农药学学报 2021, 23(3): 578-586
Chinese Journal of Pesticide Science http://www.nyxxb.cn

·研究论文·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0050

24% 丙硫·戊唑醇悬浮剂的研制及其对稻麦纹枯病的防治效果

陈 宸[1], 张 坤[1], 丁 涛[2], 冯建国[1],
杨 进[2], 贺 振[1], 陈夕军[*,1]

(1. 扬州大学 园艺与植物保护学院，江苏 扬州 225009；2. 扬州市植保植检站，江苏 扬州 225101)

摘 要：丙硫菌唑是一种新型广谱三唑硫酮类杀菌剂。通过联合效力 (联合毒力) 测定、配方助剂筛选和悬浮剂理化性能指标检测，研制了丙硫菌唑与戊唑醇复配的悬浮剂，并测定了其对水稻、小麦纹枯病的防治效果。结果表明：丙硫菌唑与戊唑醇质量比为 2 : 1 时对稻麦纹枯病菌具有增效作用，联合效力系数 (共毒系数) 分别为 1.91 和 1.92；24% 丙硫·戊唑醇悬浮剂最佳配方 (质量分数) 为：16.0% 丙硫菌唑、8.0% 戊唑醇、4.0% 分散剂 Featdis SCP、3.0% 润湿剂 EFW、0.2% 黄原胶、1.0% 硅酸镁铝和 4% 乙二醇，水补足至 100%。产品经过 (54 ± 2) ℃ 热贮 14 d 后，悬浮率 95.2%，pH 值 6.9，平均粒径 0.71 μm，析水率 2.3%，持久起泡性小于 25 mL；(0 ± 2) ℃ 冷贮 7 d 后，悬浮率 94.8%，pH 值 7.1，平均粒径 0.87 μm，持久起泡性小于 25 mL，黏度在 200~600 mPa·s 之间。田间防效测定结果表明，24% 丙硫·戊唑醇悬浮剂对水稻、小麦纹枯病均有较好防效，田间施用量 (有效成分) 210 g/hm^2 和 150 g/hm^2 时，防效分别达 89.01% 和 86.26%。

关键词: 丙硫菌唑·戊唑醇；悬浮剂；制剂加工；水稻纹枯病；小麦纹枯病；防治效果

中图分类号：TQ450.6；S435.11；S482.2 **文献标志码：**A **文章编号：**1008-7303(2021)03-0578-09

Development of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC and its control effect on rice sheath blight and wheat sharp eyespot in the field

CHEN Chen[1], ZHANG Kun[1], DING Tao[2], FENG Jianguo[1],
YANG Jin[2], HE Zhen[1], CHEN Xijun[*,1]

(1. *College of Horticulture and Plant Protection*, *Yangzhou University*, *Yangzhou* 225009, *Jiangsu Province*, *China*;
2. *Plant Protection and Plant Quarantine Station of Yangzhou City*, *Yangzhou* 225101, *Jiangsu Province*, *China*)

Abstract: Prothiconazole, a new kind of broad spectrum triazolthione fungicide, was used to develop the suspension concentrate (SC) compounding with tebuconazole. The results of combined virulence determination, adjuvant system screening and physical and chemical properties detection showed that the ratio of prothioconazole to tebuconazole 2 : 1 had high combined virulence against *Rhizoctonia solani* and *Rhizoctonia cerealis*, the pathogen of rice sheath blight and wheat sharp eyespot, with the co-toxicity coefficients of 1.91 and 1.92, respectively. The reasonable formula of prothioconazole + tebuconazole

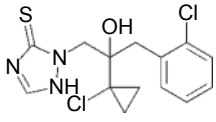
收稿日期：2020-09-29；**录用日期：**2020-12-09.
基金项目：国家重点研发计划项目 (2018YFD0300800)；江苏省重点研发项目 (BE2020319，BE2018355)；江苏省现代农业产业发展项目 (2020-SJ-003-YD07) 资助.
作者简介：陈宸，男，博士，主要从事农作物病害综合防控研究，**Email：**chenc@yzu.edu.cn；*陈夕军，通讯作者 (Author of correspondence)，男，副教授，主要从事农作物病害综合防控研究，**E-mail：**xjchen@yzu.edu.cn

240 g/kg SC was prothioconazole 16.0%, tebuconazole 8.0%, Featdis SCP 4.0%, EFW 3.0%, xanthangum 0.2%, aluminum-magnesium silicate 1.0%, elycol 4.0%, and water up to 100%. After the product was stored at (54 ± 2) ℃ for 14 d, its characters were as follows: suspension rate 95.2%, pH value 6.9, average particle size 0.71 μm, water extraction rate 2.3%, and long-lasting forming ability less than 25 mL. After being stored at (0 ± 2) ℃ for 7 d, its characters were as follows: suspension rate 94.8%, pH value 7.1, average particle size 0.87 μm, long-lasting forming ability less than 25 mL, and viscosity between 200 mPa·s and 600 mPa·s. The field tests indicated that prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC had good control effect on rice sheath blight and wheat sharp eyespot, and the control effect reached 89.01% and 86.26% at 210 g a.i/hm^2 and 150 g a.i/hm^2, respectively.

