

根际的氧化还原状况与可溶性有机物和氧化物作用的关系

刘志光

(中国科学院南京土壤研究所)

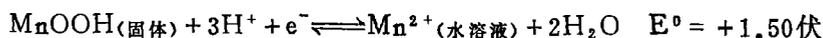
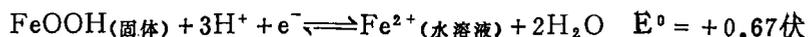
根际作为植物的根与其紧连的土壤组成的微域环境有两个特点颇为人们所注意，一是它的生物活性强，即根际中含有相当多的有机物，包括丰富的可溶性有机物、酶和微生物；另一是发生各种各样的“根际效应”。实际上，这两个特点均与根际的氧化还原状况这个重要的环境条件有着密切的关系。

在五、六十年代，我们在研究土壤的氧化还原性质时就已注意到研究根际土壤的氧化还原状况的重要性^[1-3]。当时用土壤 Eh 作为土壤氧化还原状况的综合指标，测定了水稻、小麦、大豆、荞麦根际和非根际土壤的 Eh 值，对旱作来说，根际的 Eh 一般可降低 50—100 毫伏，而水稻则相反。另外还在水稻根际和株间测定了含氧量(伏安法，用微安培计)变化，发现水稻根际土壤的含 O₂ 量较非根际土壤为高，Eh 也明显增高。并曾结合水稻密植试验测定了根际的亚铁、亚锰和有机还原性物质，结果表明，随密植程度的增加(根系量增多)，这些物质质量降低，而相应的 Eh 增高。值得注意的是，在旱作根际的 pH 较低的情况下，出现 Eh 不高和 Fe(II)、Mn(II)存在的情况，除了与微生物的活动有关外，从化学观点来看，这是由于根际分泌物或有机物分解产物的作用，换句话说，这与根际中的这些可溶性有机物的酸性、还原和络合能力密切相关，同时还受那些能与可溶性有机物发生作用的铁、锰氧化物的影响。在旱作根际缺 O₂ 和 NO₃⁻ 的情况下，根际的氧化还原状况大体上反映了可溶性有机物与铁、锰的氧化物间相互作用的结果；并且可能引起对植物有利或有害的根际效应。本文仅就根际中可溶性有机物与氧化物相互作用的过程、可能的机理以及与根际氧化还原状况的关系，作一简介。

一、根际土壤中的可溶性有机物和氧化物

根际土壤中的可溶性有机物是非常丰富的，除通常的有机残体分解过程中形成的多种多样产物外，还包括了一些生物分泌的有机酸(如柠檬酸、苹果酸、草酸等)、酚类化合物(大多带邻位的羟基或甲氧基)、氨基酸和其他的有机还原性物质以及某些特定分泌物(如大麦根分泌的麦根酸、微生物分泌的各类铁载体等)。此外，农药和除草剂的施用也会增加根际的酚类物质。这些有机酸除一般起酸的作用外，一元羧酸还具有弱的络合能力，而二元和多元羧酸由于形成螯合物具有较强的络合能力。部分脂肪酸和多数的羟基羧酸还具有一定的还原能力，如草酸盐和丙酮酸盐在一定的条件下能还原锰的氧化物^[4]。带邻位的羟基或甲氧基的酚类化合物一般既具有络合能力又具有还原能力，其数量随环境条件和时间而变^[5]。这些可溶性有机物的标准还原电位(E⁰)在 pH 7 时大多在 -100 毫伏以下，甚至更低，如谷胱甘肽为 -230 毫伏。

而氧化物的 E° 值要高得多, 以氧化铁、锰为例:



所以, 从热力学观点看, 有机物与氧化铁、锰之间发生氧化还原反应是可能的。而且根际的低 pH 条件又有利于反应的进行, 但由于固相的氧化铁、锰的溶解度极小, 单靠液相中的反应难以解释迅速溶解较多的 $\text{Fe}(\text{II/III})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 量, 可以想象, 这将涉及到固相表面的反应问题。

