

◆ 开发与分析 ◆

25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂配方及药效研究

马超¹,段小莉¹,赵宜君²,张力卜¹,张彦辉¹,张喆¹,曲继林¹,赵淑元¹,徐军^{1,2*},陈昶^{1,2}

(1. 河北中保绿农作物科技有限公司, 北京 100193; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要:为开发25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂产品,采用干法粉碎工艺,对配方中的润湿分散剂、填料等组分进行筛选。25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂最优配方:溴菌腈20.0%、多菌灵5.0%、甲基萘磺酸钠甲醛缩合物分散剂(DMF-6)4.0%、改性萘磺酸甲醛缩合物和阴离子润湿剂混合物(DMF-4)4.0%、白炭黑5.0%、柠檬酸0.15%、消泡剂Defoam X 0.5%,煅烧高岭土ZT补足至100%。田间试验结果显示:所制25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂对柑橘炭疽病的防治效果较好,在有效成分用量为625和833 mg/kg时,对叶片炭疽病的防效分别为82.25%和85.57%,对果实炭疽病的防效分别为76.56%和81.09%。

关键词:溴菌腈;多菌灵;可湿性粉剂;配方;柑橘炭疽病;防治效果

中图分类号:TQ 450.6⁺¹ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.01.008

Preparation and efficacy of bromothalonil·carbendazim 25% WP

MA Chao¹, DUAN Xiaoli¹, ZHAO Yijun², ZHANG Libo¹, ZHANG Yanhui¹, ZHANG Zhe¹, QU Jilin¹, ZHAO Shuyuan¹, XU Jun^{1,2*}, CHEN Chang^{1,2*}

(1. Hebei Zhongbao Green Agricultural Crop Technology Co., Ltd., Beijing 100193, China; 2. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100193, China)

Abstract: In order to develop stable bromothalonil·carbendazim 25% WP, different dispersants, such as wetting agents and carriers were screened by the dry milling. The best formula of bromothalonil·carbendazim 25% WP was bromothalonil 20.0%, carbendazim 5.0%, DMF-6 4.0%, DMF-4 4.0%, silica 5.0%, citric acid 0.15%, Defoam X 0.5%, and calcined kaolin ZT added up to 100%. bromothalonil·carbendazim 25% WP showed good control effects on the citrus anthracnose, at the active ingredient dosages of 625 and 833 mg/kg, the control effects were 82.25% and 85.57% on the anthracnose of citrus leaves, 76.56% and 81.09% on the anthracnose of citrus fruits, respectively.

Key words: bromothalonil; carbendazim; WP; formula; citrus anthracnose; control effect

溴菌腈(bromothalonil)是一种低毒广谱化合物,能抑制和铲除细菌、真菌及藻类,对农作物病害有较好的防治效果^[1]。其用于果树、葡萄、蔬菜、棉花、水稻等多种作物,防治炭疽病、黑星病、疮痂病、白粉病、溃疡病、稻瘟病等。溴菌腈应用方式灵活,叶面喷雾、种子处理和土壤灌根均可^[2-5]。多菌灵(carbendazim)为广谱内吸性杀菌剂,具有保护和治

疗作用,对子囊菌的某些病原菌和半知菌中的大多数病原真菌有效。其可用于叶面喷雾、种子处理和土壤处理等。多菌灵自1974年上市以来被广泛应用,由于其作用位点单一,其抗性发展较快^[6-10]。

多菌灵与溴菌腈复配,具有协同增效作用,可扩大防治谱,延缓抗性的发展,且持效期长^[11]。由于溴菌腈特殊的理化性质,实际生产中溴菌腈可湿性

收稿日期:2023-08-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFD1002000)

作者简介:马超(1985—),男,银川人,博士,高级农艺师,主要从事农药制剂加工和应用研究工作。E-mail: racoon_happy@126.com

通信作者:徐军,男,副研究员,主要从事农药制剂研究。E-mail: Junxu@ippcass.cn

共同通信作者:陈昶,男,研究员,主要从事农药应用研究。E-mail: xsfz@zhongbaony.com

粉剂产品普遍存在易分解和胀袋的情况;且溴菌腈的熔点相对较低,其复配可湿性粉剂研发和生产具有一定难度,很难保证其长期物理和化学稳定性。基于此,本研究对该配方中的助剂、填料和包材进行了系统筛选,制备出了合格、稳定的25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂(溴菌腈20%+多菌灵5%),并验证了配方对柑橘炭疽病的田间防效,为多菌灵和溴菌腈复配制剂的开发和应用提供指导。

