

薄膜扩散梯度技术采集有机污染物的研究进展

尹晨熙, 蔡晓阳, 范洪涛*, 尤楠

辽宁石油化工大学 辽宁抚顺

【摘要】薄膜扩散梯度技术 (DGT) 是一种原位被动采样技术, 能够准确采集水体、土壤和沉积物中污染物的生物有效态浓度, 尤其是近年来在有机污染物监测领域取得了显著的进展。本文重点综述了 DGT 技术在水环境中对内分泌干扰物、药品与个人护理品和农药的原位监测效果。结果表明, DGT 技术能够提供可靠、具有环境相关性的有机污染物浓度数据, 对于评估有机污染物的生态风险和人类健康风险具有重要意义。

【关键词】薄膜扩散梯度技术; 内分泌干扰物; 药品与个人护理品; 农药

【基金项目】国家自然科学基金 (2147708)

【收稿日期】2025 年 11 月 9 日 **【出刊日期】**2025 年 12 月 18 日 **【DOI】**10.12208/j.aes.20250021

Research progress on sampling of organic pollutants by diffusive gradients in thin-films technique

Chenxi Yin, Xiaoyang Cai, Hongtao Fan*, Nan You

College of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun, Liaoning

【Abstract】 Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) Technique is an in-situ passive sampling technique that can accurately sample the bioavailable concentrations of pollutants in water, soil and sediment, especially in recent years, which has made significant progress monitoring organic pollutant. This work reviews the effects of DGT technique for in-situ monitoring of endocrine disrupting chemicals, pharmaceutical and personal care products, and pesticides in an aqueous environment. The results show that DGT technique can provide reliable and environmentally relevant organic pollutant concentration data, which is of great significance for assessing the ecological risk and human health risk of organic pollutants.

【Keywords】 DGT; Endocrine disrupting chemicals; Pharmaceutical and personal care products; Pesticides

薄膜扩散梯度 (Diffusive Gradients in Thin-films, DGT) 技术以自由扩散原理 (即 Fick 第一定律) 为基础^[1], 采用能渗透目标物的薄膜或水凝胶将结合相与本体溶液隔离, 来控制目标物的交换过程, 将目标物不可逆地固定在 DGT 的结合相中, 从而形成目标物的单向定量扩散, 实现对目标物有效态的定量采集^[2-3]。DGT 技术采集的样品可用于测定目标物的时间加权平均浓度, 并能选择性地从复杂环境基质中分离和富集目标物, 从而有效地将样品采集和净化过程相结合。此外, 目标物在扩散相中的扩散系数仅与温度和扩散相本身的特性有关。因此, 在

DGT 装置完成采样后, 无需进行任何校正实验即可实现目标物有效态浓度的定量采集^[4-5]。

DGT 最初被用于监测环境中的痕量金属和营养元素及其在环境介质中的一维或二维空间中的浓度分布^[6-11]。2012 年 Chen 等^[12]以 XAD 18 树脂作为结合相, 琼脂糖凝胶作为扩散相, 成功开发了一种用于采集磺胺甲恶唑的 DGT 方法, 从而开拓了 DGT 技术在有机污染物采集领域的研究。目前, DGT 技术已经能够定量采集 200 多种有机化合物, 主要涵盖有内分泌干扰物^[13]、药品与个人护理品^[14]、农药^[15]以及非法药物^[16]等 (如图 1)。在 DGT 技术中,

第一作者简介: 尹晨熙, 硕士研究生;

*通讯作者: 范洪涛, 教授, 主要研究方向: 环境分析化学。

结合相与有机污染物之间的结合机理主要包括静电吸附、氢键、范德华力及 π - π 共轭等作用力或多种作用力协同。根据目标物的性质及极性强弱合理选择结合相功能材料, 可以实现对不同有机污染物的定量采集和监测。本文重点综述了 DGT 技术在采集内分泌干扰物、药品与个人护理品以及农药方面的研究进展。

1 DGT 技术对环境中内分泌干扰物的监测

内分泌干扰物 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs) 是一类外源性化学物质, 它们能够干扰内分泌系统的正常功能^[17-18]。内分泌干扰物在全球范围内应用广泛, 普遍存在于环境中, 会对人体健康造成不良影响。

