

◆ 残留与环境 ◆

禁限用有机磷农药持久性、生物累积性和毒性评估

包一翔^{1,2}, 苏琛^{1,2}, 陈君³, 刘兆峰^{1,2}, 李杰^{1,4}, 吴敏^{1,2*}

(1. 国家能源集团煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室, 北京 102209; 2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102209; 3. 神东煤炭集团补连塔煤矿, 内蒙古鄂尔多斯 017209; 4. 神东煤炭集团技术研究院, 陕西榆林 719315)

摘要: 采用EPI Suite计算和数据检索的方式对比评估了农业农村部禁限用25种有机磷农药(OPPs)的持久性、生物累积性和毒性(PBT)。结果表明, 已禁用OPPs中, 甲胺磷和磷胺的环境持久性最强; 蝇毒磷和特丁硫磷的logBCF值>2.7, 生物累积效应明显; 甲基对硫磷的水蚤急性毒性最强, 48 h-LC₅₀ 值为0.14 μg/L; 特丁硫磷和对硫磷对大鼠的毒性最强, LD₅₀(经口)均为2 mg/kg; 对硫磷浓度为0.2 mg/L时可使人体淋巴细胞的姐妹染色单体发生交换, 有潜在遗传毒性。部分禁用的乙酰甲胺磷在25种OPPs中环境持久性最强, 而毒死蜱的生物累积性最强(logBCF值为3.3); 毒死蜱的水蚤48 h-LC₅₀为0.1 μg/L, 内吸磷对大鼠的LD₅₀(经口)为1.7 mg/kg; 毒死蜱、甲拌磷和乐果引起姐妹染色单体交换的浓度均为2 mg/L。PBT特性评估结果表明, 25种OPPs均具有一定环境风险, 其中甲基对硫磷、乙酰甲胺磷、毒死蜱、甲拌磷等应考虑作为优先污染物从水体、土壤等环境介质中予以去除。

关键词: 禁限; 有机磷农药; 环境风险; 评估

中图分类号: S 482.3+3 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2021.03.008

Assessment of Persistence, Bioaccumulation and Toxicity of Restricted Organophosphorous Pesticides

BAO Yixiang^{1,2}, SU Chen^{1,2}, CHEN Jun³, LIU Zhaofeng^{1,2}, LI Jie^{1,4}, WU Min^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, China Energy Investment Corporation Limited, Beijing 102209, China; 2. National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102209, China; 3. Bulianta Coal Mine, Shendong Coal Group Co., Ltd., Inner Mongolia Erdos, 017209, China; 4. Technology Research Institute of Shendong Coal Group Co., Ltd., Shaanxi Yulin 719315, China)

Abstract: The persistence, bioaccumulation and toxicity (PBT) of 25 OPPs restricted by the ministry of agriculture and rural affairs are assessed via applying EPI Suite calculation and database query. The results show that for the banned OPPs, methamidophos and phosphamine have the strongest environmental persistence. The logBCF value of muscarinate and terbutafo are both >2.7, which indicates obvious bioaccumulation effects; the 48 h-LC₅₀ of methyl parathion to daphnia magna is the highest; terbutafo and parathion are the two most toxic OPPs to rat (oral) with LD₅₀ of 2 mg/kg. Parathion could cause sister chromatid exchange to human lymphocyte at 0.2 mg/L, which implies potential genotoxicity. For partially banned OPPs, acephate has the highest environmental persistence and the bioaccumulation of chlorpyrifos is the strongest (logBCF 3.3), among 25 OPPs. The 48 h-LC₅₀ of chlorpyrifos to daphnia magna is 0.1 μg/L. LD₅₀ of demeton to rat (oral) is 1.7 mg/kg. Chlorpyrifos, phorate and dimethoate all could cause sister chromatid exchange of human lymphocyte at 2 mg/L. The assessment results of PBT characteristics shows potential environmental risks of all 25 OPPs, among which methamidophos, acephate, chlorpyrifos and phorate should be treated as priority pollutants to be removed from waters, soils and other environmental media.

