

专论与综述

Reviews

建议我国重视五氯硝基苯的应用风险

刘晓漫, 曹劫程*, 王秋霞, 颜冬冬, 欧阳灿彬, 李园

(中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要 五氯硝基苯是一种化学性质稳定的有机氯农药, 在环境中很难降解, 并容易通过食物链富集到生物体内。由于五氯硝基苯及其制备过程中的杂质(六氯苯、二噁英等)对生态环境和人类产生的危害极大, 因此多个国家对其采取了禁用或限制使用的监管措施。本文概述了五氯硝基苯的毒性和环境危害及在国内外的应用情况, 介绍了五氯硝基苯的替代产品和替代技术, 并对其今后的管理和使用提出了建议。

关键词 五氯硝基苯; 毒性; 环境影响; 风险; 替代

中图分类号: S 481.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2017250

China should attach importance to the risk of quintozene application

LIU Xiaoman, CAO Aocheng, WANG Qiuxia, YAN Dongdong, OUYANG Canbin, LI Yuan

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract Quintozene is a chemically stable and biorefractory organochlorine pesticide which is easy to access to biological body and concentrate through food chains. Because quitozene and impurities (e. g. hexachlorobenzene and dioxin) in the process of preparing quitozene are harmful to eco-environment and human health, many countries have banned or restricted its usage. This paper reviewed the toxicity of quitozene, harm to environment and its application in China and foreign countries. Some substitute products and alternative technologies for quitozene were suggested. In addition, several advices for the future management and application of quitozene were proposed.

Key words quitozene; toxicity; environmental impact; risk; substitute product

五氯硝基苯属取代苯类杀菌剂, 是种常用的有机氯农药, 首次合成于 1868 年, 1930 年由德国拜耳公司引入农业生产领域作为土壤杀菌剂取代了有机汞制剂。五氯硝基苯是一种保护性杀菌剂, 其抗菌机理为干扰细胞有丝分裂, 抑制孢子形成, 可防治多种植物病原菌, 例如立枯丝核菌 *Rhizoctonia solani*, 镰孢属 *Fusarium* spp.、葡萄孢属 *Botrytis* spp.、根霉属 *Rhizopus* spp.、曲霉属 *Aspergillus* spp.、薄膜革菌属 *Pellicularia* spp.、腥黑粉菌属 *Tilletia* spp. 病原菌, 是马铃薯、小麦、棉花、西瓜、番茄、茄子、人参、洋葱、生菜等农作物种植中常用的拌种和土壤处理剂。在国外, 五氯硝基苯还常用于防治草坪和观赏性植物、花卉上的病害。

1 理化性质

五氯硝基苯的英文化学名称为 pentachloronitrobenzene, 英文通用名称为 quitozene^[1-2]。

五氯硝基苯在室温下为无色或微黄色晶体, 有发霉气味, 熔点 146℃, 沸点 328℃, 密度 1.718 g/mL。25℃时, 蒸汽压为 12.7 mPa, 水中的溶解度为 0.44 mg/L。20℃时, 在各种溶剂中的溶解度分别为: 水 0.1 mg/L, 甲苯 1 140 g/L, 甲醇 20 g/L, 庚烷 20 g/L。辛醇-水分配系数(Log K_{ow})为 4.64。化学性质稳定, 常温下不易氧化和分解, 但高温干燥的条件下会爆炸分解, 降低药效^[3]。

收稿日期: 2017-06-30 修订日期: 2017-08-03

基金项目: 现代农业产业技术体系北京市创新团队(BAIC01-2017); 国家重点研发计划(2017YFD0201600)

* 通信作者 E-mail: caoac@vip.sina.com

2 毒性

五氯硝基苯是美国优先控制的 31 种污染物之一,美国环境保护署(EPA)将其列入第三类有毒化学品和 177 种有毒空气污染物,并且在 2006 年美国 EPA 的评估报告中将其归为 C 组可疑致癌物。

