

15% 恶霉灵悬浮种衣剂配方筛选研究

王睿¹, 汤智鹏², 李茜¹, 陈朝东³, 高成康⁴, 杨春平^{5*}

(1. 四川省成都市青白江区农村发展局, 四川青白江 610300; 2. 四川省出入境检验检疫局, 四川成都 610000; 3. 四川省汉源县农业局, 四川雅安 625300; 4. 四川省天全县农业局, 四川雅安 6255003; 5. 四川农业大学农学院, 四川温江 611130)

摘要 [目的]探讨 15% 恶霉灵悬浮种衣剂的研制配方, 为恶霉灵的推广和应用提供参考。[方法]采用湿式超微粉碎法制备了 15% 恶霉灵悬浮种衣剂, 并通过成膜剂、增稠剂、乳化剂、分散剂、防冻剂进行筛选确定了优化配方。[结果]15% 恶霉灵悬浮种衣剂的优化配方为: 15.0% 恶霉灵, 3.0% PVA, 5.0% 602#, 3.0% 木钙, 0.2% 黄原胶, 4.0% 乙二醇, 0.5% 玫瑰精, 余量为水。经低温[(0±2)℃, 7 d]和热贮[(54±2)℃, 14 d]稳定性试验, 制剂外观无明显分层, 水中分散性良好, 各项指标均符合悬浮种衣剂相关标准。[结论]为恶霉灵悬浮种衣剂的开发奠定了基础。

关键词 恶霉灵; 悬浮种衣剂; 配方筛选

中图分类号 S482.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)03-120-03

Formulation Preparation of 15% Hymexazol Seed-coating

WANG Rui¹, TANG Zhi-peng², LI Qian¹, YANG Chun-ping^{5*} et al (1. Qingbaijiang Rural Development Bureau of Chengdu City, Qingbaijiang, Sichuan 610300; 2. Sichuan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chengdu, Sichuan 610000; 5. College of Agriculture, Sichuan Agricultural University, Chengdu, Sichuan 611130)

Abstract [Objective] The formulation preparation of 15% Hymexazol seed-coating was explored to provide reference for application and population of the agent. [Method] The experiment in the screening of such effective adjuvant as film forming agent, thickening agent, emulsifying agent, dispersing agent and anti freezing agent was conducted according to different indicators with the method of wet milling. Based on the indicators, optimum was obtained. [Result] After primary screening, the best determined formula was as follows: Hymexazol 15.0%, PVA 3.0%, 602# 5.0%, wooden calcium 3.0%, xanthan gum 0.2%, ethylene glycol 4.0%, rose essence 0.5%, with additional water up to 100%. The results indicated that under the condition of (0±2)℃ for 7 d and (54±2)℃ for 14 d, the character of formed membrane was perfect which was in accordance with the experimentally relevant determined standards. [Conclusion] The results lay the basis for the development of 15% Hymexazol seed-coating.

Key words Hymexazol; Seed-coating agent; Formulation screening

悬浮型种衣剂是当今使用最广泛, 应用最安全、环保, 且最经济有效的种子处理剂类型, 它是一种含有成膜剂、以水为介质直接或稀释后用于种子包衣的稳定悬浮液种子处理剂^[1], 其特点是在土壤中遇水膨胀, 透气而不被溶解, 从而使种子正常发芽, 使农药化肥缓慢释放, 能有效杀灭地下害虫, 防治种子病菌, 提高种子发芽率, 减少种子使用量^[2-8]。

恶霉灵是一种高效广谱杀菌剂, 对土传真菌如腐霉菌、镰刀菌、丝核菌等病原引起的病害都有良好的防治效果^[9-11]。按照绿色食品的生产要求应加大恶霉灵的推广, 限制和淘汰高毒、中毒杀菌剂的生产和使用, 从根本上减轻农药对土壤和农产品的污染, 使生态农业的战略目标早日实现^[9]。恶霉灵常用的剂型有水剂、可湿性粉剂、乳油、种子处理干粉剂, 关于悬浮种衣剂的研制方面的研究报道较少。为此, 笔者对恶霉灵悬浮种衣剂的配方进行了筛选, 旨在为恶霉灵推广和应用提供参考。

1 材料与与方法

1.1 材料 原药: 99% 恶霉灵原药(山东潍坊天达植保有限公司); 成膜剂: PVA(聚乙烯醇), 羧甲基纤维素钠; 乳化剂: 农乳 602, 农乳 500, JFC; 分散剂: NNO(2-萘磺酸甲醛聚合物钠盐), 木质素磺酸钙; 增稠剂: 黄原胶、海藻酸钠、硅酸镁

