

农药残留影响及其测定方法

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 9 字数 224,000
1980年9月第1版 1980年9月第1次印刷

印数: 1—3,900

书号: 15192·98 定价: 1.13 元

《科技新书目》168-119

前 言

为了防治农作物病虫害以确保丰收，每年在农田上都要喷洒大量的化学农药。目前化学农药品种繁多，使用范围日益广泛。大量使用农药不仅污染了环境和食品而且也产生了农药在农作物中、水产中、家禽和牲畜体内以及在禽蛋内的残留问题。同时也有人提到农药不断地蓄积在人体内会引起致癌或引起畸胎等严重问题。所以，农药残留问题已普遍地引起国内外的重视。

随着对农药的监测要求愈来愈高，关于测定的研究工作正在蓬勃发展，测定技术也日新月异。目前，除了要求测定方法必须具有很高的灵敏度之外，还要求能将多种农药(包括同系物和同分异构体)及它们进入人体或动物体内后的代谢产物进行分离测定。

为了使读者对农药残留及其影响与测定方法的进展有所了解，本书选译了农药残留污染问题4篇，有关测定方法(有薄层层析、气-液色谱、高压液相层析、气相色谱-质谱联用和红外分光光度法等)16篇以及部分农药残留量限度标准2篇共计22篇，供有关单位及从事农药工作人员参考。

本书承陈楚良、袁亦丞、陆润生等同志审阅，在此谨致谢意。

由于时间仓促以及水平有限，错误与缺点在所难免，请读者批评指正。

编 者

1980年1月

目 录

农药残留污染

农药的污染和影响.....	(1)
农药残留在环境中的转移.....	(11)
农药致癌问题研究.....	(13)
密苏里州大圣路易士市人奶中有机氯农药的残留.....	(32)

农药残留量测定方法

十年以后——消失至零.....	(35)
有机类农药的测定.....	(46)
有机氯农药的简易、灵敏薄层层析法.....	(62)
生物组织中有有机氯杀虫剂的薄层层析法.....	(65)
从一些植物组织中萃取和应用气-液色谱测定六氯苯.....	(72)
鱼体中的多氯联苯和多氯三苯的残留量测定.....	(77)
稻米中有机磷农药残留物萃取方法的比较研究.....	(81)
氯化丹酰用作测定有机磷杀虫剂的标记剂.....	(89)
薄层色谱法鉴别及测定生物组织中有有机磷杀虫剂.....	(95)
用薄层层析胆硷酯酶抑制法检测对氧磷以测定对硫磷.....	(100)
用高压液相色谱法测定马铃薯和玉米中的西维因.....	(103)
马铃薯中抑制发芽剂氯苯胺灵的简易测定法.....	(107)
薄层层析法分离稻草完除莠剂及其有关化合物.....	(110)
汞、甲基汞和无机汞的测定.....	(111)
用薄层层析和原位荧光法同时测定克菌丹和敌菌丹.....	(114)
火焰光度鉴定器气液色谱法测定小麦中的磷化氢.....	(117)

农药残留限度标准

食品中农药残留量限度标准.....	(124)
联合国粮农组织和世界卫生组织 1976 年联合会议报告.....	(137)

农药的污染和影响

农药,直接或间接地对夺取农业高产起着相当重要的作用。但另一方面,由于污染而产生的社会问题,也引起了人们的重视。

一、农药引起的事故

1957~1970年间,日本每年由于使用农药(包括自杀和他杀)而死亡的,约有800人,中毒的有227~960人。主要是使用了对硫磷和异狄氏剂等剧毒农药。因此,这两种农药由于急性毒性和残留毒性而被禁用。

二、对食物的污染

1. 汞制剂

曾作为防治多种作物病害(主要是稻瘟病)的汞制剂,成为最早产生社会问题的农药。当把汞制剂喷洒在作物(水稻)上后,其中一部分就向水稻的谷穗转移。据报道,富沢(1965年)曾用标记 ^{203}Hg -醋酸苯汞喷洒后,进行追踪后证实了这一点。当水稻吸收了汞制剂后,就向生长点转移,若在孕穗期喷洒,也势必向穗部移动。荒木等(1965年)同样用 ^{203}Hg -醋酸苯汞进行实验,发现有10%的汞附在水稻植株上,其中50%向体内渗透,内又有5%进入到糙米中;在糙米中,糠内又占30%,白米中占70%。在使用中,若在孕穗期以10克/10公亩(折合6.67克/亩)喷洒,在一公斤的糙米中含汞量为700微克。一般以每10公亩喷药4克计,那么在糙米中的含汞量为200~300微克/公斤。这个统计数字仅在1/3公亩的试验地中进行的,并且喷药期也比较早。在实际农田中,以含4克汞/10公亩喷药一次,在糙米中的含汞量为100微克/公斤。

把每一公斤含700微克 ^{203}Hg 的糙米,以每天20克喂大白鼠,检查其粪、尿,在前四天含汞量每天增加,以后下降到每天排出一定量。在粪、尿中,粪内占90%,尿中占10%。由于粪、尿是通过消化器官,再经肠道排出,结果发现内脏各器官中都含有汞,其中以肾脏中的浓度为最高,在肾、肝中含量最高(表1、表2)。

在日本,由于大量使用汞制剂,以致到1966年发现日本人头发中的含汞量是美国人的三倍,而水俣病患者的头发中含汞量竟达数百ppm(日本水俣病是由于工厂含汞污水所致——译者注)。

为此,日本从1968年起全面禁用汞制剂。

2. 有机氯制剂

1) 六六六对米、稻草、牛奶等的污染: 由于发现米中含有汞,引起了人们对食品中农药残留量的注意。日本厚生省(即卫生部)为了对食品中残留农药的容许量作明确规定,从1964年起对市场上的食品开始了调查。最初以农产品为对象,到1969年发展到了畜产品。

