

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20201114001

程禹, 邵辉, 刘春艳, 等. 77% 氢氧化铜水分散粒剂对 6 种陆生生物的毒性及环境风险评估[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(5): 364-376

Cheng Y, Shao H, Liu C Y, et al. Acute toxicity and environmental risk assessment of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granules for six terrestrial organisms [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(5): 364-376 (in Chinese)

77% 氢氧化铜水分散粒剂对 6 种陆生生物的毒性及环境风险评估

程禹, 邵辉, 刘春艳, 杨云艳, 杨丽静, 闫琳, 林宏芳, 郭永泽*

天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(天津), 天津 300381

收稿日期: 2020-11-14 录用日期: 2021-04-25

摘要: 氢氧化铜是一种利用铜离子杀死孢子细胞的杀菌剂, 对柑橘树溃疡病具有良好的防治效果。本研究依据《化学农药环境安全评价试验准则》和《农药登记 环境风险评估指南》, 对 6 种模式陆生生物: 日本鹌鹑(*Coturnix japonica*)、蜜蜂(*Apis mellifera* L.)、家蚕(*Bombyx mori*)、赤眼蜂(*Trichogramma dendrolimi*)、七星瓢虫(*Coccinella septempunctata*)和蚯蚓(*Eisenia foetida*)进行急性毒性试验并对其进行环境风险评估。结果表明, 对鹌鹑急性经口半致死剂量(7 d-LD₅₀)为 225.9 mg a.i.·(kg bw)⁻¹, 对蜜蜂急性经口 48 h-LD₅₀ 为 6.19 μg a.i.·蜂⁻¹。在飘移场景下评估该农药对家蚕的风险, 得到最外围一行桑树上的风险商(RQ): RQ_{tr} = 3.083 > 1, 风险不可接受; 该农药在农田内对寄生性天敌赤眼蜂的危害商(HQ): HQ_{in} = 9.702 > 5, 风险不可接受。对土壤生物蚯蚓急性和慢性的 RQ 值分别为 799.8 和 2 666, RQ > 1, 因此对土壤生物蚯蚓的风险不可接受。77% 氢氧化铜水分散粒剂对蜜蜂急性经口和鸟类毒性为中毒。环境风险评估结果显示, 上述 3 项环境风险不可接受, 说明农药环境风险评估方法不能只停留在对某一类型模式生物的毒性分级上。基于目前发展趋势, 更新评估手段, 建立风险评估模型是大势所趋。所以, 更需要对农药进行全面研究, 以提高农药使用的安全性和合理性。

关键词: 氢氧化铜; 陆生生物; 急性毒性; 环境风险评估

文章编号: 1673-5897(2021)5-364-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Acute Toxicity and Environmental Risk Assessment of 77% Copper Hydroxide Aqueous Dispersion Granules for Six Terrestrial Organisms

Cheng Yu, Shao Hui, Liu Chunyan, Yang Yunyan, Yang Lijing, Yan Lin, Lin Hongfang, Guo Yongze*

Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences; Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment Laboratory (Tianjin), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300381, China

Received 14 November 2020 accepted 25 April 2021

Abstract: Copper hydroxide, a fungicide that kills spore cells by copper ion, has promising control effect on citrus canker. In this study, according to *Test Guidelines on Environmental Safety Assessment for Chemical Pesticides* and *Guidance on Environmental Risk Assessment for Pesticide Registration*, the acute toxicity and environmental risk were assessed using six types of model terrestrial organisms, including Japanese quail (*Coturnix japonica*), honeybee (*Apis mellifera* L.), silkworm (*Bombyx mori*), Trichogrammatid (*Trichogramma dendrolimi*), seven-spotted la-

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2016YFD0200204-5); 2019 年国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019011, GJFP2019007)

第一作者: 程禹(1990—), 男, 硕士研究生, 农艺师, 研究方向为农药环境毒理学, E-mail: cheng27617202@126.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: guoyz1971@126.com

dybug (*Coccinella septempunctata*) and earthworm (*Eisenia foetida*). The acute oral median lethal dose (7 d-LD₅₀) was 225.9 mg a.i.·(kg body weight)⁻¹ for quail; the acute oral 48 h-LD₅₀ for honeybees was 6.19 µg a.i.·bee⁻¹. The copper hydroxide risk was also evaluated under drifting scenes using silkworms and mulberry trees. The obtained risk quotient (RQ_{fr}) was 3.083 in the outermost row of the mulberry plantation, which is an unacceptable risk because RQ_{fr} was greater than 1. The risk to the parasitic natural enemy *Trichogramma* (hazard quotient (HQ_{in})=9.702>5) in the field was not acceptable. The acute and chronic RQ values for earthworms were 799.8 and 2 666, respectively, leading to an unacceptable risk due to RQ>1. It is preliminarily believed that 77% copper hydroxide dispersible granule was medially toxic in acute oral toxicity test on bees and toxicity test on birds. However, three unacceptable environmental risks are found in the environmental risk assessment. Overall, the methods of evaluating environmental risks on pesticides cannot rely on the toxicity classification by using only one certain type of model organism, which is not comprehensive. Based on the recent advancements, it is necessary to update assessment methods and establish risk assessment models. Therefore, more comprehensive research on pesticides is needed to improve the safety of pesticide usage.

Keywords: copper hydroxide; terrestrial organisms; acute toxicity; environmental risk assessment

农药在减少病虫害、保证农业丰产丰收等方面发挥着重要作用,已成为当今农业不可或缺的重要生产资料。据统计,使用农药可使粮食损失减少约30%^[1]。2020年中央一号文件中,对标全面建成小康社会,提出治理农村生态环境突出问题,深入开展农药化肥减量行动。近几年来,农药使用带来的环境安全问题引起了人们的广泛关注。因此,研究“高效、低风险”的农药,对安全合理使用农药,推进绿色发展意义重大。

近些年,在我国的许多地区,尤其是广西省和福建省,柑橘溃疡病的发病率较高,且发病程度也较重。溃疡病直接影响柑橘的产量^[2]。随着柑橘种植面积的扩大,果实品质差异较大,其中柑橘溃疡病是影响果实品质的主要因素之一^[3]。柑橘溃疡病的“火山口”的病斑症状可以说早已深入人心。危害严重时造成树势衰弱,落叶、枯梢、落果,病害上果后严重影响果实外观品质。而且,柑橘溃疡病传播途径广、传染迅速、病菌生存能力强,目前仍无有效途径完全根治,因此也被世界上各大柑橘主产国列入检疫性病害名单^[4]。

当前防治柑橘溃疡病的有效药剂主要是铜制剂及农用抗生素^[5]。氢氧化铜水分散粒剂是一种铜基杀菌剂,对预防保护柑橘溃疡病,有着良好的效果^[6]。它的杀菌作用主要靠铜离子,铜离子被萌发的孢子吸收,当达到一定浓度时,就可以杀死孢子细胞,从而起到杀菌作用。从而有效防治作物的细菌及真菌性病害,对柑橘溃疡病、黄瓜角斑病尤其高效。微量的Cu对植物生长具有促进作用。一般植

