



普通高等教育“十三五”规划建设教材

农药学实验指导

○ 韩小强 杨德松 主编

Pesticide
Experiments Guide



非外借



中国农业大学出版社

CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十三五”规划建设教材

农药学实验指导

Pesticide Experiments Guide

韩小强 杨德松 主编

中国农业大学出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书系统介绍了农药学实验室须知、农药原药制备、农药剂型加工、农药生物测定、农药田间药效试验、农药分析与残留分析、农药毒理学、农药环境毒理等内容的实验技术、实验指导以及农药学研究人员应该掌握和扩展的相关实验专业知识。本书适用于我国高等农业院校的农药学专业、制药工程、应用化学专业、植物保护专业,也可供林业院校、中等专科学校师生以及从事农药学研究的科研人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

农药学实验指导/韩小强,杨德松主编.—北京:中国农业大学出版社,2016.8
ISBN 978-7-5655-1700-6

I. ①农… II. ①韩… ②杨… III. ①农药学-实验-高等学校-教学参考资料
IV. ①S48-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 212737 号

书 名 农药学实验指导

作 者 韩小强 杨德松 主编

策划编辑 孙 勇

责任编辑 田树君

封面设计 郑 川

责任校对 王晓凤

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路2号

邮政编码 100193

电 话 发行部 010-62818525,8625

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618

出版部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

E-mail cbsszs@cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

版 次 2016年11月第1版 2016年11月第1次印刷

规 格 787×1092 16开本 13.75印张 340千字

定 价 30.00元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

编审人员

- | | | |
|-----|-----|----------|
| 主 编 | 韩小强 | (石河子大学) |
| | 杨德松 | (石河子大学) |
| 副主编 | 赵春青 | (南京农业大学) |
| | 王 毅 | (安徽农业大学) |
| | 冯建国 | (扬州大学) |
| | 袁小勇 | (赣南师范学院) |
| 主 审 | 覃兆海 | (中国农业大学) |
| | 谢慧琴 | (石河子大学) |

前 言

农药是指用于防治、消灭或控制危害农业、林业的病、虫、草和其他有害生物,有目的地调节植物及昆虫生长的化学合成物,或者来源于生物、其他天然物的一种化合物或者几种物质的混合物及其制剂。因此,农药学是一门实验科学。农药学实验不仅可以帮助人们了解、验证农药学知识,也是探索和发现农药学新知识的基本手段。

农药原药制备、农药分析与残留分析、农药剂型加工、农药生物测定、农药田间药效试验、农药毒理学和农药环境毒理学等课程多为农药学相关专业的必修课程或骨干课程。然而其中大部分课程缺乏与之配套的实验教科书。为满足教学的需要,根据国家关于农药学相关专业学生的培养要求,石河子大学、南京农业大学、安徽农业大学、扬州大学、赣南师范学院等院校的多位长期在一线从事农药研究工作的教师,在已有的农药学科实验讲义的基础上,结合最新的研究技术,编写了这本《农药学实验指导》。本书总结了参编院校的农药学实验教学经验,结合了各自的研究方向,竭力采用最新的研究技术与手段。

根据我国农药发展现状及当前农药学科教学需求,本书共分为8章:农药学实验室须知、农药原药制备、农药制剂加工、农药生物活性测定、农药田间药效试验、农药分析与残留分析、农药毒理学和农药环境毒理学。

本书主要编写分工如下:农药剂型加工由冯建国编写;农药分析与残留分析由王毅编写;除草剂室内生物测定和农药田间药效试验由杨德松编写;杀菌剂室内生物测定由袁小勇编写;农药毒理学和农药环境毒理学由赵春青编写;其余部分由韩小强编写。统稿由韩小强和杨德松负责。中国农业大学覃兆海教授和石河子大学谢慧琴副教授对全书进行了审稿,并提出了建设性的修改意见。

随着科学技术的发展,新的技术与方法不断出现。本教材尽量反应农药学研究的新进展、新技术。由于作者水平所限,书中疏漏与不妥之处在所难免,希望得到广大读者的指正,以便进一步完善。

编 者

2016年1月

目 录

第 1 章 农药学实验室须知	1
1.1 农药学实验室守则	1
1.2 农药学实验室安全	2
1.3 农药学实验室环保	6
第 2 章 农药原药制备	7
实验 1 草甘膦原药的合成	7
实验 2 戊吡虫胍原药的合成	9
实验 3 嘧菌酯原药的合成	11
实验 4 2,4-二氯苯氧乙酸原药的合成	13
实验 5 天然脱落酸制备——灰绿葡萄孢发酵	16
实验 6 白僵菌高孢粉的制备	17
实验 7 印楝素的提取	19
第 3 章 农药制剂加工	22
实验 1 农用助剂表面张力的测定	22
实验 2 乳油的加工与质量检验	23
实验 3 颗粒剂的加工与质量检验	26
实验 4 可湿性粉剂的加工与质量检验	28
实验 5 水乳剂的加工与质量检验	31
实验 6 微乳剂的加工与质量检验	33
实验 7 悬浮剂的加工与质量检验	35
实验 8 水分散粒剂的加工与质量检验	37
实验 9 可溶液剂的加工与质量检验	40
实验 10 可溶粉剂的加工与质量检验	42
第 4 章 农药生物活性测定	45
4.1 杀虫剂生物活性测定	45
实验 1 杀虫剂触杀毒力测定——点滴法	46
实验 2 杀虫剂胃毒毒力测定——叶片夹毒法	49
实验 3 杀虫剂熏蒸毒力测定——锥形瓶法	51
实验 4 杀虫剂内吸毒力测定——连续浸液法	53
实验 5 杀螨剂毒力测定——浸玻片法	54
实验 6 混配的联合作用测定	56
4.2 杀菌剂生物活性测定	58
实验 1 杀菌剂生物活性测定——孢子萌发法	58
实验 2 杀菌剂生物活性测定——生长速率法	60

实验 3	杀菌剂生物活性测定——抑菌圈法	62
实验 4	杀菌剂抑制水稻纹枯病菌实验——平皿叶片法	63
实验 5	杀菌剂防治黄瓜霜霉病实验——盆栽法	64
4.3	除草剂生物活性测定	66
实验 1	除草剂生物活性测定——黄瓜幼苗形态法	67
实验 2	除草剂生物活性测定——玉米根长法	68
实验 3	除草剂生物活性测定——萝卜子叶法	69
实验 4	除草剂生物活性测定——去胚乳小麦幼苗法	71
实验 5	除草剂生物活性测定——土壤喷雾法	72
实验 6	除草剂生物活性测定——茎叶喷雾法	74
实验 7	除草剂室内毒力测定——小杯法	76
实验 8	除草剂生物活性测定——浮萍法	78
实验 9	除草剂生物活性测定——小球藻法	79
实验 10	除草剂生物活性测定——混配联合作用测定	82
4.4	植物生长调节剂室内生物测定	84
实验 1	生长素的生物测定——小麦胚芽鞘伸长法	85
实验 2	促进/抑制种子萌发试验——浸种法	87
实验 3	赤霉素生物活性测定——大麦胚乳法	88
实验 4	细胞分裂素生物活性测定——黄瓜子叶扩张法	90
4.5	高通量筛选	92
第 5 章	农药田间药效试验	94
试验 1	杀虫剂田间药效试验	97
试验 2	杀菌剂田间药效试验	99
试验 3	除草剂田间药效试验	101
第 6 章	农药分析与残留分析	104
6.1	农药分析	104
实验 1	农药水分测定方法	104
实验 2	农药酸碱度测定(pH 计法)	106
实验 3	农药溶解度的测定	108
实验 4	直接碘量法测定代森锌含量	109
实验 5	紫外分光光度法测定恶霉灵原药含量	111
实验 6	返滴定法测定磷化铝含量	113
实验 7	气相色谱外标法测定毒死蜱含量	115
实验 8	气相色谱内标法测定莠去津乳油含量	117
6.2	农药残留分析	119
实验 1	气相色谱法测定蔬菜中有机磷类农药残留量	119
实验 2	固相萃取-高效液相色谱法测定蘑菇中咪鲜胺残留量	121
实验 3	土壤中腐霉利的残留量测定	123
实验 4	毛细管气相色谱法测定面粉中有机氯农药残留量	125

实验 5 气相色谱测定大白菜上百菌清残留量	128
第 7 章 农药毒理学	130
实验 1 杀虫剂对昆虫体壁穿透作用的测定	130
实验 2 昆虫体内多功能氧化酶(MFO)活力的测定	133
实验 3 有机磷类杀虫剂抑制昆虫乙酰胆碱酯酶活性的测定	136
实验 4 昆虫体内谷胱甘肽-S-转移酶活力的测定	139
实验 5 杀菌剂对菌体呼吸作用的测定	141
实验 6 杀菌剂对细胞膜渗透性的测定	143
实验 7 多菌灵对真菌细胞形状毒理学影响特征观察	144
实验 8 除草剂对杂草光合作用抑制的测定	145
实验 9 磺酰脲类除草剂对乙酰乳酸合成酶活性抑制作用的测定	148
第 8 章 农药环境毒理学	152
实验 1 农药对鱼急性毒性的测定	152
实验 2 农药对高等动物(小白鼠)急性毒性的测定	154
实验 3 农药对捕食性天敌毒性的测定	156
实验 4 农药对蚯蚓急性毒性的测定	157
实验 5 农药对蜜蜂急性毒性的测定	159
实验 6 农药对家蚕急性毒性的测定	161
实验 7 农药对土壤微生物呼吸作用影响的测定	163
附录 1 良好实验室规范(GLP)原则	165
附录 2 常见农药中毒急救方法	175
附录 3 农药毒性分级标准	186
附录 4 农药剂型名称及代码	188
附录 5 农药登记田间药效试验规范	196
参考文献	207