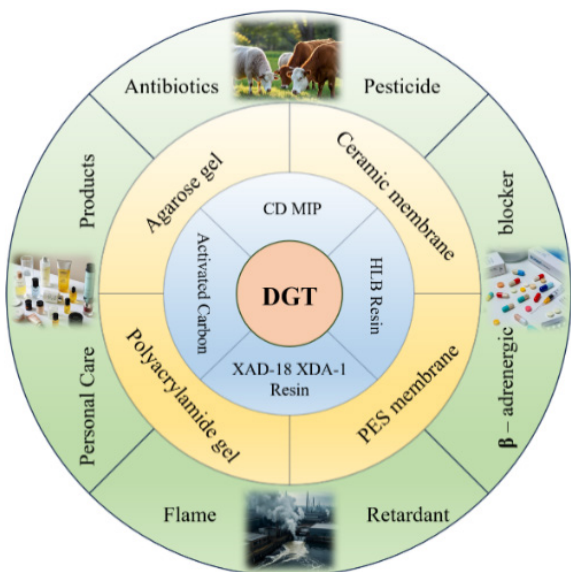


图1 DGT 技术对有机化合物的采集

邻苯二甲酸酯被许多国家列为重点控制污染物^[19]。因此, 准确监测水中邻苯二甲酸酯的浓度对于健康风险评估和制定相应的控制措施具有重要意义。Zhu^[20]等选择两亲性环糊精聚合物作为 DGT 的结合相, 该材料在吸附邻苯二甲酸酯方面的速率快于亲水亲脂平衡 (HLB) 树脂。在 pH 3-9, 离子强度 0.001-0.5 mol L⁻¹ 和溶解性有机物浓度 0-20 mg L⁻¹ 的范围内, 该 DGT 装置展现出了良好的定量采集性能, 并鄱阳湖流域开展了现场应用研究, 结果显示鄱阳湖流域中的邻苯二甲酸酯类化合物对人体健康和生态环境的影响相对较低。

Zheng 等^[21]研究发现, 基于活性炭结合相的 DGT 装置能够原位监测水中双酚 A、双酚 B 和双酚

F。Li 等^[22]的研究表明, 当池塘水中内分泌干扰物浓度突然增加时, 采用四氟对苯二甲腈交联 β -环糊精聚合物作为结合相, 并以琼脂糖凝胶作为扩散相的 DGT 装置, 能够有效监测这一现象。Chen 等^[23]比较了三种不同的树脂 (HLB、XAD 18 和弱阴离子交换官能团化聚合物 (Strata-XL-A)) 作为 DGT 结合相的适用性。结果表明 HLB-DGT 和 XAD 18-DGT 装置表现出良好的定量采集性能, 而 SXLA-DGT 的准确性相对较差, 积累目标物的质量仅达到了理论值的 60%。Wacheski 等^[25]发现采用 HLB 树脂作为 DGT 的结合相时, 随着 pH 值的增加, 该结合相对 4-辛基酚和 4-壬基酚的吸附量显著提高; 而在较高的离子强度条件下, 其对 4-辛基酚、4-壬基酚及三氯生的吸附量则有所降低。该 DGT 装置监测到河水中 4-辛基酚和 4-壬基酚浓度较高, 自来水中 4-壬基酚浓度最高。Zhu 等^[26]在太湖中布置了以环糊精聚合物和琼脂糖凝胶分别作为结合相和扩散相的 DGT 装置, 结果表明, 太湖中的雌激素浓度已经对生态系统构成了潜在威胁。Xie 等^[27]在中国大连海岸区域布置了以 XDA-1 作为结合相, 琼脂糖凝胶作为扩散相的 DGT 装置, 检测到内分泌干扰物的浓度范围为 0.7-19.4 ng L⁻¹, 该结果与中国其他沿海地区的测定水平相似。Wang 等^[28]设计的不锈钢网滤膜有效避免了对有机化合物的吸附, 采用聚丙烯酰胺 (PAM) 凝胶作为 DGT 的扩散相, 同时使用 HLB 树脂作为 DGT 的结合相, 构建了 PAM-HLB-DGT 装置用于监测河流和海水中的双酚类化合物。在实际应用中, 该装置检测到 8 种双酚化合物的总浓度范围为 9.2-323 ng L⁻¹, 所有采样点均检测到了双酚 S、双酚 F、双酚 A, 这与主动采样方法的测量结果一致。

大部分阻燃剂是相对亲水性的有机物, 容易对水环境造成污染。Zou 等^[29]采用琼脂糖凝胶 (AG) 作为 DGT 的扩散相, 以 HLB 树脂作为 DGT 的结合相, 成功构建了 AG-HLB-DGT 装置, 从而有效采集了水中六种常见的有机磷阻燃剂。然而, 当溶液呈现偏酸性或偏碱性状态时, 该装置的测量结果往往缺乏准确性。Feng 等^[30]将 DGT 技术与高效液相色谱方法相结合, 将介孔分子印迹聚合物作为 DGT 的结合相, 琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相, 实现了对天然水中低浓度四溴双酚 A 的采样、富集和检测。同时, 该 DGT 装置还可用于测定四溴双酚 A 的分子形态。

