

酸性土壤活性锰与 pH、Eh 关系及其生物反应

刘 鑫^{1,2}, 朱端卫^{1*}, 雷宏军¹, 耿明建¹, 周文兵¹

(1 华中农业大学资源与环境学院, 湖北武汉 430070; 2 中国科学院亚热带区域农业研究所, 湖南长沙 410125)

摘要: 以灰潮土为对照研究了湖北省 3 种有代表性的酸性土壤在盆栽条件下, 不同酸化处理土壤 pH、Eh 与活性锰的动态变化关系。结果表明, 供试的棕红壤和黄棕壤酸化后, 在盆栽油菜生长的前 70d 内, 土壤交换性锰含量增加, 土壤交换性锰与碳酸盐结合态锰呈一定负相关, 且交换性锰含量增加明显滞后于碳酸盐结合态锰的增加; 30~90d 内, 碳酸盐结合态锰与易还原性锰呈一定正相关。虽然土壤 pH 和 Eh 在作物生长季节不断变化, 但其 $pe + pH$ 仍维持不变。土壤 pH、Eh 与交换性锰的关系能较好地反映土壤锰的转化机制, 在进一步酸化时, 供试的棕红壤 MnO_2 / Mn^{2+} 电对是该土壤锰化合物变化的主要形式, MnO_2 是变化过程的电子受体。供试的黄棕壤则以 $MnOOH / MnO$ 电对为其锰化合物氧化还原的主要形式, 土壤酸化对其锰电对电位的影响没有直接引起 Mn^{2+} 的变化; Mn^{2+} 的增加可能是 MnO 在该过程中进一步溶解所致。试验结果还表明, 油菜体内的锰铁比随锰中毒程度的加强而急剧增加, 这一趋势远高于土壤锰铁比的增加。

关键词: 酸性土壤; pH; Eh; 活性锰; 油菜; 锰毒

中图分类号: S153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2003)03-0317-07

Dynamic relationship between soil active Mn and pH, Eh in acid soils and its biological response

LIU Xin^{1,2}, ZHU Duan-wei¹, LEI Hong-jun¹, GENG Ming-jian¹, ZHOU Wen-bing¹

(1 College of Resources and Environment, Huazhong Agric. Univ., Wuhan 430070, China;

2 The Inst. of Subtropical Agriculture, CAS, Changsha 410125, China)

Abstract: The dynamic changes of soil pH, Eh, active manganese and their relationship were studied in three acid soils (brown-red soil, yellow-brown soil and red soil) by contrast with a calcareous alluvial soil collected from Hubei Province in pot experiment of rape plant. The results showed that pH and Eh of the soils would decrease sharply within 80 d of the growth of rape. In the brown-red soil and yellow-brown soil with acidification treatment the contents of the exchangeable Mn (EXC-Mn) rose, and it was positively correlated with carbonate bond Mn (CARB-Mn) during the first 70d in the growth of rape. The increase of EXC-Mn was later than that of CARB-Mn. During the 30 - 90d, CARB-Mn concentrations were correlated with easily reducible oxide Mn (ERO-Mn). For every tested soil, the values of $pe + pH$ remained stable with changes of pH and Eh. The models of soil pH, Eh and EXC-Mn could better reflect the relationship of the three factors in the acid soils with acidification except the red soil. Electrical pair MnO_2 / Mn^{2+} in the brown-red soil would be a better description to dynamic change of Mn oxides to Mn^{2+} ion. And electrical pairs $MnOOH / MnO$ would be main pattern in process of oxidation-reduction in the yellow-brown soil. The dissolution of MnO may be the reason of increase of Mn^{2+} ion in this soil at the acidification condition. The experiment also showed that the ratio of Mn/Fe of the plant increased significantly with enhancing of Mn toxicity in rape, this change would be more obvious than that of the ratio of Mn/Fe in corresponding soil acidification.