第 1 章 农药学实验室须知

(Pesticide Laboratory Rules)

农药学的核心内容是研究农药的科学使用。强调农药、有害生物与环境之间的关系,应用农药防治病、虫、草、鼠等有害生物,保护农业生产。而农药学实验是本课程不可缺少的重要组成部分。由于农药属于有毒精细化工产品,农药研究人员必须养成良好的实验室工作习惯并严格遵守相关规定,掌握农药学实验室基本常识,了解潜在的危險及其预防方法,使实验顺利进行。

1.1 农药学实验室守则

农药学实验中,经常使用各种化学药品和仪器设备,以及水、电、煤气,还会经常遇到高温、低温、高压、真空、高电压等的实验条件和仪器,若缺乏必要的安全防护知识,会造成生命和财产的巨大损失。因此,实验室必须按“四防”(防火、防盗、防破坏、防治安灾害事故)要求,建立健全安全责任制和各种安全制度,加强安全管理。为了保证实验的顺利进行,培养严谨的科学态度和良好的实验习惯,创造一个高效整洁的实验环境,学生必须遵守以下实验室规则。

1. 穿着规定

(1) 进入实验室,必须按规定穿戴必要的工作服;

(2) 进行危害性物质、挥发性有机溶剂、特定化学物质或其他管制的毒性化学物质等药品操作实验或研究,必须要穿戴防护具(防护口罩、防护手套、防护眼镜);

(3) 进行实验时,严禁戴隐形眼镜(防止化学药剂溅入眼镜而腐蚀眼睛);

(4) 需将长发及松散衣服妥善固定,在处理药品所有过程中需穿着鞋子,严禁穿拖鞋;

(5) 操作高温实验,必须戴防高温手套。

2. 饮食规定

严禁在实验室吸烟、饮食及吃口香糖。

3. 药品领用、存储及操作相关规定

(1) 操作危险性化学药品请务必遵守操作守则或遵照教师操作流程进行实验,勿自行更换实验流程;

(2) 领取药品时,应确认容器上标示中文名称是否为需要的实验用药品;

(3) 领取药品时,请看清楚药品危害标示和图样是否有危害;

(4) 使用挥发性有机溶剂、强酸强碱性、高腐蚀性、有毒性药品必须在通风橱中进行操作。

4. 实验中相关规定

(1) 实验前必须预习本次实验,明确实验目的、理解实验原理、熟悉实验基本步骤、了解所用药品的毒性及防护措施。

(2) 实验操作中,要仔细观察实验现象,严格操作规程,实事求是地做好实验记录。要严格遵守实验安全守则与每个实验的安全注意事项,如果出现意外,应立即报告教师,采取有效措施,迅速排除事故。

(3) 实验室内应保持安静,不得嬉笑、打闹和擅自离开,严禁在实验室吸烟,不得将食物与饮料带入实验室,实验结束后应洗净双手后再离开。

(4) 严格遵守实验操作规范,不许擅自乱动与实验无关的药品,不得将实验室内物品及药品带离实验室。

(5) 实验室废物应放入专用废物收集容器中,不得随意倒入水槽或弃于垃圾桶。

(6) 爱护公物,节约药品和材料,严格按照规定取用和称量药品,用完后及时放回原位。

(7) 实验结束后整理好自己使用的实验台,在教师和实验室管理教师的指导下清点好实验器材,归还原位。值日生负责打扫卫生,整理公共器材,并检查水、电、窗是否关闭等。

(8) 实验完毕,及时整理实验记录,实事求是地撰写实验报告。

1.2 农药学实验室安全

在实验室中,经常与毒性很强、有腐蚀性、易燃烧和具有爆炸性的化学药品直接接触,常常使用易碎的玻璃和瓷质器皿以及在煤气、水、电等高温电热设备的环境下进行着紧张而细致的工作。实验过程中还会产生各种废弃物,由于其特殊性不能随意丢弃排放,因此,实验室安全和环保必须十分重视。

