

New Agrochemicals
Discovery and Synthesis

新农药 创制与合成

刘长令 柴宝山 主编



化学工业出版社

**New Agrochemicals
Discovery and Synthesis**

新农药 创制与合成

刘长令 柴宝山 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据农药品种的结构类型,按杀虫剂、除草剂、杀菌剂三大类对 20 世纪 80 年代以后开发的重要品种(含正在开发中的新品种)的创制经纬进行了归纳与总结。其中,每个农药品种均按品种简介、创制经纬以及合成方法进行了介绍与分析。另外,还阐述了当前农药的研究动向,详细介绍了 2005 年以来具有农药生物活性的化合物的研究进展。

本书实用性强、信息量大、内容齐全、重点突出,是从事新农药研究工作的必备工具书,可供新药研发人员及高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

新农药创制与合成/刘长令,柴宝山主编. —北京:化学工业出版社,2013.6

ISBN 978-7-122-17305-8

I. ①新… II. ①刘… ②柴… III. ①农药-生产工艺 IV. ①TQ450.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 113636 号

责任编辑:刘 军
责任校对:宋 玮

文字编辑:咎景岩
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京市永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 38½ 字数 781 千字 2013 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:128.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编：刘长令 柴宝山

副 主 编：杨吉春 关爱莹 吴 峤 迟会伟

编写人员：（按汉语拼音排序）

柴宝山	陈 伟	迟会伟	关爱莹
郝树林	焦 爽	李慧超	李 森
李 青	李学建	刘长令	马 森
任兰会	孙旭峰	王立增	王秀丽
吴 峤	谢 勇	徐 英	杨 帆
杨吉春	杨 莉	张金波	张静静

前言

农药是与人类生存活动紧密相关的一类重要的农用化学品, 20 世纪 90 年代以来, 农药安全性的各项标准趋于严格化, 淘汰了部分农药品种的同时也限制了农药的继续发展, 因而农药工业一直处于不断更新的动态发展中, 在这种背景下, 谁能引领新农药创制开发的新潮流, 谁就能主宰农药市场。

新农药创制研究的实质就是自主创新, 需要化学、农学、生物学、环保学、计算机技术等多学科多专业的密切配合。在西方发达国家, 一个新农药品种从高活性化合物发现直至商品化通常需要 10 年时间, 耗资 2.6 亿美元。我国虽然经过“十五”、“十一五”和目前的“十二五”, 新药创新研究的投入大幅度增加, 如“十二五”全国投入经费估计达到 5 亿元, 但与国外还是有很大差距; 在此期间, 我国的新农药创制水平得到了显著的提高, 有多个产业化品种出现; 尽管如此, 目前我国的新农药创制尚处于起步阶段, 与国外公司差距还是比较大的。所以, 需要我们不断总结探索适合我国新农药创制的方法, 进而开发出有效防治病、虫、草害的新产品。

目前, 新农药创制的方法主要有: 随机筛选、天然产物、化学文献(尤其指专利文献, 即大家常说的 me-too-chemistry)、组合化学、生物合理设计或以结构为基础的分子设计等。我国也加大了对新农药创制方法学的研究, 包括应用成效显著的新农药创新方法——中间体衍生化方法, 获得了国家“十二五”科技支撑计划项目的大力支持。

为了更好地研究新农药创制方法, 本书详细归纳总结了 20 世纪 80 年代以来开发的农药品种的创制经纬, 并简要介绍了其合成方法, 希望能给广大新药创制工作者以启示。

本书在编写过程中得到了众多同事、朋友的帮助, 在此表示感谢。参与本书编写的人员还有: 李洋、刘允萍、张静、何晓敏、张茜、伍强、马士存、田俊锋、黄光、范玉杰、朱敏娜、姜美锋、张志国、周银平、刘若霖、陈高部、彭永武、刘远雄、李林、胡耐冬、杨浩、聂开晟、余永红、宋玉泉、于春睿、张敏恒、赵平、严秋旭、李新、范文玉、杨丙连、于福强、王学玲、叶艳明、薛有仁、董燕、任玮静、姜爱汝、刘淑杰、王丽颖等。