Key words: acid soil; pH; Eh; active Mn; rape; Mn toxicity

收稿日期: 2002-09-10

基金项目: 湖北省自然科学基金课题(99J117); 农业部亚热带土壤资源环境重点开放实验室资助。

作者简介: 刘鑫 (1975—), 女, 河南信阳人, 硕士, 主要从事植物营养环境生态研究。* 通讯作者

土壤活性锰是指土壤水溶性、交换性和易还原性锰三者之和。 Mn^{2+} 可被碳酸盐强烈吸附,这种发生在碳酸盐表面的吸附与形成碳酸锰沉淀相比,能更快降低土壤溶液中的锰浓度^[1];也有人将碳酸盐结合态锰归为土壤活性锰之列^[2]。土壤锰的含量受土壤 pH、Eh、湿度、有机质和土壤通气状况等影响,其中最直接的是 pH 和 Eh^[3]。土壤锰的有效性随 pH 降低而升高,土壤锰毒常发生在 pH 低于 5 的热带湿润地区的土壤^[4]。近年来,有关酸性物质进入土壤引起土壤酸化并造成植物毒害的研究增多^[5]。据报道,酸沉降和生理酸性或化学酸性肥料的施用,可以增加土壤水溶态锰的含量,提高土壤锰的有效性^[6,7]。在锰含量较高的酸性土壤上,盐分的积累易造成植物锰毒害^[8,9]。然而,关于酸性土壤上锰转化的特点研究较少。近年来发现,湖北省酸性土壤上长期施用生理酸性肥料后造成土壤酸化严重,土壤中有效养分如 Fe、Mn、Cu、Zn 等微量元素随土壤 pH 下降而活性增加,特别是还原性锰较高的土壤出现了作物锰毒^[10]。为此,以湖北省 3 种酸性土

壤为研究对象,以石灰性土壤为对照,在对酸性土壤进行人工添加微量酸和施用生理酸性肥料条件下,根据盆栽土壤活性锰浓度、土壤 pH 以及土壤氧化还原电位的变化趋势,阐明土壤锰的形态转化与 pH 和 Eh 的相互关系,并比较锰铁比在油菜植株体内和在土壤本身的变化趋势。

1 材料与与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自咸宁贺胜桥棕红壤,武昌狮子山黄棕壤,通城五里红壤,以此 3 种酸性土壤作为研究对象,并以无锰毒的天门新华灰潮土作为对照,其基本农化性质见表 1。尽管 3 号土(红壤)从 pH 上反映出已严重酸化,但由于取样点为茶场,茶树根系分泌物旺盛和凋落茶叶的腐解,该土有机质积累较多,其测定值明显高于其它 3 种土样。与 3 种酸性土壤相比,4 号灰潮土的交换性锰很低,说明这类土壤在自然条件下,锰以其它形态为主,且比较稳定。供试作物为甘蓝型油菜(中油 821),种子由华中农业大学作物遗传育种研究室提供。

表 1 供试土壤基本农化性质

Table 1 Basic agrochemical properties of the experimental soils

土壤 Soil	采样地点 Locality	pH (H ₂ O)	氧化电位 Eh (mV)	有机质 OM (g/kg)	交换性锰 EXC-Mn	碳酸盐结合锰 CARB-Mn (mg/kg)	易还原锰 ERO-Mn
No.1 棕红壤 Brown-red soil	咸宁 Xianning	5.41	587	15.0	0.99	33.15	672.27
No.2 黄棕壤 Yellow-brown soil	武昌 Wuchang	5.61	576	15.1	11.66	61.42	436.01
No.3 红壤 Red soil	通城 Tongcheng	4.37	620	31.6	2.94	14.64	7.64
No.4 灰潮土 Calcareous alluvial soil	天门 Tianmen	7.24	502	22.6	0.46	75.67	260.34

1.2 盆栽试验

供试 3 种酸性土壤分别设 3 个处理,即:强酸化处理(施入 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 、 KCl 作基肥并加入 2.82 mmol/kg HCl,使之酸化);弱酸化处理[施入 $(NH_4)_2SO_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 作基肥]; $CaCO_3$ 处理[施入 $(NH_4)_2SO_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 作基肥并施 $CaCO_3$ 0.5%]。以天门灰潮土弱酸化处理[施入 $(NH_4)_2SO_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4]作对照。每盆装土 3 kg,4 次重复。各处理施入基肥为 N、 P_2O_5 、 K_2O 各 0.2 g/kg,于 1999 年 10 月 5 日一次施入,拌匀后装盆。1999 年 10 月 6 日直播油菜,10 月 21 日育苗,每钵留苗 3 株。盆栽期间,幼苗期每钵每天浇水 200mL,薹花期每天浇水 500mL,初夏炎热天气每天早晚各浇水 500mL,土壤含水量维持在 30% 左右,2000 年 5 月上旬收获油菜籽。

1.3 取样及分析

试验土样为各处理重复间的混合样。取样时,在每钵中央取土约 10g,取样深度为 0~15cm,每隔 10d 取一次土样,

70d 后每隔 30d 取一次土样,土样于 4℃ 冰箱中保存。测定湿润状土样 pH、Eh,并测定活性锰。

pH、Eh 测定:预先称取两份湿样,一份经 105℃ 烘干测定其土壤含水量,另一份将湿基土样换算为干基,以 1:1 的水土比,用 PHS-10A 数字酸度计测定 pH 和 Eh。