铝; 防冻剂: 乙二醇、丙三醇、尿素; 警戒色: 玫瑰精; 以上材料均为市购。

1.2 试验方法 试验对成膜剂、增稠剂、乳化剂、分散剂、防冻剂进行了筛选, 采用湿法研磨粉碎工艺, 将原药和助剂称好混合, 倒入砂磨机中研磨数小时, 然后用高速乳化剪切机进行剪切, 粒径合格后, 将研磨介质分离过滤得到成品, 进行各项指标的分析检测。

1.2.1 成膜剂的筛选。 对 PVA 和羧甲基纤维素钠 2 种成膜剂进行筛选, 制成的悬浮液采用 1:50 的比例对种子进行包衣。通过成膜时间、脱落率、倾倒性、粘度、热贮稳定性几项指标对成膜剂进行筛选, 热贮后若有油或沉淀析出则为不合格。倾倒性: 优良, 倾倒后残余量(%) ≤ 3.0, 洗涤后残余物(%) ≤ 0.6; 合格, 倾倒后残余量(%) ≤ 6.0, 洗涤后残余物(%) ≤ 1.0; 不合格, 倾倒后残余量(%) > 6.0, 洗涤后残余物(%) > 1.0。

1.2.2 增稠剂的筛选。 选用黄原胶、海藻酸钠和硅酸铝镁作为备选增稠剂, 以成膜剂的筛选结果为基础, 进行混合, 通过热贮稳定性和倾倒性进行筛选。

1.2.3 乳化剂的筛选。

1.2.3.1 乳化剂种类的筛选。 采用尝试法^[12-14]对 602#、500#、JFC3 进行乳化剂的筛选。以成膜剂和增稠剂的筛选结果为基础, 分别加入备选乳化剂, 以只加入稳定剂和成膜剂的体系作为对照, 静置 3~7 d, 观察分层情况, 筛选出使体系最稳定的乳化剂。

1.2.3.2 乳化剂用量的确定。 将筛选出的乳化剂按照质量

基金项目 公益性行业(农业)科研专项(nyhyzx3-15); 四川省科技厅应用基础项目(2012JY0117)。

作者简介 王睿(1980-), 女, 内蒙古包头人, 硕士, 从事植物保护及生物研究。* 通讯作者, 副教授, 博士, 从事天然产物农药研发及生物防治研究。

收稿日期 2014-12-09

分数 1%、3%、5%、7%、10% 的用量加入到筛选的成膜剂和增稠剂配方中,按照乳化剂种类的筛选方法测试体系的乳化稳定性,最终确定乳化剂的用量。

1.2.4 分散剂的筛选。

1.2.4.1 分散剂种类的筛选。采用尝试法^[15-17]对 NNO 和木钙进行分散剂的筛选。将已筛选好的助剂配制成混合样品,然后将备选分散剂分别加入到样品中,测定不同试样的分散性能^[18]。

1.2.4.2 分散剂用量的确定。将筛选出的分散剂按照质量分数 1%、3%、5%、7%、10% 的用量加入到筛选好的助剂中,配制成混合样品,按照分散剂种类筛选的方法测试体系的分散性能,最终确定分散剂的用量。

1.2.5 防冻剂的筛选。选用丙三醇、乙二醇和尿素作为备选防冻剂,将已筛选的助剂配制成样品,分别加入备选防冻剂,在(0±2)℃密封玻璃容器中贮存 7 d,观察各体系有无明显变化,判断防冻剂的防冻效果。

1.2.6 工艺流程。



图 1 15%恶霉灵悬浮种衣剂工艺流程

1.3 悬浮种衣剂的质量要求及检测 按照湛馥佳^[19]的试验方法检测产品,其外观为玫瑰红色可流动的黏稠状液体,贮存过程中可能出现少量沉淀或分层,但置于室温下经摇动能恢复原状,参照 GB/T 177688 - 1999,产品应符合以下指标^[20](表 1)。

表 1 15%恶霉灵悬浮种衣剂质量控制指标

序号	测试项	指标
1	恶霉灵质量分数(%)	≥15
2	pH	5.0~7.0
3	悬浮率(%)	≥90.0
4	筛析(过 44 μm)	≥99.0
5	粘度(mPa·s, 25℃)	≤600
6	成膜性	合格
7	脱落率(%)	≤10.0
8	低温稳定性	合格
9	热贮稳定性	合格

2 结果与分析

2.1 成膜剂筛选结果 由表 2 可知,先通过测定粘度、热贮稳定性和倾倒性初步筛选,质量分数为 3% 的成膜剂比 2% 的成膜剂热贮稳定性好。分别将 PVA 和羧甲基纤维素钠以 3% 的量加入体系,测定其成膜时间及脱落率。结果表明,加

表 2 成膜剂的筛选

配方号	PVA//%	羧甲基纤维素钠//%	粘度//mPa·s	热贮稳定性	倾倒性	成膜时间//s	脱落率//%
1	2	-	460	不合格	合格	-	-
2	3	-	550	合格	合格	374	6.0
3	-	2	500	不合格	合格	-	-
4	-	3	640	合格	合格	654	7.8

