

农药残毒及农药污染

1983年农牧渔业部

中国农科院植保所主办农药残留训练班讲稿

梁同庭

农牧渔业部科学技术所印

1984年9月

农产与海产具有的利益

一九二九年四月一日

中国农工银行 农业经济部 农业经济研究所 编

附刊

中国农工银行 农业经济部 农业经济研究所 编

一九二九年四月一日

目 录

	前言.....	1
第一章	农药污染的重要性.....	3
	四氯苯骈二恶英污染	
	涕灭威污染	
	汞污染	
	二溴乙烯污染	
第二章	农药分解及持久性.....	10
	农药类型与其残毒持久性的关系	
	不同施药方法与农药在土壤中被植物吸收及残留持久性的关系	
	土壤类型与农药在土壤中分解的关系	
	肥料或其他化合物对农药在土壤中分解的影响	
	温度,光照及土壤湿度与农药被植物吸收及农药在土壤中分解的关系	
第三章	农药污染的研究方法.....	26
	农药在土壤表面或土壤表层平行移动	
	农药在土壤表面及土壤表层垂直移动	
第四章	杀虫药剂的增效作用.....	40
	植物体中某种化合物对农药的增效作用	
	外加其他化合物对农药的增效作用	
第五章	农药及农药残留量管理.....	46
附录一	农药残留量管理讨论会纪要.....	50
附录二	农药残留量模拟试验大纲.....	50
	引用文献	

农药残毒及农药污染

前 言

1983年10月, 中国农业科学院植物保护研究所, 在农牧渔业部的支助下, 举办了农药残毒及农药污染讲习班。这个讲习班由美国威斯康星大学农学院昆虫学系研究员梁同庭先生前来主持。梁先生从事农药残毒研究工作, 已有36年经验。在此次讲习班中, 梁先生就农药在自然环境中的持久性及代谢分解情形, 作了系统性介绍。其间, 除讲演以外, 并穿插了一项模拟试验, 本文系依照梁先生的讲演及实验内容整理而成。

无疑的, 农药污染系由于制造, 贮运, 或使用农药所引起; 而且在现阶段的农作物生产环节中, 农药仍然不能够不使用的情况下, 我们应该具有充分的知识与技能, 控制农药的操作, 以发挥其利而避免其害。

农药及农药残毒对人或禽、畜、鱼类的为害可分为急性与慢性两类。急性与慢性中毒, 系依照各种农药的毒理作用以及接受量的多寡而定。急性中毒, 为众目所见, 易于被发现; 而慢性中毒, 如某些半数致死量较高的农药或常期接触的农药残量, 其对基因的影响, 对胚胎的伤害, 以及致癌作用等等, 其中毒的症状, 都不是立刻能够表现出来的, 因此也就容易被人们所忽视。基于全民健康的立场, 这类可以导致慢性中毒的农药残量, 也是我们极需注意并加以管制的工作。

农药残毒及污染是属于环境毒理学中的一个部门, 内容牵涉极广, 应该讨论的问题也很多。由于此次讲习会的参与者, 都是从事农药研究, 检验或教学的技术专家或教师。他们已经具有充分的专业知识, 因此, 在此次讲习会中, 就不作一般性知识的泛泛介绍, 而对几个重要问题加以讨论, 其内容包括:

1. 农药代谢及分解与环境因子的关系。
2. 环境中其他化合物与农药增毒作用的关系。
3. 农药污染模拟试验的设计方法。
4. 农药及农药残毒的管理要点。

为了满足大家的需要, 除了讨论上述各问题以外, 并依照此次讲习会主办单位, 中国农科院植保所所长齐兆生教授的指示, 特别安排了一个小型实习试验, 期籍此试验能够使工作者, 知道设计及操作这类试验的一般常规。这项试验所运用的农药为大家所熟知的对硫磷及甲拌磷。因此, 参与讲习会的工作者, 对于这两种农药的性质及毒理作用并不陌生。不过为了使大家有机会接触广泛的试验技能, 此次试验, 所使用的两种杀虫药剂, 皆系经过碳— ^{14}C 标记的化合物从事近代化的技术, 宜使用近代化工具; 使用这类放射性标记物为研究材料, 诚然有许多益处, 我们应该加以利用。不过, 为了操练整体的技能, 此次的试验, 虽然使用 ^{14}C 标记的农药为材料, 但是内中仍然配合了气谱分析, 液谱分析及薄层分析等方法。使参与的各位专家, 即使目前并不从事放射性标记物的研究工作, 仍不失其操练其

他技术的机会。

使用现代化的器材及方法，要有一些技能的操练。尤其是使用放射性标记物，工作者必须遵循若干守则。关于这些，在此次讲习节目中曾详加说明。参与的人，均作了笔记。为了节约书写的时间，这段内容就不记录在本报告之中了。

大体说，微量的农药残量分析，是一项比较复杂的工作。没有起码的设备与技能，就不能从事这类研究或检验工作。充实设备，要依赖国家科研领导单位的支持。但是，如何充实这类工作所需要的设备，则是我们从事技术工作者所必需详知的事。此次讲习会后，希望各位参与的专家，回到自己的岗位后，在既有的研究环境上，逐步的建立起来，使其成为经济而有效的试验室或分析室。若能够达到此一理想，则举办此次讲习会的极终目的，便不是枉然了。

（以下文字因严重模糊，无法准确转录，仅保留可辨识的片段）

... 农药残量分析 ... 设备 ... 技术 ... 研究 ... 分析 ... 试验室 ... 分析室 ... 经济 ... 有效 ... 理想 ... 目的 ... 枉然 ...

