

3%赤霉酸干悬浮剂的制备及对柑橘生长调节的影响

周金龙¹, 雷文¹, 缪金玉², 张昊², 邹立强^{2*}, 刘伟²

1. 江西新瑞丰生化股份有限公司, 江西吉安 331300; 2. 南昌大学食品学院, 江西南昌 330047

摘要: 赤霉酸是一种典型的植物生长调节剂, 对作物有增产保果的功效。赤霉酸干悬浮剂的制备工艺尚欠缺系统探讨, 而且该制剂对柑橘的保果试验仍需验证。本研究探究砂磨机湿法研磨工艺对赤霉酸悬浮浆料性能的影响, 并测定其喷雾干燥制备的干悬浮剂性能。采用湿法砂磨机和压力式喷雾干燥设备制备 3%赤霉酸干悬浮剂, 通过对湿法砂磨次数、砂磨速度和砂磨所用氧化锆珠直径大小的优化, 根据悬浮剂的粒径、黏度、赤霉酸含量保留率等性能指标筛选出最佳工艺。通过田间药效试验测试 3%赤霉酸干悬浮剂对柑橘保果效果及果实厚度、单果重和可溶性固形物等指标的影响。结果表明: 最佳砂磨工艺为砂磨所用的锆珠直径选择 1 mm, 砂磨速度为 2500 r/min, 砂磨次数为 2 次。喷雾前悬浮剂黏度低于 200 mPa/s, 粒径约为 2 μm , 喷雾后的干悬浮剂复水后粒径约为 3 μm , 经此砂磨工艺处理后赤霉酸的保留率大于 90%, 且浆料黏度低满足生产需求。利用该工艺制得的 3%赤霉酸干悬浮剂悬浮率高 (>90%), 润湿速度快 (10 s), 赤霉酸保留率高, 性能指标均符合农业行业的生产应用需求, 且生产过程中悬浮剂浆料未出现沉淀。田间试验结果表明, 喷施赤霉酸干悬浮剂后柑橘单果的横纵径增大、果皮厚度减小、单果重增加、可溶性固形物增加, 种植区坐果率提高。研究结果为赤霉酸干悬浮剂的工业化生产提供理论支持, 为赤霉酸在柑橘类果树上的应用提供参考。

关键词: 赤霉酸; 干悬浮剂; 湿法砂磨工艺; 柑橘

中图分类号: S666 文献标志码: A

Preparation of 3% Gibberellic Acid Dry Flowable and Its Effect on the Growth Regulation of Citrus

ZHOU Jinlong¹, LEI Wen¹, MIAO Jinyu², ZHANG Hao², ZOU Liqiang^{2*}, LIU Wei²

1. Jiangxi New Reyphon Biochemical Co., Ltd., Ji'an, Jiangxi 331300, China; 2. College of Food Science, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330047, China

Abstract: Gibberellic acid is a typical plant growth regulator, which has the efficacy of increasing yield and fruit preservation for crops. The preparation process of gibberellic acid dry flowable is still lacking systematic exploration, and the fruit preservation test of this preparation on citrus still needs to be verified. The study was aimed to investigate the effect of the wet grinding process of sand mill on the performance of gibberellic acid suspension slurry and to determine the performance of dry flowable prepared by spray drying. The 3% gibberellic acid dry flowable was prepared by the wet sand mill and pressure spray drying equipment, and the final process was screened according to the determination of particle size, viscosity, the retention rate of gibberellic acid content, and other performance indexes of the suspension concentrate through the optimization of the number of wet grinding times, the wet grinding speed, and the size of the diameter of zirconia beads used for wet grinding. The effect of 3% gibberellic acid dry flowable on citrus fruit set, fruit thickness, single fruit weight and soluble solids were tested in field efficacy test. The results showed that the optimal grinding process was 1 mm in diameter of the zirconium beads used for grinding, the grinding speed was 2500 r/min and ground twice. The viscosity of the suspension concentrate before spraying was lower than 200 mPa/s, and the particle size was about 2 μm , and the particle size of the suspension concentrate after spraying was about 3 μm after rehydration, and the retention rate of gibberellic acid was more than 90% after this grinding process, and the low viscosity of the slurry could meet the production requirements. The 3% gibberellic acid dry

收稿日期 2024-06-07; 修回日期 2024-06-17

基金项目 国家自然科学基金项目 (No. 31860452); 吉安市科技计划项目 (No. 20211-025333)。

作者简介 周金龙 (1972—), 男, 学士, 高级工程师, 研究方向: 农药肥料制剂。*通信作者 (Corresponding author): 邹立强 (ZOU Liqiang), E-mail: zouliqiang2010@163.com。

flowable produced by this process has high suspension rate (>90%), fast wetting speed (10 s), high retention rate of gibberellic acid, and the performance indexes are in accordance with the regulations, and there is no precipitation of suspension slurry during the production process. The results of the field trial showed that the spraying of gibberellic acid dry flowable increased the transverse and longitudinal diameter of the citrus single fruit, the thickness of the peel decreased, the weight of the single fruit increased, the soluble solids increased, and the fruiting rate of the planting area increased. The results provide theoretical support for the industrial production of gibberellic acid dry flowable, and the field trial of gibberellic acid dry flowable prepared in this study in citrus trees can provide reference for the application of gibberellic acid in citrus fruit trees.

