

不同土壤有机碳测定方法的比较^①

唐伟祥, 孟凡乔*, 张 煜, 赵自超

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要: 对土壤碳的准确定量是研究土壤肥力和农业固碳的前提。本文选择我国不同有机碳和无机碳含量的 8 个代表性土壤/沉积物样品, 比较湿氧化法、酸洗法和间接法三类方法对有机碳含量的测定效果。研究结果表明: 对有机碳含量为 3.4~11.5 g/kg 的土壤和沉积物样品, 湿氧化法有较低的平均相对误差(0.32%~4.72%)和变异系数(0.40%~1.22%), 间接法的平均相对误差(5.16%~20.46%)和变异系数(0.60%~7.00%)都较高, 而酸洗法介于这两个方法之间。说明在保持稳定准确的加热温度情况下, 湿氧化法对土壤/沉积物有机碳含量的测定比较稳定和准确, 且操作简单。对大部分样品, 由于酸对土壤无机碳难以充分溶解, 造成酸洗法和间接法的有机碳测定值偏高, 且变异系数较大。

关键词: 土壤; 沉积物; 有机碳; 酸洗; 湿氧化法; 间接法

中图分类号: S151.9 文献标识码: A

土壤(包括冲洪沉积物)有机碳(soil organic carbon, SOC)是陆地生态系统中最重要和活跃的碳库^[1], 其周转时间比土壤无机碳(soil inorganic carbon, SIC)库短, 对于全球碳循环、土地生产力和土壤质量都具有重要意义^[2-4]。要认识土壤碳循环, 分析自然因素和人类活动对土壤有机碳和无机碳的影响规律及特征, 就必须准确定量土壤碳库的组成和数量。在气候、地质等因素的长期作用下, 我国北方地区土壤中普遍偏碱性, 土壤中存在一定量的无机碳^[5], 如果采用燃烧法等对土壤有机碳进行定量, 就必须去除无机碳, 或者分别测定全碳和无机碳, 其差值为有机碳^[6-7]。

测定土壤有机碳的主要方法有燃烧法和容量法^[8]。根据是否有外部加热, 可以将最为常用的重铬酸钾容量法分为外热源法(也称为外加热法, 本文称湿氧化法)或稀释热法, 这两类方法都不能完全氧化土壤或沉积物中的有机碳, 因此都需要使用氧化校正系数来校正土壤有机碳的最终结果^[9-10]。重铬酸钾容量法相对简单快捷^[11], 但会受到氧化温度以及测定样品中亚铁离子、氯离子、锰化合物等的影响^[12]。由于被认为能彻底氧化土壤中的有机碳, 燃烧法被许多学者认为是一种测定土壤有机碳更准确的方法, 通常被当作测定土壤或沉积物中有机碳的参考方法或者标准方法^[13-15]。本研究选择当前应用比较广泛的湿氧化法、

酸洗法(将样品中无机碳用酸去除后, 用燃烧法定量有机碳)^[16]以及间接法(用燃烧法和压力计法分别定量样品中的全碳和无机碳, 差值即为样品的有机碳)^[17]等三类方法, 对我国不同含量有机碳和无机碳的代表性国家标准土壤/沉积物进行测定, 分析三类方法的准确度和精密度, 评估各类方法对于不同土壤的适应性。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本研究采用的 8 种土壤/沉积物为国家质量监督检验检疫总局批准, 编号为 GSS-3、GSS-7、GSS-9、GSS-14、GSS-21、GSS-25、GSS-26 和 GSS-28 的样品, 总碳、有机碳和无机碳含量范围分别为 5.5~19、3.4~11.5 和 0.3~13.7 g/kg, 基本覆盖了我国从南方的酸性土壤到北方的中性和碱性土壤。

1.2 测定方法

本研究中, 土壤/沉积物有机碳的测定采用 3 种方法, 分别为: 采用磷酸浴加热、重铬酸钾氧化的 Walkley-Black 湿氧化法, 简称“湿氧化法”^[10]; 用酸去除无机碳, 元素分析仪法燃烧测定土壤/沉积物的有机碳含量, 简称“酸洗法”^[9]; 用压力计法测定土壤无机碳, 元素分析仪法燃烧测定土壤/沉积

基金项目: 国家自然科学基金项目(31370527, 31261140367)资助。

* 通讯作者(mengfq@cau.edu.cn)

