

臭氧氧化发光法分析沉积物和土壤中的有机物^{*}

侯广利¹ 刘岩¹ 杜立彬¹ 张广华²

(1 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东省海洋环境监测技术重点实验室, 山东青岛 266001)

(2 南水北调山东干线有限责任公司, 济南 250013)

摘要 提出了一种快速、现场分析沉积物和土壤中有有机物的方法。对臭氧与沉积物和土壤中的有机物发生氧化反应过程中的发光规律进行了研究, 利用原理试验样机测出了发光规律曲线, 根据发光曲线分析了沉积物和土壤中对应的有机物含量和特征, 如活性有机碳、难氧化的有机物等。通过与现有检测方法相比较, 验证了使用臭氧氧化发光原理分析沉积物和土壤中有有机物的有效性。根据实验中得到的不同沉积物和土壤的氧化发光特征有很大区别的现象, 提出了建立土壤特征编码“土壤指纹”的概念。

关键词 臭氧; 氧化发光; 沉积物; 土壤; 有机物

中图分类号 S151.9 **文献标识码** A

土壤有机质是土壤中来源于动植物的所有非矿物质的总称, 是植物和微生物生命活动所必需的营养和能量的来源^[1]。它的测定在农业生产和科研中有着重要的意义^[2]。知道土壤的有机质, 可以有针对性的种植农作物、科学施肥, 提高农产品的品质和产量。土壤有机质检测采用国家标准^[3]和农业行业标准^[4]规定的土壤有机质测定法。对于水体底部沉积物(底质)检测, 采用国家标准^[5]规定的热导法和重铬酸钾氧化还原容量法。这些方法存在操作复杂、费时、费电、污染环境、氧化不完全等缺点^[6], 加上校正系数取的是各种类型土壤的平均值 1.1, 结果有较大的系统误差。

随着对沉积物和土壤有机物研究和应用的深入, 对沉积物和土壤有机物检测的新原理和方法的研究工作, 很多科研单位、实验室和检测单位均在探讨。如用分光光度法测定有机质^[6]、用红外光谱法测定土壤中的有机质^[1, 7, 8]等。新的检测方法和新原理的替代方法偶见报道。对有机物的认识和有机物与污染物之间的关系, 以及相互作用机理的研究比较多, 如研究土壤有机碳含量的测定问题^[9, 10]、土壤活性有机质的测定^[11]、土壤沉积物吸附有机污染物机理的研究^[12]、有机质对污染物的吸附作用^[13]等。说明这方面有很多信息需要深入研究和探索。

基于上述原因, 本文提出了基于臭氧氧化发光

原理快速分析沉积物和土壤中的有机物含量的方法。

1 检测原理

化学发光是物质在进行化学反应过程中伴随的一种光辐射现象。传统化学发光分析测定的物质可以分为三类: 第一类物质是化学发光反应中的反应物; 第二类物质是化学发光反应中的催化剂、增敏剂或抑制剂; 第三类物质是偶合反应中的反应物、催化剂、增敏剂等。这三类物质还可以通过标记方式用来测定其他物质, 进一步扩大化学发光分析的应用范围^[14]。利用发光强度进行检测和分析是最近出现的一种新的技术。

近期对臭氧氧化化学发光的研究比较多。总结臭氧氧化化学发光现象的规律和资料, 可得到如下信息:

(1) 能产生荧光的有机物在氧化剂的作用下具有化学发光的能力;

(2) 在一定范围内, 化学发光强度与臭氧的浓度和物质(指有机物)浓度成线性关系;

(3) 温度升高会增加化学发光强度;

(4) 化学发光不仅在溶液中可以产生, 当臭氧作用于固体吸附剂上的吸附物时也能产生化学发光;

* 作者简介: 侯广利 (1963 ~), 男, 研究员, 主要研究方向: 光电精密仪器, 海洋环境监测等。E-mail: hgl@sdioi.com

收稿日期: 2007 - 03 - 15; 收到修改稿日期: 2007 - 07 - 30

(5)通过添加感光试剂(一般是能产生荧光的物质)会显著增加化学发光强度。

本文利用臭氧与土壤中被臭氧氧化发光的物质作用,研究和分析产生光的强度和变化规律与土壤有机质和有机质特征的关系。

2 检测方法

原理框图如图 1所示。臭氧发生器产生臭氧气体,经气泵进入换向阀,在测试未开始时换向阀通向臭氧消解室,接到开始命令后换向进入样品反应室。将待测样品放入样机,进行脱水、干燥、磨细过筛,称取固定范围的重量后,送入样品反应室,发出可以开始的信息。接到开始信号后臭氧气体经换向阀进入,臭氧和样品发生反应,产生化学发光。光电倍增管探测发光信号,经光电转换和数据处理显示出来测试结果的信息。

