

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20220109001

倪坤瑶, 朱勇兵, 赵三平, 等. 军事训练场地特征污染物的生态和健康效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(6): 188-202

Ni S Y, Zhu Y B, Zhao S P, et al. Research progress on ecological and health effects of typical pollutants in military training ranges [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(6): 188-202 (in Chinese)

军事训练场地特征污染物的生态和健康效应研究进展

倪坤瑶¹, 朱勇兵², 赵三平², 许安^{3,4}, 裴诚诚¹, 赵亚南¹, 聂亚光^{1,*}

1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601
2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205
3. 中国科学院合肥物质科学研究院强磁场科学中心, 合肥 230031
4. 环境毒理与污染控制技术安徽省重点实验室, 合肥 230031

收稿日期: 2022-01-09 录用日期: 2022-03-02

摘要: 军事训练活动导致大量弹药残留进入土壤环境, 从而引起军事训练场地含能化合物和重金属的污染问题, 训练场地特征污染物的环境和生态效应已经引起国内外越来越多的关注。本文对三硝基甲苯(TNT)、环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)、铅(Pb)、锑(Sb)和铜(Cu)等训练场地特征污染物的污染现状及其生态、健康效应进行综述, 介绍了这些污染物对植物、动物、微生物和人体健康的影响及风险评估研究进展。综合当前的国内外研究现状, 未来还需进一步加强含能化合物毒理学、多污染物协同耦合作用的健康与生态效应等方面的研究, 为我国军事训练场地风险管控与治理修复提供技术支撑。

关键词: 含能化合物; 重金属; 植物; 动物; 微生物; 生态效应; 风险评估; 军事训练场地

文章编号: 1673-5897(2022)6-188-15 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Research Progress on Ecological and Health Effects of Typical Pollutants in Military Training Ranges

Ni Shenyao¹, Zhu Yongbing², Zhao Sanping², Xu An^{3,4}, Pei Chengcheng¹, Zhao Yanan¹, Nie Yaguang^{1,*}

1. Institute of Material Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China
2. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China
3. High Magnetic Field Laboratory, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
4. Anhui Province Key Laboratory of Environmental Toxicology and Pollution Control Technology, Hefei 230031, China

Received 9 January 2022 accepted 2 March 2022

Abstract: Extensive activities in military training ranges result in a wide release of munition residues, thus causing the pollution of energetic compounds and heavy metals in the environment. The ecological effects of such pollution are receiving increasing global attention. The current status of energetic compound (represented by trinitrotoluene (TNT), cyclotrimethylene trinitramine (RDX), and cyclotetramethylene tetranitramine (HMX)) and heavy metal (represented by lead (Pb), antimony (Sb), and copper (Cu)) pollution in military training ranges is summarized with

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1801100)

第一作者: 倪坤瑶(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境毒理学, E-mail: 1978851479@qq.com

* 通信作者 (Corresponding author), E-mail: nyg@ahu.edu.cn

their ecological and health concerns. Different effects of both energetic compounds and heavy metals on plants, animals, microbes and human health are highlighted. Brief introduction to the risk assessment of military training grounds in recent years is also included. The current studies urge future work to deepen our understanding of the underlying mechanism for energetic compound toxicity, and the ecological effects of multi-pollutant co-exposure. These efforts in future will provide scientific basis for the policy making of the pollution control management in military training ranges, and the subsequent pollution prevention and remediation.

Keywords: energetic compounds; heavy metals; plants; animals; microbes; ecological effects; risk assessment; military training ranges

军事训练场地是进行各种人员训练和武器试验的场所,主要包括各种靶场、射击场和武器试验场。据统计,全世界共有超过10万个靶场^[1],美国国内就有3000个小型军事靶场^[2]。军事训练活动导致大量弹药或残留物进入环境,成为潜在的污染源,引起了全世界的广泛关注^[3]。目前关于军事训练场地污染的研究主要侧重于含能化合物和重金属,主要特征污染物包括:三硝基甲苯(TNT)、环三亚甲基三硝铵(RDX)、环四亚甲基四硝铵(HMX)、铅(Pb)、锑(Sb)和铜(Cu)等。在表1中列出了军事训练场地常见的污染物的来源和用途^[4-6],这些污染物在训练场土壤中逐渐积累,影响土壤中微生物的活性,对训练场的生态环境造成严重的威胁,还可能通过生物利用方式在动、植物中积累,并最终通过食物链影响人类健康^[7]。因此,了解并掌握这些环境污染物的毒性效应,是评价其生态健康风险和治理修复的科学依据和基础。本文针对军事训练场地的含能化合物和重金属,从其污染现状、生态效应和污染风险等方面进行总结和梳理,为未来军事训练场地风险管控与治理修复提供借鉴和参考。

1 军事训练场地特征污染物 (Typical pollutants in military training ranges)

1.1 军事训练场地含能化合物污染

作为军事训练场地特征污染物,含能化合物广泛应用在各类武器弹药中,主要由炸药和推进剂两部分组成^[8],其中常见的军用炸药包括 TNT、RDX 和 HMX;而用于推进剂的主要是硝酸甘油(NG)、亚硝亚硝胍(NQ)、硝化纤维(NC)、2,4-二硝基甲苯(DNT)和高氯酸^[9]。

用于军事用途的含能化合物主要在使用前的生产、包装和仓储,使用中的武器射击场,特别是其落弹区,以及最终的处置和销毁设施等区域进入环境,污染土壤和地下水^[5],由于这些区域的用途不同,它们呈现的污染类型和污染程度也不同。军事训练场

表1 军事训练场地常见的污染物

Table 1 Common contaminants in military training ranges

污染成分 Contamination components	元素符号 Element symbols	来源或用途 Source or use
铅 Lead	Pb	子弹的主要成分 Main components of bullets
锑 Antimony	Sb	子弹芯的主要成分,硬化剂 Main components of bullets core, hardener
砷 Arsenic	As	含铅霰弹的成分 Components of leaded shotguns
铜 Copper	Cu	弹头和弹壳合金的主要成分 Main components of warheads and shells alloy
锡 Tin	Sn	弹头合金的成分(增加硬度) Components of warheads alloy (increase hardness)
锌 Zinc	Zn	弹壳合金的成分 Components of shells alloy
铁 Iron	Fe	钢芯弹头的主要成分 Main components of steel core warheads
镍 Nickel	Ni	硬度大,一些枪支和弹药的主要成分 Hardness, main components of some guns and ammunitions
钴 Cobalt	Co	弹头的合金材料 Alloy material of warheads
铬 Chromium	Cr	弹头的合金材料 Alloy material of warheads
三硝基甲苯 Trinitrotoluene	TNT	炸药的主要成分 Main components of explosives
环三亚甲基三硝铵 Cyclotrimethylene trinitramine	RDX	炸药的主要成分 Main components of explosives
环四亚甲基四硝铵 Cyclotetramethylene tetranitramine	HMX	炸药的主要成分 Main components of explosives

地含能化合物主要通过空气和地表水传输造成污染物迁移,进一步扩散进入周围土壤和地下水,最终对周围生态受体造成潜在的威胁^[10]。在图1中列出含能化合物在环境中可能的迁移途径,其中弹药存储和废弃物处理造成的污染程度最高。军事训练活动主要影响表层土壤,但是,当地表水存在时,其影响可能更持久,且未爆弹药(UXO)带来的污染可以迁移到更深的深度,而且浓度更高,UXO腐蚀也会增加周围土壤和地下水中含能化合物的浓度^[5]。由于含能化合物在环境中具有化学稳定性,很难被普通生物降解,因此会造成土壤和水体的长期污染^[11]。据报道,美国有120多万t土壤受到含能化合物的污染,而加拿大共有103个军事训练基地受到TNT的污染,土壤中含能化合物的浓度高达 $10 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在表2中列出了美国和加拿大某些被含能化合物污染的军事训练场地土壤中含能化合物的浓度^[5],这些含能化合物已被美国等国家列为优先控制的污染物^[12]。因为这些含能化合物的辛醇/水分配系数(K_{ow})值都比较低^[13],具有较高的流动性,不易被固定,因此可以影响大范围的土壤、地表水以及地下水^[14]。3种常见的含能化合物吸附性大小为 $\text{TNT} > \text{HMX} > \text{RDX}$,其吸附性大小不仅与化合物本身的结构有关,还受到pH值、离子强度、溶解的有机碳、胶体性质和温度等因素的影响^[15]。Sharma等^[16]通过土柱实验发现,富含有机碳的土壤会增强TNT、RDX和HMX的吸附,而胶体会减弱TNT的吸附,但对RDX和HMX没有明显的作用。Lingamdinne

