

环境中常见污染物

(第四辑)

〔苏〕 Н. Ф. 依兹麦罗夫 主编

中国环境科学出版社

(京) 新登字089号

内 容 简 介

本辑介绍了20种环境中常见污染物,对每种的控制、用途、进入环境中的途径、在环境中的含量及转化、对环境中生物的影响、各种环境中的测定方法、对哺乳动物的毒性、毒作用表现、中毒治疗、预防措施和卫生标准等做了详细介绍。

本书可供环保、卫生、农、牧、渔等部门和有关大专院校、工矿企业、科研单位的专业人员阅读。

**СЕРИЯ “НАУЧНЫЕ ОБЗОРЫ СОВЕТСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТОКСИЧНОСТИ И
ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ”**

环境中常见污染物

第四辑

〔苏〕 Н.Ф.依兹麦罗夫 主编

郑乃彤 等 译

责任编辑 李文湘

•

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

兴源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

•

1994年10月 第一版 开本 787×1092 1/32

1994年10月第一次印刷 印张 9 3/4

印数 1—2,000 字数 219千字

ISBN 7-80093-412-8/X·742

定价: 11.50元

原出版说明

“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与国际潜在有毒化学品登记中心所提供的资料在专业上相符。

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。

本丛书发表的材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是反映联合国环境规划署官方的观点。因为本丛书所发表的资料准确地符合现已发表报道，其中如有可能的错误、遗漏及其后果不由联合国环境规划署承担责任。

中译本序

联合国环境规划署潜在有毒化学品国际登记中心根据前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丰富文献资料，委托前苏联有关部门编写了这套丛书。原书是单行本出版，每册论述一种污染物，我们译出后汇编分辑出版，名为《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、蓄积、转化和从生物体中排出等，并详细介绍污染物对人体、家禽、家畜、鱼类等水生生物以及果树、蔬菜、农作物等的影响，还有中毒的防治方法，在不同环境中的测定方法、预防措施和法规标准等。因此，本书内容是保护环境、控制污染、防治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，由国家环境保护局科技处和中国预防医学中心卫生研究所化学品登记组组织译出。本书第四辑由郑乃彤同志进行统编、审校和修定。由于我们的水平有限，中译本有错误之处，欢迎批评指正。

国家环境保护局科技处
中国预防医学中心卫生研究所

目 录

西玛津	(1)
敌百虫	(12)
代森锰	(31)
乙基苯	(46)
二嗪农	(56)
二溴磷	(74)
钒及其化合物	(88)
镉	(110)
铈及其化合物	(146)
丙烯醇	(162)
酚的硝基衍生物	(175)
消螨普	(202)
蝇毒磷	(210)
三氯杀螨砒	(225)
苯	(232)
氨基乙二酰	(249)
茅草枯	(254)
溴硫磷	(266)
溴氰菊酯	(279)
倍硫磷	(290)

西 玛 津

医学副博士 B.H.拉基茨基

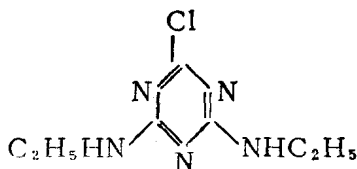
Л.И.巴维盖连

西玛津 (2-氯-4, 6二乙胺)-对-三氮杂苯。

分子式: $C_2H_{12}N_5Cl$

分子量: 201.7

结构式:



沸点: $227 \sim 228^{\circ}C$

蒸气压: $6.1 \cdot 10^{-9}$ mmHg 或 $8.13 \cdot 10^{-2}$ Pa

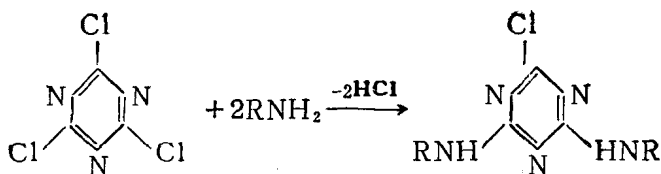
吸附系数 (K_{O-c}): 135

水中溶解度: 5mg/L $22^{\circ}C$

市售商品为可湿性粉末或糊状物, 其中含有效成分 50%、白陶土或者滑石粉 45%、粉状的亚硫酸-乙醇槽粕和 ОП-7 2%~3%。另一种市售制剂是含 80% 湿性粉末。

