

◆ 研究与开发 ◆

15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂的研制

单启恒,曾耿狄,王 萌,张 宇,徐从英*

(海南大学 海口 570228)

摘要:通过对溶剂、表面活性剂等筛选,确定15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂最优配方:阿维菌素5%、啞菌酯5%、咪鲜胺5%、三乙二醇47%、二甲基甲酰胺28%、表面活性剂600# 6%、500# 3%、700# 1%。所制15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂外观透明,闪点高,黏度低,发烟量大,冷贮、热贮稳定性良好,达到热雾剂国家标准,可用于防治橡胶树白粉病以及螨类害虫。

关键词:热雾剂;配方;筛选;橡胶树;病虫害

中图分类号:TQ 450.6+7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.03.007

Development of Abamectin + Azoxystrobin + Prochloraz 15% HN

SHAN Qi-heng, ZENG Geng-di, WANG Meng, ZHANG Yu, XU Cong-ying*

(Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: By screening surfactants and solvents, the optimum formula of abamectin + azoxystrobin + prochloraz 15% HN was determined as follow: abamectin 5%, azoxystrobin 5%, prochloraz 5%, triethylene glycol 47%, dimethyl formamide 28%, surfactant 600# 6%, surfactant 500# 3%, surfactant 700# 1%. The results showed that the abamectin + azoxystrobin + prochloraz 15% HN had transparent appearance, high flash point, low viscosity, large smoke amount and good stability. It could be used to control powdery mildew and mites pest of rubber tree.

Key words: HN; formula; screen; rubber tree; disease and insect pest

热雾剂(hot fogging concentrate HN)是将液体或固体农药有效成分溶解在适当闪点和黏度的溶剂之中,再添加其它助剂加工成一定规格要求的制剂。使用时,借助烟雾机将此制剂定量送至烟化管内,与高温高速气流混合的瞬间,立即被喷射并迅速挥发形成直径为数微米至几十微米的微滴分散悬浮于大气之中。20世纪70年代,热雾剂在巴西、南美、菲律宾、马来西亚等国家和地区用于防治林业上的白粉病,并获得了很好的效果^[1]。

由真菌橡胶树粉孢菌(*Oidium heveae* Steinm)引起的白粉病是橡胶树发生最为普遍,危害最严重的病害之一。橡胶树白粉病1918年首先在印度尼西亚发现,1951年在我国海南发现,目前在所有植胶国种植区均有发生。该病通常危害橡胶树嫩叶、嫩芽、嫩梢和花序,严重发生时对橡胶树的生长和产

量均有显著影响,造成的经济损失较大。橡胶六点始叶螨(*Eotetranychus sexmaculatus*)是橡胶树主要害螨,国外多分布于日本、美国等国,国内分布于广东、广西、海南、云南、四川、江西等地。1993年以来,受干旱天气影响,海南垦区各农场橡胶树相继暴发六点始叶螨,危害严重^[2-4]。

啞菌酯是线粒体呼吸作用抑制剂,它通过阻止细胞色素b和c1间的电子传递而抑制线粒体呼吸作用,从而抑制孢子萌发和菌丝生长,最终导致细胞死亡。咪鲜胺主要通过抑制麦角甾醇的生物合成,进而影响菌丝的生长和孢子的形成。咪鲜胺对某些病菌具有较高活性,可以与多种杀菌剂、杀虫剂复配。阿维菌素是一种高效、广谱抗生素类杀虫杀螨剂。其作用于昆虫神经元突触或神经肌肉突触的 γ 氨基丁酸受体,通过抑制神经传导而使昆虫麻痹、拒食、死亡^[5-6]。

收稿日期:2017-12-08;修回日期:2018-04-25

作者简介:单启恒(1996—),男,吉林省桦甸市人,主要从事农药剂型加工研究工作。E-mail 284506525@qq.com

通讯作者:徐从英(1988—),女,哈尔滨市人,硕士,主要从事农药相关工作。E-mail 599286844@qq.com

本研究以阿维菌素、啞菌酯、咪鲜胺3种原药作为有效成分,通过对主溶剂、助溶剂和表面活性剂的筛选,研究15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂配方。所制制剂检测质量指标符合国家标准,可用于防治橡胶树白粉病,同时兼治害螨。

