

国外农药公害与防治措施

上海科学技术情报研究所

前 言

农药是保证农业增产不可缺少的重要物资。特别是战后二十多年来,化学农药从无机进入了有机时代,获得了飞跃发展,使用范围也日益广泛,它对世界各国的农业生产发挥了巨大的作用,有力地防治了病虫害,迅速地提高了粮食和其他作物的产量。以日本为例,二次大战后,粮食产量严重不足,但到1965年稻米产量已经基本自给,主要粮食作物的平均产量创造了世界纪录,亩产达到730斤。他们认为,新农药和化肥的引进和推广是促进高产稳产的重要原因。(但近年来,日本由于采取以牺牲农业为代价,换取国民经济畸形高速发展,致使农业生产急剧锐减,粮食等农产品进口的依赖性又愈来愈严重。)

但是,随着化学农药的长期地大量使用,尤其是国外农业资本家为了追逐高额利润,任意滥用农药,而这些药品一般只有10%粘附在作物上,有90%则通过各种方式扩散出去,有的分解,有的就残留在水系、土壤或大气中。因此,严重地污染了环境,破坏了自然界的生态平衡,并影响到人类的健康。目前,农药公害已成为资本主义国家难以摆脱的社会问题。

我国农药生产发展迅猛,1971年产量已达38万吨。当前,我国化工战线遵照毛主席“**以粮为纲,全面发展**”的教导,认真贯彻执行“**以农业为基础,工业为主导**”的发展国民经济总方针,正在大力增产化肥农药,新的农药也不断涌现。为了吸取国外发展和使用农药的经验教训,安全合理地使用农药,及时防止农药的环境污染,保障人民健康,支援农业生产,我们根据毛主席关于“**一切从人民的利益出发**”、“**洋为中用**”的教导,与上海市化工局一起,组织了本市自来水公司,曙光化工厂,上海第一医学院环境卫生系,上海农药研究所,上海昆虫研究所,上海农业科学院,复旦大学化学系,上海化工专科学校,上海师范大学生物系等单位,在上海图书馆的大力支持下,查阅了近四年来国外的有关资料,并翻译了关于农药公害和防治方面的资料五十余篇,在此基础上,编译了《国外农药公害与防治措施》一书,供广大工农兵和科技人员参考。

由于我们水平有限和时间仓促,错误之处,请予批评指正。

上海科学技术情报研究所

1973.7.

目 录

前言

第一章 农药概况	(1)
第一节 农药的发展及其趋势	(1)
第二节 农药品种的分类和展望	(2)
第三节 各国农药的使用情况	(5)
第四节 农药的作用及其污染现状	(6)
第二章 农药对环境污染及对人体的影响	(9)
第一节 有机氯杀虫剂	(9)
有机氯的理化特性	(9)
对大气的污染	(10)
对水系的污染及对水生物的影响	(11)
对土壤和作物的污染	(13)
对动物的影响	(18)
对人类健康的影响	(21)
第二节 有机汞农药	(24)
有机汞的理化特性	(24)
汞剂的毒性	(24)
各国汞污染的情况	(26)
第三节 有机磷农药	(28)
有机磷的化学和物理性质	(28)
毒性和中毒症状	(29)
有机磷农药的残留问题	(32)
对职业接触者和下一代健康的影响	(35)
第四节 除草剂	(37)
2,4 滴与 2,4,5 涕对水质的影响	(38)
2,4 滴的毒性试验	(39)
对畸胎和致癌等有害影响	(39)
第三章 农药公害的防治措施	(41)
第一节 安全合理使用农药	(41)
安全使用的重要性	(41)
加强农药管理工作	(42)
禁止和限制使用某些农药	(43)
日本关于农药的安全使用条例	(44)
第二节 农药残留量的控制	(51)

残毒问题的背景.....	(51)
联合国制定的人体每天农药最大允许摄取量.....	(51)
联合国对农药残留量允许标准的提案.....	(51)
日本等国家农药残留标准.....	(53)
美国、苏联生活用水中的农药最高允许浓度.....	(56)
苏联农药车间空气中的农药最高允许浓度.....	(56)
第三节 发展高效低毒、无公害的新农药.....	(59)
氨基甲酸酯系杀虫剂.....	(59)
低毒性有机磷农药.....	(60)
内吸性杀菌剂.....	(61)
昆虫激素制剂.....	(62)
性引诱剂.....	(63)
绝育剂.....	(63)
生物农药(微生物杀虫剂、天敌、抗菌素).....	(64)
第四节 综合防治法.....	(68)
病虫害的预测预报和农业技术的改进.....	(68)
生物防治和物理防治.....	(69)
化学防治.....	(69)
合理配合, 交替使用.....	(70)

结束语

第一章 农药概况

早在公元前，人们就采用天然农药保护农作物免受害虫和病菌的危害。但在第二次世界大战前，农药工业还处于相当落后的阶段；而战后，农药工业由无机时代进入有机时代，农药的生产和使用则得到了飞跃发展，它不仅广泛用来防治农林的病虫害，而且用来消除杂草和调节植物生长，对农业增产发挥了巨大的保证作用。目前，世界上化学农药年产量已达170~200万吨，品种已增加到1,000种以上，常用的也有300种左右。

但是，化学农药一般都是非选择性农药，它在防治病虫害的同时，还对有益生物具有不同程度的毒性作用，而且容易产生残毒和污染环境，影响到人类的健康。尤其是一些资本主义国家，由于长期滥用化学农药，农药公害日趋严重。目前，各国正在努力寻求防治对策。

第一节 农药发展及其趋势

国外农药的发展，大致可划分为几个时代，第一代即天然产物利用和无机农药时代；第二代即有机农药时代；如今七十年代，国外有人提出开始进入所谓第三代无公害或公害极小的农药时代。但目前实际上还是以有机合成的化学农药为主，不过大有品种更换的趋势，即由高毒、长残毒转为低毒、短残毒。

天然产物利用是从公元前到1850年。这个时期，主要采用硫磺、石灰、砷、矿石粉末和一些植物类的天然产物来进行病虫害的防治。最早，埃及使用海葱来杀鼠，希腊和罗马使用硫磺杀虫，后来发展到含砷矿物粉和黄磷作为杀虫剂，说明已进入无机农药时代的前夕。

无机农药时代(1850~1945年)，最初是由法国发现用石灰硫磺合剂及波尔多液杀虫开始，以后美国等又相继发现砷酸铅、氰酸熏蒸气和硫酸菸碱等无机农药。在这个时期中，已将除虫菊、鱼藤、菸叶等天然产物加工制成各种农药，作为商品在市场上出售。当时，最受人们赞赏的还是波尔多液、石灰硫磺合剂、砷酸铅和硫酸菸碱等，直到如今还在使用。

有机农药时代是从1945年开始形成的。先是由瑞士嘉基染料公司合成滴滴涕(DDT)作为杀虫剂。最初美国应用在军队中，灭蚊防疟；然后推广应用到农林业上防治害虫。随着滴滴涕的出现，各国先后又合成了许多新的有机农药，如法国合成的六六六，德国合成的有机磷杀虫剂，美国合成的2,4-滴(2,4-D)除草剂等，再有如五氯酚钠、马拉松、伊皮恩、等有机氯、有机磷，有机汞及杂环化合物新农药相继涌现，这标志着农药进入了有机农药时代。

而国外有人提出的所谓第三代无公害或公害极小的农药，主要是指生物体中本来就存在或分泌出的有机物质，或改造这些有机物的结构而获得活性更高的化合物作为农药使用。一般说来，它们易于被生物分解代谢，不会污染环境造成公害。有代表性的即是昆虫激素及其化学制剂。昆虫激素化学是一个边缘学科，它是在昆虫学、化学和农学的基础上发展起来的。目前昆虫激素化学制剂的研究正方兴未艾。其它又如氨基酸、脂肪酸、核酸、醣等生物体成分的农药，它既不污染环境又能增强植物的抗病能力，也大有发展前途。

表 1-1 国外农药发展史年表

年 份	各 国 进 展 简 况	年 份	各 国 进 展 简 况
公元前	埃及使用海葱杀鼠	1918年	法国使用硝基三氯甲烷作为熏蒸剂
1000~1500年	希腊、罗马使用硫磺杀虫、杀菌	1921年	美国使用飞机喷撒药剂
公元后		1924年	瑞士发现除虫菊酯的化学结构
20~1000年	意大利使用含砷矿物粉杀虫	1925年	以硒化合物作为浸透杀虫剂的试验
1690年	欧洲发现烟叶浸出液具有杀虫力	1932年	法国用溴化甲基物作熏蒸剂
1697年	欧洲使用除虫菊干花粉杀虫	1938年	瑞士开始合成滴滴涕
1705年	欧洲发现氯化汞对木材有防腐效力	1941年	美国合成除草剂 2,4 滴
1716年	美国发现焦油、酒精对木材的病虫害具有防治效力	1942年	法国、英国合成六六六，德国合成四磷酸六乙酯
1744~1746年	法国使用硫酸铜消毒谷物种子	1944年	德国合成对硫磷
1747年	马来亚使用鱼藤根杀虫	1948年	日本生产六六六，并制定农药取缔法
1787年	欧洲使用石碱杀虫	1950年	美国杜邦公司出售伊皮恩
1800~1820年	欧洲使用鲸油、鱼油作为杀虫剂	1952年	美国 ACE 公司出售马拉松
1845年	法国使用黄磷作为杀虫剂	1955年	日本使用抗生物质
1851年	法国使用石灰硫磺合剂杀菌	1959年	日本发现水俣病，因此，引起对有机汞农药毒性的重视
1854年	法国使用二硫化碳作为熏蒸剂		《寂静的春天》一书问世，世界卫生组织和粮食农业组织召开农药残留毒性专门会议
1867年	美国使用砷剂作为杀虫剂	1962年	
1868年	美国使用石油乳剂杀虫	1963年	德国合成有机磷杀菌剂
1877年	美国使用氰化氢气体驱除介壳虫		日本制定关于六六六、滴滴涕、对硫磷、砷、铅的残留允许量和安全使用标准
1880年	美国使用石灰硫磺合剂驱除介壳虫	1968年	
1883年	法国发现波尔多液作农药		为防止农药公害，日本修改农药取缔法、加强农药安全使用标准
1892年	美国使用砷酸铅杀虫	1971年	
1906年	美国使用机械油乳剂驱除介壳虫	1971年初	美国环境保护局宣布禁止使用滴滴涕
1907年	美国研制砷酸钙作农药		
1908年	美国研制硫酸烟碱作农药		
1912年	德国使用有机汞制剂消毒种子		

