

## 沉积物生物有效态重金属测定分析研究进展

张宏华<sup>1</sup>, 宋志鑫<sup>1</sup>, 宋刚福<sup>1</sup>, 张莉<sup>2</sup>, 唐文忠<sup>3</sup>, 周娃妮<sup>4</sup>, 马轩<sup>1</sup>, 王汉卿<sup>1</sup>

1. 华北水利水电大学环境与市政工程学院, 郑州 450046;
2. 河南省气象探测数据中心, 郑州 450003;
3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;
4. 中州水务控股有限公司, 郑州 450000)

**摘要:** 基于国内外相关文献研究, 文章回溯了沉积物重金属测定分析技术历史进展, 将各种采样技术做了简要的概述, 分析了各项技术的优缺点, 提出薄膜扩散梯度技术(DGT)更适合沉积物重金属生物有效态的原位监测。文章还阐述了DGT主要分析方法供相关研究人员参考。对未来DGT技术的发展和分析方法的创新提出展望。DGT基于吸附动力学原理能较好地模拟生物的吸收过程, 同时利用DGT技术对沉积物-水界面(SWI)进行二维高分辨率研究有助于进一步探究重金属迁移转化的影响机制, 为沉积物重金属污染防治及水环境保护提供技术支持。

**关键词:** 沉积物; 重金属; 生物有效态; DGT; 原位监测

**中图分类号:** X524

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022030020

## Determination and analysis of bioavailable heavy metals in sediments

ZHANG Honghua<sup>1</sup>, SONG Zhixin<sup>1</sup>, SONG Gangfu<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>,  
TANG Wenzhong<sup>3</sup>, ZHOU Wani<sup>4</sup>, MA Xuan<sup>1</sup>, WANG Hanqing<sup>1</sup>

1. School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China;
2. Henan Meteorological Survey Data Center, Zhengzhou 450003, China;
3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
4. Zhongzhou Water Holding Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** Based on the research of relevant literature at home and abroad, this paper traces the historical progress on determination and analysis technology of heavy metals in sediment, briefly summarizes various sampling technologies, analyzes the advantages and disadvantages of each technology. It is pointed out that the diffusive gradients in thin-films technique (DGT) is more suitable for in-situ measurement of bioavailable heavy metals in sediments. The main analysis methods of DGT are also described in this paper for researchers on the related field. The development of DGT technology and the innovation of analysis methods in the future are prospected. DGT can simulate the biosorption process based on the principle of adsorption kinetics. And the two-dimensional high-resolution study of the sediment-water interface (SWI) using DGT is helpful to further explore the mechanism of heavy metal transport and transformation, provides the technical support for the prevention and control of heavy metal pollution in sediments and water environment protection.

**Keywords:** sediment; heavy metal; bioavailable; DGT; in-situ measurement

**CLC number:** X524

水环境中的重金属因其较高的毒性和不可被生物降解性而被认为是主要的金属污染物<sup>[1]</sup>。人类活动(工业、农业)生产了大量的重金属,通过水循环和大气沉降进入到水体当中,易被固体颗粒物吸

附,经沉降作用在沉积物中富集,当沉积物环境因子改变或受到扰动时重新释放到上覆水<sup>[2]</sup>。由于食物链作用,重金属的毒性使人们增加了患病的风 险<sup>[3-5]</sup>。重金属污染日趋严重,世界各地政府部门

收稿日期: 2022-03-08

录用日期: 2022-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42007356);河南省科技攻关项目(222102320023)

作者简介: 张宏华(1998-),男,硕士研究生。研究方向: 沉积物重金属迁移转化。E-mail: zhanghh1215@163.com

通信作者: 宋刚福(1977-),男,博士、教授。研究方向: 饮用水安全与评价及河流生态研究。E-mail: sgf@ncwu.edu.cn

引用格式: 张宏华, 宋志鑫, 宋刚福, 等. 沉积物生物有效态重金属测定分析研究进展[J]. 环境保护科学, 2023, 49(1): 26-31.

