

钱旭红 编著

简明农药化学

——农用生物调控化学导论

华东理工大学出版社

简明农药化学

——农用生物调控化学导论

钱旭红 编著

华东理工大学出版社

沪新登字 208 号

简明农药化学

——农用生物调控化学导论

钱旭红 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

上海虹桥快速有限公司排版

上海中行印刷厂常熟分厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 4.75 字数 105 千字

1994 年 12 月第 1 版 1994 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2000 册

ISBN7-5628-0522-9/TQ·49

定价 7.80 元

内 容 提 要

本书简明系统地论述了杀虫剂、杀菌剂、除草剂等各类农药的发展历史、作用机制、药效性能与分子结构之间的关系、其研制的基础理论、著名品种的分类、合成化学及工艺、剂型加工及应用开发等,并从“生物调控”的角度出发论述了上述各类农药及昆虫生长调节剂、植物生长调节剂的发展趋势。

前 言

农药是一门综合性的科学,而农药的设计、合成,工业制备都属于精细化工的范畴。本书以1976年华东理工大学(原上海化工学院,后来的华东化工学院)农药及中间体专业集体编写的内部使用油印教材《农药》为参照基础重写而成。编写中,删除了原书的绝大部分内容,特别是其中随时代发展许多已过时的部分,增加了大量新的知识,但保留了原书着重“理、工结合”的特色,将农药合成化学和工业制备方法作为主要内容。

本书强调应向学生传授最基本、最重要、最现代的知识为宗旨,重点论述了各类农药的发展历史,作用机制,分类,著名品种的合成及工业制备方法,创制及开发理论,应用剂型的开发过程等。

本书同时强调农药正处在一个对昆虫、草、病害由“杀伤”到“调控”的一个概念转变过程。由“杀伤”为特点的农药带来了生物对之严重的抗药性和对生态环境的破坏;而以“调控”为特点的农药的出现给人们发现、应用抗药性低、公害小,甚至无公害,更符合生态环境要求的农药展示了美好的前景。所以本书在许多章节都突出了农药所应具有“生物调控”作用。

本书承蒙我国农药界老前辈上海市农药研究所教授级高级工程师徐义宽先生、北京农业大学陈馥衡教授审阅,在此表示感谢。

由于作者学识有限和实际经验不足,本书的缺点和错误定然不少,恳请读者予以指正为感。

编著者

1994.5

目 录

1 农药的历史	(1)
1.1 发展概论	(1)
1.2 农药的重要作用	(2)
1.3 农药的分类	(3)
1.4 农药的药效和毒性概念	(4)
1.4.1 药效	(4)
1.4.2 毒性	(4)
1.5 农药的代谢、残留及对环境的影响	(5)
1.6 农药的创新研究及发展	(6)
1.7 农药的抗性	(7)
2 杀虫剂及昆虫生长调节剂	(9)
2.1 引言	(9)
2.2 有机氯杀虫剂	(10)
2.2.1 有机氯杀虫剂的历史发展	(10)
2.2.2 有机氯杀虫剂的作用机制	(10)
2.2.3 有机氯杀虫剂的分类	(11)
2.2.4 有机氯杀虫剂专论	(11)
六六六及林丹(γ -666) DDT 及其类似替代物 环戊二烯类含氯杀虫剂	
2.3 有机磷杀虫剂	(14)
2.3.1 有机磷杀虫剂的历史发展	(14)
2.3.2 有机磷杀虫剂的作用机制	(15)
2.3.3 有机磷杀虫剂的分类	(16)
2.3.4 有机磷杀虫剂专论	(18)

敌百虫 乐果 杀螟松 敌敌畏 氧
乐果 甲胺磷 乙酰甲胺磷 毒死蜱
辛硫磷对硫磷 马拉硫磷

- 2.4 氨基甲酸酯类杀虫剂 (24)
 - 2.4.1 氨基甲酸酯类杀虫剂的发展历史 (24)
 - 2.4.2 氨基甲酸酯类杀虫剂的作用机制 (25)
 - 2.4.3 氨基甲酸酯类杀虫剂的分类 (26)
 - 2.4.4 氨基甲酸酯类杀虫剂专论 (27)

