

高效氟吡甲禾灵对海洋生物的急性毒性与水质基准推导

秦璐¹, 宋秀凯², 刘丽娟², 马元庆², 姜向阳², 王宁², 汝少国¹, 王军^{1*}

1. 中国海洋大学海洋生命学院, 山东 青岛 266003

2. 山东省海洋资源与环境研究院, 山东省海洋生态修复重点实验室, 山东 烟台 264006

摘要: 高效氟吡甲禾灵 (haloxyfop-P-methyl, HPME) 是我国农业上大量使用的一种除草剂, 因对入侵植物互花米草有明显的杀害作用, 被推荐用于互花米草的化学防治。为了预防 HPME 在施用过程中带来的生态风险, 本文在开展 HPME 对海洋生物的毒性测试与搜集现有毒性数据的基础上, 推导了 HPME 的生态安全阈值。首先, 选取 8 门 13 科本地海洋生物进行急性毒性试验, 并通过查找现有毒性数据库与文献获得 HPME 对 3 门 5 科 7 种淡水生物的毒性数据。随后, 采用物种敏感性分布 (species sensitivity distribution, SSD) 模型与物种敏感性排序法 (species sensitivity rank, SSR) 分别推导 HPME 的水质基准。结果表明: ①HPME 对安氏伪镖水蚤的 96 h 半数致死浓度 (median lethal concentration, LC_{50}) 值最小, 为 0.107 mg/L; 对牡蛎的 96 h- LC_{50} 值最大, 为 47.111 mg/L。②采用 SSD 模型, 基于 13 种海水生物以及 7 种淡水生物+13 种海水生物两组急性毒性数据推导出 HPME 的水质基准分别为 37.05 和 44.75 $\mu\text{g/L}$ 。③利用 SSR 法基于两组数据推导出 HPME 的水质基准分别为 39.43 和 41.65 $\mu\text{g/L}$ 。该文档构建了 HPME 的水生生物毒性数据库, 推导了 HPME 的水质基准值, 可为我国互花米草治理过程中 HPME 的安全使用限量提供科学依据。

关键词: 高效氟吡甲禾灵; 水生生物; 急性毒性; 物种敏感度分布法; 水质基准

中图分类号: X55

文章编号: 1001-6929(2022)06-1509-10

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2021.12.08

Acute Toxicity of Haloxyfop-P-methyl to Marine Species and Its Seawater Quality Criteria

QIN Lu¹, SONG Xiukai², LIU Lijuan², MA Yuanqing², JIANG Xiangyang², WANG Ning², RU Shaoguo¹, WANG Jun^{1*}

1. College of Marine Life Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266003, China

2. Shandong Key Laboratory of Marine Ecological Restoration, Shandong Marine Resources and Environment Research Institute, Yantai 264006, China

Abstract: In order to avoid the ecological risk caused by the application of haloxyfop-P-methyl (HPME) in the prevention and control of *Spartina alterniflora*, this study evaluated the acute toxicity of HPME to marine organisms and derived its ecological safety threshold. First, this study conducted acute toxicity tests on native marine organisms belonging to 8 phyla and 13 families. The results showed that the lowest median lethal concentration (LC_{50}) was 0.107 mg/L for the demersal copepod, *Pseudodiaptomus annandalei*, and the highest LC_{50} value was 47.111 mg/L for Pacific oyster (*Crassostrea gigas*). In addition, this study obtained toxicity data of HPME on 7 freshwater organisms in 5 families and 3 phyla by searching the current database and literatures. Based on the acute toxicity data of 13 marine organisms and 7 freshwater + 13 marine organisms, the seawater quality criteria for HPME were respectively calculated to be 37.05 and 44.45 $\mu\text{g/L}$ using the species sensitivity distribution (SSD) model, and the water quality criteria for HPME based on two data sets above were respectively calculated to be 39.43 and 41.65 $\mu\text{g/L}$ by using the species sensitivity rank (SSR) method. This study established the toxicity database of HPME to aquatic organisms and derived the water quality criteria of HPME, which could provide a scientific basis for the safe utilization limitation of HPME in the elimination of *Spartina alterniflora* in China.

收稿日期: 2021-09-06 修订日期: 2021-10-30

作者简介: 秦璐(1997-), 女, 山东日照人, 1789634445@qq.com.

* 责任作者, 王军(1986-), 男, 山东青州人, 副教授, 博士, 主要从事海洋生态毒理学研究, wangjun@ouc.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (No.2018YFC1407603); 中央高校基本科研业务费专项 (No.201964025)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2018YFC1407603); Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (No.201964025)

Keywords: haloxyfop-P-methyl; aquatic organisms; acute toxicity; species sensitivity distribution method; water quality criteria

高效氟吡甲禾灵 (haloxyfop-P-methyl, HPME) 是一种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂, 能够很好地防除大多数一年生和多年生的禾本科杂草, 在我国每年使用作物面积近 7 万亩次, 合计 3×10^4 t 以上^[1]. 近年来, 随着此类除草剂长期单一的不合理使用, 致使其在环境中被广泛检出^[2-3]. 如我国湖南某烟草基地附近水体中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂精喹禾灵的浓度约为 16 $\mu\text{g/L}$ ^[4], 松花江水体中 HPME 的浓度为 3.7~9.8 $\mu\text{g/L}$ ^[5]. 据报道显示, 当土壤中 HPME 的施用量为 360~540 g/hm^2 时, 其残留量约为 0.02~0.159 mg/kg ^[6]; Oliveira 等^[7]推算出施用浓度为 122.35 g/L 的 HPME 会导致地表径流中 HPME 浓度高达 183 mg/L . 除了用于防治农田杂草外, HPME 还能够有效杀死我国近海入侵植物互花米草, 抑制其有性繁殖和无性繁殖, 被认为是防控互花米草的有效化学方法^[8]. 互花米草在我国沿海滩涂的快速扩散破坏了鸟类觅食与栖息环境、改变了底栖动物群落组成, 已成为滨海湿地生态系统健康的重大威胁^[9]. 目前, 多个沿海地区已经启动了互花米草的防治工作, 这对恢复生态环境与生物多样性具有重大意义^[10]. 化学方法是防治互花米草的经济、有效方法, 但是施药过程会导致未被互花米草吸收的除草剂进入海洋环境, 可能会对生态系统健康造成潜在危害.

