

土壤中镍生态阈值的影响因素及预测模型

王小庆^{1,3}, 马义兵^{2*}, 黄占斌¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国农业科学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; 3. 洛阳理工学院环境与化学工程系, 洛阳 471023)

摘要: 利用实验室获得的毒理学数据建立土壤生态阈值需通过老化-淋洗因子校正以消除外源添加的人工污染与野外实际污染的差异。该文利用基于中国土壤的 17 个物种的镍毒理学数据建立镍土壤生态阈值并利用老化-淋洗因子对数据进行校正。结果表明淋洗效应在 pH 值大于 8.5 的土壤中尤为显著, 除个别土壤外, 淋洗因子(LF)值均大于 2; 老化效应在碱性土壤(pH 值>7.0)中更为显著, 且老化因子(AF)值随着土壤 pH 值的升高而增大。pH 值、有机碳含量(OC)、阳离子交换量(CEC)可分别控制镍生态阈值变异的 86.2%、9.0%和 4.1%。土壤 pH 值是影响土壤镍生态阈值的最重要因子, 基于土壤 pH 值和 OC 的 2 因子预测模型能较好地预测土壤镍生态阈值, 其相关性达到 95.2%, 利用该研究获得的两因子模型并依据土壤性质参数可预测不同类型土壤中的镍生态阈值。

关键词: 镍, 土壤, 淋洗, 生态阈值, 老化

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.05.037

中图分类号: X9

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-05-0220-06

王小庆, 马义兵, 黄占斌. 土壤中镍生态阈值的影响因素及预测模型[J]. 农业工程学报, 2012, 28(5): 220-225.

Wang Xiaoqing, Ma Yibing, Huang Zhanbin. Influence factors and prediction model for soil nickel ecological threshold[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(5): 220-225. (in Chinese with English abstract)

0 引言

以保护生态系统、人体健康为目标而确定的土壤污染临界含量(阈值), 是制定土壤环境质量标准的基础依据^[1]。科学合理的土壤环境阈值的建立依赖于足够数量和高质量的数据, 包括土壤基本理化参数、不同生物种群的生态毒理学数据以及目标污染物在土壤中本底分布等。

镍是生命必需元素, 但土壤中过量的镍会对土壤生物与人类健康构成威胁^[2]。随着工业的不断发展, 越来越多的镍被释放到环境中, 引起了大气、水、土壤环境中镍的累积^[3]。Luo 等^[4]依据大量文献数据, 对中国农业土壤中镍的输出输入进行了测算, 发现中国农业土壤中镍积累有增加的趋势。杨国义等^[5]对珠江三角洲典型区域农业土壤中镍含量的进行调查, 结果亦表明有 24.9%的土壤样品中镍含量超过国家土壤环境质量标准(GB 15618-1995)的二级标准, 镍已经成为仅次于汞的重要污染物。而中国目前的土壤镍环境质量标准以土壤应用功能分区分级制定, 主要基于对人体健康的保护, 未有明确的生态环境质量标准值^[1], 不利于农业的可持续发展。且该标

准是以污染物的总量为基准, 而外源进入的重金属污染物与背景值部分的活性差异很大, 总量指标不能很好的反映重金属的生物有效性^[6]。中国地域辽阔, 元素背景含量变化范围较大, 如 A 层土壤中镍的质量分数背景值为 7.7~71.0 mg/kg, 其中位值、75 分位值及 90 分位值分别为 24.9、33.0 及 42.4 mg/kg^[7]。由 Struijs 等^[8]提出的外源添加法假定背景值部分的重金属元素活性可忽略而仅考虑外源添加部分的活性。李波及其所在研究团队通过广泛采集 17 种代表性的中国土壤, 选取不同灵敏性的植物品种和微生物作为测试生物基于外源添加法进行了规范的生物测试, 获得了大量可靠的镍毒理学数据。建立了镍对植物及土壤微生物的毒性预测模型^[9-11], 为中国土壤中镍生态阈值的建立提供了数据基础和科学依据。