等^[17]发现随着溶液pH值从2.0增加至6.0,TNT和RDX的吸附逐渐减少。Katscanes等^[18]发现富里酸对TNT吸附能力取决于溶液pH值、离子强度和温度,随着pH增加,吸附能力增加,当pH=7时,出现转折点,并且吸附能力随着离子强度的增加和温度的降低而增加。在不同的介质中,以上因素相互作用,共同影响含能化合物的吸附性。因此,为了减少含能化合物迁移造成的地下水和地表水污染,需考虑合适的吸附介质和多种物理化学因素使污染物达到最佳的吸附效果,减少其对周围环境的影响。

1.2 军事训练场地重金属污染

多年来,采矿、冶炼等活动产生的重金属严重污染环境,与源自这些工业活动的重金属污染相比,军事训练活动造成的重金属污染在种类、分布、环境行为、存在形态和生物有效性等方面与其他区域都有所不同,但受到的关注较少^[19]。虽然军事训练场地中重金属污染面积有限,但依然对周围的生态构成了严重威胁^[20],同时,军事训练场地自身功能和周围环境的特殊性使得其中重金属污染的特征与其他区域存在较大差异。如子弹在撞击后会产生碎片,导致军事训练场地中土壤的化学成分和矿物学特征发生改变^[21]。Dermatas等^[22]发现Pb子弹碎片对Pb在军事训练场地中释放速度和释放量具有重要影响,而军事训练场地中大量植物的存在能够抑制Pb等重金属的流动性^[23]。这些特征表明军事训练场地作为重金属污染的一类典型代表区域具有较高的研究价值和迫切的研究需求。

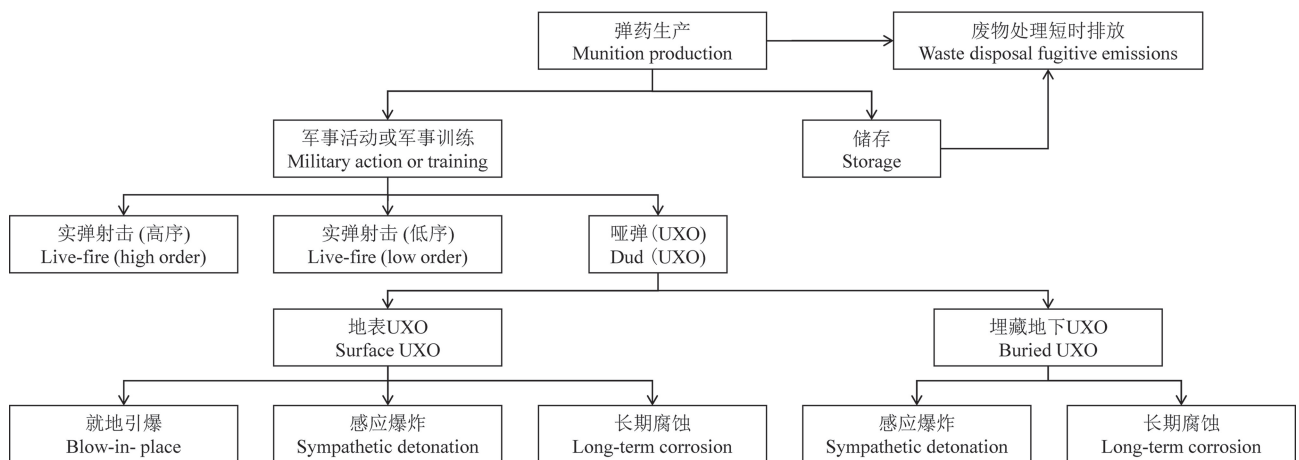


图1 军事训练场地中含能化合物的可能迁移途径

注:UXO表示未爆弹药。

Fig. 1 Possible fates of energetic compounds in military training ranges

Note: UXO is unexploded ordnance.

表2 美国和加拿大部分军事训练场地的含能化合物污染

Table 2 Energetic compound contamination in selected military training ranges in the U.S.A. and Canada

场地 Site	州或省, 国别 State or Province, Country	含能化合物 Energetic compound
冷湖空军武器靶场 Cold Lake Air Weapons Range	加拿大艾伯塔省 Alberta, Canada	TNT:0.12 ~ 778 mg·kg ⁻¹
拆毁场地 Demolition range	加拿大艾伯塔省 Alberta, Canada	RDX:11.4 mg·kg ⁻¹ ; HMX:1.8 mg·kg ⁻¹
佩塔瓦空军基地 Canadian Forces Base Petawawa	加拿大安大略省 Ontario, Canada	TNT:73 mg·kg ⁻¹ ; RDX:0.32 mg·kg ⁻¹ ; HMX:745 mg·kg ⁻¹
反坦克射击场 Antitank range	加拿大新不伦瑞克省 New Brunswick, Canada	TNT:4 mg·kg ⁻¹ ; RDX:<1 mg·kg ⁻¹ ; HMX:680 mg·kg ⁻¹
弹坑 Crater	加拿大新不伦瑞克省 New Brunswick, Canada	TNT:42 200 mg·kg ⁻¹
弹坑 Crater	加拿大新不伦瑞克省 New Brunswick, Canada	TNT:3 720 mg·kg ⁻¹
波尔克堡 Fort Polk	美国洛杉矶 Los Angeles, the U.S.A.	TNT:1.2 mg·kg ⁻¹ ; RDX:16 mg·kg ⁻¹ ; HMX:15 mg·kg ⁻¹

军事训练场地的轻武器、迫击炮、火炮和火箭等试弹射击训练活动,会造成重金属在军事训练场地土壤中的沉积^[4]。军事训练场地的射击训练等活动残留了大量含Pb弹头,弹头在埋藏后被侵蚀,导致Pb等重金属逐渐向周围的环境中迁移,从而进一步对生态环境系统、人类健康造成威胁。目前军事训练场地已成为全球第二大Pb污染源,仅次于电池制造业^[24-25],美国每年从弹药中释放的Pb高达约60 000 t^[26]。在表3中列出了各国军事训练场地Pb沉积量和总Pb含量,但是,Pb的总含量本身并不能全面地描述其迁移性、生物可给性、归趋和生态毒性等特征。因此,需要进一步研究土壤中不同Pb形态的形成过程,以获取其不同环境介质中的分配信息,从而准确评估土壤中Pb大量积累所带来的潜在环境风险。一些技术手段被应用于军事训练场地土壤中不同Pb形态的分离,如 Tessier 顺序提取法^[27],将Pb划分为水溶和可交换态、有机物结合态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残余态,以便更准确地评估其毒性。

不同Pb形态的形成过程主要是风化和迁移这2种环境行为。含Pb子弹在土壤中的风化引起Pb从子弹向土壤的转移,以及金属Pb向离子态Pb的转化,继而形成次生矿物质。在不同的条件下,Pb的风化产物存在较大差异。一般而言,影响风化过程的环境因素主要包括土壤pH、含水率和有机质含量。如Ma等^[29]报道了土壤理化性质对Pb风化的

影响,发现当土壤持水率为100%,且土壤中有有机质含量充足、pH较低的情况下,Pb的风化速度较快,风化产物主要是Pb₃(CO₃)₂(OH)₂和PbO,而在土壤有机质含量低、pH较高的情况下,Pb的风化速度较慢,风化产物以PbO为主。Cao等^[30]发现在碱性土壤中Pb的风化产物为Pb₃(CO₃)₂(OH)₂,而在酸性土

表3 不同国家军事训练场地Pb沉积量和总Pb含量^[28]Table 3 Pb deposition and total Pb content in military training ranges of different countries^[28]

国家 Country	Pb 沉积量 /(t·a ⁻¹) Pb deposition /(t·a ⁻¹)	总 Pb 含量 /(mg·kg ⁻¹) Pb total contents /(mg·kg ⁻¹)
美国 United States of America	60 000	2 520 ~ 35 868
丹麦 Denmark	800	NA
瑞典 Sweden	500 ~ 600	71 ~ 24 500
瑞士 Switzerland	400	110 ~ 67 860
芬兰 Finland	530	15 500 ~ 41 800
韩国 ROK	267	166
挪威 Norway	103	NA
加拿大 Canada	10 ~ 30	100 ~ 14 600
德国 Germany	NA	16 760
日本 Japan	NA	29 200

注:NA是未知。

Note: NA is not available.