1 材料与方法

1.1 原药与助剂

原药:98%多菌灵原药,安徽广信农化股份有限公司;98%溴菌腈原药,江苏托球农化股份有限公司。

表面活性剂:烷基萘磺酸盐缩聚物分散剂Morwet D-425、改性木质素磺酸钠分散剂Ufoxane 3A、烷基萘磺酸盐和阴离子润湿剂的混合物EFW,诺力昂公司;萘磺酸甲醛缩合物分散剂NNO、甲基萘磺酸钠甲醛缩合物分散剂DMF-6、改性萘磺酸甲醛缩合物润湿分散剂DMF-2、改性萘磺酸甲醛缩合物和阴离子润湿剂的混合物DMF-4、聚醚润湿剂W2002、烷基硫酸盐润湿剂W2009,北京凯贝瑞农业科技有限公司;磺酸盐类润湿分散剂Dispersol PSR 19-PW、阴离子和非离子混合润湿分散剂Dispersol CBZ,英国禾大公司;木质素磺酸盐类分散剂N18、N20、N22,空气化工产品有限公司;木质素磺酸钙、拉开粉BX,唐山帮协精细助剂有限公司;十二烷基硫酸钠K12,国药集团。

还原剂:七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、抗坏血酸、葡萄糖,国药集团。

pH调节剂:碳酸氢钠(NaHCO_3)、柠檬酸,国药集团。

消泡剂:聚醚消泡剂7500,济南润安科技有限公司;改性有机硅消泡剂DF-1503、DF-1505,广州佰谦化工有限公司;有机硅消泡剂Defoam X,苏州荣亿达化工有限公司。

填料:白炭黑、加益粉、膨润土、硅藻土、滑石粉,廊坊市华耀商贸有限公司;可溶性淀粉,国药集团;玉米淀粉、改性淀粉,农丰宝集团有限公司;高岭土、煅烧高岭土ZT,杭州左土新材料有限公司;煅烧高岭土JSL,河北佳士力化工有限公司。

1.2 主要仪器设备

DFY-300A高速万能粉碎机,上海古宁仪器有限公司;BKY气流粉碎机,昆山博凯粉碎设备有限

公司;HPX-9082MBE电热恒温培养箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;BT-9300ST激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司;Waters e2695高效液相色谱仪,美国WATERS公司;FE-28型pH计,瑞士梅特勒-托利多集团;OLYMPUS C×31生物显微镜,日本奥林巴斯株式会社;SF101型微量水分测定仪,淄博淄分仪器有限公司;DCAT-21表面张力仪、OCA-20接触角测定仪,德国Dataphysics公司;SC-15智能节能恒温槽,宁波新芝生物科技有限公司;325目试验筛,新乡市康达新机械有限公司。

1.3 试验方法

采用干法粉碎技术制备25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂^[13]。按照配方设计,将原药、润湿分散剂、填料及其他物料称量好进行混合,使用高速万能粉碎机进行初步混合和粉碎,再使用气流粉碎机将物料进行进一步粉碎,当粒径达到要求后再将物料进行充分混合,即得到可湿性粉剂产品^[14]。进行热贮试验,同时测定其质量控制指标。

1.4 性能测试方法

外观:依据NY/T 1860.3—2010方法进行。有效成分含量:依据Q/ZBL 071—2015方法进行,采用反相高效液相色谱法测定。悬浮率:按GB/T 14825—2006方法进行。pH:按GB/T 1601—1993方法进行。润湿时间:按GB/T 5451—2001方法进行。湿筛试验:按GB/T 16150—1995方法进行。水分:按GB/T 1600—2001方法中“卡尔·费休法”测定。持久起泡性:按GB/T 28137—2011方法进行。热贮稳定性:按GB/T 19136—2003规定的方法进行。密度:依据NY/T 1860.17—2016,测定试样的松密度和堆密度。表面张力:使用表面张力仪测定。接触角:使用接触角测定仪测定。粒径:采用BT-9300ST激光粒度分布仪测定样品的粒径(D_{50} 、 D_{90} 、 D_{97} 、 D_{98})和粒径分布。

1.5 田间药效试验方法

将配制的25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂稀释为有效成分质量分数833、625、500 mg/kg备用。对照药剂处理为:25%溴菌腈可湿性粉剂500 mg/kg(江苏托球农化股份有限公司);50%多菌灵可湿性粉剂625 mg/kg(四川润尔科技有限公司);喷清水为空白对照。其他病虫害防治和肥水等栽培管理条件一致。

试验地点选择在广东省德庆县,试验品种为贡柑,各药剂处理设3次重复,共设18个小区,试验小区随机排列。于2022年9月1日第1次用药,隔10 d后进行第2次用药,共计用药2次。施药时将药剂兑水

稀释,对柑橘叶片正反面和果实进行均匀喷雾,喷药量以叶、果面滴水为止,药液用量约2 000 L/hm²,空白对照区喷施清水。于第1次施药当天以及第2次药后14 d按分级法调查病害发生情况。每小区调查

2棵果树,在每棵树的东、西、南、北、中5点取样,每点各取2个枝条和6个果,记录总数、发病叶(果)数和发病级数,按式(1)和式(2)分别计算病情指数和防效^[4]。

$$\text{病情指数}=\frac{\sum(\text{各级病叶(果)数}\times\text{对应的病级数值})}{\text{调查总叶(果)数}\times 9}\times 100$$

