

◆ 综述与进展 ◆

吡唑啉草酯的应用与开发进展

马淑晴^{1,2}, 李绍晨^{1,2}, 李亚辉^{1,2*}

(1. 贵州大学 精细化工研究开发中心, 贵阳 550025 2. 安徽农业大学资源与环境学院, 农产品质量安全危害因子与风险控制安徽省重点实验室, 合肥 230036)

摘要: 吡唑啉草酯(pyraquinat)是基于唑啉二酮结构的苯甲酰吡唑啉类除草剂, 作用机制是对羟基苯基丙酮酸双氧化酶(4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase, HPPD)抑制剂。本文主要介绍吡唑啉草酯的作用机理及应用、合成化学与毒理学特性、市场开发、专利及应用前景。

关键词: 吡唑啉草酯; 作用机理; 应用; 合成化学; 登记

中图分类号: TQ 457 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2025.05.003

Application and development progress of pyraquinat

MA Shuqing^{1,2}, LI Shaochen^{1,2}, LI Yahui^{1,2*}

(1. Center for Research and Development of Fine Chemicals of Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Anhui Provincial Key Laboratory of Hazardous Factors and Risk Control of Agri-food Quality Safety, School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Pyraquinat is a benzoylpyrazole herbicide based on the quinazoline-dione structure. Its mechanism of action involves inhibiting 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase (HPPD). This paper focused on elucidating the mechanism of action, applications, synthetic chemistry, toxicological property, market development, pronunciation and prospects of pyraquinat.

Key words: pyraquinat; mechanism of action; application; synthetic chemistry; registration

吡唑啉草酯(pyraquinat)是华中师范大学和山东先达农化股份有限公司联合研发的, 具有自主知识产权的新型对羟基苯基丙酮酸双氧化酶(HPPD)抑制剂类除草剂。根据化学结构分类, 其属于苯甲酰吡唑啉类除草剂。其主要用于水稻田防除稗草、千金子等禾本科杂草。吡唑啉草酯于2024年9月正式获得我国登记, 其在我国水稻主产区如黑龙江、江苏、安徽等省份推广较快。

1 作用机理及应用

吡唑啉草酯为HPPD抑制剂类除草剂, 通过抑制植物体内控制光合作用的关键色素酶——对羟基苯基丙酮酸双氧化酶的活性, 使底物酪氨酸转化为尿黑酸过程受阻, 从而导致生育酚及质体醌无法正常合成, 影响靶标体内类胡萝卜素合成, 使得叶

片发黄、发白, 最终破坏植物体内光合作用正常进行, 使杂草萎蔫死亡^[1]。吡唑啉草酯与现有除草剂无交互抗性, 可用于除草剂抗性治理。

吡唑啉草酯具有高效、广谱、低毒的特点, 可应用于水稻、小麦、玉米等作物, 防除稗草、千金子、双穗雀稗、狗尾草、马唐、稻李氏禾等禾本科杂草, 以及水竹叶、野慈姑、泽泻、雨久花、鸭跖草等阔叶杂草和异型莎草等莎草科杂草。尤其值得关注的是, 其对抗药性千金子防除效果良好。

沈井东等^[2]系统研究了5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂对水稻田千金子的防除效果及对水稻的安全性。结果显示, 5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂在制剂用量为3 000 mL/hm², 于水稻拔节孕穗期后施用, 可以有效防除水稻田抗药性千金子。药后28 d, 千金子整株枯死, 对千金子的鲜重防效和株防效分

收稿日期: 2025-05-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD1700100)

作者简介: 马淑晴(2000—), 硕士研究生。研究方向: 新农药创制。E-mail: mashuqing2021@126.com

通信作者: 李亚辉, 博士, 教授/博导。研究方向: 新农药创制。E-mail: Yahui.Li@ahau.edu.cn

别达到94.18%和100.00%。因此,5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂适宜在水稻拔节后施用,并需保证充足的药液量,确保杂草叶片被充分覆盖。

