

王 星,孙沙沙,王桂红,等. 土壤水溶性有机碳的高锰酸钾氧化比色法测定研究[J]. 江苏农业科学,2018,46(16):246-249.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.16.059

土壤水溶性有机碳的高锰酸钾氧化比色法测定研究

王 星¹, 孙沙沙¹, 王桂红¹, 王萍萍¹, 郭 振¹, 焦克强¹, 段建军², 王小利¹

(1. 贵州大学农学院, 贵州贵阳 550025; 2. 贵州大学烟草学院/贵州省烟草品质研究重点实验室, 贵州贵阳 550025)

摘要:采用高锰酸钾氧化比色法测定土壤水溶性有机碳(WSOC)。首先确定了比色测定的条件(比色波长和显色时间),并对土壤水溶性有机碳测定的高锰酸钾氧化比色法与 TOC 仪器法结果进行相关性分析。结果表明,高锰酸钾氧化比色法在测定 WSOC 值时,波长可选择在 490 nm 和 525 nm,显色在 2 h 即可;高锰酸钾氧化比色法测定 WSOC 值与 TOC 仪器法的测定结果没有显著性差异,可以用高锰酸钾比色法测定 WSOC,虽然高锰酸钾氧化比色法相对于 TOC 仪器法的测定结果较低,但是与 TOC 仪器法测定结果有着良好的线性关系,乘以校正系数 1.28 即可为 TOC 仪器法测定值。

关键词:水溶性有机碳;高锰酸钾氧化比色法;土壤

中图分类号: S153.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)16-0246-03

水溶性有机碳(water-soluble organic carbon, 简称 WSOC)通常是指能通过 0.45 μm 微孔滤膜的水溶性有机物质^[1],是陆地生态系统极为活跃的有机碳组分,虽然它在土壤含量很低,一般不超过 200 mg/kg^[2],但容易被土壤微生物吸收和利用^[3],对调节土壤阳离子淋失、土壤中有机和无机物质的转化、迁移和降解也起到重要的作用^[4-6],因此,土壤水溶性有机碳的测定已成为土壤化学性质分析的一个重要项目。

目前,WSOC 的测定方法主要有:重铬酸钾-浓硫酸外加热容量法(湿氧化法)^[7-8]、总有机碳测定仪(TOC)法测定^[9]。湿氧化法由于不能保证样品完全氧化,并且测定所需时间长,很难消除铬和强酸,测定结果误差较大^[10];干烧法有机碳氧化所需温度高,仪器比较昂贵,并且测定之前须对提取液蒸干,操作复杂、费时,整体分析运行成本偏高^[11-12]。因此,找到一种廉价、操作简单、具有一定精度的 WSOC 测定方法对 WSOC 的研究具有重要意义。

WSOC 是一种活性有机碳,目前,土壤活性有机碳常用的测定方法是高锰酸钾氧化比色法^[13-14],即根据土壤与高锰酸钾作用后高锰酸钾的消耗量来计算土壤活性有机碳的含量。本研究在活性有机碳测定的基础上,通过分析高锰酸钾比色液吸收曲线、反应时间、标准曲线的制作等因素,以期创建一种准确、简单、方便的 WSOC 测定方法。

1 原理

活性有机碳高锰酸钾氧化法测定的具体步骤^[15]:取含有

15 mg 碳土壤样品于离心管中并加入 25 mL 的 333 mmol/L 高锰酸钾,振荡或静置一定时间,离心后取上清液用去离子水以 1:250 稀释,在分光光度计 565 nm 下测定稀释样品的吸光度,由不加土壤的空白对照与土壤样品的吸光长之差,计算出高锰酸钾浓度的变化,并进而计算出氧化的碳量(氧化过程中高锰酸钾浓度变化 1 mmol/L 可消耗 9 mg 碳^[16]),而土壤中水溶性有机碳的含量一般不超过 200 mg/kg,根据假设,在氧化的过程中高锰酸钾浓度变化 1 mmol/L 可消耗 9 mg 碳,为此本研究采用 4 mmol/L 的高锰酸钾氧化水溶性有机碳,从而测定出水溶性有机碳的含量。以草酸溶液、水杨酸溶液为标准物质做参比,土壤样品分别采用高锰酸钾氧化比色法和 TOC 进行测定,并进行相关统计分析,对新方法进行评价。

$$\text{计算公式: } \text{WSOC}(\text{mg/g}) = \frac{9 \cdot B \cdot V_1 \cdot V_2}{1000 \cdot V_3 \cdot m}$$

