

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20150715003

周军英, 王香兰, 梁霞, 等. 中国长江三角洲流域百菌清水生生物基准研究[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(5): 141-149

Zhou J Y, Wang X L, Liang X, et al. Aquatic life criteria for chlorothalonil in the Yangtze River Delta Region of China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(5): 141-149 (in Chinese)

中国长江三角洲流域百菌清水生生物基准研究

周军英^{1,*}, 王香兰², 梁霞¹, 孙红英³, 葛峰¹

- 1. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042
- 2. 淮安市公安局淮阴分局 DNA 检测中心, 淮安 223300
- 3. 南京师范大学生命科学学院, 南京 210023

收稿日期: 2015-07-15 录用日期: 2015-10-12

摘要: 通过生态毒理试验, 获得百菌清对长江三角洲流域 14 种代表性水生生物的毒性数据。分别采用评价因子法、物种敏感度分布法和毒性百分数排序法, 推导长江三角洲流域百菌清水生生物基准值。评价因子法、物种敏感度分布法和毒性百分数排序法得出的急性基准值分别是 $0.066 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 慢性基准值分别是 $0.0089 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.136 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。比较了 3 种方法得出的基准值之间的差异并分析了原因, 在此基础上, 提出了我国长江三角洲流域百菌清水生生物基准推荐值, 并与国外基准值进行了比较。研究结果可为中国农药水质标准制修订及水生生物风险评估提供科学依据。

关键词: 百菌清; 水生生物; 基准; 长江三角洲流域

文章编号: 1673-5897(2015)5-141-9 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Aquatic Life Criteria for Chlorothalonil in the Yangtze River Delta Region of China

Zhou Junying^{1,*}, Wang Xianglan², Liang Xia¹, Sun Hongying³, Ge Feng¹

- 1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China
- 2. DNA Detection Center of Huaiyin Branch of Huaian Municipal Public Security Bureau, Huaian 223300, China
- 3. College of Life Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

Received 15 July 2015 **accepted** 12 October 2015

Abstract: The toxicity data of 14 representative aquatic life was obtained through the ecological toxicity tests. The aquatic life criteria for chlorothalonil in the Yangtze River Delta Region were derived by Assessment Factor, Species Sensitivity Distributions and Toxicity Percentile Rank respectively. The acute aquatic life criteria of chlorothalonil derived by Assessment Factor, Species Sensitivity Distributions and Toxicity Percentile Rank were $0.066 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; the chronic aquatic life criteria were $0.0089 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.136 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The differences of the criteria which were derived from three methods were compared and the reasons were analyzed. Then, the recommended aquatic life criteria for chlorothalonil in the Yangtze River Delta Region were proposed, and the recommended criteria were compared with criteria of other countries. The results

基金项目: 环保公益项目“地表水环境质量农药生态基准预研究”(201009033); 国家环境保护标准项目“农药生态风险评价程序与方法”(2014-72)

作者简介: 周军英(1966-), 女, 研究员, 研究方向为生态毒理学、环境基准标准及风险评估, E-mail: zjy@nies.org;

could provide scientific basis for development and revision of the water quality standards and the aquatic risk assessment in China.

Keywords: chlorothalonil; aquatic life; criteria; the Yangtze River Delta Region

水生生物基准是指水环境中的污染物对水生生物及其用途不产生短期和长期有害效应的最大允许浓度^[1]。水生生物基准是制订水质标准的基础和科学依据^[2]。而水质标准是实施水环境管理的依据^[3]，我国是农药生产大国，农药生产过程中的点源排放和农药使用过程中的面源排放都会对水环境及水生生物产生不利影响。因此，必须加强对水体农药污染的控制。但我国针对农药的水质标准非常缺乏，我国现行《地表水环境质量标准》(GB3838—2002) (以下简称“现行《标准》”)包含的农药品种较少，只有 14 种农药的标准限值^[4]。而且该标准的颁布距今已有十多年，在此期间我国农药的生产使用情况发生了很大的变化，其中所列农药品种中有些已被禁用多年，而目前在我国使用量大且对水生生态风险大的农药品种却没有包含进去。另一方面，现行《标准》制订时，我国农药环境基准方面的基础研究特别缺乏，定值主要参考国外的环境基准和标准。由于水生生物基准具有区域性，不同国家和地区代表性物种不同^[5]，因而水生生物基准也会随之不同，如果依赖国外水生生物基准值，可能会造成对我国水生生物的“过保护”或“欠保护”。总之，我国现行《标准》无论从所包含的农药品种的数量上，还是从包含农药品种的标准限值上都已跟不上我国农药环境管理的需求，迫切 need 加强农药水生生物基准研究，从而为我国农药水质标准的制修订提供科学依据。

