

论土壤环境质量重金属标准的独立性与依存性

周东美, 王玉军, 陈怀满*

(中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008)

摘要:土壤环境质量重金属标准的独立性与依存性是指其土壤环境标准赋值时的依据。依据土壤背景状况所建议之土壤自然质量保护基准值或目标值,视为赋值的独立性;而将土壤作为资源利用或健康与生态风险评估时所规定之元素的限量值,称为赋值的依存性。文中讨论了土壤环境质量标准制定的原则与方法,论述了独立性、依存性和两者之间的关系。土壤环境质量标准赋值的独立性是主动保护土壤资源的需要,通常以背景值为依据获得土壤自然质量保护基准值,它不以土壤资源利用的差异而改变,是保护土壤自然环境质量的目标值;可以土类为单元制定全国标准,土壤重金属可用总量标示。土壤环境质量标准赋值的依存性是土壤作为资源利用的需要,基准或标准受制于多种因素,因而具有依存性和相对性,很难给出一个全国的统一标准,可由产业部门和地方单位制定,以重金属总量或可提取态标示均可。就农产品产地而言,可从食品污染物限量或其他合适的指标推导土壤临界值。在全面考虑土壤环境质量的独立性和依存性的基础上,建议土壤环境质量的保护应该从简单的依靠质量标准,过渡到以污染物负载容量为依据的管理模式——一个新的土壤环境质量的管理思路,它强调了外源物质的动态平衡,以切实保障土壤资源的可持续利用、坚守18亿亩耕地红线和粮食安全。

关键词:土壤环境质量;重金属;临界值;标准;容量管理法

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)02-0205-12 doi:10.11654/jaes.2014.02.001

Independence and Dependence of Soil Environmental Quality Standard for Heavy Metals

ZHOU Dong-mei, WANG Yu-jun, CHEN Huai-man*

(Key Lab of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science, Nanjing 210008, China)

Abstract: Soil environmental quality standards for heavy metals have both independence and dependence. Its independence refers to the assignment of absolute criteria values derived from soil background conditions based on natural soil protection or soil quality objectives, while the dependence means the assignment of relative limits based on soil resource management or health and ecological risks. This paper presented the principles and methodologies of developing soil environmental quality standards, and discussed the relationship between independence and dependence of assigning the standard values. When assigning soil environmental quality standards based on natural soil quality background values, the standards represent objective values for active protection of soil quality of the natural environment, which is independent of the ways of soil resource utilization. The national quality standards in forms of total amount of heavy metals may be developed according to soil classes. When assigning soil environmental quality standards based on the soil resource management, the standards or criteria are dependent on a large variety of factors. Therefore, it is difficult to give a unified national value, but to have different specified values depending on different industrial sectors and local administrations in forms of either total amount or extractable heavy metal contents. For agricultural sector, it is suggested to derive soil threshold values from the related food health standards. With overall consideration of the independence and dependence of soil environmental quality standards, a new soil management strategy is recommended that requires inclusion of pollutant loading capacity to better protect soil environmental quality. This new soil management strategy emphasizes the dynamic equilibrium of anthropogenic substances to effectively protect the sustainable use of soil resources and the national food security.

Keywords: soil environmental quality; heavy metals; critical values; standard; management method by loading capacity

收稿日期:2014-01-09

基金项目:江苏省杰出青年基金(BK20130050);国家自然科学基金(41171189,41125007)

作者简介:周东美(1967—),男,研究员,主要从事化学物质的土壤环境化学过程和污染控制研究。E-mail:dmzhou@issas.ac.cn

*通信作者:陈怀满 E-mail:hmchen@issas.ac.cn

近年来,国人对“重金属”这一术语几乎是家喻户晓,其原因通常与环境污染和食品安全有关。重金属通常是指相对密度大于5.0的金属元素,在自然界中大约存在45种。土壤中一些重金属是为人体必需的微量元素,其过量或不足都有可能引起生长与生育障碍。1996年FAO(联合国粮农组织)/IAEA(国际原子能机构)/WHO(世界卫生组织)的营养专家基于1973年以来对微量元素的研究和进展,将微量元素分为三类:第一类为人类必需的有I、Zn、Se、Cu、Mo、Cr、Co、Fe等8种;第二类为人体可能需要的微量元素有Mn、Si、Ni、B、V等5种;第三类为本身有潜在毒性,当在低剂量时可能具有必需功能的微量元素有F、Pb、Cd、Hg、As、Al、Li、Sn等8种^[1]。其中Zn、Cu、Mo、Cr、Co、Fe、Mn、Ni、V、Pb、Cd、Hg、Sn均为重金属。As为类金属,但因其化学性质和环境行为与重金属有相似之处,通常也归属于重金属范畴进行讨论。由于土壤中铁和锰含量较高,因而一般不太注意它们的污染问题,但在强还原条件下,铁和锰所引起的生物毒害亦应引起足够的重视^[2]。

在现实生活中,“重金属”虽然是环境领域论文中一个相当流行的术语,但亦有着诸多的误解。人们往往将这一类金属等同于“污染和毒害”,与“有毒有害”相联系,认为它们是“坏金属”,是“妖魔鬼怪”,但这在化学或者毒理学数据中并无根据。因此,有些学者批评概念性术语“重金属”既没有意义又具有误导性,强烈地认为应该废除^[3-4]。然而,笔者认为在没有公认的、科学严谨的术语替代之前,以金属物理性质“密度”为依据划分的“重金属”一词,可能在相当长的时间内仍然是为公众所熟悉和最可接受的概念,但必须客观地评估其利弊。

重金属的环境问题是我国环境保护领域的重要课题,其中农产品产地重金属污染防治是农业部和财政部重金属污染综合防治“十二五”规划的主要内容,其重点之一是土壤环境质量重金属影响的评估。土壤环境质量是指在一定的时间和空间范围内,土壤自身性状对其持续利用以及对其他环境要素,特别是对人类或其他生物的生存、繁衍以及社会经济发展的“适宜性”,是土壤环境“优劣”的一种概念,它与土壤遭受外源物质的侵袭、累积或污染的程度密切相关,是“特定需要之环境条件”的量度。土壤环境质量依赖于土壤在自然成土过程中所形成之固有的环境条件、与环境质量有关的元素或化合物的组成与含量、土壤利用过程及其动态变化,同时应考虑土壤作为次生污染源

对整体环境质量的影响^[5]。土壤环境质量的研究和应用对于我国土壤资源保护、农业安全、食品安全、生态安全都具有极为重要的理论和现实意义^[6]。土壤环境质量的评估是以其质量标准为依据而进行的。

质量标准是土壤环境质量研究的重点内容之一。土壤环境质量标准是国家或地方政府为保护土壤资源、或在土壤资源利用中为保护特定对象的健康与安全所规定的土壤中某种元素或化合物的限量值。我国第一个“土壤环境质量标准”(GB 15618—1995),于1995年由当时的国家环境保护局和国家技术监督局联合发布,并于1996年3月1日实施。应当认为,该标准对于我国土壤环境质量标准的制定与完善是一个良好的开端,通过实践的检验与总结,近年来很多学者从不同的角度提出了有关土壤环境质量标准的修订或重新制定的建议^[6-18],一些学者强调了“现行标准修订的最终目的是要建立保护生态和人体健康的“土壤环境和健康质量指导值或标准”,服务于污染场地或土壤的识别及风险管理;同时还需制定保护土壤资源的“土壤自然质量指导值或标准”^[15],类似的论述或建议此前亦曾有报道^[19]。然而不幸的是,在实践中无论是政府部门还是科研机构对土壤自然质量的保护问题并未引起足够的重视,缺乏与土壤固有性质相关的、独立的保护标准,其标准赋值几乎全部与生态安全和农产品品质等有关,均将土壤作为资源利用时的质量要求而忽略了土壤自身的保护。标准赋值的科学性、实用性和时代性是土壤环境质量的核心问题之一,它具有自然和社会影响的双重属性。在已有文献的讨论中,主要关注在土壤资源利用中的污染物限量问题,即标准赋值的依存性,它主要服务于污染场地或土壤的识别及风险管理;而对如何保护土壤本身这一不可再生的自然资源,即标准赋值的独立性考虑较少;同时,在土壤环境质量评价参比值的选择方面亦相当混乱。本文就我国土壤环境质量重金属标准赋值的独立性和依存性及其相互之间的关系进行了讨论,以供制定和应用相关标准、土壤环境质量保护措施时参考。

