

農 業 藥 劑 學

甘 景 鎬 編 著

中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

出 版

農 業 藥 劑 學

甘 景 鎬 編 著

中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

出 版

凡 例

1. 本書專供農學院農業藥劑科教本暨研究病蟲害者及一般農業人員參考用。在農學院或農專方面足供每週授課三小時(三學分)需用。

2. 本書編輯內容材料爲作者十餘年來閱讀研究集納所得，文獻浩繁，整理非易；取捨偏差，必不可免；唯隨時以實際用途爲依歸，力避高談理論。

3. 蟲害病害爲我國現階段重要農業問題，唯目前大規模製造合成殺蟲藥劑，原料設備都有問題，故對藥劑製造之途徑及國產植物性藥劑之利用，特別注意，以便實地應用。

4. 農業藥劑之研究與日俱新，全書文獻引至1950年10月止，以後如有增加當另覓補充辦法。

5. 化學名詞均採日內瓦系統命名方法，唯習見俗名及商品名稱亦常附註，以資參考。

6. 藥劑調製，亦常爲提及以便實地試驗。

7. 一部份研究材料及索引文獻等承前福建協和大學講師林景元先生，及同學林斌，劉泉舉，官希吉，鄭慕韓等襄助；作者深致謝忱。

8. 本書編輯範圍在我國爲首創，一切教材及組織方法均希

讀者隨時指正。

9. 本書主觀上最大缺點，爲本國農業藥劑實際防治效力之數據，仍覺過少。作者熱誠希望國內病蟲害專家能結合藥劑工作者，多多從事現場研究，使若干短時間內，本書關於此方面材料，能異常豐富，庶幾百分之百成爲我國農業藥劑專書。作者識淺力拙，深慚無既，展望前途，不勝熱企，薪盡火傳，是有待於來者。

10. 毒鼠藥 (rodenticides) 及除雜草藥 (herbicides) 本屬農業藥劑範圍，爲篇幅計，當另立專書，以成完璧。

目 次

第一章	引論	I
第二章	含砷藥劑	4
第三章	含氟藥劑·其他餌毒劑	17
第四章	菸鹼	28
第五章	除蟲菊	34
第六章	魚藤	40
第七章	硫和其他無機含硫化合物的殺蟲劑	48
第八章	油類	57
第九章	煤渣和其他有機化合物	64
第十章	DDT (滴滴涕)	70
第十一章	克滅殺	85
第十二章	磷化合物	92
第十三章	薰毒劑	100
第十四章	撲滅真菌藥劑(一)——銅化合物類	111
第十五章	撲滅真菌藥劑(二)——汞化合物和其他	121
第十六章	撲滅真菌藥劑(三)——硫化合物	130
第十七章	農業藥劑輔佐藥	138
第十八章	怎樣移除噴劑殘渣	148

第一章

引 論

自從人類開始農耕生產以來，爲着要使作物生產旺盛，可以獲得更豐富的生活資料起見，我們就經常和作物的敵害鬥爭。所以在農作過程裏，除了應該研究土壤、肥料、氣候和種種環境要素外，還應該根治病害和蟲害，使作物能夠有正常的生長。

經過許多年來理論的推演，和實地的印證，農業藥劑的種類已經是日益加多，在一般說起來，效能也逐漸增大。許多前此認爲沒有徹底辦法的，現在已經漸漸有了辦法；過去認爲有副作用的藥劑，現在已經逐漸改良；跟着有機化學的發展，藥劑的範圍更爲擴大。

就農業藥劑應用的對象上說，本來有的方法是用來殺滅昆蟲的（防治蟲害），有的方法，則是用來殺滅真菌的（防治病害）。在藥劑上說也是一樣。不過在方法上說，却有相似的地方，所以我現在先把各種影響植物病蟲害的因素，作一個介紹。

（1）捕除：這種方法是最古老的方法，可是個別情形下還是有用，例如防治螟蟲、荔枝椿象、或是蕃茄立枯病等。那就是把爲害的昆蟲用捕集法殺死，或是把感染病害的本株拔除焚毀。這種方法不屬於農業藥劑部門，我們不再談到。

(2) 天敵：許多昆蟲，都有牠們的天敵，我們找到這種天敵以後，就設法繁殖牠們，使原來爲害作物的昆蟲在繁殖能力上受到抑制。這種方法是生物學的方法，也不屬於農業藥劑範圍內。

