

DOI:10.13718/j.cnki.zwys.2021.06.010

小檗碱可溶性粒剂的制备及室内杂草防治^①

田亚¹, 张伟², 董艺珂¹, 王亚兰¹,
旺珍³, 杨海岗⁴, 何林¹, 钱坤¹

1. 西南大学植物保护学院, 重庆 400715;
2. 四川省农业农村厅植物保护站, 成都 610041;
3. 西藏自治区农牧科学院蔬菜研究所, 拉萨 850000;
4. 山东滨农科技有限公司, 山东 滨州 256603

摘要: 小檗碱(Berberine)是一种从中药黄连中分离的异喹啉生物碱, 具有杀菌、杀虫和除草活性。本研究采用挤压造粒法制备小檗碱可溶性粒剂, 通过单因素试验对载体、分散剂、润湿剂、结剂、崩解剂等主要助剂的种类和用量进行筛选, 结果发现, 30%小檗碱可溶性粒剂研制的最佳配方为30%小檗碱、10%木质素磺酸钠、7%聚羧酸sp-2845w、2%聚乙烯醇盐、7%氯化钠和44%无水硫酸钠。进一步通过室内土壤处理法对狗尾草 *Setaria viridis* L. 进行防治试验, 结果表明30%硫酸小檗碱可溶性粒剂的防治效果显著性优于30%盐酸小檗碱可溶性粒剂, 其在弱碱性条件下(pH值为9), 3, 7, 14 d的防效分别为74.24%, 66.01%和68.17%, 而且显著性抑制狗尾草的生长。

关键词: 盐酸小檗碱; 硫酸小檗碱; 可溶性粒剂; 狗尾草

中图分类号: S482.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-1067(2021)06-0050-08

Preparation of Berberine Soluble Granules and Its Efficiency of Weed Control

TIAN Ya¹, ZHANG Wei², DONG Yike¹, WANG Yalan¹,
WANG Zhen³, YANG Haigang⁴, HE Lin¹, QIAN Kun¹

1. School of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400715, China;
2. Plant Protection Station of Department of Agriculture and Rural Affairs of Sichuan Province, Chengdu 610041, China;
3. Vegetables Institute of Xizang Academy of Agriculture and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850000, China;
4. Shandong Binnong Technology Co., Ltd., Binzhou Shandong 256603, China

Abstract: Berberine, an isoquinoline alkaloid isolated from the traditional Chinese medical plant *Coptis chinensis*, exhibits bactericidal, insecticidal and herbicidal activity. In order to provide theoretical support

① 收稿日期: 2021-07-21

基金项目: 现代农业产业技术体系(CARS-21); 教育教学改革研究项目(2019JY144).

作者简介: 田亚, 硕士, 实验师, 从事农药制剂加工研究. E-mail: wotiany@163.com

通信作者: 何林, 教授, 主要从事农药生物学与科学应用研究. E-mail: helinok@vip.tom.com

钱坤, 教授, 主要从事农药剂型加工研究. E-mail: qiankun1982@163.com

and technical guidance for the production of berberine-base pesticides, soluble granules were prepared using extrusion granulation. Through single-factor screening tests, the types and amounts of major additives (carriers, dispersants, wetting agents, binders and disintegrators) were screened and optimized. The optimized formulation of the obtained 30% berberine soluble granules was found to be 30% berberine + 10% sodium ligninsulfonate + 7% polycarboxylate sp-2845w + 2% polyvinyl alcohol-vinylalcohol polymer + 7% NaCl + 44% anhydrous Na_2SO_4 . Furthermore, the indoor soil treatment method was used to control green bristlegrass (*Setaria viridis* L.). The results showed that the control effect of 30% berberine sulfate soluble granule was significantly better than that of 30% berberine hydrochloride soluble granule. Under the condition of weak alkalinity (pH=9), the control effects were 74.24%, 66.01% and 68.17% for 3, 7 and 14 days, respectively, and significantly inhibited the growth of green bristlegrass.

