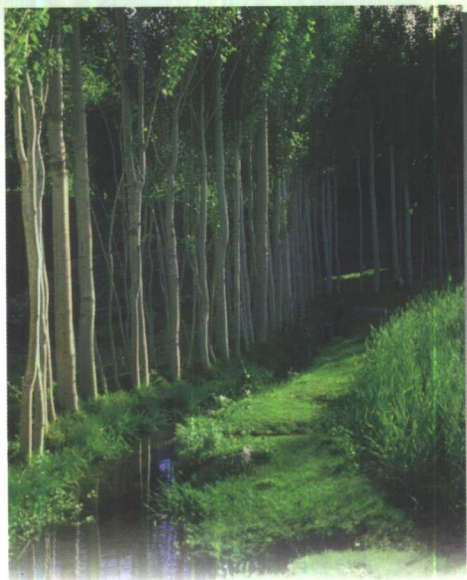


环境工程
实用技术丛书

HUANING GONGCHENG SHIYONG JISHU CONGSHU

农药污染与防治



张大弟 张晓红 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



环境工程实用技术丛书

农药污染与防治

张大弟 张晓红 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

农药污染与防治/张大弟, 张晓红编著. —北京: 化学工业出版社, 2001.5

(环境工程实用技术丛书)

ISBN 7-5025-3159-9

I. 农… II. ①张…②张… III. 农药污染-污染防治 IV. X 592

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 05423 号

环境工程实用技术丛书

农药污染与防治

张大弟 张晓红 编著

责任编辑: 路金辉

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

http: // www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850 × 1168 毫米 1/32 印张 6 3/4 字数 180 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-3159-9/X·74

定价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

农药是农业生产中必不可少的生产资料，又是具有毒物属性的有害化学物质，不合理使用将导致对人体健康和生态环境的危害。随着新世纪的到来，人们对环境质量和食品安全的要求越来越高。由于种种原因，我国当前的农药污染状况不可乐观，某些地方还相当严重。因此，防治农药污染是我国环境保护的重要任务之一。

本书比较系统地介绍农药对环境和生物污染的途径和规律，污染的现状和危害，农药污染调查试验和预测评价方法的要点，以提高读者的环境保护意识，在工作中采取有利于防治农药污染的措施和行动。

本书始终贯彻可持续发展战略的指导思想，实施经济、社会和环境生态的协调发展。书中内容既客观反映农药在农业生产中的巨大作用，又不忽视农药作为毒物的负面效应；既肯定我国生产和使用农药所取得的巨大成绩，又不否认当前存在的不足和对环境的压力；既看到禁用长残留农药后我国在防治农药污染中所取得的进展，又不回避当前所存在的一些严重问题；既重视病虫草害的综合防治和加强生物防治，又强调提高化学防治的技术水平，更好地发挥其应有的作用。

本书共分6章，具体为绪论、农药在环境中的残留和降解、农药对生态环境的污染、农药对农作物的污染、农药的环境安全评价、农药污染的控制对策和措施。本书适合于从事植保、环保、农业、农药化工和卫生等部门的科技人员和行政管理人员阅读，它也是园艺场、绿色食品生产基地、出口农产品生产基地技术人员和农村植保员的有益读物，也可作为高校、高职和中专学校相关专业的教材或参考书。

本书内容以我国资料为主，其中包括上海农学院园艺与环境系

（现为上海交通大学农学院）近 20 年的科研成果，也编入了国内其他单位和学者的宝贵资料，特别是较多地引用了樊德方先生、陈宗懋先生和以蔡道基先生为首的南京环科所农用化学品污染生态研究室的科研资料，谨此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处难免，恳请读者批评指正。

编者
2001 年 3 月

内 容 提 要

本书论述了农药在环境中的残留和降解、农药对生态环境的污染、农药对农作物的污染、农药的环境安全评价、农药污染的控制政策和措施。可使读者比较系统地了解农药对环境和生物污染的途径和规律、污染的现状和危害，基本掌握农药污染调查试验和预测评价方法的要点，进一步提高环保意识。

