



孙欣源, 赵九江, 郭莹莹. 自然环境中铬的形态和生物有效性研究及分析技术进展[J]. 岩矿测试, 2025, 44(3): 502-515. DOI: 10.15898/j.ykcs.202410280226.
SUN Xinyuan, ZHAO Jiujiang, GUO Yingying. Research on Speciation and Bioavailability of Chromium in Environment and Analysis Techniques: A Review[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(3): 502-515. DOI: 10.15898/j.ykcs.202410280226.

自然环境中铬的形态和生物有效性研究及分析技术进展

孙欣源, 赵九江*, 郭莹莹
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 铬 (Cr) 污染已成为全球关注的环境问题, 严重威胁生态系统和人类健康。铬在自然环境中主要以三价 Cr(III) 和六价 Cr(VI) 形态存在, 其形态转化受湿度、pH、氧化还原电位、微生物等环境理化性质的影响。本文综述了近五年来自然环境中铬的形态分析及生物有效性的研究进展, 重点探讨了铬的价态和形态变化、铬的形态分析技术、铬的生物有效性及其评价方法。不同学科有多种铬化学形态分类方法, 如 Tessier 法、BCR 法等, 这些方法从不同角度丰富了对铬的认识, 为评估铬污染风险和治理提供依据, 但实际应用需根据目的和场景进行选择。此外, 在对铬价态影响因素深入了解的基础上, 总结了薄膜扩散梯度技术 (DGT)、X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS)、机器学习、基因测序等先进检测技术进展, 介绍了以氧化石墨烯为代表的应用于传感器的新材料, 这些新技术和新材料大大提高了检测 Cr(III)、Cr(VI) 的选择性和灵敏度, Cr(III)、Cr(VI) 的检测限可达 $0.073\mu\text{mol/L}$ 、 $0.36\mu\text{mol/L}$, 从而有助于人们更好地认识铬的生物有效性。未来研究应进一步探索铬在不同环境介质中的迁移机制和靶向毒性机制, 开发更加简便、快速、低成本的检测技术, 以满足实际环境监测需求, 为铬污染的环境风险评估、生态修复和健康风险管理提供更全面、更精确的解决方案。

关键词: 铬; 形态分析; 生物有效性; 毒性; 薄膜扩散梯度技术; X 射线吸收精细结构光谱

要点:

- (1) 铬形态变化受环境因素的影响显著, 影响铬形态分析结果的准确性。
- (2) 薄膜扩散梯度技术 (DGT)、X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS) 提高了铬形态分析的灵敏度和准确性, 推动了铬形态分析方法的发展。
- (3) 基因测序与机器学习技术助力铬生物有效性的深入研究。

中图分类号: X13

文献标识码: A

铬 (Cr) 作为一种重金属, 在日常生活中应用广泛。当前, 铬污染已成为一个亟待解决的严重环境问题, 可以经由多种途径进入环境, 包括自然过程如岩石风化, 以及人为活动, 例如工业生产和皮革厂的污水排放对环境安全和人类健康构成威胁^[1-3]。根据联合国环境规划署 (UNEP) 最新评估报告, 全球每年因工业活动排放的铬总量超过 2.6×10^6 吨, 其中

中国贡献率达 38% 以上, 且受污染场地中六价铬 Cr(VI) 检出浓度最高可达背景值的 $10^3 \sim 10^4$ 倍。国际癌症研究机构 (IARC) 和美国环保署综合危险信息系统 (IRIS) 均将 Cr(VI) 列入具有致癌风险物质^[4]。中国自 2023 年 4 月 1 日起实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 中, 更是将 Cr(VI) 浓度的限值设定为 0.05mg/L 。然而, 环境中铬的生物有效性

收稿日期: 2024-10-28; 修回日期: 2025-01-15; 接受日期: 2025-02-04; 网络出版日期: 2025-02-15

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目“利用同步辐射技术研究六价铬在岩层中的自然衰减过程”(U1932113)

第一作者: 孙欣源, 硕士研究生, 专业为环境分析化学。E-mail: sunxinyuan2023@163.com。

通信作者: 赵九江, 博士, 副研究员, 从事环境分析化学研究。E-mail: zhaojiujiang@cags.ac.cn。

不仅与其总量有关,更大程度上由其形态所决定。

研究自然环境中铬的形态和生物有效性,确立标准方法和优化检测手段是必不可少的。已有大量研究探讨了铬的形态分类方法及样品前处理优化方法,但在实际环境中,铬的各种化学形态分布比较复杂,各领域研究铬的侧重点不同,出现了许多种针对铬化学形态的分类方法。同时,随着新材料应用到传感器上,Cr(III)、Cr(VI)的检测限可达 $0.073\mu\text{mol/L}$ 、 $0.36\mu\text{mol/L}$ ^[5-6],部分新材料对Cr(III)、Cr(VI)也表现出更好的选择性。

生物有效性作为评估铬污染风险的关键指标,反映了铬被生物体吸收和利用的能力。通过研究铬的生物有效性,可以更准确地预测铬在生态系统中的行为以及对人类健康的潜在风险。因此,深入研究铬的形态及其生物有效性,不仅有助于揭示铬污染的机制,还能为环境保护和人类健康提供科学依据^[7]。本文结合自然环境中铬形态变化特征,将近五年来国内外学者提出的环境中铬形态及分析检测方法进行总结,并对铬生物有效性的相关研究进行评述。

1 自然环境中铬形态变化特征

化学形态是指元素或物质在自然界中以某种离子或分子形式存在的实际情况,涵盖元素的价态、化合态、无机态和有机态、结合态以及结构态等多个方面。Cr是一种过渡金属,在自然界中,主要以铬铁矿的矿物形式存在,广泛分布于地球的岩石、土壤以及多种矿物之中^[8]。Cr在自然界中有Cr(II)到Cr(VI)等多种价态,主要以Cr(III)和Cr(VI)的价态存在^[9]。在实际环境中,铬的价态分布比较复杂,受湿度、pH、氧化还原电位、有机质如生物炭等电子供体、氧气和锰氧化物等电子受体、微生物等环境理化性质的影响。

1.1 铬的形态分类方法

由于各个领域研究铬的侧重点不同,由此出现了多种针对铬化学形态的分类方法。最具代表性的有Tessier法和欧盟委员会基于Tessier顺序提取法优化提出的BCR提取法。Tessier法将重金属分为5种化学形态:可交换态(吸附在腐殖质和黏土矿物上,对环境变化敏感,易迁移转化,能反映人类活动对环境的影响及生物潜在毒性);碳酸盐结合态(与pH值关系密切,pH升高更易形成);铁锰氧化物结合态(由活性铁锰氧化物吸附或共沉淀形成,水体氧化还原电位高时利于形成);有机态(土壤中有有机物质与

重金属络合而成);残渣态(存在于土壤原生矿物和次生矿物中,稳定性高,不易释放,可在沉积物中长期稳定存在)。Tessier法在一定程度上模拟可能面临的环境条件变化。BCR法将重金属形态分为4种化学形态:残渣态、酸溶态(包括可交换态)、可还原态和可氧化态^[10]。

也有许多研究人员使用不同的提取剂、优化操作流程,在不同学科上对化学形态进行不同的分类。Maiz等^[11]依据土壤中重金属的可利用性,将形态划分为三类:流动态,可流动态(包含络合态、吸附态以及碳酸盐结合态)和残留态。周笑怡等^[12]按照是否可以被生物利用为依据,简化了Tessier法的操作步骤,将重金属形态区分为生物易利用态、生物可利用态、生物不可利用态。而Shuman^[13]认为交换态包含水溶态和可交换态,将铁锰氧化物拆分为铁氧化物和锰氧化物,又在结构层面上区分了结晶态和无定形态。Gambrell^[14]认为在湿地中,重金属分为7种地球化学形态:水溶态、易交换态、无机化合物沉淀态、大分子腐殖质结合态、氢氧化物沉淀吸收态或吸附态、硫化物沉淀态和残渣态。邢宁等^[15]为区分重金属所赋存的矿物相,将重金属化学形态分为7种形态。

目前形态分析方法被广泛应用于土壤、海洋和湖泊沉积物、污泥、污水处理厂、人造地面等领域。Tessier法的适用范围广、代表性强,而BCR法的重复性好,精密度高,这两种形态分类方法被广泛使用,为评估重金属对环境的潜在污染风险提供了方法。综合来看,这些不同学科的分类方法丰富了对铬化学形态的认识,有的侧重于环境条件影响下的形态变化及生态毒性,有的聚焦于生物可利用性,有的着眼于矿物相赋存等,为全面了解铬在不同环境及体系中的行为和影响提供了多维度视角,有助于更精准地评估铬污染风险以及针对性地采取治理措施。但在实际应用中,需根据具体研究目的和场景选择合适的分类方法,且不同方法之间也存在一定的局限性和不适用情况,如Tessier法在铬污染土壤修复效果评价方面的不适用性,这也提示了后续研究需进一步探索和完善更具针对性和普适性的分类方法^[16-18]。

