

应用物种敏感性分布评估有机磷农药对淡水生物的急性生态风险^{*}

徐瑞祥¹, 陈亚华^{2**}

(1:南京农业大学食品科学技术学院,南京 210095)

(2:南京农业大学生命科学学院,南京 210095)

摘要:构建了4种常用有机磷农药(二嗪磷、对硫磷、杀螟硫磷和马拉硫磷)对淡水生物的物种敏感性分布(SSD)曲线,计算了4种有机磷农药对不同淡水生物的5%危害浓度(HC5)及其不同暴露浓度对淡水生物的潜在影响比例(PAF),分析了4种有机磷农药的急性生态风险,比较了脊椎动物和无脊椎动物(包括鱼类、甲壳类以及昆虫与蜘蛛类)对4种有机磷农药的敏感性,评估了3个典型水体中常用有机磷农药的联合生态风险。结果表明:1)通过HC5和PAF值的比较发现,4种有机磷农药对无脊椎动物的毒性与生态风险明显高于脊椎动物,对甲壳类的毒性与生态风险最大,对鱼类的毒性与生态风险最小。2)通过SSD曲线的对比发现,当对数暴露浓度小于3.5 μg/L时,4种有机磷农药对无脊椎动物的生态风险明显高于脊椎动物;而当对数暴露浓度大于4.5 μg/L时,其对脊椎动物的生态风险较大。3)在绝大多数暴露浓度下,无脊椎动物比脊椎动物对4种有机磷农药更敏感;在较低暴露浓度下,甲壳类对4种有机磷农药的敏感性较高;而在较高暴露浓度下,昆虫和蜘蛛类对其敏感性较高。4)长江、九龙江和五小川流域水体中对硫磷与马拉硫磷对淡水生物的PAF以及它们的复合潜在影响比例(msPAFs)均小于0.5%,生态风险很低。

关键词:物种敏感性分布;有机磷农药;淡水生物;生态风险

Assessing acute ecological risks of organophosphorus pesticides to freshwater organisms by species sensitivity distributions

XU Ruixiang¹ & CHEN Yahua²

(1: College of Food Science and Technology, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, P. R. China)

(2: College of Life Science, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, P. R. China)

Abstract: Species sensitivity distributions (SSD) method was used to assess the acute ecological risk of four commonly-used organophosphorus pesticides (diazinon, parathion, fenitrothion and malathion) to freshwater organisms. The acute toxicity data (LC_{50}) were collected from ECOTOX database and SSD curves were fitted based on BurrIII function. The acute ecological risks of the organophosphorus pesticides and the sensitivity of vertebrate and invertebrate (including fish, crustaceans, insects and spiders) to these pesticides were compared by the hazardous concentrations for 5% of the species (HC5) and the potential affected fraction (PAF). The joint ecological risks of the organophosphorus pesticides in the Yellow River, Jiulongjiang River, and Wuxiaochuan River were also analyzed. The following results were obtained: 1) by comparing the HC5 and PAF values, the toxicities and ecological risks of the organophosphorus pesticides to invertebrates were significantly higher than those to vertebrates, and the largest toxicities and ecological risks were found to crustaceans, while the minimum to fish. 2) It was found by comparing the SSD curves that, in case of the log-transformed concentration less than 3.5 μg/L, the ecological risks of four organophosphorus pesticides to invertebrates were significantly higher than those to vertebrates; on the contrary, in case of the log-transformed concentration larger than 4.5 μg/L, those to vertebrates were higher. 3) In the vast majority of exposure concentrations, invertebrates were more sensitive to the organophosphate pesticides than vertebrates. Under lower exposure concentrations, crustaceans were more sensitive to the organophosphate pesticides; while, under higher exposure concentrations, insects and spiders were more sensitive. 4) The PAFs and multisubstance PAFs (msPAFs) of parathion and malathion to the freshwater organisms in the Yangtze River, Jiulongjiang

* 国家自然科学基金重点项目(41030529)资助。2012-03-15 收稿;2012-05-14 收修改稿。徐瑞祥,男,1991 年生,本科生;E-mail:xurx2010@sina.com.

** 通信作者;E-mail:yahuachen@njau.edu.cn.

River, and Wuxiaochuan River were less than 0.5%, which imply that their ecological risks were very low.

Keywords: Species sensitivity distributions (SSD); organophosphorus pesticide; freshwater organism; ecological risk

生态风险评价通过暴露和效应分析来评价污染物对生态系统产生不利影响的可能性^[1]. 物种敏感性分布(Species Sensitivity Distributions, SSD)是1970s末兴起的一种生态风险评价方法^[2];它摒弃了单一污染物对单一物种剂量-效应关系模式,利用急性或慢性毒理数据,构建 SSD 统计分布模型,计算单一污染物对生物的潜在影响比例(Potentially Affected Fraction, PAF)以及多种污染物对生物的累计潜在影响比例(Multi-substance PAF, msPAF),定量评价单一污染物的生态风险以及多种污染物的联合生态风险^[3-4]. 研究者对 SSD 的原理^[5-7]、数据处理方法^[4,8-12]、模型模拟方法^[4-5,13-16]、不确定性分析^[17-18]以及方法局限性^[19-22]等进行许多研究. SSD 方法简明,生态意义明确,不仅可以评价单一污染物的生态风险,而且可以评价复合污染物的联合生态风险,同时还可以评价不同物种对污染物敏感性差异,在国际生态风险评价领域得到了广泛应用^[23-40]. 然而,我国近几年来才开始关注 SSD 方法,相关研究报道很少,除了一些综述性研究^[41]外,主要集中在有机氯农药^[42-44]、多环芳烃^[45-46]、苯酚^[47]以及重金属^[48]的生态风险评价,尚需进一步加强其他毒害污染物生态风险研究,如利用现有方法对更多毒害污染物的生态风险进行评价,或对现有生态风险评价方法进行改进等.

有机磷农药是有机磷酸脂类农药的简称,具有品种多、药效高、用途广、易分解等优点,广泛用于农作物病、害、虫防治,是世界上生产和使用最多的农药品种之一. 有机磷农药化学结构的共性是有一个五价磷原子,其代谢产物的磷酸根与胆碱酯酶活性部分结合,形成磷酸化胆碱酯酶,使胆碱酯酶活性受到抑制,从而影响乙酰胆碱酯水解,抑制神经冲动信号的传导,引起一系列神经综合症;这使得不少有机磷农药种类对动物具有很强的急性毒性. 在国家农业部公布的23种明令禁止使用的农药中,有机磷农药占5种(甲胺磷、甲基对硫磷、对硫磷、久效磷和磷胺). 本文以4种常见有机磷农药(二嗪磷、对硫磷、杀螟硫磷和马拉硫磷)为研究对象,利用 SSD 方法,评估其对淡水生物的潜在生态风险,旨在为相关部门制定水体有机磷农药水质基准与污染防治措施提供理论依据.

