

敌百虫

(杀虫性能及用途)

359
2

人民卫生出版社

敌 百 虫

(杀虫性能及用途)

[苏] B. И. 瓦什科夫 著
E. B. 什耐德

張 立 言 譯

周 厚 安 校

人民卫生出版社

一九六五年·北京

内 容 提 要

本书介绍新杀虫剂敌百虫，这是一个药效比滴滴涕高出多倍的新药剂。

书中叙述了敌百虫的化学和物理性能，它对虫和温血动物的作用机制，对蝇、蚊、臭虫、蜚蠊和其他害虫的致死浓度等。同时对使用敌百虫治虫的应用形式和方法也加以说明，包括粉剂，毒饵，溶液-悬浮剂和水溶液等。书中也叙述了敌百虫的杀细菌性能，对温血动物的毒性及在兽医上的应用等。本书可供卫生防疫、农业、兽医、生物学工作者及有关科研、教学人员参考。

В. И. ВАШКОВ и Е. В. ШНАЙДЕР

ХЛОРОФОС

(инсектицидные свойства и применение)

МЕДГИЗ—1962—МОСКВА

敌 百 虫

(杀虫性能及用途)

开本: 787×1092/32 印张: 6⁶/₁₆ 插页: 2 字数: 140千字

张 立 言 译

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京书刊出版业营业许可证出字第〇四六号)

• 北京崇文区麦子胡同三十六号 •

长春新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店经售

统一书号: 14048·2953

定价: (科六) 0.65 元

1964年3月第1版—第1次印刷

1965年6月第1版—第2次印刷

印数: 6,201—10,400

目 录

引言	1
第一章 敌百虫的化学和物理性质	6
第二章 敌百虫的作用机制及其进入昆虫体内的途径	14
第三章 敌百虫在灭蝇上的应用	22
敌百虫对成蝇的杀虫性能	22
敌百虫水溶液的杀虫性能	24
敌百虫粉剂的杀虫性能	30
敌百虫溶液-混悬液的杀虫性能	34
敌百虫在物体表面上的残效期	37
敌百虫烟雾剂的杀虫性能	40
敌百虫毒饵的杀蝇性能	45
敌百虫的杀幼虫和杀卵的性能	70
在不同气候条件下用敌百虫灭蝇	79
苏联不同城市中的家蝇对敌百虫的敏感性	98
第四章 敌百虫在消灭蚤、臭虫、虱、蚊、蜚蠊及蟑螂类上的应用	123
第五章 敌百虫的杀细菌性能	140
用敌百虫溶液消毒	140
第六章 敌百虫对温血动物的毒性	151
第七章 敌百虫在除治动物体外寄生虫上的应用	164
第八章 敌百虫在防治农业害虫上的应用	172
附录	175

使用敌百虫除治家蝇、跳蚤、蚊、臭虫及德国蜚蠊暂定 规程·····	175
工业敌百虫暂行技术标准·····	183
参考文献·····	189

引 言

许多昆虫能隐藏和传播病原菌；为了全面地减少人类急性传染病的发病率，防治这些害虫具有重要意义。当前的任务是消灭一些传染病（伤寒），显著减少其它一些传染病（痢疾），这些疾病的传播都和家蝇及其它害虫有重大关系。

目前在防治昆虫和蜚蠊类时，广泛应用合成杀虫剂。苏联在灭虫上使用最多的是滴滴涕和六六六两种有机氯制剂。这两种化合物从 1944 年开始应用，由于它们对害虫毒效很强，对外界因子的影响极为稳定，在施药之后的表面上残效时期较长，所以受到广泛的注意。

不过，经过多方面的研究和广泛的实践，也发现了使用滴滴涕和六六六杀虫时，有不少缺点。例如滴滴涕若用在涂漆的表面上，由于它的湿润性能不佳，易于流下，而药剂又会被油漆层吸收进去，效力就较差（Н. А. Фукс, Т. П. Казакова, А. Н. Трегубов, А. М. Клечетова, Л. Н. Погодина, Т. И. Калугина, 1957）。在具有吸收性的多孔表面上，不论滴滴涕乳剂或油剂，效力都不理想，因为液体很快被吸收到表面上的孔隙中去，很大一部分杀虫剂不能接触到虫体。除此而外，滴滴涕的杀卵、杀幼虫性能本来就较弱。

至于六六六，首先值得注意的是它气味不快，而挥发性又强，所以蒸气会弥漫到整个房间。此外，它在温血动物体内还有蓄积作用。长时间吸入这种药剂，有可能发生急性或慢性

中毒。因此,六六六最好不要在室内使用(Н. А. Сазонова, А. П. Волкова, 1954)。

根据国内外许多学者的文献资料,许多害虫(蝇,蚤,虱,蜚蠊,臭虫,蟑螂类等)对滴滴涕和其他有机氯制剂已经出现了特异的抗药性。

害虫对杀虫剂产生抗药性最早的报导是在 1897 年。

第二次世界大战以后,有机杀虫剂应用日广,有关一些害虫对有机氯制剂的抗药性的报告也随之增加。

连年应用滴滴涕,有时用量不足以使害虫致死,害虫遂习于药剂的作用,使药剂效力下降,同时由于选择作用的结果,就会产生对该种药剂具有抗药性的害虫品系。关于害虫的特异抗药性问题目前已具有重要的实践的 and 理论的意义。据文献资料,已有十种传播病菌的害虫产生了抗药性,包括家蝇、体虱、蚊、蟑螂类等。此外还有 27 种在传播病菌上具有实际或潜在意义的害虫也有产生抗药性的报告。

关于家蝇对各种杀虫剂,特别是有机氯杀虫剂出现抗药性的报告,最早是在 1947 年,先出现于意大利和瑞士,随后在欧洲、中东和美洲许多国家曾发现有此现象。在苏联,抗药性的蝇类见于 В. П. Дербенева-Ухова(1953)、М. И. Баданов(1955)、И. Рубцов(1948)及其他学者的报告。

经过专门的试验证明,害虫对一种有机氯杀虫剂产生了抗药性之后,它对属于这一类的其他杀虫剂也就有较强的抵抗力。例如,据 Goodwin-Bailey、Davis(1954)指出,在连续四年使用滴滴涕和丙体六六六,而从未用过狄氏剂的地方,发现家蝇对滴滴涕的抗性为实验室里培养的“正常”家蝇品系的 19 倍,对丙体六六六为 53 倍,对狄氏剂为 266 倍。Busvine(1954)认为:氯丹(Chlordane)、七氯(Heptachlor)、艾氏剂

(Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)的作用机制彼此相似。

用其它的有机氯制剂处理抗滴滴涕的家蝇品系的后代时,抗性的产生比实验室培养的品系来得快,在较短的时间里即能达到很高的水平。

如果以药剂处理成蝇及其它虫态(幼虫,蛹,卵),则抗药性的提高也更为迅速(Decker, Bruce, 1952)。

虱对滴滴涕的抗药性 1950 年在朝鲜、1952 年在埃及曾有报导。Hurblut、Peffly 及 Salach(1954)用从朝鲜和埃及采集到的虱进行了室内试验,证明朝鲜虱的抗药性为埃及的 2 倍,为试验室饲养品系的 40 倍。

Grayson(1954)曾研究德国小蜚蠊对氯丹及丙体六六六的抗药性,证明了抗性品系对氯丹的抗性为实验室品系的 100 倍,对丙体六六六的抗性为 3.9 倍;Fisk 和 Isert(1953)也得到类似的资料。

Laake 和 Williamson(1955)也注意到:对氯丹具有抗药性的蜚蠊对于林丹(即丙体六六六)、滴滴涕,特别是对于狄氏剂及其类似的化合物,都具有显著的抗药性。

据 Гарин(1952, 1953)报告,臭虫与低于致死剂量的六六六接触时,获得抗药性,能忍受原来足以使之致死的剂量,并能将这一特性遗传给下一代,使之也能忍受致死剂量。第三代的臭虫对于中毒剂量的六六六仍具有较高的抗药性。

Hitchcock(1953)及 Fiedler(1952)以六六六两年连续处理牲畜,剂量 0.5 克/公斤,观察到有抗药性的蜚蠊类出现,它同对同一类型的其它药剂,如毒杀芬、狄氏剂、氯丹、滴滴涕等具有抗药性。

1952 年曾发表过库蚊(Culex)和依蚊(Aedes)产生特异抗药品系的报告(Hess, 1952)。

自 1947 年到 1952 年间大量的发表了有关各种昆虫的特异抗药性的文献，这一情况显然可以说明抗药性问题对卫生防疫机构具有重要意义，因为防疫工作部门负责预防的传染病有许多是借昆虫传播的。

自 1959 年以来，轮换使用不同类型的杀虫剂认为是防止害虫产生特异抗药性的方法之一。因此，寻找不属于有机氯类型的新杀虫剂，以供灭虫之用，实具有重大的实际意义。

为此，我们试验并实际使用了敌百虫制剂，这是一个磷酸的衍生物。

近年来，不少研究者和从事实际工作的人员对有机磷化合物都特别注意，因为这一类杀虫剂对害虫适用范围极广，而毒杀作用又十分迅速，为有机氯制剂所不及。

为了使一些问题得以澄清、展开和深入，敌百虫的研究是按下列方向进行的：

1) 将敌百虫制成粉剂、乳剂、溶液、溶液-悬浮剂，试验其在各种不同物理性质(玻璃、木材、棉布、糊墙纸、油漆等)的表面上的杀虫性能；2) 药剂在这些表面上的残效期；3) 以精确定量的药剂局部地施在虫体上的毒性；4) 药剂的胃毒作用和以之做为毒饵，以供灭蝇之用；5) 药剂的熏蒸杀虫作用；6) 做为烟雾剂的杀虫作用；7) 杀幼虫及杀卵作用；8) 杀细菌作用。

我们对敌百虫的杀虫及杀蜱螨类作用进行了室内试验和广泛的实际试用。使用的试虫有家蝇(*Musca domestica* L.)、库蚊(*Culex molestus* L.)、德国蜚蠊(*Blattella germanica*)、臭虫(*Cimex lectularius* L.)、人体虱(*Pediculus humanus corporis*)、跳蚤(*Xenopsilla cheopis* Gline)及全沟蜱(*Ixodes persulcatus* P. Sch.)。

敌百虫对双翅目昆虫具有特效，因此我们对各种剂型的杀虫性能、残效期长短、进入虫体的途径等试验，主要用的是家蝇成虫及其它阶段的虫态。对别种害虫也进行了类似的试验，但试验的规模较小。使用生活在自然条件下的昆虫作为试验对象。

我们还用苏联生产的敌百虫（从 1956 年开始）和国外产品进行了平行的试验。

第 一 章

敌百虫的化学和物理性质

有机磷化合物类型的杀虫剂是各种磷酸,包括磷酸、硫代磷酸、次磷酸等分子较大的酯类化合物。

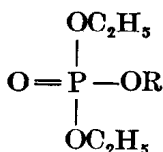
有机磷化合物的杀虫性能是 Schrader 研究室的 Küken-tal 在第二次世界大战前不久首先发现的。后来证明,许多有机磷化合物可以做为杀虫剂,有效地防治许多不同的害虫。

在苏联科学院喀山分院对有机磷化合物进行研究,已有 50 年以上的历史。

最早的几种有机磷触杀-胃毒杀虫剂,其中之一是焦磷酸四乙酯 (TEPP), 这是由苏联的研究者 A. E. Арбузов 和 Б. А. Арбузов 在 1931 年合成的。

有机磷杀虫剂的广泛发展是由于 Schrader 及 Bayer 的研究工作,他们的工作是 1934 年开始的。

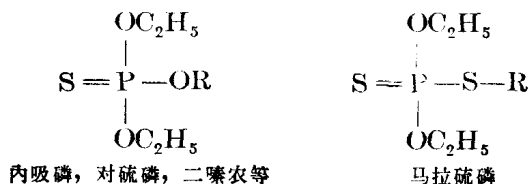
许多磷酸的混酯,如太普(TEPP)、对氧磷(Para-oxon)等具有极强的触杀能力,这些混酯的通式为:



式中 R 代表二乙基磷酸根或有机基。不过,这些化合物中有的对人畜毒性太大。因此,多年以来,曾有很多人从事探索既

有高效的杀虫力,而对温血动物毒性又很小的化合物。

不久,就提出了硫代磷酸酯和二硫代磷酸酯两大类化合物,供做杀虫剂应用,其中包括内吸磷(Systox)、马拉硫磷(Malathion)、对硫磷(Parathion)、二嗪农(Diazinon)、扑打散(Potasan)等,通式如下:



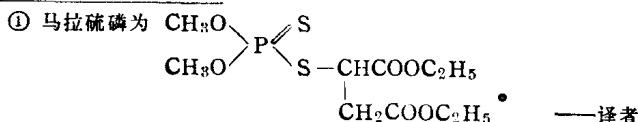
式中R代表不同的有机基。

从文献资料可以看出,硫代磷酸酯对人畜等温血动物的毒性比磷酸酯低得多。此外,硫代磷酸酯具有触杀和内吸作用。有些硫代磷酸酯的杀虫能力不亚于磷酸酯,而且对于一些对有机氯化物已具抗药性的昆虫,它们的作用还超过磷酸酯很多倍(Б. А. Арбузов, 1955,及其他学者)。

除上述各种化合物外,近年来也提出了磷酸类的化合物,如拜耳I.13/59等。

有机磷杀虫剂有一个特点:就是它们用在植物表面上时,稳定性较小;在水介质里易被水解而失去毒力。

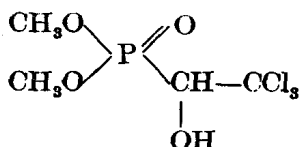
有些学者(Н. Н. Мельников, З. Н. Нудельман 等人)认为这是这一类化合物的一个优点,因为这些化合物可以广泛地用在供人畜食用的农作物上,除治各种害虫。在兽医上,有机磷化合物在外界条件作用下不很稳定,但也是很有前途



的药剂,因为滴滴涕和六六六残效期太长,都不适于用在乳牛身上,以除治牛皮蝇的幼虫(Н. А. Сазонова, 1951; С. Г. Серебряная, 1950,及其他)。

目前,国外在卫生防疫工作上对于应用有机磷杀虫剂(二嗪磷,马拉硫磷,对硫磷,拜耳制剂等)除治害虫的研究非常重视,特别是用它们可以除治那些对滴滴涕、六六六及其他有机氯化合物已经具有抗药性的害虫(家蝇,疟蚊等)(Barnes, Hayes, Kinsley, 1957; Wingo, 1954; Hoffman, 1956)。

敌百虫是一种有机磷化合物。它在苏联称为Хлорофос,有效成分为0,0-二甲基-2,2,2-三氯-1-羟基乙基磷酸酯,系用亚磷酸二甲酯与三氯乙醛缩合而成,其结构式为:



分子量为 257.5。

纯的0,0-二甲基-2,2,2-三氯-1-羟基乙基磷酸酯为白色无臭的结晶,熔点为82.5—83°C。20°C时在水中溶解度为15%,同时也能溶解在有机溶剂中。

工业制品的形状因纯度不同而异:有白色蜡状固体,也有液体或蜜状粘稠物质,具有特有的刺鼻的酯类气味。熔点为68—70°C,与水能以任何比例混合。20°C时,在水溶液中分解的半衰期为526日,在30°C为140日,在40°C为41日。

用亚磷酸二甲酯加三氯乙醛缩合以制造敌百虫时,化学反应结束后,形成液体,在空气中冷却时即凝固。但是,敌百虫有很高的吸湿性,如在空气中存放较久,能从空气中吸收水分,复又变成液体。

在苏联,敌百虫是在1954年由肥料及杀虫、杀菌剂研究所首先合成的(Н. Н. Мельников 等人, 1957)。

在国外,敌百虫称为拜耳 L 13/59 或 Dipterex。据文献记载,它是白色固体,易溶于水,它的蒸气分压,据 Rümker (1955)报告,与对硫磷相同,即在24°C约为 10^{-5} ,在27.4°C约为 8×10^{-5} 毫米汞柱。

敌百虫在中性和硷性介质中水解,变为敌敌畏(DDVP),即0,0-二甲基-0-2, 2-二氯乙烯基磷酸酯。在敌百虫工业品中也含有微量的敌敌畏 (Mattson, Spillane, Pearce, 1955; Lorenz, 1955)。

敌百虫熔点为83—84°C, 78—80°C (据不同研究者的资料); 其沸点在0.04毫米汞柱时为91°C, 在0.1毫米汞柱时为100°C, 在0.2毫米汞柱时为109°C, 在0.4毫米汞柱时为120°C; 比重 $d_4^{20} = 1.73$; 折射率 n_D^{20} (10%水溶液)为1.3439, 挥发度在20°C为0.01毫克/平方米, 在40°C为2毫克/平方米; 在25°C在水中溶解度为13—15%; 可溶于乙醇、乙醚、苯、甲苯、汽油及多种氯代烃的溶液中(如二氯甲烷, 二氯乙烷, 三氯甲烷等); 易溶于石油醚、四氯化碳; 在室温的条件下在中性或弱酸性介质中较稳定; 水溶液长时间放置时慢慢会分解, 溶液变为酸性; 在硷性介质中不稳定; 弱硷能使它变为不溶于水而毒性较高的敌敌畏。它和下列物质不能混用: 波尔多液, 石硫合剂, 石灰及任何能使pH值升高到7.5以上的物质。它和其他杀虫剂显然是可以混合使用的。

Mühlmann 和 Schrader (1957)提供了敌百虫在水溶液中半衰期与pH值和温度的关系(表1, 2及3)。

可见, 敌百虫和敌敌畏在pH=1—5时, 即在酸性介质中稳定度很高。温度每升高10°C, 分解的速度约增加到4

表 1 在 pH = 1-5 时半衰期与温度的关系(日数)

温 度(°C)	0	10	20	30	40	50	60	70
敌 百 虫	11,600	2,400	526	140	41	10.7	3.2	1.13
敌 敌 畏	1,030	240	61	17	5.8	1.6	0.58	0.164

表 2 在 70°C 半衰期与 pH 值之关系(日数)

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9
敌 百 虫	32	34	33	26	15	3	0.7	0.6	0.1
敌 敌 畏	2.3	3.4	3.4	3	2.8	1.4	0.45	—	—

表 3 水解产物中敌百虫及敌敌畏含量与溶液 pH 值之关系

pH	敌百虫量(%)	敌敌畏量(%)	水解产物量(%)
1	98.5	0.5	1
5	96.8	1.6	1.6
6	72.2	21.6	6.2
7	3.0	58.5	38.5
8	0	54.0	46.0

倍。

Giang, Caswell (1957) 创制了工业敌百虫及其制剂的极谱分析法。水溶液中在 $25^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 进行还原, 溶液中含有 0.02N 氯化钾做为电解质, 含有明胶 0.002% 以抑制极大值。严格掌握分析条件, 其精确度可以达到 2%; 半波电位对饱和昇汞电极为 0.58 伏。

由于敌百虫在国外尚有不同名称，我们在利用文献资料时，三种不同名称^①的都一体采用。不过应该注意，这三种名称所指有效成分虽然都是 0,0-二甲基-2, 2, 2-三氯-1-羟基乙基膦酸酯，但还不易判断它们彼此是否完全相同。有些研究者，例如 Mauri(1955)所说的敌百虫中含上述化合物就只有 50%。此外，国内外制造敌百虫的技术过程也不相同。在国外，这个化合物是用亚磷酸二甲酯加三氯乙醛经两步合成的。在苏联，肥料及杀虫、杀菌剂研究所创造了连续生产敌百虫的一步合成法。

为了试验敌百虫的杀虫性能，我们使用的是由肥料及杀虫、杀菌剂研究所合成的，经过精制的工业品，含有效成分 95—97%。这是一个白色固体，呈石蜡状或硬豚脂状，有比较弱的酯类气味。熔点为 65—67°C。

此外，也试用了 1957—1960 年间工厂出产的敌百虫。我们用经过精确计量的敌百虫给予昆虫个体，和用其蒸气对家蝇的作用的方法对敌百虫的毒性与其精制程度的关系进行试验。同时，还用原药经过重结晶，制成纯敌百虫，作为对照试验（中央防疫科学研究所化学研究室）。上述制品呈针状透明结晶，熔点为 74.5—75°C。

由上述试验的结果可以看出，敌百虫的杀虫能力与制剂纯度成正比例：制剂愈纯，对昆虫的接触毒性愈强（见表 4）。

杀虫剂另一重要特性为其挥发性。

根据敌百虫熏蒸性能测定的试验结果可以看到，虽然 0,0-二甲基-2, 2, 2-三氯-1-羟基乙基膦酸酯的蒸气压力极低，在 27.4°C 仅及 8×10^{-5} 毫米汞柱，试验中所用工业产品的

^① 敌百虫在苏联称 Хлорофос，其他国家又称 Dipterex、拜耳 L13/59，译文统称敌百虫。——译者

表 4 在家蝇背上施的不同类型的敌百虫酒精溶液，
24 小时后死亡率

制剂浓度 (%)	每头家蝇 敌百虫量 (γ)	工业敌百虫 (实验室产品)			重结晶敌百虫		
		试验 次数	虫 数	死亡率 (%)	试验 次数	虫 数	死亡率 (%)
1	5	3	120	100			
0.8	4	3	120	100			
0.5	2.5	3	120	100			
0.4	2.0	3	120	100			
0.2	1.0	3	120	90			
0.1	0.5	4	160	76	3	120	100
0.09	0.45	4	160	67			
0.08	0.4	4	160	50	3	120	83
0.07	0.35	3	120	19	3	120	57
0.06	0.3	3	120	10	3	120	45

敌百虫挥发性却是不小。这显然是由于工业敌百虫中含有易挥发的杂质(敌敌畏及其他)造成的。

使用三种不同纯度的敌百虫和敌敌畏进行对比的试验结果，证实了上述论断。在敌百虫样品中有两个即是上述的工业品及重结晶制品，另一个是用真空蒸馏法提纯的产品(肥料及杀虫、杀菌剂研究所)，为一白色粉末，熔点为 68—70°C。

把药剂放在滤纸上进行熏蒸试验的结果(表 5)证实，敌百虫蒸气对昆虫的毒力与制剂纯度的关系

制 剂 类 型	试验次数	试 虫 数	从试验开始到 试虫 100% 死 亡时间(小时)
重结晶敌百虫	9	98	24
蒸馏敌百虫	9	100	6
实验室制工业敌百虫	12	120	3
敌敌畏	6	60	1