(3) 培育抗種：我們可以應用育種方法，設法培育能夠抵抗某種蟲病害的新品種，使徹底或是部份減輕某種蟲病害的損失。這種方法對於病害抵抗特別有用，也是一種生物學的方法。

(4) 營養：植物的營養狀況對於抵抗病蟲害的能力，也有很大的影響；例如照一般觀察，氮素供應太多的時候常常可以使植物易罹病害。這是植物生理學應該研究的問題。

(5) 氣候：氣候對於某種病蟲害的影響也是很顯著的。適當地調節氣候和灌溉情形能夠左右植物病蟲害的程度。這是農業氣象學和農業工程應該注意的問題。

(6) 化學藥劑：最後要談到的是我們的本題，就是化學藥劑的防治法。應用的藥劑，有的是天然的，有的是人造的；有的是無機的，有的是有機的；有的是純粹化合物，有的是好些種物質的混合劑；有的是固體，有的是液體，甚至有的是氣體；有的是用純粹藥品，有的是用它們的製劑（像乳劑）。

按照目前研究的結果，蟲害是完全可以防治的，不過有些藥品在實用上或是經濟上還有問題；所以我們還不斷地想辦法改良。大多數的病害也可以用藥劑防治，但是一些由細菌或是濾過性病毒 (virus) 引致的疾病，還沒有可以採用的藥劑防除法。

也是因爲防治的對象有不同，所以在農業藥劑裏，我們應該

分成防治昆蟲害的殺蟲劑(insecticides);和防治真菌的殺菌劑(fungicides)兩類來研究。殺菌劑有時也叫做抗隱花植物藥劑(anticrotopogamic chemicals)。但是有許多藥劑,像最普通的石灰,是同時有殺蟲和殺菌的效力的。

殺蟲劑又因為殺蟲的方式不同,可以分成下列兩種:

(1)接觸殺蟲劑(contact 或 eradicant insecticides) 這種藥劑和蟲體接觸以後,會把昆蟲殺死。

(2)吞餌殺蟲劑(stomach poisons 或 protective insecticides) 這種藥劑被昆蟲吃到內臟以後,才產生毒殺作用。

這兩種藥劑對於一定種類的昆蟲,都有特效性。我們常常可以由昆蟲解剖觀察來判斷它們的功用。例如有些昆蟲具有嚙嚼植物的口器,這種昆蟲常會吞食固態的食物,那麼吞餌殺蟲劑對於撲滅這種昆蟲的力量就更大。有的昆蟲是把吮吸口器從植物表皮伸入植物內部組織來吸取比較柔軟部分的,吞餌殺蟲劑對於這些種類的昆蟲撲滅力就比較低。

第二章

含 砷 藥 劑

含砷藥劑 (arsenicals) 是吞餌殺蟲劑類，而且是最先在農業上應用的一種殺蟲藥劑。根據推測，全世界每年用砷（以 As_2O_3 計）大約是五千萬公斤，其中有一半以上是用做殺蟲劑和其他醫療藥劑。我國產砷的省份是湖北和湖南，礦物是雄黃（雞冠石）。

含砷的殺蟲劑，常用的有下列幾種：

§2-1 巴黎綠(Paris green), 巴黎綠撲滅的對象，主要的是馬鈴薯甲蟲 (potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* Say); 毛蟲 (canker worm, *Alsophila pometaria*, Haw 和 *Paleacrita vernata* Peck), 和林擒蠹 (codling moth, *Carpocapsa pomonella* L.).

巴黎綠在各國商品上有種種別名，例如：Emerald green, Schweinfurter Grün, Mitis green, French green 等等。在化學組成上是：醋酸銅和偏亞砷酸銅 (copper metarsenite) 的錯鹽 (complex salt)。兩種化合物在混合物裏的常態比例

是 1:3, 不過有時低到 1:2⁽¹⁾; 所以巴黎綠的代表分子式通常是寫成: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

其他酸根也可以代替醋酸根; 例如甲酸銅 (copper formate) 和亞砷酸銅的錯鹽, 或是丙酸、丁酸、戊酸和琥珀酸 (succinic acid) 的銅衍生物。不過有機酸根的分子量增大的時候兩種鹽類的比例也需要變動。我們還可以用油脂裏的脂肪酸來代替所必需的酸根, 這種代替法製成的化合物是藍青色的, 在乾燥以後還可以溶入水裏, 所以應用上比原來的巴黎綠更好用⁽²⁾。製成的衍生物對於某種昆蟲 (例如 *Tribolium Confusum* Duval 麵粉穀甲蟲) 的毒力比巴黎綠更大。同時還有撲滅真菌病害的能力。

