

宜兴乌栅土干湿交替过程中土壤 pH 与 Eh 的动态变化及原因初探*

姜军¹ 徐仁扣^{1†} 潘经健^{1,2} 闻晨晨³

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(3 南京林业大学森林资源与环境学院, 南京 210037)

DYNAMICS OF pH AND Eh OF GLEYI-STAGNIC ANTHROSOLS SUBJECTED TO WETTING AND DRYING ALTERNATION AND THEIR CAUSES

Jiang Jun¹ Xu Renkou^{1†} Pan Jingjian^{1,2} Wen Chenchen³

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(3 College of Forest Resource and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

关键词 乌栅土; 土壤 Eh; 土壤 pH; 氧化-还原反应
中图分类号 S153 文献标识码 A

水稻土是世界上面积最大的人为土,是我国最重要的土壤资源之一,水稻土的一系列物理化学性质的特点大多与“水”有关,其中最重要的是氧化还原状况的周期性变化^[1]。水稻土中的氧化还原反应大多有 H⁺ 的参与,因此,土壤 pH 与 Eh 之间存在相关性^[2-5]。但在变动的氧化-还原条件下影响土壤 pH 变化的原因目前还不完全清楚。Zarate Valdez 等^[2]将水稻土落干后土壤 pH 下降归因于硝化反应的发生,而将淹水状态下土壤 pH 的升高归结于土壤反硝化反应的发生。Sun 等^[4]将还原条件下土壤 pH 的升高归因于厌氧微生物的呼吸作用。在现有的知识范围内,这些假设大多缺乏实验数据的支持。之前的研究发现,酸性水稻土淹水后土壤 pH 升高主要与土壤中铁、锰和硫的还原过程消耗质子(H⁺)有关^[1],但过去的研究仅从定性的角度进行描述,缺乏定量实验数据的支持。因此,本文的目的在于通过定量计算宜兴

乌栅土氧化-还原过程中无机还原性物质的含量的变化,确定氧化-还原过程中土壤 pH 变化的控制因子。

1 材料与方法

1.1 实验区设置及土壤样品

在中国科学院南京土壤研究所宜兴非点源污染和控制技术研究基地(31°19'N, 119°53'E)设置了不施氮肥、施用 N 120 kg hm⁻² 尿素和 N 180 kg hm⁻² 尿素 3 个处理,每个小区设置 3 个重复。2009 年稻季开始连续监测整个稻/麦轮作季土壤 pH 和 Eh。土壤淹水种稻 51 天后开始烤田。同时从实验基地附近农田采集 0~20 cm 水稻土,自然风干后磨细过 20 目筛供培养实验用。实验区土壤发育于湖相沉积物,为乌栅土。供试土壤基本性质如表 1 所示。

* 中国科学院知识创新项目(No. KZCX2-YW-Q10-3)和江苏省自然科学基金项目(BK2008498)资助

† 通讯作者, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介:姜军(1978—),男,博士,副研究员,主要从事土壤表面电化学研究。E-mail: jjiang@issas.ac.cn

收稿日期:2011-11-12;收到修改稿日期:2012-01-16

表 1 供试土壤基本性质

采样深度 (cm)	pH ¹⁾	有机质 (g kg ⁻¹)	CEC (mmol kg ⁻¹)	交换性阳离子(mmol kg ⁻¹)					
				H ⁺	1/3Al ³⁺	1/2Ca ²⁺	1/2Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
0~20	5.26	29.07	101.0	0.7	1.7	70.51	12.84	1.66	5.30