目前, 关于 HPME 对淡水生物的毒性数据很少, 对海洋生物的毒性效应研究鲜见报道. HPME 对四尾栅藻 (*Scenedesmus quadricauda*) 的 96 h 半数效应浓度 (median effect concentration, EC_{50}) 为 62.8 mg/L ^[11], 对蓝鳃太阳鱼 (*Lepomis macrochirus*) 的 96 h- LC_{50} 为 0.3 mg/L ^[12]. HPME 还会对水生生物的生长发育产生毒性效应. 例如, 0.723 mg/L HPME 暴露会导致斑马鱼胚胎发育不良, 并且 3.617 mg/L HPME 暴露 24 h 会造成斑马鱼胚胎死亡^[13]. 此外, 1 mg/L HPME 暴露斑马鱼仔鱼 72 h 会引发脊柱变形、运动减慢、心率和存活率明显下降等现象^[14-15]. 可见, 在互花米草治理过程中盲目地使用 HPME 很可能造成较大的生态危害. 因此, 亟需确定 HPME 的生态安全阈值, 并制订其水质基准.

水质基准是指污染物对人或其他生物不产生有害影响的最大可接受剂量^[16-18]. 国际上水质基准的推导多采用物种敏感性分布 (species sensitivity distribution, SSD) 和物种敏感性排序法 (species sensitivity rank, SSR). 水质基准的推导依赖于化合物

的毒性数据库^[19]. 例如, US EPA 制定的“推导保护水生生物及其用途的水质基准的技术指南”中指出, 至少需要 3 门 8 科毒性数据要求^[16]. 鉴于目前缺乏 HPME 对海洋生物的毒性数据, 该研究首先选取了 8 门 13 科本地海洋生物开展 HPME 急性毒性试验. 同时, 通过搜集现有毒性数据与相关文献, 构建了 HPME 对水生生物的毒性数据库. 随后, 利用 SSD 法和 SSR 法分别推导 HPME 的水质基准, 以期为 HPME 在互花米草治理中的安全施用与风险评估提供依据.

1 材料与方法

1.1 毒性数据的搜集与筛选

该文所采用的 HPME 毒性数据来自于国内外已有的毒性数据库和文献资料, 主要来源包括 US EPA 的 ECOTOX 毒性数据库 (<https://cfpub.epa.gov/ecotox>)、NCBI (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov>)、中国知网 (<http://www.cnki.net>). 急性毒性数据主要选取 24~96 h 的 LC_{50} 和 EC_{50} ^[20], 在筛选数据过程中, 如果一个物种有多个符合要求的数据, 取其几何均值来代表该物种的生物毒性数据^[21].

1.2 急性毒性试验

该文使用的 HPME (CAS 号 95977-29-0) 乳油, 购自江苏中旗科技股份有限公司, 有效成分含量为 108 g/L . 用灭菌海水配置有效浓度为 4.5 mg/L 的母液, 避光保存于 4 $^{\circ}\text{C}$, 每天配置新的母液.

该文选取 8 门 13 科 13 种具有代表性的本地海洋生物进行研究, 涵盖初级生产者、初级消费者、次级消费者 3 个营养级. 急性毒性试验方法参照我国国家标准 (GB/T 27861—2011《化学品 鱼类急性毒性试验》、GB/T 21805—2008《化学品 藻类生长抑制试验》、GB/T 13266—1991《水质物质对蚤类 (大型蚤) 急性毒性测定方法》) 等标准试验方法进行. 根据预试验确定暴露浓度梯度范围, 每种生物设置不同 HPME 浓度梯度暴露组 (见表 1) 和灭菌海水空白对照组. 所有试验动物试验期间均不喂食, 采用半静态暴露, 每隔 24 h 更换一次暴露液, 每个浓度组设置 3 个平行, 每个平行组包含至少 10 个生物体. 试验期间每天测定温度、盐度和 pH 等, 以保证试验环境稳定. 藻类急性毒性试验以藻细胞数量为终点指标, 动物急性毒性试验以个体存活数为终点指标. 每 24 h 进行 1~3 次观察记录, 及时捞出死亡个体, 以防污染水质. 所得试验数据使用 GraphPad Prism 8 绘制藻类生长抑制率曲线以及剂量效应曲线, 采用 SPSS 16 和

表 1 高效氟吡甲禾灵对 13 种本地海洋生物的急性毒性试验

Table 1 The exposure concentration gradients of haloxyfop-P-methyl to 13 native marine organisms

物种名称	科	门	体长/体宽/体质量	暴露浓度/(mg/L)	时间/h
蛋白核小球藻(<i>Chlorella pyrenoidesa</i>)	小球藻科	绿藻门	—	4.31、2.39、1.33、0.74、0.41、0.23	96
中肋骨条藻(<i>Skeletonema costatum</i>)	骨条藻科	硅藻门	—	4.31、2.39、1.33、0.74、0.41、0.23	96
球等鞭金藻(<i>Skeletonema costatum</i>)	等鞭金藻科	金藻门	—	4.31、2.16、1.08、0.54、0.27、0.13	96
褶皱臂尾轮虫(<i>Brachionus plicatilis</i>)	臂尾轮虫科	轮虫动物门	—	0.56、0.37、0.25、0.17、0.11、0.07	48
日本虎斑猛水蚤(<i>Tigriopus japonicus</i>)	猛水蚤科	节肢动物门	—	0.45、0.30、0.20、0.13、0.09	48
安氏伪镖水蚤(<i>Pseudodiaptomus annandalei</i>)	伪镖水蚤科	节肢动物门	—	0.45、0.25、0.14、0.08、0.04、0.02	48
黑褐新糠虾(<i>Neomysis awatschensis</i>)	糠虾科	节肢动物门	体长(0.64±0.060) cm, 体质量(0.002 2±0.000 49) g	2.94、1.96、1.31、0.87、0.58、0.39	96
许氏平鲉(<i>Sebastes schlegelii</i>)	平鲉科	脊椎动物门	体长(6.65±0.55) cm, 体质量(8.30±3.86) g	0.85、0.71、0.59、0.49、0.41	96
紫贻贝(<i>Mytilus edulis</i>)	贻贝科	软体动物门	壳长(4.25±0.75) cm, 壳宽(1.95±0.35) cm, 体质量(7.23±1.15) g, 软组织湿质量(2.38±0.57) g	4.57、3.05、2.03、1.35、0.9	96
牡蛎(<i>Crassostrea gigas</i>)	牡蛎科	软体动物门	壳长(3.95±0.97) cm, 壳宽(1.92±0.77) cm, 体质量(6.89±1.45) g, 软组织湿质量(2.05±0.66) g	86.35、47.97、26.65、14.8、8.23、4.57	96
四角蛤蜊(<i>Macra veneriformis</i>)	马珂蛤科	软体动物门	壳长(2.5±0.5) cm, 壳宽(1.07±0.78) cm, 体质量(3.12±0.98) g, 软组织湿质量(1.34±0.43) g	0.29、0.44、0.66、0.99、1.49、2.23、3.34	96
琵琶拟沼螺(<i>Assiminea lutea</i>)	拟沼螺科	软体动物门	壳长(0.45±0.15) cm, 壳宽(0.22±0.07) cm, 体质量(0.71±0.11) g	1.47、2.2、3.3、4.96、7.43、11.15、16.73	96
刺参(<i>Stichopus japonicus</i>)	刺参科	棘皮动物门	体长(10±2) cm, 体质量(27.5±2.5) g	1.17、1.29、1.42、1.56、1.72、1.89、2.08	96