式中: B 为高锰酸钾浓度变化值(mmol/L),浓度变化值通过查标准曲线确定; V_1 为比色液的体积(mL);9 为高锰酸钾氧化碳的比例系数; V_2 为 WSOC 浸提的水的体积(mL); V_3 为定容时使用的离心上清液的体积(mL); m 为烘干土样质量(g)。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

4 mmol/L 的高锰酸钾溶液。由于高锰酸钾自身氧化性较强,与还原性物质易发生反应,例如空气中的尘埃及氨等还原性物质^[17],影响溶液的稳定性。另外,高锰酸钾溶液见光易分解,很难长期稳定保存,所以本实验使用的高锰酸钾溶液均为现配现用,并避光保存。所用水均为蒸馏水。吸光度的测量和波长的扫描均采用分光光度计。

2.2 试验方法

2.2.1 高锰酸钾比色波长和反应时间的确定 配制 4 mmol/L 的高锰酸钾溶液 100 mL,吸取 5 mL 于 100 mL 容量瓶用蒸馏水定容;定容后的溶液在 450~600 nm 波长范围内扫描(1 cm 比色杯),然后以波长为横坐标,吸光度为纵坐标

收稿日期:2017-04-17

基金项目:国家自然科学基金(编号:31360503,41361064);贵州大学研究生创新基金(编号:2016031)。

作者简介:王 星(1990—),女,山东单县人,硕士研究生,研究方向为土壤化学与环境。E-mail:279265518@qq.com。

通信作者:段建军,博士,副教授,研究方向为土壤碳循环、烟草营养与施肥。E-mail:djjwxl@126.com。

作图得到高锰酸钾的吸收曲线,曲线描述了高锰酸钾对不同波长光的吸收能力。

取 0.90、1.35 mg/L 的草酸溶液分别与高锰酸钾溶液反应,每 30 min 测定吸光度,直至反应完全,绘制在室温条件下比色测定结果与显色时间的关系图,从而确定显色时间。

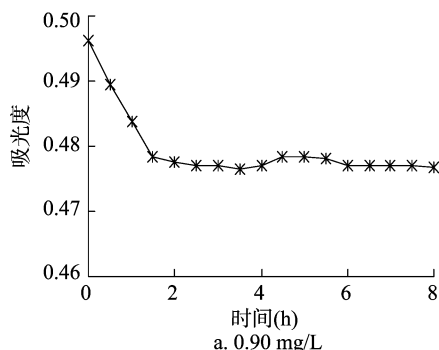
2.2.2 高锰酸钾标准曲线的制作 首先配制 4 mmol/L 的高锰酸钾标准溶液,从标准溶液中吸取 3、4、5、6、7、8 mL 标准溶液转移至 100 mL 容量瓶中,并用蒸馏水定容(对应的浓度分别为 0.12、0.16、0.20、0.24、0.28 mmol/L),溶液同“2.2.1”节比色测定。以吸光度为横坐标,高锰酸钾浓度为纵坐标制作标准曲线。

3 结果与分析

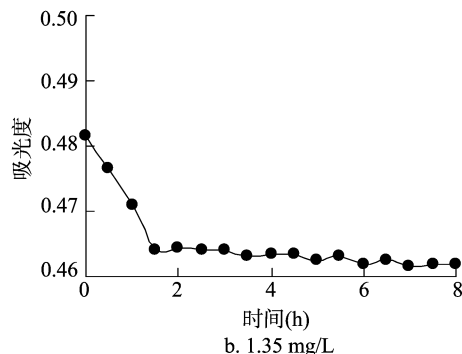
3.1 高锰酸钾氧化比色法的吸收曲线和反应时间

同一物质的吸收曲线随波长的变动而变动,应取吸光度最大时对应的波长,此时比色更精确。本试验中 4 mmol/L 高锰酸钾的吸收曲线见图 1。从图 1 可以看出,在 480 nm ~ 530 nm 处出现 2 个吸收峰,其中在 490 nm 和 525 nm 吸收值相差不大,因此在比色的时候,可以选择在 490 nm、525 nm 处进行测定。

