

# 光学学报

## LED 诱导荧光的土壤多环芳烃快速检测方法

刘梁晨<sup>1,2,3</sup>, 杨瑞芳<sup>2,3\*</sup>, 赵南京<sup>2,3\*\*</sup>, 石高勇<sup>1,2,3</sup>, 杨金强<sup>2,3</sup>, 黄朋<sup>2,3,4</sup>, 殷高方<sup>2,3</sup>, 方丽<sup>2,3</sup>, 刘建国<sup>2,3</sup>, 刘文清<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026;

<sup>2</sup>中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>3</sup>安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>4</sup>合肥学院生物食品与环境学院, 安徽 合肥 230601

**摘要** 土壤作为多环芳烃类有机污染物的主要环境归宿,使用传统色谱和荧光光谱分析方法对残留在其中的多环芳烃进行检测常存在局限性,难以满足动态快速监测土壤污染状况的实际需求。为了实现对土壤多环芳烃的快速检测,设计搭建 255 nm 紫外 LED 诱导荧光光谱检测系统,以蒽、荧蒹、菲和芘 4 种多环芳烃为研究对象,探讨了不同土壤类型中多环芳烃的 LED 诱导荧光特性,验证了 LED 诱导荧光快速检测方法应用于土壤多环芳烃污染物检测的可行性。实验结果表明,在一定的浓度范围内,标准黄土、高岭土中多环芳烃在特征荧光峰处的荧光强度与浓度均呈现出良好的线性相关性 ( $R^2 > 0.98$ )。在对受多环芳烃污染的实际土样进行检测时,通过建立定点波长浓度反演模型来实现对多环芳烃浓度的定量分析,测试集浓度预测的相对误差基本在理想范围内,对不同多环芳烃土样的平均相对误差最大不超过 15.5%。

**关键词** 土壤; 多环芳烃; 诱导荧光光谱; 紫外发光二极管; 定量检测

中图分类号 X53

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS222067

### 1 引言

随着工业化的快速发展,我国长期累积的土壤环境问题逐步显现,工农业生产过程中有毒有害污染物的排放和泄漏、废弃物的堆积填埋、化石燃料的不完全燃烧等造成的污染使得土壤环境质量不断劣化<sup>[1]</sup>。多环芳烃(PAHs)是一类主要来源于人为污染的持久性有机污染物,多具有生物蓄积性、长期残留性和致畸、致癌、致突变的“三致”作用<sup>[2]</sup>。环境中的多环芳烃随着生物地化循环在全球范围内迁移,大部分最终通过沉降、吸附和沉积作用进入土壤系统,对环境和人体健康产生深远的影响。重点监测土壤中的有机污染物,有助于全面、准确地掌握地区表土中有机污染物的污染状况,在快速干预污染发生、有效防治土壤污染和保障人类健康等方面具有十分重要的现实意义<sup>[3]</sup>。

由于土壤体系的复杂性、土壤有机污染物的多样化和微量性<sup>[4]</sup>,目前对土壤中有机污染物的检测多采取现场采样、实验室仪器分析的方式,其中现行技术发展成熟且可作为测量标准的主要是色谱分离为基础的痕量分析方法<sup>[5]</sup>,这些传统实验室检测方法具有检出限低、准确性高等优点,但通常需要复杂的样品预处理

过程,操作繁琐,检测周期长,无法实现对土壤污染的快速预警和现场定性定量分析。针对存在的土壤多环芳烃快速检测难题,国内外众多学者基于具备刚性平面结构和共轭双键的化合物分子能够在激发下发射荧光的特性,对环境中多环芳烃的荧光光谱检测方法颇为关注,提出了诸如三维荧光光谱法、激光诱导荧光技术、同步/异步荧光分析法、时间分辨荧光法、相分辨荧光分析法等新方法。Lee等<sup>[6]</sup>利用偏最小二乘回归和多元线性回归研究了菲、芘等多环芳烃浓度与激光诱导荧光(LIF)强度之间的关系,结果显示人工污染土壤样品中菲和芘的相关系数( $R^2$ )分别为 0.96 和 0.90,表明 LIF 技术对实验室配置样品进行定性和定量检测时具有可行性。He等<sup>[7]</sup>采用可调谐染料激光器、三光栅单色仪和增强电荷耦合器件(ICCD)构建了 250 nm 激光诱导土壤中多环芳烃的荧光检测系统,以蒽、芘、菲三种 PAHs 的标准土壤混合物为样本,检测出土壤多环芳烃 LIF 发射峰与常规荧光分光光度计上检测的荧光峰基本一致,且荧光强度与其质量比的线性相关系数可以达 0.97 以上。李爱民等<sup>[8]</sup>基于三维荧光光谱技术,建立了直接可同时定量分析土壤中菲和蒽浓度的多维偏最小二乘模型,结果表明将三维荧光

收稿日期: 2022-11-29; 修回日期: 2023-01-09; 录用日期: 2023-02-07; 网络首发日期: 2023-03-09

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2020YFC1807204-1)、中国科学院科技服务网络计划(STS计划)区域重点项目课题(KFJ-STQ-QYZD-2021-04-001-4)、安徽省重点研究和开发计划(201904a07020089)、土壤典型重金属原位检测技术研究(210914002)

通信作者: \*rfyang@aiofm.ac.cn; \*\*njzhao@aiofm.ac.cn

光谱与多维化学计量学结合后评估土壤中多种 PAHs 污染物是可行的。Yang 等<sup>[9]</sup>研究了土壤粒径大小对土壤多环芳烃的荧光特性影响,以土壤粒径大小为外扰构建了同步和异步二维相关荧光光谱,采用 304 nm 处瑞利散射光对蒽荧光曲线进行校正,有效降低了土壤粒径大小对蒽标准曲线的影响。

相较于传统色谱检测方法,荧光光谱分析法在可操作性、便捷性、灵敏度和经济合理性等方面均占据优势,在土壤有机污染物监测领域有着广泛的应用前景。常见的荧光光谱的激发光源有很多,诸如激光、氙灯和 X 射线等<sup>[10]</sup>。随着新型发光材料的成功研制和生产工艺的不断提高,发展了以发光二极管(LED)作为激发光源的诱导荧光方法<sup>[11]</sup>,LED 较传统激发光源具有发光强度大、驱动电压低、体积小等优势<sup>[12]</sup>,且激发波长丰富,能够弥补激光诱导荧光系统中激发波长单一的局限性,便于小型检测仪器的研制与开发。值得注意的是,现有的 LED 诱导荧光检测研究多采用可见波段的 LED<sup>[13]</sup>,鲜少将紫外 LED 应用到土壤荧光物质的检测中,这主要是因为深紫外 LED 技术起步较晚,高性能且低成本发射器件的研制尚在探索阶段,从而使得与紫外 LED 诱导荧光光谱相关的研究工作仍存在较大空白。

