

水稻土中氧化还原过程的研究

(V) 还原性物质的测定

刘志光 于天仁*

(中国科学院土壤研究所)

在上一工作^[1]中,已強調指出了区分氧化还原状况的強度因素和数量因素的必要性,因为这是两个虽然也相互有关但却意义不同的方面。根据几年来的研究結果,土壤中的氧化还原电位,作为氧化还原状况的強度因素的指标,可以代表土壤的氧化作用或还原作用的強弱程度,因而可以在水稻土的研究中广泛应用。但是,也不能低估氧化还原状况的数量因素的重要性。因为氧化还原电位只表示氧化剂和还原剂之間的相对比例,而不能表示二者的绝对数量,但在很多实际问题中,却正是氧化还原状况的数量因素在决定着土壤性质和与水稻生长的关系的很多方面。因此关于氧化性物质和还原性物质的数量的研究,具有重要意义。

我們从1957年起^[2],就利用硫酸鋁作为还原性物质的提取剂,对水稻土的氧化还原体系进行概略区分,以后又根据实际应用的結果,进行了一些扩充修改。現在将测定方法和实际应用中的一些问题,做个綜合整理。

一、还原性物质的提取

为了将还原性物质从土壤中提取出来,文献上曾采用了各种提取剂。例如,Starkey和Wight^[3]用0.1N H₂SO₄提取,Flaig等^[4]用水提取,然后进行电位滴定。为了提取个别的还原性物质,所使用的提取剂的种类更多。例如,为了提取低鉄,曾使用水、碳酸或0.5N醋酸^[5]、pH 2.8的1N醋酸鈉^[6]、3%^[7]或0.2%^[8]的氯化鋁、1N H₂SO₄^[9]等。为了提取低錳,曾使用水^[10]、N醋酸鈉^[11]、N硝酸鈣或硝酸鎂^[12]、N硫酸鎂^[13]、0.1N氯化鈣^[14]等。在这些提取剂中,水的提取能力显然是太弱了,因而不可能将还原性物质全部提出;无机酸虽然具有很強的提取能力,但如Morison和Doynes^[15]所早已指出,它可以使土壤中的高鉄溶解,并在有机质存在的情况下被还原;这对于水稻土來說,更是一个严重缺点,以致即使象0.05N这样稀的硫酸,也可以溶解大量的高鉄和錳^[15]。因此,看来只能够在各种盐溶液中进行选择。

一个理想的提取剂,应该既便于待测物质从土壤中的提取,又便于以后的定量测定。根据这样的要求,我們选用了0.1克分子, pH2.5的Al₂(SO₄)₃水溶液作为提取剂。选用鋁盐的原因,是由于鋁离子的代換能力很強,而且具有相当強的絡合能力。硫酸根不但具有相当強的代換能力(对有机还原物质),而且不致象醋酸根或氯根那样影响以后的氧化

* 孔繁連、顧乾秋、肖秀英参加了本項工作。

还原滴定和锰的测定。硫酸铝溶液具有很大的缓冲能力,可以使提取液的 pH 改变很少。此外,这种电解质溶液还有助于土壤的凝聚,便于过滤。因此,可以用一种溶液将有关的还原性物质同时提取出来,并不必经过繁复的分离手续而直接分别测定,这对于极易受空气的影响而迅速变化的还原性物质的测定来说,更具有特殊意义。

为了确定提取方法,曾进行了以下的条件试验。

(一) 各种提取剂的比较

用 0.1 克分子, pH2.5 的铝、镁和铵的硫酸盐和氯化物以及醋酸钙和醋酸铵等溶液,以 1:5 的土液比例对同一种水稻土进行连续提取,然后分别测定还原性物质(测定方法见下节),所得结果列于表 1、2、3。可以看出,如果认为六次的提取已接近完全,则各种提取剂的提取总量差别不大,其中只有氯化铵提取的数量较少,硫酸铵提取的数量也稍少。但是当比较第一次的提取数量时,则可看出铝盐是较强的提取剂。例如,对于第一次提出的活性还原性物质来说,硫酸铝、硫酸镁和硫酸铵分别为每百克土中 8.60、6.71 和 4.75 毫当量,以致使其在六次提取总量中所占的百分率,分别为 59.0、48.4 和 36.3。在比较硫酸盐和氯化物的提取能力时可见,前者较后者为强。在缓冲能力方面,在所试验的八种提取剂中,在提取剂的 pH 为 2.5 的条件下,以硫酸铝的缓冲能力最高。因此,可以有理由认为,硫酸铝是较为理想的提取剂。

表 1 各种硫酸盐的提取能力的比较

提 取 剂	提取次数	滤 液 (pH)	活性还原性物质(毫当量/100克土)			每次提取量在提取总量中所占%		
			低 铁	有机物	总 量	低 铁	有机物	总 量
硫 酸 铝	1	2.97	7.15	1.45	8.60	60.8	51.6	59.0
	2	2.68	2.11	0.62	2.73	17.9	22.1	18.7
	3	2.59	1.28	0.33	1.61	10.9	11.8	11.2
	4	2.54	0.52	0.20	0.72	4.4	7.1	4.8
	5	2.50	0.41	0.13	0.54	3.5	4.6	3.8
	6	2.49	0.29	0.08	0.37	2.5	2.8	2.5
	总 量		11.76	2.81	14.57			
硫 酸 镁	1	3.23	5.86	0.85	6.71	51.3	34.7	48.4
	2	2.83	2.66	0.95	3.61	23.3	38.8	26.0
	3	2.69	1.50	0.22	1.72	13.1	9.0	12.4
	4	2.60	0.60	0.31	0.91	5.3	12.7	6.6
	5	2.52	0.52	0.07	0.59	4.6	2.9	4.2
	6	2.50	0.29	0.05	0.34	2.5	2.0	2.4
	总 量		11.43	2.45	13.88			
硫 酸 铵	1	3.48	4.40	0.35(?)	4.75	38.7	18.6(?)	36.3
	2	2.90	2.93	0.93	3.86	25.8	49.4	29.4
	3	2.71	2.22	—*	2.00	19.5	—	15.3
	4	2.62	0.90	0.33	1.23	7.9	17.6	9.4
	5	2.53	0.61	0.17	0.78	5.4	9.0	6.0
	6	2.51	0.33	0.10	0.43	2.9	5.3	3.3
	总 量		11.39	1.88	13.05			

