本省柑橘園土壤之酸性化與其酸性來源[1]

黃 文 良[2]

摘要：本省之柑橘園，經過長時間的裸露式耕耘與連年施用生理酸性肥料，其土壤之酸性化已到相當嚴重的程度。樹齡超過10年以上的柑桔園，除部分來自含石灰質較多母質者以外，多已示pH 4.2至4.9的强酸性反應，甚而有 pH 4 以下的極端酸性者。在已示强酸性反應的柑橘園中，明顯的土壤特性爲鹽基類的缺乏與交換性鋁的顯著增加。鋁離子飽和度，視石灰施用情形而異，但多已達40%至77%。鋁離子已取代鹽基而成爲主要的交換性陽離子。在酸性構成要因中，與土壤 pH最有關連者，乃爲置換酸度中佔79%至86%的三價鋁離子，在兩者間介有極顯著的負相關關係 ($r=-0.81^{**}$)。在置換酸度中，其餘14%至21%爲交換性氫。由於土壤中累積有相當量的水溶性 SO_4^{--} 及 NO_3^-，有可能生成游離酸。交換性鐵，在柑園土壤中，僅有微量存在，不構成爲酸性來源。由此可知，本省柑橘園土壤的主要酸性來源爲鋁離子 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$，經年累積結果，使得大多數柑橘園的土壤反應已降至 pH 4.2 至 5.2，即鋁離子的緩衝能範圍，並依鋁離子及鹽基性鋁離子含量的多寡，顯示其 pH 值。

據臺灣農業年報[1]的統計資料，本省柑橘類的種植面積，在民國 63／64 年達最高以後，有逐年顯著減少的趨勢。以民國69年的種植面積而言，晚崙西亞橙已減少65%；桶柑減少21%；椪柑亦減少12%。究其原因，當以柑橘立枯病的猖獗貽害爲要因以外，柑橘園長時間的不當土壤肥培管理所引起的土壤酸性化，直接或間接影響柑橘的生長與壽命，終致廢耕，亦爲原因之一。關於本省柑橘園的土壤酸性化問題，各方早就有所指摘，並建議施用適量石灰質肥料予以矯正。但不僅未見改善，甚而每可見及其生產應屬最旺盛的10～20年生柑橘園，由於土壤的極端酸性化，已呈現樹勢未老先衰，柑葉變細小，異常黃化落葉，果實變小，產量劇減等各種衰敗現象。吾人已知，本省柑橘園的土壤酸性化，已到相當嚴重的程度，但其酸性來源，已知甚少。

本研究，即於全省主要柑橘生產地，選取樹齡已超過10年以上的柑橘園，採集代表剖面土壤樣本，供爲試驗材料，以探討土壤酸性化程度與酸性構成要因。茲將所得結果報告於後，以資柑橘園土壤肥培管理改善的參考。

材料與方法

一、代表柑橘園土壤樣本之採集

在全省主要柑橘產地，選取樹齡已有10年以上的柑橘園共11處，採集代表剖面土壤樣本。各採樣地點的柑橘種類、樹齡、土壤及栽培環境如表 1 。

1.臺灣省農業試驗所 研究報告第1083號。

2.本所農業化學系副研究員。臺灣省 臺中縣 霧峰鄉。

表1. 本省主要柑橘產地代表果園之概況

Table 1. General description of the representative orchards of major citrus producing areas of Taiwan

土壤代號 Soil No.	地點 Sampling location	柑橘種類 Species	樹齡（年） Age	地形、母質及土壤 Topography, parent rocks, & soils
1	宜蘭縣員山鄉崩圳頭	桶柑	15	邱陵地板岩母質黃壤
2	臺北縣石碇鄉火燒樟	桶柑	20	邱陵地砂岩頁岩母質黃壤
3	陽明山平等里	桶柑	12	岡丘地安山岩母質暗色土
4	新竹縣寶山鄉	椪柑	12	低邱陵地砂岩頁岩母質黃壤
5	新竹縣關西鎮東安里	椪柑	18	洪積層台地紅壤
6	苗栗縣卓蘭鄉大坪	椪柑	20	洪積層台地紅壤
7	臺中縣東勢鎮大茅埔	椪柑	47	邱陵地砂岩頁岩母質黃壤
8	嘉義縣梅山鄉雙溪	椪柑	25	台階地老冲積土
9	臺南縣玉井鄉	柳橙	15	新冲積土
10	臺東縣班鳩工作站	晚命西亞橙	27	邱陵地山麓片岩崩積土
11	臺東縣泰源鄉北源村	晚命西亞橙	25	安山岩母質老冲積土

