土壤重金属检测技术与生态修复技术研究进展

罗勇新 胡甜甜 毛宁 刘黎亚 李艺 (武汉净澜检测有限公司, 湖北 武汉 430205)

摘要: 随着近年来经济建设和发展, 工农业生产过程中“三废”排放增多, 我国土壤环境污染问题愈益严重。重金属是土壤环境污染最常见的基础指标, 能与土壤有机质或矿物质相结合, 并长期累积在土壤中, 很难消除和转化。土壤重金属检测工作可有效反映土壤环境保护的效果和质量。我国现行土壤修复技术较为单一, 应依据我国土壤重金属污染情况, 采取确行有效的处理技术, 因地制宜。文章主要介绍了土壤重金属污染的来源及危害, 概述了几种目前我国应用范围较广的土壤重金属检测技术和生态修复技术。

关键词: 土壤; 重金属; 检测技术; 生态修复技术

1 重金属污染来源及危害

土壤重金属污染物主要有汞、镉、铜、砷、铅、铬、镍等。土壤重金属污染通常有以下特点: ①具有隐蔽性和潜伏性。土壤污染不像大气和水体污染那样容易被人们觉察, 需要长期摄食其生产的植物产品, 并通过人体和动物的健康状况才能反映出来。这段时期土壤还可以继续保持其生产能力; ②具有不可逆性和长期性。重金属污染物进入土壤环境后, 便与土壤有机质或矿物质发生一系列迁移转化作用, 并长期累积在土壤中, 很难消除和转化; ③具有间接危害性。重金属污染物通过食物链危害动物和人体健康, 还间接污染水质和大气, 必须高度重视对土壤生态环境的保护与科学处理。

我国土壤重金属污染地区主要分布在工业核心区域, 重金属来源主要分为自然因素和人为因素。自然因素通常伴随地质变化、矿物风化以及大气迁移而产生, 此类因素产生影响较小。人为因素是土壤重金属污染的主要来源。我国工矿业发展迅速, 各类矿石、煤炭原材料开发量巨大, 废弃尾渣露天无序堆放, 其中重金属经过雨水沉降作用进入地表径流。研究表明在矿场、钢制品厂、火力发电厂及重工业区周边土壤重金属含量明显高于非工业区域。重金属元素大多为人体非必须且有害的元素, 长期食用重金属超标的食物, 或是饮用超标饮用水, 均会严重危害人体健康。

2 土壤中重金属元素检测技术

2.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(AAS)是一种常用的分析方法, 通常用于检测铅、镉、铜、镍、铬等重金属。其基本原理是从空心阴极灯或光源中发射出一束特定波长的入射光, 当通过自由原子蒸气, 且入射光的频率等于电子从基态跃迁到激发态所需要的频率时, 原子就会吸收能量产生共振, 发生电子跃迁, 伴随着原子吸收光谱的产生。此时的共振吸收即吸光度, 与该元素的原子浓度成线性关系, 可以得出土壤样品中重金属元素的含量^[1]。

原子吸收光谱法按照原子化器的不同可分为火焰原子吸收、石墨炉原子吸收、冷原子吸收等方法。原子吸收光谱法具有以下优点: ①灵敏度高。火焰原子吸收一

般为 ppm 级或 ppb 级, 而石墨炉原子吸收甚至可达到 ppt 级; ②准确度高, 抗干扰能力强, 选择性好; ③测定范围广, 可以测 70 多种元素; ④仪器简单, 操作方便。缺点是无法同时测定多元素, 石墨炉原子吸收的重现性较差。

2.2 电感耦合等离子体发射光谱 / 质谱法

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)是以等离子体为激发光源的原子发射光谱分析方法, 可进行多元素同时测定。在国内外广泛用于对铅、镉、砷、铬、铜、镍等重金属的检测。从原理上, 与原子吸收光谱法刚好截然相反。基态原子在高频电感等离子体焰炬的作用下, 获得能量使其外层电子从低能级跃迁到较高能级上去, 使原子具有较高的能量, 呈激发态。激发态的原子不稳定, 电子从较高能级将多余能量以光的形式放出, 原子又回到基态。根据特征谱线强度不同, 对土壤重金属元素进行定性和定量分析。ICP-AES法具有明显优势, 可同时进行多元素测定, 分析精密度、准确度高、速度快, 具有较高的蒸发、原子化和激发能力, 其校准曲线的线性范围可达 5~6 个数量级。不足之处是仪器价格昂贵, 操作和维护费用较高。ICP-MS 基本原理是将样品离子化后, 生成质荷比不同的带电离子, 经离子采集系统进入质谱仪。质谱仪根据质荷比进行分离, 根据元素质谱峰强度测定土壤样品中相应元素的含量^[2]。线性范围高达 9 个数量级, 实现 10^{-12} 到 10^{-6} 级直接测定, 是目前公认最强有力的痕量、超痕量无机元素分析技术。

2.3 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(AFS)是介于原子吸收光谱和原子发射光谱之间的光谱分析技术, 它具有二者的优势, 克服了某些方面缺点, 在土壤检测中通常用于砷、汞等元素分析。基本原理是原子蒸气受到特征波长的光源照射后, 激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。在一定工作条件下, 原子荧光强度与被测元素的浓度成正比, 对土壤中的重金属元素进行定量分析^[3]。具有灵敏度高、精密度好、检出限低、谱线简单、干扰少、操作简单等优点, 不足之处是容易发生荧光猝灭效应, 因此 AFS 尽量不用烃类火焰, 而用氩稀释的氢-氧火焰

