

引用本文: 王斌, 马明国. 基于木质素磺酸盐的咯菌腈的制备及性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(2): 142-149.

Citation: WANG Bin, MA Ming-guo. Preparation and Performance Study of Fludioxonil Based on Lignin Sulfonate [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(2): 142-149.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)02-0142-08

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025020142

## 基于木质素磺酸盐的咯菌腈的制备及性能研究\*

王斌, 马明国\*\*

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

**摘要:** 咯菌腈是典型的保护性杀菌农药, 适用于小麦、玉米、棉花、大豆、水稻、油菜等作物的腥黑穗病、立枯病、黑斑病、枯萎病防治, 其通过抑制葡萄糖磷酰化转移抑制真菌菌丝体生长, 最终导致病菌死亡, 在农业生产中具有重要的应用价值。木质素磺酸盐具有优异的分散性, 是农药制剂的重要分散剂, 有助于提高农药制剂使用效果, 减少农药制剂的用量。文章以水解液木质素为原料制备了3种木质素磺酸盐分散咯菌腈杀菌剂, 比较研究了3种木质素磺酸盐对咯菌腈杀菌剂性能的影响, 利用抑菌环实验和平板涂布计数比较研究了3种木质素磺酸盐分散咯菌腈的抑菌性能, 探索了其对于西瓜霜霉菌菌丝生长抑制效果和对葡萄灰霉病田间药效试验效果, 以期对木质素磺酸盐分散剂在保护性杀菌剂咯菌腈中的应用提供参考。研究表明, 木质素磺酸盐C浓度为3%~5%时, 基于木质素磺酸盐的咯菌腈的Zeta电位绝对值 $>30$  mV, 具有较好的分散性和稳定性; 木质素磺酸盐分散咯菌腈对葡萄灰霉病田间药效试验效果明显, 推荐木质素磺酸盐C添加量为5%。

**关键词:** 木质素磺酸盐, 咯菌腈, 分散剂, 抑菌性能, 农药制剂

**中图分类号:** TQ459 **文献标志码:** A

### 1 前言

杀菌剂可以在病原菌侵染农作物之前起到保护作用, 防止病原菌入侵农作物<sup>[1-3]</sup>。杀菌剂的防病方式是在作物表面形成一层致密的透气、透水、透光的保护性药膜, 防止病菌入侵。杀菌剂是农业生产中不可缺少的杀菌武器, 在病害发生前应使用杀菌剂进行预防和保护, 以防止和控制病菌的侵染<sup>[4-5]</sup>。如果病菌已经侵入农作物, 应在一定范围内使用治疗性杀菌剂, 控制病害的发生和传播。在病菌较轻时, 经常使用杀菌剂是防治农作物病害的较好选择。目前, 市场上主要有三唑类<sup>[6-7]</sup>、吡啶类<sup>[8-9]</sup>、噁(咪)唑类<sup>[10]</sup>、百菌清<sup>[11]</sup>和咯菌腈<sup>[12]</sup>等常用杀菌剂。咯菌腈又被称为氟咯菌腈, 是一种非内吸性吡咯

类杀菌剂, 具有广谱性、持效期长、安全性好、低残留以及无交互抗性等优点, 广泛应用于小麦、水稻、玉米、马铃薯等粮食作物, 以及黄瓜、番茄、草莓、葡萄等多种蔬菜和水果的病害防治中。

我国植保政策为“预防为主、综合防治”, 对于农作物病害, 应用杀菌剂进行预防和治疗<sup>[13]</sup>。杀菌剂可以形成保护膜, 预防和控制病害的侵袭。除了杀菌剂本身的性能, 填料、载体、润湿剂、溶剂、乳化剂、分散剂等助剂也影响防治效果<sup>[14-15]</sup>。助剂本身对防治对象并不具有生物活性, 但能明显改善杀菌剂的理化性能, 提高其防治效果, 且方便使用<sup>[16]</sup>。因此, 助剂的合理选择是农药制剂成功开发的重中之重。目前, 聚羧酸盐分散剂<sup>[17]</sup>、萘磺酸盐甲醛

\* 收稿日期: 2024-07-01

作者简介: 王斌 (1979—), 博士。

\*\*通信作者: 马明国, E-mail: mg\_ma@bjfu.edu.cn.

