

农田土壤重金属生物有效性评价技术研究进展

石广革¹, 耿立清², 张翰林^{3,4}, 郭瑞阳^{3,5}, 耿亚菲^{3,6}, 刘兆东³, 仲子文^{3*}

¹菏泽市食品药品检验检测研究院, 山东 菏泽

²辽宁省农业科技成果转化服务中心, 辽宁 沈阳

³山东省农业科学院农业资源与环境研究所, 农业农村部黄淮海平原农业环境重点实验室, 山东 济南

⁴山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东 济南

⁵青岛农业大学资源与环境学院, 山东 青岛

⁶济南大学水利与环境学院, 山东 济南

收稿日期: 2023年4月5日; 录用日期: 2023年5月4日; 发布日期: 2023年5月12日

摘要

农田土壤的重金属污染问题已严重威胁我国农产品品质和安全。农田土壤的重金属毒性不仅取决于土壤重金属总量, 与重金属形态也息息相关, 了解土壤重金属的生物有效性是准确评估农田重金属污染的环境风险与修复治理的基础。本文总结了国内外农田土壤重金属生物有效性的影响因素和评价技术, 及后续研究方向, 为我国重金属污染农田安全利用提供依据。

关键词

农田土壤, 重金属, 生物有效性, 评价技术

Research Progress in Bioavailability Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils

Guangge Shi¹, Liqing Geng², Hanlin Zhang^{3,4}, Ruiyang Guo^{3,5}, Yafei Geng^{3,6}, Zhaodong Liu³, Ziwen Zhong^{3*}

¹Heze Institute of Food and Drug Control, Heze Shandong

²Liaoning Agricultural Scientific and Technological Achievements Transformation Service Center, Shenyang Liaoning

³Key Laboratory of Agricultural Environment in Huang-Huai-Hai Plain, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Agricultural Resources and Environment, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan Shandong

⁴School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan Shandong

*通讯作者。

文章引用: 石广革, 耿立清, 张翰林, 郭瑞阳, 耿亚菲, 刘兆东, 仲子文. 农田土壤重金属生物有效性评价技术研究进展[J]. 农业科学, 2023, 13(5): 366-372. DOI: 10.12677/hjas.2023.135050

⁵College of Resources and Environmental Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao Shandong

⁶College of Water Conservancy and Environment, Jinan University, Jinan Shandong

Received: Apr. 5th, 2023; accepted: May 4th, 2023; published: May 12th, 2023

Abstract

The quality and safety of agricultural products has been seriously threatened by heavy metal in farmland. The toxicity of heavy metal not only depends on the content of heavy metals, but also is closely related to the form of heavy metals. Understanding the bioavailability of heavy metals is the basis for accurately assessing environmental risks and remediation of heavy metals in farmland soil. This paper summarizes the influencing factors and evaluation techniques of the bioavailability of heavy metals in farmland soil, and future research direction, which would help the safe utilization of farmland soil contaminated with heavy metal.

Keywords

Farmland Soil, Heavy Metal, Bioavailability, Assessment Technique

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

随着我国工业化的发展,城市生活污水、工业“三废”的排放等使得大量重金属进入到土壤中[1]。据统计,我国约 333 万 hm^2 土壤遭受重金属污染[2],严重影响到作物产量和品质[3]。土壤重金属污染已成为推动农业现代化发展和实现农业绿色生产急需解决的问题,因此,农田土壤重金属污染风险评价与治理一直受到广泛关注[4]。

土壤重金属生物有效性是指土壤重金属的毒性和生物可利用性,它是评价污染土壤风险与修复效果的重要参数[5]。本文对农田土壤重金属生物有效性概念及其影响因素进行了阐述,并总结国内外土壤重金属生物有效性评价技术研究进展,为重金属污染农田的安全利用提供帮助。

2. 农田土壤重金属生物有效性的影响因素

重金属生物有效性是指水中污染物在生物传输或生物反应中被利用的程度。但受土壤条件、生物条件与测定方法影响,最终结果会有较大差异,因此目前对生物有效性的概念还没有统一认识[6]。不同形态重金属的生物有效性是不同的,土壤重金属含量并不能完全反映土壤重金属的生物有效性和毒性[7]。因此,了解农田土壤重金属的形态变化和影响因素,可更加准确的评价重金属毒性,为重金属污染农田的安全利用提供理论依据。