Keywords: gibberellic acid; dry flowable; wet grinding process; citrus

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.11.015

干悬浮剂的制备通常包括先对物料（原药、分散剂、润湿剂等）进行湿粉碎制成水悬浮剂，然后通过喷雾干燥获得小的空心固体颗粒^[1]。干悬浮剂在施用前按照原药使用浓度稀释于水中形成悬浮液，故具有水悬浮剂的粒度小、活性表面大、悬浮率高等优点。干悬浮剂的贮存稳定性优于悬浮剂，且利于包装和运输。在我国，干悬浮剂纳入水分散粒剂的管理范畴^[2]。与一般水分散粒剂生产过程中的干法粉碎相比，干悬浮剂为颗粒状且流动性好，生产过程无粉尘，生产环境对人友好，可大规模连续化生产，且不使用有机溶剂，不会导致溶剂污染问题，能实现农药的可持续绿色化生产，可替代悬浮剂和固体粉末制剂^[3]。

赤霉素于 1935 年首次从真菌藤仓赤霉中分离出来并由几种土壤微生物合成^[4]。于 1982 年由 COREY 等^[5]开发赤霉素的化学合成。赤霉素分子式为 $C_{19}H_{22}O_6$ ，有效成分主要是 GA_3 和 GA_{4+7} ，几乎不溶于水，是一种被广泛应用于农业领域的典型植物生长调节剂^[6]。赤霉素作为一种广谱性植物生长调节剂，可广泛应用于水稻、棉花、蔬菜、水果等作物以促进生长发育，提高作物产量^[7]。除原药外，目前市面上的赤霉素剂型液体的多为乳油、可溶液剂，固体的有结晶粉、可溶粉剂和可溶片剂^[8]。国内市场上较少有赤霉素水分散粒剂（干悬浮剂）产品，赤霉素干悬浮剂工艺研发的相关文献亦很少。本研究探究赤霉素干悬浮剂制备过程中的砂磨工艺，考察砂磨次数、砂磨速度和砂磨铝珠直径对赤霉素悬浮浆料性能的影响，并测定干悬浮剂成品性能，探究赤霉素干悬浮剂对柑橘的保果效果，为赤霉素干悬浮剂的工业化制备提供理论指导，为其田间应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂 赤霉素 GA_3 原药(含量 90.8%，

江西新瑞丰生化股份有限公司)；分散剂（萘磺酸盐甲醛缩合物 SP-DF2225，江苏擎宇化工科技有限公司)；润湿剂（磺酸盐 SP-DF2246B，江苏擎宇化工科技有限公司)；崩解剂（硫酸铵：可溶性淀粉为 2 : 1，江苏沙英喜实业有限公司、浙江福轩生物科技有限公司)；填充（沉淀硫酸钡，上海亮江钛白化工制品有限公司)；氧化锆珠[0.3、0.6、1.0、2.2 mm，太亦（上海）实业有限公司]。干悬浮剂的组分配比为：赤霉素 3%，分散剂 15%，润湿剂 1%，崩解剂 3%，以沉淀硫酸钡作填充补足 100%。

1.1.2 主要仪器 砂磨机[TBM-0.3L，太亦（上海）实业有限公司]；压力式喷雾干燥塔系统（SPLG-10KG，江苏常州永昌制粒干燥设备有限公司)；激光粒度仪（MasterSizer 3000，英国马尔文仪器)；天平（MA204/A，瑞士梅特勒)；RVA 黏度测量仪（RVA-TM，瑞典 Perten 公司)；高效液相色谱仪（Agilent1260，美国安捷伦公司）。

1.2 方法

1.2.1 赤霉素干悬浮剂的制备 将蒸馏水加入砂磨机中，加入沉淀硫酸钡砂磨，然后依次加入萘磺酸盐甲醛缩合物 SP-DF2225、磺酸盐 SP-DF2246B、硫酸铵和可溶性淀粉进行砂磨，最后将原药赤霉素加入砂磨机砂磨，形成悬浮剂。砂磨机砂磨的工艺条件优化过程：固定砂磨次数（2 次）和转速（1500 r/min），采用不同直径（0.3、0.6、1.0、2.2 mm）的氧化锆珠砂磨后，根据浆料的粒径和赤霉素含量保留率选取合适的氧化锆珠直径大小；选择氧化锆珠直径（1.0 mm）并固定砂磨次数（2 次）条件下，调节砂磨机的转速（500、1500、2500、2880 r/min），根据浆料粒径得到最低转速条件；然后固定锆珠直径（1.0 mm）和转速（2500 r/min），改变砂磨次数（1、2、4、6 次），根据浆料粒径得出所需最低砂磨次数；最终综合考虑浆料的粒径、黏度和赤霉素保留率选择最佳的氧化锆珠直径、砂磨转速和砂磨

次数。加水量需控制悬浮剂中固形物含量为 30%。将悬浮剂通入压力喷雾干燥塔(进风温度为 125 ℃, 出风温度 60 ℃)得到赤霉酸干悬浮剂。过筛取 60~100 目为成品。

1.2.2 干悬浮剂指标测定 (1) 粒径^[9]。取喷雾干燥前的悬浮剂浆料, 用去离子水稀释配置成 1% 水溶液, 分别用马尔文激光粒度仪测定粒径, 得到平均粒径和粒径分布图。

(2) 润湿时间。参照 GB/T 5451—2001^[10]的方法进行测定, 称取 5 g 样品于平皿一次性倾倒入 250 mL 烧杯的液面上(装有 100 mL 标准硬水), 加样品时立即计时, 直至样品全部润湿为止, 记下润湿时间(s), 重复 5 次, 取平均值作为该样品的润湿时间。

(3) 入水分散性。观察样品分散情况。入水呈雾状散开, 且无大颗粒沉降为分散性优良。参照 GB/T 32775—2016^[11]的方法进行测定。

(4) 崩解次数。在 250 mL 量筒中加入 100 mL 水, 然后倒入 0.5 g 样品, 颗粒到达量筒底部 1 min 后, 将量筒上下 2 个方向进行颠倒, 上下来回记为 1 次, 以颗粒完全崩解的颠倒次数为崩解次数^[3]。