百菌清是一种非内吸性广谱杀菌剂，主要作用是防止植物受到真菌的侵染，对多种作物真菌病害具有预防作用，药效期长，在我国广泛使用。但百菌清对水生生物毒性高^[6]，在生产和使用过程中，会通过地表径流进入地表水，对鱼类等水生生物的安全造成威胁，从而破坏水生态环境。我国现行《标准》已经将百菌清列为集中式生活饮用水地表水源地特定项目，然而当时确定标准限值时，由于农药基准研究缺乏，定值主要参考国外标准，缺少以我国水生生物为基础的基准数据的支持。长江三角洲流域水系发达，水生生物种类繁多，并且长江三角洲流域不但是农药生产企业集中分布的地区，也是我国农药使用量非常大的地区。

因此，本文开展长江三角洲流域百菌清水生生物基准的制定研究，旨在为我国地表水环境质量标准的修订及百菌清的风险评估及风险管理提供科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试验材料

1.1.1 农药品种

75% 百菌清水分散粒剂，由东莞市瑞德丰生物科技有限公司提供。

1.1.2 试验物种

(1) 试验物种筛选原则

农药水生生物基准制定的受试物种筛选遵循五项原则，即水生生物的区域代表性、生物类群的代表性、物种的敏感性、物种的经济和娱乐价值、作为试验生物的适合性。

(2) 不同基准推导方法对物种数量的要求

不同基准推导方法对物种数量的要求不同：评价因子法仅要求获得最敏感物种的毒性数据即可，毒性百分数排序法对物种的要求是至少来自于 3 门 8 科的不同物种，而物种敏感度分布法一般要求至少 10 个物种的毒性数据。在综合考虑基准制定受试物种的筛选原则和 3 种推导方法的数据要求后，筛选出了长江三角洲流域 14 种代表性水生生物，分属于 6 门 13 科，包含了 3 个营养级别，覆盖了我国长江三角洲流域水生生态系统的主要分类类群和功能类群。各试验生物具体如表 1。

1.2 试验方法

1.2.1 急性毒性试验方法

(1) 大型溞、长江华溪蟹和中华绒螯蟹等 9 种水生生物的急性毒性试验

大型溞、长江华溪蟹、中华绒螯蟹、日本沼虾、泽陆蛙、中华大蟾蜍、鲫鱼、黄颡鱼和蛋白核小球藻等 9 种水生生物急性毒性试验，参照《化学农药环境安全评价试验准则》^[7-11]。

预试验：按正式试验的条件，以较大的间距设若干浓度组和一个空白对照组，每个处理组和空白对照组放入一定数目的试验生物，不设重复，确定正式试验的浓度范围。

表 1 试验物种及其特征

Table 1 Test species and their characteristics

分类地位	物种名称	物种特征	来源
Taxonomic status	Species name	Species characteristics	Source
刺胞动物门	大乳头水螅	没有出芽的水螅单体	1
Cnidaria	<i>Hydra magnipapillata</i>	The <i>Hydra magnipapillata</i> of no outgrowth	
软体动物门	中华圆田螺	平均体重 0.1 g	1
	<i>Cipangopaludina cathayensis</i>	Average weight 0.1 g	
	狭萝卜螺	平均体重 0.053 g	1
Mollusca	<i>Radix lagotis</i>	Average weight 0.053 g	
节肢动物门	大型蚤	实验室条件下培养 3 代以上, 出生 6 h~24 h 的幼蚤	2
	<i>Daphnia magna</i>	Young daphnids, aged 6~24 hours, have been trained more than three generations in laboratory	
	长江华溪蟹	平均体重 19.00 g	3
	<i>Sinopotamon yangtsekiense</i>	Average weight 19.00 g	
	中华绒螯蟹	平均体重 4.29 g	4
Arthropoda	<i>Eriocheir japonica sinensis</i>	Average weight 4.29 g	
	日本沼虾	平均体重 0.24 g	5
	<i>Macrobrachium nipponense</i>	Average weight 0.24 g	
脊索动物门	鲫鱼	平均体重 5.43 g	5
	<i>Carassius auratus</i>	Average weight 5.43 g	
	黄颡鱼	平均体重 1.59 g	6
	<i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	Average weight 1.59 g	
	中华大蟾蜍	平均体重 0.1 g	7
Chordata	<i>Bufo gargarizans</i>	Average weight 0.1 g	
	泽陆蛙	平均体重 0.034 g	8
	<i>Fejervarya limnocharis</i>	Average weight 0.034 g	
绿藻门	蛋白核小球藻	处于对数生长期	1
Chlorophyta	<i>Chlorella pyrenoidsa</i>	In the logarithmic phase	
被子植物门	紫萍	三叶或四叶紫萍	1
	<i>Spirodela polyrrhiza</i>	In three leaves or four leaves phase	
	浮萍	三叶或四叶浮萍	1
Angiosperma	<i>Lemna minor</i>	In three leaves or four leaves phase	

注:1, 南京师范大学生命科学学院;2, 环境保护部南京环境科学研究所;3, 浙江省湖州市;4, 江苏省海洋水产研究所;5, 南京市水产科学研究所;6, 南京大学模式动物研究所;7, 南京市栖霞区;8, 安徽省宣城市杨柳镇。

Note: 1, College of Life Science, Nanjing Normal University; 2, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection; 3, Huzhou of Zhejiang Province; 4, The Marine Fisheries Research Institute in Jiangsu Province; 5, Nanjing Institute of Aquatic Science; 6, Model Animals Research Center of Nanjing University; 7, Qixia District in Nanjing; 8, YangLiu Town Xuan City in Anhui Province.

