淡水生物水质基准技术报告—五价砷

(征求意见稿)

2025年11月

声明

国家生态环境基准是基于环境因子与特定对象之间的剂量—效应(反应)关系,结合我国生态环境特点做出的科学判断,不考虑社会、经济及技术等方面因素,做出的科学判断,不具有法律强制力,可作为制修订生态环境质量标准、评估生态环境风险以及进行生态环境管理的科学依据。随着科学研究的不断发展和深入,国家环境基准也将适时修订和更新。

国家环境基准由生态环境部负责组织制定。

党的十八大以来,我国将提高生态环境风险防范和应对能力作为生态文明体制改革的重要内容,要把生态环境风险纳入常态化管理,系统构建全过程、多层级生态环境风险防范体系。环境基准是以环境暴露、毒性效应与风险评估为核心,揭示环境因素对人群健康和生态安全影响的客观规律。建立国家环境基准体系,研究制定符合我国生态环境特征的环境基准,是提升生态安全风险研判、评估、应对和处置能力的科学基础,可为建立实施分区域、差异化、精准管控的生态环境管理制度提供科学依据。

环境保护法等法律政策和生态环境部"三定"职责,明确鼓励开展环境基准研究、制定环境基准。2017年,生态环境部印发了《国家环境基准管理办法(试行)》,成立了国家生态环境基准专家委员会,制定了环境基准工作方案。在充分吸收国内外最新研究成果的基础上,结合我国区域特征和生态环境管理需要,生态环境部从制定水质环境基准入手进行探索和实践,陆续发布国家环境基准推导技术指南,规范基准制定程序、技术和方法。

根据《国家环境基准管理办法(试行)》第九条,"为阐述生态环境基准制定的具体方法和过程,生态环境基准发布时需编制技术报告作为附件"。《淡水生物水质基准技术报告一五价砷》分为7章和3个附录:第1章概述了砷基准制定的基本情况;第2章介绍了国内外砷基准的研究进展;第3章介绍了砷化合物的环境问题;第4章介绍了基准制定所依据的文献和数据的筛选方法与评价;第5章介绍了基准推导的方法和结果;第6章为基准推导质量评价;第7章为不确定性分析;附录A和B分别为五价砷对淡水水生生物的急性、慢性毒性数据;附录C提供了实验室自测毒性数据实验报告。

《淡水生物水质基准—五价砷》由生态环境部法规与标准司组织中国环境科学研究院,依据《淡水生物水质基准推导技术指南》(HJ 831—2022)进行推导并编制技术报告。

缩略语说明

序号	缩略语	中文名称	英文名称	单位
1	AF	评估因子	assessment factor	_
2	ASTM	美国材料试验协会	American Society for Testing and Materials	_
3	ATV	急性毒性值	acute toxicity value	μg/L
4	AVE	同效应急性值	acute value for the same effect	μg/L
5	АРНА	美国公共卫生协会	American Public Health Association	_
6	CAS	美国化学文摘服务社	Chemical Abstracts Service	
7	CTV	慢性毒性值	chronic toxicity value	μg/L
8	CVE	同效应慢性值	chronic value for the same effect	μg/L
9	EC _x	x%效应浓度	x% effective concentration	μg/L
10	ЕСОТОХ	生态毒性数据库	Ecotoxicology Database	_
11	EINECS	欧洲现存商业化学物品目 录	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances	_
12	HC _x	x%物种危害浓度	hazardous concentration for x% of species	mg/L
13	ISO	国际标准化组织	International Organization for Standardization	_
14	LAF	水生生物长期水质基准的 评估因子	long-term assessment Factor	_
15	LC ₅₀	半数致死浓度	median lethal concentration	μg/L
16	LOEC	最低观察效应浓度	lowest observed effect concentration	μg/L
17	LWQC	长期水质基准	long-term water quality criteria	mg/L
18	MATC	最大容许毒物浓度	maximum acceptable toxicant concentration	μg/L
19	NOEC	无观察效应浓度	no observed effect concentration	μg/L

序号	缩略语	中文名称	英文名称	单位
20	OECD	经济合作与发展组织	Organization for Economic Co-operation and Development	_
21	RMSE	均方根误差	root mean squared error	_
22	SAF	水生生物短期水质基准的 评估因子	short-term assessment factor	_
23	SSD	物种敏感度分布	species sensitivity distribution	_
24	SWQC	短期水质基准	short-term water quality criteria	mg/L
25	US EPA	美国国家环境保护局	United States Environmental Protection Agency	
26	wos	科学引文索引数据库	Web of Science	_

目 录

1	概述	1
2	国内外研究进展	1
3	砷的环境问题	3
	3.1 理化性质	3
	3.2 我国淡水环境中砷的浓度水平	4
	3.3 五价砷对淡水生物的毒性	5
	3.4 水质参数对五价砷毒性的影响	6
4	毒性数据筛选与评价	6
	4.1 数据需求	6
	4.2 资料检索	7
	4.3 数据筛选	8
	4.3.1 筛选方法	8
	4.3.2 筛选结果	11
	4.4 数据评价	11
	4.4.1 评价方法	11
	4.4.2 评价结果	. 12
	4.5 实验室自测五价砷毒性数据	. 13
5	基准推导	. 14
	5.1 毒性数据的预处理	. 14
	5.1.1 毒性数据使用	. 14
	5.1.2 同效应急性值的计算	. 14
	5.1.3 同效应慢性值的计算	. 16
	5.2 模型的拟合与评价	. 17
	5.3 物种危害浓度确定	. 20
	5.4 基准定值与表述	.21
	541 基准定值	2.1

	5.4.2 基准确定与表达	21
6 质量设	平价	22
7 不确定	定性分析	23
参考文	献	25
附录 A	五价砷对淡水生物的急性毒性数据	31
附录 B	五价砷对淡水生物的慢性毒性数据	33
附录 C	实验室自测毒性数据实验报告	35

1 概述

砷是自然界中普遍存在的类金属元素,砷具有蓄积性、沿食物链转移富集、污染后不易被发现并难以恢复等特点,对水生生物毒性效应明显。砷是我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)的基本监测项目。淡水中的砷的来源主要包括岩石风化等自然来源和工业农业生产等人为来源。《淡水生物水质基准一五价砷》是在我国砷水质基准前期研究的基础上[1-2],依据《淡水水生生物水质基准制定技术指南》(HJ831—2022)推导,反映淡水环境中五价砷对95%的中国淡水生物及其生态功能不产生有害效应的最大浓度。

在五价砷的淡水生物水质基准推导过程中,共纳入1048篇中英文文献、693 条毒理数据库数据和2条实验室自测毒性数据,经数据筛选和评价后,共47条可 靠数据用于五价砷的淡水生物水质基准推导,涉及31种淡水水生生物,涵盖了鲤、 麦穗鱼等我国淡水水生生物优势种,基本代表了我国淡水生物区系特征。基于物 种敏感度分布(SSD)法,推导得到五价砷的短期水质基准(SWQC)和长期水 质基准(LWQC),用五价砷浓度表示,分别为93.04和9.20 μg/L,本基准值适用 于我国地表水富氧环境中五价砷(As(V))的水质管理。

2 国内外研究进展

国内外砷的环境水质基准研究进展对比见表1,在一定程度上反映各自国家 的国情和区域特征(污染特征、生物区系、环境要素等),我国与美国、欧盟等 发达国家和国际组织的水质基准在基准推导方法、物种来源、最少毒性数据需求、 毒性测试方法、毒性数据库使用等方面存在差异。

由于水质基准推导方法、物种使用和表征形式的差异,不同国家制定的砷的水质基准也存在一定差异(表2)。美国是较早开始水质基准研究的国家,1980年,基于北美水生生物毒性数据,采用毒性百分数排序法,美国国家环境保护局(US EPA)美国首次发布了砷的国家水质基准文件^[3],继而根据更新的毒性数据分别于1984年、1995年进行了修订^[4-5],鉴于当时As(V)毒性数据缺乏,假定As(V)和As(III)毒性相当,没有区分两种价态砷的毒性,以As(III)的毒性数据推出的水质基准作为总砷的水质基准来使用。

继美国之后, 澳大利亚和新西兰、加拿大、英国和荷兰也先后制定颁布了本

国砷的环境水质基准^[6-9]。澳大利亚和新西兰文件中认为As(V)在地表水中由生物介导的还原反应和As(III)氧化的缓慢动力学很少处于真正的热力学平衡状态,需要分价态制定基准,因此分别利用As(III)和As(V)的毒性数据制定了水生生物水质基准,加拿大环境部长理事会规定地表水中砷的标准为5 μg/L;荷兰国家公共卫生和环境研究所规定地表水中砷的浓度不能超过50 μg/L。

我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)规定I类、II类、III类地表水 砷浓度限值为50 μ g/L,IV类、V类地表水砷浓度限值为100 μ g/L,没有区分As(III) 和As(V)的价态。在地表水有氧条件下,As(III)易氧化为As(V),As(V)比As(III) 更占优势,本报告对As(V)的基准开展研究。

表1 国内外淡水生物水质基准研究进展

内容	国外	中国
基准推导方法	主要包括评价因子法、SSD 法	对评价因子法、SSD 法、毒性百分数排序 法均进行了研究,并在 HJ 831—2022 中确 定使用 SSD 法
物种来源	本土物种、引进物种、国际通用物种	中国自然水域中分布较为广泛的物种
物种选择	基于各个国家生物区系的差异,各个国家物种选择与数据要求不同。例如,加拿大门要求3种及以上鱼类、3种及以上水生或半水生无脊椎动物;美国印要求不少于3门8科;澳大利亚和新西兰印要求不少于4个类群5种水生生物	按照 HJ 831—2022 规定,基准推导至少包括 10 个物种,至少涵盖 6 类物种,并涵盖包括生产者在内的 3 个不同营养级
毒性测试	参照采用国际标准化组织(ISO)、经济合作与发展组织(OECD)等规定的水生生物毒性测试方法;部分发达国家采用本国制定的水生生物毒性测试方法	参照采用 ISO、OECD 等规定的水生生物毒性测试方法;采用国家标准方法
相关毒性数 据库	美国生态毒理数据库(ECOTOX) (http://cfpub.epa.gov/ecotox/) PAN 农药行动网络 (http://www.pesticideinfo.org/)	中国知识基础设施工程、万方知识服务平台、维普网等文献数据库。无生态毒性数据库