* 有测定误差,致出现负数。

表 2 各种氯化物的提取能力的比较

提 取 剂	提取次数	滤 液 (pH)	活性还原性物质(毫当量/100克土)			每次提取量在提取总量中所占%		
			低 铁	有机物	总 量	低 铁	有机物	总 量
氯 化 铝	1	3.06	7.01	1.35	8.36	60.3	49.3	58.2
	2	2.78	1.93	0.53	2.46	16.6	19.4	17.2
	3	2.62	1.42	0.38	1.80	12.2	13.9	12.5
	4	2.58	0.53	0.23	0.76	4.6	8.4	5.3
	5	2.52	0.44	0.15	0.59	3.8	5.5	4.1
	6	2.50	0.30	0.09	0.39	2.6	3.3	2.7
	总 量		11.63	2.73	14.36			
氯 化 镁	1	3.56	3.83	0.39(?)	4.22	33.7	15.9(?)	30.4
	2	2.93	2.64	0.67	3.31	23.2	27.3	23.8
	3	2.71	1.89	0.30	2.19	16.6	12.2	15.8
	4	2.63	1.62	0.32	1.94	14.2	13.0	14.1
	5	2.53	0.88	0.34	1.22	7.7	13.9	8.8
	6	2.51	0.56	0.44	1.00	4.9	17.9	7.1
	总 量		11.42	2.46	13.88			
氯 化 铵	1	3.68	2.21	0.83	3.04	24.9	36.8	27.4
	2	2.98	1.66	0.27	1.93	18.8	12.0	17.4
	3	2.73	1.64	0.24	1.88	18.5	10.7	16.9
	4	2.65	1.38	0.29	1.67	15.6	12.9	15.1
	5	2.56	1.12	0.31	0.43	12.7	13.7	12.8
	6	2.51	0.83	0.33	1.16	9.4	14.6	10.4
	总 量		8.84	2.27	11.11			

表 3 各种醋酸盐的提取能力的比较

提 取 剂	提取次数	滤 液 (pH)	活性还原性物质(毫当量/100克土)			每次提取量在提取总量中所占%		
			低 铁	有机物	总 量	低 铁	有机物	总 量
醋 酸 钙	1	3.19	6.28	1.12	7.40	54.9	39.9	52.0
	2	2.80	2.39	1.12	3.51	21.0	39.9	24.6
	3	2.67	1.38	0.25	1.63	12.1	8.9	11.5
	4	2.59	0.68	0.14	0.82	6.0	5.0	5.8
	5	2.51	0.42	0.13	0.55	3.6	4.6	3.9
	6	2.49	0.27	0.05	0.32	2.3	1.7	2.2
	总 量		11.42	2.81	14.23			
醋 酸 铵	1	3.26	5.63	0.96	6.59	49.1	39.2	47.2
	2	2.85	2.35	0.94	3.29	20.6	38.3	23.6
	3	2.69	1.83	0.24	2.07	16.0	9.8	14.9
	4	2.60	0.86	0.09	0.95	7.5	3.7	6.9
	5	2.52	0.51	0.19	0.70	4.5	7.7	5.0
	6	2.50	0.28	0.04	0.32	2.4	1.6	2.4
	总 量		11.46	2.46	13.92			

(二) 提取剂的浓度

用不同浓度的 pH 2.5 的硫酸铝溶液,对三种不同氧化还原状况的土壤进行提取,提出的活性还原性物质和低铁的结果见图 1、2。由图可见,随着浓度的增加,提取量也增

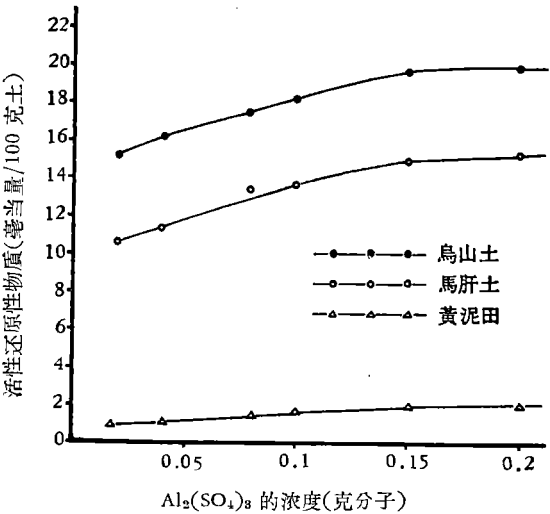


图 1 提取剂浓度和活性还原性物质提取量的关系

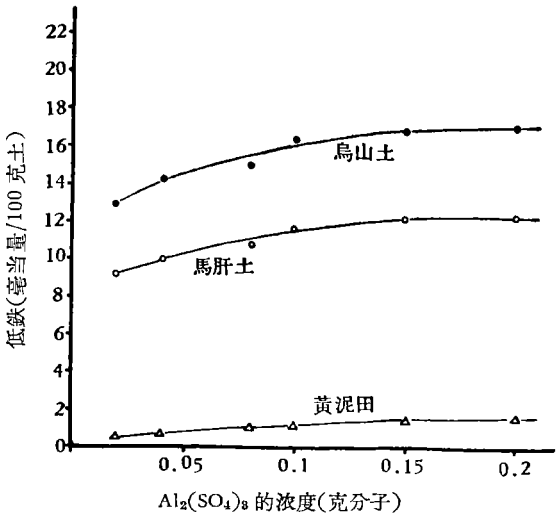


图 2 提取剂浓度和低铁提取量的关系

大,在 0.15 克分子浓度以上时,可以得到近于常数值,但在适当增加土液的比例时,看来 0.1 克分子的浓度已是足够的。

(三) 土壤和提取液的比例

从表 4 可见,在提取液浓度为 0.1 克分子浓度时,土壤和提取液的比例增加,则提取量也增加,但在 1:20 以上时则近于恒定值。 在小(1:5)的土液比例时,提取出的相对量随土壤酸度而不同,对于黄泥田(这在水稻土中占有较大的面积),马肝土和石灰性水稻土(这在水稻土中所占的面积较小),分别为 1:40 时的 85%、64%和 47%。

表 4 土壤和提取液比例与提取量的关系

土 壤	土壤 pH 值	比 例	滤液 pH 值	活性还原性物质	
				毫当量/100克土)	%
黄 泥 田	4.78	1:5	2.81	2.84	85
		1:10	2.67	3.05	91
		1:20	2.53	3.19	95
		1:40	2.47	3.34	100
馬 肝 土	6.88	1:5	2.95	3.85	64
		1:10	2.71	4.47	74
		1:20	2.53	5.85	97
		1:40	2.48	6.06	100
石灰性水稻土	7.50	1:5	3.29	1.43	47
		1:10	2.86	1.75	57
		1:20	2.62	2.76	90
		1:40	2.50	3.08	100

(四) 提取次数

从表 1 的结果看来,在土液比为 1:5 的情况下,硫酸铝第一次提出的数量可达六次提取总量的 59%,两次(约相当于 1:10 的比例)提出者相当于六次总量的 78%。但是多次提取在操作手续上的麻烦是显而易见的,所以在适当放宽土液比例的情况下,可以一次提取。

