

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210618001

王鑫格, 李娜, 许宜平, 等. 基于有机污染物生物有效性的土壤环境质量基准的探讨[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(1): 32-46

Wang X G, Li N, Xu Y P, et al. Discussion on soil environmental quality benchmark based on bioavailability of organic pollutants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(1): 32-46 (in Chinese)

基于有机污染物生物有效性的土壤环境质量基准的探讨

王鑫格^{1,2,3,4}, 李娜^{1,2,3}, 许宜平^{1,2,3}, 韩颖楠^{1,2,3}, 饶凯锋^{1,2,3}, 马梅^{1,2,3,4,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

3. 工业废水无害化与资源化国家工程研究中心, 北京 100085

4. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2021-06-18 录用日期: 2021-09-14

摘要: 我国的土壤污染日益严重, 由于污染物对土壤生物产生的毒性效应与其生物有效态含量相关, 以污染物总量为指标的土壤环境质量标准已无法满足当前土壤管理的需求, 亟需开展以生物有效性为基础的土壤环境质量基准的研究工作。目前对土壤中重金属的生物有效性的研究较为深入, 但是针对有机污染物的土壤生物有效性研究相对匮乏。本研究综述了有机污染物在土壤中的结构形态、吸附吸收和迁移转化, 以及影响土壤中有机污染物生物有效性的关键因素。从我国有机污染物的污染现状、土壤类型分布情况, 以及物种选择 3 个方面对基于生物有效性的土壤环境质量标准/基准的制定进行探讨, 以期为我国根据国情制定适合本土特征的生态安全土壤质量标准提供借鉴。

关键词: 有机污染物; 生物有效性; 土壤环境质量基准; 本土化

文章编号: 1673-5897(2022)1-032-15 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Discussion on Soil Environmental Quality Benchmark Based on Bioavailability of Organic Pollutants

Wang Xinge^{1,2,3,4}, Li Na^{1,2,3}, Xu Yiping^{1,2,3}, Han Yingnan^{1,2,3}, Rao Kaifeng^{1,2,3}, Ma Mei^{1,2,3,4,*}

1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. National Engineering Research Center of Industrial Wastewater Detoxication and Resource Recovery, Beijing 100085, China

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 18 June 2021 accepted 14 September 2021

Abstract: Soil pollution is increasingly serious in China. Since the toxic effects of pollutants on soil organism are depending on their bioavailability, the soil environmental quality standards based on the total amount of pollutants

基金项目: 国家重点研发计划课题“场地土壤环境基准推导及表征关键技术”(2019YFC1804604)

第一作者: 王鑫格(1997—), 女, 博士研究生, 研究方向为水生态毒理学, E-mail: xgwang_st@rcees.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: mamei@rcees.ac.cn

cannot meet the needs of current soil management. Therefore, it is urgent to study the soil environmental quality benchmark based on bioavailability. At present, although the research on the bioavailability of heavy metals in soil is more in-depth, the research on the bioavailability of organic pollutants in soil is far below the actual demand. This review outlines the organic pollutants in soil with regard to their chemical structures and species, adsorption, absorption, migration and transformation. The key factors affecting the bioavailability of organic pollutants in soil were summarized. Finally, the development of soil environmental quality standard/benchmark based on bioavailability was discussed from three aspects: the current situation of organic pollution in China, the distribution of soil types and the selection of organism species, in order to provide a reference for establishing soil quality standards representing local characteristics in China.

Keywords: organic pollutants; bioavailability; soil environmental quality benchmark; localization

土壤是污染物分布和归趋的重要介质,具有组成复杂、利用类型多样、缺乏流动性、多相异质性等区别于大气和水体的显著特点。污染物一旦进入土壤,就难以稀释和扩散,只能滞留于特定区域,随着污染物的持续排放而不断积累,造成污染物的强地域性。目前,随着工业化进程的不断加深,大量有机化合物被释放到土壤中。有机污染物大多具有化学性质稳定、高残留、疏水性和不易分解等特点,长期积累会破坏土壤的正常功能,还会通过食物链富集在高等生物体内,造成土壤动植物生理损伤,最终破坏生态系统。苯系物(BTEX)等挥发性有机物还可通过大气进行长距离输送,参与各圈层的循环,扩大土壤污染范围。

解决土壤污染问题、保护生态安全必须依靠有效的土壤污染管控手段,关键在于制定科学合理的土壤环境质量标准,这是建立在土壤环境基准的基础上的,即土壤环境中的污染物对特定保护对象不产生有害效应的最大浓度或水平。生态安全土壤环境基准的保护对象指的是土壤生态受体或生态功能,反映的是污染物剂量与生物效应之间的关系^[1],而真正产生生物效应的是污染物有效态含量,因此,污染物的生物有效性与环境基准的确定存在密切联系。有机污染物的生物有效性是一个复杂的科学问题,依赖于土壤基质、污染物与生物体三者之间的相互作用,故土壤类型、污染物类型及生物种类均会对生物有效性产生显著的影响。我国幅员辽阔,受成土条件及气候影响,各地土壤类型及优势物种或敏感物种不同,不同的工业化进程导致不同地区有机物污染类型也存在较大差异。因此需要根据各地土壤环境条件及污染特征,选择当地的模式物种,针对性地研究特征污染物的生物有效性,以确定适合各地实际情况的有机污染物基准值。

本文综述了土壤环境中影响有机污染物生物有效性的重要作用过程和因素、我国不同地区土壤类型、土壤污染特征及物种分布情况,以期依据本土化特征为我国有机污染物的生物有效性研究提供借鉴意义。

1 生物有效性(Bioavailability)

生物有效性在许多领域都有所涉及,环境领域的生物有效性研究起源于水环境,后来扩展到沉积物、土壤及大气环境中,用于衡量一种污染物进入生物体并被同化或产生毒性的能力或潜力^[2]。Lanno等^[3]指出,土壤中的污染物总量包括2部分,一部分经过与土壤基质的一系列相互作用被封锁于土壤,另一部分可以参与迁移、运输、转化以及与生物体相互作用等过程,是环境可利用的,其中与生物体相互作用部分称为是具有生物有效性的。只有具有生物有效性的污染物才能被生物体吸收,并在生物体内发挥毒性效应^[1]。2003年美国研究顾问委员会年度报告对“生物有效性过程”进行了定义^[4],该过程包括:(1)污染物与土壤固相组分的结合与解离,该过程决定污染物赋存状态为结合态或游离态;(2)结合态与游离态污染物在土壤基质中的迁移;(3)污染物与生物体接触并被吸收至生物膜内,参与机体内部的转移和转化;(4)污染物达到靶点,并引发生物体反应。在Semple等^[4]的描述中,生物有效性指的是过程(3),但过程(1)和(2)对于过程(3)的作用是不能忽视的。过程(4)属于毒物动力学领域的范畴,是污染物生物有效态在生物体内真正发挥作用的过程。但由于不涉及环境基质,不在本文考虑范围之内。

2 有机污染物的生物有效性过程(Bioavailability processes of organic pollutants)

上述生物有效性过程的前3个阶段均深刻影响

着土壤污染物的生物有效性,大体上可以分为污染物与土壤的相互作用,以及污染物、土壤及生物体三者之间的相互作用。前者包括污染物的吸附、解吸、迁移和生物体外的转化,可以简单概括为污染物在土壤中的行为;后者指生物对有机污染物的吸收。

2.1 有机污染物在土壤中的行为

天然状态下的土壤是由固体颗粒、水和气体组成的三相体系,污染物进入土壤后,与不同相组分相互作用,其行为可以概括为3种:吸附与吸收、迁移、转化。实际上,这3种行为在土壤中是相互依赖、密不可分的连续过程。对于重金属来说,其在土壤中的形态复杂,包括有机态和无机态、单质态和化合态、游离态和络合态、氧化态和还原态等。如重金属除了无机形态的 Hg^0 、 Hg^+ 和 Hg^{2+} 外,还存在有机形态的甲基汞、乙基汞和苯基汞等,且不同形态汞的物化性质和毒性差异较大。因此形态的转化过程是影响重金属毒性和吸附行为的重要因素。而有机污染物相对于重金属污染物,其形态变化较为简单,主要以其母体化合物或代谢产物的形式存在,如2,2-双(对氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷(dichlorodiphenyl-trichloroethane, DDT)可以在通过生物或非生物作用脱去氯化氢形成代谢产物2,2-双(4-氯苯基)-1,1-二氯乙烯(dichlorodipenyldichloroethylene, DDE),多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)在光的刺激下会转化成酚类、醌类或者芳香族羧酸类物质^[5]。这些过程通过影响土壤的吸附和吸收作用影响其迁移能力,进而影响其被生物体利用的潜力。

