

水稻土中氧化還原過程的研究

(I) 影響氧化還原電位的條件

于天仁 李松華

(中國科學院土壤研究所)

水稻土在中國分佈很廣。它可以發育於不同的母質，因此各地水稻土的性質可以有極大的不同。例如在過去的土壤分類上，就往往把水稻土分為石灰性、中性及酸性三種。但是由於其特殊的成土條件，水稻土也有其共同之點。這種共同之點，也是水稻土能夠區別於其他一般旱作土壤的特徵。在一年之中，由於季節性的間歇漬水或常年漬水，造成了水稻土的特殊氧化還原條件，這種氧化還原條件的變化，也就對土壤中各種元素的存在狀態發生一定影響。我們所進行的一系列工作，就是着眼於水稻土中的這種特殊情況。

氧化還原電位是表示氧化還原情況的強度的一種指標。在這方面，前人已進行了大量工作。本文的目的，是研究水稻土中影響氧化還原電位的一些條件。

一. pH 與 Eh 的關係

Clark 的早期工作^[1]，已從理論上討論了 pH 與 Eh 的關係。以後各作者所測定的 $\Delta Eh/\Delta pH$ 數值^[2,3,4,5,6,7,8,9,10]，變化的範圍很大；Dirks^[11] 認為 Eh 與 pH 的關係，不是一個直線函數，pH 值愈高，Eh 所受的 pH 的影響愈小；某些作者在計算時^[12,13]，使用氫電極的理論值 58。

過去在這方面的測定，除了 Buehrer 等人^[7]使用稀釋方法以外，都是加入不同量酸鹼，使達平衡後進行測定的。但是因為在實際情況下，土壤 pH 值的改變不可避免地也影響了土壤中的生物活動，從而影響土壤中的氧化還原體系，所以用這種方法所測定的數值，在實際應用時具有一定的限制。為了能夠考慮到上述情況，使較接近於土壤中的實際情形，我們用稍為不同的方法研究 pH 值與 Eh 值的關係。

(1) 紅壤性水稻土

用八種紅壤性水稻土表土(其性質見另一報告^[14]),每種土壤取五份,各 40 克,置結晶皿中,分別進行下述處理:(1)加相當於每 100 克土壤中 3 毫當量的 H_2SO_4 ; (2)加相當每 100 克土壤中 2 毫當量的 $CaCO_3$; (3)加 4 毫當量的 $CaCO_3$; (4)加 8 毫當量的 $CaCO_3$; (5)元處理。加水至最大持水量的 60% 左右,放置一星期,插入白金電極及甘汞電極測 Eh, 然後用玻璃電極測 pH, 所得結果示於圖 1。

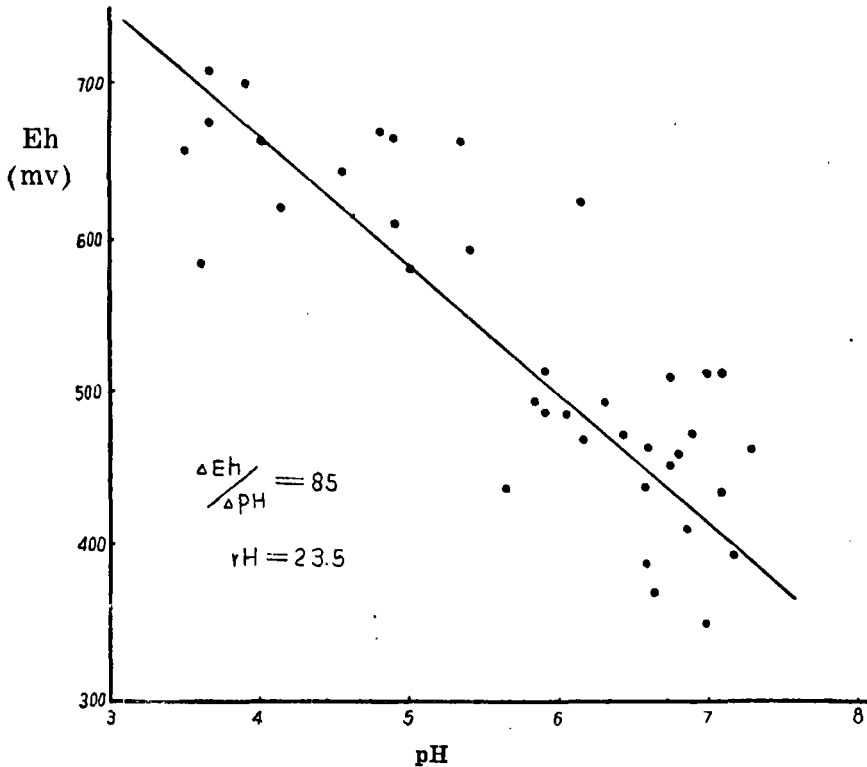


圖 1 紅壤性水稻土中 pH 與 Eh 的關係

八個土壤的 $\Delta Eh/\Delta pH$ 數值為:四個 85, 一個 60, 一個 65, 一個 95, 一個 105, 平均 85 毫伏。計算出的 rH 為 23.8。

爲了比較起見,又用十三種紅黃壤,包括磚紅壤兩個,紅壤六個,灰化紅壤二個,黃壤三個(其性質亦見^[14]),用同樣方法進行了測定。所得結果示於圖 2。

其總的相關特性見於圖 2。所得的平均 $\Delta Eh/\Delta pH$ 為 60 毫伏, rH 為 27.7。

(2) 水稻土各土層之間的差別

可以想到,因爲水稻土各發生土層的性質不同,其氧化還原體系也應該不同;因此,各土層土壤的 pH 與 Eh 的關係,也可能有所差別。我們用三個發育於第四紀紅色粘土的水稻土剖面進行了研究。三個剖面的一般性質,已述於另一報告^[15]中。

