

锑的淡水水质基准及其对我国水质标准的启示

郭文景^{1,2,3},张志勇^{1,2},符志友^{3*},闫振飞³,冯承莲³,刘新妹³,王宇³,李晓峰³,李会仙³,赵晓丽³(1.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所,江苏南京 210014; 2.农村农业部长江下游平原农业环境重点实验室,江苏南京 210014; 3.中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012)

摘要:针对我国锑水生生物水质基准缺乏的问题,收集筛选了锑对淡水水生生物的急性和慢性毒性数据,使用评价因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法分别推导我国锑的淡水水质基准,通过综合分析和比较,选择物种敏感度分布法推导的急性和慢性的水质基准值($466.62\mu\text{g/L}$ 和 $88.71\mu\text{g/L}$)作为最终的基准推荐值。通过与国内外现有锑相关水质标准进行比较,提出在我国相关水质标准修订中分别制定保护水生生物和人体健康水质标准的建议,避免水质标准对水生生物的“过保护”问题。

关键词: 锑; 物种敏感度分布法; 水质基准; 水质标准

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)04-1628-09

Derivation of aquatic life water quality criteria for antimony in freshwater and its implication for water quality standard in China. GUO Wen-jing^{1,2,3}, ZHANGZhi-yong^{1,2}, FU Zhi-you^{3*},YAN Zhen-fei³, FENGCheng-lian³, LIU Xin-me³, WANG Yu³, LIXiao-feng³, LI Hui-xian³, ZHAO Xiao-li³ (1.Institute of Agricultural Resources and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2.Key Laboratory of Agro-Environment in downstream of Yangze Plain, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the P. R. China, Nanjing 210014, China; 3.State Key Laboratory of Environment Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2020,40(4): 1628~1636

Abstract: Aquatic life freshwater quality criteria of Sb for protecting aquatic lifewas absent to date in China. In this study, freshwater species and relative toxicity data of Sb were collected and screened. To derive aquatic life ambient freshwater quality criteria of Sb, assessment factor method, toxicity percentile rank method, and species sensitivity distribution(SSD) method were used in this study. Acute quality criteria and chronic quality criteria, which wererecommended as the freshwater quality criteria of Sb, were derived to be 466.62 and $88.71\mu\text{g/L}$ based on SSD method. After comparison and analysis with existing relevant water quality standard in China and internationally, water quality standard of Sb in China was suggested to be revised as “water quality standard for the protection of freshwater aquatic organisms” and “water quality standard for the protection of human health” respectively to avoid “over-protection” of water quality standards for aquatic organisms.

Key words: Sb; species sensitivity distribution method; water quality criteria; water quality standard

锑是一种重要的金属元素,锑及其化合物广泛存在于煤炭及硫化矿物中,并常用于现代工业体系^[1-3].有统计数据显示,锑是全球第九大开采使用的金属元素^[4].与其同族元素砷类似,锑被认为是一种人体非必需的有毒元素以及人体疑似致癌物^[5-6],因此,锑及其化合物被欧盟(EU)和美国环保署(USEPA)列为优先控制的污染物^[7-8].我国是锑的生产大国,2013年美国地质调查局(USGS)数据显示,我国锑储量和产量分别占全球的 52.14 和 79.56%,锑的大量开采与使用导致了严峻的环境污染问题,在我国湖南“世界锑都”锡矿山地区,长时间锑矿开采导致部分水体中锑浓度含量达到 mg/L 的级别^[3,9-10],近十年来我国发生了多起较为严重的锑污染事故^[11],例

如 2014 年苏州太浦河印染行业废水中锑超标导致的停产事件和 2015 年 11 月甘肃陇星锑矿的尾矿泄露事故.

目前,我国相关水质标准中对于淡水生态系统锑含量安全阈值的规定还比较单一,其中在《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[12]和《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)^[13]中规定总锑限值为 $5\mu\text{g/L}$.基于水生生物急性和慢性毒性数据建立的水质基准可以评价短期或长期暴露情形下锑污染对

收稿日期: 2019-09-27

基金项目: 国家重大科技专项水体污染控制与治理专项(2017ZX07301005,2017ZX07202004); 国家自然科学基金资助项目(41473109,41503106)

* 责任作者, 研究员, zhiyoufu@126.com

生物体造成的损害阈值,尤其是突发污染事件中锡污染暴露下的水生生态系统安全.水质基准具有较高的科学性、基础性,并带有一定的区域性,不同区域的生物区系可能导致不同的水质基准^[14-16].目前已有较多研究探讨了常见水体污染物,如镉、锌、铜、铅和无机汞等水生生物水质基准^[7-8,17-19],但目前我国还缺少保护淡水水生生物的锡水质基准的相关研究报道.

本研究通过筛选符合要求的我国淡水水生生物的锡毒性数据,分别使用评价因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法(SSD)获得锡的水生生物水质基准,并对国内外锡的相关水环境标准进行讨论和分析,以期为我国流域水环境锡污染风险管理提供科学依据和参考.

1 材料和方法

1.1 毒性数据收集

本研究数据来自于 USEPA 的 ECOTOX 数据库(<http://www.epa.gov/ecotox/>),并在中知网中以"锡"或"antimony"作为关键词,检索锡对淡水水生生物的急慢性毒性数据.筛选符合要求的我国淡水水生生物急慢性毒性数据,筛选原则参考已有文献^[17,20],同一个物种同一种毒性终点的多个毒性数据需要剔除异常值后使用其几何平均值.筛选后的毒性数据使用 Kolmogorov-Smirnov 检验方法对各组数据(对数转换)进行正态分布检验,当 $P>0.05$ 则认为(对数转换)数据符合正态分布.本研究获得的水生生物毒性数据均来自于溶解水体中三价锡(Sb(III))的实验结果,其中急性毒性终点包括半数致死浓度(LC₅₀)、半数效应浓度(EC₅₀),收集数据中包括多个慢性毒性的毒性终点,如最低观察效应浓度(LOEC)、无观察效应浓度(NOEC)和最高可接受毒性浓度(MATC).

