

屠予钦 主编



新疆科技卫生出版社(K)

化学防治技术研究进展

屠予钦 主编

新疆科技卫生出版社(K)

责任编辑： 来建中

装帧设计： 银 光

化学防治技术研究进展

屠予钦 主编

新疆科技卫生出版社(K)出版

(乌鲁木齐市延安路4号 邮政编码 830001)

新疆新华书店发行 新疆地矿局测绘大队制印厂印刷

787×1092毫米 16开本 15印张 4插页 384千字

1992年9月第1版 1992年9月第1次印刷

印数：1—2 500

ISBN7-5372-0125-0/S·8 定价：9.80元

前 言

化学防治是农作物病虫害防治中一项最重要的技术。但是随着分析、检测技术水平的不断提高,人们逐渐注意到,按照传统的概念和方法施药,实际上有很大一部分农药并未发生作用而是散落在环境中。这一现象引起了很多科学家的重视。是否可能防止农药散落到环境中,用更少的药量取得同样的防治效果、甚至更好的效果?围绕这一饶有兴趣的主题,各学科的许多科学家展开了广泛而日益深入的研究活动。60年代以来这一领域的研究和技术开发十分活跃,取得了许多重大进展,并产生了许多崭新的施药技术和手段,使化学防治技术在短短的30年里面目为之一新。今天,凭借这些新技术新方法,我们已经能把少到约100毫升的药液均匀地喷撒在1亩农田里,而这在30年以前几乎是不可想像的事。拖拉机牵引的大型喷雾设备也能够用高压喷撒细雾而不发生农药飘移问题。甚至在空中喷撒细雾也取得了令人鼓舞的技术突破。

从近30年来的研究进展中,我们一方面可以看到化学防治技术非但没有失去其重要意义,而且正在向更高的技术水平和更深的科学领域发展,并正在不断地为人类谋取更大的利益。另一方面还可以看到,农药使用技术已成为化学防治技术中的一项十分重要的关键技术。化学农药是化学防治技术的物质基础,它应当是安全的、无害于人类居住环境的。化学农药在近30年中的进步和发展令人确信,化学工业有能力提供人类所需要的各种安全农药。但是任何一种化学物质,包括日常生活中使用的食盐、调味品、饮料,如果不恰当地使用都会对人类造成危害。这是常识范围内的问题。甚至人类视之为益友的有益生物,如果失去控制也同样会变成灾害。过去,特别是50年代以前的农药使用是很粗放的,对于农药雾滴和粉粒的运动特性、沉积分布状态以及害虫的行为同农药雾粒运动和沉积分布的关系都缺乏必要的研究和认识,更缺乏理论指导。第二次世界大战结束后,随着高效农药的大量涌现,农药使用日益广泛,这个问题才引起了关注。30年来,农药使用技术研究已发展成一门涉及多种科学领域的综合性学科并作出了重大贡献。

建国40年来,我国的化学防治,在控制农作物病虫害方面成绩卓著,许多历

史性的毁灭性病虫害都得到了有效控制。化学农药的产量从建国前夕的 2000 吨上下发展到今天的 20 余万吨,居世界第三位,我国已能研制和生产各种新型的农药。但是我国的农药使用技术却十分落后,甚至许多地方至今仍在采用泼、洒等不符合农药使用技术要求的落后方法。从 50 年代以来,这种粗放、无规范的农药喷撒方法不仅浪费了大量农药和资金,而且造成了许多不良后果。把这种后果归罪于化学防治本身是不公平的。日本的化学防治发展得更快。按单位面积农药用量计,日本是今天世界上农药用量最大的国家,比我国约高 6 倍。但是日本的农产品中有 80% 农药残留水平在允许检出界限以下,另外 18%—19% 的农产品中农药残留水平符合法定允许量。此外,农药中毒事故也很少,1975 年全日本仅 230 例(其中死亡仅 6 人),1981 年已降低到 33 例,死亡仅 1 人,近年来则已基本消除。英、美、法等用药量较多的国家情况也相似。这些国家对农药使用技术和手段都给予了高度重视和发展。不难看出,我国化学防治中的根本问题是使用技术问题。

“六五”、“七五”期间在国家经委筹划下,首次在我国对农药使用技术问题组织了科技攻关研究。我们以国际上已经获得的研究成果为背景,从我国的农业体制和农村技术水平出发,从基本理论和基本技术两方面对我国农药使用技术体系进行了系统的探索。我国的农业生产方式基本上是农户分散经营方式,农药使用技术的研究和开发必须以此为背景,同时也考虑到今后向集约化农业生产水平发展的前景,作必要的理论储备和技术储备。这项研究仍在继续发展之中。为了更好地推进这一领域的研究活动,吸引各方面科技工作者的关注并参加研究,另外也为了提高科学研究和技术开发工作,我们选编了《化学防治技术研究进展》这本论文集。此集主要搜集的是“七五”期间各协作单位研究工作中的一部分研究报告和论文。通过这些报告和论文可以窥见农药使用技术研究之一斑。可以看到,农药在作物株冠层中的运动和沉积分布是农药使用技术研究中的基本核心问题,也是很复杂的问题,农药使用技术的全部问题要从这里展开,最后又要回到这里作出明确的回答。

