

国际化学品安全规划署

环境卫生基准: 39, 40, 41, 42, 43, 44, 50

联合国环境规划署

国际劳工组织

合编

世界卫生组织

中国标准出版社

127457

DF11/05

国际化学品安全规划署

环境卫生基准: 39, 40, 41, 42, 43, 44, 50

百草枯和敌草快

硫丹

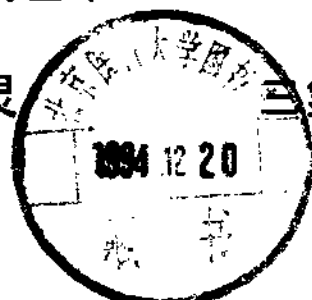
五氯硝基苯

四氯硝基苯

开蓬

灭蚁灵

三氯乙烯



联合国环境规划署

国际劳工组织

合编

世界卫生组织

中国预防医学科学院

环境卫生基准翻译组

译

R12
QYH
V39

中国标准出版社



A1C01091790

总目录

环境卫生基准	39	百草枯和敌草快.....	1
环境卫生基准	40	硫丹.....	157
环境卫生基准	41	五氯硝基苯.....	212
环境卫生基准	42	四氯硝基苯.....	244
环境卫生基准	43	开蓬.....	261
环境卫生基准	44	灭蚁灵.....	309
环境卫生基准	50	三氯乙烯.....	371

本报告汇集了国际专家小组的共同见解，但是并不代表联合国环境规划署、国际劳工组织或世界卫生组织的决定或既定政策

环境卫生基准 39

百草枯和敌草快

吕伯钦
贺锡雯 译

目录

百草枯

1. 提要和建议	11
1.1 提要	11
1.1.1 一般性质	11
1.1.2 环境中的分布与转化——环境影响	11
1.1.3 动力学和代谢	12
1.1.4 对实验动物的作用	12
1.1.5 对人的作用	13
1.2 建议	13
1.2.1 概要	13
1.2.2 预防和治疗	14
1.2.3 实验研究工作	14
2. 特征、性质和分析方法	14
2.1 特征	14
2.2 理化性质	14
2.3 分析方法	15
3. 环境中的来源	19
3.1 引言	19
3.1.1 生产工艺	19
3.1.2 杂质	20
3.2 生产与用途	20
3.3 除草作用的机制	22
4. 环境中的分布与转移	23
4.1 光化学分解	23
4.1.1 植物表面的光化学分解	23

4.1.2 百草枯在土壤和其它矿物质表面的光化学 降解.....	24
4.2 微生物的降解.....	24
4.3 环境中的吸收与转化.....	25
4.3.1 土壤.....	25
4.3.2 水.....	28
4.3.3 空气.....	30
4.3.4 植物.....	32
4.3.5 动物.....	34
5. 残留的生物活性.....	35
5.1 土壤生物.....	35
5.2 残留对作物果实的作用.....	36
5.3 对鱼和水生物的作用.....	36
5.4 对鸟类的作用.....	37
6. 动力学和代谢.....	38
6.1 动物研究.....	38
6.1.1 吸收.....	38
6.1.1.1 经口吸收.....	38
6.1.1.2 肺吸收.....	39
6.1.1.3 经皮吸收.....	39
6.1.2 分布.....	39
6.1.3 代谢转化与排泄.....	43
6.2 对人类的观察.....	44
6.2.1 对百草枯摄入后中毒的非致死性病例观察.....	44
6.2.2 对食入百草枯中毒的观察: 致死性病例.....	45
6.2.3 百草枯浓度对百草枯中毒病例的意义.....	45
6.3 生化机制.....	47

7. 对动物的作用	49
7.1 对实验动物的作用	49
7.1.1 呼吸系统	49
7.1.1.1 肺的病理形态学研究	53
7.1.1.2 肺损害的种属差异	54
7.1.1.3 肺功能的研究	55
7.1.2 肾系统	55
7.1.3 胃肠道和肝	56
7.1.4 皮肤和眼睛	56
7.1.5 其它系统	57
7.1.6 对生殖的作用、胚胎毒性和致畸性	57
7.1.6.1 对生殖的作用	57
7.1.6.2 胚胎毒性和致畸性	58
7.1.7 致突变性	58
7.1.8 致癌性	58
7.2 对家畜的影响	59
7.3 百草枯的剂量—效应关系	60
7.4 降低百草枯毒性的方法	60
7.5 年龄、性别与毒性的关系	62
8. 对人的作用	63
8.1 事故性和自杀性中毒	63
8.1.1 病例报告	63
8.1.2 百草枯中毒病例的分布	63
8.1.3 入体途径	65
8.1.4 剂型	65
8.1.5 剂量	65
8.1.6 关于致死性百草枯中毒的临床和病理 形态学资料	65

8.1.6.1	呼吸系统	65
8.1.6.2	肾脏系统	67
8.1.6.3	胃肠道系统、肝和胰	67
8.1.6.4	心血管系统	68
8.1.6.5	中枢神经系统	68
8.1.6.6	肾上腺	68
8.1.6.7	妊娠	68
8.1.7	百草枯中毒的恢复	68
8.2	职业性接触	70
8.2.1	流行病学研究和病例报告	70
8.2.1.1	喷药人员	70
8.2.1.2	剂型配制工人	73
8.2.2	职业性中毒病例与局部腐蚀作用	74
8.2.2.1	口服	74
8.2.2.2	皮肤吸收	75
8.2.2.3	对局部皮肤和指甲的作用	76
8.2.2.4	眼的损害	76
8.2.2.5	吸入	76
8.3	使用百草枯污染的大麻	77
8.4	治疗百草枯中毒的指南	77
9.	对人体健康和环境影响的危险性评价	78
9.1	接触	78
9.2	百草枯中毒	80
9.2.1	自杀服毒	80
9.2.2	事故性中毒	80
9.2.3	职业性中毒	80
9.3	职业性接触	81

9.4 作用.....	81
9.4.1 百草枯的动物毒性.....	81
9.4.2 生物体液和组织中的百草枯测定.....	82
9.5 国际机构的早期评价.....	82
9.6 结论.....	82
参考文献	84

敌草快

1. 提要与建议	113
1.1 提要	113
1.1.1 一般性质	113
1.1.2 环境中的分布、转化及对环境的影响	113
1.1.3 动力学与代谢	114
1.1.4 对动物的作用	114
1.1.5 对人的作用	115
1.2 建议	115
1.2.1 概要	115
1.2.2 预防与治疗	115
1.2.3 实验工作	115
2. 性质和分析方法	115
2.1 理化性质	115
2.2 分析方法	117
3. 环境中的来源	118
3.1 生产和用途	118
4. 环境中的分布、水平和接触	118
4.1 敌草快的光化学降解和微生物降解	118
4.1.1 光化学降解	119
4.1.2 微生物降解	119
4.2 土壤中敌草快的吸收、残留量和接触状况	120
4.2.1 敌草快在土壤颗粒物上的吸附	120
4.2.2 敌草快在土壤中的残留水平	120
4.2.3 残留的敌草快对土壤生物活性、植物和作物产 量的影响	121
4.3 敌草快的转化、残留量及对水生物和作物的影响	121

4.3.1 敌草快在水中的转化和残留·····	121
4.3.2 残留的敌草快对水生物和作物的影响·····	122
4.4 敌草快的接触及其在植物与动物中的残留水平·····	123
4.4.1 植物·····	123
4.4.2 动物·····	125
4.5 空气中敌草快水平和工人的接触·····	125
5. 动力学和代谢·····	126
5.1 动物研究·····	126
5.1.1 吸收·····	127
5.1.2 分布·····	127
5.1.3 代谢转化和排泄·····	129
5.2 对人体的观察·····	130
6. 对动物的作用·····	130
6.1 对实验动物的作用·····	131
6.1.1 胃肠道系统与肝脏·····	131
6.1.2 肾脏系统·····	132
6.1.3 眼和皮肤·····	132
6.1.4 呼吸系统·····	134
6.1.5 神经系统·····	134
6.1.6 对生殖的作用、胚胎毒性和致畸性·····	134
6.1.6.1 对生殖的作用·····	134
6.1.6.2 胚胎毒性和致畸性·····	134
6.1.7 致突变性·····	135
6.1.8 致癌性·····	135
6.2 对家畜的影响·····	136
6.3 敌草快的剂量—效应关系·····	136
7. 对人的作用·····	140

7.1 病例报告·····	140
7.2 对农业工人的影响·····	142
7.3 急救与治疗·····	143
8. 对人体健康危险性和对环境的影响的评价·····	143
8.1 接触·····	143
8.1.1 土壤、水、空气和食物源对整个敌草快摄取中的 相对地位·····	143
8.1.2 居民的接触·····	144
8.1.3 职业性接触·····	145
8.2 作用·····	145
8.2.1 敌草快的动物毒性·····	145
8.3 国际机构对敌草快的早期评价·····	146
8.4 结论·····	146
参考文献·····	148

百草枯和敌草快环境卫生基准工作组会议

Members

- Dr D.A. Akintonwa, Department of Biochemistry, College of Medical Sciences, University of Calabar, Calabar, Nigeria
Dr A. Bainova, Institute of Hygiene and Occupational Health, Medical Academy, Sofia, Bulgaria (Rapporteur)
Dr J. Bus, Chemical Industry Institute of Toxicology, Research Triangle Park, North Carolina, USA
Dr R. Davies, Pinalba, Queensland, Australia (Chairman)
Dr G.R. FitzGerald, Ardkeen Hospital, Waterford, Ireland
Dr S.K. Kashyap, National Institute of Occupational Health (Indian Council of Medical Research), Meghaninagar, Ahmedabad, India
Dr L.L. Smith, ICI Central Toxicology Laboratory, Alderley Park, Macclesfield, Cheshire, England

Representatives of Other Organizations

- Dr M.A. Arellano-Parra, Latin-American Association of Poison Control Centres
Mme M.Th. van der Venne, Commission of the European Communities, Health and Safety Directorate, Luxembourg

Observer

- Mr C. Willis, International Group of National Associations of Agrochemical Manufacturers (GIFAP)

Secretariat

- Dr J. Cabral, International Agency for Research on Cancer, Lyons, France
Dr M. Gilbert, International Register for Potentially Toxic Chemicals, United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland
Dr K.W. Jager, Division of Environmental Health, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland (Secretary)
Ms A. Sundén, International Register for Potentially Toxic Chemicals, United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland
Dr N. Vandekar, Division of Vector Biology and Control, Pesticides Development and Safe Use, World Health Organization, Geneva, Switzerland
Dr C. Xintaras, Division of Noncommunicable Diseases, Office of Occupational Health, World Health Organization, Geneva, Switzerland

百草枯

1、提要和建议

1.1 提要

1.1.1 一般性质

百草枯 (1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶) 是一种非选择性接触性除草剂。在若干国家和地区, 包括中国、台湾省、意大利、日本、英国和美国均有生产, 并广泛用于 130 个左右的国家中。如果不在有控制严格的生产条件下制造百草枯, 就会含有某些比母体化合物更毒的杂质。使用的百草枯几乎全部是百草枯二氯盐, 而且通常利用表面活性剂类的增湿剂配成剂型。

百草枯的除草性质和毒理学特性取决于它本身以阳离子形式接受一个电子形成自由基的能力, 这种自由基与分子氧反应而使百草枯阳离子还原, 同时产生超氧化物阴离子。这种氧自由基可以直接或间接地造成细胞死亡。

1.1.2 环境中的分布与转化——环境影响

百草枯存留在植物表面, 进行光化学降解而形成比母体化合物毒性更低的化合物。

百草枯落入土壤里, 迅速牢固地吸附在泥土的矿物质中。这种过程可使百草枯失去其除草活性。游离的百草枯可被一系列土壤微生物降解, 然而被牢固吸附的百草枯的降解是比较缓慢的。长期的田野研究表明, 其降解率为每年 5%~10%。牢固结合的百草枯对土壤中小型动物和微生物的加工过程不产生有害作用。

残留的百草枯被水草和底层泥土牢固吸附而从水中迅速消失。百草枯对鱼的毒性较小, 不产生蓄积性。正常使用百草枯杀灭水草时对水生生物不产生危害。当在生长大量杂草的水中应用百草枯处理部分杂草的生长时, 应引起注意, 因为腐败的水草会降低水中溶解

氧的含量，以致危及鱼类。处理后 10 天内不得用此种百草枯处理过的河水进行灌溉。

百草枯不挥发，喷药后空气中百草枯的浓度很低。在正常工作条件下，工人在喷药和收割时的接触量仍远低于阈限值的浓度，进行这种操作时行人或生活在下风向的人们的接触量也仍然是较低的。

已证实常规使用百草枯不会损害鸟类。

只有直接在作物上喷药时，预期会产生有限的百草枯残留。在常规使用百草枯的条件下，喷药后 4 h 容许在牧场放牧，不会发生任何毒性作用。由此引起的动物性产品中的残留量也是很低的。

1.1.3 动力学和代谢

虽然口服中毒量的百草枯可以被吸收，但大部分摄入的百草枯是以原形从粪便中排出。百草枯也能经皮肤吸收，特别是经受损伤的皮肤。百草枯的毒性作用主要是因为它能催化孤电子的氧化还原反应的结果，由此导致细胞中烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸 (NADP) 的耗竭，并产生有毒形式的氧，如超氧化物自由基。

所吸收的百草枯经血流分布于体内的各个器官和组织，但不长期存在于任何组织中。肺脏藉助于与能量有关的依存过程，使百草枯从血浆中选择性地蓄积于肺内。因此，这个器官含有比其它组织更高的浓度。由于所吸收的百草枯主要经肾脏排除，所以吸收中毒量的百草枯后早期发生的肾衰竭将对其消除、分布以及在肺内的蓄积产生明显的影响。

1.1.4 对实验动物的作用

对大鼠、小鼠、狗和猴能引起特有的与剂量有关的肺损害，但对家兔、豚鼠和地鼠则否。对肺部毒性的特点在于初时发生肺水肿，损害肺泡上皮，然后可发展为肺纤维化。接触高剂量百草枯也可使其它器官，主要是肝和肾受到不甚严重的毒害。另外，只有在高剂量才可见到神经系统、心血管、血液、肾上腺和雄性生殖系统发生轻微毒性作用。

在长期研究中未发现百草枯有致畸或致癌作用。体外致突变性研究中虽一般显示有弱的潜在活性，但未曾得出结论性的结果，而在活体内研究的结果为阴性。

1.1.5 对人的作用

如果遵守使用措施的建议和坚持安全操作规程，职业性接触不会对健康有危险性。这已在短期或长期的评价潜在危险性的若干研究中得到证实。然而曾有关于指甲损害、鼻衄、迟性皮肤损伤的描述，而且通常可以作为一种指征，需重新评价其劳动操作条件。

据说职业性接触所致百草枯中毒的少数病例中，确定其原因常是一种或多种因素联合造成的，如浓的新产品污染皮肤，使用不合适的稀释液，应用有缺陷的设备，滥用工具（例如吹堵塞的喷嘴）或在污染皮肤或衣服时未作处理。浓乳剂的溅污引起皮肤和眼的损害。

已有许多自杀或事故性百草枯中毒病例的报道。除了少数特殊病例，由于不适当地应用浓乳剂灭体虱而发生的中毒外，少数病例是在摄入浓乳剂或颗粒状制剂而中毒的。

两型致死性中毒能加以鉴别：急性暴发型中毒在数天内发生死亡，而迁延型中毒可持续数周，发生致死性肺纤维化。随着中毒的严重程度可累及肾脏、肝脏及其它器官。摄入浓乳剂的病例通常可见口咽和食管的广泛损害。

口服后必须立即进行急救，应注意在送入医院前就进行抢救。

百草枯中毒的治疗效果十分令人失望，死亡率仍然很高。不太重的病例，无肺损害时，总是可以得到完全康复。

恢复的可能性取决于百草枯的摄入量、抢救与服毒的间隔时间。

1.2 建议

1.2.1 概要

如要得到合理的实际应用，20% 液剂产品应该只限于真正的农业技师、园艺师和专业人员才能进行使用。他们必须是受过训练者，会合适地维修设备，作合适的监护。

应竭力防止将产品倾注在有错误标记的容器中。

为了做到商品安全生产和降低死亡率，应作进一步的研究。国家应对各类化学物质，包括百草枯中毒病例进行登记。所得这类资料应使国际机构，如世界卫生组织也能获得。

1.2.2 预防和治疗

应该注意，不得让皮肤病患者（无论是原先有的还是受百草枯污染的）在恢复健康之前参加喷药。

必须强调指出，应尽可能地对百草枯中毒患者极早地进行治疗。当在中毒后 5~6 h 内就开始治疗，则从致死剂量挽救生命的可能性很大。

1.2.3 实验研究工作

应进一步研究百草枯在肺内，也包括其它器官内存留的机制，而且也要研究分子水平上所伴发的损害。

工作组根据现有资料指出，在现场条件下未观察到土壤中阳离子表现有交换能力饱和的状况。这表明，由直接存留的百草枯引起残留的药害是不可能的。建议这种资料予以发表。

现有的致突变性和致癌性研究虽一般提示百草枯不可能对人产生遗传毒性作用，但是尚需更详细的资料。

工作组曾指出，近来已完成了长期毒性和致癌性的测定，并建议结果在公开杂志上发表。

2、特性、性质和分析方法

2.1 特性

百草枯是一种非选择性接触性联吡啶除草剂。此名称适用于以下两种原药：1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶二氯化物 ($C_{12}H_{14}N_2Cl_2$) 或 1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶二甲硫酸盐 ($C_{12}H_{14}N_2(CH_3SO_3)_2$)。

2.2 理化性质

纯的百草枯盐类为白色，而粗制品为黄色。它们是结晶的、无味、吸湿性粉末，百草枯二氯化物的分子量为 257.2，百草枯二甲硫酸盐的分子量为 408.5 (Summers, 1980)。百草枯二氯化物（多数用