物叶片的正常Cu含量为5~30 mg·kg⁻¹,高于30 mg·kg⁻¹时则可能引起中毒^[7]。

目前,Cu²⁺对陆生生物毒性的研究报道为数不多,氢氧化铜原药对小白鼠急性经口毒性为中毒,急性接触为低毒^[8],本文参照《化学农药环境安全评价试验准则》(GB/T 31270—2014)^[9-13]和《化学农药天敌(瓢虫)急性接触毒性试验准则》(NY/T 3088—2017)^[14],对6种模式陆生生物:日本鹌鹑(*Coturnix japonica*)、蜜蜂(*Apis mellifera* L.)、家蚕(*Bombyx mori*)、赤眼蜂(*Trichogramma dendrolimi*)、七星瓢虫(*Coccinella septempunctata*)和蚯蚓(*Eisenia foetida*)进行急性毒性测试,进而评估污染物特别是农药对环境的影响。急性毒性试验即单次给药毒性试验,指机体(人或实验动物)1次(或24 h内多次)接触外来化合物之后所引起的中毒效应,甚至死亡。急性毒性试验是推测新农药对非靶标生物进行毒性分级的重要手段。但按照我国现行标准,农药的毒性一般按急性毒性终点值的大小来划分,这样会导致一些低毒,但具有致癌、致突变等慢性毒性的农药被错误地划归为低毒农药范畴。还要注意的是低毒农药如果应用范围广、暴露量大,则其危险性也可能很高,因此单纯用毒性指标来衡量农药的安全性显然是不适当的。所以根据我国颁布的《农药登记 环境风险评估指南》(NY/T 2882—2016)^[15],使用China-PEARL模型预测农药在地下水中的环境暴露浓度和PECsoil_SFO_China模型预测的在土壤中的环境暴露浓度,对农药进行全面环境风险评估是很有必要的。本文旨在通过对77%氢氧化铜水分散粒剂在防治柑橘

溃疡病过程中,对生态环境的危害特性和暴露程度进行系统全面评估,为其农药登记风险管理提供一定的科学理论依据和技术支撑。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 材料

1.1.1 供试农药

77% 氢氧化铜水分散粒剂由山东迦奇生物技术有限公司提供。

1.1.2 供试生物

试验生物为日本鹌鹑(*Coturnix japonica*),由天津市武清兴汇养殖场提供,该试验生物引入实验室 5~7 d,驯养死亡率<5%,生长状态符合该物种生长规律,来自同一个母本种群,且同一天孵化。饲喂饲料为秦皇岛市奥极饲料有限公司生产的“奥极牌 102 蛋鹌鹑配合饲料”。意大利成年工蜂(*Apis mellifera* L.)为供试生物,供试生物由北京密云东菜园养蜂厂引种,为来自同一种群的成年工蜂,年龄相同、饲喂状况一致,并营养良好、健康。以菁松×皓月为供试家蚕(*Bombyx mori* L.),由山东广通蚕种集团有限公司提供,以蜕皮时间和大小相近的二龄起蚕为试验生物材料。以松毛虫赤眼蜂(*Trichogramma dendrolimi*)为供试生物,供试卵卡由广东省昆虫研究所提供。在试验前,从冰箱(-4℃)中取出试验所需量的寄生米蛾卵或卵卡,每个指形管中装入约 0.2 mL 寄生米蛾卵或 1/8 张卵卡,封闭管口,放入温度为(25±2)℃、相对湿度为 50%~80%的培养室(黑暗条件)开始羽化培养。羽化培养期间,需要定时检查羽化情况,从出现羽化的成虫开始计时,使用开始羽化后 48 h 内羽化的成蜂。赤子爱胜蚓(*Eisenia foetida*),购自天津市贾立明蚯蚓养殖有限公司,挑选已出现繁殖环带的、体质量在 400~500 mg 之间的健康成年蚯蚓用于试验,购入后在室温 20℃条件下避光驯养。以七星瓢虫(*Coccinella septempunctata*)为供试生物,供试卵卡由北京市农林科学院提供,采用孵化 3~4 d 的二龄幼虫。

1.2 试验方法

1.2.1 参比试验

采用 99.9% 乐果标准品作为参比物质进行蜜蜂经口、蜜蜂接触、家蚕接触、天敌瓢虫接触敏感性检查。采用 99% 氯乙酰胺作为参比物质进行蚯蚓敏感性检查。试验过程根据国家颁布的《化学农药环境安全评价试验准则》(GB/T 31270—2014)^[9-13]和《化学农药天敌(瓢虫)急性接触毒性试验准则》(NY/

T 3088—2017)^[14]进行。

1.2.2 鸟类毒性试验

参照经济合作与发展组织(Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD)试验准则和我国颁布的《化学农药环境安全评价试验准则》,先以各试验的最高浓度和最低浓度,设置较大极差的 4~5 个剂量组,通过预实验求出最高全存活剂量和最低全致死剂量。根据预实验结果,正式试验设置 120.6、144.7、173.6、208.3、250.0、300.0 和 360.0 mg a.i.·(kg bw)⁻¹ 共 7 个剂量组,称量试验用鹌鹑体质量,根据设计的分组剂量按 1.0 mL·(100 g bw)⁻¹ 计算给药体积,将配制好的试验药液按计算体积一次性经口灌入鹌鹑体内,即可得到上述设计剂量组,并设空白对照组。每处理 1 次重复,每处理组 10 只鹌鹑,雌雄各半,试验周期 7 d。

1.2.3 蜜蜂急性接触毒性试验

预实验方法同 1.2.2,根据结果,设置 100.0 μg a.i.·蜂⁻¹ 剂量组,药剂使用蒸馏水溶解,并设空白对照和助溶剂对照组(每只蜂点滴 1.0 μL 的体积分数为 0.1% 吐温-80 水溶液)。处理组和对照组均设 3 次重复,每个重复 10 只蜜蜂。将蜜蜂引入三角瓶内,用纱布封口,通入 N₂ 将蜜蜂麻醉,用电动移液器分别点滴 1.000×10⁵ mg a.i.·L⁻¹ 供试药液 1.0 μL 于蜜蜂中胸背板处,待蜂身晾干后转入试验笼中,用 50% (m/V) 蔗糖水饲喂。

1.2.4 蜜蜂急性经口毒性试验

预实验方法同 1.2.2,根据结果,设置 1.66、2.82、4.79、8.14、13.8 和 23.5 μg a.i.·蜂⁻¹,将蜜蜂引入试验笼中,每个笼中 10 只试验用蜂。将药液与 50% 蔗糖水以体积比 1:1 混匀,然后在饲喂器(2 mL 离心管)中加入 200 μL 含有不同浓度供试物的 50% 蔗糖水溶液(m/V),并对每组药液的消耗量进行测定。一旦药液消耗完,将食物容器取出,换用不含供试物的蔗糖水进行饲喂(不限量)。对于异味较浓的农药,有时蜜蜂拒绝进食,从而导致食物消耗很少或几乎没有消耗的,最多延长至 6 h,并对食物的消耗量进行测定(即测定该处理的食物残存质量)。

1.2.5 家蚕急性毒性试验

预实验方法同 1.2.2,根据结果,设置 416、553、735、978、1.30×10³、1.73×10³ 和 2.30×10³ mg a.i.·L⁻¹ 这 7 个浓度组,药剂使用蒸馏水溶解,并设空白对照组。处理组和对照组均设 3 次重复,每个重复 20 头蚕。在培养皿内饲养二龄起蚕,用不同浓度的药液

完全浸渍桑叶 10 s,晾干后供蚕食用。整个试验期间饲喂药剂处理后的桑叶。

1.2.6 赤眼蜂急性毒性试验

预实验方法同 1.2.2, 根据结果, 设置 2.772×10^{-4} 、 5.544×10^{-4} 、 1.109×10^{-3} 、 2.218×10^{-3} 和 4.435×10^{-3} mg a.i.·cm⁻² 这 5 个浓度组, 在指形管中加入 1 mL 药液, 将药液在指形管中充分滚吸晾干形成药膜管, 然后将供试赤眼蜂放入药膜管中爬行 1 h 后转入无药指形管中, 以棉线浸渍 10% 蜂蜜水饲喂, 并用黑布封住管口, 在人工气候箱中培养。