表 2 淡水生物砷水质基准

	制修订	тк к-	水质基准	(μg/L)	物种类	文(个)	## ₽ → >+	发布部门	
国家	时间	形态	SWQC	LWQC	SWQC	LWQC	推导方法	及仰部[]	
	1980年	总砷	440	40	14	1	毒性百分数 排序法		
美国	1984 年	总砷	359.1	188.9	16	3	毒性百分数 排序法 (ACR 法)	US EPA	
	1995 年	总砷	339.8	147.9	16	3	毒性百分数 排序法 (ACR 法)		
加拿大	2001年	总砷	-	5	5	10	评价因子法	加拿大环境 部长理事会	
澳大利 亚和新 西兰	2000年	三价 砷、五 价砷	-	三价砷: 24 五价砷: 13		三价砷: 16 五价砷: 11	SSD 法	澳大利亚和新 西兰环境保护 委员会、农业 与资源管理委 员会	
中国	2025年	五价砷	93.04	9.20	25	17	SSD 法	中华人民共和 国生态环境部	

3 砷的环境问题

3.1 理化性质

砷是一种类金属元素,在化学元素周期表中位于第4周期、第VA族,常见的氧化形态有四种(-3、0、+3与+5),常与铜、铅、金等矿藏金属相伴出现。环境中砷的来源分为自然源和人为源,自然源主要包括火山喷发、森林火灾、温泉水上涌与岩石风化等。人为源分为工业源与农业源,工业源包括有色金属的冶炼、化石燃料的燃烧、染料原料、玻璃脱色剂以及采矿活动、制革等工业生产过程中排放的砷。农业源包括在农业林业上广泛使用含砷除草剂、杀虫剂与杀菌剂。

在水环境中无机As(III)与As(V)是最广泛的存在形式,地表水中有氧条件下As(III)更易氧化成As(V),因此本报告对As(V)的基准开展研究,五价砷化合物的可靠数据多数来自砷酸、砷酸钠、砷酸氢二钠,这3种五价砷化合物的理化性质见表3。

表 3 五价砷化合物的理化性质[10]

物质名称 砷酸		砷酸钠	砷酸氢二钠
分子式	H ₃ AsO ₄	Na ₃ AsO ₄	Na ₂ HAsO ₄
CAS 号	7778-39-4	13464-38-5	7778-43-0
EINECS 号	231-901-9	231-548-2	231-902-4
物理形态	白色半透明结晶或粉末	白色结晶性粉末	白色结晶性粉末或颗粒
分子量(g/mol)	141.94	207.89	185.91 (无水)
密度 (g/cm³)	2.0 - 2.5	1.76	1.87(无水)
熔点 (℃)	35.5	分解,无明确熔点	分解,无明确沸点。
沸点 (℃)	160	分解,无明确熔点	分解,无明确沸点。
溶解性	易溶于水	溶于水	易溶于水
用途	有机颜料、玻璃、杀虫剂	用于杀虫剂和除草剂,木材 防腐处理。 纺织工业中的媒染剂	除草剂,杀虫剂

3.2 我国淡水环境中砷的浓度水平

根据中国环境监测总站数据,近五年来全国地表水国考断面中砷的监测浓度总体稳定,绝大多数断面达到了《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)的III 类及以上标准。

从文献报道看(表 4),我国地表水中砷的浓度水平具有明显的空间异质性。 在一些监测点位上显示出局部砷浓度偏高。

表 4 中国地表水中砷含量 (µg/L)

流域名称	水系名称	采札	羊时间	采样位置	采样数量	检测方法	最小值	最大值	均值	来源
长江流域	金沙河	2018	3月、4月、 7月	上游	5	原子荧光法	0.27	26.91	2.76	[11]
	鄱阳湖枯 水期	2024	10月	鄱阳湖及河入 湖段	27	电感耦合等离子体质谱法	0.55	18.65	3.82	[12]
	鄱阳湖丰 水期						0.35	1.829	1.13	[12]
	赤水河			上游、下游	11	电感耦合等离 子体质谱法	0.3	1.1	0.6	[12]
狮泉河流 域	狮泉河	2022	8月	干流下游监测 断面	19	原子荧光法	5.8	131	81.4	[13]
	狮泉河	2022	8月	支流监测断面	15	原子荧光法	1.3	264	66	[13]

流域名称	水系名称	采村	羊时间	采样位置	采样数量	检测方法	最小值	最大值	均值	来源
海河流域	7.47	2021	12 月	下游	4	原子荧光法	1.2	14.65	4.34	[14]
	马颊河	2022	4月、7 月、9月							
	徒骇河	2021	12 月	下游	4	原子荧光法	0.62	25.14	6.74	[14]
		2022	4月、7 月、9月							
阿克苏河 流域	阿克苏河	2020	7月	沿河流域	41	电感耦合等离 子体原子发射 光谱仪法	0.5	66.98	11.2	[15]

3.3 五价砷对淡水生物的毒性

五价砷的在淡水生态系统中具有显著毒性,尤其对初级生产者和敏感无脊椎动物影响显著,其毒性机制涉及能量代谢干扰、氧化应激和细胞结构损伤。由于五价砷与磷酸盐结构类似,对水生生物的毒性效应主要通过干扰细胞内的磷酸盐代谢引起的[4,16],通过细胞膜上的磷酸盐转运通道被主动吸收,从而干扰生物体的能量代谢和磷循环,诱导产生严重的氧化应激,损伤 DNA、蛋白质和脂质等生物大分子,抑制藻类的光合作用、损害水生动物的鳃、肝脏等器官功能,并导致生长迟缓、发育异常和繁殖能力下降等毒性效应。

基于急性毒性效应测试终点不同,急性毒性数据(ATV)分为生长(体重、体长、生长率、生物量等)和存活(存活率、死亡率)两类,效应指标主要包括半数致死浓度(LC_{50})、半数效应浓度(EC_{50})。对五价砷的淡水生物 ATV 数据分析表明,ATV 数据类型包含生长和存活两类,本报告推导同效应急性值(AVE)时,以 LC_{50} 和 EC_{50} 作为 ATV 计算 AVE。五价砷对淡水水生生物急性毒性数据检索需求见表 5。

基于慢性毒性效应测试终点不同,慢性毒性数据(CTV)分为生长(体重、体长、生长率、生物量等)、繁殖(孵化率、孵化时间、性别比等)和存活(存活率、死亡率)三类,效应指标包括 20%效应浓度(EC₂₀)、10%效应浓度(EC₁₀)、最大容许毒物浓度(MATC)、无观察效应浓度(NOEC)、最低观察效应浓度(LOEC)、EC₅₀和 LC₅₀等。MATC 是 NOEC 和 LOEC 的几何平均值。对五价砷的淡水生物 CTV 数据分析表明,CTV 数据类型包含生长、繁殖和存活三类,本基准以 NOEC、LOEC、MATC、LC₅₀、EC₁₀、EC₂₀、EC₅₀作为 CTV 进行同效应慢性值(CVE)的计算。五价砷对淡水水生生物慢性毒性数据检索需求见表 5。

3.4 水质参数对五价砷毒性的影响

水质参数包括温度、硬度、pH、盐度等,是影响污染物毒性和水质基准的可能因素。部分研究显示pH值、温度等水质参数有可能对砷的毒性造成影响。pH值可以影响As(III)与As(V)在水溶液中的存在形态,但pH值与As(V)的毒性没有显著规律。温度对As(V)毒性的影响并不一致[17,18],对于红眼旋轮虫,毒性随温度升高毒性增强,而对于大型溞,毒性先降低后增强。由于目前获取的毒性数据有限,水质参数对五价砷毒性的影响尚未形成统一认识。美国、加拿大、澳大利亚和新西兰在制定本国砷相关基准时,均未考虑水质参数对砷毒性的影响,本次基准推导对水质参数的影响也不予考虑。

4 毒性数据筛选与评价

4.1 数据需求

依据 HJ 831—2022 附录 A,本次基准推导所需数据类别包括污染物基本信息、污染物毒性数据和受试生物等信息,见表 5。

表 5 毒性数据检索要求

	数据类别		具体指标	
\-\\L\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	化合物名称		砷酸、砷酸钠、砷酸氢钠	
污染物基 本信息	分	子式	化学分子式	
	:	編号	CAS 编号、EINECS 编号	
		试验类型	急性毒性试验、慢性毒性试验(单一生命阶段试验、部分生命周期试验、全生命周期试验、多世代试验等)	
		试验方法	标准毒性测试方法名称及方法编号、非标准毒性测试方法	
	试验条件	暴露方式	流水式、半静态、静态	
		暴露浓度	暴露浓度值(实测/理论)和单位	
		试验设计	对照组的设置、平行试验的数量等	
污染物毒		暴露时间	以天或小时计	
性数据		试验水质参数	温度、pH等	
		毒性终点	生长(体重、体长、生长率、生物量等)、繁殖(孵化率、孵化时间、性别比等)、存活(存活率、死亡率)等	
	试验结果	対 应指标	急性: LC50、EC50等	
	. ()	XX/元1日4小	慢性: EC ₁₀ 、EC ₂₀ 、NOEC、LOEC、MATC、EC ₅₀ 、LC ₅₀ 等	
		效应浓度	效应浓度值和单位	
	毒性数据来源		国内外毒性数据库、自测毒性数据、公开发表的文献或报告等	

	数据类别	具体指标
	受试生物名称	受试生物的中文学名、常用名和拉丁名
受试 生物	生物分类信息	门、科等
20	暴露初始生命阶段	胚胎、幼体或成体等

4.2 资料检索

本次基准制定使用的数据来自英文毒性数据库和中英文文献数据库。英文毒性数据库和中英文文献数据库纳入和剔除原则见表 6;完成毒性数据库和文献数据库筛选后,进行五价砷毒性数据检索,检索方案见表 7,检索结果见表 8。

表 6 数据库纳入和剔除原则

数据库 类型	纳入条件	剔除原则	符合条件的数据库 名称
毒性数据库	 包含表5列出的数据类别和关注指标; 数据条目可溯源,包括题目、作者、期刊名、期刊号等信息 	 剔除不包含毒性测试方法 的数据库; 剔除不包含毒性实验暴露 时间的数据库; 	ЕСОТОХ
文献数据库	 包含表 5 列出的数据类别和关注指标; 包含中文核心期刊或科学引文索引核心期刊; 包含属于原创性的研究报告 	1)剔除综述性论文数据库; 2)剔除理论方法学论文数据 库	1) 中国知识基础设施 工程; 2) 万方知识服务平台; 3) 维普网; 4) WOS

表 7 毒理数据和文献检索方案

粉 圯 米 別	粉坦庆夕轮	检索时间		检索式	
数加 天加	数据类别 数据库名称		急性毒性	慢性毒性	
毒性数据	ЕСОТОХ	截至 2025 年 2 月 28 日之 前数据库覆 盖年限	化合物名称: Arsenic 暴露介质: freshwater; 毒性效应测试终点: EC ₅₀ 或 LC ₅₀	化合物名称: Arsenic; 暴露介质: freshwater; 毒性效应测试终点: NOEC 或 LOEC 或 MATC 或 EC ₁₀ 或 EC ₂₀ 或 EC ₅₀ 或 LC ₅₀	
文献检索	中国知识基础 设施工程;万方知识服务平台;维普网	截至 2025 年 2 月 28 日之 前数据库覆 盖年限	题名: 砷或 As ⁵⁺ 或 As(V); 主题: 毒性; 期刊来源类别: 核心期刊	题名: 砷或 As ⁵⁺ 或 As(V); 主题: 毒性; 期刊来源类别: 核心期刊	
	WOS	截至 2025 年 2 月 28 日之 前数据库覆 盖年限	题名: Arsenic 或 As(V) 或 As ⁵⁺ ; 主题: toxicity 或 ecotoxicity 或 EC ₅₀ 或 LC ₅₀ 并且摘要: EC ₅₀ 或 LC ₅₀	题名: Arsenic 或 As(V)或 As ⁵⁺ ; 主题:NOEC 或 LOEC 或 MATC 或 EC ₁₀ 或 EC ₂₀ 或 EC ₅₀ 或 LC ₅₀	

表 8 毒性数据和文献检索结果

数据库类型	数据类型	数据和文献量	合计
毒性数据库	急性毒性	327 条	693 条
母性奴佔件	慢性毒性	366 条	093 宋
文献数据库	急性毒性	740 篇	1048 篇
人 附	慢性毒性	838 篇	1048 扁

4.3 数据筛选

4.3.1 筛选方法

依据 HJ 831—2022 对检索获得的数据(表 8)进行筛选,筛选方法见表 9。 数据筛选时,采用两组研究人员分别独立完成上述毒性数据库的数据筛选及中英 文文献数据的提取和筛选,筛选过程中若两组人员对数据存在歧义,则提交编制 组统一讨论或组织专家咨询后决策。

表9 数据筛选方法

项目	筛选原则
物种筛选	1) 受试物种应能反映我国淡水生物区系特征,能充分代表水体中不同生态营养级别及 其关联性,或具有重要经济价值或娱乐用途,以分布于我国境内的淡水生物为优选对象; 2) 受试物种能够被驯养、繁殖并获得足够的数量,可优先考虑从国家级种质资源库、 权威学术科研机构或具有相关资质的机构获取;或在某一地域范围内有充足的资源,确保有个体均匀的群体可供试验; 3) 受试物种对污染物质应具有较高的敏感性及毒性反应的一致性; 4) 污染物对受试物种的毒性效应有标准的测试方法或测试方法较为成熟; 5) 受试物种在人工驯养、繁殖时能保持遗传性状稳定; 6) 当采用野外捕获物种进行毒性测试时,应通过专业的物种鉴定准确识别物种,并确保采用的生物个体未曾接触过目标污染物; 7) 外来入侵物种不应作为受试物种(参见《淡水生物水质基准推导技术指南》附录 C),除附录 C 中所列物种外,其他对我国自然生态系统有明确危害的淡水生物也不应作为受试物种; 8) 对于我国珍稀或濒危物种、特有物种,应根据国家野生动物保护的相关法律法规选择性使用作为受试物种; 9) 单细胞动物和微生物(微藻除外)不应作为受试物种。

	i目	筛选原则
	毒性 数据 分类	a) 急性毒性数据一般分为生长(体重、体长、生长率、生物量等)和存活(存活率、死亡率)两类,效应指标包括 EC50 和 LC50等; b) 慢性毒性数据一般分为生长(体重、体长、生长率、生物量等)、繁殖(孵化率、孵化时间、性别比等)和存活(存活率、死亡率)三类,效应指标包括 MATC、EC10、EC20、NOEC、LOEC、EC50 和 LC50等。
毒性数筛选	试验设计	a) 试验设计应依据国家或国际标准毒性测试方法(GB/T13266、GB/T13267、GB/T21805、GB/T 21806、GB/T 21807、GB/T 21828、GB/T 21830、GB/T 21854、GB/T 27861、GB/T 29763、GB/T 29764、GB/T 31270.18、GB/T 31270.21、GB/T 35524、ISO 20666等), 其次可参考其他标准组织或国家的相关文献, 否则应对试验设计进行详细说明; b) 试验应设置空白对照组,必要时需设置阳性对照组。应尽量避免使用助溶剂或分散剂。如需使用,则应设置溶剂对照组,其浓度一般不超过 0.1mL/L,且在所有容器中浓度保持一致,同时助溶剂或分散剂不能对试验结果有显著影响; c) 试验组浓度应按照标准毒性测试方法的要求进行设定,急性毒性试验浓度间隔系数一般不超过 2.2,慢性毒性试验浓度间隔系数一般不超过 3.2; d) 急、慢性毒性试验应设置一定数量的平行,平行数量一般按照受试生物毒性测试标准方法的相关规定执行。
	受试 物	a) 应明确受试物的准确名称及 CAS 号。当受试物为无机盐时,应说明试验结果的受试物化学形态或名称; b) 受试物纯度一般大于 95%, 否则应进行专家判断,并根据受试物纯度对试验数据进行校正或采用以受试物表征的实测浓度。
	受试生物	a)应说明受试生物的拉丁名、开展暴露试验的生命阶段、来源(实验室、养殖基地、野外),野外获取的应说明获取物种的具体地理位置; b)试验开始前,应将受试生物在试验条件下进行驯养,标准受试生物在驯养期间的死亡率应符合测试方法要求,非标准受试生物的驯养死亡率应≤10%。

——— 项	i目	筛选原则
	暴 条件	a) 对于高挥发性、易于水解或降解的受试物,应使用实测浓度毒性数据;对于其他物质可以使用实测浓度或理论浓度数据,但在未使用助溶剂或使用理论浓度的情况下,受试物的暴露浓度应低于其水中溶解度; b) 试验系统应符合受试生物的生存特点,水质条件应根据受试生物的生存要求稳定在一定范围内,溶解氧饱和度应大于 60%; c) 试验稀释用水应依据标准毒性测试方法配制或使用经曝气 24h 以上的自来水,不能以蒸馏水或去离子水直接作为试验稀释用水; d) 毒性试验系统的生物负荷应符合或接近标准毒性测试方法的规定; e) 一般在急性试验期间不能喂食,除非有证据表明喂食不会影响最终的试验结果; f) 急性毒性试验可采用流水式、半静态或静态暴露方式,慢性毒性试验一般采用流水式或半静态暴露方式,微藻一般适合静态或半静态暴露方式;复)对于急性毒性数据: 1) 动物适宜的暴露时间:轮虫为 24h 左右,溞类和摇蚊为 48h 左右,其他物种为 96h 左右; 2) 植物适宜的暴露时间:轮虫为 24h 左右,溞类和摇蚊为 48h 左右,其他物种为 96h 左右; 1) 动物适宜的暴露时间:轮虫为大于等于 48h,其他动物为大于等于 21d 或覆盖一个敏感生命阶段; 2) 植物适宜的暴露时间:大于等于 21d 或至少跨越一个世代。
	数据 分析	a) 对照组的生长率(藻类)、死亡率或活动受抑制率(动物)等变化范围应符合标准 毒性测试方法的规定,对照组微藻的 72h 生长率通常不应低于 16 倍,动物存活率通常 不应低于 90%; b) 应选用与生物存活、生长、繁殖等重要终点相关的试验数据,针对不同的测试终点 选择相应的统计分析方法,并详述统计学参数,试验结果应具有统计学意义; c) 当同一物种的同一毒性终点试验数据之间相差 10 倍以上时,结合专业判断剔除离群值, 当无法判断离群值时,弃用全部相关数据;必要时也可使用适用的统计方法判断离群值。
	数据 优先 性	a) 效应指标: 急性毒性数据通常为 LC ₅₀ 或 EC ₅₀ , 不区分优先性; 慢性毒性数据的优先性为 MATC>EC ₂₀ >EC ₁₀ =NOEC>LOEC>EC ₅₀ >LC ₅₀ ; b) 生命阶段: 相对敏感生命阶段毒性数据>相对不敏感生命阶段毒性数据, 全生命周期数据>部分生命周期数据>单一生命阶段数据; c) 受试物溶液化学分析情况: 实测浓度毒性数据>理论浓度毒性数据; d) 暴露方式: 流水式暴露毒性数据>半静态暴露毒性数据>静态暴露毒性数据。对于某组数据, 当不同的数据优先性判定原则出现交叉时, 一般按照效应指标、生命阶段、溶液浓度实测情况、暴露方式的顺序,结合专家经验综合确定数据优先性,判断为非优先的数据不能用于推导基准。

4.3.2 筛选结果

依据表8所示数据筛选方法对检索所得数据进行筛选,共获得数据条116条,筛选结果见 表10。

剔除数据(条) 毒性数 总数据量 剩余数据 数据库 暴露时间 据类型 (条) (条) 重复 化合物不符 物种不符 无关 不符 ATV 327 2 241 34 46 毒性数据 库 CTV 3 0 366 15 320 10 18 ATV 530 0 522 4 0 3 中文文献 数据库 CTV 530 0 522 6 0 1 1 ATV210 3 72 25 0 79 31 英文文献 数据库 CTV 308 3 206 61 0 21 17 合计 2271 11 1341 657 146 0 116

表 10 数据筛选结果

4.4 数据评价

4.4.1 评价方法

4.4.1.1 评价内容

对筛选后的毒性数据进行评价,每条数据分别由2人评价,当2人评价结果不一致时,另由第3人进行评价。评价内容包括:

- a) 一般使用国际标准、国家标准或行业标准毒性测试方法开展测试:
- b) 对于使用非标准毒性测试方法的测试, 所用试验方法应科学合理;
- c) 试验过程和试验结果的描述应详细;
- d) 毒性数据一般应包括幼体等相对敏感生命阶段。

4.4.1.2 最少毒性数据需求

用于淡水生物水质基准推导的淡水受试物种应至少涵盖生产者在内的3个营养级,以及至少包括10个物种且涵盖以下生物类群:

- a) 1 种硬骨鱼纲鲤科鱼;
- b) 1 种硬骨鱼纲非鲤科鱼:
- c) 1 种浮游动物;

- d) 1 种非鱼类的底栖动物(如贝类、底栖甲壳类等);
- e) 1 种两栖类或与上述动物分属于不同门的其他水生动物;
- f) 1 种浮游植物或水生维管束植物。

4.4.1.3 数据可靠性评价

依据数据可靠性评价,将毒性数据分为4类:

- a) 无限制可靠数据:数据产生过程完全符合标准毒性测试方法;
- b) 限制性可靠数据:数据产生过程不完全符合 a) 中试验准则,但试验程序翔实、可靠,有充足的证据证明数据可用:
- c)不可靠数据:数据产生过程与 a)中试验准则有冲突或矛盾,试验设计不科学,没有充足的证据证明数据可用,试验过程不能令人信服或不为专家所接受;
 - d) 不确定数据: 没有提供足够的试验细节, 无法判断数据可靠性。

4.4.1.4 可靠性数据不足时处理方式

无限制可靠数据和限制性可靠数据可用于推导基准,当可靠数据不满足 4.4.1.3 时,应开展相应的生态毒理学试验补充毒性数据,可以使用但不限于 HJ 831—2022 推荐的受试物种(参见 HJ 831—2022 的附录 B)。一般使用生物幼体 等相对敏感生命阶段的受试物种开展试验,试验方法参见国际标准、国家标准或 行业标准毒性测试方法或文献。

4.4.2 评价结果

对表9中筛选得到的急性毒性数据和慢性毒性数据进行可靠性评价,共有45 条文献毒性数据和2条自测数据可用于基准推导(表11),其中:

急性毒性数据28条(见附录A),涉及23个物种(见表12),慢性毒性数据19条(见附录B),涉及17个物种(见表13)。

五价砷对水生植物的毒性数据相对较多,急性毒性数据包括4种:青萍、黑藻、斜生栅藻、近头状伪蹄形藻。慢性毒性数据包括镰形纤维藻、膨胀浮萍、青萍、近头状伪蹄形藻、谷皮菱形藻等。

鉴于这些数据无法满足HJ 831—2022中"6.4.2最少毒性数据需求"(见表22), 本次基准推导需要额外开展毒性试验。

表 11 数据可靠性评价及分布

数据	评价原则	毒性数据	 合计	
可靠性	计划 原则	急性	慢性	(条)
无限制可靠	数据产生过程完全符合国际、国家标准测试方法或行业技术标准	14	6	20
限制性可靠	数据产生过程不完全符合实验准则,但实验程序 翔实、可靠,有充足的证据证明数据可用	14	13	27
不可靠	数据产生过程与实验准则有冲突或矛盾,实验设计不科学,没有充足的证据证明数据可用,实验过程不能令人信服或不为专家所接受	50	18	68
不确定	没有提供足够的实验细节,无法判断数据可靠性	2	1	3
	合计(条)	80	38	118

4.5 实验室自测五价砷毒性数据

由于筛选获得的相关毒性数据较少,尤其是慢性动物毒性数据相对缺乏,因此本报告参考《化学品测试方法》(第二版),利用本土代表性鲤科鱼中华鳑鲏开展了五价砷的慢性毒性测试,获取了砷酸钠对中华鳑鲏 21 d 慢性实验的 NOEC和 LOEC(附录 B 第 15-16 条)。测试报告见附录 C。

表 12 短期水质基准推导涉及的物种及毒性数据分布

序号	物种名称	毒性数据(条)	序号	物种名称	毒性数据(条)
1	淡水珍珠贝	1	13	黑藻	1
2	斜生栅藻	1	14	锯齿新米虾	1
3	同形溞	1	15	苏氏尾鳃蚓	1
4	近头状伪蹄形藻	1	16	泥鳅	1
5	长额象鼻溞	1	17	大鳞大麻哈鱼	1
6	模糊网纹溞	3	18	正颤蚓	1
7	隆线溞	2	19	霍甫水丝蚓	1
8	蚤状溞	2	20	麦穗鱼	1
9	大型溞	2	21	中华青鳉	1
10	青萍	1	22	中华圆田螺	1
11	北极茴鱼	1	23	羽摇蚊	1
12	鲤	1			

表 13 长期水质基准推导涉及的物种及毒性数据分布

序号	物种名称	毒性数据(条)	序号	物种名称	毒性数据(条)
1	斜生栅藻	2	10	红眼旋轮虫	1
2	蚤状溞	1	11	青萍	1
3	镰形纤维藻	1	12	溪流摇蚊	1
4	谷皮菱形藻	1	13	泥鳅	1
5	细纹蚬	1	14	中华鳑鲏	2
6	大型溞	1	15	鲤	1
7	膨胀浮萍	1	16	中华青鳉	1
8	锯齿新米虾	1	17	四尾栅藻	1
9	近头状伪蹄形藻	2			

5 基准推导

5.1 毒性数据的预处理

5.1.1 毒性数据使用

- (1) 急性毒性数据。本报告获得的急性毒性数据包括 LC_{50} 和 EC_{50} ,分物种将 EC_{50} 作为生长类 ATV,将 LC_{50} 作为存活类 ATV。
- (2)慢性毒性数据。本报告获得的动物慢性毒性数据包括 EC₁₀、EC₂₀、NOEC、LOEC 和 MATC 五种形式,对于从同一暴露实验中获得的某物种某个毒性效应的 NOEC 和 LOEC,将 NOEC 和 LOEC 代入公式(1)计算获得该物种该效应的 MATC。

$$MATC_{i,z} = \sqrt{NOEC_{i,z} \times LOEC_{i,z}}$$
 (1)

式中: MATC——最大容许毒物浓度, μg/L 或 mg/L;

NOEC——无观察效应浓度, µg/L 或 mg/L;

LOEC——最低观察效应浓度, µg/L 或 mg/L;

i——某一物种, 无量纲;

z——某一毒性效应, 无量纲。

5.1.2 同效应急性值的计算

分物种将 EC₅₀ 作为生长类 ATV,将 LC₅₀ 作为存活类 ATV,分别代入公式 (2) 计算各物种的生长类 AVE 和存活类 AVE。

$$AVE_{i,k} = \sqrt[m]{(ATV)_{i,k,1} \times (ATV)_{i,k,2} \times \dots \times (ATV)_{i,k,m}}$$
 (2)

式中: AVE——同效应急性值, μg/L 或 mg/L;

i——某一物种,无量纲;

k——急性毒性效应种类,一般分为生长类和存活类,无量纲;

m——ATV 数量,个;

ATV——急性毒性值, μg/L 或 mg/L。

取生长类 AVE 和存活类 AVE 中数值较小的 AVE 纳入后续计算,如果只获得 1 个 AVE,则直接纳入后续计算。针对急性毒性数据涉及的 23 个物种,其中羽摇蚊等 19 个物种只获得存活类 AVE,黑藻、青萍、斜生栅藻、近头状伪蹄形藻只获得存活类 AVE ,直接纳入后续模型拟合计算中(见表 14)。

表 14 不同淡水生物的同效应急性值

序号	かれることが	同效应急性值(AVE) (μg/L)				
分 写	物种名称	生长类	存活类	最敏感 AVE		
1	长额象鼻溞	-	850	850		
2	苏氏尾鳃蚓	-	22000	22000		
3	模糊网纹溞	-	2112	2112		
4	羽摇蚊	-	561800	561800		
5	中华圆田螺	-	281400	281400		
6	鲤	-	9476	9476		
7	隆线溞	-	2176	2176		
8	大型溞	-	4278	4278		
9	蚤状溞	-	3657	3657		
10	同形溞	-	540	540		
11	黑藻	12300		12300		
12	青萍	4700	4700	4700		
13	霍甫水丝蚓	-	154800	154800		
14	淡水珍珠贝	-	130	130		
15	泥鳅	-	61070	61070		
16	锯齿新米虾	-	20250	20250		
17	大鳞大麻哈鱼	-	66500	66500		
18	中华青鳉	-	199400	199400		
19	麦穗鱼	-	168700	168700		
20	斜生栅藻	159	-	159		
21	近头状伪蹄形藻	690	-	690		
22	北极茴鱼	-	4760	4760		
23	正颤蚓	-	118180	118180		

5.1.3 同效应慢性值的计算

每类慢性效应作为一类同效应指标用于计算同效应慢性值。分物种按不同效应类别(生长或繁殖)将慢性毒性数据(MATC、EC₁₀、EC₂₀、NOEC、LOEC、EC₅₀和 LC₅₀)作为生长类或繁殖类 CTV,将 LC₅₀作为存活类 CTV,分别代入公式(3)计算各物种的生长类 CVE、繁殖类 CVE 和存活类 CVE。

$$CVE_{i,j} = \sqrt[n]{CTV_{i,j,1} \times CTV_{i,j,2} \times ... \times CTV_{i,j,n}}$$
(3)

式中: CVE——同效应慢性值, μg/L 或 mg/L;

i——某一物种, 无量纲;

j——慢性毒性效应种类,一般分为生长类、存活类和繁殖类,无量纲;

n——CTV 数量,个。

CTV——慢性毒性值, μg/L 或 mg/L。

如果获得多个 CVE,则取最小的 CVE 纳入后续计算,如果只获得 1 个 CVE,则直接纳入后续计算。针对慢性毒性数据涉及的 17 个物种,蚤状溞等 11 个物种获得生长类 CVE,纳入后续模型拟合计算中;镰形纤维藻等 5 个物种只获得繁殖类 CVE,直接纳入后续模型计算中(见表 15)。

表 15 不同淡水生物的同效应慢性值

	物种名称	同效应慢性值 CVE(μg/L)					
序号	初州名林 	生长类	繁殖类	存活类	最敏感 CVE		
1	镰形纤维藻	256	-	-	256		
2	溪流摇蚊	-	3520	-	3520		
3	细纹蚬	171.9	-	-	171.9		
4	鲤	-	10000	-	10000		
5	蚤状溞	-	10	-	10		
6	大型溞	-	262	-	262		
7	膨胀浮萍	1000	-	-	1000		
8	青萍	2996	-	-	2996		
9	泥鳅	4429	-	-	4429		
10	锯齿新米虾	1000	-	-	1000		
11	谷皮菱形藻	-	124.2	-	124.2		
12	中华青鳉	11830	-	-	11830		

序号	物种名称	同效应慢性值 CVE(μg/L)				
厅写		生长类	繁殖类	存活类	最敏感 CVE	
13	红眼旋轮虫	-	-	9000	8200	
14	近头状伪蹄形藻	1300	-	-	1300	
15	中华鳑鲏	7348	-	-	7348	
16	斜生栅藻	10	-	-	10	
17	四尾栅藻	79430	-	-	79430	

5.2 模型的拟合与评价

将纳入计算的 AVE 和 CVE 分别取常用对数,得到 lgAVE 和 lgCVE。lgAVE 和 lgCVE 须全部为正值,否则进行单位换算后再分别取常用对数。

将所有物种 lgAVE 和 lgCVE 从小到大分别进行排序,确定其秩次 R (毒性值最小的秩次为 1,次之秩次为 2,依次排列,如果有两个或两个以上物种的毒性值相同,将其任意排成连续秩次),依据公式 (4)分别计算物种的急性和慢性累积频率 F_R 。

$$F_R = \frac{\sum_{1}^{R} f}{N+1} \times 100\% \tag{4}$$

式中: F_R ——累积频率;

R——毒性值的秩次, 无量纲;

f——频数,指毒性值秩次 R 对应的物种数,个;

N----所有频数之和,个。

各物种的急性累积频率和慢性累积频率见表 16 和表 17。

表 16 五价砷同效应急性值及累积频率

序号	物种名称	AVE (μg/L)	lg AVE(μg/L)	R	f (个)	F_R (%)
1	淡水珍珠贝	130	2.114	1	1	4.167
2	斜生栅藻	159	2.201	2	1	8.333
3	同形溞	540	2.732	3	1	12.50
4	近头状伪蹄形藻	690	2.839	4	1	16.67
5	长额象鼻溞	850	2.929	5	1	20.83
6	模糊网纹溞	2110	3.324	6	1	25.00
7	隆线溞	2180	3.338	7	1	29.17
8	蚤状溞	3657	3.563	8	1	33.33

序号	物种名称	AVE (μg/L)	lg AVE (μg/L)	R	f (个)	F _R (%)
9	大型溞	4278	3.631	9	1	37.50
10	青萍	4700	3.672	10	1	41.67
11	北极茴鱼	4760	3.678	11	1	45.83
12	鲤	9476	3.977	12	1	50.00
13	黑藻	12300	4.090	13	1	54.17
14	锯齿新米虾	20250	4.306	14	1	58.33
15	苏氏尾鳃蚓	22000	4.342	15	1	62.50
16	泥鳅	61070	4.786	16	1	66.67
17	大鳞大麻哈鱼	66500	4.823	17	1	70.83
18	正颤蚓	118180	5.073	18	1	75.00
19	霍甫水丝蚓	154800	5.190	19	1	79.17
20	麦穗鱼	168700	5.227	20	1	83.33
21	中华青鳉	199400	5.300	21	1	87.50
22	中华圆田螺	281400	5.449	22	1	91.67
23	羽摇蚊	561800	5.750	23	1	95.83

表 17 五价砷同效应慢性值及累积频率

序号	物种	CVE (µg/L)	lg(CVE, μg/L)	R	f (个)	F _R (%)
1	斜生栅藻	10	1.000	1	1	5.556
2	蚤状溞	10	1.000	2	1	11.11
3	谷皮菱形藻	100	2.000	3	1	16.67
4	细纹蚬	124.2	2.094	4	1	22.22
5	镰形纤维藻	171.9	2.235	5	1	27.78
6	大型溞	262	2.418	6	1	33.33
7	锯齿新米虾	1000	3.000	7	1	38.89
8	膨胀浮萍	1000	3.000	8	1	44.44
9	近头状伪蹄形藻	1300	3.114	9	1	50.00
10	青萍	2996	3.477	10	1	55.56
11	溪流摇蚊	3520	3.547	11	1	61.11
12	泥鳅	4429	3.646	12	1	66.67
13	中华鳑鲏	7348	3.866	13	1	72.22
14	红眼旋轮虫	9000	3.954	14	1	77.78
15	鲤	10000	4.000	15	1	83.33
16	中华青鳉	11830	4.073	16	1	88.89
17	四尾栅藻	79430	4.900	17	1	94.44

分别以 lgAVE 和 lgCVE 作为自变量 x,以对应的累积频率 F_R 为因变量 y,

利用正态分布模型、对数正态分布模型、逻辑斯谛模型、对数逻辑斯谛模型进行 SSD 模型拟合,拟合软件为"国家生态环境基准计算软件 物种敏感度分布法"。

根据模型拟合优度评价参数评价模型的拟合度,评价参数包括:

- a) 均方根误差(RMSE)。RMSE 越接近于 0, 表明模型拟合的精确度越高;
- b) 概率 P 值 (A-D 检验)。P>0.05,表明拟合通过 A-D 检验,模型符合理论分布。

根据拟合优度评价结果,在 P>0.05 的拟合模型中,选择 RMSE 最小的模型作为最优拟合模型。最优拟合模型得出的曲线应与参与拟合的数据点吻合良好,确保根据拟合的 SSD 曲线外推得出的水质基准在统计学上具有合理性和可靠性。

急性毒性数据的模型拟合结果如表 18 所示。通过 RMSE、P 值 (A-D 检验) 的比较,正态分布模型 SSD 曲线拟合最优,拟合结果见图 1。

模型拟合	RMSE	p 值(A-D 检验)
正态分布模型	0.0453	>0.05
对数正态分布模型	0.0471	>0.05
逻辑斯谛分布模型	0.0488	>0.05
对数逻辑斯谛分布模型	0.0456	>0.05

表 18 五价砷短期水质基准模型拟合结果

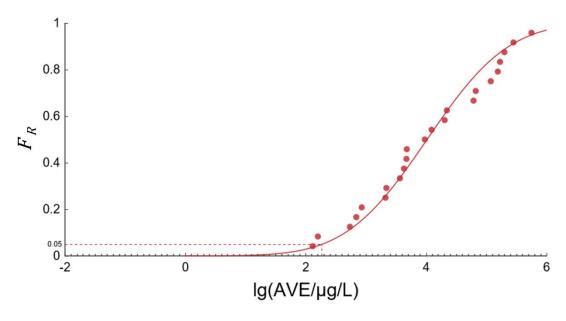


图 1 对数急性毒性一累积频率的正态分布模型拟合曲线

慢性毒性数据的模型拟合结果见表 19。通过 RMSE 和 p 值(A-D 检验)的比较,正态

分布模型 SSD 曲线拟合最优,拟合结果见图 2。

模型拟合	RMSE	<i>p</i> 值 (A-D 检验)
正态分布模型	0.0555	>0.05
对数正态分布模型	0.0850	< 0.05
逻辑斯谛分布模型	0.0554	>0.05
对数逻辑斯谛分布模型	0.0651	>0.05

表 19 长期水质基准模型拟合结果

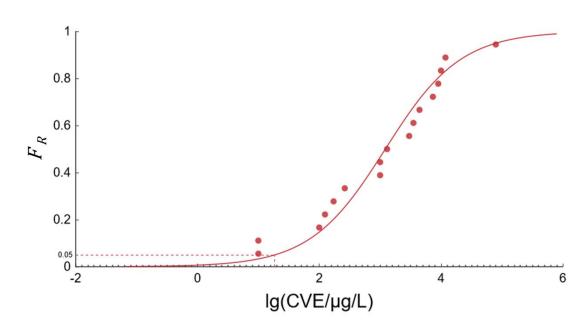


图 2 对数慢性毒性—累积频率的逻辑斯谛分布模型拟合曲线

5.3 物种危害浓度确定

根据"5.2 模型拟合与评价"中确定的最优拟合模型,分别确定累积频率 5%、 10%、25%、50%、75%、90%、95%所对应的物种危害浓度HC5、HC $_{10}$ 、HC $_{25}$ 、 HC $_{50}$ 、HC $_{75}$ 、HC $_{90}$ 和HC $_{95}$ 。

根据正态分布模型获得的短期物种危害浓度和根据正态分布模型获得的长期物种危害浓度见表 20。

表 20 五价砷对淡水生物的短期和长期物种危害浓度

受影响物种的累积频率 (F_R)	5%	10%	25%	50%	75%	90%	95%
短期物种危害浓度(SHC _X , μg/L)	186.1	452.0	1991	10341	53715	236646	574777
长期物种危害浓度(LHC _X , μg/L)	18.40	53.32	254.8	1218	5822	27826	80636

5.4 基准定值与表述

5.4.1 基准定值

利用公式(5)和公式(6)进行基准外推,分别计算获得短期和长期水质基准。

$$SWQC = \frac{SHC_5}{SAF}$$
 (5)

式中: SWQC—水生生物短期水质基准, μg/L;

SHC₅—基于急性毒性数据推导的 5%物种危害浓度, μg/L 或 mg/L;

SAF—短期基准的评估因子,无量纲。

$$LWQC = \frac{LHC_5}{LAF}$$
 (6)

式中: LWQC—水生生物长期水质基准, μg/L;

LHC5—基于慢性毒性数据推导的 5%物种危害浓度, ug/L;

LAF—长期基准的评估因子, 无量纲。

根据 HJ 831—2022,评估因子 AF 的数值根据推导基准所用数据的数量、受试物种涵盖范围和数据拟合分布等情况综合确定,一般取值为 2~5;当有效毒性数据包括的物种数量大于 15 时,AF 取值为 2;有效毒性数据包括的物种数量小于等于 15 时,一般取值为 3。特殊情况下(如藻类所占比例超过 50%、SSD曲线尾部拟合较差等)由专家判断确定。

对于短期水质基准,由于基准推导所用毒性数据物种数(23)大于 15 ,且 SSD 曲线尾部拟合良好(见图 1),因此 SAF 取值为 2; 将 SHC $_5$ (186.1 μ g/L)除以 SAF(2),得到淡水 SWQC 为 93.04 μ g/L。

对于长期水质基准,由于基准推导所用毒性数据物种数(17)大于 15 ,且 SSD 曲线尾部拟合良好(见图 2),因此 LAF 取值为 2;将 LHC₅(18.40 μ g/L) 除以 LAF(2),得到淡水 LWQC 为 9.200 μ g/L。

5.4.2 基准确定与表达

本次推导确定五价砷的淡水 SWQC 为 93.04 μ g/L ,淡水 LWQC 为 9.20 μ g/L

(见表 21),基于重要淡水物种和仪器检出限等信息最终确定基准。

 基准类型
 HCs (μg/L)
 评估因子
 基准值(μg/L)

 短期水质基准
 186.1
 2
 93.04

 长期水质基准
 18.40
 2
 9.200

表 21 淡水生物水质基准-五价砷

(1) 关于重要淡水物种

本报告在推导五价砷的淡水 SWOC 和 LWOC 时,均使用了经济价值高和 生态学意义突出的重要淡水物种。

在推导五价砷的淡水基准时,依据《国家重点保护经济水生动植物资源名录(第一批)(修订)》[19]判断经济价值高的物种。依据国家重点保护野生动物名录[20]判断濒危物种。其中短期基准推导中使用了经济价值高的鲤和泥鳅,未使用濒危物种;长期基准推导中使用了经济价值高的鲤和泥鳅,未使用濒危物种,本报告推导的五价砷的淡水基准均小于经济价值高的物种的最小 AVE 和最小 CVE。

(2) 关于仪器检出限

根据《水质汞、砷、硒、铋和锑的测定原子荧光法》(HJ 694-2014)^[21], 淡水中砷的方法检出限为 0.3 μg/L。

因此,本报告中五价砷的淡水基准分别小于所有重要淡水物种(经济价值高或生态学意义突出)的最小 AVE 和最小 CVE, 五价砷的淡水基准取值依据污染物毒性和仪器检出限等信息综合确定,详见表 22, 保留四位有效数字。

