

◆ 综述与专论 ◆

# 土壤熏蒸剂专利技术分析

陈翠翠, 梁艳辉, 祝 杰

(国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏苏州 215163)

**摘要:**土壤熏蒸剂具有化学稳定性好和药效高,对植物无药害等优点,是当前防治土传病害、解决连作障碍最有效和稳定的方法。本文通过对土壤熏蒸剂的相关专利技术文献进行梳理和统计,并对国内外相关专利的申请趋势、申请人、专利技术构成等进行分析总结,以期对土壤熏蒸剂的研制与开发提供参考。

**关键词:**土壤熏蒸剂;专利技术;申请人;分析

中图分类号:S 482 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2022.04.004

## Analysis on Patent Technology of Soil Fumigation

CHEN Cuicui, LIANG Yanhui, ZHU Jie

(Patent Examination Cooperation Jiangsu Center of the Patent Office, CNIPA., Jiangsu Suzhou 215163, China)

**Abstract:** Soil fumigation is the effective and stable method for preventing soil-borne diseases and solving continuous cropping obstacles because of good chemical stability and efficacy, and no phytotoxicity to plants. Patent technical literatures on soil fumigation were sorted out and analysed in this study, and the application trends of domestic patents related to soil fumigation, applicants, and patent technology composition were reviewed. It provided references for the further research and development of soil fumigation.

**Key words:** soil fumigation; patent technology; applicants; analysis

土壤熏蒸剂是指施用于土壤中,可以产生具有杀虫、杀菌或除草等作用的气体,从而在人为的密闭空间中防止土传病、虫、草等为害的一类特殊农药<sup>[1]</sup>。由于土传病虫害的威胁,土壤熏蒸剂发挥越来越重要的作用,使用土壤熏蒸剂也是目前解决土壤重茬问题最直接、有效的途径。

自1854年法国使用二硫化碳熏蒸防治谷象后,逐渐产生了近40种化学熏蒸剂,如磷化氢、溴甲烷、环氧乙烷、磷化铝、氯化苦、硫酰氟、二硫化碳、四氯化碳、威百亩、棉隆、异硫氰酸甲酯、碘甲烷、二氯乙烯、二甲基二硫等。20世纪80年代以来,人们的环保意识和对食品卫生要求不断提高,有不少老的熏蒸剂品种先后被淘汰,可被广泛接受的新品种又难以开发出来,这使得国际上可用的熏蒸剂品种不断减少。目前国际上登记使用的土壤熏蒸剂有溴甲烷、

碘甲烷、氯化苦、异硫氰酸甲酯、1,3-二氯乙烯、硫酰氟、棉隆、威百亩以及我国正在登记的二甲基二硫(已在美国和欧盟国家获得登记)等<sup>[2]</sup>,但是由于人们对环境保护意识的提高,溴甲烷作为一种显著的消耗臭氧的物质,被列为受控物质。根据《蒙特利尔公约》的规定,我国规定自2019年1月1日起,将含溴甲烷产品的农药登记使用范围变更为“检疫熏蒸处理”,禁止含溴甲烷产品在农业上使用<sup>[3]</sup>。另外,为了积极探索产品安全、资源节约、环境友好的高效现代农业发展之路,中国农业农村部于2015年发布了《农农发[2015]2号》文件,制定了《到2020年化肥使用量零增长行动方案》和《到2020年农药使用量零增长行动方案》,“双减”和“零增长”目标顺利实现<sup>[4]</sup>,但是这也给农药研究及其应用提出了更高的要求。

收稿日期:2022-04-12

作者简介:陈翠翠(1986—),女,河南濮阳人,硕士,助理研究员,主要从事农药专利审查相关工作。E-mail:393223057@qq.com

共同第一作者:梁艳辉(1987—),女,山东济宁人,硕士,助理研究员,主要从事农药专利审查相关工作。E-mail:280059581@qq.com

目前土壤熏蒸剂种类少,比较单一,并且土壤熏蒸剂还存在一些问题,如毒性、用量大、施药难度大、易受环境影响、施药的专业器械相对落后、国内不渗透性塑料膜(比如:TIF、VIF等)生产量低且成本偏高等,这给科研人员提出了更高要求以寻找传统的土壤熏蒸剂的优异替代品。

