

◆ 加工与分析 ◆

28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂的研制及其对韭蛆的田间防效

李慧明, 王旭, 刘君良, 张永芝

(青岛瀚生生物科技股份有限公司, 山东青岛 266101)

摘要:为提高对韭蛆的田间防效,采用湿法研磨法,通过对润湿剂、分散剂、增稠剂进行筛选和优化,得到28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂的优化配方。确定最佳配方为虫螨腈8%、噻虫胺20%、黄原胶0.09%、硅酸镁铝0.9%、SP-2728 3%、SP-SC3 1.0%、DP-50 1.0%、GY-S07 1.5%、丙二醇 3%、消泡剂0.2%、卡松 0.1%,水补足至100%。田间试验结果表明,该配方在第7 d对韭蛆的校正防效和虫口减退率均大于90%。

关键词:虫螨腈;噻虫胺;悬浮剂;韭蛆;防效

中图分类号:TQ 453.2; S 482.3 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-5284.2020.01.009

Preparation of Chlorfenapyr+Clothianidin 28% SC and the Control Effect of *Bradysia odoriphaga*

LI Huiming, WANG Xu, LIU Junliang, ZHANG Yongzhi

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

Abstract: In order to improve the control effect of *Bradysia odoriphaga*, the chlorfenapyr+clothianidin 28% SC was optimized by wet ultrafine grinding, with wetting agents, dispersing agents, thickening agents screened, and optimized. The optimum formulation consisted of chlorfenapyr 8%, clothianidin 20%, xanthan gum 0.09%, magnesium aluminum silicate 0.9%, SP-2728 3%, SP-SC3 1.0%, DP-50 1.0%, GY-S07 1.5%, propylene glycol 3%, defoamer 0.2%, casson 0.1%, and water was added up to 100%. The results of field trials showed that the correction control effect and decreased rate of pest were more than 90% on the 7th day.

Key words: chlorfenapyr; clothianidin; formulation; *Bradysia odoriphaga*; control effect

韭蛆虫体小、繁殖力强,世代重叠,防治难度大。在防治过程中往往使用高毒、高残留杀虫剂或过量使用农药,造成农药残留超标^[1]。这不但会造成土壤污染,还会影响韭菜的品质和安全,对人类的身体健康产生影响^[2]。因此环境友好型农药或安全、高效、低毒农药的出现就显得迫切需要。

虫螨腈是新型吡咯类化合物,作用于昆虫体内细胞的线粒体,通过昆虫体内的多功能氧化酶起作用,主要抑制二磷酸腺苷(ADP)向三磷酸腺苷(ATP)的转化,而三磷酸腺苷贮存细胞维持其生命机能所必须的能量。该药具有胃毒和触杀作用,在叶面渗透性强,有一定的内吸作用,且具有杀虫谱

广、安全、持效期长、防效高的特点,可以控制抗性害虫。噻虫胺属新烟碱类杀虫剂,是一种高效、安全、高选择性的新型杀虫剂,主要用于水稻、蔬菜、果树及其他作物上防治飞虱、蚜虫、蓟马、叶蝉等害虫,具有内吸、胃毒和触杀活性。两者复配具有安全、高效、低残留的特点,用于韭蛆的防治,能很好地抑制韭蛆的大面积暴发,并降低用药量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:YP20002型电子天平、FM200高剪切乳化机,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;ISSMJ0.1-1

收稿日期:2018-12-10

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

型立式砂磨机,沈阳化工研究院有限公司;BT-9300S激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;冰箱;LC-10AT高效液相色谱仪;NDJ-8S型旋转黏度计;ZK-82B型数显电热真空干燥箱。

试剂:虫螨腈原药($\geq 98\%$),青岛瀚生生物科技股份有限公司;噻虫胺($\geq 96\%$),江苏中旗科技股份有限公司。润湿分散剂:SP-SC3,江苏擎宇化工科技有限公司;烷基萘磺酸盐类(Morwet D-425、Morwet EFW);聚羧酸盐类YUS-WG5、SP-2728,江苏擎宇化工科技有限公司;GY-W07、GY-S07、GY-D07,北京广源益农责任有限公司;DP-50,苏州荣亿达化工有限公司;7080,嵌段共聚物;十二烷基苯磺酸钙、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚醚(F68、F108)、萘磺酸(YUS-207K、YUS-TXC)、磷酸酯类(YUS-SC3)。消泡剂:正辛醇、有机硅。防冻剂:尿素、丙二醇、丙三醇、乙二醇。增稠剂:黄原胶、硅酸镁铝。防腐剂:卡松。水:自来水。

