



精细化工技术系列



农药生产技术

NONGYAO SHENGCHAN JISHU

王世娟 李璟 主编 舒均杰 主审



化学工业出版社

精细化工技术系列

农药生产技术

王世娟 李 璟 主 编
舒均杰 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材共分六章,包括绪论、农药剂型加工、杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂。

本教材在编写过程中坚持以应用为目的,以必需、够用为度,讲清概念,强化应用,充分体现“高等教育”和“职业教育”的双重性;充分体现“高等职业教育以服务为宗旨,以就业为导向,走产学研结合的道路”的指导思想,教材层次清晰,内容安排合理,突出了高职教育以能力为本的特色。

本教材既可作为高职高专化工类专业学生的专业课教材,也可作为化工类其他层次学生的教材,还可作为化工行业工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

农药生产技术/王世娟,李璟主编. —北京:化学工业出版社,2008.5
精细化工技术系列
ISBN 978-7-122-02830-3

I. 农… II. ①王…②李… III. 农药-生产工艺-高等学校:技术学院-教材 IV. TQ450.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 061087 号

责任编辑:张双进 窦 臻
责任校对:吴 静

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 字数272千字 2008年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材是在全国化工高职教学指导委员会精细化工专业委员会的指导下,根据教育部有关高职高专教材建设的精神,以高职高专化工类专业学生的培养目标为依据编写的。编写过程中广泛征求了有关职业院校、企业专家的意见,具有较强的实用性。

本教材在编写过程中坚持以应用为目的,以必需、够用为度,讲清概念,强化应用,充分体现“高等教育”和“职业教育”的双重性;充分体现“高等职业教育以服务为宗旨,以就业为导向,走产学研结合的道路”的指导思想,教材层次清晰,内容安排合理,突出了高职教育以能力为本的特色。

本教材共分六章,第一章绪论和第二章农药剂型加工由南京化工职业技术学院王世娟编写;第三章杀虫剂和第五章除草剂由河北化工医药职业技术学院李璟编写;第四章杀菌剂和第六章植物生长调节剂由常州工程职业技术学院赵昊昱编写。全书由王世娟统稿,湖南化工职业技术学院舒均杰主审。

本教材既可作为高职高专化工类专业学生的专业课教材,也可作为化工类其他层次学生的教材,还可作为化工行业工程技术人员的参考书。

由于编写时间仓促加之本人水平有限,不妥之处在所难免,欢迎广大读者提出宝贵意见。

编者

2008年6月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
一、农药的定义、发展及作用	1
二、农药的研究领域及分类	2
第二节 农药的毒理及代谢	5
一、农药毒理	5
二、农药的代谢	6
第三节 农药对生态环境的污染与控制	7
一、农药在环境中的残留和降解	7
二、农药的环境安全评价	8
三、农药污染控制	11
第四节 农药的发展趋势	13
一、农药的发展方向	13
二、农药研究开发的重点	14
思考题	16
第二章 农药剂型加工	17
第一节 概述	17
一、农药剂型加工的意义	17
二、农药分散度对农药性能的影响	18
三、选择农药剂型的主要影响因素	20
四、农药剂型的命名与分类	21
第二节 农药助剂	23
一、农药助剂的基本功能与分类	23
二、农药表面活性剂	24
三、农药助剂的生物活性及毒性	28
四、农药助剂的发展	29
第三节 固体制剂	31
一、粉剂	31
二、可湿性粉剂	31
三、粒剂	36
四、烟(雾)剂	39
第四节 液体制剂	42
一、可溶性液剂	42
二、乳剂	43
三、乳油	45
思考题	50

第三章 杀虫剂	51
第一节 概述	51
一、杀虫剂的定义	51
二、杀虫剂的分类	51
第二节 杀虫剂的作用机理	54
一、杀虫剂的作用方式	54
二、杀虫剂的作用机理	55
第三节 典型杀虫剂的生产	58
一、有机磷农药杀虫剂	58
二、氨基甲酸酯类杀虫剂	62
三、菊酯类杀虫剂	67
四、其他杀虫剂	73
思考题	83
第四章 杀菌剂	84
第一节 概述	84
一、杀菌剂的定义	84
二、杀菌剂的分类	84
三、杀菌剂的发展简史	86
四、杀菌剂的发展方向	87
第二节 杀菌剂的作用机理	90
一、杀菌剂的作用基团和生理活性	90
二、杀菌剂的作用点和作用机理	91
第三节 典型的杀菌剂的生产	94
一、二硫代氨基甲酸类化合物	94
二、多菌灵类化合物	101
三、甲霜灵类化合物	104
四、其他类型杀菌剂	107
思考题	113
第五章 除草剂	115
第一节 概述	115
一、除草剂的定义	116
二、除草剂的分类	116
三、除草剂的发展简史	118
四、除草剂的发展方向	118
第二节 除草剂的作用机理	119
一、抑制光合作用	119
二、抑制脂肪酸合成	120

三、抑制氨基酸合成	120
四、干扰激素平衡	120
五、抑制微管与组织发育	121
第三节 典型的除草剂的生产	121
一、苯氧羧酸类	121
二、芳胺衍生物类	124
三、三氮苯类	126
四、磺酰脲类	129
五、其他	137
思考题	151
第六章 植物生长调节剂	152
第一节 概述	152

一、植物生长调节剂的定义	152
二、植物生长调节剂的分类	153
三、植物生长调节剂的发展简史	153
四、植物生长调节剂的发展方向	153
第二节 典型的植物生长调节剂	154
一、生长素	154
二、赤霉素	157
三、细胞分裂素	157
四、乙烯类植物生长调节剂	159
五、脱落酸类植物生长抑制剂	161
思考题	165
参考文献	166

