

# 农业土壤重金属含量检测方法研究进展

高一娜,陈福海,栾 慧,王玉梅

(哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心,黑龙江 哈尔滨 150070)

**摘要:**为促进农业土壤重金属污染治理,阐述了近年来国内外常用的土壤重金属检测方法,并对其优缺点进行了对比,同时对一些新型检测技术如太赫兹光谱法、高光谱技术和环境磁学等作了简单介绍。

**关键词:**农业土壤;重金属;检测方法

**中图分类号:**X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2018)01-0102-04 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2018.01.0102

重金属一般指原子密度 $\geq 5 \times 10^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 的金属元素及其化合物,主要包括铜、铅、镉、铬、锰、镍等约 45 种。近些年农产品重金属污染事件频发,已经严重危及到人们的身体健康<sup>[1-2]</sup>,甚至影响到我国农产品出口贸易。农产品的整个生产过程都可能引入污染,既有当地空气、土壤和灌溉水等环境因素,又有农药、化肥等农业投入品,甚至污染还可能出现在储藏、运输和销售等环节。其中,最难以控制和改变的就是环境因素中的农业土壤重金属污染<sup>[3]</sup>。而目前我国耕地土壤重金属污染概率约为 16.67%,也就是说我国耕地总量的 1/6 已经不同程度的被重金属污染,从分布范围和危害程度分析,污染比较严重的都是镉、汞和铅等元素<sup>[4]</sup>。治理被重金属污染的农业土壤不仅需要投入不计其数的人力物力,而且短期内很难取得成效。

综上所述,对农产品质量安全的源头之一——农业土壤重金属的含量监控非常必要,因而土壤中重金属检测技术和方法的开发研究具有现实意义,近年各个国家均加大了对土壤重金属检测方面的投入。随着分析测试技术和相关领域科学的高速发展,多种高灵敏度和准确性的土壤重金属检测方法不断涌现。目前常用的重金属检测方法按检测原理大体可分为光谱法、电化学法、生物化学法以及比色法等,我国目前采用的标准方法主要是光谱法。同时一些新型检测技术正处于研究开发阶段,但是可以预期随着科学技术的

持续发展,这些新型检测方法中必定有些能够脱颖而出,甚至实现土壤重金属元素检测领域跨越式的变革。本文通过对目前相关检测技术进行对比、介绍并对今后发展趋势进行了展望,为农业土壤重金属检测技术的学习和研究提供一定的参考。

## 1 常规应用中的重金属检测方法

### 1.1 光谱法

国内外使用光学仪器检测土壤重金属元素已经开展多年,标准检测方法主要是湿法消解后采用光谱法进行测定,该类型方法主要是将光的发射、吸收、散射等原理运用于仪器,检测相关元素光谱特征波长及其强度从而定量重金属元素。土壤重金属检测的光谱法主要包括原子吸收(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、X 射线荧光光谱法(XRF)及激光诱导击穿光谱法(LIBS)等。由表 1 可知,光谱法普遍具有灵敏度高、检出限低、准确度好和分析速度快的优势,所以是现阶段国内外标准主要采用方法,但该方法同样存在仪器价格贵、成本高、操作复杂等问题,有待进一步改进或更适宜的新方法推出普及。

### 1.2 电化学方法

电化学方法是一种比较成熟的现代仪器分析方法,被广泛的使用在土壤重金属检测领域中,该方法主要是将消解后的液体视作化学电池的一部分,根据试液中的待测金属离子的电化学特性产生的电信号变化(如电流、电压、电导等)来对待测元素进行定性定量测定。目前应用比较广泛的电化学方法主要有极谱法、溶出伏安法和离子选择性电极法和电导分析法等。由表 2 可知,电化学方法普遍具有仪器体积小、操作简单、分析时间

收稿日期:2017-01-04  
第一作者简介:高一娜(1985-),女,黑龙江省哈尔滨市人,硕士,农艺师,从事农产品检测工作。E-mail:445499520@qq.com。  
通讯作者:刘红(1978-),女,黑龙江省齐齐哈尔市人,硕士,高级农艺师,从事农产品检验检测质量管理工作。E-mail:liuhong578328@126.com。

