

# 第一章 绪论

## 一、农药的定义及分类

目前在讨论农药的环境污染问题时，主要是指化学农药。所谓化学农药，一般是指用于防治农、林、牧业病，虫，草，鼠害和其他有害生物（含卫生害虫）以及调节植物生长的药物及加工制剂。

按照农药的主要防治对象、作用方式、来源和化学结构可以将农药分为不同的类型（见图 1-1）。主要使用的农药品种（见表 1-1）。

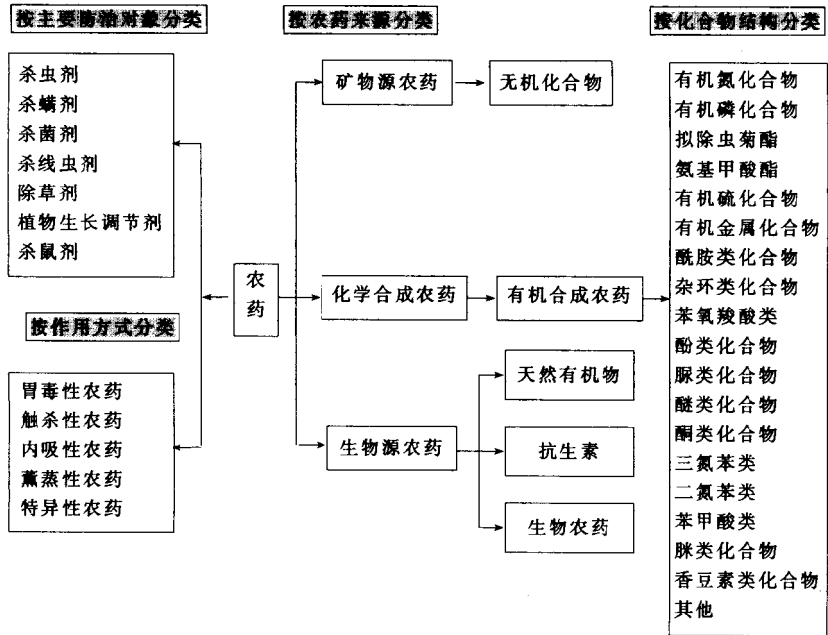


图 1-1 农药分类

人们常说的农药一般有原药和农药剂型之分。农药原药是指没有经过加工的农药，如果是固体粉状，就叫原粉；如果是油类液体就叫

表 1-1 主要使用的农药品种

杀虫、杀线虫剂	杀菌剂	除草剂	其他
有机氯 六六六、滴滴涕、林丹、毒杀芬、硫丹 有机磷 敌敌畏、敌百虫、乐果、氧乐果、磷胺、对硫磷、甲基对硫磷、甲胺磷、马拉硫磷、水胺硫磷、久效磷、甲基异柳磷、杀螟硫磷、辛硫磷、杀虫畏、毒死蜱、甲基毒死蜱、皮蝇磷、伏杀磷、嘧啶氧磷、倍硫磷、乙酰甲胺磷、哒嗪硫磷、啶硫磷、甲拌磷、治螟磷、亚胺硫磷、二嗪磷 氨基甲酸酯：克百威、甲萘威、叶蝉散、涕灭威、丁苯威、残杀威、速灭威、灭多威、恶虫威、乙硫苯威、硫双灭多威 拟除虫菊酯：胺菊酯、苄呋菊酯、氰戊菊酯、戊菊酯、氯菊酯、二氯苯醚菊酯、甲醚菊酯、甲氰菊酯、溴氰菊酯、炔戊菊酯、氟氯氰菊酯 其他 杀虫双、鱼藤酮、苏云金杆菌、藜芦碱、杀虫环、三氯杀虫	杂环类 多菌灵、噁菌灵、叶枯净、十三吗啉、乙烯菌核利、敌菌灵、萎锈灵、稻瘟灵 三唑类 三唑酮、三环唑、烯唑醇 苯类：甲基硫菌灵、五氯硝基苯、百菌清、敌克松 有机磷类：稻瘟净、异稻瘟净、克瘟散、三磷铝 硫类 硫黄、石硫合剂、代森锌、代森锰锌、代森铵、福美双、福美铵、甲基硫双灵 铜汞类：波尔多液、硫酸铜、碱式碳酸铜、络氨铜、抗枯灵、毒克星 有机锡种类：福美 911 抗菌素类：井冈霉素、春雷霉素、链霉素、氯霉素、灭瘟素 其他 复硝酚钠、敌磺钠、琥珀酸	苯氧类：2,4-滴、2甲 4 氯、2,4-滴丁酯 苯甲酸类：麦草畏 酰胺类 甲草胺、丁草胺、乙草胺、异丙甲草胺、敌稗 甲苯胺类：氟乐灵 磺酰胺类：绿麦隆、绿磺隆、甲磺隆、绿嘧磺隆、噁嘧磺隆、胺苯磺隆、苯磺隆、吡嘧磺隆 氨基甲酸酯类：氯苯胺灵、灭草灵、甜菜宁、甜菜安、燕麦敌、野草畏、灭草猛、禾草丹、草达平 酚类：五氯酚钠 二苯醚类：乙氧氟草醚、除草醚 三氯苯类：莠去津、西玛津、氰草津、西草净、扑草净 杂环类 毒莠定、敌草快、百草枯、野燕枯、杀草松 其他类 茅草枯、草甘膦、禾草灵、喹禾灵、恶唑灵	杀螨剂：三氯杀螨醇、克螨锡、哒螨灵、华光霉素、单甲脒、三环锡、三唑锡、四螨嗪 杀鼠剂：安妥、敌鼠钠盐、磷化锌、灭鼠优、杀鼠灵、杀鼠迷、溴敌隆、鼠甘伏 薰蒸剂：溴甲烷、氯化苦、二氯乙烷 增效剂：增效磷 植物生长调节剂：矮壮素、赤霉素、多效唑、氯吡脞、复硝酚钾、复硝酚钠、甲哌鎗、 $\alpha$ -萘乙酸、三十烷醇、烯效唑、乙稀利、芸苔素内酯 解毒剂：解草安

