



(21) 申请号 202210235651.3

(22) 申请日 2022.03.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114586791 A

(43) 申请公布日 2022.06.07

(73) 专利权人 青岛恒宁生物科技有限公司

地址 266700 山东省青岛市平度市新河生态化工科技产业基地海浦北路12号

(72) 发明人 葛家成 杨志鹏 刘金玲 王玉
刘桂娟

(51) Int. Cl.

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101631465 A, 2010.01.20

CN 103385247 A, 2013.11.13

CN 103385256 A, 2013.11.13

CN 104604873 A, 2015.05.13

CN 106070237 A, 2016.11.09

EP 2366289 A1, 2011.09.21

WO 2019224794 A1, 2019.11.28

WO 2022018767 A1, 2022.01.27

审查员 芦婷

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

一种含氟唑菌酰胺的杀菌组合物及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含氟唑菌酰胺的杀菌组合物,所述的杀菌组合物包含活性成分A和活性成分B,所述的活性成分A为氟唑菌酰胺,所述的活性成分B为腈苯唑或唑菌酯中的任一种,所述的活性成分A与活性成分B的质量比为1:30~50:1。本发明的杀菌组合物具有良好的防治效果,对多种真菌性病害的防治具有增效作用,能有效控制致病微生物产生抗药性,减少用药量,对环境友好。

1. 一种含氟唑菌酰胺的杀菌组合物,其特征在于,所述的杀菌组合物活性成分由活性成分A和活性成分B组成,所述的活性成分A为氟唑菌酰胺,活性成分B为腈苯唑或唑菌酯中的任一种;所述的活性成分B为腈苯唑,所述活性成分A与活性成分B的质量比为1:10~50:1;所述的活性成分B为唑菌酯,所述活性成分A与活性成分B的质量比为1:25~20:1。

2. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于,所述的活性成分B为腈苯唑,所述活性成分A与活性成分B的质量比为1:5~20:1。

3. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于,所述的活性成分B为唑菌酯,所述的活性成分A与活性成分B的质量比为1:20~5:1。

4. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于,所述的杀菌组合物的总重量以100wt%计,所述的活性成分A与活性成分B总重量占杀菌组合物的总重量的0.1%~90%。

5. 根据权利要求4所述的杀菌组合物,其特征在于,所述的杀菌组合物的总重量以100wt%计,所述的活性成分A与活性成分B总重量占杀菌组合物的总重量的1%~70%。

6. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于,所述的杀菌组合物除了包含活性成分外,还包括农业上允许的辅助成分,所述的辅助成分选自润湿剂、分散剂、增稠剂、崩解剂、乳化剂、消泡剂、防腐剂、稳定剂、增效剂、载体中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的杀菌组合物,其特征在于,所述的杀菌组合物可以制备成农业上允许的任意一种制剂剂型,所述的制剂剂型为可湿性粉剂、水分散粒剂、悬浮剂或乳油。

8. 根据权利要求1-7任一项中所述的含氟唑菌酰胺的杀菌组合物和/或其制剂在防治植物真菌性病害中的应用,其特征在于,所述植物真菌性病害为灰霉病、纹枯病。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述的杀菌组合物以有效剂量施用于需要控制的病害或其生长介质上。

一种含氟唑菌酰胺的杀菌组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及农药复配组合物领域,具体涉及一种含氟唑菌酰胺的杀菌组合物及其应用。

背景技术

[0002] 氟唑菌酰胺,国际通用名:fluxapyroxad,化学名称:3-二氟甲基-1-甲基-N-(3',4',5'-三氟联苯-2-基)-吡唑-4-甲酰胺,CAS登录号:907204-31-3。氟唑菌酰胺是巴斯夫公司开发的一种高效、广谱、具有内吸性的琥珀酸脱氢酶抑制剂,其作用方式是阻碍能量代谢和消除一些用于合成和基本细胞构成的基础化学砌块,从而抑制病原菌的生长。可通过叶面和种子处理,防治谷物、果树和蔬菜由壳针孢属、葡萄孢属、白粉菌属、尾孢属、柄锈菌属、丝核菌属和核腔菌属引起的病害。

[0003] 唑菌酯,国际通用名:pyraoxystrobin,化学名称:甲基(2E)-2-(2-[[3-(4-氯苯基)-1-甲基吡唑-5-基]氧甲基]苯基)-3-甲氧基丙烯酸酯,CAS登录号:862588-11-2。唑菌酯是沈阳化工研究院开发的杀菌剂,杀菌谱广、杀菌活性高,对稻瘟病、纹枯病、稻曲病、小麦赤霉病、小麦白粉病、小麦锈病、玉米小斑病、玉米锈病、棉花枯萎病、黄萎病、油菜菌核病、黄瓜枯萎病、黄瓜黑星病、黄瓜炭疽病、黄瓜霜霉病、黄瓜白粉病、番茄灰霉病、番茄叶霉病、苹果树腐烂病、苹果轮纹病、苹果斑点落叶病有优异的杀菌活性;尤其对稻曲病、纹枯病、黄萎病、枯萎病、灰霉病、霜霉病的活性突出。

