

◆ 研究与开发 ◆

18%噻呋·噻虫胺悬浮种衣剂的研制及田间防效

李慧明, 王旭, 刘君良

(青岛瀚生生物科技股份有限公司 山东青岛 266101)

摘要:采用湿法研磨工艺,通过对润湿分散剂、增稠剂、成膜剂等进行筛选和优化,得到18%噻呋·噻虫胺悬浮种衣剂的优化配方,并确定其对花生种子发芽的影响以及对花生蛴螬的田间防治效果。试验结果显示,该悬浮种衣剂各项性能指标均达到悬浮种衣剂标准要求,悬浮率高,热贮稳定性好。18%噻呋·噻虫胺悬浮种衣剂对花生蛴螬的防效为90.59%,虫口减退率为93.66%。

关键词:噻呋酰胺;噻虫胺;悬浮种衣剂;配方;筛选;田间防效

中图分类号:TQ 450.6⁺⁷ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.02.007

Preparation of Thifluzamide + Clothianidin 18% FS and Its Control Efficacy

LI Hui-ming, WANG Xu, LIU Jun-liang

(Qingdao Hanshen Biologic Science Co., Ltd., Shandong Qingdao 266101, China)

Abstract: Main adjuvants such as wetting dispersant agents, film forming agents, thickening agents were screened and optimized, then thifluzamide + clothianidin 18% FS was developed by wet ultrafine grinding. The effect on peanut seed germination and the control effect on peanut Scarabaeoidea were measured by field trial. The optimum formula was as follow: clothianidin 15%, thifluzamide 3%, xanthan gum 0.13%, magnesium aluminum silicate 1.3%, SC-2728 3%, SP-SC3 1.5%, DP1000 1.5%, GY-W07 1.5%, SK423 3%, propylene glycol 5%, citric acid 0.2%, defoamer 0.2%, warning colouration 1%, and water added up to 100%. The performance of the formula was tested, and all indicators of the FS met the relevant standards. The FS had high suspension rate, good thermal storage stability. The further field experiment showed that the control effects on peanut Scarabaeoidea was 90.59%, the relative population decline rate was 93.66%.

Key words: thifluzamide; clothianidin; FS; formula; screening; control effect

悬浮种衣剂(FS)用于粮食作物或其它作物的种子包衣,具有成膜特性^[1]。悬浮种衣剂的生产工艺较简单、包衣脱落率低并且药效好,能同时防治地下和苗期病虫害,且不影响种子发芽。

噻虫胺是新烟碱类杀虫剂,高效、安全,且具有高选择性。其主要用于水稻、蔬菜、果树及其它作物,防治蚜虫、叶蝉、蓟马、飞虱等半翅目、鞘翅目、双翅目和某些鳞翅目害虫,具有触杀、胃毒和内吸活性。噻呋酰胺是噻唑酰胺类杀菌剂,对丝核菌属、柄锈菌属、黑粉菌属、腥黑粉菌属、伏革菌属、核腔菌属等致病真菌均有活性,尤其对担子菌纲真菌引起的病害如纹枯病、立枯病等有特效^[2]。其内吸传导性

强,很容易通过根部或植物表面吸收并在植物体内传导,处理后植物茎叶健康浓绿。噻虫胺与噻呋酰胺复配用于花生种子包衣,能有效防治花生白绢病和蛴螬,且使用安全。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-10AT高效液相色谱仪、NDJ-8S型旋转黏度计、激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;ISSMJ0.1-1型立式砂磨机,沈阳化工研究院有限公司;FM200高剪切乳化机,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;YP20002型电子天平、ZK-82B型数显电

