

杀虫剂毒理学

吴海花 郭艳琼 编著

中国农业科学技术出版社

杀虫剂毒理学

吴海花 郭艳琼 编著

中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

杀虫剂毒理学 / 吴海花, 郭艳琼编著. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2010

ISBN 978 - 7 - 5116 - 0184 - 1

I. ①杀… II. ①吴…②郭… III. ①杀虫剂 - 毒理学
IV. ①TQ453

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 096644 号

责任编辑 杜新杰 赵 赞

责任校对 贾晓红

出 版 者 中国农业科学技术出版社

北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电 话 (010) 82106638 (编辑室) (010) 82109704 (发行部)
(010) 82109703 (读者服务部)

传 真 (010) 82109709

网 址 [http://www. castp. cn](http://www.castp.cn)

经 销 者 新华书店北京发行所

印 刷 者 北京富泰印刷有限责任公司

开 本 850 mm × 1 168 mm 1/32

印 张 10

字 数 240 千字

版 次 2010 年 5 月第 1 版 2010 年 5 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

——版权所有·翻印必究——

前 言

从最初利用天然产物的无机杀虫剂和植物源杀虫剂到 1938 年 Müller 合成滴滴涕进入有机合成杀虫剂时代，再到现在的以昆虫生长调节剂为代表的多类高效低毒杀虫剂，人类使用杀虫剂已有上千年的历史。杀虫剂的合理使用已成为当前农业生产上保产与增产的有效措施，并成为卫生保健上除虫防疫、维护人类健康的措施之一。但是，由于一些杀虫剂多非自然存在的物质，且常不易自然降解，残留期较长，对自然生态具有破性作用，形成公害，危害机体健康。如：有机氯杀虫剂滴滴涕在二次世界大战中开始大量地以喷雾方式用于对抗黄热病、斑疹伤寒、丝虫病等传染病虫媒，后在全球抗疟疾运动中起了很大的作用。但是，在 1962 年，美国海洋生物学家 Rachel Carson 在其发表著作《寂静的春天》中高度怀疑，滴滴涕进入食物链，最终会在动物体内富集，这是导致一些食肉和食鱼的鸟接近灭绝的主要原因。因此，从 20 个世纪 70 年代后滴滴涕逐渐被世界各国明令禁止在农业上使用，我国从 1983 年禁用。2007 年，我国停止甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺五种高毒有机磷杀虫剂的流通和使用。2009 年 7 月，苯基吡唑类杀虫剂氟虫腈因其对非靶标生物的杀灭作用被禁止使用。因此，对于杀虫剂新品种的开发要求越来越高，近年来国内外杀虫剂开发的方向是高效、低毒、低残留、无污染。但是，目前对于害虫的防治仍然主要是依赖于杀虫剂，了解杀虫剂对昆虫表皮的穿透、代谢及毒杀机理，对于科学合理地使用杀虫剂防治害虫是至关重要的。针对这些需要，特将有关杀虫剂毒理的理论知识编写成此书，可作为合理使用杀

虫剂的重要科学依据。

本书共分六章。第一章绪论，讲述杀虫剂的分类、发展史，及杀虫剂毒理学的概念、研究内容。第二章毒性作用的一般知识，讲述毒性作用的概念、分类。第三章杀虫剂的穿透与转运，讲述杀虫剂侵入虫体的途径、杀虫剂的穿透及在虫体内的分布与排泄。第四章杀虫剂的代谢，讲述杀虫剂进入昆虫体内后的初级代谢、次级代谢及与杀虫剂代谢相关的主要酶系。第五章杀虫剂及杀虫剂的毒性作用，讲述常用的各类杀虫剂的理化性质、化学结构及对昆虫的毒杀机理。第六章昆虫的抗药性，讲述抗药性的产生、抗性测定和抗性机理。

