

胡凤祖 杨月琴 李玉林 易现峰 编著

青海植物源农药资源研究



青海人民出版社



青海植物源农药资源研究

胡凤祖 杨月琴

李玉林 易现峰

编 著

青海人民出版社

· 西宁 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

青海植物源农药资源研究 / 胡凤祖等编著. - 西宁:青海人民出版社, 2006. 10

ISBN 7-225-02837-5

I. 青... II. 胡... III. 农药 - 植物资源 - 研究 - 青海省
IV. S482.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 124135 号

青海植物源农药资源研究

胡凤祖 杨月琴

李玉林 易现峰

出 版 青海人民出版社(西宁市同仁路 10 号)
发 行 : 邮政编码 810001 总编室 (0971) 6143426
发行部 (0971) 6143516 6123221
印 刷: 西宁德隆印刷厂
经 销: 新华书店
开 本: 787mm × 1092mm 1/32
印 张: 5.875
字 数: 110 千
版 次: 2006 年 10 月第 1 版
印 次: 2006 年 10 月第 1 次印刷
印 数: 1-1 000 册
书 号: ISBN 7-225-02837-5/S·90
定 价: 12.00 元

版权所有 翻印必究

(书中如有缺页、错页及倒装请与工厂联系)

前 言

农药是农业领域的一件大事，也是事关人类生存、生态环境可持续发展及社会稳定的重大科技问题。长期以来，人类使用农药一直以传统化学农药为主。化学农药对环境的污染、对生态环境的破坏已是众所周知的事实。它们由于品种繁多、生产量和使用量大，在对作物进行保护的同时也进入环境，如果使用不当，非但不能达到预期效果，反而会污染农产品和环境，进而危害人类健康。长期大量使用高效、广谱的化学农药，在杀死害虫的同时，也消灭了许多有益天敌，使自然界的生态平衡受到严重破坏，而且容易使害虫、微生物及病毒产生抗药性，严重地影响粮食、蔬菜和水果的质量和经济效益。

随着我国经济和社会的发展，以及加入 WTO，农业正经受着一场由数量型向质量型、产量型向效益型转变的深刻历史变革。为了人类的生存，为了与我国农业可持续发展策略相适应，今后开发的新农药必须具有安全性高、生物活性高、选择性高、无公害、残留低、使用费用低的特性，在上述因素中，首先是考虑与环境的相容性，其次

才是生物活性。总之，农药的发展方向将从非选择性农药转向选择性农药，从传统的有机化学物质转向“生态合理农药”、“环境和谐农药”，以利于保护环境，促进农业的可持续发展。植物源农药正好符合这一历史发展潮流。

植物源农药是指用于防止病虫害的植物体及植物体的提取物，同时也包括分离纯化的单体物质。大多数植物源活性物质如生物碱、萜类、糖苷类、黄酮类、光活化毒素、植物精油和有毒的蛋白质、单宁、树脂等都对害虫正常行为有干扰作用，使其拒食、忌避、生长发育受阻、抗产卵甚至不育等。由于植物源农药的活性成分是自然存在的，一般易于降解，在环境中积累毒性的可能性不大；且这些物质又是生态环境的组成部分，人和动物与这类物质长期处于同一环境中，因而植物源农药又被认为是对人畜安全，对生态环境影响较小的农药。

中国每年的农药使用量已达 100 余万吨，居世界首位，其中 80% 为高毒农药。土壤、水体等农业生产环境被污染，有害化学物质在农产品中大量残留，小麦、玉米等粮食的农药检出率达 10%~20%，超标率为 5%~10%，菜、瓜、果、茶特别是蔬菜则更高，检出率和超标率分别在 20% 和 30% 以上。因此，开发符合环保、健康、持续、发展理念的高效、低毒、低残留、与环境相容的植物源农药，包括植物源杀菌剂和植物源杀虫剂，保证无公害产品和绿色食品生产，成为当今农药发展的主题。近年来，随着生物技术（特别是基因组合）、高通量筛选技术和组合

