

沈阳棕壤氧化还原电位动态变化的研究^①

马志强, 王秋兵*, 王 帅, 施德志, 孙忠戈

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘要: 2013年9月到次年9月间每隔7天,在沈阳农业大学后山棕壤(筒育湿润淋溶土)每间隔10 cm观测0~100 cm土体内土壤温度,并用土钻采集新鲜土样,立即测定土壤氧化还原电位,室内测定土壤水分含量和土壤pH,研究其动态变化规律。结果表明:9—11月,各土层Eh均在300~400 mv范围内呈平稳状态;12月到次年3月,土壤处于冻融时期,各土层Eh明显升高;4—6月干湿交替时期,各土层Eh呈波动变化趋势;与往年不同,7—8月沈阳地区降水量明显减少,土壤Eh呈现先升高后趋于平稳的变化趋势,且随着土壤深度的增加而减小。其中有机质较多的土壤表层Eh变化幅度较小。9—11月以及次年4—8月间,土壤Eh变化主要受含水量影响,二者呈负相关关系($P<0.05$)。12月到次年3月间,二者呈现正相关关系($P<0.05$)。温度较低、水分含量较多的冻融时期,土壤Eh变化趋势为先升高后降低,温度较高、水分较多的干湿交替期,土壤Eh波动变化则尤为明显。非冻融时期,各层土壤Eh受pH影响不显著。冻融时期,各层土壤Eh受土壤pH影响较大,且二者呈正相关关系($P<0.05$)。

关键词: 棕壤; 氧化还原电位; 动态变化

中图分类号: S155

土壤氧化还原电位(Eh)是土壤溶液中由氧化态物质和还原态物质的浓度关系变化而产生的电位^[1-2],通常作为一个强度指标,用以判断土壤氧化还原能力的强弱^[3-4]。研究发现氧化还原电位主要受土壤通气状况、有机质、盐基状况的影响^[5-6]。氧化还原电位对土壤的形成和发育、矿质元素价态的变化以及铁锰新生体形成机制等都有深远的影响^[5]。唐耀先等^[7]研究指出棕壤中铁锰新生体的形成是土壤干湿交替和氧化还原过程影响下淋淀的结果。

我国土壤氧化还原研究始于20世纪50年代初,着重长江以南水稻土的氧化还原过程,80年代以后扩向热带、亚热带地区自然林下可变电荷土壤、旱作土壤和水稻土的氧化还原状况和还原性物质的性质,90年代对北方土壤的相关研究予以关注^[8-9],目前对棕壤氧化还原电位的研究还鲜见报道。

以往氧化还原电位的研究范围多数集中在水热状况季节性变化差异较小的热带、亚热带地区^[10]。相反沈阳棕壤处于暖温带湿润气候区,特点是四季分明、雨热同季、降水集中、日照充足、温差较大、冬寒漫长,土壤拥有特殊的冻融交替时期^[3,7,11]。致

使土壤干湿交替明显,土壤理化性质变化差异较大,对土壤氧化还原电位变化影响较大^[12-15]。此外,不受地下水影响的棕壤中铁锰新生体的形成机理有待进一步研究讨论。因此,本文对沈阳棕壤氧化还原电位的动态变化进行研究,旨在探讨棕壤氧化还原电位与土壤温度、含水量、土壤pH的关系,以期深入了解棕壤氧化还原电位的动态变化机理,从而为今后棕壤的发生发育及分类等相关研究提供理论依据。

1 研究区概况与试验方法

1.1 研究区域概况

试验地位于沈阳农业大学后山葡萄园实验基地,基地内曾种植过果树,且0~40 cm土层内有扰动过的迹象。该样区属于暖温带湿润气候区。其特点是:四季分明、雨热同季、降水集中、日照充足、温差较大、冬寒漫长。年降雨量为574~684 mm,年蒸发量平均为1435.6 mm,平均气温7.0~8.1℃,10℃以上积温3300~3400℃。冬季寒冷且干旱,11月中旬始冻,3月中旬解冻,土壤冻层深1.25 m。春季蒸发量

基金项目:国家自然科学基金项目(41371223)资助。

* 通讯作者(qiubingwangsy@163.com)

