

基于不同参比值和方法的土壤重金属污染生态风险评估

杨如婷¹, 江落雁¹, 张池¹, 钟嘉劲¹, 蒋成爱^{1,2*}

¹ 华南农业大学资源环境学院 广州广东

² 广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室 广州广东

【摘要】快速发展的涉重金属企业不断排放的大量废弃物造成了严重的土壤重金属污染,威胁到农业生产、生物多样性以及人体健康。复杂多样的土壤生态系统生物受体对重金属污染的毒性效应响应也是各不相同,这使土壤生态风险评估的风险阈值的确定变得异常艰难,从而导致了土壤生态风险评估的实施难以有效进行。本论文使用不同参比值进行生态风险评估,探讨简易有效的生态风险评估方法。本文对国内外有关土壤重金属生态毒理的文献进行梳理,得到部分重金属的 5% 危害浓度 (HC₅) 和对大麦的 10% 抑制效应浓度 (EC₁₀) 等数据;并采集了广东地区 20 个涉重金属企业场地周边污染程度不同的土壤 20 个,分别用 GB15618-2018 中规定的水田和非水田条件下的风险筛选值、重金属的 HC₅ 和对大麦的 EC₁₀ 值作为参比值计算它们的风险商,并用背景值和风险筛选值作为参比值分别计算潜在生态风险指数。主要研究结果如下:梳理了一些重金属和类金属的生态毒理研究结果,并尝试用于土壤生态评价中。20 个样本的不同参比值计算的 4 种风险商值和 2 种潜在生态风险值之间均呈现出极显著相关 ($P < 0.01$)。以重金属的 HC₅ 和对大麦的 EC₁₀ 值作为参比值计算它们的风险商和以背景值和风险筛选值作为参比值计算潜在风险指数得到 20 个样品中极高风险的占比分别为 40%、35%、75% 和 45%;在污染比较普遍的情况下,使用背景值做参比计算的潜在生态风险指数值偏高,大大增加了重金属污染生态风险管控的范围和成本。在污染物的 HC₅ 难以获得的情况下,用大麦 EC₁₀ 作为参比值计算风险商乘 4 倍所得值土壤重金属污染风险商,单个元素的土壤风险商按 <1 、 $1-2$ 、 $2-4$ 和 >4 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别,可以进行相对更精细化的生态风险评估。(图 3 表 5 参 59)

【关键词】土壤生态毒理; 重金属; 风险阈值; 风险评估; 大麦种子发芽率 EC₁₀

【基金项目】国家重点研发计划项目资助 (2022YFC3703102)

【收稿日期】2024 年 11 月 1 日

【出刊日期】2025 年 1 月 22 日

【DOI】10.12208/j.aes.20250001

Ecological risk assessment of soil heavy metals based on different reference value and methods

Ruting Yang¹, Luoyan Jiang¹, Chi Zhang¹, Jiajing Zhong¹, Cheng'ai Jiang^{1,2*}

¹ College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong

² Guangdong Provincial Key Laboratory of Agricultural & Rural Pollution Control and Environmental Safety, Guangzhou, Guangdong

【Abstract】 The wastes discharge from rapidly developing heavy metal-related enterprises resulted in serious soil heavy metal pollution, threatening agricultural production, biodiversity and human health. The response of complex and diverse soil ecosystem to the toxic effects of heavy metal pollution varied variously, which makes it extremely difficult to determine the risk threshold for soil ecological risk assessment, leading to difficulties in effectively implementing soil ecological risk assessment. This paper explored simple and effective methods for ecological risk assessment based on the different reference values. This paper reviewed domestic and foreign literature on soil heavy metal ecotoxicology, 5% hazardous concentration (HC₅) and 10% inhibitory effect

*通讯作者: 蒋成爱 (1971-) 女, 副教授, 博士, 污染生态学。

concentration (EC_{10}) of heavy metals on barley were collected; and 20 soils with different pollution levels around 20 heavy metal-related enterprises in Guangdong were collected. The risk quotient of 20 sampled soils were calculated based on the different risk thresholds respectively including risk screening value of paddy field and non-paddy field in GB15618-2018, HC_5 and EC_{10} values of barley above. At the same time, the potential ecological risk index of 20 sampled soils were calculated with background value and risk screening value in GB15618-2018 respectively. The main results are as follows: The soil ecotoxicological results of some heavy metals and As were reviewed and explored in soil ecological evaluation. The four risk quotients and the two potential ecological risk values of 20 samples showed significant correlation. Using HC_5 of heavy metals and EC_{10} of barley as reference thresholds to calculate their risk quotient and background value and risk screening value as reference ratios to calculate potential risk index, the proportion of extremely high risk in 20 samples was 40%, 35%, 75% and 45%, respectively. In the case of widespread pollution, the potential ecological risk index value calculated by using background value as a reference is high, which greatly increases the scope and cost of ecological risk control of heavy metal pollution. In the case that HC_5 of pollutants is difficult to obtain, the soil risk quotient is calculated by using barley EC_{10} as the reference ratio and multiplied by 4 times. The soil risk quotient of single element is defined as slight risk, medium risk, strong risk and extremely strong risk according to <1 , 1-2, 2-4 and >4 respectively, which can be used for relatively more refined ecological risk assessment. This study shows that barley EC_{10} can be used as a risk threshold for preliminary soil ecological risk assessment and the basis to screen soil priority control pollutants for heavy metal-related enterprises.

【**Keywords**】 Soil ecotoxicology; Heavy metals; Risk threshold; Ecological risk assessment

金属矿山开采冶炼及加工应用、电镀、皮革制造、电子拆解场地、磷肥生产、煤炭燃烧等工业活动的三废排放和地表径流的作用将重金属不断带入到企业周边附近的土壤环境中, 不断累积的重金属给这些土壤生态系统的安全带来很大的风险, 不但影响到土壤生态系统的功能和物种多样性, 而且会通过食物链危害人体健康(任宇等, 2024), 企业场地及周边土壤生态风险正在受到广泛的关注(王美娥等, 2020; 尧一骏, 2016; SHI et al, 2023)。

重金属污染土壤的生态风险评估方法目前主要是 Hakanson (1980) 提出的潜在生态风险指数法 (potential ecological risk index, PERI), 即用某种元素在环境中的浓度与其环境背景值之商与相应毒性系数的乘积得到, 毒性系数是基于“丰度原则”(潜在生物毒性与其丰度成反比)和“释放效应”计算而得, 7种元素汞(Hg)、镉(Cd)、砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、铬(Cr)和锌(Zn)生物毒性响应系数分别为40、30、10、5、5、5、2和1, 徐争启等(2008)根据类似的计算原则, 计算了钛(Ti)、锰(Mn)、钒(V)、镍(Ni)和钴(Co)5种重金属的毒性系数分别为1、1、2、5和5。这些毒性系

数并没有基于这些污染物对土壤中各种生物的毒理试验结果。

基于某种污染物在环境中预测暴露浓度(PEC)与生态风险阈值(预测无影响浓度, PNEC)得到的风险商值($HQ=PEC/PNEC$), 进行生态风险评估会更精确和具有可比性。针对整个土壤生态系统的保护, 对土壤重金属进行生态风险阈值的估算, 是这种土壤生态风险评估方法的首要任务(张霖琳等, 2020), 阈值的估算是需要基于重金属的生态毒理研究结果。土壤生态系统的生物组成非常复杂多样, 1克土壤中有 $10^6 \sim 10^9$ 个微生物(邵元虎等, 2015), 除了微生物外, 土壤中还有大量的各类植物和土壤动物, 不同物种生物对同一种污染物的毒性效应会因各自生理结构和吸收转化代谢的差异而呈现出非常显著的差异; 生活在土壤中的土壤生物通常比人群更容易受到污染物的暴露, 对污染物的响应更为敏感。为了保护整个生态系统的绝大多数生物, 现在比较通用的方法是在食物链不同级别有8种以上生物的生态毒理数据10%抑制效应浓度(10% effect concentration, EC_{10})的基础上, 利用物种敏感性分布曲线(SSD)来求得 HC_5 值(hazardous concentration,

