



联合国



环境规划署

Distr.: General
29 August 2007Chinese
Original: English

关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约
持久性有机污染物审查委员会
第三次会议
2007年11月19—23日，日内瓦
临时议程*项目10
审议最近提议列入《公约》附件A、B或C的
各种化学品：硫丹

关于硫丹的提案**

秘书处的说明

1. 欧洲联盟及其系《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方的成员国根据《公约》第8条第1款提交了关于把硫丹列入《公约》附件A、B或C的提案，本说明附件载有秘书处编写的关于该提案的摘要。这份提案摘要未经正式编辑。
2. 为支持硫丹提案而准备的材料载于 UNEP/POPS/POPRC.3/INF/9 号文件中。

委员会可能采取的行动

3. 委员会或愿：
 - (a) 审议本说明和 UNEP/POPS/POPRC.3/INF/9 号文件所提供的资料；
 - (b) 决定它是否认为该项提案符合《公约》第8条和附件D的要求；
 - (c) 如果它决定该项提案符合上文(b)项中提到的要求，则起草并商定一份工作计划，以便根据第8条第6款拟定一份风险简介草案。

* UNEP/POPS/POPRC.3/1/Rev.1。

** 《斯德哥尔摩公约》，第8条第1款。

把硫丹列入《关于持久性有机污染物的 斯德哥尔摩公约》的提案

引言

硫丹一种人工合成的有机氯化合物，广泛用作农业杀虫剂。硫丹初次进入市场的时间可追溯至 1950 年代中期，但工厂生产的含有硫丹的产品仍然在全世界多个国家使用。在科学文献中，有大量讨论硫丹的（生态）毒性、环境危害、食物和饲料残留、环境浓度等问题的信息。此外，在过去的十年中发表的评论也是比比皆是。

本材料完全以《斯德哥尔摩公约》附件 D 第 1 段和第 2 段要求的信息为主，并且主要依据以下资料编写：

- 美国环境保护局关于重新登记资格的决定（RED）。¹
- 美国卫生和人类服务部发表的硫丹毒物学简介。²
- 澳大利亚国家农药和兽药登记当局的最终审查。³
- 欧洲联盟关于将硫丹列入第 91/414/EEC 号指令附件一 的草案评估报告。⁴
- 日内瓦世界卫生组织的《环境健康标准第 40 期配套卷：硫丹》。⁵
- 北极监测与评估规划署（AMAP）。⁶
- 美国环境保护局和加拿大环境署 IADN（大气综合沉降网）共同监测项目。⁷
- 联合国环境规划署化学制品处，《对不同地区残留有毒物质的评估——北美地区》报告，2002 年 12 月。⁸
- 《保护东北大西洋海洋环境公约》的《潜在内分泌干扰剂清单》——B 部分。⁹

这些广泛的审查报告也是《斯德哥尔摩公约》附件 D 第 3 段提及的、关于这种候选持久性有机污染物化学品的补充资料的来源。

¹ http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/endosulfan_red.pdf。

² <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41-p.pdf>。

³ <http://www.nra.gov.au/chemrev/prsendo71.pdf>。

⁴ 将由西班牙当局公布。

⁵ <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg017.htm>。

⁶ <http://www.amap.no/>。

⁷ <http://www.epa.gov/glnpo/fund/projects/99projects/integrated.html>。

⁸ <http://www.chem.unep.ch/pts/regreports/North%20America%20full%20report.pdf>。

⁹ http://www.ospar.org/eng/html/sap/Strategy_hazardous_substances.htm#Annex_3。

1 化学品的鉴别

1.1 名称和登记号

通用名	硫丹	
国际纯化学与应用化学联盟命名法	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide	
化学文摘社化学品名称	6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5°,6,9,9-hexahydro-3-oxide	
化学文摘社编号	<ul style="list-style-type: none"> • alpha (α) Endosulfan 959-98-8 • beta (β) Endosulfan 33213-65-9 • technical * Endosulfan 115-29-7 • Endosulfan sulfate: 1031-07-8 * 立体化学式未详细说明	
商品名	Thiodan®、Thionex、Endosan、Farmoz、Nufarm、Endosulfan	

* technical endosulfan 是α异构体和β异构体按 2:1 至 7:3 混合的混合物。

1.2 化学结构

化学式	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	
分子量	406.95 g/mol	
化学结构式	<p>第一种扭椅形式 第二种扭椅形式</p> <p>α硫丹, AE F052618 β硫丹, AE F052619</p> <p>(非对称, 在环境条件下不可分辨) (对称)</p>	