[0004] 腈苯唑,国际通用名:fenbuconazole,化学名称:4-(4-氯苯基)-2-苯基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)丁腈,CAS登录号:114369-43-6。腈苯唑又称唑菌腈,是由Rohm&Haas公司开发的三唑类杀菌剂。该药剂属于甾醇脱甲基化抑制剂,能够有效抑制病原菌菌丝的伸长,阻止已发芽的病菌孢子侵入作物组织。在病菌潜伏期使用,能阻止病菌的发育;在发病后使用,能使下一代孢子变形,失去继续传染能力,对病害既有预防作用又有治疗作用。

[0005] 实践证明,化学农药单剂的长期使用极易出现抗性问题的,导致用药量不断增加,抗药性风险增加,不利于环境生态安全。寻求科学、合理的农药复配,是解决这一问题的较好的方法。本申请人经过药剂筛选及室内和田间试验,对氟唑菌酰胺与腈苯唑或唑菌酯及其组合物进行深入研究,发现氟唑菌酰胺与腈苯唑或唑菌酯中的任一种进行复配,在一定比例范围内具有明显的增效作用,且氟唑菌酰胺和腈苯唑或唑菌酯的作用机理存在明显差异,扩大了药剂的应用范围,减少用药量,延缓致病菌抗药性的产生和发展,对环境友好。

发明内容

[0006] 基于以上情况,本发明的目的在于提供一种含氟唑菌酰胺的杀菌组合物,该杀菌组合物可用于防治多种真菌性病害,减少用药量,同时延缓致病菌抗药性的产生和发展,对环境友好。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下的技术方案:一种含氟唑菌酰胺的杀菌组合物,所述的杀菌组合物包括活性成分A和活性成分B,所述的活性成分A为氟唑菌酰胺,活性

成分B为腈苯唑或唑菌酯中的任一种,所述的活性成分A与活性成分B的质量比为1:30~50:1。

[0008] 进一步地,所述的活性成分B为腈苯唑,所述活性成分A与活性成分B的质量比为1:20~50:1;

[0009] 进一步地,所述的氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:5~20:1;

[0010] 更进一步地,所述的氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:5、1:3、1:1、3:1、5:1、10:1、15:1、20:1;

[0011] 进一步地,所述的氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:1~15:1;

[0012] 更进一步地,所述的氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:1、3:1、5:1、10:1、15:1;

[0013] 进一步地,所述的活性成分B为唑菌酯,所述的活性成分A与活性成分B的质量比为1:25~20:1;

[0014] 进一步地,所述的氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:20~5:1;

[0015] 更进一步地,所述的氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:20、1:15、1:13、1:2、1:10、1:9、1:5、1:3、1:1、3:1、2:1、5:1;

[0016] 进一步地,所述的氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:15~5:1;

[0017] 更进一步地,所述的氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:15、1:13、1:2、1:10、1:9、1:5、1:3、1:1、3:1、2:1、5:1;

[0018] 进一步地,所述的杀菌组合物的总重量以100wt%计,所述的活性成分A与活性成分B总重量占杀菌组合物的总重量的0.1%~90%;

[0019] 更进一步地,所述的杀菌组合物的总重量以100wt%计,所述的活性成分A与活性成分B总重量占杀菌组合物的总重量的1%~70%;

[0020] 进一步地,所述的杀菌组合物除了包含活性成分外,还包括农业上允许的辅助成分,所述的辅助成分选自润湿剂、分散剂、增稠剂、崩解剂、乳化剂、消泡剂、防腐剂、稳定剂、增效剂、载体、溶剂中的一种或多种;

[0021] 所述的润湿剂选自润湿剂选自烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、木质素磺酸盐、十二烷基硫酸钠、琥珀酸二辛脂磺酸钠、 α -烯炔磺酸盐、烷基酚聚氧乙烯醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、烷基酚乙氧基化物、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、蚕沙、皂角粉、无患子粉、SOPA、净洗剂、乳化剂2000系列和湿润渗透剂F中的一种或多种;和/或

[0022] 所述的分散剂选自木质素磺酸盐、烷基萘磺酸盐甲醛缩合物、萘磺酸盐、三苯乙烯基苯酚乙氧基化物磷酸酯、脂肪醇乙氧基化物、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚甲醚缩合物硫酸盐、脂肪胺聚氧乙烯醚、甘油脂肪酸酯聚氧乙烯醚、聚羧酸盐类、聚丙烯酸类、磷酸盐类、E0-P0嵌段共聚物和E0-P0接枝共聚物中的一种或多种;和/或