第一章 绪 论

【学习目标要求】 通过本章学习，掌握农药的定义及农药安全性评价，熟知农药研究领域及分类，了解农药的历史及发展趋势。

据统计，全世界人口在1999年已达60亿之多，2006年达65亿，到2012年将超过72亿，2050年将达92亿，也就是说在今后的40多年里，世界人口将增长近5成。如何解决人口不断增长带来的粮食短缺，以满足人们的需求，这将是全球面临的一个严峻的问题。对于我国来说，形势也很紧迫。目前我国人口已超过13亿，并且每年以1700万的速度增加，但耕地面积却日益缩小，我国现有人口占世界总人口的22%，而耕地面积只占世界耕地面积的7%，人均耕地面积仅1.4亩，居世界人均占有耕地面积的倒数第三位。如何在有限的耕地上满足对粮食不断增长的要求，是我国面临的一大难题。

据科学家的有关统计和计算，由于人口增长所需的粮食，有1/3靠耕地获取，而有2/3必须靠提高农作物的单位面积产量来解决。农业的增产主要依赖于化肥、农药的使用，机械化生产手段，新杂交品种应用等农业技术的革新。近年来虽然利用生物工程技术使农作物具备了抵抗病虫害的基因，然而，利用化学农药防治病虫害，减少它们对农业生产的危害，挽回它们所造成的损失，仍是植物保护的环节，目前为止仍具有不可替代的作用。

我国是一个农业大国，农业是国民经济的基础，而农药是现代农业生产的重要生产资料，它对于保证农作物优质、高产具有不可或缺的作用。在我国人均耕地远远低于世界平均水平的情况下，农业生产水平的提高、农业生态环境的保护和农民收入的增长，更与农药行业的发展密切相关。

第一节 概 述

一、农药的定义、发展及作用

农药是指那些具有杀灭农作物病、虫、草害和鼠害以及其他有毒生物或能调节植物或昆虫生长，从而使农业生产达到增产、保产作用的化学物质。它们可来源于人工合成的化合物，也可来源于自然界的天然产物，它们可以是单一的一种物质，也可以是几种物质的混合物及其制剂。

农药广泛用于农林业生产的产前和产后。就绝大多数品种来说，主要是由化学工业生产而用于农林业的化工产品，是农业生产不可缺少的生产资料之一。事实上农药应用远远超出了农林业的范围，有的农药品种同时也是工业品的防蛀、防腐以及卫生防疫上常用的药剂。当农药用于防治农业生产的病虫害等有害生物时则称为“化学保护”或“化学防治”；用于植物的生长发育调节时则称为“化学控制”。

农药的使用有着悠久的历史，最初人们只是根据直观经验，使用一些天然矿物性物质或有毒植物，零散地对一些有害生物进行自发防治。中国是民间使用药物防治农作物病虫害很早的国家。明朝万历年间李时珍的《本草纲目》（1596年）中，就有使用砒、汞、铅、铜等物质防病治虫的记载。但是，在长达几千年的历史过程中并未形成农药的概念。就世界范围

看,初期农药概念还是从欧洲开始形成的。大约19世纪中期,三大杀虫植物除虫菊、鱼藤和烟草作为世界性商品开始在市场销售,随后的砷酸铅、砷酸钙以及硫酸烟碱的工业化生产,标志着农药不仅已成为商品,并且已进入化工产品行列之中。19世纪末期,由石硫合剂(石灰与硫黄混合物)的广泛使用到法国科学家米拉德发现波尔多液,表明农药已开始进入科学发展阶段。不过直到20世纪40年代以前,农药商品种类仍然较少,主要是一些无机化合物和天然植物,应用面也只限于果树、蔬菜等的病虫害防治。

1938年瑞士科学家米勒发现了滴滴涕的杀虫活性以后,有机合成类农药得到了迅速发展。由于滴滴涕对病媒昆虫防治的突出效果,使千百万人免于恶性传染病的致命灾难,因此,米勒于1948年被授予诺贝尔医学奖。滴滴涕对许多农林害虫的药效,也都超过了已有的无机和天然杀虫剂。第二次世界大战期间,德国科学家施拉德对有机磷、氟化合物进行了大量研究,开辟了有机磷药剂这个新领域,人们普遍认为有机合成药剂存在很大潜力;在化学家和生物学家密切合作下,又不断研制出多种有机氯,氨基甲酸酯杀虫剂,在杀菌剂中二硫代氨基甲酸盐等保护剂的应用,2,4-滴特殊生理效应的发现,使有机合成农药得到了全面而又迅速的发展。

由于有机农药品种多、效果好、见效快、成本低和使用方便的突出优点,一时间人们普遍认为似乎只有化学药剂才是解决植物保护问题的唯一有效办法,忽略了大量使用农药可能带来的农药的急慢性毒性、抗药性以及使用后对生态环境的污染等负面影响。为了从根本上解决上述问题,一些学者提出:改变传统农药主要以杀死有害生物为目标的观念,通过对有害生物的生理上、行为上的有较的长期的影响,使其不能继续繁衍危害而到达防治病虫害的目的,即所谓“非杀生性农药”;另一类的提法为“软农药”,相对于“硬农药”而言,其意即软农药的活性作用比较缓和。20世纪70年代开始,在大力发展易在自然界降解的合成农药的同时,昆虫生长调节剂(内外激素、抗几丁质合成剂等)以及拒食剂都有了较大发展,出现不少实用化的品种。杀菌剂中利用生物体内广泛存在的固有化学物质,如氨基酸、脂肪酸及糖类防治植物病虫害也有了较大进展,对这些药剂人们有时称其为“无公害农药”。非杀生性农药的概念还扩大到了“生态化学物质”,因为生态化学物质不只限于昆虫间的信息传递,而且广泛存在于农作物、杂草、害虫、天敌以及微生物间。充分发掘这类生态化学物质并加以利用,可大大克服传统农药常有的缺点,使农药向品种多样化和理想化方面有更大的进步。