Key words: berberine hydrochloride; berberine sulfate; soluble granule; green bristlegrass

近年来化学除草剂给人类和环境带来的危害引起人们的关注,化学除草剂对环境中非靶标植物、杂草病原体、土壤微生物等都有一定的影响,不仅会造成环境污染,且由于其在土壤中有一定的残留期,后茬种植敏感作物易发生药害,或对人畜造成间接伤害。

小檗碱亦称黄连素,是从中药黄连中分离出的一种异喹啉生物碱,是黄连素抗菌的主要有效成分,在环境中易降解,不易残留,对环境安全且对人畜基本无害。小檗碱在医药^[1-4]和农业领域均有十分广泛的应用。在医学上,其主要应用形式为小檗碱盐酸盐和小檗碱硫酸盐;在农业上,小檗碱可作为作物病害控制的杀菌剂^[5-6],也有文献资料表明小檗碱具有一定的杀虫^[7-9]和除草活性^[10-12]。但关于小檗碱除草的研究主要集中在水培实验室的活性筛选和相关性能研究,目前还没有小檗碱除草制剂方面的研究报道。小檗碱产品主要是0.5%盐酸小檗碱水溶液作为杀菌剂使用,其有效成分含量低,产品贮存和运输复杂,因此迫切需要便于储存运输、加工工艺简单、高含量的小檗碱制剂。

可溶性粒剂作为目前新兴的安全环保的固体农药制剂,不仅使用方法简单,而且制备工艺较为简单便捷。在水中溶解度较大或者能形成盐类的农药活性成分均可用来加工成可溶性粒剂。本研究旨在制备有效成分含量较高的盐酸小檗碱和硫酸小檗碱可溶性粒剂,并在室内采用土壤处理法对狗尾草进行防治试验。

1 材料和方法

1.1 供试杂草种子

狗尾草种子,江苏省春久源花卉公司提供。

1.2 试验试剂

98%盐酸小檗碱、98%硫酸小檗碱,由湖南台仁药业有限公司提供;木质素磺酸钠,由 Borregaard Industries Ltd.提供;聚羧酸盐 sp-2845w,由江苏擎宇化工科技有限公司提供;其他试剂(聚乙烯醇,氯化钠,无水硫酸钠),由成都市科龙化工试剂厂提供。

1.3 试验仪器

QE-50克高速万能粉碎机,浙江屹立工贸有限公司生产;ZLB-80旋转式造粒机,张家港市开创机械制造有限公司生产;DZF-6051真空干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司生产;LC-10ADvp高效液相色谱,日本岛津公司生产;SZCL-3A数显智能控温磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产。

1.4 小檗碱可溶性粒剂的制备

小檗碱可溶性粒剂的制备采用挤压造粒法,具体流程是将准确定量的小檗碱原药和助剂混合、粉碎均匀,加10%~11%的水后充分捏合,使其形成可塑状。用孔径为0.8mm的造粒机挤压造粒,放入54℃的真空干燥箱内干燥9~10h,经检测获得合格的产品。

1.4.1 助剂的筛选

采用单因素试验法,依次对制剂所需的载体、分散剂、润湿剂、粘结剂、崩解剂和稳定剂的种类和用量

进行了筛选和测试.

1.4.2 配方的优化

以筛选出来的分散剂、润湿剂、黏结剂、崩解剂为因素,采用挤压造粒法制备不同的可溶性粒剂,并对外观和崩解时间进行测试,综合对比确定最优化配方^[13].

1.4.3 全溶解时间测定

将精确称量的样品置于大烧杯中,置于 25 ℃ 恒温水浴锅中,加入纯水 500 mL,转速设定为 60~70 r/min,分别在 1,2,3 min 吸取烧杯中的上层液 10 mL,分析溶液中的有效成分,全溶解时间即有效成分不再溶解的时间^[13].每个处理重复 3 次.

