

全国高等农林院校“十二五”规划教材



林木化学保护学

嵇保中 主编



中国林业出版社

全国高等农林院校“十二五”规划教材

林木化学保护学

嵇保中 主编

中国林业出版社

内 容 简 介

本书内容包括林木化学保护学基础知识、杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂、杀鼠剂、抗药性及其治理、农药的环境毒理、农药的生物测定、附录等内容,基本涵盖了林木化学保护学本科学习阶段的基础理论和研究方法等方面的知识点。在内容组织上兼顾系统性与前沿性,凡主要论题,尽量按缘起、发展与现状的大致脉络介绍。同时,努力突出林业的行业特点,力求较完整地反映林木化学保护学的理论体系和知识构架。

本书可供林学、森林保护学、园林和生态环境类专业使用,也可供农林业工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

林木化学保护学/嵇保中主编. —北京:中国林业出版社, 2011. 7

高等农林院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5038-6203-8

I. ①林… II. ①嵇… III. 森林保护—农药防治—高等学校—教材 IV. ①S767

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第104617号

中国林业出版社·教材建设与出版管理中心

策划编辑:牛玉莲 杜建玲

责任编辑:杜建玲

电话:83282720 83220109 传真:83220109

出版发行 中国林业出版社(100009 北京市西城区德内大街刘海胡同7号)

E-mail:jaocaipublic@163.com 电话:(010)83224477

http://lycb. forestry. gov. cn

经 销 新华书店

印 刷 北京昌平百善印刷厂

版 次 2011年8月第1版

印 次 2011年8月第1次

开 本 850mm×1168mm 1/16

印 张 25

字 数 612千字

定 价 40.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 侵权必究

高等农林院校森林资源类教材

编写指导委员会

主 任：尹伟伦

副主任：杨传平 曹福亮 陈晓阳

林学组

组 长：陈晓阳

副组长：薛建辉 赵雨森 洪 伟

委 员：(以姓氏笔画为序)

亢新刚	冯志坚	孙向阳	刘桂丰	刘建军
张志翔	张 健	邢世岩	汤庚国	李凤日
李志辉	余光辉	胥 辉	周志翔	项文化
胡海清	高捍东	徐立安	郭晋平	戚继忠
童再康	翟明普			

秘 书：韩海荣

森保组

组 长：骆有庆

副组长：叶建仁 王志英

委 员：(以姓氏笔画为序)

王 军	孙绪艮	朱道弘	闫 伟	迟德富
张立钦	陈顺立	欧晓红	贺 伟	黄大庄
曹支敏	嵇保中	韩崇选	温俊宝	

秘 书：田呈明

《林木化学保护学》编写人员

主 编：嵇保中

副 主 编：（以姓氏拼音为序）

崔建州 许志春 张国财

编写人员：（以姓氏拼音为序）

陈安良（浙江农林大学）

崔建州（河北农业大学）

嵇保中（南京林业大学）

唐光辉（西北农林科技大学）

许志春（北京林业大学）

张国财（东北林业大学）

周成刚（山东农业大学）

农林植物及其生物质材料受到有害生物的侵袭,是农林业生产和产品加工利用过程中经常遇到的问题。在林木培育和利用的各个环节,都要进行有害生物的防治。因此,林木化学保护学理论和技术是林业工作者必备的专业知识。我国人均森林面积少且以人工林为主,有害生物的发生成为常发性林业生物灾害,被称为不冒烟的森林火灾,所造成的损失十分严重。我国正在进行大规模生态环境建设,对外贸易交流也日趋频繁,对有害生物治理提出了更高的要求。林业有害生物的防治直接关系到林业建设成果的保护和国家的生态安全,需要不断培养和造就森林保护专业方向的专门人才。自1990年东北林业大学、北京林业大学、南京林业大学、西南林学院等合作编写《林木化学保护学》一书以来,已经过去了20年,林木化学保护学在基础理论、应用技术以及人才培养的社会背景等方面都发生了很大变化,高校人才培养模式在强调知识和技能传承的同时,更加关注能力培养,包括获取和创造知识的能力,适应社会需求和解决问题的能力以及适应快节奏、多变化信息社会的能力等,同时也更加关注市场经济条件下毕业生的择业需求。从人才培养的社会需求以及学科自身发展的角度,都需要重新编写相关教材,以适应新的形势。

2007年1月,在北京林业大学召开了“高等农林院校森林保护专业方向‘十一五’规划教材编写工作会议”,同年5月在南京林业大学召开了教材编写工作审纲会议,根据上述会议的安排,我们开展了《林木化学保护学》的编写工作。编写分工如下:

嵇保中编写绪论和第1章;许志春编写第2章;陈安良编写第3章;崔建州编写第4章、第5章;唐光辉编写第6章;周成刚编写第7章;张国财编写第8章和附录。初稿形成后由嵇保中教授统稿定稿。

新中国成立以来,我国林木化学保护事业伴随着祖国前进的步伐,已经走过了60多个春秋,初步形成了较为完整的知识体系、较为完善的管理体系和相对独立的产业体系,与之密切相关的农药学、植物化学保护学、昆虫生理学、农药毒理学等也取得了显著进展,一般意义上的科学问题所涉及的机理和机制基本明晰。尽管如此,林木化学保护事业的发展依然充满挑战,需要一代又一代人为之努力奋斗!

林木化学保护学涉及化学、昆虫学、菌物学等学科的交叉内容,同类书籍在内容取舍上各有侧重。本书编写过程中的内容取舍主要依据以下原则:①注意保持知识体系的系统完整性,以便初学者有一个较为全面的了解。②尽量结合林业特点加以选材和阐述,以方便其在



生产实际中的使用。③吸纳相关学科成果,适当加强基础理论,为进一步学习奠定基础。这些思考与安排是否恰当,有待实践检验。编写过程中,得到中国林业出版社指导与帮助。在统稿过程中,南京林业大学森林保护学系博士研究生文平和硕士研究生龚海霞参加格式规范、图表制作等工作。值此成书之际,一并表示诚挚的谢意!

《林木化学保护学》内容交叉性强、发展迅速,限于水平,本书一定存在不少缺点和不足,欢迎读者批评指正!

嵇保中

2009年9月29日

于南京林业大学

前 言

绪 论	(1)
0.1 农药的发展历史与趋势	(1)
0.1.1 农药的发展历史	(1)
0.1.2 农药的发展趋势	(5)
0.2 林木化学保护学的发展过程	(7)
0.3 林木化学保护学的地位	(8)
0.4 学习本课程的目的和意义	(9)

第1章 林木化学保护学基础知识	(11)
-----------------------	------

1.1 农药定义与分类	(11)
1.1.1 农药定义	(11)
1.1.2 杀虫剂	(11)
1.1.3 杀螨剂	(13)
1.1.4 杀菌剂	(13)
1.1.5 杀线虫剂	(15)
1.1.6 除草剂	(15)
1.1.7 杀鼠剂	(16)
1.1.8 杀软体动物剂	(16)
1.1.9 植物生长调节剂	(16)
1.1.10 转基因农药	(17)
1.2 农药剂型加工	(17)
1.2.1 剂型加工的意义	(17)
1.2.2 药剂分散度与性能的关系	(18)
1.2.3 表面活性剂的基本性质	(21)
1.2.4 表面活性剂的亲水亲油平衡值	(22)

1.2.5 表面活性剂的类型 ...	(23)
1.2.6 表面活性剂在农药加工方面的应用	(26)
1.2.7 非表面活性剂类助剂	(34)
1.2.8 农药的主要剂型与性能	(36)
1.3 农药的使用方法	(47)
1.3.1 喷雾法	(47)
1.3.2 喷粉法	(51)
1.3.3 种子处理	(51)
1.3.4 熏蒸法	(52)
1.3.5 烟雾法 (烟雾载药法)	(52)
1.3.6 树干注射施药	(54)
1.3.7 航空施药	(54)
1.3.8 其他使用方法	(57)
1.3.9 农药的混合使用	(58)

第2章 杀虫剂	(62)
---------------	------

2.1 杀虫剂毒理学基础知识	(62)
2.1.1 杀虫剂进入虫体的途径	(62)
2.1.2 杀虫剂的穿透和运输	(63)
2.1.3 杀虫剂作用的靶标 ...	(66)
2.2 杀虫剂在昆虫体内的代谢	(70)
2.2.1 微粒体多功能氧化酶的代谢作用	(70)
2.2.2 其他酶类的代谢作用	(74)



2.3 有机磷类杀虫剂	(77)	3.5.3 对代谢物质的生物合成及其 功能的影响	(157)
2.3.1 概况	(77)	3.5.4 对病菌的间接作用	(158)
2.3.2 代表性品种	(82)	3.6 无机杀菌剂	(159)
2.4 拟除虫菊酯类杀虫剂	(93)	3.6.1 概况	(159)
2.4.1 概况	(93)	3.6.2 代表性品种	(159)
2.4.2 代表性品种	(95)	3.7 有机硫杀菌剂	(162)
2.5 氨基甲酸酯类杀虫剂	(100)	3.7.1 概况	(162)
2.5.1 概况	(100)	3.7.2 代表性品种	(162)
2.5.2 代表性品种	(102)	3.8 有机磷杀菌剂	(164)
2.6 有机氮类(沙蚕毒素类)和芳基 杂环类杀虫剂	(106)	3.8.1 概况	(164)
2.6.1 有机氮类杀虫剂	(106)	3.8.2 代表性品种	(165)
2.6.2 芳基杂环类杀虫剂	(108)	3.8.3 其他有机硫、有机磷杀菌剂	(167)
2.7 昆虫生长调节剂	(111)	3.9 取代苯基类杀菌剂	(168)
2.7.1 苯甲酰基苯基脲类	(111)	3.9.1 概况	(168)
2.7.2 其他昆虫生长调节剂	(117)	3.9.2 代表性品种	(168)
2.8 熏蒸剂	(120)	3.9.3 其他取代苯类杀菌剂	(170)
2.8.1 概况	(120)	3.10 三唑及杂环类杀菌剂 ...	(171)
2.8.2 代表性品种	(122)	3.10.1 概况	(171)
2.9 杀螨剂	(125)	3.10.2 代表性品种	(171)
2.9.1 概况	(125)	3.10.3 三唑及杂环类杀菌剂的其他 主要品种	(175)
2.9.2 代表性品种	(128)	3.11 甲氧基丙烯酸类杀菌剂	(178)
2.10 生物源杀虫剂	(130)	3.11.1 概况	(178)
2.10.1 植物源杀虫剂	(130)	3.11.2 代表性品种	(178)
2.10.2 微生物源杀虫剂 ...	(139)	3.11.3 其他甲氧基丙烯酸酯类杀菌 剂	(180)
第3章 杀菌剂	(146)	3.12 抗菌素及植物源杀菌剂	(181)
3.1 定义与类型	(146)	3.12.1 概况	(181)
3.2 发展概况	(147)	3.12.2 代表性品种	(182)
3.3 使用原理	(149)	3.13 无杀菌毒性化合物	(183)
3.4 使用方法	(150)	3.13.1 概况	(183)
3.5 作用机理	(153)	3.13.2 主要类型和代表性品种	
3.5.1 对菌体细胞结构和功能的破 坏	(153)		
3.5.2 影响菌体内能量的转化	(155)		



..... (184)	5.4.2 兔害防治药剂 (264)
3.14 杀线虫剂 (186)	第6章 抗药性及其治理 (267)
3.14.1 概况 (186)	6.1 害虫抗药性 (267)
3.14.2 主要类型和代表性品种 (186)	6.1.1 害虫抗药性的概念..... (267)
3.15 木材防腐、防霉剂 (192)	6.1.2 害虫抗药性的发展历史 (268)
第4章 除草剂和植物生长调节剂 (196)	6.1.3 害虫抗药性的形成..... (269)
4.1 除草剂类别和使用方法..... (196)	6.1.4 害虫抗药性的机理..... (270)
4.1.1 发展概况与主要类别 (196)	6.1.5 影响害虫抗药性发展的因子 (275)
4.1.2 使用原理、方法及注意事项 (202)	6.1.6 害虫抗药性的监测..... (276)
4.2 除草剂的作用机理 (209)	6.1.7 害虫抗药性的治理..... (279)
4.2.1 吸收与输导 (209)	6.2 植物病原物抗药性 (282)
4.2.2 抑制光合作用 (212)	6.2.1 植物病原菌抗药性形成与影 响其发展的因素 (283)
4.2.3 抑制呼吸作用 (213)	6.2.2 植物病原菌抗药性机理 (285)
4.2.4 影响激素代谢 (214)	6.2.3 植物病原菌抗药性的监测 (286)
4.2.5 抑制蛋白质合成 (214)	6.2.4 植物病原菌抗药性的治理 (287)
4.3 常用除草剂 (216)	6.3 杂草抗药性 (288)
4.4 植物生长调节剂 (227)	6.3.1 杂草抗药性历史 (288)
4.4.1 发展概况和主要类别 (227)	6.3.2 杂草抗药性形成及影响其发 展的因素 (290)
4.4.2 作用与使用方法 (234)	6.3.3 杂草抗药性机制 (291)
4.4.3 吸收与运转 (236)	6.3.4 杂草抗药性的治理..... (292)
4.4.4 影响植物生长调节剂作用的 因素 (237)	第7章 农药的环境毒理 (296)
4.4.5 常用植物生长调节剂..... (239)	7.1 农药的环境行为 (296)
第5章 杀鼠剂 (248)	7.1.1 农药残留毒性的形成 (297)
5.1 发展概况与主要类型 (248)	7.1.2 农药在环境中转移与降解
5.1.1 发展概况 (248)	
5.1.2 主要类型 (249)	
5.2 化学杀鼠剂 (252)	
5.3 生物源杀鼠剂 (257)	
5.4 兔害防治药剂 (264)	
5.4.1 兔害危害特点 (264)	



.....	(298)	8.2.4 杀螨剂毒力测定方法		(340)
7.1.3 主要农药类型的残留特点		8.2.5 杀线虫剂毒力测定方法		(341)
.....	(304)	8.2.6 混剂毒力测定方法.....		(342)
7.2 农药的生态效应	(311)	8.2.7 植物药害测定方法.....		(344)
7.2.1 农药对被保护植物的影响		8.2.8 昆虫抗药性测定方法		(345)
.....	(312)	8.2.9 药剂安全性试验测定方法		(346)
7.2.2 农药对天敌的影响.....		8.3 林间药效试验方法		(348)
.....	(314)	8.3.1 林间药效试验的内容和要求		(348)
7.2.3 农药对传粉昆虫和家蚕的影响	(316)	8.3.2 林间药效试验设计方法		(349)
7.2.4 农药对水生生物的影响		8.3.3 林间试验药效的调查		(351)
.....	(319)	8.3.4 林间药效检查统计.....		(354)
7.2.5 农药对土壤微生物的影响		8.4 试验结果统计与分析.....		(359)
.....	(321)	8.4.1 毒力测定中致死中量的求法		(359)
7.3 农药的合理使用	(322)	8.4.2 药效试验中常用的统计指标		(365)
7.3.1 农药使用的原则、途径与方法	(322)	8.4.3 常用生物统计软件简介		(371)
7.3.2 农药的安全使用	(324)	参考文献		(383)
第8章 农药的生物测定	(326)	附 表		(385)
8.1 生物测定的内容与原则.....				
.....	(326)			
8.1.1 生物测定应用的范围				
.....	(326)			
8.1.2 供试生物的筛选	(328)			
8.1.3 生物测定的基本原则				
.....	(328)			
8.2 室内试验研究方法	(329)			
8.2.1 杀虫剂毒力测定方法				
.....	(330)			
8.2.2 杀菌剂毒力测定方法				
.....	(336)			
8.2.3 除草剂毒力测定方法				
.....	(338)			

绪 论

地球生物圈是包括人类、其他动植物、微生物等的共同体，人类与自然界中的其他生命形式竞争共存，关系极为复杂。人类在与有害生物的长期斗争中，不断寻找各种防治方法，从最初利用天然矿物、植物中的有毒物质到人工合成高效有机农药，走过了一条不断求索的坎坷长路，逐步掌握了与有害生物斗争的主动权。

0.1 农药的发展历史与趋势

0.1.1 农药的发展历史

农药的发展历史可以大致分为天然药物时代、无机农药时代和有机合成农药时代 3 个阶段。

0.1.1.1 天然药物时代(约 1865 年前)

这一时期主要经历了天然杀虫药物发现、使用和加工制剂等过程。早在公元前 2500 年，苏美尔人就使用硫化物防治昆虫和螨类。公元前 1200 年，先民用有毒植物处理种子，用香蒿熏蚊，用石灰、草木灰防治仓库害虫；公元前 1000 年，古希腊《荷马史诗》中提到用硫磺熏蒸驱除害虫；公元前 700—前 500 年，《周礼》中记载渭莽草、蜃炭灰、牡菊、嘉草等用于杀虫；公元前 400—前 300 年，德莫克里图(Democritus)介绍用油橄榄榨油后的残渣喷洒植物防治疫病；《山海经》中记载砷硫铁矿石可以毒鼠；公元前 200—前 100 年，罗马人用油、草木灰、硫磺和沥青制成软膏杀虫，用藜芦防鼠和杀虫；公元前 32—前 7 年，《汜胜之书》有用附子、干艾等植物防虫、保护贮藏种子的记载。公元 25—200 年，东汉炼丹术可以制造小批量白砒；659 年，《唐本草》记载硫磺杀虫、治疥；900 年，用砷化物防治庭园害虫，用硫剂、铜剂、铝剂、油类杀虫，并有了熏蒸灭虫的方法；15 世纪，砒石成工业规模生产，中国北方地区用砒石防治地下害虫和田鼠，南方地区用于防治水稻害虫；1518—1593 年，《本草纲目》记述砒石、雄黄、百部、藜芦等的杀虫性能；1637 年，《天工开物》记述砒石开采、炼制及用于防治地下害虫、田鼠和水稻害虫的情况；1690 年，烟草水在法国用作杀虫剂防治梨网蝽；1761 年，硫酸铜被用于防治谷物腥黑穗病；1763 年，法国用烟草及石灰粉防治蚜虫。1800 年，吉姆蒂科夫(Jimtikoff)发现高加索部族用除虫菊粉灭杀虱、蚤，并于 1828 年将除虫菊加工成防治卫生害虫的杀虫粉剂出售；1800 年，法国化学家 P. M. A. Proust 在波尔多地区发现应用硫酸铜和石灰水混合液防治葡萄霜霉病的效果，成为波尔多液发现的起点，从 1885 年起波尔多液作为保护性杀菌剂广泛应用；1814 年，发现石硫合剂的杀菌作用；1821 年，罗伯逊(J. Robertson)用硫磺作为杀菌剂防治植物霉病；1828 年，波塞尔特(W. Posselt)和赖曼(L. Reimann)确定烟草的杀虫成分为烟碱；1841 年，H. W. Harris 出版



Treatise on Some of Insects in Jurious to Vegetation 一书,较系统地总结了这一时期的成果。如用皂液加烟草水混合喷洒防治蚜虫,用绿矾水浸种防治地老虎,用毒饵防治蝼蛄,选用抗虫品种、烧毁残茬防治黑森癭蚊等;1848年,沃克斯利(T. Oxley)加工出鱼藤根粉杀虫剂。

天然药物的发现和应用使人们认识到病、虫、鼠害是可以通过药物加以控制或灭杀的,有害生物治理的规模逐步扩大,开始出现农药产业的雏形。其中除虫菊粉剂和鱼藤根粉剂的出现标志着真正意义农药的产生。天然药物受自然资源的限制,来源不足;成本高、防治效果不理想;有的对人、畜毒性大。这些原因限制了天然药物的大面积使用。

0.1.1.2 无机农药时代(约1865—1940年)

在19世纪初天然药物鼎盛时期,人类已经开始寻求更有效的杀虫药物。1800年,法国化学家P. M. A. Proust在波尔多地区发现应用硫酸铜和石灰水混合液防治葡萄霜霉病的效果以后,1882年,米亚尔代(P. M. A. Millardet)将这种混合液命名为波尔多液。1885年后波尔多液大规模用作保护性杀菌剂。1851年,格里森(M. Grison)以等量石灰与硫磺加水共煮制取了格里森水,石硫合剂基本定型。1865年开始大面积使用巴黎绿(醋酸亚砷酸铜)防治马铃薯甲虫,1901年巴黎绿成为世界上第一种获得立法的农药,是进入无机农药时代的标志。1890年吉勒特(C. P. Gillette)发现砷酸钙具有较好的杀虫作用,提出制造砷酸钙用于治虫。2年后,莫尔顿(F. Moulton)建议将砷酸二钠与醋酸铅混合使用,昆虫学家弗纳尔德(C. H. Fernald)证实其对害虫的毒杀作用,1894年砷酸铅面市。1906年砷酸钙大规模生产、使用。这一时期无机除草剂也得到广泛使用,品种有亚砷酸盐、砷酸盐、硼酸盐、氯酸盐等。这些盐类在一定浓度下对所有植物都有杀灭活性,主要用于清理工作场地、铁路、沟渠等处的杂草灌木。同期使用的无机杀鼠剂主要有亚砷酸、黄磷、硫酸铊、碳酸铜、磷化锌等。砷酸盐类是毒力最强、效果最好的无机杀虫剂,成为早期化学农药的佼佼者,使用范围遍及杀虫剂、杀菌剂、杀鼠剂和除草剂等领域。因此,无机农药时代堪称“砷酸盐农药时代”。在20世纪初,农药和施药器械也有较大发展。在*Insect Pest of Farm, Garden and Orchard*(Sanderson, 1915)一书中,根据杀虫作用把化学药剂分成胃毒剂、触杀剂、忌避剂、熏蒸剂4类。

在无机农药时代,农药基本上利用天然矿物、植物材料,并以矿物源无机农药为主,农药工业初具规模。1945年美国商品农药产量约为 1×10^8 kg,其中砷酸钙和砷酸铅就占 0.44×10^8 kg,尚不包括氟、硫、铜等农药制剂。无机农药的加工利用拓宽了农药资源,缓解了农药短缺的矛盾。无机农药是最早出现的工厂化生产的农药商品,也称为第一代农药,剂型主要为粉剂,施用方法为喷粉或加水后喷洒。无机农药多为非脂溶性,对昆虫体壁和人、畜及鱼类的表皮没有显著的渗透性,一般不表现接触毒性,也不是神经毒剂,主要通过胃毒产生作用,在生物圈中不易发生药剂的生物富集现象,因此对人类、其他非靶标生物和环境的影响不大。无机农药主要缺陷是药效差、防治面窄并容易产生药害。其中杀虫剂多为胃毒剂,对人类等哺乳动物毒性大;除草剂无选择性;杀鼠剂也属剧毒药物。

0.1.1.3 有机合成农药时代(1940年代至今)

1914年德国的里姆(I. Riehm)发现对小麦黑穗病有效的第一个有机汞化合物邻氯酚汞盐,成为专用有机合成农药的开端。1931—1934年,美国的蒂斯代尔(W. H. Tisdale)等发现了二甲基二硫代氨基甲酸盐类的杀菌作用,开发出有机硫杀菌剂福美双类。1874年,德国



的蔡德勒(O. Zeidler)合成滴滴涕;1939年瑞士的缪勒(P. H. Muller)发现其优异的广谱杀虫作用,开启了大规模使用有机杀虫剂和有机合成农药的时代。与无机农药相比,滴滴涕杀虫谱广、用量低、药效高,在防治农林害虫和黄热病、斑疹、伤寒、疟疾等传染病媒介昆虫方面,取得了极大成功。六六六由英国人法拉第(M. Farady)1925年合成,法国的杜皮雷(A. Dupire, 1943)和英国的斯莱德(R. Slade, 1945)发现其杀虫作用,六六六具有杀虫谱广、持效期长、成本低的特点,成为有机氯杀虫剂又一代表品种。1938年起,德国的施拉德(G. Schrader)等在研究军用神经毒气过程中,发现许多有机磷酸酯具有强烈杀虫作用。1943年,第一个商品化有机磷杀虫剂特普投放市场,1944年合成了对硫磷和甲基对硫磷。1950年代,瑞士嘉基公司研制出氨基甲酸酯类杀虫剂,1956年氨基甲酸酯类的第一个品种甲萘威投产。在杀菌剂和除草剂方面,1943年有机硫杀菌剂代森锌问世,1952年研制出有机硫杀菌剂克菌丹。1942年美国的齐默尔曼(P. W. Zimmerman)和希契科克(A. E. Hitchcock)发现2,4-滴的除草性能,1943年英国的坦普尔曼(W. G. Templeman)和塞克斯顿(W. A. Sexton)发现2甲4氯的除草性能。

有机合成农药时代又可分为前期(1940年代至1960年代末)和现代(1960年代末期至今)2个阶段。前期有机农药家族迅速壮大,有机氯、有机磷、氨基甲酸酯3类神经毒剂成为杀虫剂的三大支柱。杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂、杀鼠剂、动物驱避剂均得到极大发展。有机农药类型多、药效高、对植物安全、应用范围广,为天然药物、无机农药所无法比拟,因此一经面世,就迅速占领市场。有机农药多表现为触杀作用,具有较强的脂溶性,易于渗透昆虫和其他动物体壁,作用靶标多为神经系统,可加工成粉剂、乳剂、油剂、气雾剂、油雾剂、烟剂等多种剂型。亲脂性增强提高了药效,也增加了非靶标生物中毒的风险,产生了其在生物圈富集和人、畜、有益生物中毒的问题。大量不合理使用有机化学农药所导致的有害生物产生抗药性、形成再度猖獗的问题也十分突出。1945年,威格尔沃斯(V. B. Wigglesworth)在《大西洋月刊》发表《滴滴涕和生态平衡》一文,对这种难以分解的长效杀虫剂的危险提出警告,另有多人反映喷药后鸟儿和鱼类死亡的情况,但当时对这些反映多认为是局部问题而未获重视。1962年,美国海洋生物学家卡尔逊(R. Carson)在其著作《寂静的春天》中描述了滥用杀虫剂对环境的影响。卡尔逊在书中宣称:“现在每个人从未出生的胎儿期直到死亡,都必定要和危险的化学药品接触,这个现象在世界历史上尚属首次”。《寂静的春天》引发的杀虫剂辩论,促进了人们对农药安全的关注,推进了新农药开发的进程,使其沿着高效、低毒、与环境兼容的方向发展。以此为标志,进入了现代有机农药时期。在开发高活性、低残留、对非靶标生物和环境安全的农药品种方面,取得了一系列重要成果:

(1) 拟除虫菊酯类杀虫剂(pyrethroids)

该类杀虫剂模拟天然除虫菊有效成分合成,称为拟除虫菊酯。1924年,瑞士的斯托丁格(H. Staudinger)和鲁奇卡(L. Ruzika)提出天然除虫菊素的结构,但1947年才被确认,同时发现它们的分子结构具有立体异构和光学异构,不同异构体的杀虫活性差异很大。1949年,英国的谢克特(M. S. Schechter)等合成了商品化的类似物丙烯菊酯。1970年代初,英国的艾列奥特(M. Elliott)等合成了适用于农林害虫防治的光稳定性品种氯菊酯。拟除虫菊酯是一类广谱杀虫剂,其杀虫毒力比有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类高10~100倍。对昆虫具有强烈



触杀作用,有些品种兼具胃毒或熏蒸作用。该类杀虫剂用量小,使用浓度低,对人畜较安全,环境污染小。

(2) 三唑类杀菌剂(triazole compounds)

1974年,德国拜耳公司研制出三唑酮。此后,日本、瑞士、美国、意大利、法国相继开发出新品种。三唑类杀菌剂也称作麦角甾醇生物合成抑制剂,通过抑制病菌麦角甾醇的生物合成使菌体细胞膜功能受到破坏,抑制或干扰菌体附着胞及吸器的发育、菌丝和孢子的形成。三唑类杀菌剂为高效内吸性杀菌剂,杀菌谱广,兼具杀菌和植物生长调节作用,除有防病治病效果外,还可调节植物生长,增强植物的抗逆性。

(3) 阿维菌素类杀虫、杀螨、杀线虫剂(ivermectins)

1975年,日本分离获得产阿维菌素的链霉菌。1976年,美国默克公司发现阿维菌素对害虫、线虫的驱杀作用。阿维菌素类药物可在线虫和节肢动物体内与特异位点 γ -氨基丁酸结合产生一系列电生理和生物化学反应,引起突触前膜 γ -氨基丁酸释放,导致 γ -氨基丁酸介导的中枢神经及神经-肌肉间传导受阻,使虫体麻痹死亡。还可引起谷氨酸控制的 Cl^- 通道开放,从而导致膜对 Cl^- 通透性增加,带负电荷的 Cl^- 引起神经元休止电位的超极化,神经传导受阻,引起虫体麻痹死亡。哺乳动物外周神经传导递质为乙酰胆碱,中枢神经系统传导递质为 γ -氨基丁酸,药物要对其产生作用需跨越血脑屏障进入中枢神经系统,而血脑屏障又可阻断阿维菌素类药物进入,因此阿维菌素对昆虫、螨类、线虫等高效,对哺乳类动物较为安全。阿维菌素结构新颖、农畜两用、高效安全,在当前农药市场中倍受青睐。

(4) 磺酰脲类除草剂(sulfonylurea herbicides)

该类除草剂对动物安全,对人体无毒,具有较好的选择性,用量极少,对多种1年生或多年生杂草高效。如噻磺隆、苯磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氨基嘧磺隆、氯磺隆等。

(5) 昆虫生长调节剂(insect growth regulators, IGRs)

这类药剂不是直接快速杀灭害虫,而是通过影响害虫的发育和繁殖发挥作用,包括几丁质合成抑制剂、昆虫保幼激素类似物、昆虫蜕皮激素类似物等。几丁质合成抑制剂,如除虫脲;保幼激素类似物,如烯虫酯;蜕皮激素类似物,如虫酰肼。

(6) 昆虫信息素(insect pheromones)与拒食剂(insect antifeedants)

随着昆虫与外界联系的化学语言不断被破译,不少昆虫性引诱剂被成功合成并在实践中得到应用和商品化。拒食剂的研究已引起人们的关注。这些也称为昆虫行为调节剂。鉴于作用靶标、杀虫机理等方面的差异,有人将常规有机农药、昆虫生长调节剂、昆虫行为调节物质分别称为第二、三、四代杀虫剂。

0.1.1.4 我国现代农药工业发展简史

中国是使用农药最早的国家之一,在1930—1940年代,国内学者在矿物、植物农药研制方面开展了较多工作,应用的杀虫植物有雷公藤、巴豆、烟草、松针、狼毒、闹羊花、苦树皮、毒鱼藤、除虫菊等,并将上述植物与石碱、肥皂等加工成混配制剂以提高药效。先后研制出“中农特种砒酸钙”和“硫酸烟碱”等药剂。但当代农药以及农药工业的真正发展则是在1950年代之后,大致也可分为3个时期:

(1) 创建时期(1950年代)

该时期国家兴建了一批农药生产厂,产品以有机氯、有机磷农药为主。其中1950—



1951 年,四川、上海、沈阳、天津等地相继建成六六六、滴滴涕生产车间,标志着中国有机合成农药工业的建立。1956 年分别在天津、上海等地开始生产对硫磷和敌敌畏等有机磷杀虫剂,1958 年开始生产代森锌、福美双等二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂。东北、华北等地开始生产氯化苦、磷化锌等熏蒸杀虫剂和胶体硫、多硫化钡、2,4-滴、萘乙酸等。农药加工剂型以粉剂、可湿性粉剂、乳油为主。

(2) 发展初期(1960—1980 年代初期)

该时期主要发展有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类杀虫剂品种。1973 年停止使用汞制剂,并开发出稻瘟净、多菌灵等替代品种。1970 年代,多菌灵、井冈霉素开始大吨位生产使用。敌稗、除草醚、草甘膦、绿麦隆、西玛津等除草剂投产。赤霉素、矮壮素、乙烯利、调节磷等开发投产。农药剂型发展成为包括乳剂、颗粒剂、胶悬剂、可溶性粉剂、胶囊剂、超低容量喷雾剂等多种类型。

(3) 快速发展时期(1980 年代初期以后)

1983 年停止使用六六六、滴滴涕等有机氯品种,不断开发替代品种,国家集中投产了数十个高效、低残留农药品种,如丙溴磷、丙硫磷、三唑磷、毒死蜱等有机磷杀虫剂;丁硫克百威、硫双灭多威、丙硫克百威等氨基甲酸酯类杀虫剂;胺菊酯、氯氰菊酯等拟除虫菊酯类杀虫剂;丁草胺、禾草丹以及一些磺酰脲类除草剂。

我国农药工业经过 60 多年发展,目前已经成为世界农药生产和使用大国。具有起步晚、发展快、农药品种不断更新、发展历程和趋势与世界潮流基本一致等特点。

0.1.2 农药的发展趋势

随着人们对环境问题的关注,各国相继建立了严格的农药登记制度,要求开发的新品种不仅具有高效、低毒、低残留的特性,还要对非靶标生物无毒或毒性极小。1996 年美国的 T. Colburn、J. P. Myers、D. Dumanoski 出版《痛失未来》一书,就环境的激素杀手发出警示。这些激素杀手隐藏在有毒化学药品、肉、奶等食品以及塑料器皿中,经食物链进入人体后破坏激素系统,影响生育繁衍。2001 年 5 月 22 日,《关于持久性有机污染物(persistent organic pullutions, POPs)的斯德哥尔摩公约》签署,我国于 2004 年 11 月 11 日生效。该公约首先废除的 12 种 POPs 中,8 种为有机氯杀虫剂。2004 年 2 月 24 日,《关于在国际贸易中对某些危险性化学品和农药采用事先知情同意等程序(prior informed consent procedure, PIC)的鹿特丹公约》生效,我国 2005 年 6 月 20 日实行,在出口《鹿特丹公约》中限定的农药品种时,应预先通知进口国,并服从进口国的决定。这些条约的实施,推动了环境友好型农药的研发。环境友好型农药又称为绿色农药,其基本特点是具有很高的生物活性、单位面积使用量小、选择性高、对有害生物的天敌和非靶标生物无毒或毒性极小、对作物无害,使用后在作物体内、土壤、大气、水体中无残留或即使有微量残留也可在短期内降解,生成的无毒物质完全融入大自然。绿色农药体现了人类对农药生产和应用的理想追求,代表了农药发展的超高效、低毒、对环境生态无污染的总体趋势,在以下方面已经取得积极进展。

(1) 杂环化合物(heterocyclizations)

杂环化合物在农药和医药合成中的优势已经充分显现,新近开发的农药分子中大多含有杂环,其中含氮杂环尤为重要。氮与生命关系密切,是蛋白质、核酸、酶等生命要素化合物



的重要成分。将含氮杂环引入农药分子结构不但可以提高农药的生物活性,还可改变其选择性。目前常用的合成药物几乎均为含氮有机化合物,生物碱、抗菌素、维生素等天然产物分子中也含有氮原子。含氮杂环化合物吡唑、嘧啶、三唑以及稠杂环类已经广泛应用于医药及农药合成中。如啉威是一种高效杀蚜剂,能有效地杀灭对有机磷和氨基甲酸酯类等农药产生抗性的蚜虫。杀菌剂嘧霉胺对植物灰霉病、黑星病有显著效果。杂环化合物中已经出现了一批生物活性极高的新农药,如1991年投放市场的吡虫啉类杀虫剂,以烟碱型乙酰胆碱受体为分子靶标,对哺乳动物和昆虫的乙酰胆碱受体作用位点不同,因此对昆虫高毒,对高等动物毒性较低,正逐步取代其他高毒农药品种。杂环化合物具有很高的药效,但对温血动物、鱼类的毒性低,在化学农药向无公害方向发展过程中发挥着重要的引领作用。

(2) 手性农药(chiral pesticide)

1970年代,农药研究深入到分子立体异构领域,单一手性体农药陆续面市。单一手性体农药具有药效高、用量省、三废少、对作物和生态环境更安全等优点。以前,只有价格较为昂贵的农药,如菊酯类农药,才拆分其不同的光学异构体,并将无效体转化为有效体。1990年代以来,已经有30多个农药品种以单一光活性异构体产品或比例活性对映体的方式推向市场,包括氯氟氰菊酯、丙烯菊酯、胺菊酯等菊酯类杀虫剂,双丙氨酰膦、异丙甲草胺、氟氯乙禾灵、喹禾灵等除草剂,链霉素、甲霜灵、春雷霉素等杀菌剂,赤霉素等植物生长调节剂。

(3) 光活化农药(photoactivated pesticide)

光活化农药是1970年代以来发展的新型高效、低毒农药,美国化学学会分别于1987和1995年先后出版专著,详细介绍其研究进展情况。光活化农药的杀虫机理包括光诱发毒性和光动力作用,前者以呋喃香豆素、呋喃喹啉碱、呋喃色酮等为代表,这类化合物在光照条件下可以直接与DNA反应而产生毒杀作用。光动力作用实质上是一种光敏氧化过程,光活化农药作为光敏剂,吸光以后由基态(单线态)跃迁到激发单线态,再经系间窜跃生成寿命较长的激发三线态。在激发三线态,或直接与底物(蛋白质、糖类、脂类、核酸)发生脱氢反应或电子转移,生成自由基或自由基离子,再和氧作用,产生超氧负离子(类型Ⅰ反应);或直接与氧发生能量转移反应,生成单线态氧(类型Ⅱ反应)。上述两类反应可同时发生,但比例受环境影响。反应所产生的半醌自由基、活性氧等中间体会引起底物过氧化、膜蛋白交联等,破坏蛋白质、糖类、脂类、核酸的正常生物功能,对生物有机体产生毒害作用。光活化农药具有较好的选择性,对非靶标生物的毒性较低,能在自然界中迅速降解,对环境友好,作用机理独特,不易产生抗药性。

目前可用作杀虫剂研究的光敏剂主要有呋喃类、苯乙酮类、香豆素类、联噻吩类、呋喃香豆素类、稠环醌类等,其中从真菌中提取获得的稠环醌类效率极高。适合作农药的天然光敏剂有曙红、荧光素、根皮红、藻红、玫瑰红等,以含卤素的化合物最为有效。通过对吡啶类化合物的研究,使这类光敏剂应用于癌症光动力治疗,已有不少产品实现商品化。

(4) 转基因农药(transgene pesticide)

作为现代生物技术重要领域的基因工程,使人类摆脱了单纯利用自然界生物体固有遗传性状的局限,进入了人类自主构建目标遗传性状的新时代。其中,外源基因导入植物体的表达,为植物提供了增产、提质以及植物保护措施,已经并将继续对植物育种、保护以及农药