

外籍学者讲学材料之三十

昆虫毒理学专题

生物化学毒理学专家 Wilkinson 博士

1982年9月17日～29日

农牧渔业部 华南农学院

1983年10月

前　　言

经农牧渔业部批准，全国“昆虫毒理讲习班”于一九八二年九月十七日至二十九日在华南农学院举行，讲习班由赵善欢教授主持，参加单位有：北京农业大学，河北农业大学、山东农学院、南京农学院、浙江农业大学、北京大学、华中农学院、湖南农学院、沈阳农学院、新疆石河子农学院、西北农学院、西南农学院、云南农业大学、北京林学院、南开大学元素所，中国科学院动物所、中国农科院植保所、广东省昆虫所、广东省农科院植保所、华南热作学院和华南农学院共二十三个单位四十三人。

讲习班由美国康乃尔大学（Cornell University）环境及比较毒理学研究所所长昆虫毒理学教授C. F. Wilkinson博士主讲，由姜家良（上海昆虫所）、尚稚珍（南开大学元素所）、黄彰欣（华南农学院）三位同志担任翻译。中文讲义由钱信范（北京农业大学）、胡庆永（山东农学院）、魏岑（中国农科院）、黄尚容、林朝森（华南农学院）等十六位学员分工整理初稿。由黄尚容、黄彰欣、尚稚珍三位同志分别校对。由赵善欢教授定稿。

Wilkinson教授的讲义主要包括现代毒理学的发展、杀虫剂的历史、杀虫剂的穿透作用、杀虫剂的代谢、神经毒剂的作用机理、~~杀虫剂的增效作用及害虫抗药性~~等七个方面的专题，内容精炼，能较好概括昆虫毒理学的基本理论及新进展，可供农业院校大专师生及从事化学保护和昆虫毒理学教学或科研人员参考。

一九八三年四月

目 录

第一章 概 论.....	(1)
第二章 杀虫剂的历 史.....	(3)
第三章 各类杀 虫剂概 述.....	(5)
第四章 杀虫剂的穿 透 作 用.....	(19)
第五章 杀虫 剂 的 代 谢.....	(24)
第六章 神经毒剂的作用 机 制.....	(40)
第七章 害虫抗药性.....	(51)
第八章 杀虫剂的增 效 剂.....	(59)

第一章 概 论

我必须感谢北京农业部和赵善欢院长邀请我来中国讲学，这是我对中国首次访问，我感到非常荣幸。我受到热情的款待，对我来说，能够来中国是一件令人愉快的事。你们中的一些人也许对我的讲演感到有困难，我将尽我的努力使大家能够听得更多。显然，我在这里讲演的时间很短，因此，我将着重讲一些问题，而不是无所不谈。我在康乃尔以三十五个专题讲昆虫毒理学，在这里我只讲八个专题。因为时间不足，我只讲一些大家感兴趣的问题。

我想对毒理学作一个简短的介绍。昆虫毒理学只是范围广泛的现代毒理学中的一个很小部分。对于毒理学，我们可以给它下这样一个定义，它是研究化合物对生命有机体的有害作用，以及估计这种有害作用发生的可能性的一门科学。人类经过长期不断摸索，走过曲折的道路和付出巨大的劳动，才发展了现代毒理学。很早以前，人们就发现一些化合物有毒，能使人畜生病甚至引起死亡；同时又发现一些化合物对人体有益，能帮助解决医学上的许多问题。因此，从某一角度上看，毒理学和药物学是相反又相互联系的二门科学。我们能找到一些对人类有益的化合物，也能找到一些对人类有害的化合物；我们可以使用一些对人类有益的化合物来抵抗一些对人类有害的化合物，从而保护人类自己。现代毒理学在很大范围内，包括了如何使人类免于遭到某些化合物的毒害。今天，人类生活领域的各个方面，几乎都和各种化合物有密切关系。因此，人类毒理学是现代毒理学的一个最重要部分。毒理学的一个主要部分是使人类了解化合物与人类及其它生物之间的关系，以及它们为什么对人类及其它生物有毒，这对于我们学习如何保护动物是非常重要的。我们还必须认识这些化合物之间的相互作用，使它有益于人类，减少它们对人类的危害性。