制 取

制取 2-氯-4, 6二乙胺-对-三氮杂苯, 其中包括西玛津, 主要方法是氰基氯化物与胺的反应:



这里R为C₂H₅,

生产工艺是一次性完成。利用苛性钠作为氯化氢的受体,并利用其他有机物,其中包括胺。

此外,可利用苛性钠和胺的水溶液放出的气态氰基氯化物得到西玛津,氯胺三氮杂苯经过滤、水洗和干燥。

工业生产西玛津是用单乙基胺与氰基氯化物在水或丙酮水溶液中相互作用而成,其温度不应超过50℃。物质反应是按等分子比例。在较高温度时,氰基氯化物和反应产生的中间物——2,4-二氯-6乙胺-对-三氮杂苯发生水解,产生的是粉末状氰基氯化物和不含大量氨和二乙胺的乙胺(最终产品中含有1%氨和5%的混合物)。

用 途

作为除草剂可用在玉米地、葡萄园、公园和一些种植园内消灭杂草(3~12kg/ha),草莓地——2~3kg/ha,低剂量(0.5kg/ha)用于冬小麦地,大剂量(15kg/ha以上)用于芟行冰草、狗牙根和一些其他多年生长的杂草。可用在铁路和公路以及工业建筑周围消除杂草。深秋在月季园地里喷洒:薰衣草——2.5kg/ha;野玫瑰——8~10kg/ha。

西玛津作为除草剂可消除不希望生长的灌木,可试用于消除蚊子的幼虫(15~20kg/ha)。

进入环境的途径

西玛津进入环境的主要途径是通过对农业用地和非农业用地的喷洒。

喷洒时污染土壤、水、植物和空气。也有可能通过制剂的迁移而形成二次污染。

在生产过程中西玛津的粉尘扩散于生产车间。

西玛津从土壤进入农作物是通过根部，制剂沿土壤的垂直方向一年渗入7~15cm，扩散速度为 $D = 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{C}$ 。

在土壤灌溉条件下西玛津可以渗入70cm深。

西玛津喷洒土壤，在1ha面积、使用定额5kg/ha时，随污水进入水体为4.2%；在有5cm以上覆盖土和坡度5度时为1.3%。

在农灌条件下西玛津有污染地下水的危险。

在各种环境中的含量

西玛津在土壤中的浓度取决于制剂的使用消耗。唐波夫省施用量分别为1、2、3、5、8、10和20kg/ha时，在施用后30天土壤的0~10cm土层中，西玛津浓度分别为痕迹、0.46、1.29、2.30、3.20、5.40和7.20mg/kg；经过60天，分别为痕迹、0.17、0.27、1.3、1.0、2.1和3.3mg/kg；经过75天，分别相应为0、痕量、0.47、0.18、1.2和1.8；经过330天，分别相应为0、0、0、-、0.12、0.32和0.56；经过690天，相应为0、0、0、-、-、痕量和0.32（即此时未检出制剂）。

基辅省第一年施用西玛津6kg/ha，第二年3kg/ha，第五年在0~5cm的土层中含量为0.1mg/kg；10~20cm土层中为0.08mg/kg；20~40cm土层中未检出。

阿扎里苏维埃社会主义自治共和国在试验田里施用西玛津剂量为5、10和20kg/ha，玉米粒中西玛津残留量分别为0.27、0.43和0.47mg/ha。

在尼日涅特涅波罗维亚的试验田中经过三年使用西玛津3~6kg/ha后，葡萄粒中未检出残留量，六年施用后可检出0.1mg/kg，结论是经过三年施用后必需停用1~2年。顿涅区在苹果园中使用西玛津6~8kg/ha后，未发现苹果中有西玛津的残留。基辅省在苹果园试验中，西玛津使用量第一年为6kg/ha；第二年为3kg/ha；第四年苹果中的含量未超过容许标准(0.2mg/kg)；第五年其残留量为容许标准的1.5倍，在半熟的苹果中含量为0.2mg/kg；在第六年未施用西玛津，果实中未检出残留。

在摩尔达维亚的试验区中施用西玛津6~8kg/ha五次，在葡萄中未检出残留。在施用西玛津2kg/ha的青玉米粒中未检出；当西玛津剂量增至3~8kg/ha时，未发现玉米粒中有蓄积。