近年来,深紫外 LED 技术得到快速发展并逐渐趋于成熟,已投入使用的 LED 器件在稳定性和光功率方面都有所提升,由此本文利用搭建的紫外 LED 阵列激发的荧光光谱检测系统,探讨了 LED 诱导荧光光谱技术快速测定土壤多环芳烃污染物的可行性,为 LED 诱导荧光应用于土壤有机污染物的快速、精确、实时原位检测提供理论基础。

## 2 实验与方法

### 2.1 检测系统搭建

LED 诱导荧光检测系统如图 1 所示,主要由激发光源、样品池、光纤光谱仪、荧光信号采集装置和计算机控制单元组成。紫外 LED 阵列光束入射到可调谐检测角度样品台,在土壤样品表面形成直径约为 2 cm 的类圆形光斑,激发产生的荧光信号经滤光后被荧光采集装置收集,并经光纤传输至光谱仪实现分光与探测。最后利用与光谱仪相连的计算机控制单元进行光谱数据的存储、处理和分析。

在光致发光现象中,物质吸收辐射能量后重新辐射出光子,因此可被有效检出的荧光强度取决于光源辐射的能量和物质的最佳激发波长<sup>[7]</sup>。土壤多环芳烃类污染物的有效激发波长主要集中在紫外波段,结合溶液中多环芳烃三维荧光光谱特征的相关研究<sup>[14]</sup>,实验系统所选 255 nm LED 灯的激发波长位于蒽、荧蒽、菲和芘荧光光谱特征峰波段范围内,能够满足实验检测多种 PAHs 的要求。在提高光源能量方面,实验使用 9 颗紧凑固化在基板上的紫外 LED 阵列作为激发

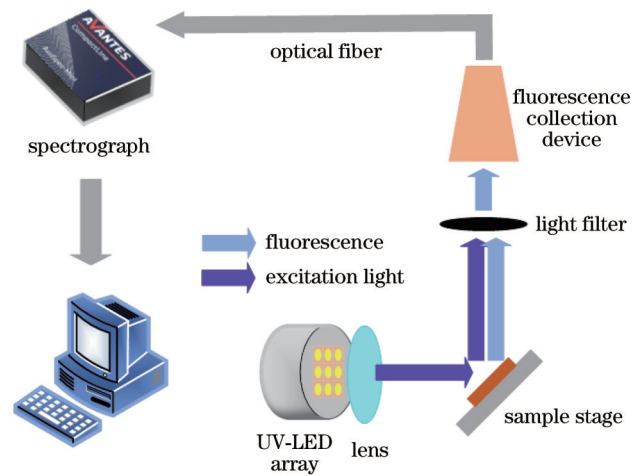


图 1 荧光检测系统结构示意图

Fig. 1 Schematic of the fluorescence detection system

光源,在保证光源强度的同时兼具相同的发射波长、较好的单色性和稳定性,能够激发出可被有效检测的 PAHs 荧光。

土壤 PAHs 荧光光谱探测还需要较高的灵敏度和响应速度,以便快速捕捉短时间内激发的 PAHs 荧光<sup>[15]</sup>。实验系统所选用的 AvaSpec-Mini 光谱仪具有小体积、高分辨率(0.2 nm)、大动态范围和低杂散光等特点,适合于土壤的实际检测。此外,当实验系统采集样品表面反射荧光信号时,必须搭配相应波长的滤光片以滤除剩余激发光和周围杂散光,选择性能良好的 325 nm 长波通滤光片置于荧光收集探头下方,仅允许波长大于设定波长的激发荧光通过,在去除干扰光的同时能够完整保留有用的 PAHs 荧光光谱信息。为了减小环境光对荧光信号的影响,还对系统进行遮光处理,使得测量过程始终处于黑暗环境下<sup>[16]</sup>。

### 2.2 样品制备与测量

实验选用的标准土壤为黄土土壤有效态成分分析标准物质(GBW07494)和高岭土成分分析标准物质(GBW03122a),实际土壤采自合肥市科学岛的湖底淤泥,芘、菲、荧蒽和蒽标准品均来自阿拉丁试剂。

样品制备步骤:分别称取一定质量的固体多环芳烃溶解于二甲基亚砜溶剂(DMSO),制成 PAHs 试剂;随后将 PAHs 试剂与标准土壤充分搅拌均匀,置于烘箱低温加热,使得 DMSO 试剂挥发;烘干后土壤经研磨、振荡混匀配制成质量比为 1000 mg/kg 的 PAHs 土壤样品。配制低质量比样品时,将高质量比 PAHs 土壤样品与标准土壤充分混合,稀释获得一系列低质量比(0~1000 mg/kg)的土壤多环芳烃样品。

在使用系统对土壤 PAHs 样品进行检测时,考虑到 LED 激发光源直接作用在土壤表面上,样品表面不平整会对获取的荧光信号产生影响,选择土壤粉末压片的方式来保证样品测量参数的一致性。

## 2.3 检测限

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的《分析术语纲要》中规定,检测限(LOD)是指某特定方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或量,公式可表示为

$$L_{\text{LOD}} = \frac{k \times S_d}{m}, \quad (1)$$

式中: $S_d$ 为空白样信号的标准偏差; $m$ 为标准曲线在浓度范围内的斜率; $k$ 为与置信度有关的常数,一般取3,可以达到适合的置信度。

## 2.4 光谱数据预处理

在荧光光谱测量中,土壤背景荧光十分复杂,而低质量比多环芳烃土壤样品的荧光光谱信号又比较微弱,这使得有用的光谱信号很容易直接淹没在土壤背景荧光中,因此在处理多环芳烃荧光光谱数据时必须去除空白,以尽可能减小背景荧光的影响;同时环境

杂散光、仪器本身噪声等因素也不可避免地会对获取的荧光信号造成干扰<sup>[17]</sup>,随机产生的噪声致使谱图上有毛刺,影响谱图的质量,增大了后续荧光光谱分析的误差。

光谱平滑是荧光光谱分析中常用的预处理方法,其中 Savitzky-Golay(S-G)卷积平滑法作为一种广泛运用的平滑除噪手段,主要是通过多项式来对移动窗口内的数据进行多项式最小二乘拟合的,在滤除噪声的同时能够有效保持信号的形状和宽度不变。为了提高对荧光信号的提取精度,采用S-G平滑法对扣除土壤背景后的PAHs荧光光谱数据进行平滑降噪处理,结果如图2所示,与高岭土PAHs谱线相比,平滑前的黄土PAHs光谱谱线呈现出粗糙、具有较多毛刺的特征,处理后的光谱数据不仅有效去除了噪声干扰,而且还完整保留了PAHs荧光光谱的有用信息。

