

## 品种介绍

## 新型安全环保杀菌剂——丙烷脒

张兴

(西北农林科技大学 无公害农药研究服务中心, 陕西杨凌 712100)

中图分类号: TQ455 文献标志码: A 文章编号: 1009-6485(2012)04-0054-02

丙烷脒属烷基脒类化合物, 该类物质在医药上早有应用和研究。在一次偶然事件中, 美国NZYM公司发现了该类化合物中的戊烷脒对草莓灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)的抑菌活性, 并通过一系列的室内试验, 戊烷脒的抑菌活性得到了确证。自1999年起, 西北农林科技大学无公害农药研究服务中心(以下简称“中心”)与NZYM公司合作, 开始致力于将该类化合物开发成为农用杀菌剂的研究。

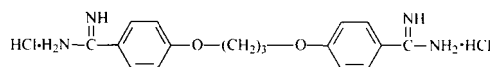
经过较为系统的化学合成、生物活性测定及初步的结构活性分析研究, 在对所合成的110种化合物生物活性测定结果详细分析的基础上, 确定了只有丙烷脒同系物对番茄灰霉病菌具有实用价值的生物活性。该同系物种具明显生物活性的, 基本上集中表现在乙烷脒、丙烷脒、丁烷脒和戊烷脒4种化合物上; 对番茄灰霉病菌菌丝生长的抑制中浓(EC<sub>50</sub>)分别为44.74、2.16、0.68和0.37mg/L, 对病菌孢子萌发的EC<sub>50</sub>分别为1.26、2.75、5.73和2.07 mg/L。而后采用黄瓜真叶法测定了各化合物对供试病菌的药效, 试验表明各化合物对灰霉病菌均有一定的治疗和保护作用, 其中丙烷脒和丁烷脒表现出较高的保护和治疗效果, 在100 mg/L试验剂量下, 3 d和6 d的保护效果均达65%以上, 3 d的治疗效果分别为76.01%和47.07%。

结合我国化工产品生产现状, 特别是丙烷脒和丁烷脒合成原料的成本因素, 并结合盆栽、田间小区药效试验及大田防治效果, 最后确定对丙烷脒作进一步的开发研究。“中心”对丙烷脒的合成工艺、制剂形态、原药及制剂对环境生物的安全性、丙烷脒生产质量控制指标、以及丙烷脒的杀菌机理进行了较为系统的研究。在此基础上, 由“中心”和有关公司进行合作, 曾成功的完成了“丙烷脒原药”和“2%丙烷脒水剂”的农药产品临时登记, 并申请了国家农药发明专利, 使丙烷脒成为在我国有自主知识产权的一种新型农药品种。由于公司发展和规

划及这一全新产品在工艺技术等方面的原因, 致丙烷脒产品的临时登记已过期, 丙烷脒的生产处于停滞状态。为了让这一优秀的杀菌剂产品能有效的服务于现代农业生产, “中心”作为丙烷脒产品研发技术的持有者, 正积极探索各种途径, 并寻求合作, 旨在将丙烷脒再次进行全新登记。

## 1 理化性质

丙烷脒系该药的中文通用名称, 代号为NZ-1012。化学名称为4,4'-(1,3-丙烷二氧基)二苯甲脒盐酸盐, 其结构式如下:

分子式为: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> · 2HCl

相对分子量为: 385(按2007年国际相对原子质量计)

丙烷脒原药(>95%)为白色或淡黄色固体, 熔点188~189 °C, 酸度<0.04%(以硫酸计), 相对密度1.352 g/cm<sup>3</sup>。其溶解度为: 水: 100 g/L(20 °C); 甲醇: 150 g/L(20 °C), 不溶于苯、甲苯。该剂在酸性条件下稳定, 对光、热稳定, 在碱性(pH 9)条件下不稳定。

## 2 制剂

丙烷脒的制剂有2%水剂。另有新型丙烷脒4%水剂正在登记中。

## 3 安全性

该药剂对高等动物毒性低微(原药大鼠急性经口毒性为1 470 mg/kg(雄), 制剂急性经口毒性大于5 000 mg/kg); 原药对家兔眼睛、皮肤无刺激作用。对雄性白花豚鼠为供试动物。Ames试验表现为阴性。微核或骨髓细胞染色体畸变试验表现为阴性。最大无作用剂量: 12 mg/(kg体重·d), 无致畸、致突变、致癌作用。丙烷脒对鲤鱼LC<sub>50</sub>为72.4 mg/L; 蜜蜂LD<sub>50</sub>为58.9 μg/蜂; 家蚕LD<sub>50</sub>为114.4 mg/kg(桑叶); 鸟LD<sub>50</sub>为131.8 mg/kg。对供试植物非常安全;