表 1 DGT 技术对内分泌干扰物的采集

	目标物	结合相	扩散相	参考文献
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二甲酯	环糊精聚合物	琼脂糖	[20]
	邻苯二甲酸二乙酯			
	邻苯二甲酸二丙酯			
	邻苯二甲酸二丁酯			
	邻苯二甲酸二烯丙酯			
双酚类雌激素类	双酚 A、双酚 B、双酚 F	活性炭	琼脂糖	[21]
	双酚 A、双酚 B、双酚 F	四氟对苯二甲腈交联	琼脂糖	[22]
	雌二醇、雌三醇、17 α -乙炔雌二醇	β -环糊精聚合物		
	己烯雌酚、雌酮、雌二醇	HLB、XAD18	琼脂糖	[23]
	4-壬基酚、双酚 A、雌三醇			
	17 α -乙炔雌二醇、4-叔-辛基酚			
	己烯雌酚、雌酮、雌二醇	HLB	琼脂糖	[24]
	4-壬基酚、双酚 A、雌三醇			
	17 α -乙炔雌二醇、4-叔-辛基酚			
	4-辛基酚、4-壬基酚、双酚 A	HLB	琼脂糖	[25]
	雌二醇、雌三醇	环糊精聚合物	琼脂糖	[26]
	双酚 A、17 α -乙炔雌二醇			
	雌二醇、雌三醇	XDA-1	琼脂糖	[27]
	双酚 A、17 α -乙炔雌二醇			
	双酚 S、双酚 F、双酚 A、双酚 AF、双酚 C、双酚 AP、双酚 Z、双酚 G、双酚 E、双酚 B、双酚 M、双酚 PH、双酚 P、双酚 M、4-羟基苯基-4-异丙氧基苯砒	HLB	聚丙烯酰胺	[28]
阻燃剂	三氯乙醇磷	HLB	琼脂糖	[29]
	磷酸三正丙酯			
	丁基三苯基溴化磷			
	磷酸三(2-氯丙基)酯			
	磷酸三丁氧基乙基酯			
	磷酸三(1, 3-二氯异丙基)酯	介孔分子印迹聚合物	琼脂糖	[30]
	四溴双酚 A			

2 DGT 技术对环境中药品与个人护理品的监测

药品与个人护理品 (Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs) 包括预防或治疗人类和动物疾病的药物和用于提高日常生活质量的个人护理产品^[31-32]。随着医药和洗化行业的快速发展, 药品与个人护理品在新型有机污染物中占有很大的比例, 并且具有“伪持久性”的特征。

2.1 DGT 对环境中药物与非法药物的监测

β 受体阻滞剂是广泛被使用的一类药物, 在水环境中经常能被检测到。Li 等^[33]利用 PAM-HLB-DGT 装置在南京城市河流中监测到美托洛尔、普萘洛尔、阿替洛尔和索他洛尔四种目标物, 其中美托

洛尔的浓度显著高于其他 β 受体阻滞剂。此外, 研究发现在高盐度或高有机物含量的环境中, 该 DGT 装置监测 β 受体阻滞剂时的性能会有所下降。Fang 等^[34]的研究表明, 采用强阳离子交换 (MCX) 树脂作为 DGT 的结合相, 以及琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相, 更适合用于对精神药物 (如: 马来酸氟伏沙明、利培酮和咖啡因等) 的长期监测。这主要是因为天然水体中精神药物大多以阳离子形式存在^[35]。

Guo 等^[16]在琼脂糖溶液中添加 XAD 18 树脂作为 DGT 的结合相, 并以琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相。该 DGT 装置成功监测了水中氯胺酮、甲基苯

丙胺和安非他明的浓度, 其结果与主动采样方法测定的平均浓度相当。这项研究首次系统性地证明了 DGT 在监测废水和地表水中非法药物的可行性。Zhang 等^[36]也用同样的 AG-XAD 18-DGT 装置, 成功实现了对水环境中的甲卡西酮和麻黄碱两种毒品的同时监测, 在北京城市地表水中的所有采样点中

均检出麻黄碱, 其浓度范围为 26.7-185.7 ng L⁻¹; 而甲卡西酮的浓度则低于检出限。这些结果表明, DGT 方法通过监测城市水环境中的非法药物的浓度水平可以成为评估和普查非法药物滥用的有效技术手段, 有望可以增强非法药物滥用普查结果的科学性、可比性和有效性。

