

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2021.03.003

梯度扩散薄膜技术的理论及其在环境中的应用Ⅳ： 元素形态选择性吸附胶的开发及应用

杨 伊, 刘兆东, 方 文, 罗 军*

(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, 210023)

摘 要:元素毒性一般取决于其赋存形态而非总量。但形态在样品采集、运输、测定等过程易发生变化, 难以进行准确测定。梯度扩散薄膜技术(diffusive gradients in thin-films, DGT)作为一种广泛应用的被动采样技术, 可用于原位测定元素形态。简要介绍适用于不同元素的形态测定的 DGT 技术及适用范围, 总结了不同吸附胶的优缺点和在沉积物或土壤中的应用, 并对 DGT 技术在形态测定研究方面的前景进行了总结与展望。

关键词:DGT 吸附胶, 梯度扩散薄膜技术, 原位, 根系高分辨, 沉积物

中图分类号:X53

文献标志码:A

Theory and application of diffusive gradients in thin-films in the environment Ⅳ: Development and application of selective binding gels for elements

Yang Yi, Liu Zhaodong, Fang Wen, Luo Jun*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment,
Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: The bioavailability and mobility of elements depend on their chemical forms rather than their total concentration. However, the form of heavy metals is prone to change during the process of sample collection, transportation, and extraction, and it is hard to achieve accurate determination. Diffusive gradients in thin-films (DGT) technique is a widely used in-situ passive sampling method that can be used for accurate determination of heavy metal speciation. In this paper, we elaborated on different DGT technologies that are applied to different heavy metals and their scope of application. The advantages and drawbacks of different binding gels are described, and their application in sediments or soils are summarized. Finally, based on previous research, the future of new DGT that with selective measurement of element forms has prospected.

Key words: selective adsorption gels, diffusive gradients in thin-films (DGT), in-situ, high resolution, sediment

重金属污染具有持久性、不可降解、不可逆等特点, 并通过食物链威胁人类的健康。重金属的毒性一般不是由总浓度决定的, 而是取决于其存在形态。特定的金属形态对生物具有不同的毒性和影响。例如三价铬(Cr^{III})是人体所需的微量元素, 而六价铬(Cr^{VI})有致癌性和致突变性^[1-2]; 镉

(Sb)是一种有毒元素, 可以被植物从土壤中吸收, 并通过食物链对人类健康产生不利影响, Sb 在环境中主要以三价镉(Sb^{III})和五价镉(Sb^{V})两种形态存在, Sb^{III} 的毒性为 Sb^{V} 的十倍, 对生物体构成更大的威胁^[3-4]; 砷(As)的毒性与生物可利用性同样也都取决于其化学形态, 三价砷(As^{III})

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1805201), 国家自然科学基金(41977111)

收稿日期: 2021-02-19

* 通讯联系人, E-mail: esluojun@nju.edu.cn

与五价砷(As^{V})是自然界中常见的主要 As 形态,其中 As^{III} 的毒性远远强于 As^{V} ,而常见的有机砷,如单甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)的毒性均小于无机砷^[5];硒(Se)主要以无机形态存在,主要包括四价硒(Se^{IV}),六价硒(Se^{VI}),元素硒和硒化物,其中无机 Se^{IV} 的毒性比有机硒高 500 倍,并且其对水生生物的危害比 Se^{VI} 更大^[6-7]. 由此可见,金属形态的准确测定是科学评估其生物毒性的重要前提和保证.

目前,传统的金属形态测量方法往往是在取样后通过化学萃取方法进行分离,然后使用分析仪器来检测元素的形态^[8]. 这些传统方法存在一定的缺陷:一是异位分析的过程难以还原金属形态的实际信息;二是样品的形态难以保存,即使是最严格的形态预防技术也无法完全防止样品在收集、运输、存储和处理过程中持续发生化学和生物学变化,几乎不可能完全保存样品;三是灵敏度较差,难以准确检测浓度非常低的环境样品中的金属形态^[9]. 由于传统方法存在上述局限性,因此亟须开发一种可选择性测量金属形态的原位方法分析环境中的金属形态.

梯度扩散薄膜技术(DGT)是一种强大并广泛用于测量水、土壤和沉积物中的元素浓度的原位被动采样技术,以菲克(Fick)扩散第一定律为理论基础^[10],可测出放置时间内目标元素的平均浓度. 不同的 DGT 吸附胶可以用于检测不同的元素,例如含有弱阳离子螯合树脂(Chelex-100)吸附胶的 DGT 装置可以用于监测金属离子,含有铁氧化物吸附胶的 DGT 装置可以用于监测氧阴离子^[11-12]. 与传统技术相比,DGT 不但可以原位进行监测,还可以原位预浓缩常规监测无法检出的低浓度物质. 可特异性吸附重金属形态的吸附材料,例如巯基(对 As^{III} , Sb^{III} 以及 Hg 有很强的亲和力)、Chelex-100(对高价金属离子有很高的亲和力和螯合作用)、N-甲基葡萄糖胺(含有氨基和多羟基,对硼酸盐及五价砷具有良好的吸附性能)等被应用于开发可选择性吸附重金属的新型 DGT 技术. 该技术能准确测量环境中的重金属形态浓度,为有效评估重金属的生物有效性提供了一种可靠的监测手段.

1 DGT 选择性吸附胶的开发

自 1994 年英国兰卡斯特大学的 Davison and Zhang^[13]发明 DGT 技术以来,DGT 已开发以水铁矿、二氧化钛(Metsorb, TiO_2)和氧化锆(Zr-Oxide)、氧化铈(CeO_2)制备吸附膜来测定无机砷^[12,14-17];采用纳米氧化镧($\text{nano-La}_2\text{O}_3$)制备吸附膜测定无机 As, Sb, V 等^[18]. 然而,这些 DGT 装置并不能区分待测物的形态. 为了更好地研究污染物的毒性和环境影响,能够区分污染物形态的 DGT 已经陆续被开发出来. 表 1 汇总了目前已开发出的可选择性吸附特定金属形态的 DGT 装置的吸附膜(例如,可以选择性吸附 As^{III} 或 As^{V} 、 Cr^{III} 或 Cr^{VI} 、 Sb^{III} 或 Se^{IV} 、 Hg^{II} 等金属形态)^[19-31].

1.1 As As 主要以无机砷的形态存在,分别为五价砷(砷酸盐, AsO_4^{3-})和三价砷(亚砷酸盐, AsO_3^{3-}). As^{III} 比 As^{V} 表现出更强的毒性(As^{III} 的毒性比 As^{V} 高 25~60 倍)及流动性,准确测量 As^{III} 的浓度比仅测量总 As 浓度更能反映 As 的生物有效性^[5]. 由于 As^{V} 往往比 As^{III} 更容易吸附到固体表面,因此选择稳定且仅吸附 As^{III} 的吸附材料制备选择性吸附 As^{III} 的 DGT 至关重要.

