

◆ 综述与专论 ◆

# 大豆锈病防治药剂研究进展

刘梦竹,裴鸿艳,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:**大豆是重要的粮食作物,大豆锈病是造成大豆减产的严重病害之一。由于长期大量使用单一杀菌剂,大豆锈病不断出现抗药性,导致现有药剂防治效果逐年下降。因此,研发高活性防治大豆锈病的化合物成为国内外公司研发热点。本文简要综述了现有大豆锈病防治药剂及文献报道的部分活性化合物,旨在为相关研究提供思路和依据。

**关键词:**大豆锈病;防治药剂;研究进展

中图分类号:S 435.651 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.06.002

## Research Progress of Fungicides for Soybean Rust

LIU Mengzhu, PEI Hongyan, ZHANG Jing\*, ZHANG Lixin\*

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

**Abstract:** Soybean is an important food crop, and soybean rust is one of the serious diseases that causes drop in soybean yields. Due to the long-term large-scale use of a single fungicide, soybean rust continues to appear resistant, resulting in a decline in the prevention and control effects of existing chemicals. Therefore, the research and development of highly active compounds for preventing and controlling soybean rust has become a hot spot for domestic and foreign companies. This paper briefly introduces the existing fungicides for soybean rust and some active compounds that have been reported in the literatures, which might provide some ideas and bases for the related research.

**Key words:** soybean rust; fungicides; research progress

大豆起源于中国,在世界油料产量中占57%,排名第一。大豆是与国民经济和民生相关的重要基础和战略物资,同时也是最具经济效益的作物,其延伸的产业链和价值链具有极其庞大的发展潜力。然而,自20世纪以来,全球大豆生产受病虫害影响损失巨大,其中危害最严重的当属大豆锈病。

大豆锈病是由病原菌夏孢子寄生侵染大豆而引起的,可造成叶片、叶柄和茎等发生病变,主要发生在热带和亚热带地区,是南美洲大豆生产的主要病害。另外,在我国广东、广西、福建、台湾等地广泛

流行。据统计,该病害在美国流行时,每年造成的经济损失高达70亿~100亿美元,2003年巴西大豆锈病大暴发,直接导致巴西当年大豆产量损失高达90%。自此以后,巴西每年因此病害损失高达15亿美元;在中国,据不完全统计,大豆锈病导致常年损失大豆10%~30%,部分田块高达50%以上,早期发病甚至造成绝收<sup>[1]</sup>。

常见的大豆锈病防治药剂主要有三唑类、甲氧基丙烯酸酯类和吡唑酰胺类等杀菌剂。然而,农民不科学、不规范的用药方式加剧了抗性的产生与恶

收稿日期:2020-03-19

基金项目:广西重点研发计划(桂科 AB1850015) 辽宁省重点研发指导计划(2019JH8/10100069) 南宁市科技重大专项(20185207)

作者简介:刘梦竹(1994—),女,辽宁沈阳人,硕士研究生,研究方向为新农药创制与开发。E-mail:1628284990@qq.com

通信作者:张静(1985—),男,陕西安康人,博士研究生,工程师,研究方向为新农药创制与开发。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,主要从事农药、医药等功能分子的设计与开发。E-mail:zhanglixin@syuct.edu.cn

化,现有药剂的药效大幅度下降。在巴西,由于农户大量使用单一作用模式的农药,原来防效可达90%的杀菌剂,当前药效已降低至20%~40%<sup>[2]</sup>。其中,丙硫菌唑防效已从100%降低至80%左右;甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂防效普遍下降,其中嘧菌酯、吡唑醚菌酯甚至下降到30%~40%,在田间观察表现几乎无效;吡唑酰胺类的苯并烯氟菌唑药效也有所下降,Elatus已不再是农民的救命药。

因此,研发新型、高效、低毒、环境友好型大豆锈病防治药剂意义重大。基于此,笔者综述了现有大豆锈病防治药剂及文献报道的部分活性化合物,旨在为相关研究提供思路和依据。

## 1 已登记使用的农药品种

### 1.1 三唑类杀菌剂

三唑类杀菌剂的共同特征是化合物结构主链上含有羟基(酮基)、取代苯基和1,2,4-三唑基团。该类杀菌剂可抑制真菌细胞膜中麦角甾醇的合成,可广泛用于作物锈病的防治。叶面喷雾、拌种和撒施药土均可,使用方便。其具有高效、广谱、低毒、持续时间长、内吸传导性强等优点,同时兼具保护、治疗和铲除作用<sup>[3]</sup>。三唑类杀菌剂已出现抗性,现多与其他杀菌剂混用有关。该类杀菌剂代表品种主要有戊唑醇、三唑酮、腈菌唑、苯醚甲环唑、丙环唑、氟环唑、烯唑醇、己唑醇、环丙唑醇、三唑醇、粉唑醇、叶菌唑、丙硫菌唑等。

(1)戊唑醇。其分子式为 $C_{16}H_{22}ClN_3O$ ,化学结构式见图1(1),由拜耳公司于1986年引入市场,于1995年在中国登记。从登记趋势分析各类新杀菌剂组分,无论是甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,还是吡唑酰胺类杀菌剂,多数选择戊唑醇作为混配组分,如戊唑醇和腈菌酯的复配产品Nativo可广泛用于防治大豆锈病<sup>[4]</sup>。

(2)三唑酮。其分子式为 $C_{14}H_{16}ClN_3O_2$ ,化学结构式见图1(2),由拜耳公司于1974年率先研制、开发,1977年由南开大学元素所在国内首次合成。该杀菌剂对粮食作物、经济作物等中的多种真菌具有良好的防效,可防治豆类锈病<sup>[5]</sup>。

(3)腈菌唑。其分子式为 $C_{15}H_{17}ClN_4$ ,化学结构式见图1(3),由罗姆哈斯公司于20世纪80年代中期开发,对多种真菌具有优异活性,广泛应用于防治锈病。据报道,2005年腈菌唑获得紧急豁免,用于防治大豆锈病<sup>[6]</sup>。

(4)苯醚甲环唑。其分子式为 $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$ ,化

学结构式见图1(4),主要生产商为先正达农业有限公司。苯醚甲环唑可作用于豆类作物,高效防治多种真菌性病害。该杀菌剂与丙环唑复配可作为大豆种子处理剂防治大豆锈病<sup>[7]</sup>。

(5)丙环唑。其分子式为 $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$ ,化学结构式见图1(5),20世纪80年代末,由比利时杨森制药公司首次合成,由瑞士Ciba-Geigy公司(现属先正达农业有限公司)首次商品化生产,国内起步于20世纪90年代后期。其混配性极好,如与苯醚甲环唑复配,也可自主复配使用,均对作物锈病有突出防效<sup>[8]</sup>。

(6)氟环唑。其分子式为 $C_{17}H_{13}ClFN_3O$ ,化学结构式见图1(6),由巴斯夫公司于1985年开发。氟环唑分子中存在2个对映异构体,目前商品化的氟环唑是由其中2个对映异构体(2*R*,3*S*-和2*S*,3*R*-构型)组成。氟环唑持效期极佳,抑菌作用长达40 d以上,持留效果卓越。在国际市场上,氟环唑主要防治大豆锈病以及大豆白粉病。巴斯夫公司在阿根廷上市的吡唑醚菌酯和氟唑菌酰胺的三元复配产品Orquesta Ultra可用于防治大豆锈病<sup>[9]</sup>。

(7)烯唑醇。其分子式为 $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O$ ,化学结构式见图1(7),由日本住友化学公司于1984年开发,对大豆锈病防效良好<sup>[10]</sup>。

