

田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究

黄锦孙, 韦东普*, 郭雪雁, 马义兵

(中国农科院农业资源与农业区划研究所农业部作物营养与施肥重点实验室, 北京 100081)

摘要: 通过湖南祁阳和山东德州的田间试验, 研究不同水平外源 Cu、Ni 在酸性和碱性土壤中经过老化之后对小麦的毒害及其在小麦植株内的累积状况。结果表明, 小麦籽粒和秸秆的生物量随着土壤中 Cu、Ni 添加剂量增加而减少。酸性土壤(祁阳, pH 5.31)和碱性土壤(德州, pH 8.90)中外源 Cu 的对小麦的 10% 抑制效应含量(EC10) 分别为 55.7 mg·kg⁻¹ 和 499.6 mg·kg⁻¹。外源 Cu、Ni 在祁阳田间土壤中的毒性显著高于德州田间土壤。随着土壤重金属添加量的增加, Cu 在祁阳小麦籽粒中的含量随土壤 Cu 添加量的增加而增加, 后趋于稳定; Ni 在德州小麦籽粒中的含量随土壤 Ni 添加量的增加呈线性增加; 德州小麦籽粒中 Cu、Ni 含量范围分别为 6.07~9.26 mg·kg⁻¹ 和 0.53~31.78 mg·kg⁻¹, 祁阳小麦籽粒含量分别为 5.24~10.52 mg·kg⁻¹ 和 0.16~25.33 mg·kg⁻¹。在试验的 2 种土壤中, 外源 Cu 没有造成小麦的籽粒含量超标, 因此, 相比食品安全, 农田土壤 Cu 污染的生态风险应优先考虑。

关键词: 铜; 镍; 小麦; 土壤污染; 毒性; 积累

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1369-07

Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils

HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, MA Yi-bing

(Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Field experiments were conducted to study the toxicity of added copper (Cu) and nickel (Ni) in soils to wheat and metal accumulation in wheat plants. The results showed that the yields of wheat straw and grain were decreased with the increasing concentration of Cu and Ni added to soils. The added Cu concentrations yielding 10% inhibition of wheat yield (EC10) were 499.6 mg·kg⁻¹ for alkaline soils (Dezhou, pH 8.90), and 55.7 mg·kg⁻¹ for acidic soils (Qiyang, pH 5.31). The toxicity of Cu or Ni in acidic soils were significantly higher than that in alkaline soils. With increasing addition of Cu or Ni, the contents of Cu in wheat grains initially increased and then keep at constant level, while the accumulation of Ni in grains linearly increased. The contents of Cu and Ni in Qiyang wheat grains were 6.07~9.26 mg·kg⁻¹ and 0.53~31.78 mg·kg⁻¹, and those of in Dezhou were 5.24~10.52 mg·kg⁻¹ and 0.16~25.33 mg·kg⁻¹. In both field experimental sites, the contents of Cu in wheat grains meet the national standard for food safety. These findings showed that Cu is more relevant to ecological risk assessments than to food safety assessments for wheat grown in soils that have been contaminated with Cu.

Key words: copper; nickel; wheat; soil contamination; toxicity; accumulation

随着工业化和城镇化过程加快, 过量的 Cu、Ni 通过不同来源进入土壤后不仅对植物生长发育产生毒害^[1], 还会影响农产品的品质, 并通过食物链危及人类健康。对于土壤外源 Cu、Ni 污染的生物毒性影响以及农田土壤中 Cu、Ni 的阈值研究, 国内已经有了一些探索^[2~6]。

我国于 1995 年制定了土壤的环境质量标准^[7], 依据的土壤重金属剂量与植物效应关系主要建立在短期盆栽试验的基础上^[8], 而国内外相关研究^[9~15]表明, 忽视短期盆栽试验和长期田间试验的差别, 往往会高估土壤重金属的生态风险, 在田间条件下经过长时间的老化过程, 重金属的生物可利用程度会随时间的增加而减少, 重金属毒性阈值也会因此发生变化。对土壤中 Cu、Ni 而言, 田间测定的半抑制

浓度(EC50) 是实验室测定的 2~4 倍, 说明实验室测定的生物毒性高于田间测定的生物毒性^[16]。Oorts 等^[17]发现欧洲土壤 Cu 的 EC50 值在新添加重金属时为 677 mg·kg⁻¹, 经过 18 个月的老化为 3 646 mg·kg⁻¹, 通过短期盆试验获得的数值与经过老化的田间试验的数据存在较大差异。因此, 当利用生态毒性数据来建立土壤环境质量标准时, 考虑老化的作用及田间试验的毒性数据是非常必要的。

本研究通过在山东德州和湖南祁阳的田间试

收稿日期: 2011-06-16; 修订日期: 2011-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971262); 公益性行业(农业)科研专项(200903015)