活性锰测定:用连续提取法测定土壤中 3 种活性锰^[2]。交换性锰(EXC-Mn):称取 1.00g 新鲜土样于离心管中,加 pH7.0 的 1mol/L NH_4Ac 溶液 25mL,于往复振荡机上振荡 30min 后离心(3000r/min),过滤,滤液备测。

碳酸盐结合态锰(CARB-Mn):在提取过交换性锰的装有土样的离心管中,加 pH 5.0 的 1 mol/L NaAc-HAc 溶液 25mL,于往复振荡机上振荡 120min 后离心(3000r/min),过滤,滤液备测。碳酸盐结合态锰是文献中用 NaAc-HAc 溶液提取的石灰性土壤中锰^[2],在本研究的酸性土壤中,用 NaAc-HAc 溶液提取的锰可能是一种专性吸附态锰,由于对此没有进行论证,故暂借用碳酸盐结合态锰表示。

易还原氧化物锰(ERO-Mn):在提取过碳酸盐结合态锰的装有土样的离心管中,加 0.04 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的 25% HAc 溶液 25mL,于往复振荡机上振荡 30min 后离心(3000r/min),过滤,滤液备测。

以上 3 种滤液中 Mn 浓度用甲醛肟分光光度法^[11]测定。

1999 年 12 月 6 日另采集油菜苗期土样和植物样,用于土壤和植株养分分析。土样经风干,过 0.85mm 筛。土样用 0.25 mol/L NaHCO_3 -0.01 mol/L EDTA-0.01 mol/L NH_4F 浸提微量元素^[12];植物样品经杀青烘干粉碎,用 1mol/L HCl 溶液提取。Fe、Mn、Cu、Zn 等元素用原子吸收分光光度计测定。

2 结果与分析

2.1 土壤 pH 的动态变化

盆栽条件下 pH 的变化情况表明,1 号土和 2 号土强酸化处理在 20d 后 pH 达到最低值,而 3 号土需在 40d 才达到最低值。1、2 号土弱酸化处理在

50d 左右 pH 接近原土样水平,之后又明显下降,在 80d 左右出现第 2 次较低值;而 3 号土样的强酸化、弱酸化处理在 40d 时,pH 有一定的下降,到 80d pH 却上升到最高,其中,弱酸化处理比原土样 pH 高 0.5 个单位(图 1)。进一步观察后发现,3 号土强酸化、弱酸化的 pH 与原土样 pH 之差明显小于 1、2 号土样对应的情况,且 3 号土样在 100d 后,弱酸化与强酸化 pH 几乎无区别。可见,3 号土的酸碱缓冲性能都高于 1、2 号土。这是由于 3 号土本身含较多的可变正电荷胶体,对由环境因素引起的进一步酸化表现出一定的缓冲作用。4 种土壤弱酸化处理相比较,1、2 号土 pH 均较原土样下降了 0.3~0.5 个单位,3 号土维持原土样水平,4 号土 pH 反而上升 1 个单位。说明施用生理酸性肥料引起土壤酸化时,1、2 号土对酸的敏感性较强,而由石灰性冲积物发育而成的 4 号土,少量的酸并不足以引起土壤酸化。

