

环境化学中的土壤电化学问题*

于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤电化学与环境化学

长期以来,土壤化学研究中的传统的着眼点是土壤的化学性质与植物生长的关系。但是近年来随着环境污染的日趋严重,促使土壤化学的研究对象有了明显的转移。以下举几个例子。环境污染对土壤化学研究方向的影响在日本反映得最早。从五十年代起,日本土壤学文献中有关重金属污染者大量出现。现在,在日本土壤学会之下,已有一个环境保护专业委员会与另几个专业委员会(如物理、肥力)并存。美国土壤化学一向注重基础理论的研究,但是从七十年代起,美国土壤学会会志上关于污染物质的土壤化学的论文明显增多。现在美国参加全国酸雨研究协作组的一百多个单位中,有相当大的部分是土壤学方面的。英国土壤学会在几年前举行的一次年会上,学会主席在主旨演说中号召会员向环境问题靠拢。如果到西德、澳大利亚等国的土壤研究机构参观,就可发现有相当多的土壤化学家正在从事与环境有关的研究。1986年国际土壤学会举行的第十三届大会上,土壤化学方面的论文中约有三分之一与环境有关,其比例之大是历届大会(每四年举行一次)从来没有过的。大会期间土壤化学委员会和土壤矿物学委员会的代表向全体大会提出的主旨演说,分别是关于重金属元素和矿区土壤的。从以上这些例子可以看出,环境问题已经构成了对土壤化学的挑战,也可以说,土壤化学的研究方向已经出现了一个明显的转折。

如果要问,在这么繁多的与环境污染有关的土壤化学文献中,其中心环节是什么?我们可以做一个分析。表面看来,研究的对象主要是三个方面,即重金属离子、有机污染物质和酸性降落物(酸雨)。乍看起来,这三者似乎互不相关。但是我们可以看到,在土壤中,这些物质的形态、迁移、存留以及与生物的关系等都受土壤胶体的影响。土壤胶体为什么能影响它们?这主要是因为它们带有电荷,土壤胶体表面也带有电荷。也就是说,它们都是带电的粒子。这些带有电荷的污染物质与土壤液体之间的相互作用的研究,正是土壤电化学的一项重要研究内容。这就是土壤电化学与环境化学密切有关的基本原因。

土壤电化学的主要内容

土壤电化学是研究土壤中的带电粒子之间的相互作用及其化学表现的科学。这些带电粒子包括胶粒、离子、质子和电子。这种研究可以揭示土壤中各种化学现象的本质。

为土壤的合理利用提供科学依据。土壤电化学的发展是土壤学这个既古老而又年轻的科学的现代化的一个必然结果。土壤学有其宏观的方面和微观的方面。长期来土壤学的研究内容主要集中于其宏观的方面，例如颜色、质地、结构、地理分布等。以后随着科学的发展，愈来愈认识到其微观性质的重要性。正如物理学中的基本粒子、化学中的量子化学、生物学中的分子生物学等一样，土壤电化学也逐渐发展成为土壤学中的一个基础学科分支。

土壤电化学的主要内容有：

(1) 土壤胶体的表面电荷性质

土壤胶体表面所带的电荷是土壤具有一系列的化学性质的根本原因，也是土壤与纯砂有所不同的主要之点。土壤胶体表面既带正电荷，也带负电荷。有的负电荷是在土壤的形成过程中在矿物的晶格内部发生了元素的同晶置换而产生的，其量不随环境条件如介质的 pH 和电解质浓度而变，称为永久电荷。有的负电荷是由于胶体表面的基团进行离解或从介质中吸附带电粒子而产生的，其量随环境条件而异，称为可变负电荷。绝大多数土壤胶体没有永久正电荷，因此所带的正电荷量是可变的。各种土壤所带的几种电荷的相对比例及其总量，随土壤的类型而异。

(2) 土壤胶体与离子之间的相互作用

这是土壤电化学研究的中心。在土壤胶体表面与离子之间，既有普遍性的库伦作用力，也可能有专性作用力。一般说，无论阳离子或阴离子，其价数愈多，与土壤胶体间发生专性作用的可能性愈大。根据离子和胶体表面的性质的不同，离子可以被胶体吸附，也可能出现负吸附，即被表面电荷排斥。其总的结果主要表现在双电层的构造及其变化。为了了解二者之间作用平衡后的情况及其动力学，常常研究其电泳、电渗、电导、杜南平衡、离子活度、离子交换、离子扩散等现象。

