ICS 13.020.40
CCS Z 05

团　　体　　标　　准

T/CSER-005-2023

基于生态风险的土壤锌环境基准制定技术指南

Guidelines for establishing soil environmental criteria of zinc for ecological 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 3
1.1　任务来源 3
1.2　工作过程 3
2　基准制定的必要性分析 4
3　基准制定的原则和依据 5
3.1　编制原则 5
3.2　技术依据 5
4　国内外土壤环境基准发展现状 6
4.1　国外基准发展现状 6
4.2　国内基准发展现状 7
5 标准的主要内容及说明 8
5.1　适用范围 8
5.2　规范性引用文件 8
5.3　术语和定义 8
5.4　基于生态风险的土壤环境基准制定程序 10
6　主要技术要点 11
6.1　确定需要保护的生态受体和生态过程 11
6.2　收集数据建立土壤锌的毒性数据库 12
6.3　锌毒性数据归一化 13
6.4　利用物种敏感性分布法推导危害浓度 14
6.5　生态安全的土壤锌环境基准推导 15
6.6　保护生态安全的土壤锌环境基准表述 16
7　对实施本标准的建议 16
附录 1 基于生态风险的土壤锌环境基准推算案例 17
附录 2 主要参考文献 26

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，提出了保障生态安全的土壤中锌环境基准制定的技术指南，为我国土壤环境质量全面系统地风险管控提供理论基础。

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。

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。各国土壤环境基准根据保护对象和目标的不同可以分为保护农产品安全、保护人体健康、保护生态安全等土壤环境基准。其中生态安全土壤环境基准旨在保护土壤中或与土壤相关的植物、土壤无脊椎动物、土壤微生物活性或代谢过程等不会因暴露于土壤污染而产生显著的健康风险。本标准主要用于指导生态安全土壤环境基准的制定。

重金属锌（Zn）污染在土壤是广泛存在的，对土壤质量和植物、动物及酶活性等产生不利影响。近年来，由于铅锌矿的开采冶炼不断加剧，以及畜禽粪便和化肥农药等重金属有点源向面源污染的扩散，土壤 Zn 污染呈现不同程度的加重趋势。尽管当前对土壤 Zn 污染的生态风险受关注已久，然而在以预防为主的土壤重金属污染管理中，土壤 Zn 生态风险阈值的缺乏已成为对 Zn 污染进行控制的瓶颈。我国目前实施的《土壤环境质量标准》（GB15618-2018）为我国土壤环境质量评价和保护发挥了重要的作用。但仍存在如污染物指标偏少、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；又如没有充分考虑到我国不同区域土壤性质的巨大差异和不同物种差异，标准过分强调统一而未直接考虑土壤重金属对不同受体的生态毒理效应差异等问题。因此开展生态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风险管控。

虽然近些年来在大量基准相关研究项目的资助下，我国已开展了一些关于土壤 Zn 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基于生态风险的土壤 Zn 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，我国基于生态风险的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，建立符合我国土壤污染特征的、并与国家环境管理目标紧密结合的土壤 Zn 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

ISO 17126-2005 污染土壤对莴苣（Lactuca sativa L）的出苗率影响

ISO 22030-2005 化学物质对陆地植物油菜（Brassica rapa CrGC, syn. Rbr）和燕麦（Avena sativa）的繁殖力的影响

GB/T 21809-2008 化学品 蚯蚓急性毒性试验

GB/T 31270.15-2014 化学农药环境安全评价试验准则 第 15 部分：蚯蚓急性毒性试验

ISO 11268-1 1993 污染物对蚯蚓（*E. fetida*）的急性致毒效应

OECD 207-1984 污染物对蚯蚓（*E. fetida* 和 *E. andrei*）的急性致毒效应

OECD 213-1998 污染物通过口腔对蜜蜂（*Apis mellifera* L）的急性致毒效应

OECD 214-1998 污染物通过接触对蜜蜂（*Apis mellifera* L）的急性致毒效应

ISO 20963-2005 污染物对昆虫幼虫（*Oxythyrea funesta*）的急性致毒效应

OECD 220-2004 化学物质对线蚓（*Enchytraeus albidus*）的繁殖力影响

OECD 222-2004 化学物质对蚯蚓（*E. fetida* 和 *E. andrei*）的繁殖力影响

ISO 16387-2004 污染物对线蚓（*Enchytraeus sp*）的繁殖和存活影响

ISO 11267-1999 土壤污染对跳虫（*Folsomia candida*）的繁殖力影响

ISO 15952-2006 污染物对陆地幼蛇（*Helicidae*）生长的影响

GB/T 31270.16-2014 化学农药环境安全评价试验准则 第 16 部分：土壤微生物毒性试验

OECD 217-2000 污染物对土壤微生物碳转化能力的影响

OECD 216-2000 污染物对土壤微生物氮转化能力的影响

ISO 14238-1997 污染物对土壤氮矿化的潜在影响

ISO 14240-1997 土壤污染对微生物生物量的影响

ISO 15685-2004 土壤污染对硝化微生物的抑制效应

ISO 16072-2002 土壤污染对微生物代谢的影响

ISO 17155-2002 运用土壤呼吸曲线法确定微生物群落的丰度和活性，适用于确定土壤污染

物的潜在生态毒性

ISO 23753-2005 污染物对非淹水土壤中脱氢酶活性的影响

4 国内外土壤环境基准发展现状

4.1 国外基准发展现状

生态风险评估（ecological risk assessment, ERA）是评价人类活动对生态系统中生物可能构成的危害效应。它可用于确定风险源与生态效应之间的关系，判断有毒有害物质对生态系统产生显著危害的概率，为环境管理和决策提供依据。广义上风险源包括一切由人类活动引起的，可能对生物个体、种群、群落甚至生态系统产生危害效应的化学、物理和生物学的因素，但目前大部分的生态风险评估研究多集中在化学污染物方面。从上世纪 80 年代开始，美国、荷兰、英国、欧洲委员会等国家和国际组织就已在生态风险评估的理论和方法上取得了一系列研究成果，制定发布了生态风险评估相关技术导则。

4.1.1 美国

美国环保署（USEPA）应急和修复响应办公室（Office of Emergency and Remedial Response）在 2003 年颁布了土壤生态筛选值（Eco-SSL）制定技术导则。选择植物、土壤无脊椎动物、哺乳动物和鸟类为生态受体。主要推导植物和蚯蚓直接暴露途径的风险阈值，以及鸟类和哺乳动物基于食物链暴露途径的风险阈值。土壤生态筛选值的制定分为一下四步：

1）文献资料收集。对于所考虑的受体，应检索与之相关的数据库，以及相关文献资料。对于鸟类和哺乳类应检索所有年份的相关资料，而对于植物和土壤无脊椎动物应检索 1987 年之后的相关资料，1988 年之前的相关资料可以由相关参考书目获取；

2）筛选可用于推导土壤生态筛选值的研究资料。资料中涉及的植物和土壤无脊椎动物的测试方法应按照最新的测试方法要求；鸟类和哺乳动物至少包括两个处理水平，植物和土壤无脊椎动物至少包括五个处理水平；对于鸟类和哺乳动物指考虑慢性毒性，而植物和土壤无脊椎动物即考虑慢性毒性也考虑急性毒性；

