

# 土壤中重金属有效性风险评估研究进展

李国琛, 田莉, 王颜红<sup>1\*</sup>, 王世成, 李波, 崔杰华, 张红

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 重金属的有效性是进行重金属污染研究的关键内容, 也是进行危险性评估的重要基础。对土壤重金属的有效性进行风险评估是制定、修订食品安全标准和对食品安全实施监督管理的科学依据。由于重金属有效性受多种因素的影响, 且有效态重金属的转化机理十分复杂, 因此其分析方法和手段多种多样且具有很大的发展空间和研究意义。本文详细论述和总结了各种重金属有效性评估方法: 包括总量法、化学提取法、淋洗法等物理化学评估法, 植物指示法、微生物指示法等生物学评价法, 以及陆地生物配体模型等模型综合评价法。同时, 介绍了各种评估方法在重金属有效性评估中的应用, 评述各种方法的研究现状并比较了其各自在有效性评估中的优缺点, 探讨了其未来可能的发展趋势。

**关键词:** 重金属; 有效性; 风险评估; 土壤

## Progresses on risk assessment methods of bioavailability of heavy metal in soils

LI Guo-Chen, TIAN Li, WANG Yan-Hong<sup>\*</sup>, WANG Shi-Cheng, LI Bo, CUI Jie-Hua, ZHANG Hong

(State Key Laboratory of Forest and Soil Ecology, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110116, China)

**ABSTRACT:** The effectiveness of the heavy metal is a key part of pollution research and an important basis of the risk assessment. Assessing the effectiveness of heavy metal in soils is also the scientific basis of revising food safety standards and the implementation of food safety supervision and management. Because of the complexity of the validity of heavy metals which is affected by many factors, there are more development space and research significance in analytic methods and means. In this paper, the application of kinds of methods used for assessing the effectiveness of the heavy metal was discussed in detail and summarized, including totalizing method, chemical extraction, leaching method, phytoindicating, microbe indicated method, and model method, etc. In the last, some important research fields were recommended.

**KEY WORDS:** heavy metal; effectiveness; risk assessment; soil

## 1 引言

随着我国工业化进程的加剧, 土壤重金属的污染问题日益突出。以镉污染为例, 我国镉污染的土壤面积已达

20万 km<sup>2</sup>, 占总耕地面积的 1/6<sup>[1]</sup>。土壤重金属的含量会对农作物体内的重金属含量产生直接或间接的影响。2000年农业部环境监测系统对 14 个省会城市 2110 个样品的检测表明, 蔬菜中重金属镉等污染超标率高达 23.5%; 南京郊

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(81102765)

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation Young Investigator Grant Program (81102765)

\*通讯作者: 王颜红, 研究员, 主要研究方向食品安全与环境质量检测与控制。E-mail: wangyh@iae.ac.cn

\*Corresponding author: WANG Yan-Hong, Professor, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110116, China. E-mail: wangyh@iae.ac.cn

区 18 个检测点青菜样品分析表明, 镉含量全部超过食品卫生标准, 最多超过 17 倍<sup>[2]</sup>。造成土壤重金属大面积污染的原因有很多, 包括大气降尘和烟尘的污染、工业污水的灌溉和污泥施用、农用肥料的施用、固体废物的堆积等等。重金属污染严重影响了植物尤其是农作物的生长发育, 通过食物链的富集, 重金属可能会对人体神经系统、免疫系统、骨骼系统等造成破坏, 如铅会影响人的智力发育和骨骼发育, 造成消化不良和内分泌失调, 导致贫血、高血压和心律失常, 破坏肾功能和免疫功能等<sup>[3]</sup>。

重金属的污染程度是由其在环境中活动能力的大小决定的, 因此科研工作者相继提出重金属有效性的概念。孟昭福等<sup>[4]</sup>将土壤重金属有效性定义为作物重金属吸收量与土壤重金属全量之比。土壤重金属有效性越高, 则表明该金属越容易被作物吸收。因此, 只有准确判断重金属有效性, 才能更好地进行重金属危险性评估。然而, 重金属有效性受多种因素的影响, 其中 pH、有机质是影响较大的因素, 另外土壤氧化还原电位、土壤生物等对土壤重金属的有效性也有一定影响<sup>[5]</sup>, 因此寻找科学合理的重金属有效性评估方法至关重要。目前, 已经出现了多种重金属有效性评估方法, 这些方法原理差别大, 各有优缺点。因此, 本文拟对各种土壤重金属有效性评估方法进行系统地归类和比较分析, 以推动重金属有效性评估方法的进一步完善和发展。

