

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

(征求意见稿)

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	适用范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
3.1	水稻安全土壤环境基准	1
3.2	生物富集系数	1
3.3	土壤环境背景值	1
3.4	环境基准值	1
3.5	老化因子	2
3.6	归一化	2
3.7	种间外推	2
3.8	物种敏感性分布法	2
3.9	危害浓度	2
3.10	预测无效应浓度	2
4	保护水稻安全的土壤镉环境基准制定程序	2
5	收集数据建立土壤镉的富集数据库	3
5.1	数据的来源	3
5.2	数据的可靠性判断	3
5.3	数据的筛选	3
6	镉富集数据归一化	4
6.1	利用土壤镉的老化模型归一化富集数据	4
6.2	确立土壤镉的生物有效性模型并归一化数据	4
7	利用物种敏感性分布法推导危害浓度	4
8	基于保护水稻安全的土壤镉环境基准推导	5
9	基于保护水稻安全的土壤镉环境基准表述	5
10	基于保护水稻安全的土壤镉环境基准的审核	5
10.1	自审要点	5
10.2	专家审核要点	5
10.3	田间数据验证	6
10.4	不确定性分析	6
附录 A		7
A.1	样品采集	7
A.2	分析方法	7
附录 B		8
B.1	物种敏感性分布曲线拟合函数	8
B.2	拟合优度评价	9

前言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件充分考虑我国国情和区域环境特征，借鉴吸收国内外最新研究成果及制定基准指南的成功经验。本文件规定了保护农产品安全的土壤基准制定的程序、内容、方法和技术要求。

本文件由中关村众信土壤修复产业技术创新联盟（土盟）归口。

本文件主要起草单位：中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、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、武汉市秀谷科技有限公司。

本文件主要起草人：陈世宝、朱永官、王萌、段桂兰、杜平、于多、解梦娣、马骏、林涛、吴辉廷、戴文燕、王明阳、顾祝禹、周志远、张质。

基于保护水稻安全的土壤镉环境基准制定技术指南

1 适用范围

本文件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。

本文件适用于指导稻田土壤镉环境基准值的制定。

2 规范性引用文件

本文件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文件。

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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 HC₅ (p=5) 作为危害浓度值。

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。

4 保护水稻安全的土壤镉环境基准制定程序

基于保护水稻安全的土壤环境基准值制定主要有以下 5 个步骤:

- (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 1 所示。

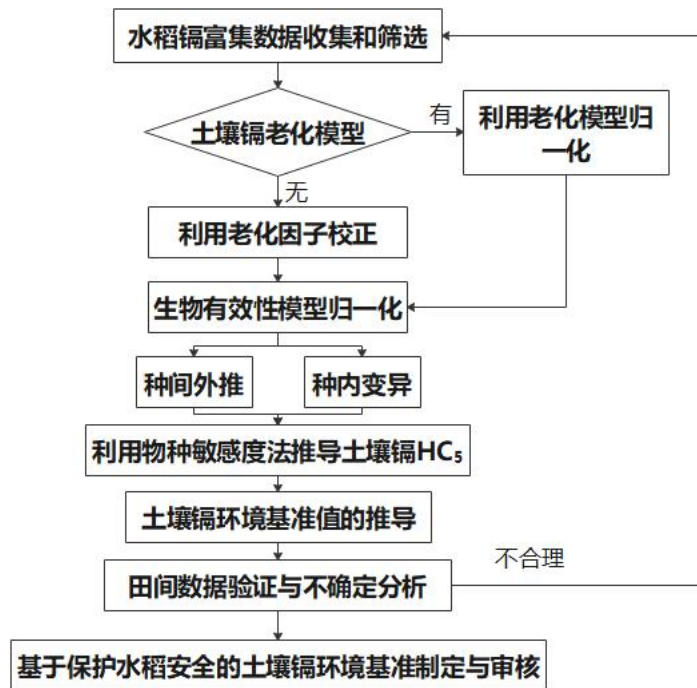


图 1 基于保护水稻安全的土壤镉环境基准制定的技术路线

5 收集数据建立土壤镉的富集数据库

5.1 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。

5.2 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、GB 2762、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。

5.3 数据的筛选

调研并汇总有关研究项目中的试验数据，收集镉的富集数据，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）外源添加镉，没有复合污染和其他障碍因子（非土壤性质的影响因子）的影响；

(6) 没有其他明显不合理的因素，如缺少土壤性质、评价终点等。

6 镉富集数据归一化

6.1 利用土壤镉的老化模型归一化富集数据

在利用实验室、外源添加获得的富集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、短期的镉的富集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 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} ）是指外源添加镉条件下生物体内污染物的变化与其生存环境中镉浓度变化的比值，计算公式如下：

$$BCF_{add} = \frac{C_{水稻} - C_{水稻对照}}{C_{土壤} - C_{对照土壤}}$$

式中： $C_{水稻}$ 、 $C_{水稻对照}$ 分别是处理和对照下水稻籽粒中镉含量（mg/kg）， $C_{土壤}$ 、 $C_{对照土壤}$ 分别是处理和对照下水稻籽粒中镉含量（mg/kg）。

(2) 种内变异

利用有效性模型将某种土壤的水稻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水稻品种 $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (BCF_{si} - \overline{BCFs})^2}{(n-1) \times (\overline{BCFs})^2}}$ 表示，其中 BCF_{si} 为第 i 个 BCF 归一化到特定条件下的值， \overline{BCFs} 为 n 个 $BCFs$ 的平均值， n 为该水稻品种 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 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

优先选择 BurrIII 函数拟合物种敏感性分布曲线，也可选用 Log-normal、Log-logistic、Weibull 及 Gamma 等常用的累积概率分布函数，分别对富集数据进行拟合，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。