西维因 呋喃丹 残杀威 灭多威
抗蚜威
- 2.5 拟除虫菊酯类杀虫剂 (31)
 - 2.5.1 拟除虫菊酯类杀虫剂的发展历史 ... (31)
 - 2.5.2 拟除虫菊酯的作用机制 (33)
 - 2.5.3 拟除虫菊酯类杀虫剂的分类 (33)
 - 2.5.4 拟除虫菊酯类杀虫剂专论 (35)

烯丙菊酯 苯醚菊酯 二氯苯醚菊酯
溴氰菊酯 甲氰菊酯 戊氰菊酯
氟氰菊酯 醚菊酯 氯氰菊酯
 - 2.5.5 拟除虫菊酯的立体化学 (42)
 - 2.5.6 拟除虫菊酯的结构与受体模型 (42)
- 2.6 昆虫生长调节剂 (44)
 - 2.6.1 昆虫生长调节剂的发展历史 (44)
 - 2.6.2 昆虫生长调节剂的作用机制 (44)
 - 2.6.3 昆虫生长调节剂的分类 (45)
 - 2.6.4 昆虫生长调节剂专论 (47)

除虫脲 农梦特 定虫隆 灭虫唑
优乐得 增丝素 避蚊油 抑食肼

7 杀鼠剂	(51)
2.7.1 杀鼠剂的发展历史	(51)
2.7.2 杀鼠剂的作用机制	(52)
2.7.3 杀鼠剂的分类	(52)
2.7.4 杀鼠剂专论	(52)
大隆 灭鼠优 杀鼠迷 安妥 溴敌隆 鼠立死 敌鼠 杀鼠灵	
2.8 杀虫剂的发展选论	(55)
2.8.1 慢性毒性	(55)
2.8.2 抗药性及防治	(55)
2.8.3 研究动向	(56)
3 杀菌剂	(57)
3.1 引言	(57)
3.2 非内吸性杀菌剂	(58)
3.2.1 非内吸性杀菌剂的发展历史及特点 ...	(58)
3.2.2 非内吸性杀菌剂的作用机制	(58)
3.2.3 非内吸性杀菌剂的分类	(59)
3.2.4 非内吸性杀菌剂专论	(60)
四氯苯酞 代森锰 福美双 二氯萘醌 克菌丹 腐霉利 病定清 叶枯净	
3.3 内吸性杀菌剂	(64)
3.3.1 内吸性杀菌剂的发展历史	(64)
3.3.2 内吸性杀菌剂的作用机制	(65)
3.3.3 内吸性杀菌剂的分类	(66)
3.3.4 内吸性杀菌剂专论	(69)
萎锈灵 多菌灵 灭霉灵 三唑酮(粉 锈宁) 噻菌醇 恶霉灵(立枯灵) 托布津	

稻瘟净 克瘟散 甲霜灵

3.3.5	杀菌剂的内吸性与脂溶性的关系	(77)
3.4	杀线虫剂	(78)
3.4.1	杀线虫剂的发展历史	(78)
3.4.2	杀线虫剂的作用机制	(78)
3.4.3	杀线虫剂的分类	(78)
3.4.4	杀线虫剂品种专论	(79)
	克线丹 二氯异丙醚 棉隆 苯线磷 涕灭威	
3.5	杀菌剂的发展选论	(80)
3.5.1	抗药性及防治	(80)
3.5.2	毒性	(80)
3.5.3	植物防御素	(81)
4	除草剂及植物生长调节剂	(82)
4.1	引言	(82)
4.2	激素类除草剂	(82)
4.2.1	激素类除草剂的发展历史	(82)
4.2.2	激素类除草剂的作用机制	(83)
4.2.3	激素类除草剂的分类	(84)
4.2.4	激素类除草剂专论	(85)
	2,4-滴-2 甲 4 氯钠 麦草畏 氟乐灵 丁草胺 绿草定	
4.2.4	激素类除草剂的构效关系	(88)
4.3	需光性除草剂	(88)
4.3.1	需光性除草剂的发展历史	(88)
4.3.2	需光性除草剂的作用机制	(89)
4.3.3	需光性除草剂的分类	(90)

