

湖泊沉积物孔隙水磷酸盐含量原位监测技术研究进展

罗 婧^{1,2}, 王敬富^{2,3}, 杨海全^{2,3}, 徐 洋¹, 陈敬安²

(1. 贵州大学, 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:传统的沉积物孔隙水磷酸盐含量测定方法通常是采用离心法获取沉积物柱芯孔隙水,然后再进行磷酸盐含量测定。这种常规测定方法不仅破坏了沉积物的原本物理化学结构,而且分样间距多为厘米级,无法满足沉积物-水界面磷酸盐的高分辨率分布特征研究和释放通量的高精度估算要求。为克服传统监测技术破坏系统原始状态和分辨率低的弊端,近年来沉积物孔隙水磷酸盐原位监测技术迅猛发展,较为成熟的有透析装置技术(Dialysis peepers)、薄膜扩散平衡技术(Diffusive equilibrium in thin-films technique, DET)和薄膜扩散梯度技术(Diffusive gradients in thin-films technique, DGT)等。本文综述了透析装置技术、薄膜扩散平衡技术和薄膜扩散梯度技术的基本原理和应用实例,对比分析了他们各自的优缺点和发展应用前景。DGT作为一种新型、廉价的原位被动采样技术,具有原位和高分辨率监测的优点,被广泛应用于水体、沉积物和土壤等研究,在获取沉积物孔隙水磷酸盐含量及时空分布特征等方面优势突出。如何延长DGT胶体的使用寿命、提高监测的空间分辨率和实现多元素同步监测是其主要发展方向。大量研究表明,沉积物内源磷释放与沉积物中Fe-S的耦合循环存在密切联系,深入了解湖泊沉积物P-Fe-S的耦合生物地球化学循环过程是揭示湖泊内源磷释放机制的一把钥匙。快速发展的薄膜扩散梯度(DGT)技术及其与DET技术联用无疑为P-Fe-S耦合循环研究提供了有效手段,亟待在不同类型湖泊中应用和完善,为深刻揭示P-Fe-S耦合循环过程与机制提供独特信息。

关键词:沉积物;磷酸盐;透析装置技术;DET;DGT;原位监测

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2014)05-0688-07

湖泊富营养化是当前我国面临的最主要水环境问题之一。众多研究表明,水体中氮磷浓度过高是引起湖泊富营养化的根本原因^[1]。水体中磷的来源主要包括外源输入和内源释放^[2-4]。外源性磷又可分为两大类:①点源,来自流域城镇生活污水和工业废水的排放,这种排放通常是湖泊水体中磷负荷的重要来源;②面源,来自流域的农田径流、大气沉降、畜禽和水产养殖等^[5,6]。本文中内源性磷特指沉积物中的磷。

随着国家环保政策的不断完善和各项外源治理工程的相继实施,湖泊外源磷的输入已逐步得到有效控制,而湖泊底泥内源磷释放对水环境的影响日益凸显^[2,7,8]。研究表明,孔隙水扩散和沉积物再悬浮作用可导致大量污染物向水体释放,沉积物内源磷可能成为水体磷的重要来源^[9-11]。沉积物孔隙

水溶解态反应性磷(Dissolved reactive phosphorus, DRP)可直接被动植物利用,是反映沉积物磷地球化学特征的敏感指标^[12]。湖泊沉积物孔隙水磷酸盐含量水平是影响湖泊上覆水体磷含量的重要因素^[13,14],沉积物磷酸盐的释放通量是评估内源磷对湖泊生态系统影响的重要指标。科学估算沉积物磷酸盐释放通量需以准确了解沉积物-水界面磷酸盐的空间分布为前提。传统上,沉积物孔隙水磷酸盐含量通常是采用离心法获取沉积物柱芯孔隙水再进行磷酸盐含量测定而获得。这种监测方法不仅破坏了沉积物的原本物理化学结构,而且分样间距多为厘米级,对于沉积物-水界面磷酸盐的微尺度分布研究而言,分辨精度不够。为克服传统监测技术的弊端,沉积物孔隙水磷酸盐原位监测技术近年来得到了迅猛发展。原位监测技术是一种新型的环境污染

