

◆ 品种介绍 ◆

# 除草剂硝磺草酮的应用与开发进展

柏亚罗, 陈燕玲

(江苏省农药研究所股份有限公司, 南京 210024)

**摘要:** 硝磺草酮是先正达开发的HPPD抑制剂类除草剂, 自2001年上市以来, 总体上呈现高速增长态势, 2014年其销售额达6.70亿美元, 2002—2014年的复合年增长率高达16.9%。硝磺草酮现已成为全球第四大除草剂, 玉米田第一大选择性除草剂。综述了硝磺草酮的发展历程、市场概况及其应用与开发进展。

**关键词:** 硝磺草酮; 除草剂; 市场; 应用与开发; 进展

中图分类号: TQ 457.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2016.02.011

## Progress on Application and Development of Mestriane as a Herbicide

BAI Ya-luo, CHEN Yan-ling

(Jiangsu Pesticide Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210024, China)

**Abstract:** Mesotrione is a herbicide as HPPD inhibitor developed by Syngenta. Since its first launch in 2001, the sales have risen quickly up to \$670 million in 2014 with the CAGR during 2002-2014 up to 16.9%. Mesotrione ranked the forth in the global leading herbicides, and ranked the first in maize selective herbicides. The paper introduced the R&D history, the market profile of mesotrione, as well as the progress on its application and development.

**Key words:** mesotrione; herbicide; market; application and development; progress

硝磺草酮是对羟基苯基丙酮酸双氧化酶(HPPD)抑制剂, 是先正达公司继磺草酮之后开发的又一个三酮类除草剂。其活性数倍于磺草酮, 安全性也较之有明显提升, 加之其适配性强, 上市以来新品不断, 已形成了独特的产品系列。

硝磺草酮于2001年登记并上市, 2002年便收获了超过1亿美元的销售额, 此后几乎每年都有不同程度的增长, 2002—2014年间实现了16.9%的复合年增长率。

硝磺草酮具有稳定、优秀的产品性能, 是中国乃至全球杰出的玉米田除草剂, 在玉米田阔叶杂草、恶性杂草及抗性杂草防除方面发挥了重要作用, 开启了玉米田苗后安全、快速除草的新时代。

在先正达畅销产品排行榜中, 硝磺草酮位居第三<sup>[1]</sup>; 在全球除草剂排行榜中, 硝磺草酮位居第四; 在玉米田选择性除草剂以及HPPD抑制剂类除草剂中, 硝磺草酮均位列第一<sup>[2]</sup>。

## 1 HPPD抑制剂及硝磺草酮的发展历程

硝磺草酮由捷利康(现先正达)公司发现, 是R. A. Wichert等1999年在英国布赖顿植保会议上介绍的除草剂<sup>[3]</sup>。其2001年首先在美国登记和上市<sup>[4]</sup>, 由先正达公司生产<sup>[5]</sup>。

硝磺草酮是先正达继磺草酮之后开发的第2个三酮类除草剂。与磺草酮相比, 硝磺草酮在一些阔叶杂草的防除和作物安全方面都作了改进<sup>[3]</sup>。其生物活性甚至在磺草酮10倍以上, 具有更大的开发潜力与竞争性。

硝磺草酮与由Bottlebrush植物红千层自然产生的除草剂类似, 并由化合物纤精酮(leptospermane)衍生而来, 该成分是一些植物杀死竞争植物的秘密武器。研究人员最先试验了化合物2-(2-硝基-4-三氟甲基苯甲酰基)-环己烷-1,3-二酮, 发现了磺草酮、硝磺草酮和双环磺草酮等, 从而开发了HPPD抑制

剂类除草剂<sup>[3]</sup>。

HPPD抑制剂类除草剂是一组结构不完全相关的产品,但它们都通过抑制类胡萝卜素生物合成过程中的HPPD而起效<sup>[2]</sup>。早在1985年就有报道,HPPD或将成为除草剂开发的新靶标。20世纪80年代开发了吡唑类品种之后,三酮类的磺草酮、硝磺草酮和双环磺草酮,异噁唑类的异噁唑草酮以及新近发现的二酮腈类和二苯酮类化合物等一些广谱、高效新品种相继被开发。以HPPD为靶标的化合物类型不断增多,是除草剂新品种开发的重要源泉之一。目前,全球HPPD抑制剂类除草剂共有10多个上市品种<sup>[6]</sup>。

