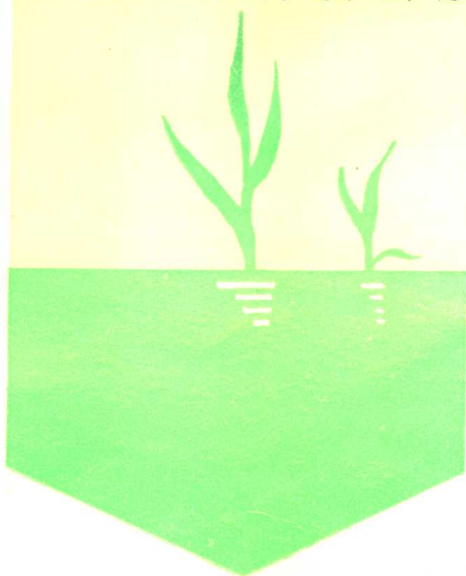


三唑酮 防治水稻病害



徐映明 何 明等 编著
中国农业科技出版社



三唑酮防治水稻病害

徐映明 何 明等 编著

中国农业科技出版社

(京)新登字 061 号

内 容 提 要

本书是三唑酮防治水稻病害的专家,也是科研成果和防治经验总结,概述了我国十年来对三唑酮应用的新领域——防治水稻病害的开发所取得的成就,三唑酮对 9 种水稻病害的防治效果及使用技术,一次施药兼治多种病害的综合防治效果,并简介了麦角甾醇生物合成抑制剂的现状和三唑类杀菌剂的主要品种,书内还配有多种水稻病害症状彩图。科学性和实用性强,适于科研、生产、植保人员。农药生产经营者及大专院校师生参考应用。

三唑酮防治水稻病害

徐映明 何 明等 编著

责任编辑 姚 枫 王恒祥

封面设计 王元华

技术设计 马丽萍

*

中国农业出版社出版(北京海淀区白石桥路 30 号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

密云印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米 1/32 印张: 5 插页: 2 字数: 105 千字

1993 年 9 月第一版 1993 年 9 月第一次印刷

印数: 1—3 000 册 定价: 4.50 元

ISBN 7-80026-473-4/S·336

前 言

三唑酮 (triadimefon), 又名粉锈宁, 是一种低毒、广谱、高效、持效期长的内吸杀菌剂。1970 年由德国拜耳公司合成, 1972 年进入田间试验, 1971 年作为防治麦类锈病、白粉病的药剂注册, 并进入实用阶段在国际上推广。

在国内, 1976 年南开大学元素有机化学研究所合成出三唑酮, 化工部沈阳化工研究院也在同期制出样品。1977 年开始用国产样品进行防治小麦条锈病的田间试验, 随后防治对象扩大到小麦白粉病、全蚀病和玉米、高粱的丝黑穗病等。进入 80 年代, 四川省化工研究所、上海市农药研究所、江苏建湖县农药厂等进行三唑酮工业化生产技术研究, 同时向农业部门提供大量 15% 三唑酮可湿性粉剂供田间防治示范、推广之用, 取得大量科学数据, 为我国在更大范围内应用三唑酮奠定了可靠的基础, 并促进了三唑酮生产吨位的发展。

1982 年江苏省建湖县农业科学研究所王兆唐试用建湖县农药厂试生产的三唑酮防治杂交水稻的叶黑粉病, 1983 年四川省农业科学院植物保护研究所何明等试用三唑酮防治水稻纹枯病, 1984 年中国农业科学院植物保护研究所测定了三唑酮对多种病原真菌的抑制生长活性, 发现其对水稻纹枯病菌丝体生长具有较强的抑制作用。进一步的测定结果表明三唑酮对稻叶鞘腐败病菌、稻瘟病菌、稻曲病菌等均具有较强的抑制活性。于是, 即通过全国农药田间药效试验网组织四川、湖北和浙江省农业科学院植物保护研究所、江苏建湖县农业科学研究所、建湖县农药厂等单位组成专题研究协作组, 对三唑

酮应用的新领域——水稻病害防治,进行病害防治的种类和效果、应用技术、保产效果,稻谷中蛋白质含量和药剂残留量的测定等历时8年的系统研究。经过室内活性测定、网室水泥池试验、多年多点田间小区试验和大面积示范推广,取得显著效果,三唑酮对9种水稻病害防治的综合效果和保产效果尤为突出。