Probit 方法计算 LC_{50} 、 EC_{50} 及相应的 95% 置信区间。

1.3 水质基准推导

1.3.1 SSD 法

将毒性数据分为两组: 该研究开展的 13 种海水生物毒性数据与 7 种淡水+13 种海水生物毒性数据。采用 Log-logistic、Gamma、Log-normal、Log-gumbel、Weibull 等 5 种模型分别对两组毒性数据进行拟合, 构建 HPME 的 SSD 曲线, 并采用赤池信息量准则 (Akaike's information criterion, AIC 准则)、样本修正的赤池信息量准则 (Akaike's information criterion corrected for sample size, AICC)、贝叶斯信息准则 (Bayesian information criterion, BIC)、Kolmogorov Smirnov 检验 (KS 检验) 和 Anderson-Darling 检验 (AD 检验) 方法评估吻合度拟合效果^[22-23]。SSD 模型构建及吻合度检验使用统计软件 R 3.5.2 中的 ssdtools 包完成。最优 SSD 曲线使用 Matlab (2012 b) 进行拟合。

1.3.2 SSR 法

将两组数据根据物种属名分类, 分别有 13 属和 19 属, 计算同一属内所有物种急性毒性数据的平均值, 即属平均急性值 (genus mean acute value, GMAV), 将 GMAV 从小到大进行排序并分配等级 n , 两组数据 GMAV 最小的 4 个属及等级均为伪镖水蚤属 (安氏伪镖水蚤), 1 等级; 猛水蚤属 (日本虎斑猛水蚤), 2 等级; 臂尾轮虫属 (褶皱臂尾轮虫), 3 等级; 等鞭金藻属 (球等鞭金藻), 4 等级。按 $P = n/(N+1)$ (N 为属的个数) 计算累积概率; 按式 (1)~(4)^[16] 计算最终急性值 (final acute value, FAV), 其中 FAV 对应 SSD 法的 $HC5$ ^[24]。

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

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

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

$$FAV = e^A \tag{4}$$

式中： S 、 L 、 A 均为 FAV 计算的过程量； P 为选择 4 个属毒性数据的排序百分数（也称累积概率）。数据的分类汇总及 SSR 法计算在 Excel 软件中完成。

2 结果与讨论

2.1 毒性数据收集和筛选

该文共收集到 HPME 对 7 种淡水生物的急性毒性数据，所涉及生物分属于 3 门 5 科，包括 2 种鱼类、4 种藻类和 1 种甲壳动物（见表 2）。HPME 的急性毒

性数据范围为 0.3 mg/L（蓝鳃太阳鱼，96 h-LC₅₀）到 62.8 mg/L（四尾栅藻，96 h-EC₅₀），二者相差约 210 倍。有研究表明，与 HPME 同为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的恶唑酰草胺（10% 乳液）对斜生栅藻的 72 h-EC₅₀ 为 1.698 mg/L，对斑马鱼的 96 h-LC₅₀ 为 0.432 mg/L，对藻类的毒性低于对鱼类的毒性^[28]，这与该文搜集数据的结果相一致。因此，芳氧苯氧丙酸酯类除草剂对鱼类的急性毒性要明显高于藻类，提示这类除草剂会对高等水生动物产生更大的毒性效应。

2.2 急性毒性试验

表 2 高效氟吡甲禾灵对 7 种淡水生物的急性毒性数据

Table 2 Acute toxicity data of haloxyfop-P-methyl to 7 freshwater organisms

物种名称	门	科	毒性终点	浓度/(mg/L)	数据来源
蓝鳃太阳鱼(<i>Lepomis macrochirus</i>)	脊椎动物门	太阳鱼科	96 h-LC ₅₀	0.3	文献[12]
虹鳟鱼(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	脊椎动物门	鲑科	96 h-LC ₅₀	0.7	文献[1]
近头状尖胞藻(<i>Raphidocelis subcapitata</i>)	绿藻门	栅藻科	96 h-EC ₅₀	1.075 6	文献[25]
斜生栅藻(<i>Scenedesmus acutus</i>)	绿藻门	栅藻科	96 h-EC ₅₀	25.157 4	文献[26]
四尾栅藻(<i>Scenedesmus quadricauda</i>)	绿藻门	栅藻科	96 h-EC ₅₀	62.8	文献[11]
小球藻(<i>Chlorella vulgaris</i>)	绿藻门	小球藻科	96 h-EC ₅₀	10.959 4	文献[27]
大型溞(<i>Daphnia magna</i>)	节肢动物门	溞科	48 h-LC ₅₀	6.2	文献[12]