快、灵敏度高、能耗低等优势,但该方法样品前处理复杂,易造成污染和被杂质离子影响,且大多检测电位范围较窄,因而目前科研工作者应用较多,

但随着这些问题的不断克服,电化学方法的应用前景十分良好。

表 1 光谱法原理及优缺点

Table 1 Principle of spectroscopy method and its advantages and disadvantages

方法 Method	原理 Principle	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
原子吸收法 AAS	其原理是高温下化合物离解为基态原子蒸气,该基态原子蒸气能够吸收同种元素空心阴极灯发射的特征谱线,通过分析光谱变化即可对测定元素进行定性和定量分析。	检测灵敏度高、检测限低、方法选择性好、受背景和化学干扰小。	仪器设备复杂、操作繁琐;无法对多种元素同时进行测量。
原子荧光光谱法 AFS	其原理是高温下化合物离解为基态原子蒸气,基态原子吸收特定频率的辐射能量后激发到高能态,激发态跃迁回基态时发射出具有特征波长的荧光,通过荧光强度即可对待测元素进行定量。	该方法的线性范围宽、灵敏度好,我国对该方法的研究处于世界领先水平。	受氢化物发生法原理限制可测定元素种类少,同样不能对多种元素进行同时测量。
电感耦合等离子体发射光谱法 ICP-AES	其原理是某元素原子的价电子受到激发跃迁到激发态,然后从激发态回到较低基态时,会以辐射的方式释放出其激发能而产生的光谱,利用各元素原子的发射光谱来分析物质的组成成分,从而测定该元素含量。	该方法的选择性强、灵敏度好,分析速度快、消耗样品少,能够多元素同时测定。	仪器结构复杂、价格昂贵、使用成本高。
电感耦合等离子体质谱法 ICP-MS	其原理是高能电子使原子脱离电子层(电离过程),产生自由电子和带正电荷的原子(离子),离子进一步被分离提取然后用质谱仪直接定性定量待测元素。	该方法灵敏度高、精确度好、动态范围宽、检出限低、重现性好。	仪器价格昂贵、操作复杂、成本较高;样品前处理复杂、易受污染。
X 射线荧光光谱法 XRF	其原理是待测元素受离能 X 射浅激发,发射出与原子序数有关的具有一定特征的 X 射线,测量特征 X 射线谱的波长及强度,就可得到定性定量结果。	该方法灵敏度高,测定范围广,线性范围宽,分析速度快,样品无损伤。	现场检测精度低,重复性差
激光诱导击穿光谱法 LIBS	其原理是使用高能量密度的激光对样品进行脉冲诱导击穿,待测元素吸收能量被激发为离子态,对激发的光谱谱线特征和强度进行检测和分析即可得到定性和定量结果。	该方法分析速度快,消耗样品少,可同时分析多个元素。	可靠性和准确度都有待提高,使用成本较高。

表 2 电化学方法原理及优缺点

Table 2 Principle of electrochemical method and its advantages and disadvantages

方法 Method	原理 Principle	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
极谱法 Polarography	其原理是通过检测电解反应过程中产生的极化电极的电流、电位关系来对消解后试液中测定元素进行定性和定量分析。	该方法的灵敏度高、精度高、分辨能力强。	一般采用滴汞电极作为工作电极,准确性易受影响,样品易被污染,检测电位窄。
溶出伏安法 Stripping voltammetry	其原理是采用电解富集将待测金属元素从试液中浓缩富集到工作电极上,然后再将其快速重新溶出,通过电参数的测定元素进行定性和定量分析。	该方法的灵敏度高、检出限低,操作简单,抗干扰能力强,能同时进行多元素测定。	前处理复杂,易被污染,检测电位窄;多元素同时检测时波峰易重叠而互相干扰。
离子选择性电极法 Ion selective electrode	其原理是当电极放入待测试液时,电极的敏感膜与试液的异相界面即产生与待测元素活度呈对数关系的电位,从而对待测元素进行定量。	该方法仪器结构和操作简单、检测速度快、能耗低。	灵敏度和准确度低,检出限高;前处理复杂,易受影响及被污染,检测电位窄。
电导分析法 Conductometry	其原理是通过测量试液的电导率来对待测元素进行定性和定量分析。	该方法检测速度快,仪器结构简单,操作方便。	前处理复杂、易受污染;方法选择性较差。