## 2 土壤重金属有效性评估方法

### 2.1 物理化学评估法

#### 2.1.1 总量法

重金属的总量是指所有种类和形态的重金属含量的总和。高怀友<sup>[6]</sup>、Li<sup>[7]</sup>等分析了不同条件下土壤中 Cd 有效态的含量与全量之间的相关性, 发现土壤中 Cd 的有效态含量与全量之间均存在显著相关性( $P < 0.001$ ), 并且建立起联系有效态含量与全量的回归方程。研究发现 Pb 总量是决定  $Pb^{2+}$  活度和水溶及可交换态 Pb 的重要因素之一<sup>[8]</sup>。因此在一定的情况下土壤中重金属元素的总量可以评估重金属元素的生物有效性<sup>[9]</sup>。长期以来总量法作为一种常用的重金属有效性评估方法, 具有简单、快速测定的优点, 在有效性评估工作中发挥着基础作用。

然而, 研究也发现在一些情况下重金属总量与有效性之间没有一致性。例如有研究表明, 随着 pH 值的上升, Pb 在土壤中的平衡浓度下降<sup>[10]</sup>, 有效性就会下降, 即使重金属的总量不变, 当 pH 不同时重金属有效性也可能不一致。原因是, 重金属有效性受多种因素的影响, 导致总量法不能很好地评估预测土壤的重金属有效性。因此, 有学者建议采用重金属的总量和有效态含量相结合的方法来进行重金属有效性评估<sup>[11]</sup>。

#### 2.1.2 化学提取法

传统的化学提取法的原理是根据不同形态重金属生

物有效性的差异, 用不同的化学试剂或者其组合将其分离和测试<sup>[12]</sup>, 即通过化学方法提取土壤中的重金属, 用可提取态的多少表示重金属的有效性, 可分为单级提取法和多级连续提取法。单级提取法是指用单一萃取剂提取植物可利用形态的重金属的提取方法, 常用的萃取剂类型有酸、螯合剂、缓冲盐、非缓冲盐<sup>[13]</sup>。多级连续提取法是利用反应性不断增强的萃取剂对不同物理化学形态重金属的选择性和专一性, 逐级提取土壤样品中不同有效性的重金属元素的方法。目前常用的多级连续提取法包括: Tessier 五步连续提取法、Forstner 法、欧共体标准物质局 BCR 法。其中 Tessier 五步连续提取法和 BCR 法这两种方法适用性强、效果好且实验方法成熟<sup>[14]</sup>, 目前国内外研究土壤重金属形态时常用的化学提取法大都是在 Tessier 法或 BCR 法的基础上针对不同样品采用不同提取剂和提取条件的改进方法。Tessier 法将重金属形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态<sup>[15]</sup>。研究发现, 不同形态的重金属释放的难易程度不同, 生物可利用性也不同, 可交换态的重金属在中性条件下最活跃, 最易被释放也最易发生反应转化为其他形态, 最易为生物利用; 碳酸盐结合态重金属在不同 pH 条件下能够发生移动, 可能造成环境的二次污染。铁锰氧化态可在还原条件下释放; 有机物结合态释放过程缓慢, 而残渣态重金属与沉积物结合最牢固, 用一般的提取方法不能提取出来, 它的活性最小, 有效性也最小<sup>[16]</sup>。因此, 重金属有效性通常主要取决于可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态重金属的含量。

章明奎等<sup>[17]</sup>用 Mehlich I、Mehlich III、DTPA-TEA、 $NH_4OAc$ 、 $CaCl_2$  5 种化学提取剂提取有效态重金属的结果表明, 稀盐(0.01 mol/L  $CaCl_2$ )和 1 mol/L  $NH_4OAc$  提取的土壤重金属量与植物中重金属的积累和地表径流中重金属浓度均显著相关, 可较好地表征土壤中重金属的生物有效性和移动性, 其中, 稀盐(0.01 mol/L  $CaCl_2$ )提取的重金属含量与有效性之间的一致性最好, 最适于评价重金属的可移动性。传统的化学提取法是目前使用最广泛的评价重金属对生物有效性的替代方法<sup>[12,18]</sup>。该方法准确度高, 并且使用灵活, 发展成熟。然而, 大量研究表明同一种提取剂对于同一种土壤中的不同种类重金属的提取效果不同<sup>[17]</sup>; 而对于同一种重金属, 因为土壤性质不同, 同种提取剂的提取效果也可能有差异<sup>[10]</sup>。因此在实际应用中, 需要根据土壤性质和重金属的种类筛选适用的提取剂。

