

基于 DGT 技术的土壤铅生物有效性评价研究

代允超^{1,2} 张育林^{1,2} 吕家珑^{1,2}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 农业部植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要: 采集我国 15 个省份的耕作土壤进行盆栽试验,通过外源添加不同浓度梯度的 Pb 并种植小白菜,比较梯度薄膜扩散技术(Diffusive gradients in thin-films, DGT)与传统化学方法(土壤溶液法、EDTA 法、HAc 法、CaCl₂法和全量法)评价土壤中 Pb 生物有效性。简单回归分析表明,各评价方法测定的土壤 Pb 含量与小白菜 Pb 含量都呈显著相关关系,但 DGT 技术相关性($R^2 = 0.97$)最高。通过逐步多元线性回归分析,融合土壤 pH 值、有机碳(OC)含量、阳离子交换量(CEC)、粘粒含量等土壤基本理化性质,建立多元回归模型,结果表明:各传统评价方法融合了 pH 值、OC 含量等土壤性质, R^2 较对应的简单回归分析有所提高,都能用于评价土壤 Pb 的生物有效性,但通过 DGT 技术所构建的模型方程($R^2 = 0.97, p < 0.01$)几乎不受土壤性质的影响,且较传统化学方法相关性更高,因此,DGT 技术是一种可以用于评价土壤中 Pb 生物性的较优方法。

关键词: 小白菜; 铅; 生物有效性; 梯度薄膜扩散技术; 传统化学方法

中图分类号: S132; X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)09-0267-08

Assessment Bioavailability of Lead in Soils Based on Diffusive Gradient in Thin-films Technique

DAI Yunchao^{1,2} ZHANG Yulin^{1,2} LÜ Jialong^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: There is no universally accepted approach for evaluating lead (Pb) bioavailability in soil. The diffusive gradient in thin-films (DGT) technique is a promising tool which has been used for evaluating the bioavailability of heavy metals in water and sediment. The principle of DGT is based on Fick's first law of diffusion. The ability of this technique to estimate Pb bioavailability in soils was compared with the abilities of other traditional chemical extraction techniques (soil solution, ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), acetic acid (HAc), calcium chloride (CaCl₂), and pseudo-total Pb methods) based on a greenhouse experiment using *Brassica chinensis* grown in 15 soils from different provinces of China. In addition, whether these methods were independent of soil properties were assessed. Correlations between the plant and soil Pb concentrations measured with the traditional extraction techniques were dependent on the pH value and organic carbon (OC) content, indicating that these methods were influenced by the soil properties. The regression coefficients (R^2) were increased when these prediction models, including soil properties (pH value and OC) though the stepwise multiple linear regressions compared with simple linear regressions besides DGT method. In contrast, the DGT measurements were independent of the soil properties and showed a higher correlation coefficient compared with that of the traditional techniques. And the prediction model built by DGT ($R^2 = 0.97, p < 0.01$) showed a highest R^2 . Hence, the DGT technique was better and should be preferable for assessing Pb biological effectiveness in different soil types.

Key words: *Brassia chinensis*; lead; bioavailability; diffusive gradients in thin-films; traditional chemical method

收稿日期: 2018-06-23 修回日期: 2018-07-19

基金项目: 农业部公益性行业科研专项(200903015)、“十二五”国家科技支撑计划项目(2015BAD22B02)和陕西省科技创新统筹项目(2016KTZDNY03-01)

作者简介: 代允超(1988—),男,讲师,主要从事土壤环境化学和农业生物环境研究,E-mail: daiyc2018@163.com

通信作者: 吕家珑(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事土壤化学和环境化学研究,E-mail: ljll@nwsuaf.edu.cn

0 引言

近年来,随着工业和经济的快速发展,带来了严重的环境污染问题,土壤重金属污染就是其中之一。土壤铅(Pb)污染因其长期持久性和对生物体的不可逆影响,一直是当前研究的热点之一^[1]。研究表明,Pb单质虽不溶于水,但其化合物溶解性较强,会随着食物链被植物、动物和人体吸收,对生态环境、食品安全和人体健康造成威胁^[2]。为了确保农产品生产的安全性,对土壤中Pb的生物有效性评估尤为重要。目前关于评价土壤中Pb生物有效性的方法有很多,但还没有一种方法被普遍接受和应用。

相关学者在评估土壤中重金属的生物有效性方面也做了很多相关研究,传统的评价重金属的生物有效性方法包括同位素稀释交换法、化学提取法和自由离子活度法等^[3-5]。这些传统方法多是以平衡理论为依据,没能完全考虑重金属离子在植物根-土壤界面处的消耗以及消耗后所诱导的土壤液相-固相间的离子补充^[6],化学提取过程难以避免重金属离子的重新分配和再吸收,这可能导致结果误差^[7]。另外,重金属在土壤中的生物有效性还与其在土壤中存在的形态、土壤性质及作物种类等有关。研究表明,土壤基本理化性质,如pH值、阳离子交换量(CEC)、粘粒含量和有机碳(OC)含量等都会影响植物的重金属吸收^[8-9],当研究重金属在土壤中的生物有效性时,要综合考虑土壤性质对重金属生物有效性的影响。