[0023] 所述的增稠剂选自黄原胶、聚乙烯醇、有机膨润土、硅酸镁铝、羧甲基纤维素中的一种或多种;和/或

[0024] 所述的崩解剂选自硫酸钠、硫酸铵、氯化铝、氯化钠、氯化铵、膨润土、葡萄糖、蔗糖、淀粉、纤维素、尿素、碳酸钠、碳酸氢钠、柠檬酸和酒石酸中的一种或多种;和/或

[0025] 所述的乳化剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇环氧乙烷-环氧丙烷共聚物、苯乙基苯酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚、烷基苯磺酸盐、苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯中的一种或多种;和/或

- [0026] 所述的消泡剂选自硅油、 $C_{10} \sim C_{20}$ 饱和脂肪酸类化合物、 $C_8 \sim C_{10}$ 脂肪醇类化合物或硅酮类化合物中的一种或多种；和/或
- [0027] 所述的防腐剂选自山梨酸、山梨酸钠盐、山梨酸钾盐、苯甲酸、苯甲酸钠盐、对羟基苯甲酸钠盐、对羟基苯甲酸甲酯中的一种或多种；和/或
- [0028] 所述的稳定剂选自酸、丁二酸、己二酸、硼砂、环氧化植物油中的一种或多种；和/或
- [0029] 所述的增效剂选自增效磷、增效醚；和/或
- [0030] 所述的载体选自高岭土、膨润土、凹凸棒土、轻质碳酸钙、硅藻土、白炭黑中的一种或多种；和/或
- [0031] 所述溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、柴油、N,N-二甲基甲酰胺、环己酮、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、丙醇、丁醇、乙二醇、二乙二醇、乙二醇甲醚、丁醚、溶剂油、植物油、植物油衍生物和去离子水中的一种或多种；和/或
- [0032] 进一步地,所述的杀菌组合物可以制备成农业上允许的任意一种制剂剂型。
- [0033] 进一步地,所述剂型为固体制剂、液体制剂或种子处理制剂；
- [0034] 进一步地,所述的固体制剂为直接使用固体制剂、可分散固体制剂或可溶固体制剂；
- [0035] 更进一步地,所述的直接使用固体制剂为粉剂、颗粒剂、球剂、片剂或条剂；
- [0036] 所述的可分散固体制剂为可湿性粉剂、油分散粉剂、乳粉剂、水分散粒剂、乳粒剂或水分散片剂；
- [0037] 所述的可溶固体制剂为可溶粉剂、可溶片剂或可溶粒剂；
- [0038] 进一步地,所述的液体制剂为溶液制剂、分散液体制剂、乳液制剂、悬浮制剂或多相制剂；
- [0039] 更进一步地,所述的溶液制剂为可溶液剂、可溶胶剂、油剂或展膜油剂；
- [0040] 所述的分散液体制剂为乳油、乳胶、可分散液剂或膏剂；
- [0041] 所述的乳液制剂为水乳剂、油乳剂、微乳剂或脂剂；
- [0042] 所述的悬浮制剂为悬浮剂、微囊悬浮剂、油悬浮剂或可分散油悬浮剂；
- [0043] 所述的多相制剂为悬乳剂、微囊悬浮-悬浮剂、微囊悬浮-水乳剂或微囊悬浮-悬乳剂；
- [0044] 进一步地,所述的种子处理制剂包括种子处理固体制剂或种子处理液体制剂；
- [0045] 更进一步地,所述的种子处理固体制剂为种子处理干粉剂或种子处理可分散粉剂；
- [0046] 所述的种子处理液体制剂为种子处理液剂、种子处理乳剂或种子处理悬浮剂；
- [0047] 优选的,所述的固体制剂为可湿性粉剂和/或水分散粒剂,所述的液体制剂为悬浮剂和/或乳油。
- [0048] 本发明还公开了如上所述的含氟唑菌酰胺的杀菌组合物和/或其制剂在防治植物真菌性病害中的应用。
- [0049] 进一步地,所述的植物真菌性病害包括灰霉病、白粉病、炭疽病、纹枯病、锈病、稻瘟病中的一种或几种；
- [0050] 更进一步地,所述植物真菌性病害为灰霉病、纹枯病；

[0051] 进一步地,所述的杀菌组合物以有效剂量施用于需要控制的病害或其生长介质上。

[0052] 相较于现有技术,本发明的技术方案的有益效果在于以下几点:

[0053] 1) 本发明的杀菌组合物对多种植物真菌性病害的防治具有明显的防治效果;

[0054] 2) 减少药剂的使用量及用药次数,降低了防止成本;

[0055] 3) 有效控制致病微生物产生抗药性,可延长药剂的使用寿命。

具体实施方式

[0056] 为使本发明的技术方案,目的以及优点更加清楚明白,本发明用以下具体实施例进行说明,但本发明可以以各种形式实现而不应被这里阐述的实施方式所限制。

[0057] 制剂制备例:

[0058] 制备例1:30%氟唑菌酰胺·腈苯唑悬浮剂(1:5)(5%+25%)

[0059] 按照重量百分比计,氟唑菌酰胺5%,腈苯唑25%,烷基酚聚氧乙烯醚2%,苯乙烯基酚聚氧乙烯醚磷酸酯盐3%,木质素磺酸盐1%,硅酸镁铝1%,黄原胶0.2%,苯甲酸1%,硅油0.5%,丙二醇4%,去离子水补足余量。

[0060] 制备方法:将水、分散剂、湿润剂混合均匀,在搅拌状态下再先后加入消泡剂、防冻剂,经高速剪切混合均匀,再加入氟唑菌酰胺与腈苯唑,继续剪切混匀,然后进入卧式砂磨机中研磨,控制物料粒径90%在5 μ m以下,最后加入增稠剂,剪切均匀即制得本发明所述的悬浮剂。

[0061] 制备例2:16%氟唑菌酰胺·腈苯唑乳油(3:1)(12%+4%)

[0062] 按重量百分比计,氟唑菌酰胺12%,腈苯唑4%,N,N-二甲基甲酰胺12%,环己酮33%,烷基酚聚氧乙烯醚11%,十二烷基苯磺酸钙2%,二甲苯补足余量。

[0063] 制备方法:将活性成分氟唑菌酰胺与腈苯唑按配方比例溶解在有机溶剂中,再加入一定量的乳化剂,经过搅拌混合配制成均相透明的油状液体。

[0064] 制备例3:20%氟唑菌酰胺·唑菌酯悬浮剂(1:3)(5%+15%)

[0065] 按照重量百分比计,氟唑菌酰胺5%,唑菌酯15%,异构十三醇聚氧乙烯醚2%,烷基苯磺酸钙2%,烷基芳基聚氧乙烯聚氧丙烯醚3%,聚羧酸钠盐1%,硅油0.4%,硅酸镁铝2%,异噻唑啉酮0.5%,黄原胶0.5%,

[0066] 乙二醇5%,去离子水补足余量。

[0067] 制备方法:将水、分散剂、湿润剂混合均匀,在搅拌状态下再先后加入消泡剂、防冻剂,经高速剪切混合均匀,再加入氟唑菌酰胺与唑菌酯,继续剪切混匀,然后进入卧式砂磨机中研磨,控制物料粒径90%在5 μ m以下,最后加入增稠剂,剪切均匀即制得本发明所述的悬浮剂。

[0068] 制备例4:30%氟唑菌酰胺·唑菌酯可湿性粉剂(1:2)(20%+10%)

[0069] 按重量百分比计,氟唑菌酰胺10%,唑菌酯20%,木质素磺酸钠9%、分散剂NNO 3%、烷基苯磺酸钙5%、十二烷基苯磺酸钠2%、高岭土补足余量。

[0070] 制备方法:将活性成分氟唑菌酰胺与唑菌酯以及分散剂、润湿剂和填料混合,在搅拌釜中均匀搅拌,经气流粉碎机进行多次粉碎混合均匀,即可制成本发明组合物的可湿性粉剂。

[0071] 制备例5:24%氟唑菌酰胺·唑菌酯水分散粒剂(1:5)(4%+20%)

[0072] 按重量百分比计,氟唑菌酰胺4%,唑菌酯20%,萘磺酸盐甲醛缩合物8%,木质素磺酸钠3%,十二烷基硫酸钠3%,硅藻土5%,高岭土补足余量。

[0073] 制备方法:将活性成分氟唑菌酰胺与唑菌酯加入载体中,并在其中加入表面活性剂和其他功能性助剂,混合,经气流粉碎后加10~25%的水,然后经捏合、造粒、干燥、筛分制得水分散粒剂产品。

[0074] 室内活性试验

[0075] 实施例1:氟唑菌酰胺与腈苯唑或唑菌酯复配对灰霉病菌的室内联合毒力试验

[0076] 试验依据:试验参照NY/T 1156.2-2006《农药室内生物测定试验准则杀菌剂第2部分:抑制病原真菌菌丝生长试验平皿法》;NY/T 1156.6-2006《农药室内生物测定试验准则杀菌剂第6部分:混配的联合作用测定》。

[0077] 试验靶标:野生敏感型灰葡萄孢霉菌株(*Botrytis cinerea* Pers.),由集团研发中心分离鉴定。

[0078] 试验药剂:98%氟唑菌酰胺原药、96.5%腈苯唑原药、95%唑菌酯原药,以上药剂均由海利尔药业集团研发中心提供。

[0079] 药剂配制:将以上原药先用丙酮溶解,再用0.1%的吐温-80水溶液溶解,根据药剂活性设置所需系列质量浓度。

[0080] 药剂处理:在无菌操作条件下,根据试验设置的处理将预先融化的灭菌培养基定量加入无菌锥形瓶中,从低浓度到高浓度依次定量吸取药液加入到无菌锥形瓶中,充分摇匀。然后等量倒入直径为9cm的培养皿中,制成相应浓度的含药平板。