第二节 农药品种的分类与展望

国外农药的分类，有的是按照使用目的，有的是按照使用形态或化学组份等划分的。

一、按使用目的分类

1. 杀菌剂——即防治病原菌类所用的杀菌剂，可分为：

(1) 散布杀菌剂：①保护杀菌剂——波尔多液、代森锌等；②直接杀菌剂——汞制

剂、抗生物物质剂等；③内吸性杀菌剂——萎锈灵等；④杀线虫剂——氯化苦等；

(2)种子消毒剂——汞制剂、甲醛水等。

(3)土壤消毒剂——硝基三氯甲烷、甲醛水等。

2. 杀虫剂——包括毒杀昆虫及昆虫以外的螨等。

杀虫剂又可按杀虫的机能分为：

(1)胃毒剂——砷酸铅、有机磷等。

(2)触杀剂——使药剂接触虫体后将虫毒杀。该触杀剂又可按残效性的存在，可分为：

①直接接触杀剂——除虫菊、鱼藤剂、尼古丁等；②残效触杀剂——有机磷、有机氯等。

(3)浸透杀虫剂——这类药剂施于土壤之中使其吸收、浸透于植物体内，致使害虫毒杀。目前应用的如甲基内吸磷、氟乙酰胺、乙拌磷等。

(4)熏蒸剂——硝基三氯甲烷(氯化苦)、溴甲烷等。

(5)土壤熏蒸剂——滴—滴(D—D)、氯化苦等。

(6)熏烟剂——六六六熏烟剂等。

(7)引诱剂——蜜糖引诱剂、聚乙醛、甲基丁香酚。

(8)忌避剂——萘、甲酚、 γ -六六六混合剂、放线菌酮。

(9)粘合剂

(10)生物农药——微生物杀虫剂、天敌(寄生蜂、食虫性昆虫)等。

(11)绝育剂——雄性绝育剂、雌性绝育剂和二性绝育剂。

(12)杀螨剂——杀螨醇、三氯杀螨醇。

3. 杀虫杀菌剂：

具有杀虫杀菌二种药剂——石灰硫磺、硝基三氯甲烷等。

4. 杀鼠剂——氧杂萘磷酮系剂、磷化锌、单氟醋酸钠剂等。

5. 除草剂，可分为：

(1)非选择性除草剂——氯酸钠等。

(2)选择性除草剂——2,4 滴、氯苯胺灵等。

除上述以外，还可分无机除草剂和有机除草剂。

6. 脱叶剂——石灰氮等。

7. 农药肥料——即农药和肥料的混合物，五氯酚尿素、五氯酚复合肥料等。

8. 植物生长调节剂——即有助于植物生理机能的促进或抑制作用，如：赤霉素、 α -萘乙酸等。

9. 补助剂，可分为：

(1)展着剂——农业用的肥皂、非离子界面活性剂、酪素展着剂等。

(2)稀释剂——陶土等。

(3)增效剂——胡椒基丁醚、八氯二丙醚、增效醚和增效散等。

二、按使用形态分类

1. 喷雾剂(液剂)可分为：

(1)溶剂——硫酸菸碱、石灰硫磺合剂等。

(2)乳剂——杀螟松乳剂、倍硫磷乳剂、苯硫磷乳剂等。

(3)可湿性粉剂——砷酸铅、代森锌可湿性粉剂等。

(4)水溶剂——敌百虫水溶剂、杀虫脒水溶剂、浸渍用的有机汞制剂等。

2. 粉剂——敌百虫粉剂等。

3. 粒剂——有机磷酸酯系杀虫剂的粒剂、五氯酚粒剂、二溴氯丙烷粒剂等。

4. 气体剂——硝基三氯甲烷、溴化甲烷、滴一滴(D—D)。

5. 熏蒸剂——六六六熏蒸剂、灭螨猛熏蒸剂等。

6. 烟雾剂

7. 糊状剂

8. 微囊剂

9. 微粒剂

三、按化学组份分类

1. 无机农药

(1)铜剂——波尔多液、碱性硫酸铜、碱性氯化铜、碱性磷酸铜等。

(2)硫磺剂——石灰硫磺合剂、硫磺水和剂、硫磺粉剂等。

(3)砷剂——砷酸铅、砷酸钙等。

(4)磷剂——磷化锌、黄磷等。

(5)氯剂——氯酸钠等。

(6)铊剂——硫酸铊等。

2. 有机农药

(1)天然产物有机农药

①植物系杀虫剂，可分为：

(i)菸碱剂——以菸叶为原料如，硫酸菸碱。(ii)除虫菊类——以除虫菊的花为原料如，除虫菊乳剂。(iii)鱼藤酮剂——以鱼藤根等为原料如，鱼藤粉等。

②矿物系杀虫剂如，机油乳剂等。

(2)有机合成农药：

①有机汞剂——富民隆，西力生等。

②有机铜剂——8-羟基喹啉铜等。

③有机锡剂——三苯基氯化锡等。

④有机砷剂——甲基胂酸钙等。

⑤有机硫剂——二硫代氨基甲酸盐等。

⑥有机氯剂——滴滴涕、六六六、环戊二烯系等。

⑦有机磷剂——伊皮恩、倍硫磷、杀螟松等。

⑧氨基甲酸酯系剂——西维因等。

⑨有机氟剂——氟乙酰胺等。