2.1.1 吸附与吸收

吸附与吸收是污染物与土壤基质结合的2种不同的方式,统称为吸着。吸收是指污染物在土壤环境三相(固相、水相和气相)进行动态分配的过程,主要依靠污染物分子与有机质分子之间的范德华力,仅与污染物溶解度有关,而与吸附位点无关^[6]。而吸附是污染物在土壤基质表面的富集,依靠各种化学键力,存在竞争吸附。土壤中的重金属污染物往往携带电荷,主要通过库仑相互作用吸附于土壤基质,主要作用组分是铁锰氧化物和有机质^[7],决定着重金属污染物的形态、行为及生物有效性,该过程与土壤pH值密切相关^[8]。与重金属不同,有机污染物往往是极性较小的疏水性化合物,在土壤中的吸附行为主要依靠各种官能团与土壤基质的不同组分形成化学键,如氢键、疏水键、配位键及 π - π 键等^[6]。还有部分有机污染物是可电离的,电离程度会受pH

影响,同时存在离子态和分子态,也可能与土壤基质产生离子-偶极键或静电相互作用。对有机污染物的吸附起主要作用的是矿物组分和土壤有机质。在土壤中,污染物的解吸或溶解与吸附、吸收同时存在,在一定条件下应该处于动态平衡状态。一般认为,溶解态的污染物相对吸附态更能表现出生物有效性。因此,土壤基质对污染物的吸附和解吸的程度通过影响污染物的赋存形态,基本决定了污染物的生物有效性。

2.1.2 迁移

环境可利用的土壤污染物具有被生物体利用的潜力,但必须迁移至生物体表面,与其接触才有可能进入生物体内发挥作用。这里的迁移指的是污染物在土壤环境中空间位置的相对移动,实质上是水动力弥散问题^[9],包括分子扩散和机械弥散。分子扩散依靠于分子的热动力,在土壤环境中可忽略不计^[10]。机械弥散主要依靠水、气及重力等外力作用,包括孔隙水迁移、胶体协同迁移和气相迁移。孔隙水中的溶解性有机污染物随着水动力可以向土壤下层淋溶或向周围迁移,但由于有机污染物具有疏水亲脂性,与土壤基质有吸附作用,该过程往往较缓慢,高水溶性有机污染物和高水分土壤将会促进这一过程。有研究表明,疏水性有机污染物可以以土壤胶体颗粒为载体,增强流动性^[11]。很多有机污染物也是挥发性物质,在水分蒸发过程中,随气相迁移^[12],如PAHs、BTEX、多氯联苯(polychlorinated biphenyl, PCBs)和多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)等,可以从土壤释放至空气中,增加生物体暴露途径,同时会发生远距离传输。有机污染物在土壤中的机械弥散主要与土壤结构和性质有关,尤其是孔径大小,大孔径具有较小的土水势和阻力,直接影响着水分及其溶质的迁移速度^[10]。

2.1.3 转化

污染物的转化指其化学结构的变化,有机污染物与重金属在该过程中存在较大差异。重金属一旦进入土壤就难以消除,只能根据土壤环境条件改变其存在形态。重金属的转化包括沉淀和溶解、氧化和还原、生成螯合物以及在微生物作用下发生甲基化等,深刻影响着重金属元素的毒性、迁移性和生物可利用性等。与重金属不同,有机污染物的转化包括降解和代谢,直接影响着污染物在土壤中的总量和生物有效态含量。降解是大分子有机污染物通过自然界物理化学或生物自净能力转化为无毒性或低

毒性的小分子物质,或经过矿化生成二氧化碳、水和甲烷从而减轻污染的过程,是环境自净能力的体现。代谢是依赖于生物作用的污染物结构改变的过程,可能使污染物活性降低,也可能增强污染物活性,对环境造成二次污染。

有机污染物的转化包括水解、光解等非生物转化和生物转化^[8]。水解反应主要发生在脂类、酰胺类化合物及卤化物中,一般情况下水解产物毒性降低,且更容易被生物降解^[8]。光解反应是指有机污染物分子直接或间接地利用光能并将其转移到分子键,使分子变为激发态而裂解的现象,是有机污染物降解的重要途径之一^[8]。有机污染物的光化学反应比较复杂,参与反应的结构包括硫醚键、连接芳香环的烷基、氯原子和酯键或醚键等,光解类型包括光氧化、还原脱氯、光水解和光异构化等^[8]。土壤组成和性质、土壤水分和污染物分布深度等均会影响有机污染物的光化学行为。

此外,在有机污染物的转化过程中,生物转化起重要作用。植物可以通过植物根系分泌物直接或间接地代谢或降解有机污染物。动物可以通过肠道吸收或肠道微生物对土壤有机污染物进行体内分解、消化,从而消除土壤中有机污染物^[12]。微生物在生物转化中占主导地位,包括细菌、真菌和藻类等,不仅可以以有机污染物作为唯一能源和碳源吸收利用,也可以将有机污染物与其他有机质进行共代谢^[5]。微生物还可以通过向环境释放生物酶进而降解污染物,如微生物释放的木质素分解酶可以降解 PAHs^[13]。实际上,大部分污染物的生物转化经历了跨膜运输过程,生物有效性在起转化作用的生物体内得以体现,但同时对于其他生物体,该种污染物的生物有效性降低。

有机污染物被生物体吸收并产生效应主要依赖于各种官能团,而污染物在土壤中的转化过程可以引起官能团的改变从而影响污染物的毒性效应。如 PAHs 经过化学或生物作用转化为酚类、醌类或者芳香族羧酸类物质^[5],直接影响 PAHs 的迁移能力、代谢活性以及生物有效性。

2.2 生物对有机污染物的吸收

只有进入生物体的有机污染物才能体现出生物有效性,进而发挥其毒性作用。生物体细胞受细胞膜保护,这层磷脂双分子层屏障使细胞质与外界环境相隔,并依赖膜孔和膜表面结构蛋白对外源物质选择性吸收^[14],以保证细胞内部正常运行。有机污

染物要进入生物体必须经过跨膜运输。目前已知的生物膜转运方式主要有 4 种^[14]:(1)以生物膜内外浓度梯度为驱动力的被动扩散;(2)依赖膜转运蛋白并以浓度梯度为驱动力的易化转运;(3)依靠 ATP 释放能量进行逆浓度梯度运输的主动运输;(4)依靠膜流动性而进行的吞噬作用。

大多数中性外源物质以被动扩散为重要运输机制,脂溶性是主要的影响因素,疏水性和弱极性的小分子化合物更易穿过生物膜;一些强极性化合物可以通过易化转运进入细胞,如重金属离子;对于生物体需要的极性外源化学物质,如磷酸盐和钾离子,可以通过逆浓度梯度主动运输至生物体;一些有机化合物通过吞噬作用进入细胞^[14]。

2.2.1 微生物

微生物是土壤中接触污染物最广泛的生物类群,其对有机污染物的降解程度常常被用来衡量污染物的生物有效性。营养物质和化学物质可以依靠浓度梯度自由通过细胞壁,作用效应与细胞比表面积有关,比表面积越大,对外界污染物的响应越快。微生物种类繁多,性质各异,不同微生物对污染物分子的降解能力和耐受性也存在着差异,在污染物胁迫下,适应有害环境的微生物会自然富集,并降解有机污染物,这是利用特定微生物进行土壤修复的依据。该过程中微生物依赖酶体系通过 2 种机制降解有机污染物,一是将有机污染物维持生命所需的碳源和能源,以主动运输方式吸收并降解,污染物浓度太低还会由于其扩散速度低于代谢速度而抑制微生物的生长^[14];二是通过共代谢作用产生非专一性酶,在利用生长基质的同时催化氧化目标污染物^[15]。一般来说,只有溶解在土壤溶液中的有机物才能被微生物吸收利用,但也有研究表明某些微生物可能直接吸附在固相表面而利用吸附态污染物^[16]。许多细菌、酵母和真菌还可以产生具有表面活性的物质,可能通过改变土壤微环境的 pH 值或增加疏水性有机污染物的水溶性,从而提高污染物生物有效性,增强上述代谢过程^[14]。某些微生物还可能产生胞外酶,在细胞体外转化吸附在土壤颗粒上的化学物质^[14],但由于该过程不涉及污染物向生物体的跨膜运输,不在生物有效性考虑范围之内。对于非适应性微生物会在污染胁迫下表现出生长抑制,相对丰度下降。总体上,污染物对微生物群落的影响表现为特定污染物降解菌的丰度和比例增加,耐受能力弱的微生物减少,群落结构和功能的改变。