1 土壤环境质量标准制定的原则与方法

土壤是一个十分复杂的多介质开放系统,具有固体、液体和气体的多相组成,含有纳米级到大质量的矿物颗粒和有机质,它涉及许多相互影响的非平衡化学过程。环境标准的制定是以环境基准(临界值)为主要依据,而环境基准的获得主要是在实验室分析或可

控条件下的试验结果,因而如将稳态条件下所获得的结果延伸到自然状态下,应该根据具体情况谨慎处理,它是一个复杂的系统工程。从本质上来说,目前对中国土壤环境质量标准的建立原则和方法从早期探索到近期研究^[15,18-28],在学者之间并无太大的分歧,大多认为:

(1)由于土壤是一个十分复杂的体系,土壤环境质量标准应该是包含多种标准的系列标准或标准系列,应该根据不同的需求制定不同的标准,无需求大求全。

(2)从土壤质量的本质考虑,在土壤环境质量标准的制定中应该考虑其性质的“固有”状态和“动态”变化,必须与土壤类型、利用与管理方式紧密相连。

(3)从“固有”状态考虑,应该制订以保护土壤资源自身为目标的“土壤自然环境质量保护限量标准”,根据不同的土壤类型,以背景值为依据(地球化学法),可藉以中国土壤系统分类或分类系统中的土类为基本单元。这一标准应该有严格的要求,且具有惟一性,是保护土壤自身资源的目标值。

(4)从“动态”角度考虑,应该制订以土壤资源利用为目标的“土壤有害物质限量标准”[生态效应法(包括健康风险评估)],这一标准具有多重性,可依据不同的应用目的制订不同的标准。该标准系列可以清楚地标明特定土壤的环境质量现状,标明为“背景状态”、“沾污状态”、“污染状态与污染程度”;亦可明确地回答是否需要修复的问题。结合健康和生态风险分析,可对污染土壤的健康和生态影响问题做出较为客观的评估。

(5)由于土壤元素“可提取态”的复杂性和局限性,从“固有”状态考虑时可以“总量”为主;而在区域和地方性标准中可将“总量”(容量因素)和“可提取态”(强度因素)单独或一并考虑。

从土壤环境质量的固有状态到动态变化,反映了标准制定赋值的独立性与依存性,两者之间虽然有着密切的联系,但也存在明显的差异。在属性上,前者主要反映了土壤的自然性质,后者主要满足社会需要;在功能上,前者主要是自然资源自身保护的目标值,是国家层面管理的需求,强调了在背景条件下的可持续利用性;而后者是土壤资源利用的需要,不同的利用目标有着不同的标准,强调了在特定利用条件下的可持续发展。然而,土壤环境质量标准的问题目前主要集中在资源利用的问题上,而对于土壤这一不可再生的自然资源自身保护的问题需要进一步加以重视。

2 土壤环境质量标准赋值的独立性是主动保护土壤资源的需要

土壤作为独立的历史自然体,具有其本身特有的发生和发展历程,并有其在分布上的地理规律。它是成土母质在成土因素作用下,经过一系列物理、化学和生物学反应而成;它具有生产力、生命力和环境净化力,是自然环境要素的中心环节。作为生态系统的组成部分,可调控物质和能量循环;不同类型的土壤具有不同的物理、化学和生物学性质,有独特的元素背景值,对外源物质的响应亦不相同。土壤环境质量标准赋值的独立性主要立足于元素背景值。

土壤元素背景值是土壤化学性质的重要组成部分,影响土壤元素背景值的因素很多,包括成土母质、成土过程、土壤类型、土壤性质、不同的自然地理单元和气候条件、以及土地利用等均有影响;但研究表明,土壤母质是主要的影响因子。对南京地区8种母质发育的土壤中15种元素(Be、Sc、La、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb、As、Se)背景值的研究表明,花岗岩主要由钾长石、石英、酸性斜长石、云母等矿物组成,这些矿物中重金属元素含量较少。下蜀黏土系第四纪更新世沉积物,其矿物组成多种多样,因此由这种母质所发育的土壤中Sc、Cr、Mn、Cu、As、Mo、Co、Se、Ni、Hg、Pb等元素丰富而均匀;而石灰岩发育的土壤,由于其特殊的发育条件,As、Zn、Cd等能与铁和锰氧化物形成难溶解的沉淀,故在这类土壤中Zn、Cd、As、Pb的含量随着铁和锰含量的增加而升高^[29]。唐诵六利用因子及判别分析法研究了母岩性质及土壤类型对土壤重金属地球化学背景值的影响^[30],所用的46个土样分别采自北京、天津、济南、南京及广东省,包括褐土、黄棕壤、红壤、黄壤、赤红壤、砖红壤及石灰土等多种土壤类型。成土母岩包括花岗岩类、片麻岩、辉长岩、橄榄辉长岩、玄武岩及石灰岩。不同地区、土类及母岩的样品均有很大的差别。检测元素包括Cu、Zn、Mn、Cr、Co、Ni、Pb和As,结果表明,土壤中重金属元素的背景值在很大程度上继承了母岩的特性,证实了土壤中重金属元素和含量变化主要遵从土壤赖以发育的母岩性质,土类的划分与母岩相一致。

中国土壤元素背景值研究是国家“七五”重点科技攻关课题之一^[31],获得了主要土类60余种元素可比的背景值,探讨了区域分异及影响因素。通过全国范围内大面积和大样本量的研究,表明土壤微量元素背景值在石英质岩石发育的土壤主要为母质所控制,

