

土壤重金属生物毒性研究进展

孙晋伟^{1,2}, 黄益宗^{2,*}, 石孟春^{1,2}, 崔岩山³, 李小方², 招礼军¹, 杜 心², 高卫国²

(1. 广西大学林学院, 南宁 530001; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;

3. 中国科学院研究生院资源与环境学院, 北京 100049)

摘要: 世界范围内土壤重金属污染不断加重, 由污染所带来的问题以及如何治理污染已经受到人们越来越多的关注。土壤重金属将对土壤生物产生影响, 而土壤生物在重金属的胁迫下也会产生不同的响应。综述了国内外近年来土壤重金属生物毒性的研究进展, 介绍了土壤重金属污染对陆地生态系统中植物、动物和微生物生长的影响; 土壤重金属生物毒性的影响因素; 土壤重金属生物毒性的研究方法; 土壤重金属生物毒性的预测模型, 最后提出了问题和展望。

关键词: 重金属; 生物毒性; 土壤; 生物配体模型

文章编号: 1000-0933(2008)06-2861-09 中图分类号: Q142, S154, X171 文献标识码: A

The review of heavy metals biotoxicity in soil

SUN Jin-Wei^{1,2}, HUANG Yi-Zong^{2,*}, SHI Meng-Chun^{1,2}, CUI Yan-Shan³, LI Xiao-Fang², ZHAO Li-Jun¹, DU Xin², GAO Wei-Guo²

1 College of Forestry, Guangxi University, Nanning 530001, China

2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3 College of Resources and Environment, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(6): 2861 ~ 2869.

Abstract: Soil heavy metal contamination concerns both animal and human health, and has been a worldwide problem in recent years. Due to the sensitivity of some soil microorganisms to heavy metal contamination, they have been utilised as biomarkers for the adverse effects of heavy metal contamination in soil. This article reviews the development of heavy metals toxicity to the organisms in the soil in particular the effects of the soil heavy metal pollution on plants, animals and microorganisms in the biogeocenose. The dominant environmental parameters accounting for heavy metals toxicities are summarized, such as: elemental form and bioavailability of heavy metals, pH, organic content of soil, plant species, the activity of animals and microorganisms. Commonly employed methods and predictive toxicity tools such as the Free Ion Activity, Biotic Ligand and Gill Surface Interaction Models are discussed. The article concludes with recommendations for future study of heavy metals and soil health.

Key Words: heavy metals; biotoxicity; soil; biotic ligand model/BLM

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(30671204); 国家自然科学基金重大国际合作交流资助项目(40620120436); 国家 863 重点资助项目(2007AA061001)

收稿日期: 2007-10-17; **修订日期:** 2008-03-18

作者简介: 孙晋伟(1981~), 女, 硕士生, 主要从事土壤重金属毒理学研究. E-mail: sunjinwei1981@126.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: hyz@reees.ac.cn

Foundation item: The project was financially supported by National Natural Science Foundation of China (No. 30671204); International cooperation program of National Natural Science Foundation of China (No. 40620120436); The 863-plan of China (No. 2007AA061001)

Received date: 2007-10-17; **Accepted date:** 2008-03-18

Biography: SUN Jin-Wei, Master, mainly engaged in soil heavy metal toxicology. E-mail: sunjinwei1981@126.com

随着经济的迅猛发展,全世界每年平均排放 Hg15 万 t,Cu340 万 t,Pb500 万 t,Mn1500 万 t,Ni100 万 t^[1]。其中一些污染物通过各种途径进入土壤,引起土壤中重金属的积累。土壤重金属积累可导致土壤、大气和水体环境质量的进一步恶化,并引起农作物产量和品质的下降,通过食物链途径危害人体的健康。

世界各国均受到不同程度的重金属污染。我国上海、广州、天津、沈阳、西安等城郊的菜地土壤均受到包括 Cd 在内的重金属的污染^[2]。据美国 National Priority List (NPL) 显示,在所有调查的 1200 个土壤样点中,约 63% 的点受到重金属的污染,其中 Cd 污染占 8% 样点^[3]。在日本,受 Cd 污染的农田约有 47.2 万 hm²,占重金属污染农田总面积的 82%^[4]。

土壤重金属生物毒性是指土壤重金属对植物、微生物和动物的毒性。研究重金属生物毒性对于发展农业、合理利用土地、维护人民身体健康以及提高人民生活质量具有重要意义。目前有关土壤重金属的生物毒性研究在国内、外开展比较多,研究比较早的是关于水生生物的毒性实验,主要集中在藻类、细菌类、原生动物、蚤类、鱼类等的毒性试验。大多学者认为应进行群落水平的毒性试验,因为它能在一定程度上反映出化学物质对环境生物的真实影响。对于土壤重金属生物毒性的研究已经有很多^[5]。

1 土壤重金属对生态系统的影响

1.1 微生物

低浓度土壤重金属对微生物活动有一定的促进作用,但是当其浓度增加到一定程度时,就会对微生物生长和各种代谢产生不良影响,表现为重金属影响降低微生物生物量、减少活性细菌菌落的数量、抑制微生物活性、改变微生物生物量碳与有机碳的比值、影响呼吸强度和代谢商 $q\text{CO}_2$,从而改变土壤微生物的区系、改变微生物群落结构和功能。

某些重金属如 (Hg、Cd、Pb 等) 在低浓度时就有较大的毒性,如元素 Hg 和 Cd 有致突变效应,Hg 会抑制生物大分子的合成,导致细胞停止分裂活动,抑制生物氧化作用。Cd 可导致脱氧核糖核酸链的断裂^[6]。段学军等对 Cd 胁迫下稻田土壤生物活性及酶活性变化进行研究,发现 Cd 胁迫对土壤脲酶活性有显著的抑制作用^[7]。

Kunito 等^[8]研究表明,非根际土壤细菌种群多样性要大于根际土壤,但是根际土壤细菌数量比非根际土壤多 2 个数量级。加入铜可以促进细菌外聚合物的分泌,且随着分泌量的增大菌株对铜的吸收也增加,他们产生的复合物很难降解,导致根际土壤中游离铜离子浓度降低,从而减弱了铜胁迫的危害。

微生物一般可通过细胞膜透性调节、主动运输、在细胞内产生特殊蛋白、细胞外固定、酶解毒、降低灵敏度等 6 种途径来提高其对重金属的耐性。这 6 种途径决定了微生物对金属抗性的高低。

1.2 植物

土壤中的重金属经过根系吸收进入植物体内以后,可能会抑制植物的光合作用、酶活性、促进 ATP 降解、改变细胞膜的通透性、损伤遗传物质 DNA 等,影响植物的生长和繁殖^[9]。

重金属对植物的生理生长有一定的影响。胡莹等^[10]研究了钒对水稻生长的影响,发现随着钒浓度的不断提高,水稻的干物质重量和根系生长均受到抑制。当钒浓度为 12.8 mg/L 时,水稻茎叶和根系的干重分别比不施钒的对照减少 49.9% 和 55.1%,钒浓度愈高植株干重愈少,根系生长不良,表现出明显的钒中毒症状。Cao 等^[11]报道水稻受铜胁迫时严重影响根系的生长,根尖结构遭到破坏,并影响水稻根系吸收水分和养分的能力,水稻分蘖能力下降,进而导致稻谷产量下降。另外,重金属还影响植物的叶绿素含量。Bessonova^[12]认为,过量的铜可以降低欧洲女贞和丁香内源细胞分裂素和赤霉素 (GAS) 的活性,进而延迟开花。铜污染还会引起植株失绿,这种失绿是由内部色素含量的变化而引起的。铜污染会抑制或破坏叶绿素合成。但有人发现会更绿,是因为 Cu 污染下植物会生成 Cu 叶绿素的原因。有人研究了镉对 5 种常绿树种 (黄杨、香樟、海桐、冬青和杉木) 若干生理生化特性的影响,得出在高浓度 Cd (15g/L) 胁迫下,5 种树木叶片的叶绿素含量均下降、过氧化氢酶活性均降低、细胞质膜透性均增大^[13]。Chatterjee 等^[14]对花椰菜进行沙培时发现 32 mg/L 的 Cu^{2+} 将导致花椰菜叶绿素 a 和 b 含量下降。

在植物分子机理方面^[15,16],重金属易与植物体内的生物大分子的活性位点相结合,取代酶分子等生物大分子活性部位的有益金属,造成生物病变,如碳酸酐酶活性位点上的 Zn 被某些重金属离子取代后活性被抑制;易导致核酸错误配对;易引起 DNA 损伤及解聚;菌根、根系分泌物以及细胞膜是控制重金属进入植物根系细胞的主要生理单元。重金属进入植物细胞后,通过螯合作用固定金属离子或降低其生物毒性,已经发现的螯合物质主要有:植物螯合素(Phytochelatins PCs)、金属硫蛋白(Metallothioneins MTs)、氨基酸(Organic acid)以及有机酸(Amino acid)。

1.3 动物

重金属对动物毒性的影响表现为导致动物的种类减少,数量降低,生长缓慢或生长受到限制、成活率下降等。

在有色金属冶炼厂附近,包括 Cd、Cu、Pb、Zn、As、Hg 等重金属污染的土壤其土壤动物优势类群为蜚蠊类和弹尾类,分别占全捕量的 40.78% 和 39.07%;常见类群为线虫类、线蚓类和双翅类,分别占全捕量的 9.84%、5.04% 和 1.25%;其余为稀有类群,占全捕量的 4.02%。优势类群的数量在严重污染区占本区动物全捕量的 76.8%,在重污染区、中污染区和未污染区分别为 82.5%、86.9% 和 87.7%。说明重金属污染是导致土壤动物数量和类群多样性减少的主要原因^[17]。王振中等^[18]研究了重金属污染对蚯蚓的影响时发现,由于重金属 Cd、As、Zn、Pb 的过量累积,导致蚯蚓种类明显下降。蚯蚓是一种极其耐 Cd 污染的土壤动物,其体内 Cd 含量可为土壤 Cd 含量的 5~7 倍。在重污染区仅发现蚯蚓 3 个种,中污染区 5 个种,而轻污染区和未污染区 8 个种。Cd 中毒将导致蚯蚓的过氧化物同工酶活性增加,而脂酶同工酶活性减弱。

Lee 等^[19]用 Ni 处理中国仓鼠细胞时发现,Ni 可替换染色质中的 Mg^{2+} ,使染色质进一步浓缩,且易发生超甲基化,使其中原有的抗癌基因的表达沉默,从而使致癌基因大量表达,细胞发生癌变。Leffler 等^[20]以瑞典一个硫矿石冶炼厂附近肝鼠为研究对象,发现污染区田鼠肾脏 Cd 浓度均值为 6.42 mg/kg(湿重),而对照仅为 0.17 mg/kg,两者相差 30~40 倍,且田鼠肾管受到严重损坏,表现为多尿和蛋白尿现象。

2 土壤重金属生物毒性的影响因素

2.1 重金属的形态和生物有效性

重金属进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等反应,形成不同的化学形态,表现出不同程度的毒性^[21],例如植物对土壤中不同形态砷的吸收能力为水溶性砷>亚砷酸钙=亚砷酸铝>亚砷酸铁^[22]。五价砷比三价砷的附着能力强,移动性弱,故毒性相对较小^[23]。但是并不是所有形态的重金属都具有毒性,例如,水溶性铜的形态就有 Cu, Cu(OH), Cu-DOC 等,而 Cu-DOC 一般情况下不具有毒性^[24]。在土壤溶液中,大部分铜以有机络合物的形式、大部分镉以无机络合物的形式存在,铜和镉对植物的毒性与溶液中自由金属离子活度显著相关^[25,26]。随后的研究表明,可溶性金属形态中的 $Me(OH)$, $Me(OH)$, $MeCl$ 等无机络合形态^[27~30]甚至一些有机络合形态(如铜)^[31]也可以被生物直接吸收而产生毒害。

2.2 土壤 pH 值及其有机质含量

目前绝大多数研究认为,pH 值对土壤重金属生物毒性影响较大。随着 pH 值的升高对重金属的吸附也逐渐升高,生物毒性也就随着 pH 值升高而降低。pH 值越高,分子越易电离,分子态所占比例越小,越不易穿过生物膜进入机体内部,因而毒性就越弱。Oka 等^[32]在研究不同 pH 下土壤对 Cd、Pb、Cu、Zn 的吸附时,发现随着土壤 pH 值的升高,Cd、Pb、Cu、Zn 的吸附量逐渐升高。

土壤中的有机质含量越少,土壤重金属的生物毒性就越大。土壤有机质含有大量不同的功能团、较高的阳离子交换量和较大的土壤比表面积,它们通过表面络合、离子交换和表面沉淀 3 种方式提高土壤对重金属的吸附能力,降低土壤重金属的生物毒性。胡宁静等^[33]研究长江三角洲地区有机质对土壤镉的吸附时得出,去除有机质明显降低土壤对镉的吸附量。

2.3 植物种类及其种植方式

有些植物可以吸收土壤中的重金属,进而降低土壤重金属对其它生物的毒性。不同植物种类对各种重金

属的吸收能力影响差异较大。有研究者发现,在 24 种铜超积累植物中,含铜量最高的植物为 *Aeolanthus biformifolius*, 达 13500 mg/kg。陈同斌等^[34]发现蜈蚣草对砷具有超富集作用,该植物对砷耐性较强。Mayluga^[35]研究发现庭荠属植物(*Alyssum murale*)可以吸收大量的 Ni。植物的种植方式,比如间作,也影响土壤重金属的生物毒性^[36,37]。

2.4 动物及微生物活动

地面及地下动物的活动和取食对土壤重金属有一定的影响。目前研究的重点是蚯蚓、线虫等,作为土壤的分解者和消费者,他们的取食和行为活动将一定程度上影响了土壤重金属的生物有效性情况,从而影响重金属的生物毒性。

2.5 其它因素

其它的一些因素包括土壤水分含量^[38,39]、温度、肥料应用、元素之间的交互作用^[40,41]以及化学添加剂的应用等,均在一定程度上影响土壤重金属的生物毒性。

3 土壤重金属生物毒性的研究方法

由于土壤微生物对重金属危害比动物和植物敏感,因而土壤环境质量和生态风险评价多以微生物为试验对象。国际上科学家建议利用多个终点评价生物效应,主要包括:土壤生物量、土壤呼吸、酶活性、硝化势和固氮等指标。其中硝化势被作为较为敏感的指标而被广泛地应用^[42~44]。硝化势是指土壤中基质饱和时的硝化速率。国际标准委员会^[45]利用 100 mg NH₄⁺-N/kg 土壤添加量下培养 28d 后形成的 NO₃⁻量作为危害评价的指标。硝化作用虽然对重金属污染具有很高的敏感性且易于测定,但在土壤重金属污染生态风险评价中作为生物指标仍有很大的局限性。硝化作用的改变有可能是由非重金属因素引起的,有些情况下硝化速率是不能直接作为土壤重金属污染的生物指标。因此,应用硝化作用作为重金属生物毒性评价方法时应该综合考虑各种因素,不能脱离实验条件和数据处理而简单做出解释。污染诱导群落抗性(pollution-induced community tolerance, PICT)在国际上常常被当作重金属污染土壤生态风险评价的方法。测定 PICT 常用的方法包括 Díaz-Raviña 和 Bååth 的胸苷法和 Davis 等的 Biolog 法^[46,47]。另外, Amin-Hanjani^[48]、Paton^[49]等科学家的基因重组发光菌法优于脱氢酶法、ATP 荧光素-荧光酶法、Microtox 法和磷发光细菌 844 法。

植物毒性也常常做为土壤生态风险评价的指标之一。主要毒性指标包括植物生长状况以及一些生理生化参数,如膜脂过氧化程度(MDA)和抗氧化酶(CAT、POD等)都能很好地评价重金属污染土壤对植物的毒性,虽然不同植物种类的敏感性差别较大。

土壤无脊椎动物毒性目前的研究主要集中在冶炼厂周围重金属污染程度对无脊椎动物的生态风险、非点源污染(如污泥农用)生态风险、实验室毒性试验和人工土壤的毒性试验等。据 Kuperman 等^[50]对蚯蚓和跳虫的生物毒性进行研究,结果表明,以繁殖为风险终点的评价比以存活为终点的评价更敏感,因此土壤无脊椎动物的繁殖可作为建立土壤污染评价的筛选方法。

另外还有一些生物方法和化学方法。化学方法包括:同位素稀释法、化学传感器、扩散梯度膜(DGT)法等。其中生物测定法(bioassay)被作为常规的标准方法^[51~54],但是在研究工作中同位素稀释法和 DGT 法也越来越受到人们的重视。在这些新方法的研究上,国际上已经取得了较大的发展。

4 土壤重金属生物毒性的预测模型

在过去的几十年里,科学家开发出一系列数学模型,用来预测重金属生物毒性,如自由离子活性模型(Free ion activity model, FIAM)、生物配体模型(biotic ligand model, BLM)、鱼鳃络合模型(gill surface interaction model, GSIM)^[55]等,主要用于水体中重金属的生物毒性评价,且近年来开始应用在陆地生态系统的研究中。在国外,目前已经有几篇关于生物配体模型应用的综述^[56~58]。目前研究较多的是自由离子活性模型和生物配体模型,而且已经有很大的成果,下面重点介绍这两种模型。

4.1 自由离子活度模型

Morel^[59]和 Campbell^[60]比较系统地论述了自由离子活度模型。这一模型最初主要是用来描述水生生物

与水体中金属离子相互作用,认为一定时期植物生长、元素的吸收与自由离子浓度有关。其在理论上解释了金属对生物的有效性取决于自由离子金属浓度,并且金属的自由离子浓度能够很好地表征金属与生物毒性的关系。该理论的主要假设是:(1)水生生物与金属离子的相互作用发生在水生生物细胞膜的表面;(2)水生生物机体细胞膜表面的活性点{X-cell}与金属离子M的相互作用,形成{M-X-cell};(3)细胞膜表面所发生的络合反应能快速达到平衡;(4)络合反应的速率与细胞膜表面络合物的活度{M-X-cell}成正比;(5)在一定的金属离子浓度范围,细胞膜表面能参与反应的活性点数目{X-cell}可视为不变,表面络合物的活度{M-X-cell}与溶液中的 M^{2+} 的活度成正比;(6)表面络合物的存在对细胞膜表面性质没有影响。

近年来自由离子活度模型已经被应用于研究土壤金属与植物或土壤动物之间的关系。如 Hough^[61]利用这一模型研究了污染土壤中Cd和Zn浓度与植物吸收这两种重金属的关系,发现植物吸收与土壤中的自由离子浓度有很好的相关性。

但是这个模型也有一些不足。如在预测水中生物毒性时,当溶液中存在有其它可以和金属离子结合的配体[L]时,金属离子会和配体结合成M-L,生物表面活性点与溶液中的金属相互作用时,就可能形成与金属离子和M-L都相互作用,这样就造成了模型的预测误差。另外,FIAM模型只考虑水溶液中的金属是以亲水状态存在,并且生物膜是半透明的。但有些金属是亲脂性的,不首先在膜表面形成配体,而是直接跨膜。在研究土壤的重金属时,由于土壤条件的复杂性,还有一些不能完全用FIAM解释的现象。如一些离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等的干扰以及一些螯合剂的干扰。Parker等^[62]对澳大利亚的一些土壤进行研究,发现土豆块茎中的Cd的浓度不与土壤溶液中 Cd^{2+} 的活度相关,同时与土壤pH、一些盐(如EDTA、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $CaCl_2$ 等)的提取态无相关性,但是与土壤溶液中的 $CdCl_n^{2-n}$ 呈显著的正相关关系。Vassil等^[63]的研究表明,水培实验中添加EDTA,能够显著增加印度芥菜对Pb的吸收,并且植物体内的EDTA浓度与Pb的浓度呈正相关,说明植物吸收了[Pb(EDTA)]复合体。Collins等^[64]进一步证明了在土壤中添加EDTA,植物对Pb的吸收也出现上述的现象。说明植物吸收重金属并不能仅仅依靠重金属自由离子浓度来判断。

4.2 生物配体模型

生物配体模型主要用来预测生物配体结合的金属与生物的毒理响应。其概念框架来自于由Pagenkopf^[55]提出并应用的鱼鳃表面相互作用模型(gill-surface interaction model),BLM模型最初主要应用于水体中生物配体与金属毒性关系,这个模型不仅要考虑水中重金属的浓度,而且考虑金属配合物和金属与其它阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 H^+ 等对结合位点的竞争作用。其基本的理论是:金属毒性能够很好的被自由离子毒性所解释;通过无机、有机配体和天然有机质与金属形成配体,减少了金属自由离子活度,从而减少金属毒性;变化的水质及参数影响水中生物和金属形态,从而影响金属毒性;这一基本理论涉及到了水溶液中许多化学变化,包括了金属的形态转化、吸附和解吸,金属与天然有机物质之间的化学和静电作用。在这个模型中,主要强调两个概念“基团”和“生物有效性”。存在于水中的“基团”主要包括由复杂分子的FA和HA构成的可溶性有机碳。生物有效性用来描述能够与生物基团相作用的金属毒性形态的含量和它所产生的毒性。对于BLM在研究水中生物与金属毒性已经有了许多报道。

由于土壤与水环境相比,有更复杂的环境条件,这使得生物从土壤中吸收金属有更多的影响因素。从而使得用BLM模型研究重金属毒性难度增加。最近,Steenbergen等^[65]在研究土壤中Cu对蚯蚓的毒性时,采用了BLM模型预测了Cu对蚯蚓的毒性,并研究了一些影响因素如EDTA、DOC等对毒性的影响。

罗小三等^[66]人通过模拟土壤溶液,以土壤溶液中的主要阳离子 Mg^{2+} 为例,通过单因素浓度控制-恒pH营养液培养-陆生植物根伸长抑制试验,定量探讨了不同浓度 Mg^{2+} 存在下,铜离子对小麦根毒性的影响,结果表明, Mg^{2+} 浓度升高显著减弱了 Cu^{2+} 对小麦根的毒性,呈现出保护效应,小麦根生长抑制的毒性效应指标EC50(以自由铜离子活度表示)与自由镁离子活度间存在着良好的相关性,线性回归方程为: $pEC50(Cu^{2+}) = -0.36(Mg^{2+}) + 0.67(r^2 = 0.9976)$, Mg^{2+} 对 Cu^{2+} 毒性的影响强度可以通过该方程进行预测,他们还提出t-BLM概念模型(见图1)。

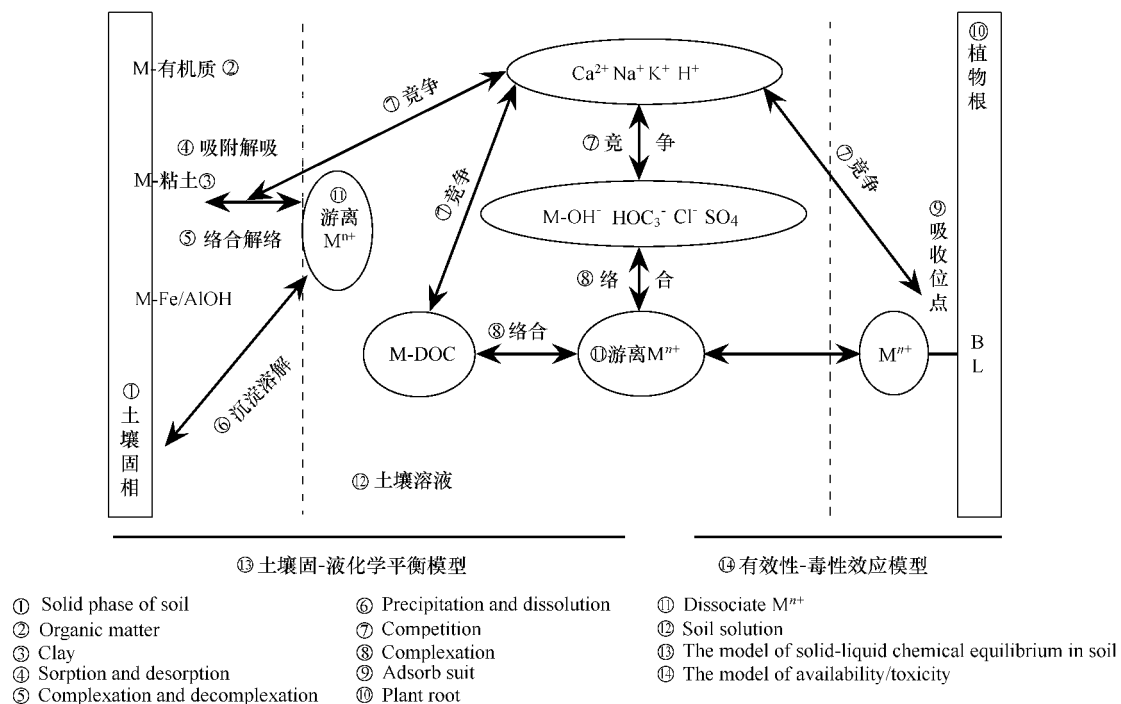


图1 预测土壤中重金属-植物毒性的 t-BLM 结构

Fig. 1 Schematic of biotic ligand modes (t-BLM) for the terrestrial phytotoxicity of heavy metals

5 问题与展望

近几十年来,由于环境污染的不断加重,环境问题严重影响着人类的可持续发展,已经引起社会各界的持续关注。关于土壤重金属生物毒性方面的研究取得了较大的进展,但是许多问题仍需要考虑,主要有:

(1) 生物毒性与环境因素之间的相关性。到底是土壤性质还是植物起决定作用,这是很难说清楚的,他们之间的相关性是多少,哪个因素是关键因素,所有这方面的工作应该在大量实验的基础上开展;

(2) 重金属的生物毒性与其生物有效性关联较大。对于土壤重金属的生物有效性研究方法已经越来越受到各国环境学家的重视,但由于研究方法和技术还不能满足需要和不同土壤本身性质的差异等原因,许多问题还需解决。现有的许多方法只能间接反映出重金属的有效性、毒性,直接表征土壤重金属生物有效性的方法较少;

(3) 由于土壤的复杂性,许多重金属生物毒性的预测模型都只考虑了土壤的一部分主要因素,但不同土壤中主要因素不同,导致了模型适用范围难以具有广谱性,模型预测值比实际值偏高或偏低,因此许多模型还需不断地改进和完善。

References:

- [1] Zhou Z Y. Heavy metals contamination in vegetables and their control in China. *The Trends of Environment Resource*, 1999, 10(3): 21–27.
- [2] Zhou J L, Chen T B. Situation and prospect of research on heavy metal pollution in vegetables and soils for vegetable cultivation in urban areas of China. *Journal of Hubei Agricultural College*, 2002, 22(5): 476–480.
- [3] Hazardous Waste Consultant. *Remediating Soil and Sediment Contaminated with Heavy Metals* Nov/Dec, Elsevier Science, Netherlands, 1996.
- [4] Liao Z J. *The environmental chemistry and biological effects of trace elements*. Beijing: China Environmental Science Press, 1993, 301–303.
- [5] Liu G G, Wang L X, Xu H J. The progress of aquatic toxicity test. *Environment Health*, 2004, 21(6): 419–421.
- [6] Xu J L, Yang J R. The crop effect and influence factors effect of arsenic soils. *Soils*, 1996, 28(2): 85–89.
- [7] Duan X J, Min H. Effects of Cd on the biological activities and the enzyme activities in submerged paddy soil. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(3): 422–427.

- [8] Kunito T, Saeki K, Nagaoka K. Characterization of copper-resistant bacterial community on rhizosphere of highly copper-contaminated soil. *European Journal of Soil Biology*, 2001, 37: 95 — 102.
- [9] Huang Y Z, Zhu Y G. A review on cadmium contamination in forest ecosystem. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(1): 101 — 108.
- [10] Hu Y, Huang Y Z, Liu Y X, *et al.* Toxicity of vanadium to rice plants. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(5): 507 — 510.
- [11] Cao Z H, Hu Z Y, Wong M H. Copper contamination in paddy soils irrigated with wastewater. Special issue of *Environmental contamination, toxicology and health*. *Chemosphere*, 2000, 41: 3 — 6.
- [12] Bessonova V P. Effect of environmental pollution with heavy metals on hormonal and trophic factors in buds of shrub plants. *Russian Journal Ecology*, 1993, 24(2): 91 — 95.
- [13] Zhou Q, Huang X H, Shi G X, *et al.* Effect of Cadmium on the physiological and biochemical character of evergreen trees. *Research of Environmental Sciences*, 2001, 14(3): 9 — 11.
- [14] Chatterjee J, Chatterjee C. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution*, 2000, 109: 69 — 74.
- [15] Yu J S. The molecular mechanisms of heavy metals biotoxicity effect. *Environmental Pollution and Control*, 1996, 18(4): 28 — 31.
- [16] Wang L B, Shu W S. Ecology for heavy metal pollution: recent advances and future prospects. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(3): 596 — 605.
- [17] Deng J F, Wang Z Z, Zhang Y U, *et al.* Effect of heavy metals on animal community ecology in soil. *Environmental Sciences*, 1996, 17(2): 1 — 5.
- [18] Wang Z Z, Zhang Y M, Hu J L, *et al.* Effect of heavy metals in soil on earthworms (*Opisthopor*). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1994, 14(2): 236 — 243.
- [19] Briat L R, Lebrun M. Plant responses to metal toxicity. *Plant Biology and Pathology*, 1999, 322: 43 — 54.
- [20] Leffler P E, Nyholm N E. Nephrotoxic effects in free-living bank voles in a heavy metal polluted environment. *Ambio*, 1996, 25(6): 417 — 420.
- [21] Wei S H, Zhou Q X. Discussion on basic principles and strengthening measures for phytoremediation of soils contaminated by heavy metals. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23 (1): 65 — 72.
- [22] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, Soil Pollution*, 1997, 93: 117 — 136.
- [23] Goh H K, Lira T T. Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 229 — 239.
- [24] Paquin P R, Robert C, Santore R C, Wua K B, Kavvas C D, Di Toro D M. The biotic ligand model: A model of the acute toxicity of metals to aquatic life. *Environmental Science & Policy*, 2000, 3: S175 — S182.
- [25] Bingham F T, Strong J E, Sposito G. Influence of chloride salinity on cadmium uptake by Swiss chard. *Soil Science*, 1983, 35: 160 — 165.
- [26] Sauvé S, Cook N, Hendershot W H, McBride M B. Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils. *Environmental Pollution*, 1996, 94: 153 — 157.
- [27] Markich S J, Brown P L, Jeffree R A, Lim R P. The effects of pH and dissolved organic carbon on the toxicity of cadmium and copper to freshwater Bivalve: Further support for the extended Free Ion Activity Model. *Arch Environ Contamination Toxicology*, 2003, 145(4): 479 — 491.
- [28] McLaughlin M J. Bioavailability of metals to terrestrial plants. In Allen H E (Ed.). *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems. Influence of partitioning for bioavailability to Invertebrates*. Pensacola, FL: SETAC Press, 2000. 39 — 67.
- [29] Smolders E, Lambregts R M, McLaughlin M J, Tiller K G. Effect of soil solution chloride on cadmium availability to Swiss chard. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27: 426 — 431.
- [30] Saeki K, Kunito T, Oyaizu H, Matsumoto S. Relationships between bacterial tolerance levels and forms of copper and zinc in soils. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 1570 — 1575.
- [31] Poldoski J E. Cadmium bio-accumulation assays: their relationship to various ionic equilibria in lake superior water. *Environmental Science and Technology*, 1979, 13: 701.
- [32] Oka Y S, Yang J E, Zhang Y S. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 91 — 96.
- [33] Hu N J, Luo Y M, Song J. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by four soils from Yangtze River delta. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3): 437 — 443.
- [34] Chen T B, Wei C Y, Huang Z C, *et al.* Arsenic hyper accumulator *pteris vittata* L. and its arsenic accumulation. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(11): 902 — 905.
- [35] Mayluga D P. *Biogeochemical Methods of Prospecting*. Acad Sci Press: Moscow-Translated Consultants Bureau, NY, 1964. 205.
- [36] Wu H J, Li L, Zhang F S. The influence of interspecific interactions on Cd uptake by rice and wheat intercropping. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2003, 5(5): 43 — 46.

- [37] Huang Y Z, Zhu Y G, Hu Y, *et al.* Absorption and accumulation of Pb, Cd by corn, lupin and chickpea in intercropping systems. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(5): 1478—1485.
- [38] Zhang G H. Relation between biological harmfulness of Cd and water variation. *Journal of Xi 'An College of Geology*, 1997, 19(3): 61—66.
- [39] Huang Y Z, Zhu Y G, Dong Y P, *et al.* Absorption and accumulation of Cd in corn: effects by soil water contents. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(12): 2832—2836.
- [40] Huang Y Z. Interactions between cadmium and phosphorus, zinc, iron, calcium and their ecological effects. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 23(2): 92—97.
- [41] Huang Y Z, Zhu Y G, Huang F T, *et al.* Effects of cadmium and iron and their interactions on plants growth: a review. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 13(3): 406—409.
- [42] Van Heesteren S, van de Leemkule MA, Pruiksma MA. A use based approach from an ecological perspective. 1999, Part I: Metals.
- [43] Smolders E, Brans K, Coppens F, Merckx R. Potential nitrification rate as a tool for screening toxicity in metal-contaminated soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20(11): 2469—2474.
- [44] Stuczynski TI, McCarty GW, Siebielec G. Response of soil microbiological activities to cadmium, lead, and zinc salt amendments. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 1346—1355.
- [45] ISO 14238:1997 Soil quality — Biological methods — Determination of nitrogen mineralization and nitrification in soils and the influence of chemicals on these processes.
- [46] Díaz-Raviña M, Bååth E. Development of metal tolerance in soil bacterial communities exposed to experimentally increased metal levels. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62: 2970—2977.
- [47] Davis M R H, Zhao F J, McGrath S P. Pollution-induced community tolerance of soil microbes in response to a zinc gradient. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(11): 2665—2672.
- [48] Amin-Hanjani S, Meikle A, Glover LA, Prosser JI, Killham K. Plasmid and chromosomally encoded luminescence marker systems for detection of *Pseudomonas fluorescens* in soil. *Molecular Ecology*. 1993, 2: 47—54.
- [49] Paton G I, Campbell C D, Glover L A, Killham K. Assessment of bioavailability of heavy metals using lux modified constructs of *Pseudomonas fluorescens*. *Lett. Journal of Applied Microbiology*, 1995, 20: 52—56.
- [50] Kuperman R G, Checkai R T, Simini M, Phillips C T, Speicher J A, Barclift D J. Toxicity benchmarks for antimony, barium, and beryllium determined using reproduction endpoints for *Folsomia candida*, *Eisenia fetida* and *Enchytraeus crypticus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3): 754—762.
- [51] USEPA. In OPPTS Harmonized Test Guidelines: Series 850 Ecological Effects Test Guidelines, Guideline 850-4150; US government Printing Office, Washington, DC, 1996.
- [52] Stephenson G L, Solomon K R, Hale B, Greenberg B M, Scroggins R P. In: Dwyer FJ, Doane TR, Hinman M L, eds. *Environmental Toxicology and Risk Assessment: modeling and risk assessment*. American Society for Testing and Materials; Philadelphia, PA, 1997. 474—489.
- [53] ASTM (American Society for Testing and Materials). Standard guide for conducting terrestrial plant toxicity tests E1963-98; *Annual Book of Standards*, ASTM: Conshohocken, PA. 1999.
- [54] OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). Guideline for the Testing of Chemicals: Terrestrial Plant Test, No. 208 and No. 227 (draft documents). OECD; Paris, France, 2003.
- [55] Pagenkopf G K. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation pH and water hardness. *Environmental Science and Technology*, 1983, 17: 342—347.
- [56] Paquin P R, Gorsuch J W, Apte S, Batley G E, Bowles K C, Campbell Peter G C, Delos C G, Toro Dominic M D, Dwyer R L, Galvez F, Gensemer R W, Goss G G, Hogstrand C, Janssen C R, McGeerm J C, Naddyi R B, Playle R C, Santore R C, Schneider U, Stubblefield W A, Wood C M, Wu K B. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 2002, 133: 3—35.
- [57] Niyogi S, Wood C M. Biotic Ligand Model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 6177—6192.
- [58] Slaveykova V I, Wilkinson K J. Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: critical review of the biotic ligand model. *Environmental Chemistry*, 2005, 2: 9—24.
- [59] Morel F M M. *Principles of Aquatic Chemistry*. Wiley Interscience; New York, 1983.
- [60] Campbell P G C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model. In: Tessier A, Turner D R, eds. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1995. 45—102.
- [61] Hough R L, Tye A M, Crout N M J, *et al.* Evaluating a 'Free Ion Activity Model' applied to metal uptake by *Lolium perenne* L. grown in contaminated soils. *Plant Soil*. 2005, 270: 1—12.

- [62] Parker D R, Fedler J F, Ahnstrom Z A S, Resketo M. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal toxicity toward higher plants: Experimental evidence with copper and zinc. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20: 899—906.
- [63] Vassil A D, Kapulnik Y, Raskin I, Salt D E. The role of EDTA in lead transport and accumulation by indian mustard. *Plant Physiology*, 1998, 117: 447—453.
- [64] Collins R N, Onisko B C, McLaughlin M J, Merrington G. Determination of metal-EDTA complexes in soil solution and plant xylem by ion chromatography-electrospray mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 2589—2593.
- [65] Steenbergen N T T M, Iaccino F, De Winkel M, Reijnders L, Peijnenburg W J G M. Development of a Biotic Ligand Model and a Regression Model Predicting Acute Copper Toxicity to the Earthworm *Aporrectodea caliginosa*. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 5694—5702.
- [66] Luo X S, Li L Z, Zhou D M. Development of a Terrestrial Biotic Ligand Model (t-BLM): Alleviation of the Rhizotoxicity of Copper to Wheat by Magnesium. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(2): 41—48.

参考文献:

- [1] 周泽义. 中国蔬菜重金属污染及控制. 资源生态环境网络研究动态, 1999, 10(3): 21~27.
- [2] 周建利, 陈同斌. 我国城郊菜地土壤和蔬菜重金属污染研究现状与展望. 湖北农学院学报, 2002, 22(5): 476~480.
- [4] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 301~303.
- [5] 刘国光, 王莉霞, 徐海娟, 郑立庆. 水生生物毒性试验研究进展. 环境与健康杂志, 2004, 21(6): 419~421.
- [6] 许嘉琳, 杨居荣. 镉污染土壤的作物效应及其影响因素. 土壤, 1996, 28(2): 85~89.
- [9] 黄益宗, 朱永官. 森林生态系统镉污染研究进展. 生态学报, 2004, 24(1): 101~108.
- [10] 胡莹, 黄益宗, 刘云霞, 等. 钒对水稻生长的影响——溶液培养研究. 环境化学, 2003, 22(5): 507~510.
- [13] 周青, 黄晓华, 施国新, 等. 镉对5种常绿树木若干生理生化特性的影响. 环境科学研究, 2001, 14(3): 9~11.
- [15] 郁建控. 浅谈重金属对生物毒性效应的分子机理. 环境污染与防治, 1996, 18(4): 28~31.
- [16] 王宏斌, 束文圣, 蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望. 生态学报, 2005, 25(3): 596~605.
- [17] 邓继福, 王振中, 张友梅, 等. 重金属污染对土壤动物群落生态影响的研究. 环境科学, 1996, 17(2): 1~5.
- [18] 王振中, 张友梅, 胡觉莲, 等. 土壤重金属污染对蚯蚓影响的研究. 环境科学学报, 1994, 14(2): 236~243.
- [33] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH和温度的关系. 土壤学报, 2007, 44(3): 437~443.
- [34] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征. 科学通报, 2002, 47(3): 207~210.
- [36] 吴华杰, 李隆, 张福锁. 水稻/小麦间作中种间相互作用对镉吸收的影响. 中国农业科技导报, 2003, 5(5): 43~46.
- [37] 黄益宗, 朱永官, 胡莹, 等. 玉米和羽扇豆、鹰嘴豆间作对作物吸收积累Pb、Cd的影响. 生态学报, 2006, 26(5): 1478~1485.
- [38] 张光辉. 镉的生物危害效应与水分变化的关系. 西安地质学院学报, 1997, 19(3): 61~66.
- [39] 黄益宗, 朱永官, 童依平, 等. 土壤水分变化对玉米苗期吸收积累镉的影响. 生态学报, 2004, 24(12): 198~202.
- [40] 黄益宗. 镉与磷、锌、铁、钙等元素的交互作用及其生态学效应. 生态学杂志, 2004, 23(2): 92~97.
- [41] 黄益宗, 朱永官, 黄凤堂, 等. 镉和铁及其交互作用对植物生长影响. 生态环境, 2004, 13(3): 406~409.
- [66] 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. 生态毒理学报, 2007, 2(1): 41~48.