作者简介: 唐伟祥(1993—), 男, 福建漳州人, 本科生, 主要研究方向为土壤碳氮循环。E-mail: cyztxw@outlook.com

物的总碳,然后差减得到土壤有机碳含量,简称“差减法”^[17]。

湿氧化法的具体步骤为:准确称取待测样品0.1~1.0 g(精确到0.000 1 g)到硬质试管底部。为了确保有机碳能被氧化完全,根据样品有机质含量选择称样量:若有机质含量≤20 g/kg,则称样量为0.5~1.0 g;若有机质含量≥50 g/kg,则称样量为0.1 g;有机质含量为20~50 g/kg,称样量为0.1~0.5 g。往试管内准确加入5.00 ml的0.8 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液,再加入5 ml浓硫酸(分析纯),充分浸润样品。在试管上加盖小漏斗,放入约170 的磷酸溶液中消煮,温度控制在164~170 范围。试管内液体沸腾或有较大力气泡发生时开始计时,保持沸腾5 min。空气中放置冷却至室温,将试管内容物倒入150 ml三角瓶中,溶液总体积控制在60~70 ml。加入邻菲罗啉指示剂3~4滴,用约0.2 mol/L $FeSO_4$ 标准溶液滴定,混合液颜色由灰色突变为褐红色时,即为滴定终点。同时作空白土样的测定^[10]。

酸洗法:称取待测样品2~3 g(m_1)放入50 ml离心管。本研究中,对于8种不同标准样品,称样质量统一为2 g(精确到0.000 1 g)。往离心管中准确加入20 ml 0.5 mol/L的HCl溶液,摇匀后放入振荡器200 r/min震荡30 min,静置12 h。将上清液倒掉,加入去离子水,充分搅拌均匀并静止一段时间后,放入离心机中以3 000 r/min离心3 min,将上清液倒掉,再加入去离子水,洗至上清液的pH为6~7。之后,用去离子水将土样转移至铝盒中,60 烘干,烘干后记录土样质量(精确至0.000 1 g, m_2),则样品酸洗后重量损失的矫正系数为 m_2/m_1 。酸洗后样品磨细过筛(0.15 mm),烘干至恒重后,用元素分析仪(Vario Pyro Cube, 德国Elementar公司)测定有机碳含量^[9]。

差减法为间接方法,即利用土壤/沉积物的总碳和无机碳含量的差值求得有机碳含量,其中样品总碳是利用元素分析仪进行直接测定,不需酸洗处理^[17]。样品无机碳的测定通过压力计法^[18]。所选8种标准物质的无机碳含量范围较宽(0.3~13.7 g/kg)。实验选用20 ml 血清瓶。每个标准样品的称样量都为1 g(精确到0.000 1 g),称量后放入20 ml 血清瓶。移取溶解3% $FeCl_2$ 的6 mol/L 盐酸溶液2 ml于进样瓶中。用镊子将进样瓶转移进血清瓶中,确保没有酸溢出或沾在小瓶外面,立即用橡胶塞盖住瓶口,同时盖上铝盖,利用手动压盖器按压铝盖密封。摇动瓶子,使盐酸溶液与所有的土壤或沉积物样品充分反应,静置2 h。利用压力传感器测定血清瓶中 CO_2 的压力值。先

记录仪表上的“基线”压力值,然后用注射针刺穿橡胶塞,一旦刺穿橡胶塞就确保针头保持不动,记录3~5 s后仪表上的读数。每批样品同时进行空白样品(石英砂)的测定。以校正的 CO_2 压力值为纵坐标,无机碳浓度为横坐标,制作标准曲线。称取1 g(精确到0.000 1 g)待测土壤/沉积物样品(对于无机碳含量较高的样品,测定时有可能会超出所用压力碳酸计的量程,可以适当地减少称样量,同时加入石英砂确保总质量为1 g),放入20 ml 的血清瓶中,用上述相同的步骤测定校正压力值,然后根据标准曲线求出样品中的无机碳浓度。

1.3 结果计算与统计分析

测定结果的回收率计算公式:

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{测定值}}{\text{标准值}} \times 100\% \quad (1)$$

相对误差的计算公式:

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\text{测定值}-\text{标准值}}{\text{标准值}} \times 100\% \quad (2)$$

本研究利用Microsoft Excel 2010进行数据计算和作图。利用SPSS Statistics 17.0进行显著性检验分析和线性回归分析。利用单样本t检验来检验某方法测定标准物质的结果与标准值之间是否有显著差异,利用配对样本t检验分析两种方法测定同一标准物质时测定结果之间是否有显著差异,显著性水平都取0.05。