二、土壤分析

土壤反應，以玻璃電極 pH 計，分別檢定 H_2O (1：1) 及 KCl (1：2.5) 之 pH 值。置換酸度之測定，將供試土壤對中性 N-KCl 液 1：2.5 浸出七次，取浸出液 50 ml，應用 Yuan 滴定法 [10]，滴加 phenolphthalein 爲指示劑，以 N/20 NaOH 液滴定之，以求置換酸度。交換性鋁、鐵及氫之測定，取 N-KCl 浸出液 50 ml，加 4 % NaF 液 5 ml，滴加 phenolphthalein 爲指示劑，以 N/20 NaOH 液滴定，以先求交換性氫量。交換性鋁量則由置換酸度與交換性氫量間之差得之。交換性鐵量，另取 N-KCl 浸出液 20 ml，應用 O-phenanthroline 比色法測定之。交換性鈣及鎂量，仍用 N-KCl 浸出液，以 Versene 滴定法測定之。總酸度之測定，應用 Peech 法 [8]，以 pH 8.0 的 0.5 N $Bacl_2$-0.055 N Triethanolamine 緩衝液 1：10 浸出後，以 0.2 N HCl 液滴定得之。N-KCl 浸出液之滴定曲線，取浸出液 50 ml，先以不含 CO_2 的空氣加予通氣10分鐘，以驅除試液中含有之碳酸，然後應用自動攪拌器一面予以攪拌，一面應用玻璃電極 pH 計爲指示器，以 N/20 NaOH 液滴定，繪成滴定曲線。水溶性 NO_3^- 之測定 [5]，取 50 g 土壤，先以含有 N-$CuSO_4$ 液 5 ml 之水 250 ml 加予振盪浸出，抽取 125 ml 上澄液，然後添加 0.2 gCa $(OH)_2$ 及 0.5 g $MgCO_3$ 再予振盪浸出，得澄清浸出液，應用擴散法 [2]，加硫酸第一鐵與鋅粉予以還元測定之。水溶性 SO_4^{--} 之測定，應用 $CaSO_4$ 法 [5]，以 1：10水抽出後，添加 $CaCl_2$ 及丙酮使之沉澱爲 $CaSO_4$，再以丙酮加洗一次，然後加水使之溶解，應用 Versene 滴定法測定 Ca 以求 SO_4^{--}。水溶性磷之測定 [5]，水浸出液普通包含正磷酸 (ortho-phosphate) 及重合磷酸 (poly-phosphate) 以 1：10水抽出後，應用鉬藍比色法測定之。

結 果

一、柑橘園土壤之酸性化

據表 2，供試園之土壤反應（水懸濁液 1：1），來自石灰質含量較多母質的泰源柑園土壤呈現 pH 5.9 至 6.5 之微酸性至中庸酸性反應，另玉井柑園表土及寶山柑園底土，因施用石灰質肥料關係

而呈現 pH 5.25 至 5.5 强酸性反應以外，其餘大多數供試園，無論土壤種類，均爲 pH 4.6 至 4.9 之極强酸性反應。部分柑園，如石碇及卓蘭表土已降至 pH 4.3 至 4.4，東勢表底土則甚而劇降至 pH 3.5 至 3.7，呈現極端酸性反應。另以 KCl 之土壤懸濁液（1：2.5）檢定 pH 值，大多數供試園均介於 pH 3.7 與 4.0 之間，仍屬於極强酸性至强酸性反應。東勢柑園土壤之 KCl 懸濁液 pH 值爲 3.4 至 3.5 之極强酸性反應。

二、柑橘園土壤之鹽基溶脫

表 2 示，本省柑橘園土壤，普遍缺乏可交換性鹽基而相對的增加交換性鋁。Shofield [9] 將粘土的置換基分爲來自永久負電荷 (permanent negative charge) 與依靠 pH 變化的附加負電荷 (additional negative charge)。據 Coleman 等[6]，酸性土壤中粘土的永久負電荷可吸附或置換鹽基離子，鋁離子及氫離子，而以中性的强酸鹽可置換浸出的鈣、鎂、鋁及氫離子量之總和，大略等於土壤中永久負電荷的置換基量。在柑園土壤中，以中性的氯化鉀液可提溶的交換性鈣、鎂、鋁及氫離子

表2. 供試柑橘園土壤的 pH，交換性鈣、鎂、鋁、氫量與其飽和度

Table 2. Soil pH, exchangeable bases, aluminum and hydrogen content, and their saturation degrees of applied citrus orchards.

