

DOI: 10.11766/trxb202411140439

CSTR: 32215.14.trxb202411140439

李丹阳, 李寒冰, 陈博, 赵晓辉, 梁艺萱, 陈莎. 梯度扩散薄膜评估土壤重金属生态风险的发展现状及应用前景[J]. 土壤学报, 2026, 63 (1): 151–163.

LI Danyang, LI Hanbing, CHEN Bo, ZHAO Xiaohui, LIANG Yixuan, CHEN Sha. Review and Prospects for Ecological Risk Assessments of Soil Heavy Metals Using Diffusive Gradient in Thin-Films Technology[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026, 63 (1): 151–163.

梯度扩散薄膜评估土壤重金属生态风险的发展现状及应用前景^{*}

李丹阳¹, 李寒冰¹, 陈博¹, 赵晓辉^{2, 3}, 梁艺萱¹, 陈莎[†]

(1. 北京工业大学环境科学与工程学院, 生命周期环境生态工程实验室, 北京 100124; 2. 中国水利水电科学研究院, 流域水循环与水安全全国重点实验室, 北京 100038; 3. 中国水利水电科学研究院, 水生态环境研究所, 北京 100038)

摘要: 人类生产活动的广泛开展和经济社会的快速发展, 导致土壤中重金属含量大幅上升, 严重影响生态环境质量, 威胁人体健康安全, 因此亟需对土壤重金属生态风险进行精准评价。传统风险评价技术仅关注土壤重金属的总量数据, 而缺少形态变化和生物有效含量信息。近年来, 梯度扩散薄膜技术(DGT)以原位采集、低环境干扰和应用稳定等特点被广泛用于土壤重金属生态风险研究。该技术基于菲克第一定律, 通过对目标污染物梯度扩散及其缓冲动力学过程的研究, 获得其在实际环境中的形态变化及生物有效含量水平, 并发展出以该技术为核心的DGT诱导土壤/沉积物通量模型(DIFS)工具。鉴于此, 本文首先以土壤重金属污染的严重性和迫切性为出发点, 阐述DGT作为精准评估工具的技术特点和应用必要性, 根据国内外研究现状提出影响土壤重金属风险的主要环境因素, 并通过DIFS模型直观揭示土壤功能异同条件下土壤重金属微观动力学以及相应的生态风险差异, 最后围绕DGT技术评价生态风险的未来发展和研究方向提出建议。

关键词: 重金属; 生物有效态含量; 梯度扩散薄膜(DGT); DGT诱导土壤/沉积物通量模型; 风险评价

中图分类号: S154.4 文献标志码: A

Review and Prospects for Ecological Risk Assessments of Soil Heavy Metals Using Diffusive Gradient in Thin-Films Technology

LI Danyang¹, LI Hanbing¹, CHEN Bo¹, ZHAO Xiaohui^{2, 3}, LIANG Yixuan¹, CHEN Sha[†]

(1. Laboratory of Life Cycle Environmental Ecology Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Water Cycle and Water Security, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China; 3. Department of Water Ecology and Environment, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: Extensive human activities, including industrialization, intensive agriculture, and urban construction, coupled with the accelerated pace of socio-economic development, have significantly precipitated and caused a measurable surge in heavy metal

* 国家自然科学基金项目(52200223)和北京市教育委科技一般项目基金(KM202310005018)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52200223)and the Municipal Education Commission Science and Technology General Project Fund of Beijing, China(No. KM202310005018)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: chensha@bjut.edu.cn

作者简介: 李丹阳(1997—), 女, 内蒙古自治区兴安盟人, 博士研究生, 主要从事环境科学学科研究。E-mail: liiy080@126.com

收稿日期: 2024-11-14; 收到修改稿日期: 2025-06-26; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2025-07-22

concentrations in soil environments. This environmental issue severely degrades the quality of natural environments, thereby engendering substantial threats to human health and ecological safety. Conventional risk assessment techniques have focused on quantifying the total content of heavy metals in soils. However, such approaches are inherently limited to capturing critical insights into speciation changes and bioavailable concentrations, which are essential for accurate ecological risk assessment of heavy metals. In recent years, the diffusive gradients in thin-films (DGT) technique has emerged as an innovative and promising tool for *in-situ* measurement of heavy metals in soils. DGT is recognized for its stable performance with minimal disturbance to the surrounding natural environment in real-world applications. Based on Fick's first law, the DGT technique facilitates the analysis of gradient diffusion and buffering kinetics of target pollutants, thereby providing valuable data on their speciation and bioavailability in diverse environmental settings. Furthermore, the integration of the DGT technique with the DGT-induced fluxes in soil/sediments (DIFS) model significantly enhances its applicability, enabling detailed investigations into the dynamic behaviors of heavy metals within soil matrices. This study provides a comprehensive review of the current advancements and prospects of utilizing the DGT technique for soil heavy metal risk assessments. By examining the severity and urgency of heavy metal contamination in soils, the technical advantages of DGT as a precise assessment tool are delineated, and the necessity of its application is emphasized. Through a critical analysis, the principal environmental factors influencing the ecological risks associated with soil heavy metals are identified, including soil composition, pollutant characteristics, and external environmental conditions. Additionally, this study provides an in-depth overview of the DIFS model's role in visualizing the minute-scale dynamic behaviors of heavy metals under varying soil functional scenarios, highlighting the differences in ecological risks that may arise. In the concluding section, strategic recommendations for advancing DGT applications are outlined, focusing on improving the analytical criteria, enhancing the preparation of binding layer materials, facilitating multi-contaminant enrichment, and integrating multiple analytical techniques. These improvements are crucial for advancing the detection and quantification of heavy metals in complex environmental media. Potential directions for future research are also discussed to further expand the capabilities of DGT and DIFS in the context of soil pollution monitoring and ecological risk assessment.

Key words: Heavy metals; Bioavailability; Diffusive gradients in thin-films (DGT); DGT-induced fluxes in soil/sediments; Risk assessment

重金属是指密度大于 $4.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的金属元素^[1]，主要包括镉 (Cd)、铅 (Pb)、汞 (Hg)、铜 (Cu)、铬 (Cr) 和锌 (Zn) 等。此外，由于砷 (As) 和硒 (Se) 的物理化学性质以及生物毒性与重金属元素相似，在环境污染物的相关研究和监测中也将这两种元素视为重金属污染物^[2-3]。

土壤中重金属的来源包括自然来源和人为来源。自然来源主要是富含重金属的岩石和矿石通过风化破碎和化学侵蚀过程，导致重金属进入土壤；而人类活动是重金属进入土壤的主要方式，包括污水灌溉、化肥施用以及固体废弃物的不当排放和处置等^[4]。重金属进入土壤后，根据土壤理化性质的差异而形成不同的化学形态，进而产生差异化的环境行为、毒性效应和生态风险^[5]。

重金属在土壤中的环境行为分为固化作用和迁移作用两个关键过程，其主要受土壤酸碱度 (pH) 和氧化还原条件 (氧化还原电位, Eh) 的调控和影

响^[6-7]。重金属的固化和迁移作用共同决定了其在土壤环境中的形态、有效含量、毒性和生态风险，对环境质量产生深远影响，在不同程度上决定了土壤的生态系统健康状态和可持续利用能力。

重金属污染引发的毒性效应分为急性毒性和遗传毒性两种。研究表明，土壤中外源 Cd 浓度过高会造成杨树叶片的叶绿素结构受损，引起植物生理代谢紊乱^[8]；重金属 Pb 会产生以羟基自由基为主的活性氧物质降解细胞中的核酸，进而改变 DNA 序列，对细胞造成持续的毒性威胁；Hg 会破坏 DNA 的转录路径，导致遗传信息无法传递，最终致使细胞加速凋亡^[9]。

重金属污染引发的土壤生态风险主要集中在农用土壤、工业土壤、矿区周边土壤和自然生态保护区土壤。在农用土壤中，重金属的渗入可能导致农作物吸收并积累重金属污染物。工业土壤则因为工业废水、废渣的不当排放而导致重金属污染，这些污染物不仅破坏了土壤的原有结构，还严重影响了

