

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20120207002

王小庆,李波,韦东普,等. 土壤中铜和镍的植物毒性预测模型的种间外推验证[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(1): 77-84

Wang X Q, Li B, Wei D P, et al. Cross-species extrapolation of phytotoxicity prediction models for nickel and copper added to soil [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(1): 77-84(in Chinese)

土壤中铜和镍的植物毒性预测模型的种间外推验证

王小庆^{1,2}, 李波³, 韦东普², 马义兵^{2,*}, 黄占斌⁴

1. 洛阳理工学院环境工程与化学系, 洛阳 471023
2. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 国家土壤肥力与肥料效益监测站网, 北京 100081
3. 辽宁省农业科学院植物营养与环境资源研究所, 沈阳 110161
4. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

摘要: 在基于物种敏感性分布法推导土壤金属生态阈值过程中,利用毒性预测模型对来源于不同土壤的毒理学数据进行归一化处理可消除土壤性质差异的影响,但目前建立的毒性预测模型仅限于少数物种。本研究通过比较土壤中小白菜、西红柿和大麦的铜和镍的毒性预测模型应用于其他高等植物的预测效果,以及归一化前后各物种毒性阈值的种内变异程度,考察了土壤中铜和镍的植物毒性预测模型种间外推的可行性和适用范围,解决了铜和镍土壤生态阈值导出过程中的方法学问题。土壤中镍对小白菜的毒性预测模型能较好地预测芥菜和青椒的镍毒性阈值,利用该模型对芥菜和青椒在不同土壤中的镍毒性阈值进行归一化后亦能显著降低其种内变异,其种内变异系数分别从 1.18 和 1.25 降至 0.31 和 0.06;但将镍对小白菜、西红柿和大麦的毒性预测模型应用于莴笋和莴苣的毒性阈值预测时,在 pH < 6.0 的酸性土壤中其预测值均小于实测值,其实测值与预测值的比值在 3.2 到 6.8 之间。对小麦、黄瓜和青椒的铜毒性阈值而言,小白菜模型预测效果优于西红柿和大麦模型。利用西红柿模型归一化黄瓜铜毒性阈值,其毒性阈值的种内变异系数从 0.83 降至 0.14。大麦的铜毒性预测模型能较准确地预测水稻、洋葱、芥菜、包菜和萝卜的毒性阈值,且这 5 个物种的铜毒性阈值经大麦模型归一化后其种内变异均显著降低。本研究结果可为土壤中铜和镍的植物毒性预测模型的种间外推提供科学依据。

关键词: 铜;镍;毒性预测模型;种间外推;高等植物

文章编号: 1673-5897(2013)1-077-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Cross-species Extrapolation of Phytotoxicity Prediction Models for Nickel and Copper Added to Soil

Wang Xiaoqing^{1,2}, Li Bo³, Wei Dongpu², Ma Yibing^{2,*}, Huang Zhanbin⁴

1. Department of Environmental Engineering and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China
2. National Soil Fertility and Fertilizer Effects Long-term Monitoring Network, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China
3. Institute of Plant Nutrition and Environmental Resources, Liaoning Academy of Agricultural Sciences, Shenyang 110161, China
4. School of Chemical and Environmental Engineering, University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

Received 7 February 2012 accepted 24 April 2012

收稿日期:2012-02-07 录用日期:2012-04-24

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

作者简介:王小庆(1979-),女,博士,研究方向为土壤重金属生态阈值, E-mail: wangxq97@sina.com

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

Abstract: During the process of deriving ecological thresholds for metals added to soils based on SSD (species sensitivity distribution) principles, normalization of the ecotoxicity data with metal toxicity prediction models can eliminate the effect of soil property discrepancy. However, the available toxicity prediction models were based on limited species. Applicability of copper and nickel phytotoxicity prediction models of bok choy, tomato and barley to other non-model higher plants was studied and the intra-species variability of the non-model plants' toxicity thresholds before and after normalization was compared in this study. The probability of cross-species extrapolation of phytotoxicity prediction models for nickel and copper added to soil was probed, and the application boundary of the cross-species extrapolation was confirmed. The methodological issues for the development of copper and nickel ecological thresholds in soil were solved. Results showed that the bok choy nickel phytotoxicity model could be used to predict the toxicity thresholds for mustard and green chilli. After normalization the intra-species variability coefficients of their toxicity threshold decreased from 1.18 and 1.25 to 0.31 and 0.06, respectively. However, the nickel phytotoxicity models of bok choy, tomato and barley could not predict the toxicity thresholds for steam lettuce or leaf lettuce accurately in the soil with $\text{pH} < 6.0$. The ratio of measured toxicity threshold to the toxicity threshold calculated with nickel phytotoxicity models ranged from 3.2 to 6.8. The bok choy copper phytotoxicity prediction model could predict the toxicity thresholds for wheat, cucumber and green chilli more accurately than the tomato and barley models. The intra-species variability coefficient of cucumber toxicity threshold decreased from 0.83 to 0.14 after normalization with tomato copper phytotoxicity prediction model. The barley copper phytotoxicity model could be used to predict and normalize the toxicity thresholds for rice, onion, mustard, cabbage and radish which intra-species variability coefficients decreased significantly after normalization. All the results in this study provide quantitative evidence to support cross-species extrapolation of copper and nickel phytotoxicity prediction models in soils.