2.2.2 植物

大量研究指出有机污染物影响植物种子、根或芽的生长。植物吸收土壤有机污染物的途径一般有2种,一是通过根系从土壤中吸收,二是通过叶片吸收挥发性有机污染物或沉降在叶片表面的污染物。与叶面吸收相比,根部吸收是土壤中低挥发性有机污染物进入植物体的主要途径。一般来说,土壤中只有水溶态和酸溶态的有机污染物才可以被植物根部吸收。有机污染物在土壤中的吸附达到平衡后,植物可利用的污染物扩散至植物根系并与其接触,吸附在根系表面,随后通过被动扩散和主动运输进入植物根系。

被动扩散主要发生在非离子有机物,可以看作污染物在土壤水、土壤有机质和植物有机成分之间的分配,吸收程度与污染物脂水分配系数($\log K_{ow}$)及植物根系组成有关^[4]。亲脂性有机化合物更容易分配到植物根部,但当疏水性过强($\log K_{ow} > 3.0$)时,污染物会强烈吸附在根表面而不能在植物体内部转移,只有 $\log K_{ow}$ 在 0.5 ~ 3.0 范围内,植物才能体现出良好的吸收污染物的作用。植物根系对污染物的直接吸收取决于植物的蒸腾速率以及土壤水中该化学物质的浓度^[17]。

植物的主动吸收过程主要发生于对离子型有机污染物的吸收,消耗能量并依赖于细胞膜上的载体蛋白。离子型有机污染物来源于可解离有机污染物的解离,解离程度与其存在环境 pH 有关,此时脂水分配系数不能再作为预测植物吸收情况的有效参数。未解离的分子更容易透过细胞膜,所以当土壤溶液中 pH 降低,弱酸的解离程度减弱,植物根系对其摄取量会增加;同样地,当土壤溶液 pH 升高时,植物根系对弱碱的摄取量也可能会增加^[18]。另外,对于弱酸,质外体内较高的 pH 值会导致其解离为阴离子,不易通过脂膜返回,而积累在细胞中,离子型酸性药物还会被带负电荷的细胞壁和胞浆排斥^[18],从而影响其生物有效性。在植物根系对有机污染物的吸收过程中,转运蛋白和离子通道同样起着重要作用^[19]。

被吸收后的有机污染物在植物体内的运输途径主要有2种,质外体途径和共质体途径。在第1种途径中污染物不进入细胞,而仅在细胞壁和细胞间隙进行以被动扩散为主的运输;在第2种途径中,污染物先进入根表皮细胞,再通过原生质体和胞间连丝进行运输。前者主导非极性或弱极性有机物的运

输,后者主导极性有机物的运输^[20]。但一般而言,有机污染物在植物根系的吸收过程以2种方式交替进行,该过程与植物和有机污染物的性质有关^[20]。

2.2.3 动物

有机污染物由于其相对较高的亲脂性能够在动物体内的脂肪或其他组织中富集,造成组织损伤、代谢紊乱和神经损伤等严重危害。动物对污染物的吸收与生存环境和取食方式密切相关。不同类型的土壤动物栖居于不同的土壤环境,吸收有机污染物的主要途径也会因此存在差异。蚯蚓是土壤中最常见的大型动物类群,常常作为土壤污染研究的模式生物,根据其栖居特点可以分为表栖型、内栖型和深栖类^[21],表栖型蚯蚓生活在地表,以土壤有机质和地表凋落物为食;内栖型蚯蚓和深栖型蚯蚓分别生活在半永久垂直洞穴和深层土壤中,均以有机质为食^[22]。因此,摄取食物、经胃肠道吸收是土壤有机污染物进入蚯蚓体内的重要途径。有机污染物在胃肠道的吸收主要集中在小肠,绝大多数以简单扩散方式进行,这主要取决于污染物的脂溶性、 pK_a 以及胃肠道的 pH 值。另外,蚯蚓需要通过接触土壤孔隙水来保持水分,因此可以经由皮肤吸收水溶性的有机污染物^[4],该途径仍以简单扩散为主,与污染物分子量和脂溶性有关。对于含有呼吸道的土壤动物,如鼯鼠,还可以通过呼吸道吸收挥发性有机污染物,该过程受污染物的血气分配系数影响。

3 有机污染物生物有效性的影响因素 (Factors influencing the bioavailability of organic pollutants)

有机污染物生物有效性过程主要有2个过程,一是有机污染物在土壤中的行为,二是生物对有机污染物的吸收。这实际上是土壤基质、污染物与生物体三者的相互作用,三者状态的变化深刻影响着有机污染物的生物有效性。

3.1 土壤基质

吸附和吸收是影响土壤污染物生物有效性最关键的因素,而污染物在土壤中的吸附和吸收主要依赖于土壤中有机质和矿物质。有机质含量高的土壤会吸附大量疏水性有机物,矿物质含量高的土壤对离子型有机污染物的吸附能力较强,从而降低污染物生物有效性。大多数有机污染物都是非极性的,可以通过多种吸附机制结合于土壤有机质,包括范德华力、疏水键、氢键、电荷转移、分子间作用力和配体交换等^[23],从而降低其移动性、淋溶和生物有效性。但事实上,土壤有机质包含不同组分,其中的重

要组分腐殖质又包括富里酸、胡敏酸和胡敏素,玻璃态的胡敏素结构缩合程度较高,孔隙刚性强,一旦有机污染物进入则很难被释放出来。而橡胶态腐殖酸能很快与有机污染物作用,但键强度较弱,容易被释放^[23]。Lueking 等^[24]也指出,有机质的缩合程度越高,污染物的解吸滞后程度越大,解吸速率越慢,生物有效性也就越低。另外,有机污染物与溶解性有机物(DOM)的结合可以促进其在土壤溶液中的溶解和迁移,进而提高生物有效性。这些 DOM 包括低分子量物质(如游离的氨基酸、糖类)和各类大分子成分(如酶、氨基糖、多酚和可溶性腐殖酸等)^[25]。这在不同性质土壤对 PAHs 吸附影响的研究^[26]中得到验证,该研究中土壤中可提取态 PAHs 与可溶性有机碳(DOC)呈正相关。但 DOC 对有机污染物生物有效性的影响没有一致的结论,一些 DOC 和细菌之间可能由于相互竞争关系导致对细菌的生物有效性降低,如 PAHs 的降解率会因溶解或颗粒状有机质而有所降低^[27]。

土壤黏土矿物对有机污染物的亲和力只有当有机质含量足够低(在 6% ~ 8% 以下)时才可能存在显著的贡献^[28]。Ortega-Calvo 等^[28]研究了黏土和有机质对污染物吸附作用的影响,发现 PAHs 的生物降解性分别随有机质和黏土含量的增加而降低,但在高粘粒含量而低有机质土壤中,生物降解性依旧很高,有机质在粘粒的吸附过程中起重要作用。有研究表明矿物质的存在一定程度上减弱了有机质对污染物的吸附能力^[29],该现象可以在 Bonin 和 Simpson^[30]的描述中得到解释,即矿物可能“阻塞”了有机质表面非吸附区域,表明土壤矿物在调节有机污染物对吸附位点的可达性方面起着重要作用。

大量研究证明,土壤中有机污染物的生物有效性随着与土壤相互接触时间增加而降低,该种现象称为污染物的老化。有机污染物在土壤中的老化行为主要有 2 种形式。一是土壤基质吸附的污染物扩散到土壤团聚体或颗粒间隙的微孔,该过程一旦发生,污染物便难以扩散回大孔隙和土壤溶液中。若孔隙直径小于最小的微生物个体或微生物胞外酶,就不可能被土壤生物所利用或降解。二是有机污染物与微孔中腐殖质通过化学键结合形成结合残留物^[23]。老化行为的发生导致有机污染物的生物可获得性和有效性降低,对生物的毒害也会减少。有机污染物的老化实质上还是土壤基质对污染物的吸附现象,故老化程度主要受土壤组成的影响。

pH 是土壤的重要性质之一,显著影响可电离有机污染物的生物有效性。这是由于可电离有机污染物存在分子形态和离子形态,分子形态疏水性更高,更容易穿过生物膜,并积累在脂质或细胞壁中。而 pH 值显著影响污染物的电离程度,这与有机污染物的酸碱性有关。例如,对于酸性有机污染物,当 $\text{pH} < \text{p}K_a$ 时,酸性有机污染物主要以分子形式存在,更容易被生物体吸收,碱性有机污染物则相反^[31]。

