

余跑兰,肖小军,段彬林,等. 油浴法测定土壤有机质消煮方式的改进研究[J]. 江苏农业科学,2018,46(19):328-330.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.19.083

油浴法测定土壤有机质消煮方式的改进研究

余跑兰^{1,2}, 肖小军¹, 段彬林², 孙惠娟¹, 陈 燕¹, 柳开楼¹, 熊华荣³

(1. 江西省红壤研究所,江西南昌 331717; 2. 江西省余干县环保局,江西上饶 335100;
3. 江西省进贤县张公镇农业技术推广综合站,江西进贤 331717)

摘要:目前测定土壤有机质含量的常用方法为油浴法,但油浴法操作繁琐,易污染空气,且试管不易清洗。针对存在的这些问题,把油浴法消煮方式改为用三角瓶直接在 180 ℃烘箱加热 15 min,通过对土壤标准物质进行检测分析以及和传统油浴法进行比较,结果表明,使用该方法测定的土壤标准样品的有机质含量均在标准值允许范围内,相对误差均小于 1.5%,相对偏差均小于 2.0%,在 0.01 水平下与油浴法差异不显著。该方法准确度较高,重现性好,操作更加安全迅速,适合大批量样品的分析,因此可作为土壤有机质含量测定的一种参考方法。

关键词:土壤有机质;烘箱加热;油浴法;消煮;方法改进

中图分类号: S153.6⁺21 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)19-0328-03

土壤有机质包括各种动植物残体以及微生物及其生命活动的各种有机产物,含有丰富的营养元素,土壤有机质含量的多少,是土壤肥力高低的一个重要指标^[1-2]。所以为了了解土壤肥力情况,精确测定土壤有机质含量显得非常重要。土壤有机质含量测定方法有很多,主要有二氧化碳法(干烧法和湿烧法)、灼烧法和化学氧化法,以及后来发展的土壤有机质光谱法,由于二氧化碳法和灼烧法需要一些特殊仪器设备,而光谱法没有统一的测定标准,且光谱仪价格高,一般实验室不采用光谱法^[3-4]。目前国内常用的测定方法是重铬酸钾氧化容量法中的油浴法^[5-6],基本原理是用氧化剂重铬酸钾氧化有机碳,剩余的氧化剂用标准硫酸亚铁回滴,从消耗的氧化剂来计算有机碳量。但油浴法操作繁琐,温度不好控制,容易造成环境污染,且试管不易清洗,消煮液转移过程也可能产生损耗^[7]。因此,本研究参考总结前人研究结果^[8-11],针对常用方法存在的一些问题,经多次试验,利用三角瓶直接在 180

℃烘箱加热 15 min 进行优化改进,不仅操作简单、易控制,而且准确、快速,适合大批量样品的分析。

1 材料与方法

1.1 仪器设备和试剂

仪器设备为万分之一天平(FR224CN)、电热鼓风干燥箱(DHG-9243BS-Ⅲ,已校准,不确定度 $U=0.7\text{ }^{\circ}\text{C},k=2$)、100 mL 三角瓶、瓷托盘、酸式滴定管。

试剂为 0.8 mol/L 重铬酸钾溶液、1.84 mol/L 浓硫酸、0.2 mol/L 硫酸亚铁标准溶液、0.100 0 mol/L 重铬酸钾标准溶液、邻菲罗啉指示剂。具体的配制见油浴法。

1.2 标准物质

本试验以土壤有效态成分分析标准物质为测试样品,标准物质具体见表 1。

表 1 土壤标准物质

标准物质号	土壤类型	有机质标准值 (g/kg)
GBW07412a	辽宁棕壤	10.0±0.5
GBW07415a	湖北水稻土	33.3±1.0
GBW07416a	江西红壤	7.3±0.5
GBW07458	黑龙江黑土	34.5±1.3
GBW07459	新疆灰钙土	12.7±0.5

收稿日期:2017-05-05
基金项目:国家自然科学基金(编号:41671301);江西省科技支撑项目(编号:20161BBF60111、20161BBF60109)。
作者简介:余跑兰(1986—),女,江西余干人,硕士,助理工程师,从事土壤检测分析和重金属修复研究。E-mail:875855206@qq.com。
通信作者:肖小军,硕士,助理研究员,从事作物育种和栽培研究。
E-mail:xiao850908@163.com。

225-242.
[11] 齐述华,王长耀,牛 铮. 利用温度植被旱情指数(TVDI)进行全国旱情监测研究[J]. 遥感学报,2003,7(5):420-427.
[12] 姚春生,张增祥,汪 潇. 使用温度植被干旱指数法(TVDI)反演新疆土壤湿度[J]. 遥感技术与应用,2004,19(6):473-478.
[13] 张顺谦,卿清涛,侯美亭,等. 基于温度植被干旱指数的四川伏旱遥感监测与影响评估[J]. 农业工程学报,2007,23(9):141-146.
[14] 季国华,胡德勇,王兴玲,等. 基于 Landsat 8 数据和温度-植被指数的干旱监测[J]. 自然灾害学报,2016,25(2):43-52.

