

中国 150 种植物的化学成分及其分析方法

侯学煜 林厚萱 章慧龄合著

高等教育出版社

中国150种植物的化学成分及其分析方法

侯学煜 林厚萱 章慧龄 合著

高等教育出版社

本书是植物研究所生态学和地植物学组植物分析室自 1954—1957 年四年工作的总结, 所用植物标本是根据土壤生态关系, 分为酸性土、钙质土、盐渍土以及与土壤反应关系不明确的四种类型。分析项目包括灰分、氮、硫、磷、铁、铝、锰、钙、钠、钾、二氧化硅; 盐土植物的分析还包括植物水提取液的干燥残余物、氮和硫酸根等。

本书可供植物生态学、地植物学、森林学、农业化学、以及其他有关的植物科学如植物生理学、生物地球化学工作者等的参考。

二 硅

中国 150 种植物的化学成分 及其分析方法

侯学煜、林厚宣、章懋龄合著

高等教育出版社出版 北京宣武门内承恩寺 7 号

(北京市书刊出版业营业登记出字第 054 号)

人民教育出版社印刷厂印装 新华书店发行

统一书号 13010·637 开本 787×1092 1/16 印张 1⁹/₈ 插页 9

字数 61,000 印数 0001—4,000 定价 (5) 元 0.45

1959 年 8 月第 1 版 1959 年 8 月北京第 1 次印刷

引 言

植物的无机化学成分是表示着它們在某种环境条件下(空間和时间)从土壤里所吸收或积累的矿物养分。影响这些成分的因素,可以包括下列几方面:(1)不同种植物,因选择性吸收能力不同,所含成分就会各有不同;(2)同种植物,因生长在不同土壤上,它們的化学成分就不同;(3)同一株植物的各器官(如根、茎、叶、花、果实、种子等)的成分也各有不同;(4)同一植物的器官,因生长发育阶段不同,它的化学成分也各不相同,特别是一年生植物,随着季节的变化,某些成分会增加,另一些成分会减少^[15]。

根据上述各点,可知从植物生态学和地植物学角度进行植物化学成分分析的目的是包括多方面的;所得结果的应用范围也是广泛的。在同一生态条件下或同一植物群丛中,采集各种植物进行化学成分的分析,就可以找出不同种植物的选择性吸收能力的特点。如果分析的对象是牧草,就可以了解哪些种营养价值较高,哪些較低;从而可以知道在该种条件下,种植哪些营养价值较高的牧草较为适宜。如果分析的对象是树木,就可以知道哪些树木的叶部养分的特点,因而可以考虑在该种条件下种植哪些树木,有利于土壤的改良。在不同生态条件下或不同植物群丛中采集植物进行化学成分的分析,就可以根据植物的分析结果,推知它們在生长地土壤的特点,因为植物的成分最能反应土壤的化学性质。在研究植物的化学成分与土壤的化学成分(例如酸性土、钙质土、盐渍土等)的关系时,可以从理論上找出某种植物只能生长于某种土壤的原因,进而还可以知道在什么土壤上种植什么植物较为适宜。此外,分析某些經濟植物的化学成分,可以找出它們的质量与生长环

境的关系,根据所发现的規律,可以利用人工方法改造植物所需要的环境条件。

本书所述的植物无机化学成分的分析方法是植物研究所生态学、地植物学組自1954年到1957年間四年研究的总结;分析項目包括植物的灰分、鉄、鋁、錳、磷、硫、鉀、鈉、鈣、鎂、二氧化硅(部分的)以及盐土植物水提取液的干燥殘余物、氯、硫酸根等。为了保证植物干式灰化时能够完全氧化,特別增加过氯酸和濃硝酸的处理。采用此种灰化法的优点在于进行母液制备时,既可得到灰分和二氧化硅,又可利用同一母液分析除了氮以外的各种元素。但是为了防止硫、磷、鉀等的損失,在灰化时要特別注意温度,温度不可过高。从此法所得出的母液,利用光电比色計进行鉄、鋁、錳、磷的測定,利用火焰比色計进行鉀、鈉、鈣的測定,硫的分析是用重量法。氮的分析是另称标本,采用一般的凱氏(Kjeldahl)法。水提取液的分析也是另称标本进行。

在各项分析方法經过研究确定后,1954年开始正式分析。所用标本是中国科学院植物研究所生态学和地植物学組各調查队从野外采集的。所分析的植物是根据生态关系分为酸性土、钙质土、盐渍土以及与土壤反应关系不明确的植物等四类。在这些植物中包括乔木、灌木和草本植物共150余种,計500余号标本。这些結果的一部分(平均数字)已在另一篇論文中报告,并且初步說明它們与土壤的关系⁽²⁾。本书所列出的分析結果,不是平均数字,而是每种分析結果的原始資料。这些植物分析結果的說明以及它們与生长地土壤的关系,以后将由生态学和地植物学組集体加以总结

后,另行报告。

本书写成后曾经中国科学院土壤研究所李庆逵先生和北京农业大学彭克明先生提出修正意见。工作进行中曾得胡式之同志协助装备仪器,赵机潜同志曾制备 91 号酸性土壤植物的母液,查静娟

同志曾进行过 65 号氮的分析;此外,高秉良、李正刚两位同志还协助制备部分的植物母液和进行部分疏的分析,植物水提取液分析曾得高秉良、馮瑞清两同志协助;特志此向以上各同志表示谢意。

目 录

引言	v
一、植物各种化学成分的分析意义和方法	1
(一) 植物分析标本的采集和样品的制备	1
(二) 植物灰分测定的意义和方法以及植物母液的制备	1
(三) 植物各种原素的分析意义和方法	3
(1) 二氧化硅的分析意义和方法	3
(2) 铁的分析意义和方法	3
(3) 铝的分析意义和方法	4
(4) 锰的分析意义和方法	6
(5) 磷的分析意义和方法	7
(6) 钙、铜和钾的分析意义和方法	9
(7) 硫的分析意义和方法	12
(8) 全氮分析的意义和方法	12
(9) 氯的分析意义和植物水提取液的分析方法(包括干燥残余物、氯、硫酸根)	13
二、中国境内 150 种植物的化学成分	15
三、所用药品和仪器设备	36
参考文献	39

一、植物各种化学成分的分析意义和方法

(一) 植物分析标本的采集和样品的制备

植物分析标本的采集因研究目的而有所不同。为了研究植物与土壤的关系,需要采集植物的叶部或绿色部分(蕨类植物有时采集整个地上部分),因为植物的新陈代谢作用,主要是在绿色部分进行;一种植物叶部的矿物成分,最能代表该种植物新陈代谢类型

的特点。但是同一株植物的叶子因老或嫩、向阳或背阳、顶部或底部的不同,它们的成分也各有不同;因此在采集时要采摘植物各部分的叶片。如果叶片上附有尘土,会影响二氧化碳、铁、铝等成分的分析结果,所以要避免在路旁或人烟稠密的地方采集标本⁽¹¹⁷⁾。由于植物在不同发育时期的成分不同,为了便于比较,尽可能在一个地区集中在一个时期内采集,并注明该植物的生长发育时期(如营养期、开花期、结果期),可按一定的格式填写登记表(表1)。