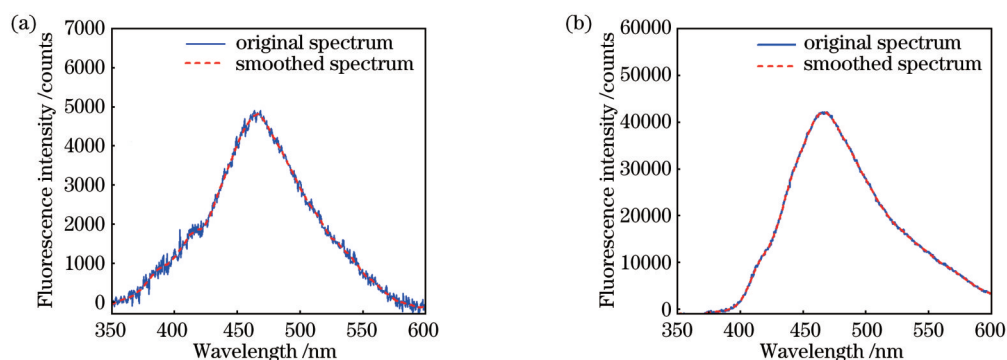


图2 平滑前后的土壤多环芳烃荧光光谱。(a)黄土;(b)高岭土

Fig. 2 Fluorescence spectra of PAHs in soil before and after smoothing. (a) Loess; (b) kaolin

## 3 分析与讨论

### 3.1 检测系统的可行性和稳定性

利用F-7000荧光分光光度计获取溶液PAHs的三维荧光光谱,并将其与搭建的实验系统获取的土壤

PAHs荧光光谱对比,结果如图3和图4所示,LED诱导荧光光谱的谱带数量和荧光峰位置与实验室标准荧光仪器测得的PAHs荧光光谱基本一致,验证了实验系统获取光谱的真实性,为后续实验的开展提供了可靠的光学系统支持。

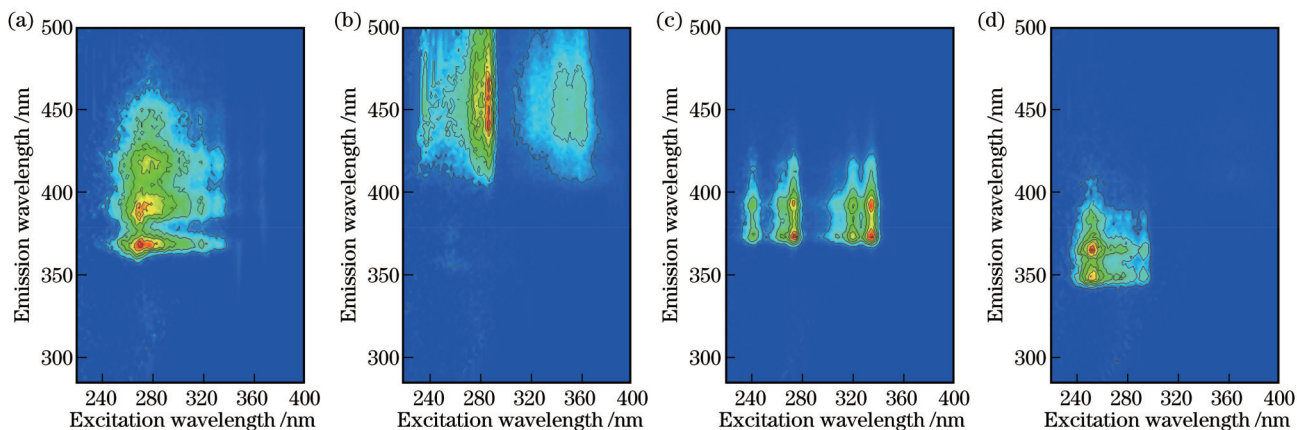


图3 溶液中多环芳烃的三维荧光光谱。(a)蒽;(b)荧蒹;(c)芘;(d)菲

Fig. 3 3D fluorescence spectra of PAHs in solution. (a) Chrysene; (b) fluoranthene; (c) pyrene; (d) phenanthrene

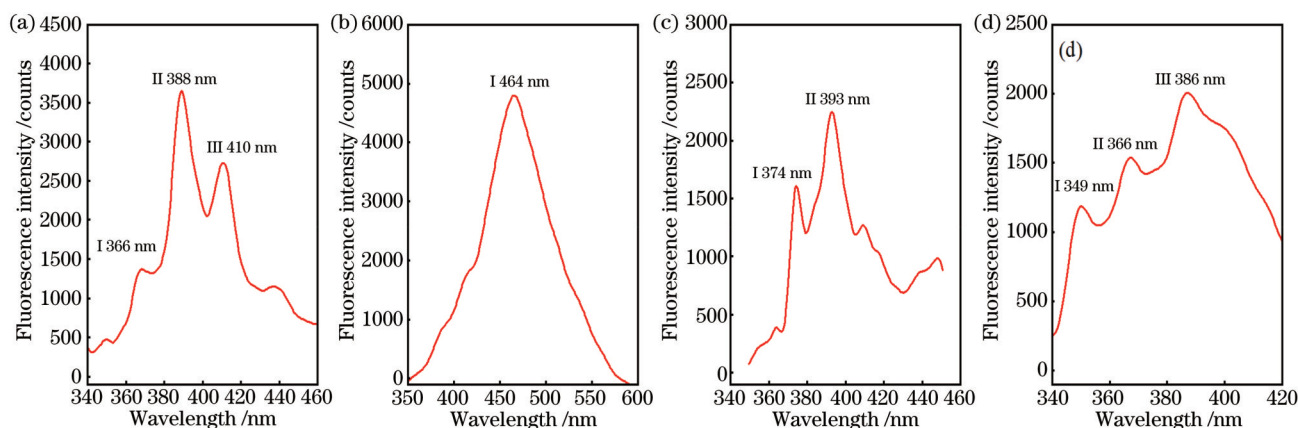


图4 255 nm 波长光激发下土壤中多环芳烃的LED诱导荧光光谱。(a)蒽;(b)荧蒹;(c)芘;(d)菲

Fig. 4 LED-induced fluorescence spectra of PAHs in soil at 255 nm excitation. (a) Chrysene; (b) fluoranthene; (c) pyrene; (d) phenanthrene

稳定性是指检测系统保持计量特性随测量次数恒定的能力,荧光信号示值的稳定是保证量值准确的基础。对于同一质量比的土壤PAHs样本,使用LED诱导荧光检测系统获取20次荧光光谱,计算得到蒽、荧蒹和芘特征荧光峰强度的相对标准偏差(RSD)。由表1可知,检测系统测量土壤PAHs样本的相对标准偏差均小于3.2%,这表明系统具有良好的检测稳定性。