[15] 刘星含. 基于 MODIS-TVDI 方法的新疆干旱监测研究[D]. 荆州:长江大学,2015.
[16] Sandholt I, Rasmussen K, Andersen J. A simple interpretation of the surface temperature/vegetation index space for assessment of surface moisture status[J]. Remote Sensing of Environment, 2002, 79(2): 213-224.
[17] 刘 浩. 基于 MODIS 数据的土壤湿度反演研究——以黄河三角洲地区为例[D]. 烟台:鲁东大学,2014.
[18] 段海霞,王素萍,冯建英. 2012 年全国干旱状况及其影响与成因[J]. 干旱气象,2013,31(1):220-229.

1.3 试验步骤

准确称取通过 0.25 mm 孔径筛风干试样 0.050 0 ~ 0.500 0 g(精确 0.000 1 g)于 100 mL 三角瓶中,三角瓶用瓷托盘盛放;准确加入 5 mL 0.8 mol/L 重铬酸钾溶液,再加入 5 mL 浓硫酸,摇匀,在三角瓶口插入一个小漏斗,把瓷托盘放入预先升至 180 ℃ 的烘箱中,此时温度会下降,待烘箱温度再升至 180 ℃ 计时,恒温 15 min,取出冷却,加入蒸馏水至 50 ~ 60 mL;加 3 滴邻菲罗啉指示剂,用硫酸亚铁标准溶液滴定,溶液的颜色由橙黄到蓝绿再到棕红。

1.4 结果计算

$OM = C \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.724 \times 1.10 \div m \times 1\,000$ 。

式中:OM 表示土壤有机质的质量分数,单位为 g/kg;V₀ 表示空白试验所消耗硫酸亚铁标准溶液体积,单位为 mL;V 表示试样测定所消耗硫酸亚铁标准溶液体积,单位为 mL;C 表示硫酸亚铁标准溶液的浓度,单位为 mol/L;0.003 表示 1/4 碳原子的毫摩尔质量,单位为 g;1.724 表示由有机碳换算成有机质的系数;1.10 表示氧化校正系数;m 表示称取烘干试样的质量,单位为 g;1 000 表示换算成每 kg 含量。

2 结果与分析

2.1 消煮温度和时间的选择

近十几年来,关于采用烘箱加热测定土壤有机质含量的研究时有报道,但是消煮时间、消煮温度和消煮器材各有差异。李品用 150 mL 三角瓶在 110 ℃ 烘箱里恒温 15 min,结果

按油浴法计算公式再乘以 1.33 的校正系数^[11];张岩等用 25 mL 试管在 120 ℃ 烘箱恒温 15 min,氧化系数由 1.1 改成 1.4^[8];杨乐苏则用高脚烧杯在 225 ℃ 烘箱恒温 5 min^[7]。这些研究有的由于消煮温度太低,导致氧化不完全;有的用试管、烧杯等进行消煮,在转移过程中容易清洗不干净,使得结果偏低;有的数据处理比较繁琐。本试验参照油浴法的温度,采用 180 ℃,用 100 mL 三角瓶直接在烘箱加热。

以 3 种国家一级标准物质(GBW07412a、GBW07458、GBW07459)为样品,在 180 ℃ 烘箱条件下加热不同时间,每个样品重复检测 6 次,结果取平均值,得出最佳的加热时间。由表 2 可以看出,随着加热时间延长,氧化越来越完全,检测值先增大后减少。在加热 10、15、30 min 检测值均在标准值允许范围内,但是加热 10 min 和 30 min 时检测值接近标准值允许的下限和上限,所以建议加热 15 min,结果准确度更高。

2.2 方法准确度和精确度

根据上述得出的最佳加热时间 15 min,另外取 2 种标准物质(GBW07415a 和 GBW07416a)作为样品,在 180 ℃ 烘箱加热 15 min,每个样重复检测 10 次,通过相对误差、相对偏差再次论证本方法的准确度和精确度。

由表 3 可看出,2 种标准物质 10 次检测值均在标准值允许范围内,GBW07415a 和 GBW07416a 相对误差分别为 0.9% 和 1.4%,相对偏差分别为 1.3% 和 1.9%,说明本方法的准确度和精确度都较高,符合检测要求。

表 2 180 ℃ 不同加热时间的检测均值

标准物质号	检测均值(g/kg)							标准值(g/kg)
	5 min	8 min	10 min	15 min	30 min	45 min	60 min	
GBW07412a	8.9	9.1	9.5	9.9	10.4	11.3	8.1	10.0 ± 0.5
GBW07458	31.9	32.7	33.3	34.1	35.2	36.0	26.8	34.5 ± 1.3
GBW07459	11.5	12.0	12.3	12.6	13.0	13.5	10.5	12.7 ± 0.5