葛晓琴等^[3]研究了5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂在水稻不同生长期施药对千金子的防除效果。结果表明,于水稻3叶期施药,在制剂用量为3 750~4 500 mL/hm²时,5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂对千金子的防除效果达到100%,而于水稻5~6叶期施药,制剂用量为4 500~7 500 mL/hm²时,其对千金子的防除效果仅为33.71%~43.48%。这与沈井东等^[2]的研究结果基本一致。试验证明,施药时期越早,杂草叶龄越小,防除效果越理想。因此,在实际应用中,应遵循“打早、打小”的原则,以提高防除效果。

夏华兴等^[4]研究结果显示,5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂在剂量为4 500 mL/hm²时,对水稻田千金子防效良好,具有速效性好,持效期长的特点,但对高龄稗草的防效较差。

吡唑啉草酯在水稻上施用具有相对较高的安全性。5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂在剂量为4 500~7 500 mL/hm²时,对水稻的生长不会产生明显的影响,施药后水稻叶片有褪绿发黄现象,但药后28 d叶片恢复正常^[4-5]。

Wei等^[6]对吡唑啉草酯的晶体多态性进行了研究,通过光学显微镜法、X射线晶体学、差示扫描量热法和拉曼光谱法等多种分析方法相结合,鉴定出该化合物存在5种晶型和1个非晶固体。将吡唑啉草酯的四氢呋喃、乙腈、丙酮或氯仿饱和溶液于25℃下缓慢蒸发,可获得商业上适用的晶型粉末。若将吡唑啉草酯的乙酸乙酯或1,4-二噁烷饱和溶液置于真空环境(约0.01 kPa)中,并在40~60℃下蒸发,

则可制备出晶型粉末。晶型与晶型互为对映异构体,晶型在195.9℃熔化,几乎同时,晶型形成。在室温条件下,晶型的溶解度是晶型的1.5倍。通过室内活性试验对2种晶型的除草活性进行评价,采用质量浓度0.083 g/L、粒径约1 μm的悬浮液处理2叶期稗草,药后21 d,晶型处理组的稗草几乎全部死亡,而晶型处理组的稗草仍有部分存活;田间试验结果显示,处理后7 d,晶型处理的稗草几乎全部死亡,而晶型处理的稗草只呈现出漂白症状,其他大多数杂草在处理后的仍保持绿色。晶型在室内生物测定和田间试验中表现出的活性均优于商品化晶型,且制备更容易。晶型有望减少除草剂的使用量并降低环境影响。

2 合成及环境影响

吡唑啉草酯化学名称为4-(3-(3-氯苯基)-1,5-二甲基-2,4-二酮-1,2,3,4-四氢喹唑啉-6-羰基)-1,3-二甲基-1*H*-吡唑-5-二乙氨基甲酸酯,是一种基于喹唑啉二酮结构的苯甲酰吡唑类除草剂。结构式见图1。

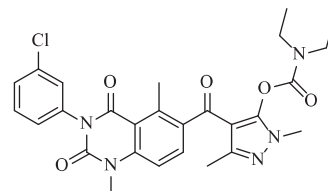


图1 吡唑啉草酯的结构式

吡唑啉草酯在喹唑啉二酮母体结构的基础上引入了吡唑基团,从而显著提升了其内吸传导性和速效性。此外,在吡唑环的5位引入*N,N*-二乙氨基甲酸酯基团,进一步增强了吡唑啉草酯的生物活性和选择性。其合成路线见图2。

