

有机磷制剂的毒力及其应用技术

河北省农业科学院

季 良*

有机磷具有药效高,品种多(实际应用的有数十种),应用范围广(不但可以杀虫,杀螨、杀线虫、还有杀菌,防治病毒等性能),作用方式多样(可以触杀、熏杀、胃毒、内吸,也可以有选择性的杀虫、刺激和抑制植物的生长)等优点。因此,自从1938年开始发展 TEPP 以来,到今天合成了大量的有机磷杀虫剂品种,很多国家都在大量的生产与应用。例如美国1954年E605的产量只有1,761吨,而到1960年甲基E605和E605的产量已达到8,747吨,应用范围很广,粮、棉、蔬菜以及各种果树均有使用。日本1960年E605的产值达37.8亿日元,占杀虫剂总产值的26%,1961年仅用于防治水稻二化螟的就有1.5%的EPN粉剂9,196吨,45%的EPN乳油513吨,25%的EPN可湿剂1,287公斤。在苏联年消费量不详,主要是E1059,广泛用于防治棉虫、果树害虫以及一些蔬菜害虫。我国从1950年北京农大开始进行E605的合成到目前全国已有27个生产有机磷杀虫剂的工厂,生产和试产的品种已有十种(E605、E1059、敌百虫、1240、马拉松、敌敌畏、触杀灵、甲基3911、乐果等),同时国内还有一些科学研究部门在进行着新的有机磷杀

虫剂品种的合成和应用技术的研究。目前全国约有一半的棉田应用有机磷杀虫剂防治棉虫,消耗量由1953年的3吨到1958年已发展到1,000吨左右,在我国的农药生产及使用上占有很重要的地位。

但是另一方面有机磷杀虫剂(尤其我们常用的E605和E1059)对高等动物都具有巨毒(例如一般工业品的E1059对大白鼠一次口服50%的致死剂量约为9毫克/公斤体重,E605为7毫克/公斤体重),如使用不当,往往容易发生中毒死亡事故。为此,我们必须对这些药剂的毒力及使用方法具有明确的认识以便正确掌握使用技术,发挥其巨大的作用。

一、有机磷的毒力及其残留极限

有机磷杀虫剂都有一个共同特点,就是被高等动物吸收后对生物体内的胆碱酯酶的活性产生抑制作用。这种抑制作用超过一定限度,就会发生中毒现象。据日本木平氏就多数E605人身中毒病例的分析:

当血清的胆碱酯酶活性比正常降低到50—80%时,则要发生倦怠无力、头痛、眩晕、呕吐、多汗、流涎、腹痛、下痢等轻症

* 本文是根据作者在河北省科委和天津市科委召开的有机磷农药座谈会上,传达中国植物保护学会成立大会关于农药问题讨论意见的报告整理的。

中毒現象；

如血清胆碱酯酶活性比正常降低80—90%时，則发生意識模糊、言語不清、呼吸短促、大小便失禁、全身痙攣、瞳孔中度縮小等中症中毒現象；

如血清胆碱酯酶活性比正常降低90%以上，則以上症狀加重，瞳孔极度縮小，气管内分泌增加，肺部水肿，呼吸困难，体溫上升，全身肌肉抽搐，昏睡不醒，反射消失，发生重症中毒現象。

Edson 的試驗与木平的报导大体相似，即胆碱酯酶活性降低到正常的50%以下才会出現輕度中毒症狀。

根据 Fabre 在大白鼠的飼料中加入不同剂量的E1059作长期的飼养試驗結果：每日进入体内的剂量如果不超过 LD_{50} 的1/5則不致有死亡危险；如不超过1/10則不致发生中毒現象；如每日进入体内的剂量在 LD_{50} 的1/20—1/200时則仅体内貯备的胆碱酯酶的活性发生一些抑制作用，而在其他方面都观察不出任何不正常的現象。