(3) 土壤酸度

可以把土壤胶体看做一种多价的弱酸。其相伴的钠、钾、镁、钙等盐基性离子与氢离子的相对比例随土壤的种类而异，因此酸度情况也各异，这正如一种弱酸及其盐的混合体系的 pH 随二者的比例而异一样。同样，土壤也具有对酸或碱的缓冲性能。但是因为氢离子（质子）的半径特别小，而土壤酸基（胶体）又是固相物质，所以土壤中的酸碱平衡情况较纯溶液中者复杂得多。其中最重要的，是氢离子可以进入土壤胶体，将铝离子释放出来。在氢-铝转化达到平衡的情况下，所谓土壤酸主要是由于铝离子的水解所引起。铝离子是多价的离子，又易于聚合，所以含大量铝离子的强酸性土壤具有一些特殊的性质。

(4) 氧化还原反应

在土壤体系中，电子不能够长时间游离存在，它可以在有关的物质之间进行传递，因此引起了氧化还原反应。所涉及元素包括碳、氢、氧、氮、硫、铁、锰等。这些氧化还原反应中还往往有固相物质的参与，而且有许多反应是不可逆的，所以土壤中的氧化还原情况较为复杂。为了表征土壤中的氧化还原状况，常使用氧化还原电位（强度因素）和还原性物质数量（容量因素）等指标。

从以上的简单介绍可见，土壤电化学的内容甚广，其中既涉及与植物养分的关系，

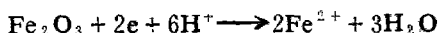
也涉及与有毒物质的关系,而且一种元素(例如锰)往往在量低时是植物养分,而在量高时则对植物有毒。因此可以说,土壤电化学与环境化学的关系甚为密切。在以下两节,以南京土壤研究所土壤电化学研究室近年来接触较多的两个问题为例加以说明。

中国土壤的酸度和酸化问题

近年来,酸雨造成的土壤酸化及其后果已成为世界性的大问题,受到许多土壤化学家的关注。例如,1986年召开的国际土壤学第十三届大会上,曾就土壤酸化问题进行了两次专题讨论会,其规模是大会期间所举行的专题讨论会中最大的。这是因为,在酸雨对包括土壤、植物和水体的生态系统的影响中,对土壤的影响是其中环节。除了少有的极端情况以外,酸雨与植物叶面的短间接接触一般不致使植物受害。酸雨对植物的影响主要是通过引起土壤酸化而产生的一个间接后果。此外,酸雨降落到地面以后,还可以通过径流水和渗漏水而影响河水和湖水的水质。

中国的易受酸雨影响的酸性土壤具有不同于目前酸雨较为严重的北欧、北美土壤的许多特点。中国的酸性土壤主要分布在长江以南,在类型上属于氧化土和老成土(红壤)。这些土壤的矿质部分因为以高岭为主,对酸的缓冲容量与北欧、北美的酸性灰土比较起来小得多。而且,这些土壤因为处于热带、亚热带,有机质易受分解,所以有机胶体部分对缓冲容量的贡献也较小。再加上这些土壤的盐基高度不饱和的土壤,其盐基饱和度是处于缓冲曲线上缓冲性较弱的范围,这些因素结合起来,使我国大面积的酸性土壤具有一个重要特点,就是对酸的缓冲能力很弱。因此在相同的酸输入量的情况下,这些土壤较北欧、北美的酸性灰土容易酸化得多。这是中国在酸雨研究中面对的一个特殊情况。

中国的某些农业措施又使中国土壤的酸化问题具有一些特点。中国是世界上种植水稻的面积最大的国家。在灌水植稻期间,土壤中进行还原过程。大多数还原反应中都消耗质子,例如:



这样,使土壤的pH升高。因此常可看到,尽管南方许多水稻土的pH在种植旱作期间可以低到5甚或更低,而在植稻期间,却可以暂时高达6—7。但是另一方面,亚铁离子可以排挤原被土壤胶体吸附的钾、钠、钙、镁等盐基性离子,使之遭受淋失。到土壤排干,变为氧化条件以后,随着亚铁离子的消失,土壤胶体的吸附点改为吸附氢离子,这些吸附性氢离子又可以自发地破坏土壤胶体,并释放铝离子,铝离子在土壤溶液中又可以进行水解,产生氢离子。这样的氧化还原反应反复循环的结果,一方面使土壤不断酸化,一方面使红壤的本来已经很小的缓冲能力进一步减小。这就更增加了这些土壤的酸化问题的严重性。

