

土壤溶液采样技术进展^①

宋 静 骆永明 赵其国

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 土壤溶液已成为土壤、植物营养、生态环境等学科的重要研究内容。虽然现有的采样方法很多,但各有其优越性和局限性。迄今为止,没有一种普遍适用的采样方法。选用采样方法时应综合考虑研究目的、精度要求、研究对象特征、经济等因素。本文综述了土壤溶液采样技术的研究进展。

关键词 土壤溶液; 采样技术; 破坏性采样; 非破坏性采样

1 土壤溶液的定义与研究意义

土壤溶液通常可定义为含有溶质和溶解性气体的土壤间隙水。它的重要意义早已被人们所认识,1933年 Joffe 就将土壤溶液比喻成“土体的血液循环”^[1]。土壤溶液不仅是不多数土壤化学反应和土壤形成过程发生的场所,也是植物根系获取养分的源泉。与土壤固相不同的是,土壤溶液能反映土壤的最新动态^[2]。目前,土壤溶液已用于研究土壤发生过程,土壤酸中和能力,原位土壤固-液相的相互作用,土壤养分的时空分布、移动性和有效性,化学品在土体中的迁移,溶质运移模型的校验等众多领域^[1,3~7]。

2 采样方法的分类

早在 1904 年 Briggs 和 McCall 就描述了用吸杯(Suction Cup)采集土壤溶液的原理。近一个世纪以来,新的采样技术不断涌现。按采样原理可将常见的采样方法分为:离心法、提取法、置换柱法、压滤法、测渗法、负压法、扩散法、毛管法等等。其中,前四个属于破坏性采样,后四个属于非破坏性采样,每种采样方法都有其优越性和局限性。

3 采样方法及其优越性和局限性

3.1 破坏性采样

一般说来,破坏性采样需要将土壤样品从原位取出(有时还需进行风干和再湿润),土壤溶液的化学组成和平衡易发生变化,且无法进行长期定位研究。

Davis 等在 1963 年首先提出用离心法获取土壤溶液^[8]。离心法的优点是:(1)土壤样品的时空界限明确,离心所得的土壤溶液与特定的土壤层次一一对应。(2)与测渗计不同,离心法不会改变土壤的水分特征。Giesler 等(1996)采用高速离心(14000 r. p. m.)和无压测渗计(Zero-Tension Lysimeter)测定溶质淋溶损失。他们发现:离心法在估计淋溶损失时偏高,并认为两种方法的差异不仅仅是因为所采集的土壤水不同,还因为两种方法本身内在的

^① 中国科学院院长特别基金,国家自然科学基金(49831070,49871042)江苏省青年科技基金会(BQ98050),中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室基金和土壤与环境联合开放研究实验室基金项目资助。

差别^[8]。对于含水率较低的土壤,仅用高速离心可能无法得到足量的土壤溶液。这时可向土样中加入有机溶剂(如 CCl_4)再离心,这种方法不会改变土壤溶液平衡,不受稀释效应、吸附解吸效应的影响,而且不受土壤水分含量的限制,可有效地采集被土壤紧密吸持的水分^[1]。需要注意的是,要确信所加入的试剂不会影响待测离子的化学平衡。

提取法是将土壤样品按一定比例与水或稀的盐溶液(如 $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 、 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaNO}_3$)混合振荡,通过过滤、离心或透析将水土分离后测定溶液中的离子浓度,它适于研究土壤平衡过程(如离子交换、溶解沉淀等)。Matschonat等(1997)采用多步水提取法(Multi-Step Water Extraction)得到接近实地水土比的土壤平衡溶液^[9]。

置换柱法(Displacement Column)采用淋洗液(如 0.4% KSCN)淋洗装于土柱中的新鲜土样,再测定洗脱液中的离子浓度。与测渗计一样,该方法易受沿侧壁下渗的优势流的影响。此外,淋洗液可能通过与某些离子反应而改变土壤溶液的离子组成。Lawrence等(1996)将置换柱加以改装,通过手动活塞泵向密闭的土柱中充气,以气压代替淋洗液使土壤溶液排出土体。该装置采集的土壤溶液浓度依次大于张力测渗计(Tension Lysimeter)和无压测渗计^[10]。Böttcher等(1997)采用一种新型的高压压滤装置(最大压力可达 1100kg cm^{-2}),可从含水量 $>15\%$ 的土壤中采集足量的土壤间隙水。该方法的采样精度可达 cm 级,但缺点是压滤和清洗过程费时,每个样品约需1小时^[11]。

