

文章编号:1003-8701(2012)04-0021-04

光谱分析法在土壤污染监测中的应用研究进展

张顺平,孙向阳*,祁娜,张婷,栾亚宁

(北京林业大学水土保持学院,北京 100083)

摘要:光谱分析法在土壤污染监测领域的应用是现代环境监测方法的一个重要发展方向。文章概述了光谱分析法的原理与特点,并从重金属监测和有机污染物监测两个方面综述了其研究现状与进展,对其未来发展趋势作了展望,以期对土壤污染分析监测的进一步研究提供科学依据。

关键词:光谱分析法;土壤;污染监测;重金属;有机污染物

中图分类号:S151.9

文献标识码:A

Advances on Application of Spectral Analysis in Monitoring of Soil Contamination

ZHANG Shun-ping, SUN Xiang-yang*, QI Na, ZHANG Ting, LUAN Ya-ning

(School of Soil and Water Conservation, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The application of spectral analysis in monitoring of soil contamination is an important developing trend in the field of modern environment monitoring technology. The principle and characteristic of spectral analysis were briefly reviewed. Status and advances in the research were introduced from two aspects, soil heavy metal monitoring and soil organic pollutants monitoring. The development tendency of spectral analysis was prospected, so as the scientific basis were provided to the further study of monitoring of soil pollution.

Keywords: Spectral analysis; Soil; Pollution monitoring; Heavy metal; Organic pollutants

随着我国经济和社会的发展,土壤污染日益严重,光谱分析法(spectral analysis 或 spectrum analysis)作为行之有效的土壤污染监测手段已为国内外许多科研工作者认同并加以运用。光谱分析法开创了化学和分析化学的新纪元,是常用的灵敏、快速、准确的近代仪器分析方法之一。近年来,光谱分析应用领域不断拓宽,用于土壤污染物成分分析日益趋增,其广阔的应用前景已经显露。在土壤污染分析监测过程中,运用光谱分析法对重金属、有机污染物进行分析已成为一种快速的

例行分析方法。笔者重点对光谱分析法在土壤重金属和有机污染物监测领域应用研究的进展进行总结,并对其未来发展方向进行讨论,以期对土壤污染监测的进一步研究提供科学依据,加速土壤污染检测手段的现代化。

1 光谱分析法基本原理及其特点

光谱分析法是指利用光谱学的原理和实验方法以确定物质的结构和化学成分的分析方法。各种结构的物质都具有自己的特征光谱,光谱分析法就是利用特征光谱研究物质结构或测定化学成分的方法。主要有原子发射光谱法、原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法等。随着科技的飞速发展,太赫兹时域光谱技术、激光诱导荧光光谱技术、激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱技术等新型衍生的光谱分析方法也将不断应运而生。

光谱分析技术具有如下特点:分析速度较快,

收稿日期:2012-04-25

基金项目:北京自然科学基金(2122044);北京市教育委员会共建项目专项资助。

作者简介:张顺平(1987-),男,硕士,从事土壤污染监测与治理研究。

通讯作者:孙向阳,男,博士生导师,教授,E-mail: sunxy@bjfu.edu.cn

可在 1~2 min 内,同时给出 20 多种元素的分析结果,操作简便,有些样品不经任何化学处理,即可直接进行光谱分析;无需纯样品,只需利用已知图谱,即可进行光谱定性分析。这是光谱分析一个十分突出的优点,可同时测定多种元素或化合物;选择性好,可测定化学性质相近的元素和化合物;灵敏度高,可利用光谱法进行痕量分析;样品损坏少。虽然光谱分析技术具有上述诸多优点,但也有其局限性,光谱定量分析建立在相对比较的基础上,必须有一套标准样品作为基准,而且要求标准样品的组成和结构状态应与被分析的样品基本一致,这常常为实际操作带来不便。

总之,光谱分析法因其快速、无损、简便,同时能分析多种土壤组分的优点而被广泛用于土壤污染物组分及其性质的监测分析。

2 光谱分析法在土壤污染监测中的应用

传统的规范的基于实验室化学分析的土壤分析方法,用于土壤污染监测,需耗费很长的时间和很大的财力、物力。其作为标准的分析方法,适用于土壤的精密研究和管理,对我国的农业发展发挥了重要作用,但当需要用土壤分析结果实时,直接地指导土壤污染治理时,无论从实时性还是实用性上来看,传统方法都显得不能满足要求。实际上,多年来人们一直在探索开发能快速简便地分析土壤污染物参数的方法和设备。在这些探索和开发中,由于光谱分析的测量快速性和使用广泛性,引起了世界许多科学家的参与,在理论探索和实用性方面都取得了诸多成果^[1]。利用光谱分析技术分析监测污染土壤,目的之一是希望建立基于光谱分析原理的土壤污染参数模型,以便把土壤污染物指标分析从实验室繁重的劳动中解放出来,并使在短时间内分析大量的土样以及多个项目成为可能;另一目的则是实现土壤污染参数的现场实时测量,以适应现代土壤污染调查模式。