缩合物<sup>[18]</sup>以及木质素磺酸盐<sup>[19-20]</sup>为常用的分散剂。木质素磺酸盐是一种多组分高分子聚合物阴离子表面活性剂, 分子量范围广, 结构复杂, 含有酚羟基、醇羟基、羧基、磺酸基等多种官能团。与其他分散剂相比, 木质素磺酸盐的相对分子质量大, 不仅可提供静电斥力, 而且能提供空间位阻作用, 使分散的颗粒不团聚、不凝聚, 提供良好的分散性和悬浮能力<sup>[21]</sup>。木质素磺酸盐具有良好的分散性、强黏结性以及生物降解性, 在水泥减水剂、农药悬浮剂、陶瓷或耐火材料增塑剂以及染料分散剂等多个领域具有广阔的应用前景。

本文以水解液木质素为原料制备了3种木质素磺酸盐用于分散咯菌腈杀菌剂, 研究了3种木质素磺酸盐对咯菌腈杀菌剂性能的影响, 利用抑菌环实验和平板涂布计数比较研究了3种木质素磺酸盐分散咯菌腈的抑菌性能, 进一步探索了其对于西瓜霜霉病菌菌丝生长抑制效果和对葡萄灰霉病田间药效试验效果, 以期对木质素磺酸盐分散剂在保护性杀菌剂咯菌腈中的应用提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

超音速气流粉碎机(BKY100型)、旋风收集器(成套)以及布袋脉冲收尘器(成套), 购自昆山博瑞凯公司。高速混合机(SHR-SY型), 购自张家港互亿得公司; 旋转挤压造粒机(ZLB1-80型), 购自张家港开创公司。

水解液木质素, 由济宁明生新材料有限公司提供; 本实验中所使用的所有原料没有进一步纯化, 所使用的化学试剂均为分析纯, 所有操作均在室温条件下进行。

### 2.2 元素分析和Zeta电位分析

元素分析在德国ELementar公司的vario EL III型元素分析仪上进行, 将待测样品真空干燥, 用研钵进一步研磨, 称取5 mg待测样品, 用锡纸包好后测定其N、C、H、S等元素的百分比。

Zeta电位分析采用美国布鲁克海文(Brookhaven)公司的Zeta 90Plus zeta电位分析仪, 以0.01 mol/L的硝酸钾溶液为背景溶液, 配制1 g/L样品溶液, 利用NaOH和HCl调节溶液的pH值, 利用Zeta电位分析仪测定样品的Zeta电位。测试过程中, 测定3次Zeta电位数值并取其平均值。

### 2.3 木质素磺酸盐的制备

将水解液木质素加入反应瓶, 搅拌状态下升温至45 °C, 滴加一定量的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。加酸完毕后, 升温至70 °C, 保温30~60 min, 离心分离得到木质素。将2组木质素分别分散在水中, 用NaOH调节pH值至10.5, 搅拌状态下分别按4 mmol/g和6 mmol/g的比例加入Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>。第一组升温至155 °C, 第二组升温至165 °C, 保温反应5 h, 保温结束后冷却终止反应。使用喷雾干燥塔进行干燥, 得到2份木质素磺酸盐粗品。将活化的阴、阳离子交换树脂分别装入层析柱中, 用去离子水洗至中性。再将十二胺与正辛醇混合均匀, 用HCl调节pH值至4, 静置分层。取2份有机相, 分别加入质量分数为25%的木质素磺酸钠粗品溶液, 混合均匀。50 °C恒温振荡30 min, 静置分层。取有机相加入等体积的蒸馏水, 用1 mol/L NaOH溶液调节pH值至9, 恒温55 °C静置分层; 取无机相, 先后流经阴、阳离子交换树脂, 去离子水洗涤, 收集洗涤液, 浓缩烘干, 最后得到木质素磺酸盐, 分别标记为木质素磺酸盐A和B。

