

国内外拟除虫菊酯 杀虫剂简介

程暄生 等 编著

中国农药工业协会

前 言

拟除虫菊酯杀虫剂，具有高效、广谱、安全、对环境无害和社会经济效益高等优良特点，是国际上正在异军突起的一类新型仿生农药，广泛用于杀灭农业害虫和卫生害虫。

在我国，自一九七一年江苏省农药研究所开始研究这类新农药起，十余年来，全国化工、农林、卫生、高教和科研等有关单位进行技术协作，在拟除虫菊酯新农药的研究、生产、应用推广和安全评价等方面取得了一系列成果。我国的拟除虫菊酯农药工业正在建立和发展。

为了较系统、较全面地介绍拟除虫菊酯杀虫剂，加快普及其应用知识和技术，中国农药工业协会顾问、江苏省农药研究所所长、研究员程暄生组织有关专家、科技工作者，综合我国研究成果和国外有关文献资料，共同编著了这本书。我们希望该书能对我国拟除虫菊酯农药的科学知识普及和应用推广发挥积极作用，同时希望各有关部门和单位进一步加强技术协作，加快我国拟除虫菊酯农药工业的发展，为农业丰收、为保障人民身体健康、为国民经济翻两番作出更大的贡献。

中国农药工业协会

一九八四年三月

内 容 提 要

本书汇集了当代主要的拟除虫菊酯商品二十余种，对它们的名称、化学结构、理化性质、毒性、加工剂型、防治对象、使用时注意事项等作了全面而又概略的介绍，卷首还对拟除虫菊酯杀虫剂的生产和发展经过作了简要叙述。既有助于读者窥见国内外拟除虫菊酯类杀虫剂的发展全貌；更有助于对某一具体品种的瞭解。可供植保、农药、卫生、农资等部门的科研、生产、教学及实际工作人员参考。

本书编写人员：

程暄生	薛振祥	王冬青
高中兴	侯鼎新	樊天心
林 树	殷先友	张学书

目 次

前言

拟除虫菊酯类杀虫剂的发展	(1)
--------------	-------

品种介绍	(6)
------	-------

卫生用拟除虫菊酯

1. 丙烯菊酯和 S_R -生物丙烯菊酯	(6)
2. 胺菊酯	(11)
3. 苄呋菊酯和生物苄呋菊酯	(14)
4. 苯醚菊酯	(18)
5. 炔呋菊酯	(21)
6. 克敌菊酯	(24)
7. 甲醚菊酯	(28)

农业用拟除虫菊酯

8. 甲氰菊酯	(31)
9. 氯菊酯	(35)
10. 氯氰菊酯	(41)
11. 顺式氯氰菊酯	(44)
12. 溴氰菊酯	(49)
13. 氰戊菊酯	(56)
14. 戊菊酯	(61)
15. 杀螟菊酯	(64)
16. 百治菊酯	(66)
17. 氟氰菊酯	(70)
18. 氯吡氰菊酯	(74)
19. 氟胺氰菊酯	(76)

拟除虫菊酯杀虫剂贮存、使用以及与安全有关的

注意事项..... (79)

附表：拟除虫菊酯和几种常用杀虫剂对十二
种昆虫的相对毒力

英文名及代号索引..... (31)

(0)	
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	
(69)	
(70)	
(71)	
(72)	
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	
(77)	
(78)	
(79)	
(80)	
(81)	
(82)	
(83)	
(84)	
(85)	
(86)	
(87)	
(88)	
(89)	
(90)	
(91)	
(92)	
(93)	
(94)	
(95)	
(96)	
(97)	
(98)	
(99)	

需要完整PDF请访问: www.ertongh.com

拟除虫菊酯类杀虫剂的发展

除虫菊花作为杀虫剂使用，已有150多年的历史。它对害虫具有强烈的触杀和胃毒作用，其蒸气有熏蒸和驱赶作用，杀虫高效、广谱；对哺乳动物低毒，易于降解。又因在土壤中具有的不移动性，不污染环境。特别是对昆虫击倒快，常在使用后的几秒钟内即使害虫麻痹，停止活动，所以成为防治家庭、畜舍、仓储等害虫的一种理想的杀虫剂。它的杀虫有效成分是一类具有菊酸结构的混合除虫菊酯，对光不稳定，使用在大田农作物上能迅速分解失效，故不适用于农业害虫的防治。

除虫菊花的生产，受到土壤、气候等农田栽培条件和劳动力的限制，供应数量不大，是当前国际市场上的短线商品。1949年，第一个化学合成的除虫菊酯在美国试制成功，并投入了工业化生产，商品名为丙烯菊酯，它的化学结构和天然除虫菊酯类似，故称为拟除虫菊酯。丙烯菊酯的性质和杀虫作用，基本和天然除虫菊酯相同，它的诞生，为拟除虫菊酯类杀虫剂的研究展示了广阔的发展前景。其后又有胺菊酯、苄呋菊酯、克敌菊酯、炔呋菊酯等相继问世，至七十年代中期，前后共有10多个品种进入市场，年产量（折成100%有效成分计）约在500吨以上。这类拟除虫菊酯的化学结构，大同小异，基本上和天然除虫菊酯类似，其中有的对昆虫的击倒作用比天然除虫菊酯快，有的杀虫活性远比天然除

虫菊酯高，故被用以防治室内害虫以补除虫菊花之不足，起到了十分重要的作用，特别是在蚊香的配方中，丙烯菊酯和天然除虫菊酯一样有较高的蒸气压，在蚊香燃烧过程中挥发出来的蒸气，对飞行昆虫具有强大的熏杀和驱赶作用，无怪丙烯菊酯投放市场虽历30多年，至今仍盛销不衰。由于这类拟除虫菊酯的羧酸结构和菊酸相同，亦易受光的作用而分解，仅适合于防治室内害虫，故被称为光不稳定性拟除虫菊酯，最近又被称为“第一代拟除虫菊酯”。

近20年间，在一些老农药残留和污染问题日益严重的状况下，对研究合成具有光稳定性的拟除虫菊酯，以用于防治农业害虫，已有迫切要求。第一代拟除虫菊酯和天然除虫菊酯所以对光不稳定，是由于在它们的化学结构上至少存在有两个光不稳定中心，一是在除虫菊酸乙烯侧链上的两个甲基部位，它们较容易被氧化成羧基而失效；另一是在醇的部位，这里是一个对光敏感、能受氧所攻击而被分解的地方。在英国埃利奥特博士的长期研究下，至1973年解决了这个关键问题，合成出一种名为氯菊酯（即二氯苯醚菊酯）的对光稳定的新拟除虫菊酯，其后又有氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯相继在英国和日本出现，并均进入了工业化生产。这类光稳定性拟除虫菊酯对农田害虫有较长残效，它们的出现为这类杀虫剂大规模进入农田使用创造了良好的条件。新杀虫剂杀虫广谱，不但对光稳定，且活性很高。以氯菊酯为例，它对鳞翅目、鞘翅目、双翅目、异翅目、同翅目等多种重要害虫，比现行的有机磷类或氨基甲酸酯类杀虫剂的效力高得多，且对同一种害虫的不同虫期如成虫、幼虫和卵都能有效。一般而言，氯菊酯和氰戊菊酯田间防治害虫的每亩用

量，只相当于常规农药的 $1/10 \sim 1/20$ ；氯氰菊酯的药效又比氯菊酯和氰戊菊酯约高2~4倍，而溴氰菊酯的杀虫活性更高，药效约为氯菊酯和氰戊菊酯的10倍，它是当代最高效的杀虫品种。这类可适用于防治农业害虫的光稳定性拟除虫菊酯，是在七十年代中期陆续出现的，又称作“第二代拟除虫菊酯”。其中氯菊酯等四种光稳定性的拟除虫菊酯从1976年起即在中美洲一些国家的棉田使用，现在已在全世界80多个国家的几十种农作物上推广应用。1979年它们在农田的喷洒面积为1800万公顷，至1983年已达到4880万公顷，发展之快，是过去任何一类杀虫剂望尘莫及的。与此同时，又有10多个光稳定性拟除虫菊酯新品种陆续出现，有的已进入批量生产，投放市场。

氯菊酯等四种拟除虫菊酯固然杀虫广谱，但又和天然除虫菊酯类似，对螨类的活性低，而螨类对多种农作物的危害极大。针对这个问题，近几年来出现了不少对螨有兼治作用的拟除虫菊酯品种，如一些含有氟素的新化合物，还有日本的甲氰菊酯等。还因为拟除虫菊酯类化合物都和天然除虫菊酯一样对鱼类高毒，因此在水网地区和稻田要适当限制使用，以防对水产造成影响，八十年代初澳大利亚新研究开发的杀螟菊酯（NK-8116），不但适用于水稻、果树、蔬菜和卫生害虫的防治，且对鱼类较为安全，现已进入实用化。到目前为止，市场上拟除虫菊酯商品数已不下20余种，新品种还在纷纷涌现，如四溴氰菊酯（tralomethrin）、氯溴氰菊酯（tralocythrin）、丙炔戊烯菊酯（vapoethrin）等。它们在害虫防治上都各具特色，如四溴氰菊酯的杀虫活性接近于溴氰菊酯，丙炔戊烯菊酯的蒸气压高出丙烯菊酯10

倍,对防治室内飞行昆虫将会有独到之处,所以这些新品种在短期内均可能进入工业化生产。可以看到,在近期内拟除虫菊酯类化合物必将迅速发展成为一类重要的杀虫剂,与有机磷类和氨基甲酸酯类农药鼎足并立,甚或超过。

但是拟除虫菊酯类杀虫剂在生产和应用上的迅速发展,这不是说目前使用这些新农药在害虫防治上就没有问题了。据报导,一些昆虫对拟除虫菊酯很容易产生抗性。国外已有试验说明,这类新杀虫剂对棉铃虫、马铃薯甲虫、菜潜叶蝇等出现了抗性,也在某些牲畜害虫和蚊蝇的防治上出现了抗性。而且已有拟除虫菊酯与滴滴涕对害虫存在交互抗性的报导。所以今后拟除虫菊酯在农业害虫的防治上,应考虑和其它类农药混用或交叉使用。在使用拟除虫菊酯防治农业害虫时,要根据作物生长、害虫发生和天敌发生的规律,适时适量施药。当其它类农药在某些害虫的防治上仍然经济有效时,尽量避免使用拟除虫菊酯。因为任何农药被经常地大量地使用,总是会带来问题的。

在害虫的综合防治计划中如何合理使用拟除虫菊酯,要很好研究。由于这类化合物具有的杀虫广谱性,有人发现在农田使用后益虫所遭受的杀伤,几乎和使用有机磷类杀虫剂相类似。但根据已有的研究表明,用溴氰菊酯喷洒林木防治舞毒蛾 (*Lymantria*),几乎不影响天敌绒茧蜂 (*Apanteles*) 和卵跳小蜂 (*Oencyrtus*) 的虫口密度,因为寄生卵的孵化,要晚于未寄生卵8~12天。这种对孵化期的差异,使得一些害虫可以用拟除虫菊酯类农药进行防治,同时保证了天敌得以生存,而这些天敌,就是从寄生卵块中孵化出来的。亦有研究发现,拟除虫菊酯对农田中的某些天敌如草蛉

(*Chrysopa carnea*)等较为安全,而这些天敌昆虫正是农田害虫综合治理体系中的重要组成部分。由此可以看出,利用害虫和天敌之间的比较生物学知识和拟除虫菊酯的某些性能资料,这类新杀虫剂应用于害虫的综合防治计划中,将完全是可能的。

另外,用点滴法在实验室的测定,拟除虫菊酯类对蜜蜂是高毒的。但据在法国油菜地使用这类杀虫剂防治菜花露尾蚋所进行的三年田间试验结果,发现农药剂量高达7.5克(有效成分)/公顷,甚至高达10克/公顷,对蜜蜂无害,而防治菜花露尾蚋的实际剂量仅5克/公顷。这是因为这类化合物对昆虫具有强烈的驱赶作用,蜂群在喷过药的花顶距离几毫米时,不再降落,盘旋飞离。

总言之,对于拟除虫菊酯类杀虫剂,我们既要看到它的高效、广谱、不污染环境等卓越的优点,也要注意它们一般具有高鱼毒、害虫对它易产生抗性和在使用中害虫的天敌也受到杀伤等不足之处,以及只具触杀和胃毒作用的局限性,从而研究改造其化学结构,使这些缺点得以改善。在应用研究方面如何采取措施延缓害虫抗性的产生,在当前应是一件很有意义的工作。

品 种 介 绍

丙 烯 菊 酯

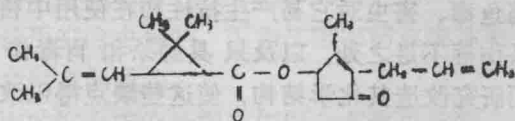
〔通用名称〕 allethrin

〔其它名称〕 烯丙菊酯、丙烯除虫菊、Pallethrin、
Pynamin、Alleviate

〔代号〕 ENT-1750

〔化学名称〕 (R, S)-3-烯丙基-2-甲基-4-氧代环戊-2-烯基(R, S)-顺、反-2, 2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯

〔化学结构〕



本品为八种异构体的混合物，其中以 S-烯丙醇酮的反式右旋(1R, 3R)菊酸酯生物活性最高。

〔理化性质〕

外观：清亮琥珀色粘稠液体

沸点：135~138℃/0.25毫米汞柱

折光指数： n_D^{20} 1.5040

蒸气压：8.0毫米汞柱(200℃)

比重：1.005~1.015(20℃)

溶解性：可溶于乙醇、四氯化碳、硝基甲烷及煤油中，不溶

于水。

稳定性：遇碱、遇光易分解。

〔毒性〕

对哺乳动物的毒性：

急性毒性：经口 大鼠LD₅₀ 920毫克/公斤

小鼠LD₅₀ 480毫克/公斤

经皮 大鼠LD₅₀ 3700毫克/公斤

对鱼类的毒性：鲤鱼TLm (45小时) 1.5ppm

〔制剂〕

蚊香、电热驱蚊片、气雾剂、油剂、粉剂、以及乳油、可湿性粉剂等。一般制剂均加入适当增效剂。K-4 粉含工业丙烯菊酯4% (另加8%增效剂)。

〔防治对象及用量〕

主要用于室内防除蚊蝇。和其它农药混配，亦可用于防治其它飞行和爬行害虫，以及牲畜、狗、猫的体外寄生虫。用药浓度一般在0.1~0.6%范围内。蚊香配方中丙烯菊酯的含量一般在0.3~0.4%左右。

〔系列产品〕

丙烯菊酯的系列产品为异构体含量不同的产品，目前该系列的商有五种：

丙烯菊酯系列产品表

商品名称		丙烯菊酯 Allethrin	右旋丙烯菊酯 Allethrin forte (d-alle- thrin)	生物丙烯菊酯 Bioalle- thrin	S _R - 生物 丙烯菊酯 Esbio- thrin	S-生物 丙烯菊酯 Esbiol (S-bio- allethrin)
异构体总含量(%)		90	92	93	93	95
其中异构体		8个 分别含量 (%)	4个 分别含量 (%)	2个 分别含量 (%)	2个 分别含量 (%)	2个 分别含量 (%)
酸	醇					
反式右旋	右旋	18	36.8	46.5	72	90
反式右旋	左旋	18	36.8	46.5	21	5
反式左旋	右旋	18	—	—	—	—
反式左旋	左旋	18	—	—	—	—
顺式右旋	右旋	4.5	9.2	—	—	—
顺式右旋	左旋	4.5	9.2	—	—	—
顺式左旋	右旋	4.5	—	—	—	—
顺式左旋	左旋	4.5	—	—	—	—

其中主要产品为右旋丙烯菊酯、生物丙烯菊酯和 S_R-生物丙烯菊酯。生物丙烯菊酯通常制成气雾剂和喷射剂使用，多用于家庭及旅馆住所；右旋丙烯菊酯，多制成蚊香原料，名为 K-4F 粉（有效成分含量 2.2%，另加 6.6% 增效剂）。几种丙烯菊酯系列产品的相对效力如下：

产品名称	丙烯菊酯	右旋丙烯菊酯	生物丙烯菊酯	S _R -生物丙 烯菊酯	S-生物丙烯菊酯
相对效力	50	100	126	196	245

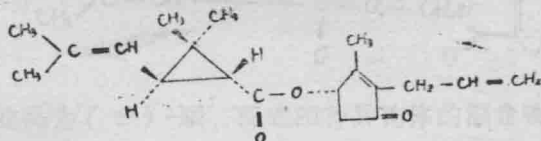
S_R—生物丙烯菊酯 （顺甲氧基菊酯）

〔通用名称〕 esbiothrin

〔其它名称〕 杀蚊灵

〔化学名称〕 (S)-3-烯丙基-2-甲基-4-氧代环戊-1-烯基
(1R, 3R)-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环
丙烷羧酸酯

