

水稻土的氧化还原过程及其 与水稻生长的关系

于天仁 刘志光

(中国科学院土壤研究所)

水稻土的主要特点是在一年之中有季节性的淹水和落干,而各种水稻土的干湿程度和时间都有不同,因而影响土壤性质发生复杂的变化。在这些性质中,氧化还原状况是变化最剧烈而指示最明显的性质,并且直接或间接影响水稻的生长。为此,作者等从1954年起,开始了这方面的研究工作,下面是关于几个主要问题的简单概括。

一、氧化还原体系的区分

氧化还原电位是表征土壤氧化性或还原性的相对程度的一个综合性指标。但是它只能作为一个强度指标来反映土壤的还原程度,并不能指示还原性物质的数量。可是在实际情况中,却往往主要是还原性物质的多少,影响着水稻的生长。另外,为了阐明氧化还原状况影响水稻生长的实质,仅仅知道还原物质的总数量是不够的,还需要了解各种氧化还原体系。因此,我们除了应用氧化还原电位这个强度指标以外,也进行了各种氧化还原体系的研究。

最初,我们用电位滴定法测定土壤中还原性物质的总量^[3],或者用退极化曲线的方法,即根据铂电极阳极极化或阴极极化后重新达到稳恒电位时所需要的时间,来判断土壤中氧化还原物质的相对数量^[1],以后采用化学和电化学相结合的方法^[5,6,7,8],对各种体系做了进一步的区分。

根据所得结果,可以得到以下的初步结论:

1. 可以将约300毫伏作为氧化性和还原性的分界点^[4]。在300毫伏以下时,氧的数量很少,电位主要由各种无机和有机体系所决定;在300毫伏以上时,溶解的氧在决定电位方面起着重要作用。

2. 在还原性的土壤中,亚铁是还原性物质的主要组成成分。当还原作用达到平衡后,亚铁约占活性还原性物质总量的70—90%^[5,20]。一般水稻土中水溶态或代换态亚铁都占亚铁总量的1—1.5%以下,如加入易分解的有机质,则可占亚铁总量的20%以上。络合态亚铁约占亚铁总量的16—36%。在一般情况下,亚铁主要是以沉淀状态存在^[7]。在还原条件下,土壤中的全锰可以有30%成为二价状态^[20]。

3. 但是在还原性土壤中,决定氧化还原电位的主要是有机还原物质,而不是低价铁锰^[4]。在电位很低时,亚铁的数量可以并不怎样多;在电位很高时,也可能有大量的亚铁存在。例如,水稻土经过烤田再重新灌水后3天,电位已降至87毫伏,亚铁却仅为每100克土壤18.7毫克;当由于烤田的结果而使电位升至589毫伏时,土壤仍可含亚铁299

毫克。另一方面,还原作用达到平衡后土壤中的亚铁虽然数量甚多,但存在于水溶态者则数量颇少。因此在控制着氧化还原电位的水溶液部分,电位并不与亚铁的相对含量成直接相关。例如在红壤性水稻土中加入3%紫云英后,渍水3天后电位已降低到-160毫伏,水溶液中亚铁仅占还原性物质的3.7%。相反,渍水10天后虽然电位已回升到-5毫伏,亚铁却增加到还原性物质总量的58.1%。可以说,铁、锰化合物在这方面的作用,与酸碱缓冲液中未解离的部分相似。有机的还原性物质是在决定电位方面最活泼的部分,仅仅由于它们与铁、锰化合物的相互作用的结果,才使后者大量成为低价状态。

4. 有机还原体系的组成极为复杂。根据其电化学表现,至少可以分为六组^[8],其半波电位约相当于0.22, 0.33 ± 0.02 , 0.45 ± 0.03 , 0.55 ± 0.03 , 0.62 ± 0.02 和 0.69 ± 0.02 伏。土壤的氧化还原电位愈低,半波电位较低的部分也相对愈多。还可以根据与铜离子或EDTA的螯合能力,而将这些有机体系进行进一步的区分。

5. 氧化还原电位与还原性物质的数量虽然意义不同,但又密切相关。根据统计结果,在还原条件下,还原性物质总量的对数值与氧化还原电位之间具有直线相关^[5],符合理论上的预期。