(1)

$$\text{防治效果/\%}=(1-\frac{\text{空白对照区药前病情指数}\times\text{处理区药后病情指数}}{\text{空白对照区药后病情指数}\times\text{处理区药前病情指数}})\times 100$$

(2)

分级标准如下^[15-16]:

柑橘叶片炭疽病分级标准:0级,无病斑;1级,病斑面积占整叶面积的5%以下;3级,病斑面积占整叶面积的6%~10%;5级,病斑面积占整叶面积的11%~25%;7级,病斑面积占整叶面积的26%~50%;9级,病斑面积占整叶面积的51%以上或造成枯叶。

柑橘果实炭疽病分级标准:0级,果上无病斑;1级,果上有病斑1~2个;3级,果上有病斑3~4个;5级,果上有病斑5~6个;7级,果上有病斑7~8个,部分病斑相连占果面1/5左右;9级,果上有病斑9个以上,占果面积1/4以上。

采用SPSS 17.0对数据进行分析,Ducan's新复极差法(DMRT)对不同处理的防效进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 溴菌腈原药的稳定性试验

2.1.1 溴菌腈对弱碱性物质的稳定性测试

溴菌腈呈弱酸性,pH为5左右。在可湿性粉剂的配方中,分散润湿剂绝大部分以阴离子助剂为主,pH为6~9,羧酸盐助剂的pH甚至更高,可能达到10^[7]。因此,为了验证溴菌腈原药在碱性条件下的稳定性,对溴菌腈原药进行处理,测定其分解率。具体方法为:取50 g粗粉碎的溴菌腈原药,使用5% NaHCO₃

水溶液(25℃,pH=9.1)350 g洗涤原药,超声10 min,不断搅拌,过滤,水洗滤饼。收集滤饼再次重复上述步骤,然后将滤饼移至干燥器中,测定其pH为6.20,较洗涤前5.15有所提高。

测试溴菌腈在制剂体系中的稳定性,以惰性填料可溶性淀粉为填料,分别使用处理前后的溴菌腈原药配制质量分数为20%的样品。经过热贮后发现,样品无胀袋,且无分解。具体试验结果见表1。

表 1 溴菌腈原药处理前后在制剂体系中的稳定性测试

有效成分	处理前/%			处理后/%		
	常温	热贮	分解率	常温	热贮	分解率
溴菌腈	20.80	20.65	0.72	20.72	20.60	0.58

从表1结果看出,溴菌腈原药对碱性物质稳定,不会因为接触碱性物质而发生有效成分质量分数的降低。因此,可使用阴离子助剂进行配方的调配。

2.1.2 溴菌腈对还原性物质的稳定性测试

由于溴菌腈分子中含有Br,具有一定氧化性,有可能与具有还原性的物质发生反应。为验证该想法,选择几种还原性物质,验证混合后的稳定性。具体过程为:配方中除多菌灵和溴菌腈2种有效成分外,以惰性填料可溶性淀粉为载体,分别加入10%还原性物质进行贮存试验。同时,为避免铝箔袋包材中金属元素的影响,均采用塑料自封袋(聚乙烯)密封后贮存。具体见表2。

表 2 添加不同还原剂后对有效成分稳定性的影响

序号	还原剂	热贮现象	多菌灵质量分数/%		溴菌腈质量分数/%		相对分解率/%	
			常温	热贮	常温	热贮	多菌灵	溴菌腈
1		无胀袋	5.49	5.44	20.78	20.40	0.91	1.83
2	葡萄糖	无胀袋,有熔化现象	5.15	5.00	20.25	20.10	2.91	0.74
3	FeSO ₄ ·7H ₂ O	无胀袋,变为锈红色	5.23	5.12	20.68	17.80	2.10	13.93
4	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	无胀袋,颜色变深为黄褐色	5.30	5.05	14.62	9.80	4.72	32.97
5	抗坏血酸	无胀袋,颜色变黑	5.16	5.14	20.11	5.96	0.39	70.36

从表2结果可以看出,还原性较强的物质会促进溴菌腈的分解,尤其是Na₂S₂O₃·5H₂O,在常温中加

入就会造成溴菌腈含量的显著下降,从20%左右降至14.62%。FeSO₄·7H₂O和抗坏血酸对溴菌腈的稳定性

也有较大影响,热贮条件下加速了溴菌腈的分解。不加还原剂和加入弱还原性的葡萄糖,体系的稳定性不被破坏。表明溴菌腈不能与具有较强还原性的物质混合。因此,在配方筛选和使用中,需要避免与还原性物质接触,以免造成有效成分的分解和生物活性的降低。

2.2 填料的筛选

可湿性粉剂中添加填料的主要作用是调节制

剂的浓度,提高产品流动性等。由于填料在中低浓度可湿性粉剂配方中的占比较高,其对体系的影响较大,尤其是溴菌腈这种化学性质较为敏感的有效成分,填料的选择更加重要。基于此,仅用多菌灵、溴菌腈原药与填料按比例进行混合,检测贮存前后的含量,确定填料。为排除掉水分的影响,惰性填料使用前均在105℃下干燥4 h,改性淀粉、玉米淀粉和加益粉在54℃烘8 h。填料筛选结果见表3。