1 方法

利用 SSD 方法评价污染物的生态风险一般需要经过如下步骤:1) 毒理数据的获取与处理;2) SSD 曲线拟合;3) 计算 PAF 与 5% 危害浓度(Hazardous Concentration for 5% of species, HC5),评估单一污染物的生态风险;4) 计算多种污染物累计潜在影响比例 msPAF,评估多种污染物的联合生态风险^[43,45].

1.1 毒理数据的获取与处理

可以使用急性毒性数据(如半致死浓度 LC₅₀ 与半效应浓度 EC₅₀)或慢性毒性数据(如 NOEC)构建 SSD. 由于有机磷的慢性毒性数据缺乏,本研究采用其急性毒性数据构建 SSD 曲线. 根据急性和慢性毒性数据的分类方法^[10]以及美国 EPA ECOTOX 数据库提供的数据筛选标准(化合物、物种类别、终点、暴露时间以及暴露方式等),利用 ECOTOX 数据库(<http://www.epa.gov/ecotox/>),获取二嗪磷、对硫磷、杀螟硫磷和马拉硫磷毒性测试终点为 LC₅₀、暴露时间小于 10 d、在实验室淡水静水环境下所有生物的急性毒理数据. 本研究筛选得到二嗪磷、对硫磷、杀螟硫磷和马拉硫磷毒性数据个数分别为 75、51、87 和 140 个.

由于实验人员、实验环境等方面存在差异,在得到的毒性数据中,存在同一污染物对同一物种有多个毒理数据的情况;本研究采用这些毒性数据的几何均值为该物种的数据点^[8]. 为全面了解有机磷农药对不同种类淡水生物的生态风险,本研究对获取的有机磷毒性数据按照如下3种方式进行分类:1) 全部物种不细分;2) 全部物种细分为脊椎动物和无脊椎动物两大类;3) 全部物种细分为鱼类、甲壳类、昆虫和蜘蛛类三小类. 三种分类数据的统计特征见表 1.

表 1 常见有机磷农药的毒理数据统计特征(对数变换后)
Tab. 1 Log-transformed toxicity data statistics for organophosphorus pesticides

生物类别	二嗪磷					对硫磷				
	物种数	最小值	最大值	均值	标准差	物种数	最小值	最大值	均值	标准差
全部物种	75	-0.549	4.526	3.082	0.732	51	-0.602	4.294	2.832	0.659
脊椎动物	46	1.698	4.526	3.275	0.614	29	1.540	4.098	3.083	0.518
无脊椎动物	29	-0.549	4.288	1.234	1.320	22	-0.602	4.294	1.186	1.494
鱼类	43	2.037	4.526	3.289	0.577	27	1.540	4.098	3.048	0.519
甲壳类	13	-0.481	2.301	0.537	0.935	17	-0.602	1.914	0.485	0.679
昆虫和蜘蛛类	12	-0.549	3.397	1.230	1.018	10	0.230	1.191	0.808	0.347

生物类别	杀螟硫磷					马拉硫磷				
	物种数	最小值	最大值	均值	标准差	物种数	最小值	最大值	均值	标准差
全部物种	87	0.744	4.093	3.146	0.528	140	-0.460	4.778	2.684	0.987
脊椎动物	59	2.457	4.093	3.452	0.297	58	1.142	4.580	3.170	0.854
无脊椎动物	28	0.744	4.080	1.684	0.896	82	-0.460	4.778	1.930	1.309
鱼类	55	2.457	4.093	3.429	0.281	51	1.142	4.540	3.148	0.827
甲壳类	8	0.744	3.168	1.594	0.763	23	0.008	4.778	1.685	1.517
昆虫和蜘蛛类	16	0.774	2.382	1.345	0.525	47	-0.460	3.887	1.588	0.874

1.2 SSD 曲线拟合

SSD 的基本假设是污染物的毒性数据可用一个数学分布描述;而可获得的毒理数据被认为是来自于这个分布的样本,被用来估算该分布的参数^[5].首先按照浓度值大小对物种毒性数据(LC₅₀或 NOEC 等)进行排序,按照下式计算每个物种的累积概率^[6-7]:

$$\text{累积概率} = i/(n+1) \quad (1)$$

式中, i 是物种排序的秩, n 是样本数;然后,以浓度和累积概率分别为 X 和 Y 轴建立坐标系,根据不同生物的暴露浓度和累积概率标出这些毒性数据点,并选用一个分布对这些点进行拟合,就得到 SSD 曲线.拟合方法包括参数方法和非参数方法,有多种拟合模型;参数拟合方法的模式主要有 Log-normal、Log-logistic 和 BurrIII^[14-16]等;非参数拟合方法的模式主要是 Bootstrapping^[13].目前,还没有针对拟合 SSD 模型选择方法的原则,可能因为还没有研究证明 SSD 属于某一特定曲线形式,因此不同的研究者可能选择不同的拟合方法^[42],如美国和欧洲推荐使用对数正态分布模式拟合 SSD 曲线,而澳大利亚和新西兰则推荐使用 BurrIII 型分布模型拟合 SSD 曲线.考虑到 BurrIII 型分布对数据量要求较少,并且是一种灵活的分布模式,可以根据参数值的大小灵活地转换成 ReWeibull 和 BurrIII 两种模式,对物种毒性数据拟合较好^[43],本研究采用了BurrIII 型分布模式来拟合 SSD 曲线. BurrIII 分布模型的方程为:

$$F(x) = 1 / \left[1 + \left(\frac{b}{x} \right)^c \right]^k \quad (2)$$

式中, x 为环境浓度($\mu\text{g/L}$), b, c, k 为模型的 3 个参数(下同).

当 k 趋于无穷大时,BurrIII 分布模型可转化为 ReWeibull 分布模型:

$$F(x) = \exp \left(-\frac{a}{x^b} \right) \quad (3)$$

当 c 趋于无穷大时,可变化为 RePareto 分布:

$$F(x) = \left(\frac{x}{x_0} \right)^\theta, I\{x \leq x_0\} (x_0, \theta > 0) \quad (4)$$

本文利用澳大利亚联邦科学和工业研究组织开发的模拟软件 BurrizO^[49]进行 SSD 曲线的拟合。当 $k > 100$ 或 $c > 80$ 时, 软件会自动利用 ReWeibull 或 RePareto 分布模型进行拟合。

1.3 HC5 和 PAF 的计算

SSD 的用法一般分为正向(Forward use)和反向(Inverse use)两种^[5]。反向用法中 SSD 被用于确定一个可以保护生态系统中绝大部分生物物种的污染物浓度水平,一般使用 5% 危害浓度(HC5);在 SSD 拟合曲线上对应 5% 累积概率的污染物浓度即为 HC5。正向用法根据污染物环境浓度,计算潜在影响比例 PAF,即环境浓度超过生物毒理终点值的物种比例;给定的污染物浓度在 SSD 曲线上对应的累积概率即为 PAF。BurrIII 分布模型计算 $HC(q)$ 与 PAF ,公式为:

$$HC(q) = b \left/ \left[\left(\frac{1}{q} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right]^{\frac{1}{c}} \right. \quad (5)$$

$$PAF(x) = 1 \left/ \left[1 + \left(\frac{b}{x} \right)^c \right]^k \right. \quad (6)$$

