

李朝英,郑路. 总有机碳分析仪测定植物总有机碳含量的方法[J]. 江苏农业科学,2017,45(9):155-158.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.043

总有机碳分析仪测定植物总有机碳含量的方法

李朝英¹, 郑路^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院热带林业实验中心, 广西凭祥 532600; 2. 广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站, 广西凭祥 532600)

摘要:为了摸索 TOC(总有机碳)分析仪测定植物 TOC 含量的方法、保证植物碳素研究获得准确可靠数据提供参考,对不同进样量和不同类型植物样品 TC(总碳)、IC(无机碳)含量的测定结果进行分析探讨。结果表明,不同进样量测定的 TC 含量存在不同差异,进样量在 45~55 mg,TC 含量的精密度与准确性较高。植物的 IC 含量为 0,TC = TOC。TC 含量在 1.89~29.12 mg,TC 的回归方程为 $Y_{TC} = 133.7X + 77.431$ ($r^2 = 0.999$),回收率为 101.24%; IC 的回归方程为 $Y_{IC} = 108.5X + 56.307$ ($r^2 = 0.9995$),回收率为 99.24%。以上述方法测定植物 TOC 的方法准确高效,适用于不同类型、不同含量的植物样品的 TOC 测定。

关键词:总有机碳(TOC)分析仪;植物;TOC;碳素研究;进样量;回收率

中图分类号: Q94-334 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)09-0155-03

植被为大气 CO₂ 重要的碳汇,其碳汇功能对碳收支平衡起着不可替代的作用^[1-2],目前,植被碳储量成为气候变化科学研究领域和国际社会关注的热点^[3-4]。植被作为陆地生态系统一大碳库,其积累和分解变化直接影响全球的碳平衡,其研究成为国内外学术热点。植物有机碳含量是研究植被碳储量的关键因素之一^[5]。目前国内实验室测定有机碳的常规化学方法是重铬酸钾外加热法^[6-8],这种方法不仅对环境有污染,还常受加热条件难控制、人为操作误差大等因素干扰而产生一定偏差^[9-11]。TOC(总有机碳)分析仪法自动化程度高,误差小,检测准确稳定^[12]。在国内,TOC 分析仪多用于测定水体介质有机物总量等^[13-15];在在固体碳素测定运用方面,可见 TOC 分析仪测定土壤、污泥碳素的报道^[16-17],未见植物碳素测定方法的报道。植物与土壤的结构特性有差异,两者以 TOC 分析仪测定 TOC 含量的方法是否因此而有不同的问题无从参考。因此,试验采用 TOC 分析仪测定乔木、灌木、草本植物的 TC(总碳)、IC(无机碳的含量),以 TC-IC 含量得到 TOC 含量,讨论进样量、样品粒度对 TC、IC 含量测定的影响,检验测定方法的精密度及准确性,以期建立 TOC 分析仪测定植物 TOC 的可靠方法,为植物碳素研究提供有力支持。

1 材料与与方法

1.1 试剂与仪器

25%磷酸,优级纯葡萄糖、碳酸氢钠。电子分析天平(BSA124S-CW,赛多利斯科学仪器公司);TOC 分析仪(Japan SHIMADZU TOC-L SSM5000A);精密鼓风干燥箱(BPG-9240A,上海一恒科技有限公司);植物粉碎机

(DWF-90,河北省黄骅县科研仪器厂)

1.2 样品与试剂处理

2014年8—9月于中国林业科学研究院热带林业实验中心伏波实验场采集格木(*Erythrophleum fordii*)的枝、混合草叶2个植物样品;在夏石大山采集马尾松(*Pinus massoniana*)、米老排(*Mytilaria laosensis*)的叶、枝、皮、干、根,林下灌木的叶、枝、根,林下草本的叶、根,林下的凋落物,共计19个样品。植物样品在干燥箱中65℃烘干后粉碎过60目筛,检测前植物样品在烘箱中以65℃烘至恒质量后在干燥器中冷却存放。TC标准物葡萄糖105℃烘2h后放入干燥器中冷却存放。IC标准物碳酸氢钠270℃烘3h后放入干燥器中冷却存放。