表1 土壤PAHs荧光峰强度的相对标准偏差

Table 1 RSD of fluorescence peak intensity of PAHs in soil

PAHs	Wavelength $\lambda$ /nm	RSD /%
Chrysene	388.722	3.16
Fluoranthene	464.925	2.74
Pyrene	393.534	2.31

### 3.2 不同类型标准土壤中PAHs的荧光特性分析

根据土壤中沙粒、粉粒和黏粒3种粒级的含量来分类,标准黄土属于黏壤土,土壤颗粒偏大且有机质含量较多,而高岭土属于黏土,土质细腻,选择这两种土壤来大致代表不同的土壤介质类型,为紫外LED诱导荧光快速检测方法应用于实际受PAHs污染的土壤检测提供参考。

采用搭建的LED诱导荧光检测系统分别对标准黄土、高岭土中的PAHs样本进行检测,获得的相应荧光光谱如图5和图6所示。由图可以看出,PAHs在不同类型标准土壤中的荧光谱带数量一致,且光谱谱峰位置没有明显偏移,但PAHs荧光光谱的强度和形状存在较大差异,相同质量比下高岭土PAHs样品的荧光强度远远大于黄土PAHs样品。

在255 nm紫外LED的激发下,土壤蒽的荧光峰在366 nm、387 nm和409 nm波长左右,土壤荧蒹的荧光峰在464 nm波长左右,土壤芘的荧光峰在373 nm和393 nm波长左右,土壤菲的荧光峰在348 nm、366 nm和386 nm波长左右。选取不同PAHs的特征

荧光峰作为荧光特性的分析参数,分别对不同类型标准土壤中PAHs荧光信号值与相应的质量比进行定点波长线性拟合,结果如图7和图8所示。PAHs在不同土壤类型中的荧光强度与质量比均呈良好的线性关系,黄土中蒽、荧蒹、芘和菲荧光强度与质量比的相关系数分别为0.987、0.988、0.982和0.988,高岭土中蒽、荧蒹、芘和菲荧光强度与质量比的相关系数分别为0.997、0.988、0.986和0.980。

结合式(1),计算出黄土蒽、荧蒹、芘和菲的检测限分别为62.29 mg/kg、33.29 mg/kg、69.64 mg/kg和73.72 mg/kg,高岭土中蒽、荧蒹、芘和菲的检测限分别为17.91 mg/kg、5.18 mg/kg、11.85 mg/kg和25.55 mg/kg,相关的拟合方程、相关系数 $R^2$ 和检测限如表2所示。在相同的实验条件下,紫外LED诱导荧光系统可以检测出高岭土中更低质量比的PAHs,相应的对高岭土PAHs的检测限也普遍低于黄土PAHs。相较于其他多环芳烃,荧蒹在高岭土、黄土中的检测限均较低,而芘和菲在黄土中的检测限相对偏高,一方面可能是土壤基质荧光和周围杂散光在不同波长位置处的强度不同,空白土样信号在380~390 nm波长附近受到的干扰较大;另一方面可能归结于多环芳烃类有机污染物多具有半挥发性,尤其是带有2个或3个苯环的低分子量多环芳烃,如萘、蒽和菲等,相对于高环多环芳烃,易挥发<sup>[18]</sup>,因此在土壤样品的配制中难免会损失部分多环芳烃,导致样品实际质量比低于标注质量比,这也直接影响到不同多环芳烃在土壤中的检测限大小。

从土壤基底的角度来分析造成PAHs荧光特性差异的原因,黄土作为一种广泛分布的松散土状堆积物,一般具有粒状架空接触结构(西北地区)<sup>[19]</sup>,而高岭土是以层状铝硅酸盐黏土矿物为主要成分的黏土,具有较大的比表面积和多种表面官能团,对污染物质有着较强的吸附能力<sup>[20]</sup>。当激发光诱导含PAHs的土壤表

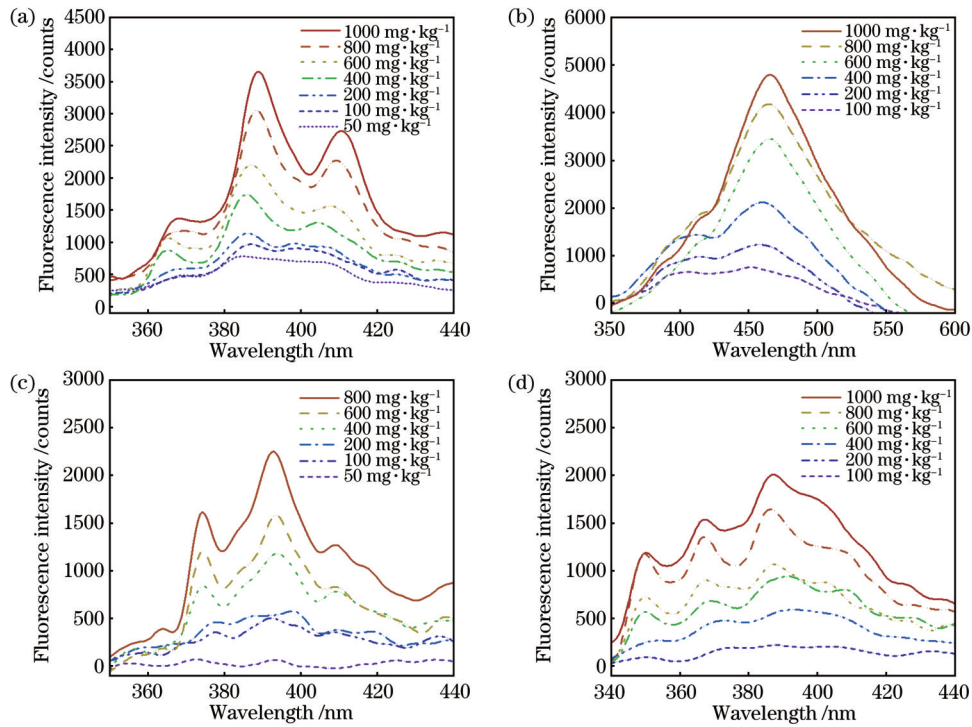


图 5 黄土中多环芳烃的 LED 诱导荧光光谱。(a) 蒽;(b) 荧蒹;(c) 芘;(d) 菲

Fig. 5 LED-induced fluorescence spectra of PAHs in loess. (a) Chrysene; (b) fluoranthene; (c) pyrene; (d) phenanthrene