2 持久性

在环境中, 硫丹会在植物和土壤中氧化并主要形成硫丹硫酸盐和硫丹二醇。¹⁰硫丹硫酸盐的形成主要通过微生物的作用, 而硫丹二醇则是主要的水解产物。由微生物造成的矿化过程通常非常缓慢。

由于硫丹硫酸盐的代谢物具有相当的毒性, 许多文献的作者都使用“硫丹(总)”一词, 用以表示包含硫丹母体和硫丹硫酸盐的混合残留物。

¹⁰ Goebel H 等, 《硫丹杀虫剂的性质、效果残留和分析》, Residue Rev. 83, 第 1-165 页, (1982 年)。

在五种不同的土壤类型中，在好氧微生物的作用下，所得出的 α 异构体和 β 异构体的半衰期分别为 12 至 39 天（平均值：27.5 天）和 108 至 264 天（平均值 157 天）。从包含两种异构体和硫丹硫酸盐代谢物的（“总硫丹”）得出的半衰期为 288 至 2,241 天。¹¹

在好氧微生物的作用下， α 异构物在酸性至中性土壤中的半衰期为一至两个月， β 异构物为三至九个月。有混合毒残留物（硫丹+硫丹硫酸盐）的半衰期估计为约 9 个月至 6 年¹²。如在厌氧条件下，其土壤中的半衰期有可能大幅度延长。¹³

在巴西的两块热带土壤中，测得的硫丹（总硫丹）半衰期分别为大于 161 天和 385 天。¹⁴

随着 pH 值的升高，硫丹的水解分解速度会有所加快。当 pH 值为 7 时，其半衰期为 10 至 20 天，而当 pH 值为 9（温度 25 °C）时，半衰期降至约 0.2 天。¹⁵在碱性海水中，水解被认为是主要的降解过程。

光化学变化不会对硫丹在水中的环境分解产生任何作用，因为硫丹不吸收对流层的太阳辐射（波长小于 290 纳米）。在任何文献中均未发现硫丹在自然水体中可能发生潜在光化学变化的迹象。

3 生物蓄积性

已报告的在各种水生生物体中测得的硫丹生物浓缩系数（BCF）值覆盖了很大的范围。在某些物种，如牡蛎和双壳贝类体内，已报告的生物浓缩系数值最低小于 100，¹⁶而其他针对淡水鱼和海鱼的研究则显示整鱼生物浓缩系数在 2,400 至 11,000 之间。¹⁷

4 远距离环境迁移的潜力

¹¹ Stumpf, K.等。《碳 14 标记的硫丹在五类土壤中的代谢》，Hoechst 公司第 A53618 号文件，未公布的报告，（1989 年）。

¹² 美国环境保护局（EPA）。EPA 738-R-02-013，2002 年 11 月。http://www.epa.gov/oppsrrd1/reregistration/endsulfan/finalefed_riskassess.pdf。

¹³ Sethunathan N.等。《温度条件和生物作用对硫丹和硫丹硫酸盐在土壤中持久性的影响》，《环境污染与毒物学通报》第 68 卷，第 725-731 页，（2002 年）。

¹⁴ Laabs, V. 等。《实验室条件下碳 14 标记的大豆和谷物杀虫剂在巴西热带土壤中的变迁》，《粮食与饲料工业》杂志第 50 期，第 4619-4627 页（2002 年）。

¹⁵ 待添加[178]。

¹⁶ Rajendran, N.和 V.K. Venugopalan。《次致命照射下硫丹在河口生物体内不同组织中的生物蓄积》，《环境污染与毒物学通报》第 46 卷（第 1 期），第 151-158 页，（1991 年）。

¹⁷ Schimmel, S.C 等。《水生环境毒物学和危险评估》中的《硫丹对河口动物的剧毒性和生物蓄积》，由 F.L. Mayer 和 J.L. Hamelink 编辑，第 1 次研讨会，美国材料与实验协会 STP 634，宾夕法尼亚州费城，第 241-252 页，（1977 年）。

Hansen, D.J.和 G.M. Cripe。《水生环境毒物学和危险评估》中的《使用红鲈进行的早期生命阶段实验室间对比》，由 M.A. Mayes 和 M.G. Barron 编辑，第 14 卷，美国材料与实验协会 STP 1124，宾夕法尼亚州费城，第 354-375 页（1991 年）。