2.1 光谱分析法用于分析监测土壤中的有机污染物

有机污染物作为土壤污染物的重要组成部分,对其进行实时监测正越来越受到人们的关注。近年来,随着光谱分析技术的提高以及一些联用技术的不断成熟与进步,将大大拓展光谱分析法在土壤中有机污染物分析监测中的应用研究,许多科研工作者已做了相关研究,取得了一定的成果。

赵春喜^[2]采用太赫兹时域光谱技术对滴滴涕

等 3 种土壤中有机污染物进行光谱分析,得到了样品在 0.2~1.8THz 波段的吸收谱和折射率谱。理论计算与太赫兹技术测量得到的吸收峰位置很好吻合。王忠东等^[3]为了对土壤中的石油污染物含量加以监测,采用荧光光谱测量分析方法对原油、柴油、机油 3 种矿物油的荧光特性进行了研究。结果表明,原油、柴油、机油在水中和土壤中受紫外光激发时都能够发出很强的荧光。实验证明了利用荧光光谱法对土壤中的石油污染物进行监测分析是可行的。油田区域土壤会受到石油类物质的污染,对土壤中石油类物质含量进行全面了解是评价土壤石油污染的先决条件。传统的土壤石油污染监测方法是在野外采集大量土样,然后在试验室内对石油类物质含量进行分析。与传统方法不同刘庆生等^[5]提出了利用少量野外土壤石油类物质样品,并结合野外光谱测量的方法对土壤中石油类物质进行分析的新方法。该方法应用于辽河三角洲,具有快速、省钱、省时、省力的特点,能对土壤中石油类物质含量进行宏观分析。能够满足油田开发对土壤及环境污染评价的需要,并能为制定油田开发管理保护对策提供辅助信息。张茜^[6]选取美国 EPA 规定的 16 种优先控制多环芳烃(PAHs)作为研究对象,以土壤作为检测基质,利用紫外与荧光检测串联的方式对 16 种 PAHs 进行分析,克服了单一紫外或荧光检测器的检测缺陷,提高了检测方法的灵敏度,同时方法具有良好的准确度和精密度以及线性范围及检出限,能够满足土壤中 PAHs 多残留量检测分析的实际要求。钱薇^[7]采用高效液相色谱-荧光检测法对美国环保局(USEPA)优先监测的 15 种 PAHs 污染物在土壤中的含量进行测定时,对梯度洗脱程序和检测波长程序进行了优化。经过优化的方法对 15 种 PAHs 的最低检出限为 0.12~1.57 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,回收率为 73%~126%,相对标准偏差为 0.53%~3.57%。结果显示,用该方法测定土壤中 PAHs 的含量,具有检出限低、灵敏度高和重复性好等优点。杨仁杰等^[8]提出了快速直接对土壤中 PAHs 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,实验证明利用激光诱导荧光光谱技术快速检测土壤中蒽污染物具有可行性。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(0.000 005~0.001 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)时,其诱导荧光强度与蒽的浓度呈线性关系(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。该光谱分析技术可无需对样品进行复杂预处理即可进行测试,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。

2.2 光谱分析法用于分析监测土壤中的重金属污染物

矿山开采所产生的“三废”易造成土壤重金属污染,污染监测及其对生态的影响评价已经受到人们的广泛关注^[9]。近年来国内外都有人致力于光谱分析法在土壤重金属监测方面的应用研究。

高扬等^[10]采用重金属光谱分析仪与原子吸收光谱测定土壤中的 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 As 6 种金属,结果发现,重金属光谱分析仪对 Cu、Pb、Zn 和 As 4 种金属的检测结果较为理想,与原子吸收光谱的检测数据接近,误差能够满足现场监测的要求。任红艳等^[11]利用在实验室获取的矿区农田土壤可见-近红外反射光谱与土壤 As 污染浓度、Fe 和有机质含量数据构建了 As 和 Fe 浓度的 PCR 与 PLSR 预测模型。丛俏等^[12]对铅矿区周边农田土壤重金属污染情况进行了详细调研。选择该矿区受污染农田土壤样本 80 个,采用 HNO₃-HF-HClO₄ 混酸对土壤样品进行处理,运用欧共体参比司推荐的 BCR 3 步连续提取法进行化学形态分析;使用等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定土壤样品中 Mo、Pb、As、Hg、Cr、Cd、Zn、Cu、Ni 的全量及各种化学形态的含量并进行评价,同时对矿区地下水进行分析;采用 spss 软件进行数据分析。结果表明,矿山周边农田土壤重金属主要污染物为 Cd、Hg 并伴有 Cr 污染;内梅罗综合指数 6.81,综合评价结果为该区土壤已受严重污染;Cd 与 As 污染来源基本相同,Cu、Ni、Zn 污染来源基本相同,Hg 有独立的污染来源;重金属中化学形态分布为残余态 > 有机结合态 > 氧化结合态 > 酸可提取态;重金属 Cr 及 Hg 的有效态比例较大,可能会影响农作物的正常生长;导致矿山周边农田土壤重金属污染的原因可能来自于地下污水的浇灌,矿石开采、运输和大气降尘等过程,以及有机农药及塑料农用制品的施用过程,矿物的伴生及其转化等过程。李淑敏等^[13]在采用 ASD 光谱仪对北京地区 111 个农业土壤样本光谱曲线测量的基础上,利用光谱分析的方法探索了该地区土壤中 8 种土壤重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Hg)含量与可见-近红外光谱反射率的相关关系,分析了土壤重金属的光谱特征,有望