Bennett et al^[19]用市售的 3-巯基丙基功能化硅胶(Mercapto-silica, MPS)开发一种能够选择性测量 As^{III} 的新型 DGT 并对其性能进行测试. 测试结果表明, Mercapto-silica DGT 可在 pH 3.5~8.5、离子强度 $0.0001\sim 0.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ 的环境下使用而不被干扰. 同时验证 Mercapto-silica DGT 可以在海水环境介质下使用而不受影响,避免了传统采样方法中样品的高盐背景对 ICP-MS 测量 As 时产生的干扰. 此外, Mercapto-silica DGT 可和吸附胶材料为团聚纳米晶二氧化钛粉制成的 DGT(Metsorb DGT, 可同时吸附 As^{III} 和 As^{V} , 即总无机砷)同时部署^[14], 利用差分法可同时获得环境中 As^{III} 和 As^{V} 浓度. Mercapto-silica DGT 对 As^{III} 具有良好的选择性, 将其放置到 MMA 和 DMA 存在的环境中未发现 Mercapto-silica DGT 对 MMA 和 DMA 的吸附. 然而, 测量总无机砷的 Metsorb DGT 暴露在 MMA 和 DMA 溶液中, MMA 和 DMA 在胶中的积累分别为 98.8% 和 37.0%. 如果环境中存在有机砷, 则

表 1 不同选择性吸附胶

Table 1 Published selective binding gels for DGT technique

吸附胶材料	测量形态	适用 pH	适用离子强度	参考文献
Mercapto-silica/3-巯基丙基功能化硅胶	As ^{III}	3.5~8.5	0.01~750 mmol·L ⁻¹	Bennett et al ^[19]
NMDG/N-甲基-D-葡萄糖胺	Cr ^{VI}	3.2~10.1	0.1~50 mmol·L ⁻¹	Pan et al ^[20]
Chelex-100/弱阳性螯合树脂	Cr ^{III}	3~5	—	Ernstberger et al ^[21]
PQAS/聚季铵盐	Cr ^{VI}	3~12	1~1000 mmol·L ⁻¹	Chen et al ^[22]
ZrO-Chelex/氧化锆和 Chelex 混合材料	Cr ^{VI}	5~9	2~750 mmol·L ⁻¹	Wang et al ^[23]
Metsorb/团聚纳米晶二氧化钛粉	Se ^{IV}	3.5~8.5	0.01~750 mmol·L ⁻¹	Bennett et al ^[14]
SBA/巯基氨基双官能化 SBA-15 介孔纳米粒子	Se ^{IV}	3.6~8	0.1~200 mmol·L ⁻¹	Shi et al ^[24]
Mercapto-silica/3-巯基丙基功能化硅胶	Sb ^{III}	3~8	1~700 mmol·L ⁻¹	Fan et al ^[25]
MSBA/巯基官能化介孔二氧化硅	Sb ^{III}	4~9	0.1~200 mmol·L ⁻¹	Fang et al ^[26]
AgI/碘化银沉淀	S ^{-II}	—	—	Teasdale et al ^[27]
Mercapto-silica/3-巯基丙基功能化硅胶	MeHg	3~9	—	Clarisse et al ^[28]
Mercapto-silica/3-巯基丙基功能化硅胶/LC-ICP-MS	CH ₃ Hg, Hg ^{II}	—	—	Hong et al ^[29]
Mercapto-silica/3-巯基丙基功能化硅胶/LC/CV-AFS	Hg ^{II} , CH ₃ Hg, C ₂ H ₅ Hg, C ₆ H ₅ Hg	—	—	Pelcova et al ^[30]
SH-CNP/硫醇修饰的碳纳米粒子	Hg ^{II}	3~7	—	Wu et al ^[31]

Metsorb 会高估总无机砷的浓度. 因此在使用 Mercapto-silica 和 Metsorb 同时测量并利用差分法计算 As^V 浓度时, 可能会高估 As^V 的浓度, 高估程度取决于环境中有机砷的占比.

1.2 Sb Sb 的毒性也很大程度上取决于其价态, Sb^{III} 和 Sb^V 是环境中 Sb 的主要存在形态, 它们可被植物吸收, 通过食物链对人体健康造成不良影响^[32]. Sb^{III} 的急性毒性要比 Sb^V 高十倍左右, 对生物体构成更大的风险^[3-4].

Fan et al^[25] 首次使用 3-甲基苯丙胺官能化的二氧化硅制备的 Sb^{III} 选择性吸附 DGT 测量了废水和淡水中的 Sb^{III}, 但该方法需要复杂的洗脱程序, 且尚未在海水中进行测试. Bennett et al^[33] 随后测试了 Mercapto-silica DGT 在海水基质和高浓度的碳酸氢盐中对 Sb^{III} 的吸附性能, 结果显示在 0.001~15 mmol·L⁻¹ 的碳酸氢根离子浓度环境下, Mercapto-silica DGT 仍能保持较好的吸附性能, 其测量值与溶液实际浓度的比值稳定在 0.95~1.15 之间. 该 DGT 与 1.1 部分介绍的选择性测量 As^{III} 属于同一种 DGT, 因此可用该 DGT 对环境中的 As^{III} 和 Sb^{III} 同时进行监测. 市售的 Mercapto-silica 树脂材料尺寸为 200~400 目, 且颗粒较硬, Mercapto-silica 树脂制成的吸附胶柔软性与均匀性较差. 然而随着对土壤和沉积物亚

毫米尺度的区域实现待测离子生物利用性可视化研究的需求日益升高, 对土壤及沉积物孔隙水中化学元素的二维高分辨测量技术的开发也越发重要. 因此为达到高分辨率测量, 不仅需要吸附层有效吸附目标物, 而且要求吸附材料能够均匀分布在凝胶中, Mercapto-silica DGT 稍逊色的胶柔软性与材料分布无法达到完全均匀的需求, 限制了其在二维高分辨测量上的应用. 在这一基础上, Fang et al^[26] 提出一种用巯基改性的通过水合法将巯基负载到介孔纳米材料中一步合成纳米粒子 (MSBA) 结合的凝胶作为吸附层, 其具有的高均匀性且仅对 Sb^{III} 有选择性吸附, 使 MSBA-DGT 能够应用于水稻根系的二维成像, 以研究水稻根系的 Sb^{III} 分布特征及反应机制. MSBA-DGT 能在 pH 为 3~9 以及离子强度 0.1~200 mmol·L⁻¹ 的范围内使用, 将 MSBA-DGT 部署在含有 Sb^V 的溶液中 24 h 后仅吸附不到 5% 的 Sb^V, 而部署在 Sb^{III} 溶液中 2 h 则能吸附超过 95% 的 Sb^{III}, 证明了 MSBA-DGT 对 Sb^{III} 优良的选择能力.