原油。农药剂型是指把一定数量的农药原药，根据不同的要求，按一定比例配进一定数量的填充剂、湿润剂或溶剂、乳化剂等，经过机械的粉碎或混合、混溶、干燥等加工处理后制成符合一定规格质量的加工产品，这种加工产品所表现的形态称之为农药的剂型。通常情况下，绝大多数的原药都需经过加工制成一定的剂型后才能使用。

目前我国常用农药剂型主要有粉剂、颗粒剂、乳油。粉剂是一种药剂和填充料加工配制而成的；可湿性粉剂是在加工过程中除药剂、填充料外，还要加入一定数量的湿润剂，如茶枯饼、皂角、洗衣粉等，这种粉剂加水后能被水所湿润，并能均匀地悬浮在水中，可作喷雾之用；乳油是农药（原油）溶解在溶剂中，再加入乳化剂混溶调制成均匀透明的油状液体；颗粒剂是将药剂加工成一种颗粒状剂型；油剂是将定量药剂溶解在定量的溶剂中而加工成的。此外，还有烟剂、雾剂、微颗粒剂、胶囊剂、片剂、水剂等，但这些剂型使用尚不普遍。

## 二、世界农药发展概况

农药的使用可追溯到公元前 1000 年。在古希腊，已有用硫黄熏蒸害虫及防病的记录。中国也在公元前 7~5 世纪用莽草、廙炭灰、牡鞠等灭杀害虫。但作为农药大规模发展的历史，大致可从 20 世纪 40 年代来划分：在 20 世纪 40 年代以前，以天然药物及无机化合物农药为主的天然和无机药物时代；从 20 世纪 40 年代初期开始进入有机合成农药的时代。

### 1. 天然药物时代

早期人类在生产实践中逐渐认识到一些天然物具有防治农牧业中有害生物的性能。到 17 世纪，已发现了某些真正具有实用价值的农用药物。他们把烟草、松脂、除虫菊、鱼滕等杀虫植物加工成制剂作为农药使用。1763 年，法国人用烟草和石灰粉防治蚜虫，这是世界上首次报导的杀虫剂。1800 年，美国人发现除虫菊粉杀灭虱、蚤，并于 1828 年将除虫菊花加工成防治卫生害虫的杀虫粉。这类药剂的普遍使用，是早期农药发展历史的重大事件，并至今仍在使用。

### 2. 无机农药时代

开发最有代表性的无机农药是铜制剂和砷制剂等。1882 年法国的 P. M. A. Millardet 在波尔多地区发现用硫酸铜与石灰水混液有防治葡萄霉病的效果，由此出现了波尔多液，并从 1885 年起作为保护性杀菌剂广泛应用，直到目前仍在广泛使用。在无机杀虫剂中，磷酸钙、磷酸钠等被大量用作杀虫剂，亚砷酸盐、硼酸盐、氯酸盐等则被用作灭生性除草剂，亚砷酸、黄磷、硫酸铊、碳酸铜、磷化锌被用作杀鼠剂。

### 3. 有机合成农药时代

有机合成农药时代又可分成两个时期：有机合成农药的前期和当代有机合成农药时期。

有机合成农药前期：首先是从有机氯开始，在 40 年代初出现了滴滴涕、六六六。第二次世界大战后，出现了有机磷类杀虫剂。50 年代又发展了氨基甲酸酯类杀虫剂。这三类农药成了当时杀虫剂的三大支柱。此外，有关杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂等农药也得到了发展。在这一时期，是有机合成农药迅速发展的阶段。到 70 年代中期，世界农药产品已达 1300 种，年产达 5000 吨（折纯）的大吨位产品达 30~40 个，农药产量达 200 万吨（折纯）。