作者简介: 黄锦孙(1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: huangjinsun@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dpwei@caas.ac.cn

验,分析土壤中 Cu、Ni 对小麦的剂量-效应关系,以及 Cu、Ni 在小麦中的含量,以期验证实验室毒理学室内试验结果提供有利的证据,为我国土壤环境质量标准的制订提供可靠的依据。

1 材料与方 法

1.1 试验区概况

田间试验于 2009 年在中国农业科学院山东陵县试验站和湖南祁阳试验站进行。陵县试验站(北纬 37.2°,东经 116.38°)属暖温带半湿润半干旱季风气候区。近 60 年(1951~2007 年德州气象局)的气象资料表明,年平均气温 12.9°C,有效积温 4 750~5 000°C,降雨量 547.5 mm,无霜期 208 d,日照时数 2 592 h^[18]。祁阳试验站地处湖南省祁阳县文富市镇官山坪村,属于典型中亚热带地区,丘陵地形,年均温度 17.8°C,>10°C 的活动积温约为 5 648°C,无霜期为 293 d,年均降雨量为 1 150~1 350 mm^[19]。

1.2 试验设计

试验在水泥池微区进行,微区面积为德州 2×2 m² 和祁阳 2×3 m²,每个微区间以水泥墙或塑料板进行隔离,水泥墙或塑料板高度为 40 cm,地上 20 cm,地下 20 cm。外源 Cu、Ni 添加剂量为德州 0、50、100、200、400、800、1 600、3 200 mg·kg⁻¹,祁阳 0、

12.5、25、50、100、200、400、800 mg·kg⁻¹。Cu、Ni 分别使用 CuCl₂ 和 NiCl₂。考虑到剂量-效应曲线要求和尽量减少污染土壤试验面积,每处理设 2 个重复,按照完全随机方式排列。为了保证土壤和 Cu、Ni 能够混匀,将微区 0~20 cm 的土壤取出,分别加入 Cu、Ni 盐混匀,再将混匀的土壤放回原位。试验土壤基本理化性质见表 1。

外源 Cu、Ni 施入时间为 2007 年,2007、2008 年分别进行过两季小麦玉米轮作试验^[14,15]。本试验的小麦于 2009 年 11 月 12 日播种,播种后不灌水,2009 年 11 月 28 日小麦出苗。小麦品种分别为济麦 22 号(德州)和湘麦 11 号(祁阳)。播种方式为人工播种,小麦按开沟条播进行播种,小区播种 8 条,播种后盖土,深度 3~5 cm。肥料均按照当地习惯进行施用。肥料施用量分别为德州氮肥(N) 225 kg·hm⁻²,磷肥(P₂O₅) 120 kg·hm⁻²,钾肥(K₂O) 150 kg·hm⁻²,祁阳为氮肥(N) 90 kg·hm⁻²,磷肥(P₂O₅) 36 kg·hm⁻²,钾肥(K₂O) 36 kg·hm⁻²。氮肥为尿素,磷肥为过磷酸钙,钾肥为硫酸钾(德州)和氯化钾(祁阳)。磷钾肥全部作底肥施用,氮肥分 2 次施用,底肥和追肥各占 50%,追肥在小麦拔节期施用。小麦于 2010 年 5 月 13 日收获,分别测定小麦植株和籽粒的鲜重和干重。样品磨碎过筛后用 ICP-MS 测定 Cu、Ni 的浓度^[20,21]。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils

地点	土壤类型	浓度背景值/mg·kg ⁻¹		pH ¹⁾ (1:5)	eCEC ²⁾ /cmol·kg ⁻¹	OC ³⁾ /%	CaCO ₃ /%	Fe 氧化物 ⁴⁾ /mg·kg ⁻¹	黏粒/粉粒/ 砂粒 ⁵⁾
		Cu	Ni						
德州	潮土	24.6	20.2	8.90	8.33	0.69	6.17	644	18/18/64
祁阳	红壤	29.4	22.3	5.31	7.47	0.87	0.09	1 146	46/35/19

1) 土壤 pH 在水土比为 1:5 的条件下测定^[22]; 2) 有效阳离子交换量,用无缓冲银-硫酸法测定^[23]; 3) 用总碳与无机碳之差获得^[24,25]; 4) 草酸盐提取态铁^[26]; 5) <2 μm/2~20 μm/20 μm~2 mm,通过沉降法测定^[27]