6 质量评价

《淡水生物水质基准—五价砷》推导采用的方法和模型、纳入物种的营养级别与物种类群均满足 HJ 831—2022 要求(表 22)。所使用的毒性数据中有 20 条采用国际、国家标准测试方法,为无限制可靠数据,其余 27 条采用非标准测试方法,但所用实验方法科学合理,为限制性可靠数据。最终所得 SWQC 和 LWQC 低于我国淡水中重要物种的 AVE 和 CVE,证明该基准对重要物种可以起到有效的保护作用。

表 22 基准推导涉及物种和数据质量情况

		НЈ 831—2022	本基准组	 执入	
内容		要求	SWQC	LWQC	
		生产者	1.斜生栅藻; 2.近头状伪蹄形藻; 3. 青萍; 4.黑藻	1.斜生栅藻;2.谷皮菱形藻; 3.四尾栅藻;4.近头状伪蹄形藻; 5.膨胀浮萍;6.青萍;7.镰形纤维藻	
营养级 别	涵盖3个 营养级	初级消费者	1.同形溞; 2.长额象鼻溞; 3.模糊网 纹溞; 4.隆线溞; 5.蚤状溞; 6.大型 溞; 7.锯齿新米虾; 8.苏氏尾鳃蚓; 9.中华圆田螺; 10.羽摇蚊; 11.鲤;	1.大型溞; 2.蚤状溞; 3.锯齿新米虾; 4.中华鳑鲏; 5.细纹蚬; 6.红眼旋轮虫;7.溪流摇蚊;8.鲤;	
		次级消费者	1.淡水珍珠贝; 2.北极茴鱼; 3.中华 青鳉; 4.泥鳅; 5.大鳞大麻哈鱼; 6. 正颤蚓; 7.霍甫水丝蚓; 8.麦穗鱼	1.中华青鳉;2.泥鳅	
		至少包括 10 个物种	23	17	
		1 种硬骨鱼纲鲤科鱼	1.鲤;2.麦穗鱼	1.鲤;2.中华鳑鲏	
			1 种硬骨鱼纲非鲤科鱼	1.泥鳅;2.北极茴鱼;3.大鳞大麻哈 鱼;4.中华青鳉	1.泥鳅; 2.中华青鳉
el La T I.		1 种浮游动物	1.同形溞; 2.长额象鼻溞; 3.模糊网 纹溞; 4.隆线溞; 5.蚤状溞; 6.大型溞;	1.蚤状溞; 2.大型溞	
物种 要求	10 种	1 种(非鱼类)底栖动物 (贝类、底栖甲壳类等)	1.锯齿新米虾; 2.中华圆田螺;3.淡水 珍珠贝; 4.羽摇蚊	1.锯齿新米虾; 2.细纹蚬; 3.溪流摇蚊	
		1 种两栖类或上述未涉 及的其他门类动物	1.正颤蚓; 2.苏氏尾鳃蚓 3.霍甫水丝蚓	1.红眼旋轮虫	
		1 种浮游植物或水生维 管束植物	1 青萍 2.黑藻; 3.斜生栅藻; 4.近头 状伪蹄形藻	1 近头状伪蹄形藻; 2 青萍; 3 谷皮菱形藻; 4 四尾栅藻; 5 膨胀浮萍; 6 斜生栅藻; 7.镰形纤维藻	
毒性	有效性	无限制可靠数据	14 条	6条	
数据	有双性	限制性可靠数据	14条	13条(含2条自测数据)	

7 不确定性分析

本基准在方法、模型、纳入物种及毒性数据质量等方面虽满足技术指南要求, 但在推导过程中仍存在一些不确定性因素,主要包括:

- (1)数据来源和检索方案方面。本基准推导所纳入的数据仅涵盖中文文献数据库,英文文献数据库,ECOTOX 毒性数据库的毒性数据,尚未包括其他语言文献报道的毒性数据;
- (2) 砷的水生生物毒性可能不同程度地受 pH、硬度、溶解有机质、温度等因素的影响,基于目前的研究成果尚不能对这些因素的影响进行定量校正;

- (3) 研究所涉及的本土生物只是中国淡水生物的代表和抽样,不排除有对 五价砷更敏感的生物物种有待发现;
- (4) 虽然依据"技术指南"对研究所用毒性数据进行了筛选,但依然有可能由于试验方式、试验过程等方面的差异导致试验结果存在一定的不确定性。

参考文献

- [1] 张娟, 闫振广, 高富, 等. 不同形态的砷水生生物基准探讨及在辽河流域的初步应用[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4):1164-1173.
- [2] 郑磊. 砷、五氯苯酚与莠去津水生生物水质基准研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2017.
- [3] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ambient water quality criteria for arsenic-1980[R]. Springfield, VA: U.S. Environmental Protection Agency, 1980.
- [4] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ambient water quality criteria for arsenic-1984[R]. Springfield, VA: U.S. Environmental Protection Agency, 1984.
- [5] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1995 updates: Water quality criteria documents for the protection of aquatic life in ambient water[R]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1995.
- [6] ANZECC, ARMCANZ. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality[R]. Canberra: Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, 2000.
- [7] CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: arsenic[R]. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001.
- [8] LEPPER P, SOROKIN N, MAYCOCK D, et al. Preconsultation report: proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: arsenic (total dissolved)[R]. Report No. SC040038/SR3. Environment Agency, 2007.
- [9] NATIONAL INSTITUTE FOR PUBLIC HEALTH AND THE ENVIRONMENT (RIVM). Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of international and national environmental quality standards for substances in the Netherlands (INS): revision 2007[R]. Bilthoven: National

- Institute for Public Health and the Environment, 2007.
- [10] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.

 Toxicological profile for arsenic[R]. Atlanta: Agency for Toxic Substances and

 Disease Registry, 1989.
- [11] SUN Y D, ZHANG X, PENG H, et al. Development of a coupled model to simulate and assess arsenic contamination and impact factors in the Jinsha River Basin, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 147: 50-61.
- [12] HUANG W J. Development and application of aquatic ecological integrity assessment methods for typical regions in the Yangtze River Basin[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2025.
- [13] 邓杨. 西藏狮泉河流域砷硼富集因素探究及溶解性有机质特征的影响[D]. 成都: 成都理工大学, 2023.
- [14] LIU H Z. Research on arsenic pollution and release in river water in typical agricultural areas of western Shandong[D]. Liaocheng: Liaocheng University, 2024.
- [15] SHAO F J, WANG W F, HE J. Groundwater surface water exchange and spatial distribution of arsenic in arid and semi-arid regions: the case of Aksu River in Xinjiang, northwestern China[J]. Water, 2023, 15(13): 2391.
- [16] SCHILLER C M, FOWLER B A, WOODS J S. Effects of arsenic on pyruvate dehydrogenase activation[J]. Environ Health Perspect, 1977, 19: 205-207.
- [17] SCHAEFER E D, PIPES W O. Temperature and the toxicity of chromate and arsenate to the rotifer *Philodina roseola*[J]. Water Res, 1973, 7(12): 1781-1790.
- [18] HE Q, QU R, WANG X, et al. Toxicity of arsenic to *Photobacterium phosphoreum*, *Daphnia magna*, and *Danio rerio* at different pH levels[J]. CLEAN Soil, Air, Water, 2016, 44(1): 72-77.
- [19] 中华人民共和国生态环境部. 国家重点保护经济水生动植物资源名录(第一批)(修订)[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2024.
- [20] 国家林业和草原局,中华人民共和国农业农村部.国家重点保护野生动物名录[R].北京:国家林业和草原局,2021.

- [21] 中华人民共和国生态环境部. HJ 694-2014 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [22] PASSINO D, NOVAK A J. Toxicity of arsenate and DDT to the cladoceran *Bosmina longirostris*[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1984, 33(3): 325-329.
- [23] LOBO H, MENDEZ-FERNANDEZ L, MARTINEZ-MADRID M, et al. Acute toxicity of zinc and arsenic to the warmwater aquatic oligochaete *Branchiura sowerbyi* as compared to its coldwater counterpart *Tubifex tubifex* (Annelida, Clitellata)[J]. J Soil Sediment, 2016, 16(12): 2766-2774.
- [24] HOCKETT J R, MOUNT D R. Use of metal chelating agents to differentiate among sources of acute aquatic toxicity[J]. Environ Toxicol Chem, 1996, 15(10): 1687-1693.
- [25] VERSTEEG D J, DYER S D, JANSSEN C, et al. *Ceriodaphnia* and *Daphnia*: a comparison of their sensitivity to xenobiotics and utility as a test species[J]. Chemosphere, 1997, 34(4): 869-892.
- [26] SPEHAR R L, FIANDT J T. Acute and chronic effects of water quality criteria-based metal mixtures on three aquatic species[J]. Environ Toxicol Chem, 1986, 5(10): 917-931.
- [27] ZHENG L, LIU Z T, YAN Z G, et al. Deriving water quality criteria for trivalent and pentavalent arsenic[J]. Sci Total Environ, 2017, 587: 68-74.
- [28] GHADERSARBAZI Z, GHIASI F, GHORBANI F, et al. Toxicity assessment of arsenic on common carp (*Cyprinus carpio*) and development of natural sorbents to reduce the bioconcentration by RSM methodology[J]. Chemosphere, 2019, 224: 247-255.
- [29] HE W X, MEGHARAJ M, NAIDU R. Toxicity of tri- and penta-valent arsenic, alone and in combination, to the cladoceran *Daphnia carinata*: the influence of microbial transformation in natural waters[J]. Environ Geochem Health, 2009, 31: 133-141.
- [30] 黄波平,吴永贵,申万暾,陈程,廖芬,王良韬,刘声. 砷与氟对隆线溞的 急性毒性及安全浓度分析[J]. 贵州农业科学,2011,39(3):106-110.

- [31] 周美霞. 砷脉冲暴露对大型溞和嗜热四膜虫的生态效应研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019.
- [32] THEEGALA C S, SULEIMAN A A, CARRIERE P A. Toxicity and biouptake of lead and arsenic by *Daphnia pulex*[J]. J Environ Sci Health A, 2007, 42(1): 27-31.
- [33] SHAW J R, GLAHOLT S P, GREENBERG N S, et al. Acute toxicity of arsenic to *Daphnia pulex*: Influence of organic functional groups and oxidation state[J]. Environ Toxicol Chem, 2007, 26(7): 1532-1537.
- [34] SALES S C M, RIETZLER A C, RIBEIRO M M. Arsenic toxicity to cladocerans isolated and associated with iron: implications for aquatic environments[J]. An Acad Bras Cienc, 2016, 88(1): 539-548.
- [35] 薛培英, 颜昌宙, 曹英兰, 等. 铜、砷单一及复合污染对黑藻的毒性效应[J]. 环境科学研究, 2011, 24(9).
- [36] NAUMANN B, EBERIUS M, APPENROTH K J. Growth rate based dose-response relationships and EC-values of ten heavy metals using the duckweed growth inhibition test (ISO 20079) with *Lemna minor* L. clone St[J]. Plant Physiol, 2007, 164(12): 1656-1664.
- [37] BELAMY T, BAUDRIMONT M, CORDIER M, et al. Sensitivity of newly transformed juveniles of the freshwater pearl mussel *Margaritifera margaritifera* to acute toxicity of a wide range of contaminants[J]. Hydrobiologia, 2022, 849(9): 2029-2041.
- [38] HAMILTON S J, BUHL K J. Safety assessment of selected inorganic elements to fry of chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*)[J]. Ecotoxicol Environ Safe, 1990, 20(3): 307-324.
- [39] CHEN F, CHEN W, DAI S. Toxicities of four arsenic species to *Scenedesmus obliguus* and influence of phosphate on inorganic arsenic toxicities[J]. Toxicol Environ Chem, 1994, 41(1/2): 1-7.
- [40] BUHL K J, HAMILTON S J. Comparative toxicity of inorganic contaminants released by placer mining to early life stages of salmonids[J]. Ecotoxicol Environ Safe, 1990, 20(3): 325-342.

