第 25 卷第 9 期
2005 年 9 月

生 态 学 报
ACTA ECOLOGICA SINICA

Vol. 25, No. 9
Sep., 2005

植物残茬对土壤酸度的影响及其作用机理

李志安[1]，邹 碧[1]，丁永祯[1]，谭万能[1]，夏汉平[1]，沈承德[2]，孙彦敏[2]

(1. 中国科学院华南植物园，广州市乐意居 510650；2. 中国科学院广州地球化学研究所，广州市 510640)

摘要：土壤强酸性是作物生长的最主要限制因子之一，某些植物残茬可以有效地提高土壤 pH，降低活性铝含量，提高作物产量。植物残茬改良土壤酸度的效能因种而异，最高土壤 pH 升幅可达 4.53 个单位，多种豆科植物材料可使土壤 pH 提高 2 个单位以上，当 pH>5 时，土壤溶液活性铝降至极低水平，从而消除铝害。植物残茬改良土壤酸度的效能受植物残茬自身特性与土壤特性的影响，而且 pH 的上升通常在几个月后消失，但这种效能对当季作物有效。植物体内有机酸根的去羧化作用被认为是 pH 上升的主要机理之一，去羧化机理存在的主要证据是，随着土壤 pH 升高，植物材料内的可溶性有机成分下降，CO_2 排放与 pH 上升高度相关，以及杀菌条件下土壤 pH 上升速度显著减慢。超量碱机理是植物残茬导致 pH 上升的又一可能的重要机理，亦即有机盐的作用，有机盐分解转化为碳酸盐，其作用与石灰完全相似，有机盐水解也可导致土壤溶液的碱性反应。铵化作用与硝化作用是高氮植物材料影响土壤酸度的重要机理，有机氮的铵化直接消耗质子，铵的硝化则产生质子，pH 的变化与这些氮过程高度相关。含硫植物材料及有机物质分解过程产生的氧化还原条件的变化，也可对土壤 pH 产生影响，但它们的作用较小。综合来看，去羧化作用机理基于间接证据，没有得到严格验证，超量碱机理可能是土壤 pH 上升的主要原因，超量碱只能转移，不能制造，含超量碱高的外源性有机材料施入耕地，将是改良土壤酸度，提高作物产量的一种有效途径。

关键词：酸性土；去羧化；超量碱；植物残茬；土壤改良

文章编号：1000-0933(2005)09-2382-07 **中图分类号**：Q948，S154 **文献标识码**：A

Effect of plant residues on soil acidity and its mechanisms

LI Zhi-An[1], ZOU Bi[1], DING Yong-Zhen[1], TANG Wan-Neng[1], XIA Han-Ping[1], SHEN Cheng-De[2], SUN Yang-Min[2] (1. *South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou* 510650, *China*; 2. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou* 510640, *China*). ***Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(9): 2382～2388.**

Abstract: Low soil acidity is one of the most important constraints for crop growth in high rainfall area. Some plant residues could efficiently increase soil pH and reduce Al activity of soil solution, leading to better crop production. The potential of plant residues to ameliorate soil acidity varies greatly, depending on both the nature of plant residue and the type of soil. Highest pH increase reported was 4.53 pH units. Several legume materials could increase soil pH by more than 2 units. When soil pH increases to higher than 5.0, Al concentration in soil solution drops to very low level and poses no more threat to crop growth. The soil pH increase by plant residues benefits crop production although such effect often lasts for only a few months. Decarboxylation of organic anions in plant residues is often regarded to be a main mechanism for pH increase. Several facts support this hypothesis: Soluble organic carbon was observed to decrease with increasing soil pH. Significant correlation was found between pH increase and CO_2 release, which reflected the decomposition process of organic materials. Soil pH increased much more slowly in sterile treatment than non-sterile treatment. Excess base or ash alkalinity, namely the effect of organic salts, is also proposed to be a main mechanism for soil pH increase. Decomposition of organic materials converted organic salts

基金项目：国家自然科学基金资助项目(30170191)；中国科学院方向性资助项目(KSCX2-SW-133)；广东省自然科学基金资助项目(5006760)；华南植物研究所所长基金资助项目

收稿日期：2005-02-23；**修订日期**：2005-07-02

作者简介：李志安(1962～)，男，广东梅县人，博士，研究员，主要从事生态系统养分过程研究. E-mail: lizan@scbg.ac.cn

Foundation item: the National Natural Science Foundation of China (No. 30170191), The Chinese Academy of Sciences Knowledge Innovation Program (No. KSCX2-SW-133), Guangdong Natural Science Foundation (No. 20000976), Director Foundation of South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences

Received date: 2005-02-23; **Accepted date**: 2005-07-02

Biography: LI Zhi-An, Ph. D., Professor, mainly engaged in nutrient processes in ecosystems. E-mail: lizan@scbg.ac.cn

into carbonates, which had similar effect on soil to lime. Hydrolysis of the organic salts also results in alkaline reaction in soil. Ammonification and nitrification play important roles in soil pH change for the plant materials containing high nitrogen. The ammonification consumes protons and the nitrification produces protons, governing pH changes in soil. Oxidation of organic sulfur and oxidation/reduction of Mn also contribute to pH change, but to a limited extent. As a whole, the decarboxylation largely relies on indirect evidence and is not rigorously tested yet. Excess base is the most likely factor to increase soil pH as a result of addition of organic materials. Excess base can not be synthesized but can be transferred. Input of exterior organic materials to farmland is an effective practice to ameliorate low soil acidity and increase crop yields.

Key words: acid soil; decarboxylation; excess base; plant residues; soil amelioration

土壤低酸度是全球强降雨地区作物生长的最主要限制因子之一[1],低酸度可导致土壤活性铝浓度的上升,铝的毒性对作物生长会产生重大影响,特别是在其它营养供应不足时[2,3]。土壤低酸度的出现主要源于大量降雨,特别是酸雨,导致土壤盐基离子的淋失[4],也源于栽种某些植物,如连年的豆科植物可致使土壤酸度下降 2 个 pH 单位,豆科植物吸收阳离子的同时,放出质子以平衡电荷,而且固氮作用带来的高氮环境,导致强烈的硝化作用,从而使土壤酸化[5]。施用石灰成为治理土壤低酸度的最有效措施,但在经济落后的农村边远地区,施用植物残茬则是最常见、最经济可行的手段[3]。然而,植物材料并不都能改善土壤酸度条件,许多植物材料可以提高土壤 pH 及降低铝浓度,另一些植物则可能无效,甚至降低土壤 pH[6~9]。因而,为了寻找能高效改良土壤酸度的植物材料,最近 20 多年来,众多学者对有机物质影响土壤酸度机理进行了大量的研究,提出了多种解释,然而,在许多方面仍有争议。本文回顾并讨论有关成果,以期有助于酸性土壤的治理,促进农业生产。

1　植物残茬对土壤酸度的影响

1.1　植物残茬 pH 效应的响应幅度

许多植物材料对土壤 pH 有明显的影响,但 pH 的响应幅度因植物残茬种类而异,还随时间而变化。表 1 列举一些代表性试验 pH 效应的结果,从表中看出,最高 pH 升幅可达 4.53 pH 单位,它是用烟草叶以 200Mg/hm^2 量施入土壤后所测得,同时试验的其它高效材料有紫苜蓿叶子、棉花叶子和大豆叶,此外,多种豆科植物材料可使土壤升高 2 个 pH 单位以上。蚕豆(*Vicia faba*)以 1.5%的量施入土壤后,短期内使 pH 从 5.64 上升至 6.29,由于硝化作用,307d 后土壤 pH 回落至 5.86,而同样施用量的玉米枯叶,土壤 pH 上升幅度一般在 0.5 个 pH 单位内[8]。非洲 7 种植物材料以 3.1%量加入 2 种土壤,老成土 pH 的变化幅度为:14d 后高于对照 0.09～1.87pH 单位,42d 为 0.28～2.43pH 单位,98d 为 0.09～2.62pH 单位;氧化土 pH 变化幅度的对应值为 0.59～1.79pH 单位, 0.59～1.11pH 单位, 0.47～1.09pH 单位,其中,南洋樱(*Gliricidia sepium*)与异叶银合欢(*Leucaena diversifolia*)效果最好,对老成土的 pH 上升幅度达 2.01 和 2.62 单位[3],如果按当地这两种植物常用种植规格计算,这两种植物每年叶与枝的生物量回归土壤产生的酸性改良效应相当于 600kg/hm^2 石灰的作用。在较长期的大田试验中,pH 的升幅一般要小得多,如珍珠稷(Pearl millet)残荐连续施用 6a 的土地,pH 从 4.54 上升至 5.69[11]。因而,有些植物材料可以大幅提高土壤 pH,但最高幅度未见有高于 4.53 个 pH 单位的报道,而且,酸度改良程度随时间而异。

1.2　植物残茬 pH 效应的影响因素

植物残茬对土壤 pH 的作用受多种相关因素的影响,植物材料的金属元素含量、氮含量以及有机酸含量是主要作用因素(见下面机理部分讨论),但其多酚类物质与木质素含量对土壤 pH 变化没有确定性的贡献[3]。从土壤角度看,土壤酸缓冲能力、土壤有机质、土壤起始 pH 等是主要影响因子[10]。