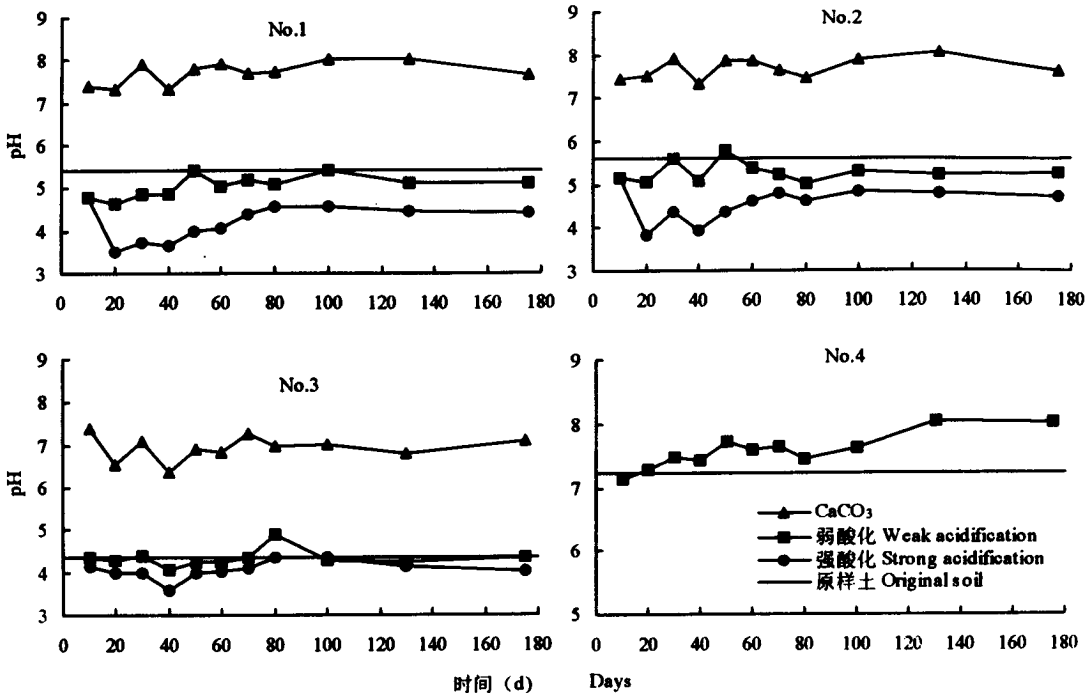


图 1 油菜生长期土壤不同处理 pH 的动态变化

Fig. 1 Dynamic change of pH in the tested soils during the growing season of rape

(No.1-棕红壤 Brown-red soil; No.2-黄棕壤 Yellow-brown soil; No.3-红壤 Red soil; No.4-灰潮土 Calcareous alluvial soil. 下同 Same as follows.)

2.2 土壤 Eh 的动态变化

图 2 表明,4 种土壤在盆栽条件下种植油菜后,开始阶段土壤氧化还原电位(Eh)变化较为剧烈,直到种植 100d 后 Eh 值才基本稳定,这一点与土壤 pH

的变化相一致。其中 1、2 号土强酸化处理与弱酸化处理的变化基本相同,在 20d 内 Eh 上升到最高点,随后到 80d 内,基本上保持着下降趋势;而 3 号土的强酸化处理与弱酸化处理的 Eh 变化较微弱,在 70

~80d内, Eh才有明显的下降, 这与该土可还原性锰含量低的情况基本相符。3种酸性土壤施用 CaCO_3 处理的 Eh明显低于2种酸化处理, 充分反映了其 pH和氧化还原电位呈反相关的规律。与4号灰潮土弱酸化处理的 Eh相比, 3种酸性土壤在施用石灰后, 其氧化还原性质变化不仅在趋势上与4

号土一致, 而且在数值上基本相同。这从另一个侧面说明, 随着 pH的提高, 1~3号土壤的氧化态稳定性得以加强, 其氧化能力明显下降。与 pH的变化类似, Eh的剧烈变化发生在前80d内, 这时由于供试土壤的 H^+ 离解平衡在这段时期内上下波动, 从而导致土壤氧化还原电位的强烈变化。