土壤的正常功能。采矿活动会释放出大量的重金属元素，如 Cd、Hg、As 等，对周边生态环境造成长期且难以逆转的影响^[10]。不同类型的养殖场土壤中存在 Cd、Hg、As、Cu 和 Pb 等重金属，会对土壤造成中等潜在生态风险^[11]。工业区周边土壤中发现 Cd 和 Hg 均具有较强的潜在生态风险^[12]。

由于土壤重金属污染会对生物健康产生巨大威胁，准确评估土壤重金属的危害至关重要。在重金属污染土壤的风险评估中，传统分析技术通常侧重于测量土壤重金属的总量，无法精准反映重金属的生物毒性效应和生态风险程度。生物有效性是衡量金属元素流动性和生态影响的关键参数。因此，生物有效态浓度是评估土壤生态风险的重要指标。

梯度扩散薄膜技术 (Diffusive gradients in thin-films, DGT) 可模拟植物根系吸收土壤溶液中的重金属离子，通过连续吸附土壤中的重金属提供生物利用度的原位分析，反映重金属在土壤中的动力学过程，从而准确评估重金属的生物有效浓度^[13-14]。此外，结合 DGT 诱导土壤/沉积物通量模型 (DGT-induced fluxes in soil/sediments, DIFS)，DGT 技术能够评估微观尺度下重金属在土壤固-液相的动态迁移能力，直观揭示土壤重金属的吸附-解吸动力学过程规律和毒理机制，定量分析重金属生物有效含量的生态风险，进一步为土壤重金属污染的生态安全评估提供科学依据^[15-17]。

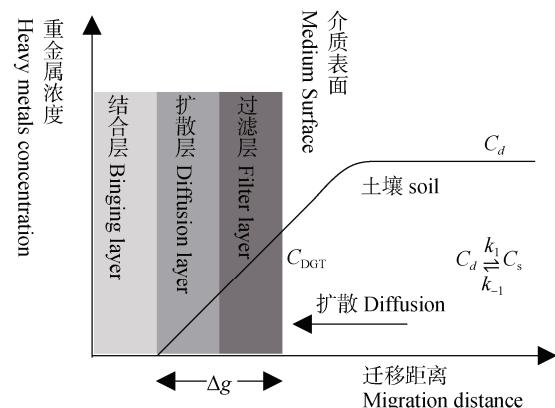
综上所述，本文以土壤重金属污染为研究对象，探讨富集不同形态重金属的 DGT 装置构成及特点；通过与传统分析法对比，说明 DGT 技术在测量重金属生物有效性方面的适用性；根据 DGT 的重金属生物有效浓度分析各土壤环境条件对重金属迁移、赋存和生物活性的影响规律；结合 DIFS 模型，获得重金属在各类型土壤中存在的生态风险，为各类型土壤环境重金属的生态风险评估提供数据参考和理论依据；最后，围绕 DGT 技术的实际应用和技术瓶颈，探讨该技术作为今后土壤生态风险评价的重要工具所面临的主要挑战，并提出未来发展的建议。

1 生物有效性研究方法

在土壤重金属相关研究中，基于重金属总量的传统采样法逐渐由生物有效浓度检测技术所替代。

最常用的生物有效浓度检测方法是将实际土壤环境取样后在实验室进行分析测量。化学提取法是 1968 年提出的研究土壤中金属浓度的方法^[18]。由于发展较早，具有提取速度快、操作便捷的优点，是常用的土壤重金属生物有效浓度分析方法。但是化学提取法存在以下不足：(1) 异地分析：土壤样品在采集、运输、储存和加工过程中存在被污染或形态变化甚至基本结构被破坏的问题；(2) 提取重金属生物有效态不充分：未考虑到土壤固相-液相吸附解吸再释放的过程，不能充分评估重金属离子的环境行为；(3) 提取试剂效率低、各提取形态之间存在交叉影响；(4) 操作复杂、步骤繁多、实验检测限较高等问题^[19-20]。

DGT 技术是 1994 年由 Davison 和 Zhang^[14]提出的研究土壤中重金属生物有效浓度的新型重要方法。DGT 技术是基于菲克 (Fick) 第一扩散定律的原位被动采样技术，通过目标物质在扩散层中的梯度扩散作用，获得环境介质中该物质的生物有效态含量和形态分布。目标物质通过扩散层后被结合层迅速捕获，使得扩散层与结合层之间的化合物浓度约为零，最终在扩散层中形成稳定的线性浓度梯度 (图 1)^[14, 21]。相比于化学提取法，DGT 具有原位



注： Δg 为扩散层厚度， C_{DGT} 为重金属的生物有效浓度， C_d 为土壤溶液浓度， C_s 为可活化态的重金属浓度， k_1 为吸附速率， k_1 为解吸速率。Note: Δg is the thickness of the diffusion layer, C_{DGT} is the biologically effective concentration of the heavy metals, C_d is the concentration of the soil solution, C_s is the concentration of the labile heavy metals, k_1 and k_1 is the rate of adsorption and desorption.

图 1 梯度扩散薄膜技术 (DGT) 装置在土壤中应用的原理示意图^[22]

Fig. 1 Schematic diagram of the application principle in the soil of the diffusive gradients in thin-films (DGT) device^[22]

检测、低环境干扰、时间平均加权浓度、高空间分辨率等应用特点，可用于评估水、土壤和沉积物中目标物质的生物有效浓度，但因其开发时间较晚，

有关其在土壤环境应用的实验室验证和实践优化工作仍在持续完善中，因此近年来获得了国内外学者的广泛关注（表 1）。

表 1 重金属生物有效态检测方法的优势及缺陷

Table 1 Advantages and disadvantages of different bioavailable detection methods for heavy metals

| 方法 Methods | 优点 Advantages | 缺点 Disadvantages |
|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 一步提取法和多步提取法 ^① | 提取速度快、操作便捷 | 提取重金属生物有效态不充分、受环境因素影响大 |
| Tessier 提取法 ^② | 受环境因素影响小 | 操作规范不统一，提取试剂效率低，各提取形态之间存在交叉影响 |
| BCR 连续提取法 ^③ | 操作规范，各提取形态之间无交叉影响 | 操作复杂，步骤繁多，对实验准确度要求高 |
| DGT 被动采样法 ^④ | 原位检测、低环境干扰、时间平均加权浓度、高空间分辨率 | 计算公式需进一步精确化 |

①One-step extraction method and multi-step extraction method, ②Tessier extraction method, ③The Community Bureau of Reference (BCR) extraction, ④Diffusive gradients in thin-films.

DGT 装置是由底座、结合层、扩散层、过滤层和外壳依次叠加而制成（图 2）。目前，聚丙烯酰胺（ $(C_3H_5NO)_n$, PAM）和琼脂糖用作扩散层材料。聚醚砜树脂（PES）用作过滤层材料^[21]。DGT 测量重金属的种类是由结合层的功能材料决定的。结合层中的功能材料通常含有可提供配位电子对的官能团（如羟基、氨基、羧基），此类官能团可与重金属离子发生配位反应而紧密结合在一起。Chelex-100 树脂（包含配对亚氨基二乙酸离子的苯乙烯-二乙烯苯的共聚物）是张昊教授最早用于富集重金属的 DGT 结合层材料，通过鳌合作用可检测的重金属元素种类多达 55 种^[23]。为提高 DGT 装置在重金属形态检测方面的应用范围，针对变价金属 Cr、As 等元素，开发出了包括特异性采集 Cr (VI) 的 N-甲基葡萄糖胺 (NMDG) 凝胶 DGT^[24]、采集总砷的铁氧化物 (Fe-Oxide) 凝胶 DGT^[25]、采集 As (III) 和甲基汞 (MeHg) 的 3-巯丙基三甲氧基硅烷 (MPS) 凝胶 DGT^[26]以及可同时采集磷 P (V)、As (V)、Cr (VI)、钼 Mo (VI)、锑 Sb (V)、硒 Se (VI)、钒 V (V) 和钨 W (VI) 的锆氧化物 (Zr-oxide) 凝胶^[27]等多种 DGT 选择性结合层。表 2 汇总了目前已开发出的可选择性采集特定金属形态的 DGT 装置的结合层。

