

林业与化学

(农药部分)

北京林学院化学教研组

有机课程组

65·11·

编者的话

最近几年来学校里正在大力进行教学改革，其中有一项内容是基础课怎样为专业课和生产实践服务，函授教学也不例外，而函授的特点更要求所学课程与生产实践紧密结合。几年来在化学的函授教学中函授生也提了不少意见，其中有很大一部分是化学，所学内容和生产实践联系不上。因此把化学内容怎样改进使和生产实践紧密联系是一项很紧迫的任务，但由于编者政治、业务水平有限，还不能很好地做到这一点。现在先发一份参考资料“林业与化学”，介绍一些与林业科学有关的化学问题。其中包括农药，化肥，土壤等部分，作为对所学内容的一个补充。

在编写过程中虽然得到领导上和有关先生们的指导和帮助，但因编者水平有限，同时由于这种性质参考书的编写仅系初步尝试，故错误及不妥之处在所难免，希同学们提出宝贵的意见和希望，以便进一步修改和补充。

北京林学院化学教研组

有机课程组

毕望富。

1965.11.

目 录

农药的剂型及其原理	1
粉剂的加工制造	1
乳剂的加工制造	4
烟剂的加工制造	9
农药毒性大小的表示方法	10
有机氯杀虫剂	12
六六六	12
滴滴涕 (D.D.T. 二、二、三)	16
有机磷杀虫剂	20
1059 (内吸磷)	25
1065 (对硫磷)	28
甲拌磷 (西梅脱, 赛美特, 3911)	31
4049 (马拉硫磷、马拉松、马拉赛翁、马拉赛昂)	31
敌百虫	33
敌敌畏 (DDVP)	35
乐果 (乐戈)	36
七种有机磷杀虫剂制造方法小结	
熏蒸剂	40
溴甲烷	40
氯化苦	40
常用的杀菌剂	42
汞制剂	42
赛力散	42
西力生	44
铜制剂	44

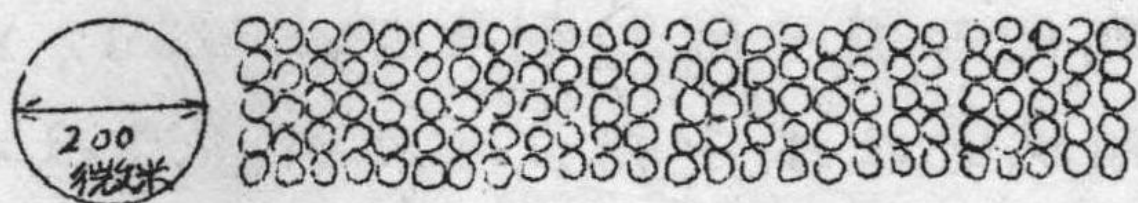
波尔多液	44
石灰硫黄合剂	47
有机硫杀菌剂	48
福美双 (TMTD)	49
代森锌	50
有机氯杀菌剂	52
五氯硝基苯	52
醛类杀菌剂	54
甲醛	54
硫氰类杀菌剂	55
二硝散	55
有机除莠剂	56
敌稗 (斯达姆)	56
植物生长刺激剂	57
萘乙酸	57
常用杀鼠剂	58
磷化锌	58
安妥	59
几种农药可否混合使用表	62
公制和市制度衡对照表	60
公制度量衡进位法	60
比重与波美折合表	61
几种药剂在连续使用时需要间隔日数图	61
参考资料	63

农药的剂型及其原理

根据药剂的形态，可以把药剂分为粉剂，液剂与烟剂三大类。我们知道一般农药对昆虫的毒力是很强大的，例如 100 万个蝗虫，其重量约为 300 公斤，但只需 7.5 克六六六原粉（指合成的固体药剂），就能杀死其中的半数 50 万个。100 万个蝗虫分布在相当广大的空间，如何使 7.5 克六六六原粉撒到这样大的空间去杀死它们，这是农药需要加工成各种剂型的原因。此外，使用过浓的农药往往对人和家畜是很不安全的，而且使作物也受到药害。

粉剂的加工制造

为了能使少量药剂撒到广大的空间去，对于固体药剂首先想到的是使它们粉碎成很小的颗粒这样可以增加它和害虫的接触面积。例如一个直径 200 微米（1 微米 = 0.001 毫米）的圆体粉碎成直径 40 微米的圆体 125 个，其表面积增加的情况用图表示如下：



粉剂颗粒的大小称为粉粒的细度，粉粒的细度是以筛目为标准的，目前世界上通用的筛目标准是每一英寸宽的筛子有若干条筛线，例如 200 号筛目，即每英寸宽有 200 条筛线，一平方英寸有 40,000 个筛眼，筛眼的直径平均为 0.076 毫米。常用的六六六粉剂，滴滴涕粉剂或其他粉剂如果有 95% 能通过 200 号筛目（一般筛面的面筛筛目为 70 号左右）就适于使用了。

我们知道有些物质经磨细后，细粒又重新粘在一起，如六六六就是这一类物质，使同类物质粉粒吸引在一起的力称为“内聚力”，不同类物质粉粒之间的吸力称为“附着力”。为了减低六六六的内聚力，就需要在粉碎时，加入内聚力很弱，而六六六对它的附着力很强的填充料，例如滑石粉，矽藻土，陶

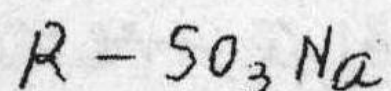
土、粘土等，我国使用最多的还是价廉物美的粘土。

当然填充料并非只是起使原粉易粉碎的作用，也是一种稀释剂，把药剂稀释成一定的浓度，例如 10% 的滴滴涕粉剂，0.5% γ-六六六粉剂等。

是不是粉剂的细度越细越好呢？我们知道太粗当然不好，但太细在喷药时容易受到气流的影响而在空中漂浮消失在空中，所以粉剂的细度只能达到 15-40 微米，但如果细度为 5-10 微米时将具有更好的杀虫效果，这个矛盾怎么解决呢？后来把粉剂发展为可湿性粉剂，即把很细的粉粒，悬浮在水中喷撒，由较大的雾滴（一般大小在 80-120 微米）带着它喷出去，这样可以避免受气流的影响，而喷着目标物。