(5) 悬浮率。按照 GB/T 14825—2023^[12]的方法进行测定。

(6) 表面形貌分析。采用显微镜观察干悬浮剂颗粒的形貌。

(7) 黏度。采用 RVA 快速黏度测定仪测定悬浮剂浆料黏度, 测定温度为 25 ℃, 转速为 60 r/min。

(8) 稳定性分析。取喷雾前的悬浮剂浆料和喷雾后干悬浮剂复水得到的悬浮剂样品, 装入 2 mm PC 测定管, 用 LUM 稳定性分析仪测定悬浮剂的稳定性。参数设置: 转速为 1000 r/min, 时间为 1 h, 温度为 25 ℃。得到不稳定指数^[13]。

(9) 赤霉酸质量分数。参照 GB/T 28145—2011^[14]的方法进行测定。流动相为甲醇: 磷酸水溶液为 35: 65, 流量 1.0 mL/min, 检测波长 210 nm。

1.2.3 干悬浮剂保果效果的田间试验 试验地点为陕西省安康市石泉县两河镇, 以柑橘树为试验对象, 开展 3 次田间药效试验。2023 年 4 月 16 日第 1 次施药, 为谢花 80%左右全株喷施; 2023 年 5 月 14 日第 2 次施药, 为第 1 次生理落果期全株喷施; 2023 年 8 月 8 日第 3 次施药, 为第 2 次生理落果期全株喷施。3 次均为晴天施药, 喷施赤霉酸 20~50 mg/L, 用水量为 1 L/株, 每处理 3 个重复, 每重复 3 株。以未施赤霉酸干悬浮剂处理的果树为对照。

柑橘品种为贡桔, 种植模式为单作, 树龄为 7 年生, 株行距为 3.5 m×5.0 m。种植区为壤土, 土壤 pH 为 7, 有机质含量为 2%。在柑橘易发生病虫害期间, 处理和对照均同步配合使用杀虫杀菌药剂防治病虫害, 降低果树的损害以免影响试验效果, 施药前防治果树病虫害 1 次。分别于谢花期、第 1 次生理落果期、第 2 次生理落果期检测生理指标, 指标包括果实横径、果实纵径、果实厚度、单果重及可溶性固形物。统计第 2 次生理落果后的果实数和谢花 80%后的果实数, 按以下公式计算坐果率: 坐果率=第 2 次生理落果后的果实数/谢花 80%后的果实数×100%。

1.3 数据处理

采用 SPSS 26 软件统计试验数据, 多组数据采用单因素 ANOVA 检验的邓肯法进行显著性分析, 2 组数据之间采用独立样本 T 检验进行分析, 采用 Origin 2018 软件制图。

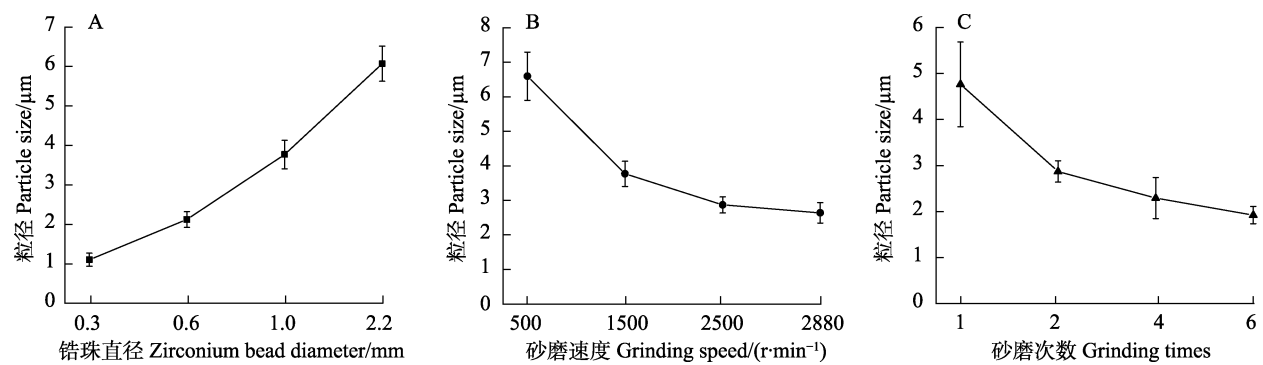
2 结果与分析

2.1 砂磨工艺对悬浮剂浆料性能的影响

2.1.1 不同砂磨锆珠直径对悬浮剂浆料粒径的影响 湿法砂磨工艺过程中砂磨次数、砂磨速度和砂磨所用的氧化锆珠直径大小均影响悬浮剂的浆料性能。结果表明, 固定砂磨次数为 2 次, 砂磨速度为 1500 r/min 时, 砂磨锆珠直径越小, 悬浮剂的粒径越小(图 1A)。直径较小的砂磨锆珠可以提供较大的砂磨表面积和较小的珠子间隙, 故而物料的砂磨效率更高, 浆料中的固体颗粒被粉碎得更充分。前人的研究也有类似结果, 即用较小的锆珠制备的 50%氟啶胺悬浮剂的粒径也较小^[15]。考虑到浆料砂磨后可持续供料给压力喷雾干燥设备, 粒径大的悬浮剂可能会较快出现沉淀而影响生产, 故选择悬浮剂平均粒径小于 5 μm 的浆料。因此选择砂磨用氧化锆珠直径不大于 1.0 mm 为佳。

2.1.2 不同砂磨速度对悬浮剂浆料粒径的影响 湿法砂磨的砂磨速度对悬浮剂浆料粒径的影响如图 1B 所示, 结果表明, 固定砂磨次数为 2 次, 砂磨锆珠直径为 1.0 mm 时, 浆料粒径随砂磨速度增大而减小, 当砂磨速度大于 1500 r/min 时粒径小于 5 μm。因此, 选择砂磨速度大于 1500 r/min 较佳。

2.1.3 不同砂磨次数对悬浮剂浆料粒径的影响 砂磨次数对悬浮剂浆料粒径的影响如图 1C 所示, 结果表明, 砂磨速度为 2500 r/min, 锆珠直径为



A: 不同砂磨锆珠直径; B: 不同砂磨速度; C: 不同砂磨次数。
A: Different diameters of grinding zirconium beads; B: Different grinding speeds; C: Different grinding times.