虽然笔者竭尽全力希望把本书编写得尽善尽美, 但由于水平有限, 加之书中涉及知识面广, 书中遗漏、不足之处在所难免, 敬请同行和读者批评指正。

编者

2013 年 3 月

目 录

第一章 农药使用、研发与创制现状 /1

一、农药使用现状	1
二、农药研发、创制现状	6
参考文献	12

第二章 新农药创制的途径与方法 /13

第一节 新农药创制的程序	13
一、新农药与新农药创制	13
二、我国新农药创制基本程序	13
三、农药创制的特点	14
四、目前国际公司的研发程序	15
第二节 新农药研究从开发到商品化需要做的工作	16
一、先导研究阶段	17
二、高活性化合物的深入筛选阶段	17
三、候选创制品种的研究开发阶段	18
四、创制品种的产业化开发阶段	18
第三节 具体创制途径与方法	18
一、先导化合物的发现	18
二、先导化合物的优化	26
第四节 我国创新应采取的策略	36
一、目前我国新农药创制概况	36
二、我国新农药创制应采取的策略	37
三、中间体衍生化方法	38
四、中间体衍生化方法的应用效果	39

参考文献	41
------------	----

第三章 杀虫剂的创制经纬与合成方法 / 44

第一节 沙蚕毒素类	44
一、沙蚕毒素类杀虫剂的创制经纬	45
二、沙蚕毒素类杀虫剂的合成方法	46
第二节 双酰胺类	46
一、双酰胺类杀虫剂的创制经纬	47
二、双酰胺类杀虫剂的合成方法	49
三、氰虫酰胺的合成方法	53
第三节 新烟碱类	53
一、新烟碱类杀虫剂的创制经纬	55
二、新烟碱类杀虫剂的合成方法	58
第四节 噁二嗪类	63
一、茚虫威的创制经纬	63
二、茚虫威的合成方法	65
第五节 吡唑类	66
一、氟虫腈类杀虫剂的创制经纬	66
二、吡螨胺的创制经纬	69
三、吡唑类杀虫剂的合成方法	71
第六节 嘧啶胺类	77
一、嘧啶胺类杀虫剂的创制经纬	78
二、嘧啶胺类杀虫剂的合成方法	78
第七节 吡咯类	80
一、吡咯类杀虫剂的创制经纬	80
二、吡咯类杀虫剂的合成方法	81
第八节 季酮酸酯类	82
一、季酮酸酯类的创制经纬	82
二、季酮酸酯类合成方法	83
第九节 拟除虫菊酯类	85
一、拟除虫菊酯类杀虫剂的创制经纬	86
二、菊酯类化合物的合成方法	91
第十节 苯甲酰脲类	95
一、苯甲酰脲类杀虫剂的创制经纬	96

二、苯甲酰脲类杀虫剂的合成方法	97
第十一节 双酰肼类	101
一、双酰肼类杀虫剂的创制经纬	102
二、双酰肼类杀虫剂的合成方法	103
第十二节 其他类	107
一、哒螨灵	107
二、氰氟虫腴	108
三、pyrifluquinazon	110
四、苯氧威、吡丙醚	111
五、噻嗪酮	113
六、三氟甲吡醚	114
七、乙螨唑	116
八、联苯肼酯	117
九、丙烯腈类/酰基乙腈类	119
十、啞螨胺	121
十一、啞螨醚	124
十二、啞螨酯	124
十三、吡蚜酮	125
参考文献	127

第四章 除草剂的创制经纬与合成方法 / 129

第一节 磺酰脲类	129
一、磺酰脲类除草剂的创制经纬	131
二、磺酰脲类除草剂的合成方法	133
第二节 咪唑啉酮类	146
一、咪唑啉酮类除草剂的创制经纬	147
二、咪唑啉酮类除草剂的合成方法	147
第三节 嘧啶氧(硫)苯甲酸酯类	150
一、嘧草硫醚、双草醚和嘧草醚的创制经纬	151
二、环酯草醚的创制经纬	152
三、pyrimisulfan 和 triafamone 的创制经纬	152
四、嘧啶氧(硫)苯甲酸酯类除草剂的合成方法	155
第四节 三唑并嘧啶磺酰胺类	160