本文利用中国专利文摘数据库(CNABS)和德温特世界专利库(DWPI)对涉及土壤熏蒸剂的专利申请进行检索,检索日期截止为2022年4月5日。经合并和筛选相关专利文献后对其进行统计,对申请量、申请人、技术内容等进行梳理分析,以期对土壤熏蒸剂的研究或相关专利的挖掘提供参考。

## 1 土壤熏蒸剂专利申请量趋势分析

从图1中可以看出,从1960年至今全球土壤熏蒸剂专利申请逐年增长。20世纪60年代关于土壤熏蒸剂的申请量很低,处于个位数,随后每个时间段的申请量逐步增长,2000年以后,申请量成倍增长,但申请量也仅为167项。这也表明了全球土壤熏蒸剂领域研究热度不高,这可能与土壤熏蒸剂的特性要求有关,导致开发出安全、低毒、高效、环保的新土壤熏蒸剂存在一定的技术困难。

然而,在分析专利申请信息时发现,从图1中也可以看出,国外在该领域的研究较早,专利申请主要分布在1980—2009年之间。2010年之后,国外专利申请量仅为32项。在CNABS专利库中发现国内最早的专利申请始于20世纪90年代,相对于国外起步较晚,并且此时期我国专利申请量不到10项。然而,2000年之后,专利申请量有一个明显的增长,占据了全球申请量的一半及以上,也说明国内申请人开始重视该研究领域。我国在2010年之后的专利申请量剧增,达135项。由此可见,虽然我国在土壤熏蒸剂领域发展较晚,与国外存在着一定差距,但土壤熏蒸剂领域的研究也得到了不断的提升。

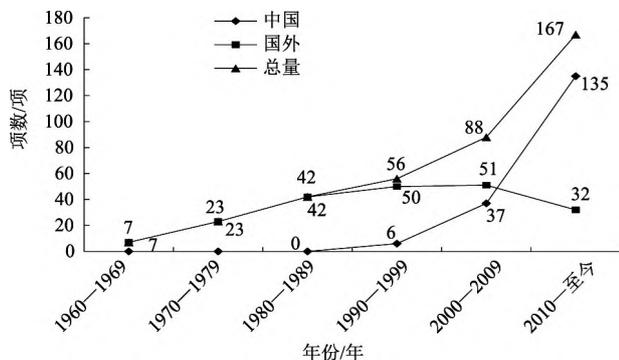


图1 国内外土壤熏蒸剂专利申请量分析

## 2 土壤熏蒸剂专利申请的区域分布分析

通过统计分析,土壤熏蒸剂领域的专利申请主要集中在中国、日本、美国、德国、法国、澳大利亚、以色列、加拿大、意大利、英国等国家。从图2可知,中国申请量最大,所占比例约为44.59%,日本约为19.46%,美国约为16.49%。因此,中国、日本和美国是主要的土壤熏蒸剂专利申请国,其总的申请量超过了其他所有国家专利申请量的总和。虽然我国申请人在土壤熏蒸剂领域的研究起步较晚,但是从数量上来看,已经显著超越了其他国家,同时也体现了国内专利申请人对土壤熏蒸剂的研究热情,但在分析中发现,国内外申请人的专利申请大多集中在已知土壤熏蒸剂的复配、剂型改变等研究上,对新熏蒸剂的开发较少,这也是国内土壤熏蒸剂研究的瓶颈所在。