表 2 DGT 对药物与非法药物的采集

	目标物	结合相	扩散相	参考文献
β 受体阻滞剂	阿替洛尔、美托洛尔、普萘洛尔、索他洛尔、纳多洛尔、比索洛尔、倍他洛尔、醋丁洛尔	HLB	聚丙烯酰胺	[33]
精神药物	盐酸氟西汀、利培酮、咖啡因、氯米帕明、马来酸氟伏沙明、米氮平、奋乃静、阿米替林、盐酸安非他酮、艾司唑仑、地西洋、替马西泮、阿普唑仑、奥沙西泮	MCX	琼脂糖	[34]
非法药物	氯胺酮、甲基苯丙胺、安非他明	XAD 18	琼脂糖	[16]
	甲卡西酮、麻黄碱	XAD 18	琼脂糖	[36]
	可卡因、苯甲酰芽子碱、古柯乙烯、可待因、吗啡、6-乙酰吗啡、芬太尼、美沙酮、亚乙基-1, 5-二甲基-3, 3-二苯基吡咯烷、苯丙胺、甲基苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、亚甲二氧基甲基苯丙胺、亚甲二氧基苯丙胺	HLB	琼脂糖	[37]
	磺胺甲恶唑、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶、诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星、恩诺沙星、四环素、土霉素、多西霉素、金霉素、红霉素、克拉霉素、阿奇霉素、罗红霉素、氯霉素、氟苯尼考			
	磺胺甲恶唑、磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺吡啶、磺胺噻唑、磺胺醋酰、磺胺多辛、磺胺甲氧哒嗪、氧氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、氟罗沙星、洛美沙星、加替沙星、司帕沙星、莫西沙星、巴洛沙星、甲氧苄氨嘧啶	PCM	琼脂糖	[41]
抗生素	阿昔洛韦、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺间甲氧嘧啶	XDA-1	陶瓷膜	[42]
	四环素、土霉素、金霉素	PLS	琼脂糖-聚丙烯酰胺	[43]
	四环素、土霉素、金霉素	纳米氧化锌	聚醚砜膜	[44]
	四环素、土霉素、金霉素	石墨烯	聚醚砜膜	[45]
	环丙沙星	分子印迹聚合物	聚丙烯酰胺	[46]
	巴洛沙星、环丙沙星、氟罗沙星、恩诺沙星、加替沙星、洛美沙星、莫西沙星、氧氟沙星、沙拉沙星、司帕沙星			
	磺胺醋酰胺、磺胺二甲嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺多辛、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺吡啶、磺胺甲恶唑、磺胺噻唑、甲氧苄氨嘧啶	分子印迹聚合物	琼脂糖	[47]
	氧氟沙星、培氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星	分子印迹聚合物	聚丙烯酰胺	[48]

目前, DGT 技术已成功用于监测磺胺类抗生素、氟喹诺酮类抗生素、四环素类抗生素、大环内酯类抗生素等^[38-40]。Ren 等^[41]以金属有机骨架多孔碳 (PCM) 作为 DGT 的结合相, 琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相能够监测水体中 20 种抗生素。除磺胺醋酰

外, 其余抗生素的测定结果与理论预测值基本一致; 该 DGT 装置在城市污水处理厂成功检测到 8 种抗生素, 各抗生素浓度范围为 3.8-1342.5 ng L⁻¹, 其中环丙沙星抗生素浓度最高; 在海水中成功检测到 7 种抗生素, 浓度范围为 5.6 ng L⁻¹-43.3 ng L⁻¹。Xie 等

[42]研究了一种以陶瓷膜作为扩散相, XDA-1 树脂作为结合相的 DGT 装置, 与采用琼脂糖凝胶作为扩散相的 DGT 装置相比, 陶瓷膜扩散相受流速的影响更小。此外, 该装置在海水中对不同疏水分配系数的有机污染物展现出良好的稳定性。Li 等[43]研究表明, 聚合物吸附剂 (PLS) 作为 DGT 的结合相, 虽然能够有效吸附四环素类抗生素, 但其吸附速率低于对重金属的吸附速率。You 等[44-45]以聚醚砜膜作为 DGT 的扩散相, 以纳米氧化锌作为 DGT 的结合相, 四环素类抗生素与黄腐酸或单宁酸的质量比在 1: 10-1: 100 范围内时, 黄腐酸和单宁酸对 DGT 装置采集四环素类抗生素的有效性没有显著影响; 以石墨烯纳米片层作为 DGT 的结合相时, 该 DGT 装置在环境中监测四环素类抗生素的适用 pH 范围更广, 达到 3-9。