化学技术的快速发展及其在农药研究开发中的渗透和应用,极大地推动了植物源农药的开发进程。

我国拥有丰富的植物资源,国内植物源农药的研究与开发已取得了很大成就。青海省地处青藏高原,有着独特的自然环境,孕育了丰富多样的植物资源,但植物源农药资源的研究尚处于起步阶段。经我们实地考察和文献资料的考证,共统计出约 167 种植物可作为植物源农药资源,并将此编辑成书,旨在为进一步研究开发高效、安全、经济、使用方便及符合健康、环保、持续发展理念的植物源农药起到积极的促进作用,使食品绿色化、食用安全卫生化,实现青海省农业的可持续发展,提高人民的生活质量。

本书共有六章及附录四篇。其中第二、六章由胡凤祖(中国科学院西北高原生物研究所)编写;第三、四、五章和第一章部分内容及附录一由杨月琴(河南科技大学)撰稿;其他内容由李玉林(中国科学院西北高原生物研究所)、易现峰(河南科技大学)编撰。

由于时间仓促,加之编者水平有限,书中难免存有疏漏,敬请广大读者指正。

编 者

2006 年 7 月

目 录

前言	1
第一章 农药发展趋势	1
一、化学农药	1
二、植物源农药	8
第二章 青海植物源农药资源及开发前景	27
一、青海植物源农药资源调查	27
二、青海植物源农药的研究现状	33
三、青海植物源农药的开发应用前景	34
第三章 青海菊科药用植物与植物源农药资源	35
一、菊科植物的特点	53
二、菊科植物的化学成分	55
三、青海部分菊科药用植物的资源研究	57
四、菊科植物在植物源农药方面的研究	60
五、菊科植物的医疗、保健、食用等作用 研究	62

第四章 植物源农药活性成分、作用机理及活性筛选	80
一、植物源农药的活性成分	80
二、植物源农药的作用机理	84
三、植物源农药活性筛选	87
第五章 植物源农药活性成分研究方法	92
一、植物源农药活性成分提取方法	93
二、植物源农药有效成分的分离和纯化	98
三、鉴定有效成分化学结构的研究方法	104
第六章 对青海植物源农药开发的几点建议	112
一、建立植物源农药专家库	112
二、强化基础研究、加速高活性化合物的分离和鉴定	113
三、植物复合制剂及新剂型的研发	113
参考文献	115
附录一 近 10 年来国内有关植物源农药的文献	118
附录二 国内植物源农药专利汇总	129
附录三 中华人民共和国农业行业标准	134
附录四 农业部关于《农药和饲料部分行政审批综合办公办事指南》公告	144

第一章 农药发展趋势

一、化学农药

1. 国内外化学农药的研究与开发

世界上有 3 000 多种有害的昆虫，它们吃掉大量谷物、水果和纤维品，还传染疾病。所以，很久以来，人类渴望消灭这些有害的昆虫。早在 3 000 多年以前，荷马在史诗《奥得赛》中就提到过“硫磺避害”，可以认为这是最早使用化学农药的报道。20 世纪 40 年代，化学农药的研究开发与生产异常活跃，出现了一大批各种不同结构类型的新品种。如 DDT、六六六、毒杀芬、氯丹、艾氏剂、七氯等有机氯杀虫剂和毒死蜱、对硫磷、特丁磷等有机磷杀虫剂及代森钠、代森锰、代森锌等杀菌剂，而 DDT 是最著名的品种。40~50 年代，DDT 在农业和公共卫生事业上起过积极作用，仅在 1948~1970 年间，使用 DDT 防治疟蚊，就挽回了 5 000 万人的生命，使人类免受了多种疾病带来的痛苦。Muller 因发现 DDT 的杀虫活性而获得 1948 年诺

贝尔生理学和医学奖。50 年代,另一类化合物以西维因为代表的氨基甲酸酯类化学农药进入市场,成为继有机磷之后防治害虫的第二主力。据称,西维因可用于 141 种作物,防治 565 种害虫,它可能是目前注册范围最广的杀虫剂。几十年后的今天,西维因仍被大量应用。

