

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210510002

马喆, 王美娥, 霍彦慧, 等. 场地土壤重金属镉和铅复合污染毒性阈值的推导及其应用[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(5): 259-270

Ma Z, Wang M E, Huo Y H, et al. Derivation of toxicity threshold for combined pollution of cadmium and lead in site soil and its application [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(5): 259-270 (in Chinese)

场地土壤重金属镉和铅复合污染毒性阈值的推导及其应用

马喆^{1,2}, 王美娥^{1,*}, 霍彦慧^{1,2}, 丁寿康^{1,2}, 谢天¹, 陈卫平¹

1. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2021-05-10 录用日期: 2021-07-17

摘要: 镉(Cd)和铅(Pb)是生物体非必要元素, 具有毒性大、迁移性强等特点, 二者在场地土壤中通常存在复合污染的现象。土壤污染物预测无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC)是污染物自身毒性与不确定性系数共同决定的参数, 其中土壤污染物的生物有效性是 PNEC 值不确定性的主要来源。本研究选择湖南常宁某铜矿冶炼厂和江苏靖江某电镀厂 2 个不同类型的污染场地及周边土壤, 基于土壤理化性质及重金属的有效性浓度, 采用经验模型估算出 Cd 和 Pb 单一污染对植物根系生长的半效应浓度(median effect concentration, EC_{50})及其土壤中的 PNEC, 通过浓度加和(concentration addition, CA)模型, 结合外推因子法, 估算获得场地土壤实际 Cd 和 Pb 复合污染的预测无效应浓度($PNEC_{mix}$)。结果表明, 2 个场地土壤中 Cd 的平均含量分别为背景值的 102 倍和 37.6 倍, Pb 平均含量分别为背景值的 15.1 倍和 3.86 倍, Cd 和 Pb 复合污染现象明显。由于 2 个场地土壤性质差异较大, Cd 和 Pb 的 EC_{50} 存在较大差异, EC_{50} (Cd)分别为 19.1 ~ 36.2 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 20.1 ~ 35.4 $mg \cdot kg^{-1}$, 而 EC_{50} (Pb)分别为 366 ~ 1 891 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 682 ~ 1 575 $mg \cdot kg^{-1}$ 。同时由于场地实际污染土壤的理化性质及 Pb/Cd 含量比不同, 所推导的 $PNEC_{mix}$ 也存在明显差异, Cd 含量及其在 Cd 和 Pb 总量中的占比较高的土壤样点的 $PNEC_{mix}$ 较低, 2 个场地的 $PNEC_{mix}$ 分别为 0.933 ~ 37.9 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 32.9 ~ 744 $mg \cdot kg^{-1}$ 。2 个场地调查样点中 Cd 和 Pb 含量的实测值均在一定程度上高于相应的 $PNEC_{mix}$, 对植物生长存在一定的生态风险。因此, 进行复合污染生态风险基准值制定和生态风险评价时, 需要考虑影响污染物的生物有效性和关键场地特异性(site-specific)因素, 如土壤理化性质及不同污染物浓度比等。

关键词: 场地; 重金属; 预测无效应浓度; 浓度加和模型

文章编号: 1673-5897(2021)5-259-12 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Derivation of Toxicity Threshold for Combined Pollution of Cadmium and Lead in Site Soil and Its Application

Ma Zhe^{1,2}, Wang Meie^{1,*}, Huo Yanhui^{1,2}, Ding Shoukang^{1,2}, Xie Tian¹, Chen Weiping¹

1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 10 May 2021 accepted 17 July 2021

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1800505)

第一作者: 马喆(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生态毒理学, E-mail: mazhe18@mails.ucas.ac.cn; 985082877@qq.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: meiewang@rcees.ac.cn

Abstract: Both cadmium (Cd) and lead (Pb) are non-essential elements for organisms and they have the characteristics of high toxicity and strong migration. These two elements usually co-exist in soil of the sites. The predicted no effect concentration (PNEC) of soil pollutants is a parameter determined depending on both the toxic effect and the uncertainty coefficient. The bioavailability of pollutants in soil is a significant source of uncertainty in calculating PNECs. In this study, two contaminated sites were studied, one is a copper smelter in Changning, Hunan Province, and the other is an electroplating plant in Jingjiang, Jiangsu Province. Based on the physical-chemical properties and the bioavailable concentrations of heavy metals of the soil, the median effect concentrations (EC_{50}) and PNECs of Cd and Pb in the studied soil were calculated using empirical models based on plant root growth. Through concentration addition (CA) model and extrapolation factor method, the predicted no effect concentration of mixture ($PNEC_{mix}$) of Cd and Pb in the studied soil were also calculated. The results showed the EC_{50} of Cd and Pb are quite different between the two studied sites due to the large difference in soil properties. The EC_{50} (Cd) values are $19.1 \sim 36.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $20.1 \sim 35.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, while the EC_{50} (Pb) values are $366 \sim 1\,891 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $682 \sim 1\,575 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. Meanwhile, great difference in the estimated $PNEC_{mix}$ between the two sites were also observed due to the different physical-chemical properties and Pb/Cd ratios. The soil with higher concentration or proportion of Cd had lower $PNEC_{mix}$. The $PNEC_{mix}$ values of the two sites are $0.933 \sim 37.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $32.9 \sim 744 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The measured concentrations of Cd and Pb in the survey points of the two sites were generally higher than the corresponding estimated $PNEC_{mix}$, which posed potential ecological risk. Therefore, for the establishment of ecological risk benchmark value and ecological risk assessment of compound pollution, it is necessary to consider key factors impacting the bioavailability of pollutants in soil and site specificity, e.g., the physical-chemical properties of the soil and the concentration ratio of different pollutants co-existing.

Keywords: site; heavy metal; predicted no effect concentration; concentration addition model

近年来,随着我国产业转移和产业升级步伐加快,我国城镇工业企业搬迁遗留场地的土壤污染问题日益突出^[1]。根据2014年《全国土壤污染状况调查公报》^[2],30%以上受调查的重污染企业用地、工业废弃地和采矿区等场地及周边土壤重金属浓度超过了土壤环境质量标准,其中镉(Cd)和铅(Pb)2种重金属污染最为严重。调查研究表明,再开发利用工业场地和冶炼厂周边农田土壤中均出现不同程度Cd和Pb超标现象,污染严重^[3-5]。Cd和Pb是生物体非必需元素,其毒性大、迁移性强^[6-7],不仅会影响场地及周边区域动植物的正常生长,还会通过食物链在人体内富集,严重危害人体健康^[8]。因此,为保障生态系统和人体健康,有必要对场地及周边土壤中重金属Cd和Pb复合污染进行生态风险阈值研究和生态风险评价。