表 3 填料的筛选结果

序号	填料	多菌灵质量分数/%		溴菌腈质量分数/%		相对分解率/%	
		常温	热贮	常温	热贮	多菌灵	溴菌腈
1	硅藻土	5.21	4.76	20.52	18.49	8.64	9.89
2	滑石粉	5.42	4.95	20.48	18.87	8.67	7.86
3	膨润土	5.22	4.30	20.69	17.10	17.62	17.35
4	改性淀粉	5.25	4.75	20.47	18.54	9.52	16.11
5	玉米淀粉	5.44	4.76	20.56	18.23	12.50	11.33
6	加益粉	5.15	4.53	20.25	17.23	12.04	14.91
7	白炭黑	5.10	5.06	20.22	20.10	0.78	0.59
8	高岭土	5.32	4.88	20.04	18.43	8.27	8.03
9	煅烧高岭土JSL	4.90	4.60	20.58	18.44	6.12	10.40
10	煅烧高岭土ZT	4.82	4.78	20.84	19.94	0.83	4.32

从表3可以看出,不同填料对多菌灵和溴菌腈的稳定性影响较大。通过试验发现,不同厂家(不同产地)的煅烧高岭土存在差异,普通高岭土与煅烧高岭土也存在差异,只有煅烧高岭土ZT对有效成分较稳定。分析原因,不同填料的成分略有不同,且其中杂质也有差异,对有效成分尤其是溴菌腈稳定性影响较大。高岭土经过煅烧后,可去除其中具有还原性的活性成分,更加“惰性”,因此可保证有效成分的稳定性^[8]。煅烧高岭土作为可湿性粉剂中常用的填料,具有较好的润湿性、分散性和悬浮性,最终确定选择煅烧高岭土ZT作为主填料,白炭黑作为辅助填料。

2.3 润湿分散剂的筛选

对于常规的可湿性粉剂而言,最重要的是选择合适的润湿分散剂,在产品入水时能较好地润湿并在入水后保持较高的悬浮率^[9]。对于25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂,在保证其化学稳定性合格的基础上,再考虑润湿和分散性能。因此,配方中需要优先选择出能保证溴菌腈不分解的助剂种类,然后再测试其对润湿性和悬浮率的影响,最终确定较优助剂。

2.3.1 分散剂种类的筛选

为了测定不同分散剂对溴菌腈体系的稳定性影响,将原药按比例称量,加入8%的分散润湿剂和

5%的白炭黑,以煅烧高岭土ZT补足100%,使用高速万能粉碎机初步粉碎并混合均匀,再经过气流粉碎,使用聚乙烯自封袋密封,在54℃条件下贮存14 d。通过含量检测和分解率计算确定润湿分散剂的种类和组合。具体筛选方式及筛选结果如表4所示。

从表4可以看出:使用Morwet D-425、Ufoxane 3A、DMF-6、Dispersol PSR 19-PW、N18、N22和Dispersol CBZ等分散剂的样品热贮后,多菌灵和溴菌腈相对分解率较低,可进一步筛选。DMF-6成本较低,以DMF-6为主分散剂进行筛选。

2.3.2 润湿分散剂组合的筛选

根据上述筛选结果,对配方体系中的分散润湿剂组合进行进一步的筛选,以使产品的润湿性和悬浮率等指标最优。固定配方中的其他组分:20%溴菌腈、5%多菌灵、5%白炭黑、余量为煅烧高岭土ZT。改变润湿分散剂组合,以悬浮率和润湿时间为考察指标,筛选结果如表5。

从表5可以看出,单独使用DMF-6,润湿时间较短,表明润湿性较好,但悬浮率稍低。DMF-6和DMF-4搭配使用,多菌灵和溴菌腈可在较短的润湿时间内取得较高的有效悬浮率,尤其以DMF-6(4%)与DMF-4(4%)搭配,各项综合指标均符合要求。

表 4 分散剂种类的筛选结果

序号	润湿分散剂	热贮现象	多菌灵质量分数/%		溴菌腈质量分数/%		相对分解率/%	
			常温	热贮	常温	热贮	多菌灵	溴菌腈
1	Morwet D-425	无明显胀袋	5.42	5.28	20.80	19.80	2.58	4.81
2	NNO	无明显胀袋	5.17	4.94	20.42	18.85	4.45	7.69
3	木质素磺酸钙	无明显胀袋	5.37	5.06	20.92	19.46	5.77	6.98
4	Ufoxane 3A	无明显胀袋	5.23	5.12	19.87	19.30	2.10	2.87
5	DMF-6	无明显胀袋	5.44	5.34	20.33	19.79	1.84	2.66
6	Dispersol PSR 19-PW	无明显胀袋	5.38	5.36	20.98	20.79	0.37	0.91
7	拉开粉BX	无明显胀袋	5.27	5.21	20.50	19.42	1.14	5.27
8	N18	无明显胀袋	5.17	5.16	19.97	19.86	0.19	0.55
9	N20	无明显胀袋	5.38	5.22	20.13	18.35	2.97	8.84
10	N22	无明显胀袋	5.47	5.23	20.22	19.36	4.39	4.25
11	Dispersol CBZ	无明显胀袋	5.22	5.18	20.57	20.48	0.77	0.44