正式试验:在预试验确定的浓度范围内以一定比例间距设置 5~7 个浓度组,并设空白对照组。每个处理组和空白对照组均设置重复,每个重复放一定数目的试验生物。试验开始后定时观察并记录试验生物中毒或受抑制情况及死亡数。用 Trimmed Spearman-Kärber 法计算受试生物在试验截止期的半数效应浓度(EC₅₀)或半致死浓度(LC₅₀)。

(2)大乳头水螅、中华圆田螺和狭萝卜螺的急性毒性试验

大乳头水螅、中华圆田螺和狭萝卜螺急性毒性试验方法,参照文献《微囊藻毒素-LR 对大乳头水螅的急性毒性研究》^[12]和《阿维菌素对几种淡水生物毒性及在银鲫体内药物代谢动力学》^[13]。

预试验:按正式试验的条件,以较大的间距设若干浓度组和一个空白对照组,每个处理组放入 5 只

试验生物,不设重复,确定正式试验的浓度范围。

正式试验:在预试验确定的浓度范围内以一定比例间距设置5~7个浓度组,并设空白对照组。每个处理组和空白对照组均设置重复,每个重复放5只试验生物,试验开始后,于24 h、48 h、72 h和96 h定时观察和记录试验生物中毒情况和死亡数,死亡个体及时移出。大乳头水螅对刺激无反应或已消亡被定为死亡,中华圆田螺和狭萝卜螺用解剖针刺刺激2秒内无反应被定为死亡。用Trimmed Spearman-Kärber法计算试验生物96 h的 LC_{50} 值。

(3)浮萍和紫萍的急性毒性试验

浮萍和紫萍急性毒性试验方法,参照《化学品测试方法221-浮萍生长抑制试验》^[14]。

预试验:按正式试验的条件,以较大的间距设若干浓度组和一个空白对照组,每个处理组放入5株试验生物,每个处理组设置3个重复,确定正式试验的浓度范围。

正式试验:在预试验确定的浓度范围内以一定比例间距设置5~7个浓度组,并设空白对照组。每个处理组和空白对照组均设置重复,每个重复放5株浮萍或紫萍,每株浮萍或紫萍需要2~4片叶片,置于光照培养箱内培养,于0 d、3 d、5 d和7 d定时观察和记录叶片的数目和死亡情况。用Trimmed Spearman-Kärber法计算浮萍7 d的 EC_{50} 值。

1.2.2 慢性毒性试验方法

(1)大型蚤的慢性毒性试验

大型蚤慢性毒性试验方法,参照《化学品测试方法211-大型蚤繁殖试验》^[14]。

预试验:按正式试验的条件,以较大的间距设若干浓度组和一个空白对照组,每个处理组放入1只幼蚤,设10个重复,确定正式试验的浓度范围。

正式试验:应预先知道受试物的毒性,以便选择适当的试验浓度,正式试验一般包括5个浓度,按几何级数排列,浓度的间隔系数不大于3.2,并设空白对照,每个试验浓度和空白对照均设10个重复,每个重复放1只幼蚤。试验持续21 d,每天喂食并观察母蚤的生长情况及所产的幼蚤数,及时移出幼蚤。用SPSS19.0软件进行加权方差分析(ANOVA),确定大型蚤21 d无可观察效应浓度(NOEC)。

(2)黄颡鱼和斑马鱼的慢性毒性试验

黄颡鱼和斑马鱼慢性毒性试验方法,参照《化学品测试方法215-鱼类幼体生长试验》^[14]。

预试验:按正式试验的条件,以较大的间距设若

干浓度组和一个空白对照组,每个处理组放入10鱼,不设重复,确定正式试验的浓度范围。正式试验:应先设计预实验从而知道受试物的毒性,以便选择适当的试验浓度,正式试验一般包括5个浓度,按几何级数排列,浓度的间隔系数不大于3.2,并设空白对照,每个试验浓度和空白对照均设10个重复,每个重复放一定数目的幼鱼。试验持续28 d,每天喂食并观察幼鱼的生长情况。用SPSS19.0软件进行加权方差分析(ANOVA),确定黄颡鱼和斑马鱼28 d无可观察效应浓度(LOEC)。