二、水稻土中氧化还原过程的动态

可以从三个方面,讨论这个问题。

(一) 还原强度

水稻土在灌水以前,氧化还原电位与种植旱作的土壤相差不很大,约为500—600毫伏。灌水后表土电位迅速下降,到3—7天时,电位降到负100至正100毫伏。以后电位又稍为回升,一般维持在0—100毫伏。达到最低电位时所需的时间主要决定于温度和有机质分解的难易,电位的最低值也主要决定于有机质的性质。水稻土中还原强度的这种变化趋势,与纯微生物培养液相似,这也是有机体系是水稻土中决定电位的体系的一个间接证明。到水稻生长的后期,电位可以再稍为升高,达100—200毫伏。到水稻成熟后,由于田面的落干,电位又逐渐回升到500毫伏以上^[20]。

(二) 土壤剖面的变化

以上所述,都是指水稻土的耕作层而言。实际上在一个生长季节中,各土层的差别很大。在耕作层上部的约1厘米的土层,由于受到大气的影 响,氧化还原电位一般较耕作层主体高数十至一百毫伏;自犁底层起,电位随着灌水时间而很缓慢地降低。一个典型材料表明^[15],犁底层上部(10—13厘米)的电位,在灌水30天以后才降至300毫伏以下。20—23厘米处的电位大部分时间一直维持在400毫伏以上,直到水稻生长末期,才降到300毫伏以下。在约40厘米以下,电位即基本上不受灌水的影响。从各种还原性物质的数量看,趋势也完全相同。因此可以说,水稻土中氧化还原状况的显著变化,基本上只限于耕作层,而犁底层即开始向铁、锰的氧化淀积层过渡。潜育性水稻土下层可受地下水位的影响。

(三) 各种还原性物质的消长趋势

从有机体系看,在灌水初期有机质进行旺盛分解时,还原性物质的特点是组成复杂^[8],这时一般可以区分出前述六个组中的四组。随着时间的进展,还原性较强(即半波电位较

低)的物质逐渐减少而消失,并且总的组数也减少。到达稳恒分解状态时,只剩下一组或两组还原物质。

从铁锰体系看,在形成有机体系以后,由于铁锰的化学平衡受到破坏,所以较易还原的高价锰首先被还原,然后是大量的铁被还原。这时如果有机体系的形成速度很快,则在一定时期内,铁锰特别是铁的变化速度,可以追随不上有机体系的形成速度,所以亚铁在活性还原物质中所占的比重,有时可以低于50%^[20]。一般到一星期以后,亚铁才达到稳定地占活性还原物质总量的80%以上,在水溶液部分占其50—70%。反之在烤田或落干时,由于氧气渗透进来,使电位升高,因而低价铁锰首先是铁逐渐被氧化。这时如果土壤变干的速度很快,则在一定时期内,铁锰特别是锰的变化速度,可以追随不上电位的变化速度;只是在以后,低价铁锰才逐渐消失^[14]。

因此,水稻土中氧化还原状况的变化甚为复杂,在不同的条件下和不同时期内,主导的因素可以不同;而从动态来看,各种指标的变化速度也是不同的。

三、氧化还原平衡和酸碱平衡的相互关系

土壤中的两种主要的物理化学性质,即氧化还原状况和酸碱状况,是相互影响着的。这些相互影响甚为复杂,有的是直接的,可以用离子平衡的观点来解释;有的则通过一些间接途径。以下仅讨论直接的关系。

pH对氧化还原状况所发生的影响,包括还原强度和溶液中活性的还原物质数量两个方面。在还原强度方面,对于同一个土壤,pH愈高则氧化还原电位也愈低。二者的相关情况随土壤而异,对于同一个土壤剖面,愈向下层则每个pH单位变动所引起的氧化还原电位的变化也愈小^[1]。例如一个典型土壤剖面的耕作层、犁底层、淀积层和潜育层,因数分别为130,75,53和35毫伏。设想,这与各层中各种还原体系的相对比例不同有关。但是对于各种红黄壤,其平均相关因数则接近于理论值60毫伏。根据pH对Eh的影响所计算的平均rH值,红壤在一般水分状况下为27.7,水稻土表土在一般水分状况下为23.8,渍水后降为16.5。

pH愈低,则溶液中活性的还原物质数量也愈多。这可以根据石灰性、中性和酸性水稻土等三种土壤的退化曲线判断出来^[1]。设想,这主要是由于亚铁的溶解度因pH的降低而增加所致。这种设想也为化学测定所证实,即每个pH单位的升高,可以引起0.7—0.9个pFe⁺⁺(以每升中克分子表示)单位的增加;在模拟试验中,得到了pFe⁺⁺ = 1.47 pH - 4.88的经验关系^[7]。与液相处于平衡状态的代换性亚铁量也随pH的降低而增多^[7]。代换性锰与rH的关系也符合pMn⁺⁺ = a pH - b的普遍公式,其中的a值和b值因土壤而异^[10]。

