低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用 Ⅱ．低分子量有机还原性物质与土壤作用的化学反应

丁昌璞
（中国科学院南京土壤研究所， 南京 210008）

摘 要 论述了有机还原性物质与土壤作用的吸附、氧化还原和络合反应。土壤对该类物质的吸附量达加入量的 60%～75%，其中强、弱还原性物质各约 1//2。负电荷物质的吸附量随土壤铁、锰氧化物及其所带负电荷量而变，并表现为电性吸附。对含-COOH、$-C_{-NH_2}^{=O}$ 功能团物质的吸附佐证了固相表面存在络合作用；在氧化-还原平衡中该类物质作为电子供体还原了铁、锰而自身被氧化；络合态亚铁、亚锰的形成服从络合-离解平衡，有机配位体的数量和 H^+离子争夺配位体的络合基对其产生强烈的影响。

关键词 有机还原性物质；吸附；氧化还原；络合；伏安行为

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

前文[1]报道，低分子量有机还原性物质（下称有机还原性物质）具有多种化学特性，其中包括符号各异的电荷、不同强度的还原性和以-COOH、$-C_{-NH_2}^{=O}$ 为主的功能团。当这类有机还原性物质与土壤相互作用时，即可发生吸附、氧化还原和络合诸方面的化学反应，但是在过去相当一段时间内，由于研究手段缺乏，未能对其进行深入了解。20 世纪 80 年代后，随着土壤电化学的发展，逐步建立和改进了相关研究方法，为进一步探索两者相互作用的内涵提供了条件，使某些定性解释得以进入定量分析和表达[2-5]。本文拟用这方面的实验结果，试图具体阐明有机还原性物质在土壤中的吸附反应、氧化还原反应和络合反应。显然，这将有助于深化土壤氧化还原性质的认识，扩展土壤化学的研究领域和为某些相邻交叉学科提供借鉴[6-9]。

1 材料与方法

1.1 土壤与有机物料

砖红壤、红壤、黄棕壤、黑土和沉积性水稻土分别采自广东徐闻、江西余江、江苏南京、黑龙江和湖南汉寿。

作者简介：丁昌璞（1931-），研究员，国际科学基金（International Foundtion for Science, Sweden）科学顾问，长期从事土壤电化学性质研究。E-mail：cpding-@263.net

收稿日期：2009-12-31；收到修改稿日期：2010-06-24

将采集的紫云英、稻草、松叶、竹叶、槐树叶和茅草先在 85℃下烘 2 h，然后在 105℃烘干，用粉碎机粉碎。实验时，分别称取 10 g，加蒸馏水 200 ml，在恒温 30℃下培养 5～7 d，再根据需要或直接进行伏安法测定，或加土壤作用后进行伏安法测定。

1.2 有机还原性物质的伏安法测定

根据伏安法的原理，还原性物质在外加正电压下可在碳电极上被氧化，产生与还原性物质浓度成正比例的扩散电流，以此作为该类物质的定量指标。测定时，吸取一定量植物培养液于烧杯中，以蜡浸石墨电极、大面积 Ag-AgCl 作指示电极、参比电极，用自制伏安仪分别外加电压 0.35 V 和 0.70 V，2 min 读数。重复 3～4 次，取读数平均值。在每次测量前，需将电极表面用 5 号金相砂纸擦拭更新。0.70 V 者为有机还原性物质总量，0.35 V 者为强还原性有机物质量，两者相差即弱还原性有机物质量。

关于土壤对强、弱还原性有机物质的吸附，具体步骤是：取不同培养液 50 ml 进行测定，然后分别加土壤 5 g 于培养液中，在 N_2 下充分搅拌，平衡 1 h，立即进行伏安法测定。反应前后的数量之差为吸附量[3]。