本研究利用基于中国土壤的 17 个物种的镍毒理学数据, 结合镍的生物毒害模型应用物种敏感性分布法(species sensitivity distribution, SSD)推导出土壤中镍的 5%毒害浓度(HC5, 即能够保护 95%物种的浓度), 并利用淋洗—老化因子对其进行校正, 以老化的 HC5 值作为保护生态系统免受镍污染危害的生态阈值; 同时探讨了土壤性质对镍生态阈值的影响并建立了土壤性质主控因子与镍生态阈值之间的量化关系, 为中国土壤镍污染风险评价及其生态环境质量标准的制定和执行提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 镍毒理学数据(EC10)的收集与筛选

在中国知网(CNKI)数据库中以摘要中有“土壤”和“镍”为搜索条件, 收集所有基于中国土壤的镍毒理

收稿日期: 2011-07-26 修订日期: 2012-02-09

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

作者简介: 王小庆(1979—), 女, 安徽安庆人, 博士生, 主要从事土壤重金属生态阈值方面研究。北京 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 100083。Email: wangxq97@sina.com

*通信作者: 马义兵(1957—)男, 研究员, 博士生导师, 主要从事土壤中重金属的形态及毒害效应、土壤重金属环境风险评价和治理、固体废弃物(污泥和园林垃圾)的利用和管理等方面的研究。北京 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 100081。Email: ybma@caas.ac.cn

学数据并进行筛选, 同时汇总有关研究项目中获得的镍毒理学数据^[12-13]。数据首选 EC10 (10%有效抑制浓度), 利用文献中报道的结果或通过有明显剂量-效应关系的原始数据计算。筛选后的数据应满足以下条件: 试验程序及数据处理规范, 测试终点为植物、无脊椎动物及微生物/过程的相应评价终点, 试验结果以镍的总量 (mg 镍/kg 土干质量) 表示, 同时附有必要的土壤性质参数等。对于同一物种存在多个数据时, 通过计算其几何均值形成“物种平均” EC10/NOEC 值作为最终值。筛选出的 17 个物种 (14 种植物、1 种无脊椎动物、2 种微生物) 的生态毒理学数据均为基于外源添加量表示的毒性阈值 EC10_{add}, 不包括试验土壤本底值部分, 除特别标明外, 本文中的 EC10 均为 EC10_{add}。

1.2 淋洗因子计算

人工外源添加可溶性金属盐会引起土壤中离子强度的增加和 pH 值的下降, 使得重金属的毒性增强^[14-15], 而在开始毒理学试验之前用人工雨水对添加金属盐后的土壤进行淋洗处理则可降低此影响^[16]。“亚洲金属”项目^[12]广泛采集了 17 种代表性的中国农田土壤样, 并基于淋洗土壤 (毒理学试验前经淋洗处理) 和非淋洗土壤 (毒理学试验前未经淋洗处理) 进行了镍植物毒害试验。分别计算大麦根伸长、西红柿及小白菜生长在 17 种淋洗土壤中的 EC50 (指定时间间隔内引起 50%效应的浓度) 与未淋洗土壤中的 EC50 的比值, 取 3 个比值的算术平均值作为该土壤的淋洗因子 (leaching factor, LF) 值。并将 LF 与对应土壤的理化性质参数做多元线性回归分析, 建立 LF 与土壤性质之间的量化关系。

1.3 镍毒理学数据归一化及 HC5 值推导

由于本研究中所选用的镍生物毒害模型均基于淋洗土壤建立, 对基于未淋洗土壤的毒理学数据利用淋洗因子 (LF) 进行校正: 即取基于未淋洗土壤获得的毒性阈值与试验土壤理化性质参数对应的 LF 值的乘积作为淋洗土壤的毒性阈值。为确定土壤性质中镍生态阈值的主要影响因子, 设定以下土壤条件, pH 值为 4.5~9、阳离子交换量 (CEC) 为 5~30 cmol/kg、有机碳质量分数 (OC) 为 1%~4%。土壤 pH 值在水土比为 1:5 条件下振荡 1 h, 静置 30 min 后测定^[17], OC 通过计算总碳与无机碳含量之差获得^[18], CEC 基于 NH₄Cl 缓冲法测定^[19]。