Toledo, M.C.F.和 C.M. Jonsson。《硫丹在斑马鱼体内的生物蓄积和消除》，《害虫科学》第 36 卷（第 3 期）第 207-211 页，（1992 年）。

Jonsson, C.M.和 M.C.F. Toledo。《硫丹在黄扯旗鱼体内的生物蓄积和消除》，《环境污染与毒物学通报》第 50 卷（第 4 期），第 572-577 页，（1993 年）。

De la Cruz, A.A.和 J.D. Yarbrough。《水草在保持地表水质量过程中发挥的作用》，项目编号 A-134-MS，U.S.D.I.，密西西比州立大学水资源研究院，（1982 年），引用自美国环境保护局 AQUIRE 数据库。

一些针对挥发性土壤损失进行的研究提供了大量信息，基本上可以证明挥发性土壤损失是硫丹出现在偏远地点并成为全球污染物的主要原因¹⁸。

在一次使用一种直接测量技术的实验中，浓缩水平为 $[OH] = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 的硫丹在 75°C 的大气环境中的半衰期约为 27 天 (± 11 天)。¹⁹考虑到对流层大气的湿度要低得多，硫丹的环境半衰期可能会变得 longer。在一次使用一种间接测量技术的实验中， α 硫丹²⁰的半衰期大于 2.7 天，而 β 硫丹²¹的半衰期大于 15 天。

有许多报告硫丹在北极地区多种环境媒介中出现浓缩的文献来源都为硫丹和硫丹硫酸盐的远距离迁移提供了证据。北极空气监测站报告的硫丹浓缩水平已比 1993 年早期到中期有所提高，并且在 1997 年底之前一直保持在 0.0042-0.0047 纳克/立方米的水平。²²在 1990 年代，北极的海水中曾多次检出硫丹。其平均浓缩水平与可氯丹类似，均为 2-10 皮克/升。²³

众斯瓦尔巴特群岛的北极熊脂肪组织和血液中已检出硫丹。所发现的 α 硫丹平均值为 3.8 ± 2.2 纳克/克湿重， β 硫丹的平均值为 2.9 ± 0.8 纳克/克。²⁴在小须鲸²⁵的鲸脂和暴雪鸕²⁶活体中亦检出硫丹。

欧洲空气污染物长程飘移监测和评价 (EMEP) 东部气象合成中心最新的模型数据显示，当硫丹从中欧地区释放后有可能传播到远到格林兰的北大西洋地区。²⁷

¹⁸ Ruedel, H. 《杀虫剂从土壤和植物表面的挥发》，《臭氧层》第 35 /1/2 期，第 143-152 页，（1997 年）。

Ruedel, H. 《碳 14 标记的硫丹（使用 Thiodan 35 产品化学式）的挥发测试：从土壤中挥发》，AgrEvo 公司第 A56571 号文件，未公布结果，（1992 年）。

Ruedel, H. 《碳 14 标记的硫丹（使用 Thiodan 35 产品化学式）的挥发测试：从植物表面挥发》，AgrEvo 公司第 A49663 号文件，未公布结果，（1992 年）。

Ahmad, N.、V. Edge 和 P. Rohas. 《硫丹在空气中的迁移》，《年度项目研讨会宣言：将杀虫剂对河流环境的影响降至最低》，悉尼，1995 年 8 月 22-23 日，土地和水资源研究及发展公司。引用于 <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41-p.pdf>。

Leys, J.F.等。《新南威尔士州北部棉田中的人造尘埃和硫丹散播》，《澳大利亚科学总体环境》，第 220 期，第 55-70 页（1998 年）。

Balluff, M. 《在希腊某地对裸（发芽前）棉蕾使用单次 AE F002671（硫丹）后的农田土壤散播》，Aventis 公司科学研究报告，编号 20003033/GR1-FS，（2001 年）。

¹⁹ Zetzsch, C. 《气相 α 硫丹在光化学氧化作用下的降解》，AgrEvo 公司第 A48146 号文件，未公布结果，（1992 年）。

²⁰ Kloepffer, W. 《根据氟利昂 113 的方法确定 α 硫丹的连续 KOH 速率》，AgrEvo 公司第 A49537 号文件，未发表的报告，（1992 年）。

