

◆ 专论与综述 ◆

国内农药干悬浮剂的研究开发概况

许逸飞¹, 秦敦忠², 曹小丽², 冯建国^{1*}

(1. 扬州大学 园艺与植物保护学院, 江苏扬州 225009 2. 江苏擎宇化工科技有限公司, 江苏扬州 225009)

摘要:干悬浮剂是以悬浮液为基础研究开发的农药新剂型,具有高效、环保和安全等特点,符合今后农药剂型的发展方向,也是实现农药减量化使用的有效途径之一。本文简单介绍了农药干悬浮剂的特点、组成和生产工艺等,总结归纳了目前国内该类产品的开发现状,并对未来干悬浮剂的发展提出建议。

关键词:干悬浮剂;生产工艺;组成;研究开发;展望

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.01.001

Research and Development of Pesticide Dry Flowable in China

XU Yi-fei¹, QIN Dun-zhong², CAO Xiao-li², FENG Jian-guo^{1*}

(1. School of Horticulture and Plant Protection, Yangzhou University, Jiangsu Yangzhou 225009, China; 2. Jiangsu Qingyu Chemical Technology Co., Ltd., Jiangsu Yangzhou 225009, China)

Abstract: Dry flowable is one of new formulations based on suspension, which has the advantages of high efficiency, environmental protection and safety. It meets the development direction of pesticide formulations and it is an effective way to realize the reduction of pesticide. In this paper, the characteristics, composition and production process of pesticide dry flowable were briefly introduced. Meanwhile, the present situation of development of products was summarized, and some suggestions on the development of dry flowable in the future were put forward.

Key words: dry flowable; production process; composition; R & D; prospect

剂型加工是农药商品化及推广应用的基础,高效、环保和安全是当前人们在农药使用中关注的焦点,也是我国实施农药减量化使用的基本要求^[1]。一直以来,可湿性粉剂、悬浮剂和水分散粒剂等在使用时形成悬浮液的剂型,各具优势,为绝大多数农药品种的推广应用提供了有效途径。然而,可湿性粉剂作为传统的农药剂型,加工过程中会出现粉尘污染,严重危害操作工人身体健康,且使用过程中颗粒粒度大,悬浮液的悬浮率相对较低^[2];悬浮剂尽管以水为介质,环保性能方面大大改善,但悬浮剂属于粗分散体系,在贮存过程中容易出现析水、膏化、奥氏熟化等物理不稳定现象^[3];水分散粒剂配方组成复杂,生产过程中存在间歇式和手动操作,加

工程程序繁多,生产环境差,产品颗粒大^[4]。

近年来,随着人们环保意识不断增强,农药剂型应用性能要求也在不断提高,寻求加工简单、稳定性高、环境友好的新型农药剂型迫在眉睫。干悬浮剂(Dry Flowable, DF)是在可湿性粉剂、悬浮剂和水分散粒剂基础上发展而来的固体颗粒产品。其以水为介质进行研磨,先制成悬浮液,再进行喷雾干燥制得。按照我国现行农药管理的相关规定,干悬浮剂纳入水分散粒剂的管理范畴,认为干悬浮剂是水分散粒剂的一种形式^[5]。然而,与其他水分散粒剂生产方式相比,干悬浮剂组成简单,加工方便,同时避免了可湿性粉剂存在的粉尘污染,不存在类似于悬浮剂贮存过程中的物理不稳定性问题。这一新剂

收稿日期:2017-10-10

基金项目:江苏省基础研究计划(自然科学基金)——青年基金项目(BK20170489) 扬州市基础研究计划(自然科学基金)——青年科技人才项目(YZ2016104) 江苏省大学生实践创新训练计划(201711117053Y)

作者简介:许逸飞,主要从事农药剂型加工原理与技术研究。E-mail:1779881359@qq.com

通讯作者:冯建国(1983—),男,硕士生导师,讲师。E-mail:jgfeng@yzu.edu.cn

型以其优异的理化和应用性能,在农药加工市场崭露头角。

1 干悬浮剂

干悬浮剂(DF)由原药、分散剂、润湿剂和其他助剂组成,以水为介质先通过砂磨制成悬浮液,然后通过喷雾干燥塔获得固体颗粒,使用时兑水稀释形成悬浮液^[5]。干悬浮剂在国际上备受推崇,占有粒状产品的14.5%,仅次于挤出成型法(27.5%),著名的国际农化公司均有相应的产品^[6]。由于生产设备投资大,技术工艺和助剂性能要求高,干悬浮剂在国内的发展较慢,目前只有少数品种实现工业化。