1.2 水质基准的推导方法

确定水质基准的核心问题是如何构建推导水质基准的模型和定值问题,在获得符合要求的急性慢性毒性数据后,目前应用较多的推导水生生物水质基准的方法主要有:评价因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法^[21-24].

评价因子法是最早的用于制定水质基准的方法,该方法使用最敏感物种的毒性数据获得基准值,一般使用约束条件下的经验公式进行计算,使用单

值对水质基准进行表达,该方法使用的毒性数据少,具有较高的通用性.本研究中评价因子法的推导过程参考已有文献进行^[8,17].

毒性百分数排序法将污染物的急性和慢性毒性效应分开考虑,且结合了数理统计方法的推导方式,相对于评价因子法的单值表示方式和由此带来的不确定性而更为完善,其使用 log-triangular 模型对满足要求的毒性数据进行拟合后推导出最终急性和慢性基准值,给予每个属毒性数据分配等级并计算累积概率,使用 4 个累积概率接近 0.05 的属平均毒性值计算对应的水质基准表达值^[8,17,24].

物种敏感度分布(SSD)方法通过构建一系列物种的剂量-效应关系的累积概率分布曲线,从生态系统的角度描述某一种污染物对多个物种的毒性,其基本思想为不同生物物种对于污染物存在敏感度差异,且这一敏感性差异遵循一定的概率分布模型^[25-26].本研究按照《淡水水生生物水质基准制定技术指南》(HJ 831-2017)^[27]规定的方法进行数据收集和筛选.即:将所有物种的种平均毒性值按照从低到高的顺序进行依次排列,并且给予分配等级,计算公式如下:

$$P = \frac{R}{N+1} \quad (1)$$

式中: P 为累积概率,%; R 为种平均毒性值从低到高排列的等级,最小的等级为 1,最大的等级为 N .根据锡对不同物种的毒性数据分布情况选择合适的分布模型拟合敏感度分布曲线.根据拟合的 SSD 曲线确定累积概率为 5% 对应的毒性值,即保护生态系统 95% 以上物种对应的浓度(HC₅),除以合适的评价因子 AF=1~5,当有效毒性数据数量大于 15 并涵盖足够营养级时,评估因子取值为 2,得到最终的短期或长期水生生物基准值.

2 结果与讨论

2.1 毒性数据的收集和筛选

锡对淡水水生生物的急慢性毒性根据物种类别而呈现差异,有效的急性和慢性毒性数据如表 1 所示,急慢性毒性数据均通过对数正态分布的 Kolmogorov-Smirnov 检验($P>0.05$).

如表 1 所示,共收集到不同种急性毒性数据 33 个,不同属急性毒性数据 26 个,急性毒性数据的浓度范围分布在 $300\sim6.30\times10^5\mu\text{g/L}$ 之间,主要包括环节

动物类颤蚓,两栖动物类东方狭口蟾,鲤科鲤鱼,重要的经济鱼类青鳉属和鲫属,浮游甲壳类溞属,昆虫类摇蚊属.东方狭口蟾和月牙藻在水生生态系统水体受到锑污染时会首先受到威胁,非脊椎动物类的

种水螅也容易受到锑污染的危害,大多数甲壳类较为敏感,鱼类和蠕虫类对锑的抗性相对较强.急性毒性数据涵盖了推导水质基准的主要生物类群,因此急性毒性数据推导的水质基准较为可信.