近年来,梯度薄膜扩散技术(DGT)被引入作为评估土壤中重金属生物有效性的新型技术^[10]。DGT技术的原理是基于菲克第一扩散定律,即在单位时间内通过单位垂直截面积的扩散物质流量与该截面处的物质浓度成正相关关系。DGT技术是一项模拟植物从土壤吸收重金属的过程,并通过连续从土壤中吸收化学物质来评估生物有效性的技术。该技术不仅反映了土壤溶液中的重金属含量,还能反映重金属离子在从土壤固相向土壤液相间的动态供应,从而有效地测定土壤固相中重金属向液相的动态补给的化学过程^[11-12]。DGT技术已经用于评价土壤或沉积物中植物对多种重金属的生物有效性及吸收特性,如评价镉(Cd)、砷(As)在黑麦草、甘蔗中的生物有效性,并取得了不错的效果^[11-16]。但也有学者研究发现,DGT在评价某些植物对某些重金属生物有效性时效果并不好^[17]。小白菜作为我国大量消费的蔬菜,其根系发达且茎部较短,对重金属的吸收转运能力较强^[18],小白菜的安全生产关乎

人类健康,但在用DGT技术对小白菜中Pb的生物有效性评价上还没有相关研究。

基于以上分析,本研究在我国15个省份采集不同理化性质的耕作土壤,外源添加重金属Pb模拟Pb污染土壤,以小白菜为研究对象,通过盆栽试验,比较DGT技术和传统化学方法评价土壤中Pb的生物有效性。首先使用简单回归分析,得出植物Pb含量和各种评价方法测定的土壤Pb含量之间的线性相关关系,但简单回归分析不能反映土壤性质对Pb生物有效性的影响,然后将土壤性质纳入回归分析,通过逐步多元线性回归来探讨,得出小白菜Pb含量与土壤Pb含量、土壤性质之间的相关关系,建立融合土壤基本理化性质的逐步多元回归模型方程,比较各方法评价土壤中Pb生物的有效性,为评价土壤Pb的生物有效性提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

采集我国15个省份理化性质差异较大的土壤,采样深度为0~20 cm,土壤样品风干后过20目尼龙筛,供土壤基本理化性质测定。分析方法参照《土壤农化分析》^[19]。使用湿酸消解法($\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{HClO}_4$)对供试土壤样品进行消解处理,浸提液使用原子吸收分光光度计(Hitachiz-2000型,日本)测量其中的总Pb含量。供试土壤基本理化性质见表1。

1.2 试验布置和样品分析

通过盆栽试验,将外源Pb(硝酸铅 PbNO_3)加入到15个省份的土壤样品中(每盆装2 kg土壤)。根据GB 15618—1995《土壤环境质量标准》^[20]二级土壤标准限定的Pb含量,设置3个Pb处理:CK、T1、T2,外源添加Pb的量分别为0、200、400 mg/kg,每个处理做3次重复,将所有盆栽进行随机排列,并置于自然条件下,老化3个月。在此期间,使用蒸馏水补水,使土壤含水率保持在田间最大持水量的80%。待土壤老化和均一化后,在每盆土壤中加入含有0.30 g N(尿素)、0.10 g P($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)和0.20 g K(K_2SO_4)的基肥。待种子萌发后,根据长势,每盆将幼苗定苗成2株。整个生长期间用去离子水保持土壤含水率在田间最大持水量的80%左右,以保障小白菜的正常生长。

生长60 d后收获小白菜,首先用自来水洗涤植物样品,然后用去离子水洗涤,擦干,称鲜质量。将洗净的植物样品90℃杀青后65℃干燥至恒质量,粉碎,在密封高压系统下用 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 对植物样品进行消化,然后用原子吸收分光光度计测量植物样品

表 1 供试土壤基本理化性质
Tab.1 Basic properties of selected soil

编号	采样点	pH 值	OC	CaCO ₃	CEC 质量	粘粒	氧化铁	氧化铝	Pb 本底值
			质量比/ (g·kg ⁻¹)	质量比/ (g·kg ⁻¹)	摩尔浓度/ (cmol·kg ⁻¹)	质量分数/ %	质量比/ (g·kg ⁻¹)	质量比/ (g·kg ⁻¹)	质量比/ (mg·kg ⁻¹)
A	湖南	4.90	9.00	0	10.85	42.91	1.71	0.11	28.74
B	重庆	5.74	10.14	0	21.34	24.96	2.14	0.08	38.46
C	云南	5.92	19.87	0	11.10	27.52	1.97	0.26	42.51
D	江西	6.01	6.78	0	8.70	36.51	1.76	0.18	34.75
E	安徽	6.25	11.62	0	19.08	16.84	2.34	0.05	30.17
F	黑龙江	6.27	20.70	0	28.59	19.33	1.96	0.09	44.79
G	吉林	6.82	19.05	0	31.11	30.18	1.84	0.19	44.73
H	陕西	7.90	9.56	35.60	22.37	26.01	1.20	0.17	37.40
I	河南	8.07	10.32	27.50	16.01	18.18	0.94	0.15	36.12
J	新疆	8.12	11.27	15.06	25.25	9.57	1.19	0.19	40.87
K	山西	8.24	13.44	25.15	16.80	17.74	1.10	0.15	38.58
L	天津	8.29	12.77	53.57	24.67	7.59	1.60	0.16	39.75
M	甘肃	8.37	11.18	38.51	11.23	6.66	1.67	0.13	36.86
N	山东	8.65	6.87	31.69	13.09	17.11	0.92	0.16	36.02
O	内蒙古	8.80	9.45	11.51	11.61	10.51	0.72	0.19	40.80

