

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019090701

任杰, 刘晓文, 李杰, 等. 我国锑的暴露现状及其环境化学行为分析[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3436-3449.

REN Jie, LIU Xiaowen, LI Jie, et al. Analysis of exposure status quo and environmental chemical behaviors of antimony in China[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3436-3449.

我国锑的暴露现状及其环境化学行为分析*

任 杰^{1,2} 刘晓文^{2**} 李 杰¹ 吴颖欣² 文 展¹

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 兰州, 730070; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘 要 矿业开发、锑制品的广泛应用等造成了大量锑进入表生环境中,使得锑在土壤、水体等环境介质中富集甚至污染.近年来,我国水体锑超标和突发性锑污染事件频发,为我国锑污染防控敲响了警钟.通过全球锑暴露/污染事件可见锑普遍性的迁移特征、赋存规律,发现其再分布受人类活动驱动—响应明显,暴露量以矿区为最,甚至形成污染.我国锑暴露/污染状况最为严重,涉及大气、水和土壤环境.锑暴露也会威胁食品安全等,大气环境锑暴露会增加呼吸系统等病变的可能性.通过锑矿的开采,含锑产品的使用及其他输入途径入手,介绍了三大环境体系人为源锑的来源,系统性论述了其存在形态和转化规律.从防控、遏制和回收利用三个角度提出了锑污染防治与修复的建议概略,结合短期逐步遏制点源污染加剧势头的多重思路,提出了逐步开展面源污染回收产品资源化的设想,对我国制定科学有效的锑污染预防—控制—治理措施和制度具有重要的参考价值.

关键词 大气环境,水环境,土壤环境,五价锑,三价锑,暴露/污染,风险.

Analysis of exposure status quo and environmental chemical behaviors of antimony in China

REN Jie^{1,2} LIU Xiaowen^{2**} LI Jie¹ WU Yingxin² WEN Zhan¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China;

2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510655, China)

Abstract: The development of mining industry and the wide application of antimony products have caused a large amount of antimony to enter the supergene environment, resulting in the enrichment and even pollution of antimony in environmental media such as soil and water. In recent years, China's antimony in water bodies has exceeded the standard and sudden antimony pollution accidents have occurred frequently, which has sounded the alarm for China's antimony pollution prevention and control. Through the global antimony exposure/pollution events, we can see the general migration characteristics and occurrence rules of antimony, and it was found that the redistribution driven-response by human activities was obvious, the exposure was the mining area as the most, and even the pollution. China's antimony exposure/pollution was the most serious, involving the atmosphere, water and soil environment. Antimony exposure will also threaten food safety, etc. Exposure to antimony in the atmospheric environment will increase the likelihood of diseases such as the respiratory system. Starting from the mining of antimony ore, the use of antimony-containing

2019 年 9 月 7 日收稿 (Received: September 7, 2019).

* 国家重点研发计划项目 (2017YFD0801300) 资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFD0801300).

** 通讯联系人, E-mail: liuxiaowen@scies.org

Corresponding author, E-mail: liuxiaowen@scies.org

products and other input channels, the sources of antimony from three anthropogenic sources in the environment were introduced, and their existence patterns and transformation laws were systematically discussed. From the perspectives of prevention, control, containment and recycling, the outline of suggestions for the prevention and repair of antimony pollution was put forward. Combined with the multiple ideas of short-term gradual curbing of the increasing trend of point source pollution, the idea of gradually promoting the recycling of non-point source pollution recovery products was proposed. It has important reference value for the formulate scientific and effective antimony pollution prevention-control-governance measures and systems in China.

Keywords:atmospheric environment, water environment, soil environment, pentavalent antimony, trivalent antimony, exposure/pollution, risk.

环境与人类之间辩证统一,其中环境问题引发的人类健康风险广受关注,深入认识现状、深入风险辨识等是环境保护/风险有效预防与连续构筑生态—环境—人类命运共同体的重要内容.锑(antimony)是环境中微量且普遍存在的有毒元素,土壤环境多以残渣晶格结合态存在;水体多赋存于底泥和颗粒物之中,水相中多以溶解形态远距离输送;大气环境多附存于飞灰颗粒中.人类主要通过呼吸过程,饮食和皮肤接触,摄入锑,生物被动持续性摄入(微量)已经引起了社会的广泛关注.世界各地土壤中的锑的背景含量,详见表 1^[1].通常低于 1 mg·kg⁻¹,含量相对较低,我国土壤中锑的背景含量范围为 0.38—2.98 mg·kg⁻¹.较土壤环境和大气环境,锑随水相流动性的迁移影响相对更大,持续性相对更强,可以沿程一定距离内累积且无显著衰减^[2],远距离输送的风险与关注度更高,不同水介质环境锑含量的相关标准限值,详见表 2.SALMINEN 等^[3]和 BIRKE 等^[4]分别在欧盟范围内和德国的地表水中均检出了锑(元素符号:Sb);朱慧峰^[5]监测显示中国黄浦江上游水体锑浓度最高值达 13.1 μg·L⁻¹;由相关报道可见,目前水环境锑浓度较未受污染的自然水体(平均浓度不超过 1 μg·L⁻¹)普遍成倍高出.

表 1 世界各地土壤锑的背景含量^[1]
Table 1 Background antimony contents in soils around the world^[1]

土壤类型 Type	Sb 的背景含量 Background Sb content/(mg·kg ⁻¹)	地点 Location
湖水沉积物 Lake sediment	13	玻利维亚(BO)
表层土壤 Surface soil	0.38—2.98	中国(CN)
城市土壤 Urban soil	0.75	中国,上海(Shanghai, CN)
城市土壤 Urban soil	<0.2—2.2	澳大利亚,霍巴特(Hobart, AU)
表层土壤 Surface soil	0.06—0.79	美国,佛罗里达(Florida, US)

表 2 不同水介质环境锑的限值浓度
Table 2 Limit concentrations of antimony in different water medium environments

水介质环境 Water medium environments	浓度 Concentration/(mg·L ⁻¹)	地点 Location
工业排放指标 Industrial emission index	0.3	中国(CN)
集中式生活饮用水地表水源 Surface water source for centralized drinking water	0.005	
生活饮用水 Drinking water	0.005→0.020	世界卫生组织(WHO)
	0.006	美国(US)、加拿大(CA)
	0.005	欧盟(EU)
	0.002	日本(JA)

矿区既是重要的污染源,又是严重的污染受灾区,各国锑污染均表现为矿区污染为最,包含锑矿和煤矿(煤炭和其他含锑矿)等^[6-7].锑矿区的地表水(水体和沉积物)、土壤和地表植物的锑浓度较高,地下水的锑浓度也相应较高.CASIOT 等^[8]对法国某受锑尾矿排水影响的小溪水体研究发现锑含量达到

$32 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 氧化铁是其水体悬浮颗粒物形态的主要载体. RITCHIE 等^[2]对美国某矿山附近河流水体的研究发现河流下游最大累积浓度高达 $720 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 铁氧化物的作用是其流域迁移的重要途径. SHARIFI 等^[9]对煤矿附近河流沉积物研究发现, 在开采场地附近河流沉积物的锑含量出现峰值, 浓度高达 $12.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. CIDU 等^[10]研究表明, 锑从高浓度污染区域向周围大气、水体和土壤环境扩散, 尤其大气、水体环境的影响更广. 目前涉及扩散机制和输送路径等均未有文献做出区域性地模型分析和预测研究, 本文综述了国内外大量研究成果, 对我国环境锑状况做了较为详尽地报道, 论述了其的存在形态与转化, 提出了杜绝和防治锑污染发展的建议, 为进一步深入研究提供基础资料.