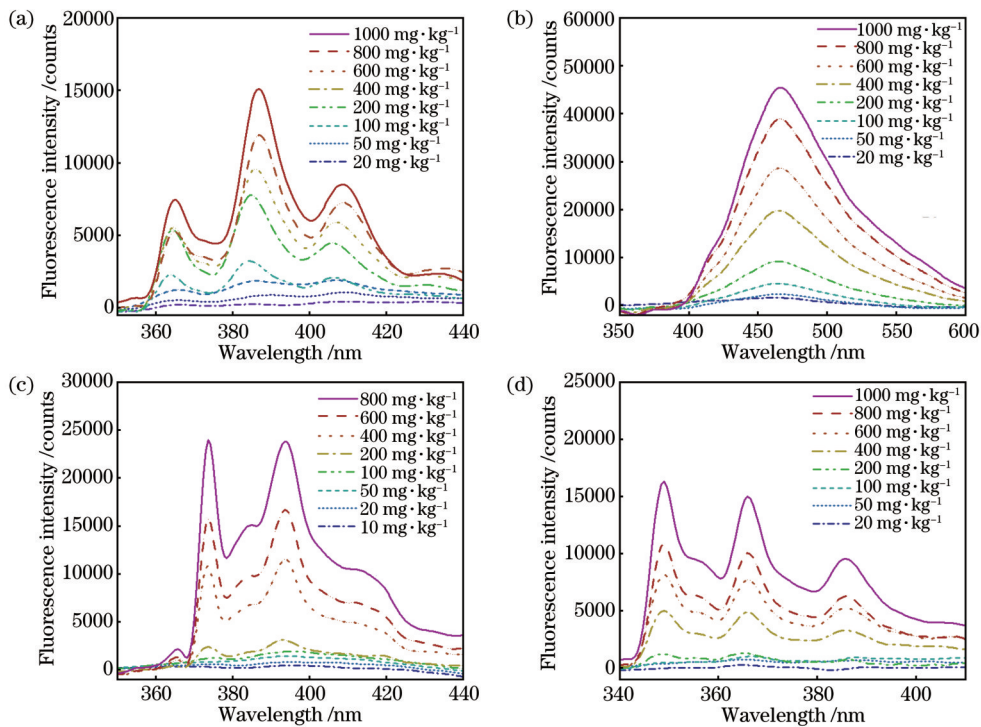


图 6 高岭土中多环芳烃的 LED 诱导荧光光谱。(a) 蒽;(b) 荧蒹;(c) 芘;(d) 菲

Fig. 6 LED-induced fluorescence spectra of PAHs in kaolin. (a) Chrysene; (b) fluoranthene; (c) pyrene; (d) phenanthrene

面发生荧光时,受到了土壤微结构特征、基质复杂程度、土壤矿物与有机污染物之间结合情况等因素的影响,分子基态中各振动能级的分布情况和激发态电子在各振动带的跃迁概率发生了变化,促使PAHs荧光发射光谱的形状和强度发生变化。

### 3.3 实际土壤制备土样

紫外LED诱导荧光的土壤多环芳烃快速检测研究是基于标准土壤制备的被污染土样的,但考虑到实际土壤背景复杂和相关特征参数未知的情况,实验选择实际土壤制备PAHs土样,来进一步分析LED诱导

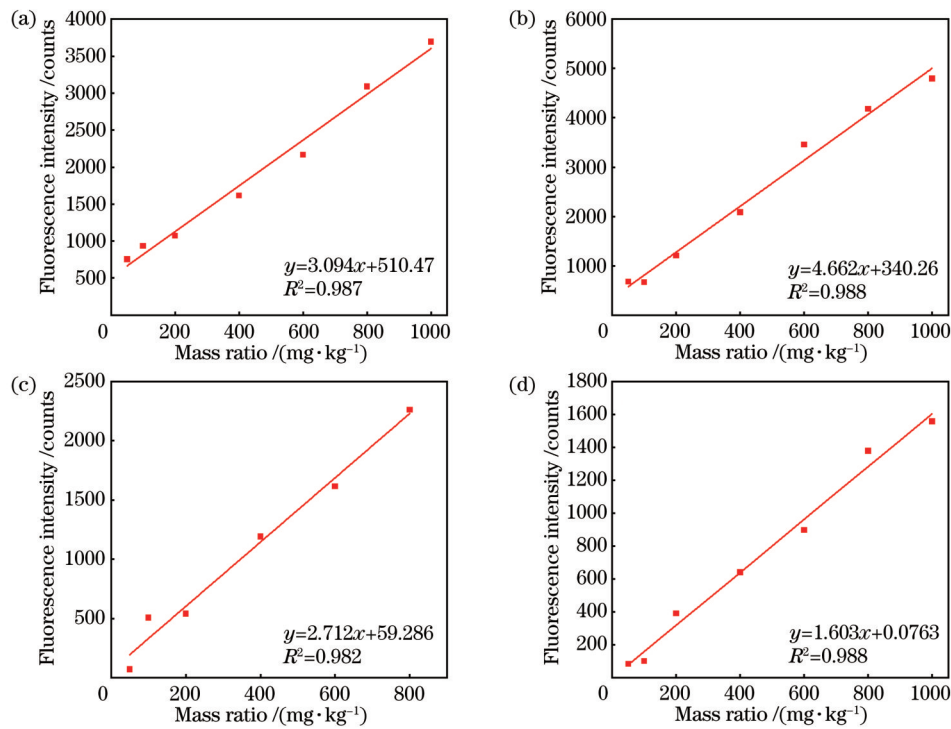


图 7 黄土中多环芳烃荧光强度与质量比的拟合曲线。(a) 蒽; (b) 荧蒹; (c) 芘; (d) 菲

Fig. 7 Linear fitting of the relation between fluorescence intensity and mass ratio of PAHs in loess. (a) Chrysene; (b) fluoranthene; (c) pyrene; (d) phenanthrene