土壤代號 Soil No.	地點 Location	深度 Depth (cm)	pH		Cations absorbed by p-charge CEC me/100g				p-charge CEC me/100g	Base Sat'n %	Al Sat'n %
			H_2O	KCl	Ca	Mg	Al	H			
1	員山	0—19	4.8	3.9	1.52	0.42	4.08	0.88	6.90	28.12	59.13
		39—60	4.55	3.9	0.21	0.38	4.13	0.95	5.67	10.41	72.84
2	石碇	0—18	4.3	3.9	0.31	0.13	3.47	0.58	4.49	9.80	77.28
		28—46	4.6	4.0	0.51	0.52	3.74	0.92	5.69	18.10	65.73
3	陽明山	0— 9	4.6	3.7	2.57	1.41	2.65	0.69	7.32	54.37	36.20
		9—24	4.7	4.0	3.64	0.28	3.23	0.79	7.94	49.37	40.68
4	寶山	0—20	4.75	3.7	2.66	3.69	2.70	0.55	9.60	66.15	28.13
		20—50	5.25	3.8	2.45	4.10	2.08	0.40	9.03	72.54	23.03
5	關西	0—15	4.7	3.8	2.27	0.31	2.73	0.50	5.81	44.41	46.99
		26—45	4.6	4.0	1.17	0.17	4.10	0.77	6.21	21.58	66.02
6	卓蘭	0—20	4.4	3.9	0.72	0.26	3.50	0.56	5.04	19.44	69.44
		36—61	4.7	4.0	0.31	0.15	3.54	0.55	4.55	10.11	77.80
7	東勢	0—12	3.7	3.4	1.32	2.58	4.74	1.02	9.66	40.37	49.07
		28—50	3.5	3.5	1.13	0.40	8.34	1.26	11.13	13.75	74.93
8	梅山	0—25	4.6	4.0	0.60	0.31	1.86	0.41	3.18	28.62	58.49
		25—50	4.6	4.0	0.61	0.28	2.02	0.33	3.24	27.47	62.35
9	玉井	0—20	5.5	4.3	2.62	0.45	0.38	0.04	3.49	87.97	10.89
		20—50	4.9	3.9	2.13	0.54	2.18	0.55	5.40	49.44	40.37
10	班鳩	0—18	4.9	4.0	2.25	0.74	1.37	0.50	4.86	61.52	28.19
		36—51	4.7	4.0	0.61	0.58	2.13	0.56	3.88	30.67	54.90
11	泰源	0—18	6.5	4.6	10.34	2.72	0	0.38	13.44	97.17	0
		33—58	5.9	5.6	12.62	0.99	0	0.24	13.85	98.27	0

，即係於現地的土壤 pH 條件下，由永久負電荷置換基所吸着者。因此，若將供試園土壤的交換性鹽基與鋁量，以永久負電荷的置換基中所佔百分率表示其鹽基飽和度與交換性鋁飽和度，則應更能看出土壤鹽基溶脫與交換性鋁離子之聚積狀況。各供試園土壤，依石灰質肥料的施用情形，顯示不同程度的鹽基飽和度。但由大多數柑園底土中的低鹽基飽和度，仍不難看出其鹽基溶脫的嚴重性。同時在土壤 pH 值與鹽基飽和度間可見極顯著的正相關（r＝0.748**）。在供試園中，來自石灰母質而呈微酸性至中庸酸性反應的泰源柑園土壤幾達鹽基飽和；因石灰質肥料施用而呈現强酸性至極强酸性反應的玉井、寶山、斑鳩等柑園，其表土的鹽基飽和度在於 61% 與 88% 間，底土爲31%至72%；陽明山、關西、梅山、員山等呈極强酸性反應的柑園表土爲22%至 54%，底土爲 10% 至 49%；呈極端酸性的東勢、石碇、卓蘭等柑園表土爲 10% 至 40%，底土爲 10% 至 18%。