4.3.4	需光性除草剂专论	(92)
	禾草灵 绿麦隆 扑草净 百草枯 杀草敏	
4.3.5	需光性除草剂的构效关系	(94)
4.4	磺酰脲类除草剂	(96)
4.4.1	磺酰脲类除草剂的发展历史	(96)
4.4.2	磺酰脲类除草剂的作用机制	(97)
4.4.3	磺酰脲类除草剂的分类	(97)
4.4.4	磺酰脲类除草剂专论	(97)
	氯磺隆 甲磺隆 农得时 阔叶散 阔叶净	
4.5	植物生长调节剂	(100)
4.5.1	植物生长调节剂的发展历史	(100)
4.5.2	植物生长调节剂的作用机制	(100)
4.5.3	植物生长调节剂的分类	(101)
4.5.4	植物生长调节剂专论	(103)
	整形素 比久 萘乙酸 三碘苯甲酸 矮壮素 激动素 乙烯利 多效唑	
4.6	除草剂、植物生长调节剂发展选论	(108)
4.6.1	除草剂的选择性原理	(108)
4.6.2	杂草生态变化	(108)
4.6.3	除草剂的残留及毒性	(108)
4.6.4	除草剂的研究开发工作	(109)
4.6.5	植物生长调节剂的研究开发工作	(109)
5	生物农药	(110)
5.1.1	生物农药的发展历史	(110)
5.1.2	生物农药的作用机制	(110)

5.1.3	生物农药的分类	(111)
5.1.4	生物农药专论	(111)
	井冈霉素 春雷霉素 苏云金杆菌	
	赤霉素 芸苔素内酯	
6	农药的构效关系及分子设计	(113)
6.1	膜与脂水分配系数	(113)
6.2	生物活性等排原理	(114)
6.3	电子性质及立体性质	(115)
6.4	定量构效关系(QSAR)	(116)
6.5	新农药的分子设计	(117)
6.5.1	先导化合物的产生	(117)
6.5.1	先导化合物的优化	(120)
7	农药的剂型加工	(123)
7.1	引言	(123)
7.2	农药剂型	(123)
7.2.1	农药剂型的发展历史	(123)
7.2.2	农药制剂的作用及目的	(124)
7.2.3	农药的剂型分类	(124)
7.2.4	农药的剂型专论	(124)
	粉剂 可湿性粉剂 乳油剂 颗粒剂	
	悬浮剂 微胶囊剂 微乳剂 烟剂和气	
	雾剂 熏蒸剂 毒饵剂	
7.3	农药助剂	(127)
7.3.1	农药助剂的发展历史	(128)
7.3.2	农药助剂的分类	(128)
7.3.3	农药助剂专论	(129)
	烷基芳基磺酸钙类表面活性剂 烷基	

芳基聚氧乙基醚表面活性剂 蓖麻油
环氧乙烷聚合物 脂肪酸多元醇脂

7.3.4	农药乳化剂的选择	(133)
7.3.5	填充剂的选择	(134)
7.3.6	增效剂	(135)
7.3.7	溶剂	(136)
7.4	农药加工举例	(137)
7.4.1	乳油剂的制造	(137)
7.4.2	粉剂的制造	(137)
	参考文献	(139)

