

Technique and Application for Determination of Soil Organic Matter

Chaoqun Li, Liping Liu, Bin Guo, Jinhua Zhao, Yingjun Ren, Zhiyong Xiao

Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha Hunan
Email: lichaoqun65@163.com

Received: Jun. 4th, 2018; accepted: Jun. 20th, 2018; published: Jun. 27th, 2018

Abstract

The current measuring methods for determination the content of soil organic matter (SOM), including dry combustion method, wet combustion method, loss-on-ignition method, chemical oxidation method, spectrometric method, nuclear magnetic resonance and stable carbon isotopes are summarized. The characteristics and applying field of various methods for determining SOM are analyzed. As one important part of soil, the organic matter plays a key role in forming the soil structure and improving the quality of soil. The determination of SOM can provide many fundamental information of soil. Development of accurate, precise and fast analytical method for determining SOM has important significance for soil environmental monitoring and sustainable utilization.

Keywords

Soil, Organic Matter, Analytical Methods, Application

土壤有机质分析技术和应用

李超群, 刘立平, 郭斌, 赵锦华, 任颖俊, 肖志勇

湖南省地质测试研究院, 湖南 长沙
Email: lichaoqun65@163.com

收稿日期: 2018年6月4日; 录用日期: 2018年6月20日; 发布日期: 2018年6月27日

摘要

本文对当前测定有机质含量的方法, 包括干烧法、湿烧法、灼烧法、化学氧化法、光谱测定法、核磁共振和同位素示踪等方法进行了总结, 分析了各方法的特点和应用范围, 有机质作为土壤的重要组成部分, 对土壤结构的形成和质量的改善具有决定作用, 因此, 准确、精密、快速测定有机质, 能提供许多土壤

基本信息, 对土壤环境监测和可持续利用有非常重要的意义。

关键词

土壤, 有机质, 分析方法, 应用

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

国土资源调查和全国土壤污染状况详查正在全国如火如荼地进行, 有机质成为土壤监测的一项重要内容。有机质是土壤的重要组成成份, 是有机营养元素的主要来源, 是衡量土壤肥力的重要指标之一。有机质与土壤的物理、化学、生物等许多属性有关, 对土壤结构的形成和土壤物理状况的改善起着决定性作用[1][2], 对阳离子的交换、土壤颜色、温度等土壤性质也会产生相应的影响。土壤有机质(SOC)还是影响全球温室效应的主要因素, 对全球碳平衡起着重要的作用[3]。因此, 在土壤分析测试中, 土壤有机质是一个非常重要的反映土壤性状的基础分析项目指标, 也是环境分析测定的基本项目之一。准确掌握土壤有机质含量的动态变化, 可以更加有效地改良土壤, 优化生态系统结构, 提高土壤和资源的利用率, 实现精准作业, 提高产量。本文综述了近十几年文献中报道的测定土壤中有机质的方法, 并且进行了分类描述; 对土壤中有机质测定的方法、原理及其运用中的优缺点进行对比, 以便于人们了解有机质测定的现状和合理选择适宜的分析方法, 提高测定结果的准确性与可靠性, 为进一步研究有机质测定方法和揭示土壤有机质的性质提供参考。

2. 土壤有机质测定方法

土壤有机质的测定, 一直是土壤信息获取和土壤研究的重要内容。测定土壤有机质时主要是测定土壤中的有机碳含量, 再换算而成。一般认为有机质中含碳 58%, 所以换算系数为 1.724 [4], 这是一个经验得来的平均数字。由于不同土壤的有机质组成不同, 含碳量也不同, 所以, 按同一换算系数来计算会引起一些误差。国外主张使用土壤有机碳含量。

目前国内外测定土壤有机质的方法有多种, 根据有机质反应原理, 主要分为燃烧法、化学氧化法和物理检测方法; 按照测定有机质反应产物的不同或土壤结构和光学特征等物理化学性能的区别, 有机质测定方法分为重量检测法、容量分析法、目视比色法、分光光度法、电位滴定法、红外光谱法、核磁共振和同位素示踪测定法以及这些方法的组合等。土壤中有机质测定的适用条件有异, 测定方法各有优劣, 常用测定方法和特点见表 1。

土壤有机质测定方法要求准确度和精密度高, 流程简单、环保。

3. 有机质测定方法的分类应用

3.1. 重量分析法

重量分析法是在一定条件下, 通过称量燃烧前后土壤的质量变化或生成 CO_2 物质的质量来确定土壤中有机质含量的一种定量分析方法, 通常分为干烧法、湿烧法和灼烧法。前两种方法是通过检测 CO_2 的量来测定有机碳含量, 后者是通过灼烧前后土壤的失重测量有机碳含量。