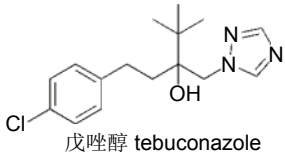
Keywords: prothioconazole + tebuconazole; suspension concentrate; formulation processing; rice sheath blight; wheat sharp eyespot; control effect

丙硫菌唑 (结构式见图式 1) 是一种新型广谱三唑硫酮类杀菌剂，其主要用于防治由子囊菌、担子菌和无性菌引起的病害，对谷类、豆类的多数病有较好的防治效果[1-3]。与传统的三唑类杀菌剂相比，丙硫菌唑杀菌范围更广，且增产作用明显[4]。该产品自 2004 年上市以来，已成为谷物用杀菌剂市场的第一大产品。2015 年 11 月丙硫菌唑在中国、美国和欧洲的化合物专利权到期，几年时间仅中国就有近百个含丙硫菌唑的农药产品获准田间试验。截至 2020 年 7 月 1 日，已批准上市的原药和制剂共有 4 个厂家的 5 种产品[5]。但目前在中国，丙硫菌唑单剂仅被登记用于小麦赤霉病的防控，与戊唑醇的复配剂也仅用于防治小麦白粉病、赤霉病和锈病[5]。

与其他三唑类杀菌剂一样，戊唑醇 (结构式见图式 1) 主要作用机理是通过抑制真菌中麦角甾醇的合成，从而抑制病菌生长[6]。但除了抑制麦角甾醇中间体的氧化脱甲基反应外，戊唑醇还有其他作用位点，从而干扰反应进行的先后顺序，这一特点也扩大了其活性谱[7]。目前，戊唑醇已被广泛应用于大田作物[8-10]、蔬菜[11-13]、果树[14-16]、花卉[17]、



丙硫菌唑 prothioconazole



戊唑醇 tebuconazole

图式 1　丙硫菌唑和戊唑醇化学结构式

Scheme 1　The structural formula of prothioconazole and tebuconazole

林木[18] 和牧草[19] 等的病害控制。中国登记含有戊唑醇成分的农药共 765 种，几乎包括所有剂型，仅在水稻和小麦上登记用来防治纹枯病的剂型就分别有 92 种和 29 种[5]。

纹枯病是稻麦上的重要病害。水稻纹枯病更是被称为水稻“三大病害”之一，仅中国由该病造成的年产量损失就达 5 亿千克，位居水稻各病害之首[20]。一直以来，除戊唑醇外，井冈霉素、噻呋酰胺、苯醚甲环唑、嘧菌酯、氟环唑等数十种药剂均被用于防治水稻、小麦纹枯病[5]，但作为新型三唑硫酮类杀菌剂的丙硫菌唑还未见有登记，更未有丙硫菌唑与戊唑醇复配剂在稻麦纹枯病防控上的应用。本研究通过测定丙硫菌唑与戊唑醇不同配比对稻麦纹枯病菌的联合效力 (联合毒力)，选择最佳配比进一步研制成悬浮剂，并进行田间防效测定，旨在为该药剂的登记与田间使用提供依据。

1　材料与方法

1.1　供试材料

供试农药：97% 丙硫菌唑 (prothioconazole) 原药 (安徽久易农业股份有限公司)；98% 戊唑醇 (tebuconazole) 原药和 430 g/L 戊唑醇悬浮剂 (江苏龙灯化学有限公司)；40% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂 (江苏省溧阳中南化工有限公司)；20% 丙硫菌唑悬浮剂 (实验室自制)。

供试菌株：水稻纹枯病菌 YN-7 和小麦纹枯病菌 CAG-1 由本实验室分离自江苏水稻和小麦纹枯病病株，并经形态与分子生物学鉴定，备用。

GS6324 磨砂机 (卓英干燥工程技术有限公司)；BT-9300ST 型激光粒度分布仪 (丹东百特有限公司)；DV2TLV 黏度计 (美国 Brookfield 公

司)；JK99B 型全自动张力仪 (上海中晨数字技术设备有限公司，精度 0.05 mN/m)；SL200KB 接触角仪 (美国 Kino 公司，精度 0.01 mm)。

1.2 联合效力测定

采用菌丝生长速率法[21]。分别将丙硫菌唑和戊唑醇配制成 0.5、1.0、2.5、5.0、10.0 μg/mL 和 0.25、0.5、1.0、2.5、5.0 μg/mL梯度浓度含药培养基，将新活化的近长满平板的病菌 Φ 6 mm 菌丝块接种至平板中央，以不含药培养基作对照，待对照菌落近长满平板时，采用十字交叉法测量各处理菌落直径。每处理 4 次重复，试验重复 2 次，接公式 (1) 计算菌丝生长抑制率。根据 Wadley 法计算各药剂的毒力，即以药剂浓度对数值为自变量 (x)，以菌落抑制百分率机率值为因变量 (y)，计算毒力回归方程和相关系数 (r)，并求出 EC_{50} 值。

$$I/\% = \frac{D_c - D_t}{D_c - 6\ \text{mm}} \times 100 \tag{1}$$

式中，I 表示菌落生长抑制率；D_c 表示对照菌落直径；D_t 表示处理菌落直径。

根据上述试验确定的 2 个单剂的抑菌浓度区间和其 EC_{50} 值大小，确定丙硫菌唑和戊唑醇的混配质量比 (3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3) 和 5 个浓度梯度。接公式 (2) 和 (3) 计算不同配比混剂的增效系数。

$$EC_{50(th)} = \frac{a+b}{\dfrac{a}{EC_{50(A)}} + \dfrac{b}{EC_{50(B)}}} \tag{2}$$

$$SR = \frac{EC_{50(th)}}{EC_{50(ob)}} \tag{3}$$

式中，A 和 B 分别表示丙硫菌唑和戊唑醇，a 和 b 分别表示两者的混配比例，$EC_{50(th)}$ 和 $EC_{50(ob)}$ 分别表示混剂的理论 EC_{50} 值和实测 EC_{50} 值。SR 表示增效系数，SR > 1.5 为增效作用，0.5 ≤ SR ≤ 1.5为相加作用，SR < 0.5 为拮抗作用[22]。

1.3 悬浮剂的制备与配方优化

分别称取 13.20 g 丙硫菌唑原药和 6.53 g 戊唑醇原药置于 200 mL 烧杯中，按一定比例加入润湿分散剂、增稠剂、防冻剂和消泡剂，加水补足至 80 g。搅拌均匀后用高速剪切机分散，并于砂磨机中与锆珠按体积比 1 : 1.2 混合，在开通冷循环水状态下，控制研磨温度不超过 35 ℃，研磨 2 h。采用流点法[23] 筛选润湿分散剂，对流点法筛选的分散效果接近的润湿分散剂进一步筛选，通过粒径大小来确定最佳润湿分散剂。