Li 等[46]报道了一种基于环丙沙星分子印迹聚合物作为结合相、聚丙烯酰胺凝胶作为扩散相的 DGT 装置, 监测到河水中环丙沙星的浓度为 $0.52 \pm 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$, 回收率在 96.1%-102.0% 范围内。Cui 等[47]采用沉淀聚合法合成了分子印迹聚合物, 该聚合物能在环境中选择性地吸附氟喹诺酮类和磺胺类药物。研究人员将该分子印迹聚合物作为 DGT 结合相, 琼脂

糖凝胶作为 DGT 结合相, DGT 装置在污水处理厂监测到磺胺甲恶唑、磺胺吡啶、甲氧苄氨嘧啶和氧氟沙星这 4 种抗生素的浓度范围为 $25.50-117.58 \text{ ng L}^{-1}$ 。

2.2 DGT 对环境中个人护理品的监测

Chen 等[49]提出采用 AG-HLB-DGT 装置能够更准确地监测水体中的防腐剂、抗氧化剂和消毒剂。该 DGT 装置的部署时间可长达 18 天, 并在很大程度上减少了生物污染和扩散边界层的影响。Ren 等[51-53]针对中等极性的个人护理品 (如: 人工合成的麝香和紫外线吸收剂) 进行了研究, 成功建立了以 XAD-2 作为结合相, 以琼脂糖凝胶作为扩散相的 DGT 装置的原位采样分析方法。XAD-2 结合相在水样中吸附疏水性的合成麝香时展现了优异的性能[54]。此外, 该 DGT 装置准确监测了沿海水域中紫外线吸收剂浓度在夏季达到峰值的现象, 表明它适合用于对紫外线吸收剂的季节性监测和风险评估。在所检测到的二苯甲酮型紫外线吸收剂中, 2, 4-二羟基二苯甲酮和 2, 2', 4, 4'-四羟基二苯甲酮的含量占据了最高的比例。同时, 污水排放是 4-甲基苄亚基樟脑的主要风险源, 且该物质在夏季和冬季均可能会对水生生物造成不利影响。

表 3 DGT 技术对个人护理品的采集

	目标物	结合相	扩散相	参考文献
防腐剂	邻苯基苯酚、三氯生、三氯卡班	HLB	琼脂糖	[49]
消毒剂	丁基羟基茴香醚、丁基羟基甲苯			
抗氧化剂	对羟基苯甲酸庚酯、4-羟基苯甲酸			
	对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸苄酯			
	对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯			
	对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸异丙酯			
合成麝香	三氯生、三氯卡班、甲基三氯生	羟丙基- β -环糊精	琼脂糖	[50]
	吐纳麝香、麝香酮、佳乐麝香	XAD-2	琼脂糖	[51]
	利麝香、特拉赛麝香、二甲苯麝香			
紫外线吸收剂	葵子麝香、粉檀麝香、开司米酮			
	2, 2', 4, 4'-四羟基二苯甲酮	XAD-2	琼脂糖	[52]
	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮			
	2, 2'-羟基-4, 4'-甲氧基二苯甲酮			
	2, 4-二羟基二苯甲酮、2, 3, 4-三羟基二苯甲酮			
	4-甲基苄亚基樟脑	XAD-2	琼脂糖	[53]

3 DGT 技术对环境中药物的监测

农药残留是环境污染的重要来源之一, 通过对水环境中农药残留的监测, 可以了解农药的污染程度和范围, 为环境保护和治理提供科学依据。敌草隆是农业中最常用的除草剂之一。Duan 等^[55]成功地将 XAD 18 作为结合相, 琼脂糖凝胶作为扩散相的 DGT 装置应用于敌草隆的监测, 这一方法可以在大多数自然水体中实现原位监测。Guibal 等^[57]利用 PAM-HLB-DGT 装置在天然加标水中对苯达松、氯磺隆、2-甲基-4-氯戊氧基丙酸进行了准确的采集。然而该装置对于碘苯腈的监测存在困难, 并可能无法准确监测羟基苯腈类化合物。Chen 等^[58]将 XDA-1 作为结合相, 琼脂糖凝胶作为扩散相的 DGT 装置应用于监测水产养殖池塘水中的抗生素、激素和除草剂。研究发现, 该装置在不同养殖池塘水体中监测到的目标物浓度普遍高于主动取样法所测得的浓度, 这一现象表明抗生素、激素和除草剂是池塘水

