

◆ 开发与分析 ◆

12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂的 配方研制及药效评价

李登辉, 郭方颖, 梁中普, 姚康辉, 聂运魏

(河南瀚斯作物保护有限公司, 河南商丘 476000)

摘要:采用湿法研磨工艺研制12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂, 确定其最佳配方, 并通过田间药效试验评价该悬浮剂对小麦白粉病的防治效果。12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂的最佳配方为氟唑菌酰胺7%、苯醚甲环唑5%、润湿剂W-600 1%、分散剂NS-500LQ 2%、分散剂DS-809 3%、防冻剂乙二醇5%、防腐剂卡松0.2%、有机硅消泡剂1511 0.5%、增稠剂黄原胶0.2%、增稠剂硅酸镁铝1%、pH调节剂柠檬酸0.2%、增效剂Prime 6%, 去离子水补足100%。所制制剂悬浮率在99%以上, 储存稳定性合格。在小麦白粉病发病初期采用12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂1 000倍液喷雾, 药后10 d的防效达到97.4%。该制剂对小麦白粉病具有较好的防治效果。

关键词: 氟唑菌酰胺; 苯醚甲环唑; 悬浮剂; 配方研制; 小麦白粉病; 药效评价

中图分类号: TQ 450.6 **文献标志码:** A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2025.05.005

Formula development and efficacy evaluation of fluxapyroxad · difenoconazole 12% SC

LI Denghui, GUO Fangying, LIANG Zhongpu, YAO Kanghui, NIE Yunwei

(Henan Hansi Crop Protection Co., Ltd., Henan Shangqiu 476000, China)

Abstract: Fluxapyroxad · difenoconazole 12% SC was developed using the wet grinding process, and its optimal formula was determined. The control effects against wheat powdery mildew were evaluated by field trials. The optimal formula of fluxapyroxad · difenoconazole 12% SC was as follows: fluxapyroxad 7%, difenoconazole 5%, wetting agent W-600 1%, dispersant NS-500LQ 2%, dispersant DS-809 3%, antifreeze ethylene glycol 5%, preservative Kathon 0.2%, silicone defoamer 1511 0.5%, thickener xanthan gum 0.2%, thickener magnesium aluminum silicate 1%, pH regulator citric acid 0.2%, synergist Prime 6%, and deionized water adding to 100%. The suspension rate of the formula reached 99%, and the storage stability met the standard requirements. At the initial stage of wheat powdery mildew, fluxapyroxad · difenoconazole 12% SC was sprayed with 1 000-fold dilution, the control effect reached 97.4% at the 10th day after spraying. The formula had good control effect on wheat powdery mildew.

Key words: fluxapyroxad; difenoconazole; SC; formula development; wheat powdery mildew; efficacy evaluation

氟唑菌酰胺(fluxapyroxad)是一种高效、广谱杀菌剂,属于琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDH)类杀菌剂。其作用于线粒体呼吸电子传递链复合物II中的琥珀酸脱氢酶,抑制靶标真菌的孢子萌发、芽管伸长和菌丝体生长^[1]。氟唑菌酰胺已在多种作物上取得登记,用于防治白粉病、灰霉病、纹枯病等众多病害。苯醚甲环唑(difenoconazole)为三唑类杀菌剂,广

谱、高效,对非靶标生物安全^[2]。其通过抑制病菌细胞麦角甾醇的生物合成,从而破坏细胞膜结构与功能。苯醚甲环唑登记用于防治多种作物病害,如白粉病、炭疽病、疮痂病、褐斑病、锈病等^[3]。

近年来,随着人们安全意识和环保意识的不断提升,农药水基化制剂日益受到重视,其研发技术已成为农药制剂领域的研究热点^[4-5]。作为重要的水

收稿日期:2025-02-28

作者简介:李登辉,男,河南商丘人,本科,主要从事农药制剂研究与管理工作。E-mail: lidenghui006@163.com

基化制剂之一,悬浮剂是指农药原药与载体及分散剂等助剂混合后,通过湿法超微粉碎工艺加工而成的黏稠可流动的悬浮液体。由于其以水替代有机溶剂,具有毒性低、不易燃易爆、储运安全等优点,得到广泛应用。本研究通过筛选润湿分散剂、结构调节剂等成功研制出12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂,并验证了其对小麦白粉病的防治效果,旨在为小麦等作物上真菌病害的防治以及杀菌剂新产品的产业化布局与应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试原药与助剂

