

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.160904

周卫红, 张静静, 邹萌萌, 杜小龙, 张颖, 杨悦, 李建龙. 土壤重金属有效态含量检测与监测现状、问题及展望[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(4): 605-615

Zhou W H, Zhang J J, Zou M M, Du X L, Zhang Y, Yang Y, Li J L. The detection and monitoring of available heavy metal content in soil: A review[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2017, 25(4): 605-615

土壤重金属有效态含量检测与监测现状、问题及展望*

周卫红^{1,2}, 张静静¹, 邹萌萌¹, 杜小龙¹, 张颖¹, 杨悦¹, 李建龙^{1**}

(1. 南京大学生命科学院 南京 210093; 2. 江苏科技大学苏州理工学院 张家港 215600)

摘要: 随着经济和社会的发展, 土壤重金属污染对粮食安全及人类的身体健康构成了巨大的威胁, 而目前广泛采用的全量检测法并不能准确地反映土壤重金属的生物毒性。为了更好地了解土壤重金属的污染情况及其生物毒性, 需快速有效检测土壤重金属的赋存形态及有效态含量。本文介绍了土壤有效态重金属的定义及其在土壤-有机体系统中的转移; 并结合国内外相关研究领域的文献资料, 按检测对象将土壤重金属有效态的检测方法分为直接检测方法(化学检测方法和物理检测方法)和间接检测方法(生物指示法), 系统阐述了化学检测方法中的浸提法, 物理检测方法中的梯度扩散薄膜技术和光谱分析法, 及生物指示法中的指示植物检测法、微生物检测法和动物检测法的研究进展、适用范围及优缺点, 概括了目前检测方法存在的主要问题是不能同时满足大面积监测和精确检测两个方面。并指出快速、大面积、原位测定污染物种类和含量, 采取相应措施保障粮食安全及人类身体健康是目前迫切需要解决的问题。本文将土壤-植物-人作为一个整体, 了解重金属有效态在该系统中的迁移富集机理, 认为在此基础上选择合适的数据处理方法及建模参数, 结合遥感、地理信息系统和全球定位系统对土壤重金属污染进行原位立体监测, 是未来土壤重金属有效态含量检测与监测研究的主要发展方向。

关键词: 土壤污染; 重金属形态; 生物有效性; 含量检测; 遥感监测

中图分类号: X8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3990(2017)04-0605-11

The detection and monitoring of available heavy metal content in soil: A review*

ZHOU Weihong^{1,2}, ZHANG Jingjing¹, ZOU Mengmeng¹, DU Xiaolong¹,
ZHANG Ying¹, YANG Yue¹, LI Jianlong^{1**}

(1. School of Life Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Suzhou Institute of Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: With the rapid development of economy and society, the problem of heavy metal contamination in soil is becoming serious increasingly, which threatens the food security and human health. However, the detection method of total concentration of heavy metal in soil can not accurately reflect the actual toxicological bioavailability of heavy metal in soil. To further analyze the existing forms of heavy metal in soil and their biotoxicity, it is necessary to assess both the existing forms and the contents of heavy metal.

* 江苏省农业三新工程项目(SXGC[2014]287)、苏州市科技计划项目(SNG201447)、江苏省自然科学基金项目(BK20140413)和 APN 全球变化基金项目(ARCP2015-03CMY-Li)资助

** 通讯作者: 李建龙, 主要研究方向为农业遥感与 3S 技术应用与重金属监测研究。E-mail: jlli2008@nju.edu.cn

周卫红, 主要从事环境监测与 3S 技术应用研究。E-mail: zhouweihong07@lzu.edu.cn

收稿日期: 2016-10-12 接受日期: 2016-12-06

* Supported by the Jiangsu Province Agricultural Three-Renovations Project (SXGC[2014]287), the Suzhou Science and Technology Project of China (SNG201447), Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (BK20140413) and the APN Global Change Fund Project (ARCP2015-03CMY-Li)

** Corresponding author, E-mail: jlli2008@nju.edu.cn

Received Oct. 12, 2016; accepted Dec. 6, 2016

This article described the definition of availability of heavy metal and its transfer mechanism in soil-organism system. According to related data and documents, divided the detection methods of availability of heavy metal in soil into two kinds of methods: direct methods (chemical detection methods and physical detection methods) and indirect methods (biological indicator methods). The research progress, application scope and characteristics of chemical extraction methods, diffusive gradients in thin-films (DGT), spectrum analysis methods, plant indicator method, microbial indicator method and soil animal indicator method were systematically set forth, and the major problems of existing detection methods were summarized. At last, the paper pointed out that it was urgent to ensure food security and human health by preventing soil pollution and remediation of contaminated soil based on rapid, in-situ and non-invasive detection and monitoring of forms, contents and pollution degrees of heavy metals in soil in large-area. However, it depends on developing of more accurate detection methods by understanding the mechanism of the translocation and accumulation of heavy metal in system of soil-crop-human. In addition, the in-situ stereo detection and monitoring methods combined with remote sensing (RS), geographic information system (GIS) and global positioning system (GPS) are the hot spots of the detection and monitoring of heavy metal speciation in soil in future, and with the development of hyperspectral remote sensing technology and data processing technology, this kind of detection and monitoring methods of heavy metals can meet the requirements of large area and accurate detection and monitoring of available heavy metals contents in soil.

Keywords: Soil contamination; Form of heavy metal; Bioavailability; Content detection; Remote sensing monitoring

随着人口的增加, 城镇化、工业化速度的加快, 工业“三废”的排放、城市生活污水、农药和化肥的不合理施用等, 使得大量重金属污染物通过各种途径进入土壤。重金属不能被生物降解, 且具有隐蔽性强、毒性大等特点, 进入土壤, 特别是进入农田后不仅影响作物的产量和品质, 更会对人体健康造成极大危害^[1], 因此一直被世界各国环境科学工作者视为研究重点。

过去对重金属有效性的研究主要集中在其全量的有效性^[2-3]。然而, 由于土壤环境成分复杂且不均一, 化学反应机理复杂, 重金属在土壤中存在多种形态, 而不同形态重金属其生物有效性不同, 所以重金属的生物毒性不仅与其总量有关, 更大程度上由形态分布所决定^[4]。因此, 对重金属有效态含量进行检测与监测, 是确切了解重金属污染程度、预测重金属对生态系统造成的影响以及对人类健康危害的有效途径^[5], 也是重金属污染修复、治理的理论基础。然而, 土壤重金属有效性的精确定义在土壤学、生物学、毒理学等学科领域间还存在较大争议, 目前并没有可靠的用于风险评估的标准测量方法^[6]。

在此基本上, 本文介绍了土壤有效态重金属在不同学科领域的定义及其在土壤-有机体系统中的转移, 并结合国内外相关研究领域的文献资料, 按检测对象将检测方法分为直接检测方法和间接检测方法, 并系统阐述了不同检测方法的研究进展、优缺点及今后研究的主要发展趋势, 为开展土壤重金属有效态含量检测与监测研究提供借鉴, 尤其为大面积耕地安全方面的研究提供参考。

1 重金属有效态的定义

特定化学形态的重金属强烈影响其化学行为,

重金属可以因形态中某一个或几个方面不同而表现出不同的毒性和环境行为, 重金属在环境中的移动性、被有机体吸收、产生的毒害作用, 无论在环境中还是在生物体内, 都是表征和了解重金属形态的依据^[7]。然而关于重金属的有效态(availability)至今没有一个统一的定义, 在不同的学科领域, 对重金属有效态的定义略有不同: 环境学者认为土壤重金属的有效态为其环境生物有效态(environmental bioavailability)及环境有效态(environmental availability), 即土壤重金属能被生物吸收利用或产生毒害效应的重金属形态; 生物毒理学者则侧重于土壤中重金属的毒性生物有效态(toxicological bioavailability), 即土壤重金属直接进入生物体消化系统并可以被生物体消化道溶解吸收的部分^[8]。其中, 环境生物有效态及环境有效态主要是依据重金属的赋存形态来区分的。国际标准化组织(International Standards Organization, ISO)将重金属的生物有效性描述成一个动态的过程(图 1), 包括 3 个步骤: (1)土壤中的重金属有效态(环境有效态性); (2)被有机体吸收的重金属(环境生物有效性); (3)在有机体内的富集并对有机体产生毒害影响的重金属(毒性生物有效性)。这 3 类重金属有效态在特定的条件下可以相互转化。

综上, 重金属有效态目前虽没有一个统一的概念, 但是无论哪一种概念, 其实质都在于研究重金属与生物体的一种潜在相互关系, 它将生物体与其周围环境联系起来^[11]。

2 土壤重金属有效态含量检测的理论、方法及成果回顾

关于土壤重金属有效态含量检测的报道很多, 研究内容涉及物理、化学和生物等各个领域。按照

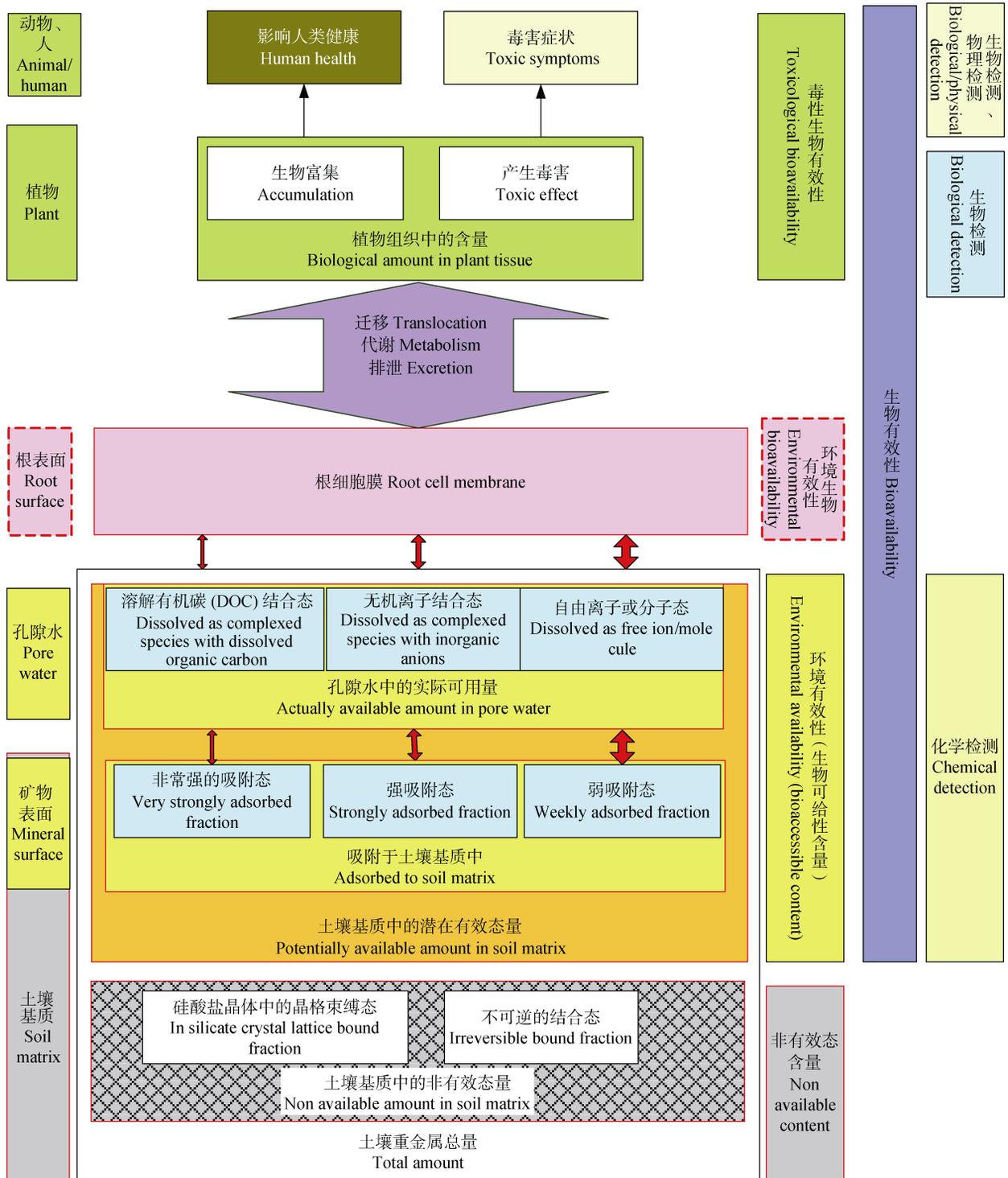


图 1 重金属在土壤-有机体系中的转移及检测(改自 Kim 等^[6]、Semple 等^[9]和 Harmsen^[10])

Fig. 1 Transfer and detection of heavy metal in soil-organism system (modified after Kim et al.^[6], Semple et al.^[9] and Harmsen^[10])

检测对象可分为直接检测法和间接检测法。

2.1 直接检测法

直接检测法,即直接对受重金属污染的土壤进行检测。直接检测主要有两类方法:一是化学浸提分析方法,二是物理分析方法。

2.1.1 化学浸提分析方法

化学浸提法,即化学提取法,是指采用一种适

当组成与组成比例的试剂溶液(一种或几种试剂混合),或者几种不同的试剂溶液(浸提能力依次加强,以一定顺序依次浸提),按照一定的土液比与浸提工艺方法浸提,最后测定浸提液中重金属的含量。从提取试剂的使用方式上可分为一次浸提法和连续浸提法^[12]。

一次浸提法:也叫单级提取法,是指采用单一

的提取试剂进行提取。一次提取法所提取的重金属形态是指植物可利用的重金属所有形态,因此,此种方法所提取的重金属含量与植物的相关性较好^[13],可用来评价重金属的短期或中期存在的危害。一次浸提常用的提取剂主要有金属螯合剂(如 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA、DTPA 等)、中性盐(如 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 等)、酸试剂(如 $0.43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HOAc、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 等)^[14]。由于浸提剂对重金属浸提机理不同,及重金属赋存形态的差异,不同浸提剂对重金属的浸提效果也不同,而且同一浸提剂对土壤中不同重金属的浸提效果也有差异。因此在选用浸提剂时,要根据具体情况而定。

连续浸提法,也叫逐步提取法、分级萃取法,指采用几种不同的试剂组合成一种提取程序,每种试剂被认为对重金属的一种存在形态有效,不同提取剂对同一样品先后进行提取的一种方法^[15]。目前,使用较多的连续浸提法有: Tessier 法(5 步提取法)^[16]、BCR 提取法(3 步提取法)、以及在这两种方法的基础上改进的一些方法^[17-18]等。这些方法从不同的研究角度出发,将重金属分为不同的形态,并分别提取,如 Tessier 法将重金属形态定义为 5 种形态,即可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态; BCR 法重金属形态按实验操作定义为水溶态、可交换态与碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态和有机物-硫化物结合态。郑冬梅等^[19]采用连续化学浸提技术对不同污染类型沉积物中的汞形态进行分析,将汞形态分为可代换及水溶液、酸溶态、碱溶态、过氧化氢溶态和王水溶态 5 大类。由于不同的提取方法,提取的重金属形态略有差别,因此,不同方法所提取的结果不能直接进行比较。Maiz 等^[20]利用 3 步提取法提取了 3 种不同土壤中的 Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的不同状态含量,并将结果与 Tessier 的 5 步提取法及 Ure 的 4 步法的结果进行比较,结果表明,很难将 3 种方法的结果进行直接比较,但是每种方法所提取到的最活跃的重金属都为 Cd,其次是 Pb 和 Zn。

采用化学提取法检测土壤重金属的有效性虽然具有简单、精度高等优点,但该方法多是异位分析方法,需要进行试验或田间采样,费时费力,并且利用浸提剂提取出来的有效态虽可以评估出土壤中重金属的有效性,但仅表示元素有效态含量与植物吸收重金属的量呈正相关,不表示萃取剂萃取的有效态就是植物吸收的那部分^[14],还需要进行进一步的分析,找出它们的相关性。

2.1.2 物理分析方法

用物理方法分析土壤中重金属形态,是指借用一些物理原理对土壤中重金属形态进行分析,目前研究较多的是运用扩散原理(如梯度扩散薄膜技术)和光学原理(如光谱分析)来分析重金属形态。

梯度扩散薄膜技术(diffusive gradients in thin-films, DGT)。DGT 技术是英国科学家 Davlson 等^[21]于 1994 年发明并推广使用,该技术以 Fick 第一扩散定律为其理论基础,通过对在特定时间内穿过特定厚度的扩散膜的某一离子进行定量化测量计算而获得准确的某一离子的浓度值^[22]。DGT 装置的核心由扩散相和结合相两部分组成,扩散相一般由水凝胶构成,其作用是保证溶液中的离子自由扩散进入 DGT 装置;结合相是由带有能提供配位电子对官能团的高分子化合物构成,其作用是扩散过来的金属进行配位。它引入了一个动态概念:所测定的有效态浓度不仅包括土壤溶液中的重金属含量,还包括测量期间从土壤固相动态释放的重金属含量,而植物根部对重金属的吸收导致概况附近土壤溶液中的重金属浓度下降,并促使土壤颗粒态重金属补充给土壤溶液,这个动态反应过程对于重金属的生物有效性评价是不可忽略的,因此它是模拟生物吸收,预测金属生物有效性较好的技术。近年来, DGT 技术已广泛应用于水体^[23-24]、沉积物^[25]、土壤^[26-27]中重金属有效态的原位采样以及生物有效性的研究中。其应用于土壤重金属监测,主要用于测定土壤环境中重金属的有效态和重金属的生物有效性,但其在测定重金属生物有效性方面并没有得到一致的结论: Koster 等^[28]比较了 DGT 法提取的土壤中 Zn 的含量与 3 种植物中 Zn 含量的相关性,结果表明在莴苣(*Lactuca sativa*)和蓝花莴苣(*L. perenne*)中, Zn 的累积与 DGT 有效态浓度有很好的相关性,而在羽扇豆(*Lupinus nanus*)中 Zn 的累积与 Zn 的 DGT 有效态浓度则没有很好的相关性。这表明 DGT 技术测定重金属的生物有效性的准确性可能会受植物种类的影响。此外,国内外大量研究将 DGT 方法与传统化学方法在检测土壤重金属生物有效性方面进行了比较,如姚羽等^[29]对比研究了 DGT 技术与 5 种传统化学提取方法(土壤溶液法、 $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸、 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc)评价铅镉复合污染情况下土壤镉的生物有效性,结果表明: DGT 法与土壤溶液法和 CaCl_2 法测定的土壤有效态 Cd 均与植物体内 Cd 含量呈现显著正相关关系。Sonmez 等^[30]采用 DGT 法评价土壤中 Zn 对高粱

(*Sorghum vulgare* var. Sudanese)的生物有效性,并与CaCl₂提取法对比,发现两者的评价结果相似。Nolan等^[31]采用DGT法和0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂法对小麦(*Triticum aestivum*)中Zn、Cd和Pb的生物可利用性进行评价,结果表明:DGT法可以很好地预测3种重金属在小麦体内的累积。由此可见,DGT技术在测定重金属的生物有效性方面不一定比化学浸提法更精确,但仍有着不同于化学分析方法的优点:一方面,DGT技术是一项原位分析技术,操作简单,可以选择性地吸收检测特定形态的重金属,不仅能很好地预测土壤重金属的生物有效性,其测定结果还可以提供更多的关于土壤重金属的信息,包括获取重金属在土壤中从固相到液相释放的动力学过程;另一方面其测量值不易受土壤理化性质的影响。但该技术目前还基本处于实验室研究阶段,且并不能完全包含植物生长过程中所受的各种影响因素,所表示的有效态会受结合相的影响,结合相不同,其累积和测定的被监测物质的有效态也有所不同^[32]。

光谱分析。光谱分析技术是指利用光谱学原理和实验方法,以确定物质的结构和化学成分的方法^[33],在土壤重金属污染检测中应用广泛,常常配合其他提取方法用于检测样品中重金属的含量。传统的光谱分析方法有原子吸收光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、等离子体光谱法等,其中等离子体光谱法是目前国内外应用最多的方法。这类方法灵敏度高,但不能直接检测土壤中重金属的形态,只能测定样品中重金属的总量^[34]或检测不同提取方法(如前文介绍的化学浸提法,EDT法等)所提取的各形态重金属的含量^[35],且样品需要进行前处理。随着现代分析技术的发展,一些结构和形态的光谱分析技术逐渐应用于土壤固相重金属的形态分析领域,如常用于鉴定一些金属尾矿沉积物中重金属的形态电子探针技术^[36],X射线衍射技术(XRD),同步辐射X射线荧光光谱(SXRFS)^[37]等。这类方法检测速度快,不需要样品前处理,但其检测灵敏度较上述传统的光谱检测方法低,主要应用于矿物、矿床研究方面^[38],一般不用于农田土壤重金属污染检测。20世纪80年代发展起来的高光谱遥感技术,以其高光谱分辨率和连续的光谱波段预测土壤重金属含量,实现非破坏性和非接触快速测样^[39]。其原理是利用土壤有机质、黏土矿物、铁锰氧化物、碳酸盐矿物等主要组分对重金属的吸附作用,通过这些重金属吸附物对光谱曲线的影响来反演土壤中不同重金属的含量^[40]。Zabcic等^[41]利用机载高光谱数据

对黄铁矿尾矿进行了监测。李淑敏等^[42]利用ASD FieldSped Pro光谱仪分析了北京地区农业土壤重金属光谱特征,表明土壤重金属含量与反射光谱之间存在显著相关关系。

传统的光谱分析方法,分析速度快,灵敏度高,且操作简便,但多与其他方法联合使用,直接用于农田土壤重金属有效态含量检测的研究还鲜见报道,而且光谱定量分析是建立在相对比较的基础上,必须有一套标准样品作为基准,这常常为实际操作带来不便。高光谱遥感技术应用于土壤污染检测还处于探索阶段,由于土壤成分十分复杂,土壤质地、湿度、有机质、氧化铁等的含量都会对土壤光谱特征产生影响^[43],因此,目前用光谱分析方法直接分析土壤重金属含量的精度往往不是太高。但由于其具有快速、无损伤,大面积检测与监测的优势,在土壤污染检测和监测中有广泛的应用前景。

2.2 间接检测法

间接检测法是指不直接将土壤作为检测对象,而是通过检测生长或生活在该土壤环境中生物的反应来间接检测受污染土壤中重金属的有效性。间接检测法主要是指生物检测法。土壤重金属污染的生物检测是指利用生物个体、种群或群落对土壤重金属污染所产生的反应,从生物学角度对环境污染状况进行检测和评价的一门技术^[44],包括指示植物检测法、微生物检测法、动物检测法等。

2.2.1 指示植物检测法

指示植物检测法是判断污染土壤中重金属有效性的一种经济、简便且可靠的方法,由于其不可比拟的优越性而备受科研工作者的青睐^[45]。该方法一般通过以下两方面来研究重金属的有效性:一是植物的受害症状,包括植物根、茎、叶在色泽、形状等方面的变化,植物叶片叶色素含量、氮素含量的变化等^[46];二是植物体内污染物的含量^[47]。

通过植物的受害症状来判断土壤重金属的有效性是一种快速、简便且不会对植物和土壤造成损伤的方法。张纪伍等^[48]研究表明,复合污染会使水稻的植株高度减小、分蘖数减少、茎叶及稻谷产量降低。蒋先军等^[49]研究发现,印度芥菜(*Brassica juncea*)在含Cd 200 mg·kg⁻¹的土壤上会导致叶片失绿出现黄化症状。但该方法不能定量检测土壤重金属有效态,并且因重金属污染具有隐蔽性,植物受重金属胁迫后往往肉眼很难识别。如匡少平等^[50]研究发现,即使在高铅含量(>4 000 mg·kg⁻¹)的土壤中,作物对铅发生强烈吸收后也没有导致植株出现宏观病

症。因此,该方法需要借助先进的仪器设备与分析技术才能得以实现定量分析。与光谱直接检测一样,高光谱遥感在间接检测土壤重金属污染方面也有广泛的应用前景,该方法间接检测土壤重金属污染情况的基本原理为:植物叶片的反射光谱与叶子形态学和生理学上的特征有关,当植物受到某种物质污染或胁迫后,其内部结构、叶绿素和水分含量就会发生不同程度的变化,光谱反射特征也随之变化,一般情况下,污染或胁迫越严重,这种变化就越大^[51]。但由于光谱易受环境因素影响,且该技术还没有系统的数据处理和分析方法,定量估测精度还有待提高,目前该方法仅适应重度重金属污染土壤监测,一般轻微、轻度和中度重金属污染土壤难以实现监测需求,其监测值仅可作为参考,不能够作为农田重金属污染普查、农产品产地重金属污染监测等依据。如,关丽等^[52]系统分析了受镉污染的水稻叶片中叶绿素含量变化及其与高光谱遥感数据的响应关系,并探讨了水稻冠层的叶绿素遥感监测参数对镉污染程度的响应模型,响应系数为 0.59。

通过植物体内污染物含量来判断土壤中重金属的有效性早已有相关报道:薛澄泽等^[53]利用黑麦(*Secale cereale*)幼苗法测定了全国污灌区 12 个土样中 Cd 元素的生物有效性、陕西紫阳县富硒区土壤中 Se 的有效性及西安污水厂污水污泥中重金属的生物有效性,结果表明,黑麦幼苗法可以应用于土壤污染化学的研究。孟昭福等^[54]采用室内培养的方法,研究了小麦替代黑麦测定土壤中重金属生物有效性的植物,结果表明,小麦是黑麦的较佳替代植物。杨维等^[55]将土壤重金属的生物可利用态含量与植物中重金属的含量结合起来,研究受污染土壤对植被的作用,表明植物吸收的重金属不仅包括可交换态和碳酸盐结合态,还包括在一定条件下释放出来的铁锰氧化物态和有机结合态。Meers 等^[56]利用菜豆(*Phaseolus vulgaris*)对重金属的富集,研究了土壤中重金属的植物有效性。该方法考虑到了土壤和植物之间的相互关系,可以很好地反映特定重金属对特定植物的生物有效性,但该方法与化学检测方法一样,需要进行采样分析,且受植物生长周期长的限制,只能作为辅助检测方法。

2.2.2 微生物检测法

微生物与土壤微环境亲密接触,在许多情况下,其质量与活性都可以作为土壤污染的理想检测指标^[57]。微生物检测即用微生物的一些特性指标,如微生物的生物量、群落结构^[58]、代谢熵^[59]等的变

化来反映土壤重金属污染的一种检测方法。马小凡等^[60]研究了长春市土壤微生物的生化作用强度与多种重金属化学形态的关系,结果表明,长春城区土壤中不同重金属的各种化学形态对微生物生化作用强度的影响明显不同,交换态 Pb 抑制纤维素分解作用强度、促进呼吸作用强度,而有机结合态 Ni 抑制固氮作用。土壤微生物对土壤变化高度敏感,是目前可用的最敏感的生物标记之一,因为土壤中的微小变动均会引起其多样性的变化,但目前应用土壤微生物指标的主要障碍是:缺乏对一般土壤过程与土壤微生物群落结构或特性间关系的了解,对具体指标好与坏的基线与阈值也并不十分清楚^[61]。

2.2.3 动物检测法

与植物检测法和微生物检测法相比,动物检测法检测的多为重金属的毒性生物有效性^[62],已有的研究多是以土壤重金属全量作为其有效态。如孙贤斌等^[63]研究了淮南煤矿和发电厂灰场周围土壤中重金属对土壤动物的影响,结果表明,土壤动物群落的个体和类群数随着距灰场水平距离的缩小和污染的加重而减少,随着重金属污染的加重,土壤动物群落多样性指数、均匀性指数、密度-类群指数均趋于减小。白义等^[64]调查了台州市路桥区土壤重金属污染对土壤动物群落结构的影响,结果表明,重金属污染能对土壤动物多样性构成严重影响,土壤动物群落的类群和个体数量随污染程度的加重而减少。从目前研究来看,动物检测一般只用于对土壤污染程度的定性研究。

3 土壤重金属有效态检测与监测的问题与发展趋势

3.1 土壤重金属有效态检测的问题

直接检测方法可以获取土壤在某一时间、某一剖面上的瞬间污染信息,可以确定污染物种类、污染深度及污染程度,且检测精度高,但由于建立在对污染对象的物理、化学采样及分析基础上而造成对污染对象的破坏,且传统的直接检测方法具有“滞后”性,在测出土壤受到污染的同时或之前,污染物已经对污染对象造成了影响,土壤-植物系统重金属中毒已到一定程度。同时,直接检测方法对农田生态环境信息的综合分析能力较弱,难以发展成为高效简便且时效性强的土壤重金属污染检测技术^[65]。间接检测法考虑到了土壤和生物之间的相互关系,在实际应用中更具有价值,但有周期长、检测精度相对低、不能直接确定污染物种类等缺点。

因此,在提取和检测土壤重金属有效性的方法中,无论是传统的检测方法还是借助先进分析仪器的现代检测方法都有其适用范围和局限性,在选择检测与监测方法时应根据具体评价要求的精确度、评价时间的限定、评价条件等各方面因素加以选择,由于目前还没有统一的检测与监测方法,可以将上述方法联合使用,以提高评价结果的准确性。

3.2 土壤重金属有效态检测与监测的发展趋势

土壤-植物系统是陆地生态系统最基本的结构单元,也是生态系统物质和能量循环的枢纽及环境要素的重要组成部分,土壤中重金属的积累,特别是耕地土壤重金属污染,一方面对现代农业和社会经济的可持续发展、农业生态环境安全和农产品质量安全构成了严重威胁;另一方面,重金属以各种农作物为中转站,通过食物链进入人体,引发各种疾病,最终危害人体健康。因此,对土壤重金属污染进行检测与监测,并制定修复方案,以保障粮食安全和人类身体健康是目前迫切需要解决的问题。目前还没有统一的方法来检测与监测土壤有效态重金属含量,今后应加强以下几方面的研究:

1)原位检测与监测。前文所介绍的方法,大都属于异位检测方法,该过程费时、费力、费钱,且在采集土壤的过程中,会对土壤的结构造成破坏,从长远来说,并不是一种经济可行的办法。而原位检测与监测技术则克服了上述缺点,并且原位检测与监测反映的是生物体在土壤中生长的实际情况,更具有现实意义,而现有的原位分析技术不能现场对污染物的种类进行很好的识别,因此,对受污染土壤进行原位检测与监测,对不同种类重金属进行实时准确识别,将是未来发展的一个重要方向。

2)重金属对植物的胁迫机理及形态学影响的研究。植物从土壤中吸收重金属并将其转移和积累到地上部分,使植物从形态学上表现出胁迫症状,要经过一系列的生理生化过程,了解这一过程及产生胁迫症状的机理,有助于挑选或寻找合适的检测与监测方法,精确检测土壤有效态重金属含量。虽然,现代分子生物学技术的发展,使人们从分子水平上阐明植物对金属离子的吸收、积累及胁迫机理成为可能,但仍然处于探索阶段,未来还需要进行进一步的深入研究。

3)将土壤-植物-人作为系统进行研究。重金属的生物有效性是土壤、重金属、植物、人相互作用的综合效应,一种重金属生物有效性不仅与土壤的组成及性质有关,而且和元素在植物及人体内的迁移过程和机理有关,并且随着时间的变化迁移过程也

是变化的^[10]。因此,将土壤-作物-人系统作为一个整体,研究重金属在土壤-植物-人系统的迁移转化规律,揭示影响重金属有效性的关键因子,对合理评估土壤重金属的污染程度及提出治理方案有重要意义。

4)重金属污染的大面积立体监测。以往土壤重金属有效性研究侧重于野外采样,实验室检测或实验室试验检测阶段,其研究结果局限于点检测与监测,时空代表性受到一定限制。针对我国农田土壤污染较突出的现状,应综合利用便携式高光谱仪、航空遥感、航天遥感等现代化检测技术。今后研究的重点应放在研发面源重金属污染快速精准检测、监测技术和装备,开展由点到面,立体动态监测。基于遥感、地理信息系统和GPS的高光谱遥感技术在检测与监测土壤重金属全量方面已有诸多报道^[66-67],将是土壤重金属有效态含量的快速、大面积立体监测的重要研究方向。

5)高光谱遥感技术及数据处理技术的发展。成像光谱仪的出现已使从便携式成像光谱仪到飞机到卫星平台获取高光谱分辨率图像数据成为可能,现在高光谱数据处理技术也越来越多,如应用于反射光谱的连续统去除(continuum removal)^[68]、倒数对数、微分、小波变换^[69]等光谱预处理技术及应用于高光谱图像的光谱匹配、混合像元分解^[70]等技术。通过植被的光谱特征来监测土壤重金属污染的主要方法,就是通过分析光谱数据或光谱图像,找出对胁迫变化敏感的光谱参数及光谱指数,利用单因素回归^[71]、主成分分析、偏最小二乘回归、模糊神经网络^[72]等分析方法,找出光谱参数及光谱指数与土壤重金属含量的相关关系,并构建模型来间接反映土壤重金属污染状况。但由于不同植物对同种重金属的吸收不同,甚至同种作物对不同种金属的吸收也存在显著差异,目前利用高光谱遥感技术监测土壤重金属污染研究还处于探索阶段,研究模型没有统一的标准,如何提取最优光谱参数及如何构建光谱指数等没有指导性的方法,如现有的光谱指数大多是基于有限物种的小的独立数据集来构建,甚至在不同的研究中,相同的重金属用不同的指数来估测,这使模型的选择和应用上没有一致性^[73],因此设计一个规范的高光谱数据转换及处理方法也是今后重要研究方向之一。此外,光谱指数的应用还受尺度的影响,即直接将叶片光谱指数应用于冠层尺度或区域尺度通常不可行,因为遥感数据会受大气环境、光照强度、景观异质性等因素的影响;同时,这些因素的存在,也会影响遥感估测的精度,如何

进一步提高遥感技术估测精度和其实际应用能力, 还要依赖于遥感科学和其他相关研究人员的共同努力。

参考文献 References

- [1] Khan A, Khan S, Khan M A, et al. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(18): 13772–13799
- [2] Stasinou S, Zabetakis I. The uptake of nickel and chromium from irrigation water by potatoes, carrots and onions[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 91: 122–128
- [3] 张丙春, 任凤山, 孟立红, 等. 汞在春小麦植株中的富集及转移规律研究[J]. *麦类作物学报*, 2011, 31(5): 965–968
Zhang B C, Ren F S, Meng L H, et al. Study on enrichment and transfer of mercury in spring wheat under mercury stress[J]. *Journal of Triticeae Crops*, 2011, 31(5): 965–968
- [4] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(12): 1499–1502
Han C M, Wang L S, Gong Z Q, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499–1502
- [5] 刘梅, 李发鹏, 卢善龙, 等. 流域系统重金属污染研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(25): 15622–15626
Liu M, Li F P, Lu S L, et al. Research advances in heavy metal pollution of river basin system[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(25): 15622–15626
- [6] Kim R Y, Yoon J K, Kim T S, et al. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementation — a critical review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, 37(6): 1041–1061
- [7] Reeder R J, Schoonen M A A, Lanzirrotti A. Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 64(1): 59–113
- [8] Ruby M V, Schoof R, Brattin W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(21): 3697–3705
- [9] Semple K T, Doick K J, Jones K C, et al. Peer reviewed: Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 228A–231A
- [10] Harmsen J. Measuring bioavailability: From a scientific approach to standard methods[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36(5): 1420–1428
- [11] 李国臣, 李泽琴, 高岚. 土壤重金属生物可利用性的研究进展[J]. *土壤通报*, 2012, 43(6): 1527–1531
Li G C, Li Z Q, Gao L. Review on bioavailability of heavy metal in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(6): 1527–1531
- [12] 陈英旭. 土壤重金属的植物污染化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 1–37
Chen Y X. *Heavy Metals Pollution Chemistry in Soil-Plant System*[M]. Beijing: Science Press, 2008: 1–37
- [13] Houba V J G, Lexmond T M, Novozamsky I, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 178(1/3): 21–28
- [14] Fedotov P S, Kördel W, Miró M, et al. Extraction and fractionation methods for exposure assessment of trace metals, metalloids, and hazardous organic compounds in terrestrial environments[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(11): 1117–1171
- [15] 范拴喜. 土壤重金属污染与控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011: 28–44
Fan S X. *Soil Heavy Metal Pollution and Control*[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2011: 28–44
- [16] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851
- [17] 刘俊华, 王文华, 彭安. 北京市表层浮土和水体底泥中汞的赋存形态及其相互关系[J]. *环境化学*, 1997, 16(2): 172–177
Liu J H, Wang W H, Peng A. Study on mercury species of Beijing surface soils and sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 1997, 16(2): 172–177
- [18] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57–61
- [19] 郑冬梅, 王起超, 孙丽娜, 等. 不同污染类型沉积物中汞的形态分布[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(7): 44–46
Zheng D M, Wang Q C, Sun L N, et al. Mercury species in sediments polluted by different industries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(7): 44–46
- [20] Maiz I, Esnaola M V, Millán E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 206(2/3): 107–115
- [21] Davison W, Zhang H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(6463): 546–548
- [22] 罗军, 王晓蓉, 张昊, 等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 I: 工作原理、特性与在土壤中的应用[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(2): 205–213
Luo J, Wang X R, Zhang H, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin films in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2): 205–213
- [23] Odzak N, Kistler D, Xue H B, et al. In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusion gradients in thin films (DGT)[J]. *Aquatic Sciences*, 2002, 64(3): 292–299
- [24] Warnken J, Dunn R J K, Teasdale P R. Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49(9/10): 833–843
- [25] Naylor C, Davison W, Motelica-Heino M, et al. Potential

- kinetic availability of metals in sulphidic freshwater sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 357(1/3): 208–220
- [26] Almås Å R, Bakken L R, Mulder J. Changes in tolerance of soil microbial communities in Zn and Cd contaminated soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004, 36(5): 805–813
- [27] 王进进, 白玲玉, 曾希柏, 等. 薄膜扩散梯度技术评价土壤砷生物有效性研究[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(4): 697–705
Wang J J, Bai L Y, Zeng X B, et al. Assessment of diffusion gradients in thin films technique for measurement of the arsenic bioavailability in soils[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45(4): 697–705
- [28] Koster M, Reijnders L, van Oost N R, et al. Comparison of the method of diffusive gels in thin films with conventional extraction techniques for evaluating zinc accumulation in plants and isopods[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(1): 103–116
- [29] 姚羽, 孙琴, 丁士明, 等. 基于薄膜扩散梯度技术的复合污染土壤镉的生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7): 1279–1287
Yao Y, Sun Q, Ding S M, et al. Diffusive gradients in thin films (DGT) technique for evaluation of cadmium bioavailability in heavy metal Co-polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1279–1287
- [30] Sonmez O, Pierzynski G M. Assessment of zinc phytoavailability by diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(4): 934–941
- [31] Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(2): 496–507
- [32] Li W J, Zhao H J, Teasdale P R, et al. Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 533(2): 193–202
- [33] 张顺平, 孙向阳, 祁娜, 等. 光谱分析法在土壤污染监测中的应用研究进展[J]. *吉林农业科学*, 2012, 37(4): 21–24
Zhang S P, Sun X Y, Qi N, et al. Advances on application of spectral analysis in monitoring of soil contamination[J]. *Journal of Jilin Agricultural Sciences*, 2012, 37(4): 21–24
- [34] Xu X H, Zhao Y C, Zhao X Y, et al. Sources of heavy metal pollution in agricultural soils of a rapidly industrializing area in the Yangtze Delta of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 108: 161–167
- [35] Ure A M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 178(1/3): 3–10
- [36] 刘亚非, 赵慧博, 高志文, 等. 应用偏光显微镜和电子探针技术研究安徽铜官山矽卡岩型铜铁矿床伴生元素金银铂钼铀的赋存状态[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(2): 187–193
Liu Y F, Zhao H B, Gao Z W, et al. Study on the occurrence of associated metals Au, Ag, Pt, Pd, U in the Tongguanshan skarn type copper-iron deposit of Anhui province using microscope and electron microprobe[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(2): 187–193
- [37] Manceau A, Marcus M A, Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 49(1): 341–428
- [38] 罗松英, 曹建劲, 吴政权. 内蒙古草原拜仁达坝矿区地表土壤的 X 射线衍射和近红外光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(8): 2268–2272
Luo S Y, Cao J J, Wu Z Q. X-ray diffraction (XRD) and near infrared spectrum (NIR) analysis of the soil overlying the Bairendaba deposit of the Inner Mongolia grassland[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(8): 2268–2272
- [39] 吴健生, 宋静, 郑茂坤, 等. 土壤重金属全量监测方法研究进展[J]. *东北农业大学学报*, 2011, 42(5): 133–139
Wu J S, Song J, Zheng M K, et al. Review of methods for monitoring soil heavy metal concentrations[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2011, 42(5): 133–139
- [40] 贺军亮, 张淑媛, 查勇, 等. 高光谱遥感反演土壤重金属含量研究进展[J]. *遥感技术与应用*, 2015, 30(3): 407–412
He J L, Zhang S Y, Zha Y, et al. Review of retrieving soil heavy metal content by hyperspectral remote sensing[J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 2015, 30(3): 407–412
- [41] Zabcic N, Rivard B, Ong C, et al. Using airborne hyperspectral data to characterize the surface pH and mineralogy of pyrite mine tailings[J]. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 2014, 32: 152–162
- [42] 李淑敏, 李红, 孙丹峰, 等. 利用光谱技术分析北京地区农业土壤重金属光谱特征[J]. *土壤通报*, 2011, 42(3): 730–735
Li S M, Li H, Sun D F, et al. Characteristic and diagnostic bands of heavy metals in Beijing agricultural soils based on spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(3): 730–735
- [43] 吴昉昭, 田庆久, 季峻峰, 等. 土壤光学遥感的理论、方法及应用[J]. *遥感信息*, 2003, (1): 40–47
Wu Y Z, Tian Q J, Ji J F, et al. Soil remote sensing research theory method and application[J]. *Remote Sensing Information*, 2003, (1): 40–47
- [44] 王春香, 李媛媛, 徐顺清. 生物监测及其在环境监测中的应用[J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(5): 628–638
Wang C X, Li Y Y, Xu S Q. Biological monitoring and its application in environmental monitoring[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(5): 628–638
- [45] 刘玉荣, 党志, 尚爱安. 污染土壤中重金属生物有效性的植物指示法研究[J]. *环境污染与防治*, 2003, 25(4): 215–217
Liu Y R, Dang Z, Shang A A. Study on bioavailability of heavy metals in polluted soil using phytoindicating[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2003, 25(4): 215–217
- [46] Toppi L S D, Gabbriellini R. Response to cadmium in higher plants[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1999, 41(2): 105–130
- [47] 孙歆, 韦朝阳, 王五一. 土壤中砷的形态分析和生物有效

- 性研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(6): 625-632
Sun X, Wei C Y, Wang W Y. Progress in the study of arsenic species and bioavailability in soils — a review[J]. Advances in Earth Science, 2006, 21(6): 625-632
- [48] 张纪伍, 梁伟, 李德波, 等. 土壤铜铅锌复合污染对水稻的生态效应[J]. 农村生态环境, 1997, 13(1): 16-20
Zhang J W, Liang W, Li D B, et al. Ecological effects of combined Cu, Pb and Zn soil pollution on rice production[J]. Rural Eco-Environment, 1997, 13(1): 16-20
- [49] 蒋先军, 骆永明, 赵其国, 等. 重金属污染土壤的植物修复研究 I. 金属富集植物 *Brassica juncea* 对铜、锌、镉、铅污染的响应[J]. 土壤, 2000, 33(2): 71-74
Jiang X J, Luo Y M, Zhao Q G, et al. Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils I. Response of metal accumulator plant *Brassica juncea* to soil contamination of copper, zinc, cadmium and lead[J]. Soils, 2000, 33(2): 71-74
- [50] 匡少平, 徐仲, 张书圣. 水稻对土壤中环境重金属镉、铅的吸收效应及污染防治[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(2): 32-34
Kuang S P, Xu Z, Zhang S S. Phyto-availability of environmental hormone Pb in soil and its effectiveness in soil remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 25(2): 32-34
- [51] 迟光宇, 刘新会, 刘素红, 等. 环境污染监测中的植物光谱效应研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(S1): 16-19
Chi G Y, Liu X H, Liu S H, et al. Spectral characteristics of vegetation in environment pollution monitoring[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 28(S1): 16-19
- [52] 关丽, 刘湘南, 程承旗. 土壤镉污染环境下水稻叶片叶绿素含量监测的高光谱遥感信息参数[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(10): 2713-2716
Guan L, Liu X N, Cheng C Q. Research on hyperspectral information parameters of chlorophyll content of rice leaf in Cd-polluted soil environment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(10): 2713-2716
- [53] 薛澄泽, 刘俊华, 李宗利, 等. 用黑麦幼苗法测定土壤中污染元素的生物有效性[J]. 环境化学, 1995, 14(1): 32-37
Xue C Z, Liu J H, Li Z L, et al. Determination of the bioavailability of pollutants in soils using the rye seedling method[J]. Environmental Chemistry, 1995, 14(1): 32-37
- [54] 孟昭福, 张增强, 薛澄泽, 等. 替代黑麦幼苗测定土壤中重金属生物有效性的研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(5): 337-340
Meng Z F, Zhang Z Q, Xue C Z, et al. Determination of bioavailability of heavy metals in soil by wheat young seedlings in stead of rye[J]. Agro-environmental Protection, 2001, 20(5): 337-340
- [55] 杨维, 高雅玲, 康志勇, 等. 毗邻铁矿的景区土壤重金属形态及生物有效性[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 82-86
Yang W, Gao Y L, Kang Z Y, et al. Chemical forms and bioavailability of heavy metals in soil of scenic adjacent to iron ore[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(11): 82-86
- [56] Meers E, Samson R, Tack F M G, et al. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*[J]. Environmental and Experimental Botany, 2007, 60(3): 385-396
- [57] Brookes P C. The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals[J]. Biology and Fertility of Soils, 1995, 19(4): 269-279
- [58] 王秀丽, 徐建民, 姚槐应, 等. 重金属铜、锌、镉、铅复合污染对土壤环境微生物群落的影响[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 22-27
Wang X L, Xu J M, Yao H Y, et al. Effects of Cu, Zn, Cd and Pb compound contamination on soil microbial community[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(1): 22-27
- [59] Fliessbach A, Martens R, Reber H H. Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage sludge[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1994, 26(9): 1201-1205
- [60] 马小凡, 贾胜兰, 侯旭, 等. 长春市土壤微生物生化作用与重金属化学形态关系研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(5): 1092-1096
Ma X F, Jia S L, Hou X, et al. Study on the relationship between chemical forms of some heavy metals and the biochemical action intensities microorganisms in Changchun City[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(5): 1092-1096
- [61] 任天志. 持续农业中的土壤生物指标研究[J]. 中国农业科学, 2000, 33(1): 68-75
Ren T Z. Soil bioindicators in sustainable agriculture[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2000, 33(1): 68-75
- [62] 周垂帆, 王玉军, 俞元春, 等. 铜和草甘膦对蚯蚓的毒性效应研究[J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(8): 1077-1082
Zhou C F, Wang Y J, Yu Y C, et al. Cu and glyphosate toxicity to earthworm (*Eisenia fetida*)[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2012, 20(8): 1077-1082
- [63] 孙贤斌, 刘红玉, 李玉成, 等. 重金属污染对土壤动物群落结构及空间分布的影响[J]. 应用生态学报, 2007, 18(9): 2080-2084
Sun X B, Liu H Y, Li Y C, et al. Impact of heavy metals pollution on the community structure and spatial distribution of soil animals[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(9): 2080-2084
- [64] 白义, 施时迪, 齐鑫, 等. 台州市路桥区重金属污染对土壤动物群落结构的影响[J]. 生态学报, 2011, 31(2): 421-430
Bai Y, Shi S D, Qi X, et al. Influence of heavy metal pollution on soil animal community in Luqiao, Taizhou City[J]. Acta Ecologica Sinica, 2011, 31(2): 421-430
- [65] 任红艳. 宝山矿区农田土壤-水稻系统重金属污染的遥感监测[D]. 南京: 南京农业大学, 2008: 7-10
Ren H Y. Use of hyper/multiple-spectral data on monitoring heavy metal pollution in soil-rice system nearby Baoshan mines[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2008: 7-10
- [66] Choe E, van der Meer F, van Ruitenbeek F, et al. Mapping of heavy metal pollution in stream sediments using combined geochemistry, field spectroscopy, and hyperspectral remote sensing: A case study of the Rodalquilar mining area, SE Spain[J]. Remote Sensing of Environment, 2008, 112(7):

- 3222-3233
- [67] Shi T Z, Liu H Z, Wang J J, et al. Monitoring arsenic contamination in agricultural soils with reflectance spectroscopy of rice plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6264-6272
- [68] Clark R N, Roush T L. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1984, 89(B7): 6329-6340
- [69] Liu M L, Liu X N, Wu L, et al. Wavelet-based detection of crop zinc stress assessment using hyperspectral reflectance[J]. *Computers & Geosciences*, 2011, 37(9): 1254-1263
- [70] 方红亮, 田庆久. 高光谱遥感在植被监测中的研究综述[J]. *遥感技术与应用*, 1998, 13(1): 62-69
Fang H L, Tian Q J. A review of hyperspectral remote sensing in vegetation monitoring[J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 1998, 13(1): 62-69
- [71] Ji J F, Song Y X, Yuan X Y, et al. Diffuse reflectance spectroscopy study of heavy metals in agricultural soils of the Changjiang River Delta, China[C]//*Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil Solutions for a Changing World*. Brisbane, Australia: International Union of Soil Sciences (IUSS), 2010: 47-50
- [72] 李蜜, 刘湘南, 刘美玲. 基于模糊神经网络的水稻农田重金属污染水平高光谱预测模型[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(10): 2108-2115
Li M, Liu X N, Liu M L. Fuzzy neural network model for predicting stress levels in rice fields polluted with heavy metals using hyperspectral data[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(10): 2108-2115
- [73] Zhao K G, Valle D, Popescu S, et al. Hyperspectral remote sensing of plant biochemistry using Bayesian model averaging with variable and band selection[J]. *Remote Sensing of Environment*, 2013, 132: 102-119