

三唑类杀菌剂的研究进展

周子燕, 李昌春, 高同春, 檀根甲

(1. 安徽省农业科学院植物保护研究所, 安徽合肥230031; 2. 安徽农业大学植保学院, 安徽合肥230036)

摘要 对三唑类活性化合物近20年的研究成果及发展状况进行了总结, 综述了三唑类化合物对作物的生长调节作用。同时, 分析了三唑类化合物抗药性产生的原因。

关键词 三唑类化合物; 杀菌谱; 抗药性; 生长调节作用

中图分类号 S482.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)27-11842-03

三唑类杀菌剂具有内吸功能和保护、治疗作用, 因而被广泛用于由子囊菌、担子菌等真菌引起的多种病害的防治。三唑类杀菌剂主要为内吸性杀菌剂, 它被植物根系吸收, 随着蒸腾流运输到植物体各部分, 对植物体无害, 但对致病真菌具有极高的生物毒性, 被广泛应用于对白粉病、锈病等的防治, 效果极佳, 且施药量低, 使用极为方便, 不但可以叶面喷雾, 也可以拌种或撒施药土。由于三唑类农药的独特作用机制及其令人满意的药效^[1], 以及具有的广谱、内吸、低毒等优良特性使其在农药分子设计领域越来越受到人们的重视。

三唑类杀菌剂化合物是甾醇生物合成c-14脱甲基化酶抑制剂(DM), 对植物体内麦角甾醇合成具有抑制作用, 属于麦角甾醇生物合成抑制剂(Ergosterol Biosynthesis, Inhibitors, EBIs)。麦角甾醇存在于大多数菌体中, 是细胞膜的组成成分之一, 具有重要的生物功能。三唑类杀菌剂抑制麦角甾醇生物合成过程中的中间产物——2,4-二氢羊毛甾醇的脱甲基化反应。EBIs类杀菌剂可引起真菌形态改变, 引起异常生长, 菌丝体膨胀或过分分枝。Hppe等^[2-3]研究发现, 三唑类

杀菌剂可引起小麦白粉菌、锈菌的细胞壁或吸器无规则加厚, 陈茹梅^[4]等在对纹枯菌的研究中也观察到这一现象。烯唑醇、腈菌唑属三唑类杀菌剂中的超高效品种, 只需2.25~30.00 g/hm²即能有效防治常见真菌病害, 其防治谱较三唑酮更宽, 生长调节活性更强。

目前报道具有激素作用的杀菌剂如三唑酮、三唑醇、乙环唑以及苄氯三唑醇等均是分子结构极为相似的三唑类化合物。该类化合物的特点是低毒、高效、广谱、用量少和易降解。同时, 人们发现该类化合物还有极强的调节植物生长、提高植物抵抗不良环境伤害的生理效应。三唑类化合物作为生长调节剂已倍受人们的关注。

1 三唑类杀菌剂的种类与杀菌谱

近20年来, 已相继研制和开发的三唑类杀菌剂有三唑酮、三唑醇、双苯三唑醇、丙环唑、三环唑、氟硅唑、戊唑醇、亚胺唑、腈菌唑、烯唑醇、多效唑、烯效唑、羟菌唑等, 它们大多为美国杜邦公司、德国拜耳公司研制(表1)。

表1 商品化三唑类杀菌剂和开发公司

商品名(通用名称)	开发公司	商品名(通用名称)	开发公司
三唑酮(Bayleton)	瑞士Bayer AG	环唑醇(Gyproconazd)	瑞士Sandoz AG
三唑醇(Triadimend)	瑞士Bayer AG	戊唑醇(Tebuconazole)	瑞士Bayer AG
恶醚唑(Difenoconazole)	日本住友	糠菌唑(Bromuconazol)	Rhone-Poulenc-ochimie
苄氯三唑醇(Diclo-Bitrazole)	ICI Agrochemicals	丙环唑(Propiconazole)	Giba-Geigy AG
双苯三唑醇(Bitertamyl)	德国Bayer AG	戊环唑(Azaconazole)	Jansen Pharmaceuticals
辛唑酮(PP 969)	日本山道士	呋醚唑(Furconazole-dis)	Rhone-Poulenc-ochimie
戊菌唑(Perconazd)	Jansen Pharmaceuticals	呋菌唑(Furconazole)	Rhone-Poulenc-ochimie
酰胺唑(Imibenconazol)	日本北兴化学工业	乙环唑(Eaconazole)	Giba-Geigy AG
氟醚唑(Tetraconazd)	Agimont S. p. A	氟硅唑(Husilazole)	E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc
腈菌唑(Mydobutaryl)	Rohm & Haas Co.	三氟苯唑(Hutriazole)	瑞士Bayer AG
唑菌腈(Propaneritile)	Rohm & Haas Co.	多效唑(Paclozotrazol)	ICI Agrochemicals
己唑醇(Hexaconazole)	ICI Agrochemicals	S3307(Pertepezol)	日本住友
粉唑醇(Hutriad)	ICI Agrochemicals	S3308(Perteconazd)	日本住友

