

基于梯度薄膜扩散技术的广西环江流域桑田土壤中铅的生物有效性研究

宋宁宁, 王芳丽, 唐世荣, 王瑞刚, 丁永祯, 廉 菲

(农业部环境保护科研监测所生态毒理与环境修复研究中心, 天津 300191)

摘 要:梯度薄膜扩散技术(Diffusive gradients in thin-films, DGT)是一种原位连续环境采样和测量方法,自 20 世纪 90 年代中期被报道以来,一直以固态结合相采集和测量水体、沉积物和土壤中有效态重金属,目前液态结合相的 DGT 多应用于水体中金属离子的检测。分别采用固态结合相(chelex100)和改进的液态结合相(sodium polyacrylate, PAAS)的 DGT 装置,对广西桑田土壤中有效态 Pb 进行了累积和测定。简单分析结果表明,两种装置提取的土壤有效态 Pb 含量与桑树老叶和嫩叶中的 Pb 含量都呈极显著相关关系,改进的 PAAS-DGT 装置对土壤中有有效态 Pb 的提取能力更强。融合土壤 pH、阳离子交换量(CEC)、有机质(OM)和土壤颗粒组成等理化指标影响,运用多元统计分析,建立了逐步回归模型。多元统计分析表明,两种结合相的 DGT 技术所构建的回归模型是可靠的,其调整判定系数 R_{adj}^2 分别为 0.87、0.89、0.96 和 0.95,且预测结果融合了影响土壤有效态 Pb 含量的 pH、CEC、有机质和土壤质地等主要因素。研究结果表明两种结合相的 DGT 装置均能较好预测桑田土壤中 Pb 的生物有效性,拓展了 DGT 技术的应用范围。

关键词:梯度扩散薄膜技术(DGT);聚丙烯酸钠(PAAS);铅(Pb);生物有效性;桑田;广西

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)07-1317-07

Assessment of Lead Bioavailability by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) in Mulberry Fields of Guangxi Huanjiang River Basin, China

SONG Ning-ning, WANG Fang-li, 唐世荣, WANG Rui-gang, DING Yong-zhen, LIAN Fei

(Centre for Research in Ecotoxicology and Environmental Remediation, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: Diffusive gradients in thin-films (DGT) is one of the most promising in situ sampling techniques for trace metal in-situ accumulation since its invention in the mid-1990s. DGT with solid form binding phases has been widely used as an in-situ sampler for trace metals in waters, sediments and soils. However, the developed liquid binding phase has been only used in the analysis of trace metals in the waters. In this study, the bioavailability of lead in the rhizosphere soils of mulberry were accumulated and measured by different binding phases DGT devices (chelex100-DGT and PAAS-DGT). Simple linear regression analysis between concentrations of Pb in leaves and DGT measured Pb showed good fit, and Pb concentrations accumulated by PAAS-DGT were higher than chelex100-DGT. Multivariate analysis showed that the regression models established by the two binding phase DGT were reliable, and the adjusted coefficients were 0.87, 0.89, 0.96 and 0.95, respectively. Predicted results from these models incorporated the main factors affecting available Pb in soils, such as pH, cation exchanged capacity (CEC), soil organic matter (OM) and texture. Results showed that both DGT devices could predict the potential runoff of Pb from soil and the accumulation of Pb in leaves of mulberry, which expanded the applicable range of DGT technique.

Keywords: diffusive gradients in thin films (DGT); sodium polyacrylate (PAAS); lead (Pb); bioavailability; mulberry fields; Guangxi

收稿日期: 2012-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(41071217, 41101306)