中主要的污染物。Yu 等^[59]以 β -环糊精聚合物作为 DGT 的结合相, 琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相, 利用该装置在南京河流中检测到 41 种药品和 11 种农药, 其中抗生素和杀虫剂是主要污染物。在监测的农药中, 异丙威的浓度最高。Barros 等^[60]设计了一种采样面积比传统 DGT 装置大 4.8 倍 (15.2cm^2) 的新型 DGT 装置, 命名为“Lo-DGT”(图 2)。Lo-DGT 装置的结构与传统的 DGT 相同, 但采用了更大的市售支架 (Chemcatcher)。Lo-DGT 装置以琼脂糖凝胶作为扩散相, HLB 作为结合相; 该装置遵循经典的 DGT 理论, 即目标物的累积质量随时间呈线性增加, 且累积质量比传统 DGT 装置高 4.8 倍, 从而显著提高了灵敏度, 使其能够检测极低浓度的农药。这一高灵敏度的优势在农药污染较低 (中性农药总量 $<0.1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) 的两条河流中得到了验证, Lo-DGT 装置的定量限范围为 $0.2\text{--}1.3\text{ ng L}^{-1}$, 传统采样面积的 DGT 装置定量限的范围仅为 $0.8\text{--}8.1\text{ ng L}^{-1}$ 。

表 4 DGT 技术对农药的采集

目标物	结合相材料	扩散相材料	参考文献
敌草隆	XAD 18	琼脂糖	[55]
草甘膦、氨基膦酸	TiO ₂	聚丙烯酰胺	[56]
苯达松、氯磺隆、碘苯腈、2-甲基-4-氯戊氧基丙酸	HLB	聚丙烯酰胺	[57]
阿特拉津、乙草胺	XDA-1	琼脂糖	[27]
阿特拉津、乙草胺、丁草胺	XDA-1	琼脂糖	[58]
异丙威、吡虫啉	β -环糊精聚合物	琼脂糖	[59]
莠去津、脱异丙基莠去津、脱乙基莠去津、多菌灵、绿麦隆、环丁腈、二甲草胺、二甲吩草胺、乐果、敌草隆、氟环唑、磺嘧隆、氟咯草酮、呋草酮、环嗪酮、吡虫啉、异丙隆、吡草胺、精异丙甲草胺、丙环唑、西玛津、戊唑醇、特丁津、特丁津-2-羟基	HLB	琼脂糖	[60]

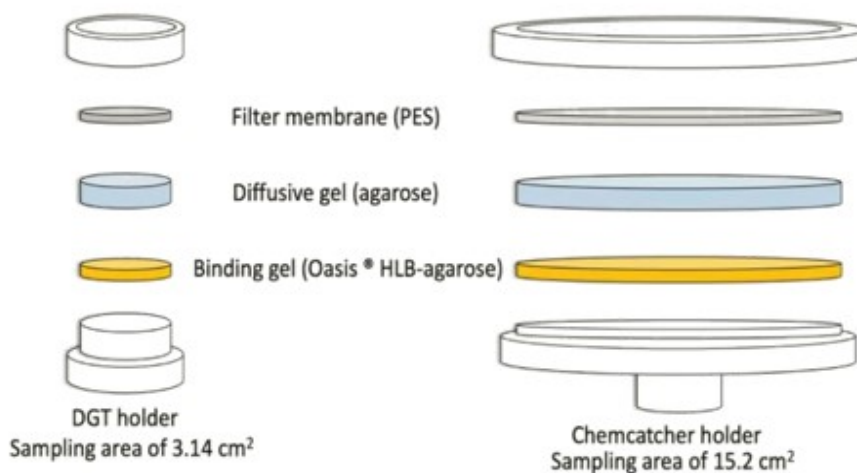


图 2 DGT 与 Lo-DGT 装置

4 DGT 与其他技术联用在环境中的应用

DGT 技术可以与多种其他技术联合使用, 以提高对环境中有机污染物的采集效率和准确性。近期我们课题组^[61]报道了一种结合表面增强拉曼光谱技术 (SERS) 与薄膜扩散梯度技术的 SERS-DGT 传感器。该传感器能够通过拉曼光谱直接测定 DGT 结合相中的污染物浓度, 从而消除中间步骤带来的不确定性, 提高环境监测数据的准确性。通过使用金纳米颗粒负载氧化石墨烯的悬浮液作为 DGT 的结合相, 琼脂糖凝胶为 DGT 的扩散相, 验证了 SERS-DGT 传感器在水中测定磺胺嘧啶的可行性。SERS-DGT 传感器经过扩展可监测甲硝唑、罗丹明 6G、氟西汀和恩诺沙星, 进一步证实了这项联用技术的普适性。后来我们以金纳米颗粒负载碳氮化物纳米片的悬浮液作为 DGT 的结合相, 琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相, 将 SERS-DGT 传感器进一步扩展到监测环境中的磺胺二甲嘧啶^[62]。通过 SERS-DGT 传感器可实现磺胺二甲嘧啶的原位定量采集和现场快速检测。