表1 中国土壤(A层)元素As和Cd的背景值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[32]
Table 1 Background values of As and Cd in Chinese soils(A layer, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土纲	土类	As				Cd			
		平均值 X	标准差 S	X+2S	90%值	平均值 X	标准差 S	X+2S	90%值
人为土	绿洲土	12.5	2.42	17.3	15.3	0.118	0.032 3	0.183	0.155
	水稻土	10.0	6.19	22.4	16.9	0.142	0.117 5	0.377	0.280
	壤土	11.2	2.78	16.8	14.5	0.123	0.061 3	0.246	0.221
铁铝土	砖红壤	6.7	5.24	17.2	10.8	0.058	0.106 8	0.272	0.084
干旱土	栗钙土	10.8	5.50	21.8	17.3	0.069	0.058 4	0.186	0.149
	灰钙土	11.5	2.16	15.8	14.6	0.088	0.030 9	0.150	0.113
	灰漠土	8.8	3.49	15.8	12.5	0.101	0.040 8	0.183	0.158
	灰棕漠土	9.8	5.65	21.1	15.3	0.110	0.042 6	0.195	0.162
	棕漠土	10.0	3.53	17.1	14.9	0.094	0.037 2	0.168	0.142
盐碱土	盐土	10.6	5.91	22.4	14.9	0.100	0.073 9	0.248	0.165
	碱土	10.7	2.42	15.5	—	0.088	0.044 2	0.176	—
潜育土	沼泽土	9.6	8.96	27.5	20.0	0.092	0.060 4	0.213	0.142
均腐土	黑钙土	9.8	4.73	19.3	16.1	0.110	0.076 3	0.263	0.204
	棕钙土	10.2	4.59	19.4	16.0	0.102	0.092 8	0.288	0.143
	黑垆土	12.2	2.35	16.9	15.2	0.112	0.033 7	0.179	0.150
	黑土	10.2	3.49	17.2	14.8	0.078	0.028 2	0.134	0.105
	灰色森林土	8.0	5.53	19.1	11.7	0.066	0.042 3	0.151	0.132
富铁土	磷质石灰土	2.9	0.89	4.7	4.0	0.751	0.851 7	2.45	1.758
	红壤	13.6	12.87	39.3	24.3	0.065	0.064 3	0.194	0.139
	黄壤	12.4	10.14	32.7	24.7	0.080	0.052 7	0.185	0.160
	赤红壤	9.7	13.33	36.4	22.0	0.048	0.053 7	0.155	0.095
	燥红土	11.2	20.37	51.9	13.6	0.125	0.161 9	0.449	0.150
淋溶土	灰褐土	11.4	2.68	16.8	13.6	0.139	0.068 3	0.276	0.250
	黄棕壤	11.8	6.21	24.2	19.4	0.105	0.088 1	0.281	0.229
	棕壤	10.8	6.35	23.5	19.2	0.092	0.057 4	0.207	0.157
	褐土	11.6	4.39	20.4	17.1	0.100	0.070 3	0.241	0.170
	暗棕壤	6.4	3.99	14.4	10.8	0.103	0.060 3	0.224	0.175
雏形土	白浆土	11.1	5.00	21.1	16.3	0.106	0.065 0	0.236	0.184
	草甸土	8.8	5.65	20.1	15.6	0.084	0.045 9	0.176	0.133
	棕色针叶林土	5.4	3.97	13.3	11.2	0.108	0.064 8	0.234	0.153
	紫色土	9.4	4.59	18.6	15.5	0.094	0.066 8	0.228	0.168
	黑毡土	17.0	7.23	31.5	26.9	0.094	0.049 0	0.192	0.146
新成土	草毡土	17.2	7.97	33.1	26.7	0.114	0.054 1	0.222	0.190
	石灰(岩)土	29.3	22.95	75.2	51.7	1.115	2.214 9	5.54	3.048
	潮土	9.7	3.04	15.8	14.1	0.103	0.064 8	0.233	0.176
	高山漠土	16.6	6.16	28.9	25.1	0.124	0.065 8	0.256	0.184
	巴嘎土	20.0	11.41	42.8	32.7	0.116	0.101 7	0.319	0.166
寒漠土	莎嘎土	20.5	11.46	43.4	33.1	0.116	0.051 7	0.219	0.173
	风沙土	4.3	1.90	8.1	6.6	0.044	0.025 2	0.094	0.082
	绵土	10.5	1.94	14.4	12.7	0.098	0.032 7	0.163	0.123

在碳酸盐类岩石发育的土壤中母质的控制作用不强；而大部分土壤微量元素背景值既为母岩又为成土过程所影响。研究结果给出了不同土壤类型元素背景值

的基本统计量^[32]，这些土类可粗略地归属于土壤系统分类中的10个土纲，但有机土、灰土、火山灰土和变性土尚无涉及的土类^[33]。本文以As、Cd、Hg和Pb为

表2 中国土壤(A层)元素Hg和Pb的背景值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[32]
Table 2 Background values of Hg and Pb in Chinese soils(A layer, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土纲	土类	Hg				Pb			
		平均值 X	标准差 S	X+2S	90%值	平均值 X	标准差 S	X+2S	90%值
人为土	绿洲土	0.023	0.014 1	0.051	0.033	21.8	3.56	28.9	26.0
	水稻土	0.183	0.184 0	0.551	0.414	34.4	16.12	66.6	60.2
	壤土	0.055	0.036 7	0.128	0.090	21.8	5.54	32.9	27.8
铁铝土	砖红壤	0.040	0.029 2	0.098	0.063	28.7	17.22	63.1	50.0
干旱土	栗钙土	0.027	0.025 4	0.078	0.049	21.2	10.94	43.1	29.6
	灰钙土	0.017	0.006 2	0.029	0.023	18.2	2.80	23.8	21.3
	灰漠土	0.011	0.005 6	0.022	0.018	19.8	6.22	32.2	26.8
	灰棕漠土	0.018	0.016 2	0.050	0.037	18.1	4.74	27.6	23.4
	棕漠土	0.013	0.009 5	0.032	0.026	17.6	4.58	26.8	22.2
盐碱土	盐土	0.041	0.050 8	0.143	0.077	23.0	10.40	43.8	35.7
	碱土	0.025	0.019 5	0.064	—	17.5	4.27	26.0	—
潜育土	沼泽土	0.041	0.041 7	0.124	0.079	22.1	7.65	37.4	29.8
均腐土	黑钙土	0.026	0.016 1	0.058	0.048	19.6	7.37	34.3	27.7
	棕钙土	0.016	0.009 0	0.034	0.028	22.0	8.53	39.1	32.2
	黑垆土	0.016	0.007 4	0.030	0.027	18.5	3.60	25.7	22.9
	黑土	0.037	0.022 0	0.081	0.060	26.7	7.88	42.5	38.9
	灰色森林土	0.052	0.065 4	0.183	0.103	15.6	7.47	30.5	27.9
富铁土	磷质石灰土	0.046	0.032 8	0.112	0.080	1.7	1.14	4.0	2.1
	红壤	0.078	0.051 0	0.180	0.150	29.1	12.78	54.7	48.1
	黄壤	0.102	0.055 8	0.214	0.170	29.4	13.47	56.3	48.2
	赤红壤	0.056	0.038 5	0.133	0.104	35.0	24.38	83.8	65.3
	燥红土	0.027	0.013 2	0.053	0.039	41.2	17.41	76.0	58.0
淋溶土	灰褐土	0.024	0.012 1	0.048	0.043	21.2	2.00	25.2	23.1
	黄棕壤	0.071	0.071 4	0.214	0.163	29.2	12.10	53.4	44.2
	棕壤	0.053	0.047 8	0.149	0.101	25.1	9.94	45.0	38.4
	褐土	0.040	0.042 1	0.124	0.097	21.3	6.89	35.1	29.9
	暗棕壤	0.049	0.029 9	0.109	0.078	23.9	7.41	38.7	32.9
雏形土	白浆土	0.036	0.016 5	0.069	0.060	27.7	6.02	39.7	35.6
	草甸土	0.039	0.039 9	0.119	0.074	22.4	9.06	40.5	30.8
	棕色针叶林土	0.070	0.042 1	0.154	0.123	20.2	7.33	34.9	30.0
	紫色土	0.047	0.048 3	0.144	0.107	27.7	10.72	49.1	41.5
	黑毡土	0.028	0.017 8	0.064	0.046	31.4	13.48	58.4	46.9
新成土	草毡土	0.024	0.010 8	0.046	0.037	27.0	10.66	48.3	37.6
	石灰(岩)土	0.191	0.165 1	0.521	0.438	38.7	22.04	82.8	71.9
	潮土	0.047	0.052 1	0.151	0.106	21.9	7.90	37.7	32.0
	高山漠土	0.022	0.015 3	0.053	0.029	23.7	8.29	40.3	33.0
	巴嘎土	0.022	0.011 6	0.042	0.040	25.8	6.35	38.5	33.9
新成土	莎嘎土	0.019	0.009 0	0.037	0.027	25.0	7.96	40.9	35.7
	风沙土	0.016	0.017 9	0.052	0.024	13.8	4.89	23.3	18.1
	绵土	0.016	0.009 8	0.036	0.022	16.8	2.81	22.4	20.2
	寒漠土	0.019	0.005 7	0.030	—	37.3	7.24	51.8	—

