透析膜和凝胶膜生物有效态镉提取性能比较

林 繁1,赵玉杰2*,邓仕槐1*,夏 青2,刘潇威2,高尚宾2,穆 莉2

(1.四川农业大学资源环境学院,成都 611130; 2.农业部环境保护科研监测所,天津 300191)

摘 要:在实验研究的基础上,对透析膜 D10000、D15000 和凝胶膜的物理性能、离子强度和 pH 对扩散系数的影响、两种膜材料对 有机结合态重金属的解离性能、扩散边界层进行了对比研究。结果表明,透析膜在使用、储存、价格等方面较凝胶膜有一定的优势, 而凝胶膜则更具有定制性。在低离子强度下(小于 0.001 mol·L⁻¹),透析膜和凝胶膜受离子强度的影响较大,随着离子强度的升高, 两种膜的扩散系数受离子强度的影响较小;pH(5~9)对两种膜的扩散系数影响不大。有机结合态镉通过 D10000、D15000、凝胶膜的 时间分别为 97.65、109.65、652.25 s, 有机结合态重金属通过凝胶膜更易解离。在离子强度为 0.1 mol·L⁻¹的中性静止水体中, D10000、D15000 和凝胶膜的扩散边界层厚度分别为 0.039、0.052、0.052 cm, 扩散边界层对透析膜的影响较对凝胶膜的影响大,并 且在静止水体中不能忽略扩散边界层。

关键词:凝胶膜;透析膜;扩散系数;解离能力;扩散边界层

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)08-1546-07 doi:10.11654/jaes.2014.08.012

Comparative Study of Dialysis Membranes and Hydrogels for Extracting Bioavailable Cadmium

LIN Fan¹, ZHAO Yu-jie^{2*}, DENG Shi-huai^{1*}, XIA Qing², LIU Xiao-wei², GAO Shang-bin², MU Li²

(1.College of Resource and Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: In the present study, physical properties of dialysis membranes, D10000 and D15000, and hydrogels, effects of ionic strength and pH on diffusion coefficients, dissociation ability of metal complexes in two types of membranes, and diffusive boundary layer were studied. Dialysis membranes had advantages in application, storage and price, while hydrogels were more customization. At low ionic strength (less than 0.001 mol \cdot L⁻¹), ionic strength had profound effects on both dialysis membranes and hydrogels. With increasing ionic strength, effects on diffusion coefficients of both membranes by the ionic strength were small. pH had little effects on diffusion coefficients of both membranes by the ionic strength were small. pH had little effects on diffusion coefficients of both membranes at pH 5~9. The time of Cd complexes to pass through D10000, D15000 and hydrogels was 97.65 s, 109.65 s and 652.25 s, respectively. Cadmium complexes were more prone to dissociate through hydrogels than through dialysis membranes. The thickness of diffusion boundary layer of D10000, D15000 and hydrogels were respectively 0.039 cm, 0.052 cm and 0.052 cm in the neutral static water at 0.1 mol \cdot L⁻¹ of ionic strength. Influence of diffusion boundary layer on dialysis membranes was greater than on hydrogels, which could not be neglected in the neutral static water.

Keywords: hydrogel; dialysis membrane; diffusion coefficient; dissociation ability; diffusive boundary layer

大量研究表明,重金属对生物的毒性不仅取决于 全量,更是由其赋存形态决定^[1-3]。重金属形态随着环

- 基金项目:公益性行业(农业)科研专项:大宗农作物产地污染物阻控 关键技术研究与示范(201203045);科技部基础性工作专项: 全国农产品产地污染监测数据的深加工(2012FY120600); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT13083)
- **作者简介:**林 繁(1988—),男,四川成都人,硕士研究生,主要研究方 向为土壤重金属生物有效态监测。 E-mail·linfan2018@126.com