为此采取了多种应对措施,美国环境保护局(U.S Environmental Protection Agency, US EPA)将沉积物重金属监测作为水环境评价的重要内容,我国于 2002 年颁布了《海洋沉积物质量标准: GB 18688—2002》。已有研究表明,重金属赋存形态的不同会导致理化特性的差异,继而影响其本身的迁移转化过程,同时也对其生物可利用性和潜在的生物毒性产生重要的影响<sup>[6-9]</sup>。

随着人们对环境问题的重视程度逐步提高,沉积物重金属污染研究日益成为研究的热点。重金属污染评价和迁移转化机理研究相对较多,但无论是何种研究方向,都需要对重金属监测工作作为其研究基础。传统形态分析方法如 Tessier 连续提取法和 BCR 连续提取法<sup>[10-13]</sup>,原位分析方法如薄膜扩散梯度技术(Diffusive Gradients In Thin-Films Technique, DGT)<sup>[14-15]</sup>等相继被提出,并在具体研究工作中得到了实际应用。

## 1 生物有效性定义及重金属测定分析技术进展

20 世纪中期首次提出生物有效性概念<sup>[16]</sup>,指的是水体中污染物在生物传输或生物反应中被利用的程度,之后这一概念广泛用于沉积物的研究当中<sup>[17]</sup>。评价沉积物重金属污染程度,仅通过测定重金属总量不能有效评估被生物吸收利用的程度以及对人类健康带来的各种风险<sup>[18]</sup>。重金属的赋存形态决定了其生物有效性,而赋存形态又受到如氧化还原电位(Oxidation-Reduction Potential, ORP)、酸挥发性硫化物(Acid Volatile Sulfide, AVS)、pH、有机质和铁锰氧化物等多种理化环境因素的影响<sup>[19]</sup>。

从 20 世纪 70 年代起,多种行之有效的沉积物重金属有效态测定分析方法相继被提出。传统形态分析方法和被动采样技术应用最为广泛。MENZIES et al<sup>[20]</sup>通过多项实验总结了使用不同提取试剂的化学单一提取法和生物可利用性的相关性。TESSIER et al<sup>[10]</sup>提出了一种连续提取法,此方法通过对重金属分级提取,将重金属划分为 5 种形态。原欧共体标准物质局于 1992 年提出了一种简化的提取法(BCR 法)<sup>[13]</sup>,将重金属划分为 4 种形态。根据重金属的赋存形态判断是否可以被生物直接或间接地利用。

研究表明,分级提取过程的相对标准偏差一般

优于 $\pm 10\%$ 。但传统形态分析方法属于异位分析,在样品的处理过程中,重金属的形态分布状况会因为受到外部环境因素的影响而发生改变<sup>[21]</sup>,在提取过程中存在再吸附和再分配问题<sup>[22]</sup>。HESSLEIN<sup>[23]</sup>开发出第一个渗析装置(Dialysis Peeper),用于测定沉积物孔隙水中无机污染物平衡浓度。AZCUE et al<sup>[24]</sup>针对特定需求对渗析装置进行优化。尽管在一些性能上有很大的改进,但这些改良的渗析采样器仍存在分辨率低和平衡周期长等缺陷<sup>[25]</sup>。DAVISON et al<sup>[15,26]</sup>提出的 DGT 具有较高的空间分辨率,采样周期大幅缩短。

近 30 年, DGT 技术得到了大量的创新与应用,开发出针对不同污染物的固定膜材料,对 DGT 装置性能进行了优化<sup>[27]</sup>,结合先进仪器设备提升了测定精度。部分研究通过使用 DGT 装置测定土壤中特定重金属的扩散通量与生物模型进行对比分析,能够预测重金属的生物有效性<sup>[28-29]</sup>。尤其是近些年,相关研究日益增多。