近年来,HPPD抑制剂类除草剂销售快速增长。2014年,其全球销售额为13.92亿美元,同比增长3.7%,2009—2014年的复合年增长率为13.6%。由于不断有新产品上市,所以该类产品的市场增长仍可能延续。在HPPD抑制剂类除草剂中,硝磺草酮的销售居于首位<sup>[2]</sup>。目前,硝磺草酮已成为先正达第一大选择性除草剂,是公司继啶菌酯和噻虫嗪之后的第三大杰出产品<sup>[1]</sup>;为全球第四大除草剂,仅次于草甘膦、百草枯和2,4-滴<sup>[2]</sup>。

## 2 产品与市场开发

### 2.1 登记与上市

2001年6月,硝磺草酮在美国首先取得登记,同年,还在法国和荷兰取得登记<sup>[3]</sup>。是年,硝磺草酮在美国、德国和奥地利上市,2002年在法国上市。登记产品都用于玉米田,商品名都为Callisto<sup>[7]</sup>。

1998年,捷利康(现先正达)向欧盟递交了硝磺草酮作为新有效成分的登记申请,2003年10月1日,该产品被列入欧盟农药登记指令(91/414)附录1[即欧盟农药登记条例(1107/2009)已登记有效成分名单]<sup>[3]</sup>。现登记有效期已被延长至2016年7月31日。英国为文件起草国<sup>[8]</sup>。

2005年,硝磺草酮在中国取得了为期7.5年的行政保护,授权号为NB-US2005020229,保护期至2012年8月2日<sup>[9]</sup>。

2005年,先正达在我国登记94%硝磺草酮原药和推广10%硝磺草酮悬浮剂(商品名千层红)<sup>[10]</sup>;2006年,开始推广550 g/L硝磺·莠去津悬浮剂(商品名耕杰)<sup>[11]</sup>。

2012年7月19日,安徽中山化工有限公司硝磺草酮水分散粒剂产品获得首批登记,它们是75%硝磺草酮水分散粒剂、80%硝磺·莠去津水分散粒剂(8%硝磺草酮+72%莠去津)。

2014年,先正达开创性地把硝磺草酮应用在我国移栽水稻田,商品名为达将特(5%硝磺·丙草胺颗粒剂,4.4%丙草胺+0.6%硝磺草酮)<sup>[12]</sup>。

欧盟官网显示,目前欧盟已有26个成员国登记了硝磺草酮。它们分别为:奥地利、比利时、保加利亚、塞浦路斯、捷克、德国、丹麦、爱沙尼亚、希腊、西班牙、法国、克罗地亚、匈牙利、爱尔兰、意大利、立陶宛、卢森堡、拉脱维亚、荷兰、波兰、葡萄牙、罗马尼亚、瑞典、斯洛文尼亚、斯洛伐克和英国<sup>[8]</sup>。

截至2016年1月,我国登记的硝磺草酮产品共211个,其中原药登记18个,单剂82个,复配产品111个。登记作物包括:玉米田、草坪(早熟禾)和甘蔗等<sup>[13]</sup>。

总之,硝磺草酮现已在世界上50多个国家登记和上市。

硝磺草酮既有单剂,又有复配产品。其配伍产品包括:特丁津、莠去津、草甘膦、烟嘧磺隆、噻草酸甲酯、丙草胺、解草嗪+精异丙甲草胺、草甘膦+精异丙甲草胺、莠去津+精异丙甲草胺、特丁津+精异丙甲草胺、砒啶磺隆+氯嘧磺隆、砒啶磺隆+双苯噁唑酸乙酯、乙草胺+二氯吡啶酸、丙草胺+氟吡磺隆、烟嘧磺隆+氯氟吡氧乙酸异辛酯、烟嘧磺隆+莠去津、乙草胺+莠去津、异丙草胺+莠去津、辛酰溴苯腈+烟嘧磺隆、氰草津+莠灭净、bicyclopyrone+莠去津+精异丙甲草胺、环酯草醚+丙草胺+苯嘧磺隆以及解草嗪+精异丙甲草胺+莠去津等<sup>[5,13]</sup>。

