

水稻土中氧化还原过程的研究

X. 水稻土中氧的消长平衡

潘淑贞 于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

氧是土壤中最活泼的电子接受体,与土壤的氧化还原状况有极密切的关系。在土壤空气能与大气进行自由交换的非渍水土壤中,氧是决定氧化强度的主要体系。在土壤淹水后,大气氧向土壤中的扩散受阻,土壤的含氧量由于生物和化学消耗而逐渐减低。

过去的研究工作,主要着眼于土壤渍水后氧的生物消耗^[1]。但是对于已经处于还原状态的渍水土壤来说,通过液相扩散或随灌溉水进入土壤中的少量氧,应该主要消耗于易氧化的还原性物质的化学氧化,因为化学反应的速度比生物反应快得多。例如,Reddy等^[6]的工作表明,加入渍水土壤中的氧的消耗可以分为两个阶段,其中反应速度较快的第一阶段代表亚铁的化学氧化;Howeler和Bouldin^[4]认为,沼泽土所消耗的氧有一半是用于土壤本体中的还原态铁和下层向上扩散的水溶性亚铁的氧化;Engler等^[3]注意到,加入到含相当量硫化物的土壤中的氧消耗得较快。由于水稻土中含有各种不同还原强度的还原性物质^[1],氧的化学消耗情况应该随土壤条件而异。

本工作研究内容是:土壤中各种不同还原强度的还原性物质对氧的化学消耗;氧的消耗与土壤氧化还原电位变化的相关性;处于消长动态平衡的水稻土中氧的含量。

测定方法

土壤的含氧量用氧气敏电极测定。电极是自制的包膜电极,由微铂电极和银-氯化银电极构成。将铂电极的前端磨平,使氧向电极的扩散为平面直线扩散。透气膜为硅橡胶膜。内充液为0.5 N KCl溶液。测定时外加电压-0.65~-0.7伏,2分钟后读数。在溶液中测定结果的重现性相差为2-3%,残余电流与氧饱和水的极限电流之比为0.01-0.02比1。

测量仪器:一部分测定用Princeton 174 A型极谱分析仪,连用XWX-2042型自动记录仪;一部分用CY-2型测氧仪或自制的手工式极谱仪。

每次测定时以相同温度下蒸馏水中饱和溶解氧的浓度为标准,通过换算求得土壤溶液中含氧量的绝对值,以毫克O₂/升表示。

结果和讨论

(一) 氧的化学消耗

还原性土壤中含有亚铁、二价锰、硫化物、有机物等不同还原强度的物质。氧虽然甚

为活泼,但它的氧化还原反应并不是可逆的。因此,它与不同还原强度的物质之间的反应速度也应该有所不同。这可以由以下的一些试验来证明。

1. 亚铁: 称第四纪红壤母质 25 克 4 份,各加水 25 毫升。其中三份分别加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末 0.25 克(少量)、2 克(中量)和 4 克(多量),另一份作对照。搅匀后,在室温下放置,在不同时间测定含氧量,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,对照处理中并无氧的消耗;加入不同量亚铁的土样,三小时后氧的消耗分别为每升 2.8, 7 和 9.8 毫克,相当于对照土样含氧量的 26%, 64% 和 89%。当换算为每克当量亚铁的耗氧量时,三个处理中分别相当于 77.8、24.6 和 17.2 毫克。

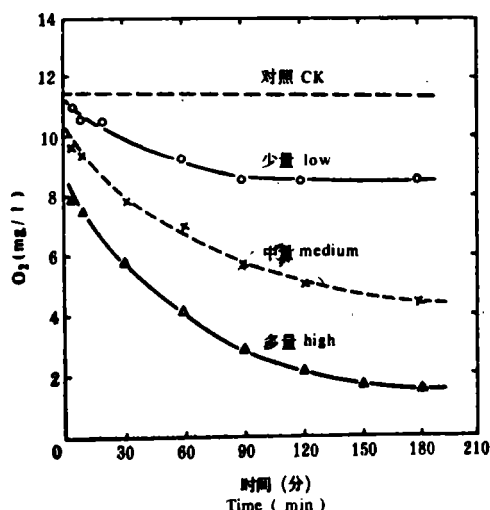


图 1 亚铁对氧的消耗(少量、中量、多量分别相当于 25 克土中加入 0.25、2 和 4 克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Fig. 1 Consumption of oxygen by ferrous iron (low, medium and high correspond to 0.25, 2 and 4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added to 25 g soil respectively)