本书可供从事植保、环保、农业、农药化工和卫生等部门的科技人员和行政管理人员阅读参考，也是园艺场、绿色食品生产基地、出口农产品生产基地技术人员和农村植保员的有益读物，同时可作为高校、高职和中专学校相关专业的教材或参考书。

目 录

1 绪论	1
1.1 农药概述	2
1.1.1 农药的发展史	2
1.1.2 农药的分类	4
1.1.3 我国农药生产现状	8
1.2 农药毒性与人体健康	11
1.2.1 化学农药的毒性参数	11
1.2.2 农药的急性毒性与人体健康	14
1.2.3 农药的慢性毒性与人体健康	19
1.2.4 农药的特殊毒性与人体健康	22
1.3 农药污染与《寂静的春天》	26
1.3.1 农药污染的基本概念	26
1.3.2 卡尔逊的警钟	27
1.3.3 20 世纪 70 年代我国农药污染概况	29
1.3.4 农药与可持续发展战略	32
2 农药在环境中的残留和降解	36
2.1 影响农药残留降解的因素	37
2.1.1 影响农药降解速度的主要农药性质	37
2.1.2 影响农药降解速度的环境条件	42
2.1.3 农药受体对农药降解速度的影响	46
2.2 农药在环境中的降解模式	47
2.2.1 农药的动力学一级降解模式	48
2.2.2 农药的双室降解模式	54
2.2.3 农药的一级吸收降解模式	57
2.2.4 多次施药的农药残留量数学表达式	61
2.3 农药在环境中降解的机制	63
2.3.1 农药的物理降解	63

2.3.2	农药的物理化学降解	64
2.3.3	农药的化学降解	66
3	农药对生态环境的污染	70
3.1	农药对水环境的污染	70
3.1.1	水体中农药的来源	70
3.1.2	农药污染对水环境的危害	74
3.1.3	稻田使用水溶性农药的环境问题	78
3.2	农药对土壤的污染	85
3.2.1	土壤中农药的来源	85
3.2.2	农药在土壤中的移动性	85
3.2.3	农药在土壤中的降解	87
3.2.4	土壤农药对农作物和土壤生物的影响	92
3.3	农药对大气的污染	95
3.3.1	大气中农药的来源	95
3.3.2	农药大气飘移与茶叶和蔬菜的六六六污染	97
3.4	农药对环境生物的影响和污染	98
3.4.1	农药对农田动物相的影响	98
3.4.2	有害生物对农药的抗性	101
3.4.3	农药对鸟类的危害	104
4	农药对农作物的污染	107
4.1	农作物的农药起始残留浓度	107
4.1.1	农药起始残留浓度与作物取样部位的比表面积	108
4.1.2	农药用量与农药起始残留浓度	110
4.1.3	农药药液浓度与农药起始残留浓度	112
4.1.4	影响农药起始残留浓度的其他因素	112
4.2	农药在作物上的降解及其速度	113
4.2.1	四种农药降解模式在作物上的适用性	114
4.2.2	农药在作物上的降解速度	115
4.3	大棚农作物的农药污染特点	121
4.3.1	农药在大棚蔬菜上的残留降解	121
4.3.2	农药在大棚空间的沉降	124
4.4	农作物农药污染的预测评价	127
4.4.1	农药污染程度的预测评价	127

4.4.2	预测评价举例	130
4.4.3	农药蔬菜急性中毒事件原因分析	134
4.5	绿色食品生产与农药使用	136
4.5.1	绿色食品生产对农药使用的要求	136
4.5.2	实施农药使用准则的讨论意见	138
5	农药的环境安全评价	140
5.1	化学农药环境安全评价试验准则	141
5.1.1	农药理化性质与环境行为试验方法概述	142
5.1.2	农药对环境生物毒性试验概述	146
5.1.3	农药环境安全评价举例	151
5.2	农药使用的危险性评价	152
5.2.1	农药使用的危险性单因素评价	152
5.2.2	农药使用危险性的综合评价	159
5.2.3	农药使用危险性评价方法的应用	163
5.3	农药污染的调查研究方法	165
5.3.1	农药污染的调查评价	166
5.3.2	农药残留试验方法规范	171
6	农药污染控制对策和措施	174
6.1	积极贯彻病虫害综合治理的方针	174
6.1.1	农业防治方法	175
6.1.2	生物防治方法	178
6.1.3	化学防治方法	182
6.1.4	物理防治方法	183
6.2	选择使用高效、低毒、低残留农药	184
6.2.1	选择安全和较安全级农药	184
6.2.2	强调选用高效农药	186
6.3	合理安全使用农药	188
6.3.1	合理使用农药的一般性措施	188
6.3.2	防治作物农药污染的对策和措施	190
6.3.3	防治农药对环境因素污染的措施	193
6.4	加强农药管理	197
6.4.1	实施农药管理的法制化和规范化	198
6.4.2	我国农药管理的困难和不足	200