硝磺草酮登记产品的主要剂型有:悬浮剂、悬乳剂、可分散油悬浮剂、水分散粒剂、颗粒剂和可湿性粉剂等<sup>[13]</sup>。

### 2.2 全球销售额

先正达原本对硝磺草酮预期年销售额为2亿美元<sup>[3]</sup>,然而,现实情况远远超出了先正达的预期。表1列出硝磺草酮上市以来的全球销售额<sup>[2-3,7]</sup>。

表1 硝磺草酮上市以来的全球销售额

时间/年	销售额/亿美元	时间/年	销售额/亿美元
2001	上市	2008	4.85
2002	1.03	2009	4.45
2003	1.80	2010	4.65
2004	2.70	2011	5.35
2005	3.35	2012	6.20
2006	3.55	2013	6.60
2007	4.20	2014	6.70

硝磺草酮上市后的第1个全年,即2002年,便取得了1.03亿美元的销售额,2004年收获了2.70亿美元的销售,已经超越公司的期望值,时至2014年,

硝磺草酮的全球销售额达到了6.70亿美元。在2002—2014年的12年间,硝磺草酮的复合年增长率高达16.9%。

### 3 应用与开发进展

硝磺草酮为广谱、内吸、选择性、触杀型除草剂。芽前(用药量100~225 g/hm<sup>2</sup>)或芽后(用药量70~150 g/hm<sup>2</sup>)防除玉米田一年生阔叶杂草,如苍耳(*Xanthium strumarium*)、三裂叶豚草(*Ambrosia trifida*)、苘麻(*Abutilon theophrasti*)、藜(*Chenopodium*)、苋(*Amaranthus*)和蓼(*Polygonum* spp.)等,并能防除玉米田一些禾本科杂草<sup>[5]</sup>,尤其对磺酰脲类抗性杂草有效。

硝磺草酮为独特的玉米田除草剂。它对玉米田最难防治的阔叶杂草提供了优异防效,保证了作物的健康生长。其持效期长,用药适期灵活,可与多种产品复配,以更好地满足种植者对杂草防除的需求<sup>[4]</sup>。

硝磺草酮主要用于玉米,亦可用于草坪、甘蔗、水稻、洋葱、高粱和其他小宗作物等。

硝磺草酮不仅对玉米安全,而且对环境、后茬作物安全<sup>[7]</sup>。

#### 3.1 玉米田除草剂概况

玉米为中国乃至全球重要的粮食作物。2014年,全球玉米种植面积为1.756亿hm<sup>2</sup>,同比下降2.0%。其中,中国的玉米种植面积最大,为3 700万hm<sup>2</sup>,所占份额为21.1%;其次为美国,种植面积为3 666万hm<sup>2</sup>,占全球玉米种植面积的20.9%。中国已成为全球第一大玉米种植国。2009—2014年,全球玉米种植面积的复合年增长率为2.2%<sup>[14]</sup>。

2014年,玉米田所用农药的总销售额为63.33亿美元,同比下降1.0%,占全球作物用农药市场的11.2%;2009—2014年的复合年增长率为6.0%。其中,除草剂的销售额为43.51亿美元,占玉米田农药销售额的68.7%。因此,除草剂是玉米田最主要的农药类型。2009—2014年,全球玉米田除草剂销售额的复合年增长率为5.2%<sup>[14]</sup>。

玉米是除草剂的第二大用药作物,次于谷物。2014年,玉米田除草剂销售额前10位的品种有:草甘膦、硝磺草酮、莠去津、异丙甲草胺、乙草胺、烟嘧磺隆、tembotrione、百草枯、噻酮磺隆和2,4-滴。硝磺草酮是玉米田第二大除草剂,第一大选择性除草剂。玉米田除草剂销售市场前10位的国家有:美国、巴西、中国、法国、阿根廷、德国、墨西哥、罗马尼亚、意大利和匈牙利<sup>[14]</sup>。