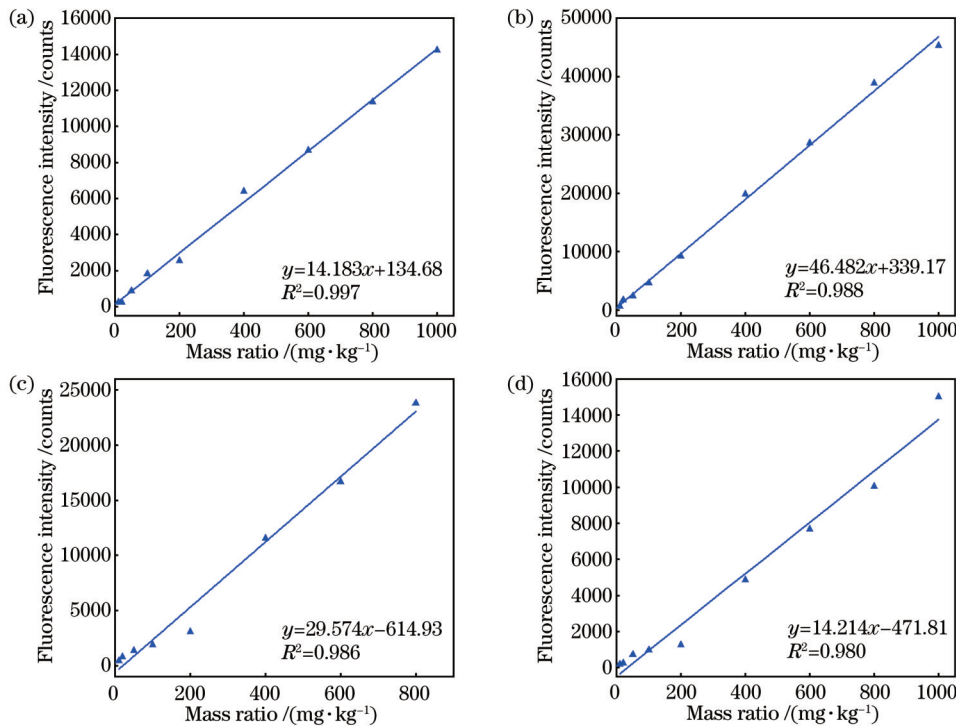


图 8 高岭土中多环芳烃荧光强度与质量比的拟合曲线。(a) 蒽; (b) 荧蒹; (c) 芘; (d) 菲

Fig. 8 Linear fitting of the relation between fluorescence intensity and mass ratio of PAHs in kaolin. (a) Chrysene; (b) fluoranthene; (c) pyrene; (d) phenanthrene

荧光光谱方法快速检测实际土壤中 PAHs 的可行性。

采用 LED 诱导荧光检测系统对受 PAHs 污染的科学岛土壤样本进行测量, 结果如图 9 所示。实际土

壤中 PAHs 荧光光谱的特征峰形状和位置与标准黄土 PAHs 基本一致, 这说明科学岛土壤具备与标准黄土相似的土壤微结构特征和介质条件。

表 2 LED 诱导荧光方法测定土壤中多环芳烃的拟合方程、相关系数和检测限

Table 2 Fitting equations, correlation coefficients, and detection limits of PAHs in soil measured by LED-induced fluorescence method

PAHs	Wavelength $\lambda$ /nm	Soil type	Linear fitting equation	Correlation coefficient $R^2$	LOD / ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Chrysene	388.722	Kaolin	$y=14.183x+134.68$	0.997	17.91
		Loess	$y=3.094x+510.47$	0.987	62.29
Fluoranthene	464.925	Kaolin	$y=46.482x+339.17$	0.997	5.18
		Loess	$y=4.663x+340.26$	0.988	33.29
Pyrene	393.534	Kaolin	$y=29.574x-614.93$	0.986	11.85
		Loess	$y=2.712x+59.29$	0.982	69.64
Phenanthrene	365.844	Kaolin	$y=14.214x-471.81$	0.980	25.55
		Loess	$y=1.603x+0.08$	0.988	73.72

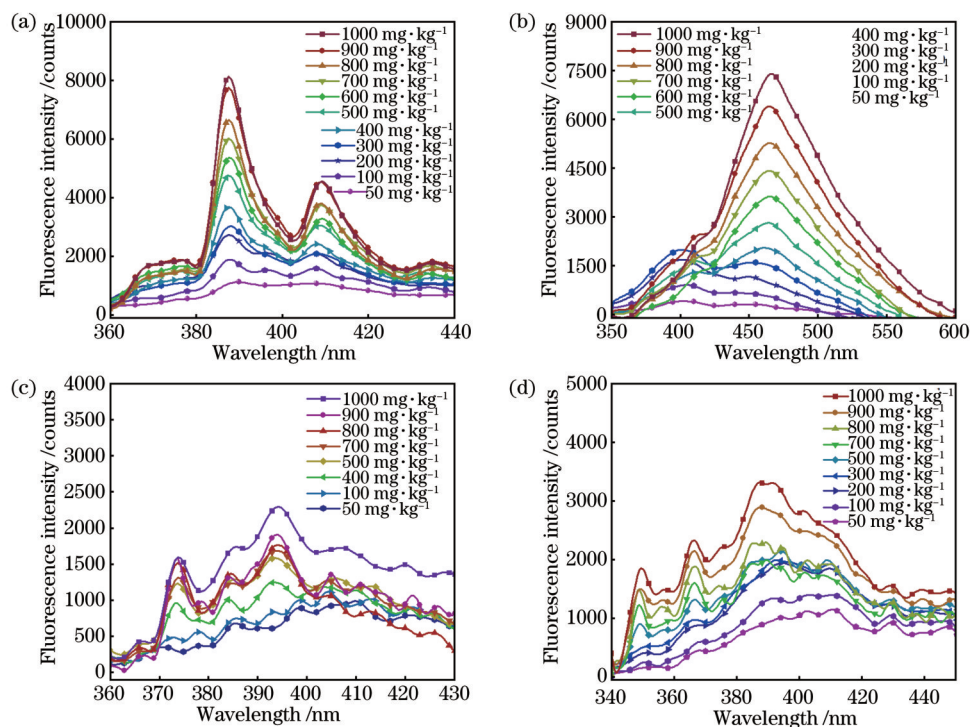


图 9 实际土壤中多环芳烃的 LED 诱导荧光光谱。(a) 蒽;(b) 荧蒹;(c) 芘;(d) 菲

Fig. 9 LED-induced fluorescence spectra of PAHs in actual soil. (a) Chrysene; (b) fluoranthene; (c) pyrene; (d) phenanthrene

建立基于定点波长方法的浓度反演模型,以质量比为 50, 200, 400, 600, 800, 1000  $\text{mg}/\text{kg}$  的土壤样品作为校正集并确立定标曲线,由表 3 结果可知,同一 PAHs 不同质量比样品的荧光强度在特征荧光峰处呈现良好的线性相关性,实际土壤中蒽、荧蒹、芘和菲的荧光强度与质量比的相关系数分别为 0.982、0.976、0.962 和 0.974,检出限分别为 33.38  $\text{mg}/\text{kg}$ 、36.79  $\text{mg}/\text{kg}$ 、90.69  $\text{mg}/\text{kg}$  和 82.89  $\text{mg}/\text{kg}$ 。由于实际土壤基质复杂、有机质含量较高以及在固体表面荧光测定时存在散射光,空白土壤背景信号受到随机噪声的干扰程度增大,进而影响到 PAHs 有效荧光信号的捕捉,这也使得实际土壤中 PAHs 荧光强度与质量比的相关性较标准土壤有所降低,部分 PAHs 的检测限有所上升。

