

Oxidation-Reduction Processes of Soils and Their Research Methods

土壤的氧化还原过程及其研究法



丁昌璞 徐仁扣 等 著



科学出版社

土壤的氧化还原过程及其研究法

Oxidation-Reduction Processes of Soils and Their Research Methods

丁昌璞 徐仁扣 等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是笔者五十多年来的土壤氧化还原过程研究结果的系统总结，它立足于对偶之间的电子传递及其化学表现，依次阐明不同类型土壤的氧化还原状况，参与土壤物质循环的主要氧化还原体系（有机还原性物质、氮、铁、锰、硫、砷以及氧化锰与砷的相互反应），纵向形成了基本完整的土壤氧化还原系统；继而论述土壤氧化还原过程与关联领域植物营养、土壤发生和环境污染学科交叉的横向延伸；每章除一般包括必要的基本原理、应用室内外实验结果说明问题之外，还以一定篇幅介绍相应的可行操作，反映了本书集基本理论、实际应用和研究方法于一体的特点。

本书可供从事土壤、农、林、牧、环境、生态、生物、地学、湖泊、海洋、生命科学等学科的科研、教学、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

土壤的氧化还原过程及其研究法/丁昌璞，徐仁扣等著. —北京：科学出版社，2011

ISBN 978-7-03-031817-6

I. ①土… II. ①丁… III. 徐… IV. ①土壤氧化还原-研究 V. ①S153

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第134755号

责任编辑：胡 凯 马云川 张 鑫/责任校对：李 影

责任印制：赵 博/封面设计：耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 11 月第 一 版 开本：B5 (720 × 1000)

2011 年 11 月第一次印刷 印张：22 1/4

印数：1—2000 字数：448 000

定 价：68.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

《土壤的氧化还原过程及其研究法》

编写委员会

主编 丁昌璞 徐仁扣

编委 丁昌璞 徐仁扣 李良谟 宣家祥 刘崇群 李九玉

秘书 李九玉(兼)

前　　言

氧化还原过程是土壤中重要的化学反应，历来为土壤化学工作者所关注，并予以认真研究。这不仅因为它是制约土壤物质循环转化、迁移和积累的不可或缺的环节，对土壤性质、土壤肥力、土壤形成和植物营养有着极为深刻的影响，还因为它作为控制诸多方面物质循环的关键因素，涉及范围广，受到邻近学科如环境科学、生态学、生命科学、地学、海洋学和湖泊学等领域高度关注。

在国内，土壤氧化还原研究领域由中国科学院南京土壤研究所于天仁院士首创于20世纪50年代初，经过几代人的不断努力和长达半个多世纪的工作积累，在研究对象、内容和方法上已逐步形成具有一定特色的综合体系。

首先，我国幅员辽阔，土壤类型丰富，本书从利用角度出发，将全国各种土壤归纳为自然土壤、旱作土壤和水稻土三大类型，分别就其氧化还原性质予以论述，构成了一个既有共性，又各具特点的土壤氧化还原系统。

由于氧化还原过程在本质上是通过电子转移实现的，因此，本书立足于研究土壤中还原态电子供体和氧化态电子受体对偶的化学平衡，其中包括有机还原性体系的组分、特性、与土壤相互作用以及几种主要无机氧化性体系的性质、形态转化和行为，从而反映两种体系的依存关系和变化特点，并以此说明在土壤物质循环中，氧化还原过程作为转化动力(化学的和生物的)所作的重要贡献。

其次，鉴于土壤氧化还原性质的易变性和复杂性，一些传统的化学方法难以适应工作的要求，需要发展相应的测试手段。为此，我们结合研究建立或改进了多项土壤电化学方法，对某些研究的深度、广度及其定量表达起到了实质性的的作用。这方面的进展在相关各章中专辟篇幅予以具体介绍，使本书得以将操作方法与基本理论和实际应用完整地汇集于一体。