1.2.7 七星瓢虫急性毒性试验

预实验方法同 1.2.2, 根据结果, 设置 485.1 g a.i.·hm⁻² 的浓度, 在指形管中加入配制的试验药液 1 mL, 采用烤肠机将药液在指形管中充分滚吸晾干形成药膜管。然后将二龄供试瓢虫幼虫单头接入药膜管中, 给予足量的活幼蚜供瓢虫取食, 并以纱布封紧管口, 以后每天饲喂充足的活蚜虫作为食物, 饲喂蚜虫前需将残余的蚜虫清理干净, 以保证瓢虫充分接触药膜。对照组的瓢虫数量与处理组相同, 并与处理组同时进行。指形管应平放, 保证瓢虫能够自由爬行减少重力对其的不利影响。本次试验设置 1 个处理组 and 对照组, 对照组和处理组均设置 3 个重复, 每个重复为 10 头二龄瓢虫幼虫。

1.2.8 蚯蚓急性毒性试验

预实验方法同 1.2.2, 根据结果, 参照《化学农药环境安全评价试验准则》中农药对蚯蚓急性毒性试验方法中的人工土壤法, 移取 7.500×10^3 mg a.i.·L⁻¹ 一级储备液 20.00 mL 加入到 1 500 g 人工土壤中, 加入适量的蒸馏水调节土壤含水量, 占土壤干质量的 30% ~ 35%, 充分搅拌使药物与土壤混合均匀, 得到 100.0 mg a.i.·(kg 干土)⁻¹ 共 1 个浓度水平; 然后将此浓度水平的土壤平均分装于 3 个标本瓶, 制成一个浓度所需

的 3 个重复, 每个处理放入蚯蚓 10 条, 并设置空白对照。用纱布扎好瓶口, 在人工气候箱中培养。

1.3 数据处理

试验结果用 SPSS 20.0^[16] 统计软件处理, 计算日本鹌鹑每一观察时间的半致死剂量(LD₅₀)和 95% 置信限, 计算蜜蜂接触和经口试验的 24 h 和 48 h 的死亡率、LD₅₀ 值及 95% 置信限, 计算家蚕急性毒性试验的半数致死浓度(LC₅₀)包括 24 h-LC₅₀、48 h-LC₅₀、72 h-LC₅₀、96 h-LC₅₀ 值及其 95% 置信限, 计算赤眼蜂 24 h 半致死用量(24 h-LR₅₀)和 95% 置信限, 计算瓢虫 48 h、96 h、蛹前(13 d)、成虫前(18 d)的 LR₅₀ 和 95% 置信限, 计算对赤子爱胜蚯蚓的 7 d-LC₅₀、14 d-LC₅₀ 和 95% 置信限。

1.4 评估数据获取

本研究涉及有效成分为氢氧化铜, 进行农药环境风险评估需要的数据主要有理化性质、环境相关基础数据及生态毒性数据等, 数据主要来自本实验室(天津市农业质量标准与检测技术研究所)、欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)和农药性质数据库(Pesticide Properties DataBase, PP-DB)。本实验室毒性终点数据均根据《化学农药环境安全评价试验准则》(GB/T 31270—2014)^[9-13] 和《化学农药天敌(瓢虫)急性接触毒性试验准则》(NY/T 3088—2017)^[14] 的方法进行实验获得的。77% 氢氧化铜水分散粒剂使用方法列于表 1 中, 理化性质和环境归趋数据列于表 2 中, 生态毒理数据列于表 3 中。

2 结果与分析 (Results and analysis)

2.1 鸟类急性毒性试验结果和风险表征

2.1.1 77% 氢氧化铜水分散粒剂对鸟类急性经口毒性试验结果

测试结果显示, 空白对照组未观察到中毒症状;

表 1 氢氧化铜的使用方法
Table 1 Method of copper hydroxide application

产品名称 Chemical name	登记作物 Registration crops	防治对象 Prevention object	施药方法 Application method	施药量 (制剂) Medication (preparation)	施药时期 Medication period	施药次数 Medication number	施药间隔期 Medication interval	用水量 Water supply volume
77% 氢氧化铜 水分散粒剂 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule	柑橘树 Citrus tree	溃疡病 Canker	喷雾 Mist spray	有效成分用量 256.7 ~ 308 mg·kg ⁻¹ Active ingredient dosage 256.7 ~ 308 mg·kg ⁻¹	发病初期 The early onset	3 次 3 times	10 ~ 15 d	900 L·hm ⁻²

表 2 氢氧化铜的理化性质和环境归趋数据
Table 2 Physicochemical properties and environmental fate data of copper hydroxide

项目 Item	数据来源 Data sources		最终数据 Final data
	欧洲食品安全局(EFSA)	农药性质数据库(PPDB)	
	European Food Safety	Pesticide Properties	
	Authority (EFSA)	Data Base (PPDB)	
分子质量/(g·mol ⁻¹) Molecular mass/(g·mol ⁻¹)	—	97.56	97.56
溶解度(20 ℃)/(mg·L ⁻¹) Solubility (20 ℃)/(mg·L ⁻¹)	—	0.506	0.506
饱和蒸气压(20 ℃)/Pa Saturated vapor pressure (20 ℃)/Pa	—	1.0×10 ⁻⁹	1.0×10 ⁻⁹
土壤吸附系数(K _{oc}) Soil adsorption coefficient (K _{oc})	—	12 000	12 000
土壤降解半衰期(好氧)(20 ℃)/d Soil degradation half-life (aerobic)(20 ℃)/d	100 000	—	100 000

表 3 氢氧化铜的生态毒性数据
Table 3 Ecotoxicity data of copper hydroxide

毒性终点类型 Toxicity endpoint type	物种 Species	毒性终点值 Toxicity endpoint value	数据来源 Data sources	被试物 Subjects content
鸟类急性经口 LD ₅₀ /(mg a.i.·(kg bw) ⁻¹) Acute oral LD ₅₀ of birds /(mg a.i.·(kg bw) ⁻¹)	北美鹌鹑 North American quail	223	PPDB	原药 Technical material
鸟类急性经口 LD ₅₀ /(mg a.i.·(kg bw) ⁻¹) Acute oral LD ₅₀ of birds /(mg a.i.·(kg bw) ⁻¹)	日本鹌鹑 <i>Coturnix japonica</i>	225.9	天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所 Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences	制剂 Formulation
蜜蜂急性经口 LD ₅₀ /(μg a.i.·蜂 ⁻¹) Acute oral LD ₅₀ of bee /(μg a.i.·bee ⁻¹)	意大利蜜蜂 <i>Apis mellifera</i> L.	49.0	PPDB	原药 Technical material
蜜蜂急性经口 LD ₅₀ /(μg a.i.·蜂 ⁻¹) Acute oral LD ₅₀ of bee /(μg a.i.·bee ⁻¹)	意大利蜜蜂 <i>Apis mellifera</i> L.	6.19	天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所 Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences	制剂 Formulation
蜜蜂急性接触 LD ₅₀ /(μg a.i.·蜂 ⁻¹) Acute contact LD ₅₀ of bee /(μg a.i.·bee ⁻¹)	意大利蜜蜂 <i>Apis mellifera</i> L.	>44.46	PPDB	原药 Technical material
蜜蜂急性接触 LD ₅₀ /(μg a.i.·蜂 ⁻¹) Acute contact LD ₅₀ of bee /(μg a.i.·bee ⁻¹)	意大利蜜蜂 <i>Apis mellifera</i> L.	>100	天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所 Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences	制剂 Formulation
家蚕急性 LC ₅₀ /(mg a.i.·L ⁻¹) Acute LC ₅₀ of <i>Bombyx mori</i> L. /(mg a.i.·L ⁻¹)	家蚕 <i>Bombyx mori</i> L.	2 080	天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所 Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences	制剂 Formulation
非靶标节肢动物急性 LR ₅₀ /(g a.i.·hm ⁻²) Acute LR ₅₀ of non-target arthropod/(g a.i.·hm ⁻²)	蚜茧蜂 <i>Asaphes vulgaris</i> Walker	50	PPDB	原药 Technical material
非靶标节肢动物急性 LR ₅₀ /(mg a.i.·cm ⁻²) Acute LR ₅₀ of non-target arthropod/(mg a.i.·cm ⁻²)	松毛虫赤眼蜂 <i>Trichogramma dendrolimi</i>	1.690×10 ⁻³	天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所 Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences	制剂 Formulation
非靶标节肢动物急性 LR ₅₀ /(g a.i.·hm ⁻²) Acute LR ₅₀ of non-target arthropod/(g a.i.·hm ⁻²)	七星瓢虫 <i>Coccinella septempunctata</i>	>485.1	天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所 Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences	制剂 Formulation

