《建设用地土壤菲的生态安全阈值》编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律法规以及《土壤污染防治行动计划》，夯实我国质量管理和风险防范的科学基础，结合我国当前环境安全和实际管理需求，在总结国家重点研发计划“场地土壤有机污染物环境容量与承载力精细化核算方法”子课题“典型 PAHs 场地土壤污染生态毒性阈值预测模型及主控因子研究”（课题编号：2021YFC1809103）的研究结果和搜集到的生态毒性数据库和中英文文献数据库数据基础上，为了科学有效的保护生态环境，本项目组编制了《建设用地土壤菲的生态安全阈值（征求意见稿）》。

多环芳烃（Polvcyclic aromatic hydrocarbons，PAHs）是一种含有两个及以上苯环的亲脂性的芳香烃化合物，且具有相对较高的表观活化能。按照芳香环连接方式的不同，PAHs 可分为稠环芳烃（如菲、芘、蒽和萘等）和非稠环芳烃（如三联苯和多氯联苯等）。PAHs 是在有机分子的热分解和再重组过程中形成的，有机材料在高温（500~800℃）不完全燃烧或和低温（100~300℃）长期燃烧的情况下会产生 PAHs。自然活动如陆地植被合成、微生物合成和火山活动等会产生 PAHs，但是这些相对于人类活动产成的 PAHs 是微不足道的。近几十年来，随着工业革命和人类活动的增加，人类农业生产、居民垃圾焚烧、石油等化石燃料的燃烧、工业泄露和军事行动等，使得 PAHs 的形成超出了环境本身的净化能力，PAHs 也成为了环境污染物。美国环保局 1979 公布的 129 种优先检测的污染物中包含了菲、萘、蒽、芘、芴和苯并[a]芘等 6 种 PAHs。菲是由 3 个苯环连接而成的多环芳烃，由于其结构与致癌物苯并芘的相似性，通常被作为模式污染物广泛研究。易溶于丙酮、二甲基甲酰胺、甲醇和二氯甲烷等有机溶剂，极不易溶于水，在环境中难于被降解（菲土壤自然降解半衰期为 17d 左右），生物富集率较

高，易于被土壤颗粒和有机物吸附，对环境和人类的健康构成极强的威胁。因此，亟需根据土壤中菲的生态安全阈值制定标准，以保障居民用地安全和人群健康。

土壤污染物生态安全阈值是土壤环境质量标准制定与修订的基础，也是土壤环境质量评价与管理的重要依据。寻求土壤污染原因，解决土壤污染问题的关键是制定合理的土壤环境质量标准，即大部分物种能够得到保护时土壤环境中污染物的最大浓度。我国现行的土壤环境质量标准（GB15618-2018）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。由于当时研究水平以及毒性数据不足的限制，制定的土壤环境质量标准存在一定的不合理及污染物指标偏少等问题，可能不完全适用于我国现阶段的发展，特别是对于多环芳烃（菲）的标准制定部分。因此，有必要开展土壤中多环芳烃（菲）的生态安全阈值研究，建立土壤中菲的安全基准值，为我国土壤环境质量标准中多环芳烃（菲）部分的制定提供科学依据，为土壤能够全面系统得到管理提供理论指导。

本文件由中国土壤学会团体标准工作管理委员会提出并归口。

1.2 协作单位及起草组成员分工

本指南主编单位为南京农业大学，参编单位有中国科学院生态环境研究中心、中国科学院南京土壤研究所、南京大学。

占新华为本指南编制的负责人，对指南进行整体把控和指导，推进标准的编制工作；朱家辉主要负责编写工作，杨倩和汪嘉伟协助；王美娥、王玉军和周东美对标准进行指导。

1.3 主要工作过程

2024 年 1 月，主编单位组织召开了《建设用地土壤菲的生态安全阈值》编制启动会，成立本指南编制小组。

2024 年 2 月～6 月，编制组调研总结了农用地土壤菲污染生态阈值制定及管控标准相关的标准规范等资料，并结合编制团队已开展的相关研究，确定了本指南编制的适用范围、编制内容、工作进度等内容。随后经过多次讨论和反复修改，

并于 2024 年 6 月完成了《建设用地土壤菲的生态安全阈值》的初稿。

2024 年 7 月，编制组向中国土壤学会团体标准工作管理委员会提交了《建设用地土壤菲的生态安全阈值》立项申请表。随后中国土壤学会团体标准工作管理委员会组织召开了农用地土壤菲污染生态阈值制定及管控标准立项评审会。申请单位对指南立项的背景、意义、可行性、主要内容、创新点等进行了汇报。与会专家经过质询与讨论，一致同意《建设用地土壤菲的生态安全阈值》立项。

2024 年 8-9 月，编制组根据立项专家的意见和建议逐条修改，并开展多次内部讨论会，对各技术要点进行逐步完善。随后，编制组再次将修改后的《建设用地土壤菲的生态安全阈值》通过信函形式发给专家进行审阅。经过为期一个月的再次修改完善后，形成了《建设用地土壤菲的生态安全阈值》（征求意见搞）。

二、标准编制原则和主要内容

2.1 标准编制原则

本标准的制定工作本着规范性、合理性、可操作性和适用性的原则。

首先，本指南严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规则起草，确保编制程序、格式内容等规范。本标准以《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，立足我国国情和发展阶段，不超越国情制定土壤标准；充分考虑我国菲污染土壤环境的特点和土壤污染的基本特征，借鉴发达国家的先进经验，结合国内外的研究成果，充分利用实践经验，综合考虑制定本标准。

2.2 标准主要内容

2.2.1 适用范围

本标准规定了保护生态安全的建设用地土壤的土壤菲的安全阈值及监测要求。

本标准适用于建设用地土壤菲的生态风险评价。

2.2.2 标准制定思路

制定建设用地土壤的土壤菲的安全阈值需从污染物在土壤中的污染程度出发，充分考虑土壤生物类型（如植物/作物、土壤无脊椎动物、土壤微生物活性和代谢过程、野生动物等）较多等特点，制定适合我国国情的建设用地土壤菲的生态安全阈值。该安全阈值需满足保护土壤中生态受体不会因为暴露于菲而产生显著的生态风险。此外，本标准根据不同的土地利用方式下土壤所提供的生态服务功能的重要性，确定生态物种或生态过程保护的程度，并据此制定对应的土壤生态安全阈值。土壤生态安全阈值的制定程序主要工作包括资料的收集和现场调研、数据的收集与筛选、生态安全阈值的推导与确定等。

2.2.3 制定程序

土壤生态安全阈值的制定整体上遵循国家风险管控标准制定的技术方法和《生态安全土壤环境基准制定技术指南(征求意见稿)》。主要包括以下步骤：

（1） 确定需要保护的生态受体和生态过程；

（2） 有效毒性数据的获取及筛选；

（3） SSD 法外推；

（4） 生态安全阈值的确定；

（5） 生态安全阈值的审核。

制定技术路线如下（图 1）：

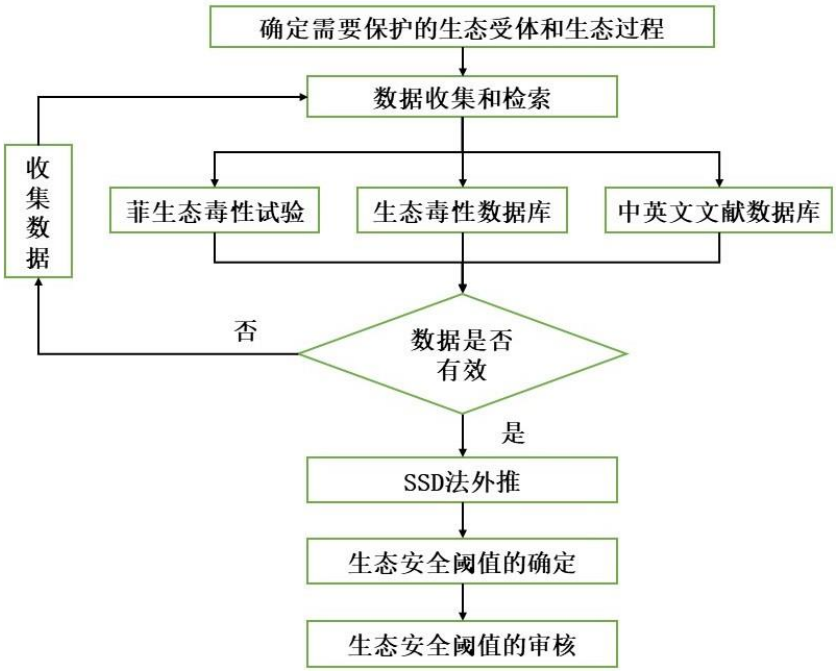


图 1 建设用地土壤菲的生态安全阈值推导技术路线

2.2.3.1 菲的毒性数据收集和检索

本标准阈值数据通过以下 3 种途径获得：a）检索已有的生态毒性数据库；b）收集公开发表的文献数据等；c）开展土壤生态毒性实验。

（1）数据检索要求

本标准阈值推导所需的数据类型包括物种类型、毒性数据等，各类型数据的具体指标见表。

表 1 毒性数据检索要求

数据类型	指标
化合物	菲
物种类型	陆生植物、陆生无脊椎动物、微生物主导的土壤生态功能
物种名称	中文/拉丁文名称
暴露方式	直接接触
暴露时间	天
毒性终点	EC_{50}、EC_{20}、EC_{10}、NOEC
毒性效应	生殖毒性效应、生物生命活动抑制效应