最后，氧化还原反应可与多门学科渗透，优势互补。本书第十章至第十三章分别就氧化还原过程与分支领域植物营养协调、土壤发生中物质溶解和环境污染防治进行学科的横向延伸。因此认为，土壤氧化还原过程研究与相关学科交融应该是现代土壤科学发展的必然，这种学科相互渗透所孕育的生命力必将有利于展现广阔的研究前景，甚至开辟新的领域。

本书大部分作者为退休多年的研究员，他们虽在耄耋之年，仍壮心不已，将留在手边的研究资料精心整理成章，从不同专业角度丰富了本书的内容，也促进了本书编写的进程，充分体现了他们乐于奉献的无私情怀。同时应该肯定，本书是一项集体研究成果，其中包括一些未参加编写的人员的成果。

在对土壤氧化还原的长期研究过程中，历经曲折而未中断，这应与中国科学院南京土壤研究所的领导、国家自然科学基金委员会的支持，以及相关研究人员的执著精神密不可分。从本书启动编写至今，又先后得到前任所长周健民、副所长杨林章、副书记张绍林，现任所长沈仁芳、党委书记林先贵、副所长蒋新、蔡立，学术委员会以及科技处李忠佩、综合处王慎强处长等的多方关照，并获中国科学院南京土壤研究所的出版资助，这些支持使本书终臻顺利问世，我们对此深表感谢。

博士研究生李九玉数年来为本书定稿出版做了大量工作，江苏省农业科学院张静秋负责绘图。由于各种原因，本书疏漏之处还很多，但是，我们仍然本着抛砖引玉的理念，希望透过专著使更多读者了解土壤氧化还原过程的基本特点、学术价值及其与相邻学科的关系，并对推动和加强这方面的进一步研究有所促进。

丁昌璞 徐仁扣

2010年9月

目 录

前言

第一章 氧化还原状况	1
一、土壤氧化还原状况的特征	1
(一) 强度因素与数量因素的关系	1
(二) 不均一性	3
(三) 变异范围宽	4
(四) 变异可逆性大	5
(五) 带谱分异	6
二、影响因素	8
(一) 有机物质	8
(二) 水分状况	9
(三) 酸度	10
(四) 分解时间	10
(五) 土壤类型	11
三、动态变化	11
(一) 数量	11
(二) 速度	12
(三) 强还原性物质和弱还原性物质的消长	13
(四) 氧化还原电位	14
四、不同类型土壤的氧化还原状况	15
(一) 自然土壤	15
(二) 农用旱作土壤	16
(三) 水稻土	18
五、土壤氧化还原状况的研究方法	20
(一) 氧化还原电位的测定	20
(二) 还原性物质的测定	24
(三) pH 的测定	29
(四) 硫化物的测定	29
(五) 正、负电荷有机还原性物质的测定	29
参考文献	30
第二章 铵的氧化——硝化反应	31
一、硝化反应和硝化微生物	31
(一) 生物化学反应方程式	31

(二) 微生物类群	32
二、不同土壤中的硝化反应	33
(一) 硝化微生物的数量	33
(二) 硝化活性	34
(三) 硝化速率	35
三、影响因素	35
(一) pH	35
(二) Eh	37
(三) 水分	37
(四) 有机肥料	39
(五) 质地	40
(六) 利用方式	41
(七) 土壤肥力	43
四、硝化过程中氧化亚氮的形成和条件	45
五、动力学特征	47
(一) Michaelis-Menten 反应动力学	48
(二) 基质降解动力学	50
(三) Logistic 生长曲线(自然生长方程)动力学	53
六、硝化反应的抑制	56
(一) 机理	56
(二) 抑制剂的种类及选用原则	56
(三) 抑制剂的效果	57
七、土壤硝化反应的研究方法	60
(一) 亚硝酸菌数量的测定(MPN 法)	60
(二) 土壤硝化活性的测定[NH_4^+ -N 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ -N 的 $\text{Zn}-\text{FeSO}_4$ 还原连续蒸馏法]	62
(三) 根际土壤的硝化活性(根际微域模拟培养及 ^{15}N 示踪法)	65
(四) 硝化过程的氧化亚氮测定(气相色谱法)	67
(五) 味精废水中铵态氮的微生物氧化法	71
参考文献	73
第三章 硝酸盐的还原——反硝化反应	76
一、反硝化反应和反硝化微生物	76
(一) 反硝化反应的生物还原作用	76
(二) 微生物类群及其生态条件	77
二、影响因素	83
(一) 氧含量和水分状况	83
(二) 有机质含量和可利用碳源	84
(三) 根系	84
(四) 耕作	89