表1 锑对水生生物的毒性数据
Table 1 Toxicity of Sb to freshwater organisms

类别	拉丁名	物种	属名	毒性终点	种毒性值(μg/L)	属毒性值(μg/L)	参考文献
急性毒性	<i>Fontinalis antipyretica</i>	水藓	水藓属	EC ₅₀	5034	5034	[28]
	<i>Hyalellaazteca</i>	端足虫	缘钩虾属	LC ₅₀	5516	5516	[29]
	<i>Ictalurus punctatus</i>	斑点叉尾鮰	叉尾鮰属	LC ₅₀	24349	24349	[30]
	<i>Lumbriculus variegatus</i>	杂带丝蚓	带丝蚓属	LC ₅₀	25700	25700	[31]
	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	华钩虾	钩虾属	EC ₅₀	25700	25700	[31]
	<i>Caenorhabditis elegans</i>	秀丽隐杆线虫	广杆线虫属	LC ₅₀	20000	20000	[32]
	<i>Carassius auratus</i>	金鲫鱼	鲫属	LC ₅₀	11300	11300	[33]
	<i>Cyprinus carpio</i>	鲤鱼	鲤属	LC ₅₀	14050	14050	[34]
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	罗非鱼	罗非鱼属	LC ₅₀	35500	35500	[35]
	<i>Moinamacrocopa</i>	多刺裸腹溞	裸腹溞属	LC ₅₀	8950	8950	[36]
	<i>Misgurnusanguillicaudatus</i>	泥鳅	泥鳅属	LC ₅₀	60954	60954	[37]
	<i>Oryziaslatipes</i>	青鳉	青鳉属	LC ₅₀	238000	238000	[36]
	<i>Daphnia magna</i>	大型溞	溞属	EC ₅₀	484897	80097	[38]
	<i>Daphnia magna</i>	大型溞	溞属	LC ₅₀	13231		[39]
	<i>Trichoptera</i>	石蛾	石蛾属	EC ₅₀	25700	25700	[31]
	<i>Hydra oligactis</i>	水螅	水螅属	EC ₅₀	1000	242	[31]
	<i>Chlorhydraviridissima</i>	绿水螅	水螅属	LC ₅₀	1770		[30]
	<i>Hydra oligactis</i>	水螅	水螅属	LC ₅₀	8087		[30]
	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	梨形四膜虫	四膜虫属	LC ₅₀	21293	21294	[40]
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	虹鳟	太平洋鲑属	EC ₅₀	25700	7420	[31]
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	虹鳟	太平洋鲑属	LC ₅₀	2143		[31]
	<i>Lepomismacrochirus</i>	蓝鳃太阳鱼	太阳鱼属	LC ₅₀	193519	193519	[41]
	<i>Pimephalespromelas</i>	黑头软口鲦	鲦属	EC ₅₀	17338	22044	[31]
	<i>Pimephalespromelas</i>	黑头软口鲦	鲦属	LC ₅₀	1962		[42]
	<i>Pimephalespromelas</i>	黑头软口鲦	鲦属	LC ₅₀	31457		[43]
	<i>Ceriodaphniadubia</i>	模糊网纹蚤	网纹蚤属	LC ₅₀	3827	3827	[44]
	<i>Gastrophrynecarolinensis</i>	东方狭口蟾	胃蛙属	LC ₅₀	300	300	[45]
	<i>Cypris subglobosa</i>	半球腺状介虫	腺介虫属	EC ₅₀	630111	630111	[46]
	<i>Chironomus tentans</i>	伸展摇蚊	摇蚊属	LC ₅₀	4662	4662	[30]
	<i>Pseudokirchneriellascapitata</i>	月牙藻	月牙藻属	EC ₅₀	206000	12741	[36]
	<i>Pseudokirchneriellascapitata</i>	月牙藻	月牙藻属	EC ₅₀	788		[47]
	<i>Macrobrachiumnipponense</i>	日本沼虾	沼虾属	LC ₅₀	397	3973	[48]
	<i>Tubifex tubifex</i>	颤蚓	颤蚓属	EC ₅₀	406893	406893	[49]
慢性毒性	<i>Lemna minor</i>	青萍	浮萍属	NOEC	12500	12500	[31]
	<i>Oreochromis mossambicus</i>	罗非鱼	罗非鱼属	NOEC	7980	7980	[35]
	<i>Daphnia magna</i>	大型溞	溞属	LOEC	5562	6070	[49]
	<i>Daphnia magna</i>	大型溞	溞属	MATC	5460		[49]
	<i>Daphnia magna</i>	大型溞	溞属	NOEC	5300		[39]
	<i>Daphnia magna</i>	大型溞	溞属	NOEC	8436		[49]
	<i>Pimephalespromelas</i>	黑头软口鲦	鲦属	LOEC	833000	4669	[50]
	<i>Pimephalespromelas</i>	黑头软口鲦	鲦属	MATC	3276		[49]
	<i>Pimephalespromelas</i>	黑头软口鲦	鲦属	NOEC	77		[51]
	<i>Pimephalespromelas</i>	黑头软口鲦	鲦属	NOEC	2273		[49]
	<i>Chlorella vulgaris</i>	小球藻	小球藻属	LOEC	64	45	[52]
	<i>Chlorella vulgaris</i>	小球藻	小球藻属	NOEC	32		[52]
	<i>Pseudokirchneriellascapitata</i>	月牙藻	月牙藻属	NOEC	200	200	[47]
	<i>Macrobrachiumnipponense</i>	日本沼虾	沼虾属	LOEC	800	566	[48]
	<i>Macrobrachiumnipponense</i>	日本沼虾	沼虾属	NOEC	400		[48]

慢性毒性数据共有不同种毒性数据 15 个,不同属毒性数据 7 个,毒性浓度分布在 $32\sim 8.33\times 10^5\mu\text{g/L}$ 之间,慢性毒性数据主要包括:浮萍属、罗非鱼属、溞属、鲦属、小球藻属、月牙属和沼虾属.较低的锡浓度就可以对我国淡水生态系统的生物产生慢性毒性效应,如 $32\mu\text{g/L}$ 的浓度可以对小球藻的种群数量造成显著影响,此外,甲壳类同样对水体锡污染比较敏感,水生植物如浮萍对锡的抗性相对较强.

2.2 评价因子法推导单值水质基准

根据评价因子法的基本公式和步骤,计算污染物基准值,其中在 USEPA^[47]和 Yang^[48]的研究中,根据同一研究条件下日本沼虾和月牙藻的急慢性毒性数据,确定种急-慢性比的几何平均值(SMACR)为 5.26,因此根据最敏感物种-东方狭口蟾的急性毒性数据,两者相除得出最终的水质基准为 $57.03\mu\text{g/L}$,选择 $57.03\mu\text{g/L}$ 作为评价因子法推导的保护淡水水生生物的锡水质基准值.

2.3 毒性百分数排序法推导水质基准

根据表 1 中属物种的急性毒性数据和推导步骤,得出淡水中锡的最终急性毒性值为 $3.61\mu\text{g/L}$.对于最终慢性值,使用沼虾属和月牙藻属得到的属急-慢性比进行转化,由最终急性毒性值得出最终慢性毒性值为 $0.68\mu\text{g/L}$.最终植物值取藻类 96h 实验结果或水生维管束植物慢性实验结果的最小值^[8],本研究对应的是月牙藻的 EC₅₀ 数值($788\mu\text{g/L}$),最终残留值采用计算最大允许组织浓度/生物富集因子相除的方法,由于我国大陆缺少食物中锡含量的规定,选择我国香港地区对水产品含量的最高限值(1mg/kg),生物富集因子值取 2.34^[53],最终残留值计算为 $427\mu\text{g/L}$.基准最大浓度值(CMC)取最终急性值的一半($1.81\mu\text{g/L}$),基准连续浓度(CCC)取最终慢性值、最终植物值和最终残留值的最小值,即 $0.68\mu\text{g/L}$.