待测液与 4 mmol/L 高锰酸钾溶液的反应时间对于比色



a. 0.90 mg/L



b. 1.35 mg/L

图2 高锰酸钾氧化比色吸光值与时间关系

为进一步确定显色时间,在 0.5、1、1.5、2、8 h 测定 2 种不同浓度待测溶液的水溶性碳的值,结果如表 1 所示,在 0.5、1 h 时,2 种待测液测定值比标准值小,并且相差比较大,可能是反应时间太短,样品反应不是很完全;而在 1.5、2、8 h

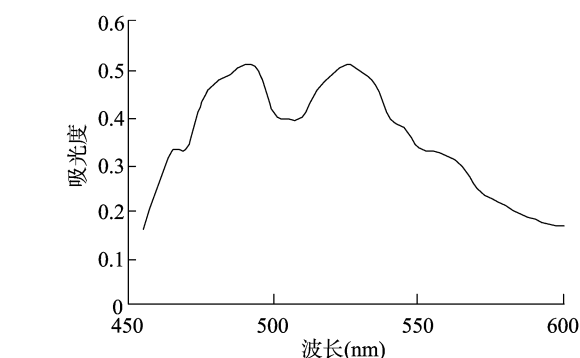


图1 高锰酸钾的吸收曲线

测定结果也有很大影响,如果反应时间太短,待测液反应不完全,造成结果偏低;反应时间太长,已经稳定的颜色就可能会褪去,导致结果偏高。由于水溶性有机碳的含量比较低,所以要保证待测液的量完全被高锰酸钾所氧化,在本试验中 4 mmol/L 的高锰酸钾溶液理论上最多消耗 2.16 mg 的 C。配制 0.90 mg/L、1.35 mg/L 的草酸溶液反应与高锰酸钾的反应时间见图 2。

由图 2 可见,0.90、1.35 mg/L 的草酸溶液分别与高锰酸钾反应在 0 ~ 2 h 内吸光度均呈下降趋势;在 2 ~ 8 h 内,2 种溶液吸光度基本保持稳定,差异不显著($P < 0.05$)。

表 1 不同时间下可溶性碳的测定值

样品(浓度)	0.5 h		1 h		1.5 h		2 h		8 h	
	平均值 (mg/L)	回收率 (%)	平均值 (mg/L)	回收率 (%)	平均值 (mg/L)	回收率 (%)	平均值 (mg/L)	回收率 (%)	平均值 (mg/L)	回收率 (%)
草酸(0.90 mg/L)	0.38 ± 0.01	42.22	0.60 ± 0.02	66.66	0.80 ± 0.01	88.88	0.83 ± 0.01	92.22	0.85 ± 0.01	94.44
草酸(1.35 mg/L)	0.86 ± 0.03	63.70	0.96 ± 0.05	71.11	1.33 ± 0.03	98.52	1.35 ± 0.08	100.00	1.36 ± 0.07	101.00

注:平均值为 C 浓度,回收率指测量值占标准值的百分数。

3.2 不同种类有机碳化合物高锰酸钾氧化比色法与 TOC 仪器法测定结果的比较

分别配制 0.45、0.90、1.35 mg/L 的草酸溶液、水杨酸溶液比色测定(每个浓度梯度设置 10 个平行),并与理论含碳值和 TOC 仪器法测定结果进行比较分析。

表 2 结果显示,TOC 仪器法测定 6 种样品的测定结果均高于高锰酸钾氧化比色法的测定结果,高锰酸钾氧化比色法测定的样品回收率小于 TOC 仪器法测定结果,这说明 TOC 仪

器法对有机碳氧化得更完全。高锰酸钾氧化比色测定结果和 TOC 仪器法测定结果之间呈极显著相关性,与 TOC 仪器法测定结果的相对偏差相比,高锰酸钾氧化比色法的相对偏差更大,这说明 TOC 仪器法更加稳定,因此当测量精确度要求不高的时候,也可采用高锰酸钾氧化比色法测定水溶性有机碳。并且从表 2 可以看出,高锰酸钾氧化比色测定的回收率都高于 80%,同种浓度的草酸和水杨酸相比,水杨酸的回收率都高于草酸。