[0081] 接种:将培养好的灰葡萄孢霉菌株,在无菌条件下用直径为5mm的灭菌打孔器,自菌落边缘切取菌饼,用接种器将菌饼接种于含药平板中央,盖上皿盖,置于25℃条件下培养并观察。待对照菌落长至超过平皿直径的80%时,采用十字交叉法量取各处理菌落直径,计算菌落直径的平均值。

[0082] 数据统计与计算方法:根据调查结果,按以下公式计算各处理浓度对供试靶标菌的菌丝生长抑制率。根据各药剂浓度对数值及对应的抑制几率值,用IBM SPSS Statistics 20统计分析系统分析,求出毒力回归方程、 EC_{50} 值及相关系数 R^2 ,评价供试药剂对生物试材的活性。

$$[0083] \quad I = \frac{D_0 - D_t}{D_0} \times 100$$

[0084] 式中:

[0085] I—菌落生长抑制率;

[0086] D_0 —空白对照菌落增长直径;

[0087] D_t —药剂处理菌落增长直径。

[0088] 根据孙云沛法计算混剂的共毒系数(CTC),评价联合作用类型。

[0089] $CTC \geq 120$ 表现为增效作用, $CTC \leq 80$ 表现为拮抗作用, CTC 介于80和120之间表现为相加作用。

[0090] 混剂的共毒系数(CTC值)下式计算:

[0091] $ATI = \frac{S}{M} * 100$

[0092] 式中:

[0093] ATI——混剂实测毒力指数;

[0094] S——标准杀菌剂的EC₅₀,单位为毫克每升(mg/L);

[0095] M——混剂的EC₅₀,单位为毫克每升(mg/L)。

[0096] $TTI = TI_A * P_A + TI_B * P_B$

[0097] 式中:

[0098] TTI——混剂理论毒力指数;

[0099] TI_A——A药剂毒力指数;

[0100] P_A——A药剂在混剂中的百分含量,单位为百分率(%);

[0101] TI_B——B药剂毒力指数;

[0102] P_B——B药剂在混剂中的百分含量,单位为百分率(%)。

[0103] $CTC = \frac{ATI}{TTI} * 100$

[0104] 式中:

[0105] CTC——共毒系数;

[0106] ATI——混剂实测毒力指数;

[0107] TTI——混剂理论毒力指数。

[0108] 试验结果见下表。

[0109] 表1氟唑菌酰胺与腈苯唑复配对灰霉病菌的室内联合毒力试验结果

[0110]

供试药剂及配比	回归方程式	相关系数R ²	EC ₅₀ (mg/L)	共毒系数
氟唑菌酰胺(A)	y=1.997x+2.379	0.997	0.855	-
腈苯唑(B)	y=1.967x+0.133	0.998	0.064	-
A:B=1:30	y=2.050x+2.333	1.000	0.075	87.958
A:B=1:20	y=1.896x+2.368	0.994	0.056	119.553
A:B=1:10	y=1.956x+2.485	0.996	0.054	129.402
A:B=1:5	y=2.009x+2.610	0.997	0.050	151.334
A:B=1:3	y=2.049x+2.709	0.995	0.048	173.450
A:B=1:1	y=2.076x+2.456	0.998	0.066	180.433
A:B=3:1	y=2.107x+2.061	0.995	0.105	199.099
A:B=5:1	y=2.144x+1.970	0.989	0.121	230.927
A:B=10:1	y=2.202x+1.510	0.997	0.206	195.448
A:B=15:1	y=2.225x+1.236	0.980	0.278	173.518
A:B=20:1	y=2.241x+1.067	0.993	0.334	161.147
A:B=30:1	y=2.029x+0.771	0.994	0.417	146.591
A:B=50:1	y=1.816x+0.504	0.999	0.528	130.344

[0111] 由上表室内联合毒力试验结果可知,腈苯唑对灰霉病菌的毒力较高,其EC₅₀为0.064mg/L。当氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:30~50:1时,对灰霉病菌具有较好的控制

效果,联合作用表现为增效或相加,未出现拮抗;当氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:10~50:1时,其共毒系数大于120,联合作用表现为增效;当氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:5~20:1时,其共毒系数大于150,增效作用突出;当氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量比为1:3~15:1时,其共毒系数大于170,增效作用突出;当氟唑菌酰胺与腈苯唑的质量为5:1时,其共毒系数最大,为230.927,表明在该质量比下,氟唑菌酰胺与腈苯唑复配对灰霉病菌的活性最好。