作者简介: 宋宁宁(1984—), 女, 博士生, 主要从事生态修复与重金属生物可获得性研究。E-mail: snn05@163.com

* 通讯作者: 唐世荣

土壤重金属生物有效态含量监测技术一直是农业环境科研领域研究的热点^[1],近年来发展起来的梯度扩散薄膜技术(DGT)是由 Bill Davison 和张昊等科研人员研发的,该技术可以用于研究土壤/沉积物重金属植物有效性以及金属从固相到液相的释放通量的一个重要方法^[2]。DGT 不但考虑了土壤溶液中重金属含量,而且考虑了重金属在土壤固-液相的动态供应,从而可有效地测定自然界中重金属生物有效态。因此,如果植物对重金属的吸收是受重金属从土壤到植物根的扩散过程决定的,则 DGT 技术可有效模拟农作物对土壤重金属的吸收。Zhao 等^[3]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 DGT 提取 Cu 比土壤溶液和自由 Cu 离子活性能更好地预测植物对 Cu 的吸收。Song 等^[4]采用 NH_4NO_3 提取、EDTA 提取、土壤溶液、土壤溶液中自由离子活性等多种形态分析方法和 DGT 技术研究 *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,结果表明植物体内的 Cu 浓度跟 DGT 提取的有效态 Cu 的相关性显著优于其与土壤 Cu 总浓度、EDTA 提取浓度、土壤溶液中自由铜离子活性的相关性。Tian 等^[5]野外采集水稻及其根际土壤,应用各种化学分析方法和 DGT 技术分析土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量,结果发现 DGT 提取的重金属含量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,说明 DGT 技术能够应用于野外研究。

DGT 技术一般采用具有一种强官能团(亚氨基二乙酸)的螯合树脂 chelex 100 作为吸附剂来测量重金属元素的生物有效态,它比自然界中大部分络合剂对金属的吸附效果强得多^[6]。固态结合相的 chelex100-DGT 技术已经用于研究土壤/沉积物中重金属的生物有效性或迁移特性,在评价牧草、小麦、水稻、土豆等多种植物对重金属的吸收时取得了较好的效果^[7-8]。值得关注的是液态结合相的出现,液态结合相的使用避免了检测固态结合相中被监测物质时的淋洗步骤,解决了固态结合相与固态扩散相紧密连接的问题,进一步提高了 DGT 装置的准确性和精密性^[9-10]。液态结合相的 DGT 虽然也已经被应用,但多是用于实验室和现场水体中金属离子的检测^[9-11]。至今,国内外尚未有将液体结合相技术应用于分析土壤中重金属生物有效性研究的报道。

桑树属桑科(Moraceae)桑属(*Morus* L.)的多年生、落叶型小乔木或灌木。桑叶是栽培桑树的目的产

物,它作为天然的药食两用资源日益受到人们的重视。广西环江因重金属矿区尾砂坝坍塌导致大面积农田污染,分布广泛的桑树也受到重金属污染的影响,因此大田条件下土壤-桑树作物系统中重金属生物有效性的研究对于桑叶品质安全的保证必不可少。本研究对广西环江流域进行实地考察和采样,分别采用 chelex100 为固体结合相和聚丙烯酸钠(PAAS)为液体结合相的 DGT 技术评价重金属污染土壤中 Pb 的生物有效性,并融合土壤基本理化性质(如 pH、OM、CEC、clay)的影响,建立多元回归预测模型,为准确评定重金属 Pb 潜在的生态风险提供有力依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

在环江县农业局的指导下,在重金属污染桑地和附近的对照桑地进行随机取样,利用全球定位系统(GPS)定位,沿环江流域选取 18 个点进行桑叶的采集。桑叶均采自生长期均为一年的桑树。在采集桑叶样品的同时,抖根法采集植物的相应根际土。

将采集的根际土壤风干后过 2 mm 筛,混匀,备用。测定不同土壤的基本理化性质及重金属含量,测定方法参见《土壤农业化学分析方法》^[12]。土壤中重金属全量采用微波消解法(浓 HNO_3 、HF 和 30% H_2O_2 体积比为 7:2:1),消煮至清澈,转移入聚四氟乙烯于电热板上赶出剩余 HF,用 2% 稀 HNO_3 溶液将样品洗入容量瓶中,定容后转移到样品瓶中,用 ICP-MS 测定 Pb 的含量。