含氮量较高的植物材料(如豆科植物)短期内可使土壤 pH 上升,但在硝化作用影响下,pH 很快就开始下降[8],因而,在较短时间的培养试验中,pH 上升幅度通常与植物的氮含量成显著正相关[10]。玉米生长过程中,施用硝酸钙与施用硫酸铵两种不同氮肥相比,前者的残荐使 pH 上升幅度更大些,也更久些[8],因而,同一种植物,其生长环境不同,长成的材料对土壤 pH 的影响也不同,这主要是缘于体内元素含量的差异。

土壤 pH 的上升幅度还与自身土壤有机质含量有关,含有机质较高的土壤对植物残茬的响应通常较弱。如,非洲南洋樱(*G. sepium*)与异叶银合欢(*L. diversifolia*)嫩枝可让老成土上升 2.01 与 2.62pH 单位,但氧化土最大上升幅度只有 1.58 与 1.79pH 单位,两种土壤的一个主要区别是土壤有机质含量的不同(氧化为 4.5%,老成土为 2.6%)[3]。土壤起始 pH 与加入植物材料后的 pH 上升幅度也有关,在一定 pH 范围内,通常开始时 pH 低,升幅会越大,但 pH 低于一定阈值后,则又不同。Tang & Yu[10]的试验显示,将植物残落物与土壤直接混合,可以改良起始 pH 在 3.60～4.45 的土壤酸度,但对起始 pH 为 5.06 与 5.58 的土壤则没有效应,甚至有小幅下降;培养 35d 后,pH 上升幅度按起始 pH 的排列顺序是 pH4.54＞pH5.06＞pH5.58＞pH3.98＞pH3.60,因而,pH 升幅最大的是起始 pH 位于中间的土壤,pH 升幅最小的是酸度最强的土壤。

表 1 室内培养条件下一些植物残茬对土壤 pH 的影响

Table 1 Effect of some plant residues on soil pH in incubation experiments

植物材料及施用量 Plant residue and application rate	土壤起始 pH Initial pH	pH 上升幅度 pH units increased	培养天数(d) Days	文献 Reference
紫苜蓿叶 Alfalfa leave(200Mg/ha)	4.01	4.48	22	Pocknee *et al*[9]
棉花叶 Cotton leaves(200Mg/hm^2)	4.01	3.87	92	Pocknee *et al*[9]
桃叶 Peach leaves(200Mg/hm^2)	4.01	3.62	147	Pocknee *et al*[9]
大豆叶 Soybean leaves(200Mg/hm^2)	4.01	3.65	36	Pocknee *et al*[9]
玉米叶 Maize leaves(200Mg/hm^2)	4.01	2.31	8	Pocknee *et al*[9]
大麦种实 Barley grain(200Mg/hm^2)	4.01	2.23	36	Pocknee *et al*[9]
黄烟叶 Tobacco leaves(200Mg/hm^2)	4.01	4.53	92	Pocknee *et al*[9]
小麦 Wheat straw (200Mg/hm^2)	4.01	1.11	8	Pocknee *et al*[9]
堆肥 compost(200Mg/hm^2)	4.01	1.96	8	Pocknee *et al*[9]
羽扇豆叶 Lupin leaves (1%)	4.66	1.61	35	Tang & Yu[10]
鹰嘴豆小枝 Chickpea shoot(1%)	4.66	2.07	35	Tang & Yu[10]
羽扇豆小枝 Lupin shoot(1%)	4.66	2.14	35	Tang & Yu[10]
豌豆地上部 Field pea shoot(1%)	4.66	2.22	35	Tang & Yu[10]
蚕豆地上部 Faba bean shoot(1%)	4.66	1.98	35	Tang & Yu[10]
南洋樱 *Gliricidia sepium*(3.1%)	4.22	2.01	98	Wong *et al*[3]
异叶银合欢 *Leucaena diversifolia*(3.1%)	4.22	2.61	98	Wong *et al*[3]
银合欢 *leucaena leucocephala*(3.1%)	4.22	1.15	98	Wong *et al*[3]