⑩苯酚剂——五氯酚、消螨普等。

⑪均三氮苯系剂——敌菌灵等。

⑫醌系剂——二氯萘醌等。

⑬取代脲系剂——利谷隆、灭草灵等。

⑭酰胺系剂——敌稗、除草佳等。

⑮抗菌素制剂——稻瘟散、春日霉素等。

⑯其他——杂环化合物类以及苯氧羧酸类等等。

以上各类，杀虫剂中以有机氯、有机磷、氨基甲酸酯为重点；除草剂中以均三氮苯、二苯醚、苯氧羧酸为重点。

目前，国外一些剧毒、高毒和稳定性农药正在逐步淘汰。为了取代六六六、滴滴涕和一六〇五、一〇五九，国外正重点发展高效低毒性有机磷和氨基甲酸酯类的杀虫剂；在杀菌方面，汞和铜制剂的产量和用量都在不断下降，而新的高效、内吸、广谱的有机杀菌剂（如苯并咪唑类、嘧啶类等，在最近四、五年来相继出现，为杀菌剂的发展开拓了前景。在除草剂方面，西玛津由于毒化土壤以致影响土壤微生物活动，因此许多国家逐步用阿特拉净代替。目前以石油为原料生产的二苯醚系除草剂 X 52 是颇有发展前途的品种。

在发展生物农药方面，各国各有侧重，日本主要发展抗菌素；苏联和美国主要发展天敌防治和微生物制剂。

国外正在研究探索新的特异性农药，如绝育剂、引诱剂、拒食剂和忌避剂等。它们本身不能直接杀死害虫，但能起辅助作用。

植物生长调节剂，目前可分为六大类，即生长激素、赤霉素、细胞激动素、分离层素、乙烯和生长抑制剂等等。其中有些很有发展前途，特别是用在促进果实发育和花的形成，改变雌雄同株植物的花的性别、培育优良矮型植株以及在收获前后用以促进机械摘并提高产品质量等方面。例如使用矮壮素制剂，能抑制谷类作物的茎部伸长，促使茎下部的节间加粗、维管组织加固，从而防止倒伏，增加产量。

第三节 各国农药使用情况

目前世界化学农药年产量已达170~200万吨(原药)，比1963年增加了一倍以上。美国在1970年农药生产量为46.9万吨，占世界第一位；苏联为29.16万吨，意大利为17万吨，日本为8万吨，每年平均增长率为10~20%。

目前国外化学农药的品种已增加到1,000种以上，常用的也有300多种，主要是有机氯、有机磷、有机汞、有机砷和氨基甲酸酯五大类，而有机氯产量和使用量则占首位。

在整个农药中，杀虫剂占主要地位，其次是杀菌剂。除草剂是近十多年来才推广应用的，但发展速度却后来居上，美国、英国的除草剂产量和使用量已超过了杀虫剂，实现了除草化学化。日本在1956年，杀虫剂占整个农药的65%，到了1971年降低为45%，但实际数量却增长了4.5倍。同期间杀菌剂增长了6.5倍，约占全部农药的30%；而除草剂则增长了4.8倍，约占全部农药20%。另外还有少量的杀线虫剂和摘果剂等。

从单位面积计算，日本农药使用量在1969年仅次于以色列，占世界第二位(表1—2)。

日本是个岛国，可耕面积占全国总面积的15.6%，每人平均耕田只有0.06公顷，相当于世界平均值的1/7，亚洲国家的1/4。由于日本耕地少人口多，在1965年以前一直严重缺粮，为此施用了大量的化肥和农药。过去几年中，有机汞和有机氯中的六六六用量很大(表1—3)，虽然粮食平均产量创造了世界上最高纪录，但所付的代价也很大，特别是自然环境受到了严重污染，农作物的质量显著下降，人民身体健康受到了损害。

表 1—2 几个国家单位面积用药量(公斤/公顷)

(联合国粮食组织统计)

年 度 \ 国 别	日 本	美 国	加 拿 大	印 度	以 色 列	意 大 利	瑞 典
1961~65年平均	10.8	2.3	0.4	0.1	10.7	12.8	2.0
1963年	11.0	1.7	0.4	0.1	10.6	12.3	2.4
1969年	14.3	2.5	0.6	—	15.7	11.5	2.2

表 1—3 日本有机氯杀虫剂原药产量(吨)

年 度	滴滴涕	六 六 六	环戊二烯剂*
1964	1,694	27,537	593
1965	2,391	33,231	874
1966	3,881	34,568	1,000
1967	4,199	41,742	1,169
1968	4,936	45,695	1,155
1969	4,596	35,417	1,428