收稿日期:2017-11-03;修回日期:2018-01-25

作者简介:李慧明(1987—),女,山东省潍坊市人,硕士,主要从事农药制剂加工的相关研究工作。E-mail: gonglihuiming@163.com

热真空干燥箱、冰箱等。

润湿分散剂: Morwet D-425 (烷基萘磺酸盐); SP-SC3(高分子双亲型)、SP-2728(聚羧酸盐), 江苏擎宇化工科技有限公司; GY-W07(阴离子)、GY-S07(阴离子)、GY-D07(聚羧酸盐), 北京广源益农责任有限公司; DP1000(聚羧酸盐)、RYD-981(有机磷酸酯胺盐)、RYD-982(阴离子), 苏州荣亿达化工有限公司。消泡剂: 正辛醇、有机硅消泡剂。防冻剂: 尿素、丙二醇、丙三醇、乙二醇。增稠剂: 黄原胶、硅酸镁铝。抗分解剂: 柠檬酸。成膜剂: B-540(聚氧乙烯醚类聚合物), 常州海舒化工有限公司; 805H(醋酸乙烯酯/丙烯酸酯类聚合物)、SK423(醋酸乙烯酯聚合物), 广州凡采精细化工有限公司; E-135(高分子聚合物), 英国禾大公司; TW5661(聚丙烯酰胺)、1512(聚乙烯酯聚合物), 上海岚恒化工科技有限公司。警戒色: 红色。水: 自来水。

1.2 实验方法

1.2.1 悬浮种衣剂的加工方法

悬浮种衣剂的加工工艺一般采用湿法研磨工艺。按照配方将噻呋酰胺和噻虫胺2种原药、润湿分散剂、警戒色、其它功能性助剂和水一起加入釜中混匀, 用高剪切乳化机高速分散5 min, 使大颗粒粉碎。将料浆转入砂磨釜中, 在冷凝条件下进行研磨, 在研磨时间60, 90, 120 min时分别取样, 用激光粒度分布仪测定 D_{50} 值。当 D_{50} 值在3~5 μm 时停止研磨, 过滤后加入成膜剂混合均匀, 即得18%噻呋·噻虫胺悬浮种衣剂。工艺流程见图1。

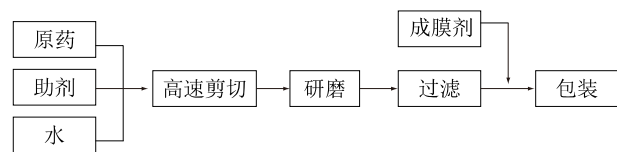


图1 悬浮种衣剂制备工艺流程

1.2.2 理化性能测定

自动分散性、离心稳定性参照文献[3]中悬浮剂性能测定方法, pH值参照国标GB/T 1601—1993; 悬浮率按GB/T 14825—2006中4.2方法进行; 持久起泡性参照HG/T 2467.5—2003方法测定; 热贮稳定性按GB/T 19136—2003方法进行; 低温稳定性按GB/T 19137—2003方法测定; 包衣均匀度和脱落率按GB/T 17768—1999方法测定。有效成分质量分数采用高效液相色谱仪测定; 粒径采用BT-9300S激光粒度分布仪测定; 黏度采用NDJ-8S型旋转黏度计测定。

1.2.3 田间药效试验

18%噻呋·噻虫胺悬浮种衣剂对花生蛴螬的田

间药效试验在山东省莱西市进行。对照药剂为600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂(拜耳作物科学中国有限公司)、8%噻虫胺悬浮种衣剂(河南雷力农用化工有限公司)、18%氟啶·毒死蜱悬浮种衣剂(3%氟啶+15%毒死蜱, 北京燕化永乐生物科技股份有限公司)。试验按照《农药田间药效试验准则(二)》^[4]进行。

2 结果与分析

2.1 润湿分散剂的选择

润湿分散剂采用流点法进行初步筛选^[5]。先将润湿分散剂分别配制成质量分数为5%的水溶液, 再准确称取2 g(精确至0.000 1 g)已粉碎的噻呋酰胺和噻虫胺原药(按比例混合)于20 mL试管中称重。逐滴加入5%润湿分散剂水溶液, 边加边超声混合, 当糊状物刚刚可以沿试管壁下滑时, 再称其质量。前后质量差与原药质量之比即为该润湿分散剂对噻呋酰胺和噻虫胺的流点。对同一润湿分散剂测试3次, 取平均值, 结果见表1。