HC₅, 可以保护 95% 生物的浓度阈值) 作为风险阈值 (生态环境部, 2024)。而获得 8 种生物的生态毒理效应研究结果的工作量也非常大, 耗时耗经费, 实际中已开展的很多生态毒理试验工作并非基于生态风险评价的目的, 所以在物种的选择上、染毒时间和毒性终点等方面也是各种各样, 并不能完全用于 SSD 法; 另一方面, 人们对污染物的关注点也不同, 一些常见污染物如镉、铬、铅、铜、汞、砷外关注的比较多, 有比较多的研究结果, 但我国也尚未有对这些数据进行梳理汇总形成土壤生态毒理数据库供风险评估所用; 而且一些新兴污染物如稀土元素的生态毒理研究结果还很缺乏, 难以获得它们的风险阈值, 而导致土壤生态风险评估难以有效开展。我国试行的《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB15618-2018) 中规定的金属元素也只有镉、汞、砷、铅、铬、铜、镍、锌八种元素 (生态环境部, 2018)。但是持续排放的各种各样污染物的土壤生态越来越受到关注, 不管是基于食物链传递后带来的健康效应还是对生态系统物种多样性或功能的影响。所以探索一些简易可行的生态风险评估方法对于生态系统风险的管理具有重要意义。

本研究对几种重金属的生态毒理研究结果进行梳理, 得到部分重金属 HC₅ 和大麦根伸长的 EC₁₀ (后文简称大麦 EC₁₀), 作为土壤生态风险评估的参比值; 并将它们应用于企业场地及周边的土壤的生态风险评估, 并与土壤风险筛选值和环境背景值做参比值进行对比分析, 为土壤重金属的简易可行的生态风险评估方法和土壤优控污染物的筛选提供研究基础。

1 材料与方法

1.1 生态毒理文献资料的搜集和相关数据的处理方法

在中国知网、万方数据、维普数据、Elsevier 和 Springer 等中英文数据库中, 以重金属元素、“土壤”为关键词进行检索, 获得有关土壤重金属生态毒理研究的文献, 同时对文献的数据进行筛选和整理, 整理部分元素的 HC₅。其中, 一些重金属元素未找到 HC₅, 则整理了土壤的其他生态毒理数据。

选择毒理数据 EC₁₀ 相对较多、出现频率较高的物种大麦 (*barley*) 做受试物种, 以“大麦”、“EC₁₀”

为关键词进行数据整理。由于不同研究采用的土壤类型不同, 因此需要对数据进行标准化。不同的土壤特征会影响重金属的毒性, 而有机质已被认为是最具影响的因素之一, 根据公式 (1) 对数据进行标准化 (Persico et al, 2022)。标准化后取几何平均值对其毒性大小顺序进行比较分析。

$$EC_{10} = EC_{10(e)} * \frac{OM_{standard}}{OM_{inexperiment}} \quad (1)$$

式中: $EC_{10(e)}$ 为所整理文献的 EC₁₀; $OM_{standard}$ 为人工土壤的有机质含量, 为 3.8%; $OM_{inexperiment}$ 为文献实验的有机质含量。

1.2 土壤样品的采集与风险评估

1.2.1 土壤样品的采集和理化性质及重金属的分析

采集了广东省一些涉重金属重点行业 (电镀、铅锌矿区、钢铁厂、冶炼厂等) 的场地或周边环境的污染程度不同的土壤样品 20 份, 采集 0~20 厘米表层土壤, 每个采样点的土壤样品均经风干除去杂物, 粉碎后过 60 和 100 尼龙网筛。按参考文献 (鲍士旦, 2000) 和相关标准测定土壤理化性质, 土壤 pH 值用水土比为 2.5: 1 的电位法测定 (HJ962-2018); 土壤有机质含量用浓硫酸-重铬酸钾外加热法测定 (GB/T19656-006); 阳离子交换量用乙酸铵提取法测定 (NY/T1121.5-2006)。土壤样品经硝酸-盐酸-氢氟酸微波消解法后, 用火焰原子吸收光谱法测定镉、铅、铜、锌和镍 (Z-33000 型, 日本日立公司)。

1.2.2 土壤样品的生态风险评估

根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB15618-2018) (生态环境部, 2018) 中已规定风险筛选值 (risk screening value) 的重金属, 并且 Hakanson 生态风险指数法中有规定生物毒性系数的重金属, 选取了镉、铜、镍、铅、锌五个元素进行生态风险总值评估。

(1) 分别以 GB15618-2018 中规定的风险筛选值、HC₅ 和大麦的 EC₁₀ 作为毒性阈值计算风险商 (risk quotient, RQ)

以风险筛选值 (非水田条件下) 作为生态风险参比值, 计算风险商 1 (RQ_1):

$$RQ_1 = \sum_{i=1}^n RQ_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{D,i}}{RS_{1i}} \right) \quad (2)$$

以风险筛选值 (水田条件下) 作为生态风险参

比值, 计算风险商 2 (RQ_2):

$$RQ_2 = \sum_{i=1}^n RQ_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{D,i}}{RS_{2i}} \right) \quad (3)$$

以 HC_5 作为生态风险参比值, 计算风险商 3 (RQ_3):

$$RQ_3 = \sum_{i=1}^n RQ_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{D,i}}{HC_5} \right) \quad (4)$$

以大麦的 EC_{10} 作为生态风险参比值, 计算风险商 4 (RQ_4):

$$RQ_4 = \sum_{i=1}^n RQ_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{D,i}}{EC_{10}} \right) \quad (5)$$

②-⑤式中: RQ_x 为风险商; n 为重金属数量; RQ_i 为单个重金属的风险商; $C_{D,i}$ 为土壤重金属含量; RS_{1i} 、 RS_{2i} 分别为《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018)的非水田条件下、水田条件下(铜采用非果园条件下)的农用地土壤污染风险筛选值; HC_5 为本研究整理的不同重金属的 HC_5 几何均值; EC_{10} 为本研究整理的不同重金属对大麦根伸长的 EC_{10} 几何均值; 若同一金属存在多个几何均值, 则采用它们的平均值。

(2) 分别以风险筛选值、广东韶关土壤背景值作为生态风险阈值计算潜在生态风险评估指数(potential ecological risk index, 按原文简称“RI”([12]))。

以风险筛选值作为参比值, 计算潜在生态风险评估指数 1 (RI_1):

$$RI_1 = \sum_{i=1}^n RI_i = \sum_{i=1}^n \left(T_{r,i} \times \frac{C_{D,i}}{RS_i} \right) \quad (6)$$

以韶关土壤背景值作为参比值, 计算潜在生态风险评估指数 2 (RI_2):

$$RI_2 = \sum_{i=1}^n RI_i = \sum_{i=1}^n \left(T_{r,i} \times \frac{C_{D,i}}{C_{R,i}} \right) \quad (7)$$

⑥⑦式中: RI_x 为潜在生态风险评估指数; n 为金属数量; RI_i 为单个金属的潜在生态风险评估指数; $T_{r,i}$ 为重金属的毒性系数($Cd=30, Ni=5, Pb=5, Cu=5, Zn=1^{[5]}$); $C_{D,i}$ 为测量的土壤重金属含量; RS_i 为《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)的非水田条件下(铜采用非果园条件下)农用地土壤污染风险筛选值; $C_{R,i}$ 为广东