巴黎綠的懸膠很容易沉澱, 所以它在植物上的附着能力很弱。目前食用作物的殺蟲已經很少利用巴黎綠。它在水裏的分解作用是很快的, 水解作用結果產生了有毒效的溶解狀態的砷。在水裏就可以產生水解作用, 二氧化碳和氨會加速這種作用。

大規模製造巴黎綠是用希臘綠 (Verdigris, 不純的鹼式醋酸銅) 和三氧化砷與醋酸共沸製成。

(1) 參攷: Avery, S. The Constitution of Paris Green and Its Homologous. *J. Am. Chem. Soc.* 28 1155—64 (1906)

(2) 參攷 Dearborn, F.E., Homologous of Paris Green. *J. Econ. Entomol.* 28, 710—14 (1935); 29, 445—9 (1936); 30, 140—3 (1937); 30, 958—62 (1937).

§2-2 倫敦紫 倫敦紫(London purple)是英國 C.E. Bessey 所發明的。這是染料工業的副產品，含砷量很高，因為是紫色的，所以叫做倫敦紫。它成分大約是：⁽¹⁾

	樣品甲	樣品乙
砷	43.65	55.35
玫瑰色素 (rosaniline)	12.46	
石灰	21.82	26.23
不溶解性物質	14.57	
氧化鐵	1.16	
水分	2.27	5.29
硫酸		0.22
碳酸		0.27

可見它的成分是很不一定，也是為着這種原因所以在殺蟲施用上很難調節。倫敦紫裏含有的砷一半是溶解性型的，所以在施用的時候必須先行調合石灰，使噴射到植物上，不至產生後患。

倫敦紫成分裏有殺蟲效力的要素是亞砷酸鈣和砷酸鈣（為量很少），其餘都是雜質。

§2-3 砒 白砒是很早被我們利用到的毒物。它的商品名稱

(1) 參攷：Bailey, L.H., Horticulturist's Rule Book, p.8. N. Y. Garden Publication Co. (1889)

在中藥叫做信，也叫做白砒 (white arsenic)。它是砷的氧化物，學名是三氧化二砷 (As_2O_3 也寫成 As_4O_6)。

物理的形狀有三種，即是無定形的，八角晶體和菱形晶體的。三種同素異形體 (allotropic forms) 的物理性質也不一致 (例如比重和熔點)。八角晶形的比較穩定，比重是 3.689。在 $125-150^{\circ}C$ 下昇華。不溶於水，但在加熱後很快溶入稀鹼液裏。和鹼金屬的氫氧化物，碳酸鹽類或是重碳酸鹽類作用，可以製成偏砷酸鹽 (例如 $KAsO_2$)。

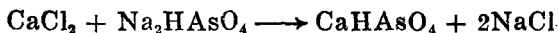
在煉製含砷礦石的時候常常有白砒副產，因為它會昇華所以會附着在煙道裏。

白砒對於植物的葉為害很劇，所以不能用做噴劑。一般是和石灰併合施用，這樣就會把氧化砷通過亞砷酸作用變成了砷酸鈣。

§2-4 亞砷酸鈉 亞砷酸鈉 (sodium arsenite) 是滅蝗和摩門蟋蟀 (mormon crickets, *Anabrus simplex* Hald) 的殺蟲劑。在化學組成上它是以原亞砷酸鈉 (sodium orthoarsenite, Na_3AsO_3) 或是偏亞砷酸鈉 (sodium metarsenite, $NaAsO_2$) 做主體成分；或是兩種化合物都是主成分。商業製劑是比重約 1.50 的水溶液，裏面含三氧化二砷有效成分約 32%。製造的方法是將三氧化二砷溶入氫氧化鈉溶液製成的。另一種是固態的，含 As_2O_3 約 82%。亞砷酸鈉溶液還有滅除雜草和真菌的功效。