1) 土:水=1:2.5

1.2 培养实验

称取 350 g 水稻土于 500 ml 塑料杯中,分别设置不加氮、加 N 120 kg hm⁻² 和 N 300 kg hm⁻² 3 个处理,无机氮源为尿素。加入 220 ml 去离子水保持淹水状态,用保鲜膜盖住防止水分蒸发,25℃ 恒温培养,连续淹水 46 d 后,揭开保鲜膜使土壤水分自然蒸发。每个处理设置 3 个重复。每隔一段时间用 pH/mV 计(Thermo 3-Star, 美国)原位测定土壤 pH 和 Eh,同时取出部分新鲜土壤样品测定 Fe²⁺、Mn²⁺、NH₄⁺、NO₃⁻ + NO₂⁻、SO₄²⁻ 的含量,另取一部分测定土壤含水量。

1.3 Fe²⁺、Mn²⁺、NH₄⁺、NO₃⁻ + NO₂⁻、SO₄²⁻ 提取及分析方法

将 1.4 g 新鲜土样置于 50 ml 聚乙烯离心管中,加 20 ml pH 3.0、Ba²⁺ 浓度为 1.0 mol L⁻¹ 的 BaCl₂-BaAc 缓冲液,振荡 1 h 后 5 000 r min⁻¹ 离心 5 min,上清液过滤后用原子吸收分光光度法(普析通用, TAS-990, 中国)测定 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 含量^[6]。

将 1.4 g 新鲜土样置于 100 ml 聚乙烯离心管中,加入 50 ml 2 mol L⁻¹ KCl,振荡 1 h 后 4 500 r min⁻¹ 离心 5 min,上清液过滤后,用流动分析法(Skalar San ++, 荷兰)测定清液中 NH₄⁺、NO₂⁻ + NO₃⁻ 含量^[7]。

将 1.4 g 新鲜土置于 50 ml 聚乙烯离心管中,称重后加 20 ml 3 mmol L⁻¹ NaHCO₃ 和 1.8 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ 混合溶液以提取水溶态 SO₄²⁻,振荡 1 h 后 5 000 r min⁻¹ 离心 5 min,上清液过滤后 4℃ 保存,残渣称重,计算残留溶液量。继续向离心管中加入含 P 100 mg L⁻¹ 的 Ca(H₂PO₄)₂ 溶液,提取交换态 SO₄²⁻^[8],振荡 1 h 后 5 000 r min⁻¹ 离心 5 min,上清液过滤后 4℃ 保存。然后用离子色谱仪(Dionex DX-500, 美国)测定清液中 SO₄²⁻ 含量,分离柱为 AS-14。

1.4 酸碱缓冲容量的测定方法

称取 5 g 土壤样品于 100 ml 塑料瓶中,加入一定量的去离子水,然后分别加入已标定的 HCl 和 NaOH 溶液,最后使加入的总体积为 25 ml,所有处理均重复 2 次。土壤悬液振荡 1 h 后,恒温 25℃ 培

养,期间每天用力往复摇匀一次,平衡 7 d 后用复合电极测定土壤 pH。以酸碱加入量对 pH 作图,所得直线的斜率为土壤的酸碱缓冲容量。

2 结果与讨论

2.1 田间实验小区稻/麦轮作条件下土壤 pH 与 Eh 的变化

由图 1 可以看出,在水稻种植之前,田间小区土壤初始 pH 在 4.51~4.98 之间,从淹水开始,土壤 pH 迅速上升,至淹水第 21 天时土壤 pH 达到最高,其值在 6.48~6.64 之间,最高值与最低值相差 1.53~2.00 个 pH 单位。从种稻第 51 天烤田起,土壤 pH 迅速下降,直至维持一恒定值。自第 113 天种稻结束起,整个小麦生长季土壤 pH 均维持在这一水平。不同施氮水平的 3 个处理之间 pH 没有明显变化,说明氮肥施用对淹水还原过程中田间土壤 pH 变化贡献很小。