注:土壤编号以 pH 值为序。

中的总 Pb 含量。并将收获小白菜后的土壤进行收集、风干,过 2 mm 尼龙筛,用于测定土壤各形态的 Pb 含量。

1.3 土壤中有效态 Pb 的测定方法

1.3.1 DGT 提取法

DGT 装置购自维申有限责任公司(中国南京),并按照标准程序操作^[21]。先将 50 g 过 2 mm 筛的风干土壤放入塑料盒中,加水使其保持最大持水量(MWHC)的 60% 条件下 48 h,然后在保持 80% MWHC 的条件下保持 24 h,使土壤呈黏糊状且表面光滑。然后,将 DGT 装置经轻地压入土壤表面,确保 DGT 滤膜与土壤充分接触。在 DGT 浸提期间使温度保持在(20±1)℃。放置 24 h 后,从土壤样品中回收所有 DGT 装置,用蒸馏水洗涤以除去粘附在装置上的土壤颗粒,并将装置拆分。将吸附胶用 1 mL 1 mol/L 硝酸洗脱 24 h,稀释待测。使用原子吸收分光光度计测量洗脱液中的 Pb 含量。

1.3.2 土壤溶液法和一步提取法

土壤溶液 Pb 浓度根据传统的离心法测定,在回收 DGT 装置后,将土壤转移到 50 mL 聚乙烯试管中并离心(5 000 r/min,15 min)以提取土壤溶液^[22],供测试使用。

3 种传统的一步提取法使用的浸提剂分别为提取物包括 0.05 mol/L 的 EDTA、0.01 mol/L 的 CaCl₂ 和 0.11 mol/L 的 HAc,操作步骤:①EDTA,称取土壤 2.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 0.05 mol/L 的 EDTA 浸提剂,振荡 2 h,过滤^[22]。②HAc,称取土壤

0.5 g 于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 0.11 mol/L 的 HAc,振荡 16 h,过滤^[23]。③CaCl₂,称取土壤 2.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 0.01 mol/L 的 CaCl₂,振荡 3 h,过滤^[24]。所有浸提液中 Pb 含量通过原子吸收分光光度计测定。

1.4 统计分析

DGT 测量的 Pb 质量比为^[12]

$$C_{DGT} = M\Delta g / (DA t) \tag{1}$$

式中 C_{DGT} ——DGT 法测定的 Pb 质量比,mg/kg
 M ——浸提时间内 Pb 的累积质量,μg
 Δg ——扩散层的厚度,cm
 D ——扩散层中 Pb 的扩散系数,cm²/s
 A ——DGT 吸附窗口的面积,cm²
 t ——DGT 浸提时间,s

运用 Excel 2003 进行数据分析和图表绘制,采用 SPSS 23.0 软件进行差异显著性分析和 Pearson 相关性分析。

2 结果与分析

2.1 外源 Pb 对小白菜生物量的影响

供试土壤性质变化差异很大,其中 pH 值范围为 4.90~8.80,阳离子交换量质量摩尔浓度范围为 8.70~31.11 cmol/kg,OC 质量比范围为 6.78~20.70 g/kg,碳酸钙质量比范围为 0~53.57 g/kg,粘粒质量分数范围为 6.66%~42.91%。由图 1(图中不同土壤各处理间的相同小写字母表示在 0.05 水平下差异不显著,不同小写字母表示在 0.05 水平下

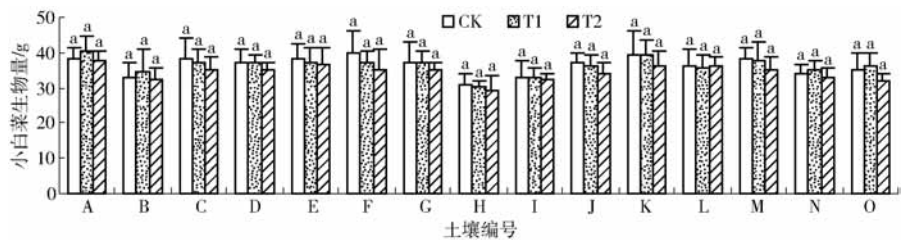


图1 15种不同土壤中小白菜生物量的比较

Fig. 1 Comparison of plant biomass in 15 different soils

差异显著)可以看出,15种土壤上3个处理的小白菜生物量的平均值为35.66 g,其中CK、T1和T2处理的平均生物量分别为36.37、36.28、34.33 g。与CK相比,添加Pb的处理T1和T2之间的生物量在 $p < 0.05$ 水平下没有显著差异,说明在这两种Pb处理水平下未对小白菜的生长造成显著的促进或抑制作用。