## 2 沉积物重金属有效态测定分析方法

沉积物重金属有效态测定分析方法有很多种,按照样品采集方法的不同可分为两类:一类是现阶段应用最普遍的主动采样技术,另一类是近些年发展迅速的被动采样技术。

### 2.1 主动采样技术

预处理:(1)使用采泥器采集沉积物样品;(2)冷冻干燥;(3)研磨,过 150  $\mu\text{m}$  筛待用。

单级提取:指使用一种提取试剂对重金属所有生物可利用形态进行提取。常用的提取试剂主要有金属络合剂(如 EDTA、DTPA 等)、中性盐(如  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaNO}_3$  等)、酸试剂(如 HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等)。中性盐提取剂测定的痕量金属含量与植物可利用性相关性相对较好<sup>[20]</sup>。

连续提取:指利用提取剂对金属形态的选择特性,逐级提取样品中的金属,应用最为广泛的是 BCR 法。孔明等<sup>[30]</sup>使用该方法分析了巢湖表层沉积物中重金属的形态分布,Cd、Zn 和 Pb 生物有效性处于较高水平,有较为严重的潜在污染风险。化学提取法最重要的是选择提取试剂,不同的提取试剂有不同的提取机制,对于不同的环境介质而言,提取的效率也存在一定的差异。此方法相对成熟,但实验过程较为繁琐,污染物各形态之间不可避免

有重叠和相互干扰的现象。

主动采样技术优点是采样用时较短,后期实验有相应的标准作为参考使其规范化,缺点是对沉积物环境扰动过大。异位分析不可避免地造成样品在处理过程中持续发生的化学变化,不能监测出重金属生物有效态的准确含量<sup>[31]</sup>。

## 2.2 被动采样技术

总结现有的被动采样技术主要有渗析装置、薄膜扩散平衡技术(Diffusive Gradients In Thin-Films Technique, DET)和 DGT。

渗析装置有若干个小腔室,两侧被渗析膜覆盖。渗析膜起到过滤的作用,可以防止杂质和非溶解态物质进入腔室。而沉积物孔隙水中溶解态分子或离子在浓度差产生的推动力下进入腔室,与原有的采样介质发生物质交换,直至达到平衡状态,后续可对每个腔室的溶液提取,并用常规检测方法分析污染物浓度垂向分布<sup>[32]</sup>。此方法相对于传统主动采样技术而言,操作简单,将分辨率提至 1 cm,平衡周期需要 2~3 周。XU et al<sup>[25]</sup>开发了一种新的高分辨率渗析技术,使用微孔板分光光度法测定活性磷酸盐和亚铁离子。将垂向空间分辨率提至 2 mm,采样时间缩至 2 d。

DET 与渗析装置不同,主要构成有纤维素滤膜和水凝胶扩散相。以物质浓度梯度为动力,溶解态物质透过滤膜进入凝胶中,数小时后达到扩散平衡。此时认为凝胶中溶解态物质溶度即为环境介质中物质浓度。之后可以通过将扩散凝胶洗脱,或者将扩散凝胶进行显色,利用计算机密度成像(Computer Imaging Densitometry, CID)技术获取物质浓度分布信息<sup>[33]</sup>,KANKANAMGE et al<sup>[34]</sup>使用该方法对孔隙水中硫化物和亚铁离子进行测定分析,探究 2 种物质在空间上的重叠程度,对解释共分布起着重要作用。此方法相对于渗析装置而言,平衡时间较短,分辨率高,可达到 1 mm。但是 DET 技术没有选择性,所有进入扩散相的物质,无论是何种可溶形态,均会被检测<sup>[35-36]</sup>。

DGT 自发明以来,广泛用于污染物的原位监测和形态分析研究<sup>[15]</sup>。针对沉积物环境主要使用平板式 DGT 装置<sup>[37]</sup>,由滤膜、扩散膜以及固定膜构成,以菲克(Fick)扩散第一定律为理论基础。与 DET 技术相比,DGT 固定膜能吸附透过扩散膜的溶解态物质,在吸附容量范围内,吸附量与时间线性相关,对于低浓度污染物质,可以通过适当延长

