

除虫脲泡腾片剂的制备及毒力测定*

罗延红, 段 玲, 陈安良, 冯俊涛, 张 兴

(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] 以昆虫几丁质合成抑制剂除虫脲为有效成分, 研制成供喷雾使用的除虫脲泡腾片剂。利用反相高效液相色谱法测定了除虫脲在泡腾片剂中的含量。以 3 龄初期粘虫为试虫, 饲喂含除虫脲的玉米叶, 进行室内生物测定, 60 h 后检查结果。供试的除虫脲泡腾片剂、可湿性粉剂的有效中浓分别为 0.121 0, 0.123 6 mg/L。

[关键词] 除虫脲; 泡腾片剂; 毒力测定; 制备技术

[中图分类号] S482.39 [文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2001)05-111-04

除虫脲是一种对人畜低毒, 对天敌安全的昆虫几丁质合成抑制剂^[1]。目前市售剂型有可湿性粉剂、悬浮剂、可湿性粉剂使用时不易定量, 稀释时产生粉尘, 堆密度低, 加入水中不能快速润湿, 搅拌时间过长, 有在水中结块甚至堵塞喷头的现象。悬浮剂则存在着长期贮存不稳定, 不易倾倒的缺点。泡腾片剂是未来农药剂型发展的方向之一^[2]。泡腾片剂的研制已成为农药剂型加工研究中的热门课题之一, 其特点是入水快速崩解, 用户使用农药定量化且贮运方便^[3~5]。但与除虫脲其他剂型比较, 配制工艺、含量测定和毒力值得探讨。为此, 本研究对除虫脲泡腾片剂制备和毒力进行了测定。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

除虫脲原粉(石家庄化工厂); 除虫脲标准品(质量分数为 99.0%, 金坛昆虫激素研究所提供); 柠檬酸(分析纯, 西安化学试剂厂); 碳酸钠(分析纯, 西安化学试剂厂); N,N-二甲基甲酰胺(分析纯, 西安化学试剂厂); 邻苯二甲酸二乙酯(分析纯, 西安化学试剂厂); 甲醇(色谱纯, 西安化学试剂厂)。

YH20 粉末成形机(宝鸡制药机械厂); 高效液相色谱仪, Waters TM 600 泵; Waters 996 光二极管; 系列检测器; Millenium 32 液谱工作站; C₁₈柱(4.5 mm × 150 mm), Waters 公司。

质量分数为 8.81% 除虫脲泡腾片剂(自制, 经检验, 其各项指标符合 FAO 关于起泡片剂准则的

编写指南^[6]); 质量分数为 25% 除虫脲可湿性粉剂(石家庄化工厂)。试虫为三龄初期粘虫(*Mythimna separata* Walker), 由西北农林科技大学无公害农药研究服务中心用黑光灯诱得成虫, 室内人工饲养的第三代幼虫。

1.2 试验方法

1.2.1 除虫脲泡腾片剂的制备 经筛选, 用除虫脲和柠檬酸、碳酸钠、硬脂酸镁等辅料经粉碎、混合、制粒、干燥、整粒、压片制成除虫脲泡腾片剂。

1.2.2 除虫脲泡腾片剂的含量测定 采用反相高效液相色谱法。色谱柱为 C₁₈柱; 流动相为甲醇:水 = 88:12(体积比); 流速为 1.0 mL/min; 进样量为 5 μL; 柱温为室温, 检测波长 254 nm。

内标溶液的配制^[7]。精密称取约 0.04 g(准确至 0.000 2 g) 邻苯二甲酸二乙酯, 于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀。

标准溶液的配制。精密称取除虫脲 0.05 g, 置于 100 mL 容量瓶中, 用适量 N,N-二甲基甲酰胺溶解, 用甲醇稀释至刻度配制成 0.5 mg/mL 的贮备液。精密吸取标准贮备液 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL, 分别置于 25 mL 容量瓶中, 各加入 5.0 mL 内标准液, 以甲醇稀释至刻度, 摇匀。