在外环境中转化的途径

在土壤和农作物中的-对-三氮杂苯，其中包括西玛津可被化学和生物化学的多次转化，氧化为 $\text{>N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \swarrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \rightarrow$
 >NH ，氧化水解 $\text{>CCl} \rightarrow \text{>COH} + \text{HCl}$ ，西玛津由于脱氧而形成 CO_2 ，水中西玛津由于光解作用形成它的氧化物。

土壤微生物，包括真菌类能分解西玛津，微生物的参加对多次进入土壤的除草剂起着加速分解过程。据监测，西玛津是通过土壤微生物实行去烃化作用的。

西玛津在水、甲烷、乙醇、丁烷和紫外线波长300nm时发生光解作用，最大分解速度可在 $\lambda 260\text{nm}$ 观察到。

西玛津的光化学分解是在光敏化作用下的游离基过程。光解作用在土壤表面进行很慢。

农作物中2-氯-对-三氮杂苯，其中包括西玛津，在水解作用下合成非植物毒性的二氧化物，据认为，这个过程不是在所有植物中都有，而只在含有2, 3-二氧-7-甲基氧苯，1, 4-乙二酸杂苯的植物如玉米、小麦和黑麦。

土壤中2-氯-对-三氮杂苯的代谢作用主要由于水解作用，是2-氯-对-三氮杂苯转化为2-氧-对-三氮杂苯代谢作用的主要途径。

土壤中的pH和有机物质过少，对三氯杂苯衍生物的水解过程有严重影响。

西玛津吸附性质的统计和动态资料见表1和表2。

表 1 一般给水中不同活性炭剂量对西玛津的去除效率

牌 号	剂 量	稳定浓度为0.15mg/L	初始可能最高浓度
		时吸附去除(mol/g)	(mg/L)
OY-A	10	0.68	1.5
КАД	15	0.045	0.28
БАУ	20	0.065	0.40

土壤中胶体有效地吸收西玛津，皂土对西玛津的吸附量较低，泥煤比它低3倍，腐植质比它低2倍。

西玛津是相对不易挥发的化合物，它在土壤表面的挥发

表 2 KAD活性碳有效作用时间与西玛津起始浓度的关系

开始稳定		吸附去除	统计处理 a = 克 × 0.4	动态吸附系数
(mol/L)	(mg/L)	(mol/g)	(mol/cm)	(min/cm)
0.02475	5	0.11	0.044	53.3
0.0099	2	0.09	0.036	109.0
0.00495	1	0.072	0.0288	175.0
0.00138	0.28	0.05	0.02	435.0

量还不如由于吸附而降低的量。挥发性随土壤湿度的加大而相对增加。

研究西玛津进入土壤的影响表明，当西玛津在1ha土壤表面上撒布时可检出4.2%，如拌在土壤里可检出1.3%。湿润粉末施用量标准：5kg/ha埋在5cm土里，灌溉标准50mm/h，径流坡度——5度。

西玛津在土壤和农作物里的分解速度与加入的剂量、土壤类型、生长时间和气候条件有关，根据这些因素，西玛津在土壤中可存在2~14个月；5~24个月。

在阿扎里亚热带气候里，西玛津从施用量为5~20 kg/ha的耕作层里经110至120天消失在乌拉尔的暗棕色重砂质粘土中施用西玛津2~4kg/ha短耕作期可保持2~8年。

关于对-三氮杂苯在食品中的残留量问题一般来讲是不存在的，但由于土壤中西玛津的缓慢迁移、防止水体污染在实际上是有必要的。

转化、蓄积和从机体内排泄

以西玛津1/10LD₅₀剂量给大鼠灌胃10天未见其在动物

内脏中蓄积，10天中从尿和粪便中排出3.98%~5.30%的西玛津。用光电比色法测定灵敏度为5 μ g（分析样品），尿和粪便排出各占24%~54%，呼出气排出0.11%~0.19%。

饲料中含西玛津100mg/kg多次饲喂母牛，在其内脏和肌肉中未发现西玛津（测定方法灵敏度为0.1mg/kg），给大鼠灌胃西玛津1/10LD₅₀，10天后，从尿中排出0.06%~0.07%。原形西玛津在动物脏器中未见蓄积。