希望这本论文集,对于广大读者有所裨益,并欢迎读者不吝指正,以便不断改进我们的工作。

编 者

1992 年 5 月 2 日

目 录

1. 化学防治技术的研究进展 屠予钦(1)
2. 农药的雾化和雾滴的沉积分布特性 张金玉(24)
3. 化学防治中的生物行为和农药行为 屠予钦(33)
4. 农药的对靶喷撒技术及其意义 屠予钦(40)
5. 我国常规施药器械的现状和去向 戚积琰 胡志超 吴萍 邵希松(47)
6. 江苏省植保机械生产和使用概况 戚积琰 吴萍 胡志超 邵希松(61)
7. 作物株冠层结构与喷头配置对于带电和不带电喷雾的雾滴分布的影响
..... A. J. Adams, F. R. Hall, D. L. Reichard(69)
8. 农药雾粒沉积特性与吹雾技术之开发 屠予钦(80)
9. 关于手动吹雾器之研究 屠予钦(94)
10. 川西平原应用吹雾技术防治稻麦田病虫害的研究 尹洵 吴斌等(104)
11. 用吹雾法防治稻田病虫害的研究 朱文达 乐海洋(114)
12. 贵州高原稻区吹雾技术的应用研究 孙希文 单于斌等(120)
13. 棉田农药喷撒技术的研究 荣晓冬 屠予钦(131)
14. 手动吹雾器在茶园中使用技术的研究 陈雪芬 夏会龙 肖强(146)
15. 茶园病虫化学防治的现状与进展 陈宗懋 陈雪芬(155)
16. 几种喷雾方法农药在茶园中的沉积分布与病虫分布的关系 陈雪芬(161)
17. 茶树上化学农药原始附着量的预测 薛玉柱 万海滨等(165)
18. 机动弥雾机在茶园中的使用技术研究 陈雪芬 肖强 夏会龙(171)
19. 模拟降雨对茶树上几种化学农药残留性的影响 陈宗懋 夏会龙等(185)
20. 模拟降雨对北方稻田克瘟唑可湿性粉剂使用效果的影响
..... 潘勋 高俊全 张淑萍 张胜景(191)
21. 保护地粉尘法施药技术 屠予钦 玉霞飞 杜志伟(200)
22. 粉尘施药法在保护地黄瓜上的粉粒沉积分布特性研究(I)
..... 玉霞飞 屠予钦 李运藩(207)
23. 粉尘施药法在保护地黄瓜上的粉粒沉积分布特性研究(II) 李运藩 玉霞飞(212)
24. 百菌清烟剂微粒沉积过程中的热致迁移效应研究初报 曹运红(218)
25. 防治水稻螟虫的杀虫双大粒剂使用技术 朱文达 屠予钦(226)

1. 化学防治技术的研究进展

屠 予 钦

(中国农科院植保所)

自从人类开始农耕以来就面临农作物病虫害的挑战,农业生产所蒙受的损失之大是人所共知的。因此,与病虫害进行斗争是人类的一项持久性任务,至今也仍然是联合国粮农组织(FAO)的一个严峻课题。世界各国的各方面专家半个世纪以来每隔几年都要举行一次国际植物保护大会(International Congress of Plant Protection,简称ICPP)来共商对策。在英国则每年都要举行一次植物保护会议(BCPP)来讨论病虫害的防治技术问题。

同病虫害斗争所采取的办法和手段,从最原始的求助于神灵和人工扑打,到后来的喷撒化学农药,其间经历了漫长的历史阶段和各种方式的探索,包括生物的方法、物理机械的方法、农耕的方法和化学的方法。在我国古老的《诗经》中就记载了农民依靠蜘蛛捕食稻虫的经验以及采取各种农耕措施以减轻病虫害的方法。但是主要的努力和成就则是在非生命物质的研究利用方面。因为非生命物质更便于被人类所利用。特别是进入16世纪后,当古老的点金术终于发展成为一门化学科学时,人类发现了一个可以向它索取种种所需物质的新世界。德国的著名化学家李比虚(Liebig, J. 1803—1873年)以其卓越的成就向人类揭示了,一切“有机的”生物体原来都是由无机的物质所产生。接着伍勒(Wöhler, F. 1800—1882)于1828年第一次在实验室里用无机化合物合成了以前被认为只有生命体才能产生的尿素。他们的研究成就使利用化学来实现和满足人类种种需求的研究工作,从19世纪中叶以后迅猛发展起来。开发化学农药也正是这种努力的一部分。

当化学农药的巨大威力被发现以后,化学防治技术就以空前的速度发展起来。在我国当砒霜(As_2O_3)的强烈杀鼠、杀虫作用被确认后农民就把它用于稻麦田,他们发现用砒霜“蘸秧根则丰收也”⁽⁶⁾。这种势头发展到了明朝,砒霜这一妇孺皆知的剧毒药物用于防治稻田麦田害虫,就已达到了“每岁千万金速售不滞”的畅销程度了。据记载雄黄(As_2S_3)在唐代就已用于果园治虫。另外像水银、磷、铜等化合物在19世纪的欧洲也已用作农药。至于硫磺则早在公元前1世纪的欧洲就已用作消毒药物⁽⁴²⁾。日本很早就用鲸油及其它油类防治稻虫,明治初期便引入了石灰硫磺、砒霜等化学农药⁽¹⁸⁾。

化学农药之所以这样容易被农民和政府部门所接受,与化学农药的2个重要特点有关,一是快速,二是高效。病虫害也有2个重要特点,一是种类繁多,二是繁殖快速。仅已有记载的病虫害鼠害即达数千种,企图用非化学的方法来完全控制这么多种类的有害生物是不可能的。特别是这些有害生物大多繁殖快速,非化学的方法不可能作出快速反应。因此人们必然要从化学试验室去寻找高效的化学武器。特别是有机化学合成,为人类提供了无限的机会去获取所需要

的化合物。这是化学防治法之所以能一直保持强大生命力的根本原因。

60年代以来,剧毒化学农药和长残留性农药所产生的一些不良副作用开始引起人们的不安,有的生物学家甚至把化学防治法描绘成如同“喷撒毒雨”。从化学农药本身来讲,无疑必须进行不断的改进和完善,实际上这方面的努力确实已经取得很大成功。但是另一方面我们也应看到这样的事实:虽然化学农药的用量一直在以相当大的速度增加,但是人类的平均寿命非但没有缩短,反而在延长。世界人口增长之快速,已达到了爆炸性的增长速度,而1965年的世界农药产量为100万吨,1970年达150万吨,1975年达180万吨,到1983年时则已达200万吨。近10年来仍在以3—5%的增长速度逐年递增。苏联是赤眼蜂放养最多的国家,但其化学农药发展更快,1970年为29.9万吨(标准量),1975年达44.8万吨,1980年达47万吨,1985年68万吨,而1990年预期达75—79万吨之多^[16]。我国1949年全国化学农药产量不过0.2万吨左右,而且是毒力水平较低的无机农药。而建国初我国人民平均寿命为35岁(国家信息统计中心资料,下同)。1981年农药产量达18万吨,增加了90倍,而人民平均寿命却增加到67.9岁。同期全国人口则从5.4亿猛增到10.5亿。1990年农药产量达20.8万吨,而人口增加为11.3亿,平均寿命达69岁。另外如日本,是世界上单位面积农田用药量最多的国家,但日本人的平均寿命也居于世界前列。当然这里并不是试图证明农药用量与人口、寿命存在正相关,但这样的历史事实或许可以帮助人们从对于化学农药的不安和偏见中解脱出来。所以Marco等在“重温《寂静的春天》”(1988)^[51]一文中风趣地说,“人类寿命正在延长,鸟儿仍在歌唱”。