当代有机合成农药时期：值得提出的是，这一时期的标志是因为环境保护已受到了特别的关注。由于高残留农药的环境污染问题的出现，从 70 年代开始，许多国家陆续禁用滴滴涕、六六六等高残留的有机氯农药和有机汞农药，并建立了环境保护机构以加强对农药的管理。特别是美国于 1970 年制定了环境保护法，并把农药登记审批工作由原来农业部划归为环境保护局管理。同时把慢性毒性和对生态环境影响列为考察农药的首位因素。从此，人们把新农药的开发目标转向易降解、低残留、高活性及对环境有益生物比较安全的方向发展。在杀虫剂方面，仿生农药如拟除虫菊酯类、沙蚕毒素类的农药被开发和应用，尤其是拟除虫菊酯类杀虫剂的开发，被认为是杀虫剂农药的一个新的突破。另外还开发了不少能抑制昆虫生长的调节剂（又称之为第三代杀虫剂）和昆虫行为调节剂（称之为第四代杀虫剂）。在杀菌剂方面，开发出许多含氮杂环化合物，其中以三唑类杀菌剂的开发最为突出。在除草剂方面，高活性的磺酰脲类和唑啉酮类除草剂的开发，可谓是除草剂领域的一大革命。在这一时期，植物生长调节剂的发展也十分引人注目。

目前世界农药总产量以有效成分计达 200 多万吨，生产和使用的主要农药原药达 100 多种。在总产量中，大吨位的品种主要是有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类化合物。其中除草剂 80 万吨，占 40%；杀虫剂 70 万吨，占 35%；杀菌剂 40 万吨，占 20%；其他约 10 万吨，占 5%。

### 三、我国农药发展概况

#### 1. 我国农药发展历史

我国是使用农药最早的国家之一，有着十分悠久的历史。但是作为当代农药发展来说，我国农药工业发展却落后于世界较发达国家，主要是从解放后才真正开始起步的。1950年开始生产六六六。1957年中国建成了第一家有机磷杀虫剂生产厂，开始了有机磷杀虫剂的生产。在60年代和70年代，主要发展有机氯、有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂品种，同时杀菌剂和植物生长调节剂也得到了发展。1973年，我国停止使用汞制剂，并开发了稻瘟净、多菌灵等杀菌剂以替代汞制剂。自70年代后期到80年代，高效、安全的农药新品种不断得到开发。1983年，我国停止使用了高残留有机氯杀虫剂六六六、滴滴涕等品种，替代农药品种不断发展，扩大了有机磷和氨基甲酸酯类农药的产量，并开发了拟除虫菊酯类及其他杀虫剂。同时，杀菌剂农药和除草剂农药也得到发展和应用。回顾我国农药发展历史，具有以下几个特点：

(1) 起步晚，但发展速度快。表现在农药工业从无到有，据1995年统计，国内已申请登记的厂家近1000家，其中县级以上的农药生产企业有200多家，国家重点骨干企业15家；农药生产品种由少到多，表1-2反映了我国各阶段主要农药品种变化情况。1986年我国农药原药品种只有75个，1995年发展到218个，制剂也从1985年的102种

表 1-2 我国各阶段主要农药品种情况

年 代	农 药 品 种
1949 年以前	砷酸钙、砷酸铅、硫酸铜、硫磺、鱼藤酮、除虫菊等
1949~1960 年	滴滴涕、六六六、敌百虫、对硫磷、代森锌、福美双、2,4-滴、萘乙酸等
1960~1983年	乐果、马拉硫磷、敌敌畏、杀螟硫磷、甲胺磷、甲基对硫磷、久效磷、甲萘威、杀虫脒、异丙威、敌鼠钠、杀鼠灵、稻脚青、稻瘟净、井冈霉素、多菌灵、除草醚、绿麦隆、莠去津、西玛津、草甘膦、赤霉素、乙烯利、矮壮素等
1983~1994 年	甲基对硫磷、辛硫磷、三唑磷、啶硫磷、水胺硫磷、氧乐果、溴丙磷、克百威、灭多威、胺菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯、甲氰菊酯、杀虫双、双甲脒、速螨酮、四螨嗪、阿维菌素、粉锈宁、克瘟灵、甲霜灵、代森锰锌、甲基硫菌灵、百菌清、丁草胺、禾草丹、草除嗪、乙草胺、氯磺隆、甲磺隆、溴敌隆、溴鼠隆、多效唑、芸苔素内酯、助壮素等