1 我国环境锑暴露/污染 (Environmental exposure of antimony in China)

1.1 大气环境锑暴露

FORT 等^[11]对孕妇的尿液研究发现, 尿液中锑浓度与家乡街道的季节性、体育锻炼强度、工作活动和交通强度呈正相关, 其中大气颗粒物可能是孕妇和城市人群吸入锑的来源, 并指出锑出现在大气气溶胶中与车辆使用有关. YU 等^[12]对城市尘埃样品的研究发现, 在发达、拥挤的城市中铜、锑是粉尘中最显著的元素. 进一步来看, 可入肺颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 是大气组分锑通过呼吸途径威胁人体健康的关键. 张晓茹等^[13]对亚青会期间 (2013.8) 南京奥体中心附近 $\text{PM}_{2.5}$ 的观测发现, 锑的浓度均值为 $1.08 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 为重度富集人为源影响元素, 主要来自于燃煤 (田贺忠等^[14]认为锑是燃煤标识组分), 并与减少燃煤之后对比发现, 锑的大气富集显著下降. 刘旭辉等^[15]的研究亦指出, 空气中锑等重金属元素呈现季节性规律变化 (采暖期明显大于非采暖期), 总体呈现上升趋势, 其来源主要是煤炭燃烧 (主要是火电和工业部门). 从局部减少燃煤的重大赛事来看, 南京亚青会 (2013.8) 期间 $\text{PM}_{2.5}$ 重金属组分较北京奥运会 (2008.8) 和上海世博会 (2010.5—2010.10) 期间的 $\text{PM}_{2.5}$ 重金属组分明显处于较低水平, 此现象亦与我国近年大气污染防治措施持续推广相关^[13]. 随着煤炭脱硫、锅炉改造等推广, 大气锑暴露浓度有所下降, 但是暴露风险依旧不能忽视. 大气环境锑暴露以防控措施为主, 减少燃煤和煤炭脱硫是有效的防控措施, 同时也要增加其他可挥发类含锑产品的关注力度并加大涉锑行业除锑项目投入.

1.2 土壤锑状况与农副产品

目前, 土壤环境锑污染主要集中于矿区周边土地, 污染源以人为源输入为主. 天然土壤中锑的含量为 $0.3\text{—}8.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 世界卫生组织规定锑的土壤最大允许值 $36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤中锑的累积/污染特征、响应规律初步总结为两点: ①吸附量理论值/累积含量较大, 其中大部分为难利用态. 理论上最大饱和吸附量可达 $5747.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17]; 在实际研究中, 莫昌琨等^[16]发现独山锑矿区周围农用土壤锑污染已达到强—极严重污染, 最高达到 $220.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 其中, 刘成佐等^[18]对德安锑矿区土壤中锑的生物可给性探究显示, 生物难利用态锑的浓度占 $92.1\%\text{—}98.4\%$. ②从整体上可见, 土壤生物可利用态锑占总量比例不大, 但是也存在生物可利用态相对较高的情况, 经某些地球化学作用 (迁移能力增加和元素活化) 后可能产生一定生态风险: 作物含锑量与当地土壤背景值存在一定关系, 浓度越高, 富集量越高. 陈秋平等^[19]对晴隆锑矿区土壤的研究显示, 土壤中锑的平均值为 $71.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 生物可利用态锑含量最高可达到 $14.107 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 湖南省某锑矿床周围种植的胡萝卜, 根、叶中总锑含量分别达到 10.49 、 $121.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而正常植株中总锑含量为 $0.02\text{—}2.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[20].

锑低暴露水平下, 作物等农产品检出值维持在 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水平. Tan 等^[20]对湖南省 (背景值 $2.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 属于地区高背景) 新鲜水果 (火龙果、猕猴桃、桃等) 中总锑的含量测定显示, 194 份水果样品总锑平均值 $5.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\gg$ 欧、美人体每日摄取容许量单位值, 美国和欧盟规定人体每日摄取容许量单位值应小于 $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 远低于 PHMSO 标准 (锑限制量为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), TAN 等^[20]进一步对比了香港和大连等不同非矿床地区水果中的含锑量均维持在 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水平.

1.3 水环境锑污染

水环境锑污染现状, 污染源以人为源输入为主, AHMED 等^[21]分析指出工业活动和农业排水是导致北埃及泻湖湖水底部沉积物中锑丰度较大的主要原因, TAN 等^[20]指出水中重金属污染主要来自污水灌溉、重金属化肥和空气中的污垢, 水的流动性加速锑的区域迁移, 增加饮用水源的安全隐患, 水环境的锑容量远远大于标准值, 持续达标排放致使接纳流域锑总含量持续增加, 通过报道可见我国部分水体较自

然水体锑含量有明显增加态势。

未受污染的自然水体平均浓度不超过 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (溶解度通常小于此值);原始地下水(加拿大)含量为 $(2.2\pm 1.2) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[22] 和海水锑含量为 $200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20]。人类正常生活和生产过程中产生的锑释放,受纳水体锑浓度可以超过背景浓度 100 倍以上;海水可以达到 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;温泉和地热水可以达到 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。李立刚等^[23]对锡矿山地下水污染研究显示,近年来污染趋势更加明显,锑矿北矿区地下水中的锑最大值已达 $22.980 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超过我国饮用水水质标准($0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 4596 倍。宁增平等^[24]以都柳江沉积物为研究对象,锑含量可高达 $7080 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,呈现上游到下游逐渐降低的持续性运移趋势,对整片水域及周边环境的安全隐患极高。

生产过程中锑的释放(微量—大量)和超标排放(包括泄露事故)直接威胁人类生活和生产。赵霞等^[25]对绍兴市 86 家印染工业企业分析和统计显示,最大超标排放倍数达 9 倍。李威等^[26]研究浙江省某以印染废水为主的城镇污水处理厂发现,印染废水排锑量占当地排锑总量的 97.4%,排放口 Sb(V) 为 $86.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。张晓健^[27]指出甘肃陇星锑业有限责任公司发生的尾矿泄漏造成下游 300 多公里河段水体锑浓度超标,涉及甘肃、陕西、四川三省。

2 锑暴露的人类健康风险(Human health risks of antimony exposure)

自上世纪中叶以来,随着表生环境锑暴露量的增加,加之锑毒性及可疑的人类致癌特性,锑暴露的人类健康风险逐渐引起了人们的广泛关注,且在《巴塞尔公约》(1992 年)中将其列为了危险废料,并限制越境迁移。表生环境锑的积累正在对环境和人类健康造成越来越大的压力,锑的人类摄入风险与饮食和大气等关系密切。含锑(极微量)食品包括塑料包装食品、粮食与蔬菜、肉蛋类等。粮食主要是谷壳类作物,以大米为主,我国南方一些省市存在着水稻锑污染问题^[28]。低浓度氯化锑暴露 72 h ($400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 未对斑马鱼胚胎形态造成明显影响^[29],类似短期低剂量锑的生物体暴露研究显示未产生明显影响。然而,短期经口暴露的研究发现,某些含量相对较高($0.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的分组中大鼠代谢功能显著异常,产生明显病理学指标变化^[30]。锑会在脏器(肾、肝、心、肺和脾)中蓄积,长期低剂量摄入会引起慢性锑中毒,造成平均寿命降低,胆固醇水平增加,非空腹血糖水平较低^[27]。目前绝大多数食品中锑含量达到安全标准,但是人类主要以排泄的方式排出体内锑,低剂量的人体累积效应需高度关注。

2.1 锑膳食暴露与农产品安全

《史记·郇生陆贾列传》:“王者以民人为天,而民人以食为天。”中国人口多,粮食生产量大,粮食安全不只是一项基本国策,同时也是涉及每一位国人的头等大事。锑是植物体内非必需元素,但是植物均能稳定性地吸收溶解态的锑,当稻田有效态锑含量很低时,稻米几乎不累积;当有效态提高之后,菠菜最高累积量达 $399 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,可预见某些条件下植物能够大幅度吸收和富集锑^[29]。

湖南地区锑的背景含量较高,其粮食、蔬菜、水果的安全尤需重视。张未利等^[31]研究了 13 种稻米发现,不同糙米品种中锑含量为 $2.2\text{—}14.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (欧、美人体每日摄取容许量单位限值为 $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),CAI 等^[32]发现随着锑暴露浓度的增加,Sb(V) 可在水稻组织中能够被还原为毒性更大的 Sb(III)。谭湘武等^[33]对湖南省不同地区居民总锑的膳食暴露水平研究发现,湘东、湘中地区食品中总锑含量分别高达 $9.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $21 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\gg$ 欧、美人体每日摄取容许量单位值)。袁程等^[34]研究发现矿区周边土壤中锑污染(均值 $54.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)严重,蔬菜可食部分最高达 $2.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (健康风险较高。假设某人体重 80 kg,摄取该蔬菜 33.56 mg 即达到 WHO 建议人体每日摄取容许总量)。湖南地区绝大多数水果锑含量在 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平以下^[20]。综上所述,粮食和蔬菜等能够富集锑且矿区周边富集量相对较高,整体上粮食、蔬菜、水果中的锑含量多为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水平,但是矿区粮食和蔬菜安全问题仍需持续关注,当地居民(持续性偏食特定作物)过量摄入的风险相对较高。

