

三酮类除草剂产品及其应用

华乃震

摘要: 三酮类除草剂是 HPPD 抑制剂除草剂。介绍了三酮类除草剂的主要产品磺草酮、硝磺草酮、环磺酮、双环磺酮等及其应用。此类除草剂中多个产品具有很好的发展前景, 值得关注。

关键词: HPPD 抑制剂; 磺草酮; 硝磺草酮; 环磺酮

DOI: 10.16201/j.cnki.cn31-1827/tq.2015.06.02

中图分类号: TQ450 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6485(2015)06-0007-07

Triketone Herbicide and its Application

HUA Nai-zhen

Abstract: Triketone herbicide is one of HPPD inhibitors. Several important triketone herbicides, such as sulcotrione, mesotrione, benzobicylon, tembotrione, and their application were introduced in this paper. Many triketone herbicides had good development prospect and were worthy of attention.

Key words: HPPD inhibitors; sulcotrione; mesotrione; tembotrione

三酮类除草剂是由捷利康(现先正达)公司开发的 HPPD 抑制剂除草剂。HPPD 抑制剂的发现起源于 20 世纪 70 年代末的稀禾啶(Sethoxydim), 它是一种乙酰辅酶 A 羧化酶抑制剂(属于环己稀酮类)除草剂, 用于多种(如大豆、棉花、油菜、水果和甜菜等)阔叶作物田防除单子叶杂草, 具有较好的除草活性。1982 年捷利康(现先正达)公司在进行三酮类除草剂研究时, 发现对-羟苯基丙酮酸双氧化酶(4-hydroxyphenyl-pyruvate dioxygenase, 简称 HPPD)是这类除草剂的靶标。随着此类除草剂品种的不断开发与上市, 将具有此类功能的除草剂划为一类, 即 HPPD 抑制剂类除草剂。

HPPD 抑制剂广泛存在于各种有机体内, 并催化质体醌与生育酚生物合成的起始反应。HPPD 可将氨基酸、酪氨酸转化为质体醌。质体醌是八氢番茄红素去饱和酶的辅助因子, 是类胡萝卜素生物合成的关键酶。当 HPPD 受抑制时, 会造成植物分生组织中酪氨酸积累和质体醌缺乏, 3~5 d 内植物会出现黄化症状, 随之出现枯斑, 1~2 周后此症状遍及整株, 最终植物白化而死亡。

对 HPPD 类抑制剂除草剂靶标的研究, 导致了

用于玉米田苗后防除阔叶杂草磺草酮(sulcotrione)的出现, 同时在美国也开发出一种苗前、苗后防除玉米田阔叶杂草的除草剂(ZA1296)并进行销售^[1]。之后不断有新品种问世, 但当时这些品种的用量极大(通常有效成分在 1 kg/hm² 以上), 而且对它们的作用机制也不十分清楚。直到 20 世纪 90 年代初, 捷利康(现先正达)公司开发了三酮类除草剂以后, 对这类除草剂的结构和作用机制进行了深入研究, 尤其是后来硝磺草酮的问世, 它的用量较以前的此类除草剂降低了 1 个数量级, 并在玉米田防除杂草应用中发挥了巨大作用, 才引起大家重视。目前三酮类除草剂主要上市品种有磺草酮、硝磺草酮(mesotrione)、双环磺草酮(benzobicylon)、环磺酮(tembotrione)、tefuryltrione 5 个品种。

HPPD 类抑制剂除草剂全球销售额自 2005 年后急剧增加, 2010 年达到 8.64 亿美元, 比 2009 年的 7.37 亿美元增长了 17.2%, 而 2005~2010 年的平均增长率达到 10.1%^[2]。2011 年 HPPD 类抑制剂除草剂的总销售额增至 10.20 亿美元, 占除草剂销售额的 4.7%。在 HPPD 类抑制剂除草剂中, 三酮类除草剂硝磺草酮的销售额位列第一, 异噁唑草酮次之(表 1)。

表 1 HPPD 类抑制剂除草剂主要品种的销售额(亿美元)

有效成分	上市年份	年份			占该类除草剂销售份额
		2009 年	2010 年	2011 年	
硝磺草酮	2001	4.42	4.65	5.35	52.4%
异噁唑草酮	1996	1.05	1.75	1.65	16.2%
环磺酮	2007	<0.30	0.95	1.20	11.8%
苯唑草酮	2005	<0.30	0.60	0.55	5.4%
磺草酮	1991	0.55	0.45	0.50	4.9%
其他			0.24	0.95	9.3%

