

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20220627001

张成, 冯兵, 张萌, 等. 我国吡啶硫酮锌水生生物水质基准研究[J]. 生态毒理学报, 2023, 18(3): 491-504

Zhang C, Feng B, Zhang M, et al. Aquatic life water quality criteria of zinc pyrithione in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2023, 18(3): 491-504 (in Chinese)

我国吡啶硫酮锌水生生物水质基准研究

张成^{1,2}, 冯兵², 张萌^{1,2,*}, 王强², 夏威^{2,3}, 王文倩^{2,3}, 刘足根^{1,2}

1. 南昌大学资源与环境学院, 南昌 330031
2. 江西省生态环境科学研究与规划院, 南昌 330039
3. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063

收稿日期: 2022-06-27 录用日期: 2022-09-17

摘要: 吡啶硫酮锌是一种广谱的真菌和细菌的抑菌剂和常用的防污剂, 被广泛用于去屑剂、船舶防污涂料、农用杀菌剂等。水环境中吡啶硫酮锌的残留具有较高的风险, 我国尚缺乏吡啶硫酮锌的淡水水生生物基准值。为保护我国淡水水生生物, 维护水生生态系统结构和功能的完整性以及生物的多样性, 本研究首次推导了我国流域水环境的吡啶硫酮锌水生生物基准。根据美国环境保护局的 ECOTOX 毒性数据库和我国知网数据库以及其他部分文献, 收集和筛选吡啶硫酮锌对我国淡水水生生物的急慢性毒性数据, 共 4 门 10 科 13 种急性毒性数据和 2 门 4 科 4 种慢性毒性数据。采用我国推荐技术指南中的物种敏感度分布法 (EEC-SSD) 推导吡啶硫酮锌的水生生物基准, 得出吡啶硫酮锌的急性和慢性基准分别为 $2.347 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.798 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本研究对物种敏感度排序法 (SSR)、物种敏感度分布法 (SSD)、评价因子法进行比较, 发现 SSR 法与 SSD 法所得结果一致, 均在同一数量级, 评价因子法相对保守。本论文研究结果可为吡啶硫酮锌水质标准制定和流域水生态环境管理提供科学依据。

关键词: 吡啶硫酮锌; 水生生物; 水质基准; 物种敏感度排序法; 物种敏感度分布法

文章编号: 1673-5897(2023)3-491-14 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Aquatic Life Water Quality Criteria of Zinc Pyrithione in China

Zhang Cheng^{1,2}, Feng Bing², Zhang Meng^{1,2,*}, Wang Qiang², Xia Wei^{2,3}, Wang Wenqian^{2,3}, Liu Zugen^{1,2}

1. School of Resources and Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China
2. Jiangxi Provincial Institute of Eco-Environmental Science Research and Planning, Nanchang 330039, China
3. College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

Received 27 June 2022 accepted 17 September 2022

Abstract: Zinc pyrithione is widely used as an anti-dandruff agent, anti-fouling coating for ships and agricultural fungicide and so on due to its broad-spectrum antibacterial activity and excellent antifouling performance. When the concentration of discharged zinc pyrithione in the water environment exceeds a certain content, it may cause an adverse effect to aquatic organisms. In order to protect freshwater aquatic organisms and maintain the structural and

基金项目: 江西省重点研发计划项目(20203BBG72W007); 江西省主要学科学术和技术带头人资助项目(20182BCB22016); 江西省重大科技研发专项“揭榜挂帅”制项目(20213AAG01012)

第一作者: 张成(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为生态毒理学, E-mail: ZC3106898@163.com

* 通信作者 (Corresponding author), E-mail: tomdeshiye@126.com

functional integrity of aquatic ecosystem and biological diversity, this study deduced the aquatic life water quality criteria of zinc pyrithione in the water environment of Chinese watershed for the first time. The acute and chronic toxicity data of zinc pyrithione to Chinese freshwater aquatic life were collected from the ECOTOX toxicity database of the United States Environmental Protection Agency (US EPA), the database of China Knowledge Network and other literature. Then, a total of 13 species acute toxicity data from 10 families in 4 phyla and 4 species chronic toxicity data from 4 families in 2 phyla were screened out. Subsequently, the species sensitivity distribution methods in the Chinese recommended technical guidelines, including species sensitivity ranking method (SSR), species sensitivity distribution method (SSD), and evaluation factor method, were adopted to derive the water quality criteria of zinc pyrithione. The results showed that the acute and chronic criteria values of zinc pyrithione for Chinese aquatic life were $2.347 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.798 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The aquatic life water quality criteria of zinc pyrithione obtained by the SSR method and the SSD method were in the same order of magnitude. The derived aquatic life water quality criteria of zinc pyrithione using evaluation factor method was relatively conservative. This study could provide a scientific basis for the development of water quality criteria of zinc pyrithione and a data support for the watershed-based aquatic ecological environment management.

Keywords: zinc pyrithione; aquatic life; water quality criteria; species sensitivity ranking method; species sensitivity distribution method

吡啶硫酮锌(zinc pyrithione, ZPT), 别名奥麦丁锌, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$ 。ZPT 是优良、广谱的有机金属抑菌剂, 包括真菌、革兰氏阳性和阴性细菌^[1]。同时 ZPT 是一种传统防污剂, 广泛用于民用涂料、胶黏剂、船舶防污等^[2], 如船舶外涂含 ZPT 的防污漆, 可防止甲壳生物、海藻以及水生生物附着船壳板, 以减少其行驶阻力。ZPT 不仅用于工业生产, 还因其高效和廉价, 而用作个人护理用品添加剂, 如洗发香波中用来抑制头皮屑和脂溢症^[3-4], 它是以微粒形式输送到皮肤上皮细胞达到治疗头皮屑和脂溢性皮炎的作用^[5]。我国原卫生部在《中华人民共和国国家标准: 化妆品卫生标准》(GB 7916—1987) 中规定了 ZPT 的最大允许含量范围: 在化妆品中 ZPT 用作防腐添加剂, 且最大含量不得超过 0.5%; 在洗发香波中 ZPT 用作去屑剂, 且最大含量不得超过 1.5%, 用作驻留类发用产品时含量不超过 0.1%。根据国家统计局数据显示, 我国 2021 年合成洗涤剂产量为 1 037.7 万 t, 因我国人口环境基数大、习惯夜浴等特点, 导致 ZPT 的使用量非常大。ZPT 作为一种广义抗生素, 其对生态环境的风险不容忽视, 应尽快引起重视。

早前 ZPT 作为船舶防污剂大量使用并在海水中持久存在, 所以有关 ZPT 的环境毒性效应研究主要集中于海洋生物和海洋环境^[6-8]。研究表明 ZPT 对多种海洋生物具有较明显的毒性作用, 如 ZPT 对我国南海常见的华美盘管虫担轮幼虫的 48 h 半致

死浓度(LC_{50})为 $6.67 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]。随着含有 ZPT 的洗发香波的大量生产和使用^[10], 含有 ZPT 的生活污水存在排入水环境的风险, 对淡水生态系统造成严重影响。ZPT 对水生生物具有严重的毒性作用, 即使在 $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下也对鱼类具有胚胎毒性^[11], 对麦穗鱼、青鳉、泥鳅鱼、直突摇蚊亚科二龄幼虫、河蚬的 48 h- LC_{50} 分别为 0.06、0.09、0.27、0.07 和 $5.05 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6]。在缺乏污水处理系统的小规模城镇和乡村地区, 含 ZPT 的生活污水会直接排放到河湖等水环境中, 对水体生态系统造成较大威胁。根据《欧盟物质和混合物的分类、标签和包装法规(CE) No1272/2008》, ZPT 分类标签为水生急性毒性 1 类(Aquatic acute 1)/危害声明 H400(对水生生物有剧毒)、水生慢性毒性 1 类(Aquatic chronic 1)/危害声明 H410(对水生生物有剧毒并有长期持续影响)^[12]。国外有众多学者研究 ZPT 对生物的毒性影响, 而国内针对 ZPT 的毒性研究较少, 为保护大部分水生生物, 维护水生生态系统结构和功能的完整性以及生物的多样性、维护水生态环境安全, 亟待推导 ZPT 水质基准以保护我国淡水水生生物, 因此推导 ZPT 水质基准的研究具有重要意义。

