

有机磷杀虫剂的前世今生

张峻源, 苗志伟*

南开大学化学学院, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071

摘要: 有机磷杀虫剂是一类重要的农用化学品, 在防治农业病虫害和促进农作物增产中起着举足轻重的作用。随着有机磷杀虫剂的广泛使用, 也带来了不可忽视的环境问题和潜在的健康风险, 因此相当一部分有机磷杀虫剂已被禁用并退出市场。但是因为有机磷杀虫剂具有高效、低成本、易生产等优势, 目前仍有少数品种在农业生产中继续发挥着重要作用, 特别是在欠发达国家和地区仍有一定的发展空间。本文综述了有机磷杀虫剂的发展历史和现状, 并对其未来发展方向进行了展望。

关键词: 有机磷杀虫剂; 历史; 作用机理; 环境影响; 未来发展

中图分类号: G64; O6

The Evolution and Current Status of Organophosphorus Pesticides

Junyuan Zhang, Zhiwei Miao *

State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: Organophosphorus pesticides are a critical class of agricultural chemicals that play a significant role in pest and disease control and in enhancing crop yields. However, their widespread use has also led to serious environmental concerns and potential health risks, prompting the ban and discontinuation of many products. Despite these challenges, organophosphorus pesticides continue to be favored for their high efficiency, low cost, and ease of production. A few types remain essential in agricultural practices, particularly in less-developed regions where their use still holds potential for growth. This article provides a comprehensive review of the development, current status, and future prospects of organophosphorus pesticides.

Key Words: Organophosphorus pesticides; History; Mechanism of action; Environmental impact; Future prospects

农业病虫害是全球粮食安全和农作物产量的重要制约因素, 为应对这一挑战, 各类杀虫剂被广泛应用, 其中有机磷杀虫剂因其高效、低成本、易生产的优势, 在农业生产中占据重要地位。经过近百年的发展, 有机磷杀虫剂带来的环境问题和健康风险逐渐显现, 引起了广泛关注。随着对其环境和健康影响研究的深入, 各国有关部门不断调整政策, 大多数高毒有机磷杀虫剂已退出市场, 而少数高效、低毒的品种仍在农业生产中发挥关键作用。因此, 深入研究有机磷杀虫剂的历史、现状及未来发展方向, 对平衡农业生产与环境保护、保障粮食安全和人类健康具有重要意义。本文综述了有机磷杀虫剂的发展历程、防治策略、作用机制、环境影响和降解途径, 分析当前存在的问题, 并探讨其未来发展趋势, 以期农药行业的可持续发展提供参考。

收稿: 2024-08-28; 录用: 2024-11-13; 网络发表: 2025-02-10

*通讯作者, Email: miaozhiwei@nankai.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(22071113); 福建省南平市科技项目(N2020Z008)

1 有机磷杀虫剂的发展历史和应用现状

有机磷化学的起点可以追溯到19世纪初, Lassaigne在1820年通过乙醇与磷酸发生酯化反应, 首次合成了第一个磷酸酯类化合物^[1]。1932年, 科学家们发现部分有机磷化合物展现出强烈的生物毒性^[2]。第二次世界大战期间, 德国拜耳公司的Schröder在研发军用有机磷神经毒剂的过程中, 从超过3000种新合成的有机磷化合物中, 识别出部分对昆虫具有显著杀灭活性的含磷化合物^[3]。随后, 八甲磷(OMPA, 八甲基焦磷酸胺), 特普(TEPP, 四乙基焦磷酸酯), 对硫磷(1605, O,O-二乙基-O-(4-硝基苯基)硫代磷酸酯)等早期的有机磷杀虫剂被开发并推向市场, 随后美国的陶氏、氰胺、雪佛龙、壳牌公司和德国的拜耳公司、瑞典的汽巴-嘉基以及日本的住友等各大化工企业也加入到有机磷农药的开发中, 大量有机磷杀虫剂品种在1950–1965年如雨后春笋般涌现^[4]。

1935–1985年是有机磷杀虫剂发展的黄金时代, 有机磷农药工业的蓬勃发展进一步促进了有机磷化工的发展。相对于有机氯杀虫剂, 有机磷杀虫剂自身的分子结构决定其在自然环境和生物体中容易被降解, 生物富集性较低。因此在20世纪70年代以滴滴涕(DDT)为代表的有机氯杀虫剂逐渐被禁止生产和使用后, 物美价廉的有机磷杀虫剂逐渐成为主流, 其产量和使用量一度达到全世界杀虫剂产量的70%以上, 为防治水稻螟虫、棉铃虫等农业害虫发挥了重要作用^[5]。表1列举了若干在商业上重要的有机磷杀虫剂及目前在我国的登记情况, 图1展示了部分重要有机磷杀虫剂的分子结构。

进入20世纪90年代以后, 有机磷杀虫剂的高毒性、环境危害性和在作物中的残留等问题暴露出来, 高毒性有机磷杀虫剂在全世界逐渐被禁用。图2显示了四种典型的有机磷农药的生命周期。由于传统使用的有机磷杀虫剂研究历史长、品种多、发展比较完善, 使得开发比目前品种活性更高、成本更低、毒性更小的新型有机磷杀虫剂难度大大提高, 商业风险显著升高。因此, 世界上主流的农药开发公司逐渐放缓或停止了对有机磷杀虫剂的创新性研究, 转而将目光投向了更高效、选择性更好、毒性更低的烟碱类和菊酯类杀虫剂, 有机磷杀虫剂也逐渐被其他种类的农药替代^[6]。截至2020年, 有机磷杀虫剂在全球杀虫剂的销售份额从2001年的35%已下降到2020年的12.7% (图3), 但因其价格低廉, 尤其是在欠发达国家和地区, 其仍旧有着不可替代的作用^[7]。

自新中国成立以来, 经过75年的不懈努力, 我国的农药工业实现了从无到有的跨越式发展^[8], 并形成了一套完善的集科研开发、原药生产、制剂加工、原材料与中间体配套等全产业链的农药工业体系。据最新数据显示, 2023年全国化学农药原药产量高达267.11万吨, 农药产量和出口量均位居世界前列, 充分展示了我国农药工业的强劲实力^[9]。

表1 部分重要的有机磷杀虫剂

中文名	英文名	登记状况	中文名	英文名	登记状况
毒死蜱	chlorpyrifos	部分禁用	倍硫磷	fenthion	允许使用
甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	部分禁用	杀扑磷	methidathion	禁止使用
久效磷	monocrotophos	禁止使用	马拉硫磷	malathion	允许使用
甲基对硫磷	parathion-methyl	禁止使用	地虫硫磷	fonofos	禁止使用
对硫磷	parathion	禁止使用	丙溴磷	profenofos	允许使用
甲胺磷	methamidophos	禁止使用	敌敌畏	dichlorvos	允许使用
乙酰甲胺磷	acephate	部分禁用	敌百虫	trichlorfon	允许使用
杀螟硫磷	fenitrothion	允许使用	乙拌磷	disulfoton	禁止使用
二嗪磷	diazinon	允许使用	甲基乙拌磷	thiometon	禁止使用
乐果	dimethoate	部分禁用	草铵膦(除草剂)	glufosinate-ammonium	允许使用
特丁硫磷	terbufos	禁止使用	草甘膦(除草剂)	glyphosate	允许使用
甲拌磷	phorate	禁止使用			

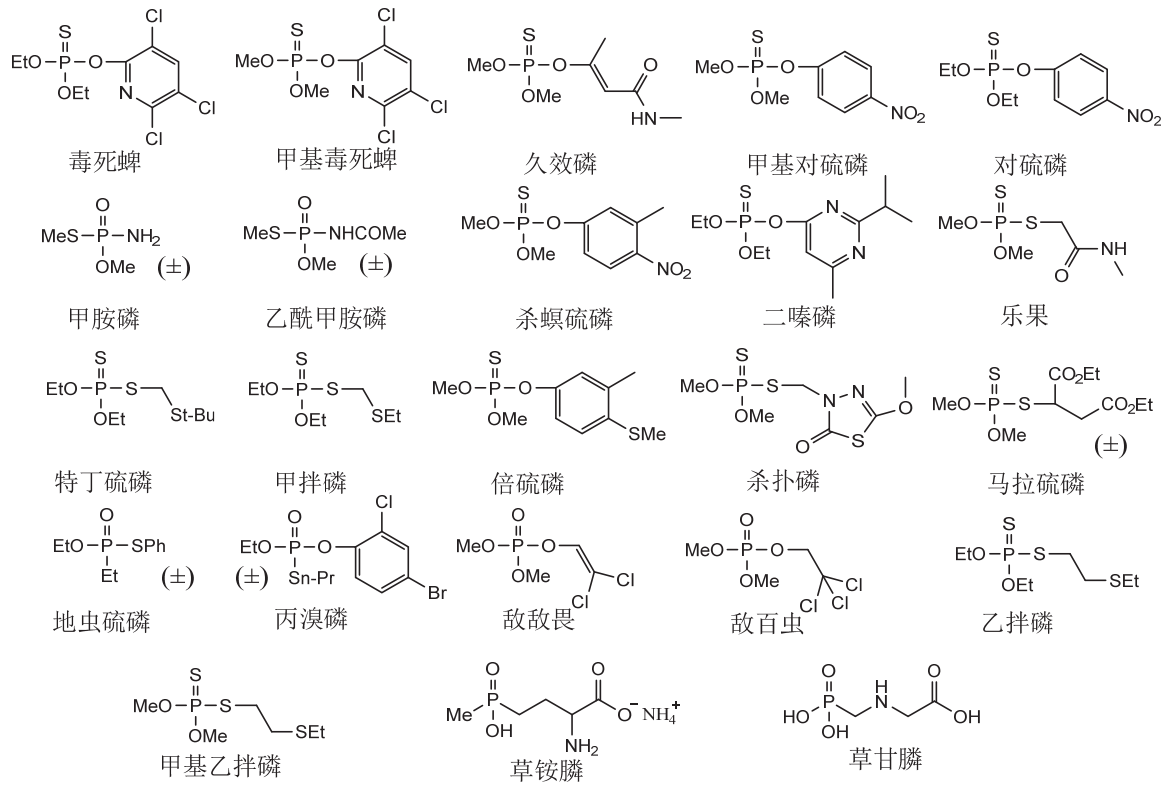


图1 重要的有机磷杀虫剂的分子结构



图2 四种典型有机磷农药的生命周期

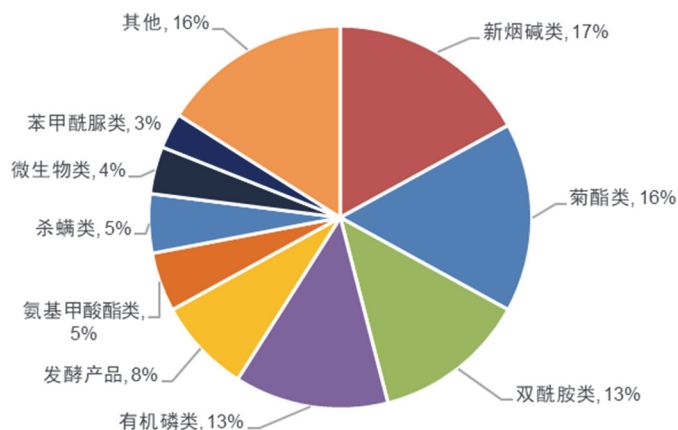


图3 2020年全球杀虫剂销售份额分布

2 有机磷杀虫剂的防治目标和防治方式

杀虫剂杀灭害虫的主要作用方式有四种：内吸、触杀、胃毒和熏蒸。内吸作用是指农药被植物吸收后，通过植物的输导系统传导到各个部位，使植物体内含有农药，从而对害虫产生毒杀作用。害虫取食或接触到处理过的植物后，会中毒死亡。具有内吸作用的农药通常用于防治隐蔽性强、生活习性复杂的害虫。触杀作用是指害虫通过接触农药后，农药通过害虫的表皮进入体内，导致中毒死亡。这种作用要求农药直接喷洒在害虫身上或其活动区域。具有触杀作用的农药一般用于防治活动范围较大的害虫。胃毒作用是指害虫取食了被农药处理过的植物或饵料后，农药通过消化系统进入害虫体内，导致中毒死亡。胃毒作用的农药通常用于防治以取食植物为主的害虫，特别是食叶性害虫。熏蒸作用是指农药以气体或蒸气的形式进入害虫的呼吸系统，使其中毒死亡。熏蒸作用的农药一般用于密闭环境中，如仓库、温室等，常用于防治储藏害虫和温室害虫。不同的杀虫剂因其结构特点不同，理化性质各异，因此在四种作用方式中各有不同的偏向性。在防治害虫时，通常根据害虫的生活习性不同选择具有合适理化性质的农药进行防治。表2中列举了我国常用的有机磷杀虫剂的施用目标和作用方式。

表2 我国常见有机磷杀虫剂的主要使用对象和作用方式

品种名	登记作物	作用方式
毒死蜱	水稻	触杀、胃毒、熏蒸
甲基毒死蜱	棉花	触杀、胃毒
乙酰甲胺磷	棉花，玉米	内吸、触杀、胃毒、熏蒸
杀螟硫磷	果树，棉花，水稻，甘薯，茶树等	触杀、胃毒
二嗪磷	小麦，水稻，花生等	触杀、胃毒、熏蒸
乐果	小麦，棉花，水稻，烟草等	内吸、触杀、胃毒
倍硫磷	大豆，大葱，蔬菜，小麦等	触杀、胃毒
马拉硫磷	棉花，水稻，小麦，蔬菜等	触杀、胃毒、熏蒸
丙溴磷	棉花，苹果树，蔬菜	触杀、胃毒、渗透
敌敌畏	水稻，小麦，果树，茶树，蔬菜等	熏蒸、胃毒、触杀
敌百虫	水稻，小麦，果树，茶树，蔬菜等	胃毒、触杀

大多数有机磷杀虫剂的水溶性较差，通常表现为微溶或难溶于水，而能够溶解于脂类和有机溶剂。有机磷杀虫剂的水溶性与农药分子的极性和分子量密切相关。一般而言，含有P=O双键的有机

磷杀虫剂，其溶解性显著优于相应的硫代磷酸酯类杀虫剂，这是因为P=O双键的极性明显强于P=S双键。此外，分子中含有较多亲水性基团的农药，其水溶性明显高于含有较多疏水性基团的农药。有机磷杀虫剂的水溶性与其施用方式密切相关，水溶性较高的杀虫剂能够以水溶液形式喷洒施用，而水溶性较低的杀虫剂常被制备成一定比例的乳液以便于喷洒作业。为了防止乳液变质，通常会加入乳化剂、稳定剂等添加剂。具有较低水溶性的杀虫剂可用作土壤灭毒、拌种等用途，且残留时间长，可以有效减少施用量。高水溶性农药在环境中的持久性和流动性较强，容易通过水流和土壤渗透进入地下水和其他水体，因此在大多数国家均受到了严格限制。

3 有机磷杀虫剂的作用机理和代谢途径

3.1 有机磷杀虫剂的作用机理

多数有机磷杀虫剂的活性成分是乙酰胆碱酯酶抑制剂，这些抑制剂不可逆地与害虫神经系统中的乙酰胆碱酯酶(AChE)结合，导致神经系统中乙酰胆碱堆积，突触后膜的受体被持续激活，最终引起害虫过度兴奋、痉挛、瘫痪并死亡^[10]。乙酰胆碱酯酶是一种主要存在于神经-肌肉接头及神经突触的水解酶，具有强大的水解活性，它能够将神经递质乙酰胆碱水解为胆碱和乙酸，其主要功能是终止神经突触的冲动传递^[11]。研究表明AChE酶为球形分子，其表面存在一个向内凹陷的深且狭窄的沟槽，深达2 nm，几乎占酶分子的一半。AChE酶的活性中心位于沟槽内，底物乙酰胆碱的季铵部分通过静电作用与AChE酶的阴离子亚位点结合，羰基氧则通过氢键与酶的酰胺骨架结合。其亲电性羰基碳与Ser200的羟基发生反应，酶被乙酰化并释放出胆碱。随后在OH⁻的作用下，乙酰化的AChE酶被水解，完成一个循环^[12]。

有机磷杀虫剂进入生物体后，首先通过代谢渠道转化为活性杀虫成分。该活性分子通过其亲水性部分与AChE酶的阴离子亚部位相结合，随后其磷酰基(或硫代磷酰基)与AChE酶的活性中心的丝氨酸残基形成共价结合，这一结合使AChE酶的催化三联体失去活性，继而导致AChE酶失去乙酰胆碱水解活性。AChE酶的失活造成乙酰胆碱的堆积，引起胆碱能危象和癫痫持续状态(SE)^[13]。

过量乙酰胆碱堆积引发的胆碱能危象在哺乳动物中主要表现为呕吐、腹痛、腹泻、瞳孔缩小、多汗、流涎、气管分泌物增多、心率减慢、肌肉震颤、痉挛和紧缩等。在呼吸中枢中过量乙酰胆碱持续激活毒蕈碱受体(M受体)和烟碱受体(N受体)，导致呼吸抑制^[14]。在外周神经系统，过量乙酰胆碱引起的胆碱能危象，如支气管痉挛和肺泡水肿，同样导致呼吸衰竭。通过M受体激活导致谷氨酸介导的兴奋性活动增加和γ-氨基丁酸(GABA)介导的抑制性活动减少，在关键脑区如杏仁核中，容易产生和传播癫痫活动。有机磷中毒引起的癫痫发作活动进一步加剧了氧化应激，癫痫发作期间，神经元活动失控地增加，导致活性氧物种生成增多，细胞内的脂质、蛋白质和DNA在其作用下被破坏，加剧了神经元损伤^[15]。

表3列举了部分有机磷杀虫剂的急性毒性数据。

除主要表现出的AChE酶抑制活性外，有机磷杀虫剂还具有一定的慢性毒性。研究表明，有机磷杀虫剂对消化系统、呼吸系统、循环系统和泌尿系统均有影响，具体表现为肝肾毒性、免疫系统反应、内分泌紊乱和遗传毒性。此外，短期暴露还可能导致皮肤和黏膜刺激、呼吸系统损伤等。特别值得注意的是，在实际应用中往往存在多种农药混用或交叉暴露的情况，可能产生不容忽视的协同毒性作用。

有机磷杀虫剂中毒的处置方法通常包括一般治疗、血液净化治疗和药物治疗。一般治疗的核心措施包括洗胃、催吐、导泄及彻底清洁皮肤等，以有效清除肠道、呼吸道及皮肤表面残留的有机磷农药，从而防止其在体内的进一步吸收。此外，高级生命支持措施亦不可或缺，尤其是包括强制通气在内的呼吸支持，因为有机磷杀虫剂中毒可能导致呼吸肌痉挛，进而引发呼吸衰竭。血液净化治疗方法包括血液透析、血液灌流、血液透析滤过、连续性血液净化治疗、血浆置换及免疫吸附等，适用于病情危重的患者，旨在清除已吸收入血的有机磷农药及其代谢产物。药物治疗方面，主要采

表3 重要有机磷杀虫剂的急性毒性数据

名称	大鼠经口LD ₅₀ (mg·kg ⁻¹)	名称	大鼠经口LD ₅₀ (mg·kg ⁻¹)
毒死蜱	135–163	甲拌磷	1.6–3.7
甲基毒死蜱	> 3000	倍硫磷	241–316
久效磷	18	杀扑磷	25
甲基对硫磷	14–24	马拉硫磷	2100
对硫磷	3.6–13	地虫硫磷	24.5 (雄), 0.8 (雌)
甲胺磷	15.6	丙溴磷	358
乙酰甲胺磷	1447 (雄), 1030 (雌)	敌敌畏	57–108
杀螟硫磷	570–740	敌百虫	250
二嗪磷	300	乙拌磷	2.6
乐果	150	甲基乙拌磷	120
特丁硫磷	2		

用胆碱酯酶复能剂，如氯解磷定，以及胆碱受体阻断剂，如阿托品。氯解磷定通过作用于有机磷杀虫剂与胆碱酯酶的共价复合物，能够有效分解该复合物，释放胆碱酯酶，从而缓解由此引发的烟碱样毒性反应。而阿托品则通过抑制乙酰胆碱与其受体的结合，防止过量乙酰胆碱对受体的刺激。在实际临床救治有机磷杀虫剂中毒患者时，常采用上述两种药物的复方制剂，如解磷注射液，以提高治疗效果。

3.2 有机磷杀虫剂的代谢途径

有机磷杀虫剂主要为磷酸酯类化合物，其在动物体内的代谢分解主要通过细胞色素P450氧化分解渠道和磷酸酯酶催化水解两条途径。细胞色素P450系统(Cytochrome P450 system, 简称CYP450系统)是一类由细胞色素P450酶组成的酶系统，广泛存在于真核生物和原核生物中。该系统在生物体内的许多重要生理和生化过程中发挥关键作用，尤其在药物代谢、内源性物质合成及分解、解毒等方面作用显著。CYP450酶是一类含有血红素的单加氧酶，能够催化多种化学反应，最为典型的是氧化反应。其通过与氧分子结合，将一个氧原子插入有机分子中，生成羟基化或氧化产物，同时将另一个氧原子还原为水^[16]。

磷酸酯酶系统(phosphatase system)是由一类催化磷酸酯水解反应的酶组成的系统，广泛存在于生物体内。磷酸酯酶通过水解磷酸酯键，将有机分子上的磷酸基团移除，生成无机磷酸和去磷酸化的底物。该系统在细胞信号传导、代谢调控、细胞周期控制等生理过程中起着重要作用。在不同动物体内，这两条代谢渠道存在显著差异^[17]。了解这些差异对于提高对昆虫的选择性灭杀效率，降低对其他生物，尤其是温血动物的毒性具有关键意义。例如，部分有机磷杀虫剂本身毒性不高，但在昆虫体内通过特有的代谢渠道转化为高毒物种。在温血动物中这些代谢渠道可以将其转化为毒性更低的物种。因此，这类有机磷杀虫剂往往具有高效、低毒的特点。充分理解有机磷化合物在不同种类的动物体内的代谢差异，是开发低毒有机磷杀虫剂的前提条件。

3.3 低毒有机磷杀虫剂的结构特点

在深入分析当前已识别的有机磷杀虫剂分子结构时，可以归纳出一个显著趋势：相较于结构相近的高毒性品种，部分毒性较低的有机磷杀虫剂通常含有特定的化学结构特征。这样的结构特征意味着低毒有机磷杀虫剂在温血动物体内可以被更加快速地降解，或者在温血动物体内的代谢产物无毒或低毒，而在昆虫体内的代谢产物则具有高毒性。例如，二甲基磷酸酯对温血动物的毒性显著低于结构类似的二乙基磷酸酯。甲基毒死蜱(LD₅₀ > 3000)相比结构相似的乙基毒死蜱(LD₅₀ 135–163)，其急性毒性显著降低。乙拌磷(LD₅₀ 2.6)和甲基乙拌磷(LD₅₀ 120)是另一个这样的例子，二者的毒性相

差了2个数量级。这是由于在温血动物肝脏中存在S-烷基化酶，具有特异性脱甲基的能力。有机磷杀虫剂进入温血动物体内后，很快在S-烷基化酶的作用下脱甲基而解毒。而在昆虫中这种作用就弱得多，吮吸类昆虫和螨类没有这样的能力，因此，二甲基磷酸酯的毒性通常低于结构类似的二乙基磷酸酯^[18]。

将农药修饰为硫逐(硫代磷酸酯)或硫赶(硫醇酯)型结构的农药前体，使之在温血动物体内迅速解毒，而在害虫体内则转化为高毒物种，发挥灭杀作用是开发低毒有机磷杀虫剂的常见策略。最典型的例子为马拉硫磷，其在昆虫体内发生氧化反应时，主要生成高毒性的马拉氧磷，而在温血动物体内主要的氧化产物则是毒性较低的羧酸马拉硫磷，其代谢产物可在数天内通过尿和粪便排出体外^[19]。此外，还有其他利用温血动物和昆虫代谢能力的差别，引入相关基团进行的结构修饰，这些结构修饰可以同时使用，从而为合成毒性更低、灭杀更专一的有机磷杀虫剂提供了有利条件。表4列举了低毒有机磷杀虫剂常见的结构类型。

表4 低毒有机磷杀虫剂的常见结构类型

结构特征	高毒性	低毒性	结构特征	高毒性	低毒性
二甲基磷酸酯 Y = O, S L = 烃基, 烷氧基, 芳基	$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{L}$	$(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{L}$	N-酰基磷酰胺 Y = O, S R = 烃基	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{NH}_2$	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{NHCHCO}_3$
硫逐式 Y = O, S R = 烃基	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{OR}$	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{SR}$	易代谢基团 Y = O, S R = 烃基	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{SR}$	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{Y})-\text{SCH}_2\text{COOR}$
硫赶式 R = 烷基 L = 烃基, 烷氧基, 芳基	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{O})-\text{L}$	$(\text{RO})_2\text{P}(=\text{S})-\text{L}$			

这种结构修饰带来的毒性减弱效应的显著程度不一，一个著名的例子是甲基对硫磷(LD₅₀ 14–24)和乙基对硫磷(LD₅₀ 3.6–13)相比，毒性虽然有所下降，但并不足以使之成为低毒农药。另一个值得注意的现象是，有关这种代谢不同性的比较在过去往往局限于哺乳动物和昆虫，而对鸟、鱼、两栖、爬行类、软体类等其他种类动物以及植物和真菌的影响往往缺乏研究，这导致很多过去被认为毒性较低的农药实际上具有较大的环境危害，虽对温血动物低毒，但对其他种类动物产生了较高的毒性，施用后被鸟、鱼等生物摄入而导致它们的大量死亡。除此之外，部分过去认定的低毒品种还因为其较大的累积效应引起的潜在危害而被禁止使用^[20]。

4 有机磷杀虫剂的环境影响和降解途径

4.1 有机磷杀虫剂的环境和健康影响

相比滴滴涕和六六六等第一代有机氯杀虫剂，有机磷杀虫剂的药效高、易分解而且对环境污染较小，大部分品种对人畜积累中毒作用较小，毒性以急性毒性为主。有机磷杀虫剂在环境中表现出更大的不稳定性，容易发生水解、氧化等反应，从而导致分解和降解。这一特性显著降低了有机磷杀虫剂在环境中的蓄积，但其分解产物和中间产物仍然具有潜在的环境危害性。在农业病虫害的防治中，有机磷杀虫剂功不可没，但其广泛使用依旧对环境和生态系统产生了深远的影响。研究表明，有机磷杀虫剂可以通过喷洒和渗透等方式进入土壤，影响土壤微生物群落。有机磷杀虫剂如毒死蜱会抑制土壤中某些细菌和真菌的生长，导致土壤微生物多样性下降^[21]。有机磷杀虫剂通过径流、降雨等途径进入水体，造成水污染。高浓度的有机磷杀虫剂会对水生生物如鱼类、浮游生物等造成毒

害。例如，水体中含量高于 $4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的毒死蜱暴露可以导致鱼类的生长减慢、雄性成熟减缓、繁殖力降低^[22]。有些有机磷杀虫剂具有不可忽略的生物累积性，可以通过食物链逐级传递，最终在顶级捕食者体内富集。例如，敌敌畏能够在水生生态系统中通过食物链传递，造成顶级捕食者如哺乳动物和鸟类中毒甚至死亡^[23]。表5展示了四种典型有机磷杀虫剂潜在的环境和健康影响。

表5 四种典型有机磷杀虫剂的环境和健康影响

农药名	环境影响	健康影响
敌敌畏	对昆虫剧毒，对鱼类高毒，同时对其胚胎发育和繁殖有显著影响。对浮游动物有显著抑制作用。对鸟类和哺乳动物中等毒性	中等毒性，除神经毒性外，可能引起过敏反应呼吸道刺激，肝损害和生殖系统病变。对内分泌有显著干扰作用。有潜在的诱变性和致癌性
毒死蜱	对昆虫剧毒，对鱼类高毒，造成鱼类生长减缓。部分细菌分解产物对鱼类高毒。对土壤微生物多样性有显著影响。对鸟类和哺乳动物中等毒性	中等毒性，除神经毒性外，可能导致内分泌干扰和免疫系统抑制。有潜在的诱变性和致癌性。残留时间长，在蔬菜上有明显残留
甲胺磷	对昆虫剧毒，对鱼类剧毒。对土壤生物，浮游生物有强烈抑制作用。对两栖类，爬行类，鸟类和哺乳动物均有剧毒。分解产物毒性较高	剧毒，口服、吸入、皮肤及粘膜接触均可引起急性中毒。慢性接触可导致神经衰弱综合征、肝肾损伤等。残留时间长
马拉硫磷	对昆虫剧毒，对鱼类中毒。对浮游生物有一定抑制作用。对土壤生物毒性较低，对鸟类及哺乳动物毒性较低	毒性较低，可能导致皮肤刺激和过敏反应。具有明显的，令人不适的硫化物臭味

一些高毒有机磷杀虫剂品种在使用过程中，其潜在的急性毒性也带来了许多问题。不规范的农药使用导致了诸多中毒事件，例如将有机磷杀虫剂错误地用于杀灭居家环境中的害虫导致的家庭中毒事件屡见报道，而使用高毒有机磷农药作为自杀和投毒造成的惨剧也时常发生。此外，还存在相当多难以被接受的农药残留问题和其他慢性健康问题，例如对神经系统、内分泌系统和免疫系统的损害等。为了保护人民生命财产安全，包括我国在内的许多国家的农业部门已将毒性较高或其他对环境影响较大的有机磷杀虫剂品种取消登记，但在许多欠发达国家和地区，这些具有较高毒性的有机磷杀虫剂仍在大量使用。

4.2 有机磷杀虫剂的降解途径

有机磷杀虫剂在环境中可以通过物理、化学和生物等多种途径进行降解，主要的降解途径包括光解、水解和生物降解。由于有机磷杀虫剂属于磷酸酯或硫代磷酸酯类化合物，因此在环境中容易受到酸、碱或高温等因素的影响而发生水解。通常情况下，硫代磷酸酯的极性较低，亲电性弱于磷酸酯，相较于磷酸酯类化合物更不易发生水解，因此其稳定性优于磷酸酯类。然而，硫代磷酸酯在环境中容易受到光照、金属离子或氧化剂的作用而发生氧化，导致硫原子被氧取代，生成更具毒性的磷酸酯，同时也使其更易水解和降解。

有机磷杀虫剂在阳光照射下可以发生光解反应，光解速度取决于杀虫剂的分子结构和光照强度，例如，马拉硫磷在紫外激光照射下可以快速分解^[24]。许多有机磷杀虫剂在水中易发生水解反应，生成毒性较低的产物，例如，敌敌畏在水中可水解生成二氯乙酸和磷酸二甲酯。水解速率受pH值、温度和水体成分的影响。生物降解是有机磷杀虫剂在环境中最主要的降解途径之一，微生物(如细菌和真菌)可以通过酶促反应将有机磷杀虫剂降解为无毒或低毒的化合物，例如，假单胞菌(*Pseudomonas*)可以降解敌敌畏和马拉硫磷^[25]。不过，有机磷杀虫剂的降解产物同样可能对环境产生影响，例如，敌敌畏的降解产物二氯乙酸仍然具有一定的毒性，可能导致水生生物的生长抑制^[26]。因此，需要对降解产物进行风险评估，以全面了解有机磷杀虫剂对环境的影响。

为了降低有机磷杀虫剂对环境的影响，对于其催化降解的研究如今已成为热点。已知的解决方

案包括使用活性炭、沸石、金属有机框架(MOF)等材料进行物理吸附^[27]；利用过氧化氢或臭氧等氧化剂进行化学降解^[28]；利用假单胞菌，芽孢杆菌等微生物进行生物降解^[29]以及以上三种手段的联合使用等。

5 有机磷杀虫剂的未来发展方向

对于仍然处于粮食危机中的第三世界国家和欠发达国家，粮食安全与产出的稳定保障是第一要务。在粮食生产中的农业害虫防治以及如疟疾等虫媒恶性传染病的防治中，有机磷杀虫剂仍然起着不可或缺的作用。有机磷杀虫剂的使用虽然不利于环境保护，但在减少饥荒和疾病发生等方面作用明显。因此，合理使用有机磷杀虫剂在第三世界国家确保粮食安全和保障人类健康等方面仍然具有重大需求。相比于其他种类的新型杀虫剂，有机磷杀虫剂的研究和开发已经相对成熟，开发新的有机磷杀虫剂面临严格的法规审查、高昂的开发成本和不可预知的风险。

对于现存允许使用的有机磷杀虫剂，有关其环境效应的研究仍需进一步推进。研究表明，许多有机磷农药在环境中具有持久性，并可能对非目标生物产生负面影响。因此，未来的研究应集中在评估这些农药的环境风险和寻找减少其负面影响的方法。现有有机磷杀虫剂产品的改进关键在于优化其剂型、提高农药利用率、减少使用量以降低对环境的危害。例如，通过微胶囊技术可以控制农药的释放速率，提高其生物利用度，减少对环境的污染。此外，开发更高效的施药技术，如精准农业和无人机施药，可以进一步减少农药用量，提高防治害虫的效果。

过去有机磷农药的主要研究集中在杀虫剂方向，但高效广谱的有机磷除草剂如草铵膦和草甘膦的成功应用启示我们，不应将视线仅局限于杀虫剂，除草剂、杀菌剂、植物生长调节剂和液体肥料等农用化学品的开发仍然是有机磷农药研究的重要方向。此外，由于有机磷化合物在生物系统中具有多种作用，类似环磷酰胺(Cyclophosphamide)之类的有机磷化合物在药物化学和医学中已有丰富的研究^[30]，这些含磷药物在农业领域也存在潜在的应用前景。

在开展新型有机磷农药的研发工作中必须特别注重环境友好性，而不仅仅是对人类的低毒性。有机磷农药对生态系统的影响复杂多样，可能导致生物多样性下降、水体污染等问题。生物降解性好、对非目标生物毒性低的新有机磷农药是重要的研究方向。因此，未来的研究应全面评估各种有机磷农药对整体环境的影响，开发出更加高效、选择性更高、更加环境友好的产品。

6 结语

有机磷杀虫剂在20世纪取得了显著的发展，为农业生产和病虫害防治做出了重要贡献。然而，随着全球环境问题的日益突出和绿色农业理念的广泛传播，有机磷杀虫剂的发展面临着新的挑战 and 机遇。我国农药行业面临诸如品种结构老化、原创农药品种少、环境友好农药开发研究困难等一系列挑战和问题，现有登记杀虫剂品种中，约70%的品种登记使用已超过15年，导致产品同质化严重，抗药性上升，药效降低，进而使得用药量增加，进一步增加了农药残留和环境风险。与发达国家相比，我国在农药源头创新、核心工艺开发、关键中间体合成技术等方面存在较大差距，农药创新投入不足，人才储备不足，缺乏持续性的研发创新平台。这些问题不仅制约了我国农药行业的进一步发展，也对农业生产、环境保护和人体健康带来了潜在威胁。未来有机磷杀虫剂的研发应顺应时代潮流，在保障环境友好的前提下，研究开发新型高效品种，通过科学研究、技术创新和政策支持，实现农业生产与生态环境的协调发展。只有这样才能在保障粮食安全的同时，维护自然环境的生态平衡，为子孙后代留下一个健康、绿色的地球。

参 考 文 献

[1] Mitsunobu, O.; Yamada, M.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1967, 40, 935.

- [2] 李榆. 云南化工技术, **1985**, No. 1, 27.
- [3] 李正禾, 郑皓. 湖北植保, **2024**, No. 1, 3.
- [4] 李敏莲, 程建国. 河南农业科学, **2006**, No. 10, 71.
- [5] 刘占山, 黄安辉, 肖明山. 世界农药, **2009**, *31* (S1), 59.
- [6] 那行, 王一涵, 彭华煜, 赵浩博, 刘嘉鑫, 闫丽洁, 陈诗懿, 黎朝. 大学化学, **2020**, *35* (6), 39.
- [7] 华经情报网. 2022年全球及中国杀虫剂行业竞争格局及发展趋势分析, 高效低毒品种成未来发展趋势. [2025-01-23].
<https://www.huaon.com/channel/trend/852300.html>
- [8] 邹明强, 杨蕊, 金钦汉. 大学化学, **2004**, *6* (19), 1.
- [9] 中商情报网. 2024年中国化学农药原药产量及发展趋势分析. [2025-01-23].
<https://www.askci.com/news/chanye/20240330/171417271179005767045861.shtml>
- [10] 石卫东, 张同庆, 王瑾. 河南农业, **2014**, *7* (4), 28.
- [11] 王亮亮. 有机磷酸酯毒性预测及其与AChE作用机理分子模拟[博士学位论文]. 北京: 军事科学院, 2021.
- [12] 施明安, 袁建忠, 唐振华. 农药学学报, **2000**, *2* (3), 1.
- [13] 朱继红. 中国社区医师, **2006**, *22* (7), 7.
- [14] Ivosevic, A.; Miletic, N.; Vulovic, M.; Vujkovic, Z.; Bursac, S. N.; Cetkovic, S. S.; Skrbic, R.; Stojiljkovic, M. P. *Eur. J. Biomed. Res.* **2017**, *18*, 349.
- [15] Pearson, J. N.; Patel, M. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2016**, *1378*, 17.
- [16] 程中玉, 李付璋. 合成生物学, **2024**, *5* (5), 960.
- [17] 徐心植. 农药译丛, **1983**, *5* (5), 35.
- [18] 贺红武, 刘钊杰. 世界农药, **2001**, *23* (4), 26.
- [19] Byron J. L. *J. Econ. Entomol.* **1963**, *56*, 310.
- [20] 刘仁杰, 赵悦, 王玉华, 梁珊, 李哲. 食品工业, **2019**, *40* (9), 299.
- [21] Wang, X.; Wang, J.; Wang, Y. *Curr. Microbiol.* **2022**, *79*, 323.
- [22] Charlotte, P.; Eli, S. J.; Thoré, S. V.; Arnout, F.; Grégoir, L. B.; Tom, P. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2022**, *248*, 114290.
- [23] Kandasamy, S.; SeonJu, P.; Sampathkumar, V. *Environ. Res.* **2024**, *242*, 117600.
- [24] Seong-Yeon, L.; Dong-Il, J.; Doh-Yoon, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2021**, *406*, 112989.
- [25] Charlotte, P.; Eli, S. J.; Thoré, S. V.; Arnout, F.; Grégoir, L. B.; Tom, P. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2022**, *248*, 114290.
- [26] Kandasamy, S.; SeonJu, P.; Sampathkumar, V. *Environ. Res.* **2024**, *242*, 117600.
- [27] Othman, S. I.; Alqhtani, H. A. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 19419.
- [28] Sintuya, P.; Narkprasom, K.; Jaturonglumert, S.; Whangchai, N.; Peng-Ont, D.; Varith, J. *Ozone: Sci. Eng.* **2018**, *40*, 473.
- [29] Matúš, P.; Littera, P.; Farkas, B.; Urik, M. *Microorganisms* **2023**, *11*, 1485.
- [30] Colvin, M. O. *Curr. Pharm. Des.* **1999**, *5*, 555.