采样时间增加富集量,从而达到可以准确检测的目的。与传统的采样技术相比,DGT 技术属于原位采集,反映出监测物质在沉积物-水界面(SWI)的动态补给过程和环境介质的污染程度<sup>[38]</sup>,而使用不同的固定膜则可以选择性地测定不同形态<sup>[39]</sup>,最终测得的目标污染物有效态浓度是在监测时间段内的平均浓度<sup>[40]</sup>。

DGT 装置最大程度避免了样品在采集、预处理和存储过程中发生的化学变化,对于沉积物重金属的测定分析有着很好的适用性。DGT 装置对沉积物原位监测的主要步骤:(1)将装置缓慢的垂直插入沉积物放置 24 h,保留 2~4 cm 在上覆水;(2)取出装置,清洗表面,取出固定膜密封保存;(3)数据获取([www.easysensor.net](http://www.easysensor.net))。

## 3 DGT 分析方法

在完成对目标污染物的精准采集后,需要选用适当的方法对固定膜进行处理,得出固定膜上记录的二维分布信息,之后经过软件处理,将数据可视化。主要方法有固定膜切片分析法、计算机密度成像法(CID)和激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱联用技术(Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, LA-ICP-MS)等。

### 3.1 固定膜切片分析

固定膜切片分析法主要步骤:(1)切片;(2)使用提取剂浸提;(3)使用微孔板分光光度法或电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)等技术准确测定。

固定膜切片分析法分辨率的提高依赖于切割的精度提升,配有游标微调器控制的切片机可以精准的切割<sup>[41]</sup>。固定膜切片分析法的分辨率在毫米级,随着切割工具精度的提高逐渐向亚毫米级发展,精确切得的胶块可达 450  $\mu\text{m}$ ×450  $\mu\text{m}$ <sup>[42]</sup>。精度的提高使得要处理的样品大幅增加。部分水环境中重金属浓度很低,若切片过小可能会使检测浓度低于检测技术最低检出限。因此,SWI 重金属含量二维分布研究需要分辨率高且相对简单快捷的分析方法。

### 3.2 计算机密度成像

CID 分析法利用目标污染物特定的显色反应将 DGT 固定膜着色,使用平板扫描仪获取 DGT 固定膜图像,经软件处理读取像素点灰度值,结合已

经建立好的灰度值与污染物含量的校正曲线, 计算出污染物浓度<sup>[43]</sup>。TEASDALE et al<sup>[44]</sup> 最先使用 CID 分析法, 使用 AgI 固定膜 DGT 装置, 利用硫化物与银离子生成的黑色沉淀反应获取了溶解性硫化物的亚毫米级二维浓度分布。MCGIFFORD et al<sup>[45]</sup> 将甲基百里酚蓝显色剂固定在树脂固定膜, 对铜离子进行原位实时成像研究。DING et al<sup>[46]</sup> 利用钼蓝反应使用平板扫描仪 (Canon 5600F) 扫描 Zr-oxide 膜表面, 对应于像素大小为  $42\ \mu\text{m}\times 42\ \mu\text{m}$ 。用 ImageJ 1.46 软件分析了与平板 DGT 探针窗口对应的扫描图像的灰度强度。对大型富营养湖泊 (太湖) 沉积物中的活性磷进行了高分辨率成像测定。YAO et al<sup>[47]</sup> 利用二苯碳酰二肼与 Cr(VI) 显色反应, 借助 CID 技术对 Cr(VI) 进行高分辨率成像, 计算出洪泽湖 SWI Cr(VI) 扩散通量, 观察到沉积物明显的异质性, 证实了 CID 对于重金属的测定分析是可行的。

扫描仪工作原理是利用红绿蓝 3 个色彩通道记录颜色难以实现对不同分析物各自光谱的记录解析, 从而限制 CID 分析法无法对多种元素展开同步检测。另外反应本身的显色效果、扫描仪的性能、实验人员的操作是否规范都会给最终的分析结果造成一定影响。相对于固定膜切片分析法, CID 分析法对仪器设备要求不高, 普通的平板扫描仪完全可以满足实验需求, 并且样品处理难度相对较低。分析效率和空间分辨率相较之下有很大的提升, 理论上能得到分辨率在亚毫米级的二维浓度分布图<sup>[43]</sup>。

