

王小庆, 韦东普, 黄占斌, 等. 2013. 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, 33(5): -
Wang X Q, Wei D P, Huang Z B, et al. 2013. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for copper in soils[J].
Acta Scientiae Circumstantiae, 33(5): -

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

王小庆^{1,2}, 韦东普², 黄占斌³, 马义兵^{2,*}

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, 农业部作物营养与施肥重点实验室, 北京 100081
3. 中国矿业大学(北京), 化学与环境工程学院, 北京 100083

收稿日期: 2012-09-05 修回日期: 2012-11-17 录用日期: 2012-11-20

摘要: 利用不同累计概率分布函数拟合了基于中国土壤的 21 个物种的铜毒理学数据, 建立了不同土壤条件下的铜物种敏感性分布曲线. 结果表明物种敏感性分布方程 Burr III 在 X 轴(浓度)方向及 Y 轴的较小累计概率范围内拟合优度较佳. 在构建土壤中铜物种敏感性分布曲线时, 利用铜生物毒害模型归一化处理能体现土壤性质对铜毒害的影响, 相比于未归一化(不考虑土壤性质差异的影响)的结果更具科学性. 结合铜的生物毒害模型利用 Burr III 构建了中国土壤 4 种典型情景中的物种敏感性分布曲线, 并基于此推导出了不同土壤情景下的铜 5% 毒害浓度(HC5), 其在酸性土壤、中性土壤(包括水稻土)、碱性非石灰性土壤和石灰性土壤中的值分别为 13.1、29.9、51.9 和 26.3 mg·kg⁻¹(以土壤中外源铜为单位). 此结果不仅表明了不同土壤条件下的不同物种对铜毒害的敏感性分布规律, 还为建立对应土壤性质的铜生态阈值提供了可靠的科学基础.

关键词: 土壤; 铜; 物种敏感性分布; 归一化; 生态阈值

文章编号: 0253-2468(2013)05- 中图分类号: X 文献标识码: A

Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for copper in soils

WANG Xiaoqing^{1,2}, WEI Dongpu², HUANG Zhanbin³, MA Yibing^{2,*}

1. Department of Environmental Engineering and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023
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
3. School of Chemical and Environmental Engineering, University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083

Received 5 September 2012; received in revised form 17 November 2012; accepted 20 November 2012

Abstract: In this paper, copper toxicity thresholds of 21 species based on Chinese soils were fitted with different cumulative probability distribution functions to obtain species sensitivity distribution curves for copper in soils. The result showed that the species sensitivity distribution equation Burr III fitted better than other functions in the X axis direction and Y axis with lower cumulative frequency. Utilization of copper ecotoxicity regression models in the establishment of species sensitivity distribution curves could represent the effect of soil properties on copper ecotoxicity. It is more scientifically robust to normalize toxicity threshold with ecotoxicity regression models compared with that without normalization. On the basis of copper ecotoxicity regression models the species sensitivity distribution curves in four representative scenarios of Chinese soils were fitted with Burr III. The 5% hazardous concentrations for copper were derived from the species sensitivity distribution curves, determined as 13.1, 29.9, 51.9 and 26.3 mg·kg⁻¹(dw) based on added Cu for acidic, neutral, alkaline non-calcareous and calcareous soils, respectively. The results not only identified the species sensitivity distribution of copper in different soils but also provided the scientific basis for deriving of ecological thresholds for copper in soils.

Keywords: soil; copper; species sensitivity distribution; ecotoxicity threshold

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40971262); 公益性行业(农业)科研专项(No. 200903015)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40971262) and the Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (No. 200903015)

作者简介: 王小庆(1979—), 女, 博士, E-mail: wangxq97@sina.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: ybma@caas.ac.cn

Biography: WANG Xiaoqing (1979—), female, Ph. D., E-mail: wangxq97@sina.com; * **Corresponding author**, E-mail: ybma@caas.ac.cn

1 引言 (Introduction)

以保护生态系统、人体健康为目标而确定的土壤污染物临界含量(基准值),是制定土壤环境质量标准的基础依据(Lyndall *et al.*, 2010). 研究者们对土壤环境基准的确立进行了大量研究并提出了多种方法(Van Tilborg, 1996; Gezondheidsraad, 1988; Slijkerman *et al.*, 2000). 基准值计算的方法取决于毒性数据的多少,当可获得的毒性数据较少时应用评估因子(assessment factor, AF)法,即由某一最敏感物种的急性或慢性毒理学数据除以评估因子(AF)来得到作为基准值的预测无效应浓度(Predicted No Effective Concentration, PNEC)(Kooijman, 1987; 雷炳莉等, 2009). 评估因子法较为简单,不依赖于任何理论模型,在因子选择上也存在着很大的不确定性(Staples *et al.*, 2008). 而基于物种敏感性分布(species sensitivity distribution, SSD)曲线的统计学外推法则评估和比较了全部毒性数据的分布,获得的结果是一个潜在危害的概率分布情况(Posthuma *et al.*, 2002). SSD法既可从污染物环境浓度出发,计算潜在影响比例(Potential affected fraction, PAF),用以表征生态系统或者不同类别生物的生态风险;亦可反向用于确定一定保护程度的污染物浓度,用以确定基准值. SSD法假设生态系统中不同物种对于某一污染物的敏感性(EC10(一定时间间隔内引起生物体10%毒害效应的浓度)或LC50(半数致死浓度)等毒性阈值)能够被一个分布所描述,通过生物测试获得的有限物种的毒性阈值是来自于这个分布的样本,可用于估算该分布的参数(Van Straalen, 2002). 利用不同的分布函数,如Log-normal、Log-logistic、Burr III等(Posthuma *et al.*, 2002; Van Straalen, 2002; Shao, 2000),拟合毒理学数据求出概率分布模型,定义危害浓度(Hazardous concentration, HCp),即污染物对生物的效应浓度小于等于HCp的概率为p,在此浓度下,生境中(100-p)%的生物是(相对)安全的,通常将HC5(5% Hazardous concentration)用于基准值的推导和建立(Newman *et al.*, 2000; 金小伟等, 2009).