土壤理化性质被认为是影响土壤中重金属毒性的重要因素,Rooney和Criel早期的研究表明,土壤理化性质对半数效应浓度(median effect concentration, EC_{50})的影响较大,且可以用来预测土壤中污染物的 EC_{50} 值^[9-12]。毒性阈值经验模型是指基于土壤理化性质与土壤重金属毒性阈值之间的定量关系

而构建的模型,具有操作简单和快速直接的特点,对土壤污染的生态风险基准的建立具有重要意义。

基于污染物的 EC_{50} 值推导的预测无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC),是制定土壤生态风险基准的重要基础和科学依据。外推因子法是指基于实验室生态毒理学和生物学测试得到的 $E(L)C_{50}$ 或无效应浓度(no effect concentration, NO-EC)除以外推因子获得土壤生态系统PNEC值,外推因子的取值范围通常是 $1 \sim 1\,000$ ^[13-14],外推因子法常在生物种类和营养级单一、可获得毒性数据少的情况下使用,计算结果比较保守,综合专家判断,较适用于生态风险评估的筛选评价阶段。

污染物的PNEC值由污染物自身的毒性和不确定性系数共同决定,其中的不确定性来源主要包括不同物种对污染物的敏感性差异以及土壤污染物的生物有效性。因此,在野外实际场地土壤污染生态毒性效应评估中,需要对实验室内获得的PNEC值进行修正,获得场地特异性(site-specific)的污染物PNEC值。目前,由于污染物生态阈值大多采用单一污染物添加试验获得,因此,一方面污染物的生物有效性较高,另一方面为单一污染生态毒性效应。

而实际污染场地中,首先由于污染物在土壤中的老化作用导致其生物有效性受到了土壤性质的影响;其次,实际污染土壤往往以多种污染物共同存在的复合污染为主,因此,直接采用数据库的生态毒性阈值难以满足评估要求^[4,13]。生态阈值经验模型充分考虑了土壤性质与毒性阈值之间的定量关系,因此,这些模型能够用来降低土壤性质所带来的不确定性。而复合污染联合效应评价模型中的浓度加和(concentration addition, CA)模型可以针对具有相同作用方式(mode of action, MoA)的污染物之间的联合效应进行评价,应用广泛^[15-17]。通过CA模型计算得到多种重金属复合污染的预测无效应浓度(PNEC_{mix})可作为场地土壤重金属复合污染生态风险阈值,评估土壤重金属复合污染的生态风险。

本研究以2种不同类型污染场地的Cd和Pb复合污染土壤为研究对象,首先基于目标场地土壤重金属污染特征和土壤性质,采用文献资料所报道的Cd和Pb单一污染EC₅₀值预测经验模型估算出Cd和Pb的单一污染EC₅₀值及PNEC值;其次,通过CA模型,结合外推因子法进行场地土壤Cd和Pb的PNEC_{mix}估算;最后,基于所推导的土壤PNEC_{mix}对目标场地的污染程度进行评价。本研究结果能够为污染场地的生态风险评估提供方法和技术支撑。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究场地描述及样品采集

本研究选择湖南常宁某铜矿冶炼厂和江苏靖江某电镀厂2个不同类型的污染场地及周边土壤为研究对象。湖南常宁某铜矿冶炼厂成立于1958年,2015年关闭,由于铜矿冶炼厂的生产活动,产生了大量的冶金粉尘排放和二氧化硫空气污染,冶炼厂周边主要土壤利用类型为废弃农用地,以红壤和黄壤为主,多为农户经营模式,每块农用地面积10~50 m²不等。本研究以铜矿冶炼厂为中心,在厂区周边2 km范围内不同的空间位置和距离随机选取12个调查样点。

江苏靖江某电镀厂是长三角地区典型的电镀加工、金属和非金属表面处理企业,1985年建厂,包括电镀车间、硝酸锌生产车间及废水处理池,2014年关停,厂区废弃至今,现场环境较差,厂区呈正方形,长、宽约50 m,面积约2 500 m²,土地利用类型属于建设用地。依据《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ 25.1—2019)^[18],采用分区布点法,考虑场

地功能分布,在电镀车间、废水处理池和硝酸银生产车间均布设样点,共布设采样点11个。

每个土样采用梅花点采样法采集表层土壤(0~20 cm),将土壤样品装入自封袋中做好标记带回实验室。带回实验室后置于干燥通风处自然晾干,剔除杂物,碾磨后分别过10目和100目尼龙筛备用。

1.2 样品分析

土壤理化性质的测定:土壤pH测定采用土水比1:2.5混合后用pHS-3C型pH计(上海仪电,中国)测定^[19]。土壤总有机碳采用盐酸预处理后,用元素分析仪ElementarVario EL III(Hanau Germany)直接测定^[20]。土壤阳离子交换量依据《土壤阳离子交换量的测定三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》(HJ 889—2017)^[21]测定。江苏靖江某电镀厂土壤和湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤重金属有效态采用0.01 mol·L⁻¹氯化钙(CaCl₂)浸提液法测定^[22]。

土壤中重金属含量的测定:土壤重金属含量的测定采用HNO₃-HF-HClO₄-HCl四酸消解法^[23],用ICP-MS(7500A,安捷伦,美国)测定样品中Cd和Pb含量。采用土壤标准物质GSS-16和GSS-27进行质量控制。Cd的回收率为83.0%~119%;Pb的回收率为92.6%~118%。

1.3 重金属Cd和Pb的单一污染EC₅₀及PNEC估算

本研究采用文献报道的重金属毒性阈值预测经验模型进行场地土壤单一重金属毒性阈值的预测,所采用的预测模型基于吉林、甘肃、湖南、河北、北京、海南、浙江、重庆、广东、陕西、河南和山东等12个省市不同性质土壤的植物根系生长试验结果构建,具体所用到的模型如表1所示。所要指出的是,文献中建立模型的所有数据是基于外源添加重金属污染物所得到的,因此根据这些模型所预测的毒性阈值相当于土壤中重金属的有效态含量。0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取态重金属被认为是植物可直接吸收的部分^[24],因此,在本研究中湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地和江苏靖江某电镀厂土壤均选用CaCl₂提取的重金属含量为土壤重金属有效态含量。

PNEC估算采用EC₅₀除以外推因子1 000的方法估算^[25]:首先通过重金属单一污染毒性阈值预测经验模型获得相应元素的有效态EC₅₀值,其次,通过每个场地中每个样点相应重金属氯化钙提取态与总量的百分比关系,把根据模型估算的有效态EC₅₀值转化为对应场地土壤中重金属总量EC₅₀值。最

后,将对应场地样点的土壤中重金属总量 EC₅₀ 值除以外推因子 1 000,得到单一重金属的 PNEC。

1.4 重金属复合污染 PNEC_{mix} 估算

本研究采用 CA 模型估算场地土壤重金属 Cd 和 Pb 复合污染的 PNEC_{mix}^[28]。计算公式如下:

$$PNEC_{mix} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{PNEC_i} \right)^{-1} \quad (1)$$

