

有机磷农药的化学



[西德] C. 费斯特 K.-J. 施密特编

石油化学工业出版社

有机磷农药的化学

(反应、合成、作用机理、毒理)

[西德]C. 费斯特 K.-J. 施密特 编

张立言 译

石油化学工业出版社

本书叙述了有机磷农药发展的历史，有机磷杀虫剂、杀菌剂、除草剂的主要类型和品种，阐明了化学结构与生物活性的关系以及活性物质的增效作用、拮抗作用、抗性、代谢、毒理与解毒等问题。后附文献1000多篇。

可作为农药合成、筛选及毒理学研究的同志阅读，也可供有关大专院校师生参考。

The Chemistry of Organophosphorus Pesticides
Reactivity·Synthesis·Mode of Action·Toxicology

C. Fest K. -J. Schmidt
Springer-Verlag 1973

有机磷农药的化学
(反应、合成、作用机理、毒理)

张立言 译

石油化学工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张12字数264千字印数1—7,800
1977年7月北京第1版1977年7月北京第1次印刷
书号15063·化189定价0.95元

符 号 说 明

Me	甲基	Sec-Butyl	仲丁基
Et	乙基	Acyl	酰基
i-pro	异丙基	Pur	嘌呤
Bz	苄基	Hal	卤素
Het	杂环	Ph-	苯基
Alkyl	烷基	Pyr	吡啶基
Ac	醋酸基	Ar(Aryl)	芳基

译者序

《有机磷农药的化学》专著前有希拉台尔著《新有机磷酸酯杀虫剂的发展》一书，已由杨石先同志等译成中文，近又有费斯特所著一书。这两书著者都是西德拜耳公司的人。该书引述文献很多，蔚成特点。

有机磷农药由于品种繁多，在土壤和作物中大都分解较快，无虞残留，是农药中当前极受重视的一类。希氏一书特点是列举已供农业应用的品种，一一介绍。费氏一书特点是出书较晚，罗列新品种更多，但未分别介绍。除此之外，对这些有机磷化合物在生物体内代谢过程、致毒机理、化学结构与生物活性的关系等，做了较为深入的综述。由于作者的世界观所决定，书中对人口问题、灾害问题有些提法和结论是错误的和反动的。已发现的译者均加了批注，请读者注意批判地阅读。

我国有机磷农药生产已有二十多年的历史，品种不断增加，产量也很庞大，从保护人畜不受毒害，保护环境不受污染起见，已经和正在进行大量工作，有机磷的农药研究和生产改进都是重要的内容。我们本着毛主席“洋为中用”的教导，将本书译出，以供农药战线同志参考。

因内容繁杂，译者颇难胜任，幸中国科学院北京动物研究所熊尧、冷欣夹、谢尊逸、孙耘芹、李宝珍等同志为之补正，改译，使更能充分表现原著内容。特表谢意。

目 录

一、绪论	(1)
历史的发展	(14)
二、概论	(26)
(一) 基础	(26)
1. 电子结构和化合物的类型	(26)
2. 键特性	(29)
(二) 反应活性	(32)
1. 水解、醇解	(32)
2. 烷基化特性	(46)
3. 磷酸化特性	(50)
(三) 命名法	(56)
三、化学	(66)
(一) 概述	(66)
1. 磷酸酯酰氯和磷酰酯酰氯	(69)
2. 酸性磷酸酯和磷酰酯	(78)
3. 二烷基和三烷基亚磷酸酯	(84)
(二) 有机磷化合物各论	(101)
1. 磷酸酯的卤素交换	(102)
2. 以酰卤化物为酰化剂的酰化反应	(106)
3. 酸性磷酸酯的烷基化	(150)
4. 亚磷酸酯的反应	(182)
5. 其它反应	(189)
(三) 其它化合物	(192)
1. 杀菌剂	(192)

1102831

2. 除草剂	(204)
3. 化学不育剂	(210)
四、生物化学	(218)
(一) 作用机制	(218)
1. 在哺乳动物体内的作用机制	(218)
2. 在节肢动物中的作用机制	(242)
(二) 化学结构与生物活性	(249)
1. 化学结构与内吸活性	(264)
2. 杀菌剂的结构与活性	(266)
(三) 活性物质的混合物 (增效作用、拮抗作用)	(268)
(四) 抗性	(274)
(五) 代谢	(298)
1. 氧化作用	(300)
2. 水解作用	(302)
3. 混合反应	(305)
4. 一些农药商品的代谢	(309)
(六) 中毒作用	(330)
(七) 神经毒性作用	(344)
参考文献	(355)