壤中风化产物为 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 和 PbO 。据报道,在含水量较低,且含有 CO_2 和有机质的沙土中,Pb 的风化速率较慢^[31-32],而低土壤 pH 值、有机质和土壤水分能够促进 Pb 的风化^[29]。综上所述,Pb 的风化主要受 pH、有机质含量和含水量等多种土壤理化性质影响,这些因素相互作用共同决定 Pb 最终的风化产物,而不同风化产物的形成会进一步影响 Pb 的迁移。一般而言,除了土壤中残留态的 Pb 比较稳定外,其他形态都可能发生迁移,因此,土壤中残留态 Pb 对生态环境的影响较小^[27]。

军事训练场地附近地下水、地表水中的 Pb 含量很高,表明 Pb 发生明显的迁移^[33]。Chrastný 等^[34]结合 Pb 浓度和同位素数据分析了捷克的一个靶场近 30 年 Pb 污染,研究表明附近受污染的农田土壤中 Pb 主要来自靶场,揭示了 Pb 在土壤中存在明显的迁移行为。Pb 的迁移行为受多种因素影响,Cao 等^[30]认为铁铝氧化物、黏土和有机物由于表面积较大,容易吸附 Pb,因此,在这些成分大量存在或高阳离子交换容量的土壤中,Pb 的迁移率一般很小。Yin 等^[35]报道了胶体在不同物理化学条件下对 Pb 迁移的影响,他们发现离子强度减小、流速增加的条

件促进了胶体和 Pb 在靶场土壤中迁移。

Pb 是子弹弹头的主要成分(>90%),此外,弹药中还有一定量的锑(Sb)、砷(As)、铜(Cu)、镍(Ni)和锌(Zn)等^[36],虽然军事训练场地的这些重金属没有被广泛地调查,但依然有研究者在给予其关注^[37-38]。在表 4 中列出了军事训练场地不同重金属污染的情况,常用的指标是重金属的总含量和生物有效性,其中土壤中重金属总含量仅能指示它们的污染程度,而生物有效性常被用于风险评估^[38]。通过对不同深度土壤中重金属含量的测定发现,这些重金属在土壤中也存在不同程度的迁移行为^[39-41]。除了关于 Pb 的报道外,针对 Sb 的研究也较为广泛,涉及美国、加拿大、挪威、瑞典、芬兰和瑞士等多个国家的军事训练场地^[42]。在瑞士,每年有 10~25 万 t 的 Sb 沉积在军事训练场地土壤中,而美国约有 1 900 t,在军事训练场地附近地表水和地下水中也发现 Sb 浓度升高^[43]。多数研究认为 Sb 比 Pb 的扩散能力更强,溶液中的 Sb(V)在较高的 pH 下更具流动性^[44],而溶液中的 Sb(III)流动性则与 pH 无关^[45],因此了解 Sb 的流动性对于评估 Sb 因渗透作用进入当地饮用水的潜力至关重要。

表 4 军事训练场地不同重金属的污染

Table 4 Contamination of different heavy metals in military training ranges

污染物特征 Contamination characteristics	结果 Results	参考文献 Reference
Pb、Cu、Zn、Sb 的分布 Distribution of Pb, Cu, Zn, Sb	上层土壤中(In top soil):Pb 13 g·kg ⁻¹ ; Cu 5.2 g·kg ⁻¹ ;Zn 1.1 g·kg ⁻¹ ;Sb 0.83 g·kg ⁻¹ 排放水中(In discharge water):Pb 0.18 mg·L ⁻¹ ; Cu 0.42 mg·L ⁻¹ ;Zn 0.63 mg·L ⁻¹ ;Sb 65 μg·L ⁻¹ 地下土壤水中(In subsurface soil water):Pb 2.5 mg·L ⁻¹ ; Cu 0.9 mg·L ⁻¹ ;Zn 1.6 mg·L ⁻¹ ;Sb 0.15 mg·L ⁻¹	[41]
Pb、Zn、Cu、Cr、Ni 的 总浓度和生物有效性 Concentrations and availability of Pb, Zn, Cu, Cr, Ni	总浓度(Concentrations):Pb 55~6 309 mg·L ⁻¹ ;Zn 34~264 mg·L ⁻¹ ; Cu 19~98 mg·L ⁻¹ ;Cr 40~79 mg·L ⁻¹ ;Ni 11~33 mg·L ⁻¹ 生物有效性(Availability):Pb 57.4%;Cu 32.8%;Zn 26.3%;Ni 4.5%;Cr 0.12%	[46]
Pb、Cu、Sb 的分布 Distribution of Pb, Cu, Sb	0~15 cm:Pb (1 400.000±0.843) mg·L ⁻¹ ; Cu (843±15) mg·L ⁻¹ ;Sb 110 mg·L ⁻¹ 15~30 cm:Pb (82±2) mg·L ⁻¹ ; Cu (39±1) mg·L ⁻¹ ;Sb (2.7±0.1) mg·L ⁻¹	[47]
Pb、Sb、Ni、Cu、Zn、Mn 总浓度和可溶性 Pb Total concentrations of Pb, Sb, Ni, Cu, Zn, Mn and soluble Pb	总浓度(Total concentrations):Pb 212~1 898 μg·g ⁻¹ ; Sb 1.68~16.3 μg·g ⁻¹ ;Ni 47.4~76.9 μg·g ⁻¹ ;Cu 40.0~64.9 μg·g ⁻¹ ; Zn 115~171 μg·g ⁻¹ ;Mn 757~1 034 μg·g ⁻¹ 可溶性 Pb(Soluble Pb):13.6~46.0 μg·g ⁻¹	[48]

2 军事训练场地特征污染物的生态效应研究 (Study of ecological effects of typical contaminants in military training ranges)

由于重金属和含能化合物自身的化学特征和在环境中的持久性,它们对植物、动物和微生物均会产生毒性效应,因此军事训练场地污染物具有不可忽视的生态和健康风险。目前,研究军事训练场含能化合物和重金属的生态效应的相关工作涵盖植物、无脊椎动物、哺乳动物和微生物等多种生物受体。这些特征污染物对不同生物的效应反映了它们毒性的差异和测试生物不同的敏感性,以及在受污染的军事训练场土壤中污染物的生物利用度。

2.1 军事训练场地污染物对植物的影响

2.1.1 含能化合物对植物的影响

生物和化学氧化以及水解很难破坏含能化合物的结构,因此,它们在环境中是稳定存在的^[49]。大多

数研究利用农业物种,如小麦、生菜、高粱、大麦、黄瓜、苜蓿、胡萝卜和多年生草本植物等为受体进行分析(表5)。据报道,紫花苜蓿、牧冰草、香根草等植物可以吸收并转化土壤中含能化合物^[50-52],从而达到减少土壤中污染的目的。但是,含能化合物对这些植物也具有很强的毒性,能够造成植物的根和茎生长缓慢,植物个体矮小,产量和质量大幅下降。这些毒性效应又反馈影响植物从土壤或水中吸收和转化含能化合物的能力^[53],因此植物对含能化合物的吸收和转化作用与含能化合物毒性是相互制约的。

含能化合物对植物产生的毒性受植物种类和土壤类型影响显著^[54]。如含有丰富有机质的土壤中含能化合物的生物有效性较低,含能化合物在黏土中的生物有效性比沙土中低,从而产生毒性的可能性较大^[14]。Robidou等^[55]研究了TNT和HMX对生