1.3 Se 在大多数自然环境中, Se 主要以无机形式存在, 主要包括 Se^{IV}、Se^{VI}、元素 Se (Se⁰) 和硒化物 (通常为 H₂Se)^[6-7].

二氧化钛是一种团聚的纳米晶体粉末, 粒径为 50 μm, 其对无机砷以及 Se^{IV} 有很强的亲和性,

常被用于水处理中除砷。最早的选择性测量 Se 的 DGT 技术是 Bennett et al^[14]开发的,他们使用二氧化钛(Metsorb)制作吸附胶,可在 pH 3.5~8.5、离子强度 0.1~750 mmol·L⁻¹ 环境范围内对溶解的 Se^Ⅳ 进行选择性测量。Metsorb-DGT 对 Se^Ⅳ 有良好的吸附能力,可吸附 96.5% 左右的 Se^Ⅳ,但该吸附胶也能吸附小部分 Se^Ⅵ (19.3%),在浓度比 Se^Ⅳ/Se^Ⅵ 高的情况下能准确选择性测量 Se^Ⅳ,但在实际使用中由于对 Se^Ⅵ 的少量吸附,可能会高估 Se^Ⅳ 的浓度^[34]。Shi et al^[24]合成了一种新型的巯基氨基双官能化 SBA-15 介孔二氧化硅纳米颗粒材料,先通过水合法将巯基负载到 SBA 材料上,再将氨基嫁接到负载了巯基的 SBA 材料上,合成双官能化 SBA 介孔纳米材料。该材料具有较大的表面积和孔径,表现出对金属阳离子和阴离子出色的结合能力。Shi et al^[24]以 SBA 材料制作选择性吸附 Se^Ⅳ 的吸附凝胶,并开发了选择性测量 Se^Ⅳ 的新型 DGT 技术。SBA-DGT 拥有较好的选择性,在 50 μg·L⁻¹ 的 Se^Ⅳ 溶液中布置 72 h 后几乎不吸附 Se^Ⅵ,克服了 Metsorb-DGT 会部分吸附 Se^Ⅵ 的缺点。SBA-DGT 能在 pH 3.6~8、离子强度 0.1~200 mmol·L⁻¹ 环境下使用,可在大多数天然水域中部署。同时,SBA 纳米材料因颗粒小,制成胶后十分均匀,能二维亚毫米分辨率测量水稻根系中 Se^Ⅳ 的浓度分布。

1.4 Hg 所有 Hg 化合物对人类和动物都是有毒的。Hg 在水环境中通常以无机形式存在,如 Hg^Ⅱ。在厌氧环境中,无机汞可被微生物转化为甲基汞。汞的有机形式,特别是单甲基汞(MeHg)和二甲基汞(DMHg),毒性最强。

Wu et al^[31]利用硫醇改性碳纳米粒子(SH-CNP)悬浮液作为 DGT 的液体结合相,将醋酸纤维素膜作为扩散膜来测定 Hg^Ⅱ。Clarisse and Hintelmann^[28]使用 3-巯基丙基功能化硅胶(Mercapto-silica)作为吸附剂,对甲基汞进行预浓缩测量,其方法的检测限为 1 pg MeHg,对应于在甲基汞浓度为约 30 pg·L⁻¹ 的水体环境中布置 24 h 的积累量,因此通过延长部署时间可测量更低的 MeHg 浓度。但 Clarisse et al 未对其他汞形态进行检测,在自然水体中 Mercapto-silica DGT 可能会因为吸附其他形态的 Hg 而高估 MeHg 的实际

浓度。同时,早期的关于 MeHg 测量的研究发现聚丙烯酰胺扩散胶会对 MeHg 有较强的吸附,会影响吸附层最终的吸附量,Gao et al^[35]使用琼脂(AG)扩散胶进行实验,结果表明 AG 胶对 MeHg 离子的吸附性较弱,可以认为 AG 胶作为扩散胶使用比聚丙烯酰胺的效果更好。Hong et al^[29]将 DGT 技术与离子色谱-电感耦合等离子质谱仪(IC-ICP-MS)联用,用于原位监测 CH₃Hg 和 Hg^Ⅱ。该方法首先通过 Mercapto-silica DGT 吸附环境中的 CH₃Hg 和 Hg^Ⅱ,再采用离子色谱仪中的阳离子交换柱分离这两种形态 Hg 并由 ICP-MS 进行测量,在为期 72 h 的部署下,该方法对 CH₃Hg 和 Hg^Ⅱ 的检测限分别为 0.1 和 0.7 ng·L⁻¹。Pelcová et al^[30]使用 DGT、液相色谱(LC)和冷蒸汽原子荧光光谱(CV-AFS)联用技术,可同时测定四种汞(Hg^Ⅱ、CH₃Hg、乙基汞(C₂⁺H₅Hg)和苯汞(C₆⁺H₅Hg)),在为期 24 h 的部署下这种方法测量 CH₃Hg、Hg^Ⅱ、C₂⁺H₅Hg、C₆⁺H₅Hg 的最低检测限分别为 38,13,34,30 ng·L⁻¹。

1.5 Cr 土壤和水生环境中 Cr 主要以两种无机氧化态(Cr^Ⅲ、Cr^Ⅵ)存在,Cr^Ⅵ 为可溶性氧化剂(HCrO₄⁻或CrO₄²⁻),具有高流动性和毒性,可自由进入生物细胞对人类造成致癌风险;而 Cr^Ⅲ 比 Cr^Ⅵ 溶解度低,是人类和动物所需的基本微量元素^[1]。因此总 Cr 不能有效反映真正的生态健康风险。