在检验模型性能方面,将测试集土样的荧光强度值代入到相应的定标曲线中进行质量比反演,结果如表 4 所示,除部分低质量比荧蒹和芘样品的预测质量比与实际质量比的相对误差(RE)偏大,其余 PAHs 样品质量比误差均在理想范围内。蒽、荧蒹、芘和菲土样质量比预测的平均相对误差分别为 4.67%、13.39%、15.32% 和 5.62%,即定点波长方法能够基本满足对实际土壤中单组分 PAHs 质量比的预测要求。

## 4 结 论

LED 诱导荧光方法为土壤多环芳烃类有机污染物的快速检测提供了新的思路,且在一定程度上弥补了传统色谱分析法和荧光光谱法依赖实验室大型仪器和简单体系环境的局限性。基于搭建的紫外 LED 诱

表 3 拟合方程、相关系数和检测限

Table 3 Linear fitting equations, correlation coefficients, and limits of detection

Soil type	PAHs	Linear fitting equation	Correlation coefficient $R^2$	LOD / ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Yellow moist soil	Chrysene	$y=6.658x+1131.7$	0.982	33.38
	Fluoranthene	$y=7.327x-438.51$	0.976	36.79
	Pyrene	$y=1.552x+643.52$	0.962	90.69
	Phenanthrene	$y=1.885x+345.18$	0.974	82.89

表 4 测试样中 PAHs 质量比预测结果

Table 4 Prediction results of PAHs mass ratio in the test samples

PAHs	True value / ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Predicted value / ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RE / %	Relative standard deviation / %	Average RE / %
Chrysene	100	107.27	7.27	4.96	4.67
	300	279.29	6.90	5.05	
	500	519.39	3.87	2.69	
	700	703.39	0.48	0.34	
	900	946.28	5.14	3.54	
Fluoranthene	100	135.37	35.37	21.25	13.39
	300	265.28	11.57	8.68	
	500	443.98	11.20	8.39	
	700	662.53	5.35	3.88	
	900	931.13	3.45	2.40	
Pyrene	100	125.33	25.33	15.90	15.32
	500	609.01	21.80	13.90	
	700	669.50	4.35	3.14	
	900	811.66	9.81	7.29	
Phenanthrene	100	94.08	5.91	4.31	5.62
	300	327.81	9.27	6.26	
	500	504.92	0.98	0.69	
	700	652.95	6.72	4.91	
	900	947.07	5.23	3.60	

导荧光光谱检测系统,探讨了不同类型标准土壤中 PAHs 的 LED 诱导荧光特性,分析了不同土壤基质对荧光检测的影响,并通过建立定点波长浓度反演模型,进一步研究了实际复杂土壤背景下单组分 PAHs 的质量比定量分析问题,验证了 LED 诱导荧光方法在快速检测土壤 PAHs 类有机污染物方面具有可行性和较好的普适性,为实现对土壤有机污染物的实时原位检测提供了行之有效的技术参考。

在土样表面荧光测定的过程中,不同的理化参数也会对土壤 PAHs 荧光存在较大影响,后续的研究工作将继续探究低质量比土壤多环芳烃微弱荧光信号增强方法以及土壤理化参数对荧光光谱定量分析影响的校正抑制方法,从而进一步扩展 LED 诱导荧光检测方法在土壤多环芳烃快速检测方面的实际应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] 庄国泰. 我国土壤污染现状与防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 477-483.  
Zhuang G T. Current situation of national soil pollution and strategies on prevention and control[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2015, 30(4): 477-483.
- [2] 吴健, 王敏, 靳志辉, 等. 土壤环境中多环芳烃研究的回顾与展望: 基于 Web of Science 大数据的文献计量分析[J]. 土壤学报, 2016, 53(5): 1085-1096.  
Wu J, Wang M, Jin Z H, et al. Review and prospect of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in soil environment: a bibliometric analysis based on megadata of web of science[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(5): 1085-1096.
- [3] 王翔, 赵南京, 俞志敏, 等. 土壤有机污染物激光诱导荧光光谱检测方法研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(3): 857-863.  
Wang X, Zhao N J, Yu Z M, et al. Detection method progress and development trend of organic pollutants in soil using laser-induced fluorescence spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(3): 857-863.



- [4] 杨仁杰, 王斌, 董桂梅, 等. 基于二维相关荧光光谱土壤中 PAHs 检测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(3): 818-822.  
Yang R J, Wang B, Dong G M, et al. Detection of PAHs in soil based on two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(3): 818-822.
- [5] 黄尧, 赵南京, 孟德硕, 等. 持久性有机污染物荧光光谱检测技术研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2107-2113.  
Huang Y, Zhao N J, Meng D S, et al. Advance in the detection techniques of persistent organic pollutants by using fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(7): 2107-2113.
- [6] Lee C K, Ko E J, Kim K W, et al. Partial least square regression method for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil environment using laser-induced fluorescence spectroscopy[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 158(1): 261-275.
- [7] He J, Shang L P, Deng H, et al. Detection system of 250 nm laser induce fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. Opto-Electronic Engineering, 2014, 41(9): 51-55.
- [8] 李爱民, 连增艳, 杨仁杰, 等. 基于三维荧光光谱直测土壤中的多环芳烃[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 910-912.  
Li A M, Lian Z Y, Yang R J, et al. Direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil based on three-dimensional fluorescence spectrum[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 910-912.
- [9] Yang R J, Dong G M, Yang Y R, et al. Effect of soil particle size on fluorescence characteristics of anthracene and its correction[J]. Optics and Precision Engineering, 2016, 24(11): 2665-2671.
- [10] 刘旋. 多波长 LED 诱导荧光光谱技术在食品检测方面的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.  
Liu X. Study on multi-wavelength LED-induced fluorescence spectroscopy technology in food detection[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [11] 李晋闽, 刘志强, 魏同波, 等. 中国半导体照明发展综述[J]. 光学学报, 2021, 41(1): 0116002.  
Li J M, Liu Z Q, Wei T B, et al. Development summary of semiconductor lighting in China[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1): 0116002.
- [12] 司马伟昌, 张玉钧, 王志刚, 等. 基于多波长 LED 阵列激发的三维荧光光谱系统的设计与实现[J]. 现代科学仪器, 2007(6): 75-77, 81.  
Sima W C, Zhang Y J, Wang Z G, et al. Design and realization of 3D-EEM system based on multi-wavelength LED array as exciting light source[J]. Modern Scientific Instruments, 2007(6): 75-77, 81.
- [13] 曹雨, 王娜娜, 伊昌, 等. 钙钛矿发光二极管: 下一代发光与显示技术[J]. 光学学报, 2022, 42(17): 1733001.  
Cao Y, Wang N N, Yi C, et al. Perovskite light-emitting diodes: next-generation lighting and display technology[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(17): 1733001.
- [14] 杨瑞芳. 水体多环芳烃类污染物 3DEEM 光谱数据定量分析方法研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.  
Yang R F. Algorithm study on three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons in water[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [15] 黄尧. 土壤 PAHs 荧光光谱数据定量分析方法研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.  
Huang Y. Quantitative study on fluorescence spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [16] 石高勇, 杨瑞芳, 赵南京, 等. 基于荧光成像技术的土壤芳香烃总量快速检测方法研究[J]. 光学学报, 2023, 43(6): 0612005.  
Shi G Y, Yang R F, Zhao N J, et al. Research on the rapid detection method of the total amount of aromatic hydrocarbons in soil based on fluorescence imaging technology[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(6): 0612005.
- [17] 左兆陆. 土壤石油烃类污染物荧光测量技术及应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.  
Zuo Z L. Application study on fluorescence measurement technology of petroleum hydrocarbon pollutants in soil[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [18] 展惠英. 多环芳烃类污染物在黄土中的迁移转化[D]. 兰州: 西北师范大学, 2004.  
Zhan H Y. Transfer and transform of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in loess soils[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2004.
- [19] Gao G R. Microstructure of loess in China[J]. Chinese Science Bulletin, 1980, 25(20): 945-948.
- [20] 梁艳, 卢燕南, 唐艳葵, 等. 多组分重金属复合体系在高岭土中的吸附差异[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2021, 46(1): 173-181.  
Liang Y, Lu Y N, Tang Y K, et al. Adsorption of heavy metals in multi-metal systems on kaolinite clay[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2021, 46(1): 173-181.