(五) 提取时间

从图 3 可见,随着提取时间的增加,提取量也增大,其增大的程度随还原性物质的数量而异。但反应五分钟后,一般即达稳定值,可见提取反应是个相当迅速的过程。

(六) 提取液的 pH 值

由于硫酸铝在高 pH 时的强烈水解,无法得到高 pH 的缓冲溶液,所以我们改用 0.1 克分子浓度的醋酸铵溶液,调节成不同的 pH (1.5—6.5),以 1:5 的土液比例对四种土壤进行提取,结果见图 4。可以看出,在提取液的 pH 低时,提取量迅速增加,而在 pH 2.5 和 3.0 左右,有两个转折点。可以认为,在 pH 低于 2.5 左右时,增强了高铁的溶解和还原作用,而在 pH 高于 3.0 左右,特别是高于 3.5 左右时,对低铁的溶解已有妨碍。这与 Kumada 和 Asami^[6] 用醋酸铵所得到的结果相似。

图 5 是用硫酸铝溶液所得到的较窄 pH 范围内的测定结果。由于硫酸铝溶液与土

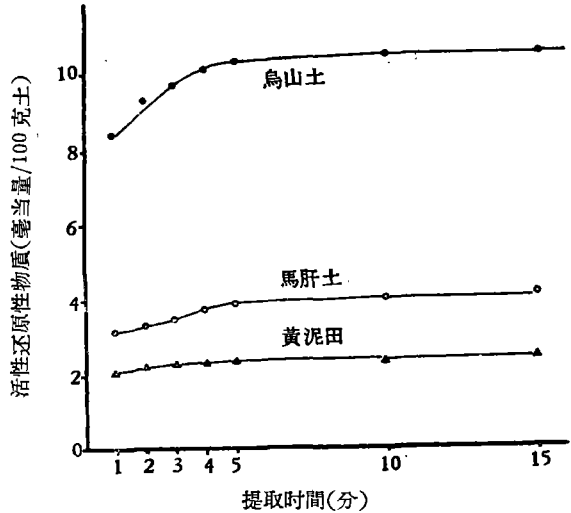


图3 提取时间和提取量的关系

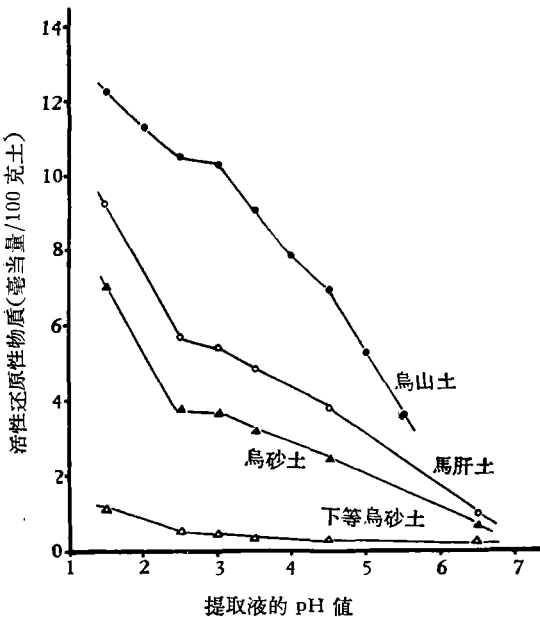


图4 醋酸铵的 pH 值和活性还原性物质提取量的关系

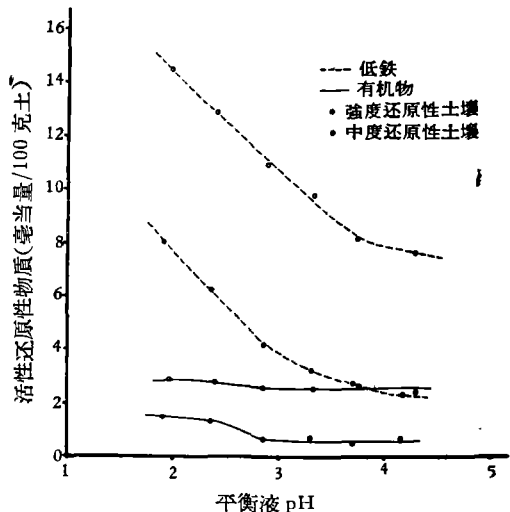


图5 硫酸铝平衡液的 pH 和活性还原性物质提取量的关系

壤接触后, pH 值已发生稍许改变, 所以绘图时以平衡液的 pH 作为座标。可以看出, 对于有机还原性物质来说, 在平衡液的 pH 低于 2.5 左右时稍有增加, 而对于低铁, 则在 pH 3.25 左右以下时提取量与 pH 呈直线相关。因此, 为了使低铁较易提取, 而又不致影响到高铁的溶解还原和有机还原性物质的提取量的变化, 应以使平衡液的 pH 值维持在 2.5—3.25 的范围内为宜。使用 pH 2.5 的硫酸铝提取液, 可以达到这个目的。图 6 是用

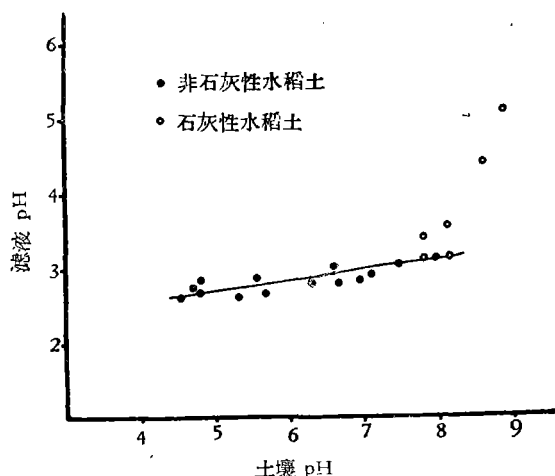


图 6 土壤 pH 和硫酸铝提取滤液 pH 的关系

二十种不同类型的水稻土所进行的测定结果, 可以看出, 在一般情况下, 滤液的 pH 变动在 2.65—3.15 之间, 甚至某些含有少量石灰的土壤, 也在这个范围之内, 这可能与石灰的结晶状态有关。根据图 5 中平衡滤液的 pH 值与还原性物质提取量的关系来计算, 这个变化范围所影响到的低铁的最大差异约为 35%, 这还是在土壤和提取液的比例为 1:5 的情况下所得到的, 当比例增高到 1:20 时, 影响当然要较这小得多。并且这是就全国范围内各种类型土壤的差异而言的, 实际上进行这样比较的机会并不多, 在大多数情况下, 当比较一个地区的各种

土壤的氧化还原状况时, 土壤的原来 pH 的影响是可以忽略不计的。至于含有大量石灰的土壤, 由于滤液的 pH 可以升高到 4 或 5 以上, 因而已可能引起氢氧化铝的沉淀, 就必须根据多次提取的结果加以校正。

综上所述, 可以认为在一般的实验室条件下, 以 0.1 克分子浓度的 pH 2.5 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (土壤和提取液的比例为 1:20) 作为提取剂是合宜的。在野外应用时, 太大的土液比例有时很不方便, 那末可以考虑把土壤和提取液的比例降为 1:5, 而根据该地区的土壤特点乘以相应的改正系数, 或者将浓度增高到 0.2 克分子。