如果把普通的粉剂与可湿性粉剂分别与水混合，可以看出可湿性粉剂能与水混合成均匀的悬浮液，而一般的粉剂漂浮在水面上或者成堆地沉降在水底。为什么可湿性粉剂能均匀地悬浮在水中呢？我们知道一般粉剂是拒水性的，即它不能很好地被水所湿润，所以它在水中要么比水轻悬浮在水面上，要么结合在一起比水重而沉在水底。如果此时加入一种辅助剂，叫做湿润剂，它的分子的一部分是亲水性的，另一部分是拒水性的，则它分子拒水性的一端与粉剂结合在一起，亲水性的一端与水结合在一起，通过它的作用，粉剂便可以悬浮在水中了。

我国常用的^润湿剂有皂角，纸浆废液、茶子饼和洗涤剂。洗涤剂即常用的洗衣粉，它的成分是烷基磺酸钠或烷基苯磺酸钠：



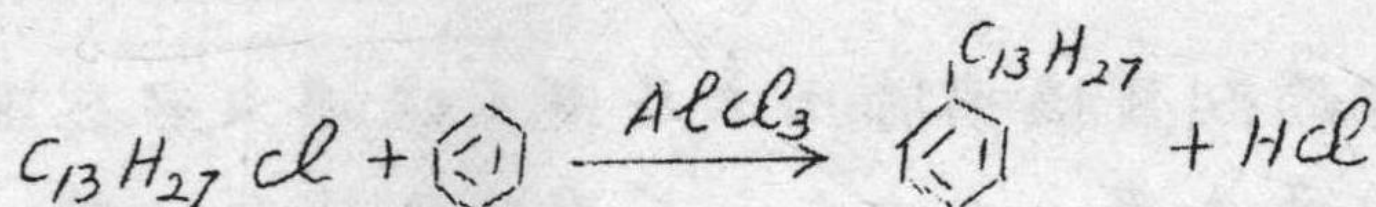
R 为 13 个左右的碳链。

烷基苯磺酸钠的制造过程如下：

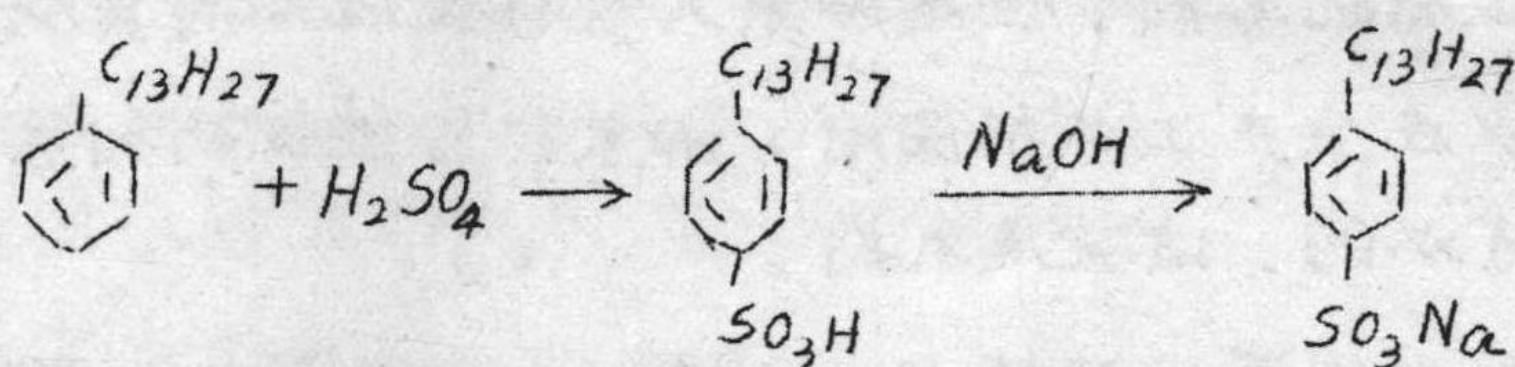
首先用13个碳左右的汽油进行氯化：



然后把氯代烷在三氯化铝催化下与苯起傅氏反应：



得到的烷基苯与浓硫酸作用进行磺化，然后用氢氧化钠中和即成：



烷基磺酸钠的制造过程也相仿：把汽油进行磺化，然后用碱中和即成。

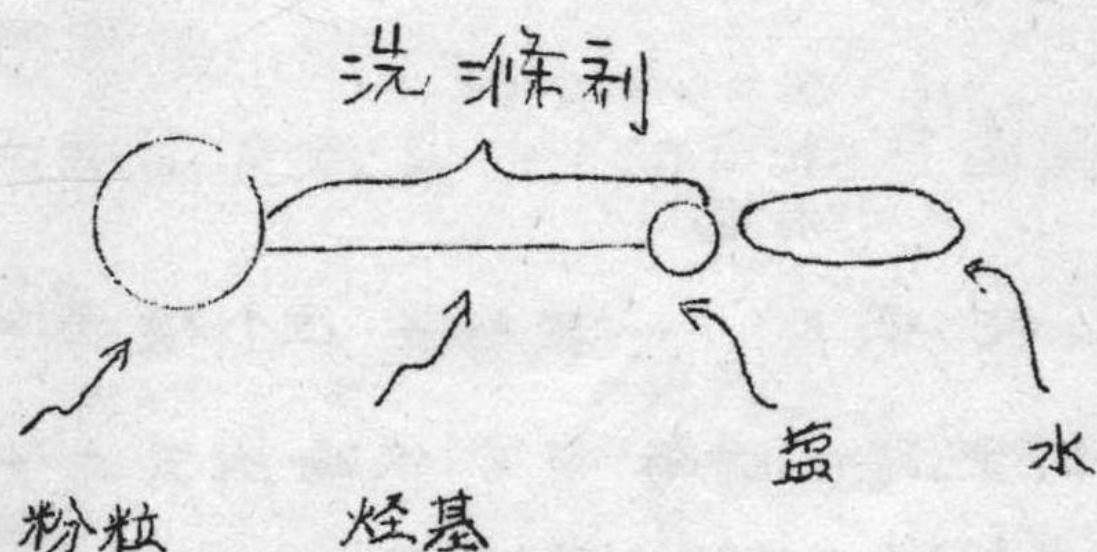
从烷基磺酸钠或烷基苯磺酸钠的分子中可以看出，其中有一部分即 $-SO_3Na$ 部分是盐，一般盐易溶于水，所以 $-SO_3Na$ 是亲水的，而 $R-$ 或 $R-\text{C}_6\text{H}_4-$ 部分是烃基部分，它类似于油，是不溶于水的，即是拒水的。如果粉剂的水溶液中加入洗涤剂，则它的烃基部分吸引着粉剂，它的盐离子部分吸引着水，可用下图表示：