式中:PNEC_i 表示第 i 组分单独作用时预测无效应浓度(mg·kg⁻¹),PNEC_{mix} 表示混合物预测无效应浓度(mg·kg⁻¹),p_i 表示第 i 组分的浓度占混合物浓度的百分比,n 为混合物组分数。

1.5 数据处理

本研究中所有数据统计分析采用 Microsoft Excel 2016 和 SPSS 24.0 软件完成,统计数据以 3 个平行组数据的平均值±标准差(Means±SD)表示。采用 Origin 2018 软件完成作图。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 场地土壤理化性质及 Cd 和 Pb 的污染特征

本研究 2 个场地土壤理化性质如表 2 所示,其中湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤整体呈酸性,仅一个样点 pH>7;江苏靖江某电镀厂土壤整体呈中性,仅一个样点 pH<7。江苏靖江某电镀厂有机碳含量(OC)和阳离子交换量(CEC)均较低,OC 算术平均值仅为 0.729%,最高含量仅为 1.64%。

2 个场地表层土壤重金属元素 Cd 和 Pb 含量的描述性统计结果如表 3 所示,湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 Cd 和 Pb 元素的变异系数(CV)均超过 50%,其中 Pb 元素超过了 100%,平均含量分别是背景值^[29]的 102 倍和 15.1 倍,与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[30]中筛选值相比,Cd 和 Pb 均有

表 1 重金属毒性阈值预测经验模型
Table 1 Multiple regression model of heavy metal toxicity threshold

EC ₅₀	回归模型 Regression model	决定系数(R ²) Coefficient of determination (R ²)	测定终点 End points	供试土壤 Soils	参考文献 Reference
EC ₅₀ (Cd)	lgEC ₅₀ (Cd)=0.078pH+ 0.208lgCEC+0.202lgOC+0.705	0.941 (n=24)	水稻根系生长 Rice root growth	砖红壤、水稻土、紫色土、 壤土、潮土、黑土、褐土 Brick red soil, paddy soil, purple soil, loess soil, fluvo-aquic soil, black soil, cinnamon soil	[26]
EC ₅₀ (Pb)	lgEC ₅₀ (Pb)=0.169pH+ 0.102OC+0.03CEC+1.415	0.825 (n=20)	大麦根系生长 Barley root growth	水稻土、紫色土、壤土、 潮土、荒漠土、砖红壤、红壤 Paddy soil, purple soil, loess soil, fluvo-aquic soil, desert soil, brick red soil, red soil	[27]

注:EC₅₀ 为半数效应浓度,CEC 为阳离子交换量,OC 为有机碳。

Note: EC₅₀ represents median effect concentration; CEC represents cation exchange capacity; OC represents organic carbon.

表 2 供试土壤的基本理化性质
Table 2 Basic physic-chemical properties of the tested soils

场地 Sites	酸碱度 pH	阳离子交换量(CEC)/(cmol·kg ⁻¹) Cation exchange capacity (CEC)/(cmol·kg ⁻¹)	有机碳(OC)/% Organic carbon (OC)/%
湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地 An abandoned farmland around a copper smelter in Changning, Hunan Province	6.01±0.81	10.7±3.27	1.53±0.480
江苏靖江电镀厂 An electroplating plant in Jingjiang, Jiangsu Province	7.35±0.53	8.10±2.33	0.729±0.395

样点超标,Cd 的点位超标率为 100%,Pb 的点位超标率为 91.7%。江苏靖江某电镀厂土壤中 Cd 和 Pb 元素的 CV 也较高,分别为 288% 和 99.0%,平均含量均高于背景值,分别是背景值的 37.6 倍和 3.86 倍,土壤中 Pb 元素含量的最大值为 329 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是土壤背景值的 13.9 倍,接近建设用地第一类用地的土壤风险筛选值 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;而土壤中 Cd 与《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)^[31]中第一类用地筛选值相比,超过建设用地筛选值的样点占总样点的 9.09%。综合以上结果,湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地和江苏靖江某电镀厂土壤中 Cd 和 Pb 存在复合污染的情况,并且污染程度均较为严重。

对 2 个场地土壤中重金属 Cd 和 Pb 的氯化钙提取态含量描述性统计的结果如表 4 所示,湖南常

宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 的含量范围分别为 0.211 ~ 14.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.0035 ~ 7.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤中 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 占总量的百分比范围分别为 3.29% ~ 53.9% 和 0.01% ~ 1.96%。江苏靖江某电镀厂土壤中 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 的含量范围分别为 0.002 ~ 0.223 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.001 ~ 0.004 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤中 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 占总量的百分比范围分别为 0.349% ~ 2.467% 和 0.001% ~ 0.10%。

江苏靖江某电镀厂土壤中 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量以及 Cd 和 Pb 提取态占总量的百分比均远低于湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤的相应结果,这与土壤中 Cd 和 Pb 的全量以及土壤 pH 有关。土壤中 Cd 和 Pb 有效态含量与土壤中重金属全量呈显著正相关($P<0.01$)^[32];土壤 pH 则会影

表 3 2 个场地土壤重金属含量描述性统计

Table 3 Descriptive statistics of heavy metal concentrations in two sites

统计项 Statistics items	Cd	Pb
农用地土壤污染风险筛选值 ^a /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Risk screening values for soil contamination of farmland ^a /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.3	90
建设用地土壤污染风险筛选值 ^[31] /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Risk screening values for soil contamination of development land ^[31] /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	20	400
平均值±标准差/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Mean±SD/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	12.8±10.5	448±461
变异系数(CV)% Coefficient of variation (CV)/%	82.0	103
土壤背景值 ^[29] /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Soil background values ^[29] /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.126	29.7
平均值超背景值倍数 Average over background value multiples	102	15.1
点位超筛选值百分比/% Percentage of point over-screening value/%	100	91.7
Mean±SD/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	5.34±15.4	89.5±88.7
CV/%	288	99.0
土壤背景值 ^[29] /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Soil background values ^[29] /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.126	26.2
平均值超背景值倍数 Average over background value multiples	37.6	3.86
点位超筛选值百分比/% Percentage of point over-screening value/%	9.09	0

注:a 表示根据测定土壤的 pH 值选取 5.5<pH≤6.5 的农用地土壤风险筛选值。

Note: a refers to the soil risk screening value of 5.5<pH≤6.5 selected according to the measured soil pH value.