二、还原性物质的测定

由于目前对于土壤中氧化还原体系的本质还了解很少, 所以现在只能根据其化学表现, 进行概略的区分。我们暂时把还原性物质区分为下列数种: 低锰、低铁、活性有机还原性物质和非活性有机还原性物质。提取液用氧化剂(过锰酸钾)在常温下进行滴定, 结果称为活性还原性物质, 减去用化学法测出的低铁数量之后, 即为活性有机还原性物质的数量。提取液在高温时被氧化剂(重铬酸钾)氧化者, 称做还原性物质总量, 减去活性还原性物质数量之后, 即为非活性的还原性物质。由于锰的标准氧化还原电位很高, 并不参与上述测定时的化学反应, 所以计算还原性物质总量时没有将锰包括进去。如果必要的话, 可以将锰一并计算在内。必须指出, 所谓氧化和还原, 实际上是相对的而非绝对的, 而且某些还原性物质的测定结果受测定条件的影响很大, 所以在解释土壤的氧化还原状况的数量因素的时候, 更重要的还是着重考虑其相对意义。

以下是关于测定条件的一些試驗。

(一) 还原性物质总量

当用重铬酸钾氧化还原性物质时,与低鉄的反应一般应该是瞬間的,而与不可逆的有机物质的反应則应该受到酸度、加热温度和延續時間的較多影响。表 5 列有这方面的比

表 5 测定条件对测得的还原性物质总量(毫当量/100 克土)的影响(溶液总体积为 40 毫升)

加 热 时 間 (分)	加入 1:1 H ₂ SO ₄ 量 (毫升)	烏 山 土		白 土	
		72℃	90℃	72℃	90℃
10	2.5	3.06	3.47	2.94	2.98
10	5.0	3.37	3.60	3.03	3.09
10	7.5	3.48	3.75	3.13	3.23
20	2.5	3.27	3.53	2.96	3.00
20	5.0	3.48	3.66	3.04	3.10
20	7.5	3.61	3.91	3.22	3.30
30	2.5	3.33	3.61	2.99	3.13
30	5.0	3.58	3.86	3.08	3.16
30	7.5	3.93	4.05*	3.24	3.39

注：烏山土活性还原性物质为 2.98 毫当量/100 克土；白土活性还原性物质为 2.55 毫当量/100 克土。

* 此空白为 0.25。

較結果。由表 5 可見，酸度的影响較大，而其他两个因素也有一定的影响。在以 1:1 H₂SO₄ 7.5 毫升酸化后，在 90℃ 維持 30 分鐘时，虽然氧化比較完全，但空白較大，所以不宜采用。反之，过低的酸度和温度則使結果偏低，例如加 1:1 H₂SO₄ 2.5 毫升酸化后在 72℃ 維持 10 分鐘，所测得的烏山土的还原性物质总量仅为 3.06 毫当量，占常法的 83.6%，而与活性还原性物质的数量 2.98 接近。由此看来，加入 5 毫升的 1:1 H₂SO₄ 后在 90—95% 加热 20 分鐘，是較為合宜的。过錳酸钾在高温时易于自行分解，故不宜采用。

(二) 活性还原性物质

为了使过錳酸钾仅与易于氧化的部分起反应，而賦予“活性”的意义，所以采用了常温滴定。从表 6 中的对比結果来看，溶液的酸度和滴定速度对測定結果的影响很小。但是为了減少誤差起見，控制一定的滴定条件还是必要的。

表 6 滴定条件对测得的活性还原性物质的影响

土 壤	滴 定 条 件		活性还原性物质 (毫当量/100克土)
	加入 1:1 H ₂ SO ₄ 量(毫升)	滴定經過時間(分)	
黄 泥 田	1	2	1.90
	2	2	1.92
	4	2	1.92
馬 肝 土	2	2	4.67
	2	4	4.70
	2	8	4.71

(三) 低鉄

考虑到邻啡囉啉与鉄离子的絡合情况，在土壤提取液中測定低鉄时，值得注意的影响

因子應該主要是还原剂(盐酸羟胺)和显色剂(0.1%邻啡囉啉)的数量以及溶液的 pH。

由于低鉄离子在空气中极易氧化,所以必須加入还原剂;在还原剂数量不足时,結果往往偏低。例如,我們曾將滤液不加还原剂而立即进行測定,結果較加还原剂者低 7—16%;可以設想,如果將滤液放置一些時間,尤其在温度較高的夏季,影响将会更大。由于滤液中大量鋁离子的存在,如果显色剂不足,結果也会偏低。实验証明,这两种試剂的适当的过量,对測定結果沒有妨碍。在溶液的酸度方面,根据試驗結果,显色时以保持在 pH 2—5 为宜。在 pH 过高时,由于鋁离子和其他因素的干扰,往往使溶液发生混浊。

(四) 低錳

在土壤提取液中进行低錳的直接显色时,主要的干扰因素应是还原性物質的存在。从表 7 中 KIO_4 加入量、加热温度和延續時間等因子的影响可見,由于还原性物質需要消

表 7 測定条件对測得的低錳的影响

KIO_4 用量(克)	加 热 时 間 (分)	溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	低 錳 (毫当量/100 克土)
約0.05	30	90	0.67
0.1	30	90	0.81
0.2	30	90	0.82
0.3	30	90	0.80
0.1	5	90	未显色
0.1	15	90	0.58
0.1	20	90	0.69
0.1	30	90	0.81
0.1	60	90	0.81
0.1	30	40	未显色
0.1	30	70	0.49
0.1	30	90	0.81
0.1	30	煮沸	0.81

耗一部分氧化剂,在 KIO_4 用量少时,会使錳的氧化不完全,而适当的过量則与显色的程度无关,并往往使显色的速度加快。加热温度和延續時間对氧化的速度和完全的程度有很大影响。如在 40°C 加热半小时往往不能显色。当温度提高到 90°C 时便能显色,但加热的時間不够时,显色也不完全。如加热 15 分鐘和 20 分鐘时,錳的显色量仅分别为显色完全时的 71.6% 和 85.2%,可見比色測錳时往往习用的見到显色后即停止加热的做法是危险的。此外,对于酸度的影响也应予以重視,在酸度过大时,往往不現顏色或者褪色和产生淡黄色;在酸度过低时,則影响到氧化的速度和強度。根据我們的試驗結果,如用 H_2SO_4 酸化,則以使溶液保持在 1—3N 为宜。由于大量鉄离子的存在,需要加入磷酸。

三、拟訂的測定方法

根据上述的測定条件的試驗結果和几年来的实际經驗,暂时拟訂了如下的測定方法,以后將再根据所遇到的新情况,而作相应的修改。

(一) 試剂

1. 0.1M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, pH2.5: 由于市售的硫酸鋁含有不同量的杂质,所以 0.1M