1.3 数据分析

毒理数据用以下 Log-logistic 剂量效应曲线^[28]拟合:

$$y = \frac{y_0}{1 + e^{(x-a)/b}}$$

式中 y 为植株的生物量; x 为土壤中添加的 Cu 或 Ni 的浓度; y_0 为空白对照的植株的生物量; a 为 EC50 的对数(logEC50),EC50 是指使植株的生物量较对照降低 50% 对应的土壤 Cu、Ni 浓度; b 为剂量-效应曲线的斜率的倒数。

本研究采用 Cu、Ni 的添加浓度,模型拟合参数通过残差平方和最小化完成^[15]。

数据统计采用 SPSS 软件完成,显著性水平 $P <$

0.05 时,用单因素方差分析的最小显著性差异来进行检验。

2 结果与分析

2.1 土壤外源 Cu 和 Ni 对小麦的剂量-效应关系和毒性阈值

小麦籽粒和秸秆的干重与土壤中 Cu、Ni 添加量之间的剂量-效应关系见图 1。通过剂量效应曲线计算得到 Cu 和 Ni 的毒性阈值见表 2。从图 1(a)、1(c)、1(d) 中可以看出,祁阳小麦籽粒和秸秆的干重随着外源 Cu、Ni 的增加而相应降低,德州小麦的干重随外源 Cu 的增加而降低,德州土壤 Ni 添加量对小麦籽粒和秸秆的干重没有显著影响[图 1

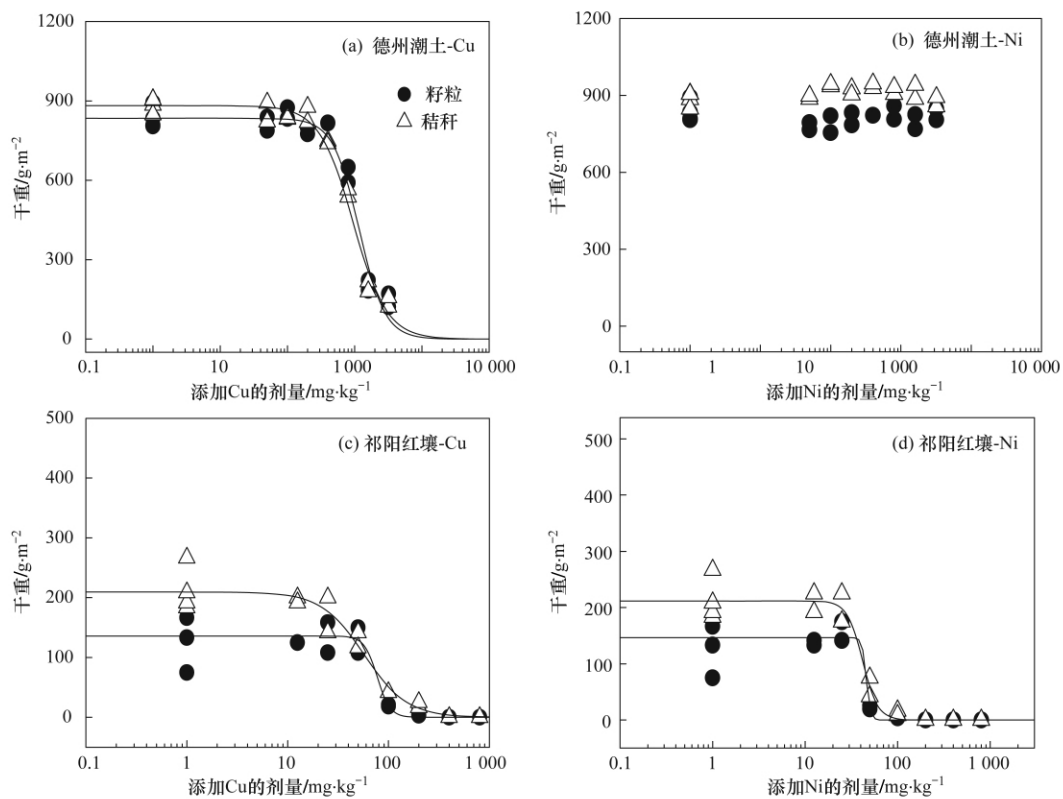


图1 小麦生物量与土壤 Cu、Ni 添加量的剂量-效应曲线

Fig. 1 Dose-response curves of added Cu and Ni for biomass of wheat

表2 2种田间土壤中 Cu、Ni 的毒性阈值¹⁾ /mg·kg⁻¹Table 2 Toxicity thresholds derived from the field trial in two field experimental sites/mg·kg⁻¹