* 系进口量

注：环戊二烯类农药指艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂与异艾氏剂、七氯、氯丹等制剂。

表 1—4 美国农药和肥料的产值

年 代	产 值 (百 万 元)		农 药 与 肥 料 产值比(%)
	农 药	肥 料	
1967	962	2742	35.1
1968	1055	2600	40.5
1969	1090	2300	47.3
1975(预计)	2000	3250	61.5
1989(预计)	2800	4750	58.9

由表1—4可以看出：美国农药产值的比重不断提高，到1975年达到肥料产值的60%以上。当然，这与近年来某些农药的价格上涨、人们对农药质量的要求提高、农药生产复杂化和生产成本增加有关。

第四节 农药的作用及其污染现状

“收不收在于水，增不增在于肥，保不保在于药。”这是广大农业劳动群众从长期实践中，得出的经验。这药即农药，它是保证农业增产不可缺少的重要物质。

害虫、病菌和杂草是农业生产上的三大敌害。当前全世界由于病虫害和杂草所造成的损失,为实际收获价值的50%左右,每年损失约 750 亿美元。1967年由于没有足够的化学农药防治,使世界各国的水稻产量损失达 2,000 亿斤,甘蔗的损失达 2 亿吨。美国因病虫害而造成的农业减产,估计每年损失达150亿美元,为其农业总产值(1967年为440亿美元)的1/3。1968年仅仅依阿华一个州,因玉米螟虫损失7,500万美元。在1953年美国因秆锈病,使小麦减产65%,1954年减产75%。苏联因病虫害而造成的农业损失每年为54亿卢布,为其总产值的13.6%。回溯世界历史上发生的几次大饥荒,有不少是由于某种病害或虫害的大发生引起的。如1840年爱尔兰大饥荒,就是因为在大量推广马铃薯时,突然爆发了马铃薯晚疫病,造成严重减产和饥荒,反动政府又置人民死活不顾,致使当时死亡人数达 150 万人。杂草对农业生产影响也很大,据估计有一半的肥料和水分被杂草所夺去。

而使用化学农药防治病虫害和杂草,对农业增产的效果显著。以日本为例,二次大战后,粮食生产严重不足,水稻平均产量为每公顷3.2吨,总产量为900万吨;但到1955~1964年,水稻平均产量增至每公顷3.9吨,总产量增长到1,200万吨,到1965年稻米产量已经基本自足;1966~1968年,平均产量又上升至每公顷4.2吨,总产量增到1,330万吨。他们认为,新农药的引进和推广是促进增产稳产的一个主要原因。如果他们不进行病虫害的防治,水稻等的产量将减少1/4。又如英国,在1954~1964年期间,每年作物受害面积为300多万亩,在这些土地上平均每年使用化学农药的费用为204万英镑,由此而获得的农业增产值达2,685万英镑。美国每年的化学防治费用平均为40亿美元,可使农产品少损失150~180亿美元。一般说,每使用一元化学农药,能使农业产值增加 5 ~ 8 元。除了增加产量之外,施用农药还可大大减少劳动力和劳动强度。

农药的使用水平和农业生产水平的关系是很密切的(参见表 1 — 5 和表 1 — 6)。

表 1—5 主要粮食作物病虫害的年损失率

国家、地区	虫害损失 (%)	病害损失 (%)	草害损失 (%)
美国	9.4	11.3	17
非洲	13	14.9	—
拉丁美洲	10	15.2	31
亚洲	20.7	17.3	—

表 1—6 世界各地(国)在每一市亩所投入的农药量和主要粮食作物产量的顺序

地区 (国)	投入的农药量(原药) (克/市亩)	顺 序	主要粮食作物的平均 产量(市斤/市亩)	顺 序
日本	719	1	730	1
欧洲	125	2	458	2
美国	100	3	346	3
拉丁美洲	15	4	262	4
澳洲	13	5	210	5
印度	10	6	110	7
非洲	8	7	162	6

(1 公斤等于1,000克)

有人估计，在菲律宾如能有效地控制水稻螟虫，水稻可增产43~138%；在印度如能有效地控制草害，谷物的产量可以提高1/3，目前有64种除草剂正在进行田间试验；在亚洲另外5个地区试验表明，仅稻田除草一项，就可增产45%以上。因此农药保证农业增产的潜力是很大的。

目前，农药不仅广泛地应用在农业上，而且应用在林业、畜牧业、铁路运输业、国防以及家庭和公共卫生事业等各个方面。

但是，“事物都是一分为二的”。化学农药有它促进农业增产的一面，也有它有害的一面，其中之一就是农药的残毒和污染问题。目前，全世界化学农药的投入量是如此巨大，每年达上百万吨。这样大的药量年复一年的施用，必然带来严重的后果，特别是一些化学稳定性强、不易分解的有机氯农药，能长期储存在水域、土壤和生物体内，并在生物体间转移、储存和浓缩。有些农药可以通过空气、水流和动物体散播到很远的地方。现在农药污染已遍及全球，即使远至南极的企鹅与海豹，北极格陵兰的冰块与那里居住的爱斯基摩人体中，皆有微量的滴滴涕。据1962年~1965年的调查发现，来自37个国家的118种野鸟体内，都有有机氯杀虫剂。1969年调查，在全日本一百条河流都有六六六，含量比美国还高。大气中的六六六飘尘使2,000米高的石槌山的山顶积雪都有六六六，由此可见日本农药污染范围之广。