反过来看,土壤的pH也随还原条件的发展而变化。这种变化趋势可以分成五种情况来考虑¹⁾:(1)含有机质很少的酸性土壤,灌水后pH直线上升,到约20天后达到平衡;(2)含一定数量有机质的土壤,前3天内pH也增加很快,在经过一星期左右的平稳时期后,又缓慢上升,到约15天后达到平衡;(3)如果加入大量有机质,则经过前3天的迅速上升后,

1) 未发表材料。

pH 又稍为下降, 经过约第 7 天 (这相当于第二节中有机质分解最旺盛的时期) 时的最低点, 又逐渐上升, 到约 15 天后达到平衡; (4) 如果酸性土壤预先用石灰调节到 pH 7, 则可以维持 pH 基本不变。(5) 如果原来土壤的 pH 是 8 左右, 则灌水后 pH 反而下降, 到约 15 天达到平衡。设想酸性土壤中 pH 的升高, 主要是由于大量铁锰离子的出现所致, 第二和第三种情况中如果不是有机质旺盛分解时所产生的有机酸的干扰, 则本来应该预期到都象第一种情况的直线上升的。至于第五种情况, 设想是由于有机酸和二氧化碳的综合影响。概括这些变化趋势, 可以表明大多数水稻土尽管原来的 pH 可以从 4.5 到 8.0, 但到渍水平衡后, pH 均维持在约 6.3—7.5 的范围, 可以说是“异途同归”。因此, 在考虑土壤酸度对植物生长的影响时, 需要注意到还原条件下的这种特殊情况。

四、土壤和植物的相互影响

土壤的氧化还原状况对水稻的影响, 除了第五节(见下)所述者以外, 在氧化还原条件本身也是相当显著的。反之, 由于水稻的特殊的生理机能, 它也反过来对土壤产生一定程度的影响。

从水稻茎叶的氧化还原电位来看, 它与土壤条件密切相关^[3]。当将三种土壤分别造成三种不同的氧化还原条件, 即对照、加入 1% 有机质和加入有机质但又经常加入过氧化氢, 再种植水稻时, 各个生育期中水稻的氧化还原电位均以后者为最高, 对照处理次之, 而以加入新鲜有机质者最低。从水稻茎叶中氧化剂和还原剂的相对浓度看, 趋势也相同。这种影响对于旱作植物也可以表现出来^[2], 例如当将萹苳种植在控制其氧化还原电位分别平均为 589、400 和 -201 毫伏的同一种水稻土中时, 植物体内的电位分别平均为 635、618 和 603 毫伏。

水稻对土壤性质的影响, 主要表现在根际土壤的氧化还原电位和氧含量较根外土壤为高^[1,16,20]。例如, 根据应用微电极的测定结果, 距根系 1、2、3、4、5、10 毫米处的氧化还原电位, 分别为 276、264、259、241、226 和 221 毫伏。小麦和大豆等旱作植物的影响则相反, 根际的电位均较根外土壤为低。在田间的情况下, 水稻根际与根外土壤的差异更为明显, 往往可以达到 100—150 毫伏。这种差异程度又随水稻的生理活性而异, 一般在水稻迅速发育时(如分蘖盛期)最为显著。

五、土壤中氧化还原过程与水稻生长的关系

土壤中氧化还原过程对土壤性质的影响是多方面的, 它与水稻生长的关系颇为复杂, 有时很难将一些因素相互区分开。以下分四个方面讨论, 即直接的毒害因素、对养分存在形态的影响、对土壤物理化学性质的影响和土壤肥力的演化及控制问题。

(一) 直接的毒害因素

在土壤的还原条件对水稻生长的直接毒害因素中, 人们自然注意到硫化氢和亚铁的可能的影响。我们认为, 关于前一个问题, 需要将总的硫化物含量和实际起作用的硫化氢量区别开。过去由于测定方法的限制, 往往使二者混淆。放射性同位素 S^{35} 的应用, 使这种区分成为可能。实际测定结果表明^[19], 一个微碱性的潜育性水稻土中硫化氢量仅占硫化物总量的 0.007%, 溶液中的绝对浓度仅为 0.014 ppm, 较植物生理学者所确定的水稻受害的