玉米田除草剂市场是一个非常活跃的市场,这里既有老产品,更有新产品源源不断地补充进来。乙草胺、莠去津、草甘膦、2,4-滴丁酯、异丙甲草胺、溴苯腈、烟嘧磺隆、磺草酮、硝磺草酮等都已经是在玉米田使用了10年以上。近年来,新产品不断加盟,如苯唑草酮(2006年上市)、pethoxamid(2006年上市)、tembotrione(2007年上市)、噻酮磺隆(2009年上市)和苯嘧磺草胺(2009年上市)等。2015年初,先正达在美国成功登记玉米田除草剂莠去津、硝磺草酮、精异丙甲草胺和bicyclopyrone的四元复配产品(商品名Acuron),同年上市<sup>[1]</sup>。该产品上市首年便取得了1.00亿美元的销售额。上述新产品中,苯唑草酮和噻酮磺隆等已在我国玉米市场展现了不俗的销售业绩。

我国玉米田杂草常年发生面积在0.23亿hm<sup>2</sup>次以上,每年造成玉米损失90多亿kg。近年来,由于玉米耕作方式的改变,玉米田杂草发生加重,严重威胁玉米生产<sup>[15]</sup>。

1995年之前,是我国玉米田除草剂的苗前土壤封闭时代,除草剂主要以乙草胺、莠去津单剂或二者的桶混为主。1995年,我国玉米田除草剂市场发生第一场革命,大批复配制剂集中上市,如乙草胺与莠去津、异丙甲草胺与莠去津、丁草胺与莠去津等复配制剂。2000年,我国玉米田除草剂市场爆发第二场革命,烟嘧磺隆在我国推广上市,玉米田苗后除草方式开始被农民所接受。2006年,先正达在我国开始推广550 g/L硝磺·莠去津悬浮剂,标志着玉米田开始进入快速、安全除草时代,是我国玉米田除草剂市场的第三场革命。硝磺草酮及其复配制剂在国内大规模推广应用,与烟嘧磺隆等产品形成竞争态势<sup>[1]</sup>。

然而,从全球销售额来看,硝磺草酮远胜于烟嘧磺隆。其中,美国市场贡献很大。2014年,硝磺草酮在美国玉米田除草剂市场排名第二,所占份额为16.9%<sup>[14]</sup>。而且,硝磺草酮在美国市场几乎持续、稳定增长。同样,在中国市场,硝磺草酮的成长性也很好,2013年的增幅超过了20%。目前,硝磺草酮也已成为欧洲和巴西市场的重要产品<sup>[2]</sup>。

#### 3.2 耐硝磺草酮转基因作物的开发

硝磺草酮除在常规作物上使用外,拜耳和先正达还开发了耐硝磺草酮作物,未来硝磺草酮市场或将借助转基因作物获得进一步的增长。

2011年,先正达和拜耳达成协议,共同开发耐MGI除草剂(硝磺草酮、异噻唑草酮和草铵膦合称为

“MGI”)的SYHTOH2大豆。两公司已经向包括美国和加拿大在内的多个国家递交了这种大豆的登记申请,以及欧盟的进口许可<sup>[2]</sup>。

美国农业部动植物检疫局(APHIS)已经针对两公司开发的SYHTOH2大豆作出初步撤销管制决定。先正达和拜耳已经向美国环保署(EPA)申请登记硝磺草酮和异噁唑草酮,用于SYHTOH2大豆<sup>[16]</sup>。

这项技术的应用能显著提高大豆产量,此外用药的灵活性通过使用更有效、持效的除草剂也得到提高,从而实现了对杂草的持续控制和抗性管理<sup>[6]</sup>。

### 3.3 有待进一步开发的应用领域

硝磺草酮除主要用于玉米作物外,还可应用于水稻、甘蔗、草坪等领域。先正达还将其开发用于9种小宗作物上,为此,硝磺草酮在美国的登记资料延长保护3年<sup>[17]</sup>。

#### 3.3.1 水稻

硝磺草酮可以有效防除稻田低龄稗草和对磺酰脲类除草剂产生抗性的阔叶杂草及莎草等。针对水稻田阔叶杂草和莎草发生新趋势,硝磺草酮被申请在我国水稻田进行田间试验,用于防除稗草、千金子、雨久花/抗性雨久花、鸭舌草/抗性鸭舌草、陌上菜、狼把草、丁香蓼、鳢肠、浮萍、异型莎草、萤蔺/抗性萤蔺和牛毛毡等<sup>[12]</sup>。