图 1 不同砂磨工艺对悬浮剂浆料粒径的影响

Fig. 1 Effect of different grinding processes on particle size of suspension slurry

1.0 mm 时,砂磨次数越多,粒径越小。综合考虑悬浮剂浆料粒径大小和砂磨工艺的时间成本,选择砂磨次数为 2~4 次为佳。

2.2 湿法砂磨后赤霉酸保留率分析

赤霉酸的结构不稳定,在水溶液中会发生官能团重排或异构^[16]。在含水环境会出现含量损失,且温度升高导致赤霉酸的水解速率变快^[17],故监测湿法砂磨工艺后赤霉酸的保留率很有必要。由表 1 可知,砂磨锆珠直径为 0.3 mm 时,赤霉酸有较大损失;砂磨转速越快,赤霉酸损失越大;砂磨次数增多也会导致赤霉酸损失增大。其原因可能是砂磨珠子过小时摩擦产生的热引起的局部高温环境导致赤霉酸降解加速,砂磨转速过快也会引起料液升温,砂磨次数过多使浆料温度升高同样导致赤霉酸保留率降低。根据砂磨后的赤霉酸保留率,砂磨锆珠直径宜选择大于 0.6 mm,转速不超过 2500 r/min,砂磨次数不超过 4 次。

2.3 悬浮剂浆料的黏度分析

压力喷雾干燥的悬浮剂浆料固形物含量控制在 30%时,考察不同砂磨工艺得到的悬浮剂浆料的黏度,料液黏度过大时可能会在喷雾过程中液滴之间发生粘连,且黏度高的物料输送至喷雾塔顶部时耗能增加,黏度过高造成输送料液困难,如通过加水降低黏度则会降低固形物含量并增加输送料液体积且降低效率。由图 2 可知,当砂磨速度低于 2500 r/min 时,悬浮剂浆料的黏度随着砂磨速度增大而减小;砂磨 2 次的浆料黏度远远低于砂磨 1 次,砂磨 4 次后浆料的黏度反而上升。其原因可能是悬浮剂中的崩解剂-可溶性淀粉在砂磨 4 次后浆料局部温度升高使其中淀粉部分糊化导致体系黏度上升。HUBACZ 等^[18]发现淀粉浆料经过 CTF 装置热

表 1 湿法砂磨后的赤霉酸保留率
Tab. 1 Retention rate of gibberellic acid after wet grinding

控制变量 Control variable	处理 Treatment	保留率 Retention rate/%
砂磨 2 次, 速度 1500 r/min	锆珠直径 0.3 mm	80.2±1.1 ^f
	锆珠直径 0.6 mm	84.8±0.9 ^e
	锆珠直径 1.0 mm	95.2±0.8 ^{ab}
	锆珠直径 2.2 mm	95.5±0.9 ^a
砂磨 2 次, 锆珠 直径 1.0 mm	速度 500 r/min	96.0±0.7 ^a
	速度 1500 r/min	95.2±0.8 ^{ab}
	速度 2500 r/min	93.5±0.9 ^b
	速度 2880 r/min	85.2±1.5 ^e
速度 2500 r/min, 锆珠直径 1.0 mm	砂磨 1 次	95.1±0.5 ^{ab}
	砂磨 2 次	93.5±0.9 ^b
	砂磨 4 次	90.6±0.9 ^c
	砂磨 6 次	87.5±1.0 ^d

注: 同列不同小写字母表示差异显著 (P<0.05)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference (P<0.05).

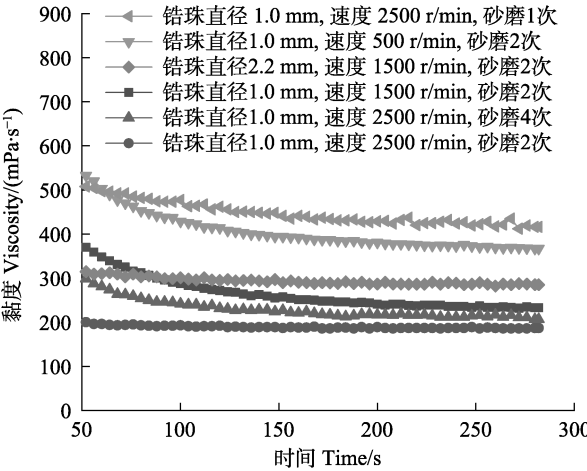


图 2 不同工艺处理的悬浮剂浆料黏度曲线

Fig. 2 Viscosity curves of suspension concentrate slurry with different processes

加工后, 其表观黏度主要受到工艺温度的影响。综合考虑砂磨后的赤霉酸保留率、输送的料液黏度、粒径以及砂磨工艺的时间成本, 选择砂磨速度 2500 r/min, 铅珠直径 1.0 mm, 砂磨 2 次, 该工艺条件下, 原药保留率约为 93.5%, 料液黏度为 187 mPa/s, 悬浮剂浆料平均粒径为 3 μm 左右。