作者简介:马志强(1990—),男,内蒙古赤峰人,硕士研究生,主要从事土壤学方面的研究。E-mail: mazhiqiang808390@126.com

比降水量高 11 倍以上。夏季受海洋湿气团影响, 温暖而多雨。秋季雨水又显著减少, 9、10 月蒸发量约为降水量的 2.4 倍。试验区原始落叶阔叶林植被已被破坏, 主要乔木有旱柳(*Salix babylonica*)、春榆(*ulmus pumila*)、稠李(*Chokecherry*)、山定子(*Malus baccata*

Borkh) 的个别植株。灌木主要有胡枝子(*Lespedeza*)、山里红(*Crataegus pinnatifida Bunge*)、榛子(*hazel*)、鼠李(*sandalwood*)、金银忍冬(*honeysuckle*)、卫矛(*winged euonymus*)、南蛇藤(*Celastrus orbiculatus*)、花木兰(*Magnolia*)等。

表 1 土壤基本理化性质
Table 1 Soil basic physical and chemical properties

土壤深度(cm)	有机质(g/kg)	体积质量(g/cm ³)	孔隙度(%)	田间持水量(%)
1~10	15.9	1.0	59	26.1~32.9
40~50	9.0	1.2~1.3	46~50	24.9~28.0
90~100	4.8	1.4~1.5	40	22.2

1.2 试验方法

1.2.1 氧化还原电位测定

2013 年 9 月到次年 9 月, 在沈阳农业大学后山葡萄园实验基地无人干扰的棕壤(筒育湿润淋溶土)上, 于 0~100 cm (间隔 10 cm) 土层内, 利用土钻采取新鲜土样, 并且立即用 FJA-5 型氧化还原电位仪测定新鲜土样的氧化还原电位, 就地记录 Eh。每隔 7 天测定 1 次, 每次测定进行 3 次重复, 每次重复都按上述步骤采样测定。每次采样开始时间固定于上午 10 点。冻融交替的 3 月份和 12 月份和雨水较多的 6、7 月份, 4 天测定 1 次。

FJA-5 型氧化还原电位仪的使用: 仪器采用铂电极作为指示电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 银-氯化银作为辅助电极, 采用去极化法测定氧化还原电位, 误差小、精确度高。其功能包括自动控制极化、去极化时间、自动采集数据、自动更换极性、自动温度补偿参比电极、自动进行数据处理。仪器定时 3 min 完成数据测定。除此之外, 为确保数据的准确性, 定时进行铂电极的活化(指示电极浸入 0.1 mol/L 稀盐酸中 30 min, 用纯水清洗, 再浸入 3.5 mol/L 浸泡 6 h 后使用)。

1.2.2 影响因子测定

土壤温度的测定: 采用地温计测定, 按不同土壤深度深埋地温计, 测定时实地读取并记录土壤温度值。实验数据取早 8 点与下午 2 点温度的平均值。

土壤含水量的测定: 土钻采取 0~100 cm (间隔 10 cm) 适量土壤新鲜样品, 保存于铝盒内带回实验室, 采用烘干法(105℃, 8 h)进行测定。

土壤 pH 的测定: 土钻采取 0~100 cm (间隔 10 cm) 适量土壤新鲜样品, 保存于塑料自封袋带回实验室, 利用雷磁 PHS-25 型 pH 计测定(水土比 = 2.5:1)新鲜土样的 pH。

1.3 数据处理

数据分析运用 Microsoft Excel 2003 以及 SPSS 分析软件完成。

2 结果与分析

2.1 土壤氧化还原电位的动态变化

如图 1 所示, 9—11 月, 土壤各层 Eh 处于平稳状态, 均在 300~400 mV 范围内, 且表层 Eh 低于底层 Eh。此时沈阳地区虽处于秋季干旱期, 但降雨量较多, 土壤含水量有所增加, 使表层土壤 Eh 较低。12 月到次年 3 月上旬(冬季湿润期), 各层土壤 Eh 与上一时期相比明显升高, 均在 400~500 mV 范围内, 变化趋于平稳, 除表层(0~10 cm)土壤 Eh 最低外, 其他土层 Eh 随着深度增加逐渐降低。3 月中旬到 4 月(初春湿润期), 土壤处于消融状态, 土壤含水量增加, Eh 迅速降低。5—6 月, 土壤由春季干旱期进入夏季湿润期, 干湿交替明显, 土壤 Eh 呈现明显氧化还原交替变化趋势。7—8 月, 沈阳地区降雨次数和降雨量与往年相比较少, 土壤处于干旱缺水状态, 各层 Eh 于 7 月初升高后呈平稳趋势, 并且持续到 8 月底, 各层 Eh 均在 400~500 mV 范围内。