梯度扩散薄膜技术(DGT 法)是一种在传统的化学提取法基础上发展出来的一种新型化学提取技术。它与传统的化学提取方法相比考虑到了重金属在土壤中固液两相的迁移以及在采样提取过程中形态发生变化的可能<sup>[19-21]</sup>。DGT 技术核心是将孔隙水中的有效金属通过扩散膜不断吸收并富集到吸附膜上, 可以很好地模拟动物吸收沉积物和水体中的金属离子<sup>[22]</sup>。刘智敏等<sup>[23]</sup>在研究土壤中镉对蚯蚓的毒性效应时, 用 DGT 法测定土壤中的有效态 Cd 含量,

发现 DGT 法获得的有效态 Cd 含量与蚯蚓体内 Cd 含量呈极显著相关( $P < 0.01$ ), 说明 DGT 法可用来预测黑土中赤子爱胜蚓对 Cd 的吸收。有学者提出, DGT 技术表征重金属的生物有效性与重金属的浓度、复合污染程度以及植物的种类等因素有关<sup>[24]</sup>, 不受土壤基本理化性质(如 pH、水溶性有机物含量、阳离子交换量、土壤质地等)的影响, 而传统的化学提取方法易受土壤理化性质的影响<sup>[25,26]</sup>。另有研究对 DGT 法、DTPA 提取法和总量法进行了比较, 发现 DGT 法能更好地反映 Cu、Ni、Pb 的有效性程度<sup>[27]</sup>。因此, 与传统的化学提取法和总量法相比, DGT 方法能更准确地预测重金属有效性和模拟植物吸收重金属<sup>[28]</sup>, 且更加适合野外调查的原位测定和样品保存, 但价格昂贵, 后期操作对实验室要求较高<sup>[22]</sup>。

丁园等<sup>[29]</sup>通过研究发现, 土壤可提取态重金属含量与植物体内重金属含量之间具有良好的相关性。但是在进行田间试验时, 这种相关性往往会明显减弱, 甚至没有明显的相关性, 使得室内的盆栽试验结果与野外实际调查结果并不相符<sup>[4]</sup>。这可能是因为在田间试验条件下, 影响有效态的因素更为复杂, 例如受测土壤上生长的植物种类、pH、土壤湿度等条件, 导致可提取态与有效态之间没有线性关系存在, 进而不能十分准确地反应重金属有效性的程度。

### 2.1.3 淋洗法

土壤淋洗法是运用物理或化学手段将污染土壤中的有机和无机污染物进行分离、隔离、浓缩或进行无害化处理的过程; 从广义上说, 土壤淋洗就是利用流体淋洗土壤中污染物的过程<sup>[30]</sup>。研究证明, 用淋洗方法溶出的重金属量可很好地反映地表径流中重金属的浓度, 也可较好地反映重金属的生物有效性<sup>[17]</sup>。常用的淋洗剂包括水<sup>[31]</sup>、酸<sup>[32,33]</sup>、盐溶液<sup>[34]</sup>、螯合剂<sup>[35,36]</sup>、表面活性剂<sup>[37]</sup>等。有研究对去离子水和 EDTA 溶液两种淋洗剂的淋洗效率进行了分析研究, 发现去离子水淋洗基本上不能把土壤中重金属淋洗出来(Zn 除外), 而 EDTA 对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 均表现出较好的淋洗效果<sup>[38]</sup>。因此, 选择恰当的淋洗剂是进行土壤淋洗的关键。

虽然化学淋洗技术在国际上已经有所应用, 但它在国内的发展才刚刚起步, 原因包括淋洗技术价格昂贵、合适淋洗液的选取问题以及淋洗液使用后的处理问题<sup>[38]</sup>。目前应用的各种类型的淋洗剂都存在一定缺点和局限性, 如人工螯合剂和表面活性剂在土壤中残留引起的二次污染问题; 无机酸淋洗时对土壤结构和肥力的破坏等<sup>[39]</sup>。因此, 对淋洗剂进行研发和改良是淋洗法今后发展的热点和重点。

除上文介绍的方法之外, 物理化学评估法还有环境地球化学法、自由离子活度法、实验模拟法、浸出毒性法、浸出 pH 法等, 这些评估方法的应用较少, 可检索到的文献也较少, 因此本文不做赘述。