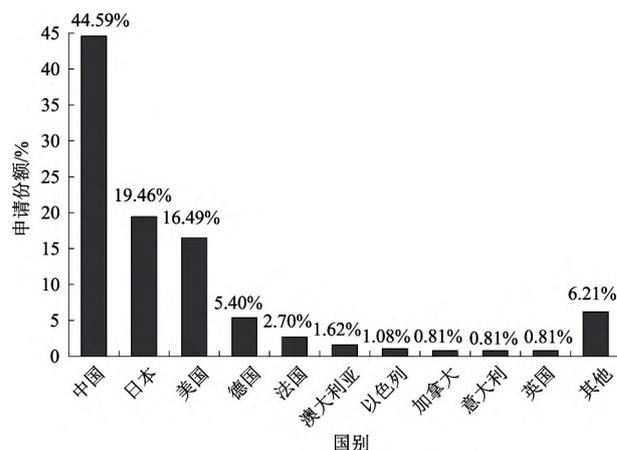


图2 土壤熏蒸剂专利申请来源国分析

## 3 土壤熏蒸剂专利申请的申请人分析

### 3.1 申请人分析

土壤熏蒸是目前现代农业,特别是在生产高价值农作物时防治土传病害、解决连作障碍而进行土壤处理的最有效和稳定的方法之一<sup>[2]</sup>,但是可能与土壤熏蒸剂本身的特性如挥发性、渗透性、化学稳定性、药效,对植物安全等<sup>[4,5]</sup>有关,目前登记的土壤熏蒸剂的种类较少。在进行专利分析时发现,该领域的申请人较多,但是大部分申请人的申请量并不多,拥有1~2件的专利申请人占总量的89%。通过整理归类,分析出此领域的主要申请人及其申请量,主要涉及中国农业科学院植物保护研究所、日本化药株式会社、三井化学公司、加利福尼亚联合石油公司、霍尼韦尔国际公司等。其中,中国农业科学院

植物保护研究所作为后起之秀,申请量位于第一,为40项,其次是日本化药株式会社和三井化学公司。同时,在统计分析中发现,巴斯夫、杜邦、先正达、陶氏益农等农药大公司在土壤熏蒸剂的申请量也很低,基本上为2~3件,这也进一步说明了国内外大公司或科研院所对土壤熏蒸剂领域的研究热度相对较弱,开发出环保安全的新型土壤熏蒸剂较为困难,是制约申请人在该领域研究的主要因素。

### 3.2 申请人类型分析

从图3中可以看出,在土壤熏蒸剂领域,申请人主要集中于企业,而个人申请和高校及科研院所申请相对于企业申请较少。虽然企业申请占据主要地位,但是相关申请并非集中在几个大公司,而是较为分散地分布在不同企业。在企业中,申请量最多的企业为日本化药株式会社,其次是三井化学公司、霍尼韦尔国际公司、加利福尼亚联合石油公司等,其他申请量较低,且大部分企业在土壤熏蒸剂领域的申请仅为1~2件。高校及科研院所的申请人相对较少,中国农业科学院植物保护研究所作为土壤熏蒸剂领域的主要科研单位,致力于有效成分、组合物、制剂、处理方法的相关研究,是我国土壤熏蒸剂的领头羊。虽然其他科研院所如中国农业大学、山东农业大学等也有关于本领域的研究,但是申请量并不多。个人申请最少,主要集中于组合物的申请。

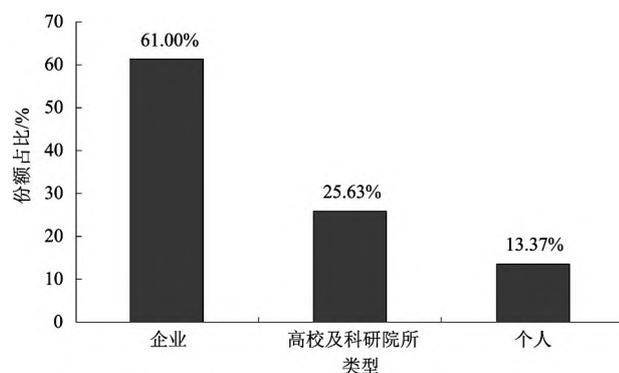


图3 土壤熏蒸剂申请人类型分析

## 4 土壤熏蒸剂专利申请的技术主题类型

从图4可以看出,在土壤熏蒸剂相关的发明专利申请中,220项涉及土壤熏蒸剂组合物,85项涉及剂型,38项涉及土壤熏蒸剂的处理方法,关于土壤熏蒸剂施用装置的申请较少,有关施用土壤熏蒸剂后防止有效成分挥发到空气中的被覆膜的申请专利不足10项。其中,组合物包括新化合物以及复配