表1 不同润湿分散剂的流点

润湿分散剂	流点
SC-2728	0.61
SP-SC3	0.60
DP1000	0.58
GY-W07	0.65
GY-S07	0.71
GY-D07	0.69
RYD-981	0.70
RYD-982	0.73
Morwet D-425	0.81

流点越低, 配方的适应性越好。选出流点较低的4种润湿分散剂SC-2728、SP-SC3、DP1000、GY-W07。将其按照不同比例及用量与噻呋酰胺和噻虫胺原药混合, 加水至100 g, 以锆珠为介质, 研磨1.5 h, 制得18%噻呋·噻虫胺悬浮种衣剂。并以悬浮率、分散性为指标, 进行热贮[(54±2)°C, 14 d]试验, 试验结果见表2。

由表2可知, 当SC-2728、SP-SC3、DP1000和GY-W07四者复配作为润湿分散剂时, 配方最稳定。故选定这4种助剂配伍使用, 最佳用量为3.0%+1.5%+1.5%+1.5%。

2.2 增稠剂的选择

悬浮种衣剂稳定的悬浮体系主要通过增加体系的黏度来获得, 悬浮液理想黏度应保持在200~600 mPa·s之间。所选的黏度调节剂应与有效成分有良好的相容性, 黏度随温度变化不大^[6]。常用增稠剂

有水合作用强的硅酸镁铝和亲水性好的高分子聚合物黄原胶。对硅酸镁铝和黄原胶的不同配比及用量进行筛选,以研磨后制剂的黏度、热贮稳定性、倾

倒性作为评判指标。试验确定18%噻呋·噻虫胺悬浮种衣剂的增稠剂为黄原胶(0.13%)与硅酸镁铝(1.3%)的组合,结果见表3。

表2 润湿分散剂的筛选结果

润湿分散剂	用量/%	分散性	热贮稳定性	析水情况	悬浮率/%
SC-2728	3.5	良 ⁺	合格	少量	78
SP-SC3	2.5	良	合格	一定量	65
DP1000	2.5	良	合格	一定量	72
GY-W07	2.5	良 ⁻	合格	一定量	68
SC-2728+SP-SC3	3.0+2.0	良	合格	少量	77
SC-2728+SP-SC3+DP1000	3.0+1.5+1.5	优	合格	少量	69
SC-2728+SP-SC3+GY-W07	3.0+1.5+1.5	良 ⁺	合格	少量	81
SC-2728+SP-SC3+DP1000+GY-W07	3.0+1.5+1.5+1.5	优	合格	无析水、无分层	98

表3 增稠剂的筛选

序号	黄原胶/ %	硅酸镁铝/ %	黏度/ mPa·s	倾倒性	热贮稳定性
1	0.10		259	合格	不合格
2	0.15		284	合格	不合格
3		1.0	127	合格	不合格
4		1.5	193	合格	不合格
5	0.10	1.0	306	合格 ⁺	合格
6	0.13	1.3	586	优	合格
7	0.15	1.5	832	不合格	不合格

2.3 防冻剂的选择

悬浮种衣剂的分散介质为水,在气温较低的地区易出现结冰现象,影响销售和使用。因此,在制备过程中要加入一定量的防冻剂。试验对常用防冻剂乙二醇、丙二醇、丙三醇、尿素等进行筛选,最终确定以丙二醇为防冻剂,用量为5%。

2.4 消泡剂的选择

悬浮种衣剂在研磨过程中,会产生一定量的气泡。气泡过多会影响研磨粒径和灌装,需加入一定量的消泡剂。常用消泡剂有正辛醇和有机硅类消泡剂。通过对比试验,确定该悬浮种衣剂的消泡剂为有机硅类消泡剂,用量为0.2%。

2.5 成膜剂的选择

成膜剂是悬浮种衣剂发挥作用的关键因素。合适的成膜剂能均匀、牢固地包覆在种子上,且透水、透气性良好,种子能正常呼吸发芽。反之,不合适的成膜剂会影响种子发芽,甚至导致种子不发芽。对成膜剂1512、B-540、805H、TW5661、SK423、E-135进行试验筛选,以倾倒性、流动性、热贮后 D_{50} 值、成膜性、均匀度和脱落率为评判指标,结果见表4。

由表4可知,以SK423作为成膜剂,包衣的均匀度最高,脱落率最低,E-135和B-540包衣的均匀度

较高,脱落率较低,也符合条件。对3种成膜剂进行花生种子发芽率的影响试验,以清水作为对照,试验结果如表5所示。

表4 成膜剂的筛选

成膜剂	用量/ %	倾倒性	流动性	D_{50} 值/ μm	成膜性	脱落 率/%	均匀 度/%
1512	3	不合格	不合格	11.730	不合格		
B-540	3	合格	良	3.251	合格	4.90	94.31
805H	3	合格	良	3.231	合格	5.20	90.86
TW5661	3	合格	良	2.976	合格	7.04	93.52
SK423	3	合格	良	3.040	合格	2.13	96.80
E-135	3	合格	良	3.520	合格	3.82	96.01

表5 种子包衣对花生发芽的影响

成膜剂种类	发芽率/%		第14天鲜重/g
	第6天	第14天	
SK423	68	93	53.19
E-135	59	82	41.03
B-540	57	91	50.29
CK	72	94	55.73

花生播种后6d的出苗率及14d的鲜重抑制率结果显示,以SK423为成膜剂的处理发芽率最高,抑制率最低,优于含E-135和B-540的悬浮种衣剂。因此,确定该悬浮种衣剂的成膜剂为SK423,用量为3%。

2.6 其它助剂的选择

由于噻虫胺易溶于水、易分解,需要加入一定量的抗分解剂。在筛选出的悬浮种衣剂体系中添加柠檬酸为抗分解剂,在柠檬酸用量为0.2%时,噻虫胺的分解率低于5%,且不会对配方产生影响。

2.7 配方的优化

根据试验得到的助剂种类及配比,以润湿剂、分散剂和增稠剂为指标设计3因素、3水平的正交试验,以确定最佳配比及用量。具体的因素、水平及分析结果见表6。

表 6 各助剂不同组合配伍正交试验结果

序号	质量分数/%			析水率/%
	润湿剂A	分散剂B	增稠剂C	
1	4.5	2.0	0.8	4.3
2	4.5	2.5	1.0	3.1
3	4.5	3.0	1.3	0
4	5.0	2.0	1.0	3.8
5	5.0	2.5	1.3	3.2
6	5.0	3.0	0.8	4.9
7	5.5	2.0	1.3	1.5
8	5.5	2.5	0.8	5.7
9	5.5	3.0	1.0	2.6
K_1	2.47	3.20	4.97	
K_2	3.97	4.00	3.17	
K_3	3.27	2.50	1.57	
极差R	1.5	1.5	3.4	
因素主次	C>A=B			
优方案	A 4.5%、B 3%、C 1.3%			

正交试验确定助剂的最佳用量为:润湿剂A 4.5%、分散剂B 3%、增稠剂C 1.3%。其中润湿剂A代表SC-2728+SP-SC3(质量分数3.0%+1.5%),分散剂B代表DP1000+GY-W07(1.5%+1.5%),增稠剂C代表硅酸镁铝。

2.8 最佳配方及各项技术指标

通过以上各助剂的筛选试验,确定最佳配方为:噻虫胺15%、噻味酰胺3%、黄原胶0.13%、硅酸镁铝1.3%、SC-2728 3%、SP-SC3 1.5%、DP1000 1.5%、GY-W07 1.5%、SK423 3%、丙二醇5%、柠檬酸0.2%、有机硅消泡剂0.2%、红色警戒色1%、水补足至100%。

按照最佳配方制备18%噻味·噻虫胺悬浮种衣剂进行常温和热贮试验,测定其各项技术指标,结果见表7。

表 7 18%噻味·噻虫胺悬浮种衣剂的技术指标

项目	指标	试验结果
噻味酰胺质量分数/%	≥3	3.03
噻虫胺质量分数/%	≥15	15.07
pH值	6~8	7.1
黏度/mPa·s	300~700	670
粒径 D_{50} 值/ μm	1~5	3.272
噻味酰胺悬浮率/%	≥90	95.30
噻虫胺悬浮率/%	≥90	94.72
持久起泡性(1 min)/mL	<25	18
包衣均匀度/%	>90	97
包衣脱落率/%	<4	2.15
热贮稳定性[(54±2)°C, 14 d]	合格	合格
冷贮稳定性[(0±2)°C, 7 d]	合格	合格
噻味酰胺分解率/%	≤5	0.33
噻虫胺分解率/%	≤5	0.80

3 田间药效试验结果

田间试验在山东省莱西市青岛瀚生生物科技股份有限公司花生种植试验田进行。试验地土壤类型和栽培管理条件均匀一致,花生播种时间为6月6日。播种前进行小区划分,小区间随机排列,各处理重复3次。

试验采用最佳配方制备的18%噻味·噻虫胺悬浮种衣剂及市售产品600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂、8%噻虫胺悬浮种衣剂、18%氟腈·毒死蜱悬浮种衣剂对花生种子进行拌种处理,并以清水拌种为空白对照。各药剂对花生蚜蟥的防治效果见表8。

表 8 18%噻味·噻虫胺悬浮种衣剂对花生蚜蟥的防效

药剂	总果数/个	虫果数/个	残虫数/头	虫果率/%	防效/%	虫口减退率/%
18%噻味·噻虫胺FS	1 340	114	18	8.51	90.59	93.66
600 g/L吡虫啉FS	1 228	205	33	16.69	81.55	88.38
8%噻虫胺FS	1 086	176	27	16.21	82.08	90.49
18%氟腈·毒死蜱FS	1 227	239	30	19.48	78.46	89.44
CK	753	681	284	90.44		

注:表中总果数、虫果数、残虫数为40穴统计数据。

所制备的18%噻味·噻虫胺悬浮种衣剂对花生蚜蟥的防效较好,防治效果及相对虫口减退率均大于90%。

4 结论与讨论

本研究对18%噻味·噻虫胺悬浮种衣剂的润湿分散剂、增稠剂及成膜剂进行筛选,确定最佳配方。该配方中噻虫胺极易溶于水,要注意加入一定量的高分子聚合物,从而提高整个体系的稳定性。悬浮体系中,加入的黄原胶能依靠其中的氢键作用形成双螺旋二级立体结构,通过交联形成网状结构,使制剂具备良好的稳定性^[7]。柠檬酸的加入是为了减少噻虫胺的分解。

本研究中选用SK423为成膜剂,具有成膜时间短、包衣脱落率低、包衣均匀度好、悬浮率高等优点,且在浓度较低时对种子的发芽起到促进作用。所制18%噻味·噻虫胺悬浮种衣剂稳定性良好,对花生蚜蟥的防治效果优异,且对环境污染小,便于运输和使用,对使用者安全。

参考文献

[1] 侯建宇,许勇华,胡冬松,等. 5.5%戊唑·氟虫腈悬浮种衣剂的研究

(下转第 37 页)

异系数分别为2.07%和1.20%,结果见表1。

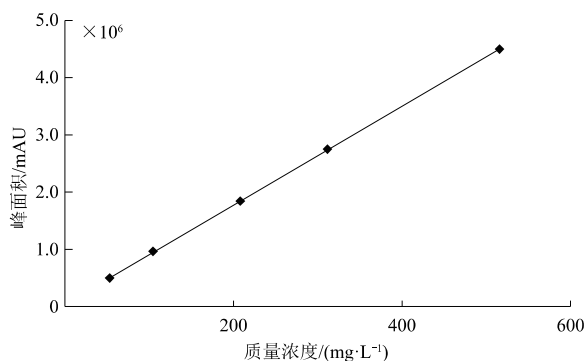


图6 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐线性关系图

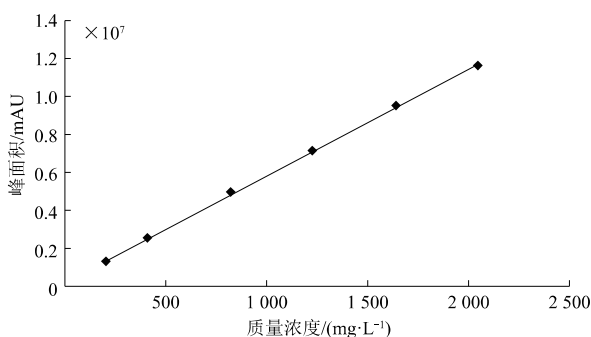


图7 S-茚虫威线性关系图

表1 方法精密度测定结果

有效成分	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	2.27	2.22	0.046	2.07
	2.21			
	2.21			
	2.25			
	2.15			
S-茚虫威	10.73	10.77	0.130	1.20
	10.84			
	10.87			
	10.85			
	10.56			

2.5 分析方法的准确度

称取5个已知质量分数的12%甲维·茚虫威水乳剂样品,分别加入一定量的甲氨基阿维菌素苯甲酸

盐、S-茚虫威标样,分别测定其中的甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和S-茚虫威总质量,并计算回收率,结果见表2。甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和S-茚虫威的平均回收率分别为100.34%和99.85%。

表2 方法回收率测定结果

有效成分	序号	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均值/%
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	1	2.96	2.98	100.68	100.34
	2	3.90	3.98	102.05	
	3	3.90	3.87	99.23	
	4	3.90	3.85	98.72	
	5	4.00	4.04	101.00	
S-茚虫威	1	12.79	12.84	100.38	99.85
	2	13.24	13.20	99.70	
	3	13.72	13.65	99.49	
	4	14.56	14.59	100.21	
	5	15.23	15.15	99.47	

3 结论

本文建立了同时对样品中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和茚虫威进行检测的方法,具有较高的准确度和精密性。通过梯度洗脱,节约了检测成本,同时缩短了检测时间,可以用于产品的质量检测。

参考文献

- [1] 陈铁春,李国平,赵永辉. 农药分析手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 105.
- [2] 毕富春,赵建平. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐对主要害虫药效概述 [J]. 现代农药, 2003, 2 (2): 34-36.
- [3] 李富根,艾国民,李友顺,等. 茚虫威的作用机制与抗性研究进展 [J]. 农药, 2013, 52 (8): 558-559.
- [4] 徐强,刘奎涛,汤飞荣,等. 15%茚虫威悬浮剂的液相色谱分析 [J]. 现代农药, 2010, 9 (1): 31-32; 35.
- [5] 周承松,刘小琴,姚文. 20%甲维盐·茚虫威防治稻纵卷叶螟药效试验 [J]. 福建农业科技, 2011 (2): 53-54.
- [6] 毕富春,吴国旭. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐高效液相色谱分析方法研究 [J]. 现代农药, 2005, 4 (4): 17-19.

(责任编辑:柏亚罗)

(上接第30页)

制及田间防效 [J]. 现代农药, 2015, 14 (3): 24-26.

- [2] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 90-91.
- [3] 刘步林. 农药剂型加工技术 [M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [4] 中华人民共和国农业部. GB/T 17980.72—2004 农药田间药效试验准则(二)第72部分: 杀虫剂防治旱地地下害虫 [S]. 北京: 中国

标准出版社, 2004.

- [5] 魏方林,朱国念,孔小林. 10% ZJ0712水悬浮剂的研制 [J]. 农药, 2004, 43 (7): 301-303.
- [6] Luckham P F, 李运藩. 对医药和农药制剂有特殊参考价值的悬浮剂物理稳定性 [J]. 农药译丛, 1990, 12 (6): 30-34.
- [7] 吴乐,徐同台,韩敦,等. 黄原胶高温稳定性的影响因素 [J]. 钻井液与完井液, 2011, 28 (6): 77-80.

(责任编辑:顾林玲)