进入土壤中的污染物尤其是重金属污染物对生物毒害的大小决定于其生物有效性,而土壤理化

性质是影响重金属生物有效性的关键因素(Ginocchio *et al.*, 2002; Weng *et al.*, 2004; Smolders *et al.*, 2004). 近年来欧洲国家开展了较多的有关土壤中金属元素的行为及毒性的研究,积累了大量可用于土壤中金属污染风险评价的毒理学数据(Rooney *et al.*, 2006; Smolders *et al.*, 2009),并已将此类研究成果应用于制定基于风险的土壤环境质量标准(EU, 2006; EU, 2011). 目前已有大量的铜对中国本土物种的毒性数据,且中国土壤中铜的生物毒害预测模型已建立(Ma *et al.*, 2009; 李波, 2010; 韦东普, 2010),中国环境保护部的土壤环境法规委员会亦早已提出修订中国土壤环境质量标准,但还没有完善的技术方法将这些有关土壤中铜的研究成果用于中国土壤铜环境质量的修订中.

本研究利用21个物种基于中国土壤的铜毒理学数据,结合铜的生物毒害预测模型,构建了铜在不同类型土壤中的SSD曲线,比较了不同物种对铜毒害的敏感性,探讨了SSD法在建立铜土壤生态阈值中的应用,为我国土壤生态环境质量标准的制定奠定方法基础,同时为我国现行的土壤环境质量标准的修订提供技术依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 铜毒理学数据的筛选与处理

在中国知网(CNKI)数据库中以摘要中有“土壤”和“铜”为搜索条件,搜索所有基于中国土壤的铜毒理学数据并进行筛选,同时汇总有关研究项目中获得的铜毒理学数据(Ma *et al.*, 2009). 数据首选EC10(文献中报道结果或通过有明显剂量-效应关系的原始数据计算)或NOEC(无观测效应浓度). 筛选后的数据应满足以下条件:实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,实验结果以铜的总量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{dw})$)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21个物种(19种植物、2种微生物)的生态毒理学数据(表1)均为基于外源添加量表示的毒性阈值EC10_{add},不包括实验土壤本底值部分,除特别标明外,本文中的EC10均为EC10_{add}.

表 1 基于中国土壤的 21 个物种的铜毒理学数据^a

Table 1 Copper toxicity data for 21 Chinese species

| 物种 | 评价终点 | pH | OC | CEC /($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) | EC10 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 参考文献 |
|------------------|------------------|---------|-----------|--|---|---------------------------|
| 包菜 | 生物量 | 4.9~6.0 | 1.5%~4.6% | 5.9~16.1 | 31.2(13~75) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 大麦 ^b | 根伸长 | 4.9~8.9 | 0.6%~4.3% | 6.4~33.6 | 144.5.0(34.8~715.0) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 青椒 | 生物量 | 4.9~8.9 | 0.7%~0.9% | 7.5~9.8 | 22.8(14.0~33.8) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 西红柿 | 生物量 | 4.9~8.9 | 0.6%~4.3% | 6.4~33.6 | 204.5(76~651)(淋洗) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 小白菜 | 生物量 | 4.9~8.9 | 0.6%~4.3% | 6.4~33.6 | 44.4(17~140)(淋洗) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 小麦 | 生物量 | 7.2~8.4 | 1.1%~1.2% | — | 216.4(186.0~251.7) | 张艳丽, 2008; 李惠英等, 1994 |
| 小青菜 | 生物量 | 8.5 | 0.53% | — | 23.3 | 袁霞, 2008 |
| 洋葱 | 根伸长 | 4.9~6.0 | 1.5%~4.6% | 5.9~16.1 | 25.9(10~60) | 徐明岗等, 2008; 张建新等, 2007 |
| 萝卜 | 根伸长 | 4.9~6.0 | 1.5%~4.6% | 5.9~16.1 | 49.5(25~98) | 徐明岗等, 2008; 张建新等, 2007 |
| 黄瓜 | 根伸长 | 4.9~6.0 | 1.5%~4.6% | 5.9~16.1 | 43.5(24~79) | 徐明岗等, 2008; 张建新等, 2007 |
| 茄子 | 产量 | 6.9 | 0.66% | — | 213.5 | 依艳丽等, 2010 |
| 红菜苔 | 生物量 | 7.1 | 1.84% | 15.8 | 231.6 | 戴灵鹏等, 2004 |
| 水稻 | 根伸长 | 6.31 | 2.61% | 12.47 | 125 | 孙权, 2008 |
| 水花生 | 生物量 | 7.31 | 1.36% | ~ | 250 | 黄永杰等, 2009 |
| 菜心 | 生物量 | 4.68 | 1.99% | 5.42 | 7.7 | 王卫红等, 1996 |
| 大白菜 | 生物量 | 4.87 | 1.56% | 6.9 | 5.4 | 叶云山, 2009 |
| 菠菜 | 生物量 | 8.9 | 0.69% | 8.33 | 230 | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 芹菜 | 生物量 | 8.90 | 0.69% | 8.33 | 212 | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 芥菜 | 生物量 | 5.3~8.9 | 0.7%~0.9% | 7.5~8.3 | 25.8(9~74) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| Q67 ^c | 发光量 | 4.9~8.9 | 0.6%~4.3% | 6.4~33.6 | 344.2(38~1562)(淋洗) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |
| 微生物过程 | SIR ^d | 4.9~8.9 | 0.6%~4.3% | 6.4~33.6 | 75.2(10.7~991.0)(淋洗) | Ma <i>et al.</i> , 2009 |

