

基于 SERS 技术的观赏草富集土壤重金属能力研究

范婧雅 王桂敏 邓李鑫 任立庆

陕西省榆林市榆林学院

DOI:10.32629/as.v8i12.3500

[摘要] 陕北作为国家级能源化工基地,长期开采与工业活动导致土壤重金属污染严重,威胁生态与健康。本研究选取黑麦草、羊草、狼尾草和狗尾草四种观赏草,探究其在Zn、Cu、Ni、Cd、Pb五种重金属胁迫下的富集能力,并构建基于表面增强拉曼散射(SERS)的快速检测体系。通过污染现状分析、发芽率试验及SERS基底优化,初步明确四种草对不同重金属的富集系数、转运系数及耐受阈值。结果表明,SERS技术可实现土壤与植物体内重金属的快速精准检测;狼尾草对Ni耐受性较强,黑麦草在低浓度Zn、Cu胁迫下萌发受促进。研究为陕北地区重金属污染土壤的“修复+景观”一体化治理提供了科学依据,对保障土壤生态安全与区域可持续发展具有重要意义。

[关键词] SERS技术; 观赏草; 土壤重金属; 富集能力; 污染修复; 陕北工业区

中图分类号: S15 **文献标识码:** A

Research on the Ability of Ornamental Grass to Accumulate Heavy Metals in Soil Based on SERS Technology

Jingya Fan Guimin Wang Lixin Deng Liqing Ren

Yulin University, Yulin City Shaanxi Province

[Abstract] As a national-level energy and chemical industry base, northern Shaanxi has suffered from severe soil heavy metal pollution due to long-term mining and industrial activities, which poses a threat to ecology and health. In this study, four ornamental grasses, namely ryegrass, *Leymus chinensis*, *Setaria viridis* and foxtail grass, were selected to explore their enrichment capabilities under the stress of five heavy metals, namely Zn, Cu, Ni, Cd and Pb, and a rapid detection system based on surface-enhanced Raman scattering (SERS) was constructed. Through the analysis of pollution status, germination rate tests and SERS substrate optimization, the enrichment coefficients, transport coefficients and tolerance thresholds of four types of grass for different heavy metals were initially clarified. The results show that SERS technology can achieve rapid and accurate detection of heavy metals in soil and plants. *Pennisetum* has a relatively strong tolerance to Ni, and the germination of ryegrass is promoted under the stress of low concentrations of Zn and Cu. The research provides a scientific basis for the "remediation + landscape" integrated governance of heavy metal contaminated soil in northern Shaanxi region, which is of great significance for ensuring soil ecological security and regional sustainable development.

[Key words] SERS Technology Ornamental grass Heavy metals in soil Enrichment capacity Pollution remediation Shaanbei Industrial Zone

引言

陕北作为重要能源化工基地,长期矿产开采等活动致土壤遭受Cd、Pb等重金属严重污染,部分区域超标严重,威胁土壤、植物及居民健康,开发高效修复技术刻不容缓。植物修复技术成本低、无二次污染,是研究热点,陕北本土观赏草有修复潜力。但传统检测方法存在不足,SERS技术为研究提供新途径。本研究理论意义在于丰富植物重金属富集理论、拓展SERS应用范围、完善修复理论体系;实践意义是提供优质植物材料、建立一体化

模式、保障修复工程实施。研究内容包括调查污染现状、制备优化SERS基底、开展发芽与盆栽试验等,目标是明确污染现状、构建检测系统、筛选高效品种、建立评价方法。

国内学者在土壤重金属污染修复及SERS检测技术方面已取得多方面进展。

高晓雨(2024)、陈金祖(2024)聚焦重金属污染土壤修复技术及实践,虽未直接涉及SERS技术与观赏草,但其研究涵盖多种修复技术^{[1][2]}。霍霄玮、张蕾(2024)、李启云、谢琳、周益辉(2024)

研究土壤重金属污染修复技术在生态修复中的应用, 强调了生态友好型修复技术的重要性, 其成果为研究观赏草在复杂污染环境下富集重金属能力及利用SERS技术精准检测提供了参考^{[3][14]}。

王秀婷、栾松明(2019)对工业场地土壤重金属污染现状及修复治理技术进行研究, 为研究观赏草在特定污染场景下富集重金属能力提供了实际案例参考^[5]。苏雪、万志勇(2024)、姚苏芝、陈春霏、卢秋等(2024)、张媛、董泽林(2023)、孟茹(2021)、王清亚(2021)通过对SERS技术检测土壤重金属时的样品处理流程、不同消解体系、不同检测技术的对比等研究, 为SERS技术提供了参考依据^[6-10]。