此外, 将10 g NaOH溶于32 g水中, 称取16 g木质素溶于碱液中。将90 mL去离子水加入500 mL的四口烧瓶中, 按5 mmol/g比例称量Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 加入反应瓶, 搅拌溶解。加热至50 °C, 加入15 g丙酮, 反应5 min。将溶解的木质素加入反应体系中, 升温至55 °C, 反应60 min后开始滴加45 g甲醛; 之后升温至98 °C, 反应3 h, 冷却至室温, 浓缩烘干, 最后得到木质素磺酸盐, 标记为木质素磺酸盐C。

### 2.4 木质素磺酸盐分散保护性杀菌剂咯菌腈

按比例分别将3种木质素磺酸盐(A、B、C)与乙二醇、有机硅消泡剂、水混合, 剪切分散后, 加入按含量计算、称量并气流粉碎好的咯菌腈原药, 继续高速剪切5 min, 称量和物料同样体积的1.4~1.6 mm铅珠加入砂磨机中, 将均匀分散后的物料倒入砂磨机, 在冷循环水状态下进行湿法研磨, 按30、60、90、120 min取样, 测定粒径, 当粒径D<sub>90</sub>≤5 μm时, 即得到30%咯菌腈悬浮剂样品, 留作后续表征。

### 2.5 抑菌环和抑菌率实验

对木质素磺酸盐分散的咯菌腈杀菌剂进行大肠杆菌(革兰氏阴性菌)以及金黄色葡萄球菌

(革兰氏阳性菌)等抗菌性能测试,主要采用抑菌环法和抑菌率法研究木质素磺酸盐分散的咯菌腈杀菌剂对菌丝的抑制效果。

## 2.6 西瓜霜霉病菌室内药效试验

西瓜霜霉病菌室内药效试验依据中国农业行业标准《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 1156.2—2006),采用菌丝生长速率法进行测定。使用不同添加量木质素磺酸盐分散的咯菌腈悬浮剂,用培养基稀释成3.375~54.000 g/hm<sup>2</sup> 5个梯度浓度的含毒培养基平板,设不含药剂处理的空白对照,各处理重复3次。将培养好的西瓜霜霉病菌在无菌操作条件下用直径7 mm的灭菌打孔器,选择长势一致的菌落,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,菌丝面向下,盖上皿盖,置于25 °C培养箱中黑暗培养。

## 2.7 田间药效试验

葡萄灰霉病田间药效试验依据中国国家标准《农药田间药效试验准则(二)第121部分:杀菌剂防治葡萄白腐病》(GB/T 17980.121—2004),使用不同木质素磺酸盐分散的咯菌腈悬浮剂及清水作为处理用药剂,选择葡萄大面积种植并历年发病严重地区,以感病品种为供试作物,以葡萄灰霉病为防治对象,露地每个试验区8~15株,棚室每个小区3~5株,每个处理重复4次,随机区组排列。施药时间与当地科学的农业实践相适应,第一次施药选择病害初发时,进一步施药视作物生长过程中病害发生情况决定,各用清水稀释3000倍,电动喷雾施药,并对病害防治效果进行调查。

小麦全蚀病田间药效试验依据中国国家标准《农药田间药效试验准则(二)第109部分:杀菌剂防治小麦全蚀病》(GB/T 17980.109—2004),使用不同木质素磺酸盐分散的咯菌腈悬浮剂及清水作为处理用药剂,选择小麦主要种植区域,在发病均匀、病原菌群体处于自然衰退前的地块,以感病品种为供试作物,以小麦全蚀病为防治对象,每个试验区设置20~50 m<sup>2</sup>,每个处理重复4次,随机区组排列。施药时间在苗后10~20 d及小麦拔节前,各用清水稀释1500倍,电动喷雾施药1次。效果调查参照GB/T 17980.109—2004第4.2部分内容,对病害防治效果进行调查。

## 3 结果与讨论

### 3.1 木质素磺酸盐的元素分析

3种木质素磺酸盐样品元素分析结果如表1所示。由表1可知,3种木质素磺酸盐样品的N元素含量较低,C元素含量较高,H元素含量比较接近。在木质素磺酸盐产品中,全硫包括磺化硫(有机硫)和非磺化硫(无机硫),磺化硫代表着木质素磺酸盐的磺化程度<sup>[22]</sup>。因此,对木质素磺酸盐的含硫量进行分析是十分必要的,S元素含量决定了木质素磺酸盐样品的磺化度。由表1可知,木质素磺酸盐B样品的S元素含量最高,木质素磺酸盐C样品的S元素含量次之,木质素磺酸盐A样品的S元素含量最低。依据S元素含量可以间接推测木质素磺酸盐的磺化度依次为木质素磺酸盐B>木质素磺酸盐C>木质素磺酸盐A。

表1 3种木质素磺酸盐的元素分析。

Table 1 Elemental analysis of three kinds of sodium lignosulfonate.