给奶牛一次性西玛津100mg/kg，从其奶中检出西玛津第一天为0.74mg/kg，第四天少于0.02mg/kg。在第14天得到相似的结果，也就是说在给药后四天，药剂几乎排完了。西玛津随饲料给母牛50mg/kg西玛津饲喂的第14天，其奶中未检出西玛津及氧化西玛津（方法灵敏度为0.04mg/kg）。

在动物体内2-氯-对-三氮杂苯的分解主要形成麦脱甘胜的结合体。随着N-去烃化在一定程度上进行了N-烷基侧链的 ω -氧化。

除西玛津完全地去烃化代谢，在大鼠和家兔的尿中发现少量的N（2-氯-4-氨基-对-三氮杂苯-6）甘氨酸。

在动物体内2-氯-对-三氮杂苯发生水解是困难的，由此可设想，三氮杂苯环在哺乳动物体内不会破裂。

对哺乳动物的毒性

西玛津一次性灌胃的LD₅₀对小鼠为4100 $\pm$ 900mg/kg，大鼠为1390 $\pm$ 218mg/kg。急性中毒的临床症状表现为中枢和植物神经系统的症状，也有实质性器官的。中毒后一两天或迟至四天出现呼吸减弱的情况下发生死亡。

药剂有微弱的蓄积性质，给动物的1/10和1/20LD₅₀剂量经50次灌胃后，引起动物体重下降、血色素和红细胞数减少，淋巴分类相左移，此时的蓄积系数为1.2~2.8，在剂量为1/10LD₅₀（1g/kg）灌胃四个月未见西玛津有明显的蓄积性质，但这时可见过氧化氢酶活性降低和蛋白反应改变。

给大鼠每天灌胃西玛津100和20mg/kg剂量六个月的研究表明，剂量100mg/kg引起毒性反应；而20mg/kg剂量组为阈剂量，有萎缩性胃炎和血液淋巴细胞数增加的现象。

给家兔皮肤涂抹西玛津500mg/kg 30天，未见皮肤有明显吸收作用，但有微弱的刺激反应，经15~30min后消退。

由于西玛津的低毒，一次性吸入未获得致死的效应。在每天吸入连续30次的作用下致死浓度为1300~2800mg/m³，毒作用浓度为100~1000mg/m³；阈作用浓度为50mg/m³。一次性给绵羊西玛津250mg/kg具有毒作用，每天给绵羊50mg/kg在第31天引起死亡；100mg/kg在14天死亡；400mg/kg在第9天死亡。

西玛津对牛的毒作用剂量为250mg/kg，连续三次给予此剂量未引起死亡。从事生产西玛津的工人（工龄二年半）诉说经常有粘膜刺激，但离开工作后又很快恢复；有人诉说皮肤搔痒、头痛、心区痛、鼻出血，少数有职业性皮炎（四肢、颈部和胸部有红色搔痒斑点皮疹，对三名工人化验血液发现γ球蛋白含量增加和血小板减少症。工作区空气中西玛津粉尘30mg/m³时，工人们诉说工作后嗅觉迟钝，此外，长期接触的工人具有植物神经系统失调、睡眠不好、易疲劳、个别有心电图改变，肝脏的糖元和蛋白的合成机能以及抗毒能力有降低。

毒作用表现

致癌性 西玛津在皮下侵入和涂抹皮肤作用下有微弱的致瘤作用，新赘物发生在少数动物里（不大于30%）和实验的后期（一年半后）。

致突变性 可在农作物和磨菇上观察到。西玛津对果蝇的致突变可使数目增加3~5倍。

神经性毒性 给家兔西玛津250mg/kg ($1/2LD_{50}$) 灌胃后进行研究，在实验后期观察到中枢神经系统兴奋和抑制作用的机能抑制。

1/10和1/100 LD_{50} 的西玛津 (LD_{50} 为500mg/kg) 慢性作用未见中枢神经系统具有统计学意义的变化。

对生殖过程的影响 给大鼠1/50 LD_{50} (62.8mg/kg) 西玛津灌胃一个半月，观察到精子生成受破坏，正常精子数量减少，带有胚胎上皮小管的数目增加。