DGT 装置部署在土壤环境中时，需要将其插入湿润的土壤中，使 DGT 窗口有效面积与土壤充分接触。在部署期间，未达到饱和吸附量的结合层会持

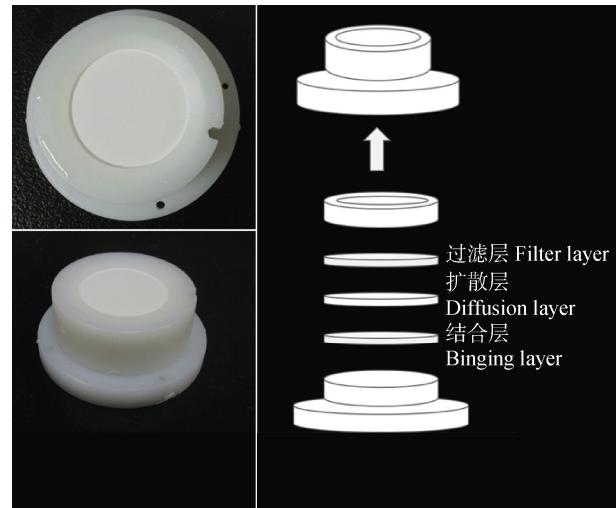


图 2 梯度扩散薄膜技术 (DGT) 装置实物 (左) 和结构示意图 (右)

Fig. 2 Schematic diagram of the diffusive gradients in thin-films (DGT) device object (left) and structure (right)

续吸附环境中的不稳定重金属离子。从土壤中回收的 DGT 装置用去离子水立即冲洗并取出结合层。通常将重金属离子从结合层中经过酸性溶液洗脱以便于进行电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS) 分析重金属含量，或者吸附层直接干燥后用激光烧蚀技术与 ICP-MS 联用 (LA-ICP-MS) 进行测量^[24]。

DGT 技术在土壤中的应用相较于化学提取法展现出了良好的适用性。大量研究表明，由 DGT 技术获得的重金属浓度与生物吸收富集的浓度呈高度正相关^[28-29]。例如，DGT 技术能够准确预测污染土

壤中 Cd、Cr、As 和 Pb 等重金属在大米和玉米中的富集情况及影响，其预测结果与实际测定值具有较高的一致性^[13, 30]。与好氧土壤相比，厌氧土壤中 DGT 对植物有效性的预测效果较好^[31]。这间

接证明 DGT 技术能够真实反映土壤中重金属的生物有效浓度和形态组分，并且在预测环境介质中金属的浓度、迁移路径以及潜在环境风险方面发挥着重要作用。

表 2 梯度扩散薄膜技术 (DGT) 装置结合层的材料成分及适用范围

Table 2 Material composition and application conditions of the adsorption layer of diffusive gradients in thin-films (DGT) device

| 结合材料 Absorbing material | 成分 Composition | 目标离子 Target ions | 适用范围 Range |
|----------------------------|--|--|---|
| Chelex-100 | 成对的亚氨基二乙酸离子 | Fe、Pb、Cu、Zn、Cd、Ni、Mn、Cr ³⁺ 和 Se 等 55 种 | pH: 3~9 离子强度: 10 ⁻³ ~1 mol·L ⁻¹ Na ⁺ 温度: 0~30℃ |
| NMDG | C ₇ H ₁₇ NO ₅ | Cr ⁶⁺ | pH: 3~10 离子强度: 10 ⁻³ ~10 ⁻¹ mol·L ⁻¹ Na ⁺ 温度: 0~30℃ |
| Fe-Oxide | Fe ₂ O ₃ | 总 As | pH: 3~7 离子强度: 10 ⁻⁴ ~10 ⁻¹ mol·L ⁻¹ Na ⁺ 温度: 0~30℃ |
| MPS | 3-巯丙基三甲氧基硅烷 C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi | As ³⁺ 、MeHg | pH: 3.5~8.5 离子强度: 10 ⁻⁴ ~0.75 mol·L ⁻¹ Na ⁺ 温度: 0~30℃ |
| TiO ₂ | TiO ₂ | As ³⁺ 、As ⁶⁺ 、Sb、Se ⁴⁺ ^[32-33] | pH: 3.5~8.5 离子强度: 10 ⁻⁴ ~0.75 mol·L ⁻¹ Na ⁺ 温度: 0~30℃ |
| Zr-oxide | Zr(OH) ₄ | Se ⁶⁺ 、V ⁵⁺ 、Pb ⁵⁺ 、As ⁵⁺ 、Cr ⁶⁺ 、Sb ⁵⁺ 、Mo ⁶⁺ 、W ⁶⁺ 等 ^[27] | pH: 4.42~8.45 离子强度: 10 ⁻⁴ ~0.5 mol·L ⁻¹ Na ⁺ 温度: 0~30℃ |
| <i>S. cerevisiae</i> | 酿酒酵母 | MeHg ^[34] | pH: 3.5~8.5 离子强度: 5 × 10 ⁻⁴ ~0.1 mol·L ⁻¹ Na ⁺ 温度: 0~30℃ |
| TCH (Tulsion® CH-95) | 异硫脲功能化大孔交联聚苯乙烯 | Hg ²⁺ 、CH ₃ Hg ^{+[35-36]} | pH: 4.1~8.1 离子强度: 10 ⁻⁴ ~1 mol·L ⁻¹ Na ⁺ |

注: Chelex-100: Chelex-100 融合树脂; NMDG: N-甲基-D-葡萄糖胺; Fe-Oxide: 铁氧化物; MPS: 3-巯丙基三甲氧基硅烷; TiO₂: 二氧化钛; Zr-oxide: 锆氧化物; *S. cerevisiae*: 酿酒酵母; TCH: 异硫脲功能化大孔交联聚苯乙烯 (Tulsion® CH-95)。Note: Chelex-100: Chelating resin Chelex-100; NMDG: N-Methyl-d-glucamine; Fe-Oxide: Iron oxide; MPS: 3-mercaptopropyl functionalized silica; TiO₂: Titanium oxide; Zr-oxide: Zirconium oxide; *S. cerevisiae*: *Saccharomyces. Cerevisiae*; TCH: Isothiourea functionalized macroporous cross-linked polystyrene (Tulsion® CH-95)。

2 基于 DGT 技术的土壤重金属研究现状

2.1 基于 DGT 技术铬 (Cr) 的研究现状

重金属 Cr 主要以三价 (Cr (III)) 和六价 (Cr (VI)) 两种化学形态存在。其中, Cr (III) 通常以铬铁矿形式 ($\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3$) 存在, 毒性较小, Cr (VI) 通常以游离铬酸盐形式 ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) 存在, 毒性较大^[37]。Chelex-100 DGT 是采集土壤中 Cr (III) 的常用装置, 最大富集容量可达 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 适用于 pH 3~9、 $0.001\sim 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 离子强度和温度 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 的土壤环境 (表 2)。但研究表明 Chelex-100 DGT 无法对 Cr (VI) 进行有效富集^[38]。Cr (VI) 的生态毒性是 Cr (III) 的上百倍, 极易造成生物细胞癌变^[39]。由于土壤中铬的总浓度和 Cr (III) 的浓度均不能有效反映该金属的真实生态风险, 因此开发富集 Cr (VI) 的特异性 DGT 成为研究热点。聚季铵盐 (PQAS, 水溶性阳离子聚合物)^[40] 和 N-甲基-葡萄糖胺树脂 (NMDG)^[24] 可分别作为 DGT 装置的结合层材料, 选择性富集 Cr (VI)。其中, NMDG 对 Cr (VI) 具有良好的富集效率, 容量可达 $230 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且在 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr (III) 和 Cr (VI) 混合溶液中对 Cr (III) 的富集效率低于 5%, 是目前特异性采集 Cr (VI) 的常用装置^[39]。近年来, 纳米 Mg/Al 双层氢氧化物 (Mg/Al-LDHs) DGT 装置可在 pH 5~8、离子强度小于 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环境中对 Cr (III) 和 Cr (VI) 同时进行原位获取, 最大富集容量分别为 $181.27 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $176.29 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 具有较好的应用前景^[41]。

