

原位土壤溶液采样及可溶性有机碳 (DOC) 的紫外吸收光谱直接测定探讨^①

罗小三^{1,2}, 仓龙^{1,2}, 郝秀珍^{1,2}, 李连祯^{1,2}, 周东美^{1*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 首次采用管壁过滤孔径为微米级 (0.1~0.3 μm) 的水处理用多孔聚丙烯 (腈) 空心纤维细管, 与注射器或真空管相连, 自制成土壤溶液采样器, 将空心纤维管埋置或插入土壤中抽取层面土壤溶液, 所得溶液无须过滤即可进行各种理化分析和测定, 且可连续采样, 提出了一种价廉实用的原位土壤溶液取样方法。并根据可溶性有机碳 (DOC) 在紫外光区的吸收特征, 将土壤溶液在 254 nm 波长处的吸光度 (UVA₂₅₄) 与 DOC 浓度 (TOC 仪法) 进行比较, 发现两者有较好的相关性 (DOC = 38.84 × UVA₂₅₄, n = 37, R² = 0.82), 即直接测定土壤溶液的 UVA₂₅₄, 再乘以系数 38.84 可以估算 DOC 浓度。与复杂的氧化-比色和昂贵的 TOC 仪测定法对比, UVA₂₅₄ 能快速便捷地估计土壤溶液中 DOC 的浓度。UVA₂₅₄ 也适用于水体 DOC 的估计。

关键词: 原位土壤溶液采样器; 可溶性有机碳 (DOC); 紫外分光光度法; UVA₂₅₄

中图分类号: S151.9

土壤可溶性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC; 或称水溶性有机碳, WSOC) 是指溶解在土壤溶液中的各种有机碳素, 包括可溶性糖类、烃类、多酚化合物、氨基酸、脂肪酸、芳香族酸、腐殖质等, 通常操作定义为通过 0.45 μm 微孔滤膜的水溶性有机碳^[1]。DOC 在土壤圈中非常活跃, 虽然只占土壤有机碳 (SOC) 的很少部分, 但它在提供土壤养分, 调节土壤阳离子淋失、矿物风化、土壤微生物活动等方面起着重要的作用, 对研究碳循环也有重要意义^[2]。作为环境中重要的天然配体和吸着载体, DOC 通过吸附、络合、螯合、共沉淀等一系列反应对土壤中化学物质 (如重金属和有机污染物) 的溶解、吸附、解吸、迁移和毒性等行为均有显著影响^[3-5]。因此, 土壤溶液 DOC 的测定已成为土壤化学性质分析的一个重要项目。

土壤溶液 DOC 的测定方法主要有^[6-7]: 湿氧化法 (用过硫酸钾或重铬酸钾湿热氧化后滴定或比色); 干烧法 (低温蒸干水分、高温氧化燃烧后测定 CO₂), 如碳氮自动分析仪; 目前国际上通用的方法是总有机碳测定仪 (TOC 仪)。但上述方法大多需要费时繁琐的热酸消化前处理或者昂贵的仪器, 对大批量 DOC 测定不利, 这就要求发展快速简便的 DOC 分析方法。

对水体 DOC 的研究发现, 水样在低波长下的光吸收与 DOC 浓度有很好的相关性, 光吸收已被应用于 DOC、COD、DOM、HAC 和 TOC 的测定^[8]。但由于过去普通仪器波长下限 (大多 > 300 nm) 的原因常局限于 300~360 nm 吸光度估计, 如 330 nm^[8], 而在更低的波长下对于 DOC 样品估计可能更准确。现在的紫外分光光度计普遍波长下限达 200 nm, 为 DOC 的吸光度法估计提供了条件, 其中紫外 254 nm 的光吸收 (UVA₂₅₄) 已被作为水体 NOM 和污水 DOC 浓度的指示并已用于水质参数环境监测^[9-10]。沉积物间隙水中 DOC 浓度与 UVA₂₅₄ 也有很好的相关性, 并将两者关系定量化用于测定^[11]。最近 Ge 等^[12]发现土壤溶液 DOC 浓度与 UVA₂₅₄ 存在很好的相关性, 并得出了两者的经验方程, 但其中的 DOC 浓度值为氧化比色法的结果, 与 TOC 仪器测定的结果还有一定差异。因此, 本文探讨了 254 nm 时的吸光度 UVA₂₅₄ 与 TOC 仪器测定的原位土壤溶液 DOC 浓度结果的相关性, 并得出经验方程。