2.2 大气锑暴露与人类疾病

我国呼吸系统疾病发展势头凶猛,患病人数与年俱增,年龄呈现下降趋势^[35-36]。据相关报道可见锑具有促发人类呼吸系统疾病的潜在高风险^[37],大气锑暴露的相关致病因子已经得到一定程度验证,PM_{2.5} 中的锑成分为该元素大气组分人类潜在吸入部分的主要构成。经煤炭(1458 份煤炭样品中锑的含量平均值为 $3.68 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[38])燃烧等向大气中输送的锑,致使煤矿区、冶炼厂和火电厂等周围乃至周边的

居民存在较高的吸入风险.目前,最为迫切地是增加人体长期微量吸入风险的关注力度,一、职业性,锑冶炼产生的粉尘可直接吸入肺组织深部造成职业性肺损害^[39].二、锑吸入对普通人的潜在危害,①肺损伤,ZHAO 等^[40]的研究显示,锑会引起肺损伤,可能的作用机制:锑暴露抑制 JNK 和 ERK 活性,诱导人支气管上皮细胞凋亡,方文攀^[41]的研究也报道了锑暴露会诱导支气管上皮细胞凋亡,并指出氧化应激是锑发挥毒性作用的机制之一.②致癌风险,ZHANG 等^[42]的研究表明锑在体外和体内对前列腺癌细胞的生长有促进作用,锑可以提高 c-myc 蛋白的稳定性和通过激活 ctbp2-rock 信号通路促进前列腺癌细胞的增殖.③锑具有潜在的神经毒性,MA 等^[43]对精神分裂症(109 例患者,106 例正常对照)的研究发现,锑含量的升高可能是导致精神分裂症风险升高的因素之一.

3 人为源锑的环境化学行为 (Environmental chemical behavior of anthropogenic antimony)

3.1 锑的人力驱动

3.1.1 生态圈锑循环规律浅析

大气,土壤和水环境构成了锑的主要循环路径,如图 1 所示.该图反应了锑的主要循环传递规律,锑在生物圈内周而复始的循环,通过缓慢的水土累积和动植物富集等,对人体健康构成潜在的威胁.环境中的锑以人为输入为主,其来源有采矿,冶炼,锑矿产品,煤炭等其他矿产品,农业药剂和城市固体废弃物等,其中污染最大的是锑矿产品、煤炭等矿产品的使用和采矿冶炼过程.

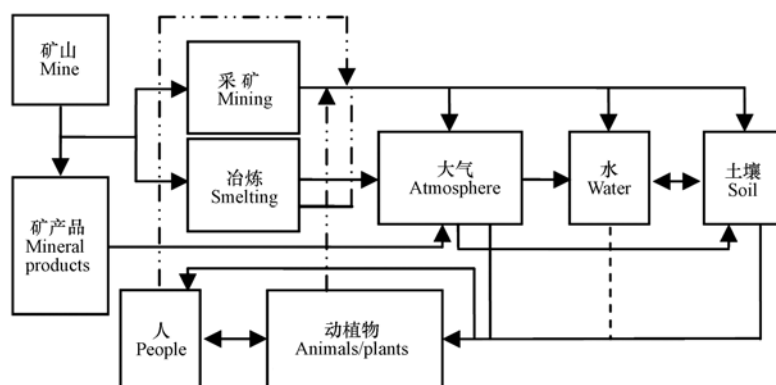


图 1 锑的主要循环传递规律

Fig.1 The main cyclic transfer rule of antimony

3.1.2 锑矿形成与开采

锑矿资源形成十分复杂,成矿物质也是多来源的,成矿元素可能来自岩浆,上地幔,基底和赋矿围岩等^[44-46].自然界中主要存在形式为辉锑矿(Sb_2S_3).作为我国的优势矿种,其在空间上集中分布在 12 个成锑带^[47],其中湖南省冷水江市锡矿山乡素有“世界锑都”之称.

我国锑矿丰富,储量巨大,在资源、生产、消费、精矿进口和锑品出口中均居世界第一^[48],这背后势必伴随着大量的锑矿开采.2015 年是我国锑行业运行艰难的一年,但年产量依旧极高,锑锭、氧化锑、乙二醇锑和锑酸钠产量以及锑矿原料供应量分别约 7 万吨、约 7.4 万吨、6774 吨、5288 吨、约 8.1 万吨^[49].这些锑被广泛使用到阻燃剂的研究应用、交通运输、机械制造和军工领域,在我国和其他发展中国家使用较多^[48].锑矿开采过程中会对周围环境产生很大的影响,CIDU 等^[10]对意大利某废矿区周边的土壤、河流和植物的调查研究中指出,靠近采矿废物的土壤中锑含量最高,表层土壤中锑浓度远高于基岩,靠近采矿废物的河水中锑中值浓度最高,且向下游持续迁移,靠近采矿废物的植物中锑含量最高.大量的采矿不仅会破坏地球化学进展,而且会破坏生物圈内原有元素循环平衡,采矿、冶炼(提炼和合成)过程中锑释放到矿区周边的大气,土壤和水环境中,同时泄露的锑不断地向外迁移^[50-51].

3.1.3 矿区锑泄露和矿产品使用

进入 21 世纪,我国逐步成为全球最大的锑矿生产,加工和使用的国家.与此同时,我国矿区锑污染的状况最为严重且污染现象持续发酵,并以矿区污染为中心向周围广大的区域辐射.莫昌琨等^[52]的研

究显示,湖南省锡矿山锑矿区农用土壤平均锑浓度是荷兰土壤中锑最大允许含量的 695 倍.刘灵飞等^[53]的研究显示,贵州省晴隆县大厂镇喀斯特山区废弃锑冶炼厂周围的农田土壤锑含量是该地区背景值的 58.58 倍.

阻燃剂等锑矿产品和煤炭等含锑矿产品的大规模、持续性使用也在加剧环境锑污染,罗英杰等^[54]的研究指出阻燃剂中三氧化二锑(Sb_2O_3)替代产品的发展十分缓慢,该现状的掣肘是我国锑产量巨大且锑锭价格(均价每吨 40500 元,2016 年 8 月^[55])仍处在较低水平.锑化合物在燃烧过程中产生的 Sb_2O_3 粉尘,向大气输入了锑,并且会沉降到周边的土壤和水环境^[50-51,56-57].锑也在其他矿物中存在,如在煤炭、石油和其他有色金属矿中伴生.这些矿产品的使用也会产生大气锑污染,经估算 2009 年锑的全国大气排放量 818 t,其中 61.8%是煤炭燃烧,26.7%是有色金属冶炼^[14].

3.2 锑的存在形态与转化

自然界中锑矿的主要存在形式为辉锑矿(Sb_2S_3),还有方锑矿(Sb_2O_3)、硫汞锑矿($\text{HgS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)、脆硫锑铅矿($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$)等.中国锑矿多为似层状锑矿床,矿物主要是辉锑矿,该类型的锑矿床锑矿储量占全国锑矿总储量的 75%以上^[5],在矿物中主要为 $\text{Sb}(\text{III})$ 的化合物.锑具有正三价与正五价、负三价和零价(自然界中可以以单质形态稳定存在)等价态;其在自然界(锑矿,大气、土壤和水环境)中主要以正三价和正五价存在,各环境中锑的主要存在价态及植物体的吸收富集(宏观多元介质间的输送路径),详见图 2.植物根极可能被动吸收 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 等溶解态锑,在某些植物体反应生成甲基化锑,也可能通过氧化还原反应、与蛋白质络合等方式累积^[20].一般情况下,锑具有向稳定态转化的趋势: $\text{Sb}(\text{III}) \rightarrow \text{Sb}(\text{V})$,详见下文.

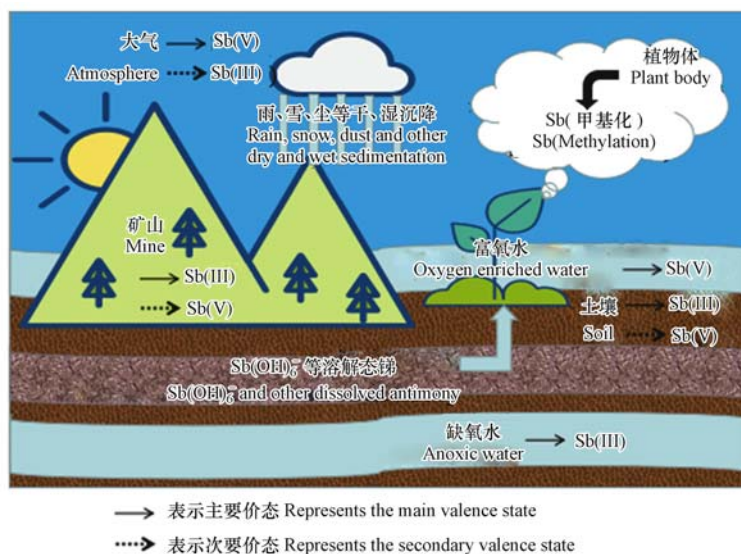


图 2 三大环境中锑(Sb)的主要存在价态及植物体的吸收富集

Fig.2 The main valence state of antimony (Sb) in three major environments and the absorption and enrichment of plant bodies

3.2.1 大气环境中的锑

大气中锑的主要污染形态为 $\text{Sb}(\text{III})$ 和 $\text{Sb}(\text{V})$,主要来自煤炭燃烧和金属冶炼.西班牙南部某交通站大气颗粒物中 $\text{Sb}(\text{V})$ (形态相似性)的分析发现,黄铜工业尾气是当地大气锑的第二来源^[57].在煤炭燃烧过程中,大气中锑主要以 $\text{Sb}(\text{III})$ 和 $\text{Sb}(\text{V})$ 形式存在,还有三甲基锑(TMSb)等化学形态存在,其中以 $\text{Sb}(\text{V})$ 化合物的量最多^[58-62].但在冶炼过程中 $\text{Sb}(\text{III})$ 是主要的释放形式,ARACENA 等^[62]的研究显示,方锑矿在煅烧和熔解条件下,直接以 Sb_4O_6 的形式挥发.熊恒^[63]对脆硫铅锑矿($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$)的冶炼研究中指出,该矿冶炼形成的挥发性锑化合物,主要为不分解(温度低于 1097 K)的 Sb_2S_3 .

煤炭燃烧和金属冶炼的过程中锑的结构稳定性发生变化,从稳定形态逐渐转变为扩散形态.煤炭中含有一定量的锑,释放到大气中的锑多吸附在经燃烧后所产生的飞灰颗粒中^[64-66],在空气中形成含锑污

染的大气气溶胶.齐翠翠等^[67]的研究也指出锑会富集在烟气中的脱硫产物上.

3.2.2 水环境中的锑

水环境中锑主要以 Sb(III) 和 Sb(V) 的氧化态存在,具体存在形态主要与水环境中溶解氧(DO)含量有关,富氧环境中,主要为 Sb(V) ;厌氧环境中,主要为 Sb(III) .氧化条件下,主要存在形式为 Sb(OH)_6^- ;还原条件下,主要存在形式为 Sb(OH)_3 、 Sb(OH)_2^+ 、 Sb(OH)_4^+ ,了解锑在水中的存在形式,是去除水中锑污染的关键步骤^[68-69],江河干流中溶解态锑的衰减主要依赖于大流量支流水的稀释作用^[68].李威等^[26]对浙江省某县污水处理厂进出水、印染各工段废水和织造废水的研究指出,在这些类型的水体中锑主要以 Sb(V) 形态存在.RITCHIE 等^[12]对美国某矿山附近河流的调查研究中指出,所有水样中锑主要以 Sb(V) 形式存在.

一般情况下,锑会从不稳定态向稳定态转化,即具有 $\text{Sb(III)} \rightarrow \text{Sb(V)} \rightarrow \text{Sb(OH)}_6^-$ 的转化趋势^[70].除此之外,锑在水环境中的形态也受到沉积物、生物、悬浮颗粒物等的影响^[71],上述原因解释了与热力学平衡分析相矛盾的现象,地下水等缺氧环境中存有 Sb(V) ,海水、淡水、雨水等有氧环境中存有热力学不稳定态的 Sb(III) 的氧化物^[70,72-73].水中锑的转化规律较为复杂,影响因素较多;可以确定的是江河湖海等有氧水环境中锑的主要存在形态为 Sb(V) ^[22,74];厌氧环境中,主要为 Sb(III) .

3.2.3 土壤环境中的锑

土壤环境中锑主要以 Sb(V) 的形态存在.何孟常等^[75]通过对模拟锑矿区土壤的分析研究,得出该土壤中锑各形态的分布特点为:残渣态> Fe/Mn 结合态>有机/硫化物结合态和碳酸盐结合态>可交换态和水溶态,其中残渣态最多,可交换态和水溶态最少,主要以 Sb(V) 的形态存在,约占到总锑量的 90% 以上.赖晨煊^[76]对成都市周边蔬菜土壤中锑的分析研究显示,该土壤中锑各形态的分布特点为:残渣态>有机态>铁锰态>可交换态>酸溶态.陈秋平等^[19]对晴隆锑矿区土壤的研究显示,土壤 锑主要赋存形态:残渣态>可还原态>可氧化态,主要为残渣态.土壤中的锑主要以 Sb(V) 形态存在,还有 Sb(III) 等^[77].主要为残渣态,对人与动植物存在潜在风险的是可交换态和酸溶态^[19,75].

土壤化学成分复杂,锑形态转化受土质影响较大.SHURKHUU^[78]的研究发现有机质含量较高的土壤中,锑会与土壤有机质尤其是腐植酸结合.土壤中结合态的锑主要与不稳定的 Mn 、 Fe 、 Al 的水合氧化物结合,亦会与胡敏酸结合^[76,79-80],土壤中的锑存在向 Sb(V) 转化的趋势:①锑具有从不稳定态向稳定态转化的趋势;②土壤环境中较多的氧化物等.

3.3 锑的迁移途径和驱动因素

结合 3.1 和 3.2 节,进一步归纳锑的迁移途径和驱动因素.

大气环境、土壤环境、水环境和农副产品中锑的输入与迁移,原始迁移动力在很大程度上是人力驱动所致,土壤中的锑迁移能力较弱,水中溶解态的锑迁移能力较强,而大气中的锑可以进行全球传播^[61].煤炭、石油燃烧和化工生产及涉锑工业生产所产生的烟、尘,生活垃圾焚烧等,是大气环境锑的主要来源和持续输入途径,锑通过附着在颗粒物上以气溶胶等形式通过大气环流实现远距离迁移,通过大气干、湿沉降以及降尘等迁移至其它表生环境(小颗粒依附于大颗粒依靠重力沉降);在整个迁移过程中大气颗粒多以稳定的化合形态存在,随着湿沉降水分的增加,颗粒与水分子结合形态将进一步发生复杂的物化反应.

在土壤环境中,人为的农业活动(深耕和灌溉等),雨水等地表径流通过水力挟卷溶解态或含锑细小颗粒发生横向和纵向的迁移.在水环境中,水流通过水动力挟卷溶解态或含锑细小颗粒发生远距离输送.农作物的吸收、富集也是依靠水动力等推动水溶态锑在植物体内的转运,尚未见有报道植物体内锑的专一吸附通道,其可能利用了必需元素或分子吸收系统^[29],通过蒸腾作用从根际向上部转运.