一、绪 论

自卡逊发表“寂静的春天”一书之后，用化学药剂供做植物保护之用已日益成为公众讨论的课题。对这一艰巨的科学领域中基本概念的理解上，一是唯心的，一是多少具有点客观性。有人认为作物的化学保护只是为了牟利，不顾毒害环境；有人则努力分析迫使我们在粮食生产上不得不用化学药剂的各种因素。

决定的因素是对今后十年内世界人口预期的增长（见图1）。

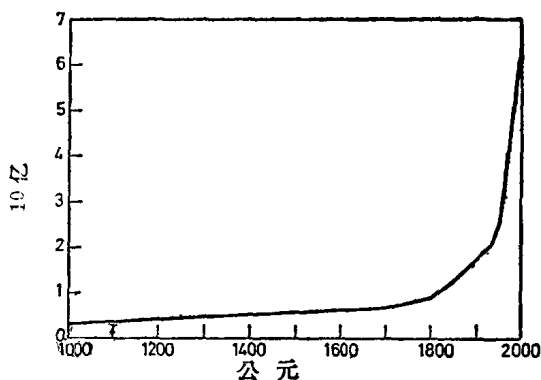


图 1 由公元1000~2000年世界人口增长情况

数字是否绝对可靠，这是次要的，预计要增长则是十分肯定的。曲线如何继续先不要定，因为还有很多遏制因素会使人口的增长趋于稳定。不然，按照福克斯的预计^[301]（见表

1), 连埃及有居民的地区人口密度也要超过每平方公里 2,000 人, 相当于欧洲各首都的人口密度。在工业不发达的国家里, 出生率又高, 粮食的供应在今后几十年内势必将成为最迫切的问题。

表 1 1950~2040 年各国人口密度(根据福克斯)*

国 名	每平方公里居民数				
	1950	1963	1975	1995	2040
美 国	19.9	20.2	25	30	35
苏 联	8.6	10.0	11	13	15
欧洲部分	27.0	30.4	35	40	45
亚洲部分	2.6	3.0	3.5	4	4.5
中 国	56.45	74.9	100	160	270
比 利 时	276.7	304.5	320	340	390
德意志联邦共和国	189.5	223.5	240	260	290
英 国	206.1	219.0	230	260	280
法 国	75.6	86.8	90	100	110
意 大 利	154.7	167.5	180	200	240
荷 兰	300.5	356.1	400	480	710
埃 及	482.6	764	1050	1550	2350

* 在表 1 中对中国人口增长速度的估计是荒谬的。

把图 1 中的人数如改为千卡数与时间作图, 世界人口每人日需要热量做为 2,420 卡, 在 1970 年要生产 90~100 亿千卡, 到了 2000 年, 就要有 160 亿千卡, 到了 2040 年就要有 220 亿千卡*。这样算法自然是没有考虑食物中蛋白质的含量^[301]。因此, 在今后三十年内, 粮食产量必须加倍。只要我们充分开

* 原书此处计算有误, 应为约 5 万亿千卡。——译注

发农业生产的各种可能性，这样的目标在技术上是可以做到的。克拉默^[218]引述了以下几项措施：

- (1) 扩大耕地面积；
- (2) 改善土地耕作技术；
- (3) 施用化肥；
- (4) 推广良种；
- (5) 改善灌溉；
- (6) 改善农业结构；
- (7) 现代化的植物保护。

此外，还要加上今后将引用的，非传统的，不用土壤的技术，即如开发海洋取得蛋白质资源，以及在水中栽培作物等。

现代的植物保护不仅使用杀虫剂，而且引用了杀菌剂和除草剂，在单一作物上，这种药剂的采用对于农业耕作方式及技术都有重大影响。

其次，还应该考虑到，农业的历史，自纪元前起，就是一个灾害的历史。这里我们引用克拉默^[218]的叙述，他对作物遭受病虫害造成的损失做了最为全面和仔细的估计。他引述了许多事件，这些事件多是久已著名的，例如1917年德国“萝卜过冬”就是其中一个。当时由于晚疫病 (*Phytophthora*) 严重，所有马铃薯几乎全部毁灭，以致萝卜成了主要营养来源。这个事件，和许多其他类似事件说明，这种灾害会有深远的政治后果。

