

激光诱导荧光快速直接检测土壤中 多环芳烃污染物的可行性研究

杨仁杰¹, 尚丽平², 鲍振博¹, 何俊², 邓琥², 刘玉乐¹

1. 天津农学院机电工程系, 天津 300384

2. 西南科技大学信息工程学院, 四川 绵阳 621010

摘要 提出了快速直接对土壤中多环芳烃污染物进行荧光检测的方法——激光诱导荧光光谱技术, 以多环芳烃蒽为研究对象, 实验验证了激光诱导荧光光谱技术快速检测土壤中蒽污染物的可行性。采用 AvaSpec-2048TEC 型热电制冷式光纤光谱仪对土壤中的蒽进行直接测量, 研究结果表明: 当土壤中蒽浓度在一定范围内($0.000\ 005\sim 0.001\ \text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)时, 其诱导荧光强度与蒽的浓度成线性关系(其相关系数 R 为 0.929), 这就表明了激光诱导荧光光谱技术直接对土壤中多环芳烃污染物测量是可行的。该技术可以在不需要对样品进行复杂预处理的条件下进行测试, 这对实现土壤中 PAH 污染物实时、在线、现场测量具有重要的意义。

关键词 激光诱导荧光; 多环芳烃; 蒽; 土壤

中图分类号: X833 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2148-03

引言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)是指两个或两个以上的苯环以稠环和非稠环形式相连接的、具有潜在致突变、致癌/助癌特性且在环境中较为稳定的微污染物。多环芳烃主要来源于城市生活排污、工业废水排放、石油污染和有机质自燃等, 这些多环芳烃在土壤中积累后, 引起农作物减产并在农作物中积累影响农产品的品质。无公害食物、绿色食品和出口农产品的生产都必须以土壤质量为基础, 这意味着食品安全在挑战土壤学, 若保证农产品的质量, 就必须保持良好的土壤质量和对污染土壤加以修复。而对土壤进行修复, 就首先需要知道污染物在土壤中的分布以及成分等信息。蒽是美国环保局(EPA)推荐优先检测的16种未带分支的多环芳烃中的一种^[1]。

目前对土壤中 PAH 的检测分析方法有很多, 但仍然以现场取样, 实验室分离(萃取或超声波提取等), 再用重量法、浊度法、紫外分光光度法、气相色谱法、热解法(无需萃取)、红外分光光度法等进行分析为主。这些方法都需要光谱纯溶剂, 费时耗钱, 尚且不能保证 PAH 完全从土壤中抽提出来。

激光诱导荧光光谱技术^[2]是由经典光谱技术发展起来的一种测试方法。与普通的荧光光谱技术相比, 具有更高的灵敏度、信噪比和光谱分辨率等优点, 而且测量样品时无需进行复杂的预处理, 便于在线分析, 已被广泛地应用于食品安全以及水、空气等环境的监测中^[3-7]。本文探讨了激光诱导荧光光谱技术直接测定土壤中蒽污染物的可行性。该研究对于土壤资源的高效和可持续利用、提高农业经济效益, 促进经济发展具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器和分析条件

采用荷兰 Avantes 研制的 AvaSpec-2048TEC 型热电制冷式光纤光谱仪。

仪器参数: 脉冲 Nd:YAG 激光器, 波长 355 nm, 频率 3 Hz, 能量 1.96 mJ, 积分时为 2 000 ms, 入射光和光纤夹角为 90°。

1.2 试剂和样品处理

实验所采用的土壤为地质矿产部物化探研究所和中国科学院南京土壤研究所提供的土壤分析标准物质, 其标号为: GBW(E)070042, 蒽为分析纯, 是成都市科龙化工试剂厂所

收稿日期: 2010-10-06, 修订日期: 2011-04-04

基金项目: 国家(863计划)项目(2006AA10Z214), 天津科委星火计划项目(09ZXHXNC06800)和天津农学院科技发展基金项目资助

作者简介: 杨仁杰, 1978年生, 天津农学院机电工程系讲师 e-mail: yryj@mail.nankai.edu.cn

提供的。首先准确称取一定量蒽固体粉末,再准确称取一定量国家标准土壤,倒入研钵中研磨 8 小时,配制浓度为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的母样本;其次再配制其他一系列的低浓度样本。将研磨好的 $0.01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的母样本用国家标准土壤逐级稀释,每个样本均研磨至少 8 h。所配置含有蒽污染物土壤的浓度从低到高分别为: $0.000\ 005$, $0.000\ 01$, $0.000\ 05$, $0.000\ 1$, $0.000\ 5$, 0.001 , 0.005 和 $0.01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