原药:氟唑菌酰胺(质量分数98%),巴斯夫(中国)有限公司;苯醚甲环唑(质量分数98%),江苏七洲绿色化工股份有限公司。润湿分散剂:烷基醇聚氧乙烯醚W-600,南京古田化工有限公司;乙氧基多聚芳基酚磷酸酯铵盐SC、木质素磺酸钠MNS-90、多聚芳基醚硫酸酯FD,阿泽雷斯国际贸易(上海)有限公司;EO/PO嵌段聚醚NS-500LQ,南京捷润科技有限公司;高分子双亲型阴非离子SC-29、聚羧酸盐SP-27001,江苏擎宇化工科技有限公司;改性聚羧酸盐DS-809,广州方中化工有限公司。结构调节剂:硅酸镁铝,苏州国建慧投矿物新材料有限公司;黄原胶,淄博中轩生化有限公司。防腐剂:卡松,南京古田化工有限公司;苯甲酸钠,天津市德恩化学试剂有限公司。防冻剂:乙二醇,山东奥翔化工有限公司;尿素、氯化钠,天津市德恩化学试剂有限公司。消泡剂:有机硅消泡剂630、有机硅消泡剂1511,迈图高新材料集团。增效剂:甲基化聚醚改性聚合物Prime,迈图高新材料集团。pH调节剂:冰乙酸、柠檬酸,天津市德恩化学试剂有限公司。

1.2 主要设备

试验所使用设备包括SM-3X型立式砂磨机(氧化锆珠直径0.6~1.2 mm),江阴市卓英干燥工程技术有限公司;FM60型高速剪切机,上海弗鲁克科技发展有限公司;79-1型磁力搅拌器,江苏正基仪器有限公司;1260型高效液相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;LS-POP-9型激光粒度分析仪,珠海欧美克仪器有限公司;DHP-9052型恒温箱,上海一恒科学仪器有限公司;HH-4型电热恒温水浴锅,常州智博瑞仪器制造有限公司;PHSJ-3F型pH计,仪电科学仪器股份有限公司;BCD165型冰箱,海尔集团;YP-10002型电子称量天平,上海衡际科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 悬浮剂制备方法

采用湿法研磨工艺。称取所需助剂及分散介质,用磁力搅拌器搅拌均匀。将其转入高速剪切机,加入所需原药,剪切均匀。再将剪切均匀的浆料转入立式砂磨机中,加入1.5倍浆料质量的氧化锆珠,研磨2~3 h,砂磨机转速1 400 r/min。砂磨完成后取样进行粒径、分散性、悬浮率等指标的检测,合格后过滤、灌装。工艺流程图如图1所示。

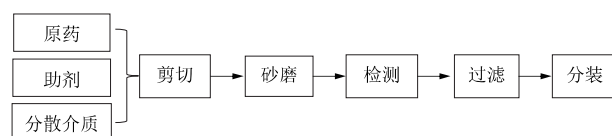


图1 悬浮剂加工工艺

1.3.2 润湿分散剂筛选方法

采用单因素试验法筛选润湿分散剂的种类和用量,将悬浮剂的其他组分按比例配制为母液,再加入不同种类和用量的润湿分散剂进行砂磨,统一砂磨时间^[6]。测试试样的外观、悬浮率、粒径等指标,依据相关技术标准进一步确定润湿分散剂的用量。

1.4 田间药效试验

参照GB/T 17980.22—2000《农药田间药效试验准则》,于2024年4月21日在河南省商丘市睢阳区开展防治小麦白粉病的田间试验。在小麦白粉病发生初期,分别使用12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂1 000倍液、1 500倍液,40%苯醚甲环唑·戊唑醇悬浮剂1 000倍液和30%吡唑醚菌酯·氟环唑悬浮剂1 000倍液进行均匀喷雾处理,以清水喷雾作为空白对照,施药1次。调查施药前及药后10 d白粉病发生情况,并计算病情指数和防治效果^[7]。

小麦白粉病分级标准:0级,无病斑;1级,单叶片有1~3个病斑;3级,单叶片有4~6个病斑;5级,单叶片有7~10个病斑;7级,单叶片有11~20个病斑,部分密集成片;9级,单叶片有病斑密集,占叶片1/4以上。

病情指数和防治效果计算如公式(1)和(2)。

$$\text{病情指数} = \frac{\sum (\text{各级病叶数} \times \text{相应病级值})}{\text{调查总叶数} \times 9} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{防治效果}/\% = \left(1 - \frac{\text{对照药前病指} \times \text{处理药后病指}}{\text{对照药后病指} \times \text{处理药前病指}}\right) \times 100 \quad (2)$$