2.2 小白菜对Pb的富集量

由图2可以看出,在所有15种土壤中,小白菜中的平均Pb质量比为0.291 mg/kg,CK、T1、T2处理的小白菜中的总Pb质量比范围分别为0.025 ~ 0.181 mg/kg (平均值0.103 mg/kg), 0.208 ~ 0.416 mg/kg (平均值0.304 mg/kg)和0.404 ~

0.571 mg/kg (平均值0.466 mg/kg),3个处理间比较,T2处理小白菜Pb质量比在 $p < 0.05$ 水平下显著高于T1,T1处理小白菜Pb质量比在 $p < 0.05$ 水平下又显著高于CK。酸性土壤(A~G)和碱性土壤(H~O)土壤的平均小白菜Pb质量比分别为0.326、0.260 mg/kg,这可能是由于碱性土壤中Pb的生物有效性较酸性土壤低。土壤C、F、G的平均小白菜Pb质量比分别为0.297、0.265、0.267 mg/kg,显著低于酸性土壤(A~G)小白菜Pb质量比的平均值(0.326 mg/kg),这可能是由于这3种酸性土壤中的OC质量比较高(分别为19.87、20.70、19.05 mg/kg),增加了土壤对重金属的吸收,从而降低了Pb在土壤中的生物有效性。

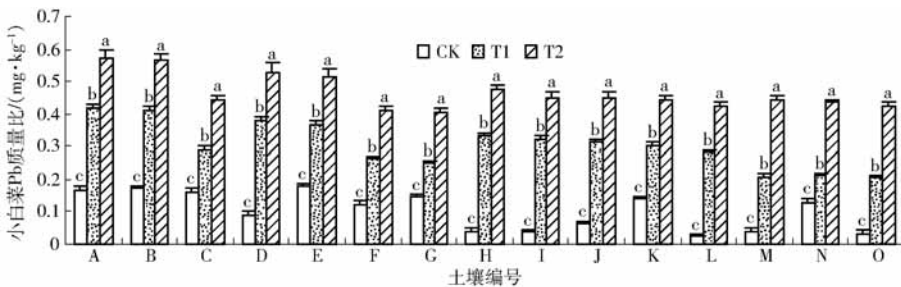


图2 15种不同土壤中小白菜对Pb的吸收量

Fig. 2 Pb uptake by plants grown in 15 different soil

2.3 小白菜中Pb含量与土壤中Pb含量的相关性

用DGT法、土壤溶液法、EDTA法、HAc法、CaCl₂法和全量法分别测量的小白菜中Pb质量比和土壤Pb质量比之间的关系如图3所示。EDTA、HAc、CaCl₂方法测定土壤Pb质量比范围分别为:8.7 ~ 87.94 mg/kg (平均值44.61 mg/kg)、0.47 ~ 27.05 mg/kg (平均值10.06 mg/kg)、0.50 ~ 8.78 mg/kg (平均值4.06 mg/kg),说明EDTA对土壤Pb具有最强的浸提能力,其次是HAc,最后是CaCl₂。

DGT法、土壤溶液法、EDTA法、HAc法、CaCl₂法和全量法在评价小白菜中Pb生物有效性的能力各不相同,线性回归分析的决定系数 R^2 分别为:0.97、0.92、0.88、0.80、0.78、0.72,由此可知,各方法评价小白菜对Pb的生物有效性顺序由大到小为:DGT法、土壤溶液法、EDTA法、HAc法、CaCl₂法、全量法。

2.4 小白菜富集Pb的预测模型

通过逐步多元线性回归,土壤性质(pH值、OC含量、CEC含量、CaCO₃含量、粘土含量、氧化铁含量和氧化铝含量)和土壤Pb含量作自变量,小白菜中的Pb含量为因变量,对不同土壤测定方法(DGT法、土壤溶液法、EDTA法、HAc法、CaCl₂法和全量法)测量的土壤Pb含量进行逐步多元线性回归,得到的预测模型见表2(C_{plant} 为小白菜Pb质量比, C_{DGT} 、 C_{Sol} 、 C_{EDTA} 、 C_{HAc} 、 C_{CaCl_2} 、 C_{Total} 分别表示DGT法、土壤溶液法、EDTA法、HAc法、CaCl₂法和全量法测定的土壤Pb质量比, C_{H+} 为土壤pH值, C_{OC} 为土壤有机碳质量比),可以看出,综合考虑土壤理化性质的影响后,基于6种分析方法提取的土壤有效态Pb所构建的多元回归模型均呈显著或极显著回归关系,且Pb在土壤中的生物有效性与土壤中的Pb含量呈正相关,而与土壤pH值和OC含量呈负相关。

