

ICS 13.020.40

CCS Z 05

团 体 标 准

T/CSER-004-2023

基于保护水稻安全的土壤镉环境基准制定 技术指南

Guidelines for establishing soil environmental criteria of cadmium for rice
product safety

（编制说明）

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中关村众信土壤修复产业技术创新联盟（土盟）发布

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	基准制定的必要性分析	2
3	基准制定的原则和依据	3
3.1	编制原则	3
3.2	技术依据	3
4	国内外土壤环境基准发展现状	3
4.1	国外基准发展现状	3
4.2	国内基准发展现状	4
5	标准的主要内容及说明	4
5.1	适用范围	4
5.2	规范性引用文件	5
5.3	术语和定义	5
5.4	基于保护水稻安全的土壤环境基准制定程序	6
6	主要技术要点	6
6.1	收集数据建立土壤镉富集数据库	6
6.2	对基于外源镉的富集数据进行归一化	7
6.3	利用物种敏感性分布法推导危害浓度	8
6.4	推导保护水稻安全的土壤镉环境基准	9
6.5	保护水稻安全的土壤镉环境基准的审核	10
7	对实施本标准的建议	10
	附录 1 保护水稻安全的土壤镉环境基准推算案例	11
	附录 2 主要参考文献	16

1 项目背景

1.1 任务来源

依托国家重点研发计划场地土壤污染成因与治理技术专项《国家生态环境保护与风险防控标准体系与关键标准研制》项目，标准编制组承担了课题四《土壤污染修复与固体废物利用处置风险管控关键标准研究》的研究，规定了保障水稻安全的土壤镉环境基准制定的技术方法，形成适用于水稻产地土壤中镉环境基准值的制定技术指南，进一步建立和完善我国水稻产地土壤环境质量标准。

2022 年，根据《中关村众信土壤修复产业技术创新联盟（土盟）团体标准管理办法》以及《团体标准制定工作规程》的相关要求，中国农业科学院农业资源与农业区划研究所牵头起草了本标准并申请立项。参编单位为生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心、山东土地集团土壤科技有限公司、中国科学院生态环境研究中心、北京奥达清环境检测有限公司。

1.2 工作过程

2009 年 1 月-2013 年 12 月，项目组主持完成农业部农业公益性行业专项课题（200903015）：主要农产品产地的重金属生态安全阈值研究。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-2020 年 12 月，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、定量化、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。

2020 年 12 月-至今，项目组主持重点研发计划项目子课题“基于区域污染特征与用途需求的农用地土壤污染风险管控标准研究”（2020YFC1806300-04）。该项目开展国内外不同类型农用地污染土壤修复技术、修复材料与设备、修复效果评估方法等调研，梳理技术先进国家已建立的土壤标准体系和标准制定方法；研究典型区域土壤重金属污染特征与风险暴露方式，筛选重金属健康风险评估关键参数，构建基于剂量-效应关系模型、物种敏感性分布模型的土壤重金属风险评估模型，提出我国农用地土壤环境基准制定方法。

此外，项目组还完成了国家自然科学基金项目“基于 pH 分段土壤中镉对水稻毒性的生

态风险阈值研究（2013-2016 年）”、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，为科学地提出我国农田土壤环境质量标准制订技术指南提供科学依据。

2 基准制定的必要性分析

由于我国土壤环境保护和污染防治工作长期没有得到应有的重视，潜在的土壤环境问题逐渐凸显，对土壤环境质量、农产品安全和人体健康均造成严重威胁。加强农田土壤环境质量管理是我国土壤环境保护的一项基础性工作，而环境基准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的不同可以分为保护生态安全、保护人体健康、保护农产品安全等土壤环境基准。土壤环境基准是基于大量科学数据和研究成果，经过一套严格的方法和程序推导出来的，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，对国家环境安全和社会经济可持续发展具有重要的战略意义。国际社会已将环境基准的研究作为反映国家环境科学水平的标志之一，但现行土壤环境标准研究仍有不足。我国的土壤环境基准基础研究薄弱，土壤环境质量标准的修订和体系建立速度相对缓慢；在生态文明建设新时期，我国发展现状及环境管理工作对土壤环境质量标准的修订提出了 5 年一修订的要求。但是，在上一轮次修订前及修订过程中，缺乏相关法规、技术导则的引导；

目前，我国农田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，还是方法的适用性方法，仍有一些科学问题不明确，缺乏一定的科学性。

镉（Cd）是一种积累性的剧毒元素，Cd 在环境中具有稳定、积累和不易清除的特点，通过食物链富集可以引起人体慢性中毒。环境中的 Cd 主要通过消化系统、皮肤接触及呼吸道等途径进入人体，损伤肾功能，降低骨质密度，降低酶系统活力，干扰人体微量元素代谢及生殖毒性等疾病，给人体健康造成严重威胁。中国作为世界上最大的水稻生产国，水稻土和稻米受重金属 Cd 污染案例越来越多。作为中国人主食的水稻籽实——大米受到污染以后，通过食物链的富集作用最终进入人体导致人类的健康风险。因此，水稻土污染问题必须得到了广泛的重视。

研究农田土壤 Cd 污染问题首先需要制定能够广泛适用于水稻产地土壤中 Cd 环境基准值。而土壤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。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，美国、加拿大、英国、荷兰、澳大利亚等发达国家和地区由于土壤环境基准研究工作开展的时间相对较早，已经建立了土壤环境调查、评估与修复制度，发展了土壤污染风险评估方法，用于指导本国土壤基准研究工作的开展。虽然近些年来在大量基准相关研究项目的资助下，我国已开展了一些农田土壤基准研究工作并取得了一定的研究成果，但是这些研究结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，我国目前还没有专门用于指导农田土

壤环境基准工作开展的相关方法、导则或指南文件，缺乏统一的指导性方法。目前，我国农田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，还是方法的适用性方法，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。因此，建立符合我国农用地土壤污染特征的、并与国家环境管理目标紧密结合的土壤 Cd 环境基准制定指南很有必要的。

3 基准制定的原则和依据

3.1 编制原则

将《土壤污染防治法》《土壤环境质量标准》（GB15618-2018）和我国现行的环境保护法律条例标准等作为主要依据。对比国内外土壤环境基准现状和发展趋势技术现状等，充分借鉴国内外的相关技术指南和标准，引进较为成熟的技术，使我国的相关技术指南和标准等与国际接轨。同时充分利用国内土壤环境基准的最新研究成果，以需求为导向，以科学为准则，健全我国土壤环境基准技术指南。

3.2 技术依据

OECD 208 2003 化学物质对土壤中高等植物出苗率和苗生长情况的影响

OECD 227 2003 化学物质的沉降过程对土壤植物叶片和地上部分生长状况的影响

ISO 11269-1 1993 除挥发性物质以外的所有可能进入到土壤中的物质对植物根系生长情况的影响

ISO 11269-2 2005 土壤中化学物质对多种植物的出苗率和早期生长的潜在毒性效应

4 国内外土壤环境基准发展现状

4.1 国外基准发展现状

目前国外发达国家制定土壤环境质量标准，通常根据敏感性受体（保护目标）不同，可分为如下情况：基于人体健康风险评估法制定，绝大多数发达国家都以此制定土壤环境标准，保护场地上的人体健康；基于生态风险评估法制定，目的在于保护土壤的生态功能，保护土壤中或与土壤相关的生态受体（植物、土壤无脊椎动物、野生动物、微生物等）不会因暴露于土壤污染物而产生显著的危害。尽管各个国家的标准名称各不相同，但功能相似，即用于土壤污染风险的筛查和初步识别，作为启动土壤污染调查和风险评估的依据。在保护水稻安全的土壤环境基准制定程序中，主要参考国外基于风险评估法的土壤环境基准制定技术指南。

20 世纪 80 年代以来，美国、英国、荷兰和加拿大等国家陆续开展了基于风险的土壤环境基准研究，形成了较为完备的土壤环境基准体系。美国制定的土壤环境基准中所考虑的污染物种类最为丰富，达到了百余种。美国国家环保局 (US EPA) 采用土壤筛选值的概念，分别于 1996 年和 2003 年颁布了基于风险和生态风险的土壤筛选导则以用于土壤筛选值的推导，前者致力于保护人体健康而后者致力于保护生态受体安全，与美国相比，加拿大制定的土壤环境基准新增了农业用地的土地利用类型。欧盟委员会制订了 TGD (Technical guidance document on risk assessment)，英国在土壤环境基准制定时考虑了污染物对人体健康和植物

的影响，制订了土壤污染“起始浓度”。荷兰是欧盟成员国中率先开展土壤保护立法的国家之一，在土壤环境基准研究方面处于领先地位。首先，荷兰较早地认识到土壤污染的严重性以及土壤环境标准的重要性，建立了完善的法规标准体系，并率先将土壤环境标准作为土壤立法的一部分。其次，荷兰成立了多个组织机构以支持土壤环境基准的研究以及基准向标准的转化，研究机构(国家公共卫生与环境研究所)、专业组织(土壤保护技术委员会)与政府部门(基础设施与环境部)相辅相成，为土壤环境基准与标准的制定奠定了基础。此外，荷兰制定土壤环境基准的理论方法也在不断改进，从基于背景浓度与专家判断转变为以风险评估为基本原则，使得其土壤环境基准保持先进性与科学性。

4.2 国内基准发展现状

我国土壤环境基准的研究起步较晚，主要是参考和借鉴发达国家的经验，研究区域较为分散，缺乏系统性，难以满足我国环境保护工作的需求。目前关于我国土壤环境基准的研究，主要是基于土壤环境污染物的背景调查和通过土壤动物及植物的毒性实验而获得的生态毒理学数据。

早在 20 世纪 80 年代末和 90 年代初，周启星等（2007）就利用土壤环境背景值调查研究开展土壤环境质量基准的研究。此后，Wu et al 在土壤环境背景值研究的基础上，考虑作物生态效应，提出了我国土壤污染物 Cd、Hg、Pb 及 As 的土壤环境质量基准值。周娟等以四种不同类型的土壤为测试介质，研究了铜对赤子爱胜蚓的急性和慢性毒性，发现不同类型土壤中铜对赤子爱胜蚓的毒性效应存在较大差异；王晓南等以保定市农田潮土为研究对象，进行重金属 Cr（VI）和 Pb 对土壤植物（小麦、玉米、莴苣、黄瓜、白菜、大豆、韭菜、番茄）和土壤动物（蜗牛）的慢性生态毒理学实验，并结合搜集的本土生物毒性数据，利用物种敏感度分布法计算出 Cr（VI）和 Pb 的土壤环境基准值。然而上述的研究局限于特定的污染物对特定生物的影响，没有将土壤与各个介质关联起来，除了关注土壤生物安全、保障土壤生态安全外，还应考虑土壤污染对大气环境、地表径流及地下水的影响。杜文超等采用原位野外 Lysimeter 模拟系统研究了耕作条件下多环芳烃、多溴联苯醚、纳米材料等污染物的迁移转化规律及生态风险。该系统通过对建立的未扰动的土壤中宇宙系统的综合观测，可全面评估外源污染物在土壤系统中的环境归趋和生态风险。

目前我国对土壤环境基准的研究存在三大局限：一是已开展的研究数据量仍然较少，且数据采集、样品处理、测定条件及方法等不一致，导致数据没有可比性；二是我国土壤环境基准研究中所涉及的土壤污染物种类较少，尤其是有机污染物；三是我国环境基准尚未有效地纳入环境标准体系及环境管理工作，且目前还没有国家授权的环境基准研究组织和机构，导致我国的环境基准制订缺乏规范性和权威性。

5 标准的主要内容及说明

5.1 适用范围

本标准规定了保障水稻安全的土壤中镉环境基准制定的技术方法。

本标准适用于指导稻田土壤镉环境基准值的制定。

5.2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 15618 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准

GB 2762 食品安全国家标准 食品中污染物限量

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

5.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

5.3.1 水稻安全土壤环境基准 soil environmental criteria for rice product safety

以保障稻米镉质量安全为目的制定的土壤环境基准。

5.3.2 生物富集系数 Bio-concentration factor (BCF)

生物体内某种污染物的浓度与其在所生存环境中的该物质浓度的比值，以表示生物富集的程度。

5.3.3 土壤环境背景值 Background value of soil environment

相对未受污染情况下土壤的基本化学组成。

5.3.4 环境基准值 Environmental criteria

环境污染物对特定对象（人或其他生物）不产生不良或有害影响的最大剂量或浓度。

5.3.5 老化因子 Aging factor

目标老化时间（ t_k ）条件和短期（ t_0 ）实验条件下的污染物的生物富集系数的比值。

5.3.6 归一化 normalization

利用模型将不同时间和不同土壤性质的污染物富集数据校正到相同水平的时间和土壤性质下的方法。

5.3.7 种间外推 cross-species extrapolation

假定土壤性质对某些物种影响相同的情况下，利用某种物种已有生物有效性模型外推获得另一种物种生物有效性模型的方法。

5.3.8 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。

5.3.9 危害浓度 Hazardous concentration value (HC_p)

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 ($p=5$) 作为危害浓度值。

5.3.10 预测无效应浓度 predicted no effect concentration (PNEC)

预测的无效应浓度通常作为基于保护水稻安全质量的土壤环境基准，有时也称为保证稻米食用安全的土壤中污染物的最大允许含量。

5.4 基于保护水稻安全的土壤环境基准制定程序

基于生态风险的土壤镉环境基准值制定主要有以下步骤：

- (1) 收集数据建立土壤镉富集数据库；
- (2) 对基于外源镉的富集数据进行归一化；
- (3) 利用物种敏感性分布法推导危害浓度；
- (4) 推导保护水稻安全的土壤镉环境基准；
- (5) 保护水稻安全的土壤镉环境基准的审核。

基于保护水稻安全的土壤镉环境基准制定的技术路线如图 5.1 所示。

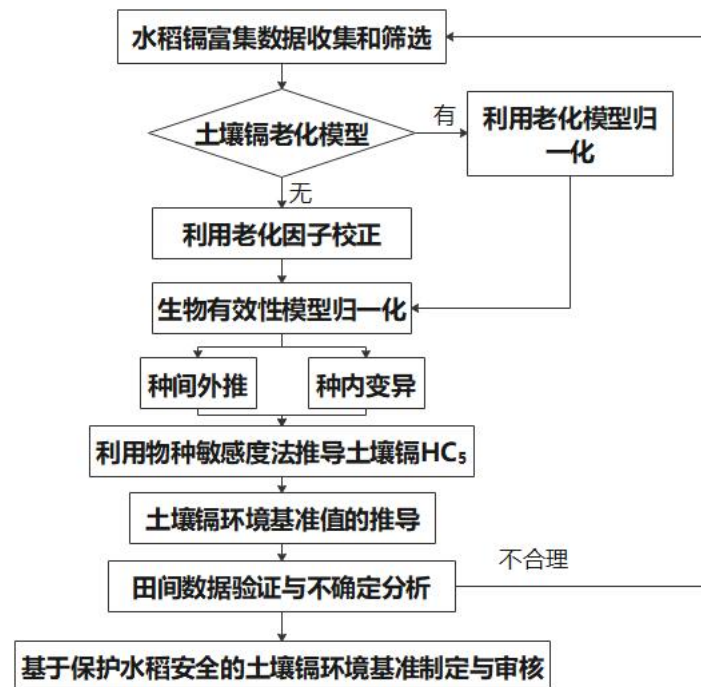


图 5.1 基于保护生态的土壤镉环境基准制定的技术路线

6 主要技术要点

6.1 收集数据建立土壤镉富集数据库

6.1.1 数据的来源

数据来源主要有：（1）实验室实测数据；（2）公开发表的文献或报告。

6.1.2 数据的可靠性判断

- (1) 优先选用国内外权威机构发布的数据；
- (2) 优先选用国家标准测试方法及行业技术标准，实验操作过程遵循实验室规范的实验数据（参照 GB 15618-2018、GB 2762-2022、HJ/T 166 和 NY/T 395）。
- (3) 对于非标准测试方法的实验数据，在评估其实验方法、结果科学合理后方可采用。

6.1.3 数据的筛选

调研并汇总有关研究项目中的试验数据，收集污染物的富集数据，同时对获得的数据进行筛选，筛选标准如下：

- (1) 试验有合理的对照；
- (2) 暴露途径均一合理或随机分布；
- (3) 试验中条件控制始终一致；
- (4) 有足够的重复和浓度梯度，便于统计分析；
- (5) 外源添加污染物，没有复合污染和其他障碍因子的影响；
- (6) 没有其它明显不合理的因素，如缺少土壤性质，评价终点，等等。

6.2 对基于外源镉的富集数据进行归一化

6.2.1 利用土壤镉的老化模型归一化毒性数据

在利用实验室、外源添加获得的毒性数据推导镉的土壤环境基准值时必须要考虑老化效应。利用已有的基于生物有效性或同位素可交换态建立的土壤镉老化模型，将不同时间点、短期的镉的毒性数据归一化到某一长期的时间点，以消除实验室数据和田间实际污染情况的差异。如果没有老化模型，可以根据镉在土壤中老化的程度（低、中、高）分别乘以不同的老化因子进行数据校正。

6.2.2 确立土壤镉的生物有效性模型并归一化数据

(1) 生物有效性模型

农作物在吸收富集镉的能力上，表现出显著的种间差异和种内差异。依据影响农作物吸收镉的土壤因子（pH、有机质（OM）、阳离子交换量（CEC）等）建立生物有效性预测模型（回归或经验模型、机理性模型），量化土壤性质与富集系数之间的关系。在基准制定时，如果有充分的数据可以建立镉的生物有效性模型，也可以利用文献资料中已有的生物有效性模型，对镉的富集数据进行归一化，以消除土壤性质差异的影响。

外源富集系数（BCF_{add}）是指外源添加 Cd 条件下生物体内污染物的变化与其生存环境中 Cd 浓度变化的比值，计算公式如下：

$$BCF_{add} = \frac{C_{\text{作物}} - C_{\text{对照作物}}}{C_{\text{土壤}} - C_{\text{对照土壤}}}$$

式中：C_{作物}、C_{对照作物}分别是处理和对照下作物可食部分中污染物含量（mg/kg），C_{土壤}、C_{对照土壤}分别是处理和对照下作物可食部分中污染物含量（mg/kg）。

生物富集的归一化经验方程如下：

$$\log_{10}(\text{BCF}_{\text{add}}) = \text{intercept} + a \times \text{pH} + b \times \log_{10}(\text{CEC or OM})$$

式中：intercept 为方程的截距，表征物种内在敏感性的差异；pH 为土壤 pH 值，CEC 为土壤阳离子交换量（cmol/kg），OM 为土壤有机质含量(g/kg)；a 和 b 为无量纲参数，表示土壤性质对外源富集系数的影响程度。

（2）种间外推

对于某种农作物，如果文献资料中没有其生物有效性模型并且已有的数据不足以建立，采用有效性模型在种间外推的方法获得其生物有效性模型。种间外推时假设土壤性质的影响程度对共用模型的所有物种是相同的，即影响参数及斜率是相同的，各物种对土壤镉富集敏感性的差异来自于物种本身的固有敏感性（k）。以生物富集系数（BCF）预测值与测定值之间的误差和最小为条件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。

$$\text{Log}_{10}[\text{BCF}] = a \times \text{pH} + b \times \log_{10}[\text{CEC/OM/clay}] + k$$

a、b—土壤性质参数斜率；

k—该品种富集重金属的固有敏感性指标。

（3）种内变异

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 OM），对其进行归一化处理。归一化前后种内变异以同一物种
$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{BCF}_{\text{si}} - \overline{\text{BCFs}})^2}{(n-1) \times (\overline{\text{BCFs}})^2}}$$

表示，其中 BCF_{si} 为第 i 个 BCF 归一化到特定条件下的值， $\overline{\text{BCFs}}$ 为 n 个 BCFs 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。

6.3 利用物种敏感性分布法推导危害浓度

（1）物种敏感性分布曲线拟合函数

物种敏感度分布法在生态风险评价和制定环境质量标准等工作中应用更广泛 (Wheeler et al., 2002)。物种敏感度分布 SSD 法是基于不同物种对于污染物敏感性差异提出的 (Van et al., 2002)，通过概率分布函数将物种测试间的毒性结果外推，实现重金属在生物群落甚至生态系统水平上风险评价。该方法假设生态系统中不同物种评价终点对于同一污染物的响应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毒性阈值是来自于这个分布的样本，可用来估算该分布的参数。将某一物种的毒理学数据外推到其他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 (Newman et al., 2000)。SSD 法既可以从污染物浓度出发，计算潜在影响比例 (potential affected fraction, PAF)，用以表征生态系统或多种类生物的生态风险；还可反向推导出一定保护程度的污染物浓度

建议选择 BurrIII 函数拟合物种敏感性分布曲线。必要时，也可选用 Log-normal、Log-logistic、Weibull 及 Gamma 等常用的累积概率分布函数，分别对毒性数据进行拟合，建立物种敏感性分布曲线并比较其拟合精度，选择最佳的物种敏感性分布曲线拟合函数。

BurrIII 型函数的参数方程为：

$$F(x) = \frac{1}{[1 + (\frac{b}{x})^c]^k}$$

y—累积概率，%；

x—毒性值，mg/L；

b、c、k 为函数的三个参数。

（2）危害浓度 HC₅ 推导

通过生物有效性模型把毒性数据归一化到一定的土壤条件下，然后用 BurrIII 拟合不同土壤条件下的物种敏感性分布曲线，获得基于外源镉的保护 95%生态物种安全的 HC₅ 值。土壤镉 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/>）。将土壤性质参数与 HC₅ 值做多元回归，获得 HC₅ 值的预测模型：

$$[HC_5] = f(pH, CEC, OM...) + k$$

基于外源镉的土壤 HC₅ 可由上述公式计算得出。其中，连续性标准以基于土壤性质的计算公式表示。将不同土壤 pH、CEC 和 OM 取值代入连续标准的计算方程求解得分段标准。

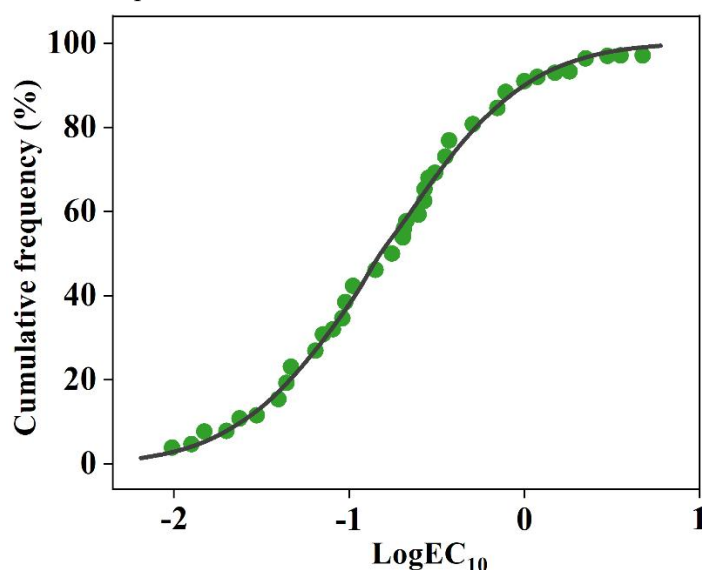


图 6.1 应用物种敏感度分布法推导 HC₅ 的示意图

6.4 推导保护水稻安全的土壤镉环境基准

该技术指南中基准的推导是基于土壤镉外源添加的方法，该方法假定土壤环境背景值部分（C_b）的镉活性可忽略而仅考虑外源添加部分镉的活性，故土壤中镉的环境基准值（PNEC 值）为背景值与阈值之和。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），如下公式所示：

$$PNEC_{总} = HC_5 \text{ 值} / AF + C_b$$

当可用的镉毒性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、毒性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。如果毒性数据来源于较多物种，且利用老化模型、淋洗因子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。

在基准制定时土壤背景值的确定尤为重要，如何确定土壤中镉的背景值仍需进一步研究，目前已有的确定土壤背景值的方法有：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。

6.5 保护水稻安全的土壤镉环境基准的审核

通过田间验证的方式审核土壤镉环境基准。

7. 对实施本标准的建议

《基于保护水稻安全的土壤镉环境基准制定技术指南》是我国土壤环境基准制定的重要依据，本标准是现阶段的指导性标准，建议加快我国土壤镉环境基准的基础性研究，基于保护水稻安全，建立我国土壤镉环境基准。并根据标准实施情况适时对本文件进行完善、修订与补充。

附录 1 保护水稻安全的土壤镉环境基准推算案例

1 水稻土 Cd 对不同品种水稻毒性 (BCF) 测定

根据项目研究需要,依据我国土壤 pH 及有机质分布频率的地带性特征,采集了全国范围内 16 个典型地点的耕作层的农田土壤样品进行测试。取样地点及土壤理化性质见表 1。对所有采集的土样经室内风干后剔除植物残体、根系、石子和碎片等杂物,然后均过 2-mm 的尼龙筛后,进行土壤理化性质的测定。土壤性质具体测定方法:1) 土壤 pH 值分别在土:水比=1:5 和土:0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ =1:5(m/V)的条件下振荡 2 小时,静置后用奥立龙 pH 计 (Orion pH meter, Model 420)测定;2) 阳离子交换量(CEC)通过非缓冲的硫脲银(AgTU)对土壤胶体表面负电荷吸附完成的:称 1g 风干土放入摇瓶中,加入 0.01mol·L⁻¹ AgTU 溶液 50mL,振荡四小时后过滤、离心,测量上清液中剩余银离子便可换算得到 CEC;3) 有机碳含量(OC)为总碳与无机碳含量的差值:用高温燃烧法测定总碳,无机碳通过加入 HCl 后释放 CO₂获得;4) 土壤质地用沉降法测定。

附表 1 不同土壤的基本理化性质

序号 Order	地点 Site	类型 Type	pH 值		阳离子交换量 CEC/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)	有机碳 OC/%	粘粒含量 (<0.02um)Clay/%	背景值 Cd/(mg·kg ⁻¹)
			(1:5H ₂ O)	(1:5CaCl ₂)				
1	海口	砖红壤	4.93	4.12	8.75	1.51	66.1	0.094
2	祁阳	红壤	5.31	4.54	7.47	0.87	46.1	0.121
3	海伦	黑土	6.56	5.36	33.60	3.03	40.4	0.122
4	嘉兴	水稻土	6.70	6.40	19.30	1.42	41.2	0.119
5	杭州	水稻土	6.80	6.72	12.80	2.46	38.9	0.120
6	重庆	紫色土	7.12	7.02	22.30	0.99	27.3	0.207
7	广州	水稻土	7.27	7.25	8.30	1.47	25.3	0.201
8	灵山	棕壤	7.48	7.27	22.70	4.28	19.9	0.112
9	呼兰浩特	黑钙土	7.66	7.29	22.70	2.66	37.1	0.082
10	公主岭	黑土	7.82	7.31	28.80	2.17	44.6	0.142
11	石家庄	褐土	8.19	7.49	11.70	1.00	21.4	0.206
12	杨凌	垆土	8.56	7.56	8.46	0.62	27.5	0.146
13	廊坊	潮土	8.64	7.61	6.36	0.60	10.1	0.172
14	郑州	潮土	8.66	7.65	8.51	1.57	16.3	0.224
15	张掖	灌漠土	8.71	7.71	8.08	1.02	19.6	0.061
16	德州	潮土	8.73	7.78	8.33	0.69	17.6	0.205

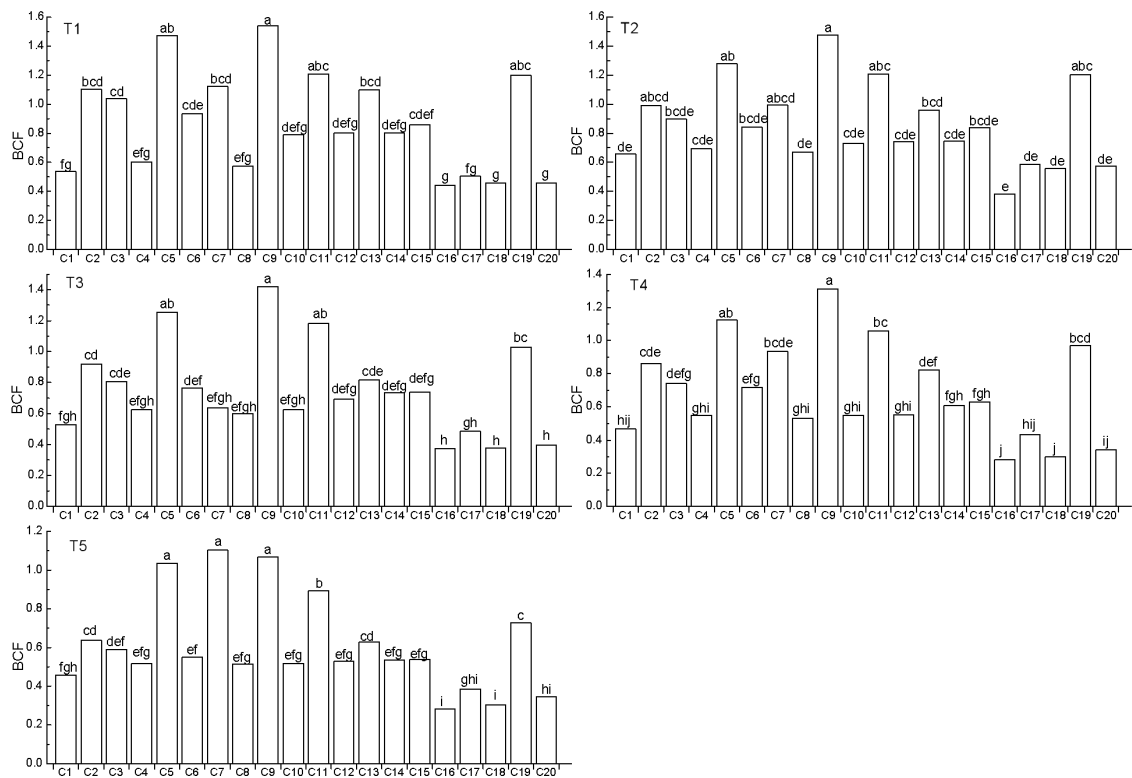
从附表 1 可以看出,实验所采集的土壤涵盖了我国从南(红壤、砖红壤)到北方(灌漠土、潮土)等多个土壤类型,土壤 pH 值平均值为 6.82,范围从 4.12-7.78,其中,酸性土壤(pH<7.0)占 31.3%,中性土壤(pH7.0-7.5)占 37.5%,碱性土壤(pH>7.5)占 31.2%。土壤阳离子交换量(CEC)范围 6.36-33.60 cmol⁺·kg⁻¹,变异系数(CV%)58.4%;土壤有机碳含量(OC%)范围为 0.60%-4.28%,变异系数为 62.4%。以上不同土壤性质的变异,为本项目中基于土壤性质的水稻 Cd 风险测定提供了很好的实验材料。

水稻品种：选择了我国主栽水稻品种，其中包括早稻品种、一季稻品种和晚稻品种共 20 个水稻品种，进行籽粒 Cd 环境毒性(BCF)测试，测试终点为水稻籽粒 Cd 含量(以 1/BCF 为测试指标)。即：三系杂交稻：T 优 15(TY15)、T 优 167(TY167)、三香优 974(SXY974)、金优 463 (JY463)、金优 899 (JY899)；两系杂交稻：株两优 120 (ZLY120)、株两优 211 (ZLY211)、株两优 312 (ZLY312)、株两优 611 (ZLY611)、陆两优 28 (LLY28)、陵两优 268 (LLY268)、两优 42 (LY42)；常规稻：湘早 6 号 (XZ6)、湘早 17 号 (XZ17)、湘早 42 (XZ42)、湘早 45 (XZ45)、嘉育 253 (JY253)、益早九号 (YZ9)、中嘉早 17 (ZJZ17)、嘉早 211 (JZ211)。

土壤处理：取风干土过 2 mm 塑料筛，每个土壤添加 6 个 Cd 的浓度，添加剂量为 0、1.2、4.8、10、40、120 mg·kg⁻¹，Cd 为分析纯 3CdSO₄·8H₂O，以溶液加入，充分搅拌均匀后平衡 2 周。土壤淹水在室温(25±2℃)条件下平衡 14 d 后备用。

盆栽试验：将上述水稻种子用 1% H₂O₂ 处理 24 h，进行消毒和打破种子休眠，再用蒸馏水洗净后，放入培养皿中，保持湿润水分，置于 30℃发芽箱内进行催芽，等种子胚芽露白后，播种到装有珍珠岩和 1/2 Hoagland (pH5.0)营养液的花盆中进行前期培养。待水稻幼苗出现三叶一心时，小心将苗取出，用清水将根系轻轻洗净，然后选择长势一致的苗移栽至装有 500 g 干土的花盆里(12 cm 高，10 cm 直径)。根据逻辑斯蒂克(log-logistic)分布模型对污染物剂量-效应拟合曲线的要求，试验设置 2 个重复，每盆 2 株，培养 28 d 后收获。收获时，先用自来水将水稻植株完全洗净，为去除粘附在植株根表的可交换态 Cd，试验用 20 mmol·L⁻¹ EDTA-2Na 交换 20 min，然后用去离子水冲洗，将植株分成地上部和根系两部分，于烘箱 105℃杀青 30 min，再 80℃烘至恒重，分别测定地上、地下部干重及植株中 Cd 含量。培养试验到期后，统一收取土样，风干，过 2 mm 筛备用。

本实验研究了水稻籽粒对 Cd 的生物富集系数(BCF)在不同水稻品种及不同土壤 Cd 浓度水平下的差异，结果如附图 1 和表 2 所示。在相同土壤 Cd 浓度处理下，不同品种水稻对 Cd 的 BCF 存在显著的差异($p<0.05$)，在 T1-T5 不同 Cd 浓度处理下，不同品种水稻对 Cd 的 BCF 变化范围分别为：0.44-1.54、0.38-1.48、0.37-1.42、0.28-1.31、0.28-1.10。并且，BCF 较高的几个品种，如 C5 (JZ211)、C9 (LY42)、C19 (YZ9) 在不同 Cd 浓度处理中也均属于 BCF 较高的品种。并且 C5、C9、C19 的水稻茎叶、籽粒中也均含有较高浓度的 Cd，且他们的转运系数也是要显著高于其他品种。而品种 C1 (TY15)、C16 (ZLY611)、C18 (LLY28) 等，其 BCF 值是要低于其它品种水稻的，而且这些品种对应的茎叶、籽粒中 Cd 浓度是显著低于其它品种，且其所对应的 TF 值也是较低的。这说明不同品种水稻籽粒对 Cd 的富集能力差异主要是根吸收机理 Cd 能力的差异和根往茎叶迁移转运 Cd 能力的差异引起的。通过分析相同品种在不同 Cd 处理浓度下 BCF 的差异，发现不同品种水稻对 Cd 的 BCF 在不同浓度间差异显著性不强，其变异系数为 10.79%-27.72%，相对变异性较小，这可能说明 Cd 浓度对水稻 BCF 性质的影响不大，BCF 可以较好的反映出不同品种水稻对 Cd 敏感性的差异。



图中标注的小写字母表示显著性差异 ($p < 0.05$)，下同。

Different lower-case letters in the figure represented significant difference at 0.05 level, the same as below.

附图 1 不同处理下的不同品种水稻籽粒对 Cd 的富集系数 (BCFs)

附表 2 不同品种水稻籽粒对 Cd 的富集系数 (BCF)

品种	BCF 平均值	标准差	变异系数/%	品种	BCF 平均值	标准差	变异系数/%
C1	0.53	0.08	15.04	C11	1.11	0.14	12.34
C2	0.90	0.17	19.19	C12	0.66	0.12	18.01
C3	0.81	0.17	20.56	C13	0.87	0.18	20.37
C4	0.60	0.07	11.42	C14	0.69	0.11	16.05
C5	1.23	0.17	13.49	C15	0.72	0.14	18.96
C6	0.76	0.14	18.99	C16	0.35	0.07	19.69
C7	0.96	0.20	20.36	C17	0.48	0.08	15.89
C8	0.58	0.06	10.79	C18	0.40	0.11	27.72
C9	1.36	0.19	13.59	C19	1.03	0.20	19.11
C10	0.64	0.12	18.08	C20	0.42	0.10	23.01

2 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)

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 3)。

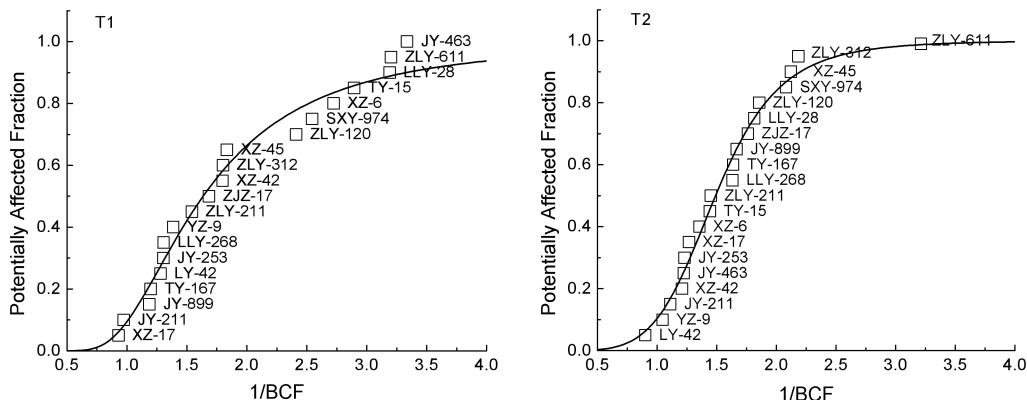
附表 3 基于土壤理化性质的稻米外源 Cd 富集系数多元回归方程

回归方程	R ²	P1 ^①	P2 ^②	SE
$\text{Log}_{10}(BCF_{add})=0.943-0.205\text{pH}-0.312\text{log}_{10}(\text{OC})$	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。

3 临界浓度物种敏感性分布曲线(SSD)建立及 HC₅ 值的计算

物种敏感性分布(SSD)法在生态风险评估中得到普遍的应用(Wheeler et al., 2002; Hose et al., 2004; Heemsbergen et al., 2009)。通过 SSD 法可以确定保护环境大多数(通常是 95%)物种的污染物最大限量浓度, 由此来确定环境质量标准(Wheeler et al., 2002; Hose et al., 2004)。目前应用于拟合污染物毒理数据的概率分布函数主要包括 Log-normal 分布函数、Log-logistic 分布函数、Burr Type III 分布函数、Log-triangular 分布函数、Weibull 分布函数等, 并且研究证实 BurrIII 分布函数是一种灵活的三参数分布函数, 能够更好的拟合毒理数据的 SSD 分布(Wheeler et al., 2002; Heemsbergen et al., 2009; Fox, 2008; 王印等, 2009)。由于不同品种水稻对 Cd 的 BCF 随浓度的变异系数较小, 在 Cd 浓度梯度下差异不显著, 故本文以 1/BCF 为基本统计数据, 采用 BurrliOZ 软件拟合基于 BurrIII 分布的 1/BCF 数据的物种敏感性分布(SSD), 以求得保护 95%物种的 PC₉₅, 即对应的 1/BCF 值为 2.87(附表 4)。通过 BurrIII 分布可以很好地拟合的 SSD 分布, 拟合曲线的 R² 达 0.9977。我国对水稻籽粒中 Cd 的食品卫生限量标准为 $0.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且 BCF 可以准确的反映出土壤中 Cd 迁移转化到水稻籽粒的规律, 故可以通过国家食品卫生标准规定的稻米 Cd 限量标准反推出土壤中 Cd 浓度的上限, 以确保种植的水稻籽粒 Cd 浓度不超过食品卫生标准, 起到保护人体健康的作用。本文中推导出 PC₅₀ 对应的 BCF 为 0.35, 故反推得出土壤中 Cd 浓度的上限为 $0.57\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。故当土壤中 Cd 浓度不超过 $0.57\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 就可以保证种植的水稻籽粒 Cd 浓度有 95%的可以符合国家食品卫生稻米 Cd 限量标准。



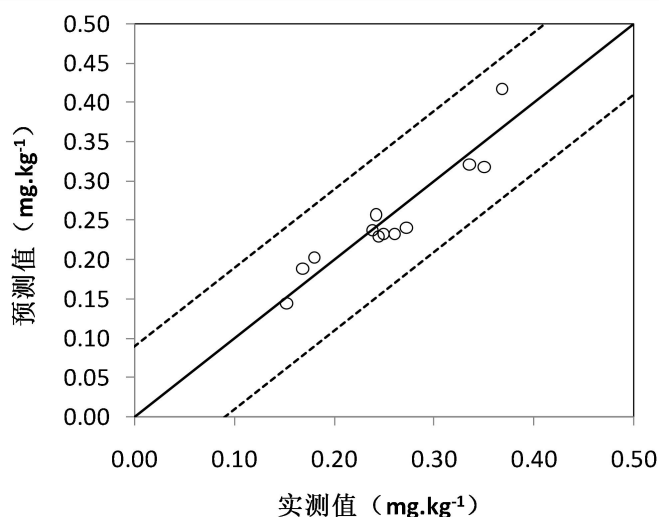
附图 2. 基于不同品种水稻籽粒的 1/BCF 的物种敏感性分布 (SSD)

附表 4 BurrIII 分布拟合 SSD 曲线的参数及基于水稻籽粒 BCF 推导的土壤 Cd 限量值

BurrII 分布参数			R^2	RMSE	PC95	BCF (95)	soil Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
b	c	k					
1.4173	4.4072	0.8908	0.9977	0.0149	2.87	0.35	0.571

4 水稻土 Cd 安全阈值田间验证

本项目利用 2 种不同品种水稻（Cd 敏感性和非敏感性品种），在湖南红壤与浙江嘉兴水稻土田间实际条件下对项目所导出的不同 pH 条件下的 Cd 生态风险阈值（PNEC）进行验证试验，以验证与室内实验数据的吻合度及结论的科学性。田间条件下，基于项目水稻籽粒中 Cd 的毒害阈值（浓度）预测值与实验室测定浓度间的关系见附图 3。在田间条件下，二种不同 Cd 敏感性水稻籽粒中 Cd 的预测浓度为 0.144-0.417 mg/kg ，实测值为 0.153-0.369 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，从图 3 可以看出，实验室条件下所得出的 Cd 毒性阈值(籽粒浓度)与田间条件下 Cd 对水稻的毒性阈值较吻合，二种不同 Cd 敏感性水稻籽粒中 Cd 实测值都在预测值 $\pm$ 两倍的误差内。



附图 3 水稻土壤 Cd 安全阈值田间验证

附录 2 主要参考文献

- Sun X, Qin L, Wang L, Zhao S, Yu L, Wang M, Chen S. Aging factor and its prediction models of chromium ecotoxicity in soils with various properties. *Science of the Total Environment*, 2022, 847, 157622.
- Qin L, Wang M, Zhao S, Li S, Lei X, Wang L, Sun X, Chen S. Effect of soil leaching on the toxicity thresholds (EC_x) of Zn in soils with different properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 228, 112999.
- Zhao S, Qin L, Wang L, Sun X, Yu L, Wang M, Chen S. Ecological risk thresholds for Zn in Chinese soils. *Science of the Total Environment*, 2022, 833, 155182.
- Qin X, Wang L, Sun X, Yu L, Wang M, Chen S. Ecological toxicity (EC_x) of Pb and its prediction models in Chinese soils with different physiochemical properties. *Science of the Total Environment*, 2022, 853, 158769.
- Li S, Yang B, Wang M, Zhang R, Chen K, He Z, Shi H, Chen S. Environmental quality standards for agricultural land in China: What should be improved on derivation methodology?. *Journal of Environmental Management*, 2022, 324, 116334.
- 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. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(8), 1633-1642.
- Römkens P, Brus D J, Guo H Y, et al. Impact of Model Uncertainty on Soil Quality Standards for Cadmium in Rice Paddy Fields. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(17), 3098-3105.
- 刘彬, 孙聪, 陈世宝, 张晓倩, 宋文恩, 李宁. 水稻土中外源 Cd 老化的动力学特征与老化因子[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 2137-2145.
- 孙聪, 陈世宝, 宋文恩, 李宁, 不同品种水稻对土壤中镉的富集特征及敏感性分布(SSD)[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(12): 2384-2394.
- 宋文恩, 陈世宝. 基于水稻根伸长的不同土壤中镉 (Cd) 毒性阈值 (EC_x) 及预测模型[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(17): 3434-3443.
- 张耀丹, 邱琳琳, 杜文超, 尹颖, 郭红岩. 土壤环境基准的研究现状及展望[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2017, 53(02): 209-217.
- 刘尧, 周启星, 谢秀杰, 林大松, 荣伟英. 土壤甲苯、乙苯和二甲苯对蚯蚓及小麦的毒性效应[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(11): 1501-1507.
- 周启星, 罗义, 祝凌燕. 环境基准值的科学研究与我国环境标准的修订[J]. *农业环境科学学报*, 2007(01): 1-5.
- 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.