1.4.4 润湿性测定

所有用水分散或溶解的固体制剂需测定润湿性,暂无可溶性粒剂国标,本研究润湿时间根据 GB/T 5451-2001 农药可湿性粉剂润湿性测定,通常要求润湿时间 ≤ 120 s;取标准硬水 100 mL,加入 250 mL 烧杯中,将此烧杯置于 25 ℃ 恒温水浴锅中,液面与水浴水平面平齐.称取试样 5 g,置于表面皿上,倾倒在液面上.用秒表记时,至全部润湿.记录润湿时间(精确至秒),重复 5 次^[14].

1.4.5 崩解性测定

20 ℃ 下,称取样品 0.5 g 加入盛有 100 mL 标准硬水的 100 mL 具塞量筒中,盖上塞子,将量筒向下 180° 倒置,使得 90% 颗粒沉至量筒底部,再向上旋转 180°,为一次分散,重复操作,秒表记录完全崩解所需时间.

1.4.6 热贮稳定性测定

参照 GB/T 19136-2003 方法测定,称取可溶性粒剂样品 0.2 g 于安瓿瓶中密封,置于 54 ℃ 干燥箱中贮存 14 d,取出样品,冷却至室温后称取试样,测其有效成分含量,热贮前后分解率小于 5%,则热贮稳定性合格.

1.5 室内杂草防治

首先用 10% 次氯酸钠溶液对狗尾草种子进行消毒,种子经无菌水反复冲洗后置于 25~28 ℃ 催芽,选露白且饱满健壮的种子进行试验.每盆钵(9×8 cm)20 粒种子,用处理过的土壤进行培养.

分别用 500 mg/L 的 30% 盐酸小檗碱可溶性粒剂水溶液、500 mg/L 的 30% 硫酸小檗碱可溶性粒剂水溶液进行喷雾处理,对照采用去离子水喷雾处理,所有处理样品置于温度 25~28 ℃ 养苗室保湿培养.在处理第 3 d,7 d 和 14 d 记录狗尾草种子的出苗率,并计算其防治效果^[15].

$$\text{防治效果} = \frac{\text{对照组杂草株数} - \text{处理组杂草株数}}{\text{对照组杂草株数}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 助剂的筛选

2.1.1 载体的筛选

填料在可溶性粒剂配方中占据了较大的比例,填料的物理化学性质对于可溶性粒剂的药效也有很大影响,填料须具有易流动、易溶解,且对有效成分无影响的特点.热压试验结果表明,除轻质碳酸钙及硫酸铵外,其余填料均表现出良好的流动性,但轻质碳酸钙、凹凸棒粉、可溶性淀粉和白炭黑对盐酸小檗碱的分解作用强于硫酸铵和无水硫酸钠,且无水硫酸钠作为填料时的制剂全溶解时间最短,因此从载体的吸潮结块性和节约成本等角度考虑,选择无水硫酸钠作为盐酸小檗碱可溶性粒剂的载体(表 1).

表 1 小檗碱可溶性粒剂制备的载体筛选

载体	外观	全溶解时间/min	有效成分分解率/%
轻质碳酸钙	流动性差,热压后大面积结块	溶液浑浊	4.7
硫酸铵	流动性较好,热压后略结块	2.2	4.6
无水硫酸钠	流动性好,热压后略结块	1.1	3.1
凹凸棒粉	流动性好,热压后略结块	溶液浑浊	5.3
可溶性淀粉	流动性好,热压后不结块	4.8	4.7
白炭黑	流动性好,热压后略结块	2.3	5.8

2.1.2 分散剂的筛选

分散剂通过吸附在微粒表面,阻碍粒子之间由于相互吸引碰撞而产生的凝聚,使药粒均匀稳定的分散在水中,保证可溶性粒剂在生产中可在水中完全溶解,药效得到完全地发挥^[16].分散剂筛选结果如表 2,综合外观与全溶解时间,木质素磺酸钠的全溶解时间最短,因此选择木质素磺酸钠作为盐酸小檗碱可溶性粒剂的分散剂,添加量 10%.

