

用同位素 S^{35} 研究水稻土中的硫化氫問題*

吳 洵 褚金海

(中国科学院土壤研究所)

关于土壤中的硫化氫对水稻的毒害問題,存在着相互矛盾的意見。一方面,硫化氫在生理上对水稻的毒害程度,是已經大致确定了的,并且某些日本学者,常将含鉄較少的土壤中因施用硫酸銨而引起的水稻受害,归因于硫化氫^[1]。国内也有一些人推測某些水稻黃苗、死苗是由硫化氫引起的。但是另一方面,到目前为止,并没有人提出过任何具体材料,直接証明水稻受害的土壤中,存在着足以引起毒害的数量級的硫化氫^[2]。因此,在实际的水稻土中,硫化氫毒害是否存在,其严重程度和出現条件怎样,目前还是一个爭論的問題。这方面的主要原因之一,是在于微量硫化氫的測定在技术上有困难。如我們的工作所表明,在強烈还原的土壤中,硫化氫的数量級仅为每百克土壤中数微克,用通常的化学方法难于进行直接的定量測定。因此,过去只能根据某些現象之間的相关性加以推測。

放射性同位素 S^{35} 的应用,可以大大有利于这个問題的解决。例如,在我們的实验条件下,測量放射性硫化物的总計数率为 0.5%,获得 S^{35} 比強一般为 0.2 微居里/微克硫,計数装置的本底为 20—30 脉冲次/分钟,故測定的灵敏度为 0.002 微居里的 S^{35} ,这相当于 0.01 微克的示踪硫。即使在 S^{35} 的比強較小时,也不难測出 0.1 微克的硫量,比一般化学方法还要灵敏得多。因此,我們应用放射性同位素 S^{35} ,初步从定量的角度,研究了水稻土中硫化氫的含量問題。

一、水稻土中微量硫化氫的測定

为了測定水稻土中游离的硫化氫,我們采用通氮气置換的办法。或許可以設想,随着硫化氫的被置換出来,可能会破坏硫化物与硫化氫之間的平衡,而使有新的硫化氫形成,因此,由氮气置換出的硫化氫量,将是通氮時間的一个函数,而并不能代表土壤中硫化氫的真实数量。为了檢驗这一点,我們进行了通氮時間与代出的硫化氫量之間的关系的試驗;同时也进行了通氮時間与代出的硫化物量之間的关系的試驗。試驗时,取一定量的土壤,与少量的放射性硫酸盐共同培养,达平衡后,通氮置換出其中的硫化氫,然后,土壤中加入盐酸,繼續用氮置換出其中的 S^{35} ,用放射性法分別測定示踪硫化氫与硫化物量。試驗結果見图 1。

由图 1 可見,在通氮置換一定時間后,其置換量即接近于一个恆值。这表明,由于土壤中各种硫化物的溶解度极小,所以例如 $FeS \rightarrow H_2S$ 的平衡移动的速度很慢,不致明显地影响結果。这証明用上述通氮置換的办法来測定土壤中的游离 H_2S 含量,結果是可靠的。

* 工作是在于天仁先生领导下完成的。

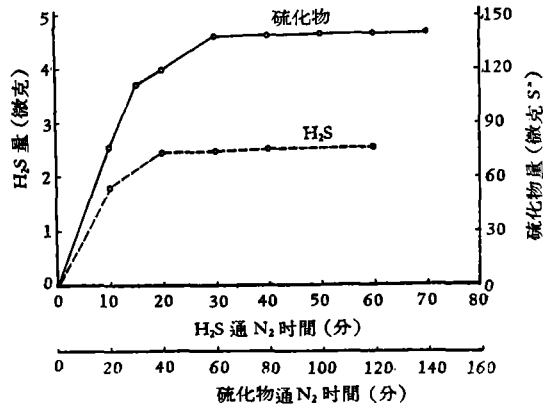


图 1 通氮时间与 H_2S 和硫化物置出量的关系

用以上的放射性法測得的,是示踪 H_2S 量及示踪硫化物量。为了求得 H_2S 的总量,可根据同位素稀释法的原理,按下式計算:

$$H_2S \text{ 的总量} = \text{示踪 } H_2S \text{ 量} \times \frac{\text{总硫化物的 } S^- \text{ 量}}{\text{示踪硫化物的 } S^- \text{ 量}}$$