测定土壤 DOC, 首先要求获得土壤溶液, 而这正是土壤化学研究需要解决的另一重要问题, 土壤溶液已成为土壤学、植物营养学、生态学、环境科学等学科的重要研究对象。虽然现有的采样方法很多, 但各

①基金项目: 国家 973 项目 (2002CB410808) 和中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目 (CXTD-Z2005-4-1) 共同资助。

* 通讯作者 (dmzhou@issas.ac.cn)

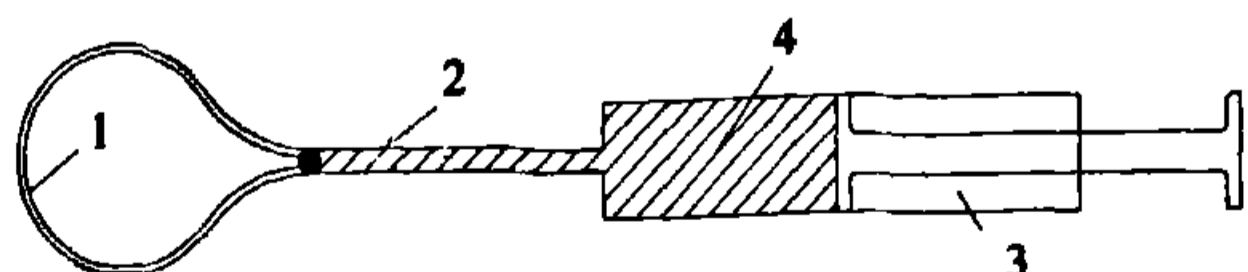
作者简介: 罗小三 (1982—), 男, 江西吉安人, 博士研究生, 主要从事污染物的土壤环境化学及生态毒理研究。E-mail: xsluo82@gmail.com

有其优越性和局限性, 常见的采样方法可分为: 破坏性采样如离心法、水或稀盐溶液提取法、置换柱法、压滤法, 和非破坏性采样如侧渗法、负压法、扩散法、毛管法等^[5,13-15]。通常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, 很难反映土壤溶液的田间实际状态, 且无法进行长期定位研究。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, 如监测土壤溶液组成的动态变化等。因此原位土壤溶液采样成为新的目标, 它将为获取原位土壤溶液化学信息提供新的手段。目前, 受到较多使用的是荷兰产的 20 世纪 90 年代初发明的利用负压原理的根际土壤溶液采样器 (Rhizon SMS)^[16-17], 其核心材料是插入土壤中的多孔聚酯管。但该进口装置价格昂贵, 且只能采集某一点的土壤溶液, 当需要了解土壤层面的溶液状况时则需插入多根采样器, 导致大幅增加成本, 很难进行大规模推广。因此, 寻求新的替代材料并实现原位采样器的自产成为我们的新任务。聚丙烯(腈)空心纤维管化学稳定性高, 硬度佳, 管壁过滤孔径达微米级, 大颗粒物不能进入管内, 被广泛用于水的净化处理, 基于该材料的特殊过滤功能, 笔者将这种多孔纤维细管埋置/插入土壤中用于对土壤水的过滤, 发展了一种简单实用的原位土壤溶液取样器。

1 材料与方法

1.1 原位土壤溶液取样器的制作

采样装置由①原位采集管, ②溶液输送管和③负压收集器 3 部分构成, 埋置型采样器结构如图 1。①是一种管壁多孔的空心细管, 材料为水处理用聚丙烯纤维, 管壁过滤孔径为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$, 管径为 1.5 mm , 管长及环的大小和数量可由实验要求确定; ②为 PVC 透明软管, 管径为 3 mm , 管长可由实验要求确定; ③可使用针筒或真空管, 容量可由实验要求确定。纤维管①圈成环形后两端接入 PVC 管②中, 接口外用硅胶粘合密封, 管②另一端再与③相连。



①原位采集管; ②溶液输送管; ③负压收集器; ④采集到的溶液

图 1 原位土壤溶液采样器结构图

Fig. 1 Structure of the *in-situ* soil solution sampler

1.2 土柱盆栽原位土壤溶液采样

准备盆栽时, 把原位采集管环①平置于所需土层

深度, 填入土壤, 将土壤压实, 足够长度的溶液输送管②可延伸至土壤表面。横断面采样时取样器的埋置如图 2。种植植物。在需要采集土壤溶液时, 保持一定土壤含水量, 用适当容量的收集器③与伸出地面的管②相连, 利用收集器③给整个管路施加一个负压, 一段时间后, 土壤溶液便进入③中, 达到所需体积后, 把收集器③与管②断开, ③中采集到的土壤溶液可以直接进行各种分析测定。