E-mail:linfan2018@126.com

*通信作者:赵玉杰 E-mail:yujiezhao@126.com; 邓仕槐 E-mail:shdeng88888@163.com 境条件变化而变化,并显示出不同的行为及毒性^[4-6]。 梯度扩散薄膜技术(The technique of diffusive gradients in thin-films, DGT)是一种用于提取水体、底泥和土壤 中重金属生物有效态的技术^[7-8],它是基于菲克(Fick) 扩散第一定律,通过对在特定时间内测量穿过一定厚 度的扩散膜的重金属离子含量,进而计算介质中重金 属有效态含量的方法^[9]。DGT 主要由扩散膜、结合膜和 支撑固定膜材料的外套组成,其中扩散膜为介质中 的离子态金属和有机结合易解离态金属提供扩散及 解离通道。这两种重金属形态也是植物可吸收的主要

收稿日期:2013-12-31

形式^[10-12],其提取的重金属活性部分与植物、动物吸收 的重金属含量存在较好的相关性,是现在公认的提取 重金属生物有效态较合理的方法^[10,13-16]。Scally等^[17]在 原位利用装配有不同厚度凝胶膜的 DGT 装置,获得 氨基三乙酸镍和氨基三乙酸铜的分离常数,评价两种 物质在溶液中稳定性,并且能用带有不同厚度凝胶膜 的 DGT 装置检测计算出扩散边界层的厚度^[18]。Qiu 等^[19]将装配有凝胶膜的 DGT 用于粉煤灰改良的水稻 土,指出 DGT 测得的重金属(Pb、Cd、Cu 和 Zn)浓度 和水稻的吸收相关性良好,说明 DGT 技术是预测重 金属生物有效态的有效方法。Pérez 和 Anderson^[20]利 用DGT 检测得到的土壤 Cd 浓度和小麦、土豆可食组 织中 Cd 浓度存在很好的相关性。

DGT 的扩散凝胶大多以改性琼脂糖作为交联剂,以丙烯酰胺为主要材料制成的水凝胶薄膜。随着 DGT 技术的不断发展,近年来采用再生纤维素透析 膜作为扩散膜的新型 DGT 也在实际应用中取得了成 功^[21-24];Fan 等^[25-26]采用以透析膜作为扩散相的 DGT 测定了四种水溶液中 Cu²⁺、Cd²⁺的浓度;宋宁宁等^[23]分 别采用两种扩散膜制作的 DGT 提取广西桑田土壤有 效态 Pb 并与桑树吸收的 Pb 含量做相关性分析,结 果表明两种设备提取的土壤有效态 Pb 含量与季叶中 的 Pb 含量都呈极显著相关性;王芳丽等^[24]用透析膜 作为扩散相制备的 DGT 提取的土壤 Cd 含量与甘蔗 Cd 吸收量也有显著相关性。

虽然分别采用两种薄膜材料制备的 DGT 装置提 取的重金属含量都能较好地评估预测土壤、沉积物、 水体中的重金属有效态含量,但对两种材料在提取重 金属生物有效态性能的差异性方面研究却明显不足。 本文在实验研究基础上,对两种膜材料的物理性能、 离子强度和 pH 对扩散系数的影响、两种膜材料对有 机结合态重金属的解离性能、扩散边界层等方面进行 对比分析,以期为研究和使用者提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 凝胶膜的制备

凝胶膜的制备方法参见文献[17,27-28]。移取15 mL DGT 凝胶交联剂(浓度为 2%,购自 DGT Research Ltd.,Lancaster,UK)到 100 mL 烧杯中,再向烧杯中加 入 85 mL 高纯水。将 15 g 丙烯酰胺(分析纯,国药集 团化学试剂有限公司)加入交联剂中并充分搅拌混 匀,制得丙烯酰胺溶液 100 mL。 取 10 mL 丙烯酰胺溶液放入 100 mL 烧杯中,加 入 70 μL 10%过硫酸铵引发剂,25 μL N,N,N,N-四 甲基乙二胺(TEMED)作为催化剂高速搅拌混匀。将 混合溶液倒入两块一定间隙光滑的玻璃夹板中。将玻 璃夹板在 42~46 ℃条件下静置反应 1 h,待凝胶形成 后立即放入高纯水中水化,24 h 内至少换 3 次水。水 化完全后的凝胶膜低温储存在 0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃溶 液中。假如随后的实验需要测定离子强度为 0.01、 0.001 mol·L⁻¹的扩散系数,那么就需要将 NaNO₃溶液 浓度调整到相应浓度^[27]。