样品	w(N) (%)	w(C) (%)	w(H) (%)	w(S) (%)
木质素磺酸盐A	0.178	47.685	4.830	5.092
木质素磺酸盐B	0.155	41.848	4.424	7.049
木质素磺酸盐C	0.191	45.006	4.588	5.477

### 3.2 木质素磺酸盐分散咯菌腈的pH分析

利用3种木质素磺酸盐分散咯菌腈杀菌剂,添加不同浓度的木质素磺酸盐的咯菌腈的pH值如图1所示。由图1可知,木质素磺酸盐分散的咯菌腈样品中,当木质素磺酸盐添加量为1%~5%时,其pH值处于7.03~7.82。显然,3种木质

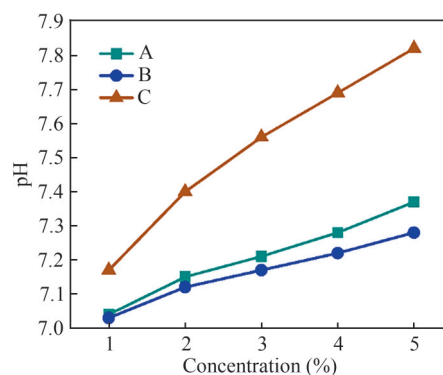


图1 不同浓度木质素磺酸盐分散的咯菌腈的pH。

Figure 1 Comparison of pH value of fludioxonil with different concentration of sodium lignosulfonate.

素磺酸盐分散的咯菌腈都为弱碱性, 都比原始的木质素磺酸盐pH要低。pH分析为咯菌腈杀菌剂的实际应用确定了范围; 同时, 咯菌腈杀菌剂可以与其他杀菌悬浮剂互补, 应用于其他pH区间。

### 3.3 木质素磺酸盐分散咯菌腈的Zeta电位

对3种木质素磺酸盐分散咯菌腈杀菌剂的Zeta电位进行了研究, 结果如图2所示。研究结果表明, 1%~5%木质素磺酸盐A分散的咯菌腈的Zeta电位分别为-30.77、-34.78、-42.41、-44.8和-65.75 mV, 说明木质素磺酸盐A的浓度显著影响产物的Zeta电位, 进而影响产物的稳定性。当木质素磺酸盐A浓度为4%和5%时, 产物的Zeta电位绝对值>30 mV, 具有较好的分散性和稳定性。1%~5%木质素磺酸盐B分散的咯菌腈的Zeta电位分别为-31.40、-34.91、-44.41、-59.90和-61.92 mV。这说明木质素磺酸盐B浓度为2%~5%时, 产物的Zeta电位绝对值>30 mV, 具有较好的分散性和稳定性。1%~5%木质素磺酸盐C分散的咯菌腈的Zeta电位分别为-31.25、-35.66、-52.37、-57.9和-71.80 mV。这说明木质素磺酸盐C浓度为3%~5%时, 产物的Zeta电位绝对值>30 mV, 具有较好的分散性和稳定性。Zeta电位结果表明, 木质素磺酸盐的浓度影响产物的分散性和稳定性, 不同种类的木质素磺酸盐分散咯菌腈杀菌剂的比例不同。这也许和木质素磺酸盐分散剂本身的结构与性能有关。

### 3.4 抗微生物活性表征

对3种木质素磺酸盐分散的咯菌腈杀菌剂样品进行了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌环测试

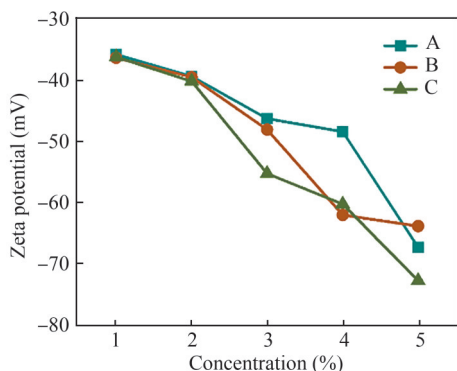


图2 不同浓度木质素磺酸盐分散的咯菌腈的Zeta电位。

Figure 2 Zeta potential of of fluoxonil with different concentration of sodium lignosulfonate.