韶关土壤重金属背景值($Cd=0.14, Ni=12.4, Pb=45.8, Cu=14.8, Zn=63$) (李婷婷等, 2021)。

1.3 数据处理

本研究中所有数据统计分析采用 Excel 2016 和 SPSS 27.0 软件完成。采用 Origin 2022 软件完成作图。

2 结果与分析

2.1 文献九种常见重金属的 HC_5 和毒性效应值

从 308 篇相关中英文文献中收集了铅、镉、镉、锌、铬、镍、铜、汞和钴共 9 个金属元素的 HC_5 值如表 1 所示, 共 17 个数据。 HC_5 取自文献中不同土壤条件下的 HC_5 的范围, 再求其几何平均值, 得到各元素 HC_5 的均值顺序为: 汞<镉<铬<钴<铜<镍<锌<铅。

汞在红壤和潮土的 HC_5 分别为 $0.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远低于其他元素, 说明它的生态毒性相对最大; 其次是镉和铬。铅和锌的 HC_5 几何平均值的平均值分别为 $157.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $111.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则相对较高, 是汞的 140~197 倍, 生态毒性较低。不同土壤下镍的 HC_5 的差别最大, 达 2 个数量级。锌和铅的 HC_5 的相关文献分别有 4 篇和 3 篇, 不同文献锌的 HC_5 比较接近, 但铅有一篇文献的 HC_5 远高于其它 2 篇。同一金属的 HC_5 不同, 可能的原因是其试验条件、生物体敏感性、金属元素的有效态、测试方法等因素的不同。

对于元素钼、砷、钒, 文献中未找到它们的 HC_5 数据, 所以将它们的毒性效应数据整理于表 2 中。钼的生态毒理研究相对较多, 受试物种有多个植物(大麦、油菜、红三叶草、黑麦草和番茄)和赤子爱胜蚓(*eisenia fetida*), 不同物种的毒性效应值最低值及最高值数量级相近, 赤字爱胜蚓的 EC_{50} 值明显低于植物的 LC_{50} , 说明赤字爱胜蚓比植物对土壤中钼污染毒性效应更敏感。

相对于大麦、黑麦草等植物, 红三叶草对钼表现出较高的敏感性, 其 EC_{10} 的几何均值为 $418.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EC_{50} 的几何均值为 $1006.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 钼对番茄的毒性相对较低, 其 EC_{10} 的几何均值为 $770.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EC_{50} 的几何均值为 $2055.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 接近于红三叶草的两倍。钼、砷、钒三个元素对于赤字爱胜蚓的毒性效应值中, 钒的毒性效应值最低, 毒性作用相对最大。

表 1 重金属的土壤生态毒理 HC₅ 值 (mg·kg⁻¹)

序号	金属	HC ₅	几何平均值	文献	序号	金属	HC ₅	几何平均值	文献
1	汞	0.53 (红壤) 1.20 (潮土)	0.80	[14]	8	锌	29–219	90.59	[18]
2	镉	0.59–3.57	1.48	[15]			38.00–217.00	107.89	[18]
		1.91–5.25	3.17	[14]24)			38.00–217.00	107.89	[18]
3	铬	4.10–11.30	6.81	[14]14)			38.30–262.20	139.37	[18]
4	钴	3.65–36.04	15.40	[18]	9	铅	44.79–189.10	102.37	[18]
5	铜	7.90–38.90	23.00	[18]			51.10–153.00	107.41	[18]
		13.10–51.90	27.04	[18]			116.30–398.70	261.33	[18]
6	铈	23.20	23.20	[18]					
		14.55–55.12	28.25	[18]					
7	镍	6.50–218.80	53.39	[18]					

注: HC₅: 受影响物种的累积概率达到 5% 时的污染物质浓度, 或 95% 的物种能够得到有效保护的污染物质浓度。

表 2 无 HC₅ 值的部分重金属的土壤生态毒理研究结果 (mg·kg⁻¹)

序号	金属	受试物种	评价终点	毒理数据	文献
1	钼	大麦	根伸长	262.64–3301.70 (EC ₁₀)	[18]
		油菜		105–4165 (EC ₁₀)	
		红三叶草		52–974 (EC ₁₀)	
		黑麦草	发芽	60–1575 (EC ₁₀)	[18]
		番茄		72–3764 (EC ₁₀)	
		赤字爱胜蚓	繁殖	0.78–917 (EC ₁₀) 129–2378 (EC ₅₀)	[18]
2	砷	赤字爱胜蚓	死亡	122.00 (LC ₅₀)	[18]
		赤字爱胜蚓	死亡	163.06–322.71 (LD ₅₀)	[18]
3	钒	赤字爱胜蚓	死亡	21.96 (LC ₅₀) ; 6.28 (LC ₁₀)	[18]

注: a. EC_x: 一定时间间隔内引起生物体 X% 毒害效应的浓度; b. LC_x: 一定时间间隔内导致 X% 的生物体死亡的浓度; c. LD₅₀: 一定时间间隔内引起生物体一半死亡的化学物质浓度。

因为这些金属的毒理研究以大麦根伸长为评价终点相对较多, 为了比较它们的毒性效应, 我们筛选并整理出金属铜、镍、铅、锌、镉、铈、钴、铬 (III)、铬 (VI)、钼共 10 个重金属元素对于大麦的 EC₁₀ 范围及实验土壤有机质含量, 共 19 个文献数据。由表 3 可知, 镉的 EC₁₀ 范围为 1.3~2.5 mg·kg⁻¹, 低于其他元素, 说明其毒性相对最大, 其次是铬、镍。钼的 EC₁₀ 范围为 385.9~7277.5 mg·kg⁻¹, 其值较高, 可知毒性相对较小。钴的 EC₁₀ 范围差别最大, 达 3 个数量级。对锌和铅的大麦 EC₁₀ 的研究较多, 相关文献均有 3 篇。同一金属的 EC₁₀ 范围不同, 可能的原因是其土壤理化性质、实验条件等因素的不

同。

大多数元素的大麦 EC₁₀ 有多个研究结果, 且差别比较大; 对于同一种元素, 同一文献中若存在多个 EC₁₀ 值, 则计算其几何平均值; 若同一元素来自多篇不同文献的 EC₁₀ 值, 则再对其取平均值得到最终 EC₁₀。对所得最终 EC₁₀ 值结果进行排序, 如图 1 所示。大麦对不同金属元素污染表现出不同的毒性敏感度。镉的 EC₁₀ 值较小, 为 1.79 mg·kg⁻¹, 其次为六价铬, 为 38.46 mg·kg⁻¹, 即大麦对镉和六价铬表现出较高的毒性敏感性效应。而铈和钼的 EC₁₀ 相对较大, 分别为 2410.40 mg·kg⁻¹ 和 2544.39 mg·kg⁻¹, 是镉的 1345 和 1420 倍。由此可知, 镉对大麦的

毒性相对较强,而锑或钼的毒性较弱。同时,各元素对大麦 EC_{10} 的均值顺序为: 镉<铬(VI)<铜<铬(III)<镍<铅<钴<锌<锑<钼。以《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)

中非水田条件下(铜为非果园条件下)的相应金属的风险筛选值来比较,以筛选值越低毒性越大,可得相关金属毒性大小顺序为镉>铜>镍>铅>锌。与大麦 EC_{10} 的顺序一致。

