

史婉阳,王学东,卞建林,等.土壤中金属元素生态安全阈值预测模型的构建 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):253-264.

Shi W Y, Wang X D, Bian J L, et al. Construction of ecological safety threshold prediction model for metal elements in soils [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):253-264.

土壤中金属元素生态安全阈值预测模型的构建

史婉阳¹,王学东^{1*},卞建林¹,李梦佳¹,马义兵² (1.首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048; 2.澳门科技大学澳门环境研究院,澳门 999078)

摘要: 通过文献收集了 31 种中国土壤中 8 个元素对 5 个物种和 3 个微生物过程的 616 个毒理学数据,尝试构建土壤中数据有限元素毒性预测的新模型—定量离子特征活性关系(s-QICAR)模型.首先基于土壤性质归一化方法获得酸性、中性、碱性 3 种土壤情景下 8 个元素对 5 个物种和 3 个微生物的毒性值(logEC₁₀;1.42~3.35),在此基础上分析了元素 23 个结构特征参数与对应生物毒性值的关系,并利用元素共价半径(CR)建立了 24 个 s-QICAR 模型($R^2=0.70\sim 0.98$; $P=0.001\sim 0.023$).进一步利用 s-QICAR 预测了 V、As、Se 和 Sn 对 8 个物种的 logEC₁₀(1.44~3.20),结合物种敏感性分布曲线计算了 3 种情景下这 4 种元素保护 95% 生物的 HC₅ 值.经过校正,4 种元素在酸性、中性、碱性土壤情景下的预测无效应浓度分别为 V:13,16,17mg/kg;As:10,13,15mg/kg;Se:4.9,7.2,8.4mg/kg;Sn:42,44,45mg/kg,进而绘制了这 4 种元素的生态风险阈值地图.本研究建立了一种适用于中国土壤元素生态风险的新方法,为土壤环境风险评估和管理提供科学依据.

关键词: 金属元素; 定量离子特征活性关系模型; 土壤生物; 生态风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0253-12

Construction of ecological safety threshold prediction model for metal elements in soils. SHI Wan-yang¹, WANG Xue-dong^{1*}, BIAN Jian-lin¹, LI Meng-jia¹, MA Yi-bing² (1.College of Resources Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2.Macao Environmental Research Institute, Macao University of Science and Technology, Macao 999078, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 253~264

Abstract: This study collected 616 toxicological data of 8 elements on 5 species and 3 microbial processes in 31 Chinese soils through literature collection, attempting to construct a new model for predicting the toxicity of limited elements in soil data—the Quantitative ion characteristic activity relationship (s-QICAR) model. Firstly, based on the normalization method of soil properties, the toxicity values (logEC₁₀; 1.42~3.35) of 8 elements to 5 species and 3 microbial processes were obtained under three soil scenarios of acidic, neutral, and alkaline. On this basis, the relationship between the 23 structural characteristic parameters of elements and their corresponding biological toxicity values was analyzed, and 24s-QICAR models ($R^2=0.70\sim 0.98$; $P=0.001\sim 0.023$) were established using the covalent radius (CR) of elements. Furthermore, s-QICAR was used to predict the logEC₁₀ (1.44~3.20) of V, As, Se, and Sn for 8species. Combined with the species sensitivity distribution curve, the HC₅ values of these four elements protecting 95% of organisms under three scenarios were calculated. After correction, the predicted no-effect concentrations of the four elements in acidic, neutral, and alkaline soil scenarios were V:13,16,17mg/kg; As:10,13,15mg/kg;Se:4.9,7.2,8.4mg/kg;Sn:42,44,45mg/kg, and the ecological risk threshold map for these 4elements was drawn. This study establishes a new method applicable to the ecological risk of soil elements in China, providing scientific basis for soil environmental risk assessment and management.

Key words: metal elements; quantitative ion character-activity relationships model; soil organisms; ecological risk

世界工农业发展产生的副产物加剧了土壤中污染物的累积,增加了土壤污染的风险^[1-4].土壤是人类赖以生存和发展的物质基础,当一定数量的外源污染元素进入土壤后,会影响植物、动物和微生物的生长和繁衍,危及正常的土壤生态过程和生态服务功能,还可能对农产品安全和人体健康产生风险,这使得人们非常关注土壤中无机元素的污染风险和相关的土壤环境质量基准^[5-7].然而随着新型工业、高

新科技行业的发展,一些不常见的元素产生的污染也逐渐显现,如钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)和锡(Sn)等^[8-11],这使得污染物阈值基准的制定速度难以跟上污染物在环境中出现速度,导致相关的风险评估和控制缺乏依据.

收稿日期: 2024-06-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42477433)

* 责任作者, 教授, xdwang@cnu.edu.cn

土壤元素生态安全阈值(SEST)是通过研究土壤中元素对人体和陆地生物等的危害影响,分析污染物剂量效应之间的相应关系,由此获得的污染物浓度水平阈值,通常基于人体健康风险和基于生态风险等保护对象开展^[12-13].SEST 的制定通常方法是针对动物、植物、微生物开展生态毒性测试,以获得不同土壤性质和不同物种的毒性数据,然后通过物种敏感性分布曲线(SSD)等方法获得保护土壤 95%生物的基准值(HC₅)^[14-15],最后结合土壤背景值(SBV)得到元素 SEST.欧盟花费了 10 多年时间针对土壤中常见的元素,开展了 10 余种土壤对典型生物的毒性测试,结合 SSD 获得了 6 种金属元素的生态风险阈值^[16].我国学者也针对 Cu、Ni、Zn、Cr、Sb 等元素开展了系列工作^[17-20],但目前毒性数据的数量尚不足以满足多元素生态安全阈值建立的要求.综上所述,通过常规的毒理学试验来获取元素生态安全阈值需要进行多次、多周期的数据检测,难以满足环境保护的紧迫需求.因此,探索快速建立土壤元素生态安全基准的新方法和建立相关预测模型显得尤为必要.

定量离子特征活性关系模型(QICAR)旨在建立元素化学性质与宏观生态行为之间的联系,以便利用已有的毒性数据预测其他元素的潜在风险^[21-22].该模型在水环境领域得到了广泛的应用与拓展,Chen 等^[23]和 Wu 等^[24]发现金属离子结构特征常数和其毒性具有良好的相关性,并将 QICAR 模型和物种敏感度分布法相结合,预测了一系列淡水及海水中生物的金属水质基准浓度,为确定其他金属的水质基准提供了重要的参考价值.目前公开发表的文献中已发现超过 20 种金属理化性质参数与水生生物毒性具有相关性.

近期,研究者尝试将 QICAR 应用到土壤环境,Luo 等^[25-26]通过水培模拟试验研究了金属离子结构特征与其毒性的相关性,发现归一化硬配体量表(HLScale)、软度共识量表(σ Con)等和不同植物毒性指标存在着显著相关性.这些结果为建立土壤的 QICAR(s-QICAR)做了非常有益的探索,但元素在土壤中除了极小部分以溶解态存在于土壤溶液中外,绝大部分与土壤各种固相组分结合,因此,通过模拟土壤溶液得出的 QICAR 无法直接应用到田间实际,尝试利用土壤建立 QICAR 成为模型研究的焦点.近 10 几年来,部分国家和组织通过对多种土壤进行生态毒

理学测试,逐渐掌握了土壤中常见元素如 Cu、Zn、Co、Ni 等多种生物的毒性阈值^[27-30],这为以土壤为背景开展 QICAR 研究提供了良好的数据基础.

基于此,本研究拟通过查询公开发表的文献和毒理学数据库,收集中国土壤中元素对生物的毒理学数据,通过建立不同生物的 s-QICAR 预测模型,结合 SSD 推导中国 3 种不同土壤情景中 V、As、Se 和 Sn 元素的 HC₅ 值,在此基础上绘制中国不同省份土壤中这 4 种元素的生态风险地图,研究结果可为土壤生态环境基准制定,土壤污染修复效果评估提供理论依据和数据支撑.

1 材料与方法

1.1 元素毒性数据的搜集

本研究中生物毒性数据主要来源于公开发表的论文和 REACH 数据库(<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances>),数据筛选主要依据以下原则:(1)毒性数据获得采用国际标准化组织(ISO)或经济合作与发展组织(OECD)等制定的国际通用标准方法;(2)在取样和测试过程中采用了有效的质量控制措施;(3)对于同一物种选取相同的测试终点,毒性结果以 EC₁₀ (10%有效浓度)表示;(4)所搜集的毒性值均为添加值,不包括原始土壤的背景值,同时具有必要的土壤理化性质参数;(5)每个物种在特定土壤上的数据至少包括 5 种元素(满足 OECD 对 QICAR 建模要求);(6)对同一物种同一元素的毒性数据至少包括 5 种不同理化性质土壤.

根据这些原则,从 5 个物种和 3 个微生物过程中收集到 616 个毒性数据,其中植物包括大麦,番茄,白菜;动物包括赤子爱胜蚓和白符跳虫;微生物过程包括潜在硝化速率、底物诱导呼吸、玉米渣矿化(PNR, SIR, MR),涉及到的元素有 8 种,具体见表 1.毒性数据主要来自于中国土壤,在没有中国土壤数据的情况下,使用其他国家的土壤数据代替,土壤性质的变化范围为:pH 5.6~8.9(0.01mol/L CaCl₂),阳离子交换量(CEC)7.5~22.3(cmol/kg),有机碳含量(OC) 0.6%~3.2%,粘土含量(clay)14.4%~32.5% (<0.001mm),土壤采样点的位置和具体性质如图 1 所示.为保证 s-QICAR 建模所需的一致土壤情景,对 31 个省份采样点的土壤进行了基于主要性质 pH 值、CEC、OC 和 clay 的聚类分

析,获得酸性(pH=6.32, CEC=11.15, OC= 1.97%, clay= 24.19%)和碱性(pH=8.34, CEC=10.85, OC=1.46%, 28.99%)、中性(pH=7.37, CEC=18.45, OC=1.87%, clay= clay=16.49%)3种性质相差较大土壤情景.

表 1 土壤中元素对物种的毒性数据及其归一化模型

Table 1 The species, elements, and their normalization models collected in this study

物种	评价终点	土壤数量	元素	归一化模型	R^2	参考文献
大麦	根伸长	11	Cu	$\log EC_{10} = -0.15 + 0.34pH$	0.61	[31]
		13	Ni	$\log EC_{10} = -0.34 + 0.37pH$	0.63	[32]
		13	Co	$\log EC_{10} = -0.13 + 0.30pH$	0.75	[33]
		13	Zn	$\log EC_{10} = 1.61 + 0.11pH$	0.59	[30]
		9	Mo	$\log EC_{10} = 1.77 + 0.13pH$	0.60	REACH 数据库
		10	Pb	$\log EC_{10} = 1.49 + 0.20pH$	0.84	[29]
		12	Sb	$\log EC_{10} = 1.57 + 1.04 \log CEC$	0.82	[28]
番茄	发芽量	12	Cu	$\log EC_{10} = 0.81 + 0.19pH$	0.94	[31]
		15	Ni	$\log EC_{10} = -1.67 + 0.49pH$	0.75	[32]
		7	Co	$\log EC_{10} = -0.35 + 0.33pH$	0.82	[33]
		16	Zn	$\log EC_{10} = 1.22 + 0.18pH$	0.72	[30]
		8	Mo	$\log EC_{10} = 0.50 + 1.61 \log clay$	0.61	REACH 数据库
		10	Pb	$\log EC_{10} = 1.49 + 0.14pH$	0.84	REACH 数据库
白菜	发芽量	16	Cu	$\log EC_{10} = 1.31 + 1.18 \log OC$	0.51	[34]
		9	Ni	$\log EC_{10} = -0.12 + 0.27pH$	0.95	[32]
		6	Co	$\log EC_{10} = 0.35 + 0.20pH$	0.92	[33]
		16	Zn	$\log EC_{10} = 1.32 + 0.12pH$	0.57	[30]
		10	Mo	$\log EC_{10} = 1.04 + 0.99 \log clay$	0.83	REACH 数据库
		6	Pb	$\log EC_{10} = 0.87 + 0.31pH$	0.89	[29]
赤子爱胜蚓	繁殖量	16	Sb	$\log EC_{10} = 2.45 + 0.62 \log OC$	0.50	[35]
		17	Cu	$\log EC_{10} = 1.16 + 0.90 \log CEC$	0.82	REACH 数据库
		17	Ni	$\log EC_{10} = 1.27 + 0.74 \log CEC$	0.70	REACH 数据库
		9	Co	$\log EC_{10} = 0.66 + 0.20pH$	0.63	REACH 数据库
		12	Zn	$\log EC_{10} = 1.80 + 0.66 \log CEC$	0.40	[36]
		10	Pb	$\log EC_{10} = 2.28 + 0.09pH$	0.74	[29]
白符跳虫	繁殖量	20	Sb	$\log EC_{10} = 3.73 - 0.17pH$	0.59	[9]
		17	Cd	$\log EC_{10} = 2.12 + 0.11pH$	0.72	[37]
		17	Cu	$\log EC_{10} = 1.26 + 1.00 \log CEC$	0.55	REACH 数据库
		17	Ni	$\log EC_{10} = 1.35 + 0.91 \log CEC$	0.56	REACH 数据库
		11	Co	$\log EC_{10} = 1.55 + 0.63 \log CEC$	0.61	REACH 数据库
		15	Zn	$\log EC_{10} = 0.94 + 1.42 \log CEC$	0.70	[30]
PNR	潜在硝化反应速率	6	Pb	$\log EC_{10} = 1.27 + 0.95 \log clay$	0.94	[29]
		18	Cd	$\log EC_{10} = 1.58 + 0.13pH$	0.73	[37]
		17	Cu	$\log EC_{10} = 0.97 + 1.12 \log CEC$	0.64	[16]
		14	Ni	$\log EC_{10} = 0.97 + 0.95 \log CEC$	0.57	REACH 数据库
		9	Co	$\log EC_{10} = 0.12 + 0.30pH$	0.60	REACH 数据库
		13	Zn	$\log EC_{10} = 2.25 + 0.48 \log OC$	0.56	REACH 数据库
SIR	葡萄糖诱导呼吸速率	10	Mo	$\log EC_{10} = 1.07 + 1.01 \log clay$	0.68	REACH 数据库
		15	Pb	$\log EC_{10} = 1.37 + 1.21 \log clay$	0.68	[29]
		18	Cu	$\log EC_{10} = 1.85 + 1.04 \log OC$	0.50	[16]
		12	Ni	$\log EC_{10} = 0.41 + 1.39 \log CEC$	0.72	REACH 数据库
		10	Co	$\log EC_{10} = 0.98 + 0.97 \log CEC$	0.58	REACH 数据库
		14	Zn	$\log EC_{10} = 1.61 + 0.65 \log CEC$	0.79	REACH 数据库
MR	玉米渣矿化速率	10	Mo	$\log EC_{10} = 0.23 + 1.67 \log clay$	0.84	REACH 数据库
		10	Pb	$\log EC_{10} = 0.53 + 1.77 \log clay$	0.84	[29]
		16	Cu	$\log EC_{10} = 4.00 - 0.30pH$	0.55	[16]
		10	Ni	$\log EC_{10} = 1.33 + 0.79 \log CEC$	0.71	REACH 数据库
		10	Co	$\log EC_{10} = 1.48 + 0.53 \log CEC$	0.55	REACH 数据库
		15	Zn	$\log EC_{10} = 1.12 + 1.09 \log CEC$	0.53	REACH 数据库
		10	Mo	$\log EC_{10} = 1.37 + 1.42 \log clay$	0.86	REACH 数据库

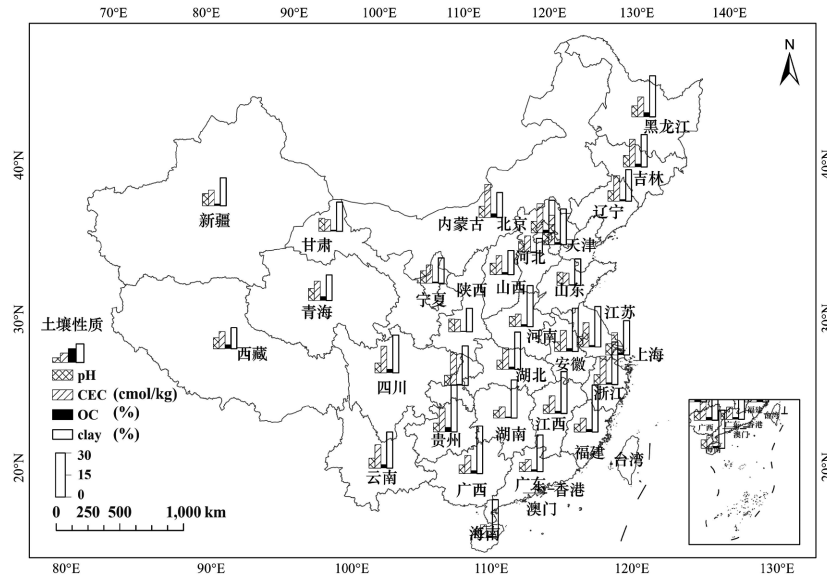


图 1 毒性数据涉及的土壤点位及土壤性质

Fig.1 Soil sampling points and soil properties for toxicity data

审图号:GS(2022)1873

1.2 元素结构特征

查阅文献资料和元素热力学数据库获得 8 种元素的 23 种结构特征参数,其中包括表征几何构型的原子序数(AN)、相对原子质量(AW)、原子半径(AR)、共价半径(CR)和离子半径(r);表征热稳定性的熔点(MP)、沸点(BP)、300K 时的密度 D;表征亲水性及

亲电性的电离势差(ΔIP)、标准氧化还原电位($\Delta E0$)、电负性(X_m)、第一水解常数($\log K_{OH}$)、共价键指数($X_m^2 r$)、原子电离势($AN/\Delta IP$)、软指数(Σp)、电势(IP)、电子密度(AR/AW)、离子价态(Z)、3 个极化力参数(Z^2/r 、 Z/r^2 、 Z/r)以及两个类极化力参数(Z/AR^2 、 Z/AR).具体参数值如表 2 所示.

表 2 元素的 23 种结构特征常数

Table 2 23 structural characteristic constants of elements

结构特征参数	元素							
	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Mo	Cd	Sb
AN	29.0	28.0	27.0	30.0	82.0	42.0	48.0	51.0
AW	63.6	58.7	58.9	65.4	207	95.9	112.4	121.76
AR (nm)	1.57	1.62	1.67	1.53	1.81	2.01	1.71	1.53
CR (nm)	1.17	1.15	1.18	1.25	1.47	1.30	1.48	1.40
r (nm)	0.73	0.69	0.75	0.74	1.19	0.59	0.97	0.76
MP (°C)	1085	1455	1495	419.7	328	2617	321	630.9
D (g/cm ³)	8.96	8.91	8.90	7.13	11.4	10.28	8.65	6.68
BP (°C)	2562	2913	2927	907	1749	4612	767	1587
ΔIP (eV)	12.56	10.52	9.2	8.57	7.61	14.34	7.91	8.80
$\Delta E0$ (V)	0.16	0.23	0.28	0.76	0.13	0.08	0.40	0.66
X_m	1.90	1.91	1.88	1.65	1.80	2.16	1.69	2.05
$ \log K_{OH} $	8.00	9.86	9.65	8.96	7.70	3.89	10.08	2.72
$X_m^2 r$	2.64	2.52	2.65	2.02	6.46	2.75	2.77	3.19
$AN/\Delta IP$	2.31	2.66	2.93	3.50	10.8	2.93	6.07	5.80
Σp	0.10	0.13	0.13	0.12	0.13	0.12	0.08	0.12
IP(eV)	20.3	18.2	17.08	18.0	15.0	68.83	16.9	25.30
AR/AW	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
Z	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	6.00	2.00	3.00
Z^2/r	5.48	5.80	5.37	5.41	3.36	61.02	4.12	11.84
Z/r^2	3.75	4.20	3.6	3.65	1.41	17.24	2.13	5.19
Z/r	2.74	2.90	2.68	2.70	1.68	10.17	2.06	3.95
Z/AR^2	0.81	0.76	0.72	0.85	0.62	1.49	0.68	1.28
Z/AR	1.28	1.24	1.20	1.31	1.11	2.99	1.17	1.96

1.3 模型建立

1.3.1 土壤性质归一化模型 首先针对同一元素对同一物种在不同土壤上的 EC_{10} 值进行土壤归一化处理,即用 EC_{10} 值的对数值与土壤性质进行多元逐步线性回归,然后选择 R^2 最大, P 值最小的模型作为该毒性阈值的土壤归一化模型。

1.3.2 s-QICAR 模型 根据土壤性质归一化模型得到不同物种毒性值($\log EC_{10}$),随后将其与金属离子结构特征参数进行皮尔逊相关性分析.对于显著性水平低于 0.05 的结构特征,进一步构建与 $\log EC_{10}$ 的线性回归模型.最终,根据决定系数(R^2)、 P 值、均方根误差(RMSE)以及 F 统计量来确定最优化的 s-QICAR 模型。

1.3.3 SSD 模型 根据 s-QICAR 模型推导出实测数据有限元素的 $\log EC_{10}$ 值,进而利用 SSD 模型拟合得到这些元素的 5%危害浓度值(HC_5). SSD 模型拟合采用中国国家生态环境基准委员会于 2021 年研制开发的 EEC-SSD 软件,拟合曲线采用 log-logistics 函数,进而基于 log-logistics 函数来计算 HC_5 值.曲线的拟合公式如下:

$$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{P_1 - X}{P_2}\right)} \quad (1)$$

式中: Y 为累积概率; X 为元素对物种的毒性值; P_1 为截距; P_2 为斜率。

1.3.4 生态安全阈值 PNEC(预测无效应浓度)和 SEST 的计算

PNEC 和 SEST 计算方法见公式(2)和(3):

$$PNEC = HC_5 / AF \quad (2)$$

式中: HC_5 为 SSD 曲线计算出的元素毒性阈值; AF 为安全系数,可选取 1~5,本研究选取 5。

$$SEST = PNEC + SBV \quad (3)$$

式中: SBV 为土壤元素背景值。

1.4 模型验证

s-QICAR 模型的预测潜力通过内部和外部验证进行评估^[38].为减少模型过拟合的情况,采用留一验证(LOOCV)来做内部验证检验^[39].使用 LOOCV 中的相关系数(Q^2)来评估模型的预测能力^[40], Q^2 计算见公式(4).外部验证将 s-QICAR 模型得出的预测的毒性值与文献中收集的相关毒性阈值数据进行比较,通过它们之间的差异来评估所选模型的预测潜力。

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m (y_{ei} - y_{vi})^2}{\sum_{i=1}^m (y_{ei} - \bar{y}_e)^2} \quad (4)$$

式中: y_{ei} 为毒性值的实测值; y_{vi} 为毒性值的预测值; \bar{y}_e 为实测值的平均值。

2 结果与讨论

2.1 土壤性质归一化模型的建立

从文献和毒理学数据库中收集了 8 种元素对 5 种生物和 3 种微生物过程的毒性值数据.每种生物都包括 5 种以上元素的毒性数据,而每种元素对生物的毒性值又涵盖了 5 种以上的土壤类型.对不同土壤性质下每个元素对物种的 $\log EC_{10}$ 进行逐步线性回归,得到了 50 个线性回归模型(表 1).其中,22 个模型的物种毒性阈值和 pH 值有关,主要涉及 Cu、Ni、Co 和 Zn;15 个和 8 个模型分别与 CEC 和 clay 有关,主要涉及 Co、Zn、Pb 和 Mo;5 个模型与 OC 有关,主要涉及 Cu 和 Sb.这些结果表明,土壤中元素的毒性受到不同土壤性质的影响,其中 pH 值对元素毒性的影响最大,其次是 CEC 和 clay. pH 值通过改变金属离子的化学形态或者与金属竞争生物配体结合位点,进而影响金属离子的生物有效性和毒性.以往针对中国土壤的研究显示元素的毒性与土壤 pH 值显著相关^[41-44],pH 值从 4.5 到 8.5,Cr 和 Ni 对大麦的毒性分别变化了 4.73 倍和 7.28 倍^[45],pH 值从 4.5 升高至 8.0,Cu 毒性对大麦变化了 9 倍^[46].因此,pH 值被认为是影响中国土壤金属元素生物有效性的的重要因素。

为保证 s-QICAR 建模所需的一致土壤情景,对 31 个省份采样点的土壤进行了基于主要性质 pH 值、CEC、OC 和 clay 的聚类分析,获得酸性(pH=6.32, CEC=11.15, OC=1.97%, clay=28.99%)、中性(pH=7.37, CEC=18.45, OC=1.87%, clay=24.19%)和碱性(pH=8.34, CEC=10.85, OC=1.46%, clay=16.49%)3 种性质相差较大土壤情景,其中酸性情景的土壤省份有 13 个,中性和碱性均为 9 个.将 3 种土壤性质数据带入表 1 中的归一化模型,得出各土壤情景下 8 种元素分别对 5 种生物和 3 个微生物过程的 $\log EC_{10}$ 值(1.42~3.35,图 2).所有土壤、元素和生物组合中,毒性最强的为酸性土壤上 Ni 对番茄,最弱的为碱性土壤上 Pb 对白菜,二者(EC_{10})相差了 85 倍;同一元素对不

同物种的毒性差异很大,例如在碱性土壤情景下 Pb 对白菜的毒性是其对 MR 毒性的 63 倍;此外,不同元素对同一物种也有较大差异,例如在酸性土壤 Ni 对番茄的毒性是 Pb 对番茄毒性的 22 倍;土壤性质也对元素毒性有显著影响,例如在酸性土壤情景下,Ni 对番茄的毒性是碱性土壤情景下的 8 倍。

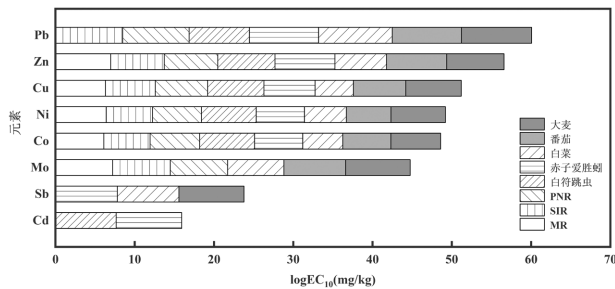


图2 5种生物和3个微生物过程在3种土壤情景下归一化后的logEC₁₀值
Fig.2 Normalized logEC₁₀ values of 5 species and 3 microbial processes under 3 soil scenarios

2.2 基于元素结构特征与 logEC₁₀ 的 s-QICAR 模型构建

针对各物种,将不同元素对其毒性值与元素结构特征进行皮尔逊相关分析,结果如图 3 所示.与 5 种生物和 3 种微生物过程毒性值相关的元素结构特征在 3~6 个之间,主要包括 AN,AW,CR,r, X_m²r 和 AN/ΔIP(R²=0.74~0.97).其中用来描述元素几何构型的 CR,AN 和 AW 与 3 种土壤情景下动物、植物和微生物的 logEC₁₀ 相关性均排在前 3 位,能解释 30%

以上元素 logEC₁₀ 值高低的差异性;其次是元素亲电性和亲水性对其毒性大小有显著影响,平均占 28.3%和 22.3%;元素热稳定性对其毒性大小的影响最弱,占 14.9%。

利用与元素毒性有显著相关性的结构特征 AN, AW, CR, r, X_m²r,和 AN/ΔIP 分别与动物、植物和微生物 logEC₁₀ 进一步进行多元逐步线性回归分析,结果发现 CR 作为 s-QICAR 预测模型的自变量预测性能最好,所有的单变量线性回归模型 R² 在 0.68~0.96 之间,P 值范围是 0.001~0.023(表 3 和图 4).由此,将 CR 作为自变量建立的线性回归模型作为最终的 s-QICAR 模型.8 个物种的 s-QICAR 预测模型均为正相关,即 CR 值越大,元素的毒性越弱.CR 表示共价半径,通常是指由共价单键结合的两个相同原子核之间距离的一半,而核距离是影响键能的主要因素^[47],一般而言,共价半径越长,元素稳定性越高.随着共价半径的增加,元素的化学活性降低,化学反应更难发生,logEC₁₀ 也就越大,元素毒性相应越低.以往在对土壤元素毒性阈值与背景值研究中也发现类似现象,Li 等^[48]利用人工土壤对动物毒性的研究发现,元素的 CR 与 4 种无脊椎动物的 EC₅₀/LC₅₀ 显著相关;在针对金属元素对水生生物和陆地生物毒性的研究中也发现,CR 与陆地生物毒性有关^[49-50]; Peng 等^[51]选择了中国 20 种不同类型土壤和 12 种元素作为研究对象,分析了元素结构特征与土壤背景值之间的关系,结果发现 CR 与土壤元素背景值显著相关。

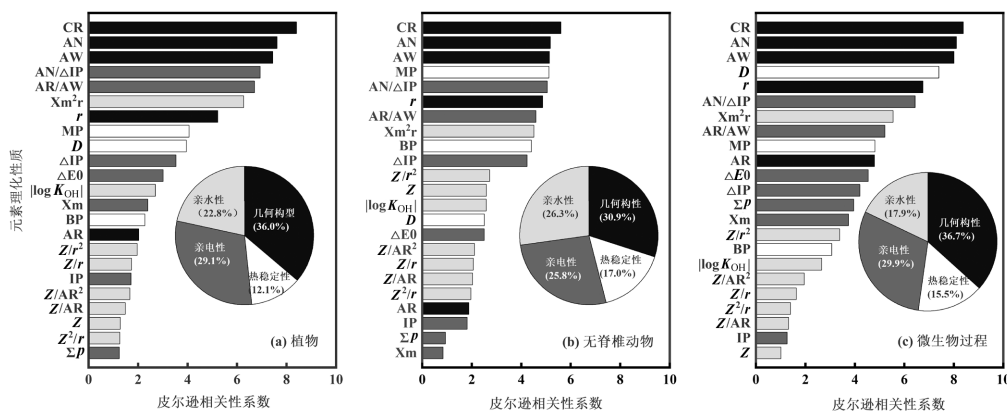


图3 3种土壤情景中毒性值与元素结构特征之间的皮尔逊相关系数(绝对值)之和
Fig.3 The sum of Pearson correlation coefficients (absolute values) between toxicity values and elemental structural characteristics in 3 soil scenarios

条形图的颜色与饼状图中指标的分组相对应

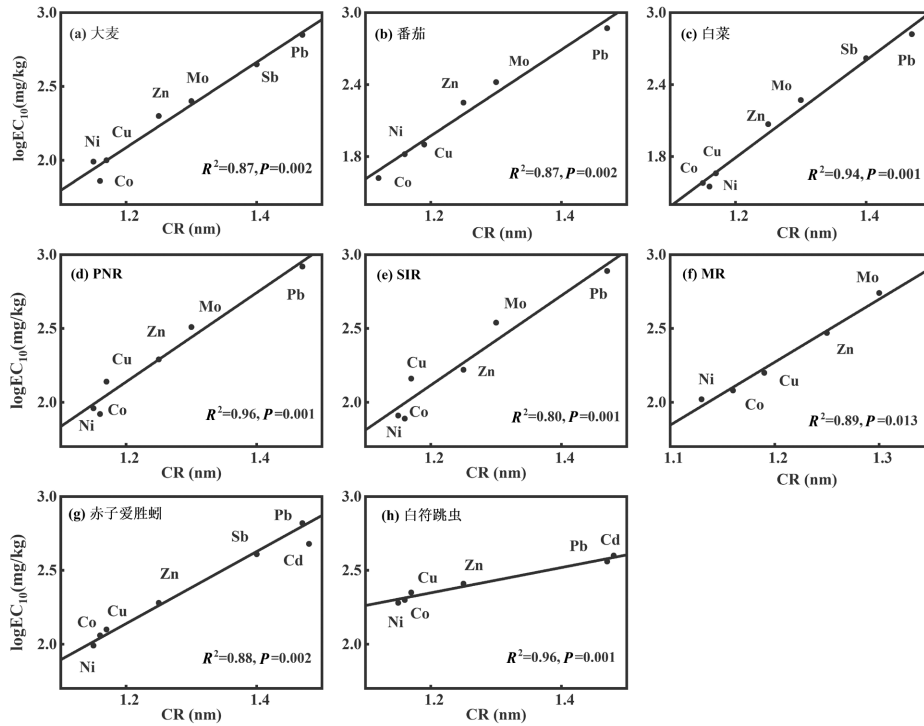


图 4 酸性土壤情景下 5 个物种和 3 个微生物过程的 s-QICAR 模型

Fig.4 s-QICAR model for 5species and 3microbial processes under acidic soil scenarios

表 3 不同生物物种在 3 种典型土壤情景下的 s-QICAR 模型

Table 3 s-QICAR models of different biological species under 3typical soil scenarios

物种	土壤情景	s-QICAR	R ²	R ² _{adj}	RMSE	F	P 值
大麦	酸性	logEC ₁₀ =-1.34+2.86CR	0.87	0.84	0.15	34.80	0.002
	中性	logEC ₁₀ =0.08+1.88CR	0.68	0.61	0.19	10.44	0.023
	碱性	logEC ₁₀ =-0.23+2.27CR	0.94	0.93	0.08	75.20	0.001
番茄	酸性	logEC ₁₀ =-2.54+3.75CR	0.88	0.83	0.12	26.17	0.002
	中性	logEC ₁₀ =-1.32+2.97CR	0.86	0.82	0.16	24.85	0.008
	碱性	logEC ₁₀ =-0.25+2.22CR	0.83	0.78	0.14	19.10	0.012
白菜	酸性	logEC ₁₀ =-3.13+4.12CR	0.94	0.93	0.13	94.31	0.001
	中性	logEC ₁₀ =-3.38+4.38CR	0.95	0.94	0.09	93.85	0.001
	碱性	logEC ₁₀ =-3.58+4.57CR	0.90	0.88	0.21	42.88	0.001
赤子爱胜蚓	酸性	logEC ₁₀ =-0.79+2.44CR	0.88	0.85	0.14	35.92	0.002
	中性	logEC ₁₀ =-0.18+2.06CR	0.86	0.83	0.15	30.72	0.003
	碱性	logEC ₁₀ =-0.68+2.39CR	0.87	0.84	0.15	32.94	0.002
白符跳虫	酸性	logEC ₁₀ =1.32+0.86CR	0.96	0.95	0.02	142.89	0.001
	中性	logEC ₁₀ =1.80+0.55CR	0.77	0.71	0.05	13.68	0.021
	碱性	logEC ₁₀ =1.49+0.65CR	0.85	0.81	0.05	22.70	0.009
PNR	酸性	logEC ₁₀ =-1.49+3.02CR	0.96	0.95	0.08	111.27	0.001
	中性	logEC ₁₀ =-0.11+1.98CR	0.86	0.82	0.11	24.43	0.008
	碱性	logEC ₁₀ =0.05+1.74CR	0.85	0.81	0.11	22.14	0.009
SIR	酸性	logEC ₁₀ =-1.87+3.33CR	0.90	0.88	0.10	76.49	0.001
	中性	logEC ₁₀ =-0.86+2.54CR	0.96	0.95	0.02	148.61	0.001
	碱性	logEC ₁₀ =-0.73+2.29CR	0.96	0.95	0.05	131.55	0.001
MR	酸性	logEC ₁₀ =-2.85+4.26CR	0.89	0.82	0.10	21.40	0.013
	中性	logEC ₁₀ =-3.22+4.59CR	0.96	0.95	0.05	125.98	0.001
	碱性	logEC ₁₀ =-2.27+3.68CR	0.91	0.88	0.09	29.04	0.013

2.3 模型的验证

采用内部和外部验证相结合的方法对构建的

s-QICAR 方程进行验证.内部的留一验证法显示,模型中涉及的 8 个元素的平均 Q^2 超过 0.5,表明其具有良好的预测性能且没有过拟合.外部验证通过文献[52-56]获得 Cu、Ni、Co、Zn、Pb 对不同物种实测 $\log EC_{10}$ 值,与 s-QICAR 模型预测的 $\log EC_{10}$ 值进行对比.结果显示,预测值和测量值在 0.5 倍的范围内变化,其中 90% 的数据在 0.2 倍误差范围内(图 5),表明所建立的 s-QICAR 模型具有准确的预测能力.

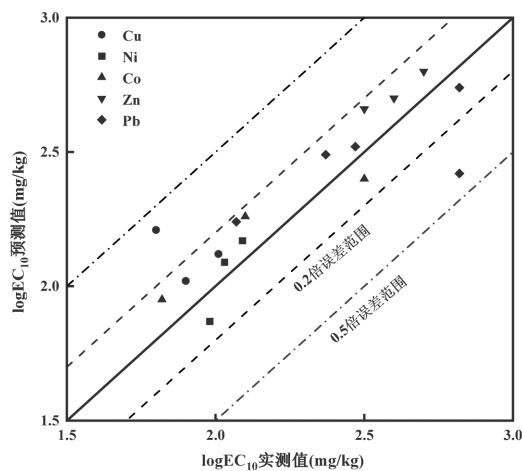


图 5 不同元素对生物毒性实测值与预测值的关系
Fig.5 Relationship between measured and predicted biological toxicity values of different elements

2.4 s-QICAR 模型在毒性数据缺乏元素生态风险阈值预测的应用

鉴于在中国土壤中,元素 V、As、Se 和 Sn 的毒性实测数据相对稀缺,同时这些元素具有较高的生态风险,但尚未确立相应的生态安全阈值,因此本研究利用建立的 s-QICAR 模型对其毒性值进行预测,以推导其生态安全阈值.将这 4 种元素的共价半径 (CR=1.22、1.20、1.16、1.44) 带入已建立的 s-QICAR 得到其对 8 种动物和微生物过程的 $\log EC_{10}$ 值(图 6),4 种元素对 5 个物种和 3 个微生物过程 $\log EC_{10}$ 的预测值在 1.44~3.20 之间.进一步利用 SSD 模型对 4 种元素的毒性阈值进行拟合,拟合的 SSD 曲线和 HC_5 值如图 7 所示.结果发现,对于 V、As、Se 3 种元素,3 种植物对其均比较敏感,处于曲线下方;微生物过程对其敏感度一般,处于曲线中部;无脊椎动物对其不敏感,处于曲线下方.而对于 Sn,无脊椎动物对其较为敏感,处于曲线下方,微生物过程对其不敏感,

处于曲线上方.4 种元素在酸性、中性、碱性土壤的 HC_5 分别为 V: 66,78,86mg/kg; As:51,67,73mg/kg; Se:24,36,42mg/kg; Sn:210,220,225mg/kg.

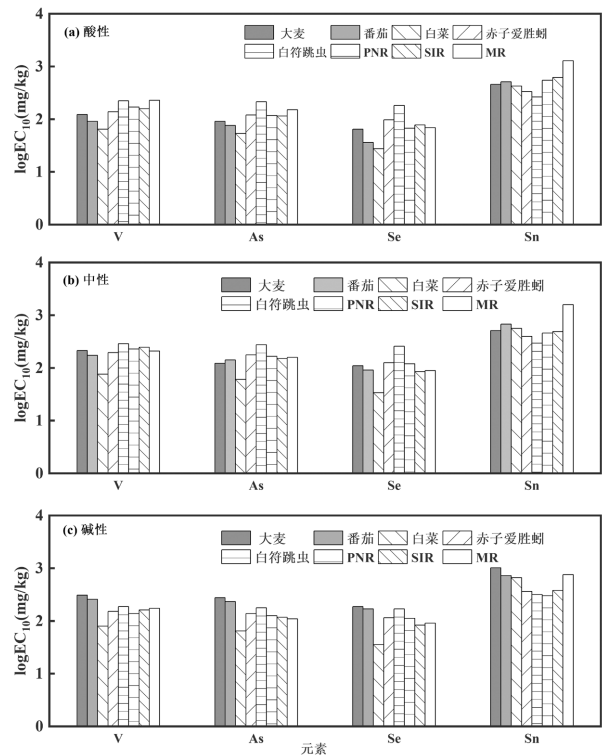


图 6 4 种元素对 5 个物种和 3 个微生物过程在 3 种土壤情景中的 $\log EC_{10}$ 预测值

Fig.6 Predicted $\log EC_{10}$ values of 4 elements for 5 species and 3 microbial processes under 3 soil scenarios

利用公式(2)的评估因子法对 HC_5 进行校正,得出 4 种元素在 3 种土壤情景下的 PNEC,分别为 V:13,16,17mg/kg;As:10,13,15mg/kg;Se:4.9,7.2,8.4mg/kg;Sn:42,44,45mg/kg.在欧美发达国家,针对不同用地类型(包括居住、商业、工业、休闲娱乐等用地)的土壤元素生态风险阈值研究已广泛开展.由于各国和地区在制定标准时依据不同,所考虑的保护对象、暴露途径、应用模型及参数、土壤类型等均有所差异,因此,这些标准值之间存在显著差异^[57].将本研究结果与欧美国家标准进行比较,欧洲 V,As 和 Se 生态风险阈值为 7.2, 0.7 和 0.1mg/kg,与本研究结果相比偏低,这可能是由于物种选择差异或土壤性质不同所致^[58];加拿大 As,Se 和 Sn 元素的土壤质量指导值分别为 12,2.9 和 50mg/kg,与本研究结果相近;澳大利亚土壤调查限值中 As,Sn 土壤调查限值分别为 20,50mg/kg,与本研究结果相似,这可能是因为

澳大利亚土壤调查限值考虑了植物,动物,微生物,且

使用 SSD 法进行推导^[59].

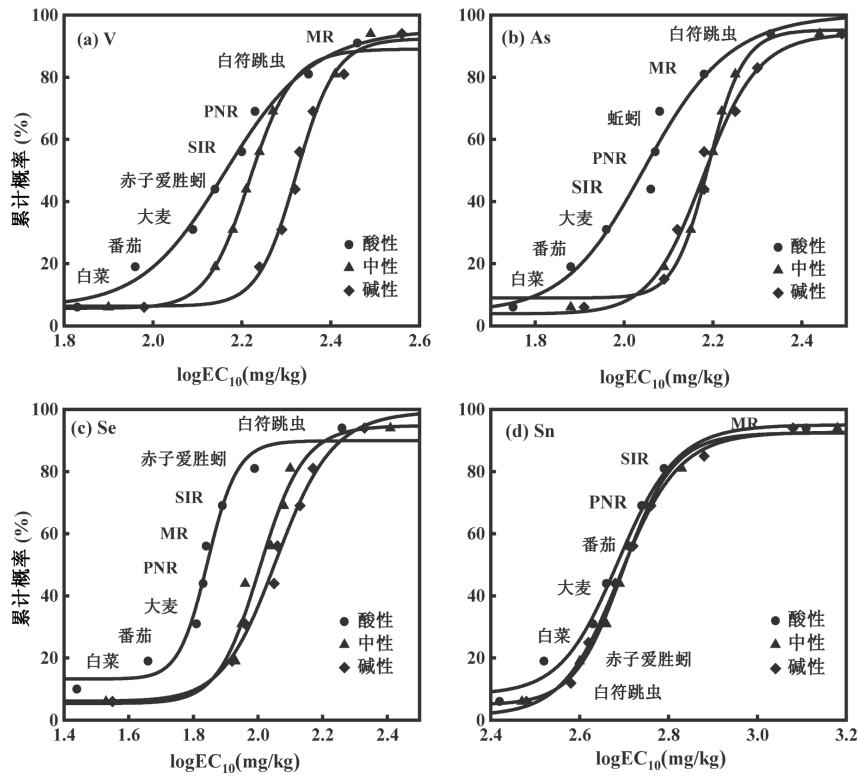


图 7 4 种元素在 3 种土壤情景中的 SSD 曲线
Fig.7 SSD curves of 4 elements under 3 soil scenarios

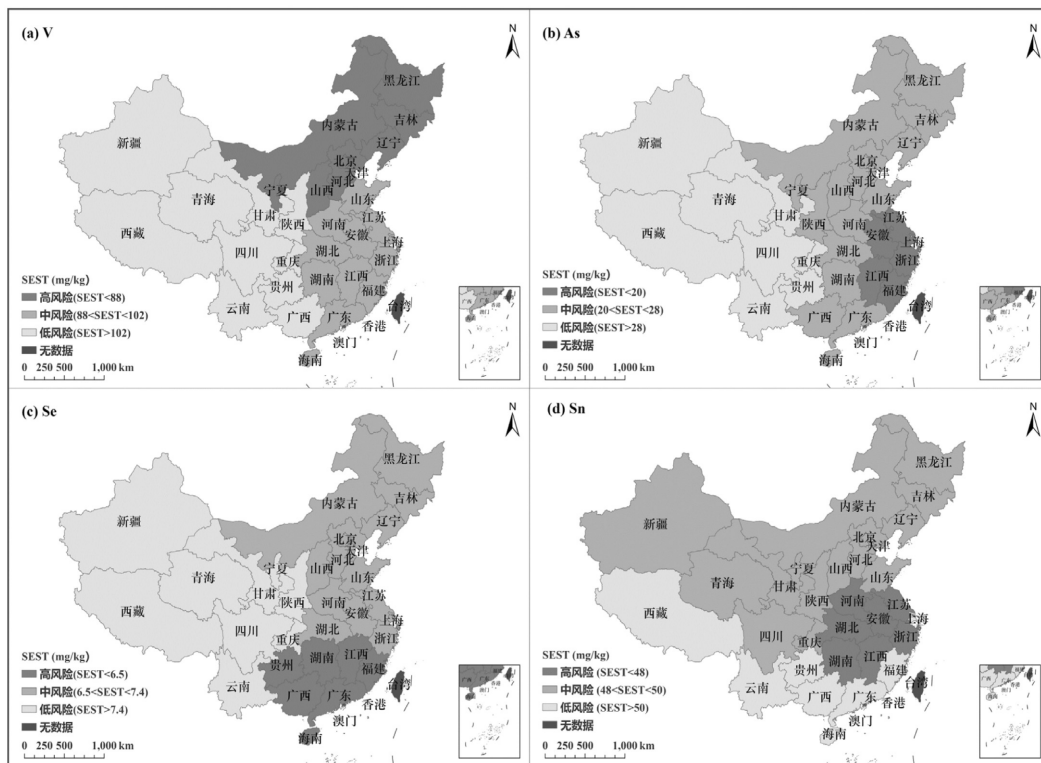


图 8 中国土壤 4 种元素生态风险分布
Fig.8 Ecological risk distribution map of 4elements in Chinese soil

审图号:GS(2022)1873

为明确我国土壤 V、As、Se 和 Sn 元素的风险分布,进一步运用 SSD 模型推导出来的 PNEC 和土壤背景值^[60]计算出中国各省份这 4 种元素的 SEST 值(公式(3)),所得结果见图 8.其中,不同省份 Se 的生态安全阈值范围(5.0~8.6mg/kg)小于其他 3 种元素(V: 79~114mg/kg; As:16~35mg/kg; Sn: 45~53mg/kg),这可能是由于中国土壤中 Se 的含量和背景值普遍偏低所致.图 8 显示,西南地区的 4 种元素生态风险都处于低风险水平.西北地区除 Se 风险处于中风险水平外,其余 3 种元素的生态风险也较低.东部及南部沿海地区 As、Se 和 Sn 的生态风险较高,其中 As-SEST 值最低(生态风险最高)的省份为福建,为 16mg/kg,As-SEST 值最高(生态风险最低)的省份为西藏,为 35mg/kg;Se-SEST 值最低的省份为广东,5.2mg/kg,最高的为新疆,8.6mg/kg;Sn-SEST 值最低的省份为安徽,45mg/kg,最高的为云南,53mg/kg.东北及华北地区 V 元素生态风险较高,V-SEST 值最高的为云南,114mg/kg,最低的是黑龙江,79mg/kg.这表明东部地区应重视 As、Sn 的生态风险,南部地区应重视 Se 的生态风险,东北及华北地区应重视 V 元素生态风险.进一步将 V、As、Se 和 Sn 4 种元素在各省份的背景值与生态安全阈值进行了皮尔逊相关分析,结果表明 V、As、Se 和 Sn 背景值与生态安全阈值间的决定系数 R^2 分别为 0.97,0.91,0.67,0.82; p 值分别为 0.001,0.001,0.01,0.002;均呈显著相关关系.这表明元素生态安全阈值与其背景值即元素在土壤中的含量存在相关关系,即土壤中元素含量越高其生态安全阈值也越高.

3 结论

3.1 中国多种土壤的理化性质与植物、无脊椎动物和微生物过程的 609 个毒性值数据的回归分析表明,土壤 pH 值与元素毒性最为相关,其次是 CEC 和 clay.通过回归模型预测了我国酸性、中性、碱性土壤情景下 8 种元素对 5 个物种和 3 个微生物过程的 $\log EC_{10}$ 值,其范围在 1.42~3.35 之间.

3.2 元素毒性与其结构特征的关系表明,元素 CR、AW、和 AN 等与生物的 $\log EC_{10}$ 有关,其中元素的 CR 与所有生物体的 $\log EC_{10}$ 显著相关($r^2=0.70\sim 0.98$),基于此建立了 24 个用于预测土壤中实测数据有限元素毒性的 s-QICAR 模型($R^2=0.68\sim 0.96,p=0.001\sim$

0.023),并利用此模型预测了 V、As、Se 和 Sn 元素在酸性、中性、碱性 3 种土壤情景下对 5 个物种和 3 个微生物过程的 $\log EC_{10}$ 值(1.44~3.20).

3.3 利用 SSD 曲线推导了 V、As、Se 和 Sn 元素在酸性、中性、碱性 3 种土壤情景下的预测无效应浓度(V:13,16,17mg/kg;As:10,13,15mg/kg;Se:4.9,7.2,8.4mg/kg;Sn:42,44,45mg/kg),并绘制了这四种元素在中国的生态风险地图,东部地区应重视 As、Sn 的生态风险,南部地区应重视 Se 的生态风险,东北及华北地区应重视 V 元素生态风险.

参考文献:

- [1] Chen L, Zhou M X, Wang J Z, et al. A global meta-analysis of heavy metal (loid)s pollution in soils near copper mines: Evaluation of pollution level and probabilistic health risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,835:155441.
- [2] Gautam K, Sharma P, Dwivedi S, et al. A review on control and abatement of soil pollution by heavy metals: Emphasis on artificial intelligence in recovery of contaminated soil [J]. *Environmental Research*, 2023,225:115592.
- [3] 卢媛,郑君焱,韩顺莉,等.土壤污染研究领域进展的中文文献调研[J]. *生态毒理学报*, 2023,18(6):269-282.
Lu Y, Zheng J Y, Han S L, et al. Research progress of soil pollution in Chinese literatures [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023,18(6): 269-282.
- [4] Komínková D, Vacula J, Záhorová V, et al. Aggregated transfer factors of fresh Cs and Sr pollution to various vegetables from six common European soils-mesocosm experiment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023,345:118900.
- [5] Chu X, Jin Y Y, Chu Z J. Quantitative evaluation of heavy metal pollution hazards in leachate during fermentation before municipal solid waste incineration [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,335: 130200.
- [6] Pang X H, Chen C, Sun J, et al. Effects of complex pollution by microplastics and heavy metals on soil physicochemical properties and microbial communities under alternate wetting and drying conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,458:131989.
- [7] Wang L T, Liu R Z, Liu, J, et al. A novel regional-scale human health risk assessment model for soil heavy metal(loid) pollution based on empirical Bayesian kriging [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023,258:114953.
- [8] 刘长坤.土壤钒污染的修复与治理技术分析 [J]. *中国资源综合利用*, 2020,38(11):97-99.
Liu C K. Analysis of Remediation and Treatment Technology of Vanadium Pollution [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020,38(11):97-99.
- [9] Xu Z N, Yang Z F, Zhu T, et al. Toxicity of soil antimony to earthworm *Eisenia fetida* (Savingy) before and after the aging process [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021,207:111278.
- [10] Xue S G, Korna R, Fan, J R et al. Spatial distribution, environmental

- risks, and sources of potentially toxic elements in soils from a typical abandoned antimony smelting site [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023,127:780–790.
- [11] Gunadasa S G, Tighe M K, Wilson S C. Arsenic and cadmium leaching in co-contaminated agronomic soil and the influence of high rainfall and amendments [J]. *Environmental Pollution*, 2023,316:120591.
- [12] Zhou Q X, Teng Y, Liu Y. A study on soil–environmental quality criteria and standards of arsenic [J]. *Applied Geochemistry*, 2017,77: 158–166.
- [13] 张竞元,王学东,梁力川,等.我国典型土壤中Co对生物的毒害及其阈值推导 [J]. *地学前缘*, 2024,31(2):137–146.
Zhang J Y, Wang X D, Liang L C, et al. Derivation of ecotoxicity thresholds for Co in soils in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2024, 31(2):137–146.
- [14] Huang P, Liu S S, Wang Z J, et al. Deriving the predicted no effect concentrations of 35pesticides by the QSAR–SSD method [J]. *Chemosphere*, 2022,298:134303.
- [15] Hong Y J, Feng C L, Jin X W, et al. A QSAR–ICE–SSD model prediction of the PNECs for alkylphenol substances and application in ecological risk assessment for rivers of a megacity [J]. *Environment International*, 2022,167:107367.
- [16] Oorts K, Ghesquiere U, Swinnen K, et al. Soil properties affecting the toxicity of CuCl_2 and NiCl_2 for soil microbial processes in freshly spiked soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006,25: 836–844.
- [17] Hale B, Gopalpillai Y, Pellegrino A, et al. Validation of site–specific soil Ni toxicity thresholds with independent ecotoxicity and biogeochemistry data for elevated soil Ni [J]. *Environmental Pollution*, 2017,231:165–172.
- [18] Kader M, Lamb T D, Wang L, Megharaj M, Naidu, R. Zinc–arsenic interactions in soil: Solubility, toxicity and uptake [J]. *Chemosphere*, 2017,187:357–367.
- [19] 郭焯,王学东,李菊梅,等.不同 pH 值下锑(V)对大麦根伸长的毒性及其生物配体模型的构建 [J]. *生态毒理学报*, 2020,15(6):123–131.
Guo X, Wang X D, Li J M, et al. Effect of different pH values on the toxicity of antimony (V) to barley root elongation and the construction of Biotic Ligand Model [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020,15 (6):123–131.
- [20] 徐国豪,刘英豪,常明慧,等.土壤外源铬的作物毒性响应及富集差异研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2023,42(2):284–290.
Xu G H, Liu Y H, Chang M H, et al. Toxicity response and difference in accumulation of exogenous soil chromium in crops [J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2023,42(2):284–290.
- [21] Mu Y S, Wu F C, Chen C, et al. Predicting criteria continuous concentrations of 34metals or metalloids by use of quantitative ion character–activity relationship–species sensitivity distributions (QICAR–SSD) model [J]. *Environmental Pollution*, 2014,188:50–55.
- [22] 孟晓琪,李金瓶,马虹,等.基于金属理化性质与土壤生态毒性基准值关系的 QICAR 模型研究 [J]. *农业资源与环境学报*, 2020, 37(6):1001–1008.
Meng X Q, Li J P, Ma, H. Correlation analysis between intrinsic properties of metals with soil ecological receptor toxicity criteria (SERTC) using the QICAR model [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020,37(6):1001–1008.
- [23] Chen C, Mu Y S, Wu F C, et al. Derivation of marine water quality criteria for metals based on a novel QICAR–SSD model. *Environmental Science and Pollution Research* [J]. 2015,6:4297–4304.
- [24] Wu F C, Mu Y S, Chang H, et al. Predicting water quality criteria for protecting aquatic life from physicochemical properties of metals or metalloids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47:446–453.
- [25] Luo X R, Wang X D, Tang Y J, et al. Using quantitative ion character–activity relationship (QICAR) method in evaluation of metal toxicity toward wheat [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021,221:112443.
- [26] Luo X R, Wang X D, Xia C Y, et al. Quantitative ion character–activity relationship methods for assessing the ecotoxicity of soil metal(loid)s to lettuce [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023,30:24521–24532.
- [27] Lin X L, Sun Z J, Zhao L, et al. The toxicity thresholds of metal(loid)s to soil–dwelling springtail *Folsomia candida*—A review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019,180:632–645.
- [28] Lin X L, He F, Sun Z J, et al. Influences of soil properties and long–time aging on phytotoxicity of antimony to barley root elongation [J]. *Environmental Pollution*, 2020,262:114330.
- [29] Qin L Y, Wang L F, Sun X Y, et al. Ecological toxicity (ECx) of Pb and its prediction models in Chinese soils with different physiochemical properties [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,853:158796.
- [30] Zhao S W, Qin L Y, Wang L F, et al. Ecological risk thresholds for Zn in Chinese soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,833: 155182.
- [31] 王小庆,韦东普,黄占斌,等.物种敏感性分布法在土壤中铜生态阈值建立中的应用研究 [J]. *环境科学学报*, 2013,33(6):1787–1794.
Wang X Q, Wei D P, Huang Z B, et al. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for copper in soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 33(6):1787–1794
- [32] 王小庆,韦东普,黄占斌,等.物种敏感性分布在土壤中镍生态阈值建立中的应用研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2012,31(1):92–98.
Wang X Q, Wei D P, Huang Z B, et al. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for nickel in soils [J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2012,31(1):92–98.
- [33] 李金瓶,王学东,马虹,等.土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型 [J]. *农业环境科学学报*, 2020,39(12):2771–2778.
Li J P, Wang X D, Ma H, et al. The effect of toxicity of soil supplemented with cobalt on barley root elongation and cobalt toxicity prediction models [J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2020, 39(12):2771–2778.
- [34] Zhao F J, Rooney C P, Zhang H, et al. Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin–films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants [J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2006,25:733–742.
- [35] He F, Zhao L, Sun Z J, et al. Study on Antimony Toxicity Threshold of Cabbage [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020,33:2898–2905.
- [36] 王巍然,林祥龙,赵一龙,等.我国 20 种典型土壤中锌对白符跳虫的毒性阈值及其预测模型 [J]. *农业环境科学学报*, 2021,40(4):766–773.

- Wang W R, Lin X L, Zhao L. Toxicity threshold and prediction model for zinc in soil-dwelling springtails in Chinese soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021,40(4):766-773.
- [37] Liu H L, Li M, Zhou J, et al. Effects of soil properties and aging process on the acute toxicity of cadmium to earthworm *Eisenia fetida* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018,25:3708-3717.
- [38] Puzyn T, Rasulev B, Gajewicz A, et al. Using nano-QSAR to predict the cytotoxicity of metal oxide nanoparticles [J]. *Nature Nanotech*, 2011,6:175-178.
- [39] Tropsha A, Gramatica P, Gombar V K. The importance of being earnest: Validation is the absolute essential for successful application and interpretation of QSPR models [J]. *Molecular Informatics*, 2003, 22:69-77.
- [40] Kiralj R, Ferreira M. Basic validation procedures for regression models in QSAR and QSPR studies: theory and application [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009,20:770-787.
- [41] An Q T, Zhou T, Wen C, et al. The effects of microplastics on heavy metals bioavailability in soils: a meta-analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,460:132369.
- [42] Liu C, He X X, Xu Q X, et al. A general way to realize the bi-directional promotion effects on the photocatalytic removal of heavy metals and organic pollutants in real water by a novel S-scheme heterojunction: Experimental investigations, QSAR and DFT calculations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,445:130551.
- [43] Li B, Zhang H T, Ma Y B, et al. Relationships between soil properties and toxicity of copper and nickel to bok choy and tomato in Chinese soils [J]. *Environmental toxicology and chemistry*, 2013,32:2372-2378.
- [44] Li B, Zhang H T, Ma Y B, et al. Influences of soil properties and leaching on nickel toxicity to barley root elongation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011,74:459-466.
- [45] Li B, Zhang X, Wang X D, et al. Refining a biotic ligand model for nickel toxicity to barley root elongation in solution culture [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009,72:1760-1766.
- [46] 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: 89-95.
- [47] Lankau T, Yu C H. The relationship between the bond length and the difference in proton affinities for the observation of heteronuclear low barrier hydrogen bonds [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007,433:275-278.
- [48] Li J P, Wang X D, Yang J X, et al. Predicting the thresholds of metals with limited toxicity data with invertebrates in standard soils using quantitative ion character-activity relationships (QICAR) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,423:126982.
- [49] Meng X Q, Wang X D, Zhao X L, et al. Predicting metal toxicity to aquatic life: A first step towards integrating a QICAR approach with the BLM framework [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019,246: 118973.
- [50] Meng X Q, Wang X D, Ma Y B, et al. Development of a coupled model of quantitative ion character-activity relationships-biotic ligand model (QICARs-BLM) for predicting toxicity for data poor metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,373:620-629.
- [51] Peng N, Peng J, Xue Y, et al. Prediction of background values of different soil elements in China based on the QICAR model [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023,29:103015.
- [52] Pedersen M B, Gestel C A M V, Elmegaard N. Effects of copper on reproduction of two collembolan species exposed through soil, food, and water [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010,19: 2579-2588.
- [53] 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 H T, Li B, Liu J F, 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.
- [54] 苏梦贤. 基于水稻种植体系铅的生物配体模型研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2023.
- Su M X. Study of Biotic Ligand Model based on lead in rice planting System [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2023.
- [55] 陈世宝,林蕾,魏威,等. 基于不同测试终点的土壤锌毒性阈值及预测模型 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(5):922-930.
- Chen S B, Lin L, Wei W, et al. Comparative study of Zn-toxicity thresholds in 16 Chinese soils as determined by different bioassay endpoints and its predicted models [J]. *China Environmental Science*, 2013,33(5):922-930.
- [56] Römbke J, Jänsch S, Junker T, et al. Improvement of the applicability of ecotoxicological tests with earthworms, springtails, and plants for the assessment of metals in natural soils [J]. *Environmental toxicology and chemistry*, 2006,25:776-87.
- [57] 丁昌峰,周志高,王玉荣,等. 基于生态安全的我国土壤镉环境基准研究 [J]. *地学前缘*, 2024,31(2):130-136.
- Ding C F, Zhou Z G, Wang Y R, et al. Environmental criteria for cadmium in soils based on ecological safety considerations in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2024,31(2):130-136.
- [58] Reimann C, Fabian K, Brike M, et al. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil [J]. *Applied Geochemistry*, 2018,88302-318.
- [59] 高凡,王学东,罗小绒,等. 不同性质土壤中铅的植物毒性及预测模型 [J]. *农业资源与环境学报*, 2022,39(4):683-689.
- Gao F, Wang X D, Luo X R, et al. Phytotoxicity and prediction models of molybdenum in soils with different properties [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022,39(4):683-689.
- [60] 成杭新,李括,李敏,等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值 [J]. *地学前缘*, 2014,21(3):265-306.
- Cheng H X, Li K, Li M, et al. Geochemical backeround and baseline value of chemical elements in urhan soil in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014,21(3):265-306.

作者简介: 史婉阳(2000-),女,河北唐山人,硕士研究生,环境工程专业,主要从事土壤金属元素毒理学研究.2217980696@qq.com.