

松桃河流域氨氮和锰污染特征及生态风险评价

金修齐,黄代宽*,赵书晗,刘庆玲,谢蔚嵩,秦俊虎 (贵州省环境科学研究设计院,贵州 贵阳 550081)

摘要: 以地处“锰三角”核心区的松桃河流域为研究对象,应用统计学方法对 2011~2019 年松桃河流域 17 个监测断面的 18 个水质指标进行统计分析,重点研究松桃河流域主要污染物氨氮和锰污染特征、时空变异及来源解析,利用商值法、安全阈值法对松桃河流域氨氮和锰的生态风险进行评价.结果表明:松桃河流域主要受到氨氮和锰污染,两者在 $P<0.0001$ 水平呈显著正相关,具有同源性,主要来源为电解锰企业废水和渣场渗滤液;氨氮和锰的时空变化基本一致,主要污染断面与电解锰企业、渣场分布密切相关;时间上,除支流本池河有污染加重趋势,松桃河流域污染总体呈现逐年降低趋势.水生生物暴露松桃河地表水体时,商值法评价松桃河流域有氨氮急、慢性毒性效应风险水体分别占 10.37%、44.93%,有锰急、慢性毒性效应风险水体分别占 69.81%、77.89%;安全阈值法评价松桃河流域有氨氮急、慢性毒性效应风险水体分别占 5.6%、24.33%,有锰急、慢性毒性效应风险水体占 34%、90%.两种方法评价结果差异明显,商值法较为保守,其评价氨氮急、慢性、锰急性风险水平约为安全阈值法的 2 倍.松桃河现行标准值高于氨氮和锰慢性毒性安全允许浓度,现行标准对水生生物可能存在“欠保护”.建议开展基于松桃河流域水生生物区系与水体特征的氨氮和锰水质基准及生态风险研究,为制订区域水质标准提供科学依据,以实现差异化风险管理,保障生态水环境安全.

关键词: 锰; 氨氮; 统计分析; 时空变异; 安全阈值法; 商值法; 生态风险评价; 松桃河

中图分类号: X171,X52,X824 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)01-0385-11

Pollution characteristics and ecological risk assessment of ammonia nitrogen and manganese in Songtao River Basin of Guizhou Province, China. JIN Xiu-qi, HUANG Dai-kuan*, ZHAO Shu-han, LIU Qing-ling, XIE Wei-song, QIN Jun-hu (Guizhou Institute of Environmental Science and Designing, Guiyang 550081, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 385~395

Abstract: This study researches the Songtao River basin, which is located in the core area of so called “Manganese Triangle Area in China. Statistical method was utilized to analyze the 18 water quality indexes of 17 monitoring sections in Songtao River obtained from year 2011 to 2019; emphases were made on contaminative features, spatio-temporal variations and source analysis of the major contaminants in Songtao River, e.g. $\text{NH}_3\text{-N}$ and Mn; the ecological risks of characteristic pollutants in Songtao River were evaluated by quotient method and safety threshold method respectively. The results show that Songtao River basin is mainly polluted by $\text{NH}_3\text{-N}$ and Mn, which are positively correlated at the level of $P < 0.0001$ denoting a homology. Wastewater from the electrolytic manganese enterprises and leaching liquor from the landfill are the dominant sources of $\text{NH}_3\text{-N}$ and Mn. The spatio-temporal variations of $\text{NH}_3\text{-N}$ and Mn are basically the same, and their contaminative degree in major monitoring sections is closely related to the spatial distributions of electrolytic manganese enterprises and slag landfills. On the time dimension, the pollution in Songtao River basin has gradually declined yearly while the case for Muchi River, a branch of Songtao River, is on the opposite. Regarding aquatic organism exposure, two evaluative methods were applied to estimate the effects of the two major toxins on Songtao River water. The quotient method demonstrates the acute and chronic toxic effects as 10.37% and 44.93% for $\text{NH}_3\text{-N}$, 69.81% and 77.89% for Mn; While the safety threshold method denotes the acute and chronic toxic effects to be 5.6% and 24.33% for $\text{NH}_3\text{-N}$, 34% and 90% for Mn. A significant variation was noticed between the evaluations of the two methods. The quotient method was more conservative, which shows double risk levels of safety threshold method assessed for the $\text{NH}_3\text{-N}$ chronic and acute toxicity and Mn chronic toxicity. The current water quality standard for Songtao River is higher than the safe concentrations of $\text{NH}_3\text{-N}$ and Mn, which brings an “unprotecting” condition for the aquatic organisms in Songtao River. We suggest that the investigation on aquatic species in the Songtao River, the collection for toxicity data and the experiments on biological toxicology should be carried out, and the water quality standard of characteristic pollutants in Songtao River should be optimized as the scientific basis for formulating the regional water quality standards, which in turn to realize the differentiated risk management and ensure the ecological safety of water environment.

Key words: manganese; ammonia nitrogen; statistical analysis; spatio-temporal variation; safety threshold method; quotient value method; ecological risk assessment; Songtao River

收稿日期: 2020-06-02

基金项目: 贵州生态环境厅政府采购项目;国家自然科学基金资助项目(21367008)

* 责任作者, 研究员, huangdaikuan@pku.edu.cn

我国是全球最大的电解锰生产国、消费国和出口国^[1].锰行业快速发展的同时,也造成了生态环境的破坏,尤其是电解锰行业排放的废水、废渣中氨氮和锰离子含量较高,对地表水、地下水环境构成了严重威胁^[2-4],特别是沅水上游松桃—花垣电解锰行业集聚分布的流域,电解锰行业污染问题更为突出.据统计,生产每吨电解金属锰排放锰 390kg,55.1%进入废水和废渣^[5].其废水氨氮浓度达到 500~1100mg/L,锰高达 1000~1800mg/L^[6],废渣浸出液氨氮、锰浓度分别在 185~502 和 1414~2057mg/L^[1,7].氨氮是地表水主要污染物之一,也是我国水环境主要污染物排放总量控制的约束性指标之一,对水生生物毒性效应明显^[8].近年来国内学者基于我国水生生物区系与水体特征开展了本土氨氮水质基准和生态风险研究表明,不同流域的氨氮基准值和生态风险差异明显^[9-11],对于氨氮,不同流域应实施差异化管理.但在氨氮污染严重的松桃河流域,氨氮污染特征、水质基准和水体生态风险研究还未见报道.锰在地壳中的含量非常丰富,是生物体必需微量元素.相较其他重金属而言,锰的环境危害性较小,对水生生物的急、慢性毒性较低,澳大利亚和新西兰的水质基准推荐值为 1.9mg/L^[12].但锰在不同水域、对不同的水生生物物种毒性差别较大,其毒性受水质 pH 值、硬度和微生物作用等因素影响,英国环境署推荐水质基准值为 0.246mg/L,预测无效应浓度为 0.062~0.123mg/L^[13].我国水域锰基准研究鲜有报道,国家锰水质基准尚未发布,在锰行业聚集区高浓度锰污染河流生态风险尚未清楚.