1.3 试验原理

样品分别放入高温燃烧腔和低温反应腔中,高温燃烧腔的样品经900℃燃烧,所含有有机碳及无机碳氧化生成CO₂;低温反应腔中的样品加入磷酸后,在200℃条件下促进无机碳酸盐分解生成CO₂。以上2种情况所产生的CO₂分别导入非分散式红外线分析仪(NDIR)光谱定量检测出TC、IC,由差减式TC-IC得出TOC含量^[18-20]。

1.4 试验方法

1.4.1 进样量的选择 分别称取过0.25 mm筛的植物样品格木叶(植物样1)、混合草叶(植物样2)25.0、35.0、45.0、55.0、65.0、75.0、85.0、95.0 mg,分别测定TC、IC,重复3次。

1.4.2 标准曲线建立 称取葡萄糖5、25、65、75、80、90 mg,分别测TC含量,建立TC含量标准曲线。称取碳酸氢钠5、45、85、125、165、205、245 mg,分别测定IC含量,建立IC含量标准曲线。

1.4.3 回收率试验 根据“1.3”部分2种选择的进样量,称取植物样品格木叶(植物样1)12份,3份加葡萄糖2.7 mg(含TC 1 mg),3份加13.7 mg(含TC 5 mg)测定TC。3份加碳酸氢钠6.99 mg(含IC 1 mg),3份加碳酸氢钠34.9 mg(含IC 5 mg)测定IC含量。

1.4.4 实际样品测定 “1.2”节所述夏石大山的19个植物样品按“1.4.1”确定的进样量分别测定TC、IC含量,并求

收稿日期:2016-02-26

基金项目:广西自然科学基金(编号:2013GXNSFAA019106)。

作者简介:李朝英(1971—),女,实验师,主要从事土壤检测研究。

Tel:(0771)8585023;E-mail:lzying1877@sina.com。

通信作者:郑路,博士,高级工程师,主要从事森林生态研究。Tel:

(0771)8585023;E-mail:rlsys@sina.com。

TOC 含量,每个样品重复 3 次。

1.5 数据分析

经 Excel 软件进行数据处理,采用 SPSS 19.0 软件进行数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同进样量的 TC 含量测定

由图 1 可知,植物 1 的进样量在 25 ~ 45 mg 时 TC 含量呈增长趋势,进样量在 45 ~ 55 mg 时 TC 含量趋于平稳,进样量大于 55 mg 时 TC 含量出现明显升降。植物 2 的进样量在 25 ~ 45 mg 时 TC 含量呈增长趋势,进样量在 45 ~ 75 mg 时 TC 含量趋于平稳,进样量大于 75 mg 时 TC 含量呈继续增长趋势。

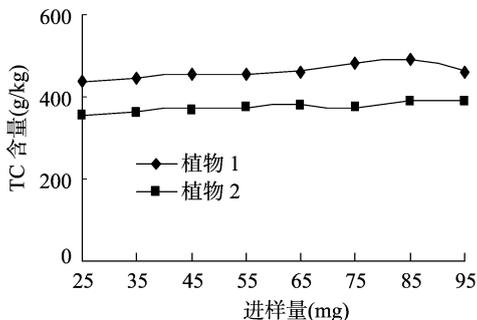


图 1 不同进样量的 TC 含量

由表 1 可知,植物 1 进样量为 25 ~ 55 mg、植物 2 进样量为 25 ~ 75 mg 时,检测峰正常;植物 1 进样量为 65 ~ 95 mg、植

物 2 进样量为 85 ~ 95.0 mg 时,检测峰异常,峰顶呈平顶。TC 的量(mg) = 进样量(mg) × 样品 TC 含量(g/kg)/1 000 计算,植物 1 进样量 65 mg 的 TC 的量为 30.35 mg,植物 2 进样量 85 mg 的 TC 的量为 32.95 mg。可见样品进样量偏大,TC 量大于 30 mg 时的检测峰异常,这是因为待测气体浓度高出检测器量程^[21]。所以植物 1 可选用进样量范围为 25 ~ 55 mg,植物 2 可选用进样量范围为 25 ~ 75 mg。由表 1 还可知,植物 1、植物 2 进样量小于 45 mg 的 TC 含量偏小,且 CV 随着进样量增加有降低趋势;植物 1 进样量为 45 ~ 55 mg,植物 2 进样量在 45 ~ 75 mg 范围内的 TC 含量的 CV 小于 1%,说明植物 1 进样量为 45 ~ 55 mg 时,植物 2 进样量在 45 ~ 75 mg 时的精密密度高于进样量小于 45 mg 时。