1.3 示差脉冲伏安测量

应用 PAR264 型极谱仪，以玻碳电极作指示电极，大面积 Ag-AgCl 作参比电极，铂电极作对电极，脉冲电压为 25 mV，扫速 2 mV S^{-1}，工作电压-0.5 V～+1.5 V。将培养液过滤，取 9.0 ml 滤液，加 5 mol L^{-1} NH_4OAc 1 ml 作为支持电解质，之后分别加入少量针铁矿和氧化锰进行培养，在培养过程中定时进行氧化还原反应测定，分别以峰电位和峰电流作为反应物区分和定量的指标。对于络合反应的测定，则在培养液中分别加入 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子，以原始溶液作对照。操作过程宜在 N_2 条件下进行[1]。

1.4 正、负电荷有机还原性物质吸附量测定

取培养液过滤，分别通过阴、阳离子交换树脂，定量取出两份，常温下以 0.004 mol L^{-1} $KMnO_4$ 滴定，作为反应前正、负有机还原性物质量。同量另取一份，加入土壤（土：液质量比为 1：8），搅拌离心，用标准 $KMnO_4$ 滴定，即为反应后正、负电荷有机还原性物质量，反应前后数量相差为正、负电荷有机还原性物质吸附量。

1.5 功能团鉴定

见参考文献[1]。

1.6 氧化铁、氧化锰制备

氧化铁：称取 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 50 g，加去离子水 825 ml 溶解，以 5 ml min^{-1} 速度滴入 2.5 mol L^{-1} NaOH 约 180 ml 后，不断搅动，使 pH 略大于 12。将溶液在 70℃下保温 48 h，每隔 5～6 h 予以搅拌。取出后进行电渗析，直至无 NO_3^-，

再移悬浮液至结晶皿，澄清，倾去清液，在红外灯下烘干，研细并过 60 目筛。

氧化锰：将 $Mn(NO_3)_2$（50%）23.9 ml，用去离子水稀释至 1 L，用 KOH 调节 pH 至中性，配成 Mn^{2+} 6.7×10^{-2} mol L^{-1} 溶液。另溶解 6.32 g $KMnO_4$ 和 4.49 g KOH 于 1 L 去离子水中，配成含 0.4 mol L^{-1} $KMnO_4$ 和 0.8 mol L^{-1} 的 KOH 溶液。取后者 100 ml 迅速与前者 900 ml 混合，剧烈搅拌，并加稀 KOH 调节 pH 至 7.5 左右，悬液搅拌 30 min 后，用去离子水洗沉淀，直至清液的 pH 接近于去离子水，然后电渗析去杂，在 60 ℃下烘干，研细，过 60 目筛。

2 结果与讨论

有机还原性物质与土壤作用的化学反应分三方面予以阐述：

2.1 吸附反应

不同植物培养液组分所带正、负电荷量各异，当与带电荷的土壤作用时，由于静电引力而被吸附，其吸附量应互有差别。表 1 显示强还原性和弱还原性有机物质土壤作用前后的数量。可以看出，不同培养液与土壤作用后，大量有机还原性物质可被吸附，吸附量达作用前数量的 60%～75%，其中强还原性、弱还原性有机还原性物质的吸附量各约占 1/2，植物种类对吸附量无明显影响。分别比较两者作用前后的情况发现，土壤吸附强还原性有机物质的数量远大于弱还原性有机还原性物质，前者却占其作用前的 89%～97%，后者仅占 39%～63%。因此应该提到，在与土壤作用过程中，少量有机还原性物质可能为铁、锰所氧化，特别是前者。

表 1 不同植物培养液中强、弱还原性有机物质与红壤作用前后的数量 [1)]

Table 1 Amounts of strongly/weekly reducing organic substances in different plant incubation solutions before/after reaction with red soil

处理 Treatment	吸附量 Amount of adsorption (μA)			占总量 In sum（%）
	强还原性物质 Str. red. Sub.	弱还原性物质 Wk. red. Sub.	总量 Sum	
茅草+红壤 Grass + red soil	3.14	2.13	5.27	60.6
松叶+红壤 Pine needles + red soil	3.37	2.65	6.02	69.1
竹叶+红壤 Bamboo leaves + red soil	3.59	4.57	8.16	70.9
槐树叶+红壤 Ash leaves + red soil	6.54	7.92	14.46	73.0
作用前 Before reaction				
茅草 Grass	3.24	5.46	8.70	
松叶 Pine needles	3.76	4.94	8.71	
竹叶 Bamboo leaves	3.71	7.79	11.5	
槐树叶 Ash leaves	7.11	12.7	19.8	