下限(0.07 ppm^[24])还低。正如理論上所預期的那样,硫化氫量受 pH 和亚鉄的影响很大,即 pH 愈高,硫化氫的浓度也愈低。亚鉄的影响也很明显,例如当鉄与硫的分子比例由 1:1 增加到 3:1 时,在 pH 6 时硫化氫的浓度由 0.135 ppm 降低到 0.019 ppm,即仅为原来的七分之一。根据估算,我国一般水稻土中有着足够数量的二价鉄和錳离子与 S²⁻ 根結合成不溶性的硫化物,因此在控制实际存在的硫化氫数量的各个因素中, pH 应占有决定性的地位。考虑到大多数的水稻土在漬水平衡后 pH 約为 6.5—7.0, 此时硫化氫浓度应在 0.03 ppm 以下,所以推想在我国的一般水稻土中,硫化氫的直接毒害应该不是一个經常碰到的問題。根据已有資料可以大致推测,硫化氫的毒害問題有可能在下述情况下发生:(1)含大量新鮮有机質的土壤在高温下突然漬水,此时鉄錳的还原速度,可能追随不上硫化氫的形成速度;(2)广东沿海的“反酸田”^[17],由于土壤干燥时 pH 可以低到 2—3,并且含有大量硫化物,如果灌水后立即种稻,可能在一定时期內由于 pH 尚低而使硫化氫浓度很高;(3)南方花崗岩山区已經強烈淋溶的砂質水稻土,在施入过多有机質时,其鉄錳量有可能不足以沉淀所有的硫化氫。

关于亚鉄問題,也有相当多的材料^[17]表明,在某些条件下,它可能对水稻有毒害作用。我国各地的农民均知,如果土壤中出現銹水或用銹水灌溉,則水稻生长受阻。云南的“发紅田”,四川的“翻硝田”,以及福建因施用某种海泥而导致的水稻減产,都似乎表明与亚鉄过多有一定关系。实验室的材料^[3]証明,土壤中加入每百克土 50 毫克以上的亚鉄离子后,水稻生长受阻,甚至死亡。各种土壤中水稻生长的受阻情况,与其亚鉄量成显著相关。但是由于土壤中亚鉄的存在形态甚为复杂,所以关于起直接作用的水溶态亚鉄的測定,应该更能說明这个問題。如果假定,水溶态亚鉄发生毒害作用的临界浓度是 50 ppm^[24],則看来在一般还原性的水稻土中,亚鉄离子发生毒害的可能性似乎不大。但是在排水不良的水稻土中,当加入大量易分解的有机質时,特別当 pH 較低时,水溶态亚鉄的浓度可以高达 100—200 ppm 甚或更高^[7]。由于此时在水溶态亚鉄中,离子态者占 80% 以上,而螯合态者仅 10—20%,所以这样大量的亚鉄离子对水稻生长的直接毒害的可能性,应该是不容忽視的。

鉄和硫对水稻生长的影响,最明显的是表现在黑根的形成上^[20]。看来水稻的黑根可以分成两类,一类可以称做“化学性”的,一类可以称做“生理性”的。关于前者,有充分的証据可以认为,它是由于硫化鉄、錳复盖在根系表面所致:(1)将水稻根系置于空气中氧化时,經一两小时后这种黑根即褪色消失;(2)根据用 S³⁵ 标记的試驗¹⁾,黑根表面的硫量較黄根多两、三倍;(3)大田測定表明,黑根占根系总量的百分率与土壤的氧化还原状况密切相关,即电位愈低,黑根量愈多;烤田可以使黑根所占的百分率,由不烤者的 36.3% 降至 8.6%。因此,这类“化学性”的黑根可以由于土壤氧化条件的加强而重新变为白根或黄根。但是另一类“生理性”的黑根,則不能恢复成白根或黄根。关于“生理性”黑根的形成条件,我們还没有足够的研究材料,有可能,这类黑根是由于強烈的还原条件下硫化氫、亚鉄或有机还原物質对水稻根系的永久性伤害所致,因而它主要仅出现在強烈还原性的土壤中。“化学性”黑根在一般的水稻土中都是普遍存在的,因为只要土壤中有低价鉄錳和

1) 吳洵的未发表材料。

硫化物存在,就有形成这类黑根的条件。这类黑根虽然不致造成水稻的死亡,但是根面上硫化铁膜的存在显然会降低根系吸收养分的能力,这或者也是烤田后水稻吸收养分的能力增强的原因之一。

(二) 对养分存在形态的影响

氮的存在形态因土壤的通气条件而定,氮体系在氧化还原方面虽然是不可逆的体系,但是动态测定表明,氨态氮和硝酸态氮的比值与电位之间,有很好的负相关。现在着重讨论磷的问题,因为这对于我国的大面积的含有大量游离氧化铁的水稻土,具有重要意义。