1.1.2 透析膜的前处理

实验选用透析膜(美国,购自上海基星生物科技 有限公司)为D10000(即用型)和D15000(即用型)。 使用前用瓷刀将透析袋切割成小块,用高纯水反复冲 洗,然后储存在 NaNO₃溶液中,要求 NaNO₃溶液浓度 和储存凝胶膜的 NaNO₃溶液浓度相同。

1.2 扩散系数的测定

扩散系数的测定方法参见文献[27-28]并加以改进。实验装置由两个150 mL的有机玻璃容器组成,称 扩散室为A室,接收室为B室,两个容器之间由直径 为1.75 cm的圆形开口相连通。将适宜尺寸的凝胶膜 和透析膜安装于两个开口之间,然后用夹子夹紧,保 证不漏液。A室中加入100 mL含镉10 mg·L⁻¹的 NaNO₃供出溶液,B室中加入100 mL不含镉的受体 溶液。A、B两室 NaNO₃浓度和镉浓度由浓度为1 mol·L⁻¹的 NaNO₃和100 mg·L⁻¹镉溶液根据实验目的 稀释为0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃溶液与10 mg· L⁻¹镉的混合液。将酸度计放入混合溶液,逐滴加入低 浓度的硝酸和氢氧化钠溶液以精确确定溶液的pH。

A、B 两室在测定时用磁力搅拌器快速搅拌以消除扩散边界层的影响。分别经0、15、30、45、60、75、90 min 从 B 室中取样 1 mL,取样后立即用相同浓度 NaNO3 溶液补充 1 mL。每次实验平行测定 3 组。将取出的样品稀释后用 ICP-MS 分析^[27]。在实验过程中,需保证 A、B 两室的温度、离子强度、pH 和溶液体积相同^[27]。

扩散系数 D(cm²·s⁻¹)用式(1)计算[17,27]:

$$D = \frac{slope \times \Delta g}{A \times C \times 60} \tag{1}$$

式中:A 为扩散池圆形开口面积, cm²; Δg 为凝胶膜或 透析膜的厚度,凝胶膜的厚度为 0.039 cm,透析膜 D10000、D15000 的厚度为 0.005 cm;*slope* 是每分钟 原溶液中镉扩散到受体溶液的质量,以 $\mu g \cdot min^{-1}$ 计; 1548

C为原溶液浓度,以 $\mu g \cdot L^{-1}$ 计;60 是时间从分转化为秒的系数。

实验均在温控室进行,保证每次扩散系数都在同 一温度下测得,以排除不同温度对扩散系数的干扰。

1.3 扩散边界层的测定

扩散边界层的测定采用受体溶液(即B室)快速 搅拌,而原溶液(即A室)不搅拌,A室和B室中溶液 为中性,离子强度为0.1 mol·L⁻¹。其余实验步骤与1.2 中扩散系数的测定方法相同。

1.4 数据统计分析

运用 Excel 2003、SPSS16.0 对所得数据进行整理 与分析,运用 Origin8.5 绘图。

2 结果与讨论

2.1 扩散膜物理性能和制备难易的比较

凝胶膜和透析膜都可通过购买获得,其中透析膜 的经销网络较凝胶膜的成熟,购买方便,并且成品凝 胶膜的价格是透析膜的 2.7 倍,购买周期也较长,影 响了 DGT 的本地化组装使用。透析膜成品化程度较 高,不能在实验室制备,这也影响了其定制化使用,而 凝胶膜可以通过购买进口交联剂在实验室制备获得, 并可以对其配方及膜的厚度自由定制。制备凝胶膜需 要洁净无尘的实验室环境以避免空气污染对膜本底 重金属含量的影响。凝胶膜需要浸泡在一定浓度的硝 酸钠溶液中,在冷藏条件下(4 ℃)保存,而透析膜只 需常温保存在硝酸钠溶液中即可。凝胶膜和透析膜其 他物理性能对比见表1所示。

2.2 离子强度对扩散系数的影响

分别在离子强度为 0、0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹ 时 检测两种扩散膜对重金属 Cd 的扩散系数,其结果如 图 1 所示。