Table 1. The methods for determination of soil organic matter**表 1.** 土壤有机质测定方法

序号	方法	测定参数	特征/特点
1	重量分析法	干烧法	CO ₂ 重量 不适用于含碳酸盐土壤样品, 分析结果准确度高。
		湿烧法	CO ₂ 重量 不适用于含碳酸盐土壤样品
		灼烧法	土壤重量 不适用于含碳酸盐土壤样品, 分析结果准确度较低。
2	指示剂滴定分析法	颜色变化	依靠指示剂颜色变化来指示滴定终点, 适用于各类土壤样品, 分析结果准确度高。
3	电位滴定分析法	电位	客观、可靠, 选择性好, 准确度和精密度高, 不受溶液有色、浑浊的限制。适用于各类土壤样品, 分析结果准确度高。
4	目视比色法	颜色/吸光度	简单、快速, 分析结果准确度较低。
5	分光光度法	吸光度	灵敏度和准确度高、选择性好; 分析成本低、操作简便、快速, 适用于各类土壤样品。
6	近红外光谱测定法	反射率等	方便、快速、高效、准确, 成本较低, 不破坏样品, 不消耗化学试剂, 不污染环境
7	核磁共振技术	谱线特征参数	无损检测方法, 它具有非常高的分辨本领和精确度
8	同位素示踪法	特征射线	灵敏度高, 测量方法简便易行, 能准确地定量

3.1.1. 干烧法

干烧法是土壤中的有机质在无 CO₂ 的氧气流或惰性载气流中完全燃烧后, 释放出 CO₂ 到达检测点, 再通过各种检测手段测量 CO₂ 的含量, 从而计算出总有机碳含量。燃烧氧化 - 非分散红外吸收法[5]和燃烧氧化 - 滴定法[6]是国家环境保护部颁布的利用干烧法测定土壤有机碳的标准方法。

总有机碳(TOC)分析仪是最方便的自动检测仪。先充分氧化土样中总有机碳, 消除干扰因素后由二氧化碳检测器测定其含量, 利用二氧化碳与总有机碳之间碳含量的对应关系, 定量测定出总有机碳含量。李小涵等[7]采用 TOC 分析仪法测定 7 种有机质含量不同土样, 5 次测量结果的相对偏差仅为 0.02%~0.16%, 加标回收率介于 102.7%~106.9%, 相对偏差为 1.3%~5.7%。赵莉[8]在用燃烧氧化 - 非分散红外法测定了标准土壤样品 GSS-1、GSS-16 和 ESS-1 中的有机碳各 6 次, 3 个标准样品的测定结果均在保证值范围内, 相对标准偏差(Relative Standard Deviation, 简称 RSD)为 3.2%~5.2%。实际样品 6 次平行测定的 RSD 为 1.1%~9.2%。当样品量为 0.005 g 时, 该方法的检出限为 0.005%。从上面的结果表明, 利用 TOC 分析仪法测得的结果准确精密, 接近真值; 不会污染空气和影响人体健康, 适合实验室土壤有机质速测及大量样品的测定分析。

3.1.2. 湿烧法

加热条件下, 土壤的有机碳在含有氧化剂的酸性溶液中消解氧化为 CO₂, 用适当的吸收剂吸收后用重量法、容量法等进行测定。湿烧法可采用的氧化剂种类较多, 如过氧化氢、过氧化钾、高锰酸钾、重铬酸钾和过硫酸盐等, 实验室一般使用的氧化剂为重铬酸钾。

Tiessen 等[9]在酸性重铬酸盐溶液中湿氧化土壤有机碳, 消解温度可超过 150℃, 这种测定法的有机碳回收率比氧化滴定法高, 土壤样品中存在的碳氧化不同价态对结果没影响, 返滴定和高氧化温度也没有干扰。Snyder 和 Trofymow [10]研制了土壤、植物组织在改正的培养管(扩散管)中酸性湿氧化测定有机碳的方法, 该法准确度和精度与干烧法一样高, 分析设备投资少, 实验效率高。

3.1.3. 灼烧法(LOI)

灼烧法是将 105℃ 下除去吸湿水的土样称重后, 直接在 350℃~1000℃ 温度下, 灼烧土壤样品至恒

重, 从灼烧后失去的重量计算有机质含量。

灼烧法是一种测定土壤有机质简便而又迅速的重量分析方法。但土样灼烧后失去的重量, 不仅包括有机碳的含量, 还包括烧失过程中碳酸盐、硫化物、粘土矿物结构水的失重, 这使得灼烧法测定的有机质含量往往高于干烧法[11] [12]。周建青等[13]在 550℃~600℃马弗炉中灼烧样品 2 h, 测定了标准物质 GBW07415 (3.83 ± 0.12 g/kg)有机质含量为 4.87 g/kg, 测定结果明显高于标准值, 另外还测量了 8 种试样, 比其它方法得到的结果高, 误差大。钱宝等[14]在 950℃灼烧 1.5 h 条件下, 3 次测定标准物质 GBW07429 (32 g/kg)中有机质含量结果的相对误差达到了 122.81%, 标准偏差为 5.29%; 550℃灼烧 5 h 测得的结果与标准物质相对误差也达到 10.05%。对南京秦淮河 5 个断面沉积物干样进行测定, 灼烧法测得结果都高。

3.1.4. H₂O₂ 法[12]

过氧化氢法是基于碱性溶液中有有机质的消解。在低于 110℃温度下, 土壤样品用 10 ml 30%或 50% H₂O₂ 溶液氧化有机质, 继续增加 H₂O₂ 直到停止鼓泡, 此时可认为消解完全。此后, 在 105℃温度干燥样品, 有机质用称重法测定。