1) 土壤 pH。土壤 pH 值也会对土壤重金属得形态产生明显的影响,随土壤 pH 变化,土壤胶体颗粒表面所带电荷变化导致其对重金属的吸附能力发生改变,也可通过溶解等方式直接改变土壤重金属的存在形态。研究表明,随土壤 pH 值升高,土壤胶体表面的负电荷增加导致对重金属的吸附能力加强,土壤中可被吸收利用的交换态镉转变为不能直接利用的残渣态镉等[8]。另外,土壤 pH 值的升高,使得 Fe、

Mn 等离子生成羟基化合物, 增加对重金属的吸附[9]。

2) 土壤 Eh。通常情况下, 随土壤 Eh 值降低, 土壤重金属的有效性也会随着降低。在土壤 Eh 值低的还原性土壤中, 大量的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子会与重金属离子产生竞争作用, 使结合态或氧化态的重金属离子转化成交换态或水溶态[10]。淹水的条件下, 土壤重金属离子会生成难溶性化合物, 降低重金属生物有效性。

3) 土壤有机质。土壤有机质表面具有大量的羧基、羟基等官能团, 能够吸附土壤中的重金属, 降低其生物有效性[11]。另外, 长期施用有机质也会增加土壤中的离子数量, 从而提升了重金属的可溶性, 导致重金属的生物有效性增加[12]。

4) 土壤质地。土壤黏粒含量越大, 土壤比表面积也越大, 其对土壤重金属的吸附能力会更强, 导致土壤重金属的生物利用性降低[13]。土壤质地对重金属吸附能力由低到高依次为沙土、壤土、黏土。黏粒带有大量负电荷, 对带有正电荷的重金属具有高的吸附性, 因此黏土中的交换态重金属含量较低, 残留态重金属含量高[14]。

5) 根系分泌物。在生长过程中, 作物根系会向土壤中分泌或释放有机酸等物质, 改变根际微域环境, 使土壤重金属的形态发生变化, 从而改变其生物有效性[15]。研究表明, 在作物生长过程中产生的有机酸会降低土壤 pH 值, 并且根际微域内有更多的微生物, 会加速土壤中的离子转化, 代谢活动产生的二氧化碳等也会使土壤 pH 降低, 从而提高根际重金属的溶解度[16]。

6) 土壤微生物。微生物细胞表面所带负电荷能够吸附重金属, 且能够将土壤中的重金属富集到细胞内部, 减少重金属的迁移[17]。在微生物的代谢活动中会产生有机酸, 增加重金属的溶解性, 并且微生物的氧化作用可改变土壤中重金属的形态[18]。

3. 农田土壤重金属生物有效性的评价技术

不同形态重金属的环境特征不同, 单纯以重金属总量来衡量其环境毒性, 会导致评估结果与真实情况有很大差别, 因此农田土壤重金属的赋存形态直接决定了重金属的生物有效性。当前, 土壤重金属生物有效性研究主要通过测定环境中的重金属浓度和存在形态, 将其与有机体中的浓度进行相关、回归等分析, 从而进行准确的风险评估[19]。

3.1. 总量预测法

大量研究表明, 重金属总量并不能准确地反映其在土壤中的迁移转化和毒性。但作为评价土壤重金属生物有效性的一个前提, 土壤重金属总量仍是衡量土壤重金属可利用性的重要因子。王蕊等人[20]研究表明, 土壤中不同形态的重金属与其总量具有很好的相关性。高怀友[21]研究了土壤中镉含量与其有效形态的关系, 结果表明, 两者具有极强的相关性, 并构建出两者之间的回归方程。季辉等人[22]研究发现, 土壤中的重金属有效形态与总量间存在很强的相关性, 但总量并不能说明重金属有效形态含量, 土壤中的重金属有效形态含量还与土壤 pH 值、有机质等因子有关。

3.2. 化学浸提法

化学浸提是当前重金属生物有效性分析中最常用的一种手段, 主要分为单次浸提和连续浸提两种。单次浸提法, 是利用合适的提取溶液, 然后按照特定的步骤, 将土壤中的重金属提取出来。连续浸提法是将土壤用多个提取溶液按特定次序进行提取。

3.2.1. 单次浸提法

在单次浸提中, 通常采用以下四种提取剂: 1) 以无机盐为主要成分的浸提剂; 2) 酸浸提剂, 例如

HCl、HOAc 等；3) 有机配合物浸提剂，如 EDTA，DTPA 等；4) Mehlich 浸提剂等[23]。Rao 等[24]总结了从 80 年代以来将近 26 种提取液提取的土壤重金属浓度与植株重金属浓度间的关系，发现中性盐(氯化钙、硝酸钠、硝酸铵等)提取剂比酸性及有机配合物提取剂更能反映重金属的植物有效浓度。Menzies 等[25]的调查也得到类似结果。Sahuquillo 总结认为水、EDTA 等几种温和浸提剂常有萃取不彻底，结果低于实际值的情况，建议用于重度污染的样本中，而 HNO₃ 和 EDTA 的提取率比较高，所以对重金属的生物有效性进行的评估也比较可信[26]。