进入实验室首先要熟悉实验室的水阀门、电源总开关、灭火器、沙箱或其他消防器材的位置。实验室安全准则如下所述。

1.2.1 用电安全相关规定

(1) 实验室内电气设备的安装和使用管理,必须符合安全用电管理规定,大功率实验设备用电必须使用专线,严禁与照明线共用,谨防因超负荷用电着火。

(2) 实验室用电容量的确定要兼顾实验室发展的增容需要,留有一定余量,但不准乱拉乱接电线。

(3) 实验室内的用电线路和配电盘、板、箱、柜等装置及线路系统中的各种开关、插座、插头等均应经常保持完好可用状态,熔断装置所用的熔丝必须与线路允许的容量相匹配,严禁用其他导线替代,室内照明器具都要保持稳固可用状态。

(4) 可能散布易燃、易爆气体或粉体的建筑内,所用电器线路和用电装置均应按相关规定使用防爆电气线路和装置。

(5) 对实验室内可能产生静电的部位、装置要心中有数,要有明确标记和警示,对其可能造成的危害要有妥善的预防措施。

(6) 实验室内所用的高压、高频设备要定期检修,要有可靠的防护措施。凡设备本身要求安全接地的,必须接地;定期检查线路,测量接地电阻。自行设计、制作对已有电气装置

进行自动控制的设备,在使用前必须经实验室与设备处技术安全办公室组织的验收合格后方可使用。自行设计、制作的设备或装置,其中的电气线路部分,也应请专业人员查验无误后再投入使用。

(7)实验室内不得使用明火取暖,严禁抽烟,必须使用明火实验的场所,须经批准后才能使用。

(8)手上有水或潮湿请勿接触电器用品或电器设备,严禁使用水槽旁的电器插座(防止漏电或感电)。

(9)实验室内的专业人员必须掌握本实验室的仪器、设备的性能和操作方法,严格按操作规程操作。

(10)机械设备应装设防护设备或其他防护罩。

(11)电器插座请勿接太多插头,以免电荷负荷不了,引起电器火灾。

(12)如电器设备无接地设施,请勿使用,以免产生感电或触电。

1.2.2 压力容器安全规定

(1)气瓶应专瓶专用,不能随意改装其他种类的气体。注意识别气体钢瓶(颜色相同的要看气体名称)。氧气瓶(天蓝色)、氢气瓶(深绿色)、氮气瓶(黑色)、纯氩气瓶(灰色)、氦气瓶(棕色)、压缩空气瓶(黑色)、氨气瓶(黄色)、二氧化碳气瓶(黑色)。

(2)气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方,易燃气体气瓶与明火距离不小于5 m,氢气瓶最好隔离。

(3)气瓶搬运要轻要稳,放置要牢靠。

(4)各种气压表不得混用。

(5)氧气瓶严禁油污,注意手、扳手或衣服上的油污。

(6)气瓶内气体不可用尽,以防倒灌。

(7)开启气门时应站在气压表的一侧,不准将头或身体对准气瓶总阀,以防阀门或气压表冲出伤人。

(8)搬运应确认护盖锁紧后再进行。

(9)容器吊起搬运不得用电磁铁、吊链、绳子等直接吊运。

(10)厂内移动尽量使用手推车,务求安稳直立。

(11)以手移动容器,应直立移动,不可卧倒滚运。

(12)使用时应加以固定,容器外表颜色应保持明显容易辨认。

(13)确认容器之用途无误时方可使用。

(14)每月检查管路是否漏气。

(15)查压力表是否正常。

1.2.3 防毒

化学药品都有不同程度的毒性,实验前应了解所用药品的毒性、理化性质和防护措施。

(1)在取用有毒和易挥发药品时(如硝酸、盐酸、二氯甲烷、苯等),应在有良好通风的通风橱内进行,以免中毒;

(2)开启装有腐蚀性物质(如硫酸、硝酸等)的瓶塞时,不能面对瓶口,以免液体溅出或腐蚀性烟雾造成伤害,也不能用力过猛或敲打,以免瓶子破裂;在搬运盛有浓酸的容器时,严禁用一只手握住细瓶颈搬动,防止瓶底裂开脱落;

(3) 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等蒸气经常吸入会使人嗅觉减弱,必须高度警惕;

(4) 有机溶剂能够穿过皮肤进入人体,应避免直接与皮肤接触;

(5) 剧毒物品如汞盐、镉盐、铬盐、铅盐等应妥善保管。

实验室常用药品毒性见附录 2。

1.2.4 防火

(1) 防止煤气管、煤气灯漏气,使用煤气后一定要把阀门关好;

(2) 乙醚、乙醇、丙酮、二硫化碳、苯等有机溶剂易燃,实验室不得存放过多,切不可倒入下水道,以免集聚引起火灾;

(3) 金属钠、钾、铝粉、电石、黄磷以及金属氢化物要注意使用和存放,尤其不宜与水直接接触;