我们将三唑酮防治水稻病害的研究结果进行系统的整理和总结,撰写成册,其中相当一部分是未曾公开发表过的。为了资料的完整性,本书录用了国内同行在这方面的研究成果。全书包括引论、正文共7章及附录,其中引论、第一章“三唑酮的化学与生物学”,第五章“三唑酮防治水稻病害后的保产效果”及附录,由徐映明执笔;第二章“三唑酮对水稻上几种病原真菌的抑制活性”,由张向才执笔;第三章“三唑酮对9种稻病的田间防治效果及使用技术”,由何明、叶于芳、张人君、张向才、王兆唐、朱文达、肖炎农、何忠全执笔;第四章“三唑酮防治水稻中后期多种真菌病害的综合效果及使用技术”,由张人君、何明、叶于芳执笔;第六章“三唑酮对水稻增产效应的试验”,由徐映明、芦元斌执笔;第七章“三唑酮在水稻上的残留量”,由王楼明、朱文达、张宁波执笔;全书由徐映明作了文字整理工作。

本书作为研究工作总结进行交流,祈望能对三唑酮在我国的应用研究有所裨益。限于水平,书中错误之处谨请读者指正。本项研究的试验用药,得到江苏省建湖县农药厂的大力资助,特此表示衷心感谢。

编著者

1992年7月于北京

引 论

近 20 年来,陆续出现一类新型高效内吸杀菌剂,它们的共同作用机制是对病原体内麦角甾醇生物合成的抑制作用,故将这类药剂统称为麦角甾醇生物合成抑制剂 (Ergosterol Biosynthesis Inhibitors, 简称 EBIs)。它们均具有保护作用和治疗作用,能防治由担子菌亚门、子囊菌亚门、半知菌亚门病原菌引起的病害,主要用于禾谷类作物、果树、林木和花卉上,有些品种也可用于水果的防腐保鲜。在防治效果和亩用量上都表现了突出的优越性。大田作物上用药量,以有效成分计,一般只相当于常用保护性杀菌剂的 10%; 落叶果树上的用药量甚至只相当于 1%。施药方法可以茎叶喷洒,亦可拌种,因其有些品种具有较强的向顶输导特性,处理种子后可有效地防治叶部病害。麦角甾醇生物合成抑制剂的上述特点和在农业上的广泛应用,已引起农药界和植保界的普遍关注,认为它标志着植物病害化学防治的新阶段,是杀菌剂发展的重要方向之一。

麦角甾醇生物合成抑制剂自 20 世纪 60 年代后期间世之后,发展很快,已商品化的品种 20 余个,其化学结构却多种多样,但均具有一个含氮杂环核心。根据分子中含氮杂环的不同,大致可概括分为 6 类。

非芳香杂环: 1. 吗啉衍生物

2. 哌嗪衍生物

芳香杂环: 3. 吡啶衍生物

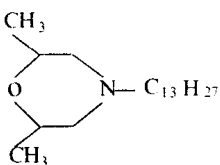
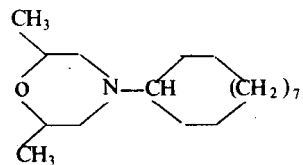
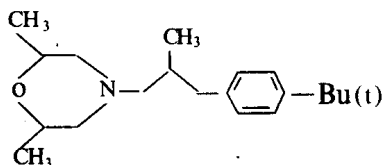
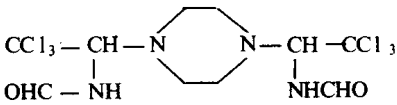
4. 嘧啶衍生物

5. 咪唑衍生物

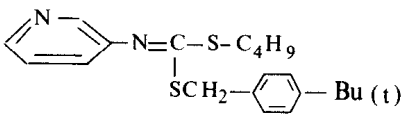
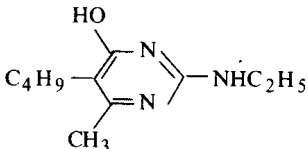
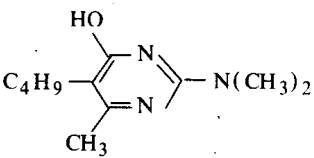
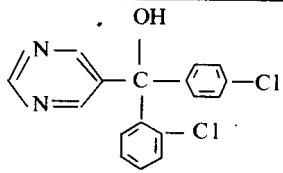
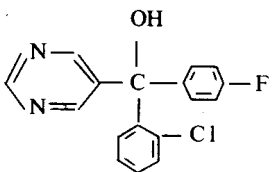
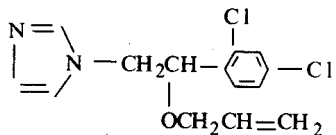
6. 1,2,4-三唑衍生物