3）提取、评估和数据打分。从筛选的文献中提取毒性数据，评估测试方法及测试结果，对数据进行打分；

4）基准值推导。对于鸟类和哺乳动物根据其 NOAEL 或 LOAEL 确定其污染物的毒性参考值（TRVs）；对于植物和土壤无脊椎动物一次优先选用 EC20、MATC（最大可接受读物浓度，为 NO(A)EC 与 LO(A)EC 及几何均值）、EC10 确定其风险阈值。

4.1.2 加拿大

加拿大土壤环境质量标准体系是按照不同土地利用方式划分，包括：农业用地、居住/公园用地、商业用地和工业用地。根据加拿大环境部长理事会（CCME）2006 年发布的文件《A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines》包括保护人体健康的土壤质量指导值和保护生态环境的土壤质量指导值（SQGE）。得到的每种土地利用（农业用地、居住/公园用地、商业用地和工业用地）的保护人体健康的土壤质量指导值和保护生态环境的土壤质量指导值的最低值作为该种土地利用的最终土壤质量

指导值，在此基础上不断调整后即为综合性土壤质量指导值。

4.1.3 荷兰

荷兰的干预值是在取人类严重风险浓度（SRC_{human}）和生态毒理风险限值（SRC_{eco}）的最低值作为综合性土壤干预值。无论是人类还是生态风险限值都是针对“标准土壤”（10%的有机质，25%的粘土和 pH 为 6）的。其中危险浓度 HC50%（50%的受试物种/过程可能产生不良效应的浓度）是生态毒理风险限值（SRC_{eco}）确定的关键。

SRC_{eco} 具体推导过程如下：如果数据满足两个条件：1）数据至少来自 4 种不同类别；2）数据必须是对数正态分布，再将 NOEC 的集合平均值和 $L(E)C_{50}$ 除以 10 后的几何平均值的最低值作为 HC_{50}，或者按照最高优先级的方法来确定 HC_{50}。优先级有两种确定方法：1）按陆生毒理数据的数量；2）按毒理数据的种类（优先顺序）：NOEC%>EC50%>LC50%，其中平衡分配的优先级最低。采用最高和较低优先级和几何平均值作为 HC_{50}。

4.1.4 英国

英国环保署于 2004 年发布了基于生态风险评估的土壤筛选值（Soil Screening Values For Use in UK Ecological Risk Assessment）。目前，英国环保署发布了制定生态风险评价土壤筛选值的征求意见稿（Consultation Soil Screening Values for Assessing Ecological Risks），以寻求制定合理可行的土壤筛选值（Soil Screening Value，SSV）。并开发了相应的生态风险评价土壤筛选值决策工具（Soil Screening Values Decision Tool [Pilot 14]），并给出部分污染物的推荐值及其推导依据。

4.2 国内基准发展现状

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。我国自《土壤污染防治法》颁布以来，在较短时间内基本建立了土壤环境法规和标准体系，成为各地、各部门实施土壤污染防治的基础依据。在建立和完善土壤环境保护标准体系和标准制定的方法学研究方面也有所进展。国内科研机构积极关注我国土壤污染新形势、新问题，在借鉴国外经验的基础上，结合中国特点，研究建立了土壤污染健康风险评估方法。在土壤环境基准方面也有所研究，对土壤污染物环境过程、形态与有效性、生态毒性等基础理论研究，以及基于室内或田间小区试验和野外大田调查的科学数据等获得一些成果，为制修订土壤环境标准提供支持。本研究团队通过广泛采集二十余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。建立了锌对植物及土壤微生物的毒性预测模型，为我国土壤中锌的风险评价奠定了坚实的基础，也为土壤中锌生态基准值的建立提供了数据基础。同时将 SSD 法应用于推导我国土壤环境质量标准方面，基于 SSD 法并结合镉、铅的毒性预测模型，利用来源于中国土壤的镉、铅毒理学数据，推导出了中国农田土壤的镉、铅的毒性阈值。

我国现行《土壤环境质量标准》（GB15618-2018）的第二级和第三级标准制订方法采用生态环境效应法。生态环境效应主要考虑土壤-植物体系、土壤-微生物体系和土壤-水体系三

大体系中的生物效应，分别依据实验研究或调查获得的各个体系中不同危害影响的临界含量或浓度，取其中最小数值作为标准定值的基准值，同时结合社会、经济、技术等情况综合确定标准值。综合来看，对于农用地，采用生态环境效应法确定标准定值是科学和合理的。现阶段农用地土壤标准仍然突出以保障农林生产和农产品安全、维护公众健康为主要目标，兼顾其他生态环境效应的影响。然而，在当前土壤标准制修订尚未考虑将生态风险评估方法应用于土壤标准制订中。

目前我国尚未制定发布土壤生态风险评估技术导则或生态安全土壤（锌）环境基准制定技术导则。

5 标准的主要内容及说明

5.1 适用范围

本标准规定了保障生态安全的土壤中锌环境基准制定的技术方法。

本标准适用于指导保护陆生生态环境的土壤锌环境基准值的制定。

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

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

GB/T 17138 土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法

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

暴露评估 Exposure assessment

对风险受体暴露环境中化学污染物的暴露量、频率及持续时间的估计或测定过程。

5.3.2

效应评估 Effect assessment

对污染物所造成的环境污染和环境破坏，引起生态系统结构和功能的变化程度所进行的评估。

5.3.3

受体 Receptor

暴露于胁迫因子的生态实体，包括个体、种群、群落以及生态系统。

5.3.4

评价终点 Assessment endpoint

是对那些需要保护的生态环境价值的明确表述，它通过生态受体及受体的某些指标来体现。目前常用的评价终点有生物个体的死亡率、繁殖力损伤、组织病理学异常、种群水平的物种数量、群落水平的物种丰度等指标，评价终点常用毒性阈值表征。

5.3.5

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。

5.3.6

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。

5.3.7

毒性阈值（ECx）Ecotoxicity thresholds

引起超出机体平衡限度 x%生物变化的暴露水平或剂量。

5.3.8

老化因子 Aging factor

目标老化时间（tk）条件和短期（t0）实验条件下的污染物毒性阈值的比值。

5.3.9

淋洗因子 Leaching factor

土壤经淋洗处理与对应土壤非淋洗处理下的污染物毒性阈值的比值。

5.3.10

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。

5.3.11

危害浓度 Hazardous concentration value（HCp）

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。

5.3.11

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

化学污染物对生物不会产生不良效应的最大浓度。

5.4 基于生态风险的土壤环境基准制定程序

在制定不同土地利用方式保护生态的土壤基准时，对于不同土地利用方式的保护水平（允许受到土壤污染影响的生态物种或生态过程百分比，Proportion of Affected Populations, PAPs），给出以下建议：

（1）对于自然保护地，PAPs 应小于 5%；

（2）对于农业用地，PAPs 应小于 10%；

（3）对于公园绿地，PAPs 应小于 20%；

（4）对于居住用地，PAPs 应小于 40%；

（5）对于工商用地，PAPs 应小于 50%。

基于土壤锌的生物有效性、生态风险和物种敏感性分布，参考现行土壤环境质量标准，并考虑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主要步骤，确保基准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