五氯硝基苯对哺乳动物低毒,大鼠经口 $LD_{50} > 5\ 050\text{ mg/kg}$,经皮 $LD_{50} > 2\ 020\text{ mg/kg}$,吸入 $LC_{50} > 6.49\text{ mg/L}$ 。大鼠接触高剂量五氯硝基苯时,出现轻微的竖毛、腹泻和瞳孔收缩。在 100 mg/kg 五氯硝基苯暴露量下,雄鼠出现甲状腺滤泡细胞肥大;在 $1\ 000\text{ mg/kg}$ 五氯硝基苯暴露量下,雌鼠和雄鼠均出现肝细胞肥大,甲状腺滤泡细胞增生^[1]。

五氯硝基苯中常含有六氯苯、四氯硝基苯等杂质。据报道,夹杂六氯苯的五氯硝基苯产品可导致小鼠胎儿腭裂和肾畸形。纯净的五氯硝基苯可致小鼠胎儿腭裂,但不会引起肾畸形。六氯苯可在小鼠脂肪组织、膀胱、皮肤、胸腺组织中富集。五氯硝基苯和五氯苯在小鼠组织中未发现富集现象^[4]。

长期接触五氯硝基苯会对人体产生什么样的影响尚不明确,但动物食用含五氯硝基苯的食物会导致肝损伤^[5]。五氯硝基苯能与雌激素受体结合,是一种潜在的内分泌干扰物^[6]。一项有关有机氯和胰腺癌的研究表明,五氯硝基苯高暴露区的居民患胰腺癌死亡的风险更高^[7]。美国政府工业卫生学者会议认为氯代硝基苯和氯苯胺类化合物是造成高铁血红蛋白症的主要毒性物质^[8]。另外,五氯硝基苯可能对皮肤和眼睛有刺激作用,引发角膜炎和结膜炎^[9]。

五氯硝基苯对鸟类低毒,北美鹌 14 d 的经口 $LD_{50} > 2\ 250\text{ mg/kg}$,并且在试验期未发现死亡、生理或行为异常情况,体重和取食也没有发生变化^[1]。

五氯硝基苯对蜜蜂、水生生物和蚯蚓高毒。蜜蜂接触 $LD_{50} = 0.1\ \mu\text{g/头}$ 。蚯蚓生长在含有 $108\ \mu\text{g/cm}^3$ 五氯硝基苯的土壤中,29 d 后全部死亡,而对照组死亡率为 8%。五氯硝基苯对虹鳟鱼 LC_{50} 为 0.55 mg/L ,对蓝鳃太阳鱼 LC_{50} 为 0.1 mg/L ,其亚致死效应表现为出血,丧失平衡能力,沉降于水底不动^[1]。

3 环境风险

五氯硝基苯及其中含有的杂质和代谢产物都是环境中持久性存在的污染物,具有较高的生物富集性。五氯硝基苯容易吸附于土壤有机质上,因此在

大多数土壤中的迁移性不强,但在砂性土壤中由于有机质含量低,容易发生五氯硝基苯渗漏导致地下水污染^[10]。五氯硝基苯施用后不仅可残留在土壤和水中,还可挥发到大气中。据报道,它在土壤中的半衰期一般为 5~10 个月;在空气中的光解半衰期为 $2\ 200\text{ d}$ ^[11]。

五氯硝基苯在生产过程中往往会形成副产物六氯苯(HCB)、四氯硝基苯、五氯苯和二噁英。六氯苯是一种持久性有机污染物(POPs),具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫功能失调、发育紊乱以及癌症等严重疾病^[12]。二噁英是世界公认的第一大致癌物,它在人体内的半衰期可长达 7 年,也就是说摄入二噁英 7 年后也只能排出一半的剂量^[11]。

五氯硝基苯在微生物的作用下会降解产生一系列的有机氯化物,其中五氯苯胺(PCA)和甲基五氯苯硫醚(PCTA)是五氯硝基苯的两种主要降解产物,具体降解路径见图 1^[13]。在哺乳动物体内,主要消解途径是经粪便排出五氯硝基苯母体或经尿液排出其代谢物。如进入大鼠、绵羊和猴子体内后,主要代谢物是五氯苯胺,其他代谢物包括五氯苯酚、五氯苯基硫甲醚、五氯苯、双甲基四氯苯、五氯苯基甲基硫化物和 *N*-乙酰基-*S*-五氯苯基半胱氨酸^[14]。在植物体内,五氯硝基苯代谢为五氯苯胺、甲硫基五氯苯和各种氯苯基甲基亚砷和砷^[14]。有机氯化物属于持久性有机污染物,化学性质稳定,在环境中很难降解,并且具有脂溶性,容易富集在居于食物链末端的一些捕食性鸟类和哺乳动物甚至人类体内,造成长期慢性毒性效应,积累到一定程度就会危害生物体的神经系统、破坏内脏功能,造成生理障碍,影响生殖和遗传,严重危害生物体的健康并影响后代生存。