桑叶按嫩叶(4 叶位以上)和老叶(5~8 叶位)分别采集样品(塑料口袋装),用自来水充分冲洗以去除粘附于植物样品上的泥土和污物,再用去离子水冲洗,然后用滤纸吸干,编号装入样品袋。样品在 105 °C 杀青 20 min,70 °C 烘至恒重,粉碎过 100 目筛。采用微波消解仪(美国 CEM 公司,Mars:240/50)消化(浓 HNO_3 与 30% H_2O_2 体积比为 7:1),ICP-MS(美国 Agilent 公司,7500a)测定 Pb 含量。消化以及测定过程中以国家标准物质(GBW07603 GSV-2)为内标控制样品分析质量。

1.2 实验方法

1.2.1 固态结合相 chelex100-DGT 技术提取土壤生物有效态 Pb

称取过 2 mm 筛的风干土 50.0 g,放入塑料容器中,使土层厚度为 1.5 cm。添加超纯水使待测土壤中土壤持水量达到 60%,密封后平衡 48 h,然后再次添

加超纯水使土壤持水量达到 100% 平衡 24 h,使土壤呈黏糊状且表面光滑。将 DGT 装置 (DGT Research Ltd., Lancaster, UK) 用超纯水冲洗后,用少量待测土壤轻轻涂抹于 DGT 装置的窗口(滤膜处)表面,用手轻轻扭转将装置压入土壤表面,确保 DGT 装置和土壤接触良好,立即记录时间和环境温度。放置 24 h 后,迅速取出 DGT 装置,将结合相置于 1.5 mL 离心管,加入 1 mL 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃,确保结合相完全被 HNO₃ 浸没,放置 24 h 后稀释待测。具体方法参考文献[13-14]。从离心管中吸取样品稀释并使用 ICP-MS 进行测定,按照如下公式计算土壤中重金属生物有效性含量^[15]。

$$M = C_e (V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}}) / f_e \quad (1)$$

式中: C_e 为 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液中重金属浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V_{HNO_3} 为浸泡结合相的 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液体积; V_{gel} 为结合相体积,一般为 0.15 mL; f_e 为每种金属的洗脱因子,一般为 0.8。

利用方程式(2)计算 DGT 测量通量(F):

$$F = M / (t \cdot A) \quad (2)$$

式中: t 为放置时间, s; A 为装置(膜)接触面积, $A = 2.54 \text{ cm}^2$ 。

利用方程式(3)计算 DGT 富集的重金属浓度:

$$C_{\text{DGT}} = F \Delta g / D \quad (3)$$

Δg 为扩散层的厚度(0.08 cm),滤膜厚度(0.014 cm); D 为凝胶层中重金属的扩散系数(单位为 E-6, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

1.2.2 液态结合相 PAAS-DGT 技术提取土壤生物有效性 Pb

将约 1.5 cm 厚度的土放置在盒中。实验前按步骤 1.2.1 对土壤进行平衡,按照 Fan 等^[11]预处理扩散相-渗析膜、纯化结合相以及组装 DGT 装置。将 DGT 装置轻轻放入土壤中,具体操作方法同 chelex100-DGT。放置 24 h 后将 DGT 装置取出,然后将 DGT 装置内所有溶液(用 1% HNO₃ 反复清洗)全部转移到容量瓶中,定容后用 ICP-MS 进行测定。土壤中重金属含量计算方法同上。

1.3 统计分析

运用 Excel2007、SPSS16.0 对所得数据进行整理与分析,运用 Origin8.0 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤理化性质和桑叶对 Pb 的富集

采样点用 GPS 定位,沿广西环江流域,分别在横向和纵向流域采集农田中桑叶及其对应根际土壤样

品。土壤理化性质如表 1 所示。采集的土壤样品 pH 范围为 3.94~6.98;有机质 OM 含量范围为 1.60%~4.55%;阳离子交换量 CEC 范围为 10.99~16.77 cmol·kg⁻¹;土壤颗粒组成为粘粒 11.07%~25.66%、粉粒 17.85%~51.58%、沙粒 34.28%~60.84%。土壤中全量 Pb 范围为 87.63~623.33 mg·kg⁻¹,根据国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995),采样点中低于二级标准(250 mg·kg⁻¹)的 8 个,介于二级标准与三级标准(500 mg·kg⁻¹)之间的 6 个,高于三级标准的 4 个。