[0112] 表2氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对灰霉病菌的室内联合毒力试验结果

供试药剂及配比	回归方程式	相关系数 R ²	EC ₅₀ (mg/L)	共毒系数
氟唑菌酰胺	y=2.406x-0.003	0.991	1.003	-
唑菌酯	y=1.997x-1.595	0.996	6.288	-
[0113] A:B=1:35	y=2.092x-1.497	0.984	5.195	105.585
A:B=1:25	y=2.086x-1.275	0.994	4.083	128.053
A:B=1:20	y=1.957x-1.060	0.994	3.480	144.446
A:B=1:13	y=1.696x-0.787	0.984	2.911	156.940
A:B=1:9	y=1.934x-0.622	0.988	2.098	196.287
A:B=1:5	y=2.174x-0.481	0.996	1.664	201.195
A:B=1:3	y=2.017x-0.220	0.984	1.285	211.168
A:B=1:1	y=1.906x+0.109	0.997	0.877	197.268
A:B=3:1	y=1.658x+0.294	0.990	0.665	190.950
[0114] A:B=5:1	y=1.561x+0.225	0.988	0.718	162.450
A:B=9:1	y=1.574x+0.193	0.989	0.754	145.230
A:B=13:1	y=1.628x+0.155	0.993	0.803	132.884
A:B=20:1	y=1.822x+0.067	0.998	0.922	113.321
A:B=25:1	y=1.917x+0.039	0.999	0.955	108.535
A:B=35:1	y=1.925x+0.014	0.998	0.983	104.474

[0115] 由上表室内联合毒力试验结果可知,氟唑菌酰胺对灰霉病菌的毒力较高,其EC₅₀为1.003mg/L。当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:35~35:1时,对灰霉病菌具有较好的控制效果,联合作用表现为增效或相加,未出现拮抗;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:25~13:1时,其共毒系数大于120,联合作用表现为增效;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:13~5:1时,其共毒系数大于150,增效作用突出;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:9~3:1时,其共毒系数大于170,增效作用突出;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量为1:3时,其共毒系数最大,为211.168,表明在该质量比下,氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对灰霉病菌的活性最好。

[0116] 实施例2:氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对水稻纹枯病的室内联合毒力试验

[0117] 试验依据:试验参照NY/T 1156.2-2006《农药室内生物测定试验准则杀菌剂第2部分:抑制病原真菌菌丝生长试验平皿法》;NY/T 1156.6-2006《农药室内生物测定试验准则杀菌剂第6部分:混配的联合作用测定》。

[0118] 试验靶标:立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*),由集团研发中心分离鉴定。

[0119] 试验药剂:98%氟唑菌酰胺原药、95%唑菌酯原药,以上药剂均由海利尔药业集团研发中心提供。

[0120] 药剂配制:将以上原药先用丙酮溶解,再用0.1%的吐温-80水溶液溶解,根据药剂活性设置所需系列质量浓度。

[0121] 药剂处理:在无菌操作条件下,根据试验设置的处理将预先融化的灭菌培养基定量加入无菌锥形瓶中,从低浓度到高浓度一次定量吸取药液加入到无菌锥形瓶中,从低浓度到高浓度一次定量吸取药液,分别加入到上述锥形瓶中,充分摇匀。然后等量倒入直径为9cm的培养皿中,制成相应浓度的含药平板。

[0122] 接种:将培养好的菌株,在无菌条件下用直径为5mm的灭菌打孔器,自菌落边缘切取菌饼,用接种器将菌饼接种于含药平板中央,盖上皿盖,置于25℃条件下培养并观察。待对照菌落长至超过平皿直径的80%时,采用十字交叉法量取各处理菌落直径,计算菌落直径的平均值。

[0123] 数据统计与计算方法:根据调查结果,按以下公式计算各处理浓度对供试靶标菌的菌丝生长抑制率。根据各药剂浓度对数值及对应的抑制几率值,用IBM SPSS Statistics 20统计分析系统分析,求出毒力回归方程、 EC_{50} 值及相关系数 R^2 ,评价供试药剂对生物试材的活性。

$$[0124] \quad I = \frac{D_0 - D_t}{D_0} \times 100$$

[0125] 式中:

[0126] I—菌落生长抑制率;

[0127] D_0 —空白对照菌落增长直径;

[0128] D_t —药剂处理菌落增长直径。

[0129] 根据孙云沛法计算混剂的共毒系数(CTC),评价联合作用类型。

[0130] $CTC \geq 120$ 表现为增效作用, $CTC \leq 80$ 表现为拮抗作用, CTC 介于80和120之间表现为相加作用。

[0131] 混剂的共毒系数(CTC值)下式计算:

$$[0132] \quad ATI = \frac{S}{M} * 100$$

[0133] 式中:

[0134] ATI——混剂实测毒力指数;