3.2 非破坏性采样

由于能够进行连续采样,非破坏性采样方法适于进行土壤长期定位研究,如测定植物生长期间土壤溶液的动态变化等。

无压测渗计(Zero-Tension Lysimeter, ZTL)通常是一个塑料制成的圆柱体,钻孔的底板上覆有尼龙网,底板下的漏斗通过管道与采样瓶相连。将采集的完整土芯按层放入圆柱中,再小心地将土柱放回土壤原来的位置。ZTL收集在重力作用下(往往通过大孔隙)沿土体向下运动的土壤水分(即重力水),可用来估算溶质通量^[8],适于进行生态系统输入输出平衡的研究^[2]。安装无压测渗计时往往需要挖坑、开槽,加上表面积较大,因此安装时对土壤的扰动也较大。一般认为,经过一段时间土壤会恢复到扰动前的状态。有关恢复时间的研究鲜有报道。研究表明,扰动的影响可持续两年以上^[10]。Giesler等(1996)研究发现,ZTL常导致测渗计内部土壤的含水率增加,滞留时间延长。这些异常变化会影响溶质组成。例如,导致碱基离子在测渗汁中积累、过高估计硝酸盐的淋溶损失等^[8]。此外,无压测渗计还易受侧壁优势流的影响。因此不适用于淋溶研究。

吸杯法是美国EPA规定的表征危险废物点的标准方法,并得到广泛应用^[12]。吸杯的采样系统通常由三部分组成:多孔材料制成的吸杯(Suction Cup)、采样瓶和抽气容器。最常见的是多孔陶瓷吸杯,此外也有人造刚玉、烧结玻璃、尼龙、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(Teflon)、不锈钢等材料制成的^[1, 13, 14]。吸杯的采样系统有不同的类型,但其工作原理基本相同。采样时对系统施加一定的负压(通常 $\leq 50\text{kPa}$),当吸杯内的毛管压力小于土壤毛管压力时,土壤中的水分就被吸入吸杯,直到两者相等为止^[13]。有些材料(如烧结玻璃和聚四氟乙烯)制成的吸杯由于起泡点压力(Bubbling Pressure)低而不适用于非饱和土壤。与无压测渗计不同的是,吸杯既可采集重力水也可采集部分毛管水。由于重力水和毛管水在土壤中的滞留时间不同,其化学组成也不相同。通常认为,这是吸杯和无

压测渗计采集的土壤溶液浓度不同的一个重要原因^[3]。

总的说来, 吸杯型采样器易受吸附效应、溶出效应、过滤效应和排气效应(Degassing Effect)的影响^[1, 13]。因此, 使用时应采取有效措施加以避免。例如, 为降低陶瓷吸附效应的影响, 一般建议在采集前一年安装采样器以让采样器的表面和周围的土壤达到平衡。此外, 还可采用比表面小、电荷密度低的材料(如各种塑料)来取代陶瓷和人造刚玉。

大量研究发现, 用吸杯采集土壤溶液(尤其在非饱和带)还存在很多问题:(1)无论恒负压还是递减负压都会使吸杯附近土壤水的流场发生变形。因此, 采集的样品不能完全代表田间实际的运移过程。(2)吸杯型采样器的取样半径变幅较宽(10~100cm), 大小取决于土壤毛管压力、吸杯的直径、施加的负压、土壤孔径分布、安装深度以及潜水面的埋深等^[13~15]。由于采样器的取样范围不能准确测定, 因而无法计算溶质通量。(3)某些吸杯(如陶瓷和尼龙吸杯)死体积所占比例较高, 不能快速响应土壤溶液浓度的变化。(4)当土壤水势低于-40kPa时, 吸杯无法采集土壤溶液。(5)采样器优先从大孔隙中采样而带来误差。(6)当采样时间较长时, 采样系统中的微生物过程也可能会导致样品(如 H^+ 、氨、硝酸盐和有机质)发生变化。

近年来, 随着一些微型土壤溶液采样器的出现和微量分析技术的应用, 使得一些对采样精度要求较高的研究(如根系分泌物、土壤优势流、土壤溶质运移等)得以深入开展。

毛细管电泳(Capillary Electrophoresis, CE)是一种较新的微量分析技术。它的检测限和线性范围可与离子色谱相媲美, 但样品消耗量更低(每次进样量仅需5~10nL)、分离速度更快、效率更高。除无机和有机离子以外, CE还能分析缩氨酸、碳水化合物等大分子有机物。Cöttlein等(1995)采用外径仅为1mm的微型抽气式采样器采集微量的土壤溶液, 用毛细管电泳进行分析得到高精度的原位土壤离子浓度分布图。Cöttlein等研究结果表明: 清晰可见的土层边界与离子浓度等值线之间总的看来并不存在对应关系^[16]。