1.4 多种污染物累计潜在影响比例的计算

SSD 方法的优势在于可计算多种污染物的累计潜在影响比例(msPAF),从而进行多种污染物联合生态风险评价。根据污染物对生物毒性作用方式(ToxicMode of Action, TMoA)相同或不同,分别采用浓度加和(Concentration Addition)或效应相加(Response Addition)方式计算 msPAF^[3]。本研究 4 种有机磷农药对生物的毒理方式均为抑制乙酰胆碱酯酶活性,故采用浓度加和方式计算 msPAF,公式^[3]为:

$$TU = C_x / 10 \mu_x \quad (7)$$

$$TU_{TMoA} = \sum TU \quad (8)$$

$$msPAF = NORMDIST(\lg(TU_{TMoA}), 0, \sigma, 1) \quad (9)$$

式中, TU 为污染物 x 的毒性单位, C_x 为环境暴露浓度($\mu\text{g/L}$), μ_x 为污染物 x 毒性数据对数平均值, TU_{TMoA} 为所有污染物 TU 的加和; 0 表示函数期望值为 0, 1 表示累积分布, σ 表示毒性数据对数标准偏差的算术均值。

2 结果与讨论

2.1 参数计算结果

BurrizO 模拟软件对 SSD 拟合参数的计算结果表明,除了对硫磷的全部物种、无脊椎动物及甲壳类为 ReWeibull 分布外,其他均为 BurrIII 型分布(表 2)。除 BurrIII 模式外,还出现了 ReWeibull 和 BurrIII 两种模型,这两种模式是根据 BurrIII 型分布模型参数(k, c)大小由软件自动转换的;这反映了 BurrIII 型分布模型较为灵活的特点。

2.2 四种有机磷农药对淡水生物的毒性效应与急性生态风险比较

根据 HC5 值的大小,可以分析不同污染物对同一种淡水生物以及同一种污染物对不同淡水生物的毒性效应; HC5 值越小,毒性效应越大。对 HC5 值的比较可以得到,对全部物种,4 种有机磷农药的毒性效应顺序为:马拉硫磷 > 对硫磷 > 杀螟硫磷 > 二嗪磷;对脊椎动物和鱼类,其毒性效应顺序为:对硫磷 > 杀螟硫磷 > 二嗪磷 > 马拉硫磷;对无脊椎动物,其毒性效应顺序为:马拉硫磷 > 杀螟硫磷 ≈ 对硫磷 > 二嗪磷;对甲壳类,其毒性效应顺序为:对硫磷 ≈ 马拉硫磷 > 杀螟硫磷 > 二嗪磷;对昆虫和蜘蛛类,其毒性效应顺序为:马拉硫磷 > 杀螟硫磷 > 二嗪磷 ≈ 对硫磷(表 3)。脊椎动物的 HC5 值明显大于无脊椎动物,表明 4 种有机磷农药对无脊椎动物的毒性效应明显高于脊椎动物;在鱼类、甲壳类、昆虫和蜘蛛类三类淡水生物中,鱼类的 HC5 值最大,甲壳类的 HC5 值最小,表明 4 种有机磷农药对甲壳类的毒性效应最大,对鱼类的毒性效应最小。

不同污染物生态风险高低可从 PAF 值大小比较以及 SSD 曲线的直观比较进行判断。PAF 值越大,生态风险越大;SSD 曲线越靠近 Y 轴,生态风险越大。利用 SSD 曲线只能对污染物的生态风险进行定性评价,而根据 PAF 值大小可以对污染物的生态风险进行定量评价。本研究 4 种有机磷农药对不同类别淡水生物的 PAF 值以及 SSD 拟合曲线分别见表 4 和图 1。

表 2 BurrizO 对有机磷农药 SSD 拟合参数的计算结果^{*}
Tab. 2 SSD parameters for organophosphorus pesticides calculated by BurrizO

生物类别	二嗪磷				对硫磷			
	拟合曲线	函数参数及数值			拟合曲线	函数参数及数值		
全部物种	BurrIII	12278.803(b)	1.601(c)	0.165(k)	ReWeibull	2.706(a)	0.383(b)	
脊椎动物	BurrIII	6961.695(b)	1.970(c)	0.337(k)	BurrIII	2545.938(b)	1.950(c)	0.637(k)
无脊椎动物	BurrIII	155.367(b)	0.495(c)	0.857(k)	ReWeibull	2.371(a)	0.530(b)	
鱼类	BurrIII	5321.577(b)	1.685(c)	0.452(k)	BurrIII	2535.307(b)	2.280(c)	0.517(k)
甲壳类	BurrIII	58.170(b)	0.869(c)	0.343(k)	ReWeibull	1.528(a)	0.575(b)	
昆虫和蜘蛛类	BurrIII	102.865(b)	1.473(c)	0.444(k)	BurrIII	6.164(b)	1.425(c)	1.139(k)

生物类别	杀螟硫磷				马拉硫磷			
	拟合曲线	函数参数及数值			拟合曲线	函数参数及数值		
全部物种	BurrIII	9246.138(b)	2.208(c)	0.131(k)	BurrIII	64.594(b)	0.436(c)	1.839(k)
脊椎动物	BurrIII	6503.924(b)	3.403(c)	0.256(k)	BurrIII	8440.587(b)	2.218(c)	0.211(k)
无脊椎动物	BurrIII	13.152(b)	0.450(c)	1.892(k)	BurrIII	0.086(b)	0.337(c)	9.250(k)
鱼类	BurrIII	6456.305(b)	3.697(c)	0.229(k)	BurrIII	9987.968(b)	2.945(c)	0.155(k)
甲壳类	BurrIII	29.413(b)	0.577(c)	0.857(k)	BurrIII	0.000(b)	0.276(c)	68.238(k)
昆虫和蜘蛛类	BurrIII	0.183(b)	0.658(c)	15.700(k)	BurrIII	29.748(b)	1.052(c)	1.255(k)

* a、b、c、k 表示模型参数.