ZPT 作为近 60 年来最常用的去屑剂和防污剂, ZPT 及其降解副产物已在环境中大量检测到, 并对水生生物和人类构成健康风险。本研究筛选了很多淡水水生生物(软体类、水蚤、鱼类等)致死毒性数据, 其对软体类动物的毒性不大, 河蚬致死浓度为

5 050 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,然而,一些低营养生态群体或早期生命阶段可能对此类杀生物剂非常敏感^[13],ZPT对虹鳟鱼和华美盘管虫毒性非常大,虹鳟鱼半致死浓度为3.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,对斑马鱼半致死浓度为23.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,同时它还具有胚胎发育毒性和脊索致畸性等生理毒性^[14]。工业生产中ZPT被添加在洗发水中用来抗真菌以治疗人类溢脂性皮炎,被排入到水环境中的ZPT通过增加细胞铜含量来抑制真菌生长,破坏真菌代谢所必需的铁硫蛋白簇^[15]。也有研究表明在磷酸盐浓度低的水环境中会加重ZPT对浮游植物的毒性^[16]。由于ZPT的化学特性,暴露于紫外线时容易发生光降解,也可被生物降解或水解形成几种具有自身毒性的和稳定性的代谢产物,未被降解的ZPT则沉降、吸附、积累到沉积物中^[17]。同时ZPT可改变沉积物中微生物群落功能和结构,有利于耐受微生物的生长^[18]。ZPT是亲油性金属化合物可与水环境中的金属 Cu^{2+} 螯合转化为更稳定的CuPT化合物。ZPT在我们生活环境中广泛存在,人类通过皮肤吸收、饮食摄入等多种方式接触ZPT,如在使用含有ZPT的洗发水时,会沉积在头皮和手部皮肤上,与皮肤吸收相比,饮食摄入更是一种危险的潜在接触途径,如ZPT被美国食品和药物管理局(US FDA)列入食品接触物质清单,以抑制聚乙烯薄膜和食品接触纸涂层中细菌的生长^[19],欧洲化学品管理局风险评估委员会也将ZPT列入急性毒性3级名单(吸入致命)^[20]。最新研究表明ZPT会影响人类女性卵母细胞的成熟和质量^[21],而人类男性在接触ZPT会导致运动能力下降,同时精子的运动模式异常^[22],具有较强生殖毒性。在我国化妆品技术规范(2022版)中规定ZPT作为去屑剂产品的最大使用量是1.5%,高于欧盟法规规定的1.0%,US FDA批准使用浓度为0.3%~2.0%,且规定含有ZPT的化妆品既是药品也是化妆品,使用需同时符合药品和化妆品双重法规的管理要求,而我国针对ZPT的法规管理薄弱,国内学者对其水域环境生物毒性及人类健康研究较少,未能引起重视。因此要加强了解ZPT进入环境中所带来的风险,本研究推导出水质基准可为我国相关部门在ZPT的使用管理要求及其安全性提供技术支持。

水质基准可为国家制定水质标准和确定排放标准提供技术资料^[23]。我国水质基准的推导参考美国环境保护局(US EPA)方法,主要是SSR、SSD和评价因子法。目前,国内外未见对ZPT水质基准的报

道。本研究基于国内外数据库以及部分国家标准,收集并筛选了ZPT对我国淡水水生生物的急慢性毒性数据,运用水质基准推导方法,开展了ZPT水质基准研究,本研究将制定ZPT水生生物水质基准及对水生生态系统保护提供科学依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 数据的获取与筛选

本文中ZPT的毒性数据来源于美国环境保护局(US EPA)的ECOTOX毒性数据库(<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>)和中国知网数据库(<http://www.cnki.com>)以及其他部分文献(截至2022年4月)。将获得的数据根据其准确性和可靠性进行评价^[24]。参照US EPA水质基准的技术指南^[25],和我国水质基准制定技术指南^[26]。筛选如下:①实验过程要按照标准测试方法,受试物种应该在最适合生长范围之间;②受试物种应能充分代表水体中不同营养级别,受试物种应包含至少3个营养级别且应是我国本土分布较为广泛的,或在某一区域内有足够的数量,确保有充足的群体可以用来毒性试验;③无脊椎生物的急性毒性数据应选用48 h半致死浓度(LC₅₀)或半效应浓度(EC₅₀),硬骨鱼类等其他营养级别宜选用96 h-LC₅₀或EC₅₀;④慢性毒性数据的暴露时间宜选用21 d以上的NOEC或LOEC;⑤同一受试物种的毒性数据差别超过10倍,应舍弃离群值;⑥针对同一物种的不同的急慢性毒性数据应取几何平均值;⑦同一物种的测试应选择毒性作用最敏感阶段的实验数据^[27]。

物种筛选舍弃了不是我国本土的物种如美洲红点鲑、日本虎斑猛水蚤、紫贻贝等的的数据,保留引进物种的毒性数据,共有11属12种急性毒性数据(表1)。受试生物共4门10科13种(表1),符合“3门8科”最低要求。慢性数据量不足仅搜集到2门4科虹鳟鱼、大型蚤、日本青鳞、斑马鱼4种(表2)。

1.2 基准推算方法

1.2.1 物种敏感度排序法(SSR)(对数-三角函数分布)

采用US EPA推荐的SSR计算ZPT的急性基准值。将筛选得出的毒性数据进行分类,计算ZPT的物种平均急性值(SMAV)和属平均急性值(GMAV),根据SMAV的值计算污染物的GMAV,将GMAV值从高到低排序,将GMAV的值设定为等级R,最低的为1,最高的为N(N为属的个数),并计算

表1 吡啶硫酮锌(ZPT)对我国水生生物的属/种急性毒性数据
Table 1 Genus/Species acute toxicity data of zinc pyrithione (ZPT) to aquatic life in China