3.2 生物种类

不同生物对同一种污染物的吸收机制和能力不同,产生的响应也存在较大差异。对于动物,生活方式直接影响着污染物的暴露途径,即便是选择不同生存策略的同一生物对有机污染物的吸收也存在较大差异。Kelsey 等^[32]研究了 3 种采取不同生态策略的蚯蚓对 p,p' -DDE 的吸收情况和生物积累因子(BAF),发现表栖型蚯蚓的 BAF 值约为深栖型和内栖型蚯蚓的 10 倍。对于植物来说,如前所述,亲脂性有机化合物相对更容易分配到植物根部脂质中,Briggs 等^[33]的研究结果证明了这一点。此外,不同植物对污染物吸收能力的差异还依赖于根系分泌物,这种分泌物包括小分子的糖、醇和酸等,可以作为生物表面活性剂改变基质的界面张力或增强污染物的溶解性和迁移能力,进而影响生物有效性。Campanella 和 Paul^[34]研究指出,西葫芦(*Cucurbita pepo* L.)通过根系分泌物增加 2,3,7,8-TCDD 的生物有效性。White^[35]研究了 p,p' -DDE 在南瓜属(*Cucurbita* L.)和黄瓜属(*Cucumis* L.)的不同品种中的生物有效性,发现南瓜属中 Goldrush 和 Howden 对 p,p' -DDE 的根系浓缩系数远远高于其他实验品种的 0.47 ~ 3.4,分别达到 16 和 9.5。根分泌物发挥作用的另一途径是改变细菌细胞表面的疏水性,促进微生物活性和生化转化^[17],降解有机污染物。Chang 等^[36]关于不同微生物对非矿化能力的研究表明,疏水性更强的细菌可能由于更强的附着能力而对非的矿化能力也更强。

3.3 有机污染物的结构

有机污染物种类繁多,分子量范围广,有链状和环状,含有饱和键和非饱和键,含有众多具有特定位置和反应特性的官能团以及独特的空间结构,由结构所决定的性质是影响其生物有效性的重要因素,包括水溶性、亲脂性、解离常数、分子量及空间构型等。由于生物膜的主要成分是非极性的脂质,往往更容易吸附亲脂性物质,大量研究表明有机污染物

的生物有效性与其疏水性大小有关。如 Wan 等^[87]研究发现,有机磷酸酯的疏水性越高,越容易与小麦根部重要的特异性酯转移酶结合而被吸收。但并非疏水性越大,生物有效性越高。Yu 等^[88]的研究结果指出多溴二苯醚在小鼠体内的生物有效性随 $\log K_{ow}$ 的升高而下降,这与不同溴取代度的多溴二苯醚通过细胞膜的吸收和扩散能力有关。另外,有机污染物疏水性增加的同时也增强了土壤有机质对污染物的吸附能力,降低了污染物的生物可获得性^[39]。不同污染物在生物体的积累程度也不同,Navarro 等^[40]研究发现卤代阻燃剂(halogenated flame retardants, HFRs)在蚯蚓体内的 BAF 值低于全氟烷基化合物(perfluorinated alkyl substances, PFAS),并指出这可能是由于 PFAS 具有更高的亲蛋白性和较低的亲脂性,更容易积累在蛋白质含量较高的蚯蚓体内。对于可解离有机污染物,分子态往往更容易被生物体吸收,而在一定的 pH 条件下, pK_a 值会影响其解离程度。由于细胞膜带负电,阳离子污染物更容易被植物根部吸附,而阴离子污染物则会被细胞膜排斥,难以穿过细胞膜^[41]。

有机物的分子量、结构和空间构型也是影响生物有效性的重要因素。PCBs 是联苯上的氢原子由不同数量的氯原子取代而成,分子体积和分子极化率影响其在蚯蚓体内的富集,分子体积大的 PCBs 跨越生物膜的过程可能受到限制,导致达到平衡所需的时间更长^[42]。PAHs 是由 2 个或 2 个以上的苯环稠合而成的碳氢化合物,具有致密的 π 电子,周作明等^[43]建立了 PAHs 的 QSBR 模型,结果表明 PAHs 的生物降解性主要受空间结构参数的影响,空间结构越复杂,微生物的酶活性点越难以进入 PAHs 分子中发生反应。赵天涛等^[44]研究了填埋场覆盖土对挥发性氯代烃(VCHs)的吸附特性,发现覆盖土对 VCHs 的吸附速率随氯原子取代数的增多而增大,当氯原子取代数目相同时,对氯代烯烃和氯苯的吸附量大于氯代烷烃。

4 有机污染物土壤环境质量基准制定探讨 (Discussion on establishing soil environmental quality benchmark of organic pollutants)

4.1 土壤环境质量标准及基准制定的现状

许多欧美国家较早地开展了有机污染物的土壤环境质量基准研究和标准的制订工作,但针对重金属的研究还比较少。不同国家对土壤环境质量有不同的表达方式,但都是基于土壤环境污染管控的要

求,有着相似的制订步骤,其科学基础是土壤环境质量基准,即土壤中污染物对特定的保护对象不产生不良或有害影响的最低限值。土壤环境标准根据保护目标的不同,可以分为基于人体健康风险评估、生态风险评估和环境风险评估的标准。大多数国家都重视对人体健康的保护,制订了相应的标准,但近些年也有部分国家已经将生态安全的保护考虑在内^[45-47],如表 1 所示。我国的最新的土壤环境质量标准在 2018 年发布,包括《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)(以下简称《农用地标准》)和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)(以下简称《建设用地标准》)。新的标准不再是简单的达标判定,而是提出风险筛选值和风险管制值的概念,以便于风险筛查和分类。同时标准增加了部分有机污染物的标准值,其中,《农用地标准》仅将六六六总量、滴滴涕总量和苯并[α]芘设为其他项目制定了风险筛选值^[48],《建设用地标准》中确定为监测标准的有机污染物共包括了 31 种挥发性有机物(主要是 VHCs)、21 种半挥发性有机物(主要是 PAHs)、14 种有机农药(organic pesticides, OPs)以及 PCBs、多溴联苯(polybrominated biphenyls, PBBs)和二噁英类、石油烃等^[49]。

近年来,随着有机化学品使用量的增加,我国土壤有机污染表现出多源、复合、量大、面广、持久等特征^[50],又由于农业和工业结构以及自然条件的不同,体现出地域差异,主要来源于工业污染物的排放及农业生产活动中化肥、农药和农膜等的使用。2005 年 4 月至 2013 年 12 月的全国土壤污染状况调查结果^[51]显示,我国耕地和工矿业废弃地中主要的有机污染物包括六六六、滴滴涕和 PAHs,此外还有石油烃、PCBs、多溴二苯醚和酞酸酯等。总体上,在土壤环境标准中已确定标准值的有机污染物的类型相比于实际污染类型还较少。随着土壤污染的不断加深,越来越多的学者对主要有机污染物的我国全国或区域内分布情况进行了研究。Sun 等^[52]详细地整理了我国土壤广泛检出的主要有机污染物的分布情况,包括有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs)、PCBs、PAHs、邻苯二甲酸酯(phthalic acid ester, PAEs),张杏丽和周启星^[53]总结了二噁英类(polychlorodibenzo-*p*-dioxins/polychloro-dibenzofurans, PCDD/Fs)污染物的分布特征,林欣萌^[54]研究了 BTEX 和 VHCs 的污染分布情况,据此,整理出表 2。由于

我国土壤污染及土地利用类型具有地域性分布特点,赵其国和骆永明^[55]据此建议将我国陆地国土划分为东部沿海经济发达地区、中部粮食主产区、华北及内蒙古地区、东北老工业基地、西部生态脆弱区和高寒地区 6 个重点区域进行有针对性的管理。在我国有机污染复杂多样的现阶段,现有的土壤环境质量标准还不能满足土壤污染风险管控要求,因此,亟待进行更深入的有机污染物的环境质量基准研究。

4.2 基于生物有效性的土壤环境标准/基准制定方法

土壤环境质量基准的确定需要大量野外或实验室毒性数据,明确污染物剂量与生物效应之间的关系,再根据生态受体营养级、生态毒性数据类型及数据量等情况,选择一定的数据外推方法估算土壤预测无效应浓度。但由于针对不同性质土壤的污染物毒性数据十分缺乏,且没有成熟的污染物有效态检测方法,目前的土壤环境质量标准绝大多数是总量标准,未考虑土壤性质对污染物生物有效性的影响,往往会高估污染物的毒性效应,进而导致对土壤的过度保护。