由图 1 可知,桑树老叶的 Pb 含量显著高于嫩叶。在土壤 pH 为 3.94,土壤 Pb 总量为 578.45 mg·kg⁻¹ 时,桑叶的 Pb 含量达到最高,老叶和嫩叶的铅含量分别为 62.49 mg·kg⁻¹ 和 25.17 mg·kg⁻¹;在土壤 pH 为 6.98,土壤 Pb 总量为 98.35 mg·kg⁻¹ 时,桑叶的 Pb 含量达到最低,老叶和嫩叶的铅含量分别为 10.32 mg·kg⁻¹ 和 5.23 mg·kg⁻¹。

2.2 桑叶中 Pb 含量与 DGT 提取土壤有效态 Pb 之间的关系

桑叶中 Pb 含量与土壤有效态 Pb 含量之间关系如图 2 和图 3 所示。chelex100-DGT 和 PAAS-DGT 提取的土壤有效态 Pb 含量范围分别为 10.21~121.61 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 12.18~167.68 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PAAS 结合的 Pb 含量高于 chelex100 结合的 Pb 含量,说明 PAAS-DGT 对 Pb 的提取能力强于 chelex100-DGT。对桑叶中 Pb 含量与 DGT 提取的 Pb 有效态之间关系做简单相关分析,线性方程为:

$$\begin{aligned} \text{old leaves-Pb} &= 0.40 \text{ chelex100-DGT-Pb} + 11.62 \\ &= \text{PAAS-DGT-Pb} + 13.94 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{tender leaves-Pb} &= 0.16 \text{ chelex100-DGT-Pb} + 6.11 \\ &= 0.12 \text{ PAAS-DGT-Pb} + 7.12. \end{aligned}$$

其中 old leaves-Pb 和 tender leaves-Pb 分别为老叶和嫩叶中 Pb 含量。老叶中 Pb 含量与 chelex100-DGT 和 PAAS-DGT 提取的 Pb 有效态含量之间相关系数分别为 0.85 和 0.81;嫩叶中 Pb 含量与 chelex100-DGT 和 PAAS-DGT 提取的 Pb 有效态含量之间相关系数分别为 0.92 和 0.86。

从相关系数来看,PAAS-DGT 和 chelex100-DGT 提取的土壤有效态 Pb 含量均与桑叶中 Pb 含量呈显著相关性。

2.3 桑叶对 Pb 吸收的预测模型

运用多元回归分析法探讨土壤理化指标 pH、OM、CEC 和 clay 对 DGT 提取的土壤有效态 Pb 含量与桑叶中 Pb 含量之间关系的影响,并建立多元回归

表 1 土壤理化性质
Table 1 Selected soil characteristics

土壤样品	pH	OM/%	CEC/cm ^{ol} ·kg ⁻¹	土壤质地/%			总 Pb 含量/mg·kg ⁻¹
				粘粒	粉粒	砂粒	
A	4.21	3.92	16.17	20.89	18.27	60.84	354.14±4.33
B	4.46	3.81	15.27	17.72	38.31	53.97	257.88±2.78
C	5.46	2.74	15.49	18.97	26.90	54.13	195.36±1.34
D	5.08	2.23	13.88	17.17	25.93	55.90	274.33±3.21
E	3.98	4.55	16.48	24.10	32.76	43.14	623.33±5.67
F	5.86	2.84	12.01	19.93	23.17	56.90	115.31±2.59
G	6.62	1.70	11.86	14.14	51.58	34.28	103.32±1.59
H	6.86	1.96	11.58	12.97	48.35	50.36	87.63±1.24
I	6.98	1.99	10.99	11.07	47.54	41.39	98.35±2.14
J	5.24	2.70	14.13	17.67	43.64	38.69	107.02±4.32
K	5.32	2.40	13.78	16.41	49.53	34.06	121.69±2.67
L	5.52	2.04	13.28	15.07	46.10	38.83	198.52±1.69
M	6.12	1.60	11.46	13.52	32.38	54.10	267.32±4.39
N	3.94	2.82	16.77	20.52	40.53	57.45	578.45±6.71
O	4.38	2.54	15.99	16.41	23.69	59.90	340.12±1.33
P	4.35	3.69	14.32	20.41	26.36	53.23	259.33±0.98
Q	5.46	1.84	12.12	16.83	42.55	40.62	308.42±2.31
R	4.06	2.99	16.21	25.66	17.85	55.49	415.22±2.68