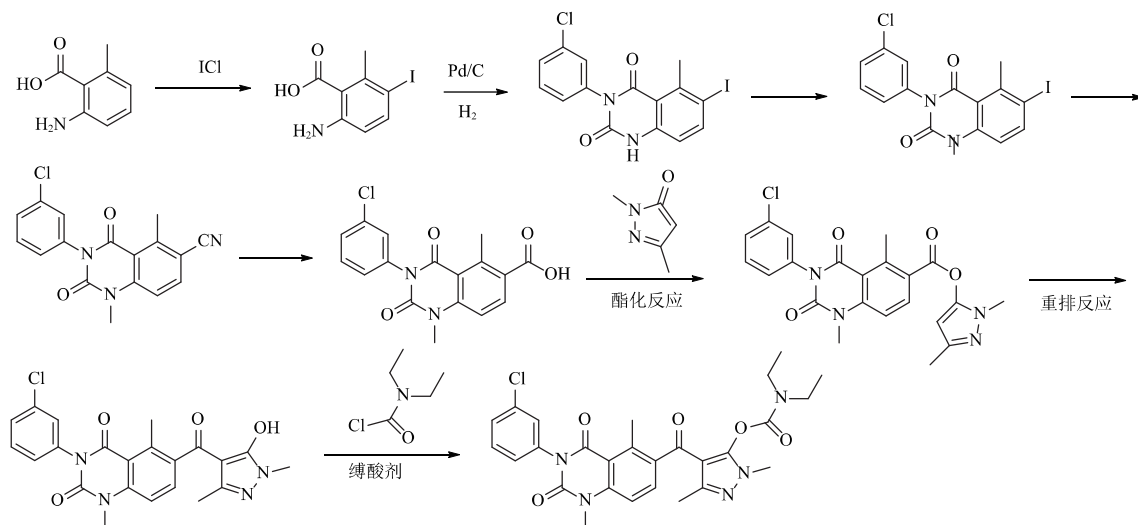


图2 吡唑啉草酯的合成路线^[7-8]

95%吡唑啉草酯原药和5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂毒性均较低,大鼠急性经口 $LD_{50} > 5\ 000$ mg/kg,急性经皮 $LD_{50} > 2\ 000$ mg/kg^[1]。

Jiao等^[9]对吡唑啉草酯的光降解行为进行了系统研究,考察其在pH 5、7、9的缓冲液,以及超纯水、稻田水中,25℃条件下的光降解行为。研究结果表明,吡唑啉草酯在水溶液中的光降解行为受pH和有机物含量的影响。在一定范围内,随着pH升高,光降解速率减缓;在稻田水中的光解速率高于在超纯水中的降解速率。

通过对光降解产物的鉴定,确定吡唑啉草酯的光降解过程主要包括4种反应,即甲基氧化、去甲基化、氧化脱氯及酯水解,最终生成6种降解产物。在生态毒性方面,吡唑啉草酯对斑马鱼胚胎的急性毒性较低,但其光解后的毒性显著增强。这种毒性变化可能与光解产物的生成或它们与母体化合物之间的协同效应有关。因此,吡唑啉草酯的光降解产物可能会对环境和水生生态系统构成潜在风险^[9]。

3 市场开发及登记

吡唑啉草酯于2024年9月18日在我国首登,2025年3月9日正式上市。截至2025年5月,吡唑啉草酯在我国登记的产品共有2个,分别为95%原药和5%可分散油悬浮剂产品,登记企业均为辽宁先达农业科学有限公司。5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂登记用于水稻田(直播),防除稗草、千金子等一年生禾本科杂草,推荐剂量为2 250~3 000 mL/hm²^[10]。

吡唑啉草酯主要用于水稻,用药季节在5月至8月,主要集中在5月和6月。吡唑啉草酯自上市以来,凭借对水稻田抗性杂草的出色表现和独特价值,迅速得到市场认可,实现了科技成果向市场效益的成功转化,为登记企业的业绩提供了新增长点。

4 专利情况

2019年4月4日,山东先达农化股份有限公司申请了吡唑啉草酯化合物专利(CN110357859B),发明名称为“一种含不饱和基的唑啉二酮类化合物及其应用和一种农药除草剂”^[11]。

2024年6月11日,沈阳万菱生物技术有限公司、辽宁先达农业科学有限公司在我国申请了关于吡唑啉草酯晶体及制备专利(CN119306702A),发明名称为“吡唑啉草酯的多晶型物及其制备方法和应用”^[12]。

2024年11月7日,先正达作物保护公司申请专

利WO2025103880A1,发明名称为“Herbicidal compositions”。该专利涉及吡唑啉草酯与另一种具有除草活性的化合物混用后的效果^[13]。