淹水还原过程中,电子参与到整个还原反应过程中,造成 Eh 的下降,以不施氮肥处理为例,在淹水前 Eh 为 376 mV,至淹水第 21 天达到最低值 -258 mV,差值达到 634 mV。自第 51 天烤田起,土壤 Eh 迅速上升,麦季土壤 Eh 逐渐恢复至种稻前的水平。而不同施氮处理之间无明显差异,说明氮肥施用水平对土壤 Eh 变化的贡献较小。土壤 pH 和 Eh 的这种变化主要归结于淹水过程中,锰氧化物、铁氧化物和 SO₄²⁻ 等在还原过程中,消耗大量的 H⁺ 和电子,造成土壤 pH 增加, Eh 下降^[1]; 当土壤落干处于氧化状态时,被还原的 Mn²⁺、Fe²⁺ 及 HS⁻ 重新被氧化,产生 H⁺,造成土壤 pH 下降, Eh 上升。

2.2 模拟淹水实验过程中土壤 pH 与 Eh 的变化

为了定量计算氧化-还原过程中各种物质对土壤 pH 和 Eh 变化的贡献,设计了系列培养实验。图 2 为宜兴乌栅土经过 77 d 的淹水-落干培养土壤 pH 和 Eh 的变化。由图可以看出,随着淹水培养时间的增加,土壤 pH 迅速增加,大概在第 33 天达到平衡,最高与最低 pH 相差 1.5 个单位左右。土壤 pH