1.2.3 基准推导方法

采用以下3种方法推导水生生物基准值。

(1)评价因子法

评价因子法是用敏感生物的毒性数据除以相应的评价因子来获得水质基准值,公式如下:

$$\text{水生生物急性基准值} = LC_{50}(EC_{50})/AF$$

$$\text{水生生物慢性基准值} = LOEC/AF$$

$$\text{或者,水生生物慢性基准值} = LC_{50}(EC_{50})/(AF \times ACR)$$

其中, $LC_{50}(EC_{50})$ 和 $LOEC$ 分别为最低急性毒性效应数据和最低慢性毒性效应数据; AF 为评价因子,对于非持久性物质, AF 取值为20;对于持久性物质, AF 取值为100; ACR 为急慢性比(acute-to-chronic ratio)^[15]。

(2)物种敏感度分布法

利用物种敏感度分布法推导水质基准的步骤如下:

①毒理数据获取:SSD的构建可以使用 LC_{50} (或 EC_{50})或 $NOEC$ 值等急性或慢性数据。

②SSD曲线拟合:将各物种的毒性数据值由小到大依次排列,然后取其对数值及其对应的累计概率;以浓度的对数值为横坐标、累计概率为纵坐标利用软件作图;选择不同模型拟合SSD曲线。

③ HC_5 值的计算:应用分布模型对应的拟合公式计算出SSD拟合曲线上与5%累积概率相对应的浓度对数,进而计算出对5%的水生生物产生危害的浓度,即为 HC_5 值。

④确定水生生物基准值:急性基准值等于采用水生生物急性毒性数据拟合公式计算出的短期危害浓度($STHC_5$)除以一个评价因子,评价因子可取值为1~5,本文采用2;慢性基准值等于急性基准值除以最终急慢性比。最终急慢性比(final acute-to-chronic ratio)通过计算各物种的急性慢性比,然后再取

几何平均值所得^[16]。

(3)毒性百分数排序法

①基准最大浓度(急性基准值)的推导

首先,计算属内平均急性值,属内平均急性值取种内平均急性值的几何平均值;然后,将属内平均急性值从高到低排序,并且给其分配序号 R ,最小值的序号为 1,最大值的序号是 N ,计算累积概率 P 公式为 $P=R/(N+1)$;最后,选择 4 个累积概率最接近 0.05 的属内平均急性值,根据公式(1)~公式(4),计算最终急性值^[17-18]。

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

$$L=(\sum lnGMAV - S \sum P)/4$$
 (2)

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

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

式中, s 、 L 、 A 为计算过程中采用的符号,没有特殊含义; $GMAV$ (genus mean acute value)为属内平均急性值; FAV (final acute value)为最终急性值。

将得到的最终急性值除以 2,即得到基准最大浓度(急性基准值),公式如下:

基准最大浓度(急性基准值)=最终急性值/2

②基准连续浓度(慢性基准值)的推导

最终慢性值、最终植物值和最终残留值取最小值即为基准连续浓度。最终慢性值(FCV):采用基准最大浓度除以最终急慢性比的方法获取基准连续浓度。最终植物值(FPV):以试验中水生植物毒性试验结果中的最小值作为最终植物值。最终残留值(FRV):该值的具体计算过程为(1)确定此污染物的最大允许组织浓度(它是有关部门对鱼油、鱼类、贝类的可食用部分的管理水平);(2)确定此污染物的生物富集系数(通常采用符合要求的数据中的最大值);(3)按照公式计算此污染物的最终残留值:

$$FRV = MPTC / BCF$$

式中, FRV 为最终残留值($mg \cdot L^{-1}$); $MTPC$ 为最大允许组织浓度($mg \cdot kg^{-1}$); BCF 为生物富集系数($L \cdot kg^{-1}$)。

2 结果 (Results)

2.1 水生生物的毒性试验结果

根据水生生物的毒性试验方法进行毒性试验,得到长江三角洲流域 14 种代表性水生生物的急性毒性终点值和慢性毒性终点值,结果见表 2 和表 3。

由表 2 可见,不同水生生物急性毒性终点值差别较大。百菌清对有些生物毒性非常高,大乳头水

表 2 百菌清对长江三角洲流域水生生物的急性毒性试验结果
Table 2 The acute toxicity data of chlorothalonil to aquatic life in the Yangtze River Delta Region

物种 Species	试验周期 Test period	毒性终点 Toxicity endpoint	终点值 /($mg \cdot L^{-1}$) Endpoint value /($mg \cdot L^{-1}$)
大乳头水螅 <i>Hydra magnipapillata</i>	96 h	LC ₅₀	0.00132
中华圆田螺 <i>Cipangopaludina cathayensis</i>	96 h	LC ₅₀	8.77
狭萝卜螺 <i>Radix lagotis</i>	96 h	LC ₅₀	28.09
大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	48 h	EC ₅₀	0.11
长江华溪蟹 <i>Sinopotamon yangtsekiense</i>	48 h	LC ₅₀	360.5
中华绒螯蟹 <i>Eriocheir japonica sinensis</i>	48 h	LC ₅₀	366.0
日本沼虾 <i>Macrobrachium nipponense</i>	48 h	LC ₅₀	0.49
鲫鱼 <i>Carassius auratus</i>	96 h	LC ₅₀	0.06
黄颡鱼 <i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	96 h	LC ₅₀	0.074
中华大蟾蜍 <i>Bufo gargarizans</i>	48 h	LC ₅₀	0.015
泽陆蛙 <i>Fejervarya limnocharis</i>	48 h	LC ₅₀	0.05
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidsa</i>	72 h	EC ₅₀	0.24
紫萍 <i>Spirodela polyrrhiza</i>	7 d	EC ₅₀	0.42
浮萍 <i>Lemna minor</i>	7 d	EC ₅₀	1.42