1.4 悬浮剂的性能指标测定

粒径测定：将 0.5 mL 悬浮剂样品加入激光粒度仪样品池中，超声分散 1 min 后进行测量，每处理重复 3 次。

悬浮率测定：按 GB/T 14825 方法[23]。

析水率测定：将 10 mL 样品注入试管，置于 (54 ± 2) ℃ 下热贮 14 d 后测量样品总高度和透明水层高度，按公式 (4) 计算析水率。

$$BR/\% = \frac{H_W}{H_T} \times 100 \tag{4}$$

式中，BR 为析水率；H_T 为样品总高度，cm；H_W 为透明水层高度，cm。

入水分散性测定：将自来水装入 250 mL 量筒中，用注射器取 1 mL 待测样品，从距离量筒水面 5 cm 处滴入水中，观察样品在水中的分散情况。按其分散状况的好坏分为优、良和劣 3 级。优：在水中呈云雾状，自动分散，无可见颗粒下沉；良：在水中自动分散，有颗粒下沉，下沉颗粒慢慢分散或轻微摇动后分散；劣：在水中不能自动分散，呈颗粒或絮状下沉，大部分样品直接沉入底部，经强烈摇动后才能分散。

黏度测定：利用黏度计测定。将待测样品置于不小于 70 mm 的烧杯或直形桶中，准确控制被测液体温度。将选配好的转子旋入连接螺杆，使转子缓慢浸入被测液体中，直至转子液面标志和液面相平，调整仪器水平。打开开关，转动变速旋钮使所需转速向上，对准速度指示点，放松指针控制杆。待指针趋于稳定时读数。

表面张力测定：利用全自动张力仪按文献 [24] 采用吊片法测定。

接触角测定：利用 SL200KB 接触角仪测定。将待测药剂吸入微量进样器中，在水平石蜡表面上方缓慢均匀释放液滴，液滴体积为 4~5 μL，待液滴滴落 30 s 后通过仪器配套软件测定其接触角。

倾倒性和持久起泡性：分别按 GB/T 31737—2015 和 GB/T 28137—2011 方法测定[25-26]。

1.5 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对水稻、小麦纹枯病的防效测定

参照 GB/T 17980.20—2000 和 GB/T 17980.108—2004 方法进行[27-28]。2018—2019 年在扬州市邗江区槐泗镇小麦田和 2018 年、2020 年在水稻田分别进行防治水稻、小麦纹枯病的田间药效试验。因

2018 年市场还未有丙硫菌唑与戊唑醇复配的商品，故不设市场同类复配药剂对照，仅设单剂对照，试验为 6 个处理。2019 年江苏省溧阳中南化工有限公司获得 40% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂登记证，故将其列为 2019—2020 年的对照药剂，试验为 7 个处理 (表 1)。每处理重复 3 次，每小区面积 20 m^2。分别于小麦拔节前和水稻分蘖末期第一次用药，7 d后第二次用药，并于第二次药后 15 d 按照国家标准中的方法及病害分级标准调查发病程度，按公式 (5) 和 (6) 计算病情指数和防治效果。每小区采用五点取样，每点调查约 100 株

$$\mathrm{DI}/\% = \frac{\sum D_{\mathrm{N}} \times G_{\mathrm{N}}}{P_{\mathrm{T}} \times G_{\mathrm{T}}} \times 100 \tag{5}$$

$$\mathrm{CE}/\% = \frac{\mathrm{DI_C} - \mathrm{DI_T}}{\mathrm{DI_C}} \times 100 \tag{6}$$

式中：DI 为病情指数；D_{N} 为各级病株数；D_{T} 为调查总株数；G_{N} 为对应的病级；G_{T} 为最高病级；CE 为防治效果；$\mathrm{DI_C}$ 为对照病情指数；$\mathrm{DI_T}$ 为处理病情指数。

表 1　不同年份各处理药剂量 (有效成分 g/hm²)

Table 1　Dosages of each pesticide used in different years (a.i, g/hm²)

处理 Treatment	2018		2019	2020
	小麦 Wheat	水稻 Rice	小麦 Wheat	水稻 Rice
24%丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂 prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC	90	150	90	150
	120	180	120	180
	150	210	150	210
20%丙硫菌唑悬浮剂 prothioconazole 200 g/L SC	120	180	120	180
430 g/L戊唑醇悬浮剂 tebuconazole 430 g/L SC	120	180	120	180
40%丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂 prothioconazole + tebuconazole 400 g/kg SC	—	—	120	180
清水对照 Water (control)	—	—	—	—

1.6　数据处理与分析

所有数据采用 DPS 软件处理，运用邓肯氏新复极差法对试验数据进行统计分析，在 5% 水平上检验各处理间的差异显著性。

2　结果与分析

2.1　不同比例丙硫菌唑与戊唑醇复配对稻麦纹枯病菌的联合效力

将丙硫菌唑与戊唑醇分别按质量比 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2 和 1 : 3 的配比进行复配。联合效力测定结果表明，当 *m*(丙硫菌唑) : *m*(戊唑醇) = 2 : 1 和 1 : 1 时，对水稻纹枯病菌联合效力的增效系数 (SR) 分别为 1.91 和 1.73，均大于 1.5，说明两者按这两种比例复配后有增效作用；其他配比的 SR 值分别为 0.86、1.02 和 1.13，均处于 0.5~1.5 之间，为相加作用 (表 2)。测定同样配比药剂对小麦纹枯病菌的联合效力，当 *m*(丙硫菌唑) : *m*(戊唑醇) = 3 : 1 和 2 : 1 时，其 SR 值分别为 1.88 和 1.92，均大于 1.5；其他配比的 SR 值分别为 1.24、0.55 和 0.61 (表 3)。故选择 2 : 1 作为悬浮剂中 *m*(丙硫菌唑) : *m*(戊唑醇) 的最佳配比。