1.2 土壤中的铬

土壤中的铬通常大部分以残渣态形式存在,其次为有机结合态、碳酸盐结合态、交换态和铁锰氧化物。铬、有机质和铁锰矿物之间的相互作用在土壤中铬循环中起重要作用。土壤中铬的来源分为地质

来源和人为来源。图1描述了土壤中铬的来源和形态转化^[19-20]。Cr(VI)被土壤中Fe(II),微生物(如芽孢杆菌、希瓦氏菌、伯克霍尔德菌)和有机碳(如腐植酸和富里酸)还原成Cr(III),而新生成的Cr(III)与Fe(III)、Al(III)形成共沉淀,未沉淀的Cr(III)又被氧气、锰氧化物等电子受体氧化,促进铬在土壤中的循环。在微生物的参与下,可交换态铬转化为铁锰氧化物态铬和有机质态铬,交换态铬和碳酸盐结合态铬相互转化,从而降低了铬的环境风险^[21-23]。铬在土壤中主要以静电吸附、形成沉淀、与有机质螯合三种方式吸附。Cr(III)易形成氢氧化铬沉淀,由于Cr(III)在Fe(III)氢氧化物和Cr(III)-Fe(III)氧化物中具有相同电荷和相似的离子半径,因此Cr(III)很容易取代Fe(III),或与Fe(III)、Al(III)共沉淀,吸附在铁氢氧化物表面^[24-25]。其中 δ -二氧化锰在土壤表层中尤为显著。锰氧化物氧化Cr(III)的过程包括三个步骤:①Cr(III)在 δ -二氧化锰表面的吸附;②吸附的Cr(III)被氧化为Cr(VI);③Cr(VI)在 δ -二氧化锰/液界面上释放或再吸附。铁铝氧化物与 δ -二氧化锰混合和包覆会覆盖其活性位点,从而抑制Cr(III)的氧化^[26-27]。

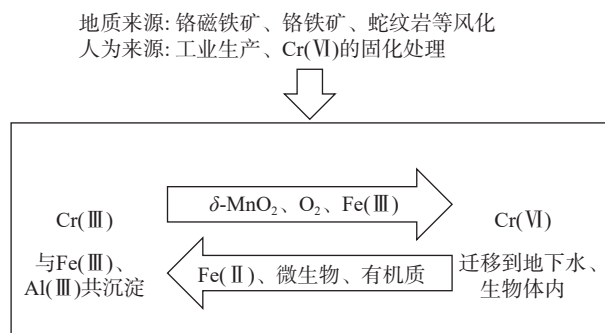


图1 土壤中铬的来源及形态转化

Fig. 1 Sources and speciation transformation of chromium in soils.

在溶解氧化过程中,铬的形态主要由pH控制。当 $\text{pH} > 6.0$ 时,由于氢氧化铬的溶解度较低,主要以结晶三水合氢氧化铬、无定形氢氧化铬和 $\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}(\text{OH})_3$ 的形态存在,且三者含量依次减少,Cr(III)的氧化在溶解时被锰氧化物阻止。 $\text{pH} < 6.0$ 时,Cr(III)主要以 Cr^{3+} 和 $[\text{CrOH}]^{2+}$ 阳离子形式存在,吸附在锰氧化物上溶解的Cr(III)在溶解氧化过程中起主导作用^[28-29]。

土壤中铬含量随季节变换呈周期性变化,主要源于土壤酸碱性的季节性变化。而Cr(VI)和Cr(III)

之间的相互转化主要受pH影响。在较低的pH值下,可交换态铬含量显著增加,交换态铬的转化受传质和化学过程(如水解、离子缔合)的控制^[30-31]。随着土壤pH值升高,土壤中水合氧化物、黏土矿物和有机质表面的负电荷含量变多,从而增强对Cr(III)的吸附能力和有机质-金属络合物的稳定性,使交换态铬比例减少,有利于碳酸盐的形成^[32]。高酸度有利于生物炭对Cr(VI)的吸附和还原,富铁矿物进一步增强了Cr(VI)还原的电子传递过程。Zhang等^[33]发现在酸性条件下Cr(VI)通过均晶取代的方式固定。Saren等^[34]探究了土壤-水系统在pH介于2.0~6.25的范围内,铬酸氢根是土壤溶液中铬的主要存在形式。当pH达到6.25时,铬酸根和铬酸氢根在总溶解铬中各占一半的比例。随着pH从6.25上升至8.0,系统中主要是铬酸根,铬酸根的浓度在pH 8.0时达到峰值。

此外,土壤中的铬可能会通过纵向迁移进入地下水中造成污染。地下水中Cr(VI)来源于两方面:一是土壤中以可溶性络合阴离子的Cr(VI),随着降雨的淋滤作用从土壤中淋出迁移至地下水中;二是地下水含有的Cr(III)被氧化为Cr(VI),该过程对整个生态系统构成潜在危害^[35]。

1.3 水-沉积物体系中的铬

在水-沉积物体系中,铬的形态变化是一个复杂的环境化学过程,涉及多种物理、化学和生物作用以及pH值、氧化还原条件、有机质含量、微生物活动、沉积物中的金属离子以及环境扰动等多种因素的影响。Cr(VI)通过吸附、沉淀、还原等过程转化为Cr(III),也可以通过氧化、溶解等过程将Cr(III)转化为Cr(VI)。

沉积物中的铬主要是自然来源。沉积物中Cr(III)主要以氧化铬的形式存在,少部分Cr(III)以自由离子形式存在,环境条件发生改变时,沉积物可释放总铬,有向自由离子活化释放趋势,进而加大了铬的释放。六价铬Cr(VI)在地下水中的迁移在很大程度上受吸附和解吸过程的影响。不可逆的化学吸附是Cr(VI)吸附到沉积物样品上的主要机理。粒度和黏土矿物质含量是吸附能力的控制因素。黏土矿物含量高的细颗粒沉积物,具有最高的Cr(VI)吸附能力^[36]。铬在沉积物中以可交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态和有机结合态为主,残渣态含量较低^[37-38]。在时间尺度上,铬明显倾向于从水相向沉积物迁移,但当水体的物理化学等条件发生改变时,沉积物中的铬又容易释放出来,造成二次污染^[39]。

沉积物中铬的形态存在相当大的季节性变化。曲良等^[40]对北部湾铁山港附近海域水体和沉积物中的铬研究发现,在春季沉积物中铬含量平均值为31.057 $\mu\text{g/g}$,在秋季平均值为44.596 $\mu\text{g/g}$ 。随着四季温度的变换,铬的释放随水温升高而增加,残渣态铬转化为有机结合态铬;沉积物中铬的释放随pH值的升高而降低,有机结合态铬又转化为残渣态铬。沉积物对Cr(VI)的还原能力较弱。与土壤中不同的是,在中性或碱性沉积物中Cr(VI)被还原为Cr(III)能力主要取决于沉积物中亚铁离子含量,而不是含铁矿物含量。可溶性有机质(DOM)与Cr(VI)发生氧化还原过程时,DOM中的酚羟基和氨基逐渐氧化形成醛和羧基等^[41]。Bhattacharya等^[42]在研究受铬污染的含水层时发现,溶解铬主要以铬酸根自由离子存在,也有少量Cr(VI)以胶体形式存在,吸附在重晶石、方解石、白云石、萤石、石膏或菱镁矿等不含铬相上,可能控制地下水中Cr(VI)的迁移。

2 铬的形态分析技术

铬的分析检测流程涵盖样品采集、前处理及检测分析三个关键环节。在实际的形态分析中,铬的价态备受关注,分为三价铬、六价铬及总铬三类。依据现行《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987),六价铬的最低检测限为0.004mg/L。铬形态分析的难点主要集中在样品前处理、形态分离以及检测的灵敏度与准确性方面。在样品前处理阶段,铬的价态易受温度、pH值、光照和储存时间等因素影响而发生变化,从而影响分析结果的准确性。此外,由于Cr(III)和Cr(VI)的化学性质差异显著,传统分离方法难以实现两者的有效分离。同时,Cr(III)和Cr(VI)的检测灵敏度和准确性亦是挑战所在,尤其是对于低浓度样品,需避免样品基质的干扰,以确保数据的可靠性。因此,提升传统分析技术的检测灵敏度及分离效率,已成为当前研究的重要方向。