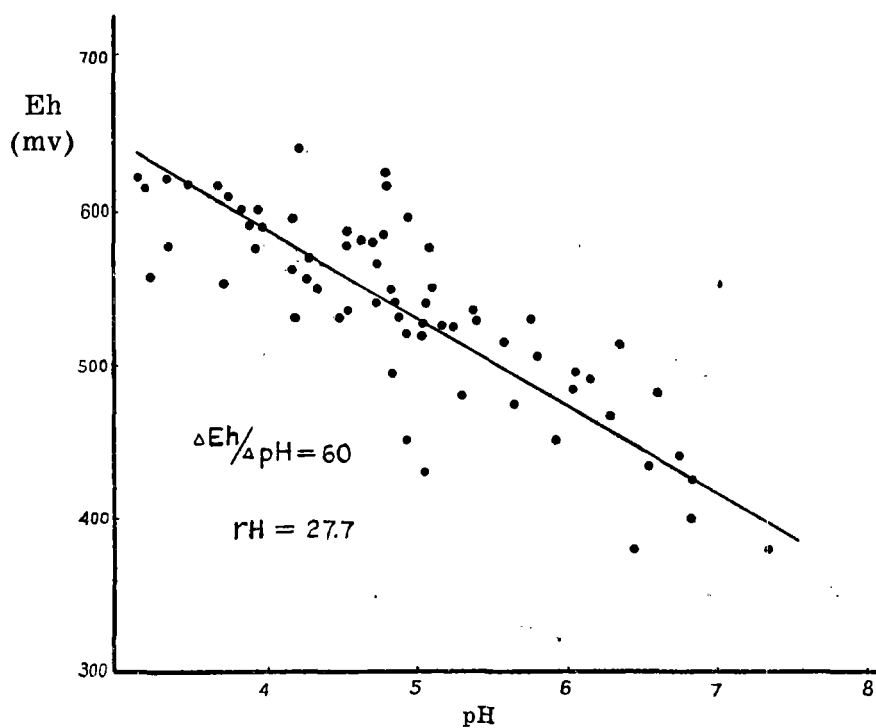


圖2 紅黃壤中 pH 與 Eh 的關係

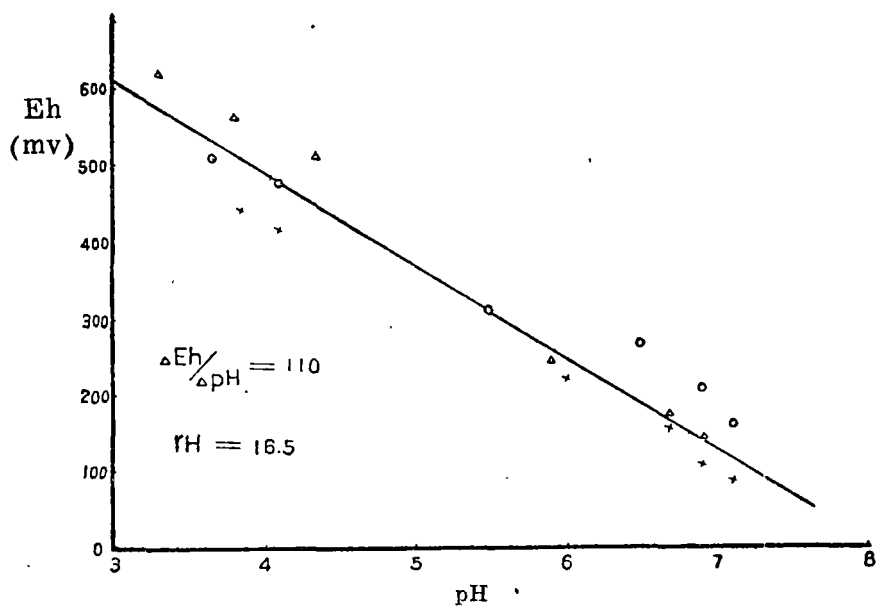


圖3 紅壤性水稻土表土澆水後 pH 與 Eh 的關係

稱土壤 65 克，置小鋁盒中，加水至飽和，扣緊盒蓋，放置二星期後，將每種土壤分成六分，置小三角瓶中，加入不同量的 HCl 或 NaOH，用橡皮塞塞口，放置一星期，插入鉑電極 15 分鐘後，用甘汞電極作對照電極進行電位的測定，測定後用玻璃電極測 pH 值。三個表土的結果示於圖 3，其餘各土層的相關情況，則算出後列於表 1。

表 1 紅壤性水稻土各土層中 pH 與 Eh 的關係

土壤號碼	採集地點	深 度 (厘米)	層 次	Eh ₀	$\Delta Eh/\Delta pH$	rH^*	rH^{**}
29416	贛 州	0—12	A (表土)	280	90	18.2	22.3
7		12—28	B ₁ (犁底層)	278	40	35.9	27.9
9		38—46	B ₂ (淤積層)	480	38	37.2	28.0
20		46—	G (潛育層)	487	35	40.4	28.2
27117	東 鄉	0—10	A (表土)	212	110	15.9	19.1
8		10—20	B ₁ (犁底層)	300	100	18.0	22.0
20		43—53	B ₂ (淤積層)	458	65	26.1	27.3
2		100—	G (潛育層)	523	50	32.9	29.4
29427	清 江	0—12	A (表土)	260	130	16.0	20.7
8		12—20	B ₁ (犁底層)	463	75	24.4	27.4
9		20—53	B ₂ (淤積層)	493	53	30.8	28.4
32		80—	G (潛育層)	505	35	40.8	28.8