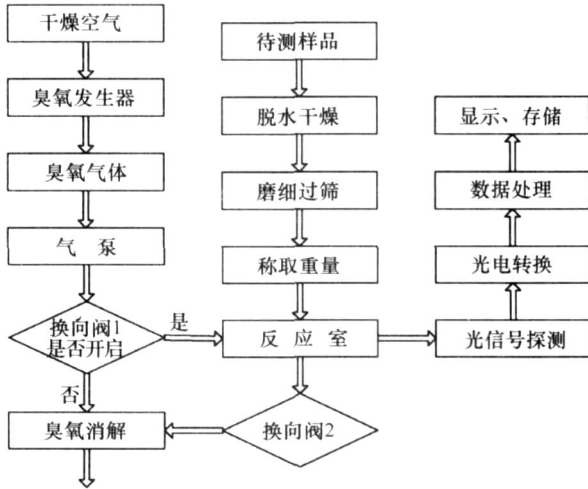


图 1 检测方法原理框图

Fig. 1 Diagram of the principle of the method

根据上述的原理框图搭建了原理样机进行试验。臭氧发生器采用小型空气源的高浓度臭氧发生器,气泵采用国产微型真空泵,设计制造了反应室,采用进口高灵敏度光电倍增管进行发光探测,数据处理用计算机进行。

反应部分结构原理图如图 2所示:

臭氧发生器产生的臭氧气体经气泵加压,从序号 1 进入换向阀 2,在样品没有准备好的时候换向阀开通向序号 10 所指的方向,直接将臭氧气体消解。当样品准备好以后,发出信号使换向阀动作,将臭氧气体导入反应室进气口 3。被测样品 5 在反

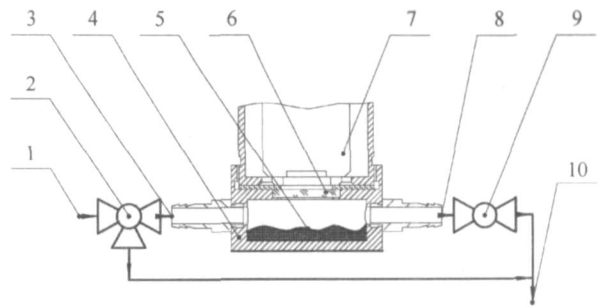


图 2 反应部分结构原理图

Fig. 2 Schematic diagram of the reaction part

1—臭氧气体;2—换向阀 1;3—反应室进气口;4—反应室;5—被测样品;6—探测窗;7—光电倍增管;8—反应室出气口;9—换向阀 2;10—到臭氧消解室

1—Ozone; 2—Reversing valve; 3—Air intake of the reaction chamber; 4—Reaction chamber; 5—Sample; 6—Observation window; 7—Photomultiplier; 8—Air outlet to ozone decomposer; 9—Reversing valve 2; 10—Ozone decomposer

应室 4 内均匀放置,接触到臭氧气体后产生化学发光。发出的光经过探测窗 6 后被光电倍增管 7 接收,转换成电信号进行处理。反应后的臭氧气体经反应室出气口 8 到换向阀 9,换向阀 9 和换向阀 2 是同步动作的,使多余的臭氧气体进入臭氧消解室消解。

3 结果分析

利用上述样机得到发光过程典型的规律曲线如图 3 所示:

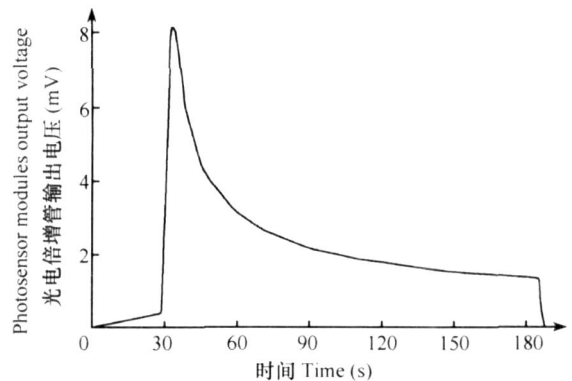


图 3 发光过程典型的氧化发光曲线

Fig. 3 Typical oxylum incense curve

从图 3 可以看出,臭氧与被测样品接触后开始发光,上升至最大值后发光强度开始下降,在 180 s 左右结束。对于不同的样品发光氧化发光曲线的

变化规律和形状是不同的。

下面对发光规律曲线的特征进行分析。首先定义曲线的几个关键点和范围,参考图 4所示:

设: V_0 —曲线的最大值(最高点),设为 100%;

t_0 — V_0 对应的横坐标上的点,设为横坐标零点;

t_5 —曲线上纵坐标值为最大值 5% 的点对应的横坐标上的点;

t_{20} —曲线上纵坐标值为最大值 20% 的点对应的横坐标上的点;

t_{50} —曲线上纵坐标值为最大值 50% 的点对应的横坐标上的点;

曲线有效部分定义为 $t_0 \sim t_5$ 之间的范围;

$t_0 \sim t_{50}$ 之间的部分:定义为易氧化的范围;

$t_{50} \sim t_{20}$ 之间的部分:定义为中等稳定的范围;

$t_{20} \sim t_5$ 之间的部分:定义为难氧化的范围;

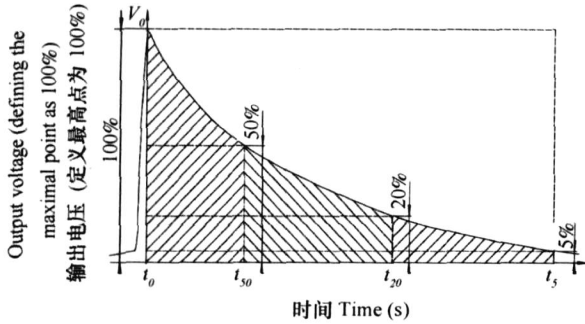


图 4 对臭氧氧化发光的氧化发光曲线分析

Fig. 4 Analysis of ozone oxyluminescence curve

$$\text{曲线包围的面积: } S = \int_{t_0}^{t_5} V dt$$

$$\text{反应速度: } k = -\frac{d(V)}{dt}$$

$$k_y \text{—易氧化部分的有机物反应速度, } k_y = \frac{V_{50} - V_0}{t_{50}}$$

$$k_n \text{—难氧化部分的有机物反应速度, } k_n = \frac{V_5 - V_{20}}{t_5 - t_{20}}$$

V_{kt} —曲线 t 点的切线(斜率)与纵坐标轴的交点的相对值;

为了便于分析,设定了曲线参数相对沉积物土壤有机质特征之间的关系。这些关系只是简单对应,目前还没有定义严格和准确的物理意义,是为了分析氧化发光曲线和建立土壤氧化发光的特征而设定的。随着研究工作的深入,这些关系会进一步改进和确立。

表 1 与参数相关的有机物的特征意义对照

Table 1 Balance sheet of organic matter characteristic related parameters

序号 Number	参数 Parameter	与参数相关的土壤有机物的特性、意义 Organic matter characteristic and meaning related parameters
1	V_0/V_{k5}	难氧化(相对于臭氧稳定)的有机物比例
2	t_{50}/t_5	易氧化有机物氧化时间占总有效氧化时间的比例(氧化速度)
3	$(t_{20} - t_{50})/t_5$	中等稳定的有机物氧化时间占总有效氧化时间的比例(氧化速度)
4	$(t_5 - t_{20})/t_5$	难氧化的有机物氧化时间占总有效氧化时间的比例(氧化速度)
5	$S/(V_0 t_5)$	曲线包含面积占总有效范围面积的比例(与有机物的总含量相关)
6	k_y	易氧化部分的反应速度(易氧化部分的活性,倒数定义为稳定性)
7	k_n	难氧化部分的反应速度(难氧化部分的活性,倒数定义为稳定性)
8	k_y/k_n	难易氧化部分反应速度的比较(氧化性的动力范围)