4 国外禁/限用现状

五氯硝基苯在土传病害的防治中虽然起着非常重要的作用,但伴随着它的应用推广及使用量的增加,有关其毒性危害、环境污染、农药残留和生产过程中夹带的杂质等问题日益突出,为此,一些国家和地区政府已采取禁用或限制使用的监管措施。例如,韩国、印度、斯里兰卡、伯利兹、德国、瑞典、澳大利亚、芬兰、意大利、荷兰、奥地利、瑞士、罗马尼亚、日本、新西兰和欧盟等禁止了五氯硝基苯作为杀菌剂使用;加拿大、美国和以色列等明确限制了五氯硝基苯

的使用范围,具体的禁/限用情况见表 1^[2, 12, 15-16]。

5 国内登记和使用情况

目前,我国取得登记的五氯硝基苯产品有 22 个,其中有 1 个原药,其余均为制剂,剂型涉及悬浮种衣剂(5 个)、可湿性粉剂(6 个)、粉剂(9 个)、种子

处理干粉剂(1 个),登记的作物有棉花、小麦、西瓜和茄子。棉花上采用种子包衣或拌种方式防治苗期病害、立枯病、炭疽病、红腐病、蚜虫;小麦上采用种子包衣或拌种方式防治黑穗病、地老虎、金针虫、蛴螬、蝼蛄;西瓜上采用灌根方式防治枯萎病;茄子上采用土壤处理方式防治猝倒病。