3.2.2. 连续浸提法

相比单次浸提，连续浸提可更加精确地评估土壤重金属的赋存状态。目前，常见的两种连续浸提法分别为 Tessier 和 BCR [27] [28]。Tessier 连续浸提法将重金属分成可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态，形态划分详细，应用范围广，可区分背景值和异常值，并推断是否为人为污染[26]。但该技术分析时存在元素再吸收和再分配问题，分析结果可比性差[29]。BCR 法将重金属形态分为乙酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态，BCR 的操作步骤少，提取效果稳定，重现效果好[30]，但提取时间较长，对低浓度重金属提取效果差[31]。一般认为，多级连续提取法提取重金属的强度要高于自然环境中重金属吸附—解吸的强度，我们通常将这些可提取的重金属总量近似为生物有效态，但目前尚无一种普适可行的重金属形态分析的标准方法。

3.3. 土壤孔隙水法

土壤溶液中溶解态重金属是农田作物吸收重金属的主要来源。Di Toro 等[32]研究发现，土壤孔隙水中的重金属含量和赋存状态可更好地反映其生物可利用性。Tian 等[33]也发现，在镉污染稻田中，微孔水中的 Cd 含量具有很好的估算能力。也有研究指出，孔隙水中的盐分离子与重金属离子间可能产生协同或拮抗效应，而对重金属的生物可利用性产生影响[34]。有些学者认为土壤液相中的自由重金属离子是造成土壤重金属毒性的主要因素，通过自由离子活度模型(FIAM)和生物配体模型(BLM)可以精确地模拟出土壤中自由重金属离子的浓度及其在土壤中的分布[35]，因此认为土壤液相中的自由重金属离子可以代表土壤重金属的生物有效性成分，但这些模型只适用于对土壤液相的分析，很少在原位土壤环境中应用[36]。

3.4. 自由离子活度法

自由离子活度模型将农田土壤溶液中自由离子的活度作为决定生物有效性的参数，在对土壤溶液中重金属生物有效性进行评价时会打破原有平衡[37]。道南膜平衡技术(DMT)是一种在道南平衡原则基础上发展起来的一种离子组态分析技术[38]。DMT 核心是一个离子交换室，它由供出室、接受室和阳离子交换膜组成。在供出池内是含有自由重金属离子和配合物的样本溶液；接受槽中是一种与供出槽的液体具有相同的离子强度并且没有待测重金属元素的背景溶液，供出室和接受室由带负电的半渗透性阳离子交换膜分隔开，只有阳离子才能通过。因为膜两边的浓度差，所以阳离子持续地由供出室流向接受室，直到它能够达到道南平衡为止。这个时候，接受室中的重金属离子的含量就是样本溶液中的自由态的重金属离子的含量。Temminghoff 等[39]建议的道南膜平衡技术(DMT)使用了接近真实环境的电解质液体，试验过程不会对体系与周围环境的平衡造成任何干扰，可精确评估重金属离子的活度。目前，DMT 方法已广泛应用到土壤重金属污染评估[40] [41] [42]。王瑜等[43]通过 DMT 法对番茄种植体系土壤中的游离态镉含量进行分析，发现在土壤中的游离态镉是主要的有效态镉，其与番茄吸收量存在较高的相关性。

3.5. 薄膜梯度扩散技术

薄膜梯度扩散技术(DGT)是广泛应用的原位被动采样技术[44]，可准确测量土壤或溶液中的重金属有

效态或生物可给性[45] [46] [47]。DGT 技术不但考虑了土壤溶液中重金属含量,而且顾及了重金属在土壤固液间的动态平衡过程,有效模拟作物根系对土壤重金属的吸收过程,从而更加准确的反映土壤重金属的生物有效性[47] [48] [49] [50]。DGT 优点在于原位测量,且采样过程还完成预浓缩[51],提高了污染物测量的准确性。大量研究表明,DGT 技术测定的重金属生物有效态浓度比传统提取方法更接近植物可利用浓度,更好地反映植物对重金属的富集[52]。目前,多种 DGT 改良装置已被研发,如 Wang 等[53]将 Zr-氧化物, Chelex-100 和 AgI 三种结合剂相结合开发出 ZrO-CA 凝胶,实现了 2D 水平的 S(-II)测量和其他 16 种阴阳离子同步测量,大幅度提高 DGT 的测试效率。