基于生态风险的土壤锌环境基准值制定主要有以下步骤；

（1） 确定需要保护的生态受体和生态过程；

（2） 收集数据建立土壤锌毒性数据库；

（3） 对基于外源锌的毒性数据进行归一化；

（4） 利用物种敏感性分布法推导危害浓度；

（5） 推导生态安全的土壤锌环境基准；

（6） 保护生态的土壤锌环境基准的审核。

基于保护生态的土壤锌环境基准制定的技术路线如图 5.1 所示。

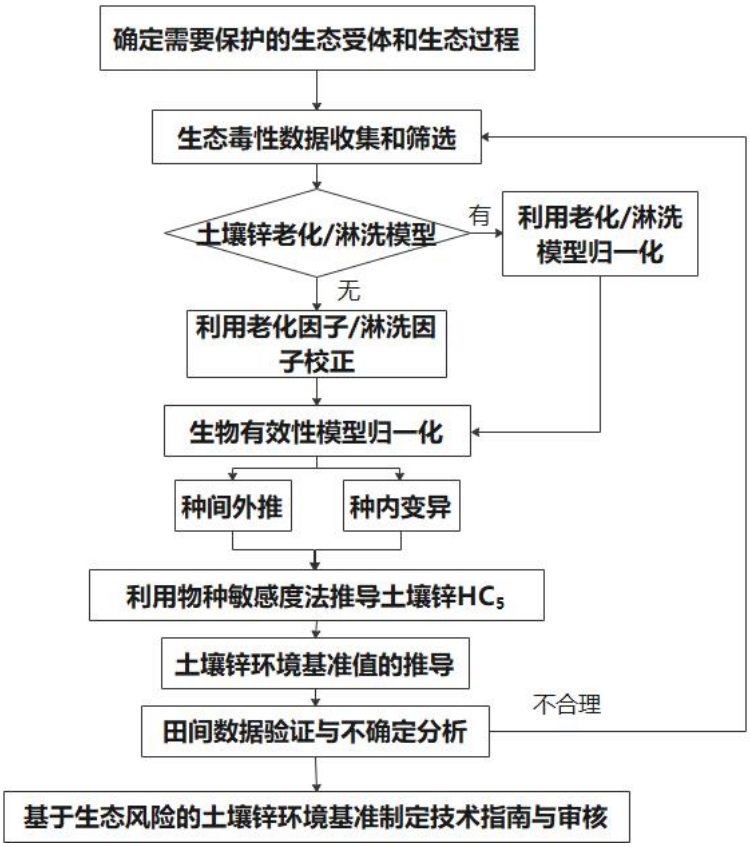


图 5.1 基于保护生态的土壤锌环境基准制定的技术路线

6 主要技术要点

6.1 确定需要保护的生态受体和生态过程

国际标准化组织（ISO）和经济合作与发展组织（OECD）等目前已经公布了 25 种评价土壤质量的生物学方法，涵盖了世界广布的代表性物种，包括土壤动物、微生物和植物。我国开展毒理研究时主要采用国际模式作物，也应该多考虑我国本土模式生物的筛选。对于陆生植物一般采用的毒性终点为生物量和根伸长，土壤微生物和土壤动物采用繁殖率和生长率最为毒性终点，对于体型较大的土壤动物如蚯蚓等也可以选择生物量作为毒性终点。同时土壤微生物的生态过程如土壤呼吸作用和土壤硝化作用等也可做为评价的毒性终点。

制定生态安全土壤环境基准需包含但不限于如下类型的重要土壤生态受体和生态功能：

（1）陆生植物，如农作物和需要保护的野生植物等，需保证每种陆生植物的毒性数据量大于等于 4 个；

（2）土壤无脊椎动物，如蚯蚓、跳虫、螨虫、线虫等，需保证每种土壤无脊椎动物的毒性数据量大于等于 4 个；

（3）土壤微生物和微生物主导的土壤生态过程，如微生物生物量、土壤呼吸作用、土壤硝化作用等毒性测定指标，需保证每种土壤微生物和微生物主导的土壤生态过程的相关毒性指标数据量大于等于 4 个。

6.2 收集数据建立土壤锌的毒性数据库

6.2.1 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。

为了开发我们的模型，应最大限度利用国际和国内毒性数据库，从中文数据库(中国知网、维普、万方)及 web of science 等的文献中筛选并获得了额外的锌毒性数据。通过在摘要中搜索"土壤"和"Zn"作为先决条件，选择了中国土壤的 Zn 毒性研究。然后根据以下标准减少了随后收集的文献(Li et al, 2019)：1) Zn 是土壤中唯一的污染物，它的存在是由于添加了可溶盐造成的，并提供了相应的土壤性质数据。2)通过对土壤中植物、无脊椎动物或微生物群落的评价，获得锌毒性数据。3) EC_{10} 是直接给出的，也可以从数据中推导出来。根据影响土壤重金属毒性的最重要因素，如 pH、CEC 和 OM 进行土壤情景划分。

6.2.2 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）优先采用模式生物，本技术指南建议代表性物种主要包括土栖生物（包括陆生植物、土壤无脊椎动物以及土壤微生物）以及土壤生态过程（如硝化作用、有机质矿化等）。在可能的情况下，使用本土模式生物的毒性数据。在特殊条件下，考虑陆生动物和鸟类的间接暴露和污染物的二次毒性。

（3）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、GB 2762、HJ/T 166 和 NY/T 395）。

（4）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。

6.2.3 数据的筛选

调研并汇总有关研究项目中的试验数据，收集锌的生态毒性数据，同时对获得的数据进行筛选，数据筛选原则如下：

（1）生态毒性试验方法应遵循当前公认的生态毒性试验标准方法；

（2）应能根据文献资料确定土壤锌的暴露时间和毒性终点（如生长、繁殖），并可根据剂量-效应关系估算关注的毒性效应数据 EC_x；

（3）文献应记录毒性试验开展条件，如土壤 pH、有机质和黏粒含量、温度等；

（4）毒性试验数据应采用适宜的统计分析方法；

（5）用于研究环境条件（如土壤温度变化）对土壤污染物生态毒性影响的试验，其报道数据可被采用；

（6）试验观察到的锌的毒性效应归因于关注的锌，避免存在污染物混合体系；

（7）筛选用于基准外推的土壤生态毒性数据，其试验研究中心必须采用便于比较的分析测试方法，并报道了实际接触暴露浓度，而不仅仅是田间浓度；

（8）田间试验数据可用于基准的制定，前提条件是首先满足以上条件，同时满足以下条件：1）效应数据必须来自同一地区同一研究试验周期，并有供试土壤理化性质数据；2）样品采集、处理和存储应遵照标准方法或可接受操作程序；3）其他田间试验相关条件的可接受性（如采样设计），根据具体试验进行评估；

（9）陆生植物、无脊椎动物和土壤生态过程相关生态毒性数据应分别筛选归类，单独评估。

6.3 锌毒性数据归一化

6.3.1 利用土壤锌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锌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锌老化模型，将不同时间点、短期的锌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，可以根据锌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。