为便于确认蒽在土壤中荧光光谱,首先采用以蒽在乙醇溶液中的荧光光谱实验作为对照。图 1 是蒽的乙醇溶液在波长为 355 nm , 频率为 3 Hz , 能量为 $4.8 \sim 5.2 \text{ mJ}$ 激光激发下的荧光光谱图,从图可以看出,蒽溶液的发射光谱是由四个谱带组成,其分别位于 378 , 400 , 423 和 450 nm 附近,在 400 nm 处荧光强度最强。图 2 是含有蒽污染物土壤的激光诱导荧光光谱图,显然,其荧光峰同样由四个谱带组成,其分别位于 375 , 390 , 418 和 444 nm 附近,同处在乙醇溶液中相比,都发生了蓝移,这主要是由于发光分子蒽被吸附在固体土壤粉末中,蒽荧光分子的运动受到一定的限制,改变了分子的激发态所造成的^[8]。

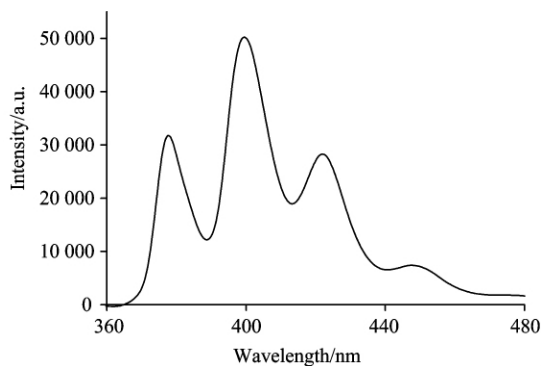


Fig 1 The laser-induced fluorescence spectra of anthracene in ethanol

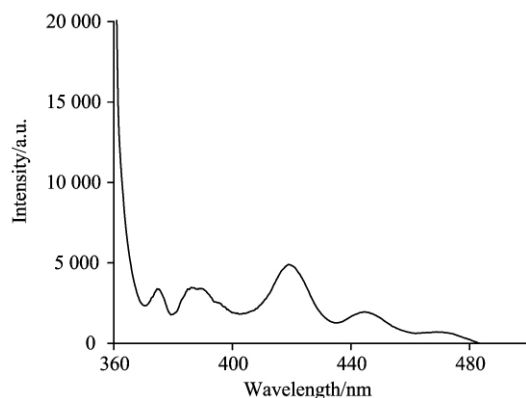


Fig 2 The laser-induced fluorescence spectra of anthracene in soil

图 3 是不同浓度蒽污染物在土壤中的激光诱导荧光光谱图。从图上可以看出,随着蒽浓度的增大, 390 nm 附近的荧

光峰值也在不断的增大,当浓度增大到 $0.005 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,该波长处峰值减小,且在 418 和 444 nm 附近又出现荧光峰。对于 390 nm 处荧光强度减小,其主要原因是浓度猝灭所致;而在不同浓度下荧光光谱发生了明显的变化,其原因可能如下:蒽是多环芳烃中最简单的化合物,但由于蒽的电子密度的分布比较复杂,其荧光光谱特性随着所处的环境、温度以及浓度不同变化较大,可能存在蒽的不同总分子的聚集态及其相互作用^[9-11]。

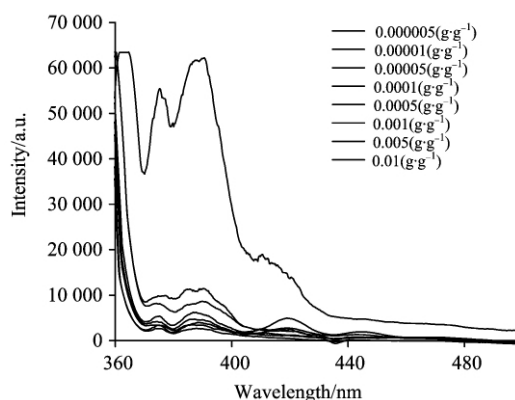


Fig 3 The laser-induced fluorescence spectra of different anthracene concentration in soil

