



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

DGT技术在测定汞离子及其化合物中的发展与应用

王夕予, 张奕妍, 李知可, 吴政禹, 邵波, 童银栋

引用本文:

王夕予, 张奕妍, 李知可, 吴政禹, 邵波, 童银栋. DGT技术在测定汞离子及其化合物中的发展与应用[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(5): 913–922.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0428>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土壤pH对汞迁移转化的影响研究进展

窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 曾庆楠, 夏晴

农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 1–8 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0231>

基于发明专利的重金属钝化技术的文献计量分析

秦勇, 师阿燕, 徐笠, 徐岩, 李静, 张震, 古丛珂, 李发东

农业资源与环境学报. 2018, 35(4): 283–291 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0239>

锡矿土壤重金属生态健康风险评价及重金属在优势植物的分布

白婧, 张文, 张思思, 向国红, 徐会娟, 郑玉, 张新, 段仁燕

农业资源与环境学报. 2021, 38(3): 411–421 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0783>

土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展

黄占斌, 赵鹏, 王颖南, 马妍, 刘祥宏

农业资源与环境学报. 2022, 39(3): 435–445 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0524>

农村生活污水土壤渗滤系统处理技术研究进展

王淞民, 张春雪, 刘丽媛, 曹昊宇, 彭皓, 魏孝承, 郑向群

农业资源与环境学报. 2022, 39(2): 293–304 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0487>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王夕予, 张奕妍, 李知可, 等. DGT技术在测定汞离子及其化合物中的发展与应用[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(5): 913–922.

WANG X Y, ZHANG Y Y, LI Z K, et al. A review of the development and application of DGT technique in determination of mercury and its compounds[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(5): 913–922.



开放科学 OSID

DGT技术在测定汞离子及其化合物中的发展与应用

王夕予¹, 张奕妍², 李知可², 吴政禹², 邵波², 童银栋^{1,2*}

(1. 西藏大学理学院, 拉萨 850011; 2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要:汞及其化合物是环境中关注度较高的具有较强神经毒性的污染物,但其在环境中的浓度较低,传统监测方法存在操作过程复杂、较难检出等问题。梯度扩散薄膜(DGT)技术作为一种快速发展的原位采样技术能够实现汞等多种重金属污染物的高效监测。本文详细阐述了DGT装置测定Hg的原理、材料的发展、应用场景和使用中存在的问题,并结合文献计量学方法梳理研究热点与不同国家/地区的使用情况。Hg-DGT材料发展经历了从单一材料到纳米复合材料的过程,本文重点列举了不同材料的使用条件。DGT技术的环境应用主要包括监测水体中各种化学形态Hg、监测土壤和沉积物中Hg的空间分布信息、对生物有效性评价研究及其与DIFS模型结合评估Hg迁移潜力。DGT技术在应用中主要存在溶解性有机质、生物膜、Hg纳米颗粒和边界扩散层的干扰。在系统性梳理之后,提出未来Hg-DGT发展的三个方向。

关键词:梯度扩散薄膜技术;汞;甲基汞;固定相材料;环境应用

中图分类号:TB383.2;X830.2 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2022)05-0913-10 doi: 10.13254/j.jare.2021.0428

A review of the development and application of DGT technique in determination of mercury and its compounds

WANG Xiyu¹, ZHANG Yiyen², LI Zhike², WU Zhengyu², SHAO Bo², TONG Yindong^{1,2*}

(1. College of Science, Tibet University, Lhasa 850011, China; 2. School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Mercury and its compounds are highly concerned pollutants with strong neurotoxicity, but low concentration of mercury in the environment leads to problems of complex operation which are difficult to detect in traditional monitoring methods. Diffusive gradients in thin-films (DGT) is a fast-developing in-situ sampling technique that can effectively monitor mercury and other heavy metal pollutants. The principle, material development, application scenarios, and existing problems of Hg measured by the DGT device are discussed in detail in this paper. Combined with bibliometrics to find research hotspots and the use of different countries/regions. Hg-DGT materials have been developed using single materials to nanocomposite materials, and the application conditions of different materials are listed emphatically. Environmental applications mainly include monitoring various chemical forms of Hg in water, monitoring the spatial distribution information of Hg in soil and sediments, evaluating bioavailability, and combining it with the DIFS model. There is mainly interference of dissolved organic matter, biofilm, Hg nanoparticles, and boundary diffusion layer. After a systematic review, three directions for the future development of Hg-DGT have been proposed.

Keywords: diffusive gradients in thin-films; mercury; methylmercury; stationary phase; environmental application

汞(Hg)是一种存在于环境中的重金属元素,具有较强的神经毒性(尤其是有机形态汞)。它既有自然来源(包括火山爆发、森林大火、生物质燃烧和低温

挥发等),也有人为来源(包括煤炭燃烧、金属矿石冶炼、废物处理和化学品生产等)^[1]。汞对人体免疫、消化和神经系统以及肾脏、肺、眼睛、皮肤都具有毒害作

收稿日期:2021-07-13 录用日期:2021-11-01

作者简介:王夕予(1994—),女,北京人,硕士研究生,从事水体重金属监测研究。E-mail: wangxiyu@tju.edu.cn

*通信作者:童银栋 E-mail: yindongtong@tju.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(419707567)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(419707567)

<http://www.aed.org.cn>

用。世界卫生组织将汞视为能够造成重大公共健康风险的十大化学品或物质之一^[2]。天然水体中的汞通常以不同形式存在,主要包括元素汞(Hg^0)、离子汞(Hg^+ 和 Hg^{2+})和甲基化汞(CH_3Hg^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ 等)。汞的毒性在很大程度上取决于其化学形态,甲基汞(MeHg)通常被认为是毒性最大的化合物^[3]。环境中的无机汞在硫酸盐还原菌、铁还原菌、产甲烷菌等厌氧微生物作用下能够被转化为甲基汞,在水体中被浮游植物积累后沿着水生食物链传递和放大,最终通过水产品威胁到人类健康^[4]。随着工业发展和城市化推进,人类活动对于环境中汞含量和分布特征的影响变得越来越复杂。因此,掌握多环境介质中不同形态汞的浓度及其时空变化特征,进而揭示其归趋转化的生物地球化学行为也变得越来越重要。

Hg是一种痕量金属,地壳中含量约为 $80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5]。冷原子荧光法(CV-AFS)和原子吸收光谱法可以特异性测定Hg。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和双硫脲光度法是测定多种金属阳离子的通用方法。但是在日本水俣病发生之后,世界各国都非常重视Hg在环境中的排放问题。基础方法很难准确检测环境中的Hg含量,亟需一种高效的原位富集技术来代替普通的原位采样。梯度扩散薄膜技术(Diffusive gradients in thin-films, DGT)可利用自由扩散原理(基于Fick第一定律),通过对目标物在扩散层的梯度扩散及其缓冲动力学过程的研究,获得其在环境介质中的(生物)有效态含量、空间分布以及动力学信息^[6]。