本书虽经多次修订、增补、校正，最后才定稿，但限于业务水平，资料有限，书中不免有错误或不足之处，恳请同行与广大读者指正，以便及时修订与增补。

编 者

2010年3月20日

目 录

第一章 杀虫剂毒理学的基本概念	(1)
第一节 杀虫剂的基本概念	(1)
一、杀虫剂的含义	(1)
二、杀虫剂的分类	(1)
三、杀虫剂的发展现状及展望	(4)
第二节 杀虫剂毒理学	(11)
一、杀虫剂毒理学的含义	(11)
二、杀虫剂毒理学的内容	(11)
第二章 毒性作用的一般知识	(16)
第一节 毒物及毒素	(16)
一、毒物 (toxicant or poison)	(16)
二、毒素 (toxin)	(16)
第二节 毒性和选择毒性	(17)
一、毒性 (toxicity)	(17)
二、选择毒性	(17)
第三节 毒性作用的概念	(17)
第四节 毒性参数	(18)
一、致死剂量 (lethal dose, LD)	(18)
二、阈剂量和无作用剂量	(20)
第五节 毒性作用的几个基本问题	(21)
一、剂量 (dose)	(21)
二、效应 (effect)	(22)
三、反应 (response)	(22)

四、剂量 - 反应关系和剂量 - 效应关系	(23)
第六节 毒性作用类型	(26)
一、急性毒性作用 (acute toxical effect)	(26)
二、亚急性毒性作用 (subacute toxical effect)	(27)
三、慢性毒性作用 (chronic toxical effect)	(27)
四、亚慢性毒性作用 (subchronic toxical effect)	(28)
五、联合毒性作用 (joint toxical effect)	(28)
六、选择毒性作用	(31)
第三章 杀虫剂的穿透与转运	(33)
一、杀虫剂进入昆虫体内的途径	(34)
二、杀虫剂的穿透	(36)
三、杀虫剂在昆虫体内的转运	(41)
四、杀虫剂在昆虫体内的分布	(44)
五、药剂从血液到达作用部位——神经系统	(45)
六、昆虫体内排泄杀虫剂的过程	(46)
第四章 杀虫剂的代谢	(49)
第一节 初级代谢	(49)
一、氧化代谢	(49)
二、水解作用	(57)
三、还原作用	(64)
第二节 次级代谢	(65)
一、耦合作用的特点	(65)
二、耦合作用的类型	(66)
三、杀虫剂的耦合作用	(71)
第三节 与杀虫剂代谢相关的主要酶	(77)
一、微粒体多功能氧化酶	(77)
二、酯酶	(91)
三、谷胱甘肽 S-转移酶	(97)

第五章 杀虫剂及杀虫剂毒理	(121)
第一节 昆虫神经生理与神经毒剂	(121)
一、神经元与神经系统	(124)
二、神经系统的电生理学	(127)
第二节 有机氯杀虫剂及其毒理机制	(140)
一、有机氯杀虫剂的理化性质及特点	(141)
二、常见有机氯杀虫剂	(145)
三、有机氯杀虫剂的毒理机制	(148)
第三节 有机磷杀虫剂及其毒理作用	(156)
一、有机磷杀虫剂的理化性质与特点	(156)
二、常用有机磷杀虫剂	(161)
三、有机磷杀虫剂的毒理作用	(171)
第四节 氨基甲酸酯类杀虫剂的毒理作用	(172)
一、氨基甲酸酯类杀虫剂的理化性质与特点	(172)
二、常用的氨基甲酸酯类杀虫剂	(175)
三、氨基甲酸酯类杀虫剂的毒理作用	(181)
第五节 拟除虫菊酯类杀虫剂及其毒理作用	(182)
一、拟除虫菊酯类杀虫剂的理化性质及特点	(182)
二、常用拟除虫菊酯类杀虫剂及其结构式	(191)
三、拟除虫菊酯类杀虫剂的毒理作用	(195)
第六节 昆虫生长调节剂的毒理作用	(198)
一、几丁质合成抑制剂 (Chitin synthesis inhibitors) ...	(198)
二、保幼激素类似物 JHA (Juvenile Hormone Analog) ...	(203)
三、蜕皮激素类似物 MHA (Molting Hormone Analog) ...	(205)
四、其他昆虫生长调节剂 (四环三萜类化合物)	(206)
五、昆虫生长调节剂的毒理作用	(207)
第七节 沙蚕毒素类杀虫剂的毒理作用	(208)
一、沙蚕毒素类杀虫剂的种类及用途	(209)