2.2　24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的配方筛选

试验中对 12 种润湿分散剂进行流点法测试 (表 4)，其中润湿分散剂 D425、EFW、Disper984 和磷酸酯类 Featdis SCP 对原药的流点较低，流点值处于 0.55~0.62 mL/g 之间，而其他润湿分散剂的流点值均较高，故选择这 4 种润湿分散剂进行下一步配比优化筛选。

将不同配比的 4 种润湿分散剂与 0.2% 黄原胶 (XG) 混合，湿法研磨后进行样品性能测试，根据悬浮率、热贮析水率和热贮后粒径大小筛选出较好的润湿分散剂组合。结果表明，组合 2、6、7 制备的悬浮剂各项指标较优 (表 5)。

表 2　丙硫菌唑与戊唑醇不同配比对水稻纹枯病菌的联合毒力

Table 2　Combined toxicity of prothioconazole and tebuconazole at different ratios to *R. solani*

杀菌剂 Fungicides	质量比 Mass ratio	毒力回归方程 Toxicity regression equation	相关系数 *r*	$EC_{50(th)}$/(μg/mL)	$EC_{50(ob)}$/(μg/mL)	增效系数 SR
丙硫菌唑 prothioconazole	—	$y = 0.3616x + 0.3760$	0.9891		2.2025	
戊唑醇 tebuconazole	—	$y = 0.3449x + 0.4126$	0.9866		1.7922	
丙硫菌唑 : 戊唑醇 prothioconazole : tebuconazole	3:1	$y = 0.3896x + 0.3969$	0.9874	2.0833	1.8392	1.13
	2:1	$y = 0.5046x + 0.4844$	0.9795	2.0463	1.0737	1.91
	1:1	$y = 0.4291x + 0.4754$	0.9850	1.9763	1.1411	1.73
	1:2	$y = 0.3184x + 0.4137$	0.9931	1.9108	1.8665	1.02
	1:3	$y = 0.3265x + 0.3893$	0.9991	1.8797	2.1829	0.86

表 3 丙硫菌唑与戊唑醇不同配比对小麦纹枯病菌的联合毒力

Table 3 Combined toxicity of prothioconazole and tebuconazole at different ratios to *R. cerealis*

杀菌剂 Fungicides	质量比 Mass ratio	毒力回归方程 Toxicity regression equation	相关系数 r	$EC_{50(th)}$/(μg/mL)	$EC_{50(ob)}$/(μg/mL)	增效系数 SR
丙硫菌唑 prothioconazole	—	$y = 0.1694x + 0.3276$	0.9722		3.4162	
戊唑醇 tebuconazole	—	$y = 0.3255x + 0.5225$	0.9843		0.8528	
丙硫菌唑 : 戊唑醇 prothioconazole : tebuconazole	3:1	$y = 0.2126x + 0.4654$	0.9909	2.7397	1.4546	1.88
	2:1	$y = 0.3056x + 0.4824$	0.9825	2.1994	1.1418	1.92
	1:1	$y = 0.2890x + 0.4700$	0.9808	1.5772	1.2700	1.24
	1:2	$y = 0.3189x + 0.4391$	0.9700	0.8529	1.5522	0.55
	1:3	$y = 0.3474x + 0.4654$	0.9640	0.7682	1.2652	0.61

表 4 润湿分散剂流点测试结果

Table 4 Test results of the flow point value of different wetting dispersants

润湿分散剂种类 Kinds of wetting dispersants	流点值 Flow point value/(mL/g)	润湿分散剂种类 Kinds of wetting dispersants	流点值 Flow point value/(mL/g)
D425	0.62	D1003	0.99
Disper984	0.58	Disper982	0.73
Featdis SCP	0.55	DF1000	0.88
D1001	0.98	ULTRASURF 2005	1.23
EFW	0.71	ULTRASURF 3016	0.91
木质素磺酸钠 Sodium lignin sulfonate	1.12	NNO	0.75

进一步测定热贮前悬浮率、热贮后析水率、粒径大小、入水分散性和黏度等指标。结果表明，组合 2 的析水率为 2.1%，热贮后粒径 D_{50} 最小为 0.6 μm，热贮前悬浮率为 93.2%，热贮后悬浮率为 94.3%，黏度为 226 mPa·s，入水分散性良好 (表 6)。因此，确定组合 2 (4% Featdis SCP + 3% EFW) 为最佳润湿分散剂组合。

在上述最佳组合 2 中添加不同量的增稠剂黄原胶 (XG) 和硅酸镁铝 (SM)，经研磨后测定其析水率、分散性、流动性和热贮后稳定性等指标。结果表明，添加 0.2%XG + 1.0%SM 的样品流动性和分散性均较好，经热贮无分层现象 (表 7)。

分别以 4% 乙二醇、丙三醇或尿素作为防冻剂进行优化筛选。结果表明，添加乙二醇的样品无论是外观还是粒径大小均保持良好的状态，(0 ± 2) ℃ 冷贮7 d 和 (54 ± 2) ℃ 热贮 14 d 后，其粒径变化均较小 (表 8)。

综上，确定 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的最佳配方为：16% 丙硫菌唑、8% 戊唑醇、4% Featdis SCP、3% EFW、0.2% XG、1% SM、4% 乙二醇，加水补足至 100%。

2.3 悬浮剂粒径与研磨时间的关系

将最佳配方在转速 1 500 r/min 条件下研磨，分别于 30、60、90、120 和 150 min 时取样测定粒径。结果表明，随着研磨时间增加粒径减小。当研磨时间达到 120 min 时，D_{50} 值和 D_{90} 值变化较小，且远小于国家标准 ($D_{90} \leqslant 5$ μm)，继续研磨反而会增加生产成本 (表 9)。因此，综合物理稳定性和成本等因素，将研磨时间确定为 120 min。

表 5 不同润湿分散剂组合制备的 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的理化性质

Table 5 Physical and chemical properties of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC with different wetting dispersant combinations

组合 Groups	D425	984	SCP	EFW	XG	热贮前悬浮率 Suspension rate before heat storage/%	热贮后析水率 Water separation rate after heat storage/%	粒径 Particle size/μm	
								热贮前 Before heat storage	热贮后 After heat storage
1	3	0	0	2	0.1	86.3	15.6	1.0	1.2
2	0	0	4	3	0.2	93.2	2.1	0.5	0.6
3	0	3	0	3	0.2	89.3	7.8	1.1	1.3
4	5	0	0	3	0.2	91.8	11.4	1.5	1.8
5	0	4	0	3	0.2	90.6	8.9	0.8	0.9
6	0	0	3	2	0.2	97.3	1.1	1.2	1.2
7	0	5	0	5	0.2	91.1	7.2	0.8	0.9
8	4	0	0	4	0.2	92.4	9.8	0.9	1.1

表 6　较优润湿分散剂组合制备的 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的其他理化性质

Table 6　Other physical and chemical properties of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC with better wetting dispersant combinations

组合 Groups	984/%	SCP/%	EFW/%	黏度 Viscosity/(mPa·s) 热贮前 Before heat storage	黏度 Viscosity/(mPa·s) 热贮后 After heat storage	入水分散性 Dispersibility in water
2	0	4	3	221	226	良 Good
6	0	3	2	273	284	良 Good
7	5	0	5	367	390	差 Poor

表 7　不同增稠剂及其组合制备的 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的流动性、分散性与稳定性

Table 7　Fluidity, dispersity and stability of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC with different thickeners and their combinations

增稠剂 Thickeners	用量 Dosage/%	流动性 Fluidity	分散性 Dispersibility	热贮后稳定性 Stability after heat storage
XG	0.3	差 Poor	差 Poor	无分层 No layering
XG	0.2	良 Good	良 Good	稍有分层 Slight layering
SM	1.0	良 Good	差 Poor	分层严重 Serious layering
XG + SM	0.1 + 0.5	良 Good	良 Good	分层严重 Serious layering
XG + SM	0.2 + 1.0	良 Good	良 Good	无分层 No layering

表 8　不同防冻剂制备的 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的外观与粒径

Table 8　Appearance and particle sizes of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC with different antifreezes

防冻剂 Antifreeze	外观 Appearance	粒径D_{50} Particle size D_{50}/μm 研磨 2 h Grinding for 2 hours	粒径D_{50} Particle size D_{50}/μm 冷贮 7 d Cool storage for 7 days	粒径D_{50} Particle size D_{50}/μm 热贮 14 d Heat storage for 14 days
乙二醇 Ethanediol	流动性好，少量泡沫 Good fluidity, a little foam	0.53	0.55	0.71
丙三醇 Glycerol	流动性好，少量泡沫 Good fluidity, a little foam	0.59	0.63	1.22
尿素 Urea	黏度大，少量泡沫 High viscosity, a little foam	0.62	0.65	2.56

表 9　不同研磨时间下 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的粒径

Table 9　Particle sizes of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC after different grinding times

研磨时间 Grinding time/min	粒径 Particle size/μm D_{50}	粒径 Particle size/μm D_{75}	粒径 Particle size/μm D_{90}
30	2.381	2.581	4.816
60	1.597	2.190	2.785
90	0.836	0.941	2.388
120	0.691	0.802	1.899
150	0.628	0.923	1.241

2.4　24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的性能指标

分别将 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂样品于 (0 ± 2) ℃ 下冷贮 7 d 和 (54 ± 2) ℃ 下热贮 14 d 后取出测定其主要性能指标。结果发现，经冷热贮后，样品的悬浮率、持久起泡性、粒径大小、倾倒性和黏度等均相对稳定，且测量数值均在合格范围内 (表 10、表 11)。

药液的表面张力越小，越有利于其在植物叶片表面铺展。将 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂稀释为田间施药浓度时，不同浓度药液表面张力存在明显差异，以稀释 600 倍时表面张力最低，为 52.26 mN/m；当稀释倍数为 800、1 000 和 1 200 时，表面张力分别为 60.31、62.77 和 63.84 mN/m，但均小于清水对照。采用悬滴法测量各浓度药液在石蜡表面的接触角，亦为稀释 600 倍时为最小，为 46.98°；稀释倍数越大，接触角也越大，但均明显小于清水对照，表明药液对疏水表面具有一定的润湿作用，有利于铺展 (表 12、图 1)。

表 10　(0 ± 2) ℃ 冷贮 7 d 后 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的性能指标

Table 10　Performance index of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC after cold storage at (0 ± 2) ℃ for 7 days

样品批次 Sample batches	悬浮率 Suspension rate/%	持久起泡性 Lasting foamability/mL	粒径D_{50} Particle size D_{50}/μm 冷贮前 Before cold storage	粒径D_{50} Particle size D_{50}/μm 冷贮后 After cold storage	倾倒性 Pourability	黏度 Viscosity/(mPa·s)
1	93.7	11.3	0.56	0.62	合格 Qulified	209
2	96.4	8.9	0.67	0.74	合格 Qulified	238
3	95.2	7.3	0.57	0.76	合格 Qulified	194
4	94.7	9.3	0.76	0.98	合格 Qulified	209
5	97.5	6.6	0.60	0.67	合格 Qulified	206

表 11 (54 ± 2) ℃ 热贮 14 d 后 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的性能指标

Table 11 Performance index of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC after heat storage at (54 ± 2) ℃ for 14 days

样品批次 Sample batches	悬浮率 Suspension rate/%	持久起泡性 Lasting foamability/mL	粒径D_{50} Particle size D_{50}/μm		倾倒性 Pourability	黏度 Viscosity/(mPa·s)	析水率 Water separation rate/%
			热贮前 Before heat storage	热贮后 After heat storage			
1	92.1	9.8	0.56	0.65	合格	273	2.1
2	93.8	8.3	0.67	0.73	合格	311	1.8
3	94.6	8.8	0.57	0.67	合格	289	2.4
4	95.2	10.5	0.76	0.88	合格	279	2.2
5	96.4	9.1	0.63	0.72	合格	334	1.3

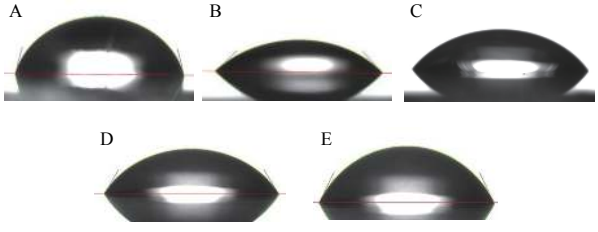
2.5 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对水稻、小麦纹枯病的田间防效

分别于二次施药后 15 d 调查田间病害发生程度，并计算防效。结果表明，24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对稻麦纹枯病均有较好防效。2018 年和 2019 年连续两年田间试验，在小麦纹枯病发生轻或重的年份，有效成分 150 g/hm^2 用量条件下，病害防效均可达 85% 以上；与丙硫菌唑、戊唑醇单剂用量相同时，其防效明显好于单剂。2018 年和 2020 年水稻纹枯病防治试验结果表明，两次施药，有效成分 210 g/hm^2 用量条件下，防效分别近 80% 和 90%；且不同剂量 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对水稻纹枯病的防效均高于单剂。与商品化 40% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对比，同等使用剂量下，本研究制备的 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对稻麦纹枯病的防效均高于对照药剂 (表 13 和表 14)。

表 12 田间施用浓度下 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的展布性能

Table 12 Distribution performance of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC at application concentration in the field

处理 Treatment	稀释倍数 Dilution folds	表面张力 Surface tension/(mN/m)	接触角 Contact angle/(°)
24%丙硫菌唑·戊唑醇悬浮剂 prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC	600	52.26	46.98
	800	60.31	60.54
	1 000	62.77	62.19
	1 200	63.84	68.30
清水对照 Water control	—	71.80	77.60



A. 清水对照；B. 600 倍稀释液；C. 800 倍稀释液；D. 1 000 倍稀释液；E. 1 200 倍稀释液。

A. Water (control); B. Dilution 600 folds; C. Dilution 800 folds; D. Dilution 1 000 folds; E. Dilution 1 200 folds.

图 1 不同稀释倍数下 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂的接触角

Fig. 1 Contact angles of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC with different dilution folds

表 13 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对小麦纹枯病的田间防效

Table 13 Control efficacy of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC on wheat sharp eyespot in the field

药剂 Fungicide	施药剂量 Dosage a.i/(g/hm^2)	2018		2019	
		病情指数 Disease index	防治效果 Control efficacy/%	病情指数 Disease index	防治效果 Control efficacy/%
24%丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂 prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC	90	0.47	64.71 d	5.08	74.17 b
	120	0.27	79.65 b	4.25	78.39 b
	150	0.13	90.32 a	2.70	86.26 a
20%丙硫菌唑悬浮剂 prothioconazole 20 g/kg SC	120	0.33	75.19 bc	7.08	63.99 c
430 g/L戊唑醇悬浮剂 tebuconazole 430 g/L SC	120	0.40	69.93 cd	5.19	73.63 b
40%丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂 prothioconazole + tebuconazole 400 g/kg SC	120	—	—	6.61	66.38 c
清水对照 Water control	0	1.33	—	19.67	—

注：表中数字后不同小写字母表示在 5% 水平上差异显著。

Note: Different lowercase letters after the number show significant statistical difference at 0.05 level.

表 14　24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对水稻纹枯病的田间防效

Table 14　Control efficacy of prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC on rice sheath blight in the field

药剂 Fungicides	施药剂量 Dosage a.i/(g/hm²)	2018		2020	
		病情指数 Disease index	防治效果 Control efficacy/%	病情指数 Disease index	防治效果 Control efficacy/%
24%丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂 prothioconazole + tebuconazole 240 g/kg SC	150	0.84	68.60 bc	6.06	77.24 d
	180	0.81	69.72 b	3.77	85.83 b
	210	0.56	79.12 a	2.93	89.01 a
20%丙硫菌唑悬浮剂 prothioconazole 200 g/kg SC	180	1.01	62.33 c	7.99	69.99 e
430 g/L戊唑醇悬浮剂 tebuconazole 430 g/L SC	180	1.20	55.20 d	4.73	82.23 c
40%丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂 prothioconazole + tebuconazole 400 g/kg SC	180	—	—	4.67	82.46 c
清水对照 Water control	0	2.68	—	26.63	—

注：表中数字后不同小写字母表示在 5% 水平上差异显著。

Note: Different lowercase letters after the number show significant statistical difference at 0.05 level.

3　讨论

合理复配杀菌剂，不仅可以扩大防治谱，还可以延缓病原菌抗药性的产生，提高防效。杀菌剂复配除需考虑其相加或增效作用外，还不能引起化学变化和改变药剂本身的物理性状[29]。一般情况下，不同作用方式、不同作用机理、不同作用时效、作用于病菌不同生化位点或生长阶段的杀菌剂可用来复配。丙硫菌唑和戊唑醇虽同为三唑类杀菌剂，但丙硫菌唑是在原有的三唑类杀菌剂基础上优化而来，与传统三唑类杀菌剂相比，其有更广泛的抑制谱。而且与氟环唑、戊唑醇和三唑醇等其他唑类杀菌剂相比，丙硫菌唑有着不同的抑菌机理，它是一种竞争性底物抑制剂，与病菌 MgCYP51 蛋白 (细胞色素 P450) 的结合能力远低于其他唑类杀菌剂，形成的结合产物也非经典的低自旋的 6 配基复合物[30]。而戊唑醇除与丙硫菌唑一样，可抑制麦角甾醇合成中间体 2,4-亚甲基-二氢羊毛甾醇结构中 14 位碳原子上的脱氢反应，其还有其他作用位点。用戊唑醇处理后，菌丝中出现双键位于第 5 位 C 原子的麦角甾醇、豆固醇和豆固二烯醇三种甾醇，可能是因为戊唑醇干扰了反应进行的顺序，导致双键位于第 8 位 C 原子的甾醇中间体向双键位于第 7 位 C 原子的甾醇中间体异构化反应不能正常进行[6]。因此这两种不同作用机理和不同作用位点的三唑类杀菌剂完全可以用来进行复配，以提高药剂的杀菌谱与防效。

悬浮剂是近年来发展较快的水基化剂型，与乳油、粒剂和可湿性粉剂等传统剂型相比，其对环境和使用者相对安全，且生产、贮存和运输成本低。但由于悬浮剂配方组成复杂，属于热力学不稳定体系，在贮存、运输与使用过程中容易出现析水、膏化、分层和结块现象，而通过添加合适的助剂是解决这一问题的关键[31-33]。本试验中，通过对润湿分散剂、增稠剂和防冻剂的逐一筛选，获得了物理稳定性好、质量指标合格，且加工工艺简单的 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂，适合大规模生产与应用。

丙硫菌唑自 2004 年上市以来，被用于多种植物上病害的防控。有报道表明，其除对包括由壳针孢菌、镰刀菌和喙孢菌等病原真菌引起的所有麦类病害有很好防效外，还能防治花生和油菜等的菌核病、锈病、叶斑病、黑胫病等[2-3]。但有关其单剂或复配剂对水稻纹枯病的防控研究还较少。本试验结果表明，同等剂量条件下，24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对稻麦纹枯病防效显著高于丙硫菌唑和戊唑醇单剂；且当将有效成分分别提高至 150 g/hm² 和 210 g/hm² 时，复配剂 24% 丙硫菌唑 • 戊唑醇悬浮剂对小麦和水稻纹枯病的 2 年防效分别高达 90.32%、86.26和 79.12%、89.01%。说明将丙硫菌唑与戊唑醇复配，可以用于稻麦纹枯病的防控，有推广应用价值。

参考文献 (References):

[1] LEE P, AIZAWA H, GAN L, et al. Prothioconazole. Handbook of Metabolic Pathways of Xenobiotics[M]. John Wiley & Son, Ltd., Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2014: 1-3.

[2] FERRIGO D, MONDIN M, SCOPEL C, et al. Effects of a prothioconazole- and tebuconazole-based fungicide on *Aspergillus flavus* development under laboratory and field conditions[J]. Eur J Plant Pathol, 2019, 155(1): 151-161.

[3] LIMAY-RIOS V, SCHAAFSMA A W. Effect of prothioconazole

application timing on *Fusarium* mycotoxin content in maize grain[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(19): 4809-4819.

[4] HAIDUKOWSKI M, VISCONTI A, PERRONE G, et al. Effect of prothioconazole-based fungicides on *Fusarium* head blight, grain yield and deoxynivalenol accumulation in wheat under field conditions[J]. Phytopathol Mediterr, 2012, 51(1): 236-246.

[5] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网数据中心登记信息 [DB/OL]. [2020-07-01]. http://www.chinapesticide.gov.cn/.
Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. China Pesticide Information Network, Data Center, Registered Data. [DB/OL]. [2020-07-01]. http://www.chinapesticide.gov.cn/.

[6] STEHMANN C, DE WAARD M A. Accumulation of tebuconazole by isolates of *Botrytis cinerea* differing in sensitivity to sterol demethylation inhibiting fungicides[J]. Pestic Sci, 1995, 45(4): 311-318.

[7] 杨莎莎, 段劲生, 王梅, 等. 手性三唑类杀菌剂四氟醚唑、戊唑醇和己唑醇的研究进展[J]. 农药科学与管理, 2017, 38(4): 31-38.
YANG S S, DUAN J S, WANG M, et al. Research progress on three chiral triazole fungicides tetraconazole, tebuconazole and hexaconzole[J]. Pestic Sci Admin, 2017, 38(4): 31-38.

[8] HOMDORK S, FEHRMANN H, BECK R. Effects of field application of tebuconazole on yield, yield components and the mycotoxin content of *Fusarium*-infected wheat grain[J]. J Phytopathol, 2000, 148(1): 1-6.

[9] 张凯, 付佑胜, 熊战之, 等. 常规药剂对水稻稻瘟病和稻曲病的防效研究[J]. 中国农业文摘-农业工程, 2018, 30(6): 64-66.
ZHANG K, FU Y S, XIONG Z Z, et al. Study on field efficacy of rice blast and rice false smut to conventional fungicides[J]. Agric Sci Eng China, 2018, 30(6): 64-66.

[10] MATEO E M, GÓMEZ J V, GIMENO-ADELANTADO J V, et al. Assessment of azole fungicides as a tool to control growth of *Aspergillus flavus* and aflatoxin B_1 and B_2 production in maize[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2017, 34(6): 1039-1051.

[11] 郭世保, 陈俊华, 史洪中, 等. 75% 肟菌酯·戊唑醇水分散粒剂防治黄瓜炭疽病药效试验[J]. 广东农业科学, 2013, 40(15): 96-98.
GUO S B, CHEN J H, SHI H Z, et al. Application of trifloxystrobin and tebuconazole 75% WG in controlling against *Colletotrichum lagenarium*[J]. Guangdong Agric Sci, 2013, 40(15): 96-98.

[12] YUNIS H, ELAD Y, MAHRER Y. Influence of fungicidal control of cucumber and tomato grey mould (*Botrytis cinerea*) on fruit yield[J]. Pestic Sci, 1991, 31(3): 325-335.

[13] MULAT Y W. Determination of optimum nativo SC 300 (trifloxystrobin100 g/l + tebuconazole 200 g/L) spray frequency for control of rust (*Puccinia allii* Rudolphi) on garlic in Bale Highlands, South Eastern Ethiopia[J]. Am J Agric For, 2017, 5(2): 16-19.