续表3

毒性终点类型 Toxicity endpoint type	物种 Species	毒性终点值 Toxicity endpoint value	数据来源 Data sources	被试物 Subjects content
蚯蚓急性 LC ₅₀ /(mg a.i.·kg ⁻¹) Acute LC ₅₀ of <i>Eisenia foetida</i> /(mg a.i.·kg ⁻¹)	赤子爱蚯蚓 <i>Eisenia foetida</i>	>677	PPDB	原药 Technical material
蚯蚓急性 LC ₅₀ /(mg a.i.·kg ⁻¹) Acute LC ₅₀ of <i>Eisenia foetida</i> /(mg a.i.·kg ⁻¹)	赤子爱蚯蚓 <i>Eisenia foetida</i>	>100	天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所 Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences	制剂 Formulation
蚯蚓繁殖 LC ₅₀ /(mg a.i.·kg ⁻¹) Reproductive LC ₅₀ of <i>Eisenia foetida</i> /(mg a.i.·kg ⁻¹)	赤子爱蚯蚓 <i>Eisenia foetida</i>	<15	PPDB	原药 Technical material

注:LD₅₀ 表示半致死剂量;LC₅₀ 表示半致死浓度;LR₅₀ 表示半致死用量;PPDB 表示农药性质数据库;当各数据不相同时,选对风险评估最不利的数据。

Note: LD₅₀ indicates median lethal dose; LC₅₀ indicates median lethal concentration; LR₅₀ indicates median lethal rate; PPDB indicates Pesticide Properties DataBase; when the data are different, choose the data that is most detrimental to the risk assessment.

处理组鹌鹑出现活动减少、呆滞、摄食和摄水量减少、站立不稳等症状。对鹌鹑急性经口半致死剂量(7 d-LD₅₀)为 225.9 mg a.i.·(kg bw)⁻¹,7 d-LD₅₀ 的 95% 置信限为 183.3 ~ 292.1 mg a.i.·(kg bw)⁻¹,回归方程为 Y=3.78175X-8.90196,回归系数 R²=0.934,毒性等级为“中毒”。

2.1.2 鸟类环境风险暴露分析

根据被评估物质 77% 氢氧化铜水分散粒剂的施药信息,暴露途径为农药喷雾,推荐的单位面积农药最高施药剂量(AR)为 277.2 g a.i.·hm⁻²,选择暴露场景为“果园和观赏植物/苗圃类”,小型食虫鸟类作为指示物种,此情形下,选择 77% 氢氧化铜水分散粒剂施药 3 次对鸟类急性的预测暴露剂量(PED)按式(1)计算^[15],计算涉及的参数及计算结果如表 4 所示。

$$PED_{acute} = FIR_{bw \cdot d} \times RUD_{90} \times AR \times MAF_{90} \times 10^{-3} \quad (1)$$
式中:PED_{acute} 为急性预测暴露剂量(mg a.i.·(kg bw·d)⁻¹);FIR_{bw·d} 为指示物种单位体质量单位时间食物摄

取量(g·(g bw·d)⁻¹);RUD₉₀ 为第 90 百分位单位面积施药剂量的食物农药残留量((mg a.i.·(kg 食物)⁻¹)/(kg a.i.·hm⁻²));AR 为单位面积农药最高施药剂量(g a.i.·hm⁻²);MAF₉₀ 为 RUD₉₀ 对应的多次施药因子。

2.1.3 鸟类环境风险效应分析

77% 氢氧化铜水分散粒剂对鸟类急性试验的毒性终点值列于表 5 中,按式(2)计算预测无效应剂量(PNED)^[15],计算涉及的参数及计算结果如表 5 所示。

$$PNED = \frac{EnP}{UF} \quad (2)$$

式中:PNED 为预测无效应剂量(mg a.i.·(kg bw·d)⁻¹);EnP 为毒性试验终点(mg a.i.·(kg bw·d)⁻¹);UF 为不确定性因子。

2.1.4 鸟类环境风险表征

风险表征值通过式(3)计算^[15]。初级风险评估结果表明,77% 氢氧化铜水分散粒剂对鸟类急性风险可接受。计算参数与计算结果如表 6 所示。

表 4 鸟类风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂急性预测暴露剂量
Table 4 Risk assessment of birds: Acute predicted exposure dose of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

FIR _{bw·d} /(g·(g bw·d) ⁻¹)	RUD ₉₀ /((mg a.i.·(kg food) ⁻¹)/(kg a.i.·hm ⁻²))	MAF ₉₀	PED /(mg a.i.·(kg bw·d) ⁻¹)
0.87	54	1.5	19.53

注:FIR_{bw·d} 表示指示物种单位体质量单位时间食物摄取量,RUD₉₀ 表示第 90 百分位单位面积施药剂量的食物农药残留量,MAF₉₀ 表示 RUD₉₀ 对应的多次施药因子,PED 表示预测暴露剂量。

Note: FIR_{bw·d} indicates food intake per unit of body mass per unit of time; RUD₉₀ is the food pesticide residue of the applied dose per unit area in the 90th percentile; MAF₉₀ indicates corresponding multiple application factor for RUD₉₀; PED indicates predicted exposure dose.

$$RQ=\frac{PED}{PNED}$$

(3)

式中:RQ 为风险商值;若 $RQ\leq 1$, 风险可接受;若 $RQ>1$, 风险不可接受。

2.2 蜜蜂急性毒性试验结果和风险表征

2.2.1 蜜蜂急性接触毒性参比试验结果

98.5% 乐果对蜜蜂急性接触毒性的 24 h-LD₅₀ 为 0.174 μg a.i.·蜂⁻¹, 其 95% 置信区间为 0.155 ~ 0.210 μg a.i.·蜂⁻¹, 在 0.10 ~ 0.30 μg a.i.·蜂⁻¹ 之间, 表明试验试材和体系符合要求, 试验结果可靠。

2.2.2 蜜蜂急性经口毒性参比试验结果

98.5% 乐果对蜜蜂急性经口毒性的 24 h-LD₅₀ 为 0.103 μg a.i.·蜂⁻¹, 其 95% 置信区间为 0.0829 ~ 0.143 μg a.i.·蜂⁻¹, 在 0.10 ~ 0.35 μg a.i.·蜂⁻¹ 之间, 表明试验试材和体系符合要求, 试验结果可靠。

