

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017073103

雷沛, 单保庆, 张洪. 水体被动采样技术的发展与应用[J]. 环境化学 2018, 37(3): 480-496.

LEI Pei, SHAN Baoqing, ZHANG Hong. Development and applications of passive sampling techniques in aquatic environment: A review [J]. Environmental Chemistry 2018, 37(3): 480-496.

## 水体被动采样技术的发展与应用\*

雷 沛<sup>1 2 3 4</sup> 单保庆<sup>2\*\*</sup> 张 洪<sup>2</sup>

(1. 深圳大学光电工程学院光电子器件与系统(教育部/广东省)重点实验室, 深圳, 518060;

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085;

3. 深圳大学高等研究院, 深圳, 518060; 4. 南京大学环境学院, 南京, 210046)

**摘 要** 被动采样技术不需要任何外力, 具有操作简单、安全可靠等特点, 在环境领域表现出良好的应用前景. 本文回顾了水体被动采样技术的发展历程, 简要介绍了被动采样技术定量方法, 介绍并讨论了典型无机、有机水体被动采样装置特点、应用和发展趋势. 其中, 沉积物-水界面有机污染物被动采样以及水体无机/有机污染物被动采样是近些年被动采样技术的重要发展方向. 最后, 对水体被动采样技术在构型设计、应用范围、理论推进、与生物分析结合以及方法标准化方面的发展前景进行了展望.

**关键词** 被动采样, 水环境, 无机/有机污染物, 自由溶解态浓度, 时间加权平均浓度.

## Development and applications of passive sampling techniques in aquatic environment: A review

LEI Pei<sup>1 2 3 4</sup> SHAN Baoqing<sup>2\*\*</sup> ZHANG Hong<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, 518060, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 3. Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen, 518060, China;

4. School of Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China)

**Abstract:** Due to its advantages of easy handling and reliability, passive sampling technique (PST) has been widely used in environmental monitoring. This article reviews the development history of PST, and briefly introduces the methodology of monitoring pollutants in water environment using this technique. We introduce the features and applications of some typical passive samplers for measuring inorganic and/or organic pollutants. The development of passive samplers for monitoring the organic pollutants across the sediment-water interface, and those for simultaneously acquiring inorganic and organic pollutants in waters have drawn great attention in recent years. The theory, design, configuration, application, integrated analysis with biomonitoring, and methodological standardization for future development of PST are also proposed in this review.

**Keywords:** passive sampling, water environment, inorganic and/or organic pollutants, freely dissolved concentration, time-weighted average concentration.

2017 年 7 月 31 日收稿 (Received: July 31, 2017).

\* 中国博士后科学基金(2017M622782) 和国家自然科学基金(21547009) 资助

Supported by the China Postdoctoral Science Foundation(2017M622782) and the National Natural Science Foundation of China (21547009).

\*\* 通讯联系人, E-mail: bqshan@rcees.ac.cn

Corresponding author, E-mail: bqshan@rcees.ac.cn

## 1 主动采样与被动采样(Active sampling and passive sampling)

目前,环境领域中最常用的、理论和技术应用认可度高的采样方法仍然是主动采样(active sampling)。显然,主动采样在今后一段时间内仍会占据主导地位<sup>[1]</sup>。尽管现代分析测试技术快速发展使主动采样的水平大幅度提高,但由于自身固有特点其应用仍存在一定的局限<sup>[2]</sup>。例如,主动采样获取的环境样品只能代表采样瞬间的污染状况,如果只按照设定的频率进行采样,有可能错失对脉冲污染事件(pulse concentration events)的有效捕捉(图1),测定的结果可能难以代表此时期内污染物的真实污染水平,不能描述整个污染事件的变化<sup>[3-4]</sup>。更重要的是,主动采样获取的污染物浓度是污染物在环境介质中现存化学形式的总浓度,而非污染物的自由溶解态浓度(即有效浓度或活性浓度),从而难以准确反映污染物的生物或毒性效应<sup>[5]</sup>。其中,污染物自由溶解态浓度与毒性效应、生物富集具有密切的关系,普遍认为只有自由溶解态的污染物才能被生物富集<sup>[6]</sup>。因此,传统的离心过滤或抽滤仅能除去污染物的颗粒结合态,测定的浓度远大于其自由溶解态浓度,这也表明以主动采样获取的污染物浓度来进行环境效应评估往往会产生过高的结果。

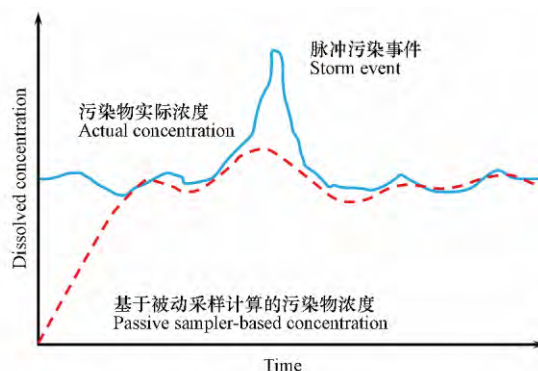


图1 水体中污染物实际浓度(实线)和被动采样获取浓度(虚线)变化概图

Fig.1 Conceptual diagram of the concentration of contaminants in water environment shown as the actual concentration (the solid line) and the passive sampling-based concentration (the dotted line)

因此,选择并发展高效、经济的采样技术对于水环境中微量、痕量污染物的监测非常重要。被动采样技术(passive sampling)可在不影响主体溶液情况下进行原位采样,在几天到几个月内获得污染物的时间加权平均浓度(time-weighted average concentration, TWA),从而评估污染物的生物累积效应<sup>[7]</sup>。被动采样是指环境中污染物在环境介质和吸附相存在化学位差,基于渗透或分子扩散原理,污染物会顺着化学位差以被动扩散的方式自行进入到吸附相上,从而实现环境中目标物富集的方法<sup>[8]</sup>。被动采样对污染物的采集速率相对较低,所以在低浓度环境中采样需要较长的时间;但这也看可成该技术的优势,它能很容易地获取目标污染物TWA浓度,能更加全面地反映了这些污染物的长期效应。

## 2 水体被动采样技术的发展(Development of passive sampling techniques in water environment)

### 2.1 被动采样技术的作用

当前全球环境污染问题日益严重,快速、高效、低成本的集成技术的研发和应用对监测环境中污染物浓度和归趋,并准确评估它们的毒性和风险具有重要意义;而被动采样技术能很好地满足这些要求。尽管被动采样理念的提出已逾百余年,但该技术仍然处于发展和完善的阶段。近30年来,有关被动采样技术的文献报道数量迅速增加,其中,环境科学、公共环境与职业健康以及毒理学一直是研究关注的热点。对被动采样技术在环境领域中的应用情况进行统计,从1999年到2009年的10年中,约有51%的文献报道是关于被动采样技术在水环境中的研究与应用,成为环境科学领域中最主要的研究方向;其中,被动采样技术在地下水、沉积物孔隙水中应用的文献报道占比分别为7%和4%,也有一定程度的关注<sup>[4]</sup>。由此说明,被动采样技术已成为重要的检测手段,尤其在水环境监测和风险评估方面表现出强大的实用性和应用潜力。被动采样技术主要作用归纳如下:

(1) 区域或流域尺度上筛查污染物和源解析,定性或半定量检出、识别污染物,绘制区域污染时空

分布图,为污染物控制与环境管理提供支撑<sup>[4,9-11]</sup>.

(2) 获取污染物的时间加权平均浓度:短时间序列(小时或天)用于污染物迁移、扩散等过程研究,为污染物输移建模提供数据;长时间序列(月或年)主要用于识别区域污染物“源或汇”作用和变化趋势<sup>[12-14]</sup>.

(3) 从事特殊职业人群的暴露风险评估<sup>[15]</sup>.

(4) 评估污染物的生物有效性<sup>[16]</sup>.

(5) 与生物测试结合可提供有关毒理效应的数据与信息<sup>[17]</sup>.

## 2.2 被动采样技术的优势

相比于传统的主动采样或生物监测等技术,被动采样技术对目标污染物的富集更接近于污染物在生物体内的吸收或富集,具有非常显著的优势:无需外加动力、采样成本较低;操作简单易行,有较高的灵敏度;微耗式采样,反映采样时间污染物的浓度变化;获取污染物的自由溶解态浓度,通常也不会破坏目标物在自由态与结合态之间的分配平衡,较好地评估有毒污染物的生物累积效应<sup>[3,18]</sup>.这些优势让被动采样技术在水环境领域中表现出良好的应用前景(表1).

表1 水体采样技术比较

Table 1 Comparison of sampling techniques used in water environment

| 应用特点<br>Application characteristics | 被动采样<br>Passive sampling | 生物监测(以贻贝为例)<br>Bio-monitoring (mussels) | 原位主动采样<br>In-situ sampling |
|-------------------------------------|--------------------------|---|----------------------------|
| 灵敏度和检出限                             | +                        | +                                       | NA                         |
| 采集溶解态有机污染物                          | ++                       | +                                       | NA                         |
| 采集颗粒态有机污染物                          | ×                        | NA                                      | +                          |
| 采集低分子化合物                            | NA                       | NA                                      | NA                         |
| 近距离野外监测适应性                          | ++                       | +                                       | +                          |
| 远距离野外监测适应性                          | ++                       | +                                       | NA                         |
| 评估生物有效性                             | +                        | ++                                      | NA                         |
| 野外污染的可能性                            | +                        | +                                       | NA                         |
| 样品采集的简便性                            | +                        | +                                       | NA                         |
| 样品预处理的简便性                           | NA                       | ×                                       | NA                         |
| 装置投资成本                              | NA                       | +                                       | NA                         |
| 采样分析成本                              | +                        | NA                                      | NA                         |

注: ++,很好; +,良好; ×,不合适; NA, not applicable, 不适用; 内容修改自文献[3].

Notes: ++, very good; +, good; ×, not suitable; NA, not applicable; This table was revised from reference [3].

## 2.3 水体被动采样技术的发展历程

对环境领域中水体被动采样技术发展主要里程碑事件进行整理,如表2所示.早在19世纪时,就有学者使用碘化钾湿润的“测试试纸”来测量地面的臭氧浓度,体现了“被动采样”的理念;在随后百余年的时间里,被动采样技术基本上都应用于大气污染物(如NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>等)的测定<sup>[19]</sup>,这可能与全球大范围内出现空气污染事件有关.