(4) 万一着火,应冷静判断情况,采取适当措施灭火;可根据不同情况,选用水、沙、泡沫、 CO_2 或 CCl_4 灭火器灭火。

1.2.5 防爆

化学药品的爆炸分为支链爆炸和热爆炸。

(1) 氢气、乙烯、乙炔、苯、乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、一氧化碳、水煤气和氨气等可燃性气体与空气混合至爆炸极限,一旦有一热源诱发,极易发生支链爆炸;

(2) 过氧化物、高氯酸盐、叠氮铅、乙炔铜、三硝基甲苯等易爆物质,受震或受热可能发生热爆炸。

防爆措施如下:

(1) 对于支链爆炸,主要是防止可燃性气体或蒸气散失在室内空气中,保持室内通风良好,当大量使用可燃性气体时,应严禁使用明火和可能产生电火花的电器;

(2) 对于预防热爆炸,强氧化剂和强还原剂必须分开存放,使用时轻拿轻放,远离热源;

(3) 防灼伤除了高温以外,液氮、强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、醋酸等物质都会灼伤皮肤;应注意不要让皮肤与之接触,尤其防止溅入眼中。

1.2.6 实验室伤害的急救预处理

实验室中,一旦发生意外,不要着急,要沉着冷静处理,发挥实验室的医药柜或医药箱在紧急情况中的作用。为此,实验室医药箱应备有下列急救药品和器具:医用酒精、碘酒、红药水、创可贴、止血粉、烫伤油膏、1%硼酸或 2%醋酸溶液、1%碳酸氢钠溶液、20%硫代硫酸钠溶液、70%酒精、3%双氧水等;医用镊子、剪刀、纱布、药棉、棉签和绷带等。农药实验时会偶发一些伤害事故,要进行必要的急救处理,使伤害降低到最小的程度,常见伤害事故的处理方法如下。

(1) 割伤急救:用消毒棉棒或纱布把伤口清理干净,小心取出伤口中的玻璃或固体物,然后将红药水涂在伤口的创面上。若伤口较脏可用 3%双氧水擦洗或用碘酒涂在伤口的周围。但要注意,不能将红药水与碘酒同时使用。伤口消毒后再用消炎粉敷上,并加以包扎。若伤口比较严重,出血较多时,可在伤口上部扎上止血带,用消毒纱布盖住伤口,立即送医院治疗。

(2) 烫伤和烧伤的急救:轻度的烫伤或烧伤,可用药棉棒浸 90%~95%的酒精轻涂伤处,也可用 3%~5%高锰酸钾溶液擦伤处至皮肤变为棕色,然后涂上獾油或烫伤药膏。较严重的烫伤或烧伤,不要弄破水泡,以防感染,要用消毒纱布轻轻包扎伤处后立即送医院治疗。

(3) 化学灼伤的急救:化学灼伤与一般的烧伤、烫伤不同,其特殊性在于:即使脱离了致伤

源,但如果不立即把污染在人体上的腐蚀物除去,这些物质仍会继续腐蚀皮肤和组织,直至被消耗完为止。化学物质与组织接触时间越长、浓度越高、处理不当、清洗不彻底、烧伤也越严重。就同等程度的烧伤而言,碱烧伤要比酸烧伤为重。因为酸作用于身体组织后,一般能很快使组织蛋白凝固,形成保护膜,阻止酸性物质向深层进展。而当碱与身体组织接触后,碱能与组织变成可溶性化合物,尽管烧伤初期可能不严重,但过一段时间后,碱往往继续向深处及广处扩散,使伤面不断加深加大,所以对碱烧伤紧急处理尤为重要。一旦发生化学灼伤事故,都应于最短时间进行冲洗。冲洗时必须立足于现场条件,不必强求用消毒液和药水,凉开水、自来水,甚至河水、井水都可应急。冲洗需要反复而彻底地进行,具体要点如下。

①发现化学灼伤后,要立即脱去被污染的衣物、鞋袜,随后用大量清水冲洗创面 15~20 min。

②干石灰或浓硫酸灼伤时,不得先用水冲洗。因它们遇水反而放出大量的热,会加重伤势。可先用干布(纱布或棉布)擦拭干净后,再用清水冲洗。

③氢氟酸灼伤时,要引起足够的重视。因为氢氟酸灼伤开始时不明显,病人也无不适的感觉,当稍有疼痛时,说明烧伤已到严重程度。氢氟酸不但能腐蚀皮肤、组织和器官,还可腐蚀至骨骼,经常是麻痹 1~2 h 后才感到疼痛。万一被氢氟酸(包括氟化物,它们能水解成氢氟酸)烧伤,应立即用水冲洗几分钟,然后在伤口处敷以新配制的 20% MgO 甘油悬浮液。

④如完全可以确定是酸碱类化学灼伤。酸性灼伤可用清水或 2% 的碳酸氢钠(即小苏打)溶液冲洗;碱性灼伤可用 2% 醋酸溶液或 2% 的硼酸溶液冲洗,冲洗后涂上油膏,并将伤口扎好,重者送医院诊治。

⑤溴灼伤应立即用酒精洗涤,涂上甘油保湿,用力按摩,将伤处包好。如眼睛受到溴蒸气刺激,暂时不能睁开时,可对着盛有氯仿或酒精的瓶内注视片刻。

⑥热沥青(柏油)灼伤时,千万不能用手去揭已沾在皮肤上的沥青,否则可加重创面皮肤的损伤,加重伤情。清除沾在皮肤上的沥青可用棉花或纱布,沾上二甲苯或氯仿(也可用豆油或菜油),轻轻擦拭。擦干净后,再涂上一层抗生素药膏。使用氯仿时要注意不宜过多,以防止引起局部麻醉。

(4)试剂溅入眼内,任何情况下都要先洗涤,急救后送医院治疗。洗涤时可采用以下方法。

①立即睁大眼睛,用流动清水反复冲洗,边冲洗边转动眼球,但冲洗时水流不宜正对角膜方向。冲洗时间一般不得少于 15 min;

②若无冲洗设备或无他人协助冲洗时,可将头浸入脸盆或水桶中。努力睁大眼睛(或用手拉开眼皮),浸泡十几分钟,同样可达到冲洗的目的。注意,若双眼同时受伤,必须同时冲洗,如先冲一只眼,再冲另一只眼,后冲洗的那只势必成为牺牲品;

③若是固体化学物质落入眼内,应及时取出,以免继续发生化学作用;若是碎玻璃,应先用镊子移去碎块,或在盆里用水洗,切勿用手揉动。

(5)中毒的急救:溅入口中尚未咽下者应立即吐出,用大量水冲洗口腔。如已吞下,应根据毒物质给以解毒剂,并立即送医院治疗。

①腐蚀性毒物,对于强酸,先饮大量水,然后服用氢氧化铝膏、鸡蛋白;对于强碱,也先饮大量水,然后服用醋、酸果汁、鸡蛋白,不论酸或碱中毒皆再给以牛奶灌注,不要吃呕吐剂;

②刺激性及神经性毒物,先给牛奶或鸡蛋白使之立即冲淡和缓和,再用一大匙硫酸镁(约 30 g)溶于一杯水中催吐,也可用手指伸入喉部促使呕吐,然后立即送医院治疗;

③吸入气体中毒者,将中毒者移至室外,解开衣领及纽扣。吸入少量氯气或溴者,可用碳酸氢钠溶液漱口。

(6)触电:首先切断电源,若来不及切断电源,可用绝缘物挑开电线,在未切断电源之前,切不可用手拉触电者,也不能用金属或潮湿的东西挑电线,若出现休克现象,要立即进行人工呼吸,并送医院治疗。

1.3 农药学实验室环保

为加强实验室污染的环境监管,健全管理制度,防止实验室类污染危害环境,损害人体健康,国家环保局出台了《关于加强实验室类污染环境监管的通知》,通知中规定:各级环境保护部门要对实验室类污染环境监管工作提高认识,加强领导,将实验室、化验室、试验场的污染纳入环境监管范围。自2005年1月1日起,科研、监测(检测)、试验等单位实验室、化验室、试验场将按照污染源进行管理。要求上述单位禁止将废弃药品以及已受污染的场地、建筑物、设备、器皿等转移给不具备污染治理条件的企业、单位或个人使用,禁止随意丢弃有毒有害固体废物、废液等。因此实验室必须遵守实验室环境守则。

(1)爱护环境、保护环境、节约资源、减少废物产生,创造良好的实验环境,并不对实验室内外环境造成污染;

(2)实验室所有药品、中间体、集中收集的废弃物等,必须贴上标签,注明名称,防止误用和因情况不明而处理不当造成环境事故;

(3)实验室的设置应便于使泄露的有害气体能自行扩散和自净。实验中产生有害气体的操作,必须在通风橱中进行;

(4)严禁随意丢弃废弃物,要将其分类收集,分别处理;

(5)对各类有机溶剂废液:醇类、酯类、有机酸类以及其他废液,一律不得倒入下水道。必须集中处理,并根据废液种类及性质的不同分别收集在废液桶内,贴上标签,以便处理。由学校统一交予具有处理资质的单位处理;

(6)含重金属的废液,不得倒入下水道,应集中收集于大瓶中,经碱化沉淀,将清液排至污水池处理,沉淀物由具有相应处理能力的废物处理中心处理;