## 2.2 生物学评价法

生物学评估方法包括植物指示法、微生物指示法、培养实验法、生物指数法、动物指示法等。本文重点对应用较多的植物指示法和微生物指示法进行介绍。

### 2.2.1 植物指示法

植物指示法从植物的受害症状、体内污染物含量的变化以及根际微生物数量的变化等方面来分析重金属的污染程度, 指示植物所吸收的重金属的量以及吸收重金属后引起的植物本身或周围环境的变化, 可用来反映重金属的生物有效性。例如, 过量重金属 Zn 会使白菜的叶绿素含量下降, 通过测定白菜叶片光谱可见光区反射率的变化程度可预测 Zn 的污染状况<sup>[40]</sup>。Neubauer 等<sup>[41]</sup>首次提出用黑麦幼苗指示重金属的污染程度。黑麦幼苗法是指将大量的高等植物幼苗种植在少量的土壤上, 因植物根与土壤充分接触, 在短时间(14 d)内耗尽了土壤中的有效养分, 所以用它测定土壤中营养元素的有效性比较直接而且快速<sup>[42]</sup>。Han 等<sup>[43]</sup>用可食用植物如萝卜的生理生化反应指示土壤中镉、铅的浓度, 用胡萝卜吸收镉的量反映金属镉有效性。

植物指示法是介于真正的培养试验和实验室化学浸提法分析研究之间的一种方法, 在技术方面要好于化学浸提法<sup>[44]</sup>。另外, 植物指示法方便、费用低, 适用范围广, 可考虑与化学提取法结合进行重金属有效性检测。

### 2.2.2 微生物指示法

研究发现, 在重度污染土壤中, 微生物群落结构的组成和功能多样性会发生改变, 微生物对单一碳源的利用能力也会降低<sup>[45]</sup>。因此, 可以通过某些微生物的指示作用来评估重金属的有效性。Weissenhom 等<sup>[46]</sup>通过测定内生菌根真菌的孢子萌发来检测土壤重金属污染。Ivask 等<sup>[12,47]</sup>以两种萤火虫荧光酶素细菌组合监测了污染土壤镉和铅的生物有效性, 发现镉和铅的生物有效性与土壤类型有很大的相关性。随重金属污染程度的不同, 土壤微生物数量、微生物生物量碳和氮的量会产生相应的变化, 因此可以建立其与重金属有效性的相关关系。如低量的 Cd、Zn、Cu、Pb 复合污染可刺激土壤中细菌、真菌、放线菌、微生物生物量碳和氮的数量, 但高量的 Cd、Zn、Cu、Pb 复合污染使土壤中细菌、真菌、放线菌、微生物生物量碳和氮均显著下降; 重金属 Cd、Zn、Cu、Pb 之间存在着一定的协同或拮抗作用, Cd、Zn、Cu 和 Pb 之间在微生物生物量碳和氮上表现出明显的协同效应, Pb 与 Cd、Zn、Cu 对细菌数量的复合效应机制为拮抗效应, Cd、Zn、Cu 和 Pb 对真菌数量和放线菌数量的复合效应机制表现为协同效应和拮抗效应并存<sup>[48]</sup>。因此, 正确掌握一定情况下重金属含量与微生物数量及微生物生物量碳和氮含量之间的对应关系, 是运用微生物法评估重金属有效性的重要途径之一。

目前, 生物学评价法多作为一种辅助的重金属有效性评估方法, 这可能是由于植物指示法的评估对象有一定

的局限性, 而且评估结果易受外界影响因素的干扰。

### 2.3 模型综合评价法

研究发现, 单纯的物理化学评价法或生物学评价法不能很好地反映重金属有效性的实际情况, 有效性评估结果误差较大。因此, 科研工作者一直在试图找到能更好拟合实际情况的重金属有效性评估新方法。