3.4 我国锑现状恶化成因与特征

随着环境锑状况日益严重,普遍性的锑暴露甚至严重的局部污染.成因可归纳为三点:一是锑矿开采、加工以及锑产品的生产、研制和使用(区别于全球其他锑资源开发区域,近年来我国锑资源的开采工作频繁、开采量巨大,并且含锑产品的使用量与日俱增更是促使短期内这一项工作不会停滞或减少)^[7],其中锑矿作业是重要污染源:以点源辐射污染为主,其污染区域较大,迁移速率较快;含锑产品的使用也不断增加着锑的环境负载量:以面源影响为主,各分散点缓慢发育,短期内净增累积量不大.二

是以工业生产为主的煤炭等化石燃料的燃烧和石油及其化工产品等的使用;以面源影响为主,诸如三氧化二锑(Sb_2O_3)在阻燃剂中的广泛应用^[6]和含锑化合物作为纺织原材料生产常用的催化剂^[7]。三是涉锑行业的阈值设定,主要对象是含锑污废水的持续性排放;以面源影响为主,不断增加着水环境锑浓度;也极可能会在排放区域底泥中形成点源污染,成型相对较快。其中,人类生产和生活(衣食住行用等)涉锑项目的“零处理”或处理乏力亦是促使面源锑暴露的主要因素之一,详见图3,有研究指出生活垃圾中塑料、布料等含有大量锑,主要贡献部分是这些废料中的大量阻燃剂,除此之外,工厂等的烟、尘,交通工具尾气等也是面源锑暴露形成的重要因素。

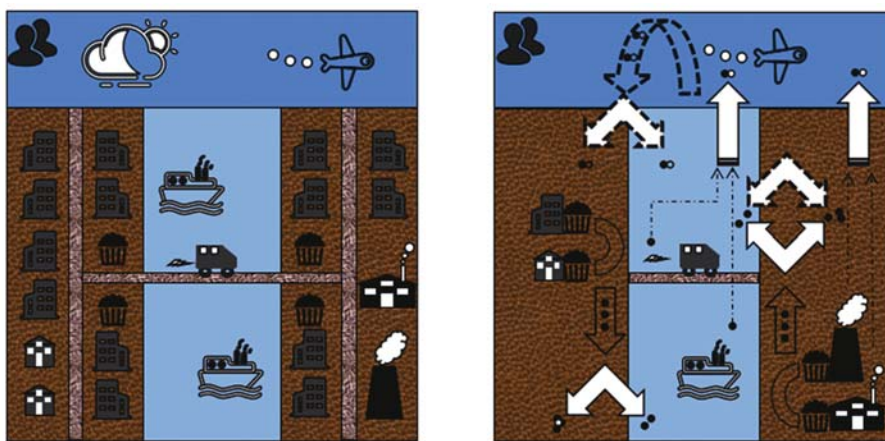


图3 面源锑暴露的人类贡献途径及输送路径示意图

Fig.3 Schematic diagram of human beings contribution and transport path of non-point source antimony exposure

4 建议措施概略(Summary of proposed measures)

近年来,由于锑在工农业和人们的日常生活中的广泛使用,在植物、动物和人体中都已检测到锑的存在和富集^[51,61]。基于锑从矿石到生物圈每一环境中的存在形态、污染现状和潜在风险,持续性的环境锑暴露会在较长时间内使得锑含量长期维持,通过对大气、水和土壤环境的现状综述,建议围绕下述3个方面持续优化、加强锑地球循环机制和污染源溯源与控制研究。

1) 防控锑污染的加剧,①高度关注环境锑容量,持续探究其环境阈值和监控其环境含量;②加强涉锑项目排放标准,严格实施相关管控标准;③实现更多涉锑项目的零排放、零污染;④进行相关行业企业改革:a.提高锑矿价格,b.引进先进的锑矿加工和生产技术,c.实现从出口简单锑矿产品转型为出口锑矿深度加工产品等。

2) 逐步遏制环境中已经存在锑的循环,尽可能削减人类健康风险,①降低其迁移性或增加其稳定态等手段,实现特定环境中的长期固持;②通过生物技术的活化提取,譬如(超)富集植物的应用等,优势耐性植物(非超富集植物)诸如苎麻、小蓬草、艾草、芒、商陆、狗尾草,其株体锑富集量可达 $57.11\text{--}429.71\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[81];③降低其生物可利用性(通过基因工程修改植物体锑的转运蛋白等);④人为诱导微生物和植被等对锑的转运等。

3) 人为源的人为回收工程建设,增加环境锑的自净速率。基于锑的环境化学机制,锑在不同环境介质之间和单一环境介质中的迁移转化规律,逐步开展高效提取技术研究和建设短期—长期和面—线—点回收处置模型。①从短期来看,可尝试性通过高效率的富集—提纯手段等实现生产废料和副产物等人为源锑的回收利用。②由于土壤污染具有隐蔽性、滞后性、累积性和难恢复等特征^[82],从长期来看,可尝试性开展矿区周边等已经或正在形成的中、高浓度面源锑的水域回收作业(参照湿法炼锑处理含锑烟尘和“缓慢富集/资源回收”的思路),不可规避的意外损耗导致锑的环境泄露,形成局部面源高浓度的态势,势必通过水动力等自然过程向周边输送,可以采取防止发生、拦截污染物、截断扩散路径、封堵污染区等方式实现污染物人为干预的快速修复,“防、拦、截、堵”是保证污染不进一步扩散的方法,建议可利用水动力驱动过程的局部路径回收或矿化手段消灭污染物。区块流域重金属污染面源修复示意流程,

详见图 4. 制约因素: ①现行湿法炼锑浸出液的锑含量($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) $\gg$ 自然水环境锑含量($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 低浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)无隔膜/隔膜电积或沉淀成本大、效率低; ②相关内容的面源修复与防治工作成果丰硕^[83], 但是需要持续强化相关研究成果的沟通与结合, 目前该类流域空间治理工作示范蓝本的面积不大、数量有限; ③其它环节的成本以及生态环境效益的滞后性。

核心思路: 对局部锑的再次入“圈”(大气环境—水环境—土壤环境)进行截留、回收/固定, 切断其的远距离输送. 运行枢纽: ①基于水环境完成产品化的过程, 以水流为传输媒介, 以水域为反应场所, 以水溶液为反应介质, 以太阳能等清洁能源为主要驱动能源; ②高浓废弃物的固化—矿化—资源化, 以废弃物矿化为保障手段, 以矿化物再利用为优化目标, 实现开放式的产销模型。

目前该思路缺乏应用实例, 从工艺、操作和管理等层面亦可见短期实践相对困难, 该项作业推广亦应与生态、农作等环境条件相协调, 从“风调雨顺”中开展锑等重金属长期人为干预性的环境修复: ①以锑的回收利用、资源化和再生化作为解决该项内容的关键; ②围绕“因地制宜”筛分成块的区域化回收模式; ③从局部流域启动, 逐步扩展区域; ④通过面—线—点联系(面汇聚; 线引导; 点截留)更大区域; ⑤逐步实现稳步修复面源和遏制点源时空跃迁的实施思路。

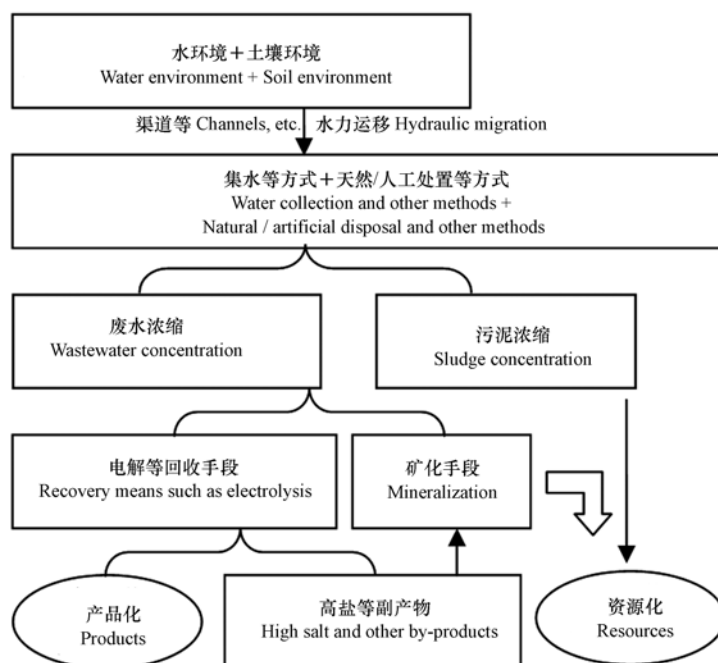


图 4 区块流域面源重金属污染修复思路示意流程

Fig.4 Schematic flow of remediation ideas for heavy metal pollution of non-point sources in block watershed

5 小结 (Conclusion)