1 磺草酮

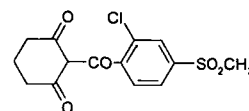
20 世纪 70 年代中期从澳大利亚与美国加利福尼亚州的桃金娘科红千层植物中分离出一种挥发性油类植物毒素纤精酮(leptospermone), 这是一种多聚乙酰天然产物, 用量 $1\ 000\ \text{g}/\text{hm}^2$, 对多种阔叶杂草和禾本科杂草具有中等除草活性, 会使杂草产生白化症状, 而玉米对其不敏感。1980 年以此化合物为基础人工合成了许多衍生物。1982 年发现化合物 NTBC[2-(4-硝基-4-三氟甲基苯甲酰基)-环己烷-1,3-二酮]具有类似的活性, 而且其活性大于纤精酮。由此 Stauffer 公司对 NTBC 进行了结构改进和修饰, 发现了三酮类除草剂和高活性化合物 SC-0051。其后 ICI 公司继续研究, 最后于 1991 年由 Zeneca(现先正达)公司西方研究中心成功开发了磺草酮, 于 1993 年首次在欧洲登记用于选择性防除玉米田阔叶杂草, 2000 年该产品归属于拜耳公司所有。

磺草酮施用后被植物的根和叶吸收, 并被传导到植物的其他部位, 不仅可以用于苗前的土表处理, 也可在苗后用作茎叶喷雾。

磺草酮在欧洲应用较广, 主要用于玉米田防除大多数阔叶杂草和禾本科杂草, 如马唐、血根草、稗草、龙葵、藜、蓼和野黍等, 其有效成分用量为 $200\sim 450\ \text{g}/\text{hm}^2$ ^[3]。即使高剂量(有效成分) $900\ \text{g}/\text{hm}^2$ 时, 此产品对玉米也安全; 遇干旱和低洼积水时, 玉米叶会出现短暂的脱色症状, 但对玉米生长无影响。磺草酮全球销售额 2005 年为 0.5 亿美元^[4], 2009 年略升, 为 0.55 亿美元, 2010 年有所下降, 为 0.45 亿美元, 2011 年又升至 0.50 亿美元。销售额的波动, 主要由于其使用量较高, 而其部分市场被硝磺草酮所取代的缘故。

1.1 理化性质和剂型

磺草酮结构式如下:



原药为褐灰色固体, 熔点 $139\ ^\circ\text{C}$ 。25 $^\circ\text{C}$ 水中溶解度为 $165\ \text{mg}/\text{L}$, 溶于丙酮和氯苯。在水中, 日光照射(或避光)下稳定, 耐热温度达 $80\ ^\circ\text{C}$ 。在肥沃砂质土壤中 DT_{50} 15 d, 细沃土中 DT_{50} 7 d。

原药或制剂对哺乳动物的经口、经皮或吸入急性毒性均很低, 不易经皮肤吸收, 对使用者很安全。该药剂对皮肤无刺激作用, 对眼睛有轻微的刺激作用, 对皮肤无过敏性。活体试验表明, 本品对大鼠和兔不致畸。施药后 50~140 d, 在玉米或青饲料作物中未发现残留。对鸟类、野鸭、白喉鹌鹑等野生动物的毒性很低; 对鲤鱼毒性低, 对水蚤和蜜蜂安全。高剂量下, 对土壤微生物也无有害影响。

加工剂型有水剂(15%磺草酮AS和20%磺草酮二甲胺AS), 悬浮剂和油悬浮剂。

1.2 应用

李美等^[5]用 15%磺草酮水剂和 30%磺草酮悬浮剂进行田间防草试验。结果为, 以有效成分 $562.5\sim 1200\ \text{g}/\text{hm}^2$ 剂量的磺草酮防除玉米田单子叶杂草马唐、牛筋草、狗尾草效果较好, 防效为 86.5%~98.0%; 对双子叶中的反枝苋防效好, 防效为 99.3%~100.0%; 而对铁苋菜和马齿苋防效较差, 防效仅为 35.0%~62.9%。药剂对玉米有触杀性伤害, 至药后 15 d 药害症状消失, 但不影响玉米产量; 而且有较好的增产效果, 增产达 10%。

王广祥等^[6]用 15%磺草酮油悬浮剂进行了防除玉米田杂草小区药效试验。结果为, 在玉米 3、4 叶期使用, 剂量为 $0.180\sim 0.450\ \text{kg}/\text{hm}^2$ 时, 此药剂对稗草的平均防效为 86.0%; 而对各种阔叶杂草总平均防效为 77.4%; 对杂草的鲜重平均抑制率为 78.5%; 而且其杀草谱广和防效持久, 不影响后茬轮作。

