

# 从百草枯的禁限到含吡啶基除草剂的开发

张一宾, 钱虹

(上海市农药研究所, 上海 200032)

**摘要:** 吡啶及其衍生物是一类重要的中间体, 百草枯是吡啶下游消费量最大的应用领域。中国对百草枯的禁用影响了吡啶的生产。还介绍了吡啶类其他农药的市场情况。

**关键词:** 吡啶; 百草枯; 敌草快; 除草剂

## From the ban of paraquat to the development of herbicides containing pyridyl

ZHANG Yi-bin, QIAN Hong

(Shanghai Institute of pesticides, Shanghai 200032)

**Abstract:** Pyridine and its derivatives are important chemical raw materials or intermediates. Paraquat is top 1 pesticide in consumption of pyridine. The ban or limit of use of paraquat in China brings great influence on the pyridine production. The development and application of pesticides containing pyridine moiety were introduced in this paper.

**Key words:** pyridine; paraquat; diquat; herbicides

吡啶及其衍生物是一类十分重要的化工原料或中间体, 被广泛应用于农药、医药、饲料添加物、抗菌防霉剂、香料、炸药、染料、溶剂及航天事业。目前, 全球吡啶的产能为 18 万~20 万 t/a, 年产量约 12 万~15 万 t。除草剂百草枯是耗用吡啶最多的农药品种, 也是消耗吡啶最多的化工产品。据悉, 生产 1 吨 100% 百草枯需要耗用 0.95t 的吡啶。如今, 全球每年用于百草枯的吡啶约 6 万~7 万 t。中国是全球最大的吡啶生产国, 也是百

草枯最主要的生产国。我国百草枯的禁限对我国吡啶生产造成极大影响<sup>[1]</sup>。

### 1 有关百草枯和敌草快

百草枯是最大的吡啶类农药, 敌草快是最早上市的吡啶类除草剂。敌草快于 1958 年上市, 百草枯于 1962 年上市, 前者比后者晚 4 年。图 1 为百草枯和敌草快的结构式<sup>[2]</sup>;

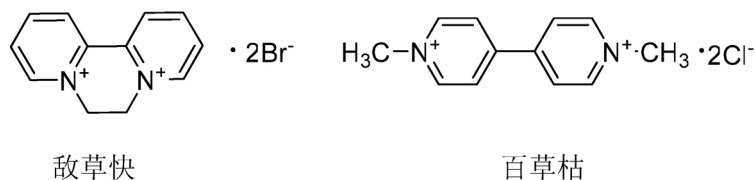


图 1 敌草快和百草枯的结构式

从结构看, 这 2 个除草剂均为联吡啶的结构, 敌草快由 2 个溴离子、百草枯由 2 个氯离子组成的卤素化合物。由于敌草快以溴素为原料, 相对而

言, 敌草快的成本高于百草枯, 故使后 4 年上市的百草枯市场远大于敌草快。表 1 为百草枯和敌草快的急性毒性。

收稿日期: 2015-11-26

作者简介: 张一宾, 教授级高工, 致力于国内外农药研发、生产及农药市场的信息研究。

表 1 百草枯和敌草快的急性毒性

	百草枯	敌草快
对大鼠急性经口 LD <sub>50</sub> /(mg/kg)	129~157	231
对大鼠急性经皮 LD <sub>50</sub> /(mg/kg)	911	50~100

从毒性数据看,百草枯和敌草快均为中等毒性,但百草枯却是引起人畜死亡(或中毒)最主要的农药品种之一,现在中国已将其列入高毒农药而被禁限。这是由于百草枯进入人畜体内会导致不可逆的内脏器官纤维化以致死亡,特别是百草枯水剂为几近无色的透明液,容易经口服入而自杀或误服。已知晓百草枯为氯化物,而敌草快为溴化物,离子化的溴元素会产生强刺激性的黄色气体,使人难以经口服入,大大减少了自杀或服用的念头。故而由敌草快引起的死亡的例子远少于百草枯。现我国拟将敌草快也列为禁限的高毒农药之列,笔者认为值得商榷。对于百草枯制剂,规定必须加入催吐剂,但仍有事故发生。为安全起见,对于敌草快也要求必须加入催吐剂。

由于耕种制度的变化,近 10 年来,除了 2010 年百草枯世界市场较 2009 年略有下降外,总体呈增长趋势,而敌草快亦如此。表 2 即为近 10 年来全球百草枯和敌草快的市场变化<sup>[3~7]</sup>。