2022年12月18日,安徽众邦生物工程有限公司申请了专利CN 115843819 B,发明名称为“一种包含吡唑啉草酯和氯氟吡啶酯的组合物”。该专利指出,当吡唑啉草酯和氯氟吡啶酯按照质量比5~40:1~20组合时,组合物可用于农作物杂草的防除,且表现出显著的增效作用,能够有效降低活性成分的用量^[14]。

5 总结

吡唑啉草酯具有较强的内吸传导性和速效性,对多种靶标杂草具有显著效果,包括稗草、千金子、双穗雀稗、狗尾草、马唐、稻李氏禾、水竹叶、野慈姑、泽泻、雨久花、鸭跖草、鸭舌草、萤蔺、异型莎草等,对抗药性杂草的防效尤为突出。其与现有的乙酰乳酸合成酶(ALS)抑制剂、乙酰辅酶A羧化酶(ACCase)抑制剂和激素类除草剂无交互抗性,叶面喷施3 d后即可见效,对全生育期的千金子均有较为理想的防除效果。

吡唑啉草酯具有良好的动力学稳定性和生物安全性,是一种高效、低毒、低残留的除草剂,其常见剂型为5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂,使用方便,适合大面积飞防。吡唑啉草酯亦可与其他药剂开发复配制剂,以期在提升杂草防效、减少用药量的同时增加作物安全性。

参考文献

- [1] 许波,张同良,王伟,等. 新农药吡唑啉草酯介绍[J]. 农药科学与管理, 2024, 45(11): 54-56.
- [2] 沈井东,邱丽国,陈翠芳,等. 5%吡唑啉草酯可分散油悬浮剂防除水稻田千金子药效研究[J]. 现代农业科技, 2023, 4(2): 79-81.
- [3] 葛晓琴,吴达粉,孙钰晨,等. 氟磺草胺等药剂防除水直播稻田杂草试验研究[J]. 农业科技通讯, 2025, 55(4): 41-43; 47.
- [4] 夏华兴,唐庆伟,刘维新,等. 12.5%苯丙·氟氟EC防除稻田杂草和提高水稻产量的药效试验研究[J]. 粮油与饲料科技, 2023, 30(1): 223-225.
- [5] 刘萍,徐东祥,凌培杰,等. 药剂防除直播稻田稗草田间药效试验[J]. 农业工程技术, 2023, 43(4): 23-24.
- [6] WEI X M, HAN Y T, YANG W C, et al. Polymorphism-dependent herbicidal activity of pyraquinatate[J]. Cryst Growth Des, 2024, 24(9): 8334-8344.
- [7] 陈恩昌,王现全,杨光富,等. 一种除草组合物及其应用和一种除

(下转第 27 页)

表8 12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂对小麦白粉病的田间防治效果

药剂	施用剂量	病情指数		防效/%
		用药前	药后10 d	
12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂	1 000倍液	39.46b	1.58e	97.4a
12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂	1 500倍液	35.66c	5.09d	90.6b
40%苯醚甲环唑·戊唑醇悬浮剂	1 000倍液	43.51a	7.65c	88.5c
30%吡唑醚菌酯·氟环唑悬浮剂	1 000倍液	34.58c	11.62b	78.0d
空白对照		23.98d	36.55a	

注:同列不同小写字母表示组间数据差异具有统计学意义($p < 0.05$)。

3 小结

本文通过对润湿分散剂、增稠剂、防冻剂、防腐剂、pH调节剂等助剂的筛选,确定了12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂的最优配方。根据该配方制得的12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂样品各项指标均符合标准要求,且田间小区试验验证了其对于小麦白粉病的良好防效。所制12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂产品具有防效良好,制剂性能稳定等特点,其市场开发和应用前景广阔。

参考文献

- [1] 顾林玲, 柏亚罗. 极具发展潜力的十大农药新品种的应用与开发[J]. 现代农药, 2018, 17(2): 1-7.
- [2] 王富芸, 赵丹, 刘宇, 等. 苯醚甲环唑在桃上的消解行为及膳食风险评估[J]. 现代农药, 2023, 22(2): 59-65.