农药的使用是农业增产的重要因素,是解决世界上60多亿人口温饱问题的有力措施。据统计,世界谷物生产每年因虫害损失约为14%,病害损失约为10%,草害损失约为11%;我国的农作物从种植到贮藏,因病、虫、草、鼠的危害,粮食最少损失10%~15%,棉花约15%,水果、蔬菜约20%~30%。农药的使用可以挽回大部分的损失,在农业抵抗病虫害方面起着积极的作用。历史上曾经发生过很多次大灾害,我国历史上十多次由于“南螟北蝗”造成的粮食短缺,都是由于缺乏有效的防治手段的结果。由于世界人口激增,粮食生产仍低于需求,在一些贫困国家,仍有很多人在挨饥受饿,所以农药作为植物保护的重要手段,今后还是必要的。

此外,杀虫剂在疾病载体控制以及健康和生命保护的卫生项目中也起着决定性的作用,如疟疾问题中的疟蚊的防治,农药挽救了世界各地数以百万计人的生命,而且今后还将如此。所以,农药也是最重要的对付饥饿和保护人类生命的武器之一。

二、农药的研究领域及分类

农药学是以化学、化工和生物学各有关分支学科的理论和技术为基础,相互渗透、密切

结合的综合性学科。一个实用化农药品种的开发,要综合运用各有关学科的理论和技术,经过一系列的研制开发程序才能实现。

1. 农药学科的研究领域

(1) 农药合成 农药合成是农药学科研究的主要方面,主要在于以有机化学的基本理论和新技术为基础,研究合成具有一定生理活性的化合物,开发最佳合成路线。自 20 世纪 70 年代以来,由于人们对农药各方面性能要求的不断提高,广泛探求生物源(动植物、微生物等)活性物质,成为新型农药研制的重要途径;80 年代以来,利用酶催化拆分技术及不对称合成方法合成高活性光学异构体的研究有了很大进展,使农药向精细化学品方向前进了一大步。

(2) 农药剂型加工及应用技术 大多数农药的有效成分是不能直接使用,一般必须通过加工制成各种剂型和制剂,才能满足实际使用时的各种要求,农药的各种剂型也是农药商品销售、流通的主要形式。剂型的加工主要是应用物理化学原理,研究各种助剂的作用和性能,采用适当的方法,制成不同形式的制剂,以利在不同情况下充分发挥有效成分的作用、加工成的剂型要求贮藏稳定和对使用者安全;农药的加工与应用技术有密切关系,高效药剂必须配以优良的加工技术以及适当的施药方法,才能充分发挥有效成分的应有效果,以减少不良副作用。现代化学农药的超高效性以及实用上的多样化要求,促进了剂型加工技术的发展和提高。

(3) 农药分析及残留 应用化学定性、定量分析的基本原理和方法,对农药成分及理化性质进行分析,以鉴定农药质量或研究农药在动植物体内以及环境中的残留也是农药学研究的范畴。由于仪器分析的发展和普及,气相色谱、液相色谱等精密分析方法不仅广泛用于农残分析,高精度的色谱联用仪以及专化性很强的酶联免疫法也都在残留分析中得以应用。

(4) 生物测定和药效试验 农药的生物活性必须由供试生物对其产生的特定生理反应来决定。决定生物活性类型和大小的测试过程,称生物测定。传统农药一般是通过观察供试生物的死亡,抑制生长发育或发病程度等与剂量之间的关系,以确定生物活性的大小。药效试验是用于检验农药在实际使用条件下的综合效果的。一般在田间进行以求符合实际。大面积示范或推广使用之前,都必须进行田间小区试验,为实际应用提供依据,田间试验要采用正确的田间设计,以便于统计分析。

(5) 农药毒性和毒理 研究农药毒性和毒理目的主要是为了保证农药使用过程中的人身安全,为研制高效、低毒新品种提供线索。研制过程通常以生物个体为对象,研究农药对哺乳动物毒性、毒理及防治对象的作用机制。近十几年以来,有害生物抗药性的严重发展,引起了广泛地重视,抗药性机理的研究与代谢毒理研究关系密切,起到了相互促进的作用。由于生物学、生理学和生物化学的新进展,使农药作用机制的研究已由细胞水平进入到分子水平。

(6) 农药环境毒理 农药种类繁多,性质各异,用途和使用方法也不一样,因此农药在环境中的行为和对生态的影响是很复杂的。为了减少不良副作用,农药在大量推广使用以前,必须进行环境毒理学的有关研究。其主要内容包括两个方面,一是农药施用后在环境中的物理、化学变化和归趋,如物理性迁移(飘移、沉降、挥发、吸附、淋溶、流失等)以及降解、代谢、光解等化学变化;二是残留农药及代谢物在转移变化过程中,对环境和非靶标生物群体的影响。持久性的高残留农药,通过食物链在生物体内逐级富集,对处于高位的生物和人类会造成潜在的危害,因此农药的环境毒理受到重视,自 20 世纪 70 年代以来,一直是农药管理中重要的考察内容。

2. 农药的分类

农药的品种繁多，组成和结构比较复杂，性质及用途也各不相同，因而分类方法也多种多样。

(1) 根据来源不同分类 作为防治虫、病、草害的化学物质而言大都是通过化学合成，个别也有从植物提取的，还有一部分是用微生物培养的。因此，根据来源不同可将农药分为化学农药（如敌百虫、乐果等），植物农药（如从除虫菊中提取的除虫菊素、从鱼藤中提取的鱼藤酮、从烟叶中提取的烟碱），微生物农药（如春雷霉素、苏云金杆菌、青虫菌等细菌杀虫剂）等。