Key words: restriction; organophosphorous pesticides; environmental risks; evaluation

收稿日期: 2020-06-19

作者简介: 包一翔(1991—), 男, 甘肃庆阳人, 博士, 工程师, 主要从事水中卤代持久性有机污染物、卤素离子处理技术及原理研究。E-mail: baoja2008@163.com

通信作者: 吴敏(1988—), 女, 湖南常德人, 博士, 工程师, 主要从事新兴污染物分析方法开发、污染物残留及风险评估研究。E-mail: wuximin830430@126.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

有机磷农药(OPPs)是一类广谱、经济的杀虫剂、除草剂和杀菌剂^[1],在现代农业生产过程中发挥着越来越重要的作用。随着生产和使用量的不断增加,OPPs及其代谢产物在各国水体^[2]、土壤^[3]、动植物体内^[4-5]等的浓度逐渐升高。很多OPPs有显著的持久性(P)、生物累积性(B)或毒性(T),具有很强的生态风险^[6]。研究表明,有机磷农药具有很强的毒性,如毒死蜱对鱼类肝脏具有显著毒性;乐果具有潜在神经毒性^[1]。同时OPPs具有各种人体毒性^[7]。近年来,我国已经禁止或限制使用部分高毒OPPs。2019年,农业农村部发布了禁限用农药目录,其中包含了13种禁用和12种限制使用的OPPs^[8],旨在削减OPPs使用排放,管控OPPs生态风险。

OPPs结构复杂、种类多、性质差别较大,从而导致潜在的生态风险、适用的处理技术均有差异。为了更加有效管控OPPs使用、排放及在环境转化过程中的危害,很有必要对我国目前使用的OPPs进行整体评估对比,以便对PBT特性更强的OPPs进行优先识别和管控。然而,对所有OPPs在同等条件下逐一进行全面的实验性风险评估成本太高,很难实现。

鉴于此,本研究采用软件模拟计算和数据库检索的方式对13种禁用和12种限制用OPPs的PBT特性进行了综合评估,试图从不同角度识别出了潜在风险最高的OPPs。研究结果可为识别优先管控的OPPs提供参考。

1 实验方法

1.1 模拟计算

采用美国环保署开发的Estimation Programs Interface(EPI) Suite软件包对25种OPPs进行模拟计算。调用AOPWIN模块计算OPPs与羟基自由基(OH·)的反应速率常数;BCFBAF模块计算OPPs的生物富集系数(BCF);ECOSAR模块计算OPPs的对水蚤(*daphnia magna*)的48 h急性毒性。

1.2 数据收集

OPPs对大鼠的急性毒性LC₅₀(经口)通过美国国家医学图书馆(National Library of Medicine, <https://www.nlm.nih.gov>)网站查得;OPPs对人体淋巴细胞的遗传毒性通过美国国家职业安全与健康局(The National Institute for Occupational Safety and Health, <https://www.cdc.gov/niosh/npg/>)网站查得。

2 数据分析

笔者分别对比了25种OPPs与OH·的反应速率常数(潜在环境持久性)、BCF(即生物累积性)和对水蚤、大鼠、人体淋巴细胞的毒性,并进行适当线性回归分析;从不同角度识别潜在风险较高的OPPs;讨论OPPs的PBT特性与分子结构之间存在的可能联系。13种禁用OPPs和12种部分禁用OPPs的具体信息如表1和2所示。

表 1 禁止(停止)使用的 OPPs 清单(13 种)

名称	分子化学式	分子量/(g·mol ⁻¹)	CAS号	结构式
甲胺磷	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	141.13	10265-92-6	
对硫磷	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	291.26	56-38-2	
甲基对硫磷	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS	263.21	298-00-0	
久效磷	C ₇ H ₁₄ NO ₃ P	223.16	2157-98-4	
磷胺	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₃ P	299.69	13171-21-6	

(续表 1)