锑(antimony)作为一种短期内不可或缺的重金属, 主要活跃于工业生产等领域, 并通过火力发电、日常燃煤、化石燃料、生活用品和化工产品的使用等, 以生产废料和副产物等形态迁移到环境中并周而复始的循环, 引发人们对环境(生物富集)与人体健康的担忧. 简言之, 人类/人类活动打破了原有的锑(Sb)循环规律, 大幅增加了锑的平均环境暴露水平(人为源), 随之也增加了人类摄入风险, 一定程度上提高了锑诱发癌症和人类呼吸系统疾病等的患病率, 尤其对矿区及其周边的居民威胁最大(锑矿堆放区等周边的高浓度区域), 并且锑在环境内迁移转化等自然地球化学过程也会直接或间接对环境及其中生物产生较大影响. 锑污染的持久性、危害性和生物毒性具有相对较大的风险, 更重要的是, 人类活动引起的锑环境胁迫响应往往更持久, 并非适时切断污染源能够迅速扭转时况(滞后性: 相对高浓度的面源暴露和稳定形态的持续释放), 需要对污染程度等针对性分析并依据相关处置标准开展长期/逐级的排查、整治. 其中, 基于长期人为干预性环境修复思路, 建议结合当前生态环境中污染物质防治与修复等相关工作的研发成果, 大数据/云计算背景和区块流域面源修复思路, 尝试性开展地区性生态流域空间

的防治与修复。

从全球锑污染发展和形成规律来看,人为驱动是其时空分布和迁移的主要原因之一,冶炼厂和尾矿释放的锑主要通过矿区周边的河流(水体和悬浮颗粒)发生远距离输送,在矿区周边形成浓度较高的锑累积甚至污染区域,整体趋势是从矿区开采场地向外蔓延。我国矿区正在经历或已经完成上述发育过程:人类活动驱动锑不断赋存到生物圈并形成高浓度污染区域,继而通过持续性的大气(向四周)扩散和水溶形态的远距离输送等,迁移距离可达数百乃至上千公里。与之对应的是,环境锑问题亦会经大气环境、土壤环境和水环境反作用于人类生产和生活。锑经局部大气运动、流域土壤和江河流域形成区域元循环,进而构成地球生态圈大气环境—土壤环境—水环境的锑循环(含锑成品等是锑大范围循环的主要媒介)。人为驱动是导致环境锑大规模持续暴露的核心因素和暴露水平不断上升的主力推手,不论人类生存空间尺度大小,大气锑污染的风险及环境问题会持续性且较快转移至土壤和水环境,最终以土壤、流域非点源污染形式呈现。土壤中锑的累积将逐渐演变为土壤环境锑污染,底泥中锑的累积将逐渐演变为水环境锑污染,并伴随着连续性的生物—物化行为,简言之,锑环境问题的发育过程是元素累积—形态转化—形式演变的过程。

参考文献 (References)

- [1] 刘硕勋, 黄天舒, 颜耕, 等. 土壤和沉积物中重金属锑及其价态分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(2): 271-278.
LIU S X, HUANG T S, YAN G, et al. Research progress on the analytical methods and speciation antimony in soils and sediments[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(2): 271-278(in Chinese).
- [2] RITCHIE V J, ILGEN A G, MUELLER S H, et al. Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills district, Denali National Park and Preserve, Alaska[J]. Chemical Geology, 2013, 335:172-188.
- [3] SALMINEN R, BATISTA M J, BIDOVEC M, et al. Geochemical atlas of Europe. Part 1, Background information, methodology and maps [M]. Espoo: Geological Survey of Finland, 2005: 157-162.
- [4] BIRKE M, RAUCH U, RASCHKA H, et al. Geochemischer atlas der bundesrepublik deutschland [M]. Hannover: Bundesanstalt Für Geowissenschaften Und Rohstoffe, 2006: 214-217.
- [5] 朱慧峰. 黄浦江上游水源中锑的分布与处置对策[J]. 净水技术, 2018, 37(5): 25-32.
ZHU H F. Distribution and control countermeasures for antimony in the water source of Huangpu River upper stream[J]. Water Purification Technology, 2018, 37(5): 25-32(in Chinese).
- [6] 王玮, 贺春江, 赵云行, 等. 无卤阻燃耐寒丁腈橡胶材料的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(2): 30-33.
WANG W, HE C J, ZHAO Y X, et al. Study on halogen-free flame-retardant and low-temperature resistant nitrile rubber materials[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(2): 30-33(in Chinese).
- [7] 李威. 强化硫酸亚铁混凝去除印染废水中锑污染研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
LI W. Study on removal of antimony from printing and dyeing wastewater by enhanced coagulation based on ferrous sulfate[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019(in Chinese).
- [8] CASIOT C, UJEVIC M, MUNOZ M, et al. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France)[J]. Applied Geochemistry, 2006, 22(4):788-798.
- [9] SHARIFI R, MOORE F, KESHAVERZI B. Mobility and chemical fate of arsenic and antimony in water and sediments of Sarouq River catchment, Takab geothermal field, northwest Iran[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 170:136-144.
- [10] CIDU R, BIDDAU R, DORE E, et al. Antimony in the soil-water-plant system at the Su Suergiu abandoned mine (Sardinia, Italy): Strategies to mitigate contamination[J]. Science of the Total Environment, 2014, 497/498: 319-331.
- [11] FORT M, GRIMALT J O, QUEROL X, et al. Evaluation of atmospheric inputs as possible sources of antimony in pregnant women from urban areas[J]. Science of the Total Environment, 2016, 544: 391-399.
- [12] YU Y, LI Y X, LI B, et al. Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil [J]. Environmental Pollution, 2016, 216: 764-772.
- [13] 张晓茹, 孔少飞, 银燕, 等. 亚青会期间南京大气 PM_{2.5} 中重金属来源及风险[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 1-11.
ZHANG X R, KONG S F, YIN Y, et al. Sources and risk assessment of heavy metals in ambient PM_{2.5} during Youth Asian Game period in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 1-11(in Chinese).
- [14] 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(in Chinese).
- [15] 刘旭辉, 郭建娥, 马利刚, 等. 2016 年太原市空气 PM_{2.5} 中重金属元素来源分析[J]. 预防医学论坛, 2017, 23(8): 564-567.
LIU X H, GUO J E, MA L G, et al. Analysis on source of heavy metal elements in PM_{2.5}, Taiyuan City, 2016[J]. Preventive Medicine

