

梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 I:工作原理、特性与在土壤中的应用

罗 军^{1,2}, 王晓蓉^{1*}, 张 昊², William Davison²

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093; 2. Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, United Kingdom)

摘 要 根据文献资料, 详细阐述了梯度扩散薄膜技术(DGT)的原理、影响 DGT 技术测量的因素和它的应用特性, 同时回顾了 DGT 技术问世以来在土壤中的应用实例, 并认为 DGT 技术为研究土壤重金属的生物可利用性提供了可行可靠而又有效的方法。

关键词 重金属; 生物可利用性; 梯度扩散薄膜技术; DGT; 土壤; 土壤溶液; 土壤颗粒物; 补给动力学

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)02-0205-09

Theory and Application of Diffusive Gradients in Thin Films in Soils

LUO Jun^{1,2}, WANG Xiao-rong^{1*}, ZHANG Hao², William Davison²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, United Kingdom)

Abstract In this paper, we reviewed the theory of DGT, factors affecting measurements of DGT and characteristics of DGT. Studies on applications of DGT in soils suggested that DGT was a useful tool to investigate bioavailability of metals in soils.

Keywords heavy metals; bioavailability; diffusive gradients in thin films; DGT; soil; soil solution; solid phase; labile; resupply kinetics

土壤污染不仅导致土地质量退化, 影响农产品安全, 并可通过食物链对人类和动物健康构成严重威胁。由于土壤污染具有隐蔽性、累积性、滞后性等特点, 一旦污染就会造成不可逆转的严重后果。因此, 污染土壤的生态风险评价与早期预警已成为全球关注的热点问题之一。已有研究表明, 土壤重金属污染物对生物的毒性主要取决于其赋存形态而不是总量^[1-3], 而目前依靠土壤中重金属污染物总量作为土壤环境质量与污染生态风险评价标准, 根本无法对污染物所产生的毒性效应和污染程度进行准确评估, 迫切需要建立基于重金属形态、科学表征土壤整体质量的评价方法。但是, 何种形态浓度的重金属才能表明土壤污染程度一直是难以回答的问题。由于元素的形态直接决定了其生物可利用性和迁移性, 在过去的十几年里, 许多研究者利用不同的分析方法和技术手段来预测生物中的金属含量^[4-5], 但这些元素形态的生物有效

性分析方法往往都是操作定义, 如 Tessier 等^[6]提出的连续提取法和欧共体(现欧盟)标准物质局提出的三步提取法(BCR 法)^[7], 已被广泛应用于土壤和沉积物的形态分析。但是这些方法存在着化学提取剂缺乏选择性, 提取过程中痕量金属的再吸附及再分配等问题, 如何能得到反映土壤/沉积物重金属存在的真实形态, 至今仍备受关注, 并不断探索基于不同原理的各种新方法。如根据金属的化学性质提出自由离子活性模型, 根据金属在土壤表面和液相之间的分配提出的同位素稀释交换, 根据金属元素在土壤溶液中的扩散行为提出薄层梯度扩散与生物有效性关系, 这些方法主要关注金属在固液两态间的静态平衡, 而对于重金属在环境中是个不断变化的过程则显得重视不够, 特别是在生物存在的条件下。这些方法均忽略了植物根际微环境对生物有效性的影响, 因为植物根系分泌的低分子量有机酸将极大改变植物对污染物的生物可利用性。植物根部对重金属的吸收作用导致根部附近土壤溶液中的重金属浓度下降, 由此促使土壤颗粒态重金属补充给土壤溶液, 这个动态反应过程是不可忽略的^[8-9], 而这种动态反应过程对于重金属的生物有

收稿日期: 2010-09-16

基金项目: 欧盟科技合作专项(编号 0911)

作者简介: 罗 军, 女, 河南周口人, 硕士, 副教授。

* 通讯作者: 王晓蓉 E-mail: ekxr@nju.edu.cn

效性有着重要影响。

1994年,由英国科学家 Davison 和张昊发明的梯度扩散薄膜技术(Diffusive Gradients in Thin-films, DGT)^[10]可以有效地测定自然界中重金属生物有效态,与其他传统的形态分析技术相比,能更好地反映生物体所吸收的重金属^[11-13]。梯度扩散薄膜技术引入了一个动态概念,可以通过模拟植物或者其他生物对重金属的吸收过程来进行重金属生物有效性的研究。该技术可以更加真实有效地模拟土壤动态反应过程,并且运用模型可以估算出土壤动态过程的动力学参数,从而能够更好地评估土壤动态过程的重要性。因此所获结果不仅仅反映静态过程(土壤颗粒和土壤溶液),还包括了动态过程(图1)。这就是DGT技术异于其他测量方法的关键之处。

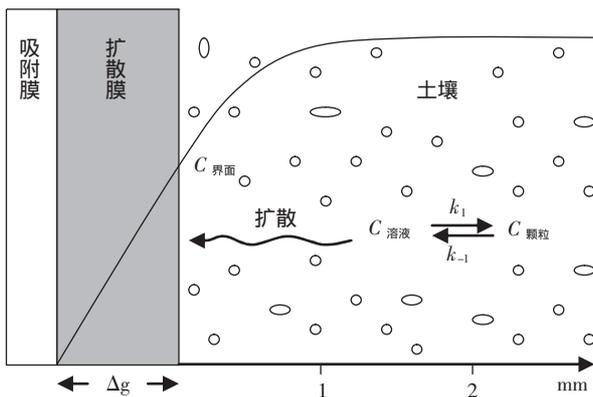


图1 DGT与土壤界面的浓度变化

Figure 1 Schematic representation of the concentration gradient through a DGT device and the adjacent soil