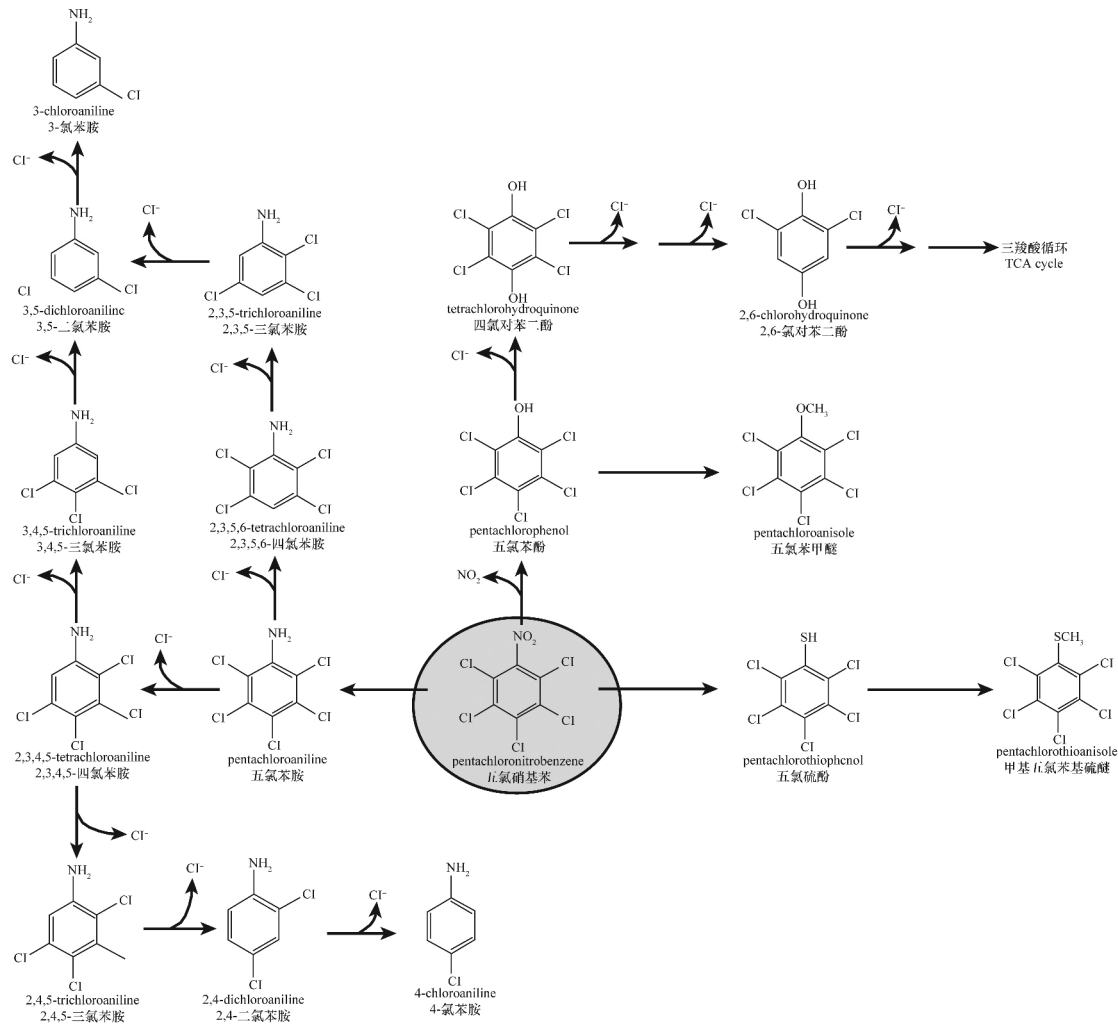


图 1 五氯硝基苯的降解途径
Fig. 1 Metabolic pathway of quintozene

表 1 国外五氯硝基苯的禁/限用现状

Table 1 Application status of quintozene abroad

国家 Country	禁用/限用时间 Forbidden/restricted use date	原因 Reason
澳大利亚 Australia	2010 年 4 月 9 日,澳大利亚农药兽药管理局(APVMA)停止了五氯硝基苯原药审批,2010 年 4 月 12 日停止了五氯硝基苯所有产品审批	产品中检测出杂质二噁英
美国 America	2006 年美国 EPA 明确了五氯硝基苯的使用范围,限于甘蓝类蔬菜(仅防治棒状硬化根)、商业生产上球茎类观赏植物和种子处理	五氯硝基苯在环境中的持久性和生物富集作用
加拿大 Canada	2010 年停售美国先锋集团(AMVAC)95%五氯硝基苯	95%五氯硝基苯含有持久性有机污染物六氯苯(HCB)
新西兰 New Zealand	2010 年 12 月 31 日加拿大有害生物管理局(PMRA)禁止了五氯硝基苯在休闲草坪应用,只可用于甘蓝类蔬菜或浸泡球茎类观赏植物	对人体和环境暴露的风险。产品中检测出杂质二噁英
德国 Germany	2011 年新西兰环境危害管理局(ERMA)提议禁用杀菌剂五氯硝基苯 1987 年禁用	对人体和环境暴露的风险。有足够丰富的替代产品。产品中检测出杂质二噁英 含有杂质六氯苯,并对下茬作物产生不可接受的残留危害

续表 1 Table 1(Continued)

国家 Country	禁用/限用时间 Forbidden/restricted use date	原因 Reason
韩国 Republic of Korea	1989 年禁用	在环境中持久存在及作物中的残留问题
日本 Japan	2003 年禁用	产品中检测出杂质二噁英
瑞典 Sweden	1985 年禁用	对实验动物存在严重慢性毒性效应
印度 India	1989 年禁用	有致癌风险
欧盟 European Union	2000 年禁用	对操作者和消费者的安全及非靶标生物的影响令人担忧,在环境中持久存在
斯里兰卡 Sri Lanka	1990 年禁用	美国 EPA 报道它有致癌性
奥地利 Austria	1992 年禁用	对实验动物致癌,并影响繁殖(胎儿或胚胎发育异常)
瑞士 Switzerland	1998 年禁用	存在环境风险
伯利兹 Belize	1985 年禁用	可能威胁环境、动植物或人类安全
罗马尼亚 Romania	2003 年禁用	产品中检测出杂质二噁英