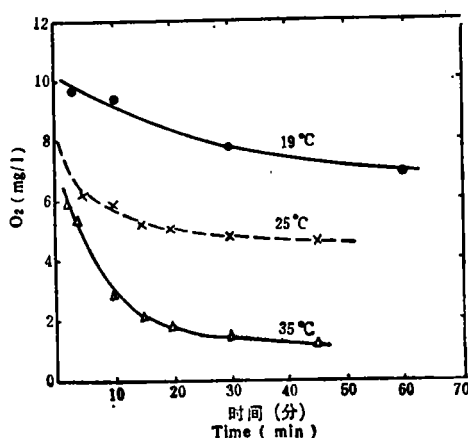


图 2 温度对氧的化学消耗的影响

(25 克红壤加 2 克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Fig. 2 Influence of temperature on the chemical consumption of oxygen (2g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added to 25g red earth)

温度对亚铁的氧化速度有明显影响。由图 2 可见,在加入相同量亚铁的情况下,在 35°C 反应 30 分钟后土壤中剩余的氧量仅为 19°C 者的 18%。

2. 二价锰: 同样称红壤母质三份,加水,分别加入 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2 克、4 克和 6 克,搅匀后,测定含氧量与时间的关系(图 3)。

由图 3 可见,二价锰的作用类似于亚铁,但 Mn^{2+} 被氧化的速度比 Fe^{2+} 为慢。以加 4 克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (即 Fe^{2+} 为 0.58 N) 和 4 克 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (即 Mn^{2+} 为 1.62 N) 的处理来比较,在与氧反应 60 分钟后,氧由于 Fe^{2+} 的消耗从开始时的每升 11.3 毫克减至 4.1 毫克,而由于 Mn^{2+} 的消耗从每升 10.4 毫克减至 7.1 毫克。当换算成每克当量的耗氧量时, Fe^{2+} 为 12.4 毫克, Mn^{2+} 为 2.04 毫克。显然,这是由于锰体系的标准氧化还原电位 E^0 比铁体系高得多所致。

3. 硫离子: 用 4 份乌沙土各 25 克,加水 25 毫升,分别加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.02、0.05 和

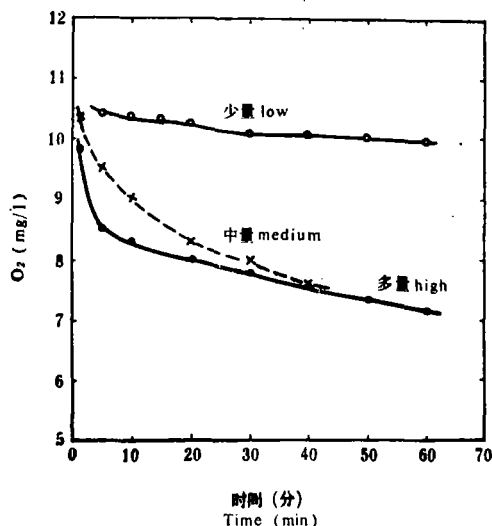


图 3 二价锰对氧的消耗(少量、中量和多量分别相当于 25 克土中加入 2、4 和 6 克 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Fig. 3 Consumption of oxygen by manganous manganese (low, medium and high correspond to 2, 4 and 6 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ added to 25 g soil respectively)

