

◆ 品种介绍 ◆

肟菌酯的应用与开发进展

顾林玲

(江苏省农药研究所股份有限公司, 南京 210046)

摘要:肟菌酯是甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 杀菌谱广, 活性高。自上市后, 肟菌酯成为拜耳公司重要杀菌剂品种之一, 占据大豆、谷物用杀菌剂市场重要地位。重点介绍了肟菌酯的应用、市场、开发进展、合成化学, 并对其应用前景进行了展望。

关键词:肟菌酯; 应用; 全球市场; 开发; 前景

中图分类号: TQ 455.4⁺⁹ 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.06.011

Application and Development Progress of Trifloxystrobin

Gu Lin-ling

(Jiangsu Pesticide Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: Trifloxystrobin is belong to strobilurin fungicide, and has broad spectrum, high activity. Since its introduction, trifloxystrobin has been one of Bayer's largest selling fungicides, and has established as one of the leading products for use in disease control in soybean, cereal. The application, global market, development progress, synthetic method were introduced in this paper. Future development was also forecasted.

Key words: trifloxystrobin; application; global market; development; prospect

肟菌酯(trifloxystrobin)是瑞士诺华(现先正达)公司研制,拜耳公司开发的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,为线粒体呼吸抑制剂。其杀菌谱广,杀菌活性高,耐雨水冲刷,用于谷物、大豆、玉米、水稻、油菜、棉花、甜菜等众多作物,防治子囊菌、半知菌、担子菌、卵菌纲病害,对大豆亚洲锈病防效卓越。

肟菌酯是个市场成长性较好的品种。上市之后,其全球市场总体呈高速增长态势,并于2014年达到销售峰值6.70亿美元。2015—2016年,肟菌酯销售额略有下降,其2016年全球销售额为6.40亿美元。肟菌酯全球销售额的增长不仅得益于其良好的防效,广泛的杀菌谱,还得益于其与戊唑醇、丙硫菌唑及环丙唑醇等多个复配制剂的广泛应用。

1 肟菌酯的作用机理及应用

肟菌酯为线粒体呼吸抑制剂,通过阻止细胞色素bc₁ Q_o位点的电子传递来抑制线粒体的呼吸作用^[1-2]。肟菌酯具有内吸性、渗透性,能够在植株体内

实现快速分布,耐雨水冲刷性能良好,持效期长^[2-3]。

肟菌酯具有良好的保护活性,且有一定的治疗活性。其主要用于茎叶处理,根据作物种类、病害类型、使用方法的不同,使用剂量也不尽相同,通常有效成分用量为50~550 g/hm²^[1]。在发病初期,包括孢子萌发、芽管伸长、孢子形成时施用,肟菌酯能有效防治白粉病、叶斑病以及果树病害。其对黑星病生命周期的各个阶段均有效。肟菌酯最佳应用时期为孢子萌发和病害发生初期,其活性不受应用环境影响^[3]。肟菌酯对C14-脱甲基化酶抑制剂、苯甲酰胺类和苯并咪唑类等杀菌剂产生抗性的菌株有效,与吗啉类、三唑类、苯胺基嘧啶类、苯基吡咯类、苯基酰胺类杀菌剂如甲霜灵等无交互抗性^[4]。

周权康^[5]比较了几种主要甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的活性、杀菌谱等。结果表明:嘧菌酯、肟菌酯、醚菌酯三者活性相当,但活性不及吡唑醚菌酯;嘧菌酯杀菌谱最广,其后依次为吡唑醚菌酯、肟菌酯;内吸性由强至弱依次为嘧菌酯、醚菌酯、肟菌酯、吡

收稿日期:2018-08-29

通讯作者:顾林玲(1975—),女,江苏省响水县人,高级工程师,主要从事期刊编辑工作。E-mail:1415213318@qq.com

唑醚菌酯,熏蒸活性方面,醚菌酯、肟菌酯、啶氧菌酯具有熏蒸活性,而啞菌酯、吡唑醚菌酯无熏蒸活性,吡唑醚菌酯对水生生物的毒性最高,其后依次为肟菌酯、啶氧菌酯、醚菌酯、啞菌酯。

同其他甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂类似,肟菌酯作用位点单一,易产生抗性,目前已有多种病原菌对其产生抗性^[6]。在实际生产应用中,通过限制使用频次、使用复配产品以及与不同作用机理的杀菌剂交替使用,以延缓肟菌酯抗性的产生和发展,其中复配是用于规避抗性风险的主要措施。