[0135] S——标准杀菌剂的 EC_{50} ,单位为毫克每升(mg/L);

[0136] M——混剂的 EC_{50} ,单位为毫克每升(mg/L)。

$$[0137] \quad TTI = TI_A * P_A + TI_B * P_B$$

[0138] 式中:

[0139] TTI——混剂理论毒力指数;

[0140] TI_A ——A药剂毒力指数;

[0141] P_A ——A药剂在混剂中的百分含量,单位为百分率(%);

[0142] TI_B ——B药剂毒力指数;

[0143] P_B ——B药剂在混剂中的百分含量,单位为百分率(%)。

$$[0144] \quad CTC = \frac{ATI}{TTI} * 100$$

[0145] 式中:

[0146] CTC——共毒系数;

[0147] ATI——混剂实测毒力指数;

[0148] TTI——混剂理论毒力指数。

[0149] 试验结果见下表。

[0150] 表3氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对水稻纹枯病的室内联合毒力试验结果

供试药剂及配比	回归方程式	相关系数 R^2	EC_{50} (mg/L)	共毒系数
氟唑菌酰胺	$y=1.945x+1.123$	0.991	0.264	-
唑菌酯	$y=2.475x-0.412$	0.995	1.467	-
A:B=1:35	$y=2.103x-0.167$	0.996	1.200	108.514
A:B=1:25	$y=2.027x+0.011$	0.993	0.987	126.467
A:B=1:20	$y=1.834x+0.192$	0.991	0.786	153.363
A:B=1:10	$y=1.930x+0.504$	0.990	0.548	189.287
A:B=1:5	$y=1.818x+0.672$	0.977	0.427	195.263
A:B=1:2	$y=2.200x+1.280$	0.992	0.262	222.285
A:B=1:1	$y=2.317x+1.496$	0.994	0.226	197.997
A:B=2:1	$y=2.295x+1.614$	0.996	0.198	183.490
A:B=5:1	$y=2.288x+1.723$	0.994	0.177	172.765
A:B=10:1	$y=2.308x+1.676$	0.996	0.188	151.737
A:B=15:1	$y=2.222x+1.584$	0.993	0.194	143.434
A:B=20:1	$y=2.189x+1.471$	0.998	0.213	128.980
A:B=25:1	$y=2.000x+1.281$	0.999	0.229	119.038
A:B=35:1	$y=2.034x+1.230$	0.999	0.248	108.933

[0152] 由上表室内联合毒力试验结果可知,氟唑菌酰胺对水稻纹枯病菌的毒力较高,其 EC_{50} 为0.264mg/L。当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:35~35:1时,对水稻纹枯病菌具有较好的控制效果,联合作用表现为增效或相加,未出现拮抗;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:25~20:1时,其共毒系数大于120,联合作用表现为增效;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:20~15:1时,其共毒系数大于140,增效作用突出;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:10~5:1时,其共毒系数大于160,增效作用突出;当氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量为1:2时,其共毒系数最大,为222.285,表明在该质量比下,氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对水稻纹枯病菌的活性最好。

[0153] 田间药效试验

[0154] 实施例3:氟唑菌酰胺与腈苯唑或唑菌酯复配对草莓灰霉病的田间药效试验

[0155] 试验依据:试验参照GB/T 19780.120-2004《农药田间药效试验准则(二)第120部分:杀菌剂防治草莓灰霉病》。

[0156] 试验靶标:草莓灰霉病(*Botrytis cinerea*)。

[0157] 试验作物:草莓(红颊)。

[0158] 试验地点:浙江省宁波市鄞州区草莓大棚,试验地为沙壤土。常规种植,草莓长势基本一致,试验区内管理措施一致,符合当地农业生产实践。

[0159] 试验药剂:试验药剂及用药量见下表。

[0160] 施药器械:采用工农16型背负式手动喷雾器均匀喷施药剂,施药液750L/hm²,喷药时使药液淋湿整棵植株。

[0161] 试验设计:小区处理采用随机排列,每个小区面积15m²,每处理重复4次。

[0162] 施药时间:试验于2020年2月9日和2020年2月19日施药,共施药两次。第一次施药时灰霉病处于始发期,气温2~10℃,天气晴。第二次施药时,气温2~12℃,天气多云。试验期间天气以阴雨天为主,利于灰霉病的发生。

[0163] 调查方法:第一次药后10d和第二次药后10d进行病情调查。每小区采用对角线五点取样法,每点调查50个果实,记录总果数和病果数。

[0164] 药效计算方法:

$$[0165] \quad \text{病果率(\%)} = \frac{\text{病果数}}{\text{调查总果数}} * 100$$

$$[0166] \quad \text{防治效果(\%)} = \frac{\text{空白对照区病果率} - \text{处理区病果率}}{\text{空白对照区病果率}} * 100$$