收稿日期:2013-11-29; 改回日期:2014-03-24

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAC02B02)和国家自然科学基金项目(41403113)联合资助。

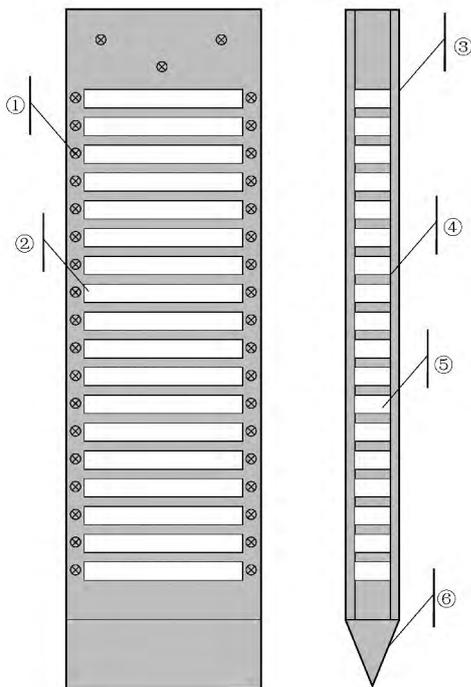
第一作者简介:罗婧(1990—),女,硕士研究生,主要研究方向为湖泊环境科学。E-mail:luojing@vip.gyig.ac.cn.

物采样/分析方法,与传统方法相比,具有明显优势:可以在基本不影响母体溶液和周围环境的前提下,在线收集目标监测物质,真实反映出其在被测体系中的真实浓度或者是时间平均浓度。目前发展较为成熟的原位监测技术有透析装置技术(Dialysis peepers)、薄膜扩散平衡技术(Diffusive equilibrium in thin-films technique, DET)和薄膜扩散梯度技术(Diffusive gradients in thin-films technique, DGT)^[15]等。本文综述了透析装置技术、薄膜扩散平衡技术和薄膜扩散梯度技术的基本原理、应用实例、优缺点,分析了不同胶质层 DGT 技术的优缺点及发展应用前景。

1 透析装置法(Dialysis peepers)

1.1 基本原理

透析装置的主体由一系列小室组成,小室两侧覆盖一层透析膜,室内预先封装采样介质(如去离子水或电解质溶液),利用透析膜过滤的特性,使沉积物孔隙水中一些可溶离子和分子通过透析膜与透析装置中的采样介质进行物质交换,放置一段时间后达到平衡^[15,16]。具体装置示意图见图 1。



① 紧固螺丝;② 去离子水室;③ 小室等距盖板;④ 透析膜;
⑤ 采样器主体,空腔小室间距 1cm;⑥ 锥形头,易插入
图 1 透析装置采样器示意图(据文献^[17])

Fig. 1 The sketch of pore water equilibrators(From ref. ^[17])

Peeper 采样器利用不同活度下间隙水离子在渗透膜两端产生的渗透压差发生迁移并最终达到膜两侧渗透压相同的平衡状态的原理进行间隙水的采集。这种采集器可设计适应不同的采样精度和采样体积,并且能同时采集沉积物-水界面处的上覆水,可获得从上覆水-水土界面-沉积物间隙水的完整剖面,并可在基本不改变体系氧化还原条件下获得原始状态下的间隙水,从而真实记录剖面的物理化学参数^[17]。

1.2 应用实例

一些学者已经报道了利用透析装置法测量天然水体和沉积物孔隙水中可溶性物质含量。例如,李宝等^[18]在滇池福保湾应用 Peeper 技术,获得了间隙水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的垂直分布特征, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度自上覆水向下层间隙水先升后降,反映它们有自间隙水向上覆水扩张的趋势。研究还发现福保湾间隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度同沉积物中不稳定性磷含量具有显著的正相关性($\alpha=0.05$)。古小治等^[19,20]利用透析装置法调查了南四湖湿地沉积物及孔隙水的基本特性,并对湿地沉积物-水界面营养盐交换通量进行了定量估算。

1.3 优缺点

透析装置法(Dialysis peeper)是一种可用于沉积物孔隙水原位采样的透析装置,其优点是基本不改变沉积物原始状态,可实现原位采样与监测,但也存在空间分辨率低(16 mm)、平衡时间长(2~3周)、扩散膜的空隙易堵塞等缺点^[15]。