DGT 技术与生物检测方法联用, 可以更准确地反映水环境中雌激素的浓度。Guo^[63]等将薄膜扩散梯度技术和化学激活荧光素酶基因表达生物检测法 (ERE-CALUX) 相联用, 实现了对废水中雌激素活性的更快速、更简便及更灵敏的监测。以 XAD 18 树脂作为 DGT 的结合相, 琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相, DGT 装置对雌激素原位富集, ERE-CALUX 生物测定法在极低浓度下检测雌激素的活性。Iuele 等^[64]尝试将 DGT-HPLC/MS 技术和酵母雌激素筛选 (YES) 方法联用, 将 1% 的活性炭掺杂在琼脂糖凝胶中作为 DGT 的结合相, 琼脂糖凝胶作为 DGT 的扩散相。DGT-YES 技术能够同时监测所有采集到的雌激素化合物, 而不仅仅是局限于标准品的分析, 能更有效、更准确地反映真实环境中雌激素的干扰。

5 结论

DGT 技术在监测内分泌干扰物、药品与个人护理品、农药等典型有机污染物方面取得了显著进展。通过开发多种具有不同吸附特性的结合相和扩散相并结合现代分析技术, 使得 DGT 技术对低浓度有机污染物的富集和监测能力得到了有效提升。DGT 技术相比传统采样方法的优势在于能够提供时间加权平均浓度, 避免瞬时波动的影响, 但在高有机质含量水体中的性能仍需进一步验证。未来研究应聚焦

于开发适用于不同环境介质的特定 DGT 装置, 优化采样和分析流程, 提高技术的通用性与普遍性。同时, 加强 DGT 技术与其他技术的联合, 提高在环境监测中的可靠性与效率。

参考文献

- [1] Davison W, Zhang H. *Nature*, 1994, 367(6463): 546~548.
- [2] Zhang C, Ding S, Xu D, et al. *Environ. Monit. Assess*, 2014, 186(11): 7367~7378.
- [3] Salim F, Górecki T. *Environ Processes*, 2019, 21(10): 1618~1641.
- [4] 李希媛, 滕辉, 赵玉杰, 等. *农业环境科学学报*, 2020(8): 1649~1660.
- [5] Stuer-Lauridsen F. *Environ Pollut*. 2005, 136(3): 503~524.
- [6] Cattani I, Spalla S, Beone G M, et al. *Talanta*, 2008, 74(5): 1520~1526.
- [7] Ruella M L, Sileno M, Sani D, et al. *Chemosphere*, 2008, 70(6): 1135~1140.
- [8] Zhang H, Davison W. *Anal Chem*, 1995, 67(19): 3391~3400.
- [9] Tusseau-Vuillemin M H, Gourlay C, Lorgeoux C, et al. *Sci. Total Environ.*, 2007, 375(1-3): 244~256.
- [10] Osterlund H, Chlot S, Faarinen M, et al. *Anal. Chim Acta*, 2010, 682(1-2): 59~65.
- [11] Feng Z, Guo T, Jiang Z, et al. *Microchim. Acta*, 2015, 182: 2419~2425.
- [12] Chen C E, Zhang H, Jones K C. *J. Environ. Monit.*, 2012, 14(6): 1523~1530.
- [13] Xie H, Chen Q, Chen J, et al. *Chemosphere*, 2018, 200: 351~357.
- [14] Chen W, Li Y, Chen C E, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(22): 13274~13281.
- [15] Guibal R, Buzier R, Charriau A, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2017, 966: 1~10.
- [16] Guo C, Zhang T, Hou S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(16): 9101~9108.
- [17] 徐魁伟. *当代化工研究*, 2017, 20(6): 157~158.
- [18] 李金荣, 郭瑞昕, 刘艳华, 等. *环境化学*, 2020, 39(10):