肟菌酯适配性强,拥有大量的复配产品,三唑类杀菌剂是其最好的配伍类型。与其配伍的三唑类杀菌剂有丙环唑、环丙唑醇、戊唑醇、丙硫菌唑、三唑醇、三唑酮、苯醚甲环唑等。琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDHI)类杀菌剂具有新颖的作用机理,与肟菌酯复配的SDHI类杀菌剂有氟唑菌苯胺、氟吡菌酰胺、啶酰菌胺等。其他与肟菌酯配伍的品种还有异菌脲、啞霉胺、甲霜灵、代森联、咪鲜胺等。

75%肟菌·戊唑醇水分散粒剂(25%肟菌酯+50%戊唑醇)是拜耳公司开发上市的复配制剂,已在100多个国家上市,商品名拿敌稳。其高效、广谱,内吸性强,持效期长,可用于多种作物防治主要真菌病害,如番茄早疫病,柑橘疮痂病、炭疽病,黄瓜白粉病、炭疽病,马铃薯早疫病,苹果树斑点落叶病、褐斑病,葡萄白腐病、疮痂病,水稻稻曲病、稻瘟病、纹枯病,小麦赤霉病、白粉病、纹枯病、锈病,玉米大斑病、灰斑病等。此外,其还能促进作物对氮和碳的吸收,提高作物的抗逆性,实现作物健康的功效^[7]。

2 肟菌酯的全球市场

2016年,甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂全球市场为33.96亿美元,占152.68亿美元全球杀菌剂市场的22.2%。肟菌酯2016年全球销售额为6.4亿美元,占甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂全球市场的18.8%,占全球杀菌剂市场的4.2%。其占据重要的市场地位,在全球前十五大杀菌剂中,肟菌酯位居第五,啞菌酯、吡唑醚菌酯分别居第一和第三位^[8]。

肟菌酯上市之后,其全球市场总体呈高速增长态势,并于2014年达到其销售峰值6.70亿美元。2015年后,受全球农药市场及大豆亚洲锈病对其抗性发展的影响,其销售额略有下降。肟菌酯2011—2016年复合年增长率为1.8%^[8]。肟菌酯全球销售额见表1^[8-10]。

拉丁美洲是肟菌酯的第一大地区市场。2015

年,肟菌酯在拉丁美洲的销售额为4.16亿美元,占6.50亿美元全球市场的64.0%。2016年,肟菌酯在拉丁美洲的销售额为4.07亿美元,占6.40亿美元全球市场的63.6%^[11]。

表1 肟菌酯2000—2016年全球销售额

年份	销售额/亿美元	年份	销售额/亿美元
2000	0.20	2010	5.35
2001	0.90	2011	5.85
2003	2.25	2012	6.15
2006	1.95	2014	6.70
2007	2.92	2015	6.50
2008	4.74	2016	6.40
2009	4.90		

大豆为肟菌酯的第一大用药作物。2015年,大豆用肟菌酯的销售额为3.10亿美元,占6.50亿美元全球市场的47.7%。2016年,大豆用肟菌酯销售额为3.03亿美元,占其全球市场的47.3%。

巴西是肟菌酯的第一大用药国。2015年,肟菌酯在巴西实现销售额3.70亿美元,占其全球市场的56.9%。2016年,肟菌酯在巴西的销售额为3.53亿美元,占6.40亿美元全球市场的55.2%。

3 肟菌酯的上市历程

1998年,肟菌酯由Margot等在英国布赖顿植保会议上报道。1999年由瑞士诺华(现先正达)公司在瑞士、南非上市。2000年,肟菌酯的全球权利剥离给拜耳作物科学公司^[1-2]。之后,拜耳公司向全球多个国家递交了登记申请。

1998年,诺华公司向欧盟递交了肟菌酯登记申请,2003年10月1日,肟菌酯被列入欧盟农药登记指令(91/414)附录1,肟菌酯获得了为期10年的登记资料保护权。2012年6月、2017年5月,肟菌酯欧盟登记期满之前,欧盟委员会将其登记有效期两度延长。2018年7月,肟菌酯通过欧盟委员会的再评审,其登记有效期延长至2033年7月31日。肟菌酯现已在欧盟25个成员国登记,包括奥地利、比利时、保加利亚、塞浦路斯、捷克、德国、西班牙、芬兰、法国、克罗地亚、匈牙利、爱尔兰、意大利、卢森堡、马耳他、荷兰、波兰、葡萄牙、罗马尼亚、瑞典、斯洛伐克、英国等^[12]。