2.2.3 77% 氢氧化铜水分散粒剂对蜜蜂急性接触毒性试验结果

测试结果显示, 空白对照组未观察到中毒症状; 处理组蜜蜂也未观察到中毒症状, 对蜜蜂急性接触 LD₅₀ 为 >100 μg a.i.·蜂⁻¹, 毒性等级为“低毒”。

2.2.4 77% 氢氧化铜水分散粒剂对蜜蜂急性经口毒性试验结果

测试结果显示, 空白对照组未观察到中毒症状; 处理组蜜蜂出现腹部膨胀、显著的激动和不安、对外界刺激反应迟钝等症状。对蜜蜂急性经口 48 h-LD₅₀ 为 6.19 μg a.i.·蜂⁻¹, 其 95% 置信限为 5.21 ~ 7.96 μg a.i.·蜂⁻¹, 回归方程为 $Y=1.5692+4.3340X$,

回归系数 $R^2=0.8720$, 毒性等级为“中毒”。

2.2.5 蜜蜂环境风险暴露分析

根据被评估物 77% 氢氧化铜水分散粒剂的良好农业规范(Good Agricultural Practice, GAP)信息可知, AR 为 277.2 g a.i.·hm⁻², 使用方法为喷雾施药, 初级暴露分析中不计算 PED, 采用农药 AR 作为暴露量。

2.2.6 蜜蜂环境风险效应分析

喷雾施药不计算 PNED, 仅使用蜜蜂急性经口或接触毒性中毒性较高的 LD₅₀, 当同时具备有效成分及其制剂产品的 LD₅₀ 时, 应选择毒性较高的数据。如表 4 所示, 77% 氢氧化铜水分散粒剂对蜜蜂急性经口 LD₅₀ 为 6.19 μg a.i.·蜂⁻¹, 对蜜蜂急性接触 LD₅₀ 为 >100 μg a.i.·蜂⁻¹; 氢氧化铜原药对蜜蜂急性经口 LD₅₀ 为 49.0 μg a.i.·蜂⁻¹, 对蜜蜂急性接触 LD₅₀ 为 >44.46 μg a.i.·蜂⁻¹。因此选择制剂对蜜蜂急性经口 LD₅₀, 为 6.19 μg a.i.·蜂⁻¹。

2.2.7 蜜蜂环境风险表征

通过下式根据农药单次最高施药剂量和毒性较高的急性经口半致死剂量计算喷施农药 77% 氢氧化铜水分散粒剂暴露场景的风险商值(RQ_{sp})。

$$RQ_{sp}=\frac{AR}{LD_{50}\times 50}=\frac{277.2}{6.19\times 50}=0.8956$$

(4)

$RQ_{sp}<1$, 风险可接受。

2.3 家蚕急性毒性试验结果和风险表征

2.3.1 家蚕急性毒性参比试验结果

98.5% 乐果对家蚕急性毒性的 96 h-LC₅₀ 为

表 5 鸟类风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂毒性终点及预测无效应剂量 (PNED)
Table 5 Risk assessment of birds: Toxicity endpoints and predicted no effect dose (PNED)
of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

效应类型 Effect type	毒性终点/(mg a.i.·(kg bw) ⁻¹) Toxicity endpoint/(mg a.i.·(kg bw) ⁻¹)	UF	PNED /(mg a.i.·(kg bw·d) ⁻¹)
急性经口 Acute oral	LD _{50 acute} =224.4	10	22.44

注:UF 表示不确定性因子。
Note: UF indicates uncertainty factor.

表 6 鸟类风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂初级风险评估结果
Table 6 Risk assessment of birds: The primary risk assessment results of 77% copper
hydroxide aqueous dispersion granule

效应类型 Effect type	PED /(mg a.i.·(kg bw·d) ⁻¹)	PNED /(mg a.i.·(kg bw·d) ⁻¹)	风险商(RQ) Risk quotient (RQ)
急性 Acute	19.53	22.44	0.8703

$1.34 \times 10^3 \text{ mg a.i.} \cdot \text{L}^{-1}$, 在标准要求范围内, 本试验结果可靠。

2.3.2 77% 氢氧化铜水分散粒剂对家蚕急性毒性试验结果

测试结果显示, 空白对照组未观察到中毒症状; 处理组家蚕出现拒食或摄食减少、吐丝、吐液、对外界刺激反应迟钝等症状。对家蚕急性经口 96 h-LC₅₀ 为 $2.08 \times 10^3 \text{ mg a.i.} \cdot \text{L}^{-1}$, 其 95% 置信限为 $1.80 \times 10^3 \sim 2.60 \times 10^3 \text{ mg a.i.} \cdot \text{L}^{-1}$, 回归方程为 $Y = -7.0096 + 3.6197X$, 相关系数 $R^2 = 0.9738$, 毒性等级为“低毒”。

2.3.3 家蚕环境风险暴露分析

根据被评估物质 77% 氢氧化铜水分散粒剂的 GAP 信息, 可知暴露场景为飘移场景, 根据式(4)~式(7)分别计算多次施药最外围、次外围桑树上的预测暴露浓度(PEC)、多次施药因子(MAF)、桑叶上农药的降解系数(DF_{PHI})。

$$\text{PEC}_{\text{ma-fr}} = \text{AR} \times \text{PDF}_{\text{fr}} \times \text{RUD}_{95} \times \text{MAF} \times \text{DF}_{\text{PHI}} \quad (5)$$
式中: PEC_{ma-fr} 为多次施药后最外围一行桑树预测暴露浓度($\text{mg a.i.} \cdot (\text{kg 桑叶})^{-1}$); AR 为单位面积农药最高施用量($\text{kg a.i.} \cdot \text{hm}^{-2}$); PDF_{fr} 为最外围一行桑树上的漂移因子; RUD₉₅ 为桑树上第 95 百分位的单位施

药剂量的桑叶农药残留量($(\text{mg a.i.} \cdot (\text{kg 桑叶})^{-1})/(\text{kg a.i.} \cdot \text{hm}^{-2})$); MAF 为多次施药因子; DF_{PHI} 为桑叶上农药的降解系数。

$$\text{PEC}_{\text{ma-sr}} = \text{AR} \times \text{PDF}_{\text{sr}} \times \text{RUD}_{95} \times \text{MAF} \times \text{DF}_{\text{PHI}} \quad (6)$$
式中: PEC_{ma-sr} 为多次施药后次外围一行桑树预测暴露浓度($\text{mg a.i.} \cdot (\text{kg 桑叶})^{-1}$); PDF_{sr} 为次外围一行桑树上的漂移因子。

$$\text{MAF} = \frac{1 - e^{-n \times i \times \frac{\ln 2}{\text{DT}_{50}}}}{1 - e^{i \times \frac{\ln 2}{\text{DT}_{50}}}} \quad (7)$$

式中: n 为施药次数; i 为施药间隔期(d); DT₅₀ 为农药在桑叶上的降解半衰期(d)。

$$\text{DF}_{\text{PHI}} = e\left(-\frac{\ln 2}{\text{DT}_{50}} \times \text{PHI}\right) \quad (8)$$

式中: PHI 为农药最后一次使用距离桑叶采收的间隔期(d), 计算时 DT₅₀ = 10(默认值), PHI = 1(默认值), $n = 1$, 其他数据及计算结果如表 7 所示。