表 2 近 10 年来全球百草枯和敌草快的市场

年 份	百草枯市场 /亿美元	敌草快市场 /亿美元
2003	3.75	0.51
2005	3.70	0.65
2007	5.10	1.45
2009	6.25	1.70
2010	5.85	1.60
2011	6.40	1.95
2012	6.85	1.95

## 2 由吡啶或其衍生物合成的主要农药品种

目前,以吡啶或其衍生物合成上市农药品种如下:

### 2.1 以吡啶或其衍生物合成的主要杀虫剂

(1) 有机磷类:毒死蜱,甲基毒死蜱;  
(2) 新烟碱类:吡虫啉、啉虫脒、烯啶虫胺、噻虫啉、啉虫啉、氟啶虫胺胍、flupyadifluron、呋虫啉(我国开发品种);

(3) 苯甲酰胺类:氟啶脲、啉虫脲;

(4) 双酰胺类:氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺、cycloaniliprole;

(5) 其他类:吡蚜酮、吡丙醚、啉虫丙醚、triflumezopyrim、pyreprole 等。

### 2.2 以吡啶或其衍生物合成的杀菌剂品种

该品种有甲氧基丙烯酸酯类啉氧菌酯,以及琥珀酸脱氢酶(SDH)抑制剂类啉酰菌胺、氟吡菌胺、环啉菌胺、氟啉菌酰胺、吡菌酰胺、啉菌噁唑、啉斑肟、氟啉胺、吡菌苯威、pyrifenone 等。

### 2.3 由吡啶或其衍生物合成的除草剂品种

除前述的百草枯、敌草快等联吡啶类外还有:

(1) 磺酰脲类:砒啶磺隆、啉啶磺隆、三氟啉磺隆、烟啶磺隆、磺酰磺隆等。

(2) 吡啶类:氯氟吡氧乙酸、三氟吡氧乙酸、二氯吡啶酸、氯氨吡啶酸、氯氨吡啶酸、halauxifen。

(3) 芳氧苯氧丙酸类:吡氟禾草灵、吡氟甲禾灵、炔草酯。

(4) 其他类:异噁唑草醚、吡氟酰草胺、百草敌、氟吡酰草胺、氟吡草胺及 bicyclopyron 等。

### 2.4 由吡啶或其衍生物合成的植物生长调节剂品种

由吡啶及其衍生物合成的植物生长调节剂有氟吡脲、抗倒脲、丰啉醇。

## 3 主要含吡啶基除草剂的市场发展

### 3.1 销售额上亿美元的含吡啶基除草剂

表 3 列出了全球 2012 年销售额上亿美元的含吡啶基除草剂品种<sup>[7]</sup>。

表 3 全球 2012 年销售额上亿美元的含吡啶基除草剂品种

品 种	销售额/亿美元
百草枯	6.85
烟啶磺隆	2.90
氯氨吡啶酸	2.65
二氯吡啶酸	2.15
氯氨吡氧乙酸	2.05
炔草酯	2.00
敌草快	1.95
氯氨吡啶酸	1.80
吡氟甲禾灵	1.55
三氟吡氧乙酸	1.45
吡氟酰草胺	1.25
吡氟禾草灵	1.05

以下为除百草枯和敌草快外,近 10 年来各个含吡啶基除草剂的市场发展情况。

(1) 烟啶磺隆

烟啶磺隆为磺酰脲类除草剂,表 4 为其 2003

~2012年市场情况，该除草剂2007~2012年年均增长率为8.8%。2-氯烟酸为合成烟嘧磺隆吡啶中间体<sup>[3~7]</sup>。

表4 2003~2012年烟嘧磺隆的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.85
2005	1.80
2007	2.30
2009	2.65
2010	2.70
2011	2.80
2012	2.90

#### (2) 氨基吡啶酸

表5为吡啶类除草剂氨基吡啶酸2003~2012年市场情况，2007~2012年年均增长率为26.2%。所用吡啶中间体为2-甲基吡啶。

表5 2003~2012年氨基吡啶酸的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.50
2005	2.10
2007	2.30
2009	2.20
2010	2.15
2011	2.25
2012	2.65