2.4 物种敏感度曲线的拟合和水质基准的推导

锡对淡水生物急性和慢性毒性的敏感性分布如图 1 所示,选择对锡的水生生物毒性数据模型拟合程度最好的 Slogistic 模型进行后续的研究,其中 R² 为 0.98 和 0.95,符合方法要求.急慢性毒性数据拟合模型分别为:

$$y = \frac{0.95}{(1 + e^{-1.03 \cdot (x - 9.66)})} \quad (2)$$

$$y = \frac{1.01}{(1 + e^{-0.57 \cdot (x - 7.60)})} \quad (3)$$

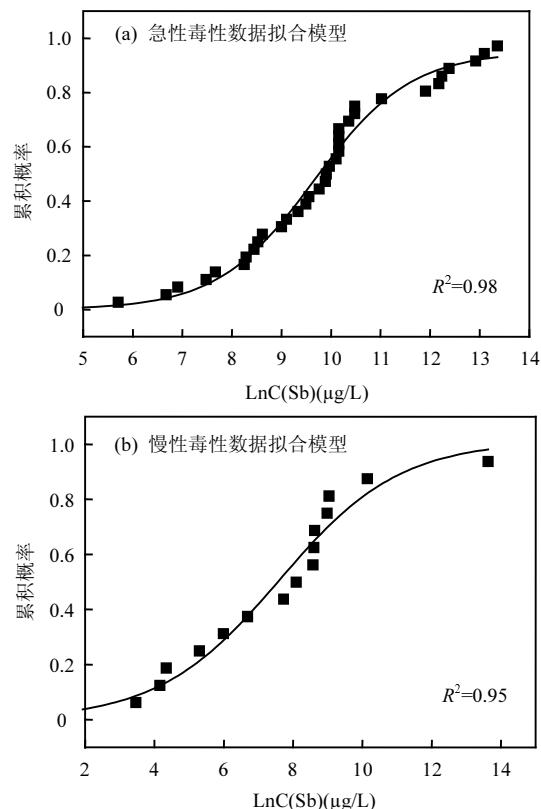


图 1 锡对淡水生物急慢性毒性数据的敏感性分布
Fig.1 Simulation of species sensitivity distribution curves for freshwater life exposed to Sb

急性毒性数据足够推导出锡短期水生生物基准,本研究通过物种敏感度分布法得出保护 95% 水生生物的急性毒性阈值为 $933.25\mu\text{g/L}$,取评价因子 AF=2,则保护淡水水生生物的短期水质基准为 $466.62\mu\text{g/L}$.慢性毒性数据对应的保护 95% 水生生物的慢性毒性阈值为 $11.54\mu\text{g/L}$.由于慢性水质毒性数据只能部分满足推导水质基准的要求,本研究使用急-慢性比率,确定保护淡水水生生物的慢性毒性阈值为 $177.42\mu\text{g/L}$,取评价因子 AF=2,则保护淡水水生生物的锡长期水质基准为 $88.71\mu\text{g/L}$.

使用 3 种方法推导锡淡水生物基准值存在一定差异.其中毒性百分数排序法推导得出基准最大浓度和基准连续浓度分别为 1.81 和 $0.68\mu\text{g/L}$,该方法是采用最敏感的 4 个属毒性数据来获得锡的基准值,在本研究中,这 4 个属分别是胃蛙属、水螅属、网纹蚤属和沼虾属,该方法得出的水质基准值较低,同样的情况在推导铜和镉的基准值时也有发现^[8,17].对比我国

现阶段河流湖泊自然水体中锑含量水平($\approx 1\mu\text{g/L}$)^[54],如果采用该方法推导的水质基准,则我国大部分未受污染的自然水体中锑含量均已经超过了水质基准值,表明推导得出的基准值在实施中缺少可行性.评价因子法和物种敏感度分布法推导出的水质基准较为接近,其中评价因子法得出的单一基准值为 $57.03\mu\text{g/L}$,而物种敏感度分布法较好的拟合了不同种属物种对于水体中锑污染物的敏感程度,且较为全面的利用了现有收集的毒性数据,因此更具统计学意义,得出的短期和长期基准值为 466.62 和 $88.71\mu\text{g/L}$.经过比较

分析,将物种敏感度分布法推导得出的基准值作为锑的最终淡水水生生物基准值.

与其他污染物相比,使用物种敏感度分布法推导出的锌、镉和铜的水生生物短期/长期水质基准分别为: $134.9/38.9, 32.5/0.46, 30.0/9.44\mu\text{g/L}$ ^[7-8,17].与上述污染物相比,锑的短期和长期基准值较高,表明其对水生生物产生的急性和慢性暴露毒性效应低于其他污染物,产生差异的主要原因可能是生物选择以及污染物对生物产生的毒性机理差异.