* 根據實測的 $\Delta Eh/\Delta pH$ 數值計算。

** 根據 $\Delta Eh/\Delta pH=60$ 計算。

三個水稻土表土的 $\Delta Eh/\Delta pH$ 分別為 90, 110, 130, 平均 110 毫伏，計算出的 rH 為 16.5。

但是表土以下的各土層，函數 $\Delta Eh/\Delta pH$ 的差別很大。對於三個剖面，都是土層愈深，數值愈小。例如對於清江的水稻土剖面，四個土層的 $\Delta Eh/\Delta pH$ 分別為 130, 75, 53, 35 毫伏。

造成這種差別的原因，可能有幾個：(1) 在土壤的 pH 值較高時，由於平衡作用 (Poising action) 較弱，所以鉑電極與土壤接觸 15 分鐘，還可能沒有達到平衡，而因鉑電極在每次測定前都先在 pH 4 的氫醌溶液 (其電位為 450 毫伏) 中平衡，這樣就使所測得的 pH 高的懸液的 Eh 較實際值為高。但是這種可能性不是很大的，因為對於表土，其電位顯然已達到平衡。(2) 土壤懸液中的氧氣含量，在放置過程中發生不同程度的變化。但這也很難解釋為什麼 $\Delta Eh/\Delta pH$ 隨土層深度而漸減。(3) 在放置過程中，土壤中的氧化還原體系發生變化，特別是有機質進行分解，而在所試驗的 pH 範圍內 (pH 3.5—8)，pH 值愈高，微生物的活動愈強，因此電位也愈低，這可能就是為什麼表土的 $\Delta Eh/\Delta pH$

的數值較高(平均 110 毫伏)的原因。另一情況也說明了這一點,即表土的 E_h 和 rH 值(表 1)均較下層為低。這說明表土在漬水的情況下,電位發生降低。Peech 及 Bather^[16] 也曾注意到與此相似,但是相反的情況。(4)各土層的氧化還原體系不同。

我們設想,第四種可能原因的作用比較大。Puri^[5]曾測定硅酸鐵的 $\Delta E_h/\Delta pH$ 為 65,硅酸鋁為 32.6。因為水稻土各土層在化學性質上有很大差別^[15,17],所以其氧化還原體系也應該有所不同。如果我們假定在本試驗的情況下,土壤中的電位是下列三類氧化還原體系所造成:(1)溶解的氧氣;(2)活性有機質;(3)鐵錳。現試來解釋各土層間的差別。氧氣含量與活性有機質的含量是相聯系的,表土的 rH 較低,也是很容易理解的。表土以下各土層有機體系數量較少,電位與鐵錳含量的依從關係便相對地要大。在 pH 升高時,有助於該種元素的氧化作用的進行^[18],因此其 E_h 也相對地要高。這或者就是下層 $\Delta E_h/\Delta pH$ 較低的原因。當然,這個問題很複雜,還需要進行更深入的工作,以便得到更合理的解釋。

紅壤的平均 rH 值為 27.7,紅壤性水稻土表土在一般水分狀況下的平均 rH 值為 23.8,紅壤性水稻土表土漬水後的平均 rH 值為 16.5,說明三種不同的氧化還原情況。

表 1 示各土層的 rH 值計算結果。可以看出,如果以實際測出的 $\Delta E_h/\Delta pH$ 值作為計算的根據,則潛育層的 rH 值甚至可達 40.8,與 O_2 電極的數值^[41]相近,較中性點 27.3 高得多。顯然,這是不合理的。如用常數 60 作為計算的根據(表 1 中的最末行),則計算出的 rH 值比較合理。而且在實際應用時,決不可能對於每一個土壤都測定其 $\Delta E_h/\Delta pH$ 函數,因此雖然在理論上各種土壤在不同情況下的 pH 與 E_h 的關係的研究具有重大意義,但在實際應用中,具有一定困難,如果在必須改正因 pH 不同而發生的 E_h 改變時,使用常數 60 (30°C 時)還是比較方便的。

二. 水稻土中的氧化還原電位

Геллер^[19,20] 應用退極化 (деполяризация) 方法,測定土壤中的氧化還原電位;Оканенко 及 Островская^[21] 應用同樣的方法,測定橡膠草組織液的氧化還原性質。在我們看來,這個方法具有一定的優點,因為它不僅可以較精確地測定體系的電位,而且還有可能根據退極化曲線的形狀,判斷氧化還原體系的某些特點。因此我們根據同樣的原理,進行了一些工作。

Оканенко 等在正極極化時使用浸於 5—10% 硫酸銅溶液中的鉛電極,在負極極化時使用浸於 5% 硫酸亞鐵溶液中的鐵絲電極。但是這兩種電極在應用時都有缺點和限制。因為正極的電位僅為 + 600 毫伏左右,所以對於很多土壤(其電位可達 600—

