

生物炭对土壤养分及水分的影响

孙爱华, 华信, 朱士江 (三峡大学水利与环境学院, 湖北宜昌 443002)

摘要 生物炭是在完全或部分缺氧条件下经生物质热解产生的一种难溶的固态物质, 是含碳量高, 结构稳定, 孔隙大, 吸附能力强, 呈碱性的多用途材料。生物炭单独作为添加剂应用于土壤可以改善土壤理化性质, 增加土壤持水能力, 保持土壤养分, 提高农作物的产量。与肥料混施, 具有缓释功效, 能延缓肥料在土壤中释放, 降低养分的流失, 提高肥料利用率。本文主要从生物炭特性以及生物炭对土壤理化性质、土壤持水能力、土壤养分等方面的影响展开综述, 指出了目前研究中需要加强的方面, 为生物炭在农业领域的应用推广提供了一些想法。

关键词 生物炭; 理化性质; 持水; 养分

中图分类号 S216 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)08-064-03

Effect of Biochar on Soil Nutrient and Moisture

SUN Ai-hua, HUA Xin, ZHU Shi-jiang (Institute of Water Conservancy and Environment, Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

Abstract Biochar is an insoluble solid matter, being pyrolyzed by biomass in the condition of fully or partly hypoxic and is alkaline multi-purpose material of high carbon content, stable structure, porosity, strong adsorption capacity. Biochar can improve the physical and chemical properties of soil, increase soil water holding capacity, keep the soil nutrient, and improve crop yield as an additive to soil. The mixture of biochar and fertilizer applied into the soil has the function of slowly release effect including delaying the release fertilizer in soil, reducing nutrient loss and improving the utilization rate of fertilizer. This article deployment overview mainly from the biochar properties, effects of biochar on soil physical and chemical properties, soil water holding capacity and soil nutrient. It is pointed out that what needs to strength of the current research and provides some ideas for the application and popularization of biochar in agricultural field.

Key words Biochar; Physical and chemical properties; Water holding; Nutrient

生物炭(Biochar)是在一种完全或部分缺氧的条件下, 由农作物秸秆、木质材料、禽畜粪便等有机材料经热解(通常<700℃)碳化所产生的一类高度芳香化的难溶性固态物质^[1]。生物炭作为土壤改良剂是源于南美亚马逊盆地黑土(Perra Preta)的发现和研究的^[2]。这种发现让人们们对生物炭的研究产生浓厚的兴趣, 进而揭开研究者对生物炭研究的序幕。生物炭本身含碳量高, 具有结构稳定、孔隙结构发达、比表面积大等特性^[3]。这些特性跟生物炭在改善土壤理化性质上有一定的联系。目前, 许多专家在挖掘生物炭对农业和环境方面的一些良性作用, 但在不同的变量因子下各专家得出的结论仍有争议。生物炭目前还处于试验研究阶段, 想在农业方面推广仍需大量的研究工作。笔者结合国内外有关生物炭的最新研究进展, 重点阐述了生物炭的特性以及生物炭对土壤理化性质、持水能力、养分固持等方面的影响, 以供研究者参考借鉴。

1 生物炭的特性

1.1 组成元素及结构 生物炭主要由C(一般含量在60%)、H、O、N、S等元素组成。生物炭的组成元素与制炭过程中的温度有关, 具体表现在一定范围内, 伴随着炭化温度的升高, C含量有所增加, H和O含量降低, 灰分含量也大大增加^[4]。生物炭熔沸点极高, 可溶性极低, 具有高度羧酸酯化、芳香化结构^[5-6]和脂肪族链状结构^[7]。羧基(-COOH)、羟基(-OH)、酚羟基(C₆H₅-OH)、脂族双键以及芳香化等典型结构特征^[8], 使得生物炭具备极强的抗氧化能力和吸附能力^[7]。