1999年,肟菌酯在美国上市^[1]。此后,肟菌酯单剂和复配产品陆续在美国登记。2002年,肟菌酯的新型干悬浮剂在美国登记,2006年,肟菌酯与甲霜灵的复配产品Trilex AL在美国上市,用于大豆;

2012年,脲菌酯与氟唑菌苯胺(penflufen)的复配产品Prosper EverGol在美国上市,用于油菜;2016年,脲菌酯和戊唑醇复配产品Absolute Maxx以及脲菌酯、戊唑醇、氟唑菌酰胺三元复配产品Exteris Stressgard在美国登记^[13]。

2010年,德国拜耳作物科学公司在我国取得脲菌酯原药和75%脲菌·戊唑醇水分散剂(拿敌稳)的临时登记。目前已有多家企业的脲菌酯产品获得我国登记,200多个脲菌酯产品进入田间试验阶段。

此外,脲菌酯还在巴西、阿根廷、加拿大、澳大利亚、日本、肯尼亚、菲律宾、俄罗斯、泰国等多个国家和地区登记上市^[2,11]。

4 竞争品种

脲菌酯主要应用作物是大豆,其在谷物上也有重要应用;此外,脲菌酯还是美国葡萄、梨果,日本和韩国梨果上使用的杀菌剂领先品种^[14]。2016年,大豆用杀菌剂全球销售额为22.03亿美元,同比下降2.7%,2011—2016年复合年增长率为7.9%^[14]。全球大豆用杀菌剂重要品种及主要销售市场见表2。

表 2 2016 年大豆用杀菌剂重要品种及销售市场排名^[14]

排名	品种	销售市场
1	嘧菌酯(azoxystrobin)	巴西
2	脲菌酯(trifloxystrobin)	美国
3	丙硫菌唑(prothioconazole)	阿根廷
4	吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)	巴拉圭
5	苯并烯氟菌唑(benzovindiflupyr)	玻利维亚
6	环丙唑醇(cyproconazole)	加拿大
7	啶氧菌酯(picoxystrobin)	中国
8	氟唑菌酰胺(fluxapyroxad)	乌拉圭
9	代森锰锌(mancozeb)	日本
10	氟环唑(epoxiconazole)	印度

2016年,全球大豆种植面积约1.202亿hm²,其中,巴西、美国是大豆主要种植国,分别占据全球大豆种植面积的28.2%和27.9%。虽然巴西和美国大豆种植面积相差不大,但两者杀菌剂市场容量相差甚远,巴西大豆用杀菌剂市场为16.86亿美元,占据大豆用杀菌剂全球市场的76.5%。巴西大豆用杀菌剂市场的竞争在很大程度上决定了其全球市场的竞争态势。历年来巴西大豆常用杀菌剂品种及其市场份额见表3。

表 3 历年来巴西大豆用杀菌剂重要品种及其市场

百万美元

品种	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年	2015年	2016年
嘧菌酯	158	176	254	329	310	251	270	361	275
脲菌酯	61	69	164	116	141	138	252	272	257
丙硫菌唑					30	77	229	228	232
吡唑醚菌酯	125	129	138	193	199	272	263	197	144
苯并烯氟菌唑								171	213
环丙唑醇	115	86	88	118	131	351	311	147	105
啶氧菌酯	19	29	44	81	87	89	124	114	112
氟唑菌酰胺								67	84
氟环唑	51	48	69	75	77	86	78	54	
多菌灵	27	39	58	63	60	51	47	42	32

亚洲锈病是巴西大豆上的主要病害之一,严重威胁大豆生产,且发生逐年加重,防治压力也逐渐加大。多家企业的众多产品被用于防治大豆亚洲锈病,拜耳公司在巴西上市了脲菌酯和丙硫菌唑复配制剂(Fox),并占据了巴西大豆用杀菌剂市场的主要地位。同样,甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂与环丙唑醇复配制剂也在巴西市场收获成功,如脲菌酯与环丙唑醇复配制剂(Sphere)、嘧菌酯与环丙唑醇复配制剂(Priori Xtra),以及杜邦公司啶氧菌酯与环丙唑醇复配制剂(Aproach Prima)。由于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂与三唑类杀菌剂在巴西应用较多,且两者均存在作用位点单一的弊端,导致了甲氧基丙烯酸酯