发展到 1995 年的 839 种；农药生产能力由小到大，目前具有年产 40 多万吨纯药的生产能力，产量位居世界第二。我国近几十年农药生产情况（见表 1-3）。

表 1-3 我国农药生产量、施用量、进口量/10kt

年 份	生产量	施用量	进口量	粮食作物总产量
1981	48.4		1.7	32502
1982	45.7		1.6	35450
1983	33.1		6.1	38728
1984	29.9		5.9	40713
1985	21.1		1.6	37911
1986	20.3		0.7	39151
1987	16.1		1.0	40298
1988	17.9		3.4	39408
1989	20.8		3.7	40755
1990	22.8		2.8	44624
1991	25.5	76.1	3.2	43529
1992	28.1	79.5	3.9	44266
1993	25.7	84.9	2.4	45649
1994	29.0	87.1	3.2	44510
1995	41.7	108.7	3.4	46662
1996	44.8	114.1	3.2	50454
1997	55.2	119.5	4.9	49417

注：资料来源于中国农业发展报告 1998。

(2) 我国农药发展与世界农药发展潮流相一致，即总的趋势大致上由高毒、高残留农药品种向高效、低毒、低残留农药品种变化（见表 1-4 和表 1-5）。

表 1-4 不同毒性农药品种数量变化

农 药	占总农药品种的百分数/%	
	1983 年	1992 年
高毒农药	25	16
中毒农药	34	27
低毒农药	41	57

表 1-5 不同用量 农药品种数量 变化

使用量/(g/hm <sup>2</sup> )	占总农药品种的百分数/%	
	1982 年	1992 年
150	2	30
150~750	45	36
750~1500	34	18
>1500	19	16

(3) 经过几十年的努力,我国农药工业已形成了一个协同发展的体系,从活性结构的合成筛选、田间效应、环境评价、制剂加工、安全评价到生产工艺设计等,形成了一支研究、生产、应用、监测和销售的队伍。农药产品不仅能满足国内需要,并且打入了国际市场。目前,我国正在加强农药新产品开发研制工作,可以相信,我国农药必将有广阔的发展前景。

## 2. 我国农药使用情况

农药是农业生产十分重要的生产资料。解放后,随着我国农业生产的飞跃发展,农药使用量也相应增加。我国幅员辽阔,各地的自然条件、耕作制度和作物品种差异很大,病虫害发生和分布具有明显的区域性。所以,就全国来说,全国平均用量为 2.33 kg/hm<sup>2</sup> 各地用药水平极不平衡,农药用量的地带性分布和区域性特点十分明显,由表 1-6 可以看出,农药用量水平与区域社会经济发达程度和农业生产水平密切相关,呈现出从西到东、从北到南逐渐递增的分布特征。

## 四、农药在农业生产中的地位和作用

大量事实表明,农药的作用是不容置疑的。从不使用农药的自然农业发展到使用农药的现代农业,农药作出了积极的贡献。表 1-7 给出了世界粮食产量因病、虫、草害损失的估计数据。由此可见,如不施用农药,因受病、虫、草害的影响,人均粮食将损失 1/3。

有关调查资料表明,如果农业生产上不使用杀虫剂,而非化学防治方法来替代,估计由害虫引起的作物损失还要增加 5% ;停止使用杀菌剂,作物的损失估计将增加 3% ;如果限制使用除草剂,作物损失将增加 1% 。据报道,在美国,不使用农药,农作物和畜产品减产 30% ,

表 1-6 我国不同地区农药施用水平 / (kg/hm<sup>2</sup>)

施用水平	地 区	施用量	施用水平	地 区	施用量
I (>6.0)	浙 江	9.96	II (1.5~3.0)	天 津	1.66
	上 海	9.85		海 南	1.66
	福 建	7.69		河 南	1.62
	广 东	7.12		云 南	1.51
II (3.0~6.0)	湖 南	4.92	IV (0.75~1.5)	陕 西	1.10
	江 苏	4.37		贵 州	0.90
	山 东	3.97		山 西	0.81
	广 西	3.62		吉 林	0.77
	安 徽	3.15		青 海	0.71
III (1.5~3.0)	北 京	2.93	V (<0.75)	宁 夏	0.64
	湖 北	2.89		甘 肃	0.58
	河 北	2.43		新 疆	0.49
	辽 宁	2.39		黑 龙 江	0.41
	江 西	2.21		内 蒙 古	0.36
	四 川	1.71			

表 1-7 世界粮食产量病、虫、草害损失估计 / %

作 物	虫害损失	病害损失	草害损失	累计
水 稻	27.5	9.0	10.6	47.1
玉 米	13.0	9.6	13.1	35.7
小 麦	5.0	9.5	9.8	24.4
其他谷类作物	6.2	8.8	12.4	27.4
马铃薯	6.0	22.2	4.1	32.3

