

Effect of Adjuvants on Physical Properties and Target Deposition of Acetamiprid 10ED*

Yongliang Liu, Mingming Yin, Fuliang Chen[#]

Key Laboratory of Integrated Pest Management in Crops, Ministry of Agriculture,
Institute of Plant Protection, CAAS, Beijing
Email: [#]chenful2003@tom.com

Received: Nov. 13th, 2012; revised: Nov. 16th, 2012; accepted: Dec. 4th, 2012

Abstract: The effect of content variations of cosolvent 1-methyl-2-pyrrolidinone and conductive agent ABS-Ca used in acetamiprid 10ED on conductivity, viscosity and volatilization rate of this formulation has been studied. At the same time, the deposition of the electrostatic spraying was determined utilizing the method of pesticide residue detection. Furthermore, it pointed out influence law of deposition on both sides of corn leaves affected by content variations of cosolvent and conductive agent. The results show that the content variations of cosolvent and conductive agent have no effect on the viscosity and volatilization rate. But there are positive relation between the conductivity of formulation and the content change of two adjuvants. No significant differences were found between the content variations of the two additives and the deposition amount of acetamiprid 10ED on both sides of the maize leaves. It was also found that using electrostatic spraying method has excellent encircling effect.

Keywords: Acetamiprid; Electrostatic Spraying; Deposition; Conductivity; Target of Plant

助剂对啮虫脒静电喷雾液剂的物理性能及沉积量的影响*

刘勇良, 尹明明, 陈福良[#]

中国农业科学院 植物保护研究所, 农业部 作物有害生物综合治理重点实验室, 北京
Email: [#]chenful2003@tom.com

收稿日期: 2012年11月13日; 修回日期: 2012年11月16日; 录用日期: 2012年12月4日

摘要: 研究了1%啮虫脒静电喷雾液剂配方中助溶剂N-甲基吡咯烷酮和导电剂农乳500#含量的变化对该制剂电导率、粘度、挥发率的影响, 同时利用农药残留检测方法测定静电喷雾的沉积量, 研究了该制剂中助溶剂和导电剂含量的变化对1%啮虫脒静电喷雾液剂静电喷雾时在玉米叶片正面和反面上沉积量的影响规律。研究表明, 该制剂中助溶剂和导电剂含量的变化, 对制剂粘度和挥发率几乎无影响, 而制剂的电导率随着两种助剂含量的增大而增大。两种助剂含量的变化对1%啮虫脒静电喷雾液剂在玉米叶片的正面和反面上的沉积量影响无显著性差异。同时发现使用静电喷雾喷洒1%啮虫脒静电喷雾液剂具有良好的包抄效应。

关键词: 啮虫脒; 静电喷雾; 沉积量; 电导率; 靶标

1. 引言

农药静电喷雾技术是在超低容量喷雾技术和控制雾滴技术理论和实践的基础上发展起来的一种新型的农药使用技术^[1]。静电喷雾技术是应用高压静电在喷头与靶标间形成一种静电场, 农药液体流经喷头

*基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(1610142011014); 农业公益性行业科技项目(200803021-014)。

[#]通讯作者。

雾化后,通过不同的方式充上电荷,形成群体荷电雾滴,然后在静电场力和其他外力的联合作用下,雾滴作定向运动而吸附在靶标的各个部位的一种喷雾技术^[2,3]。农药静电喷雾技术包括静电喷雾器械和静电喷雾制剂两个方面的研究^[4]。使雾滴充上电荷的方式有三种:接触式、电晕式、感应式,其中接触式是药液流经喷头时药液与电极直接接触而充上电荷,故充电效率是3种充电方式中最高的。接触式充电电压一般在20KV以上一般采用导电性能较弱的油基性制剂进行静电喷雾。

静电喷雾液剂(Electrochargeable liquid,剂型代码ED)是由农药有效成分、溶剂及助溶剂、导电剂、稳定剂等助剂组成的用于接触式静电喷雾的一种专用油状制剂。不同种类和用量的助剂不仅影响制剂的物理化学稳定性,而且还影响制剂的电导率、粘度、挥发率等物理性能^[1,5]。研究表明,在静电喷雾中喷液的电导率、粘度、挥发率等物理性能会影响喷液的静电雾化性能及雾滴在靶标上的沉积量^[6]。

超低容量静电喷雾液剂通过静电喷雾器直接喷洒,制剂无需对水稀释。由于其制剂的特殊性,制剂采用的非极性溶剂需符合挥发性低、闪点高、对原药溶解性能优良、粘度低、对人畜低毒、对作物安全等特点。1%啉虫脒静电喷雾液剂由本实验室研制成功,在研制过程中,通过对助剂的筛选及对制剂的物理化学稳定性、粘度、挥发率、闪点、电导率等性能指标的考察,最终获得合格的配方,该配方由啉虫脒、助溶剂*N*-甲基吡咯烷酮、导电剂农乳500#和溶剂S-200#等组份组成。在合格配方的基础上,改变助溶剂和导电剂的质量分数,研究其变化对制剂的物理性能及在静电喷雾时对靶标的沉积量的影响。据此调节助剂的添加量,使制剂在静电喷雾时具有较高沉积量,同时降低制剂的生产成本。

2. 材料与方 法

2.1. 试验材料

1%啉虫脒静电喷雾液剂(中国农业科学院植物保护研究所配制)、无水农乳500#(河北邢台蓝星化工厂,ABS-Ca含量为70%)、*N*-甲基吡咯烷酮(分析纯,天津市光复精细化工研究所)、S-200#(优级品,江苏华伦化工有限公司)、色谱级甲醇(Fisher scientific)、丙酮(分

析纯,北京化工厂)、玉米苗(四叶期)。

2.2. 试验仪器

奥利龙 Star pH 电导率仪(配 2-Electrode conductivity cell 013016MD 不锈钢电极, Thermo Electron Corporation)、DJ-1 型旋转式粘度计(配 0 号转子,上海天平仪器厂)、恒温干燥箱(北京西城区医疗器械二厂)、YMJ-B 叶面积测量仪(浙江托普仪器有限公司)、3WF-600J 静电喷雾喷粉机(荷电方式为接触充电,临沂三禾永佳动力有限公司)、Waters 1525 高效液相色谱仪(配备 waters 2487 检测器)、色谱工作站、N-1001 旋转蒸发仪(EYELA 东京理化)。

2.3. 试验方法

分别配制出导电剂农乳 500#和助溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮质量分数为 4%、6%、8%、10%、12%的 1%啉虫脒静电喷雾液剂,其中在导电剂农乳 500#质量分数变化的制剂中助溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮为 6%保持不变,以保证原药充分溶解;在助溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮质量分数变化的制剂中导电剂农乳 500#质量分数为 5%保持不变,以保证制剂的导电性。测定各个制剂试样的粘度、挥发率和电导率;用静电喷雾器对玉米苗进行静电喷雾处理,并测定啉虫脒在玉米苗叶片的正面和背面单位面积上的沉积量,每个处理 3 个重复。

2.4. 测定方法

2.4.1. 电导率的测定

电导率测定每个样品至少平行测定 3 次,取其算术平均值为该试样的电导率。

2.4.2. 粘度的测定

粘度计指针在刻度盘上的读数乘上系数表上的系数为测得的绝对粘度。平行测定 5 次,取其算术平均值。绝对粘度的计算公式如下:

$$\eta = k\theta$$

式中: η —绝对粘度; k —粘度系数(0 号转子在转速为 60r/min 时 $k=0.1$); θ —指针所指的读数(偏转角度)。

2.4.3. 挥发率的测定

采用滤纸法^[7]测定。把试样定量滴加在已知质量(m_0)的滤纸上,使滤纸湿透(以无油滴滴下为止),立即

用天平称量出加入试样后的滤纸质量(m_1), 然后悬挂在 $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱中进行挥发, 20 min 后称量滤纸的质量(m_2), 计算出挥发率。平行测定 3 次, 取平均值。挥发率的计算方法如下:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