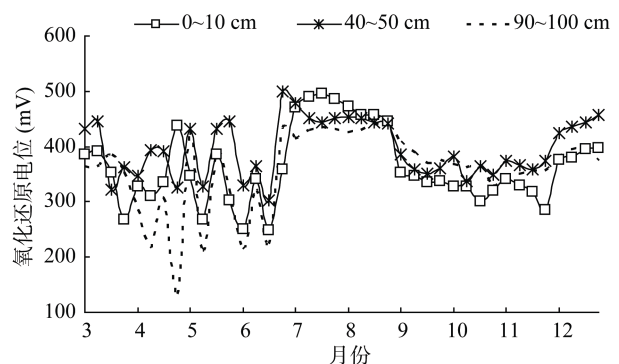


图 1 土壤氧化还原电位的动态变化
Fig. 1 The dynamic variation of soil Eh

整体而言,不同季节中同一土层氧化还原电位的差异总体上表现为旱季高于雨季。这是由于旱季土壤孔隙中水分含量总体较低,氧气在土壤孔隙中占有一定程度的比例,土壤通气状况良好^[9]。当土壤气体与大气交换时,氧气也不断地进行交换,氧气浓度维持在较高的水平,因此氧化还原电位相对较高,土壤大多呈现出氧化状态。而在雨季,土壤孔隙中水分含量总体较高,土壤排水不良,土壤气体与大气交换受阻,氧气所占比例大大降低,浓度也随之下降,因此氧化还原电位相对于旱季有较大幅度降低,土壤大多呈现出还原状态^[9-10]。

2.2 土壤氧化还原电位与水热状况的关系

土壤温度是土壤通气状况的驱动因子之一,它通过改变土壤微生物的活性和水热状况间接影响土壤的氧化还原反应^[3,7,17]。此外,水热状况的综合作用通过调节土体中的通气状况改变氧化物与还原物浓度,进而影响土壤的氧化还原电位。如图 1、图 2 和图 3 所示,9—11 月,土壤含水量变化趋于平稳,随着土壤深度的增加含水量逐渐减少,其变动幅度也越来越小。同时期土壤温度整体呈下降趋势,且随土壤深度增加而降低。这是因为随着土壤深度的增加,其含水量和温度受该区域气候波动的影响越小,表层土壤的含水量、温度受该地区的降水量和蒸发量直接影响较大。经分析,该时期各土层土壤 Eh 和含水量均呈现负相关关系($P<0.05$)。12 月到次年 3 月,各层土壤含水量均呈先增加后降低的趋势,含水量随土壤深度增加逐渐减少。土壤温度仍处于整体下降趋势,随土壤深度增加逐渐升高。此时期 0~10 cm 层土壤 Eh 和含水量呈显著负相关关系($P<0.05$),其他各土层 Eh 和含水量呈显著正相关关系($P<0.05$)。由于此时期降水量、土壤温度均处于全年最低值(图 4),温度梯度的变化,使水分重新分布,水分从暖端向冷端迁移^[6,17]。但受冻结作用的影响,水分的迁移变化使得土体发生膨胀,表现为土体体积增大,冻胀作用明显,土壤结构变得越来越松散,土壤吸水能力逐渐增强^[17]。但由于温度逐渐降低,水分迁移受到限制,变得松散的土壤孔隙增多,由此改善了土壤的通气状况,土壤 Eh 呈现升高的趋势^[15-16]。4—6 月,各土层含水量与上一阶段相比整体有所降低,随土壤深度增加呈降低趋势。土壤温度整体随时间变化呈上升趋势,随土壤深度增加呈降低趋势。各土层 Eh 和含水量均呈负相关关系($P<0.05$)。如图 3 所示,该时期土壤由消融状态进入夏季湿润期,含水量在这个时期也呈现逐渐升高的趋势,水分较多的 0~