Keywords: copper; nickel; phytotoxicity prediction model; cross-species extrapolation; higher plant

土壤理化性质是影响土壤中金属污染物毒性的重要因素^[1-3], Rooney 等^[4-5]采用不同性质的欧洲土壤研究外源添加铜或镍对大麦根伸长和西红柿生长的影响,发现大麦根伸长和西红柿生长的半数抑制浓度(EC_{50})在不同土壤中的变化超过 10 倍以上,土壤有效阳离子交换量(eCEC)是影响铜或镍毒性的关键因子,并建立了铜或镍毒性的土壤主控因子 eCEC 与毒害终点(EC_{50})的量化关系,即铜或镍毒性预测模型;对于中国土壤而言,张洪涛等^[6]和李波等^[7]研究表明,铜对西红柿生长的毒性阈值 EC_{50} 在不同土壤从 146 增加到 $1\,410\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,镍对西红柿生长的 EC_{50} 值从 11 增加到 $932\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤 pH 是控制土壤中铜或镍毒害的最主要因子,同时土壤有机质含量(OC)和阳离子交换量(CEC)也是影响铜、镍毒性变化的重要因子。由于中国土壤比欧洲土壤具有更大的变异性,故李波等基于中国土壤建立的铜毒性预测模型能很好地预测欧洲土壤的铜毒性阈值,而基于欧洲土壤建立的预测模型却不适用于中国土壤^[7]。

金属毒性预测模型可在适用范围内依据土壤性质(如土壤 pH、OC 和 CEC 等),较好地预测金属对土壤生物的毒性,并已被应用到土壤生态风险评价及

环境质量基准的制定中^[8-10]。基于物种敏感性分布法(species sensitivity distribution, SSD)量化污染物的生态风险进而推导出浓度阈值,目前制定基于风险的环境质量基准已成为国际趋势,该方法不仅体现了物种敏感性差异,还可建立特定场地(site-specific)的标准限量值^[11-12],对于高度异质性的土壤尤为重要。但是,在基于 SSD 法建立土壤环境质量基准过程中,需要利用毒性预测模型对来自不同土壤性质的毒理学数据进行归一化,以消除土壤性质差异的影响,提高物种敏感性分布及环境质量基准值的准确性^[10]。如在欧盟的土壤镍生态风险评价中,利用镍对西红柿生长的毒性预测模型归一化所有高等植物的毒理学数据,利用对赤子爱蚯蚓毒害的预测模型归一化所有无脊椎动物的毒理学数据^[8]。将某一特定物种的毒性预测模型用于其他物种时,假定金属对共用模型的所有物种的毒性受土壤理化性质的影响程度是相同的,即毒性预测模型中土壤性质参数是恒定的,这些物种对金属毒害敏感性的差异来自物种自身的固有敏感性,即预测模型中的无量纲参数(截距),有关对金属生物配体模型(t-BLM)种间外推的研究^[8,13-15]同样是基于以上假设。目前

有关土壤金属毒性预测模型种间外推的研究还未见报道,本研究通过比较小白菜、西红柿、大麦的铜或镍毒性预测模型用于其他高等植物的预测效果,以及归一化前后各物种毒性阈值的种内变异程度,结合预测效果及种内变异降低程度确定用于植物铜或镍毒性阈值归一化处理的最佳模型,亦为铜或镍的毒性预测模型的种间外推提供科学依据。由于污染物的 EC_{10} (一定时间间隔内引起 10% 效应的浓度)接近于无观测效应浓度(NOEC),在土壤环境阈值的推导及基准建立中用到的毒性阈值为 EC_{10} ,但 EC_{50} 处于剂量-效应 S 型曲线的中部,受个别数据点所导致的误差的影响较小^[10],所以本文以研究铜或镍 EC_{50} 的预测模型的种间外推研究为主,同时对铜或镍 EC_{10} 的预测模型的种间外推进行验证。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 高等植物铜或镍毒性阈值的筛选

搜索所有基于中国土壤的铜或镍毒理学数据并进行筛选,利用文献中的原始数据通过 M. Barnes (CSIRO, Adelaide, Australia, 个人交流)编制的 Log-logistic 剂量-效应曲线拟合软件,计算出 EC_{50} 或直接采用报道的 EC_{50} 值,同时汇总有关研究项目中获得的铜或镍毒理学数据^[15]。筛选后的数据应满足以下条件:实验程序及数据规范,评价终点为植物根伸长和植物生长,实验结果以镍、铜的外源添加量(mg 铜或镍 $\cdot kg^{-1}$ 土壤干质量)表示,报道结果中同时附有必要的土壤性质,即土壤 pH、CEC、OC 等,且每一物种至少对应 2 个以上土壤类型的毒性阈值。最终筛选出镍对芥菜、青椒、莴笋和莴苣 4 个物种及铜对芥菜、青椒、萝卜、黄瓜、小麦、水稻、洋葱和包菜 8 个物种的毒性阈值及其相应的土壤性质参数,如表 1 所示。

1.2 毒性模型预测效果比较

土壤中铜或镍 EC_{50} 毒性预测模型的形式通常为 $LogEC_{50} = apH + bLogOC + cLogCEC + k$, 其中 $LogEC_{50}$ 、 $LogOC$ 和 $LogCEC$ 分别为 EC_{50} 、有机碳含量(%)和阳离子交换量($cmol\cdot kg^{-1}$)以 10 为底的对数,土壤性质参数斜率 a 、 b 、 c 表示其土壤性质对金属毒性的影响程度,截距 k 则为表征该物种对污染物毒害的固有敏感性指标。李波等^[16]进行了中国 17 种代表性土壤中的铜和镍的植物毒害实验,通过多元逐步回归分析建立了铜和镍对小白菜、大麦、西红柿的毒性预测模型,并验证了其在欧洲土壤中的适用性。本研究所采用的铜和镍对小白菜、大麦、西红柿的毒性预

表 1 筛选出的高等植物铜或镍毒性阈值 (EC_{50}) 及相应的土壤性质

Table 1 Screened copper and nickel toxicity thresholds (EC_{50}) for higher plants and corresponding soil properties

物种	pH	OC/%	CEC/ ($cmol\cdot kg^{-1}$)	$EC_{50}/(mg\cdot kg^{-1})$	
				Ni	Cu
芥菜 ^[16]	5.3	0.87	7.5	13	22
芥菜 ^[16]	8.9	0.69	8.3	147	187
青椒 ^[16]	5.3	0.87	7.5	12	35
青椒 ^[16]	8.9	0.69	8.3	195	262
青椒 ^[17]	6.6	0.93	9.9	-	145
莴笋 ^[18]	4.0	1.10	11.8	49	-
莴笋 ^[18]	5.6	0.95	10.7	294	-
莴笋 ^[18]	6.8	1.54	20.5	234	-
莴笋 ^[18]	7.5	1.81	24.5	254	-
莴笋 ^[19]	8.1	1.02	25.5	295	-
莴笋 ^[19]	8.4	0.31	23	477	-
莴苣 ^[20]	5.5	1.00	18.1	56	-
莴苣 ^[20]	7.55	1.50	23.6	132	-
莴苣 ^[20]	8.4	0.30	21.1	83	-
小麦 ^[21]	7.2	1.13	10	-	501
小麦 ^[22]	8.4	1.16	7.4	-	435
洋葱 ^[23]	4.9	1.49	5.9	-	40
洋葱 ^[24]	6.0	4.56	16.1	-	216
包菜 ^[23]	4.9	1.49	5.9	-	54
包菜 ^[24]	6.0	4.56	16.1	-	234
萝卜 ^[23]	4.9	1.49	5.9	-	57
萝卜 ^[24]	6.0	4.56	16.1	-	253
黄瓜 ^[23]	4.9	1.49	5.9	-	68
黄瓜 ^[24]	6.0	4.56	16.1	-	259

注:pH 值为土水体积比为 1: 5 的悬浊液 pH 值。

测模型直接引自参考文献[16],其具体参数见表 2 和 3。土壤性质对金属毒性有显著影响^[4-7],预测模型在种间外推时假设这种影响的程度对共用模型的所有物种是相同的,即影响参数及其斜率是相同的,各物种对金属毒害敏感性的差异来自于物种本身的固有敏感性(k)^[13-15]。以 EC_{50} 预测值与测定值之间的误差和($\sum_{i=1}^n(实测 EC50_i - 预测 EC50_i)^2$)最小为条件,利用 Excel 规划求解进行线性优化获得各个物种对应不同模型的截距(k)。根据优化求解获得的截距及模型中土壤性质参数的斜率计算各物种基于不同模型的预测 EC_{50} ,如利用小白菜的镍毒性预测模型(见表 3)计算芥菜在相应土壤条件下的镍毒性阈值,其公式应为 $LogEC_{50} = 0.371pH + 0.847LogOC - 0.997$,即公式中的土壤参数及其斜率与小白菜镍毒性预测模型相同,但截距采用规划求解获得的 k 值。将各物种的实测 EC_{50} 与基于不同预测模型计算的预测 EC_{50} 进行比较,以确定各模型的预测效果。由于文献中部分 EC_{50} 值缺少相应的 95% 置信区间,故采用与土壤