可通过 SSD 曲线的相对位置及其相互靠近程度判断生态风险的高低及其差别. 在 SSD 曲线的交叉点, PAF 值相等, 即生态风险相当; 在交叉点左、右两侧, SSD 曲线在上的 PAF 值较大, 即生态风险较高; 由于在交叉点左、右两侧的 SSD 曲线的上下位置关系互换, 故 PAF 值大小和生态风险高低关系发生转换. SSD 曲线之间距离越大, PAF 值和生态风险差别越大. 4 种有机磷农药对全部物种的 SSD 曲线变化复杂, 表明其生态风险高低变化较大(图 1a). 对硫磷的 SSD 曲线与二嗪磷

与杀螟硫磷的 SSD 曲线分别在暴露浓度较低与较高处有两个交叉点, 在其低浓度交叉点的左侧以及高浓度交叉点的右侧, 二嗪磷与杀螟硫磷的生态风险略高于对硫磷; 而在两个交叉点之间, 对硫磷的生态风险高于二嗪磷、杀螟硫磷, 并且由于曲线之间距离较大, 其生态风险的差别很明显. 二嗪磷与杀螟硫磷的 SSD 曲线很接近, 表明它们对全部物种的生态风险相似; 并且两条 SSD 曲线只有在对数浓度约为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 处有一个交差点; 在此交叉点左侧, 即暴露浓度低于 2.5 $\mu\text{g/L}$ 对数浓度, 二嗪磷的生态风险稍高, 在此交叉点右侧, 即暴露浓度高于 2.5 $\mu\text{g/L}$ 对数浓度, 杀螟硫磷的生态风险稍高. 对于马拉硫磷, 当对数浓度低于 2.3 $\mu\text{g/L}$ (低浓度交叉点) 和高于 3.5 $\mu\text{g/L}$ (高浓度交叉点) 时, 其生态风险最低; 而当对数浓度在 2.3 ~ 3.5 $\mu\text{g/L}$ 之间时, 其生态风险高于二嗪磷与杀螟硫磷, 而低于对硫磷.

对于脊椎动物, 4 条 SSD 曲线相互靠近, 特别是当对数浓度低于 0 $\mu\text{g/L}$ 和高于 4.5 $\mu\text{g/L}$ 时, 4 条 SSD 曲线几乎重合, 表明在这些暴露浓度情况下, 它们的生态风险极为接近(图 1b). 对数浓度在 2.0 ~ 4.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 4 条 SSD 曲线的斜率很大, 表明它们的生态风险增加很快. 而在对数浓度低于 2.0 $\mu\text{g/L}$ 或高于 4.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 生态风险变化不大. 以对硫磷与二嗪磷的生态风险为例进行比较, 在两者 SSD 曲线交叉点(约为 3.0 $\mu\text{g/L}$ 对数浓度) 的左侧, 二嗪磷的生态风险较高, 而在其右侧, 对硫磷的生态

表 3 四种有机磷农药对淡水生物的 HC5 值($\mu\text{g/L}$)

Tab. 3 HC5 values of freshwater species for organophosphorus pesticides

生物类别	二嗪磷	对硫磷	杀螟硫磷	马拉硫磷
全部物种	0.15	0.77	0.29	2.54
脊椎动物	76.16	229.48	208.03	13.92
无脊椎动物	0.14	0.64	0.65	1.50
鱼类	104.83	200.21	188.11	14.32
甲壳类	0.0025	0.31	0.07	0.30
昆虫和蜘蛛类	0.15	1.02	1.95	3.37

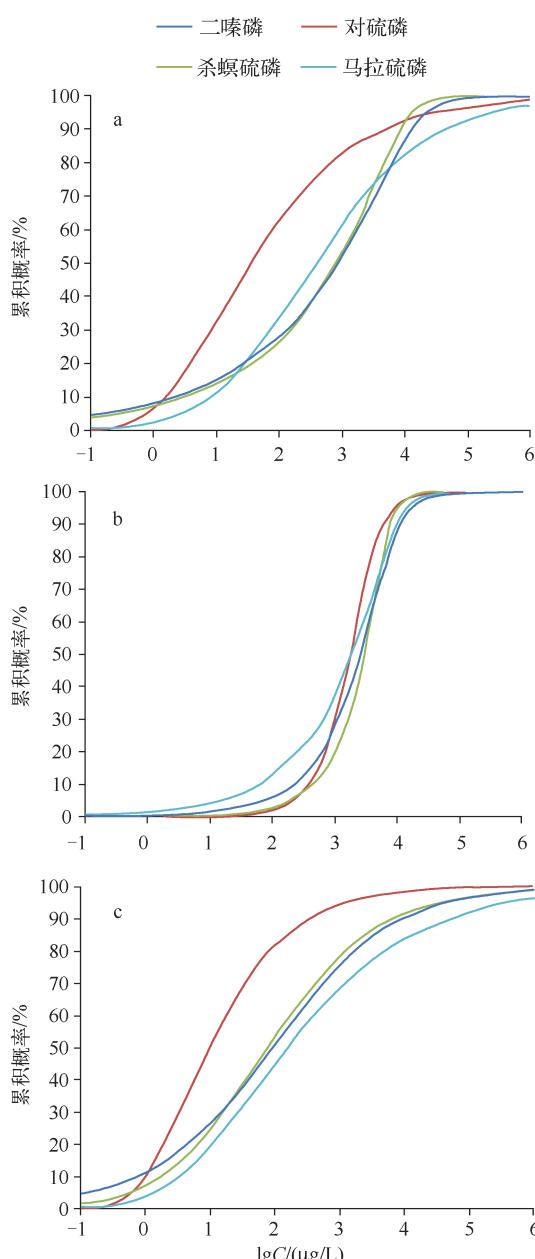


图 1 4 种有机磷农药对全部物种(a)、脊椎动物(b)和无脊椎动物(c)的敏感性分布曲线比较

Fig. 1 Comparison of SSDs for all species (a), vertebrates (b) and invertebrates (c) exposed to organophosphorus pesticides

风险较高。

在研究的对数浓度范围内,马拉硫磷对无脊椎动物的SSD曲线均位于4条SSD曲线的最下方(图1c),表明其对无脊椎动物的生态风险最低。对硫磷的SSD曲线在对数暴露浓度大于0.1 μg/L时,均位于4条SSD曲线的最上方,表明在绝大多数对数暴露浓度下,对硫磷对无脊椎动物的生态风险最大。二嗪磷与杀螟硫磷的SSD曲线很接近,在对数浓度约为1.5 μg/L处有一个交叉点,表明它们对无脊椎动物的生态风险相似,在暴露浓度低于1.5 μg/L对数浓度时,二嗪磷的生态风险稍高,而在暴露浓度高于1.5 μg/L对数浓度时,杀螟硫磷的生态风险稍高。对比图1b和图1c可以看出,当对数暴露浓度小于3.5 μg/L时,4种有机磷农药对无脊椎动物的生态风险明显高于脊椎动物;而当对数暴露浓度大于4.5 μg/L时,4种有机磷农药对脊椎动物的生态风险较大。