第一章 农药污染的严重性

常言道：“农药的从业人员需要知道如何善用农药，使其能以经济而有效的发挥其功能，却又能够避免或减少使用农药的危险性。”使用农药可能造成污染，这是无可争辩的事实。因此需要了解农药的性质，依照正确的使用方法，适时适量使用，这样自然可以避免超量的农药污染，这是任人皆知的守则。可是，对于一个现代化的农药从业者来说，若仅仅知道并遵行这项守则是不足的。因为，随着科学的发展过程，我们已经知道，农药的污染，除去来自农药的本身之外，其夹杂物，不纯体或分解物亦多可能造成食物或环境的污染。如此则扩大了农药污染的范围，也增加了研究此一问题的困难性。在此，举出几个实例来，说明由于过去农药从业者的无知和疏忽所造成的严重错误。过往的错误是我们的戒镜，使我们了解，农药污染的严重性，以及我们从业者的职责。

〔例一〕2,3,6,7-四氯二苯并恶英，英名Dioxin，或称TCDD。因为化学名称以英文书写时为：2,3,6,7-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin，故称其为TCDD较为适宜，（本文中即引用此名）。TCDD是一种化合物，在室温下为一种无色的结晶体。其性质稳定，在任何环境下，均可单独存在而极不容易分解。其在自然界中的来源，尚不十分清楚。目前认为在2,4,5-T(2,4,5-Trichlorophenoxy-acetic acid)除草剂的制剂中含有微量的TCDD是造成此种污染的主要来源。此外，在制造2,4,5-T或制造2,4,5-trichlorophenol三氯酚制造2,4,5-T的原料的过程中，有许多环节，其废水，废气或沉积物中亦皆有TCDD的存在。总之，TCDD在自然界中的存在与2,4,5-T有关。

2,4,5-T是一种性能优良的除草剂。在美国，自1948年即已获准销售和使用。二次大战后，各国积极从事经济重建，人民的生活水平提高，粮食的需要也随着增加。在这种情况下，新型的农耕技术相继推出，并且迅速普及使用，以应急需。其中，2,4,5-T的化学除草技术便是在这个时期中应运而生的产物之一。加以，早年的科学家对于新型产物的了解不够周全，化学分析技术又未如今日之发达，其有限的知识与技术技能不足以控制或管理仿如雨后春笋般的众多新型产物；再者，那时有毒物管理的法令亦不完整，以至防范未周，而造成了如今所见的“后患”。

其实，关于使用2,4,5-T可能引至健康的不良影响，在文献中早已有了记录。不过，那时未曾被人重视。及至1949年，在美国West Virginia州的Monsanto工厂发生的一次意外事件中有250个工人接触到这种化合物，其中一些人发生了致病现象。那时才稍稍提醒了人们的警觉。及至1955年，西德医学家Karl Schulz证实，接触TCDD后可引至一种皮肤疹，称为Chloracne。至此，其毒性才渐渐地发现出来。直到1976年，另一次的意外事件发生后，TCDD的污染情形方始被人们所重视。这次意外事件，发生在意大利，在靠近Seveso城的一家工厂，其制造TCP(2,4,5-trichlorophenol)的反应器失去控制，以至反应器中的化学品溢出，其中包括数磅的TCDD。这家工厂座落在一个人口密集的地区，而增加了处理善后的困难。其后又

在若干地区发现了TCDD的存在，惊扰了政府和居民。1982年，美国政府在missouri州的一处叫作Time Beachin地方。发现了多量的TCDD。此系由于旧日的工业遗弃物所造成，政府为了防止这项污染的流失或扩散，乃决定由政府出资，将此小城收买，使居民悉数移出，以便处理。1983年，在美国michigan州的midland也发现了TCDD的污染情形，其污染程度虽不及在Times Beach所发生者之严重，但在该地区的鱼类体中，检验出一定程度的TCDD残量，故亦不能认为其污染程度为“不严重”。

由此一再发生的工厂操作意外事件，以及撒布2,4,5-T工作者的种种病例报导。再加上数年间医学、病理学和毒理学的研究成果，人们终于了解2,4,5-T制剂中混杂有无法避免的微量TCDD夹杂物。其量虽微，但对于人体健康的影响却是十分严重。美国环境保护局(Environmental Protection Agency)终于1978年草拟废止继续使用2,4,5-T的方案，经政府各部会有关单位的商议通过后，乃于1979年公布：“除少数情形外，限制2,4,5-T的继续使用。”

