

## 硫丹对水生生物毒理效应的研究进展

胡国成<sup>1,2</sup>, 许木启<sup>1</sup>, 戴家银<sup>1</sup>, 曹宏<sup>1</sup>, 李雪梅<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院动物生态与保护生物学重点实验室, 中国科学院动物研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 硫丹是一种有机氯杀虫剂, 广泛应用于蔬菜、水果、茶叶、棉花、烟草、林木等害虫的防治。然而, 在杀灭害虫、提高农产品产量的同时, 硫丹也会对非目标生物, 特别是对栖息在水环境中的生物体产生一定影响。本文综述了硫丹对水生生物急、慢性毒理效应, 初步归纳了硫丹影响水生生物代谢的机制, 阐述了硫丹在水体、底泥和生物体中的分布情况, 旨为评价硫丹在水生生态系统中的环境行为及其对人类健康风险提供科学依据。[中国水产科学, 2007, 14(6): 1 042–1 047]

**关键词:** 硫丹; 水生生物; 毒理效应; 研究进展

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-8737-(2007)06-1042-06

有机氯杀虫剂具有持久性、高残留、能在生物体内积累并沿食物链逐步放大等特点, 直接威胁着生态环境的安全及人类健康。硫丹是有机氯杀虫剂中残留浓度最高的品种之一, 被广泛地应用于谷物、蔬菜、水果、茶叶、棉花、烟草、林木等的害虫防治。据 1993 年的估计, 全世界硫丹原药产量在 1 万 t 左右<sup>[1]</sup>。目前, 在中国登记生产硫丹的企业共有 45 家, 其中原药生产企业 7 家(包括 4 家外国企业)。硫丹年生产量约 1 万 t(东阳农业信息网: <http://www.dynyx.com>)。由于农业上的不合理使用及雨水淋溶, 硫丹通过地表径流汇入河流、湖泊, 最终流入海洋, 对海、淡水生物的生存构成威胁。

中国是水产养殖大国, 2004 年渔业产量达到 4 750 万 t(其中养殖产量 3 060 万 t 和捕捞产量 1 690 万 t), 占世界渔业产量的 33.8%<sup>[2]</sup>。水产品远销日本、韩国、美国、德国、加拿大等国。随着水产品市场不断拓展, 贸易往来日益频繁, 国内、国际市场对水产品质量要求越来越严格。水产品中药物残留问题也日益受到国内外学者的广泛关注。本文综述了硫丹对水生生物毒理效应的研究进展, 以期评价该杀虫剂的毒理效应、环境行为及潜在的生态风险, 为确保水产品质量安全及人体健康提供有力依据, 同时为保障生态环境安全提供科学依据。

### 1 硫丹的理化性质及其危害

硫丹(Endosulfan)化学名为 1, 2, 3, 4, 7, 7-六氯双环(2, 2, 1)庚烯(2)双羟甲基-5, 6-亚硫酸酯, 分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S, 化学结构式见图 1。硫丹原药在常温常压下为固体, 纯品呈棕色结晶, 可溶于多数有机溶剂, 对光稳定, 在碱性环境下缓慢水解。农业生产中用的硫丹有 2 种形式: α-硫丹、β-硫丹, 2 种硫丹的辛醇水分配系数对数值( $\lg K_{ow}$ )分别为 3.83 和 3.52<sup>[3]</sup>。在环境介质中, 硫丹的主要降解产物为硫丹硫酸酯、硫丹二醇、硫丹醚等, 这些产物在光照条件下易分解。在水中, 硫丹主要降解为硫丹二醇。硫丹在水中的半衰期估计 4 d, 但在厌氧和低 pH 的环境中半衰期会延长。硫丹代谢产物在土壤中的半衰期一般为 6~11 个月, 时间较长<sup>[3]</sup>。在土壤和水中的生物降解取决于气候条件和现存微生物的种类。

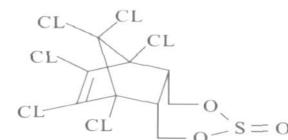


图 1 硫丹的化学结构式<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Chemical structure of endosulfan<sup>[3]</sup>

收稿日期: 2007-02-07; 修訂日期: 2007-05-03.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973-2006CB403306); 2006 年中国科学院研究生科学与社会实践资助专项(创新研究类).