除了农药登记数据库中的几种植物病害之外,农业生产中五氯硝基苯还常用于防治西瓜枯萎病、马铃薯疮痂病、菜豆猝倒病,十字花科蔬菜根肿病、根腐病、油菜、莴苣、豌豆菌核病^[17-18],甚至在人参、三七、黄芪、西洋参等中草药栽培土壤消毒过程中广泛使用,导致人参等保健植物产品中农药残留量增高,产品质量下降,严重制约了我国中草药的出口贸易^[19-20]。

6 五氯硝基苯的替代产品

国外用于替代五氯硝基苯防治草坪病害的产品有啉菌酯、多菌灵、百菌清、氯苯嘧啶醇、异菌脲、代森锰锌、咪鲜胺、丙环唑、戊唑醇、甲基硫菌灵、福美双和肟菌酯;防治观赏植物、蔬菜种苗和球茎类植物病害的产品有乙酸铜、啉酰菌胺、多菌灵、百菌清、氢氧化铜、咯菌腈、醚菌酯、甲霜灵、丙环唑、甲基硫菌灵、福美双和甲基立枯磷^[11]。

国内登记在册的可替代五氯硝基苯的产品非常多,例如防治棉花病虫害的药剂有敌磺钠、甲基立枯磷、噁菌铜、络氨铜、咯菌腈、噁霉灵、苯醚甲环唑、啉菌酯、吡唑醚菌酯、福美双、拌种灵、甲基硫菌灵、精甲霜灵、萎锈灵、多菌灵、吡虫啉、噁虫嗪、克百威;防治茄子猝倒病的药剂有福美双;防治西瓜枯萎病的药剂有啉核苷类抗菌素、申嗪霉素、噁霉灵、络氨铜、柠檬酸铜、多菌灵、地衣芽孢杆菌、甲基硫菌灵、福美双、多黏类芽孢杆菌、硫黄、多抗霉素、甲霜灵、氢氧化铜、混合氨基酸铜;防治小麦黑穗病和地下害虫的药剂有咯菌腈、苯醚甲环唑、氟唑环菌胺、灭菌唑、萎锈灵、福美双、戊唑醇、敌磺钠、拌种灵、噁虫嗪、咪鲜胺铜盐、啉菌酯、多菌灵、吡虫啉、辛硫磷、三唑醇。

此外,土壤处理中常用的熏蒸剂如氯化苦、威百

亩、棉隆和硫酰氟等均可作为五氯硝基苯的替代物。火焰消毒、热水消毒、蒸汽消毒、太阳能消毒、生物熏蒸等亦可替代五氯硝基苯,有效防治土壤中真菌、细菌、地下害虫等有害生物。

7 发展趋势和建议

五氯硝基苯从问世以来,曾有过辉煌的历史,至今在农业生产中仍起着重要作用。但随着科学技术的发展,以及人们对五氯硝基苯弊端认识的加深与替代产品的出现,五氯硝基苯的使用安全性问题已经在世界各国引起了广泛关注。欧盟和美国均已出台了禁用或限制使用范围的措施,但国内更多的工作是针对五氯硝基苯在不同样品中检出的分析方法的研究。为了保证粮食的增产丰收和保护生态环境安全,在我国目前条件下虽没有禁止五氯硝基苯的使用,但应对五氯硝基苯导致的环境问题引起高度重视,逐步采取相应的监督管理措施。鉴于此,对五氯硝基苯的安全使用问题建议如下:

(1) 加强禁限用政策和替代技术宣传,引导农民选购高效、低毒、低残留、环境友好型农药,树立科学、环保的用药意识。

(2) 强化原药生产源头治理,引进国外先进的生产工艺路线,减少杂质及副产物的含量。加强市场监督管理,建立质量抽检制度,确定产品中杂质的种类并限定其含量,对存在严重质量问题的产品及生产厂家要依法整治和取缔。