三、柑園土壤中鋁離子之聚積

由表 2 可知，柑園土壤中之交換性鋁量與 pH 之間的關係。如泰源柑園之土壤 pH 值在 6.0 左右時，尚無交換性鋁離子的存在。當土壤 pH 值降至 5.5 時，則如玉井柑園，可發現痕跡的交換性鋁離子產生。土壤 pH 值在 5.0 左右時，交換性鋁離子量就會顯著的增加。若土壤 pH 值繼續減低時，交換性鋁離子就隨之大量增加。此表示，酸性柑園土壤的 pH 值愈趨低，在土壤中所產生的鋁離子量會愈多，隨而會取代原被土壤的永久電荷之置換基（來源於 P-charge 之陽離子交換能量）所吸附的鹽基離子，變成主要的交換性陽離子。土壤 pH 值與交換性鋁量之間的相關關係如圖 1，在兩者間有極顯著的負相關（r＝−0.81**）。同時，供試園土壤的交換性鋁飽和度與 pH 之間也有極顯著的負相關關係（r＝−0.75**）。若土壤 pH 值爲 5.5 時，其交換性鋁飽和度爲 11% 左右。土壤 pH 值在 4.9 至 5.2 之間則爲 23% 至 40%。土壤 pH 值在 4.8 以下時，交換性鋁飽和度就隨而增大，而在於 28% 與 78% 之間。

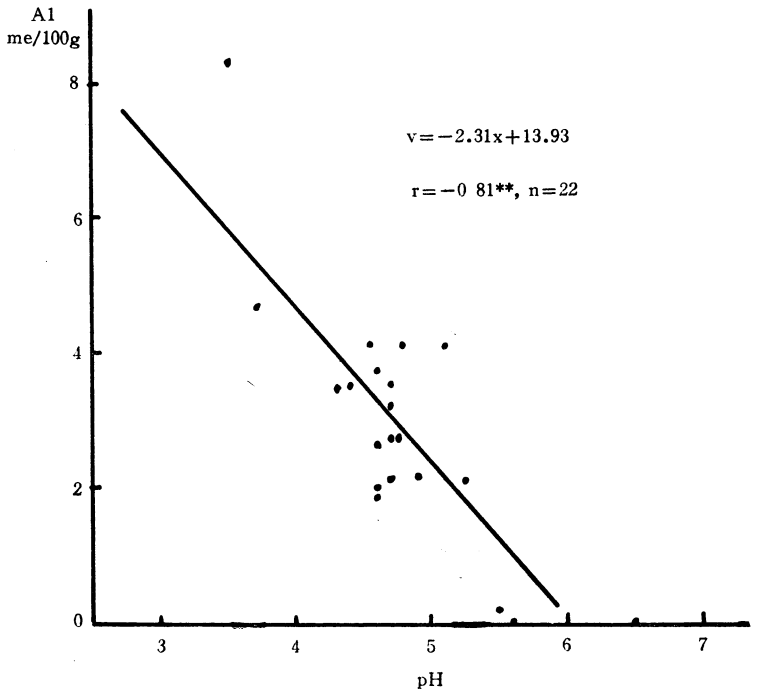


圖1. 柑橘園之土壤pH與置換性鋁量間關係

Fig. 1. Relationship between soil pH and exchangeable aluminum content of citrus orchards.

四、柑園土壤的酸度要因

據吉田等[3),4)]，礦質酸性土壤的氫離子來源，包括有1）由粘土的永久負荷電以靜電所吸附的交換性氫離子，以及經由交換性鋁及鐵的加水分解產生的氫離子，均屬置換酸度（Exchange acidity），2）經由粘土吸着固定而非交換性的鹽基性鋁離子（hydroxyl aluminum）起加水分解產生的氫離子，3）由土壤的附加負荷電所吸附而隨 pH 昇高解離的氫離子，即 pH 依靠酸度(pH-dependent

表3. 供試柑園土壤之酸性要因

Table 3. Acid components of applied citrus orchard soils.