作者简介: 胡国成(1978-), 男, 博士研究生, 主要从事水生生态毒理学研究. E-mail: hugc@ioz.ac.cn

通讯作者: 许木启, Tel: 010-64807169; E-mail: xumq@ioz.ac.cn

硫丹对动物中枢神经系统、免疫系统、生殖系统及脑、肝、肾等器官有损害<sup>[4]</sup>, 人体吸入、摄入或经皮肤吸收后会引起中毒, 主要危害是过度接触导致的急性中毒。

## 2 硫丹在环境介质中迁移转化

环境介质中的硫丹可能有两个来源: 首先是农业生产中大量使用的硫丹, 其次是硫丹生产场废弃物的排放。农业生产中以雾剂形式喷洒于植物体表面的硫丹, 有一部分挥发进入大气, 通过大气运动进行长距离转运。黏附在农作物上和废弃物中的硫丹在雨水冲刷、淋溶及地表径流的作用下, 被转运至土壤和水体中。硫丹在土壤中性质比较稳定, 在水中通过微生物降解的作用下生成硫丹硫酸酯、硫丹二醇等, 这些代谢产物易于迁移转化到其他环境介质中。在水生、陆生生态系统中, 硫丹具有生物富集作用(Bioconcentration), 但是生物积累(Bioaccumulation)程度不高, 在食物链结构中, 不存在生物放大(Biomagnification)效应, 这可能与硫丹及其代谢产物见光易分解的化学性质有关。

## 3 硫丹对水生生物毒理效应研究

目前, 国内一些学者进行了茶叶、水果、蔬菜等农产品中硫丹残留及检测方法的研究<sup>[5~7]</sup>, 同时对硫丹毒理效应及其作用机制作了较为初步的研究<sup>[8~9]</sup>, 但水产品中硫丹残留的研究资料并不多。而西方发达国家早在20世纪70、80年代就开始研究硫丹残留及其对水生生物的毒理效应。

### 3.1 硫丹对无脊椎动物的毒性效应

急性毒性试验通过评价硫丹短期暴露的毒性效应。首先暴露的时间不同, 对水生甲壳动物的半数致死浓度(LC<sub>50</sub>)有差异。大型蚤(*Daphnia magna*)幼体48 h的半数致死浓度(48 h LC<sub>50</sub>)为950 μg/L<sup>[10]</sup>, 桃红对虾(*Penaeus duorarum*)<sup>[11]</sup>、马氏沼虾(*Macrobrachium malcolmsonii*)<sup>[12]</sup>96 h LC<sub>50</sub>分别为0.004 μg/L和0.16 μg/L。此外, 不同的环境条件也可能影响水生生物的半数致死浓度。当暴露环境中底泥存在时, 硫丹对褐虾(*Penaeus aztecus*)的96 h LC<sub>50</sub>从无底泥存在时的0.2 μg/L提高到6.9 μg/L, 对淡水钩虾(*Gammarus riparius* sp. nov.)的24 h LC<sub>50</sub>和48 h LC<sub>50</sub>分别为9.2 μg/L和6.4 μg/L<sup>[13]</sup>。不同暴露时间的半数致死浓度条件下, 硫丹在水生生物体内

积累程度也有差异, 在96 h LC<sub>50</sub>下, 克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*)鳃中的积累量最高<sup>[14]</sup>。在硫丹的亚致死浓度条件下, 莼花臂尾轮虫(*Brachionus calyciflorus*)过滤和摄取微绿球藻(*Nannochloropsis oculata*)的效率逐渐降低; 在有效浓度条件下, 莼花臂尾轮虫的过滤效率和摄取效率减少50%<sup>[15]</sup>。