1）伏安法测量 Determined by voltammetric method

土壤对正、负电荷有机还原性物质的吸附量随其所带电荷量而有不同，表 2 为不同地带性土壤对正、负电荷有机还原性物质的吸附量。从表 2 可见，土壤吸附负电荷有机还原性物质量从南到北递减，且与相应土壤中氧化铁、锰含量和所带负电荷量相一致，针铁矿吸附负电荷有机还原性物质的数量最大，蒙脱土吸附的数量则最小。据此，论证了土壤对负电荷有机还原性物质的吸附很大程度上决定于铁、锰氧化物，吸附作用力主要为库伦引力，即两者之间进行电性吸附。前文[1]证实，在有机还原性物质中负电荷者可占 70%～85%，因而有理由认为，土壤吸附有机还原性物质应以电性吸附为主，专性吸附或物理吸附次之，并与土壤的氧化铁、锰的含量直接相关。而土壤吸附正电荷有机还原性物质，则无明显的数量差异。

表 2 不同地带性土壤对正、负电荷有机还原性物质的吸附

Table 2 Adsorption of positively/negatively charged organic reducing substances by different zonal soils

土壤 Soil	pH	Fe_2O_3	MnO	负电荷量[10] Neg. char.	负电荷有机物质量 Neg. char. red. sub.	正电荷有机物质量 Pos. char. red. sub.
		(%)			（cmol kg^{-1}）	
针铁矿 Goethite	5.36				81.5	–
砖红壤 Laterite	5.16	15.9	0.13	52	40.8	22.6
红壤 Red soil	5.10	4.71	0.07	220	22.6	20.6
黄棕壤 Yellow-brown soil	5.24	3.41	0.05	414	18.6	21.6
黑土 Chernozem	5.16	–	–	492	17.0	20.0
蒙脱土 Montmorillonite	5.35				11.3	18.1

土壤也对含-COOH、$-C_{-NH_2}^{=O}$ 功能团的有机还原性物质进行吸附，图 1 红外光谱测定结果表明，与有机还原性物质作用后的土壤表面明显出现频率为 1 700 cm^{-1} 和 1 650 cm^{-1} 的吸收峰，表明土壤大量吸附了含该功能团的物质，为土壤固相上络合态亚铁、络合态亚锰的形成提供了佐证。

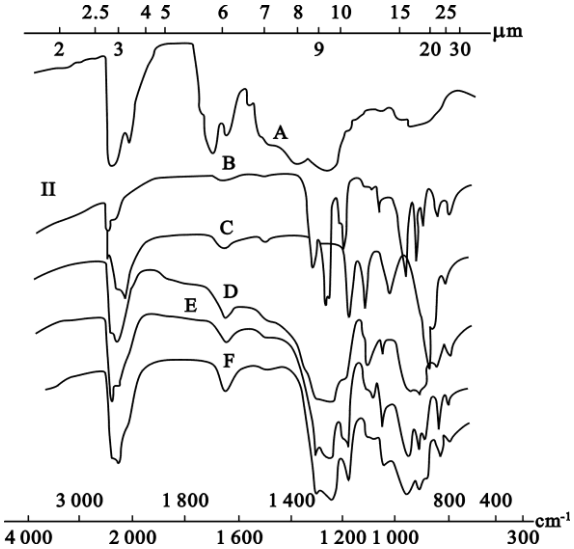

图 1 土壤与培养液作用后的红外光谱（A. 原始溶液; B. 高岭土；C. 针铁矿；D. 红壤；E. 砖红壤性红壤；F. 砖红壤）

Fig.1 Infrared spectra of original incubation solution (A), and solutions reacted with kaolinite (B), goethite (C), red soil (D), lateritic red soil (E) and latosol (F)