通过逐步多元线性回归,将土壤理化性质归入预测方程,提高了各方法小白菜 Pb 含量与土壤 Pb 含量之间的相关关系,通过比较图 3 和表 2 可以看出,除 DGT 方法的 R^2 与简单线性回归相比保持相同外,土

壤溶液法、EDTA 法、HAc 法、CaCl₂ 法和总量法在将土壤 pH 值和 OC 含量加入后,较简单回归分析的 R^2 分别从 0.92、0.88、0.80、0.78、0.72 提高到 0.94、0.90、0.85、0.83、0.78。

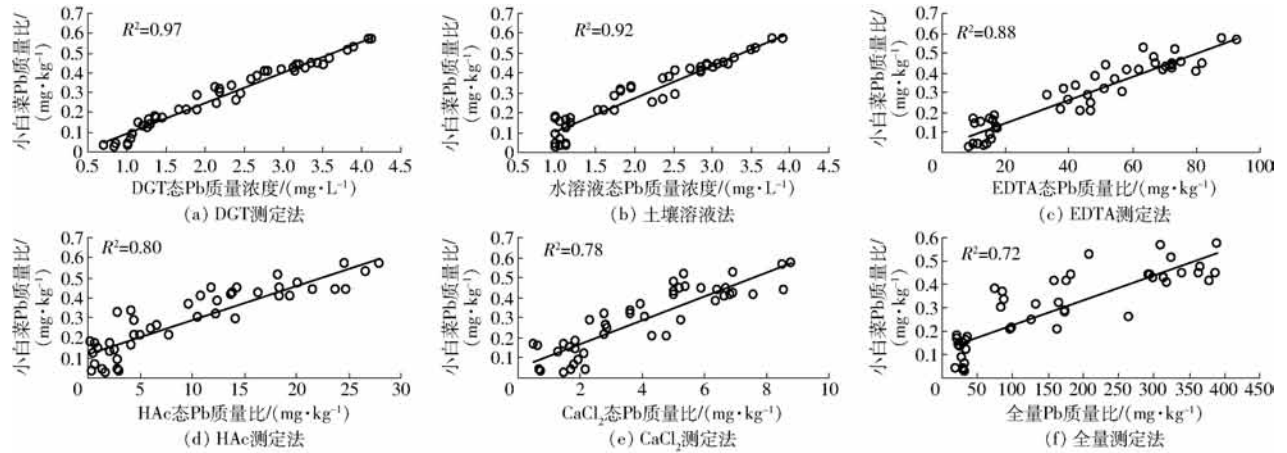


图 3 小白菜 Pb 质量比和不同方法测得土壤 Pb 质量比之间的关系

Fig. 3 Relationships between plant and soil Pb concentrations

表 2 通过逐步多元线性回归得到的预测方程 (n = 45)

预测方程	R^2	p
$C_{\text{plant}} = 0.156 C_{\text{DGT}} - 0.066$	0.97	<0.01
$C_{\text{plant}} = 0.1617 C_{\text{Sol}} - 0.013 C_{\text{H}^+} - 0.005 C_{\text{OC}} + 0.114$	0.94	<0.01
$C_{\text{plant}} = 0.0865 C_{\text{EDTA}} - 0.013 C_{\text{H}^+} - 0.003 C_{\text{OC}} + 0.072$	0.90	<0.01
$C_{\text{plant}} = 0.1134 C_{\text{HAc}} - 0.014 C_{\text{H}^+} - 0.004 C_{\text{OC}} + 0.136$	0.85	<0.01
$C_{\text{plant}} = 0.1361 C_{\text{CaCl}_2} - 0.017 C_{\text{H}^+} - 0.006 C_{\text{OC}} + 0.149$	0.83	<0.01
$C_{\text{plant}} = 0.0026 C_{\text{Total}} - 0.034 C_{\text{H}^+} - 0.005 C_{\text{OC}} + 0.350$	0.78	<0.05

注: $p < 0.05$ 表示差异显著, $p < 0.01$ 表示差异极显著,下同。

表 3 为不同分析方法提取的土壤有效态 Pb 含量、pH 值和 OC 含量在回归方程中与小白菜 Pb 含量相关关系的显著性差异分析结果。可以看出,土壤 pH 值和 OC 含量显著影响土壤溶液法、EDTA 法、HAc 法、CaCl₂ 法和全量法,但是对 DGT 法没有显著影响。综合来看,与简单线性回归结果类似,

逐步多元线性回归的决定系数 R^2 由大到小依次为:DGT 法、土壤溶液法、EDTA 法、HAc 法、CaCl₂ 法、全量法。DGT 法所构建的预测模型决定系数较其他 5 种传统分析方法更高,且不受土壤理化性质的影响,是一种预测小白菜 Pb 生物有效性的较优方法。

表 3 回归方程中各系数的显著性检验 (p)