为基于遥感光谱监测土壤重金属含量提供理论研究。主成分分析和光谱变量与土壤重金属相关分析的研究结果表明,一阶微分光谱最适于获取土壤中的重金属元素信息,并且土壤重金属含量与反射光谱之间存在显著相关关系,土壤重金属特征光谱的主要分布范围是中心波长在 415~570 nm 以及大于 950 nm 的光谱区域。李科学等^[14]采用一种新发展中的激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱技术首次检测土壤中 Sn 元素的浓度。与传统的激光诱导击穿光谱技术相比,采用激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱技术所产生的 Sn (284.0 nm)元素辐射光谱强度有很大提高,并应用该技术获得了土壤中 Sn 元素的校准曲线,使土壤中 Sn 元素检测极限降低到 0.16 μg·g⁻¹ 与各文献报道的激光诱导击穿光谱技术中 Sn 元素的检测极限 8.2~54 μg·g⁻¹ 相比有很大的改进,表明该技术可能在土壤元素快速定量检测中具有应用价值。马宏瑞等^[15]在总结国内外学者研究成果的基础上,对可见光-近红外(VNIR)与中红外(MIR)预测重金属含量的效果以及特点进行对比。结果表明,在土壤重金属含量的预测中,MIR 比 VNIR 更有优势。光谱预处理方法以及敏感波段选取的差异使得估算模型精度存在显著的差异,尽管方法具有一定局限性,但红外光谱法独特的优点使其仍是土壤重金属污染信息采集的重要技术手段。李巨宝等^[16]发现濠阳河两岸农田土壤样品的 1 800~2 500 nm 光谱段与土壤中的 Fe、Zn、Se 元素存在较好的相关关系。黄基松等^[17]采用波长 1064nm 的调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器和多通道小型光纤光栅光谱仪,建立了一套激光诱导击穿光谱分析装置,在记录系列土壤标准样品的激光诱导等离子体发射光谱的基础上,详细研究了重金属原子 Cr 和 Sr 的特征辐射谱线信号强度、标准偏差与数据采样方式以及采样平均次数的关系,首次采用 300 个激光脉冲轰击样品表面同一点,并取其中最大光谱信号后的 200 次激光轰击等离子体发射光谱的平均值进行分析的取样平均方式,发现能较好地将对重金属 Cr 和 Sr 浓度分析测量的相对标准偏差(RSD)分别减小到 9.02% 和 10.5%,并得到定量分析 Cr 和 Sr 等金属的定标曲线,对 Cr 和 Sr 元素的检测灵敏度分别为 25.3 和 15.2 μg·g⁻¹,优于目前国内外报道的结果。研究表明采用的数据采集、分析定标方法对提高 LIBS 技术在土壤中金属检测灵敏度和精密度具有很好的应用价值。鲁翠萍等^[18]利用 Nd:YAG

脉冲激光器(波长: 1 064 nm)作光源,以高分辨率、宽光谱段的中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 为谱线分离与探测器件,测量并分析土壤中 Pb 元素的激光诱导击穿光谱(LIBS)特性。以 Pb 的(Pb:405.78nm)特征谱线作为分析线,测定不同铅浓度下的特征谱线强度。结果表明 Pb 的质量分数在 $40 \times 10^{-6} \sim 1\ 350 \times 10^{-6}$ 范围内,谱线强度随浓度的增加而增加。给出 Pb 元素的定标曲线,并计算得到 Pb 元素的检测限约为 25.82×10^{-6} 质量分数。LIBS 测量值与 X 射线荧光光谱(XRF)测量值的相对误差最大值为 8%。Kooistra 等^[19]发现,在 700、1 050、1 400、1 850、2 150、2 280、2 400、2 470 nm 等处光谱与莱茵河流域河漫滩土壤中的 Cd、Zn 含量有密切关系,并借助于光谱预测出 Cd 和 Zn 的污染特性。Kemper 等^[20]利用 VNIR 成功预测了西班牙 Aznalcollar 矿区土壤 As、Fe、Hg、Pb 及 Sb 的含量。