利用李波等^[9-11]建立的镍生物毒害模型将 17 个物种的 EC10 (基于淋洗土壤或经淋洗因子校正) 归一化到不同土壤条件下, 获得对应不同土壤条件的镍毒理学数据组, 具体方法见参考文献^[20]。利用 BurrIII 分布函数拟合 17 个物种归一化后的镍 EC10, 建立不同土壤条件下的物种敏感性分布曲线 (species sensitivity distribution, SSD), 根据 SSD 曲线确定 5% 危害浓度 (5% Hazardous concentration, HC5), 即在此浓度下生境中 95% 的生物是 (相对) 安全的^[21-22]。

1.3 镍 HC5 值老化校正

实验室毒理学试验结果与野外田间存在差异的原因来自于淋洗和老化的双重作用^[23], 实验室人工污染法获

得的毒理学数据应同时经淋洗因子和老化因子校正后才能更接近野外田间实际污染情况。目前尚无基于中国土壤的老化模型, 本研究中所用老化因子的计算模型基于欧洲土壤推导^[24], 在老化模型研究中利用同位素稀释技术确定添加到土壤中外源金属经过长时间老化后的活性 (E value) 变化, 获得了以老化时间 (t , 以 d 为单位) 和土壤 pH 值 (1:5 CaCl₂) 为参数的老化因子计算模型:

$$E \text{ value} (\%) = 100 - \frac{71.2}{10^{(6.49 - pH)} + 1} \times t^{0.00016t} - 1.08 \times \sqrt{t} \quad (1)$$

$$E \text{ value} (\%) = 100 - \frac{67.4}{10^{(6.61 - pH)} + 1} - 4.20 \times \ln(t) \quad (2)$$

式 (1) 适用于老化时间小于半年, 式 (2) 适用于老化时间大于半年。利用老化因子模型可将实验室内的短期试验结果校正到一定老化时间的值, 由于大多数毒理学试验基于实验室老化两周后的土壤进行, 本研究中老化因子 (aging factor, AF) AF 取值为 14 d 的 E 值与 540 d 的 E 值的比值, 将未老化 HC5 校正至老化时间为 1.5 a (540 d) 的老化 HC5 值, 本文中除特别标明外 HC5 值均为老化 HC5, 其老化时间为 1.5 a。

2 结果与分析

2.1 淋洗因子

淋洗因子 (LF) 取西红柿、小白菜、大麦 3 个物种基于淋洗土壤与未淋洗土壤的 EC50 比值的算术平均值, LF 值在 1.0~3.4 之间, 淋洗处理能显著降低镍的生物毒害, 在高 pH 值土壤中表现尤为显著: 除新疆 (1.54) 和廊坊 (0.94) 的土壤外, pH 值大于 8.5 土壤中, LF 值均大于 2, 新疆和廊坊土壤 LF 值的异常可能与其土壤电导率 (EC) 值有关。将淋洗因子 (LF) 值与土壤性质参数之间进行多元线性回归分析, 获得 LF 的预测公式, 如下所示: 式 (3) 和 (4) 分别适用于 pH 值 ≤ 8.5 和 pH 值 > 8.5 的土壤。

pH 值 ≤ 8.5:

$$LF = 2.991 - 0.138 pH - 0.118 OC - 0.013 Clay (n=11, R^2=0.528) \quad (3)$$

pH 值 > 8.5:

$$LF = 17.952 pH + 0.3126 CEC + 0.092 Clay - 160.6 (n=6, R^2=0.887) \quad (4)$$

式中, pH 为土壤 pH 值, CEC 为土壤阳离子交换量, cmol/kg, OC 为土壤有机碳质量分数, %, Clay 为土壤黏粒, %

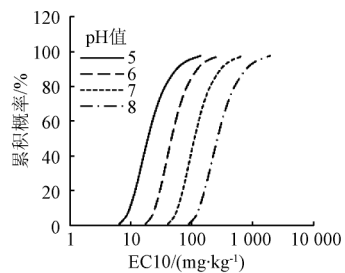
通过上述预测公式计算的 LF 值与利用 3 个物种 EC50 比值的平均值计算的 LF 值之间的相关系数 (R^2) 均大于 0.5, 预测公式能较好地依据土壤性质参数计算 LF 值。外源添加可溶性金属盐会引起土壤盐度增加及 pH 值下降^[22], 影响 LF 值的土壤性质参数除上述公式中的 pH 值、CEC、OC、Clay 外, 还包括其他因素, 如土壤电导率 (EC)、生物种类等, 但有关金属毒性阈值的研究文献中很少有同时报道土壤 EC 值的, 因此用上述式 (3) 和 (4) 计算的 LF 值来校正未淋洗土壤毒理学数据是较

为合理的。

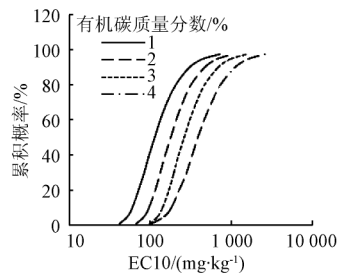
进入土壤中的重金属的生物有效性/毒性会因与矿物结构合并、扩散到矿物质内部空隙、成核/沉淀、矿物表面氧化及与土壤中固相成分形成配合物等过程显著降低^[25-27]，即老化效应，有研究表明镍在土壤中的生物有效性随老化时间的延长显著降低且降低幅度大于镉和锌^[28]。因此在利用实验室获得的毒理学数据推导镍的土壤生态阈值时必须要考虑老化效应。如前所述，老化因子(AF)值取14 d的活性值与540 d活性值比值。AF值在1.3~2.75之间，老化效应在碱性土壤(pH值>7.0)中更为显著，且AF值随着土壤pH值的升高而增大。

2.2 土壤性质对HC5值的影响

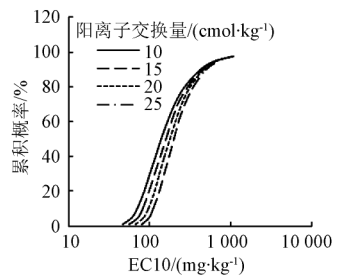
应用SSD法推导未老化HC5值并利用AF值对其进行校正，结果表明pH值为4.5~7.0的土壤中HC5值的变化范围为0.3~318.6 mg/kg，随着土壤pH值的增大，HC5值由39.6 mg/kg(对应土壤条件为：pH值=7.5，OC=1%，CEC=25 cmol/kg)迅速增大至318.6 mg/kg(对应土壤条件为：pH值=9.0，OC=3%，CEC=5 cmol/kg)。土壤理化性质对镍的生物有效性/毒性有显著影响^[29-30]，土壤中镍的SSD曲线分布及HC5值亦受其影响。图1所示为不同土壤条件下的SSD曲线，随着土壤pH值的增大，SSD曲线逐步向右偏移，HC5值亦随着土壤pH值