组合物专利申请量占总量的一半以上,但是新化合物的申请量较少,绝大多数的申请均为旧品种间组合物复配。

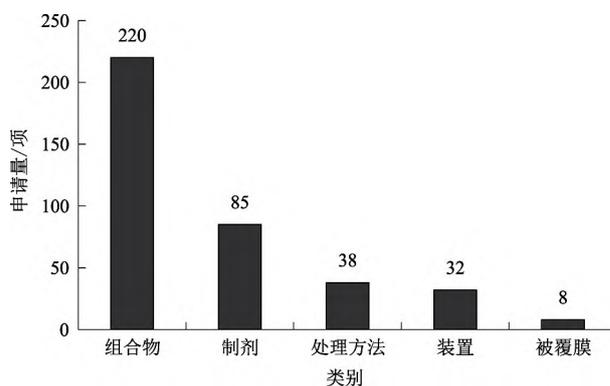


图4 土壤熏蒸剂专利不同技术主题类型的申请量

### 4.1 土壤熏蒸剂组合物相关技术分析

土壤熏蒸剂组合物专利主要包含以土壤熏蒸剂成分为主要特征的专利申请、土壤熏蒸剂新种类的专利申请、已知有效成分间的复配,其中以2组分或2组以上组分的复配为主题的专利申请占组合物专利申请的大份额。涉及新种类或者可替代溴甲烷的土壤熏蒸剂有效成分有溴化苦、三氯硝基甲烷、硫化物[特别是来自于葱属植物种在地上时释放的自然化合物产品,如硫代亚磺酸酯、二甲基二硫化物(DMDS)、二丙基二硫化物(DPDS)、二烯丙硫代亚磺酸酯(蒜素)]、碘甲烷、1,3-二氯丙烯、甲基碘和至少一种氟烃或者氢氟烃的共沸物、氯五氟丙烯、二硫化碳(硫代碳酸盐)、异硫氰酸盐、棉隆、威百亩、氯化苦、乙腈、氰、硝基烷烃(硝基乙烷、硝基丁烷、硝基丙烷等)、炔丙基溴、硫酰氟、辣根素、1-辛烯-3-醇、3-辛酮、甲酸异戊酯等。

在土壤熏蒸剂的新种类专利开发方面,包括研究已知化合物在土壤熏蒸剂领域的新应用,如霍尼韦尔国际公司专利WO2010036841A2公开溴甲烷的替代品1215xc,两者的物理性质相似,但是1215xc具有更短的大气寿命,不消耗臭氧层并且其具有非常低的全球变暖潜能值。此外,在除草和/或土壤熏蒸应用中,CFO-1215xc(CFO表示氯氟丙烯类)表现优异,尤其对结籽杂草植物的杀灭或抑制作用有特效<sup>[6]</sup>。再如CERTIS EUROPE公司申请的专利WO2019185826A1,公开了挥发性有机物1-辛烯-3-醇、3-辛酮、甲酸异戊酯或其混合物作为杀线虫的熏蒸剂的新用途<sup>[7]</sup>。1-辛烯-3-醇、3-辛酮和甲酸异戊酯是昆虫病原真菌褐色绿僵菌(*Metarhizium brunneum*)产生的挥

发性有机化合物天然产物。它们比许多当前的商业杀线虫剂更加安全,具有更好的环境特性。其中,1-辛烯-3-醇被美国食品和药物管理局批准作为食品添加剂,具有良好的安全性。1-辛烯-3-醇、3-辛酮和甲酸异戊酯也表现出高挥发性,使得它们特别适合作为熏蒸剂,并且可作为土壤熏蒸剂施用于土壤,对土壤中的线虫具有较强的杀灭作用。GB1424185A公开了含有焦油酸的组合物,可用于土壤消毒<sup>[8]</sup>。

除了化学土壤熏蒸剂,生物源的土壤熏蒸剂包括微生物源和植物源的土壤熏蒸剂也有进一步发展。微生物源的土壤熏蒸剂如CN106350459A公开了一种生物熏蒸剂,含有有效量的裂褶菌菌株FPYF3010 (*Schizophyllum commune* FPYF3010,其微生物保藏编号为:CGMCC No.12772)的培养物是化学熏蒸剂的良好替代产品,可以施用到土壤中,用地膜覆盖后熏蒸处理<sup>[9]</sup>。所分离的裂褶菌菌株能产生抑菌、杀虫挥发性活性成分,有效抑制细菌或真菌的生长,还具有杀线虫的效果。通过分析发现其挥发物以 $\beta$ -红没药醇( $\beta$ -bisabolol)为主要成分。TW200529757A公开了含有北城假单胞菌(*Pseudomonas boreopolis*)和芸薹属种子油渣的组合物<sup>[10]</sup>。

