

◆ 综述与专论 ◆

杀螨剂的现状及研究进展

杨旭, 孙洪扬, 高一星, 张静*, 张立新*

(沈阳化工大学功能分子研究所, 辽宁省绿色功能分子设计与开发重点实验室, 沈阳市靶向农药重点实验室, 沈阳110142)

摘要: 本文总结介绍了现有杀螨剂的结构、作用机制、防治对象、登记情况等信息; 简要报道了部分正在开发中的杀螨剂, 并以此描述了杀螨剂的现状; 分析了未来短时间内杀螨剂相关研发工作的可能方向; 最后对杀螨剂的研发前景进行了展望, 以期为相关研发人员提供参考。

关键词: 杀螨剂; 化学结构; 性能; 登记

中图分类号: S482.5+2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.03.002

Status and Research Progress of Acaricides

YANG Xu, SUN Hongyang, GAO Yixing, ZHANG Jing*, ZHANG Lixin*

(Institute of Functional Molecules, Shenyang University of Chemical Technology, Liaoning Province Key Laboratory of Green Functional Molecule Design and Development, Shenyang Key Laboratory of Targeted Pesticides, Shenyang 110142, China)

Abstract: At present, the harm of agricultural pest mites in China is very serious, and acaricides are an important means of preventing agricultural pest mites. Thus, the article summarizes the existing acaricide structure, mechanism of action, prevention and control, registration and other information, in addition to a brief report of some acaricides in development. This article also describes the current status of acaricides, analyzes the possible directions of acaricide-related research and development in the near future, and prospects for the research and development of acaricides, in order to provide reference for relevant R & D personnel.

Key words: acaricide; chemical structure; properties; registration

农业害螨是一类植食性的节肢动物, 属节肢动物门 (*Arthropoda*)、蛛形纲 (*Arachnida*)、蜱螨目 (*Arachnoidea*)。其具有形体微小、活动范围广、繁殖快、世代周期短、强耐药性等特点^[1]。农业害螨是世界上公认的难以防治生物类群之一^[2]。在我国农业害螨有40余种, 其中较为常见的螨害主要有叶螨和瘿螨, 其对果树、蔬菜、花卉等经济作物有极强的破坏能力。每年用于防治植食性害螨的农用杀螨剂数量与销售额在农用杀虫杀螨剂中仅次于鳞翅目 (*Lepidoptera*) 和同翅目 (*Homoptera*) 居第三位。

杀螨剂是现代农业防治害螨的主要手段。但是

近年来杀螨剂新品种上市少, 很多品种已使用多年并且多种杀螨剂品种存有交互抗性, 并且由于人为使用不当等原因, 农业害螨抗药性问题日趋严重。因此开发结构新颖、作用机制独特的新型高效杀螨剂, 合理使用杀螨剂, 成为农业害螨的防治关键^[3]。本文将就现有的杀螨剂及正在研发中的杀螨剂做相关综述, 为相关研发人员提供参考。

1 现有杀螨剂

根据中国农药信息网杀螨剂登记信息显示, 我国已登记的现有杀螨剂在结构上主要有: 有机锡

收稿日期: 2020-03-23

基金项目: 广西重点研发计划项目 (桂科 AB1850015); 辽宁省重点研发指导计划项目 (2019JH8/10100069)

作者简介: 杨旭 (1994—), 男, 吉林四平人, 硕士研究生, 研究方向为新农药创制。E-mail: 2839694291@qq.com

通信作者: 张静 (1985—), 男, 陕西安康人, 博士, 工程师, 从事新农药创制。E-mail: zhang-jing@syuct.edu.cn

共同通信作者: 张立新 (1966—), 男, 辽宁锦州人, 博士, 教授, 从事新农药创制。E-mail: zhanglixin@syuct.edu.cn

类、甲脞类、氨基甲酸酯类、有机硫代磷酸脂类、苯甲酰基类、吡啶类、噻唑类、噻嗪类、四嗪类、吡唑类、吡咯类、喹唑啉类、恶唑啉类、侨联二苯类等。其中按来源分类又可分为人工合成产物及天然产物两大类,共计40余种化合物。

1.1 人工合成类杀螨剂

1.1.1 有机锡类

已登记的有机锡类杀螨剂有苯丁锡和三唑锡两种(图1),其分子式分别为 $C_{60}H_{78}OSn_2$ 和 $C_{20}H_{35}N_3Sn$ 。苯丁锡及三唑锡为长效感温型杀螨剂,均具有良好的触杀作用及胃毒作用。此外,苯丁锡还具备内吸及渗透作用。其主要通过所含的锡元素来破坏害螨神经系统来达到防治效果。在防效方面,三唑锡对防治螨卵、幼螨、若螨和成螨均表现良好且抗药性仍处于低抗性水平。苯丁锡的杀螨能力及害螨抗性与三唑锡类似,但对螨卵效果不佳。根据登记信息得知三唑锡主要用于防治柑橘树、山楂树、梨树等作物上的红蜘蛛、白蜘蛛、全抓螨及锈壁虱等植食性害螨。苯丁锡主要用于柑橘树红蜘蛛、柑橘树锈壁虱、苹果树红蜘蛛的防治。三唑锡25%可湿性粉剂1 000倍液及苯丁锡50%可湿性粉剂2 000倍液在适当的时间后防效可达98%以上。目前,有机锡类杀螨剂的施药方式均为喷雾,在使用苯丁锡或三唑锡时还应注意与碱性农药混用会使药效下降,并对蜜蜂、家蚕、赤眼蜂、鱼类等有益生物有毒。苯丁锡和三唑锡最长登记有效期均至2024年12月左右。

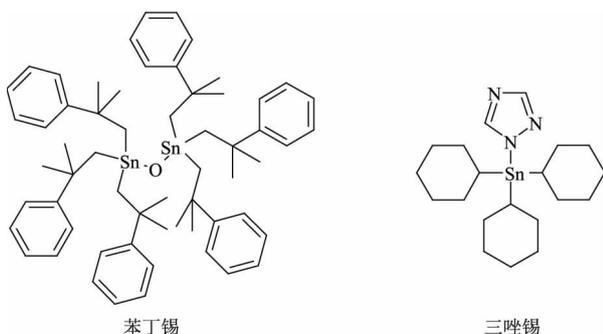


图1 苯丁锡和三唑锡化学结构式

1.1.2 甲脞类

已登记的甲脞类杀螨剂有单甲脞和双甲脞两种(图2),其分子式分别为 $C_{10}H_{14}N_2$ 和 $C_{19}H_{23}N_3$ 。单甲脞和双甲脞为中低毒、广谱、高效、感温型杀虫杀螨剂,具有触杀、熏蒸、胃毒等多种杀螨作用,但在20℃以下时杀螨效果较差。单甲脞和双甲脞对螨卵、幼螨、若螨和成螨均有良好的防治效果,25%单甲脞水剂及200 g/L双甲脞乳油的1 000倍液防效均

可在90%以上。双甲脞的杀螨机制主要通过抑制害螨单胺氧化酶活性,激活腺苷酸环化酶,引起神经的强兴奋,最终使害螨麻痹死亡来达到防治效果。登记信息显示,单甲脞和双甲脞的施药方式均为喷雾,并且不能与碱性农药混合使用。此外,双甲脞在与对硫磷一起混合施用时还可能产生药害。单甲脞及双甲脞最新登记有效期分别至2024年7月和2024年9月。

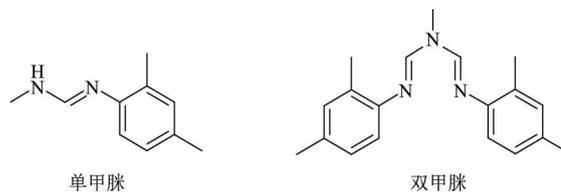


图2 单甲脞和双甲脞化学结构式

1.1.3 氨基甲酸酯类

已登记的氨基甲酸酯类杀螨剂有联苯胼酯、异丙威、硫双威、甲萘威(图3),分子式依次为: $C_{17}H_{20}N_2O_3$ 、 $C_{11}H_{13}NO_2$ 、 $C_{10}H_{18}N_4O_4S_3$ 、 $C_{12}H_{11}NO_2$ 。联苯胼酯、异丙威、硫双威、甲萘威均为杀虫杀螨剂,具有触杀及胃毒作用,同时异丙威还具有植物内吸传导性。在杀螨机制方面,除联苯胼酯是以抑制 γ -氨基丁酸(GABA)受体以及抑制线粒体的呼吸作用为主外,其他的均以抑制乙酰胆碱酯酶(AchE)为主要杀虫杀螨机制。联苯胼酯对害螨的各个生活阶段均具有防治效果,但对成螨致死速度较慢。登记信息显示,联苯胼酯以防治草莓、木瓜的二斑叶螨,玫瑰、辣椒的茶黄螨,以及苹果树、柑橘树红蜘蛛等为主要功能,其43%悬浮剂3 000倍液防效可在94%以上。异丙威、硫双威、甲萘威虽具有杀螨活性,但登记信息以杀虫剂为主。在施用方法上,氨基甲酸酯类杀虫杀螨剂均可采用喷雾的方式施药。此外,异丙威还可以喷粉、点燃放烟,甲萘威还可以撒施。联苯胼酯最新登记日期至2024年9月21日。

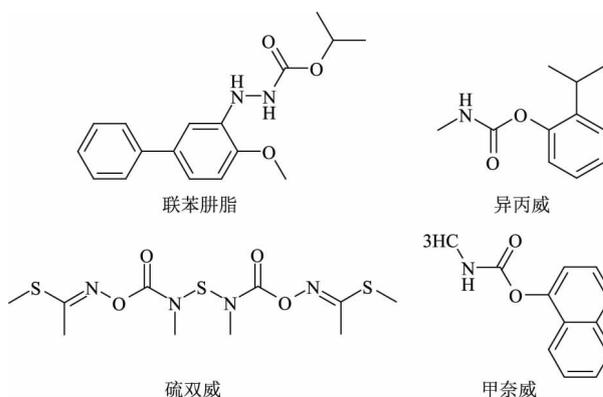


图3 4种氨基甲酸酯类杀螨剂化学结构式

1.1.4 有机硫代磷酸酯类

已登记的有机硫代磷酸酯类杀螨剂共有10种,即二嗪磷、啶硫磷、乐果、伏杀硫磷、水胺硫磷、氧乐果、甲拌磷、三唑磷、马拉硫磷、丙溴磷(图4)。其分子式依次是: $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ 、 $C_{12}H_{15}N_2O_3PS$ 、 $C_5H_{12}NO_3PS_2$ 、 $C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$ 、 $C_{11}H_{16}NO_4PS$ 、 $C_5H_{12}NO_4PS$ 、 $C_7H_{17}O_2PS_3$ 、 $C_{12}H_{16}N_3O_3PS$ 、 $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ 、 $C_{11}H_{15}BrClO_3PS$ 。以上10种有机硫代磷酸酯类杀螨剂均具有触杀及胃毒作用,部分如二嗪磷、马拉硫磷,具有熏蒸作用。二嗪磷、乐果、氧乐果、甲拌磷具备程度不等的内吸

性,啶硫磷、水胺硫磷、丙溴磷具有良好的渗透作用。在杀虫杀螨机制方面,以上10种杀虫杀螨剂均通过抑制乙酰胆碱酯酶活性实现防治效果。登记信息显示,目前除部分有机硫代磷酸酯类杀虫杀螨剂主要用于棉花上害螨的防治外,其他均以杀虫为主要功效。在施用方法上除甲拌磷以拌种、浸种外,其他杀螨剂均可采用喷雾方式施药。此外,乐果还可以喷粉施药,二嗪磷和丙溴磷还可进行沟施。在施用有机硫代磷酸酯类杀螨剂时还应注意该类农药对蜜蜂、鱼类、家蚕均有毒,并且不能与碱性物质同时施用。

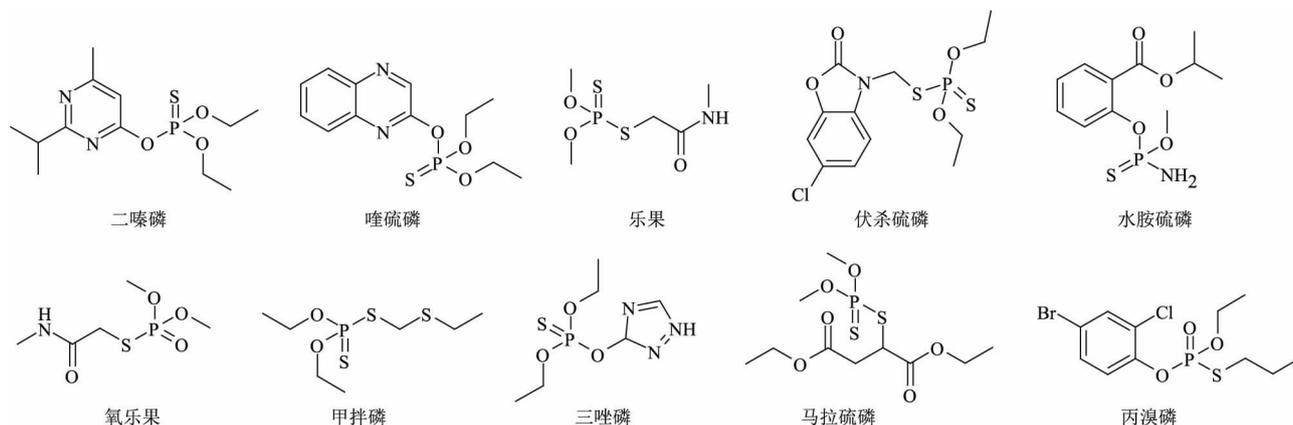


图4 10种有机硫代磷酸酯类杀螨剂化学结构式

1.1.5 其他含杂环类

除以上登记各型杀螨剂外,还有其他15种性能各异的含杂环的杀螨剂,即氟啶胺、啶虫脒、噻螨酮、噻虫胺、四螨嗪、噻嗪酮、啶螨醚、乙螨唑、虫螨腈、啶螨酯、乙啶螨腈、腈吡啶酯、螺虫乙酯、螺螨酯、啶螨灵。

(1) 氟啶胺。其分子式为 $C_{13}H_4Cl_2F_6N_4O_4$,其化学结构式见图5(1),是最初由日本石原株式会社在1990年开发的吡啶类广谱保护性杀菌剂。氟啶胺具有保护性,略微带有治疗及内吸性。进一步研究发现氟啶胺具有杀螨卵和杀幼螨能力。从机制上,氟啶胺实为解偶联剂通过分子中氨基的质子化与去质子化来改变线粒体内膜对质子的通透性并提高sod2转录水平干扰线粒体呼吸作用,最终造成害螨死亡。氟啶胺作为杀螨剂时对叶螨及锈壁虱均有良好效果。其500 g/L悬浮剂防治效果在95%以上,但气温小于20℃时效果较差。中国农药信息网显示,氟啶胺作杀菌杀螨剂登记持有人为柳州惠农化工有限公司,施药方式为喷雾,并且该药对鱼类有毒。其最新登记有效期至2021年8月30日。

(2) 啶虫脒。其分子式为 $C_{10}H_{11}ClN_4$,其化学结构式见图5(2),属于吡啶甲胺新烟碱类低毒杀虫剂,

并具有一定的杀螨活性。啶虫脒具有触杀作用及植物内吸传导性。在杀虫杀螨机制方面,啶虫脒分子可与乙酰胆碱受体特异结合,使其神经过度兴奋,最终使害虫害螨麻痹死亡。啶虫脒田间施药主要以喷雾进行。另外,在使用时应注意啶虫脒不能与碱性农药一起施用,并且啶虫脒对蜜蜂及家蚕有毒。其最新登记有效期至2024年。

(3) 噻螨酮。其分子式为 $C_{17}H_{21}ClN_2O_2S$,化学结构式见图5(3),是由日本曹达公司通过化合物筛选研究得到的一种噻唑类高效广谱低毒杀螨剂。噻螨酮具有良好的植物表皮穿透性,但不具有内吸传导性。噻螨酮对螨卵、幼螨及若螨均有良好的防治效果,但对成螨无效,并且环境温度对噻螨酮的杀螨活性影响不大。其对全爪螨和叶螨有良好的杀螨效果^[4]。中国农药信息网数据显示,噻螨酮登记防治对象主要为柑橙树、棉花、苹果树、山楂树红蜘蛛,其5%乳油1 500倍液防效可达94%以上,主要以喷雾方式进行施药,同时在使用时应注意不能与碱性农药一起施用,并且噻螨酮对蜜蜂及家蚕有毒。噻螨酮最新登记有效期至2024年12月。

(4) 噻虫胺。其分子式为 $C_6H_8ClN_5O_2S$,化学结构式见图5(4),属于噻唑类低毒杀虫剂,其本身具有

一定的杀螨能力。噻虫胺具有触杀作用及胃毒作用,并具有渗透性及植物内吸传导性。从机制上,噻虫胺为神经系统激动剂,作用在烟碱型乙酰胆碱受体,造成神经过度兴奋,最终使害虫害螨麻痹死亡,并且与常规农药均无交互抗性。噻虫胺以拌种、撒施等方式进行施药。此外,使用时应注意噻虫胺对蜜蜂及家蚕有毒。

(5) 四螨嗪。其分子式为 $C_{14}H_8Cl_2N_4$,化学结构式见图5(5),由沈阳化工研究院与南通第三化工厂研制。四螨嗪是一种四嗪类、非内吸性、高效且长效、低毒的杀螨剂,具有触杀作用及较强的亲酯渗透力。从机制上,四螨嗪是一种接触性杀螨卵剂,可造成其蛹期不正常发育。四螨嗪对螨卵、幼螨及若螨均有防治效果。中国农药信息网信息显示,四螨嗪的主要防治对象为苹果树、柑橘树、梨树等作物上的红蜘蛛和全爪螨,其20%悬浮剂2 000倍液的防效在80%以上。四螨嗪的施药方式为喷雾。此外,在施用时应注意四螨嗪不能与碱性农药一起使用,并且与啮螨酮存有交互抗性,对家蚕、蜜蜂、鱼类有毒。四螨嗪最新登记有效期至2024年11月。

(6) 噻嗪酮。其分子式为 $C_{16}H_{23}N_3OS$,化学结构式见图5(6),为噻嗪类低毒杀虫剂,具备一定的杀螨能力。噻嗪酮具有触杀作用及胃毒作用,主要通过干扰害虫、害螨新陈代谢,同时抑制几丁质合成酶类甲壳素的合成达到防治作用。噻嗪酮的施药方式为喷雾,同时不能与碱性农药一起使用,对家蚕有毒。

(7) 啮螨醚。其分子式为 $C_{20}H_{22}N_2O$,化学结构式见图5(7),是美国陶氏益农公司于1990年开发的一种啮嗪类杀螨剂。啮螨醚是一种长效、低毒、非内吸性杀螨剂。啮螨醚具有触杀作用和胃毒作用,对害螨螨卵、幼螨、若螨、成螨均有良好防治效果^[5]。从机制上,该药主要作用于害螨的线粒体及染色体。中国农药信息网数据显示,啮螨醚登记公司只有一家,为英国高文作物保护有限公司。目前,啮螨醚主要用于对苹果树叶螨的防治,其18%悬浮剂1 000倍液防效可在90%以上。其施药方式为喷雾。此外,啮螨醚对家蚕、蜜蜂、鱼类有毒。其最新登记有效期至2021年2月7日。

(8) 乙螨唑。其分子式为 $C_{21}H_{23}F_2NO_2$,化学结构式见图5(8),是日本亚西玛公司研究开发的二苯基啮嗪类杀螨剂。其杀螨机制主要为通过抑制螨卵的胚胎形成及其幼螨和蚜虫的蜕皮过程以及对雌性成螨具有不育作用来达到防治效果。乙螨唑对螨卵及其幼螨具有很好的长期防治作用,但速杀效果较

差。中国农药信息网显示,乙螨唑主要用于对柑橘树红蜘蛛的防治,其11%悬浮剂5 000倍液防效最高可达99%。其施药方式为喷雾。乙螨唑在使用时还应注意不可与碱性波尔多液混用。最新登记有效期至2023年8月。

(9) 虫螨腈。其分子式为 $C_{15}H_{11}BrClF_3N_2O$,化学结构式见表5(9),是美国氰胺公司开发的一种新型吡咯类、低毒、长效、广谱性杀虫杀螨剂。虫螨腈具有胃毒及触杀作用,并有选择性内吸活性,对植物叶面有很强的渗透作用^[6]。虫螨腈本身作为一种前药,在害虫害螨体内多功能氧化酶的作用下转变为具有杀虫杀螨活性的4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1*H*-吡咯-3-腈,进而抑制ADP向ATP转化,从而达到杀虫杀螨效果。中国农药信息网显示,虫螨腈的施药方式为喷雾,在使用时应注意不能与碱性物质一起使用,其具有较长的残留时间。虫螨腈最新登记有效期至2024年。

(10) 啮螨酯。其分子式为 $C_{24}H_{27}N_3O_4$,化学结构式见图5(10),是日本农药株式会社研制的一种吡啶类杀螨剂。其主要杀螨机制为通过抑制氧化呼吸链复合体 I,即NADH辅酶Q氧化还原酶复合体,从而使害螨ATP合成受阻。啮螨酯具有触杀及胃毒作用,对害螨击倒速度快并可抑制若螨蜕皮,因此对成螨及若螨具有良好防治效果。中国农药信息网显示,啮螨酯的施药方式为喷雾,主要用于对柑橘树红蜘蛛、锈壁虱和苹果树红蜘蛛的防治,其5%悬浮剂1 500倍液防效最高可达90%以上。最新登记有效期至2025年6月。

(11) 乙啮螨腈。其分子式为 $C_{24}H_{31}N_3O_2$,化学结构式见图5(11),属于丙烯腈类低毒杀螨剂,2008年由沈阳中化农药化工研发有限公司研发。乙啮螨腈主要通过抑制氧化呼吸链(电子传递链)的复合体 II 活性,即琥珀酸脱氢酶的活性,使害螨无法利用能量而麻痹死亡。乙啮螨腈具有触杀及胃毒作用,对柑橘树红蜘蛛,棉花叶螨,以及苹果树叶螨的卵、幼螨、若螨、成螨均有较好防效且无交叉抗性,其30%悬浮剂5 000倍液防效最高可达99%以上。目前登记公司为沈阳科创化学品有限公司。施药方式为喷雾。登记有效期至2023年4月。

(12) 腈吡啶酯。其分子式为 $C_{24}H_{31}N_3O_2$,化学结构式见图5(12),是日本日产化学株式会社开发的一种丙烯腈类杀螨剂。该杀螨剂与现有药剂无交互抗性^[7]。腈吡啶酯具有触杀作用,且无生物富集作用,在动植物体内短时间即能完全降解。腈吡啶酯

本身为一种前药,在害螨体内通过代谢形成羟基形式来获得杀螨活性。其活化产物主要通过抑制害螨的氧化呼吸链(电子传递链)的复合体II,使琥珀酸到辅酶Q的电子流受阻,从而扰乱害螨呼吸作用,促其死亡。中国农药信息网显示,腈吡螨酯首次批准登记日期为2019年1月,有效期至2024年1月,登记公司均为日产化学株式会社。目前,根据登记信息,腈吡螨酯主要防治对象为苹果树红蜘蛛及二斑叶螨,其30%悬浮剂2 000倍液防效最高可达99%以上。腈吡螨酯施药方式为喷雾。此外,使用时应注意腈吡螨酯不能与波尔多液混合使用,并且对水生生物有毒。

(13) 螺虫乙酯。其分子式为 $C_{21}H_{27}NO_5$,化学结构式见图5(13),是德国拜耳公司研制的一种高效、低毒、广谱性杀虫杀螨剂。螺虫乙酯具有双向内吸传导性,可在整株植物内上下移动。螺虫乙酯主要通过抑制害虫、害螨脂质的合成^[8],破坏其能量代谢,最终使其死亡。由于这种新颖的机制,使得螺虫乙酯与其他杀虫杀螨剂暂无交互抗性。中国农药信息网显示,螺虫乙酯作杀螨剂时主要用于防治柑橙树红蜘蛛,其22.4%悬浮剂4 000倍液最高防效可达96%。螺虫乙酯的施药方式为喷雾,对家蚕、鱼类、藻类有毒。最新登记有效期至2023年8月。

(14) 螺螨酯。其分子式为 $C_{21}H_{24}Cl_2O_4$,化学结构式见图5(14),是由德国拜耳公司研发的非内吸性、长效、低毒、高效、广谱性杀虫杀螨剂,具有触杀及胃毒作用。其杀螨机制主要为通过抑制害螨脂肪合成,阻断其能量供应,从而使害螨饥饿死亡^[9]。螺螨酯对螨卵、若螨具有很好的防治效果。螺螨酯虽对成螨无效,但对雌螨产卵孵化率有抑制作用。中国农药信息网显示,目前螺螨酯主要用于防治柑橘树、樱桃、棉花、蔬菜等作物上的叶螨及粉虱等,其240 g/L悬浮剂2 000倍液防效最高可达94.5%左右。螺螨酯施药方式为喷雾,对水生生物有毒。其最新登记有效期至2025年6月。

(15) 哒螨灵。其分子式为 $C_{19}H_{25}ClN_2OS$,化学结构式见图5(15),是一种长效、低毒、广谱性杀螨剂,其主要通过抑制呼吸作用来达到杀螨的作用。哒螨灵具有触杀作用,但不具有植物内吸传导性,对螨卵、幼螨、若螨、成螨均有良好的防治效果,并且防治效果不受温度影响^[10]。中国农药信息网数据显示,哒螨灵制剂主要用于棉花、柑橘树、苹果树上红蜘蛛的防治,其15%乳油2 000倍液防效最高可达94%以上。哒螨灵施药方法为喷雾。同时使用时应注意哒螨灵不能与碱性农药如波尔多液混用,并且对蜜蜂、家蚕、鱼类有毒。目前最新登记有效期至2025年3月。

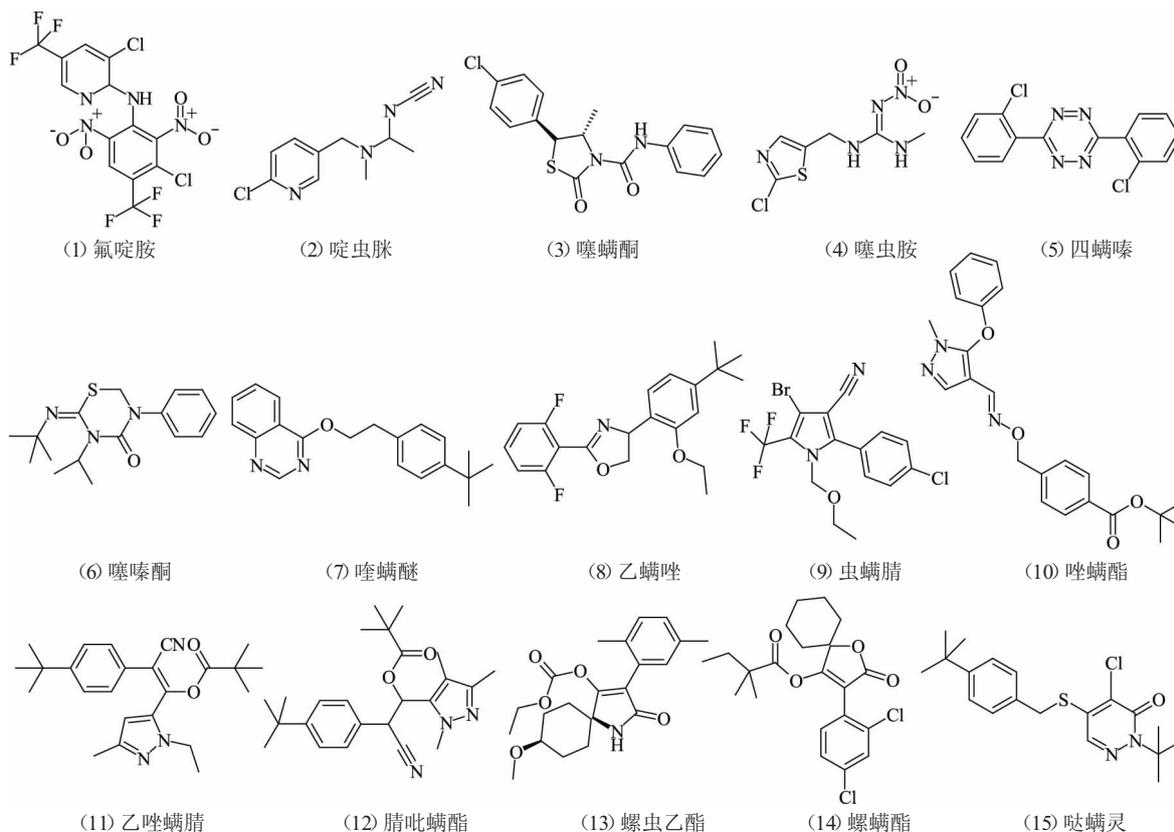


图5 15种含杂环的杀螨剂化学结构式

1.1.6 其他不含杂环杀螨剂

除以上登记的各型杀螨剂外,还有其他5种性能各异的不含杂环的杀螨剂,即溴螨酯、甲氰菊酯、炔螨特、丁氟螨酯、虱螨脲。

(1) 溴螨酯。其分子式为 $C_{17}H_{16}Br_2O_3$,属于桥联二苯基类化合物,其化学结构式见图6(1),是由瑞士汽巴嘉吉公司在1965年左右研制的一种长效、低毒、非内吸性、广谱性杀螨剂。溴螨酯具有较强触杀作用,对害螨的螨卵、若螨、成螨有良好的防治效果[11],并且环境温度对溴螨酯的杀螨活性影响不大。中国农药信息网数据显示,溴螨主要用于对柑橙树、苹果树叶螨的防治,其500 g/L乳油2 000倍液防效最高可达90%。溴螨酯的施药方式为喷雾。此外,在施用时应注意害螨对溴螨酯和三氯杀螨醇有交互抗性。溴螨酯对鱼类有毒,在水产养殖区禁用;溴螨酯在化学上不能与碱性试剂混合使用等。其最新登记有效期至2024年11月。

(2) 甲氰菊酯。其分子式为 $C_{22}H_{22}NO_3$,化学结构式见图6(2),是一种拟除虫菊酯类中等毒性杀虫杀螨剂,属于神经毒剂。其通过作用在害螨的神经系统,阻碍 Na^+ 通道的关闭,使害虫害螨因神经兴奋过度而死亡。甲氰菊酯具有触杀、胃毒及熏蒸作用,但不具有内吸传导性。中国农药信息网数据显示,甲氰菊酯作杀螨剂主要用于防治柑橘树红蜘蛛、苹果树红蜘蛛、山楂红蜘蛛、棉花红蜘蛛等。其施药方式为喷雾,使用时应注意不能与碱性农药混合使用。其最新登记有效期至2025年1月。

(3) 炔螨特。其分子式为 $C_{19}H_{26}O_4S$,化学结构式见图6(3),炔螨特对害螨具有胃毒、触杀、熏蒸、麻痹作用,但不具有内吸性及渗透传导作用,与其他

杀螨剂联用时无交互抗性。炔螨特的杀螨机制可能与抑制害螨的 Na^+-K^+ ATP及 Mg^+ ATP酶的活性有关。农业害螨在接触药剂后主要表现为立即停止进食并减少产卵,一般2~4 d内死亡。中国农药信息网数据显示,炔螨特主要用于防治柑橘树、棉花、苹果树等作物上的叶螨,其73%炔螨特乳油2 000倍液防效在94%以上。炔螨特施药方式为喷雾。此外,使用炔螨特时应注意其对鱼类、蜜蜂及家蚕有程度不等的毒性。在高温高湿状态下使用炔螨特时会对幼苗及嫩叶造成药害。其最新登记有效期至2024年7月。

(4) 丁氟螨酯。其分子式为 $C_{24}H_{24}F_3NO_4$,化学结构式见图6(4),是由日本大冢化学公司开发的新型酰基乙腈类低毒、广谱性杀螨剂。丁氟螨酯具有触杀及胃毒作用,但不具备植物内吸传导性,其对害螨螨卵、幼螨、若螨和成螨均有防治效果。丁氟螨酯通过体内去酯化,形成羟基结构进而干扰抑制线粒体蛋白复合体II,阻碍电子(氢)传递,破坏磷酸化反应,使害螨麻痹死亡。中国农药信息网显示,丁氟螨酯主要用于防治柑橘树红蜘蛛,其20%乳油5 000倍液最高防效可达90%以上。丁氟螨酯施药方式为喷雾。在使用时应注意其对家蚕有毒。其最新登记有效期至2023年3月。

(5) 虱螨脲。其分子式为 $C_{17}H_8Cl_2F_8N_2O_3$,化学结构式见图6(5),虱螨脲具有触杀及胃毒作用,属于苯甲酰基脲类低毒杀虫杀螨剂,对苹果锈螨等农业害螨具有一定的防治效果,但对蜜蜂、家蚕、鱼类有毒。其杀虫杀螨机制可能与抑制几丁质合成有关。虱螨脲的施药方式主要为喷雾。其最新登记有效期至2023年8月。

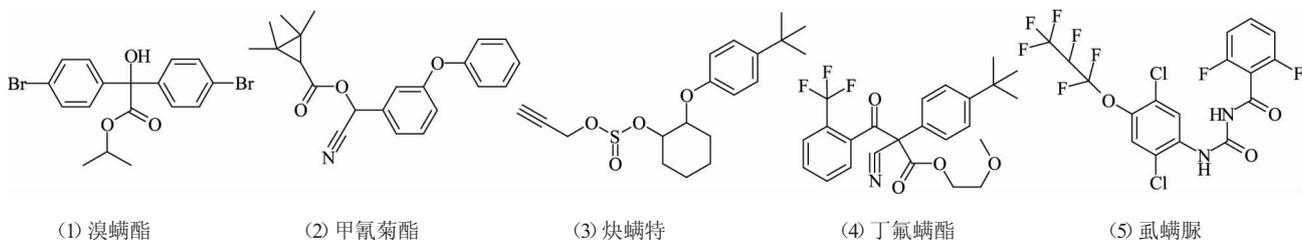


图6 其他不含杂环杀螨剂化学结构式

1.2 天然产物类

除以上人工合成杀螨剂外,还有一些杀螨剂是通过提取手段从植物或微生物中得到的具有杀螨活性的天然成分,如:阿维菌素、苦参碱、鱼藤酮、松脂酸钠。

(1) 阿维菌素。阿维菌素分子式为 $C_{48}H_{72}O_{14}$,其

化学结构式见图7(1),是一种通过阿维链霉菌发酵产生的大环内酯抗生素类杀菌杀虫杀螨剂,最初由日本科学家大村智和美国默克公司合作开发。阿维菌素杀虫杀螨机制为通过刺激产生 γ -氨基丁酸阻断传出神经信息传递,干扰其神经活动,使其麻痹、拒食、缓动或不动而后死亡[12]。阿维菌素具有触杀、胃

毒、轻微熏蒸及叶片渗透作用,但不具备内吸传导作用。中国农药信息网数据显示,阿维菌素制剂可用于防治柑橙树红蜘蛛、苹果树红蜘蛛及山楂红蜘蛛等。阿维菌素的施药方式为喷雾。此外,在使用时还应注意阿维菌素对家蚕、蜜蜂、鱼类有毒。阿维菌素最新登记有效期至2024年12月。然而,现在相关研究表明,二斑叶螨对阿维菌素的抗药性已普遍达到极高抗水平,其防效下降严重。因此,降低害虫害螨对阿维菌素的抗性水平是亟待解决的问题。

(2) 苦参碱。苦参碱分子式为 $C_{15}H_{24}N_2O$,其化学结构式见图7(2),是一种苦参植物内源物质,属于生物碱类低毒杀虫杀螨剂,其具有触杀及胃毒作用。中国农药信息网显示,苦参碱主要用于苹果红蜘蛛的防治。苦参碱施药方式为喷雾。此外,在使用时应注意苦参碱对家蚕、鱼类、蜜蜂有毒。苦参碱最

新登记有效期至2025年5月。

(3) 鱼藤酮。鱼藤酮分子式为 $C_{23}H_{22}O_6$,其化学结构式见图7(3),是一种植物内源物质,遇光分解,具有杀虫杀螨活性,其原药高毒。鱼藤酮具有触杀及胃毒作用,主要通过抑制电子呼吸链使害虫害螨ATP合成受阻,最终使其死亡^[13]。中国农药信息网显示,鱼藤酮的使用方式主要为喷雾,其最新登记有效期至2024年9月。

(4) 松脂酸钠。松脂酸钠分子式为 $C_{20}H_{29}NaO_2$,其化学结构式见图7(4),是一种天然活性成分。松脂酸钠有良好的天然杀虫剂,同时又具有一定的杀螨能力,对红蜘蛛有良好的防治效果。其主要有触杀作用,并具有黏着、窒息、腐蚀害虫表皮蜡质层作用^[14]。中国农药信息网显示,松脂酸钠的施药方式为喷雾。松脂酸钠最新登记有效期至2024年12月。

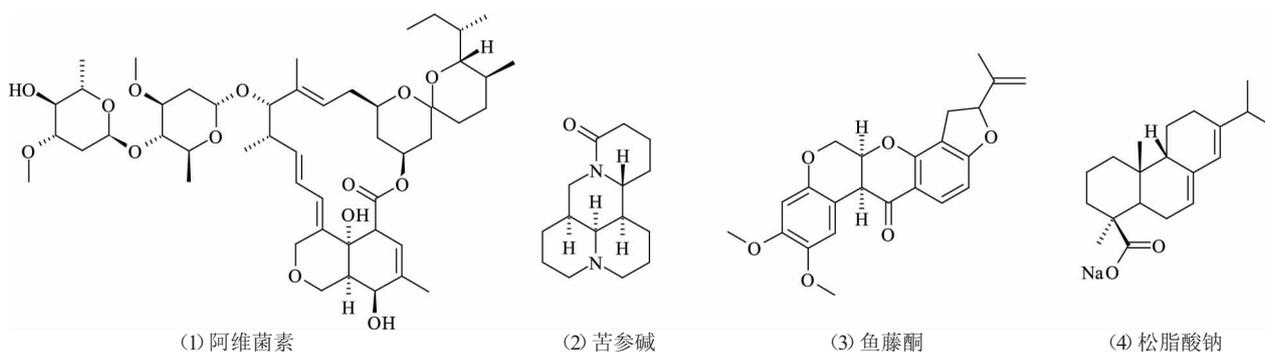


图7 天然产物类杀螨剂化学结构式

2 正在开发的新型杀螨剂

除以上在中国农药信息网上登记的现有杀螨剂外,还有通过查阅相关文献得知的一部分已在国外登记上市或即将上市的杀螨剂新品种,以及一些相关专利中提到的具有杀螨活性的相关化合物。如Pyflubumide、Flometoquin、Acynonapyr、硫醚类化合物、3-(2,6-二氟苯基)-1,2,4-噁二唑类化合物、吡唑类化合物。具体性能如下。

2.1 Pyflubumide

Pyflubumide是一种甲酰胺苯类新型杀螨剂,其分子式为 $C_{25}H_{31}F_6N_3O_3$,化学结构式见图8。由日本农药株式会社研发。目前,Pyflubumide已在日本和韩国登记上市,但在我国未见登记^[15]。Pyflubumide为呼吸链抑制剂,主要通过抑制琥珀酸脱氢酶使琥珀酸无法氧化为延胡索酸,从而使害螨线粒体呼吸链受到抑制而致其死亡。Pyflubumide对叶螨、全爪螨有良好的防治效果,但对跗线螨和瘿螨活性较差。同

时,Pyflubumide对害螨天敌及其他益虫毒性极低。

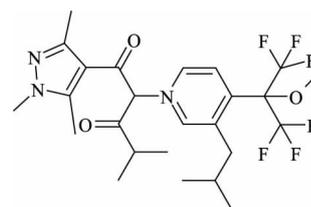


图8 Pyflubumide 化学结构式

2.2 Flometoquin

Flometoquin是一种喹啉类中毒杀虫杀螨剂,其分子式为 $C_{22}H_{20}F_3NO_5$,化学结构式见图9,由明治制药公司与日本化药有限公司共同开发。Flometoquin已于2018年在日本登记上市,但在我国未见登记。Flometoquin具有触杀及胃毒作用,但不具有植物内吸传导性。Flometoquin为线粒体呼吸链复合物III(细胞色素C氧化还原酶)抑制剂,作用于线粒体内膜还原Q_i位点,从而抑制害虫害螨线粒体电子传递及呼吸作用,使能量转换受阻最终使其死亡^[16]。

Flometoquin在用做杀螨剂时对蜱螨目害虫有良好的杀螨活性,并且对有益生物安全。

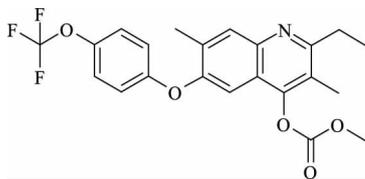


图9 Flometoquin 化学结构式

2.3 Acynonapyr

Acynonapyr是一种氮杂环类杀螨剂,其分子式为 $C_{24}H_{26}F_6N_2O_3$,化学结构式见图10,由日本曹达株式会社研制,Acynonapyr未见上市报道^[17]。Acynonapyr为谷氨酸受体抑制剂,通过抑制谷氨酸受体可使神经信号传导受阻,害螨表现为行动失调最终死亡。Acynonapyr对柑橙树红蜘蛛、苹果树红蜘蛛等农业害螨均有良好防治效果,并且与现有杀螨剂无交互抗性。

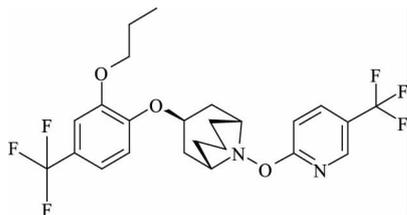


图10 Acynonapyr 化学结构式

2.4 硫醚类化合物

2019年,德国拜耳股份有限公司在专利(WO2019/076749A)中公开了化合物I结构式(图11),其中交叉双键表示该化合物可能存在E,Z-同分异构体即五元环存在不同方向。化合物I具有杀虫、杀螨、杀线虫活性。对柑橙、蔬菜、棉花、菠萝、坚果等作物上的蜱螨均有良好防治效果。

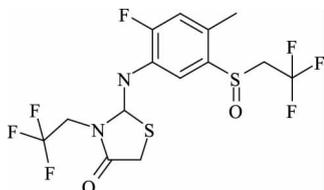


图11 硫醚类化合物I化学结构式

根据沈阳中化农药化工研发有限公司专利(CN105541682A),通式I(图12)具有优异的杀螨活性,可用于防治各种螨害。其中化合物1、2、3(图12)在药液质量浓度为100 mg/L时对朱砂叶螨的致死率均为100%;化合物1在药液质量浓度为5 mg/L

时,对朱砂叶螨的致死率为100%。

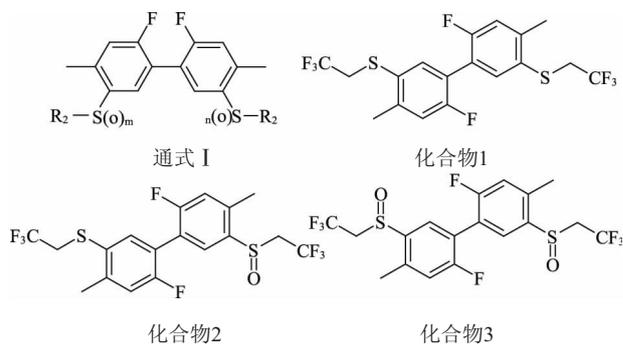


图12 硫醚类化合物化学结构式

2.5 3-(2,6-二氟苯基)-1,2,4噁二唑类化合物

青岛科技大学专利(CN109320471A)中公开了3-(2,6-二氟苯基)-1,2,4噁二唑类化合物具有杀虫杀螨活性。通式I见图13,其一系列化合物设计主要由美国孟山都技术有限公司专利(CN104054719A)中提及的活性化合物KC(图13)和乙螨唑进行活性结构拼接及修饰得到。根据专利得知,通式I实施例主要针对小菜蛾幼虫及螨卵具有良好的致死活性,但对其他种类害虫害螨及形态并未提及。同时通式I实施例还具有对人畜及有益生物低毒性、易降解、环境相容性好的特点。

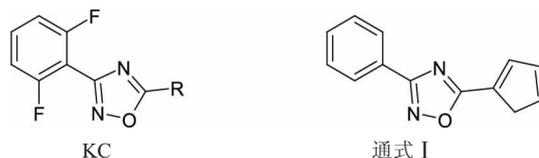


图13 3-(2,6-二氟苯基)-1,2,4噁二唑类化合物化学结构式

2.6 吡唑类化合物

西安近代化学研究所专利(CN109553577A)公开了含吡唑结构的一些化合物具有杀螨活性,通式见图14。其主要利用活性亚结构拼接原理,将吡唑与活性亚结构进行有效拼接,从而筛选出具有高杀螨活性的化合物。通过专利得知该类化合物对朱砂叶螨成螨具有良好杀螨活性。同时该类化合物还具有用量低、安全性高等特点。

此外,南开大学也公开了一系列吡唑类化合物专利如CN110041260A、CN109970650A、CN109970651A、CN109970653A。这些专利通式(图14)具有杀菌杀螨杀虫活性,主要通过琥珀酸脱氢酶的抑制作用使琥珀酸无法氧化为延胡索酸,从而使线粒体呼吸链无法完成来达到杀菌、杀螨、杀虫的目的。

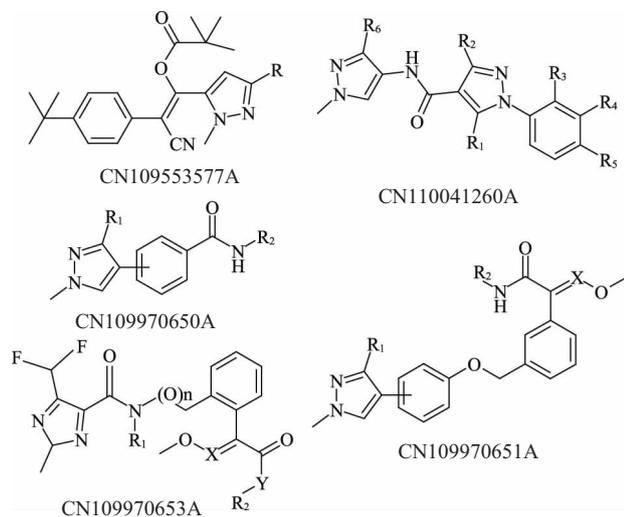


图 14 吡唑类化合物化学结构式

3 总结与讨论

总结杀螨剂的机制、结构、剂型、防效的相关信息发现,目前杀螨剂在机制上主要可分为神经毒剂、呼吸毒剂、生长调剂等几类,其中神经毒剂与呼吸毒剂的机制研究相对较透澈。在剂型上则以分散性、稳定性较好的乳油与水分散粒剂为主要剂型,而在重要的田间防治效果方面,杀螨剂在防治未发生抗药性的农业害螨时,其防效普遍可达到90%以上。

但农业害螨抗性的发展是十分迅速的,一些杀螨剂比如阿维菌素、噻螨酮、四螨嗪、联苯肼酯、丙溴磷、哒螨灵、乙唑螨腈、腈吡嘧酯、虫螨腈、丁氟螨酯、甲氧菊酯、炔螨特、氨基甲酸酯类及一些传统有机磷类,在使用时间及频次增加后其防效下降严重。此外,人为不当使用杀螨剂也造成了害螨抗性在种间及区域上的极不平衡,比如物种方面,二斑叶螨对阿维菌素的抗性已普遍到达高抗水平,但朱砂叶螨对阿维菌素的抗性却在低抗水平;地区方面,两个地区的二斑叶螨对丁氟螨酯的抗性出现了一个高抗水平,一个低抗水平。所以以上的种种现象会使得现有杀螨剂在未来将越来越难以防治害螨。

为此,研究高效低毒的新型杀螨剂及培养正确的杀螨剂使用习惯是十分必要的。在对于新型杀螨剂的开发上目前主要有两个方向,一个是基于现有杀螨剂进行相关化合物衍生物的研究,比如乙唑啉类、 β -酮腈类、四嗪类、季酮酸内酯类等,其中 β -酮腈及其衍生物的代表为丁氟螨酯、乙唑螨腈、腈吡嘧酯、SYP-10898^[18]等;四嗪类及其衍生物的代表为四嗪嗪与氟嗪嗪等;季酮酸内酯类及其衍生物的代表为螺螨酯、螺甲螨酯和螺虫乙酯等,而乙唑啉类未

见高活性衍生物报道。另一个是基于机理研发的具有全新结构的杀螨剂,但由于目前对杀螨机制及农业害螨的抗性机制研究的不够深入,短时间内很大可能是基于研究较透澈的神经毒剂及呼吸毒剂展开相关研发工作。这一点在未上市的相关杀螨剂上得到了印证,而剂型上,笔者认为变化的可能性不大,短时间内仍将以乳油和水分散粒剂为主。

此外,放眼我国农药的发展,目前杀螨剂的需求仅次于杀虫剂,位列第二位。同时,绿色农业的不断发展也会使一些虽然防效较好但对环境威胁较大的杀螨剂面临退役,比如有机磷类、有机锡类等,以及在专利层面上一些国内登记或未登记的杀螨剂专利面临或已经到期,比如丁氟螨酯2023年到期;联苯肼酯、氟螨嗪、乙唑啉、螺螨酯、螺甲螨酯、螺虫乙酯等专利均已到期。以上这些都会刺激杀螨剂的不断进步与发展。因此,杀螨剂的开发具有广阔的前景。

参考文献

- [1] 刘晓艳,闵勇,饶彝,等. 杀螨剂研究进展[J]. 生物资源,2019, 41(4): 305-313.
- [2] 邢燕燕. 植物提取物对害螨的防治作用研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2014.
- [3] 王宁, 薛振祥. 杀螨剂的进展与展望[J]. 现代农药,2005, 4(2): 1-8.
- [4] 李冬良, 廖文斌, 潘光飞. 低毒杀螨剂噻螨酮原药的新合成工艺[J]. 农药研究与应用,2010, 14(1): 16-17.
- [5] 刘安昌, 刘长干, 周青, 等. 新型杀螨剂啞嗪醚的合成研究[J]. 现代农药, 2012, 11(6): 12-14.
- [6] 吴迪, 罗雪婷, 潘洪吉, 等. 气相色谱法测定黄瓜、苹果中的虫螨腈残留量[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 268-271.
- [7] 程岩, 吴鸿飞, 罗艳梅, 等. 腈吡嘧酯(cyenyprafen)的合成与杀螨活性[J]. 现代农药, 2019, 18(3): 9-11.
- [8] 叶萱. 具新颖作用机制杀虫杀螨剂: 螺虫乙酯[J]. 世界农药, 2011, 33(5): 54-55.
- [9] 周兴隆. 二斑叶螨对阿维菌素、螺螨酯及甲氧菊酯的多重抗性研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2015.
- [10] 袁青锋, 周运刚, 郑新疆, 等. 不同药剂对葡萄瘿螨的田间防治效果研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(21): 117-118.
- [11] 唐勇建, 陈华, 王进. 溴螨酯的合成[J]. 农药, 2008, 47(4): 257-258.
- [12] 侯东伟, 郭佳, 于荣, 等. 阿维菌素生产工艺研究进展[J]. 化工管理, 2019, 27(27): 195-196.
- [13] 唐金沙. 紫穗槐中鱼藤酮的组织特异性分析及其提取物的杀虫活性检测[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2008.
- [14] 彭刘生. 细纹新须螨林间防治用药筛选研究[J]. 现代农业科技, 2015(6): 111-113.
- [15] 筱禾. 新型杀螨剂: Pyflubumide[J]. 世界农药, 2017, 39(5): 59-62.
- [16] 谭海军. 新型啞啉类杀虫杀螨剂Flometoquin及其开发[J]. 现代农药, 2019, 18(2): 45-49.
- [17] 何秀玲. 新型杀螨剂Acynonapyr[J]. 世界农药, 2019, 41(1): 63-64.
- [18] 谭海军, 谢波. 新型杀螨剂 β -酮腈衍生物及其开发[J]. 世界农药, 2019, 41(3): 15-21.

(责任编辑:徐娟)