一、三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂的创制经纬	160
二、三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂的合成方法	161
第五节 三酮类	164
一、三酮类除草剂的创制经纬	165
二、三酮类除草剂的合成方法	166
第六节 异噁唑类	168
一、异噁氯草酮和异噁唑草酮的创制经纬	168
二、methiozolin、fenoxasulfone 和 pyroxasulfone 的创制经纬	169
三、异噁唑类除草剂的合成方法	170
第七节 吡唑类	173
一、吡唑类除草剂的创制经纬	174
二、吡唑类除草剂的合成方法	175
第八节 三唑类	179
一、三唑类除草剂的创制经纬	179
二、三唑类除草剂的合成方法	179
第九节 三唑啉酮类	180
一、甲磺草胺的创制经纬	181
二、氟酮磺隆和丙苯磺隆的创制经纬	181
三、thiencarbazone 的创制经纬	182
四、三唑啉酮类除草剂的合成方法	183
第十节 脲嘧啶类或嘧啶二酮类	188
一、脲嘧啶类除草剂的创制经纬	189
二、脲嘧啶类除草剂的合成方法	190
第十一节 N-苯基酞酰亚胺类	192
一、N-苯基酞酰亚胺类除草剂的创制经纬	192
二、N-苯基酞酰亚胺类除草剂的合成方法	193
第十二节 环己烯二酮类	195
一、环己烯二酮类除草剂的创制经纬	196
二、环己烯二酮类除草剂的合成方法	197
第十三节 吡啶类	198
一、吡啶类除草剂的创制经纬	198
二、吡啶类除草剂的合成方法	198
第十四节 芳氧苯氧丙酸酯类	200
一、芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的创制经纬	200

二、芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的合成方法	202
第十五节 酰胺类	203
一、酰胺类除草剂的创制经纬	204
二、酰胺类除草剂的合成方法	204
第十六节 其他类	206
一、环丙嘧啶酸	206
二、环戊噁草酮	208
三、氟唑草胺	209
四、氟噻乙草酯	210
五、四唑酰草胺	211
六、氟吡啶草酯	211
七、三嗪类	213
八、氯氟草醚	215
九、吡草酮	217
十、茚草酮	217
十一、噁嗪草酮	218
参考文献	218

第五章 杀菌剂的创制经纬与合成方法 / 221

第一节 酰胺类	221
一、酰胺类杀菌剂的创制经纬	223
二、酰胺类杀菌剂的合成方法	229
第二节 甲氧基丙烯酸酯类	240
一、甲氧基丙烯酸酯类的创制经纬	241
二、甲氧基丙烯酸酯类的合成方法	252
第三节 三唑类	266
一、三唑类杀菌剂的创制经纬	267
二、三唑类杀菌剂的合成方法	269
第四节 咪唑类杀菌剂	277
一、咪唑类杀菌剂的创制经纬	278
二、咪唑类杀菌剂的合成方法	279
第五节 噁唑类杀菌剂	281
一、噁唑类杀菌剂的创制经纬	281

二、噁唑类杀菌剂的合成方法	282
第六节 吡咯类	283
一、吡咯类杀菌剂的创制经纬	283
二、吡咯类杀菌剂的合成方法	285
第七节 吡啶类	286
一、吡啶类杀菌剂的创制经纬	287
二、吡啶类杀菌剂的合成方法	289
第八节 嘧啶类	290
一、嘧菌环胺、嘧菌胺的创制经纬	291
二、氟嘧菌胺的创制经纬	291
三、嘧啶类杀菌剂的合成方法	291
第九节 喹(唑)啉(酮)	293
一、喹(唑)啉(酮)类杀菌剂的创制经纬	293
二、喹(唑)啉(酮)类杀菌剂的合成方法	294
第十节 氨基甲酸酯类	295
一、氨基甲酸酯类杀菌剂的创制经纬	296
二、氨基甲酸酯类杀菌剂的合成方法	297
第十一节 其他类	298
一、吡唑磺菌胺	298
二、meptyldinocap	300
三、flutianil	301
四、辛唑嘧菌胺	301
五、pyriofenone	302
六、fenpyrazamine	303
参考文献	304

第六章 新农药研究动向 / 306

第一节 世界农药创制概述	306
第二节 2005 年以来开发的农药品种	309
一、杀虫剂	309
二、除草剂	312
三、杀菌剂	315
第三节 2005 年以来具有农药活性化合物的研究进展	320