DGT装置由过滤膜、扩散膜和吸附膜以及固定这3层膜的塑料外套组成(图2)。其中过滤膜主要用来避免待测环境中的颗粒物进入DGT装置;扩散膜能够让溶液态的离子自由扩散,吸附膜可以根据实验目的选择不同的吸附材质。DGT技术的一个关键点就是它能够定量地测定环境中元素的浓度。本文将重点介绍DGT的原理及其在土壤中的应用。

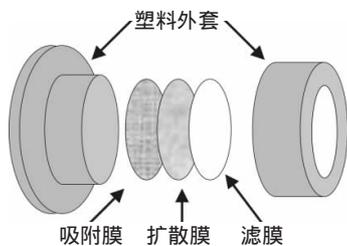


图2 DGT装置简略图

Figure 2 Schematic view of a DGT device

1 DGT技术的理论基础

1.1 DGT技术原理

DGT技术以菲克(Fick)扩散第一定律为其理论基础^[10],通过对在特定时间内穿过特定厚度的扩散膜的某一离子进行定量化测量计算而获得准确的某一离子的浓度值。

$$F = D_d \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

在土壤中由于DGT的吸附作用导致DGT界面的土壤溶液中待测元素的量会随着时间而下降,因此对于DGT所测的土壤浓度(C_{DGT} , $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的计算则要运用微积分,其计算过程在以往的文章中已经详细叙述^[13-14],这里不作赘述。 C_{DGT} 所表达的浓度是测量期间内DGT与土壤或沉积物界面的平均浓度:

$$C_{DGT} = \frac{M \Delta g}{D_d A T} \quad (2)$$

式中: M 是被DGT吸附的离子的总量, μg ,其可以直接通过X射线荧光分析(XRF)、粒子诱发X射线荧光分析(PIXE)或者激光烧蚀-电感耦合等离子质谱分析(LA-ICP-MS)对吸附胶分析获得^[15-18]。酸洗脱法(acid elution)利用酸溶解吸附膜所吸附的待测元素,利用原子吸收光谱法(AAS)或者ICP-MS分析洗脱液中的待测元素,从而获得待测元素的量。 A 是DGT的开口的面积, cm^2 ; Δg 是扩散膜和滤膜的厚度, cm ; T 是DGT装置的测量时间, s ; D_d 是待测元素在扩散膜里的扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,不同元素的扩散系数已通过实验测得,可以对照温度与扩散系数表获得^[19]。

1.2 影响DGT测量的主要因素

1.2.1 扩散

扩散是一个物理运动过程而非化学过程,该过程受离子的浓度梯度和扩散系数控制,见公式(1)。

对于DGT装置来说,离子能否在扩散膜中形成稳定的扩散过程是个关键问题。因此,扩散膜的制作材料和工艺显得非常重要。目前扩散膜主要由聚丙烯酰胺和由琼脂衍生的交联剂制作而成。扩散膜通常含有95%的水分,因此对于分子量低于 10^5 的离子来说,扩散膜带来的阻力是很小的,同时可以判断出扩散膜的孔径大约为2~5 nm^[10]。根据研究,水合金属离子的粒径大约为0.2~0.3 nm,基本可以无碍地通过扩散膜^[20],但是磷和腐殖质却稍微被扩散胶中的物理结构阻碍^[21]。为了便于计算,常见金属离子以及磷、砷在扩散胶中的扩散常数已经被准确地测定^[19, 21-23]。

根据斯托克斯(Stokes-Einstein)公式(3)^[24],扩

散系数会随着溶液粘度的变化而变化,而溶液粘度又会受溶液中盐的含量所影响。

$$D = \kappa T / 6\pi\eta r \quad (3)$$

式中 κ 是波尔兹曼(Boltzmann)常数, T 是绝对温度, η 是溶液粘度, r 是离子半径。

高离子强度会导致高粘度和低扩散系数,反之亦然。实际上,研究表明海水中常见离子的扩散系数比淡水中小约 8%。在实际应用中 DGT 受离子强度的影响一般可以被忽略^[14,18]。

1.2.2 温度

离子的扩散系数与温度的关系(即温度 t °C 时的某一离子扩散系数)可用公式(4)表述,早前的论文中已叙述其详细推导过程^[20]:

$$\lg D_t = \frac{1.37023(t-25) + 8.36 \times 10^{-4}(t-25)^2}{109+t} + \lg \frac{D_{25}(273+t)}{298} \quad (4)$$

式中 D_t 是离子在 t °C 时的扩散系数,而 D_{25} 是某离子在 25 °C 时的扩散系数,这些系数可以在文献中查询^[25-26]。

虽然公式(4)已表明了水中扩散系数与温度的关系,但是对于扩散胶中的离子扩散系数受温度的影响仍然有必要引起关注。扩散胶的内部结构和尺寸可能受温度影响会有改变,从而会改变扩散运动过程。

利用合并公式(1)和(3)后所得公式(5),可以计算通过扩散膜的离子流量^[20]:

$$F = k \left(\frac{T}{\eta} \right) \quad (5)$$

式中 k 为 $0.215C_i \cdot \Delta g^{-1}$ 。

图 3 显示温度在 5~35 °C 之间的实验数据可以很好地和公式(5)相吻合。表明在实验温度范围内,扩散胶的内部结构比较稳定,对离子的扩散运动没有显著

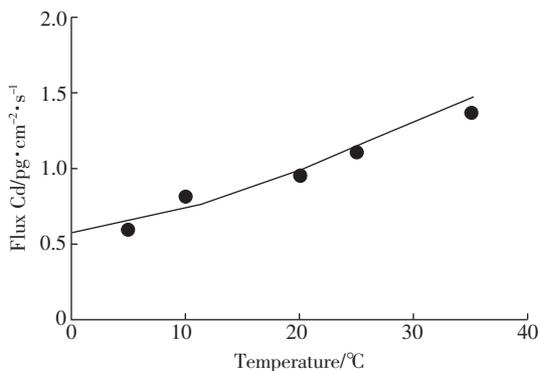


图 3 CdCl_2 溶液($8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)中 DGT 装置里 Cd 的扩散流量与温度的关系^[20]