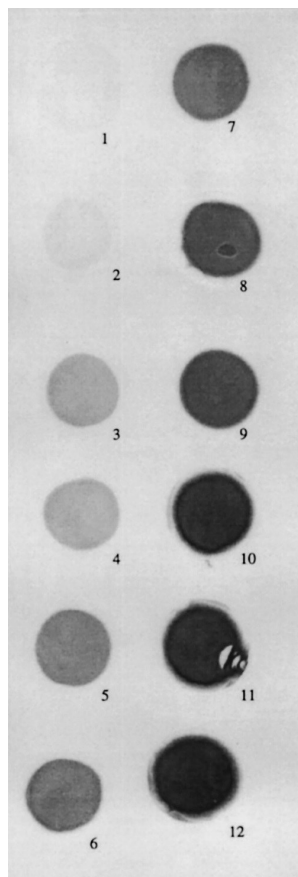
Ernstberger et al^[21]首次使用弱阳离子螯合树脂 Chelex-100 DGT-DET(一种基于扩散平衡的原位技术)联合技术同时测量溶液中的 Cr^Ⅲ 和 Cr^Ⅵ,该技术是通过 Chelex 阳离子树脂选择性吸附具有阳离子性质的 Cr^Ⅲ,而 Cr^Ⅵ 则利用 DET 的扩散平衡方法测量,即存在于扩散凝胶层中的 Cr^Ⅵ 与溶液中的 Cr^Ⅵ 的浓度达到平衡,通过测量扩散凝胶层中 Cr^Ⅵ 浓度就可获得溶液中 Cr^Ⅵ 浓度。在仪器分析时,通过将扩散凝胶层与吸附树脂凝胶层物理分离,便可以达到简单分离 Cr^Ⅲ 和 Cr^Ⅵ 的目的。但 DET 的方法不能准确地测量 Cr^Ⅵ 的浓度,DET 扩散胶中的 Cr^Ⅵ 会通过横向扩散导致浓度发生变化,此外,不能保证 Chelex-100 吸附树脂能够将扩散胶中的 Cr^Ⅲ 完全吸附,残留的 Cr^Ⅲ 会使 DET 测量 Cr^Ⅵ 的结果高估于实际值。聚季铵盐(PQAS)是一种水溶性阳离子聚合物,能与水溶

液中的阴离子发生相互作用. Chen et al^[22]开发了一种以 PQAS 为结合剂的选择性测量 Cr^{VI} 的新型 DGT, 其拥有宽 pH(3~12) 测量范围且不受离子强度的影响 ($1 \sim 1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 也能适用于工业废水的极端环境, 但因其扩散层使用的是透析膜, 使得元素通过扩散膜的速度很慢, 因此需要更长的部署时间才能获得足够的灵敏度. N-甲基-葡萄糖胺(NMDG)树脂是由叔氨基和山梨糖醇组成, 对砷酸根和含氧阴离子有较高的亲和力, 但很少有研究报道其对 Cr^{VI} 的吸附能力. Pan et al^[20]将 N-甲基-D-葡萄糖胺固定在聚(乙烯基苄基氯化铵)珠子上合成选择性吸附树脂, 首次开发了以 NMDG 为吸附凝胶以选择性吸附 Cr^{VI} 的新型 DGT, 并测试了 NMDG-DGT 对 Cr 的选择性吸附性能, 结果表明 NMDG-DGT 对 Cr^{III} 的累积量可忽略不计 ($< 5\%$). NMDG-DGT 拥有较高的吸附容量, 能在 pH 3~10 的范围内使用, 即使将其部署在环境中 72 h, 也能很好地监测 Cr^{VI} 的浓度.

1.6 S 沉积物或土壤孔隙水中硫化物的浓度是重金属浓度及毒性的重要影响因素之一, 可为重金属的生物地球化学循环规律研究提供重要的信息^[36-37], 因而在此简要介绍 S^{II} 选择性 DGT. Teasdale et al^[27]开发的 AgI-DGT 是最早且被应用最多的测量 S^{II} 的 DGT 技术. 外界水溶液中的硫化物通过聚丙烯酰胺水凝胶扩散到吸附膜上, 与吸附膜中的 AgI 发生反应, 生成黑色的 Ag_2S 沉淀(图 1), 通过计算机成像密度测定(CID)的方法计算灰度值可得到硫化物的浓度.

2 DGT 选择性吸附胶的应用

2.1 沉积物中的应用 沉积物作为金属和非金属的汇, 具有极其重要的作用. 沉积物是复杂的非均质环境, 金属的生物地球化学循环可在毫米尺度上发生变化, 特别是在沉积物和水的交界处(SWI)^[38]. 例如, 氧气在富含有机物的湿地沉积物中的渗透通常只有几毫米. 因此, 要精确地研究某一元素形态在该微界面处的迁移与变化, 需要采用对氧化还原环境干扰最小的原位分析方式来进行检测. 选择性吸附胶的开发使得 DGT 可以原位分析毫米级的孔隙水溶质分布.



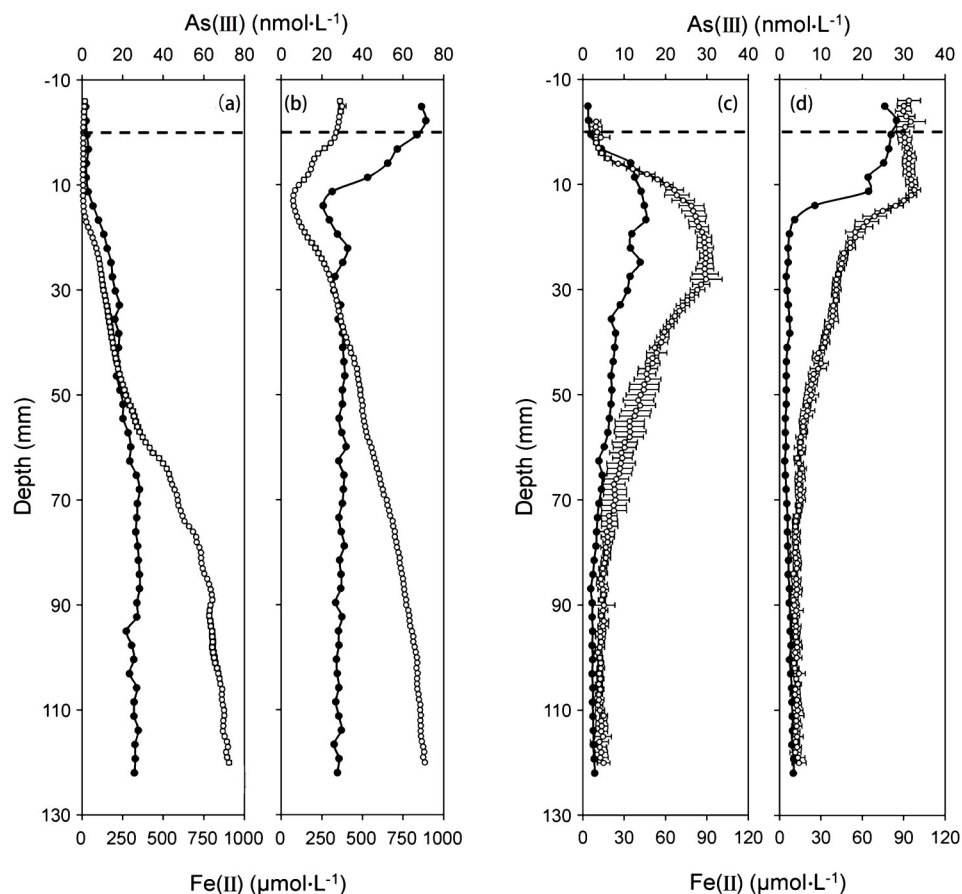
(1) 0.0, (2) 3.0, (3) 6.4, (4) 10.7, (5) 17.0, (6) 21.3, (7) 27.7, (8) 2.5, (9) 63.6, (10) 95.2, (11) 147, (12) 209 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 1 12 种 AgI 结合凝胶暴露于不同浓度的硫化物溶液中所获取的成像效果^[27]