类杀菌剂和三唑类杀菌剂抗性发展较快。琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂以其独特的作用机理,强势进入该市场,并取得巨大的成功。2016年,苯并烯氟菌唑与嘧菌酯复配制剂(Elatus)、氟唑菌酰胺与吡唑醚菌酯的复配产品(Orchestra)占据了巴西大豆用杀菌剂市场的重要地位。除亚洲锈病之外,这些药剂对大豆其他病害同样有效。

甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂嘧菌酯、吡唑醚菌酯、脲菌酯等作用机理类似,防治谱相近,因此,脲菌酯的竞争压力主要来自同类品种。另外,其他一些品种如三唑类杀菌剂环丙唑醇、琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂氟唑菌酰胺等虽与脲菌酯是合作伙

伴,但由于防治谱相近,也存在竞争压力。

4.1 嘧菌酯(azoxystrobin)^[8,11]

嘧菌酯是继1996年巴斯夫公司醚菌酯之后上市的第2个甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,由捷利康(现先正达)公司开发,1997年上市,用于谷物。嘧菌酯兼具保护活性和治疗活性,杀菌谱广,适用于众多作物,对几乎所有真菌病害均有效,对由壳针孢菌引起的病害以及锈病有特效。

嘧菌酯是甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂中销售额最大的品种,也是全球杀菌剂市场销售额最大的品种。其2016年全球销售额为12.7亿美元,2011—2016年复合年增长率为0.4%。

嘧菌酯上市之初主要用于谷物,目前大豆是嘧菌酯最重要的应用作物,巴西是嘧菌酯最重要的销售市场。2016年,大豆用嘧菌酯的销售额为3.69亿美元,占其全球市场的29.1%,嘧菌酯在巴西的销售额为4.21亿美元,同比下降19.2%,占其全球市场的33.1%。此外,嘧菌酯还用于其他果蔬、谷物、水稻、玉米、马铃薯、油菜、棉花、葡萄等。2016年,嘧菌酯在中国的销售额为0.31亿美元,占嘧菌酯全球市场的2.4%。

4.2 吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)^[8,11]

吡唑醚菌酯是巴斯夫公司继醚菌酯之后发现的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,2001年登记并上市。吡唑醚菌酯应用作物广泛,活性高,可有效防治由子囊菌、担子菌、半知菌和卵菌引起的病害,且其具有植物健康功效,能够促进植物健康生长,提升作物抗逆性。

吡唑醚菌酯是甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂中的第二大品种,是全球第四大杀菌剂品种。2014年,吡唑醚菌酯全球销售额达到销售峰值10亿美元,后受全球市场影响,销售额呈下行态势。其2016年全球销售额为7.65亿美元,2011—2016年的复合年增长率为-0.6%。

巴西是吡唑醚菌酯第一大用药国,2016年,吡唑醚菌酯在巴西的销售额为2.37亿美元,占其全球市场的31.0%。大豆为吡唑醚菌酯的第一大用药作物,2016年,大豆用吡唑醚菌酯的销售额为2.33亿美元,与上年3.12亿美元相比下降25.3%。

4.3 环丙唑醇(cyproconazole)^[8,11]

环丙唑醇为三唑类杀菌剂,1988年由山道士公司首先推向市场,后来成为先正达谷物杀菌剂的主要成员之一,并很快成为欧洲谷物市场的引领者。环丙唑醇杀菌谱广,持效期长,用于谷物、玉米、水

稻、大豆、油菜、棉花、甜菜、其他果蔬等,防治由壳针孢菌、喙孢菌、尾孢菌、柱隔孢菌等多种病原菌引起的病害,对大豆亚洲锈病防效卓越。

环丙唑醇商业化开发较为成功,2013年,其全球销售额达到峰值6.10亿美元,之后其呈下降态势。2016年全球销售额为4.50亿美元,2011—2016年复合年增长率为5.2%。

巴西是环丙唑醇的第一大用药国,2016年,环丙唑醇在巴西的销售额为1.87亿美元,占其总市场的41.6%。大豆为环丙唑醇的第一大用药作物,2016年大豆用环丙唑醇的销售额为1.55亿美元,占其全球市场的34.4%。