使用助剂可提高磺草酮的药效, 降低用药量, 提高经济效益等。

龙建平等^[7]应用油类助剂 Scoil 与无机盐助剂硫酸铵, 在温室内对磺草酮生物活性的影响作了一系列试验。结果表明: 磺草酮用量为 $100\ \text{g}/\text{hm}^2$ 时, 分别添加浓度为 0、10、20、40、80、160 mmol/L 的硫酸铵后, 对狗尾草的防效分别为 22%、35%、38%、41%、38%、39%; 对马唐的防效分别为 28%、41%、43%、42%、40%、42%。由此可见单用无机盐助剂对磺草酮增效作用不大, 且各个梯度之间不存在明显

的差异。当磺草酮中分别添加0.875、1.30、1.75 L/hm²的油类助剂Scoil后,对狗尾草的防效分别为55%、72%、82%;对马唐的防效分别为58%、75%、86%。由此可见油类助剂Scoil对磺草酮的增效作用较大,3个梯度之间的差异也比较明显。

当这2种助剂混用时,对磺草酮的增效作用比单剂高很多。如磺草酮100 g/hm²+Scoil 0.875 L/hm²+硫酸铵40 mmol/L,对狗尾草和马唐的防效分别为83%和86%;磺草酮100 g/hm²+Scoil 1.30 L/hm²+硫酸铵40 mmol/L,对狗尾草和马唐的防效分别达到90%和90%;磺草酮100 g/hm²+Scoil 1.75 L/hm²+硫酸铵40 mmol/L,对狗尾草和马唐的防效分别提高到92%和95%。添加2种助剂后,可使硫酸铵的防效提高40%~50%,比单用油类助剂Scoil的防效约高20%。

王秋霞等^[8]认为酯化植物油对三酮类除草剂的增效作用十分显著。从甲酯化植物油表面张力测定结果看,它对水溶液表面张力影响很显著,随着甲酯化植物油浓度的升高,溶液的表面张力也随着降低;当甲酯化植物油浓度从0.02%增加到2%,溶液的表面张力由69.29 mN/m迅速降低到34.64 mN/m,再增加甲酯化植物油浓度,表面张力无显著降低。甲酯化植物油对磺草酮水溶液表面张力的影响规律与其对水的影响很相似:表面张力在甲酯化植物油0.02%浓度时为67.82 mN/m;在甲酯化植物油浓度增至2%时降为35.42 mN/m,之后趋于稳定。

不同用量甲酯化植物油对磺草酮药效影响试验结果表明,甲酯化植物油用量的增加可显著提高磺草酮对玉米田杂草的防效。在甲酯化植物油用量为喷液量0.05%时,磺草酮的防效仅为32%;当甲酯化植物油用量为喷液量5%时,磺草酮防效上升到94%,这个趋势与甲酯化植物油对磺草酮水溶液表面张力影响规律相呼应,溶液表面张力越低,磺草酮对杂草的防效越好。这表明助剂的增效作用受其浓度的影响较大,过低浓度增效作用不显著;在经济效益合理的条件下,适当增加增效剂用量,对提高除草剂药效将起到事半功倍的效果。试验结果还表明,在甲酯化植物油用量为喷液量的0.5%~1%比较理想,能使药剂的防效增加20%~50%,同时也能降低除草剂的应用成本。

刘迎等^[9]在研究矿物油对磺草酮增效试验中,药剂对禾本科杂草(稗草、牛筋草和马唐)防效为83.5%~88.8%;对阔叶杂草的防效:反枝苋为92.4%、马齿苋95.1%、苘麻61.8%。这些结果说明,加入矿

物油的磺草酮药剂对6种杂草有较好的防效,安全性也不差。

2 硝磺草酮

硝磺草酮又称甲基磺草酮、草酰酮,是捷利康(现先正达)公司1984年通过对磺草酮的结构修饰而开发的又一个三酮类除草剂品种。该剂生物活性比磺草酮高10倍以上。该化合物专利已于2004年12月19日到期。硝磺草酮2000年在欧洲登记,2001年以商品名Callisto上市,在德国和奥地利销售,用于芽前及苗后防除玉米、饲料玉米、爆裂玉米田一年生阔叶杂草,2005年登记用于甜玉米;2001年通过美国环境保护局批准。由于其对环境友好,其单剂和混剂于2002年在欧盟各国与美国销售。2004年成为先正达公司主要的除草剂品种,销售收入超过40亿美元。硝磺草酮作为内吸性、广谱性玉米田除草剂,具有触杀和内吸作用。该药剂被敏感杂草吸收后,在杂草木质部和韧皮部传导,使杂草出现白化症状,后缓慢死亡^[10]。2007年此药剂进入中国市场,用于防除玉米田的主要杂草,芽前土壤处理用量为100~225 g/hm²,苗后茎叶喷雾用量为70~150 g/hm²。