中铜和镍毒性阈值的 95% 置信区间的平均值(1.98)的近似值(2 倍的变化范围)作为预测结果准确性的判断指标,2 倍的变化范围也常被其他文献采用^[6,13]

1.3 种内变异分析

利用预测模型将各物种测定的 EC₅₀ 值归一化到特定土壤条件下,各物种的 EC₅₀ 值均归一化到中性(包括水稻土)土壤条件下即 pH = 7.0、CEC = 15 cmol·kg⁻¹ 及 OC = 1.5%^[24]。如芥菜在 pH = 5.3、OC = 0.87%、CEC = 7.5 cmol·kg⁻¹ 的土壤中镍的 EC₅₀ 为 13 mg·kg⁻¹,则利用小白菜模型(土壤参数见表 3)将其归一化到中性土壤条件下的 EC_{50s} = 13 × 10^{0.371 × (7.0 - 5.3) + 0.847 × Log(1.5 ÷ 0.87)},其他物种及模型以此类推。种内变异以变异系数表示,计算式为

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (EC_{50si} - \overline{EC_{50s}})^2}{(n-1) \times (\overline{EC_{50s}})^2}}$$
其中 EC_{50si} 为第 i 个 EC₅₀ 归一化到特定条件下的值,EC_{50s} 为 n 个 EC_{50s} 的平均值,n 为该物种的毒性阈值的个数。从理论上讲,不同土壤条件下的 EC₅₀ 经毒性预测模型归一化至特定的土壤条件下的 EC_{50s} 应相等,变异系数减小表明种内变异程度降低,即归一化处理在一定程度上消除了土壤性质的影响。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 模型预测的准确性

以 EC₅₀ 的预测值与测定值之间的误差平方和最小为约束条件,利用 Excel 规划求解获得的各个物种对应不同模型的截距如表 2 和 3 所示。利用表 2

和 3 中不同模型及其对应的固有敏感性指标(截距),通过土壤性质参数计算镍或铜对各物种的 EC₅₀ 预测值,其预测值与测定值之间的关系如图 1 和 2 所示。对铜而言,大麦的毒性预测模型能很好地预测铜对水稻、洋葱、萝卜、芥菜及包菜的毒性,其预测值与测定值的比值范围分别为 1.0 ~ 1.2、1.0 ~ 1.0、0.8 ~ 1.0、1.0 ~ 1.4 和 0.8 ~ 1.0 之间;而小白菜的毒性预测模型对于小麦、黄瓜和青椒的毒性预测效果最佳,但由于小白菜的铜毒性预测模型中只有 LogOC 参数,而众多研究表明,土壤 pH 对于铜对土壤生物毒性影响显著^[4,7],用仅有 LogOC 参数的小白菜模型归一化其他植物物种的 EC₅₀ 时,忽略了土壤 pH 的影响。将物种特性与小麦接近的大麦铜毒性预测模型用于预测小麦的铜毒性阈值时,其预测值与测定值的比值为 0.7 ~ 1.2。而西红柿铜毒性预测模型对于黄瓜、青椒的铜毒性阈值预测效果较好,其预测值与测定值的比值平均值分别为 1.1 和 1.2。

镍对小白菜的毒性预测模型能较好地预测青椒和芥菜的 EC₅₀ 值,其预测值与测定值的比值分别在 0.9 ~ 1.0 和 0.6 ~ 1.0 之间,均处于 2 倍变化范围之内;而对于莴笋和莴苣这 2 个物种而言,镍对小白菜、西红柿和大麦 3 种植物的毒性预测模型对其预测效果较差,在 pH < 6.0 的酸性土壤中其预测值均小于实测值,其实测值与预测值的比值在 3.2 到 6.8 之间。因此利用镍的小白菜、西红柿和大麦 3 种植物毒性预测模型归一化来源于 pH 较低的酸性土壤的莴笋和莴苣的毒性阈值有较大的误差。

表 2 小白菜、西红柿和大麦的铜毒性预测模型^[16] 条件下各物种的固有敏感性(截距 k 值)

Table 2 Intrinsic sensitivity (<i>k</i> values) for non-model species fitted by copper toxicity prediction models from bok choy, tomato and barley		芥菜	青椒	小麦	水稻	洋葱	包菜	黄瓜	萝卜
预测模型									
小白菜模型	LogEC ₅₀ = 0.770LogOC + 1.913	2.223	1.788	2.625	2.061	2.068	1.831	1.880	1.864
西红柿模型	LogEC ₅₀ = 0.167pH + 0.667LogOC + 1.257	0.952	0.881	1.291	1.071	0.872	0.921	0.970	0.955
大麦模型	LogEC ₅₀ = 0.224pH + 0.627LogOC + 0.502LogCEC + 0.241	- 0.023	- 0.021	0.380	0.192	- 0.087	0.017	0.063	0.050