响土壤矿物溶解度、金属离子活度以及土壤重金属的吸附程度^[32-34],进而影响土壤重金属有效态的含量和浸提液的浸提率^[35-36]。土壤 pH 与 Cd 和 Pb 有效态含量呈负相关,土壤 pH 升高,会降低重金属 Cd 和 Pb 有效态的吸附^[37];并且 CaCl₂ 浸提剂提取的 Cd 量与土壤 pH 也呈显著负相关^[36-38],酸性土壤中 CaCl₂ 浸提液的浸提效果更好^[39]。

2.2 场地土壤 Pb 和 Cd 单一污染 EC₅₀ 和 PNEC 估算

基于毒性阈值预测经验模型,对 2 个场地土壤中重金属 Cd 和 Pb 的有效态 EC₅₀ 估算结果如图 1 所示,湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 Cd 和 Pb 的有效态 EC₅₀ 范围分别为 19.1 ~ 36.2 mg·kg⁻¹ 和 366 ~ 1 891 mg·kg⁻¹,平均值分别为 26.6 mg·kg⁻¹ 和 905 mg·kg⁻¹;江苏靖江某电镀厂土壤中

Cd 和 Pb 的有效态 EC₅₀ 范围分别为 20.1 ~ 35.4 mg·kg⁻¹ 和 682 ~ 1 575 mg·kg⁻¹,平均值分别为 26.7 mg·kg⁻¹ 和 979 mg·kg⁻¹。2 个场地土壤中 Cd 和 Pb 的有效态 EC₅₀ 范围存在差异,这主要是因为用于估算 Cd 和 Pb 的有效态 EC₅₀ 值的主要土壤参数均为 pH、CEC 和 OC,而 2 个场地土壤中的这 3 种土壤参数均存在较大的差异。本研究推导的所有研究样点土壤中 Pb 的 EC₅₀ 值均明显高于 Cd 的 EC₅₀ 值,说明植物生长对土壤中 Cd 污染更敏感,这与王子萱等^[40]和李宁等^[41]报道的结果一致。

采用外推因子法获得的土壤中 Cd 和 Pb 的 PNEC 估算结果如图 2 所示,湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 Cd 的 PNEC_{Cd} 范围为 0.0386 ~ 0.896 mg·kg⁻¹,平均值为 0.358 mg·kg⁻¹,所

表 4 重金属 Cd 和 Pb 氯化钙提取态含量描述性统计
Table 4 Descriptive statistics of Cd and Pb in calcium chloride

场地 Sites	统计项 Statistics items	CaCl ₂ -Cd	CaCl ₂ -Pb
湖南常宁某铜矿冶炼厂 周边废弃农用地(n=12) The abandoned farmland around a copper smelter in Changning, Hunan Province (n=12)	Mean±SD/(mg·kg ⁻¹)	2.62±4.16	1.38±2.63
	CV/%	159	190
	CaCl ₂ 提取态占总量百分比/%	20.2	0.300
	The percentage of CaCl ₂ extracted state to the total/%		
江苏靖江某电镀厂(n=11) The electroplating plant in Jingjiang, Jiangsu Province (n=11)	Mean±SD/(mg·kg ⁻¹)	0.0253±0.0627	0.0017±0.0008
	CV/%	247	47.1
	CaCl ₂ 提取态占总量百分比/%	0.869	0.004
	The percentage of CaCl ₂ extracted state to the total/%		

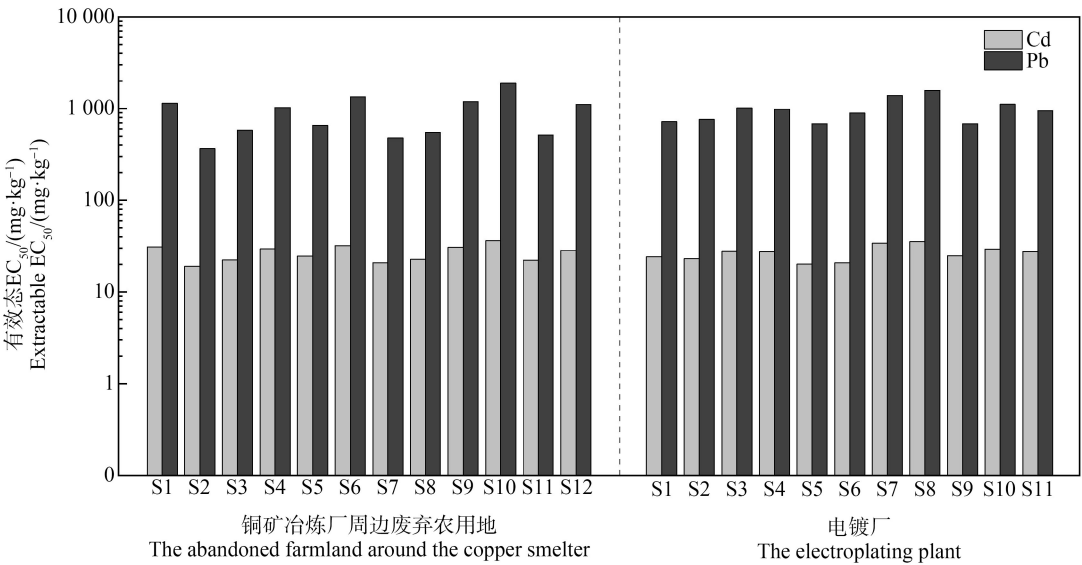


图 1 2 个场地土壤中 Cd 和 Pb 有效态 EC₅₀ 值

Fig. 1 EC₅₀ values of available Cd and Pb in soils of two sites

有样点的 Cd 实测值均高于对应的 $PNEC_{Cd}$ 值;土壤中 Pb 的 $PNEC_{Pb}$ 范围为 $18.7 \sim 32\,598\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $10\,475\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,33.3%的样点 Pb 的实测值高于对应的 $PNEC_{Pb}$ 。江苏靖江某电镀厂土壤中 Cd 的 $PNEC_{Cd}$ 范围为 $0.740 \sim 9.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $4.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,18.2%的样点 Cd 实测值高于对应的 $PNEC_{Cd}$;土壤中 Pb 的 $PNEC_{Pb}$ 范围为 $9\,568 \sim 179\,307\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $59\,313\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,所有样点土壤中 Pb 的实测值均低于相应的 $PNEC_{Pb}$ 。

综合以上结果,不同样点土壤中 Cd 和 Pb 的 PNEC 存在明显差异,主要是由于各样点土壤性质不同。一方面,土壤性质不同导致基于经验模型估算的有效态 EC_{50} 值不同;另一方面,由于土壤性质的差异,土壤中重金属的生物有效性不同,例如,本研究中不同样点土壤中 $CaCl_2$ -Cd 和 $CaCl_2$ -Pb 占总量的百分比范围分别为 0.349%~53.9%和 0.001%~1.96%,这导致基于有效态含量转化为总量的 EC_{50} 值不同,从而导致 PNEC 差异明显。因此,在进行土壤生态风险阈值制定和生态风险评价时应考虑土壤性质的复杂性和样点的特异性。

重金属污染物的 PNEC 是对其进行生态风险评价的基础和关键,也是研究与制定相关环境基准或决策的科学依据,通常采用物种敏感度分布曲线法(species sensitivity distribution, SSD)和外推因子法获得^[14]。例如,郑倩倩等^[42]和王晓南等^[43]通过人工外源添加 Cd 和 Pb 的盆栽试验,采用 SSD 法,基于 HC_5 推导出不同土壤中 Cd 和 Pb 的 PNEC 值分别