已经知道,我国砖红壤对磷的固定程度,与其氧化铁含量成正相关^[9]。各地的田间试验表明,开垦不久的红壤性水稻土在种植旱作时如果不施磷肥,则产量极低;但是在种植水稻时,仍可有每亩一、两百斤的收成。盆栽试验也得到^[12],红壤性水稻土在种植燕麦时,产量仅为施磷肥处理的5%,吸收磷量为施磷处理的3%,而在种植水稻时,则两项指标分别为施磷处理的39%和30%。这些材料都暗示,红壤性水稻土中以磷酸铁状态存在的磷,可以由于还原条件的发展而活化。但是这种活化需要一定的时间,例如在分蘖期,未施磷的水稻所吸收的磷量仅为施磷处理的17%。这也或者是在红壤性水稻土中采用沾秧根的方法使在水稻生长初期供给少量的磷时可以得到显著增产的基本原因。蒋柏藩等的室内研究^[23]也表明,在长江以南的中性和酸性水稻土中,无机磷的大部分均与铁有关,其中尤其是红壤性水稻土,无机磷中有20—40%是以可以还原的磷酸铁的形态存在,有50—80%是为氧化铁胶膜所包被的磷酸铁、铝。因此,用示踪磷法所测出的水稻各生育时期的“A”值,即土壤的有效性磷量,都与磷酸铁量有明显相关,到成熟期时,相关系数可达0.95。各种土壤的“A”值均随水稻的生长而增大,成熟期为分蘖初期的2—5倍,也表明这是由于磷酸铁的逐渐活化所引起。在水稻土的条件下,晶型的粉红磷铁矿和无定形的磷酸铁同样有效,这说明南方水稻土中的磷酸铁即使有所老化,在还原条件下也可以成为水稻的良好磷素来源。这些材料提示我们,在南方,采取适当的农业措施来动员土壤中的磷,例如灌水两、三星期后再行移栽(如各地所通常采用的那样),或者施入有机肥料以适当地增强土壤的还原条件,或者在灌水移栽初期补给少量的磷肥以帮助水稻渡过缺磷时期等,都可能具有实际意义。

(三) 对土壤物理化学性质的影响

以下讨论三个具有重要的肥力意义的问题。

1. pH 在还原条件下土壤pH自动地趋于接近中性,这一点具有多方面的意义。第一,水稻虽然是属于对酸度适应性较强的作物,但是pH过高过低都是对水稻生长不利的。当在盆栽试验中保证充分的养分供应时,华中地区种植的莲塘早、过冬青和油粘籽等三种水稻品种的最适pH为5.2—6.5, pH过高过低特别是当过低时,水稻的生长即显著受阻¹⁾。第二,水溶性亚铁和硫化氢的数量主要是由pH所控制,由于一般水稻土在渍水后均接近中性,才使亚铁离子和硫化氢的毒害不致成为经常碰到的问题。各地农民事实上也知道这一点,往往在锈水田中施用石灰,或将含有铁锈的灌溉水预先用石灰处理^[22]。第三,各种养分的有效性,一般在中性时最高。

1) 谢建昌等的未发表材料。

2. 养分的淋失 当在鈣質土壤中加入亚鉄离子时, 可以使等当量的鈣离子轉到溶液中^[7]。土壤对鉄、錳离子具有較鈣、鉀为強的吸附能, 因此对于淋溶作用強烈的水稻土, 二者对养分阳离子的淋失的影响不可忽視。水稻土在漬水条件下二价錳的总量一般为每百克土 0.3—0.9 毫当量, 亚鉄一般为 6—15 毫当量, 如果这些离子全为土壤所吸附, 則几乎可以将所有的养分阳离子排挤出去。幸而在一般水稻土中, 亚鉄以代換态存在者并不多。这是由于, 土壤固相的有机絡合剂和硫化根使代換态亚鉄与絡合态和沉淀态之間处于平衡, 尤其是后者, 可以強烈地爭夺代換态亚鉄。例如在每百克土壤中加入 20 毫克分子的硫化鈉后, 代換态鉄占亚鉄总量的百分率由不加者的 21—26% 下降到 3—6%^[7]。由于硫化鉄的溶解度也决定于 pH, 所以在一般水稻土中, 在 pH 6—7 时代換态亚鉄均在每百克土 0.2 毫当量以下。但是两种情况可使代換态亚鉄量增大: (1) 在加入大量易分解的有机質后, 中性条件下亚鉄也可以达到每百克土 1—4 毫当量; (2) 即使沒有易分解的有机質, 当 pH 降到 4 时, 也可以高到 1 毫当量。前一种情况在某些水稻土中是可以出現的, 这时鉄、錳离子对养分的淋失, 可能有相当影响。