1.2 pH 生物炭呈碱性, pH一般在7~11, 且随着裂解温度的增加, pH随之增加^[9]。生物炭之所以呈碱性, 与生物质原料中所含矿质元素(如Na、K、Mg、Ca等)有关。在生物炭热解的过程中, 这些矿质元素的浓度升高, 而且用不同生物质原料在相同条件下制成的生物炭pH不相同, 所含矿质元素浓度高的生物质原料制得的生物炭的pH越高^[10-11]。张千丰等^[12]用Ca、Mg元素含量大小顺序为大豆秸秆>玉米棒芯>水稻颖壳的生物质材料在相同条件下制作生物炭, 得到大豆秸秆生物炭pH>玉米棒芯生物炭pH>水稻颖壳生物炭pH。

1.3 比表面积 生物炭巨大的比表面积使其具有极强的吸附能力, 将其施用于土壤能有效吸附土壤中的养分供植物吸收。程海涛等^[13]研究了竹炭比表面积主要受炭化温度和炭化时间的影响, 发现在炭化温度为800℃、炭化时间2~3h下, 制得的竹炭的比表面积最大为554.79 m²/g, 且温度在500~800℃竹炭比表面积随温度升高而增大, 800~1500℃竹炭比表面积随温度的升高而减小。生物炭经过活化后其表面积显著增加。Shinogi等^[14]研究表明, 用稻壳、污泥、牛粪烧纸的生物炭在未活化时比表面积小于100 m²/g, 活化后大于200 m²/g。刘洪波等^[1]研究表明, 在炭化温度为700℃、碱/炭质量比为4、活化温度为900℃、活化时间为1h的条件下制得比表面积为2610 m²/g的高比表面积活性炭。

2 生物炭对土壤理化性质的影响

2.1 生物炭对土壤物理性质的影响 生物炭的容重远远小于土壤的容重。将生物炭加入土壤后可以降低土壤的容重^[15-16], 降低土壤的抗压强度^[17], 使得土壤硬度下降, 阻力减小^[18], 有助于种子的萌芽和植物根系在土壤中的生长, 提高土壤的耕性。张峥嵘等^[17]向红壤中加入一定比例的生物炭, 红壤的抗压强度减少了约50%, 土壤的板结度大大降低。

基金项目 三峡大学人才启动基金(KJ2011B025)。

作者简介 孙爱华(1981-), 黑龙江黑河人, 讲师, 博士, 从事农业节水理论与技术方面的研究。

收稿日期 2015-01-27

向土壤中加入生物炭后,土壤的孔隙度增大,水分在土壤中的停留时间、渗透模型等得到改变^[19],增加了土壤的持水能力,作物根系可利用的水分和矿物离子得到增加,有利于植物的吸收。与此同时,土壤中的有机质也会随着土壤水分的增加而加快分解^[20]。

2.2 生物炭对土壤化学性质的影响

2.2.1 生物炭对土壤 pH 的影响。不科学的农业生产活动造成土壤酸碱化、盐基离子流失,导致土壤贫瘠,严重影响农作物的生长。生物炭作为土壤的改良剂在降低土壤酸度、增加土壤有机质含量、增加土壤阳离子交换量(CEC)、降低养分流失方面具有一定的功效。生物炭本身含有一些盐基离子(如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)。这些离子进入土壤后会有一定程度的释放,交换土壤中的 Al^{3+} 和 H^+ ,降低 Al^{3+} 和 H^+ 的浓度^[21],提高酸性土壤的盐基饱和度,从而提高土壤的 pH^[22]。很多试验表明,生物炭加入土壤后会提高土壤 pH^[23],提高土壤团聚性^[24]。徐振华^[25]研究表明,在控制温度为 300、400℃ 的条件下制得的花生壳生物炭施入土壤后分别使土壤的 pH 提高了 0.58 和 0.80 个单位。赵牧秋等^[26]在酸性砖红壤中添加 5 g/kg 椰糠生物炭时 pH 的变化范围为 4.49~4.90,当添加 20 g/kg 时 pH 变化范围在 4.98~5.67,添加 50 g/kg 时 pH 变化范围为 5.03~5.94,得出 pH 对酸性土壤的改良效果随生物炭添加量的增加而增强。Novak 等^[27]把 pH 为 7.3 的核桃壳生物炭加入到酸性土壤后,土壤的 pH 从原来的 4.8 增加到 6.3。通过以上研究,发现生物炭对酸性土壤改良和喜碱作物的生长具有重大意义,但对碱性土壤的影响还需要进一步去探究。