表5 军事训练场地污染物的植物毒性

Table 5 Phytotoxicity of contaminants in military training ranges

污染物 Contaminants	物种 Species	效应 Effects	参考文献 References
TNT、HMX	生菜、大麦 <i>Lactuca sativa, Hordeum vulgare</i>	TNT(55.9 mg·kg ⁻¹)抑制植物出苗以及芽和根的生长,HMX(4 500 mg·kg ⁻¹)无毒性 TNT (55.9 mg·kg ⁻¹) decreased the capacity of plant emergence and growth of shoots and roots; HMX (4 500 mg·kg ⁻¹) was not toxic	[55]
TNT	高羊茅、柳枝稷、雀麦草 Tall fescue, switchgrass, smooth bromegrass	TNT(0~60 mg·L ⁻¹)抑制雀麦草和高羊茅种子发芽, TNT(7.5 mg·L ⁻¹)抑制柳枝稷和雀麦草的枝条生长 TNT (0~60 mg·L ⁻¹) decreased germination of smooth bromegrass and tall fescue; TNT (7.5 mg·L ⁻¹) reduced shoot growth of switchgrass and smooth bromegrass	[56-57]
RDX、HMX	黑麦草 Ryegrass <i>Lolium perenne</i>	RDX和HMX的无效应浓度为9 586 mg·kg ⁻¹ 和9 282 mg·kg ⁻¹ The no observed effect concentration (NOEC) values for growth were 9 586 mg·kg ⁻¹ for RDX and 9 282 mg·kg ⁻¹ for HMX	[58]
TNT	紫花苜蓿、灌木豌豆 <i>Medicago sativa, Phaseolus vulgaris</i>	TNT浓度为100 mg·kg ⁻¹ 时,紫花苜蓿无法生长,而灌木豌豆的耐受浓度高达500 mg·kg ⁻¹ <i>Medicago sativa</i> was not able to grow with TNT (100 mg·kg ⁻¹), and <i>Phaseolus vulgaris</i> was able to grow with TNT (500 mg·kg ⁻¹)	[59]
TNT、HMX	蜡杨梅 <i>Myrica cerifera</i>	光合作用和叶片荧光显著下降 Photosynthesis and leaf fluorescence significantly declined	[60]
Pb、Cu	高粱、黄瓜、小麦、玉米 <i>Sorghum bicolor, Cucumis sativus, Triticum aestivum, Zea mays</i>	Pb:芽、根 EC ₅₀ 浓度范围为519~>1 280 mg·kg ⁻¹ ,285~445 mg·kg ⁻¹ EC ₅₀ of shoot or root for Pb was 519~>1 280 mg·kg ⁻¹ or 285~445 mg·kg ⁻¹ Cu:芽、根 EC ₅₀ 浓度为48~232 mg·kg ⁻¹ ,<40~100 mg·kg ⁻¹ EC ₅₀ of shoot or root for Cu was 48~232 mg·kg ⁻¹ or <40~100 mg·kg ⁻¹	[64]
Pb	松树 Pine trees	松树生长受到抑制 The growth of the pine trees was reduced	[65]

菜和小麦出苗率的影响,当 TNT 的浓度为 $55.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时可降低二者出苗以及芽和根的生长,而 HMX 浓度达 $4\,500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 仍无毒性。Peterson 等^[56-57]展示了 TNT 对多年生草的种子萌发和幼苗发育的影响,在 TNT 浓度为 $0 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,高羊茅和雀麦草种子发芽率随着 TNT 浓度增加而下降,当 TNT 浓度为 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,柳枝稷和雀麦草的枝条增长速度均下降。Rocheleau 等^[58]证明 RDX 和 HMX 对多年生黑麦草生长的无效应浓度为 $9\,586 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $9\,582 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Gong 等^[54]论证了 TNT 对水芹和胡萝卜的最低影响浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而燕麦能耐受 TNT 的浓度可高达 $1\,600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Scheidemann 等^[59]报道了在 TNT 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,紫花苜蓿无法生长,而灌木豌豆的耐受浓度高达 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。含能化合物通过抑制光合作用影响植物生长过程,如 Via 等^[60]报道了 TNT 和 RDX 抑制蜡杨梅的光合作用和叶片荧光,从而导致其干质量减轻,水分流失,使植物无法正常生长。含能化合物也会影响植物中抗氧化酶的活性以及植物根部脂类和类脂类物质的相关基因表达,从而进一步影响植物的生长^[61]。

2.1.2 重金属对植物的影响

除了对重金属在植物体内积累的直接检测外,已有多种生物学终点如种子发芽、根系生长和幼苗发育等被用来评价污染物造成的负面效应^[62],军事训练场地土壤中的重金属植物毒性研究主要以 Pb 的植物毒性为重点。Ahmad 等^[63]利用种子发芽实验和幼苗根生长实验进行研究,发现在含有 Pb 的军事训练场地土壤中培养的种子发芽率仅有 15%,半数效应浓度(EC_{50})为 $7\,150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。An^[64]报道了韩国某军事训练场土壤中 Pb 和 Cu 对高粱、黄瓜、小麦和玉米芽(根)生长的影响,结果显示,对于 Pb 而言, EC_{50} 浓度为 $519 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 至 $>1\,280 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (芽)和 $285 \sim 445 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (根),而 Cu 的 EC_{50} 浓度为 $48 \sim 232 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (芽)和 $<40 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (根)。故 Cu 对植物的毒性强于 Pb,并且根生长对 Pb 和 Cu 的毒性比芽生长敏感。Selonen 和 Setälä^[65]发现芬兰一个正在使用的军事训练场中松树生长明显受到抑制,这可能是由于根部积累了大量的 Pb,使根部组织结构受到损伤造成的。

2.2 军事训练场地污染物对动物的影响

2.2.1 含能化合物对动物的影响

军事训练场地的含能化合物对动物的毒性效

应,已经在实验中得到证实。动物毒性实验通过检测生物体的生长、存活、繁殖和身体负担等指标评估含能化合物的毒性(表 6)。Mukhi 和 Patiño^[66]研究了 RDX 对斑马鱼的急性暴露和亚急性暴露的毒性,发现 RDX 能够导致包括回旋运动和嗜睡等异常行为的发生, $9.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 暴露浓度会造成斑马鱼的体质质量减轻,死亡率增加,相比于 $9.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 暴露浓度, $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 暴露浓度造成斑马鱼的体质质量减轻而对死亡率无影响。Burton^[67]基于体质质量变化测试终点,证明了 RDX 对黑头软口鲦的毒性,年龄为 15 d 左右的黑头软口鲦的 96 h 急性暴露半致死浓度(LC_{50})为 $12.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,28 d 的长期暴露的最低有效浓度和无效浓度为 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Johnson 等^[68]选择蜥蜴、赤背螈和兔子 3 种不同的动物研究 HMX 的毒性,结果显示急性暴露于含有 $5\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ HMX 的玉米油中蜥蜴会部分死亡,赤背螈在 HMX 浓度低于 $1\,970 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的土壤中未受到负面影响,但是兔子在口服 HMX 24 h 后,表现出神经功能亢进,并伴有惊厥。上述数据表明,物种之间的生理差异,尤其是胃肠道的结构和功能差异,可能会影响 HMX 的吸收,从而导致不同物种暴露于同一化合物的毒性不同。相对于环硝铵类化合物(RDX、HMX)对生物受体的毒性,硝基芳香化合物 TNT 不仅会影响某些物种的生长和繁殖,还会造成严重的致死效应以及基因毒性^[69]。TNT 的毒性受体通常为斑马鱼和贻贝,Eum 等^[70]报道了 TNT 对斑马鱼胚胎发育的影响,在 TNT 处理胚胎的发育较快的组织中,细胞凋亡显著增加,通过光片显微镜对心管发育进行细胞分辨率的活体三维成像,发现 TNT 引起了心室形成不全和心脏循环缺陷。Koske 等^[71]也报道了 TNT 及其代谢产物 2-氨基-4,6-二硝基甲苯(2-ADNT)和 4-氨基-2,6-二硝基甲苯(4-ADNT)会造成斑马鱼胚胎的 DNA 损伤,从而导致胚胎发育过程中脊髓变形,TNT 导致基因毒性的最低浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Strehse 等^[72]发现 TNT 对蓝贻贝中巯基还原酶基因的表达有强烈的浓度依赖性效应。较早的研究也有报道 TNT 对土壤无脊椎动物的毒性,包括 TNT 对蚯蚓的致死、生命周期、繁殖力以及 DNA 损伤等方面的影响^[73-75]。此外,TNT 也会对大鼠造成脾脏充血、髓外造血、色素沉着和淋巴细胞增生等病状,其口服半致死量(LD_{50})值分别为 $607 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (雄鼠)和 $767 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (雌鼠)^[76],TNT 也会对犬造成溶血性贫血、白血病、肝损伤和脾肿大等毒性^[77]。

2.2.2 重金属对动物的影响

军事训练场地中来自废弃弹药的 Pb、Sb 等重金属经过风化,转化为生物可利用形态,再通过植物的同化进入食物链,最后被动物摄取而在体内积累,当积累到一定量时会出现金属中毒反应。近年来,军事训练场地重金属动物毒性研究的受体主要集中在经常活动在军事训练场地土壤中的反刍动物以及无脊椎动物,主要从它们的生殖毒性、致死水平等个体生物终点和种群、群落的水平进行评估。相对其他重金属,Pb 的污染程度最重,因此也最受关注,但整体看来,关于军事训练场地重金属对动物的毒性的信息较为匮乏。