6.3.2 利用土壤锌的淋洗因子校正毒性数据

在利用实验室、外源添加获得的毒性数据推导锌的土壤环境基准值时，伴随的阴离子（NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-等）也会引起一定的毒性作用，这不可避免地会放大重金属的毒性，并使重金属特定毒性阈值的确定变得复杂。重金属的伴随阴离子影响土壤中金属离子的吸附。金属阳离子可以与 Cl 形成低吸附亲和力的 Me-Cl 络合物−，减少土壤中的吸附并增加金属离子的流动性。所以必须要考虑伴随阴离子效应。为消除伴随阴离子的毒性效应，利用淋洗因子将未淋洗处理土壤得到的毒性数据校正到淋洗处理条件下。

6.3.3 确立土壤锌的生物有效性模型并归一化数据

（1）生物有效性模型

采用土壤和生态指标测试终点调查数据（点对点样品数据），依据土壤锌浓度与不同测试终点的剂量-效应关系建立预测模型，推导对不同测试终点产生毒性效应的锌土壤阈值（EC_x）。

1）剂量-反应曲线拟合

Zn 毒性数据拟合 log - logistic 分布曲线(Haanstra et al., 1985)为：

$$Y = \frac{Y_0}{1 + e^{b(X-M)}}$$

式中 Y 为植物生长量、微生物呼吸量或酶活性相对于对照的百分比(%)，X 为 log(测定土壤 Zn 浓度)，Y_0 和 b 为拟合参数，M 为 EC_{10} 和 EC_{50} 的自然对数值。采用剂量-效应模型软件(Table Curve 2D V5.01)计算。拟合曲线后得到相应的 95 %置信区间。

2）低剂量毒物刺激效应拟合

土壤中低浓度的 Zn 可能对不同的终点表现出 hormetic 效应，即当生物体的生长在低浓度的 Zn 下增加时，剂量-反应曲线由低剂量毒物刺激效应模型(Eze et al., 2021)拟合，由 Table Curve 2D V5.01 拟合，方程如下：

$$Y = \frac{a + bX}{1 + \left\{\frac{k}{100-k} + \left(\frac{100}{100-k}\right)\frac{bc}{a}\right\}\exp[d \ln X/c]}$$

在公式中，Y 是用于评估终点(%)的相对指数；X 为土壤中 Zn 的浓度($mg \cdot kg^{-1}$)；a、b、c 和 d 是曲线拟合参数。当 k 为 10 和 50 时，参数 c 分别定义为 EC_{10} 和 EC_{50}。

（2）种间外推

对于某种测试终点，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，各物种对土壤锌毒性敏感性的差异来自于物种本身的固有敏感性（k）。以预测模型获得的预测值与测定值之间的误差和最小为条件进行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毒性阈值 EC_x。

$$Log_{10}[EC_x]= a\times pH +b\times log_{10}[CEC/OM/clay] +k$$

CEC-阳离子交换量（mmol/kg 土）；

OM-有机质含量（g/kg）；

Clay-黏土矿物含量（g/kg）；

a、b—土壤性质参数斜率；

k—该测试终点对 Zn 毒害的固有敏感性指标。

（3）种内变异

利用有效性模型将某种土壤的各物种毒性阈值 EC_x 归一化到一定的土壤条件下（不同 pH、CEC 或 OM）。归一化前后种内变异以同一物种 $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(ECsi-\overline{ECs})^2}{(n-1)\times(\overline{ECs})^2}}$ 表示，其中 ECsi 为第 i 个 EC 归一化到特定条件下的值，$\overline{ECs}$ 为 n 个 ECs 的平均值，n 为该物种 EC 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。

6.4 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 fration, 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期拟合精度，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 HC_5 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，获得基于外源锌的保护 95%生态物种安全的 HC_5 值。土壤锌 HC_5 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 HC_5 值做多元回归，获得 HC_5 值的预测模型：

$$[HC_5]=f（pH，CEC，OM...）+k$$

基于外源锌的土壤 HC_5 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。

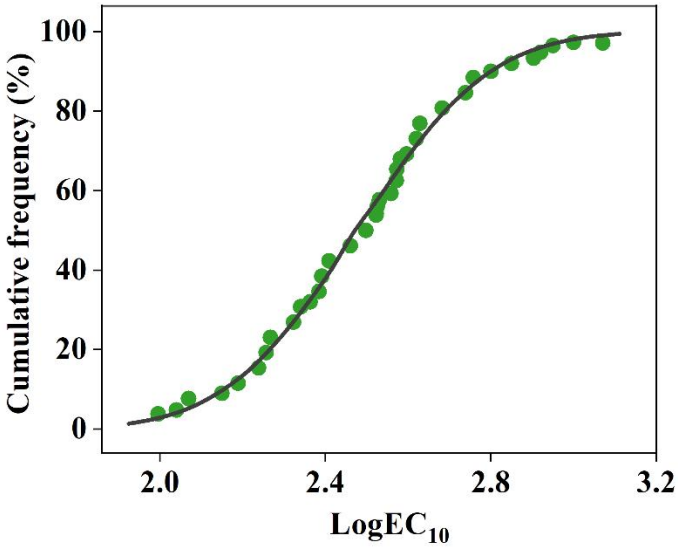


图 6.2 应用物种敏感度分布法推导 HC_5 的示意图

6.5 生态安全的土壤锌环境基准推导

该技术指南中基准的推导是基于土壤锌外源添加的方法，该方法假定土壤环境背景值部分（C_b）的锌活性可忽略而仅考虑外源添加部分锌的活性，故土壤中锌的环境基准值（PNEC 值）为背景值与阈值之和。为了安全起见，通常在 PNEC 与 HC_5 值之间设定一个评估因子（AF，一般设为 1～2），如下公式所示：

$$PNEC 总=HC_5/AF+C_b$$

当可用的锌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，如何确定土壤中锌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。

6.6 保护生态安全的土壤锌环境基准表述

按照本标准推导出的保护生态安全的土壤锌环境基准属于数值型基准，一般保留 2 位有效数字，单位 mg/kg。

7 对实施本标准的建议

《基于生态风险的土壤锌环境基准制定指南》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，建议加快我国土壤锌环境基准的基础性研究，基于生态风险，建立我国土壤锌环境基准。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 基于生态风险的土壤锌环境基准推算案例