2.4 干悬浮剂性能指标分析

根据砂磨后悬浮剂的黏度、粒径以及赤霉酸的保留率, 得到最优砂磨工艺为: 铅珠直径 1.0 mm, 砂磨速度 2500 r/min, 砂磨 2 次。砂磨后的浆料投入压力式喷雾干燥塔进行喷雾干燥得到赤霉酸干悬浮剂, 其各项性能如下: 赤霉酸的质量分数为 3.05%; 含量保留率大于 90%; 热贮稳定性合格; 干悬浮剂入水后分散状态呈现雾状, 无大颗粒沉降, 无死粒子; 水分含量为 2.1%, 且润湿速度快 (10 s), 崩解次数为 6 次, 悬浮率高 (92.3%), 加水分散后测得的平均粒径为 3.39 μm 。用显微镜可观察到赤霉酸干悬浮剂的微观形貌为淡黄色球状颗粒, 物理压碎后可见空心球囊结构 (图 3)。各项指标均表明制备的干悬浮剂性能合格。利用该工艺制备的干悬浮剂复水分散后测得的粒径与喷雾干燥前的悬浮剂平均粒径 (2.29 μm) 均小于 5 μm 。喷雾干燥工艺未增大悬浮剂的粒径, 颗粒复水后的分散性仍较好。

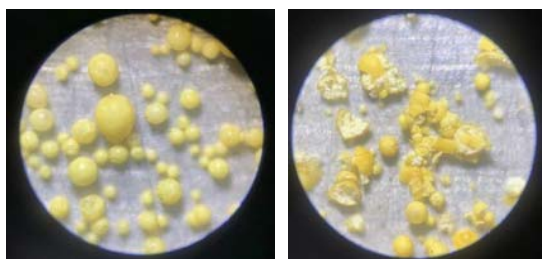


图 3 赤霉酸干悬浮剂的微观形貌 (100 $\times$)

Fig. 3 Microstructure of gibberellic acid dry flowable (100 $\times$)

2.5 悬浮剂和干悬浮剂复水后的粒径分布

通过测定悬浮剂和喷雾后的干悬浮剂复水后的粒径分布 (图 4), 结果表明, 悬浮剂浆料的粒径 $d_{3,2}=2.29 \mu\text{m}$, $d_{4,3}=4.03 \mu\text{m}$; 压力喷雾干燥后干悬浮剂加水混合后的粒径 $d_{3,2}=3.39 \mu\text{m}$, $d_{4,3}=5.46 \mu\text{m}$ 。二者的粒径分布曲线均显示粒度分布为单峰, 半数以上的粒子直径小于 5 μm [$D_x(50)$ 分别是 3.38 μm 和 4.53 μm]。与双峰或多峰体系相比, 粒剂为单峰分布的分散体系其物理稳定性通常更好^[19]。因此, 说明在该工艺条件制备的悬浮剂浆料和其喷雾干

燥得到的干悬浮剂复水后的溶液均有较为集中、均匀且较小的粒径, 可能预示 2 个分散体系的整体物理稳定性较佳。

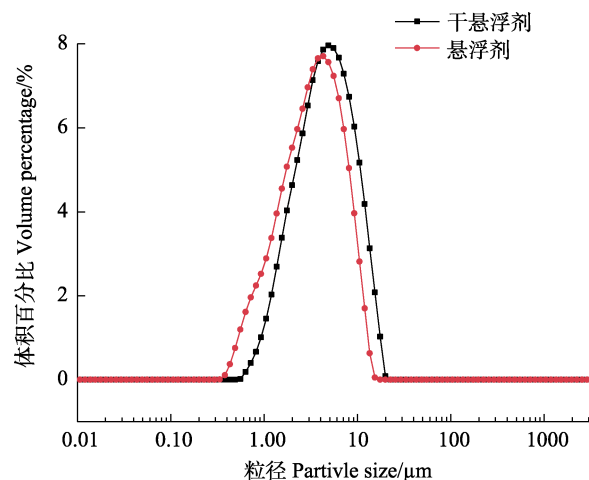


图 4 悬浮剂和干悬浮剂复水后的粒径分布

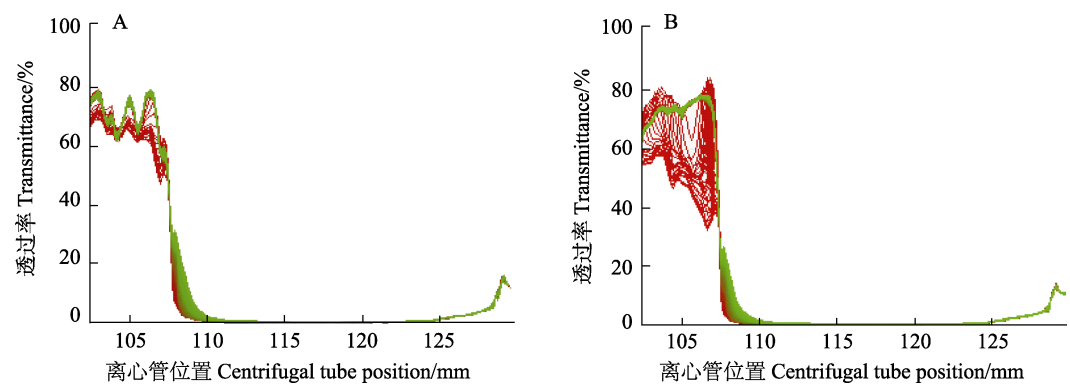
Fig. 4 Particle size distribution of suspension concentrate and dry flowable after water dispersion

2.6 悬浮剂和干悬浮剂复水后的稳定性分析

通过监测料液的离心稳定性来考察悬浮剂浆料和干悬浮剂复水后的物理稳定性, 即采用稳定分析仪测定悬浮剂的不稳定指数, 不稳定指数越小则分散体系的稳定性越好。透过率曲线随时间变化的程度越小则样品的稳定性越好^[20]。图中的红绿色表示先后扫描得到的透过率曲线, 先扫描得到的透过率曲线显示为红色, 后扫描得到的透过率曲线显示为绿色, 红色和绿色 (即所有的曲线) 重合程度越高说明整个离心过程体系越稳定 (未分层)。结果表明, 悬浮剂体系在离心过程中均未出现明显的分层现象 (图 5A, 图 5B), 喷雾前后悬浮剂体系的不稳定指数分别为 0.014 和 0.009, 均远小于 0.1, 表明体系的稳定性良好^[21]。喷雾前浆料良好的体系物理稳定性保证生产时浆料不分层, 喷雾干燥过程不会因固形物沉淀而中断。干悬浮剂复水后良好的物理稳定性可以确保在稀释使用时料液短时间不出现分层, 利于喷洒作业。