#### (3) 二氯吡啶酸

二氯吡啶酸亦为吡啶类除草剂，表6为该除草剂近10年的销售额，2007~2012年年均增长率为13.2%。所用吡啶中间体为2-甲基吡啶<sup>[3~6]</sup>。

表6 近10年二氯吡啶酸的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.05
2005	1.00
2007	1.20
2009	1.55
2010	1.60
2011	1.90
2012	2.15

#### (4) 氨基吡氧乙酸

该除草剂也为吡啶类除草剂，表7为其2003~2012年市场销售情况，2007~2012年年均增长率为8.9%。所用吡啶中间体为五氯吡啶<sup>[3~6]</sup>。

表7 2003~2012年氨基吡氧乙酸的 sales 情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.15
2005	1.85
2007	1.85
2009	2.20
2010	2.10
2011	2.25
2012	2.05

#### (5) 氯氨基吡啶酸

氯氨基吡啶酸为近年来发展最为迅速的吡啶类除草剂，表8即为其2009~2012年市场情况，2009~2012年年均增长率为28.6%。从其2006年上市，短短几年即成为销售额上亿美元的除草剂品种，2-甲基吡啶为其合成中间体<sup>[3~6]</sup>。

表8 近10年来氯氨基吡啶酸的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	—
2005	—
2007	—
2009	1.00
2010	1.28
2011	1.40
2012	1.80

#### (6) 三氯吡氧乙酸

表9为三氯吡氧乙酸2003~2012年市场情况，该除草剂2007~2012年年均增长率为3.6%。所用吡啶中间体为四氯吡啶<sup>[3~6]</sup>。

表9 2003~2012年三氯吡氧乙酸的 sales 情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.05
2005	1.25
2007	1.35
2009	1.25
2010	1.35
2011	1.40
2012	1.45

以上(2)~(6)均为吡啶类灭生性除草剂，其中有几个品种增长十分迅速，他们也是取代百草枯的很好品种。

## (7) 炔草酯

该剂为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂, 表 10 为炔草酯 2003~2012 年的市场发展情况, 2007~2012 年年均增长率为 2.8%。所用吡啶中间体为 2,5-二氯-3-硝基吡啶<sup>[3~7]</sup>。

表 10 2003~2012 年炔草酯的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.75
2005	2.10
2007	1.70
2009	1.50
2010	1.75
2011	2.00
2012	1.95

## (8) 吡氟甲禾灵

吡氟甲禾灵亦为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂, 其中间体为 3-甲基吡啶, 表 11 为 2003~2012 年该除草剂市场销售情况。该剂销售额曾一度下降, 但在 2007~2012 年年均增长 2.8%<sup>[3~7]</sup>。

表 11 2003~2012 年吡氟甲禾灵的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.15
2005	1.30
2007	1.35
2009	1.20
2010	1.30
2011	1.50
2012	1.55

## (9) 吡氟禾草灵

吡氟禾草灵亦为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂, 其所用吡啶中间体为 3-甲基吡啶, 表 12 为 2003~2012 年该除草剂市场销售情况, 该剂曾一度下降, 但在 2007~2012 年年均增长 4.9%<sup>[3~7]</sup>。

表 12 近 10 年吡氟禾草灵的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.35
2005	1.15
2007	1.25
2009	1.10
2010	0.09
2011	0.9
2012	1.05

## (10) 砒啶磺隆

该剂为除烟砒啶磺隆外又一销售额上亿的含吡啶基磺酰脲类除草剂, 2-氟吡啶是其中间体, 表 13 为该除草剂 2003~2012 年的市场销售情况, 2007~2012 年年均增长率为 -2.2%<sup>[3~7]</sup>。

表 13 2003~2012 年砒啶磺隆的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.05
2005	1.35
2007	1.45
2009	1.00
2010	1.25
2011	1.40
2012	1.30

## (11) 吡氟酰草胺

吡氟酰草胺为销售额上亿美元的其他结构类含吡啶基的除草剂, 表 14 为该除草剂 2003~2012 年的销售情况, 该剂 2007~2012 年年均增长率为 -2.2%。其所用吡啶中间体为 2-氯-3-甲基吡啶<sup>[3~7]</sup>。

表 14 2003~2012 年吡氟酰草胺的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	1.05
2005	1.35
2007	1.45
2009	1.00
2010	1.25
2011	1.40
2012	1.30

