

邓新平,杨佳翰,马磊,等. 8% 氯氰菊酯触破式微囊剂与缓释性微囊剂的释放对比试验[J]. 江苏农业科学,2016,44(2):179-182.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.02.051

8% 氯氰菊酯触破式微囊剂与缓释性微囊剂的释放对比试验

邓新平¹, 杨佳翰², 马磊³, 聂博多², 李泽舟³, 周旭⁴

(1. 西南大学植物保护学院, 重庆 400715; 2. 重庆保绿丰生物科技有限公司, 重庆 404000;
3. 重庆市农药剂型企业工程技术研究中心, 重庆 401300; 4. 重庆市森林病虫害防治检疫站, 重庆 400015)

摘要:室内释放试验中,8% 氯氰菊酯(触破式)微囊剂囊皮表现出更好的密封性,处理后 39 d,囊内仍保留初始药量的 94.27%,而 3% 高效氯氰菊酯(缓释型)微囊悬浮剂以平均 10% 的速度释放。室外试验中,虽然是在雨季,8% 氯氰菊酯微囊剂依然保持较长时间持效期,施药后 35 d,玻片上有效成分仍保持施药初始量的 25.9%。而 3% 高效氯氰菊酯(缓释型)微囊悬浮剂在室外缓释速率较快,施药后 20 d,有效成分衰减至施药初始量的 5.7%。试验结果表明:8% 氯氰菊酯微囊剂更适宜用来防治森林云斑天牛、松褐天牛、光肩星天牛等以及农田中的天牛、金龟子、竹象甲等体型较大且羽化期较长的有害昆虫,且持效期长达 45 d 之久。而 3% 高效氯氰菊酯(缓释型)微囊悬浮剂较为适宜在农田环境中使用,防治危害期较短的农田害虫。在飞防控制松墨天牛的实践中,重庆地区在 5 月中下旬和 6 月中下旬连续 2 次喷洒 8% 氯氰菊酯(触破式)微囊剂的方法,能够更好地控制松墨天牛成虫,有效遏制松材线虫病的传播和扩散,这一经验值得推广。

关键词:氯氰菊酯;触破式;微囊剂;缓释

中图分类号: TQ450.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)02-0179-04

微囊剂即微囊悬浮剂,是当今世界技术含量最高的农药制剂^[1],而触破式微囊剂^[2]制备工艺水平要求更高。8% 氯

氰菊酯微囊剂(绿色威雷^[3])就是典型触破式微囊剂代表品种,在重庆、湖南、江西等省市近 4 年 66.7 万 hm² 以上的飞防试验表明,触破式微胶囊剂在防治天牛成虫、遏制松材线虫病扩散方面发挥了巨大作用。统计数据表明,飞防区比对照未飞防区引诱剂引诱成虫数量少 87%,松树死树数量对比,飞防区死树减少 83% 以上。为了研究触破式微胶囊和缓释微胶囊的区别及释放机理,本试验进行了室内外释放对比,试验

收稿日期:2015-12-01

作者简介:邓新平(1956—),男,重庆南川人,教授,主要从事农药环境毒理相关研究。E-mail:1003310839@qq.com。

通信作者:李泽舟,主要从事化工标准化和农药分析及方法研究。E-mail:2952508654@qq.com。

[3]张维球. 广东蔬菜常见蓟马种类及为害情况调查[J]. 昆虫知识,1976,13(3):83-85.

[4]秦玉洁,梁广文,吴伟坚. 节瓜蓟马的发生危害和防治策略[J]. 植物保护,2002,8(4):21-22.

[5]吴佳教,张维球,梁广文. 温度对节瓜蓟马发育及产卵力的影响[J]. 华南农业大学学报,1995,16(4):14-19.

[6]Kato K, Handa K, Kameya-Iwaki M. Melon yellow spot virus: a distinct species of the genus *Tospovirus* isolated from melon[J]. *Phytopathology*, 2000, 90(4):422-426.

[7]孙源正,任宝珍. 山东农业害虫天敌[M]. 北京:中国农业出版社,2000:49-55.

[8]丁岩钦. 昆虫种群数学生态学原理及应用[M]. 北京:科学出版社,1980:210-211.

[9]Hassell M P, Varley G C. New inductive population model for insect parasites and its bearing on biological control[J]. *Nature*, 1969, 223(5211):1133-1137.

[10]邹运鼎,耿继光,陈高潮,等. 异色瓢虫若虫对麦三叉蚜的捕食作用[J]. 应用生态学报,1996,7(2):197-200.

[11]成文禄. 中华草蛉防治白粉虱的研究[J]. 生物学教学,2004,29(11):63.

[12]林克剑,吴孔明,刘山蓓,等. 中华草蛉、龟纹瓢虫和异色瓢虫对 B 型烟粉虱的捕食功能反应[J]. 昆虫知识,2006,43(3):339-343.

[13]汤方,李生臣,刘玉升,等. 中华草蛉对温室白粉虱卵的捕食功能反应[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2008,32(2):132-134.

[14]王文娟,贺达汉. 三种主要天敌对二斑叶螨的控制作用研究[J]. 农业科学研究,2006,27(1):16-19.

[15]丁岩钦,陈玉平. 中华草蛉对棉蚜与棉铃虫的捕食作用研究[J]. 生物防治通报,1986,2(3):97-102.

[16]胡冠芳,孙政,张新瑞. 中华草蛉对麦蚜的控制作用[J]. 甘肃农业科技,1994(11):34.

[17]辛肇军,郑效虎,陈梅,等. 中华通草蛉幼虫对玉米蚜捕食作用的研究[J]. 山东农业科学,2007(3):64-66.

[18]郑书文,刘学谦,李明贵,等. 中华通草蛉幼虫对绣线菊蚜捕食作用的研究[J]. 山东农业科学,2008(6):50-52.

[19]张安盛,李丽莉,于毅,等. 中华草蛉幼虫对西花蓟马若虫的捕食功能反应与搜寻效应[J]. 植物保护学报,2007,34(3):247-251.

[20]张安盛,于毅,周仙红,等. 中华草蛉 3 龄幼虫对西花蓟马的捕食作用[J]. 山东农业科学,2012,44(7):88-89,94.

结果表明,8% 氯氰菊酯微囊剂更适宜用来防治森林云斑天牛、松褐天牛、光肩星天牛以及金龟子、竹象甲等体型较大的有害昆虫,且持效期长达 45 d 之久。为加强森林天牛病虫害防治,研究触破式微胶囊和缓释微胶囊的区别及释放机理,就 8% 氯氰菊酯微囊剂的室内及室外释放动态进行了测定,为该药剂的合理使用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验时间与地点

试验于 2015 年 7 月 7 日至 9 月 20 日在西南大学植物保护学院进行。

1.2 试验材料

1.2.1 药剂 试验药剂:8% 氯氰菊酯微囊剂[重庆中邦药业(集团)有限公司];对照药剂:3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂(黑龙江省平山林业制药厂)。以上药剂由重庆市森林病虫害防治检疫站提供。

1.2.2 试验试剂 色谱甲醇(美国 simga 公司)。

1.2.3 试验设备与材料 气相色谱仪(安捷伦 7890A);超声波清洗器(KQ-500E 型,江苏省昆山市超声仪器有限公司);POTTER 喷雾塔(Burkard Manufacturing;Co Ltd);氮吹仪(HGC-36A);层析柱(30 cm×1.5 cm i. d. 玻璃柱);载玻片(2.5 cm×7.5 cm);有机滤膜(0.22 μm)。

1.3 试验方法

1.3.1 氯氰菊酯和高效氯氰菊酯色谱条件 色谱柱:HP-5 (30 m×320 μm×0.25 μm);不分流进样;程序升温:160 ℃保持 1 min,以 30 ℃/min 升至 250 ℃保持 2 min,以 5 ℃/min 升至 280 ℃,保持 10 min,共 22 min;载气为氮气,流速为 2.50 mL/min;进样口温度 230 ℃;隔垫吹扫流量:3 mL/min;ECD 检测器,检测器温度 300 ℃;尾吹氮气:25 mL/min;进样量:1 μL。

1.3.2 标准曲线的制作 将氯氰菊酯和高效氯氰菊酯标准品分别配制成 0.01、0.1、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的标准系列溶液,进行相应的色谱测定,以峰面积为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标绘制标准曲线。

1.3.3 加标回收率的测定 称取每种药剂悬浮液 0.2 g(精确至 0.000 2 g)3 份。将样品置于 50 mL 烧杯中,用 10 mL 甲醇溶解并在超声波振荡器上振荡 20 min,并转移至 100 mL 容量瓶,继续在超声波振荡器上振荡 10 min 后,使微胶囊充分破囊,随后用甲醇定容,摇匀。用移液管准确移取 5 mL 该溶液至试管液氮吹至近干,加入甲醇洗脱并定容至 5 mL,经 0.22 μm 滤膜过滤,高效气相色谱法测定滤液中的有效成分含量(注:将破囊后的试样均分成 2 组,共 12 份,向其中 6 份试样中分别加入 0.1、0.5、1.0 mg/kg 的标准溶液 1 mL,另 6 份不加标准溶液)。按下式计算回收率:

加标回收率 = $\frac{\text{加标试样的测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$ 。

1.3.4 微胶囊室外释放试验 分别称取 8% 氯氰菊酯微囊剂和 3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂各 26 g 于 100 mL 容量瓶中,定容备用。将 3 张 2.0 cm×7.5 cm 的载玻片并排平铺在 Potter 喷雾塔的载物台上,取 1 种配制好的药液 0.5 mL 喷雾。处理后的载玻片晾干后,斜放在金属网笼内,将网笼放置在室

外空地上,每种药剂处理 49 片。喷药后 2 h 取 3 片洗脱,测定玻片上的沉积药量为初始药量,以后每 5 d 各取 3 片进行洗脱检测,直至无法检出或残存率低于初始药量的 25% 以下。以下式计算玻片上的农药残存率:

农药残存率 = $\frac{\text{农药测定量}}{\text{初始药量}} \times 100\%$ 。

洗脱方法:将载玻片放入装有 100 mL 纯甲醇的烧杯中,将烧杯放入超声仪中振荡 20 min,然后吸取 2 mL 过滤上机。

1.3.5 微胶囊室内释放试验 分别称取 8% 氯氰菊酯微囊剂和 3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂各 26 g 于 100 mL 容量瓶中,定容备用。取层析柱(30 cm×1.5 cm i. d. 玻璃柱),自下而上依次加入少量脱脂棉、2.0 g 无水硫酸钠和卷成锥形的滤纸,取配好的药液 2 mL,加入锥形的滤纸内,置于室内阴凉处,每 3 d 用 30% 的甲醇溶剂淋洗,淋洗液收集并定容于 100 mL 容量瓶。吸取 1 mL 于试管中氮气吹干,定容至 5 mL,过滤后气相色谱法检测。当气相色谱仪检测不出时,换用 100% 甲醇淋洗,按之前的操作处理上机,作为最后一次结果。按下式计算释放率:

释放百分率(Q) = $\frac{\text{单次释放量}}{\text{囊内有效成分总量}} \times 100\%$ 。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

2.1.1 氯氰菊酯标准曲线 氯氰菊酯不同质量浓度下的峰面积如表 1 所示,标准曲线见图 1,该标准曲线的方程为 $y = 81\,175x - 5\,465.9$, $r^2 = 0.999\,8$ 。由图 1 可知,氯氰菊酯浓度在 0.01 ~ 10 mg/L,其含量与峰面积有良好的线性关系,氯氰菊酯标准品的气相色谱会出 3 个峰,保留时间分别为 7.360、7.446、7.554 min(图 2),标准品和样品中有效成分与杂质间分离良好(图 3),满足分析要求。

表 1 氯氰菊酯标准曲线作图数据

序号	样品浓度 (mg/L)	峰面积
1	0.01	131.4
2	0.1	2 264.3
3	1	76 941
4	2	147 804
5	5	403 924
6	10	806 217

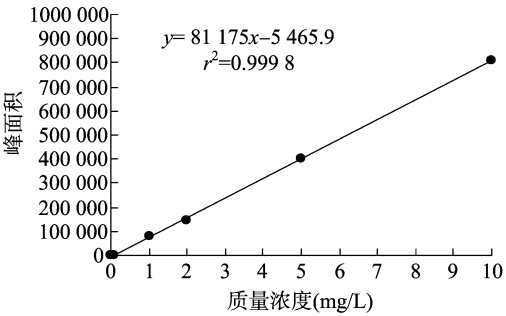


图1 氯氰菊酯的标准曲线

2.1.2 高效氯氰菊酯标准曲线 高效氯氰菊酯不同质量浓度下的峰面积如表 2 所示,标准曲线见图 4,该标准曲线的方

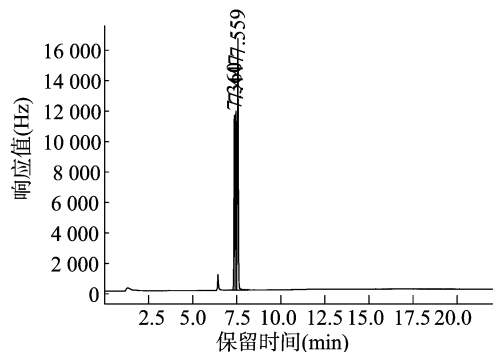


图2 氯氰菊酯标准品峰型

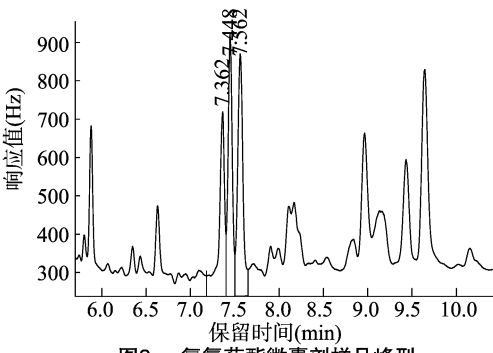


图3 氯氰菊酯微囊剂样品峰型

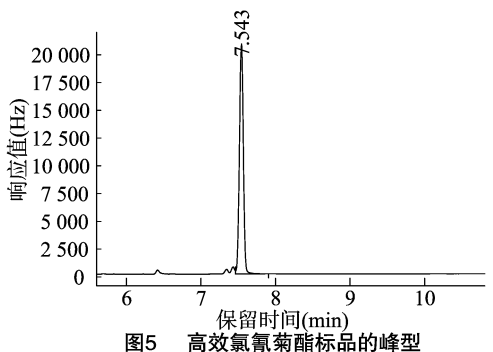


图5 高效氯氰菊酯标品的峰型

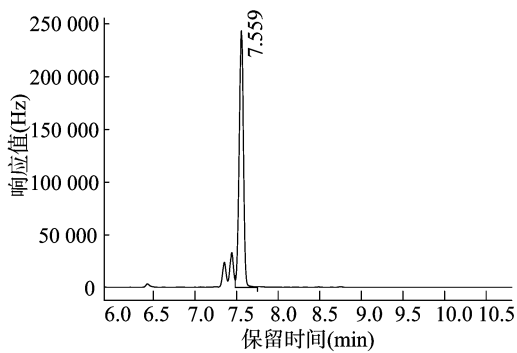


图6 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂样品的峰型

表 2 高效氯氰菊酯标准曲线作图数据

序号	样品浓度 (mg/L)	峰面积
1	0.01	831.3
2	0.1	6 077.2
3	1	95 144.6
4	2	180 110.3
5	5	502 515.9
6	10	1 037 973.1

表 3 加标回收率测定结果

名称	重复	添加水平 (mg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂	1	0.1	101.23	2.6
	2	0.5	98.36	
	3	1.0	92.64	
	平均		97.16	
8% 氯氰菊酯微囊剂	1	0.1	96.87	3.4
	2	0.5	99.64	
	3	1.0	98.45	
	平均		93.26	

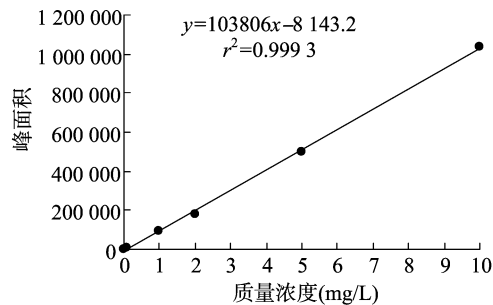


图4 高效氯氰菊酯的标准曲线

程为 $y = 103\ 806x - 8\ 143.2$, $r^2 = 0.999\ 3$ 。由图 4 可知,高效氯氰菊酯浓度在 0.01 ~ 10 mg/L,其含量与峰面积有良好的线性关系,高效氯氰菊酯标准品会出 1 个峰,保留时间为 7.560 min(图 5),标准品和样品中有效成分与杂质间分离良好(图 6),满足分析要求。

2.1.3 加标回收率 按照农业部农药鉴定所标准,添加回收率在 90% ~ 110%,相对标准偏差小于 5% 为合格。由表 3 可知,试验中样品的添加回收率和相对标准偏差均在允许的范围之内,表示该方法符合农药检测技术要求,可以作为氯氰菊酯和高效氯氰菊酯含量的测定方法。

2.2 室外释放试验结果

由表 4 和图 7 可以看出,2 种药剂的有效成分含量均为逐渐消减的状态,8% 氯氰菊酯微囊剂整体衰减情况较为平稳,而 3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂则衰减速率较快,2 种药含量在 7 月 17—27 日均有 1 个下降过程,在 8 月 1 日的检测中 8% 氯氰菊酯微囊剂还残存有 29.80% 的有效成分,而 3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂则只剩 4.67%,在试验最后一次的检测中 8% 氯氰菊酯微囊剂残存有 13.96% 的有效成分,而 3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂已经检测不出有效成分。

2.3 室内试验结果

由图 8 和表 5 可以看出,8% 氯氰菊酯微囊剂在缓释过程中,释放到囊壁外的药剂量较小且稳定,持续以总药量的 0.2% 左右的速率释放,最后一次破囊后仍存 94.27% 的药量。而 3% 的高效氯氰菊酯微囊悬浮剂在缓释过程中则一直持续以 10% 左右的释放率释放,最后一次破囊后仅存 55.23% 的药量。

3 结论与讨论

由重庆市森林病虫害防治检疫站提供的 2 种试验药剂,3%

表 4 室外试验结果

测定时间	3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂中高效氯氰菊酯		8% 氯氰菊酯微囊剂中氯氰菊酯	
	残存量 (mg)	残存率 (%)	残存量 (mg)	残存率 (%)
07-07(2 h)	0.012 263	100.00	0.032 449	100.00
07-12(5 d)	0.011 519	93.93	0.029 639	91.30
07-17(10 d)	0.009 198	75.01	0.021 602	66.57
07-22(15 d)	0.002 807	22.89	0.018 863	58.13
07-27(20 d)	0.000 696	5.68	0.011 550	35.59
08-01(25 d)	0.000 572	4.67	0.009 670	29.80
08-06(30 d)	0.000 117	0.95	0.009 830	30.29
08-11(35 d)	0	0.00	0.008 392	25.86
08-16(40 d)	0	0.00	0.006 342	19.54
08-21(45 d)	0	0.00	0.004 531	13.96

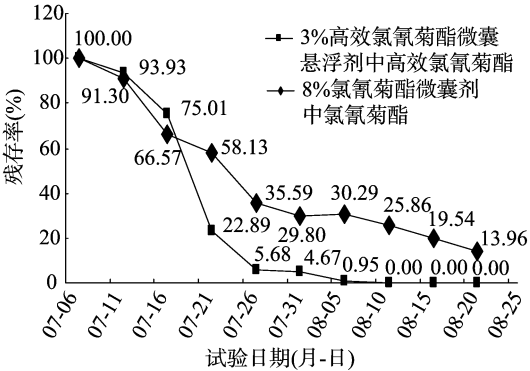


图7 室外试验结果

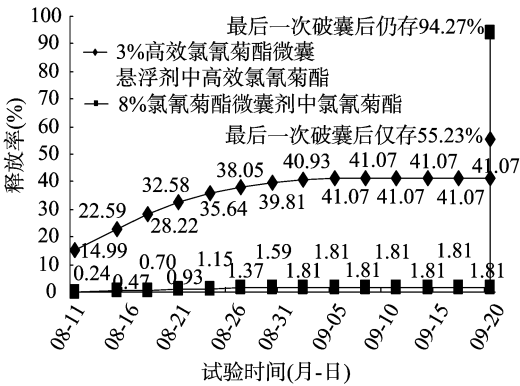


图8 室内缓释试验结果

高效氯氰菊酯微囊悬浮剂在室外缓释试验中,由于自身的缓释性质及雨水冲刷缓释速率较快,7月7—22日15 d时间内,囊内有效成分便从100%衰减至25%以下,施药后35 d,囊内有效成分已经为0;而8%氯氰菊酯微囊剂在室外缓释试验中的表现优于3%高效氯氰菊酯微囊悬浮剂,在同样的天气条件下,7月7—22日15 d时间内,囊内有效成分从100%衰减至58.13%,在8月21日试验结束(施药后45 d)的时候,囊内有效成分含量仍有13.96%,也就是说其持效期在45 d以上。

表 5 室内缓释试验结果

测定时间	3% 高效氯氰菊酯微囊悬浮剂中高效氯氰菊酯			8% 氯氰菊酯微囊剂中氯氰菊酯		
	释放量 (mg)	单次释放率 (%)	累计释放率 (%)	释放量 (mg)	单次释放率 (%)	累计释放率 (%)
2 h	2.339 060	14.99		0.039 700	0.24	
3 d	1.186 193	7.60	22.59	0.038 929	0.23	0.47
6 d	0.878 476	5.63	28.22	0.038 268	0.23	0.70
9 d	0.679 404	4.36	32.58	0.037 994	0.23	0.93
12 d	0.476 898	3.06	35.64	0.036 808	0.22	1.15
15 d	0.375 687	2.41	38.05	0.036 315	0.22	1.37
18 d	0.274 754	1.76	39.81	0.036 315	0.22	1.59
21 d	0.174 876	1.12	40.93	0.036 667	0.22	1.81
24 d	0.021 340	0.14	41.07	0	0.00	1.81
27 d	0	0.00	41.07	0	0.00	1.81
30 d	0	0.00	41.07	0	0.00	1.81
33 d	0	0.00	41.07	0	0.00	1.81
36 d	0	0.00	41.07	0	0.00	1.81
39 d	0	0.00	41.07	0	0.00	1.81
累计	8.614 653	55.23	96.29	15.860 21	94.27	96.08

在室内缓释试验中,3%高效氯氰菊酯微囊悬浮剂表现出匀速自由释放的特点,缓释速率较为稳定,但其累积释放量达到40%左右就不再释放,最后破囊检测囊内仍剩余55.23%的有效成分。而8%氯氰菊酯微囊剂在室内自然状态下释放率极低,仅为0.22%左右,大量的有效成分保存于囊壁内,处理后39 d,囊内仍保留初始量的94.27%。

综上所述,2种微胶囊悬浮剂各有特点,3%高效氯氰菊酯微囊微囊悬浮剂在室外表现出匀速稳定的自由缓释,较为适宜在农田环境中使用,可在较长时间内控制有害昆虫的种群数量。而8%氯氰菊酯微囊剂自由释放较少,在没有外力的影响下,能长时间保持有效成分不被分解,只有在受到外力的压迫时(例如昆虫的踩踏),才会迅速破囊,释放出有效成分,附着于虫体,进而杀死昆虫。因此,该药剂更适宜用来防治森林云斑天牛、松褐天牛、光肩星天牛等以及农田中的天牛、金龟子、竹象甲等体型较大的有害昆虫,且持效期长达45 d之久。在飞防控制松墨天牛的实践中,重庆地区逐渐积累了一些好的经验,他们在5月中下旬和6月中下旬连续2次喷洒8%氯氰菊酯(触破式)微囊剂的方法,能够更好地控制松墨天牛成虫,有效遏制松材线虫病的传播和扩散,这一经验值得松材线虫病发生区推广。

参考文献:

[1]冷 阳. 农药的环保友好与剂型的科技创新[R]. 济南:山东省农药信息交流会,2007.

[2]严敬金,张灿峰,柳富国,等. 触破式微胶囊加工工艺及初步应用[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,1999,23(1):65-68.

[3]陆一匡,张灿峰,王小平. 触破式微胶囊剂(绿色威雷)的研制及应用[J]. 江苏农药,2001(3):11-13.