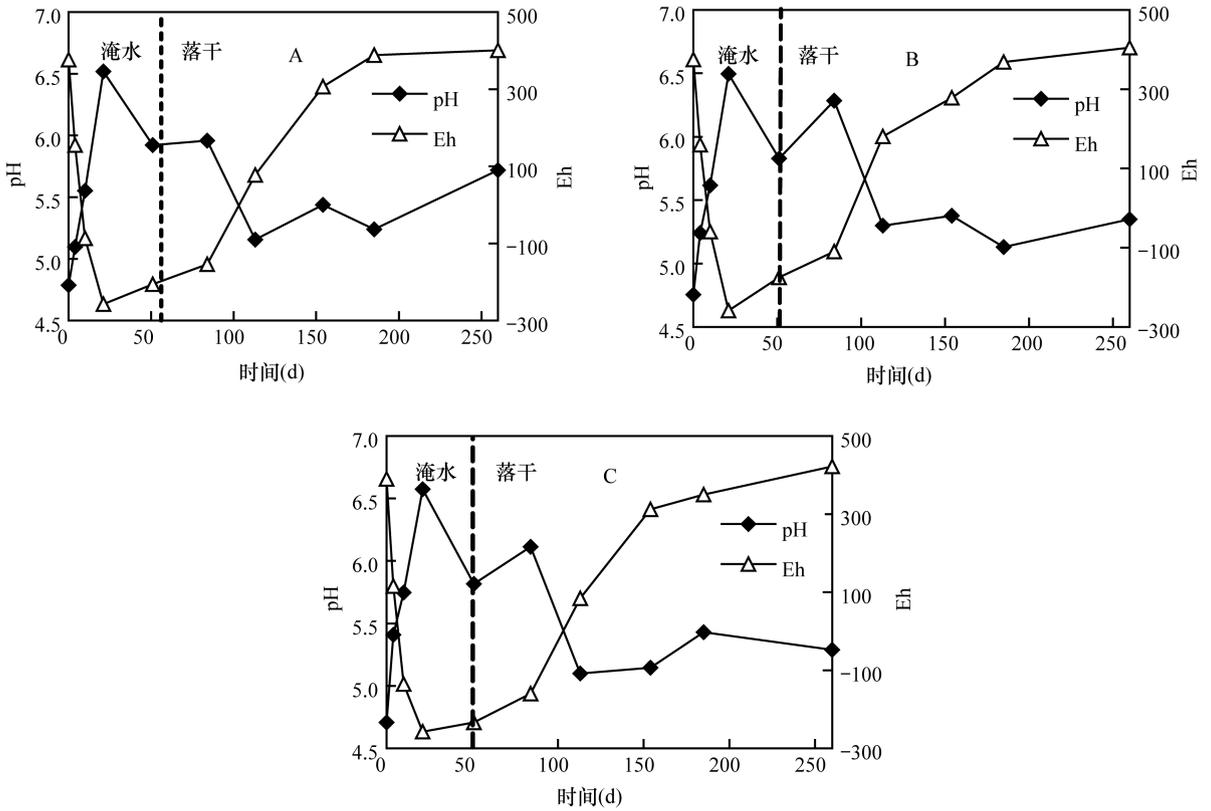


图 1 宜兴乌栅土稻/麦轮作过程中土壤 pH 和 Eh 的变化 (A, 不施氮; B, N 120 kg hm⁻²; C, N 180 kg hm⁻²)

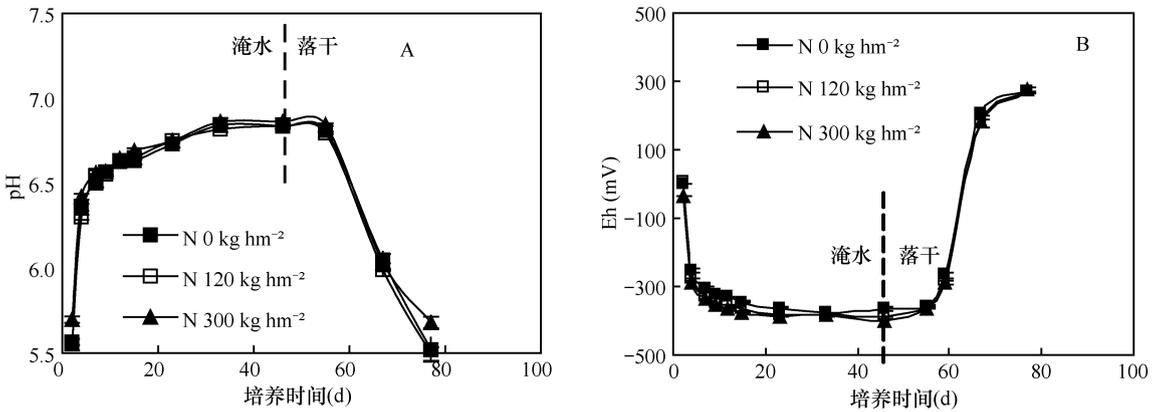
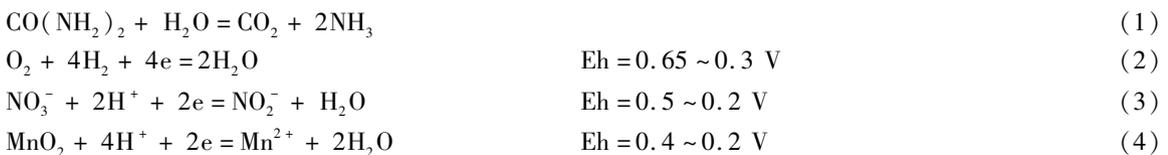


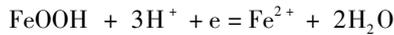
图 2 宜兴乌栅土淹水-好气培养土壤 pH(A) 和 Eh(B) 的变化

在 3 种不同尿素加入量处理中并无明显差异, 这些结果与田间小区实验结果一致。在不同外源氮水平下, 土壤 pH 和 Eh 的变化基本一致, 与田间小区结果相似, 说明在淹水条件下, 氮肥施用不是土壤 pH 和 Eh 变化的控制因子。

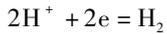
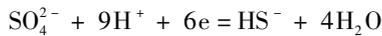
2.3 Fe²⁺、Mn²⁺、SO₄²⁻、N 的形态变化

土壤在淹水之后将逐级发生如下水解和还原反应, 可以看出, 在这些还原过程中, NO₃⁻、MnO₂、FeOOH 和 SO₄²⁻ 还原均消耗电子和 H⁺, 造成土壤 Eh 下降, pH 升高^[9]。本研究测定了这一过程中产生的 NH₄⁺、NO₃⁻ + NO₂⁻、Fe²⁺、Mn²⁺ 和 SO₄²⁻。