2013年,瑞士先正达作物保护有限公司在我国登记了5%硝磺·丙草胺颗粒剂(0.6%硝磺草酮+4.4%丙草胺,商品名达将特),用于移栽水稻田,防除稗草、部分一年生阔叶杂草及莎草<sup>[13]</sup>。这是目前在我国水稻田登记的唯一含硝磺草酮的产品。2014年,该制剂在中国上市。按推荐剂量使用,其防效在90%以上<sup>[12]</sup>。

#### 3.3.2 甘蔗

虽然在国外市场,先正达已将基于硝磺草酮的产品用于甘蔗,并占据了一定的市场份额,但在国内,硝磺草酮在甘蔗上的使用刚刚起步,市场有待进一步开发。38%硝·灭·氟草津可湿性粉剂(14%氟草津+20%莠灭净+4%硝磺草酮)是山东中禾化学有限公司登记的产品,用于甘蔗田防除一年生杂草<sup>[13]</sup>。这也是我国目前唯一登记用于甘蔗田的硝磺草酮产品。

38%硝·灭·氟草津可湿性粉剂独特的作用机理确保其能快速、广谱防除甘蔗田多种阔叶杂草和主要禾本科杂草,安全性高。在推荐用量下,可有效防除马唐、狗尾草、牛筋草、稗草等禾本科杂草和苘麻、苍耳、反枝苋、红花酢浆草等阔叶杂草及抑制多

年生恶性杂草香附子等。

#### 3.3.3 草坪

40%硝磺草酮悬浮剂在国外已用于黑麦草、早熟禾、狗牙根、高羊茅等草坪,防除杂草。基于除草活性及对草坪的安全性、观赏品质等,国内试验表明,40%硝磺草酮悬浮剂480 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量)对早熟禾、狗牙根草坪安全,对供试杂草(反枝苋、藜和马唐)7叶期内防效在90%以上;其240 g/hm<sup>2</sup>(有效成分用量)处理对高羊茅草坪安全,对供试反枝苋、藜7叶期内防效可达90%。该药剂供试剂量范围内,对早熟禾的生物量及观赏品质无影响,但对其他供试草坪会产生一定影响。

江苏龙灯化学有限公司在我国登记了40%硝磺草酮悬浮剂,用于草坪(早熟禾),茎叶喷雾防除一年生杂草,有效成分用量为144~240 g/hm<sup>2</sup><sup>[13]</sup>。这是目前我国登记用于草坪的唯一的硝磺草酮产品,因此,该市场仍有较大的开发潜力。

## 4 竞争产品

在硝磺草酮的竞争产品中,有酰胺类除草剂中的乙草胺、异丙甲草胺、精异丙甲草胺等;有三嗪类除草剂中的莠去津、草净津、扑草净等;有磺酰脲类除草剂中的烟嘧磺隆、噁酮磺隆、甲酰氨基嘧磺隆、砒嘧磺隆等;有HPPD抑制剂中的异噁唑草酮、苯唑草酮、tembotrione、bicyclopyrone等;此外,还有灭草松、溴苯腈和二甲戊灵等。

这些产品谁将更具优势?谁能受到市场的持续青睐?还要具体分析产品性能、田间草相、杂草抗药性、转基因作物的开发、农民的用药理念以及新产品的开发策略等。其实,在玉米田除草剂市场,谁也不能独撑天下。即便是玉米田第一大选择性除草剂硝磺草酮,也需要依靠大量的复配产品来弥补自身的不足。

### 4.1 同类产品的竞争

异噁唑草酮是罗纳-普朗克公司1992年发现的异噁唑类除草剂。其1996年上市,现由拜耳生产和销售。经过20年的开发,其市场渐趋成熟,占据HPPD抑制剂和玉米田除草剂市场第二的位置。异噁唑草酮是替代甲草胺、乙草胺、异丙甲草胺以及莠去津等的重要除草剂之一。异噁唑草酮为内吸型除草剂,具选择性,通过植物的根和叶面吸收后,在韧皮部与木质部传导至整个植株。其广泛应用于玉米、甘蔗和甜菜等作物,芽前或芽后早期用药,防除50多种一年生禾本科杂草和阔叶杂草,持效期长达