2.3.4 家蚕环境风险效应分析

被评估物质 77% 氢氧化铜水分散粒剂对家蚕毒性终点 LC_{50-GB} 为 $2\ 080 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过式(9)计算修正半致死浓度(LC_{50-C}), 通过式(10)计算 PNEC, 计算结果如表 8 所示。

表 7 家蚕风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂预测暴露浓度 (PEC) 计算结果
Table 7 Risk assessment of silkworms: Predicted exposure concentrations (PEC) of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

项目 Type	AR $/(\text{kg a.i.} \cdot \text{hm}^{-2})$	RUD ₉₅ $/((\text{mg a.i.} \cdot (\text{kg mulberry leaf})^{-1}) / (\text{kg a.i.} \cdot \text{hm}^{-2}))$	PDF	DF _{PHI}	MAF	PEC $/(\text{mg a.i.} \cdot (\text{kg mulberry leaf})^{-1})$
最外围桑叶(fr) Outermost mulberry leaf (fr)	0.2772	950	9.8%	0.9330	1.75	42.14
次外围桑叶(sr) Sub-periphery mulberry leaf (sr)	0.2772	950	0.6%	0.9330	1.75	2.580

注: AR 表示单位面积农药最高施用量, RUD₉₅ 表示桑树上第 95 百分位的单位施药剂量的桑叶农药残留量, PDF 表示桑树上的漂移因子, DF_{PHI} 表示桑叶上农药的降解系数, MAF 表示多次施药因子, PEC 表示桑树预测暴露浓度。
Note: AR indicates the maximum pesticide application amount per unit area; RUD₉₅ indicates pesticide residues in mulberry leaves at the 95th percentile of unit application dose on mulberry trees; PDF indicates the drift factor on the mulberry tree; DF_{PHI} indicates degradation coefficient of pesticides on mulberry leaves; MAF indicates multiple application factor; PEC indicates predicted exposure concentration for mulberry tree.

表 8 家蚕风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂预测无效应浓度 (PNEC) 计算结果
Table 8 Risk assessment of silkworm: Predicted no effect concentration (PNEC) of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

LC ₅₀ /($\text{mg a.i.} \cdot \text{L}^{-1}$)	F _C /($\text{L} \cdot (\text{kg mulberry leaf})^{-1}$)	LC _{50-C} /($\text{mg a.i.} \cdot (\text{kg mulberry leaf})^{-1}$)	UF	PNEC/($\text{mg a.i.} \cdot (\text{kg mulberry leaf})^{-1}$)
2 080	0.46	956.8	70	13.67

注: LC₅₀ 表示半致死浓度, F_C 表示修正系数, LC_{50-C} 表示修正半致死浓度, PNEC 表示预测无效应浓度。
Note: LC₅₀ indicates median lethal concentration; F_C indicates correction factor; LC_{50-C} indicates modified median lethal concentration; PNEC indicates predicted no effect concentration.

$$LC_{50-C}=LC_{50-GB}\times F_C \tag{9}$$

式中: LC_{50-C} 为修正半致死浓度 (mg a.i. · (kg 桑叶)⁻¹); F_C 为修正系数 (L · (kg 桑叶)⁻¹)。

$$PNEC=\frac{EnP}{UF} \tag{10}$$

式中: $PNEC$ 为预测无效应浓度 (mg a.i. · (kg 桑叶)⁻¹); EnP 为试验得出的毒性终点 (mg a.i. · (kg 桑叶)⁻¹); UF 为不确定性因子。

2.3.5 家蚕环境风险表征

初级风险评估结果表明, 77% 氢氧化铜水分散粒剂对家蚕风险可接受。根据式(11)计算 RQ , 计算结果如表 9 所示。

$$RQ=\frac{PEC}{PNEC} \tag{11}$$

式中: RQ 为风险商值; 若 $RQ\leq 1$, 风险可接受; 若 $RQ>1$, 风险不可接受。

2.4 非靶标节肢动物急性毒性试验结果和风险表征

2.4.1 非靶标节肢动物急性毒性参比试验结果

98.5% 乐果在 0.20 g · hm⁻² 剂量时, 七星瓢虫幼虫死亡率为 53.3%, 在 40% ~ 80% 之间, 符合标准要求范围, 表明试验试材和体系符合要求, 试验结果可靠。

2.4.2 77% 氢氧化铜水分散粒剂对赤眼蜂急性毒性试验结果

测试结果显示, 空白对照组未观察到中毒症状;

处理组赤眼蜂出现触角不动、对外界刺激反应迟钝等症状。对赤眼蜂急性 24 h-LR₅₀ 为 1.690×10⁻³ mg a.i. · cm⁻², 其 95% 置信限为 1.200×10⁻³ ~ 2.590×10⁻³ mg a.i. · cm⁻², 回归方程为 $Y=3.70131+1.33547X$, 回归系数 $R^2=0.9649$, 毒性等级为“低毒”。

2.4.3 77% 氢氧化铜水分散粒剂对七星瓢虫急性毒性试验结果

测试结果显示, 空白对照组未观察到中毒症状; 处理组也未观察到中毒症状, 77% 氢氧化铜水分散粒剂对瓢虫急性接触 18 d-LR₅₀>485.1 g a.i. · hm⁻², 毒性等级为“低毒”。

2.4.4 非靶标节肢动物环境风险暴露分析

根据被评估物质 77% 氢氧化铜水分散粒剂 GAP 信息, 通过式(12)和式(13)分别计算该物质在农田内、农田外的预测暴露用量 (PER), 通过式(14)计算 MAF , 通过式(15)计算农药在植株表面的降解速率常数 (k)。计算参数与计算结果如表 10 所示。

农田内暴露分析

$$PER_{in}=AR\times MAF \tag{12}$$

式中: PER_{in} 为农田内预测暴露用量 (g a.i. · hm⁻²); AR 为推荐的农药有效成分单位面积最高施药量 (g a.i. · hm⁻²); MAF 为多次施药因子。

农田外暴露分析

$$PER_{off}=\frac{AR\times MAF\times PDF}{VDF} \tag{13}$$

表 9 家蚕风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂初级风险评估结果

Table 9 Risk assessment of silkworms: Primary risk assessment of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

项目 Type	PEC /(mg a.i. · (kg mulberry leaf) ⁻¹)	PNEC /(mg a.i. · (kg mulberry leaf) ⁻¹)	RQ
最外围桑叶(fr) Outermost mulberry leaf (fr)	42.14	13.67	3.083
次外围桑叶(sr) Sub-periphery mulberry leaf (sr)	2.580		0.1888

表 10 非靶标节肢动物风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂预测暴露用量 (PER) 计算参数与计算结果

Table 10 Non-target arthropod risk assessment: Predicted exposure dosage (PER) calculation parameters and results of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

场景 Scene	AR /(g a.i. · hm ⁻²)	PDF	VDF	DT ₅₀ /d	n	MAF	PER /(g a.i. · hm ⁻²)
农田内(in) In the farmland (in)	277.2	—	—	10	3	1.75	485.1
农田外(off) Off the farmland (off)	277.2	23.96%	5	10	3	1.75	23.25

注: DT_{50} 表示农药在植株表面的降解半衰期, VDF 表示农药植被分布因子, n 表示施药次数。

Note: DT_{50} indicates half-life period; VDF indicates vegetation distribution factors for pesticide; n indicates number of applications.