注: a 表中土壤性质参数 pH、OC(有机碳)、CEC(阳离子交换量)为受试土壤的范围值, EC10 以几何均值($\text{EC10}_{\min} - \text{EC10}_{\max}$)形式表示, 淋洗指在生物毒害实验前对土壤进行淋洗处理, 其它未标明的 EC10 则基于未淋洗土壤. b 部分数据来自于“亚洲金属”项目报告(Ma *et al.*, 2009). c Q67 为利用发光菌 *Vibrio-tinghaiensis* (Q67) 进行的毒理学实验. d SIR (Substrate induced respiration) 为基质诱导呼吸过程.

2.2 中国土壤的典型情景中主要土壤性质参数的确定

土壤 pH、阳离子可交换量 ($\text{CEC}/\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)、粘土含量 (Clay/%) 及有机碳含量 (OC/%) 对土壤中重金属元素的生物有效应/毒性有显著影响 (Li *et al.*, 2010; 李波等, 2010a), 因此将中国 17 个代表性的农田土壤样品 (李波等, 2010b) 的 pH、CEC、粘土含量、有机碳含量 (OC/%) 作为自变量通过 SPSS19.0 软件进行 K-均值聚类分析以确定中国土壤的典型情景, 土壤 pH 值在水土体积比为 1:5 条件下振荡 1 h, 静置 30 min 后测定 (Rayment and Higginson, 1992), OC 含量通过计算总碳与无机碳含量之差获得 (Sherrod *et al.*, 2002), CEC 基于 NH_4Cl 缓冲法测定 (Gillman *et al.*, 1982).

2.3 铜毒理学数据的归一化处理

研究者们 (李波, 2010; 韦东普, 2010) 基于中

国土壤进行了大量的生物测试, 量化了不同物种的铜毒性阈值与土壤性质的关系, 其建立的铜生物毒性预测模型, 则能较好地预测铜在中国及欧洲土壤中的毒性阈值. 利用此类模型可基于铜在某一土壤中的毒性阈值推算出对应其他土壤类型的毒性阈值, 即归一化处理. 本研究利用现有的铜生物毒害模型 (李波, 2010; 韦东普, 2010) (表 2) 将其毒理学数据归一化到不同土壤条件下. 自身无预测模型的物种经铜毒性预测模型种间外推验证后采用相应的模型 (王小庆等, 2013), 而对于自身无模型又缺乏足够数据对采用的模型进行验证的物种, 利用与其处于同一营养级别的其它物种回归模型归一化 (Wang *et al.*, 2008), 这种物种间的外推方法对于同一级别的不同物种采用相同的处理方法, 且消除了土壤性质的影响, 相比于传统的未归一化处理更科学. 由于小白菜的铜毒性预测模型中只有土壤

有机碳含量(OC)一个参数,而众多研究表明土壤 pH 对于铜对土壤生物毒性有影响显著(蒋家焕等, 2003; Lee *et al.*, 1996),用仅有 logOC 一个参数的小白菜模型归一化其它植物物种的 EC10 时忽略了土壤 pH 的影响,因此利用西红柿的铜毒害模型归一化菠菜、小青菜等叶类蔬菜的铜 EC10 值. 如菠菜在 pH = 8.9、OC = 0.69%、CEC = 8.33 cmol·kg⁻¹ 的土壤中 EC10 为 437.0 mg·kg⁻¹,则设定其 EC10 值是其毒害模型(logEC10 = 0.092pH + 0.873logCEC + 0.635)对应此土壤性质参数的函数值,利用该土

壤与目标土壤的 pH 和 CEC 的差值通过公式中的斜率将其归一化到一定土壤条件下. 若某一物种有对应不同土壤条件下的多个 EC10 值时,则分别对每个 EC10 进行归一化,取归一化后 EC10 的几何均值作为该物种的归一化 EC10 值. 同时由于本研究中所采用的铜毒害模型均基于淋洗土壤建立的,即在进行生物测试前对实验土壤进行标准的淋洗处理,以减少实验室人工污染与野外实际污染的差异,因此在进行归一化处理前表 1 中基于未淋洗土壤的毒理学数据需利用淋洗因子进行校正.