2 结果

2.1 三种方法测定的有机碳含量

从表1可以看出,3种方法的有机碳平均回收率分别为101.1%、105.1%和109.2%。湿氧化法、酸洗法和间接法3种方法的平均变异系数分别为0.82%、2.65%和2.78%。对于所有样品,湿氧化法的平均相对误差、平均变异系数都小于另外两种方法(GSS-14除外,湿氧化法的变异系数等于间接法),回收率也最接近100%,说明该方法的准确度和精确度最好,其次是酸洗法,最差的是间接法。对于GSS-3、GSS-7、GSS-9、GSS-14和GSS-28这5个有机碳占总碳比例较高(>57%)样品,间接法的测定结果显著高于酸洗法,酸洗法也有高于湿氧化法的趋势(GSS-9和GSS-28除外),间接法的误差都比较大。对于GSS-21、GSS-25和GSS-26这3个有机碳占总碳比例较低(<50%)的样品,酸洗法和间接法之间没有显著差异,测定结果也都高于湿氧化法。

表 1 三种方法测定的标准物质有机碳含量
Table 1 Organic carbon contents of standard materials determined by three different methods

标准物质编号	有机碳标准值 (g/kg)	全碳标准值 (g/kg)	测定方法	有机碳含量 (g/kg)	回收率 (%)	平均相对误差 (%)	变异系数 (%)
GSS-3	5.1 ± 0.3	5.5	湿氧化法	5.31 ± 0.03 c	104.1	4.08	0.51
			酸洗法	5.73 ± 0.05 b	112.3	12.29	0.82
			间接法	6.08 ± 0.04 a	119.2	19.19	0.60
GSS-7	6.4 ± 0.7	6.7	湿氧化法	6.39 ± 0.03 c	99.8	0.32	0.40
			酸洗法	7.18 ± 0.21 b	112.2	12.17	2.99
			间接法	7.71 ± 0.23 a	120.5	20.46	3.00
GSS-9	11 ± 1	19	湿氧化法	11.29 ± 0.13 ab	102.6	2.61	1.16
			酸洗法	10.14 ± 0.30 b	92.1	7.85	3.00
			间接法	11.60 ± 0.16 a	105.5	5.50	1.36
GSS-14	7.9 ± 0.7	10.9	湿氧化法	8.23 ± 0.06 c	104.2	4.17	0.75
			酸洗法	8.50 ± 0.30 b	107.5	7.54	3.56
			间接法	8.76 ± 0.07 a	110.9	10.88	0.75
GSS-21	3.4 ± 0.2	17.1	湿氧化法	3.24 ± 0.04 a	95.3	4.72	1.18
			酸洗法	3.52 ± 0.17 a	103.5	5.21	4.95
			间接法	3.33 ± 0.23 a	97.9	5.16	7.00
GSS-25	5.8 ± 0.5	19.0	湿氧化法	5.75 ± 0.07 b	99.1	1.00	1.22
			酸洗法	6.09 ± 0.18 a	104.9	4.95	2.96
			间接法	6.22 ± 0.38 a	107.2	7.23	6.12
GSS-26	7.3 ± 0.6	15.2	湿氧化法	7.38 ± 0.05 b	101.1	1.14	0.66
			酸洗法	7.70 ± 0.14 a	105.5	5.52	1.84
			间接法	7.70 ± 0.15 a	105.4	5.45	1.88
GSS-28	11.5 ± 0.8	12.1	湿氧化法	11.76 ± 0.08 b	102.3	2.30	0.68
			酸洗法	11.80 ± 0.13 b	102.6	2.57	1.10
			间接法	12.35 ± 0.18 a	107.4	7.38	1.49

注：有机碳含量为 5 个重复的平均值±标准差；同列数据小写字母不同表示同种标准物质不同测定方法间显著差异($P < 0.05$)。

2.2 样品有机碳含量的标准值与测定值的关系

3 种方法有机碳含量的标准值与测定值都具有显著的线性回归关系($P < 0.05$)(图 1)。湿氧化法的测

定结果与标准值(图 1 中的实黑线)最接近，决定系数最高(0.998)，但在有机碳含量较高($> 10 \text{ g/kg}$)时，大约有 +2.5% 的高估。酸洗法比湿氧化法差，但比间