试验地点	重金属	籽粒			秸秆		
		EC10	EC50	EC90	EC10	EC50	EC90
德州	Cu	499.6 (370 ~ 674)	1 160.4 (1 023.9 ~ 1 315.0)	2 695.3 (1 971.7 ~ 3 684.6)	323.2 (243.9 ~ 428.1)	997.1 (891.4 ~ 1 115.3)	3 076.3 (2 386.1 ~ 3 966.1)
	Ni	— ²⁾	—	—	—	—	—
祁阳	Cu	55.7 (33.3 ~ 93.3)	77.1 (59.3 ~ 100)	106.8 (84.5 ~ 134.9)	19.5 (10.1 ~ 37.8)	57.4 (43.9 ~ 75.0)	168.3 (101.9 ~ 278.0)
	Ni	41.0 (9.35 ~ 179.8)	45.9 (24.1 ~ 87.3)	51.3 (42.1 ~ 62.5)	27.4 (16.9 ~ 44.4)	41.7 (34.8 ~ 50.1)	63.6 (48.2 ~ 84.0)

1) EC10、EC50 和 EC90 分别指使小麦籽粒和秸秆生物量较对照减少 10%、50% 和 90% 时对应的土壤中的 Cu 或 Ni 的添加量, 括号内的数值为 95% 的置信区间, 下同; 2) “—”表示土壤 Ni 的毒性阈值无法通过拟合得到。

(b)]。在小麦生长期, 德州试验点添加 1 600、3 200 mg·kg⁻¹ Cu 处理的小区, 植株出现明显的中毒症状, 如生长缓慢, 籽粒和秸秆相对于正常植株显得瘦小。祁阳试验点添加 400、800 mg·kg⁻¹ 的 Cu、Ni 处理的不但有上述症状, 植株甚至黄化枯死。从表 2 可以看出, 小麦籽粒产量减少 10% 对应的外源 Cu 浓度 (EC10) 分别为 499.6 mg·kg⁻¹ (德州) 和 55.7 mg·kg⁻¹ (祁阳), 祁阳土壤外源 Ni 对小麦籽粒的 EC10 为 41.0 mg·kg⁻¹, 当祁阳土壤外源 Ni 高于 100 mg·kg⁻¹ 时小麦全部死亡, 外源 Ni 对德州小麦

的生物量没有显著影响。

从表 2 还可以看出, 在祁阳土壤中, Cu 对小麦籽粒和秸秆的 EC50 分别为 77.1 mg·kg⁻¹ 和 57.4 mg·kg⁻¹, Ni 对小麦籽粒和秸秆的 EC50 分别为 45.9 mg·kg⁻¹ 和 41.7 mg·kg⁻¹, 祁阳土壤中 Cu 的毒性阈值明显高于 Ni, 表明在祁阳土壤中, 与 Cu 相比, 相同剂量的 Ni 对小麦表现出更强的毒性。在德州土壤中, Cu 对小麦的籽粒和秸秆的 EC50 分别为 1 160.4 mg·kg⁻¹ 和 997.1 mg·kg⁻¹, Ni 对小麦没有产生毒性, 可以看出, 与祁阳相反, 德州土壤中 Ni 的

毒性明显要小于 Cu 的毒性. 有研究认为, 土壤 pH 对 Ni 毒性的影响显著高于对 Cu 毒性的影响^[29, 30], 且土壤 pH 值越高, 老化时间对 Ni 的毒性影响越大^[31]. Oorts 等^[31]的研究发现, pH 为 7.6 的欧洲土壤经过 15 个月的老化, 自由 Ni²⁺ 的活度由最初的 13.4 μmol·L⁻¹ 下降为 1.2 μmol·L⁻¹, 降幅达 91%. 因此, 本试验的田间土壤经过 2 a 时间的老化作用, pH 较高的德州土壤中 Ni 的毒性消失也证明了这一点.

和德州土壤相比, 祁阳土壤中 Cu、Ni 的毒性显著较高. 在祁阳土壤中, 外源 Cu 添加量超过 400 mg·kg⁻¹ 会导致小麦 100% 死亡; 德州土壤添加的 Cu 剂量达到 3 200 mg·kg⁻¹, 没有对小麦产生 100% 毒害. 从表 2 中可以看出, 在祁阳土壤中 Cu 对籽粒和秸秆的 EC50 分别为 77.1 mg·kg⁻¹ 和 57.4 mg·kg⁻¹, 而在德州土壤中的 EC50 分别为 1 160.4 mg·kg⁻¹ 和 997.1 mg·kg⁻¹. 德州土壤的毒性阈值显著高于祁阳红壤, 2 种土壤中重金属毒性阈值的差异可以归因为土壤性质的差异, 这与 Weng 等^[32] 和 Li 等^[33] 的研究结果一致, 主要原因为不同 pH 会改变金属的化学形态和通过影响金属与生物的结合位点来影响重金属的生物活性, pH 值较低时, 重金属一般呈水溶态或可交换态等有效态, 可取代正常离