以暴露浓度为横坐标，以基于生长量的生长抑制率或存活率为纵坐标绘制剂量-效应折线图（见图 1）。HPME 的急性毒性数据范围为 0.107~47.111 mg/L（见表 3），并且藻类的生长抑制率和其他生物的死亡率均与 HPME 的浓度呈正相关。不同生物对 HPME 的敏感性表现为安氏伪镖水蚤>虎斑猛水蚤>褶皱臂尾轮虫>球等鞭金藻>许氏平鲉>中肋骨条藻>黑褐新糠虾>四角蛤蜊>刺参>紫贻贝>蛋白核小球藻>琵琶拟沼螺>牡蛎。对 HPME 最敏感的物种安氏伪镖水蚤的 96 h-LC₅₀ 值（0.107 mg/L）与最不敏感物种牡蛎的 96 h-LC₅₀ 值（47.111 mg/L）在数值上相差 400 多倍，这与该研究数据库搜集的结果相一致。有研究^[28]显示，恶唑酰草胺乳油对大型溞和斑马鱼的 48 h-LC₅₀ 和 96 h-LC₅₀ 分别为 0.112 和 0.432 mg/L，属高毒；对斜生栅藻的 72 h-EC₅₀ 为 1.698 mg/L，属中毒。氰氟草酯对斑马鱼成鱼和胚胎的 96 h-LC₅₀ 分别为 4.05 和 0.57 mg/L，精喹禾灵对斑马鱼胚胎的 96 h-LC₅₀ 为 0.23 mg/L，为高毒^[29]。此外，氰氟草酯对隆线溞的毒性也高于蛋白核小球藻，对隆线溞的 48 h-LC₅₀ 为 51.91 mg/L，而 200 mg/L 氰氟草酯仅抑制 58% 蛋白核小球藻生长^[30-31]。在该研究中，HPME 对中肋骨条藻和球等鞭金藻的 96 h-LC₅₀ 在 0.233~0.604 mg/L 之间，而对蛋白核小球藻的 96 h-LC₅₀ 则高达 2.396 mg/L，与

紫贻贝的数值相近。可见，不同生物对芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的敏感性存在较大差异。为准确评估这类污染物的生态风险，非常有必要补充更多物种的毒性数据。

2.3 水质基准推导结果

2.3.1 SSD 法

SSD 法是一种基于统计的方法，将不同生物对污染物的敏感性分布通过一定的函数进行拟合，构建物种的敏感性分布曲线，求得能保护一定百分比生物的环境浓度值，通过有限物种的可接受水平代表整个生态系统，据此可推算出基准阈值^[32-33]。目前，一般以保护 95% 生物的污染物浓度，即 HC5 作为安全阈值^[34]，HC5 除以一个评估因子（assessment factor, AF，取值范围为 1~5）即可得到水生生物水质基准^[35]。该评估因子的选择需要考虑数据质量、毒性终点的选择、数据所包含物种的多样性和代表性、化学物质的作用模式、统计过程的不确定性等。然而，目前还没有有效方法来定量这些不确定性，大部分研究中 AF 取值为 2^[36]。如张瑞卿等^[37]推导无机汞的水质基准、Li 等^[38]推导铅的水质基准以及 Lei 等^[39]推导 4 壬基酚的水质基准时，均取 2 作为 AF 值。因此，该文也选取 2 作为 AF 计算基准阈值。采用 5 种分布模型拟合了 SSD 曲线，发现 5 种模型均能成功地拟合两组毒性数

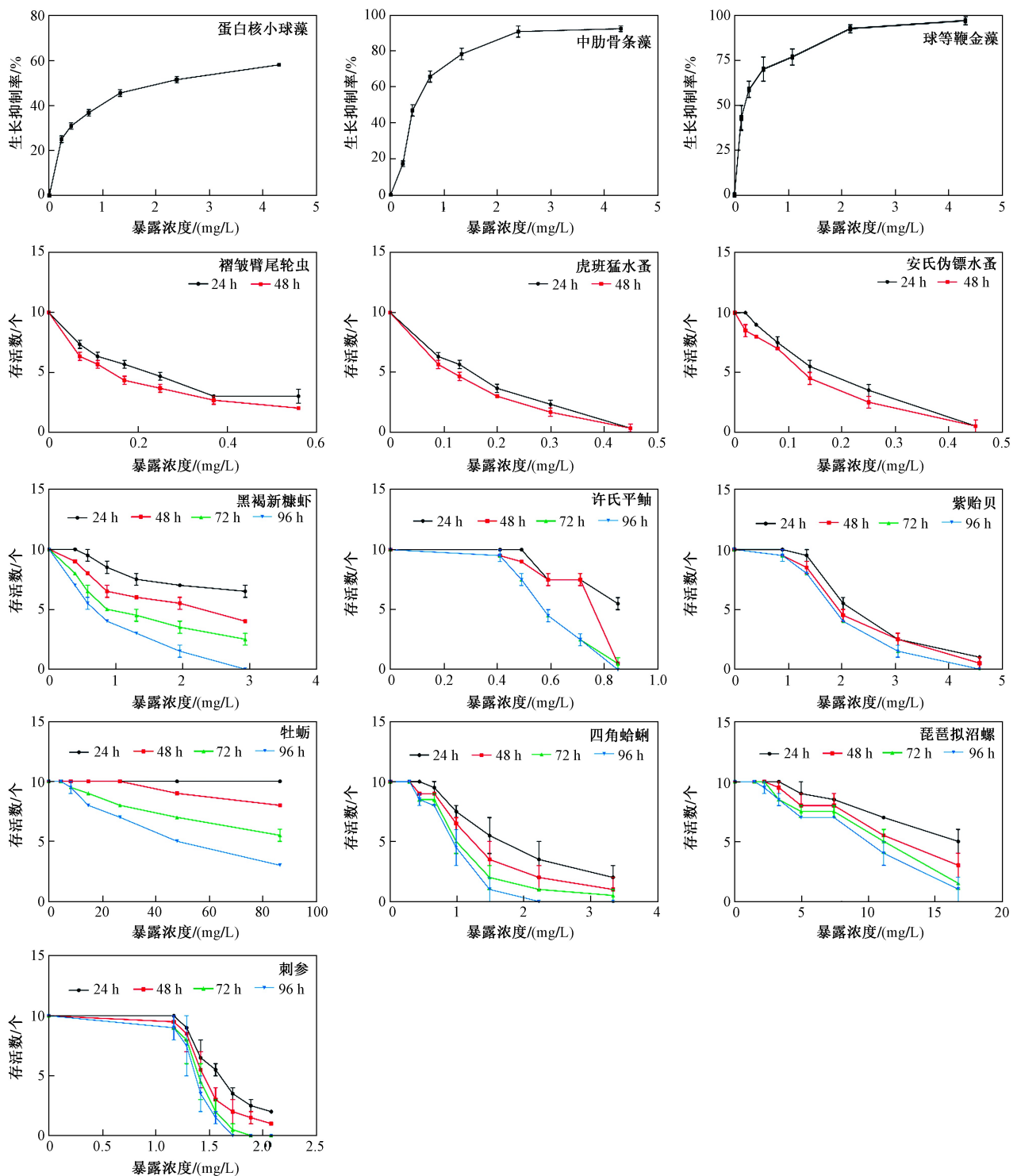


图 1 不同浓度高效氟吡甲禾灵暴露对 13 种本地海洋生物存活率的影响

Fig.1 Effects of haloxyfop-P-methyl exposure on survival rates of 13 native marine organisms