二、特点	(211)
三、沙蚕毒素类杀虫剂的中毒症状与毒理机制	(212)
第八节 烟碱及烟碱类杀虫剂的作用机理	(214)
一、烟碱	(214)
二、烟碱类杀虫剂	(216)
第九节 呼吸毒剂	(221)
一、作用于三羧酸循环的呼吸毒剂	(221)
二、作用于呼吸链的呼吸毒剂	(222)
三、氧化磷酸化作用的抑制剂（解偶联剂）	(224)
四、能量转移系统（磷酸化作用）抑制剂	(225)
第十节 昆虫行为干扰剂作用机理	(226)
一、信息素	(226)
二、拒食剂	(229)
三、其他行为干扰剂	(232)
第六章 昆虫的抗药性	(235)
第一节 昆虫抗药性概述	(235)
一、昆虫抗药性的定义	(235)
二、昆虫抗药性的发展简况	(236)
三、昆虫抗药性的进化起源	(236)
四、昆虫抗药性的分类	(237)
五、昆虫抗药性的检测方法	(239)
第二节 抗性测定	(249)
一、剂量 - 死亡率之间的关系	(249)
二、半数致死量和回归式的求法	(253)
三、抗药性的检测及 b 值的意义	(256)
第三节 昆虫抗性机理概述	(260)
一、穿透作用降低与抗性的关系	(261)
二、解毒酶与抗性的关系	(263)

三、靶标抗性的研究进展	(271)
第四节 杀虫剂混用的毒力测定	(287)
一、杀虫剂混用的原则	(287)
二、杀虫剂混用的联合作用	(288)
三、联合作用的评价方法	(289)

第一章 杀虫剂毒理学的基本概念

第一节 杀虫剂的基本概念

一、杀虫剂的定义

杀虫剂一般定义为杀死昆虫的有毒化合物。但是，这个定义是有许多条件的。首先，所谓“有毒”是一个与剂量有关的概念。一些所谓有毒的物质在用低剂量时，也可以不表现毒性，而一些所谓不具毒性的物质，在高剂量时也可以杀死生物。其次，有毒与生物对象也是有关系的。对于一种生物有毒的物质，可能对另一种生物低毒，甚至无毒。再次，我们目前的杀虫剂并不都是“杀死”作用，今天的杀虫药剂也包括“抑虫剂”，即抑制昆虫使其不危害动植物的化合物。

二、杀虫剂的分类

(一) 按作用方式可分为

1. 胃毒剂：由害虫的口器吃进带有药剂的植物组织、汁渣或毒饵，经害虫消化系统吸收而使害虫中毒致死的药剂。如乙酰甲胺磷、敌百虫等。

2. 触杀剂：害虫接触药剂后，药剂从表皮、足、触角、气门等部位进入虫体，使害虫中毒致死的药剂。如马拉硫磷等有机磷杀虫剂，拟除虫菊酯类杀虫剂等。

3. 熏蒸剂：药剂在常温下能挥发成有毒气体，或经过一定

的化学作用而产生的有毒气体，通过害虫的气门及呼吸系统进入体内，而使害虫中毒致死的药剂。如溴甲烷、磷化氢、敌敌畏。

4. 内吸杀虫剂：药剂能被植物的根、茎、叶等组织吸收，并传导至植物的其他部位，或由种子吸收后传导至幼苗乃至植株的各部位，其药量足以使在其中危害的害虫中毒致死的药剂。如氧乐果、乐果、甲拌磷、甲基异柳磷、甲基硫环磷等。