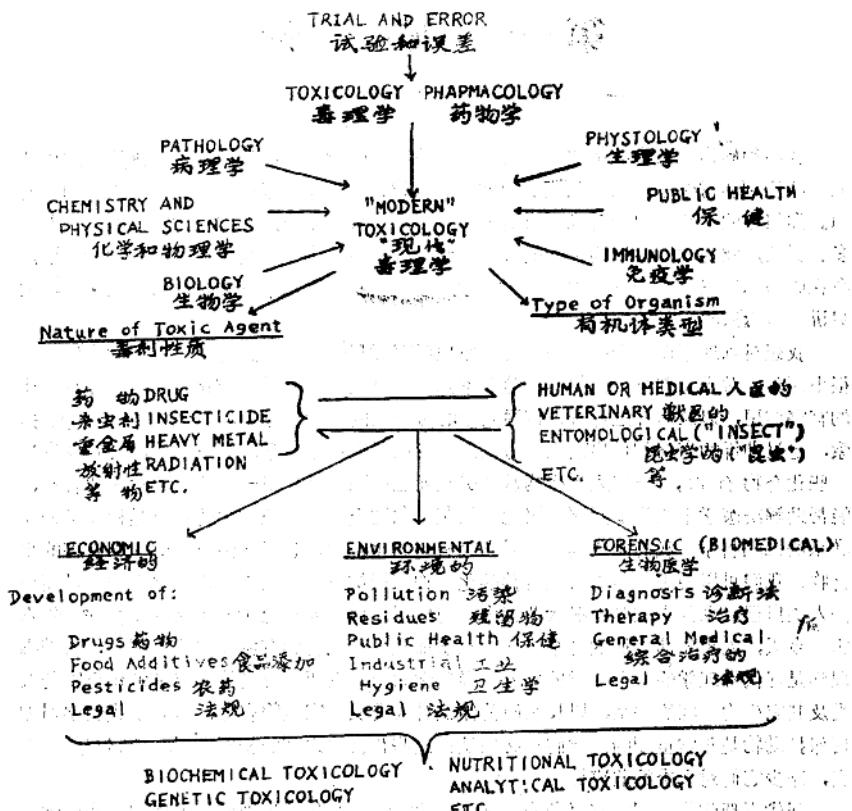
现代毒理学是一门非常复杂的科学（见图），它包括生理学、免疫学、病理学、生物学、化学和物理学等学科。现代毒理学要求对许多其它学科进行深入的研究。因此，它是一门联系各个学科的科学。我们已经认识，并正在认识某些化合物是怎样干扰生命有机体。我们能够应用这些知识设计一些化合物，使这些化合物能杀死或控制与人类争夺粮食的害虫。

有许多方法可以把现代毒理学这门内容广泛的学科分成若干分支。其中的一个方法是根据毒剂的性质来划分，我们可以将它分为药物毒理学，杀虫剂毒理学，重金属毒理学和放射毒理学等等。如果按化合物的作用对象（有机体）的类型来划分，现代毒理学则可划分为人医毒理学、兽医毒理学和昆虫毒理学等。昆虫毒理学将是我们着重要讲的问题。

现代毒理学（图1所示）也可划分为经济毒理学、环境毒理学和生物医学毒理学。

Development and divisions of Toxicology

毒理学的发展和分支



当谈到经济毒理学时，我们要谈的是那些与经济有密切联系的化合物（如人畜医药、农药、食品添加剂等）和它们的使用法规。这些化合物是现代社会产品的一部分，是人们生活不可缺少的物质。当我们使用一种化合物时，将会由此而产生许多与环境有密切关系的问题，这就是环境毒理学要研究的内容。环境毒理学主要研究环境污染，对非目标生物鱼、鸟等的杀伤、对人类的有害影响和与此有关的法规。例如研究农药的使用、食品中的农药残留、化工厂工人的劳动保护等。我们还必须谈及生物医学毒理学，它包括病理学家的诊断、治疗和与此有关的法规。根据研究方向的不同，现代毒理学又可分为生

物化学毒理学，遗传毒理学、分析毒理学和营养毒理学。我本人就是生物化学毒理学家，我所研究的是化合物和生物体内的酶在分子水平上的相互作用。遗传毒理学是对遗传物质进行毒理学方面研究的一门科学。它研究的是DNA在什么情况下发生突变，癌症是怎样发生的，化合物和染色体是怎样相互作用等。营养毒理学研究的是化合物和营养物质的相互作用。例如，怎样才能使营养物质改变化合物的毒性，譬如说，人体对维生素的需要量很少，当过量使用时就对人体有毒。分析毒理学的任务是测量毒物残留，主要分析各种有毒物质在环境，食品和动植物体内的残留量。我们能将毒理学分成这么多分支，这里大家可以发现，杀虫剂毒理学将涉及各个学科，它是一个复杂的领域，我们今天要讲的是其中一个很小部分。

(林潮森整理尚稚珍、
黄彰欣校对)

第二章 杀虫剂的历史

一、很久以前人类就使用有毒物质防治害虫。

不少人认为毒理学是四十年前人类使用DDT之后才发展起来的，这种看法是错误的。其实人类使用有毒物质防治病虫害已有几千年的历史，我们可以根据古代文献说明这一点。其中之一是公元前1550以前写成的Ebers Papyrus，这本书列举了各种制剂。例如用硫来赶走室内害虫。公元79年，希腊Pliny描述了如何用硫防治害虫。具有悠久文明历史的中国，很早就用砒霜杀虫。几千年来，人类使用各种天然物质防治虫害，其中包括天然有机物。如：砒霜、硫、矿物磷和从植物中提取出来的物质。直到今天，人们对从植物中提取出来的物质仍很感兴趣。因此，使用有毒物质防治病虫害并不是一件新鲜的事。