与传统的主动监测方法相比,DGT技术能够在原位条件下较为真实地反映环境介质中目标物的生物可利用性,具有以下优点:①DGT技术具有很好的选择特异性,因为它并不是测定水相中所有金属离子,而是可测定与其结合相键合的离子;②DGT技术可用于不稳定组分的测量,DGT是时间综合测量技术,因而能保证一定时间内的测量结果及趋势相对稳定,不会受到目标物质形态的影响^[7];③DGT是一种被动方式的动力学技术,时刻保持稳定的浓度梯度,即使目标物浓度突然变化,但是达到浓度平衡受到时间限制,因此可以在复杂的环境条件下进行实验^[8];④DGT技术可适用于测量溶液中痕量金属离子的浓度($10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[9],与传统的检测技术不同,即使在浓度极低的环境下,直接通过浓缩也可以得到稳定的测定结果并保证较高的回收率。

尽管已经有一些文章对DGT技术测量重金属离

子的进展进行回顾和总结^[10-11],但随着DGT技术的不断更新,在装置结构、结合相与扩散相组分以及测定流程等方面存在越来越多样的选择。传统的DGT通常会对不同类型重金属采用相同的固定相,不注重针对某一具体类型的重金属元素,但当前越来越多的DGT实际应用案例中分别应用针对Hg和MeHg的DGT装置。本文对多介质环境中Hg-DGT和MeHg-DGT使用和研究案例进行了总结,结合最新的研究进展,探讨通过DGT技术进行Hg环境监测的选择、性能与效率的比较,特别探讨了不同类型结合相对无机汞和甲基汞的固定效率差异,并比较了DGT在不同环境介质中的实际应用效果,最后提出DGT的改进建议和未来应用展望。

1 DGT环境应用的文献计量结果

1.1 Hg-DGT在各个国家/地区的使用情况

在Web of Science查找有关Hg-DGT的文献,将查询结果绘制成国家/地区数据分布图(图1)。可以看出西欧和北美地区对DGT检测Hg形态的研究较为领先,而我国处在相对落后的位置。有研究报道,通过食物链的传递作用,鱼类等水生生物富集的MeHg高达水体含量($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级)的10万~20万倍^[12]。所以不能因为痕量金属的环境值低就低估其生态风险。虽然无机汞的毒性相对较弱,但无机汞转化成的MeHg具有高神经毒性、致癌性、心血管毒性、生殖毒性、免疫系统效应和肾脏毒性等,能给人体健康带来严重危害^[13]。

通常认为非职业接触人群的MeHg暴露主要来自日常摄食的海产品,但近期有研究表明摄食大米很可能是东南亚国家内陆居民MeHg暴露的一个重要途径^[14-16]。全球90%的稻米产自亚洲,而我国作为世界稻作的起源地,有近三分之二的人口以稻米为主食^[17]。与此同时,我国是世界上最大的Hg生产国、使用国和排放国,长期大规模的涉汞工业与矿业活动,如汞冶炼、混汞采金、铅锌冶炼以及氯碱生产等,在局部地区造成了严重的汞污染问题。而在原位条件下准确测量Hg/MeHg浓度是生态风险评估的第一步。

1.2 关键词聚类分析

本文使用CiteSpace软件V5.7R进行关键词聚类分析并绘制分析图。在Web of Science核心合集中搜索关键词“DGT and (Hg or MeHg)”,一共检索到74篇Hg/MeHg-DGT研究论文。将74篇文献导入CiteSpace软件进行关键词的可视化分析,得到聚类分析图(图2)。每个颜色代表一个聚类节点,每个聚类下包

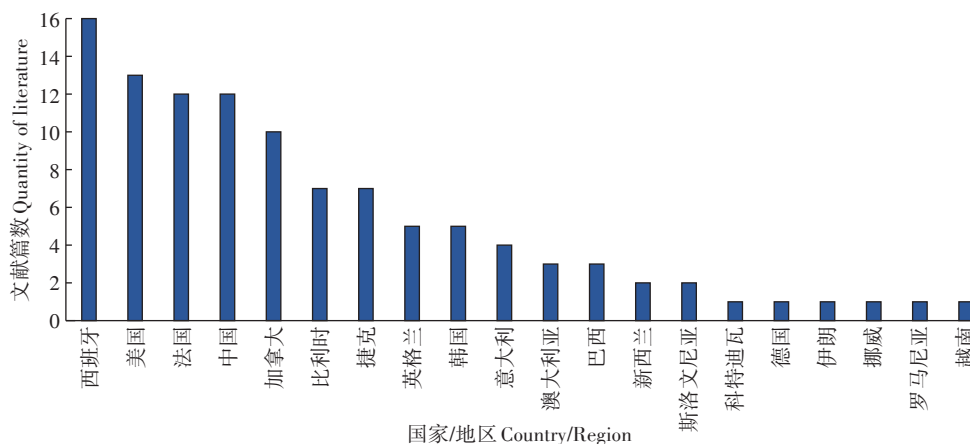


图1 Hg-DGT研究使用数量国家(地区)分布

Figure 1 National and regional distribution of Hg-DGT

含1个关键词和2篇高被引文献,点与点之间的连线代表共被引文献。

从图2中可以看出关键词共生成14个聚类,编号为#0~#13。编号为#0~#10的前11个关键词联系更为紧密。从第1个聚类关键词“自然水体(natural water)”可以看出,DGT的应用主要集中在野外。从第2个关键词“汞生物可利用度(mercury bioavailability)”可以看出,DGT的优势之一在于可测定生物可利用态重金属^[18]。第3个关键词为“植物螯合态(phytochelatin synthesis)”,植物对金属(类金属)的吸收消耗过程引起了目标物质从环境介质到植物体表面的动力学过程,这与DGT吸收待测物质的过程机理类似,因此DGT技术是一种研究植物有效性机制的工具^[19]。第4

个关键词为“新奥勒松地区(ny-alesund area)”。第5个关键词为“高分辨率分析(high-resolution evaluation)”,DGT与平面光极两种技术联用可用于提供元素通量及其在沉积物中分布的高分辨率测量^[20]。第6个关键词为“天然纯化腐植酸(natural purified humic acid)”,天然有机物质会影响DGT扩散系数^[21]。第7个关键词为“水稻(oryza sativa l)”。第8个关键词为“薄膜技术(thin-films technique)”。从第9个关键词“现有技术(current approaches)”可以看出,DGT技术是现在热门使用技术。从第10个关键词“无机化合物(inorganic compound)”可以看出,DGT的目标检测物质主要为无机化合物。第11个关键词为“不同类型(different type)”,DGT装置/探针的两种常见类型

