

三、农药工业发展史

现代农药工业是 20 世纪 40 年代有机农药大量出现以后逐渐发展形成行业的。在此之前，农药的使用已有悠久的历史，大体上可分为利用天然物质和利用化工产品两个阶段。在行业形成后从 40—80 年代的 40 多年里，农药工业迅速发展成为精细化工的一个大的行业。

1. 天然物质的利用

自古以来人类在农业生产和日常生活中经常遭受各种生物灾害的侵袭。古代人在同有害生物的斗争中，不断寻找各种防治方法，在利用植物、动物、矿物的有毒天然物质方面，积累了许多经验并流传下来，这就是化学防治方法和农药的起源。例如中国西周时期的《诗经·豳风·七月》里有熏蒸杀鼠的叙述，约公元前 240 年成书的《周礼》载有专门掌管治虫、除草的官职及所用的杀虫药物及其使用方法。古希腊诗人荷马也曾提到硫磺的熏蒸作用。中国在公元前 5—前 2 世纪成书的《山海经》中，有礬石（含砷矿石）毒鼠的记载。公元 533 年北魏贾思勰所著《齐民要术》里有麦种用艾蒿防虫的方法。公元 900 年前，中国已知道利用砒石防治农业害虫，到 15 世纪，砒石在中国北方地区已大量用于防治地下害虫和田鼠，在南方地区用于水稻防虫，这在明代宋应星所著《天工开物》里有详细记述，当时砒石已有工业规模的生产。明代李时珍收集了不少有农药性能的药物，载于其名著《本草纲目》中。从 16—18 世纪，世界各地陆续发现一些杀虫力强的植物，其中最著名的有烟草、鱼藤和除虫菊，至今仍在大量应用。

2. 农药专用产品的出现

近代化学工业出现以后，化工产品逐渐增加，其中不少被作为农药试用。同时，农业科学试验开始发展起来，农药的应用逐渐有了科学依据。除硫磺粉早有应用外，1814 年发现石硫合剂的杀菌作用，1867 年发现巴黎绿（含杂质的亚砷酸铜）的杀虫作用。19 世纪中期，欧洲的葡萄酒业遭到葡萄霜霉病的严重流行而发生危机。1882 年法国的 P·米亚尔代发现用硫酸铜和石灰配制的波尔多液，具有良好的防治葡萄霜霉病的效果，及时拯救了酿酒业，米亚尔代因此被赞扬为民族英雄，成为农药发展史上一个著名的事例。1892 年，美国开始用砷酸铅治虫，1912 年开始以砷酸钙代替砷酸铅。农药逐渐从一般化工产品的利用发展到专用品的开发，在化工产品中农药作为一个分类的概念开始形成。20 世纪初，随着有机化学工业的发展，农药的开发逐渐转向有机物领域。1914 年德国的 I·里姆发现对小麦黑穗病有效的第一个有机汞化合物即邻氯酚汞盐，1915 年由拜耳股份公司投产，这是专用有机农药发展的开端。20—30 年代，有机合成化学和昆虫学、植物病理、植物生理等生物科学的进步，为有机农药的研究开发创造了条件。30 年代以后，有机农药品种开始增多，在用途上杀虫剂、杀菌剂、除草剂等分类概念也逐渐确立。尽管一些早期品种的药效不够理想，应用规模不大，但农药作为专用化学品已相当明确。1931—1934 年美国的 W·H·蒂斯代尔等发现了二甲基二硫代氨基甲酸盐类的优良杀菌作用，开发出有机硫杀菌剂的第一个品种系列福美双类，标志着农药研究开发已达到专业化系统化阶段。农药工业迅速发展的条件已基本成熟。