5. 忌避剂：药剂本身无毒杀害虫的作用，但其所具有的特殊气味，使害虫忌避，由此达到保护农作物不受危害的药剂。如樟脑丸可因此保护衣物。

6. 拒食剂：农药施用在农作物上被害虫接触或取食后，破坏害虫正常的生理机能和消化道中消化酶的分泌，并干扰害虫的神经系统，使害虫拒取食料，最后使虫体逐渐萎缩饿死，不死的昆虫也会发生生理性的萎缩变态的药剂。如杀虫脒、多种萜类化合物（如印楝素等）。

7. 引诱剂：是一类可以诱集各种害虫尔后加以杀灭的药剂。应用较多的是由雌性昆虫释放出来的一种极微量就能引诱同种雄虫进行交配的性引诱剂。性引诱剂在空气中达到一定含量时，会使害虫迷向，减少交尾、产卵和繁殖，从而减少害虫的危害。如棉铃虫性诱素、红铃虫性诱素、大螟性诱素、小菜蛾性诱素等。

8. 不育剂：当昆虫接触或吸食这种药剂后，破坏其生殖器官功能，使其失去生殖能力，造成雌性昆虫虽交配而不产卵，或产的卵不能正常孵化，即使孵化后代也不能正常生育繁殖，使种群数量减少，甚至在一定范围内绝种的药剂。如替派、噻替派等。

9. 特异性昆虫生长调节剂：这类药剂主要是干扰和破坏害虫的正常新陈代谢，抑制几丁质合成，致使幼虫畸形或死亡。如灭幼脲、氟苯脲、噻嗪酮、氟啶脲、除虫脲、氟铃脲、早熟素等。

目前,许多有机合成农药同时具有几种杀虫作用。例如大多数有机磷农药都兼有胃毒和触杀作用;氧乐果、久效磷、甲胺磷既有触杀、胃毒作用,又有内吸杀虫作用;大多数拟除虫菊酯类杀虫剂既有胃毒、触杀作用,又有一定的忌避作用。这些兼有多种杀虫作用的杀虫剂,可称为综合杀虫剂。

(二) 按毒理作用可分为

1. 神经毒剂:作用于害虫的神经系统,如滴滴涕、对硫磷、克百威、除虫菊酯等。
2. 呼吸毒剂:抑制害虫的呼吸酶,如氰氢酸等。
3. 生殖毒剂:或不育性药剂,即造成昆虫不育、不产卵或卵不孵化的化合物,如绝育磷、唑磷嗪、不育津、六甲嘧胺等。
4. 物理性毒剂:如矿物油剂可堵塞害虫气门,惰性粉可磨破害虫表皮,使害虫致死。
5. 特异性杀虫剂:引起害虫生理上的反常反应,如使害虫离作物远去的驱避剂,以性诱或饵诱诱集害虫的诱致剂,使害虫味觉受抑制不再取食以致饥饿而死的拒食剂,作用于成虫生殖机能使雌雄之一不育或两性皆不育的不育剂,影响害虫生长、变态、生殖的昆虫生长调节剂等。

(三) 按化学成分和来源分类

1. 无机杀虫剂:如砷酸铅、砷酸钙、亚砷酸盐、氟化钠、氟硅酸钠、硫磺、磷化锌等。这类杀虫剂一般药效较低,对作物易引起药害,而砷剂对人毒性大。因此,自有机合成杀虫剂大量使用后,大部分已被淘汰。

2. 有机杀虫剂:包括天然的及人工合成的。

(1) 天然有机杀虫剂

①植物性杀虫剂:如鱼藤、烟碱、除虫菊、烟草、松脂、茴蒿素、楝素(印楝素、川楝素)等。

②矿物性杀虫剂:如柴油乳剂、石油乳剂。

③动物性的：如沙蚕毒素、保幼激素类似物。

④微生物杀虫剂：有的是由于细菌、病毒等造成昆虫疾病以致死亡，有的是由这些微生物中产生的毒素来杀虫，如苏云金杆菌、黄地老虎颗粒体病毒、棉铃虫颗粒体病毒、菜青虫颗粒体病毒、菜蛾颗粒体病毒、白僵菌、绿僵菌、赤座霉菌。