表 3 不同重金属对大麦的 EC_{10} 值

序号	金属	有机质	10%抑制效应浓度 EC_{10} ($mg \cdot kg^{-1}$)		文献
			原始值	标准值	
1	镉	0.6–8.1	0.2–5.4	1.3–2.5	[18]
2	铬(VI)	0.18–3.33	1.7–75.1	6.5–726.2	[18]
3	铬(III)		41.2–1086.8	143.6–22943.6	
4	镍	1.19–5.97	21.4–82.58	39.9–96.6	[18]
		1.03–7.41	8–2372	29.4–1215.9	[18]
		1.03–7.38	10–896	14.6–2902.2	[18]
5	钴	1.38–9.14	13–255	23.9–424.3	[18]
		1.03–7.38	37.1–3914	94.0–13914.8	[18]
6	锌	1.03–7.38	18.5–1618.7	27.0–5754.7	[18]
		1.03–7.38	105–629	323.9–385.7	[18]
		1.03–7.38	158–2977	183.3–6433.2	[18]
7	铜	1.03–3.14	25.3–170.2	93.4–206.2	[18]
		1.03–7.41	34.8–715	127.8–366.5	[18]
8	铅	1.03–4.24	38.4–741.2	56.1–2367.7	[18]
		1.03–4.24	121–516	182.5–1648.3	[18]
		4.24	378	338.7	[18]
9	锑	0.33–5.47	201–2506	531.5–7662.5	[18]
		0.80–5.47	221–3164	1044.5–4868.5	[18]
10	钼	1.03–4.31	262.64–3301.7	385.9–7277.5	[18]

注: 有机质=有机碳*1.724

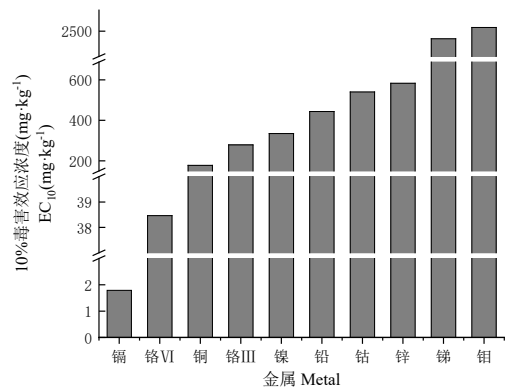


图 1 不同重金属对大麦的 EC_{10} 值排序

2.2 采集土壤样品的理化性质和重金属含量

20 个土壤样品的理化性质和重金属含量如表 4 所示, 各采样点的理化性质和重金属含量差异较大, 各样品 pH、有机质含量和阳离子交换量分别为 3.79~8.32、1.25~57.44 g·kg⁻¹ 和 3.91~18.87 cmol·kg⁻¹, Pb、Cd、Cu、Zn 和 Ni 含量分别为 26.87~2146.36 mg·kg⁻¹、0.13~63.36 mg·kg⁻¹、4.14~3463.83 mg·kg⁻¹、36.34~10665.07 mg·kg⁻¹ 和 13.87~702.35 mg·kg⁻¹。

样品 17 和 19 的 Cd 含量分别高达 63.36 和 49.59 mg·kg⁻¹, 样品 7 和样品 9 的 Cd 含量次之, 在 20 mg·kg⁻¹ 左右; 样品 9 的 Pb 含量最高, 超过 2100 mg·kg⁻¹, 样品 1 和样品 7 的 Pb 含量次之, 分别为

717.23 mg·kg⁻¹ 和 629.37 mg·kg⁻¹; 样品 17 的和 Cu 和 Zn 含量分别高达 3463.83 mg·kg⁻¹ 和 10665mg·kg⁻¹; 样品 14 的 Ni 含量最高达 702.35 mg·kg⁻¹, 而其它绝大部分样品 Ni 含量低于 50mg·kg⁻¹。

20 个土壤样品的重金属平均含量大小顺序为 Cd<Ni<Pb<Cu <Zn, 其平均值分别为 9.07 mg·kg⁻¹、65.95 mg·kg⁻¹、288.63 mg·kg⁻¹、448.8 mg·kg⁻¹ 和 1357.61 mg·kg⁻¹。

其 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni 的变异系数分别为 1.69、1.93、1.88、1.84 和 2.28, 都属于强变异, 验证了不同取样点的重金属污染程度存在很大差异, 适于风险评估方法的探究和分析比较。

表 4 土壤理化性质和重金属含量

土样	酸碱度 pH	有机质 SOM (g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (cmol·kg ⁻¹)	重金属含量 (mg·kg ⁻¹)				
				铅 Pb	镉 Cd	铜 Cu	锌 Zn	镍 Ni
样 1	3.79	57.44	18.87	717.23	9.70	452.27	2066.84	24.14
样 2	4.30	42.85	10.22	34.57	0.13	10.59	36.34	13.87
样 3	4.72	7.37	3.91	27.32	1.37	292.81	108.73	27.31
样 4	4.95	23.29	8.55	100.33	0.44	26.98	119.38	22.23
样 5	5.12	9.19	6.66	44.91	1.18	31.14	132.84	50.58
样 6	5.59	9.98	7.45	38.64	0.15	34.07	64.82	53.20
样 7	5.75	33.48	8.84	629.37	19.31	445.34	3164.37	19.46
样 8	5.90	39.46	9.72	232.21	1.02	10.77	428.06	25.45
样 9	6.45	29.02	13.54	2146.36	21.77	151.76	2167.21	35.88
样 10	6.54	10.79	3.37	36.33	2.01	364.31	142.44	37.56
样 11	6.71	7.55	5.00	48.97	0.30	298.12	1032.29	73.55
样 12	6.95	10.17	4.19	37.99	1.03	4.14	48.41	19.92
样 13	7.12	34.96	5.21	264.18	2.79	1396.57	708.56	45.32
样 14	7.30	25.69	11.09	486.90	0.64	1673.29	1306.39	702.35
样 15	7.52	14.01	12.62	27.30	0.51	12.21	82.48	24.01
样 16	7.60	20.14	5.34	70.39	1.72	24.50	228.73	28.52
样 17	7.74	1.25	9.51	177.32	63.36	3463.83	10665.07	38.97
样 18	7.81	21.09	4.58	26.87	0.24	10.70	95.91	19.22
样 19	7.95	22.71	7.92	467.63	49.59	217.10	4321.62	27.17
样 20	8.32	3.51	13.62	157.70	4.21	55.54	231.78	30.37
标准偏差				487.43	17.48	843.16	2494.11	150.48
平均值				288.63	9.07	448.80	1357.61	65.95
变异系数				1.69	1.93	1.88	1.84	2.28

2.3 基于不同评价基准的生态风险评价结果

对土壤样品进行风险商计算并进行排序, 数值越高风险越高, 所得结果如图 2 所示。不同样品四个风险商的总体趋势较一致, 风险商 1、风险商 2、风险商 3 和风险商 4 的最低风险土样分别为样 18 (1.09)、样 18 (0.94)、样 2 (1.29) 和样 2 (0.32), 但样 2 在风险商 1、风险商 2 的计算中也处于低风险范围, 分别为 1.55、1.49。样 18 的风险商低的原因可能是 pH 相对较高, 故在《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018) 中 RS_i 的取值较高, 导致计算后风险商值较小。风险商 1、风险商 2、风险商 3 和风险商 4 的最高风险土样均为样 17 (177.04、150.33、263.21、73.70)。各样品风险商 1、风险商 2、风险商 3 和风险商 4 的范围分别为: 1.1~177、0.9~150、1.3~263 和 0.3~74。不同参比值计算的 4 个风险商大小顺序为: 风险商 4<风险商 2<风险商 1<风险商 3, 采用 HC_5 作为生态

风险参比值计算的风险商值最高, 是以大麦 EC10 做参比值的 2.20~4.33 倍; 采用水田和非水田的风险筛选值计算得到的 2 个风险商比较接近, 大概是 HC_5 为参比的风险商值 57~85%, 从这个结果来看我国标准规定的风险筛选值比较严谨合理。