名称	分子化学式	分子量/(g·mol ⁻¹)	CAS号	结构式
苯线磷	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	303.36	22224-92-6	
地虫硫磷	C ₁₀ H ₁₅ OPS ₂	246.33	994-22-9	
甲基硫环磷	C ₅ H ₁₀ NO ₃ PS ₂	227.25	14371-55-2	
硫线磷	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	270.39	95465-99-9	
蝇毒磷	C ₁₄ H ₁₆ ClO ₃ PS	362.77	56-72-4	
治螟磷	C ₈ H ₂₀ O ₃ P ₂ S ₂	322.32	3689-24-5	
特丁硫磷	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	288.43	13071-79-9	
杀扑磷	C ₈ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	302.33	950-37-8	

表 2 部分范围禁用的 OPPs 清单(12种)

名称	分子化学式	分子量/(g·mol ⁻¹)	CAS号	结构式
甲拌磷	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	260.38	298-02-2	
甲基异柳磷	C ₁₄ H ₂₂ NO ₄ PS	331.37	99675-03-3	
水胺硫磷	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	289.29	24353-61-5	

(续表 2)

名称	分子化学式	分子量/(g·mol ⁻¹)	CAS 号	结构式
氧乐果	C ₃ H ₁₂ NO ₄ PS	213.19	1113-02-6	
乐果	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.26	60-51-5	
灭线磷	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	242.34	13194-48-4	
内吸磷	C ₁₆ H ₃₈ O ₆ P ₂ S ₄	516.68	8065-48-3	
硫环磷	C ₇ H ₁₄ NO ₃ PS ₂	255.29	947-02-4	
氯唑磷	C ₉ H ₁₇ ClN ₃ O ₃ PS	313.74	42509-80-8	
乙酰甲胺磷	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	183.17	30560-19-1	
毒死蜱	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₂ PS	350.59	2921-88-2	
三唑磷	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.31	24017-47-8	

3 结果与分析

3.1 持久性

羟基自由基(OH·)是自然过程产生的常见氧化性活性物种之一,在大气和水中污染物迁移转化过程中具有非常重要的作用^[9-10]。污染物与OH·的反应速率表明了其在环境中的潜在持久性。首先采用EPI Suite中AOPWIN v1.92模块计算了各OPPs与大气中OH·的反应速率常数,结果如图1所示。

已禁用和部分禁用OPPs与OH·的反应速率常数无明显差异,即与OPPs分子摩尔质量和结构相关性小。禁用OPPs中,特丁硫磷与OH·的反应速率常数最高, k_{OH} 值为 $243.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$, 表明其进入环境中后潜在持久性最低。甲胺磷与OH·的反应速率常数 k_{OH} 值为 $33.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$, 与磷胺接近 (k_{OH} 值为 $36.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$), 表明二者的环境持久性在所有已禁用OPPs中最强, 环境修复或水处理过程中需要更加关注。

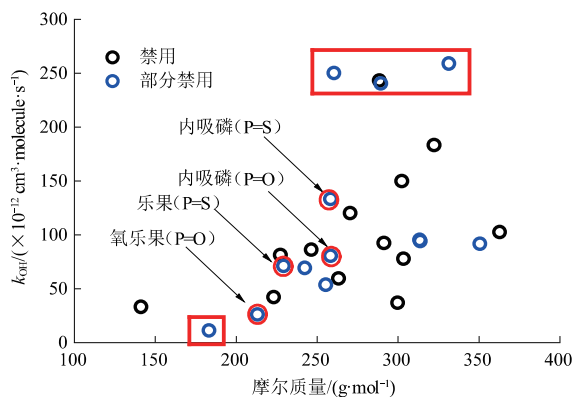


图1 禁用和部分禁用 OPPs 与大气中 OH· 的反应速率常数

部分禁用 OPPs 中, 甲基异柳磷与 OH· 的反应速率常数最高 k_{OH} 值为 $258.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$, 环境潜在持久性最低。乙酰甲胺磷 k_{OH} 值为 $11.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$, 是 25 种 OPPs 中最低的, 即具最强的环境持久性, 但其对水蚤和大鼠毒性较低, 且生物富集因子 (BCF) 较低。氧乐果与乐果相比, 其分子中的 P=O 键中氧 (O) 原子被硫 (S) 原子取代, 与 OH· 的反应速率常数 k_{OH} 值从 $26.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$ 上升至 $71.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$, 但水蚤毒性和 BCF 均有所升高。类似地, 当内吸磷的 2 种有效成分中 (同分异构体) P=O 键被 P=S 替代后 k_{OH} 值从 $80.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$ 上升至 $133.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$, 且 BCF 有所升高 (表 2)。后续将详细讨论。