门 Phylum	科,属 Family, genus	物种拉丁名 Latin name of species	毒性终点 Toxic end point	实验药剂 Experimental drug	GMAV/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SMAV/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	排序 Rank	P	数据来源 Data source
软体动物门 Mollusca	螺科螺属 Corbiculidae, <i>Corbicula</i>	河蚬 <i>Corbicula fluminea</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	5 050	5 050	13	0.929	[6]
节肢动物门 Arthropoda	卤虫科卤虫属 <i>Artemia</i>	卤虫 <i>Artemia larvae</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	2 390.89	2 390.89	12	0.857	[28]
脊索动物门 Chordate	鲇科泥鳅属 <i>Misgurnus</i>	泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	270	270	11	0.786	[6]
节肢动物门 Arthropoda	蚤科蚤属 <i>Daphnia</i>	大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	48 h-EC ₅₀	ZPT	262.19	44.09	10	0.714	[29-30]
节肢动物门 Arthropoda	蚤科蚤属 <i>Daphnia</i>	长刺蚤 <i>Daphnia longispina</i>	48 h-EC ₅₀	ZPT	1 559	1 559	9	0.643	[31]
脊索动物门 Chordate	鲟科真鲟属 <i>Sparidae, Chrysophrys</i>	真鲟鱼 <i>Pagrosomus major</i>	96 h-LC ₅₀	ZPT	163.57	163.57	8	0.571	[32-33]
脊索动物门 Chordate	鲤科鲤属 <i>Cyprinidae, Carassius</i> (Nilsson, 1832)	鲫鱼 <i>Carassius auratus auratus</i>	96 h-LC ₅₀	ZPT	163	163	7	0.500	[34]
脊索动物门 Chordate	青鳉科青鳉属 <i>Adrianchthyidae, Oryzias</i>	青鳉 <i>Oryzias latipes</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	90	90	6	0.429	[6]
节肢动物门 Arthropoda	直突摇蚊亚科 <i>Orthocladiinae</i>	直突摇蚊亚科二龄幼虫 <i>Orthocladiinae st-instar larva</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	70	70	5	0.357	[6]
脊索动物门 Chordate	鲤科麦穗鱼属 <i>Cyprinidae, Pseudorasbora</i> (Bleeker, 1860)	麦穗鱼 <i>Pseudorasbora parva</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	60	60	4	0.286	[6]
脊索动物门 Chordate	鲤科短担尼鱼属 <i>Cyprinidae, Danio</i>	斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	96 h-LC ₅₀	ZPT	23.14	23.14	3	0.214	[14]
环节动物门 Annelids	龙介虫科盘管虫属 <i>Serpulidae, Hydroïdes</i>	华美盘管虫 <i>Hydroïdes elegans</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	7.6	7.6	2	0.143	[35]
脊索动物门 Chordate	鲑科太平洋鲑属 <i>Salmonidae</i> (G. Cuvier, 1816), <i>Oncorhynchus</i> (Suckley, 1861)	虹鳟鱼 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	96 h-LC ₅₀	ZPT	3.2	3.2	1	0.071	[32]

注: AI 表示有效成分, SMAV 和 GMAV 分别表示种平均急性值、属平均急性值, 下同。
Note: AI stands for active ingredient, SMAV and GMAV stand for species mean acute value and genus mean acute value respectively, the same below.

属平均急性值的累积概率 $P=R/(N+1)$, 选择 P 值最接近 0.05 的 4 个 GMAV 值, 将计算所得的 P 值和所选的 GMAV 值按照公式(1)~(4)来计算累积概率而获得终急性值(FAV), 急性基准(SWQC)为 $FAV/2$ 。慢性基准 $LWQC = \min(FCV, FPV, FRV)$, FCV 为终慢性值, FPV 为终植物值, FRV 为终残留值^[39]。

计算公式如下:

$$S^2 = \frac{\sum [(\ln GMAV)^2] - [\sum (\ln GMAV)]^2 / 4}{\sum P - (\sum \sqrt{P})^2 / 4} \quad (1)$$

$$L = [\sum (\ln GMAV) - S(\sum \sqrt{P})] / 4 \quad (2)$$

$$A = S \sqrt{0.05} + L \quad (3)$$

$$FAV = e^A \quad (4)$$

慢性毒性数据筛选的原则和要求与急性毒性数据大致相同, FCV 的计算步骤与 FAV 相同, 当慢性毒性数据不足时, 可采用 $FACR$ 法计算 FCV , 公式 $FCV = \frac{FAV}{FACR}$ 计算慢性基准值, 其中 $FACR$ (最终急慢性比值) 为至少 3 种水生生物物种 (包括至少一种是鱼类, 一种无脊椎动物, 一种急性敏感的生物) 的急慢性比值 (ACR) 的几何平均值。

1.2.2 物种敏感度分布法 (SSD) (对数-正态分布)

SSD 法是 20 世纪 80 年代中期提出^[40], 目前该方法已得到广泛的运用。SSD 法使用国家推荐的《淡水生物水质基准推导技术指南》(HJ 831—2022) 的方法。严格按照指南的规定要求, 将筛选的数据进行分类, 物种将 EC_{50} 作为生长类 ATV , 将 LC_{50} 作为存活类 ATV , 分别代入公式(5)计算各物种的生长类 AVE 和存活类 AVE 。

计算公式如下:

$$AVE_{ik} = \sqrt[m]{ATV_{ik1} \times ATV_{ik2} \times \dots \times ATV_{ikm}} \quad (5)$$

式中: AVE 表示同效应急急性值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); i 表示某一物种 (量纲为 1); k 表示急性毒性效应种类, 一般分为生长类和存活类 (量纲为 1); m 表示 ATV 数量 (个); ATV 表示急性毒性值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

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。

同效应慢性值计算, 同一暴露实验中获得的 ZPT 的 $NOEC$ 和 $LOEC$, 将 $NOEC$ 和 $LOEC$ 代入公式(6)计算获得该物种该效应的 $MATC$ 。

计算公式如下:

$$MATC_{iz} = \sqrt{NOEC_{iz} \times LOEC_{iz}} \quad (6)$$

式中: $MATC$ 表示最大容许毒物浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $NOEC$ 表示无观察效应浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $LOEC$ 表示最低观察效应浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); i 表示某一物种 (量纲为 1); z 表示某一毒性效应 (量纲为 1)。

分物种按不同效应类别 (生长或繁殖) 将慢性毒性数据 (优先性 $MATC > EC_{20} > EC_{10} = NOEC > LOEC > EC_{50} > LC_{50}$) 作为生长类或繁殖类 CTV , 将 LC_{50} 作为存活类 CTV , 分别代入公式(7)计算各物种的生长类 CVE 、繁殖类 CVE 和存活类 CVE 。

计算公式如下:

$$CVE_{ij} = \sqrt[n]{CTV_{ij1} \times CTV_{ij2} \times \dots \times CTV_{ijn}} \quad (7)$$

式中: CVE 表示同效应慢性值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); i 表示某一物种 (量纲为 1); j 表示慢性毒性效应种类, 一般分为生长类、存活类和繁殖类 (量纲为 1); n 表示 CTV 数量 (个); CTV 表示慢性毒性值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

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。将纳入计算的 AVE 和 CVE 分别取对数, 得到 $\lg(AVE)$ 和 $\lg(CVE)$, 再将 $\lg(AVE)$ 和 $\lg(CVE)$ 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, 若有 2 个或以上的物种的毒性值相同, 将其任意排成连续秩次), 分别计算物种的急性和慢性累积频率 (F_R)。

计算公式(8):

$$F_R = \frac{\sum_1^R f}{N+1} \times 100\% \quad (8)$$

式中: F_R 为累积频率; R 为毒性值的秩次; f 为频数, 指毒性值秩次 R 对应的物种数; N 为所有频数之和。分别以 $\lg(AVE)$ 和 $\lg(CVE)$ 作为自变量 X , 以对应的累积频数 (F_R) 为因变量 Y , 拟合软件使用“国家生态环境基准计算软件物种敏感度分布法”, 利用正态分布模型、对数正态分布模型、逻辑斯谛模型进行 SSD 模型拟合。模型拟合优度评价参数均方根误差 (RMSE) 越接近 0, 表明模型拟合的精确度越高; 概率 P 值 (A-D 检验), $P > 0.05$, 则表明拟合通过 A-D 检验, 模型符合理论分布。

确定最优拟合模型, 将获得对应的 X 的反对数 (10^X) 为对应的物种危害浓度。目前国际一般选择 F_R 为 5%, 即为计算能够保护 95% 物种的污染物浓度 (HC_5)^[41], 求 $SWQC$ 和 $LWQC$ 。

计算公式:

$$SWQC = \frac{SHC_5}{SAF} \quad (9)$$

$$LWQC = \frac{LHC_5}{LAF} \quad (10)$$

式中:SWQC 为水生生物短期水质基准,LWQC 为水生生物长期水质基准,SHC₅ 基于急性毒性数据推导的 5% 物种危害浓度,LHC₅ 基于慢性毒性数据推导的 5% 物种危害浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),AF 为评价因子,由所筛选的有效毒性数据和数量决定,一般取值为 2~5,当毒性数据量 ≤ 15 种并涵盖 3 种营养级别时,其取值为 3^[26],本研究 AF 值也取 3。

1.2.3 评价因子法

评价因子法是最早的推导水生生物基准的方法^[42],评价因子法相对而言较为简单,它是将最小的毒性数据除以评价因子(AF),关键是 AF 的确定许多国家并不统一,它依赖于基准制定者对污染物的毒性效应的长期经验判定,我国 AF 取值为 10~100,其中对于非持久的污染物,AF 值取 10~20;对于持久性污染物,AF 取 20~100^[43](表 3 和表 4)。

1.3 数理统计

筛选的毒性数据通过 SPSS 进行正态分布检验,利用国家生态环境基准计算软件物种敏感度分布法(EEC-SSD)软件和 Origin 2021 软件中的多种函数模型来拟合毒性数据进行深入分析。

2 结果 (Results)

2.1 SSR 法推导吡啶硫酮锌急性和慢性水质基准

根据 ZPT 急性毒性数据(表 1),最敏感的 4 个属分别为鲑属、盘管虫属、短担尼鱼属、麦穗鱼属,选择这 4 个属的数据利用式(1)~式(4)计算得出 FAV 为 $1.706 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,CMC 为 $0.853 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

ZPT 慢性毒性数据量不足,FCV 无法按照式(1)~式(4)计算,依公式 $FCV = FAV/FACR$ 来推导;该方法至少要求 3 种水生生物物种,其中至少一种鱼类、一种无脊椎动物、一种急性敏感生物,并且要求计算 ACR 的实验数据是来源于同一研究、同一实验方法,若没有合适的 ACR 可以利用,在必需的情况下可以暂定 ACR 为 10。根据表 5 中急慢性毒性实验数据,计算出 FACR 为 8.83,FCV 为 $0.193 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由于 ZPT 缺乏对水生植物的慢性毒性数据,也未见其在水生生物体内富集的文章报道,因此不计算 FRV 和 FPV,即慢性基准 $CCC =$

$FCV = 0.193 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2 SSD 法推导吡啶硫酮锌急性和慢性水质基准

急性数据首先利用 SPSS 进行正态分布检验, t 检验显著水平为 $P = 0.861$, > 0.05 ,毒性数据符合正态分布要求。分别以 $\lg AVE$ 和 $\lg CVE$ 作为自变量 X ,以对应的累积频数(F_R)为因变量 Y ,拟合软件使用“国家生态环境基准计算软件物种敏感度分布法”,利用正态分布模型、对数正态分布模型、逻辑斯谛模型、对数逻辑斯谛分布 4 种模型进行 SSD 曲线拟合,得到不同的 SSD 分布曲线,如图 1 所示,具体结果值如表 6 所示。根据曲线的拟合效果与表 6 的参数值,RMSE 最接近 0 且 $P > 0.05$,对数逻辑斯谛模型的拟合度最好(图 1(d))。本研究所用模型均 $P > 0.05$,因此本研究选取对数逻辑斯谛模型进行推导计算,所得 SHC₅ 为 $7.0421 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,根据式(9) $SWQC = SHC_5/\beta = 2.347 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同样,由于慢性数据太少,不进行拟合。将 SHC₅($7.0421 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)除以终急性/慢性毒性比(FACR = 8.83)得到 ZPT 慢性水质基准 LWQC 为 $0.798 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

同时,利用 Origin 2021 软件中的多种函数模型来拟合毒性数据,也得到不同的 SSD 分布曲线,其中 BiDoseResp、Boltzmann、Logistic、Hill 这 4 种模型拟合结果较好,具体结果如表 7 所示。其中 BiDoseResp 模型的 R_{adj}^2 为 0.99333,且残差平方和最小,选取该模型进行推导计算所得 STHC₅ 为 $1.979 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,根据式(9) $SWQC = STHC_5/\beta = 0.660 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同样,得到 ZPT 慢性水质基准 LWQC 为 $1.797 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 种软件的不同模拟函数得到的急/慢性水质基准不同,技术指南推荐软件推导出的急性水质基准为 $2.347 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,慢性水质基准为 $0.798 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;Origin 2021 软件推导出的急性水质基准为 $0.660 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,慢性水质基准为 $1.797 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过对比,最终选择我国水质基准技术指南中推荐的“国家生态环境基准计算软件物种敏感度分布法”的推导方法,以减少因软件问题带来的误差。

2.3 评价因子法推导吡啶硫酮锌水质基准

如表 1 所示,本研究筛选出的最敏感的生物是虹鳟鱼 (*Oncorhynchus mykiss*)^[32],其 96 h-LC₅₀ 为 $3.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,ZPT 为非持久性的物质,根据我国规定 AF 取值为 10~20,得到 ZPT 的基准值为 $0.16 \sim 0.32 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 2 吡啶硫酮锌对我国水生生物的属/种慢性毒性数据

Table 2 Genus/Species chronic toxicity data of zinc pyrithione to aquatic life in China

门	科、属	物种拉丁名	毒性终点	实验药剂	SMCV/(AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	数据来源
Phylum	Family, genus	Latin name of species	Toxic end point	Experimental drug	SMCV/(AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Data source
脊索动物门	鲑科太平洋鲑属	虹鳟鱼	21 d-LC ₅₀	ZPT	4.9	[36]
Chordate	Salmonidae (G. Cuvier, 1816), <i>Oncorhynchus</i> (Suckley, 1861)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>				
节肢动物门	溞科溞属	大型溞	21 d-EC ₅₀	ZPT	2.7	[32]
Arthropoda	Daphnidae, <i>Daphnia</i>	<i>Daphnia magna</i>				
脊索动物门	青鳉科青鳉属	日本青鳉	20 d-EC ₅₀	ZPT	5	[37]
Chordate	Adriamichthyidae, <i>Oryzias</i>	<i>Oryzias latipes</i>				
脊索动物门	鲤科短担尼鱼属	斑马鱼(雌)	21 d-LC ₅₀	ZPT	71	[38]
Chordate	Cyprinidae, <i>Danio</i>	<i>Danio rerio</i> (female)				

注: SMCV 表示种平均慢性值。

Note: SMCV stands for species mean chronic value.

表 3 吡啶硫酮锌对我国水生生物的同效急性毒性数据

Table 3 Acute toxicity data of the same effect of zinc pyrithione to aquatic life in China

门	科、属	物种拉丁名	毒性终点	实验药剂	AVE/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	lg(AVE)/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	排序	F_R	数据来源
Phylum	Family, genus	Latin name of species	Toxic end point	Experimental drug	AVE/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	lg(AVE)/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Rank	F_R	Data source
脊索动物门	鲑科太平洋鲑属	虹鳟鱼	96 h-LC ₅₀	ZPT	3.2	0.505	1	0.071	[32]
Chordate	Salmonidae (Suckley, 1861)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>							
环节动物门	龙介虫科盘管虫属	华美盘管虫	48 h-LC ₅₀	ZPT	7.6	0.881	2	0.143	[35]
Annelids	Serpulidae, <i>Hydroides</i>	<i>Hydroides elegans</i>							
脊索动物门	鲤科短担尼鱼属	斑马鱼	96 h-LC ₅₀	ZPT	23.14	1.364	3	0.214	[14]
Chordate	Cyprinidae, <i>Danio</i>	<i>Danio rerio</i>							
节肢动物门	溞科溞属	大型溞	48 h-EC ₅₀	ZPT	44.09	1.644	4	0.286	[29-30]
Arthropoda	Daphnidae, <i>Daphnia</i>	<i>Daphnia magna</i>							
脊索动物门	鲱科麦穗鱼属	麦穗鱼	48 h-LC ₅₀	ZPT	60	1.778	5	0.357	[6]
Chordate	Cyprinidae, <i>Pseudorasbora</i> (Bleeker, 1860)	<i>Pseudorasbora parva</i>							