a. 土壤pH值对镍SSD曲线的影响



b. 有机碳质量分数/(%)对镍SSD曲线的影响



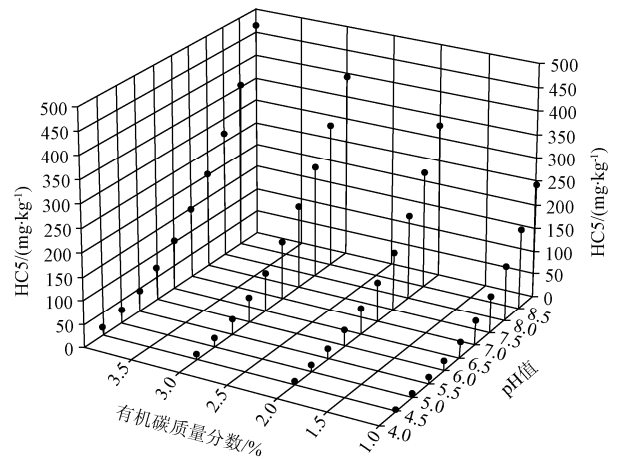
c. 阳离子交换量/(cmol·kg⁻¹)对镍SSD的影响

注：图a中OC和CEC均为1%和20 cmol/kg；图1b中pH值为7、CEC=20 cmol/kg；图1c中pH值为7、OC=2%。EC10为10%有效抑制浓度。

图1 不同土壤中的镍SSD曲线

Fig.1 SSD curves for nickel in different soils

的增高而增大(图1a)。OC含量对镍SSD曲线分布有一定的影响，但其影响程度在低累计概率范围内(<10%)较高累计概率范围(10%~100%)小得多，且随着OC含量的增加，其影响程度降低(图1b)。而本研究中取累计概率为5%对应的HC5值作为镍生态阈值，因此可见HC5值受土壤OC的影响小于土壤pH值(图2)。而土壤CEC含量对SSD曲线分布基本无影响，图1c中具有不同CEC含量的3类土壤的SSD曲线基本重合。可见pH值是影响中国土壤镍SSD曲线及生态阈值的最重要影响因素，而影响欧洲土壤镍SSD曲线分布主要因子是CEC^[23]。产生这种差异的原因可能是欧洲土壤的CEC与土壤pH值、土壤有机碳(OC/%)及黏粒质量分数(Clay/%)密切相关，CEC值可依据这3个参数值计算得到，而中国土壤因为其黏土矿物含量变化较大，不存在此种数值关系^[23]。



注：HC5为5%毒害质量分数。

图2 pH值及有机碳质量分数对(HC5)值的影响

Fig.2 Effects of soil pH and organic carbon content on HC5 value

2.3 HC5值的预测模型

将土壤性质参数与HC5值做多元回归分析，建立HC5值的预测模型1和2，如下所示：

$$\text{Log HC5} = 0.454 \text{ pH} + 0.518 \text{ Log OC} - 1.318 \quad (5)$$

$$\text{Log HC5} = 0.453 \text{ pH} + 0.502 \text{ Log OC} + 0.290 \text{ Log CEC} - 1.652 \quad (6)$$

上述模型中HC5为老化时间1.5a的老化HC5值，OC为土壤有机碳质量分数，CEC为阳离子交换量，模型2为在模型1的基础上增加了参数CEC的3因子模型。从模型中的斜率亦可看出，pH值对HC5影响最显著，OC次之，模型1、模型2的预测HC5值与利用SSD法基于毒理学数据推导的HC5值之间的相关系数分别为0.952和0.992，如图3所示，其预测的标准误差分别为26.22和65.82，除在pH值极端高的土壤中(pH值=9)预测效果稍差外，两模型均能较好地通过土壤参数预测HC5值。pH值、OC、CEC分别可控制HC5预测模型变异的86.2%、9.0%和4.1%，土壤pH值是影响土壤镍生态阈值的最重要因子，从图1和2中亦可看出CEC对HC5值影响较小，且式(6)中Log CEC斜率为0.29，为简化

起见，利用基于土壤 pH 值和有机碳质量分数 (OC) 的两因子模型 (式 (5)) 即可较为准确地预测不同类型土壤中镍生态阈值。野外田间实际污染时限长短不一，可基于式 (5) 计算出对应土壤条件下的镍生态阈值，而后利用前述老化因子的校正方法将其校正至实际污染时间，为土壤污染的生态风险评价提供科学依据，同时也为制定适用性更强的土壤镍生态环境质量标准提供数据基础。