不同性别的水生生物对硫丹的半致死浓度也有差异。Wirth等<sup>[16]</sup>研究了不同浓度硫丹对草虾(*Palaemonetes pugio*)胚胎发育的影响, 结果显示, 硫丹对草虾成体(>15 mm)96 h LC<sub>50</sub>为0.62 μg/L, 对雌、雄草虾96 h LC<sub>50</sub>分别为1.99 μg/L、0.92 μg/L, 这说明雄性草虾对硫丹的毒性更敏感<sup>[16]</sup>。底栖桡足类对多氯联苯(PCB)的敏感程度也存在雌雄差异, 雄性个体比雌性个体更敏感<sup>[17]</sup>。甲壳动物的硫丹暴露半数致死浓度存在性别差异的可能原因如下: 一方面, 雌性个体排除亲脂性化合物的途径比较特殊, 体内的脂肪和蛋白质可以转运到胚胎中。另一方面, 硫丹的辛醇水分配系数显示其进入富含脂肪的组织中的可能性更大, 然后随着胚胎中脂肪的转运进入卵子或者传递给下一代。另外, 雌性个体比雄性个体大, 单位体积的吸收面积较雄性个体小, 而且雌性个体的脂肪组织能贮存硫丹等亲脂性有机物<sup>[18]</sup>。

### 3.2 硫丹对鱼类的毒性效应

硫丹对鱼类具有较强的急性毒性。已有研究显示, 硫丹对淡水鱼类和海水鱼类96 h LC<sub>50</sub>的范围分别为0.17~4.4 μg/L和0.09~3.45 μg/L。在玻璃水族箱静态环境条件下, 对虹鳟(*Oncorhynchus mykiss*)幼鱼24 h LC<sub>50</sub>、48 h LC<sub>50</sub>、72 h LC<sub>50</sub>和96 h LC<sub>50</sub>分别为19.8 μg/L、8.9 μg/L、5.3 μg/L、1.8 μg/L<sup>[19]</sup>; 在流水动态环境条件下, 对翠鳢(*Channa punctatus*)幼鱼24 h LC<sub>50</sub>、48 h LC<sub>50</sub>、72 h LC<sub>50</sub>和96 h LC<sub>50</sub>分别为19.7 μg/L、13.0 μg/L、10.2 μg/L和7.8 μg/L<sup>[20]</sup>。对蓝鳃太阳鱼(*Lepomis macrochirus*)、黑头软口鲦(*Pimephales promelas*)、斑点叉尾(*Ictalurus punctatus*)、银鲈(*Lateolabrax japonicus*)的96 h LC<sub>50</sub>分别为1.2 μg/L、1.4 μg/L、1.5 μg/L和2.4 μg/L<sup>[21~22]</sup>。不同形式的硫丹的毒性也不尽相同。α-硫丹、β-硫丹、工业级硫丹(纯度为96%)及EC硫丹(35%)对乌鳢(*Channa argus*)的毒性研究结果显示: α-硫丹毒性最强, 其次是35% EC硫丹和工业级硫丹, 毒性最低的是β-硫丹<sup>[23]</sup>。硫丹及其工业级硫

丹对翠鳢的 96 h LC<sub>50</sub> 分别为 3.1 μg/L 和 5.8 μg/L<sup>[24]</sup>。Singh 等<sup>[25]</sup>认为硫丹对异囊鮀 (*Heteropneustes fossilis*) 96 h LC<sub>50</sub> 与体长、体质量及生长季节有关系, 即随着鱼类体质量、体长逐渐增加, 96 h LC<sub>50</sub> 有降低的趋势。硫丹对不同鱼类的半数致死浓度有差异, 其可能原因一是受试物种对硫丹的耐受程度不同, 二是暴露试验的环境条件不同。

#### 4 硫丹对水生生物代谢的影响

有毒污染物通过不同途径进入生物体后, 经过一系列氧化、还原、水解、化合等生化反应, 或被代谢成无毒或低毒的代谢物而陆续排出体外, 或转化为毒性更强的代谢物作用于不同的靶器官。水环境中的有毒污染物或其代谢产物与水生生物发生原发反应, 引起生物体内酶活性的诱导或抑制, 使细胞膜破坏, 蛋白质合成受阻等, 最终影响生物体的代谢功能。