试, 如图3和图4所示。图3和图4中, 使用未分散的咯菌腈杀菌剂作为参照样, 二者在大肠杆菌和金黄色葡萄球菌中均出现抑菌环, 具有抗微生物活性。利用木质素磺酸盐分散咯菌腈杀菌剂后, 无论是大肠杆菌还是金黄色葡萄球菌的抑菌环都显著增大, 3种木质素磺酸盐都取得类似的研究结果, 说明了木质素磺酸盐对咯菌腈杀菌剂的促进作用。木质素磺酸盐本身对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌并不具有生物活性, 但能明显改善咯菌腈杀菌剂的抑菌性能, 提高抑菌效果。大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌环测试表明, 3种木质素磺酸盐分散咯菌腈杀菌剂样品在农药制剂领域具有潜在的应用价值。



图3 3种木质素磺酸盐分散咯菌腈样品对大肠杆菌的抑菌环测试。

Figure 3 Bacteriostatic zone test for *E. coli* of fluoxonil with three kinds of sodium lignosulfonate.



图4 3种木质素磺酸盐分散咯菌腈样品对金黄色葡萄球菌的抑菌环测试。

Figure 4 Bacteriostatic zone test for *S. aureus* of fluoxonil with three kinds of sodium lignosulfonate.

### 3.5 对西瓜霜霉病菌的生长抑制率分析

3种木质素磺酸盐分散的咯菌腈杀菌剂对西瓜霜霉病菌菌丝生长具有明显的抑制效果。在不添加木质素磺酸盐分散剂的情况下, 随着咯菌腈杀菌剂用药量从3.375 g/hm<sup>2</sup>增加到54.000 g/hm<sup>2</sup>, 抑制率从26.36%增加到87.86% (表2), 表明咯菌腈杀菌剂本身对西瓜霜霉病菌菌丝生长具有抑制效果。当药剂量为3.375 g/hm<sup>2</sup>时, 添加1%~5%的木质素磺酸盐A, 抑制率为26.27%~33.73%。与参照样相比, 抑制率有一定的增加。当用药量为54.000 g/hm<sup>2</sup>时, 添加1%~5%的木质素磺酸盐A, 抑制率为85.52%~92.32%。与参照样相比, 2%、3%和

5%木质素磺酸盐A抑制率也有一定的增加;1%和4%木质素磺酸盐A抑制率有所降低,这可能是由于咯菌腈杀菌剂的用量本身就比较高。改用木质素磺酸盐B,当药剂量为54.000 g/hm<sup>2</sup>时,添加1%~5%的木质素磺酸盐B,抑制率为88.22%~94.00%,高于对照样87.54%(表3)。改用木质素磺酸盐C,当药剂量为54.000 g/hm<sup>2</sup>时,添加1%~5%的木质素磺酸盐C,抑制率为91.62%~96.03%(表4)。以上研究结果表明,3种木质素磺酸盐分散的咯菌腈杀菌剂对西瓜霜

霉病菌菌丝生长抑制效果显著,抑制率随着咯菌腈杀菌剂用量的增加而增加,随着木质素磺酸盐浓度的增加而增加。木质素磺酸盐通过改善咯菌腈杀菌剂的分散性,进而改善咯菌腈杀菌剂的抑菌性能。随着浓度的增加,木质素磺酸盐的表面张力会降低,表面活性增强,有利于戊唑醇的润湿和乳化,进而提高分散性能和杀菌效果。3种木质素磺酸盐分散剂中,木质素磺酸盐C对西瓜霜霉病菌菌丝生长抑制效果最为明显。

表2 不同比例木质素磺酸盐A分散咯菌腈对西瓜霜霉病菌的生长抑制率。

Table 2 Growth inhibition rate of watermelon downy mildew fungus by adding different proportions of lignosulfonate A to pyrrolidone.