综上可知,植物样品的 TC 量大于 30 mg 时,则超出检测器量程。植物 1 进样量在 45 ~ 55 mg 之间,植物 2 进样量在 45 ~ 75 mg 之间,样品代表性强,检测结果趋于稳定,精密密度高,是适宜进样量。植物 2 的 TC 含量低于的植物 1 的,植物 2 适用的进样量范围大于植物 1,但进样量在 45 ~ 55 mg 范围,同时适用植物 1、植物 2。

2.2 不同进样量的 IC 含量测定

由表 2 可知,植物 1、植物 2 以 25、35、45、55、65、75、85、95 mg 进样量加入 25% 磷酸 0.5 mL,测得 IC 含量均为 0,说明植物 1、植物 2 不含碳酸盐,TC 含量 = TOC 含量。由于 45 ~ 55 mg 进样量有一定的代表性,所以本试验建议测定 IC 含量可采用的进样量为 45 ~ 55 mg。

表 1 不同进样量的 TC 含量及检测状态 (n=3)

进样量 (mg)	植物 1					植物 2				
	TC 含量 (g/kg)	TC 的量 (mg)	标准差 (g/kg)	CV (%)	检测状态	TC 含量 (g/kg)	TC 的量 (mg)	标准差 (g/kg)	CV (%)	检测状态
25	434.21	10.86	13.06	3.01	正常	356.67	8.92	6.20	1.74	正常
35	448.73	15.71	9.11	2.03	正常	368.15	12.89	6.81	1.85	正常
45	456.65	20.55	2.11	0.44	正常	372.14	16.75	3.16	0.85	正常
55	458.70	25.23	4.45	0.97	正常	374.56	20.60	1.95	0.52	正常
65	466.92	30.35	9.04	1.93	平顶峰	378.20	24.58	3.03	0.43	正常
75	479.94	36.00	10.97	2.29	平顶峰	376.80	28.26	6.71	0.81	正常
85	492.63	41.87	12.62	2.56	平顶峰	387.61	32.95	8.71	2.25	平顶峰
95	466.56	44.32	14.21	3.05	平顶峰	394.01	37.43	9.35	2.37	平顶峰

表 2 植物不同进样量测定 IC 的结果 (n=3)

样品	不同进样量下的 IC 含量 (g/kg)								
	25 mg	35 mg	45 mg	55 mg	65 mg	75 mg	85 mg	95 mg	
植物 1	0	0	0	0	0	0	0	0	
植物 2	0	0	0	0	0	0	0	0	

2.3 标准曲线及线性范围

由图 2 可知,以绝对碳含量(mg)为 X 轴,峰面积为 Y 轴,得到 TC 标准曲线 $Y = 0.1352X - 132.53$, 相关系数 $r^2 = 0.9998$ 。葡萄糖取 5 ~ 80 mg 时,TC 量为 1.82 ~ 29.12 mg,检测峰正常,回归方程 $Y_2 = 133.7X + 77.43$ ($r^2 = 0.999$),线性良好;葡萄糖取 5 ~ 90 mg 时,TC 量为 1.82 ~ 32.76 mg,回归方程 $Y_1 = 128.7X + 127.7$ ($r^2 = 0.995$),线性欠佳。其中,葡萄糖为 90 mg,TC 量为 32.76 mg,检测峰异常。由图 3 可知,以绝对碳含量为 X 轴,峰面积为 Y 轴,碳酸氢钠取 5 ~

205 mg 时,IC 量为 0.715 ~ 29.315 mg,检测峰正常,回归方程 $Y_2 = 108.5X + 56.30$ ($r^2 = 0.999$),线性良好;碳酸氢钠取 5 ~ 245 mg,IC 量为 0.715 ~ 32.76 mg,回归方程 $Y_1 = 105.5X + 87.15$ ($r^2 = 0.998$),线性降低。碳酸氢钠 245 mg,IC 量为 32.76 mg 时,检测峰异常。综上可知,TC 量在 1.82 ~ 29.12 mg,IC 量在 0.715 ~ 29.315 mg 时,碳含量(mg)和峰面积线性良好,检测准确性高。