### 3.3 激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱联用

LA-ICP-MS 通过 LA 产生气溶胶颗粒, 经载气携带进入 ICP 中气化, 最后通过 MS 筛选后定量检测<sup>[48-49]</sup>。LA 技术优点是空间分辨率高、分析速度快, 可远程实时在线分析多相物质, 缺点是它无法对痕量元素精准分析。而 ICP-MS 技术可以同时精准的测定多种痕量元素。2 种技术结合为物质分析提供了一种更加便捷可靠的技术方法<sup>[50]</sup>。

GRAY<sup>[51]</sup> 首次使用 LA-ICP-MS 技术对固体样品进行了多个物质的含量分析。MOTELICA-HEINO et al<sup>[52]</sup> 首次使用此项技术在  $100\ \mu\text{m}$  高分辨率下测量 DGT 样品中 Fe、Mn、Co、Cu、Ni 和 S(-II) 的浓度分布。这也是首次在沉积物中同步测定痕量金属和硫化物。理论上, 该技术空间分辨率

在  $10\sim 100\ \mu\text{m}$ , 并且随着操作技术不断地规范和设备仪器不断地改进, 空间分辨率有望逐步提高到  $1\ \mu\text{m}$ <sup>[48]</sup>。此技术同样也存在缺点, 如设备价格昂贵, 普通实验室难以满足, 且在没有合适的标准基体下校正困难<sup>[53]</sup>。

## 4 研究展望

与传统采样技术相比, DGT 对原环境的扰动更小。不仅适用于对特定区域沉积物污染调查评价, 还可以借助此工具进一步探究建立沉积物质量基准<sup>[54]</sup>。DGT 操作简单, 未来有望替代传统采样方法。从技术层面考虑, 可以从以下几个方面加以完善。

(1) 改进优化 DGT 结构, 特别是膜材料的改进。一方面可以提高测量精度, 谢发之等<sup>[55]</sup> 采用含有碱式碳酸镁的凝胶膜 DGT 对不同水体中的活性磷进行原位测定, 与 Ferrihydrite-DGT 对比检测分析, 测定浓度更加准确。另一方面, 同时研究多个污染物若使用单一固定膜 DGT, 易造成污染物之间的空间错位, 从而影响污染物之间耦合关系的准确性, 而复合固定材料的开发为多元素同步测定提供了基础。MASON et al<sup>[56]</sup> 首次开发出 Fe-oxide 和 Chelex-100 树脂材料的复合固定膜, 能够同时测定 Cd、Cu、Mn、Mo、Zn 和 P。现今 ZrO-Chelex 等多种复合固定膜被相继提出, 并得到应用。

(2) 沉积物重金属研究应尽量结合先进的仪器设备或技术。CID 技术可以快速获取目标污染物在环境介质中的二维浓度分布, 打破了之前化学提取分析的固化思维, 为重金属的测定分析提供了一种新的思路; LA-ICP-MS 技术让多目标污染物高分辨率下同步测定分析成为了可能。HOEFER et al<sup>[57]</sup> 将 DGT 技术与平面光极 (PO) 技术结合, 开发出一种 PO-DGT 装置, 此项技术在监测重金属的同时, 同步监测环境介质中的 pH、 $\text{O}_2$  等。这为沉积物重金属生物有效态的深入研究提供了坚实的技术支撑。

## 参考文献

- [1] MISHRA S P. Adsorption-desorption of heavy metal ions[J]. *Current Science*, 2014, 107(4): 601-612.
- [2] 赵艳民, 秦延文, 曹伟, 等. 洞庭湖表层沉积物重金属赋存形态及生态风险评估[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(3): 572-580.

