

新型烟碱类杀虫剂啉虫脒研究进展

周 育^{1,2*}, 庾 琴¹, 侯慧锋¹, 乔雄梧¹, 李顺鹏²

(1. 山西省农业科学院, 山西省农药重点实验室, 太原 030031;

2. 南京农业大学, 农业部农业环境微生物工程重点开放实验室, 南京 210095)

摘要 本文对新型氯化烟碱类杀虫剂啉虫脒在国内外的研究进展作了详细论述, 并对其存在的问题和有效利用提出了一些见解和展望。

关键词 啉虫脒; 烟碱类杀虫剂; 害虫防治; 残留

中图分类号 S 482.3

Progress in chloronicotinyl insecticide acetamiprid

Zhou Yu^{1,2}, YU Qin¹, Hou Huifeng¹, Qiao Xiongwu¹, Li Shunpeng²

(1. *Shanxi Key Laboratory of Pesticide Sciences, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China*; 2. *Key Laboratory of Microbiological Engineering of Agricultural Environment, Ministry of Agriculture, College of Life Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China*)

Abstract The authors summarized progress in domestic and international studies on new chloronicotinyl insecticide acetamiprid. The main contents consist of its physical-chemical properties, insecticidal mechanisms, and its activity to some pest insects as well as residue analysis, environmental effects, etc. Based on what discussed above, the problems and rational use of acetamiprid were put forward.

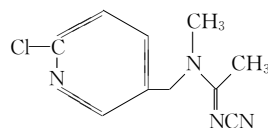
Key words acetamiprid; chloronicotinyl insecticide; pests control; residue

啉虫脒又名莫比朗、吡虫清、NI-25, 英文通用名为 acetamiprid, 1996 年由日本曹达株式会社继 1991 年吡虫啉(imidacloprid, 德国拜耳)、1995 年烯啉虫胺(nitenpyram, 日本武田)后开发并商品化的第 3 个氯化烟碱类杀虫剂^[1,4]。这 3 个品种均是建立在 1979 年由壳牌公司(Shell)报道的化合物 nithiazin 的基础之上, 通过改变结构即引入一个重要的杂环结构 2-氯-5-吡啶甲基而构建^[1,3]。随着化学农药的快速发展, 以及烟碱类农药吡虫啉的广泛使用, 害虫抗药性问题成了人们必须面对的重要课题; 另外化学农药的大量使用, 给生态环境、农业的可持续发展带来很大的压力, 也严重威胁着人类的健康和生态平衡; 高效、低毒、对生态环境和非靶标生物安全成为现代农药发展的主流和趋势。因此在 20 世纪 80 年代末开发的新烟碱类杀虫剂得到迅速的发展, 1998 已经

占有世界杀虫剂市场的 6%~7%, 2003 年达到 15% 左右^[4]。啉虫脒问世已有好几年历史, 但因同类药物吡虫啉效果好, 而且各方面技术都很成熟, 一定程度上限制了它的发展, 但随着吡虫啉抗药性日趋严重和啉虫脒独特优点及其技术不断成熟完善, 该农药将会有非常广阔的应用前景。本文对该农药在国内外的研究进展和存在的问题作出详细的论述。

1 理化性质

化学名称: (E)-N¹-[(6-氯吡啶)-3-基]-N²-脒基-N¹-甲基乙酰胺, 分子式为 C₁₀H₁₁ClN₄, 分子量为 222.68, 结构式是:



收稿日期: 2005-06-24 修订日期: 2005-08-15

基金项目: 山西省自然科学基金项目(20021095)

* 通讯作者

基本特点为:极性较大,水溶性好,在水溶液中稳定半衰期长,不易水解,有很强的内吸性,杀虫广谱且持效期长,能被微生物降解等等^[9,10,24]。

2 作用方式和机理

啶虫脒具有触杀、胃毒、渗透和内吸等杀虫作用,杀虫机理主要是,作用于昆虫神经系统突触后膜的烟碱乙酰胆碱受体,及其周围的神经,使昆虫保持兴奋、麻痹而后死亡^[1,7-9]。其对小散白蚁的触杀和驱避活性研究表明:啶虫脒对小散白蚁触杀作用虽较快,但其致死作用较慢,中毒白蚁通常需要较长时间才会死亡;在 0.32 mg/L 浓度下,啶虫脒对小散白蚁具良好的驱避效果^[10]。通过啶虫脒和吡虫啉对蚜虫内吸作用试验,对水稻螟虫的作用方式试验比较发现,啶虫脒在作物上的内吸性很强;叶面处理比其他同类药剂效果都好,但其土壤处理效果较差^[9-11]。

3 杀虫活性和药效

啶虫脒主要用于防治同翅目害虫如蚜虫、叶蝉、粉虱和白蚁等;鳞翅目害虫如小菜蛾、桃小食心虫等;鞘翅目害虫如天牛;缨翅目害虫如蓟马等等,并具有优良的杀卵、杀幼虫活性。它的优点在于,与目前使用的有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类老一代杀虫剂不存在交互抗性,因而可有效防治对上述杀虫剂已产生抗性的害虫^[2,12-13],是有机磷酸酯类农药的有效代替品^[14]。

关于药效方面的结果国内外相关报道较多。

啶虫脒对禾谷缢管蚜半致死浓度(LC₅₀)为 2.47 μg/mL,且作用速率快、持效期长,药后 1.5 h,蚜虫死亡率近 90%,24 h 达 100%,其持效期长达 20 d^[11]。对柑橘蚜虫以 3%啶虫脒乳油 3000 倍喷雾处理,结果表明药后 1、3、7、15 d,其防效分别为 85.15%、97.13%、95.26%、83.47%^[12]。

对褐飞虱的触杀 LD₅₀ 为 2.17×10⁻³ μg/头,其活性是吡虫啉的 1/6;在 18、25、32 °C 3 种温度下,对萝卜蚜的触杀 LC₅₀ 分别为 34.55 mg/L、46.86 mg/L、15.43 mg/L,其在 25 °C 条件下的活性是吡虫啉的 16 倍。25 °C 时对大猿叶甲、黄曲条跳甲、黄守瓜 3 种鞘翅目蔬菜害虫成虫的触杀 LC₅₀ 分别为 3.72 mg/L、32.14 mg/L、40.78 mg/L^[13-18]。

3%啶虫脒乳油 2 000 倍处理菜青虫 3 龄幼虫 5 d 的死亡率达 100%;500 倍处理斜纹夜蛾 2 龄幼

虫,5 d 的死亡率为 93.33%^[13]。以 3%的啶虫脒乳油防治小菜蛾,药后 7 d 校正防效大于 95%,药后 21 d 达 80.3%,其速效性和持效都较好,是一种理想的防治小菜蛾的药剂^[12,19]。

啶虫脒对桃蚜和马铃薯蚜的早期使用效果很好且持效性较好,喷药 7、14 d 的防效均在 80%以上^[20];对棉蚜的叶面处理持效期也可达 14 d 以上^[21]。对甘蓝上桃蚜和甘蓝蚜的有翅蚜,超过 5 头的叶子进行叶面处理试验,喷药一次就可以达到控制的目的,持效期可达到 13 d,之后 1 d 后蚜虫数量才开始上升^[22]。

用 3%啶虫脒乳油叶面处理柑橘潜叶蝇 3 次,药后 16 d 潜叶蝇幼虫数均为 0,之后数量开始增长。对温室柑橘的叶蝉进行叶面处理,结果表明对叶蝉的持效性可长达 28 d;通过叶面接卵喷药处理的方法,发现其具有杀卵作用,喷药后卵全部不能孵化^[20,23]。通过运用多种农药对温室白粉虱进行防治,发现啶虫脒对成虫、卵、幼虫均有较好的效果,原因是温室白粉虱喜欢取食幼嫩的叶子,而啶虫脒具有良好的内吸作用^[11,24-25]。此外,啶虫脒还对梨木虱有很好的防效^[31],但对柑橘蓟马的防效不太理想^[27]。

综上所述,啶虫脒是一种具有高度选择性的特效药剂,它不仅对同翅目、鳞翅目等害虫具有高度的选择性;而且在它的选择范围内,对其靶标害虫比其同类产品有更好药效、作用速率和持效性。但对它的非选择性害虫和非靶标生物却表现为活性不高,甚至没有明显作用;如对褐飞虱的接触活性是吡虫啉的 1/6,对天敌、哺乳动物安全等^[13,28]。

4 残留分析和对生态环境的影响

农药环境效应和生物安全性,是农药品质的另一个重要方面。啶虫脒和吡虫啉是氯化烟酰亚胺类杀虫剂两个代表性品种,因其对害虫高效,对高等动物低毒,以及对昆虫天敌和环境安全而得到广泛应用^[1,5,9,28]。

国内外关于残留结果和对环境效应的报道也已很多。例如:以 3%啶虫脒乳油 1 000 倍在柑橘上喷施一次,残留主要在橘皮中,橘肉中也有少量残留,其在橘皮和土壤中半衰期分别为 7.6~12.7 d 和 1.8~9.2 d;在柑橘生长初期和后期分别以 3%啶虫脒乳油 1 000 倍液各喷施一次,两次喷药间隔期为 80~85 d,橘皮中的最终残留量低于 80.2 μg/kg,橘肉中的残留量

低于 15.9 $\mu\text{g/kg}$, 全果中的最终残留低于 27.2 $\mu\text{g/kg}$; 在土壤中的最终残留量则低于 5.29 $\mu\text{g/kg}$ ^[29]。

3%啉虫脒乳油在黄瓜上的降解半衰期较短, 均低于 5 天^[29-30]。3%啉虫脒乳油按推荐剂量在苹果上喷施 1 次和 2 次, 残留量都很少, 较其土壤中的消解更快^[20]。烟草残留试验结果表明, 3%啉虫脒乳油在烟叶中的半衰期为 1.59~1.65 d, 喷药后 10 d 消解率达 90% 以上。土壤中半衰期为: 0.88~1.61 d, 10 d 消解率为 90% 以上^[32-34]。

美国环保局对其在常见蔬菜、作物和食品上做出了最高残留限量标准, 见表 1^[14]。

表 1 啉虫脒在常见作物和食品上的最高残留限量标准	
作物、食品名称	最高残留限量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
柑橘, 干果类食品	1.20
棉花, 棉花副产品	20.00
未脱絮棉籽	0.60
橘类植物水果等	0.50
梨果类水果	1.00
葡萄	0.20
番茄, 制酱食物	0.40
芸苔类阔叶蔬菜	1.20
果类蔬菜	0.20
芸苔类以外阔叶蔬菜	3.00
牛脂肪	0.10
牛肉	0.10
牛肉类加工制品	0.20
禽蛋类	0.01
山羊脂肪	0.10
山羊瘦肉	0.10
山羊肉类加工制品	0.20
猪脂肪	0.10
猪瘦肉	0.10
猪肉类加工制品	0.20
马脂肪	0.10
马肉	0.10
马肉类加工制品	0.20
牛奶及各类乳制品	0.10
家禽脂肪	0.01
家禽类肝脏	0.05
家禽类肉制品	0.01
绵羊脂肪	0.10

根据以上公布的残留限量标准和在饮用水、食物中的调查结果表明, 啉虫脒在其中的残留均没有超过该局限量标准。虽然啉虫脒目前还没有明显的残留超标问题, 现有残留降解动态结果推荐: 一般食用蔬果类作物, 在常量条件下施药后, 安全间隔期为 20 d 左右, 烟草类等非直接食用作物, 常量条件下施药后, 安全间隔期可为 15 d 左右^[32-33]。

国内关于啉虫脒的水生生态安全研究表明, 它对部分鱼类高毒, 对藻类低毒, 因此该农药在使用时

应预防其对水生生物造成危害^[28]。它又是一类对人类低毒的杀虫剂, 通过调查对其接触较多的人群发现, 它在人体中的聚集也未超过该局的限量标准; 目前也没有证据表明该农药有致癌、致畸、致突变等“三致”问题和导致人类神经失调及代谢紊乱等问题^[25, 28]。啉虫脒在有氧条件下, 由于在土中迅速分解, 半衰期一般在 2 d 左右(根据本室研究尤其易被好氧微生物降解, 10 $\mu\text{g/g}$ 浓度 40 d 完全矿化), 所以在土中的移动和残留等问题较少; 在饮用水中的含量极低; 地下水中的残留和生物富集的状况也暂不存在^[28]。由于啉虫脒对昆虫的高度选择性, 总体来说对环境的影响不大, 但也会对一些非靶标无脊椎动物造成一定的影响, 例如对蜜蜂具有中等毒性^[23, 31]。问题的关键在于这方面的研究开展不久, 很多技术有待发展, 各种标准也远没有达到成熟和应有要求。

5 存在的问题

国内外有关啉虫脒的研究虽然不少, 但大多数研究都是针对单一田间药效和各种商品制剂的开发等, 还有少量关于环境效应方面的报道, 这种农药要从发展走向成熟, 目前为止, 作者认为至少还有以下几个方面的问题需要进一步的研究和完善。

第一, 不同的环境条件对药效和降解速度影响的研究。如温度高低、湿度大小和光照强度和长短不同, 势必造成其对害虫防效有很大的差别; 同样不同的环境条件, 对其在作物和环境中的降解速度也肯定有不同程度的影响; 所有这些问题直接影响到害虫的防治和农作物的产量和品质。所以开展环境条件对该药药效以及药效与残留之间关系的研究是非常必要的, 以达到通过利用合适环境条件, 满足农药使用者的不同要求。如, 对于棉花等农作物, 应通过改变环境条件来延长其持效期, 既达到有效防治又减少用药量减轻环境压力; 而对于蔬果类作物等应加快其降解速度, 减少在蔬菜中的残留, 既有利于害虫的防治, 又保证农民的增收和人民的身体健康。

第二, 残留分析技术和生物降解技术的有待发展。前面已经提到, 残留分析技术是农药环境效应和生物安全性评价的前提和技术基础, 也是该农药成熟发展的必要保证。随着生态环境的日益恶化, 农药的环境行为和农药的生物降解技术也越来越受到科学界的重视, 尤其是微生物降解技术, 在一定条

件下是可以人为控制的;只要获得微生物降解种群,弄清各降解菌株的适宜环境条件,以及降解种群和其他种群之间的生态关系;就可以在施药后的不同时期,人为改变条件,增加或抑制这些相关菌群,以达到药效持续和果实中低残留目的。遗憾的是,啉虫脒的这两个方面研究都还基本处于起步阶段,残留分析技术虽有零散报道但很不成熟,且各方法单一且检测范围有限;生物降解技术更是未见报道。

第三,啉虫脒进入环境后其环境行为,及其中间代谢物的降解和毒性评价。农药进入环境以后其行为主要有:漂移、挥发、光解,动植物吸收附着,土壤滞留吸附、淋溶,非生物降解转化和生物降解转化等等^[21]。这些直接影响到其对生物和环境的安全性。国外已有啉虫脒在植物和土壤中中间代谢产物的报道,主要产物有:6-氯吡啉二甲基胺、6-氯烟酸、6-氯吡啉甲基醇等,但其在动物体内的中间代谢物以及各中间代谢物的毒性评价还未见报道^[25,35-37]。农药中间代谢物的安全性评价十分重要,因为中间代谢物与该农药相比还是有一定的毒性,也可能更难降解,所以这方面的研究不容忽视^[21]。

第四,生物安全性评价,残留限量标准有待发展、规范和完善。目前来看该农药对生物和环境安全性是不错的,但是这些评价还存在着很多欠缺和问题,有待不断完善。例如它对生物及环境的长期影响问题,对生物安全评价的全面性问题等等。最大残留限量标准(MRL)除美国之外还未见其他国家非常系统的报道,这部分的尽快发展成熟重要性不言而喻,但恰恰这些在世界各国报道很少又很混乱。

综上所述,该农药虽还存在各种应用技术不成熟、不完善,杀虫谱和市场上已成熟应用,而且药效很好的同类药品吡虫啉有所重叠等问题;但是它的特点是药效快、持效性、选择性好,对非靶标生物毒害小,所以还是一种很有应用前景的新型杀虫剂。

参考文献

- [1] 唐振华. 新烟碱类杀虫剂的结构与活性及其药效基团[J]. 现代农药, 2002(1): 1-6.
- [2] 陈楠. 20%啉虫脒可溶性液剂的开发研究[J]. 安徽化工, 2000, 108(6): 26-27.
- [3] 毕富春. 啉虫脒高效液相色谱法定量分析[J]. 农药, 2002(3): 16-17.
- [4] 莫建初, 程家安. 新烟碱类杀虫剂抗药性研究进展[J]. 植物保护学报, 2003, 30(1): 91-95.
- [5] 张海滨, 杜辉. 浅议杀虫剂啉虫脒在我国的发展[J]. 浙江化工, 2004, 35(7): 30-31.
- [6] 朱丽华. 新型烟碱类农药呋虫胺的开发沿革[J]. 世界农药, 2004, 26(2): 16-18.
- [7] 储春荣, 徐春明. 啉虫脒防治柑橘蚜虫和潜叶蛾药效试验[J]. 农药, 2000, 39(7): 25-26.
- [8] 李惠明, 邢平, 王小平, 等. 啉虫脒防治蚜虫药效试验[J]. 长江蔬菜, 2000(5): 19-20.
- [9] 方继朝, 郭慧芳, 刘向东, 等. 乙虫脒对水稻螟虫的作用方式和应用研究[J]. 农药学报, 1999, 1(3): 26-32.
- [10] 滕立, 莫建初, 杨天赐, 等. 啉虫脒对小散白蚁的触杀和驱避活性[J]. 农药, 2003, 42(5): 26-28.
- [11] HOROWITZ A R, MENDELSON Z, WEINTRAUB P G, et al. Comparative toxicity of foliar and systemic applications of acetamiprid and imidacloprid against the cotton whitefly, *Bemisia tabaci* (Hemiptera: Aleyrodidae)[J]. Bulletin of Entomological Research, 1998, 88(1), 437-442.
- [12] 吴志平, 谢成伦, 蒋辉. 莫比朗防治几种害虫药效试验[J]. 农药, 2001, 40(7): 29-31.
- [13] 邓业成, 王荫长, 李洁荣, 等. 啉虫脒的杀虫活性研究[J]. 西南农业学报, 2002, 15(1): 50-53.
- [14] US Environmental Protection Agency. 67 FR 14659[G]. Mar. 27, 2002.
- [15] 施恒桃, 温传武, 姜卫华, 等. 啉虫脒对麦蚜的生物活性及药效[J]. 江苏农药, 1999(1): 24-25.
- [16] 张迁西, 晏文武. 3%啉虫脒 EC 防治柑橘蚜虫田间药效试验[J]. 江西植保, 2003, 24(2): 91-92.
- [17] 姜卫华, 施恒桃, 温传武, 等. 啉虫脒、吡虫啉对麦蚜的毒力及药效比较[J]. 江苏农业研究, 1999, 20(2): 67-68.
- [18] 姜卫华, 马式康, 陆自强, 等. 啉虫脒、吡虫啉对麦蚜生物活性及药效的比较[J]. 植物保护, 1999, 25(6): 42-43.
- [19] 顾江涛, 李晓凤, 丁建成, 等. 3%莫比朗 EC 对小菜蛾的控制效果[J]. 安徽农业科学, 2002, 30(2): 257.
- [20] JOHN P L, MULLIS C T. Application and timing of insecticides for aphid management in head lettuce[J]. Vegetable Report, 1999, 143(6): 25-31.
- [21] 乔雄梧. 农药在土壤中的环境行为[J]. 农药科学与管理, 1999(增刊): 12-16.
- [22] MAU R F L, GUSUKUMA-MINUTO L R. Aphid management on headcabbage[J]. California Agriculture, 1997, 26(2): 56-61.
- [23] LONG J L, LAYTON M B, GREEN L M, et al. Control of cotton aphids in Mississippi cotton[C]. Proc Beltwide Cotton Conference, 2003.
- [24] ZABEL A T, MANOJLOVIC B D. Control of the whitefly *Trialeurodes vaporariorum* Westw. (Homoptera, Aleyrodidae) on tomato by the new insecticide Acetamiprid[J]. J Pest Science, 2001, 74: 52-56.
- [25] MAIN A, MARTINEZ J L, VIDAL F J, et al. Assessment of potential (inhalation and dermal) and actual exposure to acetamiprid by greenhouse applicators using liquid chromatography

- Ctandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography, 2004, 804 (B): 269 - 275.
- [26] DAVID L K, TELLEZ T Y. Insecticide rotation and pre-petal fall applications for citrus thrips management[J]. Journal of the University of Arizona, 2000, 26(2)36 - 41.
- [27] ELIZABETH E, CARDWELL G F, OUYANG Y L, et al. Insecticide treatments disinfest nursery citrus of glassy-winged sharpshooter[J]. California Agriculture, 2003, 57(4): 128 - 132.
- [28] 胡双庆, 尹大强, 陈良燕. 吡虫清等 4 种新农药的水生态安全性评价[J]. 农村生态环境, 2002, 18(4): 23 - 26, 34.
- [29] 李振, 叶兴祥, 包环玉, 等. NI-25 3%乳油在柑橘中残留试验总结报告[S]// 农药合理使用准则(七). 农业部药检所, 1996 - 1997: 1 - 8.
- [30] 张友松. NI-25 3%乳油在黄瓜上残留试验总结报告[S]// 农药合理使用准则(七). 农业部药检所, 1996 - 1998: 9 - 13.
- [31] 高宣德, 戴荣彩, 王美玉. 莫比朗 3%乳油在苹果中的残留试验总结报告[S]// 农药合理使用准则(七). 农业部药检所, 1996 - 1997: 21 - 29.
- [32] 中国农业科学院烟草研究所. 莫比朗 3%乳油在油菜中残留试验总结报告[S]// 农药合理使用准则(七). 农业部药检所, 2000 - 2001: 50 - 53.
- [33] 刘宝安, 徐光军, 曹爱华, 等. 莫比朗(Mospilan)3%乳油在烟草及土壤中残留试验研究[J]. 中国烟草科学, 2002(2): 45 - 48.
- [34] 河北省农业理化所. 莫比朗 3%乳油在黄瓜上的残留试验总结报告[S]// 农药合理使用准则(七). 农业部药检所, 1996 - 1997: 15 - 20.
- [35] JOHN E D, GREENFIELD B M. Rate and timing of Acetamiprid, Actara, Calypso and Applaud on pear psylla[J]. Chemical Control/New Products, 2003, 1435 - 1443.
- [36] YOUN Y N, SEO M J, SHIN J G, et al. Toxicity of greenhouse pesticides to multicolored Asian lady beetles, *Harmonia axyridis* (Coleoptera: Coccinellidae)[J]. Biological Control, 2003, 28: 164 - 170.
- [37] WANATABE S, ITO S K, KAMATA Y H, et al. Development of competitive enzyme-linked immunosorbent assays(ELISAs) based on monoclonal antibodies for chloronicotinoid insecticides imidacloprid and acetamiprid[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 427(4): 211 - 219.