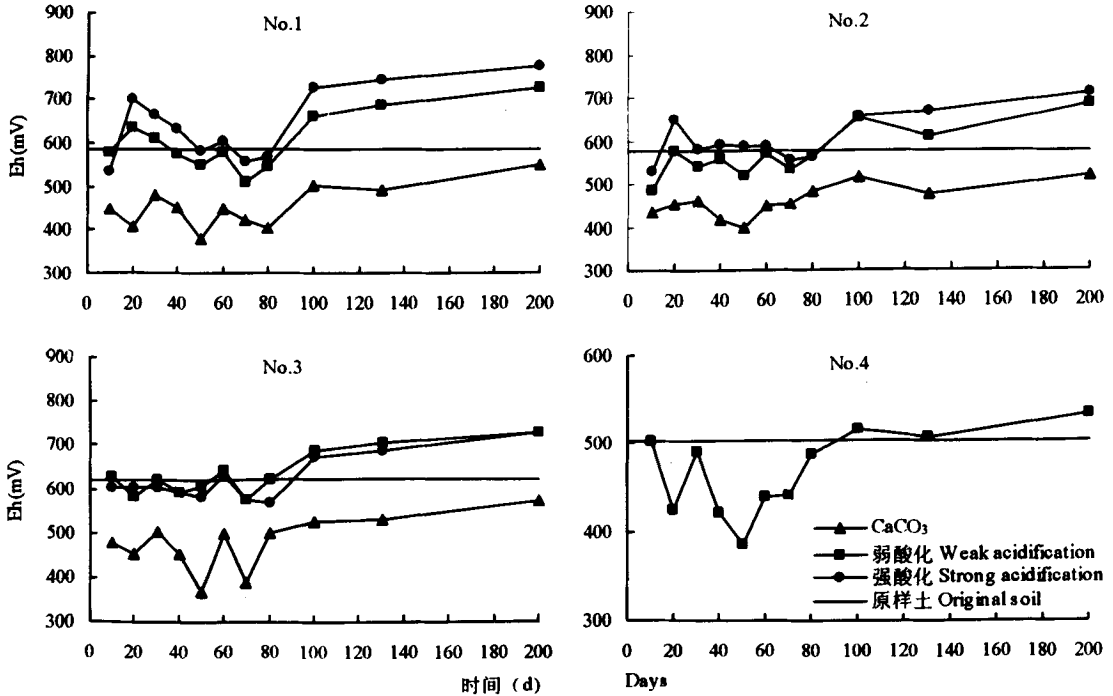


图2 油菜生长期间土壤不同处理 Eh 的动态变化

Fig. 2 Dynamic change of Eh in the tested soils during the growing season of rape

2.3 土壤活性锰的动态变化

盆栽条件下不同处理土壤各形态锰发生了许多变化, 这其中以1、2号土表现得最为明显。在原土壤中, 土壤锰主要以易还原性锰(ERO-Mn)存在, 其次是碳酸盐结合态锰(CARB-Mn), 交换性锰(EXC-Mn)含量极少。经酸化处理后, 土壤中的易还原性锰转换为交换性锰和碳酸盐结合态锰而呈下降趋势, 并且随着酸化程度的加强, 这种趋势表现得愈为明显。在油菜生长期间, 1、2号土强酸化处理的土壤上油菜出现了典型锰毒症状^[4,10]。这两种土壤经强酸化处理后, 碳酸盐结合态锰在20~30d时就能达到最高值, 分别比原土样增加了207%和48%; 而交换性锰要在70~80d时才达到最高值, 即土壤酸化时, 首先是碳酸盐结合态锰增加, 然后才是交换性锰的增加(图3)。表明两种供试土壤中易还原性锰在向交换性锰转化时, 要经过一种中间形态, 这种中

间形态在石灰性土壤中为碳酸盐结合态, 在酸性土壤中可能是一种专性吸附态, 这种专性吸附态锰在质子增多时得以解吸, 成为交换性锰。这一过程在盆栽条件下产生的速度快, 高峰维持的时间短。在30~90d内, 1、2号土易还原性锰和交换性锰呈一定负相关, 其中2号土的相关系数为-0.62。

2.4 土壤 pH、Eh 和活性锰的关系

盆栽过程中, 土壤 pH、Eh 和交换性锰不断变化。从供试土壤 pH、Eh 和 $\log(\text{Mn}^{2+})$ 的三者间的关系(表2)可以看出, 在供试条件下, 各种 $pe + pH$ 基本不变, 其中 $pe = Eh(V)/0.0592(25^\circ\text{C})$ 。同一土壤不同处理间 $pe + pH$ 相差不大, 4种供试土壤分别维持在15.24、15.07、14.83和15.47。 $pe + pH$ 代表了体系的氧化还原趋势, 其值越小, 代表较强的还原势; 其值愈大时, 代表较强的氧化势。供试土壤的 $pe + pH$ 维持在14.52~15.47, 处于大多数

土壤 10~18 的正常范围。供试的 3 种酸性土壤酸化处理的 pe + pH 稍低于 CaCO₃ 处理,亦低于灰潮土的 pe + pH。这说明酸性土壤进一步酸化后,其

还原性增强,从而加速了氧化锰向 Mn²⁺ 的转化过程,这从土壤物理化学上解释了为什么土壤酸化时,锰离子很快增加,导致生长的作物锰中毒。

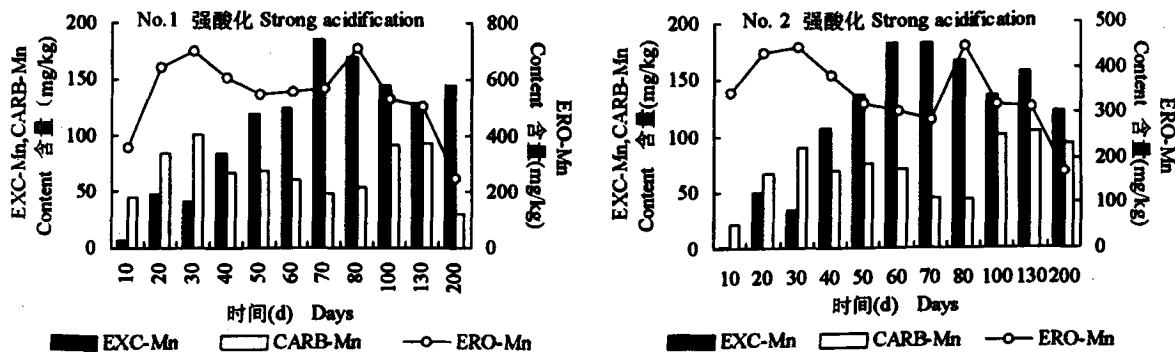


图3 1、2号土壤强酸化处理后土壤活性锰的动态变化

Fig. 3 Dynamic change of active manganese in the tested No.1 and No.2 soils under strong acidification