- [3] PAITHANKAR J G, SAINI S, DWIVEDI S, et al. Heavy metal associated health hazards: An interplay of oxidative stress and signal transduction[J]. *Chemosphere*, 2020, 262: 128350.
- [4] CHEN C F, JU Y R, CHEN C W, et al. Vertical profile, contamination assessment, and source apportionment of heavy metals in sediment cores of Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2016, 165: 67–79.
- [5] 郑家传, 王刚. 城市地表水重金属污染特征及风险评价——以苏州市为例[J]. *环境保护科学*, 2022, 48(1): 25–32.
- [6] SIRASWAR R, NAYAK G N, D 'MELLO C N. Metals bioavailability and toxicity in sediments of the main channel and subchannel of a tropical (Mandovi) estuary, Goa, India[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, 14(11): 1–12.
- [7] RAMTEKE D, CHAKRABORTY P, CHENNURI K, et al. Geochemical fractionation study in combination with equilibrium based chemical speciation modelling of Cd in finer sediments provide a better description of Cd bioavailability in tropical estuarine systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 143798.
- [8] HAO Y, MIAO X, LIU H, et al. The Variation of heavy metals bioavailability in sediments of Liujiang River Basin, SW China associated to their speciations and environmental fluctuations, a field study in Typical Karstic River[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(8): 3986.
- [9] 唐文忠, 王立硕, 单保庆, 等. 典型城市河流(凉水河)表层沉积物中重金属赋存形态特征[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(12): 3898–3905.
- [10] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [11] MESTER Z, CREMISINI C, GHIARA E, et al. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 359(1-2): 133–142.
- [12] DAVIDSON C M, THOMAS R P, MCVEY S E, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 291(3): 277–286.
- [13] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57–61.
- [14] DE SOUZA J M, MENEGÁRIO A A, DE ARAÚJO JÚNIOR M A G, et al. Measurements of labile Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn levels at a northeastern Brazilian coastal area under the influence of oil production with diffusive gradients in thin films technique (DGT)[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 500: 325–331.
- [15] 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.
- [16] 孙晓艳, 罗立强. 重金属生物有效性在矿山环境评价中应用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(1): 100–108.
- [17] 张志, 张润宇, 王立英, 等. 淡水沉积物中重金属生物有效性的研究进展[J]. *地球与环境*, 2020, 48(3): 385–394.
- [18] 黄迪, 杨燕群, 肖选虎, 等. 土壤重金属生物有效性评价技术发展[J]. *现代化工*, 2019, 39(S1): 89–94+98.
- [19] 邓瑜衡, 赵军. 沉积物中重金属的迁移转化影响机制研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(4): 179–182.
- [20] MENZIES N W, DONN M J, KOPITKE P M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1): 121–130.
- [21] LI C, DING S, YANG L, et al. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2): 801–831.
- [22] GAO L, GAO B, XU D, et al. DGT: A promising technology for in-situ measurement of metal speciation in the environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136810.
- [23] HESSLEIN R H. An in situ sampler for close interval pore water studies[J]. *Limnology and Oceanography*, 1976, 21(6): 912–914.
- [24] AZCUE J M, ROSA F, LAWSON G. An improved dialysis sampler for the in situ collection of larger volumes of sediment pore waters[J]. *Environmental Technology*, 1996, 17(1): 95–100.
- [25] XU D, WU W, DING S, 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: 245–252.
- [26] 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.
- [27] WANG Y, DING S, REN M, et al. Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 446–456.
- [28] PELCOVÁ P, ZOUHAROVÁ I, RIDOŠKOVÁ A, et al. Evaluation of mercury availability to pea parts (*Pisum sativum* L.) in urban soils: Comparison between diffusive gradients in thin films technique and plant model[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 373–378.
- [29] AMATO E D, WADIGE C P M M, TAYLOR A M, et al. Field and laboratory evaluation of DGT for predicting metal bioaccumulation and toxicity in the freshwater bivalve *Hyridella australis* exposed to contaminated sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 862–871.
- [30] 孔明, 董增林, 晁建颖, 等. 巢湖表层沉积物重金属生物有效性与生态风险评价[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 1223–1229.
- [31] MENEGÁRIO A A, YABUKI L N M, LUKO K S, et al. Use of diffusive gradient in thin films for *in situ* measurements: A