注:粘粒,<0.002 mm;粉粒,0.02~0.002 mm;砂粒,0.02~0.2 mm。

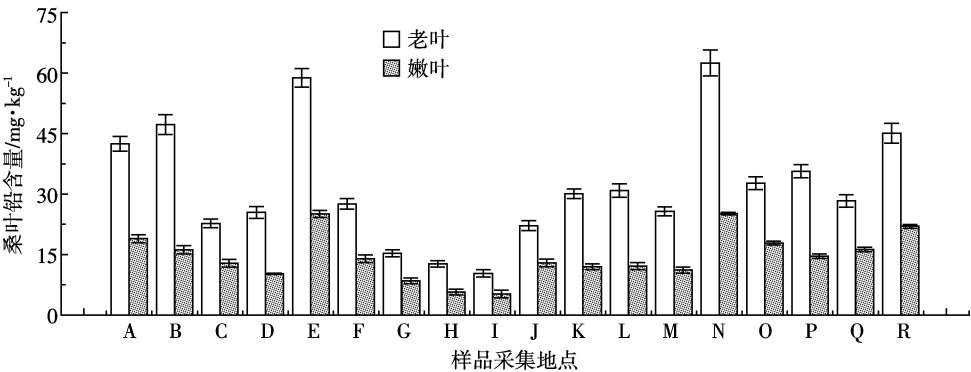


图 1 桑叶对 Pb 的富集

Figure 1 The accumulation of Pb by leaves of mulberry

模型。模型公式为:

Leaves Pb=a+bX1+cX2+dX3+eX4+fX5

其中:X1 为两种 DGT 装置提取的土壤有效态 Pb 含量,X2、X3、X4 和 X5 分别为 pH、OM、CEC 和 clay;a、b、c、d、e 和 f 为拟合各组分对应的相关系数。

表 2 中调整判定系数 R²_{adj} 代表回归方程对样本的拟合程度,其值分别为 0.87、0.89、0.96 和 0.95;F 则为回归方程本身的显著性检验结果(F<0.001),说明所建回归方程本身极显著。可以看出,所建的回归模型是可靠的,能较好的预测桑叶对 Pb 的吸收能力。

从表 2 可以看出,chelex100-DGT 和 PAAS-DGT 所构建的模型均能较好地预测桑叶对 Pb 的吸收,且预测能力差异不大。两种不同结合相的 DGT 提取的土壤有效态 Pb 含量都与桑叶中 Pb 的含量显著相关(P<0.01 或 P<0.001),且为影响桑叶中 Pb 含量的显著因子。无论是对老叶还是嫩叶,pH 均影响了模型对 Pb 吸收量的预测(P<0.05)。OM 含量只对 chelex100-DGT 预测嫩叶吸收 Pb 时有显著影响(P<0.05),土壤粘粒 clay 含量只对 PAAS-DGT 在嫩叶预测模型有显著影响(P<0.05)。无论是老叶还是嫩叶,CEC 在各个