	DGT 法	土壤溶液法	EDTA 法	HCl 法	CaCl ₂ 法	全量法
土壤 Pb 质量比	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05
土壤 pH 值		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
土壤 OC 质量比		<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

3 讨论

几种单一浸提剂中,EDTA 的浸出能力最强,其次是 HAc,CaCl₂ 浸提能力最弱,其原因可能是 EDTA 是一种较强的非专性螯合剂,能够提取的重金属形态包括水溶态、可交换态、矿物态和有机结合态;HAc 是一种酸性提取剂,主要提取的重金属形态包

括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态;而 CaCl₂ 是中性盐提取剂,只能提取可交换态金属^[25-26]。简单线性回归和逐步多元线性回归都表明,与传统的提取方法相比,DGT 技术提供了一种能更好评估 Pb 生物有效性的方法。虽然单一的化学提取法作为利用率较高的评价方法相对比较成熟,但其存在一定的不科学性,如 EDTA 因其强螯能力较强,可将有机或

残渣态等对生物有效性无贡献的形态提取出而导致所测结果偏大;HAc 自身属弱酸性,可能对土壤结构产生破坏而使提取值与真实值存在差异;中性盐 CaCl_2 利用静态离子交换原理,测定的可交换态金属易于被植物吸收利用,但土壤中有部分生物可利用的重金属(如土壤溶液或颗粒中不稳定的矿物态)可能未被交换提取出来,导致不能正确评估土壤中重金属的生物有效性^[21]。

土壤理化性质会影响重金属在土壤中的生物有效性,研究表明,土壤 pH 值和 OC 含量会影响重金属在土壤溶液中的生物有效性以及其在液相和固相之间的分布^[27-29]。降低土壤 pH 值通常会使土壤中 Pb 的移动变强。因此,与酸性土壤相比,碱性土壤对 Pb 具有更强的缓冲能力,有研究表明,茶叶、冬小麦 Pb 含量与土壤 pH 值呈负相关^[30-31]。土壤 OC 含量也会影响植物对 Pb 的吸收,因为 OC 可以将土壤中的重金属吸附在土壤胶体中,降低被植物吸收的量^[8]。因此,Pb 在 pH 值和 OC 含量较高的土壤中生物有效性较低。土壤性质参数,如 pH 值、OC 含量、CEC 含量和粘土含量可能影响 Pb 在土壤中的生物有效性^[31]。传统的提取方法没有完全考虑土壤特性对重金属生物有效性的影响,因为它们不包括植物吸收重金属的动力学过程,因此只反映土壤金属的平衡状态^[13]。本研究表明,传统的提取方法评价 Pb 的生物有效性时受土壤 pH 值和 OC 含量的影响最大,在将土壤性质纳入回归方程后,植物中重金属含量和土壤重金属含量的决定系数显著增大,且模型回归关系极显著。因此,当这些传统的测定技术用于评价重金属的生物有效性时,应当把土壤性质的影响考虑进来,以前的研究也有类似的结果^[32-33]。多元回归分析表明,在预测 Pb 生物有效性时,DGT 技术优于传统的提取方法,且不受土壤理化性质影响。TIAN 等^[13]通过多元回归分析,得出 DGT 技术包含了一些公认的影响重金属在土壤中生物有效性的因素,如 pH 值、CEC 含量、OC 含量等,且 DGT 技术几乎不受土壤基本性质的影响。宋宁宁等^[14]在研究黑麦草镉(Cd)生物有效性时发现,DGT 技术综合了土壤性质对土壤有效态 Cd 含量的影响,其所构建的方程也几乎不受土壤性质的影响。DGT 装置由滤膜、扩散膜和吸附膜组成,由 DGT 的测定过程和原理可以知道,它先将土壤溶液中的重金属吸附到扩散膜上,然后扩散膜上的重金属再被吸附膜吸附测定,所以通过吸附膜测定的重金属含量是从扩散膜上扩散得到的,故其不受土壤性质的影响。

本研究表明,与传统评价方法相比,DGT 在评

价土壤重金属上效果较优。SONG 等^[34]采用硝酸铵提取、EDTA 提取等多种传统的形态分析方法和 DGT 技术研究 *Elsholtzia splendens* 和 *Silene vulgaris* 在 30 种不同类型土壤中生长对铜吸收的有效性,研究表明,DGT 提取的有效态铜含量与植物体内的铜含量的相关性明显优于全量法、EDTA 法、土壤溶液法等传统方法。TIAN 等^[13]研究水稻及其根际土壤,利用土壤溶液法、HAc 提取、 CaCl_2 提取和 DGT 技术分析水稻根际中镉、铜、铅和锌的生物有效态含量,结果表明,DGT 测定的根际土壤重金属含量与水稻中重金属含量的相关性比其他方法都好。王芳丽等^[35]利用 DGT 方法和传统的化学方法对广西环江流域甘蔗根际土中 Cd 的生物有效性进行研究时发现,DGT 法较传统化学方法能更好地预测甘蔗对 Cd 的生物有效性。ZHAO 等^[36]在欧洲 18 种性质不同的土壤上研究重金属铜对大麦根长度和西红柿生长的影响,发现在评价铜生物有效性上,DGT 方法效果较土壤溶液法和自由离子活度法更优。NOLAN 等^[12]利用 DGT 法对小麦中的 Zn、Cd 和 Pb 的生物可利用性进行了评价,结果表明 DGT 法可以很好地预测 Zn、Cd 和 Pb 在植物中的累积。前面的研究虽然对 Pb 的生物有效性有所关注,但是土壤重金属生物有效性受土壤性质和作物种类的影响,小白菜作为我国大量消费的蔬菜之一,与其他植物对 Pb 的吸收转化特征有所差异,小白菜对重金属的富集能力较强^[18],而前面的研究较少关注,因此本研究选择小白菜为研究对象,研究结果具有较强的实用价值。