续表3

门 Phylum	科、属 Family, genus	物种拉丁名 Latin name of species	毒性终点 Toxic end point	实验药剂 Experimental drug	AVE/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	lg(AVE)/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	排序 Rank	F_R	数据来源 Data source
节肢动物门 Arthropoda	直突摇蚊亚科 Orthocladiinae	直突摇蚊亚科二龄幼虫 Orthocladiinae st-instar larva	48 h-LC ₅₀	ZPT	70	1.845	6	0.429	[6]
脊索动物门 Chordate	青鳉科青鳉属 Adrianiichthyidae, <i>Oryzias</i>	青鳉 <i>Oryzias latipes</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	90	1.954	7	0.500	[6]
脊索动物门 Chordate	鲤科鲫属 Cyprinidae, <i>Carassius</i> (Nilsson, 1832)	鲫鱼 <i>Carassius auratus</i>	96 h-LC ₅₀	ZPT	163	2.212	8	0.571	[34]
脊索动物门 Chordate	鲟科真鲟属 Sparidae, <i>Sparidae</i>	真鲟鱼 <i>Pagrosomus major</i>	96 h-LC ₅₀	ZPT	163.57	2.214	9	0.643	[32-33]
脊索动物门 Chordate	鲈科泥鳅属 Cobitidae, <i>Misgurnus</i>	泥鳅鱼 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	270	2.431	10	0.714	[6]
节肢动物门 Arthropoda	蚤科蚤属 Daphniidae, <i>Daphnia</i>	长刺蚤 <i>Daphnia longispina</i>	48 h-EC ₅₀	ZPT	1 559	3.193	11	0.786	[31]
节肢动物门 Arthropoda	卤虫科卤虫属 <i>Artemia</i>	卤虫 <i>Artemia larvae</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	2 390.89	3.379	12	0.857	[28]
软体动物门 Mollusca	蜆科蜆属 Corbiculidae, <i>Corbicula</i>	河蜆 <i>Corbicula fluminea</i>	48 h-LC ₅₀	ZPT	5 050	3.703	13	0.929	[6]

表4 吡啶硫酮锌对我国水生生物的同效应慢性毒性数据
Table 4 Chronic toxicity data of the same effect of zinc pyrithione to aquatic life in China

门 Phylum	科、属 Family, genus	物种拉丁名 Latin name of species	毒性终点 Toxic end point	实验药剂 Experimental drug	CVE/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	lg(CVE)/ (AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	排序 Rank	F_R	数据来源 Data source
节肢动物门 Arthropoda	蚤科蚤属 Daphniidae, <i>Daphnia</i>	大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	21 d-EC ₅₀	ZPT	2.7	0.431	1	0.2	[32]
脊索动物门 Chordate	鲑科太平洋鲑属 Salmonidae (G. Cuvier, 1816), <i>Oncorhynchus</i>	虹鳟鱼 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	21 d-LC ₅₀	ZPT	4.9	0.690	2	0.4	[26]
脊索动物门 Chordate	青鳉科青鳉属 Adrianiichthyidae, <i>Oryzias</i>	日本青鳉 <i>Oryzias latipes</i>	20 d-EC ₅₀	ZPT	5.0	0.699	3	0.6	[27]
脊索动物门 Chordate	鲤科短担尼鱼属 Cyprinidae, <i>Danio</i>	斑马鱼(雌) <i>Danio rerio</i> (female)	21 d-LC ₅₀	ZPT	71	1.851	4	0.8	[28]

表 5 水生生物吡啶硫酮锌的 FACR
Table 5 FACR of zinc pyrithione in aquatic life

物种拉丁名 Latin name of species	急性 SMAV/(AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Acute toxicity SMAV/(AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	慢性 SMCV/(AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Chronic toxicity SMCV/(AI $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ACR	FACR	数据来源 Data source
虹鳟 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	3.2	4.9	0.65		[36]
大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	44.093	2.7	16.33	8.83	[32]
日本青鳉 <i>Oryzias latipes</i>	90	5	18.00		[37]
斑马鱼(雌) <i>Danio rerio</i> (female)	23.14	71	0.33		[38]

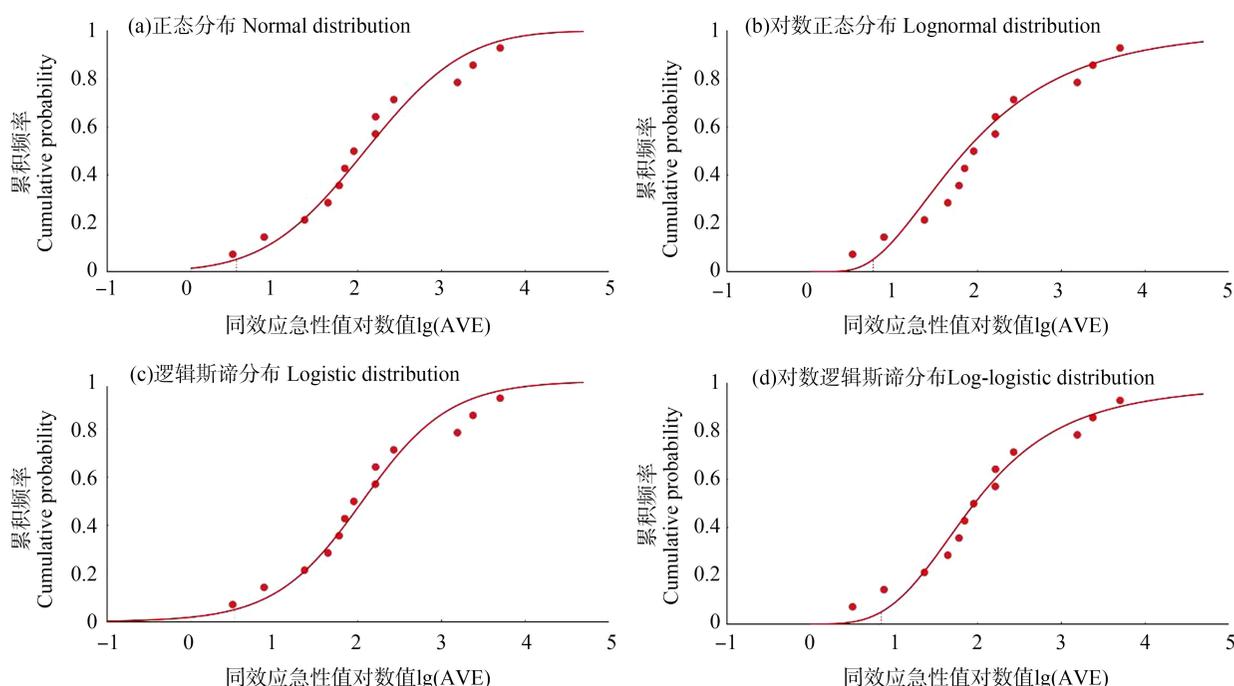


图 1 4 种模型拟合吡啶硫酮锌急性毒性数据的 SSD 曲线

注:(a)正态分布,(b)对数正态分布,(c)逻辑斯谛分布,(d)对数逻辑斯谛分布。

Fig. 1 Four models fit SSD curve of zinc pyrithione acute toxicity data

Note: (a) Normal distribution, (b) Lognormal distribution, (c) Logistic distribution, (d) Log-logistic distribution.