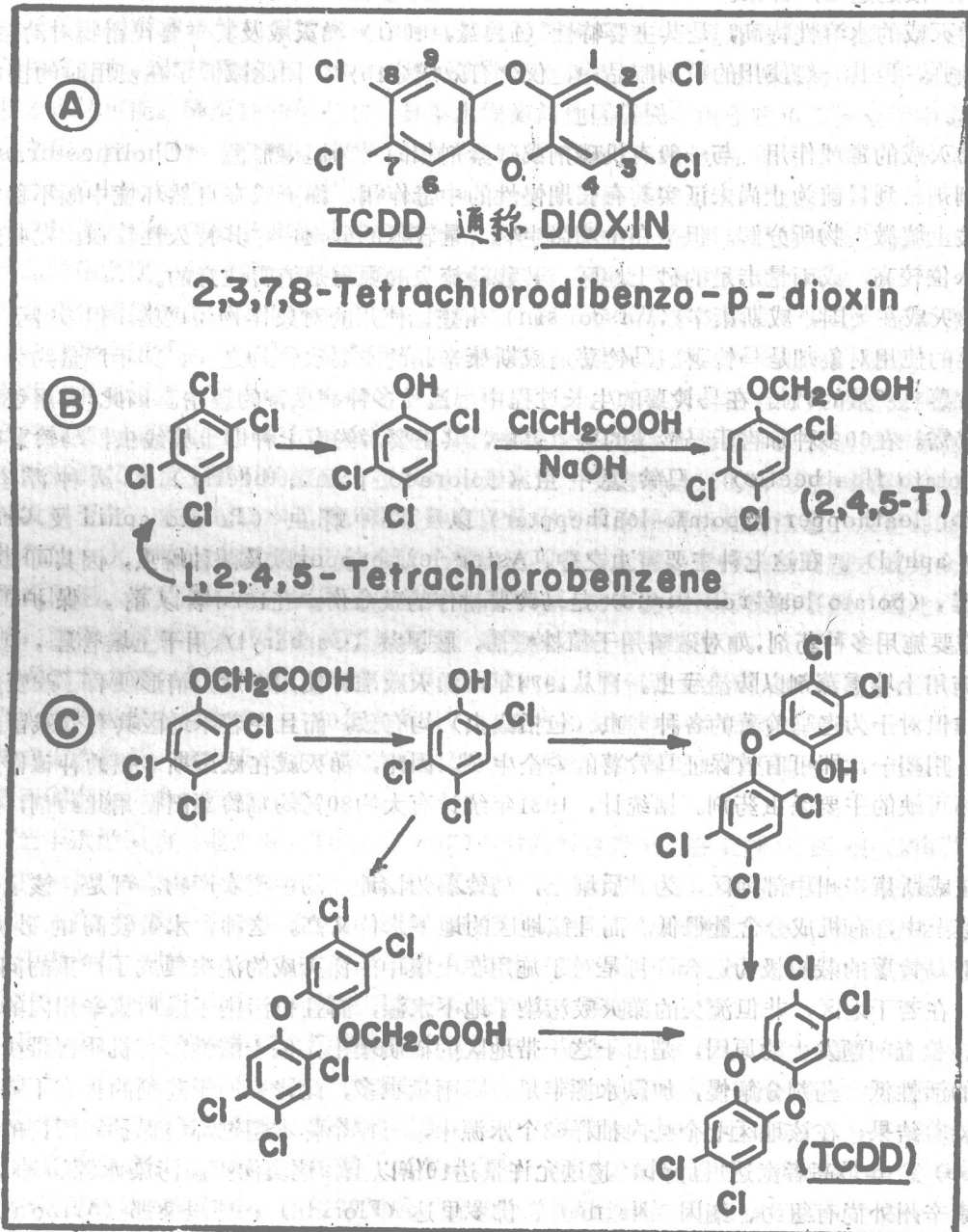
至于TCDD对高等动物的毒性和毒力，据现有的研究报导，此物对某些动物的毒力极强，且其强度因动物的种别而不相同。其口服半数致死量，以每公斤体重计算，对雄性天竺鼠为0.6mg。而对小白鼠及天竺鼠(hamster)的毒力则低很多(约差5000至10000倍)；其对兔子及猴子的毒力，则界乎天竺鼠及小白鼠之间，(约相当于天竺鼠的50—200倍)。这种现象与其他氯芳(halogenated aromatic)化合物，如氯氧芴(Chlorinated dibenzofurans)及氯化二苯(Chlorinated biphenols)相雷同。除此之外，TCDD对各种动物的致毒作用亦不相同，其对白鼠的毒性为损坏其肝脏组织，而对天竺鼠则似因中毒的动物不再取食，以至体能消耗致死，至其对人的病理现象，中毒的患者，首先发现的病状为皮肤溃疡，但是这种症状在中毒的天竺鼠，并不发生。患者的肝脏组织被破坏，肝脏机能减退，或消失致死。再有，中毒的动物或人，似乎生殖机能受到影响，而有流产，胎变及产生畸形儿等现象，是人们对TCDD中毒作用中尤其令人恐怖的毒理征状。所谓畸形儿，包括无肠、兔唇、顎裂，及心脏发育不全等等。

TCDD对动物的细胞毒理作用，尚不十分清楚。据现有的资料，当TCDD与细胞接触之后，即与细胞可溶性蛋白质接受位(receptor)相接合。凡与此接受位相接合的外来物，需有一定的形状(菱形或多角形)，其大小需为10Å长及3Å宽，且在其四个角端上最少有三个氯分子，作为极化组(polarized group)，但是在其结构式中的其他部位则无氯分子存在。不幸的，TDD在其外形上恰好符合这种罪犯的要求条件(见第1图)。当TCDD触及细胞的接受位后，该蛋白质及TCDD复合体即移入细胞核中，移向被称为Ah部位的基因上(Ah: Aromatic hydrocarbon locus)以致RNA的活性受到限制，影响到Cytochrome P-450的产生。这Cytochrome P-450系一种醇素，具有分解及排除外来毒物的功能。非但如此，TCDD的分解物对动物的细胞仍然有毒，甚至TCDD经过这种细胞学的处置之后，其毒性较其原始毒性更强。目前认为，染色体上Ah部位受到TCDD的影响后，其作用是可以遗传的。

综合以上资料，不难想象，关于TCDD的毒理研究工作，虽已进行20余年，但目前所知依然有限。除稍稍了解其致毒原理之外，对长期慢性的致毒作用及其中毒后能否复健等问题，仍不明了。谈到这里，使我们兴起一种恐怖的感觉，而这种可怖的示例是由于农药间接

污染所造成的。

图1. TCDD (A), 2,4,5-T (B) 的合成
及TCDD的另一可能产生途径 (C)。



择自 Ramel, C, 1978

〔例2〕 我所要谈的第二个实例是涕灭威，英名通称aldicarb，商品名Temik。

涕灭威还可算为一种比较新兴的杀虫剂。在美国1970年以后才广泛使用。该剂与一般有机磷剂或碳素剂相同，认为其残效性较低，是一种对环境污染较轻的药剂。1965年Union Carbide公司首先登记销售。因其属于多效性内吸药剂，具有杀螨，杀线虫以及杀虫作用，故迅速推广开来。

涕灭威的水溶性特高，是其主要特性（1.4%，50℃）涕灭威及其主要代谢物对动物的毒性颇强，但其一般使用的粒剂制品中，仅含有效成分15%。因此减低了在使用时的接触中毒机率。

涕灭威的毒理作用，与一般有机磷剂或碳素剂相同，为胆碱脂酶（Cholinesterase）的抑制剂。到目前为止尚未证实其有长期慢性的中毒作用。涕灭威在自然环境中颇不稳定，易于被土壤微生物所分解。但是在土壤微生物含量较低的砂土中，其持久性较强。尤其是在地下水位较高，或雨量丰足的砂土地区，其移动流失的现象是值得注意的。