现在国外在生活环境中，几乎到处都存在着农药残毒的威胁。人们每天食用的麦类、谷物、蔬菜、家畜、禽蛋、水果、水产、脂肪、油、糖中，甚至人奶中都存在着农药的残留。茶叶中有滴滴涕、蜂蜜中有六六六，鱼里有狄氏剂农药。虽然这些农药残留在作物和食品中含量不多，但是，长期进入人体内积累起来，就会引起慢性中毒，影响神经系统、肝脏功能以及生殖、遗传等。

国外农药公害问题已日趋严重。为此，联合国组织和许多国家都在大力探索防止农药公害的对策。目前主要从以下几方面着手：

- (1)禁止和限止使用某些严重污染环境、威胁人类健康、破坏生态系自然平衡的化学农药；
- (2)加强农药管理工作；制订农药残留标准；
- (3)提高农药使用效果；
- (4)寻找高效低毒的新农药；
- (5)推广生物防治和物理防治；
- (6)改进农业技术；培育抗病虫害的作物新品种；
- (7)采用综合防治病虫害的新方法。

第二章 农药对环境的污染及对人体的影响

一般农药在施药时，粘附在作物上的只占10%，其余约90%的农药通过各种方式扩散开去，如落入耕地土壤中，飞散在大气中，溶解或悬浮于水中，流入江湖中，随水蒸发进入大气中，再溶于雨水落到地面上来等等。（农药在自然环境中的循环，可见图1所示。）

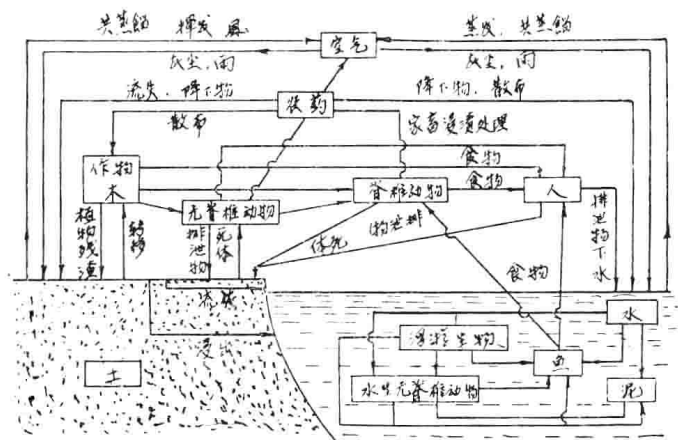


图 1 农药在自然环境中的循环

农药的扩散并非单纯的物理、化学过程，而且还包括呼吸、食物链锁作用(食物链)而聚集浓缩在生物体中。凡生物在食物链的营养阶段所占的位置愈高，其浓缩的程度也愈大。因此，占营养阶段最高位置的人类，必然在人体中浓缩较高浓度的农药，这必须引起注意。

化学农药品种繁多，毒性各有不同，对环境污染、人体健康的影响也各有不同。本章选择国外常用的四类农药(有机氯、有机汞、有机磷和2,4滴等除草剂)，分别予以介绍。

第一节 有机氯杀虫剂

自四十年代人工合成了滴滴涕、六六六以来，作为第二代农药的起点，有机氯杀虫剂得到了重大的进展。它的特点是，杀虫力强、杀虫范围广、残效长、价廉、易于大量生产。因此，在近三十年来，它在确保农业丰收以及消灭蚊蝇预防传染疾病等方面起了巨大的作用。

有机氯杀虫剂不仅使用期最长，而且使用量也最大。全世界用量最高时，每年达40万吨。美国自四十年代始用滴滴涕以来，至今已向农田施用了150万吨，年用量最高时达10万吨左右。由于它的化学性质稳定，易在生物体中蓄积，因此，造成的污染也最广泛。

有机氯的理化特性

有机氯杀虫剂所以会广泛污染环境，这与它的理化特性有关：

(1)化学性质稳定，不易起分解作用，象滴滴涕、六六六、狄氏剂与艾氏剂等，在土壤

中能保持数年或十年以上。滴滴涕在动植物体中,也很难分解,即使代谢为DDD或DDE,也比较稳定,不易破坏。

(2)水溶性低而脂溶性高,象滴滴涕脂溶性高达100,000ppm*,而水溶性仅0.002ppm,二者相差五千万倍,因此容易在动物组织中累积起来(有关有机氯杀虫剂的理化性质,参阅表2—1,其中有些数据由于测定条件等不同,来源各异,因此有些差异)。

表2—1 有机氯杀虫剂理化性质

杀 虫 剂	熔点(℃)	蒸气压(毫米汞柱) (20℃)	水 中 溶 解 度 (ppb**)	苯中溶解度(克/100克) (20℃)
α-六六六	160	2.5×10^{-5}	1,630	9.9
β-六六六	310	2.8×10^{-7}	700	1.9
γ-六六六	112	9.4×10^{-6}	7,900	28.9
δ-六六六	139	1.7×10^{-5}	21,300	41.1
P,P'DDE	89		120	
O,P'DDT	—		85	
P,P'DDD	68			
P,P'DDT	109	1.5×10^{-7}	25	78
艾 氏 剂	104	6×10^{-6}	180	
狄 氏 剂	176	1.8×10^{-7}	195	
异狄氏剂	200	2×10^{-7}	250	13.8
七 氯	96	4×10^{-4}	180	106.0
环氧七氯	85		200	