1. 供试土壤

16 个不同物理化学性质土壤样品。剂量-效应毒性测试：7 个 Zn 的硫酸盐添加水平，3 次重复。

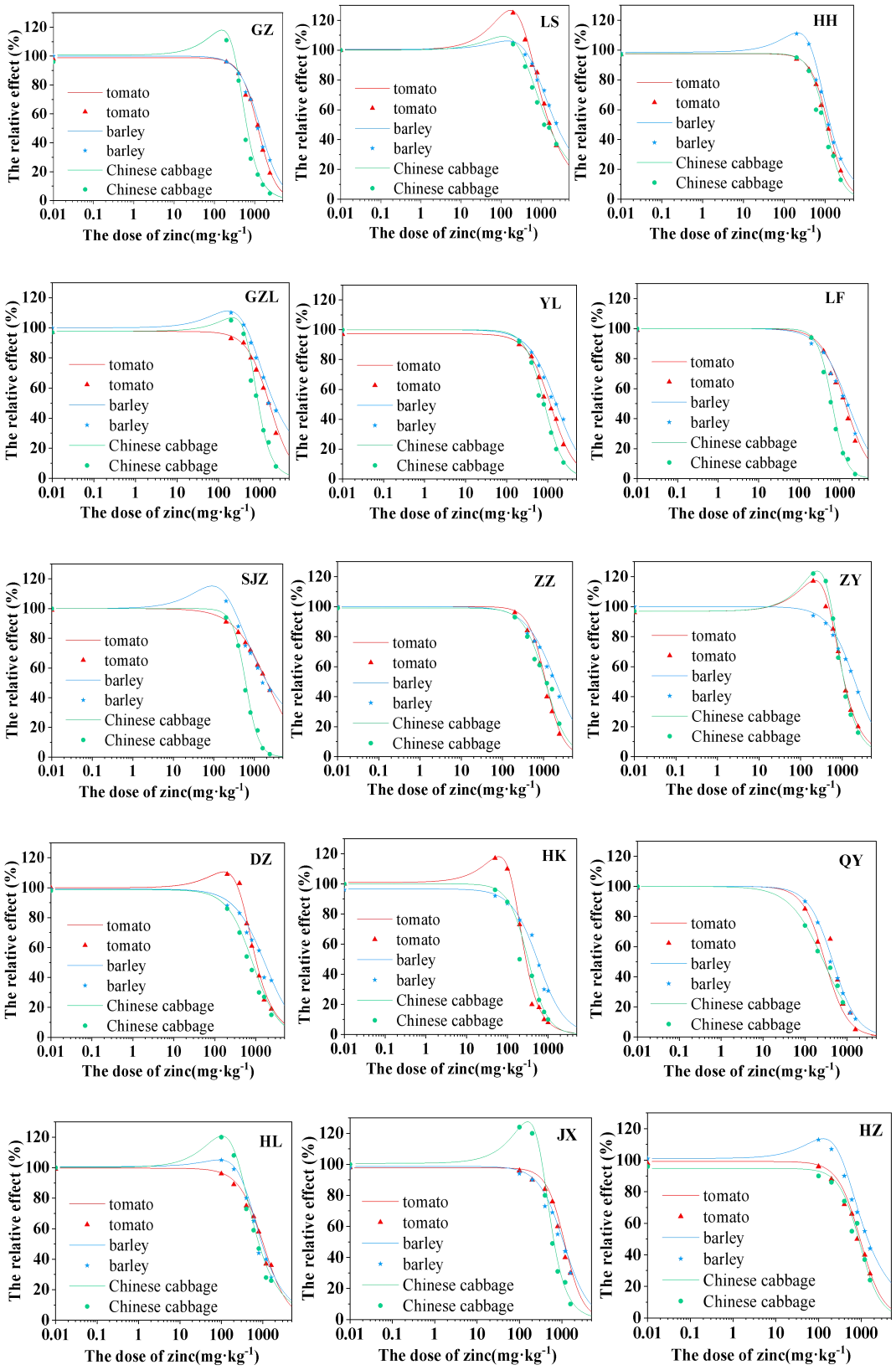
附表 1.1 供试土壤基本理化性质

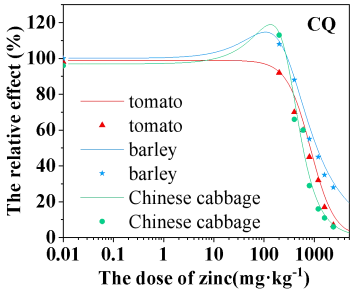
Order	Site	Type	pH (1:5H_2O)	pH (1:5$CaCl_2$)	CEC/ ($cmol^{+}\cdot kg^{-1}$)	OC/%	Clay (<0.02um) /%	Zn /($mg\cdot kg^{-1}$)
1	Haikou	Laterite	4.93	4.12	8.75	1.51	36.1	57.4
2	Qiyang	Red soil	5.31	4.54	7.47	0.87	46.1	75.6
3	Hailun	Black soil	6.56	5.36	33.60	3.03	26.4	53.5
4	Jiaxing	Paddy soil	6.70	6.40	19.30	1.42	41.2	90.6
5	Hangzhou	Paddy soil	6.80	6.72	12.80	2.46	38.9	119.3
6	Chongqing	Purple soil	7.12	7.02	22.30	0.99	27.3	106.8
7	Guangzhou	Paddy soil	7.27	7.25	8.30	1.47	25.3	33.6
8	Lingshan	Brown soil	7.48	7.27	22.70	4.28	19.9	68.9
9	Hulan haot	Chernozem	7.66	7.29	22.70	2.66	27.1	44.2
10	Gongzhuling	Black soil	7.82	7.31	28.80	2.17	24.6	62.8
11	Shijiazhuang	Brown soil	8.19	7.49	11.70	1.00	21.4	53.8
12	Yangling	Loessial soil	8.83	7.56	8.46	0.62	27.5	56.5
13	Langfang	Moisture soil	8.84	7.61	6.36	0.60	10.1	33.8
14	Zhengzhou	Moisture soil	8.86	7.65	8.51	1.57	16.3	44.5
15	Zhangye	Irrigation desert soil	8.86	7.71	8.08	1.02	19.6	56.3
16	Dezhou	Moisture soil	8.90	7.78	8.33	0.69	17.6	46.6

2. 不同土壤中基于不同植物评价终点 Zn 的剂量-效应曲线

通过对数-逻辑斯蒂克分布或毒物兴奋效应模型模拟基于不同终点的不同毒理学数据，计算 Zn (具有 95%置信区间的 EC_{10} 和 EC_{50})的毒性阈值。以相对效应为因变量(y)，Zn 的剂量为自变量(x)，绘制剂量-效应曲线，见图 1。同一终点不同土壤和同一土壤不同毒性指标间 Zn 的毒性存在差异(图 2.1)。随着锌浓度的增加，植株的相对生长量逐渐下降，随着锌浓

度的进一步增加，植株的相对生长量急剧下降。值得注意的是，在海口的番茄、海伦的大白菜和杭州的大麦等土壤中，低锌浓度对特定植物生长表现出了 hormetic 效应。





附图 2.1 基于不同植物测试终点的锌在 16 种土壤中的剂量反应曲线

3. 不同土壤中 Zn 对不同试验终点的毒性阈值

采用 log - logistic 函数拟合相应的剂量-反应曲线，确定了各生物学评价指标的外源锌毒性阈值(EC_x) (表 3.1)。16 种土壤中植物生长的 EC_{10} 和 EC_{50} 分别为 73.03 ~ 529.82 mg·kg^{-1} 和 286.23 ~ 2087.50 mg·kg^{-1}。

附表 3.1 不同土壤中 Zn 对不同测试终点的毒性阈值(mg·kg^{-1}) .