例,表列了这些元素在不同类型土壤中的平均值、平均值加2倍标准差以及顺序统计量90%的值(表1和表2),并建议以顺序统计量90%的值作为土壤自然

质量保护的基准值,它表明在这一限值内,大约有90%的同类土壤有可能保持良好的自然环境;同时为地方标准留有较大的空间和余地。

上述以背景值为依据获得的土壤自然质量保护基准值,仅仅是从方法学考虑的例证,其数据的实用性可根据新的资料进行适当的修正。自然质量保护基准值是保护和管理土壤资源的需要,只有如此严格的要求,才有可能使土壤资源得以保护;才能阻止以土壤具有负载容量为借口而不断向土壤排污;才能下定决心提高肥料、灌溉水等农业措施的质量,杜绝或将外源污染减至最低。土壤自然质量保护基准值不是污染起始值,不可用于土壤污染的判别,但可用于土壤中元素的累积性评价。

3 土壤环境质量标准赋值的依存性是土壤作为资源利用的需要

目前,土壤环境质量标准中的重金属赋值,主要采用生物效应法。对于农产品而言,主要依赖于食品中污染物的限量标准,通过试验获得产品可食部分重金属浓度与土壤中相应元素含量的关系,从而推算出土壤重金属的临界值。土壤重金属的临界值是指在特定目标和特定条件下土壤中某种重金属的最大安全浓度。除了土壤利用目的不同具有不同的质量标准外,重金属临界值受到多种因素的影响亦是依存性的良好体现^[2,34-45]。

进入土壤的重金属可以溶解于土壤溶液中,吸附于胶体的表面,闭蓄于土壤矿物之内,与土壤中其他化合物产生沉淀,这些都影响到生物效应。土壤不同组分之间重金属的分配,即重金属形态,是决定重金属生物效应的基础,一种离子由固相形态转移到土壤溶液中,是土壤中增加该离子对生物有效性的前提。控制土壤固-液相平衡的因子十分复杂,而且至今尚未完全弄清楚;但研究表明在这样一个复杂体系中的平衡为其pH、温度、有机质含量、氧化还原电位、矿物成分、矿物类型以及其他可溶性成分的浓度等所影响,这些因素同样影响着土壤-植物系统重金属的分配,影响着土壤重金属的临界值。

3.1 土壤类型和土壤性质对临界值的影响

3.1.1 土壤类型

不同类型的土壤有着不同的土壤性质,土壤重金属临界值与土壤性质有着十分密切的关系。表3为我国一些不同类型土壤中As、Cd、Cu和Pb的相对临界值^[34],以土壤生物效应为基础,选定土壤-植物、土壤-微生物、土壤-水体系为观测指标,在综合各项因素的基础上,经过对比分析,逐级筛选,最后选择其中最低值作为土壤生态系统的临界值。由表3可见,一些不

表3 不同类型土壤中As、Cd、Cu和Pb的相对临界含量
(以临界值最大值为100%)

Table 3 The relative critical content of As, Cd, Cu and Pb in different types of soils
(The maximum critical value was set as 100%)

土壤类型	As	Cd	Cu	Pb
薄层黑土	70.0	55.7	77.2	72.3
中厚黑土	70.0	61.7	100	76.6
深厚黑土	70.0	84.3	97.0	89.9
普通灰钙土	41.7	100	36.9	43.4
砂砾质灰钙土	41.7	69.6	33.6	31.8
下蜀黄棕壤	85.0	13.0	33.2	55.8
盱眙黄棕壤	70.0	—	41.3	100
孝感黄棕壤	100	—	38.6	83.1
砖红壤	75.0	27.4	26.8	49.4
赤红壤	63.3	20.0	15.1	41.5
红壤	78.3	24.3	17.8	49.9
潮土	58.3	27.8	34.9	51.4
酸性紫色土	21.7	24.3	23.5	36.1
中性紫色土	18.3	32.2	26.9	62.1
石灰性紫色土	16.7	52.2	43.6	62.1

同类型土壤的临界值有着明显的差异,例如就As而言,孝感黄棕壤的临界值最大,而石灰性紫色土最小,两者相差6倍;普通灰钙土的Cd具有最大临界值,而下蜀黄棕壤最小,两者相差7.7倍。近期研究表明^[46],潮土(江苏涟水县)和水稻土(江苏无锡市)之间Cd的临界值分别为 $1.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而Pb为 $230 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $110 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于临界值在土壤类型之间差异较大,故农产品产地重金属限量标准应该充分考量土壤类型的差异。

3.1.2 土壤性质

一般说来,pH是影响土壤-植物系统中重金属行为的主要因素,对重金属阳离子来说,pH越低,溶解度越大,活性越大,植物吸收越多,这可能归因于一些固相盐类溶解度的增加使得重金属的吸附减少,从而增加了土壤溶液中重金属的浓度。例如随着pH的升高,土壤对Cd的固持能力增强,进入土壤溶液中的可溶态Cd较少,从而减少了植物对Cd的吸收。研究表明^[47],应用土壤总Cd和土壤pH可以预测稻米对土壤Cd的吸收。结合稻米Cd的预测模型,应用基于稻米摄入风险的方法计算了不同pH土壤Cd临界值。在土壤pH为5、6、7、8时,土壤Cd临界值分别为 0.42 、 0.79 、 $1.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,临界值随土壤pH升高而显著提高。大田重金属空间变异性的研究亦表明,pH对水稻吸收重金属有着明显的影响^[41]。在

相同 Pb 含量而 pH 不同的土壤中, 所栽种的大豆对 Pb 的吸收表现出随着 pH 升高而降低的趋势^[48]。

在控制氧化还原电位(-200、-100、0、+100、+200 和 +400 mV)和 pH(5、6、7 和 8)情况下的研究结果表明, 水稻对 Cd 的吸收总量随着氧化还原电位的增加和 pH 的降低而增加^[49]。在淹水条件下, 水稻减产 25% 时的土壤外源 Cd 浓度为 320 mg·kg⁻¹, 而在非淹水条件下同样减产幅度时的 Cd 浓度仅为 17 mg·kg⁻¹。水稻不同生育期由于烤田处理所造成的 Eh 变化及其对糙米重金属含量的影响表明^[50], 由于烤田处理使糙米中重金属的含量有一定程度的增加。

在其他条件相似的情况下, 阳离子交换容量越高, 对重金属的钝化能力越强^[48]。试验表明, 随着 CEC 的下降, 大豆植株中 Pb 的含量显著增加。

土壤中离子的交互作用也影响植物对重金属的吸收, Cd、Zn 共存对植物吸收 Cd 和 Zn 均有影响。野外条件下土壤和小麦含镉量的调查结果表明, 土壤中锌和镉的含量变化影响着小麦对镉的吸收, 当 Zn/Cd 比增大时, 小麦吸收镉量会随之降低, 从而增加了 Cd 的临界值; 土壤 Zn/Cd 比与小麦吸收镉之间呈负指数关系^[51]。

3.2 指示物对临界值的影响

重金属临界值确定总是从某一特定的目的出发, 选择特定参照物, 即把需要保护的对象作为指示物。由于指示物之间的差异, 则所得的临界值可能产生较大的变化。

3.2.1 不同农作物之间的差异

以江苏潮土和水稻土为例, 当以小白菜、小萝卜和水稻为指示作物时, 潮土 Pb 临界值分别为 110、220 mg·kg⁻¹ 和 230 mg·kg⁻¹; 而水稻土分别为 36.5、140 mg·kg⁻¹ 和 110 mg·kg⁻¹。对于 Cd, 潮土分别为 1.09、6.11 mg·kg⁻¹ 和 1.63 mg·kg⁻¹; 水稻土分别为 0.30、3.43 mg·kg⁻¹ 和 0.74 mg·kg⁻¹。表明以水稻为指示物时, 潮土 Pb 临界值较高, 而以小萝卜为指示物时, 潮土 Cd 的临界值较高。水稻土以小萝卜为指示物时, Cd 和 Pb 均具有较大的临界值^[46,52-53]。不同种类的蔬菜对 Pb 的临界值亦不相同^[52,54-55]; 木薯亦有其安全临界值^[56]。