- [3] 舒春, 蒲庆龙, 田达凯, 等. 40%苯醚甲环唑·吡唑醚菌酯悬浮剂防治桃树炭疽病的药效及安全性评价[J]. 湖南农业科学, 2023(4): 70-72.
- [4] 李登辉, 赵强, 聂运魏, 等. 40%啶酰菌胺·咯菌腈水悬浮剂配方研制及药效评价[J]. 世界农药, 2021, 43(11): 35-39.
- [5] 程雪健, 丁程瀛, 冉刚超, 等. 农药剂型的过去、现在与发展趋势[J]. 现代农药, 2024, 23(5): 1-6.
- [6] 黄啟良, 李凤敏, 袁会珠. 悬浮剂润湿分散剂选择方法研究[J]. 农药学报, 2001, 3(9): 66-70.
- [7] 张善学, 郑磊, 邓秀丽, 等. 壳寡糖铜防治黄瓜细菌性角斑病的效果[J]. 中国植保导刊, 2020, 40(1): 89-90; 99.
- [8] 解维星, 李建国, 郭庆龙. 40%氟唑菌酰胺·丙硫菌唑悬浮剂的研制[J]. 农药科学与管理, 2021, 42(4): 18-23.
- [9] 顾中言, 许小龙, 韩丽娟. 一些药液难在水稻、小麦和甘蓝表面润湿展布的原因分析[J]. 农药学报, 2002, 4(2): 75-80.

(编辑:顾林玲)

(上接第17页)

- 草剂: ZL, 202010299644.0[P]. 2020-10-27.
- [8] 杨光富, 曲仁渝, 严耀超, 等. 一种吡唑啉啉二酮类化合物及其一种农药除草剂: ZL, 201910290134.4[P]. 2021-02-19.
- [9] JIAO B, WANG K, CHANG Y M, et al. Photodegradation of the novel herbicide pyraquinat in aqueous solution: kinetics, photoproducts, mechanisms, and toxicity assessment[J]. J Agric Food Chem, 2023, 71(9): 4249-4257.
- [10] 农业农村部农药检定所. 农药登记数据[DB/OL]. [2025-05-17]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>.

- [11] 杨光富, 曲仁渝, 何波, 等. 一种含不饱和基的唑啉二酮类化合物及其一种农药除草剂: ZL, 201910272370.3[P]. 2019-10-22.
- [12] 杨翔翔, 魏喜猛, 杨光富. 吡唑啉草酯的多晶型物及其制备方法和应用: ZL, 202410743856.1[P]. 2025-01-14.
- [13] GAEL L G. Herbicidal compositions: EP, 2024081566[P]. 2025-05-22.
- [14] 陈金红, 吴电亮, 吴秀娟. 一种包含吡唑啉草酯和氯吡啶酯的组合物: ZL, 202211693097.X[P]. 2024-04-05.

(编辑:顾林玲)

7 个新有效成分获批登记

近日,农业农村部发布新农药登记产品公告,批准北京市农林科学院等6家单位申请的7个新有效成分、13个新农药产品登记。

7个新有效成分包括:杀菌剂贝莱斯芽孢杆菌BJ-1、耐盐芽孢杆菌BJ-3、地毯草黄单胞菌噬菌体YHC5、粉红螺旋聚孢霉J1446,杀虫剂灭螨醌、环丙氟虫胺,杀软体动物剂磷酸铁。13个新农药产品分别为:2 000亿CFU/g贝莱斯芽孢杆菌BJ-1母药、200亿CFU/g贝莱斯芽孢杆菌BJ-1水分散粒剂、5 000亿CFU/g耐盐芽孢杆菌BJ-3母药、200亿CFU/g耐盐芽孢杆菌BJ-3水分散粒剂、96%灭螨醌原药、15%灭螨醌水乳剂、2.4%磷酸铁颗粒剂、100亿PFU/mL地毯草黄单胞菌噬菌体YHC5母药、50亿PFU/mL地毯草黄单胞菌噬菌体YHC5悬浮剂、98%环丙氟虫胺原药、20%环丙氟虫胺悬浮剂、10%环丙氟虫胺可分散液剂、10亿CFU/g粉红螺旋聚孢霉J1446水分散粒剂。

(来源:农业农村部)