

附件 7

《农产品安全土壤环境基准制定技术指南
(征求意见稿)》编制说明

国家环境基准管理项目编制组
二〇一八年七月

项目名称：国家环境基准管理

承担单位：环境保护部南京环境科学研究所、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所

编制组联系人：葛峰 025-85287298 马义兵 010-82106201

编制组主要成员：马义兵 葛峰 吴丰昌 张曦 李丽君 白英臣 韦东普 徐坷坷 云晶晶

目 录

1. 项目背景.....	148
2. 基准制定的必要性分析.....	149
3. 国内外土壤环境基准研究进展.....	150
4. 基准制定的原则和思路.....	151
5. 技术标准的主要内容及说明.....	152
6. 标准技术方法的确定依据.....	153
7. 主要技术要点说明.....	153
8. 对实施本标准的建议.....	157
附录 1 农产品安全土壤环境基准值案例推算.....	158
附录 2 主要参考文献.....	163

1. 项目背景

1.1 任务来源

为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》，夯实我国质量管理和风险防范的科学基础，原环境保护部设立了“国家环境基准管理”项目，组织中国环境科学研究院、环境保护部南京环境科学研究所等单位开展环境基准的制定工作。

在土壤环境基准方面，拟结合当前我国环境安全和实际管理需求，在总结系列项目研究成果的基础上，调研欧美等发达国家土壤环境基准研究现状，提出我国土壤环境基准体系的研究框架和技术路线。优先制定并发布生态安全土壤环境基准制定技术指南、人体健康土壤环境基准制定技术指南和农产品安全土壤环境基准制定技术指南。为了科学有效的保护农产品质量安全，本项目组编制了《农产品安全土壤环境基准制定技术指南（征求意见稿）》。

1.2 工作过程

2009年1月-2013年12月，项目组主持完成农业部行业专项“主要农产品产地土壤重金属污染阈值研究与防控技术集成示范”（200903015）。该项目针对我国土壤重金属污染日趋严重，农产品重金属超标率不断增加，缺乏基于农产品安全和生态安全的切实可行的农产品产地重金属污染阈值等主要问题，通过在我国不同类型土壤区进行水稻、小麦、玉米、蔬菜等室内和田间实验，建立农产品中8种重金属（Cd、As、Hg、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni）浓度同土壤中重金属浓度的关系模型，并利用重金属有效性模型和物种敏感性分布法建立了推导土壤重金属生态阈值的新方法，确定了土壤中重金属的农产品安全阈值，提出了我国农田土壤重金属污染源清单，建立轻度污染农田农产品重金属消减技术。

2016年5月-至今，项目组主持国家重点研发计划“农田系统重金属迁移转化和安全阈值研究”（2016YFD0800400）。该项目针对我国当前农田系统重金属迁移转化和安全阈值研究中的系统性、量化、以及与技术和管理有效融合不足等问题，以9种重（类）金属（Cd、Pb、Hg、As、Cr、Cu、Zn、Ni和Sb）为研究对象，结合现代分析技术（如同步辐射、梯度扩散薄膜和同位素示踪技术等），采用室内外生物实验，以“含量/形态、过程、效应、风险、模型、阈值”为主线，系统开展重金属在典型农田土壤固相-溶液-生物-评估终点（农产品和生态安全）全过程的迁移转化、量化模型和评估方法研究，确定了基于农产品安全和生态安全的土壤重金属安全阈值。

此外，项目组还完成了国家自然科学基金项目“土壤中铜和镍的生物毒性及其主控因素和预测模型研究”、国家科技支撑计划项目和重大国际合作项目等，积累了大量有价值的研究成果，为科学地制定我国农田土壤环境质量标准提供科学依据。

2017年9月22日，原环境保护部在北京组织召开了《保护生态安全的土壤环境基准制定技术指南》（初稿）、《保护人体健康的土壤环境基准制定技术指南》（初稿）和《保护农产品安全的土壤环境基准制定技术指南》（初稿）专家审议会，会议原则上同意本标准通过审议。2018年3月12日，原环境保护部再次在北京组织召开了《保护生态安全的土壤环境基准制定技术指南》（草案）、《保护人体健康的土壤环境基准制定技术指南》（草案）和《保护农产品安全的土壤环境基准制定技术指南》（草案）专家论证会，专家组一致同意通过论证，

建议提请生态环境部科技标准司公开征求意见。

2. 基准制定的必要性分析

2.1 环境基准是环境管理的基础

环境基准是环境标准制修订的科学依据，同时也是环境质量评价、环境风险控制、应急事故管理及整个环境管理体系的科学基础，是国家环境保护和环境管理的基石与根本。近年来，国家高度重视环境基准研究，早在 2005 年《关于落实科学发展观加强环境保护的决定（国发[2005]39 号）》明确提出了“科学确定基准”的国家目标。环境基准按照环境介质的不同可分为水环境基准、土壤环境基准和空气环境基准。其中土壤环境基准根据保护对象和目标的不同可以分为生态安全、人体健康和农产品安全等土壤环境基准。本技术指南主要用于指导农产品安全土壤环境基准的制定。

2.2 土壤环境基准是土壤标准的制修订的依据

土壤环境基准是制定土壤环境质量标准的基础，也是土壤环境质量评价、环境风险评价、环境损害鉴定评估、土壤环境管理和相关政策、法律法规的重要依据。我国现行的土壤环境质量标准（GB15618-1995）主要依据“六五”、“七五”攻关项目《土壤环境容量》和《土壤环境背景值》的研究结果，采用生态环境效应法制定，它为我国土壤环境质量评价和保护发挥了重要的历史作用。但由于受到当时科学水平以及基础资料不足的限制，土壤环境质量标准仍存在诸如污染物指标偏少、未考虑风险评估的方法学以及部分指标定值不合理等问题，亟待修订（宋静等，2016）。因此开展农产品安全土壤环境基准的研究可以为我国土壤环境质量标准的修订提供科技支撑，更有利于对土壤环境质量进行全面系统地管理。

2.3 标准制定重要性和必要性

虽然我国的土壤环境基准目前已经开展了大量工作，但是研究方法基本上是参考借鉴国外发达国家，这些发达国家或组织主要包括美国、加拿大、英国以及荷兰等。这些发达国家由于土壤环境基准研究工作开展的时间相对较早，已经形成了各自的土壤环境基准研究指导性方法，用于指导本国土壤环境基准研究工作的开展。近些年来在大量基准相关研究项目的资助下，我国已开展了一些土壤环境基准的研究工作并取得了一定的研究成果，但是这些研究成果也仅仅体现在发表的文献、出版的书籍以及一些项目的研究报告中，目前还没有专门用于指导土壤环境基准工作开展的统一性技术方法、导则或指南文件。目前，我国土壤环境基准的研究方法基本上是参照借鉴国外发达国家，无论是在方法的应用上，还是在方法的适用性方面，仍有一些科学问题不明确，缺乏一定的科学性，土壤环境基准研究的滞后已成为制约我国土壤环境标准科学性、环境有效管理及民生保障行动的瓶颈（冯成莲等，2015）。

我国农产品产地土壤性质差异大、种植作物类型及品种多，现行的《土壤环境质量标准》是从总体上对土壤环境进行评价和管理，并不针对具体作物，因此不能用于不同作物种类安全生产的产地环境质量的评价与分类管理，不能满足我国不同种类农作物安全生产的需要。因此，建立符合我国区域特征的、并与国家环境管理目标紧密结合的农产品安全土壤环境基准制定技术指南是很有必要的。

3.国内外土壤环境基准研究进展

3.1 国外土壤环境基准研究进展

国外很多国家或机构对土壤环境基准制定已有长期研究,建立了相对完善的土壤环境基准方法体系。

美国环保局(USEPA)于1996年颁布了土壤筛选导则(soil screening guidance, SSG),提供了制定基于风险保护人体健康的土壤筛选值的技术框架,阐明了通用土壤筛选值的应用及区域性土壤筛选值的制定方法。目前已逐步形成了多个标准组成的体系,包括通用土壤筛选值(generic SSLs)、基于生态的土壤筛选值(eco-SSLs)、人体健康土壤筛选值及土壤放射性核素筛选值等。

英国环境署以保护人体健康为目的制定了土壤质量指导值(soil guideline value, SGV),该值是人体长期暴露于某土壤污染物时,对人体健康无风险或产生最小暴露风险的浓度水平,基于有机质含量为6%的砂质土壤制定。该指导值是通用评价标准,只用于评价土壤中污染物对人体健康(保护对象不包括建筑工人和非人类受体)的长期暴露风险,未考虑短期急性暴露风险,且不可作为修复标准使用。英国环境署又于2009年将新开发的污染场地暴露评价模型及相应软件用于修订和补充土壤质量指导值。同时发布了制定生态风险评价土壤筛选值的征求意见,以期制定用于识别土壤污染物对生态系统受体暴露风险的土壤筛选值(soil screening value, SSV)。

加拿大环境部长理事会(Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME)于1996年分别制定了生态和人体健康的土壤质量指导值,并取两者中的最小值作为最终的综合性土壤质量指导值。又于2006年对土壤质量指导值的制定规程中缺省参数的设置、分配模型的使用、不同类型化学物质对应的暴露方式、受体情况及暴露途径等内容进行了更新和完善,规定了农业用地、居住/公园用地、商业用地和工业用地4种土地利用方式下土壤质量指导值的推导方法和计算公式。

土壤环境质量标准是基于科学的基准值并结合社会、经济、技术水平等因素制定,且各国在标准制定过程中所采用的基准值也不同。建立土壤环境基准应考虑污染物对整个生态系统的影响。因此,研究者们采用了数理统计的方法将有限的毒理学实验结果及预测模型外推到实际生态系统中,物种敏感度分布法和评估因子法是两种最常见的外推方法,其次也有一些机构采用平衡分配法。

物种敏感性分布法(species sensitivity distribution, SSD)假设生态系统中不同物种对某一污染物的敏感性能够被一个分布所描述,通过生物测试获得的有限物种的毒性阈值是来自于这个分布的样本,可用于估算该分布的参数。可选用不同的累积概率分布函数,如Log-normal、Log-logistic、Log-triangular及Burr III等拟合计算函数参数,依据求出的概率分布模型,定义危害浓度(hazardous concentration, HC_p),即污染物对生物的效应浓度小于等于 HC_p 的概率为 p ,在此浓度下,生境中 $(100-p)\%$ 的生物是(相对)安全的,通常以 HC_5 作为危害浓度值。虽然选择保护水平是政策决定,但它反映了统计考虑(HC_p 太小,风险预测不可靠)和环境保护需求(HC_p 应尽可能地小)的折中。利用 HC_5 即可推导出用于生态风险评价和环境质量标准制定的预测无影响浓度(predicted no effect concentration, PNEC)。自20世纪70年代末,SSD法已被国际上多个国家和机构确立为制定环境质量标

准的方法。

当可获得的毒性数据较少时，PNEC 的推导通常是应用评估因子（assessment factor, AF）法，即由某一最敏感物种的急性或慢性毒理学数据除以评估因子（AF）来得到 PNEC。AF 主要依据物种数目、评价终点、测试时间等确定，对于急性毒性数据 AF 通常取值 1000，慢性毒性数据则依条件取值 10、50、100 等。评估因子法较为简单，但在因子选择上存在着很大的不确定性，瑞典和挪威的土壤生态基准值即基于此法推导。

3.2 我国土壤环境基准研究进展

在我国，关于环境质量基准的研究，早在 20 世纪 80 年代末和 90 年代初，就提出了采用作物生态效应方法、土壤环境背景值方法和食品卫生标准反推法开展土壤环境质量的赋值研究。为了使获得的土壤环境质量更能反映我国环境的实际情况和污染的现状，还开展了农业环境 Cd—As、Cr—酚复合污染条件下相关的土壤环境质量研究。我国土壤环境质量标准（GB15618-1995）于 1995 年 7 月 13 日正式发布，该标准的制定体现了当时的最新科研成果，但由于科学技术水平的限制，该标准在制定时存在着诸多的缺点和不足，已无法适应新形势下土壤环境保护工作的需要，因此需要进一步完善土壤环境基准。李波及其研究团队通过广泛采集 17 种代表性的中国土壤，选取不同灵敏性的植物品种和微生物作为测试生物进行了规范的生物测试，获得了大量可靠的毒理学数据。建立了铜、镍对植物及土壤微生物的毒性预测模型，为我国土壤中铜、镍的风险评价奠定了坚实的基础，也为土壤中铜、镍生态基准值的建立提供了数据基础。王小庆（2012）将 SSD 法应用于推导我国土壤环境质量标准方面，基于 SSD 法并结合铜和镍的毒性预测模型，利用来源于中国土壤的铜、镍毒理学数据，推导出了中国农田土壤的铜和镍的生态阈值。

农产品安全土壤环境基准值具有明显的区域性，世界各国都是在各自国家或区域环境特征的自然背景值基础上建立的，所以在借鉴其它国家土壤环境基准值时应注意到不同生态环境特征和污染特征等，更加准确地反映不同区域差异性以及有效保护各自的农产品安全。

4. 基准制定的原则和思路

4.1 标准的编制原则

本标准的编制主要遵循以下原则：

（1）严格遵守我国相关法律、法规和标准。以《中华人民共和国环境保护法》《土壤污染防治行动计划》以及我国现行的环境保护法律法规、政策、条例、标准的相关规定和要求为主要依据。对国内外土壤环境基准现状、法律法规、工作机制、技术现状和发展趋势等进行调研和对比分析，以便在标准制定过程中可以充分借鉴国内外的最新成果，使我国的土壤环境基准工作能够适应我国政策法规的相关要求和趋势，实现与国际的接轨。

（2）充分借鉴国内外的相关标准和技术指南的经验。如美国《土壤筛选值技术导则》、加拿大《保护环境和人体健康土壤质量指导值的指南》、荷兰《关于推导环境风险限值的指导指南》和国内环境保护、农业等各部分现有技术标准，总结经验教训，对较为成熟的共性技术直接引进或等效采用。

(3) 以需求为导向, 同时符合我国环境特征和管理需要, 服务土壤质量改善的总体目标, 明确标准制定的工作程序, 提高工作效率, 保证工作质量; 另外, 相关基准工作须有长期的实验研究和足够的数据库支持, 具备良好的前期基础, 确保我国环境质量基准科学性、准确性和实用性。

(4) 充分吸收国内土壤环境基准最新研究成果; 以科学为准则, 兼顾合理性和可行性; 同时考虑与我国经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应, 建立健全我国土壤环境基准制定技术导则。

综上, 在充分吸收国内外土壤环境基准最新研究进展的基础上, 同时结合我国的区域特征和环境管理需求, 形成本技术标准。

4.2 标准的编制思路

土壤污染物对生物毒害的大小决定于其生物有效性, 而土壤理化性质是影响污染物生物有效性的关键因素, 且作物吸收富集土壤污染物的能力表现出显著的种间差异和种内差异。制定农产品安全土壤环境基准需从污染物在土壤-植物系统中的迁移富集特点出发, 充分考虑污染物的生物有效性, 充分考虑我国农田土壤性质差异大、种植农作物类型和品种较多等特点, 结合食品安全国家标准, 制定适合我国国情的土壤环境基准, 以满足农产品产地土壤环境管理和安全生产的需要。

我国在农作物吸收富集土壤污染物的研究中, 逐渐积累了一批基础数据和资料。为避免不必要的科研资源浪费, 应充分利用已有的科研成果收集数据建立土壤污染物富集数据库推导土壤环境基准。但这些数据的获得是基于一定的条件, 因此, 对于不同来源和表达形式的基础数据需要进行归一化处理, 如利用土壤外源污染物的老化预测模型对基于外源污染物所获得的富集数据进行归一化, 利用农作物富集污染物的生物有效性模型对数据进行归一化以消除土壤性质差异的影响, 利用物种敏感性分布法推导农产品产地土壤污染物的 5% 危害浓度值 (HC_5 , 即能保护 95% 物种的浓度), 利用 HC_5 推导 PNEC, 并进行田间验证, 提出科学合理的农产品安全土壤环境基准值。欧美等国建立的关于土壤风险评价的技术框架及其实践为我国土壤环境基准的制定提供了很好的理论依据。基于科学的数据和统一的技术框架制定合理的农产品安全土壤环境基准, 并以此指导农产品产地土壤环境标准的制修订是一项十分必要和迫切的工作。

5. 技术标准的主要内容及说明

本标准包括前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、农产品安全土壤环境基准制定程序、数据收集和筛选、土壤污染物富集数据归一化、利用物种敏感性分布法推导 HC_5 、农产品安全土壤环境基准的确定、不确定性分析、农产品安全土壤环境基准的审核以及附录共 13 部分。

5.1 适用范围

本标准规定了农产品安全土壤环境基准制定的技术方法。

本标准适用于食用农产品农用地土壤中有机和无机污染物环境基准的制定, 以有效态为基础的土壤环境基准制定参考本标准。

本标准不适用于放射性污染物的农产品安全土壤环境基准制定。

5.2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 2762 食品中污染限量

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范术语和定义

5.3 术语和定义

标准中对于土壤环境基准、农产品安全土壤环境基准、农产品产地、生物富集系数等 9 个关键术语进行了定义。

5.4 农产品安全土壤环境基准制定程序

农产品安全土壤环境基准的推导主要包括 6 个步骤，具体如下：

- (1) 数据的收集和筛选；
- (2) 土壤污染物富集数据归一化；
- (3) 利用物种敏感性分布法推导 HC₅；
- (4) 基准值的推导；
- (5) 不确定性分析；
- (6) 基准的审核。

6. 标准技术方法的确定依据

本标准基于土壤污染物的生物有效性、农产品安全和物种敏感性分布法，参考我国现行土壤环境质量标准，并考虑国内现有的土壤环境质量监测能力和实际情况，规定土壤环境基准制定的技术方法，确保基准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

7. 主要技术要点说明

7.1 老化效应

理想情况下，推导土壤污染物环境基准应建立在具有不同土壤性质以及一系列污染物浓度范围的田间实际污染土壤上，但现实中几乎不可能 (McLaughlin et al., 2010)。因此，外源添加污染物的方法被用来推导土壤污染物的环境基准 (Smolders et al., 2009)。随着时间的推移，加入土壤中的污染物的生物有效性/毒性会因扩散、成核/沉淀及与土壤中固相成分形成配合物、分解等过程显著降低，即老化效应 (Ma et al., 2006a; Ma et al., 2006b; Oorts et al., 2007)。不同来源的土壤污染物富集数据需要利用老化模型进行归一化，以便将从实验室获得的结果外推到田间条件，将实验室内的短期实验结果校正到一定老化时间的值。Ma 等 (2006a, 2006b) 研究推导了铜在欧洲土壤的老化效应，在老化模型研究中利用同位素稀释技术确定添加到土壤中外源重金属经过长时间老化后的活性变化 (E value, %)，获得

了以老化时间 (t , 以天为单位) 和土壤 pH 为参数的老化因子计算模型, 下述与有关的模型 (1) 适用于短时间老化, 与 $\ln(t)$ 有关的模型 (2) 适用于长时间老化。

$$E(\%) = 100 - \frac{B}{10^{(7.7-pH)+1}} \times t^{C/t - 600pH\sqrt{D'/\pi r^2}} \sqrt{t - \exp(14.77 - 4239/T)} - F \times C_{org} \times t^{G/t} \quad (1)$$

$$E(\%) = 100 - \frac{B}{10^{(7.7-pH)+1}} \times t^{C/t} - F \times \ln(t) \quad (2)$$

上述两个模型也成功应用于土壤中锌 (Zn)、镍 (Ni) (Ma et al., 2013)、钴 (Co) (Wendling et al., 2009) 的老化。

7.2 生物有效性

世界各地的土壤环境质量标准仍然是基于土壤污染物的总量, 并没有充分考虑土壤性质 (pH、有机质、CEC、质地、铁铝锰氧化物等) 对作物吸收污染物的影响 (Römken et al., 2011; Zeng et al., 2011)。土壤污染物的总量并不能反映其在土壤中的行为和潜在危害性, 其毒性更大程度上取决于污染物在土壤中的活性和生物有效性 (Brand et al., 2013)。另外, 选取合适的生态受体及暴露途径也是制定土壤环境基准时需要认真考虑的问题 (周启星等, 2012)。作物在吸收富集污染物的能力上, 表现出显著的种间差异和种内差异。对于镉等重金属元素, 在土壤中的浓度达到毒害作物之前就可使作物可食部分含量超过食品安全标准而危害人类健康 (McLaughlin et al., 1999), 因此, 需从污染物在土壤-作物系统中的迁移富集特点出发, 通过估算人类食用农产品的污染物摄取剂量 (作物食用部分污染物浓度与食用量乘积) 或粮食安全标准等建立保障农产品质量与食物安全的土壤环境基准。

建立不同食用作物对各污染物的富集系数数据库是推导此类基准值的技术关键。而作物对污染物的吸收富集除了与该污染物在土壤中的含量及其对作物的有效性有关外, 还与作物种类及土壤性质等因素有关 (吴燕玉等, 1998; 王新等, 1998)。在土壤环境基准制定过程中, 需利用生物有效性预测模型对来自于不同土壤性质的富集数据进行归一化, 以消除土壤性质差异所引起的污染物毒性差异, 提高物种敏感性分布及环境质量基准的准确性。学者们通过模拟土壤化学、植物生理等过程推算污染物在土壤—土壤溶液—作物系统的迁移转运规律, 建立了作物对污染物富集系数的机理模型 (Janssen et al., 1997; Sauve et al., 2000), 如自由离子活度模型和生物配体模型等重点关注的是植物根系的吸收过程, 并未考虑重金属向地上部分的迁移。此外, 由于模型参数匮乏, 获取相对较难, 导致机理模型在实际应用上受到很大限制 (张红振等, 2010)。而将富集系数与显著影响作物对污染物吸收的因子土壤 pH、有机质等进行线性回归建立的经验模型, 则简单量化了土壤性质与富集系数之间的关系, 且能较好地依据土壤性质预测污染物的富集系数 (Brus et al., 2009)。通常用 Freundlich 方程来描述 Cd 从土壤到植物的转移, 该方程相对简单, 适用性强, 方程如下:

$$C_{plant} = 10^a C_{soil}^b \quad \text{或} \quad \log[C_{plant}] = a + b \log[C_{soil}] \quad (3)$$

土壤 pH、OC、CEC 及粘粒等容易获得的土壤性质参数可并入方程, 利用多元回归分析建立 Freundlich 扩展方程, 即基于土壤性质的农作物吸收污染物的预测模型:

$$\log_{10}[C_{plant}] = a \times \log_{10}[C_{soil}] + b \times \text{pH} + c \times \log_{10}[\text{CEC}/\text{OC}/\text{clay}] + k \quad (4)$$

$$\log_{10}[\text{BCF}] = a \times \text{pH} + b \times \log_{10}[\text{CEC}/\text{OC}/\text{clay}] + k \quad (5)$$

其中，土壤性质参数斜率 a 、 b 、 c 表示其土壤性质对镉有效性的影响程度，截距 k 为表征该物种富集镉的固有敏感性指标。该方程的适用性强，可将基于某种作物的富集系数模型外推到其它农作物（Schlekat et al., 2010）。

将某一特定物种的生物有效性模型用于其它物种时，假定污染物对共用模型的所有物种的毒性受土壤理化性质的影响程度是相同的，即生物有效性模型中土壤性质参数的斜率是恒定的，这些物种对污染物毒害敏感性的差异来自于物种本身的固有敏感性，即预测模型中的无量纲参数（截距， k ）。以 BCF 预测值与测定值之间的误差和 $\sum_{i=1}^n (\text{实测 BCF}_i - \text{预测 BCF}_i)$ 最小为条件利用 Excel 规划求解获得各个物种对应不同模型的截距 (k)。根据优化求解获得的截距及模型中土壤性质参数的斜率计算各物种基于不同模型的预测 BCF。

利用有效性模型将某种土壤的农作物富集系数归一化到一定的土壤条件下（不同 pH、CEC 或 OC），对其进行归一化处理。归一化前后种内变异以公式（6）表示：

$$\text{种内变异} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{BCF}_{si} - \overline{\text{BCF}_s})^2}{(n-1) \times (\overline{\text{BCF}_s})^2}} \quad (6)$$

其中 BCF_{si} 为第 i 个 BCF 归一化到特定条件下的值， $\overline{\text{BCF}_s}$ 为 n 个 BCF_s 的平均值， n 为该物种 BCF 值的个数。种内变异程度降低表明归一化处理在一定程度上消除了土壤性质的影响。

7.3 物种敏感性分布

物种敏感性分布是基于统计学理论来表示和预测污染物浓度对物种影响程度的一种简便方法(王小庆, 2012), 作为一种统计学外推方法, 相比于传统评价因子法(assessment factor) 具有更高的置信度, 在环境风险评价和制定环境标准等工作中越来越多的被使用 (International Council on Mining and Metals, 2007)。

物种敏感性分布 (SSD) 法是基于不同物种对于污染物的敏感性差异提出的, 该方法假设不同物种对某一污染物的敏感性阈值能够被一个分布所描述, 通过生物测试获得的有限物种的阈值来自于这个分布的样本, 可用于估算该分布的参数 (Posthuma et al., 2002)。SSD 法对于毒理学数据量的最小要求尚无统一界定, OECD 1992 和澳大利亚 2000 年水质标准推荐的最小数据量为 5 个 (Hose and Van den Brink, 2004), 其他研究或政府指导性技术文件则为 8~10 个 (Wheeler et al., 2002)。采用物种敏感性分布法所需的农作物品种为, 当农用地作为整体, 推导土壤环境基准时农作物的品种应当包括主流作物品种, 如水稻、小麦和蔬菜三种以上的 10 个作物品种。当推导农用地中单独一种用地时, 如水田或旱地, 应包括相应的 10 个品种以上。水田包括 10 个品种以上水稻, 旱地需 10 个以上品种, 其中包括小麦品种。将某一物种的毒理学数据外推到其它物种具有很大的不确定性和误差, 而多物种毒理学数据的 SSD 法则可以降低这一不确定性, 并体现出物种间的敏感性差异 (Van Straalen, 2002)。

SSD 法既可从污染物环境浓度出发, 计算潜在影响比例 PAF(potential affected fraction); 亦可反向用于确定一定保护程度的污染物浓度。选用不同的累积概率分布函数, 如 Log-normal、Log-logistic、Burr III、Weibull 及 Gamma 等求出概率分布模型, 定义危害浓度(hazardous concentration, HC_p)。农业用地通常以 HC₅ 作为危害浓度值(Van Straalen, 2002), 即保护农田生态系统中 95%的生物物种(相对)安全。将富集系数数据对以浓度排列的分位数做图(对数 x 轴), 利用参数方法或非参数方法进行拟合, 就可得到 SSD 曲线。

本技术指南推荐采用 Burr III型函数拟合 SSD 曲线, 土壤污染物 HC₅ 的计算利用澳大利亚联邦科学和工业研究组织(commonwealth scientific and industrial research organization, CSIRO)提供的计算软件 BurrliOZ (<http://www.cmis.csiro.au/envir/burrlioz/>)。BurrIII在澳大利亚和新西兰的环境风险评价和环境质量标准制定中被推荐使用(Hose and Van den Brink, 2004)。Burr III型函数的参数方程为:

$$y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{b}{x}\right)^c\right]^k} \quad (7)$$

其中 b、c、k 为函数的 3 个参数, 通过函数拟合获得。我国土壤类型复杂多样, 土壤性质差别较大, 基于 SSD 法建立土壤环境基准的过程中, 还需要利用生物有效性模型对来自不同土壤性质的数据进行归一化, 以消除土壤性质差异的影响, 提高环境基准值的准确性(Smolanders et al., 2009)。因此, 物种敏感性分布法与生物有效性模型的结合为建立农产品安全土壤环境基准奠定了科学基础。

7.4 评估因子

标准中农产品安全土壤环境基准的推导是基于土壤污染物外源添加的方法。该方法假定土壤环境背景值部分(C_b)的污染物活性可忽略, 在仅考虑外源添加部分污染物活性的条件下, 土壤中污染物的基准值(PNEC 值)为背景值与效应值之和。为了安全起见, 通常在 PNEC 与 HC₅ 值之间设定一个评估因子(AF, 一般设为 1-2), 如公式(8)所示:

$$\text{PNEC 总} = \text{HC}_5/\text{AF} + \text{C}_b \quad (8)$$

当可用的污染物富集数据基于非常有限的物种、没有老化模型或生物有效性模型归一化数据、富集数据不理想或没有科学的方法将基于实验室获取的数据外推到实际田间污染等情况时, AF 通常取值大于 1。如果富集数据来源于较多物种, 且利用老化模型和生物有效性模型对数据进行了校正, 推导出的阈值也通过了田间数据进行验证, AF 取值为 1。AF 取值在 1-2 之间, 反应了所识别出的不确定性。确定 AF 值时, 需考虑如下因素:

(1) 数据库的总体质量和所包含的测试终点, 比如是否所有数据均源自真实可信的长期实验。

(2) 5% SSD 统计的不确定性, 体现在了拟合度或置信区间的大小, 且考虑到了不同的置信水平(比如, 对比 50% SSD 值(50%置信区间)与 5%SSD 值(95%置信区间))。

目前, 并没有确定的 AF 指定值, 而是综合上述考虑因素, 主要通过专家讨论的方式, 给定 AF 值。同时, 有专家建议, 对于 AF 的选择, 在综合考虑了上述因素后, 将 HC₅ (50%

置信区间)和 HC₅ (5%置信区间)的比值作为 AF 值。因此, PNEC 的 SSD 法计算时, 一方面可通过专家讨论的方式给定 AF 值, 另一方面, 在上述因素都考虑到了的情况下也可将 HC₅ (50%置信区间)和 HC₅ (5%置信区间)的比值作为 AF 值。

7.5 土壤环境背景值

尽管利用外源添加法制定农产品安全土壤环境基准是较为科学的方法, 但是污染物土壤环境背景值对基准值的影响尤为重要, 如何确定土壤中污染物的背景值仍需进一步研究, 目前已有的确定土壤环境背景值的方法有: 土壤地理化学调查法、与原始土壤中的结构元素回归分析法或频率分布法等。

8. 对实施本标准的建议

(1) 《农产品安全土壤环境基准制定技术指南》是我国农产品产地土壤环境基准制定的重要依据之一, 建议应尽快开展制定土壤环境基准值的研究, 为土壤环境质量标准的修订提供直接依据。

(2) 技术标准的制定发布应与有效可行的政策法规相匹配, 建议加快完善我国土壤环境基准研究及管理的政策和法规制度, 加强技术标准的规范和指导作用。

(3) 由于我国目前相关的基础研究比较薄弱, 建议该《指南》在广泛征求意见基础上修改后可先试用, 在实际应用中不断完善、修订和补充。

附录 1 农产品安全土壤环境基准值案例推算

1 外源 Cd 富集系数与土壤性质的相关性分析及回归方程的建立

将低浓度和高浓度处理水平下差异不显著的外源富集系数合并成一个处理进行分析,为确保变异的一致性,将 BCF_{add} 、CEC、粘粒含量 (Clay) 和有机碳含量 (OC) (附表 1.1) 都经以 10 为底的对数转换,将经对数转换的 BCF_{add} 和 OC, CEC, Eh, Clay, Fe 以及土壤 pH 进行相关分析 (附表 1.2)。

附表 1.1 供试土壤基本理化性质

采样点	pH	Eh	EC	CEC	OC	Fe	全 Cd	机械组成 (国际制)		
		mV	$\mu\text{S/cm}$	cmol/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	砂粒	粉粒	黏粒
漳州	4.96	780	111	11.92	44.23	22.79	0.334	58.00	26.00	16.00
鹰潭	5.07	791	60	9.39	20.75	12.95	0.190	46.48	34.68	18.84
广州	5.18	794	286	7.07	23.46	11.23	0.171	73.44	15.60	10.96
武汉	5.20	797	85	9.90	34.44	22.89	0.291	21.68	52.44	25.88
海口	5.23	813	146	22.22	19.72	29.67	0.267	47.28	25.72	27.00
嘉兴	5.29	807	269	16.06	20.95	31.55	0.163	31.92	39.12	28.96
广州	5.30	806	100	6.97	23.93	10.32	0.359	68.44	17.68	13.88
重庆	5.32	789	132	3.33	12.97	7.37	0.120	87.88	5.68	6.44
南宁	5.35	788	113	11.21	18.39	24.62	0.110	49.72	20.36	29.92
宣城	5.41	786	60	10.40	26.85	18.86	0.171	25.96	51.76	22.28
常德	5.49	722	103	12.42	30.39	18.82	0.291	54.32	26.08	19.60
南宁	5.64	766	195	9.09	43.68	28.60	0.164	55.68	23.48	20.84
常德	5.66	772	32	8.89	21.82	13.81	0.342	61.16	23.08	15.76
鸡西	5.73	749	156	20.00	24.02	22.69	0.850	57.56	19.48	22.96
宣城	5.95	800	60	12.22	18.47	28.32	0.143	39.32	42.76	17.92
海伦	6.10	764	153	14.24	33.02	23.56	0.188	57.16	30.04	12.80
盐城	6.12	772	55	11.01	17.49	27.38	0.238	39.84	42.24	17.92
常熟	6.15	793	194	17.98	46.06	29.64	0.871	34.44	39.48	26.08
沈阳	6.33	754	114	22.02	33.88	30.03	0.280	32.28	35.76	31.96
扬州	6.47	782	133	16.77	16.82	26.61	0.251	35.04	42.64	22.32
武汉	6.74	773	94	13.33	20.95	25.54	0.329	50.44	38.76	10.80

附表 1.2 稻米 Cd 富集系数的对数 ($\text{Log}_{10}(\text{BCF}_{\text{add}})$) 与土壤理化性质的相关分析

处理		土壤性质				
污染类型	处理	pH	$\text{Log}_{10}(\text{CEC})$	$\text{Log}_{10}(\text{Clay})$	$\text{Log}_{10}(\text{A}^{\text{①}})$	$\text{Log}_{10}(\text{OC})$
Cd	低 Cd	-0.739**	-0.284	-0.044	0.42	-0.564*
	高 Cd	-0.794**	-0.403	-0.239	0.775**	-0.562*
	合并	-0.770**	-0.298	-0.177	0.534**	-0.602**

注：①A 代表 Eh；表中一个*代表显著相关 ($P<0.05$)，两个*代表极显著相关 ($P<0.01$)。

附表 1.3 基于土壤理化性质的稻米外源 Cd 富集系数多元回归方程

回归方程	R^2	$P_1^{\text{①}}$	$P_2^{\text{②}}$	SE
$\text{Log}_{10}(\text{BCF}_{\text{add}})=0.943-0.205\text{pH}-0.312\text{log}_{10}(\text{OC})$	0.713**	<0.01	<0.01	0.068

注：①表示土壤 pH 的显著性置信区间，<0.01 表示极显著相关；②表示 $\text{log}_{10}(\text{OC})$ 或 $\text{log}_{10}(\text{CEC})$ 的置信区间，<0.01 表示极显著相关。

2 水稻不同品种固有敏感性计算和种内变异验证

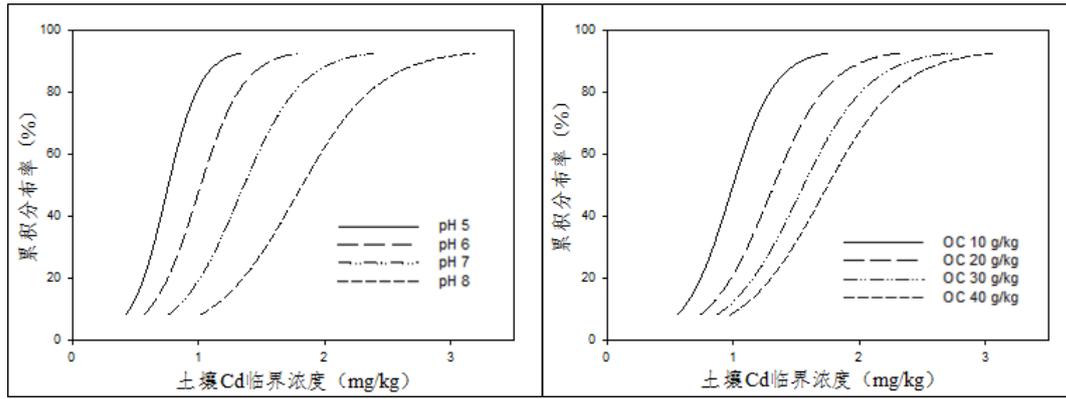
根据实验获得的数据，以 BCF_{add} 实测值与预测值之间的误差平方和最小为条件，利用 Excel 规划求解获得的各个品种对应模型的截距如附表 2.1，将 9 种水稻土外源 Cd 富集系数归一化到 $\text{pH}=6.5$ 、 $\text{OC}=10 \text{ g/kg}$ 。

附表 2.1 不同水稻品种的固有敏感性（截距）和均方根误差（RMSE）

品种	德农 2000	天协 6 号	冈优 118	晚粳 9707	宁粳 1 号	南粳 32	中育 1 号	特三矮 2 号	浙 1500	
Cd	截距	0.943	0.939	0.98	0.862	0.967	0.912	1.049	1.206	1.224
	RMSE	0.07	0.07	0.067	0.095	0.067	0.077	0.088	0.223	0.244

3 临界浓度物种敏感性分布曲线（SSD）建立及 HC_5 值的计算

利用预测模型将水稻稻米 Cd 的 BCF_{add} 归一化到相同的土壤条件下获得相应的 BCF_{add} 数据组，再通过我国食品安全国家标准（GB 2762）所规定的谷物重金属和类金属最大允许浓度反推得到相应的土壤临界浓度。利用 BurrliOZ 软件拟合不同土壤条件下的 SSD 曲线(附图 3.1)。根据 SSD 曲线可获得相应土壤条件下危害浓度 (HC_5)，将土壤 pH 和 OC 与 Cd 的 HC_5 值进行多元回归分析，可以得到 Cd 的 HC_5 值预测模型 ($\text{HC}_5=10^{(-1.507+0.126\text{pH}+0.405 \text{Log}_{10}(\text{OC}))}$)。



附图 3.1 土壤临界浓度的 SSD 曲线

4 水稻土安全阈值建议

利用 HC_5 预测模型提出连续标准计算公式，并参照我国土壤环境质量标准（GB 15618）中二级标准（适用于一般农田土壤）的分段依据，结合土壤理化性质对环境阈值的影响，制定基于 pH 和 OC（CEC）的分段阈值。

本阈值提供外源添加法和总量法两种评估方式，若被评估区域土壤背景值较高或已超标时，可选择外源添加法为标准，以真实合理地评估 Cd 污染的影响。若被评估区域土壤背景值较低或未知时，可选择总量法为标准，以科学全面地评估该区域土壤 Cd 污染的程度。在总量法中，当土壤中的背景值（ C_b ）已知时，其阈值标准即为相应的外源添加法的阈值与土壤背景值的和，并且为了实际应用与管理上的方便，只给出了取整数后的安全阈值（附表 4.1）。

附表 4.1 水稻土 Cd 分段阈值

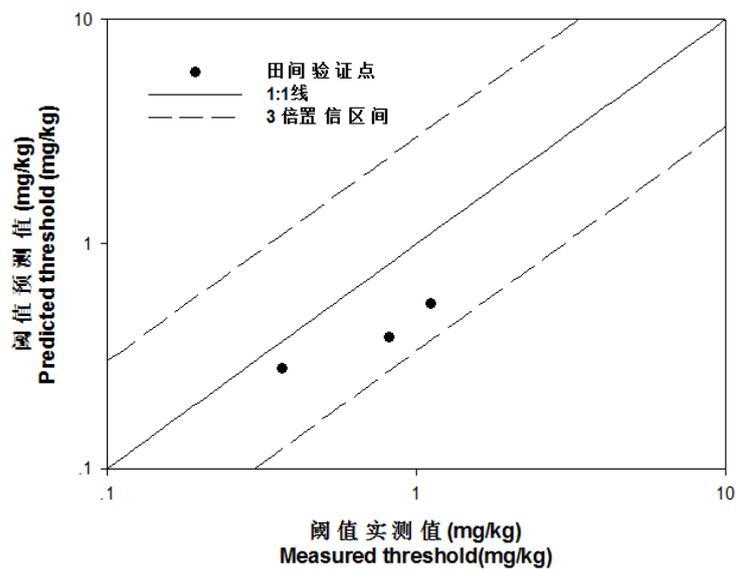
方法	连续标准计算公式	分段建议标准 ^① (mg/kg)								
		pH<6.5			6.5<pH<7.5			pH>7.5		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
外源添加法	$HC_5=10^{(-1.507+0.126pH+0.405OC)}$	0.16	0.20	0.23	0.33	0.41	0.46	0.42	0.52	0.59
总量法 (C_b 已知)	HC_5+C_b	HC_5+C_b								
总量法 (C_b 未知)	$HC_5+0.079$ ^②	0.30	0.33	0.35	0.45	0.55	0.60	0.55	0.65	0.70
现行二级标准	暂无	0.3			0.3			0.6		

注：①pH<6.5、6.5-7.5、>7.5 取中间值 5.5、7.0、7.5；A、B、C 三个阶段值为 OC=10、20、30 g/kg；
②当土壤中 Cd 的背景值（ C_b ）未知时，使用全国土壤 Cd 背景值的中位值（0.079 mg/kg）为缺省值；下同。

5 我国水稻土 Cd 农产品安全阈值的验证

用食品安全国家标准（GB 14881）除以各田间验证点和文献筛选得到的水稻重金属和类金属生物富集系数，即可求得相应的土壤临界浓度，作为水稻土安全阈值实测值。根据水

稻土 Cd 的 HC₅ 值预测模型，结合相应实验点的土壤理化性质，即可计算得到水稻土 Cd 阈值的预测值。将实测值与预测值比较可知（附图 5.1），各田间验证点和文献中报道的实测阈值均高于本研究所推导的阈值，即本阈值能够很好地保护田间以及文献中的水稻稻米 Cd 含量不超过食品安全国家标准。



附图 5.1 水稻土 Cd 阈值实测值与预测值比较

附录 2 主要参考文献

- 1.冯承莲, 赵晓丽, 侯红,等. 中国环境基准理论与方法学研究进展及主要科学问题[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(1):2-17.
- 2.宋静, 骆永明, 夏家淇. 我国农用地土壤环境基准与标准制定研究[J]. 环境保护科学, 2016, 42(4):29-35.
- 3.王 新, 吴燕玉. 不同作物对重金属复合污染物吸收特性的研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(5): 193-196.
- 4.王小庆. 中国农业土壤中铜和镍的生态阈值研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2012.
- 5.吴燕玉, 王 新, 梁仁禄, 等. Cd, Pb, Cu, Zn, As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究 [J]. 环境科学学报, 1998, 18(4): 407-414.
- 6.Brand E, Lijzen J, Peijnenburg W, et al. Possibilities of Implementation of Bioavailability Methods for Organic Contaminants in the Dutch Soil Quality Assessment Framework[J]. Journal of hazardous materials, 2013, 261: 833-839.
- 7.Brus D J, Li Z, Song J, et al. Predictions of Spatially Averaged Cadmium Contents in Rice Grains in the Fuyang Valley, PR China[J]. Journal of environmental quality, 2009, 38(3): 1126-1136.
- 8.EU (European Union). Draft Risk Assessment Report for Nickel and Nickel Compounds. Section 3.1: Terrestrial Effects Assessment[R]. Draft of May 11, EU, Brussels, 2006.
- 9.Hose G C, Van den Brink P J. Confirming the Species-Sensitivity Distribution Concept for Endosulfan using Laboratory, Mesocosm, and Field Data[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 47(4): 511-520.
- 10.International Council on Mining and Metals 2007. Metals Environmental Risk Assessment Guidance, Fact sheet 3: Effects Assessment - Data Compilation, Selection and Derivation of PNEC Values for the Risk Assessment of Different Environmental Compartments (water, STP, soil, sediment). <http://www.icmm.com/page/1185/metals-environmental-risk-assessment-guidance-merag>
- 11.Janssen R P T, Posthuma L, Baerselman R, et al. Equilibrium Partitioning of Heavy Metals in Dutch Field Soils I. Relationship between Metal Partition Coefficients and Soil Characteristics [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, 16(12): 2479-2488.
- 12.Ma Y B, Lombi E, Nolan A L, et al. Short-term Natural Attenuation of Copper in Soils: Effects of Time, Temperature, and soil Characteristics[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006a, 25(3): 652-658.
- 13.Ma Y B, Lombi E, Oliver I W, et al. Long-term Aging of Copper Added to Soils[J]. Environmental Science & Technology, 2006b, 40(20): 6310-6317.
- 14.McLaughlin M J, Lofts S, Warne M S J, et al. Derivation of ecologically based Soil Standards for Trace Elements. In: Merrington G, Schoeters I., (eds), Soil Quality Standards for Trace Elements[M]. Boca Ration: CRC Press, 2010, 7-80.
- 15.McLaughlin M J, Parker D R, Clarke J M. Metals and Micronutrients—food Safety Issues[J]. Field crops research, 1999, 60(1): 143-163.
- 16.Newman M C, Ownby D R, Mezin L C A, et al. Applying Species-Sensitivity Distributions in Ecological Risk Assessment: Assumptions of Distribution Type and Sufficient Numbers of Species[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000, 19(2): 508-515.
- 17.Oorts K, Ghesquiere U, Smolders E. Leaching and Aging Decrease Nickel Toxicity to Soil

- Microbial Processes in Soils Freshly Spiked with Nickel Chloride[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(6): 1130-1138.
18. Posthuma L., Traas T.P., Suter G.W. General Introduction to Species Sensitivity Distributions. In: Posthuma L., Traas T.P., Suter G.W. (eds), *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*[M]. Boca Raton, FL, USA: 2002, 3-9.
 19. Römken P, Brus D J, Guo H Y, et al. Impact of Model Uncertainty on Soil Quality Standards for Cadmium in Rice Paddy Fields[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(17): 3098-3105.
 20. Sauve S, Hendershot W, Allen H E. Solid Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter (TOC) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(7): 1125-1131.
 21. Schlekot C E, Van Genderen E, De Schamphelaere K A C, et al. Cross-Species Extrapolation of Chronic Nickel Biotic Ligand Models[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(24): 6148-6157.
 22. Smolders E, Oorts K, Van Sprang P, et al. Toxicity of Trace Metals in Soil as Affected by Soil Type and Aging after Contamination: Using Calibrated Bioavailability Models to Set Ecological Soil Standards[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(8): 1633-1642.
 23. Van Straalen N M, Posthuma L. Theory of Ecological Risk Assessment Based on Species Sensitivity Distributions. In: Posthuma L., Traas T.P., Suter G.W. (eds), *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*[M]. Boca Raton, FL, USA: 2002, 37-48.
 24. Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The Influence of pH and organic matter content in Paddy Soil on Heavy Metal Availability and Their Uptake by Rice Plants[J]. *Environmental pollution*, 2011, 159(1): 84-91.