迄今为止对化学农药和化学防治法的最严重的批评是“破坏生态平衡”。但是正如人类学家L. Broadbent教授所指出的“自然界从未出现过平衡,因此根本不存在什么破坏平衡;如果自然界是平衡的,那就不会有发展”。^[22]他还正确地指出,作为生物界的一分子,人类正是由于其独一无二的改变自然以满足本身生存和发展需要的能力才能够在众多的竞争对手中存活下来并使人类社会发展得如此绚丽多彩”。日本知名生态学家桐谷圭治也认为,“农业的出现可以归结为人类最早实施的对于大自然的大规模破坏”。^[19]对于某一特定环境来说,引入任何一项技术措施都意味着对该环境的一种干扰或冲击。例如施用抗生素制剂,也是对农田微生物生态环境的一种干扰或冲击。甚至包括大量释放人工饲养的天敌昆虫,同施用化学农药一样都是人们有意识地在干扰或冲击这一生态环境以达到预定的目的。

农药的本质就是一类能干扰或抑制生命活动的生物活性物质,是杀生剂(biocide)或生物抑制剂(biostatic),当然也有生长刺激剂。但是这种生物活性并不是农药所专有的。在人类的食品中也含有不少天然的具有毒性的物质,如油菜中的芥酸、芥菜中的硫氰酸酯和异硫氰酸酯、咖啡中的咖啡因,等。马铃薯中所含的茄碱也是很强的有毒物质,LD₅₀为42毫克/公斤。特别在绿色马铃薯块茎中含量最高。但是没有一个国家对食用马铃薯提出过异议或禁令。实际上这种情况同一些药物一样,它也属于“可允许的危险”级,或“实际无害”级^[29]。从表1中我们就可以对毒性问题有一个相对的认识,就是说食盐实际上比三种化学农药还要“危险”,因为食盐是生活必需品。至于烟碱的毒性则更是家喻户晓。相似的例子很多。至于使用农药时发生的中毒事故,其实与任何生产劳动或生活中发生的其它事故在性质上并没有任何不同,都属于生产管理、安全操作法规方面的问题。

表1 一些常见物质和农药的毒性 (引自 Daniels, 1988^[20])

化 合 物	LD ₅₀ (毫克/千克)	毒 性 等 级
涕灭威(杀虫剂)	0.93	极毒
氰化氢 ^氢	1.0	极毒
砷	5.0	极毒
茄碱(马铃薯薯块中)	42.0	毒
咖啡碱(茶、咖啡中)	200.0	有害
阿斯匹灵	1000.0	轻微有害
噻菌灵(TBZ)	3330.0	轻微有害
* 氯化钠(食盐)	3750.0	轻微有害
Tolclofos-M(有机磷杀菌剂)	5000.0	实际无害
葡萄糖	>5000.0	实际无害
普杀特(除草剂)	>5000.0	实际无害
双硫磷(杀虫剂)	>5000.0 (8600.0)	实际无害

* 人类生理必需物质。海水中含量高达15~30克/升。

相比之下化学农药对于农业生产乃至卫生方面的贡献则是很大的。如日本稻田在1940—1950年间受稻瘟病和稻螟虫的危害严重,单产只达2000—3500公斤/公顷。从1952年起引进有机磷杀虫剂(对硫磷)和有机汞杀菌剂进行全面化学防治,并首次采用了飞机喷撒法,结果从1953年起水稻单产猛增,到60年代中期已稳产5250公斤/公顷,使水稻产量超过了国民需求,致使日本政府不得不实行限制种稻的政策并实行稻田改种奖励政策。为了表彰这两个农药的贡献,在日本专门建立了两座纪念碑。因此,从1955年起日本就大力鼓励农药研究开发,农药的产量也猛增,从1955年的17000吨增加到1990年的529001吨。单位面积用药量达到了1.149公斤/公顷,居世界之冠。1882年Millardet研究成功用硫酸铜石灰液防治葡萄霜霉病不仅挽救了法国和世界葡萄种植业,而且也挽救了当时已濒临破产的酿酒业。至于在卫生保健方面,WHO报告指出DDT曾经使5亿人从疟疾中逃生^[48]。

科学技术是第一生产力。化学防治技术是以应变能力极强的化学合成为技术背景而不断发展起来的,我们将会看到化学和化学工业如何在相关学科的密切配合下为化学防治技术持续不断地提供日益完美的武器。但是,同任何生产力一样,化学防治技术从了无所知的经验主义时期发展到今天这样丰富多采的现代化科学技术的历程中,不可避免地会出现这样那样新的问题,甚至是失误。但这些问题也必然会在技术本身的不断改进和完善的进程中得到解决。美国1970年一项调查报告中指出,在全部大气污染物排放量中,交通运输工具的污染物排放量占54.52%,如以一氧化碳排放量计则占75.4%之多。著名的“洛杉矶光化学烟雾事件”也是由汽车废气造成的^[1]。但是,除了积极研究克服这些弊病的办法以外,决不会有人提出取消这些现代化的交通工具。各种新型的汽车如氢气发动机汽车、太阳能电池驱动车、充电车等正在

积极研究开发中。化学防治技术的历史发展进程也是这样。本文希望通过化学防治技术的发展历程对这项技术的过去和现在有一个概括的了解,并能从中看到这项科学技术进步的轨迹,从而更好更全面地进一步发展化学防治技术。

化学防治技术的历史进程

化学防治技术的发展大致可划分为三个历史时期,即经验主义时期(1883 年以前)、近代化学防治发展时期(1883—1945)和现代化学防治技术发展时期(1945 年至今)。