(2) 人工合成有机杀虫剂

①有机氯类杀虫剂：如滴滴涕、林丹、毒杀芬等。

②有机磷类杀虫剂：如敌百虫、敌敌畏、马拉硫磷、辛硫磷、乐果、氧乐果、甲拌磷、乙拌磷、灭蚜硫磷、甲胺磷、甲基异柳磷、甲基硫环磷等。

③氨基甲酸酯类杀虫剂：如甲萘威、抗蚜威、速灭威、异丙威、仲丁威等。

④其他有机氮类杀虫剂：如甲脒类的杀虫剂、沙蚕毒素类的杀螟丹等。

⑤菊酯类杀虫剂：如高效氯氟氰菊酯、戊菊酯、甲氰菊酯、醚菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、S-氰戊菊酯、氟氰戊菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯、顺式氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯菊酯、溴氰菊酯。

⑥其他杀虫剂：如氟啶脲、除虫脲等苯基脲类，氟铃脲等酰基脲类，杀虫双、多噻烷等人工合成沙蚕毒素系列，属新发展起来的杀虫剂和特异性杀虫剂，现已广泛应用于农作物上。

三、杀虫剂的发展现状及展望

(一) 从无机杀虫剂到有机杀虫剂

在远古时期，就有人试用各种物质来防治害虫，我国民间用艾草熏蒸驱虫以及用油类治虫的年代都很早。但是，真正使用化学物质防治害虫是比较晚的，只有在化学作为一门科学出现之后，才有了我们目前所称的杀虫剂。在早期，人们往往是凭着以

往的经验，将一些对人类本身有毒的化合物在昆虫上试用，例如砒霜（砷素剂）、水银或汞制剂、石灰、硫磺等。在这一时期中也有一部分是前人经验中摸索知道的有毒植物，例如烟草、鱼藤等。

到 19 世纪，由于化学的发展，更多的新化学物质被试验用来杀虫，施药的方法也有了改进。在这时期中，砷素剂中有更多种类被应用，关于它对植物的安全性有了改善；氟素剂开始试用，油类有了发展，并且改为用乳剂的方式使用。更多的植物杀虫剂被陆续发现，而用化学合成的有机化合物作为杀虫剂也有了开端。20 世纪 20 年代是化学防治的一个新阶段。第一次世界大战化学武器的使用刺激了毒物化学的发展，间接地促进了对害虫的化学防治法的研究。在战争中使用的多种毒气，后来成为防治害虫的熏蒸剂。同时，综合有机化合物作为杀虫药剂的研究有了很大的发展，硫氰酸酯，二硝基化合物等都是在这个时期中发展起来的。但是，在杀虫剂发展史中，有机化合物占绝对优势只是到第二次世界大战期间才如此。这个新阶段可以用滴滴涕的发现与使用为标志。

1938 年瑞士嘉基公司的米勒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。滴滴涕是一种既有胃毒、又有触杀作用的杀虫剂，它的杀虫面广，毒力强。它的出现整个改变了杀虫剂发展的方向；此后杀虫剂的研究几乎完全在有机化合物方面进行了。在第二次世界大战期间，出现了第二个这样高效的杀虫剂“六六六”。1942 年英国的斯莱德和法国迪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。在大战结束之后，又发现了德国在战争期间对于杀虫药剂研究的资料，开辟了又一类新的有机杀虫剂，即所谓的“有机磷杀虫剂”。从 1938