试验分两种方式进行,分别是配制不同比例的腐殖质样品试验和采集不同的土壤样品进行对比试验。

试验得出的几个典型的氧化发光曲线如图 5 所示:

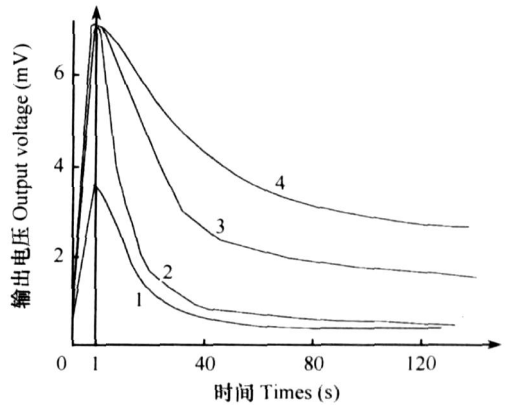


图 5 四种土壤的氧化发光曲线

Fig. 5 Oxyluminescence curve of four different kinds of soil

1—人行道的土壤; 2—黄河济南段土壤; 3—城市草坪土壤; 4—砂质土壤

1—Soil alongside pavement; 2—Soil in Jinan Section of the Yellow River; 3—Soil of urban lawn; 4—Sandy soil

从图 5 可以看出,不同样品检测得出的发光曲线有明显的不同。从分析试验得出的曲线,可以得出相应的样品参数。同一种样品多次测试得出的参数分别见表 2、表 3、表 4:

表 2 分析沙质土壤样品氧化发光曲线得出的参数统计表

Table 2 Parameter derived from analysis of the oxyluminescence curve of sandy soil

测试次序 Testing order	V_0/V_{k5}	t_{50}/t_5 (%)	$(t_{20} - t_{50})/t_5$ (%)	$(t_5 - t_{20})/t_5$ (%)	$S/(V_0 t_5)$ (%)	k_y	k_n	k_y/k_n
1	6.7	6.33	19.6	74.1	34.5	19.1	0.2	95.6
2	4	6.06	18.8	75.1	30.3	14.8	0.11	134.5
3	10	5.88	18.8	75.3	33.3	20.7	0.16	129.4
4	8.4	5.15	18	76.9	37	15.3	0.14	112.2
5	7.9	5.26	16.3	78.4	37	15.4	0.22	70.1
6	8.5	3.79	13.3	82.9	41.7	18.1	0.18	100.7
7	6.5	4.65	16.3	79.1	38.5	16.8	0.24	70.1
\bar{x}	7.4	5.3	17.3	77.4	36	17.2	0.18	101.8
S	1.9	0.885	2.17	3.03	3.71	2.2	0.04	25.8

注: \bar{x} 为平均值, S为标准差。

Notes: \bar{x} -average data. S-standard deviation.

从表 2可以看出,同一种样品 7次测试的曲线得出的数据是相对稳定的。由于一次测试使用的样本量为 20 g,在整个大的样品中有机物含量有不

均匀时,出现了个别相对偏差较大的数据。在采集和前处理样品时采取措施,或增加测试次数取平均值能解决这个问题。

表 3 分析黄河岸边土壤样品氧化发光曲线得出的参数对照

Table 3 Parameter derived from analysis of the oxyluminescence curve of soil on the bank of the Yellow River

测试次序 Testing order	V_0/V_{k5}	t_{50}/t_5 (%)	$(t_{20} - t_{50})/t_5$ (%)	$(t_5 - t_{20})/t_5$ (%)	$S/(V_0 t_5)$ (%)	k_y	k_n	k_y/k_n
1	10	12.5	27.5	60	40	10.6	0.3	35.3
2	13.7	8.8	20.4	70.8	50	10.7	0.35	30.6
3	12.5	17.5	36.8	45.7	29.4	10.9	0.41	26.6
4	10.8	10	21	69	52.6	9.1	0.53	17.2
5	14.8	11.8	20	68.2	45.5	9.3	0.29	32.1
6	11.6	13.2	23.7	63.1	41.7	9.4	0.29	32.4
\bar{x}	12.2	12.3	24.9	62.8	43.2	10	0.36	29
S	1.8	3	6.5	9.3	8.3	0.8	0.09	6.46