涕灭威在美国，威斯康辛（Wisconsin）州登记使用的对象作物为豆类。但实际上，其主要的使用对象却是马铃薯。马铃薯是威斯康辛州的主要农作物之一。其年产量约为全美国马铃薯总产量的5%。在马铃薯的生长过程中，遭受多种病虫害的袭击。因此，使用杀虫剂为所必需。在60多种加害于马铃薯的病虫害中，其主要者约有七种即土壤线虫，马铃薯叶跳虫（Potato flea beetle），马铃薯甲虫（Colorado potato beetle），两种浮尘子（Aster leafhopper 及 potato leafhopper）以及两种蚜虫（Potato aphid 及 Green peach aphid）。在这七种主要害虫之中，Aster leafhopper 以及两种蚜虫，因其可以传播病毒，（potato leaf-roll virus）是马铃薯耕作的致命伤。在1974年以前，保护马铃薯，需要施用多种药剂，如对硫磷用于植株撒播，胺甲萘（Carbaryl）用于土壤管理，此外尚需施用土壤熏蒸剂以防治线虫。自从1974年，涕灭威准许使用以后，情形便有了改变，涕灭威非但对于为害马铃薯的各种害虫（包括线虫）均有效，而且在若干地区其有效残留期间颇长，用药一次即可有效保证马铃薯的安全生长。因此，涕灭威在威斯康辛州的种植作业中成为不可缺的主要杀虫药剂。据统计，1981年统计有大约80%的马铃薯田使用此药剂，约合43000英亩。

在威斯康辛州中部地区，为砂质壤土，马铃薯为该地区的主要农产物。可是，该地区的砂质壤土中，有机成分含量很低。而且该地区的地下水位又高。这种含水量较高的砂质壤土，对马铃薯的栽植极为适合，可是对于施用在土壤中的涕灭威的流失便成了严重的问题。结果，在若干地区，非但流失的涕灭威污染了地下水源，而且也污染了威斯康辛州内的若干河流。检查问题发生的原因，是由于这一带地区的砂质壤土，偏于酸性，有机质含量少，微生物的活性低，药剂分解慢，加以水源丰足，降雨量也多，此皆有助于药剂的垂直下降。据抽样检验结果，在该地区七个县内抽样63个水源中，有17个样本超过环境保护局所订的标准（7ppb），其最高者竟达111ppb，超过允许量达10倍以上。这类涕灭威污染水源的事，除威斯康辛州外尚有纽约、缅因（Maine）、佛罗里达（Florida）、阿里桑那（Arizona）、及德克萨斯（Texas）等州。

〔例3〕 汞污染： 污染自然环境的汞，大致可分为天然污染及人为污染两类。深海中鱼类受到的汞污染，大部来自天然污染，而陆地及近海水域的汞污染则属于人为污染。人为

污染的汞来源约可分为工业、农业以及其他零星的汞废弃物等三方面。在工业方面，如制造氯碱（Chlorine-alkali），氯乙烯（vinyl chloride）及造纸等工厂等均有遗落的汞或汞化合物排入于流水系统中。在农业方面，早年曾一度大量使用汞杀菌剂，在自然界中积留的汞残留也不是短短的几年中能够全部移去的。除此之外，医院、学校及照相工作室等亦有相当分量的汞化合物，排弃在自然环境之中。

早年，科学家亦曾想到汞化合物对自然界污染的问题。不过那时学者们认为汞较其他元素为稳定，加以其比重较大，其存在陆域者将不至流失，其进入水域者将永沉于水底，而无循环为害的可能。降至1950年左右，日本水俣海湾地区居民，由于吃鱼而导至汞中毒的实例发生之后，此一问题才受到了重视。原来，设在水俣地区的化学工厂，制做氯乙烯（vinylchloride）及乙基醛（acetaldehyde）不断的将甲基汞，随废水排至海湾中。同时捕自该海湾中的鱼类及其他海产物则为常年供应其附近11村里居民的所需。至1953年，该地区居民中发现一种严重的神经性疾病。起初，曾一度认为这种病即为所谓之，“瘴气病”。又因其病状颇似脑炎，因而增加了诊断的困难。嗣经病理学家的调查，发现所有患者均经常食用该海湾中所产的鱼类或其他海产物。同时亦自该地区海产物中检出汞的成分，于是病理学家指出汞或者汞的化合物为致病的主要原因。可是，这种判断在当时并不被该地区据有经济及行政实权者所接受。工厂继续操作，流失的汞依旧排入于海湾中。及至1965年在日本另一地区新潟又发生了类似的疾病，在26起中毒案件中受害者计120人，其中毒深致死者5人。事情发展至此，才引起日本几所大学科学家以及中央政府科研机构的注意。及至1966年美国所举行的一次“防止水源污染”的会议上提出这项报告之后，汞污染的问题才成为众目所视的严重问题。其后在瑞典，美国及加拿大的若干地区均有发现汞污染的事例。因此，在很多湖泊，沼泽及河流中所产的鱼类禁止食用。这些就不必一一细说了。

在农业方面，据Smavt 1968年估计，那时世界各国每年汞杀菌剂的消耗量约为2100公吨以上。以极保守的数字——20年来估计，其施布在农耕地中的汞制剂应不少于40000公吨。如此庞大的数量，密集使用在有限的农耕地中，故此，在连年使用的地区中，仍应注意观察其是否留有汞污染的后遗问题。

至于汞污染的其他来源，Turney 1970年对内报告提出，在美国密西根（Michigan）州AnnArbor城的污水处理场，曾检出高量的汞来。作者分析，这些汞或汞化合物，来自医学院，医院，诊所，大学试验室以及照片制造厂或冲晒行等小型工作室。同样的情形亦发生在威斯康辛州。据Konrod 1971年报告，在该州主要河川中的37个取样地点，其河床沉积物的检出0.37ppm的汞含量。作者说明其污染来自废水系统。

汞中毒案，虽多由于误食污染的鱼类所引起，但是人们对于鱼类汞中毒作用，却仍了解不多。据Lofroth 1969年记述，在瑞典Uppsala大学的观察结果，当鱼类在甲基汞污染的水中，显有不安与失常的现象，其影响程度，与汞的浓度及接触的时间有关。至于甲基汞在鱼体中，其减少或消失，则非常缓慢。据在瑞典的一项试验结果证明，供试鱼一次接受的汞，大部分积存在体内组织中，经过30天后，就汞的总回收量而言，仅有极微量的减少。再就其分布而言，在鱼脑中及肌肉内的汞检出量，却在逐渐增加。据芬兰毒理学家Miettinen及其助手所完成的研究工作证明，甲基汞在鱼类体中的转移情形，若以速度计，可分为快慢两种，快速度转移，仅发生于中毒的前期。及至汞化合物在鱼体中扩散之后，与其作用部位相