硝磺草酮首先在欧洲国家得到大面积推广使用,2006年在国内东北地区推广使用,此后使用面积不断增加,成为玉米田非常受喜爱的除草剂品种。沈阳化工研究院于2002年对该品种进行合成,并进行了温室及田间药效和安全性试验。硝磺草酮主要用来有效防除玉米田一年生阔叶杂草和某些禾本科杂草,如苘麻、苍耳、刺苋、藜属杂草、蓼属杂草、地肤、芥菜、稗草、繁缕、龙葵和马唐等多种杂草。它不仅对玉米安全,而且对环境、后茬作物安全。此药剂对磺酰脲类除草剂产生抗性的杂草有效,是替代长期使用和残留期长的莠去津等三氮苯类除草剂的重要品种。

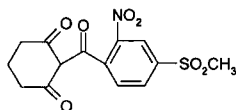
由于硝磺草酮杀草谱广,活性高,用量少,环境相容性好,对哺乳动物和水生生物毒性低,对玉米十分安全和对后茬轮作作物无药害等优点,硝磺草酮在全球销售额一直呈逐年增长之势(表1),2011年销售额达到5.35亿美元。硝磺草酮目前在全球除草剂市场中销售额名列第5位,仅次于草甘膦(41.90亿美元)、百草枯(6.40亿美元)、2,4滴(5.80亿美元)和异丙甲草胺(5.50亿美元)。据专家预测,2015年将达到6.50亿美元,前景非常好。

先正达公司在国内登记和获得7.5年的行政保

护于 2012 年 8 月到期,国内企业可以登记和生产硝磺草酮。目前国内登记的硝磺草酮原药:国外有瑞士先正达作物保护公司和美国默赛技术公司 2 家;国内有 7 家,分别为安徽中山化工公司、河北三三农用化工公司、沈阳科创化学品公司、大连松辽化工公司、丹东市农药总厂、山东滨农科技公司和上虞颖泰精细化工公司。此外有 25 家企业从事硝磺草酮制剂和混剂的生产。

2.1 理化性质和剂型

硝磺草酮结构式如下:



原药纯品外观为浅黄色固体,熔点 163.3 °C(伴随分解)。水中溶解度:2.2 g/L(pH 4.8), 15 g/L(pH 6.9), 22 g/L(pH 9.0)。易溶于有机溶剂,溶解度:二甲苯 1.4 g/L,甲苯 2.7 g/L,甲醇 3.6 g/L,丙酮 76.4 g/L,二氯甲烷 82.7 g/L,乙腈 96.1 g/L。稳定性:原药在 54 °C 贮存 14 d 性质稳定,但温度超过 60 °C 时便会降解,贮存时应尽量避免热源和日光直射。

程春生等^[11]研究了硝磺草酮的危险性,结果表明:干品硝磺草酮在 20 °C 时具有燃烧特性,测试物料在 10 s 内火焰传播距离为 50 mm;升温至 50 °C 时物料燃烧现象明显,10 s 内火焰传播距离可达 100 mm,因此不建议采用干品形式贮运硝磺草酮。含水量为 11% 和 8% 的硝磺草酮湿品分别在 60、45 °C 以上条件下具有堆积燃烧特性。但硝磺草酮湿品安全性大于硝磺草酮干品,因此建议采用湿品形式贮运。

加工剂型:单剂产品主要为:悬浮剂(SC)和可分散油悬浮剂(OD);混剂主要有:硝磺草酮与精异丙甲草胺、特丁津、麦草畏、烟嘧磺隆和莠去津的混配制剂。国内由山东中禾化学公司推出的 38% 硝磺草酮·氰草津·莠灭净(4+14+20)WP(商品名劲收,登记证号 LS20140151),用作第 3 代甘蔗田除草剂,独特的作用机理能确保其快速、广谱防除甘蔗田多数阔叶杂草(如苘麻、苍耳、反枝苋、红花酢浆等)和主要禾本科杂草(如马唐、牛筋草、稗草等),抑制多年生恶性杂草香附子(碎米莎草),而且对甘蔗生长安全,对产量无影响^[12]。

张家斌^[13]研制了 20% 甲基磺草酮 SC 和 10% 甲基磺草酮 OD,并对 SC 和 OD 的性能进行了测试,结果见表 2。

从表 2 可见,10% 甲基磺草酮 OD 比 20% 甲基

磺草酮 SC 在叶面上有更好的润湿、铺展和渗透性;但同时应该注意到,甲基磺草酮 SC 可以比甲基磺草酮 OD 含量更高,而且成本更低。

表 2 甲基磺草酮 SC 和 OD 的性能

样品	浓度	表面张力/(mN·m ⁻¹)	接触角/°	润湿时间/s	渗透时间/s
20%SC	1%	42.21	68	245	268
10%OD		30.06	44	46	50

2.2 应用

高宗军等^[14]采用 Gowing 法对烟嘧磺隆与硝磺草酮进行混配,并进行了温室盆栽试验,结果表明:混剂对反枝苋的联合作用基本属于相加或略有拮抗作用,对马唐有明显的拮抗作用。因此不宜使用烟嘧磺隆与硝磺草酮混用药剂防除马唐。