表 1 把含 ^{203}Hg 的糙米喂食白鼠后的排泄物中的 ^{203}Hg 含量 单位: 微克

经过日期	A ♂			B ♂			C ♂			D ♂			E ♂			备注
	粪	尿	合计	粪	尿	合计	粪	尿	合计	粪	尿	合计	粪	尿	合计	
1	0.24	0.18	0.43	0.78	0.16	0.93	0.60	0.23	0.83	0.69	1.15	1.84	0.45	3.61	4.06	停止喂食
2	9.64	0.29	9.95	4.82	0.45	5.28	3.90	0.17	4.07	3.75	0.10	3.85	5.46	0.16	5.63	
3	5.83	0.99	6.83	4.26	1.69	5.95	12.08	1.92	14.00	4.08	2.14	6.22	13.00	2.75	15.76	
4	1.13	0.07	1.21	11.40	0.06	11.47	12.86	0.10	12.97	14.37	0.15	14.53	8.65	0.09	8.75	
5	(死亡)			12.36	0.68	13.04	18.23	0.85	19.08	17.29	0.51	17.80	13.06	0.40	13.46	
6				11.73	1.52	13.25	4.53	2.32	6.86	7.62	2.04	9.67	8.64	0.63	9.28	
7				5.89	1.42	7.31	8.87	2.19	11.07	7.74	1.76	9.51	10.67	1.57	12.24	
8				6.42	0.01	6.43	6.63	0.16	6.49	11.21	0.14	11.35	8.39	0.05	8.44	
9				1.35	0.23	1.58	2.13	0.31	2.44	1.59	0.38	1.97	4.27	0.28	4.56	
10							2.05	0.25	2.30	3.93	0.51	4.45	2.25	0.16	2.42	
11										0.61	0.25	0.86	0.12	0.25	0.37	
12										0.17	1.02	1.20	0.15	1.32	1.47	
粪尿计	16.84	1.53	18.43	59.01	6.22	65.25	71.58	8.40	80.02	73.05	10.15	83.25	65.11	11.29	86.44	
粪:尿	92:8			90:10			89:11			88:12			87:13			
^{203}Hg 全部投入量	65			91			91			91			91			

荒木等于 1965 年发表

表 2 把含 ^{203}Hg 的糙米喂食白鼠后内脏各器官中 ^{203}Hg 含量 单位: 微克

	大 白 鼠 B		大 白 鼠 C	
	ppm	微克/全部量	ppm	微克/全部量
脾 脏	0.19	0.05	0.09	0.03
左 肾 脏	1.22	1.22	0.85	0.85
右 肾 脏	1.24	1.24	0.89	0.89
肠	0.05	0.09	0.03	0.44
胃	0.06	0.45	0.01	0.03
肝 脏	0.18	1.18	}0.03	0.29
肝 脏	0.10	0.13		
心 脏	0.08	0.09	0.03	0.03
肺	0.04	0.10	0.05	0.11
气 管	0.08	0.07	—	—
前 列 腺	0.23	0.04	}0.01	0.03
膀 胱	0.25	0.05		
辜 丸	0.05	0.04	0.01	0.03
胃内物白	0.03	}0.20	—	—
胃内物黑	0.04			
精 液	—	—	0.01	0.03
合 计		5.48		2.81

荒木等 1965 年发表

在日本,六六六比汞制剂更早地广泛使用(1949年)。在一般产品中,含甲(68~70%)、乙(9%)、丙(13~15%)、丁(8%)等异构体,其中丙体具杀虫作用,含99%以上的丙体称为林丹。在日本,六六六80~90%是用于水稻,经调查,发现米中大多数都超过了容许量(0.2ppm),而喷药期离收获期越近,喷药次数越多,含量就越高(表3)。

表3 农场所产米的六六六残留量

66年产·粉剂喷洒

施药时间		次数	最后一次喷药离 收割日期(天)	糙米中检出六六六含量(ppb)				
8月	9月			甲体	丙体	乙体	丁体	全部
8, 22, 29	6, 20, 27	6	17	617	110	141	116	984
15, 22, 29	6, 20	5	24	501	93	196	109	889
8, 22	6, 20	4	24	464	89	193	101	847
15, 29	20	3	24	336	70	112	50	568
8, 15		2	59	101	38	30	19	188
29	6	2	38	152	40	62	60	314
8		1	66	58	32	11	15	116
22		1	52	89	30	22	16	157
	20	1	23	371	72	96	40	579
29		1	46	81	25	17	29	152
	20, 27	2	17	372	75	119	36	542
	27	1	17	275	57	88	45	465
无喷药		0	—	62	19	17	12	110

注: 药剂制造单位: 茨城县农场。 喷洒药剂: 3% 六六六粉剂。 喷药量: 3 公斤/10 公亩, 品种: わかば。 生育期: 66. 8. 29 抽穗, 9. 6 孕穗, 9. 20 成熟期, 9. 27 完全成熟。 金沢纯: 农技研报告 C-25 109 (1971)。

表4 生牛奶中含有六六六与所喂饲料形态之关系

单位: ppm

喂 予 饲 料 的 形 态	六 六 六		
	合 计	丙 体	乙 体
稻草为主(在后期喷药)	0.389	0.064	0.216
稻草为主(在中期喷药)	0.215	0.029	0.114
稻草为主(前期施药或未施药)	0.174	0.030	0.106
饲料用作物为主	0.065	0.009	0.038
草地、饲料用作物为主	0.015	0.002	0.008