2.7 赤霉酸干悬浮剂的田间应用试验

利用制备的 3%赤霉酸干悬浮剂应用于柑橘田间试验, 通过测定柑橘坐果率 (表 2) 和生理指标 (表 3), 结果表明, 3%赤霉酸干悬浮剂处理的柑橘平均坐果率为 8.7%, 稍高于 CK (6.7%)。张素英等^[22]采用 75%赤霉酸可溶性粉剂对沙糖橘进行保花保果试验, 15 mg/L 处理的坐果率比 CK 提高



A: 喷雾前悬浮剂浆料; B: 干悬浮剂复水后浆料。
A: Slurry before spray; B: Slurry after the dry flowable rehydration.
图 5 悬浮剂体系的透过率-时间变化曲线
Fig. 5 Transmittance time curve of suspension agent system

表 2 田间试验的柑橘坐果率
Tab. 2 Citrus fruit setting rate in field experiment

编号 No.	坐果率 Fruit setting rate/%	
	CK	处理 Treatment
1	461±76 ^a	549±29 ^a
2	390±20 ^b	445±23 ^a
3	31±11 ^a	48±11 ^a
均值	6.7±2.4 ^a	8.7±1.6 ^a

注：同行不同小写字母表示差异显著（ $P<0.05$ ）。
Note: Different lowercase letters in the same line indicate significant difference ($P<0.05$).

表 3 柑橘果实生理指标
Tab. 3 Physiological indexes of citrus fruit

指标 Index	CK	处理 Treatment
果实纵径/mm	31.9±0.2 ^b	33.1±0.3 ^a
果实横径/mm	38.6±0.1 ^b	40.7±0.4 ^a
果皮厚度/mm	1.9±0.1 ^a	1.7±0.1 ^b
单果重/g	37.4±0.5 ^b	40.3±0.2 ^a
可溶性固形物/%	14.4±0.2 ^a	14.6±0.2 ^a

注：同行不同小写字母表示差异显著（ $P<0.05$ ）。
Note: Different lowercase letters in the same row indicate significant difference ($P<0.05$).

了 2.05 个百分点。赤霉酸是一种植物生长调节剂，可通过调节多种生长激素如生长素和脱落酸影响果实的成熟^[23]。从柑橘果实的纵横比可知，柑橘果实接近圆形，3%赤霉酸干悬浮剂处理的果皮相较于 CK 更薄，单果重更重，可溶性固形物略有提高（表 3）。HABIBI 等^[24]采用 2,4-D 和赤霉酸 GA₃ 处理柑橘后，可提高果实产量、增加果实直径、增加果皮厚度、增加总可溶性固形物，同时减少果实分裂。综合来看，3%赤霉酸干悬浮剂处理后柑橘果实更大，果皮更薄，单果更重，品相

更好，提高了商品价值。

3 讨论

目前，国内赤霉酸的农药剂型主要是乳油，固体制剂产品主要集中在可溶性粉剂和可湿性粉剂。乳油含有大量有机溶剂对环境危害较大，粉剂的制备过程常会有大量粉尘，对生产工人的身心健康不友好。故开发水分散粒剂形式的赤霉酸干悬浮剂产品既不存在有机溶剂使用过多的问题，也无粉尘对工人健康的困扰。此外，赤霉酸的粒剂剂型尚缺失在柑橘树上的应用研究。

本研究从现有研究中较为缺失的赤霉酸干悬浮剂制备工艺过程开展，主要就赤霉酸压力式喷雾干燥前的湿法砂磨工艺进行优化选择。由悬浮剂粒径、黏度、赤霉酸含量保留率可知，砂磨所用锆珠直径选用 1.0 mm，砂磨速度为 2500 r/min，砂磨 2 次，制备的悬浮剂粒径小，黏度低且赤霉酸含量保留率高。而且砂磨氧化锆珠直径越小，砂磨速度越大，砂磨次数越多，浆料的粒径越小。其原因可能是珠子直径越小则与物料的研磨接触面积越大，研磨速度越大、次数越多则作用在物料颗粒的机械能越大，物料颗粒因物理碰撞而粒度减小^[15]。然而需要综合考虑物料的黏度和活性物质的保留含量，如物料黏度太高不利于生产输送，对于在水溶液中结构不稳定且会因温度升高水解速率加快的活性物质则需监测含量保留率，因此湿法砂磨过程中的关键控制因素（砂磨珠的直径、砂磨速度、砂磨次数）均需优化选取以得到活性物质保留率高、物料性质稳定、加工成本合理的生产工艺流程。

喷雾前后悬浮剂的平均粒径均小于 5 μm 且

相差不大, 喷雾前后悬浮剂的离心稳定性均较好, 不稳定性指数均远小于 0.1 (分别为 0.014 和 0.009)。利用稳定性分析仪对喷雾干燥前的悬浮剂浆料进行测试, 得到离心过程中悬浮剂的透光率随时间的变化情况可以判断测试体系的物理稳定性, 对于短期生产过程中需要保持体系稳定 (无沉淀和分层) 的浆料可以通过稳定分析仪得出的不稳定性指数快速判断每批次生产的物料稳定性。对于需要长期放置的农药液体剂型, 可以通过不稳定性指数与试验样品的储藏货架期之间建立数据库以推测其他同类样品不同批次的货架期^[25]。