1 农药的历史

1.1 发展概论

农药是防治农作物虫害,病害,草害的药剂。早在 1500 年前,我国著名农业科学家贾思勰在其所著的《齐民要术》以及我国其他古书如《神农本草经》中,就有“干艾能保藏麦种”,“矾石能杀百虫”,“松毛可杀米虫”等记载,我国古代人民在使用鱼藤,烟草,除虫菊等植物性农药方面都有着悠久的历史。

19 世纪中叶是作物化学保护方面第一次系统地科学研究的开始。美国应用巴黎绿——一种不纯的亚砷酸铜去控制科罗拉多甲虫的蔓延,使用范围十分广泛,早在 1901 年就成为世界上第一个立法的农药。

合成化学农药从 40 年代开始,早期主要是无机农药和天然农药,如砷酸盐,硫磺,波尔多液,除虫菊等。后来发现合成的有机化合物,如 DDT 能杀死蚊子并能用来防治农作物的害虫,相继出现了“六六六”等有机氯杀虫剂,接着又出现了有机磷杀虫剂、有机硫杀菌剂、三氮苯、2,4—滴及含腈类除草剂,随着有机化学的进步,合成农药得到迅速发展,到 60 年代,基本上代替了无机农药。70 年代,英国和日本的研究人员在拟除虫菊酯的光稳定研究方面取得突破,导致 70 年代以后,多种田间高效拟除虫菊酯杀虫剂的出现,同时内吸杀菌剂的研究亦取得了可喜的进展,70 年代末至 80 年代初,荷兰及

日本的研究者发现了苯甲酰脲类、噻嗪酮类昆虫生长调节剂，从而开辟了超高效、无公害农药的新研究领域，同期由美国杜邦公司发明的超高效磺酰脲类除草剂正在全球得到广泛应用。

随着农药的发展和研究，残留和污染引起了人们的高度重视，汞制剂作为高残毒农药，现已被禁用，有机氯农药的化学稳定性造成了人和动物体内的残留积累，影响人类健康，也已由残留量低的新农药所代替。

我国的农药工业建立于 1949 年以后，现在产量已居世界第二位，然而生产装置规模偏小，三废污染严重，创制品种极少是目前突出的问题。

我国的农药研究 40 年来亦有了长足进步，有了较强的研究开发能力和一定的创造研究水平，然而与欧、美、日等国相比，差距甚大，基础理论研究相当薄弱。

1.2 农药的重要作用

1988 年，世界人口突破 50 亿，预计到 2000 年，将达到 64 亿，我国将达 13 亿。现在地球居民中，有 7 亿人处于营养不良状态，有 13 亿人不能得到充足的、配制合理的食物供给，粮食生产不能满足人口增长的需要。不久的将来，当世界人口，特别是中国人口达到所负担能力极限的边沿时，这些粮食问题已不能通过一二百年前扩大耕地面积的方式来解决。

另一方面，由于各种害物的侵扰，给农作物所造成的损失，相当于世界收获量的三分之一，如不使用农药，这种损失还会更严重，因此，农药已成为增加粮食生产、改善人类食物供应的一个重要手段。农药的使用可节省劳力，降低农产品成

本,提高经济效益,农药在植物生长过程的保护、调节、收获后的储存、保鲜、运输、加工等过程中均起着重要作用。同时,农药亦作为卫生药剂部分进入家庭,在抗疟疾、灭蚊蝇、灭鼠、消灭疾病传播媒介中发挥重要作用。

1.3 农药的分类

农药的分类多种多样,但常见的有按防治对象分类,按作用方式分类以及按化学结构分类等三种。本书在后续章节中,这三种分类将综合使用。

总的说来,农药一般可分为化学农药和生物农药,而化学农药又可分为无机、有机、植物性三种。

(1) 按应用对象分类

杀虫剂(包括杀虫剂、杀螨剂、昆虫生长调节剂、昆虫激素、昆虫引诱剂、不育剂、驱避剂)