Figure 3 Temperature dependence of the diffusive flux of Cd in CdCl_2 ($8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd)^[20]

影响,从而证明在此温度范围内离子在扩散胶中的扩散系数可以用于 DGT 测量^[20]。

2 DGT 的特性

DGT 具有简便、原位和定量化地测定环境中金属和非金属元素浓度等优点,同时本身还内含预浓缩功能和多元素同时测量、形态分析和高分辨率测量等特性。

2.1 DGT 技术能够进行原位测量

传统采样方法不可避免地会导致样品在储存期间发生某些物理、化学、生物方面的变化^[27-28],导致所采集样品不能真实反映实际存在形态。例如在水样中,颗粒物、胶体和溶质之间的动力学平衡状态很可能在存储过程中被破坏,从而导致污染物的形态和浓度发生变化^[28-29]。添加某一化学物质可能导致其变化得更快。DGT 技术却能够在原位状态下比较真实地反映水体的天然存在形态^[30]。

土壤重金属有效态的准确测量比较困难。在大部分研究中,土壤中的有效态(labile species)是通过采集来的土壤样品进行金属形态分析而获得^[31-32]。实际上,土壤环境是个包含化学、物理和生物学的复杂动态过程,任何土壤颗粒物和溶液间的准平衡极易受所处的主要环境条件影响,从而导致采样过程和提取过程中金属的形态发生变化。因此,对于土壤中金属的有效态研究最好是采用原位测量技术。一些研究利用离子交换树脂技术或者渗析袋技术原位研究金属的生物可利用性^[33-34]。然而这些技术不能精确地定量化确定处于土壤和吸附剂间的扩散层的厚度,因此不能够定量化计算由土壤溶液到吸附剂的流量。DGT 技术却能够克服这些原位测量技术的缺点,从而完全定量化地测量土壤到 DGT 装置的流量。研究表明,应用 DGT 技术测定土壤金属的有效态比传统的分级提取法更能反映其生物可利用性^[35]。

目前 DGT 技术已经被广泛用于水、沉积物和土壤中的原位测量。它能够定量地记录原位监测期间进入 DGT 装置的离子流量,而且这些装置在原位监测结束后,可以冷藏(4 °C)便于后续分析。尽管后续分析是在实验室里进行,但是被研究的形态(目标形态)已经被 DGT 中的吸附膜在原位从溶液中转移并固定在膜上。

2.2 DGT 技术能用于重金属形态研究

研究重金属形态对于探索元素在环境中的归趋和毒理效应是很重要的一环。有效态(labile species)

对于研究元素的生物可利用性是至关重要的^[5]。这里定义有效态为那些能够迅速交换到溶液中的金属形态,并且能够通过扩散方式供给植物吸收的形态。DGT 技术可以测量元素的生物有效态。影响 DGT 对元素生物有效态测量的因素主要有吸附膜的吸附效果、扩散膜的孔隙大小以及各形态在扩散膜里的动态交换过程等。对于重金属元素,一般采用Chelex 100 作为吸附剂,它具有一种强官能团(亚氨基二乙酸),比自然界中的大部分络合剂对金属的吸附效果强得多,扩散膜的孔隙大小对 DGT 形态测量的影响在 2.2 中已经提及。当待测分子尺寸明显小于扩散膜的孔径时,使其能够自由穿过扩散膜从而被 DGT 所测量;反之,对于那些尺寸比较大的分子,扩散膜会部分地阻碍这些分子的扩散,从而影响它们的测量。金属从溶液进入 DGT 装置的流量(速率)可以被直接测量,金属从溶液补充给 DGT 的速率主要取决于其溶液中各形态间的动力学常数,DGT 只能够测量溶液中的有效态。反应 1 简单地描述了自然界中的金属自由离子(M)、络合物(L)和金属络合物(ML)间的简单动态平衡,其稳定常数为 K 。



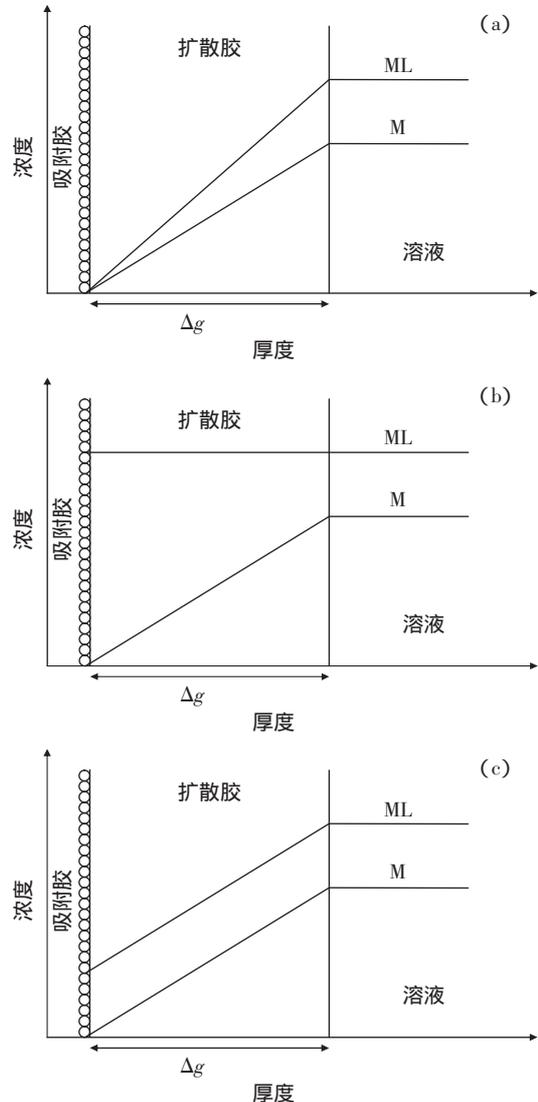
对于 DGT 中的吸附膜中的吸附剂(Res)与金属自由离子(M)的反应,主要有 3 种情况(图 4) (a) 活性反应 (b) 完全惰性反应 (c) 部分活性反应。