Fig. 1 Scanned images of 12 kinds of AgI binding gels exposed to various concentrations of sulfide^[27]

2.1.1 As 形态选择性吸附 DGT 在沉积物的应用

Bennett et al^[39]使用选择性吸附 As^{III} 的 Mercapto-silica DGT 与 DET 技术结合, 分别测量了淡水和河口沉积物中的 As^{III} 和 Fe^{II} , 研究了 Fe^{III} 氢氧化物矿物还原溶解与 As 迁移转换之间的关系. 如图 2 所示, As^{III} 和 Fe^{II} 的共分布清晰地揭示了沉积物中 As-Fe 耦合转化过程. 随后, Arsic et al^[40]又使用 Mercapto-silica DGT 同时测量了 As^{III} 和 Sb^{III} 在沉积物中的分布, 并结合比色 DET 方法测量 Fe^{II} , 研究比较了 Sb, As, Fe 在 SWI 中的迁移释放, 结果表明在缺氧条件下释放 Fe^{II} 的同时, As^{III} 和 As^{V} 也从沉积物里被释放到孔隙水中, As 的迁移与 Fe^{III} 氢氧化物还原溶解存在耦合关系; 而 Sb^{III} 和 Sb^{V} 则在氧化环境下才会被释放到孔隙水中, Sb 和 Fe^{III} 氢氧化物的还原是脱耦的. 沉积物



(a) freshwater control, (b) freshwater treatment, (c) estuarine control, and (d) estuarine treatment

图2 缺氧条件下孔隙水中 Fe^{II} (○)和 As^{III} (●)浓度的共分布曲线,分别通过比色DET和mercapto-silica DGT在以上条件进行了测量^[39]

Fig. 2 Co-distributed profiles of porewater Fe^{II} (○) and As^{III} (●) concentrations during anoxia, measured by colorimetric-DET and mercapto-silica DGT respectively for the above mesocosms^[39]

中元素的一维高分辨分布的呈现与比较很好地还原了沉积物中元素的迁移和形态的转化过程,证明了能够原位选择性吸附目标元素的DGT方法在研究元素的生物地球化学循环中的优势。

2.1.2 Cr形态选择性吸附胶在沉积物中的应用 选择性吸附 Cr^{VI} 的DGT吸附技术也被广泛用于研究沉积物中 Cr^{VI} 的迁移规律。Fan et al^[41]研究了富营养化湖泊沉积物中Cr的迁移机理,在中国太湖每月进行采样,发现在冬季(1月)和夏季(7月)时上覆水中 Cr^{VI} 的浓度均超过了饮用水和渔业水质的标准。Fan et al^[41]对DGT测量数据进行分析,推测夏季(7月)在厌氧沉积物中检测到的高浓度可溶性Cr($134.04 \pm 7.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)主要是由于 Cr^{III} 与溶解性有机物络合所致;而在冬季(1月)

好氧沉积物中的高浓度可溶性Cr($97.55 \pm 9.65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 Cr^{VI} ($25.83 \pm 1.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)主要是由于 Cr^{III} 的再氧化引起的。

2.1.3 S选择性吸附胶在沉积物中的应用 金属硫化物在沉积物中部分区域的形成通常被认为是一个重要的沉积过程,因此大量的研究使用AgI-DGT对 S^{2-} 进行了原位测量与分析,以探究 S^{2-} 在其他元素的生物地球化学循环中所起的作用^[42-46]。Kankanmge et al^[44]结合AgI-DGT和DET技术分别测量了 S^{2-} 和 Fe^{II} 在沉积物中的二维分布(图3)。 S^{2-} 和 Fe^{II} 的二维分布都明显具有高度异质性。而传统抓取沉积物样品并离心获取孔隙水的方法会对元素分布信息造成破坏,难以还原呈现真实的元素分布信息。AgI-DGT的计算

机成像密度测定方法可以很好地对沉积物中的 S^{2-} 分布进行定量成像. 但该 AgI-DGT 方法也存在一定的缺陷: 在插入 DGT 时可能会发生沉积物的“涂抹”(表面沉积物被拖入较深的区域), 并影响测量的分布^[47-48]. 例如, 富含 Fe^{III} 的表面沉积

物被涂抹至较深的区域, 这将会降低 Fe^{II} 的浓度, 并造成“热点”的形成. 此外, 沉积物中的氧化还原过程往往以高速率发生, 但 DGT 测量的元素浓度为部署时间内测得的平均浓度, 因此测得的硫化物浓度 (C_{Dgt}) 可能低于实际孔隙水浓度^[49-51].

