

土壤的氧化还原缓冲作用的初步研究

刘 志 光

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

提出一种测定土壤Eh缓冲曲线的方法,并可计算出土壤的还原缓冲容量。不同类型的水稻土的Eh缓冲曲线各异,并与肥力状况有关。肥力较高的水稻土在Eh500—700mV的范围内较肥力低的水稻土有较大的还原缓冲容量。

土壤中存在着多种氧化还原体系,在一定的条件下,经相互作用将建立起一种相对平衡的氧化还原水平,通常用氧化还原电位(Eh)值来表示,它反映了土壤的氧化或还原的相对程度^[1]。在自然条件下,当湿润的土壤变干时,空气中的氧将通过孔隙自由扩入,使土壤中已积累的还原性物质(还原剂),如硫化物或亚铁化合物等,逐渐氧化,土壤的氧化还原电位将随之升高。此时,还原性物质将起到阻止Eh上升的作用。相反地,当各种各样的植物残落物(有机物质)进入土壤后,在潮湿的条件下,它们既作为营养物质和能源物质,又作为电子源(电子供给库)参与土壤的氧化还原作用,促使土壤的氧化还原电位降低。此时,土壤中原有的氧化性物质(氧化剂),如土壤孔隙中的氧、溶液中的 NO_3^- 离子以及各种形态的氧化高铁、高锰等,将会阻止Eh的下降^[2-4]。从以上两种普遍情况来看,不论Eh的上升或下降在土壤介质中或多或少会受到阻止作用。对于农业土壤(旱地、水田),在应用各种农业措施时,同样也会出现这样的情况^[5]。所以,土壤的Eh变化象pH变化一样,也存在着缓冲性。一种体系(如土壤)的氧化还原缓冲性,是指当加入少量氧化剂或还原剂时,该体系(如土壤)阻止Eh变化的能力。对于不同类型的土壤来说,这种氧化还原缓冲能力是很不一样的,这既和土壤本身的性质有关,也会受到农业措施(包括灌排、施肥、耕作方式等)的影响,并且这种氧化还原缓冲容量的大小还与土壤肥力水平有关。

本文介绍了渍水土壤中测定Eh缓冲曲线和计算还原缓冲容量的方法,并扼要地说明还原缓冲容量与水稻土肥力的关系。

一、材料和方法

(一)供试土样和培育方法

供试土样大多是0—15cm的表土,它们的性质列于表1。

为了比较各种土壤的还原缓冲容量,我们采用以下的培育方法:称30g风干土于50ml高型烧杯中,再加入30ml蒸馏水,在室温(25—30℃)下培育1个月以上,然后测定。其中有部分土样加入干紫云英粉后再同法培育的。

(二)自动记录的滴定系统

为了测得土壤的Eh缓冲曲线,需要在逐渐加入氧化剂或还原剂的情况下,将变化了的

表 1 供 试 土 样 的 一 些 性 质

土 壤	地 点	有机质(%)	pH(水)	游离 Fe_2O_3 (%)	阳离子交换量 (meq/100g)	主要粘土矿物
砖红壤性水稻土	广东徐闻	0.95	5.23	12.56	7.78	高岭, 三水铝石
红壤性水稻土	江西进贤	1.58	6.24	7.65	9.32	高岭, 伊利
乌 沙 土	江西资溪	3.10	6.60	1.92	8.82	高岭, 伊利
黄棕壤性水稻土	江苏南京	2.27	6.69	2.62	21.00	伊利
爽水性水稻土	江苏无锡	3.14	6.30	2.53	19.60	伊利
潜育性水稻土	江苏兴化	4.53	7.32	2.48	23.20	伊利, 蒙脱

Eh(mV)值和加入的氧化剂或还原剂的相应量(ml)记录下来。因此,我们采用了与氧化还原电位去极化法自控装置联用的微机PC—1500的采样、打印系统^[6,7]。根据记录的结果,可用强度因素Eh(mV)值为纵座标,用容量因素氧化剂或还原剂的消耗量(ml)为横座标,即可画出Eh缓冲曲线。

具体做法是:在约100ml的滴定容器中,插入4种电极,其中铂电极作为工作电极;大面积的银—氯化银电极作极化时的辅助电极;饱和甘汞电极作电位测定时的参比电极;另有调测pH用的玻璃电极。将称好的新鲜土样置于滴定容器中,然后加入50ml的pH 2.5的0.1 $\text{MAI}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,通 N_2 ,搅拌几分钟后,再定时、定量加入滴定液(如 KMnO_4 溶液)进行滴定。