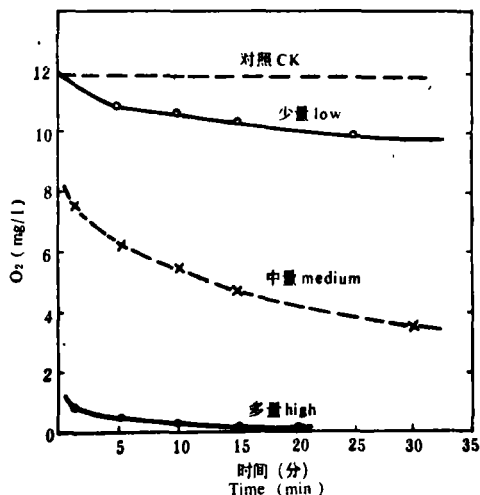


图 4 S^{2-} 对氧的消耗(少量、中量和多量分别相当于 25 克土中加 0.02、0.05 和 0.1 克 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Fig. 4 Consumption of oxygen by sulfide (low, medium and high correspond to 0.02, 0.05 and 0.1 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ added to 25 g soil respectively)

0.1 克,另一份为对照。搅匀后测定含氧量随时间的变化。图 4 的结果表明,当土壤中加入 S^{2-} 后, S^{2-} 与 O_2 迅速进行氧化还原反应,使含氧量迅速下降,加入的 S^{2-} 量越多,含氧量下降越快。当加入多量 S^{2-} 后,数分钟内就使土壤的含氧量降至很低的水平,虽然 S^{2-} 的浓度比亚铁和二价锰要低得多。

4. 有机还原性物质: 称 4 份红壤各 25 克, 分别加已培育数天的紫云英水溶液 0、10、20 和 25 毫升, 加水至总体积为 25 毫升, 搅匀, 测定含氧量。图 5 的结果表明, 加入多量紫云英培养液的土壤中, 1—2 分钟后含氧量就下降为每升 4.2 毫克, 以后几乎不随时间而变。

比较图 1、3、4、5 中的材料时, 虽然由于各试验中所加入的还原性物质的数量不同, 相互之间不能严格比较, 但仍然可以得到一些定性的结论。有机还原性物质与氧的化学反应最快, 20—30 分钟即可达到平衡。硫化物的反应也很快。亚铁需 2—

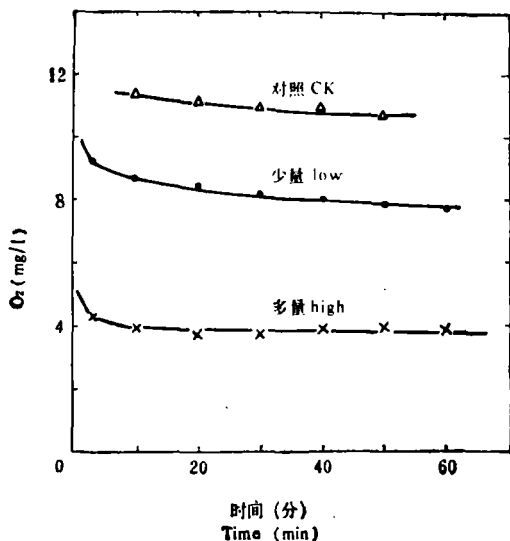


图 5 可溶性有机还原性物质对氧的消耗
Fig. 5 Consumption of oxygen by soluble organic reducing substances

3 小时才能达到反应平衡。二价锰即使数量很多,耗氧的速度也是很慢的。这些还原性物质与氧的化学反应速度的差别情况与其还原强度即标准氧化还原电位的差异情况一致。也应该注意到,各处理中消耗的氧量并不与加入的还原性物质数量成化学当量关系。这一方面说明各种还原性物质在土壤中的反应较为复杂,另一方面也说明,氧在土壤中的化学反应与在溶液中一样,不是热力学上可逆的。