而农产品的价格增长 50%~70%。在英国,不使用农药,谷类作物减产 45% 甜菜减产 67% 马铃薯减产 42% 不使用杀菌剂 因病害侵染造成葡萄减产 100%,花生减产 20%~75% (使用杀菌剂时损失为 2.5%~15%)。使用农药带来的收益大体上为农药费用的 4 倍。据美国 1984 年估计,不使用农药,作物损失达 100 亿美元,使用农药的费用大约是 25 亿美元,即农药投入 1 美元,可回收 4 美元。显而易见,农药使用给人们带来了巨大的效益,为人类的生存作出了重大贡献。

我国粮食作物由于使用化学农药,每年挽回的粮食损失占总产量的 7%左右,以 1987 年粮食总产量 4019 亿公斤计算,其中 281 亿公斤是农药的贡献。据联合国估计,亚、非、拉国家如果不用农药防治棉

花害虫，棉花将损失 50%。而据我国的统计资料，使用农药挽回棉花损失约占总产量的 18%，以 1987 年产量 408 万吨计算，挽回棉花损失 73 万吨。同样，对于我国这样一个人口众多、耕地紧张的大国，农药在缓解人口与粮食的矛盾中发挥了极其重要的作用。

我国是一个具有 12 亿人口的农业大国，并且每年的人口增长为 1500 万。而目前我国耕地面积为 14.3 亿亩<sup>①</sup>，播种面积 22 亿亩次，我国耕地面积还在日趋减少。因此，人均耕地面积也日益减少。在 1952 年我国人均耕地面积为 2.8 亩，到 70 年代为 1.5 亩，目前仅为 1.2 亩，估计到 2010 年，人均耕地面积可减少到 0.7 亩。因此，要养活我国众多的人口，就需要大量的粮食。若我国 2/3 的粮食靠进口，则将全世界所有贸易粮食都卖给中国也不够。由此可见，要解决中国的粮食问题，主要依靠提高单位面积产量。这除了进一步改进栽培技术、改良品种等以外，使用农药自然是一个主要的手段。总之，在当今世界必须发展农业，而发展农业则更离不开农药的情况下，可以预见，农药将会得到更大的发展。

## 五、农药环境污染与生态环境保护

毋庸讳言，由于农药是一类有毒化学物质，而且是人们主动投加到环境当中，长期大量使用，对环境生物安全和人体健康都将产生较大的不利影响。这给人们提出了一个不容回避的现实问题：在充分肯定农药的有利作用的同时，如何充分认识农药对生态环境和人体健康产生的危害，应该如何防止农药对环境的污染危害？自从 Carlson《寂静的春天》（1962）一书出版以后，人们普遍关注农药引起的环境公害问题。目前，农药与环境已经成为农业可持续发展中要解决的重要问题之一。

农药污染及其产生的危害后果是严重的。农药对大气、土壤和水体污染，对环境质量的影响与破坏，尤其是地下水污染问题已引起广泛重视；农药污染的生态效应十分深远，尤其是对生物多样性保护的影响；农药对人体健康的危害，尤其是三致作用和对生殖性能的影响

① 1 亩 = 0.0667 公顷，下同。

等。农药环境污染造成的损失是多方面的。有些学者研究指出，在美国由于农药的使用，对环境和社会每年造成经济损失达 81.23 亿美元（见表 1-8）。

表 1-8 农药对美国社会和环境的危害损失估价

损 失 类 型	数 额 / 亿 美 元	损 失 类 型	数 额 / 亿 美 元
公共健康损失	7.87	水产损失	0.24
禽畜死亡和污染损失	0.30	鸟类损失	21.00
天敌危害损失	5.20	地下水污染损失	18.00
农药抗性损失	14.00	政府预防危害管理费	2.00
蜂及传粉损失	3.20	合 计	81.23
作物损失	9.42		

据有关资料统计，1980 年我国农业环境受农药污染面积达 2 亿亩左右，每年经济上遭受的损失十分惊人。仅粮食一项，受农药和三废污染的粮食达 828 亿公斤以上，年经济损失（以粮食折算）达 230~260 亿元之巨。由于农药污染，我国农畜产品中许多品种不得不被迫退出欧美市场，给国家造成很大损失。

我国农药污染特点及其存在的问题表现在以下方面。

(1) 我国农药污染面积大，影响范围广。我国是一个农业大国，农药使用品种多 用量大 其中 70%~80% 的农药直接散落到环境中，对土壤、地表水、地下水和农产品造成污染，并进一步进入生物链，对整个环境生物和人类自身都有影响。一旦产生危害，其后果不堪设想。

(2) 我国农药污染趋势不容乐观。对有机氯农药，自 1983 年停止生产和限制使用以后，极大地改善了我国农药污染状况。据预测，从 1985 年到 2000 年，从总体上看，我国农业环境中有机氯农药残留量可降到  $10^{-12}$  级水平，污染危害将随之解除，不会出现大面积污染问题，但在原有机氯农药重污染区，还将出现局部的、间歇性污染。对取代农药其污染形式和特征为，在农作物上的总污染度明显增加，相当于土壤污染度的 5~6 倍（六六六、滴滴涕仅为 2 倍）。由于农药管理不善和使用不当，出现的农药污染问题仍然突出。