2.2 氧化还原反应

在土壤氧化还原平衡中有机还原性物质作为电子供体而被氧化，与之作用的电子受体则被还原。这种氧化还原偶的氧化数（价数）的改变，标志着原子或离子发生电子转移，电子得失的全过程构成了物质转化的氧化还原反应。图 2 为针铁矿-松叶培养液的伏安行为。可以看出，在 2～12 d 内，以有机还原性物质为主，时间越长峰电位低的强还原性物质所占的比例越小，而峰电位较高的弱还原性有机物质越多，15 d 时，出现明显的峰电位 0.00 V 的亚铁氧化峰；30 d 时，亚铁氧化峰峰高和弱有机还原性物质量进一步增加。另一 $FeSO_4$ 溶液的辅助实验结果也证明，亚铁氧化峰的峰电位在 0.00 V 出现。

与还原针铁矿比较，松叶培养液对氧化锰的还原作用既快又强。从图 3 看出，4 h 后，在原培养液的氧化峰消失的同时，伴随出现明显的峰电位 0.75 V 的亚锰氧化峰，作用时越长，亚锰氧化峰越高，其中 10 d 的峰电流接近于 40 d 的峰值，表现了氧化锰较氧化铁易被还原的化学本性[8]。

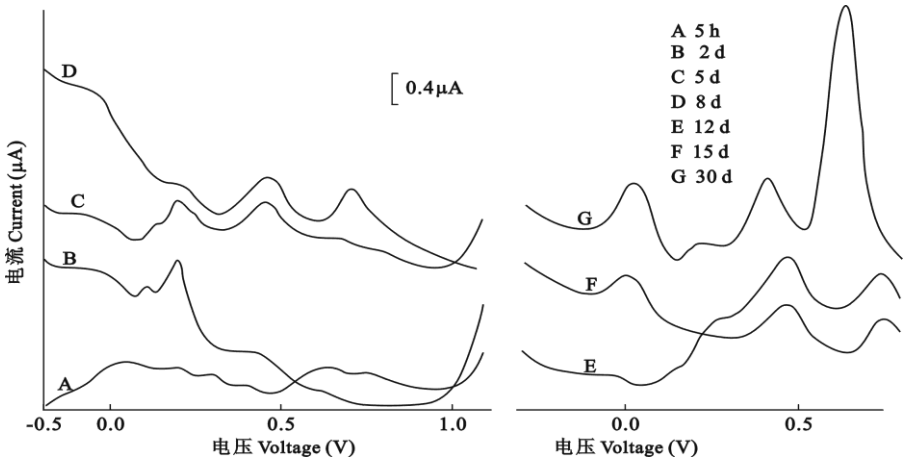

图 2 松叶培养液-针铁矿的示差脉冲伏安行为

Fig.2 Voltammetric behavior of pine needle solution incubated with goethite

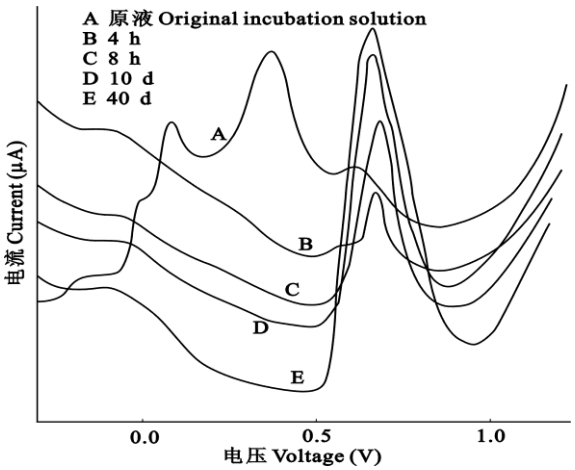

图 3 松叶培养液-氧化锰作用不同时间的示差脉冲伏安行为

Fig.3 Voltammetric behavior of pine needle solution during its incubatioon with MnO_2

培养液与红壤作用后的比色测定结果也证明，在所有作用 2 d 的土壤-植物培养液中，亚铁离子较少，亚锰离子却大量存在，5 d 后亚锰量即达峰值，而亚铁量才逐渐增多。如表 3 所示。