二、最先使用的有毒物质是来自天然的无机盐类、元素和植物质。

据说除虫菊是意大利旅行家马可·勃罗在十三世纪从中国传到欧洲的。这个传说虽无确证，但欧洲十九世纪才广泛使用除虫菊，比中国使用除虫菊迟了六、七百年却是事实。烟草是大家公认的可用于杀虫的植物质杀虫剂，从烟草中提取尼古丁防治害虫，十八世纪在法国已得到广泛的应用。后来，制备尼古丁的方法才从欧洲传到美国。十六世纪南美洲的土著人和东南亚一带的农民开始用藜芦。十九世纪中叶，人们开始做些简单的试验，以便寻找新的杀虫物质。巴黎绿——一种不纯净的砷酸铜就是在这个时期发现的。这种药剂传到美国后，在加利福尼亚用于防治当时严重为害马铃薯的马铃薯甲虫。一八九二年，美国加州用HCN熏蒸柑桔防治螨类。到一九二〇年至一九三〇年前后，

人们才第一次采用有机合成的方法，制出一些简单的有机物，如二硝基酚、硫氯化合物、煤焦油和石油制剂等用于防治害虫。

三、合成有机杀虫剂的时代。

Paul Muller在瑞士发现DDT的杀虫性质之后，引起人们进行各种各样的试验。欧洲和美国的许多科学家，开始研究DDT结构和其相类似的有机氯化合物。一九四〇年初，英国和法国发现了林丹，它和DDT一样具有很强的杀虫作用。第二次世界大战前后（一九三〇至一九四〇年）德国人Schrader首先发现另一类新的化合物——有机磷化合物的特性，并进行了与战争有关的秘密研究，开辟了新的领域，导致发现了大量的有机磷杀虫剂。四十年代中期，Hyman和Chem等先后在美国发现环戊二烯化合物（Cyclodienes）和毒杀芬（Toxaphen）。到了五十年代中期，瑞士和美国的科学工作者（如Metcalf）发现了氨基甲酸酯类化合物。七十年代，人们在对天然除虫菊酯进行深入研究的基础上，合成了比天然除虫菊酯具有更多优点的拟除虫菊酯。这一时期，科学工作者也对激素类的杀虫剂进行了研究，并合成了一些激素类杀虫剂。

四、杀虫剂带来的问题。

DDT等有机合成杀虫剂的问世，曾使人们洋洋得意，认为世界病虫害的防治已不成问题了。五十年代大量使用杀虫剂使害虫开始产生抗性，随着抗性的出现，杀虫剂的用量也日益增加。六十年代大量使用杀虫剂的结果，导致鸟、鱼等生物大量死亡，出现了环境污染上的问题。因此人们对杀虫剂的大量使用开始感到不安。这时，美国生物学家Rache Carson（1962）在它的《寂静的春天》一书中，以夸张激动的语言，把一个没有鸟儿、蜜蜂和蝴蝶的恐怖世界介绍给读者，使社会上一部分人对使用杀虫剂更加感到恐怖，在美国掀起一个反对使用杀虫剂的运动，促使美国不断加强和建立一些法规限制和禁止某些杀虫剂的生产和应用。目前美国已禁用滴滴涕和环戊二烯类化合物。

五、农药的大量生产。

尽管社会上存在反对使用农药的舆论，但农药的产量仍不断上升，大量的新农药依然不断问世。一九七〇年美国大约生产了十亿磅农药。去年农药的产量增加到十七亿磅，其中杀虫剂几乎占了一半。一九七〇年美国生产的农药总值达四十亿美元，其中杀虫剂占十亿美元，比以前增加了350%。目前大约有300至400种农药在市场上出售，主要是除草剂、杀菌剂和杀虫剂。

六、农药工业的前景

由于下面的几个原因：1. 抗性的产生需要更换新的农药品种；2. 残效期太长的农药品种有待更换；3. 越来越强调更有选择性的农药。因此，目前对农药的需求量仍在增长，但工业生产新农药却碰到困难。这是因为：1. 繁复的规章增加了生产新农药的投资；管理机构的要求延长了新农药的生产程序；3. 市场不够稳定；4. 社会上存

在不利于农药生产的舆论。

七、新农药的发展

一种新农药从发现、试验、发展、生产到销售必须消耗大量的资金和花费大量的时间。一个产品从最初合成到销售大约需要五年，从开始销售达到最大销售量又大约需要三年的时间。合成和筛选必须付出的资金越来越多，合成和筛选除1000个无效化合物付出的资金，一九七〇年为五百万至七百万美元；一九七五年增加到1000—1200万美元；一九八〇年又增加到1500万美元。此外，要找到有效的化合物越来越困难，每年要筛选60000个化合物才能获得10个可以销售的品种。下面是三十三家美国制造厂筛选、合成和登记化合物的数字。