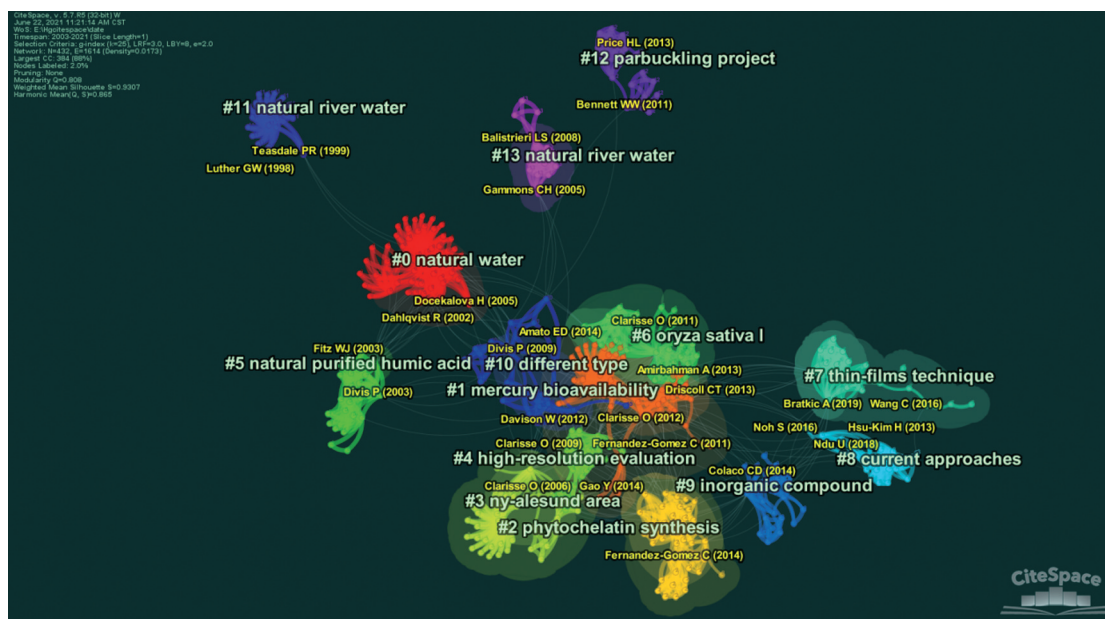


图2 Hg-DGT研究文献聚类分析

Figure 2 Hg-DGT research literature keyword clustering evolution diagram

是原板式(Piston type)和平板式(Flat type),前者主要用于土壤和水体中物质浓度和有效性特征的表征,后者主要用于水系沉积物和湿地土壤介质,及其与上覆水或植物根系的微界面处元素一维和二维分布特征的测定^[22]。

CiteSpace通过检测和追踪某一领域,将其发展趋势和网络关键节点进行可视化^[23]。本文通过计算识别的关键节点总结得到:DGT是一种已经被广泛应用的能够较好地反映自然水体和环境中的可被生物有效利用的汞形态的技术。

2 DGT装置结构与技术原理

DGT被动采样装置主要由外壳及放置在壳中的三层膜组成,其中外壳主要起到支撑作用。膜装置由过滤膜、扩散相、结合相三层组成,可以根据不同目标物质和使用环境进行更换。DGT技术原理是让目标离子从待测溶液中以自由扩散方式穿过扩散层,随即被结合相所捕获,并在扩散层形成线性梯度分布(图3)^[10]。所以根据自由扩散原理(即Fick第一定律),DGT装置对目标物的扩散通量(F_{DGT})可用以下公式计算:

$$F_{DGT} = \frac{M}{A \times t} \quad (1)$$

$$F_{DGT} = \frac{D \times C_{DGT}}{\Delta g} \quad (2)$$

式中: M 为DGT装置放置时间段内结合相对目标离子的积累量, μg ; A 为DGT装置暴露窗口面积, cm^2 ; t 为DGT装置放置时间, s ; D 为目标离子在扩散层中的扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C_{DGT} 为扩散层线性梯度靠近环境介质一端的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Δg 为扩散层厚度, cm 。

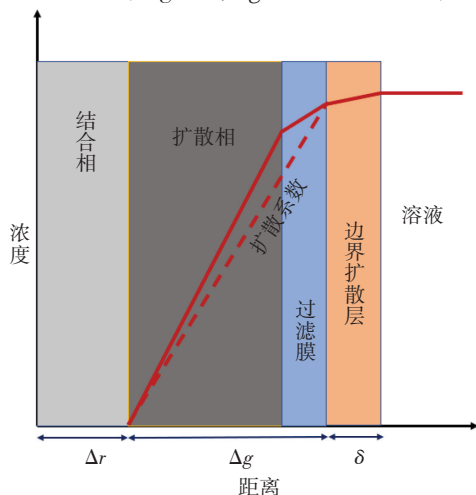


图3 Fick第一定律示意图

Figure 3 Schematic diagram of Fick's first law

3 Hg-DGT扩散相/结合相材料的发展

3.1 Hg-DGT扩散相材料的发展

DGT常用的扩散相材料包括聚丙烯酰胺凝胶和琼脂糖凝胶。但有研究者发现Hg会与聚丙烯酰胺扩散凝胶的酰胺基共价结合^[24],尤其在中性水溶液和有机溶液中的酰胺基团对离子汞具有较高的活性^[25]。但是也有研究者认为,聚丙烯酰胺凝胶不会阻碍Hg在其中的扩散^[26]。琼脂糖是从琼脂或含琼脂的海藻中分离纯化得到的线性多糖。琼脂糖凝胶是将琼脂糖溶于热水中制备而成,制作步骤简单,且水合后不会发生膨胀。相比于聚丙烯酰胺凝胶,琼脂糖凝胶具有更大的孔径($>20 \text{ nm}$)、较低的弯曲度以及更高的含水率($>99\%$),有利于目标离子的扩散。利用琼脂糖作为扩散相的DGT已经被用于分析环境中Hg的4种不同形态(Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$)^[27]。

3.2 Hg-DGT结合相材料的发展

DGT结合相一般是将吸附材料嵌入凝胶中制成,其对目标离子的测定依赖于固定材料的类型。结合相对于不同形态汞的固定能力及其吸附容量大小会影响DGT装置环境监测的性能,是DGT装置的核心组成。现有能够适用于环境汞监测的不同结合相材料及其使用条件见表1。