我国国土辽阔,受气候、生物的影响,不同地区的土壤性质差异很大,主要呈纬度地带性和经度地带性分布。在此基础上,由于母质、水文地质条件及

人为活动的影响,又具有区域性分布和垂直分布的特征。在纬度上,土壤自北向南发生着不同的物理、化学、生物风化过程,依次分布着棕色针叶林土、暗棕壤、棕壤与褐土、黄棕壤与黄褐土、红壤与黄壤、赤红壤与砖红壤^[56]等土壤类型。经度上主要受海陆位置、山脉和地势的影响,水热条件在同一纬度带内从东向西发生变化,导致土壤由东向西腐殖质层越来越薄,有机质含量越来越低,由东向西分布着黑土、黑钙土、栗钙土、棕钙土和灰漠土^[56]等土壤类型。我国东部多丘陵和平原,土壤类型有明显的随纬度变化的特征,而西部地形复杂,多高原和山地,主要表现为垂直变化特点。复杂多样的土壤类型导致不同地区即便有机污染物总量相等,生物有效态含量及对生物的毒性效应也会存在巨大差异。因此,现有的总量标准不能达到有效进行土壤污染管控的目标,基于生物有效性的土壤环境质量基准与标准研究逐渐成为热点。

目前针对土壤污染物生物有效性的研究大致可以分为 2 类,一是对土壤污染物生物有效性影响因素的研究,二是对土壤中污染物有效态组分的提取方法研究,分别对应于 2 种基于生物有效性的基准确定方法,即土壤性质矫正的全量指标和土壤有效态含量指标。

表 1 部分国家土壤环境质量标准类型

Table 1 Part of national soil environment standard types

国家 Country	土壤环境质量标准类型 Standard types of soil environmental quality	是否考虑生态安全 Whether ecological security is considered	主要有机污染物 Major organic pollutant	是否考虑生物有效性 Whether bioavailability is considered
美国 The United States	土壤筛选值 Soil screening value	是 Considered	OPs、PAHs	是 Considered
加拿大 Canada	土壤质量指导值 Soil quality guideline value	是 Considered	PAHs、OPs、VHCs、PFOS	是 Considered
英国 The United Kingdom	土壤指导值 Soil guideline value	是 Considered	PCBs、BTEX	是 Considered
荷兰 The Netherlands	干预值 Intervention value	是 Considered	BTEX、PCBs	是 Considered
德国 Germany	触发值/行动值/预防值 Trigger/Action/Prevention value	是 Considered	PAHs、PCBs	是 Considered
澳大利亚 Australia	调查值 Investigation level	是 Considered	TPH、PAHs、PCBs、OPs	是 Considered

注:OPs 表示有机农药;PAHs 表示多环芳烃;VHCs 表示挥发性卤代烃;PFOS 表示全氟辛烷磺酸盐;BTEX 表示苯系物;PCBs 表示多氯联苯;TPH 表示总石油烃。

Note: OPs stands for organic pesticides; PAHs stands for polycyclic aromatic hydrocarbons; VHCs stands for volatile halogenated hydrocarbons; PFOS stands for perfluorooctane sulfonate; BTEX stands for benzene series; PCBs stands for polychlorinated biphenyl; TPH stands for total petroleum hydrocarbons.

制定土壤性质矫正的全量指标不仅仅需要确定影响有机污染物生物有效性的关键因子,还要根据该因子在全国范围土壤中的分布情况合理划分档次,再针对每档分别制定标准。如加拿大把土壤分成粗粒土和细粒土2类分别制定土壤质量指导值,而德国将土壤分为砂土、沙壤土和黏土分别制定土壤预警值^[57];美国环境保护局(US EPA)在制定生态筛选值时主要考虑了土壤中pH和有机质含量变化对污染物毒性和生物有效性的影响,将pH分为4.0~5.5、5.5~7.0和7.0~8.5共3个区间,将有机质含量分为<2%、2%~6%和6%~10%共3个区间^[58]。

我国生态环境部2018年发布的《农用地标准》^[48](GB 15618—2018)中,考虑了pH值的影响,并依据我国不同pH土壤的分布情况将其划分为≤5.5、5.5~6.5、6.5~7.5和>7.5共4档,分别制定重金属污染物的筛选值和管制值。骆永明等^[59]曾建议将我国耕地土壤有机质含量划分<10、10~20和>20 g·kg⁻¹3档。Shangguan等^[60]也对我国不同地区的土壤有机质含量进行了详细的描述,并将表层土壤有机碳含量划分为5类:<0.2%、0.2%~0.6%、0.6%~1.2%、1.2%~2%和>2%。在我国接下来的土壤环境标准制定工作中,可据此划分土壤类型,分别进行研究,

表2 我国主要有机污染物的分布情况

Table 2 Distribution of main organic pollutants in China

污染物 Pollutant	主要来源 Main source	主要分布地区 Main distribution area
OCPs	农药 Pesticides	华北和华中地区,华东部分地区(如江苏省、江西省等) Northern and Central China, parts of Eastern China (such as Jiangsu Province, Jiangxi Province, etc.)
PCBs	农用化学品、废弃的含有PCBs的设备 Agricultural chemicals, waste equipment containing PCBs	长江三角洲地区、南方和华东地区(如广东省、浙江省) Yangtze River Delta region, southern and Eastern China (such as Guangdong Province, Zhejiang Province)
PAHs	森林草原火灾、化石燃料的不完全燃烧、工业副产品 Forest and grassland fires, incomplete burning of fossil fuels, industrial by-products	中国东北和西北地区,华东地区(如南京市、上海市、台州市)、珠江三角洲、北京市、长春市、西安市、陕西省和新疆维吾尔自治区等地 Northeastern and northwestern China, Eastern China (such as Nanjing, Shanghai Municipality, Taizhou), Pearl River Delta, Beijing Municipality, Changchun, Xi'an, Shaanxi Province, Xinjiang Uygur Autonomous Region, etc.
PAEs	化肥、杀虫剂、塑料农膜等农用化学品、城市生物固体和污水灌溉等 Chemical fertilizer, pesticide, plastic agricultural film and other agricultural chemicals, municipal biological solids and sewage irrigation, etc.	新疆维吾尔自治区农田、湖北省农田、华南地区(如福建省、广东省) Farmland of Xinjiang Uygur Autonomous Region and Hubei Province, Southern China (such as Fujian Province and Guangdong Province)
PCDD/Fs	废弃物燃烧、含氯化学品及农药生产副产物、纸浆和造纸工业副产物 Waste combustion, by-products of chlorinated chemicals and pesticide production, by-products of pulp and paper industry	长江三角洲、江西省、广东省东部、浙江省、天津市、台湾南部 Yangtze River Delta, Jiangxi Province, eastern Guangdong Province, Zhejiang Province, Tianjin Municipality, southern Taiwan
BTEX	工业废水、污水灌溉、农药喷洒 Industrial wastewater, sewage irrigation, pesticide spraying	中部地区(特别是山西省一带)、东北部、西南部的云贵高原 The central China (especially Shanxi Province), northeastern China, the Yunnan-Guizhou Plateau in the southwestern China
VHCs	含VHCs的废弃产品、机械制造和印刷业 Waste products containing VHCs, machinery manufacturing and printing industries	东北地区、华北和西南地区,特别是山西省、重庆市、四川省 Northeastern China, Northern China and southwestern China, especially Shanxi Province, Chongqing Municipality and Sichuan Province

注:OCPs表示有机氯农药;PAEs表示邻苯二甲酸酯;PCDD/Fs表示二噁英类物质。

Note: OCPs stands for organochlorine pesticides; PAEs stands for phthalic acid ester; PCDD/Fs stands for polychlorodibenzo-*p*-dioxins/polychlorodibenzofurans.