图 4 是在 390 nm 处激光诱导荧光峰值强度与土壤中蒽浓度之间关系的线性拟合(由于浓度猝灭,所以浓度范围选为 $0.000\ 005 \sim 0.001\ 0 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间)。从图上可以看出,荧光强度与土壤中蒽浓度具有一定的线性关系,其相关系数为 0.929 ,这说明通过诱导荧光光谱技术可以实现对土壤中蒽直接进行测量。

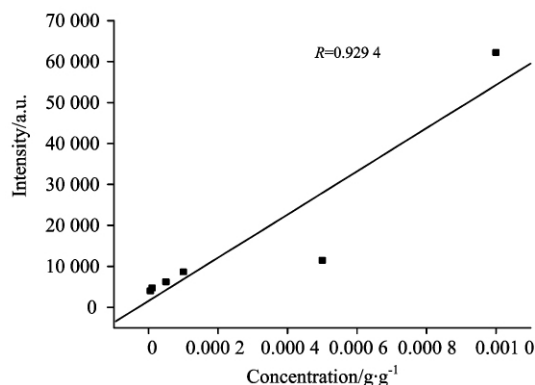


Fig 4 Linear fitting of relation between fluorescence intensity and anthracene concentration in soil

3 结论和展望

综上所述,激光诱导荧光光谱技术,可以实现直接对土壤中的蒽污染物进行定量分析,其相关系数为 0.929 。这说明激光诱导荧光光谱技术快速检测土壤中的 PAH 污染物是可行性的。随着激光技术、探测器技术以及化学计量学的发展,激光诱导荧光光谱技术能够在未知干扰共存条件下进行

各待测物各组分的同时快速定量分析,可用于土壤中 PAH 确快速定量分析。
污染物的现场检测,也可推广到其他实际环境中 PAH 的准

References

- [1] SHI Bing-fang, YANG Xiu-pei, TANG Jing, et al(史兵方, 杨秀培, 唐 婧, 等). Yunnan Environmental Science Survey(环境科学导刊), 2007, 26(4): 91.
- [2] SHANG Li-ping, YANG Ren-jie(尚丽平, 杨仁杰). The Technology of in-situ Fluorescence Spectrum and Application(现场荧光光谱技术及其应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2009. 22.
- [3] Baumann T, Haaszio S, Niessner R. Water Res., 2000, 34(4): 1318.
- [4] Boas Gary. Biophotonics International, 2004, 11(5): 16.
- [5] Lee C K, Ko E J, Kim K W, et al. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 158(1): 261.
- [6] Ko Eun-Joung, Kim Kyoung-Woong, Wachsmuth U. Environmental Monitoring and Assessment, 2004, 92(2): 179.
- [7] Schultze R H, Lewitzka F. Proceedings of the SPIE, 2005, 5983(1): 202.
- [8] Buschmann H J, Wolff T. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1999, 121: 99.
- [9] Coltro L, Dibbern-Brunelli D, Elias C B A, et al. J. Braz. Chem. Soc., 1995, 6(2): 127.
- [10] YANG Ren-jie, XU Xiao-xuan, SHANG Li-ping, et al(杨仁杰, 徐晓轩, 尚丽平, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2005, 26(1): 131.
- [11] Eun-Joung Ko, Kyoung-Woong Kim, Kihong Park, et al. Sensors, 2010, 10: 3868.

Feasibility of Using Laser-Induced Fluorescence to Detect Directly Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil

YANG Ren-jie¹, SHANG Li-ping², BAO Zhen-bo¹, HE Jun², DENG Hu², LIU Yu-le¹

1. Department of Electromechanical Engineering, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China

2. College of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract In the present paper, a technique of laser-induced fluorescence(LIF)for direct assay of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) in soil was put forward. The research objective of this article is anthracene. The possibility of using LIF spectra to detect directly anthracene in soil was studied. Anthracene was detected in soil by AvaSpec-3648 Fiber Optic Spectrometer of thermoelectric refrigeration. The authors drew a conclusion that in the range of certain anthracene concentration($0.000\ 005\sim 0.001\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), the intensity of LIF fluorescence is linear with anthracene concentration in soil, with a regression coefficient of 0.929. This showed that direct assay of anthracene in soil was feasible by laser-induced fluorescence. The study is important to developing a new analytical technique of quantitative fluorescence detector which can be applied to the analysis of PAH in soil without pretreatment, and is significant to realization of real-time, in-line, *in-situ* measurement of PAH in soil.

Keywords Laser-induced fluorescence, Polycyclic aromatic hydrocarbons; Anthracene; Soil

(Received Oct. 6, 2010; accepted Apr. 4, 2011)