土號 Soil No.	地點 Location	深度 Depth (cm)	pH (H_2O)	總酸度 Total acidity me/100 g	置換酸度 Exchange acidity me/100g	交換性鹽基性鋁及附加荷電酸度 Exch. hydroxyl Al & a-charge acidity me/100 g
1	員山	0—19	4.8	17.02	4.96	12.06
		39—60	4.53	13.76	5.08	8.68
2	石碇	0—18	4.3	16.72	4.05	12.67
		28—46	4.6	11.91	4.66	7.25
3	陽明山	0— 9	4.6	19.38	3.34	16.04
		9—24	4.7	20.18	4.02	16.16
4	寶山	0—20	4.75	10.39	3.25	7.14
		20—50	5.25	8.59	2.48	6.11
5	關西	0—15	4.7	10.90	3.22	7.68
		23—45	5.1	9.14	4.87	4.27
6	卓蘭	0—20	4.4	15.06	4.06	11.00
		36—61	4.7	13.53	4.09	9.41
7	東勢	0—12	3.7	11.81	5.76	6.05
		23—50	3.5	14.04	9.60	4.44
8	梅山	0—23	4.6	6.72	2.27	4.45
		23—50	4.6	8.16	2.35	5.81
9	玉井	0—20	5.5	3.05	0.42	2.63
		20—50	4.9	5.92	2.73	3.19
10	班鳩	0—18	4.9	9.76	1.87	7.89
		36—51	4.7	11.34	2.69	8.65
11	泰源	0—18	6.5	5.67	0.38	5.29
		33—58	5.9	5.80	0.24	5.56

acidity）。其中，交換性氫、鋁、鐵及鹽基性鋁離子，皆係由强酸型的永久負電荷（P-charge）之置換基所吸着。隨 pH 昇高而增加解離的交換性氫則係由弱酸型的附加負電荷（a-charge）所吸着。表3即示，供試園土壤的各酸度要因分析結果。總酸度係各酸性容量因子的總量。因各酸度因子的活性程度不同，供試園土壤的總酸度大小則不一定與 pH 值產生直接關係。在各酸度中，置換酸度爲强酸型的酸度要因，在置換酸度與土壤 pH 間可發現極密接的負相關關係（$r=-0.81^{**}$）。置換酸度

的主要酸性物質爲交換性鋁、鐵、氫以及水溶性酸。供試園土壤中的交換性鐵，僅以痕跡量存在，因而不會成爲酸性來源。交換性鋁量，在强酸性柑園土壤中均含有置換酸度的 79% 至 86%，係屬置換酸度中最重要的構成要因。其餘 14% 至 21%，則係屬交換性氫或水溶性酸，亦爲酸性柑園土壤中甚重要的酸性來源。柑園土壤中水溶性硝酸、硫酸及磷等强酸根陰離子分析結果如表 4 。經連年施用硫酸銨、硫酸鉀等生理酸性肥料後，各供試園土壤中已聚積相當量的硝酸或硫酸根，顯示强酸性柑園土壤中可能生成可溶性酸，會破壞粘土而產生鋁離子，隨而逐漸降低土壤 pH。

表4. 供試柑園土壤中水溶性 NO_3^-, SO_4^{--} 及 P 含量

Table 4. Water-soluble NO_3^-, SO_4^{--} and P content of applied citrus orchard soils.

土號 Soil No.	地點 Location	深度 Depth (cm)	NO_3^- ppm	SO_4^{--} ppm	P* ppm
1	員山	0—19	328	178	11.8
		39—60	113	84	4.9
2	石碇	0—18	228	112	3.0
		28—46	202	58	2.0
3	陽明山	0— 9	284	128	4.4
		9—24	253	173	4.0
4	寶山	0—20	217	68	3.9
		20—50	184	72	3.6
5	關西	0—15	224	78	1.9
		26—45	76	79	0.2
6	卓蘭	0—20	149	38	5.2
		36—61	126	36	3.6
7	東勢	0—12	401	87	1.9
		28—50	520	69	0.3
8	梅山	0—25	103	58	4.7
		25—50	92	52	1.8
9	玉井	0—20	130	85	4.7
		20—50	167	46	7.1
10	班鳩	0—18	113	168	2.0
		36—51	110	68	0.5
11	泰源	0—18	110	194	3.8
		33—58	58	137	2.1

*Including ortho-phosphate and polyphoshate.