溶液的 pH 可变动于 1.5—1.9, 需加碱调节到 pH2.5。另外, 需要检查鉄、錳和可氧化物質的含量。

2. 0.02N $K_2Cr_2O_7$ 溶液。

3. 1:1 H_2SO_4 : 需检查可氧化物質的含量。

4. 0.02N 低鉄溶液: 用 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 配制。

5. 邻啡囉啉指示剂: 称純的邻啡囉啉 1.485 克与純的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.695 克一同溶于 100 毫升的蒸餾水中。

6. H_3PO_4 。

7. 0.02N $KMnO_4$ 溶液。

8. 0.02N $Na_2C_2O_4$ 溶液。

9. 100 ppm 低鉄标准液: 用 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 配制。

10. 0.1% 邻啡囉啉溶液。

11. 10% 盐酸脛胺溶液。

(二) 提取

称取相当于 5—10 克干土的新鮮土样, 加入 $Al_2(SO_4)_3$ 提取液 100—200 毫升(在野外时可用 25—50 毫升), 搅匀, 放置 5 分钟后用干滤紙过滤, 并立即分別进行各項測定。

由于所称的土样很少, 所以称样时需注意去掉細石块和其他侵入体, 以免增加誤差。对于下层或者粘重的土壤, 由于往往結成团块, 单凭搅动不能混匀, 可以用有橡皮头的玻璃棒捣碎, 然后再搅匀。

由于还原性物質在空气中很易氧化, 所以从采集样品到提取完毕, 都需要迅速进行, 在从田间取样带回实验室測定时, 需要将土样放在密閉的盒內, 并用胶布或石蜡等封紧。

(三) 測定

1. 还原性物質总量。吸滤液 25 毫升, 置于 150 毫升的三角瓶中, 加 0.02N $K_2Cr_2O_7$ 溶液 5—20 毫升(由土壤中还原性物質量的多少而定), 加 1:1 H_2SO_4 5 毫升, 加水使总体积約为 50 毫升, 在水浴上加热, 在 90—95°C 維持 20 分钟。在加热过程中, 为了防止水分蒸发而引起酸度的增加, 从而导致氧化強度的改变, 可在三角瓶上加一弯頸的小漏斗。冷却后, 加低鉄-邻啡囉啉指示剂二滴, 用标准的低鉄溶液滴定, 同时, 进行空白測定。

在 $K_2Cr_2O_7$ 溶液加入量不够时, 会使氧化不完全, 結果偏低。由于重鉻酸离子还原成 Cr^{+++} , 使溶液稍帶綠色, 在 $K_2Cr_2O_7$ 用量不足时, 可以看得很清楚, 因此必須加 $K_2Cr_2O_7$ 到溶液显淡黄色为止。

2. 活性还原性物質。吸滤液 25 毫升到 50 毫升的三角瓶中, 加入 1:1 H_2SO_4 2 毫升, 在常温下用 $KMnO_4$ 溶液进行滴定, 至溶液呈微紅色并維持半分钟不褪色为止。滴定速度不宜过快或过慢, 一般以掌握在 2—5 分钟左右滴完为宜。为了得到可以严格比較的结果, 各个标本的滴定速度宜尽可能一致。在还原性物質較多时, 由于高鉄离子在滴定过程中的逐漸增加, 而使溶液变黄色, 为了易于观察滴定終点, 可加入少量磷酸。

3. 低鉄。吸滤液 1—5 毫升到 50 或 100 毫升的容量瓶中, 加 1% 盐酸脛胺 1 毫升, 摇匀, 放置数分钟, 使高鉄还原, 再加 0.1% 邻啡囉啉 10 毫升, 然后加水到刻度进行比色。在

提取滤液用量多时,混合液的 pH 已在宜于显色的范围以内,所以不必调节 pH。对于某些石灰性土壤和在滤液用量少时,需用适当的缓冲液将 pH 值调节到 2—5 的范围以内。

4. 低锰。吸滤液 5 毫升到 15 毫升的刻度试管中,加入 1:1 H_2SO_4 1 毫升和 H_3PO_4 0.5 毫升,用 5 毫升蒸馏水稀释后,加入 KIO_4 0.1 克,置水浴中加热到 90°C 以上并维持半小时,使溶液现紫红色。冷却后用不含可氧化物质的蒸馏水稀释到 15 毫升刻度,进行比色。如果加热后不显色,则需缩小稀释倍数,重新测定。

在以上四个测定项目中,活性还原性物质的立即滴定和还原性物质总量的立即氧化最为紧要,因为这都会影响到测定结果。其他的测定操作,可以安排在方便的时间进行。

(四) 计算

所有数量都以每百克土壤的毫当量表示,低铁以一价计算,低锰以二价计算。

四、方法的应用

我们曾用上述的测定方法,在野外和室内的条件下,对水稻土的氧化还原状况的数量因素进行了研究,以下举几个例子,作为这方面的应用的说明。

(一) 各种水稻土中平衡后各种还原性物质的数量及其相互关系

为了在同一条件下,对各种土壤进行比较,称取风干土 50 克,加水 50 毫升,在 30°C 放置 10 天使还原过程基本达到平衡,然后测定各种还原性物质,结果见表 8。其中还原性物质总量最高可达每百克土 14.92 毫当量,一般为 3—5 毫当量,这与大田的测定结果相符合。在平衡状态时,活性还原性物质约占总量的 80% 以上,其中低铁约占 60—80%。非活性的还原性物质的变化不大,一般为每百克土壤中 0.5—1 毫当量,在还原性物质中约占 10—20%。活性的有机还原性物质的变化较大,在活性还原性物质中占 3.5—20.9%,一般为 11—15%。低锰为每百克土壤中 0.1—0.9 毫当量,一般为 0.3—0.5 毫当量。

(二) 水稻土中还原性物质的动态变化

表 9 是土壤灌水后耕层的还原性物质的动态变化情况。由于在灌水前已是雨季,土壤已湿润很久,所以已含有少量的还原性物质,事实上,在一般旱地的情况下,还原性物质是测不出来的。土壤灌水以后,各种还原性物质逐渐增多,到约一个月以后,又稍有降低。值得注意的是各种还原性物质的消长速度并不相同,例如锰到灌水十天后已达平衡,而其他则在 25 天左右才达平衡。低铁在活性还原性物质中所占的比例,开始时只有 11% 左右,以后逐渐增到 80—85%。这显然是由于活性的有机物是最活泼的还原性物质,而低铁的增加是高铁被它逐渐还原的结果。所有这些动态变化,都与过去的推论^[17]相一致。

(三) 水稻土剖面各层中还原性物质的动态变化

土壤灌水后,犁底层可以迅速受到渍水的影响,虽然其还原性物质的数量较耕层低得多(图 7)。但是犁底层以下的各土层,可以长期保持在相当氧化的状态,例如在 25—30 厘米处,活性还原性物质一直很低,直到一个月以后,才增加到每百克土中 1 毫当量左右(图上未画出)。值得注意的是低铁的数量一直很少,在整个水稻生长期中,都仅占活性还原性物质的 10—20%,这似乎说明,在还原强度较弱的情况下,活性还原性物质不仅量少,而且还原能力也较弱,因此不易使高铁被还原。水稻土剖面中氧化还原状况的这种差异,在土壤发生上应该具有重要意义。