Johnsen 和 Aaneby^[78]评估了在挪威重金属 Pb 和 Cu 污染的靶场中放牧的牛和绵羊金属中毒的风险,数据显示,牛和羊摄入的军事训练场地 Pb

和 Cu 的量远低于规定值,这主要是土壤摄食率、草中金属积累量和放牧行为共同作用的结果。一般而言,在牛群中,Pb 中毒是较常见的,而 Cu 中毒一般在羊群中更常见。Luo 等^[79]以蚯蚓为模式生物研究了靶场土壤特性对 Pb 的生物利用性和毒性影响,实验结果显示,经 28 d 暴露后,在 Pb 浓度 $>2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干质量),pH 值为 3.3 ~ 3.5 时,成虫的死亡率增加,体质量减轻,幼虫的数量减少,后代数显著下降,而在 Pb 浓度 $<1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干质量)时,蚯蚓的繁殖与 pH 值和其他土壤特性的差异有更大的关系。Česynaitė 等^[80]发现重金属污染严重的军事训练场地土壤对蚯蚓的生长和繁殖具有很明显的抑制,蚯蚓通过从污染土壤中积累的大量 Cu、Fe 等微量元素对酶系统也产生了负面影响。

表 6 军事训练场污染物的动物毒性

Table 6 Animal toxicity of contaminants in military training ranges

污染物 Contaminants	物种 Species	暴露方式 Exposure methods	效应 Effects	参考文献 References
RDX	斑马鱼 Zebrafish	饮水 Drinking water	体质量减轻,死亡率增加 Lower body weights and high mortality	[66]
RDX	黑头软口鲦 <i>Pimephales promelas</i>	溶液暴露 Solution exposure	半致死浓度为 $12.7\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最低有效浓度和无效应浓度分别为 $2.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (体质量) LC ₅₀ was $12.7\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lowest-observed-effect concentration and no-observed-effect concentration were $2.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (weight)	[67]
HMX	蜥蜴、赤背蝾、兔子 Lizards, salamanders, rabbits	蜥蜴和兔子:玉米油灌胃 赤背蝾:食土 Lizards and rabbits: Corn oil through gavage Salamanders: Soil exposure	部分蜥蜴死亡,兔子神经功能亢进, LD ₅₀ 为 $93\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 赤背蝾无明显的副作用 Some lizards died, rabbits showed neurologic effects manifested as hyperkinetic events, LD ₅₀ was $93\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and salamander did not show adverse effects	[68]
TNT	斑马鱼 Zebrafish	溶液暴露 Solution exposure	细胞凋亡增加,心室形成不全和心脏循环缺陷 Apoptotic cells increased, hypoplastic heart chamber formation and cardiac looping defects	[70]
TNT	贻贝 <i>Mytilus</i> spp.	溶液暴露 Solution exposure	羰基还原酶基因表达增加 TNT induced the gene expression of carbonyl reductase	[72]
TNT	蚯蚓 <i>Eisenia fetida</i>	土壤暴露 Soil exposure	致死效应,生命周期缩短,繁殖力下降,DNA 损伤 Mortality effect, life-cycle and fecundity were decreased, DNA damage	[73-75]
Pb、Cu	牛、羊 Cattle, sheep	放牧 Grazing	体质量减轻 Body weight was decreased	[78]
Pb、Cu、 Cd、Ni、Zn	蚯蚓 <i>Eisenia fetida</i>	土壤暴露 Soil exposure	体质量减轻、子代数减少、抗氧化系统受到影响以及脂质过氧化 Body weight and juveniles was decreased, antioxidant system alterations and lipid peroxidation were affected	[80]

2.3 军事训练场地污染物对微生物的影响

由于与周围土壤及其污染物的密切接触,微生物可能是受军事训练场地污染物影响最为严重的生物^[81]。如果污染物的浓度超过了微生物的耐受范围,就会对微生物的生物量、呼吸量和酶活性等产生影响(表7),这些指标也经常被用于评估军事训练场地中污染物的微生物毒性^[82]。微生物作为生态系统中的分解者,当其活性受到影响后,又会进一步影响生态系统的功能。因此,研究军事训练场地中高浓度的含能化合物和重金属对微生物的毒性具有重要的意义。

2.3.1 含能化合物对微生物的影响

微生物在军事训练场地中含能化合物的降解和转化过程中扮演着重要的角色,这也是目前针对含能化合物与微生物的主要研究方向。同时也有少量研究显示相关区域高浓度的含能化合物对微生物产生了负面影响,而对于致毒机制的工作目前还十分匮乏。Meyers等^[83]报道了土壤中高浓度TNT、RDX和HMX的长期污染降低了微生物的生物量、脱氢酶活性以及细菌和真菌的种群数量。Yang等^[12]也发现了TNT、RDX和HMX的暴露明显抑制了土壤微生物的呼吸、尿素酶和脱氢酶的活性,降低了土壤微生物群落结构的多样性。此外,该研究还发现TNT对土壤微生物的毒性明显强于RDX和HMX。

2.3.2 重金属对微生物的影响

高浓度的重金属对微生物具有毒性,但军事训练场地中Pb、Cu和Sb等重金属污染对微生物的影

响并没有引起太多关注,少量的研究利用脱氢酶、生物量和群落结构等终点评估了军事训练场地中Pb等重金属对微生物的影响。Lee等^[84]评估了韩国某军事训练场地中重金属(Pb、Cd、Zn和Cu)对土壤中微生物的生物量(ATP值)以及脱氢酶、酸性磷酸酶和 β -葡糖苷酶活性的抑制作用,结果发现,被重金属污染的土壤中微生物的生长和3种酶的活性均明显受到抑制。Hashimoto等^[85]报道了日本的某军事训练场地中重金属Pb对脱氢酶活性的影响,结果显示,脱氢酶的活性与可提取的Pb的量呈负相关。Rantalainen等^[19]发现在芬兰一个军事训练场地中受Pb污染严重的区域微生物的生物量较低,表明该区域土壤中高浓度的Pb抑制了微生物的生长。Selonen和Setälä^[86]发现在废弃20年的军事训练场地中Pb污染降低了土壤中磷脂脂肪酸含量,改变了微生物群落结构。该项研究结果还表明Pb不仅直接影响微生物群落结构,还可以通过改变土壤pH间接影响土壤微生物,但相关机制还尚不明确。

3 军事训练场地特征污染物的人体健康效应研究 (Study of human health effects of typical contaminants in military training ranges)

3.1 含能化合物的人体健康效应研究

含能化合物在生产和使用中会进入土壤、水体和海洋环境,存在环境介质中的这些污染物会通过吸入、摄食和皮肤接触等暴露途径对人类健康造成危害。含能化合物对人类健康的毒害效应数据主要

表7 军事训练场污染物的微生物毒性

Table 7 Microbial toxicity of contaminants in military training ranges

污染物 Contaminants	效应 Effects	参考文献 Reference
TNT、RDX、HMX	微生物的生物量、种群数量和脱氢酶活性降低 Microbial biomass, populations and dehydrogenase activity were decreased	[83]
TNT、RDX、HMX	微生物的呼吸、群落结构和酶活性受到影响 Microbial respiration, community structure and enzyme activity were influenced	[12]
Pb、Cd、Zn、Cu	ATP值和酶活性及降低 ATP values and enzyme activity were lower	[84]
Pb	酶活性降低 Enzyme activity were reduced	[85]
Pb	微生物生物量减少 Microbial biomass was reduced	[19]
Pb	营养物质的浸出和微生物群落结构的改变 Nutrient leaching and change in microbial community	[86]

来源于军事训练场工人的流行病学研究。长期接触 TNT 的军事场地工作人员容易出现再生障碍性和溶血性贫血,威胁生命,其摄入途径与皮肤和呼吸相关,除贫血外, TNT 还会导致肝坏死、白内障、皮炎和精子数量减少等健康问题^[87]。流行病学研究表明 RDX 中毒会导致中枢神经系统功能性障碍,如诱发癫痫疾病^[88],同时, RDX 也会引起恶心、呕吐以及有一定的致癌性^[89]。关于 HMX 对人类健康的影响数据有限,但毒理学的相关实验表明毒性低于 TNT 和 RDX,高浓度的 HMX 吞咽或接触皮肤后可能对肝脏和中枢神经系统有害^[90]。