1.1 干悬浮剂的特点

与其他剂型相比,干悬浮剂具有以下优点^[5,7]: 1) 生产环境好,工人劳动强度低,能够实现规模化、绿色化生产; 2) 产品为颗粒状,无粉尘,流动性好,贮存和运输方便; 3) 在水中快速崩解,稀释后颗粒细度为1~5 μm,低于水分散剂形成的颗粒粒径(5~15 μm),分散性和悬浮性较好; 4) 可以兑水喷雾使用,也可拌土使用,施药方法灵活,安全性好,不易产生药害; 5) 药液颗粒细微,能均匀附着在靶标表面,黏附性强,耐雨水冲刷。在加工过程中,干悬浮剂也存在一些缺点^[5]: 1) 生产过程中能耗较大,设备一次性投资较大,生产操作技术性较强; 2) 助剂使用量大,且喷雾干燥时的高温对助剂耐热性要求较高。干悬浮剂与悬浮剂、水分散剂理化性能等方面的比较见表1。

表 1 干悬浮剂与相关剂型的比较

项目	干悬浮剂(DF)	悬浮剂(SC)	水分散剂(WG)
外观	空心球	均一液体	柱状
粒径/μm	1~5	1~5	5~15
分散状态	云雾状		拉丝下沉
助剂组成	润湿剂、分散剂、黏结剂、崩解剂等	润湿剂、分散剂、增稠剂、防冻剂等	润湿剂、分散剂、黏结剂、崩解剂、载体等
粉碎方法	湿法粉碎	湿法粉碎	干法粉碎
造粒方法	喷雾干燥		挤出法、流化床法等
产品粒度	100~150 μm		1 mm以上

1.2 干悬浮剂的配方组成

干悬浮剂的配方组成相对简单,主要包括原药、分散剂和润湿剂,有时根据需要添加崩解剂、黏结剂和载体^[5]。干悬浮剂配方的典型组成成分及用量见表2。

1.2.1 分散剂

分散剂通常是指能够减少分散体系中固体粒

子聚结的物质。分散剂在干悬浮剂中的主要作用为^[7]:

1) 提高湿法粉碎的效率以及悬浮液的固含量; 2) 减少干燥过程中活性成分凝聚; 3) 保证兑水稀释后悬浮液的悬浮率。尽管农药分散剂种类繁多,包括聚羧酸盐类、磺酸盐类(烷基萘磺酸盐甲醛缩合物、木质素磺酸盐类)和磷酸盐类等,但是由于生产过程中悬浮液需要经过喷雾干燥,热风进口温度不低于110℃,出口温度不低于50℃,因此,干悬浮剂所选用的分散剂应具有较好的耐热性。木质素磺酸钠是由木质素经过磺化而成,颜色深、吸湿性强、耐热性差,不能适应大部分干悬浮剂产品的需求;聚羧酸盐类分散剂外观呈白色,具有较好的耐盐性和耐高温性,可以吸附于原药颗粒表面,通过空间位阻或静电斥力阻止其聚结,在干悬浮剂加工中具有较大优势^[8]。

表 2 干悬浮剂配方的典型组成及用量

组成成分	用量/%	具备条件或功能作用
原药	20~90	水中易分解或不稳定,或气流粉碎困难
分散剂	5~20	在原药颗粒表面的吸附力强
润湿剂	1~3	有助于颗粒被润湿,降低悬浮液表面张力
崩解剂	1~5	有助于颗粒在水中的崩解
黏结剂		根据需要添加,能够影响产品硬度
载体	补足至100	有效成分质量分数较低时需要添加

1.2.2 润湿剂

润湿剂通常是指具有增加液体取代固体表面空气能力的物质。在干悬浮剂配方中,润湿剂主要起到2个方面的作用^[9]: 控制体系的表面张力,使固体原药颗粒表面容易被水润湿,并迅速崩解; 降低药液表面张力,使药液容易在昆虫体表和作物叶片上湿润展布,增加药剂附着量。目前,干悬浮剂配方开发中除了使用常规用于水分散剂的润湿剂,有时也在兑水使用时添加有机硅和有机氟等表面活性剂作为润湿剂。