H₂O₂ 消解法是测定土壤中有机质含量的快速简易方法, 然而有机质的氧化可能不完全, 随土壤不同, 氧化过程变化大, 另外, 消煮前, 易挥发的有机化合物在开放体系和干燥过程中易损失, 这种方法不是测定土壤有机质含量的理想方法, 但是它能用于比较不同土壤中氧化性材料[15], 也是在测定无机组分分布前, 一种通常用于预处理土壤的技术[16]。

3.2. 化学氧化法

化学氧化法是用氧化剂在一定温度下氧化土壤有机碳后, 测定消耗氧化剂的量或形成产物的量, 从而计算出土壤中有机质含量。常用的氧化剂有重铬酸盐、过硫酸盐、臭氧等。目前实验室普遍运用的方法是重铬酸钾容量法, 也是我国测定有机质含量的标准方法, 已发布多部国家和行业标准。根据加热方式不同, 分为外加热法和水合加热法。

3.2.1. 外加热重铬酸钾氧化法

外加热重铬酸钾氧化法测定土壤有机质过程中, 加热介质有: 油浴(植物油、甘油、石蜡)、砂浴、水浴, 加热设备有: 电炉、电烘箱(鼓风干燥箱)、电热恒温油浴箱、微波消解和远红外直接加热设备等。

重铬酸钾氧化-油浴加热法采用油浴介质(内装石蜡、植物油或甘油)加热样品, 氧化温度较高(170℃~180℃), 溶液保持沸腾 5 min 左右, 对有机质的氧化率可达 90%~95%, 因此计算有机碳量时要乘上校正系数, 通常为 1.08~1.1, 外加热法不受室温干扰。东明[17]在测定标准土样 GSB0745 (34.5 ± 1.3 g/kg)中有机质时发现, 消解时间、催化剂的使用和试验温度对测定结果影响大, 油浴温度为 160℃~170℃时, 反应不完全, 结果明显偏低; 油浴温度为 180℃~190℃时, 重铬酸钾部分分解, 结果高出标准值范围; 油浴温度为 170℃~180℃时, 能保证试管内的液体处于微沸状态, 测定结果在标准值范围内, 结果最可信。加热时间也只有控制在(5.0 ± 0.5) min 时, 测定结果最接近标准值。加入一定量的硫酸银粉末能消除氯化物的干扰。

GB9834-88 [18]规定了土壤有机质的电沙浴加热测定法, 消解温度 200℃~230℃, 时间 5 ± 0.5 min, 有机碳的氧化率 100%。但沙子的温度受室内环境温度影响较大, 沙浴内沙子受热不均可能是造成测定值相对标准偏差大的原因之一[19]。

刘彬等[20]用数控恒温电热板加热法, 测定了三种质控样 GSS-19 (17.2 g/kg)、GSS-21 (5.9 g/kg)、GSS-256 (10 g/kg) 6 次测量有机质的结果平均值分别为 1.70 g/kg、0.60 g/kg 和 1.00 g/kg, 相对误差分别为 1.16%、1.69%和 0%, 测定值均在标准值不确定度范围内。三个土样 12 次测量的结果偏差都只有 0.01%。

杨乐苏[21]在温度 180℃~190℃的电热恒温干燥箱中消解 GB7416、GB7417、GBW871204 及自制土样(SBT), 溶出时间 5 min, 7 次测定有机质结果与标准值相对误差为 0.52%~1.41%, 测量值相对偏差为 1.48%~3.37%。他们的测定结果表明, 恒温电热板加热法、烘箱加热法能够准确地反映土壤有机质含量, 测定结果重现性好, 波动性小, 完全能达到测试质量要求, 操作方便快捷, 可以大批量处理土壤试样, 测量效率高; 也避免了油浴法中石蜡烟对人体的危害, 样品测定管后期清洗较方便, 是一种切实可行的简易方法。

杨乐苏[21]用 Foss 凯氏定氮 20 管消化炉加热消解国家标准土壤 GB7416, GB7417, GBW871204 及自制土样(SBT), 设置温度 230℃, 时间 5 min, 7 次测定结果平均值与标准值相对误差是 0.07%~1.35%, 测量值偏差和相对偏差分别为 0.11~0.35、0.81%~2.14%。李优琴等[22]利用智能样品消解炉加热样品反应液进行土壤有机质测定。在温度 230℃下保持反应液微沸 5 min, GBW07412、GBW07415 标样测定结果均在标准定值范围内, 相对误差分别为 1.98%、0.23%, 7 次重复的 RSD 分别为 0.49%、0.20%。结果表明, 利用专用消化炉加热消解反应液测定土壤有机质方法简便可行, 测定结果准确可靠, 稳定性好, 方法较国标法中的油浴加热法方便且易于控制。操作过程更加安全、快速, 有机碳氧化率高, 不要引入校正系数。用样品管取代锥形瓶进行直接滴定, 可避免因转移样品所造成的损失, 加快了分析速度。