DGT 之所以表现出较好的效果,与 DGT 的测定原理分不开,DGT 技术基于动力学原理,考虑了元素在环境中的强度、容量及扩散速率,DGT 技术测定的有效态浓度不仅包括土壤溶液中的重金属,还包括测量期间从土壤固相动态释放的重金属含量^[11]。植物对重金属的吸收导致根部附近土壤溶液中的重金属浓度下降,并促使土壤颗粒态重金属补充给土壤溶液,这个动态反应过程对于重金属的生物有效性评价是不可忽略的,DGT 可很好地模拟植物根系对重金属的吸收过程。Pb 从固相到液相的动态交换过程也是影响小白菜 Pb 吸收的重要因素,随着浸提时间的进行,DGT 装置表面附近的土壤溶液中的 Pb 浓度也随之降低,并在土壤液体和 DGT 扩散凝胶中产生扩散梯度,进而产生从土壤固相到土壤液相的离子通量,这个过程与植物根在土壤中吸收重金属时发生的过程相同。

4 结论

(1)植物对 Pb 的吸收量与土壤中 Pb 含量呈正

相关,与土壤 pH 值和 OC 含量呈负相关。

(2)传统技术在评价小白菜 Pb 含量和土壤 Pb 含量之间关系时,受土壤 pH 值和 OC 含量的影响,因此,当使用传统方法评估小白菜对 Pb 的生物有效性时,应考虑土壤 pH 值和 OC 含量等土壤因素。

(3)各评价方法预测 Pb 生物有效性的相关性由大到小顺序为:DGT 法、土壤溶液法、EDTA 法、HAc 法、CaCl₂ 法、全量法。与传统的化学提取技术相比,DGT 技术能更好地评价 Pb 污染土壤中小白菜对 Pb 的生物有效性,且不受土壤理化性质的影响,是一种有前途的评价方法。

参 考 文 献

1 庞妍,同延安,梁连友,等. 污灌农田土壤-作物体系重金属污染评价[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(1):148 – 154. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150122&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.01.022.

PANG Yan, TONG Yan'an, LIANG Lianyou, et al. Assessment of heavy metal pollution in soil-crop system on sewage irrigated farmland[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(1):148 – 154. (in Chinese)

2 贾夏,董岁明,周春娟. 土壤低含量铅时冬小麦幼苗根际微生物群落的变化[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(2): 103 – 108. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20130220&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.02.020.

JIA Xia, DONG Suiming, ZHOU Chunjuan. Changes of microbial communities in rhizosphere of winter wheat seedlings under low lead content[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(2): 103 – 108. (in Chinese)

3 COLLINS R N. Separation of low-molecular mass organic acid-metal complexes by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1059(1 – 2): 1 – 12.

4 SHAN X Q, WANG Z W, WANG W S, et al. Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 375: 400 – 407.

5 MCLAUGHLIN M J, SMOLDERS E, MERCKX R, et al. Plant uptake of Cd and Zn in chelator-buffered nutrient solution depends on ligand type[M]// ANDO T, FUJITA K, MAE T, et al. Plant nutrition for sustainable food production and environment. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997: 113 – 118.

6 MUHAMMAD I, PUSCHENREITER M, WENZEL W W. Cadmium and Zn availability as affected by pH manipulation and its assessment by soil extraction, DGT and indicator plants[J]. Science of the Total Environment, 2014, 416: 490 – 500.

7 BATLEY G E, APTE S C, STAUBER J L. Speciation and bioavailability of trace metals in water: progress since 1982[J]. Australian Journal of Chemistry, 2004, 57(10): 903 – 919.

8 LIANG Z F, DING Q, WEI D P, et al. Major controlling factors and predictions for cadmium transfer from the soil into spinach plants[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 93: 180 – 185.

9 杨金燕,杨肖娥,何振立. 土壤中铅的来源及生物有效性[J]. 土壤通报, 2005, 36(5): 127 – 134.

YANG Jinyan, YANG Xiao'e, HE Zhenli. Resource and bio-availability of lead in soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2005, 36(5): 127 – 134. (in Chinese)

10 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 and Technology, 1998, 32(5): 704 – 710.

11 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.