另一方面, 根际中氧化物的形成因受可溶性有机物的影响, 非结晶态所占的比重相对大些, 有利于重新活化^[6]。

二、氧化物表面对溶性有机物的吸附

根际中常见的一些有机酸、酚类化合物、氨基酸和富啡酸等均能不同程度地被吸附在氧化物上^[7-9]。根据富里哀变换红外光谱 (FTIR) 图可以清楚看出, 无定形氧化铝可以吸附儿茶酚, 出现了 1495cm^{-1} 的峰, 与 Al^{3+} -儿茶酚的红外光谱特征相似^[9]。

这种吸附可以由静电引起的, 也可以通过配位交换被吸附的。吸附作用除取决于两者的本性外, 介质的 pH 和电解质情况也有影响。很多的结果表明, 可溶性有机物在氧化铁和氧化铝上的吸附, 随 pH 降低而增大^[8-10]。介质中的磷酸根和硫酸根离子对有机酸和酚类化合物的吸附有抑制作用^[10,11]。介质中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对各种有机酸的吸附有程度不一的抑制作用^[10]。看来这种影响主要是由于这些阴阳离子对氧化物表面吸附位的竞争和形成溶液络合物的情况所致。

三、铁、锰氧化物的有机还原和溶解作用

根际土壤中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II/IV})$ 的氧化物在嫌气条件下被还原成 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 早已肯定。传统的观点认为, 有机物的这种还原反应完全是在液相中进行的, 是受扩散控制的。但近年来的研究结果证明, 有机物对铁、锰氧化物的还原溶解作用是在表面上进行的, 并且受表面化学反应所控制^[4,7,8,12]。

(一) 还原溶解的机理

Stone 认为, 有机还原剂对金属氧化物如 $\text{Mn}(\text{II/IV})$ 的氧化物的还原溶解设想按下列步骤进行^[13]: (1) 还原剂扩散到氧化物表面; (2) 表面化学反应; (3) 反应产物从氧化物表面扩散掉。其中(1)和(3)为迁移步骤, (2) 才是氧化物的还原溶解和控制步骤。

氧化物的还原溶解过程涉及到配体取代作用和电子转移(传递)反应^[4], 以 3 价金属氧化物表面反应位被酚还原来讲, 存在两种普遍的机理, 即内圈型和外圈型反应。

这两种反应机理均由 3 步组成: (1) 先驱络合物的形成, (2) 电子转移(传递)和(3) 后继络合物的破坏。所不同的是, 前者由有机酚直接与表面金属中心原子键合形成内圈配合物, 而后者有机酚须通过一层配位的或水分子与表面金属中心原子相连形成外圈配合物。这两个机理往往是同时发生, 总的反应由两者中快的一个来决定。

Zinder 等人认为, 溶液中的还原剂转移(传递)电子到氧化物表面可能有两种机理: (1) 还原剂如抗坏血酸盐可先形成表面配合物, 然后作为电子传递桥把电子转移到金属中心原子上; (2) 还原剂还原在溶液中的高价态金属 $\text{M}(\text{III})$ ^[14]。

(二)影响还原溶解的因素

pH 对氧化物的还原溶解速率的影响是明显的,许多实验结果表明,还原溶解的铁、锰氧化物量随 pH 降低而增大^[4,11,13]。以酚与锰的氧化物反应为例,pH 与反应速率的关系式可表示为: $d[Mn^{2+}]/dt = k[酚]^m[H^+]^n$, n 值随酚化物的浓度和结构变动在 0.45—1.30 之间。Stone 认为, pH 的影响主要是由于下列的一个或两个原因引起的:(1) 质子化反应促进表面配合物的形成;(2) 表面配合物的质子水平的提高,加快了电子转移速率^[15]。