6.4.3 加强农药管理的措施和建议	202
参考文献	205

1 绪 论

按《中华人民共和国农药管理条例》，农药是指用于防治、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成的或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂。目前，“农药”一词的含义在国际上也大体趋于一致。然而在某些国家，农药的含义已超出了上述范围。例如，在日本把天敌生物商品也包括在农药范围之内，称为“天敌农药”；再如美国环保局于 1994 年甚至把抗病、虫、草的转基因作物也列入农药范畴，称为“植物农药”。此外，传统上把防治蚊、蝇、蜚蠊和鼠的药也归入农药之列，有的称为“卫生农药”。

农药和化肥是保证农作物取得高产的重要农业生产资料。据调查统计，全世界危害农作物的害虫有 10000 多种，病原菌 8000 多种，线虫 1500 多种，杂草也有 2000 多种。由于它们的危害，农作物的产量损失是惊人的，严重时造成绝产。据 Cerke 1994 年的估计，在农业生产中如果不实施植物保护，即不进行病虫草害防治，农作物产量仅为 30%，经保护后农作物产量仍要损失 42%，其中草害损失 13.2%，虫害损失 15.6% 和病害损失 13.3%。实施病虫草害防治可挽回产量损失 28%，其中除草剂挽回 16.4%，杀虫剂 7.1% 和杀菌剂 4.2%。由此可见进行病虫草害防治在农业生产中的特殊作用。

因历史和技术的原因，化学防治至今仍是病虫草鼠害防治的主要手段。目前，我国农作物播种面积近 2 亿公顷，病虫害发生面积 2.2 亿公顷次，防治面积近 2.7 亿公顷次，化学除草面积达 0.4 亿公顷次。据农业部门统计，1995 年通过化学防治，我国挽回粮食损失 54Mt，减少直接经济损失 600 多亿元，每使用 1 元农药，农业可获益 8~16 元。

农药不仅用于植物生长过程的保护和调节，而且在产后的贮存、保鲜和加工、运输过程中均起着重要作用。农药的另一巨大功绩是用于防治卫生害虫，约有 $1/4 \sim 1/5$ 的农药为卫生农药。它们在抗疟疾、灭蚊蝇、消灭疾病传播媒体中发挥重要作用，在传染病严重发生的年代和地区挽救了千百万人的生命。

无疑，农药在人类经济、特别是农业经济的发展中起着重要作用，这是农药作为农业生产资料属性的反映。然而，农药又是毒物和化学有害物质，会对人、畜、环境生物和水、大气、土壤等环境要素产生危害和污染，这是农药另一属性的反映。本章主要介绍农药的基本知识和农药污染及其防治的历史。

1.1 农药概述

1.1.1 农药的发展史

在人类的经济活动中，农药很早就被用作保护农作物与病虫害作斗争的工具。它的发展大体上经历了三个历史阶段，即天然药物时代（约 19 世纪 70 年代以前）、无机合成农药时代（约 19 世纪 70 年代至 20 世纪 40 年代中期）和有机合成农药时代。