本研究将 3 种方法推导出的基准值列于表 8 中,这 3 种方法推导出的水质基准都是处于同一水平级,具有一定的参考价值。

3 讨论 (Discussion)

3.1 国内外相关管理要求

3.1.1 中国

ZPT 在我国《化妆品安全技术规范(2015 版)》^[44]中作为去头屑淋洗类发用产品、驻留类发用产品最大允许浓度为 1.5% 和 0.1%,作为防腐剂时,

作为淋洗类产品最大允许浓度为 0.5%。在《船舶工业污染物排放标准》(GB 4286—84)中电镀废水 Zn 及其化合物(以 Zn^{2+} 计)单日最大排放浓度 $7.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、日平均浓度 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.1.2 欧盟

根据《欧盟化妆品法规(EC)No. 1223/2009》^[45]ZPT 作为防腐剂用于淋洗类产品(不包括口腔产品)最大允许浓度为 0.5%,用作发用产品最大允许浓度为 1.0%,驻留类产品最大允许浓度为 0.1%。因 ZPT 属于 1B 类 CMR 物质,且有替代的去屑剂,如

吡罗克酮乙醇胺盐(octopirox, OCT)、氯咪巴唑盟委员会在2022年3月1日起禁止ZPT用于化妆品(CLM)、水杨酸、硫磺、二硫化硒、酮康唑等,因此欧

表6 物种敏感度分布模型对吡啶硫酮锌急性毒性数据的拟合结果比较

Table 6 Comparison of fitting results of species sensitivity distribution models to acute toxicity data of zinc pyrithione

模型 Model	均方根误差 RMSE	$P(A-D)$	$\lg(SHC_5)$	$SHC_5/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$SWQC/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
正态分布 Normal distribution	0.051522	>0.05	0.546300	3.518034	1.172678
对数正态分布 Lognormal distribution	0.065346	>0.05	0.750300	5.627299	1.875766
逻辑斯谛分布 Logistic distribution	0.049401	>0.05	0.522604	3.331224	1.110408
对数逻辑斯谛分布 Log-logistic distribution	0.045936	>0.05	0.847699	7.042061	2.347366

表7 物种敏感度分布模型对吡啶硫酮锌急性毒性数据的拟合结果比较

Table 7 Comparison of fitting results of species sensitivity distribution models to acute toxicity data of zinc pyrithione

模型 Model	拟合公式 Fitting formula	参数 Parameter	R^2_{adj}	估计标准 误差 RSS	$STHC_5/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
BiDoseResp	$Y = A_1 + (A_2 - A_1) \left[\frac{P}{1 + 10^{(\log x_{01} - x) h_1}} + \frac{1 - P}{1 + 10^{(\log x_{02} - x) h_2}} \right]$	$A_1 = 1.062, A_2 = 26.988, P = 0.989,$ $\log x_{01} = 25.178, \log x_{02} = 1.871,$ $h_1 = 0.05544, h_2 = 3.41872$	0.99333	0.00620	1.979
Boltzmann	$Y = A_2 + (A_1 - A_2) / [1 + \exp((x - x_0) / dx)]$	$A_1 = 0.0722, A_2 = 0.87998, x_0 = 1.9593,$ $dx = 0.37428$	0.98049	0.01359	4.115
Logistic	$Y = A_2 + (A_1 - A_2) / [1 + (x/x_0)^x]^p]$	$A_1 = 0.0997, A_2 = 0.9155, x_0 = 2.0101,$ $P = 5.1547$	0.98122	0.01359	1.563
Hill	$Y = V_{\text{max}} x^n / (k_n + x_n)$	$V_{\text{max}} = 1.0434, n = 3.20839, k = 2.05244$	0.96694	0.02560	2.0497

表8 物种敏感度分布模型对吡啶硫酮锌急性毒性数据的拟合结果

Table 8 Fitting results of species sensitivity distribution models to acute toxicity data of zinc pyrithione

方法 Method	吡啶硫酮锌的水生生物基准/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Water quality criteria of zinc pyrithione/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
	急性基准 Acute criteria	慢性基准 Chronic criteria
	评价因子法 Evaluation factor method	0.16 ~ 0.32
物种敏感度排序法(SSR) Species sensitivity ranking (SSR)	0.853	0.605
物种敏感度分布法(SSD) Species sensitivity distribution (SSD)	2.347	0.798

3.1.3 美国

US FDA 批准 ZPT 用于去屑剂和脂溢性皮炎使用时在淋洗类产品中含量分别为 0.3% ~ 2% 和 0.95% ~ 2%^[46],在驻留类产品为 0.1% ~ 0.25%,且含 ZPT 的化妆品使用时需同时符合药品和化妆品的双重法规管理要求。

3.1.4 加拿大

ZPT 在加拿大作为非处方药进行管理^[47],在驻留产品中最大允许浓度为 0.1% ~ 0.25%,在淋洗类产品中最大允许浓度为 0.3% ~ 2%。

本研究推导的 ZPT 的淡水水生生物急性基准值为 $2.347 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,慢性基准值为 $0.798 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,比在《船舶工业污染物排放标准》(GB 4286—84)规定的最大浓度低一个数量级,可见我国对淡水中 ZPT 标准限值过于宽泛,对于我国农村地区的淡水水生生物的安全可能存在“欠保护”的风险。

3.2 3种基准推导方法的比较

目前,水质基准推导主要基于 SSR 法、SSD 法和评价因子法。3种方法都有其优缺点^[48]。美国的推导 SSR 法计算了各物种和属的急、慢性毒性数据和 CMC 及 CCC,水环境中的 ZPT 污染覆盖了敏感到不敏感的水生生物,考虑了毒性数据中 P 值最敏感的 4 个属,使用这种方法较大程度上依赖于敏感物种的数据,能起到保护绝大部分敏感生物。而 SSD 法更多地依赖整体毒性数据对基准的影响,不单单考虑到敏感生物的毒性数据,使用不同的模型拟合出的物种敏感度分布曲线也不同,推导的基准值可能也不同,本研究中分别采用国家生态环境基准计算软件和 Origin 2021 软件模拟毒性数据,所以推导方法的选择对于推导水质基准至关重要。评价因子法计算简单,数据量不足时也可用于推导水质基准,但也存在一定缺点:一是其评价因子的取值范围较大,通常是 10 ~ 1 000,推导主要依赖基准制定者长期经验判定,具有一定的主观性^[49]。二是该方法简单,所需的毒性数据较少,如果最敏感生物的毒性数据误差较大,计算出的基准值则不准确,只有当毒性数据较为缺乏时才会考虑使用评价因子法;三是该方法没有考虑敏感与不敏感物种之间的相互关系以及 ZPT 的生物富集效应,也缺乏数理统计理论的支持。因此评价因子法推导的基准值缺乏可信度,所以一般不宜采用^[50]。SSR 法和 SSD 法同时考虑了目标污染物对物种的 2 种毒性效应(急性和慢性),且考虑不同营养级和不同属种在生活习性、地

理分布等方面的差异,这些差异遵循正态分布或者对数分布等数理模型,为选择预期保护级别和预期不确定性级别提供了更科学的方法^[48]。综上,SSR 法和 SSD 法要优于评价因子法,若在毒性数据量不足时,评价因子法也可作为另外 2 种方法的辅助来推导水质基准。