1.3 生物化学方法

20 世纪以来科学技术的飞速发展,且彼此之间界限不再明显,交叉融合跨界开始成为大趋势。在这种大趋势下,生物学与化学是较为迅速产生互相融合的学科,相关研究成果不断涌现。以生物学为基础的土壤重金属的检测方向方法也应运而生,现阶段与生物学相关的检测方法主要有酶分析法、生物传感器法和免疫分析法等。从表 3

中可以看出,生物化学方法普遍具有操作方便、检测速度快、样品损伤小等优势,同时由于该类型方法尚未完善,仍存在灵敏度和准确度相对传统方法低,基本做定性、半定量测定;选择性差,相关生物活性分子和单克隆抗体难匹配、难制备。因而生物化学方法目前主要是科研人员实验室研究使用,实际应用较少,并未进入市场。

表 3 生物化学方法原理及优缺点

Table 3 Principle of biochemical method and its advantages and disadvantages

方法 Method	原理 Principle	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
酶抑制法 Enzyme inhibition	其原理是重金属与生物酶反应后,其毒性使酶的活性降低,从而导致显色剂颜色、电导率、pH 等信号改变,通过这些变化与重金属种类和浓度的关系对测定元素进行定性和定量分析。	该方法的仪器结构简单、操作方便、检测速度快。	对重金属具有特异性的酶种类和能测定的重金属种类都少;选择性差。
生物传感器法 Biosensor	其原理是生物活性分子(如酶、DNA、免疫抗体、微生物等)与重金属离子结合后物理化学性质发生改变,捕捉这些变化并将其转化为光电信号即可对重金属元素进行定性及定量分析。	该方法的准确性好、自动化程度高、操作方便。	成本高;生物体受环境影响大;选择性差。
免疫分析法 Immunoassay	其原理是根据抗体与其对应抗原的高度专一特异反应,通过制得的特定重金属元素单克隆抗体与其相对的重金属元素反应,从而对待测元素进行定量。	该方法灵敏度和特异性高。	重金属单克隆抗体很难制备且成本高,制成后也易失活。

1.4 化学比色法

化学比色法是重金属检测的传统方法,该类型方法主要是基于待测物质与化学试剂接触反应后发生颜色变化来对其进行定性定量,因而需要颜色变化明显、稳定,所以说化学比色法中关键点在于选择合适的显色试剂。较传统的化学比色法

是试纸法,该方法受人为、环境影响均较大,因而虽然便宜简便,现在也多用于定性或半定量分析;近年出现的液相色谱法虽然能够进行多元素同时测定,但也因为前处理复杂和选择性差等原因,有待进一步改进完善,才能使其应用更为广泛(见表 4)。

表 4 化学比色法的原理及优缺点

Table 4 Principle of chemistry colorimetry and its advantages and disadvantages

方法 Method	原理 Principle	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
试纸法 Test paper	其原理是将某些特定显色剂附着到试纸上,当显色剂与重金属离子接触后,试纸颜色发生改变,通过肉眼与比色板进行对照,即可对重金属的种类和含量进行分析。	成本低、操作简单、分析速度快,适合现场检测。	选择性和精密度差、检出限高,显色试剂易被影响;人为主观性、随意性大;目前多用于定性或半定量分析。
液相色谱法 Liquid chromatography(LC)	其原理是重金属离子与有机试剂反应生产有色络合物,该络合物过色谱柱时各组分被分离,使用紫外线可见光分光光度法对分离产物进行测定,即可定性、定量重金属元素。	能够多种元素同时测定。	前处理复杂,色谱分离时间长;可与重金属形成稳定有色络合物的试剂种类有限。