用药剂量 (g·hm <sup>-2</sup> )	木质素磺酸盐A添加量					
	0	1%	2%	3%	4%	5%
0	0.00	2.60	-0.97	5.18	6.69	-2.95
3.375	26.36	28.81	26.27	30.68	32.24	33.73
6.750	43.81	44.37	50.81	51.44	54.03	52.26
13.500	58.21	56.76	62.60	65.42	64.68	66.55
27.000	73.33	76.31	74.04	72.83	73.94	76.85
54.000	87.86	85.52	92.32	89.36	86.44	92.80

表3 不同比例木质素磺酸盐B分散咯菌腈对西瓜霜霉病菌的生长抑制率。

Table 3 Growth inhibition rate of watermelon downy mildew fungus by adding different proportions of lignosulfonate B to pyrrolidone.

用药剂量 (g·hm <sup>-2</sup> )	木质素磺酸盐B添加量					
	0	1%	2%	3%	4%	5%
0	0.00	0.00	0.00	2.13	3.76	6.77
3.375	13.37	14.38	15.12	16.62	22.12	29.25
6.750	23.06	32.46	38.56	37.82	40.87	52.72
13.500	51.00	59.10	56.59	57.79	63.11	67.51
27.000	72.72	72.12	78.32	80.73	79.48	87.26
54.000	87.54	88.22	90.02	91.41	91.24	94.00

表4 不同比例木质素磺酸盐C分散咯菌腈对西瓜霜霉病菌的生长抑制率。

Table 4 Growth inhibition rate of watermelon downy mildew fungus by adding different proportions of lignosulfonate C to pyrrolidone.

用药剂量 (g·hm <sup>-2</sup> )	木质素磺酸盐C添加量					
	0	1%	2%	3%	4%	5%
0	0.00	3.46	5.33	9.39	8.92	9.97
3.375	34.11	29.81	31.19	32.05	36.34	39.02
6.750	51.68	56.30	55.16	52.85	59.40	58.81
13.500	65.90	66.09	71.61	69.14	73.26	72.39
27.000	80.44	81.58	80.97	85.95	86.47	89.23
54.000	89.64	92.00	91.62	94.31	94.81	96.03

### 3.6 对农作物病菌的田间药效防治效果研究

研究了木质素磺酸盐分散咯菌腈不同配方防治葡萄灰霉病田间药效(表5)。当咯菌腈稀释倍数为3000时, 山东烟台、云南红河、上海奉贤以及宁夏银川等4个试验地点的空白对照样防治效果分别为75.90%、79.45%、73.92%和73.92%。当木质素磺酸盐添加量为2.5%、5.0%和7.5%时, 山东烟台试验地点的防治效果分别为86.32%、92.43%和87.29%, 皆高于75.90%, 推荐木质素磺酸盐添加量为5%。在云南红河、上海奉贤以及宁夏银川等3个试验地点获得了类似的研究结果, 5.0%木质素磺酸盐添加量防治效果最佳, 7.5%木质素磺酸盐添加量防治效果略有下降, 推荐木质素磺酸盐添加量为5%。

**表5** 不同比例木质素磺酸盐分散咯菌腈对葡萄灰霉病田间药效试验结果

**Table 5** Field efficacy test results of adding different proportions of lignosulfonate to pyrrolidone on grape gray mold disease.

试验点	防治效果		推荐用量
	(0%/2.5%/5.0%/7.5%)		
山东烟台	75.90%/86.32%/92.43%/87.29%		5%
云南红河	79.45%/83.59%/87.52%/84.03%		5%
上海奉贤	73.92%/79.88%/84.69%/79.88%		5%
宁夏银川	73.90%/80.40%/85.90%/80.20%		5%

注: 咯菌腈稀释倍数为3000, 试验年份为2020年, 木质素磺酸盐添加量为0、2.5%、5.0%、7.5%。

本文研究了木质素磺酸盐分散咯菌腈不同配方防治小麦全蚀病田间药效, 结果见表6、表7。1#~4#样品最低平均防效为63.10%, 最高平均防效为83.88%, 数值基本上处于60%~85%, 显示出了较好的防治效果。

## 4 结论

(1) 木质素磺酸盐的浓度影响基于木质素磺酸盐的咯菌腈的分散性和稳定性, 不同种类的木质素磺酸盐分散咯菌腈杀菌剂的最优比例不同。

**表6** 咯菌腈不同配方防治小麦全蚀病田间药效试验结果.

**Table 6** Field efficacy test results of different formulations of pyronitrile based on lignin salt against wheat take all disease.

