

◆ 研究与开发 ◆

## 20%呋虫胺可分散油悬浮剂的配方研制

黄华树<sup>1</sup>, 余建波<sup>2\*</sup>

(1. 中国农药工业协会 北京 100723 2. 江苏丰山集团股份有限公司 江苏盐城 224134)

**摘要:**采用湿法砂磨工艺制备20%呋虫胺可分散油悬浮剂。通过对其配方中的油相载体、乳化剂、分散剂及结构稳定剂等筛选,确定最佳配方为呋虫胺20%、OF-4816 16%、烷基酚聚氧乙烯醚2%、脂肪酸衍生物聚乙二醇酯化物1.5%、有机膨润土0.5%、结构稳定剂10# 2%,大豆油补至100%。该产品流动性、稳定性好,悬浮率高,各项指标符合可分散油悬浮剂的要求。

**关键词:**呋虫胺;可分散油悬浮剂;筛选;配方

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.03.006

### Preparation of Dinotefuran 20% OD

HUANG Hua-shu<sup>1</sup>, YU Jian-bo<sup>2\*</sup>

(1. China Crop Protection Industry Association, Beijing 100723, China; 2. Jiangsu Fengshan Group Co., Ltd., Jiangsu Yancheng 224134, China)

**Abstract:** Dinotefuran 20% OD was prepared by wet grinding technology. By screening main adjuvants such as oil carrier, emulsifier, dispersant and structure stabilizer, the optimum formula of dinotefuran 20% OD was determined as follow: dinotefuran 20%, OF-4816 16%, emulsifier alkylphenol ethoxylates 2%, dispersant 1.5%, organic bentonite 0.5%, structure stabilizer 10# 2%, soybean oil adding to 100%. Dinotefuran 20% OD had high suspension rate, good fluidity and stability. The test indexes comformed to the requirements of OD.

**Key words:** dinotefuran; OD; screening; formula

可分散油悬浮剂(oil dispersion, OD)是将不溶于油类溶剂的固体农药活性成分分散在非水介质(即油类)中,依靠表面活性剂形成的高分散悬浮液体剂,用水稀释调配后使用<sup>[1]</sup>。可分散油悬浮剂所用油类载体通常具有良好的黏着性和展着性,容易黏附于蜡质或光滑的叶面,喷雾后在植物或者靶标上易形成药膜。根据相似相容原理,其渗透传导性强,黏着性好,耐雨水冲刷,有效成分利用率高,药效发挥更好,且绿色环保<sup>[2-3]</sup>。

呋虫胺是目前唯一含四氢呋喃环的新烟碱类杀虫剂,其杀虫谱广、活性高、速效性好、持效期长,具有触杀、胃毒和根部内吸活性。其对刺吸式口器害虫具有优异的防效,主要用于水稻、蔬菜和水果等多种作物上防治半翅目、鳞翅目、甲虫目、双翅

目、直翅目和膜翅目等害虫<sup>[4]</sup>。

### 1 试验部分

#### 1.1 试验材料

原药 呋虫胺原药(98%) 河北威远生化农药有限公司提供。

油相载体 油酸甲酯、一级大豆油 苏州丰倍生物科技有限公司 溶剂油200号 江苏华伦化工有限公司 矿物油Gernara 9 道达尔公司。

乳化剂 500#、601、604、OP-4、AEO-7、BY-110, 南京太化化工有限公司; EL-10 杭州久灵化工有限公司; YUS-110、YUS-D935 杰世化工有限公司; Ethylan NS-500LQ, 南京捷润科技有限公司; OF-4816 南京科宏化工有限公司; Geronol VO/01、

收稿日期:2018-02-01

作者简介:黄华树(1985—)男,浙江省温州市人,工程师,主要从事农药行业管理与咨询工作。E-mail:xcpia\_hhs@126.com

通讯作者:余建波(1986—)男,江西省宜春市人,硕士,主要从事农药剂型加工与应用技术研究。E-mail:775771168@qq.com

Geronol MO/P, 索尔维(化工)上海有限公司, 烷基酚聚氧乙烯醚(简称乳化剂A)。

分散剂 NP-4P, 江苏钟山化工有限公司; YUS-EP60P, 杰世化工有限公司; SP-OF3472B, 江苏擎宇化工科技有限公司; Atlox LP-1, Zephyrym PD2206, 英国禾大公司; Tanemul 1736, 拓纳化学有限公司; 脂肪酸衍生物聚乙二醇酯化物(简称分散剂B)。

结构稳定剂: 气相白炭黑, 广州吉必盛科技实业有限公司; 有机膨润土, 苏州中材科技有限公司; 结构稳定剂10#, 南京科宏化工有限公司。

## 1.2 仪器设备

电子天平(YP10002), 上海光正医疗仪器有限公司; 实验室多功能分散砂磨机(EDF-550), 上海易勒机电设备有限公司; 立式砂磨机, 沈阳化工研究院; 岛津SPD-20A高效液相色谱仪; pH计(PHS-3C), 上海仪电科学仪器股份有限公司; 电热鼓风干燥箱(SD101), 南通金石实验仪器有限公司; 数显恒温油浴(HH-S), 金坛市科析仪器有限公司; 激光粒度分布仪(winner 2000), 济南微纳颗粒仪器股份有限公司。

## 1.3 制备方法

按照配方组成, 先加入油相载体、乳化剂和分散剂, 使用实验室多功能分散砂磨机剪切3~5 min。加入吡虫啉原药和结构稳定剂, 继续剪切5~10 min。转入立式砂磨机进行砂磨, 砂磨时间约2 h, 粒径控制 $D_{90}$ 值 $\leq 5 \mu\text{m}$ 。砂磨结束后过滤铝珠, 进行各项技术指标的检测分析。

## 1.4 检测方法

有效成分质量分数采用HPLC测定; 悬浮率按GB/T 14825—2006进行; 分散稳定性测定参考GB/T 28155—2011, pH值按GB/T 1601—1993进行; 倾倒性按GB/T 31737—2015进行; 湿筛试验按GB/T 16150—1995进行; 持久起泡性按GB/T 28137—2011

进行; 热贮稳定性按GB/T 19136—2003进行; 低温稳定性按GB/T 19137—2003进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油相载体的选择

油相载体对可分散油悬浮剂的性能影响很大, 主要表现在制剂的黏度、热贮稳定性、低温稳定性、药效和安全性等方面。油相载体的选择主要考虑3点<sup>[5]</sup>: 1) 固体原药在油相载体中溶解度低, 且化学稳定性好; 2) 为保证原药在油相载体中高度分散, 要求油相载体闪点高、毒性和挥发性低, 且有足够黏度; 3) 应具有较明显的增效作用。本试验选用了闪点高、挥发性低、对吡虫啉溶解性差, 且不影响吡虫啉化学稳定性的油酸甲酯、一级大豆油、溶剂油200号及矿物油Gernara 9及混合物作为油相载体。筛选结果见表1。

表1 20%吡虫啉 OD 油相载体筛选试验结果

| 油相载体                  | 流动性 | 乳化分散性 | 热贮稳定性 | 低温稳定性 |
|-----------------------|-----|-------|-------|-------|
| 油酸甲酯                  | 好   | 好     | 差     | 可     |
| 一级大豆油                 | 良   | 良     | 可     | 良     |
| 溶剂油200号+一级大豆油(质量比1:2) | 良   | 良     | 差     | 良     |
| 矿物油Gernara 9          | 好   | 差     | 可     | 可     |

从表1可以看出, 综合性能最好的是一级大豆油。因此, 本试验选用一级大豆油作为油相载体。

### 2.2 乳化剂的选择

可分散油悬浮剂使用时需用水稀释, 为了使可分散油悬浮剂油相组分在用水稀释后迅速乳化分散, 必须选用合适的乳化剂。大豆油为多链不饱和脂肪烃, 其相对分子质量较大, 乳化较为困难。本试验选用植物油专用乳化剂OF-4816、YUS-110及Geronol VO/01为主乳化剂, 搭配乳化剂单体进行乳化剂筛选试验, 筛选试验设计见表2。

表2 20%吡虫啉 OD 乳化剂筛选试验设计

| 方案 | 用量/%    |         |          |       |      |      |      |     |     |       |        |       |          |      |
|----|---------|---------|----------|-------|------|------|------|-----|-----|-------|--------|-------|----------|------|
|    | OF-4816 | YUS-110 | YUS-D935 | VO/01 | MO/P | OP-4 | 500# | 601 | 604 | EL-10 | BY-110 | AEO-7 | NS-500LQ | 乳化剂A |
| 1  | 15      |         |          |       |      | 3.0  |      |     |     |       |        |       |          |      |
| 2  | 14      |         |          |       |      |      | 2    |     |     |       |        | 2     |          |      |
| 3  | 16      |         |          |       |      |      |      |     |     | 2     |        |       |          |      |
| 4  |         | 10      |          |       |      |      |      |     | 3   | 5     |        |       |          |      |
| 5  |         | 8       | 2        |       |      |      |      | 3   |     | 4     |        |       | 1        |      |
| 6  |         | 12      |          |       |      |      | 3    |     |     |       |        | 3.0   |          |      |
| 7  |         |         |          | 12    | 3    | 1.5  |      |     |     |       |        | 1.5   |          |      |
| 8  |         |         |          | 8     |      |      | 5    | 1   |     | 2     |        |       | 2        |      |
| 9  |         |         |          | 13    |      | 2.5  |      |     |     |       |        |       | 2.5      |      |

以制剂乳化分散性、200倍稀释液静置1 h后稳定性情况以及粒径 $D_{90}$ 值为考察指标,得出20%呋虫胺OD乳化剂筛选结果(见表3)。

表3 乳化剂筛选试验结果

| 方案 | 乳化分散性          | 稀释液稳定性        | $D_{90}$ 值/ $\mu\text{m}$ |
|----|----------------|---------------|---------------------------|
| 1  | 良              | 上层少许浮膏        | 3.478                     |
| 2  | 可              | 上层少量浮膏,下有少许沉淀 | 5.148                     |
| 3  | 良 <sup>+</sup> | 上无浮膏,下无沉淀     | 2.756                     |
| 4  | 可              | 上层少量浮膏        | 4.761                     |
| 5  | 可              | 上层少量浮膏        | 4.634                     |
| 6  | 可              | 上层少量浮膏,下有少量沉淀 | 6.107                     |
| 7  | 良              | 上无浮膏,下无沉淀     | 2.987                     |
| 8  | 可              | 上层少量浮膏,下有少量沉淀 | 5.557                     |
| 9  | 良              | 上层少许浮膏        | 4.225                     |

从表3可以看出,乳化效果最好的是试验方案3和方案7。由于试验方案3成本相对较低,本试验乳化剂确定为OF-4816(16%)+乳化剂烷基酚聚氧乙烯醚(2%)。

### 2.3 分散剂的选择

可分散油悬浮剂属于热力学不稳定体系,为了使体系中粒子保持分散状态,减少聚集和凝聚,通常加入一定量的分散剂。其作用是在颗粒周围形成保护层,阻碍磨细的颗粒相互靠近<sup>[6]</sup>。虽然可分散油悬浮剂中加入的乳化剂具有一定的分散作用,但无法完全取代分散剂的作用。本试验对市场上几种常见的可分散油悬浮剂分散剂进行筛选,并结合成本因素,确定分散剂的用量为1.5%,筛选结果见表4。

表4 20%呋虫胺OD分散剂筛选试验结果

| 序号 | 分散剂             | 悬浮率/% | 热贮稳定性              |
|----|-----------------|-------|--------------------|
| 1  | NP-4P           | 94.8  | 热贮过程中有膏化结底现象       |
| 2  | YUS-EP60P       | 96.3  | 不膏化结底,恢复室温有膏化结底现象  |
| 3  | SP-OF3472B      | 97.8  | 不膏化结底,恢复室温有膏化结底现象  |
| 4  | Atlox LP-1      | 97.6  | 不膏化结底,恢复室温有膏化结底现象  |
| 5  | Zephyrym PD2206 | 98.2  | 不膏化结底,恢复室温有膏化结底现象  |
| 6  | Tanemul 1736    | 96.4  | 热贮过程中有膏化结底现象       |
| 7  | 分散剂B            | 99.7  | 不膏化结底,恢复室温也无膏化结底现象 |

从表4可以看出,以不同分散剂制得的可分散油悬浮剂样品悬浮率无显著性差异,但热贮稳定性存在一定差异。其中,以脂肪酸衍生物聚乙二醇酯化物为分散剂制得的样品性能最好。因此,本试验选择脂肪酸衍生物聚乙二醇酯化物作为分散剂,用量为1.5%。

### 2.4 结构稳定剂的选择

要获得长期稳定的可分散油悬浮剂体系,应尽可能减缓已分散粒子的沉降速度。根据Stokes公式,介质黏度的增加可以降低粒子的沉降速度。制剂黏度过低,贮存过程中容易出现分层结块现象,影响使用;黏度过高,不易倾倒,挂壁严重,给加工和使用带来困难<sup>[7]</sup>。通过筛选试验来优化结构稳定剂的种类和用量,结果见表5。从表5可以看出,4种试验方案制得的样品均无膏化结底现象。其中,试验方案4制得的样品倾倒性良好,热贮析油率最低。因此,本试验的结构稳定剂确定为结构稳定剂10#(2%)+有机膨润土(0.5%)。

表5 20%呋虫胺OD结构稳定剂筛选试验结果

| 方案 | 用量/% |     | 乳化分散性 | 倾倒性/%    |        | 热贮析油率/% |       |
|----|------|-----|-------|----------|--------|---------|-------|
|    | 白炭黑  | 膨润土 |       | 结构稳定剂10# | 倾倒入残余物 |         | 洗涤残余物 |
| 1  | 1.5  |     | 可     | 6.4      | 0.6    | 48.7    |       |
| 2  |      | 0.5 | 可     | 7.1      | 0.8    | 8.3     |       |
| 3  |      |     | 2.0   | 良        | 2.2    | 0.2     | 18.9  |
| 4  |      | 0.5 | 2.0   | 良        | 2.7    | 0.3     | 4.2   |

### 2.5 优化配方

综合上述各项筛选试验结果,确定了20%呋虫胺OD优化配方:呋虫胺20%(折百)、OF-4816 16%、烷基酚聚氧乙烯醚2%、脂肪酸衍生物聚乙二醇酯化物1.5%、有机膨润土0.5%、结构稳定剂10# 2.0%,一级大豆油补足至100%。

### 2.6 指标测试

对以优化配方配制的20%呋虫胺OD进行指标测试,结果见表6。

表6 20%呋虫胺OD指标测试结果

| 项目                        | 指标      | 测试结果  |       |       |       |       |
|---------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           |         | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| 质量分数/%                    | 20±1.2  | 20.2  | 19.9  | 20.3  | 20.1  | 20.2  |
| 悬浮率/%                     | ≥90     | 99.7  | 99.4  | 99.3  | 99.1  | 98.7  |
| pH值                       | 5.0~8.0 | 5.9   | 6.2   | 6.2   | 6.1   | 6.0   |
| 湿筛试验/%                    | ≥98     | 99.2  | 98.9  | 99.1  | 99.2  | 98.8  |
| 倾倒后残余物/%                  | ≤5.0    | 2.7   | 2.5   | 2.6   | 2.7   | 2.5   |
| 洗涤后残余物/%                  | ≤0.5    | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.4   | 0.3   |
| 持久起泡性/mL                  | ≤25     | 18    | 20    | 20    | 22    | 18    |
| $D_{90}$ 值/ $\mu\text{m}$ |         | 2.432 | 2.319 | 2.508 | 2.443 | 2.339 |
| 分散稳定性                     | 合格      | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    |
| 热贮稳定性(54℃,14 d)           | 合格      | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    |
| 冷贮稳定性(0℃,7 d)             | 合格      | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    |

## 3 结论

通过各种助剂的筛选试验,获得了20%呋虫胺  
(下转第56页)

春雷霉素AS 24 g/hm<sup>2</sup> ⑥空白对照(CK)。每处理重复4次,小小区随机区组排列。小小区面积为20 m<sup>2</sup>。

用药时间 8月30日第1次施药,9月6日第2次施药。施药方式:采用手提式喷雾器均匀喷雾,用水量为600 kg/hm<sup>2</sup>,施药时田间保3~5 cm水层。

### 1.4 调查方法

10月15日病情稳定后调查1次。每小区4个点,每点50穗,共计200穗。调查病穗数,并对发病穗分级。分级标准如下:0级,无病;1级,每穗损失5%以下(个别枝梗发病);3级,每穗损失6%~20%(1/3左右枝梗发病);5级,每穗损失21%~50%(穗颈或主轴发病,谷粒半瘪);7级,每穗损失51%~70%(穗颈发病,大部瘪谷);9级,每穗损失71%~100%(穗颈发病,造成白穗)。药效按下式计算。

$$\text{病情指数} = \frac{\sum(\text{各级病穗数} \times \text{相对级数值})}{\text{调查总穗数} \times 9} \times 100$$

$$\text{防治效果}/\% = \frac{\text{对照区药后病指} - \text{处理区药后病指}}{\text{对照区药后病指}} \times 100$$

## 2 结果与分析

试验田各处理小区内水稻生长正常,未发现药害。

药后40 d,16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC 240 g/hm<sup>2</sup>处理对水稻稻瘟病防治效果最好,平均防效为88.42%;其后依次为20%稻瘟酰胺SC 240 g/hm<sup>2</sup>、16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC 192 g/hm<sup>2</sup>、2%春雷霉素AS,防效分别为84.68%、82.46%、80.94%。以上4个处理间防效无显著差异。16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC 144 g/hm<sup>2</sup>处理防效为72.66%,显著低于其它4个药剂处理。结果见表1。

表 1 16%春雷霉素·稻瘟酰胺 SC 对水稻稻瘟病的防治效果

| 药剂处理/(g·hm <sup>2</sup> ) | 病指   | 平均防效/%    |
|---------------------------|------|-----------|
| 16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC 144        | 1.18 | 72.66 bB  |
| 16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC 192        | 0.78 | 82.46 aA  |
| 16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC 240        | 0.56 | 88.42 aA  |
| 20%稻瘟酰胺SC 240             | 0.68 | 84.68 aA  |
| 2%春雷霉素AS 24               | 0.85 | 80.94 aAB |
| 空白对照                      | 4.42 |           |

注:表中数据为各重复平均值,同列数后不同大、小写字母分别表示在0.01、0.05水平下差异显著。

## 3 小结与讨论

试验结果表明,16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC在水稻抽穗期第1次用药,隔7 d左右再施药1次,对水稻稻瘟病有较好的防治效果。在试验药剂用量下,各药剂处理区水稻生长正常,与空白对照区无显著差别,未见药害发生。试验药剂对试验作物水稻安全。16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC建议有效成分用量为192~240 g/hm<sup>2</sup>。稻瘟病的发生流行与温度、降水、湿度等气象条件有着密切的关系,是一种典型的气象病害<sup>[4]</sup>。由于2016年夏季连续高温干旱,不利于稻瘟病的发生,试验田稻瘟病发生程度轻,16%春雷霉素·稻瘟酰胺SC对水稻稻瘟病的防治效果还有待进一步试验研究。

### 参考文献

- [1] 温小红, 谢明杰, 姜健, 等. 水稻稻瘟病防治方法研究进展 [J]. 中国农学通报, 2013, 29 (3): 190-195.
- [2] 侯志艳. 水稻稻瘟病的发生与防治 [J]. 现代农业科技, 2011 (6): 187; 190.
- [3] 张传清, 周明国, 朱国念. 稻瘟病化学防治药剂的历史沿革与研究现状 [J]. 农药学学报, 2009, 11 (1): 72-80.
- [4] 齐龙, 马旭, 梁柏, 等. 稻瘟病监测预测方法研究现状及流行风险评估体系构建初探 [J]. 中国农学通报, 2011, 27 (33): 213-216.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第 29 页)

OD的优化配方。按照该配方制备的样品各项指标均合格,质量稳定,且其原料易得,制备工艺简单,易于工业化大生产。

该可分散油悬浮剂产品以植物油(大豆油)作为油相载体,与植物靶标亲和性好,耐雨水冲刷,更有利于药效的发挥。因此,该产品的开发具有较广阔的市场前景。

### 参考文献

- [1] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社,

2012.

- [2] 华乃震. 农药可分散油悬浮剂的进展、加工和应用 (I) [J]. 现代农药, 2014, 13 (3): 1-4; 16.
- [3] 华乃震. 农药可分散油悬浮剂的进展、加工和应用 (II) [J]. 现代农药, 2014, 13 (4): 1-5.
- [4] 刘长令. 世界农药大全: 杀虫剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [5] 赵康, 赵志岩, 赤国彤. 20%噻虫嗪油悬浮剂的研制 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40 (6): 3345-3346; 3590.
- [6] 张国生, 李涛. 20%烯肟菌胺油悬浮剂配方的研究 [J]. 农药科学与管理, 2006, 25 (10): 40-42.
- [7] 戴权. 植物油悬浮剂的研究与开发 [J]. 安徽化工, 2006, 32 (2): 50-51.

(责任编辑:柏亚罗)