2 试验阶段的新型重金属检测方法

近些年基础科学飞速发展,随着光学、生物学及其它学科的不断深入钻研与探索,与传统检测手段相比具有更多优势的土壤重金属元素新型检

测技术也陆续进入了实验室验证阶段,虽然其中多数还没有进入实际应用阶段,但是如太赫兹光谱法、高光谱分析法、生物量间接测定法及环境磁学法等方面的研究资料已经能够让人们展望到不

久的将来它们的广阔应用前景。

## 2.1 太赫兹光谱法

该方法的原理是利用一种由电子回路、磁场中的扫描电子束而产生的介于电和光波之间的电磁波,探测重金属络合物分子或者分子间及分子内部介于氢键和范德华力等内部作用力振动引发的能量吸收特性。目前该法研究成果较少,李斌等<sup>[5]</sup>利用太赫兹光谱法对土壤重金属元素进行分析,通过大量试验数据证明了该方法对土壤重金属元素定量十分可行,亟待深入研究。

## 2.2 高光谱分析法

该方法的原理是使用遥感技术测定样品的高光谱数据,然后即可通过所得的高光谱分辨率和多而连续的光谱波段定量土壤中重金属元素,这种形式不仅避免了采样制样及土壤样品消解等繁多的检测前处理步骤,而且能够不接触样品,对大量样品进行无损测定。陈艳红<sup>[6]</sup>使用高光谱分析法定量了土壤中的养分含量,获得了非常理想的试验成果。

## 2.3 生物量间接测定法

该方法的原理是利用某些特定生物基因的表达展现出的发光等特征,采用遥感技术接收这些基因表达光的特征光谱,从而定量土壤重金属元素。温健婷等<sup>[7]</sup>利用细菌的发光特性对土壤重金属元素进行了检测。

## 2.4 环境磁学

该方法的原理是利用古地磁学和岩石磁学的技术与方法,根据外加磁场效应对物质作用所产生的对应特征电流进行定量,即可通过测定的某些磁参数值定量土壤重金属<sup>[8]</sup>。以这种形式检测不仅快速简便、灵敏度高、信息量和检测范围大,而且能对样品无损伤。夏敦胜等<sup>[9]</sup>通过磁学检测方法测得了乌鲁木齐城市表层土壤的磁性特征及其对重金属污染的响应。

## 3 结论

综上所述,随着 20 世纪以来科学技术的迅猛发展,随着光学、生物学及其它学科的深入钻研并彼此交叉融合,现阶段土壤重金属含量检测技术种类繁多,呈百家齐鸣状态。但实际工作需求也与时俱进,因而这些现有的检测技术均存在一些问题,有待进一步改善提升。

其中光谱法中的原子吸收光谱法和原子荧光光谱法等作为灵敏度高、选择性和准确度好的成熟方法已经成为国内外标准检测方法,但是仍存

在仪器昂贵、成本高、操作复杂和检测周期长等缺点。电化学方法也发展的较为成熟,在实验室研究中有较好地应用,但要想大规模应用,仍需克服前处理复杂、易造成污染、离子干扰等问题。还有如生物化学法等处于实验室研究使用阶段,虽成本低、速度快、损失小,但还是在多个方面有待改进完善。另外,如试纸法价格便宜、检测速度快,但灵敏度低、选择性和准确度差且人为和环境的影响又大,较适宜向快速定性重金属元素方向发展。处于试验阶段的新型重金属检测方法在无损检测、大规模检测和快速现场检测等方面表现出良好的应用前景,但不可避免的还是需要克服技术不成熟、设备昂贵等阻碍,因此,从检测的成本、速度、精度、污染和对样品的破坏性等各个方面来考虑,现阶段这些方法都有各自的局限性。因而应实际问题实际分析,目前可根据对土壤样品的具体检查要求选择适合的土壤重金属检测方法。

对于现在这些方法存在的问题与缺陷,也为其进一步改进完善研究提供了具体方向。总体来看,现在国内外相关领域的检测工作任务正推动着土壤重金属检测技术不断向着样品前处理无损化、自动化,检测过程智能化、快速化,检测参数综合化、多元化,检测成本低廉化等方向发展,相信在不久的将来会形成多条最适宜的土壤重金属检测途径,能够完全应对农田土壤重金属检测领域的难题,为国内外该领域的监测和研究提供有力的抓手,为人们的健康和社会的经济发展增砖添瓦。