表 5 润湿分散剂组合的筛选结果

序号	润湿分散剂组合	润湿时间/s	常温有效悬浮率/%		热贮有效悬浮率/%	
			多菌灵	溴菌腈	多菌灵	溴菌腈
1	DMF-6 (8%)	12	74.66	90.55	71.20	87.87
2	DMF-6 (8%) + EFW (2%)	25	73.25	89.56	70.22	85.75
3	DMF-6 (8%) + K-12 (2%)	40	80.66	90.12	69.77	90.89
4	DMF-6 (8%) + 拉开粉 (2%)	18	74.32	91.02	68.33	89.24
5	DMF-6 (8%) + 无水快T (2%)	40	75.22	89.96	66.57	84.52
6	DMF-6 (8%) + W2002 (2%)	28	82.33	90.15	74.54	88.32
7	DMF- (8%) + W2009 (2%)	32	83.27	91.03	77.68	86.54
8	DMF-6 (6%) + DMF-2 (2%)	26	88.36	92.08	83.46	90.33
9	DMF-6 (6%) + DMF-4 (2%)	25	84.71	94.56	83.81	94.87
10	DMF-6 (4%) + DMF-4 (4%)	25	90.11	93.59	88.01	92.09

2.4 消泡剂的筛选

按照产品质量控制指标要求,需要控制产品的持久起泡性,同时低泡也利于实际使用。经过对多个消泡剂的筛选,最终确定使用Defoam X作为消泡剂,用量为0.5%。在此用量下,制剂持久起泡性控制在标准范围内,且有效成分的分解率在5%以内。

2.5 pH调节剂的筛选

在上述组分筛选的基础上,对pH调节剂的用量进行了筛选,选择柠檬酸为pH调节剂,加入0.15%后,体系的pH为6.05,符合要求。

2.6 最优配方的确定

通过对制剂中关键组成助剂的筛选,并通过大量试验验证,最终确定了25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂的最优配方。

最优配方为:溴菌腈20.0%、多菌灵5.0%、DMF-4 4.0%、DMF-6 4.0%、Defoam X 0.5%、白炭黑5.0%、柠檬酸0.15%,煅烧高岭土ZT补足至100%。

2.7 包材材质的影响

为验证不同包材对有效成分稳定性的影响,使用最优配方配制样品,分别采用聚乙烯自封袋和生用铝箔袋进行分装后密封贮存,进行含量和悬浮率测定,具体结果见表6。

外观上看,使用2种材质封装的样品热贮后均无胀袋情况,但热贮30 d后铝箔袋出现轻微的袋膜分离现象。从上述数据可以看出,聚乙烯塑料等惰性材料对有效成分的稳定性更好,铝箔袋在热贮条件下会一定程度加速溴菌腈的分解,热贮14 d后溴菌腈的分解率达到19.01%。分析原因,铝箔袋为多层复合材料,其中含有一层镀铝层,具有还原性。在热贮条件下,溴菌腈分子透过内膜与镀铝层发生氧化还原反应,从而导致含量下降相对较大,且导致铝箔袋出现膜层分离的现象。因此,建议该产品包装袋改为聚乙烯等惰性材质,或在铝箔袋内设置聚乙烯材质内衬袋,以防止有效成分的分解。

表 6 包材材质对 25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂稳定性的影响

包材	有效成分	有效成分含量/%				相对分解率/%			有效悬浮率/%			
		常温	常温30 d	热贮14 d	热贮30 d	常温30 d	热贮14 d	热贮30 d	常温	常温30 d	热贮14 d	热贮30 d
聚乙烯袋	多菌灵	5.31	5.30	5.21	5.12	0.19	1.88	3.58	91.05	91.02	86.86	84.38
	溴菌腈	20.31	20.28	19.94	19.32	0.15	1.82	4.87	92.62	92.45	90.43	88.55
铝箔袋	多菌灵	5.31	5.26	5.18	5.05	0.94	2.45	4.90	91.05	91.02	82.59	78.30
	溴菌腈	20.31	20.23	18.74	16.45	0.39	7.73	19.01	92.62	92.34	86.33	82.83