表 3 有机还原性物质对红壤氧化铁、锰的还原反应

Table 3 Reduction of iron and manganese in red soil by organic reducing substances

作用时间 Reaction time	松叶培养液 Pine needle inc. sol..		茅草培养液 Grass inc. sol.		槐树叶培养液 Ash leaves inc. sol.	
	(mg kg^{-1})					
	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
5 h	0	0	0	0	0	0
2 d	0.4	16	0.6	13	0.6	9.1
5 d	0.6	28	6.8	27	3.9	13
8 d	1.2	21	13.0	—	6.3	12

2.3 络合反应

含-COOH 和 $-C_{-NH_2}^{=O}$ 功能团的有机还原性物质作为配位体，可与土壤溶液中和土壤固相上的亚铁、亚锰离子通过共享的电子对，即共价键，进行反应而形成络合物。图 4 为示差脉冲伏安法测定的结果，可见，在-0.5～1.5 V 区间，位于 0.00 V 的 Fe^{2+}氧化峰消失；0.35 V 处出现 Fe^{2+}-络合物氧化峰；位于 0.75 V 的 Mn^{2+}氧化峰消失；在 1.2 V 处出现 Mn^{2+}-络合物氧化峰。此外，Fe^{2+}-、Mn^{2+}-络合物的峰电位都正移，表明其抗氧化性能较 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子为强，尤以 Mn^{2+} -络合物更甚。表 4 为络合态亚铁、亚锰在水稻土固相表面的分布。可以看出，ABC 型水稻土中络合态亚铁含量以表层最高，应与该层土壤有机质量高有关，而表层络合态亚锰含量较下层土壤为低。可能由于亚锰离子及其络合物易于下淋所致[8]。AG 型水稻土中表层络合态亚锰含量高于以下强还原性土层，则是因下部土壤的络合态亚锰受地下水活动的影响而遭淋失。

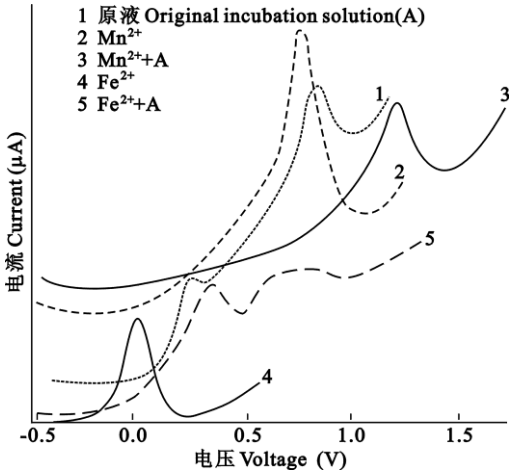

图 4 有机还原性物质与亚铁、亚锰离子络合的伏安图

Fig.4 Complexation reaction of organic reducing substances with Fe^{2+} and Mn^{2+} ions

表 4 水稻土剖面中络合态亚铁、亚锰含量

Table 4 Amounts of complexed Fe^{2+} and Mn^{2+} in paddy soil profiles

土壤 Soil	地点 Location	深度 Depth（cm）	络合态亚铁 Complexed Fe^{2+}	络合态亚锰 Complexed Mn^{2+}
			----------(mg kg^{-1})----------	
沉积性水稻土（ABC 型）	湖南汉寿	0～13	486.2	14.1
Sedimentory paddy soil	Hanshou，	14～20	483.7	21.6
（ABC type）	Hunnan	21～38	10.4	49.1
		39～100	4.28	51.4
沉积性水稻土（AG 型）		0～25	220.5	175.1
Sedimentory paddy soil		26～100	104.1	83.0
（AG type）				