本文以地处“锰三角”核心区的松桃河流域为研究对象,聚焦松桃河流域地表水氨氮和锰污染超标问题,调查研究沿程(支流—干流)氨氮和锰污染特征、时空分布,识别锰污染关键源区,鉴别污染来源与超标成因.通过收集国内外氨氮和锰对淡水生物的毒性数据,结合松桃河流域地表水体中氨氮和锰的暴露浓度,采用熵值法和安全阈值法分别评价松桃河地表水体中氨氮和锰对水生生物的潜在风险.本文通过研究松桃河流域氨氮和锰污染特征、时空变异和污染来源,为松桃河流域污染源治理和水环境管理提供理论依据与决策支持.评价松桃河水环境的风险水平,以期松桃河水环境风险管理及构建生态环境保障体系提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

地处黔、湘、渝结合部的松桃苗族自治县,蕴含着丰富的锰矿资源,是我国三大锰矿开采和冶炼基地之一,由于地处湘黔渝三省交界处,贵州松桃县与相邻的湖南花垣县、重庆秀山县合称为“锰三角”.当前松桃县累计查明碳酸锰矿石资源储量约 7.12 亿 t,保有储量约 9 亿 t,居亚洲第一,约占全国锰矿资源的 60%,锰系行业发展潜力巨大.锰产业是松桃县经济社会发展的支柱产业,也是松桃县财政收入增长的重要来源,该县规模以上企业中,涉锰企业占比达 50%以上,县境内集聚有锰矿开采企业 28 家,电解锰企业 10 家,锰渣库 20 座.其中 10 家电解锰企业和 12 座未规范防渗的锰渣库主要集中分布在松桃河干流及支流沿岸(图 1),电解锰企业及其渣场污染物的排放导致松桃河流域的地下水、地表水出现了严重的污染,尤其是电解锰企业和渣场集中地段,污染最为严重.松桃河(花垣河松桃境内段)发源于松桃县冷水溪乡,属沅江水系,是贵州省、重庆市、湖南省 3 省市的分界河,境内经茶洞出境进入湖南省花垣县,境内河长 88km,多年平均流量为 42.9m³/s^[14].松桃河上游流域为松桃县锰冶炼聚集区,下游流域为花垣县锰冶炼集中区,是“锰三角”流域最主要的河流,也是受锰行业污染最为严重的河流^[15-16].

1.2 分析方法

松桃河流域 2011~2019 年水质监测断面包括干流松桃河和支流道水河、木池河、镇江河的 17 个监测断面,监测断面具体情况详见表 1.监测指标包括水温、pH 值、溶解氧、高锰酸盐指数、氨氮、氟化物、氰化物、铜、锌、硒、六价铬、总锰等 18 项水质指标,数据统计描述见表 2.

松桃河流域总体规划为Ⅲ类水质,执行国家《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)^[17]Ⅲ类水质标准.锰的测定方法采用国标—《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11911-89)^[18],氨氮的测定方法采用《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HJ 536-2009)^[19].水温、pH 值、溶解氧、高锰酸盐指数、氟化物、氰化物、Cu、Zn、Se、六价铬的分析方法执行 GB 3838-2002^[17]中的表 4~表 6 分析方法.从 2011 年 1 月以来,17 个断面每月开展 1 次手工监

测.氨氮和锰为必测项目,较其他指标更具备数据连续性,其它指标在确定未超标前提下,进行了调减.

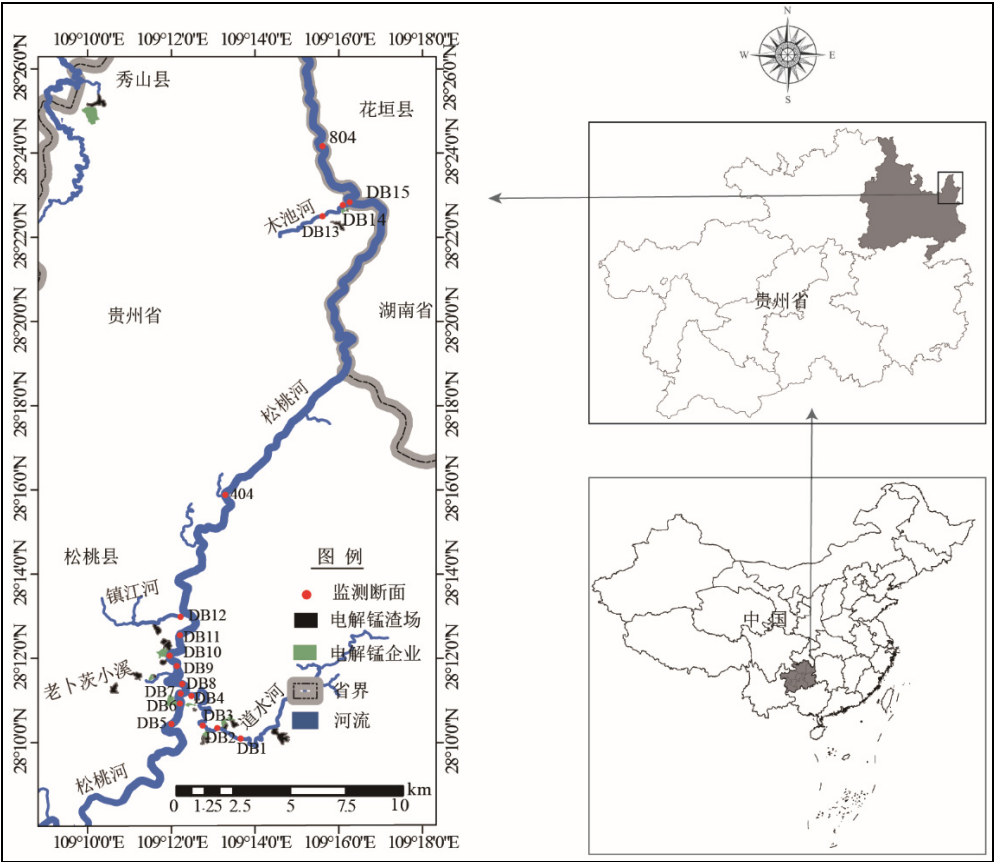


图 1 研究区域电解锰企业、渣库和监测断面关系位置

Fig.1 Locations and distributions of the study area, electrolytic manganese enterprises, tailing landfills and sampling points

表 1 松桃河流域干流及支流各监测断面设置信息
Table 1 List of monitoring section settings on the main stream and tributaries in Songtao River basin

河流	断面	断面类型	断面位置
道水河 (支流)	DB1	对照断面	道水河上游,2016 年前上游无电解锰企业 和渣库;2016 年后新建巴汤湾电解锰渣集 中处置库及其渗滤液处置工程
	DB2	控制断面	太丰、群兴电解锰企业和渣库下游 50m
	DB3	对照断面	金泰锰业和渣库下游 200m,文山水井污水 (渣场污染地下水)处理站下游 400m
	DB4		宇光电解锰企业和渣库下游 50m
松桃河 (干流)	DB5	对照断面	上游为松桃县主城区,无电解锰企业和渣 库分布
	DB6	控制断面	金瑞锰业下游 50m
	DB7		金地锰业下游 50m
	DB8		道水河汇入松桃河后 600m,接纳老卜刺小 溪前 50m
	DB9		接纳老卜刺小溪后下游 500m
	DB10	考核断面	汇丰新渣场下游(三和锰业新厂抽水泵房 旁)
	DB11		三和锰业新厂下游
	404	考核断面	木溪出境断面
	804		治乌国控断面

续表 1

河流	断面	断面类型	断面位置
镇江河 (支流)	DB12	控制断面	三和下游,镇江河汇入松桃河前 100m
木池河 (支流)	DB14	对照断面	木池河上游
	DB15	控制断面	荣华锰业下游
	DB16		鑫旺锰业下游,木池河汇入松桃河前 100m

1.3 风险评价方法

1.3.1 商值法 商值法是一种简单且保守、使用比较普遍和广泛的风险表征方法^[11,20].它是通过比较污染物暴露浓度和环境水质基准值,从而计算得到风险商值的方法.商值法在选取毒性参考值以及测定暴露量时未综合考虑干扰因素影响,可用于初步的风险评价.

$$RQ=EEC/WQC \tag{1}$$

式中:RQ 为危险商值;EEC 为污染物的水体暴露浓度;WQC 为环境水质基准值.根据风险商值判别风险等级,当 $RQ<1$ 时认为基本无风险; $1\leq RQ<10$ 时为

有风险; $RQ \geq 10$ 时为高风险^[11].

1.3.2 安全阈值法 安全阈值法(MOS_{10})通过比较暴露分布曲线和物种敏感度分布曲线可以直观地估计某一化学物质影响某一特定百分数水生生物的概率^[21],其充分考虑了污染物质的暴露浓度和效应浓度的不确定性和可变性,其结果更接近于实际情况.具体计算方法:

$$MOS_{10} = SSD_{10}/EXD_{90} \quad (2)$$

式中: MOS_{10} 为安全阈值; SSD_{10} 为物种敏感度分布曲线中累积概率为 10%对应的毒性数据; EXD_{90} 为暴露浓度分布曲线中累积概率为 90%对应的暴露浓度. MOS_{10} 越小,表明毒性数据域暴露浓度重合度越高,潜在风险越大.一般取 MOS_{10} 为 1 界定风险程度, $MOS_{10} > 1$,说明暴露浓度和毒性数据无重叠或重叠程度有限,该物质对水生生物的生态风险较小.若 $MOS_{10} < 1$,表明曲线重叠程度高,该污染物具有潜在风险, MOS_{10} 越小,其风险越大.

1.4 统计方法

使用 SPSS 对数据进行统计分析和正态性检验;采用 SigmaPlot14.0 分析和制图;采用 MATLAB R2017b 展开安全阈值法分析和制图.

2 结果与分析

2.1 统计分析

对松桃河流域 17 个监测断面 2011~2019 年的逐月监测数据统计分析(表 2)表明,松桃河流域地表水主要污染物为氨氮和锰,这与电解锰行业的特征污染一致.以 GB3838-2002^[17]III类标准限值为评价标准,氨氮均值为 2.705mg/L,超标 2.7 倍,为劣 V 类水质.锰均值为 1.708mg/L,超标 17 倍(地表水环境质量标准对锰的限值无规定,其限值参照 GB3838-2002^[17]中表 2 集中生活饮用水地表水源地项目标准限值),其他监测指标均值均未超标.氨氮最大值达到 153.000mg/L,为最小值的 6120 倍.锰最大值为 35.400mg/L,为最小值的 35400 倍,氨氮和锰的变异系数均>80%,为高变异性,松桃河流域氨氮和锰在时空上具有较大的差异,说明人为干扰对氨氮和锰的输入影响较强烈^[22].

对松桃河流域对照、控制和考核断面氨氮和锰监测浓度累计频率分布图(图 2)分析可知,松桃河流域未受电解锰企业和渣场影响的对照断面氨氮[图

2(a)]浓度变化范围在 0.025~2.810mg/L,超标率 3.1%,超标点主要出现在干流对照断面 DB5,DB5 位于松桃县城主城区下游 1km 范围内,其可能受到主城区氨氮输入影响;锰[图 2(b)]变化范围在 0.001~2.990mg/L,超标率 1.2%,超标点主要出现在 2017 年后的 DB1 断面,其可能受到了上游 2016 年开工建设的巴汤湾锰渣库影响.总体而言,对照断面水质较好,未出现氨氮和锰污染现象.控制断面位于污染源(电解锰企业和电解锰渣场)50~500m 范围内,其污染物浓度变化主要受电解锰企业和电解锰渣场排污影响,在电解锰企业和渣场集中分布区域的控制断面氨氮[图 2(c)]浓度变化范围在 0.025~153.000mg/L,超标率 59.4%;锰[图 2(d)]变化范围为 0.001~35.400mg/L,超标率 79.2%,控制断面为松桃河流域主要超标污染区域.松桃河贵州出境湖南断面(考核断面)氨氮[图 2(e)]浓度变化范围在 0.001~5.710mg/L,超标率为 11%,锰[图 2(f)]变化范围在 0.001~2.980mg/L,超标率 74.1%,考核断面的氨氮、锰浓度及超标率较控制断面有所降低,但仍然存在明显超标现象.

表 2 松桃河流域主要水质指标描述性统计
Table 2 The descriptive statistics of surface water quality indicators in Songtao River basin

水质指标	极小值	极大值	均值	标准差	变异系数
水温(℃)	5.0	29.5	15.4	7.8	0.506
pH 值	7.2	8.4	7.6	0.2	0.026
溶解氧(mg/L)	7.1	9.5	8.4	0.4	0.048
高锰酸盐指数(mg/L)	1.100	3.500	1.730	0.523	0.302
总磷(mg/L)	0.010	0.900	0.068	0.129	1.897
氟化物(mg/L)	0.070	0.350	0.172	0.053	0.308
氨氮(mg/L)	0.025	153.000	2.705	7.144	0.833
铜(mg/L)	BDL	-	-	-	-
锌(mg/L)	BDL	-	-	-	-
硒(mg/L)	BDL	-	-	-	-
砷(mg/L)	BDL	-	-	-	-
汞(mg/L)	BDL	-	-	-	-
镉(mg/L)	BDL	-	-	-	-
六价铬(mg/L)	0.004	0.016	0.001	0.003	3.000
铅(mg/L)	BDL	-	-	-	-
氰化物(mg/L)	BDL	-	-	-	-
硫化物(mg/L)	BDL	-	-	-	-
锰(mg/L)	0.001	35.400	1.708	1.360	3.687

注:“BDL”表示低于检测限;监测指标(检出限):铜(0.001L);锌(0.05L);硒(0.003L);砷(0.007L);汞(0.00005L);镉(0.001L);铅(0.01L);氰化物(0.002L);硫化物(0.005L).

松桃河水域功能按照Ⅲ类水体进行管理,锰评价标准参照生活饮用地表水源地补充项目(GB3838-2002^[17]中表2)标准限值,根据高功能水质标准严于低功能水质的原则,逻辑上认为松桃河流域锰评价标准过严,存在“过保护”.但Ⅲ类水体水质要求水源功能除了满足集中式水源地二级保护区外,还要满足渔业

用水功能,从生物毒理学角度出发,地表水中锰标准限值严于饮用水源的水质标准^[23],以 0.1mg 总锰含量评价,松桃河流域锰水质不是偏严而是偏宽松,可能对水生生物存在“欠保护”.从水生态系统安全考虑,松桃河水体中锰污染问题不仅关注是否超过现行标准,更应关注水生生物生态安全问题.

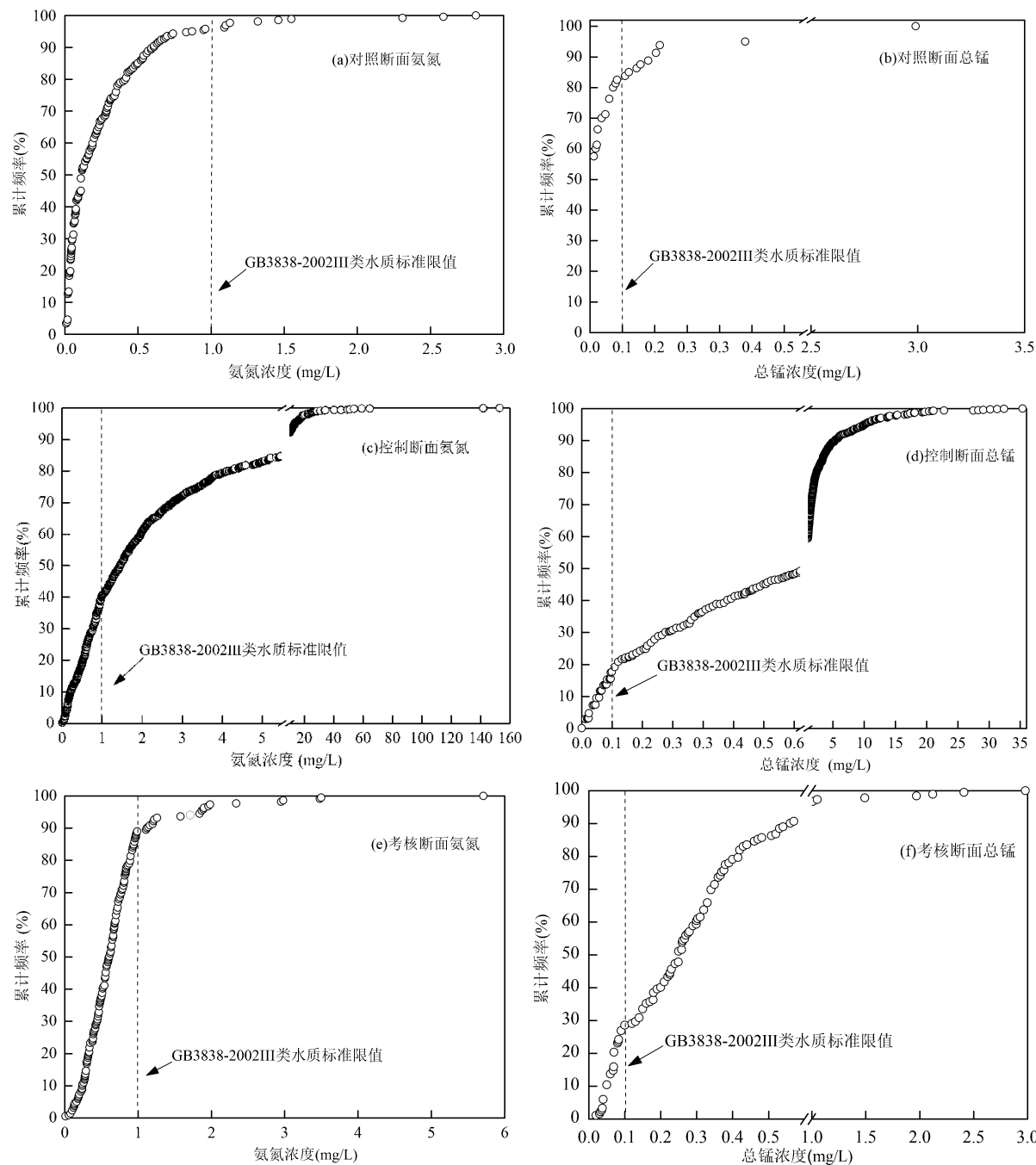


图2 松桃河流域氨氮和锰浓度累计频率分布

Fig.2 Plots of accumulative frequency for ammonia nitrogen and manganese in Songtao River surface water

2.2 松桃河流域地表水特征污染物与其他水质指

标的相关性

电解锰生产过程造成的环境污染主要包括废水、废渣污染,废水特征污染物为氨氮、锰、六价铬.废渣污染主要为渗滤液中高浓度的氨氮、可溶性锰.本文重点分析松桃河地表水中 pH 值、氨氮、锰、六价铬之间的相关性(表 3).pH 值与氨氮、锰、六价铬的相关系数均较弱.六价铬与氨氮、锰表现出显著相关性(六价铬-氨氮, $P<0.05$,六价铬-锰, $P<0.01$),说明三者同源性概率较大,其与电解锰企业废水排放来源有关.氨氮和锰之间表现出较强的相关性(泊松相关系数为 0.647, $P<0.01$),通过回归分析进一步验证氨氮和锰之间的相关性结果表明,锰和氨氮具有良好的线性相关($R^2=0.3249$, $P<0.0001$),说明松桃河氨氮和锰相对一致的来源于电解锰企业排放的废水和渣场渗漏污染排放.当然松桃河还接纳了松桃县城镇生活污水处理厂、生活垃圾填埋场、流域农业面源等氨氮、锰非对应性污染源的影响,锰和氨氮的线性关系不能维持理想线性关系.

表 3 松桃河流域地表水水质指标相关矩阵
Table 3 Correlative matrix of the surface water quality indicators in Songtao River basin

指标	pH 值	铬六价	锰	氨氮
pH 值	1			
铬六价 ⁺	-0.224	1		
锰	-0.090	0.451^{**}	1	
氨氮	0.066	0.195[*]	0.647^{**}	1

注:**在 0.01 水平(双侧)上显著相关.*.在 0.05 水平(双侧)上显著相关.

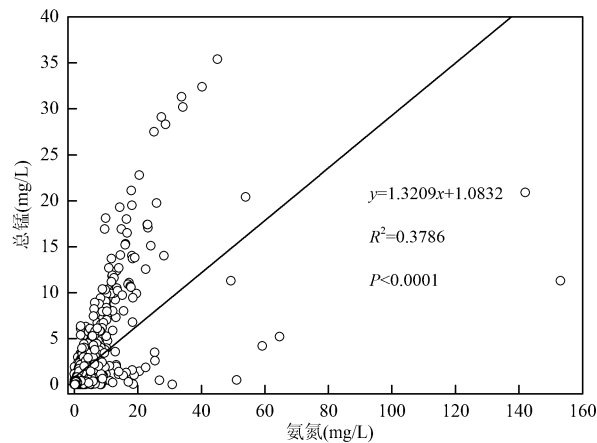


图 3 氨氮与锰浓度的相关性分析
Fig. 3 Correlation analysis between ammonia nitrogen and manganese concentrations

2.3 松桃河流域地表水氨氮和锰的时空变异及污

染源解析

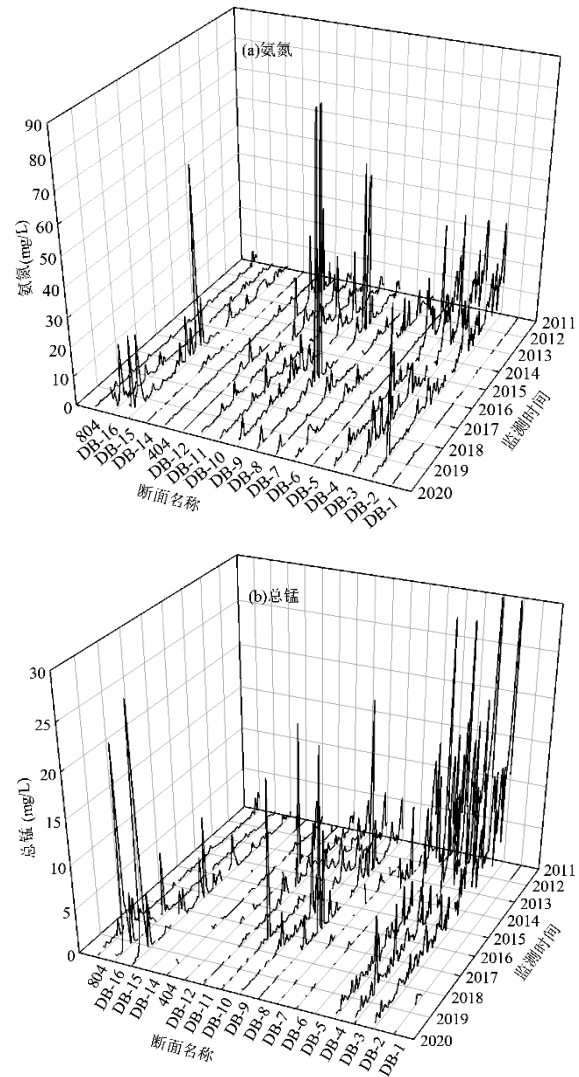
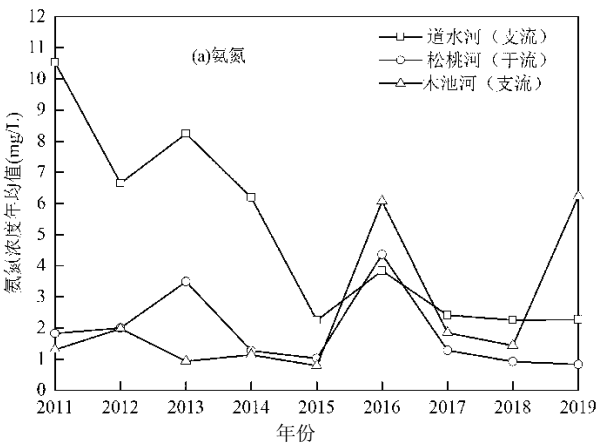


图 4 松桃河流域地表水体氨氮和锰的时空变异
Fig. 4 Temporal and spatial variations of ammonia nitrogen and manganese in Songtao River surface water



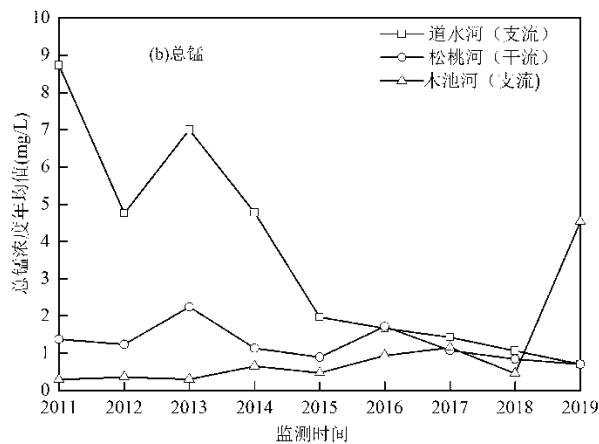


图 5 松桃河干流及其支流氨氮和锰年均值变化

Fig.5 Annual concentration means of ammonia nitrogen and manganese in trunk stream and the tributaries of Songtao River

如图 4 所示总体上松桃河流域氨氮和锰的时空变化较为相似.时间上,近 10a 来松桃河流域氨氮[图 5(a)]和锰[图 5(b)]总体上呈现逐年降低的趋势,说明近年来,当地通过严控准入条件、建立严管严惩机制、排查治理重点污染源,行业整合重组^[24]等一系列流域综合整治措施和监管工作,流域污染得到有效控制,水质状况有所改善,但局部河段水质不容乐观,其中木池河污染有加重趋势,其氨氮和锰在 2019 年为近 10a 来年均值最高(氨氮 6.231mg/L,锰 4.527mg/L).在松桃河流域污染治理总体态势向好之下,木池河污染加重问题应引起重视.空间上,对照断面 DB1、DB5、DB14 氨氮和锰含量较低,未出现氨氮和锰污染现象.高浓度的氨氮和锰污染主要出现在 DB2~DB4、DB8~DB11 和 DB15~DB16.其中 DB2~DB4 为支流道水河控制断面,该区域 4.0km 河长沿岸分布有 4 家电解锰企业和 7 座渣场.2011~2015 年,道水河为松桃河流域污染最严重的区域,这与道水河水量较小、环境容量有限,但企业和渣场排污量较大有关.近 10a 来,该区域企业已陆续全部关停,部分渣场进行顶层覆膜防渗,减少了污染物排放,道水河氨氮和锰污染得到逐步改善.DB8~DB11 为干流松桃河控制断面,该区域沿岸分布 4 家电解锰企业 6 座渣场,其中 DB8 污染最为严重,其除了受上游 2 家电解锰企业和 1 座渣场影响外,还受到道水河汇入的叠加影响,相较支流而言,松桃河干流量大、环境容量大,氨氮和锰浓度年际变化幅度较小.DB15~DB16 为支流木池控制断面,该区域沿岸分布有 2 家电解锰企业和 3 座渣场,渣场渗漏^[24]和 2

家电解锰企业生产规模较小,生产管理和污染治理水平不高,可能是导致木池河污染加重的主要原因.综上所述,桃河流域氨氮和锰污染严重断面分布区域均为电解锰企业和渣场集中分布区,说明电解锰企业和渣场是松桃河流域氨氮和锰主要污来源.

2.4 松桃河氨氮和锰污染生态风险评估

2.4.1 商值法评价 我国氨氮水质基准表现为以水体 pH 值和温度为自变量的函数^[9,25],由表 1 可知,松桃河流域地表水 pH 值年均值 7.6,水温 15.4℃,其中急性、慢性水质基准值分别为 6000 和 1000μg/L^[26];以锰为评价因子时,急性、慢性毒性数据分别取 39.1 和 9.4μg/L 为毒性参考值^[27].表 4 为松桃河流域氨氮和锰对水生生物毒性效应风险商值(RQ)的统计结果.

