环境中常见污染物

第三辑

〔苏〕Н. Ф. 依兹麦罗夫　主编

中国环境科学出版社

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com

ISBN 7-80010-435-0/X·264

定　　价：7.40 元

China

526
5/2034
T·3

环境中常见污染物

第三辑

〔苏〕H.Ф.依兹麦罗夫 主编

郑乃彤等 译

中国环境科学出版社

1989

China

内 容 简 介

本书介绍了20种环境中常见污染物，对其制取、用途、进入环境的途径、在环境中的含量及转化、对环境中生物的影响及各种环境中的测定方法、对哺乳动物的毒性、毒作用表现及治疗、预防措施和卫生标准等做了详细介绍。

本书可供从事环保和医学的科技与管理人员参考。

СЕРИЯ "НАУЧНЫЕ ОБЗОРЫ СОВЕТСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТОКСИЧНОСТИ И ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ"

环境中常见污染物

第三辑

(苏) Н.Ф.依兹麦罗夫 主编

郑乃彬等 译

责任编辑 李文湘

•

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京市朝阳区新源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

•

1989年10月 第一版 开本 787×1092 1/32

1989年10月 第一次印刷 印张 18 1/16

印数 1—3 000 字数 400千字

ISBN 7-80010-485-0/X·71

定价：7.40元

China

原 版 说 明

"关于化学物质的毒性与危险性的苏联文献科学综述"丛书是由苏联国家科学技术委员会国际规划中心根据苏联-联合国环境规划署和国际潜在有毒化学品登记中心《对人类健康和环境有危险性的化学物质进行监督》的规划提纲而出版的。由荣膺劳动红旗勋章的苏联医学科学院劳动卫生与职业病科学研究所协助完成。

综述中所介绍的资料符合国际潜在有毒化学品登记中心规定的专业资料。

本丛书是供毒理学家、卫生学家和从事监督和评价化学物质对人体健康与环境的危害的专家们阅读。

本丛书发表的资料在援引出处的前提下可以自由地引证和翻印。综述中所表述的意见不一定都是反映联合国环境规划署官方的观点。本丛书所发表的资料在某种程度上是准确地符合现已发表的报道，但如有什么错误、遗漏及不好的后果不由联合国环境规划署承担责任。

China需要全本请访问 www.ertongbook.com

中译本序

联合国环境规划署所属潜在有毒化学品国际登记中心根据苏联有关环境中常见污染物的科学实验研究和流行病学调查的文献资料，委托苏联编写了这套丛书。原书是每册论述一种污染物，出版单行本，而中译本则汇编分辑出版，定名《环境中常见污染物》。

本书内容论述环境中污染物的理化性质、制取方法、用途、进入环境的途径、在不同环境（大气、水、土壤、食品、蔬菜、农作物等）中的浓度及其蓄积、转化和从生物体中排出等，并详细介绍了污染物对人体、家禽、家畜、鱼类等水生生物以及果树和其他动植物的影响；书中还介绍了中毒的防治方法、在不同环境中的测定方法、预防措施和法规标准等。因此，本书是保护环境、控制污染、防止发生中毒和制订环境标准等方面工作以及有关的科研、设计、教学等单位的重要参考资料，亦是卫生、农、林、牧、渔等有关部门的技术参考书。本书可供毒理学家、卫生学家和从事监督、评价化学物质对人体健康与环境的危害等工作方面的专家们阅读。

本书由联合国环境规划署潜在有毒化学品国际登记中心提供俄、英两种文本，由中国预防医学科学院环境卫生监测所有毒化学品组、国家环境保护局科技处组织译出。本书第三辑由郑乃彬同志负责统编、审校和修改。中译本如有错误

China

之处、欢迎批评指正。

国家环境保护局科技处

中国预防医学科学院环境卫生监测所

1988.10

China

目　录

马拉硫磷 …… (1)
钍 …… (32)
砷 …… (52)
邻苯二甲酸酯 …… (112)
邻苯二甲酸二甲酯 …… (187)
二氯乙烷 …… (222)
己内酰胺 …… (257)
二硫化碳 …… (277)
亚硝胺类 …… (306)
硝基苯 …… (334)
苯胺 …… (355)
吗啉 …… (373)
镍及其化合物 …… (383)
酚 …… (421)
二甲胺 …… (456)
2，4-滴 …… (475)
敌稗 …… (489)
灭草隆 …… (511)
硒 …… (526)
八甲磷 …… (545)
附：《环境中常见污染物》（第三辑）目录中
污染物名称的中、俄、英文对照表 …… (567)

▼

China

马拉硫磷

医学副博士　E.M.茨耳可娃

马拉硫磷〔0.0-二甲基-S-(1,2-双-二羰乙氧基乙基)二硫代磷酸盐〕是一种具有特殊的、令人不愉快气味的无色油状液体，属于有机磷化合物，在苏联市场销售名称为"Карбофос"。

分子式：$C_{10}H_{19}O_6S_2P$

分子量：330.35

结构式：

$$(CH_3O)_2P(=S)SCH(CH_2COOC_2H_5)COOC_2H_5$$

熔点：2.8～3.7℃

密度：n^{20}～1.4985

沸点：120 (0.2) ℃

水中溶解度：145mg/L

商品马拉硫磷含有少量的三甲基二硫代磷酸盐、二乙基马来酸盐和二甲苯[1,2,3,4]。

制　　取

生产马拉硫磷的主要方法是二甲基二硫代磷酸与马来酸

China

醚结合反应，在催化剂存在下，无论介质中有或没有有机溶剂，该反应都可迅速进行。这种反应可能伴有甲基乙醇和五硫化磷产生二甲基二硫代磷酸的反应，后者的反应是在二乙基马来酸盐的介质中进行。二甲基二硫代磷酸和二甲苯是用此法生产的商品马拉硫磷的主要杂质。从理论上说，上述反应可产生80%以上的马拉硫磷，但是当缩合和二甲基二硫代磷酸结合时，产量减少。

马拉硫磷合成的过程包括4个步骤：

（1）乙醚与马来酸酐在二甲苯溶液中，在催化剂（硫酸）的存在下反应，产生二乙基马来酸；

（2）甲基乙醇与五硫化二磷反应，在同样的介质中产生二甲基二硫代磷酸；

（3）马来酸醚与二甲基二硫代磷酸反应，产生马拉硫磷；

（4）马拉硫磷与OP-7乳化剂混合，生产含有30%马拉硫磷的制剂，瓶装。商品销售含有30～60%活性物质的乳剂和溶剂，用二甲苯作为溶剂。含有少量添加物的90～96%浓缩物，作为喷雾剂用。

用　　途

马拉硫磷是一种接触杀虫剂和杀螨剂，用于灭蚜虫、欧洲红螨、吃植物的蓟马害虫、苹果蛾和其他农业害虫。使用的有效浓度（%）：对多种蚜虫用0.2～0.3；对梨树木虱用0.15～0.2；对螨用0.2～0.3；对虱类用0.05。它常与杀真菌剂(代森锌，氢氧化铜)和杀螨剂(如三氯杀螨醇)联合使用。

使用30%乳剂杀虫的用量（kg/ha）如下：对谷类、玉

China

米和豆科植物的害虫用0.5～2；对棉花和甜菜用1～2；亚麻0.8～1.2；结果实的植物用1.6～4.5；浆果植物用2～4.5；草莓用1.6～3（结果期禁止喷雾）；葡萄1.8～4.5；室外蔬菜4～6（果菜收获之后必须仔细洗涤）；菜豆属植物0.4～1；烟草1.6～3；瓜类0.8～4；向日葵、芥子、油菜、大豆、花生、芝麻和芫荽用1～1.5；含油的罂粟属植物用1.2～2.4；蛇麻草3.1～10.5；柑桔属植物 6～8；洋槐 1.2～4.5。食用和饲料谷物用20～50g/t。

若用50%乳化剂浓缩物杀灭同样害虫，则用量减少20%。用40%溶液喷雾牧场和野生植物时，灭螨用1.5L/ha，这种制剂对小蠹蛾用 6 L/ha，对其他害虫也有效[1]。

马拉硫磷乳剂用于灭蚯，建议用下列浓度：液体废物用 1 %150～200ml/m²；固体废物用0.3～0.5%的10～12L/m²。而灭臭虫用1.2～1.5%水乳剂50～75ml/m²[7]。

各种环境中的含量

马拉硫磷用于喷洒蔬菜种植园，可引起空气污染，在喷洒 4 ha面积的当天，距离500m处空气中发现马拉硫磷的浓度为0.23～0.15mg/m³，并在空气中保持 6 天；喷洒 2 ha时，则为0.079～0.051mg/m³，空气中保持 4 天；距离700m处为0.025～0.010mg/m³，保持 3 天[9]。

用马拉硫磷处理仓库中的面粉，可引起工作地带的空气污染：处理的当天马拉硫磷水平为0.77mg/m³，第二天为0.26mg/m³，7 天后为0.03mg/m³[10]。

生产马拉硫磷的车间空气中含有0.25～4mg/m³，而以1～2mg/m³最为常见，此外，还有二甲基二硫代磷酸

China需要全本请访问 www.ertongbook.com

(0.1～0.7mg/m³)、马来酸二乙基醚(1～16mg/m³)和硫化氢(0.8～20mg/m³)〔2〕。

果木生长期间，用30%马拉硫磷(4～6kg/ha)和80%代森锌(8kg/ha)混合剂化学处理果园6～8次之后，土壤中马拉硫磷的残留量为0.4～0.1mg。处理后第5～6天，雨水淋过后含有马拉硫磷0.20～0.05μg，7～8个月后在过滤水中只有痕量(0.01μg)〔11〕。

贮藏室内喷洒第1天的面粉中含有马拉硫磷1.39～1.68mg/kg，12天之后含有容许的残留量〔19〕。

用0.5%和1%马拉硫磷的水乳剂一次喷洒牛的皮肤之后，牛乳中含有0.4mg/L。

在环境中的转化途径

土壤中的马拉硫磷可迅速地被微生物破坏。当土壤中含有185mg/kg（相当于每公顷使用185kg的活性物质）时，不到两个月就完全破坏。空气中的马拉硫磷由于光的作用而分解，水和臭氧可加速其降解。

马拉硫磷的降解主要是通过水解和氧化作用，这些反应可在空气、水、土壤和生物系统中进行，水解的速度取决于pH和环境温度。二甲基二硫代磷酸和巯基丁二酸酯是马拉硫磷在酸性介质中水解的主要产物，而在碱性介质中主要产物是二甲基二硫代磷酸盐和富马酸酯(延胡索酸酯)。臭氧和氮的氧化物可加速马拉硫磷的氧化作用。当马拉硫磷与硝酸产生氧化作用时，可使硫的硫原子分裂出来而产生硫代磷酸酯〔4，13〕。

研究马拉硫磷在沙质土壤和含有少量腐殖质的弱酸性土

China

壤中吸收的规律性，在每公顷使用4～6kg30%马拉硫磷和代森锌的混合剂之后的第1、3、5、8和10天，以后每隔10天采集一次表面的和植物根部深处土壤的样品，直到马拉硫磷从土壤中消失为止。

用溶度计观测雨水过滤水中马拉硫磷的动力学，在植物生长期间，果园处理后第5～6天马拉硫磷的残留量如下：土壤0.4～0.1μg，雨水过滤后为0.2～0.05μg。7～8个月后，从放置于1 m深处的溶度计上可见雨水过滤水中的含量为痕量至0.01μg[11]。

在实验室条件下研究马拉硫磷在土壤中的稳定性。实验用镀锌金属管，管内的土壤表面积为623.6cm²，第一实验组的土壤保持pH在3.8～4.2，第二实验组pH8.7～9.05，研究土壤加入含量为200和2mg/kg马拉硫磷的稳定性。样品温度保持在18～20℃，于实验的第1、15天，各采一次土壤样品，以后每间隔1个月采集一次土壤样品，直到马拉硫磷完全破坏为止。结果发现，pH为3～4.6时，土壤中加入200mg/kg的马拉硫磷，于4个月后被破坏；pH为8.7～9.6时，于1个月后显著分解，面高浓度（200mg/kg）的马拉硫磷可存留4个月，在土壤中加入2mg/kg（pH3～4.6）马拉硫磷时，于实验的第3个月末期，完全消失。在天然的和经过消毒的黑钙土中加入200mg/kg的马拉硫磷，以研究马拉硫磷的降解特性，该实验是在18～23℃气温和土壤湿度为总湿度容量的60%条件下进行，结果，在天然的和经过消毒的土壤中，马拉硫磷的降解速度相似，表明微生物在降解过程中作用很小，因此，人们认为马拉硫磷在土壤中的降解主要是通过化学和生物学的途径实现的[14]。

在模拟水体的研究中，马拉硫磷对生物需氧过程和对有

China

机污染物硝化作用的效应（即氨、离子浓度、耗氧量和溶解氧含量），证实浓度为0.5～50mg/L并不影响生物氧化和矿化作用过程的动态情况。马拉硫磷影响氨化、亚硝化和硝化作用过程的研究，证实5mg/L是抑制上述过程的最小浓度〔15〕。

转化、蓄积和从机体中排出

给兔口服1g马拉硫磷制剂后，利用定性与定量的方法测定马拉硫磷在兔内脏器官的分布（按每100g组织计算马拉硫磷的含量)为：胃207.5mg；大肠20.4mg；肝4.4mg；血液4.3mg〔16〕。

马拉硫磷从牛乳排泄的动态研究表明：在牛的皮肤上一次喷洒0.5%或1.0%马拉硫磷水乳剂（每只动物）后，经1.5、3、6、12和24小时，测定每天早晨所挤牛乳样品，直至马拉硫磷排泄消失为止，结果一次喷洒5g和10g马拉硫磷水乳剂后，牛乳中马拉硫磷为0.4mg/L。每只牛给5g时，在牛乳中出现最大的马拉硫磷含量是在最初3小时内，6小时后为0.02～0.04mg/L，12小时后只有痕量，24和48小时后消失〔12〕。

对哺乳动物的毒性

马拉硫磷是中等毒性物质，根据许多研究资料,灌胃的LD_{50}为：大鼠450～1400mg/kg，小鼠400～930mg/kg，猫400mg/kg；皮肤给药时，大鼠和兔的LD_{50}是4000～6150mg/kg，从皮肤给予时是低毒的。根据农药毒性分类，

China

通过皮肤接触时的毒性，马拉硫磷属Ⅲ级危险性（皮肤吸收的毒性小：LD_{50}>1000mg/kg，皮肤和口服系数>3）〔18〕。

马拉硫磷是高度挥发性物质，因此，吸入中毒是危险的，猫的LC_{50}为12mg/m³，接触4小时后能导致猫的红细胞的乙酰胆碱酯酶和血清的胆碱酯酶活性降低的最小浓度是1.3～2mg/m³〔12〕。

给猫摄入致死剂量，40～60分钟后出现早期的征象，表现为抑制，再经过30～60分钟后出现运动兴奋，然后流涎，有时出现呕吐，部分动物表现震颤和阵发性抽搐，呼吸急促而逐渐变得表浅，大多数受试动物在马拉硫磷中毒数小时后死亡，有些在2～3天内死亡〔1〕。

有的学者用体内和体外试验研究了马拉硫磷对胆碱酯酶（乙酰胆碱底物）、脂族酯酶（甲基丁酸酯底物）和芳基酯酶（苯基醋酸酯底物）的效应。

大鼠的脑、血清、红细胞、肝、肾、肠、心、脾是这些酶的主要来源。按Хестрин法测定酯酶活性，证实马拉硫磷在体外抗酯酶作用的程度与其毒性之间存在着相关性〔2〕。

根据马拉硫磷的蓄积特性确定(Л.И.Медведь分类法)属于第4级的弱蓄积的物质，蓄积系数>5；每天给大鼠1/20～1/10LD_{50}剂量的马拉硫磷时，其蓄积效应小，蓄积系数>6〔2〕。

研究马拉硫磷对小鼠、大鼠和兔的毒性，是通过灌胃，以180和40mg/kg剂量，持续1～2个月以及用1、0.01和0.0015mg/kg剂量，持续6个月，结果发现高剂量组（180和40mg/kg)的小鼠活动能力显著降低。给180mg/kg剂量持续3～4天的家兔内脏器官的病理形态学检查发现其肝、肾和心肌有极明显的变性改变，肺和消化道有炎症反应。给予

China

40mg/kg剂量持续30天的大鼠，其防御性反射的潜伏期没有改变。慢性接触（6个月）剂量为1、0.01和0.0015mg/kg的家兔，未发现有中毒的征象〔15〕。

给大鼠昼夜（24小时）吸入0.380mg/m³马拉硫磷，持续3个月。发现胆碱酯酶活性受抑制，尿中粪卟啉排泄增加和尿17酮类固醇减少，内脏器官出现病理生理和组织化学的改变，而慢性吸入0.075mg/m³剂量组，上述的变化不明显，吸入0.014mg/m³是无害的〔9〕。

研究马拉硫磷气溶胶与其分散度的毒性效应关系，是给雄性大鼠一次吸入粒径为20、50、100、200和300μm和慢性吸入（每天4小时，持续3个月）粒径为20和300μm，浓度均为2.3mg/m³的马拉硫磷气溶胶，证实了一次吸入后，血液和内脏器官中的胆碱酯酶活性抑制的程度与20～50μm气溶胶的分散度有直接关系，慢性实验也证实有同样的关系。长期吸入粒径20μm的马拉硫磷气溶胶时，可使嗜曙红细胞数量和肾上腺抗坏血酸含量减少，血液储备碱度增高，而吸入300μm气溶胶后，上述变化不明显〔19〕。

为了评价马拉硫磷对大鼠的年龄有关的效应，因而测定不同鼠龄的大鼠（1、2、3、4周和性成熟期）对马拉硫磷的敏感性，结果发现一周龄和肾上腺切除的大鼠比性成熟期大鼠更为敏感（其制剂的LD_{50}分别比性成熟期低2.2和2.4倍），而幼鼠的敏感性接近于性成熟期。马拉硫磷中毒的性成熟期大鼠与幼鼠相比较，显示出垂体-肾上腺系统起着更重要的作用〔20〕。

通过慢性大鼠实验（6个月）研究粗制马拉硫磷（48～50%马拉硫磷、40%二甲苯、10%二甲基二硫代磷酸和马来酸酯）的效应。给大鼠灌胃LD_{50}的1/30（LD_{50}=1760

China

mg/kg）后，出现血液胆碱酯酶活性降低、蛋白异常血症和巯基总量降高；灌胃LD_{50}的1/60（20mg/kg）能引起相对性白细胞增多、血红蛋白和红细胞总量增高〔21〕。

粗制马拉硫磷对大鼠免疫反应的研究，是给大鼠持续吸入3个月之后，发现引起大鼠的免疫生物学的反应性障碍，表现血清备解素水平降低和嗜中性白细胞的吞噬活性改变〔22〕。

用细菌性抗原作初次免疫的前后皮下注射马拉硫磷以及二次免疫（50天后）之前立即再次皮下注射马拉硫磷的方法，研究马拉硫磷对于家兔抗体生成的影响，证实了它能抑制动物的初次免疫反应，表现指数期延长、抗体滴度达到最高水平的时间延迟，整个观察期的抗体滴度降低，在最初5天内，二次免疫反应即受到抑制。大鼠在注射组织性抗原的前后给予马拉硫磷，可抑制初次免疫反应，表现在观察的初期抗体滴度降低。因此，认为马拉硫磷能抑制细菌性和组织性抗原方面的抗体生成〔23〕。

应用含有延效剂（如聚乙烯醇）的1%与2%的马拉硫磷乳剂给牛施用后24小时和5天，牛的血液胆碱酯酶活性没有改变〔24〕。

应用30%马拉硫磷浓缩剂配制0.5～1%水乳剂，对小鼠、大鼠和家兔一次暴露4小时和1天内每隔4小时暴露30分钟，并不发生中毒的症候群，当其浓度增加到1.5～3%时，实验动物出现胆碱酯酶活性抑制以及气管和支气管发生炎症反应〔24〕。

研究昼夜吸入0.380、0.075和0.014mg/m³浓度的马拉硫磷持续3个月后，观察大鼠形态学、病理生态学和组织化学的变化，结果发现，0.380mg/m³可引起血液循环障碍（例如多血症、血细胞渗出性出血、血管壁通透性障碍和水肿），脑、心、

China 需要全本请访问 www.ertongbook.com