据 (见图 2)。

通过不同方法进一步对毒性数据的拟合效果进行检验 (见表 4), 结果显示, KS 和 AD 检验均大于 0.05, AIC 和 BIC 检验结果比较接近。Guthery 等^[22,40-42]推荐采用 AICC 确定拟合效果最好的模型, 即参数 delta 为 0。该研究发现 log-gumbel 检验下 delta 值为 0,

所以 log-gumbel 模型更适合拟合该研究毒性数据。

该研究以 log-gumbel 模型拟合了 HPME 对水生生物的 SSD 曲线 (见图 3)。根据所得 SSD 曲线可知, 甲壳纲动物对 HPME 较为敏感, 相比之下藻类和软体动物类群敏感度较低。已有研究表明, 与 HPME 同为手性除草剂的苯醚甲环唑对甲壳纲的生物毒性大

表 3 高效氟吡甲禾灵对 13 种本地海洋生物的急性毒性试验结果
Table 3 Acute toxicity results of haloxyfop-P-methyl to 13 native marine organisms

物种名称	毒性终点	浓度(95% CI)/(mg/L)	回归方程	R ²
蛋白核小球藻	96h-EC ₅₀	2.396(1.630~3.041)	y=-0.259+0.683x	0.982
中肋骨条藻	96h-EC ₅₀	0.604(0.512~0.736)	y=0.92+1.634x	0.920
球等鞭金藻	96h-EC ₅₀	0.233(0.162~0.322)	y=0.630+0.996x	0.928
褶皱臂尾轮虫	48h-LC ₅₀	0.133(0.078~0.185)	y=1.181+1.349x	0.920
日本虎斑猛水蚤	48h-LC ₅₀	0.115(0.08~0.142)	y=2.4+2.553x	0.928
安氏伪镖水蚤	48h-LC ₅₀	0.107(0.077~0.149)	y=1.843+1.897x	0.923
黑褐新糠虾	96h-LC ₅₀	0.675(0.487~0.852)	y=0.432+2.531x	0.949
许氏平鲉	96h-LC ₅₀	0.578(0.539~0.620)	y=2.536+10.660x	0.956
紫贻贝	96h-LC ₅₀	1.864(1.615~2.148)	y=-1.503+5.555x	0.960
牡蛎	96h-LC ₅₀	47.111(35.529~69.720)	y=-3.874+2.315x	0.988
四角蛤蜊	96h-LC ₅₀	0.867(0.750~1.005)	y=0.314+5.058x	0.837
琵琶拟沼螺	96h-LC ₅₀	8.340(6.856~10.608)	y=-2.802+3.042x	0.877
刺参	96h-LC ₅₀	1.377(1.323~1.428)	y=-2.64+19.022x	0.849

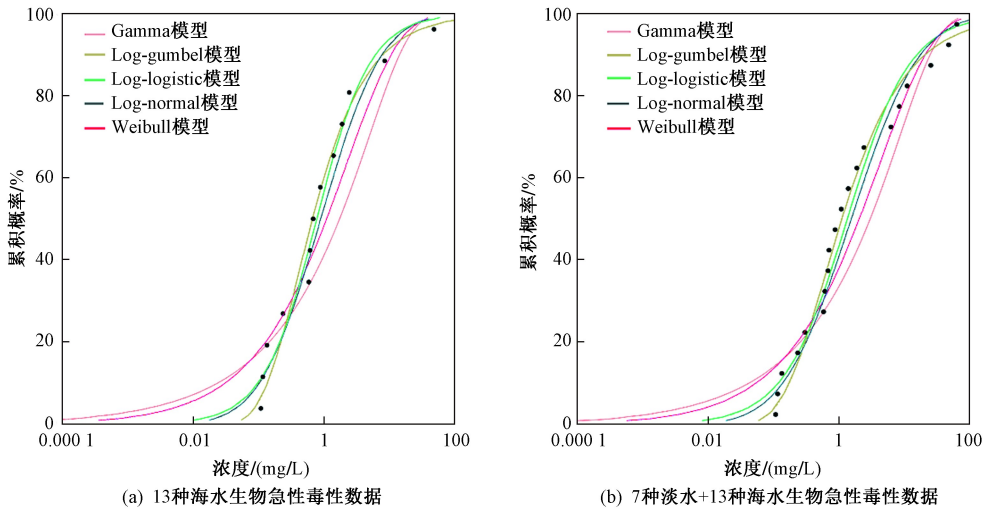


图 2 采用 5 种模型构建高效氟吡甲禾灵对水生生物毒性的物种敏感性分布 (SSD) 曲线
Fig.2 Species sensitivity distribution (SSD) curves of haloxyfop-P-methyl toxicity to aquatic organisms calculated by 5 models

表 4 高效氟吡甲禾灵的水生生物急性毒性数据检验结果
Table 4 Test results of acute toxicity data of haloxyfop-P-methyl to aquatic organisms

数据集	SSD分布模型	AD	KS	AIC	AICC	BIC	delta
13种海水生物	Log-logistic	0.275	0.118	51.1	52.3	52.2	1.88
	Gamma	1.290	0.285	59.3	60.5	60.4	10.10
	Log-normal	0.348	0.122	51.1	52.3	52.3	1.94
	Log-gumbel	0.280	0.158	49.2	50.4	50.3	0
	Weibull	0.714	0.194	55.6	56.8	56.8	6.45
7种淡水+13种海水生物	Log-logistic	0.390	0.100	104.0	105.0	106.0	2.74
	Gamma	1.300	0.236	111.0	112.0	113.0	9.47
	Log-normal	0.426	0.123	103.0	104.0	105.0	1.65
	Log-gumbel	0.254	0.101	102.0	102.0	104.0	0
	Weibull	0.773	0.168	108.0	108.0	110.0	6.11

注: AD 表示 Anderson-Darling 检验; KS 表示 Kolmogorov Smirnov 检验; AIC 表示 Akaike's information criterion 准则; AICC 表示 Akaike's information criterion corrected for sample size; BIC 表示 Bayesian information criterion; delta 表示校正的 AICC 参数。