表 2 用于 21 个物种/过程归一化的铜生物毒害回归模型

Table 2 Copper ecotoxicity regression models used for normalization of 21 species or processes in Chinese soils

| 物种 | 回归模型(未老化 ^a) | R ² |
|---------------------------------------|---|----------------|
| 西红柿、黄瓜、青椒、芹菜、菠菜、大白菜、菜芯、红菜苔、茄子、小青菜、水花生 | $\log EC_{10} = 0.092pH + 0.873\log CEC + 0.635^b$ | 0.561 |
| 小白菜 | $\log EC_{10} = 0.706\log OC + 1.554^b$ | 0.559 |
| 大麦、小麦、水稻、洋葱、芥菜、萝卜、包菜 | $\log EC_{10} = 0.159pH + 0.597\log OC + 0.702\log CEC + 1.177^b$ | 0.825 |
| 发光菌(Q67) | $\log EC_{10} = 0.411pH + 0.033CEC - 0.942^c$ | 0.662 |
| 基质诱导呼吸(SIR) | $\log EC_{10} = 0.565pH + 0.283OC - 2.247^d$ | 0.583 |

a. 毒理学数据未经老化因子校正; b. 来自参考文献(李波, 2010); c. 来自参考文献(韦东普, 2010); d. 利用“亚洲金属”项目的原数据自拟合.

2.4 拟合函数的选取

针对 SSD 曲线的构建,学者们提出了不同的参数拟合方法(Posthuma *et al.*, 2002; Kooijman, 1987),美国 EPA 风险评价推荐使用 log-normal, 澳大利亚和新西兰则采用 Burr III. 对于拟合方法的比较和研究也一直在持续进行(Wang *et al.*, 2008; Duboudin *et al.*, 2004). 选用 Burr III、log-normal、log-logistic、Weibull 及 Gamma 5 种常用累积概率分布函数(见表 3),利用 @risk5.7 (Palisade 公司出品,风险与决策分析软件)分别对归一化到不同土壤条件下的铜 EC10 值进行拟合,建立对应土壤类型的铜 SSD 曲线并比较其拟合精度.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 SSD 拟合函数的优选

利用 Burr III、log-normal、log-logistic、Weibull 及 Gamma 5 种常用函数分别拟合了酸性(图 1)、中性、碱性及石灰性土壤中的铜 SSD 曲线. 从图 1 的酸性土壤 SSD 曲线可看出, Burr III 与 log-normal 两个函数拟合的拟合曲线与实际数据点最为接近,而在 Y 轴 50% 以上区域内除 log-logistic 外的 4 种函数拟合效果接近,其它 3 类土壤的 SSD 曲线与酸性土壤中类似. 本研究是通过 Y 轴 5% 的累积概率计算对应

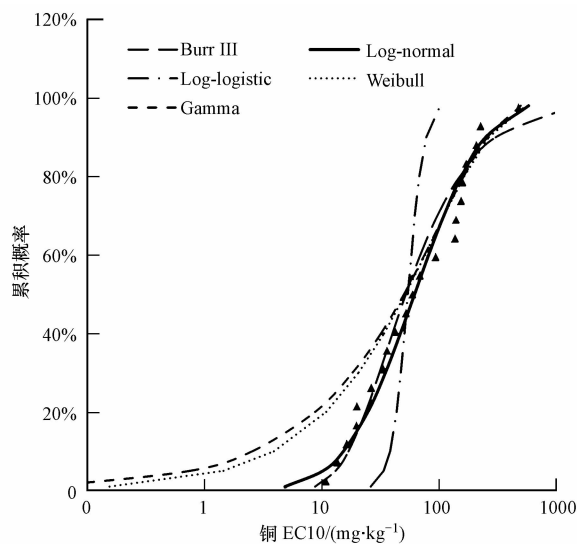


图 1 酸性土壤中不同分布函数拟合的铜 SSD 曲线

Fig. 1 SSD curves for copper fitted by different distribution functions in acidic soil

的 HC5 值, X 轴方向(浓度)的拟合精度更为重要,故利用累积概率处于 50% 以下范围内的归一化后的 EC10 值与通过函数拟合的 EC10 值计算 X 轴方向的均方根误差(Root mean standard error, RMSE)以比较其拟合优度. 从表 3 可看出, 4 种典型土壤条件下通过 Burr III 拟合计算的 RMSE 值均最小,其拟

合效果最佳,而 log-normal 拟合计算的 RMSE 值均排列第二,拟合效果仅次于 Burr III. 综合考虑 5 种函数在累计概率值(Y轴)较小范围内的拟合优度(图1)及 X 轴的 RMSE 值比较结果,选取 Burr III 作为建立铜 SSD 曲线的函数. 王印等(2009)利用不

同分布函数拟合滴滴涕和林丹在水体中的 SSD 曲线时亦得出 Burr III 拟合效果最佳的结果,同时有研究表明 Burr III 是一种非常灵活的三参数分布,可用于拟合符合 log-normal 等多种分布的数据(CSIRO, 2008).