表1 植物分析标本登记表

野外植物分析标本号	植物学名和标本号	俗名	采集地点	采集日期	群丛名称	采集地土壤剖面号	生长发育期	采集人	备注
1	<i>Statice hicolor</i> (113)	白花	河北省抚宁县北戴河东岸	1952, 7, 14.	马牙头、盐碱群丛	P. 704	开花	× × × ×	
2	<i>Medicago sativa</i> (25)	黄花苜蓿	山西崞县神头乡史家窑	1954, 8, 3.		P. 951	营养	× × × ×	
3	<i>Aleuropus litoralis</i> (120)	马牙头	河北省抚宁县北戴河东岸	1952, 7, 16.	马牙头, 盐碱群丛	P. 705	营养	× × × ×	

在野外采集植物分析标本时,将标本装在薄而粗的布口袋里,口袋里放入注明有采集号码和植物名称的标签。标本采回后,首先选出其中的掺杂物或被虫咬过的部分,尽快地风干或晒干;如果遇到雨天或阴湿的气候,可用文火烘干,尽量使标本干得愈快愈好,以免发霉腐烂。

植物分析标本从野外寄运到实验室以后,首先还要除去标本内可能掺杂的枯黄或发霉的叶片、根、茎或别种植物的器官;必要时需用软毛刷刷去标本上的尘土,但不能用水洗滌标本,以免叶内可溶性成分被水溶解掉⁽¹²²⁾。如果叶面太大,可以在洗净后用剪刀

剪碎,放在真空烘箱(或恒温箱)内在60—70°C.下烘24小时;烘干后,在粉碎机上研磨。仔细的标本储存在广口瓶内,备作以后分析用⁽¹¹⁹⁾。

(二) 植物灰分测定的意义和方法以及植物母液的制备

灰分测定的意义:植物灰分是植物组织灼烧以后,以氧化物状态存在所残留下来的矿物质。由于灼烧时温度的高低对于植物含

灰量的影响很大,尤其在高温下硫与氮等常会损失,因此植物灰分的总量是粗略的,相当于矿物矿产质的估计而已⁽³⁾。

就分析结果来看,盐渍土植物所含灰分的百分数,显著地较酸性土植物和钙质土植物为高。但是有些非盐渍土植物如木贼(*Equisetum* sp.),可能由于二氧化硅的含量很高的原因,灰分的含量也极高。盐渍土植物所含的灰分,各种植物有所不同:藜科植物的灰分一般为20.00—40.00%,其他各科的含量一般为10.00—25.00%。在盐渍土植物中灰分含量最高的可达40.00—45.00%,如海蓬子(*Salicornia herbacea*)、盐爪爪(*Kalaikum gracile*)和南盐吸(*Suaeda australis*)等。钙质土植物的灰分虽然也有高达19.00%的,但一般为10.00%左右;而酸性土植物灰分的含量最低,多数只有5.00—6.00%,其中低于4.00%的有苦藟(*Casimopsis sclerophylla*)、崗松(*Baeckia frutescens*)、桃金娘(*Rhodomyrtus tomentosa*)和牙花道(*Vaccinium vitis-idaea*)等。所以植物灰分含量的高低,在一定程度上反映生长地土壤的特性。

测定灰分的方法: 首先在粗天平上称已磨碎的样品约3克放在称量瓶中,放置于烘箱内,徐徐加温到105°C,烘4小时。注意温度不可剧烈超过105°C,以免烧焦样品。将盛有样品的称量瓶放在干燥器内冷却后,在分析天平上称出总重量。把样品倒入已知重量的50毫升的硬质高型烧杯中,再称空称量瓶的重量,根据两次称重的差,就可得出所用样品的重量。

把盛有样品的烧杯放置在电热板上,在烧杯上放一玻璃三角架,架起杯上的表面皿,慢慢加热,使杯内样品逐渐炭化;如果温度骤然升高,就可能由于剧烈干馏而带走小部分样品颗粒。在炭化开始以后,烧杯壁、玻璃三角和表面皿上渐渐有一层黑色的干馏物,需待干馏物停止逸出后,才能增高温度,一直到有微红现象为止。炭化以后除去表面皿和玻璃三角,将烧杯移到茂福炉中,在

450°C,下灼烧12小时。由于茂福炉内的温度并不一致,在灼烧时需要调换一次烧杯在炉内的位置,这样可使灰化程度达到一致。灼烧完毕后,烧杯留在茂福炉内稍冷才可取出,在干燥器内冷却半小时,称烧杯和灰分的重量,减去已知的烧杯重量,就得出灰分的重量。

$$\text{植物干物质中的灰分含量} \% = \frac{\text{灰分重量(克)}}{\text{样品重量(克)}} \times 100$$

植物母液的制备: 经过炭化后的植物灰分,常显有白、浅灰、微黄、红棕等不同的颜色。在盛有灰分的烧杯中加入数滴蒸馏水使灰分湿润,即加入5毫升60%过氧酸,加盖玻璃三角和表面皿,放在抽气橱内电热板上进行消化,其目的在于氧化灰分中矿物质不完全的部分。在消化过程中温度不能过高,以免植物的灰分发生崩溅现象,尤其是当消化盐渍土植物灰分时,溶液表面常结有一层胶状膜,温度稍稍过高,胶状膜就容易崩开,溅出灰分,必须在低温下慢慢进行消化,常常需要一天时间。一般生长在酸性土或钙质土的植物的灰分在消化时崩溅现象较少,可以稍微加高温,约需5—6小时就可以消化完全;但是有些植物如禾本科的苜蓿和山毛榉科的槲栎的灰分,在消化过程中,很容易崩溅,应特别加以注意。当灰分中的过氧酸消尽后,尽可能放在抽气橱内电热板上再加热半至2小时。将盛有消化后灰分的烧杯移置于茂福炉中,徐徐加温到450°C,再烧2小时;如果温度上升过快,灰分还会崩溅出来。稍冷后取出,加入10毫升盐酸(1:1),盖以玻璃三角和表面皿,放在抽气橱内的水浴上消化约30分钟,加入1毫升浓硝酸,目的在于氧化溶液中所含的亚铁盐类。此时杯内有褐色的NO₂气体逸出,蒸干后把烧杯移置到烘箱内,在110°C下烘1小时,使硅质脱水呈不溶解状态。以后加入10毫升盐酸(1:1),去掉玻璃三角,盖以表面皿,在水浴上加热约半小时,使杯内可溶性盐类溶解。

用細孔无灰滤紙过滤此溶液，并用热盐酸(1:19)洗滌滤紙和燒杯。滤液盛接于 100 毫升的量瓶內，吹洗約 8—9 次，直到用硫氰酸鉍試驗滤液內沒有 Fe 反应，加入盐酸(1:19)，使达到 100 毫升刻度。以上所制的植物溶液称謂植物的母液⁽¹⁶⁾，儲存在双盖磨口的硬質細口瓶內，备作以后測定鉄、鋁、錳、磷、鉀、鈉、鈣、硫时之用。