铬污染常发生于皮革鞣制和电镀行业, 在我国主要集中于浙江、河南、广东等地区^[42]。由 NMDG DGT 得到的广州荔湾区一家废弃制革厂土壤中 Cr (VI) 有效态浓度最大值为 $179.93 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 造成巨大的铬生态风险^[43]。有研究探讨天然沸石改性对污染土壤 3 个月贮藏期重金属模拟生物有效性的影响, 发现土壤中添加沸石后 Cr 的生物有效浓度 ($C_{\text{DGT-Cr}}$) 呈现下降趋势^[44]。DGT 技术首次应用于大规模农业土壤修复, 发现山东稻田土壤修复后的 Cr 生物有效浓度最大减少了 22.05%, 与 BCR 法相比, DGT 的检测结果更具有准确性^[37]。

2.2 基于 DGT 技术砷 (As) 的研究现状

类金属 As 主要以三价 (As (III)) 和五价 (As

(V)) 两种化学形态存在。与 As (V) 相比, As (III) 的毒性更高且迁移性更强, 增加人体患癌风险^[45]。土壤中 As (III) 的浓度较总 As 的浓度更能反映生态毒性。以 3-巯丙基三甲氧基硅烷 (MPS) 作为结合层材料开发的 DGT 装置用于检测 As (III) 的生物有效浓度, 其最大富集容量可达 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 适用于 pH 3.5~8.5、 $0.0001\sim 0.75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 离子强度和温度 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 的土壤环境^[46]。铁氧化物 (Fe-oxide) 作为 DGT 装置的结合层可同时采集 As (III) 和 As (V), 利用差分法获得土壤环境中 As (III) 有效态浓度^[47]。但 Fe-oxide 结合凝胶在还原条件下会发生溶解^[25]。氯离子插层的双层氢氧化物 (Cl⁻-LDHs) DGT 装置在对土壤环境中的 As (III) 和 As (V) 进行稳定准确测定的同时可实现两个价态离子的高效测定, 适用于 pH 5~8、 NaNO_3 离子强度小于 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环境条件^[48]。As (V) 在还原条件下能够转化为生物毒性和潜在风险更高的 As (III), 因此同样受到重视。锆氧化物 (Zr-Oxide) DGT 可实现对 As (V) 的有效检测, 其在淡水中对 As (V) 的富集量可达 $26.9 \mu\text{g cm}^{-2}$ ^[27]。

As 污染主要来自玻璃、造纸行业及含 As 农药的使用、采矿工业等。Fitz 等^[25]首次在土壤中应用 DGT 进行 As 采样, 成功利用 DGT 监测植物吸收 As 的浓度以及植物提取后不稳定 As 库的再补给。在用 DGT 测量天然污染土壤中 As 和 Se 有效浓度的研究中, 其与萝卜富集的 As 和 Se 浓度显著相关^[33]。DGT 法与化学提取法均显示塑料大棚土壤中的 Cd、Cu 和 Zn 具有较高的生物利用性。但是, 相较于化学提取法, DGT 法能更精准地反映重金属从土壤向蔬菜转移的过程^[49]。土壤 pH 和 Eh 是影响 As 有效浓度的主要因素。pH 的增加会导致土壤胶体表面负电荷数量增加, 促进土壤固相的 As 释放至土壤溶液中, 提高了 As 的生物利用度。土壤 Eh 的增加会导致 $C_{\text{DGT-As}}$ 的浓度降低, 呈现显著负相关关系。此外, 土壤中铁锰氧化物的还原可能会将吸附在矿物相上的 As 释放至溶液中, 从而增加 As 的生物利用度^[50]。

2.3 基于 DGT 技术镉 (Cd) 和铅 (Pb) 的研究现状

重金属 Cd 主要以无机 Cd (II) 的形态存在。Cd 具有毒性强、生物有效浓度较低和迁移能力较强的特点, 易在深层土壤中迁移^[51]。Cd 浓度在我国体

现出南高北低的空间分布特征^[52]。重金属 Pb 以 Pb (II) 离子、氢氧化物、氧化物和氧阴离子络合物等形式存在^[53]。研究显示 Cd 和 Pb 进入人体后会扰乱正常生理代谢功能和器官发育, 导致人体系统受损甚至中毒^[54-55]。Chelex-100 DGT 是同时测定 Cd 和 Pb 生物有效浓度的常用装置。

Cd 污染主要来源于矿藏开采和冶炼等工业领域。有研究表明, 广东某工业区的农田土壤和工业土壤中镉的生物有效浓度 ($C_{\text{DGT-Cd}}$) 范围分别为 $0.23\sim 0.45 \mu\text{g L}^{-1}$ 和 $0.14\sim 1.46 \mu\text{g L}^{-1}$ 。在农业土壤中, DGT 浓度与谷物中的样品(除发生植物毒性的污染最严重的样品外)浓度呈线性相关^[56], 表明 DGT 具有生物利用性。DGT 和 CaCl_2 等提取方法用于研究典型冶炼场地及周边多种类型土壤中 Cd 有效浓度, 发现由于酸性土壤中大量 H^+ 与 Cd 竞争土壤表面的吸附位点, 增大了 Cd 在土壤中的有效态浓度^[57], 林地和渣土混合土壤($\text{pH}=4.71$)中 $C_{\text{DGT-Cd}}$ 含量最高达 $23.20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而农田土壤仅为 $0.03\sim 0.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。DGT 技术用于探究密云水库河岸土壤中不稳定 Cd 的影响因素, 发现密云水库河岸边的 $C_{\text{DGT-Cd}}$ 的最大值为 $0.11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{DGT-Cd}}$ 与总有机碳 (TOC) 含量、pH 和土壤中的铁锰氧化物相关, 并且通过皮尔逊 (Pearson) 相关性分析表明, $C_{\text{DGT-Cd}}$ 与传统方法测得浓度呈正相关^[51]。此外, 采用 DGT 法、土壤溶液法、化学提取法对不同土壤中重金属 Cd 的生物有效浓度进行检测并比较, 结果表明 DGT 法优于传统提取方法。这主要是因为传统方法未考虑土壤特性的影响以及植物对金属的动力学吸收, 仅反映了土壤金属的平衡状态^[58]。

土壤 Pb 污染与地区经济发展水平以及人口密集程度显著相关, Pb 污染主要集中于我国人口流动频繁的城市。Chelex-100 DGT 测量的北京市公园土壤由外环到内环铅的生物有效浓度 ($C_{\text{DGT-Pb}}$) 逐渐增加, 主要是由于接近市中心时, 暴露于交通排放等人为污染的风险增加, 且随着土壤 pH 的降低, Pb 的稳定性降低, 从而提高了 Pb 的生物有效浓度^[59]。高寒地区的某耕地土壤 $C_{\text{DGT-Pb}}$ 范围在 $1.38\sim 1.91 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其与当地青稞籽粒中的 Pb 含量存在相关性^[60]。青藏地区因自驾旅游热度上升而造成人流和车流数量的上涨, 主干道沿线土壤中铅的有效浓度范围在 $0.20\sim 2.80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[61]。

3 土壤重金属生态风险评价

化学提取法通过测定重金属的总浓度来直观反映土壤的污染程度, 进而为生态风险评估提供重要依据。而 DGT 技术则通过深入分析重金属的化学形态与动力学相关参数, 可更精确、更全面地评估和预测重金属在土壤环境中的生态风险。