（2）数据检索

本次基准制定使用的数据来自毒性数据库和中英文文献数据库。毒性数据库和中英文文献数据库纳入和剔除原则见表 2；

表 2 数据库纳入和剔除原则

数据库类型	筛选条件	剔除原则	符合条件的数据库名称
毒性数据库	1）包含表 3 列出的数据类型和关注指标； 2）数据条目可溯源，且包括题目、作者、期刊名、期刊号等信息	1）剔除不包含毒性测试方法的数据库； 2）剔除不包含实验条件的数据库	美国环保署的“生态毒性数据库（ECOTOX）”，https://cfpub.epa.gov/ecotox；
文献数据库	1）包含表 3 列出的数据类型和关注指标； 2）包含中文核心期刊或科学引文索引核心期刊； 3）包含硕博论文	1）剔除土壤基础理化性质不明文献； 2）剔除综述类文献 3）剔除方法类文献	（1）Web of Science，http://www.isiknowledge.com； （2）中国知网，http://www.cnki.net/； （3）万方数据库，www.wanfangdata.com.cn

具体检索方案见表 3

表 3 毒性数据和文献检索方案

数据类别	数据库名称	检索时间	检索式
毒性数据	美国生态毒性数据库	截至 2024 年 6 月 13 日之前网站更新的数据库覆盖年限	化合物名称：phenanthrene； 暴露介质：soil； 毒性效应测试终点：EC_{50} 或 EC_{20} 或 EC_{10} 或 NOEC
文献检索	中国知网； 万方数据库	截至 2024 年 6 月 27 日之前数据库覆盖年限	题目：菲 主题：毒性或 EC_{50} 或 EC_{20} 或 EC_{10} 或 NOEC； 期刊来源类别：核心期刊，学位论文
	Web of Science	截至 2024 年 6 月 27 日之前数据库覆盖年限	题名：phenanthrene； 主题：ecotoxicity 或 EC_{50} 或 EC_{20} 或 EC_{10} 或 NOEC

检索结果见表 4：

表 4 毒性数据和文献检索结果

数据库类型	数据量
毒性数据库	0 条
文献数据库	801

2.2.2.2 数据筛选原则

根据《生态安全土壤环境基准制定技术指南(征求意见稿)》等文件的要求，从数据库或文献中获取毒性数据需对收集的毒性数据进行筛选和处理，有效毒性数据的筛选遵循以下原则：

（1）生态毒性数据应遵照 GB/T 21809、GB/T 31270 等或 OECD、ISO 规定的生态毒性实验标准方法获得；

（2）应能根据文献资料确定测试生物暴露于土壤污染物的时间和毒性终点，并可根据剂量—效应关系估算毒性效应数据 EC_x，如 EC_{10}；

（3）文献应记录开展毒性实验的条件，如土壤 pH、有机质、粘粒含量、温度和老化时间等；

（4）毒性效应数据 EC_x 应通过适宜的统计分析方法获得；

（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实验数据可以采用；

（6）实验观察到的污染物的毒性效应归因于关注污染物，避免存在非关注污染物的显著干扰；

（7）实验研究中必须采用标准化的分析测试方法；

（8）田间实验数据用于基准的制定时，除满足以上条件外，还应当同时满足如下条件：①效应数据必须来自同一地区同一研究实验周期，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的操作程序；③其他田间实验相关条件如采样设计的科学性等需要根据具体实验进行评估。

2.2.2.3 毒性终点的选择

制定土壤污染物的生态安全阈值时，优先选择可能影响关注生态受体个体或种群特性的慢性毒性指标或亚致死毒性指标。

（1）对于陆生植物，选择生物量、根伸长等；

（2）对于土壤无脊椎动物，选择繁殖率、种群数量和生长率等；

（3）对于土壤微生物和微生物主导的土壤生态过程，选择土壤硝化作用、微生物酶活、土壤呼吸作用等。

2.2.2.4 毒性效应数据的选择

制定生态安全土壤环境基准时，毒性效应数据的选择应遵循以下原则：

（1）同一物种有不同毒性终点的，选择最敏感的毒性终点的毒性参数；

（2）同一毒性终点有多个效应浓度（如 EC_{10}、EC_{20}、EC_{50} 等）时，优先采用 EC_{10} 或通过建立 EC_{10} 与 EC_{20} 或 EC_{50} 之间的回归模型将其转换为 EC_{10}；

（3）同一物种的不同品种有多个 EC_{10} 时，取其几何平均值；

（4）仅在生物种类和营养级别单一且生态毒性数据量不足 10 个时可选用 NOEC。

根据以上原则，对获得的毒性数据进行进一步的筛选，结果见表 5。

表 5. 毒性数据筛选结果

数据库	获得数据（条）	剔除数据（条）			剩余数据（条）
		重复	无关	物种不符	
毒性数据库	0	0	0	0	0
英文文献数据库	181	7	22	122	30
中文文献数据库	620	246	102	256	16
合计	801	253	124	378	46

2.2.2.5 获取有效毒性数据

依据毒性数据筛选原则对检索所得的毒性数据进行筛选，共获得毒性数据46条，筛选结果见表5。经可靠性评价，共有17条数据可用于基准推导（表6）。

表6 毒性数据可靠性评价及分布

数据可靠程度	评价原则	毒性数据（条）
可靠	数据来自良好实验室规范体系，或者数据产生过程符合实验准则	6
基本可靠	数据产生过程非来自良好实验室规范体系，或不完全符合实验准则，但文献发表于核心期刊或数据获得过程详实可靠	11
不可靠	数据产生过程与实验准则有冲突或矛盾，试验细节和数据不完成，实验过程不能令人信服	11
无法确定	实验细节和关键数据缺失，无法判断数据可靠性	18
合计		46

由于文献中筛选获得的菲毒性数据较少，本基准参考国家标准测试方法，利用常见的陆生敏感物种开展了菲毒性测试。测试土壤采集自宁波和鹰潭的水稻和旱地土作为供试土壤，测试物种选择了13种陆生植物（小麦、水稻、大豆、番茄、洋葱、生菜、油菜、黄瓜，剪秋萝、牵牛花、三叶草、益母草、虞美人）。实验室自测部分的毒性数据要根据毒性试验结果，结合老化实验数据得到建设用地土壤中菲的剂量效应–关系，再推导出效应浓度（EC_{10}）。结合自测实验，用于基准推导的数据共涉及26个物种类型（表7），其中：陆生植物16种，陆生无脊椎动物7种，土壤微生物和微生物主导的土壤生态过程3种。获得的所有毒性数据放在附录A（陆生植物），附录B（陆生无脊椎动物）和附录C（土壤微生物和微生物主导的土壤生态过程）。

表 7 可靠性数据涉及的物种分布

物种类型	物种名称	物种数量（种）
陆生植物	小麦、水稻、大豆、番茄、洋葱、生菜、油菜、黄瓜，剪秋萝、牵牛花、三叶草、益母草、虞美人，绿豆，小白菜，鸡毛菜	16
陆生无脊椎动物	嘧菌酯对线蚓，威尼斯蚯蚓，跳虫，浅白线虫，白符跳，斑纹蚯蚓，蜗牛	7
土壤微生物和微生物主导的土壤生态过程	硝化作用，脱氢酶，过氧化氢酶	3

2.2.2.6 物种敏感性分布法外推

在采用 SSD 法拟合不同生态受体或生态过程的毒性阈值（优先选用 EC_{10}）分布曲线前，需将同一物种或同一品种在不同土壤条件下的生态毒性效应参数归一化到相同土壤性质（pH=6.5、SOM=20 g kg^{-1} 或 CEC=20 cmol kg^{-1} 等）条件下。数据下列公式进行归一化：

$$EC_x^{std} = EC_x^1 \times 10^{a(pH^{std}-pH^1)+blg(\frac{SOM^{std}}{SOM^1})}$$

其中，EC_x^{std}为标准土壤条件下的 x% 效应浓度；EC_x^1为实验土壤条件下的 x% 效应浓度；SOM^{std}为标准土壤条件下的有机质含量；SOM^1为实验土壤条件下的有机质含量；pH^1为实验土壤条件下的土壤 pH；pH^{std}为标准土壤条件下的土壤 pH。

利用 EEC-SSD 软件对数据用函数拟合后得到的均方根（Room mean square errors，RMSE），函数采用软件推荐的 Normal、Log-normal 和 Logistic3 种函数。RMSE 该统计参数可用作拟合优度评价，能够反映出模型的精确度，RMSE 越接近于零，说明模型拟合的精确度越高。然后利用 EEC-SSD 软件拟合物种敏感性分布曲线，可得到生态安全阈值（HC_x）。制定不同用地分类下土壤环境生态安全阈值时，若需要将短期效应毒性数据外推到慢性毒性数据、将实验室数据外推到野外并考虑测试生物种内和种间的差异，可根据实际情况将危害浓度除以 1—5 的安全系数得到预测无效应浓度值。安全系数与曲线拟合时采用的毒性效应水平、污染物的活性以及用地分类有关。

以物种敏感性分布法外推法外推获得的预测无效应浓度值作为土壤环境生态安全阈值。阈值取值一般保留2位有效数字，单位用mg/kg表示。

生态安全阈值的最终确定需要仔细审核标准推导所用数据以及推导步骤，以确保标准合理可靠。自审包括自审核和专家审核。

2.2.3 生态安全阈值的推导结果

2.2.3.1 模型拟合和评价

选用以下常用的四种函数进行拟合：

a）Normal 型函数

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2})}$$

b）Log - normal 型函数

$$y = \emptyset(\frac{lnx - \mu'}{\sigma})$$

c）Logistic 型函数

$$y = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

y 为累积概率，%；x-毒性值，mg/kg；μ、σ、α、β为函数的参数。

表 8 为 EEC-SSD 软件拟合的结果。通过比较拟合优度发现，Logistic 型函数拟合效果最好。

表 8 不同函数对 EC_{10} 的拟合优度

分布模型	拟合优度
$y=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2})}$	0.05
$y=\emptyset(\frac{lnx-\mu'}{\sigma})$	/
$y=\frac{1}{1+e^{-x}}$	0.03

注：“/”表示拟合优度无法得出

由上述可知逻辑斯蒂拟合优度最高，故选用这个进行物种敏感性分布曲线拟合。

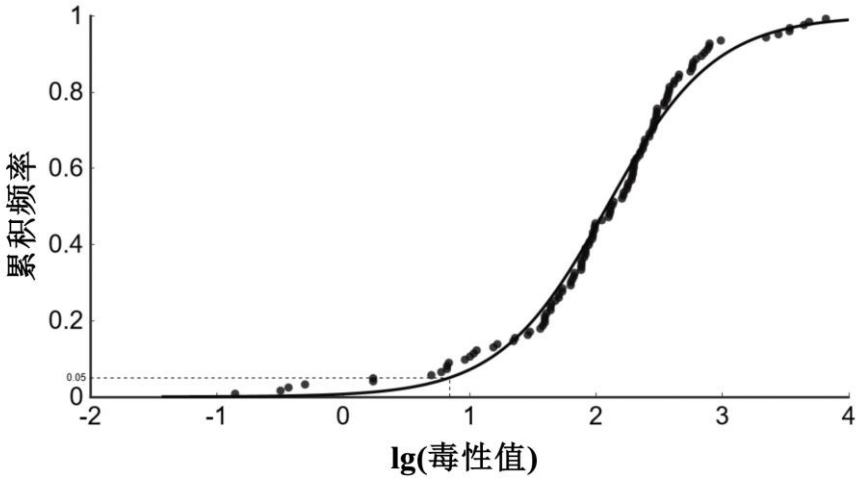


图 2 物种敏感性分布曲线

2.2.3.2 物种危害浓度 HC_x

采用Logistic分布模型推导的HC_{20}，HC_{40}和HC_{50}见表9。

表 9 土壤中菲的生态安全阈值（mg/kg）

生态安全阈值（mg/kg）	HC_{20}	HC_{40}	HC_{50}
	35.48	95.50	122.85

2.2.3.3 土壤菲的生态安全阈值

分别依据生态物种和生态过程的最佳拟合模型曲线计算不同生态保护水平下的危害浓度 HC_x。根据《生态安全土壤环境基准制定技术指南（征求意见稿）》和《城市用地分类与规划建设用地标准》（GB 50137-2011），不同用地分

类下的生态物种及生态过程保护水平和危害浓度见表 10。

表 10 不同用地分类下的生态物种及生态过程保护水平和危害浓度

用地分类	保护水平	危害浓度
绿地与广场用地	80%的生态物种和生态过程	HC_{20}
居住用地	60%的生态物种和生态过程	HC_{40}
工/商用地	50%的生态物种和生态过程	HC_{50}

计算土壤菲的生态安全阈值时安全系数取 1。根据表 10 表 9 中的 HC_{20} 表示建设用地中绿地与广场用地土壤菲的生态安全阈值，35.48 mg/kg；HC_{40} 表示建设用地中居住用地土壤菲的生态安全阈值，为 95.50 mg/kg；HC_{50} 表示建设用地中工/商用地土壤菲的生态安全阈值，为 122.85 mg/kg。

三、实验室自测毒性数据实验报告

为制定出广泛适用于全国土壤的能保护 95%作物的土壤菲安全阈值，本标准通过网上收集公开发表的文献数据，结合土壤生态毒性实验，通过拟合剂量-效应关系曲线推算出菲的毒性阈值 EC_{10}；继而探究不同植物对土壤中菲的毒性响应及毒性阈值与土壤理化性质的相关性，利用最新的环境中有害物质生态评价方法物种敏感性分布法（SSD）推导出植物对菲的生态安全阈值和土壤环境基准值。

试验 1：土壤菲的老化动力学试验

试验参考《化学农药环境安全评价试验准则第 1 部分：土壤降解试验》（GB/T 31270.1），采集 0-20 cm 水田和旱田的表层土壤，除去植株根系、残体、石块等杂质，过 2mm 筛，4 ℃±2 ℃下避光、好气保存备用，并测定土壤 pH、有机质、阳离子代换量和机械组成。使用前在 25℃下加水至 40％饱和持水量，避光培养 14d 备用。称取 20g～50g 土壤样品若干份，分别置于 150mL 或 250mL 锥形瓶中，并加入 20μg～200μg 供试物，菲利用丙酮作为溶剂，但是体积加量不能超过 1%，土壤拌匀后加水将土壤含水量调节到饱和持水量的 60％，塞上棉塞(或透气的硅胶塞)，置于 25℃士 1℃黑暗的恒温恒湿箱中培养，定期取样至少 7 次，每

次至少两个平行样，分别测定土壤中供试物残留量，包括土壤中菲的化学提取态（二氯甲烷/丙酮,1:1）及有效态含量（Tenax-TA）。培养过程中及时调节锥形瓶内水分含量，以保持原有持水状态。通常试验进行至降解率达 90%以上时终止，试验最长进行至 120d。

根据 GB 7859-1987 土水比 1:2.5 电位法测得土壤 pH；HJ 802-2016 土水比 1:5 电极法测 EC；GB 7857-87 重铬酸钾氧化-外加热法测土壤有机质；GB7173-1987 半微量凯氏法测土壤全氮；GB/T30740-2014 测总无机碳，激光粒度分析仪测定土壤机械组成。供试土壤基本理化性质见表 11。

表 11 供试土壤基本理化性质

土壤性质	宁波水田	宁波旱田	鹰潭水田	鹰潭旱田
质地名称	粘壤土	壤质粘土	壤质粘土	粘土
pH	5.40	4.46	4.74	4.55
CEC（cmol/kg）	19.12	10.95	12.81	11.73
有机质（g/kg）	79.40	31.09	19.59	15.48
EC（$\mu S/cm$）	155.50	40.41	77.37	43.72
全氮（g/kg ）	5.47	1.51	1.13	1.02
总无机碳（g/kg）	0.71	0.80	0.65	0.53
砂粒（%）	37.20	43.10	35.60	25.20
粉粒（%）	43.50	26.30	27.30	25.20
粘粒（%）	19.30	30.60	37.10	49.60
菲背景值（mg/kg）	0.63	0.71	0.57	0.29

试验 2：敏感物种土壤菲污染剂量-效应关系试验

称取 90 g 风干土于最高内径为 8.2 cm，容积 0.25 L 的塑料小花盆中进行，花盆内部包有锡纸减少塑料对菲的吸附。将配制的有机物丙酮溶液均匀加入小花盆中（7 个不同几何级数浓度的污染物浓度），放置暗处直至丙酮挥发至干，调节土壤含水量至最大持水量的 60%，经过规定时间老化以后，对 13 种（小麦、水稻、大豆、番茄、洋葱、生菜、油菜、黄瓜，剪秋萝、碗仔花、三叶草、益母草、虞美人）物种的种子进行菲污染剂量-效应关系试验。将 10 粒种子均匀播种于土壤中，培养条件为：光照周期设为 16 h 光照/8 h 黑暗，昼夜温度分别为 25 ℃和 20 ℃，光照强度为 400 μmol (s m^2)$^{-1}$，相对空气湿度为 75%。植物生长 7 天后，

将所有幼苗从小花盆中取出，用自来水洗去植物表面浮土，然后用去离子水清洗3遍，再用吸水纸擦干表面水分，适用万分之一天平记录植物鲜重；使用游标卡尺测量植物的根长、茎长并记录。茎长是指茎基部到叶片中间的距离（cm），根长是指茎基部到最长根长的距离（cm）；并使用万分之一天平称量每盆小花盆中植株的重量并记录。计算植物的根长抑制率和发芽指数，根长抑制率=（对照组根长-处理组根长）/对照组根长；发芽指数=（处理组发芽率*处理组根长）/（对照组发芽率*对照组根长）。参照《土壤和沉积物多环芳烃的测定高效液相色谱法》（HJ784-2016）中规定对土壤中的菲进行测定。

为制定出适用于植物生产的能保护 95%植物品种的安全阈值，本标准选取小麦、水稻、大豆、番茄、洋葱、生菜、油菜、黄瓜，剪秋萝、碗仔花、三叶草、益母草、虞美人 13 种植物为供试材料，取用宁波和鹰潭的水稻和旱地土作为供试土壤，设计试验研究不同植物对菲的敏感性差别。首先，通过逻辑斯蒂克分布模型对植物的鲜重和茎长生长指标进行拟合，计算鲜重和茎长的 EC_{10}，经过比较选用茎长的 EC_{10} 作为后续计算值。然后，根据公式将四种土的 EC_{10} 归一化后，利用生态环境部颁布的国家生态环境基准计算软件物种敏感度分布法（EEC-SSD）软件推导出 HC_5。具体分析如下。

3.1 土壤中菲的毒性阈值计算

采用下列逻辑斯蒂克分布模型进行毒性剂量-效应关系曲线进行拟合：

$$Y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + (\frac{X}{X_0})^P}$$

Y 为各处理水稻鲜重或茎长的相对百分数%；X 是土壤中菲的实测浓度，LOG_{10}（Phe），mg/kg；X_0 表示 Y 等于 A_1 一半时 X 的值，即为 EC_{50}，p 为拟合系数。拟合之后获得的 EC_{10} 表示植物有 10%鲜重或茎长抑制时对应的土壤菲浓度。

据生态环境部发布《生态安全土壤环境基准制定技术指南》的内容，在本试验中优先选用毒性阈值 EC_{10} 进行后续研究分析。土壤中的菲可直接与植物的根接触导致根长受到抑制，其毒害作用可以通过植物根生长抑制的程度来评价。但