从 2006 年开始, Antunes 等<sup>[49]</sup>将传统用于水环境中金属毒性效应评价的生物配体模型(BLM)加以改进, 构建了适用于土壤环境中金属离子毒性效应的预测模型, 即陆地生物配体模型(t-BLM)。Koen 等<sup>[50]</sup>建立了土壤中 Ni 的 t-BLM 概念模型, 该模型可以较为准确地评价  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{H}^+$  等离子共同作用下 Ni 对大麦生长的毒性效应及生物有效性。t-BLM 模型可以同时综合评价土壤中金属离子的化学形态以及阳离子与金属离子在生物配体上的竞争对其毒性及有效性的影响, 最终拟合成一个回归方程。与前面述及的物理化学和生物学方法比较, 具有考察因素全面、操作简单、准确性更高等优势。该方法目前还处于研究阶段, 预计能成为土壤重金属有效性评价的新热点<sup>[51]</sup>。线郁<sup>[52]</sup>选用数学回归方法分别建立植物富集浓度和土壤酶活变化与土壤性质的回归模型, 从植物富集浓度和土壤酶活变化角度定量揭示了土壤重金属有效性随土壤性质的变化规律, 根据根际模拟实验结果进一步优化了上述回归模型; 其中, 运用芳香硫酸酯酶活性变化与土壤有机质建立的回归模型可以通过土壤有机质含量预测重金属的土壤酶生物有效性。Haanstra<sup>[53]</sup>建立的重金属浓度与土壤呼吸速率之间的剂量响应方程可以用来量化重金属毒性及有效性。有学者提出了静电毒性模型, 该模型可以很好的预测水溶性 Ni 的毒性, 同时也发现  $\text{Mg}^{2+}$  能很大程度的缓解 Ni 的毒性<sup>[54]</sup>。丁园等以 0.1 mol/L HCl 提取的 Cu、Cd 含量表征土壤中重金属的植物有效性含量, 利用多元线性回归的方法建立土壤中 Cu、Cd 植物有效性与土壤理化性质的统计模型, 并选取南昌地区不同类型企业周边的蔬菜-土壤样品为模型验证对象, 检验模型的适用性; 研究结果表明, 土壤中 Cu、Cd 的植物有效态含量与土壤中重金属全量、有机质含量、速效磷含量呈正相关, 与土壤 pH 呈负相关, 独立于模型的土壤-蔬菜样品中 Cu、Cd 含量的实测值与模型的预测值之间呈极显著的正相关关系( $P < 0.001$ ), 验证了模型的可靠性<sup>[55]</sup>。

### 3 总结与展望

土壤重金属有效性评估技术对作物体内重金属污染程度的研究、评估以及治理和预防措施的制定具有重要意义。目前, 我国的土壤重金属有效性评估技术主要分为物理化学评估法、生物学评估法、模型综合评价法等。其中, 物理化学评估法发展最为成熟, 所得数据稳定性好, 在实

际研究工作中的应用也最为广泛; 生物学评估法常作为初步的判定方法, 或与物理化学方法相结合, 目前应用范围有限; 模型综合评价法是一种新兴的有效性评估方法, 有很大的发展前景和空间。实际工作中应根据具体试验对象选择最准确的有效性评估方法。此外, 当单一的方法不能很好地满足评估需求时, 需要同时运用多种有效性分析方法甚至与其它技术相结合进行综合判断和预测, 例如将化学提取法或植物指示法与同位素示踪技术相结合, 不仅可以减少实验样品用量, 而且能对重金属有效性机理进行更加细致准确地研究。

针对现有的重金属有效性评估方法存在的一些不足, 本文认为今后土壤中重金属有效性评估技术研究可从以下几个方面深入探索: 1) 开发适用范围广的有效性评估方法, 尽早实现评估方法的统一化和标准化; 2) 深入了解土壤-植物系统中重金属化学形态之间的转化机理, 为探索新型的评价方法提供理论基础; 3) 针对成分复杂、性质多变的土壤环境, 如有必要应综合多种有效性评估方法, 尽可能地减少分析误差; 4) 开发更加快速准确的有效性评估技术, 尽快实现重金属有效性的在线评估预警。

### 参考文献

- 李玉漫. 集约化农业的环境问题与对策[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 57-82.  
Li YJ. Environmental problems and countermeasures of intensive agriculture [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2001: 57-82.
- 冉烈, 李会合. 土壤镉污染现状及危害研究进展[J]. 重庆文理学院学报(自然科学版), 2011, 30(4): 69-73.  
Ran L, Li HH. The pollution present situation and research progress of cadmium in soil [J]. J Chongqing Univ Arts Sci (Nat Sci Edit), 2011, 30(4): 69-73.
- 张英, 周长民. 重金属铅污染对人体的危害[J]. 辽宁化工, 2007, 36(6): 395-397.  
Zhang Y, Zhou CM. Hazards of Pb pollution to health [J]. Liaoning Chem Ind, 2007, 36(6): 395-397.
- 杨军, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市凉风灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险分析[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1661-1668.  
Yang J, Chen TB, Zheng YM, et al. Dynamic of heavy metals in wheat grains collected from the Liangfeng Irrigated Area, Beijing and adiscussion of availability and human health risks [J]. Acta Sci Circum, 2005, 25(12): 1661-1668.
- 丁炳红, 俞巧钢, 叶静, 等. 土壤重金属有效性影响因素及其防治对策[J]. 浙江农业科学, 2012(5): 729-732.  
Ding DH, Yu QG, Ye J, et al. Factors that affect the availability of heavy metal in soil and its countermeasures [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2012, (5): 729-732.
- 高怀友, 赵玉杰, 师荣光, 等. 非连续时空统计条件下土壤中 Cd 有效态含量与全量的相关性分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊): 165-168.  
Gao HY, Zhao YJ, Shi RG, et al. The analysis of the correlation of the effective state and whole content of Cd in soil under the condition of discon-