3.2.2 微生物类型和酶之间的差异

土壤微生物是土壤生态结构的组成部分, 在土壤生态环境质量研究中是必要的考察项目。Pb 对不同类型微生物影响的浓度范围有着明显的差异^[57], 在一定浓度范围内 Pb 对红壤中细菌群体有显著刺激作用,

而对放线菌和硝化菌却有显著的抑制作用, 因此以不同类型的微生物作指示物时, 其临界值的范围将不一样。研究表明, 重金属胁迫会影响土壤酶活性^[58]。对土壤中 3 种酶的研究发现, 与土壤碳循环有关的酶受到的胁迫较小, 与土壤氮、磷和硫等循环有关的酶受重金属胁迫作用显著。在重金属复合污染的情况下(Zn、Cu、Ni、V 和 Cd 分别为 300、100、50、50 mg·kg⁻¹ 和 3 mg·kg⁻¹)芳基硫酸酯酶、碱性磷酸酶和脱氢酶分别只有对照的 56%~80%、46%~64% 和 54%~69%。Cu 对土壤 β-半乳糖苷酶和脱氢酶的 EC₅₀ 值(指使生物数量或活性下降 50% 的重金属浓度) 分别为 78.4 mg·kg⁻¹ 和 24.8 mg·kg⁻¹。

3.3 试验场地和环境条件对临界值的影响

对同一成土母质所进行的土壤大田调查、小区、和盆栽试验表明, 糜米 Pb 浓度和土壤含 Pb 量之间有着良好的相关性^[59], 如以糜米 Pb 限量 0.2 mg·kg⁻¹ 为参比值, 则大田、小区和晚稻盆栽试验所得的临界含量分别为 462、90 和 82 mg·kg⁻¹, 表明小区和温室盆栽与大田所获得的结果之间有着较大差异。此外, 温室与大田土壤在重金属的空间变异性方面亦值得关注^[60]。

环境温度对重金属的吸收有着明显的影响。机理研究表明, 植物对一些重金属的吸收为被动吸收, 因而当温度变化时, 势必影响水分蒸腾作用, 从而影响了植物对重金属的吸收。1987 和 1988 年盆栽小麦的比较表明, 1987 年抽穗成熟期温度较低, 4 月中旬收割; 而 1988 年 5 月中旬收割, 抽穗成熟期温度相对较高, 结果麦粒 Pb 含量比 1987 年要高 2~4 倍, 其中温度的影响可能是一个主要原因。相同品种的水稻分别作为早稻和晚稻种植时, 晚稻对 Cd 的吸收明显高于早稻。当进入土壤的外源 As 浓度为 40 mg·kg⁻¹ 时, 早稻(成熟期月均温 27.8~28 °C)、中稻(成熟期月均温 16.9~22.7 °C) 和晚稻(成熟期月均温 10.5~16.9 °C) 糜米中 As 含量分别为 0.67、0.43 mg·kg⁻¹ 和 0.33 mg·kg⁻¹^[2]。

3.4 污染历程对临界值的影响

3.4.1 平衡时间与浓度

小区平衡试验表明, 排水中 Pb 浓度随着时间的推移而浓度降低。在土壤外源 Pb 为 240 mg·kg⁻¹ 时, 40 d 的追踪测试表明, 田间排水 Pb 从 1752 μg·L⁻¹ 降至 1.6 μg·L⁻¹。

3.4.2 形态的变化

黄棕壤和红壤中添加 Pb 的培育提取表明, 1

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc 可提取态 Pb 随时间推移而降低(2~16周),其下降幅度黄棕壤约为38%~66%,红壤为32%~42%。下蜀黄棕壤在稻作(前茬)和小麦(后茬)轮作后, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc 可提取 Pb 浓度下降了10%~30%,这种趋势与植物吸收随时间变化相一致,因而可以认为吸收量随时间的变化而减少可能主要是由于可提取态的减少所致。另一方面,植物对重金属的吸收并不总是随着时间的推移而下降,连续3年盆栽试验表明,水稻对 Cd 的吸收是一种起伏不定的状况,因而临界值的确定应该是一个长期试验的结果^[2]。

3.4.3 污染发生过程

植物对 Pb 的吸收在一定浓度范围内有随浓度增加而上升的趋势,超过一定的浓度时,由于根系受害而降低元素吸收的能力,从而使得吸收量下降,因而单纯从子实含量来判断土壤污染状况时,有可能造成失误。对影响大豆植株中 Pb 含量因素的研究表明^[48],在 Pb 浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理中($\text{pH}4.5$, CEC 6.8 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$),其地上部分 Pb 含量分别为 $127.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $83.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表明添加 $1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pb 反而比 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时植株吸收的 Pb 要少,因而污染发生过程的影响使得植株 Pb 含量与土壤 Pb 含量之间并不总是有良好的对应关系,如对污染历程缺乏了解,就有可能造成误判。另一方面,这一现象亦说明在农产品产地土壤重金属污染防治的研究中,必须进行土壤和植物点对点的采样,才有可能对土壤环境质量做出客观的评估。

3.5 不同品种之间临界值的差异

由于生理、生化和遗传特性等不同,即使同一种植物的不同品种之间对重金属的胁迫亦可能有不同的反映,因而临界值亦可能不同。对不同品种大白菜的研究表明,地上部 Pb 和 Cd 含量存在显著品种差异^[61,73]。不同基因型番茄对 Cd 有不同的胁迫反应^[62]。水稻亦是如此^[63~72,74~80],7种类型水稻糙米含镉量从高到低依次为特种稻、常规早籼稻、三系杂交晚稻、两系杂交晚稻、常规晚籼稻、常规粳稻、爪哇稻^[63]。Cd 在不同类型品种和不同器官中的含量均存在显著差异,在常规籼稻精米、稻谷中的含量最高,在杂交稻精米和稻谷中的含量居中,常规粳稻中的含量最低,而 Pb 在常规籼稻稻米和稻谷中的含量显著高于在粳稻和杂交稻中的含量^[70]。32个不同品种水稻的研究表明,糙米 Cd 含量为 $0.06\text{~}0.59\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pb 含量为 $0.25\text{~}3.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,品种之间存在显著差异^[71],从而不难发现,根据农产品中污染物限量和糙米重金属含量计算的土

壤重金属临界值亦有显著不同。

上述例证虽然不是影响临界值的全部因素,但可足以说明土壤重金属临界值(基准)或标准受制于多种因素,因而具有依存性和相对性,很难给出一个全国的统一标准、使之适用于不同利用条件和不同地区。一个较为客观的事实是产业部门和地方政府有可能是制定农产品产地土壤环境标准的合适机构,因为这样的标准可能更符合实际情况;采用产量和食品中污染物限量来判断土壤的适宜性有可能更为方便而直接。

4 土壤环境标准独立性与依存性的关系

以土壤元素背景值为依据制定的土壤自然环境质量保护限量标准是土壤资源保护的目标值,这一目标值不应该因为土壤资源的不同利用而改变,它是衡量土壤对外源污染物负载容量的起点值。以生态效应法制定的土壤资源利用污染物限量标准是计算土壤对外源污染物负载容量的最大值,它是在特定利用条件下的土壤污染起始值,但不应该视为土壤允许污染的限量值,否则土壤资源的保护和可持续利用将可能成为空谈。用于制定土壤自然环境保护限量标准的背景值和用于土壤资源利用污染物限量标准临界值之间的差值,可进行污染物负载容量的计算^[5,34]。负载容量特别是动容量可成为政府部门管理土壤环境质量的依据,就重金属而言,这里的动容量是指特定土壤和一定时限内,某种重金属参与土壤圈物质循环时,土壤所能容纳的重金属量(总量或可提取态)。它涉及重金属的临界含量、背景值、输入和输出量、时间等因素。强调了在一定空间和时间范围内,土壤容量应该保持一个动态平衡的状态,土壤外源重金属的输入和土壤中相应元素的输出基本平衡,即切实保障特定条件下土壤应有的重金属容量不至于受到破坏性影响;对于负载容量已被利用的部分,应该限时恢复,从而可使土壤环境质量持续地保持在良好水平。

在全面考虑土壤环境质量的独立性和依存性的基础上,可以认为土壤环境质量的保护可以从简单的依靠质量标准,过渡到以污染物负载容量为依据的新的管理模式,它在土壤环境质量管理、环境损害赔偿、负载容量的有偿使用以及土壤环境保护责任主体的认定等方面都具有良好的可操作性,对于土壤的可持续利用、坚守18亿亩耕地红线和保障粮食安全具有重要意义。

致谢:在《农业环境科学学报》编辑部精心组织的相关问题研讨会上,与会专家的意见和见解对于该文的主旨思路有很好的启示。他们是农业部环境保护科研监测所曹仁林、任天志、李玉漫、刘仲齐研究员;中国农业科学院农业资源与农业区划研究所马义兵研究员;华南农业大学李永涛教授;南开大学周启星、孙红文教授;北京大学王学军教授等。福建农林大学王果教授详细回复了作者的咨询;广东省生态环境与土壤研究所陈能场研究员在通信交流与讨论中提供了许多资料和坦率的见解,在此一并表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 严文钰,王光荣.微量元素与营养卫生[M].上海:上海科学普及出版社,2008.
- YAN W Y, WANG G R. Microelement and Nutrition Health[M]. Shanghai: Shanghai Popular Science Press, 2008.
- [2] 陈怀满.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社,1996.
- CHEN H M. Heavy Metal Pollution in Soil-Plant System[M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [3] Duffus J H. "Heavy Metals": A meaningless term?[J]. *Pure Appl Chem*, 2002, 74(5): 793-807.
- [4] Hodson M E. Heavy metals: Geochemical bogey men?[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129: 341-343.
- [5] 陈怀满.环境土壤学[M].二版.北京:科学出版社,2010.
- CHEN H M. Environmental Soil Science[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2010.
- [6] 刘冬梅,孙辉,方自力.土壤环境质量研究的回顾和展望[J].四川环境,2009,28(1): 73-77,115.
- LIU D M, SUN H, FANG Z L. Retrospect and prospect on research of soil environmental quality[J]. *Sichuan Environment*, 2009, 28(1): 73-77, 115.
- [7] 周启星,安婧,何康信.我国土壤环境基准研究与展望[J].农业环境科学学报,2011,30(1):1-6.
- ZHOU Q X, AN J, HE K X. Research and prospect on soil-environmental criteria in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1): 1-6.
- [8] 万洪富,周建民,陈能场,等.我国酸性土壤地区土壤环境质量标准实践中的修改建议:以铅、镍和镉的标准研究为例[J].土壤,2009,41(2): 192-195.
- WAN H F, ZHOU J M, CHEN N C, et al. Advice on Revision of Environmental Quality Standard for Acid Soils: A Case of Pb, Ni and Cd[J]. *Soils*, 2009, 41(2): 192-195.
- [9] 李昌平,钱谊,戴明丽.我国土壤环境标准体系的构建[J].安徽农业科学,2008,36(34): 15180-15182.
- LI C P, QIAN Y, DAI M L. Discussion on establishment of environmental standard system in China[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2008, 36(34): 15180-15182.
- [10] 王光焱.关于我国环境质量标准及其应用的有关问题探讨[J].江苏环境科技,2008,21(3): 61-64.
- WANG G Y. Discussion of the environmental quality standard and its application[J]. *Jiangsu Environmental Science and Technology*, 2008, 21(3): 61-64.
- [11] 王峰辉,陈凯,马义兵,等.土壤环境质量标准的有关问题探讨[J].山东农业科学,2007(5):131-134.
- WANG J H, CHEN K, MA Y B, et al. Discusses issues related to soil environmental quality standards[J]. *Shandong Agricultural Science*, 2007 (5): 131-134.
- [12] 蔡彦明,刘凤枝,王跃华,等.我国土壤环境质量标准之探讨[J].农业环境科学学报,2006,25(增刊):403-406.
- CAI Y M, LIU F Z, WANG Y H, et al. Discussion about soil environmental quality standard in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Suppl):403-406.
- [13] 夏家淇,骆永明.关于土壤污染的概念和3类评价指标的探讨[J].生态与农村环境学报,2006, 22(1): 87-89.
- XIA J Q, LUO Y M. Definition and three evaluation guidelines of soil contamination[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2006, 22 (1): 87-89.
- [14] 夏家淇,骆永明.我国土壤环境质量研究几个值得探讨的问题[J].生态与农村环境学报,2007, 23 (1): 1-6.
- XIA J Q, LUO Y M. Several key issues in research of soil environmental quality in China[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2007, 23 (1): 1-6.
- [15] 王国庆,骆永明,宋静,等.土壤环境质量指导值与标准研究 I.国际动态及中国的修订考虑[J].土壤学报,2005, 42(4): 666-673.
- WANG G Q, LUO Y M, SONG J, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards I. International trend and suggestions for amendment in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(4): 666-673.
- [16] 陈怀满,郑春荣,周东美,等.土壤环境质量研究回顾与讨论[J].农业环境科学学报,2006, 25(4):821-827.
- CHEN H M, ZHENG C R, ZHOU D M, et al. Soil environmental quality: A Review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25 (4): 821-827.
- [17] 袁建新,王云.我国《土壤环境质量标准》现存问题与建议[J].中国环境监测,2000,16(5): 41-44.
- YUAN J X, WANG Y. Problems and suggestions of soil environment quality standard in China[J]. *Environmental Monitoring of China*, 2000, 16(5): 41-44.
- [18] 王玉军,陈怀满.我国土壤环境质量重金属影响研究中一些值得关注的问题[J].农业环境科学学报,2013, 32(7): 1280-1293.
- WANG Y J, CHEN H M. Several critical issues in the studies of soil environmental quality affected by heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(7): 1280-1293.
- [19] 陈怀满,郑春荣,周东美,等.关于我国土壤环境保护研究中一些值得关注的问题[J].农业环境科学学报,2004,23(6):1244-1245.
- CHEN H M, ZHENG C R, ZHOU D M, et al. Some notable problems of soil environmental protection research in China[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2004, 23(6): 1244-1245.
- [20] 夏增禄.土壤环境容量研究[M].北京:气象出版社,1986.
- XIA Z L. Studies on Soil Loading Capacity for Contaminants[M]. Beijing: Meteorological Press, 1986.