2.8 性能测定结果

2.8.1 质量控制指标检测结果

对最优配方制备的25%溴菌腈·多菌灵可湿性

粉剂进行各指标检测,具体结果见表7。

结果均符合指标要求。热贮后样品悬浮率大于85%,常温贮存后样品悬浮率超过90%。

表 7 25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂质量控制指标测定结果

项目	指标	常温样品测量值	热贮样品测量值
外观	均匀可自由流动的粉体	类白色、有轻微刺激性的均匀可自由流动的粉体	类白色、有轻微刺激性的均匀可自由流动的粉体
多菌灵质量分数, %	5.0 ± 0.5	5.32	5.18
溴菌腈质量分数, %	20.0 ± 1.2	20.52	19.96
水分, %	≤ 3.0	1.36	1.57
pH	4.0 ~ 7.0	6.05	5.48
悬浮率, %	多菌灵	≥ 70	90.11
	溴菌腈	≥ 75	93.59
湿筛试验 (通过44 μm试验筛), %	≥ 98	99.5	99.2
润湿时间, s	≤ 60	25	10
持久起泡性 (1 min后), mL	≤ 60	22	25
热贮稳定性 (54℃ ± 2℃, 14 d)	合格	合格	合格
粒径, μm	D ₅₀	2.190	2.956
	D ₉₀	12.77	14.58
	D ₉₇	24.47	28.34
	D ₉₈	27.63	30.45

注:检测指标按照已备案企业标准Q/ZBL 071—2015规定执行。

2.8.2 25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂静态表面张力和接触角测定结果

将25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂及对照药剂分别稀释300倍、500倍,在室温(25℃)下测定表面张力和接触角,测定结果如表8。

由表8可以看出,25%溴菌腈·多菌灵可湿性

粉剂稀释后的静态表面张力和接触角与对照药剂相比均更小。在相同的稀释倍数下,其在叶片上的润湿性能更优,有利于药效的发挥^[20]。柑橘叶片的界面张力较小,在实际使用时建议加入一定量的表面活性剂降低药液的表面张力,提高药液的润湿性能^[21-22]。

表 8 25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂静态表面张力和接触角测定结果 (25℃)

药剂名称	表面张力/(mN/m)		接触角/°	
	300倍液	500倍液	300倍液	500倍液
25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂	41.66 ± 0.03	46.24 ± 0.03	75.20 ± 0.26	79.24 ± 0.05
25%溴菌腈可湿性粉剂	51.08 ± 0.03	52.60 ± 0.03	95.20 ± 0.35	99.44 ± 0.46
50%多菌灵可湿性粉剂	45.66 ± 0.03	50.18 ± 0.03	82.32 ± 0.03	90.68 ± 0.10

2.9 25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂对柑橘炭疽病的防效

使用所制25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂对柑

橘炭疽病开展防治试验,以25%溴菌腈可湿性粉剂和50%多菌灵可湿性粉剂为对照药剂。2次药后14 d调查防效,结果见表9。

表 9 25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂对柑橘炭疽病的田间防效

药剂	有效成分质量分数/ (mg/kg)	药前病指		药后病指		药后 14 d防效/%	
		叶片	果实	叶片	果实	叶片	果实
25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂	500	0.85	1.42	3.56	4.12	75.50 ± 1.63 bC	73.20 ± 2.63 bBC
	625	0.90	1.56	2.73	3.96	82.25 ± 2.09 aAB	76.56 ± 1.47 abAB
	833	0.88	1.48	2.17	3.03	85.57 ± 3.44 aA	81.09 ± 2.39 aA
25%溴菌腈可湿性粉剂	500	1.03	1.62	4.08	4.31	76.83 ± 1.36 bBC	75.43 ± 2.56 bAB
50%多菌灵可湿性粉剂	625	1.08	1.37	4.92	4.94	73.35 ± 2.16 bC	66.70 ± 3.58 cBC
清水对照		0.96	1.68	16.41	18.19		

注: 同列数据后不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)、不同大写字母者表示差异显著 ($P<0.01$)。

试验区域内柑橘树生长发育正常,无药害现象发生,说明25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂等3个药剂在试验剂量范围内对柑橘树安全。

25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂2次药后14 d,低、中和高3个剂量(500、625和833 mg/kg)对柑橘叶片炭疽病的防效在75.50%~85.57%,对柑橘果实炭疽病的防效在73.20%~81.09%。随着用量的增加其防效逐渐增强;该复配药剂在中、高用量时对柑橘叶片和果实炭疽病的防效显著高于其低用量和2个单剂的防效 ($P<0.05$)。25%溴菌腈可湿性粉剂的防效高于50%多菌灵可湿性粉剂的防效。

3 讨论与结论

溴菌腈与多种药剂复配后效果良好^[23-25]。至2023年7月,我国登记的含有溴菌腈的制剂产品共有30个,主要用于防治柑橘树、苹果树、黄瓜、花卉、棉花等作物的炭疽病,烟草青枯病,观赏菊花细菌性角斑病等^[26]。由于溴菌腈的特殊性质,其在生产和储存过程中极易出现分解和涨袋现象,对很多企业造成了困扰,目前尚无相关研究报道。