微波消解法是通过电磁波的能量来加热反应液, 样品与酸的混合物通过吸收微波能产生即时深层加热, 同时, 微波产生的交变磁场使介质分子极化, 产生高速振动, 获得高能量, 促使化学键快速断裂。比起直接加热, 它更有利于有机物质的消解。曹焯等人[23]用微波消解法测定了 GBW07412 (18.2 ± 0.9 g/kg)和 GBW07417 (14.8 ± 0.8 g/kg)土壤有机质含量, 6 次测定平均值分别为 18.1 g/kg、14.9 g/kg, 相对误差分别为 0.55%、0.68%。邵敏[19]对 4 种土样 6 次平行测定值的 RSD 在 0.42%~0.69%之间。结果表明, 微波消解法具有很高的准确度与精密度, 有机碳氧化率高。微波消解过程中, 样品温度波动性小, 受热均匀, 不产生实验室二次污染, 工作环境得到改善, 缩短了分析时间, 结果重现性好, 可以作为土壤有机质测定的常用方法。

曹焯等人[23]建立了基于高压密闭容器土壤有机质的外加热氧化法, 7 次测定 GBW07412 (18.2 ± 0.9 g/kg)和 GBW07417 (14.8 ± 0.8 g/kg)土壤有机质含量平均值分别为 18.4 g/kg、15.0 g/kg, 相对误差分别为 1.09%、1.35%。结果表明这种方法的测定准确可靠, 与传统方法比, 加热过程中热量损失较小, 加热效率高; 在加压条件下, 促进氧化剂与样品更有效的接触; 不受外界环境影响, 环保安全。

郭旭欣[24]在沸水浴中加热样品 30 min, 测定了 5 个国标土样(GBW07458、GBW07459、GBW07142a、GBW07414a 和 GBW07417a)的有机质含量, 4 次重复实验, 测定值都在国标认定值范围内。15 个随机土样沸水加热法标准偏差在 0.21%~1.48%; 变异系数在 1.20%~3.25%, 与油浴法得到的结果无显著差异, 2 种加热方法精密度良好。沸水浴加热法可以避免油浴加热法存在的环保和安全隐患, 试管好清洗, 操作方便, 适合批量检测有机质。但测定结果往往偏低, 常常引入氧化校正系数。

3.2.2. 水合热(稀释热)重铬酸钾氧化——容量法

水合热法是利用浓 H_2SO_4 加入到 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中所产生的热量(稀释热、水合热)来氧化土壤有机质。测定结果需要乘以氧化率校正系数 1.32 (按平均回收率 75.8%计算) [25]。

土壤有机碳的水合热测定法, 是由 Walkley-Black 在 1934 年提出来的, 1979 年 7 月全国第二次土壤普查用于测定土壤有机碳的含量。

钱宝等[14]采用水合热重铬酸钾氧化比色法, 测定出标准物质 GBW07429 (32.0 g/kg)中有机质含量为 26.4 g/kg, 比真值偏低, 相对误差-17.41%, 标准偏差 1.93%。南京秦淮河 5 个断面沉积物干样测定结果标准偏差在 1.3%~4.67%。水合热法实验重复性较好, 但是此方法测得的结果明显偏低, 相对误差较大,

主要是由于稀释热法的温度最高只能达到 120℃, 对有机质的氧化不及外加热法完全的缘故, 因此需要乘以氧化校正系数。

3.2.3. 重铬酸钾氧化——目视比色法

在一定温度下用重铬酸钾氧化土壤中有有机碳, 部分 Cr(VI)被还原成绿色 Cr(III), 以葡萄糖标准溶液中碳氧化液为标准色阶, 进行比色测定, 计算土壤中有有机碳并换算成有机质含量。

李婧[26]和周建青等[13]采用目视比色法测定标准物质 GBW07415 (38.3 ± 1.2 g/kg)的有机质含量分别是 35.2 g/kg 和 35.6 g/kg, 结果表明: 目视比色法误差较大, 但方便快捷、色阶色调变化明显, 易于分辨, 制作的标准色阶适用于各种土类, 在条件艰苦和对实验结果精度要求不高的情况下使用, 能快速得出分析结果。

3.2.4. 重铬酸钾氧化——分光光度法

土壤样品中的有机质被过量重铬酸钾 - 硫酸溶液氧化, 部分重铬酸钾中的铬(VI)被还原为铬(III), 在一定范围内, 吸光度与样品中有机质的质量分数成正比, 用分光光度计测定铬(III)吸光度, 与葡萄糖标准溶液系列比较定量求得有机质质量分数。

辜忠春等[27]基于消解温度 135℃、消解时间为 60 min、硫酸用量为 6 mL 条件下, 用分光光度法测定标准土壤样品 GBW 07458 (34.5 ± 1.3 g·kg⁻¹)有机质质量分数在标准认定值范围内, RSD 为 1.3%, 相对误差为-0.6%, 加标回收率为 95.2%~98.6%, 方法检出限是 0.5 g·kg⁻¹, 与现行林业行业标准方法的测定结果进行比较, 经 t 检验, 无显著性差异。