- tinuous space-time statistics [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2005, 24(Supplement): 165–168.
- [7] Li FY, Fu BR, Wang XJ. Cadmium and zinc transfer from soil to plant: potential use of two mathematical models [J]. *J Liaoning Univ (Nat Sci Edit)*, 2004, 31(3): 193–198.
- [8] Sauve S, McBride MB, Hendershot WH. Speciation of lead in contaminated soils [J]. *Environ Pollut*, 1997, 98(2): 149–155.
- [9] 尚爱安, 刘玉荣, 梁重山. 土壤中重金属的生物有效性研究进展[J]. *土壤*, 2000, (6): 294–314.  
Shang AA, Liu YR, Liang CS, *et al.* Progresses in research on bioavailability of heavy metals in soil [J]. *Soil*, 2000, 21(6): 294–314.
- [10] 张传琦. 土壤中重金属砷、镉、铅、铬、汞有效态浸提剂的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.  
Zhang CQ. Heavy metals in soil arsenic, cadmium, lead, chromium, mercury extraction agents available [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011.
- [11] 胡文. 土壤-植物系统中重金属的生物有效性及其影响因素的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2008.  
Hu W. Heavy metal bio-availability and its affecting factors in soil-plant system [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2008.
- [12] 黄立章, 金腊华, 万金保. 土壤重金属生物有效性评价方法[J]. *江西农业学报*, 2009, 21(4): 129–132.  
Huang LZ, Jin LH, Wan JB. Methods of evaluating bio-validity of heavy metals in soil [J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2009, 21(4): 129–132.
- [13] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment [J]. *Talanta*, 1998, 46(3): 449–455.
- [14] 林亲铁, 朱伟浩, 陈志良, 等. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. *广东工业大学学报*, 2013, 30(2): 113–118.  
Lin QT, Zhu WH, Chen ZL, *et al.* Progress in Species and Bioavailability of heavy metals in soil [J]. *J Gongdong Univ Technol*, 2013, 30(2): 113–118.
- [15] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844–851.
- [16] 董建军. 合肥地区农田土壤重金属形态特征及其生物有效性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2007.  
Dong JJ. Study on the character of heavy metal forms in soil and its bio-availability in Hefei area [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2007.
- [17] 章明奎, 方利平, 周翠. 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价: 四种方法比较[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(8): 1501–1504.  
Zhang MK, Fang LP, Zhou C. Evaluation of heavy metals bioavailability and mobility in polluted soils: A comparison of four methods [J]. *Chin J Appl Ecol*, 2006, 17(8): 1501–1504.
- [18] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 平衡时间及含水量对红壤有效态铅提取量的影响[J]. *土壤通报*, 2005, 36(4): 595–597.  
Yang JY, Yang XE, He ZL, *et al.* Effect of equilibrium time and water content on Pb availability in red soils [J]. *Chin J Soil Sci*, 2005, 36(4): 595–597.
- [19] 王进进, 白玲玉, 曾希柏, 等. 薄膜扩散梯度技术评价土壤砷生物有效性研究[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(4): 697–705.  
Wang JJ, Bai LY, Zeng XB, *et al.* Assessment of diffusion gradients in thin films technique for measurement of the arsenic bioavailability in soils [J]. *Sci Agric Sinica*, 2012, 45(4): 697–705.