##### 4.1 硫丹对碳水化合物代谢的影响

将攀鲈 (*Anabas scandens*) 暴露在 6 μg/L 硫丹中 21 d, 发现组织中糖原、乳酸和丙酮酸的含量有显著变化, 组织中乳酸盐的含量升高, 丙酮酸盐和糖原的含量降低。这一结果显示, 暴露于硫丹中的鱼类能够改变机体物质代谢从而满足生理功能的需求<sup>[26]</sup>。在研究硫丹对卡特拉鱼 (*Catla catla*) 毒性效应的实验中发现, 其主要代谢产物硫丹内酯、硫丹乙醇、硫丹硫酸盐和硫丹醚等主要存在于肝脏中, 除了硫丹醚以外的其他代谢产物也存在于肾脏中, 而在肌肉中未发现硫丹的任何代谢产物<sup>[27]</sup>。囊鳃鮀 (*Heteropneustes fossilis*) 暴露于 1.5 μg/L 的硫丹中, 分别在 3 h、6 h、12 h、48 h、96 h 观察鮀碳水化合物的代谢, 结果显示肌肉中糖原的含量随着暴露时间的延长而下降; 肝脏中糖原的含量在暴露 6 h 后就开始下降; 随着暴露时间的延长, 血糖的浓度也逐渐升高; 血液中乳酸的含量下降<sup>[28]</sup>。对硫丹暴露 96 h 后的河蟹 (*Barytphusa guerini*), 分解糖原的磷酸化酶 A 的活性增强, 使得血液淋巴中糖原逐渐损耗<sup>[29]</sup>。莫桑比克罗非鱼 (*Oreochromis mossambicus*) 暴露在 20 μg/L 的硫丹中, 甲状腺囊泡肿大、增生<sup>[30]</sup>。在亚致死浓度下, 硫丹能抑制蟾胡鲇 (*Clarias batrachus*) 头部和肌肉等部位柠檬酸合成酶 (CS)、葡萄糖-6-磷酸脱氢酶 (G-6-PDH)、乳酸脱氢酶 (LDH) 和苹果酸脱氢酶 (MDH) 活性<sup>[31]</sup>。但是当硫丹及其代谢产物从酶分子或新合成的酶中分离出

来后, 这些酶的活性功能又将恢复。在酶促反应动力学过程中, 硫丹能够显著地降低苹果酸脱氢酶 (MDH) 的最大反应速度和米氏常数<sup>[32]</sup>。

##### 4.2 硫丹对蛋白质代谢的影响

硫丹对蛋白质代谢的影响主要表现在诱导或抑制不同功能的酶类。由于硫丹及其代谢产物与生物体内的酶分子产生非共价性结合, 从而导致酶活性降低。硫丹对大型蚤 (*Daphnia magna*) 超氧化物歧化酶 (SOD)、谷胱甘肽转移酶 (GST)、谷胱甘肽超氧化物酶 (GPX) 的活性有显著影响, 而对过氧化氢酶 (CAT) 的活性没有显著影响。在一定浓度范围内, 随着硫丹浓度的增加, SOD 的活性逐渐降低, 而 GST、GPX 的活性逐渐增强<sup>[10]</sup>。另外, 硫丹对大型蚤脂褐素的含量也有影响。在一定浓度范围内, 随着硫丹浓度的增加, 脂褐素的含量逐渐升高; 而对硫代巴比妥酸反应物 (TBARS) 的含量没有显著影响<sup>[10]</sup>。暴露于 10.6~32 ng/L 硫丹中的马氏沼虾 (*Macrobrachium malcolmsonii*) 组织中的谷胱甘肽转移酶 (GST)、酸性磷酸酶 (ACP)、碱性磷酸酶 (ALP)、乳酸脱氢酶 (LDH) 活性显著高于对照组, 而乙酰胆碱酯酶 (AchE) 含量低于对照组<sup>[33]</sup>。硫丹还可以增强河蟹 (*Barytphusa guerini*) 体内天冬氨酸转氨酶 (GOT) 和丙氨酸转氨酶 (ALT) 活性, 提高血淋巴中可溶性蛋白和自由氨基酸含量<sup>[29]</sup>。质量浓度为 1.0 μg/L 硫丹, 在 96 h 内对蓝鳃太阳鱼 (*Lepomis macrochirus*) 乙酰胆碱酯酶 (AchE) 活性的抑制率为 3.6%~23%<sup>[21]</sup>。当饲料中硫丹的添加量分别为 100 μg/kg 和 500 μg/kg 时, 35 d 以后发现摄食较低剂量组的罗非鱼 (*Oreochromis niloticus*) 甲状腺脱碘酶 (DID) 活性变化更显著<sup>[34]</sup>。

##### 4.3 硫丹对免疫功能的影响

硫丹对鱼类头肾细胞的吞噬作用有显著影响。当硫丹质量分数高于 10 mg/kg 时, 可抑制弗氏虹银汉鱼 (*Melanotaenia fredericki*) 头肾细胞的吞噬作用, 诱导圆尾麦氏鲈 (*Macquaria ambigua*) 和虫纹鳕鲈 (*Murray cod*) 头肾细胞的吞噬作用, 硫丹还可以调节这 3 种鱼粒细胞的活性<sup>[35]</sup>。不同浓度硫丹暴露导致翠鳢肾脏和鳃细胞 DNA 损伤, 而且鳃细胞对硫丹的毒性更加敏感<sup>[20]</sup>。当饲料中硫丹的添加量分别为 5 μg/kg、50 μg/kg、500 μg/kg 时, 大西洋鲑 (*Salmo salar*) 血液学指标、血液生物化学指标及生长指标与对照组相比变化显著。35 d 以后摄食 500 μg/kg 剂量组与对照组相比, 血红蛋白含量和

血球体积显著升高<sup>[36]</sup>。

#### 4.4 硫丹的毒性作用机制研究

目前认为, 硫丹对水生生物产生毒理效应的机制是通过与  $\gamma$ -氨基丁酸(GABA)拮抗, 从而抑制 GABA 受体聚集。硫丹急性暴露可以导致水生生物大脑神经传递素的合成、分解及释放、吸收发生改变; 抑制神经传递素与受体结合。GABA 是中枢神经系统抑制性神经递质, GABA 受体可诱导硫丹的神经毒性。GABA 与其受体结合, 导致氯离子通道开放, 使氯离子通过神经细胞膜流动, 引起突触后神经元的超极化, 抑制神经元的放电, 减少去极化兴奋性递质。硫丹作为 GABA 非竞争性的拮抗物, 抑制 GABA 受体聚集, 聚集程度的降低与生物体焦躁不安相关。硫丹与生物体内受动器结合, 抑制 GABA 诱导的氯化物流出离子通道, 使生物体表现出痉挛症状<sup>[3]</sup>。

### 5 硫丹在环境中的分布

关于硫丹在生态环境中分布、转运的研究已有一些研究报道。在中国华南地区闽江入海口处, 水体和底泥中硫丹含量分别为 108.5 ng/L、3.72 ng/g(干质量)<sup>[37]</sup>; 北京官厅水库<sup>[38]</sup>、通惠河<sup>[39]</sup>水体中硫丹含量分别为 2.15 ng/L、80.8 ng/L, 底泥中含量分别为 0.22 ng/g、0.11 ng/g(干质量); 印度 Ganga 河水体中硫丹含量高达 66 500 ng/L<sup>[40]</sup>。硫丹在水生生物体内积累情况也有报道。在中国华南地区(广东沿海 11 个城市)检测 13 种(共 390 尾)水产品中持久性卤代烃(PHHS)的结果显示,  $\alpha$ -硫丹和硫丹硫酸盐的检出率分别为 4%、2%, 含量均低于 10 ng/g(湿质量), 而  $\beta$ -硫丹并未检出<sup>[41]</sup>。在印度 Kollru 湖泊湿地精养池塘中, 底泥、水和对虾体内均检测到硫丹, 其中在底泥中含量高达 238  $\mu$ g/g(干质量), 其次是水和对虾, 含量分别为 98.6 ng/L、27.8  $\mu$ g/g(湿质量)<sup>[42]</sup>; 在西非 Queme 河的 19 种鱼中, 84% 的个体检测出硫丹, 其在鱼体内残留量范围是 8.2~215 ng/g(脂肪质量)<sup>[43]</sup>; 在坦桑尼亚维多利亚湖南部地区, 尼罗罗非鱼(*Oreochromis niloticus*) 和尼罗尖吻鲈(*Lates niloticus*) 体内硫丹残留高达 42 000 ng/g(脂肪质量)<sup>[44]</sup>; 在坦噶尼喀湖中的 7 种鱼中有 3 种检测到硫丹, 含量分别为 0.5 ng/g、2.86 ng/g、36 ng/g(脂肪质量)<sup>[45]</sup>。