Soil location	tomato		barley		Chinese cabbage	
	EC_{10}(mg·kg^{-1})	EC_{50}(mg·kg^{-1})	EC_{10}(mg·kg^{-1})	EC_{50}(mg·kg^{-1})	EC_{10}(mg·kg^{-1})	EC_{50}(mg·kg^{-1})
HK	73.0 (23.3-229)	286 (116-493)	109 (42.3-283)	572 (438-746)	91.7 (53.3-158)	315 (251-396)
QY	75.2 (33.1-171)	298 (209-424)	102 (88.5-118)	457 (430-484)	100 (82.0-123)	429 (394-467)
HL	233 (94.2-576)	1036 (787-1363)	253 (147-434)	930 (762-1136)	224 (110-455)	746 (552-1007)
JX	394 (265-585)	1175 (1040-1328)	252 (130-491)	1110 (917-1340)	331 (204-536)	725 (593-886)
HZ	250 (137-458)	944 (788-1131)	346 (181-660)	1206 (940-1548)	271 (158-464)	918 (777-1085)
CQ	257 (95.3-691)	846 (618-1157	263 (126-550)	1103 (815-1493)	282 (116-686)	534 (367-777)
GZ	405 (324-507)	1232 (1150-1319)	366 (238-562)	1385 (1194-1606)	236 (59.3-939)	691 (410-1165)
LS	436 (195-979)	1393 (978-1983)	498 (267-927)	2088 (1629-2675)	311 (167-579)	1436 (1125-834)
HH	405 (256-641)	1216 (1062-1393)	421 (191-927)	1266 (890-1801)	385 (245-603)	1058 (920-1216)
GZL	428 (221-830)	1706 (1396-2085)	530 (302-931)	1875 (1470-2393)	425 (296-611)	1123 (978-1289)

YL	273	1196	197	1431	252	830
	(163-457)	(1007-1421)	(112-344)	(1202-1703)	(161-396)	(696-990)
LF	307	1379	245	1539	249	631
	(171-552)	(1136-1674)	(170-354)	(1345-1762)	(120-518)	(469-849)
SJZ	218	1989	302	1746	256	597
	(106-449)	(1504-2632)	(122-745)	(1205-2531)	(96.9-674)	(405-879)
ZZ	350	1096	265	1875	350	1096
	(195-628)	(882-1363)	(145-482)	(1488-2362)	(195-628)	(882-1363)
ZY	412	1152	384	2004	435	1096
	(179-948)	(806-1645)	(231-639)	(1674-2400)	(232-816)	(841-1428)
DZ	366	1062	255	1670	172	849
	(218-616)	(865-1304)	(168-386)	(1458-1912)	(115-257)	(732-985)

4. 毒理学数据的校正和数据库的建立

4.1 淋洗因子

7 种淋洗土壤中 Zn 的毒性阈值(EC_{50})和淋洗因子见表 4.1。通过回归分析确定了 Zn 毒性阈值与淋洗效果和土壤性质的关系，见表 4.2 (Qin et al., 2020)。土壤 pH 对 EC_{50} 值的变化有显著影响。在模型中引入第二个因子 CEC 后，R^2 下降，CEC 对 EC_{50}(P>0.05)无显著影响。EC_{50} 与土壤性质之间的简单或多元线性方程表明，pH 是影响非淋溶土壤 Zn 毒性的最主要因素。因此，模拟了 LF 与 pH 和 CEC 的相关性(表 4.2)，以校正浸出效应的毒性数据。

附表 4.1 不同淋洗土壤中 Zn 的毒性阈值(mg·kg-1)和淋洗因子

Site	EC_{10}	EC_{50}	LF_{10}	LF_{50}
HK	32.0 (2-469)	876.1 (395-1945)	1.7	3.2
QY [b]	456.8 (212-985)	891.6 (617-1288)	6.6	2.6
HZ	99.9 (26-385)	2712.3 (1625-4527)	2.3	2.0
LS [b]	707.1 (308-1625)	2835.5 (1740- 4620)	3.0	1.7
GZL [b]	2162.2 (542-8614)	3576.4 (228-56205)	4.3	1.4
YL [b]	1847.5 (2822-12089)	3023.7 (475-19240)	1.1	1.0
DZ [b]	1357.9 (726-2533)	2938.9 (1875-4605)	8.3	1.8

附表 4.2 淋洗因子与土壤性质之间的回归方程模型

Regression equations	R^2	Significance level (P)

			model	independent variable		
NL	$logEC_{50}$=0.734+2.683log(pH)	0.436	0.003	0.003		
(n=16)	logEC50=0.254+2.823log(pH)+0.324log(CEC)	0.466	0.007	0.002	0.203	
	$logEC_{10}$= −1.859+5.372log(pH)	0.552	0.034	0.034		
	$logEC_{10}$= −1.981+5.229log(pH)+0.224log(CEC)	0.448	0.135	0.071	0.821	
L	$logEC_{50}$=1.319+2.375log(pH)	0.819	0.003	0.003		
(n=7)	$logEC_{50}$=1.117+2.136log(pH)+0.373log(CEC)	0.930	0.002	0.002	0.041	
	$logEC_{50}$=0.474+2.144log(pH)+0.277log(CEC)+0.362log (EC)	0.978	0.002	0.001	0.036	0.051
LF	LF_{50}=7.604−6.685log(pH）	0.814	0.003	0.003		
(n=7)	LF_{50}=7.869−6.373log(pH)−0.488log(CEC)	0.700	0.018	0.010	0.460	

4.2 老化因子

6 种老化土壤中 Zn 的毒性阈值(EC_{50})和老化因子见表 4.3。为了探讨土壤性质(pH、OC、CEC)对老化因子的影响，对它们之间的关系进行了建模，并显示在表 4.4 中。在三种性质中，pH 是老化过程对金属可利用性最重要的直接影响因素。由相关系系数可知，老化因子与 CEC 和 OC 也存在不同程度的正相关，且 CEC 和 OC 含量对老化因子的影响随时间的延长而减小。因此，对 Zn 毒性阈值与老化因子(基于土壤属性参数)之间的关系进行了多元回归分析，所建立的预测模型(表 4.4)用于下述数据校正。

附表 4.3 不同土壤中 Zn 的毒性阈值(mg·kg-1)和老化因子

Site	EC_{10}	EC_{50}	AF_{10}	AF_{50}
QY	42(37~64)	391(376~507)	1.31	1.38
JX	619(385~1448)	1132(813~1896)	1.48	1.40
LS	1016(529~1556)	2136(1585~2991)	1.70	1.44
GZL	822(295~1565)	1676(1260~2741)	1.73	1.44
SJZ	458(153~986)	876(496~1481)	1.69	1.43
DZ	509(262~704)	1219(966~1474)	1.74	1.44

附表 4.4 老化因子与土壤性质之间的回归方程模型

Number	Time	Regression equations	
1	14d	EC_{50}=134pH+13CEC+204OC-698	(n=6, R^2=0.96 p<0.05)

2	14d	EC_{10}=57pH+11CEC+66OC-367	(n=6, R^2=0.92 p<0.05)
3	1.5a	$AF_{50}^{1.5a}$ = 0.017pH+0.0006CEC+0.003OC+1.2825	(n=6, R^2=0.98, p<0.05)
4	1.5a	$AF_{10}^{1.5a}$ = 0.13pH+0.003CEC+0.03OC+0.583	(n=6, R^2=0.98 p<0.05)

4.3 数据修正和数据库建立

利用上述分析结果，对各试验终点的毒性数据进行归一化处理，建立了土壤性质与 Zn 毒性之间的定量关系，作为 Zn 的生态毒性回归模型(表 4.6)。这些模型较好地反映了土壤性质对锌生物毒性的影响以及后者对特定物种的影响。土壤性质效应可用于计算特定土壤中 Zn 的毒性阈值。因此，收集了我国 21 个测试物种(16 种植物和 5 种土壤生物)的毒理学数据，并对其进行了归一化处理，推导了 Zn 对特定物种的毒性阈值(表 4.5)，并应用于 HC_5 的推导。