麻崔丽等^[15]用 15% 硝磺草酮悬浮剂防治夏玉米田杂草田间药效试验。结果表明:15% 硝磺草酮悬浮剂对夏玉米田杂草有较好的防治效果,药后 30 d,用量 135.0~270.0 g/hm² 的 15% 硝磺草酮悬浮剂对玉米田杂草的总株防效大于 83%,总鲜重防效大于 94%,除草效果显著;而且持效期较长,对玉米安全。

陈克付等^[16]进行了 36% 烟嘧·甲基磺草酮油悬浮剂防除玉米田杂草药效试验。结果表明:36% 烟嘧·甲基磺草酮油悬浮剂在春玉米田茎叶喷雾施用,对春玉米田中多种一年生单子叶(马唐、牛筋草、狗尾草、稗草等)和双子叶(苋、马齿苋、铁苋菜、鲤肠、苘麻、藜等)杂草除草效果好。该剂杀草谱广,速效性好,持效期长,药后 30 d,用量 100 mL/667 m² 的 36% 烟嘧·甲基磺草酮油悬浮剂对单子叶杂草的株防效为 100%,对双子叶杂草的株防效为 100%,综合株防效为 100%,而鲜重防效均为 100%。而对照药剂 23% 烟嘧·莠去津油悬浮剂用量为 100 mL/667 m²,对单子叶杂草和双子叶杂草的综合株防效、鲜重防效分别为 96.8%、100%、98.5%、99.4%。试验结果表明:36% 烟嘧·甲基磺草酮油悬浮剂用量为 80~200 mL/667 m² 对玉米安全。从成本考虑,推荐用量为 100~120 mL/667 m²。

叶萱译自美国《杂草科学》的报道^[17]:玉米损失的产量与玉米田中香附子(碎米莎草)和油莎草(都于属莎草科杂草)的产量有直接的关系。油莎草的密度达到 100 株/m³ 时,玉米减产 8%,同等密度的香附子使玉米减产 6%。莎草杂草密度达到 200~500 株/m³ 时,玉米减产 79% 以上。在美国维吉尼亚州,有人用莠去津和酰胺除草剂混用来芽前处理玉米田

杂草,效果不是很好。人们常用芽后除草剂防治玉米田的香附子和油莎草,如用光合系统II抑制剂灭草松防除香附子和油莎草,但防效也不是很好。乙酰乳酸合成酶抑制剂氯吡嘧磺隆对香附子和油莎草都有好的防效;但对大多数禾本科杂草和一些阔叶草的活性却有限,必须与其他的除草剂混用才能有效地防治玉米田的多种杂草。

Ggegoryt R.A 等人2000—2001年在美国进行了甲基磺草酮与莠去津或灭草松混用防除玉米田香附子和油莎草的温室和大田试验。甲基磺草酮 105 g/hm^2 和 210 g/hm^2 与莠去津 560 g/hm^2 混用时,防效稳定,而且高于甲基磺草酮 105 g/hm^2 单用防效61%;甲基磺草酮与 280 g/hm^2 或 560 g/hm^2 灭草松剂量混用时,对油莎草的防效稳定且大于91%,与试验标准品氯吡嘧磺隆的防效相当,而且作用要快于氯吡嘧磺隆。当甲基磺草酮、莠去津和灭草松不能有效地控制香附子,但是甲基磺草酮与灭草松混用对香附子防效高于2个单剂;由此可见,甲基磺草酮与莠去津或灭草松混用时,能有效地防除玉米田的油莎草。

龚国斌等^[18]进行了46%硝磺·异丙·莠SC防除玉米田杂草药效试验,结果表明:46%硝磺·异丙·莠SC $1\ 500\text{ mL/hm}^2$,药后10d对单子叶杂草的防效为80.0%;而其他剂量(1 800、2 250、2 700、3 000、3 750、4 500、5 250 mL/hm^2)对单、双子叶杂草及莎草的防效均达到100%。对照药剂15%硝磺草酮SC($1\ 500\text{ mL/hm}^2$)对禾本科杂草、阔叶杂草和莎草的总防效为53.7%;对照药剂40%异丙草胺·莠SC($3\ 000\text{ mL/hm}^2$)对禾本科杂草、阔叶杂草和莎草的总防效为25.8%。对照药剂23%烟嘧磺隆·莠OD($1\ 800\text{ mL/hm}^2$)对禾本科杂草、阔叶杂草和莎草的总防效为82.9%。药后30d,46%硝磺·异丙·莠SC $1\ 500\text{ mL/hm}^2$ 对禾本科杂草的防效为85.7%,对阔叶杂草和莎草的防效分别为88.7%和83.8%,对杂草的总株防效为87.0%;其他剂量对杂草的防效均为100%,优于各对照药剂的防效,而且对玉米无不良影响。

