

土壤重金属污染评价方法研究进展及其在禁产区划分工作中的比较应用

徐 笠, 陆安祥*, 王纪华

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京),
农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097)

摘 要: 目前, 我国的食品安全问题遭遇前所未有的挑战, 农产品产地的环境污染状况是造成食品安全隐患的一个重要原因。农产品产地禁产区划分是实施《农产品质量安全法》和《农产品产地安全管理办法》, 以保障农产品产地和农产品质量安全的重要环节。由于农产品产地整体污染状况不明, 产地环境标准体系不完善以及相关基础研究的缺乏, 禁产区划分工作因而变得尤为复杂。真实客观地评价土壤污染现状是禁产区划分工作的前提和关键保障。本文以重金属为例, 全面综述了土壤重金属污染评价的各种方法, 包括数理统计法、一般指数法、模型指数法和生物有效性评价法, 并且对每种方法的适用性、优缺点进行了详细阐述。并结合本文列出的方法和依据, 提出了一些农产品产地禁产区划分的建议, 本文的结论和建议将会为农产品产地禁产区的划分提供依据。

关键词: 统计学; 土壤; 污染; 生物有效性; 物种敏感性分布法

Research progress of soil pollution assessment methods and their application in the division of non-agricultural producing region

XU Li, LU An-Xiang*, WANG Ji-Hua

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Risk Assessment Lab for agro-products (Beijing),
Ministry of Agriculture, Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring,
Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Nowadays, the food safety problems have become a challenge in China, and the environmental pollution in agricultural producing region is one of the important reasons which can cause the food safety problems. The division of non-agricultural producing region is the precondition and important link for the implementation of 'Quality safety of agricultural products' and 'Safety measures for the management of agricultural regions' and guarantee of safety of agricultural producing region and agricultural product quality. However, because of the vagueness of overall pollution condition of agricultural producing region, the imperfection of environment standard system, the deficiency of fundamental research, the divisions of non-producing region become very complicated. So, to evaluate the soil contamination status objectively becomes the most important step on the division activity. Taking metal for example, different methods of the assessment of soil metal contamination were reviewed in this paper, and

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项(201403014-04)

Fund: Supported by the Special Scientific Research Fund of Agricultural Public Welfare of China (201403014-04)

*通讯作者: 陆安祥, 副研究员, 主要研究方向为农产品安全检测与风险评估。E-mail: luax@nercita.org.cn

*Corresponding author: LU An-Xiang, Associate Professor, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science, No.9 Middle of Shuguang Huayuan, Haidian District, Beijing 100097, China. E-mail: luax@nercita.org.cn

the advantages and disadvantages of each method were also illustrated. According to the mentioned methods, the suggestions for the division of non-producing region were proposed. The results and conclusions of this paper would offer theoretical basis and scientific basis for the division of non-agricultural producing region.

KEY WORDS: statistics; soil; contamination; bio-availability; species sensitivity distributions

1 引言

随着我国人口的快速增长和工业的快速发展,我国农产品产地环境污染区域不断扩大,污染程度不断加剧。农产品产地环境质量的恶化和农产品有害物质超标的现象日益受到政府和相关部门的关注和重视。《中华人民共和国农产品质量安全法》第三章第十五条明确规定:“根据农产品品种特性和生产区域大气、土壤、水体中有毒有害物质状况等因素,认为不适宜特定农产品生产的,提出禁止生产的区域划分”^[1]。禁产区划分的目的是要避免有害农产品的产出,从源头上解决农产品的质量安全问题。

农产品产地的有害物质包括常规污染物、重金属以及有机污染物等,其中以重金属的污染最为突出和严重。环境保护部抽测了全国三十万公顷农田保护区土壤的重金属含量,结果表明超标率为 12% 左右^[2]。2014 年 4 月中国环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示^[3],全国土壤镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌和镍 8 种主要重金属的超标率分别为 7.9%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9% 和 4.8%。目前,我国农产品产地重金属污染已经对人民群众的生命和财产安全产生危害。

如何客观真实地评价农产品产区重金属的污染状况是进行农产品产地禁产区划分的前提和保障。目前,已有较多关于土壤重金属污染评价方法的研究,但是大部分视角不够全面,尤其缺乏各种方法的对比分析。而且如何科学合理地将不同土壤重金属评价方法应用于禁产区划分的工作中,至今仍未见报道。本文全面综述了目前土壤重金属污染评价的方法,并重点论述了每种方法的优缺点及适用情况,并且根据农产品产地的产地信息情况,提出了相应的可实施的重金属评价方法。