分光光度法设备简单、操作简便, 保证测定结果准确性的同时能够做到大批量的快速测定, 既省时又省工。

3.2.5. 重铬酸钾氧化——电位滴定法

电位滴定法是根据滴定过程中电极电位的变化以确定滴定的终点, 进而计算待测物质含量的分析方法。

郝国辉等[28]使用自动电位滴定法测定土壤标准样品(GBW07413)的有机质含量在保证值以内, RSD 为 3.2%; 同时对实际样品进行精密度测试, 得到 RSD 为 1.03%。郝会军[29]对实验土壤有机质测定结果表明, 加标回收率在 98.43%~101.8%之间, RSD 为 0.693%~0.936%。可见自动电位滴定法有很好的准确度和重现性, 是一种测定土壤有机质含量的好方法。该方法降低了土壤有机质含量检测的实验成本, 减少了环境污染, 同时提高了实验数据的准确度与精密度。

3.3. 土壤光谱测定法

土壤有机质光谱测定法是根据土壤自身特有的光谱特点, 确定有机质在光谱中的光学特征与有机质含量的关系, 建立相应的有机质预测模型, 估测有机质含量[1]。光谱技术通过间接测定土壤反射率反演土壤有机质的含量, 具有速度快、成本低、无损耗、无污染和节省大量人力物力的特点, 主要测量方法有[30]: 主成分分析(PCA)、多元逐步线性回归(MSLR)、偏最小二乘回归(PLSR)、人工神经网络(ANN)、回归树(RT)、支持向量机(SVM)、随机森林(RF)、多元自适应回归样条(MARS)等。

Srivastava 等[31]测定了印度旁遮普邦 800 个土样的光谱反射率和有机质含量, 得到偏微分最小二乘回归分析模型的 R^2 为 0.81, 相对分析误差(RPD) 2.30 和预测均方根误差(RMSEP) 0.116, 在可见光区预测有机碳最重要的波长是 460、470 和 550 nm, 近红外区为 1400、1420、1920、2040、2210、2270、2320 和 2380 nm。Tian 等[32]对采集于中国中、东部 7 个生态气候区五种不同类型的土样进行了高光谱反射率

测定,建立了多种预测有机质模型, Norris 一阶导数滤波平滑后的光谱建模决定系数为 0.91 ($n = 331$), 偏最小二乘法-反向传播神经网络(PLS-BPNN)建模决定系数为 0.98, 认为基于+Norris 一阶导数光谱建立的 PLS-BPNN 模型可能是土壤有机质含量估测建模的最优方法。

吴才武[1]以吉林省黑土区为研究对象,发现有机质在可见光波段与土壤光谱反射率之间的最大相关性在 699 nm, 相关系数为-0.7022。倒数微分最大相关系数达-0.8346。确定 400~1400 nm 为有机质敏感波段范围,710~990 nm 为倒数微分建模时入选区域。通过逐步回归分析,倒数预测模型 $R^2 = 0.8179$, RMSE = 0.3232, 能充分反应研究区有机质变异特点。

史舟等[33]测量了从西藏、新疆、黑龙江、海南等地采集 16 种土类的 1581 个土壤样本的可见-近红外反射光谱(350~2500 nm), 提出了采用土壤光谱分类方法结合偏最小二乘回归法(PLSR)方法建立土壤有机质的光谱分类-局部预测模型, R^2 和 RPD 两个指数分别为 0.899 和 3.158。

目前,国内土壤有机质高光谱反演研究已经涉及东北平原的黑土、东部农业区的水稻土、东南丘陵的红壤、西北地区的荒漠化土壤和盐土等。通过高光谱反演对该地区土壤有机质含量的研究既有助于生态环境的保护,也为全球碳循环系统的信息完善做出贡献。

3.4. 核磁共振(NMR)技术

核磁共振技术作为一种非破坏性的研究方法,是表征土壤有机质和腐殖化过程的工具,研究土壤有机质结构和转化的一种很有效的手段,研究者常用 $^1\text{H-NMR}$ 、液态 $^{13}\text{C-NMR}$ 和固态 $^{13}\text{C-NMR}$ 来研究土壤有机质, $^{31}\text{P-NMR}$ 和 $^{15}\text{N-NMR}$ 也有应用[34]。固体核磁共振技术[35]可在固体状态下直接检测碳、氮、磷等的形态及分布,已广泛用于大面积的土壤和腐殖质提取物的结构特征以及有机碳、氮的转化分析,并取得了一些引人注目的进展。

利用核磁共振技术对土壤有机质的研究已经成为当今相关领域科研的热点。梁重山等[36]采用固体核磁共振技术研究土壤有机质的氧化规律, NMR 谱图数据提供了土壤有机质中的成分与含量,为土壤腐殖化程度提供了依据。代静玉等[37]利用 $^1\text{H NMR}$ 对桑园土壤中的有机质及其各组分进行分析,并结合 $^{13}\text{C NMR}$ 数据进行进一步的确认。Dignac M 等[38]在对森林地表土壤有机质的化学特性调查中,利用固体核磁共振技术对固体样品中的碳进行了分析,结合其它实验技术得到碳氮比与元素含量之间的函数关系,提出了特定区域碳氮含量变换规律。