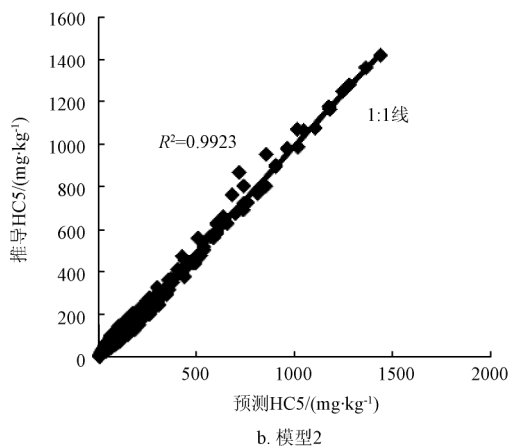
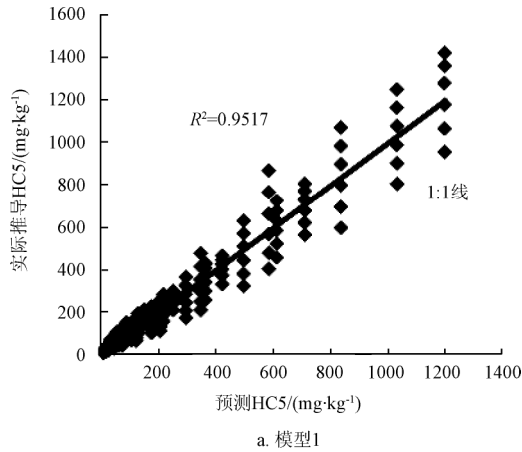


图 3 预测模型计算的 HC5 值与实际推导 HC5 值
Fig.3 Comparison of predicted HC5 values with that derived from toxicity data

2.4 HC5 预测模型的田间验证

研究人员在“亚洲金属”项目中为了验证实验室获得的研究结果能否用于田间作物，选取湖南祁阳的酸性土、山东德州的碱性土及浙江嘉兴的中性土 3 种土壤进行了连续 2 a 的田间试验。将本研究建立的 HC5 预测模型的计算值与对应土壤类型中不同田间作物的实际 EC10 值进行比较，其结果如图 4 所示：除 2008 年的田间油菜外，其他各物种的 EC10 值均处于 1:1 线的上方，表明基于实验室毒理学数据推导出的 HC5 值较田间作物的毒性阈值小，且田间的镍污染多以非可溶盐的形式进入到土壤里，如污泥、矿渣及含镍颗粒的大气沉降等，以此类途径进入土壤中的镍的生物有效性较低，其对生物的毒害远小于可溶镍盐。加拿大的科尔伯恩港 (Port Colborne)

附近的某镍冶炼厂周边田间试验表明：当土壤中镍质量分数远高于 1000 mg/kg 时仍未观察到燕麦受其毒害的影响^[31]，该地区土壤中的镍主要是来源于含镍颗粒的大气沉降。可见基于实验室外源添加可溶性镍盐方法获得的毒理学数据推导的 HC5 值应用于具有多个污染来源的田间是较为保守的。

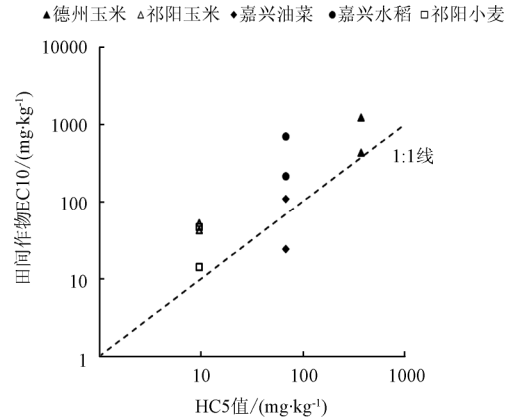


图 4 HC5 值与田间作物毒性阈值 (EC10) 的比较
Fig.4 Comparison of HC5 with ecotoxicity threshold (EC10) from different field crops