化 合 物 数 目	一九六七年	一九七〇年
筛 选	60200	62800
合 成	23500	28000
登 记	8	11

前景。工业部门将继续生产新农药，但生产新农药必须付出更大的投资，新的农药品种将更为有效，而且对人类和环境更加安全。

（由黄彩欣、林朝森整理尚雅珍校对）

第三章 各类杀虫剂概述

一、氯化烃类

A、主要种类

1. DDT
2. 六六六
3. 环戊二烯类
4. 其它（如毒杀芬）



北林图 A00114402

B、DDT

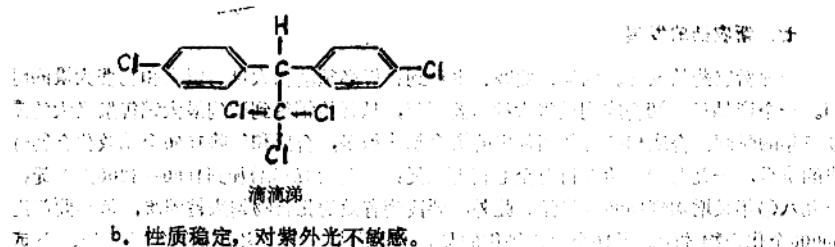
1. 1874年由Zeidler首次合成，但其杀虫性能直到1939年9月25日才被瑞士加基公司Paul Muller发现，Paul Muller因此而获得了诺贝尔奖金。

2. DDT性质

302015

95

a. 结构



b. 性质稳定，对紫外光不敏感。滴滴涕的稳定性很强，即使在强光下加热数小时，其活性也不受影响。

8. 生产工艺简单，价格便宜。美国1960—1963年，每年生产约20亿磅。可是由于环境污染问题产量逐年下降。从1973年1月1日起，在美国国内禁用，但世界上许多地区仍在广泛应用。

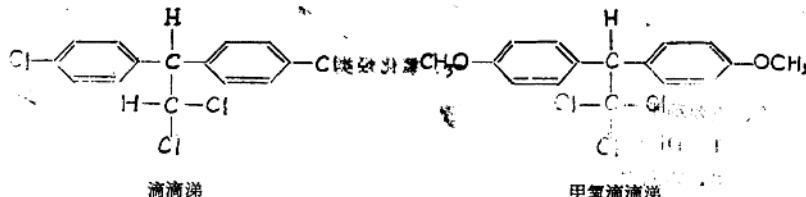
4. DDT在环境中非常稳定。世界卫生组织曾推荐用于控制疟蚊十分有效，每平方米的用量二克，药效能维持六个月。但它有严重缺点，它在环境中积累并通过生态食物链千万倍地被某些生物富集，造成环境污染，破坏生态平衡，人体的脂肪及其它各种组织可发现DDT的存在，鸟类也因DDT的污染而使旦壳变薄。

5. DDT是非常有效的杀虫剂，对人体比较安全。对于家蝇 LD_{50} 为 $8\sim 31\text{mg/kg}$ ，对于鼠 LD_{50} 为 $2000\sim 3000\text{mg/kg}$ （经皮）和 300mg/kg （口服）。美国有志愿者每天口服 0.5mg/kg 经历数年无不中毒反应。但某些材料证实，在实验室里DDT对某些动物有致癌作用。

5. DDT的另一个问题是经常导致害虫产生抗药性。

C. DDT类似物。

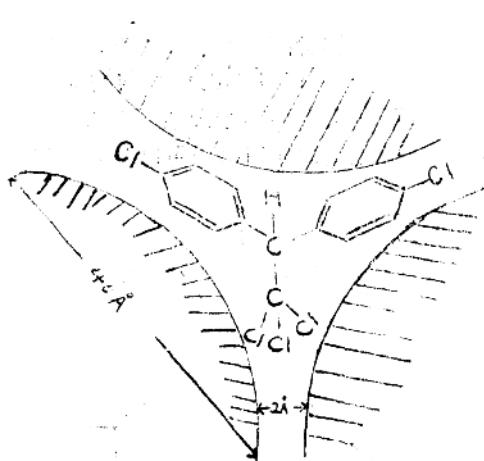
近年来很少侧重于对DDT的研究，但仍有1—2个小组坚持做这方面的工作，如：Robert Metcalf（Illinois大学）和George Holm（澳大利亚），他们试图改变DDT的结构，改善其性能，降低它在环境中的稳定性（即增加生物的降解速率）。



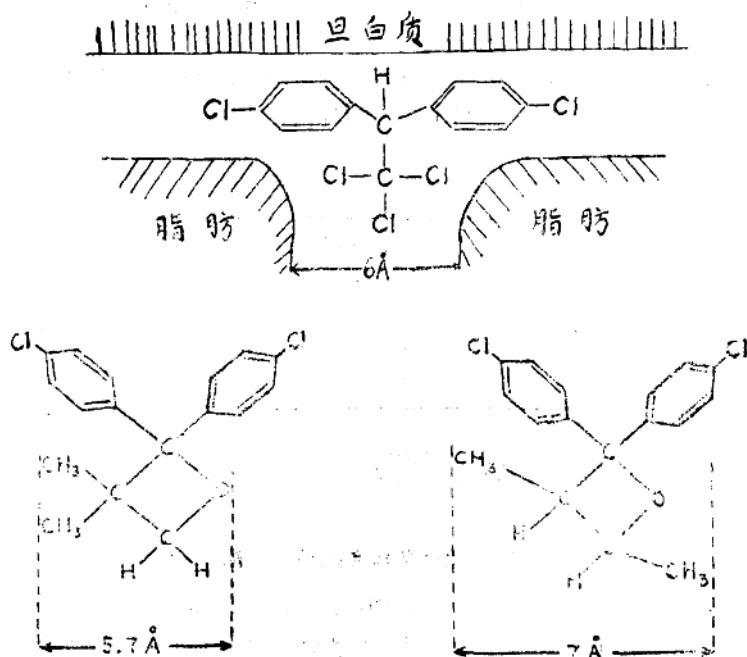
D. 作用机制的学说

1. 干扰神经系统轴突膜离子的通透过程。

例如：1966年Mullins提出了在脂蛋白膜中存在一受体。他假设隔膜由一系列的圆柱形脂蛋白颗粒组成，这些颗粒相邻的最近点为 2nm ，DDT能够嵌入这种颗粒的间隙，改变膜的结构，因而引起离子渗透。