第 1 种情况(图 4a) 活性反应,金属自由离子与吸附剂的络合反应速率很快,金属络合物(ML)迅速离解后的金属离子与吸附剂(Res)形成稳定络合物(MRes)(反应 2、反应 3)。扩散胶和吸附胶间的 ML 和 M 的浓度为零,而且在扩散层中形成了稳态的扩散梯度。此时,DGT 可以有效测量溶液中金属(M)的所有形态的总浓度,即使络合物(L)过量。



第 2 种情况(图 4b) 完全惰性反应,金属络合物(ML)几乎不发生离解,只有金属自由离子(M)和吸附剂(Res)反应形成稳定络合物(MRes)。DGT 只能测量金属自由离子(M)的浓度,而 ML 则不能被测量。

第 3 种情况(图 4c) 部分活性反应,金属自由离子(M)可以迅速地 and 吸附剂(Res)反应形成稳定络合物(MRes),但是反应 1 中 M 和 ML 间交换反应却很慢。如果 ML 不直接与吸附剂(Res)反应,那么反应 1 的动力学反应速率决定 ML 是否能够被 DGT 测量。如果 ML 发生一些离解反应,那么吸附胶中的 ML 将



(a) 活性反应 (b) 完全惰性反应 (c) 部分活性反应
(a) labile (b) totally inert and (c) partially labile

图 4 DGT 对金属(M)和络合物(ML)的吸收过程以及它们与吸附剂之间存在的反应

Figure 4 Schematic representation of concentration profiles for the DGT uptake of M and the complexes ML

会被降低。扩散胶层的厚度和 ML 通过扩散胶的速率影响其后的一系列反应中留给 ML 离解的时间(见公式 6),从而影响 ML 离解的程度和能够被 DGT 所测量的 ML 浓度。

根据爱因斯坦-斯莫鲁霍夫斯基(Einstein-Smoluckowski)公式^[29],离子通过扩散胶的反应时间为:

$$t = \Delta g^2 / \pi D \quad (6)$$

式中 D 是离子在扩散胶中的扩散系数。

在第 1 种情况中(络合物极易被离解),DGT 能够在一定时间(t ,由扩散胶的厚度决定,如公式 6)内

测量这些形态的浓度。

在 DGT 扩散膜中络合物离解的程度受扩散膜的厚度影响,当其足够厚时,络合物就有足够的时间进行离解,否则络合物就离解较少。实验中可以利用不同厚度的扩散膜研究金属有机物的离解速率,由此可以进行形态分析及测量。

2.3 DGT 技术能高分辨率测量元素在土壤或沉积物中的微观变化

在土壤和沉积物中,溶质在微小范围内(<cm)的分布结构通常由其自身和周边的反应所致,例如,有机物的降解会导致金属元素的释放^[36]。通常所知的氧化还原反应优先次序导致了溶质浓度的陡坡式的变化^[37]。而这些陡坡式的浓度变化一般发生在沉积物/水界面,通常需要高分辨测量技术才能弄清楚^[38]。对于沉积物或者处于还原状态的土壤,在机械外力混匀后,数小时内就会出现新的溶质分布结构,同时氧化还原梯度也会重新建立。因此,高分辨率的测量技术显得尤为重要。

DGT 技术能够构建沉积物与水界面的高分辨率(\leq mm)浓度 vs 深度剖面图^[18, 39-40]。近来, DGT 开始用来绘制沉积物的二维(深度与横向)浓度剖面图^[15, 41]。即用于高分辨率测量的 DGT 装置在采样之后其中的吸附胶可以被切成 3~5 mm 大小的正方形样品,然后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸提取后用 ICP-MS 测定,或者吸附胶直接干燥后用激光烧蚀技术与 ICP-MS 联用(LA-ICP-MS)进行测量^[15]。DGT 技术的高分辨率特性可以显示出土壤或沉积物的微小结构范围的地球化学反应,从而有利于进一步理解地球生物化学反应的控制机理^[39, 42-43]。

3 DGT 在土壤环境中的应用

3.1 金属离子在 DGT 与土壤界面的动力学过程

C_{DGT} 所表达的浓度是测量期间内 DGT 与土壤或沉积物界面的平均浓度。为了更好地研究土壤溶液在 DGT 测量期间的变化程度, R 值—— C_{DGT} 跟土壤溶液的总浓度(bulk concentration)之间的比值(公式 7)被引入。它可以用来描述当土壤溶液中的金属被转移或消耗时土壤颗粒物补充金属的能力。当然,有很多因素会影响到此种能力,例如土壤弯曲度(tortuosity)、土壤密度以及金属自身的特性(吸附性和扩散性)等。

$$R = C_{\text{DGT}} / C_{\text{ss}}, \quad 0 < R < 1 \quad (7)$$

土壤颗粒物补充金属的能力可分为 3 种类型(图

5):

(1)完全持续型。当 DGT 移除溶液中的部分活性金属后,土壤颗粒物能够迅速补充金属到土壤溶液中。如果这个补充速度足够快而且这种补充不会衰竭,那么 C_i (DGT 与土壤或沉积物间的表面浓度)会保持在一个稳定的浓度值,跟初始浓度(C_0)非常近。因此在这种情况下, C_{DGT} 跟土壤溶液的初始浓度很接近,也就是说 R 值大于 0.95。