3 结论

1) 实验室毒理学试验结果与野外田间存在差异的原因来自于淋洗和老化的双重效应，淋洗-老化效应能显著降低土壤中镍的生物毒性，淋洗效应在 pH 值大于 8.5 土壤中尤为显著，除个别土壤外，淋洗因子 (LF) 均大于 2，老化效应在碱性土壤 (pH 值 > 7.0) 中更为显著，且老化因子 (AF) 值随着土壤 pH 值的升高而增大。

2) 土壤镍生态阈值受土壤 pH 值和有机碳含量 (OC) 的共同影响，pH 值是最主要的影响因子，可控制 HC5 值变异的 93% 以上。

3) 通过土壤镍 HC5 值与土壤 pH 值和 OC 的关系建立的预测模型能较好地预测不同类型土壤中的镍生态阈值，且可利用老化因子将其校正至不同老化时间，为土壤镍生态环境质量标准的制定和执行提供科学基础。

[参 考 文 献]

[1] 周国华, 秦绪文, 董岩翔. 土壤环境质量的制定原则与方法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 721-727.
Zhou Guohua, Qin Xuwen, Dong Yanxiang. Soil environmental quality standards: principle and method[J]. Geological Bulletin of China, 2005, 24(8): 721-727. (in Chinese with English abstract)

[2] Allen H E, Lin Y Q, Di Toro D M. Ecotoxicity of Ni in soil [J]. Mineralogical Magazine, 2008, 72(1): 367-371.

[3] Nicholson F A, Smith S R, Alloway, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 311(1/3): 205-219.

[4] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. Journal of Environmental Management. 2009, 90(8): 2524-2530.