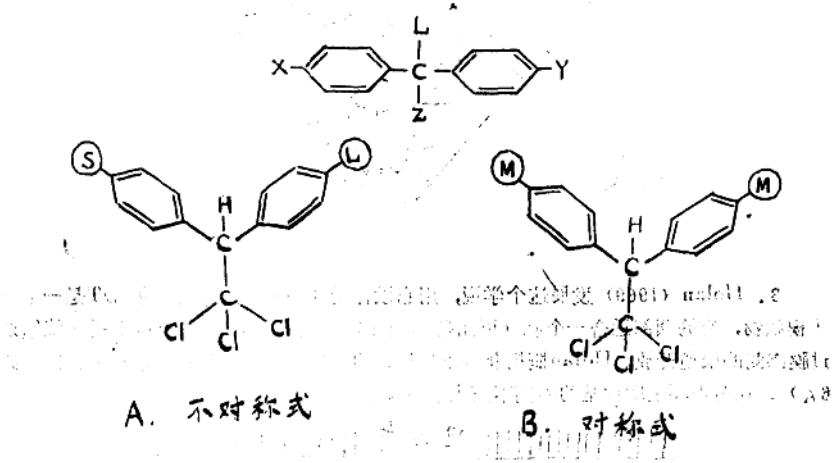


3. Holan (1969) 发展这个学说，用它设计新DDT同系物，认为DDT是一个分子模状物，它的顶部适合一个孔（可能是 Na^+ 门）在这样的位置，DDT似乎可使钠通过膜渗漏的渠道开放。Holan概括此分子模状物的体积大小必须与水合钠离子相似（约6 Å），在芳香环上取代基的距离不应大于14 Å。



A. 3,3-dimethylloxetane $\text{LD}_{50} = 1.27$ 微克/头(蝇)
 B. 3,4-dimethyloxetane $\text{LD}_{50} > 200$ 微克/头(蝇)
 DDT的 $\text{LD}_{50} = 0.27$ 微克/头(蝇)

4. California (加州) 的研究者认为芳香环的模式应具有更多的可变性, 认为苯环和中心碳原子上的主要取代基X、Y、L和Z之间的相互影响与活性有极大的关系, 利用这些取代基的相互关系, 可以得到具有最大活性的化合物。因此, 研究总结X、Y、L和Z的大小是很必要的。一个活泼的DDT分子可以A (不对称式) 或B (对称式) 的模式存在。



5. Dr. Metcalf试图保留DDT杀虫活性,但增加在环境中的降解速度。他把一些易于代谢的基团(即 $\text{CH}_3\text{O}-$ 、 CH_3- 、 CH_2-)引入分子中,虽获成功,但不被普遍接受。

化合物	生物降解指数*	富集倍数
DDT	0.015	84500
甲氧DDT	0.094	1545
$\text{CH}_3\text{O}-, -\text{SCH}_3-$	2.75	910
$-\text{CH}_3, -\text{OC}_2\text{H}_5$	1.2	400