1.1.1.1 天然药物时代

人们在长期的生活和生产实践过程中逐渐认识到一些天然物质具有防治农牧业有害生物的性能，到 17 世纪以后又陆续发现了一些真正具有实用价值的农用药物。在公元前曾使用的天然农药有硫磺、含砷矿物和防虫植物嘉草、莽草、牡鞠、藜芦、附子和干艾等。在 19 世纪 70 年代使用的杀虫、杀菌剂有硫磺、白砒等，至 17 世纪在民间使用多年的烟草、除虫菊和鱼藤三种植物先后被加工成为农药使用。在这三种农药中除虫菊素后来作为先导化合物对人工合成拟除虫菊酯类农药起了重要作用。

1.1.1.2 无机合成农药时代

在此时期发展了一批人工制造的无机农药，其中包括氟、砷、硫、铜、汞和锌等元素。代表性农药有石硫合剂、波尔多液、巴黎绿（含亚砷酸铜）、砷酸钙和砷酸铅等，也出现了一批含砷、硼等

元素的灭生性除草剂和磷化锌等杀鼠剂。总的来说，无机农药药效差、用量大、防治面窄且易产生药害。为了防止滥制、滥用农药，法国和美国分别于 1905 年和 1910 年制定了农药管理法。在此期间也有一些初级有机农药问世，如福美双等。

1.1.1.3 有机合成农药时代

20 世纪 40 年代以来出现了大量有机合成农药，它们具有类型多、药效高、对作物安全、应用范围宽等特点。无机农药因无法与之竞争而用量锐减，农药进入了有机合成时代。这个阶段又可分为前期（40 年代中期至 60 年代末期）和当代（60 年代末期至今）两个阶段。

（1）有机合成农药前期 这一时期农药品种和产量有了很大提高，农药用量（有效成分，下同） $750 \sim 3000$ 克/公顷 (g/hm^2)，比无机农药时代下降了一个数量级。这时期农药筛选目标主要是活性谱广，杀灭性、持效性强的品种，尚未重视对生态及环境的影响，在管理方面侧重对质量及药效的监督。

在这时期，有机氯、有机磷和氨基甲酸酯三类农药是杀虫药剂的三大支柱。有机氯杀虫剂的主要代表是滴滴涕和六六六，它们在防治农业和卫生害虫方面起过极其重要的历史作用。例如，到 80 年代中期以前六六六的产量长期占我国农药产量 60% 以上。这一时期，杀菌剂和除草剂有了很大发展，使主要农作物的一些病害基本上做到了有药可治，除草剂的使用面积大大增加，单美国 1959 年已达 2100 万公顷。在植物生长调节剂和杀鼠剂方面也取得了进展，2,4-滴、乙烯利、赤霉素相继进入市场，除剧毒杀鼠剂外出现了第一个缓效型、抗凝血型的杀鼠剂——敌害鼠。

（2）当代有机农药时期 这一时期的特点是有机农药向高效化方向发展，重视农药对生态环境的影响，并强化对农药的管理，其中包括农药的环境管理。

在高效化方面，本阶段开发出了一系列比前期的农药活性又高出一个数量级的新类型、新品系，例如属杀虫剂的拟除虫菊酯类农药、抑止几丁质合成的灭幼脲类杀虫剂、属杀菌剂的三唑类农药（如三唑

酮)、属除草剂的磺酰脲类农药和第二代抗凝血型杀鼠剂等。

这一阶段开发新农药的战略目标转向易降解、低残留、高活性及对非靶标生物和环境影响小的方向。因在新农药的登记中需要更多的卫生毒理和环境毒理的资料,新农药开发费用大幅度上升,新品种投入市场的速度较前缓慢。

在使用农药的防治策略上,前期追求根治、灭绝,目前则结合监测和预报确定防治的经济阈值,把农药用量压至最合理程度,以获得农业的最大综合效益。

人类已进入 21 世纪,这是一个科学技术突飞猛进的世纪,也是一个经济、社会发展与生态环境保护相协调的世纪。显然,这必将对农药的生产和使用提出更高的要求,农药的发展将进入“超高效、无毒和无污染”的新时期。显然,目前对上述目标存在不同的观点和理解,然而至少有些问题可以达到共识。