年起，德国法本公司的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，对硫磷于1946年首先在美国氰胺公司投产。50~60年代是有机杀虫剂的迅速发展时期，新的系列品种大量涌现。有机氯杀虫剂继滴滴涕、六六六之后又出现了氯代环戊二烯和氯代茛烯系列。有机磷杀虫剂的品种增加最多，其中对人畜毒性较低的有马拉硫磷、敌百虫、杀螟硫磷等。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。

以无机化合物如硫磺，天然植物如除虫菊的第一代杀虫剂经历了约两千年的发展史。取而代之的是有机杀虫剂，即有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类杀虫剂，作为第二代杀虫剂自20世纪40年代至70年代中期先后合成，短短30年发展至1300余种。尤其是60年代、70年代全球的杀虫剂发展最为迅猛，但由于有机氯类在人类及动物体内蓄积，自然环境不易降解使环境污染等，自70年代初各国陆续禁用其中大部分品种。有机磷及氨基甲酸酯克服上述缺点，但对高等动物毒性高，并因长期使用产生了广泛的抗药性。

（二）拟除虫菊酯类杀虫剂发展迅速

自20世纪70年代后期，高效、广谱、低毒的拟除虫菊酯类备受重视而异军突起。拟除虫菊酯类杀虫剂是一类新型仿生合成的杀虫剂，是改变天然除虫菊酯的化学结构衍生的合成酯类。天然除虫菊素是古老的植物性杀虫剂除虫菊花的主要有效成分，其化学结构到20世纪40年代才被研究确定，此后，开始了类似物质的合成研究。1949年，美国的谢克特等合成了第一个商品化的类似物烯丙菊酯。在50~60年代，又有一些类似化合物陆续研制成功，通称为合成拟除虫菊酯。这些早期品种与天然除虫菊素一样，在光照下易分解失效，仅适用于室内条件下防治害虫。

许多科学家为此进行了长期研究，以弄清分子结构中易被光分解的不稳定部位，其中包括英国化学家埃利奥特特领导的小组。70年代初，他们在结构改变中取得突破性的成功，合成了第一个适用于农林害虫防治的光稳定性样品氯菊酯。此后不断出现许多光稳定性品种，被称为第二代拟除虫菊酯，其中还包括了不含三元环的氰戊菊酯。80年代以来，结构改变的研究仍在深入，并有了新的进展。例如结构中引入氟原子的品种兼具杀螨或抑螨效能。又如把酯键改为醚键后，可大大降低对鱼的毒性等。由易光解的烯丙菊酯、胺菊酯等发展到光稳定性好的溴氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯等，从而被广泛应用于室外田间害虫的防治。每公顷用量由有机氯的几千克、有机磷的几十克降至几克，成为高效杀虫剂，有人称为第三代杀虫剂。然而它们仍有不足之处：①为触杀而无内吸作用；②对蜚蠊效果低；③对鱼、蜂等剧毒；④低蒸气压而不能熏杀；⑤生物活性取决于特殊的立体化学结构，而工业品往往是各种异构体的混合物。后来发展的含氟拟除虫菊酯，如氟氯菊酯、氟氰菊酯、氟氯苯菊酯、氯胺氰菊酯等，对螨类有一定的杀灭效果，从而使拟除虫菊酯的使用范围进一步扩大。但这类杀虫剂随着使用时间的延长，抗性问题的日益突出。

(三) 昆虫调节剂的发展

昆虫调节剂可分为昆虫生长调节剂及昆虫行为调节剂，它们大多数是人工模拟昆虫内源性激素而合成，以破坏害虫正常生理功能而达到防治目的。昆虫生长调节剂，包括几丁质合成抑制剂如灭幼脲（对鳞翅目害虫高效）、氟苯脲（对鳞翅目、膜翅目害虫特效）；拟保幼激素如烯虫酯；抗保幼激素，如早熟素等。昆虫行为调节剂包括信息素如红铃虫性引诱素；拒食剂如印楝油等。它们均具有高度选择性，对人畜安全，不污染环境，被称为无公害杀虫剂，即第四代杀虫剂。