- Tribune, 2017, 23(8): 564-567(in Chinese).
- [16] 莫昌琨, 李家有, 肖超. 独山锑矿区农用土壤锑污染状况研究[C]. 中国环境科学学会, 2015: 4.
MO C L, LI J Y, XIAO C. Study on Antimony Pollution of Agricultural Soils in Dushan Antimony Mining Area[C]. Chinese Society for Environmental Sciences, 2015: 4(in Chinese).
- [17] 杨瑞. 砷和锑在土壤中的有效性及其对土壤酶的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
YANG R. The availability of arsenic and antimony in soil and their effects on soil enzymes[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2017(in Chinese).
- [18] 刘成佐, 刘富梁, 谢宗波, 等. 德安锑矿区土壤中锑的形态分析及生物可给性初探[J]. 东华理工学院学报, 2007, 30(4): 358-361.
LIU C Z, LIU F L, XIE Z B, et al. The speciation and bioavailability of antimony in the soil near antimony mine area of Dean[J]. Journal of East China Institute of Technology, 2007, 30(4): 358-361(in Chinese).
- [19] 陈秋平, 胥思勤, 孙浩然, 等. 锑矿区土壤 As 和 Sb 形态分布及生态风险评价[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 773-778.
CHEN Q P, XU S Q, SUN H R, et al. Speciation distribution and ecological risk assessment of antimony and arsenic in soils of the antimony mining area[J]. Earth and Environment, 2014, 42(6): 773-778(in Chinese).
- [20] TAN X W, HUANG H X, XIAO S L, et al. Analysis of total antimony in fresh fruit and pollution evaluation in Hunan Province[J]. Plant Diseases and Pests, 2016, 7(4): 38-42.
- [21] AHMED E E M, KHALIFA M M. The occurrence and distribution of high-arsenic, selenium, tin and antimony in bottom sediments of Burullus lagoon and its effects on human health, Egypt[J]. Journal of African Earth Sciences, 2017, 136: 305-311.
- [22] SHOTYK W, KRACHLER M, CHEN B. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2006, 8(2): 288-292.
- [23] 李立刚, 周建伟, 郝春明, 等. 湖南冷水江锡矿山锑矿地下水污染成因研究[C]. 中国地质学会, 2015.
LI L G, ZHOU J W, HE C M, et al. Study on causes of groundwater pollution in antimony mine in Lengshuijiang Tin mine, Hunan [C]. Chinese Geological Society, 2015(in Chinese).
- [24] 宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 等. 都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2784-2792.
NING Z P, XIAO Q X, LAN X L, et al. Spatial distribution characteristics and potential ecological risk of antimony and selected heavy metals in sediments of Duliujiang River[J]. Environmental Science, 2017, 38(7): 2784-2792(in Chinese).
- [25] 赵霞, 罗培松, 相巧明. 绍兴市典型印染废水中重金属锑排放现状及排放源调查[J]. 中国环境监测, 2016, 32(4): 91-97.
ZHAO X, LUO P S, XIANG Q M, et al. Vestigation on the emission situation and the source of heavy metals antimony in typical dyeing wastewater of Shaoxing[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(4): 91-97(in Chinese).
- [26] 李威, 周尚平, 邹骏华, 等. 以印染废水为主的城镇污水处理厂锑污染源特征分析[J]. 浙江大学学报(理学版), 2018, 45(5): 569-575.
LI W, ZHOU S P, ZHOU J H, et al. Analysis on the origin of antimony pollution in urban sewage treatment plant mainly engaged in printing and dyeing wastewater[J]. Journal of Zhejiang University(Science Edition), 2018, 45(5): 569-575(in Chinese).
- [27] 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, 52(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, 52(10): 9-20(in Chinese).
- [28] 刘洋. 根系系统在降低重金属锑吸收方面的作用和机制[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
LIU Y. The effect and mechanism of selenium in reducing the absorption of absorption of heavy metal antimony in root system [D]. Nanning: Guangxi University, 2019(in Chinese).
- [29] 韩沐汐, 杨晋娴, 吴依帆, 等. 氯化锑对斑马鱼胚胎发育的影响[J]. 毒理学杂志, 2018, 32(6): 447-451.
HAN M X, YANG J X, WU Y F, et al. The effect of antimony chloride on zebrafish embryo development[J]. Journal of Toxicology, 2018, 32(6): 447-451(in Chinese).
- [30] 顾雯, 董梦萌, 王超, 等. 锑短期暴露对大鼠健康效应的影响[J]. 现代预防医学, 2019, 46(12): 2134-2138.
GU W, DONG M M, WANG C, et al. The effects of short-term antimony exposure on health effects in rats [J]. Modern Preventive Medicine, 2019, 46(12): 2134-2138(in Chinese).
- [31] 张未利, JAMES Blessing, 陈炎辉, 等. 不同南方籼稻品种对土壤锑的富集及其健康风险评估[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 544-551.
ZAHNG W L, JAMES B, CHEN Y H, et al. Accumulation characteristics of soil antimony (Sb) by different Indica rice varieties and its health risk assessment in the southern areas of China[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 544-551(in Chinese).
- [32] CAI F, REN J H, TAO S, et al. Uptake, translocation and transformation of antimony in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. Environmental Pollution, 2016, 209: 169-176.
- [33] 谭湘武, 肖胜蓝, 马金辉, 等. 湖南不同地区居民锑的膳食暴露水平及地理分布趋势分析[J]. 中国热带医学, 2018, 18(9): 877-880.
TAN X W, XIAO S L, MA J H, et al. Antimony diet exposure and geographical distribution trends in Hunan [J]. China Tropical

- Medicine, 2018, 18(9): 877-880(in Chinese).
- [34] 袁程, 张红振, 池婷, 等. 中南某锑矿及其周边农田土壤与植物重金属污染研究[J]. 土壤, 2015, 47(5): 960-964.
YUAN C, ZHANG H Z, CHI T, et al. Study on heavy metal pollution of soil and plants in an antimony mine and its surrounding farmland in Central South[J]. Soils, 2015, 47(5): 960-964(in Chinese).
- [35] 《中国职业医学》编辑部. 2018 年全国职业病报告情况[J]. 中国职业医学, 2019, 46(5): 571.
Editorial Department of "Chinese Occupational Medicine". National occupational disease reports in 2018 [J]. Chinese Occupational Medicine, 2019, 46(5): 571(in Chinese).
- [36] 钟学飘, 朱志良, 马争, 等. 2005-2013 年全国职业病发病情况分析[J]. 实用预防医学, 2015, 22(7): 858-859.
ZHONG X P, ZHU Z L, MA Z, et al. Analysis of occupational diseases in China from 2005 to 2013[J]. Practical Preventive Medicine, 2015, 22(7): 858-859(in Chinese).
- [37] 刘衡平, 肖跃龙, 王林, 等. 衡阳市某公司三氧化二锑及含砷废物回收利用项目职业病危害风险分析[J]. 职业与健康, 2019, 35(3): 301-305.
LIU H P, XIAO Y L, WANG L, et al. Occupational hazard risk analysis of antimony trioxide and arsenic-containing waste recycling project in a company in Hengyang[J]. Occupation and Health, 2019, 35(3): 301-305(in Chinese).
- [38] 齐翠翠. 锑在中国煤及典型矿区中的环境地球化学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
QI C C. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coal and two mining areas[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010(in Chinese).
- [39] 陈育全, 林毓端, 刘薇薇, 等. 锑及其化合物粉尘肺沉着病的研究概况[J]. 职业卫生与应急救援, 2015, 33(6): 425-428.
CHEN Y Q, LIN Y Q, LIU W W, et al. Review of research on antimony and pneumoconiosis[J]. Occupational Health and Emergency Rescue, 2015, 33(6): 425-428(in Chinese).
- [40] ZHAO X Y, JIN Y, YANG L J, et al. Promotion of SIRT1 protein degradation and lower SIRT1 gene expression via reactive oxygen species is involved in Sb-induced apoptosis in BEAS-2b cells[J]. Toxicology letters, 2018, 296: 73-81.
- [41] 方文攀. 锑诱导的氧化应激在呼吸系统细胞损伤中的作用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
FANG W P. The role of oxidative stress induced by antimony in the representative cells of respiratory system [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017(in Chinese).
- [42] ZHANG C W, LU C, WANG Z, et al. Antimony enhances c-Myc stability in prostate cancer via activating CtBP2-ROCK1 signaling pathway [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 164: 61-68.
- [43] MA J H, WANG B, GAO X, et al. A comparative study of the typical toxic metals in serum by patients of schizophrenia and healthy controls in China[J]. Psychiatry Research, 2018, 269: 558-564.
- [44] 潘金权, 伍登浩. 黔南独山与黔西南晴隆锑矿田成矿流体与物质来源对比研究[J]. 地质科技情报, 2017, 36(4): 123-132.
PAN J Q, WU D H. Comparison of sources for the ore-forming fluids and materials for the antimony ore deposits in south and southwest of Guizhou Province, China[J]. Geological Science and Technology Information, 2017, 36(4): 123-132(in Chinese).
- [45] 戚学祥, 李天福, 于春林. 藏南沙拉岗锑矿稀土和微量元素地球化学示踪及成矿物质来源[J]. 现代地质, 2008, 22(2): 162-172.
QI X X, LI T F, YU C L. Rare earth element and trace element geochemistry of Shalagang Antimony Deposit in the Southern Tibet and its tracing significance for the origin of metallogenic elements[J]. Geoscience, 2008, 22(2): 162-172(in Chinese).
- [46] 沈能平, 彭建堂, 袁顺达, 等. 湖北徐家山锑矿床铅同位素组成与成矿物质来源探讨[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 169-176.
SHEN N P, PEN J T, YUAN S D, et al. Lead isotope compositions and its significance for ore-forming material of the Xujiashan antimony deposit, Hubei Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2008, 28(2): 169-176(in Chinese).
- [47] 王永磊, 徐珏, 张长青, 等. 中国锑矿成矿规律概要[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2208-2215.
WANG Y L, XU Y, ZHANG C Q, et al. Summary of metallogenic regularities of antimony deposits in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12): 2208-2215(in Chinese).
- [48] 周艳晶. 锑需求预测及供需格局分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
ZOU Y J. Forecast of antimony demand and outlook for pattern of supply and demand[D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing, 2015(in Chinese).
- [49] 田峥. 中国锑产业竞争力提升迫在眉睫[N]. 中国有色金属报, 2016-06-25(004).
TIAN Z. China's antimony industry competitiveness is imminent [N]. China Nonferrous Metals News, 2016-06-25(004) (in Chinese).
- [50] 马宏璞. 锑矿堆放区重金属锑淋溶释放规律及其在土-水界面环境下迁移转化模型的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2015.
MA H P. Study of leaching law and transformation model under soil-water interfaces of Sb in antimony ore stack area[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [51] 朱静, 郭建阳, 王立英, 等. 锑的环境地球化学研究进展概述[J]. 地球与环境, 2010, 38(1): 109-116.
ZHU J, GUO J Y, WANG L Y, et al. Overview on research on environmentally geochemical characteristics of antimony[J]. Earth and Environment, 2010, 38(1): 109-116(in Chinese).
- [52] 莫昌琰, 吴丰昌, 符志友, 等. 湖南锡矿山锑矿区农用土壤锑、砷及汞的污染状况初探[J]. 矿物学报, 2013, 33(3): 344-350.
MO C L, WU F C, FU Z Y, et al. Antimony, arsenic and mercury polluton in agricultural soil of antimony mine area in Xikuangshan,