在十九世纪中叶爱尔兰的荒年死人二三十万，成为向美国一次大移民的原因，这次荒年的罪魁又是马铃薯晚疫病*

* 罪魁应是资本主义制度。——译注

(*Phytophthora infestans*)。

克拉默关于欧洲葡萄园历史的叙述是饶富兴趣的。他引用新的资料,说明在十九世纪后半叶灾害的广度,特别是法国的情况。特别重大的事件有三次:

(1) 白粉病 (*Uncinula necator*, 或 *Oidium tuckeri*) 初现, 在1850年前后;

(2) 葡萄根瘤蚜 (*Phylloxera vitifoliae*) 在1860年后;

(3) 霜霉病 (*Plasmopara viticola*), 1870年后。

据克拉默称, 在法国至今还能看到当时对经济上和社会

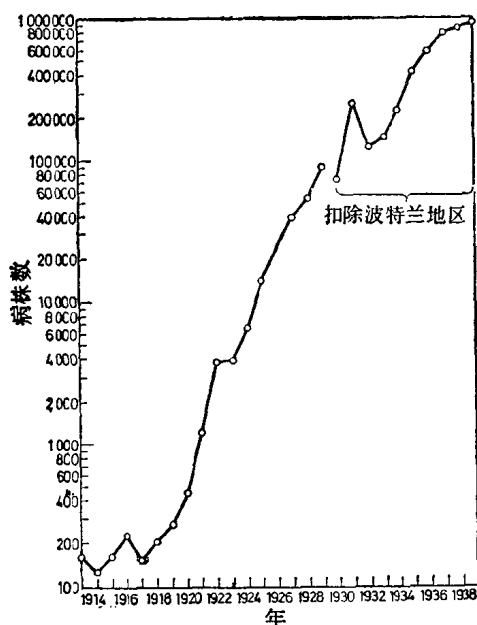


图 2 牙买加1913~1938年巴拿马病蔓延情况

上的影响。当时许多葡萄园主迁居*到新占据的阿尔及利亚，在那里建立起殖民地。

图2表示牙买加香蕉产量受巴拿马病大发生影响的情况。在加勒比地区有大面积撂荒或改种其他作物（帕德威克，转引自克拉默）。图中病株数用的是对数坐标，从1929年起波特兰地区停止香蕉生产，因此把该地区剔除。原来栽培的香蕉品种是Gros Michel，由枯萎病(*Fusarium oxysporum* var. *cubense*)的危害已经放弃，但却没有抗病性更强的品种加以代替：Lacatan种能抗这种镰刀菌，但对另一种叶斑病(*Mycosphaerella musicola*)易受感染，Cavendish种也渐渐易受线虫危害。

柑桔栽培的情况也很能说明问题。在北美，需要防治的面积有94%施药，损失较轻，而在南美的柑桔栽培由于病害的影响，特别是由于Tristeza病毒的危害，受害很严重。特别是以酸柑为砧木嫁接的树更易受害。这种砧木是流行的，因为人们认为这种树能抗 *Phytophthora citrophthora* 的侵袭。1930年以来，在阿根廷有一千万株毁于这种病毒，巴西原有柑桔树一千三百万株，1937年到1958年毁了七百万株。在欧洲，柑桔栽培受地中海果蝇(*Ceratitis capitata*)危害颇重，在非洲和亚洲则有介壳虫使柑桔收获减少。

在上一世纪中，亚洲的咖啡几乎全死于锈病(*Hemileia vastatrix*)。例如在斯里兰卡，就引入茶树做为替换作物。据说英国人改为喝茶，养成喝奶茶的习惯就是从这个时期开始。

烟草生产可以举欧洲之例。在1957或1958年烟草霜霉

* 灾害不能掩盖其侵略本质。

病 (*Peronospora tabacina*) 开始传入欧洲大陆, 1959年荷兰的某些地区烟草全无收获; 1960年德国的主要种烟区受到这种病害侵袭, 许多植株被毁, 到1961年德国种烟面积减少了三分之一。

最后, 还要提到棉铃象虫 (*Anthonomus grandis*), 上世纪末, 美国植棉区棉铃象虫传入, 造成全社会性的毁坏。商业、农业和经济都萎缩了。这些年里的恐惧甚至反映在民歌中去, 例如“棉铃虫谣”据说就是以反映当时忧患为基础的。