为 $0.78 \sim 1.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $74.6 \sim 256\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,明显低于本研究计算所得土壤中 $PNEC_{Cd}$ 和 $PNEC_{Pb}$ 。这主要是因为人工外源添加重金属的土壤中,重金属的老化时间短且有效性高,毒性效应更显著,由此推导的 PNEC 值相对较低。而在实际污染场地的长期污染土壤中,重金属的有效性较低^[44],例如,本研究所选取的污染场地土壤中 Pb 的有效态含量较低,铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 $CaCl_2$ -Pb 占总量的 0.300%,电镀厂土壤中 $CaCl_2$ -Pb 占总量的 0.004%。本研究中湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 Cd 的 $PNEC_{Cd}$ 与郑倩倩等^[42]研究结果比较接近,主要是由于该场地土壤中 $CaCl_2$ -Cd 的含量占 Cd 总量的百分比为 3.29%~53.9%,而文献报道的供试土壤中 $CaCl_2$ -Cd 的含量占比为 7%~43%,二者比较接近,这表明土壤中重金属的有效性会影响重金属污染物的 PNEC 值。本研究考虑到重金属的生物有效性,基于土壤中实测的 Cd 和 Pb 有效态含量,推导基于总量的场地特异性 PNEC 值,同时采用的外推方法为评估因子法,所用毒性数据较少,因此本研究推导的结果相对更为保守^[45]。

2.3 场地土壤重金属 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$

采用 CA 模型计算得到的场地土壤中 Cd 和 Pb 复合污染最大无效应预测浓度($PNEC_{mix}$)的分布情况如图 3 所示。结果表明,湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 平均值为 $13.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤中 Cd 和 Pb 的实测平均值之和为 $460\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,所有样点实测值

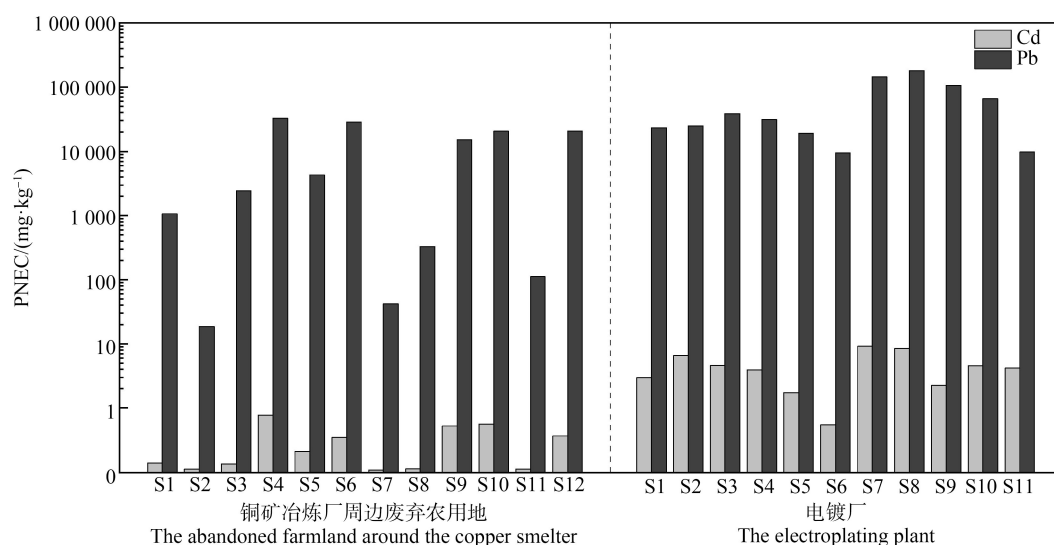


图2 2个场地土壤中 Cd 和 Pb 的预测无效应浓度(PNEC)值

Fig. 2 Predicted no effect concentration (PNEC) values of soil Cd and Pb at two sites

均高于 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 。12 个样点中, S7 号样点的 $PNEC_{mix}$ 最小, 仅为 $0.933 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤中 Cd 含量为 $27.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 含量占 Cd 和 Pb 总量的 4.05%; S10 号样点的 $PNEC_{mix}$ 最大, 为 $37.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤中 Cd 含量为 $30.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 含量占 Cd 和 Pb 总量的 1.98%。江苏靖江某电镀厂土壤中重金属 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 平均值为 $421 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤中 Cd 和 Pb 的实测平均值为 $94.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 18.2% 的样点土壤中 Cd 和 Pb 实测值高于相应的 $PNEC_{mix}$ 。其中, 11 个样点中 S8 号样点的 $PNEC_{mix}$ 最小, 仅为 $32.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 该样点的土壤中 Cd 含量为 $53.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 含量占 Cd 和 Pb 总量的 25.9%; 而 S2 号样点的 $PNEC_{mix}$ 最大, 为 $744 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤中 Cd 含量为 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 含量占 Cd 和 Pb 总量的 0.858%。

综合以上结果, 不同样点土壤中 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 存在明显差异主要是因为土壤中 Cd 含量以及 Cd 在 Cd 和 Pb 总量中的占比不同; 场地土壤中的 Cd 含量以及 Cd 在 Cd 和 Pb 总量中的占比较高导致 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 较低。与 Pb 相比, 土壤中 Cd 具有迁移性强和毒性大等特点。土壤中 Cd 的形态主要以可交换态和碳酸盐结合态为主, 可交换态和碳酸盐结合态的 Cd, 代表土壤中最易迁移的 Cd, 易被生物吸收在生物体内富集。研究表明, Cd 在动植物体内富集可达数千乃至上万

倍, 且极少量能被排出体外, Cd^{2+} 会引起动植物体内保护酶系统紊乱, 膜脂过氧化程度加剧, 严重影响动植物生存生长^[46], 土壤中 Cd 含量在 $6.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 会对水稻株高等生长指标产生毒害作用^[47], 土壤中 Cd 胁迫会减少作物根系对水分和养分的吸收, 抑制根系对氮的固定, 危害植物生长发育, 当 Cd 含量在 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 会明显抑制玉米生长^[48]。土壤中 Pb 主要存在形态为残渣态, 生物迁移能力较低^[49], 植物对 Pb 的富集主要集中在植物根部, 将其转移到地上部分的能力非常低^[50-51], 土壤中 Pb 胁迫会降低植物光合作用和蒸腾作用的强度, 危害植物生长发育, 土壤中 Pb 含量在 $528 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 会对水稻株高、分蘖数和生物量等生长指标产生危害作用^[47], 当 Pb 含量在 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 会明显抑制玉米生长^[48]。此外, 由于 2 个研究采样区域土壤理化性质存在较大的差异, 土壤中 CaCl_2 -Cd 占总量百分比存在较大差异, 湖南常宁某铜矿周边土壤中 CaCl_2 -Cd 占总量百分比平均可高达 20.2%, 而在江苏靖江电镀场地该数值仅为 0.869%。因此, 在 Cd 和 Pb 复合污染中, 由于 Cd 在土壤中具有较强迁移性和毒性, 且在本研究中由于部分样点 Cd 含量占比较高, 导致复合污染 $PNEC_{mix}$ 较低, 该样点存在较大的生态风险。这说明在进行复合污染生态风险基准值制定和生态风险评价时, 不能简单通过污染物剂量加合得到, 还应考虑土壤污染物的生物有效性和浓度比等不确定性影响因素。