络合态亚铁、亚锰含量决定于络合-离解的化学平衡。这一反应遵守质量作用定律，已有研究证明，在 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子量固定时，有机配位体的数量愈多，络合态亚铁、亚锰所占的百分数愈大。在有充分的有机配位体时，几乎所有 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子都被络合[5]。表 5 为有机质对络合态亚铁、亚锰含量的影响。可见，土壤液相中和固相上络合态亚铁、亚锰量随紫云英、稻草加入量的增多而加大。由于葡萄糖为单糖，只具还原性，无配位体与亚铁、亚锰离子进行络合反应。当 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子和配位体量均固定时，H^{+}离子可对亚铁、亚锰的络合-离解平衡产生强烈影响，表 6 显示 pH 与络合态亚铁、亚锰含量之间的关系。当 pH 为 3 左右时，络合态亚铁含量较低，这显然是因 H^{+}离子与 Fe^{2+}离子争夺配位体的络合基所引起，但由于 Mn^{2+}离子及其络合物在高 pH（>6.7）时的抗氧化能力较强，故影响不明显[6, 9]。

表 5 有机质对络合态亚铁、亚锰含量的影响 1）

Table 5 Effect of organic matter on amount of Fe^{2+}/ Mn^{2+}-complexes in soils

处理 Treatment	络合态亚铁 Fe^{2+}-comp. (mg kg^{-1})			固相上络合态亚锰 Mn^{2+}-compl. on solid (mg kg^{-1})
	液相 In sol.		固相 On solid	
	离子 Ion	络合 Comp.		
3%紫云英+红壤 3%Austragalus+red soil	69.2	8.32	508	12.6
5%紫云英+红壤 5%Austragalus+red soil	132.0	18.0	544	33.7
5%稻草+红壤 5%Rice straw +red soil	161.8	99.1	621	-
0.5%葡萄糖+红壤 0.5%Glucose+red soil	79.8	0	193.4	10.6
红壤 Red soil	0	0	0	7.22

1）加水后在 30℃下培养 14 d Incubation for 14 d at 30℃

表 6 pH 对络合态亚铁、亚锰含量的影响 1）

Table 6 Effect of pH on amount of Fe^{2+}/ Mn^{2+}-complexes in soils

处理 Treatment	pH	络合态亚铁 Fe^{2+}-comp. (mg kg^{-1})			固相上络合态亚锰 Mn^{2+}-compl. on solid (mg kg^{-1})
		液相 In sol.		固相 On solid	
		离子 Ion	络合 Comp.		
红壤+稻草	3.24	2.84	0.4	15.3	1.70
Red soil+ rice	5.14	22.3	7.10	93.8	1.90
straw	6.71	1.48	2.64	137.1	1.03
砖红壤+稻草	3.06	0.46	0	68.2	99.6
Laterite+ rice	5.16	8.08	8.82	63.3	132.3
straw	6.90	0.5	0	70.7	—

1）土壤加水后调 pH，在 30℃下培养 14 d Incubation for 14 d at 30℃

3 结　论

吸附：土壤可吸附大量有机还原性物质，占总量的 60%～75%，其中以强还原性物质作用前后的数量变化最大；负电荷有机还原性物质的吸附量随地带性土壤氧化铁、锰含量及其所带负电荷量而变，并表现为电性（库伦）吸附；土壤对含-COOH、$-C^{=O}_{-NH_2}$ 功能团的有机还原性物质的吸附，为固相上形成 Fe^{2+}、Mn^{2+} 络合物提供了佐证。

氧化还原：应用示差脉冲伏安法证明了有机还原性物质作为电子供体在还原铁、锰氧化物的同时自身被氧化，与红壤作用后的培养液比色测定也得到 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子共存的结果。

络合：有机还原性物质与 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子作用的示差脉冲伏安行为也为络合反应提供了直接证明；络合态亚铁、亚锰量决定于络合-离解的化学平衡。这一反应遵循质量作用定律，有机配位体的数量制约络合态亚铁、亚锰的含量；低 pH 时，H^+离子与 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子可争夺配位体的络合基而使络合态亚铁、亚锰量有所减少。

有关吸附、氧化还原和络合的反应历程及其对土壤表面化学性质的影响应该是进一步研究的课题。

致　谢　　中国科学院南京土壤研究所博士研究生李九玉在本文撰写过程中给予帮助，致以谢意。

参考文献

[1] 丁昌璞. 低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用Ⅰ. 低分子量有机还原性物质的化学性质. 土壤学报，2010, 47(3): 48-54. Ding C P. Interaction between low-molecular-weight organic reducing substances and soilsⅠ. Chemical properties of low-molecular-weight organic reducing substances (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(3): 48-54