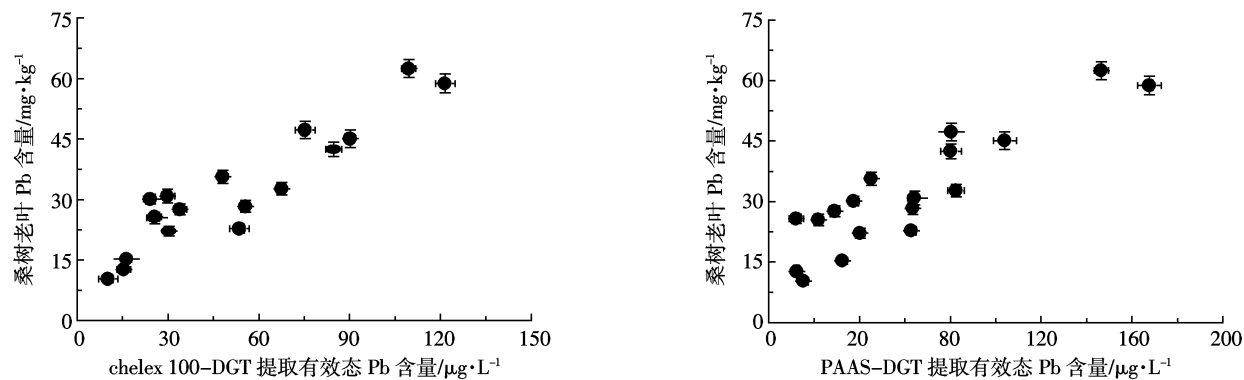


图 2 老叶 Pb 含量与土壤中有有效态 Pb 含量的相关性
Figure 2 The relationship between Pb concentrations in old leaves and labile Pb in soils

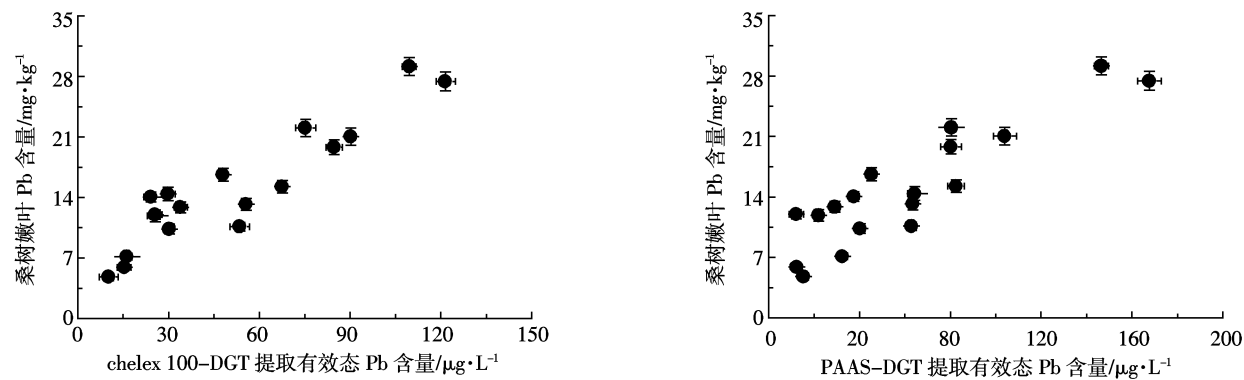


图 3 嫩叶 Pb 含量与土壤中有有效态 Pb 含量之间的相关性
Figure 3 The relationship between Pb concentrations in tender leaves and labile Pb in soils

表 2 多元回归预测桑叶对 Pb 吸收的相关系数
Table 2 Coefficients obtained from multiple regressions for predicting leaf Pb concentrations

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>F</i>	<i>R</i> ² _{adj}
老叶	$X1=C_{\text{chelex 100}}$	109.33 ^a	0.319 ^b	-9.574 ^a	0.489 ^{ns}	-2.667 ^{ns}	-0.434 ^{ns}	23.66 ^c	0.87
	$X1=C_{\text{PAAS}}$	126.659 ^b	0.210 ^c	-11.497 ^b	1.694 ^{ns}	-3.387 ^{ns}	-0.263 ^{ns}	27.115 ^c	0.89
嫩叶	$X1=C_{\text{chelex 100}}$	29.471 ^b	0.137 ^c	-2.525 ^c	-1.552 ^a	-0.722 ^{ns}	0.308 ^{ns}	83.927 ^c	0.96
	$X1=C_{\text{PAAS}}$	35.873 ^b	0.083 ^c	-3.376 ^b	-1.027 ^{ns}	-0.939 ^{ns}	0.398 ^a	62.281 ^c	0.95

