

土壤中水溶性铜对西红柿的毒害影响因素及预测模型

张晓晴¹, 韦东普², 李波², 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国家土壤肥力与肥料效益监测站网, 北京 100081)

摘要: 该文选取 17 种具有代表性的中国土壤, 研究了土壤孔隙水以及 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提态 Cu 对西红柿生长的毒害, 结果发现对于土壤孔隙水中 Cu 对西红柿生物量 10%抑制的毒性阈值 (EC10) 和 50%抑制的毒性阈值 (EC50), 在 17 个非淋洗土壤中变化范围分别为 0.06~1.47 和 0.17~3.42 mg/L, 淋洗土壤变化范围分别为 0.05~2.24 和 0.13~4.37 mg/L, 最大值与最小值相差为 23~41 倍; 0.01 mol/L CaCl₂ 提取态 Cu 的 EC10 和 EC50, 在非淋洗土壤变化范围分别为 0.18~2.64 和 0.57~6.14 mg/kg, 淋洗土壤变化范围分别为 0.18~1.28 和 0.61~7.11 mg/kg, 相差从 6.9~14.4 倍, 表明土壤溶液性质影响水溶性 Cu 对西红柿的毒性阈值。同时, 发现土壤孔隙水中 Ca²⁺、溶解性有机碳是影响孔隙水中 Cu 对西红柿生长毒性的主要因子。当进一步考虑土壤溶液的重要因子 (溶解性有机碳、土壤溶液 pH 值、电导率、全硫含量、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺), 发现基于水溶性 Cu 的毒性阈值和土壤溶液性质的多元回归系数变化范围为 0.75~0.99, 说明利用土壤溶液性质能较好的预测土壤中水溶性 Cu 对西红柿的毒性阈值。该研究可为土壤水溶性 Cu 的风险评估提供参考。

关键词: 土壤, 铜, 模型, 毒害效应, 西红柿

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.06.027

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-06-0214-09

张晓晴, 韦东普, 李波, 等. 土壤中水溶性铜对西红柿的毒害影响因素及预测模型[J]. 农业工程学报, 2013, 29(6): 214-222.

Zhang Xiaoqing, Wei Dongpu, Li Bo, et al. Influence of soil solution properties and predicting model on soil soluble copper toxicity to tomato shoot[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(6): 214-222. (in Chinese with English abstract)

0 引言

铜 (Cu) 是植物生长必需的微量元素, 但土壤中过量的 Cu 也会抑制植物生长而产生毒害。目前, 很多研究报道了土壤理化性质对重金属形态及其生物有效性/毒害的影响, 以及量化表征了控制重金属有效性的土壤主控因子^[1-3]。而以总浓度为基础的毒性阈值往往在不同的土壤上变化范围较大, 不能很好地评价重金属的毒性。如李波等^[3]研究了土壤中外源 Cu 对西红柿生长的毒害, 发现毒性阈值在 17 个土壤上差异很大, 最大值与最小值的比值接近 10 倍; Rooney 等^[2]发现在 18 个欧洲的土壤上外源

Cu 对西红柿生长的毒性阈值变化高达 39 倍。这些研究结果都显示了土壤性质对土壤中铜的植物毒害的影响。但是土壤性质可能主要通过影响土壤水溶性铜以及土壤溶液的性质, 从而影响铜的植物毒害。因此, 研究土壤水溶性 Cu 对植物的毒害及其影响因素和预测模型对于了解土壤中铜的毒害机理以及更好的预测土壤中铜的植物毒害是非常有帮助的。

土壤溶液是植物吸收重金属的重要介质。研究表明土壤溶液理化性质 (如溶解性有机碳 (DOC), 阳离子, pH 值等) 与重金属的形态/毒性具有密切的联系^[4-8]。在土壤溶液中, 水溶性铜的形态主要包括 Cu²⁺、Cu(OH)⁺、CuHCO₃⁺、Cu-DOC 等^[4-5]; 由于 DOC 对 Cu 有很强的络合能力, 土壤溶液中 Cu-DOC 占大部分, 但并不是所有的形态的 Cu-DOC 都有毒性^[4]。土壤溶液中的阳离子能够和自由金属离子竞争生物配体的结合位点从而减弱重金属的毒性^[5-7]。土壤溶液 pH 值对 Cu 毒性的影响比较复杂, H⁺不仅与 Cu²⁺ 竞争土壤和生物的结合位点^[6], 同时也影响水溶性 Cu 的形态分布^[5]。Wang 等^[5]研究表明当溶液中 pH 值小于 6.5 时, 自由离子 Cu²⁺ 的对大麦根伸长的半抑制浓度 (EC50) 随 pH

收稿日期: 2012-08-24 修订日期: 2013-01-16

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

作者简介: 张晓晴 (1984-), 女, 湖北武汉人, 中国矿业大学 (北京) 博士生, 研究方向为土壤重金属形态和毒性。

*通信作者: 马义兵 (1957-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事土壤中重金属的形态, 有效性/毒害, 及其可预测性模型研究; 土壤重金属环境风险评价和治理; 新型肥料和施肥技术; 固体废弃物 (污泥和园林垃圾) 的利用和管理。北京 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, 100081。

Email: ybma@caas.ac.cn

值的变化并没有显著的差异，而当 pH 值大于 6.5 时，EC₅₀ 随着 pH 值的增加而减少，说明除了自由 Cu²⁺，其他形态的 Cu 浓度增加从而对大麦毒害作用也随之加强。目前很多工作都是基于人工模拟的土壤溶液来简化研究溶液性质对重金属毒性的影响。王学东等^[8]用水培的方法研究了水溶液离子组成对大麦铜急性毒性的影响，发现 Mg²⁺显著增加了 EC₅₀，而 Ca²⁺、K⁺、Na⁺对 EC₅₀ 的影响没有达到显著水平。Luo 等^[7]也是通过营养液来研究 Mg²⁺和 Ca²⁺离子对 Cu 的大麦根伸长的保护效应。由于土壤存在条件下的土壤溶液的离子组成的多样性和复杂性，研究真实的土壤溶液组成和性质对水溶性 Cu 毒性的影响是十分必要的。

淋洗处理能较好地模拟田间土壤的降雨情况，有效的降低高盐分土壤中的盐分含量^[3]，同时也降低伴随着外源 Cu 添加过程的过量阴离子毒害^[9]。

因此本研究中土壤分别经过非淋洗和淋洗 2 种处理，来比较淋洗对水溶性 Cu 毒性的影响。

因此，本试验主要通过代表中国土壤性质分布的 17 个土壤样品的西红柿毒害试验，以及非淋洗和淋洗 2 种土壤处理方法，来比较和确定土壤溶液性质和水溶性 Cu(土壤孔隙水和 0.01 M CaCl₂ 提取液中 Cu) 西红柿毒性阈值之间的量化表征关系，并找出控制水溶性 Cu 毒性的土壤溶液主控因子。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试剂: CuCl₂·2H₂O、CaCl₂·2H₂O、Ca(NO₃)₂·4H₂O、MgCl₂·6H₂O、Na₂SO₄、KCl，均为分析纯试剂。

供试土壤：根据全国土壤 pH 值及有机质分布频率的特点，选取 17 个具有代表性的土壤样品，其土壤溶液的基本理化性质见表 1。

表 1 17 种供试土壤溶液的基本理化性质
Table 1 Properties of pore water samples in soils without Cu addition and leaching.

| 地点 Location | 编号 No. | 定位 Longitude, latitude | pH 值 | 电导率 EC/ (mS·cm ⁻¹) | 溶解性 有机碳 DOC/(mg·L ⁻¹) | Ca/ (mg·L ⁻¹) | K/ (mg·L ⁻¹) | Mg/ (mg·L ⁻¹) | Na/ (mg·L ⁻¹) | S/ (mg·L ⁻¹) |
|------------------|-----------|------------------------------|------|--------------------------------------|---|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 北京 Beijing | 1 | 39°55'N, 116°8'E | 7.53 | 1.03 | 623 | 219 | 31.4 | 38.3 | 6.15 | 47.1 |
| 重庆 Chongqing | 2 | 30°26'N, 106°26'E | 7.73 | 0.532 | 207 | 134 | 2.44 | 11.4 | 13.4 | 52.6 |
| 甘肃 Gansu | 3 | 38°56'N, 100°27'E | 8.4 | 2.087 | 243 | 132 | 8.9 | 42.7 | 54.2 | 28.7 |
| 广州 Guangzhou | 4 | 23°10'N, 113°18'E | 7.76 | 1.196 | 259 | 1359 | 31.5 | 16.1 | 47.1 | 187 |
| 海伦 Hailun | 5 | 47°28'N, 126°57'E | 6.97 | 0.847 | 308 | 168 | 3.14 | 41.4 | 20.1 | 58.7 |
| 海南 Hainan | 6 | 19°55'N, 111°29'E | 4.94 | 1.063 | 153 | 50.4 | 50.8 | 16.8 | 18.8 | 3.45 |
| 杭州 Hangzhou | 7 | 30°26'N, 120°25'E | 6.86 | 2.13 | 286 | 438 | 34.2 | 78.3 | 135 | 237 |
| 湖南 Hunan | 8 | 26°45'N, 111°52'E | 4.9 | 1.084 | 152 | 206 | 12 | 26.1 | 26.8 | 63.4 |
| 嘉兴 Jiaying | 9 | 30°77'N, 120°76'E | 7.21 | 2.137 | 117 | 353 | 7.2 | 81.5 | 154 | 119 |
| 吉林 Jilin | 10 | 42°40'N, 124°88'E | 8 | 1.271 | 158 | 239 | 5.79 | 22.1 | 12 | 51.6 |
| 廊坊 Langfang | 11 | 39°31'N, 116°44'E | 8.16 | 0.854 | 153 | 155 | 22.5 | 22.1 | 23.3 | 42.2 |
| 内蒙古 Neimenggu | 12 | 46°03'N, 22°03'E | 7.59 | 11.36 | 337 | 354 | 16.4 | 483 | 2128 | 721 |
| 山东 Shandong | 13 | 37°20'N, 116°29'E | 8.18 | 2.31 | 138 | 248 | 1.6 | 95.1 | 248 | 123 |
| 陕西 Shanxi | 14 | 34°19'N, 108°0'E | 8.2 | 1.139 | 53 | 236 | 11.8 | 18.9 | 19.3 | 50.7 |
| 石家庄 Shijiazhuang | 15 | 38°03'N, 114°26'E | 7.96 | 2.835 | 207 | 730 | 8.11 | 104 | 69 | 424 |
| 新疆 Xinjiang | 16 | 43°95'N, 87°46'E | 8.29 | 3.303 | 294 | 444 | 51.5 | 90.3 | 605 | 446 |
| 郑州 Zhengzhou | 17 | 34°47'N, 112°40'E | 8.31 | 1.121 | 166 | 169 | 4 | 38.6 | 65.4 | 81.8 |

供试植物：西红柿为北京嘉禾种子公司提供的品种美粉一号 (*Lycopersicon esculentum*)。

分析仪器：电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES)；电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 测量；DOC 浓度使用 Formacs 全碳检测仪 (Skalar Ltd., Breda, the Netherland) 测量；电导率 (微电极仪器, Thermo Fisher Scientific Inc., MA, USA)。

1.2 土壤样品的制备及测定

非淋洗土壤样品的制备 土壤风干，粉碎后过 2 mm 的尼龙筛。根据土壤 pH 值的不同，外源添加

不同量的 CuCl₂·2H₂O 制成不同浓度的重金属污染土壤 (mg/kg 土壤)，具体的添加方法如下：pH 值 <5 的土壤，每千克土壤中铜的添加量分别为 0、12.5、25、50、100、200、400、800 mg；pH 值 5~7 的土壤，每千克土壤中铜的添加量分别为 0、25、50、100、200、400、800、1 600 mg；pH 值 >7 的土壤，每千克土壤中铜的添加量分别为 0、37.5、75、150、300、600、1 200、2 400 mg。所有土样保持最大田间持水量培养 2 d，风干，过 2 mm 尼龙筛备用 (每个处理土样重复 3 次)。

淋洗土壤样品的制备 淋洗液使用的是人工雨水, 具体的土壤淋洗制备参照李波等^[3]方法, 使用 2 个土壤样孔隙体积的淋洗液淋洗各添加 Cu 处理的土壤样品。淋洗的土壤风干, 过 2 mm 尼龙筛备用。

土壤溶液的制备 土壤孔隙水采用国际标准方法提取^[10], 装入大约 25 g 干土到注射器内部, 根据 50 cm 土壤水吸力的土壤持水量 (WHC), 在 25 g 干土中添加的相应的去离子水以达到土壤持水量后培养过夜 (24 h), 先用低速离心机 (3 500 r/min) 离心 45 min 提取土壤孔隙水, 收集后, 转入高速离心机 (15 000 r/min) 继续离心 45 min, 保留上清液, 并过 0.45 μm 的滤膜, 随即选择电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 或电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测量各土壤溶液元素组成 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、S) 以及 Cu 的含量。采用 pH 计、电导率测定仪、Formacs 全碳检测仪分别测定土壤溶液 pH 值、电导率 (EC) 和 DOC。CaCl₂ 提取态 Cu 采用的是 0.01 mol/L CaCl₂ 提取, 土样质量和 CaCl₂ 体积的比值为 1:5, 充分混合后振荡 30 min, 低速离心 (3 500 r/min) 提取上清液, 并过 0.45 μm 的滤膜, 随即测量 Cu 的含量。

1.3 植物毒害试验方法

西红柿毒性试验参照 ISO 11269-2 (1995) 的标准方法, 取风干的非淋洗与淋洗土壤样品 650 g, 每个处理 3 次重复, 分别装入植物生长钵内, 保持最大持水量 (WHC) 的 60% 培养 7 d 后, 种植预发芽 (胚根 < 5 mm) 的西红柿种子后置于温室内生长, 生长条件为白天 14~16 h (26~32 $^{\circ}\text{C}$), 夜间 8~10 h (18~24 $^{\circ}\text{C}$), 保持整个试验过程中土壤含水率为最大持水量的 60%~65%, 21 d 后取西红柿地上部分放入烘箱 (70 $^{\circ}\text{C}$), 烘 48 h 后称量西红柿茎叶生物质量。

1.4 数据统计分析

水溶性 Cu 对西红柿的毒害采用对数-对数剂量效应 (log-logistic) 曲线拟合^[11], 方程如下:

$$Y_1 = \frac{Y_0}{1 + e^{(b(X-M))}} \quad (1)$$

式中, Y_1 为相对西红柿干质量, %, X 为 \log_{10} (测量水溶性铜的浓度)。 Y_0 、 M 、 b 为拟合的参数, M 为 \log_{10} (EC50), EC50 为导致植物生物量减少一半时的铜的浓度。通过此方程可以求得 EC10 和 EC50 以及 95% 的置信区间。

对于低剂量 Cu 对西红柿的刺激作用, 采用低浓

度毒物刺激作用 (hormesis) 曲线拟合^[12], 方程如下

$$Y_2 = \frac{a + bX}{1 + \left[\frac{k}{100 - k} + \left(\frac{100}{100 - k} \right) \frac{bc}{a} \right] e^{d \ln(X/c)}} \quad (2)$$

式中, Y_2 为相对西红柿干质量, %, X 为测量水溶性铜的浓度, mg/L 或 mg/kg。a、b、c、d 为拟合的参数, k 为 50 时, 参数 c 便为 EC50 的值。由此可以得到毒性刺激作用曲线和毒性阈值 EC10 和 EC50。通过 Tablecurve 2D v5.01 软件计算 95% 的置信区间。

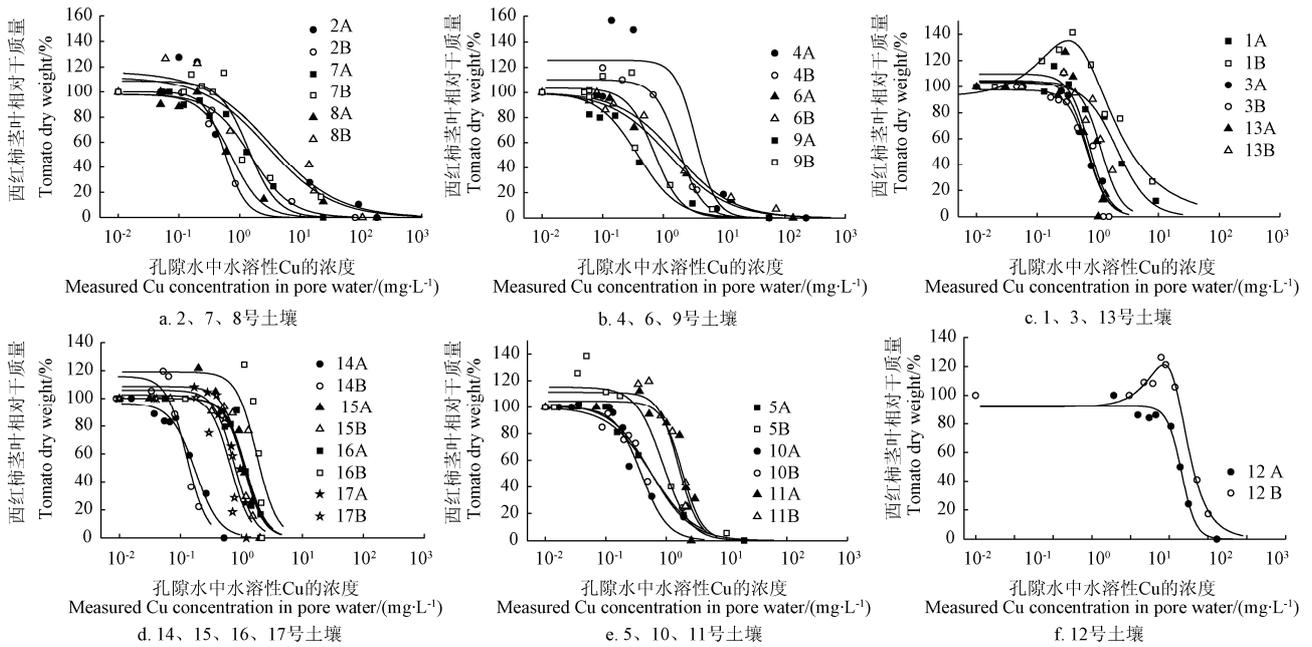
采用 SPSS 19.0 (SPSS, Chicago, IL, USA) 分析毒性阈值与土壤溶液性质之间的关系, 其显著性水平为 $p \leq 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 水溶性铜的剂量-效应关系和毒性阈值

2.1.1 剂量效应关系

西红柿的生长受到 Cu 剂量的影响, 大部分的土壤上西红柿的地上部分生物量和土壤孔隙水 (图 1) 或 0.01 mol/L CaCl₂ 提取液 (剂量-效应曲线省略) 中 Cu 的量能较好地用 log-logistic 剂量效应曲线拟合。在参照 Haanstra 等^[11] 方程来拟合剂量效应曲线的过程中求得常用的生态阈值 EC10 和 EC50, 其值越小表示水溶性 Cu 的毒性越大。方程 1 中参数 Y_0 是通过对照和低剂量的毒性效应来估计。参数 b , 即剂量效应曲线的斜率, 它反映了毒性随着剂量的增加而增加: b 值越大意味着毒性较激烈, 越小则毒性越温和。在图 1 中, log-logistic 剂量效应曲线的 Y_0 和 b 在不同的土壤上存在差异, 从而导致拟合的 EC10 和 EC50 也不一样。而在少量土壤上, 发现了低剂量 Cu 对西红柿生长的刺激作用, 例如北京、内蒙古淋溶土壤孔隙水中的 Cu 和廊坊淋溶土壤 CaCl₂ 提取 Cu, 生物量的最大值分别达到了对照的 141%、126%、120%。目前已有很多研究报道了毒物低剂量刺激作用的现象, 即毒物在低剂量时表现的对生物生长的刺激作用, 而在高剂量时则表现出了对生物生长的抑制作用^[15-17]。李波等^[3] 也发现土壤中低剂量 Cu 对大麦根伸长和西红柿茎叶生长的毒物刺激。而对于低剂量毒物刺激作用的机理仍不清楚, 目前普遍接受的理论是过度补偿、矫正过度以及 DNA 损伤修复^[15,17]。在本研究中只在少量的土壤上发现毒物低剂量刺激作用效应, 因此对于毒物低剂量刺激作用效应发生的条件和机理仍需进一步的研究。



注：A 代表非淋洗的土壤，B 代表淋洗的土壤，土壤编号见表 1。 Note: A and B represented unleached and leached soils, respectively, number of soils see table 1.

图 1 孔隙水中 Cu 对西红柿生长的剂量-效应曲线

Fig.1 Dose - response curves for Cu concentrations in soil pore water samples for tomato shoot

表 2 17 种土壤水溶性 Cu 对西红柿生长的毒性阈值

Table 2 Toxicity thresholds measured by tomato shoot for Cu in soil pore water and 0.01 mol/L CaCl₂ extraction for 17 Chinese soils.

| 地点 location | 孔隙水中 Cu Pore water-Cu/(mg·L ⁻¹) | | 孔隙水中 Cu Pore water-Cu/(mg·L ⁻¹) | | CaCl ₂ 提取态 Cu CaCl ₂ -extractable Cu/(mg·kg ⁻¹) | | CaCl ₂ 提取态 Cu CaCl ₂ -extractable Cu/(mg·kg ⁻¹) | |
|-------------------|--|----------------------|--|------------------------------------|--|----------------------------------|--|----------------------------------|
| | 非淋洗 Unleaching | EC50 | 淋洗 Leaching | EC50 | 非淋洗 Unleaching | EC50 | 淋洗 Leaching | EC50 |
| 北京 Beijing | 0.55 (0.23~1.36) ^a | 2.09 (1.42~3.06) | 1.5 ^c (0.88~2.12) | 3.9 ^c (1.38~6.42) | 0.66 (0.26~1.69) | 2.9 (1.91~4.41) | 0.91 (0.18~4.51) | 4.71 (1.61~13.74) |
| 重庆 Chongqing | 0.20 (0.00~15.37) | 2.93 (0.15~58.37) | 0.24 (0.13~0.45) | 0.58 (0.43~0.78) | 0.63 ^c (0.41~0.85) | 1.15 ^c (0.59~1.71) | 0.3 (0.01~16.91) | 1.2 (0.50~2.88) |
| 甘肃 Gansu | 0.29 (0.17~0.49) | 0.67 (0.51~0.89) | 0.29 (0.12~0.72) | 0.68 (0.46~1.02) | 0.46 (0.13~1.61) | 1.08 (0.69~1.68) | 0.44 (0.10~1.84) | 1.02 (0.64~1.60) |
| 广州 Guangzhou | 1.47 (0.00~573.80) | 3.42 (0.14~85.96) | 0.65 (0.25~1.71) | 1.78 (1.14~2.78) | 2.64 (0.02~303.52) | 6.14 (0.46~81.87) | 0.71 (0.09~5.68) | 3.75 (1.44~9.76) |
| 海 Hailun | 0.10 (0.05~0.20) | 0.55 (0.38~0.79) | 0.28 (0.02~5.31) | 0.88 (0.34~2.29) | 0.19 (0.12~0.31) | 0.92 (0.73~1.16) | 0.67 (0.16~2.76) | 1.55 (0.94~2.56) |
| 海南 (Hainan) | 0.11 (0.02~0.57) | 1.25 (0.56~2.79) | 0.15 (0.04~0.60) | 1.63 (0.96~2.77) | 0.64 (0.33~1.21) | 4.96 (3.60~6.83) | 0.94 (0.33~2.63) | 7.11 (4.82~10.49) |
| 杭 Hangzhou | 0.29 (0.14~0.61) | 1.53 (1.13~2.06) | 0.42 (0.12~1.53) | 1.4 (0.61~3.25) | 0.36 (0.15~0.87) | 2.08 (1.48~2.93) | 0.49 (0.09~2.74) | 2.2 (0.75~6.42) |
| 湖 Hunan | 0.20 (0.07~0.64) | 0.73 (0.44~1.23) | 0.2 (0.00~11.96) | 3.27 (0.29~36.52) | 0.81 (0.32~2.05) | 2.58 (1.67~3.99) | 0.56 (0.04~8.37) | 5.63 (1.04~30.61) |
| 嘉 Jiaxing | 0.07 (0.02~0.29) | 0.38 (0.22~0.66) | 0.23 (0.06~0.96) | 0.71 (0.29~1.76) | 0.18 (0.05~0.69) | 0.96 (0.60~1.51) | 0.42 (0.11~1.57) | 1.5 (0.50~4.48) |
| 吉 Jilin | 0.13 (0.06~0.27) | 0.39 (0.24~0.62) | 0.09 (0.04~0.23) | 0.57 (0.38~0.86) | 0.29 (0.16~0.50) | 0.99 (0.78~1.26) | 0.18 (0.05~0.65) | 1.38 (0.90~2.12) |
| 廊 Langfang | 0.78 (0.27~2.26) | 1.82 (1.26~2.63) | 0.69 (0.38~1.23) | 1.6 (1.25~2.04) | 0.68 (0.36~1.25) | 1.57 (1.21~2.03) | 0.80 ^c (0.66~0.95) | 1.29 ^c (1.14~1.44) |
| 内 Neimenggu | 0.82 (0.41~1.65) | 2.06 (1.66~2.56) | 2.24 ^{b,c} (1.67~2.81) | 4.37 ^{b,c} (3.15~5.58) | 0.35 (0.15~0.79) | 1.51 (1.12~2.04) | 1.28 ^{b,c} (0.85~1.71) | 2.64 ^c (1.60~3.69) |
| 山 Shandong | 0.31 (0.12~0.79) | 0.72 (0.45~1.13) | 0.48 (0.20~1.19) | 1.13 (0.81~1.56) | 0.33 (0.13~0.84) | 0.76 (0.51~1.14) | 0.4 (0.17~0.99) | 0.94 (0.70~1.25) |
| 陕 Shanxi | 0.06 (0.04~0.11) | 0.17 (0.14~0.22) | 0.05 (0.02~0.12) | 0.13 (0.08~0.19) | 0.25 (0.07~0.89) | 0.57 (0.38~0.86) | 0.26 (0.12~0.59) | 0.61 (0.44~0.84) |
| 石 Shijiazhuang | 0.45 (0.24~0.85) | 1.04 (0.80~1.36) | 0.51 (0.15~1.73) | 1.18 (0.79~1.75) | 0.48 (0.24~0.99) | 1.13 (0.84~1.50) | 0.53 (0.33~0.84) | 1.23 (1.04~1.44) |
| 新 Xinjiang | 0.48 (0.24~0.97) | 1.12 (0.83~1.50) | 0.77 (0.19~3.11) | 1.78 (1.03~3.09) | 0.38 (0.14~1.02) | 0.88 (0.60~1.28) | 0.43 (0.15~1.21) | 0.99 (0.63~1.58) |
| 郑 Zhengzhou | 0.33 (0.17~0.64) | 0.76 (0.57~1.00) | 0.28 (0.08~1.06) | 0.66 (0.45~0.97) | 0.35 (0.16~0.78) | 0.81 (0.60~1.09) | 0.35 (0.10~1.19) | 0.82 (0.57~1.17) |

注：a.表示为毒性阈值 95%的置信区间；b.表示淋洗毒性阈值和非淋洗毒性阈值的显著性差异 ($p \leq 0.05$)，EC10 和 EC50 分别为与对照相比西红柿地上部分生物量减少 10% 与 50% 时，土壤孔隙水或 CaCl₂ 提取液中 Cu 的浓度；c.表示西红柿生长的土壤上具有 Hormesis 效应

Note: a. Ranges given as 95% confidence intervals (C. I.); b. Significant difference between unleached and leached EC10 (effective concentrations that caused 50% inhibition) or EC50 (effective concentrations that caused 50% inhibition) based on soil pore water and 0.01 M CaCl₂ extraction using T-tests at the $p \leq 0.05$ significance level; c: Hormesis for tomato shoot in the soils.

2.1.2 毒性阈值

剂量-效应曲线表明,随着水溶性 Cu (孔隙水以及 0.01 mol/L CaCl₂ 提取液中 Cu) 含量的增加,西红柿地上部分的生物量逐渐减少。在非淋洗和淋洗条件下,17 个土壤孔隙水中 Cu 对西红柿的毒性阈值 EC₁₀ 变化范围分别是 0.06~1.47 mg/L (23.0 倍) 和 0.05~2.24 mg/L (41.1 倍), EC₅₀ 的变化范围分别是 0.17~3.42 mg/L (19.6 倍) 和 0.13~4.37 mg/L (34.5 倍) (表 2)。同样对于 0.01 mol/L CaCl₂ 提取液中 Cu 的毒性阈值,在非淋洗和淋洗条件下, EC₁₀ 的变化范围分别是 0.18~2.64 mg/kg (14.4 倍) 和 0.18~1.28 mg/kg (6.9 倍), EC₅₀ 的变化范围分别是 0.57~6.14 mg/kg (10.7 倍) 和 0.61~7.11 mg/kg (11.7 倍) (表 2)。结果表明了 CaCl₂ 提取态 Cu 的 EC₁₀ 和 EC₅₀ 的变化范围比孔隙水中 Cu 毒性阈值小。李波等^[3]研究外源 Cu 对西红柿的毒害,结果表明在非淋洗和淋洗土壤上, EC₁₀ 最大值与最小值的比例分别为 5.9 倍和 8.6 倍, EC₅₀ 分别为 7.1 倍和 9.7 倍。这说明了与外源 Cu 的毒性阈值相比,水溶性 Cu 的毒性阈值变化范围更大,其不能很好地解释 17 个土壤上 Cu 对西红柿毒性的差异。Broos 等^[13]在 12 个澳大利亚的农田土壤上,研究 Cu 对土壤微生物潜在硝化势和呼吸速率,也发现土壤孔隙水以及 0.01 mol/L CaCl₂ 提取液中 Cu 毒性阈值 EC₅₀ 比外源 Cu 的阈值变化范围大。因此,土壤溶液性质对水溶性 Cu 的毒性影响显著。

2.1.3 淋洗对阈值的影响

对于大部分的土壤,非淋洗和淋洗土壤孔隙水以及 0.01 mol/L CaCl₂ 提取液中 Cu 对西红柿生长的毒性阈值并没有存在显著的差异 (表 2)。而对于内蒙古的土壤,淋洗显著降低了土壤空隙水中 Cu 的阈值 EC₁₀ 和 EC₅₀ 以及 CaCl₂ 提取态 Cu 的阈值 EC₁₀。通过分析内蒙古的土壤溶液性质发现非淋洗的土壤溶液中电导率高达 11.4 mS/cm,远远超过了西红柿正常生长的临界值 2.5 mS/cm^[14];淋洗后土壤中的 EC 大大降低,土壤的盐害也随之大大降低,因此淋洗降低内蒙古土壤盐害对西红柿生长的影响从而使得 Cu 的阈值升高。

2.2 土壤溶液性质对毒性的影响

2.2.1 土壤溶液性质与铜毒性阈值的数量关系

用 SPSS 19.0 软件多元回归分析了土壤孔隙水性质 (pH 值、EC、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、S、DOC) 和土壤水溶性 Cu 的毒性阈值 EC₁₀、EC₅₀ 之间的关系,其简单和多元的回归方程的主要结果如表 3 所示。

对于淋洗与非淋洗土壤 EC₁₀ 和 EC₅₀ 而言,控制土壤孔隙水中 Cu 对西红柿毒害的最重要的单

因子分别为 Ca²⁺ 和 DOC (表 3 种回归方程 2、5、8、10),例如在非淋洗土壤中,单一的 Ca²⁺ 能分别解释 64%、31% 的 EC₁₀、EC₅₀ 的变异;在淋洗土壤中,单一的 DOC 能分别解释 48%、56% 的 EC₁₀、EC₅₀ 的变异。而对于控制土壤 CaCl₂ 提取态 Cu 对西红柿的毒害, Ca²⁺、K⁺、pH 值则是最重要的单因子 (方程 13、19、21、24),例如单一的 Ca²⁺ 能解释 74% 的非淋洗土壤 EC₁₀ 的变异,单一 K⁺ 能解释 64% 的非淋洗土壤 EC₅₀ 的变异,单一 pH 值能解释 66% 的淋洗土壤 EC₅₀ 的变异。

相对于单一因子的线性回归,多因子的回归可以进一步提高模型的预测能力,如引入 pH 值,非淋洗土壤孔隙水中 Cu 对西红柿生长的阈值 EC₁₀ 的预测方程决定系数 (R^2) 从 0.48 增加到 0.62 (方程 7、8),同时方程 14-19 也表明添加更多重要的土壤溶液参数到回归分析中,决定系数从 0.64 增加到 0.99。由表 3 可知,对于考虑所有因素的多元回归方程,其 R^2 的变化范围 0.75~0.99 (方程 1、3、6、9、11、14、20、22),说明了土壤溶液性质可以很好的预测水溶性 Cu 对西红柿生长的毒性阈值。同时发现,淋洗并没有提高土壤的回归方程决定系数,相反非淋洗土壤具有较高的决定系数,其能更好地预测水溶性 Cu 对西红柿生长的毒害。这与土壤外源 Cu 和 Ni 对西红柿生长的回归主控因子研究中的结果正好相反,淋洗土壤 EC₅₀ 比非淋洗土壤的决定系数大^[3,18]。因此淋洗对于外源 Cu 的毒性影响显著而对于水溶性 Cu 的毒性影响较小。

通过比较土壤孔隙水和 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中 Cu 的多元回归方程决定系数 (R^2),可以发现土壤孔隙水的理化性质能够更好地预测 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中 Cu 对西红柿的毒性。在 CaCl₂ 溶液提取 Cu 的过程中,土壤溶液性质会随之发生改变,土壤溶液中高浓度的 Ca²⁺ 会引起 DOC 的絮凝, Cu²⁺ 在 DOC 上的络合也随之减少,从而影响了 CaCl₂ 提取态 Cu 的浓度,最终导致 CaCl₂ 溶液态 Cu 和土壤孔隙水中 Cu 的浓度存在着差异。在 17 个土壤上,虽然与土壤孔隙水相比,0.01 M CaCl₂ 溶液中 Cu 的毒性阈值范围明显变小,但其最大值与最小值的差异也达到了 6.9 倍以上,因此 0.01 M CaCl₂ 溶液中 Cu 阈值依然不能有效的预测西红柿生长的毒性。

2.2.2 铜毒性的主控因子及淋洗的影响

由于土壤孔隙水的性质能更加客观准确的反应孔隙水中 Cu 的毒性阈值,因此利用孔隙水中 Cu 的毒性阈值讨论影响土壤溶液态 Cu 毒性的主控因子。当研究土壤孔隙水的性质与孔隙水中 Cu 的毒性阈值之间关系时,发现非淋洗和淋洗的土壤性质

表 3 基于土壤溶液性质和西红柿生长 Cu 毒害阈值的简单和多元回归方程

Table 3 Simple and multiple linear regressions for unleached and leached soils from tomato shoot bioassay between soluble Cu toxicity thresholds and soil pore water chemistry.

| 编号 No. | 回归方程 Regression equations | 决定系数 R^2 Determination coefficient | P Significant level |
|---|---|---|--------------------------|
| 非淋洗土壤孔隙水中的 Cu pore water-Cu in leached soils | | | |
| 1 | EC10=-0.50+0.094pH+0.0068K+0.00088Ca-0.17EC-0.0061Mg+0.0035Na-0.0012S+0.00070DOC | 0.84 | - |
| 2 | EC10 = 0.073 + 0.00094Ca | 0.64 | *** |
| 3 | EC50=1.0+0.057pH+0.0088K-0.00031Ca-0.50EC-0.067Mg+0.023Na+0.0073S+0.0052DOC | 0.83 | - |
| 4 | EC50 = 1.3 - 0.079Mg + 0.027Na + 0.0066DOC | 0.70 | ** |
| 5 | EC50 = 0.74 + 0.0017Ca | 0.31 | * |
| 淋洗土壤孔隙水中的 Cu pore water-Cu in leached soils | | | |
| 6 | EC10=-0.52+0.073pH+0.0015K+0.0041Ca-0.58EC+0.0077Mg+0.0025Na-0.0096S+0.0021DOC | 0.82 | - |
| 7 | EC10 = -1.1 + 0.14pH + 0.0024DOC | 0.62 | * |
| 8 | EC10 = -0.0012 + 0.0022DOC | 0.48 | ** |
| 9 | EC50=4.4-0.57pH+0.0030K+0.012Ca-1.3EC+0.0072Mg+0.0082Na-0.020S+0.0046DOC | 0.77 | - |
| 10 | EC50 = 0.074 + 0.0065DOC | 0.56 | *** |
| 非淋洗土壤 CaCl ₂ 提取态 Cu CaCl ₂ -extractable Cu in unleached soils | | | |
| 11 | EC10=1.1-0.090pH+0.00014K+0.0015Ca+0.078EC-0.027Mg+0.0081Na-0.0016S+0.0016DOC | 0.96 | - |
| 12 | EC10=0.45+0.0016Ca-0.082Mg | 0.86 | *** |
| 13 | EC10=0.12+0.0017Ca | 0.74 | *** |
| 14 | EC50=4.7-0.53pH+0.047K+0.0033Ca+0.14EC-0.046Mg+0.017Na-0.0084S+0.0034DOC | 0.99 | - |
| 15 | EC50 = 4.7 - 0.52pH + 0.048K + 0.0034Ca - 0.042Mg+ 0.017Na - 0.0087S + 0.0032DOC | 0.99 | * |
| 16 | EC50=3.9+0.056K+0.0041Ca-0.010S-0.44pH | 0.95 | *** |
| 17 | EC50=0.48+0.074K+0.0036Ca-0.0095S | 0.89 | * |
| 18 | EC50=0.054+0.076K+0.0023Ca | 0.82 | ** |
| 19 | EC50=0.53+0.088K | 0.64 | *** |
| 淋洗土壤 CaCl ₂ 提取态 Cu CaCl ₂ -extractable Cu in leached soils | | | |
| 20 | EC10=0.58-0.0057pH+0.0092K+0.000035Ca-0.28EC+0.0067Mg-0.0011Na-0.0016S+0.00050DOC | 0.75 | - |
| 21 | EC10=0.35+0.011K | 0.52 | ** |
| 22 | EC50=8.4-1.1pH+0.061K-0.0025Ca+1.4EC-0.0033Mg-0.0077Na-0.0013S+0.0025DOC | 0.93 | - |
| 23 | EC50=9.9-1.2pH+0.070K | 0.88 | *** |
| 24 | EC50=15-1.7pH | 0.66 | *** |

注: DOC 为溶解性有机碳; EC 为电导率; EC10 和 EC50 分别为与对照相比西红柿地上部分生物量减少 10% 与 50% 时, 土壤孔隙水或 CaCl₂ 提取液中 Cu 的浓度; p : 回归方程中系数的显著性水平, *: 5% 水平显著, **: 1% 水平显著, ***: 1% 水平显著
Note: R^2 : coefficient of determination (percentage of variance accounted for by the regression model); DOC: dissolved organic carbon; EC: electrical conductivity; EC10: effective concentrations that caused 10% inhibition and EC50: effective concentrations that caused 50% inhibition; p : significant level. *: 5% significant level, **: 1% significant level, ***: 1% significant level.

都对 Cu 的毒性阈值影响显著, 其中影响非淋洗土壤孔隙水中 Cu 阈值变化最重要的因子是 Ca²⁺, 其次为 DOC、Mg²⁺、Na⁺。影响淋洗土壤孔隙水中 Cu 阈值变化最重要的因子是 DOC, 其次为 pH 值。对于本试验中的大部分的土壤, 淋洗处理降低了土壤溶液中的阳离子 (Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺) 以及 DOC 的浓度, 但淋洗前后 DOC 浓度的变化幅度较小 (图 2)。在土壤溶液中, 这些阳离子会与 Cu²⁺ 竞争 DOC 吸附位点, 由于淋洗降低它们浓度, Cu²⁺ 与 DOC 络合物的浓度也随之增加, 因此在淋洗的土壤中, DOC 就成为影响土壤孔隙水中 Cu 毒性的最重要的因子。另外, 虽然 Ca²⁺、Mg²⁺ 在淋洗的土壤中不显著, 但是随着外源 Cu 的剂量增加, DOC 的浓度与土壤溶液中阳离子 (Ca²⁺、Mg²⁺) 有很好的相关性, 这说明 DOC 对 Cu 毒性的作用也间接受到土壤溶液

中的阳离子的影响。DOC 是影响孔隙水中 Cu 毒性的重要因素, Cu 对西红柿生长的毒性随着 DOC 浓度的增加而降低, DOC 的浓度每增加 100 mg/L, 淋洗 EC10 增加 0.24、0.22 mg/L (方程 7 和 8), 非淋洗和淋洗 EC50 分别增加 0.66、0.65 mg/L (方程 4 和 10)。在土壤溶液中, 随着 DOC 浓度的增加, 溶液中自由 Cu²⁺ 的浓度逐渐减少, 而 Cu-DOC 形态逐渐增加^[19]。目前, 关于有机络合态 Cu 对植物的毒性研究表明, 由于有机配体分子结构的不同, 其与 Cu 的络合常数也会有差异, 并不是所有的有些有机络合态 Cu 对植物有毒, 与自由 Cu²⁺ 的毒性相比, 这些有毒的有机络合态 Cu 毒性较低, 但有毒的小分子 Cu-DOC 在植物体内的有效性仍需关注^[4,20]。相对于 DOC, pH 值对孔隙水中 Cu 的毒性影响较小, 仅在回归方程 7 中发现其与淋洗土壤

EC10 正相关, Cu 的毒性随着 pH 值上升而降低。土壤溶液 pH 值对水溶性 Cu 的形态分布起到重要作用, 随着 pH 值的上升, 土壤中 DOC 的含量增加, 则水溶性 Cu 中 Cu-DOC 的比重也增加, 相应的其他形态如自由 Cu^{2+} 含量下降。同时, 当 pH 值范围很大, 已有研究^[5,21]表明当同时考虑自由 Cu^{2+} 和

CuOH^+ 时, 才能更加准确的评估水溶性 Cu 对植物的毒害, 因此随着 pH 值上升, 溶液中 CuOH^+ 含量增加, 这样水溶性 Cu 的毒性上升。因此在这双重作用下, 土壤溶液 pH 值对孔隙水中 Cu 的西红柿毒性的影响并没有像对土壤中 Cu 的毒性影响那么显著。

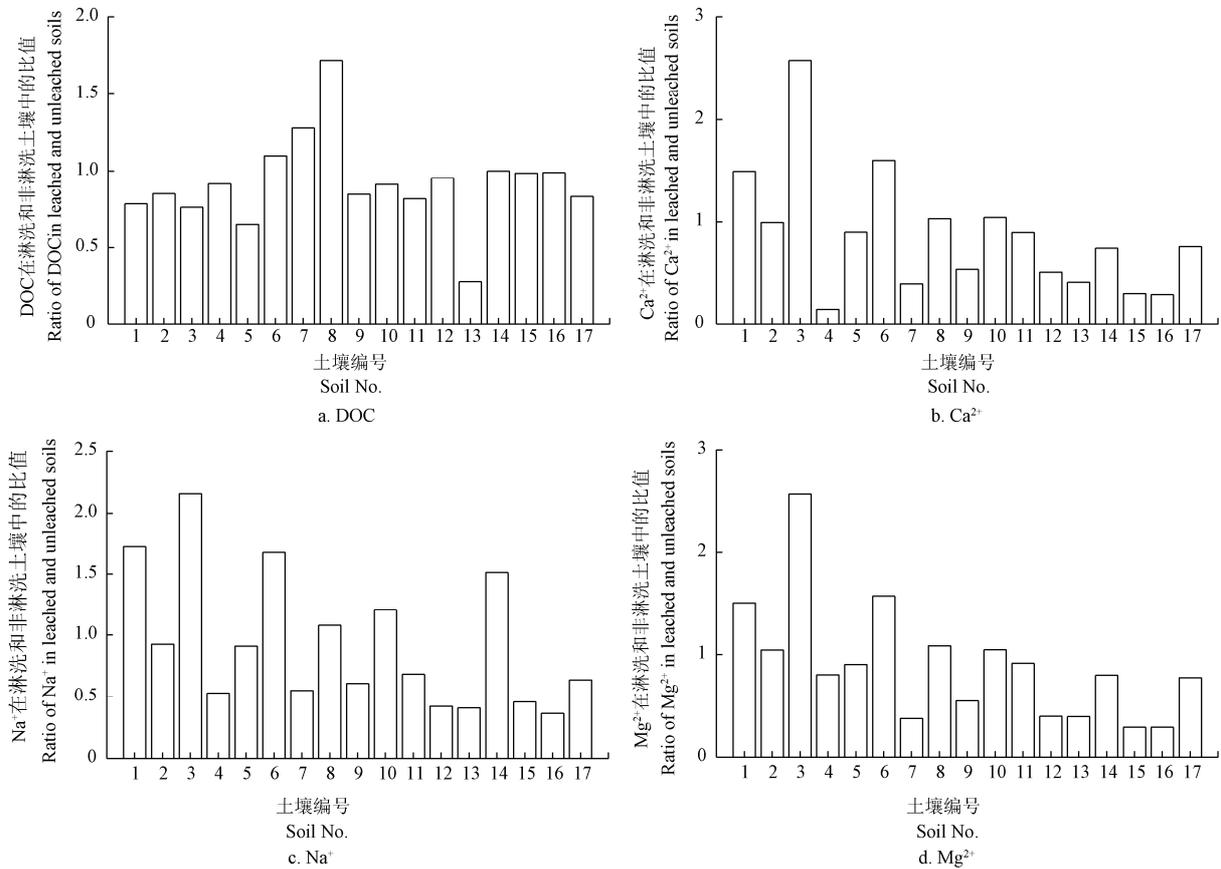


图2 淋洗处理对土壤溶液中 DOC、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的影响

Fig.2 Influence of leaching treatment on the concentration of DOC, Ca^{2+} , Na^+ and Mg^{2+} in soil pore water

由回归方程可以看出 Ca^{2+} 显著影响土壤孔隙水中 Cu 毒性阈值, 并与其线性正相关(方程 2, 5)。同样, Wang (2012) 等^[5]研究 Ca^{2+} 对大麦根伸长的影响, 也发现自由 Cu 离子的植物毒性阈值在一定范围内随着 Ca^{2+} 浓度增加而增加。土壤溶液中 Ca^{2+} 降低 Cu 毒性的机理一方面是由于 Ca^{2+} 与自由 Cu^{2+} 竞争生物体表面的吸附位点, 从而减少了 Cu^{2+} 在生物体表面的吸附, 另一方面也有研究指出 Ca^{2+} 通过降低细胞质膜的电位, 从而降低 Cu^{2+} 在细胞质膜的静电吸附和活性, 同时 Ca^{2+} 具有与其他阳离子(如 Mg^{2+}) 不同的特质即它能在细胞质膜表面累积^[22], 因此 Ca^{2+} 能在一定程度上降低 Cu 对西红柿生长毒性。

在多元回归方程 4 中, Mg^{2+} 与 Na 均与 EC50 显性相关。前人研究表明, Mg^{2+} 与生物配体具有较高的络合常数, 能有效地降低重金属的生物毒性^[8,23]。当 Mg^{2+} 浓度小于 3 mmol/L 时, Mg^{2+} 能够和 Cu^{2+} 竞争

吸附位点, 从而降低 Cu 对大麦根伸长的毒性^[5,24]。这可能是由于在本试验选取的 17 个非淋洗土壤中, 当土壤中无添加 Cu 时, 有 6 个土壤样的孔隙水中 Mg^{2+} 的浓度超过 3 mmol/L, 而当土壤中添加 Cu 的量为最大时, 所有土壤样孔隙水中 Mg^{2+} 的浓度超过 3 mmol/L。高浓度的 Mg^{2+} 也会对植物生长产生毒性^[25], 从而使得 Mg^{2+} 与孔隙水中 Cu 的毒性阈值呈现线性较弱的负相关。当考虑 Na^+ 对孔隙水中 Cu 毒性影响时, 一方面 Na^+ 参与生物吸附配体位点的竞争而降低 Cu 的植物毒性, 另一方面 Na^+ 的这种保护作用受到 Mg^{2+} 浓度的影响, 因为二者正相关且相关系数 r^2 达到 0.91。De Schampelaere 等^[26]也报道了 Na^+ 能有效地降低自由 Cu^{2+} 对 *Daphnia magna* 毒害, 而 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 却对 Cu 的毒性没有影响。土壤溶液中其他的因子如 EC、K、S 在多元回归并没有显著, 但是当回归方程包含这些因子时,

方程的回归系数也会有小幅的增加, 这说明它们也可能是间接影响着孔隙水中 Cu 的毒性。

3 结 论

1) 土壤溶液性质对水溶性 Cu (基于土壤孔隙水和 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液) 的西红柿毒性阈值影响显著, 其在 17 个土壤上最大值与最小值的比值变化范围大于 6.9 倍, 因此基于土壤水溶性 Cu 的植物毒性阈值也不能很好作为重金属风险评价的标准。

2) 影响非淋洗土壤孔隙水中 Cu 阈值变化最重要的因子是 Ca²⁺, 其次为 DOC、Mg²⁺、Na⁺; 影响淋洗土壤孔隙水中 Cu 阈值变化最重要的因子是 DOC, 其次为 pH 值, 基于这些因子的回归方程能很好的预测孔隙水中 Cu 对西红柿的毒害效应。

[参 考 文 献]

- [1] 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, 2010, 29(4): 835—842.
- [2] 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.
- [3] 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 Bo, Ma Yibing, Liu Jifang, 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 with English abstract)
- [4] Guo X Y, Ma Y B, Wang X D, et al. Re-evaluating the effects of organic ligands on copper toxicity to barley root elongation in culture solution[J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2010, 22(1): 51—59.
- [5] Wang X D, Hua L, Ma Y B. A biotic ligand model predicting acute copper toxicity for barley (*Hordeum vulgare*): Influence of calcium, magnesium, sodium, potassium and pH[J]. Chemosphere, 2012, 89(1): 89—95.
- [6] Lock K, Criel P, De Schampelaere K A C, et al. Influence of calcium, magnesium, sodium, potassium and pH on copper toxicity to barley (*Hordeum vulgare*)[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2007, 68(2): 299—304.
- [7] Luo X S, Li L Z, Zhou D M. Effect of cations on copper toxicity to wheat root: Implications for the biotic ligand model[J]. Chemosphere, 2008, 73(3): 401—406.
- [8] 王学东, 马义兵, 华珞, 等. 铜对大麦 (*Hordeum vulgare*) 的急性毒性预测模型——生物配体模型[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 1704—1712.
Wang Xuedong, Ma Yibing, Hua Luo, et al. Development of biotic ligand model (BLM) predicting copper acute toxicity to barley (*Hordeum vulgare*)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(8): 1704—1712. (in Chinese with English abstract)
- [9] Stevens D P, McLaughlin M J, Heinrich T. Determining toxicity of lead and zinc runoff in soils: salinity effects on metal partitioning and on phytotoxicity[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(12): 3017—3024.
- [10] Thibault D H, Sheppard M I. A disposable system for soil pore-water extraction by centrifugation[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1992, 23(13/14): 1629—1641.
- [11] Haanstra L, Doelman P, Oude Voshaar J H. The use of sigmoidal dose response curves in soil ecotoxicological research[J]. Plant and Soil, 1985, 84(2): 293—297.
- [12] Schabenberger O, Tharp B E, Kells J J, et al. Statistical tests for hormesis and effective dosages in herbicide dose response[J]. Agronomy Journal, 1999, 91(4): 713—721.
- [13] Broos K, Warne M St J, Heemsbergen D, et al. Soil factors controlling the toxicity of copper and zinc to microbial processes in Australian soils[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007, 26(4): 583—590.
- [14] Maas E, Hoffman G. Crop salt tolerance-Current assessment[J]. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 1977(103): 115—134.
- [15] 郭雪雁, 马义兵, 李波. 陆地生态系统中低剂量毒物刺激作用及拟合模型的研究进展[J]. 生态学报, 2009, 29(8): 4408—4419.
Guo Xueyan, Ma Yibing, Li Bo. Advances in the effects, mechanisms and modeling of hormesis in terrestrial ecosystems[J]. Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(8): 4408—4419. (in Chinese with English abstract)
- [16] Costantini D, Metcalfe N B, Monaghan P. Ecological processes in a hormetic framework[J]. Ecology Letters, 2010, 13(11): 1435—1447.
- [17] Calabrese E J. Paradigm lost, paradigm found: the re-emergence of hormesis as a fundamental dose response model in the toxicological sciences[J]. Environmental Pollution, 2005, 138(3): 379—411.
- [18] 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)
- [19] Cuss C W, Guéguen C, Hill E, et al. Spatio-temporal variation in the characteristics of dissolved organic matter in the streams of boreal forests: Impacts on modelled copper speciation[J]. Chemosphere, 2010, 80(7): 764—770.
- [20] Zhao L Y L, Schulin R, Nowack B. The effects of plants on the mobilization of Cu and Zn in soil columns[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(8): 2770—2775.
- [21] Wang P, De Schampelaere K A C, Kopittke P M, et al. Development of an electrostatic model predicting copper toxicity to plants[J]. Journal of Experimental Botany, 2012, 63(2): 659—668.
- [22] Kinraide T B, Pedler J F, Parker D R. Relative effectiveness of calcium and magnesium in the

- alleviation of rhizotoxicity in wheat induced by copper, zinc, aluminum, sodium and low pH[J]. *Plant and Soil*, 2004, 259(1/2): 201–208.
- [23] Wang X D, Li B, Ma Y B, et al. Development of a biotic ligand model for acute zinc toxicity to barley root elongation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73(6): 1272–1278.
- [24] 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]. *生态毒理学学报*, 2007, 2(1): 41–48.
Luo Xiaosan, Li Lianzhen, Zhou Dongmei. Development of a terrestrial biotic ligand model (t-BLM): Alleviation of the Rhizotoxicity of Copper to Wheat by Magnesium[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(1): 41–48. (in Chinese with English abstract)
- [25] Ma E, Fu S S, Zhang H. Effects of Excessive Mg^{2+} on the Germination Characteristics of Crop Seeds[J]. *Agricultural Science and Technology*, 2008, 9(2): 26–29.
- [26] De Schampelaere K A C, Janssen C R. Development and field validation of a biotic ligand model predicting chronic copper toxicity to *Daphnia magna*[J]. *Environmental toxicology and chemistry*, 2004, 23(6): 1365–1375.

Influence of soil solution properties and predicting model on soil soluble copper toxicity to tomato shoot

Zhang Xiaoqing¹, Wei Dongpu², Li Bo², Ma Yibing^{2*}, Huang Zhanbin¹

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

Abstract: Metal bioavailability and toxicity is not only determined by its speciation and contents, but also by the soil water chemistry. In the present study, bioassays of tomato shoot were performed in 17 Chinese soils to evaluate the phytotoxicity of soluble copper (Cu) toxicity based on soil pore water and 0.01 M $CaCl_2$ extraction. The selected soils, which represented the major soil types and properties in China, were spiked with soluble Cu chloride. Sub-samples of the spiked soil were leached by artificial rainwater to simulate the field conditions and the toxicity was compared with that in unleached soils. When considering the toxicity thresholds for Cu in soil pore water, it was found that the effective concentrations that caused 10% root growth inhibition (EC10) and 50% inhibition (EC50) varied widely from 0.06 to 1.47 mg/L and from 0.17 to 3.42 mg/L in 17 unleached soils and from 0.05 to 2.24 mg/L, from 0.13 to 4.37 mg/L in leached soils, representing 23 to 41.1 folds differences. Similarly, the toxicity thresholds for Cu extracted by 0.01 M $CaCl_2$ showed that the EC10 and EC50 values for unleached or leached soils also varied considerably from 0.18 to 2.64 mg/L and from 0.57 to 6.14 mg/L in unleached soils and from 0.18 to 1.28 mg/L, from 0.61 to 7.11 mg/L in leached soils, representing 6.9 to 14.4 fold differences. However, leaching did not significantly decrease soluble Cu toxicity thresholds in most soils. These results indicated that the toxicity thresholds of soluble Cu variations were influenced by soil solution properties in a wide range of soils. Meanwhile, the relationships were developed between soil solution properties and phytotoxicity threshold values for copper in a wide range of soils. The multiple regression results showed that Ca^{2+} and dissolved organic carbon (DOC) were the two most important factors affecting the extent of Cu toxicity in soil pore water on tomato shoot in leached and unleached soils, respectively, and meanwhile they were positively related to the toxicity thresholds. Single Ca^{2+} was found to explain 64% and 31% of the variance in soluble Cu toxicity threshold EC10 and EC50, respectively, in pore water across unleached soils. For leached soils, single DOC was found to explain 48% and 56% of the variance of EC10 and EC50. Soil solution pH was not the most important factor controlling the soluble Cu toxicity, while it could improve the prediction of the model to some extent, with the toxicity thresholds in pore water increasing as pH increased. When incorporating these parameters (DOC, pH, electrical conductivity (EC), S, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Na^+) into the regression models, together with corresponding toxicity thresholds for soluble Cu, the coefficient of determination (r^2) for EC10 or EC50 ranged from 0.75 to 0.99 in leached and unleached soil. This implied that the soluble Cu toxicity on tomato shoot could be better estimated by soil pore water chemistry. These quantitative relationships between soluble Cu toxicity and soil solution properties can contribute to the development of a soluble Cu toxicity risk assessment of the terrestrial environment in China.

Key words: soils, copper, models, phytotoxicity, tomato