总体而言,在相同离子强度条件下,凝胶膜对 Cd 离子的扩散系数大于透析膜,两者相差 2~16 倍,说明 透析膜对 Cd 离子的阻隔作用要大于凝胶膜。两种类 型的扩散膜对 Cd 离子的扩散系数都在一定程度上 受到离子强度变化的影响,特别是在离子强度较低 (NaNO₃浓度小于 0.01 mol·L⁻¹)的情况下,Cd 离子的





扩散系数波动性较强,平行检测结果变异性较大。平 行检测最大变异值为9.7%,出现在离子强度为0时 的透析膜D15000中。随着溶液离子强度增加,两种 扩散膜对Cd离子的扩散出现一定幅度降低,当离子 强度由0.01 mol·L⁻¹升高到0.1 mol·L⁻¹时,透析膜 D10000、D15000和凝胶膜的扩散系数分别下降了 42.3%、51.7%、18.2%。

D10000、D15000 和凝胶膜在不同离子强度条件 下扩散系数平均值的变异系数分别为 76%(高)、80% (高)和 18%(低),显然离子强度对透析膜的影响要大 于凝胶薄膜。再用 Grubbs 法作异常值检验,D10000 透析膜在离子强度为 0.001 mol·L⁻¹时的扩散系数出 现异常。

在相同离子强度下,Cd 在透析膜 D10000 和 D15000 中的扩散系数基本相同。低离子强度(小于 0.001 mol·L⁻¹)时,Cd 在 D10000 和 D15000 中的扩散 系数随离子强度的增加而增加;当离子强度为 0.001 mol·L⁻¹时,Cd 的扩散系数达到最高点;离子强度大 于 0.001 mol·L⁻¹后,扩散系数降低;当离子强度大于 0.01 mol·L⁻¹时,扩散系数变化不大。Cd 在凝胶膜中 扩散系数比两种透析膜的扩散系数大,变化趋势几乎 和透析膜中扩散系数相反。低离子强度(小于0.001 mol·L⁻¹)时,Cd 在凝胶膜中的扩散系数随离子强度的 增加而降低;当离子强度为 0.001 mol·L⁻¹,Cd 的扩散

表1 凝胶膜和透析膜物理性能对比

Table 1 Comparisons of physical properties of gel membrane and dialysis membrane

类型	制作难易程度	强度	弹性	保存	剪切难易程度	抗压性能	定制难易	价格/元·片-1
凝胶膜	复杂	弱	有	冷藏	不易剪切	弱	易定制	27.42
透析膜	直接使用	强	无	常温	易剪切	强	难定制	10.63

系数达到最低点;离子强度大于 0.001 mol·L⁻¹后,扩 散系数升高;当离子强度大于 0.01 mol·L⁻¹时,扩散系 数变化不大。

凝胶膜在离子强度为 0~0.001 mol·L⁻¹ 时出现比 较大的下降,可能是因为凝胶膜较厚,低离子强度下 (小于 0.001 mol·L⁻¹)溶液和凝胶膜间形成道南电势, 使 Cd²⁺聚集在凝胶膜上^[27,29-30]。所以在 0 离子强度下 扩散系数较高,但随着离子强度的增大,道南电势减 弱,所以在离子强度为 0~0.001 mol·L⁻¹ 时,呈现下降 趋势。在离子强度为 0.001~0.01 mol·L⁻¹ 时,由于凝胶 膜表面带的正电荷作用随着离子强度增加而减弱, 所以呈现一定的上升趋势。Scally 等^[27]测定了离子强 度为 0.1~100 mmol·L⁻¹ 条件下金属离子水凝胶中扩 散系数,发现 Pb、Ni、Cu、Cd 在简单无机溶液中的扩 散系数受离子强度的影响很小(1~100 mmol·L⁻¹)。有 研究表明镉和铜在离子强度为 0.000 1 mol·L⁻¹ NaNO₃ 条件下的扩散系数比在更高离子强度条件下低 40%^[31]。在离子强度为 0~0.001 mol·L⁻¹ 时,透析膜的 扩散系数反而出现上升,由于透析膜较薄,不能形成 道南电势,而透析膜表面在低离子强度下带正电荷, 使得在0离子强度下扩散系数较低[27]。但是随着离子 强度的增大,正电荷的作用减弱,所以呈现上升趋 势。当离子强度大于 0.01 mol·L⁻¹ 时,由于随着溶液 中离子强度增大,离子间引力增加,Cd²⁺向 CdOH⁺、 CdNO⁴、Cd(NO₃)₂(aq)转变(可从表 2 看出),离子半 径变大,离子电荷数降低,活性下降,使得离子运动 速度降低,导致透析膜和凝胶膜的扩散系数有轻微 下降。在 Visual MINTEQ ver.3.0 软件中将溶液 pH 设 置为通过计算获得,然后添加 Cd²⁺、Na⁺、NO₃(浓度单 位需一致)运行软件即可获得不同离子强度条件下, 不同形态镉在溶液中的浓度(表 2)。从表 2 可以看 出,Cd²⁺浓度随着离子强度变大也有轻微降低,说明 透析膜和扩散膜的扩散系数整体上随着离子强度增 大有轻微的减小。