- [21] 吴启堂. 土壤重金属的生物有效性和环境质量标准[J]. 热带亚热带土壤科学, 1992, 1(1): 45–53.
- WU Q T. Bioavailability and environmental quality: guidelines of soil heavy metals[J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1992, 1(1): 45–53.
- [22] 吴燕玉, 周启星, 田均良. 我国土壤环境质量标准(汞、镉、铅和砷)的研究[M]//国家环境保护局编. 环境背景值和环境容量研究. 北京: 科学出版社, 1993, 36–45.
- WU Y Y, ZHOU Q X, Tian J L. Soil environmental standards(Hg, Cd, Pb and As) in China[M]//State Environmental Protection Agency, ed. Studies on environmental background value and environmental capacity. Beijing: Science Press, 1993, 36–45.
- [23] 周国华, 秦绪文, 董岩翔. 土壤环境质量标准的制定原则与方法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 721–727.
- ZHOU G H, QIN X W, DONG Y X. Soil environmental quality standards: principle and method[J]. *Geological Buletin of China*, 2005, 24(8): 721–727.
- [24] 李志博, 骆永明, 宋 静, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究Ⅱ. 污染土壤的健康风险评估[J]. 土壤学报, 2006, 43(1): 142–151.
- LI Z B, LUO Y M, SONG J, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards Ⅱ. Health risk assessment of polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1): 142–151.
- [25] 高树芳, 王 果, 苏苗育, 等. 土壤环境质量基准中Cd限量指标的推算[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2006, 35(6): 644–647.
- GAO S F, WANG G, SU M Y, et al. Estimation of cadmium limits for soil environmental quality standard[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University(Natural Science Edition)*, 2006, 35(6): 644–647.
- [26] 章海波, 骆永明, 李志博, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究Ⅲ. 污染土壤的生态风险评估[J]. 土壤学报, 2007, 44(2): 338–349.
- ZHANG H B, LUO Y M, LI Z B, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards Ⅲ. Ecological risk assessment of polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(2): 338–349.
- [27] 张国宁, 江 梅, 魏玉霞, 等. 环境质量标准制订中的关键技术问题[J]. 环境科学研究, 2011, 24(9): 1074–1080.
- ZHANG G N, JIANG M, WEI Y X, et al. Study on key technical issues in the development of environmental quality standards[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(9): 1074–1080.
- [28] 陈春乐, 丁枫华, 王 果. 土壤Cd对蔬菜的毒害临界值[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2012, 41(1): 89–93.
- CHEN C L, DING F H, WANG G. Study on the threshold values of Cd toxicity to vegetables[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University(Natural Science Edition)*, 2012, 41(1): 89–93.
- [29] 杨学义. 南京地区土壤背景值与母质的关系[M]//《环境科学》编辑部. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法. 北京: 科学出版社, 1982: 16–20.
- YANG X Y. The relationship between soil background values and parent materials, Nanjing area[M]//Environmental Science Editorial ed. Natural background value of elements in the environment and its research methods. Beijing: Science Press, 1982: 16–20.
- [30] 唐涌六. 土壤重金属地球化学背景值的影响因素的研究[J]. 环境科学学报, 1987, 7(3): 245–252.
- TAN S L. The influence factors of soil geochemical background values of heavy metals[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 1987, 7(3): 245–252.
- [31] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤背景值研究. 见: 环境背景值和环境容量研究[M]//国家环境保护局编. 科学出版社, 1993: 3–12.
- WEI F S, CHEN J S, WU Y Y, et al. Study on soil environmental background values in China[M]//CEPA ed. Studies on Environmental Background Values and Environmental Capacities. Science Press, 1993: 3–12.
- [32] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- CEPA. Elemental background values of soil in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [33] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CHEN H M. Behavior of chemicals in soil and its relation to environmental quality[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [34] 夏增禄. 中国土壤环境容量[M]. 北京: 地震出版社, 1992.
- XIA Z L. Loading capacity of soil for contaminants in China [M]. Beijing: Seismological Press, 1992.
- [35] Romkens P F A M, Guo H Y, Chu C L, et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil–plant transfer models to improve soil protection guidelines[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 2435–2444.
- [36] Ji W C, Chen Z Q, Li D, et al. Identifying the criteria of cadmium pollution in paddy soils based on a field survey[J]. *Energy Procedia*, 2012, 16: 27–31.
- [37] Zhang W L, Du Y, Zhai M M, et al. Cadmium exposure and its health effects: A 19-year follow-up study of a polluted area in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470–471: 224–228.
- [38] Wang S L, Nan Z R, Liu X W, et al. Accumulation and bioavailability of copper and nickel in wheat plants grown in contaminated soils from the oasis, northwest China[J]. *Geoderma*, 2009, 152: 290–295.
- [39] Hao X Z, Zhou D M, Huang D Q, et al. Heavy metal transfer from soil to vegetable in southern Jiangsu province, China[J]. *Pedosphere*, 2009, 19(3): 305–311.
- [40] Brus D J, de Grujter J J, Romkens P F A M. Probabilistic quality standards for heavy metals in soil derived from quality standards in crops [J]. *Geoderma*, 2005, 128: 301–311.
- [41] Zhao K L, Liu X M, Xu J M, et al. Heavy metal contaminations in a soil–rice system: Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 778–787.
- [42] Desaules A. Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 426: 120–131.
- [43] 李勋光, 顾宗濂, 李小平, 等. 几种类型土壤中砷环境基准的比较研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(3): 341–348.
- LI X G, GU Z L, LI X P, et al. A comparative study on environmental reference values of arsenic in some types of soils in China[J]. *Acta*