三唑类杀菌剂具有高效、广谱、低残留、持效期长、内吸性强的特点, 兼有保护、治疗、铲除和熏蒸的作用。三唑类杀菌剂的杀菌谱较广, 可用于对担子菌、子囊菌及半知菌三大菌纲真菌引起的多种病害的防治。三唑酮适用于防治蔬菜、谷类、甜菜、苹果、梨、柑橘、葡萄、花卉等的白粉病、锈病, 用于拌种能防治冬、春小麦的白粉病、枯茎病, 春大麦的黑穗病、白粉病; 药剂喷洒可有效防治小麦、大麦、黑麦、燕麦的白

粉病、条锈病、叶锈病、秆锈病及苹果、葡萄、草莓、醋栗、黄瓜、南瓜、甜瓜、豆类的白粉病。烯唑醇对小麦锈病、白粉病、黑粉病、纹枯病、黑穗病及醋栗白粉病、芦笋茎枯病、甜菜褐斑病、玉米丝黑穗病、甜瓜白粉病、花生叶斑病均有效。三唑醇适用于真菌引起的谷物种子传染的病害和叶面病害, 如黑穗病、散黑穗病、网星黑穗病、白粉病、条纹病、锈病、麦苗绵腐病及小麦根腐病。双苯三唑醇除有很好的保护作用外, 还有治疗作用和铲除作用, 主要用于防治苹果、梨的黑星病、腐烂病、锈病, 香蕉、花生、棉花、甜菜、大豆、菜豆、白菜及菊花、石竹葵、蔷薇等观赏植物的叶斑病、白粉病、锈病。戊唑

作者简介 周子燕(1979-), 女, 安徽肥西人, 研究实习员, 从事杀虫剂研究。

收稿日期 2008-07-31

醇主要可防治白粉菌属、柄锈菌属、孢属、核腔菌属和壳针孢属引起的病害,是防治香蕉尾孢菌引发的叶斑病的一种高效药剂^[5]。氟硅唑和亚胺唑对子囊菌、担子菌和半知菌所致病害有效,对梨黑星病有特效,并有兼治梨赤星病的作用。腈菌唑对于种子表面消毒处理具有良好的效果,但对于种子内部寄藏的病原菌效果较差,对子囊菌、担子菌均有较好的防治效果。该药剂持效期长,对作物安全。而在新药剂中,腈菌唑 EC 是防治茭白胡麻斑病、锈病的理想药剂,在防效及增产效果方面明显优于过去使用的药剂,且没有发现腈菌唑对茭白植株有不良影响^[6]。多效唑对水稻稻瘟病、棉花红腐病、黑麦叶斑病、谷类黑穗病、麦类及其他作物的锈病,麦类、瓜类、苹果白粉病、花生褐斑病等均有效;对柑橘绿霉病菌、青霉病菌、香蕉炭疽病等有杀菌作用,可作为水果防腐剂。丙环唑对小麦赤霉病、纹枯病菌,水稻的稻瘟、恶苗病菌,黄瓜炭疽病菌,蔬菜灰霉病菌等都有较好的抑制作用,丙环唑原药对黄瓜炭疽病菌、蔬菜的灰霉病菌的抑制活性很高。

2 三唑类杀菌剂对作物生长的调节作用

人们发现三唑类杀菌剂有极强的调节植物生长、提高植物抵抗不良环境伤害的生理效应。它是内吸性杀菌剂,如使用不当易引起药害,但在一定的剂量内,可以协调植物地上部分和地下部分、营养生长和生殖生长的关系,有利于提高栽培群体的经济产量。该类化合物能够调节植物生长发育的机理在于:它们参与植物体内异戊二烯的代谢过程,抑制赤霉素的生物合成,诱导和促进脱落酸及细胞分裂素的合成,改变植物体内的激素平衡,从而有效地调节和控制植物的生长发育。