3. 结构的形成 有迹象表明, 由于氧化还原条件的变化而导致的鉄的形态的交替改变, 在水稻土结构的形成中具有一定作用。例如, 紅壤性水稻土中团聚体的直径愈大, 則无定形的氧化鉄量愈高, 而与有机質結合的氧化鉄則愈少^[25]; 在紅壤性水稻土的微团聚体中, 愈难分散者含鉄量愈高, 其中以无定形鉄为主。在模拟試驗中, 氧化鉄愈老化, 其活动性愈低^[4]。氧化鉄参与结构形成后的重要表现之一是改变了原来土壤的等电性質^[18], 并且使土壤的阳离子代換量, 較原来矿物和有机質的代換量之和为低^[20]。

(四) 土壤肥力的演化和控制問題

从一个水稻生长季节看, 还原过程的适当发展似乎一般是有利的。对于我国大面积的缺磷的酸性土壤, pH 的升高和磷的活化都具有重要意义。对于中性土壤, 漬水也可以导致磷的有效性的提高^[20]。氨态氮的形成可以大大减少氮素的淋失。此时土壤中的还原性物质, 一般不致达到危害水稻生长的程度。但是, 排水不良的潛育性水稻土, 如山区各种类型的“冷浸田”和平原区的“瀉水田”^[17], 以及一般土壤当施入大量易分解的有机質后的一定时期内, 对水稻生长不利的因素可能多于有利因素。在整个水稻生长期中, 采用氧化条件和还原条件的适当更替的办法以控制土壤的氧化还原状况, 可能更合适一些。我国农民事实上也認識到这一点, 各地一般都有一套适合于当地特点的灌水与烤田相結合的灌溉制度。

从土壤肥力的发展趋向看, 旱地土壤改种水稻后氧化还原过程的交互更替对土壤肥力的影响因土壤种类和发展阶段而异。对于大面积的紅壤性水稻土, 由于大量氧化鉄对土壤肥力性質发生一些不良影响^[11], 它的适度的还原淋溶一般是有利的。由于我国水稻土的母質一般較粘或含有大量的氧化鉄, 再加上大量泥肥的每年施用, 所以象日本那样的“老朽化”水稻土并不多見。但是长江下游也有一些称做“白土”的低产土壤^[15, 21], 由于特殊的剖面質地排列 (在粘土层上复盖一层質地較輕的沉积物), 使在种稻以前的某个成土时期或种稻以后还原淋溶的过度进行导致了有效磷的缺乏和结构的变坏 (胶粒損失过多)。在南方, 也有一些土壤由于胶粒損失过多, 在有机質較少的条件下出現板結現象。鉄、錳化合物的过度的还原淋溶还可以伴随以土壤緩冲性能的降低^[11]。例如, 一个紅壤母

质在每百克土壤加入 2 毫当量酸或碱后, pH 分别变化 1.0 和 1.3 个单位, 而在其上所发育的水稻土的潜育层, 则分别变化 2.6 和 2.8 个单位。因此看来, 虽然在一般土壤中, 还原淋溶过程不致进行到“退化”阶段, 但是在特殊情况下, 例如对于质地较轻的母质, 过度的还原淋溶也是需要设法防止的。

六、结 语

通过十年来的初步工作, 我们更进一步体会到, 氧化还原过程是水稻土中影响范围极为广泛的一个过程, 它控制着一系列的土壤性质。在土壤科学上, 在这些方面虽然已经有了不少的进展, 但是还有很多理论和实际问题, 需要予以阐明或解决。

对于各种氧化还原体系的进一步区分及其特性的了解, 是氧化还原过程的研究中的一个关键。如果说, 关于一些无机体系的特性, 现在已经有了一定程度的认识, 那么对于各种有机体系, 则还是了解得非常少的。在这方面的最大困难, 是有机体系太多太复杂, 在不同的条件下, 土壤中所存在的各种体系也不相同, 而且如前所述, 虽然有机体系的总量可以高到相当的程度, 但是每一种体系的数量则不多。根据生物化学上已有的知识来推想, 在土壤中, 可能是可逆的、半可逆的和不可逆的各种体系同时共存的。但是另一方面也应该认为, 这些困难不是不能克服的。根据目前的科学水平看, 生物化学的分离方法、鉴定方法和电化学方法以及模拟研究的综合运用, 可能有助于阐明这些问题。至少, 根据其化学和电化学表现而区分为若干类组, 应该是可以做得到的。在这个基础上, 可以进而探讨各类体系之间的动态平衡关系。