杀菌剂(包括保护性杀菌剂、内吸治疗剂、杀线虫剂)

除草剂(选择性和非选择性除草剂)

植物生长调节剂(包括促进植物生长和抑制植物生长的药剂)

此外,还有杀软体动物剂,杀鼠剂。

(2) 按作用方式分类

杀虫剂:胃毒剂,触杀剂,熏蒸剂,忌避剂,诱致剂,拒食剂,不育剂,粘捕剂等。

杀菌剂:保护剂,铲除剂、治疗剂,防腐剂等。

除草剂:触杀性除草剂、内吸性除草剂。

(3) 按化学结构分类

有机农药是现代农药的主体,可分为:有机氯,有机磷、氨

基甲酸酯,拟除虫菊酯,酰胺类,有机氟,有机硅、羧酸类、腈类,酚类,酰胺类,杂环类,季胺盐类。

(4) 按使用方法分类

如杀菌剂可分为土壤消毒剂,种子处理剂,茎叶喷洒剂。
如除草剂可分为土壤处理剂,茎叶面喷洒剂。

(5) 按使用时间分类

如除草剂可分为播种除草剂,芽前除草剂,芽后除草剂。

1.4 农药的药效和毒性概念

1.4.1 药效

药效是指农药防治农作物病虫害的效果,主要根据正常条件下(气候,用药时间,药械等)单位面积用药量的防治效果,对杀虫、杀菌,除草的用量有不同的要求:

高效杀虫剂:有效成分用量少于 150 克/公顷,防治效果大于 90%;

高效杀菌剂:茎叶喷洒有效成分少于 150~300 克/公顷,防治效果大于 90%;种子处理有效成分:低于种子量的 0.05~0.1%,大于 80%防效。

高效除草剂:农业大田,果蔬用量有效成分少于 100~150 克/公顷,防治效果大于 90%。

1.4.2 毒性

农药对有机体的毒害作用可分为急性毒性和慢性毒性两种。急性毒性是指药剂一次进入体内后短时间内引起的中毒现象,最常用的测量尺度是半致死剂量 LD_{50} 和 LC_{50} ,单位分

别为 mg/kg 和 mg/m^3 。

根据对大白鼠口服施药测得的 LD_{50} 值,我国划分如下:

表 1 化学物质的毒性分级标准

毒性级别	$\text{LD}_{50}(\text{mg/kg})$
剧毒	<1
高毒	$1\sim50$
中等毒	$50\sim500$
低毒	$500\sim5000$
微毒	$5000\sim15000$
无毒	>15000

表 2 农药急性毒性分级标准(卫生部,农业部 1991.12 颁布)

	剧毒	高毒	中等毒	低毒
大鼠经口 $\text{LD}_{50}(\text{mg/kg})$	<5	$5\sim50$	$50\sim500$	>500
大鼠经皮 $\text{LD}_{50}(\text{mg/kg})$	<20	$20\sim200$	$200\sim2000$	>2000
大鼠吸入 $\text{LC}_{50}(\text{mg/m}^3)$	<20	$20\sim200$	$200\sim2000$	>2000

。 农药的慢性毒性是指药剂长期反复作用于有机体后,引起药剂在体内的蓄积,所造成体内机能损害的累积而引起的中毒现象。做试验时,大白鼠,小白鼠要观察其一生(通常两年),用狗做试验时,要观察其寿命的十分之一时间。

。 对农药来说,人们比较关心的还有致突变、致癌和致畸作用三个指标。

1.5 农药的代谢、残留及对环境的影响

。 代谢一词可用以概括与维持生命有关的化学反应的总和,整个代谢又可细分为蛋白代谢,脂肪代谢,酯解代谢,农药代谢是指外源化合物所产生的化学作用,即生物转化。

。 对外源化合物的初级代谢反应起作用的大都是水解酶和氧化酶。许多农药含有酯,酰胺和磷酸酯等基团,它们易被水