1962 年,美国女作家 Rachel carson 出版了《寂静的春天》。该书称化学农药杀害野生动物,危害儿童健康,污染表土,这些论述引起了发达国家的高度关注。迫于安全、生态和环境方面的压力,各国政府都制定了一系列严厉的法规,对化学农药的生产与应用做了许多限制。随后,一批高毒、高残留的化学农药如有机氯、有机砷、有机汞等被禁用。虽然化学农药受到了责难,但是化学农药的贡献是举世公认的,化学农药的作用无法替代。70~80 年代初,一批具有重大市场影响力的拟除虫菊酯类化合物陆续出现,如氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯等,成为杀虫剂的第三个重要类型。同时新型的生物源农药苏云金杆菌也进入杀虫剂市场。

1949 年,我国惟一的化学农药是沈阳化工厂生产的硫酸铜。1951 年,研究开发成功 DDT,随后又研究开发成功六六六、毒杀芬、氯丹、艾氏剂等。60 年代,一批有机磷类化学农药品种被开发成功,如敌百虫、DDVP、1059 等。与此同时,还开展了氨基甲酸酯类农药的研究与开发。70 年代,一批氨基甲酸酯类农药新品种商品化,如速灭威、叶蝉散、巴莎、害扑威等,至 1979 年我国化学农药产量已达 20 万吨,生产品种超过 100 个,六六六和 DDT 等有

机氯占总产量 1/4 以上，制剂主要为乳油与粉剂。

1983 年，停止使用六六六、DDT 等有机氯类化学农药之后，国家重点加强了对化学农药科研开发的支持与领导，一些高等院校和研究院所都加大了化学农药研究开发的力度。除沈阳化工研究院和南开大学元素所外，上海农药研究所、江苏农药研究所、湖南化工研究院、浙江化工研究院、山东农药研究所、安徽化工研究院、华中师大农药所等都致力于化学农药研究开发。一大批高效、低残留的化学农药品种，如有机磷（磷）酸酯、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯等相继问世。1998 年，我国化学农药生产能力已达 80 万吨，产量 42 万吨，居世界第二位。制剂加工能力 130 万吨，产量 100 万吨，生产原药品种约 250 个，制剂品种 1 960 多个，不仅满足了国内市场需要，而且每年尚有 9~10 万吨出口国外。

2. 化学农药在人类生存和世界农业中的重要作用

化学农药产业的发展对人类的生产和生活发挥过巨大作用。据联合国粮农组织估算，全世界每年被病虫草害夺去的谷物占总收成的 20%~40%，经济损失达 1 300 亿美元。为了应对病虫害，每年要生产 200 多万吨化学农药。但每年仍有 35% 的农作物损失，倘若离开化学农药，损失则高达 70%。在中国如果停止使用化学农药，作物产量将减产 30%，水果将减产 78%，蔬菜减产 54%，谷物减产 32%。这意味着将有 3.5 亿人挨饿。由此可见，化学农药已成为人类生存和发展不可缺少的救灾物资。

目前我国已有的 400 家化学农药原粉生产厂家, 2 000 家加工厂, 复配 250 个品种, 近千个剂型, 80 万吨生产能力, 42 万吨年产量, 25 万吨年销量, 15 万吨的出口量。这就是我国 50 年造就的农药“家底”, 是一笔宝贵的财富。它在我国农作物病虫草害防治、保障农业丰收、用占世界耕地面积 7% 的土地, 养活世界 22% 的人口奇迹中, 发挥了巨大作用和效益。

近百年的农业实践已经证实, 人类需要化学农药, 人类需要更多的粮食, 世界人口的增长一直快于粮食的增长, 发展中国家尤其如此, 导致世界范围内粮食矛盾不断加剧。据 FAO1985 年报道, 全球有 5.5 亿饥民, 每年有 4 000 万人死于饥饿; 1998 年, 发展中国家长期处于饥饿和半饥饿状态的人口已增至 8.28 亿。到 2040 年, 全世界粮食需求量将为现在的 3 倍。人类必须将世界上现有农作物的产量再提高 3 倍, 才能满足需要, 而提高粮食产量离不开化学农药。化学农药每年可挽回全球农作物损失的 15%~30%, 为保障和发展社会生产做出了巨大的贡献。