生物降解指数 = 在鱼中的代谢
在水中的代谢

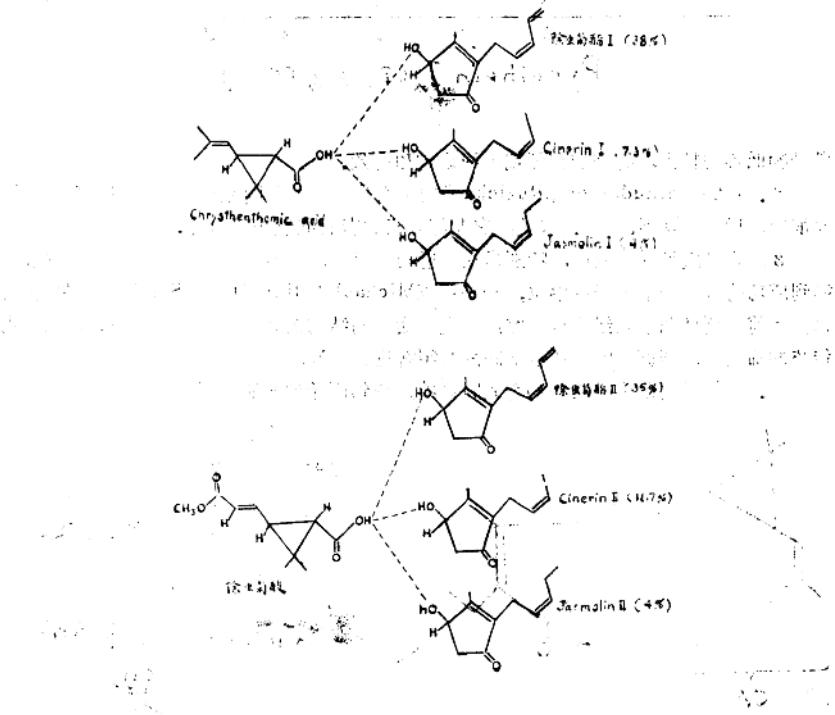
二、除虫菊酯和拟除虫菊酯

历史。菊科植物 (*Chrysanthemum Cinerareaeefolium*) 的花含除虫菊酯，经干燥碾碎后可用作杀虫剂。对于应用这种菊科植物杀虫的早期历史还不大清楚，有的认为是马可·波罗把这种杀虫植物从中国传到各地，有的认为南斯拉夫是使用这种杀虫植物的发源地。第一次世界大战前，除虫菊的主要产地是南斯拉夫的达尔马提亚 (Dalmatia)。

ia)。第二次世界大战前日本生产的除虫菊酯主要销往美国。肯尼亚自生产除虫菊酯以来，一直是世界上除虫菊酯最大生产商，年产量超过两万吨。肯尼亚除虫菊的花含有2%干重的除虫菊酯。

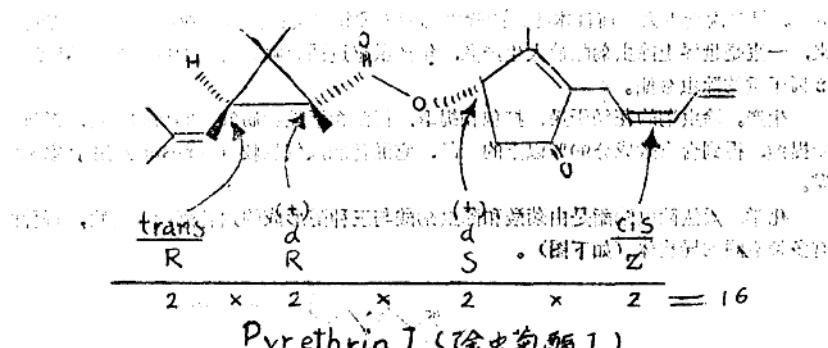
生产。除虫菊的花经干燥、打包和提取，得到含活性物质20—25%的产物，经进一步提纯，得到含有有效成分90%以上的产品，它通常制成气悬胶（aerosol）用于家庭喷雾。

化学。天然除虫菊酯是由菊酸和除虫菊酸与三种醇形成的六种酯的混合物，每种酯有多种不同的异构体（如下图）。



除虫菊酯作为杀虫剂具有许多突出的优点。它能防治多种害虫，作用快，对哺乳动物毒性低，在阳光下能迅速分解，而且昆虫对它几乎不存在抗药性问题。但是，除虫菊酯在农业上使用也有局限性，它们虽然作用快击倒好，但要与杀虫剂混用才能获得良好的杀虫效果；它们在环境中也不稳定，无残留活性；目前价格昂贵，只限于在家庭、餐馆、飞机、贮藏的产品上使用，或用于农场及畜舍等防治蝇类。

1. 人工合成除虫菊酯的发展。
长期以来人们就希望发展合成的同系物除虫菊酯，使它保留对害虫高效和对辅

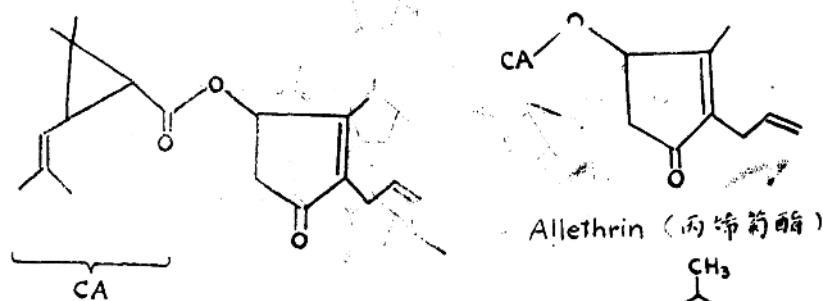


乳动物低毒的特点，并增加在环境中的稳定和持久。

2. 1920年Staudinger和Ruzicka努力于合成除虫菊酯同系物，但最初的合成物活性很低，后来由U.S.D.A.（美国农业部）研究者们继续进行研究。

3. 第二次世界大战后，特别是在最近的十年中，这方面的工作取得了重大进展，得到成功的有二个主要研究单位，一是英国Michael Elliott和日本Sumitomo化学公司。当前主要从两条路线进行研究：一是在活性与结构关系的基础上定向合成，二是用传统的筛选法，根据经验，通过不同酸醇组合进行筛选。