精密度试验。取线性范围测定项下质量浓度为 39.84 μg/mL 的纯品溶液, 重复进样 6 次, 计算 RSD。

* [收稿日期] 2001-04-01

[作者简介] 罗延红(1964-), 女, 山东兖州人, 讲师, 在读博士。主要从事农药、兽药剂型研究。

回收率试验。精密称取已知含量的除虫脲对照品,按配方比例制成模拟样品,加适量 N,N-二甲基甲酰胺溶解,过滤。并以 N,N-二甲基甲酰胺冲洗 3 次,精滤,将精滤液转移至 100 mL 容量瓶中,用甲醇冲洗,并定容,摇匀,移取 1.0 mL 至 25 mL 容量瓶中,加 5.0 mL 内标溶液,以甲醇定容,摇匀,测定。

空白试验。取空白片剂,按以上回收率试验方法进行测定。

样品测定。取除虫脲泡腾片剂 20 片,研细,精密称取适量(约相当于除虫脲 256 mg),按以上回收率试验方法进行测定。

1.2.3 除虫脲泡腾片剂的毒力测定

药剂配制。利用分级稀释法分别将除虫脲泡腾片剂和除虫脲可湿性粉剂配制成 1.5 mg/L 的质量浓度。

叶片饲喂法^[8]。挑选健康、整齐、龄期一致试虫于培养皿内,剪 6 cm² 玉米叶片,在供试药液内浸泡,取出后放在洁净吸水纸上,吸去多余药液,晾干。由低到高质量浓度,置于事先放好粘虫的培养皿内,在滤纸上滴水 3 滴,用于保湿,将培养皿放入养虫室(温度为(25±1),相对湿度为 75%~80%,光照

与黑暗时间分别为 12 h)中饲养,60 h 后检查总虫数及中毒虫数。每浓度重复 3 次,每次使用 15~20 头试虫。以标准水(硬度为 342 mg/L)为对照,每次要求对照中毒率低于 10%。中毒标准:前胸背板处有水泡,虫体出现异色,失水萎缩,腐烂,有这些症状其中之一者,判为中毒。按下式求各药剂不同浓度的中毒率和校正中毒率。

$$\text{中毒率} = \frac{\text{中毒虫数}}{\text{总虫数}} \times 100\%$$

$$\text{校正中毒率} = \frac{\text{处理中毒率} - \text{对照中毒率}}{1 - \text{对照中毒率}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 除虫脲标准曲线的绘制

精确移取已配好的除虫脲标准溶液(含内标)各 5 μL,采用反相高效液相色谱法进样分析,以除虫脲与内标物的质量比 X 为横坐标,以除虫脲与内标物峰面积比 Y 为纵坐标,得线性回归方程为:

$$Y = -0.1598 + 9.4133X, r = 0.9995. \text{ 定量线性为 } 9.96 \sim 79.68 \mu\text{g/mL}.$$

2.2 回收率

由回收率的测定结果(表 1)可以看出,6 份样品的平均回收率为 98.89%,相对标准差为 0.75%。

表 1 除虫脲回收率试验结果

Table 1 The results of diflubenzuron recovery test

序号 No.	加入量/g Added amount	测得量/g Found amount	回收率/% Recovery	平均回收率/% Mean recovery	相对标准差/% RSD
1	0.2566	0.2524	98.36		
2	0.2534	0.2479	97.83		
3	0.2560	0.2535	99.02	98.88	0.75
4	0.2584	0.2569	99.41		
5	0.2572	0.2570	99.92		
6	0.2605	0.2572	98.73		

2.3 精密度

取线性范围测定项下质量浓度为 39.84 μg/mL 的纯品溶液,重复进样 6 次,计算相对标准差为 0.94%。

表 2 不同样品除虫脲含量的测定结果

Table 2 The test results of diflubenzuron content in different samples

样本 Sample No.	峰面积比 Ratio of peak area	除虫脲含量/% Content of diflubenzuron	相对标准误/% RSD
991118	18.1005	97.65	
991123	19.3047	98.60	0.88
991128	20.4355	99.38	