子与生物结合点位结合, 对生物造成毒害, pH 较高时重金属可能以沉淀形式或以与土壤颗粒产生吸附反应的方式而失去活性, 生物有效性降低^[34]. 但是也有报道指出 Ca²⁺ 离子本身对重金属具有解毒作用^[35]. 本研究中, 相同添加量的 Cu 在祁阳红壤中对小麦的毒性是德州潮土中的 15 ~ 17 倍; Ni 在德州土壤中的毒性消失, 显著小于祁阳土壤中的 Ni 的毒性 [图 1 (b) 和图 1 (d)]. Li 等^[23] 通过实验室的大麦根伸长试验, 获得的德州潮土和祁阳红壤 Cu 的 EC50 分别为 399 mg·kg⁻¹ 和 83.1 mg·kg⁻¹, 两者毒性相差约 5 倍. 通过对实验室和田间试验的结果比较发现, 老化后的田间土壤中 Cu 的毒性和新鲜添加的样品的 Cu 毒性之间有较大差别. 可见在田间条件下, 因为在德州潮土中 Cu 的老化速度可能远大于祁阳红壤, 2 种土壤中 Cu 的毒性差异将明显增加.

2.2 Cu 和 Ni 在小麦地上部的累积规律

由图 2 (a) 可以看出, 在德州潮土中, 当外源 Cu 添加量在 0 ~ 800 mg·kg⁻¹ 之间, 小麦籽粒中 Cu 的含量呈线性增加, 含量范围为 5.24 ~ 7.58 mg·kg⁻¹, 当添加量在 800 ~ 3 200 mg·kg⁻¹ 之间时, 小麦籽粒中 Cu 的含量范围保持在 10.35 ~ 10.52 mg·kg⁻¹ 范围内, 含量趋于稳定, Cu 在秸秆中的含量范围为

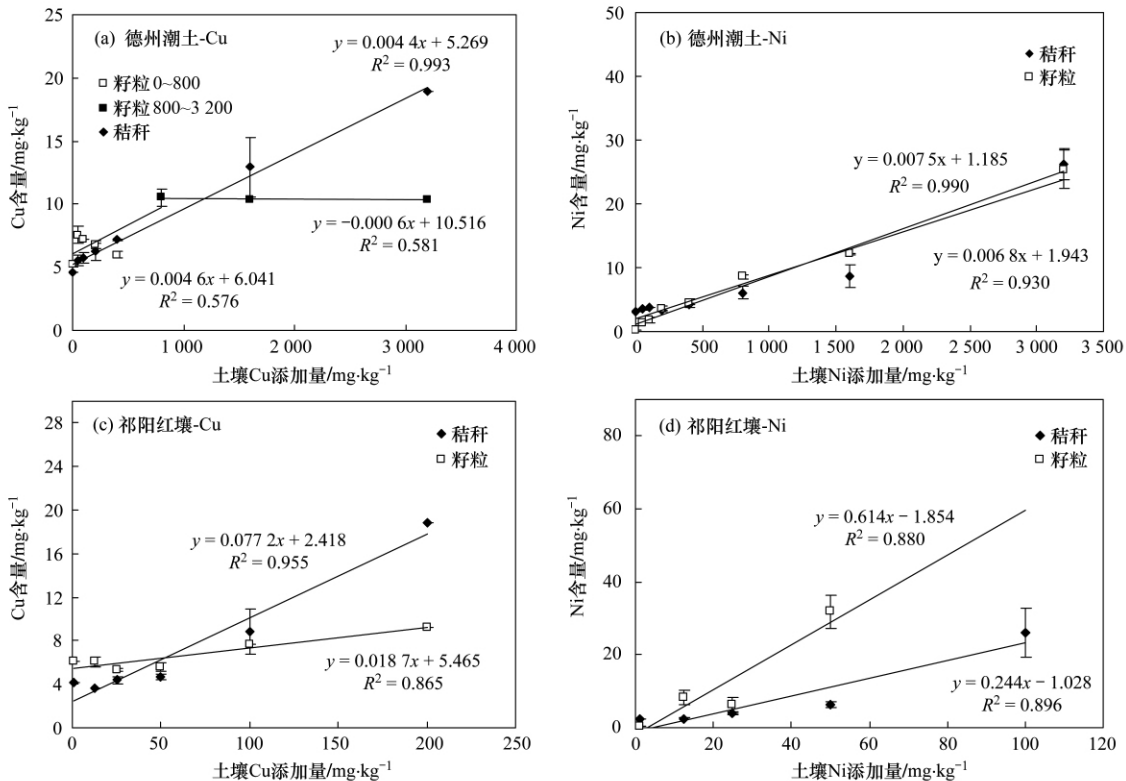


图 2 小麦籽粒和秸秆中 Cu、Ni 含量与土壤 Cu、Ni 添加量的相关性
Fig. 2 Relationship between added Cu, Ni and the Cu, Ni contents in wheat plants