3.1 DIFS 模型介绍

DGT 技术已被大量研究证实能够获得重金属在原位环境中的生物有效浓度。为进一步阐释 DGT 的测定结果, Harper 等^[62]以土壤中重金属的化学反应以及空间传输数值为原理基础, 开发并验证了 DGT 诱导土壤/沉积物通量模型 (DIFS)。该模型可获得土壤中不稳定金属的再补给能力, 并对金属的释放能力进行评估。2000 年, DIFS 模型得到进一步优化, 并逐渐演化成为广泛使用的软件工具。精细化程度更高的 DIFS 工具(1D-DIFS 和 2D-DIFS), 通过对生物有效浓度和土壤溶液浓度比值 (R)、重金属的分配系数 (K_{dl}) 和响应时间 (T_c) 等参数(表 3)的模拟分析, 阐明重金属在土壤固相和液相之间动态吸附和解吸过程的方法, 预测其生态风险^[43]。

表 3 DGT 诱导土壤/沉积物通量模型 (DIFS) 输入的参数

Table 3 Input parameters for DGT-induced fluxes in soil/sediments (DIFS)

| 序号 No. | 参数 Parameters | 单位 Unit | 注释 Comment |
|--------|------------------|------------------------------------|-------------|
| 1 | R | - | 实验中的 R 值 |
| 2 | P_c | $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 土壤颗粒浓度 |
| 3 | D_d, D_s | $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | 扩散层/土壤的扩散系数 |
| 4 | ϕ_d, ϕ_s | - | 扩散层/土壤的孔隙率 |
| 5 | C_d | $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 土壤溶液浓度 |
| 6 | K_{dl} | $\text{cm}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$ | 重金属的分配系数 |
| 7 | k_1, k_{-1} | s^{-1} | 吸附和解吸速率 |
| 8 | T_c | s | 响应时间 |

模型参数 R 是衡量土壤重金属由固相再补给液相能力的指数, 定义为土壤重金属的 DGT 浓度 (C_{DGT}) 与土壤溶液重金属浓度 (C_d) 的比值, 如式 (1) 所示:

$$R = \frac{C_{\text{DGT}}}{C_d}, \quad 0 < R < 1 \quad (1)$$

式中, R 值范围在 0~1, 当 R 趋近于 0 时, 说明重金属在土壤环境中相对稳定或者几乎无污染, 生物有效浓度占重金属总浓度的比例较低; 反之, R 趋近于 1 则土壤重金属较为活跃, 生物有效浓度占重金属总浓度的比例较高^[63]。 C_{DGT} 为重金属的生物有效浓度; C_d 为重金属的土壤溶液浓度。

土壤中的重金属一直在固相和液相之间通过一级可逆反应进行吸附和解吸, 该反应的平衡位置定义为分配系数 K_{dl} 。 K_{dl} 在平衡状态下由土壤粒径密度与吸附速率比计算, 如式(2)所示:

$$K_{\text{dl}} = \frac{C_s}{C_d} = \frac{1}{P_c} \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2)$$

式中, C_s 为顺序萃取法测得的土壤中重金属可活化态的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; P_c 为土壤颗粒浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; k_1 和 k_{-1} 分别为土壤中重金属吸收和解吸的速率, s^{-1} 。

$$T_c = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \quad (3)$$

式中, T_c 是响应时间, s , 这是当土壤中的重金属在固相和液相之间吸收和解吸过程达到平衡状态的 63% 程度所需要的时间, 主要由模型生成输出。

3.2 农用地的重金属生态风险评价

由于污水灌溉和农药化肥的大量施用, 农用土壤中 Zn、Cu、As、Cd 等重金属含量不断上升, 造成严重的环境污染, 威胁人体健康。长期的耕种作业导致农用土壤的理化条件极其复杂, 其中氮、磷等营养物质和农药、粪肥等有机质会直接影响土壤中重金属的生物有效浓度。有学者认为, DGT 和 DIFS 是评估农用土壤重金属生态风险的重要工具。

农业生产中长期施加的肥料会导致土壤中积累大量氮磷, 磷酸根会与重金属结合形成磷酸盐沉淀, 降低重金属在土壤中的迁移能力和生物有效浓度, 起到固定的作用。含磷量的增加会显著降低 Pb 和 Cr (III) 的生物有效浓度, 表明高磷含量会降低重金属的迁移能力^[61]。含有较高磷酸盐的牛粪浸渍土壤的 R_{As} (0.31) 高于矿用土 R_{As} (0.21), 表明牛粪

浸渍土壤中 As 的再补给能力较强, 这是由于牛粪浸渍土壤含有较高的磷酸盐, 可通过竞争吸附位点促进固相中 As 的释放^[64]。

农田中常存在大量有机质, 有机质可通过吸附、螯合等作用将重金属固定于土壤颗粒, 且高有机质含量也有利于重金属沉淀的形成, 从而降低生物有效浓度。在长期施肥的玉米地土壤中, 土壤孔隙水中 Cd 的解吸速率 k_{-1} ($1.19 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \sim 8.62 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) 明显低于 Cd 的消耗速率 k_1 ($3.44 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \sim 9.43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 这是由于有机质会促进土壤中游离态 Cd 的稳定化, Cd 从土壤颗粒解离变得相对缓慢^[65]。

利用 CaCl_2 提取法和乙二胺四乙酸 (EDTA) 提取法对土壤中的 Cd 和 Ni 进行有效态提取, 结果显示 Cd 的有效态提取率高于 Ni, Cd 的 T_c ($1.0 \times 10^3 \text{ s}$) 小于 Ni 的 T_c ($7.72 \times 10^3 \text{ s}$), 而 Cd 的 k_1 值 ($34.20 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) 大于 Ni 的 k_1 值 ($3.85 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), 表明 Cd 的有效性高于 Ni, 且与 Ni 相比, Cd 更容易从土壤固相中解吸出来, 具有较大的迁移风险^[66]。相较于土壤溶液法和 CaCl_2 法, DGT 技术在测量农田土壤 Pb 的有效浓度方面展现出更优的性能。通过 DGT-DIFS 模拟的结果显示, 长期种植玉米的土壤固相补给液相 Pb 的能力相对较低, 而固相释放 Pb 的含量保持相对稳定, 表明其残留的不稳定 Pb 仍可能对生态环境构成潜在风险^[67]。

3.3 工业用地的重金属生态风险评价

矿物开采和工业生产过程中会产生大量有害重金属, 随着工业废水迁移, 这些重金属进入周边土壤, 造成严重的环境污染。工业废水特殊的理化性质直接影响土壤 pH 和 Eh, 改变重金属的形态与迁移能力, 对当地的生态安全产生潜在威胁。

工业生产使用的大量酸碱化合物会改变土壤 pH 环境, 影响土壤表层电荷量。当 $\text{pH} < 6$ 时, 土壤通常带负电荷, 表层吸附正电荷离子的能力较强, 对重金属吸附能力强, 则土壤中累积的重金属含量较高^[6]。此外, 酸性条件下氢离子 (H^+) 与重金属离子竞争土壤表面的吸附位点, 促进重金属的解吸, 从而在一定程度上增强了重金属的迁移能力^[68]。当 $\text{pH} > 6$ 时, H^+ 浓度较低, 重金属离子更易以稳定形态存在, 降低其在土壤中的迁移能力^[68]。降雨会影响工业土壤的 pH, 增强重金属的溶解和迁移能力。Chelex-100 DGT 在 $\text{pH}=5.6$ 和 $\text{pH}=4.0$ 的土壤环境下

测得的 C_{DGT-Cd} (5.6) 低于 C_{DGT-Cd} (4.0), 表明 Cd 从固相向液相的释放受土壤 pH 的影响。并且随着土壤深度的增加, 表层土壤 (1~4 cm) 的 R_{Cd} (0.75) 显著高于深层土壤 (12~16 cm) R_{Cd} (0.51), 表明表层土壤具有更高的重金属补给能力^[69]。因此, 应特别关注降雨影响下表层土壤对重金属的潜在释放风险。在铜矿厂区范围内, 土壤 pH 从采矿点中心向外 500 m 由 8.5 下降至 6.4, 同时由 DGT 及 DIFS 获得的 R_{Cu} 值也从 0.76 下降至 0.45, 表明 pH 的降低会抑制土壤固相向溶液的释放补充能力^[63]。