即粉粒通过洗涤剂与水结合起来了，所以它能很好地悬浮在水中。

使用湿润剂除了上述作用外，还有利于雾滴在

叶面上的润湿和展开，这在后面还要讲到。

利用粉剂的可湿性是否可以进一步增加粉粒的细度呢？即比5—10微米更细呢？不，太细也有它的缺点：①太细了，

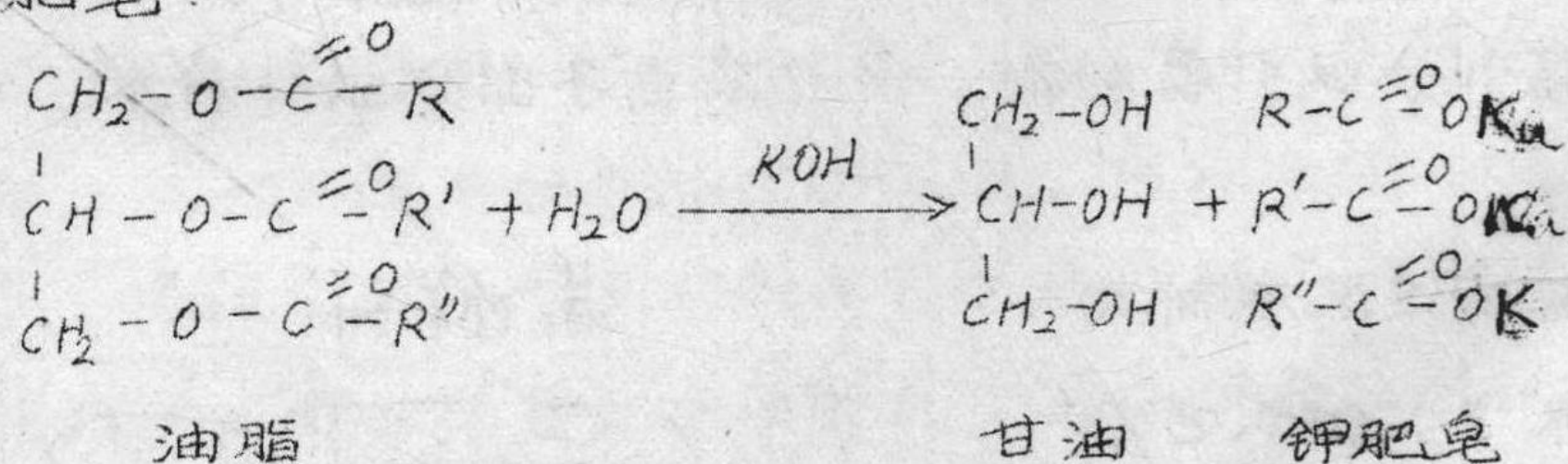


药剂对作物表面的渗透性增强，容易造成药害 ② 有些药剂在低温易汽化，药剂太细，增加了汽化的速度，降低药剂的持久性。

乳剂的加工制造

我们知道如果液体药剂直接喷撒出去是既不经济又容易造成药害，常用的药剂如滴滴涕，六六六，乐果等都是有机物，所以可以把药剂溶解在有机溶剂中即制成油剂使用，一般可用苯、汽油、煤油等做有机溶剂。但是如果大规模使用油剂其成本是相当高的，所以在生产上并不使用。那末能不能使药剂悬浮在水中使用呢？可以的，这就是乳剂。

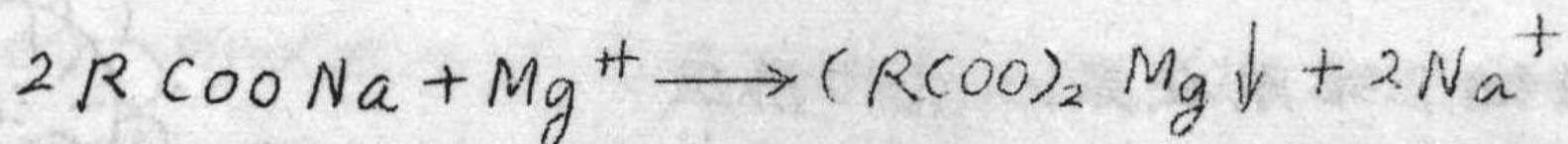
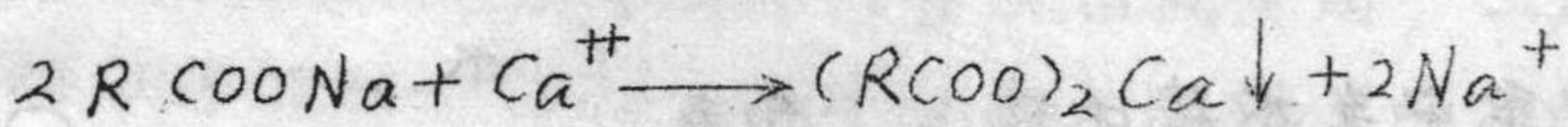
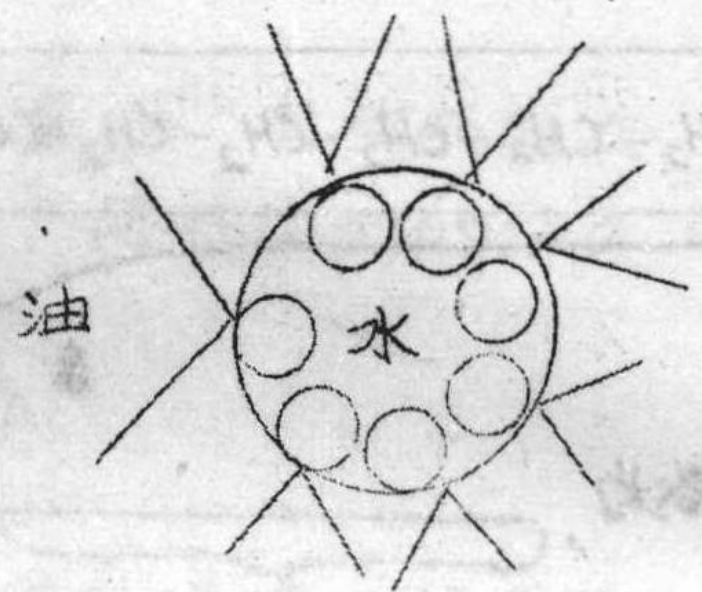
如果我们把油和水同置于烧杯中，则可以明显地看出油浮在水面上分成二层。此时将液体剧烈搅动，则油以微小的颗粒分散在水中形成乳浊液，但静止片刻后液体又分成油和水二层，即乳浊液被破坏。为了获得稳定的乳浊液，可加入乳化剂，例如钾肥皂就是常用的乳化剂。钾肥皂的制造过程如下：把动物油或植物油放在氢氧化钾水溶液中进行水解得到高级脂肪酸的钾盐即钾肥皂：