(五) 利用方式	90
三、水稻土中氮素损失的机理	91
(一) 耕层水土界面的氧化还原	92
(二) 水稻根际、非根际的氧化还原	93
(三) 无定形铁、锰氧化物作为铵氧化的电子受体导致氮素损失	95
四、不同土壤的反硝化反应	98
(一) 不同水分类型土壤的反硝化酶活性	98
(二) 不同母质来源土壤的反硝化酶活性	99
五、水稻-土壤系统中氧化亚氮的通量	99
六、土壤反硝化反应的研究方法	100
(一) 反硝化细菌数量的测定	100
(二) 细菌鉴定	101
(三) 土壤和菌株硝酸还原酶系活性的测定	101
(四) 水稻土氮素损失机理实验	104
(五) 水稻-土壤系统氧化亚氮通量的测定(密闭体系)	107
参考文献	108
第四章 有机还原性物质	111
一、组分的区分	111
(一) 化学区分	111
(二) 电化学区分	112
二、主要特性	114
(一) 表观相对分子质量	114
(二) 电荷	115
(三) 等电点	117
(四) 功能团	118
(五) 酚的还原性	119
三、动态变化	120
(一) pH	120
(二) Eh	120
(三) 伏安行为	121
(四) 强有机还原性物质和弱有机还原性物质数量	122
(五) 与土壤中无机还原性物质的消长	122
四、影响因素	123
(一) pH	123
(二) Eh	123
(三) 分解时间	124
(四) 植物物料种类	125
(五) 土壤类型	125
五、与氧化铁、锰和土壤的相互作用	126

(一) 与针铁矿的反应	126
(二) 与二氧化锰的反应	127
(三) 与土壤的相互作用	128
六、土壤中有机还原性物质的研究方法	131
(一) 示差脉冲伏安行为	131
(二) 级分和表观相对分子质量	137
(三) 等电点	137
(四) 功能团酰胺基和羧基	137
(五) 电荷区分	138
(六) 酚类和非酚类物质	138
(七) 强有机还原性物质和弱有机还原性物质	138
(八) 有机还原性物质的化学法测定	138
(九) 铁、锰氧化物的制备	139
参考文献	140
第五章 铁	142
一、基本性质	142
(一) 溶度积	142
(二) 氧化还原	143
(三) 与 O ₂ 和 CO ₂ 分压的关系	143
二、铁的活动性	144
(一) 游离氧化铁和活性氧化铁	144
(二) 易还原性氧化铁和酸溶性氧化铁	145
三、氧化铁的还原和亚铁离子的化学表现	147
(一) 氧化铁的还原	147
(二) 与液相有机物质的螯合	148
(三) 与固相有机物质的络合	153
(四) 与钙离子的交换吸附	155
四、亚铁的存在形态和影响因素	156
(一) 存在形态	156
(二) 影响因素	157
五、土壤中铁的状况	161
(一) 表层的水溶态、交换态亚铁	161
(二) 剖面的亚铁、氧化铁总量	162
(三) 离子态、螯合态亚铁的动态	163
六、土壤中铁的研究方法	164
(一) 亚铁形态的区分和测定	164
(二) 亚铁(水溶态、交换态和沉淀态亚铁总量)的测定	166
(三) 游离氧化铁的分离	166
(四) 活性氧化铁的分离	167