关于氧化还原平衡和酸碱平衡之间的相互关系的研究, 也可有助于对各种氧化还原体系的本性的了解。例如, 关于 pH 与 Eh 的相关因数, 已有的材料极为混乱, 看来这是由于没有区别不同条件下各种体系的相对贡献所致。在过去, 虽然已对这两种平衡的各自过程进行了大量工作, 但是将二者联系起来的工作则较少。因此, 关于二者的相互关系的研究不仅是为阐明氧化还原过程的本身所必需, 而且也是土壤化学研究中一个意义更为广泛的重要方面。

土壤的氧化还原状况对水稻生长的影响, 因素甚为复杂, 而且在实际问题中, 往往是土壤性质的物理方面、化学方面和电化学方面相伴存在, 难于将三者分别开, 特别是无法将后二者分别开。因此, 关于氧化还原的强度因素——电位本身对水稻生长的直接影响问题, 现在还几乎是一无所知。在这方面还有什么新的接近途径, 或者生物物理上的能量关系是否有助于问题的阐明, 似乎也是值得探索的问题。

正是由于氧化还原过程对水稻生长的影响甚为复杂, 所以自然地提出了关于氧化还原状况的土壤肥力意义的综合性指标问题。显然, 这种指标的确定有赖于对氧化还原过程的肥力意义的各个方面的了解, 而它的确定对于水稻土肥力的定向控制, 则是有一定意义的。

氧化还原状况的变化在水稻土中表现得最为明显, 但并不仅限于水稻土。例如在各种类型的红壤和黄壤的剖面中, 氧化还原电位和亚铁数量可以有相当大的差别^[13]。联系到近几年来国外关于“灰化过程”的一些新观点, 看来氧化还原过程的研究对于一些其他土类的形成过程的了解, 也是一种有用的工具。

参 考 文 献

- [1] 于天仁、李松华: 水稻土中氧化还原过程的研究: I. 影响氧化还原电位的条件。土壤学报, 5 卷 1 期, 97—110 页, 1957。
- [2] 于天仁、李松华: 水稻土中氧化还原过程的研究: II. 土壤与植物的相互影响。土壤学报, 5 卷 2 期, 166—174 页, 1957。
- [3] 于天仁、刘婉兰: 水稻土中氧化还原过程的研究: III. 氧化还原条件对水稻生长的影响。土壤学报, 5 卷 4 期, 292—304 页, 1957。
- [4] 丁昌璞、于天仁: 水稻土中氧化还原过程的研究: IV. 红壤性水稻土中铁、锰的活动性。土壤学报, 6 卷 2 期, 99—107 页, 1958。
- [5] 刘志光、于天仁: 水稻土中氧化还原过程的研究: V. 还原性物质的测定。土壤学报, 10 卷 1 期, 13—28 页, 1962。
- [6] 保学明、刘志光、于天仁: 水稻土中氧化还原过程的研究: VI. 络合态低铁的测定。土壤学报, 12 卷 2 期, 216—221 页, 1964。
- [7] 保学明、刘志光、吴洵、于天仁: 水稻土中氧化还原过程的研究: VII. 亚铁的存在形态。土壤学报, 12 卷 3 期, 297—306 页, 1964。
- [8] Liu Chih-kuang: Studies on oxidation-reduction processes in paddy soils: VIII. Polarographic characterization of the reducing compounds in paddy Soils. (unpublished) 1964.
- [9] 于天仁: 砖红壤的磷酸固定作用及其与游离铁的关系。中国土壤学会会志, 1 卷 3—4 期, 187—192 页, 1950。
- [10] 于天仁、凌云霄、牟润生、刘婉兰: 土壤酸度对锰的活动性的影响。土壤专报, 33 期, 16—30 页, 1958。
- [11] 于天仁、丁昌璞: 红壤性水稻土中代换性盐基的状况及其在发生学上的意义。土壤专报, 33 期, 31—43 页, 1958。
- [12] 刘婉兰、于天仁: 水稻土中磷肥施用方法对其利用情形的影响。土壤专报, 33 期, 83—90 页, 1958。
- [13] 于天仁、凌云霄、丁昌璞、牟润生、刘志光: 亚热带地区土壤中的氧化还原状况。科学通报, 11 期, 338—339 页, 1957。
- [14] 于天仁、谢建昌、杨国治: 水稻土中决定氧化还原电位的体系问题。科学通报, 6 期, 205—206 页, 1959。
- [15] 于天仁等: 太湖流域低产“白土”的成因及其改良。土壤学报, 7 卷 1—2 期, 42—58 页, 1959。
- [16] 刘志光、于天仁: 土壤电化学性质的研究: II. 微电极方法在土壤研究中的应用。土壤学报, 11 卷 2 期, 160—170 页, 1963。
- [17] 于天仁、丁昌璞: 关于冷浸田的一些问题。土壤通报, 4 期, 22—26 页, 1958。
- [18] 于天仁: 从土壤的化学性质看土壤肥力。土壤通报, 3 期, 1—8 页, 1963。
- [19] 吴洵、褚金梅: 用同位素 S^{35} 研究水稻土中的硫化氢问题。土壤学报, 11 卷 2 期, 210—214 页, 1963。
- [20] 中国科学院农业丰产研究丛书编辑委员会: 水稻丰产的土壤环境。第六章, 水稻土的氧化还原状况。163—187 页, 科学出版社, 1961。
- [21] 陈清硕: 安徽省的白土水稻土类型。土壤学报, 8 卷 1 期, 63—73 页, 1960。
- [22] 吴美萍、赵乃明: 贵州省改良冷、锈、烂田的羣众经验。土壤学报, 8 卷 2 期, 101—109 页, 1960。
- [23] 蔣柏藩等: 南方水稻土中的磷酸铁对水稻磷素营养的意义。土壤学报, 11 卷 4 期, 361—369 页, 1963。
- [24] F. N. 彭拉姆帕鲁马(刘志光、刘芷字译): 渍水土壤的化学与水稻生长的关系。64—70 页, 科学出版社, 1959。
- [25] 姚贤良、于德芬: 赣中丘陵地区红壤及红壤性水稻土的胶结物质及其与结构形成的关系。土壤学报, 12 卷 1 期, 43—54 页, 1964。

OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN PADDY SOILS AND THEIR RELATION TO THE GROWTH OF RICE

YÜ TIEN-JEN AND LIU CHIH-KUANG

(Institute of Soil Science, Academia Sinica)

(Summary)

A series of works carried out in the Laboratory of Soil Electro-chemistry of this Institute during the last ten years showed that the quantity factor (amount of the reducing compounds) and the intensity factor (redox potential) are of equal importance in characterizing the oxidation-reduction status of paddy soils in relation to its influences on soil properties and rice growth. The reducing compounds were estimated by potentiometric titration, chemical determination, and polarographic characterization. The redox potential of a given soil is determined primarily by the nature and amount of the organic reducing compounds, which are rather complex in composition and may range in half-wave potential from about 0.22V to 0.71V vs. calomel electrode under water-logged conditions. Owing to the reduction of ferric oxides by the organic reducing compounds, however, ferrous iron appears gradually and at the stage of transformation equilibrium ferrous iron may amount to 70—90% of the total reducing compounds. The ferrous iron exists in forms of free ions in solution, water-soluble chelates, exchangeable ions, chelates associated with the solid phase of the soil, and precipitates as sulfide and hydroxide.

The oxidation-reduction equilibrium and the acid-alkaline equilibrium in paddy soils are inter-related. The redox potential is affected directly by the pH of the soil, with a correlation factor ranging from 35 to 130 mv per pH unit depending on the nature of the soil. The amounts of water-soluble reducing compounds, especially ferrous iron and sulfide ions, also increase with the decrease of pH. On the other hand, the pH of the soil changes with the oxidation-reduction status too. For various soils ranging in pH from 4.5 to 8.0, the final pH at the steady state of decomposition of organic matter under water-logged conditions reaches to a limit of 6.3—7.5.

The oxidation-reduction processes of the soil affect the growth of rice plant through a variety of ways. It has been established that although the harmful effects of ferrous iron or hydrogen sulfide are not a commonly encountered problem for ordinary paddy soils, under extremely reducing conditions large amount of water-soluble ferrous ions may retard the growth of the rice plant, especially when large amount of fresh green manure has been added. From the experiment with S^{35} , the concentration of free hydrogen sulfide in some paddy soils seems to exceed the toxic limit established by plant physiologists. Direct evidences of the effect of the oxidation-reduction processes on the growth of rice plant may be illustrated in two examples. First, the redox potential of rice leaves was closely correlated with the oxidation-reduction status of the soil; and second, low redox potential induced "black roots" of rice. In addition, the leaching of nutrient cations is intensified by the appearance of large amount of exchangeable ferrous iron when large amount of organic manure has been added, and the availability of soil phosphates increases due to the reduction of ferric oxides and ferric phosphate, especially for paddy soils derived from red soils.