本研究用 3 种方法推导出的水质基准都处于同一水平级,SSR 法和 SSD 法推导的急性基准值为 $0.853 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.347 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和慢性基准值分别为 $0.605 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.798 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。物种敏感度排序法整合了 4 门 10 科 13 种的毒性数据,用最敏感的 4 种物种的毒性数据推导基准值,若筛选的 4 种最敏感的物种未包括自然界中实际敏感物种,所得基准值误差较大。SSD 法将所有的毒性值整合模拟推导出基准值,但 SSD 法的外推模型存在一定的不确定性,目前还没有研究表明某一特定的模型完全适用于任何毒性数据分布^[51],不同的模型拟合结果也不同,因此我国水质基准推导指南建议统一使用“国家生态环境基准计算软件物种敏感度分布法”以减少函数模型带来的误差。因此本研究选取 SSD 法推导的结果作为 ZPT 水生生物水质基准值。SSD 法所推导出的急性基准值为 $2.347 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 低于 ZPT 最敏感生物虹鳟鱼的半致死浓度 $3.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,因而可能对水生生物提供足够的保护,特别是一些国家保护珍稀水生生物。因而该方法推导的基准值具有一定的参考性。

3.3 影响水质基准的因素

本研究严格按照 US EPA 的物种敏感度排序方法并结合我国本土存在的水生生物物种进行 ZPT 的毒性数据筛选,并通过欧洲物种敏感度分布法进行辅助推导,所得的水质基准值仍存在一定的不确定性,具体表现如下:(1)ZPT 是非持久性的有机金属化合物,在光照条件下能够快速进行光降解作用,形成毒性较低的化合物^[52],在光照条件有限的地方或者浑浊度较高的水相中,ZPT 则容易发生积累^[53],对不同的水质特征(如硬度、温度、pH)进行实验所得的毒性数据会存在一定的差异。(2)ZPT 对生物胚胎和幼体的毒性作用更强^[54],对于两栖动物等高营养生物,由于其体内解毒机制较为完善,对重金属的敏感性降低,导致毒性数据存在差异。同时污染物的毒性终点也是基准研究需要考虑的方面。除了存活率、生长抑制、最大无效应浓度等常规毒性终点外,还应考虑一些内分泌干扰物质如雌激素、氯酚等的

神经毒性和发育、生殖毒性效应终点^[55]。(3)ZPT 毒理学研究相对薄弱,国内对 ZPT 的研究较少,“4 门 10 科”毒性数据量符合“3 门 8 科”的最少数据量需求,一般筛选出的有效数据越多,推导结果越准确。

综上所述,本研究采用 SSD 法推导的 ZPT 水质基准可为我国突发性水环境 ZPT 污染事故的应急处理和制定标准提供参考依据。

本研究表明:

(1)本研究采用 SSR 法、SSD 法、评价因子法计算 ZPT 的水生生物基准值,综合对比 3 种水质基准推导方法,最终选择水质基准制定技术指南(EEC-SSD 法)的推导结果作 ZPT 的水质基准推荐值。

(2)根据水质基准制定技术指南推导的 ZPT 水质基准结果为急性基准值 $2.347 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,慢性基准值 $0.798 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3)ZPT 因“三致”效应(致癌、致突变、致畸)被欧盟委员会禁用,而我国对于 ZPT 的管理标准过于宽泛,研究得出的基准值要转化成相对应的标准还需要进一步的研究与分析,可为我国淡水水体 ZPT 水质标准制定提供参考依据。

通信作者简介:张萌(1983—),男,研究员,硕士生导师,研究方向为水/土壤环境科学、新污染物防控、流域水污染控制工程、河湖富营养化与水华防治。

参考文献 (References):

- [1] Schwartz J R. Zinc pyrithione: A topical antimicrobial with complex pharmaceuticals [J]. *Journal of Drugs in Dermatology*, 2016, 15(2): 140-144
- [2] Voulvoulis N, Scrimshaw M D, Lester J N. Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(7): 789-795
- [3] Piérard-Franchimont C, Goffin V, Decroix J, et al. A multicenter randomized trial of ketoconazole 2% and zinc pyrithione 1% shampoos in severe dandruff and seborrheic dermatitis [J]. *Skin Pharmacology and Applied Skin Physiology*, 2002, 15(6): 434-441
- [4] Blagojevic Slavica M, Pastor Ferenc T, Borić Ivan R, et al. The application of DP polarography for the determination of zinc and content of zinc pyrithione in anti-dandruff shampoos [J]. *Facta Universitatis - Series: Physics, Chemistry and Technology*, 2015, 13(3): 181-190
- [5] Mangion S E, Holmes A M, Roberts M S. Targeted delivery of zinc pyrithione to skin epithelia [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(18): 9730
- [6] 张旋, 刘利民, 皮钰珍, 等. 吡啶硫酮锌对水生生物的急性毒性[J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(1): 83-86
- [7] Zhang X, Liu L M, Pi Y Z, et al. Acute toxicity effects of zinc pyrithione on aquatic organisms [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(1): 83-86 (in Chinese)
- [8] Marcheselli M, Conzo F, Mauri M, et al. Novel antifouling agent—Zinc pyrithione: Short- and long-term effects on survival and reproduction of the marine polychaete *Dinophilus gyrociliatus* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, 98(2): 204-210
- [9] Hjørth M, Dahllöf I, Forbes V E. Effects on the function of three trophic levels in marine plankton communities under stress from the antifouling compound zinc pyrithione [J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 77(1): 105-115
- [10] 商群, 陈新, 王超超, 等. 吡啶硫酮类防污剂对华美盘管虫早期不同发育阶段的毒性效应研究[J]. *海洋科学*, 2015, 39(9): 33-38
- [11] Shang Q, Chen X, Wang C C, et al. Toxic effect of metal pyrithione on different early life stages of *Hydroides elegans* [J]. *Marine Sciences*, 2015, 39(9): 33-38 (in Chinese)
- [12] 彭洪斌. 几种杀菌止痒剂的性能特点及其在发用品中的应用[J]. *日用化学品科学*, 1996, 19(6): 35
- [13] Bellas J, Granmo K, Beiras R. Embryotoxicity of the antifouling biocide zinc pyrithione to sea urchin (*Paracentrotus lividus*) and mussel (*Mytilus edulis*) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(11): 1382-1385
- [14] 黄湘鹭, 卢家灿, 邢书霞, 等. 化妆品原料吡硫鎡锌毒理学及风险评估研究进展[J]. *日用化学工业*, 2021, 51(12): 1235-1241
- [15] Huang X L, Lu J C, Xing S X, et al. Research progress on toxicology and risk assessment of zinc pyrithione as cosmetics ingredient [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2021, 51(12): 1235-1241 (in Chinese)
- [16] Wendt I, Backhaus T, Blanck H, et al. The toxicity of the three antifouling biocides DCOIT, TPBP and medetomidine to the marine pelagic copepod *Acartia tonsa* [J]. *Ecotoxicology*, 2016, 25(5): 871-879
- [17] Zhao Y, Liu Y Y, Sun J, et al. Acute toxic responses of embryo-larval zebrafish to zinc pyrithione (ZPT) reveal embryological and developmental toxicity [J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 62-70
- [18] Reeder N L, Xu J, Youngquist R S, et al. The antifungal mechanism of action of zinc pyrithione [J]. *The British Journal of Dermatology*, 2011, 165(Suppl.2): 9-12
- [19] Maraldo K, Dahllöf I. Seasonal variations in the effect of zinc pyrithione and copper pyrithione on pelagic phytoplankton communities [J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, 69(2): 189-198
- [20] Soon Z Y, Jung J H, Jang M, et al. Zinc pyrithione