2.5 国内外水体中锑的相关标准

表2 不同国家和组织不同水体类型中锑的标准限值

Table 2 Water quality and emission standard of antimony in various water body in different nations and international organizations

国家或国际组织	相关标准	限值($\mu\text{g/L}$)
美国	National Recommended water Quality criteria	5.6
	National Primary and Secondary Drinking Water Regulations	6(污染物最高限值目标,MCLG)
WHO	Guidelines for Drinking-water Quality	20
欧盟	Drinking Water Directive	5
韩国	Korean Ministry of Environment. Major Policies, Water Quality & Water Ecosystem[S/OL]	20
日本	Environmental Quality Standards for Water Pollution(http://www.env.go.jp/en/water/wq/wp.pdf)	20(必要监视项目)
加拿大	饮用水标准	6.1
德国	饮用水标准	10
法国	饮用水标准	10
	地表水环境标准(GB 3838-2002) ^[12]	5
	生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006) ^[13]	5(非常规指标)
	城市给水工程规划规范(GB 50282-98) ^[58]	10(一级指标)
	锡、锑、汞工业污染物排放标准(GB30770-2014) ^[59]	300(新建企业和特别排放限值) 1000(现有企业)
中国	纺织染整工业水污染物排放标准(GB 4287-2012)及其修改单 ^[60]	100(现有企业、新建企业锑的直接排放和间接排放限值)
	工业废水中锑污染物排放标准(DB 43_350-2007) ^[61]	650(现有生产线) 500(新建生产线)
	纺织染整工业废水中锑污染物排放标准(DB32/ 3432-2018) ^[62]	100(一般地区直接排放) 80(太湖地区直接排放) 50(集中式饮用水源地准保护地直接排放)

国内外政府和相关国际组织在相关政策文件中对水体中锑的安全阈值进行了限定,其主要规定限值如表2所示.在美国1974年发布的受到广泛关注的“红皮书”《National Recommended Water Quality Criteria》中,基准的推导主要基于保护人体健康的目的,主要使用哺乳动物毒性实验结果结合人体暴露特征定量风险评估结果推导,即使用参考剂量(RfD)再结合相关模型推导基准值,旨在保护淡水或海水的基准最大浓度(CMC)和基准连续浓度(CCC)均未有涉及.在美国EPA规定的另一水质标

准—《National Primary and Secondary Drinking Water Regulations》中,只有基于保护人体健康和污染物削减的经济可达性的“污染物最高限值”(MCL)和基于保护人体健康的“污染物最高限值目标”(MCLG)锑含量限值的规定.除美国EPA的推荐水质基准外,WHO的《Guidelines for Drinking-water Quality》(饮用水水质标准)也是各国在制定水质标准时参考的另一主要标准体系之一,该方法体系根据人体每日可耐受物质摄入量(TDI)来推导基准值.欧盟《Drinking Water Directive》(饮用水质量指令)

中饮用水锡浓度限值的设定主要基于保护人体健康的目的^[55],在《水环境质量标准》(2008/105/EC)中对地表水环境质量标准的阐述中,并无相关锡含量限值的表述^[56]。韩国环保部门对于水体中锡的限值规定有类似的情况。在饮用水中,基于美国EPA的人体健康基准计算流程,结合具有代表性的韩国本土数据,将保护人体健康的锡标准设定为20 μg/L,而保护水生生物的锡基准未有涉及。日本环境省对于水体中锡含量约束的主要目的为保护人类健康,同样的在河流或湖泊地表水中锡的限值并未有涉及。

我国《地表水环境标准》1983年首次发布,1988年和1999年分别进行了修订,目前实施的是2002年修订的版本^[57]。另外,我国地方政府和相关机构综合行业现有发展状况和排放水平,结合国内外相关污染削减技术和排放标准,对于废水中锡的排放标准也进行了相关规定(表2)。

3.6 本研究推导的水质基准值对我国锡环境标准的启示

我国现行地表水水质标准《地表水环境质量标准》^[12]中规定水体中锡含量限值为5 μg/L,为集中式生活饮用水地表水源地特定项目,主要体现了保护人体健康的理念。在美国、WHO和韩国环保部门制定的基于保护人体健康目的的水质基准时,其推导思路主要基于人体暴露特征和动物实验展开,同样基于保护人体健康的目的。本研究基于水生生物急慢性毒性数据确定的短期和长期水质基准分别为466.62和88.71 μg/L。在标准的最终表达值中,考虑到经济社会发展水平和现有污染物削减手段等因素,标准值一般高于基准值。而我国现行水质标准《地表水环境质量标准》^[12]中锡含量限值远低于本研究确定的长期和短期基准值,这表明在实际环境保护过程中,若基于保护淡水水生生物目的而使用现有保护人体健康目的的水质标准,可能存在“过保护”的问题。而相较于其他相关政策标准中对锡安全阈值的规定(表2)也同样存在类似的情况。

在我国目前的含锡废水排放标准中,标准确定的依据主要来自于产锡行业的发展现状、废水处理工艺、水环境容量和最终水体中锡限值规定,这些排放标准都建立在已有的地表水或饮用水环境标准的基础上。如果仅从保护水生生物的目的出发,目前

的废水排放标准中对锡的规定可能存在了“过保护”的问题。

对比我国水环境中锡的浓度范围,在未受污染的自然水体中,水体中锡的来源主要来自地质活动的影响,其含量通常低于1 μg/L,少数区域由于温泉和地热活动等,自然水体中锡含量可以高达500 μg/L^[63]。人为活动强烈影响了临近水体中锡的含量,如在我国锡矿山地区中污染水体中锡含量达到了mg/L的级别,地表水体中含量可达4581~29423 μg/L,而尾矿废水中锡的含量可高达29 mg/L,受污染影响的饮用水含量浓度也可达到7.3~163 μg/L^[3,9,64~66]。在法国废弃锡砷矿的临近河水中,锡的含量也可高达249~385 μg/L^[67]。目前水体中锡的去除方法研究较多的是使用不同材料(如活性炭、生物制品、铁盐、修饰性纳米材料和铁铝锰矿物等)的吸附/絮凝去除、反渗透膜或电化学方法等^[68],目前使用较为广泛的是铁盐沉淀法,其去除效果可以达到80%~90%^[69],在实际操作中,一定浓度范围的初始含锡废水在经过适当的前处理后,再进行后续沉淀净化,最终得到的处理废水有望达到或接近本研究得出的锡长期和短期水质基准浓度值。因此,从含锡废水实际处理的角度出发,本研究推导得出的水质基准具有环境管理可行性。