表 2 小檗碱可溶性粒剂制备的分散剂筛选

分散剂	全溶解时间/min
木质素磺酸钙	溶液浑浊
木质素磺酸钠	1.1
汉莫克 D-1002	1.4
聚羧酸盐 sp-2836	3.4
分散剂 MF	3.2
Morwet D-450	3.1

2.1.3 润湿剂的筛选

润湿剂可以降低可溶性粒剂溶液的液固界面张力,增强可溶性粒剂水溶液在叶面的铺展润湿性能.润湿剂筛选结果如表 3,润湿剂 RS 和聚羧酸盐 sp-2845w 的全溶解时间最短,但润湿剂 RS 润湿时间较长,故选择聚羧酸盐 sp-2845w 作为盐酸小檗碱可溶性粒剂的润湿剂.

表 3 润湿剂小檗碱可溶性粒剂制备的筛选

润湿剂	润湿时间/s	全溶解时间/min
润湿剂 RS	54	1
聚羧酸盐 sp-2845w	40	1
汉莫克 W2001	55	5
十二烷基硫酸钠(SDS)	72	溶液浑浊
十二烷基苯磺酸钠	65	溶液浑浊

为了确定聚羧酸盐 sp-2845w 的最佳添加量,检测不同添加量时的润湿时间.检测结果如图 1.由润湿时间的变化可知,润湿剂的添加量达到 7%,继续添加润湿剂,润湿剂并未出现显著性缩短,因此从节约成本角度考虑,确定润湿剂聚羧酸盐 sp-2845w 的添加量为 7%.

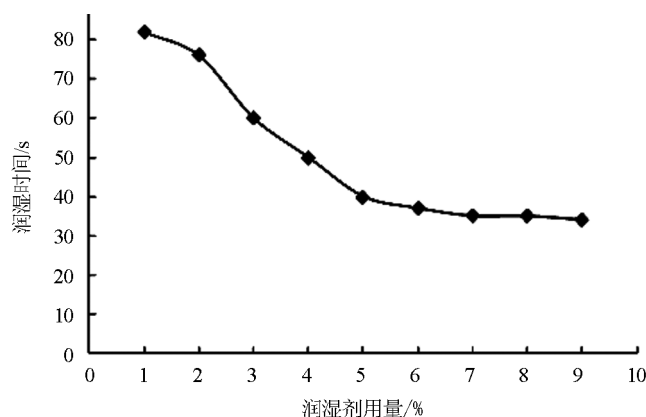


图 1 小檗碱可溶性粒剂制备的润湿剂最佳添加量筛选

2.1.4 黏结剂的筛选

采用挤压造粒法制备小檗碱可溶性粒剂时,为了保证制备出来的颗粒能保持一定的形状和硬度,需加入黏结剂使得混合物顺利黏结在一起并挤压形成颗粒.黏结剂筛选结果如表 4.添加糊精、聚乙烯醇和聚乙二醇的粒剂表面较光滑,且由于添加聚乙烯醇作为黏结剂,全溶解时间最短,因此选择聚乙烯醇作为盐酸小檗碱可溶性粒剂的黏结剂.

表 4 小檗碱可溶性粒剂制备的黏结剂筛选

黏结剂	外观	全溶解时间/min
糊精	粒剂表面较光滑	4.7
聚乙烯醇	粒剂表面较光滑	3.5
阿拉伯树胶	粒剂表面裂纹多	溶液浑浊
硅酸钠	粒剂表面裂纹多	4.1
聚乙二醇	粒剂表面较光滑	8.6

为了确定聚乙烯醇的最佳添加量,检测不同添加量时的全溶解时间,检测结果如图 2,由全溶解时间的变化,结合粒剂黏结强度的要求,确定黏结剂聚乙烯醇的添加量为 2%.