植物源的土壤熏蒸剂方面的专利有东北农业大学的专利CN108064887A,该专利公开了醉蝶花挥发成分提取物可应用于制备防治黄瓜枯萎病的生物熏蒸剂,所述醉蝶花挥发成分提取物包括牡丹酚、芳樟醇和茶香螺烷一种或几种的混合<sup>[11]</sup>。US5306497A专利公开了采用超临界二氧化碳提取芳香植物中的化学物质来防治害虫<sup>[12]</sup>;BRPI0502947A公开了从芸薹属植物的种子、叶子和根中提取得到的挥发性提取物制备土壤熏蒸剂<sup>[13]</sup>;US2004228895A1公开了用于作物种植前施用的生物熏蒸剂,如含有芥菜、卷心菜、玉米和粟类等成分的绿肥,能产生防控害虫的物质<sup>[14]</sup>;专利CN103503925A公开了土荆芥挥发油熏蒸颗粒剂等<sup>[15]</sup>。

除了以上的熏蒸剂组合使用外,还将其他活性成分与化学熏蒸剂组合使用,如JP2010254620A公开了蛋白水解酶粉末与氯化苦、1,3-二氯丙烯组合的胶囊剂熏蒸剂<sup>[16]</sup>;WO2012115225A1公开了将线虫引诱剂和土壤熏蒸剂配合使用的处理方法等<sup>[17]</sup>。

## 4.2 土壤熏蒸剂的剂型技术分析

土壤熏蒸剂的剂型涵盖面很广,有原药、乳油、水剂、胶囊剂、微粒剂、凝胶剂、缓释薄膜剂、片剂或丸剂、颗粒剂、缓释或控释剂等<sup>[1,18-25]</sup>。其中,申请量较多的剂型主要集中在凝胶剂、缓释或控释剂、固体

型制剂(包括微粒剂、颗粒剂等)以及胶囊剂,均具有共同的优点:便于运输和使用,可以减少施药人员在施药过程中受到的毒害;转换常规气体或液体制剂,可以有效控制有效成分释放,更加稳定。涉及的专利如下:US3820976A、DE3346349A1、JPH01172302A、CN108522529A、US5039327A、US3876761A、DE2052428A1、CN101480179A、JPS5119133A、JPS5828242、JPS53133634A、JPS5645401A、CN101480181A、CN101480180A、JPS6442402A、JPH01172302A、WO1989011334A1、WO1991013028A1、CN02131752A、WO2005044003A1等。

通过分析发现,国外研究人员对土壤熏蒸剂的剂型研究也较早,始于20世纪60年代初;而中国关于土壤熏蒸剂的研究较晚,始于20世纪90年代。国内关于剂型的申请类型较少,主要申请也均为已有剂型的相关研究,如中国农业科学院植物保护研究所关于胶囊剂型的研究<sup>[25]</sup>,该团队将1,3-二氯丙烯乳油、氯化苦乳油和1,3-二氯丙烯+氯化苦乳油分别加工成相应的胶囊剂型,即1,3-二氯丙烯胶囊、氯化苦胶囊和1,3-二氯丙烯+氯化苦胶囊,然后通过沟施或打孔等方法将胶囊施用到土壤中进行熏蒸。该技术产品具有施用方便,无需任何施药设备;对使用者安全,可不带任何防护设备使用;贮存运输方便;可在种植床上条施或沟施,降低了用药量等优点。

## 4.3 土壤熏蒸剂的处理方法技术分析

土壤熏蒸剂的常用施药方式主要包括注射施药法(手动注射和机械注射)、滴灌施药法、沟式施药、手喷枪施药、浇灌施药、混土施药法、气体分布带施药法、胶囊施药法等。常温下为气态的药剂,如硫酰氟等,多采用气体分布带施药,当然也可以采用技术要求非常高的高压“凿式”注射机械施药;液体剂型乳油,如1,3-二氯丙烯乳油多采用注射法和滴灌系统施药。