2.4 方法的精密密度与准确度

由表 3 可知,TC 的回收率为 98.07% ~ 99.23%,RSD 小

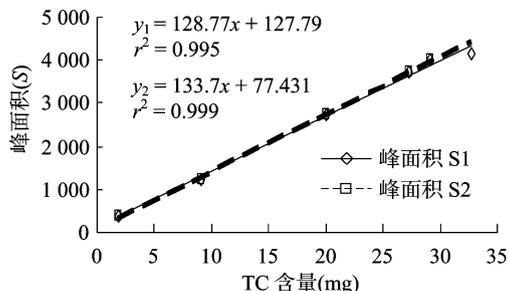


图2 TC的标准曲线

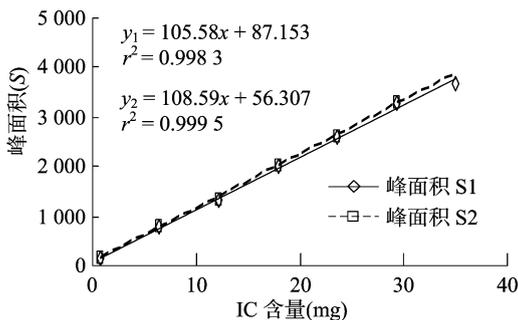


图3 IC标准曲线

表3 植物1样品加标回收率及RSD

指标	加标量 (mg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
TC	1	98.07	2.15
	5	98.97	1.82
IC	1	99.23	2.05
	5	98.54	2.39

于3%。IC的回收率为98.54%~99.23%，RSD小于3%。说明检测方法具有良好的精密性与准确度。

2.5 不同类型植物样品的检测

由表4可知,19个植物样品的TC含量为117.2~523.67 g/kg,包含了高、中、低TC含量样品。19个植物样品包含了乔木、灌木、草植物的叶、枝、皮、干、根器官样品及凋落物样品。19个植物样品测定TC的检测峰正常,CV均小于3%,精密度良好;19个植物样的IC均为0,说明19个不同类型植物样均未检出碳酸盐,所以植物TC含量=TOC含量,这与“2.1”所述一致。

采取“2.2”节所述进样量测定,19个样品均未超出线性范围,其中TC含量最高的马尾松叶的TC量为28.80 mg。本试验提出的进样量适用于多类型植物。从表4可知,不同树种的TOC含量经比较表现如下规律针叶树>阔叶树>灌木>草本>凋落物。

3 结论

植物样品进样量在45~55 mg(即50 mg+5 mg)之间,可克服样品不均匀等干扰,有一定的代表性,测定结果精密性与准确性良好,能满足检测需求。植物光合作用过程将大量的CO₂转化为有机碳,植物从土壤吸收极其微量的无机碳参与生长代谢。所以植物样品IC为0,TC含量=TOC含量。本试验采用针叶、阔叶、灌木、草本的不同器官及凋落物等多类样品所测得TOC含量在117.20~523.67 g/kg,包含TOC含

表4 不同类型植物样品的TC、IC含量(n=3)

样品号	样品	TC含量(g/kg)		RSD (%)	IC含量(g/kg)	TOC含量(g/kg)
		平均值	标准差			
1	马尾松叶	523.67	6.61	1.26	0	523.67
2	马尾松枝	482.87	5.69	1.18	0	482.87
3	马尾松皮	506.40	3.39	0.67	0	506.40
4	马尾松干	495.93	4.62	0.93	0	495.93
5	马尾松根	470.70	5.61	1.19	0	470.70
6	米老排叶	500.47	4.69	0.94	0	500.47
7	米老排枝	478.00	2.86	0.60	0	478.00
8	米老排皮	441.67	9.74	2.21	0	441.67
9	米老排干	485.13	2.68	0.55	0	485.13
10	米老排根	474.87	8.64	1.82	0	474.87
11	灌木叶	472.77	7.53	1.59	0	472.77
12	灌木枝	481.00	4.38	0.91	0	481.00
13	灌木根	448.30	1.84	0.41	0	448.30
14	草叶	414.57	4.46	1.08	0	414.57
15	草根	427.20	7.74	1.81	0	427.20
16	凋落物1	435.63	4.07	0.93	0	435.63
17	凋落物2	387.75	2.05	0.53	0	387.75
18	凋落物3	301.90	6.18	2.05	0	301.90
19	凋落物4	117.20	1.41	1.21	0	117.20