经验主义的发展时期可从 1883 年追溯到远古。为了防治病虫或其它有害生物。根据经验而采取的一些方法,又通过实践而不断丰富和发展。我国古代劳动人民在植物性杀虫剂的利用方面有很大贡献,在《本草纲目》中就正式记载了许多具有杀虫作用的植物如百部、青蒿、使君子等,对于矿物性杀虫物质的利用如砒石、雄黄、砒霜、硫磺、银朱等也早已开始。特别值得提出的是从利用雄黄(公元 900 年前后)发展到从砒石烧炼成砒霜而供应农业病虫害防治之用,不仅表明当时已积累了丰富的实践经验,也说明对于雄黄之所以能杀虫的认识已经有了质的提高,因为砒霜的毒力要比雄黄高得多。早在 1637 年(《天工开物》一书的出版时间)以前,在我们的古老土地上就已经出现了从采矿(砒石)到烧炼、到产品(图 1),最后销售给各地农民使用的这样一个产、供、销完整体系。而且一个厂采砒矿有高达 1.5 万公斤者⁽⁶⁾,其规模之大可想而知。这恐怕可以说是世界上最早的农药工厂了。相信这一发展过程中必定蕴藏着十分宝贵的化学防治科学实践的丰富经验,值得我们去挖掘和整理。

在西方,早期的经验也是从植物性杀虫剂开始的,如藜芦、烟草、柏叶以及其它植物材料都曾用于防治病虫害。但是后来也都逐渐转向于化学物质的利用,如石灰与硫磺的制备液、石灰与硫酸铜的反应物以及磷和汞的化合物等。

这种向化学药物过渡的共同发展进程说明,化学药物的防治效果更好、更能满足防治的需要。与生物来源的药物相比较,化学药物的来源充足、性质稳定,可以根据农业的需要来组织大



图 1 中国古代的砒霜烧炼

(引自宋应星《天工开物》)

规模生产。

这种由生物性农药逐渐向化学农药发展的趋向,伴随着各相关科学技术的发展,逐步为近代化学防治技术的建立和发展准备着条件。为什么把 1883 年作为近代化学防治技术的里程碑?这里必须对化学防治技术的技术体系或内涵作一说明。化学防治技术是由三个基本部分所组成的,即药理学(或者用“药剂学”一词,以区别于医药上的药理学一词)、毒理学和农药使用技术。缺少任何一部分都不可能形成科学的化学防治技术。化学作为一门科学是到 16—17 世纪之间才形成的,所以尽管在此之前已有一些化学物质在作为防治剂使用,还不可能形成药理学,而毒理学的研究也是开始得比较晚的。1883 年 Millardet 在化学家 Gayon 的配合下对石灰硫酸铜的反应产物的化学和毒理做了详细的研究以后,终于查明了早在 1800 年即已为 Proust 所制得的这种反应产物是一种具有一定化学组分的杀菌剂^[63]。不仅如此,为了把这种胶状的杀菌剂喷撒均匀以获得满意的防治效果,使用技术的研究也提到了日程上,不久就成功地开发出一种涡流芯喷头(Vermorel 喷头)。所以 McCallan 认为,Millardet 对波尔多液的研究成功,推动了一门新工业的诞生即农药的喷撒机具生产工业^[63]。因此波尔多液的研究成功,正是由于对波尔多液的化学、毒理和使用技术等基本方面都展开了研究,也正因为如此,波尔多液很快就成为一种世界通用的化学农药。

近代化学防治技术发展时期

(一)药理学方面

波尔多液研究所取得的巨大成功对其它化学农药的研究是很大的推动力。首先在铜制剂方面相继有硫酸铜与碳酸钠、与氨水的化合物问世,另外如碱式硫酸铜、碱式氯化铜、氧化铜和氧化亚铜以及硅酸铜、磷酸铜等一系列制剂也陆续进入铜素杀菌剂行列。1905 年法国已开始进行氧氯化铜的工业化生产,意大利每年使用的氧氯化铜到 30—40 年代已达 5000—8000 吨。这表明铜制剂作为一种化学杀菌剂已得到了长足的发展。所以 McCallan 把这一时期称为杀菌剂发展的“铜素世纪”(Copper Era)但硫制剂在这一时期也有很大的发展,硫磺粉剂、胶体硫制剂及可湿性硫制剂均进入了工业化生产。这些发展也说明了农药的剂型加工在这一时期有了很大进步,同一种有效成分可以加工成不同的剂型以适应不同的防治目的。Smith(1906)试验表明升华硫比机械粉碎的硫磺粉更细而且能覆盖更大的植物表面^[67],后来发现用硫酸或盐酸加入石硫合剂溶液中所得到的胶体硫更细。Wilcoxon 和 McCallan(1930)进一步用实验证明了细的硫磺粉粒对白粉病菌孢子的杀伤力比粗粉粒强^[77]。在田间喷撒中药液在植物表面的湿润和沾附能力对防治效果也有明显影响。这些研究工作为剂型加工的必要性提供了科学依据,并丰富和充实了药剂研究的内容。

这一时期中杀虫剂的发展规模更大,无机杀虫剂是主要品种。1892—1907 期间先后发展出砷酸铅和砷酸钙,对植物的安全性很好,因此大量用作叶面喷撒剂;到二次大战结束前这两种砷制剂一直是杀虫剂市场的主要品种。美国是主要生产国,并且大量出口。产量持续上升,到 1942 年高达 3.8 万吨。我国的砷产量很大,因此在我国这两种砷制剂也是主要杀虫剂。除了这两种,还广泛研究开发了十多种其它砷酸制剂如铜、镁、铝、铁的各种砷酸盐杀虫剂。除砷素剂外,无机氟素杀虫剂如氟化钠、氟矽酸钠、氟铝酸钠(冰晶石)等及与其相关的其它金属盐

类也被系统开发出来。

从以上几方面的发展可以看出,对农药药物学的研究已进入比较系统的阶段,并且已经把剂型研究提到了比较重要的位置。这是这一时期在药物学研究方面的很大进展,这就为农药的商品化创造了条件。