表 4 沼泽沉积物土壤样品氧化发光曲线得出的参数对照

Table 4 Parameters derived from the analysis of the oxyluminescence curve of swamp sediment

测试次序 Testing order	V_0/V_{k5}	t_{50}/t_5 (%)	$(t_{20} - t_{50})/t_5$ (%)	$(t_5 - t_{20})/t_5$ (%)	$S/(V_0 t_5)$ (%)	k_y	k_n	k_y/k_n
1	3.1	11.1	47.8	41.1	45.5	31	0.21	147
2	3.8	9.1	41.8	49.1	47.6	27.5	0.24	114
3	2.8	15.2	68.2	16.6	40	38.2	0.19	201
4	3.4	12	47	41	45.5	37.4	0.23	163
5	3.3	9.1	66.4	24.5	45.5	27.7	—	—
6	3.2	13	67.5	19.5	41.7	36.1	0.28	129
7	3.1	12.7	59.5	27.8	43.5	35.2	0.2	176
\bar{x}	3.2	11.7	56.9	31.4	44.2	33.3	0.23	155
S	0.3	2.19	11.1	12.4	2.6	4.5	0.03	31.8

表 5 显示,不同土壤样品中所选取的参数之间的差别是很明显的,所选取的参数能代表样品的特性。对照重铬酸钾法检测的有机质含量,与曲线包

含面积之间有共同的变化趋势。因为试验的样本量少,未建立两者的关系曲线。

表 5 三类样品平均值的比较和重铬酸钾法检测的有机质含量

Table 5 Mean values of the three kinds of soils and organic matter content of the soils measured with the potassium dichromate method

土壤类型 Soil type	V_0/V_{k5}	t_{50}/t_5 (%)	$(t_{20} - t_{50})/t_5$ (%)	$(t_5 - t_{20})/t_5$ (%)	$S/(V_0 t_5)$ (%)	k_y	k_n	k_y/k_n	有机质含量 Organic matter content (g kg^{-1})
砂质土壤 Sandiness soil	7.4	5.3	17.3	77.4	36	17.2	0.18	101.8	8.1
黄河土壤 Soil of yellow river	12.2	12.3	24.9	62.8	43.2	10	0.36	29	20.8
沉积物土壤 Sediment	3.2	11.7	56.9	31.4	44.2	33.3	0.23	155	32.0

根据试验数据,可以进一步对比分析数据特征和有机物指标之间的关系。

图 6 是利用配制的不同腐殖质交换容量的样品试验得到的关系曲线,根据提供的样品,腐殖质是以阳离子交换容量为单位的。资料显示,纯腐殖质的阳离子交换容量为 $200 \sim 400 \text{ cmol kg}^{-1}$,由于有机质中腐殖质含量不同,不能直接对应有机质含量。从图 6 描绘的曲线看出,腐殖质交换容量和曲线包含的面积两者之间可以建立对应的曲线关系。

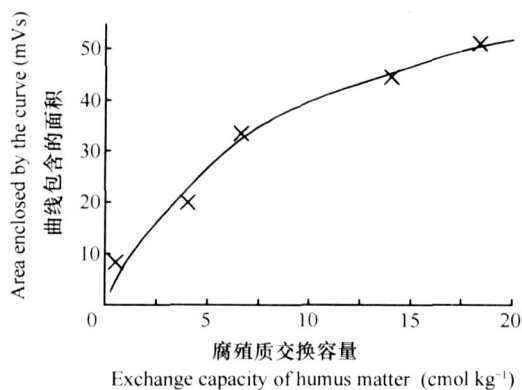


图 6 腐殖质交换容量与面积的关系

Fig. 6 Relationship of humus exchange capacity with area

图 7 是利用配制的不同腐殖质交换容量的样品试验得到的,腐殖质交换容量和易氧化部分反应速度两者可以用线性关系来描述。

图 8 显示,在石油污染样品中有机碳含量与检测曲线所包含的面积两者之间存在明显的线性关系。

图 9 显示石油污染样品中有机碳含量与易氧化部分稳定性两者之间存在线性关系。

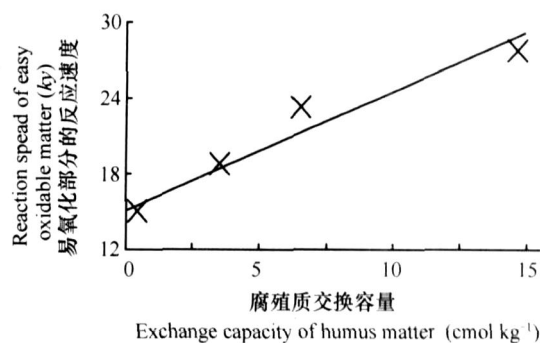


图 7 腐殖质交换容量与易氧化成份氧化速度的关系

Fig. 7 Relationship of humus exchange capacity with the oxidation rate of easily oxidizable matter