3.2 生物累积性

25 种 OPPs 的 BCF 值采用 EPI Suite 软件 BCFBAF 模块计算。根据全球化学品统一分类和标签制度 (GHS), 当 BCF 值大于 500, 即 $\log BCF$ 值大于 2.7 时则认为物质有潜在累积性。已禁用 OPPs 中, 特丁硫磷和蝇毒磷 $\log BCF$ 值均大于 2.8 (图 2), 具有较强的生物累积性, 但二者结构差异较大, 蝇毒磷分子具有苯环结构和六元环结构, 并含有氯 (Cl) 原子, 而特丁硫磷结构中具有 2 个 S 原子 (表 1), 表明上述分子结构均可导致 OPPs 具有较高的生物累积性。甲胺磷、久效磷和磷胺的 $\log BCF$ 均很低, 因此生物累积性风险较低。

部分禁用的 OPPs 的 $\log BCF$ 值整体趋势随着分子摩尔质量增大逐渐升高 (图 2)。拟合结果显示其相关系数 $R^2=0.67$ 。12 种 OPPs 中, 只有毒死蜱的 $\log BCF$ 超过 2.7, 为 3.3, 因此具有最强的生物累积风险, 其分子中具有六元杂环结构和 3 个 Cl 原子 (表 1)。生物累积风险第二高的氯唑磷 ($\log BCF$ 值约为 2.68) 分子中具有五元杂环结构和 Cl 原子 (表 2), 推测环状结构和 Cl 原子取代可能是导致 OPPs 生物累积风险较高的原因^[11]。乙酰甲胺磷和氧乐果的生物累积

风险最低, 二者 $\log BCF$ 值均为 -0.047, 当氧乐果分子中 P=O 键被 P=S 取代后, 乐果的生物累积性显著升高, $\log BCF$ 值达到 0.16。内吸磷 2 种同分异构体中, 具有 P=S 键的分子 ($\log BCF$ 值为 2.0) 同样比具 P=O 键的分子 ($\log BCF$ 值为 0.8) 的生物累积性更高 (图 2)。

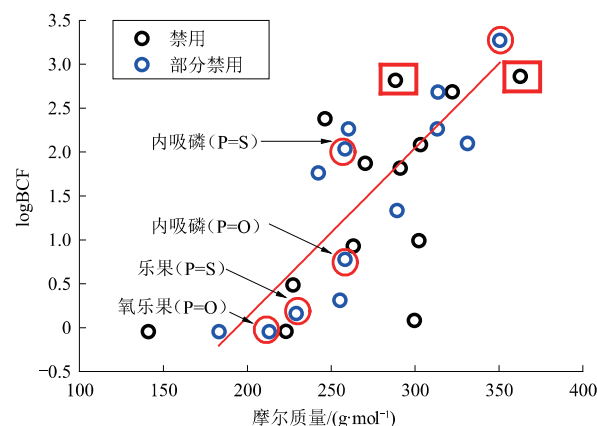


图2 禁用和部分禁用 OPPs 的 $\log BCF$ 值

3.3 毒性

3.3.1 水蚤经口急性毒性

OPP 对水蚤的急性毒性 (经口) 采用 EPI Suite 软件 ECOSAR 模块计算 (优先采用实验值)。已禁用 OPPs 中, 硫线磷的急性毒性最小, 48 h-LC₅₀ 值为 4.27 mg/L, 对数值为 0.63 (图 3); 甲基对硫磷的急性毒性最大, 实测 48 h-LC₅₀ 值为 0.14 $\mu\text{g/L}$, 即 $\log LC_{50}$ 为 -3.9; 特丁硫磷也具有较强毒性, $\log LC_{50}$ 为 -3.5。此外, 对硫磷 (实测 48 h-LC₅₀ 值为 0.6 $\mu\text{g/L}$)、蝇毒磷和地虫硫磷的急性毒性均小于 1 $\mu\text{g/L}$, 同样具有很强的毒性。