表 3 不同函数拟合精度对比

Table 3 Accuracy of different distribution functions

| 名称 | 函数 | 酸性土 | | 中性土 | | 碱性土 | | 石灰性土 | |
|--------------|--|-------|----|------|----|-------|----|------|----|
| | | RMSE* | 排序 | RMSE | 排序 | RMSE | 排序 | RMSE | 排序 |
| Burr III | $F(x) = \frac{1}{[1 + (\frac{b}{x})^c]^k}$ | 3.6 | 1 | 6.3 | 1 | 5.8 | 1 | 8.5 | 1 |
| log-normal | $F(x) = \Phi(\frac{\ln x - \mu'}{\sigma'})$ | 4.0 | 2 | 13.6 | 2 | 28.2 | 2 | 16.1 | 2 |
| log-logistic | $F(x) = \frac{1}{1 + (\frac{\beta}{x - \gamma})^\alpha}$ | 18.3 | 5 | 48.2 | 5 | 109.0 | 5 | 47.3 | 5 |
| Weibull | $F(x) = 1 - e^{-(\frac{x}{\beta})^\alpha}$ | 10.2 | 3 | 26.3 | 3 | 43.0 | 3 | 26.2 | 3 |
| Gamma | $F(x) = \frac{\Gamma_{x/\beta}(\alpha)}{\Gamma(\alpha)}$ | 12.0 | 4 | 38.5 | 4 | 60.1 | 4 | 32.9 | 4 |

注: * 利用物种 EC10 值与拟合函数预测值计算的均方根误差.

3.2 归一化与未归一化的 SSD 曲线比较

分别将 21 个物种的铜毒理学数据利用表 2 中的模型归一化到不同土壤条件下(图 2). 利用未归一化及归一化到不同类型土壤中的铜 EC10 通过 Burr III 拟合建立 SSD 曲线,结果如图 2 所示:与未归一化的 SSD 曲线相比,CEC 值较低的土壤中 SSD 曲线偏左,即 HC5 值较未归一化的 HC5 值小,而 CEC 值较大的土壤中 SSD 曲线向右偏移,HC5 值较高,表明土壤中 CEC 含量对铜 SSD 曲线分布有较大的影响进而影响了 HC5 值. Smolders 等(2009)利用基于欧洲土壤的生物毒害模型将镍毒理学数据分别归一化到有效阳离子交换量(eCEC)为 5 和 35 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的土壤中建立了 SSD 曲线,结果表明:eCEC 为 5 和 35 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的土壤 SSD 曲线分别位于未归一化 SSD 曲线的左右两侧,与本研究结果类似. 从图 2 中亦可看出酸性土壤(pH 为 5)的铜 SSD 曲线位于中性土壤(pH 为 7)的左侧,表明随着土壤 pH 的增大铜 SSD 曲线从左向右移动,土壤中铜 HC5 值增大. 归一化后的 SSD 曲线在累积概率低于 20% 范围内较未归一化 SSD 曲线陡直, X 轴取值随着累积概率(Y轴)值的增大增加较快,归一化后的 HC5 值具有更好的精确度和灵敏度. 中国土壤类型复杂多样,不同区域土壤性质差异较大,同一种

污染物进入土壤后的生物毒害不同,土壤生态阈值的建立应考虑土壤性质差异的影响. 采用生物毒害模型对毒理学数据进行归一化处理能体现出土壤性质对铜毒害的影响,更具科学性. 物种敏感性分布法与铜生物毒害模型的结合为建立对应不同土壤条件下的铜生态阈值奠定了科学基础.

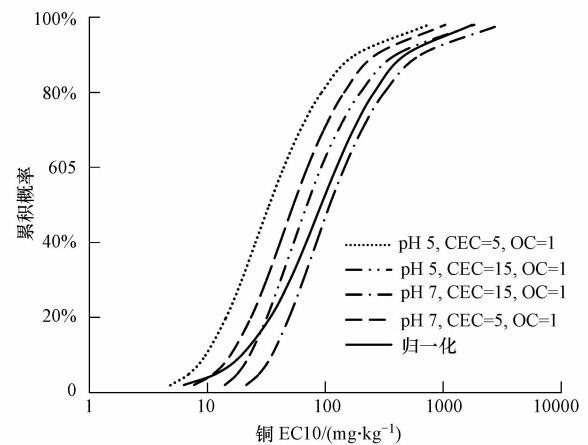


图 2 不同土壤中的铜 SSD 曲线

Fig. 2 SSD curves for copper in different soils

3.3 中国土壤典型情景中的铜 SSD 曲线

利用 K-均值聚类分析得到中国土壤的酸性土、中性土(包括水稻土)、碱性土及碱性非石灰性土 4

种典型情景 (表 4). 利用 Burr III 函数拟合归一化到 4 种典型情景中的 EC10 值, 分别建立了 SSD 曲线 (图 3), 除个别物种外, 4 种土壤中的物种敏感顺序较为一致, 水稻、小麦、大麦等粮食作物对铜毒害较不敏感, 处于 SSD 曲线的中上段. 而大白菜、小青