(三) 植物各种元素的分析意义和方法

(1) 二氧化硅的分析意义和方法

二氧化硅的分析意义：除了一些禾本科和木賊等植物以外，硅在植物体内的含量一般是不高的。硅的化合物組成了土壤矿物，当它們风化时，經常分解出比較多的易溶性硅酸被植物所吸收，大量聚积在細胞壁內，因此細胞壁变得坚硬，它的作用可能是防止寄生性真菌进入植物細胞⁽⁶⁾。

植物中含硅量的高低，似乎与生态类型(指土壤 pH 值)的关系不显著。就少量分析结果看来，禾本科各个种含的二氧化硅为 3.16—11.15%，某些蕨类植物中含量也較高，其他各科的植物大多低于 1.00%⁽²¹⁾。

二氧化硅的分析方法：在过滤植物母液时，殘留在滤紙上的物質多为二氧化硅所組成的沉淀。收集滤液后，同时把带有沉淀的滤紙移置于已知重量的坩堝中，在烘箱內烘干，在电炉上灰化。移入茂福炉中在 800°C 灼燒 2 小时。在干燥器內冷却后称重(恒重)，減去空坩堝的重量，得出二氧化硅的重量⁽⁸⁾。

$$\text{二氧化硅含量}\% = \frac{(\text{坩堝重} + \text{二氧化硅重}) - \text{空坩堝重量(克)}}{\text{样品重量(克)}} \times 100$$

(2) 鉄的分析意义和方法

鉄的分析意义：鉄是植物所必需的微量元素之一，在一般植

物細胞的代謝作用中起着重要的作用。在叶綠素形成时，鉄起着决定性的触媒剂的作用，因此，植物缺鉄时就显出黄叶病。鉄是許多氧化酶类的主要組成部分，参与一切細胞的氧化还原过程，正如鉄在紅血球中具有与氧結合的能力一样，所以鉄在植物的呼吸作用中起着重要的作用⁽⁹⁾。

鉄的含量在各种生态类型的植物中，彼此之間沒有显著的区别，但鈣质土和盐漬土植物的含鉄量(0.020—0.050%)，一般較酸性土植物的含鉄量(低于 0.020%)稍微高一些⁽²¹⁾。

鉄的分析方法：此項試驗是根据 Saywell 和 Cunningham 所述的方法进行的⁽²⁰⁾。

试剂：① 10% 氫氧化羥基胺溶液；

② 甘果紅試紙；

③ 1:5 氫氧化鈹；

④ 0.75% 邻位二氮菲酒精溶液。

鉄标准儲藏溶液的配制：称取 1.0000 克純鉄絲，溶解在 50 毫升濃盐酸內，在水浴上加熱 2—3 小时，鉄絲即全部溶解。將溶液移入 1000 毫升的量瓶中，加水稀釋到刻度，傾入黄色細口瓶中保存。此溶液是每毫升含鉄 1000 微克的儲藏液(濃度为 1000 p. p. m.)。

操作步骤：吸取 10 毫升的鉄儲藏液，稀釋成 1000 毫升，所得的溶液为每毫升含鉄 10 微克，(即 10 p. p. m. 鉄标准溶液)。吸取每毫升含鉄 10 微克溶液各 1、2、3、4、5、6、7、8、9 毫升，分別注入带有 20 毫升刻度的試管中，加入 1 毫升 10% 氫氧化羥基胺溶液，搖动后，放入一小片甘果紅試紙，用 1:5 氫氧化鈹中和，直到溶液內小片試紙由藍变紅(此时溶液的 pH 值約为 5.2)，加入 1 毫升 0.75% 邻位二氮菲试剂，加蒸餾水到 20 毫升的刻度。用玻璃棒搅拌均匀，15 分鐘后，顏色即可变化完全。此时各試管內分別各含鉄为 10、

20、30、40、50、60、70、80、90、微克(实际上各試管內溶液含鐵量如以 p.p.m. 表示, 应为前述数值的 $\frac{1}{20}$, 即分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、

2.5、3.0、3.5、4.0、4.5p. p. m.)。以上系列标准溶液经过处理后, 就呈现出不同深浅的桔紅色, 将这些溶液分别倾入吸收杯中, 在藍色滤光片下, 用光电比色計分別測得系列标准液的透光度的刻度讀数。用半对数紙的纵軸表示透光度, 横軸表示 20 毫升溶液內所含离子的重。根据不同含鐵量的标准液所測得的不同的透光度, 在半对数紙上繪出标准曲线(图 1)。至于植物母液的測定方法与前述处理相同, 母液用量根据含鐵量而定, 一般用 1—2 毫升或更多一点, 測定此种处理后的溶液的透光度后, 在标准曲线找出相应的铁离子含量(微克), 根据所用母液的量, 可以計算出实际所用标本的重量, 即可求出铁元素在干物质中的百分数。

討論: 分析鉄时所加入的氫氯化羥基胺, 可以把植物母液內的鉄还原成两价鉄, 一分子二价鉄和三分子邻位二氮非相結合, 生成 $(Cl_2H_5N_2)_3Fe^{2+}$ 的桔紅色复合物。这种复合物十分巩固, 可保持数月不变。用此法測鉄, 技术上没有什么困难, 灵敏度相当高, 而且受其他离子的干扰現象很少⁽¹¹⁾。

(3) 鋁的分析意义和方法

鋁的分析意义: 鋁在植物中的作用, 目前还不太清楚, 但是有人认为它能够起一种接触作用。对某些植物来说, 如果含鋁量太多, 植物就会发生中毒現象。这种元素在植物生理學上称謂“植物的微量元素之一”, 但是經過作者等的分析結果, 有許多植物含有相当高量的鋁、对那些含鋁很高的植物来说, 就很难称謂“微量元素”了。相反地, 在某些植物体内, 反而聚集了高量的鋁質。这种鋁質聚集在植物体内, 究竟起什么作用, 需要植物生理學家进一步地研