表 2 不同离子强度原溶液中不同形态镉的浓加

Table 2 Concentrations of different Cd complexes in original solution with different ionic strength

solution with different forme strength					
离子强度/	Cd2+/	CdOH+/	CdNO ₃ ⁺ /	Cd(NO ₃) ₂ (aq)/	Cd(OH)2(aq)/
$mol \cdot L^{-1}$	$mg \boldsymbol{\cdot} L^{\scriptscriptstyle -1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$
0	9.988 9	0.005 8	0.005 2	—	—
0.001	9.962 8	0.005 6	0.031 6	—	_
0.01	9.787 5	0.004 7	0.206 9	—	_
0.1	8.927 8	0.003 0	1.038 6	0.030 6	_

2.3 pH 对扩散系数的影响

原溶液 Cd²⁺浓度为 10 mg·L⁻¹, 受体溶液不含镉 离子,用 NaNO₃ 调整两边溶液离子强度为 0.1 mol·L⁻¹, 透析膜 D10000 和 D15000 的凝胶膜为扩散相,pH 对 Cd 扩散系数的影响见图 2 所示。



membranes at different pH

由图 2 可以看出,Cd 在 D10000 和D15000 中的 扩散系数在整个 pH 变化区间的变化不大,扩散系数 随着 pH 的升高略微有所降低。当 pH 在 5~6 时,Cd 在凝胶膜中的扩散系数随着 pH 上升而上升;当 pH 在 6~9 时,Cd 在凝胶膜中的扩散系数从 8.11×10⁻⁶ cm²·s⁻¹下降到 6.01×10⁻⁶ cm²·s⁻¹。

D10000、D15000 和凝胶膜在不同离子强度条件 下扩散系数的变异系数分别为 12.1%(低)、7.1%(低) 和 11.3%(低);再用 Grubbs 法作异常值检验,都未出 现异常值,说明 pH 对透析膜和凝胶膜的扩散系数影 响都较小。

在 Visual MINTEQ ver.3.0 软件中将溶液 pH 分别 固定为 5、6、7、8、9,然后添加 Cd²⁺、Na⁺、NO₃(浓度单位 需一致),运行软件即可得不同形态镉在溶液中的浓 度(表 3)。透析膜和扩散膜的扩散系数整体上随着离

表 3 不同 pH 原溶液中不同形态镉的浓度

Table 3 Concentrations of different Cd complexes in original

solution with different pH							
рН	$Cd^{2+}/mg \cdot L^{-1}$	$CdOH^+/mg \cdot L^{-1}$	$CdNO_3^+/$ mg·L ⁻¹	$\begin{array}{c} Cd(NO_3)_2(aq) \textit{/} \\ mg \boldsymbol{\cdot} L^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} Cd(OH)_2(aq)/\\ mg{\scriptstyle \cdot}L^{-1} \end{array}$		
5	8.930 4	_	1.038 9	0.030 6	—		
6	8.930 1	_	1.038 9	0.030 6	—		
7	8.927 4	0.003 4	1.038 6	0.030 6			
8	8.899 8	0.034	1.035 4	0.030 5	—		
9	8.621 4	0.330	1.030 0	0.029 6	0.016		