有机体系



甲烷发酵

$$\text{Eh} = 0.3 \sim 0.1 \text{ V} \quad (5)$$

$$\text{Eh} = 0 \sim -0.2 \text{ V} \quad (6)$$

$$\text{Eh} = 0 \sim -0.15 \text{ V} \quad (7)$$

$$\text{Eh} = -0.15 \sim -0.3 \text{ V} \quad (8)$$

$$\text{Eh} = -0.2 \sim -0.3 \text{ V} \quad (9)$$

图 3 为在淹水过程中土壤 NH_4^+ 和 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的动态变化,可以看出尿素在淹水初期快速水解生成铵态氮,外源无机氮量越多,水解产生的铵态氮量也越高。然而,生成的铵态氮在淹水条件下发生硝化作用的量较低,主要原因在于硝化微生物必须在好氧条件下生存,淹水厌氧环境不利于硝化微生物活动^[10]。另一方面,淹水条件下反硝化反应可使硝态氮和亚硝态氮转化为 N_2 和 NO_x ^[11]。因此,土壤中硝态氮和亚硝态氮含量处于相对较低的水平(图 3B)。这些结果进一步证明,淹水条件下外源氮肥不决定土壤 pH 升高,与之前的推论一致。

图 4 为 Mn^{2+} 在淹水过程中的动态变化,从图中可以看出, Mn^{2+} 在 N 0、120、300 kg hm^{-2} 施氮水平下,含量由最初的 2.34、2.45、2.51 mmol kg^{-1} ,淹水培养第 9 天增加至 3.09、3.34、2.91 mol kg^{-1} ,之后维持一个较为稳定的水平,淹水第 46 天后达 2.87、2.97 和 2.84 mmol kg^{-1} ,较初始浓度分别增加 22.6%、21.2% 和 13.1%。根据反应方程式(4),每生成 1 mol Mn^{2+} ,将消耗 4 mol H^+ ,因此淹水过程 MnO_2 还原对土壤 pH 升高有所贡献,约消耗 2.12、2.08 和 1.32 $\text{mmol kg}^{-1} \text{H}^+$ 。

淹水过程中土壤水溶态和交换态 SO_4^{2-} 总量如图 5 所示,可以看出 SO_4^{2-} 浓度在整个淹水还原过程中先迅速下降,分别由最初的 3.66、4.55 和 4.27 mmol kg^{-1} 下降至淹水培养第 9 天时的 0.29、0.23、0.15 mmol kg^{-1} ,之后维持这一水平,淹水第 46 天时 SO_4^{2-} 含量为 0.20、0.40、0.32 mmol kg^{-1} ,

较初始值下降 94.5%、91.2% 和 92.5%。根据反应方程式(7), SO_4^{2-} 每减少 1 mol,将消耗 9 mol 的 H^+ ,因此 SO_4^{2-} 对 H^+ 消耗的贡献为 31.14、37.35、35.55 mmol kg^{-1} 。

Fe^{2+} 在淹水-落干过程中的含量变化示于图 6,从图中可以看出, N 0、120、300 kg hm^{-2} 处理下土壤的 Fe^{2+} 含量从最初的 1.41、1.14 和 1.68 mmol kg^{-1} 逐渐升高至淹水第 23 天时的 37.66、44.16 和 44.06 mmol kg^{-1} ,分别增加了 25.7 倍、37.7 倍和 25.2 倍,之后 Fe^{2+} 含量变化不大。从反应方程式(5)可以看出,每生成 1 mol 的 Fe^{2+} 将消耗 3 mol 的 H^+ ,意味着 Fe^{2+} 在淹水过程中将分别消耗 108.7、129.1、127.1 mmol kg^{-1} 的 H^+ 。因此, Fe^{2+} 对于 H^+ 消耗的贡献要明显高于 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 。