在除草剂方面主要使用的也是无机药物如硫酸、硫酸铜、氟酸钠、硫酸亚铁等。直到 1942 年 Zimmerman^[82]发现了 2,4-D 的强大效力以后,除草剂才迅速转向于开发有机合成药剂。

其实,对于开发有机合成除草剂、杀虫和杀菌剂的尝试和努力早已开始,主要是由于无机农药在毒力和防治对象方面的明显的局限性,另外这一时期中有机化学在合成技术方面的长足发展使开发有机合成农药迅速加快。迄今我们所知道的以著名化学家的名字来命名的 100 多种有机化学反应,几乎都是在这一时期内提供出来的^[89]。这些基本方法无疑为新农药的合成提供了强大的手段。而这种发展则得益于有机化学结构理论的建立及其应用。有机化学结构理论是 19 世纪 60—80 年代俄国化学家布特列洛夫(Бутлеров)和其他一些化学家所创立的。正如 Теренин 所说的,“…药剂、人造丝、合成橡胶、合成原动机燃料、…抗生素、塑料、杀虫剂,——这一切成就都只是在建立了化学结构理论之后才成为可能。”^[84]早在 1937 年希拉台尔(Schrader, G.)^[64]就已经发现了有机磷酸酯杀虫活性与化学结构的相关性。对于鱼藤酮的化学结构与毒力的相关性,在 1933—1935 年间也有 Gersdorff^[35]、Jones^[44]、Clark^[25]等进行了研究。如果联系到近年来拟除虫菊酯的重大进展,也许早年对除虫菊素的化学结构的研究更值得一提。除虫菊素的化学结构最早是由 Staudinger 和 Ruzicka 于 1924 年前后研究提出的^[68],并试图进行人工合成。到 1944 年 LaForge 和 Barthel 才取得重大进展^[47]。这些研究工作导致 1949 年第一个人工合成的拟除虫菊酯(Allethrin, 丙烯菊酯)诞生,标志着人类仿制天然杀虫剂的首次成功,为后来拟除虫菊酯类杀虫剂的大发展开创了道路。

在杀菌剂方面,1934 年 Tisdale 和 Williams 所开创的二硫代氨基甲酸盐类杀菌剂具有重要意义^[74]。由此所产生的代森系列和福美系列有机硫杀菌剂至今仍是一类重要杀菌剂。他们的研究工作标志着系统开发有机合成杀菌剂的开始。

这里值得特别提到的是六六六和滴滴涕,这两种重要杀虫剂实际上早在 1825 和 1874 年就已分别被合成出来,但它们的杀虫作用却是在二次大战期间才被发现的,而且当时出于军事保密直到大战结束后才公之于世。

(二)毒理学方面

毒理学的发展比药理学要迟缓。但是为了获得更好的药物,对于毒理学的研究兴趣越来越强烈。毒理学的研究起着为探索新农药开道的作用,也是为了寻找药理学中某些规律性现象的一种努力。正如恩格斯对这段历史时期所作的高度概括,他指出,这一历史时期是人类力图把过去杂乱无章的大量事实归纳为规律性认识的时期。

在有机化合物中,脂族化合物中的同系原理首先被注意到(principle of homology)。在正第一醇系列中由乙醇起,任何一个醇的生物效应强度都是它的相邻低级醇的 3 倍,或它的相邻高级醇的 1/3 倍。这一规律性认识是在人类、鼠类、草履虫、蝌蚪、伤寒杆菌与相应的醇类毒剂发生作用的过程中都得到了验证, Traube 总结了这一规律性的现象并命名为“三分之一律”(也称之为 Traube 定律)。这一规律很快被引用于杀虫剂研究。O' Kane(1930)在研究脂肪酸和脂肪族醇对绿桃蚜(Myzus persicae)的毒力时发现,当用 LC_{50} 的克分子浓度来表示时,相邻同系

物的毒力差为 2.6 倍左右⁽⁵⁷⁾。但发现碳链增加到一定长度时这一规律就不明显了。这引导后人进一步发现了表面张力、油/水分配系数以及分子量大小对毒力的种种影响,对于后来农药致毒作用方式和毒理学的研究发展有很大推动作用。因为生物体表面都覆有一层脂质或腊质的外膜,农药对生物体发生作用首先必须能通过这层外膜。Overton 和 Meyer 解释一族同系化合物对生物体的麻醉作用随分子量增高而加强这一现象时就指出了,碳链加长时化合物的脂溶性也随之增强⁽⁵⁸⁾。Tattersfield 又发现了苯环上引入不同的取代基后毒力就受到显著影响⁽⁷¹⁾; Gersdorff (1937) 又进一步发现同一种基团在苯环上处于不同位置时毒力也发生变化⁽⁵⁵⁾,许多人的毒理学研究逐步转向于分子空间构型对毒力的影响,从而逐步形成了结构毒理学的研究,为现代的结构与活性定量相关性研究(QSAR)准备了条件。

毒理学研究的发展打开了一些新的研究领域,例如增效作用和增效剂。在研究除虫菊素的毒力时发现除虫菊素的击倒作用强而害虫的死亡率不高,导致增效现象和增效剂的发现⁽³¹⁾。Eagleson (1942) 首次注意到芝麻油能提高除虫菊素对家蝇的毒力。接着 Haller 等⁽³⁸⁾从芝麻油中分离得到一种芝麻素(sesamine)是增效物质;并接续发现了氧化胡椒基丁醚、黄樟素等一系列有增效作用的物质,发现这一系列增效物质的分子中均含有共同的构造——3,4-亚甲基二氧苯环,因此反过来又推动了毒理学研究向更深的层次发展。

对于农药毒力的评价是毒理学研究的重要支柱。现在通用的毒力测试方法(生物测定),包括测试的手段和程序以及测试结果的统计处理方法,基本上都是在这一时期里发展出来的。例如现在国际通用的波特喷雾塔,是在 1924 年 Tattersfield 和 Morris⁽⁷¹⁾所设计的定量喷雾塔的基础上,经过 Potter 后来几经改进完善于 1941 年基本定型^(60,61)。微量点滴技术也是在 1922 年就已由 Treven 提出后经不断改进而发展成为通用仪器⁽⁷⁶⁾。其它各种方法如喷粉、浸渍、胃毒(夹毒叶片法)、熏蒸等生物测定也都是在这一时期制定了基本方法和测试手段。