1.2 悬浮剂的加工

实验室中悬浮剂的加工一般采用立式砂磨机湿法研磨工艺。根据试验所得的配方各组分的比例将两种原药、润湿分散剂、其他功能性助剂和水一起加入调制杯中混匀,用高剪切乳化机剪切分散5 min,使大颗粒物粉碎,倒入砂磨釜中,按试验所得的制剂和锆珠体积比为1:1.2加入锆珠,在冷凝水接通的状态下,开动砂磨机进行砂磨,研磨60、90、120 min后分别取样,用激光粒度分布仪测定其粒径大小,测得的粒径大小为3~5 μm 时可以停止研磨,过滤后,即得28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂。工艺流程图见图1。

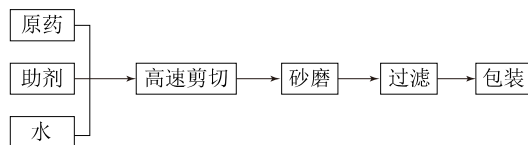


图1 工艺流程

1.3 理化性能测定

自动分散性、离心稳定性参照参考文献[3]中悬浮剂的性能测定方法进行;悬浮率按GB/T 14825—2006《农药悬浮率测定方法标准》中的4.2方法测定;持久起泡性按HG/T 2467.5—2003《农药悬浮剂产品标准编写规范》中的方法测定;pH值按GB/T 1601—1993《农药pH值的测定方法》测定;热贮稳定性按GB/T 19136—2003《农药热贮稳定性测定方法》测定;低温稳定性按GB/T 19137—2003《农药低温稳定性测定方法》测定。用激光粒度分布仪测定粒径;用高效液相色谱法测定其有效成分含量;用旋转黏度计测定黏度。

1.4 田间药效试验

28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂对韭蛆的田间药效试验在山东省莱西市韭菜种植试验田进行,对照组药剂分别为:25%灭幼脲悬浮剂,济南绿霸农药有限公司;50%噻虫胺水分散粒剂,日本住友化学株式会社;10%吡虫啉可湿性粉剂,浙江海正化工股份有限公司;1.8%阿维菌素乳油,山东潍坊双星农药有限公司。试验操作过程按照《农药田间药效试验准则(二)》^[4]进行。试验田地的土壤类型和栽培管理条件均匀一致,韭菜均为种植3年,进行小区划分,小区间随机排列,每个处理重复4次。按照式(1)、式(2)分别计算虫口减退率和校正防效。

$$\text{虫口减退率}/\% = \frac{\text{防治前活虫数} - \text{防治后活虫数}}{\text{防治前活虫数}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{校正防效}/\% = \frac{1 - \text{对照区药前虫数} \times \text{药剂处理区药后虫数}}{\text{对照区药后虫数} \times \text{药剂处理区药前虫数}} \times 100 \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 润湿分散剂的选择

本试验中通过测定粒径大小的方法来筛选润湿分散剂的种类及用量。润湿分散剂影响悬浮剂的悬浮稳定性,要提高原药微细粒子在悬浮液中的分散性,需有足够的细度并克服团聚现象,克服团聚的主要方法就是加入润湿分散剂。

将噻虫胺和虫螨腈、水和润湿分散剂按照一定的比例制备,与锆珠按照1:1.2的体积比加入立式

砂磨机中,统一研磨1.5 h后,取样,用激光粒度分布仪测定体系的粒径大小,分别在常温和热贮14 d后,测定其粒径大小,根据粒径大小的变化来选择润湿分散剂。通过平均粒径和粒度分布的方法可以比较客观地反映出悬浮剂中粒子的大小。其中,平均粒径 D_{50} 值能从宏观上说明悬浮剂的平均细度,粒度分布则能进一步说明粒子分布的群体结构。

通过对多种润湿分散剂的筛选,最终选出4种润湿分散剂SP-2728、SP-SC3、DP-50、GY-S07,部分润湿分散剂的试验结果见表1。

表 1 润湿分散剂的初步筛选

润湿分散剂	<i>D</i> ₅₀ 值/ μm			现象
	研磨 1.5 h	常温 14 d	热贮 14 d	
SP-2728	2.763	2.884	2.951	流动性好,起泡少,乳白色液体
SP-SC3	2.932	2.986	3.025	流动性好,起泡少,乳白色液体
RYD-981	4.836	4.907	5.893	流动性差,起泡少,黏稠状液体
RYD-982	5.839	5.418	6.917	流动性差,起泡少,黏稠状液体
GY-S07	2.908	2.914	3.006	流动性好,起泡少,乳白色液体
GY-D07	10.420	11.830	16.010	流动性差,起泡多,黏稠状液体
GY-W07	4.025	4.129	5.803	流动性好,起泡少,乳白色液体
7080	2.975	3.001	3.124	流动性好,起泡多,乳白色液体
DP-50	1.936	1.992	2.138	流动性好,起泡少,乳白色液体