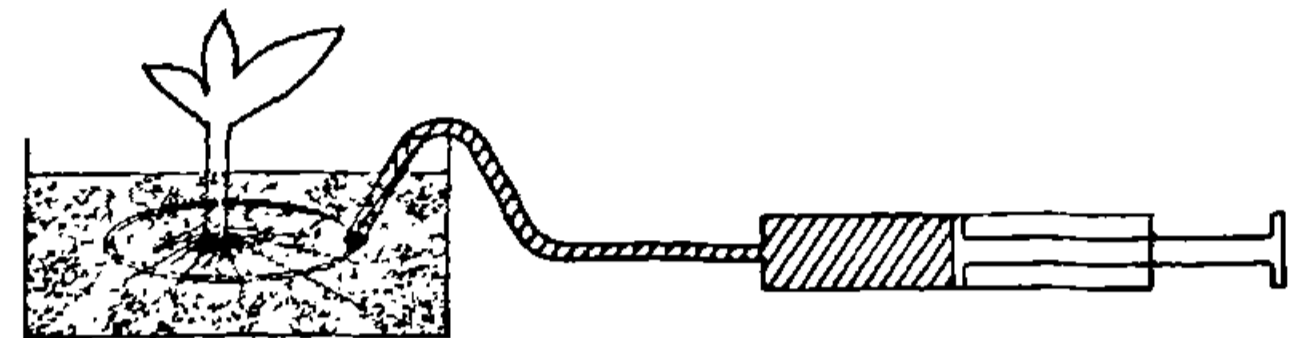


图 2 横断面原位土壤溶液采样

Fig. 2 A scheme of *in-situ* sampling of soil solution

本试验所抽溶液为土柱盆栽中不同土层的土壤溶液。12 个 60 cm 高的高沙土土柱, 上种苋菜, 不同土柱含有不同含量的猪粪, 每柱分上中下 3 层采样, 每 20 cm 埋置一个采样器。采样时, 浇水至田间持水量的 70% , 平衡约 1 天后施加负压抽取溶液, 数小时后抽得约 20 ml 溶液。共取得 37 个土壤溶液样品。

1.3 土壤溶液的 DOC 浓度测定

所用仪器为总有机碳分析仪 (multi N/C 3000 TOC 仪, 德国耶拿), 由于样品 DOC 浓度过高, 将原液稀释 5 倍后上机测定。

1.4 土壤溶液的 UVA_{254} 测定

所用仪器为 UV-2802S 紫外可见分光光度计 (尤尼柯), 1 cm 石英比色皿, 波长 254 nm , 蒸馏水作空白。定量测量模式, 记录吸光度。先后分别对土壤原液及 5 倍稀释液进行吸光度测定。

2 结果与讨论

2.1 原位土壤溶液采样

土壤溶液可广泛用于环境监测、养分或污染物迁移转化等过程的研究^[18]。为了更方便地进行土壤溶液化学研究, 迫切需要发展一种简单实用的土壤溶液原位连续采集方法与装置。本文制作的原位土壤溶液采样器是一种原位直接抽提土壤溶液的微型装置, 工作原理与 Rhizon SMS^[16]法类似, 两者均可用于原位抽取土壤溶液样品。采用多孔空心材料(孔径 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$, 符合 $0.45 \mu\text{m}$ 的溶液界定范围)作为滤管隔离固体颗粒, 该滤管成环状埋置于土壤中, 滤管环两端与 PVC 管相连, PVC 管将进入滤管的土壤溶液输出至注射器或真空管。