(3) 我国各类农药品种比例不合理。在农药应用中，各类农药所

占比例往往能衡量一个国家的农药发展水平和污染状况。在发达国家，除草剂、杀虫剂、杀菌剂的通常为 4 : 4 : 2 ,有的高达 5 : 3 : 2 。而我国杀虫剂即占 70% 以上，而高毒农药有机磷杀虫剂又占 70% 以上。由表 1-9 可见，目前我国农药原药产量达万吨以上的品种有 12 个，其中杀虫剂 11 个，除草剂 1 个，有机磷农药占了相当多比例。

表 1-9 我国农药主要品种的产量 (1995 年) (折纯)

农药	产量 / 10kt	农药	产量 / 10kt
敌百虫	1.3	叶蝉散	0.18
敌敌畏	1.7	水胺硫磷	0.92
乐果	1.06	氰戊菊酯	0.08
甲基对硫磷	1.75	三环唑	0.11
乙基对硫磷	0.71	多菌灵	0.87
氧乐果	1.10	甲基硫菌灵	0.16
甲胺磷	6.18	百菌清	0.05
辛硫磷	0.69	2,4-滴	0.26
杀虫双	2.45	丁草胺	0.68
久效磷	0.51	乙草胺	0.54
杀螟硫磷	0.06	草甘膦	1.2
克百威	0.18	莠去津	0.18

(4) 农药产品显老化，剂型较单调。近十几年，我国农药品种虽然发生了很大的变化，开发了不少新品种，但从整体上还是以老的传统品种为主体，农药品种显得老化，农药剂型的开发与国外尚有很大差距。在美国，原药与制剂之比为 1 : 36 ，也就是说一种农药往往有 36 种制剂；在日本为 1 : 30 ，而我国仅为 1 : 5 。开发的余地很大。

(5) 农药质量低劣。限于我国农药生产企业的规模、设备和技术力量落后，我国农药质量还不能令人满意。我国农药原药含量在 95% 以上的产品仅占 50% 左右，而在国外则绝大部分在 95% 以上，有的甚至达到 98% ~ 99% 。

由此可见，我国农药污染防治与生态环境保护任务仍相当艰巨，应在下面几方面继续加强研究和努力工作：

(1) 继续开发高效、低毒、低残留农药新品种，积极开发生物农药；

(2) 加强管理，合理使用，减少污染负荷量，积极探讨植物病、虫、草害的综合防治途径与技术；

(3) 开发各种能消除环境中农药污染的技术和产品，将污染产生的危害和损失降到最低限度；

(4) 加强农药在环境中迁移、转化规律及毒理学研究，弄清农药对环境生态危害和人体毒作用机制，为农药环境安全管理、农药科学合理使用、新农药品种开发等提供科学依据。

最后，需要指出的是：农药是有毒的，但并不可怕，可怕的是人类对它的无知；农药本身没有错，错就错在人类对它的滥用或不合理使用；农药对环境残留危害是不可避免的，但人类可以通过适当措施加以控制，使其残留影响尽量减少到环境可允许的程度。

## 第二章 农药对土壤、水和大气污染

所谓农药环境污染，是指由于人类活动直接或间接地向环境中排入了超过其自净能力的农药，从而使环境的质量降低，以至影响人类及其他环境生物安全的现象。农药对生态环境的危害影响首先表现在它对环境介质的污染。因此，本章主要介绍农药对土壤、水体和大气的污染影响。

### 一、农药对土壤的污染

土壤是陆地生态系统物质循环与能量交换的中心，更是农业生态系统物质与能量交换的枢纽，是人类最宝贵的自然资源与赖以生存的基础，“没有它，就没有一切”。土地具有数量有限、面积和分布区域固定和不可替代的特征。我国土地资源的基本国情是：土地类型多样，山地面积大，农用土地面积比较小和后备耕地资源不足，要用占世界7%的耕地养活占世界23%的人口。随着我国社会经济与工业化进程的不断发展和推进，人口的日益增长与人民物质需求的日益提高，确保粮食产量稳步增长在我国有着特殊的重要地位，土壤作为人类生息的基本资源，对我国不仅弥足珍贵，而且承受极大压力。

#### 1. 我国土壤农药污染的历史与现状

土壤是农药在环境中的“贮藏库”与“集散地”，施入农田的农药大部分残留于土壤环境介质中。研究表明，使用的农药，80%~90%的量将最终进入土壤。农药对土壤的污染，与使用农药的基本理化性质、施药地区的自然环境条件以及农药使用的历史等密切相关。不同农药，由于其基本理化特性的不同，其在土壤中的降解速率也不一样，从而决定了其在土壤中的残留时间也不一样（表2-1列出了不同农药品种在土壤中的大致残留时间）。一般而言，农药在土壤中的降解速率越慢，残留期就越长，就越容易导致对土壤的污染；用药地区的自然环境条件如土壤性质（土壤质地、土壤有机质含量等），土壤环境中的