(2) 根据组成和结构分类 作为农药的化学物质，通常都有确定的组成和化学结构。因此，根据化学组成和结构对农药进行分类也是常见的分类方法。在农药中除少部分为无机化合物外，绝大部分为有机化合物，其中包括元素有机化合物（如有机磷、有机砷、有机氟、有机硅），金属有机化合物（如有机汞、有机锡）以及一般有机化合物（如卤代烃、醛、酮、酸、酯、酰胺、脲、腈、杂环化合物）等，多种多样。

(3) 根据防治对象分类 由于害虫、病菌、杂草等危害物在形态、行为、生理代谢等方面均有很大差异，因此，一种农药往往仅能防治一类对象，根据防治对象的不同，常将防治害虫的农药称为杀虫剂，防治作物病菌（包括真菌、细菌及病毒）的称为杀菌剂，防治杂草的称为除草剂等。

(4) 根据药剂作用方式分类 对农药按药剂作用方式进行分类，也是很重要的一种分类方法。例如杀虫剂可按药剂对虫体的作用方式分为：胃毒剂——昆虫摄入带药的作物，通过消化器官将药剂吸收而显示毒杀作用；触杀剂——药剂接触到虫体，通过昆虫体表侵入体内而发生毒效；熏蒸剂——药剂以气体状态分散于空气中，通过昆虫的呼吸道侵入虫体使其死亡；内吸剂——药剂被植物的根、茎、叶或种子吸收，在植物体内传导分布于各部位，当昆虫吸食这种植物的液汁时，将药剂吸入虫体内使其中毒死亡。以上所列是四种常用的杀虫剂及其作用方式。除此以外，还有引诱剂、驱避剂、拒食剂、不育剂等。除草剂按作用方式也可以分为触杀式和内吸式。

除了以上介绍的分类方法外，还可以根据使用方法、防治原理等对农药进行分类，常见分类见表 1-1。

表 1-1 农药分类

按防治对象	分类依据	类 别	
杀虫剂	作用方式	胃毒剂触杀剂熏蒸剂内吸剂引诱剂、驱避剂、拒食剂、不育剂等	
	来源及化学组成	合成杀虫剂	无机杀虫剂(无机砷、无机氟)
			有机杀虫剂(有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯)
		天然产物杀虫剂(鱼藤酮、除虫菊素、烟碱等)	
		微生物杀虫剂(细菌毒素、真菌毒素、抗菌素等)	
杀菌剂	作用方式	内吸剂、非内吸剂	
	防治原理	保护剂、铲除剂、治疗剂	
	使用方法	土壤消毒剂、种子处理剂、喷洒剂	
	来源及化学组成	合成杀菌剂	无机杀菌剂(硫制剂、铜制剂)
			有机杀菌剂(元素有机物、二硫代氨基甲酸类、多菌灵类等)
		细菌杀菌剂(抗菌素)	
		天然杀菌剂及植物防卫素	

续表

按防治对象	分类依据	类 别
除草剂	作用方式	触杀剂、内吸传导剂
	作用范围	选择性除草剂、非选择性(灭生性)除草剂
	使用方法	土壤处理剂、叶面喷洒剂
	使用时间	播种除草剂、芽前除草剂、芽后除草剂
	化学组成	无机除草剂
		有机除草剂(有机磷、苯氧羧酸类、芳胺衍生物类、三氮苯类等)
植物生长调节剂	来源及化学组成	合成植物生长调节剂(羧酸衍生物、取代醇类、杂环类等)
		天然的植物激素(细胞分裂素、脱落酸等)
杀鼠剂	作用方式	速效杀鼠剂、缓效杀鼠剂(抗凝血剂)、熏蒸剂、驱避剂、不育剂
	化学组成	无机杀鼠剂
		有机杀鼠剂(氟乙酸类、香豆素类、杂环类)

第二节 农药的毒理及代谢

一、农药毒理

研究农药的毒理及代谢的主要目的在于有效提高农药使用过程的安全性。农药对有机体的毒害作用可以分为急性毒性和慢性毒性两种。

农药的急性毒性是指药剂一次进入体内后短时间引起的中毒现象。毒害作用的大小取决于物质本身固有的毒性以及作用于有机体的方式和部位。急性毒性的 大小可通过急性毒性试验来判别。急性毒性试验是随机选取一批指定的实验动物，用特定的试验方法，在确定的实验条件下，给动物体一次较大的药物剂量，使药物对动物体产生作用，通过考察动物体摄入该物质后在短时间内所呈现的毒性，从而判定该物质对动物的致死量(LD)或半数致死量(LD₅₀)。半数致死量是指能使一群被试验动物的一半中毒死亡所需要的投药剂量，单位为mg/kg 体重。同一物质对不同动物的 LD₅₀是不一样的，采取不同的给药方式，LD₅₀也不相同。给药方式有经口、经皮、经呼吸道三种。常用的实验动物为大白鼠和小白鼠。不同种属、年龄和性别的动物对有毒物质的敏感性是不一样的，在毒性测试中应加以考虑。

根据对大白鼠口服给药测试获得 LD₅₀ 的值，一般可以将化学物质分为六个不同的毒性级别，表 1-2、表 1-3 分别给出了化学物质毒性分级标准及农药急性毒性分级标准。

表 1-2 化学物质毒性分级标准

毒性分级	LD ₅₀ /(mg/kg)	毒性分级	LD ₅₀ /(mg/kg)
极毒	<1	低毒	500~5000
剧毒	1~50	微毒	5000~15000
中毒	50~500	无毒	>15000

表 1-3 农药急性毒性分级标准

给药方式	高 毒	中 毒	低 毒
大鼠经口 LD ₅₀ /(mg/kg)	<50	50~500	>500
大鼠经皮 LD ₅₀ /(mg/kg)	<200	200~1000	>1000
大鼠吸入 LD ₅₀ /(mg/kg)	<2	2~10	>10