2.2.2 生物炭对 CEC 的影响。CEC 是反映土壤吸收和供给可交换养分的能力,是衡量土壤肥力的重要指标之一。已有研究表明,生物炭施入土壤能增加土壤的 CEC。这是由于生物炭比表面积大,本身具有很强的吸附能力,能吸收土壤中的矿质元素。陈红霞等^[28]向土壤中混合施入 2 250、4 500 kg/hm² 生物炭,使得土壤的 CEC 分别增加了 14.7% 和 24.5%。Glaser 等^[29]在高度风化的热带土壤中大量施用生物炭后,土壤 CEC 提高了 50%。生物炭并不是对所有的土壤都能增加 CEC。有研究表明,对于 CEC 本底值高的土壤,施入生物炭会引起土壤 CEC 在一定程度地降低^[30]。因此,生物炭对土壤 CEC 的影响也是有限的。它与土壤的类型、制炭原料、生物炭在土壤中的留存时间有关^[31]。

3 生物炭对土壤持水能力的影响

土壤中的水分在物理形态上以固态、液态和气态 3 种形式存在,其中液态水按运动特性分为吸着水、毛管水和重力水。土壤的保水能力(Soil's water holding capacity)取决于土壤孔隙的分布和连通性,而且在很大程度受土壤纹理、结构特征和土壤有机质的影响^[32]。生物炭加入土壤后增加了土壤的孔隙度和表面积,使得土壤水分的渗滤模式、停留时间和流动路径发生改变^[19]。已有大量的试验表明,施用生物炭可提高土壤水分含量,减少土壤水分蒸发,提高土壤持水能力。Glaser 等^[33]通过田间试验表明,生物炭施入土壤后土

壤持水性能比未加入生物炭处理的至少增加了 18%。Karhu 等^[34]研究表明,施用 9 t/hm² 生物炭使得土壤保水性能提高了 11%。也有试验表明,生物炭提高土壤的田间持水量对砂性土壤意义更大,效果更好。Oguntunde 等^[35]研究表明,添加生物炭的砂质土壤饱和和导水率增加,土壤容重减少,土壤孔隙度增加,土壤渗透率增加。Tryon^[36]研究了生物炭对不同质地土壤水分的影响,指出在沙质土中加入生物炭会增加 18% 土壤有效水,然而在肥沃的土壤中没有观察到这种现象;在沙质土壤中,存在生物炭里面的水会随着土壤变干和土壤基质增加而出现,在土壤干旱前期加入生物炭会增加土壤水的有效性,减少土壤水分的流失。另一方面,生物炭加入土壤也会增加土壤的斥水性(Soil water repellency)。这是由于生物炭中含有机物多含疏水性基团,故其保水作用有限^[37]。生物炭的斥水性主要表现在,当水洒在含生物炭的土壤表面时,水会以液珠的形式滞留在土壤表面,在很长时间内不能下渗,导致水在土壤表面蒸发。高海英等^[38]采用土柱入渗法开展研究,发现砂质土壤和壤质土中混入生物炭后土壤持水量均有所增加,但这种增加效应是有限度的,超过一定量(80 t/hm²)后土壤的持水量反而会降低。

4 生物炭对土壤养分的影响

俗话说“庄稼一枝花全靠肥当家”。在农业生产活动中,施肥是农业生产环节中不可缺少的一个环节。肥料能够补充土壤养分,供农作物吸收,提高农作物的产量。但是,传统的施肥观念是以巨量的化肥投入来换取农作物的增产。据统计,现阶段我国农业生产中化肥的有效利用率只有 30%~35%,比发达国家低 15~20 个百分点^[39]。化肥的流失也造成大量的环境污染。一些未被利用的化肥随着地表径流和农田渗漏严重污染湖泊和地下水源。这一问题严重制约我国农业的可持续发展。