工业生产中使用的氧化剂和还原剂会影响土壤中的 Eh。当 Eh 发生改变时, 土壤的 pH 也随之变化, 但两者之间并非呈单一的相关关系。有研究指出, 当皮革厂土壤 Eh 范围为 -180~-120 mV 时, 土壤中的 $R_{Cr(III)}$ 值从 0.66 下降至 0.38, $R_{Cr(VI)}$ 值从 0.41 上升至 0.72, Eh 的变化也造成了土壤中 Cr 的形态产生变化^[43]。

3.4 自然保护区土壤的重金属生态风险评价

自然生态保护区的土壤环境很容易受到痕量重金属生物有效浓度的影响, 其含量升高会破坏当地生物赖以生存的环境, 造成严重的后果。与其他类型污染场地相比, 生态区土壤理化性质一般较为稳定, 主要受气候原因造成的土壤含水量和温度差异以及外部生物体带来的重金属离子的影响, 重金属生物有效浓度发生变化。因此, 长期观察潜在的重金属生态风险具有重要意义。

有研究表明, DIFS 的 R 值、 k_1 和 k_{-1} 可对生态区土壤中重金属的长期动态风险进行预测。土壤中温度的升高使得吸附和解吸速率增大, 缩短重金属从固相解吸再补充进入土壤溶液的时间 T_c ; 而土壤含水量的增大使得 C_d 减小, 间接扩大土壤中重金属的 R 值, 使得生物有效浓度占可溶态比例增大, 两者同时影响土壤重金属的生态风险。青藏高原是典型的低生态风险区土壤, 年平均气温 5 °C, 土壤含水量低, 其主干道路旁土壤的 R_{Cd} 平均值为 0.58^[70]。洞庭湖生态风景区土壤 R_{Cd} 平均值达 0.67, 该地区年平均气温 18 °C 且土壤含水率较高。与青藏高原地区相比, 洞庭湖生态风景区的土壤更快完成了重金属的吸附解析过程, T_c 最短仅需 0.42 s, 土壤溶液中 Cd 浓度的减小, 导致 R_{Cd} 较大, 提高了土壤重金属的短期释放风险^[71]。密云水库土壤的 R 值显示, 土壤 Cd 的释放主要受铁氧化物和有机质的影响。

低海拔土壤样品的吸附速率 k_1 显著高于解吸速率 k_{-1} , 表明低海拔土壤 Cd 的释放风险较低^[51]。自然生态保护区环境承载力弱, 稍高的重金属生物有效态含量会破坏整体生态环境。因此, 应定时对自然保护区进行生态监测, 发现重金属污染源头并及时处理。

4 总结与展望

与传统的测定技术相比, DGT 技术能够在原位条件下较为真实地反映土壤中重金属的生物有效浓度, 准确反映土壤的污染水平。本文通过总结 DGT 在不同土壤环境中重金属污染的研究现状, 整理 DGT 与 DIFS 在土壤重金属检测中的应用场景, 分析不同类型土壤的重金属污染程度和生态风险。尽管 DGT 在金属形态的原位分析中已得到应用, 但其推广与实际应用仍面临一些挑战。

首先, 目前缺乏统一的 DGT 测定标准, 导致 DGT 检测结果存在不确定性。尽管已有研究提供了一些操作说明, 但这并不等同于标准化的操作流程, 不同研究者对同一样品的操作结果可能产生差异。其次, 环境因素对 DGT 的应用有较大的影响。例如, 土壤水分和温度等因素会严重影响 DGT 获取重金属的生物有效浓度。再者, 当前商业化的 DGT 类型相对有限, 主要包括 Chelex、NMDG、Zr-oxide DGT 等, 这限制了其在不同环境条件下的适用性。再者, 鉴于真实土壤环境普遍存在复合污染状况, 单一重金属的监测已不足以全面揭示实际的污染程度。最后, 关于重金属污染引发的环境行为和生态毒性的协同研究仍然较少, 阻碍了对重金属污染影响机制的深入探究。DGT 技术有替代传统分析方法的潜力, 以下四个方面将可能成为主要发展方向:

(1) 应建立样品采集、预处理和分析的标准程序, 帮助扩大 DGT 技术的使用和应用范围, 使研究结果更具说服力。在实验室条件下, 通过严格控制环境条件减少不确定性, 开发能够适应不同条件的 DGT 装置和测量方法也是必要的。

(2) DGT 装置的结合层目前已覆盖了多种重金属, 但仍有铀 (U)、钨 (W) 等重金属的结合层使用效果欠佳, 所以研发新型结合层, 将 DGT 技术的测定功能拓展至更多的重金属, 改进结合层的吸附效率, 始终是 DGT 技术发展的主要方向。近年来,

复合结合层的发展使得对环境中多种重金属元素耦合关系的研究成为可能,因此DGT的发展主要方向是使用复合结合层同步测定多种类型的目标物质,提高采集效率,减小误差。与单一结合层相比,新型复合结合层的发展可克服不同吸附剂之间的干扰,简化分析流程,最大程度地保证准确性。

(3)由于土壤中的污染物分为有机物和无机物,单一土壤重金属的监测不足以说明实际复合污染程度。因此,针对有机-无机复合污染物进行富集,可将对重金属具有毒性响应的生物菌株负载于DGT的扩散层,结合对重金属有特异性富集的结合层得到复合型生物梯度扩散薄膜(BC-DGT)装置,可同时获得土壤中重金属生物有效浓度的变化规律和生态毒性水平,可适用于更多自然界的环境。实际土壤环境中,复合污染物因为各组分形态种类的不同会表现出各自独特的毒性效应,可能存在急性毒性与遗传毒性结合的现象,产生极其复杂的毒性行为。由此可见,准确分析有机-无机复合污染物中各组分的形态特征以及剂量水平,精准评估复合污染物的生态毒性效应,是有效控制复合污染土壤生态环境风险的关键环节。目前已经有了该有机-无机复合结合层的相关研究,未来将应用于实际采样。

(4)土壤中的污染物因其特定的环境行为和生态毒性,对土壤的微观异质性及相关的生物地球化学过程产生深远影响。为了准确测量土壤微观环境中重金属的生物有效浓度,并动态监测环境参数的变化,将DGT技术与其他先进技术联合使用已成为一种有效的手段。DGT与平面光极技术(PO)的联合应用(DGT-PO)能够精确地原位分析土壤在水平和垂直二维空间尺度上重金属或其他污染物的痕量变化,深入探讨污染物的变化如何导致土壤环境中碳(C)、磷(P)、氧气(O₂)浓度及pH等一系列时空动态变化过程。此外,DGT与原位酶谱技术的联合使用,有助于探究土壤污染物对酶活性和根系分泌物之间的相互作用。通过多种原位技术的耦合,可在微观尺度上进一步扩大多参数的检测范围。但是多技术耦合使用需要进一步对装置和应用方法进行优化,例如可考虑在保证捕获能力和扩散效率的同时,优化DGT装置各功能膜的厚度。在多种技术耦合应用的过程中,应针对特定的污染物和环境参数制定相应的测试程序,以最大限度地减小各技术之间的相互影响,提高原位技术之间的兼容性,从

而更全面、深入地评估土壤污染状况及其生态效应。

尽管DGT在应用中还面临着一些挑战,但是它能够有效地测量不同环境样品中重金属的化学形态,为评估土壤的污染状况及其生态风险提供深入的见解。通过DGT技术的应用,可更准确地理解重金属在环境中的迁移转化规律,为制定有效控制和减少重金属污染的策略提供科学依据。在大规模应用中,将DGT法与传统的化学提取方法相结合,不仅可同步提供动态监测和空间分布数据,还能进行静态、易于操作的重金属有效性评估。这能够更全面地反映土壤中重金属的实际情况,为环境管理提供更为准确的信息。因此,基于DGT技术的诸多优点和潜力,未来应继续加大对DGT技术的理论研究与实际应用研究的力度,克服现有局限,推动其在环境保护领域的广泛应用。

参考文献 (References)