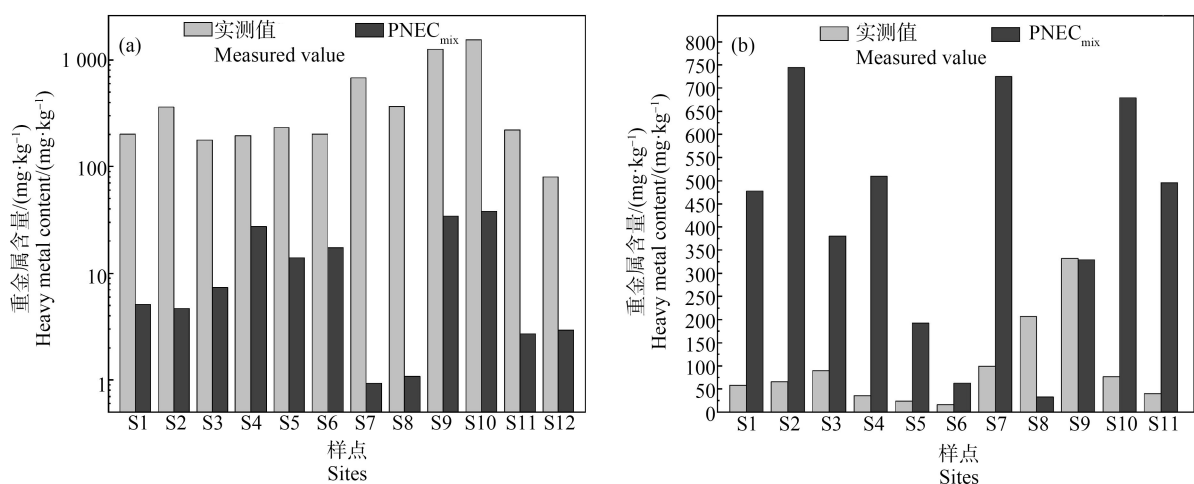


图3 2个场地土壤重金属复合污染毒性阈值 $PNEC_{mix}$ 和土壤重金属的实测值

注: (a)和(b)分别代表湖南常宁某铜矿冶炼厂和江苏靖江某电镀厂周边废弃农用地。

Fig. 3 The measured values and $PNEC_{mix}$ values of heavy metals in soil of two sites

Note: (a) and (b) represent the abandoned farmland around a copper smelter in Changning, Hunan Province and the electroplating plant in Jingjiang, Jiangsu Province, respectively

综上所述,土壤中 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 受土壤中重金属的生物有效性(有效态含量的占比)、Cd 和 Pb 的含量比例变化等多种因素的影响。目前许多研究通常是直接将外源添加或者强提取剂提取的污染物的含量作为计算暴露剂量的基础数据,没有考虑土壤性质对污染物生物有效性的影响,在进行生态风险阈值推导时可能会高估污染物的生态风险^[13]。而本文中基于土壤理化性质推导污染物的 EC_{50} ,并根据土壤中实测的重金属的有效性浓度,推导土壤重金属总量的 PNEC,充分考虑了土壤理化性质对重金属生物有效性的影响,推导结果具有场地特异性。此外,在复合污染中由于不同污染物的毒性不同,对复合污染 $PNEC_{mix}$ 的贡献率不同,各污染物的含量比例会影响复合污染的 $PNEC_{mix}$,本研究中利用 CA 模型计算了 2 种重金属复合污染的 $PNEC_{mix}$,能够为土壤重金属复合污染生态风险评估提供更可靠的数据支撑。然而,由于 CA 模型依据相同的 MoA,因此采用 CA 模型获得 $PNEC_{mix}$ 值的不确定性需要通过场地实际污染土壤的毒性试验数据来验证。

2.4 不确定性分析

基于土壤重金属 EC_{50} 值估算的经验模型,结合复合污染联合效应计算模型 CA 模型,对 2 个场地的 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 值进行了估算。在场地及周边土壤重金属 Cd 和 Pb 复合污染毒性阈值推导过程中的不确定性主要来源有 3 个方面:(1)采用重金属毒性阈值预测经验模型进行场地土壤单一重金属毒性阈值预测存在不确定性,本文所采用的单一污染物毒性阈值经验模型是通过添加外源污染物基于农田土壤盆栽实验数据所得到的,没有考虑老化等其他因素对毒性阈值 EC_{50} 的影响,不能完全预测野外条件下场地土壤中重金属对植物的毒害效应,因此,需要在未来研究中建立野外不同土地利用方式下污染物毒性阈值模型;(2)采用外推因子法估算 PNEC 存在不确定性,外推因子法通常用于生物种类和营养级别单一,数据量较少的情况,外推因子是用来确保正确的安全区间,是基于专家的判断或简单的既往事实分析得到的,通常定为 10、100 或 1 000,运用外推因子分析的结果是一个保守的风险估计,然而,由于大部分外推因子是由经验得到的^[52],通过外推因子获得结果的保守度是不确定的,因此,常适用于生态风险评估的筛选评价阶段,

在制定生态安全土壤环境基准值时应首先考虑使用 SSD 法外推获得的 PNEC 值;(3)采用 CA 模型进行 Cd 和 Pb 复合污染 $PNEC_{mix}$ 预测存在不确定性,CA 模型是基于具有相同 MoA 的污染物之间联合效应得到的,受复合污染毒性数据限制,混合物中各组分的详细信息缺乏,明确各组分在复合污染中的毒性作用机理,是减少不确定性的主要途径。

