

化学品水生急性毒性分类要点解读

主 讲：韩品新

主要内容

- 01 定义与术语
- 02 不同体系中水生急性分类差异
- 03 分类要点概述

1

定义与术语

合規化學

水生急毒性，是指物质本身的性质，可对在水中短间接接触该物质的生物体造成伤害。

“物质”，是指天然状态的或通过任何生产过程得到的**化学元素**及其**混合物**，包括所有为保持产品的稳定性而必须的添加剂，以及生产过程中产生的一切杂质，但不包括任何可以不影响物质的稳定性或改变其混合物而分离出来的溶剂。

LC₅₀(50%致命浓度)：物质在水中造成一组试验动物50%死亡(一半)的浓度；

EC₅₀：造成50%最大反应的物质有效浓度； **ErC₅₀**：在减缓增长上的EC₅₀；

EC_x：产生x%反应的浓度； **K_{ow}**：辛醇溶液分配系数；

BCF：生物富集系数； **BOD**：生化需氧量； **COD**：化学需氧量；

NOEC(无显见效果浓度)：试验浓度刚好低于产生在统计上有效的有害影响的最低测得浓度。NOEC不产生在统计上有效的应受管制的有害影响；

OECD试验准则：经济合作与发展组织公布的试验准则； **GLP**：实验室规范。

1

定义与术语

急性水生毒性数据表征：

鱼类96小时LC₅₀ (经合组织试验准则203或等效试验准则)；

甲壳纲物种48小时EC₅₀ (经合组织试验准则202或等效试验准则)；

和/或**藻类或其他水生植物 (诸如浮萍之类)** 72小时或96小时ErC₅₀ (经合组织试验准则201或等效试验准则)确定。

另外两点说明：

- 1) 这些数据最好根据优良实验室做法(GLP)的各项原则，使用经合组织试验准则 (OECD) 获取。但是如果国家方法得到的数据被认为是等效的，也可以使用；
- 2) 淡水和海洋物种毒性数据可被认为是等效数据。

1

定义与术语

急性水生毒性数据测试方法

危害	OECD	US EPA	ISO	GB
水生急性毒性	<p>201 藻类，生长抑制(Alga, Growth Inhibition) ;</p> <p>202 水蚤、急性丧失活动力测(Daphnia sp. Acute immobilisation Test) ;</p> <p>203 鱼类，急毒性(Fish, Acute Toxicity) ;</p> <p>209 活性污泥，呼吸抑制(Activated Sludge, Respiration Inhibition) ;</p> <p>221 浮萍生长抑制测试(Lemna sp. Growth Inhibition Test)</p>	<p>850.1010无脊椎动物急性测试(Invetebrate Acute Toxicity)</p> <p>850.1020端足目动物急毒性测试(Gammarid Acute)</p> <p>850.1025牡蛎急毒性测试(Oyster Acute)</p> <p>850.1035小虾急毒性测试(Mysid Acute Toxicity)</p> <p>850.1045班节虾类急毒性测试(Penaeid Acute)</p> <p>850.1055双壳贝类急毒性测试(Bivalve Acute)</p> <p>850.1075鱼类急毒性测试(Fish Acute)</p> <p>850.1085鱼类急毒性测试(Fish Acute)</p>	<p>8692 淡水藻类成长抑制(Fresh water algal growth inhibition)</p> <p>6341 急毒性测试(Acute toxicity test)</p> <p>7346 -1,-2,-3 急毒性淡水鱼类(Acute lethal toxicity freshwater fish)</p> <p>20079 浮萍成长抑制测试(Duckweed growth inhibition test)</p>	<p>GB/T31270.12 鱼类急性毒性试验;</p> <p>GB/T31270.13 溞类急性活动抑制试验;</p> <p>GB/T31270.14 藻类生长抑制试验;</p> <p>GB/T31270.15 蚯蚓急性毒性试验;</p> <p>GB/T31270.21 大型甲壳类生物毒性试验</p>



不同体系中水生急性分类差异

合規化學

2

不同体系中水生急性分类差异

2.1 水生急性毒性分类标签要素

危险类别	危险说明	信号词	象形图
类别1	H400 对水生生物毒性极大	警告	
类别2	H401 对水生生物有毒	无信号词	无符号
类别3	H402 对水生生物有害	无信号词	无符号

2

不同体系中水生急性分类差异

2.2 水生急性毒性分类采纳情况对比

类别	分类标准	采纳差异				
		GHS	TDG	危化品目录	欧盟 CLP	MARPOL
X	96小时LC50 (对鱼类) ≤ 1 毫克/升和/或 48小时EC50 (对甲壳纲动物) ≤ 1 毫克/升和/或 72 或96小时ErC50 (对藻类或其他水生植物) ≤ 1 毫克/升 注: MARPOL 公约中, 对于急性毒性 1 类进一步划分, 分为 $>0.1 - \leq 1$ (数字比率为 4); $>0.01 - \leq 0.1$ (5); ≤ 0.01 (6)	✓	✓	✓	✓	✓
	96小时LC50 (对鱼类) > 1 但 ≤ 10 毫克/升和/或 48小时EC50 (对甲壳纲动物) > 1 但 ≤ 10 毫克/升和/或 72 或96小时ErC50 (对藻类或其他水生植物) > 1 但 ≤ 10 毫克/升	✓	✗	✓	✗	✓
	96小时LC50 (对鱼类) > 10 但 ≤ 100 毫克/升和/或 48小时EC50 (对甲壳纲动物) > 10 但 ≤ 100 毫克/升和/或 72或96小时ErC50 (对藻类或其他水生植物) > 10 但 ≤ 100 毫克/升	✓	✗	✗	✗	✓
	96小时LC50 (对鱼类) > 100 但 ≤ 1000 毫克/升和/或 48小时EC50 (对甲壳纲动物) > 100 但 ≤ 1000 毫克/升和/或 72或96小时ErC50 (对藻类或其他水生植物) > 100 但 ≤ 1000 毫克/升	✗	✗	✗	✗	✓

防污公约中对于急性毒性的分类更为细致, 除了保护水生生态环境外, 还有管理船舶卸货作业以及划分船舶类型的目的。

2

不同体系中水生急性分类差异

2.2 水生急性毒性分类采纳情况对比

GHS

(a) 短期

TDG

(a) 急性(短

急毒性1类:

(b) 长期水

急性 1

96

48

72

有些

急性 2

96

48

72

急性 3 类:

96 小时 LC₅₀ (对鱼类)

48 小时 EC₅₀ (对甲壳类)

72 或 96 小时 ErC₅₀ (对

有些管理制度可通过另外

危化品目录

欧盟CLP

特

特

吸

3.

危

期危害:

危

二、

定

学品及其混合物和天然毒素 环

hazard statements

include the hazardous substance

The hazard statements: Hazardous to the Aquatic

- Very toxic to aquatic life
- Very toxic to aquatic life with long lasting effects
- Toxic to aquatic life
- Harmful to aquatic life
- May cause long term effects in the aquatic environment

The hazard statement H

- Acute 1

The hazard statements classified as:

MARPOL

A栏和B栏 - 水环境

数字比率	A		A2 [®] 生物退化	B	
	生物积聚和生物退化			水生生物毒性	
	A1 [®] 生物积聚	BCF	R: 易生物退化 NR: 不易生物退化 inorg: 非有机物质	B1 [®] 急性毒性	B2 [®] 慢性毒性
	LOG POW			LC/EC/IC ₅₀ (mg/l)	NOCE (mg/l)
0	<1 或 >ca.7	不可测量		>1000	>1
1	≥1 - <2	≥1 - <10		>100 - ≤1000	>0.1 - ≤1
2	≥2 - <3	≥10 - <100		>10 - ≤100	>0.01 - ≤0.1
3	≥3 - <4	≥100 - <500		>1 - ≤10	>0.001 - ≤0.01
4	≥4 - <5	≥500 - <4000		>0.1 - ≤1	≤0.001
5	≥5 - <ca.7	≥4000		>0.01 - ≤0.1	
6				≤0.01	

3

分类要点概述

合規化學

3.1 纯物质有数据情况

分类标准

急性1类:

96小时LC₅₀ (对鱼类)

48小时EC₅₀ (对甲壳纲动物)

72 或96小时ErC₅₀ (对藻类或其他水生植物)

≤1毫克/升和/或
≤1毫克/升和/或
≤1毫克/升

急性2类:

96小时LC₅₀ (对鱼类)

48小时EC₅₀ (对甲壳纲动物)

72 或96小时ErC₅₀ (对藻类或其他水生植物)

>1但≤10毫克/升和/或
>1但≤10毫克/升和/或
>1但≤10毫克/升

急性3类:

96小时LC₅₀ (对鱼类)

48小时EC₅₀ (对甲壳纲动物)

72或96小时ErC₅₀ (对藻类或其他水生植物)

>10但≤100毫克/升和/或
>10但≤100毫克/升和/或
>10但≤100毫克/升

3.1 纯物质有数据情况

举例说明

烯丙胺 (CAS : 107-11-9)

查相关资料

LC50 Fish (96 hours)	
Minimum:	6 mg/l
Maximum:	27 mg/l
Median:	22,1 mg/l
Study number:	3
Reference for median:	
Wellens, H. 1982. Comparison of the Sensitivity of Brachydanio rerio and Leuciscus idus by T	
LC50 Crustaceans (48 hours)	
Minimum:	28 mg/l
Maximum:	130 mg/l
Median:	39 mg/l
Study number:	12
Reference for median:	
Canton, J.H., and D.M.M. Adema 1978. Reproducibility of Short-Term and Reproduction Toxicity Experiments. Hydrobiologia 59(2):135-140 (Used Reference 2018)	
EC50 Algae (72 or 96 hours)	
Test duration:	96 hours
Minimum:	23 mg/l
Maximum:	23 mg/l
Median:	23 mg/l
Study number:	1
Reference for median:	
Slooff, W. 1982. A Comparative Study on the Short-Term Effects of 15 Chemicals on Fresh W	

the guidelines of the classification basis, we could not classify because of insufficient data.

Description of key information

96h LC50 (*O. mykiss*) = 7.65 mg/L; OECD 203; Allen (2013).
 96h LC50 (*C. auratus*) = 27 mg/L; APHA method (1971); Bridie et al. (1979).
 48h LC50 (*S. gairdneri*) = 15 mg/L; similar to OECD 203; Slooff et al. (1983).
 48h LC50 (*O. latipes*) = 16 mg/L; similar to OECD 203; Slooff et al. (1983).
 48h LC50 (*P. promelas*) = 2.1 mg/L; similar to OECD 203; Slooff et al. (1983)

nt

Rationale for the classification

It was classified into Category 2 from 96-hour LC50=6000microg/L of fishes ((AQUIRE, 2003).

Key value for chemical safety assessment

LC50 for freshwater fish: 7.65 mg/L

Classified into Category 2, since acute toxicity was Category 2, and not rapidly biodegradable (BOD: 41% (existing chemical safety inspections data)), though supposed less bioaccumulative (log Kow=0.03(PHYSROP Database, 2005)).

急性1类:
 96小时LC50 (对鱼类)
 48小时EC50 (对甲壳纲动物)
 72或96小时ErC50 (对藻类或其他水生植物)

≤1毫克/升和/或
 ≤1毫克/升和/或
 ≤1毫克/升

急性2类:
 96小时LC50 (对鱼类)
 48小时EC50 (对甲壳纲动物)
 72或96小时ErC50 (对藻类或其他水生植物)

>1但≤10毫克/升和/或
 >1但≤10毫克/升和/或
 >1但≤10毫克/升

急性3类:
 96小时LC50 (对鱼类)
 48小时EC50 (对甲壳纲动物)
 72或96小时ErC50 (对藻类或其他水生植物)

>10但≤100毫克/升和/或
 >10但≤100毫克/升和/或
 >10但≤100毫克/升

权衡数据准确性

分类结论：水生急性毒性2类 (H401)

3

分类要点概述

3.2 纯物质有分类数据情况

举例说明

苯胺 (CAS : 62-53-3)

查相关分类

Hazard class	Classification	Sym
11 Hazardous to the aquatic environment (Acute)	Category 1	
11 Hazardous to the aquatic environment (Long-term)	Not classified	
12 Hazardous to the ozone layer	Classification not possible	

51	苯胺	氨基苯	aniline;aminobenzene	62-53-3	急性毒性-经口,类别 3* 急性毒性-经皮,类别 3* 急性毒性-吸入,类别 3* 严重眼损伤/眼刺激,类别 1 皮肤致敏物,类别 1 生殖细胞致突变性,类别 2 特异性靶器官毒性-反复接触,类别 1 危害水生环境-急性危害,类别 1 危害水生环境-长期危害,类别 2
52	苯并咪唑	氧茚; 香豆酮; 古马隆	benzofuran;coumarone;2,3-benzofuran;	271-89-6	易燃液体,类别 3 致癌性,类别 2 特异性靶器官毒性-反复接触,类别 2 危害水生环境-长期危害,类别 3 急性毒性-经口,类别 3* 严重眼损伤/眼刺激,类别 2



根据分类资料分类划入：水生急性毒性1类 (H400)。

3.3 混合物整体有数据情况

做实验获得

需根据优良实验室做法 (GLP) 的各项原则，使用经合组织试验准则 (OECD) 获取，或等效方法所测数据；
测试对象需是鱼类或甲壳纲类或藻类或浮萍类的 LC_{50} 值或 EC_{50} 值。

分类标准

急性1类：

96小时 LC_{50} (对鱼类)

≤ 1 毫克/升和/或

48小时 EC_{50} (对甲壳纲动物)

≤ 1 毫克/升和/或

72 或96小时 ErC_{50} (对藻类或其他水生植物)

≤ 1 毫克/升

急性2类：

96小时 LC_{50} (对鱼类)

>1 但 ≤ 10 毫克/升和/或

48小时 EC_{50} (对甲壳纲动物)

>1 但 ≤ 10 毫克/升和/或

72 或96小时 ErC_{50} (对藻类或其他水生植物)

>1 但 ≤ 10 毫克/升

急性3类：

96小时 LC_{50} (对鱼类)

>10 但 ≤ 100 毫克/升和/或

48小时 EC_{50} (对甲壳纲动物)

>10 但 ≤ 100 毫克/升和/或

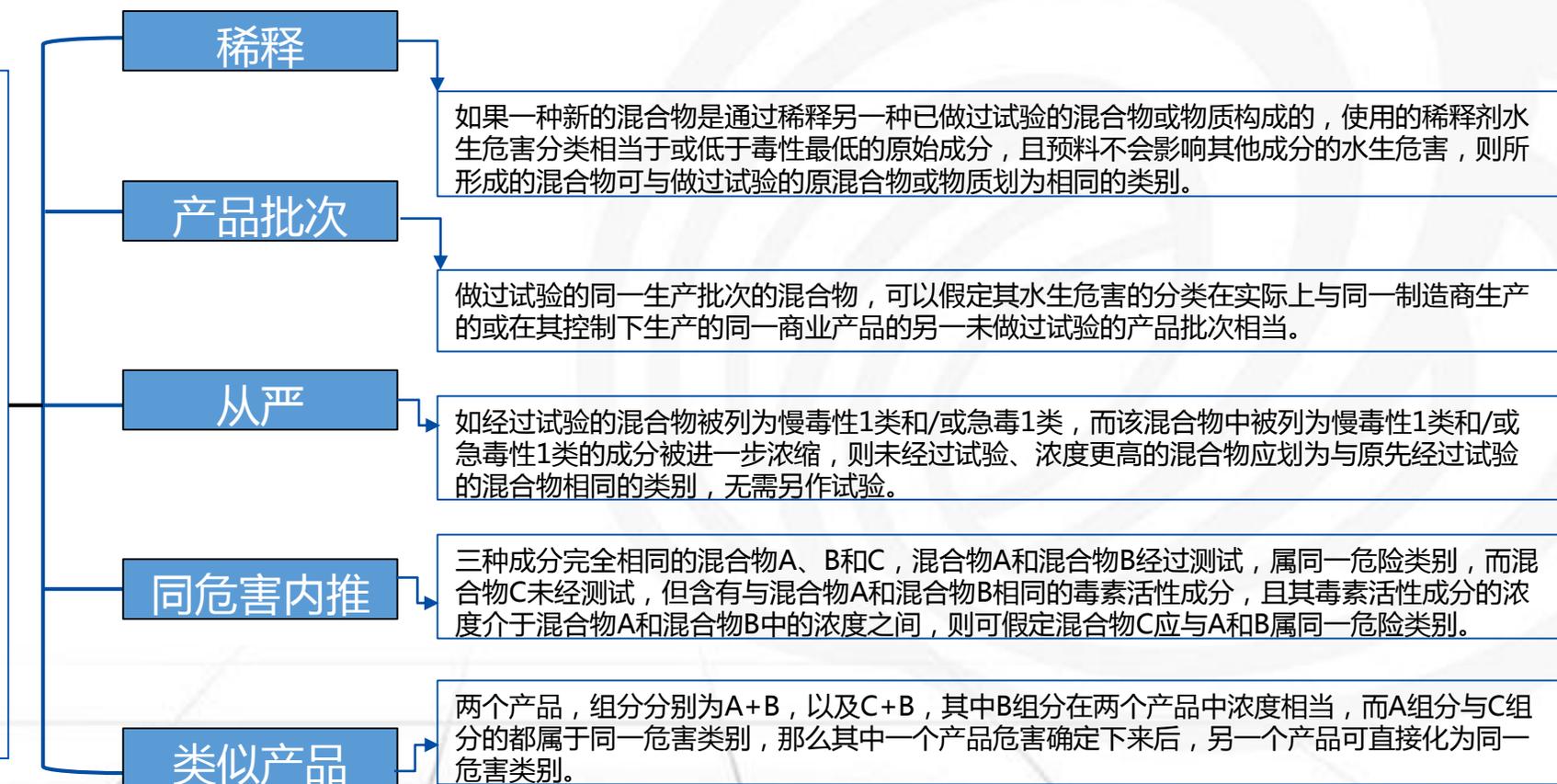
72或96小时 ErC_{50} (对藻类或其他水生植物)

>10 但 ≤ 100 毫克/升

3.4 混合物整体无数据但适用架桥原则的情况

适用范围

如果混合物本身并没有做过确定水生环境危害的试验，但**单个成分和类似的做过试验的混合物却有充分数据，足以确定该混合物的危险特性**，那么可以根据议定的**架桥原则**使用这些数据。这可确保分类过程最大程度地使用现有数据确定混合物的危险特性，而无需再做动物试验。



3.5 混合物中所有（部分）组分有数据的情况

当已经掌握混合物中有水生急毒性成分的足够毒性数据时，这些**成分的综合毒性**可根据毒性数据的性质，使用以下相加公式计算出来。

$$\frac{\sum C_i}{L(E)C_{50m}} = \sum_n \frac{C_i}{L(E)C_{50i}}$$

式中：

C_i = 成分*i*的浓度(质量百分比)；

$L(E)C_{50i}$ = 成分*i*的 LC_{50} 或 EC_{50} (mg/l)；

n = 所含成分数， i 从1到 n ；

$L(E)C_{50m}$ = 混合物中有测试数据部分的 $L(E)C_{50}$ ；

计算出来的毒性结果，应用来划定**该部分混合物**的短期（急性）危险类别，然后再将其用于求和法的计算。

3.5 混合物中所有（部分）组分有数据的情况

$$\frac{\sum C_i}{L(E)C50_m} = \sum_n \frac{C_i}{L(E)C50_i}$$

在对混合物的一部分使用相加公式时，计算这部分混合物的毒性，最好使用每种成分对同一分类群(如鱼、甲壳纲动物或藻类)的毒性值，然后取用得到的最高毒性(最低值)(如取用三个类群中最敏感的一群)。但在无法得到每种成分对相同分类群的毒性数据时，选定每种成分的毒性值应使用与选定物质分类毒性值相同的方法，即取用(最敏感的测试生物体)较高的毒性。

两种情况：

- 1) 所有组分都有数据，则L(E)C50m即为混合物整体推算值，可直接根据数据进行最终分类；
- 2) 部分组分有数据，则L(E)C50m即为这部分组分的整体数值，首先将这部分组分划定相应危险类别并确认这部分组分的M值，代入求和法分类程序（见下文介绍）。

3.6 混合物中组分有分类信息的情况

★ 求和法分类 (M值算法)

根据**已分类成分的浓度之和**对混合物作急性危险分类

已分类成分的浓度 (%) 和为	混合物划为
急性1×M值 $\geq 25\%$	急性1
急性1×M值×10+急性2 $\geq 25\%$	急性2
急性1×M值×100+急性2×10+急性3 $\geq 25\%$	急性3

两个原则：1) 对于混合物，做更严格的分类优先于次严重的类别（即先看混合物是否划入1类，没有的话，再看是否划入2类...）；
2) 只有高毒成分（急毒性或慢毒性1类）才有对应M值。