700 毫伏)就完全不能夠應用; 硫酸亞鐵在空氣中易氧化, 不易保存; 而鐵絲在溶液中又容易生鏽, 所以使用起來也不方便。 我們使用了兩種另外的電極, 在正極極化時使用 1N HCl 的氫醌電極, 在負極極化時使用鉛-醋酸鉛電極。 前者的電位約為 + 700 毫伏, 後者的電位約為 - 190 毫伏。 從理論上可以想到, 電極的表面積愈大, 則在單位強度的電流通過時其極化電位數值也愈小; 而在進行土壤中的極化作用試驗時, 為了使土壤中的鉑電極在極化終了時達到一較固定的數值, 則保持正極和負極本身的電位盡可能不變, 是非常重要的。 我們所使用的氫醌電極中的鉑絲, 係直徑 0.3 毫米, 長 800 毫米; 浸於醋酸鉛溶液中的鉛棒直徑為 3.5 毫米, 長 60 毫米, 這兩個電極的表面積與插入土壤中的鉑電極(直徑 0.5 毫米, 長 15 毫米)比較起來大得多, 所以經試驗證明, 在極化

相當長時間後, 氫醌電極和鉛-醋酸鉛電極的電位都沒有顯著的改變。

進行極化和退極化試驗時的裝置見於圖 4。 使正極與土壤中的鉑電極短路 3 分鐘, 立刻轉換開關, 測鉑電極因土壤的退極化作用而發生的電位變化。 然後轉換開關, 使與負極短路 3 分鐘, 同樣測退極化曲線。 所得的一種潛育性水稻土的典型的退極化曲線, 示於圖 5, 並將用此法所測得的其他土壤的最後平均電位(土壤的真正電位)列於表 2。

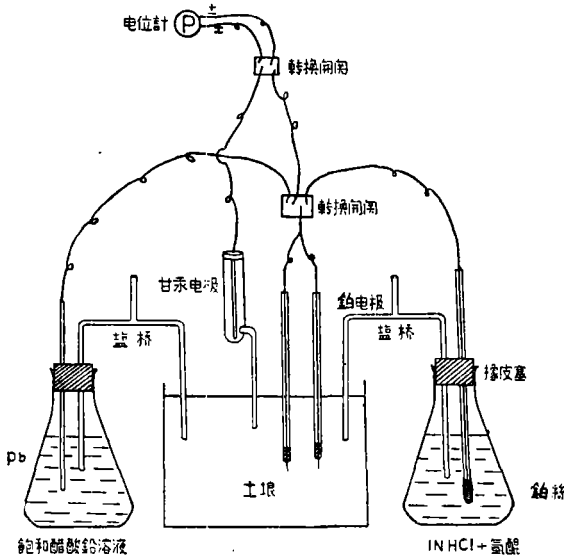


圖 4 測定退極化曲線的裝置

從圖 5 可以看出, 這個潛育性水稻土(地下水位約在 40 厘米)各土層的電位變化很大。 在採樣時土壤沒有種植什麼作物。 表層的電位為 480 毫伏, 犁底層為 460 毫伏, 但潛育層的電位則降為 - 170 毫伏。 從表 2 可以看出, 在四月上旬, 中性輕度瀰育水稻土(種植小麥)的各土層的電位變化不大, 表層以下者稍低。 在種植水稻時(七月初), 由於淹水的影響, 土壤中的電位降低。

根據圖 5 中的曲線, 不僅可以得出土壤的真正電位, 而且可以根據其形狀, 判斷土壤中氧化還原體系的某些特點。 關於鉑電極與土壤之間的反應, 最近 Flaig 等人^[9]已作了很好的討論。 可以從理論上推斷, 鉑電極在極化後達到平衡所需要的時間愈短, 則表示土壤中的平衡體系愈強。 從圖 5 可以看出, 對於正極極化時的退極化曲線, 潛育層在 1 分鐘時即由開始時的 300 毫伏降到 - 145 毫伏, 接近於平衡值(- 160 毫伏), 而對