培养过程中 Fe^{2+} 与 pH 具有相似的变化趋势(图 2A 和图 6),相关性分析结果表明, Fe^{2+} 与土壤 pH 之间存在极显著正相关性($p < 0.01$,图 7)。 MnO_2 、 SO_4^{2-} 、 FeOOH 对土壤淹水培养结束时 H^+ 消耗的贡献总和为 142.0、168.5 和 164.0 mmol kg^{-1} 。

据图 2 土壤 pH 在淹水过程中的动态变化可以看出,在整个淹水还原过程中,土壤 pH 分别由最初的 5.55、5.56、5.70,增加至淹水第 46 天的 6.84、6.83、6.86,分别增加 1.29、1.27、1.16 个 pH 单位。宜兴乌栅土的酸碱缓冲容量(图 8)表明,乌栅土 pH 每增加或下降 1 个单位,需要外源添加 25.99 mmol kg^{-1} 的 OH^- 或 H^+ ,意味着培养过程中,从实验开始至淹水结束落干之前共消耗了 33.53、33.01、30.15 mmol kg^{-1} 的 H^+ 。

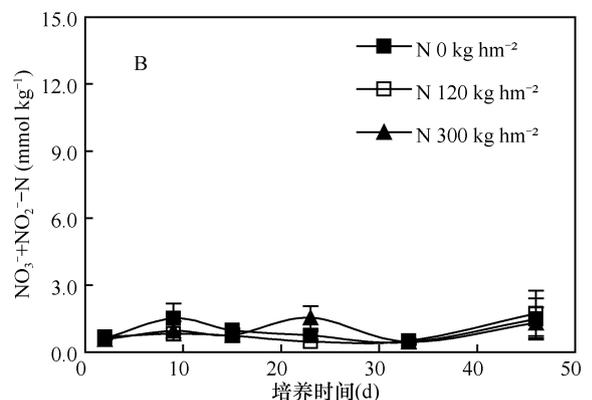
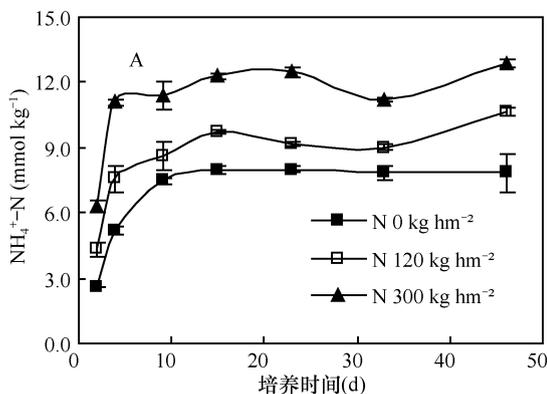
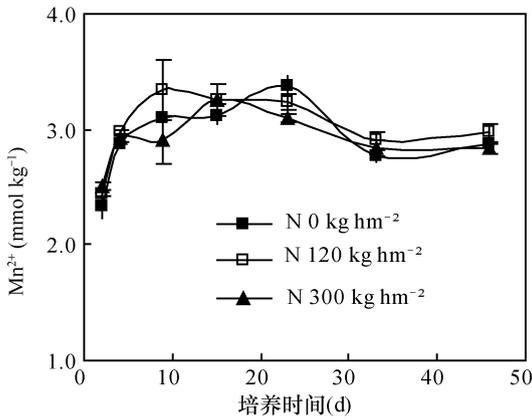
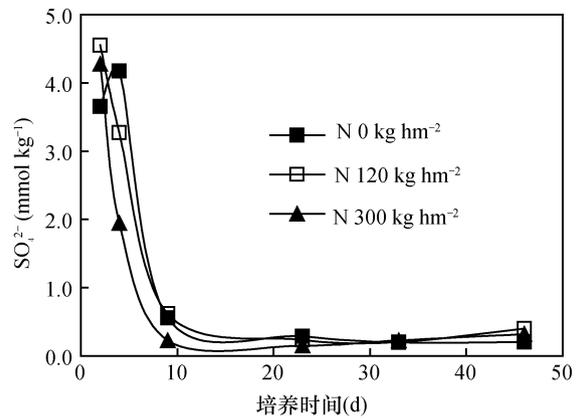
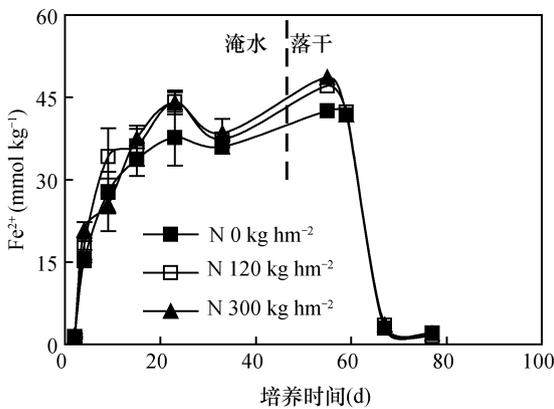
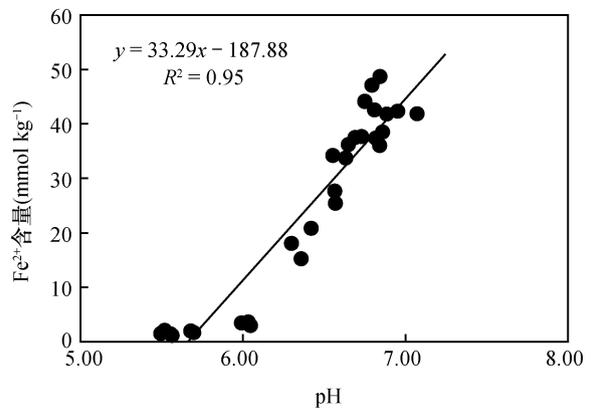