随着水污染问题日益严重,20世纪80年代,水体被动采样技术开始逐步得到关注,并迅速发展起来.1974年,Beneš利用通过向渗析装置中预装纯净水来实现水环境中无机微量金属元素的半连续监测,首次开展了被动采样技术在水环境中的应用<sup>[20]</sup>.1976年,渗析装置开始原位应用于沉积物孔隙水中无机污染物平衡浓度的测定<sup>[21-22]</sup>;随后,类“peeper”被动渗析装置就从20世纪80年代开始应用于地表水或孔隙水中无机污染物的测定<sup>[23-24]</sup>.1992年,包含有多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜及分离溶液组成的支撑液膜(supported liquid membrane, SLM)装置被用于测定生物可利用性的痕量重金属<sup>[25]</sup>.1994年,薄膜梯度扩散技术(DGT)实现了沉积物-水界面垂向尺度高分辨率(毫米级)重金属离子浓度剖面的获取<sup>[26]</sup>.21世纪以来,这些被动采样技术被广泛地应用于水环境的研究和应用中,极大地深化了人们对这些无机污染物在水环境中迁移转化及其生物效应的认识.

在无机污染物被动采样技术得到发展的同时,针对低浓度但具有高毒性的疏水性有机污染物的被

动采样技术也逐步得到了关注.1987 年瑞典 Soedergren 首次向亲水性再生纤维素透析袋内装正己烷,实现水体中 HOCs 分离和富集,揭开了被动采样技术在水环境中 HOCs 应用的序幕<sup>[27]</sup>.1989 年,固相微萃取( SPME) 与气相( GC) 联用技术被发明出来,该技术集采样、萃取、浓缩、进样、分析于一体,大大简化了痕量有机污染物分析<sup>[29]</sup>,而且在此基础上发展了多种新型如顶空固相微萃取<sup>[33]</sup>、基质固相微萃取<sup>[49]</sup>、微耗式固相微萃取<sup>[50]</sup>等微型化、自动化的分析技术.1990 年,美国地质调查局 Huckins 等使用高分子微孔聚合物做成薄层长带,中封中性类脂(如三油酸甘油酯)制成半渗透膜装置( SPMDs) <sup>[30]</sup>.该技术吸附相类脂物的结构与生物脂肪层接近,因此可很好地用于污染物的生物有效性评估<sup>[63]</sup>.SPMDs 发展较早,有比较成熟的设计原则、采样方法和处理步骤,目前该技术在水和空气中应用较多,在固相介质中也有少量应用<sup>[64]</sup>.自此之后,一些新型被动采样技术不断涌现,如原位浓度/提取采样器( PISCES) <sup>[32]</sup>、极性有机物整合采样( POCIS) <sup>[39]</sup>、Chemcatcher<sup>[41]</sup>、膜包裹吸收涂层( MESCO) <sup>[42]</sup>等广泛地用于水环境中有机污染物的测定.

表 2 水体被动采样技术发展历程中主要里程碑事件

Table 2 Milestones in the development of passive sampling techniques in water environment

| 时间<br>Year | 主要里程碑事件<br>Milestones in the development of passive techniques  | 参考文献<br>References |
|------------|---|--------------------|
| 1974       | 填充纯水的渗析装置开始用于测定水中无机微量金属   | [20]               |
| 1976       | 渗析装置开始原位应用于沉积物孔隙水中无机污染物平衡浓度的测定  | [22]               |
| 1987       | 内装正己烷的亲水再生纤维素透析袋,用于测定非极性污染物   | [27]               |
| 1988       | 内置活性炭的被动采样装置,用于水体或大气中对二甲苯、阿特拉津的测定   | [28]               |
| 1989       | 首篇关于固相微萃取( solid-phase micro-extraction, SPME) 文献报道,SPME 与 GC 联用测定水溶液中污染物浓度   | [29]               |
| 1990       | 首个半渗透膜装置( semipermeable membrane devices, SPMDs),使用低密度聚乙烯做成薄膜长带,填充中性酯类物质如三油酸甘油酯                                       | [30]               |
| 1990       | 首个具有覆盖涂层微纤维萃取头的 SPME 装置,测量水中 VOCs   | [31]               |
| 1992       | 首个支撑液膜( supported liquid membrane, SLM) 装置,包括多孔聚四氟乙烯( PTFE) 膜以及两种分离溶液,测定水中痕量重金属                                       | [25]               |
| 1993       | 原位浓度/提取被动采样装置( passive <i>in-situ</i> concentration/extraction sampler, PISCES),由铜镀铬接头和管道组成,测定河水中 PCBs                | [32]               |
| 1993       | 实验分析中引入顶空固相微萃取,用于测定水中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和多环芳烃等挥发性有机物污染物   | [33]               |
| 1994       | 首个薄膜梯度扩散( diffusive gradient in thin films, DGT) 装置,原位测定水体中微量金属   | [26]               |
| 1995       | 由异辛烷填充的聚乙烯管组成的被动采样器,对水环境中有机氯农药等疏水性有机污染物进行测定   | [17]               |
| 1996       | 袋式扩散被动采样装置对地下水中 VOCs 进行采样   | [34]               |
| 1996       | 实验室验证了利用 SPME 测定水中农药的可行性; Varian 推出首个商用带自动进样器的 SPME   | [35]               |
| 1997       | 螯合纤维固相基质( polyacryloamidoxime) 的原位采样装置,用于测定水中 Pb 和 Cu   | [36]               |
| 1997       | 通过填充 C <sub>18</sub> 固相材料和 Amberlite 树脂来测定水中 PAHs 的时间加权采样浓度   | [37]               |
| 1998       | 使用效能参考化合物( performance reference compounds, PRCs) 对被动采样浓度测定进行校正   | [38]               |
| 1999       | 首次报道了极性有机化合物整合采样装置( polar organic chemical integrative sampler, POCIS),测定亲水性污染物,如杀虫剂、类固醇、激素、抗生素和个人护理产品等               | [39]               |
| 1999       | Twister-搅拌棒吸附萃取( stir bar sorptive extraction, SBSE),测定水中极性或非极性物质   | [40]               |
| 2000       | 首次报道了由扩散障碍层和固体接收相组成的 Chemcatcher 被动采样装置,测定水中有机污染物的时间加权浓度  | [41]               |
| 2001       | 首次报道了膜封闭吸收涂层( Membrane-enclosed sorptive coating, MESCO) 被动采样装置,支撑棒涂有聚二甲硅氧烷( PDMS) 并封闭在透析膜袋中,测定水中 PAHs、PCBs 等疏水性有机污染物 | [42]               |
| 2002       | 新型二维平衡渗析面板,可获取沉积物-水界面孔隙水中活性磷的二维浓度分布,并计算二维平面的扩散通量  | [43]               |
| 2003       | Ceramic dosimeter 将固体吸附剂填充于陶瓷管中,对地下水苯、甲苯、乙苯、二甲苯和萘等进行采集  | [44]               |
| 2003       | 首次将离子液体( ionic liquids, ILs) 引入顶空液相微萃取( liquid-phase micro-extraction, LPME) 测定 PAHs                                  | [45]               |
| 2004       | 没有填充溶剂的 LDPE 条用于空气和水中 PAHs 的被动采样  | [46]               |
| 2005       | 使用苯乙烯-二乙烯基苯共聚物( SDB-RPS) 组成的 Empore 盘测定水样中的阿特拉津、敌草隆、六氮唑酮和氟甲隆等极性除草剂  | [47]               |

续表2

| 时间<br>Year | 主要里程碑事件<br>Milestones in the development of passive techniques   | 参考文献<br>References |
|------------|--|--------------------|
| 2006       | 使用包含 3-巯丙基硅胶的 DGT 测定自然水体中的甲基汞 (MeHg)   | [48]               |
| 2007       | 使用 Tenax 萃取和基质固相微萃取 (Matrix-SPME) 来研究沉积物中疏水性有机污染物的解吸与化学活度,并测定沉积物孔隙水中疏水性有机污染物的自由溶解态浓度   | [49]               |
| 2008       | 使用微耗式固相微萃取 (Negligible depletion solid-phase micro-extraction, nd-SPME) 评估 PAHs 对微节肢动物的生物有效性   | [50]               |
| 2009       | 以 LDPE 作为吸收相,固定在同铝制框架上垂直插入沉积物中,原位测定沉积物-水界面的 PAHs 浓度的垂向剖面分布   | [51]               |
| 2010       | Chamber 填充三油酸甘油酯的 LDPE 作为吸附相,原位条件下对沉积物-水界面 PAHs 和 PCB 通量进行估算   | [52]               |
| 2011       | 将吸收基质直接涂覆在由钛等惰性材料的支撑单元上,制成薄膜被动采样装置,用于测定空气或水体中疏水性有机污染物  | [53]               |
| 2012       | 以 XAD18 作为吸收相制成测定痕量有机污染物的 DGT ('o-DGT'),原位测定抗生素磺胺甲恶唑 (SMX)   | [54]               |
| 2012       | 将 AgI 颗粒嵌入氧化锆凝胶形成二维 DGT,同时测定沉积物中溶解性活性磷和溶解性硫分布,并首次观察它们在沉积物中同步释放的现象  | [55]               |
| 2013       | 多段式孔隙水被动采样原位应用装置,以 LDPE 为吸收相,获取高分辨沉积物-水界面中 DDTs 及其代谢产物自由溶解态浓度,并构建数学模型计算界面通量  | [56-57]            |
| 2014       | 利用 DGT 原位测定水或沉积物中 ZnO 纳米颗粒,用于风险评估  | [58]               |
| 2015       | 利用 DGT 与液相色谱 (LC) 及冷原子荧光光谱 (CV-AFS) 联用同时测定水环境中 4 种形态无机、有机汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ ) | [59]               |
| 2016       | 选用商用被动扩散袋 (passive diffusion bags, PDBs) 获取北极圈湖泊中高垂向分辨率 (0.5 m) 中溶解性甲烷浓度和同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ )   | [60]               |
| 2016       | 固相毒性追踪技术 (solid phase adsorption toxin tracking, SPATT) 与高分辨率质谱联用测定海洋生物毒素  | [61]               |
| 2017       | SPATT 在实验室和野外测定淡水和海水中多种藻毒素,以用于环境中的毒性评估   | [62]               |

进入 21 世纪以来,被动采样技术开始从单一环境介质引入到环境多相界面、多类别污染物测定的研究中.一些没有溶剂填充的低密度聚乙烯 (LDPE) 膜、聚甲醛 (POM) 膜、聚二甲硅氧烷 (PDMS) 等吸收相能在较短时间达到平衡而具有应用优势;在此基础上也研发了用于估算沉积物-水界面有机污染物通量的 Chamber、多段式孔隙水有机污染物测定等原位应用装置<sup>[52-56,65]</sup>.而在近十年来,主要针对水环境中无机污染物测定的薄膜梯度扩散技术 (DGT) 也逐步拓展到多类别污染物 (如甲基汞、抗生素、溶解硫、纳米颗粒等) 的研究和应用中.相关研究也都取得了很好的结果<sup>[66]</sup>.经过数十年的发展,被动采样技术在理论体系完善、校正方法的修正、装置的研发应用推广等方面都取得了很大的进步,并朝着多范围新型污染物同步监测、多种前处理-分析技术联用,环境采样-浓度测定-生物/毒性效应分析集成等方向发展.