〔化学结构〕



本品含S-烯丙醇酮的反式右旋菊酸酯72%及R-烯丙醇酮的反式右旋菊酸酯21%。

〔理化性质〕

外观：油状粘稠液体

比重：1~1.020 (20℃)

闪点：120℃

比旋光度：[α]_D²⁰ ≥ -37.5° (5% 甲苯溶液)

溶解性：可与大多数有机溶剂混溶，在正己烷中可配成10%溶液。

稳定性：在大多数油、水基制剂中都很稳定。

〔毒性〕 雄性大白鼠急性口服LD₅₀ 710毫克/公斤。

〔制剂〕 蚊香料、电热驱蚊片；超低容量喷雾剂；热雾喷布剂。

〔防治对象及用量〕

主要用于防除蚊虫。蚊香中的用量为：优质0.13%，标准级0.09%，三级0.05%；电热驱蚊片的含量为19毫克/片。超低容量喷雾剂含量为1.5%，另加溴氰菊酯1.5%；用法是将1升药剂溶于14升柴油或煤油中，每亩取制剂0.5升作超低容量喷雾。热雾喷布剂含量为1.1%，另加溴氰菊酯0.25%；用法是将1升药剂溶于39升柴油或煤油中，每亩取0.33升制剂作热雾喷布。

其它用法和用量可参见丙烯菊酯。

胺 菊 酯

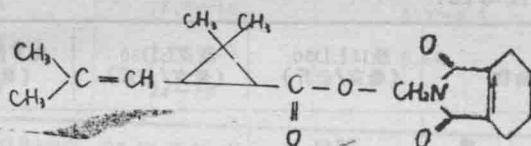
〔通用名称〕 tetramethrin

〔其它名称〕 Phthalthrin、Neo-pyramin

〔代号〕 SP-1103、OMS-1011、FMC-9260

〔化学名称〕 3, 4, 5, 6-四氢酞酰亚胺基甲基 (R、S) 顺、反-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基) 环丙烷羧酸酯

〔化学结构〕



工业品为 (±)-顺、反式四种异构体的混合物，顺、反式异构体一般为2:8。

〔理化性质〕

外观：工业品为白色或略带淡棕黄色固体

熔点：65~80℃ (工业品)

78℃ (反式异构体纯品)

130℃ (顺式异构体纯品)

沸点：185~190℃/0.1毫米汞柱

蒸气压：3.5×10⁻⁸毫米汞柱 (20℃)

2.2毫米汞柱 (200℃)

比重：1.108 (20℃)

溶解性：易溶于苯、甲苯、丙酮、氯仿、三氯乙烷等有机溶剂，也能溶于煤油，不溶于水。25℃时，每100克下列溶剂溶解胺菊酯的量：苯 50 克；甲苯 40 克；丙酮 40 克；乙醇 4.5 克。

稳定性:在弱酸下相当稳定, 常温下贮藏3年或于50℃贮藏6个月不失去生物活性。对热也较稳定, 380℃才开始分解。在碱性溶液中会水解失效, 与铜、黄铜等金属接触也可能分解变质。

〔毒性〕

对哺乳动物的毒性:

急性毒性:

实验动物		经口LD ₅₀ (毫克/公斤)	经皮LD ₅₀ (毫克/公斤)	皮下注射LD ₅₀ (毫克/公斤)
大白鼠	雄	5840	—	—
	雌	2000	—	—
小白鼠		2000	>15000	2100

刺激性:用超过一般使用剂量50~70倍的本品在室内喷洒, 对哺乳动物的眼、鼻、皮肤和呼吸道都无刺激作用。

亚急性毒性:以本品2000ppm喂大白鼠三个月无影响。

对鱼类的毒性:鲤鱼TL_m (48小时) 0.18毫克/升。

对禽类的毒性:小鸡急性经口LD₅₀ 5000毫克/公斤。

对蜜蜂的毒性:高毒。

对家蚕的毒性:高毒。

〔制剂〕

混合粉剂 (与苄呋菊酯等); 煤油喷射剂常与苄呋菊酯、氯菊酯、戊菊酯等复配; 乳油常与苄呋菊酯、辛硫磷、马拉硫磷等复配; 醇剂常与氯菊酯等复配; 气雾剂常与苄呋菊酯、氯菊酯、马拉硫磷等复配。