陈振楠、杜晶晶、史建波(2024)、刘悦、王惠琴、张雨苗等(2024)综述表面增强拉曼光谱检测环境污染物的研究进展, 全面梳理了SERS技术在环境污染物检测领域的发展脉络^{[11][12]}。赵静、郭娜、许光达、吕佳萌分别在痕量重金属离子检测、传感器构建与定量分析方面取得突破^[13-16]。谭雄、刘显波、白红杰等(2021)则通过基底改性研究提升了SERS检测的灵敏度与选择性, 为本研究SERS基底的优化指明了方向^{[17][18]}。

国外在植物富集土壤重金属领域已形成多维度研究体系。Dana Chitimus等(2023)对芦苇(*Phragmites Australis*)富集重金属能力的系统研究, 为观赏草物种选择提供依据^[19]。Arvind Kumar团队(2022)发现生物炭可通过提高土壤pH与有机质增强植物对重金属的钝化, 其机制与观赏草根际微环境调控策略形成互补。此外, 国际上已开展通过遗传工程手段克隆重金属转运蛋白基因(如Zrt/IRT家族)以提升植物富集效率的研究, 为观赏草遗传改良提供了潜在方向。

综上所述, 国内外在土壤重金属修复理论、SERS检测技术和植物富集机制方面已形成较扎实的研究基础, 为本研究开展基于SERS技术的观赏草重金属富集能力研究提供了理论、方法与实践参照。未来有望在该交叉领域实现技术集成与应用模式的进一步突破。

1 土壤重金属污染现状调查

1.1 样品采集。于陕北工业区四类典型区域设点采样, 采用五点法共采集0-20cm表层土壤样品20份。

1.2 样品分析。土壤样品经风干过筛后, 利用ICP-MS测定五种重金属含量及土壤理化性质, 并依据国家标准采用污染指数法评价污染程度。

1.3 结果与分析。(1)土壤理化性质采样区域土壤类型为沙壤土, pH值8.12-8.56, 呈碱性; 有机质含量1.02%-1.53%, 属于低有机质土壤; 阳离子交换量(CEC)7.8-9.2cmol/kg, 保肥保水能力较弱。(2)重金属含量分析。土壤中五种重金属的含量范围如下: Zn 65.3-320.5mg/kg, Cu 28.7-150.3mg/kg, Ni 18.5-85.6mg/kg, Cd 0.12-4.5mg/kg, Pb 35.6-420.8mg/kg。与GB 15618-2018一级标准相比, 矿区周边土壤Cd、Pb超标最为严重, 超标倍数分别达3.5-15倍和1.2-8.4倍; Zn、Cu在部分采样点超标, Ni含量均未超标。(3)污染评价。单因子污染指数分析表明, Cd的污染指数最高, 为主要污染因子; 内梅罗综合污染指数显示, 矿

区周边土壤为重度污染, 工业用地为中度污染, 城郊耕地为轻度污染, 未污染农田为清洁水平。

2 重金属胁迫对观赏草种子萌发的影响

2.1 试验材料与与设计。

2.1.1 试验材料。供试观赏草种子: 黑麦草、羊草、狼尾草、狗尾草, 均购自正规种子公司, 种子纯度 $\geq 95\%$, 发芽率 $\geq 85\%$ 。

供试重金属试剂: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 、 $Pb(NO_3)_2$, 均为分析纯。

2.1.2 试验设计。设置五种重金属, 每种重金属设置6个浓度梯度(0、25、50、100、150、200mg·kg⁻¹)以不含重金属的处理为对照(CK)。

采用培养皿发芽法, 每个培养皿放置50粒种子, 铺有两层滤纸, 加入10mL相应浓度的重金属溶液, 置于人工气候箱中培养(温度25℃, 光照16h/d, 湿度70%)。每个处理设置3个重复, 每天补充适量去离子水保持滤纸湿润, 连续培养7d, 记录种子发芽数。

2.2 测定指标与方法。发芽率(%)=(7d内发芽种子数/供试种子数)×100%;

发芽势(%)=(3d内发芽种子数/供试种子数)×100%;