近年来,随着生物炭在土壤改良方面研究的不断加深,生物炭不仅可以降低土壤中肥料养分的淋洗损失,而且延缓肥料养分在土壤中的释放、吸附和负载肥料养分^[40]。这是由于生物炭表面积大,孔隙结构丰富,吸附能力强;它的化学官能团较活跃,能够电离产生电荷,通过静电吸附负载肥料的养分离子,羧基和羰基可以进行化学反应,通过化学反应负载肥料养分。生物炭通过减少水溶性营养离子的迁移避免营养元素的损失,并且在土壤中缓慢而持久的释放,生物炭充当营养物质的缓释载体^[41],从而达到保持土壤养分的效果。

现阶段,人们研究生物炭对土壤养分的影响主要是针对贫瘠的土壤。生物炭本身就含有植物生长所需的氮、磷、钾等各种元素,施入土壤可以在一定程度上补充土壤养分,又由于生物炭拥有巨大的 CEC,可以吸收大量的养分离子。有研究表明,生物炭对 NH_4^+ 、 NO_3^- 有较强的吸附能力,能够增加土壤中有效氮的质量分数^[42]。此外,生物炭还能够通过激活硝化细菌的活性来促进硝化反应的进程^[43]。与氮元素不同,磷元素在生物质热解过程中通常以可溶性的形式被保存下来。生物炭施入土壤中能够提高土壤中有效磷(P)含

量。生物炭除了本身可以向土壤中释放 P 外,还可以通过改变 P 的吸附和解吸来改变 P 的循环和有效性。

张忠河等^[40]应用多次田间试验表明,当农田施入生物炭的量达到 20 t/hm² 时,可以减少约 10% 的化肥施用量。在化肥残留较多的田中,当季甚至可以不用化肥只加入生物炭就可以达到增产的效果。刘玮晶等^[39]在温室中采用土培方法模拟作物生长环境种植青菜,按照炭土比 0、1:100、3:100 的生物炭量分别与 0.50、1.50、2.50、3.50 g/kg 尿素混合施入土壤;3% 的炭与 2.50 g/kg 尿素混合青菜生物量最高;当化肥施入量相对过高时,生物炭还能够缓解青菜烧苗现象;施入 3% 的炭后,土壤硝态氮含量最高,说明生物炭能有效地固定土壤中硝态氮养分。

5 研究展望

(1) 目前,生物炭的研究正处于起步阶段。文献报告上关于生物炭应用农业领域改良土壤都是针对不同土壤和不同生物质制得的生物炭,比较片面,也缺乏可比性,所以需要统一生物炭的制备和使用规范。

(2) 生物炭对土壤的理化性质、土壤生物质的有关研究报告大多都在理论研究的基础上,进行的都是小规模盆栽和局域性田间试验,对大田试验数据统计的较少,存在一些不稳定因素,所以需要全面的分析。

(3) 炭与肥料混合施入几乎都是正效应,但是从不同的试验可以看出,生物炭和肥料混施的比例各不相同,需要研究出在什么比例下它们的协调正效应最大,制定出一个比例标准。

(4) 目前,在对生物炭改良土壤方面,人们只对其进行短期的研究,得出的是土壤短期内性质的改变,而更长时间后期形态、特性以及与土壤环境的作用仍有待研究。

(5) 今后,需要对生物炭施用的成本、效益、生命周期进行综合评价,评估生物炭可能对环境产生的不利因素。

参考文献

- [1] LEHMANN J, JOESPH S. Biochar for environmental management: science and technology [M]. Earthscan Ltd, 2009.
- [2] SOMBROCK W. Amazon soils: A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region [R]. Wageningen: Center for Agricultural Publications and Documentation, 1966.
- [3] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 9–19.
- [4] LEHMANN J. A handful of carbon [J]. Nature, 2007, 447(7141): 143–144.
- [5] JOSEPH W J, PIGNATELLO J J. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(2): 409–417.
- [6] KRAMER R W, KUJAWINSKI E B, HATCHER P G. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by fourier transform cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Environmental Science Technology, 2004, 38(12): 3387–3395.
- [7] SCHMIDT M W I, NOACK A G. Black carbon in soils and sediments analysis: distribution, implications and current challenges [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14(3): 777–794.
- [8] TITIRICI M M, THOMAS A, YU S, et al. A direct synthesis of mesoporous carbon with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 4205–4212.
- [9] LEHMANN J. Bio-energy in the black [J]. The ecological Society of American, 2007, 5(7): 381–387.
- [10] NOVAK J M, LIMA I, XING B, et al. Characterization of designer biochar