将初步筛选出的润湿分散剂按照不同比例及用量与虫螨腈和噻虫胺两种原药进行混合,加水至 100 g,加入体积比为 1 : 1.2 的锆珠,经立式砂磨机研磨 1.5 h,制得 28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂,分别以悬浮率、分散性为指标进行测定,并且进行常温和 (54±2℃) 热贮 14 d 试验,测定其常温和热贮稳定性,结合以上指标来确定润湿分散剂的最佳配比。润湿分散剂的筛选结果见表 2。

表 2 润湿分散剂的筛选结果

润湿分散剂	用量/%	分散性	热贮 14 d			常温 14 d		
			稳定性	析水情况	悬浮率/%	稳定性	析水情况	悬浮率/%
SP-2728+SP-SC3	3+2	良	合格 ⁻	少量	75	合格 ⁻	少量	87
SP-2728+SP-SC3+DP-50	3+1+1	优	合格 ⁺	少量	65	合格 ⁺	少量	72
SP-2728+SP-SC3+GY-S07	3+1+1	良 ⁺	合格	少量	88	合格	少量	91
SP-2728+SP-SC3+DP-50+GY-S07	3+1+1+1.5	优	合格 ⁺	无析水、无分层	98	合格 ⁺	无析水、无分层	97

结果表明,当润湿分散剂为 SP-2728、SP-SC3、DP-50 和 GY-S07 时,得到的配方最稳定,故选定这 4 种助剂共同使用时为最佳配伍组合,其最佳配比为 3 : 1 : 1 : 1.5。

2.2 增稠剂的选择

悬浮剂体系的稳定性是通过增加体系的黏度来达到的,黏度调节剂与被选择使用的有效成分必须具有良好的相容性,且要满足黏度随温度变化小的特点^[5]。一般农药制剂配方中常用的增稠剂为水合性强的硅酸镁铝和亲水性好的高分子聚合物黄原胶。本试验对硅酸镁铝和黄原胶的不同组合、配比及用量进行筛选,以润湿分散剂筛选得到的结果为基础,进行砂磨试验。将得到的制剂黏度、析水率、倾倒性和热贮稳定性作为指标判断,选定增稠剂为黄原胶 0.09% 与硅酸镁铝 0.9% 的组合。增稠剂的筛选结果见表 3。

2.3 防冻剂的选择

悬浮剂的分散介质为水,在气温较低的地区易出现结冰现象,影响销售和使用,在制备过程中要加入一定量的防冻剂,通过对实验室常用防冻剂乙二醇、丙二醇、丙三醇、尿素等的筛选,最终确定丙二醇作为防冻剂,用量为 5% 时效果好。防冻剂的筛

选结果见表 4。

表 3 增稠剂的筛选结果

方案	用量/%		黏度/ (mPa·s)	倾倒性	析水率/ %	热贮 稳定性
	黄原胶	硅酸镁铝				
1	0.08		628	合格	52	不合格
2	0.10		906	合格 ⁻	43	不合格
3		0.8	639	合格	65	不合格
4		1.0	761	合格 ⁻	52	不合格
5	0.08	0.8	792	合格 ⁺	9	合格
6	0.09	0.9	875	优	2.3	合格
7	0.10	1.0	1 289	不合格	1.4	不合格

表 4 防冻剂的筛选

防冻剂	用量/%	0℃冷贮 7 d		-5℃冷贮 7 d	
		冷贮后 状态	恢复室温的 时间/h	冷贮后 状态	恢复室温的 时间/h
乙二醇	2	半凝固	3	凝固	4
	3	半凝固	3	凝固	4
	5	轻微凝固	2	凝固	4
丙二醇	2	半凝固	3	凝固	4
	3	轻微凝固	2	半凝固	3
	5	不凝固	0	不凝固	0
丙三醇	2	凝固	4	凝固	4
	3	凝固	4	凝固	4
	5	半凝固	3	凝固	4