注: ns 不显著相关, ^a*P*<0.05, ^b*P*<0.01, ^c*P*<0.001。

预测模型中均不是显著影响因素,这可能与采样地点所选土壤的理化性质有关。

3 讨论

DGT 技术是一个能够很好地描述污染土壤特性的技术手段。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。通常 DGT 技术所能测量的形态即 DGT 有效态,包括游离金属离子、不稳定无机络合形态、不稳定有机络合形态,这些形态往往是产生生物毒性的形态^[1]。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。因此,DGT 技术比传统的形态分析方法提取的重金属生物有效态更接近植物可利用态的浓度,能更好地反映生物体所吸收的重金属^[2]。Kovarikova 等^[16]利用 DGT 技术提取捷克南摩拉维亚地区的土壤中 Cd、Cu 和 Ni,发现 DGT 提取的浓度比 NaNO₃ 低 1~2 个数量级,但是 DGT 提取比 NaNO₃ 更接近植物可利用态的浓度,因为 NaNO₃ 提取可能过高地估算了可利用态金属的浓度,部分被提取的金属可能不会被植物所吸收。
本研究中运用 DGT 技术提取出来的有效态可以评估土壤中 Pb 的有效性,表示元素的有效态含量同

桑叶对 Pb 吸收相关,而不是表示 DGT 提取的有效态就是植物所吸收的那一部分。而且,除了提取能力外,提取量与植物吸收累积量还需有良好的相关性,这是我们筛选有效态 Pb 评价方法的目的和主要的检验方法。桑树吸收重金属的途径为土壤重金属迁移和大气重金属沉降,桑树根系发达也在一定程度上利于它吸收土壤中的重金属,从土壤中到根部进而到叶部的传输量首先取决于土壤重金属含量,这也是 DGT 能够预测桑叶吸收 Pb 的主要原因。从根部向地上部分的传输过程则直接影响到桑叶对 Pb 的累积量,这一影响造成了桑树嫩叶中的 Pb 含量普遍低于老叶,从而影响到 DGT 对二者的预测能力。石元值等^[17]通过大田及盆栽试验对龙井茶中 Pb 含量的影响因子进行研究时发现,茶树新梢中的 Pb 元素含量随着新梢成熟度的增加呈现出逐渐升高的趋势,茶树新梢全 Pb 含量与土壤有效态 Pb 含量之间有着极显著的相关关系,这与本研究的结果是相一致的。石元值等^[17]的研究还表明空气沉降物可能也是引起茶树 Pb 含量升高的重要原因之一,污染大气中的 Pb 在漂浮或沉降过程中附着在桑叶表面进而会被桑叶吸收,老叶因其较长的生长周期而吸收了较多来自大气沉降中的 Pb,这一部分 Pb 不能够被 DGT 所预测的,这应该是本研究所建模型对嫩叶吸收 Pb 的预测能力强于老叶的原因。

Tian 等^[9]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,如 pH、水溶性有机物含量、阳离子交换容量、土壤质地等,且所获结果表明 DGT 技术几乎不受土壤基本性质的影响。本研究的多元回归预测模型中,两种结合相的 DGT 测量的土壤有效态 Pb 含量都融合了土壤 pH、有机质含量、CEC、土壤质地等基本理化指标的影响,且模型回归关系极显著,说明 DGT 技术可以在野外测定土壤 Pb 的生物有效性。也有研究认为 DGT 法可以评价部分植物的生物可利用性,但是不适用整个陆地生态系统。Koster 等^[18]比较了 DGT 法和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液萃取法在 28 种外加标的土壤中对 Zn 生物可利用性的测量,研究发现在土壤溶液中 DGT 法测量的 Zn 有效态浓度与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液萃取法测量的 Zn 浓度有很好的相关性。研究还发现 DGT 测得 Zn 的有效态浓度与莴苣和草类植物中 Zn 的累积量表现出很好的相关性,但与羽扇豆类植物和等足目动物中 Zn 的累积量则没有相关性。