目前,土壤重金属污染评价方法可归纳为数理统计法、一般指数法、模型指数法和生物有效性评价方法 4 类。下面分别对每一种方法展开论述。

2 数理统计方法及其应用

基于数理统计学的划分,就是借助于数理统计学方法来研究土壤重金属数据的分布情况,从而获得研究区域土壤重金属的“阈值”或“背景值”。通常将基于数理统计方法获得的“值”作为污染的起始浓度。目前常用的数理统计学方法有平均值±标准差、中位数±中位绝对离差、几何均值±几何标准差、箱式图法、累积频率分析方法和单侧置

信区间(上限)法(表 1)。

表 1 数理统计方法
Table 1 Mathematical statistics method

名称	特点
平均值±标准差	数据需满足正态或者对数正态分布
中位数±中位绝对离差	数据不需要满足正态或者对数正态分布
箱式图法	数据不需要满足正态或者对数正态分布
累积频率分析方法	数据不需要满足正态或者对数正态分布
单侧置信区间(上限)法	数据需满足正态或者对数正态分布

平均值±标准差法最先由 Hawksws 等于 1962 年提出^[4],该方法划分原则是:首先检验数据是否服从正态分布,如果服从则直接根据平均值±标准差计算异常下限,若不服从则将原始数据转化为对数值再检验是否服从对数正态分布,若服从则根据公式求得异常下限^[5]。利用中位数±中位绝对离差来确定土壤元素背景值,不需对原数据进行任何处理^[6],该方法计算过程较平均值±标准差法简便。箱式图法是由 Tukey 在 1977 年提出的^[7]。该方法可显示土壤重金属数据分散情况的统计图。Reimann 等^[8]利用上述 3 种方法去甄别一组数据(一个均值为 0 标准偏差为 1 正态分布数据,数据量(N)分别为 10, 50, 100, 500, 1000, 5000 和 10000)的异常值情况,结果表明:当数据量较大时,平均值±标准差方法甄别出 4.6% 的数据被为异常值,当数据量较小时(N<50),异常值概率下降到 3% 以下;用中位数±中位绝对离差方法时,当数据量>500 时,结果与平均值±标准差方法一致,而当数据量少于 50 时,异常值概率显著上升;用箱式图法时,数据量少于 50 时,3% 的数据被甄别为异常值,当数量增大时,异常值概率降到 1% 左右。累积频率分析法是由 Tennant 等^[9]于 1959 年提出的,该方法的认为区域土壤重金属背景含量的数据应服从对数正态分布。在重金属元素的累积频率分布图中,曲线拐点对应的值可用作元素背景含量和异常值的分界点。Reimann 等^[10]利用该方法研究了波罗的海的土壤重金属数据分布特征,获得了该区域重金属背景值和异常值的分界点。单侧置信区间(上限)法也同样可以来表征土壤元素背景值,使用该方法前提是数据服从正态分布或对数正态分布。实际应用中按照正态分布和对数正态分布的不同分布类型采用不同的计算方法,多用于确定区域土壤元素背景值上限^[11]。王登峰等^[11]利用 95% 置信上限法获得了海南省农田土壤 Cr 的背景值。

3 一般指数法及其应用

一般指数法是指将通过实验测定的重金属值代入到相应的数学公式中, 计算获得污染指数, 然后与相应评价标准进行比较, 最终确定样品污染等级的方法^[12]。一般指数法包括单因子指数法、综合指数法、富集因子法、地累积指数法和潜在生态危害指数法(表 2)。

表 2 一般指数法
Table 2 General index method

名称	特点
单因子指数法	只能评价单个重金属元素
综合指数法	夸大或缩小某些重金属因子的影响
富集因子法	参比元素的选择有待进一步规范
地累积指数法	该方法需充分注意 K 值得选择
潜在生态危害指数法	应注意重金属间的作用形式