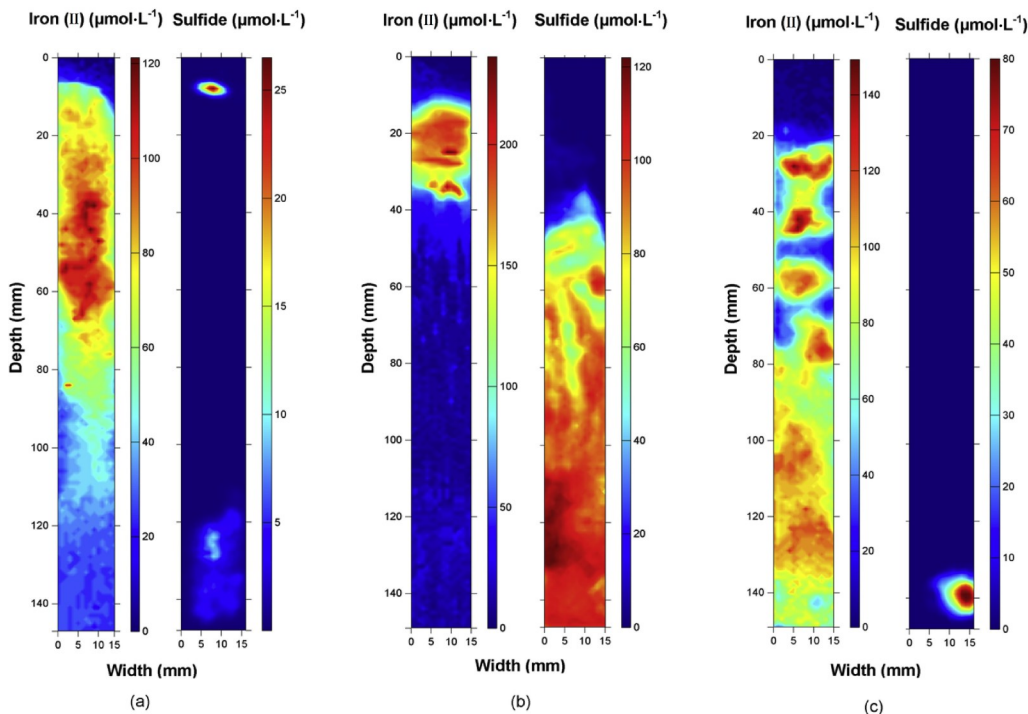


图 3 (a)Coombabah 湖的沉积物、(b)Loders 河的沉积物和 (c)Saltwater 河的沉积物中 Fe^{II} 和硫化物的二维共分布^[44]

Fig. 3 Two-dimensional co-distributions of iron(II) and sulfide from (a) Coombabah Lake sediment, (b) Loders Creek sediment and (c) Saltwater Creek sediment^[44]

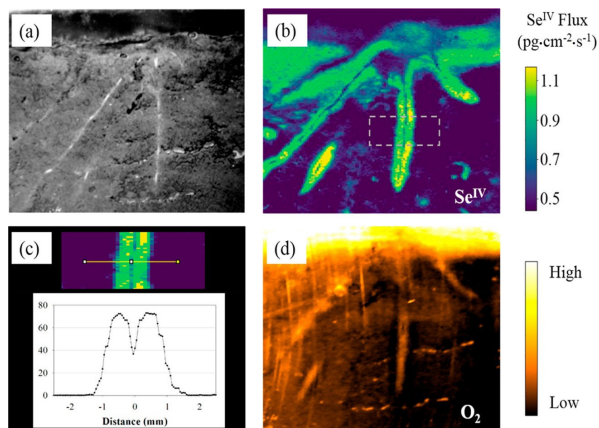
2.2 土壤中的应用 不同的重金属形态对生物体的毒害作用不同, 测量污染物的总浓度很少反映真正的毒性和风险, 因此, 测量土壤中的重金属浓度时常考虑测量重金属有效形态以反映该重金属的生物有效性浓度. 此外, 土壤体系非常复杂, 其中植物根系-土壤的相互作用会引起环境介质参数的变化. 例如, 植物根系的分泌物会对根系土壤 pH 进行调节, 根系泌氧作用也会影响根系微界面区域中元素的氧化还原状态. 有研究发现, 水稻根系由于泌氧作用会形成铁膜, 影响土壤实际的氧化还原过程. 同时, 植物根系对重金属元素的吸收也会影响根系非根系土壤环境中重金属浓度的改变. 因此, 可原位选择性测量金属元素形态的 DGT 技术能够很好地解决传统异位测量对土壤-植物体系造成的破坏而无法获取土壤-

植物体系中元素分布的真实信息等问题. 选择性吸附金属形态的 DGT 技术通常与平板光极联用, 来获取土壤中植物根系非根系区域中元素与 pH, O_2 等环境参数的二维分布信息^[52-55].

2.2.1 Hg 形态选择性吸附胶在土壤中的应用 Turull et al^[56] 使用 Mercapto-silica-DGT 测量土壤中无机 Hg 的浓度, 并测量了生菜叶与根部中的 Hg 浓度, 评估 Hg 从土壤到植物的转移. 通过将 DGT 测量获得的土壤中的 Hg 浓度与生菜根部中的 Hg 浓度对比, 其差异值仅为 18% (在对照土壤中) 和 2% (农业土壤中), 证实 DGT 技术可以较好地预测植物对土壤中的重金属的生物利用率.

2.2.2 Se 形态选择性吸附胶在土壤中的应用 Shi et al^[24] 研发的可选择性吸附 Se^{IV} 的 SBA-DGT

在测量根系区域 Se^{IV} 的二维分布有优异的表现,其测得的 Se^{IV} 和 O_2 在根系中的共分布如图4所示. SBA-DGT 测量的二维图能清晰地呈现 Se^{IV} 在根系及非根系区域的分布,可以看出 Se^{IV} 在根系 2 mm 以内富集.



(a) photograph of rice root grown in Se-contaminated soil, (b) visualization of Se^{IV} around a set of rice roots. The outlined position of root that is featured in (c) is indicated by gray dash markings, (c) Se^{IV} species in the soil solution with distance from the root zone, (d) oxygen distribution imaged by an O_2 planar optode sensor

图4 Se^{IV} 和 O_2 在水稻根系周围的二维分布^[24]

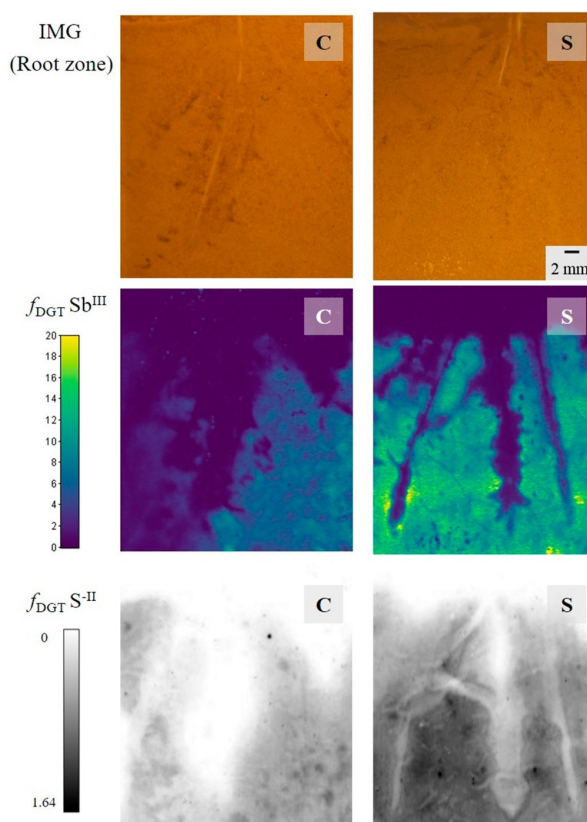
Fig. 4 Two-dimensional representation of Se^{IV} and O_2 around a set of rice root^[24]

2.2.3 Sb 形态选择性吸附胶在土壤中的应用

Fang et al.^[26] 将新合成的 MSBA-DGT 与 AgI 结合使用,同时测量水稻根系区域 Sb^{III} 的浓度和硫化物通量,其结果如图5所示. 结果表明,硫处理后的土壤处理组中的硫化物的活性浓度较高,这是因为硫酸盐被还原为负二价的硫化物,此外,硫的添加会提升土壤中 Sb^{III} 的浓度.