## 参考文献:

- [1] Chen H M, Zheng CR. Heavy metal pollution in soils in China: status and countermeasures[J]. AMBIO, 1999, 28 (2): 130-134.
- [2] 赵志忠, Rate A W, 唐少霞, 等. 海南岛农用地土壤重金属元素的空间分布特征及其环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2007, 27(1): 182-187.
- [3] 蔡美芳, 李开明, 谢丹平, 等. 我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37 (120): 223-230.
- [4] 宋伟, 陈百明, 刘琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013, 20(2): 293-298.
- [5] Li B, Wang M H, Cao W. Research on heavy metal ions detection in soil with terahertz time-domain spectroscopy[C]//International Symposium on Photo electronic Detection and Imaging. Beijing: SPIE Digital Library, 2011: 66.
- [6] 陈艳红. 土壤主要养分含量的高光谱估测研究[D]. 山东: 山东农业大学, 2012.

(下转第 109 页)

## Research on the Output Value and Profit of Comprehensive Utilization of Maize Straw in Heilongjiang Province

JIANG Yu-bo<sup>1,3</sup>, BI Hong-wen<sup>2</sup>, WANG Hong-lei<sup>2</sup>, LI Jin-xia<sup>2</sup>, GE Xuan-liang<sup>1</sup>, LI Shuang<sup>3</sup>, QIAN Chun-rong<sup>1</sup>

(1. Crop Tillage and Cultivation Research Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences/ Ministry of Agriculture Key Laboratory of Combining Farming and Animal Husbandry, Harbin, Heilongjiang 150086; 2. Information Center of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086; 3. Northeast Agricultural University, Harbin, Heilongjiang 150030)

**Abstract:** In order to explore the comprehensive utilization potential of maize byproducts and improve production efficiency of maize in Heilongjiang province, quantitative research method was adopted to analyze the changing tendency of production values of maize byproducts in China and Heilongjiang province from 2006 to 2015. By taking a major maize byproduct, straw, as an example, the production value and profits of maize straws of three representative straw comprehensive utilization enterprises in Heilongjiang province were analyzed by investigation method. The results showed that comprehensive utilization of straws played a positive role in raising the production value of maize byproducts. Aiming at the problems in the comprehensive utilization of maize straws in Heilongjiang province such as low popularization rate of professional machinery, high transportation cost and inconvenient storage, it was proposed that relevant governmental departments should vigorously support straw comprehensive utilization enterprises, raise the procurement subsidies of agricultural machinery and set up straw collection and storage bases, etc.

**Keywords:** maize; comprehensive utilization of maize straw; Heilongjiang province; output value; profit

(上接第 105 页)

[7] 温健婷, 张霞, 张兵, 等. 土壤铅含量高光谱遥感反演中波段选择方法研究[J]. 地球科学进展, 2010, 25(6): 625-629.

[8] Jiao Y M, Zhou H B, Sun L F, et al. Heavy metal pollution and the magnetic characteristics of the river sediments in bi river basin of yunnan province, china[C]//Bioinformatics

and Biomedical Engineering (ICBBE). Chengdu: IEEE Computer Society, 2010: 1-4.

[9] 夏敦胜, 王博, 许淑婧, 等. 乌鲁木齐城市表土重金属污染的环境磁学记录[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2013, 49(2): 173-181.

## Research Progress on Detection Methods of Heavy Metal Content in Agricultural Soil

GAO Yi-na, CHEN Fu-hai, LUAN Hui, WANG Yu-mei

(Harbin Determination Institute for Quality and Safety of Agriculture, Harbin, Heilongjiang 150070)

**Abstract:** In order to promote the heavy metal pollution abatement in agricultural soil, the soil heavy metal detection methods at home and abroad in recent years were summarized, and their advantages and disadvantages were compared. At the same time, some new testing technology such as terahertz technology, high spectrum technology and environmental magnetism were simply introduced.

**Keywords:** agricultural soil; heavy metal; detection methods