根际土壤溶液采样器(Rhizon SMS)是利用负压原理的微型土壤溶液采样器。它主要由多孔聚酯管、PVC管和螺旋型外凸式连接器组成^[17]。该装置的优点是: 管径小($\Phi 2.5$ mm), 抽气部分的长度可变, 最大程度减少安装时对土壤的扰动; 死体积小(< 0.1 ml), 吸附解吸效应小, 能快速响应土壤溶液浓度的变化, 测定的时空分辨率高, 特别适用于动态研究溶质运移过程、根系分泌物、有机质矿化及其它能引起土壤溶液化学短期变化的土壤过程。Spangenberg等(1997)对RMS进行了改进。在传统设计的基础上增加了不锈钢头和管道系统以保护膜免受机械损伤, 同时增加了自身强度, 利于垂向安装。由于微型土壤溶液采样器孔径小(0.1 μ m)因而对大的可溶性有机物(DOM)颗粒以及金属络合物存在过滤效应^[18]。

Chendorain等(1999)在研究土壤 NO_3^- 的示踪穿透曲线(Break-Through Curve)时采用了一种即时连续采样、分析系统。该系统主要由于小型不锈钢管采样器(Small Tube Sampler)、聚乙烯管、流动池(Flow Cell)、UV检测器、蠕动泵、万用表及计算机组成。在蠕动泵的驱动下, 进入不锈钢管采样器的土壤溶液沿聚乙烯管流入流动池, 再由UV检测器测定溶液吸光度, 并将信号通过万用表传输到计算机中进行同步分析。与传统方法相比, 该系统得到的 NO_3^- 示踪曲线精度大大提高。通过对溶质运移参数的比较发现: 小型不锈钢管采样器即使在采样速率较大的情况下也没有影响水柱中的溶质运移。该系统的不足之处在于: 当土壤水分饱和度 $< 80\%$ 时, 小型不锈钢管采样器采样较为困难^[6]。

当土壤水势低于 -40kPa 时,吸杯无法采集土壤溶液。Moutonnet等(1993)设计了一种利用被动扩散原理收集土壤溶液的 Tensionic 陶瓷杯采样器(Ceramic Cup)。该采样器的陶瓷杯内盛有已脱气的去离子水,经过约 $6\sim 10$ 天平衡期,土壤溶液与陶瓷杯内的溶液达到平衡^[19]。该种采样器的优点是:(1)土壤水势为 -60kPa 时仍能采集到土壤溶液。(2)可同时测定采样点的土壤水势。(3)即使陶瓷吸附某些离子,平衡时陶瓷杯中的离子组成也与土壤溶液相同。(4)只要对毛细管施加负压,Tensionic 装置也可利用负压原理采集土壤溶液^[20]。Poss等(1995)研究表明:Tensionic 采样器可用于野外硝酸盐淋溶的研究^[3]。Riga和Charpentier(1998)通过数值模拟得到达到预定平衡程度的时间 $t_{C/C_{\infty}}$ 与陶瓷杯的半径 a ,以土壤水势 Ψ 为变量的分子扩散系数 $D(\Psi)$ 和平衡程度 C/C_{∞} 的表达式: $t_{C/C_{\infty}} = -a^2/[4D(\Psi)\text{Ln}(C/C_{\infty})]$ 。他们的估算结果表明:在最适宜的条件下,标准尺寸(外径 22.6mm)的 Tensionic 陶瓷杯采样器需要 $1\sim 2$ 周才能达到 90% 的平衡程度。如果采用外径为 10mm 的陶瓷杯,在 $\theta=0.1\text{m}^3\text{m}^{-3}$ 的土壤中需要几天,而在饱和土壤中只需约 30 小时就可达到平衡^[21]。由于 Tensionic 采样器需经历一定的平衡期(长短因具体情况而定),因此,它无法快速响应土壤溶质浓度的变化,只能测得平衡期内土壤溶液的平均浓度。

Ugo等(1999)在研究沼泽地不同形态的S和Zn、Cd、Cu、Pb浓度的垂直分布时采用了一种可原位分层次采样的间隙水采样器(Pore-Water Sampler)。该采样装置由8个彼此独立的长方形小室连接而成,每个小室的前后壁都覆有 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜和尼龙网,侧壁与硅树脂管相通可用注射器采集间隙水。研究表明该采样器所得结果与经典的压滤法所得结果有很好的相关性^[7]。

Brown等于1986年发明了一种利用毛细现象采集土壤溶液的玻璃纤维芯采样器(Fiberglass Wick Sampler),该采样器采样效率可达 $66\%\sim 80\%$,而无压测渗计仅为 $45\%\sim 58\%$ ^[12]。与土壤相比,玻璃纤维芯本身对溶质运移时间和弥散的影响可忽略不计^[4]。该采样器的缺点是:安装对土壤的扰动在第一年非常明显,并可能高估地下水排放量^[12]。