3 光谱分析法在土壤污染监测中的应用展望

1)光谱分析法发展到今天,已经成为地质、冶金、石油、化工、农业、医药、生物化学、环境保护等诸多科研领域所采用的重要手段和方法。就土壤污染监测而言,其显著的优越性也将伴随科技的飞速发展而日益凸显。

2)在光谱分析法的发展过程中,原子吸收光谱法作为一种成熟而实用的分析方法,已被广泛用于土壤重金属元素的监测。今后要致力于选择灵敏度高、选择性好的检测方法,旨在简化和提高其效率,需要广大科研工作者的不断探索与实践。此外,固体直接进样作为一种崭新的现代分析技术,尽管无需对样品进行处理,省时省力,由于缺少相应的标准样品,使得土壤污染监测领域的实际推广应用受限,我们对这一课题的深入研究也充满期待。

3)透过目前的研究现状与进展,可以看到光谱分析法在土壤污染监测上具有可行性,若能结合高光谱影像,大范围监测污染土壤,将为高光谱遥感在环保领域开辟广阔的发展空间,为政府提供迅速准确土壤信息,为合理配置国家土地资源提供科学指导,同时为区域污染土壤的治理与农业可持续发展提供及时、可靠的信息保障。光谱分析技术与遥感技术的结合运用有望为土壤污染监测提供更为理想的途径。

4)工欲善其事必先利其器,光谱分析法在土壤污染监测领域的发展不仅要在提高方法选择性上下工夫,加快实现仪器设备更加自动化和智能

化的步伐同样重要。二者的共同进步,将给未来的土壤污染监测带来新的曙光。

参考文献:

- [1] 李民赞. 光谱分析技术及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2006 :235
- [2] 赵春喜. 土壤中有机污染物的太赫兹时域光谱检测分析[J]. 科技信息, 2011(8):102.
- [3] 王忠东, 马庆万. 土壤中石油矿物油的荧光特性测量[J]. 光学精密工程, 2010, 18(4):842-847.
- [4] 魏玲. 石油产品及其污染土壤中多环芳烃的荧光光谱特征[D]. 广西师范大学, 2010.
- [5] 刘庆生, 刘高焕, 励惠国. 辽河三角洲土壤中石油类含量光谱分析初探[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(2):43-45.
- [6] 张茜. 土壤中多环芳烃类化合物检测技术的研究 [D]. 中国农业科学院, 2011.
- [7] 钱薇, 倪进治, 骆永明, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定土壤中的多环芳烃[J]. 色谱, 2007, 25(2):221-225.
- [8] 杨仁杰, 尚丽平, 鲍振博, 等. 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[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8):2148-2150.
- [9] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996 :210.
- [10] 高扬, 周培, 施婉君, 等. 重金属光谱分析仪与原子吸收光谱测定土壤中的重金属 [J]. 中国环境监测, 2009, 25(1):24-25.
- [11] 任红艳, 庄大方, 邱冬生, 等. 矿区农田土壤砷污染的可见-近红外反射光谱分析研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1):114-118.
- [12] 丛俏, 袁星, 曲蛟, 等. 铅矿区周边农田土壤中重金属污染状况的分析与评价[J]. 中国环境监测, 2009, 25(1):47-50.
- [13] 李淑敏, 李红孙, 丹峰, 等. 利用光谱技术分析北京地区农业土壤重金属光谱特征[J]. 土壤通报, 2011, 42(3):730-735.
- [14] 李科学, 周卫东, 沈沁梅, 等. 激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱技术分析土壤中的 Sn [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11):2249-2252.
- [15] 马宏瑞, 党楠, 范春辉. 红外光谱法在土壤重金属-有机质关系预测分析中的应用 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(33):20451-20454.
- [16] 李巨宝, 田庆久, 吴昀昭. 滏阳河两岸农田土壤 Fe、Zn、Se 元素光谱响应研究[J]. 遥感信息, 2005(3):10-13.
- [17] 黄基松, 陈巧玲, 周卫东, 等. 激光诱导击穿光谱技术分析土壤中的 Cr 和 Sr[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11):3126-3129.
- [18] 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铅元素的激光诱导击穿光谱测量分析 [J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(5):124-127.
- [19] KOOISTRA L, WEHRENS R, LEUVEN R S E W, et al. Possibilities of visible near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river flood plains[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 446:97-105.
- [20] KEMPER T, SOMMER S. Estimate of heavy metal contamination in soil after a mining accident using reflectance spectroscopy[J]. Environmental science and technology, 2002, 36(12):2742-2747.