三唑类化合物抑制了赤霉素和生长素的合成,使植物生长受到阻滞,矮化了植物,改变了作物的根冠比,从而增加了抗倒伏能力。李伟龙等^[7]将三唑类杀菌剂力克菌、烯唑醇、戊唑醇用于番茄生长期,结果表明,这3种药剂对番茄的株高都有不同程度的影响,表现为前期抑制作用明显,后期逐渐消失。三唑类化合物具有植物生长调节剂的特性还表现在能促进植株地上部分和根的生长,同时三唑类化合物能保护叶组织中的绿色色素,增加叶片的含水量,喷洒后能增加植株的反应性,对盐生环境下早熟禾的建植和养护有着潜在的应用价值^[8]。盛秀兰等^[9]研究发现,三唑酮、烯唑醇、丙环唑3种三唑类杀菌剂对麦苗生长有良好的调节作用,能促进根的伸长,提高幼苗根冠比,增强根系活力。其中丙环唑的调节作用最强,其根长比对照增加5.1%,根系活力比对照增强47.3%。多效唑在矮化植株、塑造株型上的应用较多。在当归的增叶期喷施100 ng/L多效唑后,当归抽薹受到抑制,植株茎节缩短,粗度和根重增加,侧根数减少,根头明显增大,提高了当归的质量^[10];同时,该药剂还能使水稻的株型矮化,因而南方稻区常利用多效唑控制秧苗徒长和移栽后倒苗。杨中安等^[11]在棉花蕾期喷施60 ng/L烯效唑,能降低株高,减少铃蕾脱落,增加单株结铃数,提高伏前桃、伏桃的比重及单铃重和衣分,比对照增产12.6%,较喷施200 ng/L缩节胺增收皮棉2.8%。

3 三唑类杀菌剂的抗药性

植物病原物抗药性和害虫抗药性一样,是植物保护领域

的一大顽症。当在病原物群体中存在潜在的抗药性基因时,在药剂选择压力下会出现抗药性。易产生抗药性的杀菌剂主要有仲丁胺、苯酰胺类、麦角甾醇生物合成抑制剂。而三唑类杀菌剂是属于麦角甾醇生物合成抑制剂,它具有广谱的抗菌活性,主要作用机制是抑制C14位的脱甲基反应,使甾醇合成受阻,破坏菌体的功能。DM类杀菌剂的抗药性机理主要表现在以下3个方面:药剂在菌体内积累减少,以致达到作用靶点的药量不足而表现出杀菌剂的活性下降。DM抗药菌株内14-DM的光谱和酶功能均发生变化。有毒杀作用的甲基甾醇的快速更新(脱毒)^[12]。

刘英华等^[13]在研究禾谷丝核菌对戊唑醇的抗性中发现,抗戊唑醇的菌系对三唑酮、丙环唑等药剂均产生高度的交互抗性,与敏感菌系相比,其交互抗性倍数分别为31.2、22.8。周明国等^[14]采用 *Neurospora crassa* 研究真菌对三唑醇的抗药性分子机制,结果表明, *N. crassa* 对三唑醇杀菌剂的抗药突变体与亲本敏感菌株相比,在相同的药剂剂量处理下,麦角甾醇生物合成过程受阻影响较小,其抗药机制是突变体增加了对三唑醇的排泄作用,降低了药剂在体细胞内的积累。

Richard等^[15]研究表明,连续3年使用氟硅唑后,小麦叶枯病菌的敏感性保持不变,可见氟硅唑是一种低抗药风险的杀菌剂。然而, Stefan等^[16]发现,每3个月使用2次氟硅唑,连续使用3年后,所有苹果黑星病菌菌株都对氟硅唑产生了抗药性,田间防效显著降低,且与其他麦角甾醇生物合成抑制剂有交互抗性。

抗药性病原物群体的形成,因抗药性而导致植物病害化学防治失败,取决于病原物抗药性个体在群体中所占的比例及抗药水平。为抑制和延缓三唑类杀菌剂等抗药性的产生和发展,有学者提出将三唑类药剂与作用机制不同的其他类型的杀菌剂混用、混配或交替使用,抗病品种与施用药剂相结合,加强新的内吸性杀菌剂的抗药风险预测及交抗关系研究并加强田间抗药检测。

4 三唑类杀菌剂的安全性及残留

三唑类杀菌剂是低毒、低残留,对人畜安全的一类杀菌剂。陈啸寅等^[17]使用腈菌唑、三唑酮防治草莓白粉病,施药后3 d目测,各小区均未发现明显的药害症状,只是对草莓植株生长的抑制作用较明显。防治草莓白粉病的常用药剂为三唑酮,但该药剂对大棚草莓的安全性较差,容易造成药害,轻则抑制叶片生长,使果实畸形,重则叶片枯萎,落花落果^[18]。