杀菌剂的生物测定,早在 19 世纪已经有一些植物病理学家观察到铜剂对病菌孢子的发芽抑制作用,1910 年 Reddick 和 Wallace 最早设计了载玻片上的孢子萌芽法⁽⁶²⁾,后来又与定量喷雾塔施药技术相结合形成了定量测试方法,1943 年经美国植物病理学会的标准化委员会正式确定为标准测试方法之一⁽⁵³⁾。其它如培养基扩散法(包括抑菌圈法、含药培养基法)、细菌培养液比浊度法以及适用于木材、薯块、种子等特用材料上的专用生物测试方法也相继产生。

对于农药的作用方式和作用机制的研究虽早在 19 世纪末即已开始,但在这时期内主要是多方面探索性的研究而且更多的是宏观毒理学的研究。对于农药与酶活性的相关性虽做了一些观察研究,但还不是系统研究。

对农药的毒力统计评估方法首先是 Bliss 在 1935 年提出了机率值分析法⁽²¹⁾,为生物测定法的毒力统计和评价方法打下了数理分析的基础。

这段时期里的毒理学研究进展虽然还不是很深入的,但是与前一时期相比,近代化学防治的发展中,在毒理学研究的帮助下,已经摆脱了盲目性和经验主义的束缚。化学农药的使用所产生的作用和影响已经成为重要的研究内容。所以一方面推动了对新农药的研究创制的努力,一方面也引起了人们对农药可能产生的不良副作用的注意。例如在砷素药剂的应用中已注意到某些天敌会受到砷素剂的影响⁽²⁸⁾,烟碱和鱼藤酮的高毒性对鱼类和鸟类的杀伤作用⁽²⁶⁾也引起了重视。砷素药剂在土壤中所造成的残留问题导致美国在 1910 年颁布了第一个限制使用的法令《联邦杀虫剂管理法(FIFRA)》。与此同时,研制效力更强、安全性更好的新农药以取代砷素和铜素农药的尝试也在进行中。但是滴滴涕、六六六的高残留毒性问题以及它们在环境中的

生物富集作用所产生的问题则是这时期的毒理学研究所不能预测的,只有通过新的实践来发现和解决。

(三) 农药使用技术

据记载,早在 1868 年以前就已出现一种洒药车,利用唧筒来把药液连续洒出,从而提高了工效。但当时还没有喷头,药液是被唧筒压到一个类似扫帚的泼洒工具上再泼洒出去的。关于如何利用喷头来提高喷洒质量,最早在 1896 年由 Lodeman^[49]进行了评述,并提出了 3 种喷头的设计,这些设计实际上是现代农药喷撒雾化器的基本结构(图 2)。关于农药使用技术的一些

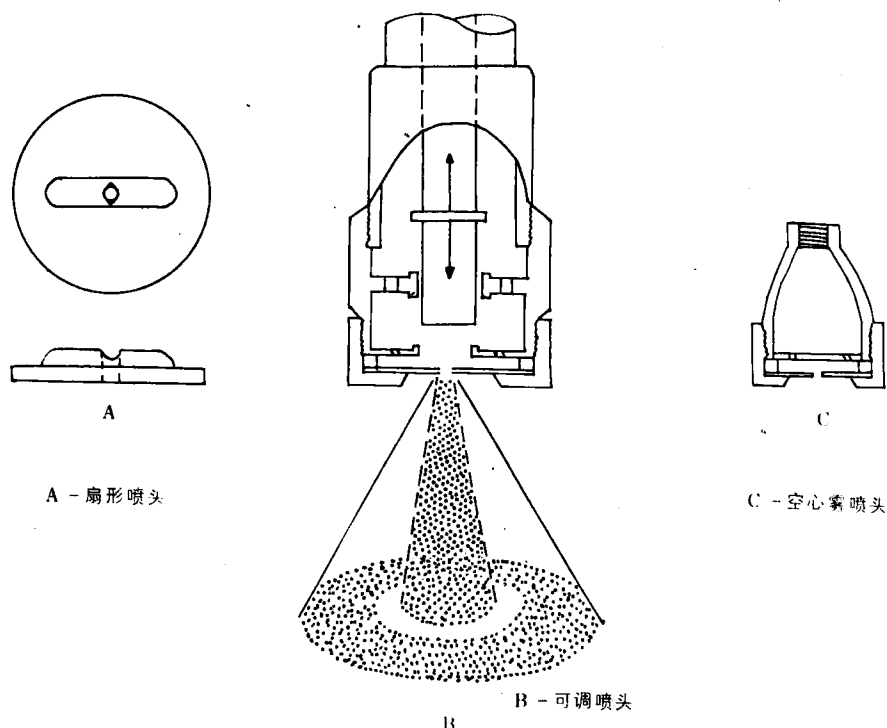


图 2 Lodeman 最早设计的三种喷头

基本理论研究也已经从不同角度展开。O'kane 等在 30 年代就详细研究了药液的表面张力、湿润能力对于防治效果的影响,研究了药液的接触角大小同液斑覆盖面积大小的关系,Wilcoxon 等又具体观察了药液接触角同烟碱的触杀毒力的关系,呈反相关^[66,78]。而早在 1918 年有人已经研究发现,昆虫的气管是拒水性的,但是当水溶液中加入表面活性剂使水的表面张力降低后就能够渗入气管内。从而对药剂的防治效果作出了明确的解释^[54]。同样在杀菌剂中也注意到,铜制剂悬浮液在作物上的沾附能力与病害防治效果有密切关系,波尔多液的优异防治效果与胶状的颗粒在叶面上沾附力强有关。采用其它铜制剂的悬浮液喷撒时效果逊于波尔多液^[42]。但是药液在植物表面上的沾附力也与药液湿润能力有关。湿润性能很差时,药液会从叶片表面滚落,如果湿润性能过强则会导致药液从表面流失,对防治效果都会有不利影响。这种情况在昆虫体上也同样存在,湿润助剂含量变化时会直接影响到药剂在虫体上的沾附量。^{[31]、[32]、[80]}这方面的探索观察和研究很活跃,为农药的喷撒技术和质量要求提供了科学依