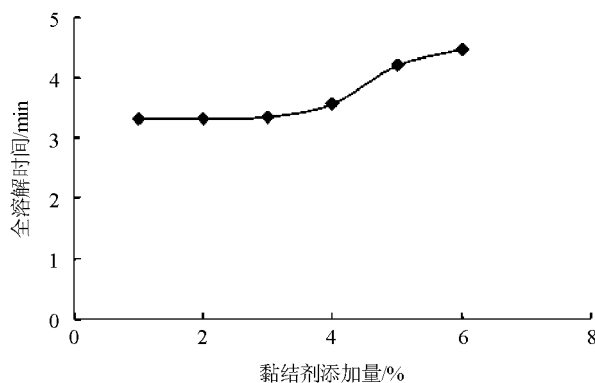


图 2 小檗碱可溶性粒剂制备的黏结剂最佳添加量筛选

2.1.5 崩解剂的筛选

崩解剂主要作用于消除黏合剂的黏合力以及粒剂被压制时承受的机械力,在使用时,将粒剂变为细小颗粒,最后变为粉末,促进了药物的溶出^[16].崩解剂可以使粒剂在水中迅速崩解,并保证可溶性粒剂在水中完全溶解.崩解剂的筛选结果如表 5,添加尿素、碳酸氢钠、氯化钠、硫酸钙和碳酸钠所制备出的可溶性粒剂外观都比较光滑,但是尿素、硫酸钙和碳酸钠制备的可溶性粒剂崩解时间都较长,影响在田间的使用,氯化钠制备出的可溶性粒剂崩解时间最短,因此选择氯化钠作为盐酸小檗碱可溶性粒剂的崩解剂.

表 5 崩解剂小檗碱可溶性粒剂制备的筛选

崩解剂品种	外观	崩解时间/min
尿素	表面较光滑	8.1
碳酸氢钠	表面较光滑	5.2
氯化钠	表面较光滑	3.5
硫酸钙	表面较光滑	6.3
碳酸钠	表面较光滑	7.5

为了确定氯化钠的最佳添加量,检测不同添加量时的崩解时间.由图 3 中的崩解时间的变化可知,当崩解剂的添加量达到 7% 时,继续增加崩解剂用量并未显著减少粒剂的崩解时间,因此结合成本因素,确定黏结剂氯化钠的添加量为 7%.

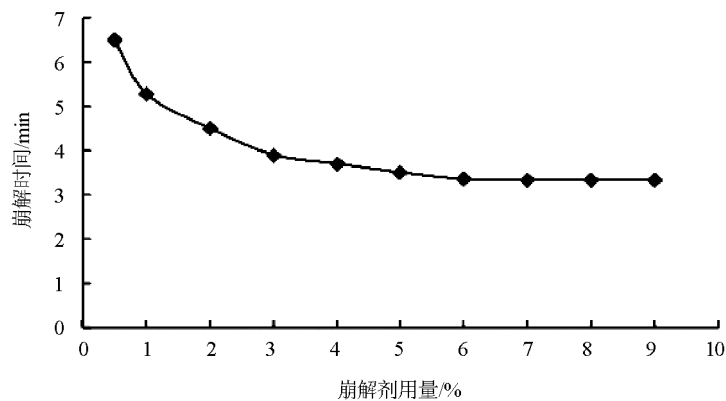


图 3 小檗碱可溶性粒剂制备的崩解剂最佳添加量筛选

2.1.6 稳定剂的筛选

将 30% 盐酸小檗碱、10% 木质素磺酸钠、7% 聚羧酸盐 sp-2845w、2% 聚乙烯醇、5% 氯化钠、44% 无水硫酸钠通过万能粉碎机混合均匀,捏合成粒,烘干备用;粒剂表面光滑,有效成分分解率 3.7%. 盐酸小檗碱可溶性粒剂未加入稳定剂对其外观和有效成分的分解没有显著影响,因此,选择不加入稳定剂.

2.2 完整配方的优化

用 30% 盐酸小檗碱,其余用填料无水硫酸钠补足后,分别加入筛选得到的分散剂、润湿剂、黏结剂和崩解剂,选择各因素不同的浓度水平,检测不同配方的外观和崩解时间(表 6).

表 6 小檗碱可溶性粒剂制备的完整配方优化

编号	分散剂/%	润湿剂/%	黏结剂/%	崩解剂/%	外观	崩解时间/min
1	9	6	1	6	表面光滑	3.7
2	10	6	2	6	表面光滑	3.6
3	11	6	3	6	表面光滑	4.1
4	9	7	1	7	表面光滑	3.9
5	10	7	2	7	表面光滑	3.2
6	11	7	3	7	表面光滑	3.7
7	9	8	1	8	表面光滑	3.5
8	10	8	2	8	表面光滑	3.3
9	11	8	3	8	表面光滑	3.2

按照以上组合制备出的不同 30% 盐酸小檗碱可溶性粒剂,通过检测,筛选得到的最优配方是 30% 盐酸小檗碱、10% 木质素磺酸钠、7% 聚羧酸盐 sp-2845w、2% 聚乙烯醇盐、7% 氯化钠、44% 无水硫酸钠.

按照上述 30% 盐酸小檗碱可溶性粒剂配方制备的 30% 硫酸小檗碱可溶性粒剂, 粒剂表面光滑, 其崩解时间为 4.1 min, 全溶解时间为 3.9 min, 有效成分分解率为 4.6%, 小于 5%, 符合可溶性粒剂制备标准。

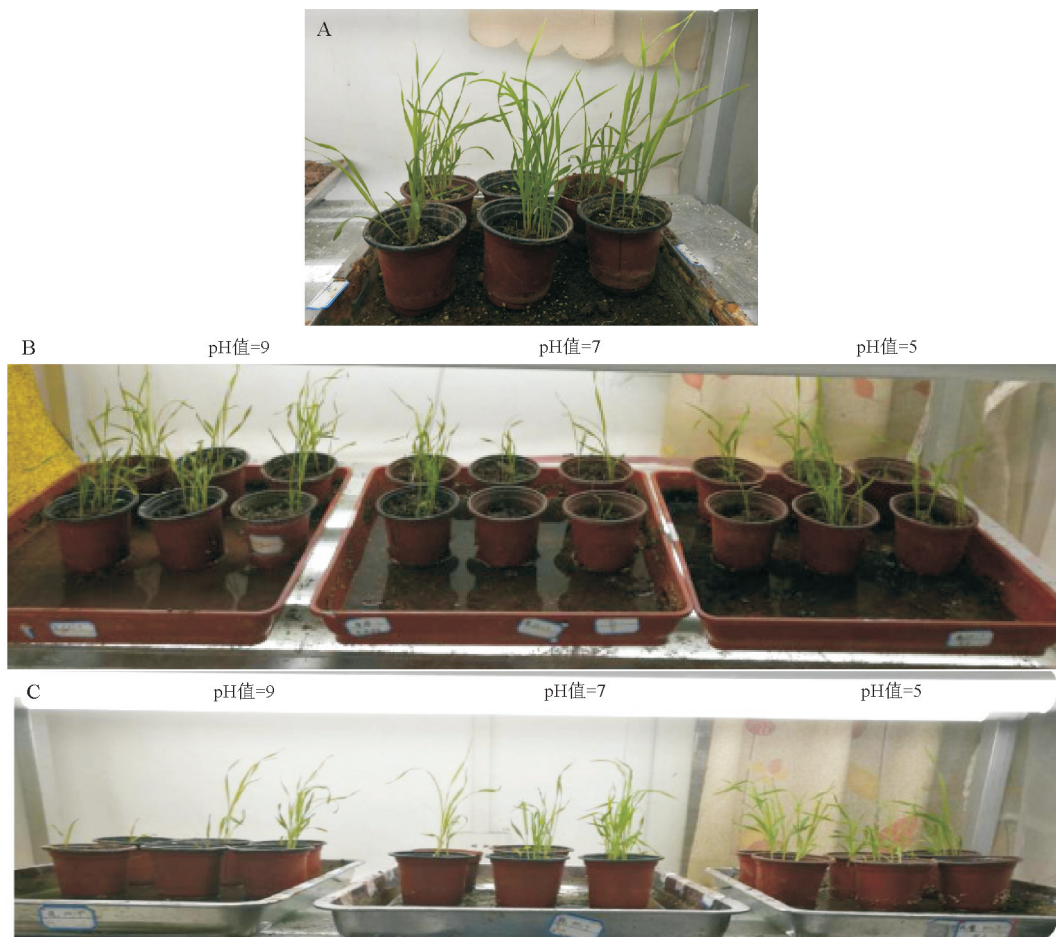
2.3 室内杂草防治

狗尾草室内防治试验结果如表 7 所示, 30% 盐酸小檗碱可溶性粒剂和 30% 硫酸小檗碱可溶性粒剂均可以显著性防治狗尾草, 30% 硫酸小檗碱可溶性粒剂的防治效果优于 30% 盐酸小檗碱可溶性粒剂, 其在 pH 值为 9 时药后 3, 7, 14 d 的防效分别为 74.24%, 66.01% 和 68.17%。500 mg/L 的 2 种小檗碱可溶性粒剂处理狗尾草 14 d 后均显著抑制狗尾草的生长(图 4)。

表 7 小檗碱可溶性粒剂对室内土壤培养狗尾草的防治效果

药剂	pH 值	药后不同时间防效/%		
		3 d	7 d	14 d
30% 盐酸小檗碱可溶性粒剂	5	51.61±0.49abcd	47.21±0.39abcd	57.42±0.31abcd
	7	38.72±0.55abcd	30.28±0.47abcd	38.33±0.47abcd
	9	39.84±0.48abcd	48.90±0.22abcd	42.82±0.35abcd
30% 硫酸小檗碱可溶性粒剂	5	51.66±0.44abcd	39.68±0.31abcd	38.33±0.27abcd
	7	9.76±0.56d	24.54±0.40abcd	21.37±0.42abcd
	9	74.24±0.20a	66.01±0.19abc	68.17±0.19ab

注: 同列不同小写字母间表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。



A: 对照组 14 d 后狗尾草生长状况;

B: pH 值为 5, 7, 9 的 30% 盐酸小檗碱可溶性粒剂 500 mg/L 对狗尾草进行喷雾处理 14 d 后狗尾草生长状况;

C: pH 值为 5, 7, 9 的 30% 硫酸小檗碱可溶性粒剂 500 mg/L 对狗尾草进行喷雾处理 14 d 后狗尾草生长状况。

图 4 不同 pH 值下小檗碱可溶性粒剂处理狗尾草生长状况

3 结论与讨论

小檗碱来源广,成本低廉,易降解,对人体和环境较为安全,但是小檗碱作为除草剂使用的剂型目前并没有上市,现在常见的 0.5%小檗碱水剂,主要作为杀菌剂使用.可溶性粒剂拥有无粉尘、速溶、易崩解的优势,药剂利用率良好且安全环保,拥有较好的发展前景^[17],制备符合行业标准、性能良好的可溶性粒剂具有重大意义.挤压造粒法工艺简单,易操作,本研究充分考虑了粒剂性能与生产成本因素,筛选出科学合理的小檗碱可溶性粒剂制备原料配比和流程,适于生产的需要.小檗碱的溶解度低,并且水溶液不稳定,易沉淀,因此重点关注分散剂的筛选,在制备过程中需注意加入水量,水量过多影响下一步的挤压造粒.