式中: α : 挥发率; m_0 : 空白滤纸的质量(g); m_1 : 加入样品后的滤纸质量(g); m_2 : 20 min 后称量滤纸的质量(g)。

2.4.4. 叶面积的测定

每个待测玉米叶片叶面积重复测定 3 次, 取其平均值。

2.4.5. 沉积量的测定

选取温室内种植的株高为 20~30 cm, 3~4 片叶的玉米苗作为供试靶标。取叶片较大且位置相对的两叶片, 并测定其叶面积。用胶条分别贴在一片叶的正反面, 以阻止药液在叶片正面沉积, 从而测定药液在叶片背面的沉积量, 同样在另一片叶片的背面贴上胶条以测定药液在叶片正面的沉积量。

静电喷雾喷粉机喷头距靶标的水平距离为 3.5 m 左右, 垂直距离为 50 cm 左右, 对准供试玉米苗喷雾 10 s, 每个试样重复喷雾 3 株供试玉米苗。

待玉米叶上的药液自然干后, 撕下贴在玉米叶上的胶条, 剪下玉米叶片, 并剪碎至 100 mL 烧杯中, 用 30 mL、20 mL 丙酮, 依次浸泡超声提取 15 min, 用脱脂棉过滤提取液至三角瓶中, 并且使用丙酮反复冲洗滤渣 3~5 次, 将提取液用旋转蒸发仪浓缩至干, 每

次加入 3 mL 甲醇: 水 = 50: 50(v/v) 的混合液于三角瓶中, 将旋蒸物洗脱 3 次并转移至 10 mL 容量瓶中, 最后定容至 10 mL 待测。

用高效液相色谱法测定提取液中啮虫脒的质量分数。色谱条件如下: 色谱柱 Agilent TC-C₁₈(250 × 4.6 mm, 5 μm), 流动相甲醇: 水 = 50: 50(v/v), 流速 0.8 mL/min, 检测波长为 254 nm, 进样体积 20 μL, 保留时间在 7.5 min 左右。

按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行进样, 采用外标法定量。啮虫脒在玉米叶片的正面和背面的沉积量 D 按下式计算。

$$D = \frac{A_{\text{样}} \times C \times V}{A_{\text{标}} \times S}$$

式中: D : 啮虫脒在玉米叶单位面积上的沉积量($\mu\text{g}/\text{mm}^2$); $A_{\text{样}}$: 试样溶液中啮虫脒峰面积的平均值; $A_{\text{标}}$: 标样溶液中啮虫脒峰面积的平均值; C : 啮虫脒标样的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$); S : 被测玉米叶的叶面积(mm^2); V : 试样测定时的定容体积(mL)。

3. 结果与分析

3.1. 助剂对制剂物理性能的影响

不同浓度(W/W)梯度的农乳 500#和 N -甲基吡咯烷酮的 1%啮虫脒静电喷雾液剂的粘度和挥发率的测定结果如图 1 和图 2。从中可见, 随着助溶剂和导电剂用量的增大, 制剂的粘度和挥发率都有一定的变化, 但是变化幅度较小。因此可认为助溶剂和导电剂质量分数的变化对制剂的粘度和挥发率几乎无影响。