### 3 水体被动采样技术的定量 (Quantitation for passive sampling techniques in water environment)

被动采样技术进行野外应用最重要的一点是能够通过被动采样装置吸收相中目标物浓度来推算出环境介质中污染物的浓度.因此,需要对被动采样装置采集污染物的过程进行分析,以确保该技术的准确定量.基于平衡渗析的 Peeper 等无机污染物被动采样技术的定量相对简单,主要是根据吸收相中测得污染物浓度来直接或间接估算水体中污染物浓度;而包含吸收相、扩散障碍层的有机污染物被动采样技术 (如 SPMDs) 因为涉及到污染物进入多相介质的扩散过程,所以相对复杂,其定量方法简要介绍如下.

#### 3.1 被动采样装置中污染物的传质过程

##### (1) 污染物进入吸收相的被动采样过程

水环境中污染物被动扩散进入被动采样装置可看成污染物的多相传质 (图 2).通常被动采样装置一般由中间的吸收相组成的吸附层,以及其外围包裹的过滤膜层构成,整体再置于刚性保护层中.最外面的刚性保护层能保证内部结构尽量少受到水流和颗粒物的干扰.水环境中的污染物会首先进入刚性保护层中的水边界层 (water boundary layer, WBL) 中,此时,污染物的对流传输逐渐减少,分别通过生物

膜和过滤层,直到被分子扩散取代,最后污染物进入到装置内部的吸收相,被其吸附、富集<sup>[8]</sup>。

## (2) 被动采样的简化模型

过去几十年中,学者们提出了许多模型以更好地理解被动采样装置对污染物吸附的动力学过程,为被动采样装置的构型设计和原位应用校准提供依据。这些模型因为相组成的不同有一定的差别,但大多数模型都是基于一些简化的共性假设而得以应用,如存在稳态(或伪稳定)的条件,膜相中的污染物具有线性的浓度梯度。被广泛采纳和应用的是 Huckins 于 1993 年提出描述 SPMDs 富集有机物的数学模型,该模型将 SPMDs 看成整体,假设污染物进入半渗透膜是 SPMDs 对有机物富集过程唯一的速度控制步骤<sup>[67]</sup>。目标物在吸附相上的富集随时间可依次分为动力学阶段和平衡阶段(图 3),两个阶段有不同的定量方法<sup>[10]</sup>。

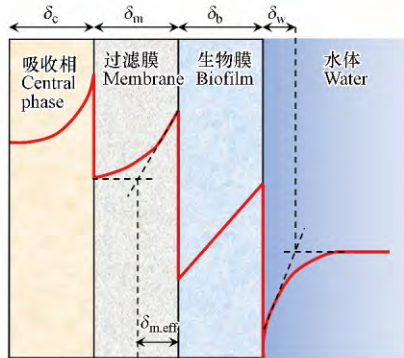


图 2 污染物进入水体被动采样装置的浓度剖面分布  
 $\delta$  指各膜的厚度,修改自文献[8]

**Fig.2** Schematic diagram of concentration profiles in a dual-phase passive sampling device with a exterior biofilm  
 $\delta$  indicate the effective thickness of the respective phases, this figure was revised from reference [8]

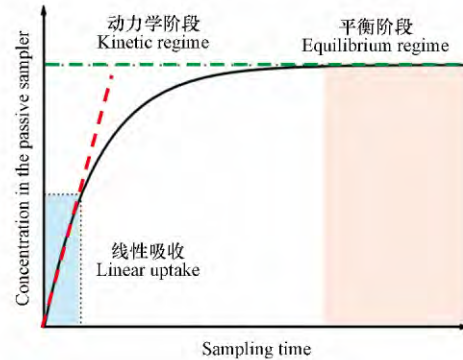


图 3 被动采样装置对污染物的吸收曲线  
(动力学阶段和平衡阶段)<sup>[11]</sup>

**Fig.3** Uptake curve (kinetic and equilibrium) of a contaminant by a passive sampler

将目标物在吸收相与水相间的交换动力学简化为一级数学模型:

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

式中,  $C_s(t)$  是经过采样时间  $t$  后吸收相中目标物浓度,  $C_w$  是水环境中目标物浓度,  $k_1$  和  $k_2$  分别是吸收相对目标物的吸附和解吸速率常数。公式 1 显示吸收相对目标物的吸附和初始量(放置之前已存于被动采样装置中)解吸具有叠加效应,即当被动采样装置中目标物初始浓度如果大于或接近于平衡时的浓度,通过扣除计算就可能得到负的浓度,而这在实际应用时可能会出现,因此,在使用之前一般要对吸收相进行纯化处理以消除本底污染的干扰,同时应用时做好严格的质量控制。对于特定目标物可假设其吸附和解吸速率都以相同常数  $k_e$  来表示,可根据效能参考化合物(performance reference compounds, PRCs)解吸速率来确定<sup>[68]</sup>。

### 3.2 基于平衡模型的被动采样定量(平衡法)

当被动采样装置在水环境中放置足够长时间(即认为  $t$  趋于  $\infty$ ),此时目标物在水相和吸收相之间就会建立起动态平衡,公式 1 可进一步简化为:

$$C_s = C_w \frac{k_1}{k_2} = C_w K_{sw} \quad (2)$$

式中,  $C_s$ 、 $C_w$  分别为吸收相和水相中目标物的浓度,  $K_{sw}$  为目标物在吸收相与水相之间的平衡分配系数。通常只要得到与野外环境相近的  $K_{sw}$  值,就可实现目标物的定量,实际操作和计算也比较简单。平衡法要求样品不能超过吸收相的吸附容量,且要求响应时间要低于环境中出现污染波动的时间<sup>[69]</sup>。该方法在原位应用时也存在一定局限:如对疏水性强( $K_{ow} > 6$ )的有机物进行被动采样时,可能需要相当长时间(几十天甚至是数月)才能达到分配平衡,可能会带来许多不确定性(如颗粒堵塞、装置损坏或丢失、目标物发生降解或转化等),有可能无法得到结果。 $K_{sw}$  这一关键参数的测定也会给  $C_w$  定量带来不确定性,

当前  $K_{sw}$  值主要是根据室内模拟和公式拟合两种方法获取,其结果与实际环境条件下(如温度、盐度、溶解性有机质)可能会存在差异,导致野外原位应用获取结果存在一定的偏差<sup>[70]</sup>,这也是该方法在今后需要进一步完善的方面。

### 3.3 基于动力学模型的被动采样定量(采样速率常数法)

吸收相对目标物吸收的动力学初期为线性吸附(图4),一般认为符合3点假设:吸收相是目标物的“零汇”(zero sink),即目标物扩散到吸附相上后被迅速吸收,吸附相表面上目标物浓度为零( $C_{sorbent}$ 近似为0)<sup>[71]</sup>;吸收相上目标物的量与水相中目标物浓度有关;吸附在吸收相中的目标物为自由溶解态,能自由穿透保护层和过滤膜。

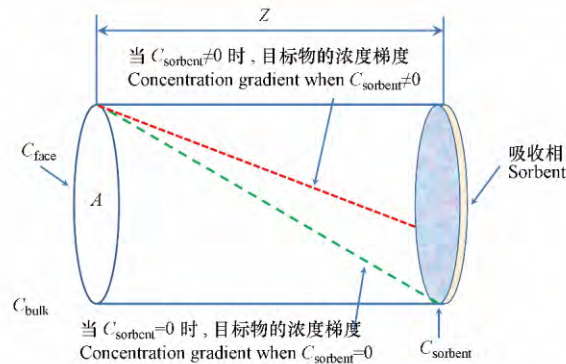


图4 被动采样装置初始线性阶段目标物在吸收相中的扩散

Fig.4 Diffusion of target analyte in a passive sampler during the initial linear regime

以菲克第一扩散定律描述污染物的扩散过程,污染物通过截面  $A$  的扩散通量( $J$ ),即单位时间单位面积通过某一界面物质的量,可表示:

$$J = -D \frac{dC}{dZ} = \frac{dn}{A dt} \quad (3)$$

式中,  $dn$  是指在采样时间  $t$  内从截面  $A$  向吸附相上通过目标物的量,  $dn$  与目标物的浓度梯度( $dC/dZ$ )和扩散系数( $D$ )呈比例.当污染物扩散呈稳态时:

$$\frac{dC}{dZ} = \frac{\Delta C}{Z} = \frac{C_{sorbent} - C_{face}}{Z} \quad (4)$$

其中,吸收相有较大的吸附容量和较强的结合能力,因“零汇”作用使  $C_{sorbent}$  近似为0;同时,当被动采样装置处于开放水体中,截面  $A$  处目标物浓度( $C_{face}$ )会与水环境中的浓度相等.对于特定被动采样装置,截面面积  $A$  以及扩散路径长度( $Z$ )为恒定常数,将其定义为采样速率  $R(DA/Z)$ ,从而将公式3简化为:

$$dn = RC_{bulk} dt \quad (5)$$

对两边同时进行时间积分,可得到:

$$n = R \int_{t_2}^{t_1} C_{bulk} dt \quad (6)$$

公式显示被动采样对目标物瞬时浓度的影响是时间的函数,由于特定被动采样装置其采样速率  $R$  恒定,这样就可以推算在采样时间  $t$  内水环境中目标物的浓度:

$$\bar{C}_{bulk} = \frac{n}{Rt} \quad (7)$$

因此,只要测定目标物在吸附相上的质量,并结合  $R$  值,在一定采样时间(远小于平衡法所需的时间)内,便可测定目标物自由溶解态浓度,也是采样时间内时间加权平均浓度,可大大缩减被动采样时间,减少原位应用的不确定度. $R$  值可通过理论计算或室内实验获取,一般情况下  $R$  值不会随  $C_w$  变化而发生改变,但会受到温度、盐度、水流扰动、生物污染等外界环境因素的影响,在原位应用时,也应考虑这些因素对  $R$  值的修正。

### 3.4 基于效能参考化合物校准的被动采样定量( PRC 法)

被动采样平衡法定量需要较长的时间; 而采样速率常数法, 在线性动力学阶段内准确获取与野外条件近似的  $R$  值也是一大挑战. 为解决这些问题, Huckins 等尝试使用与目标物理性质类似的效能参考化合物( PRCs) 来推进研究: 提前将 PRCs 预装到吸收相中, 利用 PRCs 解吸与吸收相对目标物吸附之间的同步异向性, 根据 PRCs 解吸程度来反推目标物的吸附量并由此计算和校准水环境中目标物的浓度( 图 5) [68].