一、酰胺类化合物	320
二、鱼尼丁类化合物	372
三、三唑并嘧啶及其类似物	389
四、strobilurins 类化合物	403
五、异噁唑（啉）类化合物	406
六、吡唑类化合物	419
七、烯酮类化合物	434
八、嘧啶类化合物	448
九、脲嘧啶类化合物	465
十、芳氧苯氧丙酸酯类化合物	466
十一、有机磷类化合物	467
十二、亚胺类化合物	469
十三、嘧啶（嗪）类化合物	483
十四、磺酰胺类化合物	492
十五、季酮酸酯类化合物	500
十六、吡啶类化合物	506
十七、哒嗪（酮）类化合物	516
十八、三唑（硫）（酮）类化合物	523
十九、异噻唑类化合物	531
二十、新烟碱类化合物	534
二十一、咪唑（啉）类化合物	539
二十二、吡咯（啉）类化合物	542
二十三、噁二唑（酮）类化合物	547
二十四、吡嗪酮类化合物	548
二十五、三嗪类化合物	549
二十六、脲醚类化合物	551
二十七、胍、脲类化合物	556
二十八、磺酰脲类化合物	563
二十九、二氯丙烯醚类化合物	566
三十、含氟硫醚（砜）类化合物	569
三十一、菊酯类化合物	572
三十二、酰脲类化合物	575
三十三、丙烯腈类化合物	577
三十四、丙二腈类化合物	580

三十五、二噻农类似物	581
三十六、羟基噻唑类化合物	582
三十七、1,2,3-噻二唑类化合物	582
三十八、季铵盐(介离子)类化合物	584
三十九、天然产物类化合物	585
四十、其他类化合物	589
四十一、小结	595
参考文献	596

第一章

农药使用、研发与创制现状

一、农药使用现状

农药主要是指防治危害农林牧业生产的有害生物（害虫、害螨、线虫、病原菌、杂草及鼠类）和调节植物生长的化学药品，通常也把改善农药有效成分的物理、化学性状的各种助剂包括在内。它们可来源于人工合成的化合物，也可来源于自然界的天然产物，它们可以是单一的一种物质，也可以是几种物质的混合物及其制剂。

1. 农药在国民经济发展中的作用

农药行业是重要的支农产业之一，投入产出比高达6~10倍。在全球人口增长及耕地面积减少的矛盾下，农药的广泛施用以提高单位面积粮食产量是解决粮食问题的重要出路。据联合国粮农组织（FAO）统计，1950年世界人口25亿，2005年世界人口超过65亿，2012年7月已达70亿，2030年将超过80亿，到2050年将达到98亿。当前世界人口以每秒钟约两个人的速度增长，20世纪60年代，每公顷土地需要养活两个人，2012年每公顷土地需要养活4个人以上，而到2030年每公顷土地需要养活5个人以上。更为严峻的是由于城市化、土壤侵蚀和其他人为因素的影响，致使可耕种的土地逐渐减少；同时，由于砍伐森林，温室气体的排放等，加剧了气候的恶化和水资源的短缺。因此，如何生产出足够的粮食，以满足世界人口不断增长的需要，是全球面临的一个严峻问题。

对我国来说，形势也很严峻，我国人口已超过13亿，并以每年1700万的速度增长，但耕地面积却日益缩小，目前我国人均耕地面积仅1.4亩^①，在世界人均占有耕地面积排名中处于倒数第3位。经过统计与计算，人口增长所需的粮食，1/3是靠耕地获得，2/3是靠提高农作物的单位面积产量来解决。因此，如何在有限的耕地上满足对粮食不断增长的需求，是我国现代化进程中一个极为重要的问题。农业的增产主要依赖于肥料、机械化、杂交品种、灌溉等农业技术的

① 1亩=667m²。

革新，然而杂草、害虫和病害在人类历史上就一直影响农业生产，且影响日益严重，已成为影响农业生产的主要因素，防治病虫害对农业生产的危害，挽回它们造成的损失，农药是植物保护的中心环节。如果没有植保产品，粮食产量将减少三分之一，将无法生产足够的食物，见图 1-1。因此，农药在农业生产中具有不可替代的作用。