从所结合的重金属含量高低来看,PAAS-DGT 提

取的土壤有效态 Pb 含量高于 chelex100-DGT,说明以 PAAS 为结合相的 DGT 装置比以 chelex100 为结合相的 DGT 装置有着更好的结合性质,分析其原因认为,液体的流动性可以使扩散相与结合相之间总是有新的官能团替代已经与金属离子结合的官能团位置。而且,液态结合相 DGT 装置相较于固态结合相有以下优势:更换了机械强度较高的扩散相,测定时不需要洗脱,操作方便^[15]。PAAS 是一种合适配位 Pb 的活性基团,分子量等因素适合,且其原理遵循 Fick 第一扩散定律,回收率已在实验室或水体中得到有效验证^[9]。PAAS-DGT 在本研究中较好地预测了桑叶对土壤中 Pb 的吸收,扩展了 DGT 技术的应用范围。

4 结论

(1)对土壤有效态 Pb 含量提取能力,PAAS-DGT 显著强于 chelex100-DGT。

(2)简单相关分析表明,两种结合相的 DGT 提取的土壤有效态 Pb 含量均与桑树老叶和嫩叶中 Pb 含量之间呈极显著正相关;从相关系数大小来看,其与嫩叶的相关系数显著强于老叶。

(3)多元统计分析表明,两种结合相的 DGT 技术所构建的回归模型是可靠的($F < 0.001$),其调整判定系数 R_{adj}^2 分别为 0.87、0.89、0.96 和 0.95;回归模型均能较好地预测桑叶对 Pb 的吸收,且融合了土壤 pH 值、CEC、有机质和土壤质地等理化指标对土壤有效态 Pb 含量的影响。

(4)PAAS-DGT 可以应用于土壤有效态 Pb 含量的测定,能较好地预测桑田土壤中 Pb 的生物有效性,拓展了 DGT 技术的应用范围。

参考文献:

- [1] Gupta A K, Sinha S. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1):144-150.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] 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 and Technology*, 2008, 42(20):7649-7654.
- [6] 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.
- [7] 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 and Technology*, 2001, 35(12):2602-2607.
- [8] Duquène L, Vandenhove H, Tack F, et al. Diffusive gradient in thin films(DGT) compared with soil solution and labile uranium fraction for predicting uranium bioavailability to ryegrass[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101:140-147.
- [9] Li W, Teasdale P R, Zhang S, et al. Application of a poly(4-styrenesulfonate) liquid binding layer for measurement of Cu^{2+} and Cd^{2+} with the diffusive gradients in thin-films technique[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(11):2578-2583.
- [10] Li W, Zhao H, Teasdale P R, et al. Trace metal speciation measurements in waters by the liquid binding phase DGT device[J]. *Talanta*, 2005, 67(3):571-578.
- [11] Fan HT, Sun T, et al. Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for the measurement of Cu^{2+} and Cd^{2+} in waters[J]. *Talanta*, 2009, 79(5):228-232.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [13] Fitz W J, Wenzel W W, Zhang H, et al. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoextraction efficiency[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(21):5008-5014.
- [14] 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.
- [15] 范洪涛, 孙挺, 隋殿鹏, 等. 环境监测中两种原位被动采样技术:薄膜扩散平衡技术和薄膜扩散梯度技术[J]. 化学通报, 2009, 72(5):421-426.
- FAN Hong-tao, SUN Ting, SUI Dian-peng, et al. In-situ passive sampling techniques for environmental monitoring diffusive equilibrium in thin-films and diffusive gradients in thin-films technique[J]. *Chemistry*, 2009, 72(5):421-426.
- [16] 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.
- [17] 石元值, 韩文炎, 马立峰, 等. 龙井茶中重金属元素铅含量的影响因素探究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5):899-903.
- SHI Yuan-zhi, HAN Wen-yan, MA Li-feng, et al. Influence factors on lead contents in Longjing tea[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2004, 23(5):899-903.
- [18] 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.
- [19] 范洪涛, 孙挺, 隋殿鹏, 等. 聚丙烯酸钠作为新型结合相的薄膜扩散梯度装置:对水中重金属选择性的累积和测量[J]. 环境化学, 2009, 28(2):247-250.
- FAN Hong-tao, SUN Ting, SUI Dian-peng, et al. The selective measurement of heavy metals by diffusive gradients in thin-films technique with sodiumpolyacrylate as the binding phase in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(2):247-250.