1.5 数据统计与分析

采用SPSS 19.0对数据进行统计和分析,并比较各处理数据间的差异显著性。

2 结果与分析

2.1 润湿分散剂的筛选

采用单因素试验,针对不同种类的润湿剂和分散剂,按照不同的比例进行混配,再加入防冻剂、去离子水、消泡剂、增效剂、原药等,按照一定比例制备

母液,并砂磨制成样品。观察样品外观,检测悬浮率、粒径等指标,筛选结果见表1。结果表明,当润湿分散剂为 W-600 (1%) + NS-500LQ (2%) + DS-809 (3%) 时,制剂的悬浮率最高,且在热储过程中粒径稳定,制剂稳定性符合要求。基于此,12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂的润湿分散剂选择此组合。

表 1 润湿分散剂种类及用量筛选

润湿分散剂		悬浮率/%		D ₅₀ /μm		稳定性	
组合	用量/%	常温 (14 d)	热储 (54 ℃, 14 d)	常温 (14 d)	热储 (54 ℃, 14 d)	外观	制剂状态
MNS-90+FD+SC	1+2+3	96.15	95.69	4.56	6.58	热储胀瓶	轻微析水
W-600+NS-500LQ+DS-809	1+2+3	99.94	99.86	2.15	2.36	正常	不析水
W-600+SC-29+SP-27001	1+2+3	95.23	96.55	3.02	8.86	正常	不析水
NS-500LQ+FD+SC	1+2+3	95.88	96.34	3.99	5.66	正常	不析水
MNS-90+SC-29+SP-27001	1+2+3	97.25	95.39	3.34	6.89	热储胀瓶	轻微析水

2.2 结构调节剂的筛选

冷储和热储14 d的稳定性试验结果显示,当结构调节剂选择黄原胶 (0.2%) + 硅酸镁铝 (1%) 时,制剂稳定性良好,且在储存过程中未出现析水现象,流动性良好 (表2)。

表 2 结构调节剂种类与用量筛选

种类	用量/%	析水率/%	体系状态	结论
黄原胶	0.1	15	上层析水,摇动恢复	不合格
	0.2	8	轻微析水,摇动恢复	不合格
	0.3	0	黏稠,流动性差	不合格
硅酸镁铝	1.0	40	严重分层,难以恢复	不合格
	2.0	15	上层析水,摇动恢复	不合格
	3.0	0	黏稠,底部有膏化状	不合格
黄原胶+硅酸镁铝	0.1+1.0	8	上层析水,摇动恢复	不合格
	0.2+1.0	0	不析水,流动性好	合格
	0.2+2.0	0	黏稠,流动性差	不合格

2.3 防冻剂的筛选

防冻剂筛选结果见表3。通过对常用防冻剂乙二醇、尿素和氯化钠的筛选,确定在制剂中添加5%乙二醇作为防冻剂,制剂冷储效果最佳,在0℃和-7℃时均未出现凝固现象。

2.4 防腐剂的筛选

为防止制剂中黄原胶在储存过程中出现变质发臭现象,需要在配方中添加防腐剂来保持制剂稳定性^[8]。常用防腐剂主要包括卡松和苯甲酸钠等,在热储条件为 (54±2) ℃时,考察14 d后制剂体系状态。以卡松为防腐剂,在添加量为0.2%和0.3%时效果较好,其中0.2%的添加量更为经济 (表4)。

表 3 防冻剂种类及用量筛选

种类	用量/%	0℃		-7℃	
		状态	恢复时间/h	状态	恢复时间/h
乙二醇	2	轻微凝固	3	凝固	4
	3	轻微凝固	2	凝固	3
	5	不凝固	0	不凝固	0
尿素	2	凝固	3	凝固	4
	3	半凝固	2	凝固	4
	5	轻微凝固	1	半凝固	1
氯化钠	2	凝固	3	凝固	4
	3	半凝固	3	凝固	3
	5	轻微凝固	2	半凝固	1

表 4 防腐剂种类及用量筛选

种类	用量/%	效果	体系状态	结论
卡松	0.1	制剂发臭	上层析水	不合格
	0.2	正常	正常	合格
	0.3	正常	正常	合格
苯甲酸钠	0.1	制剂发臭	上层析水	不合格
	0.5	制剂发臭	上层析水	不合格
	1.5	正常	上层析水	不合格

2.5 pH调节剂的筛选

根据化合物的性质和制剂标准,产品适宜pH为4~6。由表5可知,在配方中添加0.2%柠檬酸作为pH调节剂,制剂冷储、热储、常温储存状态均一,无明显析水分层现象,且分解率最低 (表5)。

2.6 消泡剂的筛选

根据《农药持久起泡性测定方法》(GB/T 28137—2011) 中测定方法,对常用消泡剂进行筛选,

并通过评估其在该用量下对制剂体系稳定性的影响确定其适用性。由表6可知,以有机硅消泡剂1511为该体系消泡剂,在添加量分别为0.5%和1.0%时,制剂持久起泡性均 ≤ 25 mL,消泡效果均符合配方设计要求,且不会影响制剂体系的稳定性,但添加量为0.5%时更为经济。

表 5 pH 调节剂种类和用量筛选

种类	用量/%	pH	氟唑菌酰胺			苯醚甲环唑			综合评价
			质量分数/%		分解率/%	质量分数/%		分解率/%	
			常温	热储		常温	热储		
柠檬酸	0.1	6.25	7.25	6.99	3.58	5.04	4.85	3.76	制剂状态均一,分解率合格
	0.2	5.19	7.25	7.23	0.28	5.04	5.02	0.40	制剂状态均一,分解率合格
	0.3	4.30	7.25	7.10	2.06	5.04	4.93	2.18	制剂热储析水,分解率合格
冰乙酸	0.1	6.02	7.25	7.01	3.31	5.04	4.81	4.56	制剂状态均一,分解率合格
	0.2	4.88	7.25	7.12	1.79	5.04	4.96	1.58	制剂状态均一,分解率合格
	0.3	4.11	7.25	6.96	4.00	5.04	4.84	3.97	制剂黏稠,分解率合格

表 6 消泡剂种类和用量筛选

种类	用量/%	持久起泡性 (1 min 后泡沫量) /mL	体系稳定性	结论
消泡剂630	0.3	65	正常	不合格
	0.5	52	正常	不合格
	1.0	46	正常	不合格
消泡剂1511	0.3	41	正常	不合格
	0.5	20	正常	合格
	1.0	10	正常	合格

2.7 增效剂用量

12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂主要靶标作物为小麦,而小麦叶片的临界表面张力在36.9 mN/m左右,润湿展着难度较大,因此在制剂开发过

程中需要加入强润湿渗透剂^[9]。选用甲基化聚醚改性聚合物Prime作为增效剂,添加量为6%时,制剂润湿展着性能良好。

2.8 配方及技术指标检测结果

经配方试验和产品性能检测,最终确定12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂的配方:氟唑菌酰胺7%、苯醚甲环唑5%、W-600 1%、NS-500LQ 2%、DS-809 3%、乙二醇5%、防腐剂卡松0.2%、消泡剂1511 0.5%、黄原胶0.2%、硅酸镁铝1%、柠檬酸0.2%、增效剂Prime 6%,去离子水补足100%。根据该配方制得的12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂外观为可流动的黏稠液体,在储存过程中可能会出现极少量析水,但在室温条件下轻轻摇动后即能恢复均匀状态。各项性能指标的检测结果见表7。

表 7 12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂技术指标检测结果

检测项目	指标	检测结果	参考方法或标准
氟唑菌酰胺质量分数,%	7±0.7	7.05	液相色谱法
苯醚甲环唑质量分数,%	5±0.5	5.12	
氟唑菌酰胺悬浮率,%	≥90	99.58	《农药悬浮率测定方法》(GB/T 14825—2023)
苯醚甲环唑悬浮率,%	≥90	99.93	
粒径D ₅₀ ,μm	≤5	2.06	《农药理化性质测定试验导则》(NY/T 1860.32—2016)
低温稳定性	合格	合格	《农药低温稳定性测定方法》(GB/T 19137—2003)
热储稳定性	合格	合格	《农药热储稳定性测定方法》(GB/T 19136—2021)
pH	4~6	5.24	《农药pH值的测定方法》(GB/T 1601—2023)
倾倒后残余物,%	≤5	2.15	《农药倾倒性测定方法》(GB/T 31737—2015)
持久起泡性 (1 min) /mL	≤25	19	《农药持久起泡性测定方法》(GB/T 28137—2011)

2.9 对小麦白粉病的田间防治效果

由田间试验结果可知(表8),药后10 d,12%氟唑菌酰胺·苯醚甲环唑悬浮剂1 000倍液和1 500倍液对小麦白粉病的防治效果分别为97.4%和

90.6%,优于40%苯醚甲环唑·戊唑醇悬浮剂1 000倍液的防治效果88.5%和30%吡唑醚菌酯·氟环唑悬浮剂1 000倍液的防治效果78.0%,且处理间存在显著性差异。

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. 亮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. 一种吡唑啉唑啉二酮类化合物及其应用和一种农药除草剂: ZL, 201910290134.4[P]. 2021-02-19.
[9] JIAO B, WANG K, CHANG Y M, et al. Photodegradation of the novel herbicide pyraquinate 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应用和一种农药除草剂: ZL, 201910272370.3 [P]. 2019-10-22.
[12] 杨翔翔, 魏喜猛, 杨光富. 吡唑啉唑啉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氟吡啶酯的组合物: 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 杀虫剂灭螨醚、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%灭螨醚原药、15%灭螨醚水乳剂、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)