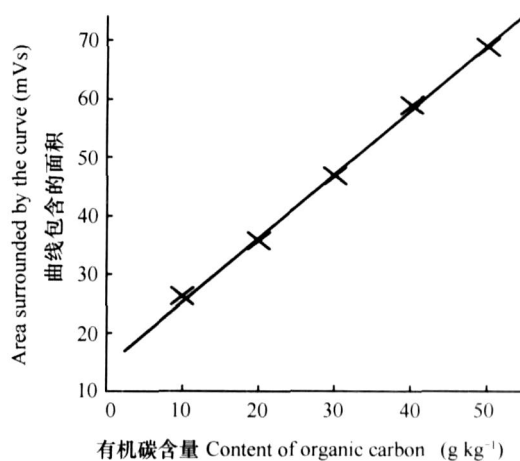


图 8 石油污染样品中有机碳含量与面积的关系

Fig. 8 Relationship of organic carbon content of petroleum-polluted soil with area

利用不同样品之间有明显的特征差别这个特点,可以引入土壤臭氧氧化发光特征识别码(土壤

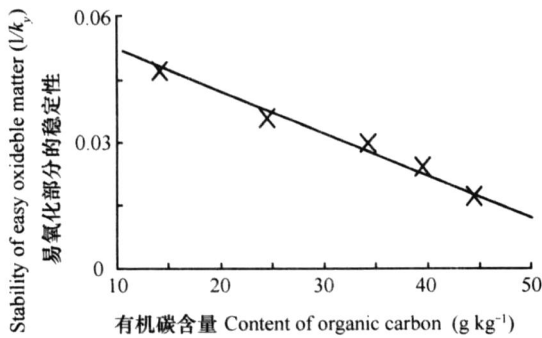


图9 石油污染样品中有机碳含量与易氧化部分氧化速度系数之间的关系

Fig.9 Relationship of organic carbon content of petroleum-polluted soil with the oxidation rate of easily oxidizable matter

指纹)的概念,根据这个特征识别码,与特征库中特征相似的进行对比,找出未知样品的来源,在研究需要追溯样品来源的场合非常适用。

4 结论

使臭氧与有机物样品混合进行氧化,探测氧化过程发光规律的方法是比较新颖的分析方法,从原理上是可行的。探测到的发光规律随样品的不同有明显的区别,选取发光规律曲线的特征可以建立与样品有机物含量、有机物特征之间的关系,从而达到检测有机物及其含量特征的目的。相信随着研究的深入,取得的数据能够进一步分析沉积物和土壤样品氧化发光规律,找出对应的理化意义,为这种分析方法开拓更广泛的应用空间。