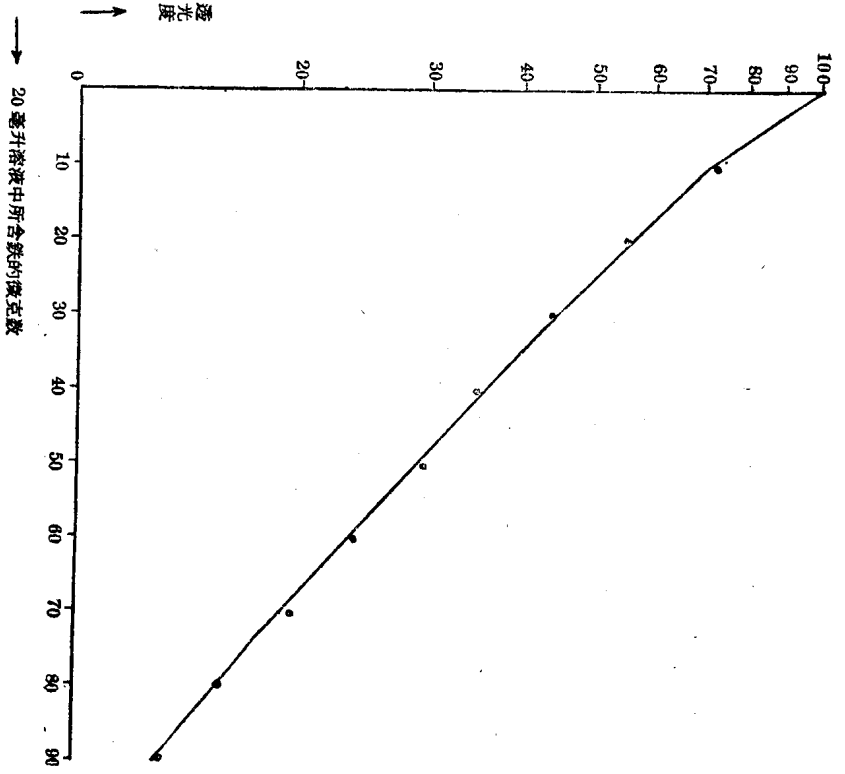


图 1. 鉄的含量与透光度的关系。
(在藍色滤光片下所測得的标准曲线)

究⁽¹³⁾。

酸性土植物的含鋁量比其他生态类型的植物高, 許多酸性土植物可以称为“鋁的聚集物”⁽¹¹⁾。根据分析結果, 含鋁量特别高的植物有下列几种: 鋪地蜈蚣 (*Lycopodium complanatum*) 0.832%、鉄芒箕 (*Dicranopteris linearis*) 0.368%、华里白 (*Hicriopteris chinensis*) 0.782%、里白 (*Hicriopteris glauca*)

0.873%、細叶山茶 (*Camellia cuspidata*) 0.445%、油茶 (*Camellia oleosa*) 0.568%、山茶 (*Camellia drupifera*) 0.751%、日本柃木 (*Eurya japonica*) 0.814%、华柃木 (*Eurya chinense*) 0.727%、荷木 (*Schinus superba*) 0.286%、野牡丹 (*Melastoma candidum*) 0.919%、鋪地錦 (*Melastoma dodecandrum*) 1.214%。其他酸性土植物的含鋁量，一般为 0.050% 左右，而与盐渍土植物和钙质土植物所含的鋁没有太大的区别。有些盐渍土植物含鋁量也相当高，如碱芥菜 (*Chenopodium glaucum*) 0.209%、海蓬子 0.306%、南盐吸 0.500%、扎屁股草 (*Crypsis aculeata*) 0.357%、茺 (*Scirpus* sp.) 0.260%。

鋁的分析方法：本試驗是根据 Winter Thrun 和 Bird 的方法所进行的⁽²⁴⁾。

试剂：①10% 氫氧化羥基胺溶液。

② 甘果紅試紙。

③ 1:5 氫氧化鈹。

④ 7N. 醋酸緩沖溶液：量取 470 毫升濃氫氧化鈹 (15 N.)，徐徐混以 450 毫升冰醋酸 (99.5%) 冷却到室溫，調訂到 pH5.3，加蒸餾水稀釋到 1 立升。

⑤ 1.0% 阿拉伯膠液：稱取 1 克阿拉伯膠，溶解于水中，加熱至沸騰，并时时攪拌；冷后加水到 1 立升刻度。

⑥ 0.5% 鋁試劑水溶液。

鋁标准儲藏溶液的配制：溶解 3.0885 克硫酸鋁于稀盐酸 (1:19) 中，用同濃度盐酸稀釋到 500 毫升，所得溶液为每毫升含鋁 500 微克的儲藏溶液濃度为 500p.p.m.。

操作步驟：吸取儲藏溶液 4 毫升，用 1:19 盐酸稀釋成 1000 毫升，所得溶液为每毫升含鋁 20 微克标准溶液 (濃度为 20 p.p.m.)。吸取上述每毫升含鋁 20 微克标准溶液各 0.1、1.2、3、4 毫升，分別注入带有 20 毫升刻度的試管中。加入 2 毫升 10% 氫氧化羥基胺溶

液。搖动后，放入一小片甘果紅試紙，用 1:5 氫氧化鈹中和，直到試紙的顏色由藍变紅 (此时溶液的 pH 值約为 5.2)；加入 1 毫升 7N. 醋酸緩沖溶液和 1 毫升 1.0% 阿拉伯膠液。充分搖动后，加入 1 毫升 0.5% 鋁試劑，再搖动后，加水至 20 毫升刻度。此时各試管溶液内分別含鋁 0、20、40、60、80 微克 (实际上，它們的濃度分別为 0、1.2、3、4 p.p.m.)。用玻璃棒攪勻各試管并置試管于 90—100°C 沸水中煮 15 分鐘，取出試管，此时系列标准溶液呈不同深淺的紅色。在自來水管下把試管沖涼，將這些溶液分別傾入吸收杯中，在藍色濾光片下用光电比色計測得透光度的讀數，依前法，在半对數紙上繪出标准曲綫 (图 2)。植物母液的測定方法与前述处理相同，只是母液的用量根据鋁的含量而有不同，某些含鋁特別高的植物母液，还需要稀釋后，才能根据上述法处理。植物母液的透光度測得后，在标准曲綫上找出相应的离子含量 (微克)。換算成占干物質的百分數。

討論：本試驗所用鋁試劑因产品来源不同，所發生的顏色深淺就各不同，因而所得标准曲綫也不同；我們曾用英、日、美不同厂家的鋁試劑，在同样濃度下得出不同的标准曲綫，以用美国厂家所制的鋁試劑最清楚。因此建議如果所用鋁試劑的产品厂家不同，配制的濃度和用量就会不同，要經過多次試驗后才能決定。此外，鋁試劑的水溶液在三天以內是繼續变化的，所以配制三天以后，才能使用。