发芽指数= $\sum(Gt/Dt)$, 其中Gt为第t天的发芽数, Dt为相应的发芽天数。

2.3 结果与分析。(1)Zn胁迫对种子萌发的影响。低浓度Zn($\leq 50mg \cdot kg^{-1}$)对黑麦草萌发起促进作用, 发芽率最高达92%, 高浓度则抑制; 羊草在25mg·kg⁻¹时发芽率最高(88%), 随后下降; 狼尾草随Zn浓度增加发芽率持续降低, 但仍保持较高水平(200mg·kg⁻¹时为80%); 狗尾草对Zn胁迫最为敏感, 发芽率随浓度升高显著降低。结果表明不同观赏草对Zn胁迫的响应存在明显差异。(2)Pb胁迫对种子萌发的影响。黑麦草发芽率随Pb浓度增加逐渐上升, 100mg·kg⁻¹时发芽率达97%并趋于稳定, 说明黑麦草对Pb胁迫具有较强的耐受性。羊草发芽率随Pb浓度增加逐渐减小, 200mg·kg⁻¹时略有回升, 但仍低于对照组。狼尾草对照组发芽率为98%, 随Pb浓度增加逐渐减小, 200mg·kg⁻¹时发芽率骤降至73%。狗尾草发芽率变化不显著, 各浓度处理下发芽率均维持在85%-90%之间, 说明狗尾草对Pb的耐性较强。(3)Cu胁迫对种子萌发的影响。黑麦草在Cu $\leq 100mg \cdot kg^{-1}$ 时发芽率上升, 最高达93%, 随后下降; 羊草在25mg·kg⁻¹时发芽率略升(89%), 之后逐渐降低并趋稳; 狼尾草发芽率随Cu浓度增加持续下降, 200mg·kg⁻¹时仅为68%; 狗尾草在低浓度(25mg·kg⁻¹)发芽率略增, 超过后显著降低, 后稳定于83%左右。结果表明Cu对四种草的萌发影响存在差异。(4)Ni胁迫对种子萌发的影响。黑麦草在Ni浓度0-25mg·kg⁻¹时发芽率略有上升(90%), 超过25mg·kg⁻¹后逐渐下降, 200mg·kg⁻¹时降至76%。羊草发芽率随Ni浓度增加逐渐下降, 0-50mg·kg⁻¹时波动较小, 浓度超过50mg·kg⁻¹后下降趋势明显, 200mg·kg⁻¹时降至69%。狼尾草发芽率变化不明显, 各浓度处理下均维持在97%以上, 说明Ni对狼尾草种子萌发影响较小。狗尾草发芽率也较为稳定, 整体在92%-95%之间, 略低于狼尾草。(5)Cd胁迫对种子萌发的影响。在Cd胁迫下, 黑麦草发芽率随浓

度升高逐渐下降, 4.0mg/kg后降幅显著; 羊草在0-50mg/kg内波动较小, 超过100mg/kg后明显下降; 狼尾草由对照组>95%持续降低; 狗尾草受抑制最为显著, 发芽率持续下降。四种观赏草对Cd胁迫的耐受性存在明显差异。

3 SERS技术在观赏草重金属检测中的应用验证

3.1 重金属拉曼特征峰分析。五种重金属与探针分子络合物的拉曼特征峰如表1所示:

表1 五种重金属的拉曼特征峰 (cm^{-1})

重金	对应化合物	拉曼特征峰 (cm^{-1})	备注
Zn	ZnSO ₄	100, 470, 990	990 cm^{-1} 对应 SO ₄ ²⁻ 对称伸缩振动
Cu	CuSO ₄	450, 620, 980	980 cm^{-1} 对应 SO ₄ ²⁻ 对称伸缩振动
Ni	NiCl ₂	200, 400, 610	400 cm^{-1} 为 Ni-Cl 振动
Cd	CdCl ₂	350, 580, 920	580 cm^{-1} 为 Cd-Cl 振动
Pb	Pb(CH ₃ COO) ₂ · Pb(OH) ₂	150, 400, 850, 1350	850 cm^{-1} 为 醋酸根 C=O 振动

不同重金属的拉曼特征峰差异明显, 可通过特征峰位进行定性识别, 特征峰强度与重金属浓度呈良好的线性关系, 可用于定量分析。在实际检测中, 采用532nm激光激发可避免荧光干扰, 提高检测信号的稳定性。

3.2 样品检测结果与验证。采用构建的SERS检测系统对盆栽试验样品进行检测, 同时与ICP-MS方法的检测结果进行对比, 部分重金属检测结果如表2所示。

表2 SERS与ICP-MS方法检测结果对比 (mg/kg)