如果假設E1059对人体的毒力接近大白鼠（即其50%的致死剂量为9毫克/公斤体重）根据上面的試驗要超过1/10的 LD_{50} 的剂量才有中毒的可能。如人的体重以50公斤計算，每日进入人身的危险剂量是45毫克，如用1/3000的E1059乳油噴施白菜，噴药后21日采收，据試驗資料在白菜内的残毒仅有0.62p.p.m 每斤白菜才含有0.31毫克的E1059，每人每天要吃145—290斤才有中毒的可能。即使人体对E1059的敏感程度比白鼠高出10倍，每天也要吃15斤以上才有中毒的可能。所以，可以認為只要正确的掌握施药浓度、施药量及施药与采收的間隔期，就不会发生因吃了噴过E1059的蔬菜而中毒的事故。

至于E605不但残留量比E1059少，而且通过水洗可以洗去絕大部的药量。例如在芥菜上施用E605，24小时后的残留量为25p.p.m 經过水洗后只剩下3p.p.m，因此就更要安全了。

有机磷是否有慢性中毒？据沈阳医学院和吉林农科院的試驗：他們用100多只家兔連續飼养18天，每天在飼料內加6p.p.m 的E1059，每隔1—2月抽血检查胆碱酯酶的活性結果，发现这个剂量只降低活性的20%，除此以外并未观察到任何生理上不正常的現象。Hazleton 在大白鼠飼料中，每日加E605 100p.p.m 在鼠体中并未发现有E605的累积，对于白鼠正常生长，食欲，皮毛均无显著影响。关于有机磷的慢性中毒問題，其他很多人也做过試驗，一般都認為当剂量較大时，产生胆碱酯酶的活性降低現象，但是一旦在飼料中停止加入有机磷，則受試动物胆碱酯酶活性在短期內即可恢复正常，而无任何后遺症。这些試驗都証明了，虽然一次进入体内的剂量过多时，会发生急性中毒現象；但如果剂量不超过 LD_{50} 的1/10則只能抑制部分胆碱酯酶的活性，而不会发生急性中毒也不会累积形成慢性中毒。

由于有机磷的毒性剧烈，超过一定的剂量即可发生中毒，因此很多国家都規定有残留极限。残留极限是指在食物中可能容許某些药剂残留的最大限量。一般在长期飼养中（只少两年以上），飼料中含有的剂量如果不超过残留极限的100倍，則受試动物应不致产生任何可以观察到的不正常的生理現象。因此，可以認為如果食品中的残留量小于这个极限时，虽然长期食用也可以絕对保証食用者安全无害。由于各国的研究資料不同，各国所規定的极限并不完全一致。E1059

的残留极限美国粮食药物管理局规定(1959年)为0.75p.p.m, 西欧国家联合组织1959年规定为零, 而苏联则规定为0.35p.p.m。对E605目前各国看法比较一致, 公认1 p.p.m的极限是合理的。当然这并不是永久不变的, 当对某种药剂性质又有了新的了解即可改变。例如美国原订馬拉硫磷的残留极限为1 p.p.m, 最近研究已知馬拉硫磷是一极安全的药剂, 因而已将残留极限提高到8 p.p.m。

二、使用E1059和E605在不同作物的残留量

(一) E1059 的特性及其在不同作物上的残留量

E1059是一种内吸剂, Tiety 氏将蚕豆叶浸于0.05%的E1059乳剂30秒, 随即用 P^{32} 进行示踪分析, 叶面当时沾附的E1059有61.5 p.p.m经1小时药液干燥后, 只剩下33.2p.p.m, 即在干燥期间已有46%蒸发逸失。剩下的E1059有75%渗入叶面内, 即相当于原有量的40%可以内吸。