农药的慢性毒性是指药剂长期反复作用于有机体后,引起药剂在体内的蓄积,或者造成体内机能的损害而引起的中毒现象。有些药剂小剂量短期给药未必会引起中毒,但长期连续摄入后,中毒现象就会逐渐显现出来。对农药来说,它们对人类的慢性毒性大体都是由于农药具有较大的稳定性,农产品虽经加工,食品烹调,仍然会有一些农药残留其中,经过不断摄入人体内而造成慢性反应毒性。

农药的慢性毒性的大小,一般用最大无作用量或每日允许摄入量(ADI)表示,这些标准的制定以动物慢性毒性试验结果为依据。最大无作用量也称最大无效量或最大安全量,是指长期摄入仍无任何中毒现象的每日最大摄入量;所谓ADI,是指将动物试验终生,每天摄取也不发生不利影响的数量。其数值的大小是根据最大无作用量再乘以100乃至数千的安全系数而算出的量,单位是每公斤体重的药剂毫克数(mg/kg)。在确定安全系数时,应主要考虑两个因素,首先是动物种属间的差别,人体往往比用以测定最大无作用量的动物更具敏感性;其次是在种属内存在的统计性质方面的因素,对某一个体的临界值可能远远低于另一个体,因此,安全系数必须考虑对最高敏感个体可能产生的不利影响,而不是对人敏感性的平均值。世界卫生组织(WHO)和联合国粮农组织(FAO)曾多次召开农药残留专家会议,根据世界各国动物试验结果制定、修订或暂订各种农药的ADI值,向全世界公布推荐。

农药对生物体的毒害作用方式,可分为特异性作用和非特异性作用,也可以分为物理性作用和化学性作用。农药的有害作用大多数都属于特异性作用或化学作用,因为农药中的化学药剂可以与生物体中的某种已知酶,某一要害分子或某些生物膜等发生化学反应,从而发生中毒现象,农药对人体的毒害作用可以用与这些特异性受体有这类反应来解释;某些化学药剂在适当浓度下的腐蚀毒害作用也可能是非特异性作用或物理性作用。

二、农药的代谢

农药代谢是指作为外源性化合物的农药进入生物体后,生物体利用自身的多种酶,对这些外源性化合物产生化学作用,以达到排泄目的的过程,这类作用也称为生物转化。

为保护自身免受各种少量外源性化合物的毒害,所有的生物体都具有自身防御功能。如果有毒物质进入有机体的速度大于其排出速度,那么毒物就会在体内积蓄,导致有机体中毒。

农药不论以何种剂型、何种方法施用,都是将外加化学物质撒布于环境之中,它们不可避免地环境的各组成要素中迁移和转化。一些化学性质较稳定的农药还可以在环境中远距离迁移,或通过食物链而富集。但是,不管是多么稳定的化合物,也都会在转移过程中伴随着化学变化,包括一系列生物和非生物的降解。这种降解由于化合物的类型,化学结构以及理化性质的不同而变得十分复杂,这也是农药对环境影响的重要评价依据。

研究农药在动物、植物以及环境中的代谢,经常采用的方法是放射性同位素示踪法,用来标记化合物的同位素多用 ^{14}C 、 ^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{36}Cl ,示踪法和各种色谱仪,质谱仪,红外光谱以及核磁共振等现代分析仪器配合,为农药代谢物质的分离、鉴定提供了有利条件,使代谢研究有了很大发展。

1. 农药在哺乳动物体内的代谢

为了评价农药的安全性以及了解农药毒性作用的过程和机制,必须进行农药在动物体内代谢的研究;包括农药的吸收、排泄,体内分布、积累以及代谢物的定性定量分析等内容。供试化合物要求纯度高,并用 ^{14}C 标记在化合物较稳定的部位;供试动物一般多用大鼠和小鼠,也可用兔、狗等其他动物;给药方式一般以口服为主,一次给药或连续给药;给药剂量

为亚致死量,以避免由于给药量的不同而可能出现的代谢途径和代谢速率的差别。对哺乳动物而言,进行代谢最重要的组织是肝脏,因为肝中多功能氧化酶系(mfo)的活性最高,多功能氧化酶系是迄今已知酶系中对农药代谢最重要的酶系。大多数农药均有较高的脂溶性,在动物体内的代谢,一般都是趋向变成具有一定水溶性的代谢物以利排出体外;农药的化学结构不同,代谢也因各种酶系的作用而产生不同的代谢产物,其中种属间差异十分明显。

2. 农药在其他动物体内的代谢

除哺乳动物外,常常还需要进行农药在鱼类体内的代谢的研究,因为鱼类处于水生生物食物链的最高位置,不仅可以从水中直接摄取农药,而且还可以通过食物链摄取农药,尤其是代谢较难、较为稳定的化合物可以在体内富集,因而从环境毒理学考虑,应该对鱼类进行农药的吸收、代谢和排出的研究。此类研究常用的鱼种有鲤、鲫等淡水鱼。许多研究表明,鱼类摄取农药主要途径是通过鳃的呼吸,来源于食物的农药所占比例较少。农药在鱼体内可进行种种化学变化,形成不同代谢物,最终将代谢物排出体外。例如 Takimoto 和 Miyamoto 研究了¹⁴C 杀螟硫磷在鱼体内的代谢,其过程是 $P=S$ 氧化成 $P=O$, $P-O$ —芳基, $P-O$ —甲基链断裂,生成的酚类化合物与葡萄糖醛酸形成轭合体,另外的代谢物则迅速排出体外。