附表 4.5 基于中国土壤 21 个评价指标对锌的毒理学数据

species	Evaluation of the finish	pH	OC/%	CEC/cmol·kg^{-1}	EC_{10}/mg·kg^{-1}
catalase	enzyme activity	7.32-7.43	0.63-1.00	—	189-193
urease	enzyme activity	7.32-7.43	0.63-1.00	—	216-225
castor-oil plant	chlorophyll content	8.30	2.17	—	110
Ryegrass	ground dry weight/root dry weight	6.50	0.02	18.7	243
radish	biomass	7.95	0.75	35.5	121
amaranth	biomass	7.95	0.75	35.5	62
wheat	production	7.32	1.00	7.43	161
rapeseed	biomass	7.32	1.00	—	119
phosphatase	enzyme activity	7.32	1.00	—	204
sucrase	enzyme activity	7.32	1.00	—	106
alternanthera philoxeroides	root elongation	6.85	0.80	—	125
lettuce	biomass	7.26	1.26	29.35	95
barley	Root elongation	4.93-8.90	0.60-4.29	6.4-33.6	105-629
microbial process	Induced nitrification rate	4.93-8.90	0.60-4.29	6.4-33.6	48-682
tomatoes	biomass	4.93-8.90	0.60-4.29	6.4-35.5	78-656
Chinese cabbage	biomass	4.93-8.90	0.60-4.29	6.4-33.6	36-596
green peppers	biomass	6.80-8.90	0.69-2.46	8.33-12.8	78-103
rice	biomass	6.80-8.90	0.69-2.46	8.33-12.8	295-309
mustard	biomass	6.80-8.90	0.69-2.46	8.33-12.8	60-94
corn	biomass	6.80-8.90	0.69-2.46	8.33-12.8	403-412
lettuce	biomass	6.80-8.90	0.69-2.46	8.33-12.8	49-52

附表 4.6 基于 21 个物种(指标)归一化的锌生物毒害回归模型

Species	The regression model	R^2
Tomatoes, green peppers,	$LogEC_{10}$=0.162pH+0.122OC+1.058	0.753
	$LogEC_{10}$=0.163pH+0.106OC+0.003CEC+1.036	0.759
Chinese cabbage, lettuce, mustard, heart, rape, amaranth, water peanut, Castor-oil plant, radish	$LogEC_{10}$=0.178pH+0.158OC+0.848	0.666
	$LogEC_{10}$=0.181pH+0.089OC+0.012CEC+0.752	0.736
Induced nitrification rate, catalase, urease, phosphatase, sucrase	$LogEC_{10}$=0.148pH+0.220OC+0.894	0.648
	$LogEC_{10}$=0.149pH+0.202OC+0.003CEC+0.868	0.652
Barley, wheat, corn, rice, ryegrass	$LogEC_{10}$=0.122pH+0.144OC+1.352	0.695
	$LogEC_{10}$=0.124pH+0.103OC+0.007CEC+1.295	0.739

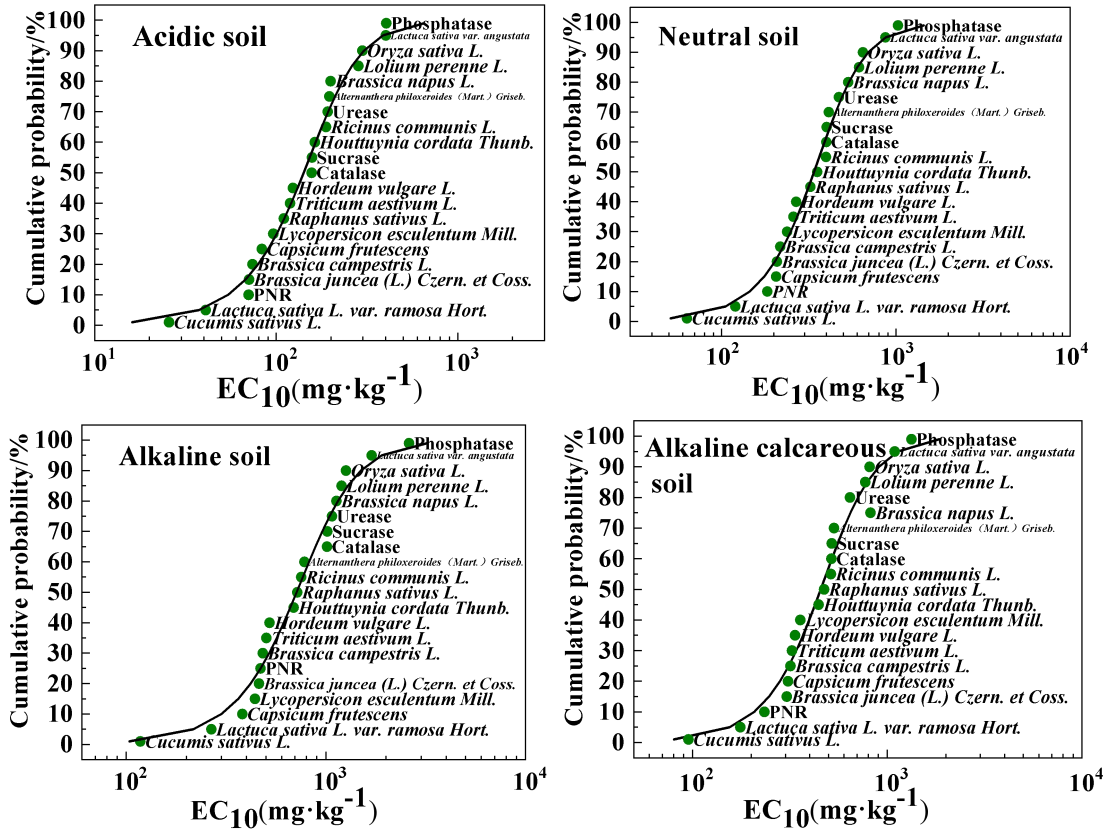
5. HC_5 的推导与验证

5.1 不同性质土壤中 Zn 毒性的 SSD 曲线

中国土壤复杂多变各地间性质差异大，根据影响土壤重金属毒性最重要的因子 pH 值、CEC、OC 等，将我国土壤分为四类典型土壤情景（表 5.1）。基于土壤锌阈值的 21 个端点的拟合 SSD 曲线，分别与中国主要土壤的 4 种土壤类型有关，如图 5.1 所示。这四种土壤类型包含了中国土壤类型中最普遍的特征。在四种土壤类型中，磷酸酶、水稻和黑麦草分布在曲线顶端，表明它们是最耐 Zn 毒害的品种，而黄瓜和莴苣是最敏感的作物。此外，还计算了用于保护生态系统的一定比例物种(95%)的可接受外源锌浓度(HC_5)。4 种土壤的 HC_5 值分别为 38 $mg\cdot kg^{-1}$(酸性土壤)、106 $mg\cdot kg^{-1}$(中性土壤)、217 $mg\cdot kg^{-1}$(碱性土壤)和 155 $mg\cdot kg^{-1}$(碱性石灰性土壤)。