4. 最初通过改变醇的结构合成同系物，得到丙烯菊酯和酯茉莉酮。

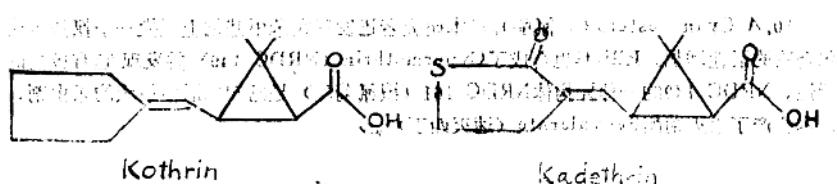
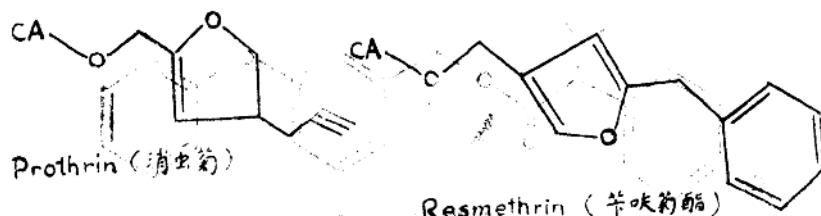


1. 例如，Pyrethrin (除虫菊酯 I) 的一个显著特点是其对昆虫的高活性，而对哺乳动物的毒性较低。最初通过改变醇的结构合成同系物，如丙烯菊酯 (Allethrin) 和酯茉莉酮 (Dimethrin) 等，这些化合物具有较高的活性且对哺乳动物的毒性较低。丙烯菊酯 (Allethrin) 是一种丙烯酸酯类化合物，具有与除虫菊酯 I 相似的化学结构，但环己酮基团被环己烯基团取代。酯茉莉酮 (Dimethrin) 是一种苯并呋喃类化合物，具有与除虫菊酯 I 相似的化学结构，但环己酮基团被苯基取代，且含有两个甲基基团。

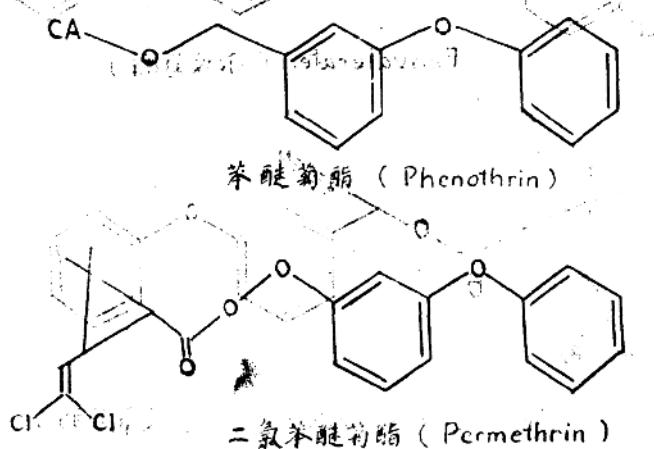
5. 最大的突破是Michael Elliott发现了全新的酸位结构，引入苯并呋喃基团的结果得到了茉呋菊酯 (Resmethrin)，这种化合物对昆虫的毒性比除虫菊酯 I 大，而

对脊椎动物毒性很低，但对光仍不稳定。日本的研究工作者对醇位部分进行了另一种变换，得到了易挥发的消虫菊等同系物（即Prothrin）。

6. 法国Poussel Uclas的科学家改变酸部分的结构合成出十分有效的Kothrin和具有高击倒率的Kadethrin。

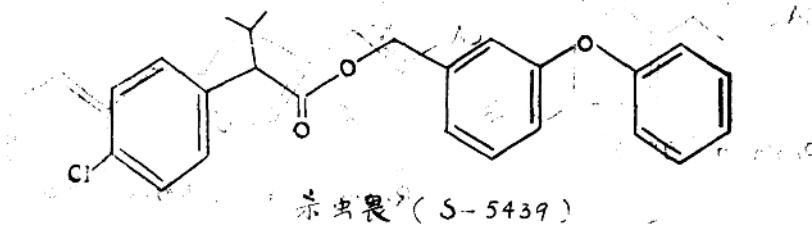


7. 1971年Sunitomo (日本) 和Elliott(英国) 同时发现了含有苯氧苄基醇 (Phenoxybenzyl) 的Phenothrin, 它的活性比苄味菊酯低，但较便宜，由苯氧苄基醇构成的菊酯非常稳定。

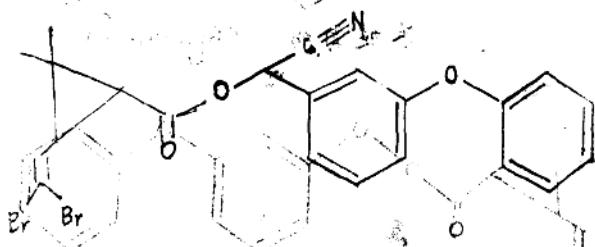
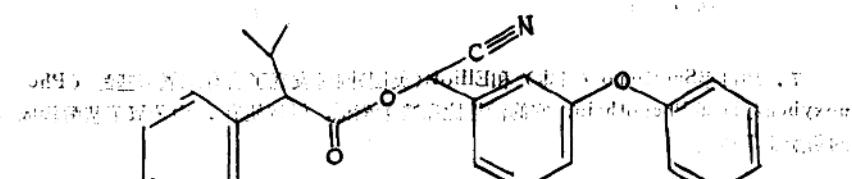