(7)对于过期或不再使用的试剂,不得随意倾倒,应到指定地点进行相应处理;

(8)实验中所使用的生物材料严禁带出实验室,如涉及动物材料,其饲养和实验处理应遵循国家相关动物福利规定;

(9)一旦发生环境污染事件,应及时处理并上报。

附录中列出了常见农药中毒急救方法(附录2)、农药毒性分级标准(附录3),供参考。

第 2 章 农药原药制备 (Preparation of Pesticide)

常规的农药原药制备是指利用化学方法将简单化合物制备成具有农药活性的物质的过程。随着技术的进步和认知的扩展,许多动植物、微生物及其代谢产物也具有农药活性,因此,经微生物发酵产生某种具有农药活性的代谢产物或通过大量繁殖具有农药活性的微生物或从动植物体内提取具有农药活性的物质的过程也可归纳为农药原药的制备。

农药化学合成是有机合成的重要分支之一。从某种意义上讲,农药化学合成的发展与研究依赖于有机合成的发展与研究;同时农药化学合成又有其独特的方法与规律,对其研究的深入及其普遍性应用又可促进有机合成的发展。

当今社会,由于不科学使用农药,造成了农药残留、环境污染等一系列问题,生物源农药的呼声愈来愈高。然而,此类实验在农药学相关专业的实验课程中尚未有设置,这与社会需求极不协调。近些年,随着生物发酵技术的不断完善,生物源农药,特别是植物源农药、微生物及其代谢物作为农药原药,已经得到了长足的进步。

农药原药制备已经有了很大发展,但自然界和人类社会又不断向农药研究工作者提出新的要求。今后农药原药制备的发展趋势,将通过化学合成、生物发酵、生物提取等技术,筛选出具有优异生物活性、与环境兼容的农药。

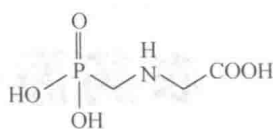
实验 1 草甘膦原药的合成

草甘膦(glyphosate)是由美国孟山都公司开发,是一种高效、低毒、内吸广谱灭生性除草剂。草甘膦又称镇草宁、农达(Roundup)、草干膦、膦甘酸。草甘膦具有良好的生物活性,属于氨基酸的衍生物,是全球产量最大的农药原药品种。草甘膦纯品为非挥发性白色固体,比重为 0.5,大约在 230℃ 融化,并伴随分解。25℃ 时在水中的溶解度为 1.2%,不溶于一般有机溶剂,其异丙胺盐完全溶解于水。不可燃、不爆炸,常温贮存稳定。对中碳钢、镀锡铁皮(马口铁)有腐蚀作用。

我国草甘膦的生产工艺主要分为甘氨酸法和二乙醇胺-亚氨基二乙酸法(IDAN)。截至 2014 年底,我国草甘膦产能达到 93.6 万 t,其中甘氨酸路线是 62 万 t, IDAN 路线是 31.6 万 t。甘氨酸法目前仍为中国占主流的生产路线,主要原因有:第一,由于其副产品氯甲烷在有机硅方面的应用已经是非常成熟的工艺了,主流草甘膦供应商也意识到“草甘膦-氯甲烷-有机硅”的循环经济给企业带来的效益,在扩建或者副产品回收方面格外重视;第二,“富煤少油”的自然资源导致中国企业在获取煤化工的下游产品相对较为容易;第三,甘氨酸供应商相对集中在华北、华东地区,靠近主要的草甘膦生产商;第四,陆续有天然气法甘氨酸投入市场,极大地降

低了甘氨酸路线的生产成本。

草甘膦化学名称为：*N*-(膦羧甲基)-甘氨酸，化学式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ ，其结构式如下：

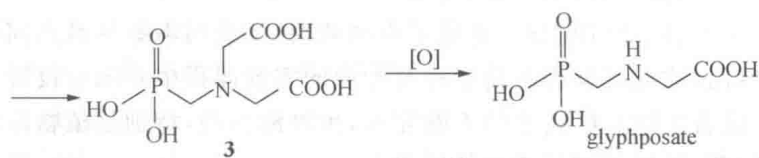
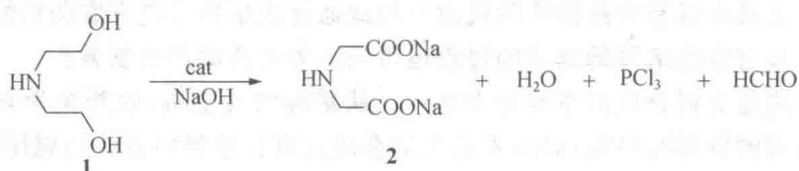


草甘膦(glyphosate)