4. 结论与展望

通过对农田土壤重金属生物有效性评价技术的研究,得出以下结论:

1) 农田土壤重金属生物有效性受到土壤 pH、Eh、有机质、质地、根系分泌物和土壤微生物等多种因素的影响。增加土壤 pH 或降低土壤 Eh, 重金属的生物有效性会降低,适量的土壤有机质会降低重金属的生物有效性,但长期施用会导致重金属的生物有效性增加,土壤质地对重金属吸附能力由低到高依次为沙土、壤土、黏土,根系分泌物会提高根际重金属的溶解度,土壤微生物的氧化作用可改变土壤中重金属的形态;

2) 农田土壤重金属生物有效性评价技术众多,主要包括总量预测法、化学浸提法、土壤孔隙水法、自由离子活度法以及薄膜梯度扩散技术。其中化学浸提法是当前重金属生物有效性分析中最常用的一种手段,主要分为单次浸提和连续浸提两种,目前,使用较多的连续浸提法有 Tessier 浸提法和 BCR 浸提法,薄膜梯度扩散技术是广泛应用的原位被动采样技术,其测定的重金属生物有效态浓度比传统提取方法更接近植物可利用浓度,更好地反映植物对重金属的富集。

由于农田土壤重金属生物有效性受到多种因素的影响,因此很难找到一个通用的土壤重金属生物有效性评价技术。在未来研究中,应注重多种评估技术的联合应用实现技术间的优势互补,从而提高重金属形态分析的灵敏度和准确性[52]。此外,应对不同区域甚至同一区域不同地块的土壤重金属生物有效性进行大量的评价技术研究,从而建立标准化和统一化的土壤重金属生物有效性评价技术体系。

基金项目

本研究由山东省重大科技创新工程(2021CXGC010801),国家自然科学基金青年基金(21806074),江苏省自然科学基金(BK20180345),山东省农业科学院农业科技创新项目(CXGC2023F03)联合资助。

参考文献

- [1] 崔文文,王小飞,王明锐,姚晶晶. 土壤重金属污染及修复[J]. 中南农业科技, 2022, 43(6): 90-91, 95.
- [2] 郭洁芸,钱家炜,李洁,颜菲,李建龙. 大面积农田土壤重金属污染的空间分布及生态风险定量快速初步评价[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 1-6.
- [3] 尚爱安,刘玉荣,梁重山,党志. 土壤中重金属的生物有效性研究进展[J]. 土壤, 2000(6): 294-300, 314.
- [4] 赵娟,周新惟,张学嘉,何龙源,李勇. 农田土壤重金属污染修复技术探析[J]. 农家参谋, 2022(20): 13-15.
- [5] 黄迪,杨燕群,肖选虎,张振强,陈四海,黄志红,肖惠宁. 土壤重金属生物有效性评价技术进展[J]. 现代化工, 2019, 39(S1): 89-94, 98.
- [6] 马薇, Paton, G.I., 王夏晖. 土壤重金属生物有效性评价方法研究进展[J]. 环境保护科学, 2016, 42(4): 47-51.
- [7] 杨爱萍,崔罗肖,李蒙,任宗玲. 土壤重金属形态分析方法研究进展[J]. 世界有色金属, 2022(17): 208-210.
- [8] 朱奇宏,黄道友,刘国胜,朱光旭,朱捍华,刘胜平. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(4): 847-851.
- [9] Naidu, R., Bolan, N., Kookana, R. and Tiller, K.G. (1994) Ionic-Strength and pH Effects on the Sorption of Cadmium