表 8 各种水稻土中各种还原性物质的数量及其相互关系

土 壤	土 号 (地 点)	还原性物质(毫当量/100 克土)					低 锰 (毫当量/ 100克土)	百 分 比 (%)			
		活 低铁(A)	性		非活性 (C)	总 量 (A+B+C)		$\frac{A}{A+B}$	$\frac{A}{A+B+C}$	$\frac{A+B}{A+B+C}$	$\frac{B}{A+B}$
			有机物(B)	总 量 (A+B)							
白 善 土	上 1 (南京)	2.94	0.36	3.30	0.56	3.86	—	89.1	76.2	85.6	18.9
黄 泥 土	33744 (无锡)	1.63	0.06	1.69	0.45	2.09	0.90	96.5	78.0	81.1	3.5
黄 泥 田	29296 (长沙)	2.38	0.35	2.73	0.68	3.40	0.26	87.2	70.0	80.2	12.8
黄 泥 田	32010 (广东博罗)	3.45	0.51	3.96	0.69	4.61	0.10	82.1	74.8	86.0	12.9
黄 泥 田	32015 (广东博罗)	2.71	0.98	4.69	1.16	5.85	0.44	79.1	63.4	80.2	20.9
烏 砂 土	資 4 (江西资溪)	2.94	0.46	3.40	0.64	4.00	0.34	86.5	72.3	84.1	13.5
黑 沙 土	江土 59 (江西安义)	9.33	0.45	9.78	1.04	10.82	0.30	95.4	86.2	90.4	4.6
黑 沙 土	江土 63 (江西安义)	12.33	0.77	13.10	1.82	14.92	0.62	94.2	82.6	87.5	5.9
锦 巴 田	33720 (广西罗城)	1.39	0.18	1.57	0.46	2.03	0.10	88.5	68.5	77.5	11.4
青 紫 泥	33583 (浙江宁波)	6.48	0.14	7.62	1.22	8.84	0.84	85.0	76.4	86.2	18.4
鴨 屎 土	33790 (江苏兴化)	3.82	0.70	4.52	0.78	5.30	0.36	84.5	72.1	85.3	13.5
烘 土	33794 (江苏兴化)	3.65	0.73	4.38	0.89	5.47	0.24	84.5	66.7	83.0	16.7
赤 土	28054 (广东徐闻)	3.84	0.59	4.43	0.83	5.26	0.52	86.7	73.8	84.3	13.3
上 等 黑 粘 土	广西农业科学研究所 1 号	3.67	0.64	4.31	1.01	5.32	0.38	85.1	69.0	81.1	14.8
中 等 黑 粘 土	广西农业科学研究所 3 号	2.74	0.45	3.19	0.72	3.91	0.24	85.9	70.1	81.6	14.1

表 9 水稻土耕层中还还原性物质的动态变化(高肥)

项 目		灌水前	灌水后一天	栽秧后	返青前期		返 青 期		分 蘖 期	
		(21/4)	(24/4)	(26/4)	(28/4)	(1/5)	(7/5)	(17/5)	(19/5)	(25/5)
还原性物质	活性(毫当量/100 克土)	0.27	0.38	1.85	2.96	3.65	6.72	8.50	6.42	4.13
	总量(毫当量/100 克土)	0.44	0.82	1.92	3.46	4.83	8.98	11.42	7.80	4.76
	活性占总量的%	61.4	46.3	96.3	84.8	75.2	74.8	74.4	82.3	86.8
低 铁	(毫当量/100 克土)	0.03	0.22	1.15	2.40	3.16	5.44	6.92	6.12	3.58
	占活性还原性物质的%	11.1	58.0	62.1	81.0	86.5	81.0	81.4	95.0	86.6
	占还原性物质总量的%	6.8	26.8	59.9	68.8	65.4	60.6	60.5	78.4	75.2
低锰(毫当量/100 克土)		痕迹	0.02	0.04	0.04	0.14	0.17	0.19	0.18	0.11
氧化还原电位(毫伏)		340	50	90	120	65	65	20	40	70

（四）密植程度对土壤中氧化还原状况的影响

对于耕层来说,影响其氧化还原状况的因素很多,如灌水情况,渗漏情况,耕作施肥情况以及土壤中原有的有机质含量等,这都已为土壤研究所各工作单位的大量材料所证明。由于水稻在由根系向土壤中分泌氧气方面的生理特性已可以认为是肯定了的^[13],所以可以想到,在其他条件相同的情况下,根系愈密,土壤中的还原性物质的数量也应该愈少。

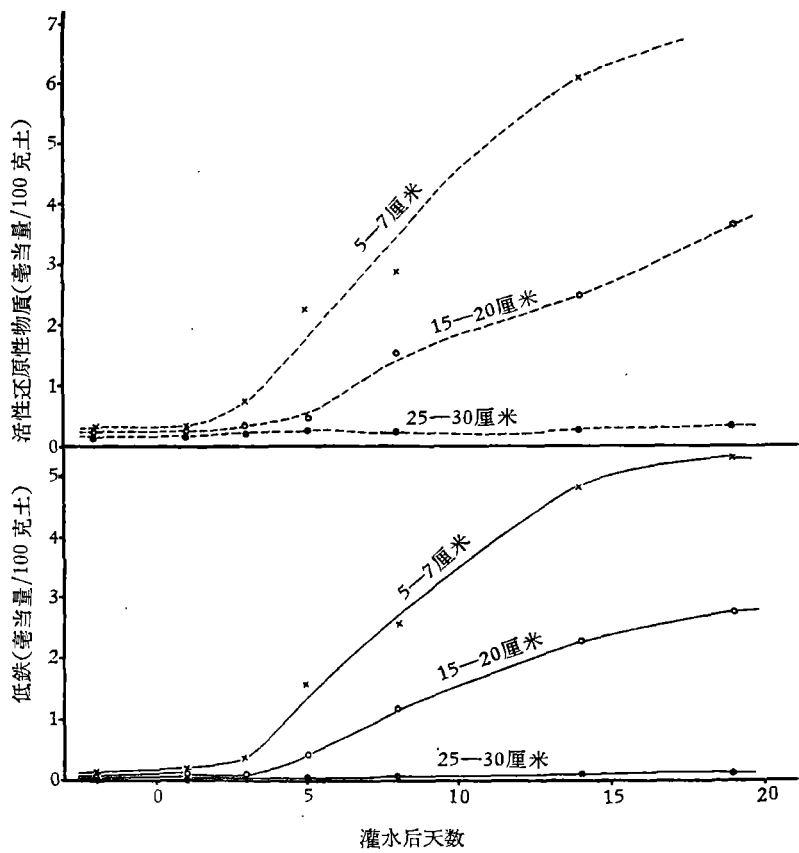


图 7 水稻土剖面各层中还还原性物质的动态变化(江西资溪黄泥田)