- produced at different temperatures and effects on a loamy sand [J]. Annals of Environmental Science, 2009, 3: 195–206.
- [11] NGUYEN B T, LEHMANN J, HOCKADAY W C, et al. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 3324–3331.
- [12] 张千丰, 孟军, 刘居东, 等. 热解温度和时间对三种作物残体生物炭 PH 值及碳氮含量的影响 [J]. 生态学杂志, 2013, 32(9): 2347–2353.
- [13] 程海涛, 傅金和, 王戈, 等. 竹炭比表面积影响因素分析 [J]. 木材工业, 2009, 23(5): 48–50.
- [14] SHINOBI Y, KANRI Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products [J]. Biore-source Technology, 2003, 90: 241–247.
- [15] 刘洪波, 张红波, 伍恢, 等. 竹节制备高比表面积活性炭的研究 [J]. 林产化学与工业, 2001, 21(4): 11–15.
- [16] VERHEIJEN F, JEFFERY S, BOSTOS A C, et al. Biochar application to soils [C] // Institute for Environment and Sustainability. Luxembourg, 2010.
- [17] 张峰嵘. 生物炭改良土壤物理性质的初步研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 35–37.
- [18] BENGOUGH A G, MULLINS C E. The resistance experienced by roots growing in a pressurized cell-A reappraisal [J]. Plant and Soil, 1990, 123(1): 73–82.
- [19] MAJOR J, STEINER C, DOWNIE A, et al. Biochar effects on nutrient leaching [C] // LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for Environmental Management Science and Technology. London, Earthscan, 2009: 271–281.
- [20] SORESENSEN L H. Rate of decomposition or organic matter in soil as influenced by repeated air drying-rewetting and repeated additions of organic material [J]. Soil Biology Biochemistry, 1974, 6: 287–292.
- [21] ZWIETEN V L, KIMBER S, MORRIS S, et al. Effect of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. Plant and Soil, 2010, 327(1/2): 235–246.
- [22] LIANG B, LEHMANN J, SLOMON D, et al. Black carbon increase cation exchange capacity in soils [J]. Soil Sci Soc Am J, 2006, 70: 1719–1730.
- [23] LEHMANN C J, RONDON M. Bio-char soil management on highly-weathered soils in the tropics [M] // UPHOFF N T. Biological Approaches to Sustainable Soil Systems. Boca Raton: CRC Press, 2006: 7–530.
- [24] BRODOWSKI S, JOHN B, FLESSA H, et al. Aggregate-occluded black carbon in soil [J]. European Journal of Soil Science, 2006, 57: 539–546.
- [25] 徐振华. 生物炭对中国北方酸化土壤的改性研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012: 48–60.
- [26] 赵牧秋, 金凡莉, 孙照炜, 等. 制炭条件对生物炭碱性基团含量及酸性土壤改良效果的影响 [J]. 水土保持学报, 2014, 28(4): 299–309.
- [27] NOVAK J, BUSSCHER W, LAIRD D, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern Coastal Plain soil [J]. Soil Science, 2009, 174(2): 105–112.
- [28] 陈红霞, 杜章留, 郭伟, 等. 施用生物炭对华北平原农田土壤容重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响 [J]. 应用生态学报, 2011, 22(11): 2930–2934.
- [29] GLASER B, LEHMANN J, ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – A review [J]. Biology and Fertility of Soils, 2002, 35: 219–230.
- [30] 刘祥宏. 生物炭在黄土高原典型土壤中的改良作用 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2013: 34–42.
- [31] 何绪生, 张树清, 余隼, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究 [J]. 中国农学通报, 2011, 27(15): 16–25.
- [32] LI D Q, DUAN Y X, ZHANG S W. Soil moisture measurement and simulation: A review [J]. Advance in Earth Science, 2012, 27(4): 424–434.
- [33] GLASER B, LEHMANN J, ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review [J]. Biology and Fertility of Soils, 2002, 35: 219–230.
- [34] KARHU K, MATTILA T, BERGSTROM I, et al. Biochar addition to agricultural soil increased CH uptake and water holding capacity—results from a short-term pilot field study [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2011, 140: 309–313.
- [35] OGUNTUNDE P G, ABIODUN B J, AJAYI A E, et al. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2008, 171: 591–596.
- [36] TRYON E H. Effect of charcoal on certain physical, chemical and biological properties of forest soils [J]. Ecological Monographs, 1948, 18(1): 81–115.