3.2.1 无机汞结合相的发展

Chelex-100树脂是最早被使用的金属阳离子吸附相材料,用于环境中十几种金属阳离子的测定,例如Zn、Cd、Cu、Al、Fe和Hg等^[28-30]。但是Chelex-100树脂的亚氨基二乙酸官能团(通常用作树脂凝胶中的结合相)不能较好地捕获水体中大部分生物可利用态汞,对汞的固定效率相对较低。DOČEKALOVÁ等^[24]发现Spheron-Thiol树脂具有优异的与汞结合的能力,在河水中捕集汞的效率可达Chelex-100树脂的3倍。PHAM等^[37]使用3-巯基丙基官能化硅胶(Si-SH)作为吸附相探究纳米 HgS 和 ZnS 对DGT的汞吸附效率的影响,发现 HgS 纳米粒子并没有完全渗透到DGT采样器中,这可能会极大低估溶液中溶解金属的实际浓度(50%)。由于3-巯基丙基官能化的二氧化硅树脂价格昂贵,COLAÇO等^[34]使用磷酸纤维素离子交换膜(P81 Whatman)作为结合相检测河水中二价离子汞(Hg^{2+}), Hg^{2+} 吸收率为97%,高于Chelex-100树脂的吸收率(80%)。ELIAS等^[35]用三辛基甲基硫代水杨酸铵(TOMATS)改性的纳米级二氧化硅(Si-np)作为结合材料从溶液中吸收 Hg^{2+} ,其吸收率(97%)和吸附容

表1 不同结合相材料的使用条件和目标离子对比

Table 1 The comparison of use conditions and the target ions of different binding phase materials

结合相材料 Binding phase material	目标离子 Target ion	实验条件 Experimental condition	参考文献 Reference
Chelex-100	Zn、Cd、Co、Ni、Cu、Al、Pb、Cr、Mn、Fe、As、Hg	pH:3~9;离子强度: 10^{-5} ~ $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[28~30]
Spheron-Thiol	Hg(Ⅱ)	pH:4.1~8.1;离子强度: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[24]
TiO ₂	Hg(Ⅱ)	pH:4~8;离子强度: 0.001 ~ $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[31]
SH-CNP	Hg(Ⅱ)	离子强度: 0.01 ~ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[32]
SH-SBA和SH-PMO	Hg(Ⅱ)	离子强度: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[33]
P81 Whatman	Hg(Ⅱ)	pH:3.5~8.5;离子强度: 0.000 ~ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[34]
sorb-TOMATS	Hg(Ⅱ)	离子强度: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[35]
Duolite GT73和Ambersep GT74	Hg ²⁺ 、CH ₃ Hg ⁺ 、C ₂ H ₅ Hg ⁺ 、C ₆ H ₅ Hg ⁺	pH:4~8;离子强度: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[36]
Tulsion®CH-95	CH ₃ Hg ⁺ 、Hg ²⁺	离子强度: 0.1 ~ $1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	[9]
Si-SH	Hg(Ⅱ)、HgS	pH:7.5~7.7;离子强度: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	[37]
贝克酿酒酵母	MeHg	pH:3.5~8.5;离子强度: 0.000 ~ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	[38]

量($9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)为非浸渍材料的4倍,这种新的结合相在Hg累积质量与放置时间之间表现出很强的线性相关性,对水中游离态Hg(Ⅱ)具有操作简单、成本低廉、测量准确的优点。

在天然水体中,Hg²⁺和CH₃Hg⁺除了与Cl⁻、OH⁻等形成无机络合物外,还会与天然配体(如黄腐酸和腐植酸)形成较稳定的络合物,从而较难被结合相所固定^[39]。研究发现巯基对这类稳定复合物中络合态的Hg(Ⅱ)有更高亲和力,WU等^[32]研发了巯基修饰的碳纳米颗粒物(SH-CNP)悬浮溶液作为DGT的液体结合相吸附汞离子,并且该结合相不受Cd、Cr、Cu和Pb等潜在干扰离子的影响,具有较高的特异性。SZKANDERA等^[31]发现以Chelex-100树脂为结合相的DGT不适合测定海水中的Hg,因为Hg的积累会受到氯化物浓度的显著影响。相比之下,腐植酸对二氧化钛树脂凝胶吸附汞的干扰远低于Chelex-100树脂。GAO等^[33]合成了3-巯基丙基SBA-15(SH-SBA)和3-巯基丙基PMO(SH-PMO)两种纳米多孔树脂的结合相材料,其具有较高的比表面积以及较多的功能性巯基结合位点,所含硫醇高于 $66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以Hg吸附量计),对不稳定的Hg表现出高亲和力,而Chelex-100树脂对Hg的吸附容量为 $18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以Hg吸附量计)。

根据DNA与Hg²⁺结合后会在染料染色下产生荧光的特性,PI等^[40]开发了高特异性DNA功能化水凝胶DGT,可以直接测定水中的Hg²⁺。DNA结合相对Hg²⁺既有很高的亲和力(25℃时的络合常数 $K_c=10^{19.8}$),又有很高的结合容量(9.5 mg)。与传统DGT使用方式不同,普通DGT仍然依赖于从结合层提取分析物,然后在实验室进行耗时的样品处理和分析,因此DNA-DGT传感器将被动采样与现场灵敏荧光检测相结合,可快

速和高选择性地显示水中Hg²⁺浓度。

3.2.2 有机汞结合相的发展

PELCOVÁ等^[36]发现含有硫醇官能团的树脂能够检测出溶解的总汞,使用离子交换树脂Duolite GT73和新型离子交换树脂Ambersep GT74可以同时测定四种Hg及其化合物(Hg²⁺、CH₃Hg⁺、C₂H₅Hg⁺、C₆H₅Hg⁺)。虽然实验中其他阳离子(Ag、Cd、Cu、Pb、Fe、Ca、Na)的浓度比未污染的天然水中浓度高,但是对汞积累量以及Duolite和Ambersep树脂凝胶的汞吸收量影响可忽略不计。CLARISSE等^[41]使用硫醇改性的硅胶树脂检测汞,该树脂对汞具有高选择性,对无机汞和甲基汞的结合能力较强,对物种信息的保存能力较好,方法检测限可以达到1 pg。WANG等^[9]使用Tulsion®CH-95异硫脲官能化的大孔交联聚苯乙烯开发出一种新型的DGT探针,可以同时测量CH₃Hg⁺和Hg²⁺,并且使用含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 和2%硫脲(TU)的混合溶液有效洗脱凝胶中积累的CH₃Hg⁺和Hg²⁺。TAFURT-CARDONA等^[38]将贝克酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)用于DGT中,实现了对MeHg的定量和选择性保留,同时将Hg(Ⅱ)留在溶液中,并且任何可能的离子相互作用都不会影响分析物的回收率。