1.3 植物残茬 pH 效应的时效特征

植物残茬加入土壤后对酸度的影响可以在极短时间内出现,实验室的短期培养试验,pH 上升幅度最大的多数是在第 1 次测定时出现(几小时至十多天),之后 pH 以较小幅度上升,并在十多天或几十天后开始回落,通常几十天至约一年的时间后回落至接近原来水平,长期经常性施用某些植物残茬,则可使土壤 pH 维持较高水平。Marschner & Noble[12]将栗子(*Castanea sativa*),雪松(*Melia azedarach*) 及甘蔗(*Saccharum officinarum*)与酸性土混合后,50%碱量得到立即释放。大豆杆加入土壤后 18h 内可使 pH 从 5.64 上升至 6.29,7d 内 90%的碱获得释放,但之后土壤 pH 开始下降,至 307d 时,土壤 pH 回落至 5.86[8]。利用非洲 7 种植物材料的试验,于 14d 后的第 1 次测定,pH 上升最大,交换性铝下降也最大,至 42d 的第 2 次测定 pH 仍有一定的上升,但幅度较小,至 98d 时,只有 3 种仍有小幅上升,其它维持在 42d 时的 pH 水平[3]。Noble 等[13]的材料则在 8 周后 pH 没有进一步的上升。有机材料降低交换性铝通常也不是长期性效应,Hoyt & Turner[14]发现紫苜蓿粉(Alfalfameal)可极高效地降低土壤溶液中铝浓度,在 1～2 个月内维持低水平,第 3 个月有所回升,施用量较小时,一般在 6 个月后回复原来水平。因而,植物残茬施入土壤后产生的 pH 上升一般不是长期性的,但通常可以在作物生长季时间周期内起作用。

1.4 植物残茬对土壤交换性铝的影响

酸性土壤中的铝毒是与低酸度共同制约植物生长的主要因子,土壤中交换性铝与 pH 水平密切相关,在低酸度条件下,活性铝迅速增加,并对植物生长带来毒害,另方面,铝的水解又增加了活性酸酸度,因而,交换性铝与 pH 成反比关系[1]。在土壤中施用植物残茬,通常可以降低活性铝含量,减低植物对铝的吸收,如 Kretzschmar 等[11]用珍珠稷桔杆施入土壤后,珍珠稷叶子的铝含量可下降 60%以上。植物残茬对铝的影响是借助表面吸附、络合及其它化学反应而实现的[14],特别是植物残茬如能较大幅度消耗质子时,可使活性铝大幅下降,通常 pH>5.0 时,热带土壤活性铝可降低至接近零[15],这一结论得到 Wong 等[3]结果的支持,当植物材料使土壤 pH 上升至超过 5.0 时,活性铝接近零,而对土壤 pH 影响最小的银桦(*Grevillea robusta*),土壤活性铝含量最高。植物残茬加入引起的 pH 升高可导致铝直接沉淀[16],另方面,植物残茬所含一些可溶性有机酸与游离铝离子形成难溶性复合物,不同材料对降低活性铝的能力差别很大,堆肥、鸡粪肥等有机材料对降低土壤溶液铝的效果特别明显,总溶解铝只有原来水平的 50%,活性铝只有 25%的水平[1,17,18],因而,在活性铝毒性高的土壤上,施用植物残茬通常能显著降低铝毒,提高作物产量。

2 植物残茬影响土壤酸度的作用机理

2.1 去羧化作用

植物材料如何提高土壤 pH 目前尚有很大的争议,很多学者提出植物残茬内有机酸的去羧化过程是主要机理[10,12,16]。植物在生长过程中,释出质子,造成土壤酸度的下降,在此过程中,植物体内合成了有机阴离子,如苹果酸、水杨酸和草酸等[19～21],不少作者认为,把植物残体回归土壤后,正是植物体内这些有机阴离子的去羧化作用消耗了质子,提高了土壤 pH[16,22],最常引用的去羧化反应方程为:

$$R—CO—COO^- + H^+ \rightarrow R—CHO + CO_2$$[10, 20]

另一例式[23]:

$$Ca(COO)_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2O + Ca^{2+}$$

关于有机阴离子的去羧化作用,通常没有直接证据,更多是一种推测或简接证据,如 Marschner & Noble[12]发现,pH 上升幅度与灰分碱成正比,但又发现 pH 上升的同时,植物可溶性有机碳下降了,他们据此推断,这些可溶性碳应是有机阴离子形式,有机阴离子的去羧化导致了 pH 的上升。更多的推定则是源于 pH 的上升伴随出现大量 CO_2 的释放,CO_2 的释放表明有机材料在分解,因而,分解过程导致了 pH 的上升[12, 16]。而 Tang & Yu[10]将影响 pH 效应的因素归结为有机阴离子的浓度、氮含量及土壤起始 pH,事实上,他们发现的是阳离子浓度与 pH 效应直接相关,但他们认为阳离子浓度只是有机阴离子的反映,直接起作用的正是这些有机阴离子的去羧化,这无疑只是一种推测。Ritchie & Dolling[24]发现,紫苜蓿粉加入到微生物活性很低的干土上,土壤 pH 几乎不变或只有小幅上升,湿土则有较大幅度上升,显然,它同样是去羧化作用的间接证据。