注: 1. 后期施药是为了防除稻飞虱(也包括以前施药)。
2. 中期施药是为了防除第二代二化螟(也包括以前施药)。
3. 前期施药是为了防除第一代二化螟。
环境厅土壤农药课编: 农药污染 p.34(1974)。

表5 关于在水稻作物六六六的施药期与稻草中含六六六之关系

单位: ppm

施 药 时 期	六 六 六		
	合 计	丙 体	乙 体
于后期施药	10.597	0.935	5.130
于中期施药	2.328	0.275	0.810
于前期施药及未施药	0.998	0.114	0.477

既然在水稻上施用六六六,势必在稻草中也会有,若用以喂饲乳牛,则在牛奶中也一定会有六六六,而且与施药期颇有关系(表4、表5)。不仅在稻草中有六六六,而且在其他饲料中也会有六六六(表6)。

表6 在饲料中所含六六六

单位: ppm

饲料的种类	六 六 六		
	合 计	丙 体	乙 体
稻 草	3.106	0.307	1.415
乾 草	0.161	0.040	0.039
多花黑麦草	0.073	0.007	0.040
青贮饲料	0.047	0.019	0.006
配合饲料	0.117	0.045	0.014

这里值得注意的是,在农药中丙体与乙体的比例为1:0.6~0.7,而在稻草中为1:3~5,在牛奶中竟达1:50~500。这是由于乙体六六六的蒸气压比丙体低,易在农作物中残留。在动物体内,丙体分解较快,易被排出,乙体分解慢,以致在脂肪体内积累(表7)。六六六的四种异构体中,以乙体的毒性为最高,据 Fitzhugh (1950年)介绍,丙体的 ADI(每日最大容许摄取量)为0.0125 毫克/公斤,各异构体之间的毒性次序为丁<丙<甲<乙,乙体的毒性是丙体的5~25倍。中岛等(1970年)认为:在小白鼠脂肪中以乙体积累为最高。

为此,从1969年底,日本禁止生产六六六,但由于尚未在家畜饲料作物上禁用,故市场上牛奶中六六六的残留量直至一年半(即1971年)后,才减少到所允许的0.2 ppm以下。

表7 六六六各异物体蒸气压的比较

异 构 体	熔 点 (°C)	蒸 气 压 (mmHg/20°C)	在水中溶解度 (ppb) (25°C)	在苯中溶解度 (克/100克) (20°C)
甲体六六六	160	2.5×10^{-5}	1,630	9.9
乙体六六六	310	2.8×10^{-7}	700	1.9
丙体六六六	112	9.4×10^{-6}	7,900	28.9
丁体六六六	139	1.7×10^{-5}	21,300	41.1

Balson, E: Trans Faraday Soc. 43, 54(1947)。

对水溶解度为金沢纯据“生态系与农药”(汤嶋编)1973, pp. 46 所提出的数字更正。

2) 六氯环戊二烯类农药对蔬菜的污染: 在日本,作为防除蔬菜土壤害虫用的这类杀虫剂有: 狄氏剂、艾氏剂、狄氏剂、七氯等。艾氏剂是从1954年起在蔬菜和烟草上广泛使用,每年的用量达240吨。根据 WHO/FAO (世界卫生组织/联合国粮农组织)规定: 艾氏剂+狄氏剂的 ADI 为0.0001 毫克/公斤(由于艾氏剂在土壤、生物体内有一部分被氧化转化为狄氏剂,故把二者总括在一起),日本自1969年12月起对十二种作物公布了容许残留量,在黄瓜、卷心菜、萝卜、茄子、圆椒、莴苣等作物中的容许残留量定为0.02 ppm,在其他蔬菜中不能有检出;在农林省(即农林部)的安全使用标准中又规定了在黄瓜、土豆中不能使用。在1970年秋,于部分地区中发现黄瓜、土豆中的残留量超过了容许量,就采取了对部分产地停止销售,毁弃产品的措施(环境厅1974年)。

由于艾氏剂在旱田使用,土壤中必然存有艾氏剂、狄氏剂,其半衰期为一年左右。以各

种作物从土壤中吸收程度来看,以人参、黄瓜、花生为最,土豆、山芋、芋艿、萝卜、辣椒、大豆、草莓等次之。故而从1971年1月起,日本在修订的“农药取締法”中,把艾氏剂、狄氏剂指定为土壤残留性农药,在一般农地上禁用。

3. 其他农药的污染

在日本,汞制剂、六六六、艾氏剂+狄氏剂是典型的污染性农药,然而,在美国及其他国家,滴滴涕(DDT)却是最重要的污染农药之一。表8为美国对日常食品中各种农药残留状况的调查结果,其中的有机氯制剂中大部分是以滴滴涕为主。

表8 美国日常食品中的残留农药

年份	农药总残留量	有机氯	有机磷	除草剂	氨基甲酸酯
1967	0.115 ppm	69.8%	15.5%	3.4%	11.2%
1968	0.082 ppm	85.8%	5.5%	5.0%	3.7%

注:根据上田雅彦等:食卫誌 12, 445, (1971)图改编——译者。

日本也发现有机氯制剂农药不仅污染农作物,而且对其他作物,甚至鱼、肉类也产生了污染(表9)。日本1972年报道:日本河鱼中的六六六、滴滴涕的残留量大部分在0.5ppm以下,海鱼在0.1ppm以下。为此,对27种农药、在21种作物上进行了160组的调查,于1973年公布了各种农药的残留标准。