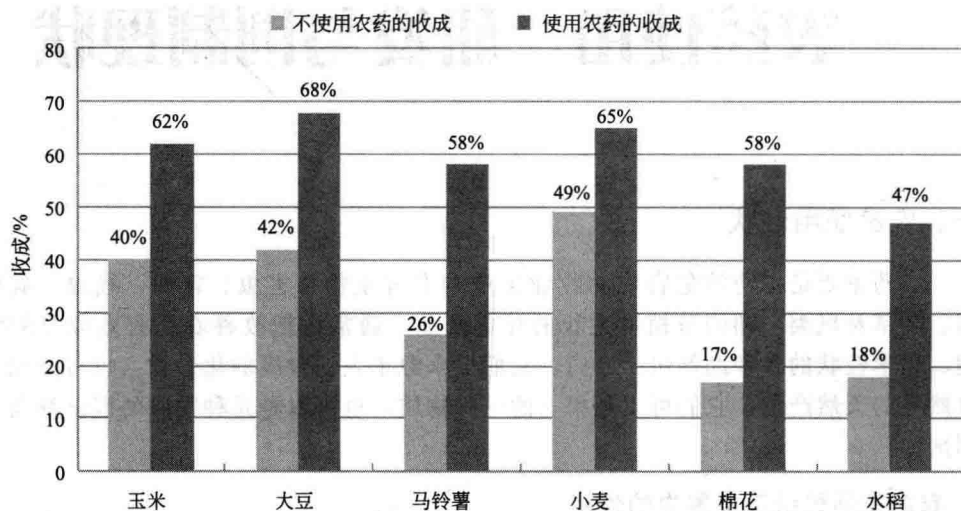


图 1-1 农药的作用

2. 国内外农药使用现状

各发达国家历来对农药的开发、生产、使用都十分重视，2011 年全球农药累计年销售额达到了 512.1 亿美元，保障了农业对农药的需求，仅美国农药使用就高达 80 亿美元。

几十年来农药迅速发展主要表现在如下方面：

(1) 农药的效力水平大幅度提高。例如，拟除虫菊酯类杀虫剂比有机磷杀虫剂的活性提高了一个数量级，用药量已降至 $150\text{g (a.i.)}/\text{hm}^2$ ，鱼尼丁类杀虫剂如氯虫苯甲酰胺的使用量则为 $15\text{g (a.i.)}/\text{hm}^2$ ；三唑类杀菌剂用量为 $150\text{g (a.i.)}/\text{hm}^2$ ，甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂用量为 $50\text{g (a.i.)}/\text{hm}^2$ ；新发现的许多除草剂用量不足 $15\text{g (a.i.)}/\text{hm}^2$ 等。用药量的大幅度降低，减少了对环境的污染和对人类不安全的风险。

(2) 现今的农药几乎可以防治各种已知的病虫害。据统计，世界上农药品种 2000 多个，目前作为商品流通的有近 600 个，经常使用的农药品种有 500 多种。全世界农药销售统计，杀虫（螨）剂占 26%，除草剂占 45%，杀菌剂占 26%，其他 3%。销售额超过 2 亿美元以上的品种 28 个；销售额过亿美元的品种 78 个，67 个为非专利产品，占 86%，除草剂 29 个、杀虫剂 18 个、杀菌剂 15 个、植物生长

调节剂 5 个；手性农药品种 30 多个（使用的农药中 25% 具有手性中心）。农药总使用量 300 万吨左右，欧洲 96 万吨，占 32%，美国 17%，其他发达国家 17%，亚洲发展中国家 10%，其他 24%；巴西、美国、日本、法国、中国、德国、意大利、英国 8 国占农药使用量的 67%；果树与蔬菜、谷物、玉米、大豆、水稻、棉花农药使用量占 80%。因此现代植保产品体系针对各种病害可以提供相应的防治手段，至今，没有其他的防治方法可以为农业生产提供如此得心应手的简便防治手段。

(3) 农药的剂型与使用技术有了很大的进步。现在应用的剂型有：乳油、粉剂、可湿性粉剂、胶悬剂、胶体剂、微胶囊剂、颗粒剂、微粒剂、油雾剂、烟雾剂、气雾剂等。研究剂型的目的是为了更有效地用药，同时对使用技术也提出了新的要求。现在许多农药可以配成高浓度油剂，这就使高效的转碟式离心雾化器很快发展起来，利用它可以把少到几百毫升的农药油剂均匀分散雾化并覆盖在一亩农田的作物上，雾滴细度可小到 $50\sim 70\mu\text{m}$ 。这项低容量和超低容量喷洒法已发展成为现今最重要的农药喷洒技术之一。

我国农药行业近年有了长足进步，为我国农业生产提供了强有力支撑，具体表现在如下方面：

(1) 生产规模大幅增长，质量稳步提高，品种不断增加。我国地域辽阔，经纬度跨度较大，作物品种及病、虫、草害种类繁多。每年使用的化学农药无论是品种还是数量均很可观。据不完全统计，每年我国农药需求量在 400 亿元（产值）人民币左右，2008 年农药总产量达 190 万吨，跃居世界第一；2011 年农药总产量则达到了 264.8 万吨。在规模扩大的基础上，农药产品质量也稳步提高，部分产品达到国际先进水平，如杀虫剂吡虫啉、溴氟菊酯，杀菌剂多菌灵、甲霜灵等。