入 PVA 和羧甲基纤维素钠体系的成膜时间分别为 374、654,脱落率分别为 6.0%、7.8%。与羧甲基纤维素钠体系比较,PVA 体系的成膜时间短,脱落率低,故选择 PVA 为成膜剂,添加量为 3%。

2.2 增稠剂的筛选结果 由表 3 可知,加入增稠剂黄原胶的体系的倾倒性较加入海藻酸钠、硅酸铝镁体系的倾倒性好,加入 0.2% 黄原胶的体系比加入 0.4% 黄原胶的体系的热贮稳定性好,故选择黄原胶为增稠剂,添加量为 0.2%。

2.3 乳化剂筛选结果 由表 4 可知,当分别加入 1% 602#、500#、JFC,3 d 内加入 JFC 的体系发生絮状沉降分层,当分别加入 3% 602#、500#、JFC,7 d 内 500#体系分层明显,故选择

602#为乳化剂,当 602#加入量在 5% 及其以上时,7 d 内体系未见明显分层,故选择 602#为乳化剂,添加量为 5%。

表 3 增稠剂筛选结果

配方号	黄原胶	海藻酸钠	硅酸铝镁	倾倒性	热贮稳定性
	%	%	%		
1	0.2	-	-	合格	优良
2	0.4	-	-	合格	合格
3	-	0.2	-	合格	合格
4	-	0.4	-	不合格	合格
5	-	-	0.2	不合格	合格
6	-	-	0.4	不合格	不合格

表 4 乳化剂筛选结果

乳化剂种类	静置 3 d 体系稳定性				静置 7 d 体系稳定性			
	1%	3%	5%	7%	1%	3%	5%	7%
602	分层不明显	不分层	不分层	不分层	分层不明显	分层不明显	不分层	不分层
500	分层不明显	不分层	-	-	分层不明显	分层明显	-	-
JFC	分层明显	-	-	-	-	-	-	-

2.4 分散剂筛选结果 由表 5 可知,分别加入 1% NNO 的体系滴加入水中,不能自动分散,呈颗粒状下沉;加入 1% 木钙的体系滴加入水中,能自动分散,有颗粒下沉,下沉颗粒轻

摇后分散,其分散性良好。加入 3%、5%、7% 木钙的体系在水中呈雾状自动分散,无可见颗粒下沉,分散性优。综合比较,选择木钙作为分散剂,添加量为 3%。

表5 分散剂筛选结果

分散剂种类	分散剂含量			
	1%	3%	5%	7%
NNO	沉底	-	-	-
木钙	缓慢自动分散	自动分散	自动分散	自动分散

2.5 防冻剂的筛选结果 为了防止产品在贮存、运输过程中出现冻结现象,影响使用效果,选用几种不同的防冻剂进行使用,在体系中分别加入4%乙二醇、丙三醇、尿素,在(0±2)℃的密封玻璃容器中连续贮存7 d。由表6可知,加入乙二醇、丙三醇的体系无明显变化,其冷贮稳定性良好,加入尿素的体系容器底部有沉淀产生,其冷贮稳定性不合格。考虑价格因素,丙三醇的成本相对较高,所以选用乙二醇为防冻剂,添加量为4%。

表6 防冻剂的筛选结果

配方号	防冻剂	冷贮稳定性
1	乙二醇	合格
2	丙三醇	合格
3	尿素	少量沉淀

2.6 配方的确定及指标测定

2.6.1 配方的组成。根据种衣剂的配方组成要求和特点,对成膜剂、增稠剂、乳化剂、分散剂、防冻剂进行筛选,确定配方如下:15%恶霉灵、3% PVA、5% 602#、3%木钙、0.2%黄原胶、4%乙二醇、0.5%玫瑰精,其余用水补至100%。

2.6.2 配方指标测定。按农药悬浮种衣剂国家标准要求,对样品进行检验。由表7可知,该产品的各项指标均符合国家标准。

表7 15%恶霉灵悬浮种衣剂样品检验

序号	pH	粘度 mPa·s	筛析 %	悬浮率 %	成膜性	脱落 率//%	低温 稳定性	热贮 稳定性
1	6.7	530	99	94	合格	5.4	合格	合格
2	6.7	550	99	95	合格	5.3	合格	合格
3	6.7	550	99	94	合格	5.5	合格	合格

3 讨论

通过试验确定15%恶霉灵悬浮种衣剂的配方为:15%恶霉灵、3% PVA、5% 602#、3%木钙、0.2%黄原胶、4%乙二醇、0.5%玫瑰精,余量为水。该配方原料易得,价格适中,杀菌效果好,对环境污染小,具有较强的市场竞争力和广阔的开发前景。

据冯建国^[21]报道种衣剂加工的制剂形态有悬乳剂、油悬

浮剂、水剂、水乳剂、干悬浮剂和微粉剂等。但实际上国内外加工和应用的悬浮种衣剂占到90%以上。与常规种衣剂相比,悬浮种衣剂持效时间长,对苗期病虫害甚至整个作物生长期都有极佳的防治效果,它正发展并将逐步代替常规种衣剂。侯生英等^[22]用3%苯醚甲环唑悬浮种衣剂防治小麦全蚀病,陈付琴等^[23]用6%戊唑醇悬浮种衣剂防治小麦纹枯病和散黑穗病。恶霉灵在悬浮种衣剂方面的研究较少,该试验通过对恶霉灵悬浮种衣剂的研究对不同助剂进行了筛选,确定了其最优配方,为恶霉灵的进一步开发利用奠定了基础。

参考文献

- [1] 华乃霞. 悬浮种衣剂的进展、加工和应用[J]. 世界农药, 2011, 33(1): 50-57.
- [2] 张文吉. 农药加工及使用[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1998: 103.
- [3] 刘振华, 徐永旺, 尚逸军. 浅谈如何提高悬浮种衣剂质量[J]. 种子科学, 2010(8): 9-11.
- [4] 常晓春, 张云生, 黄乐平, 等. 有效助剂在悬浮种衣剂中的应用[J]. 安徽农学通报, 2007, 13(4): 44-46.
- [5] 孔斌, 王凤芝, 马洪艳. 毒死蜱·多菌灵·咪酰胺20%悬浮种衣剂的研制[J]. 农药科学与管理, 2011, 32(3): 25-29.
- [6] 杨昉, 张敏, 陈华保, 等. 5.5%功夫菊酯·戊唑醇悬浮种衣剂的配方研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(7): 3542-3544.
- [7] 崔勇, 杜薇, 董广新, 等. 10%顺式氯氰菊酯·戊唑醇悬浮种衣剂的配方[J]. 农药, 2010, 49(11): 809-811, 824.
- [8] 马伟, 马玲. 黄茂种衣剂的研制[J]. 中国农业大学学报, 2009, 14(3): 103-106.
- [9] 张会春. 无公害农药恶霉灵的应用[J]. 云南农业科技, 2006(1): 45-46.
- [10] 孔祥清, 隋少洵, 李永鹏, 等. 15%恶霉灵防治水稻立枯病药效试验[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2001, 13(2): 35-37.
- [11] 台立民, 刘冬雪, 沈永嘉, 等. 以恶霉灵为活性组分的聚合杀菌剂的控制释放性能[J]. 华东理工大学学报, 2002(10): 533-536.
- [12] KNOWLES D A. Trends in Pesticide Formulations[M]. UK London: PJB Publication, 2001: 45-68.
- [13] 周本新. 农药新剂型[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [14] 仲苏林. 农药新剂型的加工和推广思路[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(5): 28.
- [15] 王润初. 种子带菌检测方法[J]. 河南科技, 1989, 1(2): 26-29.
- [16] 屠豫钦. 农药剂型和制剂与农药的剂量转移[J]. 农药学报, 1999, 1(1): 1-6.
- [17] 雷得漾译. 农药化学和合成的发展趋势[J]. 农药译丛, 1933, 15(1): 1-7.
- [18] 杜光玲. 种衣剂合成成膜剂的优选研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2002.
- [19] 谌馥佳. 15%克·福悬浮种衣剂制备及质量检测方法研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2010.
- [20] 中华化工标准研究所. GB/T 17768-1999 农药标准汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [21] 冯建国. 浅谈种衣剂的研究开发[J]. 世界农药, 2001, 23(2): 48.
- [22] 侯生英, 王爱玲, 张贵, 等. 3%苯醚甲环唑悬浮种衣剂防治小麦全蚀病试验[J]. 植物保护, 2005, 31(5): 88-90.
- [23] 陈付琴, 费秀华, 刘福海. 6%戊唑醇悬浮种衣剂防治小麦纹枯病和散黑穗病效果[J]. 现代农药, 2006, 5(5): 45-46.
- [7] 边银丙, 龚尧夫, 曾广林, 等. 杉木落针病原菌生物学特性及药剂防治的研究[J]. 华中农业大学学报, 1996, 15(5): 426-430.
- [8] 何秉章, 邓兴林. 樟子松落针病的病原菌和防治的研究[J]. 东北林业大学学报, 1985, 13(2): 75-80.

(上接第103页)

- [5] 项存梯. 林病研究法[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1991: 50-107.
- [6] 郭锡华, 原戈, 路治林. 红松落针病及其防治技术的研究[J]. 林业科技通讯, 1987(5): 10-12, 27.