防治效果优良,是目前防治黄瓜、番茄灰霉病单位面积使用剂量最低的杀菌剂品种。

#### 4 作用机理

丙烷脒是通过影响病原菌线粒体呼吸链复合酶III相关基因的转录、翻译、蛋白延伸或肽链的折叠,进而造成呼吸链复合酶III组成、空间构象的变化,使复合酶III无法正常运转,导致泛醌的氧化受阻,使电子传递链质子势差无法正常产生,造成ATP合成过程中缺乏质子动力,使得ATP合成受阻,最终导致菌体因缺乏能量而死亡。

#### 5 生物活性

##### 5.1 杀菌谱

丙烷脒的杀菌谱很广,经离体试验表明,其对番茄灰霉病菌、黄瓜灰霉病菌、草莓灰霉病菌、香蕉叶斑病、小麦禾谷镰孢菌、玉米大斑病、辣椒疫病、棉花枯萎病和黄萎病等真菌病害均有良好的抑菌活性(见表1)。

表1 丙烷脒原药的杀菌谱

作物	真菌病害	EC <sub>50</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )
苹果	<i>Glomerella cingulata</i>	93.833 8
辣椒	<i>Phytophthora capsici</i>	47.441 9
玉米	<i>Exserohilum turcicum</i>	5.772 6
小麦	<i>Fusarium graminearum</i>	16.925 9
番茄	<i>Botrytis cinerea (spore)</i>	2.159 9
黄瓜	<i>Botrytis cinerea (hypha)</i>	2.751 0
草莓	<i>Botrytis cinerea</i>	2.630 1
香蕉	<i>Septoria ampelina</i>	10.231 2
棉花	<i>Fusarium oxysporium f. sp. vasinfectum</i>	16.892 2

##### 5.2 田间活性

经陕西、湖北、湖南、宁夏和河南等地的研究表明,丙烷脒在6~12(a.i.)g/667 m<sup>2</sup>用量时,可有效防治番茄、黄瓜和草莓等作物上的灰霉病菌,防效达83%以上;其对香蕉叶斑病、小麦禾谷镰孢菌、玉米大斑病和辣椒疫病等病害也表现出优良的防治效果,防效达80%以上。特别值得一提的是,该剂

通过喷施或灌根,对棉花枯萎病和黄萎病等系统侵染病害也具有明显疗效。

#### 6 结 语

近几年来,“中心”不断改进丙烷脒的合成工艺路线,降低丙烷脒的生产成本,优化丙烷脒的制剂配方,补充丙烷脒制剂新配方在其他病害上的防治效果,完善丙烷脒制剂新配方的田间药效试验。目前丙烷脒产品生产周期明显缩短,产品收率显著提高;特别是在丙烷脒制剂配方研究中,在原有制剂的基础上,加入了特殊的植物保健、防护液,研制成功了新配方产品水剂制剂。

丙烷脒新制剂具有高效、低毒、环境相容性好、经济实用等诸多优点。具体表现在:(1)丙烷脒新制剂不仅能有效防治作物病害,而且能够显著地促进作物生长,增强植株整体的免疫力和抗逆性能;(2)丙烷脒在6~12(a.i.)g/667 m<sup>2</sup>用量时,可有效防治番茄、黄瓜和草莓等作物上的灰霉病菌,并且对香蕉叶斑病、小麦禾谷镰孢菌、玉米大斑病和辣椒疫病等诸多病害均表现出优良的防治效果;(3)在推荐剂量下,对作物高度安全;(4)丙烷脒制剂环境相容性良好,尤其适合于温室大棚等用药强度大、环境相对封闭场合的病害防治;(5)产品使用方便,价格低廉,制剂的生产贮运高度安全;(6)药效高,单位面积有效成分用量少,而且能在植物体内、土壤和水中很快降解,所以其对环境的化学污染程度很低;(7)丙烷脒兼具有保护、治疗、渗透及内吸传导作用,与其他杀菌剂没有交互抗性。

目前,丙烷脒原药和新制剂的有关登记资料基本准备就绪,正向农业部药检所提交临时登记材料。丙烷脒产品的登记使用,将以其显著的综合优势服务于现代农业,为农业的增产增收尤其是瓜果蔬菜灰霉病、叶霉病、叶斑病和疫病等病害的高效防治提供保障,也为安全农产品的种植和加工提供有力的防护武器。

#### 国外信息

### 巴西谋求更大的有机作物产业

据报道,巴西政府计划在2014年说服其他100 000户家庭或小农场主种植有机作物。这将使得有机作物种植者的数量增长50%,达到300 000。该国为方便进行有机生产而设立了多个项目,同时政府征用的有机作物目前为2%,今后几年将上升至15%。巴西农业部农业生态办公室称,有机作物研究与有机作物用农药的数量增长了。在一个针对有机产业的社会资金募集活动中,截至2011年底已有约15 000户农户在巴西农业部进行了登记。