结合 (Binding sites) 后, 则其减低的速度即非常缓慢。据估计, 汞化合物在鱼体中, 其消失半量 (half life) 所需的时间, 约为两年。这种, 汞在鱼体中缓慢消失或分解的特性, 是构成人体间接中毒的主要原因。又据Imura等人, 1971年发表, 在鱼类体中发现的甲基汞。实际上, 是由无机汞经由甲基钴氨素 (methyl cobalamin) $H_3C-[Co]$ 的转化而来。此物存在于细菌, 微生物以及若干低等动物体中。此外在牛肝及人体血液中亦有若干含量。由于此物在自然环境中的存在范围颇广, 以至自然界中的无机汞能以逐渐转化为甲基汞。而甲基汞对生物的毒性及毒力, 较其原体汞要强很多。就文献记录所知, 这种无机汞在自然界中的甲基化作用, 早于1964年, 就已经证明了。

汞中毒的征状, 在中毒初起时, 为手脚唇舌麻痺, 继而肌肉痉挛, 触觉及视力减退, 视线模糊。在此阶段中, 中毒轻微者, 经过一二月后, 可自行复原。严重者, 则逐渐恶化, 中毒者易于激动, 举止失常, 听觉迟纯, 言语不清, 语无伦次。若中毒的水银化合物为烷基汞 (alkyl mercury), 其渗入于血液及脑部后, 可导至神智失常, 行动困难。而且烷基汞侵入妇女体中后, 能够渗入胎盘, 亦能浓集在母乳中, 殃及婴儿。

【例4】二溴乙烷 (Ethylene dibromide简称EDB) 污染:

EDB是一种古老的熏蒸杀虫药剂, 早于1925年即已发现其杀虫效能。1946年开始商品化, 1948年即已广范使用。EDB以防治稷谷、水果及蔬菜害虫, 并用以防治土壤害虫及线虫。这种药剂对动物的急性毒力并不是太强, 对小白鼠的口服致死中率药量为146毫克/公斤体重。根据早年的试验结果, 将小白鼠放置在含有25ppmEDB的气体环境中, 每日七小时, 每周五天, 经过六个月后, 并未发现任何异状。故此, EDB被认为是比较安全的杀虫药剂。

稍后, EDB又被用为汽油的附加物, 当汽油在引擎用燃烧时, EDB可以氧化汽油中所含的金属铅, 而成为铅的溴化物, 纯由排气系统排出引擎。如此, 则不致有过量的铅累积在引擎内。自此以后, EDB的消耗量大增。据统计, 1940年美国全年的EDB消耗量为2.880公吨, 及至1974年已增加到149,400公吨。其中大部分用为汽油附加物, 仅有大约总量的10—15%用为杀虫剂。

EDB的挥发性颇强 ($mp=9.97^{\circ}C$, $vp=11mmHg/25^{\circ}C$), 一般认为使用于需要烹煮或加工的食物原料, 是比较安全的。其在未加工的食品原料中 (如面, 退壳的谷物等), 其允许残存量为百万分之0.15, 在未处理食物原料中 (如小麦、稻谷、玉米等), 其允许残存量为百万分之0.9。因此, EDB用为食品熏蒸剂的范围乃逐渐扩大, 以致超越了既定的范围。今年 (1984) 春季, 在美国若干地区的市售成品早餐食品中, 如“即食麦片”或“即食玉米片”等, 即发现有若干超量的EDB残存量, EDB在这些“即食”食物中的允许残存量为百万分之0.03。这些被污染的食物, 于检验证实之后, 已予全部废弃。所谓“即食食物”, 系熟悉的谷物加工品, 加入鲜乳即可食用, 是不必再煮的食物。

在许多EDB污染的问题中, 其首要者, 还是制造或使用EDB的工人及农夫。据实测结果, 美国农部所属的熏蒸杀虫中心, 在进行EDB处理时, 其周边一英里外的地区的空气中亦发现相当成分的EDB污染, 其污染量为96微克/立方米; 相当12ppb。此外, 设在佛罗里达州的柑桔熏蒸处理中心, 在操作地点, 有时可查到29微克/立方米的EDB, 约相当3.6ppb浓度。按EDB对小白鼠的呼吸中毒致死量中率浓度为20ppm, 其在空气中的最高允许量为25ppm, 由此数字看来, 上面所举出的两个示例, 其EDB溢散的浓度, 远低于允许量标准,

依此看来应该没有问题。可是由于逐年的研究发展，发现EDB具有慢性致癌作用。因此，其审议的标准有了改变，EDB为害于人体健康的程度也就不同了。

EDB被吸入动物体中之后，在呼吸系统中，其一部分经由呼吸作用排出体外，另一部分被肺部组织吸收，转变为有机溴化物。这类溴化物运行在动物体中，妨碍激素(Gonadotrophic hormones)的分泌与平衡。家禽类(如鸡)对于EDB特别敏感，据观察所知，母鸡接受EDB后，则停止生蛋，这种现象早在1957年，即经发现，Olomucki，1957年报告，遭受EDB污染的母鸡，其卵巢缩小，如发育未成熟的雏鸡一般。中毒较轻的母鸡，所产下的蛋，其蛋白与蛋黄的重量比例为4比1，这种现象与正常鸡卵2比1的比例相比较，卵黄的重量显著的减少了。这是由于激素的分泌受到阻碍，而影响卵巢的正常发育所致。不过，这种中毒现象在哺乳动物中并未发现。及至1973年Olson等以大白鼠为材料的试验结果，发现EDB有促进消化系统中的致癌作用，其后，Power等1975年，亦发现有同样的试验结果。1977年，美国环境保护局的致癌评估小组(Carcinogen Assessment Group)评定EDB对人体有致癌的危险性。据估计，人体长期接受0.4ppm浓度的EDB，其致癌率可达100%。虽然，这项以大白鼠试验为依据的评估结果，在理论上，还未被完全接受，但是EDB的慢性中毒的可能性，已经引起广大群众的注意。