- 1~18.
- [19] Al-Saleh I, Elkhatab R, Al-Rajoudi T, et al. *Sci. Total Environ.*, 2017, 578: 440~451.
- [20] Zhu X, Jiang L, Tu Y, et al. *Sci. Total Environ.*, 2022, 808: 151892.
- [21] Zheng J L, Guan D X, Luo J, et al. *Anal. Chem.*, 2015, 87(1): 801~807.
- [22] Li H, Qi S, Li X, et al. *Chemosphere*, 2021, 280: 130774.
- [23] Chen W, Pan S, Cheng H, et al. *Water Res.*, 2018, 137: 211~219.
- [24] Chen C E, Liu Y S, Dunn R, et al. *Environ Int.*, 2020, 143: 105936.
- [25] Wacheski T, Hara E L Y, Soares B G S, et al. *J Bra Chem Soc.*, 2021, 32(1): 72~82.
- [26] Zhu X, Jiang L, Wang Y, et al. *Environ. Res.*, 2022, 212: 113391.
- [27] Xie H, Dong Y, Chen J, et al. *Environ. Int.*, 2021, 156: 106653.
- [28] Wang P, Li J, Xie M Y, et al. *Sci. Total Environ.*, 2024, 931: 172978.
- [29] Zou Y T, Fang Z, Li Y, et al. *Anal. Chem.*, 2018, 90(16): 10016~10023.
- [30] Feng Z, Wang Y, Yang L, et al. *Sci Total Environ.*, 2019, 685: 442~450.
- [31] 刘莹, 管运涛, 水野忠雄, 等. *清华大学学报*, 2009, 49(3): 368~372.
- [32] 胡洪营, 王超, 郭美婷. *生态环境*, 2005, 14(16): 947~952.
- [33] Li Y, Wu M, Fu M, et al. *Water-Sui*, 2024, 16(11): 1478.
- [34] Fang Z, Li K, Li Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, 53(19): 11223~11231.
- [35] Yuan S, Jiang X, Xia X, et al. *Chemosphere*, 2013, 90(10): 2520~2525.
- [36] Zhang Y, Zhang T, Guo C, et al. *Sci. Total Environ.*, 2018, 618: 284~290.
- [37] Liu X, Zhang R, Cheng H, et al. *Sci. Total Environ.*, 2021, 773: 145480.
- [38] Chen W, Li Y, Chen C E, et al. *Environ. Sci Technol*, 2017, 51(22): 13274~13281.
- [39] Guibal R, Buzier R, Lissalde S, et al. *Sci. Total Environ.*, 2019, 693: 133537.
- [40] Chen C E, Zhang H, Ying G G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47(23): 13587~13593.
- [41] Ren S, Tao J, Tan F, et al. *Sci. Total Environ.*, 2018, 645: 482~490.
- [42] Xie H, Dong Y, Chen J, et al. *Environ Int*, 2021, 156: 106653.
- [43] Li X, Meng G, Chang Z, et al. *Ecotox Environ Safe*, 2022, 234: 113359.
- [44] You N, Yao H, Wang Y, et al. *Sci. Total Environ.*, 2019, 651: 1653~1660.
- [45] You N, Chen S, Wang Y, et al. *Environ. Res.*, 2020, 191: 110089.
- [46] Li Y, Chen H, Zhu Y, et al. *J. Sep. Sci.*, 2018, 41(20): 3946~3952.
- [47] Cui Y, Tan F, Wang Y, et al. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 2020, 14: 1~12.
- [48] Liu S S, Li J L, Ge L K, et al. *Sci. Total Environ.*, 2021, 790: 148194.
- [49] Chen W, Li Y, Chen C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2017: 13274~13281.
- [50] Wei M, Yang X, Watson P, et al. *Sci. Total Environ.*, 2019, 648: 109~115.
- [51] Ren S, Tan F, Wang Y, et al. *Water Res.*, 2020, 185: 116239.
- [52] Ren S, Dong F, Liu J, et al. *Water Res.*, 2022, 222: 118944.
- [53] Ren S, Jin X, Bekele T G, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2023, 30(40): 92651~92661.
- [54] Peck A M, Hornbuckle K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(2): 367~372.
- [55] Duan Q, Duan L, Liu Y, et al. *Environ. Technol. Innovation*, 2020, 20: 101073.
- [56] Fauvelle V, Nhu-Trang T T, Feret T, et al. *Anal. Chem.*, 2015, 87(12): 6004~6009.
- [57] Guibal R, Buzier R, Charriau A, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2017, 966: 1~10.

- [58] Chen Y, Wen J, Wu M, et al. Environ. Sci. Pollut. Res, 2022, 29(15): 21480~21490.
- [59] Yu X, Wang Y, Watson P, et al. Sci. Total Environ., 2024, 908: 168393.
- [60] De Barros R M, Rougerie J, Ballion T, et al. Talanta Open, 2022, 6: 100123.
- [61] Lu Y, Li C, Wang Y, et al. ACS Sens, 2023, 8(10): 3762~3771.
- [62] Lu Y, Li C, Wang Y, et al. Water Res, 2024, 253: 121307.
- [63] Guo W, Van Langenhove K, Denison M S, et al. Anal. Chem, 2017, 89(24): 13357~13364.
- [64] Iuele H, Bucciarelli A, Ling N. Water Res, 2022, 219: 11856

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS