

35% 吡虫啉水悬浮剂的研制及田间药效

朱天圣^{1,2}, 朱镇洛¹, 王龙江¹, 黄华^{1,2}, 孙宝利¹, 李传瑛^{1,2}, 章玉萍^{1,2}

(1. 广东省农科院植物保护研究所, 广东广州 510640; 2. 广东省植物保护新技术重点实验室, 广东广州 510640)

摘要:介绍了35%吡虫啉水悬浮剂配方筛选和较佳配方的确立。通过对润湿分散剂、增稠剂和抗冻剂等组分进行筛选和优化, 以及不同比例及用量组合因子筛选试验, 确定较佳的配方, 并对较佳配方制剂的稳定性和田间药效进行检测和验证。

关键词: 吡虫啉; 水悬浮剂; 田间药效

中图分类号:S482.3; TQ453.2·5

文献标识码:B

文章编号:1004-874X(2013)18-0083-03

Preparation and field efficacy of 35% imidacloprid suspending agent

ZHU Tian-sheng^{1,2}, ZHU Zhen-luo¹, WANG Long-jiang¹, HUANG Hua^{1,2},

SUN Bao-ji¹, LI Chuan-ying^{1,2}, ZHANG Yu-ping^{1,2}

(1. Plant Protection Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of High Technology for Plant Protection, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This paper introduced the selection of formula of 35% imidacloprid SC formulation and determination of optimum formulation. With screening and optimization of wetting dispersant, thickening agent and antifreeze agent, and tests of different proportion and quantity combination factors, the optimum formulation was determined, and field experiments were conducted to test the stability of the optimum formulation and field efficacy.

Key words: imidacloprid; suspending agent; field efficacy

吡虫啉为硝基亚甲基类内吸性杀虫剂, 主要作用于害虫中枢神经, 使其正常传导受阻, 麻痹死亡, 具有广谱、高效、低毒、低残留, 害虫不易产生抗性, 对人、畜、植物和天敌安全等特点, 并有触杀、胃毒和内吸等多重作用^[1]。防治刺吸式口器害虫如蚜虫、蓟马等有良好的效果。

水悬浮剂为不溶于水的固体农药在水中的分散体^[2]。该农药悬浮剂是指以水为分散介质, 将原药、助剂(润湿剂、增稠剂、稳定剂、pH调节剂和消泡剂等)经湿法超微粉碎制得的农药剂型。该剂型的优点是可与水任意比例均匀混合分散, 不受水质和水温的影响, 使用也比较方便。与乳油相比较, 该剂型对环境污染少, 属于环保剂型, 由于其大部分是由水相组成, 生产成本也相对比较低。

悬浮剂一度被国内外农药行业称为“划时代”的新剂型^[3]。这一剂型的开发, 为难溶于水和有机溶剂的固体农药的生产和应用开创了广阔的发展前景, 且具有很强的竞争力。由于它比可湿性粉剂和乳油都具有突出的优点, 而被研究、生产和应用单位广泛重视。广东大丰植保科技有限公司以高效杀虫剂吡虫啉作为研究对象, 研制了35%吡虫啉水悬浮剂, 并对该制剂进行田间药效试验。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原药: 含量为95%吡虫啉原药(山东省联合农药工业

收稿日期: 2013-07-04

基金项目: 广东省高新技术产业化项目(2011B010100040)

作者简介: 朱天圣(1965-), 男, 硕士, 副研究员, E-mail: 89638046@qq.com

——通讯作者: 章玉萍(1974-), 女, 博士, 副研究员, E-mail: zhangypp@gdppri.cn

有限公司); 表面活性剂(AEO系列): 十二烷基苯磺酸钙(500#)、苯乙基酚与环氧乙烷加成物(602#)、苯乙基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚(1601#)、苯乙烯基苯酚甲醛树脂聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段型聚醚(33#)、特殊烷基酚聚氧乙烯醚甲醛缩合物(401#)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)、蓖麻油聚氧乙烯醚(EL-40)、苯乙烯苯酚甲醛树脂聚氧乙烯醚(700#)、改性木质素磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物钠盐(NNO)和改性萘磺酸盐; 增稠剂: 膨润土、黄原胶、硅酸镁铝; 防冻剂: 乙二醇、丙三醇、氯化钠、尿素。

主要仪器: LC-20AD 高效液相色谱仪、HH-W420 恒温水浴箱(金坛佳美)、pH测定仪(瑞士万通)、恒温箱(上海一恒科学仪器有限公司)、冰箱(青岛海尔)、小型立式砂磨机(100 mL)、JL-1155 粒径分布仪(湿法, 成都精新粉体测试设备有限公司)、实验室用高剪切分散机(上海威宇)等。

制剂: 35% 吡虫啉水悬浮剂, 5% 吡虫啉乳油(广东大丰植保科技有限公司提供, 商品名蚜敌); 10% 吡虫啉可湿性粉(苏州华源农用生物化学品有限公司生产, 商品名一遍净)。供试作物为甘蓝, 品种为四季熟; 防治对象为蔬菜蚜虫, 施药期间发生的主要蚜虫(*Myzus persicae*)。

1.2 试验方法

将配方量的原药、润湿分散剂、助剂以及水等先置于均质混合搅拌机进行混合粉碎后经砂磨机循环研磨至物料粒径在2 μm左右, 然后加入配置好的增稠剂溶液在高剪切分散机下剪切均匀, 即得悬浮剂产品。

田间药效试验在广州市白云区石井镇鸦岗村, 试验田块地势平整, 肥力均匀, 土质为沙壤土, 管理状况良好, 前作为菜心。试验时甘蓝长势良好, 甘蓝结球直径8~10 cm,

蚜虫发生普遍,虫口较大。

试验设 35% 吡虫啉悬浮剂 4 000 倍、3 500 倍、3 000 倍和对照药剂 5% 吡虫啉乳油 500 倍、10% 吡虫啉可湿性粉剂 1 000 倍以及清水对照 6 个处理,每个处理 4 次重复,随机排列,小区面积 20 m²。施药时间为 2011 年 11 月 12 日,施药前调查各小区的虫口基数,药液采用 3WBD-16 型电动喷雾器均匀喷雾,每 667 m² 施药液量 50 kg。施药后观察作物药害情况和对瓢虫等天敌的影响。

1.3 调查方法

每小区按星状分布选取 5 个点,每点选取 5 个叶片,并做好标记,于施药前调查蚜虫虫口基数,施药后 2、7 d 分别调查各处理小区定点叶上存活蚜虫数,以残存虫口总数计算各处理的虫口减退率,用 Abbott 公式计算校正防治效果。用唐启义等¹⁴统计分析软件进行显著性检验,并进行 SSR 比较。

2 结果与分析

2.1 润湿分散剂的选择

采用流点法初步筛选润湿分散剂。将润湿分散剂分别配制成 5% 的水溶液备用,取 5 g(精确至 0.001 g) 吡虫啉原药于 50 mL 烧杯中,然后用滴管将配好的 5% 润湿分散剂溶液慢慢地滴加到装有原药的烧杯中,同时不断用玻璃棒搅拌成糊状直至糊状物可从玻璃棒上自由滴下为止,记录滴加的润湿分散剂的重量,用滴加的润湿分散剂溶液的重量除以原药的重量得该润湿分散剂对吡虫啉原药的流点(重复 5 次,求平均值,见表 1),选用对供试原药流点值较低的润湿分散剂进行复配。

表 1 润湿分散剂的流点测定

润湿分散剂	流点
602#	2.50
500#	2.55
700#	2.70
401#	2.95
NNO	2.45
NP-10	2.85
木质素磺酸盐	2.75
改性萘磺酸盐	2.90

低流点值润湿分散剂复配筛选:将流点比较低的润湿分散剂 602#、500# 和 NNO 按不同比例复配与吡虫啉原药混合,经湿法研磨加工成悬浮剂半成品(其中不含粘度调节剂、消泡剂、抗冻剂等其他助剂成分)。加工过程中观察各配方起泡的情况(以泡沫的体积百分比计算),选取低泡沫量的润湿分散剂复配组合。试验结果见表 2,其中

表 2 低流点润湿分散剂配比筛选试验结果

润湿分散剂	用量(%)	流动性	泡沫量(%)
602#+500#+NNO	2+1+2	好	13.16
602#+500#+NNO	2+2+1	好	32.00
602#+500#+NNO	1+2+2	好	23.10

2% 602# + 1% 500# + 2% NNO 的泡沫量最低,因此该配比是最佳的选择。

2.2 增稠剂的选择

用佳润湿分散剂复配组合加入硅酸镁铝、膨润土、黄原胶等增稠剂进行筛选试验,结果见表 3。当黄原胶与硅酸镁铝复配时,增稠效果最好,但硅酸镁铝与黄原胶之间比例用量不同,制剂性能效果有一定的差异,当黄原胶的用量为 1% 或 0.5% 时,制剂的稳定性虽好,但其流动性和自然分散性都会受到影响,减少黄原胶的用量至 0.1% 时,即硅酸镁铝和黄原胶之间的比例调整至 10:1,制剂的稳定性依然保持得很好,且制剂的自然分散性和流动性都得到明显的改善。综合考虑生产成本及生产的安全性,最终选择了 1% 硅酸镁铝 + 0.1% 黄原胶复配作为增稠剂组合。

表 3 增稠剂筛选试验结果

增稠剂	用量(%)	流动性	自然分散性	自然分散性
硅酸镁铝	1	好	好	差
硅酸镁铝	1.5	良好	良好	差
膨润土	1	好	好	良
膨润土	1.5	好	良好	良
黄原胶	1	良好	一般	良
黄原胶	1.5	一般	一般	良
硅酸镁铝 + 黄原胶	1+0.5	好	良好	优
硅酸镁铝 + 膨润土	1+0.5	好	良好	良
黄原胶 + 膨润土	1+0.5	良好	一般	差
硅酸镁铝 + 黄原胶	0.5+1	一般	一般	良
硅酸镁铝 + 膨润土	0.5+1	好	好	差
黄原胶 + 膨润土	0.5+1	好	好	良
硅酸镁铝 + 黄原胶	1+0.1	好	好	优

2.3 防冻剂的选择

符合要求的防冻剂不仅要防冻性能好,而且挥发性要低,对有效成分的溶解度要小。选用了几种常用的防冻剂作防冻效果比较,经冷贮 0(±2)℃ 14 d 处理,结果见表 4。从表 4 看出,尿素和乙二醇的防冻效果比较好,乙二醇为溶剂,具有一定的挥发性,而尿素是固态的,不易挥发,且尿素价格低廉,又可作为植物的肥料,因此选用尿素作为防冻剂较合适。

表 4 防冻剂筛选试验结果

序号	防冻剂	用量(%)	冷贮 14 d
1	尿素	2	不分层,不结冻
2	乙二醇	2	不分层,不结冻
3	丙三醇	2	1/8 清水分层,不结冻
4	NaCl	2	1/4 清水分层,不结冻

2.4 不同比例及用量的因子组合筛选试验

进一步比较不同因子组合及用量对制剂配方的影响,6 组因子组合的试验结果见表 5。从表 5 看出,硅酸镁铝与黄原胶对制剂的流动性及分散性影响较为显著,而表面活性剂的比例对制剂配方的悬浮率及外观稳定性有一定影响。第 IV 组与第 VI 组因子组合相当,但第 IV 组的悬浮

表 5 不同比例及用量的因子组合筛选试验结果

序号	各因子用量(%)					流动性	分散性	外观	悬浮率(%)
	602#	500#	硅酸镁铝	黄原胶	NNO				
I	2	1	1	0.5	2	良好	良	不分层	98.6
II	2	2	1	0.5	1	良好	良	微分层	98.3
III	1	2	1	0.5	2	良好	良	不分层	98.8
IV	2	1	1	0.1	2	好	好	不分层	99.4
V	2	2	1	0.1	1	好	好	微分层	98.4
VI	1	2	1	0.1	2	好	好	不分层	99.1

率较高,稳定性更好,第IV组因子组合配方为最佳组合。

2.5 35%吡虫啉悬浮剂及其稳定性试验

通过上述实验综合比较,确定该制剂的较佳配方为:吡虫啉 35%, 黄原胶 0.1%, 硅酸镁铝 1%, NNO 扩散剂 2%, 602# 2%, 500# 1%, 尿素 2%, 消泡剂 0.4%, 自来水补足 100%。依据该配方配制 5 个制剂样品, 密封于安瓿瓶中, 置于 54(±2)℃热贮 14 d, 常温 30 d, -5 ℃冷贮 14 d 后, 进行分散性、pH 值、悬浮率、有效成分、粒径等检查, 实验结果见表 6。实验所得到的 35% 吡虫啉悬浮剂的各项指标符合悬浮剂的质量标准^④, 是 1 个比较稳定的配方。

表 6 35% 吡虫啉悬浮剂样品质量指标检测结果

有效成分	贮存条件	有效含量(%)	悬浮率(%)	分解率(%)	pH 值
吡虫啉	常温	35.40	99.2	6.20	
	热贮	35.21	99.0	0.54	6.12
	冷贮	35.35	99.1	0.14	6.21

2.6 田间药效试验

田间药效试验结果见表 7, 35% 吡虫啉悬浮剂 3 000 ~ 4 000 倍田间防治蔬菜蚜虫效果良好, 药后 2 d 防治效果达 82%~93%, 药后 7 d 防效仍维持在 75% 以上; 经与对照药剂 5% 吡虫啉乳油 500 倍和 10% 吡虫啉可湿性粉剂 1 000 倍处理比较, 药后 2 d 防效差异不显著; 药后 7 d, 3 000 倍和 3 500 倍处理的防效明显比 5% 吡虫啉乳油好, 与 10% 吡虫啉可湿性粉剂差异不显著, 悬浮剂表现出比同剂量的乳油制剂更佳的持效性。田间调查表明该药剂对作物生长并无不良影响, 对瓢虫等天敌安全。

3 结论与讨论

用测流点和起泡性的方法来筛选润湿分散剂, 可以较准确地选择润湿分散剂, 这种方法比较简单实用, 大大节省了实验的时间和费用。起泡性对生产影响很大, 不仅给加工带来困难, 也会影响喷雾效果, 通过实验我们可以尽量避免生产过程中可能出现的问题。

表 7 35% 吡虫啉悬浮剂防治蔬菜蚜虫田间试验效果

处理	药前虫口基数 (头/100 叶)	药后 2 d		药后 7 d	
		虫口减退率(%)	校正防效(%)	虫口减退率(%)	校正防效(%)
35% 吡虫啉 4000 倍	1685	69.73	82.74aA	27.68	75.06bB
35% 吡虫啉 3500 倍	1723	78.17	87.55aA	41.67	79.87abAB
35% 吡虫啉 3000 倍	1756	87.76	93.01aA	56.72	85.06aA
5% 吡虫啉 500 倍	1786	71.00	83.45aA	31.41	76.33bAB
10% 吡虫啉 1000 倍	1658	76.12	86.38aA	37.09	78.29abAB
对照(CK)	1747	-75.33		-189.81	

注: 同列数据后小写英文字母不同者表示差异显著, 大写英文字母不同者表示差异极显著。

实验中增稠剂是先配制成溶液即 10% 硅酸镁铝溶液和 1% 黄原胶溶液, 而增稠剂溶液也是等到原药和其他助剂砂磨后再加入, 然后在高剪切分散剂下剪切均匀。这样既可以使得增稠剂充分溶解又可以保证增稠剂均匀分散在制剂中, 增稠效果更好, 研磨过程也比较方便。

实验所得的 35% 水悬浮剂较佳配方配制出来的悬浮剂样品流动性好, 粘度适宜, 不易析水和沉降, 热贮稳定性也好。

该制剂田间药效试验结果表明, 其速效性与乳油、可湿性粉剂并无差异, 且较乳油制剂具有更佳的持效性。悬浮剂作为水基性制剂, 生产时节省了大量有机溶剂的使用, 从而大幅减少了农药施用过程中有机溶剂对环境的直

接污染, 是值得推广应用的农药品种。该制剂对作物生长、天敌安全, 田间应用推荐浓度以 3 000 ~ 3 500 倍为宜。

参考文献:

- 王振荣.农药商品大全[M].北京:中国商业出版社,1996.
- 刘步林.农药剂型加工技术[M].北京:化学工业出版社,1998:391~413.
- 王艳华,王鸣华,张久双.农药剂型发展概况[J].农药,2007,46(5):300~304.
- 唐启义,冯光明.实用统计分析及其计算机处理平台[M].北京:中国农业出版社,1997.
- 化工部化工产品标准审查委员会.农药标准汇编[M].北京:中国标准出版社,1991:11.