- (ZnPT) as an antifouling biocide in the marine environment—A literature review of its toxicity, environmental fates, and analytical methods [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019, 230: 1-18
- [18] Petersen D G, Dahllof I, Nielsen L P. Effects of zinc pyri-thione and copper pyri-thione on microbial community function and structure in sediments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(4): 921-928
- [19] United States Food and Drug Administration (US FDA). Inventory of effective food contact substance (FCS) notifications [R]. Silver Spring: US FDA, 2018
- [20] European Chemicals Agency (ECHA). Committee for Risk Assessment (RAC) Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of pyri-thione zinc; (T-4)-bis[1-(hydroxy-.kappa.O)pyridine-2(1H)-thionato-.kappa.S] zinc, adopted 14 September 2018, CLH-O-000001412-86-239/F [EB/OL]. [2021-03-12]. <https://echa.europa.eu/documents/10162/e0d136d8-50af-00b6-2795-1207b902072f>.
- [21] Wang Y S, Yang S J, Ahmad M J, et al. Zinc pyri-thione exposure compromises oocyte maturation through involving in spindle assembly and zinc accumulation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 234: 113393
- [22] Yang M J, Hu J Y, Xia M J, et al. Zinc pyri-thione induces immobilization of human spermatozoa and suppresses the response of the cAMP/PKA signaling pathway [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences: Official Journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*, 2019, 137: 104984
- [23] 魏玉霞, 胡林林, 张明慧, 等. 基于非靶向物种保护的农药水环境基准及排放限值研究[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(12): 2000-2012
- Wei Y X, Hu L L, Zhang M H, et al. Derivation of aquatic life criteria and industrial discharge limits of pesticides based on non-target species protection [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31 (12): 2000-2012 (in Chinese)
- [24] Klimisch H J, Andreae M, Tillmann U. A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1997, 25(1): 1-5
- [25] Stephan C, Mount D I, Hansen D J, et al. Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses [R]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1985
- [26] 中华人民共和国环境保护部. 淡水水生生物水质基准制定技术指南: HJ 831—2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017
- [27] Wheeler J R, Grist E P, Leung K M, et al. Species sensitivity distributions: Data and model choice [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45(1-12): 192-202
- [28] Jung S M, Bae J S, Kang S G, et al. Acute toxicity of organic antifouling biocides to phytoplankton *Nitzschia pungens* and zooplankton *Artemia* larvae [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(2): 811-818
- [29] Sánchez-Bayo F, Goka K. Influence of light in acute toxicity bioassays of imidacloprid and zinc pyri-thione to zooplankton crustaceans [J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 78(3): 262-271
- [30] Yamada H. Toxicity and Preliminary Risk Assessment of Alternative Antifouling Biocides to Aquatic Organisms [M]//*Antifouling Paint Biocides*. Springer, 2006: 213-226
- [31] Sousa A P, Nunes B. Standard and biochemical toxicological effects of zinc pyri-thione in *Daphnia magna* and *Daphnia longispina* [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2020, 80: 103402
- [32] Madsen T, Samsøe-Petersen L, Gustavson K, et al. Ecotoxicological assessment of antifouling biocides and non-biocidal antifouling paints [J]. *Environmental Project*, 2000, 531: 112
- [33] Onduka T, Mochida K, Harino H, et al. Toxicity of metal pyri-thione photodegradation products to marine organisms with indirect evidence for their presence in seawater [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(4): 991-997
- [34] Ren T, Fu G H, Liu T F, et al. Toxicity and accumulation of zinc pyri-thione in the liver and kidneys of *Carassius auratus gibelio*: Association with P-glycoprotein expression [J]. *Fish Physiology and Biochemistry*, 2017, 43(1): 1-9
- [35] Bao V W, Leung K M, Qiu J W, et al. Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(5): 1147-1151
- [36] Okamura H, Watanabe T, Aoyama I, et al. Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(7): 945-951
- [37] Goka K. Embryotoxicity of zinc pyri-thione, an antidandruff chemical, in fish [J]. *Environmental Research*, 1999, 81(1): 81-83
- [38] Zhao Y, Meng F R, Ding C B, et al. Gender-differentiated metabolic abnormalities of adult zebrafish with zinc pyri-thione (ZPT)-induced hepatotoxicity [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127177
- [39] 陈丽红, 张瑜, 丁婷婷, 等. 红霉素水生生物基准推导和对中国部分水体生态风险初步评估[J]. *生态环境学*

- 报, 2020, 29(8): 1610-1616
- Chen L H, Zhang Y, Ding T T, et al. Development of aquatic life criteria for erythromycin and preliminary assessment for the ecological risk of some water bodies in China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29 (8): 1610-1616 (in Chinese)
- [40] Kooijman S A L M. A safety factor for LC_{50} values allowing for differences in sensitivity among species [J]. *Water Research*, 1987, 21(3): 269-276
- [41] Hoque M T, Yusoff F M, Law T, et al. Effect of hydrogen sulphide on liver somatic index and Fulton's condition factor in *Mystus nemurus* [J]. *Journal of Fish Biology*, 1998, 52(1): 23-30
- [42] 吴丰昌, 李会仙, 苏海磊, 等. 水质基准理论与方法学导论(第2版)[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 36-40
- [43] 周永欣, 王士达, 夏宜琤. 水生生物与环境保护[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 10-50
- [44] United States Food and Drug Administration. Announcement on the publication of the Cosmetic Safety Technical Specification (2015 Edition) (No. 268, 2015) [S/OL]. [2021-03-12]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL0087/140161.html>.
- [45] Official Journal of the European Union. Regulation (EC) No.1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on Cosmetic [S/OL]. [2021-03-12]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2009/1223/oj>.
- [46] United States Food and Drug Administration. OTC ingredient list [DB/OL]. [2021-03-12]. <https://www.fda.gov/media/75758/download>
- [47] Government of Canada. List D: List of certain non-prescription drugs for distribution as samples [DB/OL]. [2021-03-12]. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/self-careregulation-non-prescription-drugs/list-d-non-prescription-drugsdistribution-samples.html>.
- [48] 朱秋平, 张萌, 葛刚, 等. 我国硫化物水生生物水质基准初探[J]. *南昌大学学报(工科版)*, 2020, 42(1): 16-22
- Zhu Q P, Zhang M, Ge G, et al. Derivation of aquatic life water quality criteria for sulfide in China [J]. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology)*, 2020, 42(1): 16-22 (in Chinese)
- [49] Durán I, Beiras R. Ecotoxicologically based marine acute water quality criteria for metals intended for protection of coastal areas [J]. *The Science of the Total Environment*, 2013, 463-464: 446-453
- [50] 吴丰昌, 孟伟, 曹宇静, 等. 镉的淡水水生生物水质基准研究[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(2): 172-184
- Wu F C, Meng W, Cao Y J, et al. Derivation of aquatic life water quality criteria for cadmium in freshwater in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24 (2): 172-184 (in Chinese)
- [51] 于晓宁, 徐冰冰, 李会仙, 等. 淡水水生生物对阿特拉津除草剂的敏感度[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(4): 418-424
- Yu X N, Xu B B, Li H X, et al. Species sensitive distribution for aquatic biota exposed to atrazine in freshwater [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26 (4): 418-424 (in Chinese)
- [52] Turley P A, Fenn R J, Ritter J C, et al. Pyrithiones as anti-foulants: Environmental fate and loss of toxicity [J]. *Biofouling*, 2005, 21(1): 31-40
- [53] Grunnet K S, Dahllöf I. Environmental fate of the anti-fouling compound zinc pyrithione in seawater [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(12): 3001-3006
- [54] 商群. 华美盘管虫(*Hydroides elegans*)暴露于吡啶硫酮金属的生态毒理学研究[D]. 海口: 海南大学, 2015: 38-44
- Shang Q. Ecotoxicological study on *Hydroides elegans* exposed to metal pyrithione [D]. Haikou: Hainan University, 2015: 38-44 (in Chinese)
- [55] 吴丰昌, 冯承莲, 张瑞卿, 等. 我国典型污染物水质基准研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(5): 665-672
- ◆