- and the Surface Charge of Soils. *European Journal of Soil Science*, **45**, 419-429. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1994.tb00527.x>
- [10] 关天霞, 何红波, 张旭东, 白震, 解宏图. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 503-512.
- [11] 孙花, 谭长银, 黄道友, 王大娟, 刘利科, 杨燕, 余霞. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, 34(4): 82-87.
- [12] 陈子扬, 孙孝龙. 土壤中有机质与重金属关系的研究进展[J]. 环境与发展, 2017, 29(8): 141-142.
- [13] 刘元东, 刘明利, 魏宏伟, 郭朝蓝, 朱玉成, 王景枝, 席群, 赵秋花. 安全小麦示范区土壤质地对土壤重金属含量的影响[J]. 河南农业科学, 2007(8): 70-73.
- [14] 利锋, 张学先, 戴睿志. 重金属有效态与土壤环境质量标准制订[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 7-10.
- [15] 赵宽, 周葆华, 马万征, 羊礼敏. 不同环境胁迫对根系分泌有机酸的影响研究进展[J]. 土壤, 2016, 48(2): 235-240.
- [16] 丁娜, 林华, 张学洪, 贺瑶, 俞果. 植物根系分泌物与根际微生物交互作用机制研究进展[J]. 土壤通报, 2022, 53(5): 1212-1219.
- [17] Beveridge, T.J. (1978) The Response of Cell Walls of *Bacillus subtilis* to Metals and to Electron-Microscopic Stains. *Canadian Journal of Microbiology*, **24**, 89-104. <https://doi.org/10.1139/m78-018>
- [18] 郭学军, 黄巧云, 赵振华, 陈雯莉. 微生物对土壤环境中重金属活性的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(1): 105-110.
- [19] 许家林, 王昌锐. 论环境会计核算中的环境资产确认问题[J]. 会计研究, 2006(1): 25-29.
- [20] 王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文. 基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比: 以龙岩市适中镇为例[J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4348-4359.
- [21] 高怀友, 赵玉杰, 师荣光, 傅学起. 非连续时空统计条件下土壤中 Cd 有效态含量与全量的相关性分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(S1): 165-168.
- [22] 季辉, 赵健, 冯金飞, 张卫建. 高速公路沿线农田土壤重金属总量和有效态含量的空间分布特征及其影响因素分析[J]. 土壤通报, 2013, 44(2): 477-483.
- [23] Nasukawa, H., Tajima, R., Isac B., Muacha, J., Pereira, M.C.F., Naruo, K., Nakamura, S., Fukuda, M., Ito, T. and Homma, K. (2019) Analyzing Soil-Available Phosphorus by the Mehlich-3 Extraction Method to Recommend a Phosphorus Fertilizer Application Rate for Maize Production in Northern Mozambique. *Plant Production Science*, **22**, 211-214. <https://doi.org/10.1080/1343943X.2018.1547649>
- [24] Rao, C.R.M., Sahuquillo, A. and López-Sánchez, J.F. (2008) A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry for Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water, Air and Soil Pollution*, **189**, 291-333. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9564-0>
- [25] Menzies, N.W., Donn, M.J. and Kopitke, P.M. (2007) Evaluation of Extractants for Estimation of the Phytoavailable Trace Metals in Soils. *Environmental Pollution*, **145**, 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.021>
- [26] Sahuquillo, A., Rigol, A. and Rauret, G. (2003) Overview of the Use of Leaching/Extraction Tests for Risk Assessment of Trace Metals in Contaminated Soils and Sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 152-159. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00303-0)
- [27] Tessier, A., Campbell, P. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [28] Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A. and Rubio, R. (1999) Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure Prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials. *Journal of Environmental Monitoring*, **1**, 57-61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>
- [29] 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 巩文雯. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2629-2638.
- [30] Brady, J.P., Kinaev, I., Goonetilleke, A. and Ayoko, G.A. (2016) Comparison of Partial Extraction Reagents for Assessing Potential Bioavailability of Heavy Metals in Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **106**, 329-334. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.029>
- [31] Arunachalam, J., Emons, H., Krasnodebska, B. and Mohl, C. (1996) Sequential Extraction Studies on Homogenized Forest Soil Samples. *Science of the Total Environment*, **181**, 147-159. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)05005-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)05005-1)
- [32] Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J. and Carlson, A.R. (1992) Acid Volatile Sulfide Predicts the Acute Toxicity of Cadmium and Nickel in Sediments. *Environmental Science & Technology*, **26**, 96-101.