在20 μg/L暴露浓度下,PAF由大到小或生态风险由高到低的顺序对于不同类别淡水生物存在明显差别:对全部物种、无脊椎动物和甲壳类,其顺序为:对硫磷>二嗪磷>杀螟硫磷>马拉硫磷;对脊椎动物和鱼类,其顺序为:马拉硫磷>二嗪磷>杀螟硫磷>对硫磷;对昆虫和蜘蛛类,其顺序为:对硫磷>杀螟硫磷>二嗪磷>马拉硫磷(表4)。与20 μg/L暴露浓度相比,在200 μg/L暴露浓度下,4种有机磷农药对脊椎动物、鱼类、甲壳类的生态风险高低顺序没有变化;而对无脊椎动物以及昆虫和蜘蛛类的生态风险,二嗪磷和杀螟硫磷的高低顺序发生了互换;马拉硫磷对全部物种的生态风险变化较大。对比20和200 μg/L暴露浓度,在2000 μg/L暴露浓度下,除4种有机磷农药对无脊椎动物生态风险高低顺序与200 μg/L暴露浓度下的一致外,其他均发生了一定变化。无脊椎动物的PAF值明显大于脊椎动物,甲壳类以及昆虫和蜘蛛类的PAF值明显大于鱼类,表明4种有机磷农药对无脊椎动物的生态风险明显高于脊椎动物,对甲壳类以及昆虫和蜘蛛类的生态风险明显高于鱼类(表4)。

2.3 不同类别淡水生物对有机磷农药的敏感性

脊椎动物与无脊椎动物以及鱼类、甲壳类、昆虫和蜘蛛类对4种有机磷农药的SSD曲线分别见图2和图3。

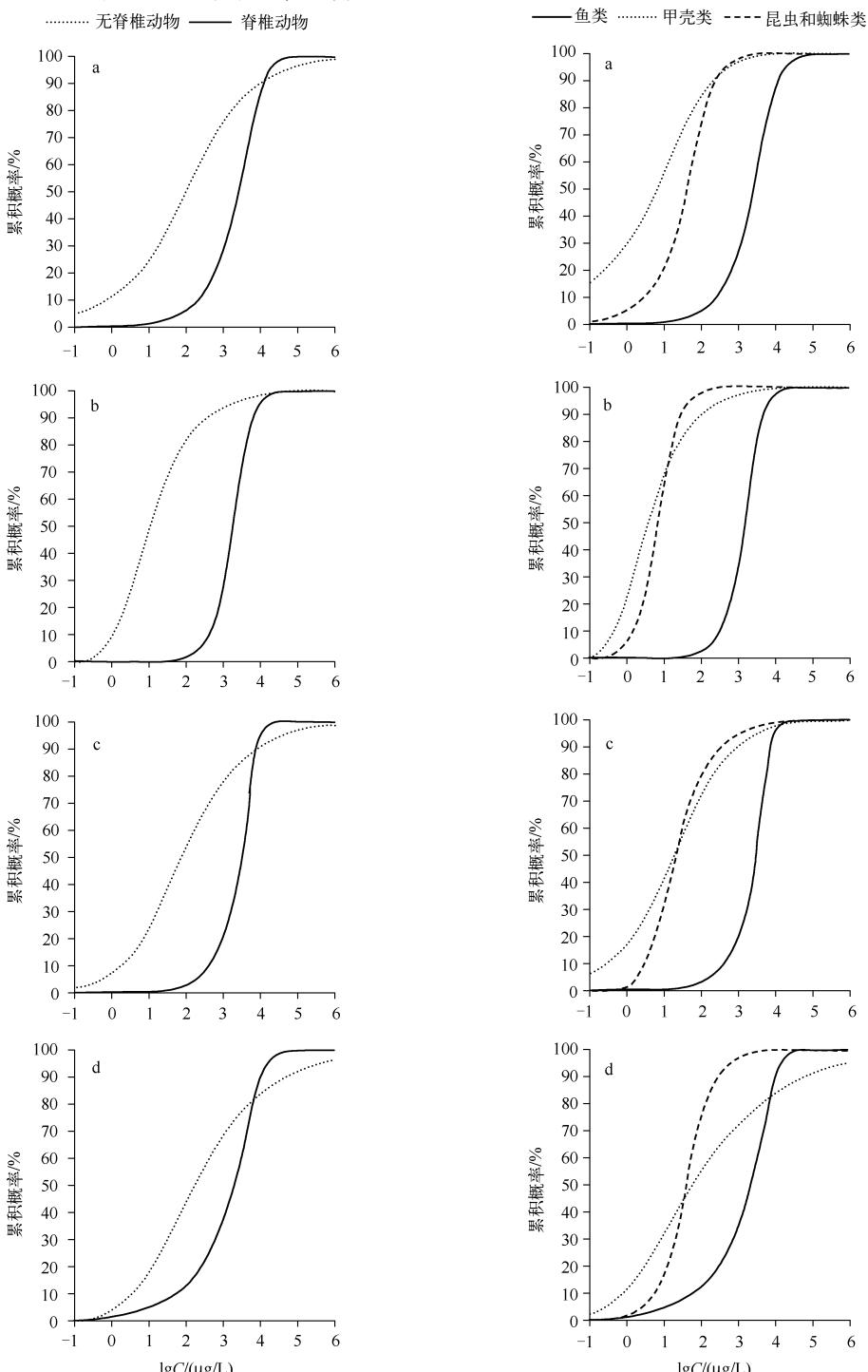


图2 脊椎动物与无脊椎动物对二嗪磷(a)、对硫磷(b)、杀螟硫磷(c)和马拉硫磷(d)的SSD曲线

Fig. 2 SSD curves for vertebrates and invertebrates exposed to Diazinon (a), Parathion (b), Fenitrothion (c) and Malathion (d)

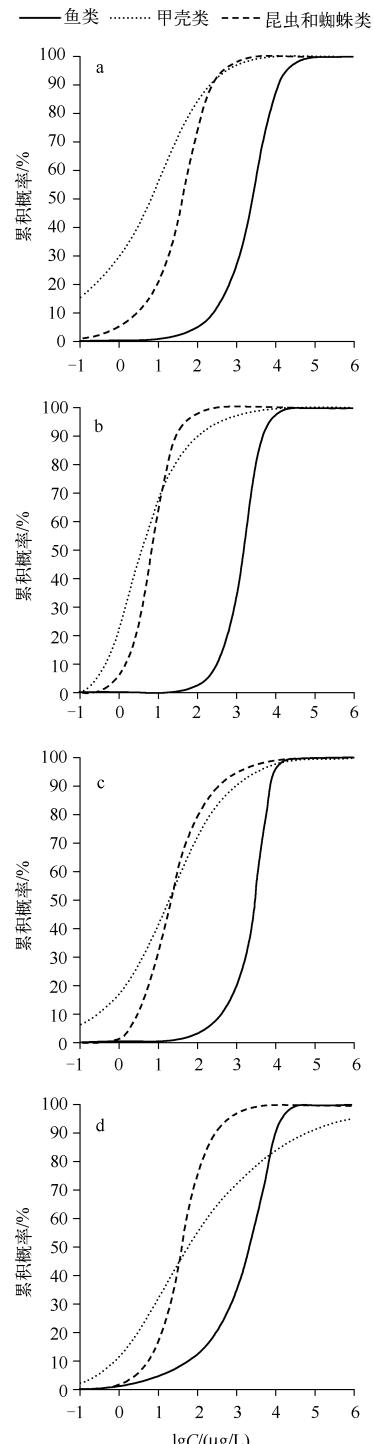


图3 鱼类、甲壳类及昆虫和蜘蛛类对二嗪磷(a)、对硫磷(b)、杀螟硫磷(c)和马拉硫磷(d)的SSD曲线

Fig. 3 SSD curves for fishes, crustaceans, insects and spiders exposed to Diazinon (a), Parathion (b), Fenitrothion (c) and Malathion (d)