对溴菌腈原药的稳定性研究可知,其具有较强的氧化性,易与还原性物质发生反应,因此需要避免与还原性物质接触。在此基础上,研究了溴菌腈和多菌灵复配产品的稳定配方。通过筛选试验发现,白炭黑和煅烧高岭土ZT适合作为该配方的稳定填料,能够防止溴菌腈发生分解;DMF-4和DMF-6润湿分散剂配伍使用可获得良好性能,最终确定了综合性能较优的25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂配方。包材材质对其稳定性具有重要影响,建议使用聚乙烯袋替换铝箔袋或作为内衬袋使用。该配方制备出的样品各项指标均符合要求,且具有良好的稳定性。田间药效试验发现,25%溴菌腈·多菌灵可湿性粉剂有效成分用量为625~833 mg/kg时,对柑橘炭

疽病防治效果较好,显著高于2个单剂的防治效果。

参考文献

[1] 姜宜飞,王小丽,王国联. 溴菌腈原药高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(10): 17-19, 55.

[2] 叶火春,张静,朱发娣,等. 丙硫唑与溴菌腈对芒果细菌性角斑病菌的协同作用及田间防效[J]. 中国南方果树, 2020, 49(01): 35-38.

[3] 徐金兰. 25%溴菌腈微乳剂防治水稻瘟病药效研究[J]. 农业开发与装备, 2016(4): 64.

[4] 赵丽娟. 西红花致病菌的分离鉴定及其防治药物的筛选[D]. 上海: 上海师范大学, 2014: 38-54.

[5] 姚廷山,周常勇,胡军华,等. 3种杀菌剂对柑橘溃疡病菌的室内毒力测定[J]. 江西农业大学学报, 2009, 31(6): 1026-1029.

[6] 吴佳文,杨荣明,杨红福,等. 江苏省小麦赤霉病菌对多菌灵抗药性发展及其治理对策研究[J]. 中国植保导刊, 2019, 39(12): 51-54.

[7] 宋益民,丛国林,陈怀谷. 多菌灵及其复配制剂防治小麦赤霉病的应用效果[J]. 植物保护学报, 2018, 45(2): 352-358.

[8] 张佳星,戴德江,刘亚慧,等. 杭白菊叶枯病病原菌鉴定及其对多菌灵的抗性机制[J]. 植物保护学报, 2019, 46(4): 787-794.

[9] 王萌,陈小莉,杨叶,等. 海南芒果蒂腐病对8种杀菌剂的抗药性测定[J]. 农药, 2015, 54(5): 384-386.

[10] 张雁南,樊坪升,陈长军,等. 禾谷镰刀菌对多菌灵抗性的监测及其演变规律[J]. 农药, 2009, 48(8): 603-605

[11] 许文耀,林成辉. 溴菌腈·多菌灵混剂对柑橘炭疽病的防治效果[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2002, 31(4): 459-462.

[12] 赵磊. 75%杀螺胺可湿性粉剂的制备及其稳定性研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2018.

[13] 石伟山,张龙,朱光飞. 83.1%杀螺胺乙醇胺盐可湿性粉剂配方研究[J]. 现代农药, 2016, 15(6): 28-30.

[14] 李建国,何莲,孔玄庆,等. 苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯对柑橘炭疽病菌的联合毒力及防效[J]. 现代农药, 2022, 21(5): 60-64.

[15] 陈怡志,张蕊,杨石有. 不同药剂对柑橘炭疽病的毒力测定及田

(下转第 79 页)

此,通过施用相关药剂可以达到一药多防的目的。单剂中,125 g/L氟环唑SC 720 g/hm²和25%氰烯菌酯SC 2 400 g/hm²的防治效果较好,病指防效为78.84%~83.97%,但在使用时建议轮换用药,以延缓抗药性的产生,进一步提高防治效果。