10 cm 土层变化趋势较明显。加之土壤水热波动变化明显,使得土壤 Eh 处于氧化还原交替变化状态。7—8 月,各层土壤含水量与上一阶段相比整体下降后处于平稳趋势,且各层含水量相近,波动幅度较小,均在 18%~20% 范围内。土壤温度整体呈上升趋势,且随土壤深度增加略有降低。该时期各土层 Eh 和含水量呈负相关关系($P<0.05$)。这是因为当年 7 月份与往年不同,沈阳地区降水很少,土壤含水量较低。加之温度较高,蒸发量较大,致使土壤通气状况良好,土壤 Eh 呈升高趋势。

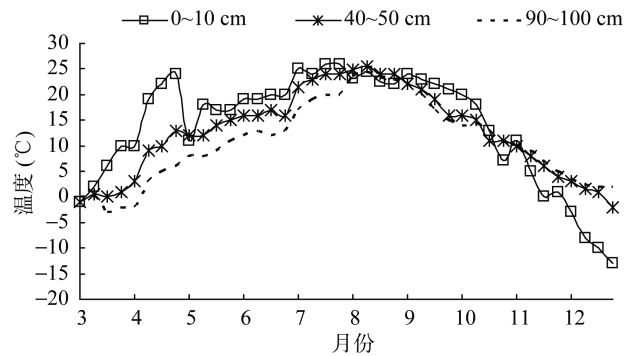


图 2 土壤温度的动态变化
Fig. 2 The dynamic variation of soil temperature

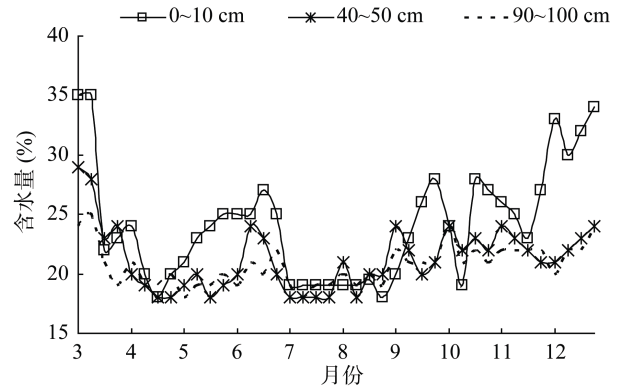


图 3 土壤含水量的动态变化
Fig. 3 The dynamic variation of soil moisture

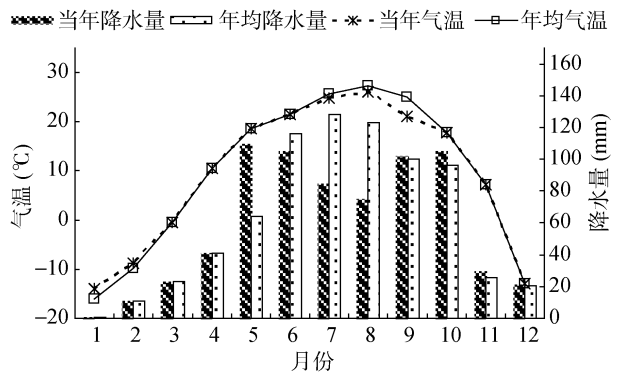


图 4 气温和降水量的季节性变化
Fig. 4 The seasonal variation of temperature and rainfall

2.3 土壤氧化还原电位与土壤 pH 的关系

如图 1 和图 5 所示, 9 月各层土壤 pH 变化处于平稳状态, 均为 6.0~6.5, 且随土壤深度增加逐渐降低; 10—11 月中旬, 土层 pH、Eh 呈波动变化趋势, 且土壤 pH 越高, Eh 越低。有机质较多的 0~10 cm 表层土壤 pH 波动幅度较大。研究发现随着气温的逐渐降低, 土壤蒸发降低, 但由于此段时间仍有降水, 有机质分解出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 淋溶到下层土壤, 导致 pH 降低^[20]。有机质较多的表层土壤 pH 波动变化明显, 但 Eh 波动变化不明显。可见, 有机质含量是影响土壤 pH 和 Eh 关系的重要因素。前人研究 Eh 与 pH 关系时, 指出 Eh 与 pH 之间存在着负相关关系^[6]。酸性土壤在淹水还原状态下, pH 会逐渐升高, 并达到中性。还原条件的发展会影响到 pH 的变化, 这种影响一般是间接的, pH 变化的大小和速度与土壤最初的有机质含量有关系^[4-5]。12 月到次年 4 月, 土壤 pH 呈现整体升高趋势, 0~10 cm 土层 pH 变化明显。