2 薄膜扩散平衡技术(DET)

2.1 基本原理

DET 技术与透析装置技术的采集原理相似,都是利用采样介质与水体之间的物质交换以达到扩散平衡来实现采样的目的。与透析装置技术的主要区别是采样介质不同,透析装置法采用去离子水或电解质溶液为采样介质,而 DET 技术采用水凝胶(含水量 95%)作为采样介质^[15,21,22]。DET 技术中,采样位置的被监测物质可溶性形态的浓度可以通过分析水凝胶介质中被监测物质的浓度来得到。

2.2 应用实例

沉积物孔隙水中溶质的浓度梯度不仅决定了物质在沉积物、沉积物-水界面、上覆水中输送和交换的过程,也影响着沉积物和水体的物理、化学和生物环境。DET 技术基本不破坏沉积物及上覆水体的物理、化学和生物环境,使采样的代表性和准确性得

到提高。Ding 等和时丹等^[23,24]用 DET 技术比较了太湖藻型湖和草型湖沉积物孔隙水中可溶态反应性磷(SRP)的分布曲线,发现藻型湖上覆孔隙水中 SRP 随沉积深度的增加呈升高趋势,三月到五月,扩散梯度随水温升高而增强;在草型湖区间隙水剖面 SRP 呈峰型分布,且横向空间分异明显。DET 技术的应用还体现在与 DGT 技术的联用,将 DET 装置和 DGT 装置以“背靠背”的方式联用,可同时测量沉积物孔隙水、沉积物-上覆水界面中可溶性重金属的有效态浓度和总浓度^[25]。

2.3 优缺点

DET 技术与透析装置技术相比较而言,具有更高的空间分辨率:采用切割法时分辨率可达到 1 mm;利用声束技术,空间分辨率可达到亚毫米级。DET 装置具有快速的平衡响应时间,且具有结构简单、易使用、易处理、非选择性测量多维空间中被监测物质的可溶性形态等特点^[15,22,26,27]。但是 DET 技术和透析装置技术都没有选择性,只要被监测物质的可溶性形态能扩散到采样介质中,就能够被 DET 技术和透析装置法测量^[15],其监测浓度范围受被检测物质浓度所限。

3 薄膜梯度扩散技术(DGT)

3.1 基本原理

DGT 技术 1994 年由英国科学家 Davison 和张昊研发^[28],最初被应用于水体中微量重金属含量的监测。DGT 技术以 Fick 扩散第一定律为其理论基础,通过一定厚度的可渗入离子的扩散相将离子交换树脂与溶液隔开,利用扩散相控制离子自由扩散过程,实现对被监测物质有效态的定量累积和测量^[15,29]。DGT 技术所能测量的有效态包括:游离金属离子、不稳定无机络合形态和不稳定有机络合形态,这些形态往往是能产生生物毒性的形态^[30]。对于 DGT 技术而言,被监测物质的形态可分为有效态、惰性态和部分有效态三种情况。图 2 为监测物质三种形态在扩散相和结合相中扩散和累积的原理示意图。DGT 装置的核心主要由两部分组成,即扩散相和结合相(图 3)。由于结合相的配合作用,使待分析物定量通过扩散层之后与结合相快速、稳定结合,待测物质的浓度在扩散层和结合相之间可以近似为零,在外部溶液和内部结合相之间形成了一个与本体溶液相关的浓度梯度。在分离富集时间内,待测物的扩散通量可以通过 Fick 扩散定律进行

计算。DGT 技术是一种形态测量技术,通过调整结合相种类、扩散相厚度与扩散相孔隙大小可控制 DGT 测定的所关注的形态组分^[15]。

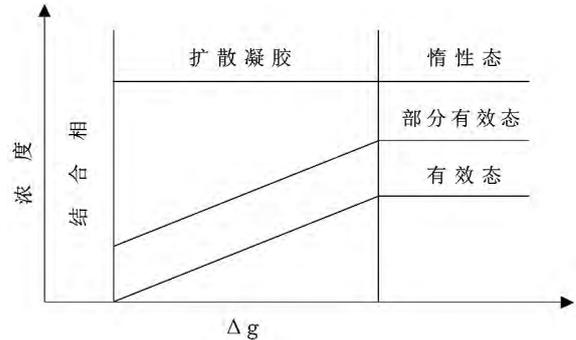


图 2 被监测物质在 DGT 装置的扩散层和结合相中的扩散和累积(据文献^[30])