宋玉立等^[19]在小麦腥黑穗病的防治中使用三唑类杀菌剂拌种,除出苗时麦苗较弱外,各处理小麦出苗率与对照无明显差异;小麦返青拔节以后,所有差异均不明显。刘传飞等^[20]以大豆为材料,对烯效唑、多效唑残留进行比较研究,结果表明:无论是大豆还是土壤中,烯效唑的降解速度明显快于多效唑,烯效唑表现出较大的不稳定性,易发生降解,可能与其化学结构上比多效唑多1个双键有关。烯效唑和多效唑在大豆叶中的降解速率明显快于在土壤中,且大田土壤中快于温室土壤中。前者是因为烯效唑和多效唑多被土壤颗粒吸附,微生物降解只在体外进行;后者是因为大田土

壤暴露于阳光雨露之中,易于淋溶之故。这表明烯效唑、多效唑不易在作物体内残留,只可能在土壤中积累。多效唑在土壤中残留累积高于烯效唑,且随着使用次数增加和间隔时间缩短易急剧加重。因两者作用机理和生物学效应完全相同,烯效唑的生物活性高、用量小,从残留情况看,农业上应优先选择烯效唑。如果要维持较长时间的药效,则可使用多效唑,但要避免1年多次使用或连年使用。在室内土壤中,烯效唑的半衰期为40.5 d,多效唑为107.0 d,前者为易降解药剂,后者为中等残留性药剂。

5 展望

虽然对三唑类化合物的研究与开发已有20余年,然而这一领域依然蕴藏有很大的潜力。目前国内外的研究以及各大公司在筛选和开发三唑类化合物过程中,已经改变原来大量合成化合物来进行筛选的传统做法,一方面在理论和经验指导下开展多学科合作,另一方面对现有的品种进行深入研究。其中,对三唑类杀菌剂的降解及残留的研究,主要依赖于气相和液相色谱分析。三唑类杀菌剂虽然对大多数真菌有较好的防效,但国内对该类杀菌剂在作物上的筛选应用很少,有待进一步加强。

参考文献

- [1] 李德江,马文展.1,2,4-三氮唑及三氮唑农用化学品[J].天津化工,2002(1):8-9.
- [2] HPPERS. Ultrastructural change induced by the systemic fungicides triadimenol, metconazole and nitrate in sporidia of *Ustilago avenae*[J]. Pestic Sci, 1984, 15:210-214.
- [3] 李金玉,康振生,李振岐,等.种衣剂17号包衣对小麦苗期白粉病菌发育影响的研究[J].中国农业科学,1995,28(4):60-65.

- [4] 陈茹梅,李金玉,邵映田,等.戊唑醇对小麦纹枯菌超微结构的影响[J].菌物系统,2000,19(3):389-395.
- [5] 彭埃天,王璧生,黄华.富力库水乳剂防治香蕉尾孢菌叶斑病试验初报[J].广东农业科学,2000(2):46-48.
- [6] 丁新天.腈菌唑防治茭白病害的试验研究[J].农药,2003,40(6):29-30.
- [7] 李伟龙,林俊,占红木.四种三唑类杀菌剂对番茄生长的影响[J].上海蔬菜,2001(1):5.
- [8] NABATI A, SCHMIDT R E, PARRISH D J. 植物生长调节剂和铁对肯塔基草地早熟禾盐胁迫的缓解效应[J].国外畜牧学:草原与牧草,1996(73):2.
- [9] 盛秀兰,金秀琳,杨凤琪,等.小麦根病化学防治技术的研究[J].植物保护学报,1999,26(1):69-73.
- [10] 张恩和,张金文,王晓明.几种生长抑制剂对当归早期抽苔的控制[J].植物生理学通讯,1997,33(4):317-318.
- [11] 杨安中,戴光友.棉花蕾期喷施烯效唑增产效应的研究[J].中国棉花,1997,24(5):9-10.
- [12] 张承来,欧晓明.植物病原菌对杀菌剂的抗药性机制概述[J].湖南化工,2000,30(5):7-10.
- [13] 刘英华,王开运,姜兴印,等.禾谷丝核菌对戊唑醇的抗性及其抗药性菌系生物学特性[J].植物学报,2003,30(4):423-428.
- [14] 周明国, HLOMOND W. *Neurospora crassa* 对三唑醇的抗药性分子机制研究[J].植物病理学报,1997,27(3):275-280.
- [15] RICHARD P, TOM M, ISABELLE G, et al. Sensitivity distribution of *Septoria tritici* isolate to flusilazid for consecutive years 1993, 1994 and 1995 in France, Germany and the United Kingdom[J]. Pestic Sci, 1998(54):258-260.
- [16] STEFAN K, HOLGER D, KURT M. Acquisition of resistance to sterol demethylation inhibitors by populations of *Venturia inaequalis* [J]. Phytopathol, 1997(87):1272-1278.
- [17] 陈啸寅,吉沐祥,韩艳丽,等.草莓白粉病药剂防治实验[J].江苏农业科学,2003(5):65-66.
- [18] 方博云,黄根元.腈菌唑防治大棚草莓病药效试验[J].农药,1998,37(9):37.
- [19] 宋玉立,何文兰,陈国瑞,等.小麦杀菌剂拌种防治腥黑穗病试验[J].植保技术与推广,1999,19(4):12-13.
- [20] 刘传飞,金乐红,曾晓春,等.烯效唑和多效唑在大豆叶和土壤中的降解动态比较[J].植物生理学通报,1998,34(5):350-352.