在上述 6 大类中, 三唑类的品种最多。下表中所列的是一些已经工业化的代表性品种的结构式与毒性。

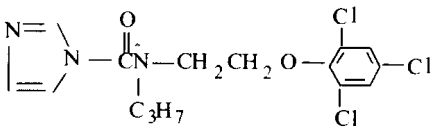
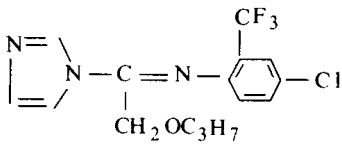
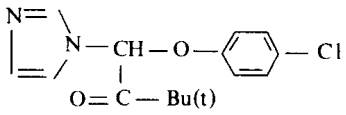
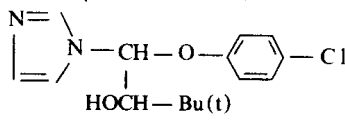
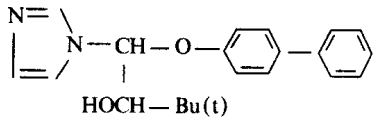
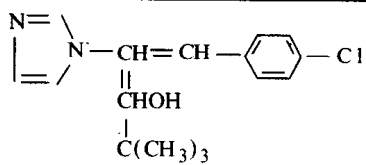
一些工业化的麦角甾醇生物合成抑制剂

类别	名称	结构式	鼠口投急性 LD_{50} , mg/kg
吗 啉 类	十三吗啉 (tridemorph)		650
	十二环 烷吗啉 (dodemorph)		1800
	丁笨吗啉 (fenprop- emorph)		3500
呱 嗪 类	嗪氮灵 (triforine)		>1600

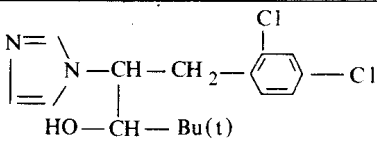
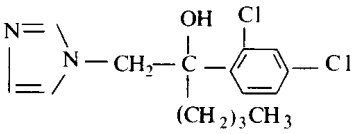
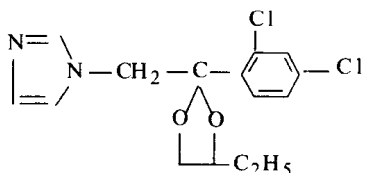
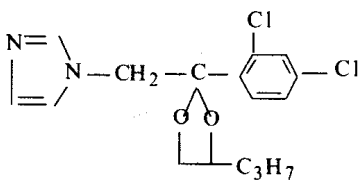
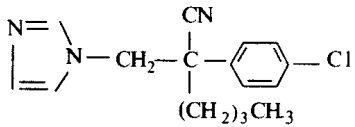
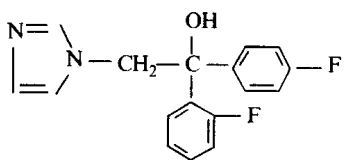
续 表

类 别	名 称	结 构 式	鼠口投急性 LD_{50} , mg/kg
吡 啶 类	丁赛特 (buthiobate)		4400 (雄)
噻 啶 类	乙菌啉 (ethirimol)		6340 (雌)
	甲菌啉 (methirimol)		4000
	氯苯噻啉醇 (fenarimol)		4500
	氟苯噻啉醇 (nuarimol)		1250
咪 唑 类	抑霉唑 (imazalil)		320

续 表

类别	名称	结 构 式	鼠口投急性 LD_{50} , mg/kg
咪唑类	咪酰胺 (prochloraz)		1600
	氟菌唑 (triflumizole)		
1,2,4-三唑类	三唑酮 (triadimefon)		500
	三唑醇 (triadime nol)		1161 (雄) 1105 (雌)
	双苯三唑醇 (bitertanol)		> 5000
	烯唑醇 (diniconazole)		639 (雄) 474 (雌)

续 表

类别	名称	结构式	鼠口投急性 LD_{50} , mg/kg
	苯氯三唑醇 (diclobutrazol)		4000
	己唑醇 (hexaconazole)		2189 (雄) 6071 (雌)
	乙环唑 (etaconazole)		1343
	丙环唑 (propiconazol)		1517
	腈菌唑 (myclobutanil)		1600 (雄) 2229 (雌)
	粉唑醇 (flutriazol)		1480 (雌) 1140 (雄)