菜、小白菜等叶类蔬菜植物对铜毒害较为敏感, 处于 SSD 曲线的底部, 李波 (2010) 基于湖南红壤和山东潮土进行了不同物种对铜毒害敏感程度比较亦证明小白菜是较为敏感的物种. 发光菌 Q67 除在酸性土壤中处于 SSD 曲线的中上部外, 其它 3 种土

表 4 中国土壤 4 种典型情景中的 HC5 值

Table 4 The 5% hazardous concentration in four representative scenarios of Chinese soils

| 土壤类型 | pH | CEC /($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) | OC | Clay | HC5 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|-------------|-----|--|------|------|--|
| 酸性土 | 5.0 | 10 | 1.0% | 55% | 13.1 |
| 中性土 (包括水稻土) | 7.0 | 15 | 1.5% | 35% | 29.9 |
| 碱性土 | 7.5 | 25 | 3.0% | 35% | 51.9 |
| 石灰性土 | 8.5 | 10 | 1.0% | 20% | 26.3 |

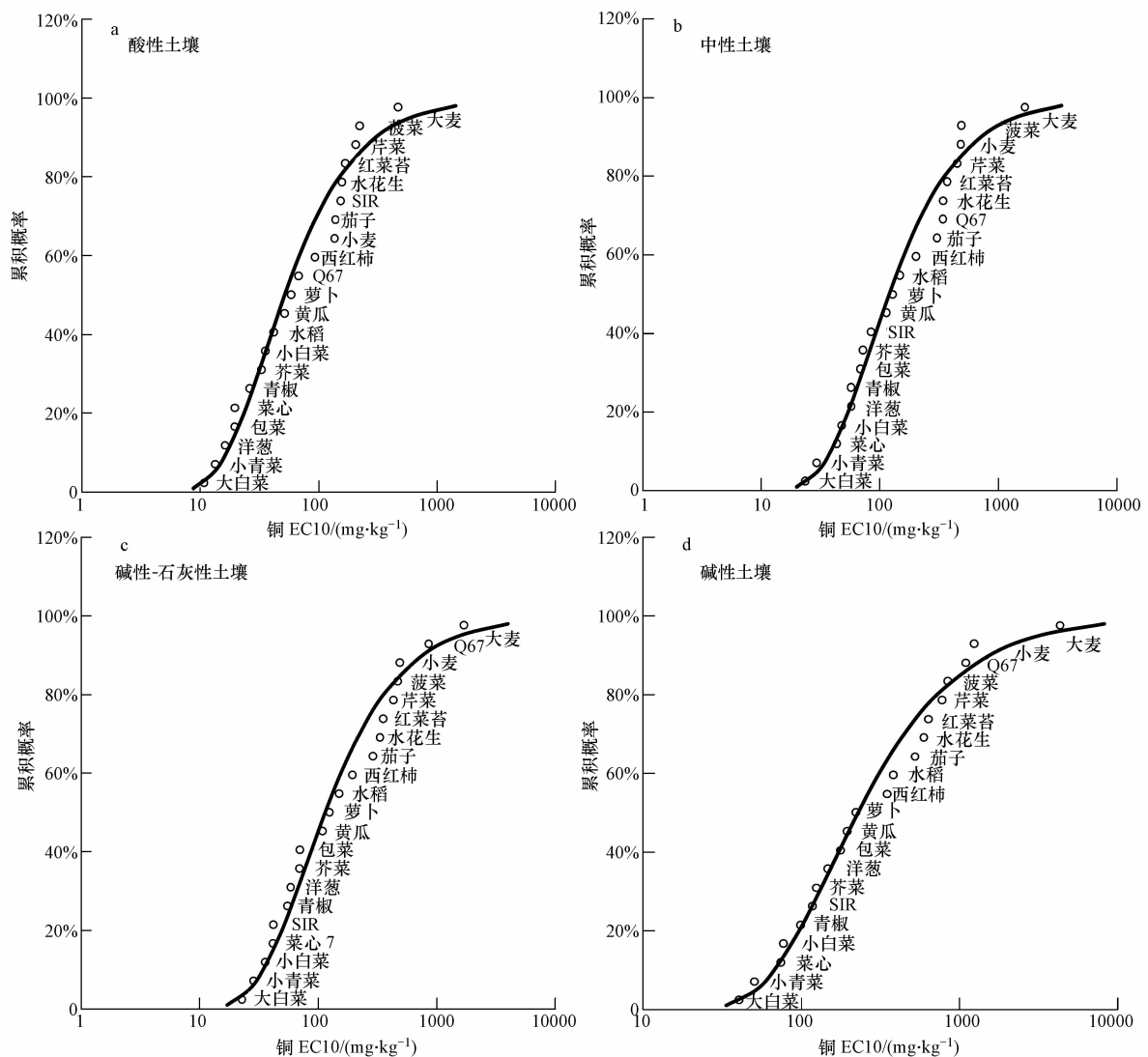


图 3 中国土壤 4 种典型情景中的 SSD 曲线

Figure 3 SSD curves in four representative scenarios of Chinese soils

壤条件下均位于 SSD 曲线的上端;而基质诱导呼吸 (SIR) 对铜毒害的敏感程度则随着 pH 增大而增强,其敏感顺序为酸性土 < 中性土壤 < 碱性土和碱性石灰性土, Q67 和 SIR 均属于对铜毒害敏感程度低的物种. SSD 曲线的建立不仅表明了不同物种对铜毒害的敏感程度,还可根据土壤中铜的污染程度选择种植不同的作物,为农业生产服务,如在铜污染较为明显的土壤可考虑种植大麦、小麦等对铜毒害不敏感的粮食作物.

从图 2 中的 a、b 两条 SSD 曲线可看出,西红柿处于中等敏感程度,大麦对铜毒害不敏感,李波 (2010) 在研究湖南红壤和山东潮土中 8 个植物物种对铜毒害敏感程度差异时亦得到相同的结论,而西红柿和大麦为国际标准化组织中确定的用于测定土壤中铜慢性毒性的物种. 本研究中用于推导 HC5 值的毒理学数据大部分来自于对铜毒害敏感的高等植物,欧盟用于建立土壤铜 HC5 值的毒理学数据来源于 37 个物种,其中仅有 9 个植物物种且多为大麦、小麦等对铜毒害较不敏感 (处于 SSD 曲线的中上段) 的植物 (EU, 2011), 因此本研究推导出的铜 HC5 值是较为保守的.

酸性土、中性土 (包括水稻土)、碱性非石灰性土和石灰性土中的 HC5 值分别为 13.1、29.9、51.9、26.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 不同类型土壤中 HC5 值差别较大,且随着土壤 pH、CEC 的增大,HC5 值亦明显增大,有关土壤性质与 HC5 值之间的量化关系有待进一步研究. 土壤铜 HC5 值随土壤性质明显变化的结果也说明了建立执行性更强的土壤类型相关的生态阈值的必要性.

4 结论 (Conclusions)

1) 通过比较 Burr III、log-normal、log-logistic、Weibull 及 Gamma 5 种分布函数的拟合精度,发现 Burr III 拟合效果稳定且精确度较高,可用于 SSD 构建.

2) 在 SSD 曲线构建过程中,对毒理学数据归一化是必要的. 归一化能体现土壤性质对铜毒害的影响且 HC5 具有更好的精确度和灵敏度,相比于未归一化更具科学性.

3) 在中国土壤的 4 类典型情景中小白菜等叶类蔬菜植物均较小麦、大麦等粮食作物敏感. 4 类土壤情景中物种敏感程度变化不明显,基本不受土壤性质影响,但 HC5 值差别很大,其值在 13.1 ~ 51.9

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间.

参考文献 (References):

- CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization). 2008. A flexible approach to species protection [Z]. <http://www.cmis.csiro.au/envir/burrliz/>
- 戴灵鹏, 柯文山, 陈建军, 等. 2004. 重金属铜对红苜蓿 (*Brassica campestris L. var. purpurea Baileysh*) 的生态毒理效应 [J]. 湖北大学学报 (自然科学版), 26(2): 160-163