在本試驗进行中，所用鋁試劑易与植物母液內的鉄質起作用，使溶液呈显紫紅色，加入氫氧化羥基胺后，使母液內的鉄質变为还原状态，不致干扰溶液的顏色。

本試驗中如果不用保护胶，溶液就会发生沉淀現象。用淀粉液作保护胶会使試液的顏色变化不完全，不如用阿拉伯膠所得的結果良好。

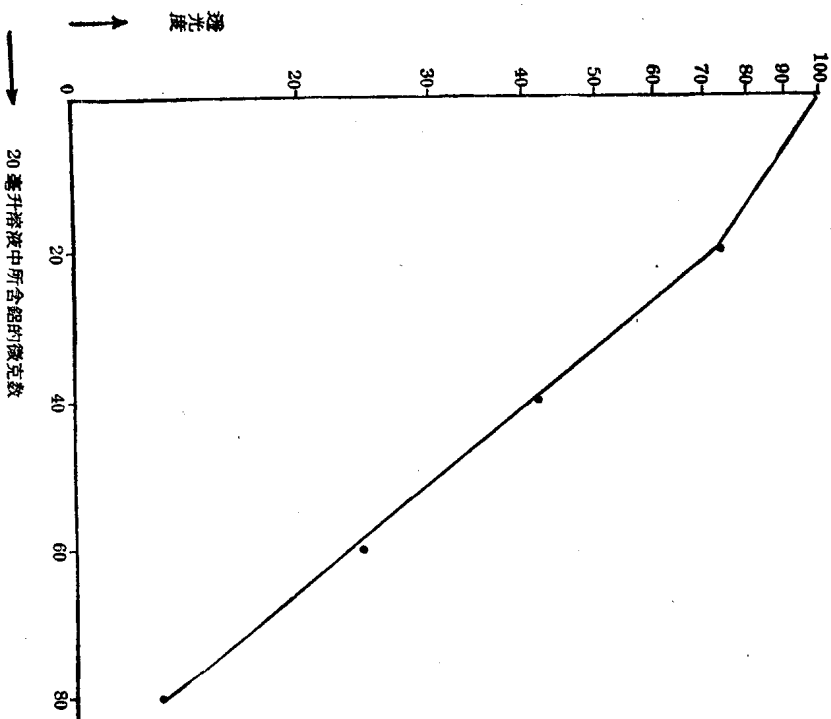


图 2. 鋁的含量与透光度的关系。
(在蓝色滤光片下所测得的标准线)

本試驗中用氢氧化羧基胺中和試液，直到試液內廿果紅試紙由藍變紅。这时試液的 pH 值为 5.3，在这样的情况下，鋁試剂与溶液內的鋁起作用，生成紅色复合物 $[4-OH \cdot C_6H_5 \cdot 3-COOH)_2O : C_6H_5 \cdot 3-(COOH) : O]_3Al$ 才能变化正帶。在常溫下顏色的变化需 2—3 小时，在 90—100°C 水浴中，只需 15 分钟，顏色即可变化完全。

(4) 錳的分析意义和方法

錳的分析意义：錳对植物具有刺激生长的作用；一般植物对錳的需要量很低，所以錳被称为植物的微量元素之一。錳是某些氧化酶的組成成分，因此在植物体内可能影响細胞的生理氧化还原作用。錳又是某些綜合蛋白質的酶組成成分，它能使硝酸盐还原成氨基酸化合物。錳虽不是叶綠素的組成之一，但它对叶綠素的合成和碳水化合物运输都有相当的影响，缺少了錳，叶綠素就不能形成，植物就显出黄叶病⁽⁹⁾。

酸性土植物的含錳量較其他生态类型的植物高，一般在 0.020—0.050%，而盐漬土和鈣质土植物都在 0.000—0.010% 之間。一般含錳量高的酸性土植物有：油茶为 0.113% 山茶为 0.176%、荷花为 0.237%、福氏杜鹃 (*Rhododendron fortunei*) 为 0.118%。所以就某些酸性土植物來說，錳可能不算是它們的微量元素了，这样高量的錳在这些植物体内究竟起什么作用，还需要植物生理学家进行研究⁽¹²⁾。

錳的分析方法：本試驗是根据 Willward 和 Pechn. 的过碘酸钠法进行的^(18, 23)。

試剂：① 1N. 硝酸，用 16 N. 硝酸稀釋之。

② 85% 磷酸。

③ 过碘酸钠粉末。

錳标准儲藏溶液的配制：称取 0.0288 克純高錳酸钾，放入 125 毫升燒瓶內，加入 10 毫升蒸餾水，20 滴濃硫酸，加热至沸點。徐徐加入 10% 亚硫酸錳鈉液，直到溶液褪色为止；然后蒸发到硫酸出烟。冷却后，加蒸餾水到 500 毫升。所得溶液每毫升含錳 20 微克 (浓度为 20 p. p. m.)。

操作步骤：吸取上述每毫升含有 20 微克的錳标准溶液 0.1、

2、3、4、5、6、7、毫升，分別注入帶有 20 毫升刻度的試管內，加入 6 毫升 1N. 硝酸，1 毫升 85% 磷酸，約 0.2 克過碘酸鈉粉末，加蒸餾水到 20 毫升刻度，此時各試管溶液內分別含錳 0、20、40、60、80、100、120、140 微克（實際上這些標準溶液含錳的濃度分別為 0、1、2、3、4、5、6、7 p. p. m.）置試管于 90—100°C. 水中熱 1 小時，上述處理後的系列標準溶液即顯出不同深淺的紫紅色。取出試管，用自來水沖冷。把這些溶液分別傾入吸收杯中，在黃色濾光片下用光电比色計測出它們的透光度，在半對數紙上繪標準曲線（圖 3）。測定植物母液中的錳含量，依前述方法處理，但在處理以前，首先需將所吸取的植物母液放入燒杯中，在電熱板上或水浴上把鹽酸蒸干，因為植物母液是用稀鹽酸配制的，而氯離子在酸性溶液中，對高錳酸根有還原作用，能使原來的顏色褪色。植物母液中的氯化錳被排出以後，按上述步驟處理，每個標本的母液用量，根據錳含量的高低而不同，一定量植物母液的透光度測得後，在標準曲線上找出相應的錳離子的含量（微克），換算成占干物質的百分數。

討論：本法測錳的基本原理是根據下列反應：



在酸性溶液里 低价錳被氧化成高价錳，所顯出的紅色十分巩固，放置避光處，可保持 2—3 個月不褪色。所用的過碘酸鈉比鉀鹽容易溶解，價格也較低。過碘酸容易氧化 Cl 成 Cl₂，因此需要事前除去溶液內的氯化錳，加入過量的過碘酸鈉的原因是為了抵消溶液中可能存在的氯離子的還原作用；這樣顏色才能夠變化完全。其次，本試驗加入磷酸的原因，是為了與溶液中的 PO₄⁺⁺⁺ 起作用，生成絡離子，去掉 PO₄⁺⁺⁺ 的顏色干擾⁽⁹⁾。錳的氧化反應在含有硝酸的熱溶液中，變化很快。在煮沸 1 小時以後，顏色變化完全而巩固，並且可以阻止碘酸錳或過碘酸錳的沉淀。為了除去母液中的氯離子的還原作用，我們曾比較兩種方法，除去母液中的氯化錳：