除了上述 11 个销售额上亿美元的含吡啶基的除草剂外, 尚有几个销售额不足 1 亿美元的含吡啶基的除草剂。

## 3.2 销售额不足 1 亿美元的含吡啶基除草剂

## (1) 三氟啶磺隆

三氟啶磺隆为磺酰脲类除草剂, 表 15 为该除草剂 2003~2012 年销售情况, 该剂 2007~2012 年年均增长率为 3.4%。三氟啶磺隆的吡啶中间体为 2-氨基-3-羟基吡啶<sup>[3~7]</sup>。

表 15 2003~2012 年三氟啶磺隆的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	<0.30
2005	0.42
2007	0.55
2009	0.60
2010	0.60
2011	0.7
2012	0.65

## (2) 啶嘧磺隆

啶嘧磺隆为效果极佳的磺酰脲类除草剂，表 16 为该除草剂 2003~2012 年销售情况，该剂 2007~2012 年年均增长率为 0。其目前价格较高，影响其市场销售，如它的中间体价格能下降，则该除草剂前景将十分看好。2-氯-3-三氯甲基吡啶为其中间体<sup>[3~7]</sup>。

表 16 2003~2012 年啶嘧磺隆的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	—
2005	<0.3
2007	0.35
2009	0.35
2010	0.35
2011	0.35
2012	0.35

## (3) 磺酰磺隆

该磺酰脲类除草剂的销售波动较大，其吡啶中间体为 3-氨基吡啶。表 17 为磺酰磺隆 2003~2012 年销售情况，其 2007~2012 年的年均增长率为 -6.0%<sup>[3~6]</sup>。

表 17 2003~2012 年磺酰磺隆的销售情况

年 份	销售额/亿美元
2003	0.50
2005	0.75
2007	0.60
2009	0.45
2010	0.50
2011	0.70
2012	0.55

## (4) 氟吡酰草胺

该除草剂的销售市场近 10 年来一直为 <0.3 亿美元，市场甚小，它的中间体为 3-甲基吡啶。

## 4 近几年新开发的含吡啶基的除草剂

吡啶基由于其良好的化学性能及特有的生物活性，至今仍是人们在创制新除草剂中所选择的对象。以下为近几年新开发的含吡啶基新除草剂的品种<sup>[7~8]</sup>。

## (1) 甲氧磺草胺 (pyroxsulam)

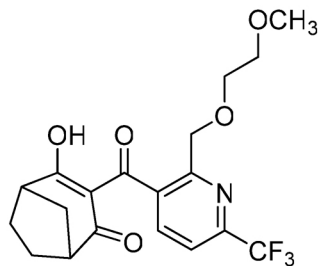


图 2 甲氧磺草胺结构式

甲氧磺草胺为陶氏益农公司开发的磺酰脲类芽后除草剂，主要用于谷物防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草，该剂对小麦十分安全，其于 2001 年 11 月申请专利。

## (2) bicyclopyrone

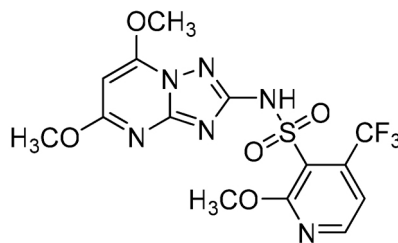


图 3 bicyclopyrone 结构式

bicyclopyrone 为先正达公司开发的旱田除草剂，其与 SDS 生物技术开发公司开发的双环磺草酮为同系物，2003 年申请专利。

## (3) halauxifen

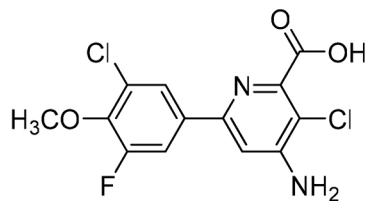


图 4 halauxifen 结构式

halauxifen 为由美国陶氏益农开发的吡啶酸类除草剂，以 140g/ha 的剂量可有效防除多种旱田杂草，系灭生性除草剂。其于 2012 年最早介绍，并申请专利。

## 5 结语

无可置疑,百草枯的禁限会对灭生性除草剂市场及其中间体吡啶的生产带来一定的影响,然而,其也为吡啶的深层次发展带来机遇,如何填补空白、改革工艺、开发新产品、拓展应用将是吡啶及其衍生物的发展方向。

### 参考文献

[1] 申桂英,姚云成,张一宾.吡啶类化合物及其应用[M].北京:化学工业出版社,2014.