样品	药前病指	药后病指	平均防效	差异显著性	
				5%	1%
1#	5.14	3.98	83.88	a	A
2#	5.16	5.65	77.13	b	B
3#	5.35	9.49	63.10	c	C
4#	5.19	5.63	77.47	b	B
对照	5.16	24.86			

注: 表中数据为4次重复的平均值。

**表7** 咯菌腈不同配方防治小麦全蚀病田间方差分析结果.

**Table 7** Analysis of field variance of different formulations of pyronitrile based on lignin salt to control wheat take all disease.

样品	均值	标准差	标准误	95%置信区间	
1#	83.88	1.5794	0.7897	81.3643	86.3907
2#	77.13	3.3615	1.6807	71.7836	82.4814
3#	63.10	2.0950	1.0475	59.7614	66.4286
4#	77.47	1.9741	0.9870	74.3238	80.6062

注: 表中数据为4次重复的平均值。

(2) 抑菌环实验和平板涂布计数结果表明, 木质素磺酸盐能明显改善咯菌腈杀菌剂的抑菌性能。

(3) 3种木质素磺酸盐分散的咯菌腈杀菌剂对西瓜霜霉菌菌丝生长抑制效果显著, 抑制率随着咯菌腈杀菌剂用量的增加而增加, 随着木质素磺酸盐浓度的增加而增加。木质素磺酸盐通过改善咯菌腈杀菌剂的分散性, 进而改善咯菌腈杀菌剂的抑菌性能。随着浓度的增加, 木质素磺酸盐的表面张力会降低, 表面活性增强, 有利于戊唑醇的润湿和乳化, 提高分散性能和杀菌效果。

(4) 木质素磺酸盐分散咯菌腈对葡萄灰霉病田间药效试验效果明显, 推荐木质素磺酸盐添加量为5%。

## 参考文献

- 1 陶燕. 农用杀菌剂发展现状及展望[J]. 广州化工, 2014, 42(23): 42-43,63.
- 2 Levy S B, Marshall B. Antibacterial resistance worldwide: Causes, challenges and responses [J]. *Nature Medicine*, 2004, 10(12): S122-S129.
- 3 Dorman H J D, Deans S G. Antimicrobial agents from plants: Antibacterial activity of plant volatile oils [J].