① 开发新农药应尽量符合超高效、无毒和无污染的要求,或基本符合。

② 低效、高毒的农药将被符合上述要求的农药逐步淘汰。

③ 超高效、无毒和无污染的含义是相对的,而不是绝对的。目前生产的磺酰脲类除草剂、溴氰菊酯、吡虫啉等每公顷一次用量 15~30g,可称为超高效;无毒可理解为无“三致”作用,即无致癌、致畸、致突变,急性毒性和慢性毒性都很低,或基本没有;无污染即为选择性强,对益虫和天敌基本无害,因用量低和降解快在环境中残留量极少,残留时间也短。

目前,发达国家的农药公司正在实施这种变革,许多符合上述要求的化学农药正在开发出来。新世纪的农药市场必将被超高效、无毒和无污染的新一代农药所占领。在这些农药中,超高效的杂环类化合物将占据重要地位,逐步替代目前广泛使用的低、中效和毒性较高的农药。这种变革也是对我国农药工业的一种挑战。

1.1.2 农药的分类

迄今为止,在世界各国注册的农药品种已有 1500 多种,其中常用的有 500 余种。按其来源可分为生物源、矿物源、化学合成三

大类；按化合物类型可分为无机、有机、抗生素和生物农药等类。其中有机化合物按化学结构分有数十种之多（图 1-1）；按防治对象分有杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、除草剂、杀软体动物剂、杀鼠剂、植物生长调节剂等；按作用方式分有杀生性农药和非杀生性农药，前者包括胃毒、触杀、内吸、熏蒸剂类等；后者包括特异性杀虫剂（如引诱、驱避、拒食、昆虫生长调节剂等）和植物生长调节剂等。在此按防治对象对农药分类作简要说明和举例。

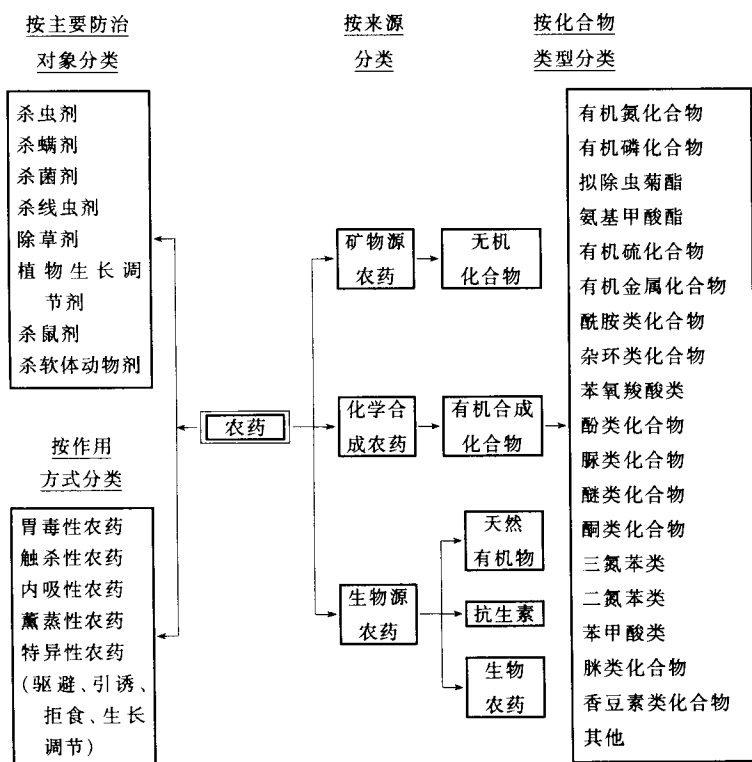


图 1-1 农药分类（韩熹莱，1993 年）

1.1.2.1 杀虫剂和杀螨剂

杀虫剂是用来防治农、林、卫生、贮粮及畜牧等方面的害虫，

可分成无机和有机杀虫剂。砷酸钙、亚砷酸钙等无机杀虫剂已不用，有机杀虫剂又可分成以下几类。

(1) 天然有机杀虫剂 该类杀虫剂有属植物源的鱼藤酮、除虫菊、烟碱、茛菪素、藜芦碱、苦参碱、楝素等。

(2) 人工合成有机杀虫剂

① 有机氯农药 有六六六、滴滴涕等，因污染环境已被禁用。

② 有机磷农药 有甲胺磷、乐果、氧乐果、敌敌畏、久效磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、敌百虫、杀螟硫磷、辛硫磷等，其中不少为高毒农药。