但必须要注意的是,国内在2013年从华北到华东的玉米产区推广使用硝磺草酮效果很差,但这与厂家推广不当及农民认识不足有关。此药用药时间必须要早,不能推迟用药,适合在玉米田早期用药;在玉米超过5叶时使用,由于杂草已长大,杂草对外界环境的抵抗能力也成倍增加,从而导致药效降低。

硝磺草酮虽杀草谱广,且为触杀型除草剂(与草甘膦、百草枯等除草剂类型不同),但并不适用于所

有杂草。应该针对不同杂草,选择性使用。硝磺草酮对狗尾草效果差,对4叶期以上的马唐、牛筋草的防效也不是很好,需要与其他玉米田用除草剂联合防除,如烟嘧磺隆类品种。

硝磺草酮虽然杀草谱广,但它主要防除阔叶杂草,仅对少数禾本科杂草有效。混用是扩大杀草谱、降低用量、延缓杂草产生抗性的有效措施。硝磺草酮在土壤中被微生物迅速降解释放出 CO_2 ,它的田间平均半衰期为9d。利用硝磺草酮可混性强的特性,可在玉米出苗前土壤处理:(1)硝磺草酮+乙草胺($150\sim 200+1\ 200\sim 1\ 500\text{ mL/667 m}^2$),有效防除一年生阔叶杂草与禾本科杂草;(2)硝磺草酮+二甲戊灵($150\sim 200+1\ 200\sim 1\ 500\text{ mL/667 m}^2$),防除效果好和药效期较长;(3)硝磺草酮+莠去津($150\sim 200+800\sim 1\ 000\text{ mL/667 m}^2$),持效期长;(4)硝磺草酮+莠去津+乙草胺($150\sim 200+600\sim 800+800\sim 1\ 000\text{ mL/667 m}^2$)等混用,可取得非常好的除草效果。

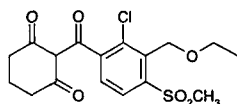
在玉米出苗后采用茎叶喷雾:(1)硝磺草酮+莠去津($100\sim 120+300\sim 500\text{ mL/667 m}^2$);(2)硝磺草酮+溴苯腈($100\sim 120+150\sim 300\text{ mL/667 m}^2$)防除阔叶杂草有增效作用;(3)硝磺草酮+烟嘧磺隆($100\sim 120+30\text{ mL/667 m}^2$),杀草谱广,有时会降低少数禾本科杂草如绿狗尾草和金狗尾草对药剂的吸收转导,使防效有所下降;(4)硝磺草酮+烟嘧磺隆+莠去津($100\sim 120+30\sim 40+350\sim 400\text{ mL/667 m}^2$)杀草谱广,防除效果高,应注意烟嘧磺隆与防除阔叶杂草除草剂之间的拮抗作用,适当提高烟嘧磺隆用量加以解决。这里需要指出的是,在苗后使用的混剂中每公顷均添加喷液量0.5%~1%的甲酯化植物油,可以提高药效。

3 环磺酮

该药剂是拜耳公司2007年开发的三酮类(苯甲酰环己二酮类)玉米田除草剂,对杂草的HPPD有抑制作用,对作物安全,商品名称为Laudis。2007年首先在奥地利上市,目前已在比利时、法国、德国、荷兰、塞尔维亚、墨西哥、巴西和美国登记或上市。欧盟食品安全局专家组曾对环磺酮进行了毒理学、残留物、环境暴露、生态毒理学评估以及其代谢物所带来的地下水暴露风险评估,最后认为环磺酮作为除草剂用于玉米与甜玉米田的相关数据完整,风险较低。该药剂对多种杂草有很强的杀灭作用,有较强的抗雨水冲刷能力,除草谱广,但必须与安全剂复配使用^[2,19]。它在作物的整个生长期均保持良

好的除草活性,对阔叶杂草也有较好的防效,而且不会对大豆等下一茬作物造成危害^[20]。通常可用于玉米和大豆田,芽后处理防除禾本科杂草。环磺酮的活性高于硝磺草酮,2009 年全球销售额<0.3 亿美元,但 2010 年达到 0.95 亿美元,而 2011 年更升到 1.20 亿美元^[19],其增幅如此惊人,未来几年内其市场更值得期待,是值得人们关注的品种^[2,21]。

环磺酮结构式如下:



原药外观为无臭的固体粉,熔点 123 °C,比重 1.56。水中溶解度(20 °C): 0.22 g/L(Ph 4), 28.30 g/L (pH 7), 29.69 g/L(pH 9)。有机溶剂中溶解度(20 °C): 乙醇 8.2 g/L、甲苯 75.7 g/L、二氯甲烷>600 g/L、丙酮 300~600 g/L、乙酸乙酯 180.2 g/L、二甲亚砜>600 g/L。