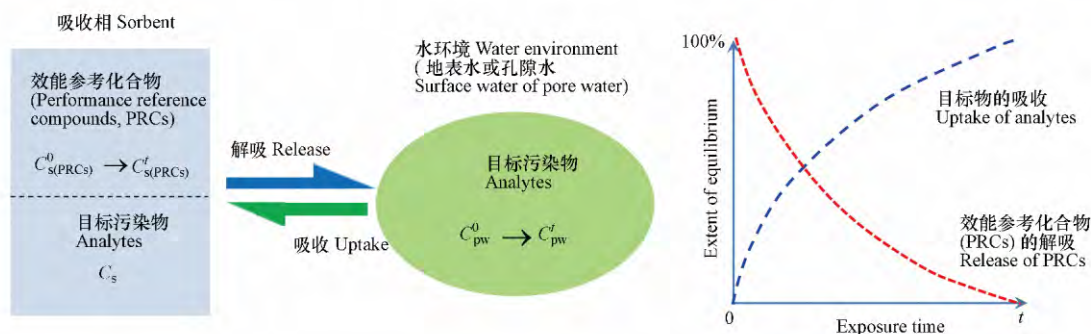


图 5 吸收相吸附目标物和 PRCs 解吸动力学  
修改自文献[72]

Fig.5 Kinetics of target analytes and performance reference compounds ( PRCs)

between the sorbent phase and environmental matrix

This figure was revised from reference [72]

对一般疏水性有机污染物而言, 其 PRCs 最好选用对应的氘代物或<sup>13</sup>C 标记物( 要求自然环境中不存在的这类物质) 等与其性质类似的物质[73]. 吸收相对目标物吸附以及吸收相中 PRCs 的解吸符合一级反应动力学, 即反应速率与物质浓度一次方成正比:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow -\frac{dC}{C} = kC \Rightarrow -\int_{C_0}^{C_t} \frac{1}{C} dC = \int_0^t k dt \Rightarrow -\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \Rightarrow k = \ln \frac{C_0}{C_t} t^{-1} \quad (8)$$

其中  $k$  为反应常数; 对 PRCs 而言, 其交换速率常数  $k_e$  为:

$$k_e = \ln \left[ \frac{C_{s(\text{PRCs})}^0}{C_{s(\text{PRCs})}^t} \right] t^{-1} \quad (9)$$

式中,  $C_{s(\text{PRCs})}^0$ 、 $C_{s(\text{PRCs})}^t$  分别为初始时刻和采样时间  $t$  后吸收相中含有 PRCs 的量.

由于 PRCs 与目标物性质类似, 吸收相对目标物的吸附常数以及其向环境中释放( 解吸) PRCs 常数相等, 放置  $t$  时间后, 目标物浓度  $C_{pw}^0$  减少为  $C_{pw}^t$ :

$$C_{pw}^t = C_{pw}^0 e^{-k_e t} \Rightarrow \Delta C_{pw} = C_{pw}^0 - C_{pw}^t = C_{pw}^0 (1 - e^{-k_e t}) \quad (10)$$

而  $\Delta C_{pw}$  (可认为是进入被动采样装置中目标物的浓度) 在吸收相中存在两相分配, 即  $C_{LDPE} / \Delta C_{pw} = K_{sw}$  (目标物在吸收相和水相之间的分配系数) 结合式(9), 可获得水环境中目标物自由溶解态浓度:

$$C_{pw} = \frac{C_s^t}{(1 - e^{-k_e t}) K_{sw}} = \frac{C_s^t}{\left[1 - \frac{C_{s(\text{PRCs})}^t}{C_{s(\text{PRCs})}^0}\right] K_{sw}} \quad (11)$$

由上式可知, 理论上任何时间点都可根据 PRCs 解吸程度和  $K_{sw}$  值来推算水环境中目标物的浓度. 外界环境因子对目标物吸附和 PRCs 解吸存在相同的干扰, 可在一定程度上减少误差, 因此该定量方法也有较多的应用[72, 74-75]. 当然, 该方法在标准化方面还存在若干局限性, Liu 等在这方面进行了总结: 不是所有的目标物都有对应的 PRCs; PRCs 吸附与释放与目标物类似但不完全相等; 若吸附相具有强吸附性 PRCs 可能难以解吸; 不同目标物及 PRCs 吸附/解吸速率差异性大导致其应用受到限制; PRCs 吸附动力学过程还没有完全探索清楚[76].



#### 4 典型水体被动采样装置的应用 (Some widely used passive samplers in water environment)

水体被动采样装置有多种构型,但基本上具有类似的特征,水环境介质和接受相之间存在不同障碍层,从而对采集的污染物具有选择性。根据障碍层的不同,被动采样器装置一般分为扩散或渗析两类<sup>[77]</sup>。相比于大气被动采样装置,水体被动采样装置的研发和应用存在一定的困难,包括原位应用时的损坏/丢失,水体悬浮颗粒物堆积影响采样效率、生物扰动等多种人为、环境因素带来的干扰。几种典型水体被动采样装置的应用简介如下。

##### 4.1 典型无机污染物水体被动采样装置

平衡式渗析装置(peeper)和薄膜梯度扩散(DGT)是最常见、应用最广泛的水体无机污染物被动采样装置。在浓度梯度驱动下,开放水体或沉积物孔隙水中溶解性无机污染物通过微孔滤膜扩散进入 peeper 中的采样室,并与其中预装的超纯水进行渗透交换直至污染物达到水环境介质与采样室内溶液体系之间的动态平衡,然后取出采样室中液相样品进行上机分析来推算水环境中目标无机污染物的浓度(图 6(a))<sup>[78]</sup>。该装置已广泛用于微量金属元素测定<sup>[79]</sup>、营养盐动力学研究<sup>[80]</sup>和成岩过程探索<sup>[81]</sup>等方面,为认识水环境中无机污染物的迁移转化提供了良好的技术支撑。2002 年, Lewandowski 等设计一套基于平衡渗析的二维(2D)沉积物-水界面高分辨率(9 mm×9 mm)面板式 peeper(图 6(b)),并在德国 Mullrose 湖开展应用,获取了界面溶解性活性磷二维方向分布图,并计算了二维尺度的扩散通量,提升了人们对沉积物-水界面多维度研究的认识<sup>[43]</sup>。当然,由于应用低扰动、高分辨率的要求,peeper 采样室一般体积相对较小(一般为几毫升),也不能进一步富集污染物,从而限制了对典型痕量金属和有机污染物的被动采样。此外,由于通过渗析作用达到环境介质与接受相中的污染物的交换平衡,该被动采样技术需要的时间相对较长,增加了野外原位应用的不确定性。

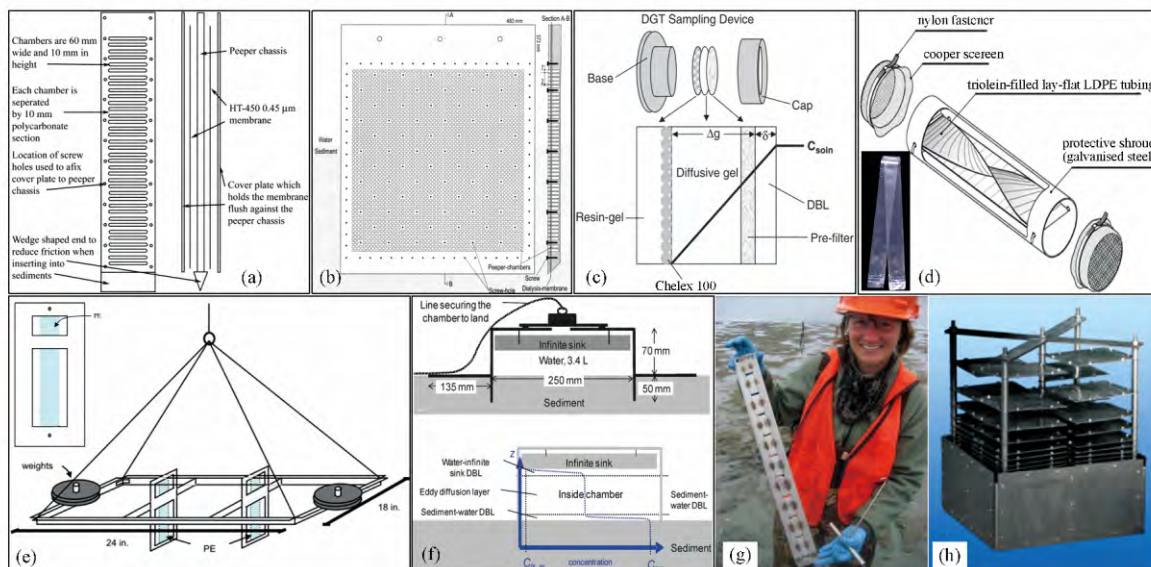


图 6 几种典型原位应用的水体被动采样装置

(注: (a)、(b) 分别为一维<sup>[78]</sup>、二维<sup>[43]</sup>为孔隙水渗析 peeper; (c) 薄膜梯度扩散 DGT<sup>[82]</sup>;  
(d) 半透膜装置 SPMDs<sup>[30]</sup>; (e) LDPE 固定装置<sup>[51]</sup>; (f) Chamber<sup>[52]</sup>;  
(g) 沉积物穿透装置<sup>[114]</sup>; (h) 沉积物-水界面有机物通量原位测定装置<sup>[57]</sup>)