3. 现代农药工业的发展

以第二次世界大战为分界线，农药工业从 40 年代开始，进入了飞跃发展

时期，很快形成一个新的精细化工行业。

(1) 农药行业的形成。1938 年瑞士嘉基公司的 P·H·米勒 (Müller/Paul Hermann, 1899 - 1965) 发现滴滴涕的杀虫作用，并于 1942 年开始生产。滴滴涕是第一个重要的有机氯杀虫剂，在战后一段时间大量应用于农业和卫生保健，起过很大作用，米勒因此获得诺贝尔奖金。1942 年英国的 R·E·斯莱德和法国的 A·迪皮尔同时发现六六六的杀虫作用，1945 年由英国卜内门化学工业公司首先投产。1942 年美国的 P·W·齐默尔曼和 A·E·希契科克发现 2,4-滴的除草性能，1943 年英国的 W·G·坦普尔曼和 W·A·塞克斯顿发现 2 甲 4 氯的除草性能，这两种除草剂分别在美国和英国投产。1943 年有机硫杀菌剂第二个系列的品种代森锌问世。从 1938 年起，德国法本公司的 G·施拉德尔等在研究军用神经毒气中，系统地研究了有机磷化合物，发现许多有机磷酸酯具有强烈杀虫作用，于 1944 年合成了对硫磷和甲基对硫磷。战后，此项技术被美国取得，对硫磷 1946 年首先在美国氰氨公司投产。在短短几年中，同时有如此多的重要品种开发投产，使农药工业出现前所未有的进步，奠定了形成行业的基础。应该指出，农药工业的发展，是当时化学工业发展到能提供多种廉价原料和有机单元反应技术发展成熟的结果。这些产品在农业上迅速推广应用，药效比旧品种显著提高，使化学防治方法成为植物保护的主要手段。

(2) 系列品种的发展。50—60 年代是有机农药的迅速发展时期，新的系列化品种大量涌现。在杀虫剂方面，有机氯杀虫剂继滴滴涕、六六六之后又出现了氯代环二烯和氯代苊烯系列。有机磷杀虫剂的品种增加最多，其中有对人畜毒性较低的马拉硫磷 (1950)、敌百虫 (1952)、杀螟硫磷 (1960) 等等。1956 年氨基甲酸酯类的第一个重要品种甲萘威投产，其后不断有新品种问世。在杀菌剂方面，1952 年出现了第三个系列有机硫杀菌剂克菌丹。其后，有机砷杀菌剂系列相继问世。1961 年日本开发了第一个农用抗生素杀稻瘟素-S。内吸性杀菌剂在 60 年代后半期的出现是一个重大进展，重要品种有萎锈灵 (1966)、苯菌灵 (1967)、硫菌灵 (1969) 等。在除草剂方面，开发的品种系列更多，重要的有苯氧羧酸、氨基甲酸酯、酰胺、取代脲、二硝基苯胺、二苯醚、三嗪、吡啶衍生物等系列。农药按用途分的各个类别都已形成，除杀虫、杀菌、除草三大类外，杀螨、杀线虫、杀鼠、植物生长调节剂中都有重要品种开发应用。众多农药品种的生产 and 广泛应用，日益扩大了农药工业在国民经济中的作用，农药工业出现繁荣发展的局面，产量 (表 18-3) 和销售额 (表 18-4) 均有较大增长。

表 18-3 世界农药产量的增长

年 份	1945	1955	1965	1975	1985
产量 (kt, 有效成分)	100	400	1000	1800	2000 以上

表 18-4 世界农药销售额的增长

年 份	1950	1960	1970	1980	1985	1990
销售额 (亿美元)	5	10	45	115	137.8	160 (预计)

(3) 品种的更新。农药广泛应用以后，由于滥用引起的人畜中毒事故增

多，环境污染和生态失调加重，有害生物的抗药性问题也严重起来。在此背景下，农药工业从 70 年代起加快了品种更新，新农药开发的重点转向以高效、安全为目标。一些药效较低或安全性差的品种如有机氯杀虫剂（包括滴滴涕、六六六）、某些毒性高的有机磷杀虫剂、有机汞和有机砷杀菌剂都渐被淘汰，而代之以相对高效、安全的新品种，如拟除虫菊酯杀虫剂、高效内吸性杀菌剂、农用抗生素和新的除草剂。农药工业的生产技术相应提高，质量有明显改进，剂型和施药技术多样化，品种增多，产量提高，朝着精细化工方向发展。与此同时，各国政府加强了对农药的法规管理，实行严格的审查登记制度，提倡科学合理地施药，到 80 年代，世界农药工业正走向全面发展的道路。