(2)单扩散型。此情况下,土壤颗粒物无法补充金属到土壤溶液中去,当 DGT 移除其界面的土壤溶液金属离子后,只能靠溶液中的离子扩散从其他高浓度区域补充离子到 DGT 界面(低浓度区域)。在这种情况下, DGT 界面附近会出现一种浓度持续衰减的梯度,如图 5。此时 R 值为最小值,可被定义为 R_{diff} ($R = R_{\text{diff}}$)。 R_{diff} 是指在此情况下, DGT 装置和土壤(或沉积物)间的理论界面浓度与土壤溶液的比值。其由土壤溶液中金属有效态的扩散系数、DGT 装置的大小以及其测量时间决定。

(3)部分持续型。土壤颗粒物会部分地补充有效态的金属到溶液中,但是这种补充又不能够使得 DGT 界面浓度(C_i)保持在 C_0 。在 DGT 不断移除下, DGT 界面的浓度越来越低。 R 值大小可以反映在 DGT 导致其界面金属浓度降低时,颗粒物补充金属到溶液的能力大小。此情况下 $R_{\text{diff}} < R < 0.95$ 。

为了更好地研究土壤、沉积物以及 DGT 界面间的相互作用, DIFS (DGT induced fluxes in soils and sediments model)模型得以建立和发展^[44-45]。该模型不仅包含上述 R 值,同时也内嵌了一对有关金属在土壤(或沉积物)颗粒物上吸附与解吸反应的偏微分方

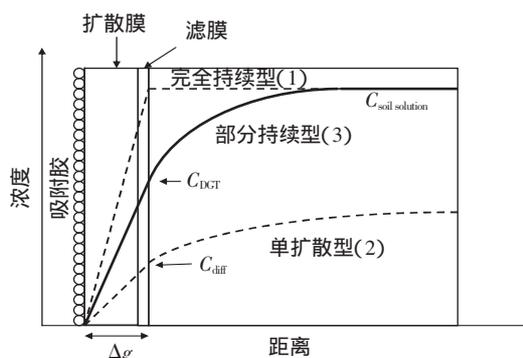


图 5 DGT 装置及其界面土壤(或沉积物)溶液浓度变化
Figure 5 Schematic cross-section through the DGT device and the adjacent soil solution where the concentration is fully sustained (case 1), partially sustained(case 3) by the resupply from the solid phase and diffusion only case(2)

程。改进过的 DIFS 模型还考虑了土壤(或沉积物)溶液对 DGT 的扩散补充^[44-46]。根据实验数据(如不同反应时间所获得的 R 值),利用 DIFS 模型可以估算出金属在颗粒物与溶液间的分配系数($K_d/L \cdot \text{kg}^{-1}$,公式 8)和反应时间(T_C/s ,公式 9)。

$$K_d = C_b / C_{ss} \quad (8)$$

$$T_C = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \approx \frac{1}{k_{-1} K_d} \quad (9)$$

式中 C_b 是颗粒物上的金属有效态的浓度; C_{ss} 是土壤(沉积物)溶液中的金属浓度; k_1 是吸附反应(一级反应)速率; k_{-1} 是解吸反应(一级反应)速率。

为了解释 DGT 的浓度含义,张昊等^[13]引入了有效浓度(C_E ,见公式 10)的概念。

$$C_E = C_{DGT} / R_{diff} \quad (10)$$

有效浓度是指土壤(沉积物)颗粒物上和溶液里面的能够有效地被利用的金属浓度。 R_{diff} 是指在只存在溶液扩散而没有颗粒物补充的情况下(单扩散型),DGT 装置和土壤(或沉积物)间的理论界面浓度与土壤溶液的比值。它代表了在单扩散情况下,DGT 装置和土壤(或沉积物)间的界面浓度衰减程度。 R_{diff} 可以通过 2D DIFS 模型(2D DGT induced fluxes in soils)^[46] 计算获得。

张昊等^[14]1998 年第一次利用土壤颗粒物金属的补给动力学(supply kinetics)解释受城市污泥处理过的土壤与空白对照组土壤中锌、镉、铜和镍的 R 值的差异。实验结果表明 Zn 和 Cd 在土壤中分别都有两个独立的补给库(pool)提供有效态的金属,同时每个库中的金属释放速率不同。但是 Cu 和 Ni 分别只有一个补给库,跟土壤是否受过污泥处理无关。Nowack 等^[47]利用 DIFS 模型模拟出森林土壤中的 Cu 和 Zn 各有两个独立的补给库:一个具有较快的解吸速率,另一个具有稍慢的解吸速率。Cornu 等^[48]同样也发现 Cd 具有两个补给库(快与慢)。

Ernstberger 等^[49]利用 DGT 在冲积潜育土(alluvial gley soil)上放置不同反应时间(4 h 到 19.5 d)所得 Cu、Cd、Ni 和 Zn 的 K_d 以及随时间变化的 R 值,由 DIFS 估算出各个金属在此土壤上的吸附和解吸速率常数。同时实验所测的 R 值随时间而变化跟 DIFS 模型给出的理论值相吻合。Ernstberger 等^[50]又在其他 5 种不同的土壤中开展类似的实验。这些实验结果表明 DIFS 模型所获得 K_d 值跟同位素交换法所获得的 K_d 相近,说明了 DGT 技术的可信度。Zn 和 Cd 的 K_d 主要受 pH 值影响。但 Ni 的 K_d 主要受土壤质地影响而

不是 pH。Zn 和 Cd 的反应时间(T_C)都比较短(<8 min),特别在某些土壤中它们的反应时间非常短(<1 min),以至于无法分辨出金属的供给受溶液扩散影响还是颗粒物的离解速率影响。但是 Ni 的反应时间一般都比较长(5~20 min),这也跟它的较慢的解吸速率有关。张昊等^[51]利用 DGT 研究了 14 种不同类型的土壤,发现在粘土中 Cd 和 Zn 从颗粒物上解吸的速度很快,因此离解过程不会限制植物对金属的吸收。但是对低 pH 值的砂土而言,Cd 和 Zn 的解吸过程会控制着植物对金属的吸收。