- [41] VOCKE R W, SEARS K L, O'TOOLE J J, et al. Growth responses of selected freshwater algae to trace elements and scrubber ash slurry generated by coal-fired power plants[J]. Water Res, 1980, 14(2): 141-150.
- [42] MOGREN C L, KIPARSKI G R, PARKER D R, TRUMBLE J T. Survival, reproduction, and arsenic body burdens in *Chironomus riparius* exposed to arsenate and phosphate[J]. Sci Total Environ, 2012, 425: 60-65.
- [43] WAYKAR B, SHINDE S M. Assessment of the metal bioaccumulation in three species of freshwater bivalves[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2011, 87(3): 267-271.
- [44] TUTEJA C, SHANTHANAGOUDA A H, HUNDAL S S, DHALIWAL S S. Antioxidative role of dietary ascorbic acid against arsenic induced haematological, biochemical and histomorphological alterations in *Cyprinus carpio*[J]. Comp Biochem Physiol C, 2021, 241: 1-15.
- [45] CHEN C Y, SILLETT K B, FOLT C L, WHITTEMORE S L, BARCHOWSKY A. Molecular and demographic measures of arsenic stress in *Daphnia pulex*[J]. Hydrobiologia, 1999, 401: 229-238.
- [46] JENNER H A, JANSSEN-MOMMEN J P M. Duckweed *Lemna minor* as a tool for testing toxicity of coal residues and polluted sediments[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1993, 25(1): 3-11.
- [47] HENKE R, EBERIUS M, APPENROTH K J. Induction of frond abscission by metals and other toxic compounds in *Lemna minor*[J]. Aquat Toxicol, 2011, 101(1): 261-265.
- [48] CALL D J, BROOKE L T, AHMAD N, et al. Aquatic pollutant hazard assessments and development of a hazard prediction technology by quantitative structure-activity relationships[R]. Superior, WI: Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior, 1981.
- [49] RICHTER J E. Results of algal toxicity tests with priority pollutants[R]. Superior, WI: Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior, 1982.

[50] FARGASOVA A. Effect of five toxic metals on the alga *Scenedesmus quadricauda*[J]. Biologia (Bratisl), 1993, 48(3): 301-304.

附录A 五价砷对淡水生物的急性毒性数据

 毒性 编号	物种名称	物种拉丁名	生命阶段	化合物	ATV (mg/L)	暴露方式	暴露时间 (天)	溶液浓度化 学分析情况	毒性效应 终点	效应指标	毒性测试 方法	可靠性	来源
1	长额象鼻溞	Bosmina longirostris	-	砷酸氢二钠	0.85	静态	2	实测浓度	存活	EC ₅₀	非标	限制性可靠	[22]
2	苏氏尾鳃蚓	Branchiura sowerbyi	-	砷酸氢二钠	22	静态	4	理论浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[23]
3	模糊网纹溞	Ceriodaphnia dubia	-	砷酸钠	2.18	静态	2	理论浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[24]
4	模糊网纹溞	Ceriodaphnia dubia	-	砷酸钠	2.4	静态	2	理论浓度	存活	LC ₅₀	ASTM	限制性可靠	[25]
5	模糊网纹溞	Ceriodaphnia dubia	-	砷酸钠	1.8	静态	2	理论浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[26]
6	羽摇蚊	Chironomus plumosus	成体	砷酸钠	561.8	半静态	2	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[27]
7	中华圆田螺	Cipangopaludina cathayensis	幼体	砷酸钠	281.4	半静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[27]
8	鲤	Cyprinus carpio	-	砷酸氢二钠	9.476	半静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[28]
9	隆线溞	Daphnia carinata	-	砷酸钠	1.499	半静态	2	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[29]
10	隆线溞	Daphnia carinata	-	砷酸钠	3.16	半静态	2	实测浓度	存活	LC ₅₀	ISO	无限制可靠	[30]
11	大型溞	Daphnia magna	-	砷酸钠	5.23	半静态	2	实测浓度	存活	EC50	OECD	无限制可靠	[27]
12	大型溞	Daphnia magna	-	砷酸	3.5	半静态	2	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[31]
13	蚤状溞	Daphnia pulex	-	砷酸	3.4	静态	2	理论浓度	存活	LC ₅₀	АРНА	无限制可靠	[32]
14	蚤状溞	Daphnia pulex	-	砷酸钠	3.933	静态	2	理论浓度	存活	EC ₅₀	非标	限制性可靠	[33]
15	同形溞	Daphnia similis	幼体	砷酸钠	0.54	半静态	2	理论浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[34]
16	黑藻	Hydrilla verticillata	成体	砷酸钠	12.3	静态	4	理论浓度	生长	EC ₅₀	非标	限制性可靠	[35]
17	青萍	Lemna minor	成体	砷酸钠	4.7	静态	4	理论浓度	生长	EC ₅₀	ISO、OECD	无限制可靠	[36]

18	霍甫水丝蚓	Limnodrilus hoffmeisteri	成体	砷酸钠	154.8	半静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[27]
19	淡水珍珠贝	Margaritifera margaritifera	幼体	五氧化二砷	0.13	静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[37]
20	泥鳅	Misgurnus anguillicaudatus	成鱼	砷酸钠	61.07	半静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[27]
21	锯齿新米虾	Neocaridina denticulata	幼体	砷酸钠	20.25	半静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[27]
22	大鳞大麻哈鱼	Oncorhynchus tshawytscha	仔鱼	砷酸钠	66.5	静态	4	理论浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[38]
23	中华青鳉	Oryzias sinensis	成鱼	砷酸钠	199.4	半静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[27]
24	麦穗鱼	Pseudorasbora parva	幼鱼	砷酸钠	168.7	半静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	OECD	无限制可靠	[27]
25	斜生栅藻	Scenedesmus obliquus	群体	砷酸钠	0.159	半静态	4	理论浓度	生长	EC ₅₀	非标	限制性可靠	[39]
26	近头状伪蹄 形藻	Pseudokirchneriella subcapitata	群体	砷酸钠	0.69	静态	4	实测浓度	生长	EC ₅₀	非标	限制性可靠	[39]
27	北极茴鱼	Thymallus arcticus	幼鱼	五氧化二砷	4.76	静态	4	理论浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[40]
28	正颤蚓	Tubifex tubifex	-	砷酸氢二钠	118.18	静态	4	实测浓度	存活	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[41]

附录B 五价砷对淡水生物的慢性毒性数据

毒性编号	物种名称	物种拉丁名	生命阶段	化合物	CTV (mg/L)	暴露 方式	暴露时间	溶液浓度化 学分析情况	毒性效应 终点	效应指标	毒性测试方法	可靠性	来源
1	镰形纤维藻	Ankistrodesmus falcatus	群体	砷酸钠	0.256	静态	14	理论浓度	生长	EC50	非标	限制性可靠	[41]
2	溪流摇蚊	Chironomus riparius	-	砷酸氢二钠	3.52	半静态	14	理论浓度	繁殖	NOEC	非标	限制性可靠	[42]
3	细纹蚬	Corbicula striatella	-	砷酸氢二钠	0.1719	半静态	30	理论浓度	生长	NOEC	非标	限制性可靠	[43]
4	鲤	Cyprinus carpio	-	砷酸氢二钠	10	半静态	28	理论浓度	形态	NOEC	非标	限制性可靠	[44]
5	蚤状溞	Daphnia pulex	-	五氧化二砷	0.01	半静态	26	理论浓度	繁殖	LOEC	非标	限制性可靠	[45]
6	大型溞	Daphnia magna	幼体	砷酸钠	0.262	半静态	21	实测浓度	繁殖	NOEC	OECD	无限制可靠	[27]
7	膨胀浮萍	Lemna gibba	群体	砷酸钠	1.0	静态	21	理论浓度	生长	LOEC	非标	限制性可靠	[46]
8	青萍	Lemna minor	群体	砷酸氢二钠	2.996	半静态	7	实测浓度	生长	EC ₂₀	非标	限制性可靠	[47]
9	泥鳅	Misgurnus anguillicaudatus	成鱼	砷酸钠	4.429	半静态	28	实测浓度	生长	EC ₁₀	OECD	无限制可靠	[27]
10	锯齿新米虾	Neocaridina denticulata sinensis	成体	砷酸钠	1.0	半静态	28	实测浓度	生长	EC ₁₀	OECD	无限制可靠	[27]
11	谷皮菱形藻	Nitzschia palea	群体	砷酸二氢钠	0.1242	流水式	13	实测浓度	种群	LOEC	非标	限制性可靠	[48]
12	中华青鳉	Oryzias sinensis	成鱼	砷酸钠	11.83	半静态	28	实测浓度	生长	EC ₁₀	OECD	无限制可靠	[27]
13	红眼旋轮虫	Philodina Roseola	卵	砷酸二氢钠	8.2	静态	4	实测浓度	生长	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[17]
14	近头状伪蹄形藻	Pseudokirchneriella subcapitata	群体	砷酸钠	1.3	静态	5	实测浓度	生长	EC ₅₀	非标	限制性可靠	[48]
15	近头状伪蹄形藻	Pseudokirchneriella subcapitata	群体	砷酸氢二钠	1.3	静态	5	实测浓度	生长	EC ₅₀	非标	限制性可靠	[49]
16	中华鳑鲏	Rhodeus sinensis	幼鱼	砷酸钠	6.0	半静态	28	实测浓度	生长	NOEC	OECD	无限制可靠	自测
17	中华鳑鲏	Rhodeus sinensis	幼鱼	砷酸钠	9.0	半静态	28	实测浓度	生长	LOEC	OECD	无限制可靠	自测