量高、中、低样品,TOC含量在1.82~29.12 mg范围内,线性良好。由TC的量(mg)=进样量×样品TC含量(g/kg)计算,TC(TOC)含量580 g/kg植物样品进样量50 mg时的TC量为29 mg,在线性范围内,而植物TOC含量通常高达550 g/kg^[22],所以50 mg+5 mg的进样量适用于植物TOC含量的测定,且没有超出线性范围。

不同树种TOC含量大小所呈现的规律为针叶树>阔叶树>灌木>草本>凋落物,与有关研究结果^[22-23]一致。本试验提出的TOC分析仪测定植物TOC含量的方法准确可靠,为实验室日常检测分析植物碳素提供指导参考。

4 讨论

植物TOC含量多在200~550 g/kg之间^[22],进样量大,则可能出现待测气体浓度易超出仪器检测量程的问题。因此,植物TOC含量的适宜进样量为50 mg+5 mg,远小于测定土壤、污泥TOC含量所用的100~250 mg进样量^[9,16-17]。土壤的TOC含量低,多在50 g/kg以下,进样量小,峰面积小,易受基线波动影响,进样量达到一定量才有利于避免检测干扰,保证检测稳定。可见,植物与土壤2类样品碳素含量差异较大,进样量的选择也不同。

参考文献:

- [1] 沈彪,党坤良,武朋辉,等. 秦岭中段南坡油松林生态系统碳密度[J]. 生态学报,2015,35(6):1798-1806.
- [2] 齐光,王庆礼,王新闯,等. 大兴安岭林区兴安落叶松人工林植被碳储量[J]. 应用生态学报,2011,22(2):273-279.
- [3] 黄松殿,吴庆标,廖克波,等. 观光木人工林生态系统碳储量及其分布格局[J]. 生态学杂志,2011,30(11):2400-2404.
- [4] 王效科,冯宗炜,欧阳志云. 中国森林生态系统的植物碳储量和碳密度研究[J]. 应用生态学报,2001,12(1):13-16.

付宇阳,高立鹏,白云峰,等. 山羊乳成分分析及变化规律[J]. 江苏农业科学,2017,45(9):158-162.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.044

山羊乳成分分析及变化规律

付宇阳^{1,2},高立鹏²,白云峰^{1,2},杨丽²,严少华²

(1.南京农业大学动物科技学院,江苏南京 210095; 2.江苏省农业科学院六合动物科学基地,江苏南京 210014)

摘要:为研究山羊产后0~9周乳中营养物质含量及变化规律,将试验动物健康无病的波杂母羊(波尔山羊×徐淮山羊)分为不同胎次(2~5胎)、不同泌乳周(0~9周),随机采集116头份泌乳期在0~9周的山羊乳,并对100份乳中的蛋白质、灰分、干物质、脂肪、乳糖、氨基酸、矿物质含量及变化规律进行分析。结果表明:羊乳中蛋白质、灰分、干物质、脂肪、氨基酸、矿物质含量整体上随泌乳周龄的增加呈现下降趋势,且产后0周各种营养物质(除乳糖)的含量显著高于其他各周($P < 0.05$);乳糖含量在1周后出现显著下降趋势($P < 0.05$);所测的17种氨基酸中,谷氨酸的含量最高,其次是脯氨酸、亮氨酸;所测的6种矿物质中,钙、磷含量较为丰富,4种微量元素的含量排序为锌>铁>铜>锰。由此可见,山羊乳中营养物质含量随泌乳期的延长呈现规律变化,这就为泌乳期山羊泌乳生理的研究提供了理论依据,并为羔羊断奶策略和补饲料的生产提供了一定的指导意义。

关键词:波杂山羊;羊乳;营养成分;变化规律

中图分类号: S827.4⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)09-0158-05

随着养羊业向现代化、集约化、规模化的转变,养殖过程中出现了许多问题,其中初生羔羊死亡率高是制约当前山羊饲养经济的一个主要问题^[1]。据统计,羔羊死亡率最高可达到38.4%^[2-3],而缺乳饥饿是引起羔羊死亡的一个重要因