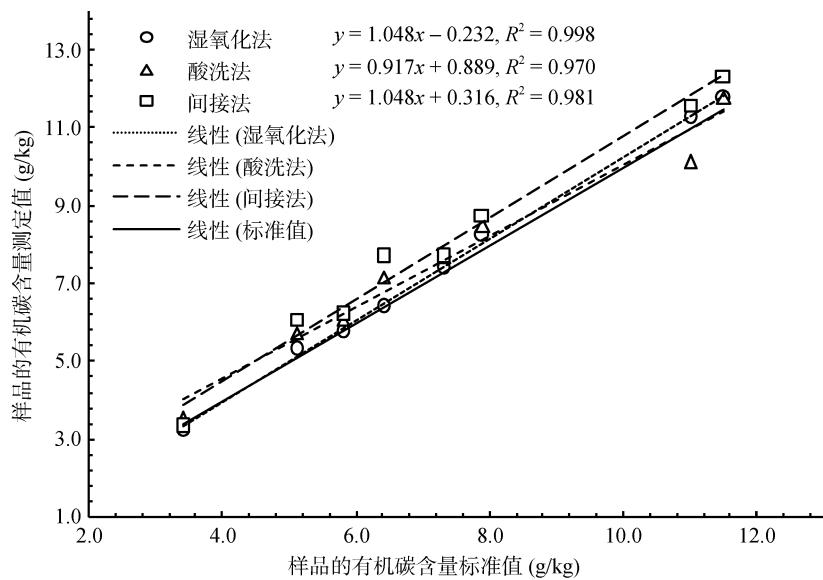


图 1 三种方法样品有机碳含量测定值与标准值的回归关系

Fig. 1 Linear regressions of standard values with measured values for organic carbon contents of samples determined by three different methods

接法好,回归关系的决定系数为0.970,在低浓度有机碳含量($<9\text{ g/kg}$)时,有高估现象(+3.5%~+12.4%);而在高浓度有机碳含量($>9\text{ g/kg}$)时,有可能出现低估现象(-7.8%),如GSS-9。无论有机碳含量低还是高,间接法都会严重高估(除了GSS-21),约为+5.4%~+20.5%,其回归关系的决定系数为0.981。

3 讨论

湿氧化法是一种经典的土壤和沉积物有机碳含量测定方法^[7],但有些学者认为这种方法不能定量测定有机碳^[6],主要易受杂质干扰、惰性碳很难被氧化、碳损失以及土壤有机碳氧化还原度的不确定等影响^[19]。近年来,甚至被认为和元素分析仪等方法相比不够先进^[12]。该方法的温度要求控制在170~180^[20],本研究中采用的外加热方式为磷酸浴加热,控制在164~170范围,结果表明相对误差都较小,准确度、精密度也较高。此外,土壤或沉积物样品中的氯或可溶性的亚铁类物质(如FeO)含量相对较高时,在测定过程中会消耗部分K₂Cr₂O₇,导致湿氧化法的结果偏高,而一些锰的高价氧化物(如MnO₂)在酸性条件下会与部分有机碳发生反应,使得样品消耗的K₂Cr₂O₇减少,导致湿氧化法的结果偏低^[19]。从表2中可以看出,8个样品的氯含量为0.041~0.152 g/kg,对结果的影响可忽略不计。锰的含量虽然比氯高,但也还是比较小,对结果的影响可忽略不计。由于8个样品在制备过程中,都进行了烘干处理,可能使得样品中的亚铁类物质部分被氧化,最终FeO含量为5.0~14.0 g/kg。假设剩余的FeO在有机碳测定过程中与K₂Cr₂O₇完全反应,由于土壤/沉积物样品的取样量大多数为1 g,则最多会消耗3.25×10⁻⁵ mol的K₂Cr₂O₇,因此对于取样量为1 g左右的样品,其中的FeO对测定结果的影响可以忽略不计。对于GSS-21,其FeO为11.0 g/kg,测定取样量为1.68 g

表2 八个标准物质的FeO、Cl和Mn含量(g/kg)
Table 2 Contents of FeO, Cl and Mn in eight standard samples

样品编号	FeO	Cl	Mn
GSS-3	5.0	0.057	0.304
GSS-7	10.5	0.100	1.780
GSS-9	14.0	0.045	0.520
GSS-14	8.0	0.050	0.688
GSS-21	11.0	0.152	0.700
GSS-25	13.0	0.061	0.632
GSS-26	12.0	0.075	0.561
GSS-28	12.0	0.041	1.120