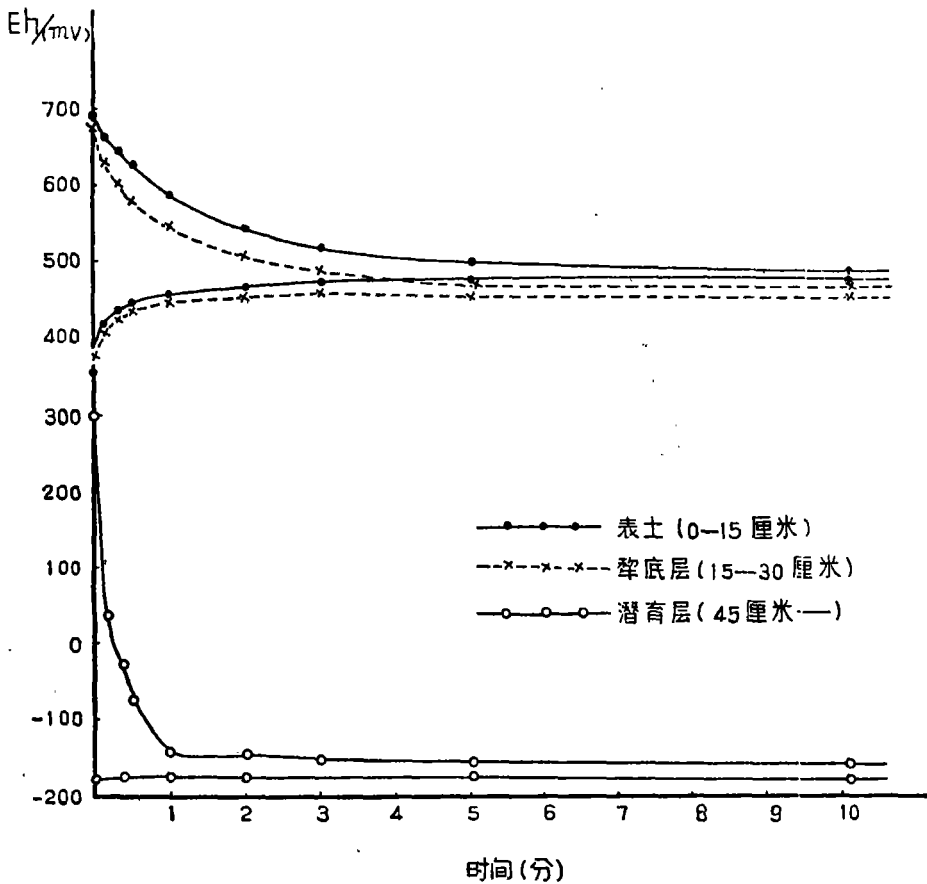


圖 5 潛育性水稻土的退極化曲線

表 2 水稻土中的氧化還原電位

土壤種類	採集地點	深度 (厘米)	灌水前電位 (毫伏)	灌水後電位 (毫伏)
石灰性潛育水稻土	南京上新河	0—15	480	
		15—30	460	
		45—	-170	
中性輕度潛育水稻土	南京曉莊	0—10	555	215
		15—25	470	260
		35—	504	—

於表土和犁底层，則到 5 分鐘才接近於平衡。因此，就還原體系的濃度來說，潛育層顯然較上兩層高得多。

三. 水稻土中氧化還原劑的濃度

到目前為止,對於土壤中氧化還原情況的研究,還僅限於 Eh 值的測定。但是由於 Eh 值僅表示氧化劑與還原劑之間的比例,並不能表示二者的絕對數量,所以其應用是受到一定限制的。Gilleispie 的早期工作^[22],即強調了區分強度因子和數量因子的重要性。但是由於實際技術上的困難,對於土壤中氧化還原體系的數量的測定,還沒有很好的方法。Flaig 等人^[10]的電位滴定法,可能是一個有希望的途徑。

我們應用了另外的原理。可以設想,當插到土壤中的鉑電極與另一電位較高的正極或電位較低的負極短路時,由於兩個電極之間的電位差而有了電流發生。在正極極化時,鉑電極周圍的土壤中進行氧化作用,在負極極化時,則進行還原作用。由於在本試驗的條件下,正極或負極本身的電位幾乎是不變的,所以短路的時間愈長,則土壤中的氧化或還原作用也進行得愈厲害。由於氧化作用的結果,降低了電極附近還原劑的數量,應該使電位升高。在停止短路以後,由於較遠處的還原劑的擴散作用,而逐漸又恢復原來的電位。在負極極化時,情況也相似。

圖 6 是這方面的試驗結果。仍用前述的潛育層土壤進行正極極化作用。在第一次

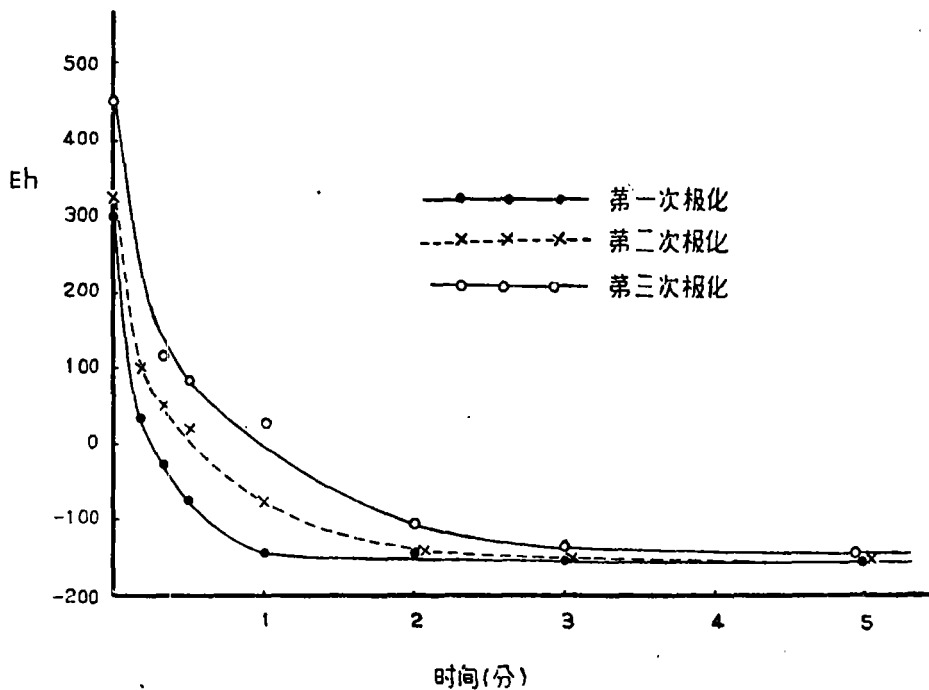


圖 6 潛育層的退極化曲線

退極化曲線測定完了以後，繼續極化3分鐘，以測第二次的退極化曲線，並繼續測第三次退極化曲線。

可以看出，第一次極化停止後1分鐘接近平衡，第二次極化後2分鐘接近平衡，第三次極化後3分鐘才接近於平衡，說明短路的時間愈長，電極附近的還原劑也消耗得愈多。

這樣，就有可能比較不同土壤中的氧化還原體系的相對量。我們選擇了三種土壤：發育於第四紀紅色粘土的水稻土表土(採自江西南昌甘家山)，其 pH 值為 5.19；發育於下蜀層的中性水稻土表土(採自南京曉莊)，其 pH 值為 6.88；發育於石灰性長江沖積土的水稻土表土(採自南京上新河)，其 pH 值為 8.45。除中性水稻土係直接採自田間以外，其他均係乾土加水至飽和，充分攪勻，放置二日後進行試驗。第一次正極極化 3 分鐘，測定退極化曲線後，繼續極化 20 分鐘，再測退極化曲線；負極極化的退極化曲線的測定，也是 3 分鐘和 20 分鐘。此次所用的氫醌正極，Eh 為 660 毫伏，負極仍為 -190 毫伏。