在研究有机阴离子量与 pH 上升幅度时,由于测定有机阴离子有困难,根据电性平衡原理,通常将总阳离子量减去总无机阴离子量的差值作为有机阴离子量的指标[10, 12]。一般认为,有机阴离子是以有机盐形式存在于植物体内,特别是以钙盐、钾盐和镁盐形式存在[16],然而,有机盐对土壤 pH 的作用显然与组成盐的阳离子有关。由于没有直接证据,去羧化作用机理存在很多疑点,它至多只能解释土壤与植物材料共同培养过程中 pH 的变化,而二者混合后大量碱获得立即释放显然不可能是去羧化作用的结果,因为,借助微生物作用的去羧化过程尚未发生。Tang & Yu[10]的结果也表明,在杀菌条件下混合土壤与植物材料也会引起土壤 pH 的上升,因而,不是去羧化作用的结果。反应方程也说明,只有当有机阴离子以盐形式存在时,去羧化才可能消耗质子,如以酸形式存在时,不可能再消耗环境中的质子了。

2.2　超量碱机理

有许多学者认为植物材料中的超量碱导致了土壤 pH 的上升[9, 13],估测植物材料提高土壤 pH 的最好指标正是这些超量碱含量,两者相关性极高,特别是施用量较大时,植物超量碱含量与石灰试验的酸中和量几乎完全等当,即使是那些主张去羧化机理的学者,也观测到 pH 上升与超量碱间的高相关性[3, 10]。

超量碱(excess base),又称灰分碱(ash alkalinity),有些学者把燃烧后剩下的部分称为灰分碱,有些学者把总阳离子量与总无机阴离子量的当量差作为超量碱[10, 12],两者意义相近,许多学者直接用阳离子含量作为植物碱度的指标,因而,它主要是指植物材料中的金属养分元素。由于其它阳离子含量低,计算时,阳离子一般只包括 K, Na, Ca, Mg 4 个元素。不同植物所含超量碱可以有很大幅度的差别,如 Marschner & Noble[12]试验所用的 3 种凋落叶,其超量碱含量分别为 288, 141, 33 mmol/kg,而 Tang & Yu[10]的 12 种植物枯落物材料,超量碱含量幅度为 220～1560mmol/kg。Pocknee & Sumner[9]的 9 种植物材料,超量碱含量幅度为 256～2944 mmol/kg,其中最高含量材料为棉花叶子(2944 mmol/kg)。

超量碱实际上是植物体内的有机盐,Pocknee & Sumner[9]的结果显示,有机钙盐与石灰的效果及机理是一样的,葡萄糖酸钙(Calcium gluconate)与乙酸钙(Calcium oxalate)分解后实际转化为碳酸钙,无论是这些有机盐,还是碳酸钙,当它们以等摩尔钙量施入土壤时,其对土壤 pH 的影响完全一致,其反应程式如下:

$$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot H_2O + 11O_2 \rightarrow CaCO_3 + 11CO_2\uparrow + 12H_2O$$

$$CaC_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2\uparrow$$

因而这一机理与去羧化作用不同,有机钾盐与有机镁盐的转化,也可以产生同样的结果。事实上,有机盐通常都是弱酸盐,水解后会产生碱性反应。如果将有机酸或盐以 100g kg^{-1}的量混入土壤,并以 1∶5 的土水比提取测定 pH,根据有机酸及其盐的解离常数,可以计算出这些有机酸或有机酸盐对溶液 pH 的影响(表 2)[25]。从表中看出,只要植物材料中的有机盐溶解进入溶液中,溶液将呈碱性反应,这些有机酸盐分解后将转化为碳酸盐,其碱性反应更为强烈。

超量碱机理若如所述的化学过程,它可以很好地解释植物材料与土壤混合后 pH 的立即上升,因为化学过程引起的效应没有滞后现象,而且植物分解过程中的 pH 上升也可以归因于超量碱作用,分解只是让这些金属盐进入了土壤溶液,因

表 2　有机酸及其盐的解离常数及水解后土壤溶液 pH 值

Table 2　Computed solution pH values of organic acids and their salts as a result of dissociation (acid) **and hydrolyzation** (salt) **when they are added to soil at 100 g/kg and extracted at a soil-solution ratio of 1∶5**