3.2 重金属的人体健康效应研究

军事训练场地重金属的大量积累会对暴露人群的健康造成危害,如成人体内 Pb 含量升高会导致男性和女性生殖功能障碍、高血压、消化系统稳定性降低、记忆力减退等现象^[91],已发现 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低浓度 Pb 就可以造成儿童神经系统损伤、生长缓慢、头痛、听力和视力障碍^[92]。Ni 主要通过皮肤进入血液中,然后通过血液循环到达它的靶器官:肾脏。Ni 的毒性因其赋存形式不同而变化,可溶性化合物能够被肺部吸收,而不溶性化合物则在肺中停留很长时间并产生黏液^[93],比如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 会引起肺、脑、肝和肾等病变。Mn 是人体必需的微量元素,但军事训练场地中高浓度的 Mn 会破坏人体的神经,肺和中枢神经系统是 Mn 产生毒性的靶器官,毒性表现为大脑的慢性疾病和支气管炎等肺部疾病^[94-95]。Zn 主要通过呼吸、皮肤接触和食道进入人体,摄入过量的 Zn 后的直接症状包括腹痛、恶心和呕吐、嗜睡、贫血和头晕等^[96]。Sb 是人类的一种非必需元素,进入体会引起呕吐、腹泻并伴有强烈的胃肠道疼痛,而 Cu 虽然是一种微量必需元素,但摄入过量会引起红细胞恶化等疾病^[7]。

4 军事训练场地特征污染物的风险评估 (Risk assessment of typical contaminants in military training ranges)

4.1 含能化合物的风险评估

前文所述的军事训练场地污染物的生态和健康风险需要定量的衡量标准加以描述,即风险评估。一定浓度的含能化合物的存在会对生态系统构成风险,常用于军事训练场中含能化合物的风险评估标准有潜在致癌风险和非致癌风险以及生态风险商 (EHQ)等。Jung 等^[97]评估了韩国某一场地含能物的健康风险,结果显示其潜在致癌风险在 $1.9\times 10^{-11} \sim$

1.4×10^{-10} 之间,而潜在的非致癌风险在 $2.3\times 10^{-6} \sim 4.9\times 10^{-6}$ 之间,癌症风险和非癌症风险均可以忽略不计。Choi 等^[98]用不同的生物受体评估了军事训练场地中 TNT、RDX 和 HMX 在附近水库修建前和修建后的潜在风险,在修建水库前,对于陆生无脊椎动物, RDX 的 EHQ 值为 6.47,而陆生植物的 EHQ 值均 <0.001 ,在水库修建后, EHQ 值变化不明显。这些 EHQ 值表明,修建水库不会显著改变 EHQ 值,且只有 RDX 构成了潜在的生态风险。Ryu 等^[99]报道了一个受污染的炮兵场的风险,他们计算 TNT 的非致癌风险略 >1 ,而 RDX 的非致癌风险超过 50,结果表明该地区 TNT 和 RDX 构成的风险超过规定值。

4.2 重金属的风险评估

军事训练场地重金属的风险研究采用各种指数进行评估,生物可利用性和生物性决定了它对不同生物的毒性强弱,常用于土壤和沉积物中重金属风险评估的指标有地质累积指数 (I_{geo})、生态风险指数 (RI)、生物富集因子 (BCF) 和污染程度 (CD) 等。Islam 等^[100]用风险评价指数 (RAC) 和 RI 对土壤中残留的重金属进行风险评估,结果显示,亚临界水处理可有效降低重金属污染风险。Urrutia-Goyes 等^[101]利用 BCF 和 I_{geo} 评估由旧军事训练场地改进而来的城市公园的污染程度,并计算了危险商和致癌风险。研究表明,该场地中 Pb 具有非致癌风险,但致癌风险不明显,而对于 Ni 和 Zn,致癌风险和非致癌风险均不明显。Bai 和 Zhao^[7]利用污染系数 (CF)、CD、生态风险系数 (E_n) 和 RI 评估了中国 5 个军事训练场地中的重金属污染风险,通过这些评估手段发现, Pb 及其共同污染物 Cu、Hg 和 Sb 可能产生潜在的生态风险,但只有 Pb 具有潜在的健康风险。

5 总结与展望 (Conclusion and prospect)

本文对军事训练场地含能化合物和重金属的污染特征、生态效应、人体健康效应和健康风险评估等 4 个方面进行了综述。从污染程度上来看,含能化合物在土壤中浓度较高,导致地表水和地下水污染严重。军事训练场地重金属污染,尤其是 Pb 污染最为严重, Pb 在环境中容易发生风化和迁移,这些行为又受土壤理化性质,包括 pH 值、土壤有机质含量和含水量等的影响。从生态效应方面来看,含能化合物会造成植物的根和茎伸长缓慢,植物个体矮小,产量和质量大幅下降等毒性效应,对动物的毒性表现为生殖毒性、生长发育毒性等,而对微生物的影响体现在其活性的抑制方面。军事训练场地中大量

Pb 也会抑制植物的生长,导致动物的体质量下降和微生物群落结构改变。从健康效应来看,TNT 和 RDX 的研究较多,已被列为潜在的致癌物质,而关于 HMX 的健康效应报道较少。重金属的摄入会导致人体多个系统功能出现异常,从而诱发一系列的疾病。从风险评价方面来看,目前针对军事训练场地污染物的风险评估都通过模型和指数等手段开展,其中或整合了污染物对特定受体生物的毒性效应作为评估的基础。

综合目前的研究,未来军事训练场地污染物的生态效应的工作应从以下几个方面重点开展:(1)含能化合物的长期污染可能会造成严重的环境风险,除了诱导环境生物自身的毒性外,还可能进一步影响其子代,造成多世代毒性,而含能化合物的跨代毒性研究目前还十分缺乏。因此,未来需要选择合适的生物模型评估含能化合物和新型含能材料的多世代毒性,从而更准确地预测其可能引起的环境风险。(2)目前关于含能化合物致毒机制的研究较少,许多报道仅局限于毒理学现象,未来应从分子水平探究军事训练场地污染物的共同作用对不同生物的毒性机制。对于含能化合物暴露过程中的生物转化过程,亟待引入新的技术和检测手段分析含能化合物在生物体内的赋存状态,推动相关的毒性机制研究,为临床诊断 TNT、RDX 和 HMX 等含能化合物的中毒提供理论依据。(3)Sb 作为子弹的硬化剂,是军事训练场地中重要的重金属污染物,其毒性与 As 相当,但大部分研究主要集中于 Pb 而忽视了 Sb。因此,未来需要重点关注 Sb 等重金属在军事训练场地中的环境行为和毒性,从而更准确地评估军事训练场地中重金属的生态和健康风险,并提出更加合理且经济有效的修复和管理措施。(4)对于污染物的生物有效性研究常采用动物实验和体外实验。动物实验费时费力,而且受到伦理方面的约束,无法满足评估污染物生物有效性的庞大需求。因此,常用体外实验测定生物有效性,包括相对生物有效性浸出方法(RBALP)、欧洲生物可利用性研究组方法(UBM)、基于生理学的提取方法(PBET)、体外消化模型(RIVM)、体外胃肠模型(IVG)和溶解度生物可利用性研究联盟方法(SBRC)等。但是,这些方法对于军事训练场地土壤的适应性还缺乏相关的实践数据,未来需探索适合特定类型土壤的体外方法用以研究军事训练场地中污染物的生物有效效应,从而完善军事训练场地的风险管理。

通信作者简介:聂亚光(1986—),男,博士,副教授,主要研究方向为环境毒理学和生态地质学。

参考文献(References):