圖 2 示，將供試園土壤的中性 KCl 浸出液，以 NaOH 液滴定所繪成的滴定曲線，由滴定曲線的形狀，凡屬於强酸性柑園土壤者，其滴定曲線可分爲兩個階段。第一階段，即由滴定剛開始時短暫的劇昇以後，保持較平坦的直線部分。依其形狀及位置可推定，其緩衝域介於 pH 4.2 與 5.4 之間，係 Al^{3+} 或其重合體 $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ 經由加水分解產生的氫離子之中和反應。供試園土壤中之交換性

鋁離子量愈高，其平坦直線部分就愈往右拖長，表示其緩衝力愈大。本階段爲滴定曲線中最主要的部分，各供試園土壤浸出液滴定至 pH 5.4 的 NaOH 毫當量則平均佔滴定至 p H 8.0 的 NaOH 毫當量的72%左右，其最終生成物可能爲 $[Al(OH)_2]^+$ 至 $[Al(OH)_{2.5}]^{0.5+}$ 的鹽基性鋁離子。圖 2 又示，土壤酸度愈强，其 KCl 浸出液的 pH 值愈低，並滴定至 pH 4.2 以前仍有消耗少量的 NaOH，顯示交換性鋁以外其他的氫離子來源。第二階段，即由 pH 5 左右的變曲點向上昇高部分，土壤中含鋁子量多時，上昇線就趨向於成傾斜之勢，且綿絮狀沈澱之生成亦增多，本階段中滴定至 pH 8.0 的最終生成物爲 $Al(OH)_3$ 。圖 2 又示，供試園土壤的 KCl 浸出液滴定曲線，概略依土壤 pH 值之高低順序，由左向右排列，顯示土壤 pH 值與交換性鋁量間的密接關連。

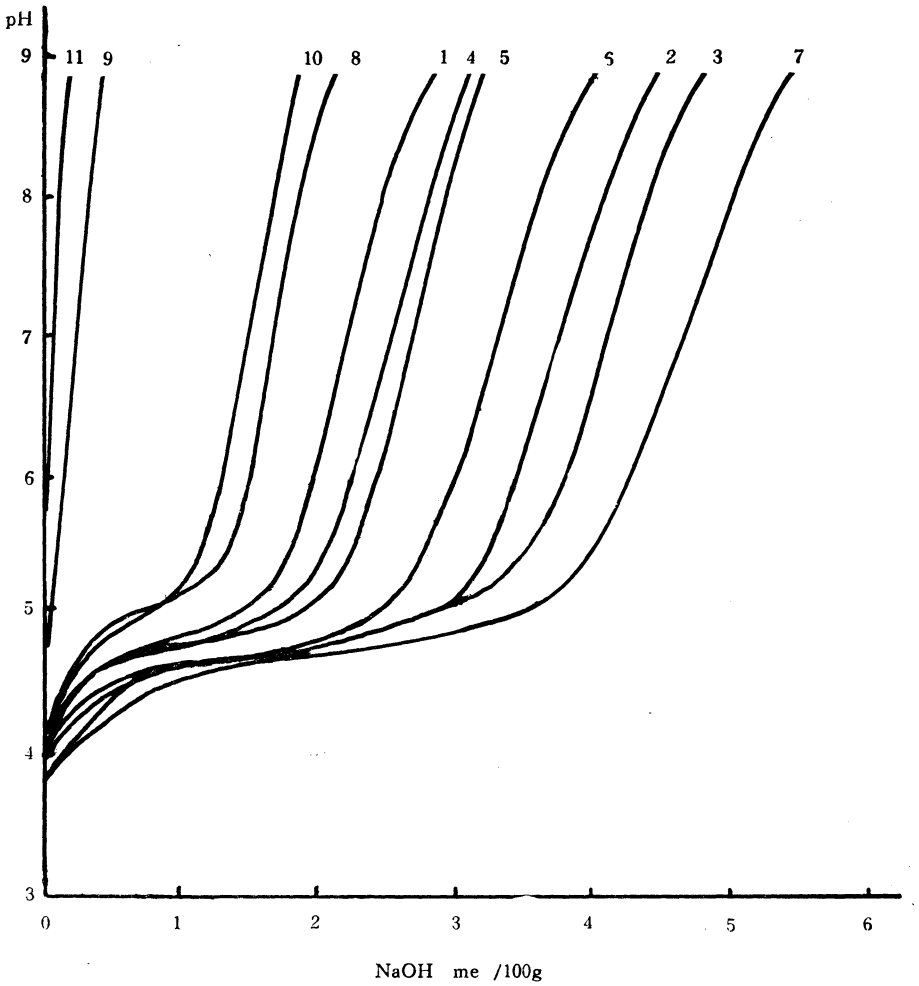


圖2. 供試園土壤之 N-KCl 浸出液滴定曲線

Fig. 2. Titration curve of N-KCl extractant of applied citrus orchard soils.