这样的事例还很多, 从以上所举各例不难看出, 作物的化学保护大多是在工业革命时期, 是如何在灾难的压力之下建立起来的。作物保护的问题只能从全世界的角度加以讨论, 农业生产的强化和工业化意味着病虫侵袭的加剧。为了获得高产, 常常采用栽培单一作物, 这种作法恰好形成了病虫害灾害性大发生的环境条件。

不论那种作物栽培, 都有一些需要采取紧急措施, 以保护其收获的事例。例如在60年代初期, 埃及全部棉花收获由于夜蛾 (*Prodenia*) 的大发生, 面临全部毁灭的危险, 不得不在科隆和开罗之间建立起空运。由于施用敌百虫, 挽救了大部分棉花收获。这种事情的经济意义, 特别是对那些出口贸易只依靠少数作物的国家来说, 是用不着多说的。

因此, 每当病虫害成为限制的因素时, 采用化学保护可以防止灾害, 或迅速提高收获量。这是植物保护的极为重要的战术意义。

有计划的提高单位面积产量还需要其他措施, 已在第3页提到。高产的品种往往更易受病虫侵害, 只有借助于化学保护, 才能拿到全部收获量, 植株和收获物本身, 都需要加以保护, 收获才有保证。只有把各种农业技术有目的地结合

起来，才能得到持久的成功。这就是说，要选良种，施肥以及应用杀虫剂、杀菌剂和除草剂。这是作物保护的真正的战略意义。

以下几个图可以清楚地显示短期或长期施用农药的作用。图3为美国与印度和巴基斯坦马铃薯每公顷产量的比较。

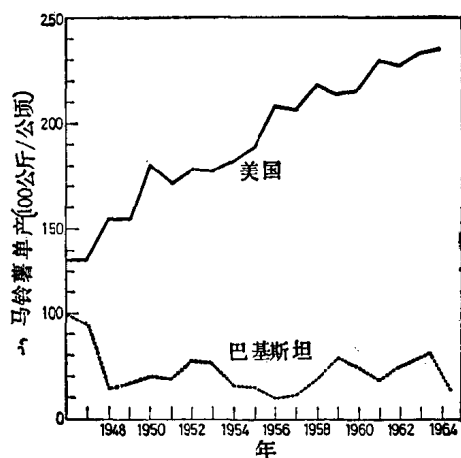


图3 马铃薯每公顷产量（依据克拉默⁽²¹⁸⁾）

两国产量差别很大，这当然不单纯是由于植物保护，品种、施肥以及耕作方法等等，也有很大的关系，但是美国产量均衡易稳步上升则必然是由于有预防性植物保护。这样，产量的估计较有把握。印度和巴基斯坦则不然：曲线起伏不平，说明气候和虫害影响很大。这条曲线位置低下，也说明还大有潜力可挖。水稻的种植也与此相似（见图4）。又是美国的单产曲线较为均衡，说明单产稳定。印度的单产20年来始终在每公顷1,000至1,500公斤之间，波动很大。日本

采取强化措施,单产较高,但波动也很大,说明二化螟 (*Chilo suppressalis*) 和稻瘟病 (*Piricularia oryzae*) 每年都有重大影响。1953年稻瘟病造成了重大损失(图4中箭头处),日本采取预防性植物保护就恰是这时开始。由于稻瘟病严重,进口了叶面用的有机汞杀菌剂(赛力散),并持续进行种子处理,同年,有机磷杀虫剂(对硫磷)也被空运治螟。这次是在植物保护上第一次使用空运。在1953年后稻谷单产的陡升,两种农药都有贡献,他们建立了两个纪念碑,以留纪念。

从1960年起,日本水稻单产开始超过美国,在1970年实行了限制种稻。

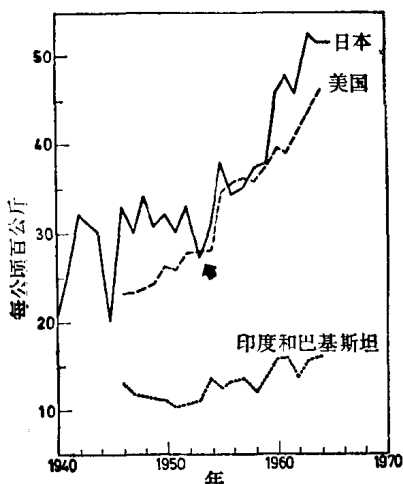


图4 水稻单产(依据克拉默⁽²¹⁸⁾)