R' 、 R 或 R'' 一般都是 15 个碳原子以上的直链烃基。

从钾肥皂的分子中可以看出其中 R 部分是长键烃基，类似于油，是拒水性的（亲油性），而 $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OK}$ 部分是盐，亲水性的，所以钾肥皂分子可以表示为：当油水混合液中加入钾肥皂后，钾肥皂的亲水基溶解在水中，亲油基溶解在油中形成：

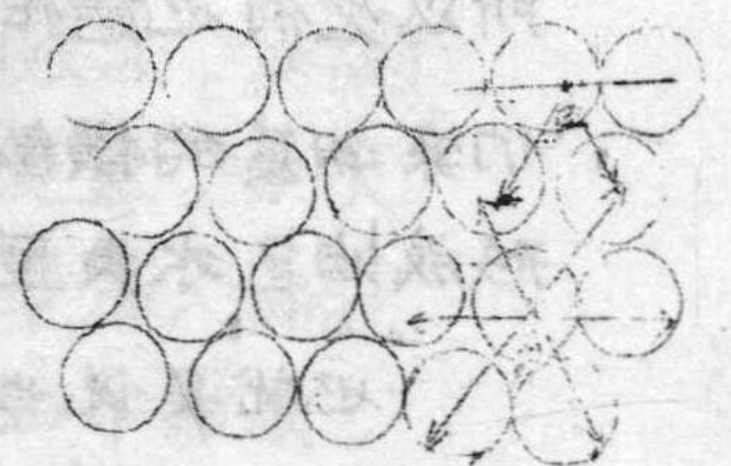
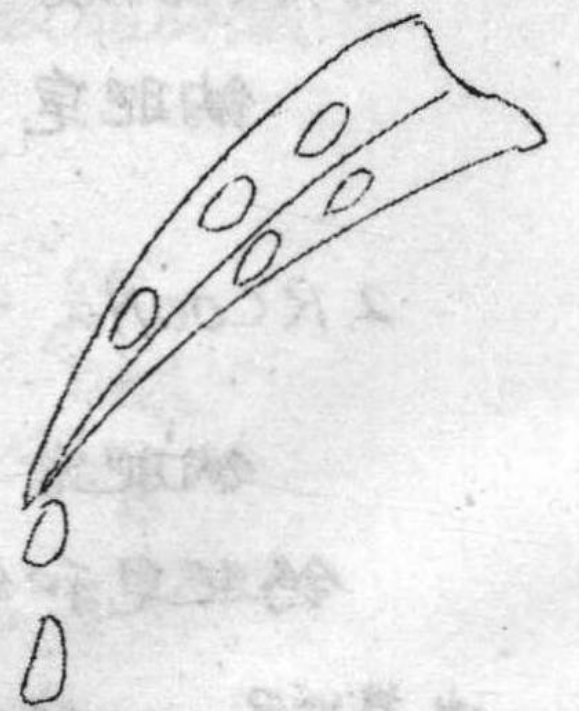
的水包油类型的乳浊液当加入硬水后将转变成油包水的乳浊液。如果钙，镁离子适量是可以这样转变的，问题是硬水中有大量的钙镁离子，而钙肥皂，镁肥皂在水中的溶解度又相当小，所以在大量钙镁离子存在下将发生钙肥皂和镁肥皂的沉淀，从而乳浊液被破坏：



所以钠肥皂作乳化剂时不能用硬水配制。(钾肥皂也相同)

因为制造方法不同，乳剂可分为两类：一类是用较多的有机溶剂将农药完全溶解配成油剂，然后加入足够的乳化剂使油剂在将来兑水时能完全乳化，这种油剂与乳剂的混合物称为乳油，它呈澄清透明或半透明的，叫做“可乳化油剂”；另一类是使用少量有机溶剂和少量乳化剂配成的乳剂，农药含量较高，称为“浓缩乳剂”。

我们将水喷撒在植物的叶子上，就会看到水滴在叶面上形成圆珠状并滚落下来，这是因为叶子或果实表面都有一层蜡质保护着，虫体的表面也有一层蜡质，所以如果乳剂也像一般的水那样喷撒到叶子，果实或虫体的表面后马上流失下来，就达不到杀虫的效果。所以下面我们来讨论液体在物质表面的润湿现象。



仔细研究一下物体中分子受力情况，发现物体的内部分子与表面分子受力不一

样。例如内部分子A，四周分子对它的作用力是对称的，相等的，因而彼此相互抵消，合力等于零。而处在表面的分子B则不同，内部分子对它的吸引力大于外部气体分子（一般情况下是空气对它的吸引力），结果表面分子受到向内拉的合力。如果是液体，由于液体表面层分子受到向内拉的合力，所以流面有自动缩小的倾向。这个使表面缩小的力，称为表面张力。对于同样容量的液体来说，其几何形状以球形的表面积为最小，所以液滴总是呈球形的。