本研究制备出的 30%盐酸小檗碱可溶性粒剂和 30%硫酸小檗碱可溶性粒剂进行室内杂草防治试验,结果表明两种粒剂对狗尾草的生长均有一定的抑制效果,30%硫酸小檗碱可溶性粒剂在 pH 值为 9 时的防治效果最好.根据黄昭露等^[18]的研究,Zata 电位测定表明,土壤粒子带负电荷,而可溶性粒剂的有效成分带正电,根据“异性相吸”作用,当可溶性粒剂溶液调节 pH 值为 9 时,负离子增多,从而使得有效成分更多地从土壤粒子中解析出来,到达植物的根部,被植物根部吸收,发挥其除草活性.综上所述,优化制备 30%盐酸小檗碱可溶性粒剂和 30%硫酸小檗碱可溶性粒剂,并研究其对室内杂草的防治效果,以及探究其适宜使用方式,可为其生产应用提供理论支持和技术指导.

参考文献:

- [1] HU H Y, LI K P, WANG X J, et al. Set9, NF- κ B, and MicroRNA-21 Mediate Berberine-Induced Apoptosis of Human Multiple Myeloma Cells [J]. *Acta Pharmacologica Sinica*, 2013, 34(1): 157-166.
- [2] JANTOVA S, CIPAK L, LETASIOVA S. Berberine Induces Apoptosis through a Mitochondrial/Caspase Pathway in Human Promonocytic U937 Cells [J]. *Toxicology in Vitro*, 2007, 21(1): 25-31.
- [3] VIEIRA S, CASTELLI S, FALCONI M, et al. Role of 13-(Di)Phenylalkyl Berberine Derivatives in the Modulation of the Activity of Human Topoisomerase IB [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 77: 68-75.
- [4] YIN J, GAO Z, LIU D, et al. Berberine Improves Glucose Metabolism through Induction of Glycolysis [J]. *American Journal of Physiology Endocrinology and Metabolism*, 2008, 294(1): 148-156.
- [5] IWASA K, MORIYASU M, NADER B. Fungicidal and Herbicidal Activities of Berberine Related Alkaloids [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2000, 64(9): 1998-2000.
- [6] LEE C H, LEE H J, JEON J H, et al. In Vivo Antifungal Effects of Coptis japonica Root-Derived Isoquinoline Alkaloids Against Phytopathogenic Fungi [J]. *Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2005, 15(6): 1402-1407.
- [7] 赵立峰. 小檗碱类化合物的合成及其生物活性的测定 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2009.
- [8] 李明, 曾 晞, 季祥彪, 等. 盐酸黄连素对蚜虫生物活性的研究 [J]. *昆虫学报*, 1999, 42(2): 140-144.
- [9] MIYAZAWA M, FUJIOKA J, ISHIKAWA Y. Insecticidal Compounds from *Phellodendron Amurense* Active Against *Drosophila Melanogaster* [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2002, 82(8): 830-833.
- [10] WU J, MA J J, LIU B, et al. Herbicidal Spectrum, Absorption and Transportation, and Physiological Effect on *Bidens Pilosa* of the Natural Alkaloid Berberine [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(30): 6100-6113.
- [11] BI X D, ZHANG S L, ZHANG B, et al. Effects of Berberine on the Photosynthetic Pigments Compositions and Ultrastructure of Cyanobacterium *Microcystis Aeruginosa* [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 343-344: 1117-1125.
- [12] 毕相东, 张树林, 丛方地, 等. 盐酸小檗碱纳米乳的抑藻性能研究 [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(6): 21-24, 43.
- [13] 朱宗林. 50%烯啶虫胺可溶性粒剂关键技术及产业化研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [14] 赵 建. 农药标准汇编 [J]. *中国标准导报*, 2016(12): 57.
- [15] 李 琰, 谷 岩, 陈喜凤, 等. 四种除草剂对玉米苗期的杂草防治效果比较 [J]. *吉林农业科学*, 2010, 35(3): 41-44.
- [16] 骆焱平, 宋薇薇. 农药制剂加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [17] 华乃震. 可溶粒剂的性能和加工 [J]. *世界农药*, 2017, 39(2): 14-19, 25.
- [18] 黄昭露, 陈泉源. 对柴油污染土壤洗涤修复表面活性剂的筛选及增效机制探究 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(4): 16-21, 167.