- Journal of Applied Microbiology*, **2000**, 88(2): 308-316.
- 4 Dinu I A, Ghimici L, Raschip I E. Macroporous 3D chitosan cryogels for fastac 10EC pesticide adsorption and antibacterial applications[J]. *Polymers*, **2022**, 14(15): 3145.
  - 5 Hu C Y, Nie X L, Xiong H, et al. Synthesis, crystal structures and antibacterial activities of two complexes of copper assembled by triazole pesticides ligands[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2014**, 30(3): 621-626.
  - 6 宋文阳, 竺浩杰, 徐笑笑, 等. 三唑类杀菌剂的水环境毒理学研究进展 [J]. *农药学报*, **2024**, 26(1): 23-35.
  - 7 Chen Z A, Tan R, Zeng M, et al. SERS detection of triazole pesticide residues on vegetables and fruits using Au decahedral nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, **2024**, 439: 138110.
  - 8 Tao C L, Chen B, Liu X G, et al. A highly luminescent entangled metal-organic framework based on pyridine-substituted tetraphenylethene for efficient pesticide detection [J]. *Chemical Communications*, **2017**, 53(72): 9975-9978.
  - 9 李登奎, 郑乾成, 李志愿, 等. 吡啶类农药研究进展 [J]. *农药*, **2022**, 61(10): 705-712.
  - 10 Wang S, Song H Y, Cai Q F, et al. Research progress of oxazole derivatives in the discovery of agricultural chemicals[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2024**, 61(1): 71-85.
  - 11 Estrada-Gamboa J, Umana-Castro R, Sancho-Blanco C, et al. Isolation, identification, and characterization of bacterial strains with potential for degradation of the pesticides chlorothalonil and chlorpyrifos [J]. *Uniciencia*, **2023**, 37(1): 1-16
  - 12 闫潇敏, 宁斌科, 王列平, 等. 新型杀菌剂氟咯菌腈及其研究开发进展[J]. *世界农药*, **2010**, 32(3): 36-38,46.
  - 13 邱式邦. 植保工作必须坚持预防为主,综合防治的方针 [J]. *中国农业科学*, **1976** (1): 41-47.
  - 14 Vanrolleghem W, Tanghe S, Verstringe S, et al. Potential dietary feed additives with antibacterial effects and their impact on performance of weaned piglets: A meta-analysis [J]. *Veterinary Journal*, **2019**, 249: 24-32.
  - 15 Firoozbahr M, Kingshott P, Palombo E A, et al. Recent advances in using natural antibacterial additives in bioactive wound dressings [J]. *Pharmaceutics*, **2023**, 15(2): 644.
  - 16 姜虹, 闫凤超, 于文清. 微生物农药助剂研究进展[J]. *现代化农业*, **2020** (1): 2-6.
  - 17 刘泽权, 张强, 王海椒. 聚羧酸盐分散剂的亲疏水性对农药分散性能影响 [J]. *农药*, **2019**, 58(11): 802-804,809.
  - 18 庄占兴, 路福绥, 郭雯婷, 等. 分散剂萘磺酸盐甲醛缩合物对氟铃脲悬浮剂流变性的影响 [J]. *农药学报*, **2017**, 19(1): 100-106.
  - 19 廖科超, 李鹏飞, 吴成林, 等. 木质素磺酸盐在农药制剂加工中的应用[J]. *农药科学与管理*, **2018**, 39(11): 20-23.
  - 20 李志礼, 庞煜霞, 葛圆圆, 等. 木质素磺酸钠分散剂的制备及其在农药中的应用 [J]. *中国造纸*, **2010**, 29(5): 38-42.
  - 21 Qui X Q, Kong Q A, Zhou M S, et al. Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, 114(48): 15857-15861.
  - 22 张跃. 木质素磺酸盐全硫量测定及磺化度的计算 [J]. *染料工业*, **1986** (3): 43-44.

## Research paper

## Preparation and Performance Study of Fludioxonil Based on Lignin Sulfonate

WANG Bin, MA Ming-guo\*

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract** Fludioxonil is a typical protective bactericidal pesticide, suitable for crops such as wheat, corn, cotton, soybeans, rice, rapeseed, and vegetables against smut, wilt, black spot, and other diseases. It inhibits fungal hyphal growth by inhibiting glucose phosphorylation transfer, ultimately leading to the death of pathogenic bacteria, which has important application value in agricultural production. Lignosulfonate has excellent dispersibility and is an important dispersant for pesticide formulations, helping to improve usage effectiveness

and reduce the amount of antibacterial agents used. This article prepared three types of lignosulfonates and dispersed fludioxonil fungicides using hydrolyzed lignin. The effects of three types of lignosulfonates on the performance of fludioxonil fungicides were studied. The antibacterial performance of three types of lignosulfonates dispersed fludioxonil fungicides was compared using antibacterial ring experiments and plate coating counts. Furthermore, their inhibitory effects on the mycelial growth of watermelon downy mildew and their field efficacy against grape gray mold were explored, in order to provide reference for the application of lignosulfonate dispersants in protective fungicides fludioxonil. The research results show that when the concentration of lignosulfonate C is 3%~5%, the absolute value of the Zeta potential of the product is greater than 30 mV, indicating good dispersibility and stability. The field efficacy test of lignosulfonate dispersed fungicide on grape gray mold showed significant effects, recommending to add 5% lignosulfonate C.

**Keywords** Lignosulfonate, Fludioxonil, Dispersant, Antibacterial property, Pesticide formulations

---

\* Corresponding author: MA Ming-guo, E-mail:mg\_ma@bjfu.edu.cn.