微生物种类、数量等，气候条件中的光照、降水等以及农业耕作、栽培等众多因素都影响着农药在土壤中的残留；另外农药使用历史决定了某一地区土壤受农药污染的类型与程度。

表 2-1 不同类型农药品种在土壤中的大致残留时间

农药品种	大致的半衰期/a	农药品种	大致的半衰期/a
铅、砷、铜、汞	10~30	三嗪类除草剂	1~2
有机氯杀虫剂	2~4	苯酸类除草剂	0.2~2
有机磷杀虫剂	0.02~0.2	脲类除草剂	0.3~0.8
氨基甲酸酯杀虫剂	0.02~0.1	氯化除草剂	0.1~0.4

建国初期，我国主要使用砷酸铅、汞制剂等无机类农药，致使许多地区土壤甚至粮食作物中重金属离子严重超标，该类药剂 70 年代我国已禁止使用。自 1874 年德国蔡德勒 (O. Zeidler) 合成了滴滴涕，1938 年瑞士缪勒 (P. Miller) 发现其杀虫活性，1942 年汽巴嘉基公司 (Ciba-Geigy) 推荐作杀虫剂以来，以滴滴涕、六六六等有机氯农药迅速在全球得以广泛推广使用。有机氯农药因具有药效高、杀虫谱广、价格低以及使用方便等特点，我国自 50 年代开始至 1983 年禁用为止的 30 余年时间内，全国共累计施用六六六约 490 多万吨，滴滴涕约 40 多万吨。无机类农药与有机氯农药的性质均很稳定，在环境中难以分解，持留时间长，同时有机氯农药还具有水溶性低、脂溶性高的特点，极易导致对生态环境的污染与危害影响，并可通过食物链迁移对环境生物乃至人类产生影响。

有机氯农药的大量广泛使用，对我国的农田土壤环境造成全国性的污染。调查表明，1980 年，全国农田耕层土壤中六六六总体残留水平为 0.742mg/kg，滴滴涕为 0.419mg/kg，当时全国受有机氯农药污染的耕地面积达 2 亿亩<sup>①</sup>，约占全国总耕地面积的 1/7。1983 年我国禁区用有机氯农药以后，土壤中有机氯农药的含量不断降低。1985 年耕层土壤中六六六总体残留水平为 0.181~0.254mg/kg，滴滴涕为 0.222~0.273mg/kg。到 1989 年，据农业部对全国九省土壤有机氯农

① 1 亩 = 0.0667 公顷，下同。

药残留抽样检测表明（见表 2-2）：土壤中六六六、滴滴涕残留在大部分地区均不断下降，通常下降一个数量级，有机氯农药对土壤的污染总体上已趋缓和，但其对土壤的污染仍继续存在，并且尚有不少地方土壤污染仍相当严重，如福建省土壤中六六六、滴滴涕最高含量分别达 0.891mg/kg 与 1.04mg/kg，北京地区六六六最高含量达 1.007mg/kg，河南地区滴滴涕最高含量达 1.498mg/kg。1992 年国家环保总局南京环境科学研究所对江苏地区有机氯农药土壤残留测试表明，在江苏南通棉区土壤中滴滴涕最高含量仍高达 1.230mg/kg。由于有机氯农药的长残留特性，其对我国土壤的污染仍将持续相当长的一段时期。

表 2-2 1989 年土壤中有机氯农药残留水平 / (mg/kg)

地区	调查区	六六六	滴滴涕	地区	调查区	六六六	滴滴涕
山东	济南农田	0.3518	0.0974	湖北	黄冈基地县	0.0618	0.0906
河南	商丘等 8 县	0.0978	0.0377	云南	昆明市郊	0.075	—
北京	东南菜地	0.0940	0.1337	甘肃	兰州市	0.0171	0.0656
浙江	衢州市污灌	0.0418	0.0617	江苏*	南通棉区	0.032	1.230
江苏	东海县	0.0252	0.0594	江苏*	无锡稻区	0.045	0.053
福建	东部沿海区	0.620	0.4576				