土壤的氧化还原交替所导致的土壤酸化及对酸的缓冲能力减弱的现象,在某些遭受季节性渍水的森林土壤中也是存在的。

当然,如果有酸雨降入,则将更加快了土壤的酸化进程。

有一种意见说,我国许多酸雨的pH仅为4.5左右,而许多酸性土壤的pH已在4.5以下。从化学平衡看,这样的酸雨应不致使这些土壤进一步酸化。但是我们应该考虑到,酸雨对土壤酸度的影响是累积式的。雨水落入土壤以后,可以通过渗漏、蒸发、蒸腾等

而离开土壤体系，而酸性物质则基本上存留于土壤之中。可以做一个估计。假定酸雨的 pH 值为 4.5，每年降雨量为 1000 或 2000 mm。如果雨水中的酸性物质都被截留于一米深的土层之中，土壤的含水量为 20%（容积），则在土壤胶体没有任何缓冲能力的情况下土壤溶液的 pH 值应分别成为 3.8 或 3.5。这样，经过一种浓缩作用，土壤水的酸度将大为增加。从理论上讲，只要雨水中的强酸当量大于其碱当量，就会使土壤酸化，而不管土壤的原来 pH 如何。如果再考虑到在自然条件下这种影响是逐年进行的，就易于理解为什么在我国的某些地区土壤酸化已经成为一个现实性问题。

土壤工作者当前面临的一个重要任务，是如何对各种类型的土壤的酸化趋势进行预测。这涉及到土壤对酸的敏感性指标问题。目前国内外常用的指标有 pH 值、盐基饱和度、阳离子交换量、 ΔpH 值等。这些指标单独应用时都不能确切地从定量的角度反映土壤对酸的敏感性。看来，一个较为合理的办法是测定土壤的缓冲曲线。可以根据这个曲线，估计土壤在不同的酸输入量的情况下酸化程度的全貌。也可以根据这个曲线，在选择一定的标准的条件下，估计该种土壤对酸的中和容量。南京土壤研究所暂以 pH3.5 为标准，初步将中国南方土壤的酸中和容量分为四级，即（I）小于 0.5 mN（每 100g）；（II）0.5—2 mN；（III）2—5 mN；（IV）大于 5 mN。其中（I）级最小，即最易于酸化。当然，这个 pH3.5 的标准是人为选定的。该所准备在积累一定量的资料后编制中国土壤的酸中和容量图。这个图从某种意义来说比过去编制的中国土壤酸度分布图更有意义，当然后者也是需要的。

土壤和水质的电化学法现场检测

土壤和天然水的一个重要特点是其性质易变。在自然条件下，这些性质是与环境条件处于平衡。当将样品采出后，由于环境条件发生了变化，许多性质也随之发生了变化，因此对这些样品所得到的许多分析结果已经不能代表自然条件下的实际情况，特别是与氧或二氧化碳的数量有关的一些项目。

长期以来，人们有一个愿望：如果能够将一支电极（传感器）直接插入土壤或天然水中，然后用一个仪表将电极所响应的土壤（水）性质显示出来，就可以达到原位测定的目的。应用电化学方法可以在许多方面实现这个目标。

电化学方法是利用电极—溶液界面间进行的电化学反应分析介质的化学组成的一种方法。电化学方法已有一百多年的历史，但是它的广泛应用则是本世纪四十年代以后的事。在现在，它已发展成为电化学和分析化学相结合的一个学科分支，并已在自然科学的许多领域包括生物、地学、医学、农学和环境科学中得到广泛的应用。

显然，由于土壤和天然水等环境介质的性质易变这个特点，电化学方法在应用于环境化学中时的特殊优点是不必多言的。

南京土壤研究所土壤电化学研究室考虑到这种情况，三十多年来一直注意根据土壤的特点，发展一些土壤电化学方法，特别是可以在田间应用的方法。由于天然水的性质与土壤溶液的性质甚为相似，这些土壤电化学方法一般也能够应用于水质分析。现在该室正在将 1980 年出版的《电化学方法及其在土壤研究中的应用》一书进行改编，成为《土壤和水质研究中的电化学方法》一书。