(二) 氧的消耗与土壤氧化还原电位变化的相关性

由于铂电极难于反映土壤氧化还原电位的迅速变化,不能用以追踪氧的化学消耗,试验是用风干土加水至有水层后放置 24 小时,定期测定。这时,在初期阶段氧的消耗应该主要用于生物还原,在后期阶段有部分用于化学还原。试验共分三组:(1)将土壤置于大瓷钵中,在夏季露天定期测定。处理分第四纪红壤母质、红壤母质加新鲜紫穗槐叶,红壤旱地表土等三种。(2)将四种水稻土表土磨碎后放于烧杯中,在室温下定期测定。(3)将两种反酸田、一种红壤母质和一种水稻土放于烧杯中,在室温下定期测定。所得结果分别示于图 6、7、8。

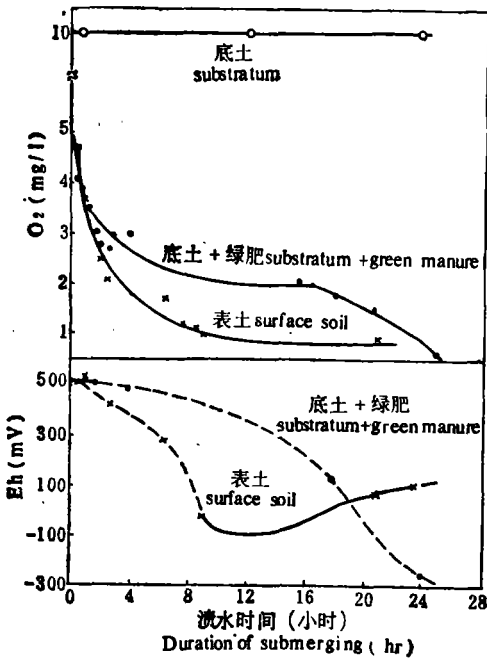


图 6 有机质对渍水土壤中氧的消耗 (夏季室外)

Fig. 6 Consumption of oxygen by organic matter in submerged soils (summer, outdoors)

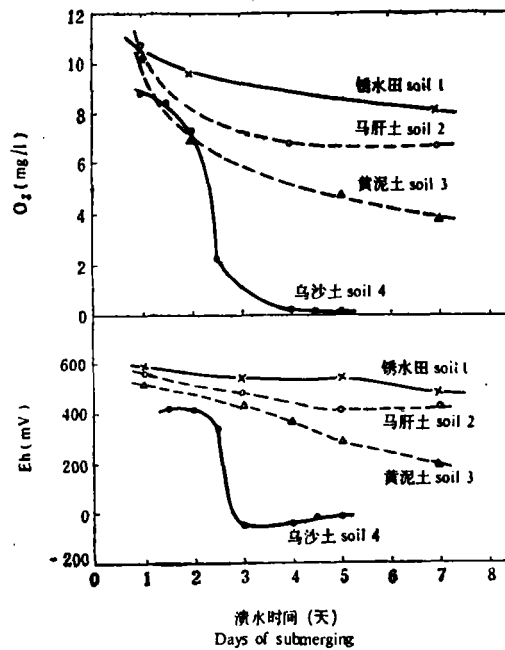


图 7 水稻土渍水后含氧量的变化与土壤有机质状况的关系 (冬季室温)

Fig. 7 Change in oxygen content after submergence in relation to the organic matter status of paddy soils (winter, room temperature)

从图 6—8 可以看到,影响土壤中氧的生物消耗的主要因素是有机质状况和 pH。含有机质很少,且 pH 甚低的红壤底土虽在高温下放置一天,仍没有氧的消耗,但如果混入新鲜绿肥,一天后几乎将氧耗尽(图 6)。反酸田虽然含有大量有机质,但由于过低的 pH 不

利于微生物的活动,所以渍水一周后仅消耗土壤中氧的 20—30% (图 8)。图 7 中水稻土 1、2、3 消耗氧的速度比图 6 中“底土+绿肥”和“表土”的速度慢得多,反映了除有机质和 pH 的影响外,温度也有明显影响。图 7 中几种水稻土耗氧速度的差异,是有机质含量和 pH 的综合影响。