③ 氨基甲酸酯农药 有杀螟丹、仲丁威、速灭威、克百威、涕灭威等，后两种属高毒农药。

④ 拟除虫菊酯农药 有氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯、氟氰菊酯等，用量低，大多对鱼高毒。

⑤ 几丁质合成抑止剂 有除虫脲、稻虱净、灭幼脲、农梦特、丁醚脲等，用量低，药效较慢，残效期较长。

⑥ 沙蚕毒素类 有杀虫双、杀虫单、杀虫环等，属水溶性农药。

⑦ 杂环类杀虫剂 有吡虫啉、氟虫腈、虫螨腈等，属高效农药。

⑧ 特异性类农药 除几丁质合成抑制剂外，还有红铃虫性引诱素、抑食肼、避蚊油、避蚊胺、氟蚁腈、爱力螨克等，后者属高毒农药，但用量极低。

此外，作为杀虫剂应用的微生物农药有苏云金杆菌、杀螟杆菌、白僵菌、棉铃虫核型多角体病毒等。

杀螨剂为防治有害螨类的农药，有卡死克、尼索朗、克螨特、双甲脒、溴螨酯、四螨嗪、哒螨灵、苯螨特等，有些杀虫剂兼有杀螨功能，如乐果、甲胺磷等。

1.1.2.2 杀菌剂和杀线虫剂

杀菌剂为在一定剂量或浓度下，具有杀死植物病原菌，或抑制其生长发育的农药。

(1) 无机杀菌剂 无机杀菌剂有波尔多液、铜氨合剂、硫磺、石硫合剂、氧化亚铜、氢氧化铜等。

(2) 人工合成的有机杀菌剂

① 有机硫杀菌剂 有代森锌、代森锰锌、克菌丹、灭菌丹、福美双、福美锌和敌锈钠等，大多对大鼠有“三致”作用。

② 有机磷、氮类杀菌剂 有稻瘟净、异稻瘟净、敌瘟磷、克菌壮等。

③ 取代脲类杀菌剂 有灭锈胺、甲基硫菌灵、甲霜灵、百菌清、氟纹胺等。

④ 有机杂环类杀菌剂 该类杀菌剂发展很快，品种不断增加，其中有乙烯菌核利、三环唑、三唑酮、异菌脲、多菌灵、速保利、特富灵、菌核净、腐霉利、噻菌灵、唑菌酮、稻瘟酯、腈菌唑、亚胺唑、戊唑醇、抑霉唑、氟硅唑等。在该类农药中有的为水果采后防腐剂，如咪鲜胺、咪鲜安锰络合物等。

⑤ 抗菌素类农药 有井冈霉素、农抗 120、农抗 109、春雷霉素、多抗霉素、灭瘟素等，它们都为微生物的分泌物质。

(3) 杀线虫剂 杀线虫剂为用于毒杀线虫的农药，一些杀线虫剂也是杀虫剂或杀菌剂。杀线虫剂有丙线磷、克线丹、苯线磷、棉隆、克百威、涕灭威等，除棉隆外这些农药均属高毒农药。

1.1.2.3 除草剂

除草剂为用以消灭或控制杂草生长的农药，广义上是防除所有不希望其存在的植物的药剂，亦称除莠剂。在各类农药中世界除草剂的生产量和销售额都最高，产量为农药总产量的 45% ~ 48%，1996 年除草剂的销售额为农药总销售额的 48.16%。

(1) 苯氧羧酸类除草剂 有 2 甲 4 氯钠、禾草灵、吡氟禾草灵、精噁唑禾草灵、高效吡氟氯草灵等，老农药有 2,4-滴等。

(2) 二苯醚类除草剂 有乙氧氟草醚（果尔）、三氟羧草醚、除草醚等。

(3) 苯胺类除草剂 有二甲戊乐灵（除草通）、氟乐灵、双苯酰草胺等。