4.4 苯并烯氟菌唑(benzovindiflupyr)^[8,11]

苯并烯氟菌唑是先正达公司开发的SDHI类杀菌剂,2013年上市。其作用机理新颖,对大豆亚洲锈病防效优异,对小麦叶枯病、花生黑斑病、小麦全蚀病及小麦基腐病等均具有良好的防治效果,对小麦白粉病、玉米小斑病及灰霉病有特效。苯并烯氟菌唑配伍性良好,可以与多种杀菌剂复配,与其他杀菌剂无交互抗性。2013年,苯并烯氟菌唑首先在巴拉圭和玻利维亚登记,2014年在巴西登记并上市。

苯并烯氟菌唑自2014年上市之后,销售额呈高速增长态势。其2015年全球销售额升至2.30亿美元,在SDHI类杀菌剂中位列第三,其2016年全球销售额逆势上升至3.00亿美元,同比增长30.4%。

巴西是苯并烯氟菌唑第一大用药国,2016年,其在巴西的销售额为2.51亿美元,占其全球市场的83.7%。大豆是苯并烯氟菌唑的主要用药作物,2016年大豆用苯并烯氟菌唑的销售额为2.15亿美元,占其全球市场的71.7%。

4.5 氟唑菌酰胺(fluxapyroxad)^[8,11]

氟唑菌酰胺是由巴斯夫公司开发的SDHI类杀菌剂,2012年上市。其高效、广谱、持效期长,具有预防和治疗活性,对谷物、大豆、玉米和油菜上的病害具有优异防效。氟唑菌酰胺施用方式灵活,叶面喷雾和种子处理均可。

氟唑菌酰胺上市后,其销售额一路攀升。2012年,其上市当年即实现销售额0.95亿美元,2015年,其销售额攀升至3.90亿美元,成功超越啶酰菌胺,成为SDHI类杀菌剂中的领先品种,2016年,其全球销售额升至4.10亿美元。

谷物为氟唑菌酰胺的第一大用药作物,2016年,谷物用氟唑菌酰胺的销售额为2.05亿美元,占其

全球销售额的50.0%；大豆也是氟唑菌酰胺的重要应用作物，大豆用氟唑菌酰胺的销售额为1.28亿美元，占其全球市场的31.2%。法国是氟唑菌酰胺的第一大用药国，其在法国的销售额为1.08亿美元，占其全球市场的26.3%；其后为巴西，销售额为1.05亿美元，占其全球市场的25.6%。

5 合成化学

脲菌酯合成方法较多，但综合成本、合成难易等因素，较为合理的合成方法是通过2-卤代甲基- α -甲氧亚氨基苯乙酸甲酯与间三氟甲基苯乙酮脲缩合(图1)^[15]。该路线适合工业化生产。