(五) 易还原性氧化铁的测定	168
(六) 酸溶性氧化铁的测定	168
(七) 室内土柱模拟实验	168
参考文献	169
第六章 锰	170
一、基本性质	170
(一) 溶度积	170
(二) 标准电位(E^\ominus)	170
(三) 与 pe 和 pH 的关系	172
(四) 与 O_2 和 CO_2 分压的关系	172
二、锰的活动性	173
(一) 游离氧化锰和活性氧化锰	173
(二) 易还原性氧化锰和酸溶性氧化锰	174
三、亚锰离子的化学行为	177
(一) 与液相有机物质的螯合	177
(二) 与固相有机物质的络合	179
(三) 与钾、钙离子的交换吸附	180
四、亚锰形态的区分和影响因素	183
(一) 存在形态	183
(二) 影响因素	184
五、土壤中锰的状况	187
(一) 数量	187
(二) 剖面分布	188
(三) 动态变化	189
六、土壤中锰的研究方法	190
(一) 不同形态锰的区分和测定	190
(二) 游离氧化锰的分离和测定	191
(三) 活性氧化锰的分离和测定	191
(四) 易还原性氧化锰的提取和测定	192
(五) 酸溶性氧化锰的提取和测定	192
(六) 亚锰离子与钾、钙、铝离子交换吸附的测定	192
(七) 稳定常数的测定	194
(八) 氧化锰-紫云英体系的峰电流、峰电位测定	195
(九) 水溶态亚锰的动态测定	195
参考文献	195
第七章 硫	197
一、硫的形态、含量和分布	197
二、有机硫的种类和矿化	199
(一) 有机硫的种类	199

(二) 有机硫的矿化	202
三、无机硫的氧化还原	203
(一) 无机硫的氧化	203
(二) 无机硫的还原	206
四、水稻土中的硫	209
(一) 土壤淹水后的变化	209
(二) 淹水土壤的不均一性	209
(三) 水稻的根系效应	209
(四) 水稻土中硫的循环	210
(五) 土壤淹水后硫酸根的去向	212
五、硫氧化还原的生态学意义	213
(一) 土壤氧化还原对硫循环的影响	214
(二) 气态硫化合物的形成及其对生态环境的影响	214
(三) 对氮循环的影响	214
(四) 对土壤环境和植物生长的影响	214
六、土壤硫的研究方法	215
(一) 全硫的测定	215
(二) 无机硫的提取	216
(三) 提取液中硫酸根的测定	216
(四) 无机还原性硫化物的测定	217
(五) 有机硫的测定	218
参考文献	218
第八章 砷的氧化还原反应	221
一、土壤中的砷	221
(一) 基本性质和危害	221
(二) 来源	222
(三) 存在形态	223
二、三价砷的氧化反应	224
(一) 氧化锰对三价砷的氧化	224
(二) 三价砷的光催化氧化反应	229
三、砷的还原反应	238
四、土壤中三价砷氧化反应的研究方法	239
(一) 氧化锰对三价砷的氧化反应测定	239
(二) 三价砷的光催化氧化反应测定	240
参考文献	241
第九章 氧化锰与酚类化合物的氧化还原	244
一、土壤中的氧化锰和酚类化合物	244
(一) 氧化锰	244