	酸 Acid		盐 Salt	
	Ka	pH	Kh	pH
草酸 Oxalate	6.03×10^{-2}	1.80	1.55×10^{-10}	6.76
丙二酸 Malonate	1.58×10^{-3}	2.31	7.08×10^{-9}	7.55
琥珀酸 Succinate	6.76×10^{-5}	2.95	4.47×10^{-9}	8.24
苹果酸 Malate	3.31×10^{-4}	2.62	1.26×10^{-9}	7.89
乳酸 Lactate	1.38×10^{-4}	2.80	7.24×10^{-11}	8.08
柠檬酸 Citrate	7.41×10^{-4}	2.46	2.51×10^{-8}	7.72
碳酸 Carbonate	4.17×10^{-7}	4.04	1.78×10^{-4}	9.34

而,在杀菌条件下,植物材料的碱效应减弱[10],并不一定是去羧化机理没有起作用,而可能是金属盐释放减慢的原因。

植物材料的酚/氮比被用于预测分解速率[26],(木质素+酚)/氮比则用于氮矿化[27, 28],但它却与 pH 变化的相关性极差,Wong 等[3]认为主要是由于材料中含有较高的基性阳离子之故,这也说明,有机结构的分解对 pH 的贡献要弱于材料中阳离子的贡献,一般植物材料中的碳链结构物质的分解对土壤 pH 甚至是没有影响的,葡萄糖即是一个例证[16]。

2.3 铵化与硝化作用

含氮量高的植物材料,加入土壤后可使 pH 上升,但通常不久土壤 pH 即开始下降。有机氮的降解铵化被认为是前期 pH 上升的一个重要原因[10],后期 pH 的下降则是铵的硝化作用所致[16]。Yan 等[16]比较甘氨酸(glycine)与葡萄糖(glucose)对土壤 pH 的影响,前者伴随有机氮的迅速下降及铵态氮的迅速上升而出现土壤 pH 同步上升,后者土壤 pH 没有明显的变化,这是铵化过程引起土壤 pH 上升的重要证据,这一过程直接消耗了质子,但有人则把它解释为,氮有助于有机成分的分解,加速了去羧化作用而使 pH 上升[29],这一说法没有令人信服的证据。Pocknee & Sumner[9]的试验充分显示超量碱机理在调节土壤 pH 中所起的主导作用,但 pH 升幅最大的不是超量碱含量最高的棉花(2 944 mmol/kg),而是含超量碱较高同时含氮量也较高的烟叶(2 065 mmol/kg)及三叶草(1 653mmol/kg),这说明有机氮的铵化在提高土壤 pH 上有较大贡献。他们同时进行的另一试验也显示铵化作用可以有效提高土壤 pH,加入丙胺酸(alanine)后土壤 pH 迅速上升,铵含量同时上升。有机氮影响土壤 pH 的作用机理如下[30]:

$$R{-}CH(NH_2){-}R + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R{-}CO{-}R + NH_3$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

硝化作用引起土壤 pH 下降则已有大量证据,如 Yan 等[16]在土壤中加入 $(NH_4)_2SO_4$ 后,土壤 pH 不久即伴随着硝态氮的迅速上升而下降,两者几乎是同步的。Pocknee & Sumner[9]试验中,最终维持较高土壤 pH 的则是含超量碱最高而含氮又较低的非豆科材料,即烟叶与棉花,而含氮量极高的三叶草,其土壤 pH 要显著低于前二者。这表明,铵化作用提高土壤 pH 后,后续的硝化作用又导致土壤 pH 下降,其作用机理如下[30]:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$

2.4 其它机理

大量的研究显示植物材料中的超量碱能有效提高土壤 pH,一些作者认为[12],这些超量碱只是外在的现象,其背后可能的机理包括:超量碱与土壤盐基离子的交换反应[7];材料中有机阴离子的质子化[14, 31];有机阴离子从硅铝酸盐粘土矿物表面或氢氧化铁铝置换羟基[32, 33];有机阴离子的去羧化[7, 9, 23]。这 4 种机理中,交换反应与质子化会立即完成,而固定于可溶性有机盐或固态有机盐中的"碱"则只能通过去羧化获得释放[12],但这些机理没有得到严格的验证,而羟基置换对土壤 pH 变化的贡献通常都很小[34]。

除了上述 3 种广为引用的机理外,还有多种机理被认为对土壤酸度起调节作用。含硫氨基酸如半胱氨酸(cysteine)和甲硫氨酸(methionine)在微生物作用下,降解为元素硫,并在有氧条件下氧化为硫酸根是一个产酸过程[30]:

$$R{-}SH + H_2O \rightarrow R{-}OH + H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-} + R{-}OH$$

$$S^{2-} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow S + H_2O$$

上述水解与氧化过程是中性的,在化学自氧细菌作用下将硫进一步氧化为硫酸根,在此过程中,消耗 2mol 碱,同时产生了 2mol 酸:

$$2S + 3O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

有机质在分解过程中导致氧化与还原条件的变化,锰的氧化与还原也产生质子或消耗质子[1, 30, 32, 35]:

$$Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H^+$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

