

# 绿肥分解产物中水溶性有机物质的 伏安行为及其影响因素\*

丁 昌 璞

(中国科学院南京土壤研究所)

M. De Nobili

(意大利 Udine 大学)

B. Ceccanti

(意大利国家研究委员会土壤化学研究所)

## 摘 要

绿肥分解产物中的水溶性有机物质的峰数和电流值随绿肥培养时间和种类而异。分子量为 120—130 和 140—160 的水溶性有机物质具有明显的伏安行为,大于 160 者则贡献较小或无贡献。pH、亚铁和土壤类型对水溶性有机物质的伏安行为有显著影响。

绿肥分解产物中的水溶性有机物质,是一类性质甚为活泼,组成十分复杂的化合物。它的存在和变化不仅影响土壤的一系列性质,而且也影响植物生长。因此,该类物质的研究具有重要的理论和实际意义<sup>[2,7-8]</sup>。

长期以来,研究者对腐殖物质给予了较多的注意<sup>[11,12]</sup>,而对水溶性有机物质的研究则相对少得多,关于该类物质的极谱性质的研究更属鲜见。近年来,我们曾根据有机还原性物质可在碳电极上产生阳极波及其特征性的半波电位,对其进行了极谱区分和动态测定;观察了铜离子和 EDTA 对扩散电流的影响;同时用伏安法区分了土壤中包括水溶性有机物质在内的强还原性物质和弱还原性物质,并在田间测定了还原性物质总量<sup>[1-2,6-8]</sup>。

为了进一步了解水溶性有机物质,我们应用示差脉冲极谱法,结合凝胶色谱分离,研究了水溶性有机物质的伏安行为、动态变化及其与某些因素的关系,以期深入揭示该类物质的电化性质。本文将报道这方面的研究结果。

## 一、标本和方法

供试土样是砖红壤(中国广东,含活性  $Fe_2O_3$  10.65%)、第四纪红色粘土(中国江西,含活性  $Fe_2O_3$  .428%)、砂壤土(意大利 Tuscany, 含活性  $Fe_2O_3$  甚低,约 2.5%)和纯高岭土粉。土样经风干、磨碎、过 2 毫米孔筛,各称  $\pm 0$  克分别加入 1 克紫云英或稻草干粉,加水 50 毫升,搅匀,放入恒温箱中培养(28℃)。另称紫云英和稻草干粉各 1 克,分别加水 50 毫升、摇匀,与上述处理平行培养。在培养过程中,分别在第 2 天、5 天和 120 天取样进行分级和测定<sup>[3,9,13]</sup>。

分级:用凝胶色谱(Gel Chromatography)法将试样进行分级。取培养液 5 毫升,通过 Sephadex G50 (pharmacia, Sweden) 柱(长 35.8 厘米,直径 2.6 厘米)。为了不致改变试样的性质和减少酚类物质的吸附,用 pH 8 的去离子水作渗透液,流速为 25 毫升/时。筛分后的流出液流经紫外吸收仪(波长

\* 这项工作是作者 1985—1986 年间在意大利进行的合作研究的一部分。

254毫微米)予以检测并记录。

在相同的试验条件下,用已知分子量的标准物质进行平行试验,并以标准物质流出液的体积作纵座标,以其分子量的对数作横座标,绘制标准曲线。再根据试样的流出体积,即可在曲线上查出其相应的分子量。

在低温(4℃)和氮气氛下收集通过 Sephadex G50 柱的各级分,并立即作伏安测定。

伏安测定:应用示差脉冲极谱法。仪器为极谱-溶出伏安分析仪(Princeton Applied Research, Model 264A)外接 X-Y 记录仪(Model RE0089)。吸取试液 1 毫升于电解池中,另加 0.5 mol NH<sub>4</sub>Cl 9 毫升,调节 pH 至中性,通氮,以饱和银-氯化银作参比电极、玻璃碳电极作工作电极,在起始电位 0.00 伏,终止电位 +1.00 伏区间扫描,并记录伏安曲线,平衡时间为 15 秒。