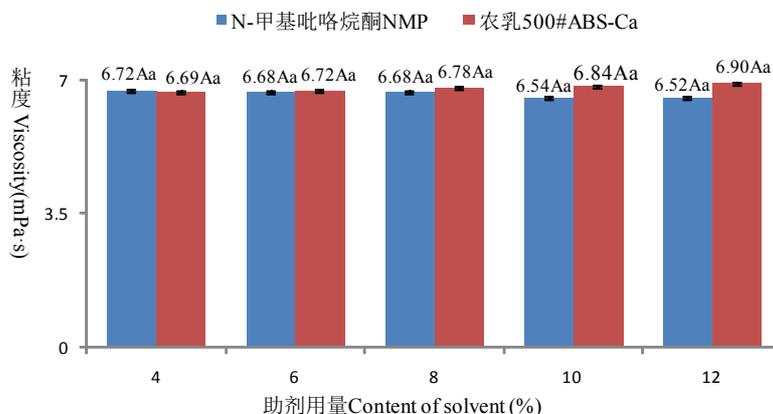


Figure 1. Effect of the content of adjuvants on viscosity of acetamiprid 10ED
图 1. 助剂用量对 1%啮虫脒静电喷雾液剂黏度的影响

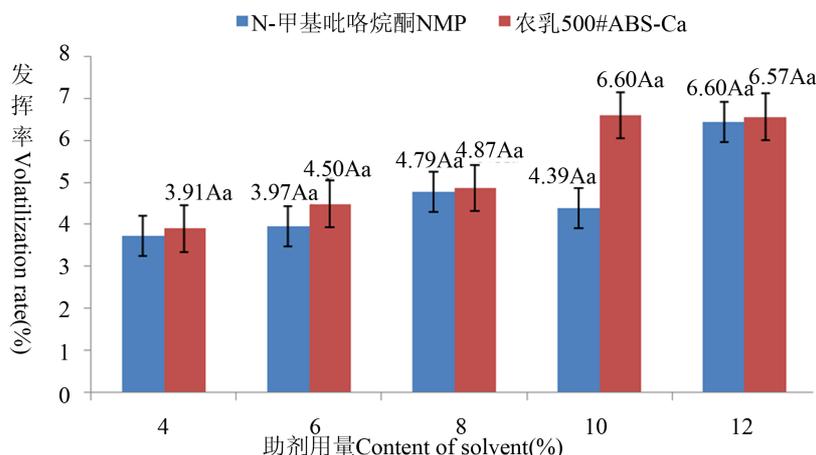


Figure 2. Effect of the content of adjuvants on the volatilization rate of acetamiprid 10ED
图 2. 助剂用量对 1%啉虫脒静电喷雾液剂挥发率的影响

以助剂的用量为横坐标，电导率为纵坐标作曲线图，见图 3。从图 3 中可以看出，制剂的电导率随着导电剂和助溶剂的用量增大而增大，同时可以看出制剂的电导率随助溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮用量的增大而增大的幅度要大于导电剂农乳 500#幅度。这是由于啉虫脒静电喷雾液剂是油性制剂，在油性溶剂中阴离子表面活性剂农乳 500#的电离出的阴离子有限，因此对制剂的电导率影响不大。*N*-甲基吡咯烷酮是一种极性溶剂，加入 *N*-甲基吡咯烷酮后制剂的极性明显增大，因此制剂的电导率增大幅度较明显。即助溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮比导电剂农乳 500#对电导率的影响更大。

3.2. 高效液相色谱方法的建立

采用农药残留量的测定方法，用高效液相色谱法测定啉虫脒在叶片上的沉积量。结果表明该方法在 2.12~10.60 $\mu\text{g/mL}$ 范围内具有较好的线性关系，线性方程为 $y = 12144x + 4748$, $r^2 = 1 (n = 5)$, 在 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 和 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 两个水平的平均添加回收率分别为 102.13%和 101.52%，方法变异系数分别为 7.76%和 5.10%，该方法的最低检出限为 $(4.68 \sim 15.51) \times 10^{-9} \text{ g}$, 定量检出限为 $(1.56 \sim 5.17) \times 10^{-9} \text{ g/kg}$ 。其高效液相色谱图见图 4。

3.3. 沉积量测定结果

用 DPS 统计软件对沉积量测定结果进行 LSD 法差异显著性检验，结果见图 5。从中可以看出，不同浓度 (W/W) 梯度的 *N*-甲基吡咯烷酮和农乳 500#的啉虫脒静电喷雾液剂在靶标正面和反面的沉积量影响均无

显著性差异，由此说明助溶剂和导电剂用量的变化对啉虫脒静电喷雾液剂在靶标上沉积量影响均无显著性差异。适宜用量的助剂即可达到静电喷雾效应，增加助剂用量对提高静电喷雾的沉积量效果不大。故在配方筛选上，合适助剂用量即可达到静电喷雾要求，无谓的增加助剂用量只会增加制剂生产成本。横向比较两种助剂在相同质量分数下的沉积量，结果发现，药液在叶片的正面和背面的沉积量，*N*-甲基吡咯烷酮明显要高于农乳 500#，说明极性助溶剂对提高沉积量的效果要强于导电剂。

综合对比电导率和沉积量的测定结果，从中可以发现，极性助溶剂对提高电导率和沉积量的效果均强于导电剂，故完全可以用极性助溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮

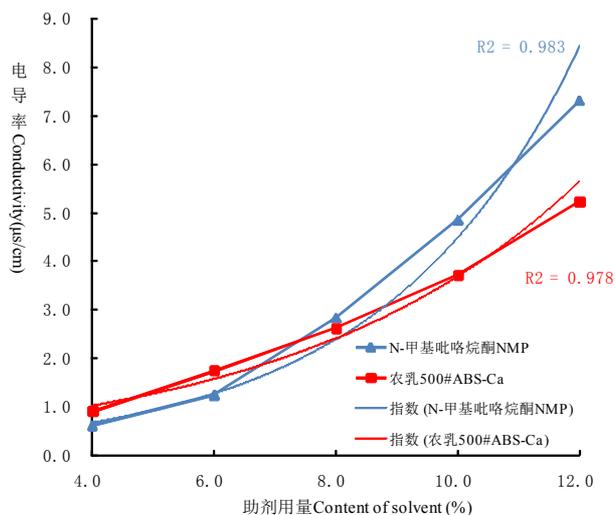


Figure 3. Effect of the content of adjuvants on the conductivity of acetamiprid 10ED
图 3. 助剂用量对 1%啉虫脒静电喷雾液剂电导率的影响

助剂对啉虫脒静电喷雾液剂的物理性能及沉积量的影响

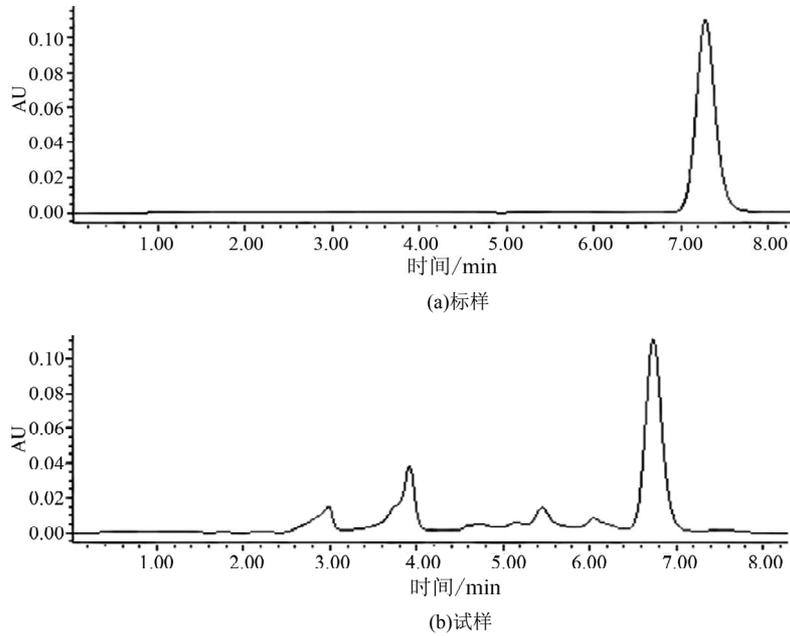


Figure 4. HPLC chromatogram of acetamiprid 10ED
图 4. 啉虫脒静电喷雾油剂高效液相色谱图

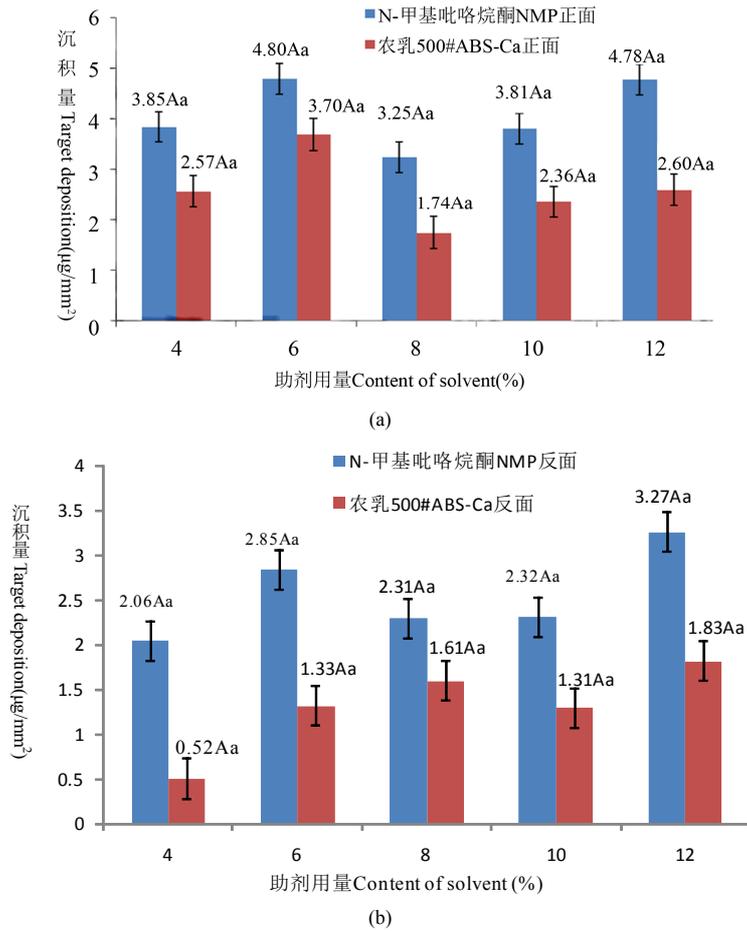


Figure 5. The acetamiprid deposition of target in positive and back on content of adjuvants
图 5. 不同助剂用量下啉虫脒在靶标正、反面的沉积量

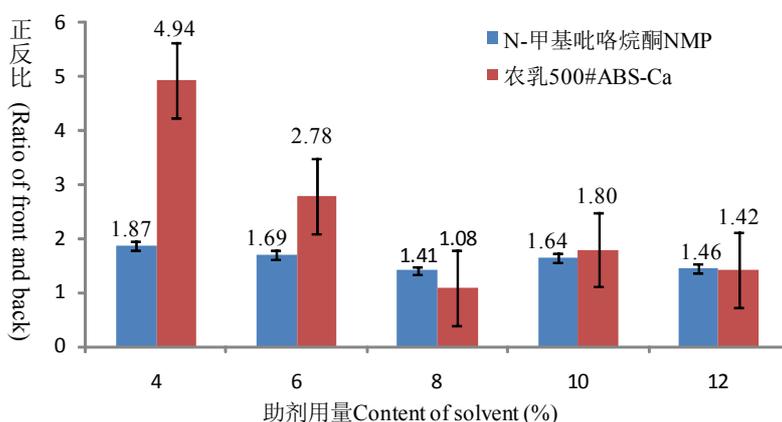


Figure 6. Ratio of the acetamiprid deposition of target in positive and back
图 6. 靶标正面和背面啉虫脒沉积量之比