过去的研究表明,土壤 pH、Eh 等指标分别与土壤 EXC-Mn 具有显著或极显著的相关性^[13]。对同一盆栽土壤在不同时期的交换性锰与 Eh、pH 相关性进行了多元回归分析(表 2)表明,同种土壤三者之间的关系是强酸化处理最明显,施用 CaCO₃ 者最差;不同土壤间情况也存在着差别,如 1、2 号土交换性锰的对数与 Eh、pH 之间的相关性明显高于 3 号土,特别在强酸化处理,前 2 种处理三者的关系达到

了显著或极显著水准。尽管 3 号土 pH 很低,但由于其易还原性锰含量较少,土壤 Eh 和 pH 以及交换性锰的对数之间没有显著相关性。1、2、3 号土壤 CaCO₃ 处理和作为对照的天门灰潮土,其回归模型显著性较差。这说明土壤锰与 pH、Eh 的关系,不仅与土壤易还原性锰含量有关,还与土壤锰活化程度有关。

表 2 不同供试土壤 pH、Eh 和 Mn²⁺ 的关系 (n=8)

Table 2 The relation of pH、Eh and Mn²⁺ in the tested soils (n=8)

样号 No. of sample	处理 Treatment	pe + pH	pH、Eh 和 Mn ²⁺ 的关系 The relation of pH、Eh and Mn ²⁺	
No.1	强酸化 Strong acidification	15.07	Eh = 1.134 - 0.019 log(Mn ²⁺) - 0.121 pH	r = 0.9297**
	弱酸化 Weak acidification	15.27	Eh = 1.030 - 0.036 log(Mn ²⁺) - 0.086 pH	r = 0.8349*
	CaCO ₃	15.38	Eh = 0.147 - 0.042 log(Mn ²⁺) + 0.037 pH	r = 0.4743
No.2	强酸化 Strong acidification	14.8	Eh = 0.904 + 0.002 log(Mn ²⁺) - 0.073 pH	r = 0.9033*
	弱酸化 Weak acidification	14.91	Eh = 0.869 + 0.017 log(Mn ²⁺) - 0.062 pH	r = 0.5394
	CaCO ₃	15.50	Eh = 0.521 + 0.005 log(Mn ²⁺) - 0.010 pH	r = 0.1183
No.3	强酸化 Strong acidification	14.52	Eh = 0.750 + 0.008 log(Mn ²⁺) - 0.041 pH	r = 0.4244
	弱酸化 Weak acidification	14.98	Eh = 0.533 + 0.013 log(Mn ²⁺) - 0.015 pH	r = 0.4164
	CaCO ₃	14.99	Eh = 0.423 - 0.011 log(Mn ²⁺) + 0.005 pH	r = 0.0889
No.4	弱酸化 Weak acidification	15.47	Eh = 1.399 + 0.065 log(Mn ²⁺) - 0.130 pH	r = 0.6460

* 95% 的显著水平 (95% probable level); ** 99% 的显著水平 (99% probable level).

2.5 盆栽条件下油菜幼苗对土壤活性锰的反应

在油菜生长 60d 左右,土壤易还原锰、交换性锰和碳酸盐结合态锰的变化非常剧烈,交换性锰和碳

酸盐结合态锰的相互消长使得土壤活性锰维持在较高水平(图 3)。这一特点造成土壤的微量养分有效状况在各处理间表现不一。表 3 表明,种植油菜

60d后,供试1、2号土壤随酸化程度的加强其土壤有效Mn、Fe、Cu、Zn的含量有上升趋势。尤以有效锰含量上升幅度最大。如1、2号土强酸化处理比CaCO₃处理分别上升125.2 mg/kg和170.3 mg/kg,上升幅度分别为184%和258%。3号土属花岗岩发育的红壤,其土壤易还原性锰含量很低,故其变化幅度较小。从表3中也可看出,土壤中有有效Fe含量也随土壤pH降低而增加,但从总体来说较有效锰变化幅度小。如1、2、3号土有效铁平均增加71.2~127.2 mg/kg,上升幅度为34%~81%。这是由于锰的标准氧化还原电位较高,因此和铁比较起来,锰更易还原成有效锰。pH降低是土壤有效Cu、Zn增加的直接原因,因为pH的下降增加了Cu、Zn的