图 3 淹水过程中土壤 NH_4^+ (A) 和 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (B) 的动态变化

图4 淹水过程中土壤 Mn^{2+} 的动态变化图5 淹水过程中土壤 SO_4^{2-} 的动态变化图6 淹水过程中土壤 Fe^{2+} 的动态变化图7 土壤 pH 与 Fe^{2+} 含量之间的关系

从两种方法计算的 H^+ 消耗量比较来看,通过 $FeOOH$ 、 SO_4^{2-} 和 MnO_2 计算得到的 H^+ 消耗量要明显高于酸碱缓冲容量计算得到的量(图9)。原因可能主要在于 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 的提取、测定方法高估了实际土壤中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量。此外,在酸碱缓冲容量测定中平衡 7 d 后测定土壤 pH,而培养实验是在持续 46 d 淹水条件下测定的土壤 pH,两者之间存在一定的差异,这也可能造成两种计算

方法得到的结果之间不完全吻合。

但从整体而言,淹水还原生成 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} ,消耗 SO_4^{2-} ,这一过程中伴随着 H^+ 和电子的消耗,使土壤 pH 升高、Eh 下降,通过酸碱缓冲容量和元素含量变化计算得到的 H^+ 消耗量之间有极显著的相关性(图9) ($p < 0.01$)。而且 $FeOOH$ 的还原在整个过程中对土壤 pH 变化起决定性的作用, SO_4^{2-} 和 MnO_2 的贡献也不可忽略。