无论是硫氧化机理,或锰氧化与还原机理,在有机质改良土壤酸度过程中都不起主导作用,因为有机质含硫量不高,而氧化与还原的变化只能在特定土壤条件才出现。

3 结语与展望

目前,关于植物改良土壤 pH 的机理,主要是去羧化与超量碱之争,大量证据显示超量碱与 pH 上升幅度高度相关的同时,去羧化机理却越来越被引用来解释 pH 的变化,他们拒绝阳离子直接起作用的一个重要理由是,尽管 Na_2SO_4 含有阳离子,但它

不能提高土壤 pH[16],而 $CaSO_4$ 与 NaCl 甚至降低土壤 pH[10, 16],显然,这是错误的,前者是强酸强碱无机盐,水解后接近中性,而 $CaSO_4$ 则是强酸弱碱盐,水解后直接成酸性反应,无疑会降低土壤 pH。有些研究似乎把两者统一起来,如 Noble 研究组的工作[12, 13],一方面声称"最近已清楚地表明,超量碱决定了植物材料的改良土壤 pH 的能力",另方面发现超量碱与 pH 上升成正比,而与可溶性碳含量成反比时,又把作用机理归于去羧化,事实上,作者没有深入探究具体的作用机理,只是根据相关性大小的一种猜测。目前,公认的事实是只有含超量碱高的材料才能有效改良土壤 pH,因而,含超量碱低的材料不可能通过去羧化作用而明显提高土壤 pH,这也说明超量碱是关键。

植物的酸改良效应,更多是植物吸收了深层土壤养分离子(阳离子),将致碱物质带致体内,以残荐方式回归土壤后,碱被释出而使土壤 pH 上升,但这些阳离子在降雨作用下,又被淋洗掉或向下迁移而使表土 pH 回复原来水平,因而,深根植物可能是改良耕层土壤酸度的一种选择。如果将作物产品大量带离耕地,必然会加剧土壤酸化进程,植物所吸收的阳离子被永远带离土壤。Pocknee & Sumner[9]指出,碱不能独立地合成,有机物质只是转移碱,如对土壤施入含超量碱高的外源性植物材料,则可能有效提高土壤 pH,促进作物生长。

目前,这一领域急需澄清植物残茬土壤酸度效应的作用机理,因为,它影响到土壤改良过程中植物残茬的选择标准,解决这一问题最有希望的手段是利用简单有机酸分子及其盐进行系统试验。植物残茬 pH 效应与土壤母质类型的关系也没有清楚的认识,土壤母质的差别影响土壤的机械组成、次生矿物类型等,这些性质又与土壤酸碱缓冲性能息息相关,因而,这一方面仍有待深入的探讨。

References:

[1] Mokolobate M S and Haynes R J. Comparative liming effect of four organic residues applied to an acid soil. *Biol. Fertil. Soils*, 2002, **35**: 79～85.

[2] Wong M T F and Swift R S. Amelioration of aluminium phytotoxicity with organic matter. In: Date R. A. *et al* eds. *Plant-Soil Interactions at Low pH: Prineiples and Management*. Dordrecht, The Netherladns: Kluwer Academic Publishers, 1995. 41～45.

[3] Wong M T F, Gibbs P, Nortcliff S, *et al*. Measurement of the acid neutralizing capacity of agroforestry tree prunings added to tropical soils. *J. Agric. Sci.*, 2000, **134**: 269～276.

[4] Haynes R J. Lime and phosphate in the soil-plant system. *Adv. Agron.*, 1984, **37**: 249～315.

[5] Li Z A, Peng S L, Debbie R, *et al*. Litter decomposition and nitrogen mineralization of soils in subtropical plantation forests of southern China, with special attention to comparisons between legumes and non-legumes, *Plant Soil*, 2001, **229** (1):105～116.

[6] Ahmad F, Tan K H. Effect of lime and organic matter on soybean seedlings grown on an aluminium toxic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, **50**:656～661.

[7] Bessho T, Bell L C. Soil solid and solution phase changes and mung been response during amelioration of aluminium toxicity with organic matter. *Plant Soil*, 1992, **140**: 183～196.

[8] Yan F, Schubert S, Mengel K. Soil pH changes during legume growth and application of plant material. *Biol. Fertil. Soils*, 1996, **23**: 236～242.

[9] Pocknee S, Sumner M E. Cation and nitrogen contents of organic matter determine its soil liming potential. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, **61**: 86～92.