表 3 小白菜、西红柿和大麦的镍毒性预测模型^[16] 条件下各物种的固有敏感性(截距 k 值)

Table 3 Intrinsic sensitivity (<i>k</i> values) for non-model species fitted by nickel toxicity prediction models from bok choy, tomato and barley		芥菜	青椒	莴笋	莴苣
预测模型					
小白菜模型	LogEC = 0.371pH + 0.847LogOC - 0.539	- 0.997	- 0.875	- 0.432	- 0.801
西红柿模型	LogEC = 0.425pH + 0.571LogOC - 0.786	- 1.522	- 1.400	- 0.825	- 1.247
大麦模型	LogEC = 0.366pH + 0.824LogOC - 0.008	- 0.957	- 0.835	- 0.389	- 0.761

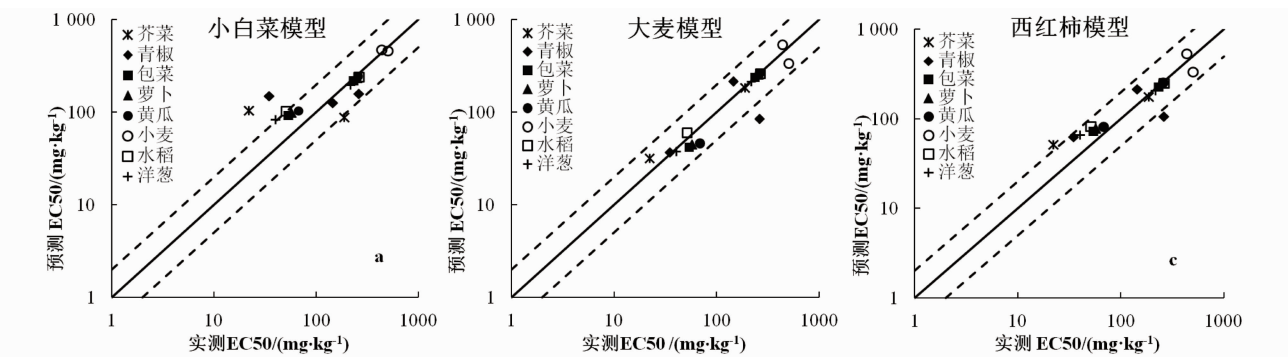


图 1 各物种铜 EC₅₀测定值与预测值之间的相关性
注:实线代表 1: 1 的直线,虚线代表 2 倍的预测区间
Fig. 1 Correlation between the measured and predicted Cu EC₅₀ values for different species

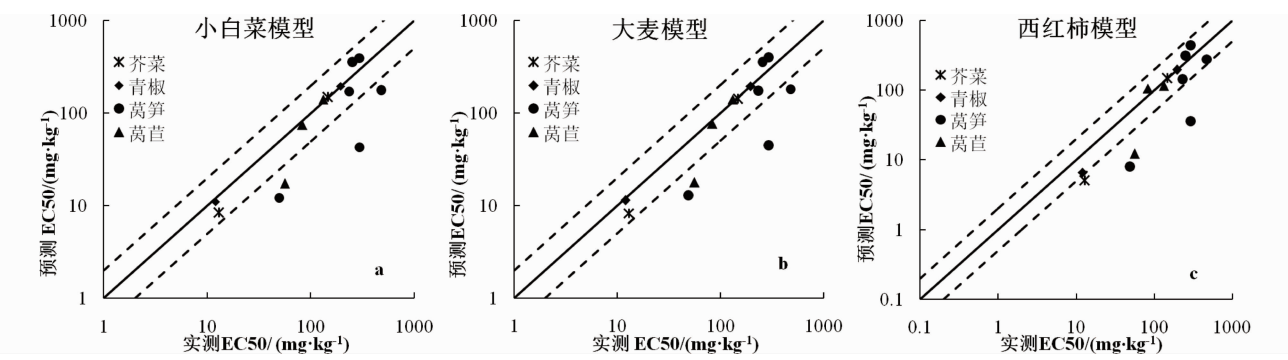


图 2 各物种镍 EC₅₀测定值与预测值之间的相关性
注:实线代表 1: 1 的直线,虚线代表 2 倍的预测区间
Fig. 2 Correlation between the measured and predicted Ni EC₅₀ values for different species