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 film, extraction and isotopic dilution techniques[J]. Journal of Environment Quality, 2005, 34(2): 496 – 507.

13 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.

14 宋宁宁,王芳丽,沈跃,等. 梯度薄膜扩散技术(DGT)与传统化学方法评估黑麦草吸收 Cd 的对比[J]. 环境化学, 2012, 31(12): 1960 – 1967.

SONG Ningning, WANG Fangli, SHEN Yue, et al. Comparison of the method of diffusive gradients in thin films with traditional chemical extraction techniques for evaluating cadmium bioavailability in ryegrass[J]. Environmental Science, 2012, 31(12): 1960 – 1967. (in Chinese)

15 王进进,白玲玉,曾希柏. 薄膜扩散梯度技术测定水体中砷及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1): 190 – 197.

WANG Jinjin, BAI Lingyu, ZENG Xibai. Study on measurement and influencing factors of inorganic arsenic with use of diffusive gradients in thin films technique in waters[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(1): 190 – 197. (in Chinese)

16 王芳丽,宋宁宁,赵玉杰,等. 聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性[J]. 环境科学, 2012, 33(10): 3562 – 3568.

- WANG Fangli, SONG Ningning, ZHAO Yujie, et al. Predicting the cadmium bioavailability in the soil of sugarcane field based on the diffusive gradients in thin films with binding phase of sodium polyacrylate[J]. Environmental Science, 2012, 33(10): 3562–3568. (in Chinese)
- 17 SORIANO D J M, SPEIR T W, GOMEZ I, et al. Evaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils[J]. Water Air Soil Pollution, 2010, 21(3): 471–483.
- 18 YANG Y, ZHANG F S, LI H F, et al. Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90:1117–1122.
- 19 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- 20 中国环境保护部. 土壤环境质量标准 GB 15618—1995[S]. 1995.
- 21 LUO J, ZHANG H, ZHAO F J, et al. Distinguishing diffusional and plant control of Cd and Ni uptake by *hyperaccumulator* and *nonhyperaccumulator* plants[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(17): 6636–6641.
- 22 WEAR J I, EVANS C E. Relationship of Zinc uptake by corn and sorghum to soil zinc measured by three xtractants[J]. Soil Science Society of America Journal, 1968, 32: 543–546.
- 23 HOUBA V J G, LEXMOND T M, NOVOZAMSKY I, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment[J]. Science of the Total Environment, 1968, 178: 21–28.
- 24 NOVOZAMSKY I, LEXMOND T M, HOUBA V J G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51: 47–58.
- 25 陈静, 孙琴, 姚羽, 等. DGT 和传统化学法比较研究复合污染土壤中 Cd 的生物有效性[J]. 环境科学研究, 2014, 27(10): 1172–1179.
- CHEN Jing, SUN Qin, YAO Yu, et al. Comparison of DGT technique with traditional methods for evaluating cadmium bioavailability in soils with combined pollution[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(10): 1172–1179. (in Chinese)
- 26 FENG M H, SHAN X Q, ZHANG S Z, et al. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat[J]. Chemosphere, 2005, 59(7): 939–949.
- 27 王豹, 黄标, 齐雁冰, 等. 风干对淹水稻田土重金属形态及其作物有效性的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(5): 89–95. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20130517&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.05.017.
- WANG Bao, HUANG Biao, QI Yanbing, et al. Effect of air drying on speciation and plant availability of heavy metals in flooded rice paddies[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(5): 89–95. (in Chinese)
- 28 毛晖, 李荣华, 黄懿梅, 等. 添加剂对猪粪好氧堆肥过程锌和铜形态的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(10): 164–171. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20131026&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.10.026.
- MAO Hui, LI Ronghua, HUANG Yimei, et al. Effect of additives on forms of Zn and Cu during aerobic composting of pig manure[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(10): 164–171. (in Chinese)
- 29 FITZ W J, WENZEL W W. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99: 259–278.
- 30 YAYLALI A G, TUYSUZ N. Heavy metal contamination of soils and tea plants in the eastern Black Sea region, NE Turkey[J]. Environmental Earth Sciences, 2009, 59(1): 131.
- 31 LIU K, LV J, DAI Y, et al. Cross-species extrapolation of models for predicting lead transfer from soil to wheat grain[J]. Plos One, 2016, 11(8): e0160552.
- 32 LI P, WANG X X, ZHANG T L, et al. Distribution and accumulation of copper and cadmium in soil-rice system as affected by soil amendments[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 196(1–4): 29–40.
- 33 MCLAUGHLIN M J, ZARCINAS B A, STEVENS D P, et al. Soil testing for heavy metals[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, 31: 1661–1700.
- 34 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.
- 35 王芳丽, 宋宁宁, 王瑞刚, 等. 土壤-甘蔗作物系统中镉的生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(5): 904–912.
- WANG Fangli, SONG Ningning, WANG Ruigang, et al. Cadmium bioavailability in soil-sugarcane system[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(5): 904–912. (in Chinese)
- 36 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.