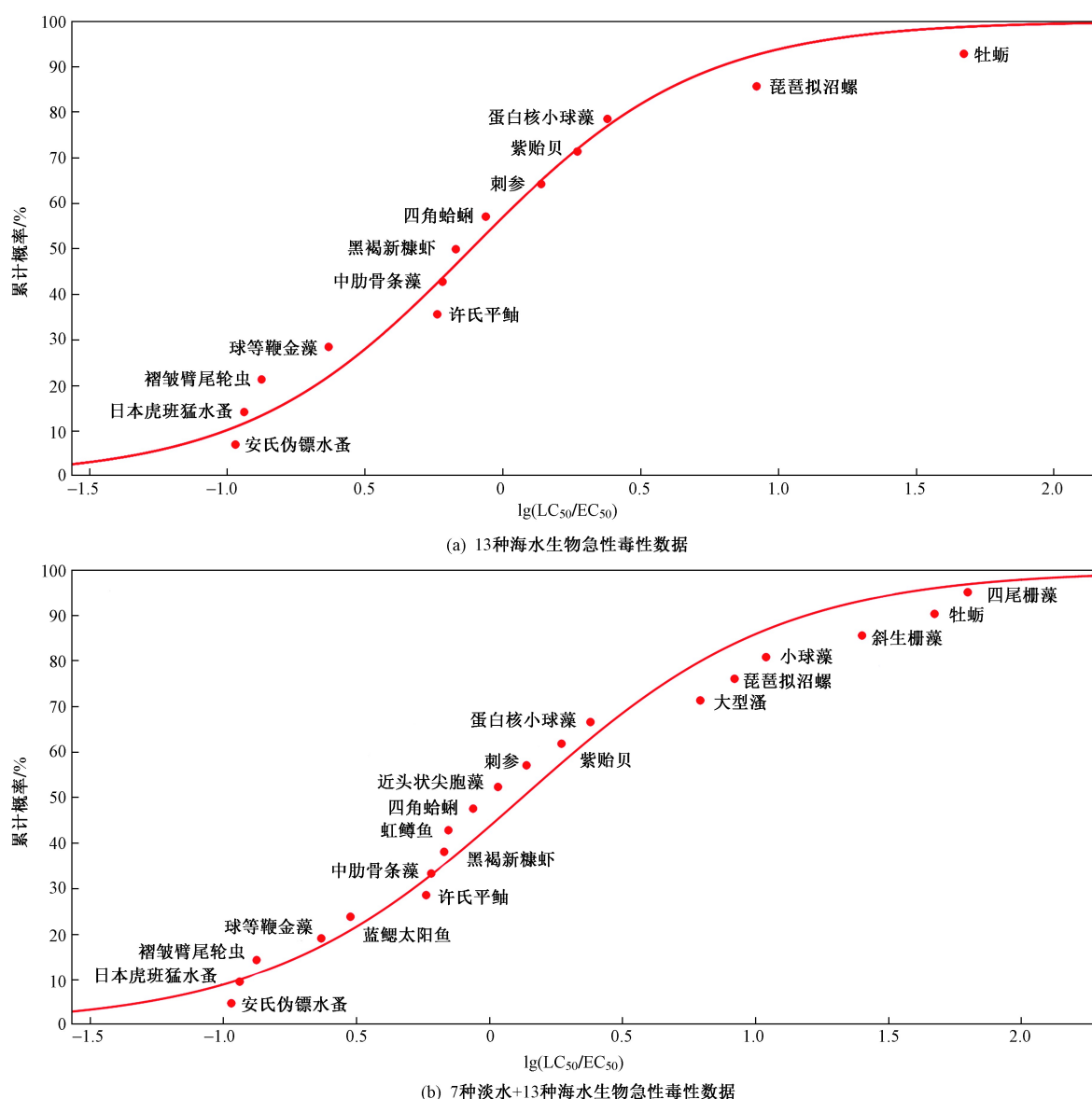


图3 采用 log-gumbel 模型构建高效氟吡甲禾灵对水生生物毒性的物种敏感度分布 (SSD) 曲线

Fig.3 Species sensitivity distribution (SSD) curves of haloxyfop-P-methyl toxicity to aquatic organisms calculated by log-gumbel models

于藻类^[43],这与该研究的结论一致。

根据拟合曲线,基于两组毒性数据可得 HPME 的 HC5 分别为 74.1 和 89.5 $\mu\text{g/L}$ 。除以 AF 因子得到 HPME 的海水水质基准为 37.05 $\mu\text{g/L}$,而基于 7 种淡水+13 种海水生物毒性数据的水质基准为 44.75 $\mu\text{g/L}$ 。欧盟规定在推导海水水质基准时不严格排斥淡水生物的毒性数据,因此多将海水和淡水生物的毒性数据一并使用^[44]。我国海岸线较长,污染物出现短期高浓度暴露的情况多发生于河口、港区、沿岸工业/市政排污口等区域,这些区域栖息着广盐性的水生生物。因此,推导我国海水水质基准的毒性数据应包括海水和淡水生物的毒性数据^[45]。该文基于海水数据推

导出 HPME 的海水水质基准与基于海水及淡水数据所推导的 HPME 水质基准相差不大。因此,在推导芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的海水水质基准时,可以采用淡水生物毒性数据进行适当的补充。

2.3.2 SSR 法

对毒性数据的敏感度排序结果显示,13 种海水生物的 FAV 值为 78.85 $\mu\text{g/L}$,除以 AF 得出 HPME 的水质基准为 39.43 $\mu\text{g/L}$ (见表 5)。7 种淡水+13 种海水生物的 FAV 值为 83.30 $\mu\text{g/L}$,水质基准为 41.65 $\mu\text{g/L}$,这与 SSD 法推导的基准值相差较小。SSR 法最终用于计算基准值的只是 4 个属的毒性数据,最终的基准值很大程度上依赖于敏感物种的数据,而 SSD 法则

表 5 物种敏感性排序法 (SSR) 推导高效氟吡甲禾灵对水生生物水质基准的参数运算
Table 5 Parameter calculation for deriving quality criteria for haloxyfop-P-methyl to aquatic organisms by species sensitivity rank (SSR) method

数据集	排序	GMAV	ln GAMV	(ln GAMV) ²	P	√P
13种海水生物	4	0.233	-1.456 7	2.121 9	0.285 7	0.534 5
	3	0.133	-2.017 4	4.069 9	0.214 3	0.462 9
	2	0.115	-2.162 8	4.677 7	0.142 9	0.378 0
	1	0.107	-2.234 9	4.994 8	0.071 4	0.267 3
7种淡水+13种海水生物	4	0.233	-1.456 7	2.121 9	0.200 0	0.447 2
	3	0.133	-2.017 4	4.069 9	0.150 0	0.387 3
	2	0.115	-2.162 8	4.677 7	0.100 0	0.316 2
	1	0.107	-2.234 9	4.994 8	0.050 0	0.223 6