討　論

多年生果樹栽培結果，常會引起果園土壤的退化作用，而土壤的酸性化乃爲退化作用中最主要的特徵。本省之柑橘栽培，由於果園管理作業上的諸多方便，與減少病蟲害之發生等原因，迄今仍多沿用裸露式耕耘法。然本省多雨且雨量集中，坡地橘園採用裸露式耕耘，易促成土壤中鹽基類的溶脫與

不平衡的養分吸收。同時，生理酸性化學肥料的連續多量施用，會使土壤中聚積可溶性酸，更加速鹽基的溶脫。此種土壤中鹽基溶脫與酸性物質聚積的循環作用，終會導致土壤的强酸性化。

自從大工原氏爲速測酸性土壤的石灰需要量，以中性的 KCl 浸出液測定置換酸度，而發現鋁離子爲置換酸度中最主要的構成成分以來，已知 Al^{3+} 或其重合體 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 經加水分解產生氫離子，爲一般酸性土壤中最重要的酸性來源。據 Coleman 等[6]，酸性土壤中交換性鈣、鎂及鋁約佔 P-charge 置換基的 90% 以上，弱酸性土壤以交換性鈣、鎂佔較大比率，强酸性土壤則以交換性鋁佔多。吉田[4]即由鋁水溶液的滴定曲線形狀指出，酸性土壤中鋁離子以 3 價的單體 Al^{3+} 與鹽基性鋁的重合體兩種形態存在，而隨土壤 pH 的降低，Al^{3+} 就逐漸增加，以至 pH 4 以下時，Al^{3+} 會變成主要的鋁離子。吉田[4]又指出，在鋁離子滴定曲線中，其緩衝域的中心變曲點在於 pH 5 附近，故其酸性强度大約爲 pKa 5，即相當於醋酸 (pKa 4.7) 的酸性强度。Yuan[11]亦由 $AlCl_3$ 水溶液的滴定曲線指出，Al^{3+} 的緩衝能在 pH 4.3 附近，而將滴定至 pH 5.4 就可完成其中和反應。

在本省柑橘園土壤的酸度要因物質中，與土壤 pH 最有關連者乃爲置換酸度。然而置換酸度的79%至 86% 皆係鋁離子。因此，酸性柑園土壤的酸性來源，主要爲交換性鋁離子，經加水分解後產生氫離子。另就 N-KCl 浸出液檢定交換性鐵結果，供試土壤僅含有極少量或殆無交換性鐵的存在，故柑園土壤中交換性鐵並不構成酸性來源。在置換酸度測定中，將 NaF 添加於 N-KCl 浸出液，則依下列反應式 $AlCl_3+6\,NaF\rightarrow Na_3AlF_6\downarrow+3\,NaCl$ 可生成 Na_3AlF_6 的沈澱，但浸出液就仍示酸性反應，可知置換酸度中尙含有 NaOH 可滴定的其它酸性物質，其含量約佔置換酸度的 14%至 21%。本省一般柑園土壤的有機質含量，多數介於 1%與 3.5%間，且 C/N 亦低，其土壤中應很少含有游離有機酸。試就供試土壤的水浸出液測定 NO_3^-, SO_4^{--} 及 PO_4^{---} (可能包含 polyhosphate) 含量結果，均含有相當量的 NO_3^- 及 SO_4^{--}，顯示在强酸性柑園土壤中產生硫酸、硝酸等游離酸的可能性。由以上結果可知，本省柑橘園土壤，經過長時間的裸露耕耘與生理酸性肥料的連續多量施用，土壤中產生硫酸、硝鹽等游離酸。此等游離酸中的氫離子，則如 Mitra 等[7]所指出，頗不安定，會破壞粘土而產生鋁離子或鹽基性鋁離子，代替以置換基中的鹽基類。此可由極强酸性柑園土壤的交換性鋁飽度，多已達 40% 至 77%，做爲引證。土壤中游離酸的生成就可導致鋁離子的聚積與鹽基類的溶脫，促使柑園土壤逐漸趨於强酸性化。水和鋁離子 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 則以其弱酸與弱鹽基兩面性質緩衝土壤中產生的氫離子。本省柑橘園土壤的酸性化作用，大多數已進展到相當程度，其 pH 值已降至4.2與4.9之間，即鋁離子的緩衝域，而依各土壤中所生成的鋁離子 Al^{3+} 以及各形態鹽基性鋁離子的含量變化，呈現出 pH 4.2 至 4.9 之間的强酸性反應。