3.5. 同位素示踪法

同位素示踪法是利用放射性同位素不断地放出特征射线作为示踪剂对研究对象进行标记的微量分析方法,包括天然同位素标记示踪法和放射性同位素标记示踪法两种。 $\delta^{13}\text{C}$ 方法作为天然同位素标记示踪法的代表,无放射性,广泛用于土壤有机质动态研究。研究者们[39] [40] [41]利用稳定碳同位素方法研究了土壤中的有机质的迁移变化和赋存状况,土壤有机碳的来源、分布和周转特征以及不同环境条件对土壤有机质含量的影响和土壤有机质总体的变化情况。

张月鲜等[42]对我国西北地区草原土壤有机碳(SOC)含量及其有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行测定和分析,结果显示:表层土壤 SOC 含量随海拔升高逐渐增加, SOC 含量随着深度增加急剧减少,土壤有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值均随深度的增加富集程度较高,气候、植被和土壤发育特性是控制有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布的主要因素。刘启明等[43] [44]通过分析土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和有机质含量,探讨农林生态系统的转变对土壤有机质的影响,表明毁林造田加速了土壤有机质的降解,降低了土壤有机质中活性大的组分的比例,使土壤肥力下降;利用 C3 植物与 C4 植物明显的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异,探讨了土壤有机质在降解过程中的迁移、赋存规律,分析土壤的不同粒径组分和比重组分中土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

4. 土壤有机质测定方法的比较分析

有机质含量是土壤分析检测的一项重要指标, 准确而快速地测定土壤有机质含量, 不仅为土壤施肥提供数据依据, 还为其它元素的测定提供了参考数据。

干烧法能使土壤有机质全部分解, 不受还原物质的影响, 可获得比较准确的结果。但干烧法分析土壤中碳时, 包括有机碳、碳酸盐和元素碳等无机碳, 需前处理去除无机碳, 或另外测定无机碳和总碳的含量, 从全碳结果中减去无机碳, 因此干烧法操作复杂、费时, 需要较高的分析技术和特殊的仪器设备, 分析运行成本高, 因而不适于在小型实验室内进行。虽然用 TOC 分析仪具有操作简单、分析时间短、样品用量少等优点, 但是前期样品酸化过程中残留的酸, 在长期使用中会影响仪器的使用寿命, 并且 TOC 分析仪价格也较高, 不易广泛推广使用。

湿烧法能使土壤中有机质碳全部分解, 并不受还原物质的影响, 能获得较为准确的结果, 与干烧法比, 可以很大程度降低实验运行成本。但操作上仍然不够简便, 也不适合对含碳酸盐土壤的直接测定, 所以一般实验室都不用此法。

灼烧法操作简便, 可直接测定原状土样, 基本消除常见的因磨样、添加化学试剂等引起的样品污染和变异, 整个过程属于简单的物理升温、恒温 and 称重过程, 不需进行特殊的分析技术测定, 适合大量样品的测定。但在测定过程中样品中的结合水的失重和去羟基化及碳酸盐的分解失重, 使有机质浓度测定结果偏高。所以这就造成了该法在细密质地的土壤及石灰性土壤上的广泛应用受到限制; 对于高有机质土壤, 一般的干燥温度(105℃)能部分氧化有机质, 这样的样品经 LOI 法测定, 会使结果偏低; 没有一个统一标准的灼烧温度, 导致不同研究者所测定结果不具备可比性。

化学氧化法的优点是测定简单, 可以获得较为准确的分析结果而不需特殊的仪器设备, 适用于大量样品的分析, 目前被实验室广泛使用。土壤中的碳酸盐并不影响测定, 但土壤中如果含有低价铁、锰化合物和氯化物, 则会过多消耗重铬酸钾导致结果偏高。若土壤中 Cl^- 含量较少时, 可加少量的 Ag_2SO_4 除去。若土壤中还原性物质(Fe^{2+} 、 Mn^{2+})较多时, 可以让土样充分风干, 使之彻底氧化。但化学氧化法操作较为繁琐, 实验条件控制要求严格, 滴定终点观察、判断要求准确把握。此外由于高温油浴消解易引起环境污染, 对体会产生危害, 试管上粘附的油污不易清洗, 而且在清洗过程中如不慎会将管外油垢带入管内, 导致测定结果偏高。

水合热重铬酸钾氧化法优点是省去了加热设备, 测量结果精密度高。但浓硫酸用量大, 氧化温度较低(120℃左右), 高聚合的有机碳在此温度下氧化不完全, 受土壤类型和环境温度影响较大, 适于在室温 20℃ 以上的条件下进行, 氧化校正系数只对测定样品适用, 不同类型的土壤之间, 转化系数会有差异。测定结果准确度低, 应用受到限制。

光谱测定法可在原位测定, 不需破坏土壤, 方便快捷、成本低、无污染、信息量大、测定效率高, 可以解决长期定位试验中, 土样长期采集而不能重复取样等问题, 适合有机质快速估测。然而光谱测定过程中, 没有统一的测定标准, 并且样品处理方式不同, 其结果也会有差异; 土壤水分、氧化铁、质地等多种因素, 影响测定结果的准确度; 而且光谱仪价格较高, 限制了其使用范围。但是光谱法测定快速便捷、省时省力, 为土壤有机质快速测定提供了基本条件。