2.1 传统分析技术

在样品前处理方面,对于土壤,实验室通常使用一种或多种试剂通过化学浸提法来提取铬。由于水环境中的铬浓度较低,因此,对于环境中的水样需通过固相萃取和液相萃取来进行预富集和分离。

传统的Cr(VI)、Cr(III)和总铬浓度测定一般采用比色法、质谱法、光谱法等,也可以选取合适的流动相通过离子色谱法同时测定Cr(III)和Cr(VI)。随着新材料的开发和新原理的探索,近年来关于铬检

测方法的优化不断涌现。例如,王琳琳等^[43]开发了无需添加显色剂,使用计波长扫描模式直接测定水中Cr(VI)的方法,在0.0~40.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与吸光度呈良好的线性关系,方法检出限为0.08 $\mu\text{g/mL}$,测定结果的相对标准偏差(RSD)为0.14%,加标回收率为101.0%~102.0%,大大提高了检测效率。Muhammed等^[44]和Zhai等^[45]均开发了微流控纸基分析装置(Microfluidic Paper-Based Analytical Devices, μ -PADs),该装置可以同时测定Cr(VI)和Cr(III)含量,方法检出限分别为0.008 $\mu\text{g/mL}$ 和0.07 $\mu\text{g/mL}$,检测的线性动态范围为0.02~100mg/L和0.01~60mg/L,满足日常检测需要。Guo等^[6]和Khoshmaram等^[46]则利用1,5-二苯基卡巴腓与Cr(VI)的显色反应,使用便携式RGB颜色传感器进行测定,检测限为0.9 $\mu\text{g/L}$,对100 $\mu\text{g/L}$ Cr(VI)的5次重复测定的相对标准偏差为3.2%,建立了小尺寸、低成本、易携带的土壤中Cr(VI)的快速评估方法。这些新方法大大缩减了繁琐的操作流程,应进一步推广优化并建立相应标准方法。

一些新材料的开发与应用,为测定铬的化学形态提供了更多的便利。例如,Ahmed等^[47]利用四乙烯喷胺(TEPA)改性的氧化石墨烯(GO),通过能量色散X射线荧光光谱(EDXRF)和全反射X射线荧光光谱(TXRF)技术,实现了对Cr(VI)离子的高效吸附和测定。Long等^[48]合成了一种新型Fe掺杂绿色荧光碳点(G-CDs),提高了对Cr(VI)的量子产率和传感性能,并成功应用于水样中Cr(VI)的检测。该方法的线性范围为0.013~5.2 $\mu\text{g/mL}$,用于测定水样中的Cr(VI)得到了证明,回收率为98.8%~100.1%,相对标准偏差在3.0%以内。Guan等^[5]合成了一种新型菲[9,10-d]咪唑衍生共轭聚合物(PIPF),将其应用于荧光传感器中,PIPF方法对Cr(III)表现出高灵敏度和良好的选择性,其检测限为0.0038 $\mu\text{g/mL}$,线性范围为0.156~0.468 $\mu\text{g/mL}$,显示出测定环境样品中Cr(III)的潜在荧光应用。Shah等^[49]开发的RhB-Zn-MOF材料,可作为在Cr(III)等金属离子存在下选择性传感Cr(VI)的有效探针。Zeng等^[6]开发了含柠檬酸涂层和自组装铜卟啉纳米颗粒(纳米CuTPyP)的荧光传感器,对Cr(VI)浓度表现出良好的线性响应,对Cr(III)也显示出高选择性。Li等^[50]开发了含蜂窝状结构和嵌入的金纳米颗粒的新型微针传感器,可以稳定、灵敏地测定海水中Cr(VI),线性范围为0.026~15.6 $\mu\text{g/mL}$,检测限为0.0078mg/L。Boruah等^[51]开发了一种含Fe₃O₄

量子点 (QDs) 的新型复合材料, 将其应用在聚多巴胺功能化石墨烯上, 对 Cr(VI) 离子具有高亲和力, 可应用于荧光反射和纳米酶传感平台, 用于检测水中 Cr(VI), 检出限可达 0.936 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。这些材料都大大提高了对不同价态铬检测的灵敏度, 实现批量应用还有待探索。

2.2 新型分析技术

薄膜扩散梯度技术 (Diffusive Gradients in Thin-Films, DGT), 是近年来研究铬的化学形态和生物有效性常用的被动采样技术。DGT 通过对目标物在扩散膜的梯度扩散及其缓冲动力学过程的研究, 获得目标物在环境介质中的化学形态含量与空间分布、离子态-络合态结合动力学, 以及固-液之间交换动力学的信息^[52]。诸多研究将 DGT 用于土壤、水体、沉积物等多种环境介质中测定铬的化学形态, 模拟植物吸收金属过程, 解释和预测铬生物有效性^[53]。DGT 具有简便、原位和定量化测定环境中金属和非金属元素浓度等优点, 同时本身还具有预浓缩功能和多元素同时测量、形态分析和高分辨率测量等特点。近年来, 许多学者为更好地测定铬的形态, 对吸附膜材料开展了创新性研究。潘岳^[54]和 Vogel 等^[55]将 N-甲基-D-葡糖胺树脂掺入 DGT 吸附膜中, 用于测定 Cr(VI); Gao 等^[56]、Fan 等^[57]和 Gao 等^[58]均使用氧化锆水凝胶作为吸附膜的 DGT, 用来测定 Cr(VI) 和 Cr(III); Chen 等^[59]制备了 4 种吸附膜, 分别是锌-铝水凝胶 (ZnAl-LDH)、乙二胺四乙酸锌-铝凝胶 (ZnAl-EDTALDHs)、聚谷氨酸和聚谷氨酸-海藻酸钠树脂 (SA-PGA), 用这 4 种吸附膜同时测量 Cr、Ni、Cu、Cd 和 Pb, 其中聚谷氨酸-海藻酸钠树脂表现出最佳的吸附性能。此外, 还有一些学者将溶液作为结合相 (吸附膜) 对铬形态进行研究。如 Chen 等^[60]采用 2mL 0.05mol/L 聚季铵盐 (PQAS) 溶液作为 DGT 装置 (PQAS-DGT) 的结合相, 原位分离富集水中 Cr(VI), 并与二苯碳酰二肼分光光度法 (DPC 法) 相结合测定水中痕量 Cr(VI), 可显著降低 DGT-DPC 法的检测限, 减少共存离子对 Cr(VI) 测定的干扰, 提高灵敏度; Guo 等^[61]以聚天冬氨酸钠溶液作为 DGT 装置 (PASP-DGT) 的结合相, 测定自来水中 Cr(III)。这些优化的 DGT 方法为原位收集铬形态提供了有效途径。

X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 近年来因其非破坏性、高灵敏度和能够提供结构信息而广泛应用于铬形态分析。XAFS 包括 X 射线近边吸收精细结构 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)

两部分, XANES 可以用来确定铬的氧化态和配位环境, EXAFS 则可以用来分析铬的配位结构, 包括配位原子的种类、数量及其与铬原子的距离。XAFS 技术在铬形态分析中的应用包括但不限于: ①区分和定量铬的不同氧化态; ②确定铬的配位环境, 包括配位原子的类型和数量; ③研究铬在不同环境条件下 (如土壤、水体和生物体系) 的化学形态变化; ④评估铬的生物可利用性和毒性^[62-64]。

3 铬的生物有效性

传统上, 重金属的环境质量标准和风险评估主要基于金属总量, 忽视了环境因素对生物有效性及毒性的影响。然而, 生物有效性才是理解和评价污染环境风险的关键与核心^[65]。重金属在环境中的生物可利用性在很大程度上取决于其存在形态, 其次取决于含量高低。对于污染物, 生物有效性是指实验测得的环境基质中污染物生物有效态量与总量的比值。2008 年, 国际标准化组织 (ISO) 将生物有效性定义为三个步骤: ①环境有效性或生物可给性, 描述污染物的潜在可给性; ②环境生物有效性, 即污染物的跨膜吸收; ③毒物生物有效性, 即污染物在生物体内靶点产生的不良效应和富集^[66]。

针对铬的生物有效性, 这里主要讨论其毒物生物有效性。Cr(III) 和 Cr(VI) 的毒性不仅与其价态有关, 还受生物受体和环境因子 (如土壤 pH、有机碳含量、阳离子交换量及黏土含量) 的影响。这些因素的综合作用决定了铬的生物有效性和毒性, 进而影响铬对生态系统和人类健康的潜在风险。深入理解这些关系, 对于准确评估铬污染的生态风险和制定治理策略具有重要意义。在生物毒性方面, Cr(VI) 在细胞水平上会引发 DNA 损伤、细胞结构改变等毒性效应, 在植物体内可通过影响抗氧化酶活性减缓生长, 在动物体内具有神经毒性和遗传毒性。在铬生物有效性的评价方法与评估技术方面, 物理化学法中的化学形态分析法可详细解析铬在环境中的存在形态。生物学评价法中的基因测序技术和机器学习技术等, 可深入探究铬的生物毒性和生态风险, 如基因测序技术可揭示铬耐受性细菌的分子机制, 机器学习技术可提高铬污染预测的准确性。