- [1] Rodríguez-Seijo A, Lago-Vila M, Andrade M L, et al. Pb pollution in soils from a trap shooting range and the phytoremediation ability of *Agrostis capillaris* L. [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2016, 23(2): 1312-1323
- [2] Cao X D, Ma L Q, Chen M, et al. Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 307(1-3): 179-189
- [3] Sanderson P, Qi F J, Seshadri B, et al. Contamination, fate and management of metals in shooting range soils—A review [J]. Current Pollution Reports, 2018, 4(2): 175-187
- [4] Barker A J, Clausen J L, Douglas T A, et al. Environmental impact of metals resulting from military training activities: A review [J]. Chemosphere, 2021, 265: 129110
- [5] Pichtel J. Distribution and fate of military explosives and propellants in soil: A review [J]. Applied and Environmental Soil Science, 2012, 2012: 617236
- [6] 李焯玲. 靶场土壤中铅的环境行为及生物有效性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018: 7-8
Li Y L. The environmental fate and bioavailability of lead in shooting range soils [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018: 7-8 (in Chinese)
- [7] Bai J, Zhao X F. Ecological and human health risks of heavy metals in shooting range soils: A meta assessment from China [J]. Toxics, 2020, 8(2): 32
- [8] Chatterjee S, Deb U, Datta S, et al. Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation [J]. Chemosphere, 2017, 184: 438-451
- [9] Certini G, Scalenghe R, Woods W I. The impact of warfare on the soil environment [J]. Earth-Science Reviews, 2013, 127: 1-15
- [10] Kalderis D, Juhasz A L, Boopathy R, et al. Soils contaminated with explosives: Environmental fate and evaluation of state-of-the-art remediation processes (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2011, 83(7): 1407-1484
- [11] Katseanes C K, Chappell M A, Hopkins B G, et al. Multivariate soil fertility relationships for predicting the environmental persistence of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 1,3,5-trinitro-1,3,5-tricyclohexane (RDX) among taxonomically distinct soils [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 203(Pt 1): 383-390

- [12] Yang X, Lai J L, Zhang Y, et al. Microbial community structure and metabolome profiling characteristics of soil contaminated by TNT, RDX, and HMX [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 285: 117478
- [13] Fayiga A O. Remediation of inorganic and organic contaminants in military ranges [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 16(2): 81
- [14] Via S M, Zinnert J C. Impacts of explosive compounds on vegetation: A need for community scale investigations [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208: 495-505
- [15] Alavi G, Chung M, Lichwa J, et al. The fate and transport of RDX, HMX, TNT and DNT in the volcanic soils of Hawaii: A laboratory and modeling study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2-3): 1600-1604
- [16] Sharma P, Mayes M A, Tang G. Role of soil organic carbon and colloids in sorption and transport of TNT, RDX and HMX in training range soils [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 993-1000
- [17] Lingamdinne L P, Roh H, Choi Y L, et al. Influencing factors on sorption of TNT and RDX using rice husk biochar [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 32: 178-186
- [18] Katseanes C K, Chappell M A, Hopkins B G, et al. Multivariate functions for predicting the sorption of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 1,3,5-trinitro-1,3,5-tricyclohexane (RDX) among taxonomically distinct soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 101-110
- [19] Rantalainen M L, Torkkeli M, Strömmer R, et al. Lead contamination of an old shooting range affecting the local ecosystem—A case study with a holistic approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 369(1-3): 99-108
- [20] Lewis L A, Poppenga R J, Davidson W R, et al. Lead toxicosis and trace element levels in wild birds and mammals at a firearms training facility [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 41 (2): 208-214
- [21] Fayiga A O, Saha U K. Soil pollution at outdoor shooting ranges: Health effects, bioavailability and best management practices [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 135-145
- [22] Dermatas D, Menounou N, Dadachov M, et al. Lead leachability in firing range soils [J]. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23(1): 88-101
- [23] Fayiga A, Saha U. Impact of soil amendments and vegetation on Pb mobility in contaminated shooting range soils [J]. *International Research Journal of Environmental Sciences*, 2016, 5: 42-50
- [24] Li Y L, Zhu Y B, Zhao S P, et al. The weathering and transformation process of lead in China's shooting ranges [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2015, 17 (9): 1620-1633
- [25] Islam M N, Nguyen X P, Jung H Y, et al. Chemical speciation and quantitative evaluation of heavy metal pollution hazards in two army shooting range backstop soils [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 96(2): 179-185
- [26] Cao X D, Dermatas D, Xu X F, et al. Immobilization of lead in shooting range soils by means of cement, quicklime, and phosphate amendments [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2008, 15 (2): 120-127
- [27] Kelebemang R, Dinake P, Schube N, et al. Speciation and mobility of lead in shooting range soils [J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2017, 29(1): 143-152
- [28] Ahmad M, Lee S S, Moon D H, et al. A Review of Environmental Contamination and Remediation Strategies for Heavy Metals at Shooting Range Soils [M]//*Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011: 437-451
- [29] Ma L Q, Hardison D W Jr, Harris W G, et al. Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, 178(1): 297-307
- [30] Cao X D, Ma L Q, Chen M, et al. Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(2): 526-534
- [31] Liu R, Gress J, Gao J, et al. Impacts of two best management practices on Pb weathering and leachability in shooting range soils [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(8): 6477-6484
- [32] Yin X Q. Effectiveness of best management practices in reducing Pb-bullet weathering in a shooting range in Florida [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 895-900
- [33] Rooney C, McLaren R. Distribution of soil lead contamination at clay target shooting ranges[J]. *Australasian Journal of Ecotoxicology*, 2000, 6(2): 95-102
- [34] Chrastný V, Komárek M, Hájek T. Lead contamination of an agricultural soil in the vicinity of a shooting range [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 162(1): 37-46
- [35] Yin X Q, Gao B, Ma L Q, et al. Colloid-facilitated Pb transport in two shooting-range soils in Florida [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 620-625
- [36] Dinake P, Maphane O, Sebgogisi K, et al. Pollution status

- of shooting range soils from Cd, Cu, Mn, Ni and Zn found in ammunition [J]. *Cogent Environmental Science*, 2018, 4(1): 1528701
- [37] Laporte-Saumure M, Martel R, Mercier G. Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges [J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(7): 767-781
- [38] Martin W A, Lee L S, Schwab P. Antimony migration trends from a small arms firing range compared to lead, copper, and zinc [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463-464: 222-228
- [39] Tandy S, Meier N, Schulin R. Use of soil amendments to immobilize antimony and lead in moderately contaminated shooting range soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324(Pt B): 617-625
- [40] Okkenhaug G, Grasshorn Gebhardt K A, Amstaetter K, et al. Antimony (Sb) and lead (Pb) in contaminated shooting range soils: Sb and Pb mobility and immobilization by iron based sorbents, a field study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 307: 336-343
- [41] Mariussen E, Johnsen I V, Strømseng A E. Distribution and mobility of lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn), and antimony (Sb) from ammunition residues on shooting ranges for small arms located on mires [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(11): 10182-10196
- [42] Sanderson P, Naidu R, Bolan N. Effectiveness of chemical amendments for stabilisation of lead and antimony in risk-based land management of soils of shooting ranges [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(12): 8942-8956
- [43] Tandy S, Hockmann K, Keller M, et al. Antimony mobility during prolonged waterlogging and reoxidation of shooting range soil: A field experiment [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 624: 838-844
- [44] Hu X Y, Guo X, He M, et al. pH-dependent release characteristics of antimony and arsenic from typical antimony-bearing ores [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 44: 171-179
- [45] Johnson C A, Moench H, Wersin P, et al. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1): 248-254
- [46] Rodríguez-Seijo A, Alfaya M C, Andrade M L, et al. Copper, chromium, nickel, lead and zinc levels and pollution degree in firing range soils [J]. *Land Degradation & Development*, 2016, 27(7): 1721-1730
- [47] Okkenhaug G, Smebye A B, Pabst T, et al. Shooting range contamination: Mobility and transport of lead (Pb), copper (Cu) and antimony (Sb) in contaminated peatland [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(11): 3310-3323
- [48] Migliorini M. The effects of heavy metal contamination on the soil arthropod community of a shooting range [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129(2): 331-340
- [49] Panz K, Miksch K. Phytoremediation of explosives (TNT, RDX, HMX) by wild-type and transgenic plants [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 113: 85-92
- [50] Groom C A, Halasz A, Paquet L, et al. Accumulation of HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) in indigenous and agricultural plants grown in HMX-contaminated anti-tank firing-range soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(1): 112-118
- [51] Zhang L, Rylott E L, Bruce N C, et al. Genetic modification of western wheatgrass (*Pascopyrum smithii*) for the phytoremediation of RDX and TNT [J]. *Planta*, 2019, 249(4): 1007-1015
- [52] Das P, Sarkar D, Datta R. Proteomic profiling of vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*) under 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) stress [J]. *GeoHealth*, 2017, 1(2): 66-74
- [53] Rocheleau S, Kuperman R G, Simini M, et al. Toxicity of 2,4-dinitrotoluene to terrestrial plants in natural soils [J]. *The Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3193-3199
- [54] Gong P, Wilke B M, Fleischmann S. Soil-based phytotoxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) to terrestrial higher plants [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 36(2): 152-157
- [55] Robidoux P Y, Bardai G, Paquet L, et al. Phytotoxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in spiked artificial and natural forest soils [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 44(2): 198-209
- [56] Peterson M M, Horst G L, Shea P J, et al. Germination and seedling development of switchgrass and smooth bromegrass exposed to 2,4,6-trinitrotoluene [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 99(1): 53-59
- [57] Peterson M M, Horst G L, Shea P J, et al. TNT and 4-amino-2,6-dinitrotoluene influence on germination and early seedling development of tall fescue [J]. *Environmental Pollution*, 1996, 93(1): 57-62
- [58] Rocheleau S, Lachance B, Kuperman R G, et al. Toxicity and uptake of cyclic nitramine explosives in ryegrass *Lolium perenne* [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(1): 199-206