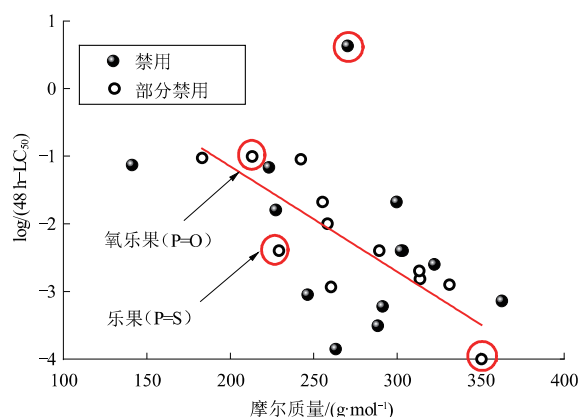


图3 禁用和部分禁用 OPPs 对水蚤的经口急性毒性

部分禁用 OPPs 对水蚤的急性毒性呈现出随分子摩尔质量增大逐渐下降的趋势, 拟合结果显示其线性相关系数 $R^2=0.70$ 。其中, 毒死蜱对水蚤的急性毒性最强, 48 h-LC₅₀ 值为 0.1 $\mu\text{g/L}$, $\log LC_{50}$ 值为 -4 (图 3) 这或因其分子中同时具有苯环结构和 3 个 Cl

原子所致^[12]。灭线磷(实测48 h-LC₅₀值为0.09 mg/L)、氧乐果和乙酰甲胺磷对水蚤的急性毒性均较小, logLC₅₀值均接近 -1。此外, 乐果的48 h-LC₅₀值为0.004 mg/L, 远低于氧乐果的0.099 mg/L, 说明分子中的P=S键对乐果的急性毒性具有较高贡献。

3.3.2 大鼠经口急性毒性

OPPs对大鼠的急性毒性(经口)数据均来源于美国国家医学图书馆。已禁用OPPs中, 硫线磷大鼠LD₅₀值最大, 达到679 mg/kg, 表明其毒性最小。特丁硫磷和对硫磷的大鼠急性毒性最强, LD₅₀均为2 mg/kg(图4)。

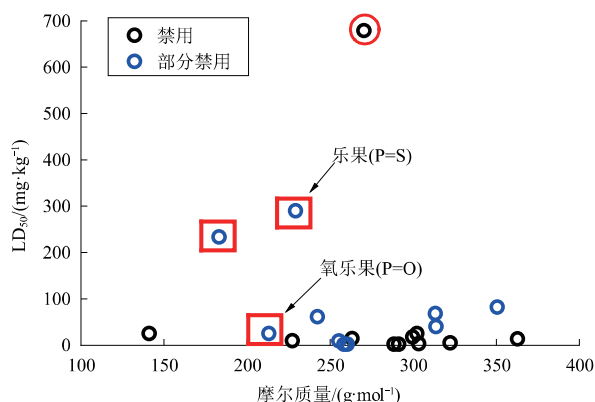


图 4 禁用和部分禁用 OPPs 对大鼠的经口急性毒性

部分禁用的OPPs中, 乐果和乙酰甲胺磷对大鼠的急性毒性相对较小, 二者LD₅₀值分别为290 mg/kg和233 mg/kg。相比乐果, 氧乐果的LD₅₀值仅为25 mg/kg, 即急性毒性高于乐果, 这与两者的水蚤毒性相反。内吸磷的毒性最强, LD₅₀值为1.7 mg/kg, 甲拌磷次之, LD₅₀值为2 mg/kg, 灭线磷的LD₅₀值为68 mg/kg, 结合对水蚤的急性毒性及logBCF值(1.76)可知, 其或为部分禁用OPPs中潜在环境风险最低的物质。