对于水处理中常用的聚丙烯 (PP) 或聚丙烯腈 (PAN) 空心纤维管, 管径只有 1.5 mm, 本装置应用其管壁的特殊过滤性能 (过滤孔径小) 首次将该材料用于土壤溶液采集, 替代了国外同类产品如 Rhizon SMS 中使用的多孔聚酯管。纤维管弯曲成一个封闭环, 环的大小、缠绕方式及环的数量可依实验要求决定。土壤保持一定含水量, 给收集器一定负压即可抽取原位土壤溶液, 抽取速度主要由负压大小和土壤含水量决定。一次埋置纤维管后可多次抽取土壤溶液。在保证连续采集土壤溶液的同时可以采集土壤断面 (横/竖) 的土壤溶液, 减小了其他采样器一点采样给试验结果带来的误差, 且采集的土壤溶液或土壤水已经经过多孔纤维管过滤, 清亮透明, 可直接进行各种相关化学分析、测定, 适用于盆栽、土柱试验等根际动态及土壤溶液化学研究, 也可用于农林地田间试验, 还可用于沉积物间隙水采样等。它特别适用于从同一土壤中原位连续采集土壤溶液样品, 动态研究土壤溶液实际养分浓度、有机质矿化、根系分泌物组成和金属元素的移动性、生物有效性等。当土壤过干时它将停止工作, 但土壤再度湿润时又恢复工作。本装置制作简单, 速度快, 轻、小, 实用, 价格低廉, 有利于推广应用, 本装置在其他实验中也已得到成功应用^[19]。滤管也可不圈成环, 内用一不锈钢丝或尼龙/塑料硬丝线形固定, 末端封口, 则可制成单管式的插入型原位土壤溶液采样器。

2.2 UVA₂₅₄ 与 DOC 浓度的相关性

近年来, 众多研究发现溶液的光吸收与 DOC 浓度有很好的相关性。Deflandre 等^[11]通过紫外光区的光谱扫描 (220 ~ 400 nm), 发现随着波长的增加, 紫外吸收会发生变化, 认为所有波长下都能由 UV 数据估计 DOC, 波长越低, 灵敏度越高, 但波长低于 230 nm 时, 无机离子如 NO₃⁻ 和 Br⁻ 将产生显著吸收。这主要是由于有芳香性结构的有机物质通常会对 200 ~ 300 nm 波长范围内紫外吸收响应, 正是由于对芳香性的良好代表, UVA₂₅₄ 已被认可用于水体腐殖质 (水体 DOC 的主要成分) 的测定^[11]。

本文对土柱盆栽中所采的原位土壤溶液进行了 254 nm 吸光度及 DOC 浓度测定。首先选取 3 个溶液样品进行了 190 ~ 550 nm 波长的光谱扫描, 发现峰位置在 200 ~ 300 nm 之间, 表明选择 254 nm 波长可行。对原液进行 UVA₂₅₄ 吸光度测定时, 发现吸光度超过 2 时仪器响应已不稳定, 且值越大越不稳。由图 3 可见, 当溶液吸光度 > 2 时直线将发生弯曲, 即吸光度值偏