4 DGT技术在汞环境监测中的应用

4.1 利用DGT监测水体中各种化学形态Hg

DGT的最典型应用是监测水体、土壤、沉积物等各种环境介质中不同化学形态Hg的浓度。PELCOVÁ等^[42]将DGT与液相色谱(LC)和CV-AFS联用,并采用改进酸洗脱和微波辅助萃取(MAE)技术提取汞,可同时定量分析4种形态Hg(Hg²⁺、CH₃Hg⁺、C₂H₅Hg⁺、C₆H₅Hg⁺)。BRETIER等^[43]对法国Gier河和

Deûle 河的监测结果证明, DGT 测量的 Hg 和 MeHg 浓度与表层动态水体中 Hg 和 MeHg 的离散采样测量结果基本一致。然而, 在低流量或低水深、低悬浮颗粒物浓度和日光周期增加的情况下, DGT 监测的 Hg 浓度可能会被高估(2~16 倍)。DGT 除了可以单独测定 Hg 和 MeHg, 也可以与离子色谱-电感耦合等离子体质谱(IC-ICP-MS)联用, 从而实现 Hg 和 MeHg 离子浓度的同步分析。HONG 等^[44]用酸性硫脲溶液萃取结合相中的 Hg, 形成稳定的硫脲-汞络合物, 并分别通过离子色谱和 ICP-MS 进行分离和检测, 测得 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} 络合物在氯离子琼脂糖扩散层中的有效扩散系数分别为 $5.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 监测三周后得到 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} 的检测限分别为 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4.2 利用 DGT 监测土壤和沉积物中 Hg 的空间分布信息

利用 DGT 可以在土壤或沉积物剖面获取 Hg 的垂直空间浓度分布信息。空间信息的分辨率与扩散层厚度有关, 当目标离子通过扩散层时, 离子在向结合相方向发生垂直扩散的同时也发生侧向扩散, 造成空间分辨率降低。当使用扩散层的厚度约为 0.90 mm 时, 获得的目标物空间分辨率在 1.0 mm 左右^[45]。TEASDALE 等^[39]利用 3-巯基丙基功能化硅胶 DGT 对洪泽湖沉积物中不稳定的 As 和 Hg 的浓度进行了原位空间分布表征, 结果表明: 沉积物剖面中不稳定 As 和 Hg 的浓度变化很大, As 浓度为 $0.15 \sim 4.15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg 浓度为 $0.04 \sim 1.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; As 和 Hg 通量值是根据 DGT 剖面测量的浓度梯度计算出来的, 这些浓度梯度既适用于上覆水, 也适用于沉积物-水界面附近的沉积物, 可用于确定 As 和 Hg 的污染状况; As 和 Hg 的通量值分别在 $-0.066 \sim 0.067 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $-0.018 \sim 0.018 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间; DGT 原位测量的 0~30 mm 沉积物层中活性 As、Hg 浓度与上覆水中活性 As、Hg 浓度和总溶解态浓度以及总 As、Hg 浓度显著相关。该研究表明, 利用 DGT 原位高分辨率技术对洪泽湖沉积物中 As、Hg 污染状况进行评价, 可以充分反映污染物的空间分布, 与传统的化学方法相比具有明显的优势。

4.3 DGT 对汞的生物有效性评价研究

金属有效态对于研究金属元素的生物可利用性至关重要, 对于特定环境介质中的金属(类金属), 只有具有生物有效性的形态才能被植物吸收利用并对环境产生影响^[46]。MCCARTY 等^[47]指出, 生物有效性评价需综合考虑物理化学作用驱动的供给和生物学

作用驱动的吸收这两个阶段的动态过程。影响 DGT 对生物有效态元素测定的因素主要有结合相的吸附效率、扩散相的孔隙大小以及各形态在扩散膜里的动态交换过程等。当待测分子尺寸明显小于扩散膜的孔径时, 其能够自由穿过扩散膜从而被 DGT 所测量; 反之, 对于那些尺寸比较大的分子, 扩散膜会部分地阻碍这些分子的扩散, 从而影响测量^[11]。

DGT 技术能够测定的有效态浓度包括溶液中的离子态物质、络合态物质中的可解离部分以及固相向液相的补给部分, 该浓度反映了环境介质对目标元素的再补给能力以及对补给过程有所贡献的形态^[19]。同样地, 金属络合物在植物吸收过程中受到扩散的限制, 只有在其穿过生物膜外侧的浓度梯度区域到达生物膜表面的这段时间内解离出的自由离子形态才能被植物吸收, 即对扩散通量有贡献^[48]。NDU 等^[49]通过用同位素标记无机汞“末端成员”(溶解的 Hg^{2+} 、Hg-腐植酸、吸附到 FeS 和 HgS 纳米颗粒上的 Hg)发现, DGT 中无机汞的吸收可能反映汞甲基化过程中微生物的生物利用度。

VAN LEEUWEN 等^[50]研究发现, 相比于其他模拟动力学过程的技术, DGT 的扩散层与植物扩散层的相似程度尤其高。当 DGT 装置中积累了溶解态金属时, 它们会耗尽土壤孔隙水, 并且从固相中再补充弱结合的金属。因此, DGT 的应用可以扩展到土壤中不稳定金属和生物有效态金属的定量分析^[51]。在许多研究中, DGT 已成功地用于间接估算土壤溶液中的不稳定汞组分, 发现其与汞生物有效性显著相关。TURULL 等^[52]的研究表明, 应用 DGT 测定的土壤中汞浓度与葛苣根中汞浓度相匹配, 从而证实了该技术在预测植物吸收汞方面的有效性。LIU 等^[53]利用 DGT 研究了水稻生长季土壤孔隙水中 MeHg 动态和空间趋势, 并证明 DGT 可以预测水稻土壤中生物有效态的 MeHg。

CLARISSE 等^[54]利用 DGT 技术测试蛤蜊(*Macoma balthica*, Baltic clam)对单甲基汞(MMHg)的生物积累程度, DGT 的监测结果合理预测了蛤蜊从水相摄取 MMHg 的情况。PELCOVÁ 等^[55]将 DGT 和鲤鱼(*Cyprinus carpio*)放置于不同浓度的汞溶液中 14 d, 结果表明: 鲤鱼组织中的汞浓度随着水环境中汞浓度和汞累积时间的增加而增加; 暴露在水中的鱼的肾脏和鳃中汞的浓度最高; 将 DGT 测量的汞浓度(DGT-Hg)与脑、眼、鳃、肾、肌肉、肝脏、鳞片、皮肤和脾脏中汞的生物积累量进行比较, 发现 DGT-Hg 与鱼类大脑、眼