* 1ppm为百万分之一

** 1ppb 为十亿分之一

对大气的污染

由于对农药的要求和用途不同,因此施药的方法也有不同。农药有喷雾、撒粉、熏蒸、熏烟、灌注、浸渍、涂抹、涂布与毒饵等方法。其中喷雾与撒粉比较均匀,药效良好。但方法尽管不同,由于所用的药量,只有小部分粘附在作物上,大部分在环境中扩散,有的直接飞散到大气中,有的虽残留在水、土壤与作物表面,但由于挥发作用也扩散到大气中,因此它对大气污染最大。测定雨水中农药含量来研究大气污染情况是一种好方法,因为大气中的农药,经雨水的洗刷而落到地面上来。表2—2 为美、英、日三国测定的雨水中所含的杀虫剂量。

雨水中残留农药含量有一定变化,如久晴开始下雨时则含量较高,下雨时期较长后,则含量逐渐减少。并且还反映了农药使用的季节性情况。

由于空气中的农药随风飘荡,就有可能分布全球,即使在远离农业中心的南北极地区,也不可避免地受滴滴涕一类农药的污染。这些微量农药,随雨雪回到地面上来,就是终年冰冻的格陵兰等北极地区的冰块内也有滴滴涕。有人估计在580万平方英里的冰区,每年可能沉

积65万磅滴滴涕。在那里的爱斯基摩人虽然从来没有见过滴滴涕,但他们中间有些人的体内,却存在微量滴滴涕。

表 2—2 雨水中有机氯杀虫剂含量(微微克/升)

国 名	总 滴 滴 涕	γ—六六六
英 国1965年	3.0	29.3
1968年	79.3	60.3
美 国1966年	210.0	23.0
日本东京1970年	195.0	388
松山1970年		100~1,300

对水系的污染及对水生物的影响

由于二十多年来长期使用农药的结果,江河普遍受到污染。其污染源有下列几方面:

- (1)农田施用农药被雨水或灌溉水流出的水;
- (2)农药厂排出的含农药的工业废水;
- (3)大气中残留农药被雨水冲刷降至地面的水;
- (4)地域喷洒农药飘降物以及直接在河湖施药杀除水草或害虫幼虫等。

现美国等国家几乎所有的主要河流都受到有机氯杀虫剂的污染。表 2—3 为英、美、日三国河水中有有机氯杀虫剂残量。

表 2—3 英、美、日三国河水中有有机氯杀虫剂残留量(微微克/升)

地 点	采样时期	滴滴涕及其代谢物	总 六 六 六	狄氏剂(艾氏剂)
美国主要河流	1965	9.3	—	7.5(0.9)
美国主要河流	1967	8.2	痕量	6.9
美国西部河流	1967	10.3	2.8	2.3(0.2)
英国约克郡河	1969	64.6	38.6	114.0
英国主要河流	1969	1.6	18.7	3.3
日本多摩川	1968		202.0	
日本千叶茨城河	1969	367.0	923.0	痕量
日本四国主要河	1968		100~31,000	痕量

河水中有有机氯杀虫剂存在的状态为:滴滴涕及其代谢物大多吸附在水中的悬浮颗粒上,而γ—六六六、毒杀芬、狄氏剂、七氯等几乎都溶解于水中。表 2—4 为日本东京附近的各种环境水所含有有机氯杀虫剂残量。由此可知杀虫剂的污染以下列顺序逐步减少,即雨水>河水>海水>自来水>地下水。在环境水中的六六六各种异构体的比例是α体35~50%,β体18~35%,γ体3~31%,δ体10~16%,这与原药组成不同有关。自来水的污染程度是河水的十

分之一以下，大大低于世界卫生组织与联合国粮农组织所规定的允许摄入量。这是由于自来水厂净水过程起了作用，特别是活性炭处理，对去除杀虫剂有显著的效果。

表2—4 日本各种环境中滴滴涕与六六六的含量*(微微克/升)

地 点	试 样	六 六 六					总滴滴涕	六 六 六 原组成(%)
		α 体	β 体	γ 体	δ 体	总量		
东 京	雨 水	454	220	388	171	1,233	195	α55~80
千叶、茨城的神奈川	河 水	309	320	178	114	923	367	β 5~14
房 总 海 岸	海 水	52	20	25	11	108	8	γ 8~15
东 京	自来水	27	16	8	10	61	2	δ 3~5
东 京	地下水	1.4	<1	1.6	1.4	5	<1	

*1969年8月~1972年2月调查

污染后江河的水及经下雨洗刷大气中带有农药的水，最后皆汇集在海洋中。现在北欧瑞典的波罗的海与地中海的爱琴海都受到有机氯杀虫剂污染，海内的鳕白鱼与蚝类体中滴滴涕与聚氯联苯的含量都比瑞典西部海岸高，在海豹体中的残量甚至比英国、加拿大与荷兰海域所获者高10倍。美国沿海岸含滴滴涕最高值的如牡蛎体中为5.4ppm；金枪鱼的生殖腺内为2ppm；主食浮游生物的海燕体中为10ppm；而海生哺乳动物如鲸鱼的脂肪中高达800ppm。