Fig.6 In situ application of some representative passive samplers in water environment

薄膜梯度扩散(DGT)是最常用的金属离子被动采样技术,该装置一般是由水化聚丙烯酰胺凝胶扩散层和整合树脂(如 Chelex 100)组成的接受相构成(图 6(c))<sup>[82]</sup>,可实现沉积物-水界面毫米级高分辨率溶解态金属剖面的测定<sup>[83]</sup>。自 1994 年问世以来,该技术就在水环境领域得到了广泛的应用,包括种类、组分分析、生物可利用性评估、风险或毒性预测等<sup>[66]</sup>;多个学者也将 DGT 发展为二维尺度,并结合成像技术对沉积物孔隙水中硫、磷以及重金属开展了研究<sup>[84-85]</sup>。

通过更换不同的吸收相,将原有针对自由溶解态重金属离子的测定扩展到  $U(UO_2(CO_3)_2^{2-})$ ,

$\text{UO}_2^{2+}$  [86-87]、 $\text{Pb}(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}(\text{NO}_3)^+, \text{Pb}(\text{OH})^+)$  [88]、 $\text{Mn}(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}(\text{OH})^{(+)})$  [89]、 $\text{Cr}(\text{Cr}(\text{III}), \text{Cr}(\text{VI}))$  [90]、 $\text{As}(\text{As}(\text{V}), \text{As}(\text{III}))$  [91]、 $\text{Hg}(\text{Hg}^{2+}, \text{CH}_3\text{Hg}^+, \text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+)$  [59] 等元素多形态的测定, 为了解这些污染物的形态变化提供了很好的技术手段。此外, 学者们将 DGT 技术在沉积物污染化学以及污染物在水生态系统迁移转化方面开展了不少的工作。如中国科学院南京地理与湖泊研究所丁士明团队, 通过使用 DGT 技术同步获取沉积物孔隙水中高分辨溶解活性磷与溶解硫 [92]、获取二维尺度的活性磷分布及成像 [93-94]、提供沉积物高分辨率铁-磷耦合的证据 [95-96]、多种金属氧酸阴离子 ( $\text{P}(\text{V})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 、 $\text{Se}(\text{VI})$ 、 $\text{V}(\text{V})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ ) 同步测定方法开发 [97] 等原创性工作, 提升了对水环境中污染物多维尺度、多污染物耦合作用的认识, 为进一步探索水环境中污染物的环境化学行为提供了良好的技术支持。

在不同被动采样方法效果对比方面, 学者们也开展了一些工作。将整合萃取盘包裹在扩散障碍层如乙酸纤维膜内, 可以制成测定无机金属离子 Chemcatcher 的被动采样装置 [98]。将 DGT 和 Chemcatcher 获取到金属离子的时间加权平均浓度与未过滤样品、过滤样品和超滤 (5 kDa) 样品等主动采样的结果进行比较, 发现 DGT 和 Chemcatcher 测定的 Cd、Ni 与未过滤样品中总浓度有较好的一致性, 而 Cu、Pb 和 Zn 等元素过滤和超滤采样的部分则与黄腐酸结合部分的一致性较高 [99]。

其它如 Chemcatcher [100]、一体化汞被动采样装置 (passive integrative mercury sampler, PIMS) [101]、渗透液膜装置 (permeation liquid membrane, PLM) [102]、支撑液膜装置 (supported liquid membrane, SLM) [25]、稳定液膜装置 (stabilized liquid membrane device, SLMD) [103] 等水体被动采样装置也相继得到研发, 并在水环境中开展了应用。

#### 4.2 典型有机污染物水体被动采样装置

半渗透膜萃取装置 (SPMDs) 是目前应用最广泛的水体有机污染物被动采样装置。绝大多数 SPMDs 由半透膜等可渗透材料组成扩散障碍层和由溶剂或聚合物等接受相构成 (图 6(d)) [30]。最常用的 SPMDs 是以三油酸甘油酯 (triolein) 为吸收相、以 LDPE 为扩散障碍层。SPMDs 广泛用于水环境包括 PAHs、PCBs、OCPs 以及 PCDDs、PCDFs 二噁英类等非极性和中等极性有机污染物 ( $\lg K_{ow} > 2$ ) 的被动采样 [104-105]。为改善 SPMDs 的采样性能和萃取范围, 许多学者对 SPMDs 装置特别是吸收相的组成进行了改进: 如中国科学院生态研究中心王子健团队引进并发展了 triolein-SPMDs 技术, 并在此基础上发明了三油酸酯-醋酸纤维素膜 (Triolein embedded acetate membranes, TECAM) 被动采样技术, 对水体 PAHs、OCPs 开展了原位应用, 取得了良好的效果 [106-107]; 如以异辛烷为吸收相来对水体硫丹等农用杀虫剂的被动采样 [108]; 以离子液体为吸收相对水中 PAHs 采集并直接与液相色谱联用 [109]; 使用十二烷醇和异辛烷混合溶剂作为吸收相可采集阿拉特津等极性污染物 [110]。当然, 没有溶剂填充的低密度聚乙烯条 (LDPE strips) 也可用于水环境中 PAHs 被动采样。如 Bao 等研制以 LDPE 为吸附相, 加以多孔铜板、不锈钢板为保护层的开放式水体被动采样装置, 已成功用于水库、海水中 PAHs 和 PBDEs 的测定 [111]。该采样装置由于只有 LDPE 作吸附相, 其吸附容量稍低, 但可在较短的时间内达到平衡, 而且由于 LDPE 对多类别污染物 (如 PAHs、取代多环芳烃 SPAHs、OCPs 等) 都具有较好的富集作用, 这就为发展多污染物同步被动采样装置提供了基础。

其它水体有机污染物被动采样装置还包括 (表 2): 通过不同的膜材料和吸收相制成 Chemcatcher 用于非极性有机污染物 (一般  $\lg K_{ow} > 4$ ) 的被动采样 [41]; 将表面有吸附层的搅拌子或硅酮聚合物包裹在纤维素膜中制成膜包裹吸收涂层被动采样装置 (MESCO) [42]; 将固相萃取剂封装在由聚醚砜微孔膜的圆盘内制成极性有机物整合采样装置 (POCIS), 主要用于极性较大的药物和个人护理用品的采样 [39]; 以  $\text{C}_2/\text{C}_{18}$  硅胶薄层色谱板为吸收相的被动采样装置可对水环境中有机磷杀虫剂进行分析 [112]。Vrana 对这些典型的有机物被动采样装置检测污染物浓度范围及疏水性 ( $K_{ow}$  值) 范围进行了归纳和总结 (图 7) [69]; Greenwood 等编写专著 “Passive sampling techniques in environmental monitoring” [8] 也对这些被动采样装置的理论、组成与构型、定量分析、校正方法以及应用等方面进行了详细的介绍, 为被动采样装置的研发、设计和推广提供了很好的技术指导 and 实施规范。

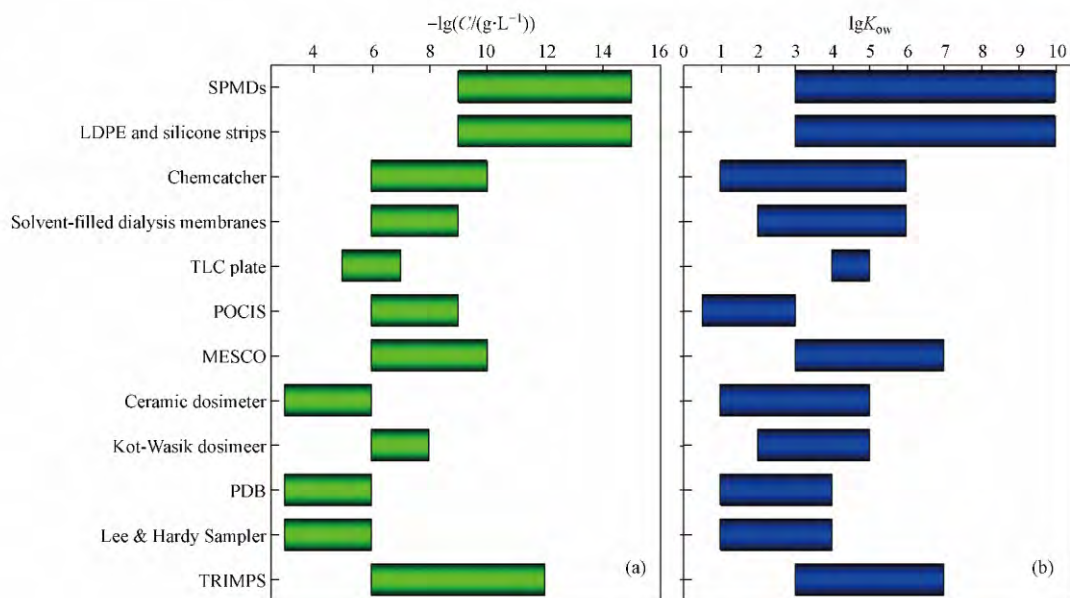


图 7 典型水体有机被动采样装置检测污染物浓度范围 (a) 和疏水性 (b) (以辛醇水/分配系数  $K_{ow}$  表示) 范围<sup>[69]</sup>

(缩写备注: SPMDs semipermeable membrane devices, 半渗透膜被动采样器; LDPE low-density polyethylene, 低密度聚乙烯; TLC plate thin-layer chromatography plate, 薄层色谱板; POCIS polar organic chemical integrative sampler, 极性有机化合物整合采样器; MESCO membrane-enclosed sorptive coating, 膜封闭吸收涂层被动采样器; ceramic dosimeter, 陶瓷管; PDB polyethylene diffusion bag, 聚乙烯扩散袋; TRIMPS trimethyl-pentane-containing passive sampler, 三甲基戊烷被动采样器)

Fig.7 Hydrophobicity (characterized by the values of octanol-water partition coefficient,  $\lg K_{ow}$ ) range and detectable concentrations of organic compounds by the selected passive sampler