[14] WANG Y R, LI P L, ZHEN H Y, et al. The promotion of thiophanate-methyl and tebuconazole for the continuous control of *Glomerella* leaf spot in apple leaves by adding pellouxite as a synergistic reagent[J]. J Plant Dis Prot, 2017, 124(6): 631-639.

[15] 时春喜, 张仙, 张晓东, 等. 50% 戊唑醇纳米可溶性粉剂对苹果斑点落叶病菌活性及田间防效的影响[J]. 西北农业学报, 2016, 25(1): 147-151.
SHI C X, ZHANG X, ZHANG X D, et al. Effects of 50% tebuconazole nano-SPX on *Alternaria alternata* f. sp. mali and field efficacy[J]. Acta Agric Boreali-occidentalis Sin, 2016, 25(1): 147-151.

[16] MA Z H, MORGAN D P, FELTS D, et al. Sensitivity of *Botryosphaeria dothidea* from California pistachio to tebuconazole[J]. Crop Prot, 2002, 21(9): 829-835.

[17] WOJDYŁA A T. Tolylfluanide + tebuconazole in the control of some ornamental foliage diseases[J]. Commun Agric Appl Biol Sci, 2005, 70(3): 231-240.

[18] 郑肖兰, 易克贤, 吴伟怀, 等. 戊唑醇与苯醚甲环唑混配对橡胶树炭疽病菌的联合毒力[J]. 热带农业科学, 2014, 34(9): 43-47.
ZHENG X L, YI K X, WU W H, et al. Co-toxicity of tebuconazole and difenoconazole against *Colletotrichum* sp. on rubber tree[J]. Chin J Trop Agric, 2014, 34(9): 43-47.

[19] 陈丽华, 高秋雨, 吴毅歆, 等. 4 种悬浮种衣剂对 4 种牧草萌发和幼苗生长的影响[J]. 中国农学通报, 2016, 32(8): 1-7.
CHEN L H, GAO Q Y, WU Y X, et al. Effect of 4 seed-coating agents on germination and growth of 4 herbage species[J]. Chin Agric Sci Bull, 2016, 32(8): 1-7.

[20] 刘万才, 刘振东, 黄冲, 等. 近 10 年农作物主要病虫害发生危害情况的统计和分析[J]. 植物保护, 2016, 42(5): 1-9, 46.
LIU W C, LIU Z D, HUANG C, et al. Statistics and analysis of crop yield losses caused by main diseases and insect pests in recent 10 years[J]. Plant Prot, 2016, 42(5): 1-9, 46.

[21] 孙广宇, 宗兆锋. 植物病理学实验技术 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2002: 139-146.
SUN G Y, ZONG Z F. Laboratory manual of plant pathology[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2002: 139-146.

[22] GISI U. Synergistic interaction of fungicides in mixutres[J]. Phytopathology, 2002, 86(11): 1273-1279.

[23] 农药悬浮率测定方法: GB/T 14825—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Determination method for suspensibility of pesticides: GB/T 14825—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.

[24] 金柱, 张军, 周媛, 等. 烷基糖苷柠檬酸单酯盐水溶液表面张力研究[J]. 应用化工, 2016, 45(9): 1614-1618.
JIN Z, ZHANG J, ZHOU Y, et al. Surface tensions of disodium alkyl polyglucoside citric monoester aqueous solutions[J]. Appl Chem Ind, 2016, 45(9): 1614-1618.

[25] 农药倾倒性测定方法：GB/T 31737—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
Testing method of pourability for pesticides: GB/T 31737—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.

[26] 农药持久起泡性测定方法：GB/T 28137—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
Testing method of persistent foaming for pesticides: GB/T 28137—2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.

[27] 农药田间药效试验准则 (一) 杀菌剂防治水稻纹枯病: GB/T 17980.20—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
Pesticide—Guideline for the field efficiacy trials (I)—Fungicides against rice sheath blight: GB/T 17980.20—2000[S]. Beijing: Standards Press of China, 2000.

[28] 农药田间药效试验准则 (二) 第 108 部分: 杀菌剂防治小麦纹枯病: GB/T 17980.108—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
Pesticide—Guideline for the field efficiacy trials (II)—Fungicides against wheat sharp eyespot: GB/T 17980.108—2004[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.

[29] 冯建国, 路福绥, 李明. 5% 氟虫脲悬浮剂润湿分散剂的筛选[J]. 农药, 2009, 48(7): 484-486.
FENG J G, LU F S, LI M. Screening of dispersing agents of flufenoxuron 5% SC[J]. Agrochemicals, 2009, 48(7): 484-486.

[30] PARKER J E, WARRILOW A G, COOLS H J, et al. Mechanism of binding of prothioconazole to *Mycosphaerella graminicola* CYP51 differs from that of other azole antifungals[J]. Appl Environ Microbiol, 2011, 77(4): 1460-1465.

[31] 毕秋艳, 马志强. 杀菌剂复配存在的主要问题及发展趋势[J]. 河北农业科学, 2010, 14(8): 64-66.
BI Q Y, MA Z Q. Main problems and development trend of compound fungicide[J]. J Hebei Agric Sci, 2010, 14(8): 64-66.

[32] 张国生, 李琳光. 农药悬浮剂的配方技术[J]. 世界农药, 2010, 32(4): 40-47.
ZHANG G S, LI L G. The formulation technology of suspension concentrate products[J]. World Pestic, 2010, 32(4): 40-47.

[33] 孙才权, 张登科. 32.5% 苯菌• 苯醚甲悬浮剂配方研制[J]. 现代农药, 2018, 17(5): 9-11.
SUN C Q, ZHANG D K. Study on the development of ZJ0712 + difenoconazole 32.5% SC[J]. Mod Agrochem, 2018, 17(5): 9-11.

(责任编辑: 曲来娥)