农业环境科学学报 第 33 卷第 8 期

子强度增大有轻微的减小,可能是由于随着 pH 升高 Cd²⁺向 CdOH⁺、CdNO⁺₃、Cd(NO₃)₂(aq)、Cd(OH)₂(aq)转 变(表 3),离子半径变大,离子电荷数降低,活性下降, 运动速度变慢造成的。

2.4 两种扩散膜对结合态镉解离能力对比

土壤与水体中的 Cd 往往会与多种有机物质形成重金属络合物,其中透过扩散膜时发生解离的重金属络合物称为重金属易解离态络合物,此种形态的重金属是易被生物吸收的^[17,32]。因此,扩散膜对重金属络合物的解离能力就成为 DGT 提取重金属生物有效态效能评估的重要指标。Zhang 等^[33]研究认为,扩散膜对重金属络合物的解离能力可通过其透过薄膜的时间 t 来表征,其计算公式为:

 $t=(\Delta g)^{2/(2D)}$ (2) 式中: Δg 为扩散膜厚度,cm;D为重金属络合物的扩散系数,cm·s⁻¹。

一般认为,易解离态重金属透过扩散膜的时间越长,其解离量越大,DGT 对重金属生物有效态的检测 值也越大^[18]。由于 Cd 与有机物络合的复杂性,本研究 仅以镉与富里酸络合物(在水体中可以认为是重金属 的主要络合配体形式^[27])通过透析膜与凝胶膜的时间 差异性来说明两种模材料对重金属络合物解离能力 的差别。研究表明,镉与富里酸络合物扩散系数是 Cd²⁺在凝胶膜和透析膜中的 1/5^[27-28]。这样可以用式 (2)计算得到富里酸络合态镉通过透析膜 D10000、 D15000 及凝胶膜的时间分别为 97.65、109.65、652.25 s。 富里酸络合态镉通过凝胶膜的时间大约是 D10000 和 D15000 透析膜的6 倍,因而凝胶膜能为土壤和水 体中易解离结合态镉的解离提供更多的时间。

2.5 透析膜和凝胶膜扩散边界层对比

通常对于高速搅拌的溶液、流动的河流和小溪扩 散膜扩散边界层的厚度可以忽略^[27,34],但对于静止的 水体或土壤,在使用 DGT 时忽略扩散边界层会造成 系统误差。这个误差的重要性取决于扩散边界层厚度 和扩散膜厚度的比,如果扩散膜厚度远远大于扩散边 界层厚度,则扩散边界层可以忽略,否则必须将其考 虑在内。本研究以离子态镉扩散边界层的计算来说明 两种膜材料的差异性,离子态重金属扩散边界层计算 公式为^[18]:

$$\delta = D_M^{W} \left(\frac{C_{\text{DCT}} A t}{Mass} - \frac{\Delta g}{D_M} \right)$$
(3)

式中: δ 为扩散边界层厚度,cm; D_{M}^{W} 为金属离子在水中的扩散系数, $cm^{2} \cdot s^{-1}$;*Mass*为时间 t 内,通过扩散膜的

金属离子总量, μ g; C_{DCT} 为 DGT 装置测得的溶液中金 属有效态浓度, μ g·L⁻¹;A 为扩散面积, cm²;t 为测量时 间,s; Δ g 为透析膜或凝胶膜的厚度, cm; D_M 为金属离 子在透析膜或凝胶膜中的扩散系数, cm²·s⁻¹。