1.2.3 黏结剂

当干悬浮剂成粒率较低时,需要添加合适种类的黏结剂,从而在喷雾干燥时使粒子之间形成更多、更坚固的固体桥^[10]。此外,黏结剂还可以使干悬浮剂的颗粒具有一定的硬度,在包装和运输过程中不易松散成粉。黏结剂的黏合效率与使用量和机械性能密切相关,并不是黏结剂的用量越多,黏合效率越好。当添加量太大时,尽管颗粒硬度增加,但是颗粒的崩解性随之变差。因此,需要针对不同的黏结剂,筛选出合适的用量,在满足制剂崩解性的同时,尽量使颗粒具有较高的机械强度。在实际生产

中,为了不影响干悬浮剂在水中的崩解性能,多使用羟甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、预胶化淀粉等水溶性高分子物质作为黏结剂^[10]。

1.2.4 崩解剂

崩解剂是指遇水后自身可以发生崩解,同时能对活性成分崩解起到强化作用的物质。由于悬浮液雾滴浓缩固化成粒,颗粒内部的孔隙非常发达,一般入水后崩解速率较高,但是部分干悬浮剂产品在使用中会出现颗粒不崩解,分散不完全,悬浮率低和堵塞喷头等问题,这就需要添加一定量的崩解剂。崩解剂以水溶性物质居多,常见的崩解剂品种主要包括:淀粉及其衍生物类(干淀粉、交联及非交联羟甲基淀粉钠、预胶化淀粉);纤维素及其衍生物类(交联及非交联羟甲基纤维素钠、低取代羟丙基纤维素、微晶纤维素、羧甲基纤维素钙);吡咯烷酮(交联及非交联聚乙烯吡咯烷酮)及其它类(硅酸镁铝、气相二氧化硅、海藻酸钠)等^[5,11]。

1.2.5 载体

载体具有较大的比表面积和较强的吸附性能,在干悬浮剂配方中无功能性作用,主要是作为填充剂来调节活性成分质量分数。多数高质量分数的干悬浮剂很少或者不使用载体,而低质量分数的干悬浮剂中载体所占比例较大。载体的理化性能可以明显影响干悬浮剂的使用性能,在选择时应考虑以下因素^[5]:硬度、细度、吸附容量、流动性、吸湿性能和电荷等。干悬浮剂中常用的载体包括高岭土、膨润土、硅藻土和轻质碳酸钙等。

1.3 干悬浮剂加工工艺

干悬浮剂加工的具体流程^[5]:1)将原药、助剂、载体、水按比例添加到配料槽中,搅拌均匀,使用高速剪切机进行粗粉碎,进入2级砂磨机进行砂磨;2)磨细后物料进入压力喷雾干燥塔干燥、造粒,检测干燥塔底部出料成品,合格后进行包装。具体工艺流程见图1。其中,湿法研磨和喷雾造粒是干悬浮剂加工的重要工艺。

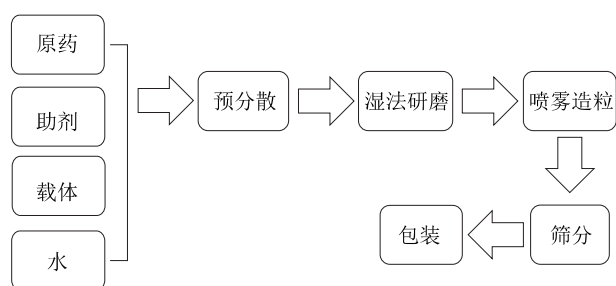


图1 干悬浮剂加工工艺流程图

喷雾造粒是通过雾化器将悬浮液喷雾于干燥室内的热气流中,使水分迅速蒸发制备小颗粒。该方法在数秒内即完成悬浮液的浓缩、干燥和造粒过程。当形成的雾滴与热空气在干燥器内接触后,热空气与雾滴进行传热传质,随着水分的蒸发,首先在雾滴外表面形成一层薄壳,使内部水分向外迁移阻力增大。此后吸收热量后表面已不再保持湿球温度,成半干状雾滴,温度升高使中心部分水分气化。当达到一定压力后气体从外壳的薄弱部位释放出来,则中心部分形成空穴,干燥后得到空心球状产品^[5-6]。喷雾造粒时产品性能受到热风入口和出口温度、进料泵流量、雾化器压力和悬浮液浓度等诸多因素影响。