以 HC_5 做参比值计算的风险商, 每个元素按<1、1-2、2-4 和>4 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别, 5 个元素则按<5、5-10、10-20 和>20 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别。因为 HC_5 作为生态风险参比值计算的风险商是以大麦 EC10 做参比值的 2.20~4.33 倍, 所以我们将大麦 EC10 计算的风险值商*4 倍, 再按<5、5-10、10-20 和>20 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别。20 个土壤样品中, 以 HC_5 和以大麦 EC10 为参比值计算的轻微风险、中等风险、强风险和极强风险级别样品的个数分别为: 8、2、2 和 8, 6、3、4 和 7 比较接近。

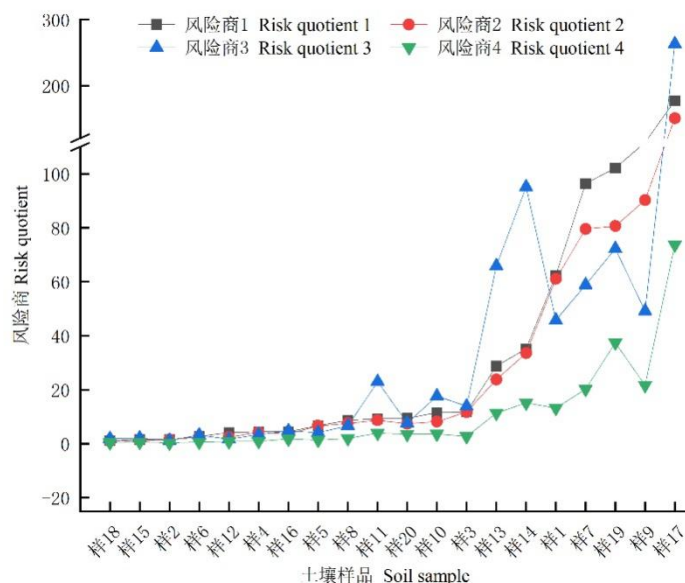


图 2 土壤样品的风险商

以非水田的风险筛选值和广东省韶关的土壤背景值计算的 20 个土壤样品 5 个元素(有歧义)的潜在生态风险指数值 RI 分别为 14~3382 和 41~14952, 远远大于上述的风险商值, 如图 3 所示。Hakanson (1980) 提出的 RI 分级标准为 $RI < 150$ (轻微生态

风险)、 $150 \leq RI < 300$ (中等生态风险)、 $300 \leq RI < 600$ (强烈生态风险)、 $RI \geq 600$ (很强生态风险低)。但是 RI 的分级标准应该考虑污染物种类和数量, 因此根据本研究所研究的污染物种类和数目, 要对分级标准进行调整。本研究参考马建华等 (2011) 提出

的调整方法进行调整。即首先根据 Hakanson 的第一级分级界限值 (150) 除以 8 种污染物的毒性响应系数总值 (133) 得到单位毒性响应系数的 RI 分级值 (1.13); 然后将单位毒性响应系数的 RI 分级值乘以本研究 5 种重金属的毒性响应系数总值 (46) 并取十位整数得到本研究的第一级 RI 分级界限值 (51.98~50); 其他级别的分级值分别用上级的分级值乘 2 得到。所以最后得到各风险级别的评价标准为: $RI < 50$ 为轻微生态风险, $50 \leq RI < 100$ 为中等生态风险, $100 \leq RI < 200$ 为强烈生态风险, $RI \geq 200$ 为很强生态风险。

按重新调整后的分级标准进行分级, 20 个土壤样品中, 以土壤背景值和风险筛选值为参比值计算的潜在生态风险指数值 PERI1 和 PERI2 中轻微风险、中等风险、强风险和极强风险级别样品的个数分别为: 1、2、2 和 15 ($RI_{216} \sim 14952$), 4、3、4 和 9 ($RI_{208} \sim 3383$), 以土壤背景值做参比估算的风险级别绝大部分都高于其它方法, 最高样的风险值接近 15000。

2.4 相关性分析

对风险商、潜在生态风险评估指数的排序进行斯皮尔曼等级相关性分析(表 5)和典型相关性分析。

由表 5 可知, 各风险商和各潜在生态风险指数两两存在较强的相关性, 风险商 3 与风险商 1、风险商 2、风险商 4, 潜在生态风险指数 RI1 及潜在生态风险指数 RI2 都呈极显著相关, 相关系数分别为 0.937、0.925、0.950、0.896 和 0.896, 风险商 4 与风险商 1、风险商 2、风险商 3, 潜在生态风险指数 PERI1 及潜在生态风险指数 RI2 也都呈极显著相关, 相关系数分别为 0.977、0.961、0.950、0.929 和 0.926, 风险商 4 与其它风险值的相关系数略高于风险商 3 的相应值。由其典型相关性分析可知, 风险商和潜在生态风险指数六个变量之间有着明显的相关关系, 其相关性达到 0.996 ($P=0.000$, $P<0.050$)。故可认为这六个方法均可用于生态风险评估, 但是应该根据每个评估方法制定相应的风险分级标准, 得出较为准确的风险评估结果。

3 讨论

Hakanson 潜在生态风险指数法是目前用于重金属污染土壤生态风险评估最多的方法(HAKANSON, 1980; SHI et al., 2023; 马建华等, 2011; 望兆博等, 2023; 黄钟霆等, 2022; 李华翔等, 2022; ZHENG et al., 2020; 姜冰等, 2022; 史帅航等, 2022), 但这个方法在应用过程中存在 2 方面的问题。

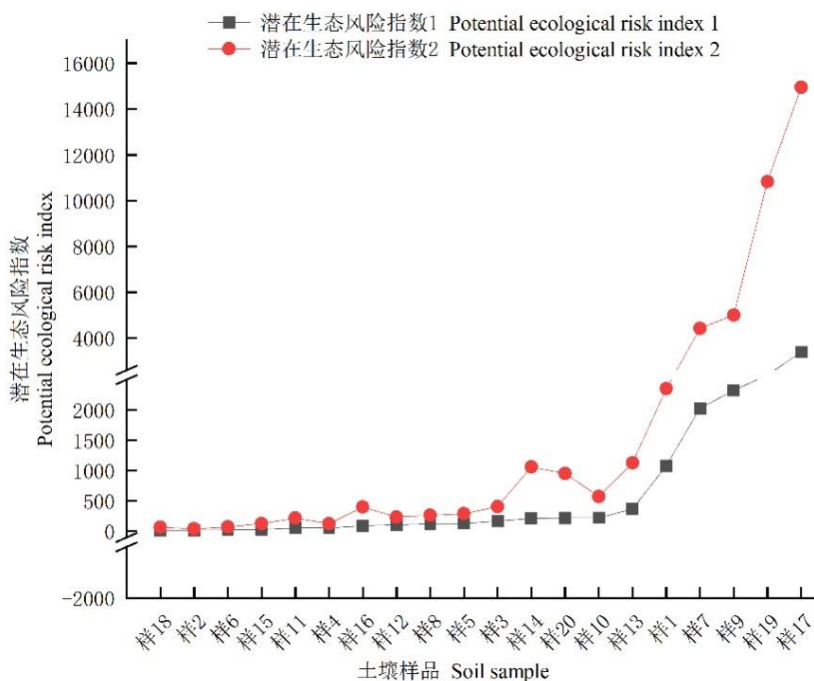


图 3 土壤样品的潜在生态风险指数 (优化)

表 5 斯皮尔曼等级相关性分析

变量	风险商 1 RQ_1	风险商 2 RQ_2	风险商 3 RQ_3	风险商 4 RQ_4	潜在生态风险指数 1 RI_1	潜在生态风险指数 2 RI_2
风险商 1 RQ_1	1					
风险商 2 RQ_2	.989**	1				
风险商 3 RQ_3	.937**	.925**	1			
风险商 4 RQ_4	.977**	.961**	.950**	1		
潜在生态风险指数 1 RI_1	.949**	.925**	.896**	.929**	1	
潜在生态风险指数 2 RI_2	.953**	.964**	.896**	.929**	.892**	1