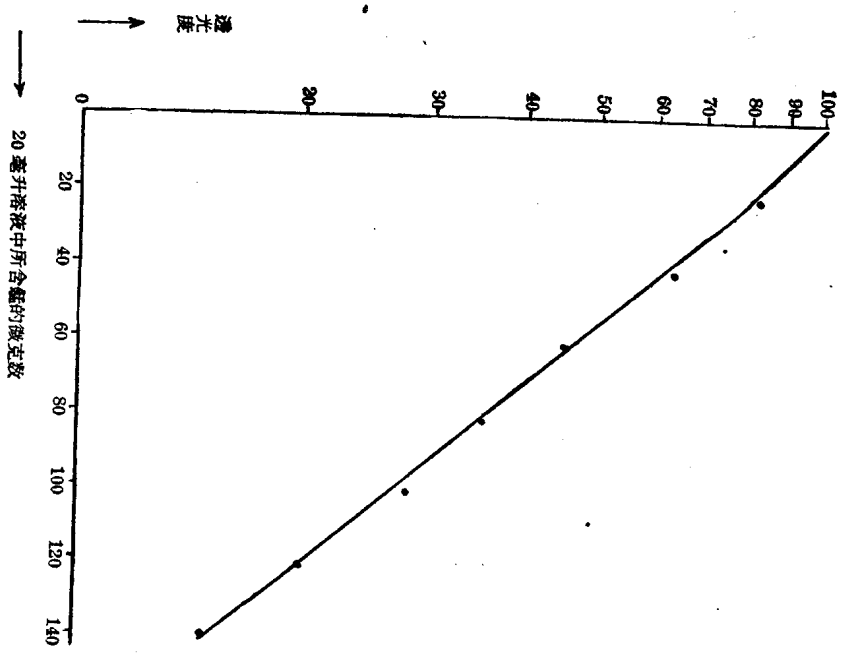


圖 3. 錳的含量與透光度的關係。
(在黃色濾光片下所測得的標準線)

一種方法是在母液內加入硝酸銀溶液，濾去氯化銀沉淀後，再加入過碘酸鈉；另一種方法是直接蒸干母液，排出氯化錳，加入過碘酸鈉，兩種方法所得結果相同。但採用蒸干母液的方法，比用硝酸銀處理的方法要簡便得多。

(5) 磷的分析意義和方法

磷的分析意義：磷是植物大量需要的元素。它在植物體內和

蛋白質類、醣類、脂肪類等合成一系列的复杂化合物，存在于活原生質和細胞核的复杂核蛋白中。磷又能构成卵磷脂及磷酸、油脂，对于細胞的透性具有調节的功能，同时，磷酸盐类在調节植物体内氫离子的濃度时，还起着緩冲作用。此外，大部分磷酸根存在于植物体内，还参加了酶的触媒作用；在醣类轉化时与醣类合成酯，与植物的呼吸作用、发酵过程都有关系。磷在幼嫩植物的生长旺盛的根及莖的分生組織中，被用来形成核蛋白及其他含磷化合物。植物在果实成熟阶段，对磷的需要量較大，磷对促进果实成熟起着一定的作用^[9]。

天然植物的含磷量，生长在酸性土上的較低，一般为 0.030—0.090%，很少高于 0.100% 的。相反地，許多盐漬土植物和鈣質土植物的含磷量較高，一般为 0.100—0.250%，其中还有高达 0.300—0.400% 的^[27]。

磷的分析方法：本試驗是根据 Fiske 和 Subbarow 的方法^[14]。

試剂：① 2.5% 鉬酸鉍溶液：称取 12.5 克鉬酸鉍溶解于 100 毫升的蒸餾水中。量取 69.5 毫升的濃硫酸，加水稀釋，混合此二溶液，使达 500 毫升。

② 0.25% 1, 2, 4, 氨基萘酚磺酸溶液：称取 0.5 克 1, 2, 4, 氨基萘酚磺酸，溶于 195 毫升 15% 亚硫酸氫鈉溶液中。加入約 6 毫升 20% 亚硫酸鈉溶液，充分搖勻。儲存于棕色瓶中，放置避光处，有效期約 2 周。

磷标准溶液的配制：称取 0.4391 克純磷酸二氫鉀，溶解于 1 立升的蒸餾水中，所得溶液为每毫升含磷 1000 微克的儲藏液。用上述儲藏液 10 毫升，稀釋成 1000 毫升，成为每毫升含磷 10 微克的标准溶液。

操作步骤：吸取每毫升含磷 10 微克的标准溶液 0.1、2.3、4、5、6、7、8、9、10 毫升，分别注入带有 20 毫升刻度的試管中，加入 1

毫升 2.5% 鉬酸鉍溶液，加 0.4 毫升 0.25% 1, 2, 4, 氨基萘酚磺酸。搖动后，加蒸餾水到刻度，靜置 20 分钟后，顏色就变化正常；此时各試管内分别含磷 0.10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 微克。用紅色滤光片依前述方法，在光电比色計上分别测得系列标准溶液的透光度。在半对数紙上繪标准曲线(图 4)。同时依照同法处理待测的植物母液，测定它們的透光度，在标准曲线上找出相应的

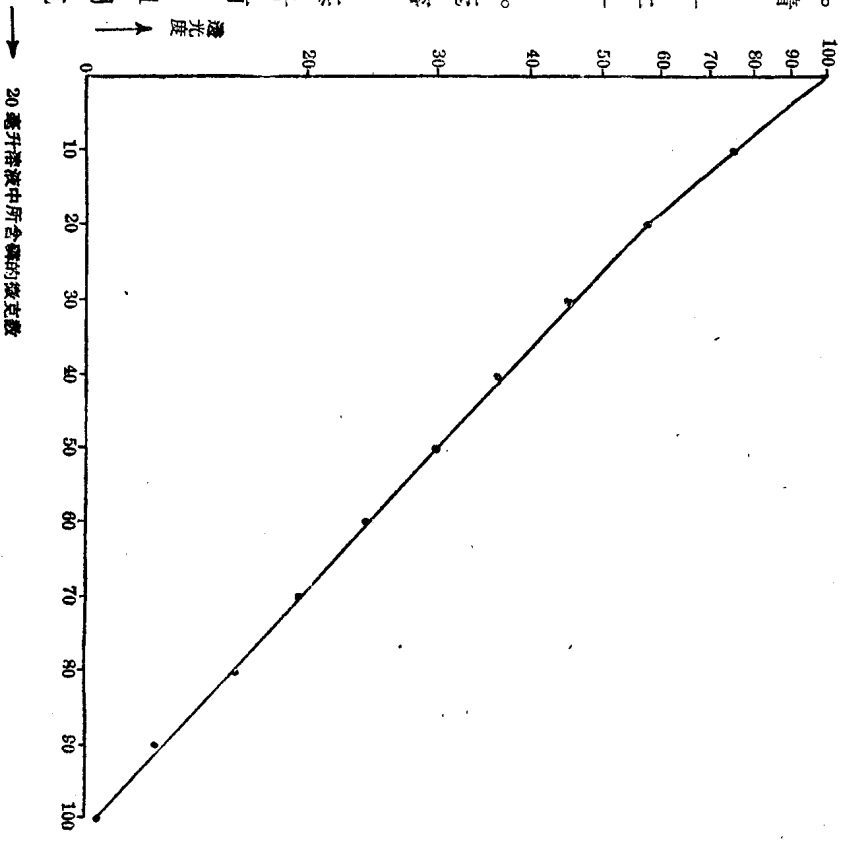


图 4. 磷的含量与透光度的关系。
(在紅色滤光片下所测得的标准曲线)