[10] Tang C, Yu Q. Impact of chemical composition of legume residues and initial soil pH on pH change of a soil after residue incorporation. *Plant Soil*, 1999, **215**: 29～38.

[11] Kretschmar R M, Hafner H, Bationo A, *et al*. Long-and short-term effects of crop residues on aluminum toxicity, phosphorus availability and growth of pearl millet in an acid sandy soil. *Plant Soil*, 1991, **136**:215～223.

[12] Marschner B, Noble A D. Chemical and biological processes leading to the neutralization of acidity in soil incubated with litter materials. *Soil Biol. Biochem.*, 2000. **32**: 805～813.

[13] Noble A D, Zenneck I, Randall P J. Leaf litter ash alkalinity and neutralization of soil acidity. *Plant Soil.*, 1996, **179**: 293～302.

[14] Hoyt P B, Turner R C. Effects of organic materials added to very acid soils on pH, aluminum, exchangeable NH_4, and crop yields. *Soil Sci.*, 1975, **119**(3):227～237.

[15] Thomas G W, Hargrove W L. The chemistry of soil acidity. In Adams F. ed. *Soil Acidity and Liming*, 2nd *Edn*. Agronomy Monograph No. 12, Wisconsin, USA: ASA-CSSA- SSSA,1984. 3～56.

[16] Yan F, Schubert S, Mengel K. Soil pH increase due to biological decarboxylation of organic anions. *Soil Biol. Biochem.*, 1996, **28**: 17～24.

[17] Harper S M, Edwards D G, Kerven G L, *et al*. Effects of organic acid fractions extracted from *Eucalyptus camaldulensis* leaves on root

elongation of maize (Zea mays) in the presence and absence of aluminium. *Plant Soil*, 1995, **171**:189～192.

[18] Haynes R J, Mokolobate M S. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 2001. **59**:47～63.

[19] Bolan N S, Hedley M J, White R E. Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume pastures. *Plant Soil*, 1991, **134**: 53～63.

[20] Mengel K. Symbiotic dinitrogen fixation-its dependence on plant nutrition and its ecophysiological impact. *Z. Planzenemahr Bodenkd*, 1994, **157**: 233～241.

[21] Mengel K, Steffens D. Relationship between the cation/anion uptake and the release of protons by roots of red clover. *Z. Pflanzenernahr Bodenkd*, 1982, **145**:229～236.

[22] Barekzai A, Mengel K. Effect of microbial decomposition of mature leaves on soil pH. *Z. Pflanzenernahr Bodenkd*, 1993, **156**: 93～94.

[23] Natscher L, Schwertmann U. Proton buffering in organic horizons of acid forest soils. *Geoderma*, 1991, **48**:93～106.

[24] Ritchie G S P, Dolling P J. The role of organic matter in soil acidification. *Aust. J. Soil Res.*, 1985, **23**:569～576.

[25] Atkins P, Jones L. *Chemical principles*. New York: Freeman, 2002. 547～553.

[26] Palm C A, Sanchez P A. Nitrogen release from leaves of some tropical legumes as affected by their lignin and polyphenolic contents. *Soil Biol. Biochem.*, 1991, **23**:83～88.

[27] Fox R H, Oyers R J K, Vallis I. The nitrogen mineralisation rate of legume residues in soil as influenced by their polyphenol, lignin, and nitrogen contents. *Plant Soil*, 1990, **129**:251～259.

[28] Handayanto E, Caddish G, Gilder K E. Nitrogen release from prunings of legume hedgerow trees in relation to quality of the prunings and incubation method. *Plant Soil*, 1994, **160**:237～248.

[29] Noble A D, Randall P J. Alkalinity effects of different tree litters incubated in an acid soil of N. S. W., Australia. *Agroforest. Syst.*, 1999, **46**: 147～160.

[30] Wong M T F, Nortcliff S, Swift R S. Method for determining the acid ameliorating capacity of plant residue compost, urban waste compost, farmyard manure and peat applied to tropical soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1998, **29**:2927～2937.

[31] Hue N V, and Amien I. Aluminum detoxification with green manures. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1989, **20**: 1499～1511.

[32] Hue N V, Craddock G R, Adams R. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, **50**:28～34.

[33] McMray J M, Sumner M E. Assessing and modifying Ca and Al levels in acid subsoils. *Adv. Soil Sci.*, 1990, **14**:45～75.

[34] Conyers M K, Uren N C, Helyer K R. Causes of changes in pH in acidic mineral soils. *Soil Biol. Biochem.*, 1995, **27**: 1383～1392.

[35] Hue N V. Correcting soil acidity of a highly weathered Ultisol with chicken manure and sewage sludge. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1992, **23**:241～264.