E1059进入生物体以后, 原化合物受植物代谢的影响, 先转化为比原化合物对昆虫更毒的产物, 表现出强烈的内吸杀虫作用, 再经过一个时期后又分解为无毒的化合物。E1059在植物体内的分解受外界环境影响很大, 例如在通常室温下, 用0.05% E1059乳剂施蚕豆, 12日后叶中残留量为10p.p.m, 如果在大风吹袭下, 3日即降到12p.p.m; 在连续大雨洗淋下, 3日即降到4 p.p.m, 另外外子的溢泌也会造成内吸剂的大量逸失。因此, E1059进入植物体内以后, 经过一个时期, 其毒性即逐渐减退。所以使用E1059如经过一定的时期后再行收获, 一般即可保证安全。

根据国内外试验E1059在各种作物的农产品中残留量情况如下:

(1) 棉花: Козлова 曾用大量的E1059喷洒棉花(每亩40毫升, 约为我国一般用量的5—10倍)但并未在棉子中检出1059的残留。

(2) 高粱: 1959年吉林农科院将用E1059涂茎过的高粱的籽粒送北京大学生物系分析, 发现残留量高达8—60p.p.m; 但后来经吉林农科院, 中国农科院辽宁分院、吉林医大、沈阳医学院四处连续三年慎重测定结果, 均证明并无E1059的残留。

(3) 水稻: 浙江农大和农科院用施过1/8000的50% E1059乳油的水稻的稻谷和米糠进行测定发现其残留量为0.03—0.74 p.p.m。

(4) 玉米: 山东大学1960年测定用E1059和E605防治过的玉米, 发现残留量为0.3—5.8p.p.m。

(5) 苹果: Metcalf 氏应用 P^{32} 示踪法测定结果应用有效成分1/6400的1059乳剂在苹果上喷雾, 19日后残留量为0.084p.p.m; 30日后为0.0068p.p.m。Butler 氏的测定应用1/7500的浓度施药3次, 最后施药与收获间隔期73日时残留量为0.3p.p.m。中国农科院果树所与北京农大试验结果, 5月底打药一次, 收获时, 早熟种为0.28p.p.m, 中熟种为0.07p.p.m, 晚熟种为0.19p.p.m; 打药两次, 末次与收获间隔2月, 残留量0.57p.p.m。认为如在5月打药一次或打药二次, 相隔期三个月均可使残留量低于0.3p.p.m。

(6) 柑桔: 据 Metcalf 氏用有效成分1/3100浓度乳剂喷雾, 14日后果汁中残留量为0.007p.p.m, 果皮为0.22p.p.m, 31日后果汁增为0.013p.p.m即果皮吸收的E1059向果

內渗入。

(7) 叶菜类：据美国一些試驗資料，叶菜类在施药后 1—2 日內残留量都很大，約 2 p.p.m 以上。但是叶子生长的快，残留量也降低的快，一般認為，如每周施药一次，連續三次，药液浓度 1/3000 (50% 乳油)，每亩药液用量 120 斤，間隔期三周則残留不会超过极限的 0.75 p.p.m。

(8) 根菜：其地下部比地上部残留量要少的多。例如蘿卜叶子残留量达 5.9—6.4 p.p.m，而同时在根內仅有 0.1 p.p.m。馬鈴薯，甜菜的残留量也要比地上部分少 100 倍左右。

(9) 茶、烟：据北京农大測定在四月噴 1/4000 的 50% 的 E1059，10 日后用采收的叶子制成綠茶，其残留量为干量的 10 p.p.m，制成紅茶为 3.49 p.p.m。用 24 毫升的 50% 的 E1059 乳油涂茎的烟草，涂后两周采叶，制成干烟残留量 5.7 p.p.m，晾干烟为 17.5 p.p.m。

(二) E605 的毒性特点及在农作物上的残毒：

E605 只能从果皮或叶面渗入而不能传导，因此残毒問題比 E1059 要小。噴药后在植物面上經日光照射，接触氧气，雨露淋洗，蒸騰挥发要損失一些。据 Tap 应用 P^{32} 示踪的試驗：E605 粉剂在 45°C 下 100 小时后可損失 50%；在日光直射下 1.5 小时后損失 50%，100 小时后全部損失。据尤子平的試驗在水稻上施用乳剂，5 日后消失 75.7%，7 日后消失 92.8%。一般 E605 在作物表面的半衰期为 2—7 天，同时经过洗滌，可以除去絕大部分，因此美国在果树及蔬菜上都在广泛应用，只是在施药与收获的間隔期，农产品的残留极限有所規定，以保証食用安全。

(1) 水稻：日本应用 E605 治稻螟已有多年經驗，由于施药期一般都在吐穗前，与稻穗沒有直接口触机会，而 E605 无內吸传导作用，残效期很短，即或噴在稻穗上也不会种子內有残毒。据后藤等的測驗，他們分析了 16 个地区的大量样本，包括噴雾，噴粉，不同施药量与施药时期及不同的間隔期，均未发现残留。石仓和石井等人应用噴过 E605 的水稻米糠养白鼠，茎秆养山羊，用收获前一周噴药的小麦、大麦养雛鸡，均未发生中毒。

(2) 苹果：据 Tap 等的試驗在一般使用浓度下，比較阴凉的地区，苹果噴药后 4 天內的残量不会超过 0.25 p.p.m，在果实上半衰期一般为 6—7 日，即便在大量使用下，两周以后的残留量也不会超过 1 p.p.m 的极限。

(3) 蔬菜与茶叶：E605 在叶菜上的半衰期为 2—3 天，即便在較高的使用量下，两周后残量也不会超过 0.2 p.p.m。据北京农大試驗：噴 1/6000 E605 在 5 日后采收制成的綠茶含有 1.4—3.4 p.p.m，10 日后采收的为 1.5 p.p.m，如制成紅茶 5 天采收的为 0.8 p.p.m，10 天的残留为 0.36 p.p.m。

三、有机磷的使用技术

由于 E1059，E605 等有机磷杀虫剂具有巨毒，在使用中如不按照操作規程去作，例如有的生产队把 E1059 配成和 D.D.T 乳剂一样的浓度；有的生产队不管什么作物、不管什么虫害都用 E1059 和 E605；或不注意防护（有伤口不帶手套，噴药不帶口罩或逆风噴药，配药后不洗手，噴药时互相打鬧，彼此向身上噴药等等）或管理不当，麻痹大意，誤食誤用（当水喝了，用舌試药劲，用药瓶

装食品、酒醋等；用药治疮），都容易引起中毒，尤其很多地区农民对有机磷还缺乏应用的知識，因此在推广使用中必須对有机磷的品种、适用作物、适用浓度、施药时期，采收間隔期，以及施药技术規程等作出具体决定。1961年农业部召开的巨毒农药使用問題討論会上曾对E1059和E605的使用范围提出了建議，1962年在哈尔滨召开的全国植物保护学会又作了修正补充。

(1) 高粱：每株涂药0.5毫升1/200的50%的E1059稀释液，距高粱的收获間隔一个月以上。通过三年来酶化学試驗和动物飼养鉴定，証明在高粱种子内无毒，可以使用。但在涂药后不能采食高粱烏米（即高粱黑穗病）。至于高粱黑穗是否含有残毒尙待研究，治高粱蚜最好不用噴雾方法施药。

(2) 水稻：防治稻螟E605的效果就很好，因此不需要用E1059。其稀释倍数要在2,000倍以上，每亩用药量250斤左右，噴药与收获至少要間隔20天，进行噴洒施用。

(3) 小麦：在巨毒农药会上，对用有机磷拌小麦种子未作决定。据1962年全国植物保护学会成立大会討論意見，同意用E605拌种。但是E1059和3911因有內吸传导作用，国内尙无有关残毒的研究資料，可暫不使用，待有結果后再定。用有机磷噴治麦蚜的残毒研究結果也不多，也需要繼續研究再定。

(4) 油菜：有条件的地区可以应用E1059防治油菜幼苗期的蚜虫，但是噴洒后間下来的幼苗不得食用或作飼料。

(5) 苹果：防治苹果紅蜘蛛可以使用E1059 1/3000的浓度，噴洒不超过两次，最后噴药与采收期要間隔两个月。

(6) 柑桔：防治未結果的幼树可以用包扎或噴洒方法使用E1059。在成龄果树，

于采果后、开花前的安全期也可用E1059噴洒。在結果期間可使用1/2000以上的E605，施药与收获要間隔一月。

(7) 蔬菜：一律不用E1059。在有条件的国营农場或留种菜区，可以噴施低浓度的1/5000—1/10000的E605，噴药与收获期的間隔瓜类及根菜类至少七天，叶菜至少两星期。

(8) 棉花：前期防治棉蚜、紅蜘蛛可以使用E1059。防治棉花后期害虫如棉鈴虫、金鋼钻等，沒有必要使用E1059。棉田如間作粮食和蔬菜，則应服从蔬菜，粮食的需要，施药防治。

(9) 烟草：現在测定的应用E1059涂茎防治蚜虫的烟草残留量，超过允許的范围，还需要研究改进施药方法，确定安全的施药量与时期。

(10) 茶：采茶以前，在未获得可靠研究資料时，暫時不要使用E1059，但在停止采茶后，可以噴施E605。

有机磷杀虫剂是一种高效巨毒的农药。因为是“高效”，就应当积极的把它利用起来。但是因为它同时还有“巨毒”，使用时就应当慎重。尤其有很多农民缺乏对有机磷的使用知識，因此在推广时必须坚持“試驗、示范、推广”三步走的原则；先做出示范推广計劃，在准备推广的地区，先把有关技术推广站的干部进行一次訓練，使他們切实的掌握住有机磷的有关知識及使用技术。然后再由他們选一些点进行示范，在示范过程中，要特別加强宣传有关有机磷的毒力、使用操作規程，以及中毒的現象和解毒的办法等知識。最好在每个示范点都培养几名群众的技术員，使他們切实的把技术掌握起来。这样逐步为营，由点到面的扩大使用地区，

就可以避免或减少中毒事故的发生。同时对受过训练的干部要尽量稳定下来，不要轻易变动。这样不但对有机磷的推广应用而对整个植保工作也有好处。

药械不良（如使用中漏水等），往往容易在使用中发生中毒事故，因此喷雾器一定要事先检修好。

农药在农产品中的残毒问题，是关系到广大人民身体健康的大事，必须高度重视。目前国内在这方面的研究资料还很少，结果又不一致，虽然国外的资料很多，可以借镜；但是，由于使用的浓度方法、作物种类、地方的气象条件及栽培习惯的不同，我国的情况也不一定都与外国一致，因此如果缺少第一手的资料，总是使人不放心的，尤其以后生产新的品种时，这种需要就更为迫切。因此我们必须加强这方面的研究。但是由于对残毒的分析需要一定的设备和比较熟练的技术，不但要精于化学的微量分析，

而且还要对小动物的饲养营理和生理观察也要有经验，有时还需要利用同位素，因此最好在有关的部门例如医学科学院内专门设一个有关农药的残毒和保护的研究室，不要临时组织没有经验的人进行分析。因为不正确的结果，会得出错误的结论。如果没有残毒提出残毒或提出了不正确的残毒量，就会影响农药的应用；如果有残毒没有提出来或降低了实际的残毒量就会影响人的健康，这反而不如没有好。

我们河北省，在有机磷杀虫剂的合成上有南开大学，制造上有天津农药厂，使用上有农业科学院。如果在保护上再加上医学科学院，各方面很好的配合起来，对我国有机磷农药的发展，一定会有所贡献的。因此，我建议由省科委，是否可以把各方面的有关部门组织起来，成立一个有机磷农药的协作组，经常负责这方面的组织和协调工作，是会有好处的。