8~10周。用药量为75~140 g/hm<sup>2</sup>[19]。2014年,异噁唑草酮的销售额为2.40亿美元,2009—2014年的复合年增长率为18.0%<sup>[2]</sup>。

Tembotrione是由拜耳2007年研制的三酮类玉米田除草剂,其活性高于硝磺草酮,对作物安全。2007年在奥地利首次上市,目前已在巴西、比利时、法国、德国、荷兰和美国等登记或上市<sup>[20]</sup>。Tembotrione 芽后用药,广泛防除玉米田阔叶杂草和禾本科杂草<sup>[5]</sup>。2014年,tembotrione的销售额为2.40亿美元,2009—2014年的复合年增长率为51.6%<sup>[2]</sup>。Tembotrione未来或将成为硝磺草酮强有力的竞争产品。

苯唑草酮为巴斯夫开发的吡唑酮类除草剂,2006年上市。该产品芽后防除玉米田一年生杂草<sup>[13]</sup>。苯唑草酮对玉米安全性高,所有大田品种、黏玉米、甜玉米、爆裂玉米等都能使用。苯唑草酮活性高,用量低(25.2~30.2 g/hm<sup>2</sup>)。其作用迅速,药后2 d内显效,且杂草很快死亡。苯唑草酮杀草谱宽,可混性强。不足之处为,低温(20℃以下)时,对马唐防效明显降低,使用成本偏高<sup>[10]</sup>。2014年,苯唑草酮的销售额为0.85亿美元,2009—2014年的复合年增长率为33.6%<sup>[2]</sup>。从产品性能来看,苯唑草酮未来应该是一个成长性很好的产品。

#### 4.2 其他产品的竞争

甲酰氨基嘧磺隆是由艾格福(现拜耳)公司于2001年上市的磺酰脲类除草剂。该产品为内吸性芽后除草剂,其安全剂为双苯噁唑酸。叶面喷洒施用,经叶部吸收,传导至整个植株,尤其是分生组织。植物受药后,分生组织首先褪绿、坏死,继而整个叶部褪绿、坏死,48 h内显症。甲酰氨基嘧磺隆可用于玉米田防除禾本科杂草及一些阔叶杂草等,用量为30~60 g/hm<sup>2</sup>。如果其与甲基磺隆钠盐混配,可以增强对阔叶杂草的防治谱<sup>[6]</sup>。2014年,甲酰氨基嘧磺隆的销售额为1.35亿美元,2009—2014年的复合年增长率为4.2%<sup>[2]</sup>。

烟嘧磺隆是由杜邦和石原产业株式会社同时发现并获得专利的磺酰脲类除草剂,1992年上市。该产品为选择性、内吸型除草剂。通过植物的叶面和根部吸收,并由木质部和韧皮部迅速传输到分生组织<sup>[3]</sup>。芽后施药,用药量为30~70 g/hm<sup>2</sup>,可防除玉米田一年生禾本科杂草和一些阔叶杂草等<sup>[5]</sup>。烟嘧磺隆不是对所有玉米安全,少数大田玉米品种需慎用。其应用技术要求严格,且施药后,死草速度慢<sup>[10]</sup>。所有这些都限制了烟嘧磺隆的发展。2014年,烟嘧磺隆的销售额为2.60亿美元,2009—2014年的复合

年增长率为-0.4%<sup>[2]</sup>。

精异丙甲草胺是由诺华(现先正达)公司于1981年开发的酰胺类除草剂,1997年上市<sup>[6]</sup>。先正达在异丙甲草胺的基础上,利用先进工艺成功获得了异丙甲草胺的活性体——S-体,即精异丙甲草胺。精异丙甲草胺除具有异丙甲草胺的优点外,在安全性和防治效果上比异丙甲草胺更胜一筹;同时,根据毒理学研究结果,其毒性要比消旋的异丙甲草胺低得多<sup>[21]</sup>。精异丙甲草胺主要用于玉米、高粱、棉花、甘蔗、马铃薯、大豆和花生等作物防除一年生禾本科杂草及部分阔叶杂草。种植前、芽前或芽后早期施用,用药量为0.6~1.6 kg/hm<sup>2</sup>。其常与阔叶杂草除草剂混合使用以扩大除草谱<sup>[6]</sup>。2014年,精异丙甲草胺(包括异丙甲草胺)的全球销售额为5.85亿美元,2009—2014年的复合年增长率为5.9%<sup>[2]</sup>。