低, 需稀释测定。原液吸光度基本上是稀释液的 5 倍, 表明土壤溶液中 DOC 的浓度确实与 254 nm 波长下的吸光度成正比。

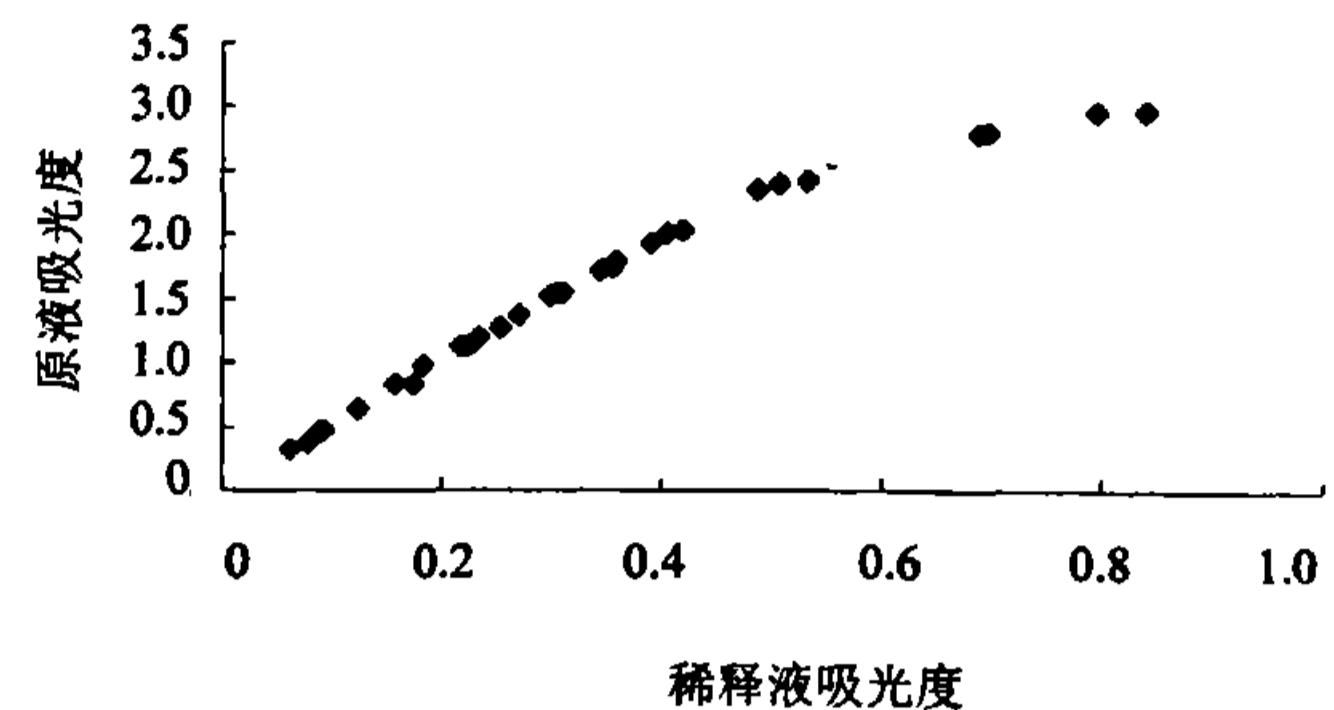


图3 土壤溶液与其 5 倍稀释液的 UVA₂₅₄ 的关系

Fig. 3 Relationship between soil solution and its dilute in UVA₂₅₄

将土壤溶液 UVA₂₅₄ 与 TOC 仪所测的 DOC 浓度进行相关性分析, 发现两者线性关系较好, 如图 4, 可得经验方程 (1)。

$$\text{DOC (TOC)} = 38.84 \times \text{UVA}_{254} \quad (n = 37, R^2 = 0.82) \quad (1)$$

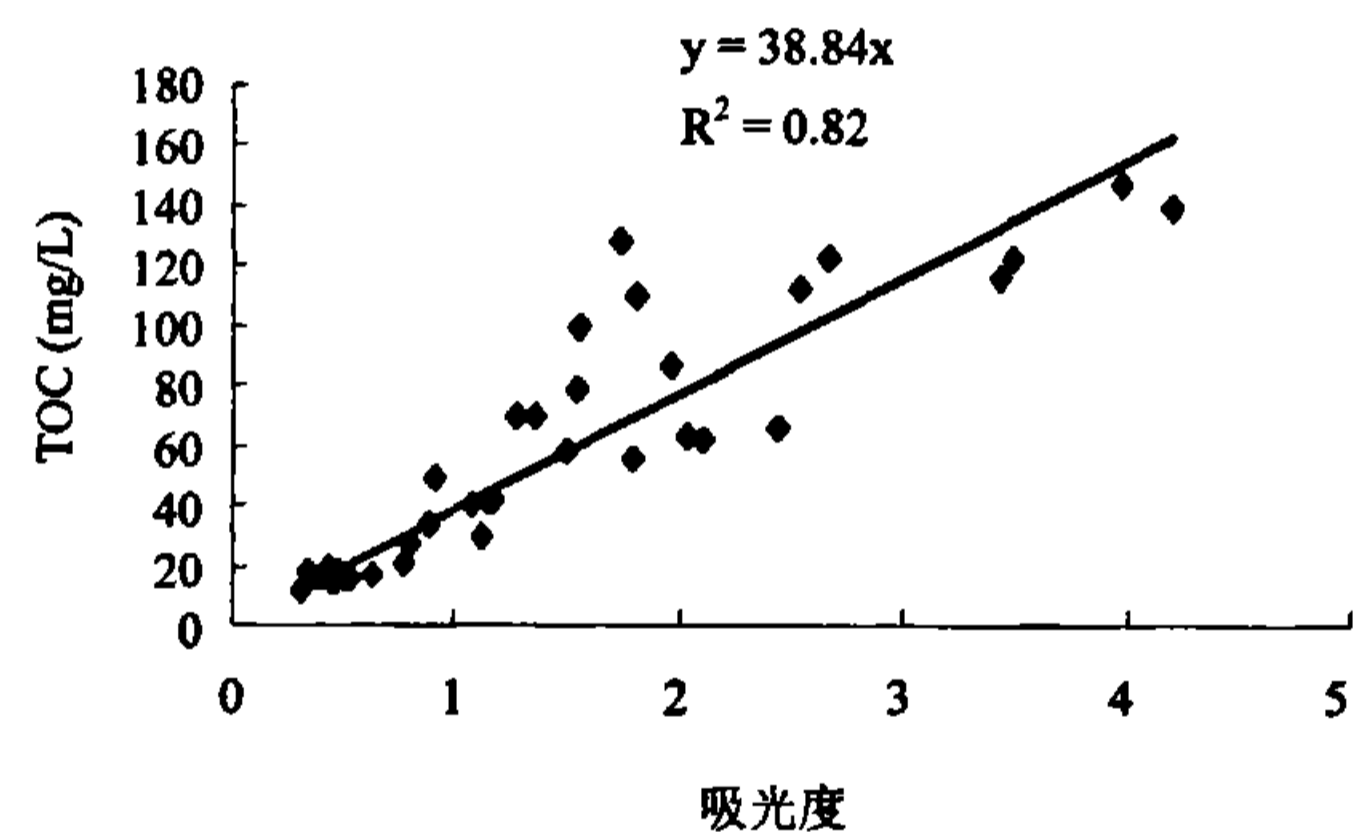


图4 土壤溶液 DOC 浓度与其 UVA₂₅₄ 的关系

Fig. 4 Relationship between DOC concentration and UVA₂₅₄ of soil solution

可见, 对于土壤溶液中 DOC 的浓度, 可以根据其与紫外吸收的经验关系 (1), 通过简单测定 UVA₂₅₄ 来估算 (如图 5), 大批量样品测定时尤其可以考虑。与 Ge 等^[12]的 K₂Cr₂O₇ 氧化-比色法所测土壤溶液 DOC 和 UVA₂₅₄ 的经验关系方程 (2) 对比:

$$\text{DOC (K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 22.11 \times \text{UVA}_{254} \quad (n = 141, R^2 = 0.86)^{[12]} \quad (2)$$

可以看出 K₂Cr₂O₇ 氧化法所测 DOC 值比 TOC 仪器测定值偏低, 本文所测样品根据方程 (2) 的计算结果约需乘以系数 1.76 才与 TOC 仪测定结果近似, 即方程 (3):

$$\text{DOC (TOC)} = 1.76 \times \text{DOC (K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \quad (3)$$

这表明了湿氧化法的不足, 如占新华等^[6]也报道了 Mn(Na₂HP₂O₇)₃ 氧化-比色法测定值约为 TOC 仪器

法测定值的 76%，结果乘以系数 1.31 才与 TOC 仪测定结果近似。

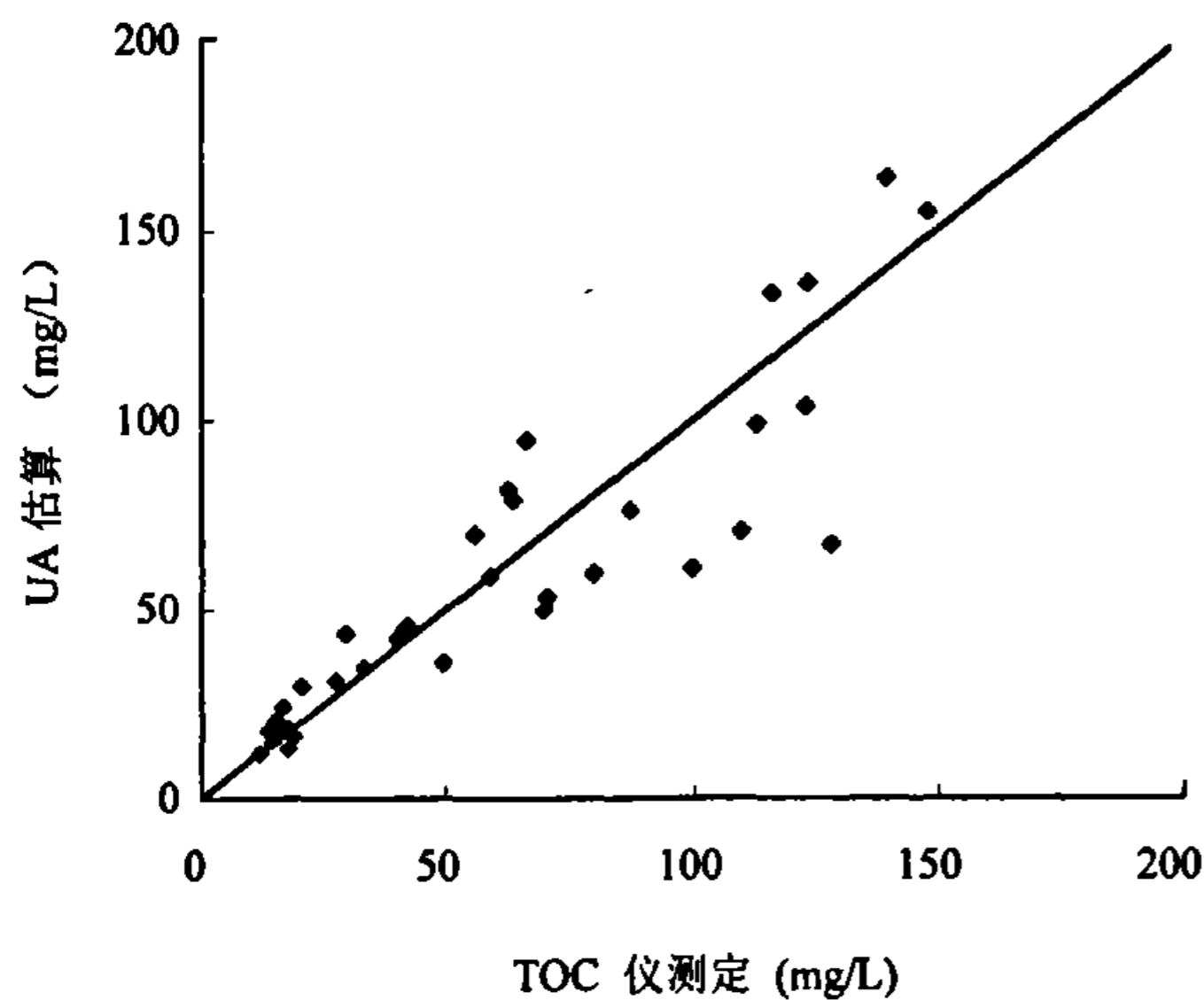


图 5 UV 方程估算与 TOC 仪测定 DOC 浓度值的比较

Fig. 5 Comparison of UV estimation with TOC determination of DOC concentration

采用紫外分光光度法估算 DOC 浓度，即溶液直接测定 254 nm 处吸光度 UVA_{254} ，再乘以系数 38.84 计算 DOC 浓度，为 DOC 的快速测定提供了一个参考方法。与仪器测定法 (TOC) 相比，突出的优点是无需价格昂贵的设备，成批分析所需时间短，比较适合于一般实验室使用。但紫外分光光度法的前提假设是 DOC 浓度与 UV 吸收成比例，分子组成差异太大或有干扰物质存在时假设将不成立。方法实际应用时，可先对部分土壤溶液做光谱扫描，看峰波长的重叠情况，选择最佳吸收波长。即不同样品 UV 吸收显著变化，且与 DOC 浓度成比例，再依此波长吸光度测定 DOC。

3 小结

聚丙烯(腈)空心纤维管能用于土壤水的过滤(微米级)，埋置/插入土壤中与负压管相连后可作为原位土壤溶液取样器抽取土壤溶液。一次埋置纤维管后可多次抽取土壤溶液，在保证连续采集土壤溶液的同时，可以采集土壤断面(横/竖)的土壤溶液，减小了其他采样器单一点采样给试验带来的误差，且采集的土壤溶液可直接进行化学分析，特别适用于盆栽、土柱试验等根际动态及土壤溶液化学研究。装置制作简单，速度快，轻、小，实用，价格低廉，有利于推广应用。

土壤溶液在紫外 254 nm 处吸光度与 TOC 仪所测 DOC 浓度有良好的线性关系，采用紫外分光光度法可以估算 DOC 浓度，即溶液直接测定 UVA_{254} 再乘以系数 38.84 即可。 UVA_{254} 为 DOC 的简便快速测定提供了

参考方法，与仪器测定法 (TOC 仪) 相比，无需价格昂贵的设备，分析所需时间短，适合于一般实验室采用。

参考文献:

- [1] Sumner ME. Handbook of Soil Science. Boca Raton: CRC press, 2000
- [2] Leenheer JA, Croue JP. Characterizing aquatic dissolved organic matter. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(1): 18A-26A
- [3] Wang G, Chen JB, Gu XG, Gao S, Cai HY. Effect of organic materials on speciation of copper in soil solution. Pedosphere, 1999, 9(2): 139-146
- [4] 倪进治, 徐建民, 谢正苗. 土壤水溶性有机碳的研究进展. 生态环境, 2003, 12(1): 71-75
- [5] Luo XS, Zhou DM, Liu XH, Wang YJ. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. J. Hazard Mater, 2006, 131 (1-3): 19-27
- [6] 占新华, 周立祥. 土壤溶液和水中水溶性有机碳的比色测定. 中国环境科学, 2002, 22 (5): 433-437
- [7] 吕国红, 周广胜, 周莉, 贾庆宇. 土壤溶解性有机碳测定方法与应用. 气象与环境学报, 2006, 22(2): 51-55
- [8] Moore TR. An assessment of a simple spectrophotometric method for the determination of dissolved organic carbon in freshwaters. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research, 1987, 21: 585-589
- [9] Cha W, Choi H, Kim J, Kim IS. Evaluation of wastewater effluents for soil aquifer treatment in South Korea. Water Science and Technology, 2004, 50 (2): 315-322
- [10] Potter BB, Wimsatt JC. Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water. EPA Document, 2005, EPA/600/R-05/055
- [11] Deflandre B, Gagne JP. Estimation of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in nanoliter samples using UV spectroscopy. Water Res., 2001, 35 (13): 3057-3562
- [12] Ge Y, Murray P, Hendershot WH. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. Environmental Pollution, 2000, 107: 137-144
- [13] 宋静, 骆永明, 赵其国. 土壤溶液采样技术进展. 土壤, 2000, 32 (2): 102-106
- [14] 孙明德, 刘宝存, 吴静, 倪小会. 原位土壤溶液采样技术的应用. 北京农业科学, 2001 (4): 31-33
- [15] 陈宝, 颜朝阳, 范迪富, 黄顺生. 用土壤溶液提取器采集土壤溶液方法与效果. 江苏地质, 2004, 28 (3): 151-154
- [16] 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, 31 (1): 54-57

- [17] 宋静, 骆永明, 赵其国, 朱萌湄, 吴龙华, 吴胜春. 沉积物-水界面营养盐释放研究. I. 根际土壤溶液采样器在底泥氮释放研究中的应用. 土壤学报, 2000, 32(4): 515-520
- [18] Kocher B, Wessolek G, Stoffregen H. Water and heavy metal transport in roadside soils. *Pedosphere*, 2005, 15 (6): 746-753
- [19] 陈海峰, 周东美, 仓龙. 垂直电场对重金属络合物在土壤中迁移过程的影响. 中国环境科学, 2006, 26 (增刊): 78-82

***In-Situ* Sampling of Soil Solution and Determination of Dissolved Organic Carbon (DOC) with UV Absorption Method (UVA₂₅₄)**

LUO Xiao-san^{1,2}, CANG Long^{1,2}, HAO Xiu-zhen^{1,2}, LI Lian-zhen^{1,2}, ZHOU Dong-mei¹

(¹ State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A tubule of porous polypropylene fibre, which is usually used for water treatment, was applied to *in-situ* sampling of soil solution for the first time. With filtering pores (0.1 ~ 0.3 μm in aperture) on the walls, the fibre tubule was joined with an injector or a vacuum tube, thus forming a soil solution sampler. After the tubule was laid or inserted into the soil, the device was ready to continuously *in-situ* extract soil solution. The solution could be used directly for chemical analysis without the need for filtering, demonstrating that this is a simple practical *in-situ* soil solution sampling method. Based on the light absorption characteristics of dissolved organic carbon (DOC) in the UV spectrum, the UV absorbance of the soil solution at 254 nm was studied. A significant linear correlation was found between UV absorbance at 254 nm (UVA₂₅₄) and DOC concentration determined with the TOC method ($\text{DOC} = 38.84 \times \text{UVA}_{254}$, $n = 37$, $R^2 = 0.82$), allowing quantification of soil solution DOC directly by determining UVA₂₅₄ and then multiplying it by the coefficient, 38.84. Compared with the complex oxidation-colorimetry and costly TOC methods, this method is quicker and more convenient. Besides, it is also applicable to estimation of DOC concentration in water.

Key words: *In-situ* soil solution sampler, Dissolved organic carbon (DOC), UV spectroscopy, UVA₂₅₄