- review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 983: 54 – 66.
- [32] TEASDALE P R, BATLEY G E, APTE S C, et al. Pore water sampling with sediment peepers[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1995, 14(6): 250 – 256.
- [33] LIU L, TANG W, HUANG J, et al. In situ, high-resolution measurement of labile phosphate in sediment porewater using the DET technique coupled with optimized imaging densitometry[J]. *Environmental Research*, 2020, 191: 11010.
- [34] KANKANAMGE N R, BENNETT W W, TEASDALE P R, et al. A new colorimetric DET technique for determining mm-resolution sulfide porewater distributions and allowing improved interpretation of iron (II) co-distributions[J]. *Chemosphere*, 2019, 244: 125388.
- [35] 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, 72(5): 421 – 426.
- [36] 范洪涛, 隋殿鹏, 陈宏, 等. 原位被动采样技术[J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 1672 – 1678.
- [37] 李财, 任明漪, 石丹, 等. 薄膜扩散梯度 (DGT)——技术进展及展望[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12): 2613 – 2628.
- [38] 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.
- [39] 翁泓生, 黑亮, 余顺超, 等. 梯度扩散薄膜技术在沉积物中重金属的应用进展[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(12): 55 – 62.
- [40] 张婷, 刘爽, 管鹏, 等. 薄膜扩散梯度技术在重金属生物有效态监测中的应用[J]. *中国环境监测*, 2019, 35(2): 117 – 128.
- [41] SHUTTLEWORTH S M, DAVISON W, HAMILTON-TAYLOR J. Two-dimensional and fine structure in the concentrations of iron and manganese in sediment pore-waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(23): 4169 – 4175.
- [42] 房煦, 罗军, 高悦, 等. 梯度扩散薄膜技术 (DGT) 的理论及其在环境中的应用 II: 土壤与沉积物原位高分辨分析中的方法与应用[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9): 1693 – 1702.
- [43] DING S, WANG Y, XU D, et al. Gel-based coloration technique for the submillimeter-scale imaging of labile phosphorus in sediments and soils with diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7821 – 7829.
- [44] 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.
- [45] MCGIFFORD R W, SEEN A J, HADDAD P R. Direct colorimetric detection of copper (II) ions in sampling using diffusive gradients in thin-films[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 662(1): 44 – 50.
- [46] DING S, HAN C, WANG Y, et al. In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake[J]. *Water Research*, 2015, 74: 100 – 109.
- [47] YAO Y, WANG C, WANG P, et al. Zr oxide-based coloration technique for two-dimensional imaging of labile Cr (VI) using diffusive gradients in thin films[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566: 1632 – 1639.
- [48] 田晓莉. 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱分析金属/类金属元素的方法研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [49] BECKER J S, MATUSCH A, WU B. Bioimaging mass spectrometry of trace elements—recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 835: 1 – 18.
- [50] 谭靖, 郭冬发, 张彦辉, 等. 激光烧蚀光谱-电感耦合等离子体质谱联用技术在地质分析中的应用[J]. *质谱学报*, 2012, 33(4): 212 – 218.
- [51] GRAY A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1985, 110(5): 551 – 556.
- [52] MOTELICA-HEINO M, NAYLOR C, ZHANG H, et al. Simultaneous release of metals and sulfide in lacustrine sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(19): 4374 – 4381.
- [53] 刘娅聪, 王伟超, 令伟博, 等. 激光剥蚀串联电感耦合等离子体质谱在环境分析中的应用进展[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(5): 767 – 776.
- [54] 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.
- [55] 谢发之, 胡婷婷, 付浩瀚, 等. 碱式碳酸镁为新结合相的薄膜梯度扩散技术原位富集测定富营养水体中的磷[J]. *分析化学*, 2016, 44(6): 965 – 969.
- [56] 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]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(19): 6339 – 6346.
- [57] HOEFER C, SANTNER J, BORISOV S M, et al. Integrating chemical imaging of cationic trace metal solutes and pH into a single hydrogel layer[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 950: 88 – 97.