表 2 不同浓度的草酸和水杨酸高锰酸钾氧化比色测定与 TOC 仪器法测定结果比较

样品(浓度)	高锰酸钾氧化比色法		TOC 仪器法	
	平均值 (mg/L)	回收率 (%)	平均值 (mg/L)	回收率 (%)
草酸(0.45 mg/L)	0.38 ± 0.07	84.44	0.41 ± 0.01	91.11
草酸(0.90 mg/L)	0.75 ± 0.05	83.33	0.80 ± 0.02	88.88
草酸(1.35 mg/L)	1.15 ± 0.08	85.19	1.18 ± 0.07	87.40
水杨酸(0.45 mg/L)	0.42 ± 0.07	93.33	0.42 ± 0.01	93.33
水杨酸(0.90 mg/L)	0.75 ± 0.06	83.33	0.82 ± 0.02	91.11
水杨酸(1.35 mg/L)	1.24 ± 0.07	91.85	1.25 ± 0.06	92.60

3.3 WSOC 高锰酸钾氧化比色法测定与 TOC 测定结果的比较

以贵州普定县陈家寨喀斯特小流域为研究区域,在耕地、果园、荒草地、灌木林地和人工林这 5 种土地利用方式下各取 9 个土壤样品,共计 45 个样品,称取 5 g(干质量)土样,加入

2 400 mL 蒸馏水,于常温下振荡 30 min,4 000 r/min 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 的滤膜,浸提液中有有机碳采用高锰酸钾氧化比色法测定。高锰酸钾氧化比色法测定结果和 TOC 仪器法测定结果比较见表 3。

高锰酸钾氧化比色法测定 45 个 WSOC 含量在 0.02 ~ 0.4 mg/g 之间,TOC 仪器法的测定结果为 0.04 ~ 0.56 mg/g。2 种方法测定的 45 个土样水溶性有机碳含量的高低变化基本一致,但 TOC 仪器法的测定水溶性有机碳含量的平均值高于高锰酸钾氧化比色法测定的结果,这可能是因为 TOC 高温燃烧把水溶性有机碳氧化得更完全。高锰酸钾氧化比色法的变异系数值为 61.53%,高于 TOC 测定的变异系数值。在配对样品的 *t* 检验方面,二者的相关性高达 0.941,重复取样的显著性 *P* > 0.05,说明 2 种方法测定的结果不存在显著性差异,具有良好的一致性。应用线性方程拟合高锰酸钾氧化比色法和 TOC 法所测的土壤水溶性数据,发现二者线性拟合较好(图 3)。

表 3 WSOC 高锰酸钾氧化法与 TOC 仪器法的测定结果比较

方法	平均值 (mg/g)	最大值 (mg/g)	最小值 (mg/g)	标准偏差 (mg/g)	变异系数 (%)	相关系数	<i>P</i> 值
高锰酸钾氧化比色法	0.13	0.40	0.02	0.08	61.53	0.941	0.022
TOC 仪器法	0.17	0.56	0.04	0.10	58.82		

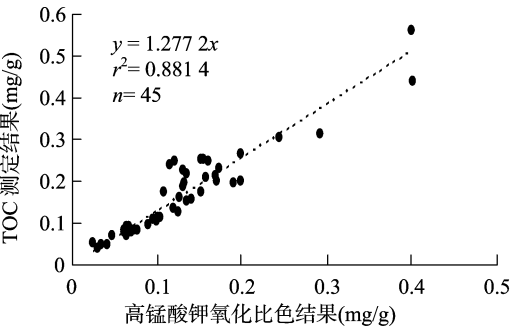


图 3 土壤水溶性有机碳高锰酸钾氧化比色法与 TOC 仪器法测定结果之间的相关性

高锰酸钾氧化比色法测定的 WSOC 结果偏低,可以通过图 3 线性方程的关系进行矫正,即高锰酸钾氧化比色法测定的 WSOC 结果乘以 1.28 等于 TOC 仪器法的测定结果。