- Hunan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(3): 344-350(in Chinese).
- [53] 刘灵飞, 龙健, 万洪富, 等. 贵州喀斯特山区锑冶炼厂对农业土壤污染特征的影响及风险评价[J]. *土壤*, 2013, 45(6): 1036-1047.
- LIU L F, LONG J, WAN H F, et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in agricultural soils in an abandoned antimony smelter in Guizhou Karst Areas[J]. *Soils*, 2013, 45(6): 1036-1047(in Chinese).
- [54] 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(in Chinese).
- [55] 金嘉捷. 供应端趋紧钴锑迎来上涨行情[N]. *上海证券报*, 2016-08-12(006).
- JIN J J, Supply side tightening cobalt antimony ushered in a rising market [N]. *Shanghai Securities News*, 2016-08-12(006)(in Chinese).
- [56] MAO L C, YE H, LI F P, et al. Enrichment assessment of Sb and trace metals in sediments with significant variability of background concentration in detailed scale[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(3): 2794-2805.
- [57] SANCHEZ-RODAS D, ALSIOUFI L, ANA M, et al. Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 213-220.
- [58] MARIUSSEN E, JOHNSEN I V, STOMSENG 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.
- [59] ZHENG J, IJIMA A, FURUTA N. Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS[J]. *Journal of Anal at Spectrom*, 2001(16): 812-818.
- [60] ZHENG F Y, QIAN S H, LI S X, et al. Speciation of antimony by preconcentration of Sb(III) and Sb(V) in water samples onto nanometer-size titanium dioxide and selective determination by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(10): 1319-1322.
- [61] GREDA K, JAMROZ P, JEDRYCZKO D, et al. On the coupling of hydride generation with atmospheric pressure glow discharge in contact with the flowing liquid cathode for the determination of arsenic, antimony and selenium with optical emission spectrometry[J]. *Talanta*, 2015, 137: 11-17.
- [62] ARACENA A, JEREZ O, ANTONUCCI C. Senarmontite volatilization kinetics in nitrogen atmosphere at roasting/melting temperatures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 294-300.
- [63] 熊恒. 脆硫铅锑矿热分解及硫化物挥发规律研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- XONG H. Study on thermal decomposition and sulfide volatilization of brittle sulfur lead-antimony ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016(in Chinese).
- [64] CHEN J, LIU G J, KANG Y, et al. Atmospheric emissions of F, As, Se, Hg and Sb from coal-fired power and heat generation in China[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(6): 1925-1932.
- [65] HENRYK R P, LEOKADIA R. Geochemical characteristics of the bismuth and antimony occurrence in some coal seams in the lublin coal basin (LCB)[J]. *Archives of Mining Sciences*, 2017, 62(2): 313-324.
- [66] YELLISHETTY M, HUSTON D, GRANDEL T E, et al. Quantifying the potential for recoverable resources of gallium, germanium and antimony as companion metals in Australia[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 82: 148-159.
- [67] 齐翠翠, 刘桂建. 淮南燃煤电厂锑的分配、富集与释放通量[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(S1): 243-246, 264.
- QI C C, LIU G J. The distribution, enrichment and emissions of antimony in Huainan coal-fired power plant[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(S1): 243-246, 264(in Chinese).
- [68] LI L, TU H, ZHANG S, et al. Geochemical behaviors of antimony in mining-affected water environment (Southwest China)[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(6): 2397-2411.
- [69] FILLELA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: Are view focused on natural waters II. Relevant Solution chemistry[J]. *Earth Science Review*, 2002, 59(1): 265-285.
- [70] REIMANN C, MATSCHULLST J, BIRKE M, et al. Antimony in the environment: Lessons from geochemical mapping[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(2): 175-198.
- [71] 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.
- [72] 黄艳超, 武雪芳, 周羽化, 等. 水环境中锑污染及其修复技术研究进展[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2015, 38(4): 122-128.
- HUANG Y C, WU X F, ZHOU Y H, et al. Research progress of antimony contamination in water environment and remediation techniques[J]. *Journal of Nanjing Normal University(Natural Science Edition)*, 2015, 38(4): 122-128(in Chinese).
- [73] 刘飞, 邓道贵, 祝鹏飞, 等. 水环境中不同形态锑的迁移转化及影响因素研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(2): 219-224.
- LIU F, DENG D G, ZHU P F, et al. Research advances on the migration, conversion and influential factors of different morphologies of antimony in water system[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(2): 219-224(in Chinese).

- [74] CASIOT C, UJEVIC M, MUNOZ M, et al. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France)[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 22(4): 788-798.
- [75] 何孟常, 云影. 锑矿区土壤中锑的形态及生物有效性[J]. *环境化学*, 2003, 22(2): 126-130.
HE M C, YUN Y. The speciation and bioavailability of antimony in the soils near antimony mine area[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 126-130(in Chinese).
- [76] 赖晨焕. 成都市周边蔬菜土壤中锑的形态分布及其影响因素研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010.
LAI C H. Distribution of antimony in vegetable-planting soils around Chengdu and its influencing factors[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010(in Chinese).
- [77] 王水锋, 何洪源, 郭敬华. 改进 BCR 法分析土壤和沉积物标准物质中锑的化学形态[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 52(1): 105-108.
WANG S F, HE H Y, GUO J H. Extractable mass fractions of Sb in reference materials obtained by optimized BCR sequential extraction procedure[J]. *Journal of Beijing Normal University(Natural Science)*, 2016, 52(1): 105-108(in Chinese).
- [78] SHURKHUU T. 环境中的锑污染以及锑与天然有机质的结合的研究[D]. 昆明: 中国科学院地球化学研究所, 2011.
SHURKHUU T. Antimony pollution in the environment and its association with natural organic matter [D]. Kunming: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2011(in Chinese).
- [79] 李春艳, 田永圻, 华德尊, 等. 不同土地利用类型下土壤特性及重金属评价[J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(9): 39-43.
LI C Y, TIAN Y X, HUA D Z, et al. Soil characteristic and heavy metal appraisal under different land utilization way[J]. *Environmental Science and Management*, 2007, 32(9): 39-43(in Chinese).
- [80] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
Nanjing Institute of Soil Science.Chinese Academy of Sciences. Soil physical and chemical analysis [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978(in Chinese).
- [81] 殷志遥, 和君强, 刘代欢, 等. 土壤锑、砷污染风险评估与富集植物筛选——以湖南某锑矿山为例[J]. *现代矿业*, 2018, 34(8): 216-221.
YIN Z Y, HE J Q, LIU D H, et al. Risk assessment of soil antimony and arsenic pollution and field screening of enrichment plants-taking an antimony mine as an example in Hunan[J]. *Modern Mining*, 2018, 34(8): 216-221(in Chinese).
- [82] 陈志良, 刘晓文, 黄玲. 土壤砷的地球化学行为及稳定化修复[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
CHEN Z L, LIU X W, HUANG L. Geochemical behavior and stabilization of soil arsenic [M]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2018(in Chinese).
- [83] 徐长春, 熊炜, 郑戈, 等. “农业面源和重金属污染农田综合防治与修复技术研发”专项组织实施进展分析[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(7): 1242-1246.
XU C C, XONG W, ZHEN G, et al. Progress of the program for research and development on comprehensive prevention and remediation techniques for agricultural non-point source and heavy metal polluted croplands[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(7): 1242-1246(in Chinese).