〔总结〕农药对食品农作物以及自然环境的污染已经不是新闻，其有记录的污染或中毒事件不胜枚举。我们在此仅提出四个例证来，说明农药污染的特性。这四个示例中，所提到的农药，都已不是新发明的产品，而且都已使用多年。可是，早年开始使用这几种农药时，必也有相当的安全依据。可是，日子久了，枝节的问题，渐渐地发现出来。例如2,4,5-T的毒性，原无残毒集结的危险；涕灭威的分解快而用量低；汞制剂为无机物重金属，其在自然界中稳定，似无可能造成环境的污染；EDB的挥发性强，使用后当无残留问题。可是，这几种早年被认为没有污染顾虑的农药，使用许多年后，却发现了严重的残毒与污染问题。由于这些示例，使我们想到，农药污染问题的复杂性，与研究这类问题的困难。

使用农药提高粮食的产量和品质，与施用农药可能造成环境的污染，两者之间不能顾此失彼，不宜削足适履，也不宜因噎废食。评定农药的价值，需有渊博的知识和丰富的专业技能。因为，评定某种农药的毒性和毒力，不能够仅仅依据这种农药对白老鼠的口服致中率的药量来决定。评估其持久性，不能够仅仅依照其半衰期来决定。总结来说，农药对于环境的污染是多方面，而且一般是属于区域性的问题。故此，评定农药的安全与否，需了解农药本身的性质，及各部的环境因子。除此之外，还要注意到农药中的不纯体夹杂物，分解物，以及分解后的再结合物，这些都不是容易研究的问题。

第二章 农药的分解及持久性

食品中残留农药，其来源大致有三：（1）施药后的直接污染。（2）来自受污染的环境。（3）来自受污染的食物链。单就食品农作物来说，农药施用在田间后，农药原体残留在农作物上，或者残留在土壤中。这种残留的毒物，可能粘附在作物的外表；可能渗透表皮到达组织的内部，也可能被植物的根部吸收，输导分布在植物的各部分。

农药在植物中或在自然环境下，其分解的趋势如何？这类问题可在种种设定的环境中进行研究。比如说，研究温度和农药分解的关系，则可做成不同阶梯的温度系列，观察农药在设定的温度中其分解或代谢的情形。当然，所设定的温度阶梯应当与实际的环境相接近。以实际的环境温度为中心，上下做成一个区间，在这种设定的情况下经过试验后，则可看出农药的分解或代谢与温度变化的直接关系。不过，田间的因素复杂。在田间，除温度的变化之外，还有许多其他因素，因此我们必需将复杂的自然环境，分解成若干单独个体，再从单独环境因子的试验结果推断农药在复杂情况下的分解趋势。这是当前研究农药在自然环境中分解的一般做法。

研究农药的污染或残留问题，以放射性标记的农药（如 ^{14}C 或 ^3H ）为材料，进行室内，或有控制的田间小样试验，可收事半功倍之效。但是，放射性标记对人体亦有害，为了防止对人体的伤害及对环境的污染，放射性标记农药不能够象一般农药一样，在田间进行大面积喷洒。而且，工作者对于放射物的性质及使用方法应具备基本认识及训练。关于放射物的包装、运输、贮藏、调配、使用、及废弃物的处理等，皆需依照放射性物质管理办法实施，而且要有专人负责监视及管理，此人在美国需持有放射性物品使用执照。有关这类的内容，在讲演及讨论时曾详细说明，在实习（试验）时亦曾加以示范操作，为不使本文离题太远，于此不作详细记述，必要时，工作者可向原子能管理或研究单位查询。

农药在农作物中或在自然环境里，其分解及持久性受很多因素的影响，诸如：农药的性质，剂型及使用方法，农作物或覆盖植物的种类，耕作方式，土壤类型，土壤微生物，土壤中肥料及其他外加物，土壤含水量；以及，环境的气象因素等等。本文仅就农药的分解及持久性与各该因子的关系摘要介绍如下，并且一便介绍一些关于研究这类问题的一般方法。

一. 农药类型与其持久性的关系：（引用文献：Fuhremann及Lichtenstein 1980）

农药的结构及性质影响到农药的持久性，在此列举6种性质不同的农药在砂质壤土中的持久性及被植物吸收的情形。

表1所示各项内容系以 ^{14}C -标记的农药所做的试验结果，其试验方法大致如下：

表1 六种¹⁴C-标记的农药在砂质土壤中持久性及被植物吸收之影响

¹⁴ C-农药	农药性质		土壤中回收		燕麦中回收					
	溶解性 PPm	气化性 mmHg/°C	¹⁴ C ₂	原体	根部		茎叶		总合	
					¹⁴ C ₂	原体	¹⁴ C ₂	原体	¹⁴ C ₂	原体
			回收%(原始加入土壤中农药量=100%)三重复平均值							
P, P'- DDT	0.001	$1.9 \times 10^{-7}/20^{\circ}$	84.0	80.4	4.3	4.2	0.3	0.0	4.6	4.2
666	10	$9.4 \times 10^{-6}/20^{\circ}$	46.9	33.8	3.4	2.5	2.0	1.2	5.4	3.7
对硫磷	12.4	$3.8 \times 10^{-5}/20^{\circ}$	61.8	50.8	7.8	1.1	4.8	0.8	12.6	1.9
地虫磷	15.7	$2.0 \times 10^{-4}/25^{\circ}$	47.2	29.4	6.6	0.8	3.6	0.1	10.2	0.9
甲拌磷	17.9	$8.4 \times 10^{-4}/20^{\circ}$	25.9	3.7	3.5	0.0	29.6	0.0	33.1	0.0
呋喃丹	320	$8.3 \times 10^{-4}/25^{\circ}$	8.3	5.7	5.3	0.3	63.6	7.9	68.9	8.2