3.3.3 人体淋巴细胞毒性

美国国家职业安全与健康局网站显示并公布了部分OPPs对人体淋巴细胞染色体的毒性数据。已禁用OPPs中, 尽管甲基对硫磷和对硫磷对水蚤的急性毒性在相当水平(分别为0.14 μg/L和0.6 μg/L), 但二者对淋巴细胞的染色体毒性差距显著。甲基对硫磷浓度为20 mg/L时可引起姐妹染色单体交换, 而对硫磷浓度为0.2 mg/L时即可引起染色单体交换。对硫磷分子结构中比甲基对硫磷多了2个-CH₂-单元(表1), 或导致其与染色体的结合能力增强, 从而使染色体更容易发生变异。

部分禁用OPPs中, 毒死蜱、甲拌磷和乐果引起姐妹染色单体交换的浓度均为2 mg/L, 内吸磷(同分异构体混合物)浓度为80 mg/L时引起姐妹染色单体

交换。可以发现, OPPs对水蚤的急性毒性、大鼠的急性毒性及染色体毒性并未呈现一定相关性, 说明OPPs对人体及环境的潜在风险复杂, 亟待深入研究, 管控OPPs的环境风险非常有必要。在可行条件下, 应使用潜在风险更小的OPPs。

4 结论

农业农村部禁限用OPPs均具有不同程度持久性、生物累积性和毒性。PBT特性与各自的分子结构具有不同程度的相关性。已禁用OPPs中, 甲胺磷、磷胺、蝇毒磷、特丁硫磷、甲基对硫磷、对硫磷从PBT角度看, 具有较强潜在风险。部分禁用OPPs中, 乙酰甲胺磷、毒死蜱、内吸磷和甲拌磷的潜在危害较其他OPPs更大。上述OPPs在水处理和环境修复过程中应优先考虑。

参考文献

- [1] 柳红霞. 典型有机磷农药对大型溲、水丝蚓和锦鲫的毒性及降解机理研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
- [2] DERBALAH A, CHIDYA R, JADOON W, et al. Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment[J]. Journal Environmental Science, 2019, 79: 135-152.
- [3] 贺小敏, 施敏芳, 李爱民, 等. 废弃农药厂土壤和地下水中有有机磷农药的健康风险评估[J]. 中国环境监测, 2014, 2: 76-79.
- [4] GAO L, LIU L, SUN Y, et al. Fabrication of a novel azamacrocyclic-based adsorbent for solid-phase extraction of organophosphorus pesticides in tea drinks[J]. Microchemical Journal, 2020, 153: 104364.
- [5] VILLALBA A, MAGGI M, ONDARZA P M, et al. Influence of land use on chlorpyrifos and persistent organic pollutant levels in honey bees, bee bread and honey: beehive exposure assessment[J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136554.
- [6] 丁浩东, 万红友, 秦攀, 等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 463-479.
- [7] 贝梅娟. 重度有机磷农药中毒伴呼吸衰竭气管插管后的护理体会[J]. 实用临床护理学电子杂志, 2019, 25: 13.
- [8] 中华人民共和国农业农村部. 禁限用农药名录[EB/OL]. [2020-08-16]. http://www.zzys.moa.gov.cn/gzdt/201911/t20191129_6332604.htm.
- [9] PASSANANTI M, TEMUSSI F, IESCE M R, et al. The impact of the hydroxyl radical photochemical sources on the rivastigmine drug transformation in?mimic and natural waters[J]. Water Reserch, 2013, 47(14): 5422-5430.
- [10] GOUR N K, BORTHAKUR K, PAUL S, et al. Tropospheric degradation of 2-fluoropropene (CH₂CFCH₂) initiated by hydroxyl radical: reaction mechanisms, kinetics and atmospheric implications from DFT study[J]. Chemosphere, 2020, 238: 124556.
- [11] 冯长君, 唐自强, 杨伟华, 等. 有机物在鱼体中生物富集因子的预测[J]. 石油化工高等学校学报, 2009, 22(1): 31-35 #0.
- [12] 李增鑫, 李亮, 何月平. 11种杀虫剂对蜉蝣赤眼蜂的急性毒性和安全性评价[J]. 热带生物学报, 2021, 12(1): 83-87.