NMR 技术既不破坏样品的结构, 也不需要标样; 可直接用于固态物质, 甚至可直接测定原状土壤有机质的结构; 不仅能定性, 且可定量。因此, 该技术已在土壤有机物质的组成、结构及转化等研究中获得了广泛的应用。但由于土壤腐殖质组成的复杂性和非均一性, NMR 波谱也只能是研究腐殖物质的总体结构, 而不是个别分子的具体结构, 很难再深入研究其化学基团之间的相互关系。

核磁共振法和近红外光谱法都需特殊的仪器设备, 成本昂贵。

5. 结论

外加热重铬酸钾氧化法(容量法)检测结果不会受样品中碳酸盐的干扰,也不需要特殊仪器,作为国标和各行业测定方法在近年来不断得到改进和完善,在大量样品分析中显示出其重要的价值,是我国目前推荐和实验室广泛应用的土壤有机质分析方法;干烧法可获得较为准确的数据,但要求具备此类高精度大型仪器,测定的整体分析运行成本偏高使得该法研究受到限制。灼烧法具有快速简便,适于大批量土样的测定的优点,但测定的有机质浓度值偏高,在细密质地的土壤及石灰性土壤上的应用受到影响。

近年来,在沿用经典测定方法的基础上,人们采用了红外光谱、核磁共振和同位素示踪等一些先进技术和设备对土壤有机质含量和性质进行测定,这不仅提高了测定效率,而且对土壤有机质理化性状、结构功能变化有更深入了解,显示出巨大的应用前景,取得了引人注目的进展。

而土壤有机质原位测定,不需破坏土壤,避免样品在采集回实验室的过程中受其他因素的干扰,而且测定效率高,可以解决长期定位试验中,土样长期采集而不能重复取样等问题。因此,研发携带便利、价格合理和操作方便的原位有机质测定工具和方法显得非常重要,是将来土壤有机质测定发展的趋势。

土壤的许多性质都直接或间接的与土壤有机质的存在分不开,深入开展土壤有机质分析,弄清楚土壤有机质的结构、反应及其转化规律,获得更多土壤有机质组成、结构的信息,对土壤生态系统的变化效应的研究、土壤环境监测和合理利用有重要意义。

基金项目

国土资源部科研专项基金资助项目(201411107-3)。

参考文献

- [1] 吴才武,夏建新,段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 2015, 47(3): 453-460.
- [2] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [3] 陈卓. 黄渤海地区土壤有机碳对主要物理性状的影响[D]. 辽宁: 大连交通大学, 2008.
- [4] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [5] 环境保护部. HJ 695-2014 土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [6] 环境保护部. HJ 658-2013 土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [7] 李小涵,王朝辉. 两种测定土壤有机碳方法的比较[J]. 分析仪器, 2009(5): 78-80.
- [8] 赵莉. 燃烧氧化-非分散红外法测定土壤有机碳[J]. 绿色科技, 2015(11): 223-225.
- [9] Tiessen, H. and Muir, J.O. (1993) Total and Organic Carbon. In: Carter, M.R., Ed., *Soil Sampling and Methods of Analysis*, CRC Press, 187-199.
- [10] Snyder, J.D. and Trofymow, J.A. (1984) A Rapid Accurate Wet Oxidation Diffusion Procedure for Determining Organic and Inorganic Carbon in Plant and Soil Samples. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, **15**, 587-597. <https://doi.org/10.1080/00103628409367499>
- [11] John, B. (2004) A Comparison of Two Methods for Estimating the Organic Matter Content of Sediments—Comment. *Journal of Paleolimnology*, **31**, 125-127. <https://doi.org/10.1023/B:JOPL.0000013354.67645.df>
- [12] Huang, P.T., Patel, M., Santagata, M.C., et al. (2009) Classification of Organic Soils. Publication FHWA/IN/JTRP-2008/02. Joint Transportation Research Program, Indiana Department of Transportation and Purdue University, West Lafayette, Indiana, 82-105. <https://doi.org/10.5703/1288284314328>
- [13] 周建青,徐爱列. 青海地区泥炭土壤中有机质含量测定方法的比较[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(36): 20696-20697.
- [14] 钱宝,刘凌,肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析[J]. 河海大学学报自然科学版, 2011, 39(1): 34-38.
- [15] Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1996) Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. *Methods of Soil Analysis Part 3. Chemical Methods Soil Science Society of America*, 961-1010.