(8)己唑醇。其分子式为 $C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$ ,化学结构式见图1(8),该杀菌剂由ICI Agrochemicals公司(现属先正达农业有限公司)研发并于1986年推出。己唑醇抗菌活性极高,对真菌尤其是担子菌和子囊菌门引起的病害,如锈病等<sup>[11]</sup>,有广谱性防效。

(9)环丙唑醇。其分子式为 $C_{15}H_{18}ClN_3O$ ,化学结构式见图1(9),由Sandoz AG(现属先正达农业有限公司)于1989年开发。在拉丁美洲,环丙唑醇主要用于防治大豆锈病。环丙唑醇杀菌谱广,持效期长,具有良好的配伍性,是甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂最好的配伍品种,同时也是吡唑酰胺类杀菌剂重要的配伍品种,对大豆锈病防效卓越<sup>[12]</sup>。

(10)三唑醇。其分子式为 $C_{14}H_{18}ClN_3O_2$ ,化学结构式见图1(10),由拜耳公司于1980年推出,是最早投放的三唑类杀菌剂之一。三唑醇对大豆锈病防效良好<sup>[13]</sup>。

(11)粉唑醇。其分子式为 $C_{16}H_{13}F_2N_3O$ ,化学结构式见图1(11),由先正达农业有限公司于1980年开发上市,可用于防治大豆锈病<sup>[14]</sup>。

(12)叶菌唑。其分子式为 $C_{17}H_{22}ClN_3O$ ,化学结构式见图1(12),由吴羽公司和氰胺公司于1993年联合开发上市。2004年,叶菌唑转让给巴斯夫公司,

在美国上市。叶菌唑有相差较大的活性谱,活性极佳,顺式结构和反式结构都有杀菌活性,但顺式活性高于反式,可用于防治大豆锈病<sup>[15]</sup>。

(13)丙硫菌唑。其分子式为 $C_{14}H_{15}Cl_2N_3OS$ ,化学结构式见图1(13),属新型三唑硫酮类杀菌剂,由拜耳公司发现、开发和生产,于2004年上市。该杀菌剂为外消旋体,由于硫酮结构的引入,赋予了它独特的性能,有更好的内吸活性、优异的保护治疗和铲除

除活性以及持效期长等优点;与三唑类杀菌剂、甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂和吡唑酰胺类杀菌剂均可进行复配,复配产品包括二元、三元以及四元<sup>[16]</sup>。丙硫菌唑已在60多个国家上市,以欧洲和拉丁美洲为主。据报道,丙硫菌唑与氟唑菌酯以及戊唑醇的三元复配产品Scenic、与联苯吡菌胺的复配产品Aviator Xpro均可有效防治大豆锈病,与氟唑菌苯胺和甲霜灵的复配产品EverGol Energy,可作为大豆种子处理剂。

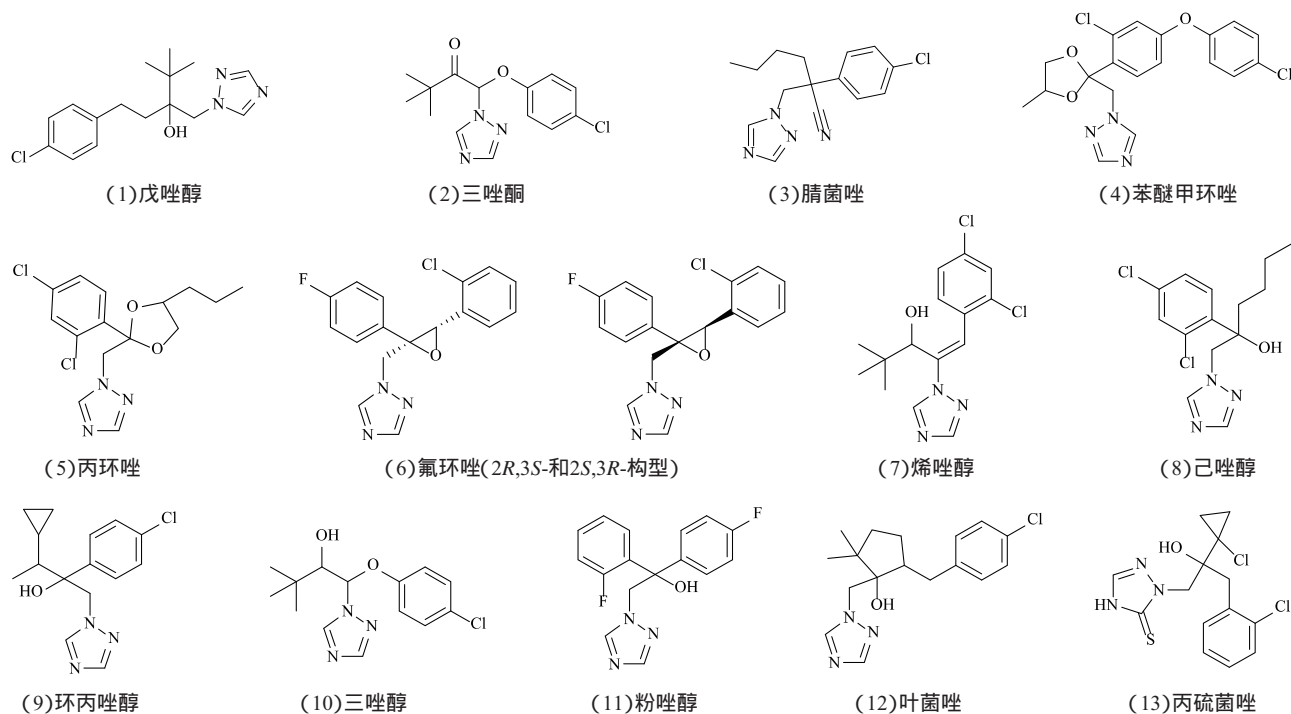


图1 13种三唑类杀菌剂的化学结构式

## 1.2 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂

甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂是天然蘑菇代谢产物甲氧基丙烯酸酯的仿生类似物,是继苯并咪唑类和三唑类之后的又一里程碑式农用杀菌剂。此类杀菌剂的先导化合物有两种:一种为嗜球果伞素A(甲氧基丙烯酸酯A),另一种为嗜球果伞素B(甲氧基丙烯酸酯B),作用机制是通过抑制病原真菌细胞色素b和c1间的电子传递,阻碍ATP合成而影响能量循环,从而抑制线粒体的呼吸、干扰细胞能量供给,发挥杀菌剂的作用<sup>[17]</sup>。该杀菌剂不仅具有保护、治疗、铲除作用等特点,还具有高度选择性,可做叶面喷雾,也可以种子处理,主要用于防治大豆锈病。由于甲氧基丙烯酸酯杀菌剂作用位点单一,不断出现抗性问题,所以目前常与其他产品复配使用。代表品种主要有嘧菌酯、吡唑醚菌酯、醚菌酯、醚菌胺、腈菌酯、氟唑菌酯、啉氧菌酯等。目前,大豆锈病的抗性问题已成为甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂不可避免

的难题,因此,开发与吡唑酰胺类杀菌剂的复配产品是不错的选择。

(1)嘧菌酯。其分子式为 $C_{22}H_{17}N_3O_5$ ,化学结构式见图2(1),是由AstraZeneca公司(现属先正达农业有限公司)的科学家们在筛选了1400多个天然strobilurin A为先导化合物后合成的化合物,于1997年上市。嘧菌酯是世界上第一个甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,其与粉唑醇的复配产品Topguard EQ、与丙环唑的复配产品Topnotch、与环丙唑醇的复配产品Priori Xtra等,均可用于防治大豆锈病<sup>[18]</sup>。

(2)吡唑醚菌酯。其分子式为 $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$ ,化学结构式见图2(2),由巴斯夫公司于1993年发现并于2002年上市。其与氟环唑复配的Opera和Opera Ultra、与氟唑菌酰胺、甲霜灵复配的Obvius以及由巴斯夫公司于2016年在巴西上市的Ativum EC,均可防治大豆锈病<sup>[19]</sup>。

(3)醚菌酯。其分子式为 $C_{18}H_{19}NO_4$ ,化学结构式



见图2(3),由巴斯夫公司于1996年上市。该杀菌剂可通过混剂来扩大杀菌谱,用于防治大豆锈病<sup>[20]</sup>。

(4)醚菌胺。其分子式为 $C_{19}H_{22}N_2O_3$ ,化学结构式见图2(4),由巴斯夫公司开发,是具有层移作用的内吸性杀菌剂,对大豆锈病防效良好<sup>[21]</sup>。

(5)肟菌酯。其分子式为 $C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$ ,化学结构式见图2(5),由先正达农业有限公司率先开始研制,由拜耳公司于2000年开发。肟菌酯与丙硫菌唑的复配产品Fox,以及与环丙唑醇的复配产品Sphere Max均可治疗大豆锈病<sup>[22]</sup>。

(6)氟嘧菌酯。其分子式为 $C_{21}H_{16}ClFN_4O_5$ ,化学

结构式见图2(6),由拜耳公司于1994年发现,并于2004年在欧洲市场上市。该杀菌剂是内吸性茎叶处理用杀菌剂,无论是在真菌感染早期,还是在菌丝生长期,都能提供优异的防治作用,可有效防治大豆锈病<sup>[18]</sup>。

(7)啶氧菌酯。其分子式为 $C_{18}H_{16}F_3NO_4$ ,化学结构式见图2(7),由先正达农业有限公司研发,并于2006年将全球销售权出售给美国杜邦公司。该杀菌剂在甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂中内吸性最好且比嘧菌酯和肟菌酯有更好的治疗活性。啶氧菌酯与环丙唑醇的复配产品Approach Prima可用于防治大豆锈病<sup>[15]</sup>。

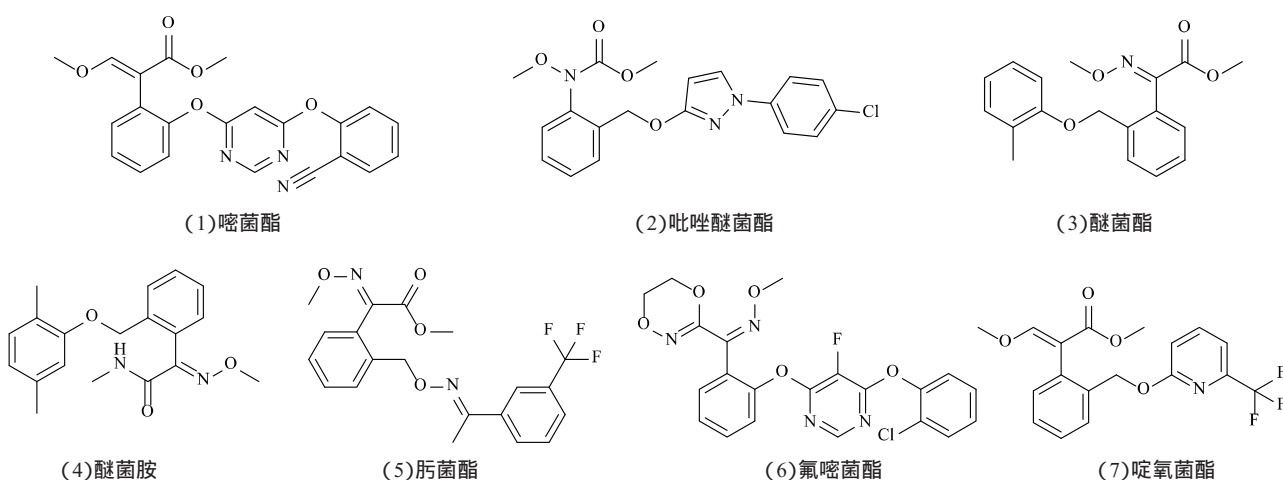


图2 7种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的化学结构式

### 1.3 吡唑酰胺类杀菌剂

吡唑酰胺类杀菌剂又称琥珀酸脱氢酶抑制剂,是近年来增长最快的杀菌剂类型之一。相对于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂始于广谱,吡唑酰胺类杀菌剂始于防治锈病,尤其针对担子菌引起的病害。由于此类杀菌剂具有独特的作用位点,与甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂不存在交互抗性,所以两者既相互依赖,又相互制衡。吡唑酰胺类杀菌剂的共同特征是化合物结构主链上含有酰胺基(-CONH-)。该类杀菌剂可通过作用于蛋白质复合体II来影响病原菌的呼吸链电子传输系统,阻碍能量代谢,抑制病原菌的生长,最终导致其死亡,从而达到防治病害的目的。其具有结构新颖、高活性和杀菌谱广等特点<sup>[23]</sup>。吡唑酰胺类杀菌剂与甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂一样,由于作用位点单一,大多选择复配使用。代表性品种主要有萎锈灵、苯并烯氟菌唑、氟唑菌酰胺、氟吡菌酰胺、吡噻菌胺等。

(1)萎锈灵。其分子式为 $C_{12}H_{13}NO_2S$ ,化学结构式见图3(1),由美国Uniroyal公司(现属科聚亚公司)

于1966年首次报道,于1969年引入市场,是第一个吡唑酰胺类杀菌剂。其不仅可采用闷种、拌种和浸种等方法施用,亦可通过叶面喷雾防治豆类锈病<sup>[24]</sup>。

(2)苯并烯氟菌唑。其分子式为 $C_{18}H_{15}Cl_2F_2N_3O$ ,化学结构式见图3(2),由先正达农业有限公司研发,现由该公司和杜邦公司共同开发。目前商品化的苯并烯氟菌唑是由2个对映异构体(1*R*,4*S*-和1*S*,4*R*-构型)组成。该杀菌剂具有优异的内吸传导性,与其他杀菌剂复配使用,是对付产生抗性病害的重要药剂,具有优异的防治效果。2014年2月,苯并烯氟菌唑与醚菌酯的复配产品Elatus在巴西登记上市,用于大豆锈病的长期防治。据报道,该产品是巴西近十多年来防治大豆锈病最杰出的产品,也是先正达农业有限公司有史以来增长最快和开发最成功的产品<sup>[25]</sup>。

(3)氟唑菌酰胺。其分子式为 $C_{18}H_{12}F_5N_3O$ ,化学结构式见图3(3),由巴斯夫公司研发并生产,孟山都和广西田园等公司参与开发。该杀菌剂适配性强,可与吡唑醚菌酯、三唑类杀菌剂和巴斯夫公司

其他产品复配使用,也可通过叶面和种子处理来防治一系列真菌病害,尤其适用于豆类植物病害<sup>[24]</sup>。在加拿大登记,与吡唑醚菌酯的复配产品Priaxor DS可用于防治大豆锈病<sup>[25]</sup>。

(4)氟吡菌酰胺。其分子式为 $C_{16}H_{11}ClF_6N_2O$ ,化学结构式见图3(4),由拜耳公司发现并开发,于2009年首次报道。该杀菌剂结构中的活性部位为“柔性

链”,所以不易出现抗性。单独使用或与其他杀菌剂复配,在低剂量下即有优异的药效<sup>[26]</sup>。氟吡菌酰胺与吡唑醚菌酯的复配产品Orchestra可用于治疗大豆锈病。

(5)吡噻菌胺。其分子式为 $C_{16}H_{20}F_3N_3OS$ ,化学结构式见图3(5),由日本三井化学公司研发。该杀菌剂对大豆锈病具有优异的防效<sup>[20]</sup>。

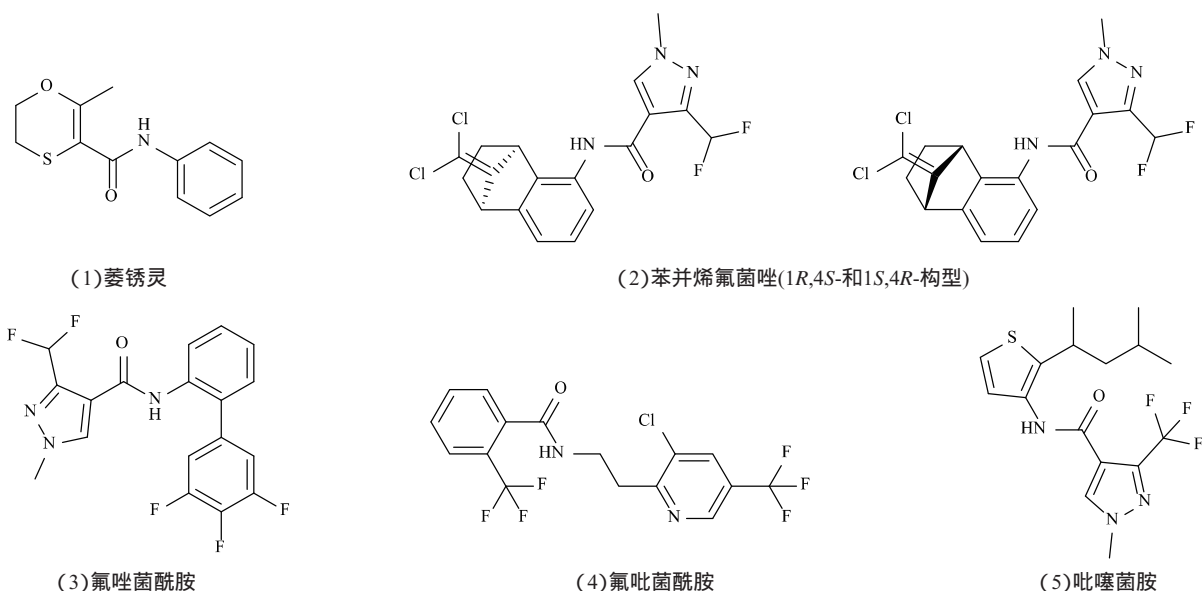


图3 5种吡唑酰胺类杀菌剂的化学结构式

#### 1.4 代森锰锌

代森锰锌,其分子式为 $C_4H_8MnN_2S_4Zn$ ,化学结构式见图4,是美国罗姆哈斯公司(现属陶氏化学公司)于1961年工业化的品种,是代森锰与锌的配位络合物。该杀菌剂可抑制菌体内丙酮酸的氧化,既是广谱叶面保护用杀菌剂,也是非内吸性保护杀菌剂中的重要品种,广泛用于大田作物。巴西农化公司Cropchem以代森锰锌为活性成分,推出了一款新的多作用位点接触杀菌剂Kasan Max 750 WG,特别针对大豆锈病的防治<sup>[27]</sup>。据世界农化网报道,由代森锰锌、戊唑醇、嘧菌酯3种活性成分复配而成的Tridium杀菌剂,具备强大的杀菌功能,可有效防治大豆锈病。

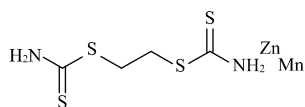


图4 代森锰锌的化学结构式

#### 1.5 百菌清

百菌清,其分子式为 $C_8N_2Cl_4$ ,化学结构式见图5,是美国Diamond Alkali(现属Diamond Shamrok化

学公司)于1963年开发的广谱、保护性杀菌剂。该杀菌剂作用于真菌细胞中的三磷酸甘油醛脱氢酶,并与其半胱氨酸的蛋白质结合,使该酶失活,从而使真菌细胞失去生命力。该杀菌剂也是无内吸传导作用的杀菌剂,药效期较长。据世界农化网报道,百菌清最大的市场潜力是在巴西。由于混配性强,可与其他作用方式的杀菌剂混用,如先正达许多治疗性和选择性的杀菌剂基本选择与其复配,SipcamAdvan公司推出的Muscle ADV是百菌清和戊唑醇的加强版,此混合形式对大豆锈病具有良好的防效<sup>[28]</sup>。

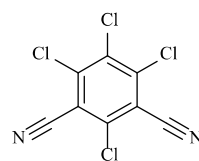


图5 百菌清的化学结构式

## 2 文献报道的部分活性化合物

### 2.1 三氟甲基噁二唑类化合物

巴斯夫、先正达、日本住友化学公司及沈阳化工大学等在多项专利中公开了取代三氟甲基噁二唑

类化合物(图6),此类化合物对大豆锈病具有良好的防效<sup>[29-37]</sup>。

专利CN110054596中,化合物1在25 mg/L下,抑菌活性不低于90%。专利WO2019003956中,化合物2在50 mg/L下,抑菌活性在70%以上。专利WO2018030460中,化合物3和4在200 mg/L下,抑菌活性均在70%以上。专利WO2018185211中,化合物5和6在200 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。专利

WO2018188962中,化合物7和8在63 mg/L下,治疗活性均在85%以上,保护活性均在91%以上。专利WO2018219825中,化合物9和10在200 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。专利WO2018055135中,化合物11和12在200 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。专利WO2017103223中,化合物13和14在200 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。专利WO2017102006中,化合物15和16在200 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。

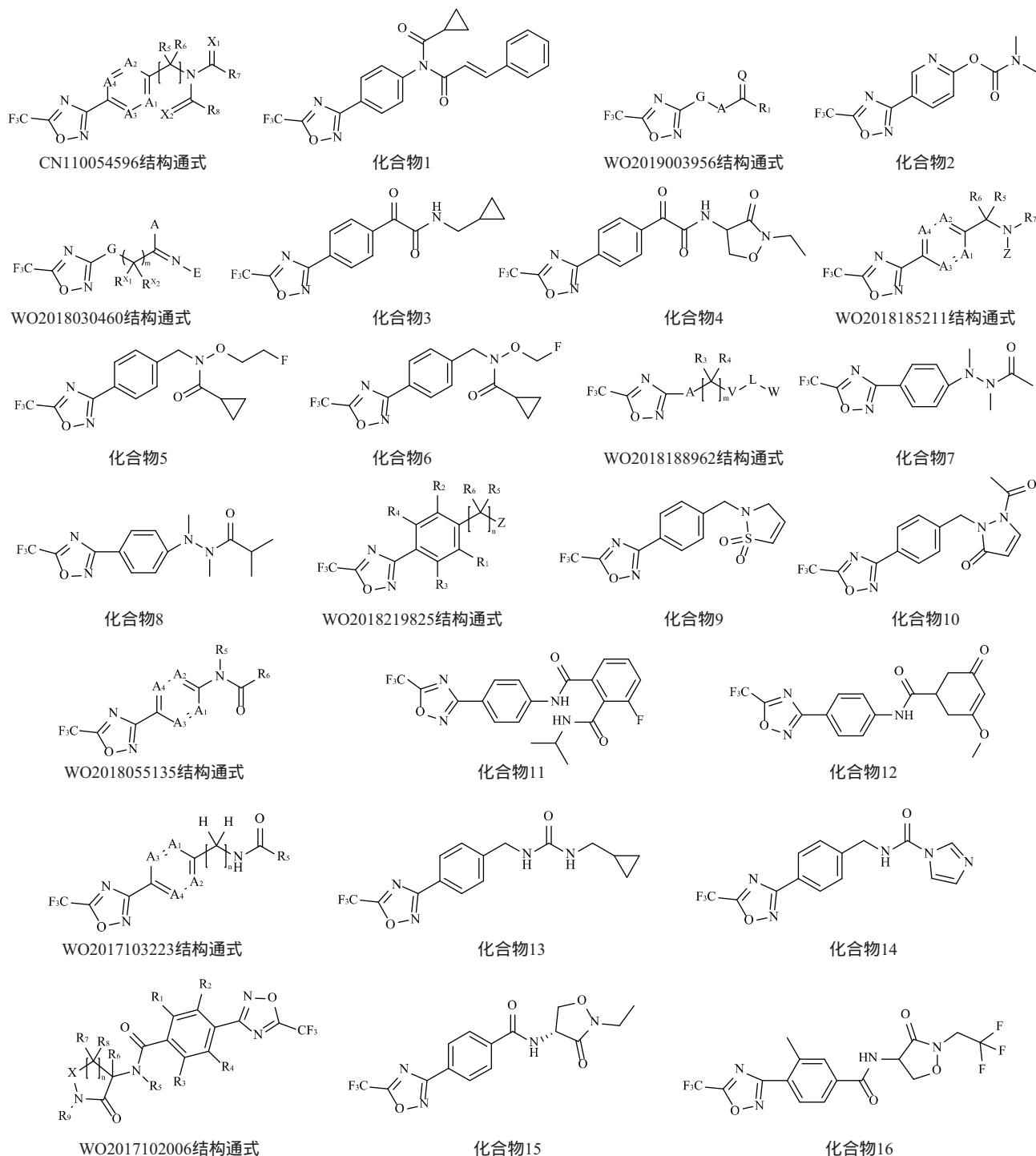


图6 三氟甲基噁唑类化合物的化学结构式

## 2.2 三唑类化合物

拜耳公司公开了一系列三唑类化合物(图7),对大豆锈病活性较高<sup>[38-40]</sup>。

由图7可见,专利WO2016156314中,化合物17

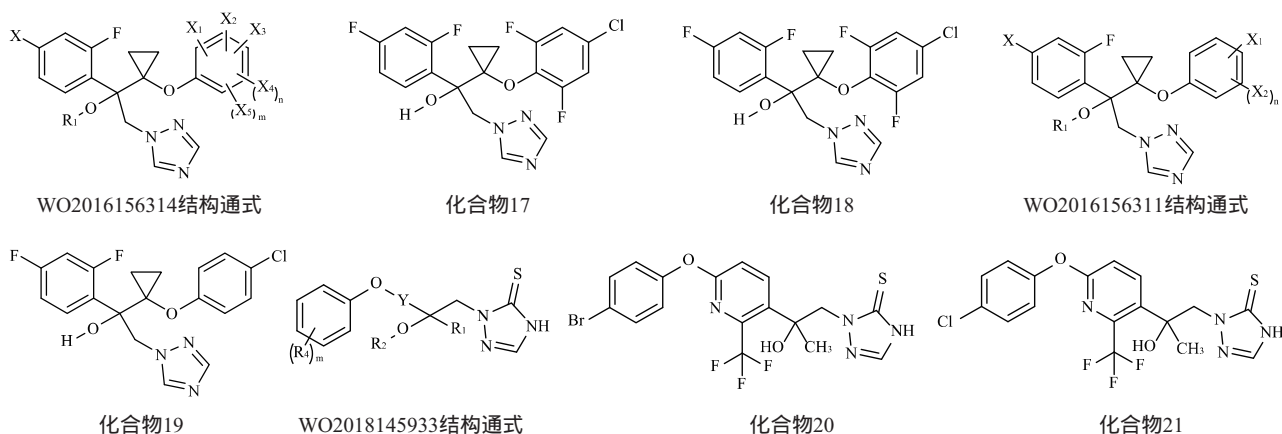


图7 三唑类化合物的化学结构式

## 2.3 甲氧基丙烯酸酯类化合物

巴斯夫公司公开了一系列甲氧基丙烯酸酯类化合物(图8),与已上市的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂相比,对大豆锈病活性有显著提高<sup>[41-43]</sup>。

和18在5 mg/L下,抑菌活性分别为95%和89%。专利WO2016156311中,化合物19在5 mg/L下,抑菌活性为95%。专利WO2018145933中,化合物20和21在100 mg/L下,抑菌活性均不低于90%。

专利EP3047731中,化合物22和23在4 mg/L下,抑菌活性分别高达100%和97.5%。专利EP3031325中,化合物24在4 mg/L下,抑菌活性为77.5%。专利EP3029025中,化合物25在4 mg/L下,抑菌活性为90%。

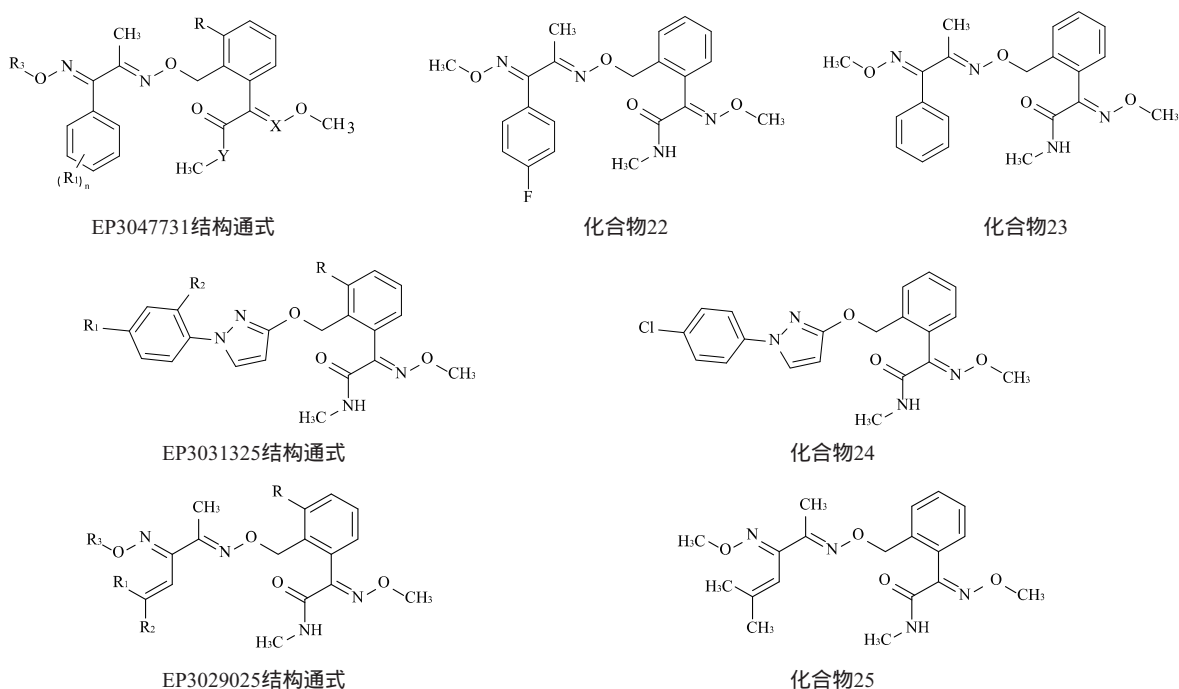


图8 甲氧基丙烯酸酯类化合物的化学结构式

## 2.4 吡啶酰胺类化合物

吡啶酰胺类化合物主要由陶氏化学公司研究报告(图9)。此类化合物对大豆锈病活性突出,兼具保护和治疗作用<sup>[44-48]</sup>。

由图9可见,专利WO2016007531中,化合物26

和27在25 mg/L下,抑菌活性均在70%以上。专利WO2016109303中,化合物28和29在25 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。专利US20130296373中,化合物30和31在25 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。专利US20130296375中,化合物32和33在25 mg/L

下, 抑菌活性均在80%以上。专利US20130296372中, 化合物34在400 mg/L下, 抑菌活性在76%以上。

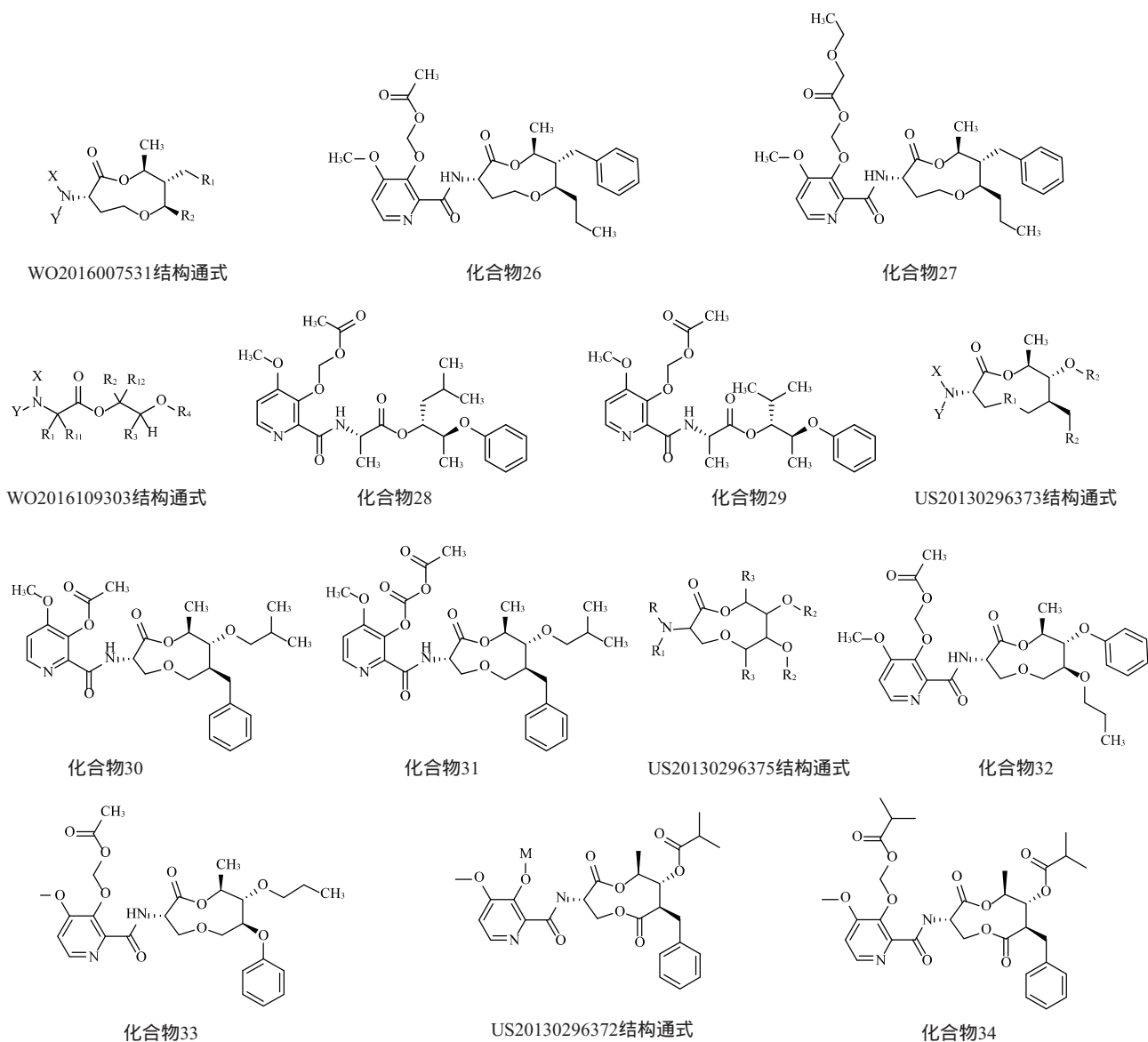


图9 吡啶酰胺类化合物的化学结构式

## 2.5 苯基脒类化合物

先正达公司在专利WO2017067839中公开了苯

基脒类化合物(图10) 其中化合物35和36在200 mg/L

下, 对大豆锈病的抑菌活性在80%以上<sup>[49]</sup>。



图10 苯基脒类化合物的化学结构式

## 2.6 四唑酮类化合物

先正达公司在专利WO2018055133中公开了四

唑酮类杀微生物衍生物(图11) 其中化合物37和38

在200 mg/L下, 对大豆锈病的抑菌活性在80%以上<sup>[50]</sup>。



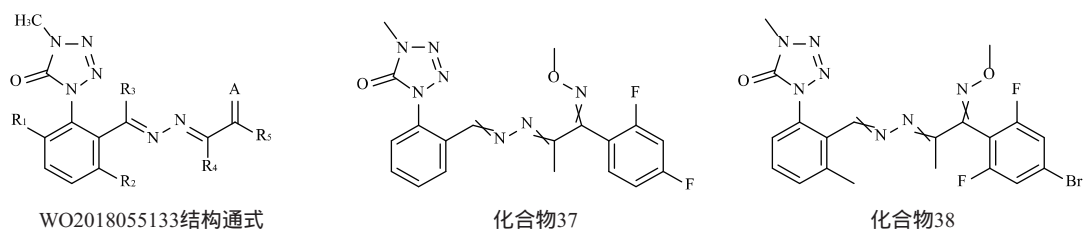


图11 四唑酮类化合物的化学结构式

## 2.7 金属酶抑制剂类化合物

陶氏化学公司在WO2015160665、WO2015160664中,分别公开了具有金属酶调节活性的化合物(图12),表明此类化合物对大豆锈病有

一定防效<sup>[51-52]</sup>。

专利WO2015160665中,化合物39和40在50 mg/L下,抑菌活性在80%以上。专利WO2015160664中,化合物41和42在50 mg/L下,抑菌活性均在80%以上。

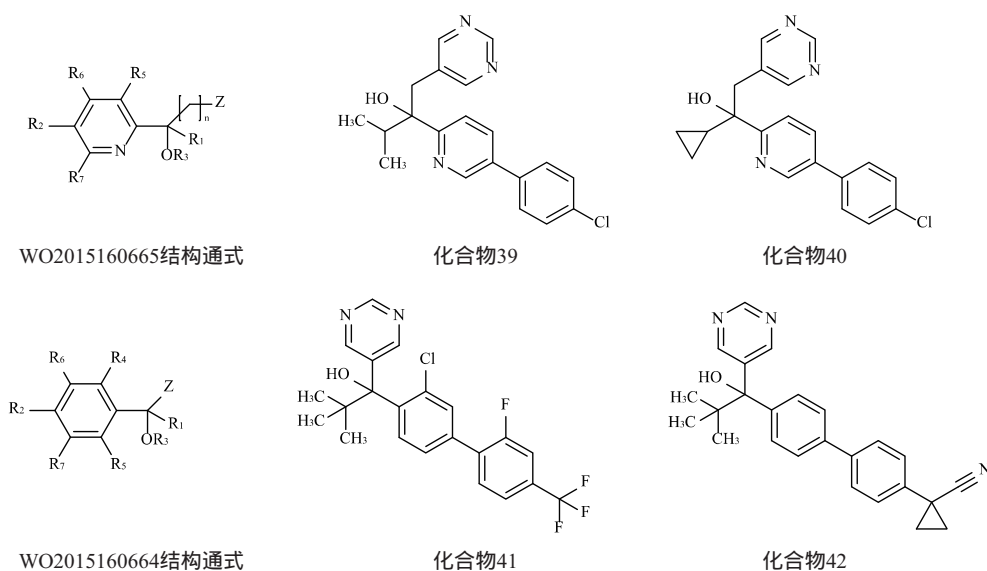


图12 金属酶抑制剂类化合物的化学结构式

## 2.8 其他活性化合物

华中师范大学公开了吡唑酰胺及吡嗪酰胺2类

化合物(图13),均能够作为全新的吡唑酰胺类杀菌剂,对大豆锈病具有优异的防效<sup>[53-56]</sup>。

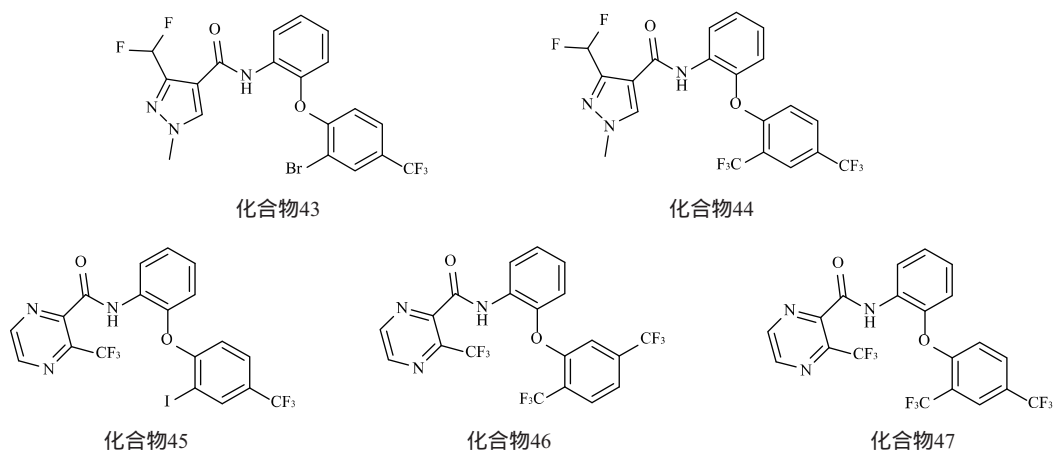


图13 其他活性化合物的化学结构式

专利WO2019120218中,化合物43在50 g/hm<sup>2</sup>的低剂量下,抑菌活性仍可达到90%以上,与苯并烯氟

菌唑防效相当。专利WO2019114526中,化合物44在50 mg/L的低剂量下,抑菌活性达到92.67%,明显优

于丙硫菌唑和嘧菌酯,与对照药剂苯并烯氟菌唑防效相当。专利CN109666003中,化合物45在25 mg/L时,抑菌活性为100%;6.25 mg/L时,抑菌活性为98%。专利CN109666004中,化合物46在100 mg/L时的抑菌活性为100%;化合物47在25 mg/L时的抑菌活性为100%。

### 3 小结与展望

大豆锈病是极其严重的病害,具有发病迅速、传播能力强、防治难度大等特点。随着全球气候变暖,大豆锈病有从低纬度向高纬度蔓延的趋势,发病面积随之增加,造成作物减产甚至绝收,破坏性极强。

目前大豆锈病防治药剂主要有三唑类、甲氧基丙烯酸酯类以及吡唑酰胺类杀菌剂。其中,三唑类和甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,无论混配还是单一使用,杀菌效果均不超过80%,并出现交互抗性;吡唑酰胺类杀菌剂药剂效果有所下降,且因作用于病原菌单个位点,所以产生抗性的风险不可避免。因此,一方面,不仅要注意杀菌剂的混用和轮换使用,来有效延长杀菌剂的生命周期,同时也要注意作物种植的轮作周期;另一方面,不断寻找开发新型作用机制的杀菌剂也是解决大豆锈病抗性问题的有效途径。

#### 参考文献

- [1] 许艳丽,李春杰,赵丹,等.大豆锈病研究现状与进展[J].植物保护,2006,32(4):9-13.
- [2] 佚名.防治大豆锈病的杀菌剂在巴西渐失效用[J].农药市场信息,2015(18):53.
- [3] 江镇海.三唑类化合物在农药上的应用与开发[J].农药市场信息,2015(23):30-31.
- [4] 邓金保.杀菌剂戊唑醇成为防治亚洲大豆锈病的有力武器[J].山东农药信息,2006(7):23.
- [5] 张国军.八种常用杀菌剂“三致”作用及生殖毒性研究进展[J].中国预防医学杂志,2007(3):320-321.
- [6] 佚名.腈菌唑[J].黎明化工,1997(5):10.
- [7] 龚鹏博.苯醚甲环唑的应用现状[J].农药市场信息,2011(4):40.
- [8] 佚名.一个杀菌剂丙环唑的自述[J].营销界(农资与市场),2015(24):63.
- [9] 柏亚罗,刘刚.氟环唑领军谷物杀菌剂市场:目前登记的氟环唑原药产品介绍[J].农药市场信息,2016(10):36.
- [10] 吕秀亭.烯唑醇市场及在我国的登记情况[J].山东农药信息,2012(11):33-34.
- [11] 王永崇,刘稳.农药使用与植保技术问与答[J].农药市场信息,2015(12):66.
- [12] 华乃震.全球最畅销的三唑类杀菌剂领军品种戊唑醇、氟环唑和环丙唑醇评述[J].农药市场信息,2019(21):33-37.
- [13] 杨益军.2019年中国及全球丙环唑市场详细分析[J].农药市场信息,2019(13):30-32.
- [14] 刘刚,吕爱芹,闫鹏,等.粉唑醇登记应用现状及下步管理建议[J].现代农药,2019,18(4):1-4.
- [15] 严明,柏亚罗.甲氧基丙烯酸酯类等四大类杀菌剂市场概况及前景展望[J].现代农药,2016,15(6):1-8;11.
- [16] 程圆杰,崔蕊蕊,郭雯婷,等.丙硫菌唑研究开发现状与展望[J].山东化工,2018,47(6):58-61.
- [17] 骆焱平,李元祥,赵培亮,等.甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的研究进展[J].中国科技论文在线,2006,1(1):20-26.
- [18] 华乃震.甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂品种、市场、剂型和应用( ) [J].现代农药,2013,12(3):6-11;21.
- [19] 柏亚罗.嘧菌酯、吡唑醚菌酯等六大产品以绝对优势统领甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂市场[J].山东农药信息,2018(4):24-30.
- [20] 柏亚罗.吡唑酰胺类杀菌剂具备大幅增长潜力[J].农药市场信息,2017(12):33.
- [21] 华乃震.甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂品种、市场、剂型和应用( ) [J].现代农药,2013,12(4):6-11;15.
- [22] 顾林玲.脲菌酯的应用与开发进展[J].现代农药,2019,18(1):44-49.
- [23] 翟志文.新型吡唑类琥珀酸脱氢酶抑制剂的设计、合成、杀菌活性及构效关系研究[D].杭州:浙江工业大学,2017.
- [24] 仇是胜,柏亚罗.琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂的研发进展( ) [J].现代农药,2015,14(1):1-7;20.
- [25] 林雨佳,华乃震.新颖吡唑酰胺类杀菌剂的综述[J].农药市场信息,2016(13):27-30;68.
- [26] 郑小玲.线粒体呼吸链复合物 抑制剂的合成及生物活性研究[D].武汉:华中师范大学,2015.
- [27] 佚名.ADAMA新代森锰锌杀菌剂将投放巴西用于防控大豆锈病[J].浙江化工,2016,47(1):20.
- [28] GORTZ A, MEISSNER R, MILLER R, et al. Triazolethione derivatives: WO, 2018145933[P]. 2018-08-16.
- [29] 张立新,张静,张石鑫,等.一种取代噁二唑类化合物及其应用: CN, 110054596[P]. 2019-07-26.
- [30] YAMAMOTO M, YOSHIMOTO Y, NAKANO T, et al. Oxadiazole compound and use thereof: WO, 2019003956[P]. 2019-01-03.
- [31] TAMASHIMA H. Oxadiazole compound and use thereof as pesticides: WO, 2018030460[P]. 2018-02-15.
- [32] HOFFMAN T J, STIERLI D. Microbiocidal oxadiazole derivatives: WO, 2018185211[P]. 2018-10-11.

- [33] TERTERYAN-SEISER V, GRAMMENOS W, QUINTERO PALOMAR M, et al. Substituted oxadiazoles for combating phytopathogenic fungi: WO, 2018188962[P]. 2018-10-18.
- [34] HOFFMAN T J, STIERLI D, PITTERNA T, et al. Microbiocidal oxadiazole derivatives: WO, 2018219825[P]. 2018-12-06.
- [35] HOFFMAN T J, STIERLI D, BEAUDEGNIES R, et al. Microbiocidal oxadiazole derivatives: WO, 2018055135[P]. 2018-03-29.
- [36] HOFFMAN T J, STIERLI D, BEAUDEGNIES R, et al. Microbiocidal oxadiazole derivatives: WO, 2017103223[P]. 2017-06-22.
- [37] GODFREY C, STIERLI D, JEANMART S, et al. Microbiocidal oxadiazole derivatives: WO, 2017102006[P]. 2017-06-22.
- [38] PERIS G, BENTLNG J, DAHMEN P, et al. Triazole derivatives as pesticides and plant growth regulators: WO, 2016156314 [P]. 2016-10-06.
- [39] PERIS G, BENTLNG J, DAHMEN P, et al. Triazole derivatives as pesticides and plant growth regulators: WO, 2016156311 [P]. 2016-10-06.
- [40] GORTZ A, MEISSNER R, MILLER R, et al. Triazolethione derivatives: WO, 2018145933[P]. 2018-08-16.
- [41] GRAMMENOS W, ESCRIBANO CUESTA A, GROTE T, et al. Method for combating soybean rust comprising treating soybean with (2E)-2-[3-Substituted-2-[(E)-[(2E)-2-Alkoxyimino-1-Methyl-2-Phenyl-Ethylidene]Amion]Oxymethyl]Phenyl]-2-Methoxy-Imino-N-Methyl-Acetamides: EP, 3047731[P]. 2016-07-27.
- [42] GRAMMENOS W, ESCRIBANO C A, GROTE T, et al. Method for combating soybean rust comprising treating soybean with (2E)-2-[2-[[1-(2,4-Substituted-Phenyl)Pyrazol-3-yl]Oxymethyl]-3-Substituted-Phenyl]-2-Methoxyimino-N-Methyl-Acetamides: EP, 3031325[P]. 2016-06-15.
- [43] GRAMMENOS W, ESCRIBANO C A, GROTE T, et al. Method for combating soybean rust comprising treating soybean with (2E)-2-Methoxyimino-2[[[(E)-[(2E)-2-Alkoxyimino-1-Methyl-Alk-3-Enylidene]Amino]Oxymethyl]Phenyl]-N-Methyl-Acetamides: EP, 3029025[P]. 2016-06-08.
- [44] DEKORVER K, DELORBE J, MEYER K, et al. Macrocyclic picolinamides as fungicides: WO, 2016007531[P]. 2016-01-14.
- [45] YAO C, WILMOT J, RIGOLI J, et al. Use of picolinamide compounds with fungicidal activity: WO, 2016109303[P]. 2016-07-07.
- [46] MEYER K G, OWEN W J, RENG J M, et al. Macrocyclic picolinamides as fungicides: US, 20130296373[P]. 2013-11-07.
- [47] MEYER K G, BRAVO-ALTAMIRANO K, RENG J M, et al. Macrocyclic picolinamides as fungicides: US, 20130296375 [P]. 2013-11-07.
- [48] OWEN W J, DA SILVA O C, OIMETTE D G, et al. Use of pro-fungicides of UK-2A for control of soybean rust: US, 20130296372[P]. 2013-11-07.
- [49] WEISS M, SULZERMOSSE S, GAGNEPAIN J D H, et al. Microbiocidal phenylamine derivatives: WO, 2017067839 [P]. 2017-04-27.
- [50] QUARANTA L, BENFATTI F, BOU HAMDAN F, et al. Microbiocidal tetrazolone derivatives: WO, 2018055133[P]. 2018-03-29.
- [51] LOSO M, GUSTAFSON G, KUBOTA A, et al. Metalloenzyme inhibitor compounds as fungicides: WO, 2015160665[P]. 2015-10-22.
- [52] LOSO M, GUSTAFSON G, KUBOTA A, et al. Metalloenzyme inhibitor compounds as fungicides: WO, 2015160664[P]. 2015-10-22.
- [53] 杨光富, 李华. 吡唑酰胺类化合物及其应用和杀菌剂: WO, 2019120218[P]. 2019-06-27.
- [54] 杨光富, 李华. 吡唑酰胺类化合物及其应用和杀菌剂: WO, 2019114526[P]. 2019-06-20.
- [55] 杨光富, 李华, 熊力, 等. 含碘元素的吡唑酰胺类化合物及其制备方法和应用: CN, 109666003[P]. 2017-10-13.
- [56] 杨光富, 李华, 熊力, 等. 含有三氟甲基的吡唑酰胺类化合物及其制备方法和应用以及杀菌剂: CN, 109666004[P]. 2017-10-13.

(责任编辑:高蕾)

## 北京市农林科学院质标中心在微塑料—有机农药复合污染研究方面取得新进展

近日,北京市农林科学院质标中心农田环境研究室团队针对微塑料-有机农药复合污染问题,选取4种典型传统的不可降解微塑料(PE、PS、PVC和PP)和2种生物降解微塑料(PLA和PBS),系统探索了微塑料—有机农药复合污染过程,发现了传统微塑料与可降解微塑料对农药吸附特征的显著差异。研究发现,2种可降解微塑料的吸附能力远大于其他不可降解微塑料(PBS>PLA>PP>PE>PS>PVC)。

该研究结果凸显出可降解微塑料吸附大量有机农药的巨大潜力及在不同环境条件下相对稳定的吸附能力,揭示了可降解微塑料在土壤中有机农药的积累和运输中的重要作用,为微塑料—有机农药复合污染的环境行为和健康风险研究做出了重要贡献。

(陈逸雨摘自“北京市农林科学院官网”)