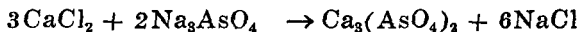
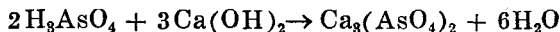
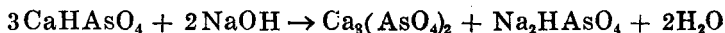
§2-5 砷酸鈣 砷酸鈣生產費比砷酸鉛低廉，含砷的有效量也高，所以常用來代替砷酸鉛。不過性質不穩(易於分解)大大限制了它的用途。施用的時候，還要配合石灰製成灰劑(dust)，不然對於植物是有毒害的。

砷酸鈣也是由幾種類似的化合物混合而成的，並不是純粹的化合物。它的成分是近似 $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。製法例如：



砷酸氫鈉

所合入的一分子結晶水，在 175°C 的時候就損失了成無水物。再熱到 230°C 又再變成焦砷酸鈣 (calcium pyroarsenate, $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$)。再由一系列的反應都可以製成性質穩定的二砷酸三鈣(tricalcium arsenate)：

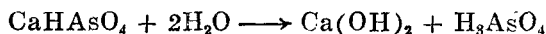


用這種方法製成的砷酸鈣含有二分子的結晶水，成分是確定的，最主要的夾雜物是碳酸鈣。

商業製品因為原料的關係，多是很簡單的把氧化鈣和氧化砷調合製成，所以成份並不確定，事實上是 CaHAsO_4 ， Ca_2AsO_4 ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， CaCO_3 和其他類似化合物的混合物。

砷酸鈣是很容易分解的，散噴在植物表面，立刻產生分解作

用。在懸膠裏很迅速和水作用，產生了下面的反應：



這一反應在理論上是可逆的，所以調合過量的石灰可以減少產生溶解性砷的傾向。製成品曝露空氣中，石灰受二氧化碳作用逐漸變成碳酸鈣以後，產生溶解性砷的傾向又逐漸增大了。這種作用在溶液裏特別顯著，固態物也有可能，不過速度稍慢⁽¹⁾而已。

我們已經知道砷酸鈣的附着力是很低的，所以我們常常把它和附着力比較強的砷酸鉛或是硫酸鋅配合起來，以糾正這種缺點。

§2-6 砷酸鉛 砷酸鉛 (lead arsenate) 是最常用的含砷殺蟲劑，因為它的一切性質都比較合乎理想。這種藥劑很容易放在水裏製成稀薄簇狀噴劑。噴在植物表面，也能夠產生很均勻而且相當牢固的膜。性質相當穩定，對於植物的毒害也比較其他含砷劑輕。不過這種殺蟲劑也有劣點，例如：每一單位重量所含的砷比砷酸鈣低，所以施用的劑量要大，因此在經濟上要多負擔。還有，鉛和砷都是有毒的，對於各種動物都有毒害，而且可以累積地產生毒效果，可以沉漬在骨的骺(epiphysis)。砷酸鉛鹽類

(1) 參考：McDonnell, C.C., Smith, C.M., and Coad, B.R., Chemical Changes in Calcium Arsenate During Storage. U.S.D.A. Bulletin 1115 (1922)

的種類很多，對於它的化學研究，文獻很多，而且也特別詳盡⁽¹⁾，我在這裏僅僅提起主要的幾種：

第一類：正鹽類(normal arsenates)

(1)原砷酸鉛(monolead orthoarsenate)— $\text{PbH}_4(\text{AsO}_4)_2$ 是由 86% 的 H_3AsO_4 和固態 PbHAsO_4 ，再加 2% 的 HNO_3 在 130°C 反應製成。砷酸的濃度是很重要的，在 50% 以下，反應就不會產生，濃度超過 86% 產生的是原砷酸三鉛。原砷酸鉛是長狹菱形板狀結晶，比重是 4.46($15^\circ/15^\circ$)。化學性質不穩定，在水溶液會分解，在室溫下三小時內便會產生 21.89% 的溶解性 As_2O_5 ，所以沒有做殺蟲劑的條件。

(2)原砷酸二鉛(dilead orthoarsenate)— PbHAsO_4 ，通名酸式砷酸鉛；商業上原名很多，例如；bibasic lead arsenate、diplumbic hydrogen arsenate、diplumbic arsenate、lead hydrogen arsenate 等等。也就是通常做殺蟲劑用的“砷酸鉛”。這是單斜葉狀結晶。有轉偏作用(Optically active)。比重是 6.042—6.076。另可以產生比重較低 ($5.93 \frac{15^\circ}{15^\circ}$) 的無定形結

