much, but were both significantly higher than CK ($p < 0.05$) in yield of early and late rice. In terms of calcium uptake by rice, the treatments followed an order of NPK+CaO > NPK > CK, in terms of potassium and magnesium uptake and total cation uptake by the crop, the followed an order of NPK > NPK+CaO > CK, and in terms of sodium uptake they followed an order of CK > NPK > NPK+CaO. The removal of Ca, Mg, K and Na and the cations in total with the crops harvested did affect soil pH, exchangeable acidity and hydrolytic acid to a varying extent, but no apparent relationships between them were observed. The findings in this experiment indicate that long-term fertilization plus liming significantly raises soil exchangeable Ca²⁺, exchangeable base cation and base saturation. From the angle of amelioration of acidified soils, long-term liming in addition of fertilization may alleviate the pressure of soil acidification of paddy fields to a certain extent and hence promote ecological remediation and amelioration of acidic paddy soils.

Key words Long-term fertilizer; Lime; Reddish paddy soil; Acidification; Exchangeable base

(责任编辑: 陈荣府)