对昆虫及螨类杀虫剂代谢的研究,主要是为了进一步解释农药作用机理、选择性和抗性机制。农药在昆虫及螨类生物体中代谢的基本化学变化常常和哺乳动物体内的代谢类似,所不同的往往表现在不同代谢过程的速率和代谢过程的主要、次要方面。

3. 农药在植物体内的代谢

相同农药在植物体内代谢的产物与动物体内代谢的产物是否相同,这是研究农药在植物体内的代谢的主要目的,如果不同的话就应该分析鉴定农药在植物体内主要代谢产物并进行毒性分析,对植物内吸收性药剂代谢过程的研究,则有助于解释毒理机制。另一目的是明确药剂在植物体内代谢物的增长,以便确定残留分析时应该分析的代谢产物。所以农药在植物体内的代谢也是农药安全性评价不可缺少的资料。内吸杀虫剂、内吸杀菌剂以及选择性除草剂有关在植物体内代谢资料的累积,对开发新的优良品种也有很大帮助。

4. 土壤中微生物对农药的降解

农药无论直接施于土壤中或间接落入土壤中,除进行非生物降解外,绝大多数农药都可被各种微生物代谢而降解。许多试验都证明,灭菌土壤与不灭菌的土壤,农药的降解大不一样,一般后者比前者分解速度可大几倍,甚至大百倍。微生物代谢农药情况十分复杂,不仅与分解菌的种类有关,而且受土壤的多种条件所影响。例如在自然界难于分解的滴滴涕、六六六,在不同条件下的土壤中分解情况差别很大。许多试验证明,在水田情况下比旱田情况下分解要快得多,这与分解这类药剂的嫌气性细菌的数量有关,目前已知能分解各种农药的微生物不仅有细菌、真菌和放线菌,而且还有酵母相单细胞藻类等生物。这些微生物针对农药不同的化学结构可进行氧化、还原、水解、缩合、脱 HCl、脱羧基及异构化等化学反应,最终将药剂降解为简单化合物。

第三节 农药对生态环境的污染与控制

一、农药在环境中的残留和降解

为了防治病、虫、草、鼠害,人们把农药撒入农田、森林、草原和水体,这些农药直接撒在防治对象上的数量比例是很小的。以杀虫剂为例,直接落到害虫上的农药还不到用量的

1%，10%~20%会落到作物上，对于中、后期生长的谷类作物和叶面积系数高的蔬菜，此比例可高达60%，其余则散布于大气、土壤和水中。由于使用的农药大部分不能用来杀灭防治对象而发生了农药对环境四要素的污染，甚至影响人体健康。农药在环境中的散布、运转、残留、生物吸收（或浓缩）和对人体、生物的影响可用图1-1表示。图中箭头表示农药的去向，在不少情况下是双向流动或多向流动，这说明了农药在环境中运转的复杂性。正因为有了农药的大气运转、水的传送和生物吸收及转移，农药污染具有普遍性和全球性。为了更好地认识农药对环境的污染，明确理解农药残留和农药降解的有关问题是很有必要的。

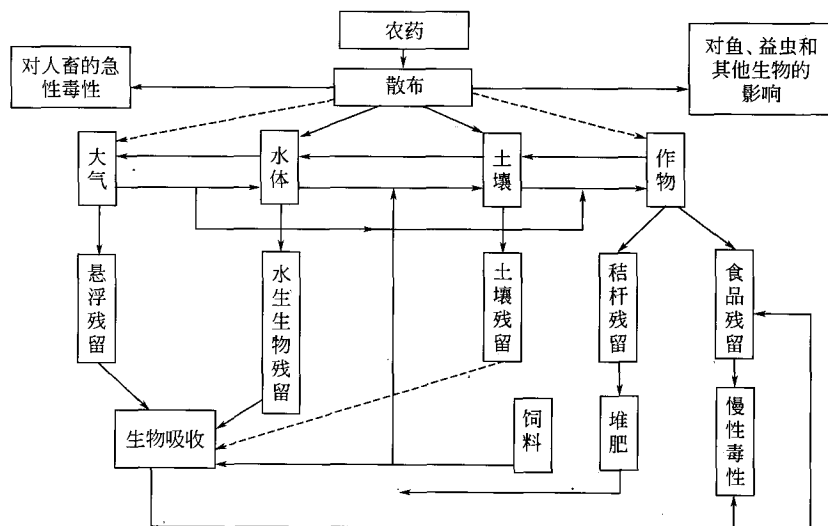


图 1-1 农药对环境要素和人体、生物的影响

1. 农药的残留

农药残留是指农药使用后残存于生物体、农副产品和环境中的农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称，残存的数量称为残留量。在一般情况下主要是指农药原体的残留量和具有毒性更高或相当毒性的降解物的残留量，其大小与农药性质、环境条件等有关。

2. 农药降解的含义

农药降解可以从两个方面理解，一是农药降解表现为农药残留量的减少，这是由农药的挥发、扩散、各种化学反应和生物稀释等作用而引起的；二是农药原体的代谢，在化学、光化学、生物化学反应的作用下农药分子结构发生了变化，农药原体的数量也不断减少。一般来说，这是一个无害化的过程，主要表现为农药原体及其代谢产物数量的减少和毒性的下降，最后形成无害的或基本无害的化合物，其中只有含有害重金属的农药例外。在此过程中最关心的是两个问题：一是农药降解的速度，它决定了农药残留量的大小和农药影响环境各要素的时间；二是中间降解产物的类型以及它们的毒性，这关系到农药残留毒性的变化程度和对环境的影响程度。

二、农药的环境安全评价

农药一般对生物有毒，也是农业生产排放的重要环境污染物质。在农药生产、贮运和使用过程中农药急性、亚急性、慢性和特殊性中毒事件屡有发生，因大量使用农药，水、大气和土壤等环境因素也受到了不同程度的污染。为防治农药污染，各国和各行业都采取了积极