#### 4.3 沉积物-水界面有机污染物被动采样装置

沉积物-水界面是水生态系统中最重要界面之一,是物质地球化学循环和生物系统耦合的重要场所。在生物参与下,在沉积物-水界面附近物质发生一系列的物理化学及生物反应,如迁移/转化、吸附/解吸、扩散或掩埋以生物灌溉/生物扰动等,是调节和控制沉积物和水体之间物质交换和输送的重要途径<sup>[113]</sup>。认识污染物在沉积物-水界面的扩散过程、通量对探讨污染物迁移转化及环境化学行为具有重要的理论和实践意义。而对于疏水性有机污染物而言,水体沉积物(如上覆水和沉积物孔隙水)浓度很低,需要对样品进行富集才能使之得到检出,因而沉积物剖面样品的垂向分层不能做的太小(因为要获取足够多样品来进行有机物的富集),但这导致无法准确获取界面附近的线性浓度变化梯度。

利用对目标有机物进行选择性富集的吸收相,研制应用于沉积物-水界面有机污染物被动采样装置的设计及应用成为近十年来关注的热点。相比于开放水体,沉积物是多相并存的体系,沉积物黑炭及粒径组成、颗粒物吸附、溶解性有机质组分、生物扰动等众多因素直接影响了被动采样的准确定量分析;加之被动采样装置在原位应用时,如何将装置摆放到合适的位置(沉积物-表面或深入沉积物中),并确保在一段时间内(如放置到平衡时间)不受扰动或破坏也存在巨大的挑战。

针对这些问题,许多学者开展了创新性探索并取得了较好的成果。Fernandez 等将 LDPE 用螺栓垂直固定在铝制框架上(图 6(e)),通过施加配重使被动采样装置能很好地竖直放入指定的沉积物深度,从而实现对沉积物孔隙水中自由溶解态有机物浓度的测定<sup>[51]</sup>。Eek 等设计了一套原位测量箱 Chamber(图 6(f)),并基于“零汇”(Zero sink)理论将其在原位条件下对沉积物-水界面 PAHs 和 PCB 自由溶解态浓度进行测定,计算这两类 HOCs 通量,并对 Oslo 港口黏土覆盖沉积物修复的效果进行评估<sup>[52]</sup>。这两类装置主要是针对单个点位或单层沉积物孔隙水中有机污染物的测定。2011 年, Oen 等直接将吸附相按多段的方式固定在钢制杆上(图 6(g)),并将直接将采样装置整体插入沉积物中来实现目标有机物的测定,从而简化了传统主动采样方法对沉积柱的采集、切割、离心、过滤等步骤,并且实现了垂直方向上厘米级分辨率的自由溶解态有机物浓度的获取<sup>[114]</sup>。而 2013 年, Liu 等研发了测定在沉积物-水界面有机物

扩散通量原位测定装置(图 6(h)),该装置以 LDPE 为吸附相,以玻璃纤维滤膜和不锈钢多孔板为保护措施,克服了以往被动采样装置的缺点,能获取沉积物-水界面两侧 DDTs 及其降解产物的浓度分布,并运用数学模型对有机物浓度剖面进行拟合,很好地来估算目标物的扩散通量强度与方向,实现了新的突破<sup>[57]</sup>。未来沉积物-水界面有机污染物被动采样装置会朝着多类别污染物检出,与其它分析测试技术联用的方向发展,为沉积物毒性评估、风险识别以及沉积物生态修复提供科学基础和技术支撑。

#### 4.4 水体无机/有机污染物同步被动采样装置

水环境中多种有机、无机污染物组成了复合的体系,而其中污染物的生物、生态效应是多种污染物及自然存在的物质发生相互作用后形成的长期综合效应<sup>[115]</sup>。因此,被动采样装置若能对一些共存的无机、有机污染物进行采样与分析,这对认识水环境系统中污染物的交互作用、环境化学行为及复合污染效应具有重要推进作用。而由于无机污染物、有机污染物在浓度水平、理化性质、被动采样原理等各方面均存在显著差异,水体无机/有机污染物同步被动采样装置的研发和应用目前还处于初步发展阶段。

其中,在被动采样装置中调整或整合不同选择性的吸收相是实现无机/有机污染物同步被动采样的关键,许多学者也开展了一些探索和尝试:如 Chemcatcher,当内置螯合树脂吸收相时,可对水体中 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 等典型无机重金属进行被动采样<sup>[100]</sup>;而当其吸收相调整为多孔聚合物固体,便可对非极性有机污染物(一般  $\lg K_{ow} > 4$ )进行被动采样<sup>[41]</sup>。虽然该装置还尚未实现两类污染物同步被动采样的原位应用,但是为无机/有机污染物同步被动采样装置研发提供了思路。DGT 一般主要用于溶解态微量重金属的测定,但学者也将其与液相质谱(LC)以及冷原子荧光光谱(CV-AFS)联用,来同步测定多种无机汞和有机汞的形态( $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ ),从而促进水生态系统中汞的生物地球化学循环以及汞的甲基化富集和风险研究的推进<sup>[92]</sup>。中科院生态环境研究中心刘景富团队也发展了一种基于微损耗中空纤维支载液膜萃取的生物模拟被动采样技术,以硫代硫酸钠溶液作为受体相,构建了水环境中无机汞和甲基汞平衡采样被动采样装置,从而很好地用于水体中痕量自由溶解态无机汞和甲基汞的采样富集和生物有效性评价<sup>[116]</sup>。单保庆团队则分别基于平衡渗析和 LDPE 为吸附相研制了应用于同步无机(磷和典型重金属)/有机污染物(PAHs 及其取代衍生物)的被动采样装置<sup>[117]</sup>,并在典型浅水湖泊巢湖开展原位应用,获取了高分辨率沉积物-水界面无机(1 cm)/有机(2 cm)污染物自由溶解态浓度剖面,计算了界面扩散通量,识别了沉积物对不同类别污染呈现的“源”或“汇”的作用,为研究沉积物-水界面污染物迁移转化行为提供了良好的技术手段。在“复合污染”效应的背景下,无机/有机污染物同步采样和分析是被动采样技术发展的一个重要方向,未来研究中应注重其方法的标准化、原位应用的可行性以及为毒性效应认识和沉积物生态修复应用推广等方面。

## 5 结语与展望(Conclusions and prospects)

虽然主动采样技术在不断地改进,且在相当长的一段时间内仍会占主导地位,但被动采样充分体现了采样过程简单化、快速化的发展趋势,代表了未来的发展方向。从发展趋势来看,未来被动采样技术及装置的研发、应用还应在以下方面继续推进。

(1) 优化水体被动采样装置构型设计,满足多类型、多方面的采样要求。水环境中痕量污染物的检出就需要被动采样装置填载更多的吸收相,而装置在应用(如沉积物-水界面)时需要更小的体积,实现两者协调,推进被动采样装置的微型化、环境友好化、自动化,是今后应该关注的焦点。同时,后续研究中应改进和优化装置的设计,使其满足多水体类型(如深水湖泊、水库、河流、海湾),多维度(二维)或多相界面(沉积物-水、大气-水、以及土壤-大气)等不同水环境应用的需求。

(2) 扩大水体被动采样装置的应用范围,构建水环境多污染物同步前处理、被动采样的方法体系。水体是多种污染物“蓄积库”,当前水体被动采样技术多针对同一类性质污染物开展被动采样,后续研究中应推进吸收相材料和装置构型的优化,扩大对如中等/强极性污染物、离子性污染物以及其它新型污染物的关注,研发新型的无机/有机污染物同步被动采样装置,建立复杂基质下多类别污染物被动采样、萃取、上机分析的方法学体系,从而为研究水环境“复合污染效应”提供实验技术手段。

(3) 完善和推进被动采样技术理论研究。目前水体被动采样装置的一些应用参数的测定(包括吸附动力学、平衡时间、采样速率常数等)多在室内开展,而这些参数在水体复杂体系中还可能受到多种环

境因素的影响(如盐度、腐殖酸、溶解性有机质等),因此,在后续研究中应推进多环境因素影响下的被动采样装置的理论研究.

(4) 促进被动采样技术与生物分析结合,提供更全面的污染物毒性/毒理效应基础数据.被动式采样技术对污染物吸收虽接近于污染物在生物体内的吸收或富集,但实际的水体生物对污染物的吸收还是存在差别,被动采样无法模拟生物对污染物在生物体内的转化,而这可能会对一些容易被生物代谢的污染物生物可利用性和毒性效应的预测产生误差.因此,水体被动采样技术的发展应结合多生物物种、多毒性的生物分析,提升多元复合污染体系下多种污染物综合生物/生态效应的认识.

(5) 推进水体被动采样技术方法的标准化.应继续加强水体被动采样结果校正的理论和实验研究,完善定量采样、分析过程的质量控制,确保被动采样的灵敏度、准确度、稳定性均能复合要求;推广技术应用并使之向产业化的方向发展,促进该技术成为环境监测部门接受度、认可度高的有效手段之一.在此基础上,形成水体被动采样技术的应用规范或标准,实现该技术从环境科学研究逐步向环境工程应用的过渡.

#### 参考文献(References)

- [1] 国家自然科学基金委员会化学科学部编. 环境化学学科前沿与展望[M]. 北京: 科学出版社, 2011.  
Department of Chemistry, National Natural Science Foundation of China. Frontiers and prospects of environmental chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2011 (in Chinese).
- [2] 李慧珍, 游静. 被动采样技术在测定沉积物中有机污染物的生物可利用性和毒性中的研究进展[J]. 色谱, 2013, 31(7): 620-625.  
LI H Z, YOU J. Advances in using passive sampling techniques to measure bioavailability and toxicity of organic contaminants in sediment[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(7): 620-625 (in Chinese).
- [3] NAMIEŚNIK J, ZABIEGAŁA B, KOT-WASIK A, et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 381(2): 279-301.
- [4] ZABIEGAŁA B, KOT-WASIK A, URBANOWICZ M, et al. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 396(1): 273-296.
- [5] ESCHER B I, HERMENS J L. Internal exposure: linking bioavailability to effects[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(23): 455A-462A.
- [6] HAITZER M, HÖSS S, TRAUNSPURGER W, et al. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms: A review[J]. Chemosphere, 1998, 37(7): 1335-1362.
- [7] BOOIJ K, ROBINSON C D, BURGESS R M, et al. Passive sampling in regulatory chemical monitoring of nonpolar organic compounds in the aquatic environment[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 50(1): 125-132.
- [8] GREENWOOD R, MILLS G A, VRANA B. Passive sampling techniques in environmental monitoring[M]. Vol. 48 of Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry (ed. by Barcelo D), Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2007.
- [9] HARNER T, BARTKOW M, HOLOUBEK I, et al. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(2): 361-364.
- [10] MAYER P, TOLLS J, HERMENS J L, et al. Equilibrium sampling devices[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(9): 184A-191A.
- [11] STUER-LAURIDSEN F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment[J]. Environmental Pollution, 2005, 136(3): 503-524.
- [12] FARRAR N J, PREVEDOUROS K, HARNER T, et al. Continental scale passive air sampling of persistent organic pollutants using rapidly equilibrating thin films (POG<sub>s</sub>) [J]. Environmental Pollution, 2006, 144(2): 423-433.
- [13] HARNER T, POZO K, GOUIN T, et al. Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(2): 445-452.
- [14] SHEN L, WANIA F, LEI Y D, et al. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(2): 434-444.
- [15] KOTZIAS D, GEISS O, TIRENDI S, et al. Exposure to multiple air contaminants in public buildings, schools and kindergartens-The European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment (AIRMEX) study[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2009, 18(5A): 670-681.
- [16] CHEN J, PAWLISZYN J B. Solid phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(15): 2530-2533.
- [17] PETERSON S M, APTE S C, BATLEY G E, et al. Passive sampler for chlorinated pesticides in estuarine waters[J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 1995, 7(3): 83-88.