注：带 \* 的为 1992 年数据。

有机氯农药被替代以后，作为替代产品的有机磷、氨基甲酸酯、有机氮类杀虫剂以及磺酰脲类除草剂等品种在我国大量涌现，与有机氯农药相比，虽不会构成大范围、持久性的土壤污染，但其对土壤的污染问题也不容忽视。我国耕地土壤的农药污染问题已处于有机氯农药与替代农药品种共存的状态，粗略估计，我国目前约有 1300~1600 万亩的农田土壤受到农药的污染。土壤中有有机氯农药以及替代农药品种的残留，尤其是磺酰脲类除草剂，它不仅仍将通过作物吸收和食物链的传递对环境生物继续产生影响，而且它对土壤的污染还将会直接导致对后茬作物的药害。我国江苏、浙江、安徽、广东、黑龙江、辽宁、湖北、河北等许多地区均曾发生过作物的药害事故。据 1995 年 7 月到 1996 年 8 月对江苏、广东、黑龙江等 19 个省市的调查表明，共发生药害 200 多起，药害面积 200 多万亩，直接经济损失达 5 亿元人民币。

## 2. 土壤污染的途径

土壤中的农药主要来源于 农业生产过程中为防治农田病、虫、草害直接向土壤使用的农药； 农药生产、加工企业废气排放和农业上采用喷粉喷雾时，粗雾粒或大粉粒降落到土壤上； 被污染植物残体分解以及随灌溉水或降水带入到土壤中； 农药生产、加工企业废水、废渣向土壤的直接排放以及农药运输过程中的事故泄露等。

进入土壤的农药，将发生被土壤胶粒及有机质吸附、随水分向四周移动（地表径流）或向深层土壤移动（淋溶）、向大气中挥发扩散、被作物吸收、被土壤和土壤微生物降解等一系列物理、化学过程，农药在土壤环境介质中的行为可用图 2-1 表示。

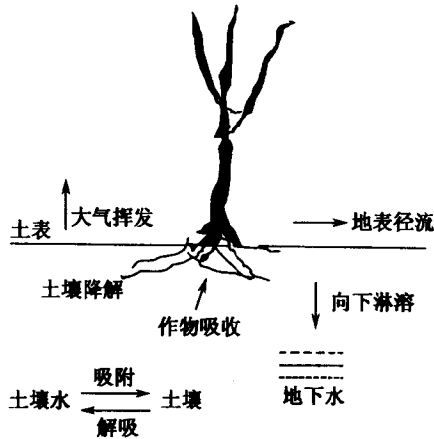


图 2-1 农药在土壤环境介质中的行为

## 3. 农药在土壤中的环境行为

进入土壤中的农药，将被土壤胶粒及有机质吸附。所谓农药的土壤吸附作用是指土壤作用力使农药聚集在土壤颗粒表面，致使土壤颗粒与土壤溶液界面上的农药浓度大于土壤本体中农药浓度的现象。土壤对农药的吸附作用会降低土壤中农药的生物学活性，降低农药在土壤中的移动性和向大气中的挥发性，同时它对农药在土壤的残留性也有一定影响。农药的土壤吸附性能是评价农药在环境中行为的一个重

要指标，是新农药筛选、开发与使用登记时的重要参数。

按不同的土壤作用力，土壤对农药的吸附作用可分为物理结合、静电结合、氢键结合和配位键结合四种吸附形式。土壤吸附农药的能力，与农药本身的基本理化性质、土壤的性质及其相互作用时的条件有关。通常农药的水溶性越小或带有极性，土壤对它的吸附能力越强；同样土壤的粘粒与土壤有机质含量越高，对农药的吸附能力也越强，反之则越弱。

土壤对农药吸附作用的大小通常用吸附系数  $K_d$  或吸附常数  $K_{oc}$  来表示。所谓吸附系数是指在一定水土比的平衡体系中，土壤吸附的农药量与水中农药浓度的比值，可用下式来表示：

$$K_d = C_s \cdot C_e^{-1/n}$$

或

$$\lg C_s = \lg K_d + \frac{1}{n} \cdot \lg C_e$$

式中  $C_s$  为农药吸附在土壤中的量 (mg/kg);  $C_e$  为农药在土壤溶液中的浓度 (mg/L);  $n$  为常数。

不同的土壤，由于其土壤颗粒组成与有机碳含量的不同，对农药的吸附系数  $K_d$  有较大的差异，因而不利于用它来比较不同农药的土壤吸附性能。许多研究表明，土壤的许多性质，如颗粒组成、pH、有机质（或有机碳）含量等，均对土壤的农药吸附作用产生影响，但以土壤有机碳含量影响最大，如以土壤对农药的吸附系数  $K_d$  与土壤有机碳百分含量的比值来表示，即以吸附常数  $K_{oc}$  表示，则基本上为一常数，一些农药在土壤中的吸附常数值见本章附表。

在土壤与水组成的混合体系中，土壤对农药的吸附作用与解吸作

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\text{土壤有机碳含量}\%} \times 100$$

用处于一种动态平衡的状态，当混合体系水相溶液中的农药浓度高于平衡状态所需的浓度时，主要表现为吸附作用；反之，当农药浓度低于平衡状态所需的浓度时，则主要表现为解吸作用。解吸作用是农药吸附作用的反过程。在混合体系中吸附与解吸过程一直在不断进行着，