溶解度。植物锰毒害是其在生长过程中锰铁吸收失衡的缘故,即由于锰铁的颞颞作用,锰中毒植物对锰的吸收远远高于对铁的吸收。实际上,植物锰中毒过程中锰铁失衡在生长的介质上就已经开始。从1、2号锰毒土壤上油菜幼苗吸收锰、铁含量和油菜最终的经济产量(表4)可以看出,土壤锰铁比的顺序为强酸化处理>弱酸化处理>CaCO₃处理,与油菜植株体内锰铁比的顺序一致。但由锰铁比的绝对值的大小来看,油菜植株体内锰铁比是锰中毒的强酸化处理为其它2处理的数倍到数十倍,其倍数远远大于土壤锰铁比的对应比较,因此,在衡量植物是否处于锰中毒状态,或对土壤锰毒进行分级,用植株的锰铁比更加敏感或合适。

表3 不同处理条件下供试土壤中Mn、Cu、Zn、Fe的有效含量

Table 3 Content of Mn, Cu, Zn and Fe in the experimental soils under different conditions

样号 No. of sample	处理 Treatment	pH (H ₂ O)	有效 Mn	有效 Cu	有效 Zn	有效 Fe
			Available Mn	Available Cu	Available Zn	Available Fe
			(mg/kg)			
No.1	强酸化 Strong acidification	4.05	193.2	3.9	4.3	215.8
	弱酸化 Weak acidification	5.06	139.2	4.5	4.2	229.3
	CaCO ₃	7.91	68.0	4.3	3.3	128.8
No.2	强酸化 Strong acidification	4.61	236.2	4.9	2.8	280.3
	弱酸化 Weak acidification	5.39	131.2	5.8	2.2	287.3
	CaCO ₃	7.89	65.9	3.8	1.9	156.8
No.3	强酸化 Strong acidification	4.04	9.2	1.5	4.0	293.3
	弱酸化 Weak acidification	4.26	6.8	1.5	4.1	265.8
	CaCO ₃	6.83	8.3	1.4	3.4	208.3
No.4	弱酸化 Weak acidification	7.60	68.4	4.1	3.9	56.0

表4 油菜苗期土壤和植株锰铁状况及其对子粒产量的影响

Table 4 The ratio of Mn and Fe in soil and rape plant at seedling stage and their influence on seed yield

样号 No. of sample	处理 Treatment	土壤 Mn/Fe Mn/Fe of soil	植株 Plant		籽粒产量(g/盆) Seed yield (g/pot)	
			Mn(mg/kg)	Fe(mg/kg)		
			Mn/Fe			
No.1	强酸化 Strong acidification	0.90	209.5	102.8	20.39	1.38
	弱酸化 Weak acidification	0.61	495.6	112.5	4.40	2.48**
	CaCO ₃	0.53	26.2	40.6	0.64	3.22**
No.2	强酸化 Strong acidification	0.84	1877.0	165.8	11.32	1.12
	弱酸化 Weak acidification	0.46	212.9	230.2	0.92	2.85**
	CaCO ₃	0.42	38.7	69.4	0.56	2.52**

** 该处理与强酸化处理差异达99%的显著水平。

** It attains 99% probable level in comparison of the treatment with strong acidification treatment

3 讨论

从土壤 pH(图 1)和土壤 Eh(图 2)可以看出,3 号土壤的变化趋势与 1、2 号土壤有一定区别;3 号土的有效锰的含量,无论何处理都远远低于 1、2 号土壤(表 3)。这从另一侧面说明土壤锰毒的产生,土壤酸化和 Eh 的下降仅仅是为这一过程提供了一定的条件,而更重要的是,土壤易还原锰含量较高才是土壤锰毒的基础。从图 3 还可以看出,在油菜生长的前 50d 内,1、2 号土易还原性锰和专性吸附态锰呈正相关趋势。在油菜种植 70d 左右,由于缺磷补施 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,铵态氮肥施入到土壤中后,作为电子给予体, NH_4^+-N 在转化为 NO_3^--N 过程中,伴随有质子的生成,这一变化促使难溶性的氧化锰向专性吸附态锰转化,表现为在补施 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 后(油菜种植 80d),土壤易还原性锰下降的第二个阶段开始,紧接着专性吸附态锰又明显上升。