表9 日本日常食品中的有机氯制剂*

单位:微克/日·人

食 品	农 药			食 品	农 药		
	六六六	滴滴涕	狄氏剂		六六六	滴滴涕	狄氏剂
谷 物	5.75	0.74	0.20	叶 菜	1.18	0.04	1.49
肉 类	40.75	19.37	1.34	牛 奶	6.22	1.09	0.48
脂 肪	12.62	1.91	0.35	合 计	67.15	23.16	4.80
果 实	0.37	0.01	0.28	美国(1968)	5.52	48.3	4.14
块根蔬菜	0.14	0.00	0.66	ADI×50	625**	250	5

* 上田雅彦:食卫誌 12, 445, (1971)

** 林丹

三、农药对土壤的污染

喷洒的农药,仅少部分是直接附在农作物上的,而有相当部分落到土壤中。例如,从防治第二代二化螟而在水稻上喷洒药剂来看,附在水稻体上的约30%,洒落在土壤中的也约30%,余下的飞散后又落在农作物或土壤中;而作为土壤处理用的农药就直接施在土壤上。存在于土壤中的农药,有的仍会被农作物吸收导致污染,有的被蒸发或随着尘土飞散而污染了大气,有的随着雨水等流入河中,污染了水质。当然,由于土质不同,耕作状况不同,残留情况也不同,幸好通过蒸发、水溶、日光、空气、粘土矿物、土壤微生物等的各种作用,大部分农药会被分解。如能对残留性大的滴滴涕等农药进行分解的微生物就有几十种之多。

表10为各种农药在土壤中残留期的比较。有机磷农药一般残留性较小,有机氯农药就大,使用一年后还有一半以上残留在土壤中,连年使用,土壤中的残留量就会逐年增加,但不

会无止境的增加,大多数农药的残留量增长会形成指数关系,到一定时期达到平衡状态,在理论上亦如此。J. W. Hamaker 曾报道:半衰期为一年的农药每年施药一次,在7年左右会达到平衡状态。

表 10 农药在土壤中的残留期

[P. C. Kearney et al; Residue Rev., 25, 25(1969)]

农 药 名	残留时间*	农 药 名	残留时间*
氯 丹	5 年	莠 去 津	10 个月
滴滴涕	4 年	草乃敌(diphenamide)	8 个月
六 六 六	3 年	氯苯胺灵(chloro IPC)	8 个月
狄 氏 剂	3 年	氟乐灵(trifluralin)	6 个月
环氧七氯	3 年	2, 4, 5-涕	5 个月
艾 氏 剂	2 年	2, 4-滴	12 周
七 氯	2 年	二嗪农(diazinon)	4 周
扑灭津(propazine)	18 个月	对硫磷	1 周
西 玛 津	12 个月	马拉松	1 周

* 在土壤中 75~100% 消失为止所需时间。

土壤中的残留农药会被农作物吸收以产生污染,这也与农作物的种类、土壤性质、土壤水份等有关。就土壤而言,砂质土吸附农药的能力较弱,农作物就容易吸收土壤中的农药;有机质多的土壤,吸附力强,则农作物吸收也就少;土壤中水份多,其吸附能力弱,而作物的吸收能力就大。同时,由于农作物的种类和收获物的部位不同,污染程度也不一样。一般,由于农药是由根部从土壤中吸收,再经过茎叶后到果实中,故而污染情况是根部>茎叶>果实。除了作物吸收外,还由于雨滴把土壤溅粘在作物上及从土壤蒸发使残留农药污染作物。

如今,日本对于被列为土壤残留性农药,禁止在一般农田中使用。

四、对水质等的污染

农药施用后,随着灌溉水(尤其是水田)流入河流中;另外雨水会把空中飞散的农药溶入河道中。故而,所用的农药有相当部分并没有分解就进入河流中,并由于水质的污染,还直接影响到水中生物。

表 11 各种天然水中六六六和滴滴涕*

单位: ppt

	六 六 六					全部**滴滴涕
	甲	乙	丙	丁	合 计	
雨 水	454	320	388	171	1,233	195
河 水	309	320	178	114	923	367
海 水	52	20	25	11	108	8
下水道水	27	16	8	10	61	2
地 下 水	14	<1	1.6	1.4	5	<1

* 1969. 8~1970. 2 调查。

** 各种 DDT 代谢物的总值,系东京,千叶、茨城、神奈川、房总海岸之平均值。
(汤嶋健等:生态系と农药 p.55,1973)。

以六六六为例,在1968年日本四国的河道中的含量最高竟达31 ppb;1969年松山市的雨水中的含量大于1 ppb;濑户内海的表层水中含0.1 ppb、底层含20~30 ppb。(表11为1969~1970年东京附近天然水中含六六六和滴滴涕的情况。

以季节而言,夏季的污染程度最高。自1971年对有机氯类杀虫剂采取了强制措施后,其使用量迅速下降,估计污染程度也会越来越少。

但是,目前在日本又发现了背部弯曲的变型鱼,据认为是由于某些有机磷和氨基甲酸酯农药所致,所以,除了有机氯类杀虫剂外,对于其他农药的情况也应引起重视。

对此,日本把农药分为D、C、B、A四类,D类对鱼贝类毒性特别高,称为水质污染性农药,这类农药使用时必须严加控制,一定要有市(县)一级负责人批准才可在规定地区使用。对某些污染性特别大的农药(如五氯酚),现已禁用。C类、B类、A类等依次对鱼的毒性逐类减弱。

除考虑对鱼贝类影响外,同时也必须注意农药对河流、湖泊的生态系统的影响,尤其是除草剂,往往会抑制水草和其他水生植物的生长,更需谨慎使用。

此外,农药对鸟类(表12)和养蚕业(表13)也会因污染而产生影响。

另外,对人、畜由于农药的污染还产生了致畸、致癌及其他等作用,世界各国对此十分重视,进行了大量的研究,一旦发现,即采取措施,甚至禁用。并且还规定,凡生产一种新农药必须进行这方面的试验。