²¹ Kloepffer, W. 《根据氟利昂 113 的方法确定 β 硫丹的连续 KOH 速率》，AgrEvo 公司第 A49538 号文件，未发表的报告（1992 年）。

²² Meakin, S. 《POP 在北极北部进行的研究最新进展》第 26 卷（第 1 期），第 6-7 页（2000 年）。

²³ 加拿大原住民与北方领土事务部《加拿大北极污染物评估报告 II》（CACAR II），（2002 年）。

²⁴ Gabrielsen G.W 等。《斯瓦尔巴特群岛北极熊血液和脂肪组织中的卤化有机污染物和代谢物》，《俄罗斯制药组织协会报告》，编号 915/2004，2004 年 10 月。

²⁵ Hobbs, K.E 等。《北大西洋和欧洲北极地区小须鲸体内的持久有机氯蓄积》，《环境污染》第 121 卷（第 2 期），第 239-252 页，（2003 年）。

²⁶ Gabrielsen G.W.等。《挪威熊岛的暴雪鸕体内的有机污染物》。《俄罗斯制药组织协会报告》，编号 922/2005，2005 年 1 月。

5 不利影响

硫丹对几乎所有种类的生物均具有很强的毒性。虽然其代谢速度较快，但其氧化后代谢物硫丹硫酸盐会显示出与母体类似的剧毒性。相比之下，硫丹的另一种代谢物硫丹二醇对鱼类的毒性要低大约三个数量级。

目前已取得大量硫丹和硫丹硫酸盐对鱼类和水生无脊椎动物所产生影响的试验结果。研究结果显示硫丹及其化学式的最终产物对水生生物体，尤其是水生无脊椎动物，具有很强的毒性。²⁸

最新的一些文献指出，硫丹有可能对陆地和水生物种的内分泌造成干扰。对于暴露于硫丹的生物，已观察到的结果包括两栖类发育受损、鱼类皮质醇分泌减少、鸟类泻殖腔发育受损以及激素水平降低、哺乳动物睾丸萎缩和精子产量减少。

长久以来，硫丹的过量和不当使用及处置与非洲、南亚和拉丁美洲发展中国家出现的先天身体紊乱、智力低下及农场工作人员和村民的死亡存在关联。硫丹出现在大量已报告的频发中毒事件中，为其对人类高毒性提供了进一步的证据。²⁹

在实验室动物实验中，硫丹产生了神经中毒的效果，人们相信这种效果是由于其对中枢神经系统过度刺激造成的。硫丹还会对血液产生影响并导致肾脏中毒。根据已发现的结果，硫丹的 α 异构体具有的毒性要强于 β 异构体。³⁰

针对人类慢性中毒的调查显示，硫丹在哺乳动物体内不是一种致癌物质，也不是生殖系统毒素或致畸剂。多项体外和体内试验的结果也未显示出诱变效应。

6 关注理由陈述

根据已掌握的数据，硫丹在环境中具有很强的持久性，并且在各环境相中被频率发现。硫丹的生物蓄积性潜力较大。根据其物理和化学性质以及在大气中的半衰期，以及在环境样本中的模型数据和发现的结果，硫丹可从其源头远距离迁移。硫丹对几乎所有种类的生物均具有很强的毒性。硫丹具有对陆地和水生物种的内分泌造成干扰的潜力。硫丹会导致神经中毒和肾脏中毒，并会对血液产生影响。

欧洲联盟已禁止硫丹的销售和使用。然而，一些国家仍然在生产硫丹（全球产品估计为10,000公吨），并且继续在很多国家使用。由于硫丹的固有性质，并且由于其显示或潜在的环境浓缩度超过了最大可允许浓缩度，以及由于广泛的存在范围，包括偏远地区在内，我们的结论是：由于硫丹具有远距离环境迁移的能力，它可能对人类健康和环境产生不利影响，因此有必要采取全球行动。

²⁷ N. Vulykh 等，《硫丹远距离跨境大气迁移和持久性的模型评估》，欧洲空气污染物长程飘移监测和评价（EMEP）东部气象合成中心，第10/2005号记录（2005年）。

²⁸ 美国环境保护局。ECOTOX 数据库。 <http://www.epa.gov/ecotox/>。

²⁹ 《硫丹之末路》。环境正义基金会（2002年）。 http://www.ejfoundation.org/pdfs/end_of_the_road.pdf。

³⁰ ATSDR（美国毒物和疾病登记署）。《硫丹的毒物学简介》，2000年9月。下载来源：<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>。