刺激作用 西玛津落到工人的皮肤上有搔痒和出现皮疹，溅入眼睛内有刺激作用。

对外环境中生物体的影响

水中西玛津对鱼类48小时的 LC_{50} (mg/L)，河鲢为5~56；大耳鲈鱼为16~118；银鲫为56。把浸泡过西玛津的鱼置于清水中，从其体内排出一半西玛津的时间不大于三天。

在西玛津中暴露48小时的 LC_{50} ，对横翅虫的幼虫为50mg/L，对异脚目虾为21mg/L，西玛津浓度0.5~10mg/L可以杀灭一半的蜉蝣、蚊虫、蛹、蜻蜓、甲虫类、水蛭、

蜗牛。

西玛津的致死浓度对梭鱼为45mg/L,河鲈为60mg/L,鲤鱼为350mg/L,银鲢为6.6mg/L。

对陆上生物的毒性

对野鸭的LD₅₀为51200mg/kg,对鹌鹑为8800mg/kg。

西玛津对蜜蜂的LD₅₀一次要注入55~300μg,蜜蜂在西玛津浓度为6kg/ha的空气中持续接触,三天内有90%死亡。

在不同环境中的测定方法

可用光电比色法和薄层分析法测定空气中西玛津,灵敏度为0.07/10ml和相当1μg。苹果、草莓、葡萄和土壤中的西玛津可用光电比色法测定(灵敏度为3~5μg/1样品)。测定玉米中的灵敏度为0.05mg/30g。植物组织中测定的灵敏度为2μg,方法准确度为80%~100%。测定生物样品中的西玛津可用薄层分析加色谱仪(灵敏度为0.5μg/1样品半定量,误差为30%;也可用分光光电比色法测定,灵敏度为10μg/1样品,误差为12%~18%;测定土壤和水中的西玛津可用薄层和色谱法相结合或紫外分光光度法。

中毒治疗

对三氮杂苯制剂目前无特异的对抗药。急性中毒治疗的总措施是洗胃、使用拮抗剂(单宁、烤过的氧化镁、活性炭)、电解质平衡稳定剂、肾上腺激素制剂、心脏和利尿制剂

以及营养饮食等。

可用叶酸 (3次/日, 0.02g/次) 和B₁₂ (100μg肌肉注射)。

无害化和消除

采取常规的无害化措施, 交通工具、容器和污水用漂白粉消毒, 房间和室内地面用漂白粉, 包装材料等用苛性钠溶液, 农业上消除莠草允许10kg以下。

消除水中西玛津可用活性炭过滤。

考虑到西玛津在外环境中较稳定, 必须严格遵守使用和卫生学建议的规定。操作中要有个人防护措施。工作场所空气中最高容许浓度为2mg/m³, 居住区大气中平均最高和日平均浓度为0.02mg/m³。

水体中不容许含有西玛津, 粮食中最高残留量为1mg/kg, 水果中0.2mg/kg, 葡萄中0.05mg/kg, 土豆中0.2mg/kg。

郑乃彤 译

敌 百 虫

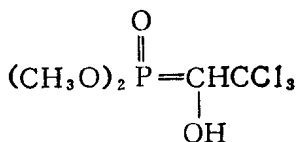
生物学副博士 И.В.西伦梯也娃

敌百虫 (0,0=甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基)-磷酸酯) 是一种有机磷化合物。

分子式: $C_4H_8Cl_3O_4P$

分子量: 257.45

结构式:



敌百虫为白色结晶粉末, 熔点为73~74℃, 沸点在0.1 mmHg情况下相当100℃。

蒸气压力在20℃条件下为 7.8×10^{-6} mmHg, 在20℃ 情况下挥发性为0.11 mg/m³, 水中溶解度为12.3%。

工业用敌百虫含三氯乙基、二甲基亚磷酸盐、亚磷酸、2,2-二氯乙烯基二甲基磷酸酯(敌敌畏)、0-甲基-2,2,2-三氯-1-羟基乙(基)-磷酸和2,2,2-三氯-1-羟基乙(基)磷酸和2,2,2-三氯-1-羟基乙(基)磷酸。净化的“中性敌百虫”含敌敌畏、0-甲基-2,2,2-三氯-1-羟基乙(基)亚磷酸和磷酸。

上述化合物分离鉴定用水平电泳法在列宁格勒牌纸上进

1 mmHg=133.322 Pa 全书同。