参考文献

- [1] 刘焕军,张柏,赵军,等.黑土有机质含量高光谱模型研究.土壤学报,2007,44(1):27~32. Liu H J, Zhang B, Zhao J, *et al* Spectral models for prediction of organic matter in black soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(1): 27~32
- [2] Yu D S, Shi X Z, Wang H J, *et al* National scale analysis of soil organic carbon storage in china based on chinese soil taxonomy. *Pedosphere*, 2007, 17(1): 11~18
- [3] 中华人民共和国国家标准 GB9834 - 88.土壤有机质测定法.北京:中国标准出版社,1990. Standard of the People's Republic of China GB9834 - 88. Detecting Method of Organic Matter in Soil (In Chinese). Beijing: Standards press of china, 1990
- [4] 中华人民共和国农业行业标准 NY/T1121.6 - 2006.土壤检测,第6部分:土壤有机质的测定.北京:中国农业出版社,2006. People's Republic of China Agriculture Trade Standard NY/T1121.6 - 2006. Soil Detection, Part 6: Detecting of Organic Matter in Soil (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 2006
- [5] 中华人民共和国国家标准 GB17378.5 - 1998.海洋监测规范,第5部分:沉积物分析.北京:中国标准出版社,1999. Standard of the People's Republic of China GB17378.5 - 1998. The Specification for Marine Monitoring Part 5: Sediment Analysis (In Chinese). Beijing: Standards Press of China, 1999
- [6] 阿丽娅,张志贵.用分光光度法测定有机质的研究.油气田环境保护,2004,3:46~47. Aliya, Zhang Z G. The study on determining organic matter by spectrophotometry (In Chinese). *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2004, 3: 46~47
- [7] 吴景贵,席时权,姜岩.红外光谱在土壤有机质研究中的应用.光谱学与光谱分析,1998,2:52~57. Wu J G, Xi S Q, Jiang Y. Infrared spectroscopy application in soil organic matter (In Chinese). *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1998, 2: 52~57
- [8] 彭杰,张杨珠,周清,等.去除有机质对土壤光谱特性的影响.土壤,2006,38(4):453~458. Peng J, Zhang Y Z, Zhou Q, *et al* Spectral characteristics of soils in Hunan Province as affected by removal of soil organic matter (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(4): 453~458
- [9] 王晶,解宏图,朱平,等.土壤活性有机质(碳)的内涵和现代分析方法概述.生态学杂志,2003,22(6):109~112. Wang J, Xie H T, Zhu P, *et al* Connotation and modern analysis method for active soil organic matter (carbon) (In Chinese). *Chinese Journal of Ecology*, 2003, 22(6): 109~112
- [10] 梁重山,党志,刘丛强.土壤/沉积物样品中有机碳含量的快速测定.土壤学报,2002,39(1):136~139. Liang C S, Dang Z, Liu C Q. Rapid determination of total organic carbon in soil/sediment samples (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(1): 136~139
- [11] 于荣,徐明岗,王伯仁.土壤活性有机质测定方法的比较.土壤肥料,2005,(2):51~52. Yu R, Xu M G, Wang B R. Study on methods for determining labile organic matter of soils (In Chinese). *Soils and Fertilizers*, 2005, (2): 51~52
- [12] 党志,于虹,黄伟林,等.土壤沉积物吸附有机污染物机理研究的进展.化学通报,2001,64(2):81~85. Dang Z, Yu H, Huang W L, *et al* The Proceeding on the mechanism of soil/sediment-organism pollutants interactions (In Chinese). *Chemistry*, 2001, 64(2): 81~85
- [13] 罗雪梅,杨志峰,何孟常,等.土壤/沉积物中天然有机质对疏水性有机污染物的吸附作用.土壤,2005,37(1):25~31. Luo X M, Yang Z F, He M C, *et al* Sorption of hydrophobic organic contaminants by natural organic matter in soils and sediments (In Chinese). *Soils*, 2005, 37(1): 25~31
- [14] 林金明编著.化学发光基础理论与应用.北京:化学工业出版社,2002.4~5. Lin J M. Chemiluminescence-Basic Principles and Applications (In Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 4~5

RAPD ANALYSIS OF THE ORGANIC MATTER IN SEDIMENT AND SOIL WITH THE OZONE OXIDATION CHEMILUMINESCENCE METHOD

Hou Guangli¹ Liu Yan¹ Du Libin¹ Zhang Guanghua²

(1 Shandong Key Laboratory of Marine Environmental Monitoring Technology, Institute of Oceanographic Instrumentation, Shandong Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266001, China)

(2 Shandong Provincial Bureau for Construction and Administration of South to North Water Diversion Project, Jinan 250013, China)

Abstract A method for rapid analysis on-site of organic matter in sediment and soil is recommended. It is based on researches on the phenomenon of chemiluminescence of organic matter in sediment and soil reacting with ozone. A curve of chemiluminescence regularity was obtained by using an experimental prototype instrument, and used to analyze content and characteristics of the organic matter in sediment and soil, such as active organic carbon, hardly-oxidized organic matter, etc. Effectiveness of the method was verified comparing its results with those of the existing detection method. Based on the finding that sediments and soils varied sharply in chemiluminescence feature from type to type, a concept of "soil fingerprint" or coding of soil properties is recommended.

Key words Ozone; Chemiluminescence; Sediment; Soil; Organic matter