表 4 不同暴露浓度下有机磷农药对淡水生物的 PAF 预测值(%)

Tab. 4 Predicted PAF values under different concentrations of organophosphorus pesticides

生物类别	二嗪磷			对硫磷			杀螟硫磷			马拉硫磷		
	20 μg/L	200 μg/L	2000 μg/L	20 μg/L	200 μg/L	2000 μg/L	20 μg/L	200 μg/L	2000 μg/L	20 μg/L	200 μg/L	2000 μg/L
全部物种	18.3	33.7	61.4	42.4	70.1	86.3	17.0	33.0	64.0	16.5	41.6	69.0
脊椎动物	2.1	9.5	42.5	0.2	4.1	54.4	0.7	4.8	35.7	5.3	17.4	50.6
无脊椎动物	32.1	58.1	80.8	61.6	86.7	95.9	31.9	61.4	82.9	25.3	51.8	73.4
鱼类	1.4	8.2	43.8	0.3	5.0	59.6	0.8	5.3	36.9	5.8	16.7	47.9
甲壳类	64.9	90.4	98.5	76.1	93.0	98.1	49.9	78.3	93.1	38.5	60.3	76.5
昆虫和蜘蛛类	33.0	86.8	99.4	82.3	99.2	100.0	49.8	85.6	96.2	31.4	85.3	98.5

无脊椎动物和脊椎动物对 4 种有机磷农药的敏感性存在明显差异(图 2). 对硫磷在较低和较高暴露浓度时以及马拉硫磷在较低暴露浓度时, 脊椎动物与无脊椎动物的 SSD 曲线基本重合, 表明在这些暴露浓度下, 脊椎动物与无脊椎动物对对硫磷和马拉硫磷的敏感性基本相同. 在较高暴露浓度下, 脊椎动物对二嗪磷、杀螟硫磷和马拉硫磷的 SSD 曲线均位于无脊椎动物相应 SSD 曲线上方, 表明脊椎动物对这 3 种有机磷农药更敏感. 在除上述暴露浓度情况外的绝大多数情况下, 无脊椎动物对 4 种有机磷农药的 SSD 曲线均位于脊椎动物相应 SSD 曲线上方, 表明无脊椎动物在绝大多数情况下都比脊椎动物更敏感.

4 种有机磷农药在较低暴露浓度情况下, 甲壳类的 SSD 曲线在最上方, 鱼类的 SSD 曲线在最下方, 而昆虫和蜘蛛类的 SSD 曲线介于两者之间, 表明三类淡水生物对 4 种有机磷农药的敏感性由高到低为: 甲壳类 > 昆虫和蜘蛛类 > 鱼类(图 3). 在高浓度暴露情况下, 除马拉硫磷对甲壳类的 SSD 曲线外, 马拉硫磷对鱼类与昆虫和蜘蛛类以及其他 3 种有机磷农药对三类淡水生物的 SSD 曲线几乎重合, 马拉硫磷对鱼类与昆虫和蜘蛛类以及其他 3 种有机磷农药对 3 类淡水生物的敏感性非常接近. 二嗪磷和对硫磷对鱼类的 SSD 曲线均在最下方, 表明鱼类对二嗪磷和对硫磷的敏感性最低(图 3a、3b); 而当对数暴露小于 4.0 μg/L 时, 鱼类对马拉硫磷的敏感性最低(图 3d). 4 种有机磷农药对甲壳类与昆虫和蜘蛛类的 SSD 曲线均有一个交点, 在此交点左侧, 即暴露浓度低于交点处浓度, 甲壳类的 SSD 曲线在昆虫和蜘蛛类的 SSD 曲线上方, 表明甲壳类对 4 种有机磷农药的敏感性较高; 相反, 在此交点右侧, 昆虫和蜘蛛类对 4 种有机磷农药的敏感性较高(图 3).

2.4 典型水体中有机磷农药的生态风险评估

从国内文献中检索到长江流域、九龙江河口和五小川流域水体中对硫磷与马拉硫磷的含量^[50], 本文利用 SSD 方法计算了单一污染物对淡水生物的影响比例(PAF)以及两种污染物对淡水生物的复合影响比例(msPAF), 结果见表 5 和表 6.

表 5 案例水体典型有机磷农药含量及其对不同类别淡水生物的影响(PAFs)

Tab. 5 PAFs of organophosphorus pesticides to different freshwater species in the studied waters

生物类别	五小川流域		九龙江河口		长江流域	
	对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	马拉硫磷
	0.0296 μg/L	0.0033 μg/L	0.00459 μg/L	0.0278 μg/L	0.0022 μg/L	0.0038 μg/L
全部物种	0.00295%	0.03550%	0.00000%	0.18869%	0.00000%	0.03968%
脊椎动物	0.00007%	0.10094%	0.00001%	0.27340%	0.00001%	0.10783%
无脊椎动物	0.00002%	0.00027%	0.00000%	0.02377%	0.00000%	0.00037%
鱼类	0.00015%	0.10835%	0.00002%	0.28727%	0.00001%	0.11558%
甲壳类	0.00094%	0.00497%	0.00000%	0.34298%	0.00000%	0.00708%
昆虫和蜘蛛类	0.01732%	0.00060%	0.00082%	0.01000%	0.00026%	0.00072%

对硫磷与马拉硫磷在长江流域、九龙江河口和五小川流域水体中的含量均远小于 HC5, 其对淡水生物的影响比例均小于 0.5%, 生态风险很低(表 5). 2 种有机磷农药相比, 马拉硫磷对淡水生物的潜在影响比例(PAF)高于对硫磷, 表明马拉硫磷对淡水生物的生态风险较高. 在研究的 3 个水体中, 由于九龙江河口中马

拉硫磷的含量较高,其生态风险也相对较高。对硫磷与马拉硫磷对淡水生物的复合潜在影响比例(*msPAF*)均很小(小于0.5%);2种有机磷农药对无脊椎动物、甲壳类以及昆虫与蜘蛛类的*msPAF*较大,而对脊椎动物、鱼类以及全部物种的*msPAF*较小;这表明对硫磷与马拉硫磷对无脊椎动物、甲壳类以及昆虫与蜘蛛类的联合生态风险较高(表5)。对比表5和表6,对硫磷与马拉硫磷对3种水体的脊椎动物、鱼类以及全部物种的复合潜在影响比例(*msPAF*)均小于2种有机磷农药的单独*PAF*,而对无脊椎动物、甲壳类以及昆虫与蜘蛛类的*msPAF*大于2种有机磷农药的单独*PAF*;这表明,对硫磷与马拉硫磷对水体脊椎动物、鱼类以及全部物种可能存在拮抗效应,而对无脊椎动物、甲壳类以及昆虫与蜘蛛类可能存在协同效应。