影响还原溶解速率的另一个主要因素是,有机物的种类和结构。Stons 研究了 11 种取代酚与 4 种锰的氧化物作用的反应速率,其顺序是:对甲基酚>对乙基酚>间甲基酚>对氯基酚>酚>间氯基酚>对羟基苯甲酸盐>邻羟基苯甲酸盐>4'-乙酰基酚>对硝基酚。这种差别的原因,从结构上考虑,苯环上的取代基有两类,一类是给电子的活性基团,如羟基、甲基、甲氧基等,它们使苯环活化,另一类是吸电子的钝化基团,如羰基、硝基、氯等,它们使苯环钝化。同时,这些取代基在苯环上的位置不同也有影响。可见这种环上取代作用与活化基团的给电子和吸电子的本性有关^[15]。我们还可以根据其半波电位($E_{1/2}$, 伏)来推测反应速率的大小,一般说来,随半波电位增大而降低(图 1)。

共存的其它专性吸附离子和有机配体对还原溶解反应有抑制或促进作用。我们用镉和磷酸根离子预处理土样后,用儿茶酚与之作用,发现土壤中锰氧化物的溶解速率下降^[11],认为与活性反应位的覆盖程度有关。结果还表明,配体如柠檬酸通过与铁的络合,可促进土壤中氧化铁的溶解,在见光后由于光化还原作用,其中的高铁会转化成亚铁^[16]。另一方面,对有机物的氧化来说,McBride (1987)在氢醌与铁的氧化物反应时发现氢醌可能为铁的氧化物所催化而氧化聚合,形成腐殖物质^[7]。目前认为这是腐殖物质形成的一条重要的化学途径,具有多方面的意义。

四、氧化铁、锰的氧化还原缓冲作用

作为根际土壤中的氧化剂除 O_2 和 NO_3^- 外,主要是氧化铁、锰,这两类难溶性固体物质在氧化条件下趋于老化,但在可溶性有机物的作用下,往往使之逐渐活化,甚至发生溶解作用,结果阻止根际土壤的 Eh 急剧下降,使之维持在一定的水平上,造成根际弱度或中度的还原状况。笔者利用先前提出的方法^[17],研究了铁、锰氧化物的氧化缓冲容量。从儿茶酚和抗坏血酸分别与砖红壤、红壤和去铁、锰的土样的 Eh 滴定曲线(图 2 和图 3)中可以看出:砖红壤因含有较多量的可反应性氧化铁、锰在滴定到某一 Eh 水平(如图 3 中的 300mV)时,所消耗的抗坏血酸量较多,随着起反应的氧化铁、锰消失, Eh 将继续下降。对于不同强度的有机还原剂,以砖红壤为例,同样的滴定量(1 毫升)抗坏血酸可使 Eh 从 587 毫伏下降到 330 毫

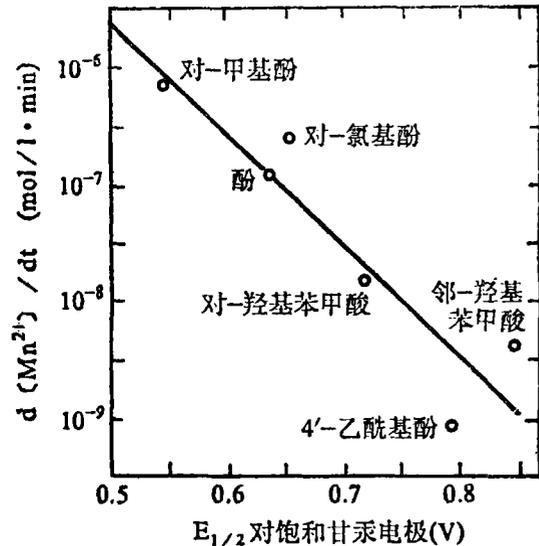
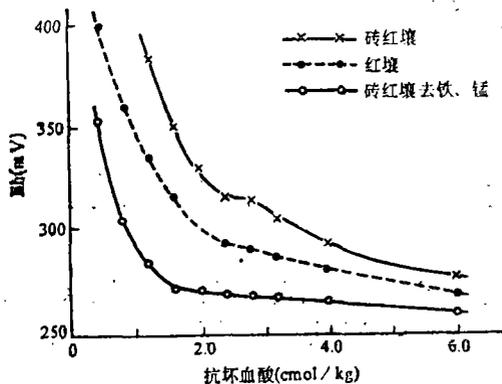
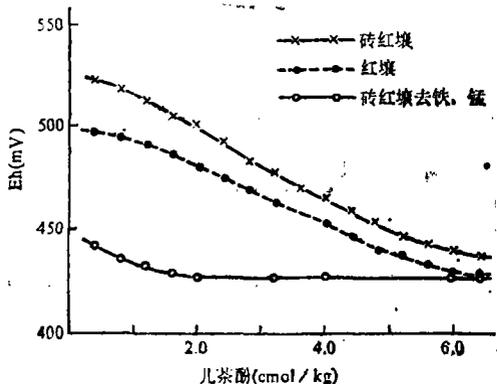


图 1 取代酚的半波电位与二氧化锰还原溶解速率的关系



[图 2 几种土样用儿茶酚滴定时的Eh缓冲曲线

[图 3 几种土样用抗坏血酸滴定时的Eh缓冲曲线

伏，而儿茶酚只降低到 507 毫伏，两者相差 177 毫伏之多。由此可见，氧化铁、锰在阻止还原状况的发展上起着重要的作用，尤其对于我国南方的土壤。

综上所述，对根际的氧化还原状况与可溶性有机物和氧化物作用的关系可以认识到，根际中具有多量的可溶性有机还原物时，可直接引起水平的下降。但在有铁、锰的氧化物时，这些可溶性有机物可通过在其固相表面的吸附和其他化学反应，使其中的铁、锰还原溶出；同时，通常使氧化还原状况保持在弱度或中度还原状况；其次，根际中的可溶性有机物为酸性且有络合 Fe、Mn 能力则可以促进氧化铁、锰的还原和溶解作用，有利于还原状况的发展。如果对 Al 也有络合能力，则也能引起氧化铝的溶解。同时，在根际，氧化铁、锰是一种潜在而有效的氧化剂，对根际土壤的氧化缓冲容量有一定的贡献；另外，根际中的可溶性有机物对氧化物的作用可能改变氧化物表面积和表面电荷性质，并使之活化或溶解，结果将使多种元素，尤其是微量营养元素的活动性、反应活性和对生物的有效性或毒性增加，具有多方面的实际意义，应引起更多的注意。

参 考 文 献

- [1] 刘志光、于天红，土壤电化性质的研究，I. 微电极方法在土壤研究中的应用，土壤学报，11:160—170 1963。
- [2] 于天红、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，12:380—389，1964。
- [3] 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，科学出版社，1961。
- [4] Stone, A. T., Geochim. Cosmochim. Acta, 51:919—925, 1987.
- [5] Cheng, H. H. et al., Soil Biol. Biochem., 15: 311—317, 1983.
- [6] Cornell, R. M. and V. Schwertmann, Clay and Clay Minerals, 27: 402—410, 1979.
- [7] McBride, M. B., Soil Sci. Soc. Am. J., 51: 1466—1472, 1987.
- [8] Kummert, R. and W. Stumm, J. Colloid Interface Sci., 75: 373—385, 1980.
- [9] McBride, M. B. and L. G. Wesslink, Environ. Sci. Technol., 22: 703—708, 1988.
- [10] Balistrieri, L. S. and J. W. Murray, Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 1151—1160, 1987.
- [11] 刘志光，土壤中的铁锰氧化物的有机还原和溶解，土壤通报，22:119—121，1991。
- [12] 刘志光、徐仁扣，几种有机化合物对土壤中铁与锰的氧化物还原和溶解作用，环境化学，10:43—49，1991。
- [13] Stone, A. T., ACS Symp. Ser., 323: 446—461, 1986.
- [14] Zinder, B. G. et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 1861—1869, 1986.
- [15] Stone, A. T., Environ. Sci. Technol., 21: 979—988, 1987.
- [16] Waite, T. D. and F. M. M. Morel, J. Colloid Interface Sci., 102: 121—137, 1984.
- [17] 刘志光，土壤的氧还原缓冲作用的初步研究，土壤，22卷5期，1990。