素,因此近年来有关山羊乳成分、羔羊代乳粉和早期开口料的研究成为热点之一。众所周知,羔羊代乳粉及开口料的配制都是以羊乳中营养物质含量为基础的,而乳成分因受到品种、环境、胎次、营养水平、饲养条件等因素的影响不尽相同^[4]。买买提伊明·巴拉提等研究表明,初乳中蛋白质、脂肪、乳糖、矿物质、维生素的含量均显著高于常乳^[5]。马友记等研究表明,绵羊乳中蛋白质、非脂固形物含量和酸度均呈现前期快速下降、中期减缓下降、后期缓慢上升的趋势,乳糖则呈现先缓慢上升后下降的趋势^[6]。Menéndez-Buxadera等研究5163份山羊乳表明,山羊乳中的蛋白质、脂肪、干物质含量与泌乳日龄存在负相关^[7]。在乳成分变化规律的研究中,有关绵羊产后不同周龄乳成分变化规律的研究较多^[8-9],而有关山羊

收稿日期:2016-06-21

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号:CX(15)1003];公益性行业(农业)科研专项(编号:201203050-4)。

作者简介:付宇阳(1992—),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事家畜营养生态学研究。E-mail:1263162896@qq.com。

通信作者:白云峰,博士,研究员,硕士生导师,主要从事家畜营养生态学研究。Tel:(025)57686106;E-mail:blinkeye@126.com。

[5]刘华,雷瑞德.我国森林生态系统碳储量和碳平衡的研究方法及进展[J].西北植物学报,2005,25(4):835-843.

[6]张全军,于秀波,钱建鑫,等.鄱阳湖南矶湿地优势植物群落及土壤有机质和营养元素分布特征[J].生态学报,2012,32(12):3656-3669.

[7]郭泉水,康义,赵玉娟,等.三峡库区消落带氮磷钾、pH值和有机质变化[J].林业科学,2012(3):7-10.

[8]鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000.

[9]庞奖励,张健,黄春长. High TOC II 分析仪快速测定土壤和黄土样品中的有机碳[J].分析仪器,2003(1):34-37.

[10]刘凤枝.农业环境监测实用手册[M].北京:中国标准出版社,2001.

[11]郝冠军,黄懿珍,赵晓艺,等.重铬酸钾外加热法测定土壤有机质的不确定度评定[J].上海农业学报,2011,27(3):103-109.

[12]李小涵,李富翠,王朝辉.影响TOC有机碳分析仪测定土壤碳含量的因素[J].分析仪器,2011(5):8-12.

[13]王戎,彭辉,路神通,等.总有机碳测定仪TOC-5000A与Aurora 1030W性能的比较[J].中国环境监测,2008,24(6):52-56.

[14]徐涛,高玉成,叶振忠,等.水质TOC分析仪器的现状及其检

测技术的新进展[J].仪器仪表学报,2002(增刊3):224-227.

[15]施银桃,夏东升,李海燕,等.总有机碳的测定及其在染料废水监测中的应用[J].中国环境监测,2003,4(19):39-42.

[16]余天,邱忠平,付春霞,等.填埋垃圾中TOC含量的测定方法优化[J].环境工程学报,2012,6(9):3313-3317.

[17]卢宝光,陈婷婷.城市污水厂脱水污泥中TOC含量的测定[J].中国给水排水,2006,22(2):87-89.

[18]王秀萍.总有机碳分析仪及其常见故障的排除[J].实验技术与管理,2008,25(8):80-82.

[19]杨丹,潘建明.总有机碳分析技术的研究现状及进展[J].浙江师范大学学报(自然科学版),2008,31(4):441-444.

[20]汤晓,黄绪光.用TOC分析仪测定复混肥料中有机质的含量[J].高师理科学刊,2006,26(2):57-59.

[21]许文.仪器检出限和方法检出限[J].地质实验室,1993,9(4):244-248.

[22]邓帷她,包维楷,辜彬,等.陆生高等植物碳含量及其特点[J].生态学杂志,2007,26(3):307-313.

[23]涂洁,刘琪璟.亚热带红壤丘陵区湿地松人工林生态系统碳素贮量与分布研究[J].江西农业大学学报,2007,29(1):48-54.