本研究对 2 个场地的 Cd 和 Pb 复合污染的 $PNEC_{mix}$ 值进行估算的结果表明:(1)土壤理化性质 pH、CEC 和 OC 是估算土壤 Cd 和 Pb 的 EC_{50} 值的关键参数,湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中的 pH 值较江苏靖江电镀厂土壤低,但是 CEC 和 OC 均较高。2 个场地的土壤中 $CaCl_2$ -Cd 和 $CaCl_2$ -Pb 占总量的百分比差异较大,其中江苏靖江某电镀厂土壤中 $CaCl_2$ -Cd 和 $CaCl_2$ -Pb 占总量的百分比比较小。(2)2 个场地的 Cd 和 Pb 复合污染严重,其中湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 90% 以上样点 Cd 和 Pb 分别超过农用地土壤风险筛选值,所有样点 Cd 和 Pb 总量的实测值均高于复合污染的 $PNEC_{mix}$,存在较大的生态风险。(3)土壤污染物的生物有效性、污染物毒性和浓度比会影响复合污染的 $PNEC_{mix}$ 值,湖南常宁某铜矿冶炼厂周边废弃农用地土壤中 Cd 含量高,Cd 在 Cd 和 Pb 总量中的占比较高, $PNEC_{mix}$ 值较小。因此,进行复合污染生态风险基准值制定和生态风险评估时,需要考虑影响污染物的生物有效性的关键场地特异性(site-specific)因素,如土壤理化性质及不同污染物浓度比等。

通讯作者简介:王美娥(1975—),女,博士,副研究员,主要研究方向为生态毒理学。

参考文献(References):

- [1] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(3): 1-6
Luo Y M. Contaminated site remediation in China: Progresses, problems and prospects [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2011, 23(3): 1-6 (in Chinese)
- [2] 中华人民共和国环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014(5): 10-11
- [3] Xing W Q, Zhang H Y, Scheckel K G, et al. Heavy metal and metalloid concentrations in components of 25 wheat (*Triticum aestivum*) varieties in the vicinity of lead smelt-

- ers in Henan Province, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 188(1): 1-10
- [4] 王美娥, 丁寿康, 郭观林, 等. 污染场地土壤生态风险评估研究进展[J]. 应用生态学报, 2020, 31(11): 3946-3958
- Wang M E, Ding S K, Guo G L, et al. Advances in ecological risk assessment of soil in contaminated sites [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2020, 31(11): 3946-3958 (in Chinese)
- [5] 沈城, 刘馥雯, 吴健, 等. 再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 5125-5132
- Shen C, Liu F W, Wu J, et al. Distribution and ecological risk of heavy metals in the soil of redevelopment industrial sites [J]. Environmental Science, 2020, 41(11): 5125-5132 (in Chinese)
- [6] Clemens S, Aarts M G M, Thomine S, et al. Plant science: The key to preventing slow cadmium poisoning [J]. Trends in Plant Science, 2013, 18(2): 92-99
- [7] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, et al. An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks [J]. Biometals, 2004, 17(5): 549-553
- [8] Ashraf U, Kanu A S, Mo Z W, et al. Lead toxicity in rice: Effects, mechanisms, and mitigation strategies: A mini review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(23): 18318-18332
- [9] Rooney C P, Zhao F J, McGrath S P. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(3): 726-732
- [10] Criel P, Lock K, Eeckhout H V, et al. Influence of soil properties on copper toxicity for two soil invertebrates [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(8): 1748-1755
- [11] Zhang X Q, Li J M, Wei D P, et al. The solid-solution distribution of copper added to soils: Influencing factors and models [J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(9): 2960-2969
- [12] 王巍然, 林祥龙, 赵龙, 等. 我国 20 种典型土壤中锌对白符跳虫的毒性阈值及其预测模型[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 766-773
- Wang W R, Lin X L, Zhao L, et al. Toxicity threshold and prediction model for zinc in soil-dwelling springtails in Chinese soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4): 766-773 (in Chinese)
- [13] 章海波, 骆永明, 李志博, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究Ⅲ. 污染土壤的生态风险评估[J]. 土壤学报, 2007, 44(2): 338-349
- Zhang H B, Luo Y M, Li Z B, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards Ⅲ. Ecological risk assessment of polluted soils [J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(2): 338-349 (in Chinese)
- [14] 张霖琳, 金小伟, 王业耀. 土壤污染物的生态毒理效应和风险评估研究进展[J]. 中国环境监测, 2020, 36(6): 5-13
- Zhang L L, Jin X W, Wang Y Y. Research progress on ecotoxicological effects and risk assessment of soil pollutants [J]. Environmental Monitoring in China, 2020, 36(6): 5-13 (in Chinese)
- [15] 徐小庆, 郭璞, 王晓静, 等. 浓度加和模型与独立作用模型在化学混合物联合毒性预测方面的研究进展[J]. 动物医学进展, 2020, 41(4): 91-94
- Xu X Q, Guo P, Wang X J, et al. Progress on CA and IA models in combined toxicity prediction of chemical mixtures [J]. Progress in Veterinary Medicine, 2020, 41(4): 91-94 (in Chinese)
- [16] Puckowski A, Stolte S, Wagil M, et al. Mixture toxicity of flubendazole and fenbendazole to *Daphnia magna* [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2017, 220(3): 575-582
- [17] Nys C, van Regenmortel T, Janssen C R, et al. A framework for ecological risk assessment of metal mixtures in aquatic systems [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2018, 37(3): 623-642
- [18] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤污染状况调查技术导则: HJ 25.1—2019[S]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2019
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guidelines for investigation on soil contamination of land for construction: HJ 25.1—2019 [S]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2019 (in Chinese)
- [19] 中华人民共和国生态环境部. 土壤 pH 值的测定电位法: HJ 962—2018 [S]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2018
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil: Determination of pH: Potentiometry: HJ 962—2018 [S]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2018 (in Chinese)
- [20] International Organization for Standardization. Soil quality. Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis): ISO 10694—1995 [S]. Geneva: International Organization for Standardization, 1995
- [21] 中华人民共和国环境保护部. 土壤阳离子交换量的测