4.55 ~ 18.92 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 随外源 Cu 含量的增加呈线性增加 ($R^2 = 0.99$); Ni 在德州小麦籽粒和秸秆中的含量范围分别为 0.16 ~ 25.33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 3.09 ~ 26.18 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 随着土壤中 Ni 添加量的增加而增加, 呈线性相关 (秸秆 $R^2 = 0.99$, 籽粒 $R^2 = 0.93$) [图 2 (b)], 当外源 Ni 的添加量为 3 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Ni 在小麦籽粒中的含量为 25.33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 祁阳土壤中 Cu、Ni 在小麦中累积和德州相似 [图 2 (c) 和图 2 (d)], Cu 在籽粒和秸秆中的含量范围为 6.07 ~ 9.26 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 4.10 ~ 18.88 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ni 的含量范围则为 0.53 ~ 31.78 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 2.19 ~ 26.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 结果表明, 同样添加量下, Ni 在籽粒中的含量高于 Cu, Ni 比 Cu 更易于向籽粒转移. 有研究发现, Ni 能在植物有生长力的部位与再生殖部位之间迁移和积累^[36]. 在成熟期, Ni 在储藏器官内的浓度要显著高于生命活动旺盛的部位 (比如在谷物中通常是籽粒 > 秸秆), Ni 在植物中的分配与植物的发育时期有关. 在生长旺盛的时期, 大部分的 Ni 被运输积累到叶子上, 当叶子枯萎凋零之后, 大部分的 Ni 会被运输到种子中^[37].

从以上结果可以看出, 即便外源 Cu 达到对小麦生长有毒害的水平, 小麦籽粒中 Cu 的含量也基

本符合国家食品中 Cu 限量卫生标准 (10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[38], 表明在 Cu 污染土壤应该首先关注的是对小麦的生态风险评价. 目前我国和国际上还缺乏有关 Ni 在粮食作物中的限量标准, 但是在本研究中, Ni 在小麦籽粒中的含量随外源 Ni 的增加而增加. 以祁阳红壤为例, 当土壤 Ni 添加量从 0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (土壤中 Ni 总含量为土壤本底值, 约为 20.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 增加到 50.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 籽粒中 Ni 的含量从 0.53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 31.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 有报道表明, 近 10 年我国粮食产区小麦中 Ni 的含量在 0.2 ~ 47.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围, 算术平均值为 15.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[39-42]. 本试验中 Ni 在小麦籽粒中的含量同样在上述范围内.

2.3 Cu 和 Ni 在小麦植株中含量与毒害关系

通过小麦地上部分的相对产量与籽粒、秸秆中 Cu 含量的之间的关系 (图 3), 发现当小麦相对产量减少 10% 时, 德州和祁阳小麦籽粒 Cu 含量相近, 分别为 7.53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 7.13 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 当小麦相对产量减少 10% 时, 德州和祁阳小麦秸秆中 Cu 含量有一定的差别, 但是没有达到显著性水平 (表 3). 通过本田间试验, 验证了在不同土壤中小麦籽粒中 Cu 的阈值是没有显著变化的, 其平均值为 7.53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

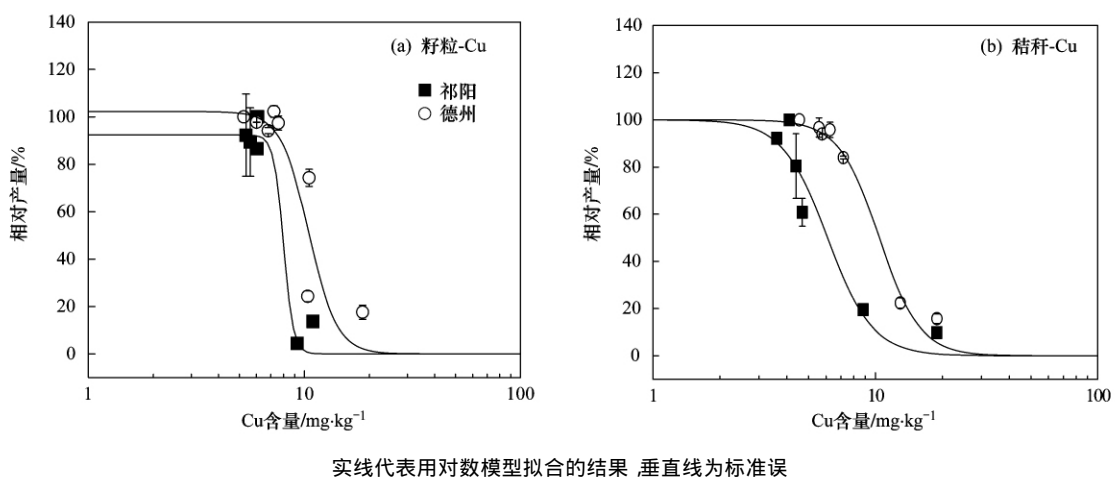


图 3 小麦植株中 Cu 含量与相对产量之间的剂量-效应关系

Fig. 3 Dose-response curves of Cu content in plants for relative yield

表 3 小麦植株中 Cu 含量的毒性阈值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

重金属元素	试验地点	EC10	
		籽粒	秸秆
Cu	德州	7.53 (2.45 ~ 23.2)	6.55 (4.41 ~ 9.74)
	祁阳	7.13 (2.13 ~ 23.8)	3.64 (1.14 ~ 11.6)
Ni	祁阳	8.98 (0.05 ~ 1 480)	4.18 (2.56 ~ 6.85)

对 Ni 而言, 德州小麦籽粒和秸秆的临界含量

都高于祁阳. 由于在德州土壤中 Ni 的生物毒性已经消失, Ni 在不同类型土壤中小麦的临界含量的差异已无法比较 [图 1 (b)]. 祁阳土壤中, 当小麦籽粒和秸秆分别减产 10% 时, 籽粒和秸秆中 Ni 的含量分别为 8.98 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 4.18 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 3). 与 Cu 污染相似, 在轻微减产时, Ni 在籽粒中的积累大于秸秆, 但是没有达到显著水平.

3 结论

(1) 通过田间试验验证了土壤 pH 对于 Ni 的生物毒性的影响大于对 Cu 的生物毒性的影响。

(2) 小麦籽粒产量减少 10% 时, 土壤外源 Cu 在碱性土 (pH 8.90) 和酸性土 (pH 5.31) 的临界浓度分别为 $499.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $55.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 验证了土壤性质对小麦 Cu 的毒性阈值有显著影响。

(3) Cu 和 Ni 在小麦中的累积模式不同, 在外源添加量相同的情况下, Ni 在籽粒中的含量高于 Cu, Ni 更容易在小麦籽粒中累积; 在污染造成轻微减产时, Cu、Ni 有从秸秆向籽粒中积累的趋势。

致谢: 感谢国际铜业协会、国际镍协会和澳大利亚力拓矿业集团的资助。

参考文献:

- [1] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染 [M]. 北京: 科学出版社, 1996. 22-23, 168-189.
- [2] 郑海龙, 陈杰, 邓文婧. 六合蒋家湾蔬菜基地重金属污染现状与评价 [J]. 土壤, 2004, 36(5): 557-560.
- [3] 谢华, 刘晓海, 陈同斌, 等. 大型古老锡矿影响区土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险 [J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3503-3507.
- [4] 李晓燕, 陈同斌, 雷梅, 等. 不同土地利用方式下北京城区土壤的重金属累积特征 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2285-2293.
- [5] 杨秀梅, 陈保冬, 朱永官, 等. 丛枝菌根真菌 (*Glomus intraradices*) 对铜污染土壤上玉米生长的影响 [J]. 生态学报, 2008, 28(3): 1052-1058.
- [6] 蔡立梅, 马瑾, 周永章, 等. 东莞市农业土壤重金属的空间分布特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3496-3502.
- [7] GB 15618-1995. 3, 土壤环境质量标准 [S].
- [8] 王宏康. “土壤环境质量标准”编制进展 [J]. 重庆环境科学, 1996, 18(1): 20-24.
- [9] Lock K, Janssen C R. Influence of aging on copper bioavailability in soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(5): 1162-1166.
- [10] Ma Y B, Lombi E, Nolan A L, et al. Short-term natural attenuation of copper in soils: effects of time, temperature, and soil characteristics [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(3): 652-658.
- [11] Lock K, Janssen C R. Ecotoxicity of zinc in spiked artificial soils versus contaminated field soils [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(21): 4295-4300.
- [12] Lock K, Van Eeckhout H, De Schampelaere K A, et al. Development of a biotic ligand model (BLM) predicting nickel toxicity to barley (*Hordeum vulgare*) [J]. Chemosphere, 2007, 66(7): 1346-1352.
- [13] Trivedi P, Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(11): 2215-2223.
- [14] 郭雪雁, 左余宝, 陈世宝, 等. 玉米生长指标对土壤外源铜镍毒害的敏感性比较研究 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9): 1777-1783.
- [15] Guo X Y, Zuo Y B, Wang B R, et al. Toxicity and accumulation of copper and nickel in maize plants cropped on calcareous and acidic field soils [J]. Plant and Soil, 2010, 333(1-2): 365-373.
- [16] 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.
- [17] Oorts K, Bronckaers H, Smolders E. Discrepancy of the microbial response to elevated copper between freshly spiked and long-term contaminated soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(3): 845-853.
- [18] 石慧兰, 康贻美, 王桂兰. 德州市气象志 [A]. 见: 中国气象学会 2006 年年会 [C]. 2006.
- [19] 沈浦, 李冬初, 高菊生, 等. 长期施用含硫与含氯肥料对水稻产量及其构成要素的影响 [J]. 中国农业科学, 2010, 43(2): 322-328.
- [20] 方军, 陈建平, 舒永红, 等. ICP-MS 法测定菊花茶中砷镉铜铅锌 [J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(12): 902-904.
- [21] 王松军, 曹林, 常平, 等. ICP-MS 测定中草药狼毒中稀土和微量元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1330-1333.
- [22] Rayment G E, Higginson F R. Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods [M]. Melbourne: Inkata Press, 1992. 137-194.
- [23] Pleyzier J L, Juo A S R. A single-extraction method using silverthiourea for measuring exchangeable cations and effective CEC in soils with variable charges [J]. Soil Science, 1980, 129(4): 205-211.
- [24] Sherrod L A, Dunn G, Peterson G A, et al. Inorganic carbon analysis by modified pressure-calimeter method [J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66(1): 299-305.
- [25] Matejovic I. Determination of carbon and nitrogen in samples of various soils by the dry combustion [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1997, 28(17-18): 1499-1511.
- [26] McKeague J A, Day J H. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils [J]. Canadian Journal of Soil Science, 1966, 46(1): 13-22.
- [27] Bowman G M, Hutka J. Particle size analysis [A]. In: McKenzie N J, Coughlan K, Cresswell H P, (eds.). Soil physical measurement and interpretation for land evaluation [M]. Collingwood: CSIRO Publishing, 2002. 224-239.
- [28] Haanstra L, Doelman P, Voshhaar J H O. The use of sigmoidal dose response curves in soil ecotoxicological research [J]. Plant and Soil, 1985, 84(2): 293-297.
- [29] 张洪涛, 李波, 刘继芳, 等. 西红柿镍毒害的土壤主控因子和预测模型研究 [J]. 生态毒理学报, 2009, 4(4): 569-