表6 案例水体典型有机磷农药对不同类别淡水生物的复合影响

Tab. 6 *msPAFs* of organophosphorus pesticides to different freshwater species in the studied waters

水体	有机磷农药	全部物种	脊椎动物	无脊椎动物	鱼类	甲壳类	昆虫与蜘蛛类
五小川流域	<i>TU</i> (对硫磷)	0.01045	0.00960	0.02496	0.00971	0.06103	0.03663
	<i>TU</i> (马拉硫磷)	0.00123	0.00104	0.00171	0.00105	0.00196	0.00208
	<i>TU_{TMoA}</i>	0.01168	0.01064	0.02667	0.01076	0.06299	0.03871
	<i>msPAF</i>	0.03079%	0.00930%	0.15154%	0.00824%	0.19986%	0.04503%
九龙江河口	<i>TU</i> (对硫磷)	0.00162	0.00149	0.00387	0.00151	0.00946	0.00568
	<i>TU</i> (马拉硫磷)	0.01036	0.00877	0.01440	0.00883	0.01650	0.01751
	<i>TU_{TMoA}</i>	0.01198	0.01026	0.01827	0.01034	0.02596	0.02319
	<i>msPAF</i>	0.03176%	0.00870%	0.13196%	0.00763%	0.12810%	0.01813%
长江流域	<i>TU</i> (对硫磷)	0.00078	0.00071	0.00185	0.00072	0.00454	0.00272
	<i>TU</i> (马拉硫磷)	0.00142	0.00120	0.00197	0.00121	0.00226	0.00239
	<i>TU_{TMoA}</i>	0.00219	0.00191	0.00382	0.00193	0.00679	0.00512
	<i>msPAF</i>	0.00262%	0.00023%	0.06432%	0.00017%	0.05174%	0.00057%

3 结论

1) 根据HC5值大小,可以分析不同污染物对同一种淡水生物以及同一种污染物对不同淡水生物的毒性效应;HC5值越小,毒性效应越大。HC5值比较表明,4种有机磷农药对无脊椎动物的毒性明显高于脊椎动物,对甲壳类的毒性效应最大,对鱼类的毒性效应最小。

2) 可通过比较不同污染物的*PAF*值以及SSD曲线位置评估其生态风险。*PAF*比较表明,4种有机磷农药对无脊椎动物的生态风险明显高于脊椎动物,对甲壳类的生态风险最大,对鱼类的生态风险最小;4种有机磷农药对不同类别淡水生物的生态风险高低顺序存在明显差别。SSD曲线比较表明,当对数暴露浓度小于3.5 μg/L时,4种有机磷农药对无脊椎动物的生态风险明显高于脊椎动物;而当对数暴露浓度大于4.5 μg/L时,其对脊椎动物的生态风险较大。

3) 在绝大多数暴露浓度下,无脊椎动物比脊椎动物对4种有机磷农药更敏感。在较低暴露浓度下,甲壳类对4种有机磷农药的敏感性较高;而在较高暴露浓度下,昆虫和蜘蛛类的敏感性较高。

4) 对硫磷与马拉硫磷在长江流域、九龙江河口和五小川流域水体中的含量均远小于HC5,其对淡水生物的影响比例均小于0.5%,生态风险很低。对硫磷与马拉硫磷对水体脊椎动物、鱼类以及全部物种的复合影响比例均小于2种有机磷农药的单独影响比例,而其对无脊椎动物、甲壳类以及昆虫和蜘蛛类的复合影响比例大于2种有机磷农药的单独影响比例。

4 参考文献

- [1] Suter GW, Efroymson RA, Sample BE *et al.* Ecological risk assessment for contaminated sites. England: Lewis Publishers, 2000.
- [2] Kooijman SALM. A safety factor for LC50 values allowing for differences in sensitivity among species. *Water Research*, 1987, 21: 269-276.
- [3] Traas TP, Van deMeent D, Posthuma L *et al.* The potentially affected fraction as a measure of ecological risk. In: Posthuma L, Traas TP, Suter GW eds. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Boca Raton, FL, USA: Lewis, 2002:

- 315-343.
- [4] Wheeler JR, Grist EPM, Leunga KMY *et al.* Species sensitivity distributions; data and model choice. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **45**:192-202.
- [5] Posthuma L, Traas TP, Suter GW. General introduction to species sensitivity distributions. In: Posthuma L, Traas TP, Suter GW eds. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Boca Raton, FL, USA: Lewis, 2002:3-9.
- [6] Van Straalen NM. Theory of ecological risk assessment based on species sensitivity distributions. In: Posthuma L, Traas TP, Suter GW eds. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Boca Raton, FL, USA: Lewis, 2002:37-48.
- [7] Van den Brink PJ, Posthuma L, Brock TCM. The value of the species sensitivity distribution concept for predicting field effects: (Non -) confirmation of the concept using semi-field experiments. In: Posthuma L, Traas TP, Suter GW eds. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Boca Raton, FL, USA: Lewis, 2002: 155-193.
- [8] Newman MC, Ownby DR, Mezin LCA *et al.* Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species. *Environ Toxicol Chem*, 2000, **19**(2):508-515.
- [9] De Zwart D. Observed regularities in species sensitivity distribution for aquatic species. In: Posthuma L, Traas TP, Suter GW eds. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Boca Raton, FL, USA: Lewis, 2002:133-154.
- [10] Duboudin C, Ciffroy P, Magaud H. Effects of data manipulation and statistical methods on species sensitivity distributions. *Environ Toxicol Chem*, 2004, **23**(2):489-499.
- [11] Hose GC, Van den Brink PJ. Confirming the species-sensitivity distribution concept for endosulfan using laboratory, mesocosm, and field data. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2004, **47**:511-520.
- [12] Ciffroy P. Methods for calculating PNECs using species sensitivity distribution (SSD) with various hypothesis on the way to handle ecotoxicity data. 4 th International Conference on the Impact of Environmental Factors on Health, Malta, 2007: 237-245.
- [13] Shao QX. Estimation for hazardous concentrations based on NOEC toxicity data: An alternative approach. *Environ Metrics*, 2000, **11**(5):583-595.
- [14] Shao QX, Chen YQD, Zhang L. An extension of three-parameter BurrIII distribution for low-flow frequency analysis. *Computational Statistics & Data Analysis*, 2008, **52**:1304-1314.
- [15] Wang B, Yu G, Huang J *et al.* Development of species sensitivity distributions and estimation of HC5 of organochlorine pesticides with five statistical approaches. *Ecotoxicology*, 2008, **17**(8):716-724.
- [16] Hayashi TI, Kashiwagi N. A bayesian method for deriving species-sensitivity distributions: Selecting the best-fit tolerance distributions of taxonomic groups. *Hum Ecol Risk Assess*, 2010, **16**(2):251-263.
- [17] Aldenberg T, Jaworska JS. Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions. *Ecotox Environ Safe*, 2000, **46**(1):1-18.
- [18] Grist EPM, O'Hagan A, Crane M. Bayesian and time-independent species sensitivity distributions for risk assessment of chemicals. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(1):395-401.
- [19] Forbes VE, Calow P, Sibly RM. Are current species extrapolation models a good basis for ecological risk assessment? *Environ Toxicol Chem*, 2001, **20**(2):442-447.
- [20] Forbes VE, Calow P. Species sensitivity distributions revisited: A critical appraisal. *Hum Ecol Risk Assess*, 2002, **8**(3): 473-492.
- [21] Elena S, Temminghoff EJM, Marcomini A. Improving ecological risk assessment by including bioavailability into species sensitivity distributions: An example for plants exposed to nickel in soil. *Environ Pollut*, 2007, **148**(2):642-647.
- [22] De Laender F, De Schampheleere KAC, Vanrollegem PA. Do we have to incorporate ecological interactions in the sensitivity assessment of ecosystems? An examination of a theoretical assumption underlying species sensitivity distribution models. *Environ Intern*, 2008, **34**(3):390-396.
- [23] Rico A, Waichman AV, Geber-Correa R *et al.* Effects of malathion and carbendazim on Amazonian freshwater organisms: comparison of tropical and temperate species sensitivity distributions. *Ecotoxicology*, 2011, **20**(4):625-634.
- [24] Tsushima K, Naito W, Kamo M. Assessing ecological risk of zinc in Japan using organism-and population-level species sensitivity distributions. *Chemosphere*, 2010, **80**(5):563-569.
- [25] Rand GM, Carriger JF, Gardinali PR *et al.* Endosulfan and its metabolite, endosulfan sulfate, in freshwater ecosystem of south Florida: a probabilistic aquatic ecological risk assessment. *Ecotoxicology*, 2010, **19**(5):879-900.
- [26] de Vries P, Tamis JE, Murk AJ *et al.* Development and application of a species sensitivity distribution for temperature-in-