混合物高毒性成分M值取用规则

急性毒性 L(E)C ₅₀ 值	M值
$0.1 < L(E)C_{50} \leq 1$	1
$0.01 < L(E)C_{50} \leq 0.1$	10
$0.001 < L(E)C_{50} \leq 0.01$	100
$0.0001 < L(E)C_{50} \leq 0.001$	1000
$0.00001 < L(E)C_{50} \leq 0.0001$	10000

3.6 混合物中组分有分类信息的情况

★ 求和法分类 (M值计算法)

举例说明：

混合物甲

组分A，水生急毒性1类 含量30%，EC50值为0.9mg/L；

组分B，无水生急毒性 含量40%

组分C，水生急毒性2类 含量30%，LC50值为8mg/L

结论：混合物甲直接划入水生急毒性1类！

因为：水生急毒性1类对应的M值最小为1，所以只要有急毒性1类的组分，且含量高于25%，则求和分类时，代入M值计算的浓度和肯定高于25%。

3

分类要点概述

3.6 混合物中组分有分类信息的情况

★ 求和法分类 (M值计算法)

举例说明：

混合物乙

组分A, 水生急毒性1类 含量5%, EC50
值为0.9mg/L;

组分B, 无水生急毒性 含量90%

组分C, 水生急毒性2类 含量5%, LC50
值为8mg/L

分类流程：

是否划入
急毒1类

否

是否划入
急毒2类

是

停止分类
划入
急性2类

急性1×M=5%×1=5%，不满足≥25%条件

急性1×M×10+急性2 =
5%×1×10+5%=55%，满足≥25%条件

3.7 混合物中成分无任何可用信息的情况

如果一种或多种相关成分没有可用的急性和/或慢性水生毒性信息，那么可断定混合物不能划为明确的危险类别。在这种情况下，应只根据已知成分对混合物进行分类，并另外注明：“混合物的x%是未知的水生环境危害成分”。

主管部门可决定，规定在标签或安全数据单上，或同时在标签和安全数据单上做出补充说明，或将如何做出说明的选择留给制造商/供应商。

导致出现：很多农药或者医药产品，在部分组分无资料情况下，会被要求定为环境危害物质。

3.8 小结

- ✓ 水生急性毒性的分类较之慢性毒性要简单很多；
- ✓ 涉及实验时，两个关键词：OECD准则与GLP；退而求其次时，测试方法应等效；
- ✓ 分类的几个关键参数：鱼类96小时LC₅₀；甲壳纲物种48小时；藻类或其他水生植物（诸如浮萍之类）72小时或96小时ErC₅₀；
- ✓ 产品或组分有数据时，参照数据（敏感数值：1/1~10/10~100）；无数据时，参照成分的分类情况结合含量也可以进行分类，部分成分无任何有用信息时，对产品模糊分类；
- ✓ 水生环境危害混合物的分类方法是分层的，并且取决于混合物本身及其成分的现有信息类型。分层法的要素包括：以经过试验的混合物为基础的分类，以架桥原则为基础的分类，使用“已归类成分加和”和/或使用“加和公式”。

3.9 难点分析

问：数据与分类不一致时，如何抉择？

答：分类与数据产生冲突时，需多点考虑，比如两者来源的权威性、参考源的数量比、以往经验等。

问：不同来源数据不一致时，如何选取？数据质量，如何把控？

答：**一般原则**是优先管理机构认可的官方数据（如欧盟ECHA、美国EPA等）；其次是公认准则（如OECD准则）测试所得数据；再其次是不一定完全符合上述，但也是遵循公认科学原理和程序获得的数据（比如大多数企业委托测试提供的数据）。

问：成分的M值如何获得？

答：查看是否有相应急毒性数据，有数据直接参照表格对应出M值，或者查看相关官方公开的M值，比如ECHA官网（统一分类清单中，对于有水生1类物质，均有列出相应M值）。

问：无可用的信息，或成分有分类信息，却无法获得对应急毒性数据时，如何确定M值？

答：在未实验测试前提下，根据产品用途、以往分类情况、下游需求用户的尺度等结合技术人员经验，适当从严或从松处理。

THANK YOU !

电 话 : 0519-85150306

手 机 : 15061970809 (同微)

E-mail : hanpx@hgmsds.com