4 讨论与结论

借鉴土壤活性有机碳的高锰酸钾氧化比色法,探索并确定了土壤水溶性有机碳的高锰酸钾氧化比色法,在测定 WSOC 值时,波长可选择 490 nm 和 525 nm,显色在 2 h 即可。已知碳浓度的有机化学试剂与高锰酸钾氧化比色时,相同浓度的水杨酸比草酸的回收率更高,这可能是由于含脂肪链的草酸与高锰酸钾反应没有水杨酸敏感,但是不同浓度的草酸和水杨酸与高锰酸钾氧化比色得到的含碳值和其理论的含碳值相差不大,占理论值的 80% 以上,这也说明氧化的过程中高锰酸钾浓度变化 1 mmol 所消耗 9 mg 碳的假设在水溶性有机碳的测定中也是成立的。但是土壤中水溶性有机碳主要包括脂肪酸、芳香酸、氨基酸、单糖、低聚糖和低分子量的富里酸等,如果不同的土壤组成差异比较大的话,采用该方法就可能存在一定偏差。通过配对样品的 *t* 检验得知,高锰酸钾氧化

比色法测定 WSOC 的值与 TOC 仪器法的测定结果不具有显著性差异,说明可以用高锰酸钾氧化比色法测定 WSOC,虽然相对于 TOC 仪器法的测定结果较低,但是与 TOC 仪器法的测定结果有着良好的线性关系,乘以矫正系数 1.28 即为 TOC 仪器法的测定值。由于不同研究者采用土壤样品的类型和数量不同、土壤溶液的浸提方法不同,造成转换方程式也会不同,相应的矫正系数也会出现差别。尽管本研究的研究区域具有一定的代表性,土壤样品数量也较多,由于仍局限于某个区域不够系统化,因此需更多区域的土壤样品来进行检验,以不断修正转换方程式和参数。

参考文献:

[1] 李 岩,方 晰,项文化,等. 湘中丘陵区 4 种森林土壤水溶性有机碳含量及其与土壤养分的关系[J]. 土壤通报,2014,45(6): 1483 - 1490.

[2] 李 玲,仇少君,刘京涛,等. 土壤溶解性有机碳在陆地生态系统碳循环中的作用[J]. 应用生态学报,2012,23(5):1407 - 1414.

[3] Lefroy R D B, Blair G J, Strong W M. Changes in soil organic matter with cropping as measured by organic C fractions and ¹³C natural isotope abundance[J]. Plant and Soil,1993,156:399 - 402.

[4] 俞元春,何 晟,李炳凯,等. 杉林土壤溶解有机碳吸附及影响因素分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2005,29(2): 15 - 18.

[5] 潘业田,郝凯婕,张翠翠,等. 川西亚高山云杉低效林林窗改造下土壤水溶性有机碳的季节动态[J]. 四川林业科技,2016,37(1): 27 - 32.

[6] 徐宁泽,赵光影,臧淑英,等. 小兴安岭沼泽土壤溶解性有机碳含量变化特征[J]. 湿地科学,2016,14(1):7 - 11.

[7] 银 莲,徐星凯,景元书. 2 种方法测定溶解性有机碳和总氮含量比较研究[J]. 环境科学与技术,2015,38(9):93 - 97.

何坚坚, 庞 博, 张鹏岩, 等. 区域耕地复种指数时空差异测算及可挖掘潜力分析——以中原经济区为例[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(16): 249–255.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.16.060

区域耕地复种指数时空差异测算及可挖掘潜力分析 ——以中原经济区为例

何坚坚, 庞 博, 张鹏岩, 闫宇航, 岑云峰

(河南大学环境与规划学院, 河南开封 475004)

摘要: 耕地复种指数是反映耕地利用程度的指标, 分析中原经济区耕地复种指数时空差异及可挖掘潜力对发展农业生产、保障粮食安全具有重要作用。借助 ArcGIS 10.1 和 Stata 14.0 软件, 运用区域差异度量模型、复种潜力指数和空间自相关模型对 2005—2014 年中原经济区复种指数时空差异和驱动力以及可挖掘复种潜力指数的空间分布特征进行研究。主要结论如下: (1) 2005—2014 年中原经济区复种指数整体呈现波动下降的趋势, 在空间尺度上, 耕地复种指数以安徽地区最高, 河南地区次之, 山西地区最低; 而复种指数增长最快的是山东地区, 复种指数年均增长率为 5.55%, 河南地区耕地复种指数所下降, 其复种指数年均下降率为 0.65%, 安徽地区、河北地区和山西地区耕地复种指数变化较为平稳; (2) 自然环境因素对耕地复种指数及复种潜力指数均起着重要的作用, 可挖掘复种潜力指数呈现出西北部可挖掘性高, 而中部、东南部地区可开发利用程度小的趋势; (3) 中原经济区县域可挖掘复种潜力指数表现为空间上的正相关关系和强烈的集聚效应; (4) 中原经济区的产业非农化比重和人口非农化比重对耕地复种指数产生负向作用, 人均家庭纯收入、农业政策和人均经营性耕地面积对耕地复种指数产生正向作用。依据区域耕地复种指数时空差异和可挖掘潜力的特点, 制定相关政策, 从而提高区域耕地复种指数, 保障区域粮食安全。