式中总硫化物的 S^- 量,由于数值较大,可用普通化学方法(如碘量法)測得。

二、水稻土中硫化氫的数量級

我們用上述的同位素稀释法,测定了几个水稻土中硫化氫的含量,其数值仅为每百克土数微克,这说明为什么过去用一般的化学方法測不出土壤中含有硫化氫。例如,江苏北部里下河地区的溇田水稻土,历来在生产上就存在着水稻的毒害問題,其原因有人认为是病害,有人认为是硫化氫的毒害,但由于沒有确实証据,所以,一直沒有弄清其真正原因。我們对于这个土壤用 S^{35} 进行了其硫化氫含量的測定,所得結果見表 1。

表 1 溇田水稻土中硫化氫含量的測定

土 壤	总硫化物含量 (毫克 S/100 克土)	示踪硫化物含量 (毫克 S^{35} /100 克土)	$\frac{\text{总 } S^-}{\text{示踪 } S^-}$ 比值	示踪硫化氫含量 (微克 H_2S^{35} /100 克土)	总硫化氫含量 (微克 H_2S /100 克土)
溇田水稻土	38.7	14.8	2.61	1.06	2.77

結果表明,溇田水稻土中硫化氫的含量为 2.77 微克/100 克土,在水土比为 2:1 的情况下,硫化氫的浓度仅为 0.014ppm,較植物生理学者所确定的水稻受害的下限(0.07ppm)为低。因此,在一般气候条件下,該土壤中水稻受硫化氫毒害的可能性似乎是不大的。

三、影响水稻土中硫化氫含量的因素

一般說来,水稻土中硫化氫的形成,与下列因素有关:(1)氧化还原电位与还原性物质含量;(2)硫酸盐量;(3)温度;(4) pH;(5) 鉄、錳等的数量。前四者是硫酸盐还原为硫化物的主要影响因素。但是,由于在还原性的水稻土中,一般总是有大量的硫化物存在的,所以,硫化氫的实际存在数量,应该取决于主要由 pH 及鉄、錳等所控制着的硫化物与

硫化氢之间的平衡。因此,我们首先研究了这两个因素对硫化氢数量的影响。

(一) pH 与硫化氢浓度的关系

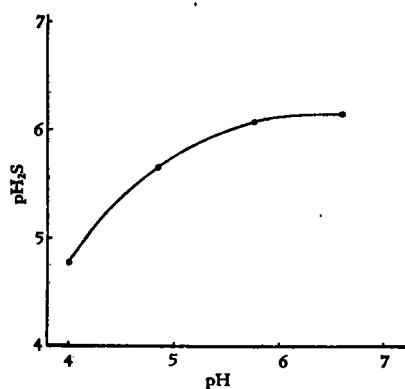


图2 水稻土中 pH 与 H₂S 浓度的关系

试验是用江西的发育于花岗岩上的酸性水稻土进行的。在相同的条件下使硫酸盐还原成硫化物,然后调节成不同的 pH,平衡后测其硫化氢浓度。试验结果见图 2。

由图 2 可见,硫化氢与 pH 关系的总的趋势是很明显的,即随着 pH 的降低,硫化氢的浓度不断提高。这与根据溶度积从理论上推导的关系式是一致的。设想当土壤的 pH 接近于 7 或 7 以上时,土壤中的硫化氢可能更少。可见,为了消除硫化氢的可能危害,土壤 pH 的调节具有重要意义。

(二) 铁量与硫化氢浓度的关系

从理论上推导,水稻土中的铁量应对硫化氢的浓度有所影响。另外,由于有机质可以与铁离子络合,改变铁的活度,也可能间接地影响硫化氢的形成。为此,我们进行了铁和有机胶体对硫化氢形成的影响的模拟试验。其中铁的加入量以硫量为依据,加入的硫量为每一百毫升悬液 0.65 毫克当量,有机胶体用腐殖质酸,用量为每一百毫升悬液 0.5 克。硫化氢测定时的 pH 均为 6.0。试验结果见表 2。

表 2 铁及有机胶体对硫化氢生成的影响

铁 量	腐殖质酸	生成的 H ₂ S* 量 (微克/瓶)	H ₂ S* 浓度 (ppm)
相当于硫量 (Fe:S = 1:1)	不加	13.5	0.135
	加	1.2	0.012
3 倍于硫量 (Fe:S = 3:1)	不加	1.9	0.019
	加	0.7	0.007

由表 2 中结果可见,在不加有机胶体时,铁量对硫化氢生成的影响非常明显。当铁与硫的比例由 1 增至 3 时,硫化氢的浓度便减低到原来的七分之一。在加腐殖质酸的情况下,可能是由于络合作用降低了铁的活度所致,铁量的同样增加,仅使硫化氢浓度减少了一半左右。值得注意的是,不论铁量如何,腐殖质酸的加入,均使硫化氢量降低,我们初步估计,这可能是由于硫的生物固定所引起的。在试验中也发现所加入的腐殖质酸,在嫌气培养的条件下并不稳定,可能这些腐殖质酸也参加了微生物过程,与硫一起组成细菌的躯体,因而使游离的硫化氢显著降低。但是从表 2 的材料中,仍然可以看出一个明显的趋势,即是由于腐殖质酸的加入,而使铁对硫化氢形成的抑制作用大大降低。