3. 化学农药的局限性

3.1 化学农药的危害性

化学农药是防治病虫草害, 保证农业丰收的重要手段。半个世纪以来在丰衣足食方面建立了不可磨灭的功勋。但由于长期依靠单一的化学农药防治以及化学农药本身结构的不合理, 导致了农药“三 R”综合征: 抗药性 (resistance)、农药残留 (residue) 和害虫再增猖獗

(resurgence)。同时，绝大部分化学农药属于高毒或有毒化学合成农药，特别是近年来，一些地方超范围、超标准滥用高毒化学农药的现象非常严重，给人类的生命财产带来了严重的危害，对野生资源和生态环境也造成了极大的破坏。随着人类环保意识的增强，高毒性的化学合成农药对农业生产及生态环境造成的负面影响，已引起世人的广泛关注。许多国家都相继制定了政策法规以禁止或限制高毒化学农药的使用。1998年，联合国粮农组织和环境规划署制定了《PIC公约》，对22种高毒化学农药（包括4种高毒有机磷杀虫剂）做出了限制。我国有关部门也出台了一系列限用或禁用高毒化学农药的政策和措施，要求全国各地加大对高毒农药的监管和控制力度，确保人民生命财产的安全。

国际组织“农药行动网”的权威人士指出：60%的化学农药已被证明含有致癌物质，还有118种化学农药会破坏人体激素平衡。联合国粮农组织的一份报告指出：目前全球每年发生化学农药中毒事件25万起，有200万人中毒，其中约4万多人死亡。国家统计局的资料表明，我国每年因化学农药中毒致死的人数为0.7万~1万，1995年仅27个省、市，发生农药中毒事故近5万起，其中死亡3万余人。据国家卫生部统计，1999年全国食物中毒近5000人，其中死亡103人；每年发生畜禽中毒死亡的事件更是层出不穷，无法统计。化学农药已成为人畜的新“杀手”。随着农用化学物质长期不断地输入土壤，有害物

质在土壤和水体中逐步富积，一部分通过物质循环进入农作物及人畜体内，严重污染农产品和环境，危害人畜健康。近 20 年来，人类的癌症、肝病、心血管病等发病率剧增，与此有着密不可分的联系。

3. 2 农畜产品污染，残留严重超标

据农业部环保科研所 1999 年的调查，我国农畜产品化学农药污染程度触目惊心：24 个省市自治区残留超标率高达 18.5%，超标产品总量为 650 万吨。污染超过国家卫生标准的蛋类占 33.1%，蔬菜类占 22.15%，水果类占 18.7%，肉类占 17.6%，粮食类占 17.4%，奶类占 6.2%。

3. 3 产品出口受阻，对外贸易不畅

茶叶是我国出口欧洲的大宗重要农产品，近年来不断传来因农药残留出口受阻、外贸不畅的事例，浙江省、江西省、安徽等省名茶出口都遇到此类情况。茶叶与其他食品不同，它采摘后，不经洗涤便炒制而成，农药残留更易超标。面对生态环境恶化，工业污染严重，公害不断产生，农药残留加剧，许多国家和地区，实行严格的贸易保护壁垒政策，对于进口的农畜产品的农药最高残留限量，有十分严格的标准。如欧盟茶叶委员会 1992~1995 年对我国出口欧洲的茶叶样品检测，确认三氯杀螨醇已超过 0.1 mg/kg，而美国规定不得检出三氯杀螨醇；欧盟自 2000 年 7 月 1 日起，又实行新的、更严格的茶叶农药残留标准，将三氯杀螨醇的最高残留限量，缩小到现行标准的 1/200；氰戊菊酯最高残留限量缩小到现行标准的 1/100，规定氰戊菊酯在茶

叶中最高残留限量不得超过 0.1 mg/kg; 德国为 0.05 mg/kg。按照这个指数, 我国将有 70% 的茶叶无法出口。

3. 4 病虫草抗药性增加, 农药用期缩短

病虫草抗药性日趋严重。90 年代初期, 全世界已经产生抗药性的害虫(螨)种类已达 500 多种。如棉铃虫、甜菜夜蛾、小菜蛾、介壳虫、红蜘蛛等都是世界各地抗药性发展严重的种类; 目前已有 185 种杂草对化学除草剂亦产生了抗药性。由于部分有害生物出现抗药性, 不仅影响综合治理的实施难度, 而且也严重妨碍了可持续农业发展。此外, 化学农药还大量杀伤了天敌, 打击了非靶有益生物目标, 破坏了生态平衡, 引起了害虫再猖獗; 污染了大气、水域、土壤环境, 产生了公害, 与人的生存环境不和谐, 与自然不相容。化学农药对环境的污染、对生态环境的破坏已是众所周知的事实。