值得注意的是土壤渍水后含氧量的变化与氧化还原电位变化之间的关系。从图 6—8 看出,在土壤含氧量尚高, Eh 值在约 300 毫伏以上的渍水早期阶段,氧化还原电位虽随土壤含氧量的减少而降低,但降低的幅度比含氧量减少的幅度为小。这是由于根据 Nernst 公式, Eh 应随 O_2 量的对数值而变。可以认为,在这个阶段氧是决定土壤的氧化还原电位的体系^[2]。当土壤溶液中的含氧量降至每升 1—2 毫克以下时,氧化还原电位突降至 100 毫伏以下(图 6, 图 7)。Engler 等^[3]也观察到当沼泽土中的氧消失时 Eh 的变化有一明显的转折。在渍水的后期阶段,强还原性土壤中的 Eh 值又稍为回升(图 6、图 7)。这反映了 E^0 值最低的某些有机还原性物质的消失^[1]。可以认为,这时土壤的氧化还原电位已不是由微量的氧所控制,而是由有机还原性物质和作为有机还原性物质与土壤的反应产物的亚铁等无机体系所决定。

由此看来,虽然 O_2-H_2O 不是可逆的体系,但是当土壤的含氧量较高时,它可以是决定土壤的氧化还原电位的体系。

(三) 水稻土中的含氧量

在氧的供给和消耗处于动态平衡的水稻土中,氧的含量决定于一系列因素。氧在水中的扩散系数仅为在空气中的万分之几。再加上土壤固相的几何因素的影响,氧在水稻土中的扩散速度应该是很慢的。但是灌溉水中含有相当量的溶解氧。一般塘水中的含氧量可达氧饱和水者的 80—90%。此外,水稻根系的分泌也不容忽视。以下的一些田间测定结果说明,水稻土中的含氧量有相当大的变异范围。

1. 耕作层: 在江西进贤红壤性水稻土地区和南京郊区(马肝土),测定了一些水稻土耕作层中的含氧量。结果如图 9、10 和 11 所示。图 9—11 中同一图上的几条曲线为同一类型土壤中不同田块的测定结果。由图可以看出水稻土耕作层中的含氧量随深度而减少这一普遍现象。但由于表层水中的氧不断向下扩散或随水渗漏等原因,在离土表数厘米处仍有一定的氧存在。冲田上部的水稻土的含氧量(图 11)较冲田下部(图 10)者为高,大概与其质地较轻、水分的渗漏性较好,且受地下水的影响较小有关。

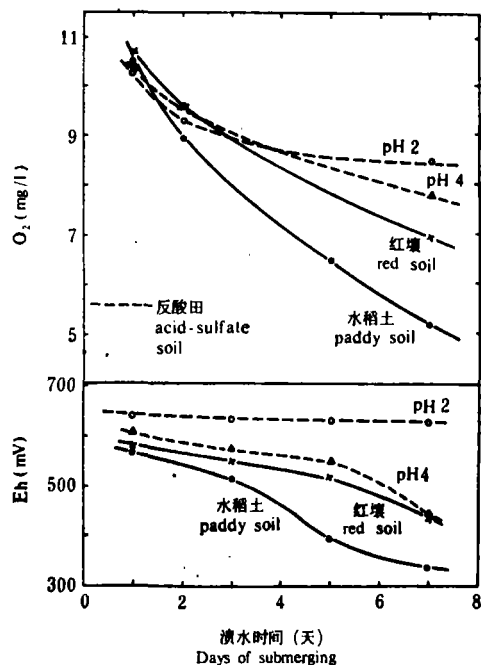


图 8 几种土壤渍水后含氧量的变化(冬季室温)

Fig. 8 Change in oxygen content in soils after submergence (winter, room temperature)