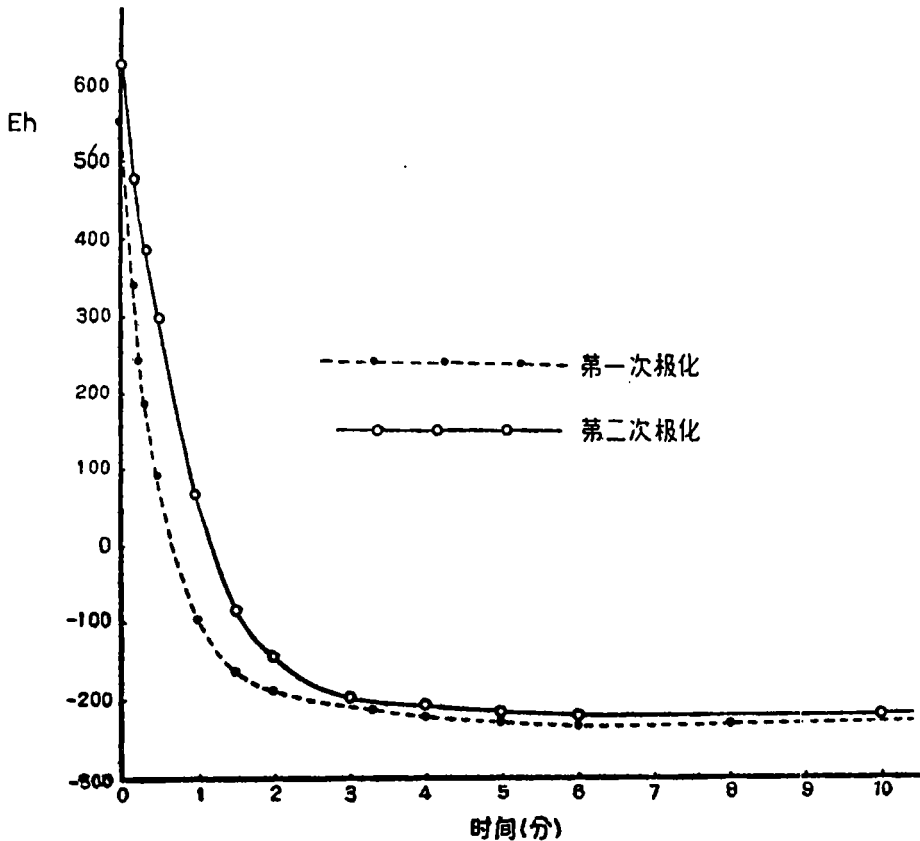


圖7 酸性水稻土的退極化曲線

三種水稻土表現了不同的特點。酸性水稻土的還原體系很強，在正極極化後，3分鐘即接近於平衡；中性水稻土在5分鐘後才接近平衡，而石灰性水稻土在20分鐘(圖上未能繪出)時還沒有達到平衡。另外，在正極極化20分鐘後使土壤 Eh 的降低數值(退極化5分鐘後)，對三種土壤分別為 13, 17 及 55 毫伏，也可以明顯地分辨出三種土壤的還原劑的數量上的差別。因為還原體系愈強，其因氧化作用而發生的電位變化也愈小。