综上,从保护淡水水生生物的角度出发,基于本研究中水质基准推导结果,建议在我国地表水质量标准的修订中针对保护水生生物和人体健康制定差别化的水质标准,保护水生生物的水质标准值应不严格于目前的地表水水质标准,以降低水体污染物治理过程中不必要的资源浪费,避免“过保护”的问题。

值得注意的是,本研究收集水生生物毒性数据和推导的基准值主要基于三价锡的毒性数据进行,而已有证据表明,自然水体中锡的主要价态为三价及五价,由于五价锡的生物毒性通常低于三价锡,因此依据现有搜集的毒性数据,本研究推荐的锡水质基准值对水生生物理论上不存在“欠保护”问题。在今后的研究中,须对不同价态锡的水质基准进行研究,增强水质基准的科学性,为水环境标准修订和精准环境管理提供依据。

3 结论

本研究使用评价因子法、毒性百分数排序法和

物种敏感度分布法推导了锑的淡水水生生物基准,通过对对比和分析,采用物种敏感度分布法推导得出的短期水质基准 $466.62\mu\text{g/L}$ 和长期水质基准 $88.71\mu\text{g/L}$ 作为锑的淡水水生生物最终的水质基准推荐值。通过对本研究推导的水质基准与国内外现有的锑水质标准限值,建议在地表水质量标准修订时,按照不同保护目标分别设定标准,加入保护水生生物的水质标准值,避免实际水环境中的“过保护”问题。

参考文献:

- [1] 田贺忠,赵丹,何孟常,等.2005年中国燃煤大气锑排放清单 [J]. 中国环境科学, 2010,30(11):1550–1557.
Tian H Z, Zhao D, He M C, et al. Atmospheric antimony emission inventories from coal combustion in China in 2005 [J]. China Environmental Science, 2010,30(11):1550–1557.
- [2] 罗英杰,王小烈,柳群义,等.中国锑资源产业发展形势及对策建议 [J]. 资源与产业, 2016,18(1):75–81.
Luo Y J, Wang X L, Liu Q Y, et al. Development actuality and suggestions of China's antimony industry [J]. Resources & Industries, 2016,18(1):75–81.
- [3] Liu F, Le X C, McKnight-Whitford A, et al. Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2010,32(5):401–413.
- [4] Filella M, Belzile N, Chen Y-W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: II [J]. Relevant solution chemistry [J]. Earth-science Reviews, 2002,59(1):265–285.
- [5] Sundar S, Chakravarty J. Antimony toxicity [J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2010,7(12):4267–4277.
- [6] Gebel T, Christensen S, Dunkelberg H. Comparative and environmental genotoxicity of antimony and arsenic [J]. Anticancer Research, 1997,17(4):2603–2607.
- [7] 吴丰昌,冯承莲,曹宇静,等.锌对淡水生物的毒性特征与水质基准的研究 [J]. 生态毒理学报, 2011,6(4):367–382.
Wu F C, Feng C L, Cao Y J, et al. Toxicity characteristic of zinc to freshwater biota and its water quality criteria [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011,6(4):367–382.
- [8] 吴丰昌,冯承莲,曹宇静,等.我国铜的淡水生物水质基准研究 [J]. 生态毒理学报, 2011,6(6):617–628.
Wu F C, Feng C L, Cao Y J, et al. Aquatic life ambient freshwater quality criteria for copper in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011,6(6):617–628.
- [9] Wang X, He M, Xi J, et al. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan province, China [J]. Microchemical Journal, 2011,97(1):4–11.
- [10] Fu Z, Wu F, Amarasiriwardena D, et al. Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China [J]. Science of the Total Environment, 2010,408(16):3403–3410.
- [11] 张晓健.甘肃陇星锑污染事件和四川广元应急供水 [J].给水排水, 2016,42(10):9–20.
Zhang X J. Antimony pollution accident of Gansu Longxing enterprise and emergent water supply in Guangyuan City [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016,42(10):9–20.
- [12] GB 3838–2002 地表水环境质量标准 [S].
GB 3838–2002 Environmental quality standards for surface water [S].
- [13] GB 5749–2006 生活饮用水卫生标准 [S].
GB 5749–2006 Standards for drinking water quality [S].
- [14] 冯承莲,吴丰昌,赵晓丽,等.水质基准研究与进展[J].中国科学:地球科学, 2012,55(6):882–891.
Feng C L, Wu F C, Zhao X L, et al. Water quality criteria research and progress [J]. Science China Earth Sciences, 2012,55(6):882–891.
- [15] 金小伟,王业耀,王子健.淡水水生态基准方法学研究:数据筛选与模型计算 [J].生态毒理学报, 2014,9(1):1–13.
Jin X W, Wang Y Y, Wang Z J. Methodologies for deriving aquatic life criteria (ALC): data screening and model calculation [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014,9(1):1–13.
- [16] 金小伟,雷炳莉,许宜平,等.水生态基准方法学概述及建立我国水生态基准的探讨 [J]. 生态毒理学报, 2009,4(5):609–615.
Jin X W, Lei B L, Xu Y P, et al. Methodologies for deriving water quality criteria to protect aquatic life (ALC) and proposal for development of ALC in China: a review [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009,4(5):609–616.
- [17] 吴丰昌,孟伟,曹宇静,等.镉的淡水水生生物水质基准研究 [J]. 环境科学研究, 2011,24(2):172–184.
Wu F C, Meng W, Cao Y J, et al. Derivation of aquatic life water quality criteria for cadmium in freshwater in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2011,24(2):172–184.
- [18] 张瑞卿,吴丰昌,李会仙,等.应用物种敏感度分布法研究中国无机汞的水生生物水质基准 [J]. 环境科学学报, 2012,32(2):440–449.
Zhang R Q, Wu F C, Li H X, et al. Deriving aquatic water quality criteria for inorganic mercury in China by species sensitivity distributions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012,32(2):440–449.
- [19] 洪鸣,王菊英,张志锋,等.海水中金属铅水质基准定值研究 [J]. 中国环境科学, 2016,36(2):626–633.
Hong M, Wang J Y, Zhang Z F, et al. Study on seawater quality criteria for lead [J]. China Environmental Science, 2016,36(2):626–633.
- [20] 刘娜,金小伟,王业耀,等.生态毒理数据筛查与评价准则研究 [J]. 生态毒理学报, 2016,11(3):1–10.
Liu N, Jin X W, Wang Y Y, et al. Review of criteria for screening and evaluating ecotoxicity data [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016,11(3):1–10.
- [21] Kooijman S. A safety factor for LC_{50} values allowing for differences in sensitivity among species [J]. Water Research, 1987,21(3):269–276.
- [22] Stephan C E, Mount D I, Hansen D J, et al. Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses [M]. Washington, DC, 1985.
- [23] Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life [M]. Winnipeg, Manitoba, 2007.
- [24] 吴丰昌,李会仙,冯承莲.水质基准理论与方法学及其案例研究 [M].