美国、日本、欧盟等国家十分重视农药残留对人类健康的影响, 各国对硫丹的使用情况都做了严格规定。2005 年 12 月欧盟立法禁止使用硫丹; 2006 年

5 月, 日本为了加强食品中农业化学品残留的管理, 开始执行“肯定列表制度”, 规定水产品中硫丹的最大残留限量(MRLs)为 0.004 mg/kg; WHO 和 FAO 规定硫丹的每天可接受摄入量(ADI)为 0.006 mg/kg。中国《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2005)规定, 硫丹在农产品中的最大残留限量为 0.5~1.0 mg/kg, 而在水产品中的残留限量并未做出具体规定。

### 6 展望

中国是农业大国, 部分省份和地区还在使用硫丹。虽然硫丹在杀灭农业害虫、提高粮食产量等方面发挥了一定的积极作用, 但是硫丹及其代谢产物在环境中分布、转运及积累还未引起足够重视。目前, 关于硫丹生态毒理学方面的研究, 应加强以下几个方面的工作:(1) 加强硫丹对中国常规和经济鱼类的急、慢性毒性试验等基础性研究, 了解硫丹对这些鱼类的毒理效应;(2) 从分子水平探讨硫丹对水生生物代谢的影响, 进一步掌握硫丹的生态毒理学机制;(3) 详细调查硫丹在中国主要河流、湖泊及入海口等区域分布、转运、代谢及积累的情况;(4) 相关部门要积极开发研制硫丹的替代产品, 加快制定水产品中硫丹的最大残留限量标准, 保障水产品质量安全。

### 参考文献:

- [1] Naqvi S M, Vaishnavi C. Bioaccumulative potential and toxicity of endosulfan insecticide to non-target animals. Comparative Biochemistry and Physiology Part C [J]. 1993, 105 (3) C: 347~361.
- [2] Food and Agriculture Organization of the United Nation. The State of World Fisheries and Aquaculture 2006[R]. Electronic Publishing Policy and Support Branch, Communication Division, FAO, 2007. <http://www.fao.org/docrep/009/A0699e00.htm>.
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Endosulfan [M]. Update. Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000, P174~179.
- [4] Ansari RA, Husain K, Gupta PK. Endosulfan toxicity influence on biogenic amines of rat brain[J]. J Environ Biol, 1987, 8: 229~236.
- [5] 张林田, 罗惠明. 气相色谱法检测茶叶中硫丹、多种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(2): 190~192.
- [6] 黄卓烈, 郑东. 硫丹对黄瓜光合色素及几种有关酶活性的影响[J]. 热带亚热带植物学报, 1998, 6(1): 35~39.