确定有机污染物在不同土壤中的基准值。

由于土壤类型涵盖了土壤所有的性质,在考虑生物有效性时,似乎针对每一类土壤类型均制定相应的标准值是最为合理的,但土壤类型繁多,这样的方法在实施上比较困难,使用土壤性质矫正的全量指标无疑解决了这一问题。在选择纳入考虑范围的影响因子时,往往通过多元线性回归分析来确定具有显著影响的变量,如 Adams 等^[61]针对小麦的 Cd 浓度模型的研究。但有机污染物与重金属的性质以及在土壤中的赋存形态具有很大的差异,影响生物有效性的关键土壤因素有所不同,如上所述,土壤对有机污染物的影响主要来自于基质组成,尤其是有机质含量。另外,部分国家或地区通过定义标准土壤矫正的方法解决生物有效性问题,如欧盟委员会定义有机质含量为 3.4% 的土壤为标准土壤^[57],其他类型土壤的最大无影响浓度(no observed effect concentration, NOEC)或半致死(效应)浓度(lethal (effect) concentration 50%, L(E)C₅₀)值以标准土壤与测试土壤中有机质含量的比值进行矫正。又如荷兰的代表性土壤的有机质含量和黏土含量分别是 10% 和 25%^[57];澳大利亚的标准土壤的 pH 值为 6,黏土含量为 10%,阳离子交换量 10 cmol·kg⁻¹,有机碳含量为 1%^[57]。根据我国土壤实际情况确定标准土壤,对毒性数据进行归一化处理,这也是我国进行土壤环境质量基准研究的一个思考方向。

实际上土壤的多种性质对污染物生物有效性的影响并非是独立的,而是各种影响因子之间具有复杂的交互作用,包括有机质含量、黏土矿物含量、氧化还原电位、阳离子交换量和水分等,很难确定单个土壤性质对污染物生物有效性的影响。因此采用有效态含量指标,建立有效态基准,理论上更能反映污染物的毒害效应。该方法的关键就在于针对每种污染物确定合适高效的化学提取方法。福建省制定的《福建省农业土壤重金属污染分类标准》是我国国内首次包含重金属有效含量指标的标准^[55],明确了镉、铬、砷和铅等多种金属有效态的测定方法,并指出优先使用有效态指标^[62]。我国其他地区也针对某些重金属制定了有效态的测定方法标准。目前具有明确的有效态测定方法的污染物均是重金属污染物,还未有有机污染物有效态的测定标准。但已有多种针对土壤有机污染物有效态的提取方法被开发出来,如温和溶剂萃取、环糊精提取和 Tenax 树脂提取法等非耗竭提取方法,已被用于评价和预测

PAHs、OCPs、PCBs 和脂肪烃等有机污染物在土壤或沉积物中的生物有效性^[63]。但目前还没有找到一种可以普遍适用不同土壤和不同作物的提取剂或提取方法,这是限制有效态基准发展的关键。

上述 2 种方法均是考虑到土壤性质对污染物有效性的影响,实际上,一个地区的土壤类型及性质主要受到气候或生物条件的影响,具有显著的区域性,因此在国家通用性土壤环境质量标准的基础上,辖区内各地制定地方性的土壤环境标准也是一种发展趋势,如新西兰各地区颁布了各自的土壤指导值^[64],美国各州也制定了适用于当地实际情况的土壤环境质量标准^[66]。我国生态环境部也明确指出,各省级行政区可根据其技术经济条件和当地土壤特征,制定适合本地区的土壤标准,且必须严于国家标准^[65]。目前河北、江西和深圳等省市已经分别制定了适用于本地区的建设用地土壤污染风险筛选值或管制值^[59],但以生态保护为目的的标准各省份还没有出台。

4.3 代表性物种的选择

土壤环境质量基准的确定必须针对一定的生态受体进行毒性数据的收集和整理,包含一系列受试物种,而非某一个物种。受试物种的种类和数量是影响基准推导结果的关键因素。参考国际上对生态受体的选择要求,主要包含以下几点^[58]:(1)能反映生态系统重要特征;(2)包含各个营养级;(3)维持土壤活动的重要生物;(4)对土壤污染物敏感。颜增光等^[57]在生态受体的选择问题上提出了疑问:濒危物种、社会或经济意义重大的物种、经济上重要价值的家畜、家禽、经济作物和农作物、地方性特有物种等是否应该被考虑在内,但目前对此还没有明确规定。我国地域辽阔,不同地区由于气候条件、土壤类型和地形地貌等的不同,种植的农作物或经济作物存在差异,地方性特有的动植物也会有很大的不同,因此在分区制定土壤环境质量标准时必须考虑本土物种。根据刘珍环等^[66]对我国农作物种植结构的研究,整理出我国主要作物的区域分布情况,如表 3 所示;根据邵元虎等^[21]的工作整理了常见的土壤动物,如表 4 所示;根据张江周等^[67]和邓一兴等^[68]的工作整理了部分关于微生物的土壤健康评价指标,如表 5 所示。

5 总结与展望 (Summary and prospect)

我国土壤环境污染问题日益加重,对土壤污染的监测和管理问题亟待解决。作为土壤污染管理的重要手段,土壤环境质量标准并不完善,这需要进行

表3 我国主要作物的区域分布情况
Table 3 Regional distribution of major crops in China

农作物 Crops	主要分布地区 Main distribution area
水稻 Paddy	吉林省和黑龙江省的松嫩平原和黑龙江省的三江平原地区;江西省、湖南省、安徽省南部、四川盆地、重庆市、福建省、广东省和浙江省等地 Songnen Plain in Jilin Province and Heilongjiang Province and Sanjiang Plain in Heilongjiang Province; Jiangxi Province, Hunan Province, southern Anhui Province, Sichuan Basin, Chongqing Municipality, Fujian Province, Guangdong Province, Zhejiang Province, etc.
小麦 Wheat	辽宁省和吉林省中部地区;甘肃省南部、宁夏回族自治区、陕西省高原至山西省一带;华北平原;广西壮族自治区 Liaoning Province and central Jilin Province; southern Gansu Province, Ningxia Hui Autonomous Region, Shaanxi Plateau to Shanxi Province; North China Plain; Guangxi Zhuang Autonomous Region
玉米 Corn	甘肃省黑河流域和宁夏回族自治区;内蒙古高原中部;云南省北部、四川省南部、陕西省南部、湖北省西部、京津冀地区和东北平原区 Heihe Valley of Gansu Province and Ningxia Hui Autonomous Region; central Inner Mongolia Plateau; northern Yunnan Province, southern Sichuan Province, southern Shaanxi Province, western Hubei Province, Beijing-Tianjin-Hebei Region and northeast plain
大豆 Soybeans	内蒙古自治区东北、黑龙江省和吉林省的东南部 Northeastern Inner Mongolia Autonomous Region, Heilongjiang Province and southeastern Jilin Province
麻类 Crude fibre crops	长江中下游沿岸包括湖南省、江西省和湖北省等地 The middle and lower reaches of the Yangtze River including Hunan Province, Jiangxi Province, Hubei Province, etc.
棉花 Cotton	新疆维吾尔自治区全境;山东省北部、天津市和河北省东南以及河南省东部 The entire territory of Xinjiang Uygur Autonomous Region; northern Shandong Province, Tianjin Municipality, southeastern Hebei Province and eastern Henan Province
蔬菜 Vegetables	京津冀地区、山东半岛、长江三角洲和珠江三角洲、广西壮族自治区东北部等地 The Beijing-Tianjin-Hebei Region, the Shandong Peninsula, the Yangtze River Delta and the Pearl River Delta, the northeastern Guangxi Zhuang Autonomous Region, etc.
薯类 Tuber crops	内蒙古自治区中部、宁夏回族自治区南部、甘肃省南部、四川省山区、重庆市、贵州省、云南省等地 Central Inner Mongolia Autonomous Region, southern Ningxia Hui Autonomous Region, southern Gansu Province, mountainous areas of Sichuan Province, Chongqing Municipality, Guizhou Province, Yunnan Province, etc.
水果 Fruits	陕北黄土高原、新疆维吾尔自治区中南部、江西省南部、东南沿海的广东省、福建省等地 Loess Plateau in northern Shaanxi Province, central and southern Xinjiang Uygur Autonomous Region, southern Jiangxi Province, Guangdong Province and Fujian Province along the southeast coast
糖料 Sugar crops	云南省、福建省、贵州省南部、广西壮族自治区南部和广东省的雷州半岛等地 Yunnan Province, Fujian Province, southern Guizhou Province, southern Guangxi Zhuang Autonomous Region, Leizhou Peninsula in Guangdong Province, etc.
油料 Oil crops	青海省东部、西藏自治区南部、湖北省东部、湖南省北部、河南省南部、安徽省南部、江西省北部、新疆维吾尔自治区北部等 Eastern Qinghai Province, southern Tibet Autonomous Region, eastern Hubei Province, northern Hunan Province, southern Henan Province, southern Anhui Province, northern Jiangxi Province, northern Xinjiang Uygur Autonomous Region, etc.