本研究得到的赤霉酸干悬浮剂各项性能均合格。入水后快速呈雾状散开, 润湿时间短 (10 s), 悬浮率高 (92.3%), 水分低 (2.1%), 热贮后稳定性合格。赤霉酸干悬浮剂的田间试验结果表明, 赤霉酸干悬浮剂处理比 CK 的坐果率更高 (约高 2 个百分点), 单果更重, 果皮更薄, 品相更好。祖超等^[26]探究了喷施赤霉酸使胡椒增产的原因, 结果表明, 喷施赤霉酸可提高胡椒叶面积、促进叶片光合作用, 有利于器官碳水化合物的增加, 另外喷施赤霉素可以适度降低胡椒叶片海藻糖含量, 提升淀粉合成酶活性, 使淀粉累积, 实现促花增产。后续研究可以从柑橘叶片、根茎的生长状态以及相关酶活性分析赤霉酸处理对果树增产的原因。代琳等^[27]的研究表明, 喷施外源赤霉酸与氨基酸钙通过影响果皮中不同类型的果胶含量增强抗裂果能力 (水溶性果胶高、共价结合型和离子结合型果胶低, 则容易裂果), 从而显著降低柑橘裂果率, 赤霉酸主要通过影响水溶性果胶、共价结合型果胶和纤维素的变化来预防裂果。果型指数越小, 果型扁圆 (即纵横径比为 0.6~0.8), 越容易裂果^[28]。本研究中, 处理和 CK 的果型品质好, 为圆形或近圆形 (纵横径比在 0.8~0.9)。与常规乳油剂型相比, 本制剂无有机溶剂, 施药时对使用者和对环境的危害均更小; 与固体片剂相比, 本制剂施药前稀释能快速分散溶解、无需长时间搅拌; 与液体的乳油或可溶液剂相比, 固体的干悬浮剂剂型更方便运输和储存; 与其他干法粉碎制备的水分散粒剂相比, 本制备工艺生产环境无粉尘, 生产过程更安全。而与乳油和可溶液剂相比, 赤霉酸干悬浮剂的制备需要砂磨机和喷雾干燥设备, 故前期投入成本较高, 生产工艺及其配方需优化调整, 但是生产工艺确定后即可

实现连续化无粉尘大规模生产。赤霉酸干悬浮剂的研发与生产将扩大植物生长调节剂的水分散粒剂产品形式, 有望在农业生长调节剂领域替代部分乳油、可溶液剂和片剂产品剂型。

综上所述, 本研究提供了一种赤霉酸干悬浮剂的制备工艺, 系统研究了湿法砂磨过程中关键控制因素对悬浮剂浆料的影响; 并将制备的赤霉酸干悬浮剂应用于柑橘保果田间试验中, 为赤霉酸干悬浮剂的生产制备和田间应用提供理论和数据参考。

参考文献

- [1] WU H Q, SUN L L, LIU F, WANG Z Y, CAO C W. Preparation of dry flowable formulations of *Clonostachys rosea* by spray drying and application for *Sclerotinia sclerotiorum* control[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2018, 17(3): 613-620.
- [2] 刘刚, 张雪冰, 程琳琳, 康熙龙, 王璐, 吴美. 我国农药水分散粒剂产品登记现状与改进建议[J]. 植物医学, 2022, 1(3): 119-124.
LIU G, ZHANG X B, CHENG L L, KANG X L, WANG L, WU M. Current situation on registration of pesticide water dispersible granule product in China and improvement suggestions[J]. Plant Health and Medicine, 2022, 1(3): 119-124. (in Chinese)
- [3] 许逸飞, 秦敦忠, 曹小丽, 冯建国. 国内农药干悬浮剂的研究开发概况[J]. 现代农药, 2018, 17(1): 1-4, 31.
XU Y F, QIN D Z, CAO X L, FENG J G. Research and development of pesticide dry flowable in China[J]. Modern Agrochemicals, 2018, 17(1): 1-4, 31. (in Chinese)
- [4] KESWANI C, SINGH S P, GARCÍA-ESTRADA C, MEZAACHE-AICHOOR S, GLARE T R, BORRIS R, RAJPUT V D, MINKINA T M, ORTIZ A, SANSINENEA E. Biosynthesis and beneficial effects of microbial gibberellins on crops for sustainable agriculture[J]. Journal of Applied Microbiology, 2022, 132(3): 1597-1615.
- [5] COREY E J, MUNROE J E. Total synthesis of gibberellic acid. A simple synthesis of a key intermediate[J]. Journal of the American Chemical Society, 1982, 104(22): 6129-6130.
- [6] HEDDEN P, SPONSEL V. A century of gibberellin research[J]. Journal of Plant Growth Regulation, 2015, 34: 740-760.
- [7] CASTRO-CAMBA R, SÁNCHEZ C, VIDAL N, VIELBA J M. Plant development and crop yield: the role of gibberellins[J]. Plants-Basel, 2022, 11(19): 2650.
- [8] 苏正川, 熊仁科. 赤霉酸的剂型及其发展动向[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(7): 14-19.