- [5] 杨国义, 罗薇, 张天彬, 等. 珠江三角洲典型区域农业土壤中镍的含量分布特征[J]. 生态环境, 2007, 16(3): 818—821.
Yang Guoyi, Luo Wei, Zhang Tianbin, et al. The distribution of Ni contents in agricultural soils in the Pearl River Delta, China[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(3): 818—821. (in Chinese with English abstract)
- [6] Nolan A L, Lombi E, McLaughlin M J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: Why bother with speciation?[J]. Aust. J. Chem., 2003, 56(3): 77—91.
- [7] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京, 中国环境出版社, 1990, 86—87.
- [8] Struijs J, Van de Meent D, Peijnenburg W J G M, et al. Added risk approach to derive maximum permissible concentrations for heavy metals: How to take into account the natural background levels[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997, 37(2): 112—118.
- [9] 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, 25—42.
Li Bo. The Phytotoxicity of Added Copper and Nickel to Soils and Predictive Models[D]. Beijing, Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010, 25—42. (in Chinese with English abstract)
- [10] 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 Hongtao, Li Bo, Liu Jifang, 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 with English abstract)
- [11] 韦东普. 应用发光细菌法测定中国土壤中铜、镍毒性的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010, 75—76.
Wei Dongpu. Application of Bioluminescent Bacteria Bioassay on Determination the Toxicity of Copper and Nickel in Chinese Soils[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010, 75—76. (in Chinese with English abstract)
- [12] Ma Y B, McLaughlin M J, Zhu Y G, et al. Final Report for Metals in Asia[R]. Beijing, 2009.
- [13] Yan Z G, Xie D L, Xu M, et al. The report of Bioavailability Assessment of Nickel in Typical Chinese Soils: Earthworm Toxicity Testing[R]. Beijing, 2011.
- [14] Speir T W, Kettles H A, Percival H J, et al. Is soil acidification the cause of biochemical responses when soils are amended with heavy metal salts?[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1999, 31(14): 1953—1961.
- [15] Bongers M, Rusch B, Van Gestel C A M. The effect of counterion and percolation on the toxicity of lead for the springtail *Folsomia candida* in soil[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23(1): 195—199.
- [16] Smith C E, Van Gestel C A M. Effects of soil type, prepercolation and ageing on bioaccumulation and toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida*[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(6): 1132—1141.
- [17] Rayment G E, Higginson F R. Ion-exchange properties. In Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods[M]. Inkata press, Melbourne, VIC, Australia, 1992, 137—194.
- [18] Sherrod L A, Dunn G, Peterson G A, et al. Inorganic carbon analysis by modified pressure-calimeter method[J]. Soil Sci. Soc. Am. J, 2002, 66(1): 299—305.
- [19] Gillman G P, Skjemstad J O, Bruce R C. A comparison of methods used in Queensland for determining cation exchange properties[R]. CSIRO Australia, Division of Soils, 1982, 44—45.
- [20] 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(1): 92—99.
Wang Xiaoqing, Wei Dongpu, Huang Zhanbin, et al. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for nickel in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012(1): 92—99. (in Chinese with English abstract)
- [21] Newman M C, Ownby D R, Mezin L C A. Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000, 19(2): 508—515.
- [22] 金小伟, 雷炳莉, 许宜平, 等. 水生态基准方法学概述及建立我国水生态基准的探讨[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(5): 609—616.
Jin Xiaowei, Lei Bingli, Xu Yiping, et al. Methodologies for deriving water quality criteria to protect aquatic life (ALC) and proposal for development of ALC in China: a review [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(5): 609—616. (in Chinese with English abstract)
- [23] 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]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(8): 1633—1642.
- [24] Ma Y B, Lombi E, McLaughlin, et al. Aging of nickel added to soils predicted by soil pH and time [J]. Environmental Science and Technology (in review)
- [25] Ma Y B, Lombi E, Oliver I W, et al. Long-term aging of copper added to soils[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(20): 6310—6317.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Fendorf S, LaForce M J, Li G. Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium and lead[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(6): 2049—2055.
- [29] Chaperon S, Sauve S. Toxicity interactions of cadmium, copper and lead on soil urease and dehydrogenase activity in relation to chemical speciation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 70(1): 1—9.

- [30] 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.
- [31] Dan T, Hale B, Johnson D, et al. Toxicity thresholds for oat (*Avena sativa L.*) grown in Ni-impacted agricultural soils near Port Colborne, Ontario, Canada[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2008, 88(3): 389—398.

Influence factors and prediction model for soil nickel ecological threshold

Wang Xiaoqing^{1,3}, Ma Yibing^{2*}, Huang Zhanbin¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China;

2. The Key Lab of Crop Nutrition and Fertilization of Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 3. Department of Environmental and Chemical Engineering,

Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Correction with leaching-aging factor should be applied in deriving soil ecological threshold with toxicity data from laboratory toxicity test in order to eliminate the difference of toxicity in field-contaminated soils and that in laboratory amended soils. In the paper the soil ecological threshold for soil nickel was derived with 17 species toxicity data and corrected with leaching-aging factor. The results showed that leaching effect was more significant in the soils with pH>8.5, and the values of leaching factors were all more than 2 except for exceptional soil. Aging effect was more significant in the soil with pH>7.0 and the value of aging factor increased with pH value. Main soil factors controlling soil ecological threshold for nickel were found as soil pH value and soil organic carbon content (OC). The pH value, OC and CEC could explain the nickel ecological threshold variation by 86.2%, 9.0% and 4.1% proportion respectively. The two-factor predictive model based on soil pH and OC were developed and validated for predicting ecological threshold of soil nickel. The results showed that the model could predict ecological threshold for nickel based on soil pH and OC well and the determination coefficient (R^2) reached up to 0.972. The model can be applied in predicting nickel ecological threshold for different kinds of soils according to the soil properties.

Key words: nickel, soils, leaching, ecological threshold, aging