毒性编号	物种名称	物种拉丁名	生命阶段	化合物	CTV (mg/L)	暴露 方式	暴露时间	溶液浓度化 学分析情况	毒性效应 终点	效应指标	毒性测试方法	可靠性	来源
18	斜生栅藻	Scenedesmus obliquus	群体	砷酸氢二钠	0.01	静态	14	理论浓度	生长	LOEC	非标	限制性可靠	[41]
19	四尾栅藻	Scenedesmus quadricauda	群体	砷酸氢二钠	79.43	静态	20	理论浓度	生长	LC ₅₀	非标	限制性可靠	[50]

附录 C 实验室自测毒性数据实验报告

砷酸钠对中华鳑鲏的28天慢性毒性实验

- C.1 材料与方法
- C.1.1 实验方法

参考《化学品测试方法》(第二版)"215 鱼类幼体生长试验"。

C.1.2 化学试剂

砷酸钠(分析纯)。

C.1.3 受试生物

中华鳑鲏 (*Rhodeus sinensis*):幼鱼,体长 30.5 ± 0.5 mm,体重 10.5 ± 0.5 g。 C.1.4 实验设计

实验开始前将中华鳑鲏在暴露实验条件下驯养至少一周,驯养期间死亡率 低于 5%。

以室温条件下强制曝气至少 24 h 的自来水作为实验用水,根据前期工作基础设定 6 个实验组(1 个空白对照组,5 个浓度组),砷酸钠溶液浓度分别为 0.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、9.00 mg/L、13.50 mg/L、20.25 mg/L。每个实验组设置 3 个重复,随机编号#1、#2 和#3,相同编号的重复组成 1 个平行组,共 3 个平行组,依次编号为平行组 A、平行组 B 和平行组 C。备 18 个容器,每个容积 5 L,分别放入 4 L 溶液,随机选取 10 尾鱼放入每个容器中。

采用半静态实验方法,每天定量投饵并更新砷酸钠溶液,换液前后分别测定各溶液溶解氧、pH 值和温度,每 7 d 检测各组砷酸钠浓度 1 次(从每个浓度梯度的 3 个重复中取水样混合后测定砷酸钠浓度)。保持溶液水温为 20 ± 1 °C,pH 值为 7.8 ± 0.3 ,溶解氧超过饱和溶解度的 60%,砷酸钠浓度波动不超过 20%。实验暴露周期为 21 d,以体重和体长作为效应指标,每 7 d 观察并统计相关数据。

C.1.5 受试生物的生长率

受试生物的生长率、生长率抑制率和平均生长率抑制率 利用公式 C-2 计算各实验组受试物种的生长率。

$$U_{z} = \frac{\ln M_{z, 2} - \ln M_{z, 1}}{t_{z}}$$
 (C-2)

式中: U—实验容器z内的受试生物的生长率, d-1;

M₁—实验容器z内实验开始时受试生物的计算生长率的效应指标:

M2—实验容器z内实验结束时受试生物的计算生长率的效应指标;

t—实验容器z实验开始与结束的间隔时间,d:

z—进行毒性实验的某一实验容器, 无量纲。

利用公式 C-3 计算各实验组受试物种的生长率抑制率。

$$V_z = \frac{\overline{U}_0 \cdot U_z}{\overline{U}_0} \times 100 \tag{C-3}$$

式中: V—实验容器z内的受试生物的生长率抑制率, %;

 U_0 —空白对照组受试生物的生长率的算术平均值, d^{-1} ;

Uz—实验容器z受试生物的生长率, d-1;

z—进行毒性实验的某一实验容器, 无量纲。

利用公式 C-4 计算各浓度实验组受试物种的平均生长率抑制率。

$$\bar{V}_{j=1}^{h'} = \frac{\bar{U}_0 - \bar{U}_j}{\bar{U}_0} \times 100$$
(C-4)

式中: V—实验组i的受试生物的平均生长率抑制率, %;

 \bar{U}_0 —空白对照组受试生物的生长率的算术平均值, d^{-1} ;

 U_i —实验组i受试生物的生长率的算术平均值, d^{-1} ;

j'—非空白对照组的某一实验组,无量纲;

h'—实验组i'的个数,个。

利用公式 C-2 分别计算各实验组中华鳑鲏的体重和体长生长率。

C.1.6 数据分布检验

- (1) 正态性检验。对每个平行组的28 d体重和体长生长率分别进行正态分布检验(Shapiro-Wilk检验);
- (2) 单因素方差分析。对3个平行组的28 d体重和体长生长率分别进行组间方差齐性检验(Levene检验)和均值差异分析(One-way ANOVA分析)。

C.1.7 砷酸钠对中华鳑鲏28 d致死的NOEC和LOEC确定

对于符合正态分布、满足方差齐性且3个平行组间受试生物的28 d体重和体长生长率无显著性差异的数据,进行实验组间受试生物的28 d体重和体长生长率均值差异分析,以各实验组砷酸钠实测浓度(每组3次重复)的算术平均值作为该组砷酸钠溶液浓度的实测平均值,确定砷酸钠对受试生物致死的LOEC和

NOEC.

C.1.8

本实验数据分析采用的软件为 SPSS。

C.2 实验结果

砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体重增长慢性毒性实验结果和体长增长慢性毒性实验结果见表C-1和表C-2。

数据分布检验结果显示(表C-3和表C-4),3个平行组中华鳑鲏28 d体重和体长生长率符合正态分布、满足方差齐性且平行组间中华鳑鲏的28 d体重和体长生长率均值无显著性差异,满足对实验组间中华鳑鲏28 d体重和体长生长率均值差异分析条件。

实验组间体重和体长生长率均值差异分析结果(表C-5和表C-6)表明,与空白对照组相比,从 9.0×10^3 µg/L组开始,中华鳑鲏的体重平均生长率与对照组出现显著差异,确定砷酸钠对中华鳑鲏体重的NOEC和LOEC值分别为 6.0×10^3 µg/L和 9.0×10^3 µg/L(表C-7);同样,从 9.0×10^3 µg/L组开始,中华鳑鲏的体长平均生长率与对照组出现显著差异,确定砷酸钠对中华鳑鲏体长的NOEC和LOEC值分别为 6.0×10^3 µg/L和 9.0×10^3 µg/L(表C-8)。

表C-1 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体重增长慢性毒性实验结果

实验组j	重复	初始总体重 (×10³,mg/L)	结束总体重 (×10³,mg/L)	生长率 (d ⁻¹)
	#1	11.1	15.2	1.123
空白对照	#2	10.5	15.1	1.298
	#3	11.2	15.8	1.229
	#1	10.4	14.5	1.187
4.0 mg/L	#2	10.8	14.8	1.125
	#3	10.1	14.1	1.192
	#1	11.1	15.2	1.123
6 .0mg/L	#2	10.7	14.6	1.110
	#3	11.2	15.2	1.091
	#1	11.3	14.8	0.964
9 .0mg/L	#2	11.2	14.6	0.947
	#3	11.6	15.3	0.989

实验组j	重复	初始总体重 (×10³,mg/L)	结束总体重 (×10³,mg/L)	生长率 (d ⁻¹)
	#1	10.8	14.2	0.977
13.5mg/L	#2	10.9	13.9	0.868
	#3	10.6	13.8	0.942
	#1	10.8	13.1	0.690
20.25mg/L	#2	11.0	13.2	0.651
	#3	11.2	13.4	0.641

表C-2 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体长增长慢性毒性实验结果

实验组j	重复	初始平均体长 (mm)	结束平均体长 (mm)	生长率 (d ⁻¹)
空白对照	#1	30.00	34.20	0.468
	#2	31.00	34.90	0.423
	#3	31.00	35.20	0.454
	#1	30.40	33.90	0.389
4 .0mg/L	#2	30.50	34.10	0.399
	#3	30.30	34.20	0.432
	#1	31.10	34.50	0.371
$6.0~\mathrm{mg/L}$	#2	30.40	34.10	0.410
	#3	30.80	34.60	0.416
9 .0mg/L	#1	30.70	34.10	0.375
	#2	30.40	33.40	0.336
	#3	30.90	34.20	0.362
13.5 mg/L	#1	31.10	33.80	0.297
	#2	30.40	33.20	0.315
	#3	30.40	33.40	0.336
20.25 mg/L	#1	30.10	31.40	0.151
	#2	30.20	31.30	0.128
	#3	30.00	31.20	0.140

表C-3 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体重增长慢性毒性实验数据分布检验结果

内容		检验结果	
	平行组A	p = 0.248 > 0.05	
正态性检验	平行组B	p = 0.934 > 0.05	
	平行组C	p = 0.462 > 0.05	
平行组间方差齐性检	· 验	p = 0.992 > 0.05	
平行组间均 值差异分析	平行组A/B	p=0.929>0.05	
	平行组A/C	p=0.977>0.05	
	平行组B/C	p=0.914>0.05	

表C-4 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体长增长慢性毒性实验数据分布检验结果

内容		检验结果	
	平行组A	p = 0.398 > 0.05	
正态性检验	平行组B	p = 0.074 > 0.05	
	平行组C	p = 0.099 > 0.05	
平行组间方差齐性检	<u></u> 验	p = 0.943 > 0.05	
	平行组A/B	p=0.918>0.05	
平行组间均 值差异分析	平行组A/C	p= 0.823>0.05	
	平行组B/C	p= 0.748>0.05	

表C-5 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体重增长慢性毒性实验组间均值差异分析结果

	内容	检验结果
	4.0mg/L/空白对照	P=0.428 > 0.05
	6.0 mg/L/空白对照	P=0.104 > 0.05
实验组间均 值差异分析	9.0 mg/L/空白对照	P=0.009 < 0.05
	13.5mg/L/空白对照	P=0.009 < 0.05
	20.25 mg/L/空白对照	P=0.000 < 0.05

表C-6 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体长增长慢性毒性实验组间均值差异分析结果

内容		检验结果	
	4.0 mg/L/空白对照	P=0.088 > 0.05	
	6.0 mg/L/空白对照	P=0.064 > 0.05	
实验组间均 值差异分析	9.0 mg/L/空白对照	P=0.007 < 0.05	
	13.5 mg/L/空白对照	P=0.002 < 0.05	
	20.25 mg/L/空白对照	P=0.000 < 0.05	

表C-7 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体重增长的NOEC和LOEC

暴露时间(天)	慢性毒性值(μg/L)		实验水质条件	
	NOEC	LOEC	水体温度(℃)	水体 pH 值
28	6.0×10^{3}	9.0×10^{3}	20	7.8

表C-8 砷酸钠对中华鳑鲏28 d的体长增长的NOEC和LOEC

暴露时间(天)	慢性毒性值(μg/L)		实验水质条件	
	NOEC	LOEC	水体温度(℃)	水体 pH 值
28	6.0× 10³	9.0 × 10 ³	20	7.8