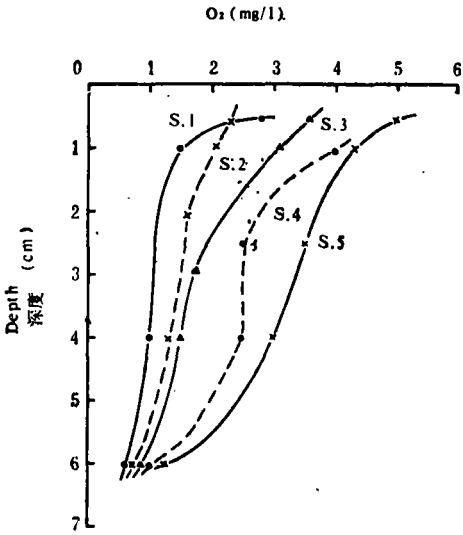


图 9 红壤性水稻土耕作层的含氧量 (植稻期间) (6 月测)
Fig. 9 Oxygen content in the surface layer of paddy soils derived from red earth (June, rice-growing period)

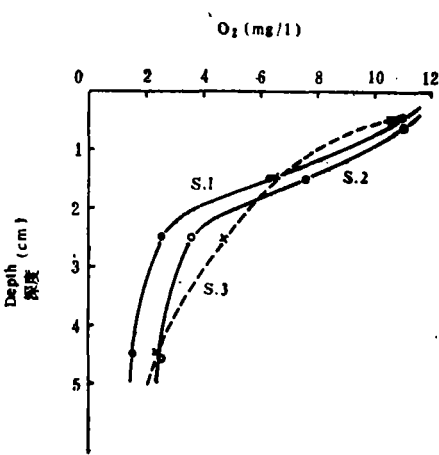


图 10 马肝土(冲田下部)耕作层的含氧量 (稻刚收割) (10 月测)
Fig. 10 Oxygen content in the surface layer of paddy soils derived from yellow-brown soil located at the lower part of terraces (October, soon after harvest of rice)

表 1 水稻土根区与少根区土壤的含氧量* (南京, 10 月)

Table 1 Oxygen content in the rhizosphere of rice and the bulk soil

深度 (cm) Depth	O ₂ (mg/l)			
	少根区(土紧实) Bulk soil (compact)	少根区(土松) Bulk soil (soft)	根区 Rhizosphere	根区(土松) Rhizosphere (soft)
1	0.05	1.7	3.0	4.5
2	tr.	—	1.8	2.8
3	tr.	—	0.77	1.8
4	tr.	0.7	0.30	0.6
5	tr.	—	0.12	0.05
6	tr.	0.1	0.04	tr.
10	tr.	0.04	0.03	—

* 根区指稻根系密集的水稻株间部位,少根区指根系较少的两行稻株之间的土壤。

2. 水稻根系的影响: 图 9—11 的材料表明, 在植稻期间, 即使在已长期渍水的情况下, 根系密集的耕作层中仍然有一定量的氧存在。这除了与表土中氧的不断下移有关以外, 还部分地是由于水稻根系分泌的影响。从同一田块中不同部位的测定结果(表 1)可见, 根系密集处的氧含量较根系较少的两行稻株之间的土壤为高。这应该是水稻根系向外分泌氧的一个结果。

3. 氧在剖面中的分布: 在南京郊区, 对三种不同类型的水稻土测定了氧在剖面中的分布, 结果如图 12。

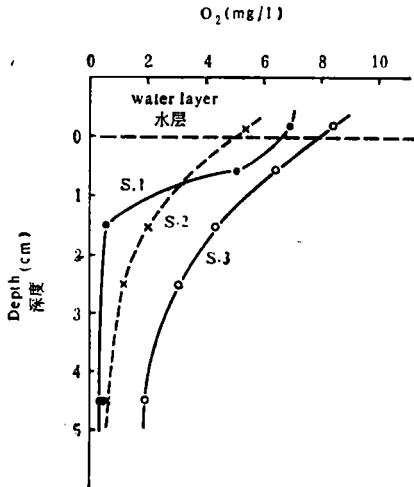


图 11 马肝土(冲田上部)耕作层的含氧量
(稻刚收割)(10月测)

Fig. 11 Oxygen content in the surface layer of paddy soils derived from yellow-brown soil located at the upper part of terraces (October, soon after harvest of rice)

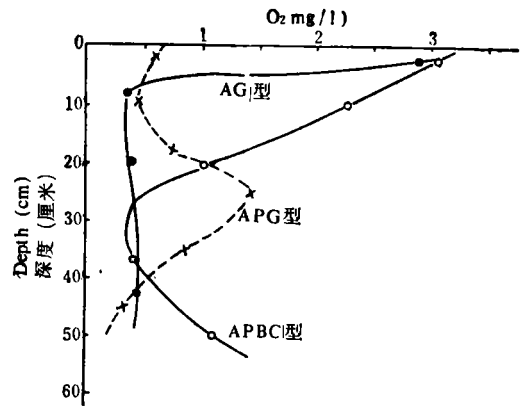


图 12 不同类型水稻土剖面中氧的分布
(南京)(10月测)

Fig. 12 Oxygen content in some paddy soil profiles with different water regimes (Nanjing, October)

APBC 型水稻土整个剖面不受地下水位的影响,所以在 40 厘米以下氧的含量又增高。与此相对应的,是出现了铁锰淀积层(B层)。APG 型水稻土在犁底层以下出现地下水位,所以 30 厘米以下土层的含氧量很低。AG 型水稻土的地下水接近地表,所以除最上部以外,整个剖面的含氧量在 0.5 毫克/升以下。

不同类型水稻土剖面中氧的分布情况,在土壤发生上应该有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 于天仁等, 1983: 水稻土的物理化学。第 1, 2, 3 章, 科学出版社。
- [2] 于天仁、谢建昌、杨国治, 1959: 水稻土中决定氧化还原电位的体系问题。科学通报, 第 6 期, 205—206 页。
- [3] Engler, R. M., Antie, D. A. and Patrick, W. H. Jr., 1976: Effect of dissolved oxygen on redox potential and nitrate removal in flooded swamp and marsh soils. J. Environ. Qual., 5:230—233.
- [4] Howeler, R. H. and Bouldin, D. R., 1971: The diffusion and consumption of oxygen in submerged soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 35:202—208.
- [5] Ponnampetuma, F. N., 1972: The chemistry of submerged soils. Adv. Agron., 24:29—96.
- [6] Reddy, K. R., Rao, P. S. C. and Patrick, W. H. Jr., 1980: Factors influencing oxygen consumption rates in flooded soils. J. Soil Sci. Soc. Amer., 45:741—744.

**STUDIES ON OXIDATION-REDUCTION
PROCESSES IN PADDY SOILS**
**X. CONSUMPTION AND DYNAMIC BALANCE
OF OXYGEN IN PADDY SOILS**

Pan Shuzheng and Yu Tianren
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

An oxygen sensor was inserted directly into the soil for the determination of oxygen content in paddy soils. The rate of chemical consumption of oxygen in the soil was related to the reduction intensity of the reductant. The rate was faster for organic reducing substances and sulfide, requiring 20—30 minutes for the attainment of a steady state. The reaction for ferrous iron required 2—3 hours. The reaction rate with manganous ions was the slowest, even when a large amount of Mn^{2+} was added to the soil. The change in oxidation-reduction potential followed that of the oxygen content, with an abrupt fall to lower than 100 *mV* when the oxygen content decreased to less than 1—2 mg/l.

Under natural conditions in the field, the oxygen content in the cultivated layer decreased with depth. However, even at a depth of 5 cm from the soil surface there was still considerable amount of oxygen. The oxygen content in the rhizosphere was higher than that in the bulk soil. The distribution of oxygen in the soil profile was dependent on the type of the soil. For a gleyed (AG-type) paddy soil, the oxygen content was less than 0.5 mg/l throughout the profile except the uppermost layer; whereas for a well-drained (APBC-type) paddy soil where there was no ground-water table in the whole profile, the oxygen content was higher again in the illuvial horizon and lower horizons.