(三)还原缓冲容量

Eh缓冲曲线虽能表示土壤氧化还原缓冲性能的特征,但为了用数值来表示缓冲能力,还需要计算出缓冲容量(缓冲指数)——使Eh值改变成某个参比mV时所需加入的氧化剂或还原剂的当量数(当量/升)。我们采用的还原缓冲容量(RBC)是指在pH 2.5的0.1 $\text{MAI}_2(\text{SO}_4)_3$ 介质中^[8],使Eh从最初值上升到700mV时所消耗的氧化剂 KMnO_4 (0.100N或0.050N)的毫升数或换算成100g土的毫克当量数来表示。

我们选用Eh700mV作为临界值是考虑到此值时的滴定结果基本上代表硫体系和铁体系以及还原性较强的一些有机体系的缓冲效应。锰体系在本实验条件下已无意义。有些还原性弱的有机体系只能在Eh较高的条件下,即氧化能力更强时起反应,这也将被排除在外,但这对于反映土壤的还原状况并没有什么影响。

(四)本文建议的方法

称新鲜的土样1—2g置于约100ml的滴定容器中,加入50ml的0.1 $\text{MAI}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,用1:2 H_2SO_4 或5N NaOH 调节到pH 2.5,在磁力搅拌下,通 N_2 ,每间隔1.5—2分钟,定量加入氧化剂 KMnO_4 ,并保持pH为2.5进行氧化还原滴定。与此同时,自动记录的滴定系统同步进行。

二、结果和讨论

(一)滴定速度的影响

对于渍水土壤,土壤Eh缓冲曲线的测定是以高锰酸钾与土壤中的还原性物质在pH 2.5的条件下进行氧化还原反应后的Eh变化为基础的,因此,这涉及到缓冲机制和氧化还原反

应动力学。可以想象,由于反应速度及其在电极上的可逆程度的差异,采用不同的滴定速度,将会得到不同的滴定曲线(图1)。图1中采用的快速是指1.5分钟记录一次,慢速为3分钟以上。

从图1可见,滴定速度快的,到达Eh700mV的所消耗的 KMnO_4 量反而减少,这可能是由于一部分反应慢的还原性物质还来不及给出电子所致。接着加入的 KMnO_4 将使Eh急剧上升。有机质含量丰富的干土在700mV以下也显示出一定的缓冲容量。看来,这主要是因 KMnO_4 能与其某些活性的有机基团起反应。

我们采用的是土壤 Eh 缓冲曲线的快速测定法,虽不能代表真正的氧化还原反应平衡的曲线,但因包括了可溶性的硫化物和亚铁化合物等反应,故在固定的实验条件下,作为经验性的比较是可行的,并且这种“条件性的”Eh缓冲曲线在预测土壤氧化还原程度的变化上,还有其实用价值。

(二)有机质的影响

关于有机质的影响,从图2中可以看出。图中曲线1表示在乌沙土中有机物质强烈分解的结果,此时原来的Eh值较低,一部分还原性较强的有机体系将给出电子起缓冲作用,使Eh维持在500mV以下。曲线2是另一种情形,这些有机体系是经较长时间的淹水分解后而处于稳定的状态,只有在Eh高达700mV以上时才渐渐地被氧化,并阻止Eh的继续上升。当这种土壤经干燥再淹水培育后其中的一部分有机物质有可能使还原缓冲容量增加,所以,可视为一种潜在的还原缓冲容量,我们的结果也证明了这一点,其增加的量可从10—30%或更多,要视有机质含量和种类来定。曲线3表示了综合的情形。