[2] 丁昌璞, De Nobili M, Ceccauti B. 绿肥分解产物中水溶性有机物质的伏安行为及其影响因素. 土壤学报, 1989, 26(4)：331-336. Ding C P, De Nobili M, Ceccanti B. Voltammetric behavior of water-soluble organic substances in decomposition product of green manures and its effecting factors　(In Chinese). Acta Pedologic Sinica, 1989, 26(4):331-336

[3] 丁昌璞. 伏安法//于天仁，季国亮等. 土壤和水研究中的电化学方法. 北京：科学出版社，1991: 383-409. Ding C P. Voltammetric method// Yu T R, Ji G L, et al. Electrochemical methods in research of soil and water (In Chinese). Beijing: Science Press, 1991: 383-409

[4] 于天仁，季国亮, 等. 土壤和水研究中的电化学方法. 北京：科学出版社，1991. Yu T R, Ji G L, et al. Electrochemical methods in research of soil and water (In Chinese). Beijing: Science Press, 1991

[5] 丁昌璞. 土壤中水溶还原性物质及其研究法. 土壤学进展，1993，21(2)：1-8. Ding C P. Water-soluble reducing substances in soil and their research methods (In Chinese). Progress in Soil Science，1993，21(2)：1-8

[6]于天仁，丁昌璞. 土壤的氧化还原性质//熊毅，李庆逵. 中国土壤. 北京：科学出版社，1987: 447-463. Yu T R, Ding C P. Oxidation-reduction properties of soils// Hseung Y，Li Q K. Soils of China (In Chinese). Beijing：Science Press，1987: 447-463

[7] 于天仁，陈志诚. 土壤发生中的化学过程. 北京：科学出版社，1991. Yu T R，Chen Z C. Chemical processes in soil genesis (In Chinese). Beijing: Science Press, 1991

[8]丁昌璞. 还原性物质的物理化学//李庆逵. 中国水稻土. 北京：科学出版社，1992: 225-248. Ding C P. Physical chemistry of reducing substances in paddy soils// Li Q K. Paddy soils of China（In Chinese). Beijing: Science Press，1992: 225-248

[9]于天仁，季国亮，丁昌璞，等. 可变电荷土壤的电化学. 北京：科学出版社，1996. Yu T R，Ji G L，Ding C P，et al. Electrochemistry of variable charge soils（In Chinese). Beijing：Science Press，1996

[10] 于天仁，张效年. 土壤表面化学性质//熊毅，李庆逵. 中国土壤. 北京：科学出版社，1987：418-432. Yu T R，Zhang X N. Chemical properties of soil surface// Hseung Y, Li Q K. Soils of China (In Chinese). Beijing：Science Press，1987：418-432

Interaction Between Low-Molecular-Weight Organic Reducing Substances and Soils

Ⅱ. Chemical reactions of low-molecular-weight reducing substances with soils

Ding Changpu

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, *China*)

Abstract A study on chemical reactions concerning adsorption, oxidation-reduction and complexation of low-molecular weight organic reducing substances with soil was carried out. Results show as follows:

About 60%~75% of the total organic reducing substances added was adsorbed by the soil, consisting roughly by half and half of strongly and weakly reducing organic substances. The adsorption of negatively charged substances varied with the content of Fe/Mn oxides and the negative charge they bear in the form of electrostatic adsorption. The adsorption of –COOH/ $-C^{=O}_{-NH_2}$ containing functional groups demonstrated existence of complexation on the solid surface; In redox equilibrium organic reducing substances acted as electron donor reducing Fe_2O_3 and MnO_2 and

got oxidated themselves; The complexation process was controlled by chelation-dissociation equilibrium in the solution and strongly affected by the amount of ligands and the amount of complex radicals that compete for ligands with hydrogen ions.

Key words Organic reducing substances; Adsorption; Oxidation-reduction; Complexation; Voltammetric behavior