表 3 百菌清对长江三角洲流域水生生物的慢性毒性试验结果
Table 3 The chronic toxicity data of chlorothalonil to aquatic life in the Yangtze River Delta Region

物种 Species	试验周期/d Test period/d	毒性终点 Toxicity endpoint	终点值 /($\mu g \cdot L^{-1}$) Endpoint value /($\mu g \cdot L^{-1}$)
大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	21	NOEC	7.65
黄颡鱼 <i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	28	LOEC	12.5
斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	28	NOEC	12.5

鳃 96 h-LC₅₀ 值为 0.00132 mg·L⁻¹,对有些生物毒性较低,长江华溪蟹 48 h-LC₅₀ 为 366.0 mg·L⁻¹。

2.2 不同方法推导的水生生物基准值

2.2.1 评价因子法

急性基准值推导:由表 2 可以看出,在所有受试生物中,大乳头水螅对百菌清最敏感,其 96 h-LC₅₀ 为 0.00132 mg·L⁻¹,百菌清属于非持久性污染物,因此,选择 20 作为评价因子,百菌清水生生物急性基准值为 0.066 μg·L⁻¹。

慢性基准值推导:采用水生生物急性基准值

除以最终急性慢性比推导百菌清水生生物慢性基准值。最终急慢性比的计算选择大型溞、黄颡鱼和斑马鱼的急性毒性终点 EC₅₀或 LC₅₀除以慢性毒性终点 NOEC,得到各物种的急慢性比,然后取三者的几何平均值。百菌清最终急慢性比计算结果见表 4。计算得出的百菌清水生生物慢性基准值为 0.0089 μg·L⁻¹。

2.2.2 物种敏感度分布法

急性基准值推导:首先,计算各物种的毒性数据的对数值和对应的累积概率,见表 5。

表 4 百菌清最终急慢性比

Table 4 The final acute-to-chronic toxicity ratio of chlorothalonil

物种 Species	急性值/(mg·L ⁻¹) Acute value/(mg·L ⁻¹)	慢性值/(mg·L ⁻¹) Chronic value/(mg·L ⁻¹)	物种急慢性比 The acute-to-chronic toxicity ratio of every species	最终急慢性比 The final acute-to-chronic toxicity ratio
大型溞 <i>Daphnia magna</i>	0.11	0.00765	14.4	
斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	60	12.5	4.8	7.42
黄颡鱼 <i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	0.074	0.0125	5.92	

表 5 百菌清的种内平均急性值及其对应的累积概率

Table 5 The species mean acute values and cumulative probability of chlorothalonil to aquatic life

序号(I) No. (I)	物种 Species	种内平均毒性值/(mg·L ⁻¹) Species mean acute value/(mg·L ⁻¹)	对数值(ln) Napierian logarithm value (ln)	累积概率 $P = I / 15$ Cumulative probability $P = I / 15$
1	大乳头水螅 <i>Hydra magnipapillata</i>	0.00132	-6.6301	0.0667
2	中华大蟾蜍 <i>Bufo gargarizans</i>	0.015	-4.1997	0.1333
3	泽陆蛙 <i>Fejervarya limnocharis</i>	0.05	-2.9957	0.2000
4	鲫鱼 <i>Carassius auratus</i>	0.06	-2.8134	0.2667
5	黄颡鱼 <i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	0.074	-2.6037	0.3333
6	大型溞 <i>Daphnia magna</i>	0.11	-2.2073	0.4000
7	蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidsa</i>	0.24	-1.4271	0.4667
8	紫萍 <i>Spirodela polyrrhiza</i>	0.42	-0.8675	0.5333
9	日本沼虾 <i>Macrobrachium nipponense</i>	0.49	-0.7133	0.6000
10	浮萍 <i>Lemna minor</i>	1.42	0.3507	0.6667
11	中华圆田螺 <i>Cipangopaludina cathayensis</i>	8.77	2.1713	0.7333
12	狭萝卜螺 <i>Radix lagotis</i>	28.09	3.3354	0.8000
13	长江华溪蟹 <i>Sinopotamon yangtsekiense</i>	360.5	5.8875	0.8667
14	中华绒螯蟹 <i>Eriocheir japonica sinensis</i>	365.98	5.9026	0.9333