- [18] BAO L J, ZENG E Y. Passive sampling techniques for sensing freely dissolved hydrophobic organic chemicals in sediment porewater [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30( 9) : 1422-1428.
- [19] COX R M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>: A review and some case studies [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126( 3) : 301-311.
- [20] BENEŠ P, STEINNES E. *In situ* dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters [J]. *Water Research*, 1974, 8( 11) : 947-953.
- [21] HESSLEIN R H. An *in situ* sampler for close interval pore water studies [J]. *Limnology & Oceanography*, 1976, 21( 6) : 912-914.
- [22] MAYER L M. Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags [J]. *Limnology & Oceanography*, 1976, 21( 6) : 909-912.
- [23] GESSER H D. Extraction of cadmium from natural waters by passive complexing agent loaded foam strips [J]. *Journal of Environment Science Health, Part A; ( United States)*, 1984, 19( 1) : 83-91.
- [30] MORRISON G M P. Bioavailable metal uptake rate determination in polluted waters by dialysis with receiving resins [J]. *Environmental Technology Letters*, 1987, 8( 1-12) : 393-402.
- [25] JÖNSSON J Å, MATHIASSEN L. Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1992, 11( 3) : 106-114.
- [26] DAVLSON W, ZHANG H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels [J]. *Nature*, 1994, 367( 6463) : 546-548.
- [27] SOEDERGREN A. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21( 9) : 855-859.
- [28] DIGIANO F A, ELLIOT D, LEITH D. Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22( 11) : 1365-1367.
- [29] BELARDI J, PAWLISZYN J. Application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns [J]. *Water Pollution Research Journal Canada*, 1989, 24: 179-191.
- [30] HUCKINS J N, TUBERGEN M W, MANUWEERA G K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential [J]. *Chemosphere*, 1990, 20( 5) : 533-552.
- [31] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62( 19) : 2145-2148.
- [32] LITTEN S, MEAD B, HASSETT J. Application of passive samplers ( pisces ) to locating a source of PCBs on the Black River, New York [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, 12( 4) : 639-647.
- [33] ZHANG Z, PAWLISZYN J. Headspace solid-phase microextraction [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65( 14) : 1843-1852.
- [34] VROBLESKY D A, RHODES L C, ROBERTSON J F, et al. Locating VOC contamination in a fractured-rock aquifer at the ground-water/surface-water interface using passive vapor collectors [J]. *Ground Water*, 1996, 34( 2) : 223-230.
- [35] GÖRECKI T, MINDRUP R, PAWLISZYN J. Pesticides by solid-phase microextraction. Results of a round robin test [J]. *Analyst*, 1996, 121( 10) : 1381-1386.
- [36] MCCOMB M, GESSER H. Passive monitoring of trace metals in water by *in situ* sample preconcentration via chelation on a textile based solid sorbent [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 341( 2) : 229-239.
- [37] GRATHWOHL P, SCHIEDEK T. Passive samplers as a long-term monitoring system for hydrophobic organic contaminants [M]. *Field Screening Europe*. Dordrecht, Netherlands, Springer, 1997.
- [38] BOOIJ K, SLEIDERINK H M, SMEDES F. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17( 7) : 1236-1245.
- [39] ALVAREZ D A, PETTY J D, HUCKINS J N, et al. Development of a passive, *in situ*, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23( 7) : 1640-1648.
- [40] BALTUSSEN E, SANDRA P, DAVID F, et al. Stir bar sorptive extraction ( SBSE ), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles & dagger [J]. *Journal of Microcolumn Separations*, 1999, 11( 10) : 737-747.
- [41] KINGSTON J K, GREENWOOD R, MILLS G A, et al. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2( 5) : 487-495.
- [42] VRANA B, POPP P, PASCHKE A, SCHÜÜRMAN G. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73( 21) : 5191-5200.
- [43] LEWANDOWSKI J, KRISTINA RÜTER A, HUPFER M. Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes: Results from a novel dialysis sampler [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36( 9) : 2039-2047.
- [44] MARTIN H, PATTERSON B M, DAVIS G B. Field trial of contaminant groundwater monitoring: Comparing time-integrating ceramic dosimeters and conventional water sampling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37( 7) : 1360-1364.
- [45] LIU J F, JIANG G B, CHI Y G, et al. Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75( 21) : 5870-5876.

- [46] BARTKOW M E , HAWKER D W , KENNEDY K E , et al. Characterizing uptake kinetics of PAHs from the air using polyethylene-based passive air samplers of multiple surface area-to-volume ratios [J]. *Environmental Science & Technology* , 2004 , 38( 9) : 2701-2706.
- [47] STEPHENS B S , KAPERINICK A , Geoff Eaglesham A , et al. Aquatic passive sampling of herbicides on naked particle loaded membranes: Accelerated measurement and empirical estimation of kinetic parameters [J]. *Environmental Science & Technology* , 2005 , 39( 22) : 8891-8897.
- [48] CLARISSE O , HINTELMANN H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film ( DGT ) . [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2006 , 8( 12) : 1242-1247.
- [49] YOU J , PEHKONEN S , LANDRUM P F , et al. Desorption of hydrophobic compounds from laboratory-spiked sediments measured by Tenax adsorbent and matrix solid-phase microextraction [J]. *Environmental Science & Technology* , 2007 , 41( 16) : 5672-5678.
- [50] STYRISHAVE B , MORTENSEN M , KROGH P H , et al. Solid-phase microextraction ( SPME ) as a tool to predict the bioavailability and toxicity of pyrene to the springtail , *Folsomia candida* , under various soil conditions [J]. *Environmental Science & Technology* , 2008 , 42( 4) : 1332-1336.
- [51] FERNANDEZ L A , MACFARLANE J K , TCACIUC A P , et al. Measurement of freely dissolved PAH concentrations in sediment beds using passive sampling with low-density polyethylene strips [J]. *Environmental Science & Technology* , 2009 , 43( 43) : 1430-1436.
- [52] EEK E , CORNELISSEN G , BREEDVELD G D. Field measurement of diffusional mass transfer of HOCs at the sediment-water interface [J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44( 17) : 6752-6759.
- [53] VLAHOS P , HARNER T. Thin-film passive samplers for detection of hydrophobic organic contaminants and estrogenicity in various environments [P] , U.S. Patent: 20110070597 , 2011.
- [54] CHEN C E , ZHANG H , JONES K C. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2012 , 14( 6) : 1523-1530.
- [55] DING S , 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 & Technology* , 2012 , 46( 15) : 8297-8304.
- [56] LIU H H , BAO L J , FENG W H , et al. A multisection passive sampler for measuring sediment porewater profile of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites [J]. *Analytical Chemistry* , 2013 , 85( 15) : 7117-7124.
- [57] LIU H H , BAO L J , ZHANG K , et al. Novel passive sampling device for measuring sediment-water diffusion fluxes of hydrophobic organic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology* , 2013 , 47( 17) : 9866-9873.
- [58] POURAN H M , MARTIN F L , ZHANG H. Measurement of ZnO nanoparticles using diffusive gradients in thin films: Binding and diffusional characteristics [J]. *Analytical Chemistry* , 2014 , 86( 12) : 5906-5913.
- [59] PELCOVÁ P , DOČEKALOVÁ H , KLECKEROVÁ A. Determination of mercury species by the diffusive gradient in thin film technique and liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry after microwave extraction [J]. *Analytica Chimica Acta* , 2015 , 866: 21-26.
- [60] GOLDMAN A E , CADIEUX S B , WHITE J R , et al. Passive sampling method for high resolution concentration and isotopic composition of dissolved methane in Arctic lakes [J]. *Limnology & Oceanography Methods* , 2016 , 14( 2) : 69-78.
- [61] ZENDONG Z , BERTRAND S , HERRENKNECHT C , et al. Passive sampling and high resolution mass spectrometry for chemical profiling of french coastal areas with a focus on marine biotoxins [J]. *Environmental Science & Technology* , 2016 , 50( 16) : 8522-8529.
- [62] KUDELA R M. Passive sampling for freshwater and marine algal toxins [J]. *Comprehensive Analytical Chemistry* , 2017 , 78: 379-409.
- [63] VERWEIJ F , BOOIJ K , SATUMALAY K , et al. Assessment of bioavailable PAH , PCB and OCP concentrations in water , using semipermeable membrane devices ( SPMDs ) , sediments and caged carp [J]. *Chemosphere* , 2004 , 54( 11) : 1675-1689.
- [64] RANTALAINEN A L , PAASIVIRTA J , HERVE S. Uptake of chlorohydrocarbons from soil by lipid-containing semipermeable membrane devices ( SPMDs ) [J]. *Chemosphere* , 1998 , 36( 6) : 1415-1427.
- [65] KOELMANS A A , POOT A , LANGE H J D , et al. Estimation of in situ sediment-to-water fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons , polychlorobiphenyls and polybrominated diphenylethers [J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44( 8) : 3014-3020.
- [66] MENEGÁRIO A A , LNM Y , 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.
- [67] HUCKINS J N , MANUWEERA G K , PETTY J D , et al. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water [J]. *Environmental Science & Technology* , 1993 , 27( 12) : 2489-2496.
- [68] HUCKINS J N , PETTY J D , LEBO J A , et al. Development of the permeability/performance reference compound approach for *in situ* calibration of semipermeable membrane devices [J]. *Environmental Science & Technology* , 2002 , 36( 1) : 85-91.
- [69] VRANA B , ALLAN I J , GREENWOOD R , et al. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water [J]. *Trends in Analytical Chemistry* , 2005 , 24( 10) : 845-868.
- [70] DIFILIPPO E L , EGANHOUSE R P. Assessment of PDMS-water partition coefficients: Implications for passive environmental sampling of hydrophobic organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44( 18) : 6917-6925.
- [71] CHEN Y , PAWLISZYN J. Kinetics and the on-site application of standards in a solid-phase microextraction fiber [J]. *Analytical Chemistry* , 2004 , 76( 19) : 5807-5815.
- [72] MAZZELLA N , LISSALDE S , MOREIRA S , et al. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent

- based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44( 5) : 1713-1719.
- [73] HUCKINS J N, BOOIJ K, PETTY J D. *Fundamentals of SPMDs//Monitors of Organic Chemicals in the Environment* [M]. Boston, MA, US: Springer, 2006.
- [74] TOMASZEWSKI J E, LUTHY R G. Field deployment of polyethylene devices to measure PCB concentrations in pore water of contaminated sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42( 16) : 6086-6091.
- [75] VRANA B, MILLS G A, KOTTERMAN M, et al. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145( 3) : 895-904.
- [76] LIU H H, WONG C S, ZENG E Y. Recognizing the limitations of performance reference compound ( PRC) -calibration technique in passive water sampling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47( 18) : 10104.
- [77] GÓRECKI T, NAMIEŚNIK J. Passive sampling [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21( 4) : 276-291.
- [78] VANOPLOO P, WHITE A I, MACDONALD B, et al. The use of peepers to sample pore water in acid sulphate soils [J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, 59( 4) : 762-770.
- [79] CARIGNAN R, RAPIN F, TESSIER A. Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1985, 49( 11) : 2493-2497.
- [80] VIEL M, BARBANTI A, LANGONE L, et al. Nutrient profiles in the pore water of a deltaic lagoon: Methodological considerations and evaluation of benthic fluxes [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1991, 33( 4) : 361-382.
- [81] VROBLESKY D A, CAMPBELL T R. Equilibration times, compound selectivity, and stability of diffusion samplers for collection of ground-water VOC concentrations [J]. *Advances in Environmental Research*, 2001, 5( 1) : 1-12.
- [82] 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.
- [83] GAO Y, LEERMAKERS M, BILLON G, et al. High resolution profiles of trace metals in pore waters of marine and riverine sediments assessed by DET and DGT [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2006, 36( 1-3) : 266-277.
- [84] DEVRIES C R, WANG F. *In situ* two-dimensional high-resolution profiling of sulfide in sediment interstitial waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37( 4) : 792-797.
- [85] GAO Y, SEBASTIAAN V D V, BAEYENS W. Two dimensional images of dissolved sulphide and metals in anoxic sediments by a novel DGT probe and optical scanning techniques [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 66: 63-71.
- [86] LI W, ZHAO J, LI C, et al. Speciation measurements of uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 575( 2) : 274-280.
- [87] STOCKDALE A, BRYAN N D. Application of DGT to high pH environments: Uptake efficiency of radionuclides of different oxidation states onto Chelex binding gel. [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2013, 15( 5) : 1087-1091.
- [88] PESCI M G F, MARRACH G, VANNUCI-SILVA M, et al. Speciation of lead in seawater and river water by using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent in the diffusive gradients in thin films technique [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 404( 5) : 1581-1588.
- [89] DE OLIVEIRA R L, PEDROBOM J H, MENEGÁRIO A A, et al. Determination of *in situ* speciation of manganese in treated acid mine drainage water by using multiple diffusive gradients in thin films devices. [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 799( 17) : 23-28.
- [90] GIUSTI L, BARAKAT S. The monitoring of Cr( III) and Cr( VI) in natural water and synthetic solutions: An assessment of the performance of the DGT and DCP methods [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2005, 161( 1-4) : 313-334.
- [91] ROLISOLA A M, SUÁREZ C A, MENEGÁRIO A A, et al. Speciation analysis of inorganic arsenic in river water by Amberlite IRA 910 resin immobilized in a polyacrylamide gel as a selective binding agent for As( V) in diffusive gradient thin film technique. [J]. *Analyst*, 2014, 139( 17) : 4373-4380.
- [92] HAN C, DING S, YAO L, et al. Dynamics of phosphorus-iron-sulfur at the sediment-water interface influenced by algae blooms decomposition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 329-337.
- [93] DING S, JIA F, XU D, et al. High-resolution, two-dimensional measurement of dissolved reactive phosphorus in sediments using the diffusive gradients in thin films technique in combination with a routine procedure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45( 22) : 9680-9686.
- [94] 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.
- [95] DING S, YAN W, DAN W, et al. *In situ*, high-resolution evidence for iron-coupled mobilization of phosphorus in sediments [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24341.
- [96] CHEM M, DING S, LIU L, et al. Kinetics of phosphorus release from sediments and its relationship with iron speciation influenced by the mussel (*Corbicula fluminea*) bioturbation [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542( Part A) : 833-840.
- [97] DING S, DI X, WANG Y, et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films ( Zr-Oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50( 14) : 7572-7580.



- [98] BJÖRKLUND B L , MORRISON G M , KINGSTON J , et al. Performance of an *in situ* passive sampling system for metals in stormwater[J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2002 , 4( 2) : 258-262.
- [99] ALLAN I J , KNUTSSON J , GUIGUES N , et al. Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2007 , 9( 7) : 672-681.
- [100] PERSSON L B , MORRISON G M , FRIEMANN J U , et al. Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution[J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2001 , 3( 6) : 639-645.
- [101] BRUMBAUGH W G , PETTY J D , MAY T W , et al. A passive integrative sampler for mercury vapor in air and neutral mercury species in water[J]. *Chemosphere-Global Change Science* , 2000 , 2( 1) : 1-9.
- [102] SLAVEYKOVA V I , PARTHASARATHY N , BUFFLE J , et al. Permeation liquid membrane as a tool for monitoring bioavailable Pb in natural waters[J]. *Science of the Total Environment* , 2004 , 328( 1-3) : 55-68.
- [103] BRUMBAUGH W G , PETTY J D , HUCKINS J N , et al. Stabilized liquid membrane device ( SLMD) for the passive , integrative sampling of labile metals in water[J]. *Water , Air and Soil Pollution* , 2002 , 133( 1) : 109-119.
- [104] LEBO J A , GALE R W , PETTY J D , et al. Use of the semipermeable membrane device as an *in situ* sampler of waterborne bioavailable PCDD and PCDF residues at sub-parts-per-quadrillion concentrations [J]. *Environmental Science & Technology* , 1995 , 29( 11) : 2886-2892.
- [105] SABALIUNAS D. Semipermeable membrane devices in monitoring of organic pollutants in the aquatic environment [D]. Lund , Sweden: Department of Ecology , Lund University , 1999.
- [106] TANG J , CHEN S , XU Y , et al. Calibration and field performance of triolein embedded acetate membranes for passive sampling persistent organic pollutants in water[J]. *Environmental Pollution* , 2012 , 164( 1) : 158-163.
- [107] XU Y , WANG Z , KE R , et al. Accumulation of organochlorine pesticides from water using triolein embedded cellulose acetate membranes [J]. *Environmental Science & Technology* , 2005 , 39( 4) : 1152-1157.
- [108] HYNE R V , PABLO F , AISTROPE M , et al. Comparison of time-integrated pesticide concentrations determined from field-deployed passive samplers with daily river-water extractions [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 2004 , 23( 9) : 2090-2098.
- [109] ZHAO W , HAN M , DAI S , et al. Ionic liquid-containing semipermeable membrane devices for monitoring the polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Chemosphere* , 2006 , 62( 10) : 1623-1629.
- [110] HYNE R V , AISTROPE M. Calibration and field application of a solvent-based cellulose membrane passive sampling device for the monitoring of polar herbicides [J]. *Chemosphere* , 2008 , 71( 4) : 611-620.
- [111] BAO L J , XU S P , LIANG Y , et al. Development of a low-density polyethylene-containing passive sampler for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in open waters [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 2012 , 31( 5) : 1012-1018.
- [112] LEBLANC C J , STALLARD W M , GREEN P G , et al. Passive sampling screening method using thin-layer chromatography plates [J]. *Environmental Science & Technology* , 2003 , 37( 17) : 3966-3971.
- [113] 戴国华 , 刘新会. 影响沉积物-水界面持久性有机污染物迁移行为的因素研究 [J]. *环境化学* , 2011 , 30( 1) : 224-230.  
DAI G H , LIU X H. Factors affecting the migration of persistent organic pollutants across the sediment-water interface of aquatic environment [J]. *Environmental Chemistry* , 2011 , 30( 1) : 224-230 ( in Chinese) .
- [114] OEN A M , JANSSEN E M , CORNELISSEN G , et al. *In situ* measurement of PCB pore water concentration profiles in activated carbon-amended sediment using passive samplers [J]. *Environmental Science & Technology* , 2011 , 45( 9) : 4053-4059.
- [115] 王岙. 共存污染物对沉积物及其主要组分吸附阿特拉津的影响研究 [D]. 长春: 吉林大学 , 2009.  
WANG A. Studies on effects of the coexisted contaminants on the adsorption characteristics of atrazine onto the surficial sediments and their main components [D]. Changchun: Jilin University , 2009 ( in Chinese) .
- [116] 马旭. 环境中汞的被动采样和形态测定方法及其应用研究 [D]. 北京: 中国科学院大学 , 2014.  
MA X. Method development and application of passive sampling and speciation analysis for mercury in environmental sample [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences , 2014 ( in Chinese) .
- [117] 雷沛 , 张洪 , 单保庆. 一种高分辨测定孔隙水自由溶解态污染物浓度被动采样器 [P]. 中国专利: 201610130251.0 , 2016.  
LEI P , ZHANG H , SHAN B Q. A passive sampler with high resolution used for determining freely dissolved concentrations of contaminants in the sediment pore water [P]. Chinese Patent: 201610130251.0 , 2016 ( in Chinese) .