关键词: 复种指数; 潜力指数; 时空差异; 可挖掘潜力; 中原经济区

中图分类号: F326.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)16-0249-07

粮食是关系国计民生的特殊商品和重要的战略储备资源, 粮食安全是国家安全的重要组成部分^[1-2]。耕地资源是农业生产最基本的物质条件, 耕地数量和质量的直接影响粮食产量^[3], 土地是人类进行生产和生活活动的承载空间^[4-5], 对于人类社会经济发展具有重要意义^[6]。耕地是土

地的精华, 担负着保障国家粮食安全、满足工业化和城市化用地需求以及生态环境建设等功能^[7]。随着我国社会经济的不断发展、城市化进程的不断加快和人口数量的增长, 大量优质耕地资源被侵占。同时, 随着我国人口数量不断增长, 人们生活水平不断提高, 对粮食的需求日益增加^[10-11], 这与耕地减少形成尖锐的矛盾, 严重威胁我国粮食安全和生态安全^[8-9], 人多地少的基本国情和城市的扩张决定了我国必须集约利用土地^[12], 大力提高土地利用效率^[13], 强化耕地数量、质量和生态保护的“三位一体”^[14], 确保我国粮食安全。

近年来, 对粮食安全的研究集中在耕地面积变化的影响, 对复种指数变化及其影响的研究较少^[15]。复种作为我国传统的、重要的农作物种植制度在提高粮食产量和实现耕地集约节约利用方面发挥着不可替代的作用^[16]。研究表明, 我国因复种指数增加的粮食产量对同期粮食增产的贡献率达

收稿日期: 2017-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 41601175); 河南省哲学社会科学规划项目(编号: 2014CJJ016); 河南省科技发展计划项目(编号: 152102310303); 河南省高校科技创新团队支持计划(编号: 16IRTSTHN012)。

作者简介: 何坚坚(1992—), 女, 安徽淮北人, 硕士研究生, 主要从事土地资源管理研究。E-mail: JJHe0401@163.com。

通信作者: 张鹏岩, 博士, 副教授。主要从事资源利用与环境保护研究。E-mail: pengyanzh@126.com。

[8] 李 森, 张世熔, 罗洪华, 等. 不同施肥处理土壤水溶性有机碳含量特征及动态变化[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2): 314–319.

[9] 吕国红, 周广胜, 周 莉, 等. 土壤溶解性有机碳测定方法与应用[J]. 气象与环境学报, 2006, 22(2): 51–55.

[10] 窦 森, 周桂玉, 邵 晨, 等. 土壤提取液中有机碳量测定方法的比较[J]. 东北林业大学学报, 2013, 41(2): 99–101.

[11] 李淑芬, 俞元春, 何 晟. 土壤溶解性有机碳的研究进展[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 422–429.

[12] 盛 浩, 宋迪思, 王翠红, 等. 土壤溶解性有机碳四种测定方法的对比和转换[J]. 土壤, 2015, 47(6): 1049–1053.

[13] Blair G J, Lefroy R D B, Lisle L. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management

index for agricultural systems[J]. Australian Journal of Agricultural Research, 1995, 46(7): 1459–1466.

[14] 赵亚南, 柴冠群, 张珍珍, 等. 稻麦轮作下紫色土有机碳活性及其对长期不同施肥的响应[J]. 中国农业科学, 2016, 49(22): 4398–4407.

[15] 于 荣, 徐明岗, 王伯仁. 土壤活性有机质测定方法的比较[J]. 土壤肥料, 2005(2): 49–52.

[16] Tirol – Padre A, Ladha J K. Assessing the reliability of permanganate – oxidizable carbon as an index of soil labile carbon[J]. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(3): 969–978.

[17] 张同英, 王彩霞, 尚杰峰. 影响高锰酸钾标准溶液制备准确性的因素探析[J]. 安徽化工, 2014, 40(3): 97–98.