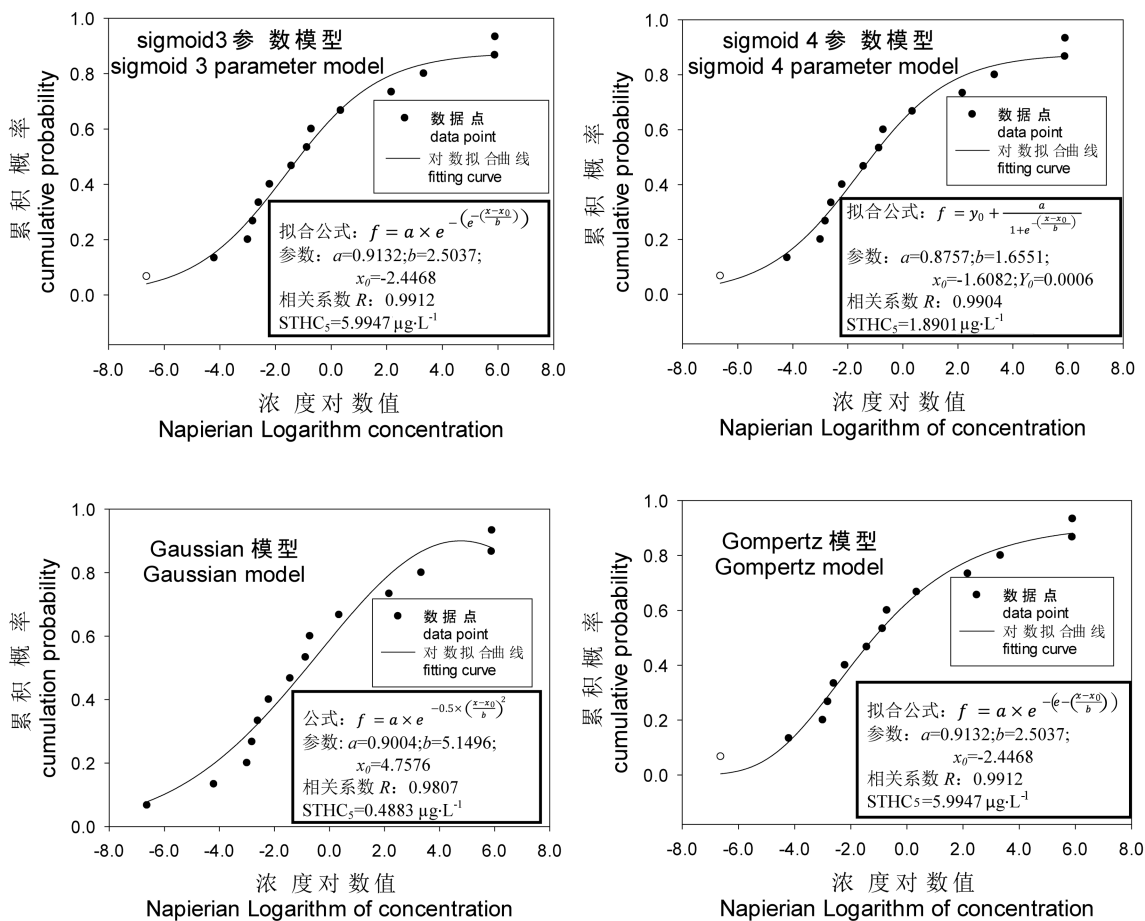


图 1 不同模型拟合的水生生物对百菌清的敏感度分布曲线

Fig. 1 The fitted species sensitivity distribution curves of aquatic life to chlorothalonil by different models

然后对物种毒性数据的对数值和对应的累积概率进行对数正态分布检验(Shapiro-Wilk 检验), 所得的显著性水平 $P=0.308$, 在 0.05 和 0.95 之间, 显示数据符合对数正态分布, 选择合适的模型进行拟合, 拟合结果见图 1。

图 1 显示的是采用 sigmoid 3 参数、sigmoid 4 参数、Gompertz、Gaussian 模型拟合的物种敏感度分布曲线, 由相关系数 R 可以看出, Gompertz 模型的拟合度最高, 其相关系数 R 为 0.9912。因此, 采用 Gompertz 模型得出的 $5.9947 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为百菌清的 5% 短期危害浓度 ($STHC_5$), 因为急性基准值等于 $STHC_5$ 除以 2。所以, 百菌清水生生物急性基准值为 $3.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

慢性基准值推导: 采用水生生物急性基准值除以最终急性慢性比的方法获取慢性基准值。由表 4 可知, 最终急慢性比为 7.42, 因此计算得出的百菌清水生生物慢性基准值为 $0.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 毒性百分数排序法

基准最大浓度(急性基准值)推导: 根据百菌清对长江三角洲流域水生生物的急性毒性数据, 计算各物种的属内平均急性值及其对应的累积概率, 然后选择 4 个累积概率最接近 0.05 的属内平均急性值(表 6), 计算最终急性值。

将所需数据代入公式(1)~(4), 计算出最终急性值为 $1.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将得到的最终急性值除以 2, 得到百菌清基准最大浓度(急性基准值)为 $0.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

基准连续浓度(慢性基准值)推导: 根据毒性百分数排序法, 最终慢性值、最终植物值和最终残留值三者中的最小值即为基准连续浓度。采用基准最大浓度除以最终急慢性比的方法获取最终慢性值。最终急慢性比为 7.42, 最终慢性值为 $0.136 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由百菌清对蛋白核小球藻、紫萍和浮萍的毒性试验结果(表 2)可见, 蛋白核小球藻对百菌清最敏感, 72 h- EC_{50} 为 $0.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此百菌清最终植物值为 0.24

表 6 累积概率最接近 0.05 的 4 个属的基本信息

Table 6 The basic information of four genus of the cumulative probability closest to 0.05

序号(R) No. (R)	属(G) Genus(G)	属内平均急性值(GMAV)/(mg·L ⁻¹) The genus mean acute value			累积概率(P) Cumulative probability(P)	$\sqrt{p}$
		(GMAV)/(mg·L ⁻¹)	lnGMAV	(lnGMAV) ²		
4	鲫属 <i>Carassius</i>	0.06	-2.8134	7.9152	0.2667	0.5164
3	陆蛙属 <i>Fejervarya</i>	0.05	-2.9957	8.9742	0.2000	0.4472
2	蟾蜍属 <i>Bufo</i>	0.015	-4.1997	17.6375	0.1333	0.3651
1	水螅属 <i>Hydra</i>	0.00132	-6.6301	43.9582	0.0667	0.2582
求和(Σ)Sum (Σ)			-16.6389	78.4851	0.6667	1.5869

mg·L⁻¹。因为百菌清生物蓄积性较低,所以可不考虑其残留值。因此,百菌清基准连续浓度取最终慢性值和最终植物值中的最小者,百菌清基准连续浓度为 0.136 μg·L⁻¹。

3 讨论 (Discussion)

本研究在开展百菌清对长江三角洲流域 14 种代表性水生生物急性毒性和 3 种水生生物慢性毒性的基础上,分别采用评价因子法、物种敏感度分布法和毒性百分数排序法推导了百菌清的水生生物急性和慢性基准值,结果见表 7。

表 7 不同推导方法得到的百菌清水生生物基准值

Table 7 The derived aquatic life criteria for chlorothalonil by different derivation methods

推导方法 Derivation	急性基准值	慢性基准值
	/(μg·L ⁻¹)	/(μg·L ⁻¹)
	Acute aquatic life criteria	Chronic aquatic life criteria
	/(μg·L ⁻¹)	/(μg·L ⁻¹)
评价因子法 Assessment factor	0.066	0.0089
物种敏感度分布法 Species Sensitivity Distribution	3.00	0.40
毒性百分数排序法 Toxicity Percentile Rank	0.51	0.136

由表 7 可以看出,评价因子法得到的基准值显著低于另外 2 种方法得到的基准值。这是由于评价因子法是基于最敏感物种的毒性数据来推导的基准值,从生态系统整体来看,该方法获得的基准值可能会造成“过保护”或“欠保护”。但该方法简单易行,在毒性数据较少的情况下,仍然需要通过该方法推导水生生物基准值^[19-20]。

采用物种敏感度分布法与毒性百分数排序法推

导的基准值比较接近,但毒性百分数排序法推导的基准值略低,这是由于毒性百分数排序法在推导水生生物基准时,最终只采用最敏感的 4 个属(鲫属、陆蛙属、蟾蜍属、水螅属)的急性毒性数据,这可能是造成毒性百分数排序法推导的基准略低于物种敏感度分布法推导的基准值的重要原因。另外,毒性百分数排序法将物种按照生物学进行分类,更符合自然界物种的实际分布,同时也考虑了生物富集作用,并且有较严格的公式推导水生生物基准值,显示出毒性百分数排序法的优点。物种敏感度分布法具有一定的数理统计支持,对毒性数据进行了统计检验,满足一个概率分布的有限物种的评估可以代表整个生态系统,说明此方法推导出的基准值也较有说服力。为了充分地保护长江三角洲流域水生生态系统,选取 2 种推导方法得到的较低值作为百菌清的推荐基准值。因此,将选取采用毒性百分数排序法得出的基准值作为我国百菌清的推荐基准值,即百菌清对水生生物的急性基准值为 0.51 μ g·L⁻¹,慢性基准值为 0.136 μg·L⁻¹。

对于百菌清国外基准值的调研显示,只有加拿大制定了百菌清的基准值,其采用物种敏感度分布法获得的慢性基准值为 0.18 μg·L⁻¹,本研究采用物种敏感度分布法获得的慢性基准值为 0.40 μg·L⁻¹,采用毒性百分数排序法获得的慢性基准值为 0.136 μg·L⁻¹。可以看出,3 个数值略有不同。数值差异可能是由于我国与加拿大的水生生态系统和生物区系特征不同。因为水生态系统和生物的区域特征直接影响水生生物基准。但 3 个基准值非常接近,也反映出本研究结果与国外研究结果的一致性。