式中:PER_{off} 为农田外预测暴露用量(g a.i.·hm⁻²);PDF 为农药飘移因子;VDF 为农药植被分布因子。

$$MAF=\frac{1-e^{n\times k\times i}}{1-e^{k\times i}}\tag{14}$$

式中:*n* 为施药次数;*k* 为农药在植株表面的降解速率常数;*i* 为施药间隔期(d)。

$$k=\frac{\ln 2}{DT_{50}}\tag{15}$$

式中:DT₅₀ 为农药在植株表面的降解半衰期(d)。

2.4.5 非靶标节肢动物环境风险表征

选择代表物种的 LR₅₀, 当同一类型的非靶标节肢动物(NATs)有多个 LR₅₀ 值时, 选择最敏感的 LR₅₀ 值, 因此对寄生性天敌 LR₅₀ 值选择蚜茧蜂天敌的 LR₅₀, 为 50 g a.i.·hm⁻²。农田内危害商值(HQ_{in})、农田外危害商值(HQ_{off})分别按式(16)和式(17)计算, 计算结果如表 11 所示, UF 采用默认值 5。HQ≤5, 表明风险可接受; HQ>5, 表明风险不可接受。

$$HQ_{in}=\frac{PER_{in}}{LR_{50}}\tag{16}$$

$$HQ_{off}=\frac{PER_{off}\times UF}{LR_{50}}\tag{17}$$

根据被评估物质 77% 氢氧化铜水分散粒剂的 GAP 信息, 77% 氢氧化铜水分散粒剂对非靶标节肢动物进行农田内和农田外风险评估。分别得到: 对寄生性天敌赤眼蜂 HQ_{in}=9.702>5, HQ_{off}=2.325<5; 对捕食性天敌瓢虫 HQ_{in}=1.000<5, HQ_{off}=0.2396<5。因此, 77% 氢氧化铜水分散粒剂对农田内寄生性天敌赤眼蜂风险不可接受; 对农田内及农田外捕食性天敌瓢虫、农田外寄生性天敌赤眼蜂风险均可接受。

2.5 蚯蚓急性毒性试验结果和风险表征

2.5.1 蚯蚓急性毒性参比试验结果

氯乙酰胺对蚯蚓急性毒性 14 d-LC₅₀ 为 45.1 mg

a.i.·(kg 干土)⁻¹, 在 20 ~ 80 mg a.i.·(kg 干土)⁻¹ 之间, 本试验结果可靠。

2.5.2 77% 氢氧化铜水分散粒剂对蚯蚓急性毒性试验结果

空白对照组未观察到中毒症状; 处理组也未观察到中毒症状, 77% 氢氧化铜水分散粒剂对蚯蚓急性 14 d-LC₅₀>100.0 mg a.i.·(kg 干土)⁻¹, 毒性等级为“低毒”。

2.5.3 土壤生物环境风险暴露分析

根据被评估物 77% 氢氧化铜水分散粒剂的生态毒性数据及施药信息, 对土壤生物采用 PECsoil_SFO_China 模型进行初级急性暴露分析。初级急性暴露分析使用 PEC_{soilaccu, overall} 作为预测土壤环境浓度, PEC_{soil, accu, overall} 为 7 998 mg·kg⁻¹。PECsoil_SFO_China 模型输入参数及输出结果如表 12 所示。

2.5.4 土壤生物环境风险效应分析

采用生态毒理学研究得出的毒性终点及相应的不确定因子进行预测无效应浓度(PNEC)计算, PNEC 按式(18)计算。计算涉及的参数及计算结果如表 13 所示。

$$PNEC=\frac{Endpoint}{UF}\tag{18}$$

式中: PNEC 表示预测无效应浓度; Endpoint 表示试验毒性终点, 如 LC₅₀、25% 效应浓度(EC₂₅)、无观察效应浓度(NOEC)等; UF 表示不确定性因子。

2.5.5 土壤生物环境风险表征

风险商值(RQ)按式(19)计算。计算涉及的参数及计算结果如表 14 表示。

$$RQ=\frac{PEC}{PNEC}\tag{19}$$

式中: RQ 表示风险商值; PEC 表示预测土壤环境浓度; PNEC 表示对土壤生物预测无效应浓度。当 RQ≤1, 风险可接受; 当 RQ>1, 则表明风险不可接受。

表 11 非靶标节肢动物风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂危害商值(HQ) 计算结果

Table 11 Non-target arthropod risk assessment: Hazard quotient (HQ) calculation results of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

生物种类 Type	LR ₅₀ /(g a.i.·hm ⁻²)	PER _{in} /(g a.i.·hm ⁻²)	PER _{off} /(g a.i.·hm ⁻²)	UF	HQ _{in}	HQ _{off}
蚜茧蜂 <i>Asaphes vulgaris</i> Walker	50	485.1	23.25	5	9.702	2.325
七星瓢虫 <i>Coccinella septempunctata</i>	485.1	485.1	23.25	5	1	0.2396

由表 14 可知,77% 氢氧化铜水分散粒剂对蚯蚓急性、慢性的 $RQ>1$,因此风险都不可接受。

综上所述,本研究表明:

(1)77% 氢氧化铜水分散粒剂对蜜蜂急性经口毒性为中毒,说明对该农药的使用应避开流蜜期^[17],针对大片蜜源区以及需要昆虫授粉的虫媒植物选用毒性相对较低的剂型,并且注意施药当天的风力和风向,尽量减少农药对蜜蜂等有益生物的危害。也可开展田间试验进行高级风险评估,来获得更实际的风险评估结果,从而降低评估结果的不

确定性^[18]。

(2)77% 氢氧化铜水分散粒剂对桑树种植园最外围一行桑树上的家蚕风险不可接受,应在农药标签上注明“最外围桑树作为隔离带”等标识。

(3)77% 氢氧化铜水分散粒剂对土壤生物蚯蚓风险不可接受,应在农药标签上注明“禁止在蚯蚓养殖地使用”等标识。

(4)77% 氢氧化铜水分散粒剂对农田内赤眼蜂风险不可接受,应在农药标签上注明“赤眼蜂卡投放期间禁用”等标识。

表 12 PECsoil_SFO_China 模型输入参数和输出结果
Table 12 Input parameters and output results of PECsoil_SFO_China Model

项目 Item	参数值 Values
农药名称 Name of compound	氢氧化铜 Copper hydroxide
土壤深度/m Depth/m	0.05
土壤半衰期/d Half-life in soil/d	1 000 000
施用次数 Number of applications	3
施用间隔期/d Time interval between application/d	10
作物 Crops	马铃薯 Potatoes
施用量/(g·hm ⁻²) Application rate/(g·hm ⁻²)	277.2
作物截留系数 Interception	0.8
土壤累积深度/m Soil accumulation depth/m	0.2
总预测土壤累积浓度在(PEC _{soil, accu, overall})/(mg·kg ⁻¹)	7 998.4953
Total predicted accumulated concentration in soil (PEC _{soil, accu, overall})/(mg·kg ⁻¹)	

表 13 土壤生物风险评估中的 77% 氢氧化铜水分散粒剂毒性终点及预测无效应剂量 (PNED)
Table 13 Soil biological risk assessment: Toxicity endpoints and predicted no effect dose (PNED) of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule

类型 Type	毒性终点/(mg·kg ⁻¹) Toxicity endpoint/(mg·kg ⁻¹)	UF	PNEC /(mg·kg ⁻¹)
蚯蚓急性 Acute endpoint for <i>Eisenia foetida</i>	100	10	10
蚯蚓慢性 Chronic endpoint for <i>Eisenia foetida</i>	15	5	3

表 14 77% 氢氧化铜水分散粒剂对土壤生物风险商值
Table 14 Risk quotients of 77% copper hydroxide aqueous dispersion granule to soil organisms