为了优化土壤熏蒸剂的性能,加利福尼亚联合石油公司CN1042042A专利公开了在施用土壤熏蒸剂时,为了防治灌溉系统堵塞,而在硫代碳酸钠熏蒸剂组合物中添加六偏磷酸钠<sup>[26]</sup>。为了控制土壤熏蒸剂散发损失,在施药后常采用一定措施,如采用塑料膜覆盖,喷洒土壤固化剂,泡沫覆盖,施用硫代硫酸钾溶液,减少熏蒸剂的挥发等。涉及的专利主要如下:SU417132A1、JP S56110601A、US5332580A、JP H08238049A、JP H0859405A、US5656673A、JP2002010729A、JP2001157543A、AU2005312894A1等。

## 5 总结与讨论

从上述分析中可以看出,土壤熏蒸剂领域的全球专利申请量呈不断增长趋势,且国外对该领域的研究较早,而国内在该领域的起步较晚;但同时国内外申请人均比较分散,技术相对不集中。申请量相对比较大的申请人为中国农业科学院植物保护研究所、日本化药株式会社、三井化学公司、霍尼韦尔国际公司、加利福尼亚联合石油公司等;在技术类型上,国内外的研究主要集中在土壤熏蒸剂组合物的研究上,其中对新品种熏蒸剂的研究相对较少。为了减少有效成分的环境污染、对施药人员的伤害以及便于运输和延长药效,申请人将研究重心靶向了新剂型的开发,如凝胶剂、缓释或控释剂、固体型制剂(包括微粒剂、颗粒剂等)以及胶囊剂等;而在土壤熏蒸装置的研究中,国内申请人主要来源于中国农业科学院植物保护研究所,但是申请量占比不大。

随着我国农业结构的不断调整,保护地栽培有了迅速发展,目前保护地蔬菜面积已超过300万hm<sup>2</sup>。保护地设施的迅速发展和高附加值作物(如蔬菜、草莓、生姜等)的栽培为广大农民增加收入的同时,也为土传病虫害的发生、发展提供了适宜的环境,作物的产量及品质通常在栽种3~5年后受到严重影响,通常可以造成减产20%~40%,严重的甚至高达60%以上,甚至绝收<sup>[1]</sup>,而土壤熏蒸剂就是解决上述农业生产中的土壤重茬问题的最为直接、有效的途径。然而,目前商用的土壤熏蒸剂种类较少,并且由于目前熏蒸剂存在的各种问题,开发一种新结构的化合物作为熏蒸剂相对于其他普通农药而言难度较大,这也是各国研发侧重于混用已有土壤熏蒸剂的内在原因。

继土壤化学熏蒸之后,在土壤中添加有益的微生物逐渐成为当前的研究热点。生物熏蒸由于既可以有效防治土壤病虫害,又可以合理利用农业废弃物,是未来土壤病虫害防治的重要发展方向。同时,生物熏蒸与其他技术的联合应用,比如生物熏蒸与太阳能消毒的联合应用,也成为了当前研究的热点<sup>[27]</sup>。

综合上述分析,未来土壤熏蒸剂的可能发展方向:①生物源熏蒸剂的开发,如植物挥发物、微生物菌株及其挥发物;②结合土壤熏蒸剂的要求,筛选挥发性强、毒性低的已知化合物在杀菌、杀虫、除草等方面的熏蒸作用;③将土壤熏蒸剂与其他非化学消毒技术联合使用;④对新型熏蒸剂开展分子及基