更加科学的土壤环境质量基准研究,这是建立在大量的污染物毒性数据的基础上的。我国目前没有适合本土土壤类型和物种特点的数据库,毒性数据的获取主要来自国外的数据库或文献,但由于土壤类型及物种种类会显著影响同一污染物的生物有效性,直接使用国外数据是不合理的。另外由于我国地域辽阔,土壤类型、物种种类也会受气候等的影响呈现地域性分布特征,且由于历史发展或现代工农

业结构的不同,不同地区有机污染情况也有明显差异,这就要求在进行基准研究时,必须分区考虑重要影响因素。

基于上述问题,提出以下几点展望:

- (1)根据我国土壤有机污染现状,开展更大范围的污染物毒性研究;
- (2)建立适合我国的污染物毒性数据库;
- (3)加大对有机污染物生物有效性的研究,确定

表 4 我国不同类群的本土土壤动物

Table 4 Native soil fauna of different groups in China

土壤动物类群 Soil faunal group	动物种类 Soil fauna species
小型 Microfauna	原生动物、线虫等 Protozoa, nematode, etc.
中型 Mesofauna	弹尾目、蜱螨目和近孔寡毛目(线蚓)等 Springtail, Acarina, Plesiopora (Enchytraediae), etc.
大型 Macrofauna	蚯蚓、千足虫、木虱、蜗牛等 Earthworm, millipede, phylloxera, snail, etc.
巨型 Megafauna	鼯鼠等 Mole, etc.
地表捕食者 Surface predator	蜘蛛、甲虫等 Spiders, beetles, etc.

表 5 微生物的土壤健康评价指标

Table 5 Soil health evaluation indexes for microorganisms

类别 Category	指标 Indicators
土壤微生物 Soil microorganism	微生物群落组成、微生物生物量、微生物熵、微生物代谢产物 Microbial community composition, microbial biomass, microbial entropy, microbial metabolites
土壤酶活性 Soil enzyme activity	脲酶活性、脱氢酶活性、过氧化氢酶、磷酸酶、转氨酶 Urease activity, dehydrogenase activity, catalase, phosphatase, transaminase
微生物主导的土壤生态过程 Soil ecological processes dominated by microorganism	土壤呼吸作用、土壤硝化作用 Soil respiration, soil nitrification

统一的有效态污染物的提取方法;

(4)加大对我国不同性质土壤分布情况的研究,对影响有机物污染物生物有效性的关键因子进行科学分级;

(5)制定“生态安全土壤环境基准制定技术指南”,明确基准推导过程中所需的生态受体。

通讯作者简介:马梅(1967—),女,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为应用离体生物测试开展污染物的毒理研究。

参考文献 (References):

[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

Feng C L, Zhao X L, Hou H, et al. Research progress and main scientific problems of theory and methodology of China's environmental quality criteria [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1): 2-17 (in Chinese)

[2] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(20): 4259-4265

[3] Lanno R, Wells J, Conder J, et al. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, 57(1): 39-47

[4] Semple K T, Doick K J, Jones K C, et al. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 228A-231A

[5] 李玉龙. 土壤中多环芳烃的迁移转化规律及其对植物生长的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015: 7-9

Li Y L. Migration regularity of PAHs in soil and its effect on plant growth [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015: 7-9 (in Chinese)

[6] 王伟. 疏水性有机污染物在水—土/沉积物体系中的环境行为与归趋[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 2-4

Wang W. Environmental fate and behavior of hydrophobic organic compounds (HOCs) in water-sediment/soil system [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011: 2-4 (in Chinese)

[7] 张林静, 张琼, 郑袁明, 等. 环境修复中锰氧化物与变价重金属交互作用的研究进展[J]. 环境科学学报, 2013, 33(6): 1519-1526

Zhang L J, Zhang Q, Zheng Y M, et al. Interaction of manganese oxides with multiple valences heavy metals in environmental remediation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(6): 1519-1526 (in Chinese)

[8] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2010: 292-295

[9] 薛强, 梁冰, 刘晓丽. 有机污染物在土壤中迁移转化的研究进展[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 90-93

Xue Q, Liang B, Liu X L. Progress on organic contaminant transport and transform in soil [J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11(1): 90-93 (in Chinese)

[10] 李小平, 朱伟. 土壤孔径分布对污染物迁移过程中弥散系数的影响[J]. 水资源与水工程学报, 2014, 25(2): 172-175

Li X P, Zhu W. Effect of distribution of soil pore size on dispersion coefficient in migration process of pollutant [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2014, 25(2): 172-175 (in Chinese)

[11] Ngueleu S K, Grathwohl P, Cirpka O A. Effect of natural

- particles on the transport of lindane in saturated porous media: Laboratory experiments and model-based analysis [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 149: 13-26
- [12] 王春辉, 吴绍华, 周生路, 等. 典型土壤持久性有机污染物空间分布特征及环境行为研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(11): 1828-1840
Wang C H, Wu S H, Zhou S L, et al. A review on spatial distribution and environmental behavior of typical persistent organic pollutants in soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(11): 1828-1840 (in Chinese)
- [13] Haritash A K, Kaushik C P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1-3): 1-15
- [14] Katayama A, Bhula R, Burns G R, et al. Bioavailability of Xenobiotics in the Soil environment [M]. Whitcare D M. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, 2010, 203: 1-86
- [15] 丁慧丽, 张旭, 朱明龙, 等. 有机污染物污染土壤的微生物修复技术综述[C]// 中国环境科学学会. 2020 中国环境科学学会科学技术年论文集(第三卷). 北京: 中国环境科学学会, 2020: 8
- [16] Park J H, Feng Y C, Ji P S, et al. Assessment of bioavailability of soil-sorbed atrazine [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(6): 3288-3298
- [17] Schnoor J L, Licht L A, McCutcheon S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29 (7): 318A-323A
- [18] Goldstein M, Shenker M, Chefetz B. Insights into the uptake processes of wastewater-borne pharmaceuticals by vegetables [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5593-5600
- [19] Wang T T, Ying G G, He L Y, et al. Uptake mechanism, subcellular distribution, and uptake process of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid by wetland plant *Alisma orientale* [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139383
- [20] Su Y H, Zhu Y G. Transport mechanisms for the uptake of organic compounds by rice (*Oryza sativa*) roots [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(1): 94-100
- [21] 邵元虎, 张卫信, 刘胜杰, 等. 土壤动物多样性及其生态功能[J]. *生态学报*, 2015, 35(20): 6614-6625
Shao Y H, Zhang W X, Liu S J, et al. Diversity and function of soil fauna [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35(20): 6614-6625 (in Chinese)
- [22] 崔莹莹, 吴家龙, 张池, 等. 不同生态类型蚯蚓对赤红壤和红壤团聚体分布和稳定性的影响[J]. *华南农业大学学报*, 2020, 41(1): 83-90
Cui Y Y, Wu J L, Zhang C, et al. Impacts of different ecological types of earthworm on aggregate distribution and stability in typical latosolic red and red soils [J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2020, 41(1): 83-90 (in Chinese)
- [23] Ukalska-Jaruga A, Smreczak B. The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils [J]. *Molecules*, 2020, 25(11): E2470
- [24] Lueking A D, Huang W L, Soderstrom-Schwarz S, et al. Relationship of soil organic matter characteristics to organic contaminant sequestration and bioavailability [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(1): 317-323
- [25] 吴鑫, 杨红. 可溶性有机物对土壤中主要有机污染物环境行为的影响[J]. *生态环境*, 2003, 12(1): 81-85
Wu X, Yang H. Effects of dissolved organic matter on behavior of main organic pollutant in soil environment [J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(1): 81-85 (in Chinese)
- [26] 林舒. 不同性质土壤中 PAHs 老化行为及不同提取剂提取效率的研究[D]. 西安: 长安大学, 2009: 45-46
Lin S. Study on the PAHs aging behavior in the soil with different character and the efficiency of different extraction methods [D]. Xi'an: Changan University, 2009: 45-46 (in Chinese)
- [27] Ressler B P, Kneifel H, Winter J. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 53 (1): 85-91
- [28] Ortega-Calvo J J, Lahlou M, Saiz-Jimenez C. Effect of organic matter and clays on the biodegradation of phenanthrene in soils [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1997, 40(2-4): 101-106
- [29] 高慧鹏. 土壤中持久性有机污染物生物可利用性的预测及其生物降解的促进方法[D]. 大连: 大连理工大学, 2014: 12
Gao H P. Bioavailability assessment and biodegradation-promoting method for persistent organic pollutants in soil [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014: 12 (in Chinese)
- [30] Bonin J L, Simpson M J. Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: The result of structure or conformation? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 153-159
- [31] 徐世积, 何影, 李思齐, 等. 环境中可电离有机化合物生物有效性研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(5): 385-395
Xu S J, He Y, Li S Q, et al. Review of researches on bio-