在稻米供应有保证之后,日本官方加强了对毒性的要求。本年初,叶面用汞制剂即已禁止使用,只是种子处理用汞制剂还准用。不过,在这一法令生效前几年里,工业上已

经发展了非积累性的水稻用药。这也是一些磷酸酯化合物，在第192页后还要提到。

加纳的可可生产也有相似的境遇（见图5）。在1954年以前，诸如 *Sahlbergella singularis* 和 *Distantiella theobroma* (*Heteropt.*, *Myridae*), *Phytophthora palmivora* 及“芽肿”病毒等都限制了产量。当时损失估计可能达到的产量的51%，在1957年开始了植物保护。第一年全国平均单产上升110%，第二年又在此基础上升50%，这些增产的原因可认为是由于有效的植物保护，若再配合更好的农业措施，单产还可大有增长。

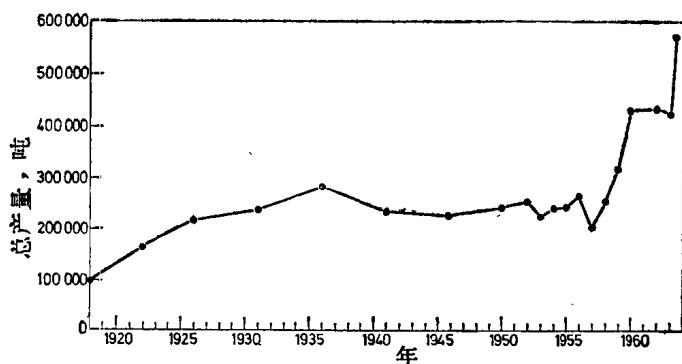


图5 加纳1918~1964年可可产量

最后，再举美国杂交玉米为例。从图6可以看出杂交玉米播种面积的增加和玉米的增产在开始的年度里是平行的，只是有较大的波动。1947年大旱，蝗虫危害严重，使用滴滴涕之后，单产又回升了，但播种面积和产量两条曲线的走向不同，互相离开了。直到1955年后，单产曲线又和下面的曲线，即表示杀地下害虫药剂的使用面积的曲线表示了同一走

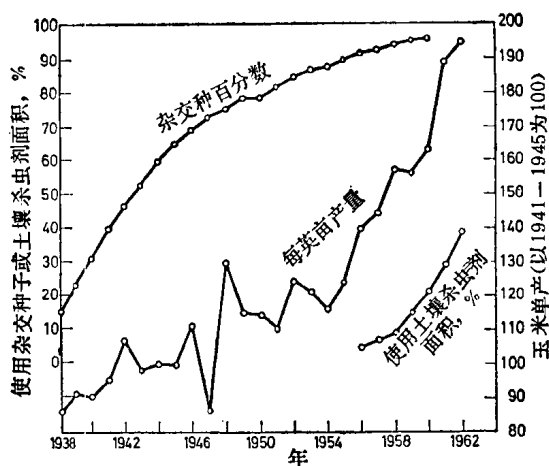


图 6 美国玉米单产（以1941~1945年产量为100）与杂交种子及土壤杀虫剂推广之间的比较（根据克拉默报道^[218]）

向。这两条线虽然看上去密切相关，事实上并不完全确切，因为这时使用除草剂和杀菌剂的增长也可以相似的曲线表示，因而1956年以后单产的增加不能完全归功于土壤杀虫剂，而是各种措施综合作用的结果。1955年每公顷产量仅2.55吨，在1962年则超出4.0吨。若和其他产玉米的国家，如苏联加以比较，该是饶富兴趣的，可惜没有详细的数据。在苏联，1963~1964年度为每公顷1.3吨，目前约为每公顷2.7吨。在非洲，平均单产在1962~1963年度为1.1吨/公顷，这和美国数字比起来，还有差距，在非洲，玉米产量还大有潜力，不难挖掘。

图7和8为各国，各种作物实际产量及损失情况。从这两个图看，由于病虫害造成的损失约在30~35%之间。从这两个图还不能看出，各种作物增加产量的可能性，全面看