1.4 产品理化稳定性检测^[5-6]

1.4.1 颗粒硬度

为了确保在搬运和贮存过程中不因挤压或者碰撞而导致颗粒破碎,干悬浮剂颗粒需要具有一定的硬度,颗粒硬度可以通过硬度计测定。由于干悬浮剂与水分散粒剂的生产工艺不同,其颗粒硬度不如水分散粒剂,因此,在助剂选择时应充分考虑颗粒的硬度。

1.4.2 崩解性

崩解性是为了确保产品兑水喷雾时,干悬浮剂能够迅速崩解形成均匀悬浮液,避免在使用过程中堵塞喷嘴。干悬浮剂水中崩解性的测定方法:25℃时,称取0.5 g样品置于具塞量筒内,加入250 mL标准硬水,1 min后,以30次/min的速度颠倒混合,以颗粒全部崩解所需的颠倒次数表示。

1.4.3 润湿性

测定干悬浮剂的润湿性目的是确保固体制剂用水稀释时,能迅速浸湿,并与水混合,同时润湿时间的长短也会影响到微粒在水中崩解速率。对于干悬浮剂而言,润湿时间在60 s内为合格。

1.4.4 入水分散性

与水分散粒剂一样,干悬浮剂兑水稀释后能够形成悬浮液,因此,入水分散性是产品的一个重要性能指标。其主要目的是测定有效成分在水中迅速均匀分散的能力。

1.4.5 悬浮率

粒子在水中的悬浮性是干悬浮剂生物活性充分发挥的重要保证,通常以悬浮率表示。具体测定方法参考《农药悬浮率测定方法》(GB/T 14825—2006)。

1.4.6 热稳定性

将制备的干悬浮剂置于(54±2)℃恒温干燥箱

14 d后,进行样品检验。检测指标主要包括有效成分质量分数、崩解性和悬浮率等。

1.5 干悬浮剂的开发现状

干悬浮剂在国外发展较为成熟。德国巴斯夫的60%唑醚·代森联DF(百泰)、70%代森联DF(品润)、50%醚菌酯DF(翠贝)、80%硫磺DF(成标)、50%乙炔菌核利DF(农利灵)和70%吡虫啉DF(艾美乐)等产品也已经在我国登记上市。近年来,国内部分农化企业也开发了相关产品,同时申请了相关专利,

在一定程度上促进了干悬浮剂的发展。国内开发的干悬浮剂产品见表3,关于干悬浮剂的专利见表4。

表3 目前国内开发的干悬浮剂产品

农药类别	主要产品
杀虫剂	5.7%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐DF、50%吡蚜酮DF、80%氟虫腈DF、80%烯啶·吡蚜酮DF
杀菌剂	70%多菌灵DF、82.5%百菌清DF、40%噻呋酰胺DF、60%吡唑·代森联DF、75%代森锰锌DF(猛杀生)
除草剂	25%砒啶磺隆DF、80%唑啶磺草胺DF、80%噻苯隆DF、53%苄嘧·苯噻酰胺DF

表4 目前部分干悬浮剂的国内专利情况^[13-21]

农药类别	专利名称	专利申请单位	优势
杀虫剂	一种高含量苏云金杆菌干悬浮剂的制备方法	湖北省生物农药工程研究中心	生产成本低,悬浮率高,分散好,毒力效价可以达到64 000 IU/mg
	一种吡蚜酮和氯噻啉的混合杀虫剂	安徽华星化工股份有限公司	增效、速效、持效,且防治谱广,能延缓抗性
	一种氟虫双酰胺和新烟碱类杀虫剂农药组合物	河南金田地农化有限责任公司	增效明显,杀虫谱广,且高效、速效、持效期长
杀菌剂	一种氟啶胺干悬浮剂及其制备方法	江阴苏利化学有限公司	悬浮率高达90%,渗透性强
	一种枯草芽孢杆菌的干悬浮剂及其制备方法	江苏省农业科学院	无毒、无污染、无残留
	百菌清干悬浮剂及其制备方法	迈克斯(如东)化学有限公司	易于实现连续化生产
除草剂	苯噻草胺·苄嘧磺隆干悬浮剂及其制造方法	公主岭市瑞泽农药有限责任公司	低毒、高效,杀草谱广
	一种含炔草酸与氯氟吡氧乙酸的除草组合物	淄博新农基农药化工有限公司	提高除草活性,扩大了杀草谱,对作物安全
	含氟唑磺隆和氯吡嘧磺隆的除草组合物	江苏省农用激素工程技术研究中心有限公司,江苏省激素研究所股份有限公司	具有增效作用,杀草谱广,对作物十分安全,对环境影响极小

2 展望

在我国全面保护、修复生态环境的背景下,改良传统剂型和研发新剂型是实现农药减量化使用的有效途径之一。此外,利用植保无人机进行病虫害防治在国内迅速发展,但真正能够用于飞防的药剂相对缺失,需要加快研发高分散、适用于低容量喷雾的制剂。农药干悬浮剂具有易于崩解,高度分散,颗粒细微均匀等优点,在众多剂型中崭露头角,受到业内人士的广泛关注。但是由于干悬浮剂是新的加工剂型,在推广应用过程中仍存在一些亟需解决的问题,主要体现在以下2个方面:1)有效成分品种单一,助剂性能参差不齐。由于喷雾干燥过程需要一定的高温,更适用于高熔点的固体农药有效成分,且对助剂的要求较高。因此,需要改进生产技术,拓展有效成分范围,开发耐热性助剂。2)配方适应性差,生产工艺成熟度低。当前,喷雾干燥塔造价昂贵,技术要求较高,产品质量仍有提升空间。今后,尝试提升喷雾造粒技术,降低设备成本,同时改进包装机械和包装材料,才能促进农药干悬浮剂健康、有序发展。

参考文献

[1] 冯建国,张小军,于迟,等.我国农药剂型加工的应用研究概况

[J].中国农业大学学报,2013,18(2):220-226.

[2] 王彦华,王鸣华,张久双.农药剂型发展概况[J].农药,2007,46(5):300-304.

[3] 华乃震.农药水悬浮剂的进展、前景和加工技术[J].现代农药,2007,6(1):1-7.

[4] 谢毅,吴学民.农药水分散粒剂造粒方法研究[J].农药科学与管理,2006,25(10):37-40.

[5] 刘广文.农药干悬浮剂[M].北京:化学工业出版社,2015.

[6] 刘广文,常桂霞.干悬浮剂的工业化新技术[J].农药,2012,51(7):543-545.

[7] 夏建波,杨长举,黄啟良,等.水分散粒剂中助剂的性能及发展分析[J].现代农药,2008,7(3):1-3.

[8] 赵小平,郑卫东,王申生,等.新型农药分散剂聚羧酸盐合成的国内外研究进展[J].精细与专用化学品,2014,22(3):11-21.

[9] 林璟,蔡娴芳,卢培朴,等.三硅氧烷超润湿剂及其在植物叶片表面超润湿铺展机理研究进展[J].化工进展,2014,33(12):3342-3348.

[10] 刘磊,庞煜霞,欧阳新平,等.改性木质素磺酸盐与黏结剂配伍的WG成粒性[J].农药,2011,50(10):720-723.

[11] 孙才权,王一杰,张春华,等.不同崩解剂对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐5.7%水分散粒剂崩解性能的影响[J].农药科学与管理,2013,34(11):14-17.

(下转第31页)

质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。吡蚜酮线性回归方程为 $y=66.4462x+1.7441$,相关系数为0.9999($n=5$);杀虫单线性回归方程为 $y=61.5325x+0.8452$,相关系数为0.9998($n=5$)。由此说明,在选定的色谱条件下,吡蚜酮和杀虫单的质量浓度与响应值均具有良好的线性关系。

2.5 方法的精密度

取同一0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒样品,在上述色谱条件下平行测定8次。吡蚜酮和杀虫双标准偏差分别为0.0008和0.0014,变异系数分别为0.76%和0.35%。表明该方法的精密度较高(见表1)。

表1 分析方法精密度实验结果

序号	质量分数/%		标准偏差		变异系数/%	
	吡蚜酮	杀虫双	吡蚜酮	杀虫双	吡蚜酮	杀虫双
1	0.1035	0.4062				
2	0.1052	0.4047				
3	0.1046	0.4028				
4	0.1037	0.4052	0.0008	0.0014	0.76	0.35
5	0.1060	0.4043				
6	0.1028	0.4028				
7	0.1044	0.4035				
8	0.1037	0.4066				

2.6 方法的准确度

称取5份已知含量的0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒试样,置于50 mL容量瓶中,分别加入一定量的吡蚜酮和杀虫单标样溶液,按上述方法测定有效成分的总质量(杀虫单折算成杀虫双)。吡蚜酮平均回收率为99.59%,杀虫双平均回收率为99.23%(见表2)。

3 结论

本实验以Zorbax Eclipse XDB-C₁₈柱为分离柱,乙腈+水+磷酸盐缓冲液(体积比4:86:10)为流动相,242 nm为检测波长,测定0.5%吡蚜酮·杀虫双

缓释粒中有效成分含量。方法操作简便,分离效果好,杂质干扰较小,线性关系良好,且具有较高的准确度和精密度,适用于该制剂的质量检测。

表2 分析方法准确度实验结果

样品	序号	加入量/mg	检出量/mg	回收率/%	平均回收率/%
吡蚜酮	1	15.06	14.94	99.20	
	2	17.13	17.02	99.36	
	3	19.19	19.15	99.79	99.59
	4	20.50	20.40	99.51	
	5	21.18	21.20	100.09	
杀虫双	1	9.02	8.97	99.45	
	2	10.40	10.10	97.12	
	3	11.06	11.01	99.55	99.23
	4	13.09	13.07	99.85	
	5	15.13	15.16	100.20	

参考文献

- [1] 顾林玲. 5种防治稻飞虱药剂的发展研究 [J]. 现代农药, 2014, 13 (3): 5-10.
- [2] 熊明国. 杀虫双(单)系列产品生产工艺优化 [J]. 重庆大学学报, 2012, 35 (增刊): 85-87.
- [3] 邢君, 马亚光, 王海霞. 吡蚜酮原药的反相高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2016, 55 (5): 353-355.
- [4] 高倩, 方娟, 张素梅. 吡蚜酮含量的高效液相色谱-内标法测定方法 [J]. 现代农药, 2012, 11 (2): 40-42.
- [5] 杨成对, 张经华, 宋莉晖, 等. 杀虫双的液相色谱-质谱分析 [J]. 农药, 2009, 48 (5): 348-349.
- [6] 许来威, 张雪冰, 邢红. 杀虫双水剂的高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2001, 40 (2): 16-18.
- [7] 王多加, 胡祥娜, 周向阳, 等. 杀虫双水剂测定方法研究 [J]. 分析测试学报, 2000, 19 (6): 64-66.
- [8] 中国农业科学院植物保护研究所. 农药分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 259-260.

(责任编辑:柏亚罗)

(上接第4页)

- [12] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [J]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [13] 曹春霞, 程贤亮, 周荣华, 等. 一种高含量苏云金杆菌干悬浮剂的制备方法: ZL, 201310583166.6 [P]. 2014-03-19.
- [14] 吴秀华, 马伦冬, 庞婷婷, 等. 一种吡蚜酮和氯噻啉的混合杀虫剂: ZL, 200910185946.9 [P]. 2010-06-02.
- [15] 赵彦超, 王战清, 谢瑞英, 等. 一种氟虫双酰胺和新烟碱类杀虫剂农药组合物: ZL, 201110426804.4 [P]. 2012-04-11.
- [16] 缪金凤, 汪静莉, 宋亚华, 等. 一种氟啶胺干悬浮剂及其制备方法: ZL, 201010228802.X [P]. 2011-03-16.

- [17] 刘永锋, 孟祥坤, 尹小乐, 等. 一种枯草芽孢杆菌的干悬浮剂及其制备方法: ZL, 201310301606.4 [P]. 2013-10-23.
- [18] 马发亮, 濮文均, 蔡国平, 等. 百菌清干悬浮剂及其制备方法: ZL, 201110089346.X [P]. 2011-09-28.
- [19] 王正权, 姜军, 曲韵仓. 苯噻草胺·苄嘧磺隆干悬浮剂及其制造方法: ZL, 02108849.7 [P]. 2003-04-23.
- [20] 邵长禄, 王丽娟, 王永新, 等. 一种含炔草酸与氯氟吡氧乙酸的除草组合物: ZL, 200810172592.X [P]. 2009-05-27.
- [21] 孔繁蕾, 徐建伟, 张慧. 含氟唑磺隆和氯吡嘧磺隆的除草组合物: ZL, 201310149353.3 [P]. 2013-07-24.

(责任编辑:顾林玲)