表12 关于在鸟类中有机氯制剂的残留情况 单位: ppm

鸟 名	检测只数	DDE	狄氏剂
犬 鸺	10	1.0	1.4
隼	12	12.4	0.6
鸱 鸢	8	5.9	0.4
青 鸢	2	6.7	7.8
燕 鸥	5	1.2	0.3
细嘴鸦	10	0.19	0.05
雉	7	0.03	0.05

表13 被害养蚕户数和减收蚕量

年 份	被害户数 (千 户)	减收蚕量 (吨)
1961	2.0	57.1
1962	3.1	82.7
1963	3.0	63.0
1964	3.6	60.7
1965	3.5	64.4
1966	4.2	93.5
1967	7.0	171.8
1968	3.2	99.3
1969	4.8	128.8
1970	4.8	127.6
1971	3.9	110.2

养蚕统计年报:农林省统计调查部

五、农药的环境污染

喷洒的汞制剂,仅有 10% 附着在植株上,其余 90% 落在地上(水面上)或飞散于空中,大大地污染了环境。仍以使用量较大的滴滴涕为例,从 1940 年以来的 30 年左右时间中,几乎在整个地球表面的全部生物圈中残留着,就是在从未喷洒过的南极地区也有 $0.12 \sim 2.8 \text{ ppm}$ 的残留量,甚至在常年不化的冰中也检出 0.04×10^{-9} 克/克的含量。这说明不仅是河流、海洋本身也会携带,有一部分是由气流携带,也就是说进入到海洋中滴滴涕随水蒸汽带到大气层,再随雨水等落入地上、海中而循环着,从而对人类产生影响。据统计,从全面停用滴滴涕的 1974 年起,在大气圈内要经过十年左右的时间,滴滴涕的量才能减少至原来的 10% 左右,而在海洋中,则需要二十年的时间。(图 1)为滴滴涕在地球上转移及积累的模式。

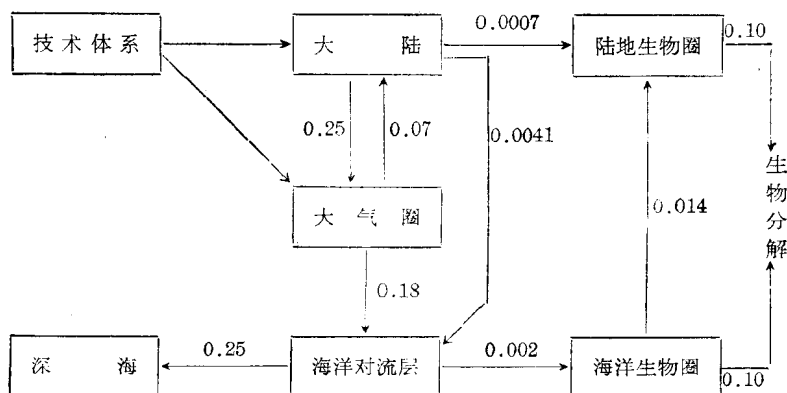


图 1 滴滴涕在地球上转移及积累的模式图

DDT 在一年中转移速度系在各积累点含量的比例,箭头及数字表示转移方向与比例常数

故对于滴滴涕、六六六、六氯环戊二烯类等分解缓慢的农药对环境污染须特别注意。在日本,幸亏六六六大多数用于水田,分解较快,故在禁用后不久,稻草和牛奶的污染就很快减少,达到了容许量以下。

六、对生态系统的影响

农药污染势必会对整个生态系统带来影响,这在前面已有所提及。

1. 直接影响

喷洒农药后,在杀灭有害生物的同时,也往往对其他生物,甚至有益生物带来影响。如:引起果园、菜园中的传粉昆虫减少;引起天敌减少。这样,有时会使农药的作用适得其反,如据营原报道(1971 年),由于喷洒农药,使苹果园中叶螨的天敌减少很多,反而增加了苹果园中的害虫。又如,由于鳞、田螺、螳螂、萤火虫等被害,减少了蚊子的天敌,使蚊子大大增加了。还认为,由于使用了农药,改变了某些虫子的寄生和食性,使有的益虫反而变为害虫化了。

2. 二次影响

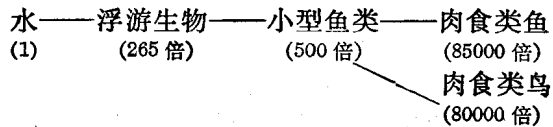
有的动物,由于吃了含有农药的食物而引起了中毒、死亡。这种间接的影响称为二次影响。例如有的小鸟吃了含有杀虫剂、杀鼠剂等 的害虫,以致中毒,这类例子是屡见不鲜的。又

如前面曾提到的农药对蚕的影响,除了对蚕直接作用外,当蚕吃了喷过某些农药的桑叶,也会产生影响。

3. 迟发影响

和二次影响一样,也是间接影响。

由于连锁摄食,农药在生物体内的浓缩情况就极为复杂,以污染水质的滴滴涕为例,



在陆上动物之间的浓缩虽不象海洋里那么显著,但从土壤到生活在地表的蚯蚓的浓缩也十分惊人。在土壤中滴滴涕浓缩为 1.18~4.86 倍、丙体六六六为 1.5~4.25 倍、艾氏剂为 0.069~1.36 倍、狄氏剂为 2.5~7.19 倍。如再经蚯蚓浓缩后,该蚯蚓被鸟类食之,就会有一定的影响。欧美各国曾就农药对鸟类和哺乳动物的影响进行了详细的调查,美国欧鸽和加拿大山鹑就是典型事例。

美国为了驱除传播荷兰榆某种病菌的木蠹,就在森林中喷洒滴滴涕,结果引起许多欧鸽死亡,其中一个因素就是由于吃了上述的蚯蚓所致。

在加拿大为防治某种害虫就在森林中喷洒滴滴涕,以使山鹑的雏鸟及雌成鸟的比例明显下降,其原因之一也是由于食了浓缩过滴滴涕的蚯蚓。

关于鸟类特别是猛禽类减少的原因,英国进行了详细的研究,原因之一,就是由于农药污染,引起了蛋壳变薄、体质变弱、激素系统失调等。

此外,还由于施用了农药,破坏了昆虫和其他动物的栖息场所及由于灭除了生物界的竞争者,使某些原来危害不大的其他病、虫、草害变得猖獗了。

总之,由于施用农药,对生态系统产生了较大的影响,有时甚至使农药的作用适得其反。Menhinick(1962 年)调查了用 15 种杀虫剂和杀菌剂处理过的草地的土壤及各类昆虫,与未处理区相比较,发现处理区的昆虫的种类由 82 种减至 53 种,个数却比未处理区增加了。这些情况必须引起重视。

上述所谈,并非贬低农药的积极作用。要防治病、虫、草害,解决世界粮源问题,仍将少不了农药。在今后较长的一段时间内,化学农药仍会起主导作用。

为了减少污染,对于现有农药应采取:

- 1) 调查残留情况;
- 2) 确定合理的使用方法;
- 3) 严格按照规定使用,尤其是在收获前严格控制使用,以使残留量迅速降低。

同时,还积极研制新的农药来取代现有的某些农药,据日本科技厅 1974 年 3 月发表的“关于安全农药的开发报告”中提出主要方向为:

- 1) 分解迅速的非残留性农药(用于果园、土壤害虫和除草);
- 2) 残留成分的分解促进剂(photosensitizer);
- 3) 微生物农药;
- 4) 天敌昆虫(包括细菌等);
- 5) 昆虫激素;

6) 抗植物病毒剂。

另外,还积极开创非农药防治的方法:

1) 采用生物防治(包括上述的天敌,培养植物病原菌的寄生菌,饲养以杂草为食的昆虫、鱼、贝、动物……);

2) 物理防治(如诱蛾灯、辐射线等);

3) 栽培防治;

4) 育种防治;

及通过改进制剂和进行综合防治等。

尽管采用种种措施,要完全达到无污染是不可能的,而且还可能有新的情况出现。但是只要人们不断努力,那末农药的污染将会越来越改善。

原载于 [1] 日本环境厅水质保全局土壤农药课:《农药污染》第二章 p. 10~81, 昭和 49 年 4 月

[2] 铃木直治:《农药の生理作用》p. 1~14, 1976, 12

[3] 后藤真康:《农药的残留の問題点》p. 57~68,

(日本农药学会誌, 1975 年学会设立纪念号)

张一兵编译 王能武校

农药残留在环境中的转移

农药残留是一种微量污染物,这些微量污染物本身不会对人体造成直接危害。当研究农药对人类环境的危害时,必须注意下面三个特点:

1. 农药的危害只是由于它们在生物区里的作用,也就是说农药污染实质上是一个生物系统中的问题;

2. 已经证明,即使如 DDT、狄氏剂、BHC (六六六) 等农药对环境污染所引起的问题也各不相同;

3. 通常是农药的衍生物引起环境污染。

人们常把造成环境污染的农药分为稳定的、生物上有一定活性的和对生物系统有高度结合能力的三种类型。本文主要讨论农药在生态系统中的作用。

大量使用有机杀虫剂,会使土壤中存在一定量的农药残留,这些残留遵循动力学的两个步骤而消失:第一步是蒸发和滤除作用使之很快地消失一部分,第二步是缓慢地消失,主要是生物和生理降解和由生物摄取。蒸发作用包括水的媒介作用、被携带在灰尘中以及真正的本身的蒸发。水分对土壤中含有农药残留物的颗粒有钝化作用,这种作用有利于农药残留物从土壤中蒸发;但是水分还有能通过毛细管作用把土壤深处的农药带到表面上来的有害作用。滤除作用主要决定于农药的物理化学性质,但也有少部分是决定于土壤的性质。在生物降解作用中微生物却起着极其重要的作用。阳光所引起的降解(物理降解)也是非常重要的。但另一方面,土壤中的昆虫和植物也直接会使农药转移。

生物系中农药残留的转移主要有下面三条主要路线;

第一条:土壤 → 陆生植物 → 食草动物;

第二条:土壤 → 土壤中的无脊椎动物 → 脊椎动物 → 食肉动物;

第三条:土壤 → 水系(浮游生物) → 鱼和水生物 → 食鱼动物。

在这三条路线中农药累积量的多少次序是第三条,第二条,第一条。有人曾对各种不同的鸟类胸部肌肉的农药含量(DDE、狄氏剂和其它有机氯杀虫剂)进行研究,发现以鱼为主食的苍鹭体内的残留比以陆栖动物为主食的鹰类体内的残留物多得多。以陆栖动物为食物的鹰类其残留又比食草鸟类多得多。也有人在近北极的生态系统中进行相同的研究,也清楚地表明在当地的动物中,DDT 衍生物的残留次序是:

食鱼和食昆虫类的动物 > 食昆虫和软体类动物类的动物 >> 食种子和昆虫为主的动物 >> 仅以植物为食物的动物。

由上述可见,农药在水系环境中的生物累积远远大于其它形式的生态系统。产生这种现象的最主要原因在于农药的亲脂性。在水系中,具有低水溶性和高脂溶性的农药化合物总是寻找含有有机脂的物质,而水又是一种能帮助这些农药转移的极好介质。另一个原因是水系中有两条农药化合物进入生物体的途径,一条是生物直接摄取;一条是通过食物链摄取。例如在被污染的水系中,鲤鱼和翻车鱼最初的直接摄取量很小,以后通过食物链逐渐累积。曾有人用十年时间连续对一个被 DDT 污染的水域进行观察,发现水系中植物体内的

DDT 残留消失得很快,但在鱼类和昆虫体内却一直保留达十年之久。

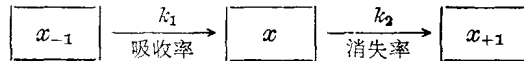
以大量植物为媒介的农药转移是较重要的。但根据农药残留的累积特异速率来说,以无脊椎动物为媒介的转移更为有效。以美国 27 个州的大量秃鹰进行分析,发现它们体内 DDE 平均含量为 7~18 ppm、多氯联苯含量为 10~20 ppm、汞含量为 1~2 ppm、狄氏剂含量为 0.5~1 ppm。与此相反,在许多食草动物体内却没有发现有值得注意的农药残留累积,如对伊达华州和华盛顿州的羚羊、鹿、麋、山羊、熊和驼鹿等分析结果,发现它们体内的平均蓄积量很小,DDD 含量小于 0.001 ppm, DDE 含量为 0.001~0.04 ppm, DDT 含量为 0.023~0.122 ppm。极大部分的科学家都很熟悉具有亲脂性的持久性农药累积在动物的体内,而它们是处于食物链的顶端。然而农药的含量在处于食物链中间位置的生物中其累积量比处于食物链顶端的生物要大。事实上,决定农药在任何生物体内的累积量的关键是它的新陈代谢过程。有人指出,使用含有固定量农药残留的饲料不断地喂养动物,并不会使动物体内的农药累积量无止境地增长,相反地,当经过一定时间后,农药的含量开始下降。对此情况的一种解释是:经长期喂食含有农药的饲料后,动物体内的防御酶得到充分诱发,这些酶抗拒农药的侵入并使动物体达到新的动态平衡。例如,以连续近二年时间,以含量为 1 ppm 狄氏剂的饲料喂养母鸡,并测定其蛋黄内所含狄氏剂的残留量,发现达 300 天时,蛋黄内狄氏剂含量达到最大值,以后不管是否继续喂予含狄氏剂的饲料,蛋黄内的狄氏剂残留量却开始下降。它们之间的关系可以用一阶动力学反应方程来表示。

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x_{-1} - k_2 x$$

式中: x 和 x_{-1} 为生物体内持久性农药的浓度;

k_1 和 k_2 分别为吸收和消失率。

下列图式表示积累的过程:



无论何时只有吸收量大于消失量时才会有累积,也与年龄和性别等因素有关。按累积的浓度来说,大动物的蓄积比小动物多,其原因不是因为大动物的体积大,而是因为大动物各单位体重的新陈代谢较慢,因此消失率较低。大动物与单位体重所消耗食品的量是远不如小动物,这是众所周知的。

美国加利福尼亚州的克利亚湖,曾经大量喷洒过 DDD,有人经过十七年的观察,在 1969 年发现一种西方鸕鹚突然大量繁殖。同时发现有一种小鱼进入了生态系统。这些鱼的大量繁殖可说是空前的。因此,在这个封闭的生态系统对 DDD 起稀释作用。由于鸟吃鱼的日摄取量是有限度的,因此在鸟体内农药残留量也就大大地降低。

根据上面的讨论,可以得出如下结论:农药在某生物系统内的量决定于摄取和消失过程,也即是根据环境的不同,农药可能发生生物累积,但也可能发生生物稀释。对于动物来说它的摄取率和消失率决定于一定生态系中的生存竞争情况,动物体内所含脂肪的含量,而最重要的是决定于动物的新陈代谢。

参 考 文 献(略)

译自《Science for Better Environment》Kgoto 1975, p. 528~531

陈世珍译 周纯钊、陈楚良校

农药致癌问题研究

综 述

农药致癌问题很早就被提出,但是受到广大公众的关注,并进行广泛的研究与调查,还仅仅是最近十余年来事情^[1~11]。由于这个问题的涉及面颇广,性质也很复杂,从当前的进展看来,还有许多问题尚未阐明,很难得出结论。但是,从大量的研究中已得到一些结果,下面就其主要方面作一介绍。

一、无机砷杀虫剂

在欧洲,应用砷制剂也有很长的历史。本世纪三十到四十年代,英国的工厂视察员就注意到,接触砷的工人中生皮肤癌的较多,也有生肺癌的。在二次大战后,请了统计学家 Hill 教授等对一个生产羊浴用砷酸钠的农药厂作了详尽的调查^[12]。工人在长期大量接触(估计每年吸收约 1 克)砷酸钠后,在慢性砷中毒皮肤病变的基础上发生了皮肤癌,其部位在身体非暴露的部分,且为多发性,与常见皮肤癌明显不同。以往工人中有 7 例肺癌死亡,但调查时没有病例,又因为厂小人少,资料不全,所以肺癌问题不能肯定。二十年代到四十年代德、法两国在一些葡萄种植园中大量喷洒过砷剂,到了五十年代末,这些地区的葡萄种植工人中死于肺癌者较多,但也缺乏完整的登记与统计。这些发现虽未能肯定砷与肺癌的关系,但是提供了重要的线索。1973 年美国华盛顿州对温塔基山谷 1231 名果园工人作了 30 年(1938~1968 年)的长期随访调查^[13],发现总的死亡率及肿瘤死亡率都没有增加,因此就否定了砷制剂农药的致癌性。不同意见的争论,问题的反复,推动了研究工作的进展和调查工作的深入。1974~1975 年美国的 Ott^[14]和 Baetjer 等人^[15]就分别报道了对道化学公司及联合化学公司中生产砷制剂农药工人的肿瘤调查,长期积累的大量资料表明,接触砷者的肺癌为普通人的 3~7 倍,接触剂量与时间和相对危险性之间存在明显的相关,从而在流行病学上肯定了砷制剂农药致肺癌的作用。虽然动物实验资料尚缺,但在人群中积累的资料已足够了。1975 年美国职业安全与保健研究所(NIOSH)对华盛顿州温塔基山谷作了复查,否定了以前的结论^[16]。与此差不多同时,有好几起工业性砷接触引起肺癌的报道,进一步作出了有力的证明。但这时砷制剂农药却早就因其剧毒而被 DDT 等合成农药所取代。然而,这也有其重要意义的。第一,砷还是冶炼有色金属中的副产品或废弃物,还有不少人不可避免地要与之接触;其次,强调要有过硬的流行病学资料,用人群中发生的事实来证明这个问题。