3.1 铬的生物毒性

Cr(III) 和 Cr(VI) 在毒性方面存在显著差异。环境中 Cr(VI) 通常以水溶性形式存在, 较 Cr(III) 更易穿透细胞膜。Cr(VI) 的毒性比 Cr(III) 高出 100 倍。Cr(III) 是人体必需的微量元素, 参与蛋白质、糖类和

核酸的合成代谢, 促成血红蛋白的合成, 对降低血糖也大有作用^[67]。而 Cr(VI) 是一种强致癌物, 以铬酸盐或重铬酸盐阴离子形式存在, 其毒性大且易被人体吸收并在体内蓄积, 通过食物链进行累积放大且难降解, 长期暴露于 Cr(VI) 还可能会破坏 DNA 和染色体等遗传物质, 导致呼吸系统疾病, 严重损害肾功能, 甚至诱发肺癌等严重健康问题^[68]。

3.1.1 铬在细胞水平上的毒性

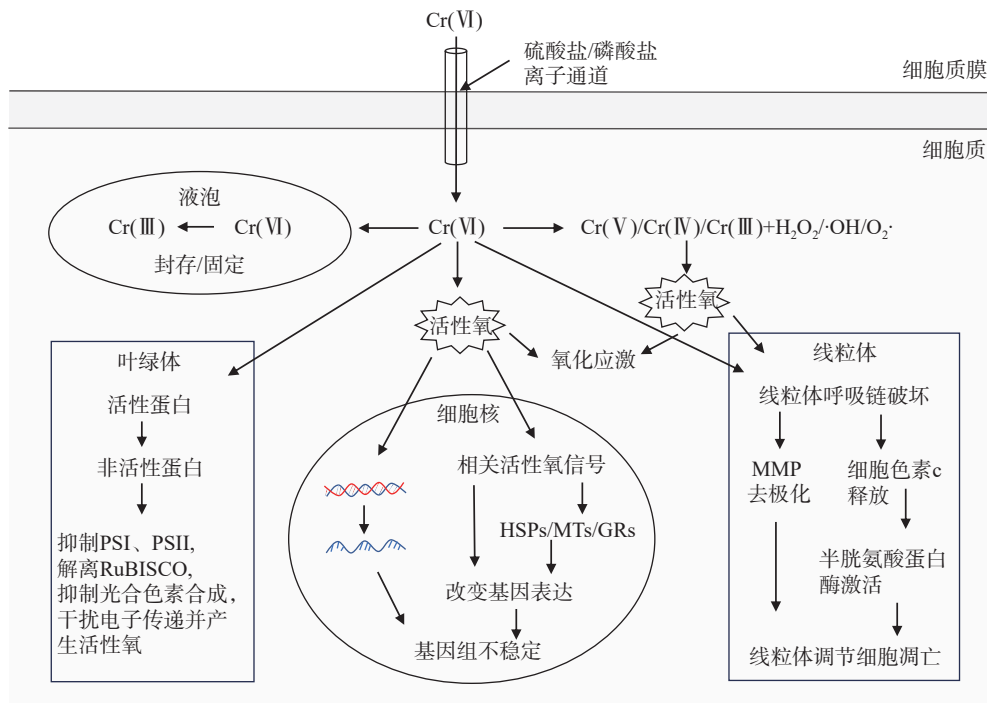
细胞层面上, Cr(VI) 的细胞效应通常是非特异性的。铬通过细胞膜上转运代谢必需金属的蛋白载体进行吸收, 铬的毒性与其还原过程中产生的活性氧 (ROS) 密切相关。活性氧可引起细胞大分子 (如蛋白质、脂质和 DNA) 的氧化, 从而改变功能。Cr(VI) 会引发 DNA 加合物形成, 造成 DNA 损伤^[69]。Cr(VI) 对肿瘤 (MCF-7、HeLa、Hep2 和 Caco-2) 和非肿瘤 (HEK293) 细胞系均具有细胞毒性^[70]。细胞 Cr(VI) 中毒会导致细胞粗内质网扩张、线粒体膜和核膜改变、核分裂形成和细胞质空泡化。铬中毒还会导致免疫系统失调, IL-8、IL-4、IgM、淋巴细胞和白细胞等的表达发生变化^[71]。Cr(VI) 暴露会导致核糖体 DNA (rDNA) 复制数的扩增, 从而致癌^[72]。

3.1.2 铬在植物体内的毒性

在植物体内, Cr(VI) 可以通过影响抗氧化酶的活性来减缓生长^[73]。Bouhadi 等^[74]以蚕豆为研究对象发现 Cr(VI) 暴露会阻塞电子传递, 使叶绿体降解, 从而使光合机制受损。Cr(VI) 在时间序列上通过降低叶绿素含量、光系统活性并影响类囊体等结构组分, 显著抑制了谷子幼苗的光合作用过程。铬的宏观和纳米颗粒都会破坏细胞的新陈代谢, 抑制植物的细胞分裂、萌发生长和光合作用^[75]。Kumari 等^[76]发现纳米铬或纳米氧化铬比大颗粒具有更高的生物毒性, 随着剂量增加, 植物的发芽率、根长和芽长均呈下降趋势。有的植物对铬的耐受力较强, 例如油桐幼苗可以正常生长在铬浓度为 50mg/kg 的土壤中, 当土壤铬浓度为 100mg/kg 时, 油桐的净光合速率、气孔导度、蒸腾速率、胞间 CO₂ 浓度显著降低。土壤 Cr(VI) 浓度过高, 也会使小麦的生长代谢等功能受损^[77]。图 2 对铬在植物细胞内的运转和毒性进行了整合^[78]。

3.1.3 铬在动物体内的毒性

在动物体内, Cr(VI) 具有神经毒性和遗传毒性。Yan 等^[79]以斑马鱼为研究对象注射 1mg/L Cr(III)



PSI、PSII: 二者为光合作用中的两个光系统, 是生物光能转换的重要场所, 决定光合作用的效率; RuBISCO: 一种光合作用里植物光呼吸中不可缺少的加氧酶, 全称为核酮糖-1, 5-二磷酸羧化酶; MMP: 线粒体膜电位, 在电子传递链合成 ATP 时维持合成所需氢离子电势的基本组成部分, 是维持线粒体健康的重要因素; 细胞色素 c: 一种位于线粒体内膜的蛋白质, 具有调控细胞能量代谢和凋亡两种功能。

图2 铬在植物细胞内作用的假设模型

Fig. 2 A hypothetical model of the role of Cr in plant cells.

和 1mg/L Cr(VI), 7 天后铬暴露组游泳距离和运动行为降低, 乙酰胆碱酯酶活性降低, 总胆固醇水平降低, 表明铬暴露可能会干扰胆固醇代谢, 包括初级胆汁酸和微生物群相关的次级胆汁酸代谢, 证实了铬的神经毒性。García-Rodríguez 等^[80] 对小鼠实验研究表明 Cr(III) 的加入 (硫酸铬钾和氯化铬) 未引起明显的基因毒性损伤, Cr(VI) 的加入 (氧化铬、重铬酸钾、重铬酸钠和铬酸钾) 对小鼠基因产生不同程度的遗传毒性, 其中氧化铬毒性最强, 且对雄性小鼠的影响更大, 证实了 Cr(VI) 的遗传毒性。

生物富集现象在水生生态系统中也观察到, 铬在生物体与沉积物间的积累能力不同。

Balamanikandan 等^[81] 研究了受污染环境中的罗非鱼, 发现其体内铬含量在肝脏部位最高, 其次是骨骼、鳃和肌肉。近几年来还有许多研究者通过动物实验对铬的毒性进行研究。表 1 总结了部分相关生物实验, 其中微生物如轮虫在环境监测和生态毒理研究中被普遍采用; 昆虫如隆线蚤、桑蚕被广泛用作测试; 陆生动物实验对象一般为小鼠和鸡; 水生动物如攀鲈鱼、斑马鱼因适应性强, 易饲养, 养殖方便、繁殖周期短, 多用于生命科学研究。

总的来说, Cr(VI) 由于其高毒性, 对环境和人体健康构成了较大威胁, 因此在环境管理和污染控制中需要特别关注。Cr(III) 虽然毒性较低, 但在特定条

表 1 铬毒性研究的生物实验

Table 1 Biological experiments for chromium toxicity studies.