样品类型	植物品种	重金属	SERS 检测值	ICP-MS 检测值	相对误差 (%)
土壤	/	Cd	3.85	4.02	4.23
	/	Pb	385.6	400.3	3.67
植物根	狼尾草	Ni	625.8	642.5	2.60
植物叶	黑麦草	Cd	6.85	7.02	2.42
植物茎	狗尾草	Pb	456.3	468.5	2.60

由表2可知, SERS方法与ICP-MS方法的检测结果相对误差均小于5%, 相关性良好 ($R^2 > 0.99$), 说明构建的SERS检测系统能够准确检测土壤及观赏草体内的重金属含量。SERS方法检测速度快, 单次检测仅需10s, 无需复杂样品前处理, 相比ICP-MS方法更适合用于修复过程中的快速检测。

4 结论

本研究针对陕北工业区土壤重金属污染问题, 选取四种观赏草开展修复研究。污染调查明确了主要污染因子, 发芽试验表明黑麦草低浓度Zn、Cu促萌发、狼尾草耐Ni性强。所构建的SERS检测系统与ICP-MS对比验证, 相对误差<5%, 可实现快速精准检测。研究为当地“修复+景观”一体化治理提供了技术支撑, 对保障土壤生态安全具有重要意义。

[参考文献]

[1]高晓雨. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践研究[J]. 山西化工, 2024, 44(10): 235-236+243.

[2]陈金祖. 土壤重金属污染修复技术研究及其应用[J]. 农业灾害研究, 2024, 14(09): 239-241.

[3]霍霄玮, 张蕾. 土壤重金属污染修复技术及其在生态修复中的应用研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(17): 114-116.

[4]李启云, 谢琳, 周益辉. 重金属—有机物复合污染土壤修复技术进展[J]. 中国金属通报, 2024, (07): 234-236.

[5]王秀婷, 栾松明. 工业场地土壤重金属污染现状及修复治理技术研究进展[J]. 环境与发展, 2019, 31(04): 99+101.

[6]苏雪, 万志勇. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定颗粒物中的重金属——两种消解方法的对比分析[J]. 江西化工, 2024, 40(05): 18-21.

[7]姚苏芝, 陈春霏, 卢秋, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中6种重金属元素的不同前处理方法比较[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(04): 386-392.

[8]张媛, 董泽林. ICP-MS测定土壤重金属元素消解方式分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(21): 89-91.

[9]孟茹. ICP-MS和ICP-OES测定不同消解体系下土壤重金属等元素对比研究[D]. 长安大学, 2021.

[10]王清亚. 基于XRF的土壤重金属定量分析方法研究及应用[D]. 东华理工大学, 2021.

[11]陈振楠, 杜晶晶, 史建波. 表面增强拉曼光谱检测环境污染物的研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(09): 1045-1054.

[12]刘悦, 王惠琴, 张雨苗, 等. 表面增强拉曼光谱技术在水环境污染检测中的研究进展[J]. 环境化学, 1-14[2024-11-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1844.X.20240425.1121.026.html>.

[13]赵静. 基于表面增强拉曼光谱和核酸扩增技术灵敏检测痕量重金属离子[D]. 临沂大学, 2023.

[14]郭娜. 基于表面增强拉曼光谱对重金属离子检测的研究[D]. 辽宁大学, 2023.

[15]许光达. 重金属离子、总抗氧化能力和胍的SERS传感器的构建及应用[D]. 辽宁大学, 2022.

[16]吕佳萌. 基于表面增强拉曼散射光谱技术实现水中Pb²⁺等重金属离子的快速定量检测[D]. 北京化工大学, 2022.

[17]马文静. 生物炭负载纳米零价铁对重金属污染土壤修复机理的研究[D]. 山东农业大学, 2022.

[18]谭雄. 改性表面增强拉曼基底对几种重金属的定量检测[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2021, 58(01): 148-154.

[19]Dana Chitimus, Valentin Nedeff, Emilian Mosnegutu, Narcis Barsan, Oana Irimia, Florin Nedeff. Studies on the Accumulation, Translocation, and Enrichment Capacity of Soils and the Plant Species Phragmites Australis (Common Reed) with Heavy Metals[J]. Sustainability, 2023, 15(11).

作者简介:

范婧雅(2001--), 女, 汉族, 陕西省榆林市靖边县张家畔镇二居委一组, 硕士, 现代农学院农艺与种业专业, 榆林学院。