续 表

类别	名 称	结 构 式	鼠口役急性 LD_{50} , mg/kg
1,2,4- 三唑类	三氟苯唑 (fluotrimazol)		5000

注: -Bu(t)为叔丁基

麦角甾醇生物合成抑制剂的第一个品种是巴斯夫(BASF)公司于1967年研究推广的十二吗啉,尽管它在商品开发方面并未成功,但毕竟是麦角甾醇生物合成抑制剂的先驱。随后于1969年推出的十三吗啉,即是用于处理禾谷类作物种子防治白粉病的高效内吸杀菌剂。自那时以后,直至1979年才推出另一吗啉类品种丁苯吗啉,这一事实表明吗啉衍生物的活性对结构的选择性是很高的。

1972年 Celamerck 公司研究推广嘧啶衍生物的第一个品种噻氨灵,由于含非芳香族杂环化合物的抑菌谱窄,至今还未见开发出其他嘧啶类高效杀菌剂。

吡啶和嘧啶衍生物,商品化的杀菌剂品种不多。日本国住友公司开发的吡啶衍生物丁赛特(1975),主要在本国使用。嘧啶类麦角甾醇生物合成抑制剂由美国的 Eli Lilly 公司首先开发出噻菌醇(triarimol),但没能投放市场。1975年又开发了其类似化合物氯苯嘧啶醇和氟苯嘧啶醇,现已商品化。

咪唑类麦角甾醇生物合成抑制剂,用于农业的第一个品种是在发展医用药剂后才出现的。1972年 Tanseen 公司研制出抑霉唑,对果品贮藏期病害和禾谷类作物种传病有优异效果,用于水果防腐保鲜,每吨果品只用药2~4克,用于拌

种,每100公斤种子用药5克。Boots公司1977年报道了咪酰胺,其杀菌谱宽,但活性相对较低,可用于处理禾谷类作物种子防治叶面病害。

将咪唑环换成1,2,4-三唑环,就出现一类新的麦角甾醇生物合成抑制剂。第一个商品化的品种是三唑酮,是德国拜耳(Bayer)公司1973年推出的,1977年和1978年相继提出三唑醇和双苯三唑醇。1979年后英国卜内门(ICI)公司和瑞士汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司也分别推出苄氯三唑醇、乙环唑、丙环唑等品种。从而使三唑衍生物成为麦角甾醇生物合成抑制剂中最重要的类型,商品化的品种已有十多个,其中三唑酮是应用最广的一个。

目 录

引 论

第一章	三唑酮的化学与生物学	(1)
第一节	物理和化学性质	(1)
第二节	原药生产及加工制剂	(2)
第三节	毒性和残留	(8)
第四节	生物活性	(10)
第二章	三唑酮对水稻上几种病原真菌的抑制活性	(18)
第三章	三唑酮对 9 种稻病的田间防治效果 及使用技术	(22)
第一节	水稻纹枯病	(23)
第二节	稻瘟病	(36)
第三节	水稻云形病	(43)
第四节	稻叶黑粉病	(46)
第五节	水稻叶尖枯病	(54)
第六节	稻叶鞘腐败病	(57)
第七节	水稻紫秆病	(60)
第八节	稻曲病	(63)
第九节	稻粒黑粉病	(67)
第四章	三唑酮防治水稻中后期多种真菌病害的综 合效果及使用技术	(71)
第一节	水稻中后期病害发生的特点	(71)
第二节	施药剂量对药效的影响	(73)

第三节	施药时期对药效的影响	(75)
第四节	施药次数对防效的影响	(77)
第五节	三唑酮防治水稻多种病害的综合效果	(77)
第五章	三唑酮防治水稻病害后的保产效果	(81)
第一节	防止水稻功能叶早衰的作用	(81)
第二节	保产效果	(85)
第三节	三唑酮对稻米蛋白质含量的影响	(92)
第六章	三唑酮对水稻增产效应的试验	(95)
第七章	三唑酮在水稻上的残留量	(99)
附 录		
1.	三唑类杀菌剂品种简介	(105)
2.	三唑酮生产情况简表(部分企业)	(138)
3.	有关名词术语和符号的含义	(140)
4.	作者通讯地址	(141)
主要参考文献和资料		(142)