[0167] 安全性调查:施药后进行田间观察,各处理草莓植株均长势良好,无明显药害发生。

[0168] 田间药效试验结果见下表。

[0169] 表4氟唑菌酰胺与腈苯唑或唑菌酯复配对草莓灰霉病的田间药效试验结果

处理	有效成分 用量 (g/hm ²)	第一次药后 10d		第二次药后 10d	
		病果率 (%)	防治效果 (%)	病果率 (%)	防治效果 (%)
[0170] 30%氟唑菌酰胺·腈苯唑悬浮剂(1:5)	45	3.60	83.41	3.90	88.92
20%氟唑菌酰胺·唑菌酯悬浮剂(1:3)	45	2.90	86.64	3.40	90.34
300克/升氟唑菌酰胺悬浮剂	90	5.90	72.81	8.40	76.14
20%唑菌酯悬浮剂	60	6.90	68.20	9.30	73.58
24%腈苯唑悬浮剂	30	5.30	75.58	7.40	78.98
清水对照	-	21.70	-	35.20	-

[0171] 由田间药效试验结果可知,氟唑菌酰胺与腈苯唑或唑菌酯复配对草莓灰霉病有良好的防治效果。各混配处理相较于单剂在用药量减少的情况下,防治效果均有不同程度的提高,其中以氟唑菌酰胺与唑菌酯的质量比为1:3下防治效果最好。

[0172] 实施例4:氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对水稻纹枯病的田间药效试验

[0173] 试验依据:试验参照GB/T 17980.20-2000《农药田间药效试验准则(一)杀菌剂防治水稻纹枯病》

[0174] 试验靶标:水稻纹枯病(*Thanatephorus cucumeris*)。

[0175] 试验作物:水稻(镇稻10号)。

[0176] 试验地点:江苏省句容市水稻田,试验田前茬为小麦,土壤为壤质土,肥力中等,试验区内管理措施一致,符合当地农业生产实践。

[0177] 试验药剂:试验药剂及用药量见下表。

[0178] 施药器械:采用3WBS-20A型背负式手动喷雾器均匀喷施药剂,用水量为750kg/hm²。

[0179] 试验设计:小区处理采用随机排列,每个小区面积20m²,每处理重复4次。

[0180] 施药时间:试验于2019年7月28日第一次施药,2019年8月7日第二次施药,施药时保持田间有水层。

[0181] 调查方法:最后一次施药后8d进行调查,根据水稻叶鞘和叶片危害症状程度分级,以株为单位,每小区对角线五点取样,每点调查相连的5丛,共25丛,记录总株数、病株数和病级数。

[0182] 病情分级标准:

[0183] 0级:全株无病;

[0184] 1级:第四叶片及其以下各叶鞘、叶片发病(以剑叶为第一叶片);

[0185] 3级:第三叶片及其以下各叶鞘、叶片发病;

[0186] 5级:第二叶片及其以下各叶鞘、叶片发病;

[0187] 7级:剑叶叶片及其以下各叶鞘、叶片发病;

[0188] 9级:全株发病,提前枯死。

[0189] 药效计算方法:

$$[0190] \quad \text{病情指数} = \frac{\sum (\text{各级病叶数} * \text{相对级数})}{\text{调查总数} * 9} * 100$$

$$[0191] \quad \text{防治效果}(\%) = \left(\frac{CK_1 - PT_1}{CK_1} \right) * 100$$

[0192] 式中:

[0193] CK₁—空白对照区施药后病情指数;

[0194] PT₁—药剂处理区施药后病情指数;

[0195] 安全性调查:试验期间进行田间观察,各处理水稻植株均长势良好,无明显药害发生。

[0196] 田间药效实验结果见下表:

[0197] 表5氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对水稻纹枯病的田间药效试验结果

处理	有效成分 用药量 (g/hm ²)	病情指 数	防治效果 (%)
[0198] 30%氟唑菌酰胺·唑菌酯可湿性粉剂(1:2)	30	4.87	82.23
	40	4.19	84.72
	60	3.49	87.29
21%氟唑菌酰胺悬浮剂	55	6.15	77.59
20%唑菌酯悬浮剂	60	7.45	72.83
清水对照	-	27.79	/

[0199] 由上表田间药效实验可知,氟唑菌酰胺与唑菌酯复配对水稻纹枯病表现出良好的防治效果,第二次药后8d,30%氟唑菌酰胺·唑菌酯可湿性粉剂(1:2)在有效成分用药量为60g/公顷下防治效果最好。

[0200] 综上所述,通过室内毒力测定和田间药效试验,可以看出本发明的氟唑菌酰胺的杀菌组合物对植物真菌性病害有很好的防治效果,且对靶标作物安全,防效显著,在延缓抗

药性的产生、延长持效性方面均优于单剂,能够有效降低成本,减少药剂残留。

[0201] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的,因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。