表 3 180 ℃ 烘箱加热 15 min 与传统油浴法比较

方法	标准物质号	检测值(g/kg)											标准值 (g/kg)	相对偏差 (%)	相对误差 (%)
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	均值			
本方法	GBW07415a	33.1	32.9	33.3	32.4	33.2	33.0	33.0	32.5	32.7	33.9	33.0	33.3 ± 1.0	1.3	0.9
	GBW07416a	7.0	7.2	7.4	7.2	7.1	7.1	7.3	7.1	7.4	7.1	7.2	7.3 ± 0.5	1.9	1.4
油浴法	GBW07415a	33.4	34.2	33.0	33.2	33.6	32.9	33.7	34.1	33.1	34.2	33.5	33.3 ± 1.0	1.5	0.6
	GBW07416a	7.3	7.2	7.7	7.6	7.5	7.4	7.2	7.0	6.9	7.7	7.4	7.3 ± 0.5	3.9	1.4

2.3 与传统油浴法的比较

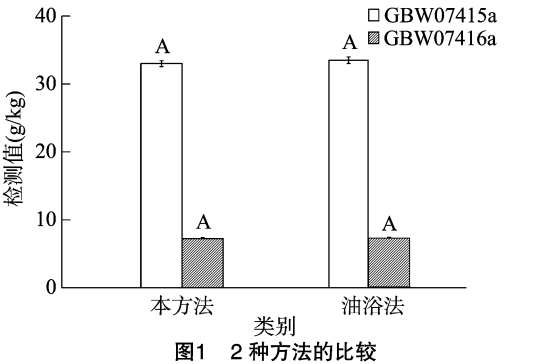
取相同的 2 种标准物质(GBW07415a 和 GBW07416a)作为样品,按照传统油浴法^[5-6],每个样品重复检测 10 次,计算相对误差与相对偏差,将油浴法和本研究的烘箱法进行比较。

由表 3 可知,本方法与油浴法的检测值都在标准值允许范围内,重复 10 次检测值的相对偏差均小于 4%。本法相对油浴法检测值偏低,但是相对偏差更小(1.3% 和 1.9%),精确度更高。由图 1 可知,在 0.01 水平下,采用本方法和烘箱法检测 2 种土壤标准物质有机质含量,检测值无显著性差异。

3 讨论与结论

化学氧化法中的重铬酸钾容量法由于不需要特定的仪器设备,使用方便,测定简单,分析成本较低,目前乃至未来很长一段时间仍是实验室用来检测土壤有机质含量的常用方

法^[4]。但是常用油浴法操作繁琐,试管不易清洗,易造成环境污染,消煮液转移可能产生损耗,因此需要对消煮方式不断改进研究。



目前有关消煮方式改进的研究时有报道,宗海宏等用电热板加热进行改进,克服了传统法用试管在油浴中消煮对空气污染和试管不易清洗干净的麻烦^[12~13];王育灿等研究表明用多功能快速消化器进行加热,同样准确、可行^[14];郝国辉等研究用长管消解系统代替传统油浴法的消解,采用全自动电位进行滴定,检测结果准确度和精确度都较高^[15];而许桂芝等改用石墨消化炉加热测定,试验过程简便快捷,稳定性好^[16];吴恙等则用 COD 恒温加热器消煮来测定土壤有机质含量,在减少污染、简便方面优于油浴法^[17]。但这些消煮方式有利有弊,虽操作相对简单,也能提高单批样品测定速度,但不适宜大批量样品的测定。而采用三角瓶直接在烘箱加热对消煮方式进行改进,不仅可以避免油浴法油烟造成的环境污染和危害人体健康,而且省去了消煮液的转移,也可避免转移过程可能产生损耗造成的误差,同时烘箱体积大,适宜大批量样品的检测。

本研究采用烘箱对消煮方式进行改进,用三角瓶直接在 180 ℃烘箱加热 15 min,通过分析标准物质有机质含量与传统油浴法进行比较,该方法测定的土壤标准样品的有机质含量均在标准值允许范围内,相对误差均小于 1.5%,相对偏差均小于 2.0%,准确度较高,重现性好;同油浴法比较,在 0.01 水平下无显著性差异;而且测定过程不存在消煮液的转移,使用玻璃器皿少,比传统的油浴法更快,更安全,适合大批量的样品的检测,因此可以成为土壤有机质测定的参考方法之一。

参考文献:

- [1] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社,1999: 25-38.
- [2] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,1999:106-108.
- [3] 牛永绮,陈兰生. 土壤有机质测定方法的进展[J]. 干旱环境监测,1998,12(2):97-100.
- [4] 吴才武,夏建新,段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与进展[J]. 土壤,2015,47(3):453-460.
- [5] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 2版. 北京:中国农业出版社,2006:6-39.
- [6] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第6部分:土壤有机质的测定:NY/T 1121.6—2016[S]. 北京:中国农业出版社,2006.
- [7] 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.
- [8] 张岩,李小小,徐文萍. 用烘箱加热法测定土壤有机质[J]. 现代化农业,1994(6):9.
- [9] 和振云,段九存,张旺强,等. 干燥箱烘焙加热法测定土壤有机质的方法改进[J]. 甘肃地质,2013(3):77-87.
- [10] 刘满昌. 采用烘箱法测定土壤中有有机质的含量[J]. 现代农业, 2012(3):30-32.
- [11] 李品. 用摄氏 110 度加热法测定土壤有机质[J]. 土壤肥料, 1989(2):48-49.
- [12] 宗海宏. 土壤有机质消煮方法的改进[J]. 土壤,2003,35(4): 349-350.
- [13] 刘肖. 初探土壤有机质测定方法的改进[J]. 中国农学通报, 2014,30(12):147-150.
- [14] 王育灿,朱健萍,孙惠婵,等. 两种加热消解方法测定土壤有机质的对比分析[J]. 广东农业科学,2009(4):74-75.
- [15] 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.
- [16] 许桂芝,欧俊,黄玉芬,等. 石墨消化炉加热法测定土壤有机质含量研究[J]. 现代农业科技,2015(14):216-217.
- [17] 吴恙,陈江. 重铬酸钾容量法测定土壤有机质——加热法研究[J]. 中国高新技术企业,2016(26):11-12.
- [18] 曲贵伟. 聚丙烯酸盐对重金属污染修复作用的研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2011.
- [19] 王英丽,林庆祺,李宇,等. 产铁载体根际菌在植物修复重金属污染土壤中的应用潜力[J]. 应用生态学报,2013,24(7): 2081-2088.
- [20] Shi Z Q, Toro D D, Allen H E, et al. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12):4562-4568.
- [21] 杨广西. 生物炭的化学改性及其对铜的吸附研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2014.
- [22] Sinha S, Mukherjee S K. Cadmium - induced siderophore production by a high Cd - resistant bacterial strain relieved Cd toxicity in plants through root colonization[J]. Current Microbiology, 2008, 56(1): 55-60.
- [23] 国家环境保护局科技标准司. 土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S]. 北京:中国标准出版社,1996:2-3.
- [24] 胡伟,秦端端,李玉和,等. 添加保水剂和栽种黑麦草对土壤不同形态铅转化的影响[J]. 农业环境科学学报,2017,36(9): 1771-1777.
- [25] 魏修上的应用[J]. 安徽农业科学,2006,34(20):5331-5333,5335.
- [26] 曲贵伟. 聚丙烯酸盐对重金属污染修复作用的研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2011.
- [27] 王英丽,林庆祺,李宇,等. 产铁载体根际菌在植物修复重金属污染土壤中的应用潜力[J]. 应用生态学报,2013,24(7): 2081-2088.
- [28] Shi Z Q, Toro D D, Allen H E, et al. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12):4562-4568.
- [29] 杨广西. 生物炭的化学改性及其对铜的吸附研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2014.
- [30] Sinha S, Mukherjee S K. Cadmium - induced siderophore production by a high Cd - resistant bacterial strain relieved Cd toxicity in plants through root colonization[J]. Current Microbiology, 2008, 56(1): 55-60.
- [31] 国家环境保护局科技标准司. 土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S]. 北京:中国标准出版社,1996:2-3.
- [32] 胡伟,秦端端,李玉和,等. 添加保水剂和栽种黑麦草对土壤不同形态铅转化的影响[J]. 农业环境科学学报,2017,36(9): 1771-1777.

(上接第 322 页)

- [10] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993,51(1/2/3/4):135-151.
- [11] 刘恩峰,沈吉,朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究,2005,18(2):57-60.
- [12] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报,2012,21(11): 1881-1884.
- [13] 黄占斌,孙朋成,钟建,等. 高分子保水剂在土壤水肥保持和污染治理中的应用进展[J]. 农业工程学报,2016,32(1): 125-131.
- [14] 刘世亮,寇太记,介晓磊,等. 保水剂对玉米生长和土壤养分转化供应的影响研究[J]. 河南农业大学学报,2005,39(2): 146-150.
- [15] 王庆成,程云环. 土壤养分空间异质性与植物根系的觅食反应[J]. 应用生态学报,2004,15(6):1063-1068.
- [16] 曲贵伟,依艳丽. 聚丙烯酸铵对重金属离子的吸附效应及在土