有人估计，全世界每年从大陆上有3,700吨的滴滴涕流入海洋；从降雨中有24,000吨滴滴涕进入海洋。当然上述的估计是偏高的，但其数相当可观。

有机氯杀虫剂污染江湖海洋以后，对水生物的危害很大。表2—5为几种主要农药对鱼苗及蚊幼虫影响的比较。从表中可看出，有机氯杀虫剂对鱼虾等水生动物的毒性，比有机磷制剂要大得多。值得提出的是，有机氯杀虫剂对软体甲壳动物如虾、牡蛎及蟹等都比鱼还要敏感，致死中量浓度对牡蛎为0.007ppm，对虾与蟹皆为0.001ppm。

表2—5 几种主要农药对蚊幼虫及鱼苗的影响

杀 虫 剂 名 称	对蚊幼虫的最低 致死量LC95 ppm	对鱼苗致死中量 浓度LC50 ppm	安 全 系 数 LC50/LC95
双 硫 磷	0.004	8	2000
敌 敌 畏	0.1	0.5	5
对硫磷(1605)	0.02	0.87	43.5
甲基对硫磷	0.025	7	280
乐 果	1	20	20
滴 滴 涕	1	0.007	0.007
六 六 六	1	0.076	0.076
艾 氏 剂	1	0.014	0.014

特别是由于食物链的关系，在水域中只要有少量的滴滴涕，就会使有些大鱼及水鸟体内积累大量的滴滴涕。用人工养殖方法亦证明滴滴涕的累积现象，据试验，牡蛎在含0.0001ppm

滴滴涕的水中养40天，在它的体内含量则达7ppm；虾在含0.005ppm滴滴涕的水中养72小时，在它的体内含量达0.14ppm。表2—6是对美国密执安湖的调查。该湖受到滴滴涕污染后，滴滴涕在湖水的含量为0.000002ppm，通过食物链，到海鸥体内，含量则高达99ppm。

由于这样，在农业区域附近的海湾内的海产物与鸟类体内，常含一定量的农药，并发生了好几起大量鱼类和其它水生物死亡的事故。例如美国经过一百多年的努力，在密执安湖繁殖鲑鱼获得成功。但在1968年因大量喷施滴滴涕，流入该湖后，污染了水和浮游生物，结果在鲑鱼体内滴滴涕高度积累，含量高达200ppm，使孵化的鲑鱼苗因此而死亡，捕捞的鲑鱼也不能食用。1969年因该鱼滴滴涕残留量超过规定，有70万条废弃，其中一次废弃了25,000多公斤。又如1963~1964年在美国密西西比河的下游，约有500万条咸水鱼与17.5万条淡水鱼死亡。这是继密苏里河死鱼事故后又一重大事故。追踪原因为杀虫剂制造厂有化学剂排入河中，在该厂附近的下水道与河岸废弃物中检出高浓度的异狄氏剂，在某些死鱼的血和肌肉中亦检出异狄氏剂与其它的氯化烃杀虫剂。

美国和加拿大在1945~1960年中，地面水受到杀虫剂污染有14次，每次都造成了大量鱼类和其他水生物的死亡。

对土壤和作物的污染

在土壤中，有机氯杀虫剂一般需要经数年至数十年始能消失(表2—7)。其中狄氏剂与滴滴涕残留期较长，γ—六六六消失速度中等，艾氏剂消失较快。但是总的来说，有机氯杀虫剂在土壤中消失时间较长，环戊二烯类制剂不但不易消失，而且毒性较强，一旦浸透进入土壤，将在较长时期中连续污染作物。

表 2—6 滴滴涕在水系中的浓缩作用
(美国密执安湖调查)

滴滴涕浓度(ppm)	浓 缩 倍 数
湖水0.000002	
湖泥0.014	7,000
虾0.041	20,500
鳟鱼、石班鱼3~6	1,500,000~3,000,000
海鸥99	49,500,000

表 2—7 土壤中有有机氯杀虫剂
消失95%所需年数

杀虫剂名称	处 理 药 剂 (磅/英亩)	消失95% 所 需 年 数
艾 氏 剂	1~3	1~6 (3)*
氯 丹	1~2 (6)	3~5 (4)
滴 滴 涕	1~2.5(10)	4~30(10)
狄 氏 剂	1~3	5~25(8)
七 氯	1~3	3~5 (3.5)
林 丹	1~2.5(5)	3~10(6.5)
碳 氯 灵	0.25~1	2~7 (4)

* ()内是平均数。

关于土壤中有有机氯杀虫剂的消失机理，目前尚不十分了解，但人们已掌握能影响杀虫剂消失的下列几个因素，如：药剂挥发、地下浸透、土壤中微生物的作用、氧化与水解等化学变化、药剂的稳定度以及气象条件与土壤的物理化学性质等。表2—8将以上这些因素分别列出，但是有些因素是相互之间密切有关的，在分析时要联系考虑。