同样,Fitz 等^[52]利用 DIFS 模型和实验所得 R 值和 K_d 估算出 T_C 和 k_{-1} 的方法研究 As 超积累植物(*Pteris vittata* L.)的生长对根际土壤化学性质的影响。他们研究发现根际土壤 As 的解吸速率(k_{-1})明显比非根际土壤(bulk soil)低,这是由于根际土壤中大部分有效态砷已经被超积累植物吸收,导致剩余的砷不能够迅速补充给土壤溶液并为植物所吸收。

对于金属来说,DGT 测量技术不同于其他传统的化学分析方法。捷克南摩拉维亚地区的土壤中 Cd、Cu 和 Ni 的 C_{DGT} 比硝酸钠提取的浓度低一到两个数量级^[53]。但是 C_{DGT} 比硝酸钠提取更接近植物可利用态的浓度,硝酸钠提取可能过高地估算了可利用态的浓度,部分被提取的金属可能不会被植物所吸收。更多的研究也表明 DGT 技术比化学提取更好地反映植物吸收。例如,Ruello 等^[54]使用 DGT 技术、土壤溶液和梯度提取等方法对背景土壤和污染土壤中的 Cu、Fe、Mn 和 Ni 的可利用态浓度进行定量化测量,比较不同方法的优劣,结果发现土壤中存在各种形态的金属络合物,而各方法的目标形态不太一致,导致不同方法所测金属浓度差别很大。DGT 技术包含了土壤颗粒物和土壤溶液中的多种形态,但不包括胶体和惰性络合物。土壤溶液则包含了全部可溶态的金属,包括胶体和惰性络合物。而连续提取法则过高地估算可利用态的浓度。他们认为实验结果表明 DGT 技术是一个能够很好地描述污染土壤特性的技术手段。田园和王晓蓉等^[55]利用多因子分析,发现 DGT 技术包含了一些公认的影响生物可利用性的因素,例如 pH、水溶性有机物含量、阳离子交换容量、土壤质地等。所获结果表明 DGT 技术几乎不受土壤基本性质的影响。

3.2 预测重金属的生物可利用性

Davison 等^[56]1999 年第一次探讨 DGT 测定的金属浓度与植物(英国水芹)中金属浓度之间的关系,实验期间土壤湿度分别保持在最大含水量的 50%到

90%之间。结果表明,水芹中 Cd、Co、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的浓度和 C_{DGT} 浓度都随着土壤湿度的增加而增加,但是土壤溶液中的金属浓度却下降。该实验首次说明 DGT 技术能够很好地预测植物对重金属的吸收,同时也表明有一种相似的机理控制着 DGT 和植物对重金属的吸收。该结果表明植物对重金属的吸附不是简单地由土壤溶液控制,土壤溶液中的金属扩散补给和颗粒物上的金属解吸都十分重要。

土壤金属污染的风险评价必须确定金属的生物有效态。张昊等^[13]引入有效浓度(C_E ,公式 10)的概念,更好地反映土壤金属的生物有效性。他们在欧洲范围内采集了 29 种不同种类的土壤,比较了不同土壤分析方法(土壤溶液、EDTA 提取、自由离子活性)和 DGT 技术所得的 Cu 浓度与植物(*Lepidium heterophyllum*)体内 Cu 浓度的相关性。结果表明,植物体内 Cu 浓度跟土壤 C_E 间有很好的相关性(对数相关 $r^2=0.95$;线性相关 $r^2=0.98$),而其他方法所测浓度跟植物体内 Cu 的相关性却比较弱。宋静等^[57]采用多种形态分析方法(NH_4NO_3 提取、EDTA 提取、土壤溶液、土壤溶液中自由离子活性)和 DGT 技术进一步研究植物(*Elsholtzia splendens* 和 *Silene vulgaris*) 在 30 种不同类型土壤中生长对 Cu 吸收的有效性。尽管植物体内的 Cu 浓度跟 C_E 的相关性没有显著地优于植物体内 Cu 浓度跟 NH_4NO_3 提取浓度和土壤溶液浓度的相关性,但是仍然好于土壤 Cu 总浓度、EDTA 提取浓度、土壤溶液中自由铜离子活性。赵方杰等^[58]利用欧洲 18 种土壤进行盆栽实验研究大麦根长度和番茄长势受 Cu 污染的影响,发现 C_E 比土壤溶液和自由 Cu 离子活性能更好地预测植物对 Cu 吸收。

张昊等^[59]采集了 4 种类型各异的土壤并人工添加不同浓度的 Zn 进行盆栽试验,发现植物(*Lepidium sativum*)中 Zn 的含量与 C_E 间的相关性比与土壤溶液和土壤总 Zn 浓度好得多。研究还发现当 C_E 大于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,植物 Zn 浓度随着 C_E 增长而增大,说明此时植物对 Zn 的吸收不是由植物自身而是由土壤过程控制的。当 C_E 小于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,植物体内的自我稳态控制在主导植物对 Zn 的吸收。同样其他研究^[2,60]也发现,在预测 Zn 的生物有效性方面,DGT 技术比传统的化学分析方法(土壤溶液、土壤总 Zn 浓度、稀硝酸提取)更有优势。这些实验发现 $CaCl_2$ 提取的浓度也跟植物体内 Zn 浓度呈良好的线性关系, $CaCl_2$ 提取主要是洗脱土壤颗粒物上有效态的金属,这也说明土壤颗粒态上 Zn 和 Cd 的解吸对生物有效性有着重要影