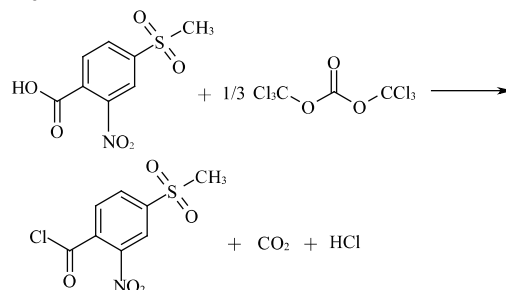
灭草松于1968年由A. Fischer首先报道,1972年由巴斯夫引入市场。其为光合电子传递抑制剂,作用于光系统中电子受体。灭草松为选择性、触杀型芽后除草剂,主要用于冬、春小麦防除春黄菊属、母菊属、南苘蒿、猪殃殃、稻槎菜属和繁缕等,用药量为1.0~2.2 kg/hm<sup>2</sup>;也可用于花生、玉米、豌豆、绿豆防除异型莎草、秋葵、莎草、鸭舌草、矮慈姑、野慈姑、泽泻、鸭跖草、蔗草和北水毛花等。其对磺酰脲类除草剂产生抗性的杂草具有很好的活性,对下茬作物非常安全<sup>[5]</sup>。2014年,灭草松的全球销售额为2.55亿美元,2009—2014年的复合年增长率为14.4%<sup>[2]</sup>。

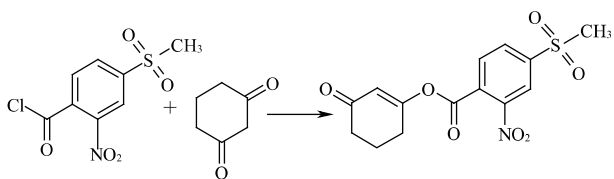
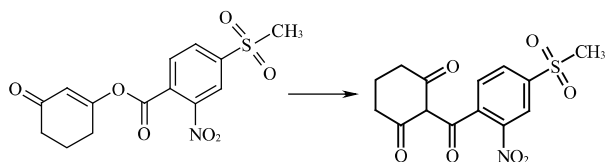
## 5 合成路线

上虞颖泰精细化工有限公司与浙江工业大学合作,完成了硝磺草酮的合成工艺开发并实现产业化。

硝磺草酮的生产工艺以2-硝基-4-甲磺酰基苯甲酸为原料,以乙酸乙酯为溶剂,用三光气进行酰氯化,得到2-硝基-4-甲磺酰基苯甲酰氯,再与1,3-环己二酮缩合,最后以6-氯嘌呤为催化剂,通过重排得到硝磺草酮,总收率在80%以上<sup>[22]</sup>。其合成路线如下:

### 1) 酰氯化<sup>[22]</sup>



2) 缩合<sup>[23]</sup>3) 重排<sup>[23]</sup>

## 6 前景展望

硝磺草酮是由先正达公司开发的三酮类除草剂,是目前最重要的HPPD抑制剂,是最主要的玉米田除草剂之一。2001年首次登记和上市,现市场已覆盖全球50多个国家。

硝磺草酮为芽前、芽后选择性除草剂,可防除广泛的多生长阶段的阔叶杂草及部分禾本科杂草,尤其被开发用于玉米田。硝磺草酮可被植物的叶、芽、根和种子快速吸收,并通过木质部和韧皮部向顶、向基传导至整个植株。其用药量低,持效期长,混配性强。