- [1] Sun Y C, Yin Z L, Ge J P. Accumulation of heavy metal pollutants in soil: Sources and treatment methods [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2022, 38 (6): 75—79.
[孙养存, 尹紫良, 盖菁萍. 土壤中重金属污染物的来源及治理方式[J]. 中国农学通报, 2022, 38 (6): 75—79.]
- [2] An L H, Liu M C, Zhang J Q, et al. Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: A review[J]. Soils, 2020, 52 (2): 234—246. [安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展[J]. 土壤, 2020, 52 (2): 234—246.]
- [3] Wang X Y, Li X X, Gao L W, et al. Speciation and ecological risk of selenium in street dust in downtown Chengdu[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (6): 2014—2021. [王昕宇, 李晓鑫, 高莉维, 等. 成都市中心城区街道灰尘中硒赋存形态及生态风险评价[J]. 环境化学, 2022, 41 (6): 2014—2021.]
- [4] Wu Y F, Li X, Yu L, et al. Review of soil heavy metal pollution in China: Spatial distribution, primary sources, and remediation alternatives[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 181: 106261.
- [5] Long X X, Liu W J, Qiu R L. Research progress and prospects of human health risk assessment of heavy metal pollution in farmland soils of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61 (5): 1188—1200. [龙新宪, 刘文晶, 仇荣亮. 中国农田土壤重金属污染的人体健康风险评估: 研究进展与展望[J]. 土壤学报, 2024, 61 (5): 1188—1200.]
- [6] Li J, Lin Q, Xu S H. Desorption and migration characteristics of Cu/Cd composite contaminated soil under different pH/ionic strength[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (4): 1026—1034. [李静, 林青, 徐绍辉. 不同pH/离子强度时Cu/Cd复合污染土壤解吸和

- 迁移特征[J]. 土壤学报, 2023, 60 (4): 1026—1034.]
- [7] He Y H, Fang T T, Wang J, et al. Insight into the stabilization mechanism and long-term effect on As, Cd, and Pb in soil using zeolite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 355: 131634.
- [8] Qiu W W, Xu T, Li X, et al. The influence of phosphorus on leaf function, cadmium accumulation and stress tolerance of poplar leaves under cadmium exposure[J]. Environmental and Experimental Botany, 2022, 204: 105087.
- [9] Priyadarshane M, Chatterjee S, Rath S, et al. Cellular and genetic mechanism of bacterial mercury resistance and their role in biogeochemistry and bioremediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 126985.
- [10] Adnan M, Xiao B H, Ali M U, et al. Heavy metals pollution from smelting activities: A threat to soil and groundwater[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024, 274: 116189.
- [11] Wang B, Li G M, Ma H L, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soil around aquaculture farms[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2025, 53 (1): 91—93. [王冰, 李光明, 马红磊, 等. 养殖场周边土壤重金属分布特征和生态风险评价[J]. 安徽农业科学, 2025, 53 (1): 91—93.]
- [12] Liu F T, Wang X Q, Dai S, et al. Impact of different industrial activities on heavy metals in floodplain soil and ecological risk assessment based on bioavailability: A case study from the Middle Yellow River Basin, northern China[J]. Environmental Research, 2023, 235: 116695.
- [13] Bai X L, Ye W N, Zhou Y K, et al. Comparison between diffusive gradients in thin film technology (DGT) and traditional methods for prediction of plant available heavy metals in agricultural soil[J]. Journal of Soils and Sediments, 2023, 23 (3): 1501—1510.
- [14] 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.
- [15] Wen Y B, Wang Y Y, Tao C J, et al. Bioavailability of Cd in agricultural soils evaluated by DGT measurements and the DIIFS model in relation to uptake by rice and tea plants[J]. Agronomy, 2023, 13 (9): 2378.
- [16] Guo L Y, Li K W, Shi Y, et al. Assessing the bioaccessibility of aluminum in an acidic soil with the diffusive gradients in thin films(DGT)and DIIFS[J]. Plant and Soil, 2024, 504 (1/2): 63—77.
- [17] Lin B C, Pan F. Applications of DGT in coastal sediments: Monitoring and biogeochemical study of trace metals and oxyanions[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2023, 39: e00207.
- [18] Bascomb C L. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups[J]. Journal of Soil Science, 1968, 19 (2): 251—268.
- [19] Huang B, Song Y Y. Speciation analysis strategy of heavy metals in soil[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52 (11): 256—257. [黄彬, 宋玉玉. 土壤中的重金属形态化学分析策略[J]. 山东化工, 2023, 52(11): 256—257.]
- [20] Cao L, Zhang Q. Comparative study on extraction efficiency of heavy metals in soil by DTPA and CaCl₂ extraction methods[J]. Jiangsu Science & Technology Information, 2022, 39 (27): 70—74. [曹磊, 张琦. DTPA 和 CaCl₂ 浸提方法下土壤中重金属提取效率比较研究[J]. 江苏科技信息, 2022, 39 (27): 70—74.]
- [21] Liang Y X, Li H B, Li S M, et al. Organic diffusive gradients in thin films (o-DGT) for determining environmental behaviors of antibiotics: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 459: 132279.
- [22] Ren S Y, Wang Y, Cui Y, et al. Desorption kinetics of tetracyclines in soils assessed by diffusive gradients in thin films[J]. Environmental Pollution, 2020, 256: 113394.
- [23] Drozdak J, Leermakers M, Gao Y, et al. Evaluation and application of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) technique using Chelex®-100, Metsorb™ and Diphenox® binding phases in uranium mining environments[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 889: 71—81.
- [24] Yang D X, Fang W, Zhang H, et al. Effects of nZVI on the migration and availability of Cr (VI) in soils under simulated acid rain leaching conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 476: 134985.
- [25] Fitz W J, Wenzel W W, Zhang H, et al. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (21): 5008—5014.
- [26] Gao Y, De Craemer S, Baeyens W. A novel method for the determination of dissolved methylmercury concentrations using diffusive gradients in thin films technique[J]. Talanta, 2014, 120: 470—474.
- [27] Ding S M, Xu D, Wang Y P, 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.
- [28] Jiang T Y, Yu T, Hou Q Y, et al. Analysis of soil selenium bioavailability and its influencing factors based on DGT technology[J]. Geoscience, 2021, 35 (3): 637—646. [蒋天宇, 余涛, 侯青叶, 等. 基于 DGT 技术对土壤硒生物有效性及其影响因素的分析[J]. 现代地质, 2021, 35 (3): 637—646.]
- [29] Song B, Xiao N C, Ma L J, et al. Main control factors of cadmium content in rice in carbonate rock region of Guangxi based on the DGT technique[J]. Environmental Science, 2022, 43 (1): 463—471. [宋波, 肖乃川, 等. 广西碳酸岩地区水稻镉含量的主要控制因素[D]. 环境科学, 2022, 43 (1): 463—471.]