## 二、结果和讨论

### (一) 水溶性有机物质的伏安动态

水溶性有机物质是一类易变的化合物,其中还原性有机物质极易失去电子而被氧化<sup>[5,10]</sup>。

由图 1 可见,紫云英和稻草的水溶性有机物质的电流值,以培养后的第 5 天为最高,

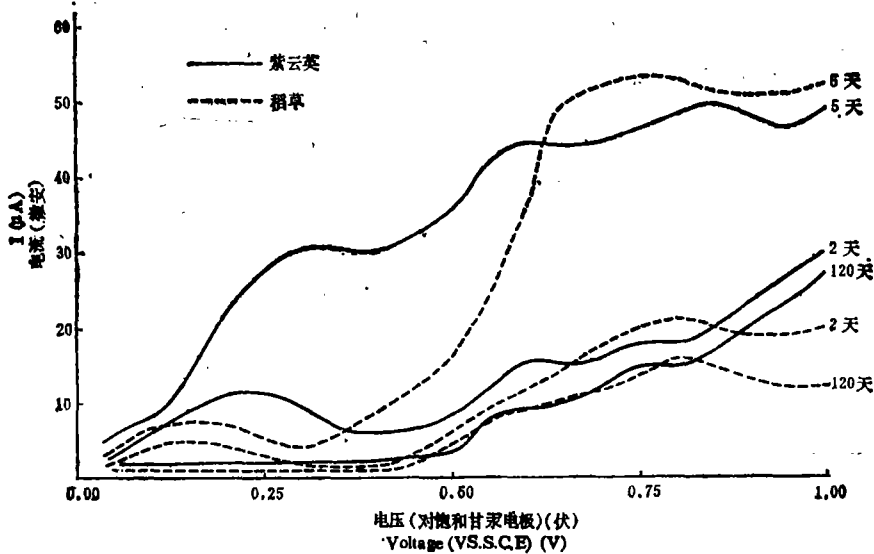


图 1 水溶性有机物质的伏安动态(原液)

Fig. 1 Voltammetric dynamics of water-soluble organic substances (original solution)

出现的峰最多,表明此时培养液中该类物质的数量较培养初期(2天)和后期(120天)者为多,组成也较为复杂。图 1 还表明;不同绿肥分解释放的水溶性有机物质的数量和成份及其变化趋向各不同。紫云英培养 2 天和 5 天后的水溶性有机物质的种类较稻草者为多,数量(各峰高之和)也较大,但分解较快,120 天后,水溶性有机物质的峰趋于消失,而稻草还留存一个峰,说明后者进一步分解的速度缓慢。

### (二) 不同分子量物质的伏安贡献

两种绿肥培养液(5天)的不同分子量级分的水溶性有机物质对阳极氧化反应各不

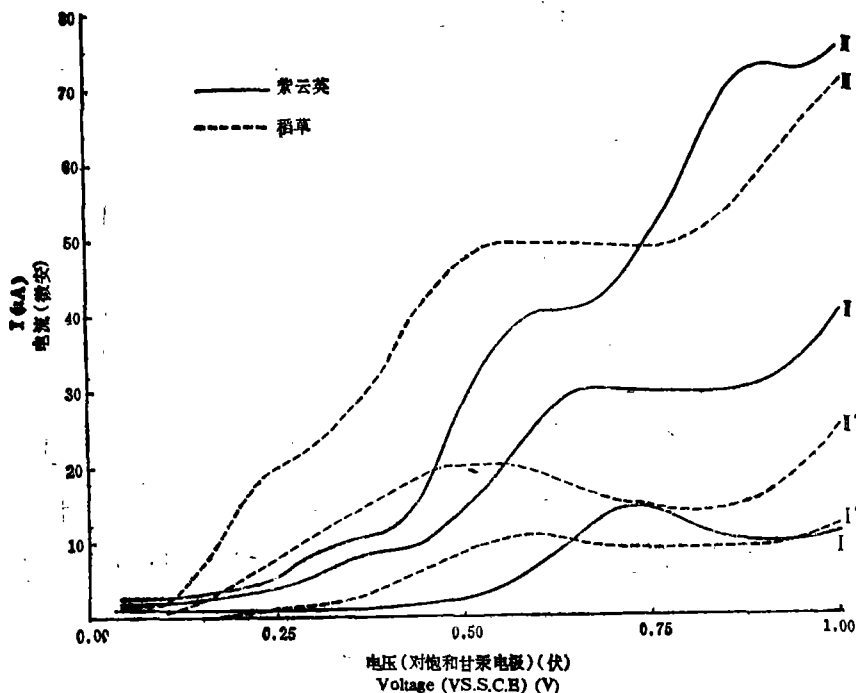


图2 水溶性有机物质级分的伏安行为

Fig. 2 Voltammetric behavior of water-soluble organic substances fraction

同。图2, 分别为紫云英和稻草不同分子量级分水溶性有机物质的伏安图。由图可见, 紫云英分子量120—130的级分III中包含三组不同峰电位的物质, 其氧化还原性质甚为活泼, 且能迅速与电极作用。分子量140—160的级分II中包含二组不同峰电位的物质, 数

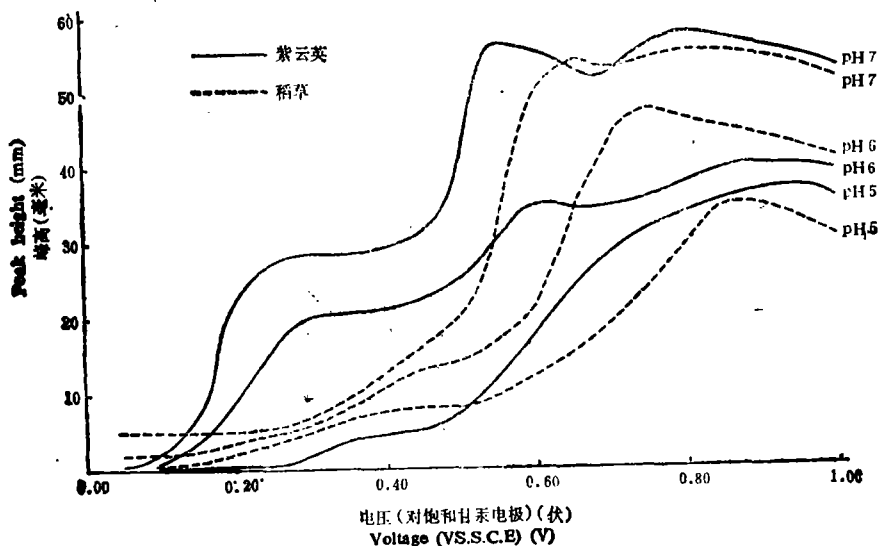


图3 pH对水溶性有机物质的峰高和峰电位的影响

Fig. 3 Effect of pH on peak height and peak potential of water soluble organic substances

量较低。分子量大于 160 的级分 I 中的物质较为惰性，其峰微弱。稻草水溶性有机物质的峰主要由分子量为 140—160 (II') 的级分参与反应所引起，分子量为 120—130 (III') 的级分贡献较小，分子量大于 160 (I') 者不产生峰。对照图 1，似可认为两种绿肥的水溶性有机物质的伏安行为，主要是由分子量为 120—160 的物质所作的贡献，分子量大于 160

者则无贡献或贡献甚微。

(三) 影响因素

1. pH: 在一般情况下，氧化还原过程都有质子的参与，并对反应过程产生影响。在极谱测定中，介质的 pH 也是一个影响去极剂与电极反应的重要因素<sup>[4]</sup>。由图 3 看出，两种绿肥的水溶性有机物质的电流值(即峰高)随 pH 降低而减小。就稻草水溶性有机物质而言，如其在 pH 7 时的峰高为 100%，则在 pH 6 和 5 时分别为 88% 和 63%。紫云英水溶性有机物质的某些峰甚至在 pH 5 时完全消失。另外，两种绿肥的水溶性有机物质的峰电位还随 pH

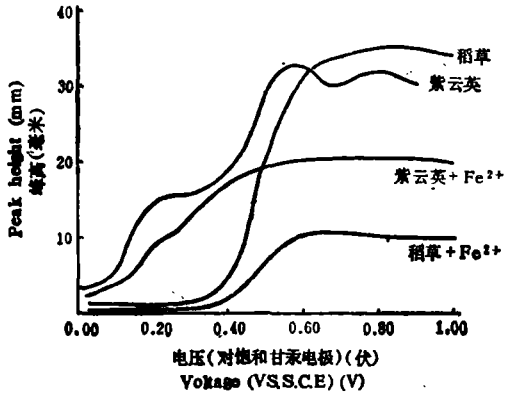


图 4 亚铁对水溶性有机物质的峰高的影响  
Fig. 4 Effect of ferrous iron on peak height of water-soluble organic substances

降低而向正移。紫云英者一般漂移 50 毫伏左右，稻草者约为 100 毫伏。

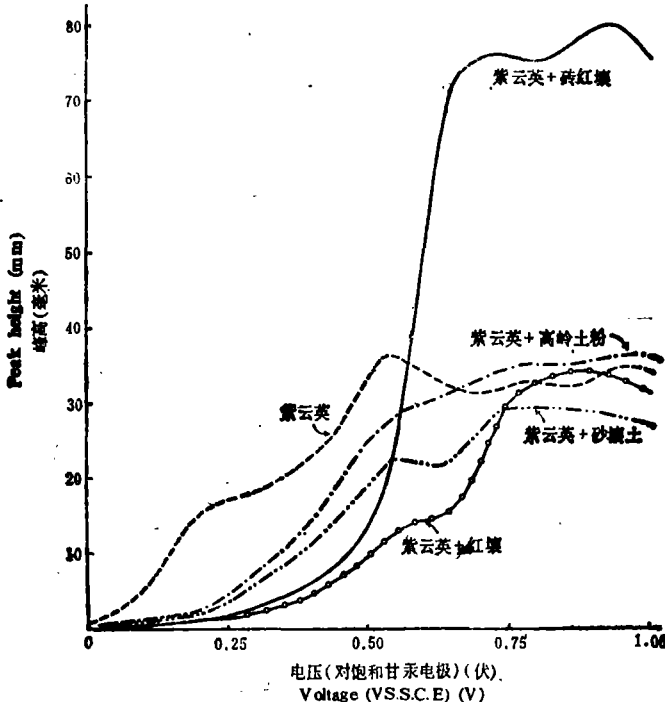


图 5 土壤类型对水溶性有机物质的峰高和峰电位的影响  
Fig. 5 Effect of soil type on peak height and peak potential of water-soluble organic substances

2. 亚铁离子: 某些金属离子可与有机物质作用, 从而使后者的伏安行为发生改变<sup>[5,7,10]</sup>。从图 4 看出, 加入亚铁离子后, 水溶性有机物质的电流值明显降低, 某些峰甚至消失。对于不同绿肥的分解产物, 亚铁离子的这种影响也不完全相同, 稻草水溶性有机物质的电流降低的幅度似较紫云英者为大。

3. 土壤类型: 绿肥的水溶性分解产物与土壤矿质部分相互作用(吸附、氧化还原和络合)后, 其数量和组成将发生变化。如图 5 所示, 紫云英的水溶性分解产物中包括峰电位分别为 0.20, 0.55, 0.78 和 0.97 伏的四组物质。经与高岭土粉处理后, 峰电位为 0.20 伏的一组物质消失, 其它三组物质的峰高明显降低, 峰电位也稍有正移。在三个加土处理中, 除了峰电位为 0.20 伏的一组物质消失以外, 还发现加砖红壤和第四纪红色粘土处理的伏安曲线, 在 0.00—0.5 伏左右处较加砂壤土者为缓平。设想这是由于前者的氧化铁含量较高, 因而吸附了大量带负电荷的水溶性有机物质, 同时也对峰电位较低的有机物质进行强烈氧化所致<sup>[4,10]</sup>。

从图 5 还可看出, 加砖红壤者出现两个峰电位为 0.72 和 0.95 伏的高峰, 但试样经阳离子交换树脂处理后, 峰即消失, 因此认为, 这两个高峰的出现是由于两组量大并带正电荷的物质参与电极反应所引起, 设想是亚铁、锰离子或其它带正电荷的化合物的伏安表现。

### 三、结 论

在绿肥腐解过程中, 其水溶性有机物质的伏安行为随时间而变, 5 天后峰最多, 总电流值最大。峰数和电流值也随绿肥种类而异, 紫云英水溶性有机物质的峰数较稻草者为多, 电流也较大, 120 天后趋于消失, 而稻草者则残存一个峰。培养原液的伏安行为主要是由分子量为 120—160 的物质所作的贡献, 大于 160 者则贡献甚微。电流值随 pH 降低而减小, 在 pH 5 时, 某些物质的峰甚至消失; 加入亚铁离子使电流值降低。在土壤吸附和氧化铁的作用下, 峰电位较低的有机物质消失, 其中尤以加砖红壤和红壤处理者为明显。

### 参 考 文 献

- [1] 丁昌璞、王敬华, 1980: 伏安法。《电化学方法及其在土壤研究中的应用》, 科学出版社, 511—566 页。
- [2] 丁昌璞, 1984: 水稻土中的还原性物质。土壤学进展, 第 2 期。
- [3] B. Ceccanti and Chang-pu Ding, 1985: Anaerobic decomposition of green manures in flooded soils, in the presence of Cr(VI) II. Charge and size characterization of decaying products and their metal complexes. *Agrochimica*, Vol. XXIX, n. 1: 50—66.
- [4] Bao Xie-ming 1985: Iron and manganese, In: "Physical Chemistry of Paddy Soils" (edited by Yu Tian-ren), Science Press, Beijing and Springer-Verlag, Berlin, pp 69—91.
- [5] Chang-pu Ding and B. Ceccanti, 1984: Anaerobic decomposition of green manures in flooded soils, in the presence of Cr(VI) I. Redox processes and Cr, Fe, Mn solubility. *Agrochimica*, Vol. XXVIII, n. 5—6: 496—511.
- [6] Ding C. P., Liu, Z. G. and Yu, T. R., 1982: Determination of reducing substances in soils by voltammetric method. *Soil Science*, 133: 252—257.
- [7] Ding Chang-pu and Liu Zhi-gang, 1985: Reducing Substances, In: "Physical Chemistry of Paddy Soils" (Edited by Yu Tian-ren), Science Press, Beijing and Springer-Verlag, Berlin, pp 27—44.
- [8] Ding Chang-pu, 1986: Reducing Substances in Soils, Soil research report NO. 14, Institute of Soil Science, Academia Sinica.

- [ 9 ] Maria De Nobili, Egil Gjessing and Paolo Sequi, 1986: Size and shape of humic molecules by gel chromatography. (In press)
- [10] Okazaki, M., Wada, H., Takai, Y., 1981: Reducing organic substances responsible for removal of Fe(III) and Mn (IV) from subsurface horizon of lowland rice soil. In: "Proc. Symp. Paddy Soil". Science Press, Beijing and Springer-Verlag, Berlin, pp 235—250.
- [11] Schnitzer, M., Khau, S. U. (ed). 1978: "Soil Organic Matter".
- [12] Stevenson, F. J. 1982 "Humus Chemistry".
- [13] Tibor Kremmer, C. Sc. Ph. D. and Laszlo Boross, D. Sc., 1979: Gel Chromatography, Akademiai KIADO, Budapest.
- [14] Xue-ming Bao, Chang-pu Ding and Tian-ren Yu, 1983: Stability Constants of Mn(II)-Complexes in soils determined by the voltammetric method. Z. Pflanzenernaehr Bodenk. 146: 285—294.

## VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF WATER-SOLUBLE ORGANIC SUBSTANCES IN DECOMPOSITION PRODUCTS OF GREEN MANURES AND ITS EFFECTING FACTORS

Ding Changpu

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Maria De Nobili

(*Udine University, Italy*)

B. Ceccanti

(*Institute of Soil Chemistry, C. N. R., Italy*)

### Summary

Both the peak number and peak current value of water-soluble organic substances for decomposition products of green manures varied with the incubation time and also with the kind of green manures. The peak number and current value were the most and largest after 5-day incubation. Astragalus had more peaks and larger current value than rice straw. The latter possessed one peak after 120-day incubation, but for the former the peak and peak current tended to disappear.

The substances with molecule weight 120—160 possessed apparent voltammetric behavior and those with more than 160 were indistinct or of no contribution.

It was found that peak current value decreased with the fall of pH, certain peaks disappearing at pH 5; The addition of ferrous iron induced a decrease in current value; under the influence of soil adsorption and iron oxide, some substances with lower peak potential disappeared, especially for the treatment adding laterite and red earth.