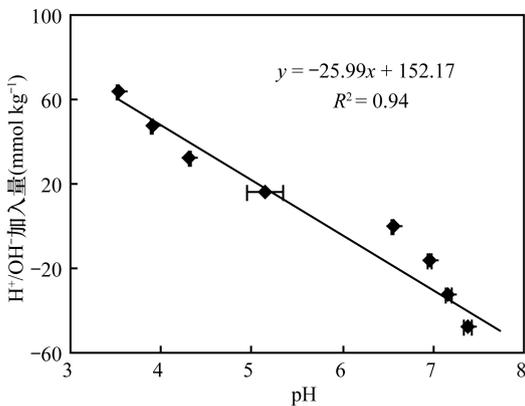
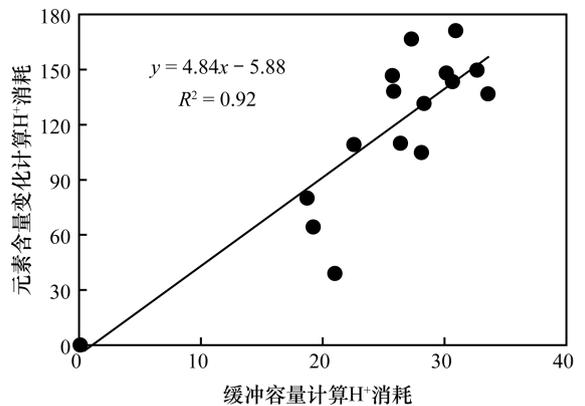


图8 宜兴乌栅土的酸碱缓冲容量

图9 不同计算方法得到的 H^+ 消耗量间的关系

3 结 论

宜兴乌栅土的小区实验结果发现土壤的 pH 和 Eh 与“水”关系密切,通过培养实验进一步发现:

1) 在淹水过程中, MnO_2 、 FeOOH 、 SO_4^{2-} 等还原均会消耗 H^+ , 造成土壤 pH 升高, Eh 下降, 消耗 H^+ 的贡献大小为 $\text{FeOOH} > \text{SO}_4^{2-} > \text{MnO}_2$, 而 N 的形态变化对土壤 pH 变化的贡献很小。当土壤转为落干状态, 发生可逆反应, pH 下降而 Eh 上升。

2) 受提取和测定方法所限, 通过 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量变化计算得到的土壤 H^+ 的变化, 与通过酸碱缓冲容量计算得到的土壤 H^+ 变化之间存在一定的差异, 但从整体而言, 两种计算方法得到的结果极显著相关。

参 考 文 献

- [1] 于天仁, 等. 水稻土的物理化学. 北京: 科学出版社, 1983
- [2] Zarate Valdez J Z, Zasoski R J, Lauchli A. Short-term effects of moisture content on soil solution pH and soil Eh. *Soil Science*, 2006, 171(5): 423—431
- [3] Herbel M J, Suarez D L, Goldberg S, et al. Evaluation of chemical amendments for pH and redox stabilization in aqueous suspensions of three California soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(3): 927—939
- [4] Sun L, Chen S, Chao L, et al. Effects of flooding on changes in Eh, pH and speciation of cadmium and lead in contaminated soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79(5): 514—518
- [5] 马良, 徐仁扣. 不同耕种年限红壤性水稻土理化性质的变化特征. *土壤*, 2010, 42(4): 560—563
- [6] 保学明, 刘志光, 吴沟, 等. 水稻土中氧化还原过程的研究 VII. 亚铁的存在形态. *土壤学报*, 1964, 12(3): 297—306
- [7] Pansu M, Gautheyrou J. *Handbook of soil analysis—Mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer-Verlag, 2006
- [8] Dick W A, Tabatabai M A. Ion chromatographic determination of sulfate and nitrate in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1979, 43(5): 899—904
- [9] Willett I R. Causes and prediction of changes in extractable phosphorus during flooding. *Australian Journal of Soil Research*, 1989, 27(1): 45—54
- [10] 王连峰, 蔡祖聪. 前期不同水分状况对土壤氧化亚氮排放的影响. *土壤学报*, 2009, 46(5): 802—808
- [11] Hernandez-Ramirez G, Brouder S M, Smith D R, et al. Nitrous oxide production in an eastern corn belt soil: Sources and redox range. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(4): 1182—1191