Fig. 2 The diffusion and accumulation of analytes in the diffusive layer and binding layer of DGT (From ref. [30])

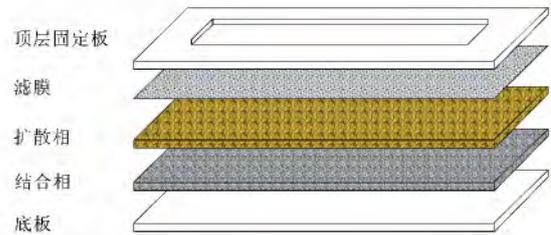


图 3 DGT 装置原理剖析图(据文献^[31])

Fig. 3 Schematic exploded view of a gel assembly (From ref. [31])

3.2 磷酸盐测定中的不同结合相 DGT 应用

在水体和沉积物磷酸盐测定中,有 3 种不同的胶体扩散层 DGT,即水铁矿胶质层 DGT、二氧化钛胶质层 DGT 和锆氧化物胶质层 DGT。

3.2.1 水铁矿胶质层 DGT

Stockdale 等^[32]采用注射水铁矿胶质作为 DGT 扩散层的结合相制作过程中利用 NaOH 来提高胶质中水铁矿含量并维持其在水体 pH 变化中保持不被还原,利用 2-吗啉乙磺酸作为 pH 缓冲剂来减少水铁矿向针铁矿的转变^[33]。随着 pH 的增高水铁矿可向针铁矿转变,产生少量 NaHCO₃,从而影响了 DGT 的使用效果。用 FeCl₃代替 Fe(NO₃)₃溶液制得的水铁矿沉积物可以减少后期用 LA-ICP-MS 检测时氮的干扰^[22]。对该种胶体在不同 pH、离子强度等条件下的实验研究表明,pH 在 3.2~7.9 之间变化时,胶体对磷酸盐结合的影响比传统的水铁矿粉灌注的胶体小;离子浓度变化对测定结果的影响较小,但在低离子浓度时,用水冲洗扩散层可能带来额外的离子干扰^[34];水铁矿沉降制得的胶体要比水

铁矿粉末制作的胶体更强韧。该胶体制作完成后可存放一个月,作为一种检测磷酸盐的新方法,可应用于水体、土壤和沉积物研究。

3.2.2 二氧化钛胶质层 DGT

Bennett 等人(2010)^[35]和 Jared 等人(2011)^[36]采用二氧化钛(TiO₂)作为新的 DGT 扩散层的结合相,提高了 DGT 对磷酸盐的吸收容量。对比研究表明,在 48 h 内,二氧化钛 DGT 对磷酸盐的吸收能力是水铁矿吸收量的 2.5~5 倍^[37,38]。研究表明,DGT 对磷酸盐的吸收不仅受到离子浓度的影响,还受水中 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ 等阴离子组成影响^[39]。这些阴离子会降低铁氧化物胶质层 DGT 对磷酸盐的实际吸收检测值,而对钛氧化物胶质层 DGT 的干扰很小^[35]。

3.2.3 锆氧化物胶质层 DGT

锆氧化物胶质层主材料是 ZrOCl₂ · 8H₂O, Ding 等(2010)^[40]通过实验得出锆氧化物 DGT 吸收磷酸盐的平衡时间仅为 1 h,且在 pH 2~10 范围内其吸收磷酸盐较稳定。此外,锆氧化物的磷酸盐吸收容量是一般铁氧化物 DGT 容量的 50 倍左右,而且该 DGT 胶体在 4 °C 下可储存 6 个月而不影响测量结果^[40]。锆氧化物胶质层 DGT 不仅能有效和精确监测沉积物中磷酸盐的含量,而且还能监测 Fe²⁺ 和硫化物含量。Xu 等(2012)^[41]和 Ding 等(2012)^[42]在太湖的实验研究结果表明,沉积物中溶解反应性磷的含量与铁、硫的含量变化呈现出同步规律,为硫酸盐还原溶解作用促使沉积物铁结合态磷的释放提供了直接证据。