表 10 是这方面的测定结果,其中耕作施肥等措施都相同,所以土壤性质的差异,可以认为是由于密植的程度不同所引起。可以看出,插秧密度愈大,土壤中的氧化还原电位愈高,还原性物质的数量愈少,这种差别在拔节到抽穗期表现得最明显。这对于理解水稻的营养生理和土壤中的一系列性质,应该都有意义。

表 10 密植程度对水稻土中氧化还原状况的影响

项 目	密植程度 (穴/亩)	生长时期(日/月)				
		分蘖盛(23/5)	拔节(4/6)	孕穗(17/6)	抽穗(26/6)	灌浆(3/7)
氧化还原电位(毫伏)	2 万	105	45	100	30	250
	4 万	115	80	135	120	290
	6 万	145	130	185	160	340
还原性物质总量 (毫当量/100克土)	2 万	7.81	10.99	6.21	10.33	1.75
	4 万	7.66	9.54	5.08	7.32	1.60
	6 万	7.08	8.82	4.52	4.56	1.35
活性还原性物质 (毫当量/100克土)	2 万	5.71	9.15	5.89	9.73	1.37
	4 万	5.41	8.08	4.59	5.16	1.13
	6 万	4.83	6.32	3.85	4.35	0.86
低 铁 (毫当量/100克土)	2 万	5.34	8.49	5.14	8.16	0.98
	4 万	5.24	7.53	4.18	4.61	0.76
	6 万	4.63	5.95	1.79	1.83	0.61
低 锰 (毫当量/100克土)	2 万	0.10	0.12	0.05	0.12	0.02
	4 万	0.10	0.11	0.03	0.08	0.01
	6 万	0.09	0.09	0.02	0.03	0.01

五、討 論

根据氧化还原平衡的普遍公式

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$
 (1)

将 $\frac{RT}{nF} \times 2.303$ 以 a 代表,式(1)可写成

$$E = E_0 + a \log [\text{氧化态}] - a \log [\text{还原态}]$$
 (2)

在还原条件占优势的情况下(低于约 0.3 伏特时),可以认为氧化态的浓度很小,它的变化不致对 E 值有很大影响,因而第二项数值可以合并到 E_0 之内,因此得到

$$E = E'_0 - a \log [\text{还原态}]$$
 (3)

对于象水稻土这样复杂的氧化还原体系,所牵涉到的影响因素是太多了,因而无法赋予 E'_0 和 a 以确切的数值。但是从式(3)可以看出,在 E (氧化还原状况的强度因素)和还原性物质数量(氧化还原状况的数量因素)的对数之间,应该具有直线相关。图 8 的材料证实了这一点。因为图 8 是根据表 8 中各种类型土壤的测定结果和相应的氧化还原电位数值绘出的,而且实际上还原性物质是通过液相部分的数量对电位发生影响,所以各点的位置的散乱是必然的。但是从中可以看出,土壤中氧化还原状况的强度因素和数量因素,

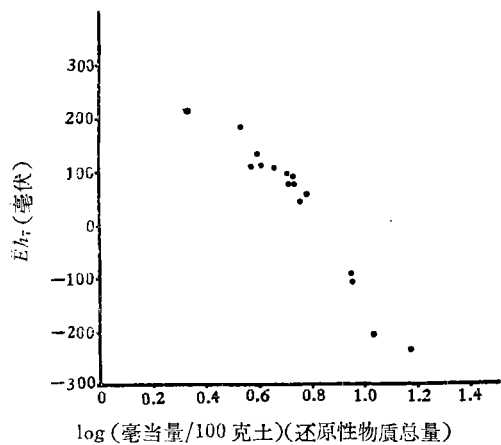


图 8 氧化还原电位和还原性物质总量的关系

虽然具有不同的意义,但又密切相关。

下一个问题,是这些还原性物质在土壤中的存在形态问题。

非活性的有机质部分,大概主要是有机质分解过程中的中间产物,在一般情况下,是热力学不可逆的。活性的有机质部分,从其电位滴定曲线的形状来看^[2],在氧化还原反应中极易达到化学平衡,它在土壤中之所以还能够有一定数量的存在,是由于在与铁锰体系达到基本平衡的条件下,所处的氧化还原电位条件使它不可能再被铁锰化合物所氧化;在与铁锰体系还没有建立平衡时,例如渍水的初期阶段,部分地还是由于 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{++}$

的反应速度追不上它的产生速度的结果。图 5 中值得注意的一点是,在平衡液 pH 约 2.5 以上时,它的提取量不受 pH 的影响,而在 2.5 左右以下时,则稍有增加。由于一次平衡不可能提取完全,所以有必要进行连续提取,以了解在不同 pH 下所提出的活性有机还原性物质,是否具有确定的化学意义。表 11 是这方面的研究结果。可以看出,在 pH2.5—6.5 的范围内,提取量不受提取剂的种类和 pH 的影响,平均值为每百克土中 1.23 毫当量。在 pH1.5 时,提取量增加到 2.03 毫当量。这与图 5 中用硫酸铝所得到的结果相同。因此可以认为,活性的有机还原性物质在水稻土中代表一组易于提取的、迅速参与氧化还原反应的物质。至于在 pH 低于约 2.5 时所提出的有机物质的增加是由于氢离子破坏了有机物与无机部分的结合键所致还是由于有机质本身在酸性条件下的水解,则有待于进一步的阐明。

至于低价的铁锰,无疑地,它的一部分是以络合态存在的^[19,20,21,22]。但是由于低价铁在水稻土中可以达到很高的数值,所以其与有机质相结合的部分在其总量中究竟占有多大的比重,则是一个值得怀疑的问题。表 1、2、3、4、11 和图 4、5 都集中地说明了一个问题,即是低价铁与活性的有机质不同,它的提取量强烈地受到 pH 的影响。如果认为 pH 6.5 左

表 11 提取剂 pH 与活性还原性物质提取量的关系

提 取 剂	提取剂(pH)	活性还原性物质(毫当量/100 克土)			第一次提取量 占总量(%)
		低 铁	有 机 物	总 量	
醋 酸 镁	1.5	11.95	2.03	13.98	61.6
	2.5	9.83	1.24	11.07	52.0
	4.5	6.14	1.27	7.41	52.5
	6.5	0.50	1.44	1.99	45.2
醋 酸 铵	* 1.5	11.95	2.03	13.98	61.6
	2.5	8.94	0.98	9.92	54.5
	4.5	5.58	1.27	6.85	52.5
	6.5	0.46	1.20	1.66	43.4

注：提取三次的总量。

右时(这接近于自然情况下的土壤酸度)提出的低鉄可以大致代表代換性状态者,則表 11 指出,这个数值只有每百克土中 0.48 毫当量(平均值)。考虑到低鉄离子的相当大的吸附能力,这种情况似乎难以理解。