表 4 商值法评价松桃河流域水体中氨氮和锰的风险评价结果

Table 4 Ecological risks of ammonia nitrogen and manganese in the freshwaters of Songtao River basin using quotient method

评价结果	氨氮		锰	
	慢性	急性	慢性	急性
WQC(μg/L)	1000	6000	9.4	39.1
存在风险水体所占比例(%)	无风险	55.07	89.63	22.11
	有风险	39.316	10.20	18.55
	高风险	5.77	0.17	59.33

以水生生物受到的氨氮毒性效应为评价因子,水生生物长期暴露松桃河地表水体中时,有风险水体占总水体比例的 44.93%,其中 5.77%为高风险;水生生物短期暴露时,有风险水体占总水体的比例为 10.37%,其中高风险占 0.17%,说明研究区域水体氨氮含量短时间不会导致水生生物大量死亡,但受到氨氮长期慢性毒性效应的影响.

以水生生物受到的锰毒性效应为评价因子,长期暴露松桃河地表水体时,有风险水体占总水体的比例为 77.89%,其中 59.33%为高风险.短期暴露时,有风险水体占总水体的比例为 69.81%,其中高风险占 40.79%.松桃河地表水锰暴露浓度对于水生生物的急、慢性风险均较高.将锰的急性、慢性水质基准跟目前我国地表水环境质量标准^[17]中颁布的标准比较发现,锰的急/慢性基准小于地表水规定的标准限值.锰的地表水质标准在一定程度上可能存在对

水生生物”欠保护”的问题,目前我国锰水质基准尚未发布,本文选用的基准值与松桃河实际基准值可能存在差异性,不能完全反映真实的流域风险水平,下一步研究将通过松桃河流域水生物种调查、毒性数据收集和毒理实验等手段进一步对数据进行补充和校正.

2.4.2 安全阈值评价 通过收集和筛选,总共收集到淡水水生生物毒性数据 104 个,按暴露时间的长

短,分为急性毒性数据组和慢性毒性数据组.松桃河地表水氨氮和锰的暴露浓度检测数据,采样个数为氨氮 1714 个,锰 1343 个.收集筛选的急、慢性浓度数据和氨氮、锰暴露浓度数据经对数转化后基本符合正态分布模型($P>0.05$),本研究采用对数化的效应浓度和暴露浓度数据进行生态风险评价.表 5 为对应的物种数量、效应浓度范围以及经对数转化后的数据.

表 5 氨氮和锰对水生生物毒性数据分布特征
Table 5 Statistic distribution parameters for the toxicity of ammonia nitrogen and manganese to aquatic organisms

毒性相应分类		物种数	毒性数据分布				文献	
			范围($\times 10^3 \mu\text{g/L}$)	原始数据		对数转化后		
				均值($\times 10^3 \mu\text{g/L}$)	标准差($\times 10^3 \mu\text{g/L}$)	均值($\mu\text{g/L}$)		标准差($\mu\text{g/L}$)
氨氮暴露浓度			0.025~153.000	2.71	7.14	2.94	0.68	本研究
锰暴露浓度			0.001~35.400	1.71	3.68	2.60	0.79	本研究
氨氮	急性	53	7.37~1465.81	142.70	229.8	4.85	0.50	[9,11,26]
	慢性	15	2.38~131.00	41.02	55.03	4.16	0.57	[11,26]
锰	急性	26	0.36~577.27	90.74	178.22	4.19	0.89	[11,14,28~35]
	慢性	10	0.07~57.73	11.89	23.23	3.03	1.05	[28,31,35~36]

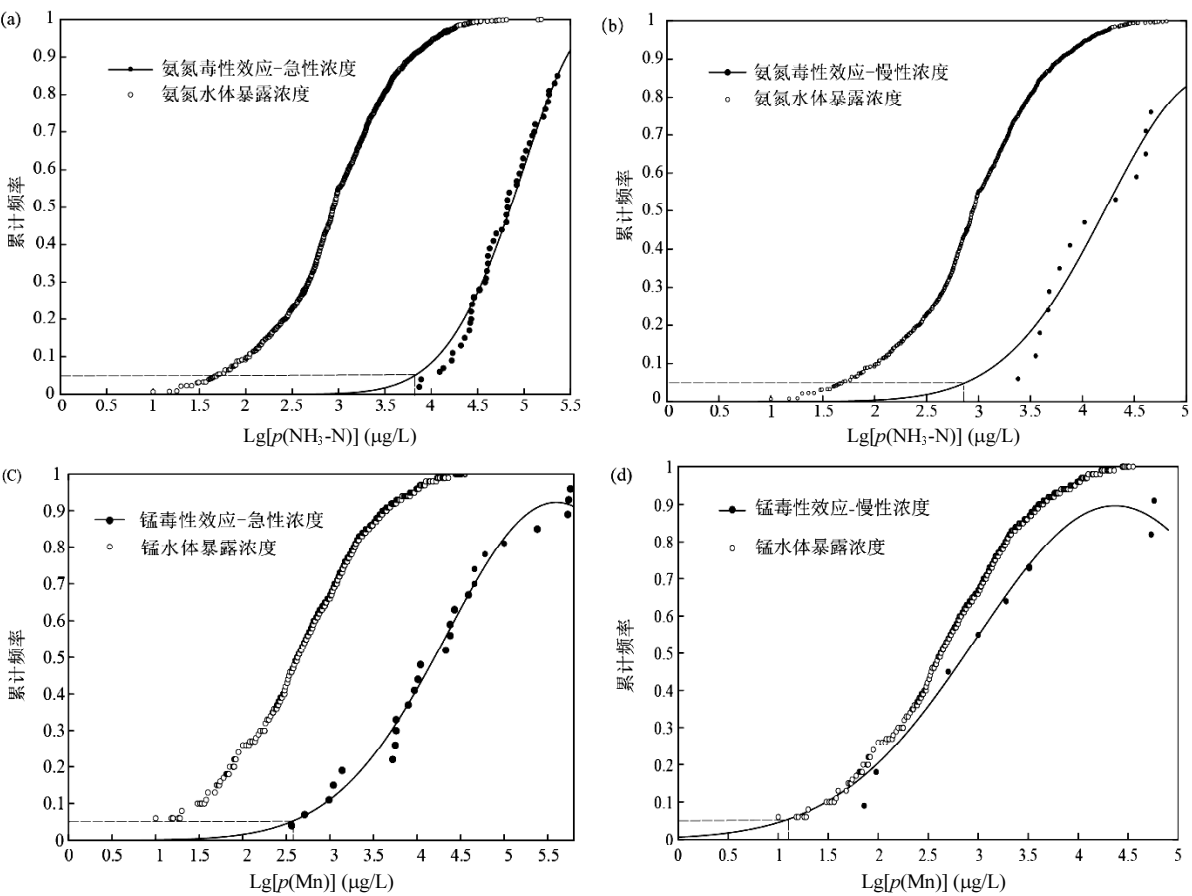


图 6 松桃河水体氨氮和锰的暴露浓度和毒性数据的累积概率分布

Fig.6 Cumulative probability distributions of exposure concentrations and toxicity data of ammonia nitrogen and manganese in freshwaters of Songtao River

图(a)、(b)为氨氮对生物的毒性效应的急性、慢性数据分析结果,图(c)、(d)分别为锰对水生生物的毒性效应的急性、慢性分析结果

本研究以氨氮、锰的物种毒性数据和水体暴露浓度为 x 轴,以累积概率为 y 轴,评价了松桃河地表水氨氮、锰的风险程度,见图 6.表 6 中给出了氨氮和锰急、慢性毒性数据拟合曲线和线性相关系数 r^2 ,以及控制受损生物低于 5% 的风险值.