更多依赖整体毒性数据^[46],可见该研究选取的物种对 HPME 整体较为敏感。

3 结论

a) HPME 对 13 种本地生物的 LC₅₀/EC₅₀ 在 0.103~47.111 mg/L 之间,安氏伪镖水蚤为最敏感物种,牡蛎为最不敏感物种。

b) 基于该研究获得的 13 种海洋生物的毒性数据,利用 SSD 法推导出 HPME 的海水水质基准为 37.05 μg/L,略低于基于所有毒性数据推导的水质基准 (44.75 μg/L)。

c) SSR 法推导出 HPME 的海水水质基准为 39.43 μg/L,而基于所有毒性数据推导的水质基准为 41.65 μg/L。

d) 该文构建了 HPME 的水生生物毒性数据库,推导出了 HPME 的海水水质基准,为 HPME 在我国海域开展互花米草的化学防治提供了可参考的生态安全阈值。

参考文献 (References):

[1] 吴发远.除草剂高效氟吡甲禾灵的合成研究[D].哈尔滨:黑龙江大学,2010.

[2] 程亚南,王振东,任秀娟,等.高效氟吡甲禾灵对潮土微生物呼吸及酶活性的影响[J].农业环境科学学报,2021,40(5):1026-1033. CHENG Y N,WANG Z D,REN X J,et al.Impact of haloxyfop-R-methyl on microbial respiration and enzyme activities in fluvio-aquic soil[J].Journal of Agro-Environment Science,2021,40(5): 1026-1033.

[3] ZHOU J,LIU K,XIN F X,et al.Recent insights into the microbial catabolism of aryloxyphenoxy-propionate herbicides:microbial resources,metabolic pathways and catabolic enzymes[J].World Journal of Microbiology & Biotechnology,2018,34(8):117.

[4] 丁春霞,龚道新,肖浩,等.高效液相色谱法同时测定植烟土壤和水中3种除草剂残留量[J].中国烟草科学,2013,34(5):95-99. DING C X,GONG D X,XIAO H,et al.Simultaneous determination

of three kinds of herbicide residues in soil and water in tobacco planting field[J].Chinese Tobacco Science,2013,34(5):95-99.

[5] 吴春英,白鹭,谷风,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时检测水中16种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂[J].安全与环境工程,2016, 23(5):97-101. WU C Y,BAI L,GU F,et al.Simultaneous determination of 16 kinds of aryloxyphenoxypropionate herbicides in water using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Safety and Environmental Engineering,2016,23(5):97-101.

[6] 刘钰,冯义志,刘伟,等.高效氟吡甲禾灵在油菜和土壤中的残留消解动态及残留量[J].农业灾害研究,2018,8(4):70-72. LIU Y,FENG Y Z,LIU W,et al.Residues and decline dynamics of haloxyfop-P-methyl in rape and soil[J].Journal of Agricultural Catastrophology,2018,8(4):70-72.

[7] OLIVEIRA M B,MESAK C,CALIXTO J E D,et al.Mice exposure to haloxyfop-P-methyl ester at predicted environmentally relevant concentrations leads to anti-predatory response deficit[J]. Environmental Science and Pollution Research,2018,25(31): 31762-31770.

[8] 乔沛阳,王安东,谢宝华,等.除草剂对黄河三角洲入侵植物互花米草的影响[J].生态学报,2019,39(15):5627-5634. QIAO P Y,WANG A D,XIE B H,et al.Effects of herbicides on invasive *Spartina alterniflora* in the Yellow River Delta[J].Acta Ecologica Sinica,2019,39(15):5627-5634.

[9] YUAN Y,ZHANG C,LI D Z.The effect of artificial mowing on the competition of *Phragmites australis* and *Spartina alterniflora* in the Yangtze Estuary[J].Scientifica,2017,2017:7853491.

[10] 王洁,顾燕飞,尤海平.互花米草治理措施及利用现状研究进展[J].基因组学与应用生物学,2017,36(8):3152-3156. WANG J,GU Y F,YOU H P.Research progress on the control measures and utilization status of *Spartina alterniflora*[J]. Genomics and Applied Biology,2017,36(8):3152-3156.

[11] MA J,LIN F,WANG S,et al.Acute toxicity assessment of 20 herbicides to the green alga *Scenedesmus quadricauda* (turp.) breb [J].Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004,72(6):1164-1171.