4. 中国农药工业的发展

中国在 40 年代仅有几家生产无机农药和植物性农药的加工厂。1944 年重庆国民党政府的农林部病虫药械制造实验厂首次合成滴滴涕并小量生产。中华人民共和国成立后，农药工业开始迅速发展。1950 年建成滴滴涕合成车间。同年，华北农业科学研究所研制成功六六六，于 1951 年投产。在 50 年代，全国已建立多套六六六和滴滴涕的合成装置，规模较大的有沈阳、天津、大沽等化工厂。有机氯杀虫剂的大量生产，对提高棉花、水稻产量起了很大作用，特别是在消灭自古以来灾害严重的飞蝗方面作出很大的贡献。1965 年有机氯杀虫剂产量已达 160kt 左右。50 年代初，北京农业大学和华北、华东等农业科学研究所已开始研制有机磷杀虫剂；1957 年采用本国技术的第一家有机磷生产厂——天津农药厂建成投产。同年，上海信诚化工厂和上海农业药械厂共同开发了敌百虫的生产工艺，于 1958 年投产。1956 年，第一个工业部门的农药研究开发机构在沈阳化工研究院设立。60 年代以来，全国各地扩建和新建了许多农药合成和加工厂，专业的研究开发机构纷纷成立。农药工业为满足农业发展的需要而迅速发展，其特点是全部采用本国开发的技术。历年来，已开发投产的品种超过 100 种。在杀虫剂方面，重点发展有机磷剂，开发的重要品种有：甲基对硫磷、乐果、敌敌畏、甲拌磷、马拉硫磷、杀螟硫磷、磷胺、氧乐果、甲胺磷、辛硫磷、久效磷等等，1970 年有机磷剂产量已达 50kt（有效成分）。此后，仍在继续增长。氨基甲酸酯杀虫剂的发展较晚，重要品种有甲萘威、速灭威等，80 年代年产量达到 7kt。其他开发投产的重要杀虫剂还有毒杀芬、杀虫脒、杀虫双、苏云金杆菌等。80 年代以来，拟除虫菊酯杀虫剂已开发投产，重要品种有氰戊菊酯、氯菊酯、胺菊酯等。在杀菌剂方面，历年开发生产的重要品种系列有：有机汞剂、有机砷剂、有机硫剂（福美类、代森类）、有机磷杀菌剂（稻瘟净、异稻瘟净）和其他类型的许多品种。1970 年沈阳化工研究院开发了内吸性杀菌剂多菌灵，以后发展成产量最大的内吸剂品种。80 年代开发的重要新品种有百菌清、唑菌酮、三环唑等。到 80 年代杀菌剂年产量已达到 12kt。在除草剂方面，历年开发生产的重要品种有 2,4-滴丁酯、2 甲 4 氯、五氯酚钠、敌稗、除草醚、莠去津、扑草净、绿麦隆、草甘膦、杀草丹等。到 80 年代，除草剂年产量已超过 10kt。在农用抗生素方面，从 70 年代以来已开发了许多品种，其中最重要的是上海市农药研究所 1976 年开发的井冈霉素，到 80 年代年产量已接近 1kt（有效成分），占农用抗生素总产量的 95% 以上。其他农药方面也开发投产了不少品种，重要品种有杀螨剂三硫磷、三氯杀螨醇等；杀鼠剂磷化锌，敌鼠钠和杀鼠钠等；植物生长调节剂赤霉素、萘乙酸、乙烯利、矮壮素、

助壮素等。此外，还有仓库熏蒸用的氯化苦、溴甲烷、磷化铝等都有相当数量的生产。从 70 年代末以来，中国农药工业开始加速品种更新。一些曾在历史上起过较大作用的老品种，例如六六六、滴滴涕从 1983 年起停止生产，有机砷制剂也渐趋淘汰，有机磷的品种也在调整更新，新的高效安全农药正在加速发展。从 1982 年 10 月起开始实施农药管理法规。发展趋势与世界农药工业是一致的。