此时期 0~10 cm 土层 Eh 低于其他土层, Eh 随着土壤 pH 变化波动幅度较小。这是因为表层土壤有机质含量较高, 有机质作为电子转移能量的供给体, 参与并影响着氧化还原反应, 在同样的渍水条件下, 还原强度较强^[19]。研究发现, 土壤 pH 也随着冻融循环次数的增加, 整体呈现升高的趋势^[20]。经分析, 冻融时期各层土壤 Eh 与 pH 呈现正相关关系($P<0.05$)。5—6 月, 土壤 pH 整体呈下降趋势。这个时期土壤处于夏季湿润期, 降水量明显增加, 气温变化幅度较小, 由于淋溶作用 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 随水向下移动, 水分较少的土壤层次 pH 减小, 水分较多的层次 Eh 降低。7—8 月, 土壤 pH 整体呈升高趋势, 随土壤深度增加 pH 有所降低。这是因为与往年相比, 当年 7—8 月沈阳地区降水量明显减少(图 4), 蒸发量加剧, 土壤通气状况得以改善, 致使土壤 Eh 升高, 加之土壤风化作用的影响, 有机质的分解消耗大量氢离子^[13-14], 致使土壤 pH 呈现升高的趋势。

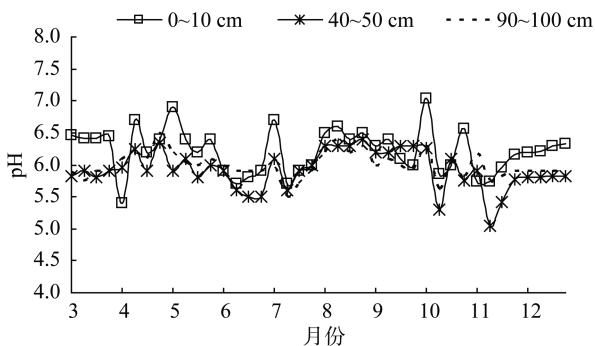


图 5 土壤 pH 的动态变化

Fig. 5 The dynamic variation of soil pH

3 结论

1) 沈阳棕壤氧化还原电位在不同季节氧化还原状况不同。9—11 月, 土壤处于秋季干旱期, 各土层 Eh 变化处于平稳状态, 均在 300~400 mV 范围内。12 月到次年 3 月, 土壤处于冬季湿润期, 各土层 Eh 较上一阶段明显升高。而 4—6 月的夏季湿润期各土层 Eh 呈现氧化还原波动变化趋势。与往年不同, 7—8 月沈阳地区降水较少, 各土层 Eh 明显增加后趋于平稳。整体而言, 同一土层 Eh 旱季高于湿润季, 有机质含量较高的土层土壤 Eh 较低

2) 土壤水热状况的综合作用, 对 Eh 的变化有着重要影响。温度较低、水分含量较多的冻融时期, 土壤 Eh 呈现先升高后降低趋势。温度较高、水分较多的雨季湿润期, 土壤 Eh 呈氧化还原交替变化趋势。整体而言, 冻融时期, 土壤含水量与土壤 Eh 呈正相关关系($P<0.05$)。此时期外, 土壤含水量与土壤 Eh 呈负相关关系($P<0.05$)。

3) 非冻融时期, 土壤 Eh 变化受土壤 pH 影响不明显, 仅在 12 月到次年 3 月的冻融时期, 各土层 Eh 与 pH 呈现正相关关系($P<0.05$)。

参考文献:

- [1] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 181-191
- [2] 黄巧云. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 172-178
- [3] 汪景宽, 王秋兵, 须相成. 沈阳地区简育湿润淋溶土(棕壤)水热状况的研究[J]. 土壤通报, 1997, 28(2): 52-54
- [4] 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1976: 399-440
- [5] 于天仁, 陈志诚. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 152-155
- [6] 刘志光. 土壤氧化还原电位的研究及其应用[J]. 土壤学进展, 1983(4): 1-10
- [7] 唐耀先, 须相成, 蒋玉超. 沈阳地区棕壤的基本性质和水、热动态的研究[J]. 沈阳农学院学报, 1979(2): 1-9
- [8] Brown LA. Oxidation reduction potentials in soils: I Principles and electrometric determination[J]. Soil Sci., 1934, 3(7): 65-75
- [9] 刘牧. 川西亚高山冷杉林下土壤的氧化还原过程[D]. 雅安: 四川农业大学, 2012
- [10] 丁昌璞. 中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点[J]. 土壤学报, 2008, 45(1): 66-71
- [11] 王秋兵, 汪景宽, 胡宏祥, 雷秋良, 贾树海, 唐耀先. 辽宁省沈阳样区土系的划分[J]. 土壤通报, 2002(4): 246-252
- [12] Radke JK, Berry EC. Soil water and solute movement and bulk density changes in repacked soil columns as a result of freezing and thawing under field conditions[J]. Soil Science, 1998, 163(8): 611-624

- [13] 唐罗忠, 生原喜久雄, 户田浩人, 黄宝龙. 湿地林土壤的 Fe^{2+} , Eh 及 pH 值的变化[J]. 生态学报, 2005, 25(1): 103–107
- [14] De Vries W, Breeuwsma A. The relation between soil acidification and element cycling[J]. Water, Air, and Soil Pollution. 1987, 35: 293–310
- [15] 司维岭. 土壤氧化还原电位测试中常见问题分析及讨论[J]. 新疆石油科技, 1997, 7(2): 68–69
- [16] 李卓, 汪雁, 孔瑾. 土壤氧化还原电位测定方法的探讨与研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(10): 172–174
- [17] 胡和平, 杨诗秀, 雷志栋. 土壤冻结时水热迁移规律的数值模拟[J]. 水利学报, 1992(7): 1–8
- [18] 景国臣, 任宪平, 刘绪军, 刘炳友, 张丽华, 杨亚娟, 王亚娟. 东北黑土区冻融作用与土壤水分的关系[J]. 中国水土保持科学, 2008, 6(5): 32–38
- [19] 熊毅. 土壤胶体(第一册): 土壤胶体的物质基础[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1983
- [20] 马志强, 王秋兵, 王帅, 孙忠戈, 施德志. 冻融作用对棕壤水溶性盐和土壤氧化物的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(2): 193–197

Study on Eh Dynamic Variation of Brown Soil from Shenyang

MA Zhi-qiang, WANG Qiu-bing*, WANG Shuai, SHI De-zhi, SUN Zhong-ge
(Shenyang Agricultural University, Land and Environment College, Shenyang 110866, China)

Abstract: From September in 2013 to September in 2014, the temperature of brown soil in 0–100 cm (interval 10 cm) layer was measured in situ. Besides, fresh soil samples were collected in 0–100 cm (interval 10 cm) layer from a brown soil profile using soil drilling and then soil Eh, pH and moisture were measured. The results showed that: 1) From September in 2013 to November in 2013, soil Eh were stable in the range of 300–400 mV. But the soil Eh increased significantly and then decreased during freeze-thaw period from December to March in next year. During the alternation period of wetting and drying from April to June, soil Eh was in a fluctuating trend. Different from other years, there is little rainfall from July to August in 2014. Then Eh increased with the decrease of rainfall, but decreased with the increase in soil depth. In addition, surface soil Eh is smaller amplitude due to more organic matter. 2) From September to November in 2013 and from April to August in 2014, soil moisture content was negatively correlated with Eh ($P < 0.05$). From December in 2013 to March in 2004, soil moisture was positively correlated with Eh significantly ($P < 0.05$). 3) During freeze-thaw period, the soil pH was positively correlated with Eh significantly ($P < 0.05$).

Key words: Brown soil; Eh; Dynamic variation