3.3 不同结合相 DGT 的优点与不足

水铁矿胶质层 DGT、二氧化钛胶质层 DGT 以及锆氧化物胶质层 DGT 的主要特征对比见表 1。Stockdale 等(2008)^[32]改进的水铁矿胶质层 DGT 减少了原水铁矿 DGT 在应用时胶质层中水铁矿向针铁矿的转化,提高了胶体的强韧度,用 0.25 mol/L H₂SO₄ 洗提时,回收率达到 100%;改进后的水铁

矿胶质层 DGT 虽然吸收磷酸盐的容量提高了 5 倍,但也只有 6.94 μg P/cm²,而且胶体制作时间长,存放时间只有 33 d 左右,且对 pH 的有效应用范围较小,一般在 3.2~6.9^[33]。Bennett 等(2010)^[35]制作的二氧化钛胶质层 DGT,较水铁矿胶质层 DGT 更加抗阴离子的干扰,通常 HCO₃⁻ 存在时,会将水铁矿胶质层 DGT 对磷酸盐的吸收降低到 80%~90%,而二氧化钛胶质层 DGT 则有较强的抗阴离子干扰能力;但二氧化钛胶质层 DGT 吸收磷酸盐的容量并没有明显提升,用 1 mol/L NaOH 洗提的回收率较水铁矿胶质层 DGT 低,为 92±5%^[36,43]。Ding 等(2010)^[40]制作的锆氧化物胶质层 DGT 吸收磷酸盐的平衡时间短,适用 pH 范围较大,在 pH 2~10 吸收磷酸盐的容量平均在 223±7.8 μg P/cm²,大幅度提高了 DGT 对磷酸盐的吸收容量,可应用于高浓度磷酸盐环境,抗阴离子干扰能力强,尤其是抗 HCO₃⁻ 干扰浓度可达到 818 g/L,是水铁矿胶质层 DGT 抗 HCO₃⁻ 干扰浓度的 2000 倍,且制作后储存时间可长达 2 年;但 1 mol/L NaOH 洗提的回收率较水铁矿胶质层 DGT 低,为 95.3±2.1%^[40]。

三种不同胶质层 DGT 在洗提时,水铁矿胶质层 DGT 采用 0.25 mol/L H₂SO₄ 浸泡 12 h 以上进行洗提^[28];二氧化钛胶质层 DGT、锆氧化物胶质层 DGT 采用 1 mol/L NaOH 分别浸泡 24 h、16 h 进行洗提^[43]。三者都可以用钼锑比色法测定浸提液中可溶性磷含量,为提高研究分辨率,水铁矿胶质层 DGT 在干燥后还可用微探针技术进行分析,如 X 射线质子感应器 PIXE^[45]或者耦合等离子质谱 LA-ICP-MS^[32,34]。

与透析装置技术和 DET 技术相比(表 2),DGT 技术具有如下优势:具有选择性,只测量那些能够通过扩散相并且能被结合相累积的可溶性形态;是一种动力学采样技术,可反映被监测物质在监测期间的平均浓度;检出限低,可以测量超痕量的被监测物质有效态。

表 1 水铁矿胶质层 DGT、二氧化钛胶质层 DGT、锆氧化物胶质层 DGT 主要特征对比^[28,35,38,40]

Table 1 Comparison of the main characteristics of Fe-oxide gel, Ti-oxide gel, and Zr-oxide gel^[28,35,38,40]

特征	水铁矿胶质层	二氧化钛胶质层	锆氧化物胶质层
胶质层表征	棕红色、透明,偶有可见的不均一性颗粒分布	白色、透明	白色不透明,无可见的不均一性颗粒分布
提取步骤	0.25 mol/L H ₂ SO ₄ , >12 h, 回收率 100%	1 mol/L NaOH, 24 h, 回收率 92±5%	1 mol/L NaOH, 16 h, 回收率 95.3±2.1%
吸收磷酸盐容量	29.16 μg P/cm	40~70 μg P/cm	223±7.8 μg P/cm
适用条件	pH 2~10 离子强度 10×10 ⁻⁶ ~1 mol/L	pH 3.2~6.9	温度 4~30 °C, pH 2~10 离子强度 10×10 ⁻⁹ ~0.1 mol/L