4 采样方法的选择

随着新技术、新材料的应用,新型土壤溶液采样技术不断涌现。例如,能同时测定土壤张力和采集土壤溶液的复合型探头^[23]。此外,时域反射仪(Time Domain Reflectometry, TDR)的应用已使野外土壤水分和溶质分布的快速、连续、多点自动化监测成为可能^[23,24]。迄今为止,没有一种普遍适用的采样方法。用不同方法采集的土壤溶液由于采样装置、采样原理、采样点的水文地质条件等因素不同而无法比较^[2]。由于用不同方法所得的土壤溶液组成不同,由此可能会得出不同的结论,因此,采样方法的选择就尤为重要。选择采样方法时,应当综合考虑研究目的、精度要求、研究对象的特征(如土壤水文地质状况、土壤变异性)、经济等因素。

由于土壤是一个非均质体系,其物理、化学性质都存在时空变异,这一点无论采用何种采样方法都必须加以考虑。实验设计时需用地统计方法确定土壤的变异程度、确定采样点的数量及分布,并用统计方法对数据进行合理的评估。Snedecor等曾于1976年提出一个修正方程来估计达到预定精度所需样本的大小: $\alpha = t\sigma n^{0.5}$ 。其中, α 代表所需的精度; t 表示 t 值; σ 代表总体标准偏差; n 代表样本大小^[1]。

综上所述,土壤是一个非常复杂的多相体系,土壤溶液化学的影响因素还没有完全弄清,再加上土壤存在时空变异,这给采集具有代表性的土壤溶液增加了许多困难^[26]。今后,土壤溶液采样技术应着重考虑如何提高样品代表性和精确程度^[21]。

参 考 文 献

- 1 Litaor, M. I. *Water Resources Research*, 1988, 24, 727~733
- 2 Marques R., Ranger, J., Gelhaye D., Pollier B., Ponette Q. and Gedert, O. *Journal of Soil Science*, 1996, 47, 407~417
- 3 Poss, R., Noble, A.D., Dunin, F.X. and Reyenga, W. *Journal of Soil Science*, 1995, 46, 667~674
- 4 Knutson, J.H., Selker, J.S. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60(2): 420~424
- 5 Tischner, T., Nuetzmann, G., Pöthig, R. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, 1998, 61(3): 325~332
- 6 Chendorain, M. and Ghodrati, M. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 3, 464~471
- 7 Ugo, P., Bertolin, A. and Moretto, L.M. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1998, 73(2): 129~143
- 8 Giesler, R. Lundström, U.S. and Grip, H. *European Journal of Soil Science*, 1996, 47, 395~405
- 9 Matschonat, G. and Vogt, R. *Journal of Soil Science*, 1997, 48, 545~552
- 10 Lawrence, G.B. and David, M.B. *Soil Science*, 1996, 161(5): 298~313
- 11 Böttcher, G., Brumsack, H.J., Heinrichs, H. and Pohlmann, M. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 94, 289~296
- 12 Brandt-Dohrn, F.M., Dick, R.P., Hess, M. and Selker, J.S. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60, 1705~1713
- 13 Grossmann, J. and Udluft, P. *Journal of Soil Science*, 1991, 42, 83~93
- 14 Hart, G.L. and Lowery, B. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61, 1765~1773
- 15 Wu, L., Baker, J.M., and Allmaras R.R., *J. Environ. Qual.*, 1995, 24, 147~152
- 16 Göttelein, A. and Blasek, R. *Soil Science*, 1995, 61(10): 705~715
- 17 吴龙华, 骆永明. 根际土壤溶液取样器—介绍一种新型原位土壤溶液采集装置, *土壤*, 1999(1): 54~56
- 18 Spangenberg, A; Cecchini, G; and Lamersdorf, N. *Plant and Soil*, 1997, 196(1): 59~70
- 19 Moutonnet, P., Pagenel, J.F. and Fardeau, J.C., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57, 1458~1462
- 20 Moutonnet, P. and Fardeau, J.C. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61, 822~825
- 21 Riga, P. and Charpentier, S. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62, 574~579
- 22 Essert, S., Hopmans J.W. *Soil and Tillage Research*, 1998, 45, 299~309
- 23 Baumgartner, N., Parkin, G.W., Elrick, D.E. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, 58, 315~318
- 24 Wraith, J.M. and Das, B.S. *Soil and Tillage Research*, 1998, 47, 145~150
- 25 Ju, S.H. Kung, K.J.S. and Helling, C.S. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61, 427~435