睛、鳃、鳞片和皮肤的生物积累量具有显著的相关性。AMIRBAHMAN等^[56]通过研究河口沉积物中3种底栖大型无脊椎动物(河口两栖纲动物 *Leptocheirus plumulosus*、河口多毛鱼类 *Nereis virens* 和海蛤 *Macoma nasuta*)和DGT对总汞和甲基汞的时间依赖性发现,生物体组织和DGT中的汞浓度具有很强的相关性。NGUYEN等^[51]的研究表明,蚯蚓体内Hg浓度与DGT测定浓度之间不仅具有较高的相关性,而且受土壤性质(老化时间、有机质含量和pH值)的影响也较小。

4.4 DGT技术与DIFS模型结合评估汞迁移潜力

Hg被生物吸收的前提是甲基化^[57]。在不受外界汞污染的环境中,MeHg的净产量主要取决于向沉积物中提供有机物质(OM)的氧化还原条件,而MeHg的去甲基化则不受沉积物OM含量或氧化还原条件的影响^[58]。为了量化汞与沉积物结合的稳定性,HARPER等^[59]开发了DIFS(沉积物中DGT诱导的通量)模型,根据基本动力学和平衡补给参数对DGT测量进行定量解释。通过适当的输入参数,DIFS模型能够评估环境中特定金属的迁移潜力。考虑到Hg与沉积物的可逆一阶相互作用,使用以下质量平衡方程组来模拟DGT的吸收。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_1 \times C + k_{-1} \times P_c \times C_s + D_s \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$K_{D1} = \frac{1}{P_c} \times \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (4)$$

$$T_c = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \quad (5)$$

式中: C 是孔隙水浓度(单位体积孔隙水中的汞质量); C_s 是固相浓度(单位质量沉积物中的汞质量); k_1 和 k_{-1} 是沉积物吸附和解吸的速率常数(t^{-1}); P_c 是沉积物固体浓度(单位总体积的沉渣量); D_s 是沉积物中的扩散系数(无机汞为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[60],甲基汞为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[41]); x 在扩散层为0,在沉积物界面为 $-\Delta g$; K_{D1} 是不稳定金属的分配系数; T_c 是沉积物的特征响应时间。

5 DGT使用过程中的环境干扰因素

5.1 溶解性有机质对汞扩散系数的影响

环境中小分子的金属络合物在扩散层中扩散得更慢,可能导致最终的测量值低于环境中真实值^[61]。天然有机物(NOM)是由植物和动物的沉积和转化产生的生物分子的复杂混合物。一般来说,NOM可以分为颗粒态有机质(POM)和溶解态有机质(DOM),二者区别在于DOM被认为是可以通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜

的部分,而POM则是留在滤膜上的组分^[62]。DOM由低分子量有机酸、碳水化合物、蛋白质、腐植酸、富里酸和其他化合物组成,主要来自土壤、雨水径流和富营养湖泊中藻类的降解^[63]。DOM普遍存在于水生环境中,作为水环境污染物的重要配体和载体,其大量不饱和结构及官能团可与重金属形成稳定的化合物,从而影响重金属迁移和转化,以及生物有效性^[64]。BLAND等^[121]研究萨沃尼河中不同NOM粒子直径对孔隙水中Hg(II)扩散系数的影响时发现,扩散效率主要取决于NOM与Hg的质量比。NOM质量越高,扩散效率降低越多,NOM-Hg(II)扩散效率平均降低了20%~80%。所以在使用DGT时有必要先测定孔隙水中NOM的浓度,否则可能会将Hg(II)浓度低估3倍。

CLARISSE等^[65]用DGT追踪同位素 ^{202}Hg 的方法研究了安大略省实验湖区(ELA)的北方湖泊分层溶解相中的MeHg形态。NOH等^[66]利用IC-ICP-MS分离出 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} ,并在溶解性有机碳(DOC)或DOM存在下测定 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} 的有效扩散系数,实验发现 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} 的有效扩散系数比没有DOM时降低,可能是由于甲基官能团的结合降低了Hg对硫醇的亲合力,因此 CH_3Hg^+ 对有机物中的硫醇官能团的亲和力比 Hg^{2+} 低,意味着 CH_3Hg^+ -DOM复合物比 Hg^{2+} -DOM复合物更不稳定,解离速率常数更高。

5.2 生物膜与汞纳米颗粒的影响

生物膜的形成对于DGT的长期放置是一个问题。LIU等^[53]在放置DGT探针时发现,在土壤和上覆水之间的界面上方的膜滤器上有生物膜形成。在DGT扩散相中络合物离解的程度受扩散膜的厚度影响,当其足够厚时,络合物有足够的时间进行离解,否则络合物离解较少。实验中可以利用不同厚度的扩散膜研究金属有机物的离解速率,由此可以进行形态分析及测量。TANG等^[67]在研究淡水湖泊(Andong Lake)中长期布设的总汞(THg)DGT时发现,布设3周后,使用DGT测量的THg浓度比通过抓取采样测量的THg浓度低50%。水中THg含量低估是由DGT过滤器外部的物理扩散边界层和生物膜引起的。

目前尚不清楚DGT样品中纳米颗粒汞的迁移和转化行为^[66]。通常假设DGT仅能测量溶解态汞的含量,而不能测量结合态汞。但是,小尺寸的含汞颗粒(小于DGT采样器的孔径)可能会穿透膜层,在DGT采样器中溶解或聚集,这会干扰DGT对其他形态汞的测量。例如,PHAM等^[37]的研究表明, HgS 纳米颗粒聚集在DGT样品的表面,并通过吸附减少了溶解态

汞的迁移,导致DGT采样器数据低于溶液中溶解的汞浓度。

5.3 边界扩散层对汞扩散通量的影响

当DGT装置放置在水中时,溶液中靠近其表面的区域会发生金属离子和络合物的传输,并从对流控制快速转变为扩散控制^[68]。当边界扩散层(DBL)足够厚而不能被忽略时(如在平静的湖水中或使用非常薄的扩散凝胶时),通过以下公式推导边界层扩散的厚度(δ),并进一步获得DGT浓度:

$$\frac{1}{M} = \frac{\Delta g}{D \times C_{\text{DGT}} \times A \times t} + \frac{\delta}{D \times C_{\text{DGT}} \times A \times t} \quad (6)$$

式中: M 是DGT吸附的目标离子的总量,ng; Δg 是扩散层的厚度; C_{DGT} 是DGT测得的浓度; D 是目标离子在扩散层的扩散系数; A 是DGT暴露窗口的面积, cm^2 ; t 是DGT的放置时间,s; δ 是边界扩散层厚度,cm。