2.2 种内变异

利用表 2 和 3 选用的模型将各物种的 EC₅₀ 值归一化到 pH = 7.0、CEC = 15 cmol · kg⁻¹ 及 OC = 1.5% 的条件下^[25]。结果表明,除小麦和青椒外 6 个物种的铜 EC₅₀ 值经毒性预测模型归一化后其种内变异均显著降低(见图 3),其中当大麦模型用于归一化水稻、洋葱、芥菜、包菜和萝卜中铜的 EC₅₀ 值时,其种内变异降低最明显,其归一化后的种内变异值为 0.04 (洋葱)至 0.26(芥菜),与大麦模型对于水稻、洋葱、包菜和萝卜的预测效果最佳的结果一致;西红柿毒性模型对于黄瓜的铜的 EC₅₀ 种内变异的降低效果最明显,从 0.83 降至归一化后的 0.14;而小麦的铜的 EC₅₀ 种内变异经归一化后有所增大,这可能与小麦未归一化的种内变异值(为 0.10)本身较小有关,考虑到小麦与大麦 2 种植物的相似性,选用大麦的模型对小麦 EC₅₀ 值进行归一化;青椒的铜 EC₅₀ 种内变异程度在归一化前后无显著变化,结合小白菜、大麦和西红柿 3 个物种的铜毒性预测模型对于青椒 EC₅₀ 值的预

测效果,选用西红柿模型用于青椒 EC₅₀ 的归一化。
利用小白菜、大麦和西红柿的模型将不同物种的镍 EC₅₀ 归一化后,芥菜与青椒种内变异均显著降低,且小白菜模型与大麦模型的降低程度相近,结合上述模型预测精确度比较的结果,小白菜的毒性预测模型用于归一化芥菜和青椒的镍毒性阈值最佳,经小白菜模型归一化后,芥菜与青椒的 EC₅₀ 值种内变异值分别从 1.18 和 1.25 降低至 0.31 和 0.06(如图 3 所示)。而莴笋与茼蒿的镍 EC₅₀ 值经归一化后其种内变异增大,此现象可能与酸性土壤中铝毒等其他因素引起的 EC₅₀ 值偏低有关^[26]。结合模型预测效果及归一化处理对毒性阈值种内变异的降低程度最终确定的铜、镍毒性模型种间外推组合如下:

- (1)西红柿的铜毒性模型:用于归一化黄瓜、青椒的铜毒性阈值;
- (2)大麦的铜毒性模型:用于其他 6 个物种(芥菜、小麦、水稻、洋葱、包菜和萝卜)的铜毒性阈值;
- (3)小白菜的镍毒性模型:用于归一化青椒、芥

菜、莴笋和莴苣 4 个物种的镍毒性阈值。

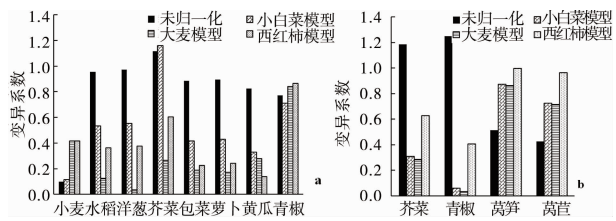


图 3 归一化前后各物种铜 (a) 和镍 (b) 的 EC_{50} 的种内变异, Fig. 3 Intra-species variability of EC_{50} values of copper (a) and nickel (b) to various species before and after normalizaition

2.3 预测模型种间外推的应用

毒性阈值有不同的表达形式,除 EC_{50} 外,常用的还有 EC_{10} ,表 4 中列出了小白菜、西红柿和大麦的铜或镍 EC_{10} 的预测模型的主要参数及斜率^[16],各参数与表 2 和 3 中的有所不同。利用表 4 中选用的模型参数及其对应的固有敏感性指标(k)计算不同土壤中的铜和镍的 EC_{10} 值,并与实测 EC_{10} 进行比较,结果见图 4。镍毒性阈值中,除 pH 为 8.4 的碱性土壤中莴笋镍毒性阈值预测值大于实测值,pH 为 8.1 的土壤中莴苣镍毒性阈值预测值小于实测值外,其他物种的镍毒性阈值预测值和实测值的比值均在 2 倍变化范围内;除 pH 为 5.3 的酸性红壤中芥菜的铜毒性阈值预测值大于实测值,其他物种的铜毒性阈值预测值和实测值的比值均在 2 倍变化范围内。从图 5 中可看出除青椒的铜 EC_{10} 外,各物种的铜、镍 EC_{10} 值经选用的模型归一化后其种内变异显著降低。以上结果说明,利用镍或铜 EC_{10} 值确定的毒性预测模型种间互用的组合模式,可用于中国土

表 4 不同植物铜和镍 EC_{10} 归一化处理所选用的模型及其固有敏感性

Table 4 Prediction models used in the normalization of EC_{10} values of copper and nickel to different plant species and the corresponding intrinsic sensitivities