- [12] 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.
- [13] PARK S,LEE J Y,PARK H,et al.Haloxyfop-P-methyl induces developmental defects in zebrafish embryos through oxidative stress and anti-vasculogenesis[J].Comparative Biochemistry and Physiology Part C:Toxicology & Pharmacology,2020,233:108761.
- [14] European Food Safety Authority.Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance haloxyfop-P (haloxyfop-R)[J].EFSA Journal,2009,7(11):1348.
- [15] CAO F J,LIU X S,WANG C J,et al.Acute and short-term developmental toxicity of cyhalofop-butyl to zebrafish (*Danio rerio*)[J].Environmental Science and Pollution Research,2016,23(10):10080-10089.
- [16] United States Environmental Protection Agency.Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses. National Technical Information Service Accession Number PB85-227049[R]. Washington DC:US Environmental Protection Agency,1985.
- [17] WANG X N,YAN Z G,LIU Z T,et al.Comparison of species sensitivity distributions for species from China and the USA[J]. Environmental Science and Pollution Research,2014,21(1):168-176.
- [18] Ministry of Housing.Annexes circular on target values and intervention values for soil remediation[R].Hague:Spatial Planning and Environment,2000.
- [19] LEWIS M,THURSBY G.Aquatic plants:test species sensitivity and minimum data requirement evaluations for chemical risk assessments and aquatic life criteria development for the USA[J]. Environmental Pollution,2018,238:270-280.
- [20] 黄轶,闫振广,张天旭,等.我国水质基准制定中生态毒性数据质量评估方法研究[J].环境工程技术学报,2021,11(1):122-128.
- HUANG Y,YAN Z G,ZHANG T X,et al.Evaluation method of ecotoxicity data quality for deriving water quality criteria in China [J].Journal of Environmental Engineering Technology,2021,11(1):122-128.
- [21] WHEELER J R,GRIST E P M,LEUNG K M Y,et al.Species sensitivity distributions:data and model choice[J].Marine Pollution Bulletin,2002,45:192-202.
- [22] GUTHERY F S,BURNHAM K P,ANDERSON D R.Model selection and multimodel inference:a practical information-theoretic approach[J].The Journal of Wildlife Management,2003,67(3):655.
- [23] SCHWARZ C J,TILLMANN A R.Improving statistical methods to derive species sensitivity distributions (WSS 2019-07)[R]. Victoria:Province of British Columbia,2019.
- [24] 刘征涛,王晓南,闫振广,等.“三门六科”水质基准最少毒性数据需求原则[J].环境科学研究,2012,25(12):1364-1369.
- LIU Z T,WANG X N,YAN Z G,et al.Discussion of minimum ‘3 Phyla and 6 families’ toxicity data requirements for deriving water quality criteria[J].Research of Environmental Sciences,2012,25(12):1364-1369.
- [25] MA J Y,WANG S F,WANG P W,et al.Toxicity assessment of 40 herbicides to the green alga *Raphidocelis subcapitata*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2006,63(3):456-462.
- [26] MA J.Differential sensitivity to 30 herbicides among populations of two green algae *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa*[J].Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2002,68(2):275-281.
- [27] MA J Y,XU L G,WANG S F,et al.Toxicity of 40 herbicides to the green alga *Chlorella vulgaris*[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2002,51(2):128-132.
- [28] 林涛,曾兆华,朱珍珍,等.10%噁唑酰草胺乳油对3种水生生物的急性毒性和风险评价[J].福建农林大学学报(自然科学版),2019,48(4):418-422.
- LIN T,ZENG Z H,ZHU Z Z,et al.Acute toxicity and risk assessment of 10% metamifop EC to 3 aquatic organisms[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition),2019,48(4):418-422.
- [29] 朱丽珍.两种芳氧苯氧基丙酸酯类除草剂对斑马鱼毒性效应及作用机制研究[D].北京:中国农业大学,2016.
- [30] 李佳.绿藻和水蚤对草甘膦和氟氯草酯的响应[D].重庆:西南大学,2018.
- [31] OUKARROUM A,ZAIDI W,SAMADANI M,et al.Toxicity of nickel oxide nanoparticles on a freshwater green algal strain of *Chlorella vulgaris*[J].BioMed Research International,2017,2017: 9528180.
- [32] 郭渊,杨明儒,何佳,等.水体硬度对锌的水质基准及生态风险评估的影响[J].环境科学研究,2021,34(10):2497-2508.
- GUO Y,YANG M R,HE J,et al.Effect of hardness on water quality criteria and ecological risk assessment of zinc[J].Research of Environmental Sciences,2021,34(10):2497-2508.
- [33] 李雯雯,王晓南,高祥云,等.基于不同毒性终点的壬基酚生态风险评估[J].环境科学研究,2019,32(7):1143-1152.
- LI W W,WANG X N,GAO X Y,et al.Ecological risk assessment of nonylphenol based on different toxic endpoints[J].Research of Environmental Sciences,2019,32(7):1143-1152.
- [34] 吴自豪,张彦峰,陈心悦,等.根据SSD推导PFOS沉积物质量基准及其在生态风险评估中的应用[J].环境科学研究,2019,32(9): 1448-1455.
- WU Z H,ZHANG Y F,CHEN X Y,et al.Derivation of sediment quality criteria of PFOS based on SSD and its application in ecological risk assessment[J].Research of Environmental Sciences,2019,32(9):1448-1455.
- [35] 王园圆,张彦峰,祝凌燕.pH对沉积物中五氯酚毒性的影响及其质量基准值推导[J].环境科学研究,2021,34(2):491-500.
- WANG Y Y,ZHANG Y F,ZHU L Y.Effects of pH on sediment toxicities of pentachlorophenol and derivation of sediment quality criteria[J].Research of Environmental Sciences,2021,34(2):491-

- 500.
- [36] VAN-SPRANG P A,VERDONCK F A M,VANROLLEGHEM P A,et al.Probabilistic environmental risk assessment of zinc in Dutch surface waters[J].*Environmental Toxicology and Chemistry*,2004,23(12):2993-3002.
- [37] 张瑞卿,吴丰昌,李会仙,等.应用物种敏感度分布法研究中国无机汞的水生生物水质基准[J].*环境科学学报*,2012,32(2):440-449.
- ZHANG R Q,WU F C,LI H X,et al.Deriving aquatic water quality criteria for inorganic mercury in China by species sensitivity distributions[J].*Acta Scientiae Circumstantiae*,2012,32(2):440-449.
- [38] LI L,SUN F H,LIU Q,et al.Development of regional water quality criteria of lead for protecting aquatic organism in Taihu Lake, China[J].*Ecotoxicology and Environmental Safety*,2021,222:112479.
- [39] LEI B L,LIU Q,SUN Y F,et al.Water quality criteria for 4-nonylphenol in protection of aquatic life[J].*Science China Earth Sciences*,2012,55(6):892-899.
- [40] RAZALI N M,WAH Y B.Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov,Lilliefors and Anderson-Darling tests[J].*Journal of Statistical Modeling and Analytics*,2011,2(1):21-33.
- [41] XU F L,LI Y L,WANG Y,et al.Key issues for the development and application of the species sensitivity distribution (SSD) model for ecological risk assessment[J].*Ecological Indicators*,2015,54:227-237.
- [42] ZHAO J S,CHEN B Y.Species sensitivity distribution for chlorpyrifos to aquatic organisms:model choice and sample size[J].*Ecotoxicology and Environmental Safety*,2016,125:161-169.
- [43] HAN J J,JIANG J Z,SU H,et al.Bioactivity,toxicity and dissipation of hexaconazole enantiomers[J].*Chemosphere*,2013,93(10):2523-2527.
- [44] European Commission Joint Research Center.Technical guidance document on risk assessment in support of commission directive [R].Ispra:European Communities,2003.
- [45] 穆景利,王莹,王菊英.我国海水水质基准的构建:以三丁基锡为例[J].*生态毒理学报*,2010,5(6):776-786.
- MU J L,WANG Y,WANG J Y.Construction of marine water quality criterion in China:a case study of tributyltin (TBT)[J].*Asian Journal of Ecotoxicology*,2010,5(6):776-786.
- [46] WU F,TANOUE E.Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters[J].*Environmental Science & Technology*,2001,35(18):3646-3652.
- (责任编辑:张蕊)