响。这与 DGT 发现 Zn 和 Cd 能够迅速从颗粒物上解吸的研究结果相一致^[49-50]。

Nowack 等^[47]通过分析野外采集和实验室盆栽的金属排异植物(黑麦草 *Lolium perenne*),发现植物吸收的 Cu 和 Zn 跟 C_E 之间有着很好的相关性,这种相关性不是线性而是饱和性(saturation-type behaviour)相关。DGT 技术比土壤溶液和 pH 更能够预测植物对金属的吸收。该研究说明 DGT 能够成功地应用于野外实验。他们认为野外实验的少数结果出现偏差可能跟金属的生物可利用性关系不大,主要跟当时当地的微环境有关,诸如光、温度、水含量,还有营养物质。田园和王晓蓉等^[55]野外采集水稻及其根际土壤,应用各种化学分析方法(土壤溶液、醋酸提取、 $CaCl_2$ 提取)和 DGT 技术分析土壤中主要金属(Cd、Cu、Pb 和 Zn)的含量,结果发现 C_{DGT} 与植物吸收金属浓度的相关性明显优于其他的形态分析方法,进一步说明 DGT 技术能够应用于野外研究。

Amas 等^[61]研究工业污染土壤中 Cd 和 Zn 的形态对金属敏感性植物(菠菜 *Spinacia oleracea*)和金属耐受性植物(意大利黑麦草 *Lolium multiflorum*)的影响。在非毒性浓度范围内,两种植物体内的 Cd 和 Zn 的浓度跟 C_E 之间有很好的线性关系,但是在毒性浓度范围内, C_E 通常会高估这两种植物对 Cd 和 Zn 的吸收,特别是菠菜。对于生菜(*Lettuce Lactuca sativa cv Appia*)来说, C_E 能够有效地预测植物对 Zn 的吸收,但是 C_E 无法有效地预测生菜对 Cd 的吸收^[1]。可能是由其他过程(植物内在控制机制)而非土壤过程控制着生菜对 Cd 的吸收。

至今为止,这些研究表明 DGT 技术能够很好地预测金属的生物有效性,即使某些条件下会有些异常。当 DGT 成功地反映生物有效性时,即表明是土壤过程而不是植物内在过程控制植物对金属的吸收。

4 应用前景和发展趋势

由于 DGT 技术在测量元素的生物可利用性方面有着不同于其他化学分析方法的优点,使其在土壤动力学研究方面有着很大的应用空间,从而探讨土壤各种动态过程对植物吸收金属元素的影响,更好地研究重金属的生物有效性。DGT 技术可以获得土壤中金属的生物有效态浓度,并和生态毒理学的研究手段相结合,更好地确定土壤环境质量基准值。同时可以通过深入研究探索 DGT 成为一种标准监测方法的可行性。

虽然 DGT 技术在模拟植物吸收金属元素方面有着不错的效果,但由于其并不能完全包含植物生长过程中所受的各种影响因素,尤其是根际区域的微生物、根分泌物等方面的作用,而这些作用对植物吸收金属有着不容忽视的影响。因此,今后应加强 DGT 技术如何更好地反映这些影响方面的研究。

参考文献:

- [1] Cornu J Y, Denaix L. Prediction of zinc and cadmium phytoavailability within a contaminated agricultural site using DGT[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 3(1) :61-64.
- [2] Sonmez O, Pierzynski G M. Assessment of zinc phytoavailability by diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(4) :934-941.
- [3] Tusseau-Vuillemin M H, Gilbin R, Bakkaus E, et al. Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(9) :2154-2161.
- [4] Rieuwerts J S, Thornton I, Farago M E, et al. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals[J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1998, 10(2) :61-75.
- [5] Barber S A. Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach[D]. New York: Wiley, 1995.
- [6] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7) :844-851.
- [7] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(2) :330-341.
- [8] Lehto N J, Davison W, Zhang H, et al. Theoretical comparison of how soil processes affect uptake of metals by diffusive gradients in thinfilms and plants[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(5) :1903-1913.
- [9] Lehto N J, Davison W, Zhang H, et al. Analysis of micro-nutrient behaviour in the rhizosphere using a DGT parameterised dynamic plant uptake model[J]. *Plant and Soil*, 2006, 282(1-2) :227-238.
- [10] Davison W, Zhang H. In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(6463) :546-548.
- [11] Degryse F, Smolders E, Zhang H, et al. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 6(3) :198-218.
- [12] Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(2) :496-507.
- [13] Zhang H, Zhao F J, Sun B, et al. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(12) :2602-2607.
- [14] Zhang H, Davison W, Knight B, et al. In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(5) :704-710.
- [15] Warnken K W, Zhang H, Davison W. Analysis of polyacrylamide gels for trace metals using diffusive gradients in thin films and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(20) :6077-6084.
- [16] Motelica-Heino M, Naylor C, Zhang H, et al. Simultaneous release of metals and sulfide in lacustrine sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(19) :4374-4381.
- [17] Davison W, Fones G R, Grime G W. Dissolved metals in surface sediment and a microbial mat at 100 μm resolution [J]. *Nature*, 1997, 387(6636) :885-888.
- [18] Zhang H, Davison W, Miller S, et al. In-Situ high-resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(20) :4181-4192.
- [19] Scally S, Davison W, Zhang H. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558(1-2) :222-229.
- [20] Zhang H, Davison W. Performance-characteristics of diffusion gradients in thin-films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(19) :3391-3400.
- [21] Zhang H, Davison W, Gadi R, et al. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370(1) :29-38.
- [22] Zhang H, Davison W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 398(2-3) :329-340.
- [23] Panther J G, Stillwell K P, Powell K J, et al. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 622(1-2) :133-142.
- [24] Atkins P. Designing the molecular world-chemistry at the frontier-ball, P[J]. *Nature*, 1994, 370(6485) :109-110.
- [25] Buffle J, Zhang Z, Startchev K. Metal flux and dynamic speciation at (Bio)interfaces. part 1: Critical evaluation and compilation of physico-chemical parameters for complexes with simple Ligands and Fulvic/Humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22) :7609-7620.
- [26] Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea-water and in deep-sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(5) :703-714.
- [27] Kebbekus B B, Mitra S. Environmental chemical analysis[D]. Blackie Academic, 1998.
- [28] Buffle J, Leppard G G. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 2. Key role of physical structures on analytical results[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(9) :2176-2184.
- [29] Buffle J, Masson M R, Chalmers R A, et al. Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach[D]. Chichester, West Sussex, England, New York: E. Horwood; Halsted Press distributor, 1987.
- [30] Zhang H, Davison W, Grime G W. New in situ procedures for measuring trace metals in pore waters [D]//Dredging, Remediation, and Containment of Contaminated Sediments, K. R. Demars, G. N. Richardson,