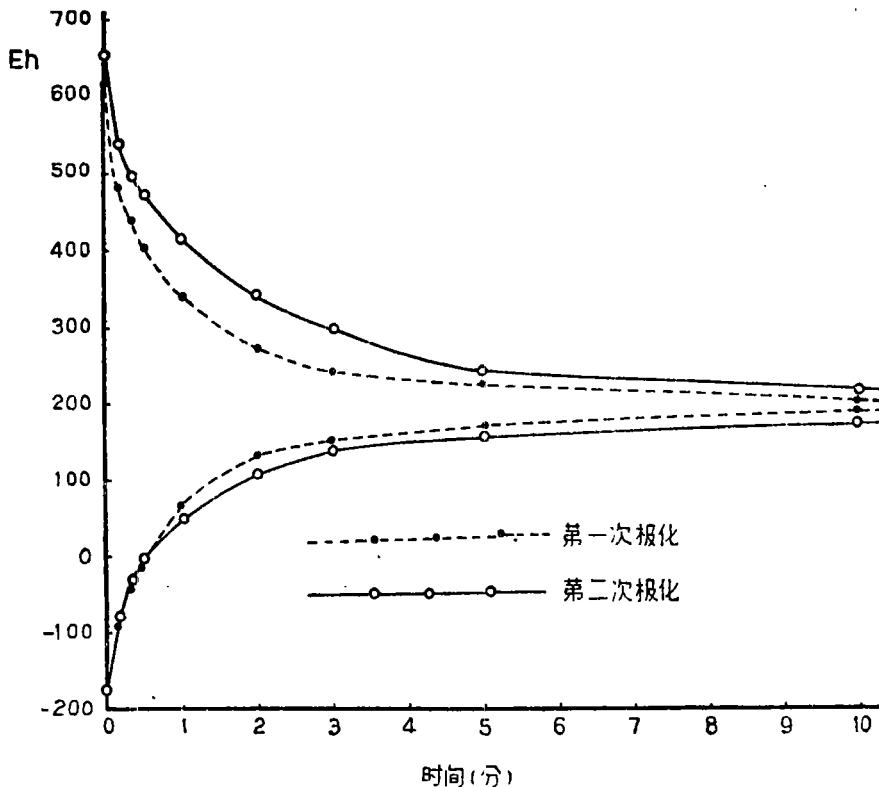


圖 8 中性水稻土的退極化曲線

三種土壤的這種差別，可以這樣來解釋：土壤的 pH 值愈低，某些化合物的溶解度也愈大。如果說，鐵和錳是構成水稻土漬水後氧化還原體系的重要成分之一，則由於鐵錳在這三種土壤中的溶解度有很大不同，也應該影響到三種土壤的平衡作用不同。此外，在還原性愈強時，平衡作用愈強，也可能是一個原因。

當然，土壤的質地以及一些其他因素，也可以影響平衡劑的擴散速度，但在本試驗的條件下，顯然沒有起決定性的作用。

因此，根據這個方法來測定各種土壤中平衡劑的數量上的相對差別，是相當方便而可靠的。當然，如果希望換算成某種單位的絕對數量，還需要進行更深入的工作。

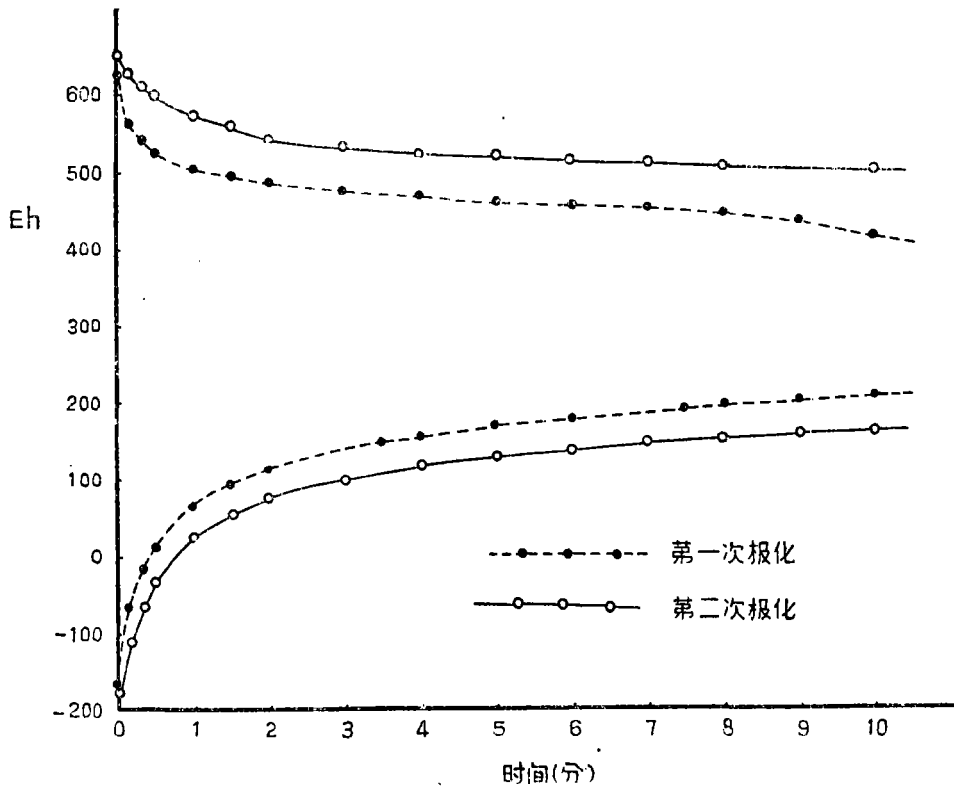


圖9 石灰性水稻土的退極化曲線

摘 要

1. pH 與 Eh 的相關數值,因土壤種類和試驗條件而不同。紅壤類土壤在一般水分情況下平均為 60 毫伏,水稻土表土在一般水分情況下平均為 85 毫伏。在澆水以後,表土的相關數值可達 110 毫伏。土層愈深,相關數值也愈小。不同土層中的平衡體系,可能是不同的。

2. 敘述了一個應用退極化曲線原理,測定土壤中電位和平衡體系的某些特點的方法。潛育性水稻土潛育層的電位,可低到 -170 毫伏。中性水稻土澆水後,電位降低。

3. 各種水稻土中的平衡劑濃度不同。這種差別可能主要受兩種因素的影響:土壤的 pH 和還原性的強弱。

參 考 文 獻

- [1] Clark, W. M., & Cohen, B., 1923. Studies on oxidation-reduction. II. An analysis of the theoretical relations between reduction potential and pH. *U. S. Public Health Reports*, **33**, 666—683.