- 北京:科学出版社, 2012.
- Wu F C, Li H X, Feng C L. Theory of water quality criteria and cases study [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [25] Aldenberg T, Slob W. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 1993,25(1):48–63.
- [26] Solomon K R, Giesy J P, Lapoint T W, et al. Ecological risk assessment of atrazine in north American surface waters [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2013,32(1):10–11.
- [27] HJ 831–2017 淡水水生生物水质基准制定技术指南 [S]. HJ 831–2017 Technical guideline for deriving water quality criteria for the protection of freshwater aquatic organisms [S].
- [28] Diaz S, Villares R, Vázquez M D, et al. Physiological effects of exposure to arsenic, mercury, antimony and selenium in the aquatic moss *fontinalis antipyretica* hedw [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013,224(8):1659–1667.
- [29] Borgmann U, Couillard Y, Doyle P, et al. Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *hyalellaaazteca* at two levels of water hardness [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005,24(3):641–652.
- [30] TAI Environmental Sciences Inc. Results of Acute Toxicity Testing of Antimony Trichloride Using the Freshwater Species *Chironomus tentans*, *Physaheterostropha*, *Ictalurus punctatus*, *Hyalellaaazteca*, *Hydra oligactis* and *Chlorhydraviridissimus* [R]. EBASCO Services Inc., Bellevue, 1990.
- [31] Brooke L, Call D, Poirier S, et al. Acute toxicity of antimony iii to several species of freshwater organisms [J]. Partial Fulfillment of Work Assignment, 1986,45:1–12.
- [32] Williams P L, Dusenberry D B. Aquatic toxicity testing using the nematode, *caenorhabditis elegans* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1990,9(10):1285–1290.
- [33] Birge W J, Black J A, Westerman A G. Effects of polychlorinated biphenyl compounds and proposed PCB-replacement products on embryo-larval stages of fish and amphibians [M]. Lexington, Kentucky, 1978.
- [34] Chen L-H, Yang J-L. Acute toxicity of antimony chloride and its effects on oxygen consumption of common carp (*cypinus carpio*) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007,78(6):459–462.
- [35] Lin H, Hwang P. Acute and chronic effects of antimony chloride ($SbCl_3$) on tilapia (*oreochromismossambicus*) larvae [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1998,61(1):129–134.
- [36] Nam S-H, Yang C-Y, An Y-J. Effects of antimony on aquatic organisms (larva and embryo of *oryziaslatipes*, *moinamacrocopa*, *simocephalusmixtus*, and *pseudokirchneriellalascapitata*) [J]. Chemosphere, 2009,75(7):889–893.
- [37] 熊旭, 刘燕群, 叶超, 等. 三氯化锑对泥鳅的毒性效应 [J]. 环境与健康杂志, 2014,31(6):534–535.
- Xiong X, Liu Y Q, Ye C, et al. The toxicity effect of antimony trichloride to *misgurnusanguillicaudatus* [J]. Journal of Environmental Health, 2014,31(6):534–535.
- [38] Khangarot B, Ray P. Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* straus [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1989,18(2):109–120.
- [39] Leblanc G A. Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*daphnia magna*) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1980,24(1):684–691.
- [40] Sauvant M, Pepin D, Groliere C, et al. Effects of organic and inorganic substances on the cell proliferation of *L-929 fibroblasts* and *tetrahymena pyriformis* GL protozoa used for toxicological bioassays [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1995, 55(2):171–178.
- [41] Buccafusco R, Ells S, Leblanc G. Acute toxicity of priority pollutants to bluegill (*lepisimacochirus*) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1981,26(1):446–452.
- [42] Stephan C. Results of toxicity tests. Memo to J Carroll [R]. USEPA, 1978.
- [43] Tarzwell C, Henderson C. Toxicity of less common metals to ashes [J]. Industry Wastes, 1960,5:12–13.
- [44] USEPA. Memorandum to C [M]. Duluth, Minnesota, 1987.
- [45] Birge W J, Hudson J E, Black J A, et al. Embryo-larval bioassays on inorganic coal elements and in situ biomonitoring of coal-waste effluents [R]. Surface mining and fish/wildlife needs in the Eastern United States (PB 298353), Springfield, 1978.
- [46] Khangarot B, Das S. Acute toxicity of metals and reference toxicants to a freshwater ostracod, *cyparis subglobosus* overby, 1840 and correlation to EC₅₀ values of other test models [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,172(2):641–649.
- [47] USEPA. Indepth studies on health and environmental impacts of selected water pollutants [M]. Duluth, MN, 1978.
- [48] Yang J-L, Hu T-J, Lee H-Y. Sublethal antimony (iii) exposure of freshwater swamp shrimp (*macrobrachium nipponense*): Effects on oxygen consumption and hepatopancreatic histology [J]. Journal of Water Resource and Protection, 2010,2(1):42–47.
- [49] Khangarot B. Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm, *tubifex tubifex* (muller) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1991,46(6):906–912.
- [50] Curtis M, Ward C. Aquatic toxicity of forty industrial chemicals: Testing in support of hazardous substance spill prevention regulation [J]. Journal of Hydrology, 1981,51(1):359–367.
- [51] Leblanc G A, Dean J W. Antimony and thallium toxicity to embryos and larvae of fathead minnows (*pimephales promelas*) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1984,32(1):565–569.
- [52] De Jong L D D, Roman W. Tolerance of *chlorella vulgaris* for metallic and non-metallic ions [J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1965,31(1):301–313.
- [53] Fu Z, Wu F, Mo C, et al. Bioaccumulation of antimony, arsenic, and mercury in the vicinities of a large antimony mine, China [J]. Microchemical Journal, 2011,97(1):12–19.
- [54] He M, Wang X, Wu F, et al. Antimony pollution in China [J]. Science of the Total Environment, 2012,421:41–50.
- [55] Directive C. On the quality of water intended for human consumption [J]. Official Journal of the European Communities, 1998,330:32–54.
- [56] Parliament E. Directive 2008/105/ec of the European parliament and of the council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently

- repealing [J]. Official Journal of the European Union, 2008,348:84–97.
- [57] 郑丙辉,刘琰.地表水环境质量标准修订的必要性及其框架设想[J].环境保护,2014,42(20):39–41.
Zheng B H, Liu Y. Necessity and framework suggestion for revising water quality standards for surface water [J]. Environmental Protection, 2014,42(20):39–41.
- [58] GB 50282–98 城市给水工程规划规范 [S].
GB 50282–98 Code for urban water supply engineering planning [S].
- [59] GB30770–2014 锡、锑、汞工业污染物排放标准 [S].
GB30770–2014 Emission standards of pollutants for stannum, antimony and mercury industries [S].
- [60] GB 4287–2012 纺织染整工业水污染物排放标准 [S].
GB 4287–2012 Discharge standards of water pollutants for dyeing and finishing of textile industry [S].
- [61] DB 43/350–2007 工业废水中锑污染物排放标准 [S].
DB 43/350–2007 Discharge standard of antimony and compounds in industrial waste water pollutants [S].
- [62] DB32/3432–2018 纺织染整工业废水中锑污染物排放标准 [S].
DB32/3432–2018 Discharge standard of antimony pollutants in wastewater for textile dyeing and finishing [S].
- [63] Filella M, Belzile N, Chen Y-W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence [J]. Earth-science Reviews, 2002,57(1):125–176.
- [64] Guo W, Fu Z, Wang H, et al. Environmental geochemical and spatial/temporal behavior of total and speciation of antimony in typical contaminated aquatic environment from Xikuangshan, China [J]. Microchemical Journal, 2018,137:181–189.
- [65] Fu Z, Wu F, Mo C, et al. Comparison of arsenic and antimony biogeochemical behavior in water, soil and tailings from Xikuangshan, China [J]. Science of the Total Environment, 2016,539:97–104.
- [66] Zhu J, Wu F, Deng Q, et al. Environmental characteristics of water near the Xikuangshan antimony mine, Hunan province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009,29(2):655–661.
- [67] 何孟常,万红艳.环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J].化学进展,2004,16(1):131–135.
He M C, Wan H Y. Distribution, speciation, toxicity and bioavailability of antimony in the environment [J]. Progress in Chemistry, 2004,16(1):131–135.
- [68] Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. Journal of Environmental Management, 2015,151:326–342.
- [69] 孙蕾,黄懿,胡军,等.工业废水中锑污染物排放标准制定的原则与依据 [J].中国环境监测,2009,25(6):54–58.
Sun L, Huang Y, Hu J, et al. The principles and basis of setting emission standards for antimony pollutant in industrial waste water [J]. Environmental Monitoring in China, 2009,25(6):54–58.

作者简介: 郭文景(1990-),男,安徽舒城人,助理研究员,主要从事污染物环境行为和基准相关研究.发表论文 4 篇.

《中国环境科学》再次获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”,位列学科榜首

《中国环境科学》在武汉大学中国科学评价研究中心发布的第四届中国学术期刊评价中获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”.中国学术期刊评价按照各期刊的期刊学术质量和影响力指标综合得分排名,将排序期刊分为 A+、A、A-、B+、B、C 6 个等级,评价的 6201 种中文学术期刊中有 316 种学术期刊获评权威期刊(A+),A+ 为得分排名前 5% 的期刊.此次获得“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”称号的环境类期刊有 3 种,《中国环境科学》在环境科学技术与资源科学技术学科内荣登榜首.