注: ①试验环境: 温度28℃, 相对湿度70%, 光度3,000烛呎萤光灯, 光照每日15小时

②¹⁴C-回收量, 包括原体及含有¹⁴C的分解物(有机溶剂溶解物, 水溶物及结合物总量)。

将2ppm的¹⁴C-农药原体均匀的混在砂质壤土中, 然后分装在9×8.5cm(直径)的容器中, 放置量每筒700g, 并在处理土壤中种植燕麦苗每筒25株。二个星期后, 分离土壤及植物(茎叶及根), 进行分析以液闪方法测定¹⁴C的含量, 计算其回收的百分率。其次, 再以薄层方法将各该农药的原体分出之后再进一步以液闪方法定量, 测定其农药原体的回收率。自第1表中看出, 农药的持久性以及被燕麦所吸收的分量与各该农药的性质有密切关系。在6种供试农药中, DDT的持久性最强, 在处理两周之后, 其在土壤中的¹⁴C-回收率为84%, 其中大部分为未分解的原体物(80.4%)。呋喃丹的持久性最差, 其¹⁴C-在土壤中的回收率为8.3%, 其中呋喃丹的原体回收量仅有5.7%。

农药的性质包括很多的项目, 其较为重要者有两项, 即农药的溶解性及其气化性。自表中提供的资料, 不难看出其相互之关系。溶解性低而气化性低的农药比较稳定, 并不易被植物所吸收。相反地, 溶解性高而气化性也高的农药, 其活性较强, 易于被植物所吸收, 但是容易被分解。如呋喃丹被燕麦所吸收的¹⁴C总量虽高达63.6%, 但其中呋喃丹的原体仅有7.9%。由农药的性质可以看出其使用的方向, 溶解性特别强的呋喃丹使用在水田中, 其毒性迅速发挥, 可以防治水稻茎中的螟虫幼虫。不过在环境污染的立场也应该考虑到, 溶解性过高的农药, 是否可能影响到水中的生物繁衍, 或污染饮用水源, 这都是值得注意的问题。

甲拌磷在土壤中分解亦快, 但其部分代谢物对若干昆虫仍有某种程度的毒力, 至于集结在茎叶中的农药, 则全部为其代谢物, 至其能否达到防治某种害虫的目的, 则应依照实际应用的目标进行个别试验。

对硫磷及地虫磷在土壤中的持久性相当强, 但其被植物吸收的成分却并不高。在本试验

的施药情况下，在茎叶中的集结量也不严重。不过这两种药剂在植物根部的附着或吸收量则相当高，故其使用于某种农作物时（如地下茎类作物）应当注意。

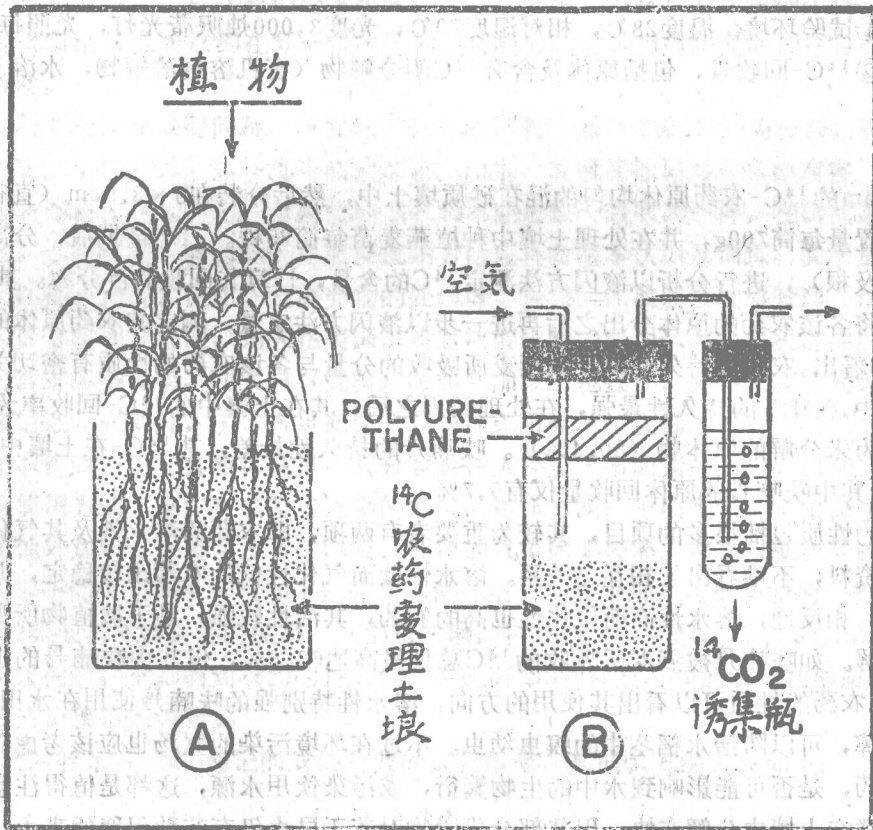
666在土壤中的持久性虽不高，但是被植物的吸收量颇大，故使用时应严重注意其在食品农作物中的残留污染。且在曾经大量使用的田中，应当加以监视。

二、以不同的方法施用农药在土壤中，其被植物吸收及残留持久性的关系：（引用文献：Lichtenstein, Liang及Koepe, 1983）

关于农药的施用方法与其代谢或被植物吸收的情形，可从一项试验结果看出来，这项试验系以 ^{14}C -标记的对硫磷及地虫磷为试验材料，这两种农药在美国使用十分普遍，其试验方法简示于第2图。图中左边（A）的一部分，为开放式，用来研究供试农药在土中的分解及被植物燕麦吸收的情况，右边（B）的一部分，为密闭式，用来研究农药在土壤中分解之后的综合去向，其中包括残存在土壤中的农药分解物及气化物。

图2.测定农药在土壤中代谢作用的试验装置略图

图2.测定农药在土壤中代谢作用的试验装置略图



研究环境的污染问题，应该追踪各种农药分解以后的去处。这项工作，若单单测出土壤中的残存量来是不够的，前章曾经谈过关于2,4,5-T的问题。2,4,5-T在自然环境中，分解

之后又结合而成为TCDD (Dioxin)，结果TCDD的毒性及其对环境污染的严重性远超过其母体——2,4,5-T。因此，从事环境污染的工作者，若不注意微量农药分解物的去处，就可能造成诸如此类的严重后果。