- [2] Bradfield, R. *et al.*, 1934. Soils in relation to fruit growing in New York. Part IV. The significance of the oxidation-reduction potential in evaluating soils for orchard purposes. *Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. Bul.*, 592.
- [3] Heintze, S. G., 1934. The use of glass electrode in soil reaction and oxidation-reduction potential measurements. *J. Agr. Sci.*, **24**, 28—41.
- [4] Darnell, M. C., & Eisenmeyer, W. S., 1936. Oxidation-reduction potentials of soil suspension in relation to acidity and nitrification. *J. Agr. Res.*, **53**, 73—80.
- [5] Puri, A. N., and Sarup, A., 1938. Oxidation-reduction potentials in soils. *Soil Sci.*, **46**, 323—329.
- [6] Volk, N. J., 1939. The determination of redox-potentials of soils. *J. Amer. Soc. Agron.*, **31**, 244—351.
- [7] Buehrer, T. F. *et al.*, 1939. The oxidation-reduction potential of alkaline calcareous soils in relation to puddling and organic matter decomposition. *J. Amer. Soc. Agron.*, **31**, 903—914.
- [8] 森田修二, 1940. 土壤の酸化還元電位に關ちる研究(第二報). 日本土壤肥料學雜誌, **14**, 43—62.
- [9] Flaig, W., Scharrer, K., und Judel, G. K., 1955. Zur Methodik der Bestimmung des Redoxpotentials im Boden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde*, **68**, 97—122.
- [10] Flaig, W., Scharrer, K., und Judel, G. K., 1955. Bestimmung des Redoxpotentials von Bodenprofilen. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde*, **68**, 203—218.
- [11] Dirks, B., 1940. Das Redoxsystem des Bodens, ein neuer Wachstumsfaktor von ausschlaggebender Bedeutung und zwei weitere Wachstumsfaktoren des Bodens. *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.*, **21/22**, 684—697.
- [12] Pearsall, W. H., 1938. The soil complex in relation to plant community I. Oxidation reduction potentials in soils. *J. Ecology*, **26**, 180—193.
- [13] Pearsall, W. H., and Mortimer, C. H., 1939. Oxidation-reduction potentials in waterlogged soils, natural waters and muds. *J. Ecology*, **27**, 483—501.
- [14] 凌雲霄、于天仁, 1956. 土壤酸度與代換性鋁錳的關係(文稿).
- [15] 于天仁、丁昌璞, 1956. 紅壤性水稻土中代換性鹽基的移動規律與土壤肥力的關係(文稿).
- [16] Peech, M., & Batjer, L. P., 1935. A critical study of the methods for measuring oxidation-reduction potentials of soils, with special reference to orchard soils. *Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. Bul.*, 625.
- [17] Hseung, Yi, 1941. Some chemical properties of paddy soils. *Special Soil Pub.*, **4**, 1—22.
- [18] Winogradow, A. P., 1954. Geochemie seltener und nur in Spuren vorhandener chemischer Elemente im Boden. Berlin, s. 132—149.
- [19] Геллер, И. А., и Харимон, Е. Г., 1951. О влиянии азотобактерии на окислительно-восстановительный потенциал тканей растений. *Доклады АН СССР*, **78**, 1041—1043.
- [20] Геллер, И. А., 1952. О влиянии культурных растений на окислительно-восстановительный режим почвы. *Почв.*, 1952, № 10, 920—926.
- [21] Оканенко, А. С., и Островская, Л. К., 1951. Окислительно-восстановительные свойства тканей кок-сагыза. *Изв. АН СССР, Серия Биол.*, № 5, 91—105.
- [22] Gilleispie, L. J., 1920. Reduction potentials of bacterial cultures and of water-logged soils. *Soil Sci.*, **9**, 199—216.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В РИСОВЫХ ПОЧВАХ

I. Факторы влияющие окислительно-восстановительный потенциал

Юй Тянь-жэнь и Ли Сунь-хуа

(Институт почвоведения Академии Наук Китая)

1. Доказано, что значения корреляции между показателями Eh и pH изменяются в зависимости от почвенных типов и экспериментальных условий. При общей полевой увлажности $\Delta Eh/\Delta pH$ в пахотных горизонтах рисовых почв составляет в среднем 85 мв, а в красноземных почвах—60 мв. Показатели увеличиваются до 110 мв в среднем для пахотных горизонтов рисовых почв после доведения до насыщенности водой и при поддержке несколько времён для развития анаэробных условий. Показатели оказываются различными для разных горизонтов в профиле и имеют общую тенденцию, т. е. чем глубже горизонты в профиле, тем ниже показатели. Например, значения корреляции между ΔEh и ΔpH для разных горизонтов (сверх вниз) одного профиля кислой почвы, развитой из краснозема, составляют 130, 75, 53, и 35 мв. Для объяснения такого явления допущено, что окислительно-восстановительные системы в разных горизонтах почв могут быть различны.

2. Описан один метод определения окислительно-восстановительных потенциалов посредством кривых деполяризаций. Хингидроновый электрод в 1 и HCl с потенциалом около 700 мв и свинцовый электрод в насыщенном растворе Pb -ацетата с потенциалом около—190 мв применяются в качестве анода и катода. Потенциалы в рисовых почвах понижаются в 200—300 мв при возделывании риса по сравнению с потенциалами при возделывании пшеницы.

3. Нашими работами показано, что процесс деполяризации почвой может применяться для оценки относительной концентрации окислительно-восстановительных систем в разных почвах. Количество окислительных или восстановительных веществ для разных почв изменяется в различной мере после известного времени поляризации, и разница потенциалов, установленная между электродом и окислительно-восстановительными системами до и после процесса поляризации, может пользоваться в качестве критерия

для оценки относительной концентрации системы. Нашим исследованием показано, что реакция почв является одним из важных факторов, определяющих количество окислительно-восстановительных веществ в почвах.