从上面的叙述可以知道液体表面层分子都受到内层分子对它的拉力，好像地球表面的物体受到地心引力一样。水总是向低处流的，因为水在高处的能量比低处高，处于不稳定状态，它总是希望流向低处而处于能量较低状态；液体表面层分子的能量较内层分子能量高，所以它也希望处于能量较低的稳定状态，为此有二种方法，一是收缩表面积，即减小处于高能量表面层的分子数，这就是前面所说水滴一般都呈球形（同容积的液体，球面具有最小表面积）的原因；如果表面积已经固定，不能缩小，则可以吸附一些分子在它的表面，从而减小内部分子对它的吸引力，也就减小了液体的表面张力。

例如洗涤剂烷基苯磺酸钠 ($R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$) 和肥皂 (RCOO Na)，它们分子中有一个亲水基（酸根）和拒水基（烷基），这种分子可表示为：

当它们溶于水后，亲水基能溶入水中，而拒水基又不能溶入水中，所



以如图所示形成极薄的单分子层。此时，由于表面层水分子能吸附一层分子而部分抵消内层分子对它的吸引力，使它能量降低，从而也降低了水的表面张力。如洗涤剂，肥皂等之溶解于

水后能降低水的表面张力的物质，称为表面活性物质。

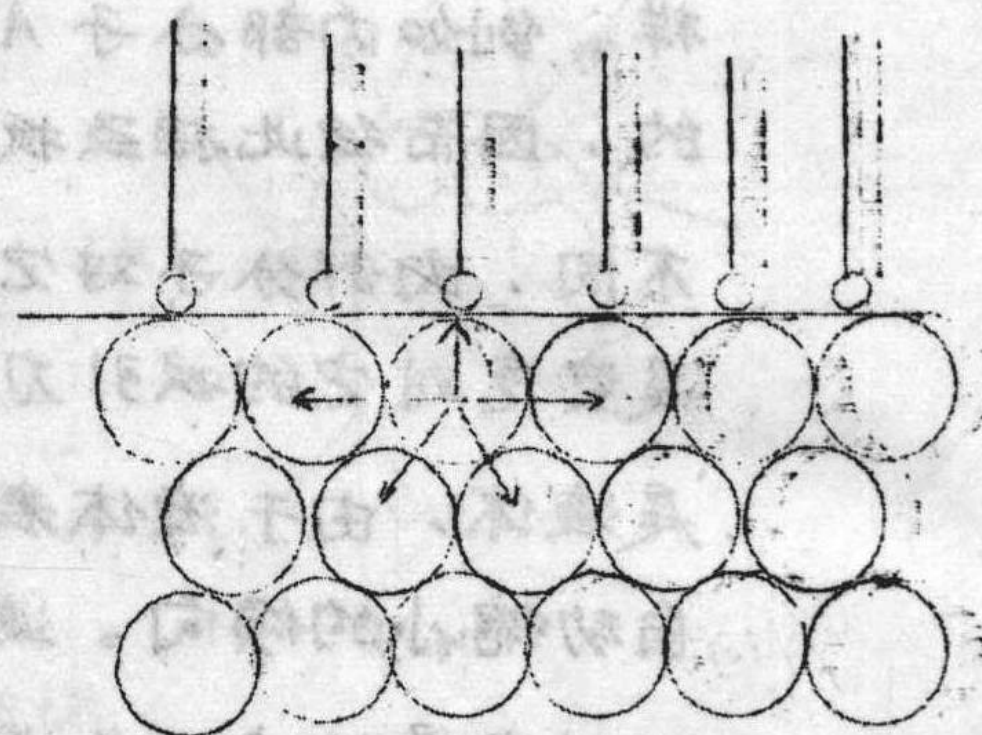
液体在固体表面上的贴附现象称为润湿，润湿现象与表面张力有关。当一滴液体落在固体表面上时，可能形成各种不同的状态，如滚珠状(A)，半圆状(B)，及扁平状(C)等。

当一滴液体落在固体表面上形成一定状态时，其中各种界面张力（界面上的表面张力也称为界面张力）达成平衡状态，在P点为固液气三相交界的一点，作用于P点上有三个达成

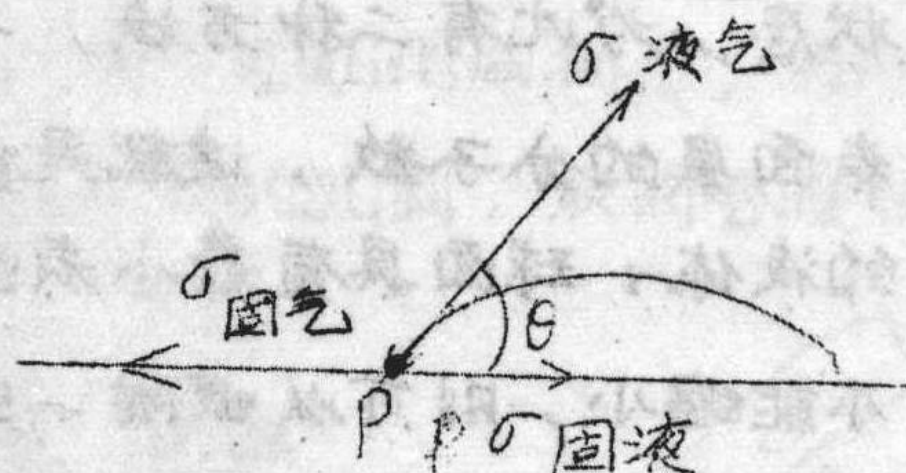
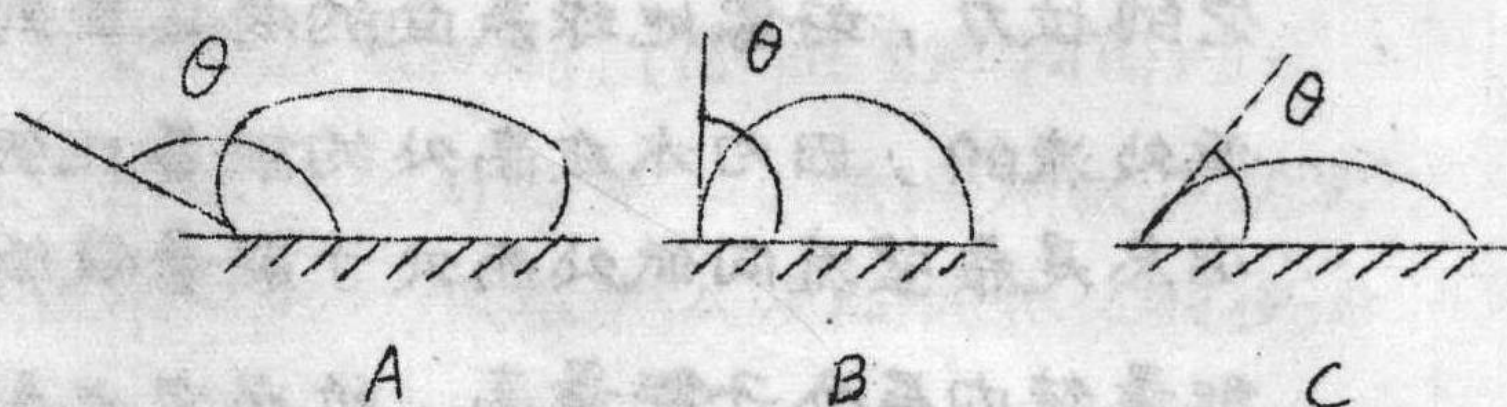
平衡的力即：液气界面张力 $\sigma_{液气}$ ，固液界面张力 $\sigma_{固液}$ 和固气界面张力 $\sigma_{固气}$ （表面张力是作用于两种不同状态物体界面上的力，如果是一个曲面，则表面张力作用于曲面的切线方向）。 θ 表示液滴的接触角。由于液滴已处于平衡状态，故作用于P点的合力为零：