措施。在防治农药污染的过程中,新的学科—农药环境毒理学也得以形成和发展,其中农药的安全评价或危险评价也有了长足的进步。世界卫生组织和联合国粮农组织设有专门的农药残留联合委员会,对农药的各种毒性和在环境中的残留(主要是食品中)进行详细研究和评价,并每年发表专著。我国于1993年提出了“农药使用的危险性评价方法”。

化学农药对环境的安全性、农药的性质、施用方法及施用地区的气候土壤条件等密切相关。

1. 农药的理化性质对生态环境安全性影响的预测

农药理化性质的指标很多,它们从不同方面影响农药对环境的安全性,其中影响最大的有以下几个指标。

(1) 蒸气压 农药进入环境后在气、水、土各介质间迁移、扩散与再分配特性受农药蒸气压影响很大,蒸气压愈大,农药就愈容易从土壤或水域环境转向大气空间,这样就容易进一步引起农药的光降解作用;农药在土壤中的移动性能,受农药蒸气压影响也很大。

(2) 水溶性 水溶性的大小对农药在环境中的移动性、吸附性、生物富集性以及农药的毒性都有很大影响。水溶性大的农药容易从农田流向水体,或通过渗漏进入地下水之中,也容易被生物吸收,导致对生物的急性危害;水溶性弱脂溶性强的农药,容易在生物体内积累,引起对生物的慢性危害。

(3) 分配系数 分配系数是指农药在互不相溶的两种极性与非极性溶剂中的分配能力,分配系数大的农药容易在非生物物质与生物体内富集,分配系数小的农药,容易在环境中扩散,从而也扩大了农药的污染范围。

(4) 化学稳定性 农药的稳定性是指农药进入环境后遭受物理、化学因子影响时分解难易程度的指标,这是评价农药在环境中稳定性基础资料。

2. 农药环境行为特征对环境安全性影响预测

农药环境行为是指农药进入环境后,在环境中迁移转化过程中的表现,其中包括物理行为、化学行为与生物效应等三个方面,它比农药理化特性指标更直观地反映了农药对生态环境污染影响的状态。农药环境行为的主要指标如下。

(1) 挥发作用 农药挥发作用是指在自然条件下农药从植物表面、水面与土壤表面通过挥发逸入大气中的现象。农药挥发作用的大小除与农药蒸气压有关外,还与施药地区的土壤和气候条件有关。农药残留在高温、湿润、沙质的土壤中比残留在寒冷、干燥、黏质的土壤中容易挥发。农药挥发性的影响,也会影响农药在土壤中的持留性及其在环境中再分配的情况。挥发性大的农药一般持留较短,而在环境中的影响范围较大。

(2) 土壤吸附作用 农药吸附作用是指农药被吸持在土壤中的能力。农药吸附能力的强弱决定于农药的水溶性,分配系数与离解特性等。水溶性小,分配系数大,离解作用强的农药,容易被土壤吸附;土壤性质对农药吸附作用的影响也很大。有机质含量高,代换量大,质地黏重的土壤,就容易吸附农药。农药吸附性能的强弱对农药的生物活性、残留性与移动性都有很大影响。农药被土壤强烈吸附后其生物活性与微生物对它的降解性能都会减弱。吸附性能强的农药,其移动与扩散的能力弱,不易进一步造成对周围环境污染。

(3) 农药淋溶作用 农药淋溶作用是指农药在土壤中随水垂直向下移动的能力。影响农药淋溶作用的因子与影响农药吸附作用的因子基本相同,恰好成反相关系。一般来说,农药吸附作用愈强,其淋溶作用愈弱。另外与施用地区的气候、土壤条件也关系密切。在多雨、土壤砂性的地区,农药容易被淋溶。农药淋溶作用的强弱,是评价农药是否对地下水有污染危险的重要指标。

(4) 土壤降解作用 农药在土壤的降解包括土壤微生物降解、化学降解与光降解三部分。影响土壤降解的因子,除与农药的性质有关外,与气候及土壤条件密切。在高温湿润,土壤有机质含量高,土壤微生物活跃和土壤偏碱的地区,农药就容易降解。土壤是农药在环境中的贮藏库,也是农药在环境中的集散地。农药在土壤中的降解性能,是评价农药对整个环境危害影响十分重要的指标。农药在土壤中的持留时间愈长,对环境的污染以及对各种环境生物,以致对人类的潜在威胁也就愈大。

(5) 水环境中的降解与水解作用 农药在水环境中的降解是指农药在水环境中遭受微生物降解、化学降解与光降解的总称,它是评价农药在水体中残留特性的指标。其降解速率受农药的性质与水环境条件两方面的制约。水解是指在实验室特定条件下农药遭受化学降解的能力。一般的农药,在高温、偏碱性的水体中容易降解。

(6) 农药光降解 是指挥发进入大气中的农药与残留在作物、水体和土壤表面的农药在阳光的作用下遭受光降解的能力。农药光降解作用的难易除与农药的性质、施药季节的光照强度有关外,还与农药在环境中的存在状态,以及环境中是否存在有光敏性物质有关。溶液中含有丙酮或环境存在有胡敏酸、富非酸等物质时,对一般农药都能促进其光降解强度。

(7) 生物富集作用 生物富集作用是指农药从环境中进入生物体内蓄积,进而在食物链中互相传递与富集的能力。农药生物富集作用大小与农药的水溶性、分配系数以及生物的种类,生物体内的脂肪含量,生物对农药代谢能力等因素有关。农药的生物富集能力愈强,对生物的污染与慢性危害愈大。