因水平的机理研究,为开发新型熏蒸剂提供研究模型和技术支持。

### 参考文献

- [1] 毛连纲, 颜冬冬, 吴篆芳, 等. 土壤化学熏蒸效果的影响因素述评[J]. 农药, 2013, 52(8): 547-551.
- [2] 曹塬程, 方文生, 李园, 等. 我国土壤熏蒸消毒60年回顾[J]. 植物保护学报, 2022, 49(1): 325-335.
- [3] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业部公告 第2552号 [EB/OL]. (2017-08-20) [2022-04-06]. [http://www.moa.gov.cn/nybgb/2017/dbq/201801/t20180103\\_6133997.htm](http://www.moa.gov.cn/nybgb/2017/dbq/201801/t20180103_6133997.htm).
- [4] 农业农村部新闻办. 我国三大粮食作物化肥农药利用率双双达40%以上 化肥农药零增长目标实现[J]. 农产品市场周刊, 2021(3): 34.
- [5] 许国章, 白勇, 张涛, 等. 实用病媒生物防制技术[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2010: 292-297.
- [6] POSS A J, U D P M, SINGH R R, et al. Herbicide compositions: WO, 2010036841A2[P]. 2010-04-01.
- [7] TARIQ B, ESAM H. Use of volatile organic compounds as pesticides: WO, 2019185826A1[P]. 2019-10-03.
- [8] BEATRICE V, BRAY P, RICHARD H, et al. Preparation and methods of curing disease in woody subjects: GB, 1424185A[P]. 1976-02-11.
- [9] 严东辉, 王凯英. 产挥发性的抑菌、杀线虫活性成分的裂褶菌菌株及其应用: CN, 106350459A[P]. 2017-01-25.
- [10] 黄振文, 钟文全, 黄鸿章. 防治作物土媒病害的生物性熏蒸剂、制法与应用: TW, 200529757A[P]. 2005-09-16.
- [11] 张艳菊, 杨森, 杨静. 醉蝶花在抑制植物土传病害致病菌的活性中的应用: CN, 108064887A[P]. 2018-05-25.
- [12] FLORENCE V D, DAVID K W, WEAVER I. Insecticidal or insect behaviorally active preparations from aromatic plants: US, 5306497A [P]. 1994-04-26.
- [13] DHINGRA O D. Natural bio-protector of action fumigante to exempt the ground and the substratum of the harmful microorganisms to the plants: BRPI, 0502947A[P]. 2007-03-20.
- [14] TSROR L, GAMLIEL A, BEKER E. Crop production by prior biofumigation of the soil using soil coats: US, 2004228895A [P]. 2004-11-18.
- [15] 智亚楠, 陈利军, 张凯, 等. 土荆芥挥发油熏蒸颗粒剂及制备方法: CN, 103503925A[P]. 2014-01-15.
- [16] JOTARO K. Enzyme-attached encapsulated agrochemical, and method for fumigating soil: JP, 2010254620A[P]. 2010-11-11.
- [17] MATSVDA H, YAMASHITA K, KITANO N. Nematode attractant and method for nematode control: WO, 2012115225A[P]. 2012-08-30.
- [18] WELLS W W, CHRISTIE J R, JACKSON J. Slow release soil fumigants: US, 3820976A[P]. 1974-06-28.
- [19] GIESSELMANN H. Methyl isothiocyanate preparation: DE, 33463 49A1[P]. 1985-07-11.
- [20] AKIRA S, MIZUYOSHI F, HIROSHI A, et al. Granular chloropicrin

(下转第 36 页)

表 2 苯醚甲环唑线性关系

质量浓度 / (mg·L <sup>-1</sup> )	峰面积 / (mAU·min)			R <sup>2</sup>
	1	2	平均值	
14.7	562 832	563 602	563 217	0.999 7
29.4	1 109 912	1 107 352	1 108 632	
44.1	1 679 421	1 675 051	1 677 236	
58.8	2 202 013	2 203 081	2 202 547	
73.5	2 810 218	2 794 938	2 802 578	

表 3 方法的精密度试验

有效成分	质量分数/%					平均值	标准偏差/%	变异系数/%
	1	2	3	4	5			
苯醚甲环唑	30.23	30.44	30.32	30.18	30.34	30.30	0.101 1	0.334
苯醚甲环唑	3.16	3.21	3.15	3.19	3.17	3.18	0.024 1	0.758

### 2.4 方法的准确度试验

在空白试样中添加不等量的苯醚甲环唑、苯醚甲环唑·苯醚甲环唑、苯醚甲环唑·苯醚甲环唑·苯醚甲环唑标样,配成不同含量的试样,测定回收率,见表4。苯醚甲环唑和苯醚甲环唑·苯醚甲环唑回收率分别在99.6%~101.1%和99.3%~101.7%之内,满足NY/T 2887—2016《农药产品质量分析方法确认指南》<sup>[7]</sup>对定量分析中回收率的要求。