在下面，举几个有关的例子：

(1) 氯化钠的平均活(浓)度

在北方,无论土壤或地下水,氯离子和钠离子的数量是经常测定的一个项目。将一支矛形钠离子选择玻璃电极和一支矛形的氯离子选择电极直接插入介质中,就可以用一个高阻抗的毫伏计测定二者的数量所反映的电极电位差。这种方法的一个重要特点是:所测定的是溶液中的离子活度,而不是整个体系中的离子总量。前者正是比后者更与植物生长有直接关系的一个参数。

(2) 石灰位

在南方,土壤酸度是一种影响一系列土壤其他性质的重要性质。在土壤化学上,钙离子的数量与氢离子的数量之间有一定的反相关,土壤愈酸,钙离子愈少,氢离子愈多。将一支 pH 玻璃电极和一支钙离子选择电极直接插入待测体系中,电极电位差所反映的 $\text{pH}-0.5\text{pCa}$ 值称为石灰位,因为它是石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 的化学位的一个函数。研究表明,它比常用的 pH 值这个指标在反映酸度方面更为灵敏,而且具有一些理论上的优越性。

(3) 直流电导

测定溶液的电导的传统的方法是交流法。使用交流法的目的是避免直流时电极极化所引起的测定误差。但是,理论分析和实际情况表明,使用常用的交流电导仪时,测定误差相当大。反之,如果能够设法使在测定直流电导时电极极化不致影响测定结果,则因为测定原理是根据简单的欧姆定律,可以得到甚高的测量精密度。现在这种办法已经可行。直流电导在土壤研究中的另一个重要可取之处是,可以不必挖掘土坑,而用改变直接插到地面的四支电极之间的距离的办法测定各个土层的电导率,这样就大大地方便了原位测定。

(4) 化学需氧量(COD)的伏安法测定

在水质研究中,测定化学需氧量的经典的方法是将水样取出,然后用化学法进行测定。这样不仅手续麻烦,而且极难避免取样测定过程中大气氧的影响。更为重要的是,这种方法的测定结果比在实际情况下能够与大气中的氧气起反应的还原性物质的数量高得多。采用电化学方法,测定直接插入水中的电极上的扩散电流,可以避免上述缺点。

(5) 电化学复用仪的设计

在以上所举的几项测定以及一些其他电化学测定中,涉及到电位、电导、伏安三个方面。国内外已经分别有三类便携式仪器。在这些仪器中,都需要机壳、电源、放大器和显示器,而这些部件一般占仪器的大部分。如果能设法将这三类仪器结合起来,使这些部件共用,则可以大大地减少费用、体积和重量。这对于便携式现场测量仪器具有特别重要的意义。电化学复用仪(已由江苏金坛分析仪器厂生产),就是根据这种思想设计的。

(6) 电化学性质的自动记录

将许多电极直接插入土壤或水体中,使用一个微型计算机,可以将有关的性质自动记录下来。这方面的研究工作正在进行中,看来前景不错。当然,还有许多需要进一步解决的技术问题。

结语

从以上所举的两方面的例子可见，土壤电化化学可以在环境化学研究中发挥一定的作用。另一方面也可以看到，环境问题对土壤电化化学的挑战使土壤电化化学这个基础学科扩展了服务的对象，开辟了一些新的研究领域，而且还有可能促进土壤电化化学中某些理论的发展。因此看来，这对土壤电化化学应该也是一件好事。

“全国环境化学导向问题学术讨论会”论文，1987.11，南京。

THE PROBLEMS OF SOIL ELECTROCHEMISTRY IN ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Yu Tianren

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

ABSTRACT

The present paper deals with the relationship between soil electrochemistry and environmental chemistry.

The task of soil electrochemistry is to study the interaction and chemical behaviors of charged particles (colloid, ion, proton and electron), which include the nature of surface charge of soil colloids, interactions between ions and colloids in soil, acidity of soil, redox process in soil and development of new electrochemical methods suitable for characteristics of soils.

Pollutants referred to in the field of environmental chemistry include mainly heavy metal ions, organic pollutants and acid depositions (acid rain), all of which are charged particles. Their forms, migration and retention in soil, and their relation with organisms are all influenced by soil colloids and related to the transfer of proton and electron in soil. It is just the important content of soil electrochemistry to study the interaction of these charged pollutants and the charged particles in soil.

Works concerning the acidity and acidification of the soils in China and the electrochemical determination methods for soils and water in situ having and being conducted by the author and his colleagues are taken as examples to elaborate that soil electrochemistry could play an important role in environmental chemistry.