四、讨 论

根据本工作中的测定结果,江苏里下河地区漏田水稻土的硫化物总量为每百克土 38.7 毫克(见表 1),这约相当于 1.2 毫克分子。由于这种土壤的有机质含量较高,还原性

較強，所以這在我國水稻土中應該是一個較高的數字，一般達到這個數值者應該很少。另一方面，我國一般的漬水水稻土中的低鐵離子數量大多在每百克土 2.5 毫克分子以上^[3]，再加約 0.2 毫克分子的低錳，所以即使這些低鐵和低錳中有一部分為有機質所絡合，也仍然有足夠數量的低鐵和低錳離子與 $S^{=}$ 根結合成不溶性的硫化物。因此在一般情況下，在控制水稻土中實際存在的硫化氫的各個因素中，pH 似應占有決定性的地位。在這方面，即使是我國強酸性的紅壤性水稻土，在漬水後，由於還原條件的特點，pH 也上升到 6.0 以上，一般水稻土則為 6.5 到 7.0，這時的硫化氫濃度，應該是約每升 10^{-6} 克分子以下（見圖 2），即 0.03ppm 以下；對於 pH 為 7.3、低鐵含量為 13 毫克分子的里下河瀾田水稻土，硫化氫的濃度僅為 0.014ppm。這較植物生理學者所確定的水稻受害的下限（0.07ppm）為低。因此，在我國一般的水稻土中，硫化氫的毒害應該不是一個經常碰到的問題。根據我們已有的資料可以大致推測，硫化氫的毒害問題，有可能在下述情況下發生：

(1) 含新鮮有機質過多的土壤，在高溫下突然漬水，此時鐵錳的還原速度，可能追不上 $S^{=}$ 的形成速度^[4]。

(2) 廣東沿海的反酸田，這種土壤含有大量的硫化物，而且土壤乾燥後，pH 可以降低到 2—3，如果突然灌水植稻，可能在一定時期內，仍然維持較低的 pH 值。

(3) 南方花崗岩山區的已經強烈淋溶的砂質水稻土，在含有機質過多時，特別是這種類型土壤中的冷浸田，其鐵錳量有可能不足以沉淀所有的 $S^{=}$ 根。當然，這些推測，都需要進一步的直接驗證。

參 考 文 獻

- [1] 岡島秀夫，高城成一：1959。水稻の硫化水素障害をめぐりる諸問題。日本土壤肥料學雜誌 29 卷 12 号 577—582 頁。
- [2] F. N. 彭拉姆帕魯馬（劉志光等譯）：漬水土壤的化學與水稻生長的關係。科學出版社，1959。
- [3] 劉志光、于天仁：1962。水稻土中氧化還原過程的研究 V. 還原性物質的測定。土壤學報，10 卷 1 期。
- [4] 于天仁、謝建昌、楊國治：水稻土中決定氧化還原電位的體系問題。科學通報，1959，第 6 期，205—206 頁。

ИЗУЧЕНИЕ ВОПРОСА О СЕРОВОДОРОДЕ В РИСОВЫХ ПОЧВАХ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА S^{35}

У Цзюнь и Цу Цзинь-хай

(Почвенный институт АН КНР)

(Резюме)

Разработана методика определения микроколичества сероводорода в рисовых почвах по принципе метода изотопного разбавления при помощи радиоактивной серы S^{35} .

Данные показывают, что при обычных условиях в рисовых почвах сероводород присутствует лишь в нескольких микрограммах на сто граммов почвы, определение которого недоступно обычными методами химического анализа.

Лабораторными опытами были исследованы некоторые факторы, влияющие на концентрацию сероводорода в рисовых почвах. Результаты показали, что концентрация сероводорода находится в тесной корреляции с величиной рН и количеством железа в среде. Увеличение количества железа в среде в 3 раза привело к уменьшению в концентрации сероводорода в 7 раз. При повышении рН с 4.01 до 6.60, величина pH_2S соответственно увеличивается с 4.80 до 6.14. Исходя из данных о размерах рН, Fe и Mn, встречаемых у большинства рисовых почв Китая, следует предполагать, что отравление сероводородом не должно предствавить как часто-встречаемую проблему для рисовых почв Китая. В статье были также показаны и условия возможного проявления отравления подобного рода.