类型 Type	PEC _{max} /(mg·kg ⁻¹)	PNEC /(mg·kg ⁻¹)	RQ
蚯蚓急性 Acute endpoint for <i>Eisenia foetida</i>	7 998	10	799.8
蚯蚓慢性 Chronic endpoint for <i>Eisenia foetida</i>	7 998	3	2 666

综上,不同生物遭受的毒性程度不一,其中2项经口试验均为“中毒”,说明农药制剂中助剂可能会影响经口试验结果。我国的农药环境风险评估研究虽然起步较晚,但发展迅速^[19]。它反映了农药对整个生态系统的直接或间接影响,同时也在农药的登记管理中发挥着重要作用^[20]。虽然通过急性毒性试验,测试出该农药对大部分陆生生物是低毒,但参照《农药登记 环境风险评估指南》(NY/T 2882—2016)^[15]的方法进行环境风险评估,仍有上述3项环境风险不可接受,因此只单纯用急性毒性分级来衡量农药的安全性,显然是不够全面的。同时,对于一些“高毒”农药,采取“一刀切”管理方式,不但使农业生产面临无药可用的局面,还会让农药的创制遭遇极大的困境^[21]。从目前发展趋势来看,减少试验数量、优化试验程序、建立评估模型是未来发展趋势^[22]。所以,农药环境风险评估手段亟待更新,应进一步补充农药的田间试验数据,加强环境暴露预测模型及场景分析信息收集,推动高阶风险评估技术的标准化,对新农药、老农药和撤销登记的农药都建立起有效的监督管理机制,丰富完善风险评估体系,从而更安全合理地使用农药。

通讯作者简介:郭永泽(1971—),男,硕士,研究员,主要研究方向为农产品质量安全。

参考文献 (References):

- [1] 唐学玉. 安全农产品生产户环境保护行为研究——以江苏无公害韭菜种植户为例[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013: 13, 155
Tang X Y. The environmental protection behavior of farm households providing safe agricultural product [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2013: 13, 155 (in Chinese)
- [2] 胡宗山. 柑橘溃疡病发生现状及其对柑橘产业的影响[J]. 乡村科技, 2019(23): 92-93
- [3] 张志标, 李月, 周玉蓉, 等. 梅州市柑橘溃疡病发生原因及综合防控技术[J]. 现代农业科技, 2020(7): 115, 118
Zhang Z B, Li Y, Zhou Y R, et al. Causes of citrus canker in Meizhou City and comprehensive prevention and control techniques [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2020(7): 115, 118 (in Chinese)
- [4] 冯清. 30% 氢氧化铜悬浮剂防治柑橘溃疡病效果研究[J]. 科学种养, 2012(4): 29-30
- [5] 唐美君, 郭华伟, 姚惠明, 等. 吡唑醚菌酯和氢氧化铜对茶炭疽病的田间防效[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(11): 1877-1879
- [6] Pinto E, Sigaud-Kutner T C S, Leitao M A S, et al. Heavy metal-induced oxidative stress in algae [J]. Journal of Phycology, 2003, 39(6): 1008-1018
- [7] 张国军, 邱栋梁, 刘星辉. Cu 对植物毒害研究进展[J]. 福建农业大学学报, 2004, 33(3): 289-294
Zhang G J, Qiu D L, Liu X H. Advances in copper toxicity to plants [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University, 2004, 33(3): 289-294 (in Chinese)
- [8] Lewis K A, Tzilivakis J, Warner D J, et al. An international database for pesticide risk assessments and management [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2016, 22(4): 1050-1064
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则 第9部分: 鸟类急性毒性试验: GB/T 31270.9—2014 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2014
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—Part 9: Avian acute toxicity test: GB/T 31270.9—2014 [S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China, 2014 (in Chinese)
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则 第10部分: 蜜蜂急性毒性试验: GB/T 31270.10—2014 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2014
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—Part 10: Honeybee acute toxicity test: GB/T 31270.10—2014 [S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China, 2014 (in Chinese)
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则 第11部分: 家蚕急性毒性试验: GB/T 31270.11—2014 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2014
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—

- Part 11: Silkworm acute toxicity test: GB/T 31270.11—2014 [S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China, 2014 (in Chinese)
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则 第17部分: 天敌赤眼蜂急性毒性试验: GB/T 31270.17—2014[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2014
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—Part 17: *Trichogramma* acute toxicity test: GB/T 31270.17—2014 [S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China, 2014 (in Chinese)
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则 第15部分: 蚯蚓急性毒性试验: GB/T 31270.15—2014[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2014
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—Part 15: Earthworm acute toxicity test: GB/T 31270.15—2014 [S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China, 2014 (in Chinese)
- [14] 中华人民共和国农业部. 化学农药天敌(瓢虫)急性接触毒性试验准则: NY/T 3088—2017[S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2017
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Chemical pesticide—Guideline for natural enemy (ladybird beetles) acute contact toxicity test: NY/T 3088—2017 [S]. Beijing: Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, 2017 (in Chinese)
- [15] 中华人民共和国农业部. 农药登记 环境风险评估指南: NY/T 2882—2016[S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2016
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Guidance on environmental risk assessment for pesticide registration: NY/T 2882—2016 [S]. Beijing: Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, 2016 (in Chinese)
- [16] 周一平. 用 SPSS 软件计算新药的 LD₅₀ [J]. 药学进展, 2003, 27(5): 314-316
Zhou Y P. The calculation of LD₅₀ in new drugs with software SPSS [J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2003, 27(5): 314-316 (in Chinese)
- [17] 游泳, 应碧华, 赖露芳, 等. 4种烟嘧磺隆多元复配除草剂对意大利蜜蜂和玉米螟赤眼蜂的急性毒性及初级风险评估[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(6): 298-306
You Y, Ying B H, Lai L F, et al. The acute toxicity and risk assessment of four multi-combination nicosulfuron to *Apis mellifera* and *Trichogramma ostriniae* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(6): 298-306 (in Chinese)
- [18] 谭丽超, 程燕, 卜元卿, 等. 新烟碱类农药在我国登记现状及对蜜蜂的初级风险评估[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 292-303
Tan L C, Cheng Y, Bu Y Q, et al. Registration status review and primary risk assessment to bees of neonicotinoid pesticides [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(6): 292-303 (in Chinese)
- [19] 于洋. 蔬菜常用农药环境风险评估及控制策略研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018: 50-182
Yu Y. Study on environmental risk assessment and control strategy of pesticides commonly used on vegetables [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018: 50-182 (in Chinese)
- [20] 毛连纲, 周艳明, 张兰, 等. 基于 TOP-RICE 模型啮菌酯·噻虫酰胺4%展膜油剂稻田水溢出对水生生态系统风险评估研究[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(4): 153-163
Mao L G, Zhou Y M, Zhang L, et al. Risk assessment of azoxystrobin·thifluzamide 4% spreading oil water overflow in rice paddies on aquatic ecosystem based on TOP-RICE model [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(4): 153-163 (in Chinese)
- [21] 吴志凤, 周艳明, 周欣欣. 农药登记环境风险评估的现状与展望[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(1): 12-15
Wu Z F, Zhou Y M, Zhou X X. Present situation and prospect of environment risk assessment (ERA) for pesticide registration [J]. Pesticide Science and Administration, 2015, 36(1): 12-15 (in Chinese)
- [22] 于彩虹, 李春燕, 林荣华, 等. 农药对陆生生物的生态毒性及风险评估[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(6): 21-28
Yu C H, Li C Y, Lin R H, et al. Eco-toxicity and risk assessment of pesticide on terrestrial organisms [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(6): 21-28 (in Chinese)