- [ 7 ] 吕潇,任凤山,王文博,等.茶叶中硫丹及硫丹硫酸酯的ELISA快速测定[J].茶叶科学,2006,26(2):141-146.
- [ 8 ] 朱心强,郑一凡,张群卫,等.硫丹对成年大鼠生殖功能的影响和氧化损伤[J].中国药理学与毒理学杂志,2002,16(5):391-395.
- [ 9 ] 张晓丹,周广红,陈少军.硫丹对小鼠睾丸生精细胞毒作用及其机制研究[J].环境与职业医学,2006,23(1):34-37.
- [ 10 ] Barata C, Varo I, Navarro J C, et al. Antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in the freshwater cladoceran *Daphnia magna* exposed to redox cycling compounds[J]. Comp Biochem Physiol: Part C, 2005, 140(2): 175-186.
- [ 11 ] Schimmel S C, Patrick J M, Wilson A J, et al. Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan by estuarine animals [M]. USA: ASTM STP634, American Society for testing and Material, philadelphia, 1977: 241-252.
- [ 12 ] Bhavan P S, Zayapragassarazan Z, Geraldine P. Acute toxicity tests of endosulfan and carbaryl for the freshwater prawn, *Macrobrachium malcolmsonii* (H. Milne Edwards) [J]. Pollut Res, 1997, 16(5): 5-7.
- [ 13 ] McLeese D W, Metcalfe C D. Toxicities of eight organochlorine compounds in sediment and seawater to Crangon septemspinosa [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1980, 25(6): 921-928.
- [ 14 ] Cebran C, Andreu-Moliner E, Gamon M. The effect of time, concentration and temperature on bioaccumulation in the gill of crayfish *Procambarus clarkii* induced by organochlorine pesticides, lindane and endosulfan [J]. Comp Biochem Physiol: Part C, 1993, 104(3): 445-451.
- [ 15 ] Fernández-Casalderrey A, Ferrando M D, Andreu-Moliner E. Filtration and ingestion rates of *Brachionus calyciflorus* after exposure to endosulfan and diazinon [J]. Comp Biochem Physiol: Part C, 1992, 103(2): 357-361.
- [ 16 ] With E F, Lund S A, Fulton M H, et al. Determination of acute mortality in adults and sublethal embryo responses of *Palaeomonetes pugio* to endosulfan and methoprene exposure [J]. Aqua Toxicol, 2001, 53: 9-18.
- [ 17 ] DiPinto L M, Coull B C, Chandler G T. Lethal and sublethal effects of sediment-associated PCB Aroclor 1254 on a meiobenthic copepod [J]. Environ Toxicol Chem, 1993, 12: 1909-1918.
- [ 18 ] Lee RF. Passage of xenobiotics and their metabolites from the hepatopancreas into ovary and oocytes of blue crabs, *Callinectes sapidus*: possible implications for vitellogenesis [J]. Mar Environ Res, 1993, 35: 181-187.
- [ 19 ] Capkin E, Altinok I, Karahan S. Water quality and fish size affect toxicity of endosulfan, an organochlorine pesticide, to rainbow trout [J]. Chemosphere, 2006, 64: 1793-1800.
- [ 20 ] Pandey S, Nagpure N S, Kumar R, et al. Genotoxicity evaluation of acute doses of endosulfan to freshwater teleost *Channa punctatus* (Bloch) by alkaline single cell gel electrophoresis [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 2006, 65: 56-61.
- [ 21 ] Dutta H M, Arends D A. Effects of endosulfan on brain acetyl-cholinesterase activity in juvenile bluegill sunfish [J]. Environ Res, 2003, 91: 157-162.
- [ 22 ] Johnson W W, Finley M T. Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates, Resource Publication 137[M]. Washington DC: US Department of Interior, Fish and Wildlife Service, 1980: 6-56.
- [ 23 ] Devi A P, Rato D M R, Tilak K S, et al. Relative toxicity of the technical grade material, isomers, and formulations of endosulfan to the fish *Channa punctata* [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1981, 27: 239-243.
- [ 24 ] Haider S, Inbaraj R M. Relative toxicity of technical material and commercial formulation of malathion and endosulfan to a freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch) [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 1986, 11(3): 347-351.
- [ 25 ] Singh B B, Narainj A S. Acute Toxicity of Thiodan to Catfish (*Heteropneustes fossilis*) [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1982, 28: 122-127.
- [ 26 ] Yasmeen R, Tulasi S J, Ramana Rao J V. Metabolic changes in the air-breathing fish *A nadas saundersi* on long-term exposure to endosulfan [J]. Pest Biochem Physiol, 1991, 40(3): 205-211.
- [ 27 ] Rao D M R. Studies on the relative toxicity and metabolism of endosulfan to the Indian major carp *Catla catla* with special reference to some biochemical changes induced by the pesticide [J]. Pest Biochem Physiol, 1989, 33(3): 220-229.
- [ 28 ] Singh N N, Srivastava A K. Effects of endosulfan on fish carbohydrate metabolism [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 1981, 5(4): 412-417.
- [ 29 ] Reddy A N, Venugopal N B R K, Reddy S L N. Effect of endosulfan 35 EC on glycogen metabolism in the hemolymph and tissues of a freshwater field crab *Barytelephusa guerini* [J]. Pest Biochem Physiol, 1991, 40(2): 176-180.
- [ 30 ] Bhattacharya L. Histological and histochemical alterations in the thyroid activity of endosulfan treated *Oreochromis mossambicus* [J]. J Environ Biol, 1995, 16: 347-351.
- [ 31 ] Tripathi G, Verma P. Endosulfan-mediated biochemical changes in the freshwater fish *Clarias batrachus* [J]. Biomed Environ Sci, 2004, 17: 47-56.
- [ 32 ] Mishra R, Shukla S P. Endosulfan effects on muscle malate dehydrogenase of the freshwater catfish *Clarias batrachus* [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 2003, 56: 425-433.
- [ 33 ] Bhavan P S, Geraldine P. Biochemical stress responses in tissues of the Prawn *Macrobrachium malcolmsonii* on exposure to endosulfan [J]. Pest Biochem Physiol, 2001, 70: 27-41.
- [ 34 ] Coimbra A M, Reis-Henriques M A, Darras V M. Circulating thyroid hormone levels and iodothyronine deiodinase activities in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) following dietary exposure to Endosulfan and Aroclor 1254 [J]. Comp Biochem Physiol: Part C, 2005, 141: 8-14.
- [ 35 ] Harford A J, O'Halloran K, Wright P F A. The effects of in vitro pesticide exposures on the phagocytic function of four native Australian freshwater fish [J]. Aqua Toxicol, 2005, 75: 330-342.