- availability of ionizable organic compounds in environment [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(5): 385-395 (in Chinese)
- [32] Kelsey J W, Colino A, White J C. Effect of species differences, pollutant concentration, and residence time in soil on the bioaccumulation of 2,2-bis (p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene by three earthworm species [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(3): 703-708
- [33] Briggs G G, Bromilow R H, Evans A A, et al. Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots [J]. *Pesticide Science*, 1983, 14(5): 492-500
- [34] Campanellaand B, Paul R. Presence, in the rhizosphere and leaf extracts of zucchini (*Cucurbita pepo* L.) and melon (*Cucumis melo* L.), of molecules capable of increasing the apparent aqueous solubility of hydrophobic pollutants [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2000, 2(2): 145-158
- [35] White J C. Differential bioavailability of field-weathered p,p'-DDE to plants of the *Cucurbita* and *Cucumis* genera [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(2): 143-152
- [36] Chang J S, Cha D K, Radosevich M, et al. Different bioavailability of phenanthrene to two bacterial species and effects of trehalose lipids on the bioavailability [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2020, 55(3): 326-332
- [37] Wan W N, Huang H L, Lv J T, et al. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13649-13658
- [38] Yu Y X, Lou S F, Wang X X, et al. Relationships between the bioavailability of polybrominated diphenyl ethers in soils measured with female C57BL/6 mice and the bioaccessibility determined using five *in vitro* methods [J]. *Environment International*, 2019, 123: 337-344
- [39] Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non ionic organic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 45-52
- [40] Navarro I, de la Torre A, Sanz P, et al. Bioaccumulation of emerging organic compounds (perfluoroalkyl substances and halogenated flame retardants) by earthworm in biosolid amended soils [J]. *Environmental Research*, 2016, 149: 32-39
- [41] Madikizela L M, Ncube S, Chimuka L. Uptake of pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions and natural occurring plant species: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 477-486
- [42] 王静婷, 谷成刚, 叶茂, 等. 土壤中多氯联苯的生物有效性及其影响机制研究[J]. *土壤*, 2015, 47(1): 80-86
- Wang J T, Gu C G, Ye M, et al. Study on bioavailability and influential mechanism of polychlorinated biphenyls in soil [J]. *Soils*, 2015, 47(1): 80-86 (in Chinese)
- [43] 周作明, 李小林, 刘艳锋, 等. 多环芳烃定量结构-生物降解性关系[J]. *计算机与应用化学*, 2008, 25(12): 1565-1570
- Zhou Z M, Li X L, Liu Y F, et al. Quantitative structure-biodegradability relationship study on PAHs [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2008, 25(12): 1565-1570 (in Chinese)
- [44] 赵天涛, 杨旭, 邢志林, 等. 填埋场覆盖土对典型氯代烃的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1403-1410
- Zhao T T, Yang X, Xing Z L, et al. Adsorption of chlorinated hydrocarbons in landfill cover soil [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4): 1403-1410 (in Chinese)
- [45] 葛峰, 徐珂珂, 刘爱萍, 等. 国外土壤环境基准研究进展及对中国的启示[J]. *土壤学报*, 2021, 58(2): 331-343
- Ge F, Xu K K, Liu A P, et al. Progress of the research on soil environmental criteria in other countries and its enlightenment to China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(2): 331-343 (in Chinese)
- [46] 陈卫平, 谢天, 李笑诺, 等. 欧美发达国家场地土壤污染防治技术体系概述[J]. *土壤学报*, 2018, 55(3): 527-542
- Chen W P, Xie T, Li X N, et al. Generalizaion of technical systems for soil pollution prevention and control in developed countries [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(3): 527-542 (in Chinese)
- [47] 郑丽萍, 冯艳红, 张亚, 等. 基于生态风险的土壤环境基准研究概况[C]// 中国环境科学学会. 2016 中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷). 北京: 中国环境科学学会, 2016: 4
- [48] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018
- [49] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018
- [50] 赵其国, 骆永明, 滕应, 等. 当前国内外环境保护形势及其研究进展[J]. *土壤学报*, 2009, 46(6): 1146-1154
- Zhao Q G, Luo Y M, Teng Y, et al. Development of the current domestic and international environmental protection and its research progress [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(6): 1146-1154 (in Chinese)
- [51] 庄国泰. 我国土壤污染现状与防控策略[J]. *中国科学*

- 院院刊, 2015, 30(4): 477-483
- Zhuang G T. Current situation of national soil pollution and strategies on prevention and control [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2015, 30(4): 477-483 (in Chinese)
- [52] Sun J T, Pan L L, Tsang D C W, et al. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review [J]. The Science of the Total Environment, 2018, 615: 724-740
- [53] 张杏丽, 周启星. 土壤环境多氯二苯并二噁英/呋喃(PCDD/Fs)污染及其修复研究进展[J]. 生态学杂志, 2013, 32(4): 1054-1064
- Zhang X L, Zhou Q X. Soil polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans contamination and its remediation: Research progress [J]. Chinese Journal of Ecology, 2013, 32(4): 1054-1064 (in Chinese)
- [54] 林欣萌. 我国农田土壤典型挥发性有机物的测定及其残留特征分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 31-56
- Lin X M. Typical volatile organic compounds in soils across Chinese agricultural regions: Determination and residue characteristics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 31-56 (in Chinese)
- [55] 赵其国, 骆永明. 论我国土壤保护宏观战略[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 452-458
- Zhao Q G, Luo Y M. The macro strategy of soil protection in China [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2015, 30(4): 452-458 (in Chinese)
- [56] 王果. 土壤学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 231-307
- [57] 颜增光, 谷庆宝, 周娟, 等. 构建土壤生态筛选基准的技术关键及方法学概述[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(5): 417-427
- Yan Z G, Gu Q B, Zhou J, et al. A synoptic review of the technical tips and methodologies for the development of ecological soil screening benchmarks [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2008, 3(5): 417-427 (in Chinese)
- [58] 周启星, 王毅. 我国农业土壤质量基准建立的方法体系研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2012, 20(S1): 38-44
- Zhou Q X, Wang Y. Methodological systems of building agricultural soil quality criteria in China [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2012, 20(S1): 38-44 (in Chinese)
- [59] 骆永明, 夏家淇, 章海波. 中国土壤环境质量基准与标准制定的理论和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 11-12, 167-168
- [60] Shangguan W, Dai Y J, Liu B Y, et al. A China data set of soil properties for land surface modeling [J]. Journal of Advances in Modeling Earth Systems, 2013, 5(2): 212-224
- [61] Adams M L, Zhao F J, McGrath S P, et al. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(2): 532-541
- [62] 福建省质量技术监督局. 农产品产地土壤重金属污染程度的分级: DB35/T 859—2016[S]. 福州: 福建省质量技术监督局, 2016
- [63] 李冰, 姚天琪, 孙红文. 土壤中有机污染物生物有效性研究的意义及进展[J]. 科技导报, 2016, 34(22): 48-55
- Li B, Yao T Q, Sun H W. Meaning and progresses of studies on bioavailability of organic contaminants in soil [J]. Science & Technology Review, 2016, 34(22): 48-55 (in Chinese)
- [64] 张红振, 骆永明, 夏家淇, 等. 基于风险的土壤环境质量标准国际比较与启示[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 795-802
- Zhang H Z, Luo Y M, Xia J Q, et al. Some thoughts of the comparison of risk based soil environmental standards between different countries [J]. Environmental Science, 2011, 32(3): 795-802 (in Chinese)
- [65] 生态环境部南京环境科学研究所. 农用地、建设用土壤污染风险管控标准解读问答[EB/OL]. [2021-04-18]. https://www.nies.org/xwyl/kydt/201807/t20180713_574_537.html
- [66] 刘珍环, 杨鹏, 吴文斌, 等. 近30年中国农作物种植结构时空变化分析[J]. 地理学报, 2016, 71(5): 840-851
- Liu Z H, Yang P, Wu W B, et al. Spatio-temporal changes in Chinese crop patterns over the past three decades [J]. Acta Geographica Sinica, 2016, 71(5): 840-851 (in Chinese)
- [67] 张江周, 李奕赞, 李颖, 等. 土壤健康指标体系与评价方法研究进展[J]. 土壤学报, 2021. DOI: 10.11766/trxb202102150097
- Zhang J Z, Li Y Z, Li Y, et al. Advances in the indicator system and evaluation approaches of soil health [J]. Acta Pedologica Sinica, 2021. DOI: 10.11766/trxb202102150097 (in Chinese)
- [68] 邓一兴, 袁文静, 董翔宇, 等. 微生物标志物在土壤污染生态学中的应用与研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(1): 100-102
- Deng Y X, Yuan W J, Dong X Y, et al. Application and research progress of microbial markers in soil pollution ecology [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39(1): 100-102 (in Chinese) ◆