(1) 參攷 1. Fernald, C.H., A New Insecticide, Mass Agr. Exp. Sta. Bull. 24 (1894)

2. McDonnell, C.C., & Smith, C.M., The Arsenates of Lead, J. Am. Chem. Soc., 38 2027—38(1916)

3. McDonnell, C.C., & Smith, C.M., *ibid* 38 2366—9 (1916)
59:937—43(1917)

晶。在水裏的溶解度很小，沸熱六小時以後，100cc 水才不過溶到 0.002 克的 As_2O_3 。強熱到 280°C 就變成焦砷酸鹽，紅熱以後才熔融。工業上製造這種二鉛鹽是用五氧化磷，酸和鉛丹 (litharge)。

(3) 原砷酸三鉛 (trilead orthoarsenate)—— $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ 是淡黃棕色的結晶。在 15°C 時比重是 7.32。沒有用作殺蟲劑。

(4) 偏砷酸鉛 (lead metarsenate)—— $\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2$ 。把砷酸一鉛加強，就可以得到這種砷酸鹽。是六角形的片狀結晶，比重是 6.42。加水即分解，所以不適用作殺蟲劑。

(5) 焦砷酸鉛 (lead pyroarsenate)—— Pb_2AsO_7 。也可以是 $\text{PbH}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 。很難製得純粹的產品。

第二類：鹼式砷酸鹽類 (basic arsenates) 有下列幾種：

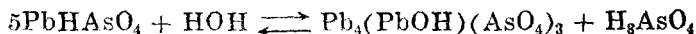
(1) 砷酸八鉛 (octalead arsenate)—— $8\text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ ，也叫做五氧基原砷酸鉛 (lead pentoxyorthoarsenate)。將砷酸二鉛溶入 10% KOH 裏，再把製成的溶液傾入 5-8 倍的沸水裏，就可以製成這種化合物。是薄四方形的結晶。比重是 $8.04 \frac{15^\circ}{15^\circ}$ 。

(2) 羟基砷酸鉛鹽類 (lead hydroxy arsenates)。是一系列的相似化合物。它們的分子式大約是： $\text{Pb}_4(\text{PbOH}) \cdot (\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Pb}_5(\text{PbOH})_2(\text{AsO}_4)_4$ 。這兩種化合物的比重是 $6.86 \frac{15^\circ}{15^\circ}$ 和 $7.08 \frac{15^\circ}{15^\circ}$ 。分子式裏 $\text{PbO}/\text{As}_2\text{O}_5$ 的比例按計算是 3.29 和 3.50。

§2-7 砷酸鉛類的殺蟲能力 從上面我們已經知道作為殺蟲劑用的砷酸鉛類主要的是酸式和鹼式的兩種。這兩種砷酸鹽類的殺蟲效力，我們應該來作一個詳盡的比較。

照一般情形說起來酸式砷酸鉛比鹼式砷酸鉛用途比較大。

酸性砷酸鉛雖然是水難溶解性，可是在植物表面所生成的溶解性砷，對於植物就已經有毒害作用。砷酸鉛的水解反應可以用下式代表：



許多物質相當影響砷酸鉛溶解度。例如：(數據見附註⁽¹⁾)：

溶 液 組 成	產生的溶解性 As_2O_6
不含 CO_2 的蒸餾水	0.45
飽和 CO_2 的蒸餾水	0.32
平常用作噴劑的水(硬水)	4.43
不含 CO_2 的蒸餾水另加 0.2% NaCl	10.21
蒸餾水另加 0.2% Na_2CO_3	10.69

可知其他鹽類對於砷酸鉛的影響是相當劇烈的。

在 pH 2-5 的範圍內酸性砷酸鉛是很穩定的，假如溶液的 pH 變動，那麼砷酸鉛就有變成他種鹽類的可能。戴克氏(Tucker)⁽²⁾收集用砷酸鉛殺蟲劑處理過的樹葉上面附着的露珠來研究，發

(1) 參考：Haywood, J.K., & McDonnell, C.C., Lead Arsenate. U. S.D.A. Bur. Chem. Bull. 137 (1910)

(2) 參考：Tucker, R.P., Some Notes on the Lead Arsenates, Calif. Dept. Agr. Mo. Bull. (U.S.A.) 23 141—5 (1934)