磷离子含量(微克)。

討論: 物質中含有微量磷的測定, 一般多采用磷鉬藍的反應原理。本項分析所出現的顏色, 是由于植物母液內所含的磷質與鉬酸鉍作用, 生成磷鉬酸鉍, 用 1, 2, 4 氨基萘酚磺酸作還原劑, 把磷鉬酸鉍還原成磷鉬藍。顏色變化得很快, 20—30 分鐘後就可達穩固狀態。

在配制 1, 2, 4 氨基萘酚磺酸試劑時, 所用的亞硫酸氫鈉溶液配成後, 需放置 2—3 天, 待溶液呈透明狀, 才可以應用。

以上所述各元素(鐵、鋁、錳、磷)的分析結果, 可根據下面的換算式, 分別算出它們各占干物質的百分數。

$$\text{元素}\% = \frac{\text{微克} * \frac{1}{1000000}}{\text{母液取用體積(ml)} \times 100} \times 100$$

$$= \frac{\text{干標本重} \times \frac{\text{母液總體積}(100\text{ml})}{\text{母液取用體積}(\text{ml})}}{\text{母液總體積}(100\text{ml})} \times 100$$

(6) 鈣、鈉和鉀的分析意義和方法

鈣的分析意義: 鈣主要存在于植物的葉部, 它是構成植物細胞壁的成分之一, 細胞的中膠層即為鈣的化合物果膠鈣所組成。鈣在植物體中能使其有害的酸(主要是草酸)中和, 避免多量有機酸的積累。鈣與細胞壁的透性很有關係, 碳水化合物及氨基酸的運輸也受鈣的影響。近年來研究結果更指出轉化酶的構成需有鈣鹽參加⁽⁹⁾。

酸性土植物含鈣量一般較低于其他兩種生態類型植物的含量; 許多酸性土植物含鈣約為 0.100—0.400% 之間, 而鈣質土植物和鹽漬土植物就含有較高量的鈣, 一般為 1.000—2.000% 之間。有些鈣質土植物如沖天柏 (*Cupressus duclouxiana*) 含鈣

3.420%, 楊柴 (*Hedysarum scogarivum*) 含鈣 4.250%, 枸杞 (*Lycium chinense*) 含鈣 3.329%⁽²⁾。

鈉的分析意義: 鈉在植物生活中的作用還不清楚。某些鹽漬土指示植物, 只有在土壤中大量鈉鹽存在時, 才能生長較好; 在這種情況下, 可能鈉鹽存在于土壤的作用, 能將土壤吸收綜合體中的鉀和其他能被植物利用的元素排擠出來, 使之較便于植物吸收^(6, 9)。

鹽漬土植物的含鈉量較其他兩種生態類型植物有顯著區別。鹽漬土植物含鈉的範圍在 1.000—10.000% 之間, 而酸性土植物和鈣質土植物僅含 0.050—0.200%。含鈉量特別高的鹽漬土植物有: 落粒 (*Atriplex litoralis*) 9.555%、麻落粒 (*Atriplex sibirica*) 6.482%、鹽爪爪 13.100%、海蓬子 10.160%、碱蓬 (*Suaeda glauca*) 7.240%、南鹽吸 9.747%、鹽吸 (*Suaeda assuriensis*) 6.233%、海棗 (*Nitraria schoberi*) 5.889%、駝耳朵 (*Saussurea salsa*) 6.259%。

鉀的分析意義: 鉀是植物的三要素之一, 在植物體各個器官中的分布極廣, 特別是在植物的分生組織中和一般幼嫩器官中都可以看到大量的鉀。鉀在植物體中不與有機物質形成任何穩定的複雜的化合物, 主要以可溶性無機鉀鹽的形式或不穩定的被膠體吸附着的狀態存在着; 所以鉀在植物體內很容易由一部分轉移到另一部分。鉀雖不是原生質的組成成分, 但它在生理作用中極為重要。由于鉀在儲藏器官中大量存在, 在形成大量酶類儲藏物的植物(如甜菜根、馬鈴薯等)都需要很多鉀, 因此推測鉀與碳水化合物運輸過程有密切聯繫, 在酶類轉化過程中, 鉀是參與作用的。很多作者推測鉀能使原生質膠體維持所必需的濕潤狀態。過去曾有人報告過鉀與氮素代謝作用有關, 當鉀的供應多時, 蛋白質含量就

* 指一定量的母液, 經過處理後, 根據所測得的透光度, 在標準曲線上所找到的數字。

由于待測母液和系列標準溶液都同樣稀釋到 20 毫升, 所以此項數字可以直接讀出。

增高,可溶性氮素就减少。近年来許多試驗証明,鉀对于呼吸作用中許多酶的活动以及其他过程中酶的作用都有催化作用。其他如分生組織中蛋白質的綜合,正常的細胞分裂过程,都需要鉀参加(4,9)。

一般盐漬土植物和鈣质土植物含鉀量在1.000—2.000%之間,比較酸性土植物的含量(低于1.000%)要高些。一些含鉀較高的盐漬土植物;有碱灰菜3.782%、羊辣辣(*Lepidium latifolium*)3.108%以及沙參(*Phellipieris littoralis*)2.970%。一些含鉀高的鈣质土植物;有枸杞4.436%和花椒(*Xanthoxylum simulans*)5.317%(2)等。

鈣鉀和鉀的分析方法:本項分析方法是利用火焰光度計測定的(4),(21)。

系列标准溶液的配制:标准溶液采用氯化鈣、氯化鈉和氯化鉀分別配制。称取2.7750克的氯化鈣、2.5435克的氯化鈉和1.9103克的氯化鉀,分別溶于蒸餾水中,使各达1000毫升,分別配成1000p. p. m. 鈣、1000p. p. m. 鈉和1000p. p. m. 鉀的儲藏溶液。吸取儲藏液按一定比例分別稀釋成10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 p. p. m. 系列标准溶液。

操作步骤:鈣、鈉和鉀的分析,主要在于掌握火焰光度計的使用方法。在操作过程中不需要任何化学处理。无论是系列标准溶液或待测的植物母液,都是由火焰光度計上直接测得它們的鈣、鈉和鉀的讀数。

我們所用的火焰光度計是德制Ziss等三型火焰光度計。采用乙炔—空气火焰。工作时首先开启压缩空气和乙炔气,点燃后随即調节压缩空气的压力为0.4kp./cm²(压力計上的单位),乙炔气压为20—25毫米(水柱),使火焰稳定,内焰清晰。开仪器上开关的快門,上下移动灯管,校正火焰的位置,使火焰最亮的部分恰