- 定三氯化六氨合钴浸提-分光光度法: HJ 889—2017 [S]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2017
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Soil quality: Determination of cation exchange capacity (CEC): Hexaminecobalt trichloride solution: Spectrophotometric method: HJ 889—2017 [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2017 (in Chinese)
- [22] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31(9-10): 1299-1396
- [23] 王美娥, 彭驰, 陈卫平. 宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3532-3539
- Wang M E, Peng C, Chen W P. Impacts of industrial zone in arid area in Ningxia Province on the accumulation of heavy metals in agricultural soils [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9): 3532-3539 (in Chinese)
- [24] Pueyo M, López-Sánchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504(2): 217-226
- [25] European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R. 8: Characterisation of dose [concentration]-response for human health [S]. Helsinki: European Chemicals Agency, 2008
- [26] 宋文恩, 陈世宝. 基于水稻根伸长的不同土壤中镉(Cd)毒性阈值(EC_x)及预测模型[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(17): 3434-3443
- Song W E, Chen S B. The toxicity thresholds (EC_x) of cadmium (Cd) to rice cultivars as determined by root-elongation tests in soils and its predicted models [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(17): 3434-3443 (in Chinese)
- [27] 李宁. 基于不同终点测定土壤铅的生态风险阈值及其预测模型[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016: 16-17
- Li N. The toxicity thresholds (EC_x) of Pb and its predicted models based on various endpoint determination [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016: 16-17 (in Chinese)
- [28] 陈晨, 钱永忠. 农药残留混合污染联合效应风险评估研究进展[J]. *农产品质量与安全*, 2015(5): 49-53
- [29] 中华人民共和国国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 331-337, 366-369
- [30] 中华人民共和国环境保护部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[S]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2018
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of farmland: GB 15618—2018 [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2018 (in Chinese)
- [31] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量建设地土壤污染风险管控标准(试行): GB 36600—2018[S]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2018
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018 [S]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2018 (in Chinese)
- [32] 杨梦丽, 叶明亮, 马友华, 等. 基于重金属有效态的农田土壤重金属污染评价研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(1): 10-13, 38
- Yang M L, Ye M L, Ma Y H, et al. Review on heavy metal pollution evaluation in farmland soil based on bioavailable form of heavy metal [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2019, 31(1): 10-13, 38 (in Chinese)
- [33] 孙庆超, 王旭东, 乔建晨, 等. 不同质地土壤对镉的吸附特性及影响因子研究[J]. *土壤*, 2020, 52(3): 545-551
- Sun Q C, Wang X D, Qiao J C, et al. Study on Cd adsorption characteristics and influencing factors of soils with different textures [J]. *Soils*, 2020, 52(3): 545-551 (in Chinese)
- [34] Chen H M, Zheng C R, Tu C, et al. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1-2): 229-234
- [35] 许莉莉. 土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J]. *冶金与材料*, 2019, 39(3): 32-33
- [36] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J]. *干旱环境监测*, 2006, 20(3): 153-158
- Chen F X, Wei S Q. Study of chemical extraction of heavy metals in soil [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2006, 20(3): 153-158 (in Chinese)
- [37] 杨梦丽, 马友华, 黄文星, 等. 土壤 Cd 和 Pb 有效态与全量和 pH 相关性研究[J]. *广东农业科学*, 2019, 46(4): 74-80
- Yang M L, Ma Y H, Huang W X, et al. Study on the correlation between available state, total amount and pH of soil Cd and Pb [J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2019, 46(4): 74-80 (in Chinese)
- [38] Mann S S, Rate A W, Gilkes R J. Cadmium accumulation in agricultural soils in western Australia [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 141(1-4): 281-297

- [39] 朱侠, 李连祯, 涂晨, 等. 不同性质农田土壤中铜的可提取性与生物有效性及毒性[J]. 土壤, 2020, 52(5): 911-919
- Zhu X, Li L Z, Tu C, et al. Extractability, bioavailability and toxicity of Cu in farmland soils with different properties [J]. Soils, 2020, 52(5): 911-919 (in Chinese)
- [40] 王子萱, 陈宏坪, 李明, 等. 不同土壤中镉对大麦和多年生黑麦草毒性阈值的研究[J]. 土壤, 2019, 51(6): 1151-1159
- Wang Z X, Chen H P, Li M, et al. Toxicity thresholds of cadmium to barley and perennial ryegrass as determined by root-elongation and growth tests in soils [J]. Soils, 2019, 51(6): 1151-1159 (in Chinese)
- [41] 李宁, 郭雪雁, 陈世宝, 等. 基于大麦根伸长测定土壤 Pb 毒性阈值、淋洗因子及其预测模型[J]. 应用生态学报, 2015, 26(7): 2177-2182
- Li N, Guo X Y, Chen S B, et al. Toxicity thresholds and predicted model of Pb added to soils with various properties and its leaching factors as determined by barley root-elongation test [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2015, 26(7): 2177-2182 (in Chinese)
- [42] 郑倩倩, 王兴祥, 丁昌峰. 基于物种敏感性分布的江苏省典型水稻土 Cd 安全阈值研究[J]. 土壤, 2019, 51(3): 557-565
- Zheng Q Q, Wang X X, Ding C F. Food safety thresholds of cadmium in two typical paddy soils of Jiangsu Province based on species sensitivity distribution [J]. Soils, 2019, 51(3): 557-565 (in Chinese)
- [43] 王晓南, 陈丽红, 王婉华, 等. 保定潮土铅的生态毒性及其土壤环境质量基准推导[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1219-1227
- Wang X N, Chen L H, Wang W H, et al. Ecotoxicological effect and soil environmental quality criteria of lead in the fluvo-aquic soil of Baoding [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1219-1227 (in Chinese)
- [44] 刘智峰, 呼世斌, 宋凤敏, 等. 陕西某铅锌冶炼区土壤重金属污染特征与形态分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 818-826
- Liu Z F, Hu S B, Song F M, et al. Pollution characteristics and speciation analysis of heavy metals in soils around a lead-zinc smelter area in Shaanxi Province, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(4): 818-826 (in Chinese)
- [45] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 农用地土壤重金属生态安全阈值确定方法的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(4): 54-64
- Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Research progress in determination methods of ecological safety thresholds for heavy metals in agricultural land [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(4): 54-64 (in Chinese)
- [46] 禹明慧, 孟祥怀, 段昌群, 等. 蚯蚓介导下镉胁迫对土壤理化性质和玉米生长的影响[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2654-2665
- Yu M H, Meng X H, Duan C Q, et al. Effects of cadmium stress on soil physical and chemical properties and maize growth mediated by earthworms [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2654-2665 (in Chinese)
- [47] 杨清伟, 束文圣, 林周, 等. 铅锌矿废水重金属对土壤-水稻的复合污染及生态影响评价[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 385-390
- Yang Q W, Shu W S, Lin Z, et al. Compound pollution and ecological evaluation of heavy metals from mining waste water to soil rice plant system [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(4): 385-390 (in Chinese)
- [48] 李勇, 黄占斌, 王文萍, 等. 重金属铅镉对玉米生长及土壤微生物的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2241-2245
- Li Y, Huang Z B, Wang W P, et al. Effects of heavy metals lead and cadmium on *Zea mays* L. growth and the soil microorganism [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(11): 2241-2245 (in Chinese)
- [49] 郭军康, 赵瑾, 魏婷, 等. 西安市郊不同年限设施菜地土壤 Cd 和 Pb 形态分析与污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2570-2577
- Guo J K, Zhao J, Wei T, et al. Speciation and pollution assessment of cadmium and lead in vegetable greenhouse soil from a Xi'an Suburb with different cultivating years [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(11): 2570-2577 (in Chinese)
- [50] Salazar M J, Pignata M L. Lead accumulation in plants grown in polluted soils. Screening of native species for phytoremediation [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 137: 29-36
- [51] Zulqurnain Haider M, Hussain S, Muhammad Adnan Ramzani P, et al. Bentonite and biochar mitigate Pb toxicity in *Pisum sativum* by reducing plant oxidative stress and Pb translocation [J]. Plants, 2019, 8(12): 571
- [52] Suter II G W. Ecological Risk Assessment [M]. Los Angeles: CRC Press, 201