研究对象类型	研究对象	研究地点	铬化学形态含量	生物毒性	参考文献
微生物	轮虫 <i>Lecane papuana</i>	墨西哥阿瓜斯卡连特斯州	48 小时 LC ₅₀ : Cr(III) 为 0.177mg/L; Cr(VI) 为 2.613mg/L	Cr(VI) 对 <i>Lecane papuana</i> 的内在生长率没有显著影响, 但 Cr(III) 在 0.0885mg/L (其 LC ₅₀ 值的 0.5 倍) 浓度下会显著影响其内在生长率	[82]
昆虫	隆线蚤 <i>Daphnia carinata</i>	未提及	Cr(VI) 24 小时 LC ₅₀ 为 0.66mg/L; Cr(VI) 48 小时 LC ₅₀ 为 0.39mg/L	Cr(VI) 影响水蚤的存活、生长和繁殖具有毒性影响	[83]
昆虫	桑蚕 <i>Bombyx mori</i>	未提及	Cr(VI) 12g/kg; Cr(VI) 24g/kg	适度的铬暴露 (12g/kg) 会刺激家蚕的基因表达, 而高浓度铬 (24g/kg) 则会导致家蚕的生存应答能力下降, 可引起氧化应激, 导致细胞损伤和 DNA 损伤, 可干扰细胞内金属离子平衡, 影响酶活性和细胞功能、引起炎症反应和细胞凋亡, 导致肺、肝和肾等器官损害	[84]
陆生动物细胞	小鼠精原干细胞/祖细胞	西北农林科技大学	10μmol/L Cr(VI)	Cr(VI) 暴露会引起小鼠精原干细胞/祖细胞中活性氧 (ROS) 积累, 激活 HIF1α-BNIP3 通路, 同时降低 m6A 修饰水平, 从而诱导线粒体自噬	[85]
动物	小鼠	南昌大学	50mg/L Cr(VI) 溶液	Cr(VI) 通过细胞膜上的非特异性阴离子通道进入细胞后, 被还原为 Cr(III), 产生活性氧, 引发细胞毒性; Cr(VI) 还原时与 DNA 形成加合物, 引起 DNA 损伤; 长期 Cr(VI) 暴露导致小鼠肠道微生物群失调, 以及肝脏和肾脏的氧化应激增加	[86]
陆生动物	雄性肉鸡	未提及	K ₂ Cr ₂ O ₇ 22.14mg/kg	Cr(VI) 可引起氧化应激损害, 导致神经毒性, 且在雄性肉鸡的大脑和血清中呈现时间依赖性的累积效应, 补充硒 (Se) 可以降低 Cr(VI) 在大脑和血清中的累积。适当补充 Se 可能发挥保护作用, 减轻 Cr(VI) 的毒性	[87]
水生动物	攀鲈鱼 <i>Anabas testudineus</i>	NIASM Fish Wet Laboratory (NIASM 鱼湿研究室)	Cr(VI) 96 小时 LC ₅₀ 为 55.02mg/L; Cr(VI) 与低 pH(6.5) LC ₅₀ 为 48.19mg/L; Cr(VI) 与低 pH(6.5) 和高温 (34℃) LC ₅₀ 为 47.61mg/L	慢性暴露于低剂量 Cr(VI)、低 pH 和高温 (LC ₅₀ 的 1/10 和 1/20) 会显著影响鱼类的细胞代谢, 使血糖、天冬氨酸氨基转移酶、丙氨酸氨基转移酶 (、苹果酸脱氢酶、乳酸脱氢酶、ATPase 等指标发生显著变化, 慢性暴露于低剂量 Cr(VI)、低 pH 和高温会对鱼类的应激生物标志物、细胞代谢和耐热耐受性产生显著影响, 表明这些环境因子的协同作用会加剧 Cr(VI) 的毒性效应	[88]
水生动物	斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	未提及	0、50、100、200μmol/L Cr(VI)	Cr(VI) 暴露影响斑马鱼的性腺发育和血清激素, 且诱导斑马鱼脑损伤、乙酰胆碱酯酶活性和异常行为。Cr(VI) 暴露诱导幼虫后代的自发运动、心率和畸形率异常	[89]

注: LC₅₀ 值是指在特定时间内, 能够导致一半的测试生物 (通常是动物) 死亡的浓度。

件下也可能对生态系统产生不利影响,故对铬的污染控制和生态风险评估,需要综合考虑其不同价态的特性和环境行为。

3.2 铬生物有效性的评价方法与评估技术

近年来,人们对如何评价土壤重金属的生物有效性提出了许多不同的方法,主要分为物理化学法和生物学评价法两类。物理化学法有总量法、实验模拟法、环境地球化学法、化学形态分析法、体外消化法等;生物学评价法则包括微生物指示法、植物检测法、动物指示法等。其中总量法、化学形态分析法、植物检测法是三种应用较为广泛的重金属生物有效性评价方法。在健康风险评估方面,通常采用暴露评估和毒性评估相结合的方法。暴露评估包括铬的环境浓度、接触途径和接触频率等因素,而毒性评估则依据铬的剂量-反应关系,评价指标包括但不限于铬的日摄入量、非致癌风险指标和致癌风险指标等^[90-91]。

基因测序技术和基因/蛋白质组学技术在铬生物有效性研究中的应用也越来越多。全基因组测序技术使人们能够深入理解铬耐受性细菌的分子机制,这对于揭示铬污染的环境修复机制至关重要,在研究铬的生物有效性方面发挥着关键作用^[92]。这些技术不仅帮助人们理解铬暴露下生物体的分子响应机制,包括基因表达的变化和蛋白质活性的改变,而且还能够揭示铬如何影响生物体内部的生理和代谢过程。例如,对铬耐受菌如 *Shewanella putrefaciens* 4H 的代谢相关基因的研究,通过基因测序技术得以深入,这有助于人们加深对铬耐受性机制的理解,并可能对铬污染环境修复领域产生重要影响^[93]。此外,已有研究利用转录组测序技术探究了太平洋白虾、家蚕、土壤细菌对铬暴露的分子机制。这些研究鉴定了与铬相关的蛋白质消化和吸收、化学致癌作用、ABC 转运蛋白、细胞凋亡等关键基因,进一步揭示了铬的脱毒机制^[94-95]。基因测序技术的应用不仅有助于人们理解铬胁迫下生物体的分子响应机制,为铬污染的生物修复提供理论基础,而且还能够通过分析铬暴露下生物体的基因表达变化,更准确地评估铬的生态风险,从而为铬污染的环境风险评估、生态修复和健康风险管理提供更全面、更精确的解决方案。

机器学习技术在评估和预测重金属生物有效性

方面展现出巨大潜力,尤其在土壤重金属污染研究领域。通过比较不同机器学习模型在区域土壤重金属空间预测的精度,研究者能够选择最合适的模型来预测土壤中的重金属含量。例如, Sun 等^[96]利用光谱数据和土壤环境因素构建了可解释模型,成功提高了铬污染预测的准确性,这不仅提升了模型的可解释性,也增强了其实际应用的潜力。Banerjee 等^[97]通过随机森林模型揭示了土壤胁迫源(如碱度和 PHE)与微生物活动(包括土壤酶活性、微生物呼吸和生物量碳)之间的负相关关系,这对于理解铬污染对土壤微生物生态的影响至关重要。机器学习等先进算法的引入,将提高铬污染风险评估的准确性和效率,为环境管理决策提供科学支持。

4 结语与展望

随着环境科学的不断发展,对铬污染的研究也在不断深化。新型材料和传感器技术的开发,预计将提升铬污染监测和检测的能力,有望为铬污染的环境风险评估、生态修复和健康风险管理提供更全面、更精确的解决方案。尽管如此,铬的研究在以下方向仍需进一步深入探讨。

(1) 铬在自然环境中的形态变化受多种因素影响,包括土壤和水-沉积物体系的理化性质。未来研究应进一步探索铬在不同环境介质中的赋存形态和价态转化机制,特别是在水-沉积物界面和生物与非生物界面的交互作用。这将有助于揭示铬在自然环境中的迁移和转化规律,为准确评估其环境风险提供科学依据。

(2) 铬的形态分析技术不断发展,从传统方法到新型传感器技术,检测限和选择性都有显著提高。然而,现有方法仍存在局限性,如操作复杂、成本高昂等。未来研究应致力于开发更加简便、快速、低成本的检测技术,同时建立标准化的检测方法,以满足实际环境监测的需求。

(3) 铬的生物有效性是评估其环境风险的关键指标,未来研究应在结合基因测序技术和机器学习等先进方法的基础上,加强铬生态风险评估,收集更多环境数据,以支持科学的环境管理和决策。此外,深入研究铬的靶向毒性机制和混合毒性效应,将为铬污染的生物修复提供理论基础,以达成环境保护和人类健康的双重目标。

Research on Speciation and Bioavailability of Chromium in Environment and Analysis Techniques: A Review

SUN Xinyuan, ZHAO Jiujiang*, GUO Yingying

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The chemical speciation of chromium is significantly influenced by environmental factors, which affects the accuracy of chromium speciation analysis.
- (2) Diffusive gradient in thin-film (DGT) and X-ray absorption fine structure (XAFS) techniques have improved the sensitivity and accuracy of chromium speciation analysis and promoted the development of chromium speciation methods.
- (3) Gene sequencing and machine learning technologies have contributed to the research on the bioavailability of chromium.

ABSTRACT: Chromium (Cr) pollution has become a globally-concerned environmental issue, seriously threatening ecosystems and human health. In the natural environment, chromium mainly exists in the forms of trivalent Cr(III) and hexavalent Cr(VI), and its speciation transformation is affected by environmental physicochemical properties such as humidity, pH, redox potential, and microorganisms. The research progress on chromium speciation analysis and bioavailability in the natural environment in the past five years is reviewed, focusing on the valence and speciation changes of chromium, chromium speciation analysis techniques, chromium bioavailability, and its evaluation methods. There are various classification methods for chromium chemical forms in different disciplines, such as the Tessier method and the BCR method. These methods enhance the understanding of chromium from different perspectives and provide a basis for assessing chromium pollution risks and remediation. However, the practical application needs to be selected according to the purpose and scenario. Furthermore, advanced detection methods such as diffusive gradient in thin-films (DGT), X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS), machine learning, and gene sequencing are summarized, which are based on a deeper understanding of the factors affecting Cr valence. Novel materials, such as graphene oxide, are introduced for their application in sensors. These new methods and materials have significantly improved the selectivity and sensitivity for the detection of Cr(III) and Cr(VI), achieving detection limits of $0.073\mu\text{mol/L}$ and $0.36\mu\text{mol/L}$, respectively. Such advancements facilitate a better understanding of the bioavailability of Cr. Future research should focus on the migration mechanisms of chromium in different environmental media and their target toxicity mechanisms, and develop more convenient, rapid, and cost-effective detection technologies to meet the demands of environmental monitoring. These efforts will provide more comprehensive and precise solutions for chromium pollution environmental risk assessment, ecological restoration, and health risk management.

KEY WORDS: chromium; speciation analysis; bioavailability; toxicity; diffusive gradient in thin-films technology; X-ray absorption fine structure spectroscopy

参考文献

- [1] Georgaki M N, Mytigliaki C, Tsokkou S, et al. Leachability of hexavalent chromium from fly ash-marl mixtures in Sarigiol Basin, western Macedonia, Greece: Environmental hazard and potential human health risk[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2024, 46(5): 161.
- [2] Li M Y, Zhou J Y, Cheng Z W, et al. Pollution levels and probability risk assessment of potential toxic elements in soil of Pb-Zn smelting areas[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2024, 46(5): 165.

- [3] Jiwarungrueangkul T, Sompongchaiyakul P, Tipmanee D, et al. Equilibrium partitioning approach for metal toxicity assessment in tropical estuarine sediment of Bandon Bay, Thailand[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 203: 116418.
- [4] 徐腾, 曹凉媚, 肖虹. 三块制革场地土壤铬污染的健康风险评估研究[J]. *中国皮革*, 2025, 54(1): 22–29
Xu T, Cao L M, Xiao H. Health risk assessment of soil chromium contamination in three tannery sites[J]. *China Leather*, 2025, 54(1): 22–29.
- [5] Guan M Y, Li H, Tu M, et al. A novel fluorescent “Off-On” probe based on phenanthro[9,10-d]imidazole conjugated polymers (PIPF) for Cr³⁺ detection with high selectivity and sensitivity[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 311: 123988.
- [6] Zeng J Y, Zhang T, Liang G Y, et al. A “turn off-on” fluorescent sensor for detection of Cr(VI) based on upconversion nanoparticles and nanoporphyrin[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 311: 124002.
- [7] Khan A, Khan M S, Shafique M A, et al. Assessment of potentially toxic and mineral elements in paddy soils and their uptake by rice (*Oryza sativa* L.) with associated health hazards in District Malakand, Pakistan[J]. *Heliyon*, 2024, 10(7): e28043.
- [8] 张照志, 潘昭帅, 车东, 等. 中国铬矿资源特征及2021—2035年铬供需形势分析[J]. *中国地质*, 2024, 51(4): 1191–1209.
Zhang Z Z, Pan Z S, Che D. et al. Chromite ore resources characteristic and analysis of supply and demand situation from 2021 to 2035 in China[J]. *Geology in China*, 2024, 51(4): 1191–1209.
- [9] 陈俊茹, 沈亚婷, 刘菲. 土壤中铬价态转化的影响因素与作用机制研究进展[J]. *岩矿测试*, 2025, 44(1): 35–50.
Chen J R, Shen Y T, Liu F. Research progress on influencing factors and mechanisms of chromium valence state transformation in soil[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2025, 44(1): 35–50.
- [10] 郑宇琦, 许春雪, 安子怡, 等. 土壤和沉积物重金属形态分析研究进展[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(9): 1281–1290.
Zheng Y Q, Xu C X, An Z Y, et al. Research progress on speciation analysis of heavy metals in soil and sediment[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(9): 1281–1290.
- [11] Maiz I, Esnaola M V, Millan E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 206(2–3): 107–115.
- [12] 周笑怡, 张辉, 刘淑琴. 煤及其转化产物中重金属形态分布研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 195–199.
Zhou X Y, Zhang H, Liu S Q. Modes of occurrence of heavy metals in coal and its products[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 195–199.
- [13] Shuman L M. Fractionation method for soil microelements[J]. *Soil Science*, 1985, 140(1): 11–22.
- [14] Gambrell R P. Trace and toxic metals in wetlands—A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(5): 883–891.
- [15] 邢宁, 吴平霄, 李媛媛, 等. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(6): 1370–1374.
Xing N, Wu P X, Li Y Y, et al. Analysis of chemical forms and potential mobility ability of heavy metals in tailings from Dabaoshan mine[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(6): 1370–1374.
- [16] Sedigheh S, Sedigheh B L, Hakimeh A, et al. Accumulation and bioavailability of heavy metals (cadmium, chromium, nickel, lead and zinc) in water and sediment samples in the Musa Creek, northwest coasts of the Persian Gulf[J]. *Journal of Marine Science and Technology*, 2021, 29(5): 666–672.
- [17] Osibote A, Oputu O. Fate and partitioning of heavy metals in soils from landfill sites in Cape Town, South Africa: A health risk approach to data interpretation[J]. *Environ Geochem Health*, 2020, 42(1): 283–312.
- [18] 李东, 贺丽洁, 盛培培. Tessier连续提取法用于土壤铬分析的Cr(VI)-Cr(III)转化及适用性[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(7): 2368–2378.
Li D, He L J, Sheng P P. Transformation of Cr(VI)-Cr(III) and application suitability in Tessier sequential extraction of soil chromium[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(7): 2368–2378.
- [19] Zhang H Y, Lu Y, Ouyang Z Z, et al. Mechanistic insights into the detoxification of Cr(VI) and immobilization of Cr and C during the biotransformation of ferrihydrite-polygalacturonic acid-Cr coprecipitates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130726.
- [20] Qin X Q, Guinoiseau D, Ren Z L, et al. Redox control of chromium in the red soils from China evidenced by Cr stable isotopes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133406.