此外,我国现行《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)在“集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值”中规定百菌清的标准限值为 0.01mg·L⁻¹,远高于本研究推导出的百菌清水生生

物基准值,此标准值已不足以保护我国水生生物及水生生态系统,需要对标准值加以修订。希望本研究结果可为今后我国地表水环境质量的制修订提供科学依据。

参考文献 (References) :

[1] Stephen C E, 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: Office of Research and Development Environment, US EPA, 1985

[2] 吴丰昌, 孟伟, 宋永会, 等. 中国湖泊水环境基准的研究进展[J]. 环境科学学报, 2008, 28(12): 2385-2393
Wu F C, Meng W, Song Y H, et al. Research progress in Lake Water Quality Criteria in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(12): 2385-2393 (in Chinese)

[3] 金小伟, 雷炳莉, 许宜平, 等. 水生态基准方法学概述及建立我国水生态基准的探讨[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(5): 609-616
Jin X W, Lei B L, Xu Y P, et al. Methodologies for deriving Water Quality Criteria to protect aquatic life (ALC) and proposal for development of ALC in China: A review [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(5): 609-616 (in Chinese)

[4] 国家环境保护总局. GB3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002

[5] 王香兰, 周军英, 单正军, 等. 国内外农药水生生物基准研究概况[J]. 农药, 2012, 51(11): 785-788
Wang X L, Zhou J Y, Shan Z Y, et al. The profile of Pesticide Aquatic Organism Criteria at home & abroad [J]. Agrochemicals, 2012, 51(11): 785-788 (in Chinese)

[6] 农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998: 317

[7] 国家质量监督及检验检疫总局. GB/T 31270.12—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第12部分: 鱼类急性毒性试验[S]. 北京: 国家质量监督及检验检疫总局, 2014

[8] 国家质量监督及检验检疫总局. GB/T 31270.13—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第13部分: 溞类急性活动抑制试验[S]. 北京: 国家质量监督及检验检疫总局, 2014

[9] 国家质量监督及检验检疫总局. GB/T 31270.14—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第14部分: 藻类生长抑制试验[S]. 北京: 国家质量监督及检验检疫总局, 2014

[10] 国家质量监督及检验检疫总局. GB/T 31270.18—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第18部分: 天敌两栖类急性毒性试验[S]. 北京: 国家质量监督及检验检疫总局, 2014

[11] 国家质量监督及检验检疫总局. GB/T 31270.21—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第21部分: 大型甲壳类生物毒性试验[S]. 北京: 国家质量监督及检验检疫总局, 2014

[12] 胡正宏, 李玉成, 郝家胜. 微囊藻毒素-LR 对大乳头水螅的急性毒性研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(29): 17937-17938, 17941
Hu Z H, Li Y C, Hao J S. Study on the acute toxicity of microcystin-LR on *Hydra magnipapillata* [J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2011, 39(29): 17937-17938, 17941 (in Chinese)

[13] 王锡珍. 阿维菌素对几种淡水生物毒性及在异育银鲫体内药物代谢动力学[D]. 上海: 上海海洋大学, 2009: 34-35
Wang X Z. Toxicity of Abamectin on several fresh water organisms and pharmacokinetics in allogynogenetic crucian carp (*Carassius auratus gibelio*) [D]. Shanghai Ocean University, 2009: 34-35 (in Chinese)

[14] 环境保护部化学品登记中心. 化学品测试方法 生物系统效应卷[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013: 206-217, 94-112, 135-144

[15] Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocol for the derivation of Water Quality Guidelines for the protection of aquatic life [R]. Winnipeg, Manitoba: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999: 1-10

[16] Leo P, Glen W S II, Theo P T. Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology [M]. USA: Lexis Publisher SM, 2002: 50-97

[17] US EPA. Quality Criteria for Water [R]. Washington DC: Office of Water Regulation and Standards, US EPA, 1986

[18] 孟伟, 吴丰昌. 水质基准的理论与方法学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 34-36

[19] 王香兰, 周军英, 王蕾, 等. 氟乐灵对淡水生物的毒性特征及水生生物基准研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(7): 1315-1320
Wang X L, Zhou J Y, Wang L, et al. Toxicity characteristic of trifluralin to freshwater biota and its Aquatic Organism Criteria [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(7): 1315-1320 (in Chinese)

[20] 王香兰, 周军英, 王蕾, 等. 长三角地区毒死蜱水生生物基准研究[J]. 农药, 2013, 52(3): 181-184
Wang X L, Zhou J Y, Wang L, et al. The Aquatic Organism Criteria for chlorpyrifos in Yangtze River Delta Region [J]. Agrochemicals, 2013, 52(3): 181-184 (in Chinese)