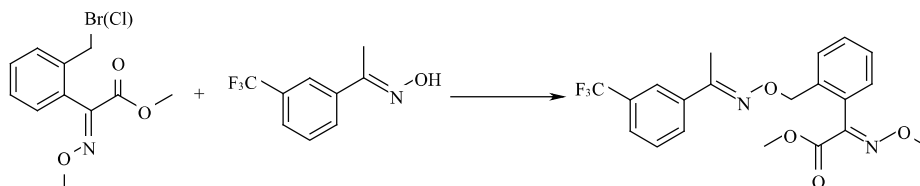


图1 脲菌酯合成路线

5.1 中间体2-卤代甲基- α -甲氧亚氨基苯乙酸甲酯的合成

关键中间体2-卤代甲基- α -甲氧亚氨基苯乙酸

甲酯合成方法多种。张荣华等^[16]、陈伟等^[17]采用邻甲基苯乙酮或邻甲基苯乙酸为原料，经高锰酸钾氧化，再经酯化、脲化、溴代反应得到关键中间体(图2)。

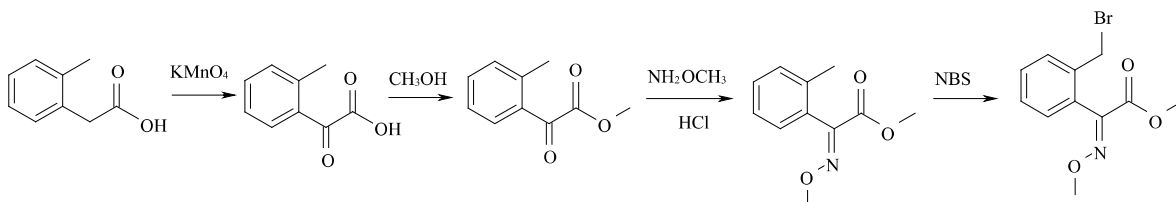


图2 邻甲基苯乙酸路线

柴兵等^[18]以邻甲基苯胺为原料，经过重氮化、脲

化、甲基化、溴代反应等得到关键中间体(图3)。

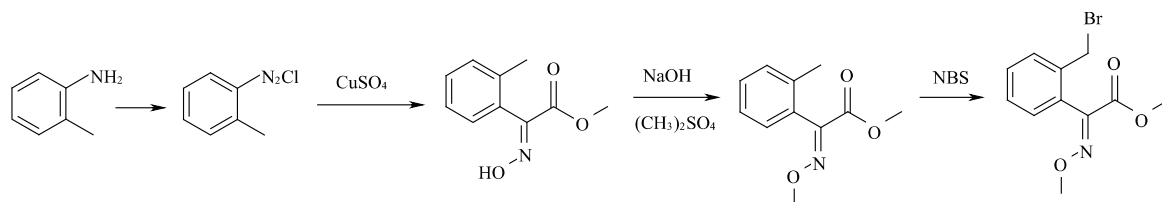


图3 邻甲基苯胺路线

以邻甲基苯甲酸为原料，经酰氯化、与氰化钾

氰化、酯化、脲化、溴化反应制得目标中间体(图4)^[19]。

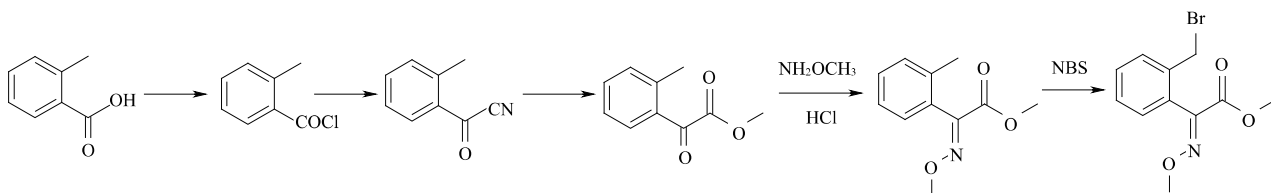


图4 邻甲基苯甲酸路线

以邻羟甲基苯甲酸内酯为起始原料，经开环、

氰基化等4步反应得到关键中间体(图5)^[20]。

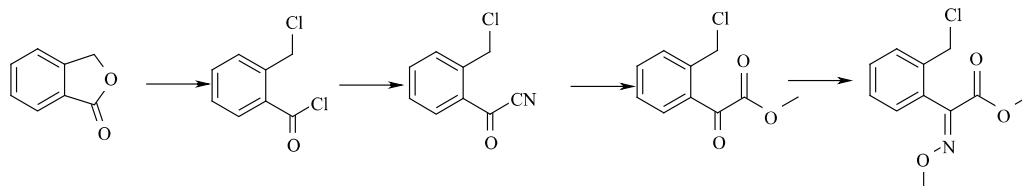


图5 邻羟甲基苯甲酸内酯路线

总体而言,肟菌酯中间体2-卤代甲基- α -甲氧亚氨基苯乙酸甲酯合成路线多条,但部分路线步骤太多,反应条件苛刻,且起始原料昂贵,不适合工业化生产。以邻羟甲基苯甲酸内酯为起始原料的合成方法较适合工业生产。生产企业应根据自身特点,选择合适路线进行产业化开发。

5.2 中间体间三氟甲基苯乙酮肟的合成

中间体间三氟甲基苯乙酮肟可以通过间三氟甲基苯乙酮与盐酸羟胺反应而得,也可通过间三氟甲基苯胺重氮化后与乙醛肟耦合而得^[15]。

6 小结

肟菌酯为甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,通过抑制病菌线粒体呼吸作用而致效。其安全性较高,无致突变、致畸和致癌作用,对生殖无不良影响,在土壤、地表水等环境中迅速消解。