据。有些研究工作也已涉及农药雾滴在空中的运动性能,例如不同细度的雾滴在一定的风速下的降落速度,早在1924年已有Gibbs等进行了观察研究^[36],这对于农药喷雾技术是很重要的基础研究,当时已经注意到了雾滴细度、沉降速度与防治效果之间的相关性。用Peet—Grady法测定除虫菊素喷雾液对家蝇的毒力时,虽然大部分较粗的雾滴很快就沉落下来,但细雾却能在Peet—Grady室内较长时间悬浮在空中成为杀虫的主要有效部分。

因此到了40年代前后对使用技术的研究开始向较深层次发展。流体动力学的一些基本理论和研究方法逐渐引用到农药雾滴和粉粒运动特性的研究工作中。不过对这一领域的系统研究则是在40年代中期以后才日趋活跃。

现代化学防治技术发展时期

把1945年作为现代化学防治技术发展时期的分水岭,是因为有机氯和有机磷这两大类杀虫剂的问世标志着农药研制和化学防治技术出现的重大变革,而这两大类农药是在二次大战期间诞生却在二次大战结束后才公诸于世的。这两类杀虫剂的诞生不仅根本改变了农药工业的面貌而且使整个农药科学包括农药药理学、农药毒理学、农药制剂及农药使用技术等一切方面都发生了巨大而深刻的变化。有机氯和有机磷农药的出现,使农药结构出现重大转变。在美国,1947年滴滴涕和六六六的产量就猛增到与无机杀虫剂差不多对等的水平,到1971年,有机合成农药已占绝对优势。在杀虫剂中有机合成农药占99.67%,除草剂中占92.11%,杀菌剂中因为铜制剂仍有一定市场,有机合成杀菌剂比例稍低但也达74.76%(未计硫磺)。我国的情况也大体如此。

与无机农药相比较,有机合成农药有一重要特点,即大多数化合物都具有一定的或很强的亲脂性(特别是杀虫剂),而且具有一定的或很高的蒸气压,有些甚至很容易气化。这些特点给农药和化学防治带来了一系列重大变化。

(1)扩大了药剂的作用方式 无机杀虫剂对昆虫通常只有胃毒杀虫作用,除个别特殊表现方式外,一般都不具备接触杀虫作用和熏蒸杀虫作用;但有机合成杀虫剂则以接触杀虫作用为主要作用方式,很大一部分则兼具胃毒杀虫作用或兼具熏蒸杀虫作用,或三种作用方式兼而有之,有些还具有杀卵作用或者是专用的杀卵剂(ovicicle)。至于内吸作用方式,可以说只是在有机合成农药问世后才真正具有了实际应用的价值,虽然某些无机药剂也可以被植物吸收输导。

(2)扩大了防治对象的范围 由于上述原因,无机杀虫剂对刺吸式口器的害虫和蜚蠊类以及害虫和害螨的卵无效,但有机合成杀虫剂和杀螨剂却可以表现出广泛的效力,以至于可以说没有任何有害生物是有机合成农药所不能防治的。

(3)改变了农药的作用部位或作用机制 无机杀虫剂的作用部位主要是昆虫的消化系统,如砷素和氟素杀虫剂首先攻击消化道的中肠肠壁组织使其上皮细胞解体、脱落,造成肠壁组织破坏、崩解,引起血细胞的病变和解体,但对于神经系统并无致毒作用。而有机合成杀虫剂则绝大部分作用于神经系统和循环系统。神经系统的外膜是强亲脂性的,因此为有机杀虫剂的渗透提供了有利条件。昆虫体壁上分布有大量的感觉器官(如感觉毛、钟状感觉器、化学感受器等),这些器官与神经系统相联结。所以接触杀虫剂只要同这些感觉器官接触,就会迅速向神经系统渗透,这是有机杀虫剂作用快速的重要原因之一。

(4)扩大了农药的使用技术 无机农药一般只能加工为粉剂、可湿性粉剂和水溶液制剂,

因此农药的使用方法、使用技术也比较简单,主要采取喷粉、喷雾、毒饵等使用方法。但有机合成农药可以加工成为多种剂型如油剂、乳剂、油雾剂、烟雾剂、气雾剂、缓释剂等,当然也可加工成粉剂、可湿性粉剂和毒饵。因此使用技术也大为扩展,除了喷粉、喷雾、撒毒饵以外,还可以采取烟雾法(包括冷烟雾和热烟雾)、弥雾法、气雾法、超低容量喷雾法乃至静电喷雾法、注射法、包扎法等。这就丰富和扩展了化学防治法的手段,提高了化学防治法的效率和防治效果,把化学防治法提高到新的水平。

但这种变化也带来了新的问题,即有机合成杀虫剂对于人类和其它高等动物、有益生物、禽畜和鱼类乃至对害虫天敌的危险性也增加了,因为这些生物同样具有神经系统和亲脂性的表皮和外膜。或者说,如果无机杀虫剂是依靠其非亲脂性的特点而为人畜及有益生物和天敌昆虫(肉食性昆虫)提供了一个防护“屏障”,那么有机合成杀虫剂就是因为消除了这个“屏障”而带来了这些新的问题。当然,农药对皮肤和表皮的通透能力并非只是一个亲脂性/非亲脂性问题。例如呋喃丹(克百威),皮肤接触并不容易中毒,其经皮毒性 LD_{50} 值大于 10200 毫克/公斤,而经口毒性则为 8—14 毫克/公斤。不过,亲脂性毕竟是一个重要因素。