- 马丽钧, 等. 基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 463—471.]
- [30] Chen R, Cheng N, Ding G Y, et al. Predictive model for cadmium uptake by maize and rice grains on the basis of bioconcentration factor and the diffusive gradients in thin-films technique[J]. Environmental Pollution, 2021, 289: 117841.
- [31] Mundus S, Lombi E, Holm P E, et al. Assessing the plant availability of manganese in soils using Diffusive Gradients in Thin films (DGT) [J]. Geoderma, 2012, 183: 92—99.
- [32] Bennett W W, Teasdale P R, Panther J G, et al. New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium (IV) using a titanium dioxide based adsorbent[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82 (17): 7401—7407.
- [33] Ngo L K, Pinch B M, Bennett W W, et al. Assessing the uptake of arsenic and antimony from contaminated soil by radish (*Raphanus sativus*) using DGT and selective extractions[J]. Environmental Pollution, 2016, 216: 104—114.
- [34] 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.
- [35] Ren M Y, Wang Y, Ding S M, et al. Development of a new diffusive gradient in the thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(10): 7976—7983.
- [36] Yang X, Li Z H, Ma C, et al. Microplastics influence on Hg methylation in diverse paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 126895.
- [37] Chen R, Yang J Y, Cai X Y, et al. Assessing soil remediation effect of Cr and Pb based on bioavailability using DGT, BCR and standardized determination method[J]. Science of the Total Environment, 2024, 953: 175947.
- [38] Zhu Y. Adsorption of Cr(VI) on modified chitosan gel and its application in DGT technology[D]. Jinzhou, Liaoning: Bohai University, 2021. [朱玉. 改性壳聚糖凝胶对Cr(VI)的吸附及其在DGT技术中的应用[D]. 辽宁锦州: 渤海大学, 2021.]
- [39] Pan Y, Guan D X, Zhao D, et al. Novel speciation method based on diffusive gradients in thin-films for in situ measurement of Cr (VI) in aquatic systems[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (24): 14267—14273.
- [40] Chen H, Zhang Y Y, Zhong K L, et al. Selective sampling and measurement of Cr(VI) in water with polyquaternary ammonium salt as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271: 160—165.
- [41] Tian P N, Wang Z, Zhang R Q, et al. LDHs-DGT based in-situ extraction and detection of labile Cr in environment[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42 (10): 2371—2382. [田佩宁, 王震, 张润祺, 等. 基于LDHs-DGT的环境中活性态Cr原位提取检测方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42 (10): 2371—2382.]
- [42] Xu T, Nan F, Jiang X F, et al. Progresses in research on sources and characteristics of chromium pollution in soils and groundwater of tannery sites[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (6): 1341—1352. [徐腾, 南丰, 蒋晓锋, 等. 制革场地土壤和地下水铬污染来源及污染特征研究进展[J]. 土壤学报, 2020, 57 (6): 1341—1352.]
- [43] Gao B, Gao L, Xu D Y. New insight for the diffusion-resupply kinetics of Cr (VI) in contaminated soil using DGT/DIFS[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 242: 113946.
- [44] Senila M, Cedar O, Senila L, et al. Simulated bioavailability of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) in contaminated soil amended with natural zeolite using diffusive gradients in thin-films (DGT) technique[J]. Agriculture, 2022, 12 (3): 321.
- [45] Wang C M, Gu Y J, Gao Y H, et al. Evaluation and influencing factors of arsenic bioavailability in cultivated soil based on thin film diffusion gradient technology[J]. Shandong Land and Resources, 2023, 39 (10): 31—37. [王成明, 翟洋建, 高玉花, 等. 基于薄膜扩散梯度技术对耕地土壤砷生物有效性评价及影响因素研究[J]. 山东国土资源, 2023, 39 (10): 31—37.]
- [46] Bennett W W, Teasdale P R, Panther J G, et al. Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: Selective binding of As (III) by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83 (21): 8293—8299.
- [47] Rolisola A M C 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]. The Analyst, 2014, 139 (17): 4373—4380.
- [48] Zhang R Q. Study on the main control factors of arsenic DGT polyvalent extraction and morphological transformation in soil[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2023. [张润祺. 土壤中砷 DGT 多价提取及形态转化主控因子研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2023.]
- [49] Meng M, Yang L S, Wei B G, et al. Plastic shed production systems: The migration of heavy metals from soil to vegetables and human health risk assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 215: 112106.
- [50] Wang Z, Liu X W, Liang X F, et al. Flooding-drainage regulate the availability and mobility process of Fe, Mn,

- Cd, and as at paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 817: 152898.
- [51] Xu D Y, Gao B, Peng W Q, et al. Application of DGT/DIFS and geochemical baseline to assess Cd release risk in reservoir riparian soils, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1546—1553.
- [52] Guo R, Zhang Y Y, Zang J W, et al. Ecological and health risk assessment of cadmium in soil of ten provinces and cities, China[J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2023, 13 (9): 680—685, 695. [郭日, 张盈盈, 藏加伟, 等. 中国十省市土壤重金属镉生态风险和健康风险评估[J]. 环境卫生学杂志, 2023, 13 (9): 680—685, 695.]
- [53] Ur Rahman S, Qin A Z, Zain M, et al. Pb uptake, accumulation, and translocation in plants : Plant physiological, biochemical, and molecular response: A review[J]. *Heliyon*, 2024, 10 (6): e27724.
- [54] Wang K, Ma J Y, Li M Y, et al. Mechanisms of Cd and Cu induced toxicity in human gastric epithelial cells: Oxidative stress, cell cycle arrest and apoptosis[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 143951.
- [55] An J M D, Zhang R Q, Guo G H, et al. Accumulation characteristics, sources, and health risks of soil lead of urban parks in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2023, 44 (11): 6287—6296. [安江梅朵, 张瑞卿, 郭广慧, 等. 北京市城市公园土壤铅累积特征、来源及健康风险[J]. 环境科学, 2023, 44 (11): 6287—6296.]
- [56] Williams P N, Zhang H, Davison W, et al. Evaluation of *in situ* DGT measurements for predicting the concentration of Cd in Chinese field-cultivated rice: Impact of soil Cd: Zn ratios[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (15): 8009—8016.
- [57] Zhou Z R, Peng C, Jiang Z C, et al. Solid-liquid partitioning of Cd in soils around a smelting site based on DGT and CaCl₂ extraction[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42 (9): 4248—4254. [周子若, 彭驰, 姜智超, 等. DGT 和 CaCl₂ 提取下冶炼场地及周边土壤 Cd 固液分配特征[J]. 中国环境科学, 2022, 42 (9): 4248—4254.]
- [58] Dai Y C, Nasir M, Zhang Y L, et al. Comparison of DGT with traditional methods for assessing cadmium bioavailability to *Brassica chinensis* in different soils[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 14206.
- [59] Sun L, Ng J C, Tang W Z, et al. Assessment of human health risk due to lead in urban park soils using *in vitro* methods[J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 128714.
- [60] Liu J X. Migration pattern and accurate traceability of heavy metals in soil in plateau region[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2023. [刘家兴. 高原地区土壤中重金属有效态迁移规律及精准溯源研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2023.]
- [61] Chen S, Chen B, Xu H Y, et al. Comprehensive investigation of pollution levels and potential bioavailable risks of 7 potentially toxic elements in Qinghai-Tibet soils by using diffusive gradients in thin-films (DGT) [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2024, 36 (1): 2357297.
- [62] 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.
- [63] Liu W J, Hu T P, Mao Y, et al. The mechanistic investigation of geochemical fractionation, bioavailability and release kinetic of heavy metals in contaminated soil of a typical copper-smelter[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 306: 119391.
- [64] Ngo L K, Price H L, Bennett W W, et al. DGT and selective extractions reveal differences in arsenic and antimony uptake by the white icicle radish (*Raphanus sativus*) [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113815.
- [65] Chen R, Gao T, Cheng N, et al. Application of DGT/DIFS to assess bioavailable Cd to maize and its release in agricultural soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 124837.
- [66] Ma Q, Zhao W F, Guan D X, et al. Comparing CaCl₂, EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114042.
- [67] Wei Z Y, Yang X W, Dai L L, et al. Evaluation of lead bioavailability and kinetic process in maize farmland soils based on diffusive gradients in thin-films (DGT) technique[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43 (8): 1720—1731. [魏志莹, 杨秀雯, 戴亮亮, 等. 基于梯度扩散薄膜 (DGT) 技术评估玉米农田土壤中铅的生物有效性及动力学过程[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43 (8): 1720—1731.]
- [68] Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Advances in effects of soil pH on cadmium form[J]. *Soils*, 2020, 52 (3): 439—444. [窦伟强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52 (3): 439—444.]
- [69] Yang D X, Fang W, Zhang H, et al. Migration and availability of Ni and Cd in industrial soils under different leaching conditions: Insights from DGT and DIFS models[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480: 135863.
- [70] Wang L, Mao X F, Wei X Y, et al. Exploring the driving forces of potential marsh wetlands formation and distribution in the Qilian Mountains of Qinghai, China[J]. *Ecological Indicators*, 2024, 158: 111516.
- [71] Lin Y, Luo K, Su Z L, et al. Impacted by urbanization on soil heavy metal content of lake wetland and evaluation of ecological risks in East Dongting Lake[J]. *Urban Climate*, 2022, 42: 101117.

(责任编辑: 陈荣府)