(2) 危害浓度 HC_5 推导

通过生物有效性模型把富集数据归一化到一定的土壤条件下，并通过食品安全标准反推

出土壤镉的临界浓度，然后用 Burr III 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%水稻安全的 HC₅ 值。将土壤性质参数与 HC₅ 值做多元回归，建立基于土壤理化性质的 HC₅ 值预测模型：

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

基于外源镉的土壤 HC₅ 可由上述公式计算得出。将不同土壤 pH、CEC 和 OM 等取值代入连续标准的计算方程求解得分段标准。

8 基于保护水稻安全的土壤镉环境基准推导

本文件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），如下所示：

$$PNEC_{总}=HC_5/AF+C_b$$

当可用的镉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。

土壤背景值的测定方法有：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。

9 基于保护水稻安全的土壤镉环境基准表述

按照本文件推导出的保护农产品安全的土壤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。

10 基于保护水稻安全的土壤镉环境基准的审核

10.1 自审要点

水稻安全的土壤镉环境基准的最终确定需要仔细审核基准推导所用数据以及推导步骤，以确保基准是否合理可靠。自审要点如下：

- (1) 使用的镉数据是否可被充分证明有效？
- (2) 所有使用的数据是否符合数据质量要求？
- (3) 是否存在明显异常数据？
- (4) 是否遗漏其它重要数据？

10.2 专家审核要点

- (1) 基准推导所用数据是否可靠？
- (2) 基准推导过程是否符合技术指南？
- (3) 基准值的得出是否合理？
- (4) 是否有任何背离技术指南的内容并评估是否可接受？

10.3 田间数据验证

利用文献资料搜集筛选的数据或田间试验数据,通过比较预测值和实测值来判断推导的土壤镉水稻安全阈值的合理性。如果验证 PNEC 科学合理,则作为土壤环境基准值,如果不合理,重新检查筛选的数据并进行重新推导。

10.4 不确定性分析

对推导出的土壤环境基准值进行不确定性分析。

注:在相关生态物种毒理学数据库构建过程中,部分物种的毒理学数据来源于归一化方程的预测数据,因此,归一化过程所选物种的数量决定了模型预测的准确性。

附录 A

(资料性附录)

土壤和污染物镉的分析

A.1 样品采集

土壤环境监测点位布设和样品采集等要求,执行 HJ/T 166 和 NY/T395 等相关规定。

A.2 分析方法

土壤中污染物含量及理化性质的分析方法选择的原则:

- (1) 选择保守的测定方法 (同一筛选的数据中测定出的量最多的方法);
- (2) 选择普遍认可的方法。

附录 B

(资料性附录)

物种敏感性分布曲线拟合函数与拟合优度评价准则

B.1 物种敏感性分布曲线拟合函数

本文件推荐使用以下拟合函数：

(1) Burr III 型函数

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

式中：y—累积概率，%；
x—毒性值，mg/kg；
b、c、k 为函数的三个参数。

(2) Log-normal 型函数

$$y = \Phi\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right)$$

式中：y—累积概率，%；
x—毒性值，mg/kg；
 μ 和 σ 为函数参数。

(3) Log-logistic 型函数

$$y = \frac{1}{1 + (\frac{\beta}{x - \gamma})^\alpha}$$

式中：y—累积概率，%；
x—毒性值，mg/kg；
 α 、 β 、 γ 为函数参数。

(4) Weibull 型函数

$$y = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha}$$

式中：y—累积概率，%；
x—毒性值，mg/kg；
 α 和 β 为函数参数。

(5) Gamma 型函数

$$y = \frac{\Gamma_{x/\beta}(\alpha)}{\Gamma(\alpha)}$$

式中：y—累积概率，%；
x—毒性值，mg/kg；
 α 和 β 为函数参数。

B.2 拟合优度评价

模型拟合优度评价是用于检验总体中的一类数据其分布是否与某种理论分布相一致的统计方法。对于参数模型来说，检验模型拟合优度的参数如下：

(1) 均方根误差 (root mean square errors, RMSE)

RMSE 是观测值与真值偏差的平方与观测次数比值的平方根，该统计参数也叫回归系统的拟合标准差，RMSE 在统计学意义上可反映出模型的精确度，RMSE 越接近于 0，说明模型拟合的精确度越高。计算公式如下：

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

式中：RMSE—均方根误差；

\hat{y}_i —第 i 种物种的实测毒性值， $\mu\text{g/L}$ ；

y_i —第 i 种物种的预测毒性值， $\mu\text{g/L}$ ；

n —毒性数据数量。

(2) 残差平方和 (sum of squares for error, SSE)

SSE 是实测值和预测值之差的平方和，反映每个样本各预测值的离散状况，又称误差项平方和。SSE 越接近于 0，说明模型拟合的随机误差效应越低。计算公式如下：

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

式中：SSE—残差平方和；

\hat{y}_i —第 i 种物种的实测毒性值， $\mu\text{g/L}$ ；

y_i —第 i 种物种的预测毒性值， $\mu\text{g/L}$ ；

n —毒性数据数量。

(3) K-S 检验 (kolmogorov-smirnov test)

基于累积分布函数，用于检验一个经验分布是否符合某种理论分布，它是一种拟合优度检验。通过 K-S 检验来验证分布与理论分布的差异时，若 P 值（即概率，反映两组差异有无统计学意义， $P>0.05$ 即差异无显著性意义， $P<0.05$ 即差异有显著性意义）大于 0.05，证明实际分布曲线与理论分布曲线不具有显著性差异，通过 K-S 检验，可反映模型符合理论分布。