参考文献

- [1] GOSWAMI R S, KISTLER H C. Heading for disaster: *Fusarium graminearum* on cereal crops[J]. Molecular Plant Pathology, 2004, 5(6): 515-525.
- [2] 徐飞, 杨共强, 王俊美, 等. 河南省小麦赤霉病菌种群组成及致病力分化[J]. 植物病理学报, 2016, 46(3): 294-303.
- [3] CHEN Y, KISTLER H C, MA Z. *Fusarium graminearum* trichothecene mycotoxins: biosynthesis, regulation, and management [J]. Annual Review of Phytopathology, 2019, 57: 15-39.
- [4] 史建荣, 仇剑波, 董飞, 等. 小麦镰刀菌毒素及其发生风险研究进展[J]. 麦类作物学报, 2016, 36(2): 129-135.
- [5] ROCHA O, ANSARI K, DOOHAN F M. Effects of trichothecene mycotoxins on eukaryotic cells: a review[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(4): 369-378.
- [6] NNADI N E, CARTER D A. Climate change and the emergence of fungal pathogens[J]. PLoS Pathogens, 2021, 17(4): e1009503.
- [7] 陈云, 王建强, 杨黎明, 等. 小麦赤霉病发生危害形势及防控对策[J]. 植物保护, 2017, 43(5): 11-17.
- [8] LIU S, FU L, WANG S, et al. Carbendazim resistance of *Fusarium graminearum* from henan wheat[J]. Plant Disease, 2019, 103(10): 2536-2540.
- [9] 徐超, 陈宏州, 吴雨琦, 等. 2017年—2021年江苏省小麦赤霉病菌群体对4种杀菌剂的抗药性监测[J]. 植物保护, 2022, 48(6): 341-345.
- [10] 王恒亮, 郭艳春, 穆长安, 等. 不同杀菌剂对小麦纹枯病和赤霉病的防治效果[J]. 植物保护, 2017, 43(1): 193-198.
- [11] 谷春艳, 潘锐, 白杨, 等. 7种杀菌剂对小麦赤霉病菌的室内毒力及田间防效比较[J]. 现代农药, 2020, 19(5): 39-42.
- [12] SPOLTI P, DEL PONTE E M, DONG Y, et al. Triazole sensitivity in a contemporary population of *Fusarium graminearum* from New York wheat and competitiveness of a tebuconazole-resistant isolate[J]. Plant Disease, 2014, 98(5): 607-613.
- [13] CHEN C, WANG J, LUO Q, et al. Characterization and fitness of carbendazim-resistant strains of *Fusarium graminearum* (wheat scab)[J]. Pest Management Science, 2007, 63(12): 1201-1207.
- [14] YIN Y, LIU X, LI B, et al. Characterization of sterol demethylation inhibitor-resistant isolates of *Fusarium asiaticum* and *F. graminearum* collected from wheat in China[J]. Phytopathology, 2009, 99(5): 487-497.
- [15] DUAN Y, LU F, ZHOU Z, et al. Quinone outside inhibitors affect DON biosynthesis, mitochondrial structure and toxosome formation in *Fusarium graminearum*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122908.
- [16] MESTERHÁZY Á, VARGA M, TÓTH B, et al. Reduction of deoxynivalenol (DON) contamination by improved fungicide use in wheat. Part 1. Dependence on epidemic severity and resistance level in small plot tests with artificial inoculation[J]. European Journal of Plant Pathology, 2017, 151: 39-55.
- [17] 张海燕, 段云辉, 韩敏, 等. 几种杀菌剂防控小麦赤霉病穗腐及籽粒脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)毒素的评价[J]. 植物保护, 2021, 47(1): 259-264.
- [18] 殷宪超, 武德亮, 孟旭, 等. 不同杀菌剂及其复配剂在小麦赤霉病及呕吐毒素防治中的作用[J]. 麦类作物学报, 2020, 40(10): 1275-1280.
- [19] 海飞, 李天杰, 郑伟, 等. 吡唑醚菌酯与氟环唑组合对小麦叶锈病的防效及对小麦的安全性[J]. 农药学报, 2023, 25(1): 97-103.
- [20] 孙海燕, 原征, 疏燕, 等. 不同杀菌剂对小麦赤霉病和叶锈病的防治效果[J]. 植物保护, 2021, 47(1): 273-276.

(编辑:胡新宇)

(上接第 61 页)

- 间防病效果[J]. 中国植保导刊, 2017, 37(2): 53-57.
- [16] 张海燕. 50%噁菌酯WG防治柑橘炭疽病的田间药效试验[J]. 南方园艺, 2015, 26(4): 24-25.
- [17] 华乃震. 聚羧酸盐分散剂在农药剂型产品中的应用[J]. 农药, 2016, 55(1): 1-8.
- [18] 魏俊峰. 煅烧高岭土的开发与应用[J]. 铀矿地质, 1998, 14(1): 58-62.
- [19] 刘广文. 农药固体制剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 4-11.
- [20] 顾中言, 许小龙, 韩丽娟. 作物叶片持液量与溶液表面张力的关系[J]. 江苏农业学报, 2003, 19(2): 92-95.
- [21] 宋玉莹, 曹冲, 徐博, 等. 农药雾滴在植物叶面的弹跳行为及调控技术研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5-6): 895-907.
- [22] 张晨辉. 表面活性剂对液滴在靶标表面润湿粘附行为的影响机制及调控[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- [23] 许文耀, 吴刚. 噁霉灵与溴菌腈混配对香蕉枯萎病菌的抑制效果[J]. 植物保护学报, 2004, 31(1): 91-95.
- [24] 陈秀双, 张殿才, 贾彦华, 等. 五氯硝基苯·溴菌腈45%粉剂防治棉花苗期病害田间药效试验[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(10): 56-57.
- [25] 杜公福, 李汉丰, 詹园凤, 等. 海南西瓜蔓枯病原菌的鉴定及8种杀菌剂对其室内毒力测定[J]. 长江蔬菜, 2021(14): 65-69.
- [26] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网农药登记数据[DB/OL]. (2023-07-19)[2023-07-19]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>.

(编辑:顾林玲)