DGT设备盖上开口直径通常为2.0 cm,因而DGT计算中通常使用的采样窗口的几何面积为 3.14 cm^2 。理想情况下,DBL的厚度应通过实验针对DGT布设条件确定,但是大多数试验条件非常苛刻,因此可以进行适当简化。当在搅拌良好或快速流动的溶液中使用典型的0.8 mm扩散凝胶时,可以忽略DBL^[69];对于其他凝胶层厚度,应使用包括DBL和有效面积的计算方法,理想情况下可直接确定DBL厚度。

6 总结与展望

自1994年DGT技术被首次提出以来,经过20多年的发展,Hg/MeHg-DGT相关研究工作已经形成较完善的体系。但是现有研究仍有一些不足,今后的工作可以从以下3个方面进行改进:

(1)伴随材料等学科的发展,DGT结合相也随着其他学科的发展逐步改进。从使用Chelex-100等树脂类材料到最新的纳米材料,结合相材料的不断进步使Hg/MeHg-DGT技术越来越成熟。今后可以将固相结合相替换为包含纳米材料悬浮液的液相结合相,这些纳米材料具有高的比表面积和丰富的结合位点,因此可极大提高DGT的工作能力,扩大可检测到的汞浓度范围。这对于在复杂环境基质中成功应用DGT至关重要。

(2)DGT技术应用过程是在自然环境中放置进行原位富集,再对富集后的结合相进行检测。将结合相中的目标物质更完全、更高效地洗脱下来是未来应改进的方面。尤其Hg在环境中有多重无机和有机的形式,能将较高毒性的有机态在提取过程中分离出来会

对Hg的环境毒理学研究有所帮助。

(3)目前还未见针对Hg/MeHg-DGT技术与成像技术联用的研究报道,也鲜见DGT技术毫米或微米尺度的机理研究。这些研究的缺失导致很难获得Hg与MeHg在环境微界面运移的主导因子和动力过程。Hg的化合物形态较多,易跨越环境介质发生迁移转化,因而DGT技术与激光剥蚀、平板光极、3D无损成像等高分辨成像技术联用将是今后机理研究的重要途径。

参考文献:

- [1] LUO H W, CHENG Q Q, PAN X L. Photochemical behaviors of mercury (Hg) species in aquatic systems: A systematic review on reaction process, mechanism, and influencing factor[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137540.
- [2] NATASHA, SHAHID M, KHALID S, et al. A critical review of mercury speciation, bioavailability, toxicity and detoxification in soil-plant environment: Ecotoxicology and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment* 2020, 711: 134749.
- [3] ZHAO L, MENG B, FENG X B. Mercury methylation in rice paddy and accumulation in rice plant: A review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 195: 110462.
- [4] MERRITT K A, AMIRBAHMAN A. Methylmercury cycling in estuarine sediment pore waters (Penobscot River estuary, Maine, USA) [J]. *Limnology & Oceanography*, 2008, 53(3): 1064-1075.
- [5] RISHER J F. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: Human health aspects[J]. *Concise International Chemical Assessment Document*, 2003, 50(3): 678-681.
- [6] ZHANG 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.
- [7] ZHANG H, DAVISON W, GRIME G W. New in-situ procedures for measuring trace metals in pore waters[C]. West Conshohocken: ASTM Digital Library, 1995.
- [8] ZHANG H, DAVISON W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 398(2/3): 329-340.
- [9] WANG Y, DING S M, GONG M D, et al. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 945: 47-56.
- [10] REN M Y, WANG Y, DING S M, et al. Development of a new diffusive gradients in thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(10): 7976-7983.
- [11] LI C, DING S M, YANG L Y, et al. Diffusive gradients in thin films: Devices, materials and applications[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17: 801-831.
- [12] 刘永懋, 翟平阳. 甲基汞在水生生物体内富集倍数的研究[J]. 水资源保护, 1996(3): 1-9. LIU Y M, ZHAI P Y. Enrichment multiples

- of methylmercury in aquatic organisms[J]. *Water Resources Protection*, 1996(3):1-9.
- [13] BACH P. Book reviews: Environmental health criteria 101 methylmercury[J]. *Journal of the Royal Society for the Promotion of Health*, 1990, 110(5):189.
- [14] BURGER J, STERN A H, GOCHFELD M. Mercury in commercial fish: Optimizing individual choices to reduce risk[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(3):266-271.
- [15] LIU J L, XU X R, YU S, et al. Mercury contamination in fish and human hair from Hainan Island, South China Sea: Implication for human exposure[J]. *Environmental Research*, 2014, 135:42-47.
- [16] HU Y A, CHENG H F, TAO S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review[J]. *Environment International*, 2016, 92/93:515-532.
- [17] HU Y A, CHENG H F. Control of mercury emissions from stationary coal combustion sources in China: Current status and recommendations[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218:1209-1221.
- [18] ZHI W, JI G D. Constructed wetlands, 1991—2011: A review of research development, current trends, and future directions[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 441:19-27.
- [19] 魏天娇, 管冬兴, 方文, 等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用Ⅲ——植物有效性评价的理论基础与应用潜力[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5):841-849. WEI T J, GUAN D X, FANG W, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin-films (DGT) in the environment Ⅲ: Theoretical basis and application potential in phytoavailability assessment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5):841-849.
- [20] LEHTO N J, LARSEN M, ZHANG H, et al. A mesocosm study of oxygen and trace metal dynamics in sediment microniches of reactive organic material[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1):11369.
- [21] BLAND G D, RAO B, REIBLE D. Evaluating the transport of Hg(II) in the presence of natural organic matter through a diffusive gradient in a thin-film passive sampler[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749:141217.
- [22] DAVISON W, GRIME G W, MORGAN J A W, et al. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution[J]. *Nature*, 1991, 352:323-325.
- [23] CHEN C M. CiteSpace II: Detecting and visualizing emerging trends and transient patterns in scientific literature[J]. *Journal of the American Society for Information Science and Technology*, 2006, 57(3):359-377.
- [24] DOČEKALOVÁ H, DIVIŠ P. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems[J]. *Talanta*, 2005, 65(5):1174-1178.
- [25] BICAK N, SHERRINGTON D C. Mercury sorption by “non-functional” crosslinked polyacrylamides[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1995, 27(3):155-161.
- [26] FERNANDEZ-GOMEZ C, DIMOCK B, HINTELMANN H, et al. Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(9):1452-1457.
- [27] MUÑOZ-LEIVA F, VIEDMA-DEL-JESÚS M L, SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ J, et al. An application of co-word analysis and bibliometric maps for detecting the most highlighting themes in the consumer behaviour research from a longitudinal perspective[J]. *Quality & Quantity*, 2012, 46(4):1077-1095.
- [28] YUAN Y M, DING S M, WANG Y, et al. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1031:98-107.
- [29] GAO Y, LESVEN L, GILLAN D, et al. Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1/2/3/4):88-96.
- [30] LESVEN L, GAO Y, BILLON G, et al. Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 407(1):447-459.
- [31] SZKANDERA R, DOČEKALOVÁ H, KADLECOVÁ M, et al. A sorption gel with titanium dioxide for mercury determination by the technique of diffusion gradient in thin film[J]. *Chemické Listy*, 2013, 107(2):160-164.
- [32] 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[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(18):10305-10311.
- [33] GAO Y, DE CANCK E, LEERMAKERS M, et al. Synthesized mercaptopropyl nanoporous resins in DGT probes for determining dissolved mercury concentrations[J]. *Talanta*, 2011, 87:262-267.
- [34] COLAÇO C D, YABUKI L N M, ROLISOLA A M. Determination of mercury in river water by diffusive gradients in thin films using P81 membrane as binding layer[J]. *Talanta*, 2014, 129:417-421.
- [35] ELIAS G, DIEZ S, ZHANG H, et al. Development of a new binding phase for the diffusive gradients in thin films technique based on an ionic liquid for mercury determination[J]. *Chemosphere*, 2020, 245:125671.
- [36] PELCOVÁ P, DOČEKALOVÁ H, KLECKEROVÁ A. Development of the diffusive gradient in thin films technique for the measurement of labile mercury species in waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 819:42-48.
- [37] PHAM L T, JOHNSON C, MANLEY D, et al. Influence of sulfide nanoparticles on dissolved mercury and zinc quantification by diffusive gradient in thin-film passive samplers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21):12897-12903.
- [38] TAFURT-CARDONA M, EISMANN C E, SUÁREZ C A, et al. In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 887:38-44.
- [39] 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[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(11):2186-2191.
- [40] PI K F, LIU J W, VAN CAPPELLEN P. Direct measurement of aqueous mercury(II): Combining DNA-based sensing with diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(21):13680-13689.
- [41] CLARISSE O, HINTELMANN H. Measurements of dissolved methyl-

- mercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8(12): 1242–1247.
- [42] PELCOVÁ P, DOČEKALOVÁ H, KLEČKEROVÁ A. Determination of mercury species by the diffusive gradient in thin film technique and liquid chromatography–atomic fluorescence spectrometry after micro-wave extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 866: 21–26.
- [43] BRETIER M, DABRIN A, BILLON G, et al. To what extent can the biogeochemical cycling of mercury modulate the measurement of dissolved mercury in surface freshwaters by passive sampling? [J] *Chemosphere*, 2020, 248: 126006.
- [44] 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[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6429–6436.
- [45] ZHANG H, DAVISON W, MORTIMER R J G, et al. Localised remobilization of metals in a marine sediment[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 296(1/2/3): 175–187.
- [46] 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 & Technology*, 2001, 35(12): 2602–2607.
- [47] MCCARTY L S, MACKAY D. Enhancing ecotoxicological modeling and assessment: Body residues and modes of toxic action[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(9): 1719–1728.
- [48] ZHANG H, DAVISON W. Use of diffusive gradients in thin–films for studies of chemical speciation and bioavailability[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 12(2): 85–101.
- [49] NDU U, CHRISTENSEN G A, RIVERA N A, et al. Quantification of mercury bioavailability for methylation using diffusive gradient in thin–film samplers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8521–8529.
- [50] VAN LEEUWEN H P, TOWN R M, BUFFLE J, et al. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(22): 8545–8556.
- [51] NGUYEN V H, YEE S K, HONG Y, et al. Predicting mercury bioavailability in soil for earthworm *Eisenia fetida* using the diffusive gradients in thin films technique[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 19549–19559.
- [52] TURULL M, FONTAS C, DÍEZ S. Diffusive gradient in thin films with open and restricted gels for predicting mercury uptake by plants[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(3): 1353–1358.
- [53] LIU J L, FENG X B, QIU G L, et al. Prediction of methyl mercury uptake by rice plants (*Oryza sativa* L.) using the diffusive gradient in thin films technique[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11013–11020.
- [54] 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.
- [55] PELCOVÁ P, VIČAROVÁ P, RIDOŠKOVÁ A, et al. Prediction of mercury bioavailability to common carp (*Cyprinus carpio* L.) using the diffusive gradient in thin film technique[J]. *Chemosphere*, 2017, 187(11): 181–187.
- [56] AMIRBAHMAN A, MASSEY D I, LOTUFO G, et al. Assessment of mercury bioavailability to benthic macroinvertebrates using diffusive gradients in thin films (DGT) [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(11): 2104–2114.
- [57] CAI Y, BRAIDS O C. Biogeochemistry of environmentally important trace elements[M]. Washington DC: American Chemical Society, 2003.
- [58] LAMBERTSSON L, NILSSON M. Organic material: The primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 1822–1829.
- [59] HARPER M P, DAVISON W, TYCH W. DIFS: A modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2000, 15(1): 55–66.
- [60] MERRITT K A, AMIRBAHMAN A. Mercury mobilization in estuarine sediment porewaters: A diffusive gel time–series study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 717–722.
- [61] GIMPEL J, ZHANG H, DAVISON W, et al. In situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis, and filtration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 138–146.
- [62] DANIELSSON L G. On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters[J]. *Water Research*, 1982, 16(2): 179–182.
- [63] PIVOKONSKY M, SAFARIKOVA J, BARESOVA M, et al. A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga[J]. *Water Research*, 2014, 51: 37–46.
- [64] XU H C, XU M W, LI Y N, et al. Characterization, origin and aggregation behavior of colloids in eutrophic shallow lake[J]. *Water Research*, 2018, 142: 176–186.
- [65] CLARISSE O, FOUCHER D, HINTELMANN H. Methylmercury speciation in the dissolved phase of a stratified lake using the diffusive gradient in thin film technique[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 987–993.
- [66] NOH S, KIM Y H, KIM H, et al. The performance of diffusive gradient in thin film probes for the long–term monitoring of trace level total mercury in water[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192: 66.
- [67] TANG W L, LIU Y B, GUAN W Y, et al. Understanding mercury methylation in the changing environment: Recent advances in assessing microbial methylators and mercury bioavailability[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136827.
- [68] ZHAO Y Q, ZHENG J P, FANG L, et al. Speciation analysis of mercury in natural water and fish samples by using capillary electrophoresis–inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2012, 89: 280–285.
- [69] WARNEKEN 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.