硝磺草酮对玉米的安全性显著高于之前上市的产品,加之其杰出的产品性能,以及硝磺草酮对抗性杂草的防治,复配产品众多等,使硝磺草酮自上市以来增长显著。

硝磺草酮高度聚焦玉米作物,虽在水稻、甘蔗、小宗作物上也有所涉猎,但还没有真正形成气候和规模,这些市场未来仍待开发。

先正达和拜耳强强联手,开发了耐硝磺草酮等除草剂的转基因大豆,其登记工作仍在推进,一旦有突破,将对硝磺草酮形成重大利好。

因此,硝磺草酮未来仍有较大的增长空间。

## 参考文献

- [1] Phillips McDougall. AgriService: Companies Section—2014 Market Situation [R]. Phillips McDougall-AgriService, 2015.
- [2] Phillips McDougall. AgriService: Products Section—2014 Market [R]. Phillips McDougall-AgriService, 2015.
- [3] 柏亚罗, 张晓进, 顾群, 等. 专利农药新品种手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 291-296.
- [4] Syngenta. Herbicides [EB/OL]. [2015-07-16]. <http://www.syngenta.com/global/corporate/en/products-and-innovation/product-brands/>

crop-protection/herbicides/Pages/herbicides.aspx.

- [5] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 560.
- [6] 柏亚罗, 顾林玲, 张晓进, 等. 专利过期重要农药品种手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 286-351.
- [7] 刘长令, 关爱莹. 世界重要农药品种与专利分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 281-287.
- [8] European Commission. EU Pesticides database [DB/OL]. (2015-07-15) [2016-02-14]. [http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance\\_detail&language=EN&selectedID=1552](http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance_detail&language=EN&selectedID=1552).
- [9] 傅桂平, 吴进龙, 吴志凤. 农药专利、行政保护与农药登记关系处理之建议 [J]. 农药科学与管理, 2011, 32 (6): 11.
- [10] 曲耀训. 玉米田三大茎叶除草剂谁占鳌头 [N]. 江苏农业科技报, 2013-01-16 (4).
- [11] 彭学岗. 我国农田杂草对除草剂抗性现状及趋势 [J]. 农药快讯, 2014 (19): 47-49.
- [12] 刘洋. 近年水稻田除草剂田间试验申请趋势分析 [J]. 农药快讯, 2015 (14): 42-45.
- [13] 农业部农药检定所. 中国农药信息网 [EB/OL]. [2015-07-15]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml>.
- [14] Phillips McDougall. AgriService: Crops Section—2014 Market [R]. Phillips McDougall-AgriService, 2015.
- [15] 梁帝允, 邵振润, 郭永旺. 科学防控应对玉米草害 [N]. 农民日报, 2013-05-17 (6).
- [16] 柏亚罗. 美国农业部将撤销对拜耳/先正达转基因大豆的管制 [J]. 农药快讯, 2014 (15): 6.
- [17] 世界农化网. 美国再次延长硝磺草酮的“数据保护期” [EB/OL]. (2012-06-20)[2015-07-20]. <http://cn.agropages.com/News/News-Detail---3515.htm>.
- [18] 史伟, 李香菊, 耿贺利, 等. 硝磺草酮的除草活性及对草坪的安全性 [J]. 农药, 2010, 49 (8): 615.
- [19] 柏亚罗. 2012—2016年专利过期农药品种点评 (二) [J]. 农药快讯, 2014 (3): 29-33.
- [20] 杨吉春, 吴娇, 任兰会, 等. 除草剂开发的新进展 [J]. 农药, 2012, 51 (8): 547-549.
- [21] 佚名. 金都尔技术与市场调研报告 [EB/OL]. (2013-11-07) [2015-07-26]. [http://wenku.baidu.com/link?url=496SZm1KSQ5ry0SLCgDAQxzS-vlwTf6yPqtYFTIMzufysLM9o1IX74vSXYNPDIT\\_5i1f\\_FlIXjNg4jbgFmZPCv2lX5BUc\\_QkUxSprRp1ZHC](http://wenku.baidu.com/link?url=496SZm1KSQ5ry0SLCgDAQxzS-vlwTf6yPqtYFTIMzufysLM9o1IX74vSXYNPDIT_5i1f_FlIXjNg4jbgFmZPCv2lX5BUc_QkUxSprRp1ZHC).
- [22] 游华南, 骆大为, 温沛宏, 等. 硝磺草酮合成工艺的改进 [J]. 农药, 2013, 52 (9): 645-646.
- [23] 程春生, 魏振云, 秦福涛, 等. 硝磺草酮危险性研究 [J]. 农药, 2012, 51 (6): 419.

(责任编辑:顾林玲)