此处所要介绍的试验，其大致做法是这样，第二图，在放置土壤的容器中，各置 ^{14}C -对硫磷或 ^{14}C -地虫磷处理的粘性壤土300克，其处理农药为4ppm，其施药的方法有二：(1)将定量的稀释液均匀的滴布在土壤表面；或(2)将定量的药剂匀混在土壤中。在开放式(图2-A)容器的土壤中，各植燕麦幼苗25棵；而密闭式(图1-B)的容器则以塑胶管(Tygon tube)将装置土壤的密闭瓶及 $^{14}\text{CO}_2$ 的诱集瓶相连接，由土壤中挥发出来的气化物，经过聚氨甲酸乙酯(Polyurethane)以后，而输导至 $^{14}\text{CO}_2$ 的诱集瓶中，在此诱集瓶中装有0.1NKOH溶液。以另一支塑胶管将诱集瓶的出口连接在附有控制流量的抽气机上。开动抽气机，使密闭系统内的空气循一定方向流动。因此，则脂溶性的气化物，可附着在聚氨甲酸乙酯上；而 CO_2 则可诱集在KOH溶液内。有些农药，其 CO_2 的分解量很大，又很快，在这种情形下，需串连诱集瓶2—3个，以不至损失激流涌来的 CO_2 。据文献记录(Kearney and Konston)，1976聚氨甲酸乙酯可用以诱集气化后的农药或农药分解后所产生的脂溶性气化物。但是，据我们的试验结果证明，其性能并不十分理想；因为在连接用的塑胶管的内壁上亦凝结有若干 ^{14}C -含有物。

本试验，在试验进行期间，按日更换 CO_2 诱集瓶中的0.1NKOH溶液，以液闪法测定其中 $^{14}\text{CO}_2$ 的含有量。及至处理14天后，分析各容器中的土壤，及开放式(图2-A)各容器中燕麦茎叶中含有 ^{14}C 的农药或农药分解物。兹将其试验结果归纳成第2及第3两表。

该两表的分析项目，各包括四个部分。其中，有机溶剂抽出物，在农药污染的立场看，是比较重要的一项。因为，对动物有毒的原体或农药分解物，即存在于此一部分中。一般的情况下，水溶性的农药分解物，对动物的毒性较差。土壤棒结物，系被土壤吸收或附着的分解物，这种棒结物以一般惯用的抽提技术，不能将其自土壤中抽取出来。一般说，这类土壤棒结的农药或农药分解物(或代谢物)，对动物及昆虫暂时没有任何毒力。不过，此类棒结物在土壤中具有一定程度的活性，在某种情况下，仍可自土壤中自行分离出来。至于分离物的毒性则当另行别论了。

自该两表中数值看出，对硫磷及地虫磷两种农药，在表土施药和混土两种处理情形下，混土处理，其有机溶剂抽出物及水溶性的抽出物较土表施药者为多。此或由于农药在土壤中，比放置在土壤的表面上，其分解较为缓慢。其次，农药混在土壤中，其 $^{14}\text{CO}_2$ 的产生数量较土面施药为少；且除少数例外，其土壤棒结的数值稍高，此或与氧气的供应及土壤微生物的活性有关。

其次，再从两种药剂之间的区别去看，地虫磷在土壤中的持久性较对硫磷稍后。在土壤混药的情形下，施药后14天，有36.3%的原体存在于土壤中(表3)，而对硫磷仅有26.4%。再自表土施药的结果看来，地虫磷经过14天后，其在土壤中的残留原体为18.1%而对硫磷仅有5%。此种现象自有有机溶剂抽出物中亦可显示出来。

^{14}C -对硫磷的棒结值比 ^{14}C 地虫磷为高，但是地虫磷被燕麦吸收量比对硫磷为高。但其被植物吸收的 ^{14}C -农药分解物，大部分为水溶物，(土表施药为4.9%，混土为7.4%)。

在土壤及燕麦茎叶中，其有机溶剂抽出物，究竟有多少成分是有毒的原体，而有多少成

表2 施药方法对¹⁴C-农药在土壤中分解的影响①

回收物	回收% (¹⁴ C-农药原始加入量 = 100%)	
	农药滴在土面上	农药混在土壤中
	¹⁴ C-环标记—对硫磷②	
¹⁴ C-有机溶剂溶解物	12.2	20.7
¹⁴ C-水溶物	6.8	6.0
¹⁴ C-土壤棒结物	43.8	48.5
¹⁴ CO ₂ ③	30.0	23.2
总 数	92.8	98.4
	¹⁴ C-环标记—地虫磷②	
¹⁴ C-有机溶剂溶解物	33.0	35.4
¹⁴ C-水溶物	3.8	9.0
¹⁴ C-土壤棒结物	29.3	30.8
¹⁴ CO ₂ ③	19.3	16.7
总 数	85.7	91.9

注: ①密闭式装置(图2-B), 试验期间14天。

②药量4ppm, 处理土壤300g, 表中数值为二重复平均。

③¹⁴CO₂回收量为14日间, 每日回收量总合。

表3 施药方法对¹⁴C-农药在土壤中分解及被燕麦吸收的影响①

回收物	¹⁴ C-环标记、对硫磷		¹⁴ C-环标记、地虫磷	
	滴在土面上	混在土中	滴在土面上	混在土中
土壤中	回收% (¹⁴ C-农药原始加入量 = 100%) ②			
¹⁴ C-有机溶剂溶解物	7.2	42.6	20.1	35.6
农药回收量	5.0	26.4	18.1	36.3
¹⁴ C-水溶物	5.4	11.3	1.5	1.0
¹⁴ C-土壤棒结物	36.8	31.7	20.0	28.3
小 计	49.4	85.6	41.6	64.9
燕麦内				
¹⁴ C-有机溶剂溶解物	0.1	0.1	0.4	1.0
¹⁴ C-水溶物	0.4	0.3	4.9	7.4
¹⁴ C-植物棒结物	0.5	0.1	0.2	0.2
小 计	1.0	0.5	5.5	8.6
总 回 收	50.4	86.1	47.1	73.5

注: ①开放式装置(见图2-A) 试验期间14天。处理药量4ppm, 处理土壤用量300g, 种植燕麦苗25株。

②表中数值为二重复平均值。