- <https://doi.org/10.1021/es00025a009>
- [33] Tian, Y., Wang, X., Luo, J., Yu, H. and Zhang, H. (2008) Evaluation of Holistic Approaches to Predicting the Concentrations of Metals in Field-Cultivated Rice. *Environmental Science & Technology*, **42**, 7649-7654. <https://doi.org/10.1021/es7027789>
- [34] 张乾坤, 刘亚男, 李取生, 石雷, 王立立. 多种盐分离子作用下菟菜对重金属的吸收累积特征[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(1): 61-66.
- [35] Degryse, F., Smolders, E., Zhang, H. and Davison, W. (2009) Predicting Availability of Mineral Elements to Plants with the DGT Technique: A Review of Experimental Data and Interpretation by Modelling. *Environmental Chemistry*, **6**, 198-218. <https://doi.org/10.1071/EN09010>
- [36] Peijnenburg, W.J.G.M., Zablotskaja, M. and Vijver, M.G. (2007) Monitoring Metals in Terrestrial Environments with a Bioavailability Framework and a Focus on Soil Extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **67**, 163-179. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.02.008>
- [37] 王满学, 陈茂涛, 郭小莉, 吴安明. 油基冻胶压裂液高温稳定剂 PW-1 的研究与应用[J]. 油田化学, 2000, 17(1): 34-37.
- [38] Fitch, A. and Helmke, P.A. (1989) Donnan Equilibrium/Graphite Furnace Atomic Absorption Estimates of Soil Extract Complexation Capacities. *Analytical Chemistry*, **61**, 1295-1298. <https://doi.org/10.1021/ac00186a023>
- [39] Temminghoff, E.J.M., Plette, A.C.C., Van Eck, R. and Van Riemsdijk, W.H. (2000) Determination of the Chemical Speciation of Trace Metals in Aqueous Systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta*, **417**, 149-157. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00935-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00935-1)
- [40] Nolan, A.L., Mclaughlin, M.J. and Mason, S.D. (2003) Chemical Speciation of Zn, Cd, Cu and Pb in Pore Waters of Agricultural and Contaminated Soils Using Donnan Dialysis. *Environmental Science & Technology*, **37**, 90-98. <https://doi.org/10.1021/es025966k>
- [41] 刘畅, 康亭, 宋柳霆, 郑晓笛, 杨洁, 滕彦国. 道南膜技术在重金属化学形态研究中的应用[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(10): 1233-1238.
- [42] 赵磊, 崔岩山, 杜心, 朱永官. 利用道南膜技术(DMT)研究土壤中重金属自由离子浓度[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1565-1569.
- [43] 王瑜, 董晓庆. 利用道南膜技术研究土壤-番茄体系中自由态镉离子浓度[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2013, 19(1): 85-88, 92.
- [44] Zhang, H. and Davison, W. (1995) Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the *in Situ* Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, **67**, 3391-3400. <https://doi.org/10.1021/ac00115a005>
- [45] Chen, M., Ding, S., Zhang, L., Li, Sun, Y.Q. and Zhang, C. (2017) An Investigation of the Effects of Elevated Phosphorus in Water on the Release of Heavy Metals in Sediments at a High Resolution. *Science of the Total Environment*, **575**, 330-337. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.063>
- [46] Ding, S., Wang, Y., Zhang, L., Xu, L., Gong, M. and Zhang, C. (2016) New Holder Configurations for Use in the Diffusive Gradients in thin Films (DGT) Technique. *RSC Advances*, **6**, 88143-88156. <https://doi.org/10.1039/C6RA19677B>
- [47] Davison, W. and Zhang, H. (1994) *In Situ* Speciation Measurements of Trace Components in Natural Waters Using Thin-Film Gels. *Nature*, **367**, 546-548. <https://doi.org/10.1038/367546a0>
- [48] 孙琴, 徐律, 丁士明, 陈静, 章丽萍. 薄膜扩散梯度技术测量砷的影响因素及其应用[J]. 中国环境科学, 2016, 36(5): 1482-1490.
- [49] Galceran, J. and Puy, J. (2015) Interpretation of Diffusion Gradients in Thin Films (DGT) Measurements: A Systematic Approach. *Environmental Chemistry*, **12**, 112-122. <https://doi.org/10.1071/EN14068>
- [50] Huo, S., Zhang, J., Yeager, K.M., Xi, B., Qin, Y., He, Z. and Wu, F. (2015) Mobility and Sulfidization of Heavy Metals in Sediments of a Shallow Eutrophic Lake, Lake Taihu, China. *Journal of Environmental Sciences*, **31**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.12.003>
- [51] 罗军, 王晓蓉, 张昊, 等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 I: 工作原理、特性与在土壤中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 205-213.
- [52] 林亲铁, 朱伟浩, 陈志良, 彭晓春, 赵述华. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2013, 30(2): 113-118.
- [53] Wang, Y., Ding, S., Ren, M., Li, C., Xu, S., Sun, Q. and Xu, L. (2019) Enhanced DGT Capability for Measurements of Multiple Types of Analytes Using Synergistic Effects among Different Binding Agents. *Science of the Total Environment*, **657**, 446-456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.016>