(二) 酚类化合物	244
二、氧化锰与酚类化合物的反应	245
(一) 酚类化合物对氧化锰的还原溶解	245
(二) 影响氧化锰还原溶解的因素	246
(三) 酚类化合物的氧化产物	248
三、酚类化合物与氧化锰的氧化还原反应动力学	251
(一) 氧化锰的还原溶解动力学	251
(二) 氢醌的氧化反应动力学	255
四、氧化锰与酚类化合物氧化还原反应的机理	257
五、氧化锰在酚类化合物降解中的作用	258
六、土壤中氧化锰与酚类化合物氧化还原的研究方法	259
(一) 酚类化合物对氧化锰的还原溶解反应	259
(二) 氢醌和邻苯二酚氧化反应的定性分析	259
(三) 氧化锰的还原溶解动力学	260
(四) 氢醌的氧化反应动力学	260
参考文献	261
第十章 铁、锰的有效性与氧化还原状况	263
一、铁、锰的生物有效性	263
(一) 有效性的化学评估	263
(二) 生物有效性	266
二、有效性与氧化还原状况	268
(一) 与硫化物的相互作用	269
(二) 微生物的作用	270
(三) 植物种类与根系分泌物	270
三、诱发植物匮乏铁、锰或其过量的土壤因素	271
(一) 石灰性土壤的缺铁失绿症	272
(二) 植物缺锰的原因	272
(三) 酸性土壤的锰毒	272
四、土壤中铁、锰生物有效性的研究方法	273
(一) 根际原位显色法	273
(二) 根际土壤中麦根酸类物质的浸提和测定	273
(三) 数学模拟法	273
参考文献	274
第十一章 稻根和钾与还原性物质的相互作用	276
一、稻根氧化力的来源	276
(一) 分子氧的释放与根表酶促氧化作用	276
(二) 生长条件的影响	277
二、稻根的排铁作用	278

(一) 亚铁离子在根际的氧化及其意义	278
(二) 稻根表面氧化铁/氢氧化铁的积聚	278
(三) 稻根的排铁力	279
(四) 稻根表面的黑色硫化物	279
三、植物钾素营养对根际土壤氧化还原状况的影响	280
(一) 钾与土壤中的还原性物质	280
(二) 钾和稻根的氧化力与根的氧化还原电位	282
(三) 水稻品种的影响	284
(四) 水稻钾素营养对土壤氧化还原状况影响的原因分析	285
四、根际土壤氧化还原状况的研究方法	285
(一) 微铂与微氧电极法	285
(二) 模拟培养和冰冻切片法	285
(三) 数学模拟法	286
参考文献	288
第十二章 氧化还原过程与土壤发生	289
一、土壤物质的溶解	289
(一) 溶解度	289
(二) 还原溶解	291
(三) 络合溶解	292
二、影响溶解的因素	294
(一) Eh	294
(二) pH	295
(三) 有机质	295
(四) 铁、锰的“老化”	296
三、溶解作用引起的土壤变化	297
(一) 矿物的分解	297
(二) 元素的迁移	300
(三) 机械组成的改变	302
四、土壤中几种方式的物质溶解和迁移	304
(一) 灰化过程	304
(二) 白浆化过程	305
(三) 沼泽化过程	306
(四) 潜育化过程	307
五、土壤物质溶解的研究方法	308
(一) 铁、锰还原的伏安测定	308
(二) 铁、锰络合的伏安测定	308
(三) 阳离子交换量、交换性盐基的测定	308
(四) 胶体机械组成的测定	309
(五) 胶体缓冲性能的测定	309

(六) 铁、锰全量的测定	309
(七) 铁、锰与 EDTA 络合的测定	310
参考文献	310
第十三章 氧化还原反应与环境污染	312
一、氧化还原反应与重金属的化学行为和生物有效性	312
(一) 铁、锰的还原溶解与重金属的释放	312
(二) 硫的形态变化与重金属的沉淀-溶解平衡	313
(三) 水稻根表的铁膜与重金属的生物有效性	314
二、氧化还原反应与无机变价污染元素的化学行为	315
(一) 砷的形态转化	315
(二) 铬的形态转化	316
(三) 汞的形态转化	317
三、氧化还原反应与有机污染物的降解	317
四、氧化还原反应与土壤酸化	319
(一) 铁、锰的氧化还原对土壤酸度的影响	319
(二) 硝化-反硝化与土壤酸化	320
(三) 酸性硫酸盐土中铁和硫的氧化还原反应与土壤酸化	322
五、氧化还原反应与地表水体的富营养化	323
(一) 土壤磷的释放	323
(二) 氮的形态转化和迁移	324
(三) 湖泊底泥中磷的释放	325
六、氧化还原反应与温室效应气体的排放	325
参考文献	327

Contents

Preface

Chapter 1 Oxidation-Reduction Regimes.....	1
1.1 Characteristics of oxidation-reduction regimes in soils.....	1
1.1.1 Relationship between intensity factor and capacity factor.....	1
1.1.2 Heterogeneity	3
1.1.3 Wider range of variation	4
1.1.4 Higher reversibility of variation.....	5
1.1.5 Pattern variation	6
1.2 Affecting factors.....	8
1.2.1 Organic materials	8
1.2.2 Water status.....	9
1.2.3 Acidity	10
1.2.4 Decomposition time	10
1.2.5 Soil type.....	11
1.3 Dynamics.....	11
1.3.1 Amount.....	11
1.3.2 Speed	12
1.3.3 Changes in strongly reducing substances and weekly reducing substances	13
1.3.4 Oxidation-reduction potential	14
1.4 Oxidation-reduction regimes in different type soils	15
1.4.1 Natural soils.....	15
1.4.2 Agricultural upland soils	16
1.4.3 Paddy soils.....	18
1.5 Research methods of oxidation-reduction regimes in soils	20
1.5.1 Determination of oxidation-reduction regimes	20
1.5.2 Determination of reducing substances	24
1.5.3 Determination of pH.....	29
1.5.4 Determination of sulfides	29
1.5.5 Determination of positively and negatively charged organic reducing substances.....	29
References	30
Chapter 2 Oxidation of Ammonium—Nitrification Reaction	31
2.1 Nitrification reaction and nitrifying microbes	31

2.1.1	Equation of biochemical reaction	31
2.1.2	Bacterial group	32
2.2	Nitrification reactions in different soils	33
2.2.1	Number of nitrifying bacteria.....	33
2.2.2	Nitrifying activity	34
2.2.3	Nitrifying rate	35
2.3	Affecting factors	35
2.3.1	pH.....	35
2.3.2	Eh	37
2.3.3	Moisture	37
2.3.4	Organic manure	39
2.3.5	Texture	40
2.3.6	Use pattern.....	41
2.3.7	Soil fertility	43
2.4	Formation of nitrous oxide and its conditions during nitrification	45
2.5	Characteristics of kinetics.....	47
2.5.1	Kinetics of Michaelis-Menten reaction	48
2.5.2	Kinetics of substrate degradation	50
2.5.3	Kinetics of logistic growing curve (Natural growing equation)	53
2.6	Inhibition of nitrification reaction	56
2.6.1	Mechanism	56
2.6.2	Kinds of inhibitor and selective principles.....	56
2.6.3	Effect of inhibitor.....	57
2.7	Research methods of nitrification reaction in soils.....	60
2.7.1	Determination of number of nitrifying bacteria(MPN method).....	60
2.7.2	Determination of nitrifying activity	62
2.7.3	Nitrifying activity of rhizosphere soil (Simulating incubation in rhizosphere microenvironment and ^{15}N tracer method)	65
2.7.4	Determination of nitrous oxide during nitrification(Gas chromatography)	67
2.7.5	Determination of ammonium with microbial oxidation method in gourmet powder waste water.....	71
References		73
Chapter 3 Reduction of Nitrate—Denitrification		76
3.1	Denitrification reaction and denitrifying microbes.....	76
3.1.1	Biological reduction in denitrification reaction	76
3.1.2	Species of bacteria and their ecological conditions	77
3.2	Affecting factors	83
3.2.1	Oxygen and moisture content.....	83
3.2.2	Organic matter and available carbon.....	84