看来由于低鉄离子的特有的化学本性,它在土壤中的結合形态受到很多因素的影响。除了吸附和絡合的以外,它以氢氧化物、硫化物和重碳酸盐沉淀的状态而存在的重要性不容忽視。例如,大量硫化物沉淀的存在,已被用 S^{3-} 进行的試驗¹⁾所証实。这些化合物的溶解度都受到 pH 的影响,这大概就是低鉄的提取量受到 pH 的強烈影响的原因。事实上根据表 11 中的材料可以計算,在 pH 1.5—4.5 的范围内,低鉄提取量的对数值和提取液的 pH 恰成直綫相关。但是由于提取反应可在很短的时间內达到平衡(图 3),所以这些以沉淀状态存在的化合物并未进行老化,因而很容易遵守质量作用定律。由于低鉄在还原性物质中占有最大的比重,所以关于低鉄离子的平衡条件問題,还需要进行更多的工作。

六、摘 要

用 0.1 克分子浓度, pH2.5 的硫酸鋁溶液提取还原性物质,用比色法測定低价鉄錳,用过錳酸钾在常温下进行滴定,以測定活性还原性有机物,用重鉻酸钾在高温下进行氧化以測定非活性有机物。

比較試驗結果指明,硫酸鋁溶液具有較強的提取能力,在酸度方面的緩冲能力也較大,并且可以在提取液中直接分別測定各种还原性物质,因而是比較理想的提取剂。

各种土壤中的还原性物质数量(数量因素)和其氧化还原电位(強度因素)之間,具有良好的相关性。

作者认为,活性的有机还原性物质代表一組易于提取的、迅速参与氧化还原反应的化合物,低鉄除一部分以代換态和絡合态存在以外,应有很大一部分是以氢氧化物和硫化物等状态存在,因而其提取量強烈地受到 pH 的影响。

参 考 文 献

- [1] 于天仁、李松华: 1957. 水稻土中氧化还原过程的研究: (I) 影响氧化还原电位的条件. 土壤学报 5 卷, 97—110.
- [2] 于天仁、刘婉兰: 1957. 水稻土中氧化还原过程的研究: (III) 氧化还原条件对水稻生长的影响. 土壤学报, 5 卷, 292—304.
- [3] Starkey, R. L. & Wight, K. M.: 1945. Anaerobic corrosion of iron in soils. Amer. Gas Ass., N. Y.
- [4] Flaig, W., Scharer, K. und Judel, G. K.: 1955. Bestimmung des Redoxpotentials von Bodenprofilen. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 68, 203—218.
- [5] Яркoв, С. П., Кулаков, Е. В. и Кауричев, С.: 1950. Образование закисного железа и особенности фосфатного режима в дерновоподзолистых почвах. Почвоведение, 466—475.
- [6] Kyoichi Kumada and Teruo Asami: 1957. A New method for determining ferrous iron in paddy soils. Soil and Plant Food, 3, 187—193.
- [7] Ignatieff, V.: 1941. Determination and behavior of ferrous iron in soils. Soil Sci., 51, 249—263.
- [8] 山中金次郎等: 1957. 土壤のグタイ化に関する研究: (第一報) 2 价鉄の定量法につて. 日本土壤肥料科学杂志, 28, 308—310.
- [9] Вергина, К. В.: 1953. К характеристике процессов огления почв. Труды Почв. Инст. Докучаева, Том 41, 198—252.

1) 凌云霄、刘婉兰、王敬华等的未发表材料。

- [10] Roth, H. und Pfaff, C.: 1955. Über ein Verfahren zur Bestimmung des Pflanzenaufnehmbaren Mangans. *Landw. Forschung*, 6 Sonderheft, 41—47.
- [11] Fujimoto, C. K. & Sherman, G. D.: 1948. Behavior of manganese in the soil and the manganese circle. *Soil Sci.* 66, 131—145.
- [12] Boken, E.: 1958. Investigation on the determination of the available manganese content of soils. *Plant and Soil*, 9, 269—285.
- [13] Schachtschabel, P.: 1957. Die Bestimmung des Manganversorgungsgrades von Böden und seine Beziehung zum Auftreten der Dörrfleckenkrankheit bei Hafer. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde*, 78, 147—167.
- [14] Hemstock, G. A. & Low, P. F.: 1953. Mechanisms responsible for retention of manganese in the colloidal fraction of soil. *Soil Sci.* 76, 331—343.
- [15] Morison, C. G. T. & Doynce, H. C.: 1914. Ferrous iron in soils. *J. Agric. Sci.* 6, 97—101.
- [16] 丁昌璣、于天仁: 1958. 水稻土中氧化还原过程的研究:(IV)紅壤性水稻土中铁锰的活动性. *土壤学报*, 6 卷, 99—107.
- [17] 于天仁、謝建昌、楊国治: 1959. 水稻土中决定氧化还原电位的体系問題. *科学通报*, 第六期, 205—206.
- [18] 彭拉姆帕魯馬, F. N. (刘志光、刘藏宇譯): 1959. 漬水土壤的化学与水稻生长的关系. *科学出版社*, 53—61 頁.
- [19] Bremner, J. M. et al.: 1946. Metallo-organic complexes in soil. *Nature*, 158, 790—791.
- [20] Beckwith, R. S.: 1955. Metal complexes in soils. *Austral. J. Agric. Res.* 6, 685—698.
- [21] Broadbent, F. E. & Ott, J. B.: 1957. Soil organic matter-metal complexes: Factors affecting retention of various cations. *Soil Sci.* 83, 419—428.
- [22] 川口桂三郎、松尾嘉郎、久馬一剛: 1959. キレート化合物およびキレート作用の土壤学への应用(綜述). *日本土壤肥科学杂志*, 30, 130—141.

STUDIES ON OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN PADDY SOILS V. DETERMINATION OF THE REDUCING COMPOUNDS

LIU CHIH-KUANG & YU TIEN-JEN

(Institute of Soil Science, Academia Sinica)

(SUMMARY)

For the extraction of reducing compounds from paddy soils, a 0.1M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution of pH 2.5 was proposed. It was found that the extracting power of this solution was strongest among the eight tested solutions, and owing to the strong buffering capacity of the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution, the pH values of the equilibrium solutions for different types of soils fluctuated within only a narrow range (2.65—3.15). A soil:solution ratio of 1:20 and stirring for 5 minutes were sufficient. The extracting solution possesses the further advantage that various reducing compounds may be determined directly in separate aliquots without preliminary separation, which is necessary for determining the easily oxidizable compounds when in contact with the air.

The reducing compounds were determined as manganoous Mn, ferrous iron, active organic reducing compounds oxidizable by titration with permanganate at room temperature and non-active organic reducing compounds oxidizable by heating with dichromate at 90—95°C for 20 minutes. Since the amount of extracted active organic reducing compounds is rather constant between pH 2.5 and 6.5 and the extracted iron is dependent on the pH value of the equilibrium solution, it is considered that the active organic reducing compounds represented a definite group of easily extracted compounds and is quite reversible with respect to oxidation-reduction reactions, whereas a large part of the ferrous compounds may exist in forms of hydroxide, sulfide and bicarbonate.