【实验目的】

掌握草甘膦原药的合成制备技术。

【实验原理】



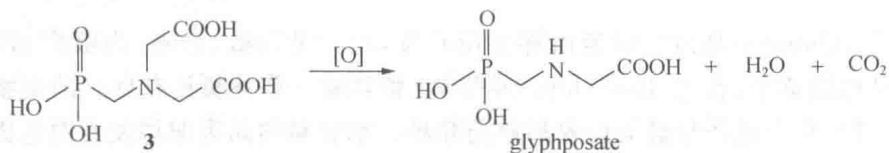
【实验材料】

(1) 试剂：双甘膦、去离子水、双氧水、钨酸钠、硫酸亚铁等；

(2) 仪器：电子天平(万分之一)、恒温水浴锅、真空泵、电热恒温干燥箱、三口烧瓶、恒压滴液漏斗、磁力搅拌器、冷凝管和酸度计等。

【实验步骤】

草甘膦的制备



准确称取双甘膦(5.54 g, 20 mmol)、水(3.6 g, 200 mmol)、钨酸钠(66 mg, 0.2 mmol)于干燥的 100 mL 三口烧瓶中，搅拌下加热到 65℃，开始滴加双氧水(5.90 g, 26 mmol)，调节滴加速度，控制在 0.5 h 滴完；滴加完后保温反应 1 h 后，冷却至 30℃，缓慢滴加硫酸亚铁溶液(注意滴加过程中会有大量热释放，控制体系温度在 30~40℃)，滴加完毕后冷却至室温静置，草甘膦晶体析出，抽滤、烘干后测定含量及计算产率。

【结果与分析】

反应过程中用 TLC 监测反应进程，所得产物用 HPLC 测定其纯度。

【注意事项】

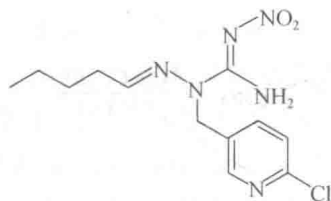
实验中双氧水的滴加必须控制在 0.5 h 左右，不可滴加过快。

【思考题】

双甘膦氧化的机理是什么？

实验2 戊吡虫胍原药的合成

烟碱是一种天然生物碱，早在19世纪就被人们用作杀虫剂，但其杀虫活性低，并且对人畜有较高的毒性。拜耳公司以烟碱为先导化合物，成功开发出新烟碱类杀虫剂吡虫啉，随后该类杀虫剂取得了长足的发展，出现了噻虫嗪、噻虫胺、呋虫胺等商品化品种。缩氨基脲类化合物也是农药领域研究的热点，开发出了一些畅销的农药品种，如氰氟虫腓、茚虫威等。随着这两类杀虫剂的大量使用，害虫对其产生了较为严重的抗性，为了创制具有多靶标位点的新型农药，中国农业大学覃兆海课题组将新烟碱类与缩氨基脲类杀虫剂的活性结构单元结合在一起，成功开发出了高效、低毒、具有自主知识产权的新型杀虫剂戊吡虫胍。

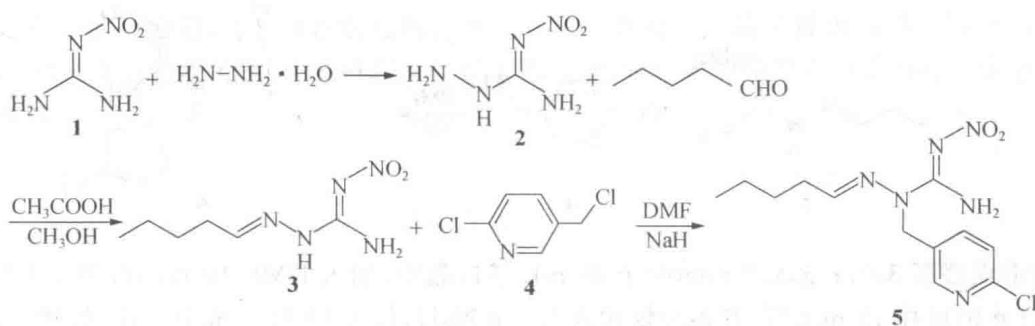


戊吡虫胍 (guadipyr)

【实验目的】

掌握戊吡虫胍原药的合成制备技术，了解其质量检验方法。

【实验原理】



【实验材料】

(1) 试剂：硝基胍、水合肼、盐酸、正戊醛、冰乙酸、甲醇、氯吡啶、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、氢化钠 (NaH)；

(2) 仪器：电子天平 (万分之一)、磁力搅拌器、电热套和调压器、三口烧瓶、恒压滴液漏斗、冷凝管、布氏漏斗、抽滤瓶等。