- Duboudin, Ciffroy P, Magaud H. 2004. Effects of data manipulation and statistical methods on species sensitivity distributions [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(2): 489-499
- EU (European Union). 2006. Draft Risk Assessment Report for Nickel and Nickel Compounds. Section 3.1: Terrestrial Effects Assessment [R]. No. 7740-02-0. EU, Brussels: European Union. 578-582
- EU (European Union). 2011. Voluntary Risk Assessment Report on copper and copper compounds [R]. No. 7758-98-7. EU, Brussels: European Union. 421-427
- Gezondheidsraad. 1988. Ecotoxicologische risico-evaluatie van stoffen [S]. The Hague, The Netherlands Publication. 1988/28
- Gillman G P, Skjemstad J O, Bruce R C. 1982. A comparison of methods used in Queensland for determining cation exchange properties [R]. No. 0643031049CSIRO Australia, Division of Soils. 44-45
- Ginocchio R, Rodriguez P H, Badilla-ohlbaum R, et al. 2002. Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(8): 1736-1744
- 黄永杰, 杨集辉, 杨红飞, 等. 2009. 铜胁迫对水花生生长和土壤酶活性的影 [J]. *土壤学报*, 46(3): 494-500
- 蒋家焕, 卢礼斌. 2003. 重金属污染对水稻生长发育和稻米品质影响研究现状 [J]. *福建稻米科技*, 20(4): 35-37
- 金小伟, 雷炳莉, 许宜平, 等. 2009. 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*, 4(5): 609-616
- Kooijman S A L M. 1987. A safety factor for LC50 values allowing for differences in sensitivity among species [J]. *Water Research*, 21: 269-276
- Lee S C, Cheng H L, Chang J T. 1996. Allozyme variation in the large scale Mullet *Liza macrolepis* (Perciformes: Mugilidae) from coastal water of western Taiwan [J]. *Zoo Logical Studies*, 39:46-57
- 雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 2009. 生态风险评估理论和方法 [J]. *化学进展*, 21(2/3): 350-358
- 李波, 马义兵, 刘继芳, 等. 2010a. 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*, 47(4): 665-673
- 李波. 2010b. 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
- 李丹, 袁涛, 郭广勇, 等. 2007. 我国不同土壤铜的生物可利用性及影响因素 [J]. *环境科学与技术*, 30(8): 6-9
- 李惠英, 陈素英, 王豁. 1994. 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 (学报)*, 10(2): 22-24
- Li X F, Sun J W, Huang Y Z, et al. 2010. Copper toxicity thresholds in