$$\sigma_{固气} = \sigma_{固液} + \sigma_{液气} \cos \theta$$

注意作用力的方向性， $\sigma_{固气}$ 与 $\sigma_{固液}$ 方向相反，而 $\sigma_{液气}$ 与 $\sigma_{固液}$ 不完全是同方向的，只有乘 $\cos \theta$ 后才变为与 $\sigma_{固液}$



表面层水分子吸附洗涤剂分子后的受力情况



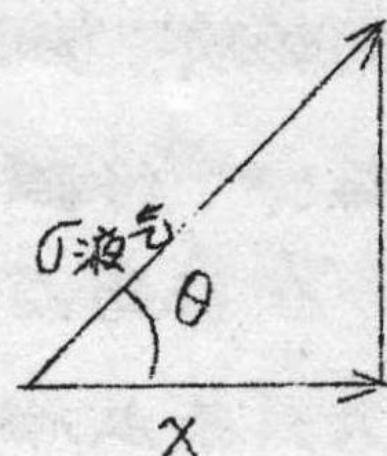
同方向的力：

$$\cos \theta = \frac{x}{\sigma_{\text{液气}}} \quad x = \sigma_{\text{液气}} \cos \theta$$

$$\text{将 } \sigma_{\text{固气}} = \sigma_{\text{固液}} + \sigma_{\text{液气}} \cos \theta$$

$$\text{变化为：} \sigma_{\text{液气}} \cos \theta = \sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固液}}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固液}}}{\sigma_{\text{液气}}}$$



从图 A. B. C 中可以看出 θ 大于 90° ，液滴不能润湿固体，只有 θ 小于 90° 时液滴才能润湿固体表面并能在固体表面上展开。

θ 小于 90° 并越小润湿与展开情况越好，这就要求 $\cos \theta$ 大于 0 并越接近 1 越好，从公式

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固液}}}{\sigma_{\text{液气}}}$$

中可以看出 $\sigma_{\text{固液}}$ 与 $\sigma_{\text{液气}}$ 值的减小有利于 $\cos \theta$ 值的增加，如果我们在水中加入洗涤剂，肥皂等表面活性物质，可以降低固体——液体的界面张力 $\sigma_{\text{固液}}$ 和液体——气体的界面张力 $\sigma_{\text{液气}}$ ，从而使液体具有较好的润湿性能。前面所介绍的可湿性粉剂与乳剂中必需加入表面活性物质（在可湿性粉剂中称为润湿剂，在乳剂中称为乳化剂）如洗涤剂，肥皂和其他一些物质，原因之一是为了使可湿性粉剂与乳剂对叶子表面，果实和虫体具有良好的润湿与展开性能，从而起到杀虫作用。

烟剂的加工制造

烟剂亦称熏蒸剂。日常生活中用除虫菊花制作的蚊烟香即

是一种杀虫烟剂。烟剂的制造一般是在农药内拌入一些可以燃烧的物质，如煤粉、白粉、木屑等，和一些助燃剂，如硝酸铵、氯酸钾、铬酸钾等氧化剂。制成混合粉或压成药块即可使用。

在农药品种里滴滴涕、六六六最适于制造烟剂，以滴滴涕、六六六杀虫烟剂为例，配制烟剂的主要原料如下：

杀虫剂（发挥杀虫作用的部分）

滴滴涕或六六六

燃料（能燃烧发生高温，使杀虫剂挥发的部分）

淀粉、粉、木粉、炭粉或脲素等

助燃剂（即氧化剂，使燃料迅速燃烧部分）

火硝（硝酸钾）或氯酸钾等

这里所用的杀虫剂，必须具有挥发性，并在较高的温度而不分解，这样才能在点燃烟剂后利用燃烧的高温（ $170-200^{\circ}\text{C}$ ）药剂气化（而不分解），随着烟扩散到广大的空间，遇冷后再凝固成极其微小的粉粒，成为肉眼能见到的白烟，达到使农药分散与杀虫的目的。

我国大量生产的烟剂，为含有60%左右的工业品六六六的烟剂。这种烟剂已大量用于空粮仓的消毒和防治森林中的松毛虫。

农药毒性大小的表示方法

农药毒性大小的表示方法常用的有两种，一种叫“半数致死量”也叫“致死中量”用 LD_{50} 表示。“半数致死量”即使一群动物中有一半中毒死亡的药量。动物中毒死亡所需的药量和体重有关，一般体重越大，中毒死亡需要的药量也越大。通常用1公斤体重所需要中毒死亡药量来计算，以毫克（药量）/公斤（体重）表示。