$$u_{rel}(V_2) = \sqrt{u_{rel}^2(V_2)_{移液管} + u_{rel}^2(V_2)_{乙腈}} = 0.002\ 67$$

2.2.4.3 样品定容体积引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_3)$ 评定。测定液浓缩后最后用移液枪定容至 2.0 ml, 移液枪为 Eppendorf(100 ~ 1 000 μ l), 根据检定证书提供的信息其 1 000 μ l 时的测量重复性为 0.5%, 按矩形分布处理(属于 B 类评定):

$$u_{rel}(V_3)_{移液枪} = 0.002\ 89$$

实验室温度在 $\pm 3\ ^\circ\text{C}$ 之间变化, 甲醇的膨胀系数为 0.001 10 $^\circ\text{C}^{-1}$, 视温度变化为均匀分布 $K = \sqrt{3}$, 属于 B 类评定:

$$u_{rel}(V_2)_{甲醇} = 0.001\ 91$$

样品定容体积引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_3)$ 合成为:

$$u_{rel}(V_3) = \sqrt{u_{rel}^2(V_3)_{移液枪 \times 2} + u_{rel}^2(V_3)_{甲醇 \times 2}} = 0.004\ 90$$

2.2.4.4 样品前处理过程溶液体积引入的相对标准不确定度合成。

$$u_{rel}(V) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(V_3)} = 0.006\ 08$$

2.2.5 色谱仪峰面积测定引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(A)$ 评定[包含 $u_{rel}(A_{标})$ 和 $u_{rel}(A_{样})$]。

2.2.5.1 由标准品添加引入的相对不确定度 $u_{rel}(V_A)$ 。以峰面积外标法定量, 需用移液枪 Eppendorf(20 ~ 200 μ l)取 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准液 200 μ l, 根据检定证书提供的信息其 200 μ l 时的测量重复性为 1.0%, 按矩形分布处理(属于 B 类评定):

$$u_{rel}(V_A) = 0.005\ 77$$

2.2.5.2 仪器引入的相对不确定度 $u_{rel}(LC)$ 。根据仪器检定证书提供信息, 定量重复性误差(RSD_6)为 2.7%, 属于 B 类评定, 仪器引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(LC) = \frac{RSD_n}{\sqrt{n}} = 0.011\ 02$$

2.2.5.3 色谱仪峰面积相对标准不确定度合成。

$$u_{rel}(A) = \sqrt{u_{rel}^2(LC) + u_{rel}^2(V_A)} = 0.012\ 44$$

2.2.6 样品加标回收率引入的不确定度 $u_{rel}(R)$ 。按照该方法对 6 个样品加标中的克百威含量进行测定, 其回收率分别为 84.5%、86.5%、84.0%、85.5%、82.5% 和 83.5%。

$$\bar{w} = 0.844\ 2\ (\text{mg}/\text{kg}) \quad s(w) = 0.014\ 289\ (\text{mg}/\text{kg})$$

$$u(w) = s(\bar{w}) = \frac{s(w)}{\sqrt{6}} = 0.005\ 833\ (\text{mg}/\text{kg})$$

$$u_{rel}(rep) = \frac{u(w)}{\bar{w}} = 0.006\ 91\ (\text{mg}/\text{kg})$$

(上接第 66 页)

[37] PENG X H, YE L L, WANG G H, et al. Temperature-and-duration-dependent rice straw-derived biochar; characteristics and its effects on soil properties of an ultisol in southern China[J]. Soil & Tillage Research, 2011, 112(2): 159 ~ 166.