土壤中的锰以 2、3、4 价存在,主要以 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 的形式和 Mn^{2+} 之间保持平衡。在土水体系中,由于 Mn^{2+} 与土壤胶体的吸附作用, Mn^{2+} 更常见的是以交换态的形式存在于这一体系中,并与土壤溶液中 Mn^{2+} 之间保持平衡,故本文将交换态锰作为土壤中能移动的锰(Mn^{2+})。由表 2 土壤 pH、Eh 和 $\log(\text{Mn}^{2+})$ 的 3 元回归模型可以看出,1 号土的强酸化处理回归模型的各项系数较接近于 $\text{MnO}_2 - \text{Mn}^{2+}$ 氧化还原体系,即:

$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.229\text{V}$
在 25℃ 条件下,这一电对的氧化还原电位能斯特方程式为:

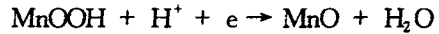
$$E = E^\circ - 0.059/2 \log[\text{Mn}^{2+}] + 0.059 \times 4/2 \log[\text{H}^+] \\ = 1.229 - 0.0295 \log[\text{Mn}^{2+}] - 0.118\text{pH}$$

对于 1 号土的强酸化处理, $\log(\text{Mn}^{2+})$ 项的系数达到理论值的 65%,pH 值项的系数为理论值的 103%,回归结果达到 99% 的极显著水平。这也就是说,整个土壤氧化还原体系中以 MnO_2 还原成 Mn^{2+} 占优势, MnO_2 作为电子受体直接被还原为 Mn^{2+} 。其弱酸化处理回归模拟达到 95% 的显著性水准,施用 CaCO_3 后回归不显著,这和油菜植株锰毒减弱乃至消失的表观反应相吻合。因此可以得出,长期施用生理酸性肥料,1 号土棕红壤油菜会出现锰毒现象。

2 号土黄棕壤强酸化处理模拟形式为:

$$Eh = 0.904 + 0.002 \log(\text{Mn}^{2+}) - 0.073 \text{pH} \\ r = 0.9033^*$$

较接近于 $\text{MnOOH} - \text{MnO}$ 氧化还原体系,即:



在 25℃ 条件下, MnOOH/MnO 电对的氧化还原电位能斯特方程式为:

$$E = E^\circ - 0.059\text{pH}$$

从拟合结果来看,黄棕壤强酸化回归模型中 $\log(\text{Mn}^{2+})$ 的系数仅为 0.002,pH 值的系数为理论值的 124%,回归结果达到 95% 的显著水平。这也说明,黄棕壤中 Mn^{2+} 的产生可能是由 MnO 在土壤酸化过程中进一步溶解所引起,这里的 MnO 也可能类似于前面提到的专性吸附态锰。

参考文献:

- [1] McBride M B. Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at CaCO_3 surfaces[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43: 693-698.
- [2] Han F X, Banin A. Solid-phase manganese fractionation changes in saturated arid-zone soils: pathways and kinetics[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 1072-1080.
- [3] 刘 铮. 土壤与植物中锰的研究进展[J]. 土壤学进展, 1991, 19(6): 1-10, 22.
- [4] 奥贝尔 H, 澳塔 M. 土壤中的微量元素[M]. 北京:科学出版社, 1982.
- [5] Kruger E, Sucoff E. Growth and nutrient status of *quercus rubra* L. in response to Al and Ca[J]. Can. J. Exp. Botany, 1989, 40(215): 653-658.
- [6] Kohno Y, Foy C D, Fleming A L et al. Effects of Mn concentration on the growth and distribution of Mn and Fe in two bush bean cultivars growth in solution culture[J]. J. Plant Nutr., 1984, 7(5): 547-566.
- [7] Nabal R O, Houtz R L, Cheniae G M. Early inhibition of photosynthesis during development of Mn toxicity in tobacco[J]. Plant Physiol., 1988, 86: 1136-1142.
- [8] Petrie S E, Jackson T L. Effects of fertilization on soil solution pH and manganese concentration[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1984, 48: 315-318.
- [9] Petrie S E, Jackson T L. Effects of nitrogen fertilization on manganese concentration and yield of barley and oats[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1984, 48: 319-322.
- [10] 朱端卫,成瑞喜,刘景福,等. 土壤酸化与油菜锰毒关系研究[J]. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7(4): 280-283.
- [11] 徐仁扣,刘志光. 甲醛脲比色法测定土壤中 Mn^{2+} 时对干扰的消除[J]. 土壤, 1992, 24(6): 321-323.
- [12] 成瑞喜,刘景福,朱端卫. 用 ASI 法测定中、酸性土壤有效磷结果比较[J]. 华中农业大学学报, 1993, 12(4): 343-346.
- [13] 朱端卫,万小琼,耿明建,等. 酸化及施碳酸钙对土壤各形态锰的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(3): 325-330.