1 材料与方法

1.1 材料

原药:啞菌酯(96%)、咪鲜胺(97%)、阿维菌素(95%)均为市售产品。表面活性剂:500#(十二烷基苯磺酸钙)、600#(苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚)、700#(烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚)、OP-10(烷基酚聚氧乙烯醚)、1061(三苯乙基苯酚聚氧乙烯醚),山东天道生物工程有限公司。溶剂:柴油、乙醇、三乙二醇、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲亚砷等。

实验器材主要有ZKF-1型卡尔费休水分测定仪、BSD-03型闭口闪点仪、微机型精密pH计、数显黏度计、电子天平、TS-35A热力喷雾机等。

1.2 试验方法

1.2.1 溶剂和助溶剂的筛选

通过测定原药饱和溶解度的方法来确定溶剂。用量筒分别量取10 mL不同溶剂于不同的100 mL锥形瓶中,用电子天平称取0.50 g原药加入到盛有不同溶剂的锥形瓶中,待其完全溶解后再加入0.50 g原药,以溶剂中原药最大溶解质量作为原药在特定溶剂中的饱和溶解度。根据饱和溶解度大小确定溶剂和助溶剂^[7-8]。

1.2.2 表面活性剂筛选

称取0.5 g(精确至0.002 g)原药,加入4.0 g(精确至0.002 g)溶剂,搅拌溶解;再称取0.5 g(精确至0.002 g)乳化剂加入溶液中搅拌均匀^[9-10]。根据《农药乳液稳定性测定方法》(GB/T 1603—2001),用移液枪移取1 mL配制好的药液,在距离水面2 cm处,慢慢将其滴加到装有100 mL标准硬水的烧杯中,以2~3 r/s速度搅拌30 s后,立即将所制乳状液移入洁净、干燥的100 mL量筒中,并将量筒置于(30±2)℃恒温水浴内,静置1 h后取出,观察药液外观、分散性及沉淀情况。

根据乳液稳定性,确定主要表面活性剂。将所选表面活性剂进行复配,筛选最优表面活性剂组合,并进行乳液稳定性测定。

1.2.3 质量指标的测定

根据溶剂和表面活性剂筛选结果,配制热雾剂,并进行指标测定。

参考黄乾龙等^[9]实验方法对热雾剂的外观、分散性进行检测,其评价指标分为5级,其中,~级视为合格。

级,热雾剂滴入100 mL水中,迅速自然地分散成淡蓝色带着荧光的云雾状分散体系,稍加搅动形成淡蓝色或浅白色透明乳状液体,1 h内不出现沉淀;级,热雾剂滴入100 mL水中,自动分散成带浅蓝色荧光的云雾状分散体系,稍加搅动形成淡蓝色半透明乳状液,1 h内不出现沉淀;级,热雾剂滴入100 mL水中呈白色云雾状或丝状分散,稍加搅动形成蓝色不透明乳状液,1 h内不出现沉淀;级,热雾剂滴入100 mL水中呈白色微粒状下沉,稍加搅动形成白色不透明乳状液,1 h内出现沉淀;级,热雾剂滴入100 mL水中呈油珠状下沉,搅动后能分散均匀,但很快又析出油状物,并出现沉淀。

贮存稳定性试验:按照《农药热贮稳定性测定方法》(GB/T 19136—2003)进行热贮试验,热贮时间为2周,温度为(54±2)℃;按照《农药低温稳定性测定方法》(GB/T 19137—2003)进行冷贮试验,冷贮时间为1周,温度为(0±2)℃。试验结束后称重,未发生变化的试样于24 h内完成有效成分含量等质量指标的检测。

水分、闪点、酸度和黏度测定:水分采用ZKF-1型卡尔费休水分测定仪进行测定,闪点采用BSD-03型闭口闪点仪进行测定,酸度采用微机型精密pH计进行测定,黏度用数显黏度计进行测定。

发烟试验:筛选出符合标准的热雾剂配方并配制2 kg热雾剂样品,用热力喷雾机进行发烟试验,并观察发烟量的大小。发烟量分级标准:A级,无烟或极少烟;B级,少量烟;C级,较多烟;D级,大量烟。

以上试验均重复3次,取平均值进行比较。

2 结果与分析

2.1 溶剂和助溶剂的筛选

选择溶剂时,溶剂不仅要对其有效成分具有很好的溶解性,而且与制剂其它组分具有较好的相容性,不出现沉淀、分层等现象,低温不析出晶体,且不与原药发生化学反应。溶剂筛选试验结果见表1。二甲基甲酰胺对啞菌酯和阿维菌素原药的溶解性最好,三乙二醇对咪鲜胺有较高的溶解度。表2列出溶剂主要性能参数,以及以此为溶剂所制热雾剂的发烟量。由表2可以看出,三乙二醇、二甲亚砷和柴油的挥发性、闪点、黏度等性能满足热雾剂的使用标准。

表 1 原药在不同溶剂中的饱和溶解度 g/L

| 原药 | 三乙二 醇 | 二甲苯 | 二甲基 甲酰胺 | 异丙醇 | 乙醇 | 柴油 | 二甲 亚砷 |
|------|----------|------|------------|------|------|------|----------|
| 阿维菌素 | 0.07 | 0.50 | 3.30 | 0.40 | 1.20 | 0.02 | 0.60 |
| 啞菌酯 | 0.06 | 0.10 | 4.60 | 0.50 | 0.03 | 0.05 | 2.30 |
| 咪鲜胺 | 7.80 | 3.00 | 4.50 | 0.80 | 0.50 | 0.80 | 4.00 |

表 2 溶剂的主要性能参数

| 溶剂 | 沸点/ ℃ | 黏度/ (mPa·s) | 闪点/ ℃ | 发烟量 | 与三乙二 醇互溶性 |
|--------|----------|----------------|----------|-----|--------------|
| 三乙二醇 | 288.0 | 49.00 | 165 | D级 | 互溶 |
| 二甲苯 | 138.0 | 0.75 | 25 | B级 | 不互溶 |
| 二甲基甲酰胺 | 152.8 | 0.80 | 58 | C级 | 互溶 |
| 异丙醇 | 82.5 | 2.40 | 12 | A级 | 互溶 |
| 乙醇 | 78.0 | 1.20 | 12 | A级 | 互溶 |
| 柴油 | 200.0 | 3.80 | 85 | D级 | 不互溶 |
| 二甲亚砷 | 189.0 | 2.00 | 89 | D级 | 互溶 |

综合溶解度试验结果,确定二甲基甲酰胺、二甲亚砷、三乙二醇3种溶剂为15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂主要待选溶剂。虽然二甲基甲酰胺发烟量一般,闪点低,挥发性中等,黏度较低,但其对啞菌酯和阿维菌素这2种原药有较好的溶解性。另外,其价格低廉,来源广泛。因此,选用二甲基甲酰胺作为助溶剂。三乙二醇对咪鲜胺有较高的溶解度,且其挥发性小,闪点高,黏度适中,发烟量大,价格低廉,可满足热雾剂的使用要求。因此,选用三乙二醇为主溶剂。以二甲基甲酰胺和三乙二醇配伍使用,所制热雾剂能够满足热雾剂的各项指标要求。

2.2 表面活性剂的筛选

确定三乙二醇为主溶剂,二甲基甲酰胺为助溶剂,分别采用500#、600#、700#、OP-10、1601为表面活性剂,配制15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂,对其乳化分散效果进行评价,结果见表3。由表3可以看出,当以600#为表面活性剂时,所制热雾剂乳化效果为 级。热雾剂滴入100 mL水中,能迅速分散成带有淡蓝色荧光的云雾状分散体系,稍加搅动形成淡蓝色或浅白色透明乳状液体。因此,以600#作为主要表面活性剂。以表面活性剂OP-10和1061配制的热雾剂乳化分散效果极差。

表 3 表面活性剂种类的筛选

| 表面活性剂 | 乳化效果 | 表面活性剂 | 乳化效果 |
|-------|------|-------|------|
| 500# | 级 | OP-10 | 级 |
| 600# | 级 | 1601 | 级 |
| 700# | 级 | | |

根据以上筛选结果,对500#、600#、700#进行复配筛选,乳化分散效果见表4。

表 4 复配表面活性剂的筛选

| 表面活性剂 | 用量 | 乳化效果 |
|----------------|----------|------|
| 600#+500# | 6%+4% | 级 |
| 600#+500#+700# | 6%+3%+1% | 级 |
| 600#+500#+700# | 6%+2%+2% | 级 |
| 600#+500#+700# | 6%+1%+3% | 级 |
| 600#+700# | 6%+4% | 级 |

从表4可以看出,以600#、500#、700#三者复配,所制热雾剂乳化效果较好,三者用量分别为6%、3%、1%。表面活性剂500#为阴离子乳化剂,具有亲水亲油性,适合与其它类型表面活性剂配伍使用。500#不仅表现出良好的乳化性能,而且能与非离子型乳化剂600#和700#互溶。复配使用后的产品外观透明,制剂热稳定性良好,而且满足制剂亲水亲油平衡值^[10-11]。

2.3 质量指标

通过对溶剂及表面活性剂的筛选,确定了15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂最佳配方。其配方组成为:阿维菌素5%、啞菌酯5%、咪鲜胺5%、主溶剂三乙二醇47%、助溶剂二甲基甲酰胺28%、表面活性剂600# 6%、表面活性剂500# 3%、表面活性剂700# 1%。

热雾剂的有效成分质量分数通常以10%~15%为宜,其余成分由溶剂、助溶剂、表面活性剂及其它助剂组成,其中溶剂、助溶剂在制剂中占比最大^[12]。本研究从制剂溶解性、挥发性、黏度、闪点、发烟量、成本等方面考虑,筛选出最优配方,试验未对制剂的环境影响及毒性进行进一步研究。

根据最优配方配制15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂,并进行性能指标测定。制剂冷贮、热贮后,流动性良好,未出现变色、分层、沉淀结晶等现象。热雾剂其它性能指标测定结果见表5。

表 5 热雾剂性能指标测定

| 水分/% | 黏度/(Pa·s) | 闪点/℃ | pH值 | 发烟量 |
|------|----------------------|------|-----|-----|
| ≤0.2 | 3.5×10^{-2} | 90 | 6~7 | D级 |

由表5可以看出,热雾剂水分、pH值、闪点、黏度测定结果和发烟试验结果均符合国家标准。

3 结论

本研究筛选出15%阿维菌素·啞菌酯·咪鲜胺热雾剂优化配方。所制制剂外观透明,闪点高,黏度低,发烟量大,产品冷贮、热贮后质量指标均符合热雾剂标准。(下转第45页)

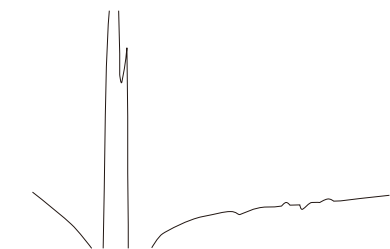


图5 黄瓜空白色谱图

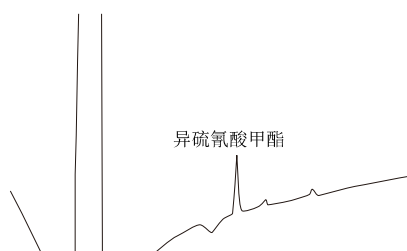


图6 黄瓜添加色谱图

3 结论

建立了气相色谱法测定黄瓜中威百亩残留。在添加质量分数为0.05、0.5、1.0 mg/kg时,方法的灵敏度、准确度达到农药残留分析要求,方法的平均回收率为78%~93%,变异系数为0.80%~5.42%。该方法准确可靠,样品前处理过程简单,适用于实际检测工作。该方法也可为其它农产品中威百亩残留量的测定提供参考。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011: 565.
- [2] 樊德方. 农药残留分析与检测 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982. (责任编辑: 顾林玲)

(上接第32页)

雾剂的国家标准。该配方各组分来源广泛,制备工艺简单,成本低廉,具有较好的开发前景。另外,有效成分由杀菌剂嘧菌酯、咪鲜胺和抗生素类杀虫剂阿维菌素复配而成,15%阿维菌素·嘧菌酯·咪鲜胺热雾剂可用于防治橡胶树白粉病等病害和螨类害虫。该制剂田间防治效果、环境影响和毒性有待进一步研究。

参考文献

- [1] 郑肖兰,王萌,郑服丛,等. 一种新型防治橡胶树主要叶部病害热雾剂的研制 [J]. 现代农药, 2011, 10 (2): 19-22.
- [2] 蒙平. 海南橡胶树主要病虫害及防控技术初探 [J]. 农业灾害研究, 2012, 2 (3): 20-22.
- [3] 李涛,王树明,张勇,等. 橡胶炭疽病、六点始叶螨发生规律及其相关性研究 [J]. 广东农业科学, 2016, 43 (4): 104-110.
- [4] Mondal G C, Sethuraj M R, Sinha R, et al. Pests and Diseases of Rubber in North East India [J]. Indian Journal of Hill Farming, 1994, 7 (1): 41-50.

- [5] 余树华,张宇,王萌,等. 15%嘧啶酮热雾剂防治橡胶树白粉病田间试验 [J]. 热带农业科学, 2011, 32 (5): 56-58; 80.
- [6] 王明,李四有,徐扬川. 两种热雾剂防治橡胶六点始叶螨药效试验 [J]. 热带农业工程, 2014, 38 (4): 9-11.
- [7] 郭武棣. 农药剂型加工丛书——液体制剂 [M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 165-185.
- [8] Luckham P F. The Physical Stability of Suspension Concentrates with Particular Reference Pharmaceutical and Pesticide Formulations [J]. Pest Management Science, 1989, 25 (1): 25-34.
- [9] 黄乾龙,周一万,马志卿,等. 植物源杀螨剂40%川芎油·冬青油环保型乳油的研制 [J]. 西北林学院学报, 2013, 28 (3): 155-160.
- [10] 张宇,王萌,杨叶,等. 防治橡胶树白粉病15%乙噻酚磺酸酯热雾剂的研制 [J]. 中国热带农业, 2011 (4): 45-47.
- [11] 马长里,侯东艳. 250 g/L苯醚甲环唑乳油配方研究 [J]. 河北化工, 2011, 34 (2): 40-41; 58.
- [12] 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: 188-191.

(责任编辑: 柏亚罗)

拜耳 Movento(螺虫乙酯)在意大利获紧急豁免使用

意大利已经同意拜耳作物科学公司杀虫剂Movento紧急豁免用于柿子,防治蜡蚧(*Ceroplastes ceriferus*和*C. japonicas*)、粉蚧(*Pseudococcus viburni*)、褐盔蜡蚧(*Lecanium corni*)。此次紧急豁免使用期为4月24日至8月21日。Movento为悬浮剂产品,有效成分为螺虫乙酯(spirotetramat)。2011年底,Movento获得意大利登记,用于20多种作物,包括鲜食葡萄、葡萄、柑橘、仁果、瓜类、甘蓝、莴苣等,防治蚜虫和粉虱。2017年,Movento即已获得同样的豁免使用权。

螺虫乙酯为螺环季酮酸类杀虫杀螨剂,通过抑制脂质生物合成而起效。其对各种刺吸式口器害虫有效,其中包括蚜虫、蝉、蓟马、木虱、粉蚧、粉虱、介壳虫等。

(顾林玲译自《AGROW》)