- duced mortality in the aquatic environment. *Environ Toxicol Chem*, 2008, **27**(12):2591-2598.
- [27] Raimondo S, Vivian DN, Delos C et al. Protectiveness of species sensitivity distribution hazard concentrations for acute toxicity used in endangered species risk assessment. *Environ Toxicol Chem*, 2008, **27**(12):2599-2607.
- [28] Domene X, Ramirez W, Mattana S et al. Ecological risk assessment of organic waste amendments using the species sensitivity distribution from a soil organisms test battery. *Environ Pollut*, 2008, **155**(2):227-236.
- [29] Awkerman JA, Raimondo S, Barron MG. Development of species sensitivity distributions for wildlife using interspecies toxicity correlation models. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(9):3447-3452.
- [30] Schuler LJ, Rand GM. Aquatic risk assessment of Herbicides in freshwater ecosystems of South Florida. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, **54**(4):571-583.
- [31] Staples CA, Woodburn KB, Klecka GM et al. Comparison of four species sensitivity distribution methods to calculate predicted no effect concentrations for bisphenol A. *Hum Ecol Risk Assess*, 2008, **14**(3):455-478.
- [32] Jensen J, Smith SR, Krogh PH et al. European risk assessment of LAS in agricultural soil revisited: Species sensitivity distribution and risk estimates. *Chemosphere*, 2007, **69**(6):880-892.
- [33] Frampton GK, Jaensch S, Scott-Fordsmund JJ et al. Effects of pesticides on soil invertebrates in laboratory studies: A review and analysis using species sensitivity distributions. *Environ Toxicol Chem*, 2006, **25**(9):2480-2489.
- [34] Van den BPJ, Blake N, Brock TCM et al. Predictive value of species sensitivity distributions for effects of herbicides in freshwater ecosystems. *Hum Ecol Risk Assess*, 2006, **12**(4):645-674.
- [35] Iino F, Takasuga T, Senthilkumar K et al. Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(3):859-866.
- [36] Schmitt-Jansen M, Altenburger R. Predicting and observing responses of algal communities to photosystem II-herbicide exposure using pollution-induced community tolerance and species-sensitivity distributions. *Environ Toxicol Chem*, 2005, **24**(2):304-312.
- [37] Maltby L, Blake N, Brock TCM et al. Insecticide species sensitivity distributions: Importance of test species selection and relevance to aquatic ecosystems. *Environ Toxicol Chem*, 2005, **24**(2):379-388.
- [38] Bossuyt BTA, Muyssen BTA, Janssen CR. Relevance of generic and site-specific species sensitivity distributions in the current risk assessment procedures for copper and zinc. *Environ Toxicol Chem*, 2005, **24**(2):470-478.
- [39] Van Straalen NM. Threshold models for species sensitivity distributions applied to aquatic risk assessment for zinc. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2002, **11**(3/4):167-172.
- [40] Hall LW, Scott MC, Killen WD. Ecological risk assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay watershed. *Environ Toxicol Chem*, 1998, **17**(6):1172-1189.
- [41] 雷炳莉,黄圣彪,王子健. 生态风险评价理论和方法. 化学进展, 2009, **21**(2):350-358.
- [42] Wang B, Yu G, Huang J et al. Development of species sensitivity distributions and estimation of HC5 of organochlorine pesticides with five statistical approaches. *Ecotoxicology*, 2008, **17**(8):716-724.
- [43] 王印,王军军,秦宁等. 应用物种敏感性分布评估 DDT 和林丹对淡水生物的生态风险. 环境科学学报, 2009, **29**(11):2407-2414.
- [44] 何伟,秦宁,何玘霜等. 巢湖表层水体中 DDTs 农药的残留特征、来源解析与风险评价. 湖泊科学, 2011, **23**(3):325-333.
- [45] 刘良,颜小品,王印等. 应用物种敏感性分布评估多环芳烃对淡水生物的生态风险. 生态毒理学报, 2009, **4**(5):647-654.
- [46] 蒋丹烈,胡霞林,尹大强. 应用物种敏感性分布法对太湖沉积物中多环芳烃的生态风险分析. 生态毒理学报, 2011, **6**(1):60-66.
- [47] Zhong W, Wang D, Xu X et al. Screening level ecological risk assessment for phenols in surface water of the Taihu Lake. *Chemosphere*, 2010, **80**(9):998-1005.
- [48] 孔祥臻,何伟,秦宁等. 应用物种敏感性分布评估重金属对淡水生物的急性生态风险. 中国环境科学, 2011, **31**(9):1555-1562.
- [49] CSIRO(Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation). A flexible approach to species protection. <http://www.emis.csiro.au/envir/burrliez/>, 2008.
- [50] 张祖麟. 河口流域有机农药污染物的环境行为及其风险影响评价[学位论文]. 厦门:厦门大学, 2001.