- SU Z C, XIONG R K. Formulation of gibberellic acid and its development trend[J]. Pesticide Science and Administration, 2018, 39(7): 14-19. (in Chinese)
- [9] 徐彬彬, 韦振力, 李海徽, 花文东, 王荣, 邵至霖, 黄星宇, 任天瑞, 张博. 两种杀菌剂复合干悬浮剂的制备[J]. 上海化工, 2021, 46(5): 13-18.
- XU B B, WEI Z L, LI H H, HUA W D, WANG R, SHAO Z L, HUANG X Y, REN T R, ZHANG B. Preparation of compound dry flowable composed of two bactericides[J]. Shanghai Chemical Industry, 2021, 46(5): 13-18. (in Chinese)
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 农药可湿性粉剂润湿性测定方法: GB/T 5451—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Testing method for the wettability of dispersible powders of pesticides: GB/T 5451—2001[S]. Beijing: Standards Press of China, 2001. (in Chinese)
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 农药分散性测定方法: GB/T 32775—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Testing method of dispersibility for pesticides: GB/T 32775—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. (in Chinese)
- [12] 国家市场监督管理总局. 农药悬浮率测定方法: GB/T 14825—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- State Administration for Market Regulation. Determination method of suspensibility for pesticides: GB/T 14825—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023. (in Chinese)
- [13] YANG R P, MIAO J Y, SHEN Y T, CAI N, WAN C P, ZOU L Q, CHEN C Y, CHEN J Y. Antifungal effect of cinnamaldehyde, eugenol and carvacrol nanoemulsion against *Penicillium digitatum* and application in postharvest preservation of citrus fruit[J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 141: 110924.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 赤霉素可溶粉剂: GB/T 28145—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Gibberellic acid water soluble powders: GB/T 28145—2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011. (in Chinese)
- [15] 王丽珍, 叶进刚, 孙倩, 吴志杰, 章大诤. 50%氟啶胺悬浮剂的研制及加工[J]. 农药, 2013, 52(8): 573-576, 589.
- WANG L Z, YE J G, SUN Q, WU Z J, ZHANG D X. The formulation preparation of fluazinam 50% SC[J]. Agrochemicals, 2013, 52(8): 573-576, 589. (in Chinese)
- [16] 郭春立. 不同条件下赤霉酸稳定性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- GUO C L. The study of gibberellic acid's stability in different conditions[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2013. (in Chinese)
- [17] JIANG C L, HAN H L, DAI J X, WANG Z Q, CHAI Y F, WANG C, LIU X, LU C Y, CHEN H P. Insights into stress degradation behavior of gibberellic acid by UHPLC Q-Exactive Orbitrap mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2022, 367: 130662.
- [18] HUBACZ R, MASUDA H, HORIE T, OHMURA N. Thermal treatment of starch slurry in couette-taylor flow apparatus[J]. Chemical and Process Engineering-Inzynieria Chemiczna I Procesowa, 2017, 38(3): 345-361.
- [19] GUO B Z, LIU C M, GROSSMANN L, WEISS J. Pickering emulsion stabilized by hydrolyzed starch: effect of the molecular weight[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 612: 525-535.
- [20] MIAO J Y, XU N, CHENG C, ZOU L Q, CHEN J, WANG Y, LIANG R H, MCCLEMENTS D J, LIU W. Fabrication of polysaccharide-based high internal phase emulsion gels: enhancement of curcumin stability and bioaccessibility[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106679.
- [21] XU J, ZHOU L, MIAO J Y, YU W Z, ZOU L Q, ZHOU W, LIU C M, LIU W. Effect of cinnamon essential oil nanoemulsion combined with ascorbic acid on enzymatic browning of cloudy apple juice[J]. Food and Bioprocess Technology, 2020, 13(5): 860-870.
- [22] 张素英, 门友均, 唐明丽, 阳廷密. 75%赤霉酸可溶性粉剂对沙糖橘保花保果试验初报[J]. 南方园艺, 2017, 28(1): 38-39.
- ZHANG S Y, MEN Y J, TANG M L, YANG T M. Preliminary study on flower and fruit preservation of Tangerine with 75% gibberellanic acid soluble powder[J]. Southern Horticulture, 2017, 28(1): 38-39. (in Chinese)
- [23] WU M B, LIU K D, LI H H, LI Y, ZHU Y Q, SU D, ZHANG Y X, DENG H, WANG Y K, LIU M C. Gibberellins involved in fruit ripening and softening by mediating multiple hormonal signals in tomato[J]. Horticulture Research, 2024, 11: uhad275.
- [24] HABIBI S, EBADI A, LADANMOGHADAM A R, RAYATPANAH S. Effect of plant growth regulators on fruit splinting in thompson navel orange[J]. Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus, 2021, 20(2): 83-92.
- [25] 冯伟, 秦禹, 黄银, 赵慧娟, 余长发, 王涛, 张昊, 王韧.

- 基于 LUMiSizer 分析椰果酸性乳饮料稳定[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(23): 246-251.
- FENG W, QIN Y, HUANG Y, ZHAO H J, YU C F, WANG T, ZHANG H, WANG R. Stability of acid milk beverage with nata-de-coco based on LUMiSizer analysis[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(23): 246-251. (in Chinese)
- [26] 祖超, 李蓉蓉, 李志刚, 王灿, 鱼欢, 郑维全, 杨建峰. 外源赤霉素调控胡椒花穗形成及增产机理[J]. 热带作物学报, 2021, 42(2): 384-392.
- ZU C, LI R R, LI Z G, WANG C, YU H, ZHENG W Q, YANG J F. Exogenous gibberellin regulating inflorescence formation and stimulation yield mechanism of blank pepper[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2021, 42(2): 384-392. (in Chinese)
- [27] 代琳, 张伦德, 周志扬, 陈泓臻, 黄康, 马晴晴, 孙孝贤, 熊博. 外源赤霉素、氨基酸钙处理对‘明日见’柑橘裂果的影响[J]. 中国农学通报, 2024, 40(7): 49-55.
- DAI L, ZHANG L D, ZHOU Z Y, CHEN H Z, HUANG K, MA Q Q, SUN X X, XIONG B. Effects of exogenous gibberellin and calcium amino acid on fruit cracking of ‘Asumi’ citrus[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2024, 40(7): 49-55. (in Chinese)
- [28] GARCÍA-LUIS A, DUARTE A M M, KANDUSER M, GUARDIOLA J L. The anatomy of the fruit in relation to the propensity of citrus species to split[J]. Scientia Horticulturae, 2001, 87(1/2): 33-52.