- [21] Wu Q, Wan R H, Li Q N, et al. Transformation of chromium speciation during high hexavalent chromium-contaminated soil remediation by CPS and biostimulation[J]. *Agronomy*, 2022, 12(4): 801.
- [22] Wang Y H, Yang J J, Han H, et al. Differential transformation mechanisms of exotic Cr(VI) in agricultural soils with contrasting physio-chemical and biological properties[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130546.
- [23] Song L J, Xu Y H, Yang J Y. Assessing the impact of lime on chromium migration in soil caused by basic chromium sulfate in tannery[J]. *Environmental Technology*, 2023, 44(10): 1367–1378.
- [24] Liu L C, Sun P, Chen Y Y, et al. Distinct chromium removal mechanisms by iron-modified biochar under varying pH: Role of iron and chromium speciation[J]. *Chemosphere*, 2023, 331: 138786.
- [25] Gattullo C E, Allegretta I, Porfido C, et al. Assessing chromium pollution and natural stabilization processes in agricultural soils by bulk and micro X-ray analyses[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(18): 22967–22979.
- [26] Shi J J, McGill W B, Chen N, et al. Formation and immobilization of Cr(VI) species in long-term tannery waste contaminated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(12): 7226–7235.
- [27] Kong X K, Wang Y Y, Ma L S, et al. Impact of δ -MnO₂ on the chemical speciation and fractionation of Cr(III) in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(30): 45328–45337.
- [28] Papassiopi N, Vaxevanidou K, Christou C, et al. Synthesis, characterization and stability of Cr(III) and Fe(III) hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 490–497.
- [29] Liang J L, Huang X M, Yan J W, et al. A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 774: 145762.
- [30] 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): 2357292.
- [31] Tan S L, Xin Y, Liu K, et al. Remediation of Cr(VI)-contaminated soils by washing with low-molecular-weight organic acids based on the distribution of heavy metal species[J]. *Environmental Engineering Science*, 2022, 39(1): 64–72.
- [32] 徐腾, 南丰, 蒋晓锋, 等. 制革场地土壤和地下水中铬污染来源及污染特征研究进展[J]. *土壤学报*, 2020, 57(6): 1341–1352.
- 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.
- [33] Zhang W J, Jin D, Yuan J. Speciation transformation and release of Cr(VI) in a GGBS-NaOH treated soil under acidic wet-dry cycle: Leaching characteristics and microscopic mechanisms[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 456: 142424.
- [34] Saren S, Singh D, Chandel S, et al. Effect of organic amendments on the speciation of chromium in contaminated and uncontaminated soils[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2024, 34(2): 259–275.
- [35] Ying R R, Yang B, Chen M, et al. Characteristics and numerical simulation of chromium transportation, migration and transformation in soil-groundwater system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 471: 134414.
- [36] Cao Y, Dong S N, Dai Z X, et al. Adsorption model identification for chromium(VI) transport in unconsolidated sediments[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 598: 126228.
- [37] Gao L, Li R, Liang Z B, et al. Dual diffusive gradients in the thin films (DGT) probes provide insights into speciation and mobility of sediment chromium (Cr) from the Xizhi River Basin, South China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129229.
- [38] Shao S, Liu H, Tai X Q, et al. Speciation and migration of heavy metals in sediment cores of Urban Wetland: Bioavailability and risks[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(19): 23914–23925.
- [39] Liu Q Z, Xu X, Lin L H, et al. A retrospective analysis of heavy metals and multi elements in the Yangtze River Basin: Distribution characteristics, migration tendencies and ecological risk assessment[J]. *Water Research*, 2024, 254: 121385.
- [40] 曲良, 谭海涛, 刘涛, 等. 北部湾铁山港附近海域水体和沉积物重金属分布特征及生态风险评价[J]. *环境化学*, 2023, 42(3): 757–768.
- Qu L, Tan H T, Liu T, et al. Distribution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in the seawater and sediment of Tieshan Port, Beibu Gulf[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(3): 757–768.
- [41] Zhao Y X, Zhao S N, Shi X H, et al. Influence of environmental factors on changes in the speciation of Pb

- and Cr in sediments of Wuliangshuai Lake, during the ice-covered period[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2024, 46(4): 116.
- [42] Bhattacharya M, Shrivastav A, Bhole S, et al. Processes governing chromium contamination of groundwater and soil from a chromium waste source[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 4(1): 35–49.
- [43] 王琳琳, 樊晓翠, 许爱华, 等. 紫外可见分光光度法测定水中高浓度六价铬[J]. *分析仪器*, 2023(6): 35–37.
Wang L L, Fan X C, Xu A H, et al. Ultraviolet-visible spectrophotometry for determination of high concentrations of hexavalent chromium in water[J]. *Analytical Instrumentation*, 2023(6): 35–37.
- [44] Muhammed A, Hussen A, Kaneta T. Speciation of chromium in water samples using microfluidic paper-based analytical devices with online oxidation of trivalent chromium[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(12): 3339–3347.
- [45] Zhai H M, Zhou T, Fang F, et al. Colorimetric speciation of Cr on paper-based analytical devices based on field amplified stacking[J]. *Talanta*, 2020, 210: 120635.
- [46] Khoshmaram L, Mohammadi M. Combination of a smart phone based low-cost portable colorimeter with air-assisted liquid-liquid microextraction for speciation and determination of chromium(III) and (VI)[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 164: 105991.
- [47] Ahmed H E H, Soylyak M. A MWCNTs@CuAl₂O₄@SiO₂ nanocomposite for the speciation of Cr(III), Cr(VI), and total chromium prior to high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometric determination[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2024, 235(4): 217.
- [48] Long T T, Luo H M, Li H C, et al. Fe-doping green fluorescent carbon dots via co-electrolysis of chrysoidine G and potassium ferrocyanide for sensitive Cr(VI) detection[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 311: 124010.
- [49] Shah J H, Sharif S, Sahin O, et al. A dual-emitting rhodamine B-encapsulated Zn-based MOF for the selective sensing of chromium(VI)[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 310: 123899.
- [50] Li Y, Han H T, Fei Y H, et al. A honeycomb-like micro-needle sensor with gold nanoparticles embedded for the determination of hexavalent chromium in seawater[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 197: 109857.
- [51] Boruah P K, Darabdhara G, Borthakur P, et al. Fe₃O₄ quantum dots anchored on functionalized graphene: A multimodal platform for sensing and remediation of Cr(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145797.
- [52] 李财, 任明漪, 石丹, 等. 薄膜扩散梯度 (DGT)——技术进展及展望[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12): 2613–2628.
Li C, Ren M Y, Shi D, et al. Diffusive gradient in thin films (DGT): Technological progress and prospects[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12): 2613–2628.
- [53] 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.
- [54] 潘岳. 基于梯度扩散薄膜技术 (DGT) 选择性分析六价铬方法的建立及其在水体和土壤中的应用[D]. 南京: 南京大学, 2016: 1–74.
Pan Y. Development of a new diffusive gradients in thin-films (DGT) technique for selectively measuring Cr(VI) in waters and soils[D]. Nanjing: Nanjing University, 2016: 1–74.
- [55] Vogel C, Hoffmann M C, Krüger O, et al. Chromium(VI) in phosphorus fertilizers determined with the diffusive gradients in thin-films (DGT) technique[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(19): 24320–24328.
- [56] Gao L, Gao B, Xu D, et al. *In-situ* measurement of labile Cr(III) and Cr(VI) in water using diffusive gradients in thin-films (DGT)[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1161–1167.
- [57] Fan X F, Ding S M, Chen M S, et al. Peak chromium pollution in summer and winter caused by high mobility of chromium in sediment of a Eutrophic Lake: *In situ* evidence from high spatiotemporal sampling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4755–4764.
- [58] Gao S, Xing X, Ding S, et al. The long-term effects of dredging on chromium pollution in the sediment of Meiliang Bay, Lake Taihu, China[J]. *Water*, 2021, 13(3): 327.
- [59] Chen R, Liu J, Ding G, et al. Simultaneous measurement of multiple labile heavy metals in soils by diffusive gradients in thin film technique[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2022, 23(2): 958–972.
- [60] 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.
- [61] Guo L W, Chen H, Zhang Y Y, et al. Determination of chromium speciation in tap water using diffusive gradients in thin film technique[J]. [Chemistry Letters](#), 2014, 43(6): 849–850.
- [62] Zheng Y M, Liu T, Jiang J W, et al. Characterization of hexavalent chromium interaction with sargassum by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2011, 356(2): 741–748.
- [63] Zhang M M, Fujimori T, Shiota K, et al. Thermochemical formation of dioxins promoted by chromium chloride: *In situ* Cr- and Cl-XAFS analysis[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2020, 388: 122064.
- [64] Mian F, Bottaro G, Wang Z Q, et al. Chromium doped ZnGa₂O₄ thin films: An X-ray absorption near edge structure (XANES) and X-ray excited optical luminescence (XEOL) study[J]. [Applied Surface Science](#), 2022, 577: 151896.
- [65] 龚冰, 王徐鹏, 应蓉蓉, 等. 土壤湿度对重金属污染物的生物有效性和生态毒性影响[J]. [生态毒理学报](#), 2025, 20(1): 48–61.
- Gong B, Wang X P, Ying R R, et al. Impact of soil moisture on the bioavailability and ecotoxicity of heavy metals[J]. [Asian Journal of Ecotoxicology](#), 2025, 20(1): 48–61.
- [66] 唐文忠, 孙柳, 单保庆. 土壤/沉积物中重金属生物有效性和生物可利用性的研究进展[J]. [环境工程学报](#), 2019, 13(8): 1775–1790.
- Tang W Z, Sun L, Shan B Q. Research progress of bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in soil or sediment[J]. [Chinese Journal of Environmental Engineering](#), 2019, 13(8): 1775–1790.
- [67] Li P S, Wang Y L, Wang X T, et al. Preparation of a novel oat β -glucan-chromium(III) complex and its hypoglycemic effect and mechanism[J]. [Molecules](#), 2024, 29(9): 1998.
- [68] Wang P S, Liu Z L, Sweef O, et al. Hexavalent chromium exposure activates the non-canonical nuclear factor Kappa B pathway to promote immune checkpoint protein programmed death-ligand 1 expression and lung carcinogenesis[J]. [Cancer Letters](#), 2024, 589: 216827.
- [69] Alur A, Phillips J, Xu D Z. Effects of Hexavalent chromium on mitochondria and their implications in carcinogenesis[J]. [Journal of Environmental Science and Health Part C-Toxicology and Carcinogenesis](#), 2024, 42(2): 109–125.
- [70] Elloumi-Mseddi J, Mnif S, Akacha N, et al. Selective cytotoxicity of arene tricarbonylchromium towards tumour cell lines[J]. [Journal of Organometallic Chemistry](#), 2018, 862: 7–12.
- [71] Chakraborty R, Renu K, Eladl M A, et al. Mechanism of chromium-induced toxicity in lungs, liver, and kidney and their ameliorative agents[J]. [Biomedicine & Pharmacotherapy](#), 2022, 151: 113119.
- [72] Bruno M, Ross J, Ge Y. Proteomic responses of BEAS-2B cells to nontoxic and toxic chromium: Protein indicators of cytotoxicity conversion[J]. [Toxicology Letters](#), 2016, 264: 59–70.
- [73] Ramzan M, Zia A, Naz G, et al. Effect of nanobiochar (nBC) on morpho-physio-biochemical responses of black cumin (*Nigella sativa L.*) in Cr-spiked soil[J]. [Plant Physiology and Biochemistry](#), 2023, 196: 859–867.
- [74] Bouhadi M, Lahmidi A, Am A, et al. Study of the toxicity and translocation of chromium(VI) in *Vicia faba* plant[J]. [Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology](#), 2024, 112(3): 40.
- [75] 白雪, 李玉靖, 景秀清, 等. 谷子及其根际土壤微生物群落对铬胁迫的响应机制[J]. [植物生态学报](#), 2023, 47(3): 418–433.
- Bai X, Li Y J, Jing X Q, et al. Response mechanisms of millet and its rhizosphere soil microbial communities to chromium stress[J]. [Chinese Journal of Plant Ecology](#), 2023, 47(3): 418–433.
- [76] Kumari A, Mandzheva S S, Minkina T M, et al. Speciation of macro- and nanoparticles of Cr₂O₃ in *Hordeum vulgare L.* and subsequent toxicity: A comparative study[J]. [Environmental Research](#), 2023, 223: 115485.
- [77] 彭叶棉, 杨阳, 侯素霞, 等. 外源六价铬在土壤中的有效性及其小麦毒性效应[J]. [生态环境学报](#), 2020, 29(2): 369–377.
- Peng Y M, Yang Y, Hou S X, et al. The bioavailability of exogenous Cr(VI) in soils and its toxic effect on wheat[J]. [Ecology and Environmental Sciences](#), 2020, 29(2): 369–377.
- [78] Monga A, Fulke A B, Dasgupta D. Recent developments in essentiality of trivalent chromium and toxicity of hexavalent chromium: Implications on human health and remediation strategies[J]. [Journal of Hazardous Materials Advances](#), 2022, 7: 100113.
- [79] Yan T T, Xu Y W, Zhu Y Q, et al. Chromium exposure altered metabolome and microbiome-associated with neurotoxicity in Zebrafish[J]. [Journal of Applied](#)