主要剂型为乳油(EC)、悬浮剂(SC)和水分散油悬浮剂(OD)。

剂型产品主要有: Laudis(环磺酮 44+双苯噁唑酸 22 g/L)OD; Laudis, Soberan (环磺酮 420 +双苯噁唑酸 210 g/L) SC; Auxo, Hydris (环磺酮 50+溴苯腈 262 +双苯噁唑酸 25 g/L) EC。

据中国农化网(2013 年 12 月 17 日)报道,拜耳公司在意大利推出广谱芽后除草剂 Laudis(环磺酮+双苯噁唑酸)油分散剂型,用于控制玉米田中一年生杂草和阔叶杂草。

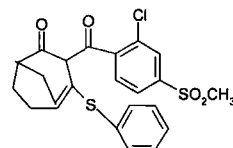
4 双环磺草酮

双环磺草酮是日本 SDS 生物公司开发的新颖双环辛烷类白化型水稻田三酮类除草剂^[22]。1992 年进行合成研究,1994 年进行田间试验,2001 年登记上市。该产品具有双环和苯硫醚的独特结构,由于有对靶标酶能逐步释出的化学特性,较作为旱田除草剂开发的苯甲酰环己二酮化合物在水稻与杂草间的选择性显著提高;由于其水溶性叫磺草酮(水中溶解度仅为磺草酮的 1/3 000)大幅度下降,且强的土壤吸附性改观了向下移行性(比磺草酮向下移行性下降 1/7 以下),从而有望向水田外流失减少,对环境的影响减轻了。该药剂杀草谱广,对水稻安全,能防除水田中主要杂草,尤其对长期以来难以防除的具盲碎米莎草的萤蔺类效果最为明显,用量为 300 g/hm²^[23]。此药剂还可有效防除由畦边延向本田的假稻、稻状

秕壳草和难除杂草疣草等,此外还有处理时期宽和持效期长的特点。

另外,对双环磺草酮进行的代谢研究表明,双环磺草酮在植物中、水田中和土壤中的代谢物具有抑制植物体内 HPPD 的作用,使植物呈现白化现象。也就是说,对酶有抑制作用的物质实质上是双环磺草酮的水解物。

双环磺草酮结构式:



目前双环磺草酮已有数十个混剂,主要是与吡嘧磺隆、噁嗪草酮、唑草胺、杀草隆、苜草唑和四唑嘧磺隆的混剂^[2]。其应用范围不断扩大,是日本水稻田主要应用的除草剂,到 2003 年应用该除草剂产品面积达 70 万 hm²,约占水稻总面积的 24%^[24]。

5 Tefuryltrione

Tefuryltrione 是拜耳公司 20 世纪 80 年代开发的主要用于水稻田和玉米田的除草剂,对一年生和多年生杂草,包括具芒米莎属和对磺酰脲类除草剂有耐药性的杂草具有十分有效的防除作用^[23]。2010 年以商品名 Get-Star 在日本登记用于水稻,目前销售额低于 0.1 亿美元。

6 正在研发的三酮类除草剂

6.1 Bicyclopyrone

该剂为先正达公司开发,2003 年申请专利的三酮类除草剂。此产品可用于玉米和甘蔗等旱田作物田,芽前或芽后使用能够有效防除阔叶和禾本科杂草^[24]。

6.2 Ketospiradox

该剂为杜邦公司开发的三酮类除草剂,主要用于玉米田防除一年生阔叶和部分禾本科杂草^[24]。

7 结 语

三酮类除草剂是 HPPD 抑制剂除草剂,在 HPPD 抑制剂除草剂中期全球销售额占据很大份额。尤其是三酮类除草剂硝磺草酮不仅在 HPPD 抑制剂除草剂销售额中占据首位,而且在全球除草剂销售额中位列第 5 位。

硝磺草酮主要用于有效防除玉米田一年生阔叶

杂草和某些禾本科杂草。它不仅对玉米安全, 而且对环境、后茬作物安全; 尤其对磺酰脲类除草剂产生抗性的杂草有效, 是替代长期使用和残留期长的莠去津等三氮苯类除草剂的重要品种。

除此之外, 值得大家关注的还有环磺酮和双环磺草酮。

环磺酮的活性高于硝磺草酮, 对多种杂草有很强的杀灭作用, 无残留活性, 有较强的抗雨水冲刷能力。此产品用于玉米田防除多种杂草, 在作物的整个生长期保持良好的除草活性, 对阔叶杂草也能进行较好的防控, 而且不会对大豆等下一茬作物造成危害。