3. 农药施用方法对环境安全影响预测

农药的不同施用方式对农药在环境中的行为与对非靶生物安全性影响关系极大,主要影响因素如下。

(1) 农药剂型的影响 剂型对农药在环境中的残留性、移动性以及非靶生物的危害性均有影响。从农药在环境中残留性比较,颗粒剂>粉剂>乳剂;对非靶生物接触危害的程度比较,它刚好与残留性成反相关系。

(2) 施药方法的影响 喷施、撒施,特别是用飞机喷洒的方式,影响范围广,对非靶生物的危害性大;条施,穴施和用作土壤处理的方法,污染范围小,对非靶生物比较安全。

(3) 施药时间的影响 施药时间的影响主要与气候条件及非靶生物生长发育的时期有关。在高温多雨地区,农药容易在环境中降解与消散,在非靶生物活动期与繁殖期喷洒农药,对非靶生物的杀伤率大;另外,施药时间与农产品是否会遭受污染的关系也十分密切。

(4) 施药数量的影响 农药对环境的危害性主要取决于农药的毒性与农药的用量。高毒的农药,只要将其用量控制在允许值范围内,它就不会对环境造成实质性的危害;相反,低毒农药如果用量过大,同样会对环境造成危害。

(5) 施药地区与施药范围的影响 施药地区的影响主要与当地的气候与土壤条件有关,在高温多雨地区,农药在环境中消减的速率要比在干寒地区快;在稻田或碱性土中施用的农药,一般要比在旱地或酸性土中施用的农药降解要快;施药范围愈广,其影响面也愈大。在水源保护区、风景旅游区与珍稀物种保护区施用农药时,更应注意农药施用的安全性。

4. 农药对非靶生物影响的预测

在靶生物与非靶生物并存的环境中,使用农药难免对非靶生物会造成一定的危害。不同的农药品种,由于其施药对象、施药方式、毒性及其危及生物种类的不同,其影响程度也随之而异。环境中生物种类很多,在评价时只能选择具有代表性的,并且具有一定经济价值的生物品种作为评价指标,其中包括陆生生物、水生生物和土壤生物。

三、农药污染控制

农药污染的防治是一项复杂的系统工程。需要包括化工、农业、环保、卫生、宣传等行政管理和技术业务部门之间的通力合作；采取的防治措施应该是综合性的和多层次的，主要包括以下方面：

- ① 贯彻执行我国病虫草害综合防治的方针，尽量减少化学农药的用量；
- ② 从宏观上调整和优化使用农药的品种结构，选择使用高效、低毒、低残留的化学农药；
- ③ 充分利用科技进步，改善农药使用技术和方法，减少其对人体健康和生态环境的实际危害；
- ④ 加强农药在登记、生产、运输、销售、贮存和使用过程中的管理，完善农药的法制管理；
- ⑤ 贯彻可持续发展战略，提高全民的环保意识。

1. 建立有害生物防治思想体系

自我国实施“预防为主，综合防治”的植保方针以来，在病虫害防治上取得了一定的成效，但控制化学农药对环境污染的任务仍相当艰巨，必须实施持续植保，使植保的功能兼顾持续增产、人畜安全、环境保护、生态平衡等多方面的要求。针对整个农田生态系统，研究生态种群动态和相关联的环境，采用尽可能相互协调的有效防治措施，充分发挥自然抑制因素的作用，将有害生物种群控制在经济损害水平下，使防治措施对农田生态系统的不良影响减少到最低限度，以获得最佳的经济、生态和社会效益。

生物防治是综合治理的重要组成部分，是利用生物防治作用物（天敌昆虫和昆虫病原微生物）来调节有害生物的种群密度，通过生物防治维持生态系统中的生物多样性，以生物多样性来保护生物，使有害生物的品种、密度能持续地保持在经济所允许的受害水平以下。

利用天敌防治病虫草害最大的优点在于没有污染，对人畜安全，而且可以减少化学农药的使用量。害虫天敌指的是害虫的寄生性，捕食性生物和病原菌：据调查统计，我国害虫的天敌资源相当丰富，广西、湖北有天敌 700 多种，浙江仅水稻害虫天敌就有 425 种，山东小麦害虫天敌 93 种，陕西玉米害虫天敌 43 种，上海蔬菜害虫天敌 130 种。目前上规模的天敌公司有百余家，我国已成功地人工大量饲养赤眼蜂、平腹小蜂、七星瓢虫等捕食性或寄生性天敌昆虫；在我国应用最广的天敌是赤眼蜂，它的寄主很广，有玉米螟、棉铃虫等。

从持续农业观念看，有害生物防治应在更高一级水平上实现，其中包括转抗病虫基因植物的利用，病虫草害生态控制，生物抗药性的利用等。将克隆到的抗病虫基因通过生物工程手段转移至优良品种基因组内以获得高抗病虫优良新品种的工作是近二十年来各国学者抗病虫育种的热点，目前已取得重大突破。如通过转移苏云金芽孢杆菌的 Bt 基因已成功地获得高效抗虫棉、抗虫水稻和抗虫大白菜，其中抗虫棉已在生产上推陈出新广泛应用。中国科学院微生物研究所成功地将 Bt 基因转移至杨树中，获得的抗虫杨树已进入大田试验阶段。农作物、有害生物和环境是一个相互依赖、相互竞争的统一体，通过改善生态环境，如轮作休闲、作物布局、耕作制度、栽培管理等，以调节农作物的生长发育，控制有害生物发生危害的概率。近年来转抗除草剂基因作物的培育和利用，已成为育种和植保工作的重点之一，目前已获得抗草甘膦和草胺膦的玉米、大豆、油菜、棉花以及抗草胺膦烟草和水稻等多种抗除草剂作物，使得一些选择性不高的除草剂得以广泛使用，有效地控制杂草群落的演替。

2. 选择使用高效、低毒、低残留农药

选择使用高效、低毒、低残留农药是减少农药污染的有效途径。这里指的农药是广义