表 4 方法准确度试验结果

有效成分	序号	添加量/ mg	测定值/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
苯醚甲环唑	1	25.3	25.5	100.8	100.4
	2	28.5	28.3	99.3	
	3	41.4	41.3	99.8	
	4	53.2	54.1	101.7	
	5	56.6	56.9	100.5	
苯醚甲环唑·苯醚甲环唑	1	1.87	1.89	101.1	100.6
	2	2.81	2.80	99.6	
	3	3.74	3.76	100.5	
	4	4.68	4.72	100.9	
	5	5.61	5.66	100.9	

### 3 结 论

本研究建立了高效液相色谱快速测定33%苯醚

### 2.3 方法的精密度分析

任取一批33%苯醚甲环唑·苯醚甲环唑悬浮种衣剂试样,按本研究中的方法连续测定苯醚甲环唑和苯醚甲环唑含量,分别计算平均值、标准偏差、变异系数、精密度,结果见表3。苯醚甲环唑和苯醚甲环唑的标准偏差分别为0.101 1%和0.024 1%,变异系数分别为0.334%和0.758%。则该方法的重现性好,精密度高。

甲环唑·苯醚甲环唑悬浮种衣剂的分析方法。试验结果表明,该方法操作简便、快速,线性关系良好、准确度和精密度高,是工业化大生产对苯醚甲环唑和苯醚甲环唑产品质量控制的实用方法。

#### 参考文献

- [1] 张一兵. 芳酰胺类杀菌剂的演变[J]. 世界农药, 2007, 29(1): 1-7.
- [2] [英]C.马克比恩. 农药手册(原著第16版)[M]. 胡笑彤, 罗亚敏, 陈净, 等. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [3] HUBELE A D, RIEBLI P. Arylphenyl ether derivatives as microbicides, process for their preparation and their application: EP, 65485 [P]. 1982-11-24.
- [4] 刘骞, 程运斌, 沈菁. 高效液相色谱法同时测定克百威、福美双和苯醚甲环唑[J]. 安徽化工, 2017, 43(5): 117-120; 123.
- [5] 张蕊, 程东美. 40%苯醚甲环唑·氟硅唑微乳剂高效液相色谱分析方法研究[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2019, 32(1): 5-8.
- [6] 米沙. 气相色谱质谱法测定土壤中苯醚甲环唑、氟硅唑和戊菌唑微量残留[J]. 化学工程师, 2021, 35(9): 26-28.
- [7] 中华人民共和国农业部. NY/T 2887—2016 农药产品质量分析方法确认指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(责任编辑: 金兰)

(上接第 30 页)

preparation for soil disinfection and production thereof: JPH, 01172302A[P]. 1989-07-07.

- [21] 颜冬冬, 王秋霞, 曹堃程. 一种以沸石为载体的异硫氰酸烯丙酯缓释颗粒剂的制备方法及应用: CN, 108522529A[P]. 2018-09-14.
- [22] PILLING R L, YOUNG D C. Stabilized solid thiocarbonate compositions and methods for making same: US, 5039327A[P]. 1991-08-13.
- [23] SHEPHERD T H. Soil fumigant gel employing certain polymers: US, 3876761A[P]. 1975-04-08.

- [24] SIEBLE, JOSEPH. Soil-sterilizing and nematocidal agents-comprising volatile active substances in gas-permeable microcapsules: DE, 2052428A[P]. 1970-10-26.
- [25] 曹堃程, 王秋霞, 郭美霞. 一种防治线虫、土传病害的农药胶囊制剂: CN, 101480179A[P]. 2009-07-15.
- [26] 唐纳德·C.杨格, 詹姆斯·A.格兰. 稳定的硫代碳酸盐溶液及其防治土壤病虫害草害的用途: CN, 1042042A[P]. 1990-05-16.
- [27] 毛连纲. 新型土壤熏蒸剂的筛选和应用技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.

(责任编辑: 金兰)