3 结 论

近年来,DGT 技术不断发展,开发出可选择性测量元素的不同形态的选择性吸附新型 DGT. 选择性吸附不同形态的新型 DGT 技术可以原位测定环境介质中目标元素的形态信息,从而更好地模拟及呈现土壤或沉积物中重金属的形态浓度及分布信息,并对土壤和沉积物中重金属进行高分辨测量的需求. 而双官能团 SBA 纳米材料颗粒极细,制成胶后材料能均匀分布,但双官能团 SBA 纳米材料的制作过程相对较复杂,且一次合



Sb^{III} and S^{II} are shown as DGT-measured metal fluxes, $f_{\text{DGT}} (\text{Sb}^{\text{III}}, \text{pg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}; \text{S}^{\text{II}}, \text{nmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$

图5 在空白土壤(C)和 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 硫(S)处理过的土壤中种植的稻根照片(上). 通过 MSBA-DGT(中)和 AgI-DGT(下)分别进行 24 h 部署后,水稻根际中的 Sb^{III} 和溶解的硫化物的高分辨率二维分布图^[26]

Fig. 5 Photograph of rice root after planting in the blank soil (C) and the soil treated with $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sulfur (S) (top). High-resolution 2D profiles of Sb^{III} and dissolved sulfide in the rhizosphere of rice obtained by MSBA-DGT (middle) and AgI-DGT (bottom) for 24 h deployments, respectively^[26]

在选择重金属形态选择性吸附的新型 DGT 吸附树脂的吸附材料时,应当选择能够方便获取或合成、且具有良好的选择性吸附性能的吸附材料. 例如,使用较多的 3-巯基丙基功能化硅胶(可选择性吸附 As^{III} , Sb^{III} , MeHg 等)可直接购买,方便获取,但其颗粒较硬较大,制成胶后凝胶较硬,且颗粒分布不完全均匀,因此难以满足二维高分辨测量的需求. 而双官能团 SBA 纳米材料颗粒极细,制成胶后材料能均匀分布,但双官能团 SBA 纳米材料的制作过程相对较复杂,且一次合

成材料的产量相对较低,合成的材料量少,难以满足对 SBA-DGT 大量使用的需求。同时,要求吸附材料的选择性高,不吸附或几乎不积累非目标形态物质,避免高估待测物的实际浓度。在用吸附材料合成吸附凝胶时,应选择最适宜的制胶方法(有聚丙烯酰胺凝胶、双聚丙烯酰胺凝胶、琼脂糖凝胶等)以保障吸附凝胶不易碎、材料分布均匀等特征,以满足亚毫米尺度的测量需求。

此外,可进一步开发与生态毒理学相关的 DGT 研究手段,将金属形态与生物毒性相结合,原位同步测量形态与生物毒性之间的关系,以便更深入地理解与测量重金属的生物有效性。

参考文献

- [1] Zhitkovich A. Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology*, 2011, 24 (10): 1617—1629.
- [2] Welch C M, Nekrassova O, Compton R G. Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: Reaction mechanism and analytical applications. *Talanta*, 2005, 65 (1): 74—80.
- [3] Okkenhaug G, Zhu Y G, He J W, et al. Antimony (Sb) and arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuangshan, China: Differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in rice. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (6): 3155—3162.
- [4] Krachler M, Emons H, Zheng J. Speciation of antimony for the 21st century: Promises and pitfalls. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2001, 20 (2): 79—90.
- [5] Hughes M F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 2002, 133 (1): 1—16.
- [6] Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. Environmental selenium research: from microscopic processes to global understanding. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (2): 571—579.
- [7] Painter E P. The chemistry and toxicity of selenium compounds, with special reference to the selenium problem. *Chemical Reviews*, 1941, 28 (2): 179—213.
- [8] Companys E, Galceran J, Pinheiro J P, et al. A review on electrochemical methods for trace metal speciation in environmental media. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, 3 (1): 144—162.
- [9] Gao L, Gao B, Xu D Y, et al. DGT: A promising technology for in - situ measurement of metal speciation in the environment. *Science of the Total Environment*, 2020 (715): 136810.
- [10] Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 1995, 67 (19): 3391—3400.
- [11] Garmo Ø A, Røyset O, Steinnes E, et al. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical Chemistry*, 2003, 75 (14): 3573—3580.
- [12] Luo J, Zhang H, Santner J, et al. Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic (V), Selenium (VI), Vanadium (V), and Antimony (V). *Analytical Chemistry*, 2010, 82 (21): 8903—8909.
- [13] Davison W, Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 1994, 367 (6463): 546—548.
- [14] Bennett W W, Teasdale P R, Panther J G, et al. New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium (IV) using a titanium dioxide based adsorbent. *Analytical Chemistry*, 2010, 82 (17): 7401—7407.
- [15] Sun Q, Chen J, Zhang H, et al. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. *Analytical Chemistry*, 2014, 86 (6): 3060—3067.
- [16] 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. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 622 (1—2): 133—142.
- [17] Tan F, Jiang X, Qiao X L, et al. Development of cerium oxide-based diffusive gradients in thin films technique for in - situ measurement of dissolved inorganic arsenic in waters. *Analytica Chimica Acta*, 2019(1052): 65—72.
- [18] Li K X, Liu Z D, Shi X Y, et al. Novel in situ method based on diffusive gradients in thin - films with lanthanum oxide nanoparticles for measuring As, Sb, and V in waters. *Journal of Hazardous Materials*, 2020 (383): 121196.

- [19] Bennett W W, Teasdale P R, Panther J G, et al. Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films; Selective binding of As^{III} by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel. *Analytical Chemistry*, 2011, 83 (21): 8293—8299.
- [20] Pan Y, Guan D X, Zhao D, et al. Novel speciation method based on diffusive gradients in thin-films for in situ measurement of Cr^{VI} in aquatic systems. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (24): 14267—14273.
- [21] Ernstberger H, Zhang H, Davison W. Determination of chromium speciation in natural systems using DGT. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 373 (8): 873—879.
- [22] Chen H, Zhang Y Y, Zhong K L, et al. Selective sampling and measurement of $\text{Cr}(\text{VI})$ in water with polyquaternary ammonium salt as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2014 (271): 160—165.
- [23] Wang Y, Ding S M, Shi L, et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO -Chelex mixed binding layer. *Analytica Chimica Acta*, 2017 (972): 1—11.
- [24] Shi X Y, Fang W, Tang N, et al. In situ selective measurement of Se^{IV} in waters and soils; Diffusive gradients in thin-films with Bi-functionalized silica nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (24): 14140—14148.
- [25] Fan H T, Liu A J, Jiang B, et al. Sampling of dissolved inorganic Sb^{III} by mercapto-functionalized silica-based diffusive gradients in thin-film technique. *RSC Advances*, 2016, 6 (4): 2624—2631.
- [26] Fang W, Shi X Y, Yang D X, et al. In situ selective measurement based on diffusive gradients in thin films technique with mercapto-functionalized mesoporous silica for high-resolution imaging of Sb^{III} in Soil. *Analytical Chemistry*, 2020, 92 (5): 3581—3588.
- [27] Teasdale P R, Hayward S, Davison W. In situ, high-resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films with computer-imaging densitometry. *Analytical Chemistry*, 1999, 71 (11): 2186—2191.
- [28] Clarisse O, Hintelmann H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8 (12): 1242—1247.
- [29] Hong Y S, Rifkin E, Bouwer E J. Combination of diffusive gradient in a thin film probe and IC-ICP-MS for the simultaneous determination of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} in oxic water. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (15): 6429—6436.
- [30] Pelcová P, Dočekalová H, Kleckerová A. Determination of mercury species by the diffusive gradient in thin film technique and liquid chromatography: Atomic fluorescence spectrometry after microwave extraction. *Analytica Chimica Acta*, 2015 (866): 21—26.
- [31] Wu T X, Wang G Z, Zhang Y X, et al. Determination of mercury in aquatic systems by DGT device using thiol-modified carbon nanoparticle suspension as the liquid binding phase. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41 (18): 10305—10311.
- [32] Pierart A, Shahid M, Séjalon-Delmas N, et al. Antimony bioavailability: knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. *Journal of Hazardous Materials*, 2015 (289): 219—234.
- [33] Bennett W W, Arsic M, Welsh D T, et al. In situ speciation of dissolved inorganic antimony in surface waters and sediment porewaters: Development of a thiol-based diffusive gradients in thin films technique for Sb^{III} . *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, 18 (8): 992—998.
- [34] Price H L, Teasdale P R, Jolley D F. An evaluation of ferrihydrite- and MetsorbTM-DGT techniques for measuring oxyanion species (As , Se , V , P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients. *Analytica Chimica Acta*, 2013 (803): 56—65.
- [35] Gao Y, De Craemer S, Baeyens W. A novel method for the determination of dissolved methylmercury concentrations using diffusive gradients in thin films technique. *Talanta*, 2014 (120): 470—474.
- [36] Carlson A R, Phipps G L, Mattson V R, et al. The role of acid-volatile sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in fresh-water sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1991, 10 (10): 1309—1319.
- [37] Ankley G T, Phipps G L, Leonard E N, et al. Acid-volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1991, 10 (10): 1299—1307.

- [38] Widerlund A, Davison W. Size and density distribution of sulfide-producing microniches in lake sediments. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (23):8044—8049.
- [39] Bennett W W, Teasdale P R, Panther J G, et al. Investigating arsenic speciation and mobilization in sediments with DGT and DET: A mesocosm evaluation of oxic-anoxic transitions. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (7):3981—3989.
- [40] Arsic M, Teasdale P R, Welsh D T, et al. Diffusive gradients in thin films reveals differences in antimony and arsenic mobility in a contaminated wetland sediment during an oxic-anoxic transition. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (3):1118—1127.
- [41] Fan X F, Ding S M, Chen M S, et al. Peak chromium pollution in summer and winter caused by high mobility of chromium in sediment of a eutrophic lake: In situ evidence from high spatiotemporal sampling. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (9):4755—4764.
- [42] Fang W, Williams P N, Fang X, et al. Field-scale heterogeneity and geochemical regulation of arsenic, iron, lead, and sulfur bioavailability in paddy soil. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (21):12098—12107.
- [43] Pan F, Liu H T, Guo Z R, et al. Effects of tide and season changes on the iron-sulfur-phosphorus biogeochemistry in sediment porewater of a mangrove coast. *Journal of Hydrology*, 2019 (568):686—702.
- [44] Kankanamge N R, Bennett W W, Teasdale P R, et al. Comparing in situ colorimetric DET and DGT techniques with ex situ core slicing and centrifugation for measuring ferrous iron and dissolved sulfide in coastal sediment pore waters. *Chemosphere*, 2017 (188):119—129.
- [45] Han C N, Qin Y W, Zheng B H, et al. Geochemistry of phosphorus release along transect of sediments from a tributary backwater zone in the Three Gorges Reservoir. *Science of the Total Environment*, 2020 (722):136964.
- [46] Rong N, Lu W Z, Zhang C Y, et al. In situ high-resolution measurement of phosphorus, iron and sulfur by diffusive gradients in thin films in sediments of black-odorous rivers in the Pearl River Delta region, South China. *Environmental Research*, 2020 (189):109918.
- [47] 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (20):4181—4192.
- [48] Stockdale A, Davison W, Zhang H, et al. The association of cobalt with iron and manganese (Oxyhydr) oxides in marine sediment. *Aquatic Geochemistry*, 2010, 16 (4):575—585.
- [49] Zhang H, Davison W, Mortimer R J G, et al. Localised remobilization of metals in a marine sediment. *Science of the Total Environment*, 2002, 296 (1—3):175—187.
- [50] 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62 (16):2757—2770.
- [51] Harper M P, Davison W, Tych W. Estimation of pore water concentrations from DGT profiles: A modelling approach. *Aquatic Geochemistry*, 1999, 5 (4):337—355.
- [52] Williams P N, Santner J, Larsen M, et al. Localized flux maxima of arsenic, lead, and iron around root apices in flooded lowland rice. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (15):8498—8506.
- [53] Christel W, Zhu K, Hoefer C, et al. Spatiotemporal dynamics of phosphorus release, oxygen consumption and greenhouse gas emissions after localised soil amendment with organic fertilisers. *Science of the Total Environment*, 2016 (554—555):119—129.
- [54] Han C, Ren J H, Wang Z D, et al. A novel hybrid sensor for combined imaging of dissolved oxygen and labile phosphorus flux in sediment and water. *Water Research*, 2017 (108):179—188.
- [55] Hoefer C, Santner J, Borisov S M, et al. Integrating chemical imaging of cationic trace metal solutes and pH into a single hydrogel layer. *Analytica Chimica Acta*, 2017 (950):88—97.
- [56] Turull M, Fontàs C, Díez S. Diffusive gradient in thin films with open and restricted gels for predicting mercury uptake by plants. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17 (3):1353—1358.

(责任编辑 杨 贞)