- Chinese soils based on substrate-induced nitrification assay [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (2): 294-300
- Lyndall J, Fuchsman P, Bock M, *et al.* 2010. Probabilistic risk evaluation for triclosan in surface water, sediments, and aquatic biota tissues [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 6(3): 419-440
- Ma Y B, McLaughlin M J, Zhu Y G, *et al.* 2009. Final Report for Metals in Asia [R]. Beijing: National Natural Science Foundation of China. 23-25
- Newman M C, Ownby D R, Mezin L C A. 2000. Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment; Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(2): 508-515
- Posthuma L, Traas T P, Suter G W. 2002. General introduction to species sensitivity distributions//Posthuma L, Traas T P, Suter G W. *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology* [M]. Boca Raton FL, USA; Lewis. 3-9
- Rayment G E, Higginson F R. 1992. Ion-exchange properties. In *Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods* [M]. Melbourne; Inkata Press. 137-194
- Rooney C P, Zhao F J, McGrath S P. 2006. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (3): 726-732
- Shao Q. 2000. Estimation for hazardous concentrations based on NOEC toxicity data; An alternative approach [J]. *Environmetrics*, 11 (5): 583-595
- Sherrod L A, Dunn G, Peterson G A, *et al.* 2002. Inorganic carbon analysis by modified pressure-calimeter method [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 66(1): 299-305
- Slijkerman D M E, Van Gestel C A M, Van Stralen N M. 2000. Conceptueel kader voor de afleiding van ecotoxicologische risicogrenzen voor essentiële metalen [R]. No. 00D0022. Amsterdam, The Netherlands: Vrije Universiteit. 12-17
- Smolders E, Buekers J, Oliver I, *et al.* 2004. Soil properties affecting toxicity of zinc to soil microbial properties in laboratory-spiked and field-contaminated soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(11): 2633-2640
- Smolders E, Oorts K, Van Sprang P, *et al.* 2009. 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*, 28(8): 1633-1642
- Staples C A, Woodburn K B, Klecka G M, *et al.* 2008. Comparison of four species sensitivity distribution methods to calculate predicted no effect concentrations for bisphenol [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14(3): 455-478
- 孙权. 2008. 粮-菜轮作系统铜污染的作物和土壤微生物生态效应及诊断指标[D]. 杭州:浙江大学
- Van Straalen N M. 2002. Theory of ecological risk assessment based on species sensitivity distributions//Posthuma L, Traas T P, Suter G W. *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology* [M]. Boca Raton, FL, USA; Lewis. 371-487
- Van Tilborg W J M A. 1996. Further look at zinc refuted [M]. The Netherlands: VTBC. 45-47
- Wang B, Yu G, Huang J, *et al.* 2008. Development of species sensitivity distributions and estimation of HC5 of organochlorine pesticides with five statistical approaches [J]. *Ecotoxicology*, 17 (8): 716-724
- 王卫红, 吴刚, 游植, 等. 1996. 赤红壤施用 Cu、Zn 对菜心生长和吸收 Cu/Zn 的影响[J]. *华南农业大学学报*, 18(2): 66-71
- 王小庆, 李波, 马义兵, 等. 2013. 土壤中镍、铜植物毒性预测模型的种间外推[J]. *生态毒理学报*, 8(1): 77-84
- 王印, 王建军, 秦宁, 等. 2009. 应用物种敏感性分布评估 DDT 和林丹对淡水生物的生态风险[J]. *环境科学学报*, 29(11): 2407-2414
- 韦东普. 2010. 应用发光细菌法测定我国土壤中铜、镍毒性的研究 [D]. 北京:中国农业科学院
- Weng L P, Wolthoorn A, Lexmond T M, *et al.* 2004. Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of nickel using speciation models [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(1): 156-162
- 徐明岗, 纳明亮, 张建新, 等. 2008. 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*, 28(2): 153-157
- 叶云山. 2009. 铜对蔬菜的毒害效应及土壤铜临界值研究. 福州: 福建农林大学
- 依艳丽, 刘珊珊, 张大庚, 等. 2010. 棕壤中铜对茄子产量及果实中铜积累量的影响[J]. *北方园艺*, 5: 47-49
- 袁霞. 2008. 铜对小青菜生长和保护酶活性的影响[D]. 杨凌:西北农林科技大学
- 张建新, 纳明亮, 徐明岗. 2007. 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*, 26(3): 945-949
- 张艳丽. 2008. 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