- [20] 窦磊, 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 YZ, Gao QZ, *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.
- [21] 范英宏, 林春野, 何孟常, 等. 大辽河水系表层沉积物中重金属的迁移特征及生物有效性研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(12): 3469–3476.  
Fan YH, Lin CY, He MC, *et al.* Transport and bioavailability of Cu, Pb, Zn and Ni in surface sediments of Daliao river watersystem [J]. *Environ Sci*, 2008, 29(12): 3469–3476.
- [22] 张茜, 张宇峰, 王晓蓉, 等. 化学提取法与梯度扩散薄膜技术提取太湖沉积物中有效砷的比较[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(7): 1398–1403.  
Zhang Q, Zhang YF, Wang XR, *et al.* Comparison of sequential chemical extraction procedure and DGT technique to measure effective arsenic in Sediment of Lake Taihu, China [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2011, 30(7): 1398–1403.
- [23] 刘智敏, 顾雪元, 王晓蓉, 等. 化学提取法预测土壤中镉对蚯蚓的毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(10): 1971–1978.  
Liu ZM, Gu XY, Wang XR, *et al.* The relationship between chemical extractable Cadmium levels in soils and toxic responses of earthworms [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2013, 32(10): 1971–1978.
- [24] Nolan AL, Zhang H, McLaughlin MJ. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques [J]. *J Environ Qual*, 2005, 34(2): 496–507.
- [25] Tian Y, Wang X, Luo J, *et al.* Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field-cultivated rice [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(20): 7649–7654.
- [26] 宋宁宁, 王芳丽, 沈跃, 等. 梯度薄膜扩散技术(DGT)与传统化学方法评估黑麦草吸收 Cd 的对比[J]. *环境化学*, 2012, 31(12): 1960–1967.  
Song NN, Wang FL, Shen Y, *et al.* Comparison of the method of diffusive gradients in thin films with traditional chemical extraction techniques for evaluating cadmium [J]. *Environ Chem*, 2012, 31(12): 1960–1967.
- [27] Soriano-Disla J M, Speir T W, Gómez I, *et al.* Evaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils [J]. *Water, Air, Soil Pollut*, 2010, 213(1–4): 471–483.
- [28] 姚羽, 孙琴, 丁士明, 等. 基于薄膜扩散梯度技术的复合污染土壤镉的生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014 (7).  
Yao Y, Sun Q, Ding SM, *et al.* Diffusive Gradients in Thin Films(DGT) Technique for Evaluation of Cadmium Bioavailability in Heavy Metal Co-polluted Soils [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2014 (7).
- [29] 丁园, 宗良纲. 不同土壤重金属复合污染的有效态离子冲量表征[J]. *环境污染与防治*, 2003, 25(3): 173–178.  
Ding Y, Zong LG. Expression of heavy metals contamination by available ion impulse in different soils [J]. *Environ Poll Control*, 2003, 25(3): 173–178.
- [30] 吕青松, 蒋煜峰, 杨帆, 等. 重金属污染土壤淋洗技术研究进展[J]. *甘肃农业科技*, 2010, (3): 33–37.  
Lu QS, Jiang YF, Yang F, *et al.* Research progress on the flushing remediation of heavy metal contaminated soils [J]. *Gansu Agric Sci Technol*, 2010, (3): 33–37.
- [31] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, *et al.* Soil washing for metal removal:

- a review of physical/chemical technologies and field applications [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 152(1): 1–31.
- [32] Makino T, Sugahara K, Sakurai Y, *et al.* Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals [J]. *Environ Pollut*, 2006, 144(1): 2–10.
- [33] Elliott HA, Shastri NL. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate [J]. *Water, Air, Soil Pollut*, 1999, 110(3–4): 335–346.
- [34] Federal Remediation Technologies Roundtable (FR-TR). Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guides, Version 4.0 [EB/OL]. (2008-07-15) [2009-10-08]. <http://www.frtr.gov/matrix2/top-page.html>
- [35] 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. 有机修复剂在重金属污染土壤修复中的应用[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(6): 1123–1128.  
Sun XF, Wu LH, Luo YM. Application of organic agents in remediation of heavy metals-contaminated soil [J]. *Chin J Appl Ecol*, 2006, 17(6): 1123–1128.
- [36] Kuo S, Lai MS, Lin CW. Influence of solution acidity and  $\text{CaCl}_2$  concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils [J]. *Environ Pollut*, 2006, 144(3): 918–925.
- [37] Mulligan CN. Environmental applications for biosurfactants [J]. *Environ Pollut*, 2005, 133(2): 183–198.
- [38] 孔春燕. 化学淋洗法修复重金属污染土壤效果研究[J]. *德州学院学报*, 2008, 24(6): 50–54.  
Kong CL. Research on chemical washing remediation effect of heavy metal contaminated soils [J]. *J Dezhou Univ*, 2008, 24(6): 50–54.
- [39] 可欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(5): 145–149.  
Ke X, Li PJ, Gong ZQ, *et al.* Advances in flushing agents used for remediation of heavy metal contaminated soil [J]. *J Ecol*, 2004, 23(5): 145–149.
- [40] 陈思宁, 刘新会, 侯娟, 等. 重金属锌胁迫的白菜叶片光谱响应研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(9): 1797–1801.  
Chen SN, Liu XH, Hou J, *et al.* Study on the spectrum response of Brassica Campestris L leaf to the zinc pollution [J]. *Spectros Spect Anal*, 2007, 27(9): 1797–1801.
- [41] Neubauer H, Schneider W. Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Nährstoffgehalts der Böden[M]. Bonn:[sn], 1962.
- [42] 薛澄泽, 刘俊华, 李宗利, 等. 用黑麦幼苗法测定土壤中污染元素的生物有效性[J]. *环境化学*, 1995, 14(1): 32–37.  
Xue CZ, Liu JH, Li ZL, *et al.* Determination of the bioavailability of pollutants in soils using the rye seedling method [J]. *Environ Chem*, 1995, 14(1): 32–37.
- [43] 韩桂琪, 王彬, 徐卫红, 等. 重金属 Cd, Zn, Cu 和 Pb 复合污染对土壤生物活性的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20(9): 1236–1242.  
Han GQ, Wang B, Xu WH, *et al.* Effects of heavy metal compound contamination of Cd, Zn, Cu and Pb on soil biological activity [J]. *Chin J Eco-Agric*, 2012, 20(9): 1236–1242.
- [44] 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 Elem Sci*, 2005, 12(2): 1–6.
- [45] 张玲. 超积累植物东南景天根际微生态特征研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.  
Zhang L. Micro-ecological characteristics in rhizosphere soil of hyperaccumulator *Sedum alfredii* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [46] Weissenhom, Leynalo C. Spore germination of arbuscularmycorrhizal fungi in soils differing in heavy metal content and other parameters [J]. *Eur J Soil Biol*, 1996, 32: 165–172.
- [47] Ivask A, Francois M, Kahru A, *et al.* Recombinant luminescent bacterial sensors for the measurement of bioavailability of cadmium and lead in soils polluted by metal smelters [J]. *Chem*, 2004, (55): 147–156.
- [48] Han DH, Lee JH. Effects of liming on uptake of lead and cadmium by *Raphanus sativa* [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1996, 31(4): 488–493.
- [49] Antunes PM, Berkelaar EJ, Boyle D, *et al.* The biotic ligand model for plants and metals: technical challenges for field application [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25(3): 875–882.
- [50] Lock K, Van-Eeckhout H, De-Schamphelaere KAC, *et al.* Development of a biotic ligand model (BLM) predicting nickel toxicity to barley (*Hordeum vulgare*) [J]. *Chem*, 2007, 66(7): 1346–1352.
- [51] 罗小三, 李连祯, 周东美. 陆地生物配体模型(t-BLM)初探: 镁离子降低铜离子对小麦根的毒性[J]. *生态毒理学报*, 2007, 2(1): 41–48.  
Luo XS, Li LZ, Zhou DM. Development of a terrestrial biotic ligand model (t-BLM): alleviation of the rhizotoxicity of copper to wheat by magnesium [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2007, 2(1): 41–48.
- [52] 线郁. 土壤重金属生物有效性生物表征与预测研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2013.  
Xian Y. Biological sign and study of bioavailability on the heavy metals [J]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [53] Haanstra L, Doelman P, Voshaar JHO. The use of sigmoidal dose response curves in soil ecotoxicological research [J]. *Plant Soil*, 1985, 84(2): 293–297.
- [54] Wang P, Kopittke PM, De Schamphelaere KAC, *et al.* Evaluation of an electrostatic toxicity model for predicting  $\text{Ni}^{2+}$  toxicity to barley root elongation in hydroponic cultures and in soils [J]. *New Phytol*, 2011, 192(2): 414–427.
- [55] 丁园, 史蓉蓉, 赵幅平, 等. 土壤中 Cu, Cd 植物有效性模型的建立与检验[J]. *江西农业大学学报*, 2012, 34(6): 1286–1290.  
Ding Y, Shi RR, Zhao GP, *et al.* Establishment and test of statistical model for phytoavailability of copper and cadmium in soils [J]. *Acta Agric Univ Jiangxi*, 2012, 34(6): 1286–1290.

(责任编辑: 杨翠娜)

## 作者简介



李国琛, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品危害物追溯和风险评估技术。  
E-mail: ligc@iae.ac.cn



王颜红, 硕士, 研究员, 主要研究方向为环境质量评价与食品安全质量控制技术。  
E-mail: wangyh@iae.ac.cn