表2 透析装置技术、薄膜扩散平衡技术和薄膜扩散梯度技术主要特征^[15,22,26,27,28]Table 2 The main characteristics of dialysis peepers, DET and DGT^[15,22,26,27,28]

特征	透析装置技术(Dialysis peepers)	薄膜扩散平衡技术(DET)	薄膜梯度扩散技术(DGT)
基本原理	利用透析膜过滤的特性,使沉积物孔隙水中一些可溶离子和分子通过透析膜与透析装置中的采样介质(去离子水或电解质溶液)进行物质交换,放置一段时间后达到平衡	利用采样介质(含水量95%的水凝胶)与水体之间的物质交换以达到扩散平衡,通过分析水凝胶介质中被监测物质的浓度获取被监测物质浓度	以Fick扩散第一定律为理论基础,通过一定厚度的可渗入离子的扩散相将离子交换树脂与溶液隔开,利用扩散相控制离子自由扩散过程,实现对被监测物质有效态的定量累积和测量
优点	基本不改变沉积物原始状态,可实现原位采样与监测	空间分辨率高(毫米至亚毫米级)、平衡响应时间短、结构简单、易使用、易处理。	具有选择性,只测量那些能够通过扩散相并且能被结合相累积的可溶性形态;是一种动力学采样技术,可反映被监测物质在监测期间的平均浓度;检出限低,可以测量超痕量的被监测物质有效态
缺点	空间分辨率低(16 mm)、平衡时间长(2~3周)、监测浓度范围受被检测物质浓度所限、扩散膜空隙易堵塞等	监测浓度范围受被检测物质浓度所限	使用与操作过程相对复杂

4 结论与展望

为克服传统监测技术破坏系统原始状态和分辨率低的弊端,沉积物孔隙水磷酸盐原位监测技术近年来迅猛发展。透析装置技术较早将沉积物孔隙水采样测量推向了原位监测发展方向,在透析装置技术基础上DET技术快速发展,将监测分辨率提高到了亚毫米级,但监测浓度范围仍然受被检测物质浓度所限。DGT技术以Fick扩散第一定律为理论基础,通过一定厚度的可渗入离子的扩散相将离子交换树脂与溶液隔开,利用扩散相控制离子自由扩散过程,实现对被监测物质有效态的定量累积和测量。作为一种新型、廉价的原位被动采样技术,DGT具有原位和高分辨率分析的优点,因而被广泛应用于水体、沉积物和土壤等研究,在获取沉积物孔隙水中溶解态反应性磷的含量及时空分布特征等方面优势突出。对比研究表明,三种不同氧化物结合相胶体DGT均可较好地原位、高分辨率监测沉积

物-水界面磷酸盐的空间分布特征,但适用条件存在差异。当前磷酸盐DGT技术的发展方向是延长DGT胶体的使用寿命、提高监测的空间分辨率和实现多元素同步监测。镓氧化物胶质层DGT的pH应用范围广,磷酸盐结合容量大,空间分辨率高,且可同时同步监测Fe和硫化物的含量变化,在湖泊、海洋生态系统沉积物-水界面磷酸盐的生物地球化学循环研究中展现出良好前景。大量研究表明,沉积物内源磷释放与沉积物中Fe-S的耦合循环存在密切联系,深入了解湖泊沉积物P-Fe-S的耦合生物地球化学循环过程是揭示湖泊内源磷释放机制的一把钥匙。目前关于沉积物-水界面P-Fe-S耦合循环研究较少,其主要原因是缺乏有效的同步原位监测技术。快速发展的薄膜扩散梯度(DGT)技术及其与DET技术联用无疑为P-Fe-S耦合循环研究提供了有效手段,亟待在不同类型湖泊中应用和完善,为深刻揭示P-Fe-S耦合循环过程与机制提供独特信息。

参 考 文 献

- [1] Schindler D W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 15(1): 356-363.
- [2] 王春雨,万国江,尹澄清,等. 红枫湖、百花湖沉积物全氮、可交换态氮和固定铵的赋存特征[J]. *湖泊科学*, 2002, 14(4): 301-309.
- [3] 范成新,张路,秦伯强,等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及量化—1. 铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量[J]. *湖泊科学*, 2004, 16(1): 10-20.
- [4] 黄清辉,王磊,王子健. 中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生态效应研究动态[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(3): 199-206.
- [5] 金相灿,王圣瑞,庞燕,等. 湖泊沉积物对磷酸盐的负吸附研究[J]. *生态环境*, 2004, 13(4): 493-493.
- [6] 张润宇,王立英,吴丰昌,等. 太湖春季沉积物间隙水中磷的分布特征及界面释放的影响[J]. *生态学杂志*, 2012, 31(4): 902-907.
- [7] 朱广伟,高光,秦伯强,等. 浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J]. *水科学进展*, 2003, 14(6): 714-719.
- [8] Sen S, Haggard B E, Chaubey I, *et al.* Sediment phosphorus release at beaver reservoir, Northwest Arkansas, USA,

- 2002-2003: a preliminary investigation[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2007, 179: 67-77.
- [9] Genkai-Kato M, Carpenter S R. Eutrophication due to phosphorus recycling in relation to lake morphometry temperature, and macrophytes[J]. *Ecology*, 2005, 86(1): 210-219.
- [10] Ramanathan A L. Phosphorus fractionation in surficial sediments of Pandoh Lake, Lesser Himalaya, Himachal Pradesh, India[J]. *Science Direct*, 2007, 22: 1860-1871.
- [11] Nausch M, Nausch G, Lass H U, *et al.* Phosphorus input by upwelling in the Eastern Gotland Basin(Baltic Sea) in summer and its effects on filamentous cyanobacteria[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 83: 434-442.
- [12] 傅庆红. 湖泊沉积物中磷的形态分析及其释放研究[J]. *四川环境*, 1994, 13(4): 21-24.
- [13] Bostrom B, Jens M, Andersen, *et al.* Exchange of phosphorus across the sediment-water interface[J]. *Hydrobiologia*, 1988, 170: 299-244.
- [14] Xie L Q, Xie P, Tang H J. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment to lake water by microcystis blooms—an enclosure experiment in a hyper-eutrophic, Subtropical Chinese Lake[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 391-399.
- [15] 范洪涛, 隋殿鹏, 陈宏, 等. 原位被动采样技术[J]. *化学进展*, 2012, 22(8): 1672-1678.
- [16] 王建军, 范成新, 张路, 等. 太湖底泥间隙水中金属离子分布特征及相关性[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(1): 120-124.
- [17] 张路. 太湖水土界面过程与内源发生机制[D]. 南京: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 2004.
- [18] 李宝, 范成新, 丁士明, 等. 滇池福保湾沉积物磷的形态及其与间隙水磷的关系[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(1): 27-32.
- [19] 古小治, 张雷, 柏祥, 等. 南四湖湿地沉积物及孔隙水基本特性的研究[J]. *环境科学*, 2010, 4(31): 939-945.
- [20] 古小治, 张雷, 柏祥, 等. 湿地沉积物-水界面营养盐交换的定量估算[J]. *水科学进展*, 2011, 1(22): 75-83.
- [21] Davison W, Grime G W, Morgan J A W, *et al.* Distribution of dissolved iron in sediment pore water at submillimeter resolution[J]. *Nature*, 1991, 352: 323-325.
- [22] Harper M P, Davison W, Tych W. Temporal, spatial, and resolution constraints for in situ sampling devices using diffusional equilibration: Dialysis and DET[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31 (11): 3110-3119.
- [23] Ding S M, Sun Q, Xu D. Development of the DET technique for high-resolution determination of soluble reactive phosphate profiles in sediment pore waters[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, 90: 1130-1138.
- [24] 时丹, 丁士明, 许迪, 等. 利用薄膜扩散平衡技术分析沉积物间隙水溶解态反应性磷[J]. *湖泊科学*, 2009, 21(6): 768-774.
- [25] Metzger E, Simonucci C, Biollier E, *et al.* Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon; pore water signature. *Estuarine*[J]. *Coastal and Shelf Science*. 2007, 72(3): 406-419.
- [26] Docekalova H, Clarisse O, Salomon S. Use of constrained DET probe for a high-resolution determination of metals and anions distribution in the sediment pore water[J]. *Talanta*, 2002, 57(1): 145-155.
- [27] Shuttleworth S M, Davison W, Ottley C, *et al.* Two-dimensional and fine structure in the concentrations of iron and manganese in sediment pore-waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(23): 4169-4175.
- [28] Davison W, Zhang H. In-situ speciation measurements of trace components in natural-water using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(10): 546-548.
- [29] 隋殿鹏, 孙挺, 范洪涛, 等. 薄膜扩散梯度技术——一种原位富集采样技术[J]. *化学通报*, 2007, 70: 954-960.
- [30] 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, 5: 421-426.
- [31] Harper M P, Davison W, Tych W. Estimation of pore water concentrations from DGT profiles; A modelling approach [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1999, 5: 337-355.
- [32] Stockdale A, Davison W, Zhang H. High-resolution two-dimensional quantitative analysis of phosphorus, vanadium and arsenic, and qualitative analysis of sulfide, in a freshwater sediment[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 5: 143-149.
- [33] Santner J, Prohaska T, Luo J, *et al.* Ferrihydrite containing gel for chemical imaging of labile phosphate species in sediments and soils using diffusive gradients in thin films[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 82: 7668-7674.
- [34] Warnken K W, Zhang H, Davison W. Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 77 (17): 5440-5446.