2.4 消泡剂的选择

农药悬浮剂的生产工艺目前主要采用湿法研磨,由于处于高速旋转的分散盘把大量空气带入产生一定量的气泡,气泡增多会直接影响黏度、计量和灌装,因此,需加入一定量的消泡剂。常用消泡剂为正辛醇和有机硅类消泡剂。对比试验发现,当有机硅类消泡剂用量为0.2%时,加入量筒中与正辛醇的配方对比,将量筒上下颠倒30次,放正后观察记录消泡时间的快慢及起泡的多少。结果表明,1 min内有机硅消泡剂的产泡量比正辛醇少,消泡的速度比正辛醇快,且效果好。

2.5 防腐剂的选择

防腐剂是防止黄原胶变质的必需物质。本试验中选用的是实验室常用的防腐剂卡松,一般加入量为0.1%。

2.6 配方的优化

根据试验中得到的助剂的种类及配比,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,以求得最佳配比及用量。各助剂不同组合配伍正交试验结果见表5。

表5 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	3.50	2.00	0.80	6.8
2	3.50	2.50	0.90	4.9
3	3.50	3.00	1.00	1.7
4	4.00	2.00	0.90	1.3
5	4.00	2.50	1.00	0
6	4.00	3.00	0.80	5.9
7	4.50	2.00	1.00	3.6
8	4.50	2.50	0.80	5.4
9	4.50	3.00	0.90	2.1
K_1	4.47	3.90	6.03	
K_2	2.40	3.43	2.77	
K_3	3.47	2.87	1.77	
极差R	2.07	1.03	4.26	

由表5可见助剂的最佳配比为:4.0%润湿剂A、2.5%分散剂B、0.9%增稠剂C,其中润湿剂A代表SP-2728:SP-SC3=3:1,分散剂B代表DP-50:GY-S07=1:1.5,增稠剂C代表硅酸镁铝。

2.7 最佳配方及各项技术指标

通过以上各助剂的筛选试验,确定的最佳配方为:虫螨腈8%、噻虫胺20%、黄原胶0.09%、硅酸镁铝0.9%、SP-2728 3%、SP-SC3 1.0%、DP-50 1.0%、GY-S07 1.5%、丙二醇3%、有机硅消泡剂0.2%、卡松0.1%,水补足至100%。

根据得到的最佳配方制备28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂,进行常温和热贮14 d的试验,测定其各项技术指标,结果见表6。

表6 28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂的技术指标

项目	技术指标	试验结果
虫螨腈质量分数/%	≥ 8	8.05
噻虫胺质量分数/%	≥ 20	20.08
pH值	6~9	7.53
黏度/(mPa·s)	500~1 000	875
粒径/ μm	1~5	2.472
虫螨腈悬浮率/%	≥ 90	97.61
噻虫胺悬浮率/%	≥ 90	96.28
持久起泡性/mL	< 25	10
热贮稳定性($54 \pm 2^\circ\text{C}$, 14 d)	合格	合格
冷贮稳定性($0 \pm 2^\circ\text{C}$, 7 d)	合格	合格
虫螨腈分解率/%	≤ 5	0.21
噻虫胺分解率/%	≤ 5	0.80

3 田间防效

用制得的28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂和25%灭幼脲悬浮剂、50%噻虫胺水分散粒剂、10%吡虫啉可湿性粉剂、1.8%阿维菌素乳油等5种农药对韭菜进行田间喷灌试验。喷灌采用WS-18D背负式电动喷雾器进行常规喷灌,按药剂规定的用量兑水稀释,对准韭菜的根茎部位进行喷灌,要求药液渗到地面5 cm以下^[6]。

采用5点取样法,在每个小区对角线5点取样,每点调查有虫的植株4株,在施药之前调查虫口基数,施药后的第3、7、14 d调查各小区残存的活虫数,统计虫口数,按式(1)、式(2)分别计算虫口减退率及校正防效。灌根后对韭蛆的防治效果见表7。

通过5种药剂和对照组的田间药效试验发现,所制备的28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂对韭蛆的防效在第7、14 d校正防效均大于90%,虫口减退率均大于90%,其他5组药剂校正防效和虫口减退率在第7 d和第14 d均未达到90%,对比试验结果表明,28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂对韭菜地中韭蛆的田间防治效果最好。

4 结论

本研究主要通过对28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂的润湿分散剂、增稠剂的筛选来得到其最佳配方。28%虫螨腈·噻虫胺悬浮剂的稳定性好,对韭蛆的防治效果好,对环境污染小,且便于运输和使用,对使用者安全,能在一定程度上减轻双高化学农药的过度使用造成的环境污染和农药残留超标问题。

表 7 不同药剂处理对韭蛆的田间防治效果

药剂	虫口 基数/头	药后3 d			药后7 d			药后14 d		
		活虫数/ 头	虫口减退率/ %	校正 防效/%	活虫数/ 头	虫口减退率/ %	校正 防效/%	活虫数/ 头	虫口减退率/ %	校正 防效/%
28%虫螨腈·噻虫胺SC	38	7	81.58	82.57 ab	3	92.11	92.91 ab	1	97.37	97.64 ab
25%灭幼脲SC	40	13	67.50	69.26 a	8	80.00	82.05 a	7	82.50	84.29 a
50%噻虫胺WDG	35	11	68.57	70.27 b	8	77.14	79.49 b	6	82.86	84.62 ab
10%吡虫啉WP	37	12	67.57	69.32 ab	6	83.78	85.45 ab	5	86.49	87.87 a
1.8%阿维菌素EC	36	11	69.44	71.10 b	7	80.56	82.55 c	5	86.11	87.54 b
清水(CK)	35	37	-5.71		39	-11.43		39	-11.43	

注:表中数据均为4次重复数值的平均值;同列数据后不同小写字母表示 $P<0.05$ 水平差异显著。

参考文献

[1] 李贤贤, 马晓丹, 薛明, 等. 不同药剂对韭菜迟眼蕈蚊致毒的温度效应及田间药效[J]. 河南农业科学, 2013, 42(3): 125-128.

[2] 张华敏, 尹守恒, 张明, 等. 韭菜迟眼蕈蚊防治技术研究进展[J]. 河南农业科学, 2013, 42(3): 125-128.

[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] LUCKHAM P F. 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.

[6] 王付彬, 曹健, 段成鼎, 等. 不同农药防治韭蛆田间药效试验[J]. 蔬菜, 2015(12): 14-17.

(责任编辑: 范小燕)

(上接第 31 页)

30(10): 36-39.

[2] 李北兴, 张大侠, 张灿光, 等. 微囊化技术研究进展及其在农药领域的应用[J]. 农药学报, 2014, 16(5): 483-496.

[3] 朱峰, 许春丽, 曹立冬, 等. 农药微囊剂及其制备技术研究进展[J]. 现代农药, 2018, 17(2): 12-16.

[4] REDDY C S K, GHAI R, RASHMI R, et al. Polyhydroxyalkanoates: an overview[J]. Bioresource Technology, 2003, 87(2): 137-146.

[5] 陈歌, 许春丽, 徐博, 等. 聚羟基脂肪酸酯作为农药载体的研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6): 871-882.

[6] SUAVE J, DALLAGNOL E C, PEZZINAP T, et al. Biodegradable microspheres of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ϵ -caprolactone) loaded with malathion pesticide: preparation, characterization, and in vitro controlled release testing [J]. Applied Polymers Science, 2010, 117(6): 3419-3427.

[7] GRILLO R, MELO N F S D, LIMA R D, et al. Characterization of atrazine-loaded biodegradable poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) microspheres[J]. Polymers and the Environment, 2010, 18 (1): 26-32.

[8] CAO L D, LIU Y J, XU C L, et al. Biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) microcapsules for controlled release of trifluralin with improved photostability and herbicidal activity[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 102: 134-141.

[9] WILLMING M M, MAUL J D. Direct and indirect toxicity of the

fungicide pyraclostrobin to *Hyalella azteca* and effects on leaf processing under realistic daily temperature regimes [J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 435 - 442.

[10] XU C L, CAO L D, ZHAO P Y, et al. Synthesis and characterization of stimuli-responsive poly (2-dimethylamino-ethylmethacrylate)-grafted chitosan microcapsule for controlled pyraclostrobin release [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19 (3): 854-868.

[11] ASRAR J, DING Y, LAMONICA R E, et al. Controlled release of tebuconazole from a polymer matrix microparticle: release kinetics and length of efficacy[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(15): 4814-4820.

[12] 周训卿, 曹立冬, 刘亚静, 等. 噻菌酯微囊的制备及其性能表征 [J]. 农药学报, 2014, 16(2): 213-219.

[13] 梁梦琦. 长江中下游稻区稻瘟病菌对稻瘟灵和吡唑醚菌酯的抗性监测[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.

[14] LUO J, HUANG X, JING T, et al. Analysis of particle size regulating the insecticidal efficacy of phoxim polyurethane microcapsules on leaves[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (12): 17194-17203.

[15] 郑玉, 尹明明, 陈福良. 吡唑醚菌酯PLGA微球的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2014, 53(2): 107-108;112.

[16] 高海军, 陈坚, 吴玉娟, 等. 聚- β - 羟基脂肪酸薄膜的好氧和厌氧降解[J]. 环境科学, 1997 (4):18-21;91.

(责任编辑: 石凌波)