农药的毒性，根据对大白鼠一次口服急性中毒致死中量的

数字可以分为剧毒、毒、微毒与实际上无毒几类：

剧毒	1—50毫克/公斤体重
毒	50—500毫克/公斤体重
微毒	500—5000毫克/公斤体重
实际上无毒	5000—15000毫克/公斤体重

由此可推算出体重 60 公斤的人，一次口服可能发生致死

危险的剂量（1克等于 1000 毫克）：

剧毒	少于或等于 3 克
毒	3—30 克
微毒	30—300 克
实际上无毒	多于 300 克

下表为一般农药的毒性：

剧毒	$LD_{50} = 1-50$ 毫克/公斤体重
三九一一（甲拌磷）	3.7 毫克/公斤体重
一六〇五（对硫磷）	7 毫克/公斤体重
一〇五九（内吸磷）	9 毫克/公斤体重
乙拌磷（M74）	10 毫克/公斤体重
赛力散	35 毫克/公斤体重
毒	$LD_{50} = 50-500$ 毫克/公斤体重
莠草碱	50—60 毫克/公斤体重
艾氏剂	55 毫克/公斤体重
敌々畏	50—80 毫克/公斤体重
砷酸铅	100 毫克/公斤体重
鱼藤	132 毫克/公斤体重
乐果	245 毫克/公斤体重
滴々涕	250 毫克/公斤体重
敌百虫	450 毫克/公斤体重

微毒

氯丹

六六六 (工业品)