- [59] Scheidemann P, Klunk A, Sens C, et al. Species dependent uptake and tolerance of nitroaromatic compounds by higher plants [J]. *Journal of Plant Physiology*, 1998, 152 (2-3): 242-247
- [60] Via S M, Zinnert J C, Butler A D, et al. Comparative physiological responses of *Morella cerifera* to RDX, TNT, and composition B contaminated soils [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2014, 99: 67-74
- [61] Yang X. Analysis of the biodegradation and phytotoxicity mechanism of TNT, RDX, HMX in alfalfa (*Medicago sativa*) [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130842
- [62] Branzini A, Zubillaga M S. Assessing phytotoxicity of heavy metals in remediated soil [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2010, 12(4): 335-342
- [63] Ahmad M, Lee S S, Yang J E, et al. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 79: 225-231
- [64] An Y J. Assessment of comparative toxicities of lead and copper using plant assay [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(8): 1359-1365
- [65] Selonen S, Setälä H. Soil processes and tree growth at shooting ranges in a boreal forest reflect contamination history and lead-induced changes in soil food webs [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518-519: 320-327
- [66] Mukhi S, Patiño R. Effects of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in zebrafish: General and reproductive toxicity [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(5): 726-732
- [67] Burton D T. The acute and chronic toxicity of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) to the fathead minnow (*Pimephales*) [J]. *Chemosphere*, 1994, 29(3): 567-579
- [68] Johnson M S, McFarland C A, Bazar M A, et al. Toxicity of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in three vertebrate species [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(3): 836-843
- [69] Lotufo G R. Toxicity and Bioaccumulation of Munitions Constituents in Aquatic and terrestrial Organisms [M]// *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*. Cham: Springer International Publishing, 2017: 445-479
- [70] Eum J, Kwak J, Kim H J, et al. 3D visualization of developmental toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene in zebrafish embryogenesis using light-sheet microscopy [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2016, 17(11): 1925
- [71] Koske D, Goldenstein N I, Kammann U. Nitroaromatic compounds damage the DNA of zebrafish embryos (*Danio rerio*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 217: 105345
- [72] Strehse J S, Brenner M, Kisiela M, et al. The explosive trinitrotoluene (TNT) induces gene expression of carbonyl reductase in the blue mussel (*Mytilus* spp.): A new promising biomarker for sea dumped war relicts? [J]. *Archives of Toxicology*, 2020, 94(12): 4043-4054
- [73] Lachance B, Renoux A Y, Sarrazin M, et al. Toxicity and bioaccumulation of reduced TNT metabolites in the earthworm *Eisenia andrei* exposed to amended forest soil [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(10): 1339-1348
- [74] Robidoux P Y, Hawari J, Bardai G, et al. TNT, RDX, and HMX decrease earthworm (*Eisenia andrei*) life-cycle responses in a spiked natural forest soil [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43(4): 379-388
- [75] Fuchs J, Piola L, González E P, et al. Coelomocyte biomarkers in the earthworm *Eisenia fetida* exposed to 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 175(1-4): 127-137
- [76] Reddy G, Chandra S A M, Lish J W, et al. Toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in hispid cotton rats (*Sigmodon hispidus*): Hematological, biochemical, and pathological effects [J]. *International Journal of Toxicology*, 2000, 19(3): 169-177
- [77] Levine B S, Rust J H, Barkley J J, et al. Six month oral toxicity study of trinitrotoluene in beagle dogs [J]. *Toxicology*, 1990, 63(2): 233-244
- [78] Johnsen I V, Aaneby J. Soil intake in ruminants grazing on heavy-metal contaminated shooting ranges [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 687: 41-49
- [79] Luo W, Verweij R A, van Gestel C A M. Determining the bioavailability and toxicity of lead contamination to earthworms requires using a combination of physicochemical and biological methods [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 1-9
- [80] Česynaitė J, Praspaliauskas M, Pedišius N, et al. Biological assessment of contaminated shooting range soil using earthworm biomarkers [J]. *Ecotoxicology*, 2021, 30(10): 2024-2035
- [81] Sanderson P, Naidu R, Bolan N. Ecotoxicity of chemically stabilised metal(loid)s in shooting range soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 100: 201-208
- [82] Kumpiene J, Guerri G, Landi L, et al. Microbial biomass, respiration and enzyme activities after *in situ* aided phytostabilization of a Pb- and Cu-contaminated soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(1): 115-119
- [83] Meyers S K, Deng S P, Basta N T, et al. Long-term ex-

- plosive contamination in soil: Effects on soil microbial community and bioremediation [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2007, 16(1): 61-77
- [84] Lee I S, Kim O K, Chang Y Y, et al. Heavy metal concentrations and enzyme activities in soil from a contaminated Korean shooting range [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002, 94(5): 406-411
- [85] Hashimoto Y, Matsufuru H, Takaoka M, et al. Impacts of chemical amendment and plant growth on lead speciation and enzyme activities in a shooting range soil: An X-ray absorption fine structure investigation [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(4): 1420-1428
- [86] Selonen S, Setälä H. Nutrient leaching, soil pH and changes in microbial community increase with time in lead-contaminated boreal forest soil at a shooting range area [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(6): 5415-5425
- [87] Bolt H M, Degen G H, Dorn S B, et al. Genotoxicity and potential carcinogenicity of 2, 4, 6-TNT trinitrotoluene: Structural and toxicological considerations [J]. *Reviews on Environmental Health*, 2006, 21(4): 217-228
- [88] Woody R C, Kearns G L, Brewster M A, et al. The neurotoxicity of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in a child: A clinical and pharmacokinetic evaluation [J]. *Journal of Toxicology Clinical Toxicology*, 1986, 24(4): 305-319
- [89] Major M A. *Biological Degradation of Explosives*. Agronomy Monographs. [M]. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2015: 111-132
- [90] Bernstein A, Ronen Z. *Biodegradation of the Explosives TNT, RDX and HMX* [M]//*Environmental Science and Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011: 135-176
- [91] Camobreco V J, Richards B K, Steenhuis T S, et al. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns [J]. *Soil Science*, 1996, 161(11): 740-750
- [92] Bruell R, Nikolaidis N P, Long R P. Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil [J]. *Environmental Engineering Science*, 1999, 16(5): 403-414
- [93] Lima D R, Bezerra M L, Neves E B, et al. Impact of ammunition and military explosives on human health and the environment [J]. *Reviews on Environmental Health*, 2011, 26(2): 101-110
- [94] Aschner M, Vrana K E, Zheng W. Manganese uptake and distribution in the central nervous system (CNS) [J]. *Neurotoxicology*, 1999, 20(2-3): 173-180
- [95] Guilarte T R. Manganese and Parkinson's disease: A critical review and new findings [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(8): 1071-1080
- [96] Plum L M, Rink L, Haase H. The essential toxin: Impact of zinc on human health [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, 7(4): 1342-1365
- [97] Jung J W, Lee G, Im S, et al. Human health risk assessment of a civilian-accessible active firing range [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2013, 19(3): 807-818
- [98] Choi Y, Jeong S, Ryu H, et al. Ecological risk characterization in a military heavy metals- and explosives-contaminated site [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2011, 17(4): 856-872
- [99] Ryu H, Han J K, Jung J W, et al. Human health risk assessment of explosives and heavy metals at a military gunnery range [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, 29(4): 259-269
- [100] Islam M N, Jung H Y, Park J H. Subcritical water treatment of explosive and heavy metals co-contaminated soil: Removal of the explosive, and immobilization and risk assessment of heavy metals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 163: 262-269
- [101] Urrutia-Goyes R, Argyraki A, Ornelas-Soto N. Assessing lead, nickel, and zinc pollution in topsoil from a historic shooting range rehabilitated into a public urban park [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(7): 698