二、有机氯杀虫剂

如果说无机砷杀虫剂的对人致癌性是靠流行病学调查来证明,而缺乏动物实验的资料;那末有机氯杀虫剂就恰好相反,虽然已有不少实验资料,其对人的致癌性还是不能肯定。现

在有些有机氯杀虫剂已禁用或限制使用了,不过争论却远未结束。

有机氯杀虫剂的代表是 DDT 和六六六,因此,与肿瘤有关问题的研究可以从它们讲起。

在实验动物中 DDT 的致癌试验已有近 30 项,其结果归纳于简表。主要结论有如下数点:

1. 鳟鱼试验 2 项,饲料中分别含 DDT 75 及 18 ppm,经 15~20 月,都发现有肝瘤;

2. 小鼠试验 11 项,除皮下注射及皮肤敷涂各 1 项为阴性外,其他 9 项均发现阳性,主要是肝瘤。其中做得最仔细的是 IARC (国际抗癌联盟)。在雄性 CF 小鼠 2、10、50 和 250 ppm; 雌性亲代 50 及 250 ppm,子代 10、50 及 250 ppm 之中肝瘤数目均明显增加。最低引瘤剂量组,雄性为 0.3 毫克/公斤,雌性为 1.5 毫克/公斤。另外匈牙利的 Kemeny 和 Tarajam,用小鼠做了 5 代试验,饲料中含 DDT 2.8~3.0 ppm,结果发现有以白血病为主的多种肿瘤增多,因实验条件控制不够,肿瘤部位分散性质不一而未获一致公认;

3. 大鼠试验 10 项,除 Fitzhugh 等 1947 年用 200~800 ppm 获得肝瘤阳性及 1965 年 Radomski 等报道肺肿瘤可疑阳性外,均为阴性;

4. 地鼠、狗、猴的试验均为阴性。

目前较多人的意见认为 DDT 可以引起小鼠肝瘤,但是这种肝瘤在正常小鼠中有时也有“自发”产生,其原因不明,或受许多别的因素的影响,所以其意义还难以判断。特别是 DDT 对别的动物,在较大的实验动物中,没有引起肿瘤(或仅少数有可疑结果),所以更为怀疑。在 DDT 造成肝脏损伤的慢性实验中,也是小鼠最敏感,而对狗则较不敏感。如果小鼠的种属差异以及引发肝瘤确为特殊的例外,则所发现阳性的意义就较小。但是国际抗癌组织的 Tomatis 等人,收集了文献中同时有小鼠致肝瘤和其他动物肿瘤试验的结果,共 58 项,比较后得出的意见认为:小鼠肝瘤有预测其他实验动物肿瘤(不一定是肝肿瘤)的意义。Farber 等亦有类似意见。

此外,还有 2 项是显示 DDT 具有抗癌作用的体外实验,都需高剂量,而且多为间接作用,故其价值不大。

有关 DDT 对人群长期作用的流行病学资料不多。志愿者自服 DDT 的试验^[45],和对巴西、印度等地扑疟喷药队员的调查^[46],为时较短,对说明 DDT 的毒性问题作用不大,对潜伏期很长的肿瘤观察时间也还很不够。对 DDT 生产工人的调查^[47,48],由于人数太少,虽然所接触的剂量为普通人的 20 倍以上,体脂含量也高,但没有发现明显异常,故对肿瘤研究的说服力仍然不足。

国外一些人感到忧虑的是 DDT 在人体脂肪内的累积,在这方面作了很多分析测定,与多种疾病及死亡原因作对照比较,但还得出人体脂肪中 DDT 的蓄积与肝肿瘤或其他肿瘤有关连的证据^[49~51]。有 2 项资料提示因肝脏疾病、中枢神经系统疾病、各种肿瘤死亡者,体脂中 DDT 含量较高^[52,53]。但是一般人不认为 DDT 是这些疾病的原因,而相反地提出这些病的慢性消耗性的过程中动用了脂肪,因而浓缩了累积的 DDT,因果关系不容倒置。

欧美一些国家从 1945 年以后的 20 多年中广泛地大量地使用 DDT,因食物的残留和食物链的富集,DDT 在人体中的含量逐渐增高,到六十年代末和七十年代初开始下降。比较这些国家的肿瘤死亡率,30 年来的变化,似以肺癌、胰癌及白血病有所增加。一般把肺癌主要归罪于吸烟及大气污染;胰癌可能是由于诊断技术的改进,与吸烟也有关;白血病原因不明,但是近 30 多年来呈稳定缓慢增加的趋势,其进程早在 DDT 应用以前就开始^[54]。这三