附表 5.1 根据 pH 值、CEC、OC 等，将我国土壤分为四类典型土壤情景

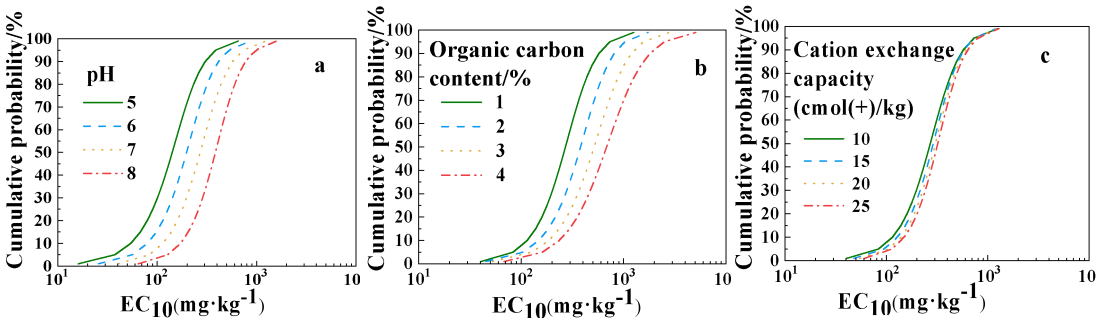
Soil type	pH	CEC（cmol/kg）	OC (%)	Clay (%)
Acidic soil	5.0	10	1.0	55
Neutral soil (including paddy soil)	7.0	15	1.5	35
Alkaline calcareous soil	8.5	10	1.0	20
Alkaline non-calcareous soil	7.5	25	3.0	35



附图 5.1 中国土壤四种典型情景中的 SSD 曲线

5.2 不同土壤性质对 SSD 曲线的影响

4 种中国常见类型土壤的 HC_5 值来源于 SSD 曲线。Zn 毒性的 HC_5 值主要取决于土壤性质。土壤性质(pH、OC、CEC)对 SSD 曲线的影响如图 5.2 所示。随着 pH 从 5 增加到 8，SSD 曲线沿 x 轴右移。这表明 EC_{10} 值随土壤 pH 的升高而增大。同样，在较高的 OC 值时，EC_{10} 值也增加，而在较低的 OC 值时，EC_{10} 值在物种之间的范围更窄。与 pH 和 OC 的影响不同，CEC 值在 10～25cmol (+)/kg 范围内对其对应的 SSD 曲线的影响差异不显著。



附图 5.2 不同土壤性质(p H、OC、CEC)对 Zn 的 SSD 曲线的影响

5.3 HC_5 的预测模型

对土壤性质参数与 HC_5 值进行回归分析，建立 HC_5 的预测模型：

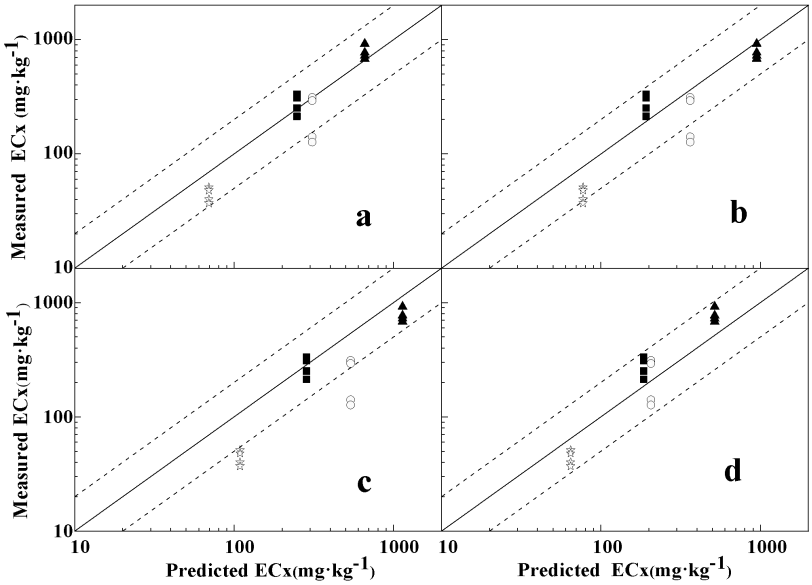
$$\mathrm{LogHC_5} = 0.806 + 0.218\mathrm{pH} \qquad (\mathrm{R}^2 = 0.830, p < 0.001) \quad (1)$$

$$\mathrm{LogHC_5} = 0.564 + 0.218\mathrm{pH} + 0.097\mathrm{OC}\ (\mathrm{R}^2 = 0.790, p < 0.001) \quad (2)$$

$$\mathrm{LogHC_5} = 0.383 + 0.218\mathrm{pH} + 0.097\mathrm{OC} + 0.01\mathrm{CEC}\ (\mathrm{R}^2 = 0.756, p < 0.001) \quad (3)$$

5.4 HC_5 的田间验证

由上述模型计算的 EC_x 预测值与由田间试验得到的试验值的比较见图 4。清苑土壤 Zn 毒害阈值的 EC_{50} 和 EC_{10} 实测值与预测值的比值分别为 1.51-0.62 和 0.79-0.57。JX 水稻土 Zn 毒性阈值 EC_{50} 和 EC_{10} 的比值分别为 1.78-1.32 和 1.7-1.15。测量值落在预测区间的两倍内，表明了我们估计的准确性。



附图 5.3 两种不同土壤中锌毒性阈值(EC_{10} 和 EC_{50})的实测值与预测值的比较

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 (ECx) 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 L, Wang L, Sun X, Yu L, Wang M, Chen S. Ecological toxicity (ECx) 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.

Eze M O, George S C, Hose G C, 2021. Dose-response analysis of diesel fuel phytotoxicity on selected plant species. Chemosphere, 263, 128382.

Haanstra L, Doelman P, Oude Voshaar J H, 1985. The use of sigmoidal dose response curves in soil ecotoxicological research. Plant and Soil, 84(2), 643-651.

Li K, Cao C, Ma Y, Su D, Li J, 2019. Identification of cadmium bioaccumulation in rice (*Oryza sativa* L.) by the soil-plant transfer model and species sensitivity distribution. Science of the total environment, 692, 1022-1028.

Newman M C, Ownby D R, Mezin L C A., 2000. Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species. Environmental Toxicology and Chemistry, 19(2): 508-515.

Van Straalen N M. 2002. Threshold models for species sensitivity distributions applied to aquatic risk assessment for zinc. Environmental Toxicology and Pharmacology, 11(3-4), 167–172.

Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, Morritt D, Crane M, 2002. Species sensitivity distributions: data and model choice. Marine Pollution Bulletin, 45(1-12), 192-202.

林蕾，陈世宝. 基于不同终点测定土壤中 Zn 的毒性阈值及其田间验证. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 548-555.

林蕾，陈世宝，刘继芳. 不同老化时间对土壤中外源锌的形态转化及生态毒性阈值(ECx)的影响. 应用生态学报, 2013, 24(7): 2025-2032.

林蕾，陈世宝，马义兵. 土壤中锌的形态转化影响因素及有效性研究进展. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 221-229.