(三)几种土壤的Eh缓冲曲线

我们将太湖地区肥沃的水稻土、红壤性水稻土、沼泽土和酸性硫酸盐土淹水培育1个月以上,根据本文建议的方法分别测得它们的Eh缓冲曲线(图3)。

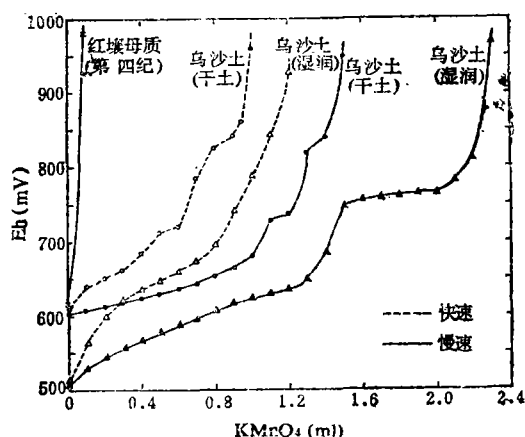


图1 滴定速度对 Eh 缓冲曲线的影响

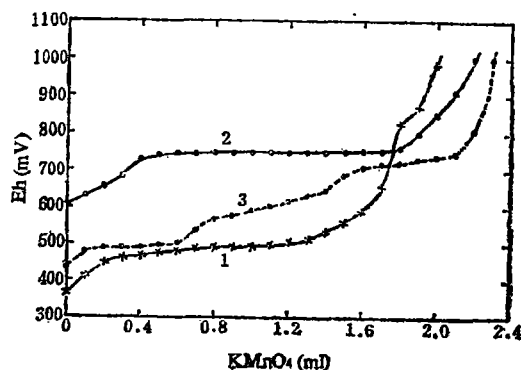


图2 有机质对 Eh 缓冲曲线的影响

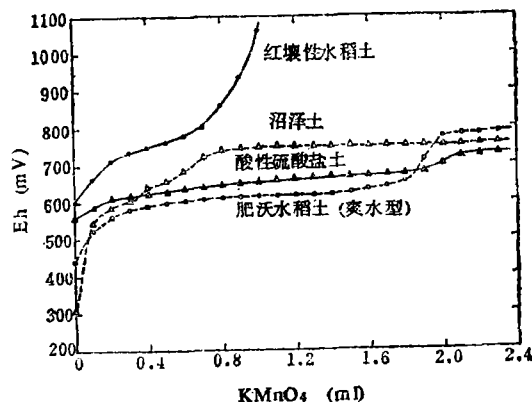


图3 几种土壤的 Eh 的缓冲曲线

可见肥沃水稻土的还原缓冲容量较肥力一般的红壤性水稻土大得多。从沼泽土的Eh缓冲曲线来看,虽在Eh700mV以上出现一个坪区,但还原缓冲容量不大。酸性硫酸盐土的还原缓冲容量大,由图3中可见,Eh从550mV上升到700mV时消耗的KMnO₄量为2.05ml,几乎为红壤性水稻土消耗量的10倍,反映前者中所含的Fe²⁺量很高。另外,在Eh700mV以上也出现一个坪区,消耗的KMnO₄量更多,可能与该土壤中所含红树林残体量很高有关。

(四)还原缓冲容量与水稻土肥力的关系

我们测定了肥力水平不同的几十种水稻土的Eh缓冲曲线,发现能反映出一定的类型特征,并与肥力有关。结果表明,除了几种特殊的类型如还原性极强的土壤和酸性硫酸盐土等外,肥沃的水稻土在曲线上Eh500—700mV的范围内较大多数肥力低的水稻土有较大的还原缓冲容量(表2)。

表 2 肥沃水稻土与一般水稻土的还原缓冲容量的比较

土壤类型	还原缓冲容量(meq/100g土)
肥沃水稻土	10.25—25.38
一般水稻土	2.97—8.91

从表2可以清楚看到,肥力较高的水稻土的还原缓冲容量大多超过10meq/100g土,这似乎可以作为水稻土的肥力指标之一。显然地,这与水稻土中有效的有机质含量有关,而这部分有机质既提供能源和电子来源,又可能是影响田地中氮素矿化的唯一因素;另一方面也与土壤中可还原的(活性的)氧化高铁量有关,这种氧化高铁接受了电子使土壤保持在一定的氧化还原水平上,有助于阻止水稻土中过量的有毒的还原性物质的产生。

三、结 语

1. 本文提出的土壤氧化还原缓冲作用是从氧化还原角度,基于电子在土壤中传递的速度、效率和反应动力学。关于氧化还原的缓冲机制是与酸碱缓冲机制不同的,有待于进一步研究。

2. 提出了一种测定土壤Eh缓冲曲线和计算土壤还原缓冲容量的方法,从已有的测定结果比较看,本方法是可行的,有一定的应用价值。

3. 初步结果表明,水稻土的还原缓冲容量是一个与水稻土肥力有关的指标,在本实验条件下,RBC值超过10meq/100g土者为肥力较高的水稻土。

参 考 文 献

[1]于天仁、刘志光,水稻土的氧化还原过程及其与水稻生长的关系,土壤学报,12(4):380—389,1964。
[2]刘志光,氧化还原电位,见“水稻土的物理化学”(于天仁等编著),第一章,1—34页,科学出版社,1983。
[3]刘志光、保学明,水稻土中的氧化还原过程,见“土壤的电化学性质及其研究法(修订本)”,399—464页,科学出版社,1976。
[4]Patrick, W. H. Jr., The role of inorganic redox systems in controlling reduction in paddy soils. In “Proc. Symp. Paddy Soil”, pp. 107-117. Science Press, Beijing, 1981.
[5]中国科学院农业丰产研究丛书编辑委员会编,水稻丰产的土壤环境,163—187页,科学出版社,1961。
[6]刘志光,氧化还原电位的去极化法测定及其应用。土壤,15(5):198—200,1983。
[7]方建安、刘志光,计算机化氧化还原电位去极化法自动测定系统,分析仪器,第3期,16—19页,1987。
[8]刘志光、于天仁,水稻土中氧还原过程的研究(V)还原性物质的测定,土壤学报,10(1):13—28,1962。