- Pedologica Sinica, 1995, 32(3): 341–348.
- [44] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 基于人体血铅指标的区域土壤环境铅基准值[J]. 环境科学, 2009, 30(10):3036–3042.
- ZHANG H Z, LUO Y M, ZHANG H B, et al. Development of lead benchmarks for soil based on human blood lead level in China[J]. Environmental Science, 2009, 30(10):3036–3042.
- [45] 杨居荣, 许嘉琳. 灰钙土重金属生态基准[J]. 中国环境科学, 1995, 15(3):177–182.
- YANG J R, XU J L. Ecological criteria for heavy metals in sierozem[J]. China Environmental Science, 1995, 15(3):177–182.
- [46] 范中亮, 季辉, 杨菲, 等. 不同土壤类型下 Cd 和 Pb 在水稻籽粒中累积特征及其环境安全临界值[J]. 生态环境学报, 2010, 19(4): 792–797.
- FAN Z L, JI H, YANG F, et al. Accumulation characteristics of Cd and Pb in rice grain and their security threshold values in paddy field under different soil types[J]. Ecology and Environmental Science, 2010, 19(4): 792–797.
- [47] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 基于稻米摄入风险的稻田土壤镉临界值研究:个案研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(1): 76–81.
- LI Z B, LUO Y M, SONG J, et al. Critical values for Cd in paddy field based on Cd risk of rice consumption: A case study[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(1): 76–81.
- [48] Miller J E, Hassett J J, Koeppel D E. The effect of soil properties and extractable lead levels on lead uptake by soybeans[J]. Commun Soil Sci Plant Anal, 1975, 6: 339–347.
- [49] Reddy C N, Patrick J R, W H. Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants[J]. Journal of Environmental Quality, 1977, 6: 259–262.
- [50] 许嘉琳, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- XU J L, YANG J R. Heavy Metal in Terrestrial Ecosystems [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995.
- [51] 夏增禄, 穆从如, 孟维奇, 等. Cd, Zn, Pb 及其相互作用对烟草、小麦的影响[J]. 生态学报, 1984, 4(3): 233–237.
- XIA Z L, MO C R, MENG W Q, et al. The effect of Cd, Zn, and Pb in the soil on tobacco and wheat[J]. Acta Ecologica Sinica, 1984, 4(3): 233–237.
- [52] 杨菲, 吴琦, 季辉, 等. 土壤重金属 Pb 和 Cd 在小白菜中的富集特征及产地环境安全临界值[J]. 中国农学通报, 2011, 27(13): 194–198.
- YANG F, WU Q, JI H, et al. Soil Pb and Cd accumulation characteristics of pakchoi (*Brassica chinensis* L.) and their environmental critical values in pakchoi production Area for food Security[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(13): 194–198.
- [53] 吴琦, 杨菲, 季辉, 等. 土壤重金属 Pb 和 Cd 在小萝卜中的富集特征及产地环境安全临界值[J]. 江苏农业科学, 2010(4):322–325.
- WU Q, YANG F, JI H, et al. Enrichment characteristics and environmental safety criteria of *Raphanus sativus* L. for Pb and Cd in soil[J]. Jiangsu Agricultural Science, 2010 (4): 322–325.
- [54] 吴琦, 杨菲, 季辉, 等. 土壤重金属 Pb 和 Cd 在蕹菜中的累积特征及产地环境安全临界值[J]. 中国蔬菜, 2010(10):29–34.
- WU Q, YANG F, JI H, et al. Soil Pb and Cd accumulative characteristics in swamp cabbag (*Ipomoea aquatica* Forsk.) and their environmental critical values in production area for food security[J]. China Vegetables, 2010(10): 29–34.
- [55] 王玲, 刘凤枝, 蔡彦明, 等. 不同种类蔬菜幼苗对铅的敏感性研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(9):1646–1652.
- WANG L, LIU F Z, CAI Y M, et al. Sensitivity of different vegetable seedlings to lead [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(9): 1646–1652.
- [56] 韦璐阳, 蓝唯, 林鹰, 等. 土壤重金属 Cd 在木薯中累积特征及产地环境安全临界值[J]. 南方农业学报, 2012, 43(3):345–348.
- WEI L Y, LAN W, LIN Y, et al. Cd accumulation characteristics of cassava and its safe critical value[J]. Journal of Southern Agriculture, 2012, 43(3): 345–348.
- [57] 顾宗濂, 谢思琴, 吴留松, 等. 土壤中镉、砷、铅的微生物效应及其临界含量[M]//夏增禄. 土壤环境容量研究. 北京: 气象出版社, 1986: 133–139.
- GU Z L, XIE S Q, WU L S, et al. The soil microbial effect of cadmium, arsenic, lead, and its critical levels[M]//Xia Z L, ed. Studies on Soil Loading Capacity for Contaminants. Beijing: Meteorological press, 1986:133–139.
- [58] 俞慎, 何振立, 黄昌勇. 重金属胁迫下土壤微生物和微生物过程研究进展[J]. 应用生态学报, 2003, 14(4): 618–622.
- YU S, HE Z L, HUANG C Y. Advances in the research of soil microorganisms and their mediated processes under heavy metal stress[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14(4): 618–622.
- [59] 旭军, 吴定安, 李建设, 等. 红壤性水稻土铅的临界含量研究[M]//夏增禄. 土壤环境容量研究. 北京: 气象出版社, 1986:84–93.
- XU J, WU D A, LI J S, et al. Studies on Pb critical level in paddy soil derived from red earth[M]//Xia Z L, ed. Studies on Soil Loading Capacity for Contaminants, Beijing: Meteorological press, 1986:84–93.
- [60] Martin J A R, Ramos-Miras J J, Boluda R, et al. Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region(Spain)[J]. Geoderma, 2013, 200–201: 180–188.
- [61] 刘维涛, 周启星, 孙约兵, 等. 大白菜对铅积累与转运的品种差异研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(1): 63–67.
- LIU W T, ZHOU Q X, SUN Y B, et al. Variety difference of lead accumulation and translocation in Chinese cabbage (*Brassica pekinensis* L.)[J]. China Environmental Science, 2009, 29(1): 63–67.
- [62] 张微, 吕金印, 柳玲. 不同基因型番茄幼苗对镉胁迫的生理响应及镉吸收差异[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6):1065–1071.
- ZHANG Wei, LÜ Jin-yin, LIU Ling. Different of cadmium absorption and physiological responses of different of tomatoes to cadmium stress [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(6): 1065–1071.
- [63] 曾翔, 张玉烛, 王凯荣, 等. 不同品种水稻糙米含镉量差异[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(1): 67–69, 83.
- ZENG X, ZHANG Y Z, WANG K R, et al. Genotype difference of brown rice in Cd content[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2006, 22(1): 67–69, 83.
- [64] 宋阿琳, 娄运生, 梁永超. 不同水稻品种对铜镉的吸收与耐性研究

- [J]. 中国农学通报, 2006, 22(9): 408–411.
- SONG A L, LOU Y S, LIANG Y C. Research on copper and cadmium uptake and tolerance in different rice varieties[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2006, 22(9): 408–411.
- [65] 陈志德, 仲维功, 杨杰, 等. 不同水稻品种在 Cd、As 和 Hg 胁迫下的吸收积累特性[J]. 中国农学通报, 2008, 24(2): 389–393.
- CHEN Z D, ZHONG W G, YANG J, et al. Response characteristics of different rice cultivars under Cd, As and Hg Stress[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2008, 24(2): 389–393.
- [66] 李正文, 张艳玲, 潘根兴, 等. 不同水稻品种籽粒 Cd、Cu 和 Se 的含量差异及其人类膳食摄取风险[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 112–115.
- LI Z W, ZHANG Y L, PAN G X, et al. Grain contents of Cd, Cu and Se by 57 rice cultivars and the risk significance[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(3): 112–115.
- [67] 周歆, 周航, 胡森, 等. 不同杂交水稻品种糙米中重金属 Cd、Zn、As 含量的差异研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(11): 145–150.
- ZHOU X, ZHOU H, HU M, et al. The difference of Cd, Zn and As Accumulation in different hybrid rice cultivars[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(11): 145–150.
- [68] 刘俊, 梁吉哲, 韩晓日, 等. 东北地区不同水稻品种对 Cd 的累积特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 220–227.
- LIU H J, LIANG J Z, HAN X R, et al. Accumulation and distribution of cadmium in different rice cultivars of northeastern China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2): 220–227.
- [69] 李坤权, 刘建国, 陆小龙, 等. 水稻不同品种对镉吸收及分配的差异[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 529–532.
- LI K Q, LIU J G, LU X L, et al. Uptake and distribution of cadmium in different rice cultivars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(5): 529–532.
- [70] 仲维功, 杨杰, 陈志德, 等. 水稻品种及其器官对土壤重金属元素 Pb、Cd、Hg、As 积累的差异[J]. 江苏农业学报, 2006, 22(4): 331–338.
- ZHONG W G, YANG J, CHEN Z D, et al. Differences in accumulation and distribution of Pb, Cd, Hg and As in rice cultivars and their organs (*Oryza sativa* L.) [J]. *Jiangsu of Agricultural Science*, 2006, 22(4): 331–338.
- [71] Li B, Wang X, Qi X L, et al. Identification of rice cultivars with low brown rice mixed cadmium and lead contents and their interactions with the micronutrients iron, zinc, nickel and manganese [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(10): 1790–1798.
- [72] Liu J G, Ma X M, Wang M X, et al. Genotypic differences among rice cultivars in lead accumulation and translocation and the relation with grain Pb levels [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 90(1): 35–40.
- [73] Liu W T, Zhou Q X, An J, et al. Variations in cadmium accumulation among Chinese cabbage cultivars and screening for Cd-safe cultivars [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1–3): 737–743.
- [74] Dwivedi S, Tripathi R D, Srivastava S. Growth performance and biochemical responses of three rice (*Oryza sativa* L.) cultivars grown in fly-ash amended soil[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(1): 140–151.
- [75] Guo X F, Wei Z B, Wu Q T, et al. Cadmium and zinc accumulation in maize grain as affected by cultivars and chemical fixation amendments [J]. *Pedosphere*, 2011, 21(5): 650–656.
- [76] Liu J G, Li K Q, Xu J K, et al. Lead toxicity, uptake, and translocation in different rice cultivars[J]. *Plant Science*, 2003, 165(4): 793–802.
- [77] Liu J G, Li K Q, Xu J K, et al. Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes[J]. *Field Crops Research*, 2003, 83(3): 271–281.
- [78] Shi J, Li L Q, Pan G X. Rice cultivars grown in a low-Cd paddy soil [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(2): 168–172.
- [79] Liu J G, Qian M, Cai G L, et al. Uptake and translocation of Cd in different rice cultivars and the relation with Cd accumulation in rice grain [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1–2): 443–447.
- [80] Toshihiro Y, Fumiuki G, Kazuhiro S, et al. Cross relationships of Cu, Fe, Zn, Mn, and Cd accumulations in common *japonica* and *indica* rice cultivars in Japan[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2010, 68(2): 180–187.
- [81] Yu Hui, Wang Junli, Fang Wei, et al. Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(2–3): 302–309.