(2) 农药品种结构也不断改善。常年生产 260 个品种，3000 多个制剂产品，农药品种亩用量和毒性等逐渐下降，在总产量中，高效低残留品种已占 95%。从三大类品种结构来看，杀虫剂在总产量中的比重不断下降，而杀菌剂和除草剂的比重逐渐上升。1986 年杀虫剂在总产量中的比重高达 72.5%，杀菌剂和除草剂分别为 7.8% 和 7.5%；而目前，杀虫剂在总产量中的比重下降为 50%，降低了 22.5%，杀菌剂和除草剂的比重则上升为 15% 和 30%，分别上升了 7.2% 和 22.5%，品种结构有了大幅度的改善。

(3) 在生产能力不断扩大的同时，我国农药出口连年大幅度增长。从进出口品种来看，出口的基本上是原药，而进口也主要是为了补充国内缺乏的除草剂和杀菌剂品种。

我国农药行业虽然有了长足进步，但在目前的生产经营以及使用过程中，依然存在诸多问题，如总体生产技术和工艺落后、研发能力薄弱、侵犯知识产权现象普遍存在、市场竞争秩序混乱、农药生产和使用造成的环境污染较为严重等。其主要

表现为：

(1) 政府管理部门众多，相互间衔接、协调有待提高。农药是一种特殊商品，生产经营管理涉及农业、发改、商务、工商、质检、专利、环保以及公安等多个政府部门。从农药企业投资审批、农药登记、生产许可证发放到农药经销审批和注册登记，以及环境保护和打假，等等，各个部门都从各自的职能出发，进行农药生产经营的管理，但由于部门之间缺乏协调，造成了很多问题。如农药登记过程中，有关部门没有必要的信息沟通，导致某些专利产品被其他企业登记，造成侵权现象普遍。在整顿农药经销秩序、组织农资打假等行动时，农业、公安、工商、质检等多个部门合作进行，但相互之间难以很好配合，增加了政府管理成本，降低了管理效果。一些地方和管理部门对农药市场监督管理工作的重要性和紧迫性认识不够，执法意识淡薄，工作中缺乏有效组织和部署，部门联动和合作机制未能真正建立起来，再加上地方保护主义的影响，致使假冒伪劣产品的生产和销售屡禁不止，给守法企业的生产经营造成了不利影响，阻碍了产业升级和结构调整，损害了农民利益，也破坏了生态环境。

(2) 管理方式和标准有欠缺，产品质量堪忧。1997年，我国颁布了《农药管理条例》，1999年颁布了《农药管理条例实施办法》，后来又进行了修订，我国农药生产经营管理进入了法治化轨道。但在具体的生产经营管理中，还存在着生产领域管理严格、销售领域管理松散，对大企业管理严格、对中小企业管理难以顾及，对产品质量比较重视、对环境保护较为淡漠等现象。如对农药生产企业的污水排放，只有比例标准，而没有总量控制，某些企业为了达标，就加水稀释后再排放，不但污染物没有减少，还浪费了水资源。农药产品的质量标准中，只考虑药效问题，而对一些有害杂质含量没有明确限制，导致某些企业片面追求药效而忽视了可能产生的副作用。

而我国农药最终用户的具体情况，又加剧了产品质量可能造成的影响。我国农业绝大部分是个体化生产，农民普遍文化水平不高，在选择农药时多从短期药效或价格角度考虑，甚至选择不合格的农药，难以理性躲避假冒伪劣产品的损害。一是容易导致使用过程中人身安全受到伤害；二是使用不合格农药起不到应有的作用，造成损失；三是造成农产品中农药残留超标，直接影响食品安全，危害消费者身体健康；四是不利于作物的生长和环境保护，甚至导致农业生态环境的污染和破坏。

作为食品生产链的上端产品，农药质量对于食品安全的影响至关重要。我国食品安全状况不容乐观，除了加工过程中的问题外，食品生产中农药使用也是主要原因，包括使用不合格农药和过量使用农药。这种情况在我国农产品出口中突出反映出来，农药残留已成为制约我国农产品出口的一个主要因素。

(3) 生产企业总体水平仍然不高。我国现有农药生产厂家 2000 多家，生产规模普遍较小，年销售额在 1000 万元以上的只占总数的 17% 左右，而年销售额在