由于本扩散实验所用原溶液为硝酸镉配置,溶液 中的有效态镉浓度可以认为是原溶液初始镉浓度(1× $10^4 \mu g \cdot L^{-1}$)。 D_{M}^{W} 为 6.24×10⁻⁶ cm²·s^{-1[28]}。设 δ_1 、 δ_2 、 δ_3 分别 为透析膜 D10000、D15000 和凝胶膜的扩散边界层厚 度, Δg_1 、 Δg_2 、 Δg_3 分别为透析膜 D10000、D15000 和凝 胶膜的厚度。计算得到 δ_1 、 δ_2 、 δ_3 分别为 0.039、0.052、 0.052 cm,则 $\frac{\delta_1}{\Delta g_1}$ 、 $\frac{\delta_2}{\Delta g_2}$ 、 $\frac{\delta_3}{\Delta g_3}$ 分别为 7.8、10.4、1.33。 由此可见,在静止水体中,透析膜扩散边界层厚度是 膜材料本身厚度的 7~10 倍,而凝胶膜扩散边界层厚 度与凝胶膜厚度相当。这说明采用透析膜作 DGT 扩 散相,其扩散边界层是必须考虑在内的。Warnken 等^[35] 研究认为,在没有重金属有机络合配体存在时,扩散 边界层的厚度与金属类型无关,说明这一结论也适用 于其他重金属。

3 结论

(1)透析膜在物理强度、使用方便和保存难易度、 价格方面都较凝胶膜有不同程度的优势,但其定制性 不如凝胶膜。

(2)在相同条件下,凝胶膜的扩散系数比透析膜 的扩散系数大;离子强度较低时对两种膜的扩散系数 影响较大,随着离子强度的升高,两种膜的扩散系数 受离子强度的影响较小;pH 对两种膜的扩散系数影 响也不显著。

(3)富里酸络合态镉通过凝胶膜的时间较通过透 析膜的时间长,表明凝胶膜对易解离态重金属络合物 提供了更长的解离时间。

(4)在静止的水体中透析膜扩散边界层厚度是膜 自身厚度的 7~10 倍,表明扩散边界层对透析膜的影 响较凝胶膜要大得多,采用透析膜作为 DGT 的扩散 相,其扩散边界层的影响不可忽略。

参考文献:

- 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.

2014 年 8 月 林 繁,等:透析膜和凝胶膜生物有效态镉提取性能比较

[3] 雷 鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价
 [J]. 生态环境, 2007, 16(5):1551–1556.
 LEI Ming, LIAO Bo-han, QIN Pu-feng. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. *Ecolo*-

gy and Environment, 2007, 16(5):1551-1556.
[4] 汪玉娟, 吕文英, 刘国光, 等. 沉积物中重金属的形态及生物有效性研究进展[J]. 安全与环境工程, 2009, 16(4):27-29.
WANG Yu-juan, LÜ Wen-ying, LIU Guo-guang, et al. Progress in research on heavy metal speciation and bioavailability in sediment[J].

[5] Du Laing G, De Vos R, Vandecasteele B, et al. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary[J]. *Estuarine*, *Coastal and Shelf Science*, 2008, 77(4): 589–602.

Safety and Environmental Engineering, 2009, 16(4):27-29.

- [6] Lu C X, Cheng J M. Speciation of heavy metals in the sediments from different Eutrophic Lakes of China[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 18: 318–323.
- [7] 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-modelling the interplay of sediment and reaction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(16):2757–2770.
- [8] 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.
- [9] 罗 军, 王晓蓉, 张 昊, 等. 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[J]. 农业环境 科学学报, 2011, 30(2): 205-213.

LUO Jun, WANG Xiao-rong, ZHANG Hao, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin films in soils[J]. *Journal of Agro-En*vironment Science, 2011, 30(2):205-213.

- [10] Williams P N, Zhang H, Davison W, et al. Evaluation of in situ DGT measurements for predicting the concentration of Cd in Chinese field– cultivated rice: Impact of soil Cd:Zn ratios[J]. *Environmental Science* & Technology, 2012, 46(15):8009–8016.
- [11] 宋宁宁,王芳丽,赵玉杰,等.基于梯度薄膜扩散技术评估黑麦草吸收 Cd 的研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(10):1826-1831.
 SONG Ning-ning, WANG Fang-li, ZHAO Yu-jie, et al. Assessment of cadmium bioavailability to ryegrass in soils by diffusive gradients in thin films[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(10):1826-1831.
- [12] 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 Fang-li, SONG Ning-ning, WANG Rui-gang, et al. Cadmium bioavailability in soil-sugarcane system[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(5):904-912.
- [13] Yin H B, Cai Y J, Duan H T, et al. Use of DGT and conventional methods to predict sediment metal bioavailability to a field inhabitant freshwater snail (*Bellamya aeruginosa*) from Chinese eutrophic lakes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264:184–194.
- [14] Bade R, Oh S, Shin W S. Diffusive gradients in thin films(DGT) for the prediction of bioavailability of heavy metals in contaminated soils to

earthworm (*Eisenia foetida*) and oral bioavailable concentrations[J]. Science of the Total Environment, 2012, 416:127–136.