8. 1973年Elliott报道苄呋菊酯的二氯乙烯酸同系物具有活性，并合成了Phenothrin的DCVA的同系物，这就是第一个对光稳定的拟除虫菊酯，即二氯苯醚菊酯Permethrin，这个发现引起了工业界的极大兴趣。

9. 日本研究者发现S-5439（杀虫畏）具有完整新的酸，它没有三碳环（Cyclo-
araoanemng），而且也对光稳定，活性与Phenothrin相等。



10. A-Cyano-esters (a-氰酯)。日本研究者还发现在苯甲基位上置换一个氟基可使化合物的活性增加。Elliott也合成了Cypermethrin (NRDC 149) 并发现它有极高的活性。NRDC 149的一种异构体NRDC 161 (溴氟菊酯) 是已知的活性最大的杀虫剂。日本生产了杀灭菊酯Fenvalerate (速灭西丁)。



人工合成的新型除虫菊酯的特性是高效和广谱。例如溴氟酯菊，它对光稳定性高，大田用量每公顷10克，即每平方米1毫克有效成分。当以每平方米5毫克的量沉降于树上时，施药后16周仍可杀死刺舌蝇(tsetse fly)，药效达100%，在水中的浓度为 10^{-6} ~ 10^{-2} mg/升时，能杀死某些种类的蚊子幼虫。从下表我们可以看出人工合成除虫菊酯非常高效，但价格很高，60—70美元一磅。合成除虫菊酯对昆虫具有较高毒性，而对哺乳动物毒性较低，它们比其它杀虫剂有更高的毒性比(对昆虫毒性/对哺乳动物毒性)。

但是，合成除虫菊酯价格昂贵，每磅达60—70美元。它在土壤中由于呈结合状态，很难被生物利用，因此不能用作土壤杀虫剂。

	LD ₅₀ (ng/insect)		
	Decamethrin	BioR	DDT
家蝇 <i>M. domestica</i>	0.3	5	40
猿叶虫 <i>Phaeton cochleariae</i>	0.3	4	500
蚊 <i>Anopheles stephensi</i>	0.04	1	50
厩螫蝇 <i>Stomoxys calcitrans</i>	0.9	2	—
舌蝇 <i>Glossina austeri</i>	0.08	3	90

	Rats(LD ₅₀ mg/kg)		Mice(LD ₅₀ mg/kg)
	Oral (口服)	I. V (静注)	oral (口服)
天然除虫菊Natural Pyrethrin	900	5	400
丙烯除虫菊Allethrin	1500	4	600
右旋反灭除虫菊酯Bioresmethrin	78000	340	700
硫代除虫菊酯Phenothrin	710000	—	75000
苄呋菊酯Permethrin	2000	7450	19—34
杀灭菊酯Fenvalerate	450	75	200

	Rats (oral)	insects*	Ratio
氨基甲酸酯Carbamates	45 (15) **	2.8 (27)	16
有机磷Organophosphates	67 (83)	2.0 (50)	33
有机氯Organochlorines	230 (21)	2.6 (26)	91
拟除虫菊酯Pyrethrin	2000 (11)	0.46 (35)	4500

* 4~5种昆虫的局部施药值

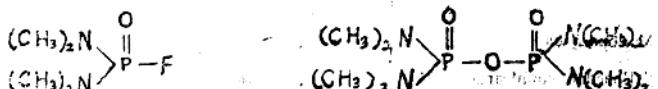
** 括号里是化合物的数量毒性比=昆虫毒性/哺乳动物毒性

合成除虫菊酯在环境中对光稳定而且难挥发，可用于户外阳光下，其活性能维持几个星期。它的稳定性比DDT差，在环境中能被微生物迅速降解。拟除虫菊酯对鸟和其他非目标种类毒性很低，但对鱼类有毒。

展望。人工合成除虫菊酯可能是今后十年内最重要的一类新合成杀虫剂。

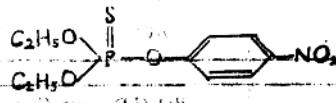
三、有机磷杀虫剂

三十年代德国开始对有机磷进行早期的研究工作。随后英国在1940年也开始了这项研究。1938年出现了第一个专利，这时对有机磷的研究由于与军事有关，因而是保密的。甲氟磷在1940年获得专利，1942年发现了八甲磷；对硫磷是1944年取得专利的，这种杀虫剂已应用多年，直到现在仍在广泛应用。



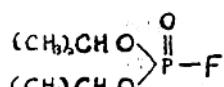
甲氟磷 (Dimetox)

八甲磷 (Shradan)

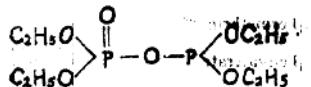


对硫磷 (Parathion)

二乙丙基三磷酸 (DFP) 是1940年英国剑桥大学B. C. Saunders博士发现。第一个商品化的有机磷化合物是TEPP，1944年德国用以防治蚜虫。此后，出现和销售了各种各样的有机磷杀虫剂，并成为一类主要杀虫剂。



丙氟磷 (DFP)



特普 (TEPP)

大多数有机磷化合物的结构属于以下类型。