由于植物幼苗的鲜重、茎长在试验过程中受到菲污染的生长趋势更加稳定，且毒害效果更加明显，故建立基于鲜重、茎长的植物毒性阈值 EC_{10} 毒性效应曲线。

图 3-6 分别为四种土壤基于鲜重的剂量-效应关系拟合的曲线。拟合曲线向最高浓度点回归，部分植物不可拟合。在可供拟合的植物中，大豆在受到宁波水田土壤中最高浓度菲胁迫时鲜重相对对照组值最高，为 77.18%，油菜的鲜重相对值最低为 27.34%；水稻的鲜重相对值对宁波旱田中菲最大为 80.67%，番茄最低为 18.27%，鹰潭水田牵牛花和大豆的鲜重相对值较高，分别为 77.37%和 69.74%，虞美人鲜重相对值最低，鹰潭旱田中可供拟合曲线的植物只有 8 种，其中，洋葱鲜重最高、番茄鲜重最小，表明在受到最高浓度菲的刺激下，番茄等小种子植物较大豆、牵牛花等种子较大的作物更为敏感。

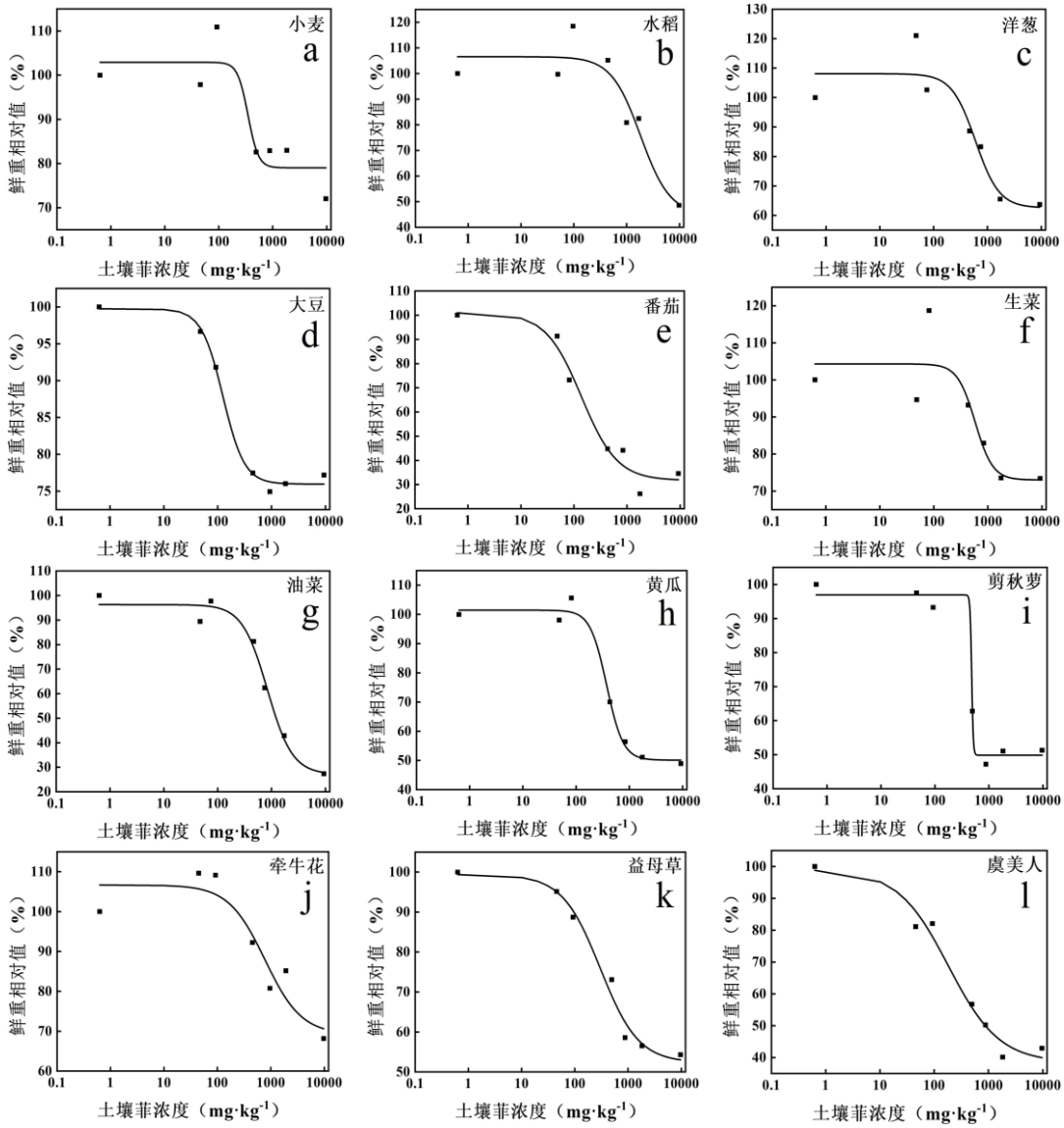


图 3 宁波水稻田中菲与植物鲜重毒性的剂量-效应关系曲线

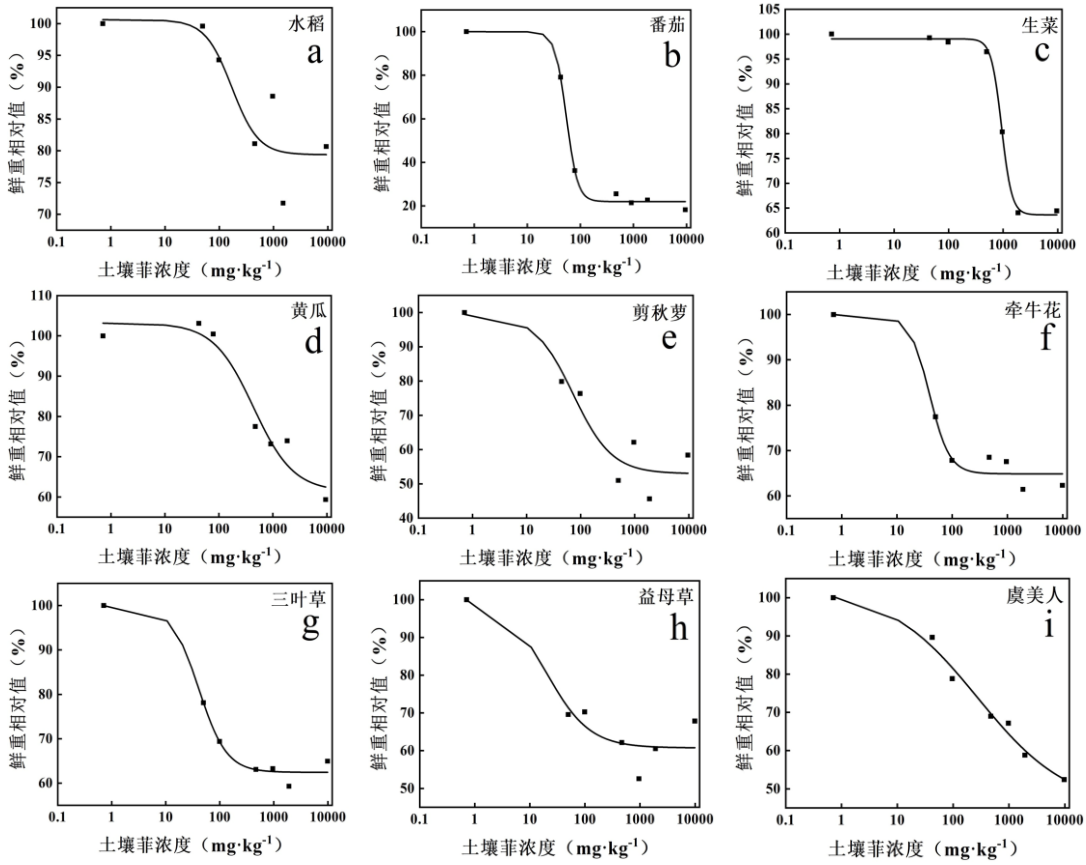


图 4 宁波旱地中菲与植物鲜重毒性的剂量-效应关系曲线

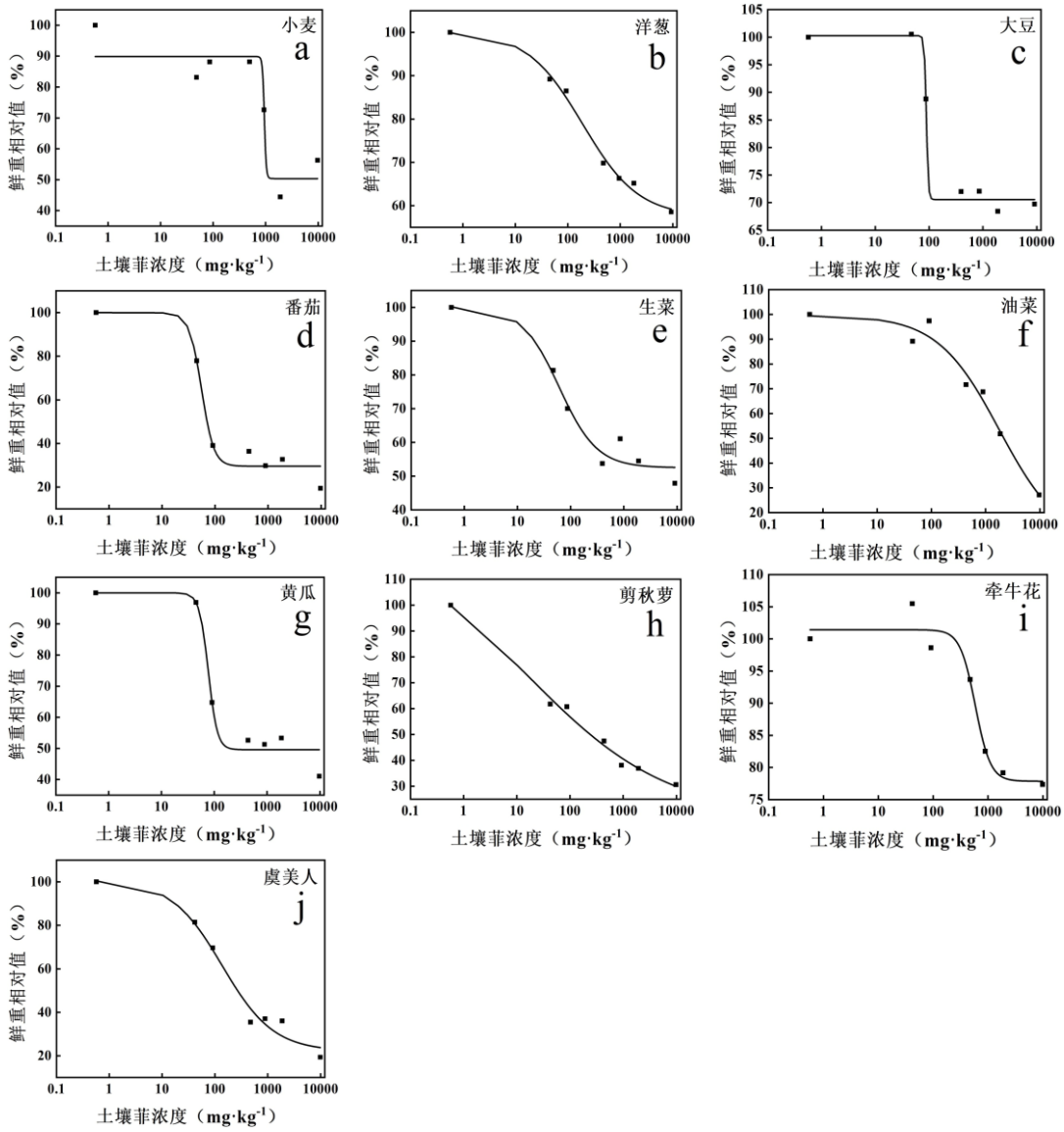


图 5 鹰潭水稻田中菲与植物鲜重毒性的剂量-效应关系曲线

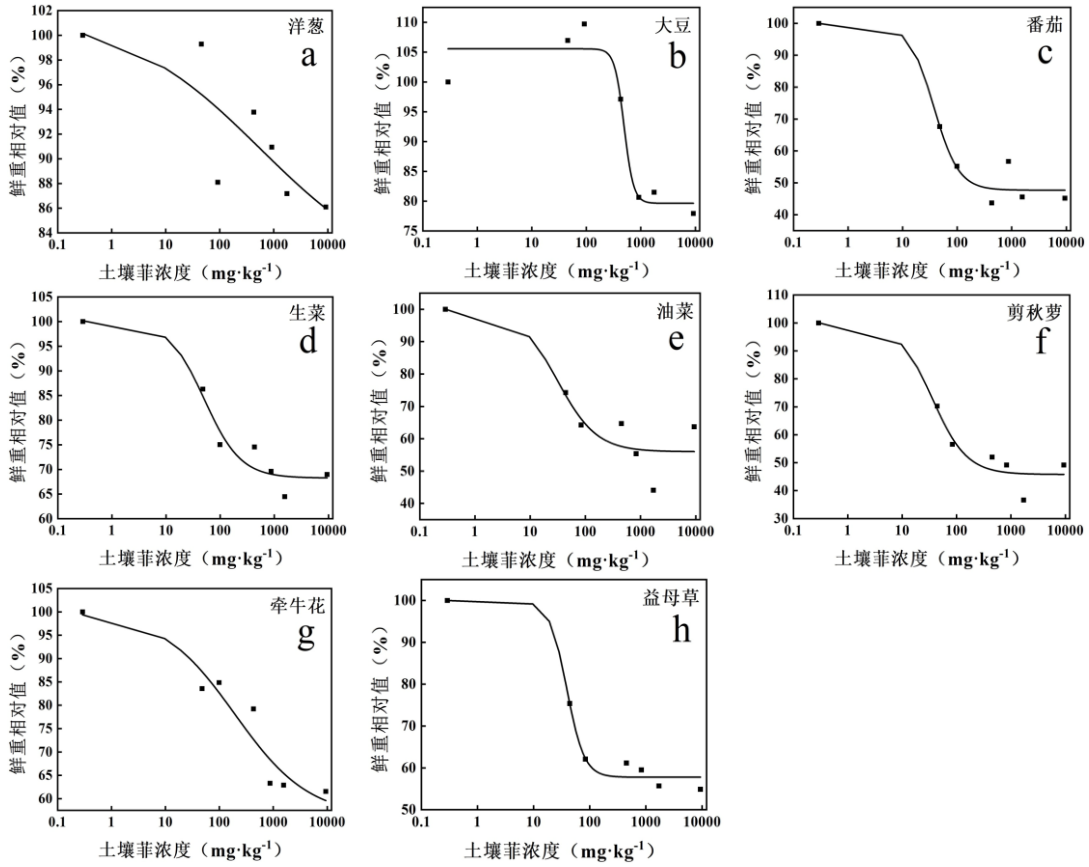


图 6 鹰潭旱地中菲与植物鲜重毒性的剂量-效应关系曲线

图 7-10 分别为四种土壤基于茎长的剂量-效应关系的曲线拟合。以茎长生长指标作为拟合条件，多数植物都能够被很好的拟合，土壤中菲含量达到最高时，不同植物茎长的变化不同，牵牛花的茎长相对值在宁波水田菲污染土壤中最低，而在鹰潭水田中茎长值达到最高；宁波旱田菲污染土壤中茎长变化最大的依然是番茄，茎长相对值为 5.87%，接近于零，表明番茄的生长在多环芳烃菲最高浓度的条件下几乎全部受到抑制。

毒性点落在曲线上时说明这组数据能够被很好的拟合。大部分植物受抑制情况用 Logistic 函数拟合得到的曲线都是“S”型，且拟合效果较好。总体上，相比于茎长，鲜重拟合曲线适宜的植物更少，例如，以鲜重为指标时鹰潭旱地能用来拟合的植物最少，只有 8 种。以茎长为指标的情况下，13 种植物在宁波水田和宁波旱地都能全部被拟合。鹰潭旱地中菲对洋葱茎长的曲线拟合优度不高，说明这组数据并没有呈现出很好的相关性。

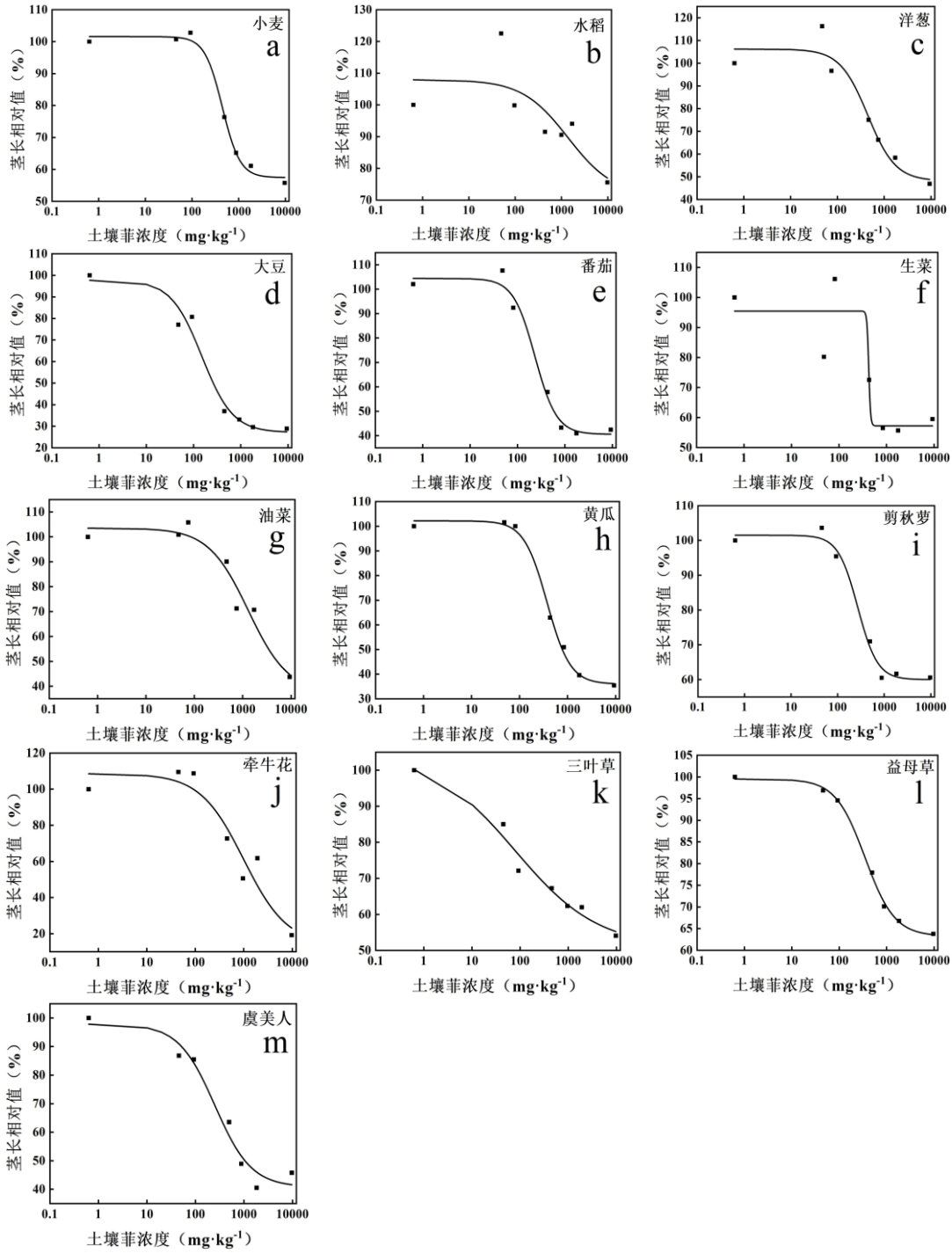


图 7 宁波水稻田中菲与植物茎长毒性的剂量-效应关系曲线

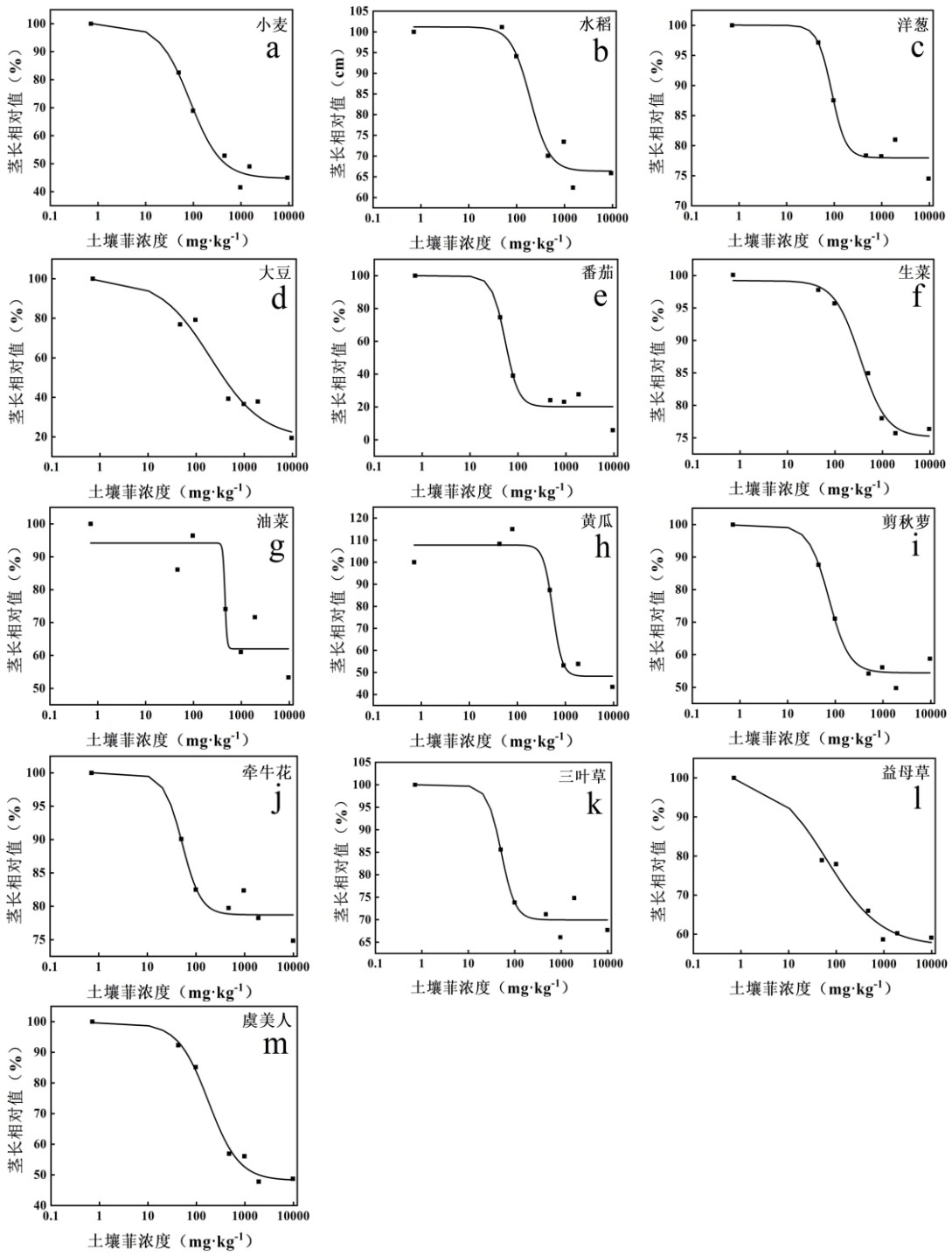


图 8 宁波旱地中菲与植物茎长毒性的剂量-效应关系曲线

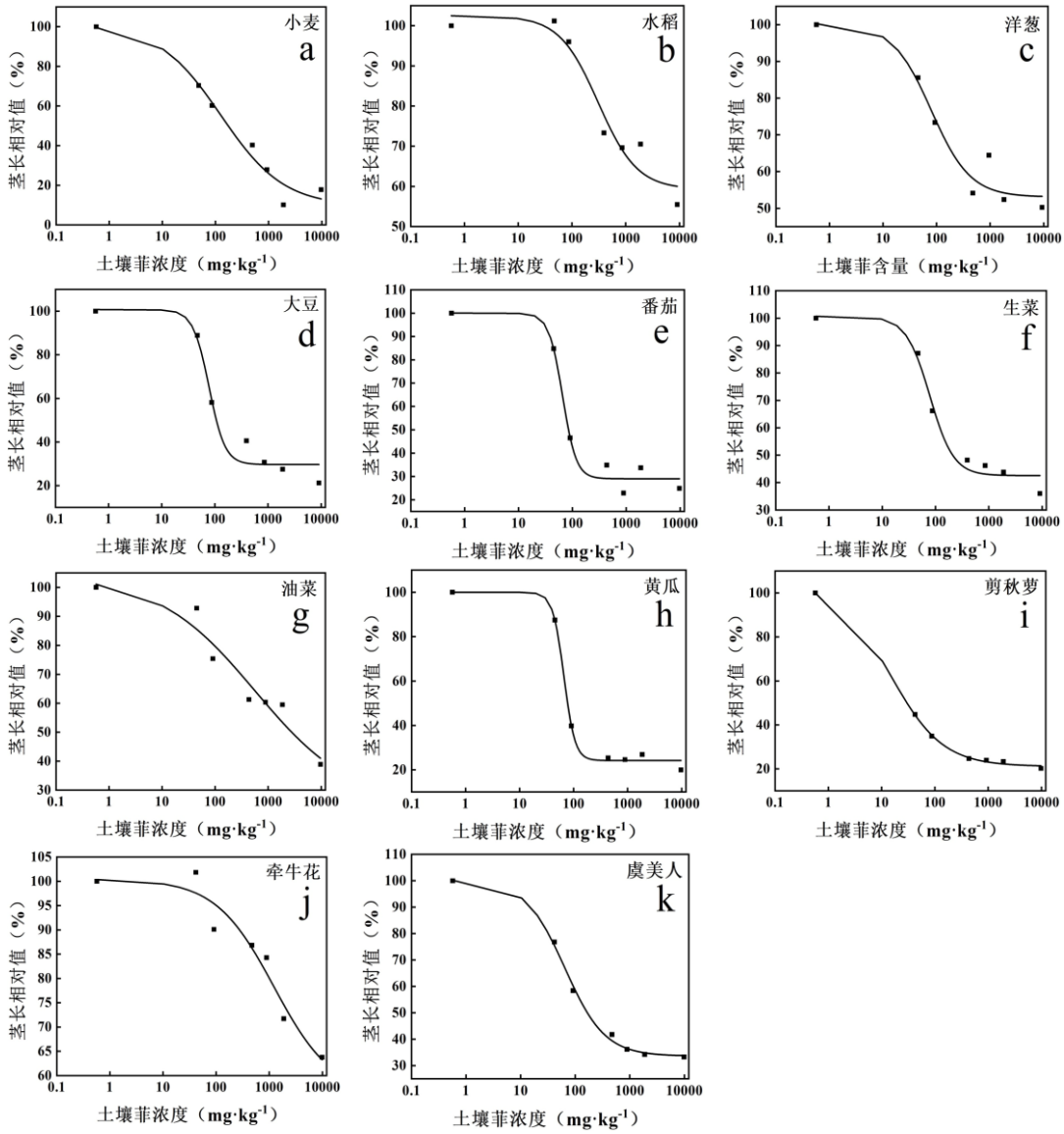


图 9 鹰潭水稻田中菲与植物茎长毒性的剂量-效应关系曲线

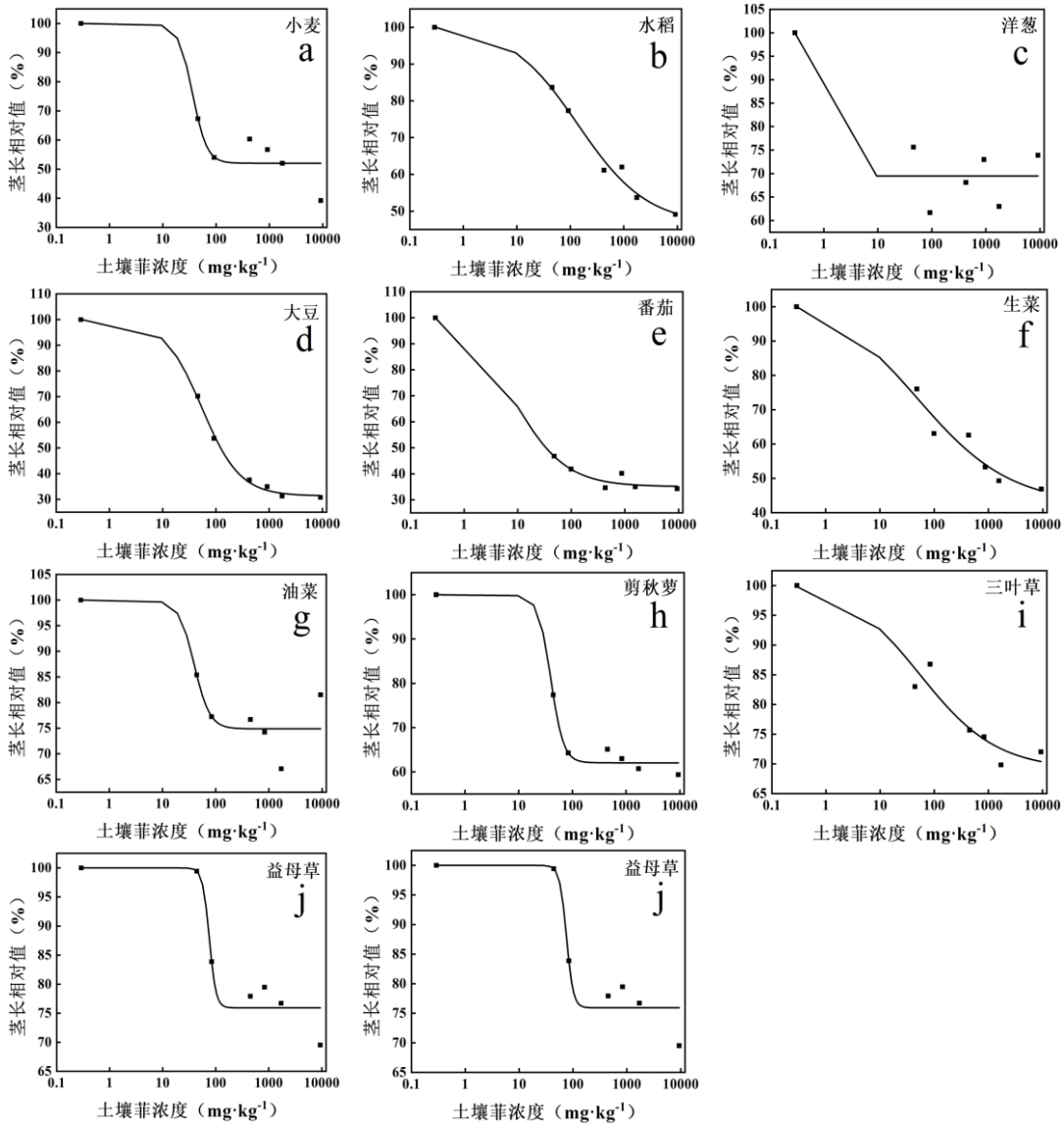


图 10 鹰潭旱地中菲与植物茎长毒性的剂量-效应关系曲线

通过 Logistic 函数分别基于鲜重、茎长指标拟合求得不同土壤中菲对不同植物的毒性阈值 EC_{10} 值范围见表 12。试验结果表明，同一种植物在不同的生长指标下的 EC_{10} 存在较大差异，如水稻以鲜重作为指标拟合剂量-效应曲线时，得到的 EC_{10} 变化范围为 49.00 mg/kg-440.57 mg/kg，最大值与最小值之间相差 8.99 倍，而以茎长为指标建立浓度-效应关系时，EC_{10} 范围在 5.04 mg/kg-111.87 mg/kg，相差 22 倍。对比多种植物的 EC_{10} 范围发现同一种作物以茎长为指标拟合的 EC_{10} 值小于鲜重且用茎长能够拟合成功的植物多于鲜重，表明生长指标茎长相对于鲜重来说更加敏感，可作为指示物。同种植物在不同土壤中的毒性阈值 EC_{10} 不同，

以常见的粮食作物小麦和景观作物剪秋萝为例，宁波水田中的小麦 EC_{10} 为 170.72 mg/kg，宁波旱田中为 16.12 mg/kg，鹰潭水田 6.22 mg/kg，鹰潭旱田 18.34 mg/kg，而剪秋萝在宁波水田菲污染土壤下的 EC_{10} 为 92.38 mg/kg，宁波旱田 24.95 mg/kg，鹰潭水田 1.20 mg/kg，鹰潭旱田 18.81 mg/kg。除少数植物外，大部分植物在水田土壤中菲的毒性值 EC_{10} 大于旱田土壤。因此，本标准选用茎长的 EC_{10} 作为后续计算值。

表 12 基于鲜重和茎长的土壤菲 EC_{10} 值范围

生长指标 毒性值（mg/kg）	鲜重 EC_{10}	茎长 EC_{10}
小麦	213.78-859.78	6.22-170.72
水稻	49.00-440.57	5.04-111.87
洋葱	0.94-194.28	7.70-98.39
大豆	45.29-316.75	8.81-36.29
番茄	11.73-31.66	0.64-72.99
生菜	9.24-578.14	0.62-383.48
油菜	5.07-255.35	5.31-406.47
黄瓜	49.90-171.15	39.30-330.97
剪秋罗	0.018-444.73	1.20-92.38
牵牛花	5.91-289.44	19.75-101.55
三叶草	11.13-ND	0.97-23.77
益母草	2.65-49.19	3.44-72.03
虞美人	4.52-16.88	10.00-39.05

注：ND 表示 EC_{10} 无法通过 Logistic 曲线拟合得出

四、标准涉及的相关知识产权说明

本标准版权归土壤学会所有，由土壤学会统一负责团体标准的出版和发行事宜。标准中涉及专利的问题按照国家相关规定处理。

五、菲环境质量标准的国内外发展现状

5.1 国内外相关研究进展和标准制定情况

随着我国工业的快速发展，我国多环芳烃的污染情况也在不断加剧，自上世纪七十、八十年代以来，我国土壤多环芳烃的浓度的量级已经从 ng/kg 上升到

μg/kg，甚至在人烟稀少的青藏高原上都能检测到多环芳烃的存在。另外，由于我国国土面积广大，东西部及城乡发展的巨大差异，我国土壤中多环芳烃污染水平也大不相同，其浓度涵盖低到无污染，高至严重污染的所有水平。从地域上划分，2012 年以后，我国土壤多环芳烃的平均浓度大体呈现东北地区浓度（约 1.467mg/kg）最高，其次为华北地区（约 0.911 mg/kg），再次为华东地区（约 0.73mg/kg），而后为华南地区（约 0.349mg/kg），最低的为西部地区（约 0.209mg/kg）的状态，这也与我国各个地区的工业发展情况相一致。多数省份的 PAHs 污染水平处于"中度污染"或"轻度污染"。

目前，世界上 80 多个发达国家，尤其是欧美发达国家，大力开展了土壤环境基准的相关研究，分别从“人体标准”和“生态安全”角度建立了土壤环境质量标准值。然而有关土壤环境质量标准体系的建立，尤其是基于“生态安全”角度的标准体系的建立还处于严重滞后状态。其中，丹麦科技大学构建了基于水分传输的植物根系吸收农药的模型，其研究成果已被欧盟已运用于评价农药的环境风险。伦敦帝国学院建立了植物吸收有机污染物的模型，但目前尚处于实验室研究阶段。部分国家制订的菲的土壤环境质量标准大部分是基于人体健康风险推导的，只有荷兰制订了基于生态风险的菲的临界干预值，为 31 mg/kg（表 13）。

在我国，中国科学院生态环境研究中心构建了土壤消减能力评价和土壤环境承载力评价方法，并已在长三角等地工矿场地进行了大面积的工程示范；污染场地风险评估软件系统已在国内 30 个省市近 500 家院校企业数千个污染场地调查与评估项目中得到广泛应用。南京农业大学占新华课题组揭示了植物根系吸收和转运 PAHs 的机制，明确了植物根系吸收 PAHs 的主控因子，目前已在示范中，相关成果被多家机构引用。

2018 年我国生态环境部颁布了《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）以及《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB36600-2018），这两项标准对于土壤中关于土壤中常见的有机污染物多环芳烃相关标准制定的太少（农用地标准中仅苯并（a）芘），并且没有充分考虑到不同区域土壤质量的复杂性。菲是由 3 个苯环连接而成的多环芳烃，由于其结构与致癌物苯并芘的相似性，通常被作为模式污染物广泛研究。易溶于

丙酮、二甲基甲酰胺、甲醇和二氯甲烷等有机溶剂，极不易溶于水，在环境中难于被降解（菲土壤自然降解半衰期为 17d 左右），生物富集率较高，易于被土壤颗粒和有机物吸附，对环境和人类的健康构成极强的威胁。因此，亟需根据土壤中菲的生态安全阈值制定标准，以保障居民用地安全和人群健康。

表 13 不同国家土壤中菲的环境质量标准

		筛选值 (mg/kg)	
荷兰	污染物	基于生态风险临界干预值(mg/kg)	基于人体健康风险的临界干预值 (mg/kg)
标准土壤：10% 有机质 25%黏粒	菲	31	23000
加拿大 土壤质量指导值	污染物 菲	农业用地（mg/kg) 0.1	住宅或公用场地（mg/kg) 5
中国 土壤环境质量指导值	污染物 农业用地 苯并芘 菲	筛选值 (mg/kg) 0.55 -	筛选值 (mg/kg) 建设用地 0.55/1.5 -

5.2 与现行标准、法规的关系

本标准与相关标准及法律法规协调一致，没有冲突。国内现有相关标准及法律法规如下：

（1） 《中华人民共和国土壤污染防治法》（2019 年 1 月 1 日起实施）

（2） 《中华人民共和国环境保护法》（2014 年修订，2015 年 1 月 1 日起施行）

（3） 《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）

（4） 《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB36600-2018）

（5） 《食品安全国家标准食品中污染物限量》（GB2762-2022）

六、重大意见分歧的处理经过和依据

本指南无重大意见分歧。

七、其他应予以说明的事项

无。

附录 A 菲对陆生植物的毒性数据

序号	物种	EC_{10}/NOEC (mg/kg)	测试终点(时间)	pH	SOM (g/kg)	参考文献
1	绿豆 *Vigna radiata* (L.)	278	茎长（14 d）	6.0	100	Hu et al., 2016
2	绿豆 *Vigna radiata* (L.)	358	鲜重（14 d）	6.0	100	Hu et al., 2016
3	小白菜 *Brassica campestris* L. ssp.	202	茎长（14 d）	6.0	100	Hu et al., 2016
4	小白菜 *Brassica campestris* L. ssp.	306	鲜重（14 d）	6.0	100	Hu et al., 2016
5	水稻 *Oryza sativa*	224	茎长（14 d）	6.0	100	Hu et al., 2016
6	水稻 *Oryza sativa*	364	鲜重（14 d）	6.0	100	Hu et al., 2016
7	生菜 *Lactuca sativa*	1.4/25.3/41.7	发芽率（7 d）	8.0	9.0/9.2/44.2	Lors et al., 2010
8	生菜 *Lactuca sativa*	1.2/87.4/95.1	鲜重（14 d）	8.0	9.0/9.2/44.2	Lors et al., 2010
9	鸡毛菜 *Pterocladia tenui*	202.35	茎长（14 d）	7.0	100	崔春燕，2016
10	鸡毛菜 *Pterocladia tenui*	306.13	鲜重（14 d）	7.0	100	崔春燕，2016
11	小麦 *Triticum aestivum*	6.22-170.72	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
12	小麦 *Triticum aestivum*	213.78-859.78	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测

13	水稻 *Oryza sativa*	5.04-111.87	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
14	水稻 *Oryza sativa*	49.00-440.57	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
15	洋葱 *Allium cepa*	7.70-98.39	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
16	洋葱 *Allium cepa*	0.94-194.28	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
17	大豆 *Glycine max*	8.81-36.29	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
18	大豆 *Glycine max*	45.29-316.75	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
19	番茄 *Solanum lycopersicum*	0.64-72.99	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
20	番茄 *Solanum lycopersicum*	11.73-31.66	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
21	生菜 *Lactuca sativa*	0.62-383.48	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
22	生菜 *Lactuca sativa*	9.24-578.14	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
23	油菜 *Brassica napus*	5.31-406.47	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
24	油菜 *Brassica napus*	5.07-255.35	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
25	黄瓜 *Cucumis sativus*	39.30-330.97	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
26	黄瓜 *Cucumis sativus*	49.90-171.15	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
27	剪秋罗 *Silene armeria*	1.20-92.38	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
28	剪秋罗 *Silene armeria*	0.018-444.73	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测

29	牵牛花 *Catharanthus roseus*	19.75-101.55	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
30	牵牛花 *Catharanthus roseus*	5.91-289.44	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
31	三叶草 *Trifolium repens*	0.97-23.77	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
32	三叶草 *Trifolium repens*	11.13-ND	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
33	益母草 *Leonurus japonicus*	3.44-72.03	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
34	益母草 *Leonurus japonicus*	2.65-49.19	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
35	虞美人 *Papaver rhoeas*	10.00-39.05	茎长（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测
36	虞美人 *Papaver rhoeas*	4.52-16.88	鲜重（7 d）	4.55-5.40	15.48-79.40	自测

附录 B 菲对陆生无脊椎动物的毒性数据

序号	物种	EC_{10}/NOEC(mg/kg)	测试终点(时间)	pH	SOM(g/kg)	参考文献 Reference
1	嗯菌酯对线蚓 *Enchytraeus crypticus*	37	繁殖（21 d）	5.5	40	Roelofs et al., 2016
2	嗯菌酯对线蚓 *Enchytraeus crypticus*	370	繁殖（28 d）	5.6	23	Droge et al., 2006
3	嗯菌酯对线蚓 *Enchytraeus crypticus*	40	繁殖（21 d）	6.2	16	Sverdrup et al., 2002e
4	嗯菌酯对线蚓 *Enchytraeus crypticus*	37	繁殖（21 d）	5.5	40	Castro-Ferreira et al., 2012
5	威尼斯蚯蚓 *Eisenia veneta*	23	繁殖（28 d）	6.2	16	Sverdrup et al., 2002a
6	跳虫 *Folsomia fimetaria*	25	繁殖（28 d）	6.2	16	Sverdrup et al., 2002b
7	跳虫 *Folsomia fimetaria*	24.95	繁殖（28 d）	6.2	16	Nota et al., 2009
8	跳虫 *Folsomia fimetaria*	23	繁殖（28 d）	6.2	11	Sverdrup et al., 2002c
9	浅白线虫 *Enchytraeus albidus*	11	繁殖（28 d）	5.8	44	Amorim et al., 2011
10	白符跳 *Folsomia candida*	140	繁殖（28 d）	5.6	23	Droge et al., 2006
11	白符跳 *Folsomia candida*	1.9/5.2/22.8	繁殖（14 d）	8.0	9.0/5.7/9.2	Lors et al., 2010

12	白符跳 *Folsomia candida*	24.8	繁殖（28 d）	5.6	23	Tourinho et al., 2015
13	斑纹蚯蚓 *Lumbriculus variegatus*	187	繁殖（28 d）	8.2	120	Paumen et al., 2008
14	蜗牛 *Helix aspersa*	2800	繁殖（28 d）	6.2	16	Sverdrup et al., 2006

附录 C 菲对土壤微生物和微生物主导的土壤生态过程的毒性数据

序号	物种	EC_{10}/NOEC (mg/kg)	测试终点(时间)	pH	SOM (g/kg)	参考文献 Reference
1	硝化作用 nitrification	42	硝化作用(28 d)	6.2	16	Sverdrup et al., 2002d
2	脱氢酶 dehydrogenase	299.89	脱氢酶(10 d)	7.0	4.3	汪杏等，2016
3	过氧化氢酶 catalase	113.63	过氧化氢酶(10 d)	7.0	4.3	汪杏等，2016

参考文献

1. 汪杏,沈根祥,胡双庆,等.铬(VI)和菲单一及复合污染对土壤微生物酶活性的影响[J].农业环境科学学报,2016,35(07):1300-1307.

2. 崔春燕. 铬(VI)和菲复合污染对土壤生物的毒性效应及危害性评价研究[D]. 上海:东华大学,2016.

3. Roelofs D, Bicho R C, de Boer T E, et al. Mechanisms of phenanthrene toxicity in the soil invertebrate, Enchytraeus crypticus[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2016, 35(11): 2713-2720.

4. Sverdrup L E, Krogh P H, Nielsen T, et al. Relative sensitivity of three terrestrial invertebrate tests to polycyclic aromatic compounds[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2002a, 21(9): 1927-1933.

5. Sverdrup L E, Nielsen T, Krogh P H. Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility[J]. Environmental science & technology, 2002b, 36(11): 2429-2435.

6. Amorim M J B, Oliveira E, Teixeira A S, et al. Toxicity and bioaccumulation of phenanthrene in Enchytraeus albidus (*Oligochaeta: Enchytraeidae*)[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2011, 30(4): 967-972.

7. Nota B, Bosse M, Ylstra B, et al. Transcriptomics reveals extensive inducible biotransformation in the soil-dwelling invertebrate Folsomia candida exposed to phenanthrene[J]. Bmc Genomics, 2009, 10: 1-13.

8. Sverdrup L E, Jensen J, Krogh P H, et al. Studies on the effect of soil aging on the toxicity of pyrene and phenanthrene to a soil-dwelling springtail[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2002c, 21(3): 489-492.

9. Sverdrup L E, Ekelund F, Krogh P H, et al. Soil microbial toxicity of eight polycyclic aromatic compounds: effects on nitrification, the genetic diversity of

bacteria, and the total number of protozoans[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2002d, 21(8): 1644-1650.

10. Droge S T J, Paumen M L, Bleeker E A J, et al. Chronic toxicity of polycyclic aromatic compounds to the springtail Folsomia candida and the enchytraeid Enchytraeus crypticus[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2006, 25(9): 2423-2431.

11. Sverdrup L E, Jensen J, Kelley A E, et al. Effects of eight polycyclic aromatic compounds on the survival and reproduction of *Enchytraeus crypticus* (Oligochaeta, Clitellata)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2002e, 21(1): 109-114.

12. Hu S, Gu H, Cui C, et al. Toxicity of combined chromium (VI) and phenanthrene pollution on the seed germination, stem lengths, and fresh weights of higher plants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 15227-15235.

13. Lors C, Ponge J F, Aldaya M M, et al. Comparison of solid-phase bioassays and ecoscores to evaluate the toxicity of contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(8): 2640-2647.

14. Paumen M L, Stol P, Ter Laak T L, et al. Chronic exposure of the oligochaete Lumbriculus variegatus to polycyclic aromatic compounds (PACs): bioavailability and effects on reproduction[J]. Environmental science & technology, 2008, 42(9): 3434-3440.

15. Tourinho P S, Waalewijn-Kool P L, Zantkuijl I, et al. CeO2 nanoparticles induce no changes in phenanthrene toxicity to the soil organisms Porcellionides pruinosus and Folsomia candida[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2015, 113: 201-206.

16. Castro-Ferreira M P, Roelofs D, van Gestel C A M, et al. Enchytraeus crypticus as model species in soil ecotoxicology[J]. Chemosphere, 2012, 87(11): 1222-1227.

17. Sverdrup L E, De Vaufleury A, Hartnik T, et al. Effects and uptake of polycyclic aromatic compounds in snails (*Helix aspersa*)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 2006, 25(7): 1941-1945.