2.5 除虫脲制剂的毒力测定结果

将各种除虫脲制剂配成系列梯度质量浓度药

2.4 除虫脲泡腾片剂样品测定结果

3 批样品除虫脲含量测定结果列于表 2。由表 2 可以看出,各批样品的含量符合要求,其相对标准差为 0.88%。

液,浸叶饲喂,60 h 后检查中毒虫数。对数据进行处理,得出毒力方程,卡方值和 EC₅₀。结果(表 3)表明,

泡腾片剂和可湿性粉剂对三龄粘虫毒力相近。

表3 两种剂型对三龄粘虫毒力测定结果

Table 3 The results of two dosage forms on toxicity of 3rd-instar larvae of *Mythimna separata* Walker

剂型 Dosage form	毒力回归方程 Regression equation of toxicity	卡方值 χ^2	有效中浓/(mg·L ⁻¹) EC ₅₀
泡腾片剂 Effervescent tablet	$Y = 6.0917 + 1.1892X$	3.9120	0.1236
可湿性粉剂 Wettable powder	$Y = 5.8524 + 1.0024X$	1.9926	0.1210

2.6 空白试验

取除虫脲纯品和辅料分别进样, 从高效液相色谱扫描图可见, 除虫脲纯品的保留时间为 2.708

min, 辅料有 3 个吸收峰(图 1, 2), 但均对除虫脲峰无干扰。

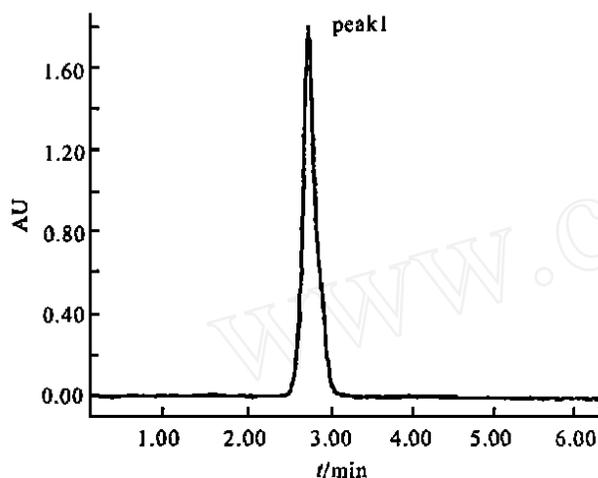


图1 除虫脲高效液相色谱

Fig. 1 HPLC of diflubenzuron

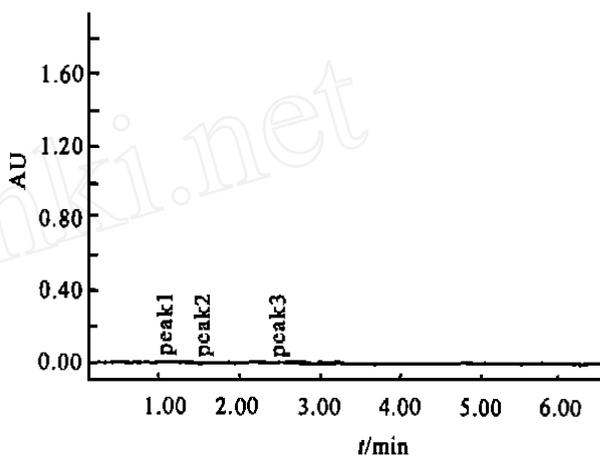


图2 辅料高效液相色谱

Fig. 2 HPLC of adjuvants

3 讨论

除虫脲泡腾片剂崩解后有效成分的悬浮率是关键。喷雾用的泡腾片剂崩解后, 水不溶性农药应悬浮于水中, 为得到稳定性较高的悬浮液, 根据 Stock's 公式^[1]可知, 农药粒径应尽量小, 分散相与连续相密度差应尽量低, 连续相粘度应尽量大, 这样, 悬浮率才能提高, 而通常减小农药粒径是最有效的提高悬浮率的方法。因此, 使用在制备除虫脲泡腾片剂之前, 应对除虫脲原粉进行粉碎, 如采用气流式粉碎机

等, 使除虫脲原粉粒径在 60 μm 以下。

除虫脲泡腾片剂含量测定应排除辅料的干扰。除虫脲泡腾片剂配方中含有不溶于 N,N - 二甲基甲酰胺的辅料, 在进行 HPLC 测定之前, 应将其滤除, 可采用孔径为 0.8 μm 的微孔滤膜过滤。否则, 在进行 HPLC 测定时, 会堵塞色谱柱。

除虫脲泡腾片剂对粘虫的适口性强。因泡腾片剂的辅料中含有柠檬酸, 而柠檬酸可刺激粘虫的口腔, 引诱其取食, 而较除虫脲其他剂型更易导致粘虫中毒。

[参考文献]

- [1] 王小永, 刁锡华. 除虫脲特性与合成[J]. 河北轻化工学院学报, 1996, 17(3): 62-66
- [2] Moore Earl P. Tablet formulations of pesticides[P]. U SP: 5180587, 1993-01-19
- [3] 吴秀华, 陈蔚林, 郑彩华, 等. 水稻田用农药泡腾剂[P]. 中国专利: 1247702A, 2000-03-22
- [4] Zellweger. Granulates useful for preparing effervescent pesticide tablets[P]. U SP: 5516529, 1996-05-14
- [5] Shimizu. Effervescent composition and its production[P]. U SP: 5824339, 1998-10-20
- [6] 王以燕, 慕卫, 译. 起泡片剂 FAO 准则的编写指南[J]. 农药译丛, 1998, 12(2): 57-58

- [7] 栾丽君, 贾华欣, 刘云霄. 除虫脲原药的高效液相色谱分析[J]. 1995, 34(7): 20- 21.
- [8] 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, 1988.
- [9] 毕殿洲. 药剂学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999.

Preparation of diflubenzuron effervescent tablet and detemining of toxicity

LUO Yan-hong, DUAN Ling, CHEN An-liang, FENG Jun-tao, ZHANG Xing

*(Biorational Pesticide Research and Service Center, Northwest Sci-Tech University of
Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)*

Abstract: A formulation of effervescent pesticidal tablet suitable for dilution with water to spray was reported in this paper. A chitin-inhibiting insecticide diflubenzuron was an active ingredient (a.i.) in this formulation. A reverse phase high-performance liquid chromatography method of detemining the content of diflubenzuron effervescent tablet was established. The newly enclosed 3rd-instar larvae of *Mythimna separata* Walker were fed with the maize foliage of diflubenzuron and admistrated in 60h. The EC₅₀ of effervescent tablet and wettable powder were 0.1210, 0.1236 $\mu\text{g}/\text{mL}$ respectively.

Key words: diflubenzuron; effervescent tablet; detemining of toxicity; preparation technology

· 简 讯 ·

小麦新品种“陕 253”通过审定

由西北农林科技大学农学院小麦中心有关专家选育的小麦新品种“陕 253”日前通过陕西省作物品种审定委员会的审定。

“陕 253”属冬性小麦,耐寒性较好,分蘖力强,成穗率高,株型紧凑,株高 80 cm 左右。穗多、早熟、籽粒角质。籽粒饱满度好,千粒重 40~ 42 g。蛋白质含量 14.12%~ 14.8%,湿面筋含量 28.4%~ 28.8%,干面筋含量 9.7%~ 10.2%,沉淀值为 37.2~ 42.0 mL,吸水率为 58.94%~ 59.62%,各项指标达到或接近强筋小麦指标,田间综合抗病性好。1999~ 2001 年陕西关中灌区区试 22 点次,平均单产 4.646 kg/hm²。该品种集优质、丰产、早熟于一体,适宜关中灌区和黄淮麦区南部中上等地力大面积种植。

(温晓平 供稿)