[2] 刘长令.世界农药大全-除草剂卷[M].北京:化学工业出版社,2002.

[3] 张一宾,张悛.世界农药新进展[M].北京:化学工业出版社,2007.

[4] 张一宾,张悛,伍贤英.世界农药新进展(二)[M].北京:化学工业出版社,2010.

[5] 张一宾,张悛,伍贤英.世界农药新进展(三)[M].北京:化学工业出版社,2014.

[6] 张一宾,张悛.世界农药新进展(四)[M].北京:化学工业出版社(即将出版).

[7] 大野竜太.近年公开された农药活性化合物[J].日本农药学会志,2014,39(1):69-77.

[8] ファインケミカル編集部.新农药の開発[J].ファインケミカル,2014,43(3):44-56.

## 细分市场搞新品开发,特色技术抢行业高地 浙江力普构建嵊州市粉碎设备科技创新服务平台精彩纷呈

科技创新服务平台是浙江省区域科技创新体系建设的重要组成部分。国家高新技术企业,中国粉碎技术领航者——浙江力普粉碎设备有限公司经绍兴市科技局批准获建绍兴市 2012 年公共科技创新平台——嵊州市粉碎设备科技创新服务平台以来,在超细粉碎设备领域多方位创新,长袖善舞,精彩纷呈。

一是高起点,立足高端客户,细分市场,定向精准开发新产品

该公司专门为上市公司、世界 500 强等高端客户精心设计、量身定做,以此作为企业的战略突破点,有力拓展了产品在国内外市场的品牌影响。同时,借力国家重点扶持的新材料、新能源等战略性新兴产业,瞄准纳米碳酸钙、石墨球化粉碎、精制棉粉碎制备纤维素醚多个细分市场,成功抢占高端粉碎设备领域制高点,助推产业转型升级。

浙江力普研发的“低成本、节能和无污染纳米级碳酸钙的粉碎成套生产线”,解决了纳米碳酸钙分散解聚的技术难题,使碳酸钙产业向纳米级转型升级提供了技术装备支撑。该项目在 2015 年全国碳酸钙行业年会上,荣获中国无机盐工业协会碳酸钙行业分会、中国碳酸钙协会行业专家组联合颁发的专家认定证书,一致认定“浙江力普纳米钙粉碎分散成套生产线为碳酸钙生产节能降耗技术和设备”。这是该生产线获得国家发明专利、列入浙江省新产品和省科技创新项目之后的又一殊荣。在 2015 第一届嵊州市创客、创新项目大赛中荣获十佳创新项目。

我国对于石墨粉的粉碎技术一直比较落后,往往是将粗加工石墨粉出口到国外加工,再从国外进口使用,这样一来成本增加、利润降低。浙江力普公司研制出的石墨粉碎球化生产线,技术处于国际领先水平,为国内的粉体行业解决了一大难题,吸引并成了日本、巴西客商的首选。

作为中国纤维素行业协会会员单位,浙江力普积极吸收国外先进粉碎技术,消化再创新,在精制棉、棉浆纸制备纤维素醚的粉碎加工技术领域获得重大突破,处于领先优势。自主研发的精棉粉碎成套生产线集打散、检测、粉碎、集料、除尘于一体,实现了精制棉制备纤维素的规模化生产并有效的集尘,前不久列入 2015 年嵊州市科技计划。该生产线与纤维素成品粉碎机、湿粉碎机三项产品已经在纤维素行业中广泛应用,客户涵盖国内规模前十位的纤维素醚生产企业并获得高度认可。

二是新战略,以专利保护为核心,构建特色技术产品链,打造行业品牌

浙江力普以专利特色技术构建产品链,积极打造粉碎设备行业名牌产品,成效显著。该公司立足自身拥有的粉碎设备特色技术领域优势,开发出行业领先,拥有 8 项国家专利的纳米碳酸钙分散粉碎生产线,集粉碎、分级、集料、除尘于一体,高效节能环保,是国内顶尖的粉碎设备。其他如石墨粉碎球化成套设备;黄原胶、瓜尔胶精细粉碎以及精制棉制备纤维素醚的粉碎加工技术等一系列新产品,构筑成专利产品技术链,以特色优势专利产品成功抢占粉碎设备高端市场。(丁文)