好照在对光板上黑色圓圈以內。对准火焰的位置以后,卸去对光板換装光电池,并联結电流計,轉动所需的滤光片使达到中央位置。用中等濃度的标准溶液噴霧燃燒。預热仪器20分鍾以后,換用最濃的(100p. p. m.)标准溶液噴霧燃燒。調节光圈,使最濃溶液的透射率讀数在电流計的刻度范围以內。調节光圈后固定它的位置,換用蒸餾水噴霧燃燒定仪器的零点。用植物母液的溶剂定空白的透射率,所得讀数应由以后实测数值中减去。依次測定系列标准溶液的透射率,在坐标紙上以橫軸示已知溶液濃度,翻軸示透射率(电流計上的讀数)繪成标准曲线。所得曲线的形状,鈣为直綫(图5),鈉和鉀都是弓形曲线(图6、7)。标准曲线做成以后,吸取一定量的植物母液,依同法在火焰光度計上测得透射率,在标准曲綫上找出相应的濃度(p. p. m. 值)。如果植物母液所含待测

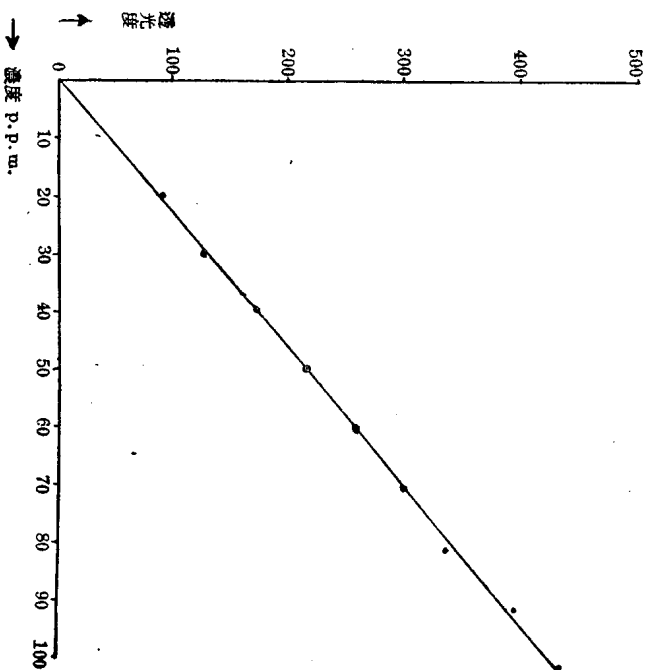


图5. 鈣的濃度与透光度的关系。

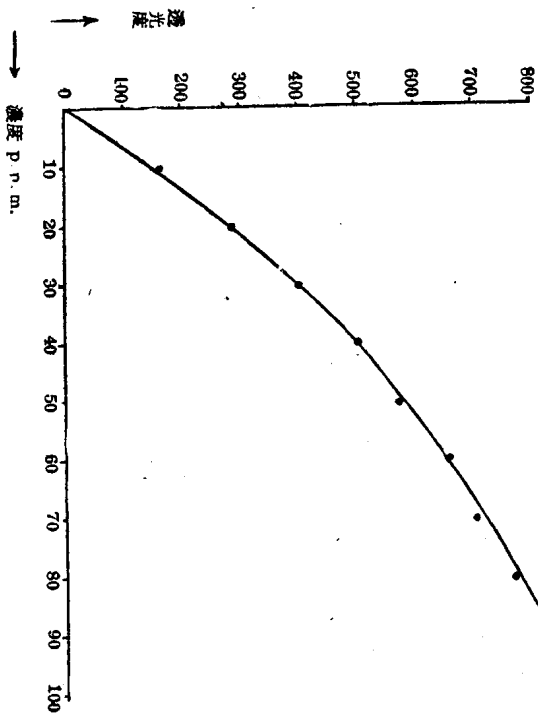


图 6. 鈉的濃度与透光度的关系。

元素的量过濃，超过标准曲线范围，可用原溶剂稀释母液后再测定。最后将稀释倍数乘入結果内，換算成干物質的百分数：

$$\text{元素}\% = \text{p. p. m. 值} \times \text{稀释倍数} \times \text{母液总体积} \times \frac{100}{\text{干标本重}}$$

操作时应注意的事項：

- ① 点燃时要先开压缩机空气，后开乙炔气。
- ② 每次测定植物母液前，必须先校正标准曲线。标准溶液不可放置过久，有效期約为 4—5 个月。
- ③ 每测十几个溶液以后，需要用一個标准溶液檢查仪器的工
- 作情况是否正常，假如与标准曲线不符，可以調节光圈。
- ④ 每次讀数时间应保持一致。本試驗以每 20 秒讀数一次，每

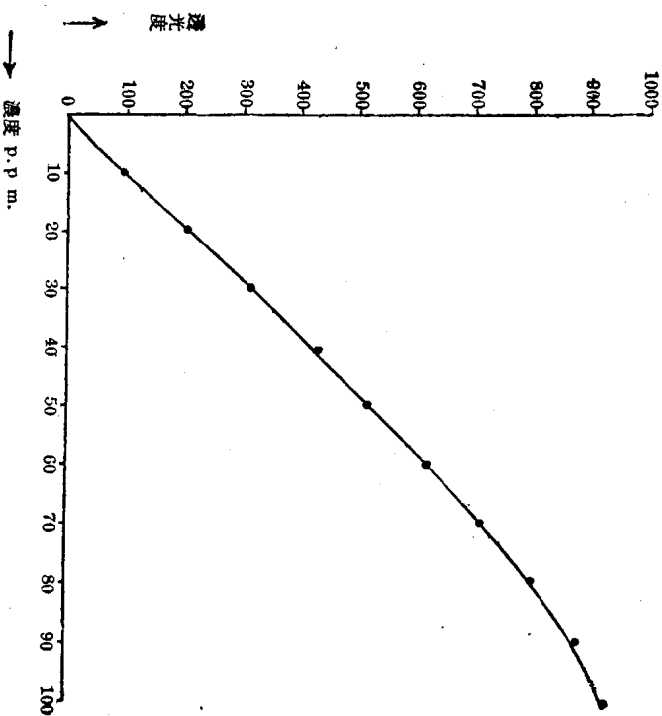


图 7. 鉀的濃度与透光度的关系。

一溶液讀 2—4 次数字。当讀数不穩定时，取用平均数值。

⑤ 每测 4、5 个溶液后，要做一次空白，所得数值需从溶液讀数中减去。

⑥ 如果被测溶液内所含待测元素濃度过大，須用原溶剂稀释后测定，将稀释倍数乘入結果内。如果所测元素的标准曲线是一条直线（如鈣标准曲线），就不必稀释母液，而扭轉电流計上的分路器，变换灵敏度（由 1 倍扭到 10 倍），所得結果乘以 10 倍即可。空白点也需要在 10 倍的情况下測讀。

⑦ 工作完毕后，須用蒸馏水噴霧燃燒，以洁淨噴霧管及灯管。熄火时必须先关乙炔气，使火焰自然熄灭，然后关闭压缩机空气，关闭鋼瓶口。