双环磺草酮是新颖的水稻田三酮类除草剂品种。该产品具有双环和苯硫醚的独特结构, 由于有对靶标酶逐步释出的化学特性, 较作为旱田除草剂开发的苯甲酰环己二酮化合物在水稻与杂草间的选择性显著提高。由于其水溶性大幅度下降, 且强的土壤吸附性改观了向下移行性, 从而有望向水田外流失性降低, 对环境的影响减轻了。该药剂杀草谱广, 对水稻安全, 能防除水田中主要杂草, 尤其是对长期以来难以防除的具盲碎米莎草的萤蔺类效果最为明显, 此外还有处理时期宽和持效期长的特点。

参 考 文 献

- [1] 吴彦超, 胡方中, 杨华铮. HPPD 抑制剂的研究进展[J]. 农药学报, 2001, 13(3): 1-10.
- [2] 张一宾. HPPD 抑制剂类除草剂及其市场开发进展[J]. 现代农药, 2013, 12(5): 5-8.
- [3] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 109.
- [4] 全国农药信息总站. 世界农药市场与农药品种概述[C]//全国农药信息总站. 第 16 届全国农药信息交流会暨“蓝生生化”农药论坛论文集. 杭州, 2009: 134-136.
- [5] 李美, 赵德友, 宋国春, 等. 磺草酮对玉米的安全性及除草效果评价[J]. 农药, 2003, 42(8): 34-35.
- [6] 王广祥, 赵华, 姜纬明, 等. 磺草酮油悬浮剂防除玉米田杂草田间药效试验[J]. 吉林农业大学学报, 2004, 26(4): 434-437.
- [7] 龙建平, 李忠华, 安伟良, 等. 助剂对磺草酮增效作用研究[J]. 杂草科学, 2005, (1): 30-31.
- [8] 王秋霞, 白殿奎, 苏少泉, 等. 磺草酮防除玉米田杂草效果及甲酯化植物油对磺草酮活性的影响[J]. 农药, 2003, 42(7): 25-29.
- [9] 刘迎, 王金信, 鲁梅, 等. 5 种助剂对磺草酮增效作用及其对玉米安全性研究初报[J]. 现代农药, 2005, 4(5): 34-36.
- [10] 贺敏, 贾春虹, 平华. 三酮类除草剂硝磺草酮的环境行为研究进展[J]. 农药, 2012, 51(6): 402-404, 423.
- [11] 刘洋. 新型硝磺草酮除草剂在甘蔗田的应用技术[J]. 农药市场信息, 2014, 503(14): 41-42.
- [12] 程春生, 魏征云, 秦福涛, 等. 硝磺草酮危险性研究[J]. 农药, 2012, 51(6): 419-421.
- [13] 张家斌. 甲基磺草酮悬浮剂的助剂研制[C]//中国农药工业协会. 第十二届全国农药交流会论文集. 上海, 2012: 117-123.
- [14] 高宗军, 李美, 高兴祥, 等. 烟嘧磺隆与硝磺草酮、氰草津混用的联合作用[J]. 农药, 2007, 46(10): 704-706.
- [15] 麻崔丽, 董妍, 吴志会. 15%硝磺草酮悬浮剂防治夏玉米田杂草药效试验研究[J]. 河北农业科学, 2012, (10): 56-59.
- [16] 陈克付, 贾增坡, 龚国斌, 等. 烟嘧·甲基磺草酮 36%油悬浮剂玉米田间药效试验[J]. 农业科学与管理, 2010, 31(12): 50-52.
- [17] 叶萱译. 甲基磺草酮与莠去津或灭草松混用防除玉米田的油莎草和香附子[J]. 世界农药, 2008, 40(6): 47.
- [18] 龚国斌, 贾增坡, 何世仓, 等. 46%硝磺·异丙·莠 SC 玉米田田间药效及安全性试验[C]//中国农药工业协会. 第十三届全国农药交流会论文集. 上海, 2012: 90-93.
- [19] 严秋旭. 世界除草剂市场概述[J]. 农药快讯, 2013, (22): 29-35.
- [20] 段又生. 浅析全球除草剂市场近况剂研发趋势[J]. 中国农药, 2013, 9(1): 37-41.
- [21] 杨吉春, 吴昕, 任兰会, 等. 除草剂开发的新进展[J]. 农药, 2012, 51(8): 547-549, 572.
- [22] 张一宾. 除草剂双环磺草酮的研究开发[J]. 世界农药, 2006, 28(2): 9-14.
- [23] 周蕴斌, 李正名. HPPD 抑制剂类除草剂作用机制和研究进展[J]. 世界农药, 2013, 35(1): 1-7.
- [24] 张一宾. 近年来全球正在研发的化学农药品种[J]. 世界农药, 2013, 35(1): 12-15.