肟菌酯杀菌谱广,应用作物众多,活性高,且具有植物健康功效,能够提高作物产量,这些均是其市场扩张、商业化运作的基础。近些年来,巴西大豆亚洲锈病的暴发,使得其销售额总体保持增长态势。肟菌酯2016年全球销售额为6.40亿美元,2011—2016年复合年增长率为1.8%。

肟菌酯在美国用于玉米及种子处理,将有利于提升其全球市场。此外,肟菌酯不仅和三唑类杀菌剂配伍性良好,现已扩展至最近上市的SDHI类杀菌剂,目前已有多个SDHI类杀菌剂与肟菌酯复配,其复配制剂的广泛应用也将进一步提升其全球市场。

嘧菌酯、吡唑醚菌酯、肟菌酯等甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂防治谱相近,应用作物也相似,因此,三者竞争将愈加激烈。嘧菌酯、吡唑醚菌酯自专利到期后,原药国内新增产能过多。截至2018年6月,共有73家企业的嘧菌酯原药获得我国登记,吡唑醚菌酯原药登记更是呈现井喷式增长,目前已有74家企业的吡唑醚菌酯原药取得我国登记。2015年2月16日,肟菌酯在中国的行政保护期满。随后,国内多家企业参与肟菌酯市场竞争。截至2018年6月,已有包括拜耳公司在内的19家企业取得肟菌酯原药登记。相对而言,肟菌酯国内产能尚未过剩,但嘧菌酯、吡唑醚菌酯产能的过剩必然会影响肟菌酯终端应用和推广。

抗性问题的市场走弱,以及具有新颖作用机理并能增产提质的SDHI类杀菌剂的替代等,给肟菌酯市场增长增加压力。此外,农产品价格也是影响肟菌酯市场的重要因素。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 897.
- [2] 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: 202-209.
- [3] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 143-145.
- [4] 柏亚罗. Strobilurins类杀菌剂研究开发进展 [J]. 农药, 2007, 46 (5): 289-295.
- [5] 周永康. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂不同产品特点与技术定位区别 [DB/OL]. (2017-03-15) [2017-09-21]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_3848.html.
- [6] 柏亚罗, 万红梅. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的抗性剖析 [J]. 农药, 2009, 48 (2): 88-94.
- [7] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 农药登记数据 [DB/OL]. [2018-08-26]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml>.
- [8] Phillips McDougall-AgriService. Products Section—2016 Market [R]. Phillips McDougall-AgriService, 2017.
- [9] Phillips McDougall-AgriService. Products Section—2015 Market [R]. Phillips McDougall-AgriService, 2016.
- [10] 柏亚罗. 肟菌酯行政保护期满获首登 [DB/OL]. [2018-06-01]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_1382.html.
- [11] Phillips McDougall. Global Crop Protection and Seed Database [DB/OL]. [2018-06-01]. <http://www.agraspire.com/searchByProduct.asp>.
- [12] European Commission. EU Pesticides Database [EB/OL]. [2017-10-04]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1991>.
- [13] US EPA. Chemical Name: Trifloxystrobin [EB/OL]. [2018-06-01]. https://iaspub.epa.gov/apex/pesticides/f?p=113:6::NO::P6_XCHEMICAL_ID:4149.
- [14] Phillips McDougall-AgriService. Corps Section—2016 Market [R]. Phillips McDougall-AgriService, 2017.
- [15] 于春睿, 孙克, 张敏恒. 肟菌酯合成方法述评 [J]. 农药, 2014, 53 (10): 773-775.
- [16] 张荣华, 李倩, 朱志良. 肟菌酯合成工艺 [J]. 农药, 2007, 46 (1): 29-30.
- [17] 陈伟, 方晓敏, 杨莉, 等. 杀菌剂肟菌酯的合成工艺 [J]. 化学研究, 2014, 25 (1): 16-19.
- [18] 柴兵, 闻冲, 陈晓东, 等. 肟菌酯合成新工艺 [J]. 农药, 2013, 52 (4): 258-259.
- [19] Wingert H, Wolf B, Benoit R, et al. Preparation of E-Oxime Ethers of Phenylglyoxylic Esters: US, 5221762 [P]. 1993-06-22.
- [20] 陆翠军, 刘建华, 杜晓华. 肟菌酯的合成工艺 [J]. 农药, 2011, 50 (3): 187-191.

(责任编辑:陈晨)