- R. N. Yong, et al, Eds. ASTM STP 1293,1995 :170-181.
- [31] Holm P E, Christensen T H, Tjell J C, et al. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24(1) :183-190.
- [32] Lorenz S E, Hamon R E, Mcgrath S P. Differences between soil solutions obtained from rhizosphere and non-rhizosphere soils by water displacement and soil centrifugation [J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4) :431-438.
- [33] Cooperband L R, Logan T J. Measuring in-situ changes in labile soil-phosphorus with anion-exchange membranes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58(1) :105-114.
- [34] Yang J E, Skogley E O, Schaff B E. Nutrient flux to mixed-bed ion-exchange resin-temperature effects [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55(3) :762-767.
- [35] McGrath S P, Knight B, Killham K, et al. Assessment of the toxicity of metals in soils amended with sewage sludge using a chemical speciation technique and a lux-based biosensor[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(4) :659-663.
- [36] Davison W, Fones G R, Harper M P, et al. Dialysis, DET and DGT In situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils[D]/ In-situ monitoring of aquatic systems .Chemical analysis and speciation[D]. J e a Buffle, Ed. New York :Wiley, 2000 :498-569.
- [37] Hamilton-Taylor J, Davison W. Redox-driven cycling of trace elements in lakes[D]/Physics and Chemistry of Lakes. L e al. Ed. Springer Verlag, 1995 :217-263.
- [38] Santschi P, Hohener P, Benoit G, et al. Chemical processes at the sediment water interface[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 30(1-3) :269-315.
- [39] Zhang H, Davison W, Mortimer R J G, et al. Localised remobilization of metals in a marine sediment[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 296(1-3) :175-187.
- [40] Fones G R, Davison W, Holby O, et al. High-resolution metal gradients measured by in situ DGT/DET deployment in Black Sea sediments using an autonomous benthic lander[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(4) :982-988.
- [41] Tankere-Muller S, Zhang H, Davison W, et al. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106(1-2) :192-207.
- [42] Naylor C, Davison W, Motelica-Heino M, et al. Simultaneous release of sulfide with Fe, Mn, Ni and Zn in marine harbour sediment measured using a combined metal/sulfide DGT probe[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 328(1-3) :275-286.
- [43] Fones G R, Davison W, Hamilton-Taylor J. The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the North-East Atlantic[J]. *Continental Shelf Research*, 2004, 24(13-14) :1485-1504.
- [44] Harper M P, Davison W. Tych W DIFS—a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2000, 15(1) :55-66.
- [45] Harper M P, Davison W, Zhang H, et al. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(16) :2757-2770.
- [46] Sochaczewski L, Tych W, Davison B, et al. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS)[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2007, 22(1) :14-23.
- [47] Nowack B, Koehler S, Schulin R. Use of diffusive gradients in thin films(DGT) in undisturbed field soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(4) :1133-1138.
- [48] Cornu J Y, Denaix L, Schneider A, et al. Temporal evolution of redox processes and free Cd dynamics in a metal-contaminated soil after rewetting[J]. *Chemosphere*, 2007, 70(2) :306-314.
- [49] Ernstberger H, Davison W, Zhang H, et al. Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3) :349-354.
- [50] Ernstberger H, Zhang H, Tye A, et al. Desorption kinetics of Cd, Zn, and Ni measured in soils by DGT [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6) :1591-1597.
- [51] Zhang H, Davison W, Tye A M, et al. Kinetics of zinc and cadmium release in freshly contaminated soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3) :664-670.
- [52] Fitz W J, Wenzel W W, Zhang H, et al. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phyto-removal efficiency[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(21) :5008-5014.
- [53] Kovarikova V, Docekalova H, Docekal B, et al. Use of the diffusive gradients in thin films technique(DGT) with various diffusive gels for characterization of sewage sludge-contaminated soils[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 389(7-8) :2303-2311.
- [54] Ruello M L, Sileno M, Sani D, et al. DGT use in contaminated site characterization. The importance of heavy metal site specific behaviour [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6) :1135-1140.
- [55] Tian Y, Wang X, Luo J, et al. Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field-cultivated rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(20) :7649-7654.
- [56] Davison W, Hooda P S, Zhang H, et al. DGT measured fluxes as surrogates for uptake of metals by plants[J]. *Advances in Environmental Research*, 2000, 3:550-555.
- [57] Song J, Zhao F J, Luo Y M, et al. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(3) :307-315.
- [58] Zhao F J, Rooney C P, Zhang H, et al. Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin-films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3) :733-742.
- [59] Zhang H, Lombi E, Smolders E, et al. Kinetics of Zn release in soils and prediction of Zn concentration in plants using diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13) :3608-3613.
- [60] Koster M, Reijnders L, van Oost N R, et al. Comparison of the method of diffusive gels in thin films with conventional extraction techniques for evaluating zinc accumulation in plants and isopods[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(1) :103-116.
- [61] Almas A R, Lombnaes P, Sogn T A, et al. Speciation of Cd and Zn in contaminated soils assessed by DGT-DIFS, and WHAM/Model VI in relation to uptake by spinach and ryegrass[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(10) :1647-1655.