# Rapid Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Using LED-Induced Fluorescence Spectroscopy

Liu Liangchen<sup>1,2,3</sup>, Yang Ruifang<sup>2,3\*</sup>, Zhao Nanjing<sup>2,3\*\*</sup>, Shi Gaoyong<sup>1,2,3</sup>, Yang Jinqiang<sup>2,3</sup>,  
Huang Peng<sup>2,3,4</sup>, Yin Gaofang<sup>2,3</sup>, Fang Li<sup>2,3</sup>, Liu Jianguo<sup>2,3</sup>, Liu Wenqing<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;*

<sup>2</sup>*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;*

<sup>3</sup>*Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment of Anhui Province, Hefei 230031, Anhui, China;*

<sup>4</sup>*School of Biology, Food and Environment, Hefei University, Hefei 230601, Anhui, China*

## Abstract

**Objective** Rapid industrialization in China has gradually led to long-term accumulated soil environmental problems. In addition, pollution caused by industrial and agricultural production processes constantly deteriorates soil environmental quality. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of persistent organic pollutants that are mainly derived from man-made pollution and migrate globally with biogeochemical cycles. Residual PAHs in soil have a profound impact on environmental quality and human health. Therefore, it is of great practical significance to monitor organic pollutants in soil and timely grasp the pollution situation of the regional topsoil. At present, PAHs are detected using field sampling and laboratory instrument analysis. Trace analysis methods based on chromatographic separation have the advantages of low detection limit and high accuracy, but they usually require complex sample pretreatment, complicated operation, and long detection cycle. Thus, studies have developed a light-emitting diode (LED)-induced fluorescence methods using newly-invented luminescent materials and advanced production technologies. An LED can make up for the deficiencies of traditional excitation light sources, facilitating the production of small instruments. In this paper, the feasibility of using an LED-induced fluorescence spectroscopy technology for the rapid determination of PAHs in soil is discussed based on the fluorescence detection system of UV LED array excitation and a theoretical basis is provided for the application of LED-induced fluorescence in the rapid, accurate, and real-time detection of soil organic pollutants.

**Methods** In this experiment, four types of PAHs were selected as the research objects. Two different types of soil, standard soil and actual soil, were selected to prepare soil samples with PAHs. An LED-induced fluorescence detection system mainly comprises an excitation light source, sample pool, optical fiber spectrometer, fluorescence signal acquisition device, and computer control unit. The UV LED array beam irradiates the soil sample, forming a moderately sized circular light spot on the surface of the sample. After filtering, the fluorescence signal generated via excitation was collected using the fluorescence collection device and transmitted to the spectrometer using the UV fiber for beam splitting and detection. Furthermore, the spectral data was stored and analyzed by the computer control unit, which is connected to the spectrometer. The Savitzky - Golay convolution smoothing method was used to preprocess the fluorescence spectrum of the detected PAHs to improve the accuracy of fluorescence signal extraction and effectively retain the useful information in the spectrum while filtering the noise.

**Results and Discussions** In this study, a 255-nm UV LED-induced fluorescence detection system was designed to rapidly detect the fluorescence spectra of different PAHs in soil. The authenticity of the fluorescence spectra obtained by the experimental system was verified by comparing the LED-induced fluorescence spectra of PAHs in the soil with the three-dimensional fluorescence spectra of PAHs in the solution obtained by standard fluorescence instruments, which resulted in a reliable optical support system for the follow-up experiments. Our results show that the number of fluorescence bands and the position of characteristic peaks of PAHs in different soil types are basically the same, while the shape and intensity of the spectral peaks are slightly different. The fluorescence intensity and concentration of PAHs in two different standard soils show a good linear relationship within a certain concentration range, and the linear correlation coefficients are greater than 0.98. Under similar conditions, the system can effectively detect PAHs at lower concentrations in kaolin, and its detection limit is generally lower than PAH samples of loess. Thus, these findings indicate that soil microstructure characteristics and soil matrix complexity, and the combination of soil minerals and PAHs affect the detection of LED-induced fluorescence. The quantitative analysis of PAH soil samples under the actual complex

soil background based on the fixed-point wavelength concentration inversion model reveal that the relative errors of the model for the concentration prediction of PAH soil samples in the test set are within the ideal range, except for some low concentration PAH samples. In addition, the average relative errors of different PAH samples are no more than 15.5%.

**Conclusions** The LED-induced fluorescence method provides a new approach for detecting PAH organic pollutants in soil and makes up for the limitations of traditional chromatography and fluorescence spectroscopy. Based on the established UV LED-induced fluorescence detection system, this paper analyzed the LED-induced fluorescence characteristics of PAHs in different types of standard soil and further discussed the quantitative analysis of actual soil contaminated with PAHs. The experimental results verify the feasibility of the LED-induced fluorescence method for the rapid detection of PAHs in soil and its good applicability in different soil types. This also provides a technical reference for the rapid insitu detection of PAH organic pollutants in soil.

**Key words** soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; induced fluorescence spectrum; ultraviolet light emitting diode; quantitative detection