第一章

三唑酮的化学与生物学

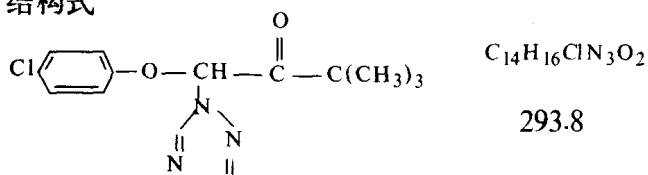
国际通用名称 triadimefon

中文通用名称 三唑酮

其它名称 粉锈宁, 百理通 (Bayleton)、Bay-Meb
6447、Bayer 6588、Bas 31702F。

化学名称 1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-2-丁酮

结构式



第一节 物理和化学性质

纯品为无色结晶体。原粉(工业品,含量 90% 以上)为白色至浅黄色固体。

熔点: 82.3°C (纯品), 大于 70°C (原粉)。

蒸气压: 20°C 时, $< 7.5 \times 10^{-6}$ 帕; 40°C 时为 1.5×10^{-3} 帕。

溶解度: 约 20°C 时, 每 100 克溶剂中溶解的克数为

二氯甲烷	> 120
环己酮	$60 \sim 120$
甲苯	$40 \sim 60$

异丙醇 20 ~ 40

石油醚(80 ~ 110 °C) 0 ~ 1

水 0.007

稳定性: 对酸碱稳定。20 °C 时在 0.1N 硫酸或 0.1N 氢氧化钠中, 24 小时无分解现象。在塘水中半衰期为 6 ~ 8 天。

配伍性: 三唑酮可与多种有机杀菌剂、杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂混用。

第二节 原药生产及加工制剂

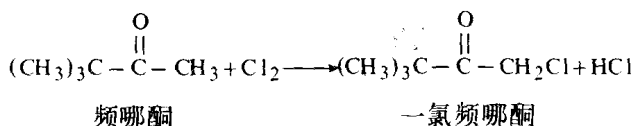
一、生产工艺简述

三唑酮的合成方法有二, 即二步法和四步法, 但两者都是以频哪酮为起始原料经氯化(溴化)制备一氯频哪酮或二氯频哪酮。二步法是由二氯频哪酮出发, 与对氯酚、1,2,4-三唑在缚酸剂碳酸钾存在下进行不对称一步缩合, 生成三唑酮。四步法是由一氯频哪酮出发, 与对氯酚在缚酸剂碳酸钾存在下反应制备醚酮, 经硫酰氯氯化(溴化)生成氯代醚酮, 最后在缚酸剂存在下与 1,2,4-三唑反应制备三唑酮。两种三唑酮制备方法各有利弊, 二步法工艺简化, 但产品纯度一般只有 60 ~ 70%, 收率最高 75%(以对氯酚计), 产品纯度虽可经过酸、碱处理提高到 97%, 但收率低是它的最大缺点。四步法的产品纯度可高达 97%, 收率也可以达到 88%(以一氯频哪酮计), 但增加了原料回收和三废处理的麻烦。现将四步法生产工艺简述如下:

1. 一氯频哪酮制备

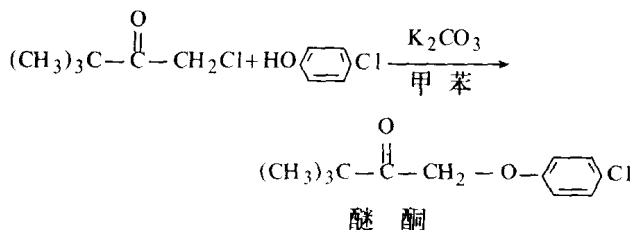
频哪酮甲醇溶液由高位槽自上而下地通过反应管, 同时向

反应管内通入氯气进行氯化,以气相色谱法控制氯化终点。
将物料送至脱溶釜,减压升温脱溶即得产品。其反应式如下:



2. 1-(4-氯苯氧基)频哪酮(简称醚酮)制备

以甲苯为溶剂,碳酸钾为缚酸剂,将一氯频哪酮滴加到对氯酚甲苯溶液中,升温回流,生成醚酮。再经过水洗钾盐、脱水,即得醚酮甲苯液。反应式为:



3. 1-(4-氯苯氧基)-1-氯代频哪酮(简称氯代醚酮)制备

以硫酰氯为氯化剂,滴加到醚酮甲苯液中反应生成氯代醚酮。反应结束后,升温减压,将废气及多余的硫酰氯抽净,即得氯代醚酮甲苯液。反应式为:

