

29%油酸烟碱·氯氰乳油的研制

冯俊涛, 赵小公[✓], 陈安良, 王惠, 张兴

S482.3

(西北农林科技大学无公害农药研究服务中心, 陕西杨陵 712100)

[摘要] 以棉蚜和麦蚜为试虫, 通过对烟碱和常用14种有机合成杀虫剂的混用研究, 筛选出了增效作用显著的烟碱-氯氰菊酯组合, 并确定了二者混用的最佳质量配比(烟碱: 氯氰菊酯=10:1.5)和混剂配方。该混剂质量稳定, 对人、畜低毒, 对棉蚜、麦蚜、苹果黄蚜和桃蚜的共毒系数分别为261.89, 204.14, 189.91和595.05。陕西渭南和甘肃敦煌两地的田间试验表明, 在有效成分剂量为115~230 g·hm⁻²时, 对棉蚜7 d的防效为88%~96.9%, 显著优于其他对照药剂。

[关键词] 烟碱: 氯氰菊酯: 增效复配, 杀虫剂, 质量配比

[中图分类号] S482.3+5 **[文献标识码]** A

烟草作为杀虫剂早在1690年就用于防治梨华田蚧^[1], 其主要杀虫活性成分为烟碱(nicotine)。烟碱对昆虫有胃毒、触杀、熏蒸、内吸、拒食及抑制昆虫生长发育等诸多作用, 且速效性好, 故一直是植物杀虫剂中产量最大、最主要的药剂之一^[2]。烟碱杀虫剂有水剂、粉剂等多种制剂形式, 目前农业生产上多用硫酸烟碱水剂。但生产该水剂要用硫酸吸收这一工艺过程, 对设备腐蚀严重, 且硫酸烟碱有效成分含量较高, 加之贮存期短, 故成本偏高; 同时, 其药效低于游离态烟碱^[3], 使得烟碱杀虫剂的大面积推广应用受到了限制。鉴于此, 在研究成功烟碱乳油制剂的基础上, 以烟碱为主剂, 通过与其他农药的增效复配, 筛选研制出了29%油酸烟碱·氯氰乳油(该产品已获国家登记, 登记证号为LS97622), 现将研制过程报道如下。

1 材料与方法

1.1 供试材料

桃蚜(*Myzus persicae*)系在玻璃温室内栽种烟草, 人工接虫, 于20~25℃自然光照条件下繁殖。棉蚜(*Aphis gossypii*)、苹果黄蚜(*Aphis pomi*)和麦长管蚜(*Macrosiphum avenae*)均从田间采回; 供试药剂除烟碱原油(>80%)、15%烟碱乳油为自制外, 其余药剂均从市场上购回, 油酸、苹果酸等农药助剂均为市售。

1.2 增效组合的初步筛选

室内生物测定采用载蚜叶片(或载蚜麦穗)浸渍法^[4]进行。处理24 h后检查总虫数及死亡虫数, 求死亡率和校正死亡率。参照Mansour等^[4]的方法判断2种药剂混合后的相

[收稿日期] 1999-06-07

[基金项目] 国家“九五”科技攻关项目(96-005-01-12-02)

[作者简介] 冯俊涛(1967—), 男, 助理研究员

互作用,其中 $c.f$ (协同毒力指数) > 20 时为增效作用, $c.f < -20$ 时为拮抗作用, $-20 \leq c.f \leq 20$ 时为相加作用。

1.3 混剂增效配比的确定及增效作用测定

生物测定方法同 1.2。参照张宗炳^[5]的方法筛选混剂的最佳配比,在此基础上系统测定各单剂及混剂不同配比的毒力回归线和致死中浓(LC_{50})。采用 Sun 氏法^[4]求混剂的共毒系数(CTC)。

1.4 乳化性能及冷、热贮稳定性测定

乳化性能测定参照 GB/T1603—79(89)^[6]进行,冷、热贮稳定性以常规方法^[7]进行。

1.5 田间药效试验

防治棉蚜田间药效试验在甘肃敦煌和陕西渭南进行。每处理设 4 次重复,随机区组排列,小区面积 $66.7 m^2$,以工农-16 型喷雾器常量喷雾,对照喷清水。分别于药前及药后 1, 3, 7 d 以单对角线 3 点取样,每点 5 株棉花,挂牌标记,调查每株棉花由顶及下第 2 果枝上的蚜虫数量。以 Handerson 公式^[4]计算防治效果。

2 结果与分析

2.1 增效品种氯氰菊酯的选出

以桃蚜和麦蚜为试虫,对烟碱乳油和各供试单剂及其组合进行室内生物测定。结果(表 1)表明,对桃蚜,供试 14 种药剂中有 9 种与烟碱混用后表现增效作用,其中灭多威、啶硫磷、1605、氯氰菊酯、马拉松、杀虫双和功夫的 $c.f$ 值均大于 40;对麦蚜,仅久效磷、杀虫双、氯氰菊酯、功夫 4 种单剂与烟碱混用时 $c.f$ 值大于 20,呈增效作用。与烟碱混用对 2 种蚜虫均呈增效作用的仅杀虫双、氯氰菊酯和功夫 3 种单剂。

表 1 烟碱与几种药剂组合的 $c.f$ 值比较

组合名称	质量配比	$c.f$ 值		组合名称	质量配比	$c.f$ 值	
		桃 蚜	麦 蚜			桃 蚜	麦 蚜
烟碱-久效磷	5:1(15:4)	-20.1	55.5	烟碱-灭多威	25:6(25:3)	111.1	-26.4
烟碱-啶硫磷	20:1	57.0	—	烟碱-抗蚜威	6:1	32.2	—
烟碱-氧化乐果	75:2(75:2)	-63.7	7.0	烟碱-巴丹	1:2(2:1)	6.5	-39.2
烟碱-1605	10:1	>48.7	—	烟碱-杀虫单	1:2	-16.9	—
烟碱-马拉松	1:1(1:1)	44.0	17.0	烟碱-杀虫双	1:1(1:2)	43.6	78.5
烟碱-甲胺磷	4:1(10:1)	15.5	-65.6	烟碱-氯氰菊酯	10:1(10:1)	>45.7	42.9
烟碱-水胺硫磷	5:1	33.0	—	烟碱-功夫	120:1(80:1)	40.2	61.4

注:① $c.f$ 前有“>”者表示该组合的死亡率等于 100%,因而其 $c.f$ 值大于该值;②质量配比栏中,“()”中的数据为测定麦蚜所用药剂的质量配比。

灭多威、1605 和水胺硫磷与烟碱混用对棉蚜均呈增效作用,但毒性均较高,同时烟碱与灭多威混用对麦蚜呈显著的拮抗作用,故此三者不宜作为混配对象。对杀虫双、功夫和氯氰菊酯,虽然前二者增效亦很显著,但杀虫双水溶性强,难以配入烟碱乳油;功夫价格偏高,也不宜选用;只有氯氰菊酯在我国属大吨位产品,价格适中,故最终选定氯氰菊酯作为副剂,进行烟碱混剂的研究。

2.2 烟碱、氯氰菊酯混剂最佳配比的确定及增效作用测定

以浸渍法测得 15% 烟碱乳油和 10% 氯氰菊酯乳油对棉蚜的 LC_{50} 分别为 34.148 3 和

18.918 9 mg/L。进而测得二者 LC_{50} 剂量的不同配比对棉蚜的药效。结果(表2)表明,烟碱与氯氰菊酯以 9:1 至 7:3 混用时毒性比率均在 1.89 以上(以有效成分计,二者之比为 10:0.6~2.5),说明在此 3 种配比下混用增效较为显著。

表2 烟碱和氯氰菊酯不同配比对棉蚜的毒力测定

LC_{50} 剂量/%		实测 死亡率/%	理论 死亡率/%	毒性比率	LC_{50} 剂量/%		实测 死亡率/%	理论 死亡率/%	毒性比率
烟碱乳油	氯氰菊酯				烟碱乳油	氯氰菊酯			
100	0	51.6	51.6	1.00	40	60	59.6	46.6	1.28
90	10	98.0	50.8	1.93	30	70	55.1	45.8	1.20
80	20	94.3	49.9	1.89	20	80	48.6	45.0	1.08
70	30	94.8	49.1	1.93	10	90	44.6	44.1	1.01
60	40	64.7	48.3	1.34	0	100	43.3	43.3	1.00
50	50	56.3	47.5	1.19					

据上述结果,又系统测试了烟碱和氯氰菊酯以 10:0.5,10:1.5 和 10:2 等 3 种质量配比对棉蚜和其他 3 种蚜虫的毒力,结果见表 3。可见当二者以 10:1.5 混配时,对桃蚜和棉蚜(陕西渭南)的共毒系数分别为 595.05 和 261.89;以 10:2 混配时,对 2 种蚜虫的共毒系数分别为 475.34 和 276.21,均有极显著的增效作用;当质量配比为 10:0.5 时,增效程度则不如前 2 种。

表3 烟碱与氯氰菊酯混用对几种蚜虫的毒力比较

试虫	药剂名称	混剂配比	LD- p 线 ($y=a+bx$)	LC_{50} / (mg·L ⁻¹)	相关系数	共毒系数 (CTC)
苹果黄蚜	烟碱		$y=-0.5194+3.0387x$	65.5158	0.9829	
	氯氰菊酯		$y=2.7032+1.9142x$	15.8441	0.9920	
	混剂	10:1.5	$y=1.3650+2.6167x$	24.4992	0.9839	189.81
麦蚜*	烟碱		$y=1.0776+1.7400x$	194.5721	0.9161	
	氯氰菊酯		$y=2.1776+1.9767x$	26.8167	0.9940	
	混剂	10:1.5	$y=1.3578+2.1176x$	52.4819	0.9804	204.14
桃蚜*	烟碱		$y=0.9532+1.1700x$	232.8499	0.9837	
	氯氰菊酯		$y=1.8657+1.6676x$	75.7753	0.9742	
	混剂	10:0.5	$y=1.3642+1.7508x$	119.3142	0.9922	177.62
		10:1.5	$y=0.7966+2.8235x$	30.8026	0.9710	595.05
		10:2	$y=2.1991+1.9159x$	28.9691	0.9617	475.34
棉蚜**	烟碱		$y=0.9305+2.6540x$ ($y=0.8925+2.2899x$)	34.1483 (62.1884)	0.9711 (0.9617)	
	氯氰菊酯		$y=2.7336+1.7749x$ ($y=2.8753+2.1918x$)	18.9189 (9.3192)	0.9960 (0.9851)	
	混剂	10:0.5	$y=2.7159+1.6786x$	22.9471	0.9886	143.32
		10:1.5	$y=3.4264+1.4681x$ ($y=1.5417+3.1306x$)	11.8000 (12.7252)	0.9590 (0.9896)	261.89 (280.87)
		10:2	$y=2.9506+2.0724x$	9.7475	0.9708	276.21

注:“*”系在陕西杨陵测定;“**”系在陕西渭南测定;“()”中数据系以甘肃敦煌棉蚜为试虫所得的结果。

据测试结果,并综合考虑成本、增效幅度、投资效益等因素,最终确定混剂中烟碱与氯氰菊酯的质量配比为 10:1.5。在此配比下,混剂对苹果黄蚜和麦蚜及敦煌棉蚜亦呈显著或极显著的增效作用,共毒系数分别为 189.81,204.14 和 280.87。

2.3 配方确定及其乳化性能和冷、热贮稳定性测定

烟碱呈碱性($\text{pH}=8.1\sim 10.1$),而氯氰菊酯在碱性条件下易分解,两者不宜直接混配。通过对油酸、苹果酸等有机酸的筛选,发现在适量油酸存在下,不但药效稳定,且氯氰菊酯分解率很低。故在混剂中加入一定比例的油酸,最终研制出油酸烟碱·氯氰乳油。

在30℃标准硬水(硬度342 mg/L)中检测油酸烟碱·氯氰乳油的乳化性能(稀释200倍),其初乳态为荧光透明,分散性能良好;乳液静置1 h,上无浮油、下无沉淀和沉油;0℃贮存7 d及 (54 ± 2) ℃热贮14 d的乳油样品,其外观及乳化性能和常温贮存样品没有差别。含量分析表明,热贮样品相对分解率 $<5\%$,证明该混剂质量合格、稳定。

2.4 急性毒性测定

经陕西省卫生防疫站测定,29%油酸烟碱·氯氰乳油对雌、雄大白鼠急性经口 LD_{50} 分别为2.33和2.71 g/kg,急性经皮 LD_{50} 分别为4.3和3.16 g/kg,均属低毒级;对大白兔皮肤刺激的试验结果表明,该剂对皮肤无刺激性。

2.5 对棉蚜的田间防治效果

在室内生物测定基础上,又分别于甘肃敦煌和陕西渭南进行了油酸烟碱·氯氰乳油田间防治棉蚜药效试验。结果(表4)表明,29%油酸烟碱·氯氰乳油对两地棉蚜均有较高的防效,其有效成分用量为 $103.5\sim 230\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 剂量处理的3~7 d防效均在88%以上, $51.75\sim 57.5\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 剂量处理的1~7 d防效亦在65%以上,均显著优于氧化乐果乳油 $360\sim 400\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的处理;氯氰菊酯对两地棉蚜的防效则有较大差异,供试剂量下对敦煌棉蚜1~7 d防效均在80%以上,对渭南棉蚜则几乎无效。同时,试验中发现该混剂对棉蚜的速性好,药后15 min便表现出明显中毒反应,明显优于氧化乐果和硫酸烟碱。

表4 几种药剂对棉蚜的田间防治效果

试验地点	药剂名称	有效成分用量/ ($\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$)	防效/%		
			1 d	3 d	7 d
甘肃敦煌	油酸烟碱·氯氰乳油	230	87.5 a	98.1 a	96.9 a
		115	72.2 bc	91.5 b	88.0 b
		57.5	68.3 c	83.8 c	73.5 c
	硫酸烟碱水剂	400	68.6 c	85.0 bc	78.2 c
	氯氰菊酯乳油	100	81.6 ab	90.9 bc	91.2 ab
	氧化乐果乳油	400	29.3 d	59.8 d	59.4 d
陕西渭南	油酸烟碱·氯氰乳油	207	91.6 a	96.6 a	96.3 a
		103.5	85.4 ab	88.7 a	88.5 a
		51.75	70.0 b	81.5 b	68.5 b
	硫酸烟碱水剂	360	87.0 a	86.9 a	89.3 a
	氯氰菊酯乳油	90	28.4 c	8.7 d	-3.5 d
	氧化乐果乳油	360	44.2 c	51.7 c	52.2 c

注:表内数据系4次重复之平均数;同一序列中标相同字母者,表示在方差分析(DMRT法)中于5%水平上无显著差异;施药时间:甘肃为1996年7月23日,陕西为1996年8月10日。

3 讨 论

3.1 烟碱在混剂中的存在形式及油酸的作用

研究表明,由于在油酸烟碱·氯氰乳油体系中,主要以非极性的物质作溶剂,不存在

极性溶剂(如水等)的溶剂化力,油酸不易电离,故烟碱和油酸不易形成油酸烟碱盐,烟碱和油酸主要以游离形式或油酸·烟碱缔合体形式存在;油酸在混剂中则主要通过调节乳油制剂的pH值,从而提高制剂的稳定性,降低氯氰菊酯的分解率^[8]。

3.2 烟碱与氯氰菊酯混用的增效机理

烟碱和氯氰菊酯混剂对供试蚜虫均有显著增效作用,二者对害虫的作用机制不同可能是二者混用增效的主因。同时,活体条件下烟碱氯氰混剂对桃蚜和棉蚜羧酸酯酶具有增效抑制作用^[3],而桃蚜和棉蚜对拟除虫菊酯类农药的不敏感性与 α -羧酸酯酶的活性正相关^[9],因而对羧酸酯酶的增效抑制作用亦可能是该混剂增效原因之一。至于是否有其他增效机制尚待进一步探讨。

3.3 烟碱与菊酯类杀虫剂的交互抗性

陕西棉蚜已对氯氰菊酯产生了高水平抗性^[10],甘肃敦煌棉区由于使用较少,故该地棉蚜对氯氰菊酯相对敏感,本研究也证实了这一点。氯氰菊酯对陕西棉蚜的药效明显低于其对甘肃敦煌棉蚜的药效,以 LC_{50} 比较,其对后者的毒力是前者的2.03倍,而烟碱对前者的毒力是后者的1.82倍(表3)。当1种害虫对某种杀虫剂产生了抗药性,反而对另外某种杀虫剂特别敏感的现象称为负交互抗性,烟碱是否为氯氰菊酯的负抗性药剂则有待于进一步探讨。烟碱对昆虫的作用机制主要是其进入虫体后直接与乙酰胆碱受体永久性结合,而致神经正常的动作电位不能传导^[11],显然与菊酯类杀虫剂不同。那么,烟碱与菊酯类杀虫剂是否无交互抗性,甚至存在负交互抗性,值得深入研究。

3.4 油酸烟碱·氯氰乳油对棉花蚜虫防效显著,值得大力推广应用

棉蚜属蚜虫如苹果黄蚜、棉蚜、枸杞蚜虫等均为北方地区的优势种群,主要为害苹果、梨、棉花、瓜类、枸杞等重要经济作物,该类蚜虫对选择性杀蚜剂抗蚜威极不敏感^[12],而对其他杀虫剂尤其是菊酯类杀虫剂产生了极高水平抗药性,因此对此类蚜虫的防治问题已成为生产上亟待解决的问题。本研究证明,油酸烟碱·氯氰乳油对苹果黄蚜和棉蚜均呈显著增效作用,陕西、甘肃两地的田间试验也证明了其对不同抗性水平的棉蚜均有优良的控制效果,且速效性好;同时,由于二者增效显著,在混剂中有效成分含量低,而使得混剂毒性远低于两个单剂的毒性,说明29%油酸烟碱·氯氰乳油为一优良的蚜虫防治新制剂,有推广应用价值。

〔参考文献〕

- [1] 余申义,李正名.含吡啶农药的近年发展概况及最新动向[J].农药译丛,1995,(4):4~9.
- [2] 樊西京,雷周印.无公害植物杀虫剂[M].西安:西北大学出版社,1994.
- [3] 赵小公.烟碱乳油及其增效配方研究和增效机理初探[D].陕西杨陵:西北农业大学植物保护系,1997.
- [4] 吴文君.植物化学保护实验技术导论[M].西安:陕西科学技术出版社,1987.
- [5] 张宗炳.杀虫药剂的毒力测定[M].北京:科学出版社,1988.
- [6] GB/T 1603—79(89).农药乳剂稳定性测定方法[S].
- [7] 南京钟山化工厂.农药乳化剂[M].北京:化学工业出版社,1982.
- [8] 王惠,陈安良,王兴林,等.油酸烟碱·氯氰乳油中主要成分的相互作用[J].西北农业大学学报,1999,27(1):100~103.
- [9] 唐振华.昆虫抗药性中的酯酶基因扩增研究进展[J].昆虫知识,1993,30(1):53~56.

- [10] 冯俊涛,王兴林,杨崇珍,等. 陕西棉花苗蚜对几种杀虫剂的抗药性测定[J]. 西北农业大学学报,1996,24(3):63~67.
- [11] Chiu Shin-Foon. Principles of insect toxicology[M]. Guangzhou:Guang Dong Science & Technology Press,1993.
- [12] 高希武,王正国,郑柄宗,等. 六种常用杀虫剂对八种蚜虫的选择毒性[J]. 昆虫学报,1990,33(3):274~279.

Research and development of 29% oil-acid-nicotine • cypermethrin EC

FENG Jun-tao,ZHAO Xiao-gong,CHEN An-liang,WANG Hui,ZHANG Xing

(Research and Development Center of Biorational Pesticide,Northwest Science and Technology University of Agricultural and Forestry,Yangling,Shaanxi 712100,China)

Abstract: Through systematic study on the mixtures of nicotine with 14 organ-synthetic insecticides using *Aphis gossypii* and *Macrosiphum avenae* test insects, the combination of nicotine with cypermethrin having marked synergistic action has been screened out, and furtherly the best proportion of the two ingredients and the compound is determined. The mixture is low toxicity to human beings and livestock. The co-toxicity coefficient (CTC) of the mixture to *Aphis gossypii*, *Macrosiphum avenae*, *Aphis pomi* and *Myzus persicae* is 261.89, 204.14, 189.91 and 595.05, respectively. Field control tests on *Aphis gossypii* in Weinan, Shaanxi and Dunhuang, Gansu Provinces show that, at a dosage of 115—230 g/hm², the effectiveness of the mixture is 88%—96.9% after 7 days, superior to other check insecticides.

Key words: nicotine; cypermethrin; synergistic compound

• 简 讯 •

“西农 1043”小麦新品种提前通过省级审定

由西北农林科技大学谢惠民研究员,经过 11 年的潜心研究、选育而成的优质、高产、节水、抗逆旱地小麦新品种“西农 1403”,日前提前通过省级正式审定。

该品种自 1996 年开始参加陕西省旱地小麦预备试验,1997 年升入陕西省旱地区域试验,1998 年又升入国家区试黄淮旱地组进行试验,以“两年平均比对照增产 10.1%”的结果提前通过陕西省区域试验,并通过了陕西省农作物品种审定委员会的正式审定。此外,该品种还在去年举行的第六届中国杨凌农业高新技术成果博览会上荣获“后稷金像奖”。

目前该品种除继续参加国家区试外,已在黄淮流域旱地推广种植超过 13 万 hm²。

(温晓平 供稿)