(3) 规范五氯硝基苯的使用范围和田间用量,跟踪监测其在生态环境中的应用风险。禁止在中药材等保健作物种植区及降水量大、地下水位浅的砂土地区使用。

(4) 建立健全农药残留监测体系,提高对环境中五氯硝基苯及其代谢产物的监测能力,保障农产

品质量安全。

(5) 积极研制五氯硝基苯的替代产品,逐步推进五氯硝基苯的自然淘汰。

参考文献

- [1] U. S. Environmental Protection Agency. Reregistration eligibility decision for pentachloronitrobenzene[R]. Washington, DC: Office of Pesticide Programs, 2006.
- [2] TAS D O, PAVLOSTATHIS S G. Occurrence, toxicity, and biotransformation of pentachloronitrobenzene and chloroanilines [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(5): 473-518.
- [3] 刘晓萍. 土壤中五氯硝基苯环境修复技术研究进展[J]. 广东化工, 2016(3): 56-57.
- [4] COURTNEY K D, COPELAND M F, ROBBINS A. The effects of pentachloronitrobenzene, hexachlorobenzene, and related compounds on fetal development[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1976, 35(2): 239-256.
- [5] Food and Agriculture Organization. Evaluations of some pesticide residues in foods: Quintozene[R]. Rome, Italy: FAO, United Nations, 1970.
- [6] ZOU Enmin, HATAKEYAMA M, MATSUMURA F. Foci formation of MCF7 cells as an *in vitro* screening method for estrogenic chemicals [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2002, 11: 71-77.
- [7] CLARY T, RITZ B. Pancreatic cancer mortality and organochlorine pesticide exposure in California, 1989-1996 [J]. American Journal of Industrial Medicine, 2003, 43: 306-313.
- [8] U. S. National Library of Medicine. 1995. Hazardous substances databank [M]. Bethesda, MD: USNLM.
- [9] ARORAP K, BAE H H. Toxicity and microbial degradation of nitrobenzene, monochloronitrobenzenes, polynitrobenzenes, and pentachloronitrobenzene [J]. Journal of Chemistry, 2014, 2014: 265140.
- [10] SUTTON C, RAVENSCROFT J E, STEEGER T M, et al. Environmental fate and ecological risk assessment for the re-registration of pentachloronitrobenzene[R]. Washington, DC: U. S. EPA, Office of Pesticide Programs Environmental Fate and Effects Division Environmental Risk Branch IV, 2004: 056502.
- [11] Environmental Risk Management Authority (ERMA). Decision: Application for the reassessment of a hazardous substance under section 63 of the hazardous substances and new organisms act 1996: Water dispersible granule or wettable powder containing 750 g/kg quintozene[R]. Environmental Risk Management Authority (ERMA), Wellington, New Zealand, 2011.
- [12] 吴荣芳, 解清杰, 黄卫红, 等. 六氯苯的环境危害及其污染控制[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(8): 7-10.
- [13] ARORA P K, SASIKALA C, RAMANA C V. Degradation of chlorinated nitroaromatic compounds [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 93(6): 2265-2277.
- [14] MACBEAN C. The pesticide manual: a world compendium [M]. British Crop Protection Council, 2012.
- [15] SHIN S K, KIM J E, KWON G S, et al. Isolation and identification of a pentachloronitrobenzene (PCNB) degrading bacterium *Alcaligenes xylosoxidans* PCNB-2 from agricultural soil [J]. The Journal of Microbiology, 2003, 41(2): 165-168.
- [16] 王以燕, 李富根, 袁善奎. 五氯硝基苯登记和使用简况[J]. 农药, 2012, 51(1): 75-77.
- [17] 邹晨阳, 马建明, 龚文杰. 高效液相色谱法测定蔬菜中五氯硝基苯残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2587-2588.
- [18] 薛津津, 秦旭, 徐应明, 等. 土壤和西瓜中五氯硝基苯的残留检测与消解动态研究[J]. 环境与安全学报, 2010, 10(4): 101-105.
- [19] 张曙明, 郭怀忠, 陈建民. 黄芪、三七和西洋参中多种有机氯农药残留量分析[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(7): 402-405.
- [20] 薛健, 郝丽丽, 彭非, 等. 55 种中药材的有机氯农药残留状况调查报告[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2008, 10(3): 62-65.

(责任编辑: 田 喆)