- Toxicology*, 2023, 43(7): 1026–1038.
- [80] García-Rodríguez M D, Hernández-Cortés L M, Montañó-Rodríguez A R, et al. A comparative study on chromium-induced micronuclei assessment in the peripheral blood of Hsd: ICR mice[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2024, 44(4): 526–541.
- [81] Balamanikandan V, Shalini R, Arisekar U, et al. Bioaccumulation and health risk assessment of trace elements in Tilapia (*Oreochromis Mossambicus*) from selected inland water bodies[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2024, 46(6): 187.
- [82] Garza-León C V, Fernández-Flores C A, Arzate-Cárdenas M A, et al. Differential effects on the toxicity and bioconcentration of hexavalent and trivalent chromium on the rotifer *Lecane papuana* (Rotifera: Monogononta)[J]. *Hidrobiologica*, 2023, 33(3): 329–338.
- [83] Zhou J J, Du N N, Li D Q, et al. Combined effects of perchlorate and hexavalent chromium on the survival, growth and reproduction of *Daphnia carinata*[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 144676.
- [84] Rong W T, Chen Y Z, Lu J Y, et al. Effects of chromium exposure on the gene expression of the midgut in Silkworms, *Bombyx mori*[J]. *Genes*, 2023, 14(8): 1616.
- [85] Li T J, Zheng Y, Wu Z L, et al. YTHDF2 controls hexavalent chromium-induced mitophagy through modulating Hif1 α and Bnip3 decay via the m6A/mRNA pathway in spermatogonial stem cells/progenitors[J]. *Toxicology Letters*, 2023, 377: 38–50.
- [86] Zheng S Y, Wang Z L, Cao X H, et al. Insights into the effects of chronic combined chromium-nickel exposure on colon damage in mice through transcriptomic analysis and *in vitro* gastrointestinal digestion assay[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024, 279: 116458.
- [87] Zhu Y R, Chen P, Wan H Y, et al. Selenium-chromium(VI) interaction regulates the contents and correlations of trace elements in chicken brain and serum[J]. *Biological Trace Element Research*, 2018, 181(1): 154–163.
- [88] Kumar N, Bhushan S, Patole P B, et al. Multi-biomarker approach to assess chromium, pH and temperature toxicity in fish[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 2022, 254: 109264.
- [89] Zhao L, Duan H X, Liu Y H, et al. Long-term exposure of Zebrafish (*Danio rerio*) to Cr(VI): Reproductive toxicity and neurotoxicity[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2024, 74: 103559.
- [90] 赵吉洋, 陈星, 郑刘根, 等. 典型煤矸石堆积区土壤重金属特定源健康风险评估及优先控制源分析[J]. *环境科学*, 2025, 46(2): 1098–1106.
- Zhao J Y, Chen X, Zheng L G, et al. Identification of priority source for heavy metals in soils of typical coal gangue identification of priority source for heavy metals in soils of typical coal gangue[J]. *Environmental Science*, 2025, 46(2): 1098–1106.
- [91] 潘飞飞, 陈丹利, 白何领, 等. 豫西钼矿集区地表水重金属时空分布特征及健康风险评估[J]. *地质论评*, 2024, 70(5): 1833–1843.
- Pan F F, Chen D L, Bai H L, et al. Temporal-spatial distribution of heavy metals and health risk assessment of surface water in West Henan molybdenum ore concentrated area[J]. *Geological Review*, 2024, 70(5): 1833–1843.
- [92] 唐晨, 赵苒, 范春. 全基因组完成图测序在细菌修复环境铬污染中应用[J]. *中国公共卫生*, 2020, 36(10): 1510–1514.
- Tang C, Zhao R, Fan C. Application of whole genome sequencing of bacteria in microorganic remediation of chromium contaminated environment: A review[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2020, 36(10): 1510–1514.
- [93] Cai Y J, Chen X, Qi H H, et al. Genome analysis of *Shewanella Putrefaciens* 4H revealing the potential mechanisms for the chromium remediation[J]. *BMC Genomics*, 2024, 25(1): 136.
- [94] Jiao L F, Dai T M, Cao T L, et al. New insight into the molecular basis of chromium exposure of *Litopenaeus vannamei* by transcriptome analysis[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111673.
- [95] Li W B, Wang T K, Chen W F, et al. Responses of bacterial communities along vertical soil profile to the chromium-contamination stress[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2023, 179: 105584.
- [96] Sun Y S, Chen S S, Jiang H, et al. Towards interpretable machine learning for observational quantification of soil heavy metal concentrations under environmental constraints[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 926: 171931.
- [97] Banerjee S, Ghosh S, Chakraborty S, et al. Synergistic impact of bioavailable PHEs and alkalinity on microbial diversity and traits in agricultural soil adjacent to chromium-asbestos mines[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 350: 124021.