注: ** 在 0.01 级别 (双尾), 相关性显著。

一是毒性系数值的确定, 明确有毒性系数的元素只有 12 个, 即 Ti/Mn/Zn 为 1、V/Cr 为 2、Cu/Ni/Co/Pb 为 5、As 为 10、Cd 为 30、Hg 为 40 (HAKANSON, 1980; 徐争启等, 2008); ZHENG et al. (2020) 设定钨的毒性系数为 1, 但还有很多元素的毒性系数不知道; 另一方面, 在现今土壤重金属非常普遍的情况下, 以土壤背景值做参比计算的潜在风险系数偏高, 大大增加了风险管控的范围和成本。姜冰等 (2022) 分别采用 GB15618-2018 中规定的水田风险筛选值和背景值作为参比值对山东潍坊市青州市南张楼村的农业土壤中的 Cd、Hg、As、Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 进行生态风险评价, 结果显示单个元素的风险值分别为 0.36-7.12 和 1.35-69.17, 以土壤背景值为潜在生态风险评价参比值时, 其生态风险值是风险筛选值做参比值的 3.75-9.71 倍。史帅航等 (2022) 使用背景值计算西南地区某矿产集采区 1 号铅锌矿区的 Pb 和 Cd 平均生态风险指数分别高达 2095.05 和 3658.50。类似的, 本研究中以 GB15618-2018 中规定的非水田的风险筛选值和广东省韶关的土壤背景值计算的 Cd、Ni、Cu、Zn 和 Pb 的潜在生态风险指数值 RI 分别为 14~3382 和 41~14952, 后者是前者的 2.92-4.42 倍, 而且后者最高的值接近 15000, 按原规定超过 320 为极强生态风险, 4 号和 17 号样点的 PERI 分别为 408.2 和 14951.7 都是极强生态风险, 风险等级没有区别, 但后者 PERI 值是前者 36.63 倍, 后者比前者大 14543.5。另外, 对于高背景值地区的评估来说, 也会弱化生态风险。

本研究中分别以 GB15618-2018 中规定的风险筛选值 (非水田和水田)、 HC_5 和大麦的 EC_{10} 作为

毒性阈值计算了 4 个风险商 (risk quotient, RQ), 分别以风险筛选值、广东韶关土壤背景值作为生态风险参比值计算潜在生态风险评估指数。各风险商和各潜在生态风险指数两两存在较强的相关性, 采用大麦 EC_{10} 做参比值计算的风险商值与其它 3 种风险商和 2 种潜在生态风险指数的相关系数分别为 0.977、0.961、0.950、0.929、0.929。以 HC_5 做参比值计算的风险商, 每个元素按 <1、1-2、2-4 和 >4 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别, 5 个元素则按 <5、5-10、10-20 和 >20 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别。因为 HC_5 作为生态风险参比值计算的风险商是以大麦 EC_{10} 做参比值的 2.20~4.33 倍, 所以我们将大麦 EC_{10} 计算的风险值商*4 倍, 再按 <5、5-10、10-20 和 >20 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别。上述潜在生态风险值评估结果同样为极强生态风险级别的 4 号样和 17 号样的 RQ_4 乘以 4 倍后, 分别为 5.68 和 483.12, 风险等级分别为中等风险和极强风险, 差异非常显著。20 个土壤样品中, 以 HC_5 和以大麦 EC_{10} 为参比值计算的轻微风险、中等风险、强风险和极强风险级别样品个数占比分别为: 40%、10%、10%和 40%, 30%、15%、20%和 35%, 比较接近。以土壤背景值和风险筛选值为参比值计算的潜在生态风险指数值 RI_1 和 RI_2 中轻微风险、中等风险、强风险和极强风险级别样品的个数分别为: 5%、10%、10%和 75%, 20%、15%、20%和 45%, 以土壤背景值为参比计算得到极强风险级别样品占比是其它方法的 1.67-2.14 倍, 远大于其它方法的评价结果。所以潜在生态风险指数法评估的总体生态风险远大于熵值法的结果。在

HC₅ 难以获得的情况下, 用大麦 EC₁₀ 作为参比值计算风险商乘 4 倍所得结果, 单个元素的调整后的风险商按<1、1-2、2-4 和>4 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别, 可以进行相对更精细化的生态风险评估。未来还要研究其他物种如水稻种子发芽和根伸长率的 EC₁₀, 作为风险评价阈值的可行性研究。

4 结论

(1) HC₅ 和大麦 EC₁₀ 几何均值显示汞、镉、铬生态毒性较大, 铅、锌、镉和钼生态毒性相对较低。

(2) 本研究中分别以 GB15618-2018 中规定的风险筛选值(非水田和水田)、HC₅ 和大麦的 EC₁₀ 作为毒性阈值计算了 4 个风险商(risk quotient, RQ), 分别以风险筛选值、广东韶关土壤背景值作为生态风险参比值计算潜在生态风险评估指数; 4 个风险商和 2 个潜在生态风险指数两两显著相关。采用大麦 EC₁₀ 做参比值计算的风险商值与其它 3 种风险商和 2 种潜在生态风险指数的相关系数分别为 0.977、0.961、0.950、0.929、0.929。

在污染比较普遍的情况下, 使用背景值做参比计算的潜在生态风险指数值偏高, 大大增加了重金属污染生态风险管控的范围和成本。在污染物的 HC₅ 难以获得的情况下, 用大麦 EC₁₀ 作为参比值计算风险商乘 4 倍所得结果, 单个元素的调整后的风险商按<1、1-2、2-4 和>4 分别定义为轻微风险、中等风险、强风险、极强风险级别, 可以进行相对更精细化的生态风险评估。

参考文献

- [1] 任宇, 曹文庚, 肖舜禹, 等, 2024. 重金属在土壤中的分布、危害与治理技术研究进展[J]. 中国地质, 51(01): 118-142.
- [2] REN Y, CAO W G, XIAO S Y, et al., 2024. Research progress on distribution, harm and control technology of heavy metals in soil[J]. Geology in China, 51(1): 118-142.
- [3] 尧一骏. 2016. 我国污染场地治理与风险评估. 环境保护, 44(20): 25-28.
- [4] YAO Y J. 2016. Risk assessment and remediation of soil contamination in China. Environmental Protection, 44(20): 25-28.
- [5] 王美娥, 丁寿康, 郭观林, 等, 2020. 污染场地土壤生态风险评估研究进展[J]. 应用生态学报, 31(11): 3946-3958.
- [6] WANG M E, DING S K, GUO G L, et al., 2020. Advances in ecological risk assessment of soil in contaminated sites. Chinese Journal of Applied Ecology[J], 31(11): 3946-3958.
- [7] SHI J D, ZHAO D, REN FT, et al., 2023. Spatiotemporal variation of soil heavy metals in China: The pollution status and risk assessment. Science of the Total Environment, 871: 161768.
- [8] HAKANSON L, 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. Water Res. 14, 975-1001.
- [9] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等, 2008. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 31(02): 112-115.
- [10] XU Z Q, NI S J, TUO X G, et al., 2008. Calculation of Heavy Metals' Toxicity Coefficient in the Evaluation of Potential Ecological Risk Index[J]. Environmental Science & Technology, 31(02): 112-115.
- [11] 张霖琳, 金小伟, 王业耀, 2020. 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, 36(06): 5-13.
- [12] ZHANG L L, JIN X W, WANG Y Y, 2020. Research Progress on Ecotoxicological Effects and Risk Assessment of Soil Pollutants[J]. Environmental Monitoring in China, 36(06): 5-13.
- [13] 邵元虎, 张卫信, 刘胜杰, 等, 2015. 土壤动物多样性及其生态功能[J]. 生态学报, 35(20): 6614-6625.
- [14] SHAO Y H, ZHANG W X, LIU S J, et al., 2015. Diversity and function of soil fauna. Acta Ecologica Sinica, 35(20): 6614-6625.
- [15] 生态环境部, 2024. 关于征求《生态安全土壤环境基准制定技术指南(征求意见稿)》等三项国家环境保护标准意见的函[EB/OL]. [2024-06-02]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201808/t20180803_629807.html.
- [16] Ministry of Ecology and Environment. Letter on soliciting opinions on three national environmental protection standards, including the Technical Guidelines for the Formulation of Ecological Safety Soil Environmental