代替。

2.4 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度法 (UV-Vis) 是一种常见的分析技术,它是依据朗伯-比尔定律,当一束平行单色光通过一定浓度的样品溶液时,溶液的吸光度与吸光物质浓度、液层厚度成正比,可计算出土壤中待测重金属的含量。与其他光谱分析方法相比,UV-Vis 比较简单、成本低、使用方便,并且分析速度快、灵敏度高、选择性好,深受广大企业和科研院所欢迎。

2.5 表面增强拉曼光谱法

表面增强拉曼光谱法 (SERS) 是一种新型的检测分析技术。用单色光照射介质时,一小部分光发生特殊的散射,改变了光的传播方向,且散射光频率也不同于激发光的频率,这种散射称为拉曼散射。1979年,Fleischman 小组在对粗糙化的 Ag 电极表面吡啶进行研究时,发现其具有巨大的拉曼散射现象^[4]。这一崭新的现象被称之为表面增强拉曼散射,对应的光谱称为表面增强拉曼光谱。随后,人们在其他粗糙表面也观察到 SERS 现象。SERS 技术迅速发展,在分析科学、表面科学以及生物科学等领域得到广泛应用,成长为一种非常强大的分析工具。

2.6 生物检测法

生物检测法同样也是当前土壤重金属元素检测常用的方法之一,这种方法操作起来比较方便,在成本方面有很大优势。同时,采用生物检测法不会对土壤造成二次污染,能够实现对土壤的净化作用。生物传感器法和酶抑制法都是生物检测法中常用的方法。生物传感器法的主要优势体现在检测速度快,不但可以进行现场检测还可以远程应用。酶抑制法主要是利用金属含量对酶活性的抑制作用来间接测定土壤中的重金属元素含量^[5]。技术关键是选择合适的酶缓冲系统,且微生物可有效减少土壤中重金属元素的含量,有助于对土壤微环境改善。

3 土壤重金属生态修复技术

3.1 工程修复技术

工程修复技术是比较经典的修复土壤重金属污染的方法,是指采用物理机械法,用未被污染的活性土壤覆盖受污染的表层土壤,或去除表层受污染土壤后将下层土壤耕作活化。主要包括客土、去表土、换土及深耕翻土等方法,降低植物根系与土壤中重金属污染物的接触,从而降低或者控制重金属的危害。工程修复技术的优点是容易实现,并不复杂,有较好的效果且保持时间长。但是工程量大、投入高,会破坏土体结构,引起土壤肥力下降,并且还要对换出的污土进行堆放或处理。

3.2 物理/化学修复技术

物理修复技术是指利用污染物和土壤本身的物理特性对土壤中的污染物进行固定,防止其在土壤中迁移扩散,通过此方法可以减轻重金属对生态环境造成的破坏。物理修复技术包括微波加热、脱附、蒸气浸提等一系列

方法,适用于处理土壤中有有机污染物、农药、易挥发重金属(如 Hg),不适用于处理其他重金属、活性氧化剂等。

化学修复技术是利用化学的原理,加入各种土壤改良剂到被重金属污染的土壤中,使之与重金属发生化学反应,形成化学性质稳定,对环境没有危害或危害程度较低的化合物的一种技术。它又包括淋洗法、氧化还原法、电动力学修复法等。淋洗法是利用淋洗液冲洗被重金属污染的土壤,使土壤中的有害重金属通过淋洗系统,形成具有溶解性的金属离子或络合物,达到改良土壤的目的。该技术关键是提取剂的选择,能提取土壤污染物又不破坏土壤结构,如果选取不当很有可能造成二次污染。氧化还原法是向土壤中投加氧化剂或还原剂,使其与污染物质发生化学反应来净化土壤。目前修复对还原作用敏感的有机污染物是当前研究的热点。电动力学修复是通过电化学和电动力学的复合作用驱动污染物富集到电极区,进行集中或分离的过程。该技术不需要投入化学药剂,对环境几乎没有任何负面影响,修复速度快、成本低,缺点是对非极性有机污染物的去除效果不好。

3.3 植物修复技术

植物在自然生长过程中本身也会富集重金属,尤其是一些特殊的植物在这方面具有非凡的能力,比如砷超积累植物蜈蚣草、镉超积累植物东南景天和伴矿景天等。植物修复技术真正实现了原位低成本修复,整个过程没有引入二次污染,并且有效保持了土壤的结构,是一种名副其实的绿色修复方法,具有相当的应用潜力。这种技术的关键在于筛选具有高产和高去污能力的植物,摸清植物对土壤条件和生态环境的适应性。

4 结束语

土壤是农业的根本,关系到工农业长期发展和国计民生。经过不断摸索和创新,我国在土壤重金属检测和修复方面都取得了长足进步,并积累了丰富的经验。未来还面临着更艰巨的挑战,应当加强技术创新,加强土壤重金属检测技术和修复技术的实际应用,这样才能改善我国土壤重金属污染日益严峻的现状,为人们创造一个健康安全的生活环境。

参考文献:

- [1] 石浩,胡静敏,陈忻,彭安安. 矿山土壤镉污染微生物修复技术研究进展 [J]. 矿产保护与利用,2020,40(04):17-22.
- [2] 王越. 土壤中重金属测定方法的研究 [J]. 生物技术,2017.
- [3] 刘元鹏. 重金属污染土壤环境影响评价及修复方法 [J]. 科技资讯,2020,18(21):97-98+101.
- [4] M. Fleischman, P.J.Hendere, and A.J.Mcquillan, Chem PhysLett.26(1974)123.
- [5] 温鑫. 有机-无机复合钝化剂修复镉污染土壤研究 [D]. 成都: 西华大学,2020.