- [16] Schumacher, B.A. (2002) Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments. Ecological Risk Assessment Support Center, US EPA, 1-23.
- [17] 东明. 土壤有机质测定条件的筛选与优化[J]. 现代农业科技, 2017(8): 194-194.
- [18] 全国农业分析标准化技术委员会 GB 9834-1988 土壤有机质测定法. 中华人民共和国国家标准[P]. 1988-06-30.
- [19] 邵敏. 不同消解方法测定土壤有机质含量[J]. 辽宁农业职业技术学院学报, 2009, 11(1): 36-38.
- [20] 刘彬, 陈慧. 土壤有机质的测定的方法对比[J]. 广东化工, 2017, 14(44): 238-240.
- [21] 杨乐苏. 土壤有机质测定方法加热条件的改进[J]. 生态科学, 2006, 25(5): 459-461.
- [22] 李优琴, 吕康. 土壤有机质测定方法中消解条件的优化[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(9): 291-292.
- [23] 曹焯, 侯广利, 孙继昌, 等. 基于高压密闭容器消解的土壤有机质测定方法[J]. 山东科学, 2010, 23(6): 48-51.
- [24] 郭旭欣. 容量法测定土壤有机质 2 种加热方法比较研究[J]. 现代农业科技, 2016(9): 206, 209.
- [25] <https://wenku.baidu.com/view/6437a12d0066f5335a8121f4.html>, 2011-05-06
- [26] 李婧. 土壤有机质测定方法综述[J]. 分析试验室, 2008, 27(s1): 154-156.
- [27] 辜忠春, 李光荣, 李军章, 等. 正交试验优化分光光度法测定森林土壤有机质[J]. 浙江农林大学学报, 2017, 34(2): 239-243.
- [28] 郝国辉, 邵劲松. 土壤有机质含量测定方法的改进研究[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(2): 202-204.
- [29] 郝会军, 杨俐苹, 金继运. 自动电位滴定法测定土壤有机质含量[J]. 中国土壤与肥料, 2011(1): 83-87.
- [30] 杨扬, 高小红, 贾伟, 等. 三江源区不同土壤类型有机质含量高光谱反演[J]. 遥感技术与应用, 2015, 30(1): 186-198.
- [31] Srivastava, R., Sarkar, D., Mukhopadhyay, S.S., *et al.* (2015) Development of Hyperspectral Model for Rapid Monitoring of Soil Organic Carbon under Precision Farming in the Indo-Gangetic Plains of Punjab, India. *Journal of the Indian Society of Remote Sensing*, **43**, 751-759. <https://doi.org/10.1007/s12524-015-0458-0>
- [32] Tian, Y., Zhang, J., Yao, X., *et al.* (2013) Laboratory Assessment of Three Quantitative Methods for Estimating the Organic Matter Content of Soils in China Based on Visible/Near-Infrared Reflectance Spectra. *Geoderma*, **S202-s203**, 161-170.
- [33] 史舟, 王乾龙, 彭杰, 等. 中国主要土壤高光谱反射特性分类与有机质光谱预测模型[J]. 中国科学: 地球科学, 2014(5): 978-988.
- [34] 王俊美, 欧阳捷, 尚倩, 等. 土壤有机质研究中的核磁共振技术[J]. 波谱学杂志, 2008, 25(2): 287-295.
- [35] Kögel-Knabner, I. (1997) ¹³C and ¹⁵N NMR Spectroscopy as a Tool in Soil Organic Matter Studies. *Geoderma*, **80**, 243-270. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00055-4)
- [36] 梁重山, 党志, 刘丛强. 土壤/沉积物样品中有机碳含量的快速测定[J]. 土壤学报, 2002, 39(1): 135-139.
- [37] 代静玉, 秦淑平, 周江敏, 等. 土壤中溶解性有机质分组组分的结构特征研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(5): 721-727.
- [38] Dignac, M., Ingrid, K.K. and Michel, K. (2002) Chemistry of Soil Organic Matter as Related to C: N in Norway Spruce Forest (*Picea abies* (L.) Karst.) Floors and Mineral Soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **165**, 281-289. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200206\)165:3<281::AID-JPLN281>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200206)165:3<281::AID-JPLN281>3.0.CO;2-A)
- [39] Christensen, B.T. (1992) Physical Fractionation of Soil and Organic Matter in Primary Particle Size and Density Separates. *Advances in Soil Science*, Springer, New York, 1-90.
- [40] Wang, Y., Cerling, T.E. and Effland, W.R. (1993) Stable Isotope Ratios of Soil Carbonate and Soil Organic Matter as Indicators of Forest Invasion of Prairie near Ames, Iowa. *Oecologia*, **95**, 365-369. <https://doi.org/10.1007/BF00320990>
- [41] Vitorello, V.A., Cerri, C.C., Andreux, F., *et al.* (1989) Organic Matter and Natural Carbon-13 Distribution in Forested and Cultivated Oxisols. *Soil Science Society*, **53**, 773-778. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300030024x>
- [42] 张月鲜, 孙向阳, 张林, 等. 我国西北地区不同类型草原土壤有机质的稳定碳同位素特征研究[J]. 土壤通报, 2013, 44(2): 348-354.
- [43] 刘启明, 王世杰, 朴河春, 等. 稳定碳同位素示踪农林生态转换系统中土壤有机质的含量变化[J]. 环境科学, 2002, 23(3): 75-78.
- [44] 刘启明, 王世杰, 朴河春, 等. 稳定碳同位素示踪农林生态转换系统中土壤有机质的迁移和赋存规律[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 89-92.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5507，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjas@hanspub.org