表 6 松桃河地表水体氨氮和锰的毒性数据以及暴露浓度的累积概率分布情况

Table 6 Detailed cumulative probability distributions of exposure concentrations and toxicity data of ammonia nitrogen and manganese in Songtao River freshwaters

拟合对象	拟合模型	r^2	MOS ₁₀	水体安全 浓(μg/L)	风险水体 比例(%)
氨氮急性效应数据	对数高斯模型	0.99	2.06	6309.0	5.60
氨氮慢性效应数据	对数高斯模型	0.92	0.26	707.9	24.33
锰急性效应数据	对数高斯模型	0.98	0.25	316.2	34.00
锰慢性效应数据	对数高斯模型	0.97	0.01	12.6	90.00

采用氨氮毒性效应作为评价因子,水生生物短期暴露和长期暴露时,MOS₁₀ 分别为 2.06 和 0.26,有短期、长期毒性效应潜在风险的水体占比分别为 5.60%、24.33%[图 5(a)和图 5(b)].不超过 5%水生生物受害(以最低观察效应水平(LOEC)为效应终点)时得到水体急、慢性最大允许浓度分别为 6309.0μg/L 和 707.9μg/L,该结果与我国氨氮水质基准值基本一致.以锰对水生生物毒性效应作为评价因子,水生生物短期、长期暴露时,MOS₁₀ 依次为 0.25 和 0.01,桃河流域受锰短期、长期毒性潜在风险的水体占比分别为 34.00%、90.00%.不超过 5%水生生物受害时得到水体急、慢性最大允许浓度分别为 316.2 和 12.6μg/L.锰对水生生物的慢性毒性风险明显高于急性毒性风险,这是因为锰主要导致生物慢性毒性,急性毒性很少见^[37].松桃河氨氮、锰现行标准均高于慢性最大允许浓度,且松桃河主要污染物长期超标,说明松桃河水生生物长期受到氨氮和锰的慢性毒性作用,松桃河现行标准对水生生物可能存在“欠保护”.根据 GB3838-2002^[17],我国现行标准对地表水锰的标准限值未作规定,评价标准参照生活饮用水地表水源地补充项目标准限值,其过于笼统和宽泛,缺乏实际可操作性.建议将锰慢性最大允许浓度作为将来出台更细化的区域锰水质标准的参考依据,急性最大允许浓度可尝试应用于区域锰水质的应急管理.

两种方法评价结果表明:松桃河流域地表水体均存在氨氮和锰的暴露生态风险,锰的毒性效应风险水平高于氨氮.两种方法评价结果差异明显,商值法评价氨氮急、慢性、锰急性风险水平约为安全阈值法的 2 倍.而安全阈值法评价松桃河流域锰慢性毒性效应较商值法风险水平升高,主要是由于采用了对于锰比较敏感的水生物种毒理数据.因本次收集数据有限,缺少松桃河流域主要水生生物物种调查,同时未充分考虑水生生态环境的诸多因素以及氨氮、锰在地表水体、沉积物之间的迁移转化和归趋行为,评价结果需进一步完善和验证.松桃河区系水生生物物种调查、毒性数据收集和毒理实验研究,以及氨氮和锰在水体、沉积物之间的迁移转化行为将是下一步重点研究方向.

3 结论

3.1 松桃河流域地表水体主要受到氨氮和锰污染,锰污染超标率高于氨氮.污染区域主要分布在电解锰企业和渣场集中分布区,氨氮和锰在 $P<0.0001$ 水平呈显著正相关,两者具有同源性,其来源包括电解锰企业废水和渣场渗滤液排放.

3.2 在时空变异上,松桃河流域氨氮和锰空间变化基本一致,时间上松桃河流域污染呈现逐年降低趋势,但支流木池河呈现污染加重趋势.

3.3 松桃河流域地表水体均存在氨氮和锰的暴露生态风险,锰的毒性效应风险水平高于氨氮.两种方法评价结果差异明显,商值法较为保守,其评价氨氮急、慢性、锰急性风险水平约为安全阈值法的 2 倍,而安全阈值法评价松桃河流域锰慢性毒性效应较商值法风险水平升高.松桃河执行的氨氮、锰水质标准高于慢性毒性安全允许浓度,现行标准对水生生物可能存在“欠保护”.建议对松桃河流域进行区系水生物种调查,开展区系水生物种毒性数据收集和毒理实验研究,提出松桃河流域特征污染物水质基准,为制订区域水质标准提供科学依据,以实现差异化风险管理和保障生态环境安全.

参考文献:

[1] Shu J C, Liu R L, Liu Z H, et al. Solidification/stabilization of electrolytic manganese residue using phosphate resource and low-grade MgO/CaO [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,317:267-274.