这些新问题引起人们的关注和批评是理所当然的,但化学农药和化学防治技术并未就此停步不前;相反,近数十年来所取得的进步和成就是过去任何时期所不能比拟的。

1. 化学农药的研究和开发出现了新的突破

尽管有机氯杀虫剂在 60 年代中期受到了强烈批评以至于现在已基本上停止发展,有些国家并实行停产或禁用,但是有机氯杀虫剂特别是滴滴涕、六六六的伟大贡献是无容否定的,至今在防治疟蚊和某些特殊害虫上这两种杀虫剂仍在一些地区继续使用。滴滴涕和六六六的问世之所以在世界范围内引起浓厚的兴趣,一方面是由于它们的杀虫毒力强(如以田间使用剂量相比,比无机杀虫剂降低了 90% 左右),杀虫谱宽,对人畜的急性毒性很低,另一方面是因为它们给人类带来一种强烈的信心和希望,即人类完全可以通过实验室和工厂研究生产出威力强大、价格便宜、取之不尽的化学武器来确保农业生产不受害虫侵袭,而无须再求之于自然界的恩赐了。没有人会把化学家和生物学家的这一伟大贡献当作潘朵拉的盒子来加以指责。

有机磷杀虫剂的出现也是一个重大的发展,或者比有机氯杀虫剂更为突出。从 1937 年前后 Schrader 研制成功有机磷毒剂 Tabun 和 Sarin 起到 1963 年 Schrader 出版《新磷酸酯类杀虫剂的进展》^[65]一书为止的短短 25 年间,陆续研制成功的高效和有特殊效用的有机磷杀虫剂就达 49 种之多(同期研制成功的有机氯杀虫剂也多达 21 种),而 Heath 在其出版于 1961 年的专著中^[40]所收列的有机磷酸酯毒剂(不全是农药用)则已达 186 种之多,可见其发展之快。这种研究开发的速度是二次大战以前从未敢想像的。又经过 20 年左右,到 80 年代,商品化的有机磷杀虫剂已达 140 多种,而为了开发商品杀虫剂在实验室内合成过的化合物数量何止千百倍于此,其中不乏有效化合物,只是未能商品化而已。所以,如果把二次大战后这半个世纪左右的历史称作有机磷农药的世纪也绝非夸张。

二次大战后发展起来的另一类杀虫剂是氨基甲酸酯类杀虫剂,从 1956 年美国开发出第一个产品甲萘威(西维因)以来,许多国家相继开发取得成功,在短短 15 年的时间里便开发成功 40 多种新型杀虫剂,其中有许多很突出的品种,如克百威、涕灭威、抗蚜威、叶蝉散、杀螟丹等,至今仍在国际市场上占有重要地位。

但是最引人注目的成就是对拟除虫菊酯类杀虫剂的研究开发。天然除虫菊制剂直到二次大战期间还是国际市场上一个重要品种,1949 年美国合成了第一个拟除虫菊酯丙烯菊酯以

来,对拟除虫菊酯的人工合成兴趣日益增长,经过 20 多年陆续有十多个品种问世,但主要用于室内防治卫生害虫。由于未能解决菊酯的光不稳定性问题,未能在农业上应用。但是这个问题终于在 1973 年取得了重大突破,Elliott 合成了第一个非光敏性拟除虫菊酯——二氯苯醚菊酯。1974 年又在此基础上合成了溴氰菊酯,实现了有史以来杀虫剂研究史上的最重大突破,使每亩地的用药量降低到 0.2—1.25 克,几乎是不可思议的事。相继研究成功的类似的高效拟除虫菊酯杀虫剂还有三氟氯氰菊酯(功夫菊酯)、顺式氰戊菊酯(来福灵)、顺式氯氰菊酯(高效安绿宝)等多种产品。至此我们可以毫不夸张地说,人类在征服大自然方面是无所不能的。

在这种努力下,杀菌剂、除草剂中也出现了类似的高效品种。从表 2 可见一斑。

表 2 农药使用剂量水平的变化 (用量水平:克/亩,a.i.)

年 代	杀 虫 剂		杀 菌 剂		除 草 剂	
	药 剂	用量水平	药 剂	用量水平	药 剂	用量水平
1940 以前	砷、氟类	500	铜制剂	150—200	硫 酸	1500
40 年代	有机氟类	50	代森类	150—200	三氯醋酸	400—500
	有机磷类	—50	克菌丹	80—150	2,4 一滴	150—200
50 年代	有机氟类	50	苯菌灵	25—35	莠去津	75—100
	有机磷类	25—50	薯瘟锡	30—35	氟乐灵	50—100
60 年代	抗蚜威	5—10	三唑酮	8—15	噻草酮	40—70
	辛硫磷	12—15	克瘟散	20—30	百草枯	40—60
70 年代	二氯苯醚菊酯	2—12.5	甲霜灵	8—15	吡氟乙草灵	5—10
	溴氰菊酯	0.2—1.25	三环唑	15—20	苄嘧磺隆	1.3—20

农药用量的大幅度降低无疑会减轻农药对环境的压力。另外一方面我们还可以看到,农药的毒性也在大幅度降低。寻找高效而低毒性的农药是近几十年来人类所追求的一个理想目标。敌百虫和马拉硫磷的成功为人类的这一理想闯开了成功之道。

根据毒性的分级标准,用 LD₅₀(毫克/公斤)表达,大白鼠经口 LD₅₀值小于 1 毫克的为“特毒”,只有一种杀鼠剂氟乙酸钠(“1080”),早已经停用了。1—50 毫克/公斤者为“剧毒”级农药,品种数量也很少了;而且其中很多业已停用。50—500 毫克/公斤者为“有毒”级(即与咖啡碱属于同一级,见表 1),目前还有相当多的品种,但这一类农药在实际使用中已经是相当安全的品种,只要与过去大量使用的两种有机氯杀虫剂作一比较人们便会有一个概念,例如滴滴涕的 LD₅₀值为 217 毫克/公斤,六六六为 88—91 毫克/公斤。

500—5000 毫克/公斤属于“低毒”级,大于 5000 毫克者则属于“实际无毒”级。从表 3 中可以看到,这一类的农药已经成功地开发出很多。

从表 3 还可看到,有许多品种的经皮毒性远低于经口毒性。显然,这些品种在使用过程中应该是很安全的。在拟除虫菊酯中,有一些品种的经口毒性较高,属于有毒级,但其经皮毒性都很低,加之这类药剂的田间使用剂量极低,因此实际上是安全的。例如溴氰菊酯的急性经口毒性为 138.7 毫克/公斤,但急性经皮毒性则为 2940 毫克/公斤以上。而二氯苯醚菊酯的经口毒