- 576.
- [30] 李波, 马义兵, 刘继芳, 等. 西红柿铜毒害的土壤主控因子和预测模型研究 [J]. 土壤学报, 2010, **47**(4): 665-673.
- [31] Oorts K, Ghesquiere U, Smolders E. Leaching and aging decrease nickel toxicity to soil microbial processes in soils freshly spiked with nickel chloride [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007, **26**(6): 1130-1138.
- [32] Weng L P, Lexmond T M, Wolthoorn A, *et al.* Phytotoxicity and bioavailability of nickel: chemical speciation and bioaccumulation [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, **22**(9): 2180-2187.
- [33] Li B, Ma Y B, McLaughlin M J, *et al.* Influences of soil properties and leaching on copper toxicity to barley root elongation [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, **29**(4): 835-842.
- [34] Weng L P, Wolthoorn A, Lexmond T M, *et al.* Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of nickel using speciation models [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(1): 156-162.
- [35] 倪才英, 曾珩, 黄玉源, 等. 钙对紫云英铜害的解毒作用 [J]. 生态环境学报, 2009, **18**(3): 920-924.
- [36] Seregin I V, Kozhevnikova A D, Davydova M A, *et al.* Role of root and shoot tissues of excluders and hyperaccumulators in nickel transport and accumulation [J]. Doklady Biological Sciences, 2007, **415**(1): 295-297.
- [37] Page V, Feller U. Selective transport of zinc, manganese, nickel, cobalt and cadmium in the root system and transfer to the leaves in young wheat plants [J]. Annals of Botany, 2005, **96**(3): 425-434.
- [38] GB 15199-94, 食品中铜限量卫生标准 [S].
- [39] 杨军, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市凉水河灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险分析——兼论土壤重金属有效性测定指标的可靠性 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(12): 1661-1668.
- [40] 李波, 林玉锁, 张孝飞, 等. 沪宁高速公路两侧土壤和小麦重金属污染状况 [J]. 农村生态环境, 2005, **21**(3): 50-53, 70.
- [41] 李晓燕, 陈同斌, 谭勇壁, 等. 北京市小麦籽粒的重金属含量及其健康风险分析 [J]. 地理研究, 2008, **27**(6): 1340-1346.
- [42] 李媛, 南忠仁, 刘晓文, 等. 金昌市市郊农田土壤-小麦系统 Cu、Zn、Ni 行为特性 [J]. 西北农业学报, 2008, **17**(6): 298-302.