基于化学农药上述弊端和负面影响, 国家对农药的品种结构, 进行了调整。国务院 1983 年 3 月决定停止生产六六六和 DDT, 1991 年又决定停止生产杀虫脒、二溴氯丙烷, 敌枯双等 5 种农药。至目前为止, 国家明令停产禁用的农药品种已近 20 个, 除上述 7 个外, 还有乙基氯化汞、醋酸苯汞、甲六粉、乙六粉、毒杀芬、氟乙酸钠 (1080)、氟乙酰胺 (1081)、毒鼠强 (424)、五氯酚钠、除草醚等。一些省市、自治区地方法规也禁用高毒农药品种, 如上海、天津、杭州等 10 多个城市禁用甲胺磷; 江西、海南、四川等省禁用甲黄隆、绿黄隆类除草剂。随着人们环境保

护意识的提高,联合国环境署组织制定的“限制持久性有机污染物”(POPS)公约的签字生效,将会有更多的高毒高残留农药被限产、压产、淘汰、停产、禁用。国家化工局、农业局、经贸委、环保总局已下决心淘汰一批高毒农药,甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺等已列入 PIC 程序名单的 5 个高毒有机磷农药品种,被列入第一批限用、淘汰对象;其他高毒有机磷农药也将逐渐限用、禁用。当前,不少国家正在制订或已经实施了减少剧毒、高残留类化学农药的使用。美国减少了 35% 的使用量;韩国在 2004 年前化学农药的使用量减少 30%,在 2010 年前减少到 50%。欧盟已有 320 种农药被禁止销售。因此,研究开发安全、低毒、对环境兼容性好的农药来代替高毒的化学农药势在必行,而植物源农药符合现代社会农药的要求,目前已成为全球农药发展的一种趋势和方向。

二、植物源农药

1. 植物源农药概述

1.1 植物源农药的概念

(1) 植物源农药是指用于防止病虫害的植物体及植物体的提取物,同时也包括分离纯化的单体物质。

(2) 植物源农药属生物源农药的范畴,是利用天然植物资源开发的农药。植物源农药较之化学农药的优点在于:毒性低、用量小、活性高、资源丰富。由于植物源农

药的活性成分是不存在的，一般易于降解，因此，在环境中积累毒性的可能性不大；这些植物是生态环境的组成部分，人和动物与这类植物长期处于同一环境中，因而植物源农药又被认为是人畜安全、对生态环境影响较小的绿色农药。

(3) 植物源农药活性成分除直接利用外，还可作为合成新型害虫防治剂的先导物。目前，国际上杀虫剂的三大支柱就是从植物源杀虫活性物质中找到先导化合物，并以此为模板，经化学模拟创新。如由除虫菊开发出拟除虫菊酯类杀虫剂系列品种（如敌杀死等）；由烟碱成功开发出类烟碱杀虫剂系列品种（如吡虫啉等）。这些仿生合成的杀虫剂，不但具有其老祖宗（先导物）的安全、环保等优良特性，而且完全克服了原先导物生物活性不高、结构不稳定等不足，生物活性提高了几个数量级，真正达到了安全、高效、低毒、低残留的目的。

1. 2 植物源农药的优越性

1. 2. 1 植物源农药安全、高效

植物杀虫活性成分是不存在的物质，在植物与自然界的长期演化过程中，自然界对植物中的各种化学成分早已形成了完善的降解机制，其活性成分在自然界中无累积，对环境较为安全，其安全间隔期短，特别适用于蔬菜、水果和茶叶等被人直接食用的作物，对作物也不产生药害。特别是植物性光活化杀虫剂是植物与昆虫长期生存竞争的产物，是植物保护自身的防御武器。它们本身对害