(上接第11814页)

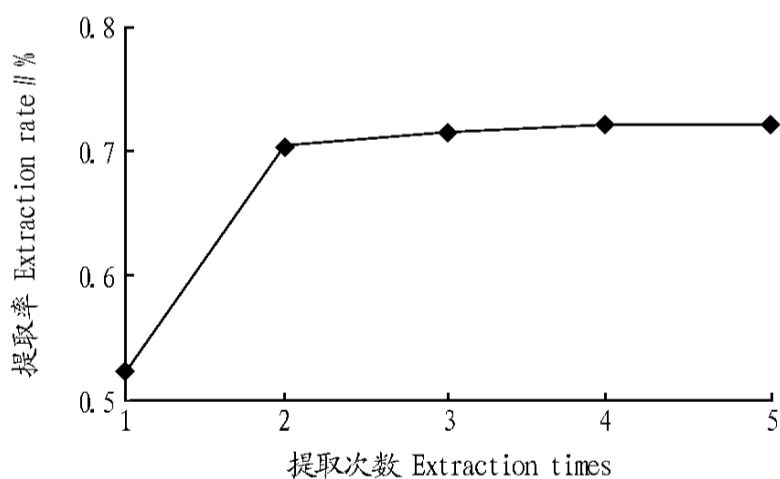


图6 提取次数对多糖提取效果的影响

Fig.6 Influences of extraction times on the extraction effect of polysaccharide

2.6 羊肚菌菌丝体多糖的分析 对多糖提取液进行醇沉、Sevage法脱蛋白等处理,干燥后,得到羊肚菌菌丝体多糖粗品,成分为:总糖72.81%,蛋白质0.92%,水分6.53%,可见,所得多糖纯度较高,多糖中蛋白质含量低于1.00%。

3 结论

羊肚菌多糖最佳提取条件是:料液比(W/V, g/ml)为1/10,超声波作用功率为400 W,提取时间为0.75 h,提取次数为

2次。在该条件下,羊肚菌多糖的提取率为0.7862%。超声波辅助提取羊肚菌多糖的方法与传统提取方法相比具有时间短、节省能源、提取率高等优点,所制得的羊肚菌粗多糖纯度较高,多糖含量为72.81%,蛋白质含量低于1.00%。

参考文献

- [1] 兰进,曹文苓,徐锦堂.中国羊肚菌属真菌资源[J].资源科学,1999,21(2):56-61.
- [2] 唐茂芝,贝峰.食用菌类食品作为功能性食品的优势和特点[J].食品科技,1999,7(3):5-6.
- [3] K MLO, PETER C K CHEUNG. Antioxidant activity of extracts from the fruiting bodies of *Agrocybe aegerita* var *alba*[J]. Food Chemistry, 2005, 89:533-539.
- [4] 于宙,钟洁,吴克.金针菇多糖的分离和分析[J].安徽农业科学,1998,26(4):5-9.
- [5] MIYAZAKI T, OIKAWA N, YAMADA H. Studies on fungal polysaccharides XX. Galactan from *Cordyceps sinensis*[J]. Chem Pharm Bull, 1977, 25(12):3324-3328.
- [6] 活泼,蒋家新,黄光荣.香菇多糖提取工艺的研究[J].粮油食品科技,2003,11(3):15-16.
- [7] 欧阳臻,李永辉,宿树兰,等.桑叶多糖的含量测定[J].食品科学,2003,24(11):118-121.
- [8] 徐雅琴,崔崇士,王洪伟.南瓜多糖提取方法研究[J].食品工业,2006(5):12-16.
- [9] 周鹏,谢明勇,傅博强,等.茶叶粗多糖的提取及纯化研究[J].食品科学,2001,22(11):50-51.