单因子污染指数法是将研究区域样品中单个重金属的实测含量与某特定标准做对比, 大于标准表示该样品已受到污染, 小于标准则表示未被污染^[13]。该方法只能评价土壤中单个重金属的污染状况。Huo 等^[14]利用该方法评价了北京市农业土壤重金属的污染状况, 结果表明: 所有样点的 Cr 处于轻度或中度污染状态; 50% 的样点的 As、Cu、Zn 和 Cd 处于轻度污染状态; 60% 以上的样点的 Ni、Pb 和 Hg 处于清洁状态。综合污染指数法可用来评价土壤中的多个重金属的交叉复合污染的情况^[15]。其中, 以内梅罗指数法运用最为广泛。该方法可以避免由于平均作用削弱污染重金属的权值, 但也存在人为抬高或降低某些因子影响的局限性。Chen 等^[16]利用该方法评价了不同设施农业土壤中重金属的污染状况。结果表明: 传统农业中重金属的污染程度要显著高于有机农业。1974 年, Zoller 首先提出了富集因子法^[17]。该方法首先是从土壤中先选择一个化学性质较稳定参比元素, 然后将所研究重金属与参比元素进行对比, 从而判断该元素是否存在人为污染及污染的程度如何^[18]。该方法能够比较准确地判断人为污染状况, 如何合理规范的选择参比元素是该方法的关键所在。黄兴星等^[19]应用该方法评价了密云水库上游某铁矿区土壤重金属污染状况, 结果表明: Cd、Pb 和 Cr 3 种元素富集较为严重, 达到显著污染水平。1969 年, 德国海德堡大学 Müller 教授提出了地累积指数法(I_{geo})^[20]。此方法主要考虑的是母质对土壤中重金属含量的影响^[21]。于洋等^[22]利用该方法评价了北京市潮河流域土壤重金属的污染状况, 结果表明: Cr、Hg 处于中度污染, Cu、Ni 处于无-中度污染。1980 年, Hakanson^[23]首次提出了潜在生态危害指数法。该方法在分析土壤重金属含量高低的基础上, 还考虑了重金属的生理毒性, 引入了重金属毒性响应系数。该方法将环境生态效应与毒理学结

合起来, 但需要注意不同重金属之间的作用方式(加权或拮抗作用)^[24]。刘勇等^[25]利用该方法对太原市土壤重金属污染进行了评价, 结果表明: 在所有重金属中, Hg 的潜在生态危害最大, 有 39% 的样点处于中等危害水平。

4 模型指数法及其应用

模型指数法是一般指数法的深化和探索, 其基础仍然是指数法。该方法的优点和特色在于其在模糊边界以及土壤重金属污染程度灰色性的处理上^[12]。现在常用的模型指数法有: 模糊数学评价法、灰色聚类评价法、层次分析法、神经网络法和物元可拓集法(表 3)。

表 3 模型指数法
Table 3 Model index method

名称	特点
模糊数学评价法	评价结果受极值影响较大
灰色聚类法	白化函数较多, 计算过程繁琐
层次分析法	未充分利用数据, 准确度欠缺
神经网络法	神经元数量的确定是评价的关键
物元可拓集法	经典域, 节域的确定是评价的关键

1965 年, 美国专家 Zadeh 提出了模糊数学的概念^[26]。该方法通过隶属度函数对重金属评价过程中的不确定性加以量化, 该方法比较注重极值的作用, 使得个别重金属含量对最终评价结果有较大影响^[27]。Xu 等^[28]利用模糊数学评价了洋河沿岸土壤中重金属的污染状况, 结果表明绝大部分的土壤处于三级污染水平。1982 年, 邓聚龙^[29]基于模糊数学法创立了灰色聚类评价法。灰色聚类法权重分配的计算方法比模糊数学更加客观合理, 但计算过程更为复杂, 主要表现在白化函数的建立数量与过程上^[30]。李雪梅等^[31]用灰色聚类法评价了天津不同区域的重金属污染程度, 结果表明: 天津不同区域的重金属污染程度从大到小依次为: 宝坻黄庄>东丽>西青=北辰。20 世纪 70 年代, Saaty^[32]创立了层次分析法。该法计算过程简便, 在大规模、多因素、多指标的土壤重金属污染评价有较大用武之处, 但该方法具有实测数据不能充分利用和评价结果准确度有欠缺等局限性^[33]。李阳^[34]利用层次分析法评估了某城市不同功能区重金属污染状况, 结果表明: 该城市不同功能区重金属污染状况从高到低依次是工业区、生活区、交通区、公园绿地、山区。神经网络是一类模拟生物体神经系统结构的新型信息处理系统^[35]。该方法首先建立重金属含量与土壤质量标准之间的全局性映射关系, 然后从已知土壤重金属数据推导出获得数据的内在规律。神经元的数量多少是该评价方法结果准确与否的关键。杨娟等^[36]利用神经网络法定量研究了某地区社会经济发展影响要素与土壤重金属 Cd 含量间的内在联系, 结果表明: 土壤 Cd 含量主要受

到非农人口比例、磷肥使用量、客货运周转量、GDP 年增加率等几个方面的影响。20 世纪 80 年代, 蔡文创立了物元可拓学。该方法以物元为基本元, 建立物元模型; 以物元为依据, 应用物元可拓学化矛盾问题为相容问题^[37]。徐笠等^[38]应用物元分析法评价了安徽省土壤重金属污染现状, 结果表明: 黄褐土污染最为严重, 其次为黄红壤, 污染最轻的为砂浆黑土。

5 生物有效性法

土壤重金属生物有效性指的是土壤中能被植物或者其他生物在生活期间所能吸收的重金属的形态和含量多少^[39]。重金属生物有效性是个动态过程, 可分为三步描述, 污染物在土壤中的有效性; 污染物被生物体吸收; 污染物在生物体内的积累和效应。重金属的生物有效性可以通过两种方法来评价/表征: 物理化学法和生物学评价法。

物理化学法主要有离子选择电极法、道南膜技术、阳极溶出伏安法、树脂交换法、薄膜扩散梯度法、同位素稀释质谱法、化学浸提法和溶液平衡模型算法等。其中离子选择电极法、道南膜技术、阳极溶出伏安法、树脂交换法是测定土壤中自由金属离子活度的方法。离子选择电极通过电位测定可直接获得溶液中的自由离子含量, 且不破坏化学形态平衡^[40]。该方法的缺点是电极种类有限, 选择性和灵敏度较低, 线性响应范围都在高浓度区。阳极溶出伏安法根据溶出峰的位置确定被测金属的种类, 从氧化波的高低程度来确定被测重金属的含量^[41], 该测定方法容易受到腐殖酸等有机质的影响。道南膜平衡技术是根据道南原理提出的一种测定自由重金属离子活度的方法^[42]。该方法利用交换膜将待测液和接受液分开, 根据 Fick 定律, 自由金属离子会从待测液通过交换膜进入接受液, 直至平衡。交换膜树脂交换法将一定量性质已知的配体加入溶液中, 它将与原有的天然配合物竞争金属离子, 平衡时, 金属在加入的竞争配体与天然配体间分配的量, 将取决于溶液中的自由金属离子活度, 系统通过标准金属-配体溶液校准^[43]。

溶液平衡模型算法既可以获得土壤溶液中自由金属离子活度, 又可以获得土壤中 labile 金属离子浓度。溶液平衡模型算法是根据物料平衡, 溶液中溶解组分的总浓度是其自由态和配合物形态的总和^[44]。薄膜扩散梯度法、同位素稀释质谱法、化学浸提法可以用来测定土壤中 labile 金属离子。化学浸提法是基于化学测定的重金属含量与效应间的相关性^[45]。一般来说, 重金属的化学浸提剂可分为单一浸提剂和连续浸提剂两种。单一浸提剂包括去离子水、酸性溶液、络合剂和中性盐溶液等方法; 运用较多和比较认可的连续浸提方法有 Tessier 法和 BCR 法^[46]。薄膜扩散梯度法是通过模拟实际的金属扩散机制, 来研究重金属离子与生物配体之间作用规律的方法^[47]。同位素稀释法是向

已经平衡的土壤悬浮液添加需测定重金属同位素, 从而改变样品中待测重金属的同位素的峰度比, 最后用质谱法测定同位素比值来确定样品中待测重金属的浓度^[48]。该方法具有元素测定范围广、测量精度和准确度高以及灵敏度高的特点。

生物评价法是通过观测重金属对生物生理活动、生理性状的影响程度及生物体内重金属含量的多少来判断重金属污染高低的一种方法^[49]。生物评价法可以从生态系统、群落、种群和个体 4 个尺度上进行。目前, 生物评价法在个体尺度上开展的研究最多, 评价的对象包括动物、植物和微生物。而禁产区划分的工作主要是针对植物(农作物), 常用的指标有农作物中重金属的含量、农作物的产量、株高以及叶面积等。生物指示法一般采用室内模拟实验和田间实验两种。室内模拟易于操作, 但是实验结果难以直接服务于大田耕作, 而田间实验难以控制。因此, 应首先开展室内模拟实验, 然后更加相应的结果再开展小范围的田间实验验证。

6 不同评价方法的比较及其在禁产区划分上的应用

利用数理统计学方法, 首先要明确区域重金属的含量是否满足正态分布或者对数正态分布, 从而采用相应的评价方法。通过数理统计方法, 我们可以快速地确定研究区域重金属含量的异常值, 如果研究区域的背景信息比较缺乏, 研究基础比较薄弱和资金比较匮乏的情况下, 利用该方法做一个初判, 还是比较合适的。通过该方法, 可以获得研究区域重金属元素的背景值, 该背景值也可被用于一般指数法和模型指数法评价中。用数理统计方法评价区域重金属污染时, 可以针对整个研究区域进行评价, 也可以将研究区域根据土壤类型或地形地貌等特征将研究区域划分成不同单元, 然后分别对每个单元进行评价和划分, 最终获得整个研究区域的污染状况。该方法的缺点是, 虽然该方面可以筛选出研究区域的异常值, 但是无法准确获得研究区域的污染起始点, 而且无法对土壤重金属复合污染做出相应的评价。

一般指数法和模型指数法可以对土壤中单个或多个重金属的污染状况进行评价。但是基于一般指数法和模型指数法做出的重金属污染评价, 其结果在很大程度上受所选标准和背景值的影响和制约, 使用不同的标准和背景值则结果也会有所不同。目前, 我国用的比较多的土壤评价标准有 1995 年颁布的土壤环境质量标准。我国的土壤重金属标准存在以下几个方面的问题: 一级标准的制定过分统一; 二级标准对于某些元素(Cd)偏严, 也有些元素(Pb)偏宽^[50]。由于相关标准本身就存在一些问题和缺陷以及背景值的不确定性, 导致评价的结果必定也存在一些偏差, 那么基于这些方法的评价结果而做出的禁产区划分必将也会

有所偏差。所以如何科学的制定我国的目前土壤环境质量标准将是亟需解决的问题。

相对于总量而言,有效态重金属的含量更能反映土壤中重金属的实际污染状况。然而,目前我国并还没有土壤中有效态重金属含量的相关标准,所以用物理化学方法获得土壤中重金属有效态含量后,我们只能判断样品之间的污染差异程度,而无法判断重金属的实际污染状况。所以,建立以土壤有效态重金属为内容的环境质量标准也是迫切需要解决的问题。

通过生物学评价实验,根据生物生理活动、生理性状的变化及生物体内重金属含量的多少来判断土壤重金属的污染状况是目前比较普遍的方法。就目前的禁产区划分工作而言,主要是针对农作物,但是不同农作物又有不同的基因型,而且又种植在不同土壤条件下,那我们是不是需要去完成所有农作物的不同基因型的生物学实验,然后才能完成禁产区划分的工作呢?答案是不需要,也是不可能完成的。物种敏感性方法(SSD)的提出为解决上述问题提供了一条很好的途径^[51]。SSD法是基于不同物种对于污染物敏感性差异提出的,该方法假设生态系统中不同物种对于某一污染物的敏感性能够被一个分布所描述,通过生物测试获得来自该分布的有限个物种的毒性阈值,就可用来估算该分布的参数^[52,53]。SSD法最早是由 Kooijman 在 1987 年提出来的^[54],在很长一段时间都是被应用在水生生态系统中,直到 2000 年后才被运用到土壤生态系统中。SSD 既可从环境中污染物浓度出发,计算其潜在影响程度,用以表征生态系统或者不同类别生物的生态风险,又可以反向用于确定保护一定范围物种安全的污染物阈值^[55]。针对禁产区划分的工作,我们需要挑选一些具有代表性的农作物(通常时主导农作物的主推品种)和土壤类型,完成生物毒性测定实验,建立基于 SSD 法的土壤生态阈值,该阈值不仅考虑了物种敏感性、土壤性质、生物有效性及污染来源等因素的差异,且可依据不同的风险水平选取相应的限量值。该限量值同时也是相关土壤质量标准建立的基础。通过建立的限量值和阈值,我们又可以利用基于标准的方法去评价土壤重金属的污染状况,从而快速地做出评价。即使利用了 SSD 方法,仍需要做大量的生物实验,需要投入大量的人力、物力、财力和时间。而且该方法还面临从室内模拟到田间实验的适应性问题。建立科学合理的土壤限量阈值还需时日。

所以如何根据禁产区的划分的任务紧迫性以及农产品产地信息的多少。笔者认为,在科学合理的标准没有建立起来之前,对一些污染严重,且产地信息较为缺少地区,利用已有的方法(数理统计学方法和基于已有标准的评价方法)做出一些初步的划分,将污染最为严重的农产品产地首先明确出来,严禁生产使用农产品。针对一些重金属污染比较普遍而且较典型的地区,想方设法尽量获取产地

信息。争取建立几种主要作物的土壤-植物重金属传导模型,利用该模型进行划分。长远的计划应该要利于目前国际上比较认可的 SSD 法加上田间实验验证来建立科学合理的土壤质量标准。该项工作要尽快开展,因为该项工作从实施到完成需要较长时间。除此之外,要积极的将地理信息系统和地统计方法应用到土壤重金属污染评价中,充分发挥这两种方法在禁产区划分上的作用。

7 结论与展望

本文从土壤重金属污染评价的角度,全面综述和比较了农产品产区禁产区划分的不同依据和方法。笔者认为,禁产区划分的方法应与产地信息的多少紧密结合起来。根据产地信息由少到多采取的方法依次为数理统计学法、一般和模型指数法、重金属生物有效性评价法(先基本土壤-植物传导模型后 SSD 法)。如果产地信息获取量与评价方法不匹配,将会严重影响禁产区划分的科学性、合理性和时效性。禁产区划分是技术性强、政策性强的一项工作,仅仅评价土壤重金属污染程度是不够的。还需进一步考虑与地理信息系统和地统计分析等信息技术结合,通过软件化和可视化等手段,更加直观的观察研究区域重金属的空间分布情况。除此之外还需考虑污染区域农民的实际需求、农业种植结构调整技术以及相关激励补偿政策。本文提出的土壤重金属污染评价方法和依据,将会为禁产区的划分提供理论基础和科学依据。

参考文献

- [1] 师荣光, 刘凤枝, 王跃华, 等. 农产品产地禁产区划分中存在的问题与对策研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 425-429.
Shi RG, Liu FZ, Wang YH, *et al.* The status and related countermeasures for the division of non-producing areas in agricultural producing areas [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, 26(2): 425-429.
- [2] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策[J]. 中国环境科学, 2012, 2(2): 373-376.
Fu GW. Countermeasures for water and soil heavy metal pollution in China [J]. *China Environ Sci*, 2012, 2(2): 373-376.
- [3] 2014 年全国土壤污染状况调查公报, 环境保护部和国土资源部 [EB/OL].
http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
Investigation bulletin of the soil contamination status in China (2014), Ministry of Environmental Protection (MEP) and Ministry of Land and Resources (MLR) [EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- [4] Hawksws H, Webb J. Geochemistry in Mineral Exploration [J]. *Soil Sci*, 1963, 95(4): 283.
- [5] 姜振宁. 地球化学数据处理方法比较[D]. 石家庄: 石家庄经济学院. 2012.
Jiang ZL. Comparison of geochemical data processing methods [D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang University of Economics, 2012.
- [6] 王帅, 王红旗, 周庆涛, 等. 基于稳健统计的土壤环境背景值研究及应用

- 用[J]. 环境科学研究, 2009, 22(8): 944-949.
- Wang S, Wang HQ, Zhou QT, *et al.* Determination and application of soil environmental background concentrations based on robust statistics [J]. Res Environ Sci, 2009, 22(8): 944-949.
- [7] Tukey JW. Exploratory data analysis[M]. J Am Stat Assoc, 1977, 26(2): 163-182.
- [8] Reimann C, Filzmoser P, Garrett RG. Background and threshold: critical comparison of methods of determination [J]. Sci Total Environ, 2005, 346: 1-16.
- [9] Tennant CB. Study of the distribution of some geochemical data [J]. Eco Geo, 1959, 54(7): 1281-1290.
- [10] Reimann C, Garrett RG. Geochemical background - concept and reality [J]. Sci Total Environ, 2005, 350(1-3): 12-27.
- [11] 王登峰, 魏志远, 漆智平. 海南岛农田土壤重金属背景值评价方法研究——以铬为例[J]. 热带作物学报, 2013, 34(1): 146-150.
- Wang DF, Wei ZY, Qi ZP, *et al.* Background estimation of Cr in arable land soil of hainan, China [J]. Chin J Trop Crops, 2013, 34(1): 146-150.
- [12] 郭笑笑, 刘从强, 朱兆洲, 等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 889-896.
- Guo XX, Liu CQ, Zhu ZZ, *et al.* Evaluation methods for soil heavy metals contamination: A review [J]. Chin J Ecol, 2011, 30(5): 889-896.
- [13] Luz Garcia-Lorenzo M, Perez-Sirvent C, Molina-Ruiz J, *et al.* Mobility indices for the assessment of metal contamination in soils affected by old mining activities [J]. J Geo Exp, 2014, 147: 117-129.
- [14] Huo XN, Zhang WW, Sun DF, *et al.* Spatial pattern analysis of heavy metals in Beijing agricultural soils based on spatial autocorrelation statistics [J]. Int J Env Res Pub Hea, 2011, 8(6): 2074-2089.
- [15] Cai C, Xiong BJ, Zhang YC *et al.* Critical comparison of soil pollution indices for assessing contamination with toxic metals [J]. Water Soil Air Poll, 2015, 226(10): 1-14.
- [16] Chen Y, Huang B, Hu WY, *et al.* Assessing the risks of trace elements in environmental materials under selected greenhouse vegetable production systems of China [J]. Sci Total Environ, 2014, 470: 1140-1150.
- [17] Zoller WH, Gladney ES, Duce RA. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole [J]. Nature, 1974, 183(4121): 198-200.
- [18] Gao XL, Chen TA. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay [J]. Water Res, 2012, 46(6): 1901-1911
- [19] 黄兴星, 朱先芳, 唐磊, 等. 密云水库上游某铁矿区土壤重金属含量及形态研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9): 1632-1639.
- Huang XX, Zhu XF, Tang L, *et al.* Studies on the distribution and chemical speciation of heavy metals in a iron mine soil of the upstream area of Miyun Reservoir, Beijing [J]. China Environ Sci, 2012, 32(9): 1632-1639.
- [20] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geo J, 1969, 2(3): 108-118.
- [21] Xu L, Wang TY, Ni K, *et al.* Ecological risk assessment of arsenic and metals in surface sediments from estuarine and coastal areas of the southern Bohai sea, China[J]. Hum Ecol Risk Assess. 2014, 20(2): 388-401
- [22] 于洋, 高宏超, 马俊花, 等. 密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3572-3577.
- Yu Y, Gao HC, Ma JH, *et al.* Analysis and evaluation of heavy metals along the chaohe river in miyun county [J]. Environ Sci. 2013, 34(9): 3572-3577.
- [23] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach [J]. Water Res, 1984, 14(8): 975-1001.
- [24] Mamat Z, Hamid Y, Ji RZA, *et al.* Source identification and hazardous risk delineation of heavy metal contamination in Yanqi basin, northwest China [J]. Sci Total Environ, 2014, 493: 1098-1111.
- [25] 刘勇, 岳玲玲, 李晋昌. 太原市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(6): 1285-1293.
- Liu Y, Yue LL, Li JC. Evaluation of heavy metal contamination and its potential ecological risk to the soil in Taiyuan, China [J]. Acta Sci Cir, 2011, 31(6): 1285-1293.
- [26] Zadeh LA. Similarity relation and fuzzy orderings [J]. Inf Sci, 1971, 3(2): 4.
- [27] Shen GQ, Lu YT, Wang MM, *et al.* Status and fuzzy comprehensive assessment of combined heavy metal and organo-chlorine pesticide pollution in the Taihu Lake region of China [J]. J Environ Man, 2005, 76(4): 355-362.
- [28] Xu L, Luo W, Lu YL, *et al.* Status and fuzzy comprehensive assessment of metals and arsenic contamination in farmland soils along the Yanghe River, China [J]. Che Ecol, 2011, 27(5): 415-426.
- [29] 邓聚龙. 灰色理论教程[M]. 武汉: 华中理工大学, 1988.
- Deng JL. Grey theory tutorial [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 1998.
- [30] Chen ZX. An application of grey clustering method in the sporting clothing style evaluation [J]. J Sys Eng Ele, 2001, 12(2): 19-22.
- [31] 李雪梅, 王祖伟, 汤显强, 等. 重金属污染因子权重的确定及其在土壤环境质量评价中的应用[J]. 农业环境科学学报. 2007, 26(6): 2281-2286.
- Li XM, Wang ZW, Tang XQ, *et al.* Determining weights of heavy metal contaminations and its application to soil environmental quality assessment [J]. J Agro-Environ Sci, 2007, 26(6): 2281-2286.
- [32] Saaty TL. A theory of analytical hierarchies applied to political candidacy [J]. Vio Sci, 1977, 22(4): 237-245.
- [33] Yalcin A. GIS-based landslide susceptibility mapping using analytical hierarchy process and bivariate statistics in Ardesen (Turkey): Comparisons of results and confirmations [J]. Catena. 2008, 72(1): 1-12.
- [34] 李阳. 利用层次分析法分析城市土壤重金属污染[J]. 价值工程, 2012, (19): 5-6.
- Li Y. The use of ahp analysis in soil heavy metal pollution in city [J]. Value Eng, 2012, (19): 5-6.
- [35] Gardner MW, Dorling SR. Artificial neural networks (the multilayer perceptron) - A review of applications in the atmospheric sciences [J]. Atm Environ, 1998, 32(14): 2627-2636.
- [36] 杨娟, 王昌全, 李冰, 等. 基于 BP 神经网络的城市边缘带土壤重金属污染预测——以成都平原土壤 Cd 为例[J]. 土壤学报, 2007, 44(3): 430-436.
- Yang J, Wang CQ, Li B, *et al.* Prediction of soil heavy metal pollution of peri-urban zone based on BP artificial neural network—a case study of the chengdu plain [J]. Acta Ped Sin, 2007, 44(3): 430-436.
- [37] 蔡文. 物元模型及其应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- Cai W. Matter element model and its application [M]. Beijing: Science and Technology Document Press, 1994.
- [38] 徐笠, 常江, 杜艳, 等. 应用物元分析法评价安徽省土壤重金属污染现状[J]. 土壤, 2009, 41(6): 875-879.

- Xu L, Chang J, Du Y, *et al.* Assessment on heavy metal pollution in soils of Anhui province by matter element analysis model [J]. *Soil*, 2009, 41(6): 875–879.
- [39] 襄磊, 周永章, 高全洲, 等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. *土壤通报*, 2007, 38(3):576–583
- Dou L, Zhou Y Z, Gao Q Z, *et al.* Methods and environmental implications of measuring bioavailability of heavy metals in soil environment [J]. *Chin J Soil Sci*, 2007, 38(3):576–583
- [40] Eriksen RS, Mackey DJ, van Dam R., *et al.* Copper speciation and toxicity in Macquarie Harbour, Tasmania: an investigation using a copper ion selective electrode [J]. *Mar Chem*, 2001, 74: 99–113.
- [41] Florence TM. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: a review [J]. *Analyst*, 1986, 111: 489–505.
- [42] Fitch A, Helmke PA. Donnan equilibrium/graphite furnace atomic absorption on estimates of soil extract complexation capacities [J]. *Anal Chem*, 1989, 61: 1295–1298.
- [43] Chakrabarti CL, Lu YJ, Cheng JG, *et al.* Studies on metal speciation in the natural environment [J]. *Symp Global Change Climate Var*, 1993, 276: 47–64.
- [44] 罗小三. 土壤(溶液)中重金属的化学形态和植物有效性/毒性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2008
- Luo XS. Chemical Speciation and bioavailability/phytotoxicity of heavy metals in soil (Solution) [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [45] Menzies NW, Donn MJ, Kopittke PM. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils [J]. *Environ Pollut*, 2007, 45(1): 121–130.
- [46] 孔文杰, 鲁洪娟, 倪吾钟. 土壤重金属生物有效性的评价方法[J]. *广东微量元素科学*, 2005, 12(2): 1–6.
- Kong WJ, Lu HJ, Ni WZ. Methods for assessing bioavailability of heavy metals in soils [J]. *Guangdong Trace Element Sci*, 2005, 12(2): 1–6.
- [47] Gimpel J, Zhang H, Davison W, *et al.* In situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis, and filtration [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(1): 138–146.
- [48] Oliver IW, Ma YB, Lombi E, *et al.* Stable isotope techniques for assessing labile Cu in soils: Development of an L-value procedure, its application, and reconciliation with E values [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(10): 3342–3348.
- [49] 范拴喜, 甘卓亭, 李美娟, 等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(17): 310–315.
- Fan SX, Gan ZT, Li MJ, *et al.* Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2010, 26(17): 310–315.
- [50] 叶新新. 基于水稻土类型与水稻品种中 Cd/As 的生物有效性研究及其在环境风险阈值推导中的应用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
- Ye XX. Research on bioavailability of Cd/As and application of the derivation of environmental risk threshold value based on soil types and rice varieties [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [51] 李波. 外源重金属铜、镍的植物毒害及预测模型研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
- Li B. The phytotoxicity of added copper and nickel to soils and predictive models [D]. Beijing: Chinese Academy of Agriculture Sciences, 2011.
- [52] Smolders E, Oorts K, van Sprang P, *et al.* Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2009, 28(8): 1633–1642.
- [53] 王小庆, 韦东普, 黄占斌, 等. 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*, 2013, 33(6): 1787–1794.
- Wang XQ, Wei DP, Huang ZB, *et al.* Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for copper in soils [J]. *Acta Sci Cir*, 2013, 33(6): 1787–1794.
- [54] Kooijman SALM. A safety factor for LC₅₀ values allowing for differences in sensitivity among species [J]. *Water Res*, 1987, 21: 269–276.
- [55] Vighi M, Finizio A, Villa S. The evolution of the environmental quality concept: From the USEPA red book to the European Water Framework Directive [J]. *Environ Sci Poll Res*, 2006, 13(1): 9–14.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



徐 笠, 助理研究员, 主要研究方向为污染物的风险评估。

E-mail: xuliforever@163.com



陆安祥, 副研究员, 主要研究方向为农产品安全检测与风险评估。

E-mail: luax@nercita.org.cn