- Benchmarks (Draft for Comment) [EB/OL]. [2024-06-02]. https://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk/xxgk06/201808/t20180803_629807.html.
- [17] PERSICO F, COULON F, LADYMAN M, et al., 2022. Development of an environmental hazard-based rating assessment for defence-related chemical compounds in ecological soil systems[J]. *Environment international*, 166:107392.
- [18] 鲍士旦, 2000. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社.
- [19] BAO S D. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [20] 生态环境部, 2018. 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: 中国环境出版集团.
- [21] Ministry of Ecology and Environment, 2018. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618-2018 [S]. Beijing: China Environmental Publishing Group.
- [22] 李婷婷, 刘子宁, 贾磊, 等, 2021. 广东韶关地区土壤环境背景值及其影响因素[J]. *地质学刊*, 45(03): 254-261.
- [23] LI T T, LIU Z N, JIA L, et al., 2021. Analysis on background value of soil elements and influencing factors in Shaoguan, Guangdong Province[J]. *Journal of Geology*, 45(03): 254-261.
- [24] 丁昌峰, 李孝刚, 王兴祥, 2015. 我国两种典型土壤汞的安全阈值研究——以根茎类蔬菜为例[J]. *土壤*, 47 (02): 427-434.
- [25] DING C F, LI X G, WANG X X, 2015. Food Safety Thresholds of Mercury for Two Typical Soils of China——A Case Study for Rootstalk Vegetables[J]. *Soils*, 47 (02): 427-434.
- [26] HUANG X, LI X, ZHENG L, et al., 2024. Comprehensive assessment of health and ecological risk of cadmium in agricultural soils across China: A tiered framework[J/OL]. *Journal of Hazardous Materials*, 465: 133111.
- [27] 丁昌峰, 周志高, 王玉荣, 等, 2024. 基于生态安全的我国土壤镉环境基准研究[J]. *地学前缘*, 31(02): 130-136.
- [28] DING C F, ZHOU Z G, WANG Y R, et al., 2024. Environmental criteria of cadmium in soils of China based on ecological safety[J]. *Earth Science Frontiers*, 31(02): 130-136.
- [29] 王晓南, 刘征涛, 王婉华, 等, 2014. 重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准[J]. *环境科学*, 35(08): 3155-3161.
- [30] WANG X N, LIU Z T, WANG W H, et al., 2014. Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)[J]. *Environmental Science*, 35(08): 3155-3161.
- [31] 张竞元, 王学东, 梁力川, 等, 2024. 土壤中钴的生态安全阈值初步推导 [J/OL]. *地学前缘*, 1-11[2024-06-02]. <https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2023.11.40>.
- [32] ZHANG J Y, WANG X D, LIANG L C, et al., 2024. Preliminary derivation of ecological safety threshold of cobalt in soil[J/OL]. *Earth Science Frontiers*, 1-11[2024-06-02]. <https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2023.11.40>.
- [33] 黄兴华, 李勛之, 王国庆, 等, 2022. 保护陆生生态的土壤铜环境基准研究[J]. *中国环境科学*, 42(10): 4720-4730.
- [34] HUANG X H, LI X Z, WANG G Q, et al., 2022. Study of soil environmental criteria of copper for protection of terrestrial ecosystem[J]. *China Environmental Science*, 42(10): 4720-4730.
- [35] 王小庆, 韦东普, 黄占斌等, 2013. 物种敏感性分布法在土壤中铜生态阈值建立中的应用研究[J]. *环境科学学报*, 33(06): 1787-1794.
- [36] Wang X Q, Wei D P, Huang Z B, et al., 2013. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for copper in soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 33(6): 1787-1794.
- [37] 鞠鑫, 2016. 镉对不同植物的毒理效应及其土壤生态基准研究[D]. 北京: 华北电力大学.
- [38] JU X, 2016. The toxicological effects of antimony on different plants and its soil ecological criteria[D]. Beijing: North China Electric Power University
- [39] 孙在金, 赵淑婷, 林祥龙, 等, 2018. 基于物种敏感度分布法建立中国土壤中镉的环境基准[J]. *环境科学研究*, 31 (04): 774-781.

- [40] SUN Z J, ZHAO S T, LIN X L, et al., 2018. Deriving soils environmental criteria of antimony in China by species sensitivity distributions[J]. *Research of Environmental Sciences*, 31(4): 774-781.
- [41] 王小庆, 韦东普, 黄占斌, 等, 2012. 物种敏感性分布在土壤中镍生态阈值建立中的应用研究[J]. *农业环境科学学报*, 31(01): 92-98.
- [42] WANG X Q, WEI D P, HUANG Z B, et al., 2012. Application of Species Sensitivity Distribution in Deriving of Ecological Thresholds for Nickel in Soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 31(01): 92-98.
- [43] 李勛之, 孙丽, 杜俊洋, 等, 2022. 农用地土壤重金属锌的生态安全阈值研究[J]. *环境科学学报*, 42(07): 408-420.
- [44] LI X Z, SUN L, DU J Y, et al., 2022. Soil ecological safety thresholds for zinc in agricultural land[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 42(7): 408-420.
- [45] 林蕾, 2013. 基于不同终点测定土壤中锌的毒性阈值、预测模型及田间验证[D]. 中国农业科学院.
- [46] LIN L, 2013. Study of Zn-toxicity thresholds in soils with different bioassay endpoints, its predictive models and field validation[D]. Chinese Academy of Agricultural Sciences.
- [47] ZHAO S, QIN L, WANG L, et al., 2022. Ecological risk thresholds for Zn in Chinese soils[J/OL]. *Science of The Total Environment*, 833: 155182.
- [48] 万亚男, 2020. 我国土壤中锌的生态阈值研究[D]. 中国农业科学院.
- [49] WANG Y N, 2020. Ecological thresholds for Zinc in Chinese soils[D]. Chinese Academy of Agricultural Sciences.
- [50] 李宁, 2016. 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]. 中国农业科学院.
- [51] LI N, 2016. The toxicity thresholds (ECx) of Pb and its predicted models based on various endpoint determination[D]. Chinese Academy of Agricultural Sciences.
- [52] 李勛之, 郑丽萍, 张亚, 等, 2021. 应用物种敏感分布法建立铅的生态安全土壤环境基准研究 [J]. *生态毒理学报*, 16(01): 107-118.
- [53] LI X Z, ZHENG L P, ZHANG Y, et al., 2021. Derivation of ecological safety based soil quality criteria for lead by species sensitivity distribution[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 16(01): 107-118.
- [54] QIN L, SUN X, YU L, et al., 2023. Ecological risk threshold for Pb in Chinese soils[J/OL]. *Journal of Hazardous Materials*, 444: 130418.
- [55] 高凡, 王学东, 罗小绒, 等, 2022. 不同性质土壤中钼的植物毒性及预测模型[J]. *农业资源与环境学报*, 39(4): 683-689.
- [56] GAO F, WANG X D, LUO X R, et al., 2022. Phytotoxicity and prediction models of molybdenum in soils with different properties[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 39(4): 683-689.
- [57] MCGRATH S P, MICO C, ZHAO F J, et al., 2010. Predicting molybdenum toxicity to higher plants: estimation of toxicity threshold values[J]. *Environmental Pollution*, 158(10): 3085-3094.
- [58] GESTEL C A M V, BORGMAN E, VERWEIJ R A, et al., 2011. The influence of soil properties on the toxicity of molybdenum to three species of soil invertebrates[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 74(1): 1-9.
- [59] 王亚利, 2019. 砷胁迫下蚯蚓的应激响应及对土壤理化性质的影响研究[D]. 上海交通大学.
- [60] WANG Y L, 2019. Stress response of earthworm to arsenic pollution and its effects on soil physical and chemical properties[D]. Shanghai Jiaotong University.
- [61] 李淳, 朱江, 2018. 砷对赤子爱胜蚓的急性毒性效应研究 [J]. *上海环境科学*, 37(2): 51-54.
- [62] LI C, ZHU J, 2018. A Study on the Acute Toxic Effects of Arsenic on *Eisenia fetida*[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 37(2): 51-54.
- [63] ZHAO S Q, NI H, LI J, et al., 2023. Ecotoxicity stress and bioaccumulation in *Eisenia fetida* earthworms exposed to vanadium pentoxide in soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(19): 54657-54665.
- [64] 王子萱, 陈宏坪, 李明, 等, 2019. 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*, 51(6): 1151-1159.