參 考 文 獻

1. 臺灣省政府農林廳：農業年報（民國七十年版），156—165 (1981)
2. 李蘭帝：擴散法在硝酸態氮定量上的應用。農業研究，17 (2)，1—2 (1968)。
3. 吉田稔，手代木智：土壤中の置換性水素の起因と性格。日本土肥誌，42，133—137 (1971)。
4. 吉田稔：土壤酸性とその測定めぐる諸問題。日本土肥誌，50，171—180 (1979)。
5. Chapman, H. D. and Pratt, P. F.: Methods of Analysis for Soils, Plants, and Waters. Univ. California, 154-157, 173-174, 188-190 (1961).
6. Coleman, N. T., Weed, S. B. and McCracken, R. J.: Cation-Exchange Capacity and Exchangeable Cations in Piedmont Soils of North Carolina. ibid., 23, 146-149 (1959).
7. R. P. Mitra and B. S. Kapoor: Acid Character of Montmorillonite: Titration Curves in Water and Some Non-Aqueous Solvents. Soil Sci., 108, 11-13 (1969).
8. Peech, M., Cowan, R. L. and Baker, J. H.: A Critical Study of the $BaCl_2$-Triethanola mine and the Ammonium Acetate Method for Determining Exchangeable Hydrogen Content of Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26, 37-40 (1962).

9. Shofield, R. K. : Effect of pH on Electric Charges Carried by Clay Particles. J. Soil Sci., 1, 1-8 (1949).
10. Yuan, T. L. : Determination of Exchangeable Hydrogen in Soils by a Titration Method. Soil Scie, 83, 164-167 (1959).
11. Yuan, T. L. : Some Relationship among Hydrogen, Aluminum, and pH in Solution and Soil Systems. Soil Sci., 95, 155-163 (1963).

Acid Source and Its Acidification of Citrus Orchard Soils of Taiwan[1]

Wen-Lian Huang[2]

Summary

Most of citrus orchard soils of Taiwan are characterized by its strong acid reaction. The strong acidity of soils is presumed partially responsible for the low productivity and short life of citrus trees. Eleven citrus orchards which were representatives of the major citrus producing areas were selected and they have been cultivated for more than 12 years. Soil samples taken from these orchards were examined for acid substances and their acidification. The soil pH readings of most of these orchards ranged from 4.3 to 4.9, showing very strong acid reaction. Tong-shieh orchard soil which has been cultivated for 47 years showed a pH reading of 3.7, which is extremely acid. The cultivation method which remains the ground uncovered and long continuous application of chemical fertilizers containing acid substances have resulted in the rapid leaching out of soil bases and the accumulation of aluminum ions. The saturation degrees of exchangeable aluminum in these orchard soils reached 40 to 77 per cent. Exchangeable aluminum content has a highly negative correlation with pH values ($r=-0.81^{**}$). The existence of a measurable amount of hydrogen ions in the exchange acidity indicates its importance in soil acidity. The titration curves of N-KCl extractant also showed a strong buffer action of aluminum ions between pH 4.2 and 5.2. The lower the pH, the stronger was the buffer action of the extractants. It is suggested that acid source of citrus orchard soils of Taiwan mainly results from the accumulation of aluminum ion and hydroxyl aluminiumions which produces hydrogen ion on hydrolysis. When the cumulative amount of aluminum ions reaches certain level as a result of long-term cultivation, they may exhibit strong acid reaction with pH readings between 4.2 and 5.2, which is the buffer action range of aluminum ion.

1. Contribution No. 1083 from the Taiwan Agricultural Research Institute.
2. Soil Scientist. Department of Agricultural Chemistry, TARI, Taichung Hsien, Taiwan 431, R. O. C.