- [15] Clarisse O, Lotufo G R, Hintelmann H, et al. Biomonitoring and assessment of monomethylmercury exposure in aqueous systems using the DGT technique[J]. Science of the Total Environment, 2012, 416:449– 454.
- [16] Mundus S, Lombi E, Holm P E, et al. Assessing the plant availability of manganese in soils using Diffusive Gradients in Thin films (DGT)[J]. *Geoderma*, 2012, 183–184:92–99.
- [17] Scally S, Davison W, Zhang H. In situ measurements of dissociation kinetics and labilities of metal complexes in solution using DGT[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(7):1379–1384.
- [18] Warnken K W, Davison W, Zhang H, et al. In situ measurements of metal complex exchange kinetics in freshwater[J]. *Environmental Sci*ence & Technology, 2007, 41(9):3179–3185.
- [19] Qiu H, Gu H, He E, et al. Attenuation of metal bioavailability in acidic multi-metal contaminated soil treated with fly ash and steel slag[J]. *Pedosphere*, 2012, 22(4):544–553.
- [20] Pérez A L, Anderson K A. DGT estimates cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate fertilizer applications[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(18):5096–5103.
- [21] Chen H, Sun T, Sui D, et al. Effective concentration difference model to study the effect of various factors on the effective diffusion coefficient in the dialysis membrane[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 698 (1– 2):27–35.
- [22] Li W, Teasdale P R, Zhang S, et al. Application of a Poly(4–styrenesulfonate) liquid binding layer for measurement of Cu²⁺ and Cd²⁺ with the diffusive gradients in thin–films technique[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(11):2578–2583.

[23] 宋宁宁, 王芳丽, 唐世荣, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7):1317-1323.
 SONG Ning-ning, WANG Fang-li, TANG Shi-rong, et al. Assessment

of lead bioavailability by diffusive gradients in thin films(DGT) in mulberry fields of Guangxi Huanjiang River Basin, China[J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2012, 31(7):1317–1323.

[24] 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 Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, 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]. *Environment Science*, 2012, 33(10):3562–3568.

- [25] Fan H T, Liu J X, Sui D P, et al. Use of polymer-bound Schiff base as a new liquid binding agent of diffusive gradients in thin-films for the measurement of labile Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260:762-769.
- [26] Fan H T, Sun T, Li W J, et al. Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin–films technique for the measurement of Cu²⁺ and Cd²⁺ in waters[J]. *Talanta*, 2009, 79(5): 1228–1232.
- [27] Scally S, Davison W, Zhang H. Diffusion coefficients of metals and

农业环境科学学报 第 33 卷第 8 期

metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films [J]. *A nalytica Chimica A cta*, 2006, 558(1–2):222–229.

- [28] Zhang H, Davison W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 398(2–3): 329–340.
- [29] Yezek L P, van Leeuwen H P. An electrokinetic characterization of low charge density cross-linked polyacrylamide gels[J]. *Journal of Colloid* and Interface Science, 2004, 278(1):243-250.
- [30] Fatin-Rouge N, Milon A, Buffle J, et al. Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels: The relative influence of electrostatic and specific interactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (44):12126–12137.
- [31] Warnken K W, Zhang H, Davison W. Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(17):5440–5446.

- [32] Gramlich A, Tandy S, Frossard E, et al. Availability of zinc and the ligands citrate and histidine to wheat: Does uptake of entire complexes play a role?[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61 (44):10409-10417.
- [33] Zhang H, Davison W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(18):4447-4457.
- [34] 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.
- [35] Warnken K W, Zhang H, Davison W. Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(11): 3780–3787.