- [65] WANG Z X, CHEN H P, LI M, et al., 2019. Toxicity thresholds of cadmium to barley and perennial ryegrass as determined by root-elongation and growth tests in soils[J]. *Soils*, 51(6): 1151-1159.
- [66] 付平南, 贡晓飞, 罗丽韵, 等, 2020. 不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响[J]. *环境科学*, 41(05): 2398-2405.
- [67] FU P N, GONG X F, LUO L Y, et al., 2020. Toxicity of chromium to root growth of barley as affected by chromium speciation and soil properties[J]. *Environmental Science*, 41(05): 2398-2405.
- [68] SUN X, QIN L, WANG L, et al., 2022. Aging factor and its prediction models of chromium ecotoxicity in soils with various properties[J/OL]. *Science of The Total Environment*, 847: 157622.
- [69] Ma Y B, MCLAUGHLIN M J, ZHU Y G, et al., 2009. Final Report for Metals in Asia [R]. Beijing: National Natural Science Foundation of China. 23-25.
- [70] LI B, ZHANG H, MA Y, et al., 2011. Influences of soil properties and leaching on nickel toxicity to barley root elongation[J/OL]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(3): 459-466.
- [71] MICÓ C, LI H F, ZHAO F J, et al., 2008. Use of Co speciation and soil properties to explain variation in Co toxicity to root growth of barley (*Hordeum vulgare* L.) in different soils[J]. *Environmental Pollution*, 156(3): 883-890.
- [72] 李金瓶, 王学东, 马虹, 等, 2020. 土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型. *农业环境科学学报*, 39(12): 2771-2778.
- [73] LI J P, WANG X D, MA H, et al., 2020. The effect of toxicity of soil supplemented with cobalt on barley root elongation and cobalt toxicity prediction models[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(12): 2771-2778.
- [74] QIN L, WANG M, ZHAO S, et al., 2021. Effect of soil leaching on the toxicity thresholds (ECx) of Zn in soils with different properties[J/OL]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 228: 112999.
- [75] 陈世宝, 林蕾, 魏威, 等, 2013. 基于不同测试终点的土壤锌毒性阈值及预测模型[J]. *中国环境科学*, 33 (05): 922-930.
- [76] CHEN S B, LIN L, WEI W, et al., 2013. Comparative study of Zn-toxicity thresholds in 16 Chinese soils as determined by different bioassay endpoints and its predicted models[J]. *China Environmental Science*, 33(05): 922-930.
- [77] 魏威, 2012. 土壤外源锌的植物毒害主控因子和预测模型研究[D]. 西北农林科技大学.
- [78] WEI W, 2012. Zinc phytotoxicity as affected by soil properties and development of a predictive model[D]. Northwest A&F University.
- [79] 李丹, 袁涛, 郭广勇, 等, 2007. 我国不同土壤铜的生物可利用性及影响因素[J]. *环境科学与技术*, (08): 6-9+115.
- [80] LI D, YUAN T, GUO G Y, et al., 2007. Bioavailability and impact of copper in various soils[J]. *Environmental Science and Technology*, (08): 6-9+115.
- [81] QIN L, WANG L, SUN X, et al., 2022. Ecological toxicity (ECx) of Pb and its prediction models in Chinese soils with different physiochemical properties[J/OL]. *Science of The Total Environment*, 853: 158769.
- [82] 李宁, 郭雪雁, 陈世宝, 等, 2015. 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*, 26(07): 2177-2182.
- [83] LI N, GUO X Y, CHEN S B, et al., 2015. 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*, 26(07): 2177-2182.
- [84] POSTHUMA L, SUTER G W, TRAAS T P, 2001. Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology[M]. CRC press: 5-7.
- [85] 张鹏, 2020. 基于不同终点的土壤中锑的生态毒性阈值研究[D]. 山西农业大学.
- [86] ZHANG P, 2020. Ecological threshold for antimony in soils based on different bioassay endpoints[D]. Shanxi Agricultural University.
- [87] LIN X, HE F, SUN Z, et al., 2020. Influences of soil properties and long-time aging on phytotoxicity of antimony to barley root elongation[J]. *Environmental Pollution*, 262: 114330.

- [88] 马建华, 王晓云, 侯千, 等, 2011. 某城市幼儿园地表灰尘重金属污染及潜在生态风险[J]. 地理研究, 30(03):486-495.
- [89] MA J H, WANG X Y, HOU Q, et al., 2011. Pollution and potential ecological risk of heavy metals in surface dust on urban kindergartens[J]. Geographical research, 30(03): 486-495.
- [90] 望兆博, 任大军, 肖宇伦, 等, 2023. 大冶古铜矿遗址周边农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J/OL]. 金属矿, 569(11):290-298.
- [91] WANG ZB, REN DJ, XIAO YL, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk of farmland soil around.
- [92] ancient copper mine site in Daye city. Metal mine, 2023, 569(11):290-298.
- [93] 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 等, 2022. 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价. 环境科学, 43(2):975-983.
- [94] HUANG Z T, YI SW, CHEN BB, et al., 2022. Pollution properties and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils and crops around a typical manganese mining area. Environmental Science, 43(2):975-983.
- [95] 李华翔, 赵修军, 刘应华, 等, 2022. 冶炼场地土壤中钨空间分布特征及风险评价[J]. 环境工程, 40(1):141-147.
- [96] LI HX, ZHAO XJ, LIU YH, et al., 2022. Spatial distribution and risk assessment of tungsten pollution of soil in a smelting site. Environmental engineering, 40(1):141-147.
- [97] ZHENG XJ, CHEN M, WANG JF, et al., 2020. Ecological risk assessment of heavy metals in the vicinity of tungsten mining areas, southern Jiangxi province[J]. Soil and sediment contamination, 38(2):1-15.
- [98] 姜冰, 王松涛, 孙增兵, 等, 2022. 基于不同参比值的土壤重金属潜在生态风险评价[J]. 科学技术与工程, 22(7) : 2964-2971.
- [99] JIANG B, WANG ST, SUN ZB, et al., 2022 . Potential ecological risk assessment of soil heavy metals based on different reference ratios[J]. Science Technology and Engineering, 22(7) : 2964-2971.
- [100] 史帅航, 白甲林, 余洋, 2022. 西南地区某矿产集采区土壤重金属迁移规律及生态风险评价. 金属矿, 548(2):194-200.
- [101] SHI SH, BAI JL, YU Y, 2022. Heavy Metal Migration and Soil Pollution Assessment in an Intensive Mining Area in the Southwest China. Metal mine, 548(2):194-200.