	预测模型	固有敏感性(k) *						
		水稻	小麦	洋葱	芥菜	包菜	萝卜	
大麦 Cu 毒性模型	$\text{Log}EC_{10} = 0.106\text{pH} + 0.629\text{LogOC}$ $0.617\text{LogCEC} + 0.540$	0.533	0.913	0.029	0.455	0.080	0.203	
西红柿 Cu 毒性模型	$\text{Log}EC_{10} = 0.097\text{pH} + 0.096\text{LogOC} + 1.263$			0.585		0.866		黄瓜
小白菜 Ni 毒性模型	$\text{Log}EC_{10} = 0.460\text{pH} + 0.025\text{CEC} - 1.816$							青椒 芥菜 莴笋 莴苣
			0.092	0.293	0.689	0.306		

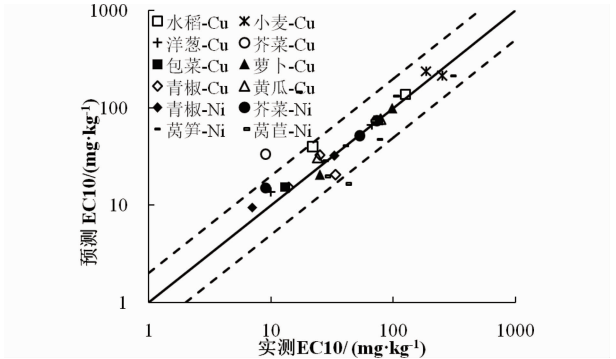


图 4 各物种观测 EC_{50} 值与基于选用模型的预测 EC_{10} 值之间的相关性
注:实线代表 1: 1 的直线,虚线代表 2 倍的预测区间
Fig. 4 Correlation between the measured EC_{10} and predicted EC_{10} values calculated with the selected models for different species

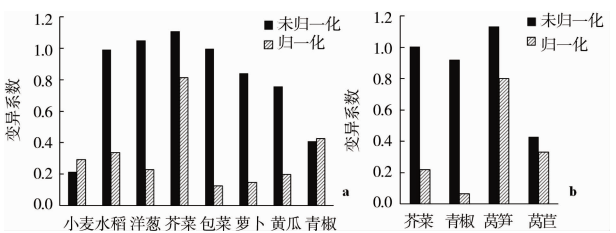


图 5 归一化前后各物种铜 (a) 和镍 (b) 的 EC_{10} 的种内变异
Fig. 5 Intra-species variability of EC_{10} values of copper (a) and nickel (b) to various species before and after normalizaition

壤中镍或铜 SSD 曲线的建立及生态基准的建立,且可减小土壤性质差异的影响,但将镍、铜毒性预测模型用于极端土壤条件下(pH 特别低或特别高)的毒性阈值归一化时,仍需注意模型的适用范围。

综上所述,镍对小白菜的毒性预测模型能较好地预测芥菜、青椒镍毒性阈值,利用该模型对此 2 个物种的镍毒性阈值进行归一化后亦能显著降低其种内变异,将镍对小白菜、西红柿和大麦毒性的预测模型应用于莴笋和莴苣的毒性阈值预测时,其预测值与真实值差别较大;铜对大麦的毒性预测模型可用于小麦、水稻、洋葱、萝卜、芥菜及包菜的归一化,西红柿铜毒性预测模型能较准确地预测青椒和黄瓜的毒性阈值且降低其种内变异,因此该模型可用于这 2 种植物毒性阈值的归一化。本研究证明了镍或铜毒性预测模型的种间外推的可行性,利用毒性预测模型对毒理学数据进行归一化能提高土壤金属污染风险评价的准确性,也为制定土壤以及特定场地的

土壤环境基准提供了科学依据。

通讯作者简介:马义兵(1957—),男,博士,研究员,主要研究方向为土壤重金属环境化学、风险评价与治理,发表学术论文 120 余篇。

参考文献:

- [1] Alva A K, Huang B, Paramasivam S. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity [J]. 2000, 64(3): 955 – 962
- [2] Ginocchio R, Rodríguez P H, Badilla-Ohlbaum R, et al. Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(8): 1736 – 1744
- [3] Smolders E, Buekers J, Oliver I, et al. Soil properties affecting toxicity of zinc to soil microbial properties in laboratory-spiked and field-contaminated soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23(11): 2633 – 2640
- [4] 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
- [5] Rooney C P, Zhao F J, McGrath S P. Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation [J]. Environmental Pollution, 2007, 145(2): 596 – 605
- [6] 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
- Zhang H T, Li B, Liu J F, et al. Major soil factors controlling nickel toxicity to tomato in a wide range of Chinese soils and the predictable models [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(4): 569 – 576 (in Chinese)
- [7] 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
- Li B, Ma Y B, Liu J F, et al. Major soil factors controlling copper toxicity to tomato in a wide range of Chinese soils and the predictable models [J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(4): 665 – 673 (in Chinese)
- [8] EU (European Union). Draft Risk Assessment Report for Nickel and Nickel Compounds. Section 3.1: Terrestrial Effects Assessment [R]. Draft of May 11. Brussels: EU, 2006
- [9] Heemsbergen D A, Warne M S J, Broos K, et al. Application of phytotoxicity data to a new Australian soil quality guideline framework for biosolids [J]. Science of Total Environment, 2009, 407(8): 2546 – 2556
- [10] Smolders E, Oorts K, Van Sprang P, et al. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: Calibrated bioavailability models to set ecological soil standards [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(8): 1633 – 1642
- [11] Bos R, Huijbregts M, Peijnenburg W. Soil type-specific environmental quality standards for zinc in Dutch soil [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2005, 1(3): 252 – 258
- [12] Vighi M, Finizio A, Villa S. The evolution of the environmental quality concept: From the US EPA Red Book to the European Water Framework Directive [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2006, 13(1): 9 – 14
- [13] Schlekert C E, Genderen E V, De Schamphelaere K A C, et al. Cross-species extrapolation of chronic nickel Biotic Ligand Models [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(24): 6148 – 6157
- [14] Di Toro D M, Allen H E, Bergman H L, et al. Biotic Ligand Model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(10): 2383 – 2396
- [15] Sprang P A V, Verdonck F A M, Assche F V. Environmental risk assessment of zinc in European freshwaters: A critical appraisal [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(20): 5373 – 5391
- [16] 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 : 33 – 46
- Li B. The phytotoxicity of added copper and nickel to soils and predictive models [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010 : 33 – 46 (in Chinese)
- [17] 刘景春, 李裕红, 晋宏. 铜污染对辣椒产量、累积及叶片膜保护酶活性的影响[J]. 福建农业学报, 2003, 18(4): 254 – 257
- Liu J C, Li Y H, Jin H. Effects of copper contamination on yields, accumulated copper distribution and membrane protective enzyme activities of pepper [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2003, 18(4): 254 – 257
- [18] 杨定清, 傅绍清, 青长乐. 镍的作物效应及临界值研究[J]. 四川环境, 1994, 13(1): 19 – 23
- Yang D Q, Fu S Q, Qing C L. A study on critical value and effects of nickel on crops [J]. Sichuan Environment, 1994, 13(1): 19 – 23 (in Chinese)
- [19] 涂从. 紫色土中镍植物毒性的研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(6): 456 – 460
- Tu C. Characteristics of nickel toxicity to lettuce grown

in different soils [J]. China Environmental Science, 1996, 16(6): 456 – 460 (in Chinese)

[20] 尹升华, 杨定清. 土壤中镍对蔬菜生长的影响及镍的临界值研究[J]. 农业环境保护, 1992, 11(2): 88 – 90

[21] 张艳丽. Cu、Pb 胁迫对小麦种子萌发及幼苗生长的影响[D]. 成都: 四川师范大学, 2008: 37 – 52

Zhang Y L. Seed germination and seedling growth of *Triticum arstivum* under the stress of Cu and Pb [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2008: 37 – 52 (in Chinese)

[22] 李惠英, 陈素英, 王豁. 铜锌对土壤-植物系统的生态效应及临界含量[J]. 农村生态环境, 1994, 10(2): 22 – 24

Li H Y, Chen S Y, Wang H. Study on the fates of Cu and Zn in soil-plant system as well as their critical contents [J]. Rural Eco-Environment, 1994, 10(2): 22 – 24 (in Chinese)

[23] 徐明岗, 纳明亮, 张建新, 等. 红壤中 Cu、Zn、Pb 污染对蔬菜根伸长的抑制效应[J]. 中国环境科学, 2008, 28(2): 153 – 157

Xu M G, Na M L, Zhang J X, et al. Inhibition effects of Cu, Zn and Pb on vegetable root elongation in contaminated red soil [J]. China Environmental Science, 2008, 28(2): 153 – 157 (in Chinese)

[24] 张建新, 纳明亮, 徐明岗. 土壤 Cu、Zn、Pb 污染对蔬菜根伸长的抑制及毒性效应[J]. 农业环境科学学报 2007, 26(3): 945-949

Zhang J X, Na M L, Xu M G. Inhibition and toxicity of Cu, Zn, Pb on root elongation of vegetable in contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(3): 945 – 949 (in Chinese)

[25] 王小庆, 韦东普, 黄占斌, 等. 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, 2012, 31(1): 92 – 98

Wang X Q, Wei D P, Huang Z B, et al. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for nickel in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(1): 92 – 98 (in Chinese)

[26] Qin R J, Chen F X. Amelioration of aluminum toxicity in red soil through use of barnyard and green manure [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2005, 36(13-14): 1875 – 1889

◆