左右,则样品中的FeO最多消耗4.29×10⁻⁵ mol的K₂Cr₂O₇,对结果的影响也较小。因此,上述3类杂质在湿氧化法中都可以忽略,使得湿氧化法结果比较准确。

相对于湿氧化法,酸洗法直接测定样品中的有机碳,理论上应该更为准确^[21]。但本试验的结果表明,酸洗法存在着偏大的系统误差,回归关系的决定系数只有0.970,在有机碳浓度过低和过高的情形下,测定结果分别存在过高和过低估计的情况,其他研究中存在同样情况^[9]。可能的原因包括:无机碳酸洗不完全;酸化所用酸带入了外来碳^[23];在酸洗过程中部分有机碳丢失^[24]。对于GSS-21和GSS-25,无机碳含量分别为13.7和13.2 g/kg,无机碳酸洗可能不完全,酸洗后样品中未去除的无机碳使得最终的测定结果被高估^[22]。本研究中酸洗大约2~4次,酸洗过程中损失了较多的酸溶性有机碳,使得样品损失的质量较多^[25],对于GSS-9,5个平行样的质量损失为11.6%~13.1%,平均质量损失达到了12.4%,从而导致了酸洗后样品质量(m_2)偏小,并使最终的测定结果被低估。

和湿氧化法、酸洗法比较,间接法的准确度、精密度都比较低。主要原因在于:每个土壤/沉积物样品都要分别测定全碳和无机碳含量两个指标,而在样品的称量、包装、转移以及分析过程中,全碳和无机碳的测定过程都会引入误差,因此其稳定程度受到较大影响,这从较高的变异系数和相对误差可以看出。理论上,燃烧法可以获得较为充分和准确的土壤/沉积物全碳含量^[26],但压力计法可能存在无机碳反应不完全的情况,造成无机碳结果偏低^[27],全碳和无机碳的差值即有机碳含量偏高,这从偏高+5.4%~+20.5%的测定结果可以得到验证(表1)。因此,如果要利用间接法,应该确保无机碳得到充分反应和测定,一方面无机碳结果准确,另一方面有机碳结果才会更为可信。

4 结论

对于不同含量有机碳和无机碳的土壤/沉积物样品,与酸洗法和间接法比较,湿氧化法的有机碳测定结果有较低的相对误差和变异系数,有较好的准确度和精密度。受到压力计法低估无机碳含量,以及需要分别测定全碳和无机碳两个过程较多的误差影响,间接法的相对误差较高(除了GSS-21,其他样品高估5.2%~20.5%),变异系数也较大。酸洗法的相对误差和变异系数在前两个方法之间,在土壤/沉积物样品

有机碳含量较低时, 测定结果高估, 而在样品有机碳含量较高时, 测定结果低估。

参考文献:

- [1] 张雅蓉, 李渝, 刘彦伶, 等. 长期施肥对黄壤有机碳平衡及玉米产量的影响[J]. 土壤学报, 2016, 53(5): 1275–1285
- [2] 崔丽峰, 刘丛强, 涂成龙, 等. 黄土地区不同覆被下土壤无机碳分布及同位素组成特征[J]. 生态学杂志, 2013, 32(5): 1187–1194
- [3] 贾国梅, 牛俊涛, 席颖. 三峡库区消落带湿地土壤有机碳及其组分特征[J]. 土壤, 2015, 47(5): 926–931
- [4] 刘旭, 李畅游, 贾克力, 等. 北方干旱区湖泊湿地沉积物有机碳分布及碳储量特征研究—以乌梁素海为例[J]. 生态环境学报, 2013, 22(2): 319–324
- [5] 王海荣, 杨忠芳. 土壤无机碳研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(35): 21735–21739
- [6] Dhillon G S, Amichev B Y, Freitas R. Accurate and precise measurement of organic carbon content in carbonate-rich soils[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2015, 46: 2707–2720
- [7] Bisutti I, Hilke I, Raessler M. Determination of total organic carbon—an overview of current methods[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23(10/11): 716–726
- [8] 吴才武, 夏建新, 段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 2015, 47(3): 453–460
- [9] 王攀磊, 秦凤琴, 蔡培, 等. 华北半湿润地区土壤酸化和有机碳测定方法的比较[J]. 土壤通报, 2014, 45(4): 863–870
- [10] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第3版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 25–38
- [11] Gillman G P, Sinclair D F, Beech T A. Recovery of organic carbon by the walkley and black procedure in highly weathered soils[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1986, 17(8): 885–892
- [12] Vitti C, Stellacci A M, Leogrande R, et al. Assessment of organic carbon in soils: A comparison between the Springer-Klee wet digestion and the dry combustion methods in Mediterranean soils (Southern Italy)[J]. Catena, 2016, 137: 113–119
- [13] Yeomans J C, Bremner J M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1988, 19(13): 1467–1476
- [14] 邱灵佳, 黄国林, 苏玉, 等. 总有机碳测定方法研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(9): 107–108
- [15] Islam K R, Weil R R. A rapid microwave digestion method for colorimetric measurement of soil organic carbon[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1998, 29(15/16): 2269–2284
- [16] 张威, 刘宁, 吕慧捷, 等. TruSpec CN 元素分析仪测定土壤中碳氮方法研究[J]. 分析仪器, 2009(3): 46–49
- [17] Wang X, Wang J, Zhang J. Comparisons of three methods for organic and inorganic carbon in calcareous soils of northwestern China[J]. PLoS ONE, 2012, 7(8): e44334
- [18] Sherrod L A, Dunn G, Peterson G A, et al. Inorganic carbon analysis by modified pressure-calcimeter method[J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 299–305
- [19] Walkley A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils- effect of variations in digestion conditions and inorganic soil constituents[J]. Soil Science, 1947, 63: 251–264
- [20] 夏清华, 黄永东, 黄永川, 等. 土壤有机质重铬酸钾容量法最佳测定条件的探索[J]. 南方农业, 2014, 8(16): 35–37.
- [21] Chatterjee A, Lal R, Wielopolski L, et al. Evaluation of different soil carbon determination methods[J]. Critical Reviews in Plant Science, 2009, 28(3): 164–178
- [22] Nelson D W, Sommers L E. Total carbon, organic carbon, and organic matter // Sparks D L, Page A L, Helmke P A, et al. Methods of soil analysis, part 3: Chemical methods[C]. Madison: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1996: 961–1010
- [23] Ball W P, Buehler C H, Harmon T C, et al. Characterization of a sandy aquifer material at the grain scale[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1990, 5(3): 253–295
- [24] 谢娟, 张心昱, 王秋凤, 等. 燃烧法与化学氧化法测定不同 pH 土壤有机碳之比较[J]. 土壤通报, 2013, 44(2): 333–337
- [25] Bisutti I, Hilke I, Schumacher J, et al. A novel single-run dual temperature combustion (SRDTC) method for the determination of organic, in-organic and total carbon in soil samples[J]. Talanta, 2007, 71(2): 521–528
- [26] 李桂花, 叶小兰, 杨森, 等. 催化氧化法与直接燃烧法测定土壤总碳之比较[J]. 中国土壤与肥料, 2014(4): 97–101
- [27] Fonnesbeck B B, Boettinger J L, Lawley J R. Improving a simple pressure-calcimeter method for inorganic carbon analysis[J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77(5): 1553–1562

Method Comparison for Determining Soil Organic Carbon

TANG Weixiang, MENG Fanqiao^{*}, ZHANG Yu, ZHAO Zichao

(College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Precise quantification of soil carbon is the prerequisite for the study of soil fertility and carbon sequestration in agriculture. This study selected eight representative soil/sediment samples with different contents of organic carbon (OC) and inorganic carbon (IC), and compared the accuracies of three analytical methods, i.e., wet oxidation method, dry combustion method with acid washing, and indirect method. The results showed that, for soil and sediment samples with OC contents of 3.4–11.5 g/kg, wet oxidation method had the lowest mean relative error (0.32%–4.72%) and the lowest coefficient of variation (0.40%–1.22%), while the indirect method had the highest mean relative error (5.16%–20.46%) and the highest coefficient of variation (0.60%–7.00%). These results indicated that if a stable and accurate heating temperature was maintained, the measured results of wet oxidation method, the simplest method, are stable and accurate. Due to a difficult dissolution of inorganic carbon in the dry combustion with acid washing, or difficult total combustion of inorganic carbon in the indirect method, these two methods had a positive error of organic carbon and the coefficient of variation was also higher for most samples.

Key words: Soil; Sediment; Organic carbon; Acid washing; Wet oxidation; Indirect method