- [2] 蒋小花. 电解锰渣复合胶凝材料及其应用的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- Jiang X H. Study of the Electrolytic manganese residue cementing material and its application [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [3] 姜焕伟, 谢 辉, 朱 苓, 等. 电解金属锰生产中的废水排放与区域水质污染 [J]. 中国锰业, 2004, 22(1): 5-9.
- Jiang H W, Xie H, Zhu L, et al. Wastewater discharge and regional water pollution in the production of electrolytic manganese metal [J]. China's Manganese Industry, 2004, 22(1): 5-9.
- [4] 杜 兵, 但智钢, 肖 轲, 等. 稳定剂对电解锰废渣中高浓度可溶性锰稳定效果的影响 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1088-1095.
- Du B, Dan Z G, Xiao K, et al. Effects of different reagents on the stabilization of soluble manganese from electrolytic manganese solid waste [J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 1088-1095.
- [5] Duan N, Fan W, Chang B Z, et al. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China [J]. Resources Conservation and Recycling, 2010, 54(8): 506-511.
- [6] 王志增, 史菲菲, 但智钢, 等. 电解锰企业环境影响评价存在的问题与改进研究 [J]. 环境科学与管理, 2016, 41(3): 170-173.
- Wang Z Z, Shi F F, Dan Z G, et al. Problems and suggestions for electrolytic manganese industry environmental impact assessment [J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(3): 170-173.
- [7] Shu J C, Wu H P, Liu R L, et al. Simultaneous stabilization/solidification of Mn^{2+} and NH_4^+-N from electrolytic manganese residue using MgO and different phosphate resource [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2018, 148: 220-227.
- [8] 徐镜波, 马逊风. 温度、氨对鲢、鳙、草、鲤草的影响 [J]. 中国环境科学, 1994, 14(3): 214-219.
- Xu J B, Ma X F. Effects of temperature and ammonia on silver carp, bighead carp, grass and carp grass [J]. China Environmental Science, 1994, 14(3): 214-219.
- [9] 闫振广, 孟 伟, 刘征涛, 等. 我国淡水生物氨氮基准研究 [J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1564-1570.
- Yan Z G, Meng W, Liu Z T, et al. Development of freshwater aquatic life criteria for ammonia in China [J]. Environmental Science, 2011, 32(6): 1564-1570.
- [10] 石小荣, 李 梅, 崔益斌, 等. 以太湖流域为例探讨我国淡水生物氨氮基准 [J]. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1406-1414.
- Shi X R, Li M, Cui Y B, et al. Development of aquatic water quality criteria for ammonia in freshwater ecosystem of China based on Lake Tai basin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(6): 1406-1414.
- [11] 王一喆, 闫振广, 张亚辉, 等. 七大流域氨氮水生生物水质基准与生态风险评估初探 [J]. 环境科学研究, 2016, 29(1): 77-83.
- Wang Y Z, Yan Z G, Zhagn Y H, et al. Preliminary aquatic life criteria development and ecological risk assessment of ammonia in seven major basins in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(1): 77-83.
- [12] Anzecc Armcanz. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality [R]. In Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra, 2000.
- [13] Peters, A, Lofts, S, Merrington, G, et al. Development of biotic ligand models for chronic manganese toxicity to fish, invertebrates, and algae [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30(11): 2407-2415.
- [14] 刘廷海. 松桃河流域水资源开发利用与配置 [J]. 城市建设理论研究, 2012, 0(7): 1-6.
- Liu Y H. Development, utilization and allocation of water resources in Songtao River Basin [J]. Research on Urban Construction Theory, 2012, 32(7): 1-6.
- [15] 张海涛, 石雪芳, 刘亚斌, 等. 湘西花垣河花垣镇地段水体污染特征及来源解析 [J]. 水土保持研究, 2017, 24(5): 329-336.
- Zhang H T, Shi X F, Liu Y B, et al. Characteristics and source identification of water pollution of Huayuan River in Huayuan town section, western Hunan Province [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2017, 24(5): 329-336.
- [16] 胡 南, 栗 银, 秦志峰, 等. 花垣河锰污染及其成因分析 [J]. 环境监测管理技术, 2008, 20(3): 25-27.
- Hu N, Su Y, Qin Z F, et al. Analysis of the manganese pollution and cause of formation in the Huayuan River [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2008, 20(3): 25-27.
- [17] GB3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
- GB3838-2002 Environmental quality standards for surface water [S].
- [18] GB11911-89 水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S].
- GB11911-89 Water quality-Determination of iron and manganese-Flame atomic absorption spectrophotometric method [S].
- [19] HJ536-2009 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法 [S].
- HJ536-2009 Water quality-Determination of ammonia nitrogen-Salicylic acid spectrophotometry [S].
- [20] 李素珍, 闫振广, 付卫强, 等. 生态风险评估技术框架及其在环境管理中的应用 [J]. 环境工程, 2019, 37(3): 189-194.
- Li S Z, Yan Z F, Fu W Q, et al. Technical framework of ecological risk assessment and its application in environmental management [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(3): 189-194.
- [21] 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.
- [22] 赵 微, 林 健, 王树芳, 等. 变异系数法评价人类活动对地下水环境的影响 [J]. 环境科学, 2013, 34(4): 55-61.
- Zhao W, Wang J, Wang S F, et al. Influence of human activities on groundwater environment based on coefficient of variation method [J]. Environmental Science, 2013, 34(4): 55-61.
- [23] 孟 伟, 张 远, 郑丙辉. 水环境质量基准、标准与流域水污染物总量控制策略 [J]. 环境科学研究, 2006, 19(3): 1-6.
- Meng W, Zhang Y, Zhen B H. The quality criteria, standards of water environment and the water pollutant control strategy on watershed [J]. Research of Environmental Sciences, 2006, 19(3): 1-6.
- [24] 刘振斌. 松桃"三十六字"锰污染治理改革的实践 [J]. 中共铜仁市委党校学报, 2014, 70(6): 64-69.
- Liu Z B. Reform practice of thirty six words about manganese pollution control in Songtao [J]. Journal of the Party School of Tongren Municipal Committee of CPC, 2014, 70(6): 64-69.
- [25] Thurston R V, Russo R C, Vinogradov G A. Ammonia toxicity to fishes effect of pH on the toxicity of the unionized ammonia species

- [J]. Environmental Science & Technology, 1981,15(7):837-840.
- [26] 中华人民共和国生态环境部.淡水水生生物水质基准-氨氮(2020 年版) [R]. 北京: 2020.
- Ministry of ecology and environment of the people's Republic of China. Freshwater aquatic life criteria for ammonia [R]. Beijing: 2020.
- [27] Shuhaimi-Othman M, Nadzifah Y, Nur-Amalina R, et al. Deriving freshwater quality criteria for copper, cadmium, aluminum and manganese for protection of aquatic life in Malaysia [J]. Chemosphere, 2013,90(11):2631-2636.
- [28] Jesús Mejía-Saavedra, Sergio Sánchez-Armass, Santos-Medrano G E, et al. Effect of coexposure to DDT and manganese on freshwater invertebrates: pore water from contaminated rivers and laboratory studies [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010,24(8):2037-2044.
- [29] Harford A J, Trenfield M A, Cheng K L et al. Ecotoxicological assessment of manganese [R]. Darwin, Supervising Scientist, 2014.
- [30] Shuhaimi-othman M, Nur-Amalina R, Nadzifah Y. Toxicity of metals to a freshwater snail, *Melanoides tuberculata* [J]. The Scientific World Journal, 2012,1-10.
- [31] 任宗明,李志良.高锰酸钾及氯化锰对日本青鳉的急、慢性毒性 [J]. 生态毒理学报, 2009,4(6):841-846.
- Ren Z M,Li Z L. Toxic effects of potassium permanganate and manganese chloride on the early life stage of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009,4(6):841-846.
- [32] Tomasik P, Magadza C M, Mhizha S, et al. Metal-metal interactions in biological systems. Part IV. Freshwater snail *Bulinus globosus* [J]. Water Air and Soil Pollution, 1995,83(1):123-145.
- [33] Roth J, Ponzoni S, Aschner M. Manganese homeostasis and transport [J]. Met. Ions Life Sci., 2013,12:169-201.
- [34] Griffitt R J, Luo J, Gao J, et al. Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010,27(9):1972-1978.
- [35] Harford A J, Mooney T J, Trenfield M A, et al. Manganese toxicity to tropical freshwater species in low hardness water [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2015,34(12):2856-63.
- [36] 程卫东.水体中锰暴露对草鱼和鲤鱼的生态毒理学影响 [D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- Chen W D. Effects of exposure of manganese on ecological toxicology of *Ctenopharyngodon idellus* and *Cyprinus carpio* [D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [37] 杨松涛,程岭泉.锰的毒理及防治研究进展 [J]. 职业卫生与病伤, 2000,15(2):116-118
- Yang S T, Chen L Q. Research progress on toxicology and control of manganese [J]. Journal of Occupational Health and Damage, 2000, 15(2):116-118.

作者简介: 金修齐(1990-),男,贵州罗甸人,工程师,硕士,主要从事大宗工业固废无害化资源化和土壤重金属污染修复研究.发表论文 3 篇.