- [36] Petri D, Glover C N, Ylving S, et al. Sensitivity of Atlantic salmon (*Salmo salar*) to dietary endosulfan as assessed by haematology, blood biochemistry, and growth parameters [J]. *Aqua Toxicol*, 2006, 80: 207–216.
- [37] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 1 423–1 430.
- [38] Xue N D, Xu X B, Jin Z L. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir [J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 1 594–1 606.
- [39] Zhang Z L, Huang J, Yu G, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China [J]. *Environ Pollut*, 2004, 130: 249–261.
- [40] Nayak A K, Radha R, Das A K. Organochlorine pesticide residues in middle stream of the Ganga River, India [J]. *Bull Environ Contam Tox*, 1995, 54: 68.
- [41] Meng X Z, Zeng E Y, Yu L P, et al. Persistent halogenated hydrocarbons in consumer fish of China: regional and global implications for human exposure [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(6): 1 821–1 827.
- [42] Amaraneni S R. Distribution of pesticides, PAHs and heavy metals in prawn ponds near Kollam lake wetland, India [J]. *Environ Int*, 2006, 32: 294–302.
- [43] Pazou E Y A, Lal y P, Boko M, et al. Contamination of fish by organochlorine pesticide residues in the Ouémé River catchment in the Republic of Bénin [J]. *Environ Int*, 2006, 32: 594–599.
- [44] Henry L, Kishimba M A. Pesticide residues in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) and Nile perch (*Lates niloticus*) from Southern Lake Victoria, Tanzania [J]. *Environ Pollut*, 2006, 140: 348–354.
- [45] Manirakiza P, Covaci A, Nizigiyama L. Persistent chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in selected fish species from Lake Tanganyika, Burundi, Africa [J]. *Environ Pollut*, 2002, 117: 447–455.

## Progress in the study of toxicological effects of endosulfan on aquatic organisms

HU Guo-cheng<sup>1,2</sup>, XU Mu-qi<sup>1</sup>, DAI Jia-yin<sup>1</sup>, CAO Hong<sup>1</sup>, LI Xue-mei<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Animal Ecology and Conservation Biology, Institute of Zoology, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China; 2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Endosulfan is a kind of manufactured organochlorine pesticide. It is widely used to control insects in agriculture, including in food crops such as grains, vegetables, fruits and tea and nonfood crops such as tobacco, cotton. And it is also used as a wood preservative. Although endosulfan plays an important role in controlling insects and increasing crops production, it affects non-target organisms, especially those inhabiting aquatic environment. This paper summarizes the toxicological effects of endosulfan on aquatic organisms in acute and chronic bioassays and elucidates metabolic mechanisms of aquatic organisms for endosulfan toxicity and illustrates the spatial distribution of endosulfan in different environmental media, including water bodies, sediments, and organisms, which is the base to evaluate the environmental behaviors of endosulfan and the human healthy risk. [Journal of Fishery Sciences of China, 2007, 14(6): 1 042–1 047]

**Key words:** endosulfan; aquatic organisms; toxicological effects; research progress

**Corresponding author:** XU Mu-qi. E-mail: xumq@ioz.ac.cn