[38] 高海英, 何绪生, 耿增超. 生物炭及炭基氮肥对土壤持水性能影响研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(24): 207 ~ 213.

[39] 刘玮晶. 生物质炭对土壤中氮素养分滞留效应的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2012: 11 ~ 12.

[40] 张忠河, 林振衡, 付娅琦, 等. 生物炭在农业上的应用[J]. 安徽农业科

2.3 相对标准不确定度的合成和相对扩展不确定度的计算

$$u_{rel}(\omega) = \sqrt{u_{rel}^2(rep) + u_{rel}^2(C_{标}) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(A) + u_{rel}^2(R)}$$

$$= 0.019\ 33$$

取包含因子 $k = 2$ (95% 置信度), 则测得辣椒中克百威测定的相对扩展不确定度为:

$$U_{(\omega)} = u_{rel}(\omega) \times k = 0.038\ 66$$

2.4 测定结果

$$\omega = \frac{C_{标} \times A_{样} \times V_1 \times V_3 \times 1\ 000}{A_{标} \times m \times V_2 \times 1\ 000} = 0.168\ 8\ (\text{mg}/\text{kg})$$

由试验数据平均值计算辣椒中克百威的最佳估计值:

$$\omega = 0.168\ 8\ (\text{mg}/\text{kg})$$

其扩展不确定度为:

$$U = U_{(\omega)} \times \omega = 0.006\ 50$$

故该试验采用液相色谱法测定辣椒中克百威含量为 $(0.168\ 8 \pm 0.006\ 5)\ \text{mg}/\text{kg}$, $k = 2$ 。

3 讨论

总重复性(rep)、标准液($C_{标}$)、样品量(m)、前处理体积(V)、峰面积(A)、回收率(R) 6 项参数的相对标准不确定度分量值分别为 0.009 56、0.006 53、0.000 58、0.006 08、0.012 44、0.006 91。

由各个相对标准不确定度分量值可知, 影响结果的主要不确定度分量是色谱仪峰面积的测定; 其次是总重复性、回收率、标准溶液浓度、前处理体积; 样品量可以忽略不计。因此, 在标准进样和样品检测过程中应严格按照仪器操作规程进行测定, 在测定前做好仪器平衡和调试准备工作, 尽量排除仪器的不确定因素, 同时在样品检测过程中应严格控制样品前处理的各个步骤, 减少因定容、取液等引入的不确定度, 从而减小测定结果的不确定度。

参考文献

[1] 罗小玲, 刘长勇, 任雪燕. 气相色谱法测定蔬菜中氧化乐果农药残留量的测量不确定度评定[J]. 中国测试技术, 2006, 32(3): 126 ~ 127, 131.

[2] 吕立涛, 赤晓莉. 液相色谱法测定大白菜中克百威残留量的不确定度分析[J]. 吉林蔬菜, 2008(3): 77 ~ 78.

[3] 周锦萍, 胡佩玉. 测定丁硫克百威含量的不确定度分析[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(1): 68 ~ 70.

[4] 鲜青龙, 王琴, 武洪丽. 石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅的不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2013, 40(7): 57 ~ 59.

[5] 上官苗苗, 曹晓. 液相色谱法测定豇豆中灭多威农药残留量的测量不确定度评定[J]. 浙江农业学报, 2013, 25(1): 108 ~ 112.

[6] 卢欢, 王雯. 食醋中总酸含量测定的不确定度评定[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(5): 1523 ~ 1525, 1544.

学, 2010, 38(22): 11880 ~ 11882.

[41] VAN ZWIETEN L, KIMBER S, MORRIS S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of paper mill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. Plant and Soil, 2010, 327: 235 ~ 246.

[42] LEHMANN J, DA SILVA J P JR, STEINER C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer manure and charcoal amendments[J]. Plant and Soil, 2003, 249: 343 ~ 357.

[43] 武玉, 徐刚, 吕迎春, 等. 生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 地球科学进展, 2014, 29(1): 68 ~ 79.