福美铈

除虫菊

马拉硫磷

实际上无毒

代森铈

福美双

$LD_{50} = 500 - 5000$ 毫克/公斤体重

457 - 590 毫克/公斤体重

1000 毫克/公斤体重

1400 毫克/公斤体重

1500 毫克/公斤体重

1400 - 5800 毫克/公斤体重

$LD_{50} = 5000 - 15000$ 毫克/公斤体重

5200 毫克/公斤体重

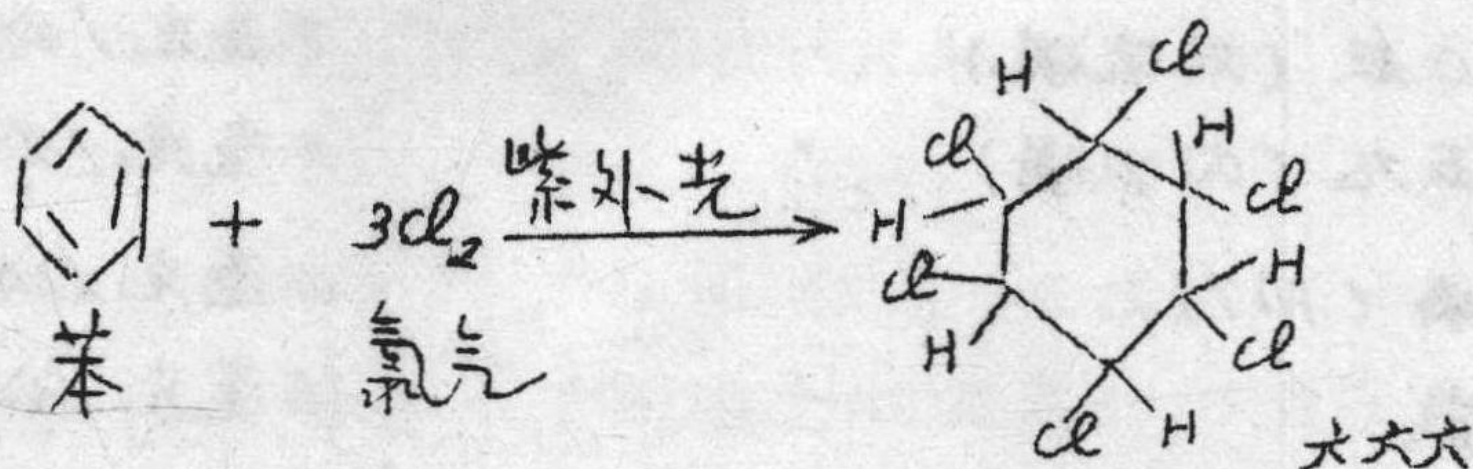
8600 毫克/公斤体重

有机氯杀虫剂

六六六

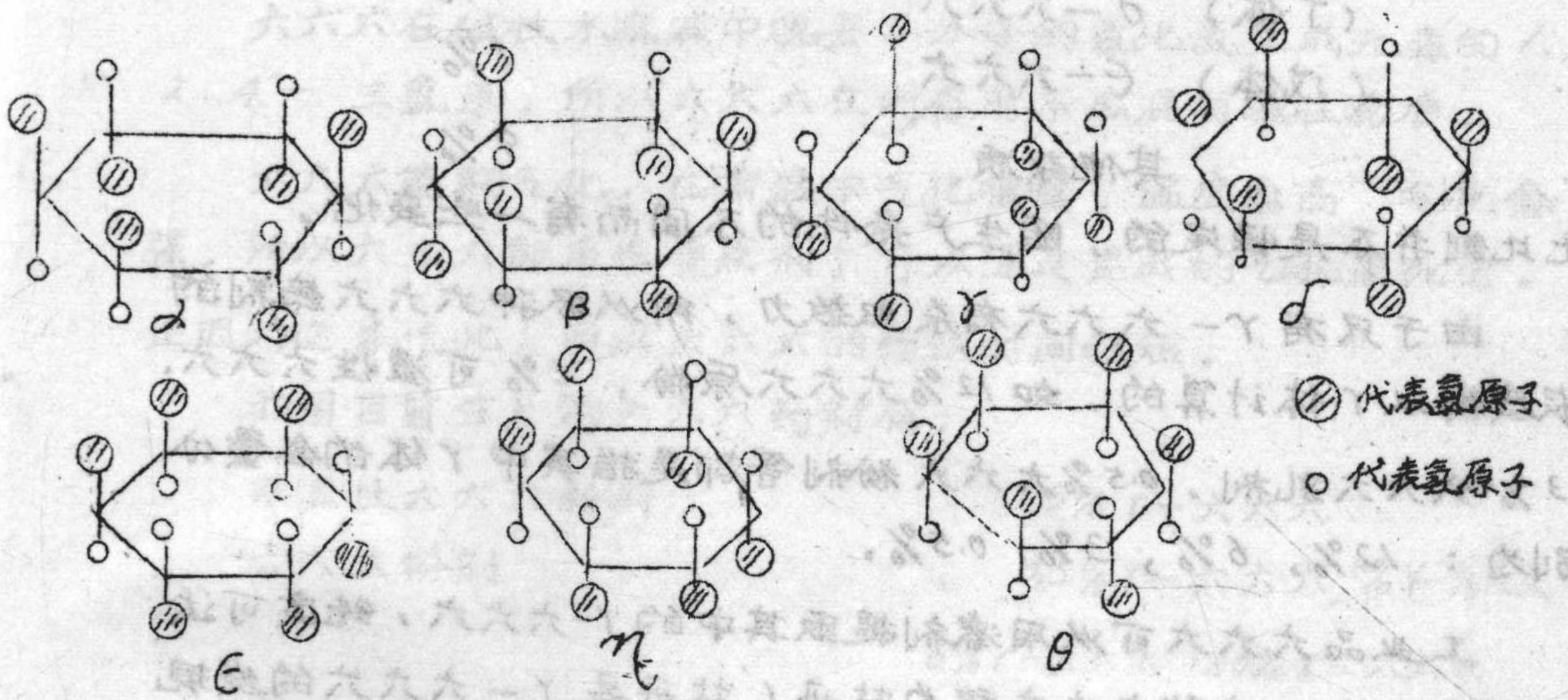
六六六的分子式为 $C_6H_6Cl_6$ ，为名为 1, 2, 3, 4, 5, 6 - 六氯代环己烷，或称为六氯化苯。

六六六的制造程序简单，其反应式为：

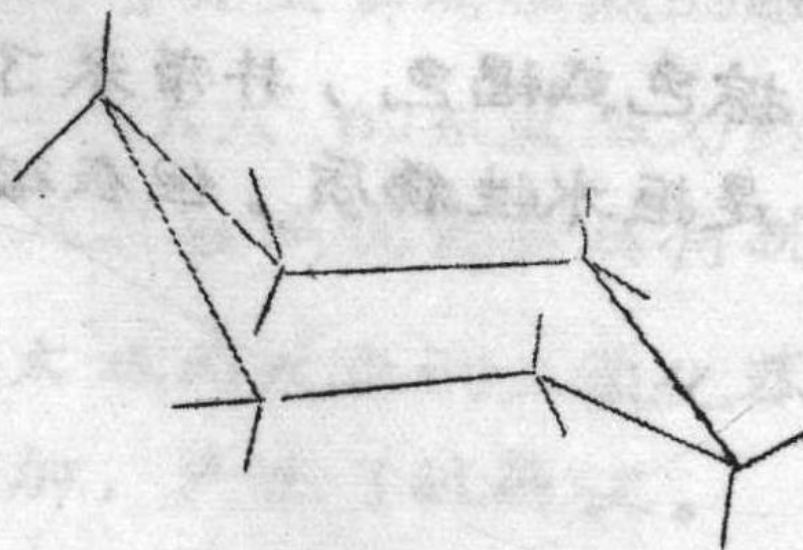


将苯、氯气以一定的速度通入苯内，并在紫外光的照射下，三分子的氯便加到苯环上去生成六氯化苯。

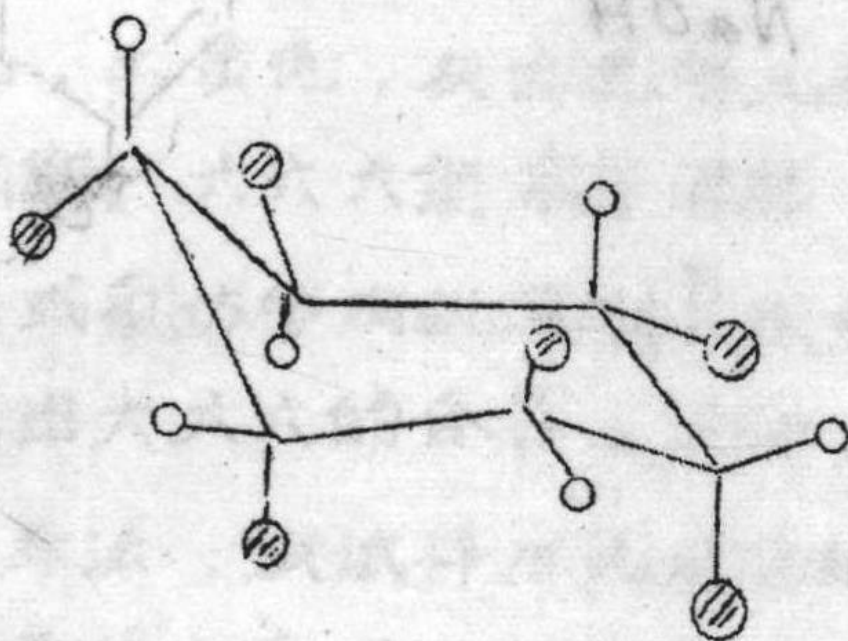
从六六六的分子中可以看出有一个六个碳原子组成的碳环，而氯与氢分别分布在碳环平面的上下，由于氯原子与氢原子在碳环上下分布位置的不同，形成了许多异构体，并根据这些异构体自工业品六六六中分离出来的先后次序而命名为 α - , β - , γ - ... 等。这些异构体为：



我们知道碳是四价的，并且四个价键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ ，所以六个碳原子所形成的大元环不可能在同一平面上，而是：



所以 γ -六六六的结构式为：



所有异构体中在工业合成中大量出现的只有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 五种，而只有其中的一种异构体 γ -六六六有杀虫能力。

六六六的工业产品称为六六六原粉，其成分为：

(甲体)	α -六六六	5%
(乙体)	β -六六六	65%
(丙体)	γ -六六六	12%