- [35] 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 [J]. *Anal. Chem.*, 2010, 82(17):7401–7407.
- [36] Jared G, Panther, Peter R, *et al.* Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents; Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 698: 20–26.
- [37] Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 76: 3391–3400.
- [38] Zhagn 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.
- [39] Mason S, Hamon R, Nolan A, *et al.* Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 77: 6339–6346.
- [40] Ding S M, Xu D, Sun Q, *et al.* Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 8169–8174.
- [41] Xu D, Wu W, Ding S M, *et al.* A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421(422): 245–252.
- [42] Ding S M, Sun Q, Xu D, *et al.* High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide; The first observation of their simultaneous release in sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(15):8297–8304.
- [43] Panther J G, Teasdale P R, Bennett W W, *et al.* Titanium dioxide-based DGT technique for in situ measurement of dissolved reactive phosphorus in fresh and marine waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(24): 9419–9424.
- [44] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297: 426–433.

Progress in Research on *in-situ* Monitoring Technology for Determining the Phosphate Contents of Sediment Pore Water

LUO Jing^{1,*}, WANG Jing-fu^{2,3}, YANG hai-quan^{2,3}, XU yang¹, CHEN Jing-an²

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003 China;

2. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry of Sciences, Guiyang 550002 China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The phosphate contents of sediment pore water are usually obtained by means of centrifugation to get sediment pore water, and by chemical analysis. This traditional method not only destroys the original physical and chemical structures of the sediment, but also has lower spatial resolution (cm level). Thus, it cannot satisfy the high resolution investigation on the phosphate distribution characteristics at the sediment-water interface. In order to overcome the disadvantages of the traditional monitoring technology, *in-situ* monitoring technology has been developed rapidly in recent years, including dialysis peepers, diffusive equilibrium in thin-films technique (DET) and diffusive gradients in thin-films technique (DGT). This paper introduced the basic principle and application example of dialysis peepers, DET, DGT, and evaluated their respective advantages, disadvantages and development prospects. As a new inexpensive *in-situ* passive sampling technique, DGT has the advantages of *in-situ* and high resolution monitoring, and has been widely used in research on water, sediment and soil. How to prolong the service life of the DGT gels, to improve spatial resolution and to carry out synchronous monitoring on multiple elements are the main development directions. A large number of studies showed that the endogenous phosphorus release from sediments is closely associated with the coupled Fe-S cycling. Understanding the process of P-Fe-S biogeochemical cycle in lake sediments is a key to reveal the endogenous phosphorus release mechanism. The DGT technology provides an effective means for investigating the P-Fe-S cycle, and should be widely applied in different types of lakes.

Key words: sediment; phosphate; dialysis peeper; DET; DGT; *in-situ* monitoring