替代导电剂农乳 500#来提高制剂的电导率,从而改善静电喷雾效应。

同一试样中啉虫脒在玉米叶片正面上的沉积量除以背面上的沉积量得到啉虫脒在玉米叶片上沉积量的正反比,结果见图 6。数据表明药液能在玉米叶片背面达到有效的沉积,具有较好的静电包抄效应和较强的静电喷雾效应,从而可以显著提高针对在叶背面取食的害虫如蚜虫的防效。

此外,不同浓度(W/W)梯度的 N -甲基吡咯烷酮试样中的啉虫脒在靶标上沉积量正反比在 1.41~1.87 之间,不同浓度(W/W)的农乳 500#试样中啉虫脒在靶标上沉积量正反比在 4.94~1.08 之间。靶标沉积量正反比越小,背面的沉积量越高,静电效应越强,助溶剂 N -甲基吡咯烷酮的静电喷雾效应明显强于农乳 500#,这与前述的结果一致。

4. 结论与讨论

1%啉虫脒静电喷雾液剂中助溶剂和导电剂的用量变化对制剂的粘度和挥发率几乎无影响。这是由于溶剂是影响制剂的粘度和挥发率的主要因素,溶剂 S-200#是一种粘度和挥发率都很低的溶剂油,因此在 N -甲基吡咯烷酮和农乳 500#的用量变化时对制剂的粘度和挥发率几乎无影响。

静电喷雾液剂的电导率与沉积量的关系国内外鲜有人研究,只有于辉对水基喷雾液开展了研究^[8],认为喷雾液的电导率对沉积量有显著性影响,并且呈负相关关系。而在本试验中,助剂用量的变化导致制剂电导率的变化却对沉积量的影响差异不显著,这同于辉

的研究结果不一致。于辉在研究电导率和沉积量的相关关系时,使用的是水基喷雾液,喷雾液的电导率变化范围为 12~1850 $\mu\text{s}/\text{cm}$,变化幅度较大,同时采用的荷电方式是电晕式,因此喷雾液的电导率对沉积量产生了显著的影响。而在啉虫脒静电喷雾液剂配方中,助溶剂和导电剂的加入量受到制剂的物理化学稳定性和生产成本等因素的限制,助溶剂和导电剂的用量只能在一个合理的范围内进行调整,因此助溶剂和导电剂质量分数的变化对制剂电导率产生的影响有限,从而导致对沉积量的影响也不显著。同时本试验中静电喷雾器对雾滴的充电方式是接触式,不同的荷电方法对制剂雾化沉积效果影响不同^[9]。

本试验使用的静电喷雾器为接触式充电,电极直接插到药液里,充电效率高,故只需很弱的导电性即可使雾滴带电。而油剂为电的绝缘体,如果没有极性助溶剂或导电剂,则雾滴不可能充电。由于本试验的助溶剂和导电剂的变化量对电导率的影响很小,因而对沉积量的影响也很小。因此在研制静电喷雾液剂时,在保证制剂物理化学稳定性并且具有一定的电导率的前提下,尽量降低助溶剂和导电剂的用量,或以助溶剂完全取代导电剂,可以减少制剂生产成本。

参考文献 (References)

- [1] 郭武棣. 液体制剂(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 郑加强, 徐幼林. 农药静电喷雾技术[J]. 静电, 1994, 9(2): 8-11.
- [3] 茹煜, 郑加强, 周宏平. 风送式静电喷雾技术防治林木害虫研究与展望[J]. 世界林业研究, 2005, 18(3): 38-42.
- [4] 邵维忠. 农药助剂(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 陈军, 杨义钧, 张莉等. 植物源杀虫剂苦皮藤素超低容量油剂的研制及药效试验[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(8): 1897-

助剂对啉虫脒静电喷雾液剂的物理性能及沉积量的影响

- 1899.
- [6] 陈福良. 微细雾滴静电场雾化喷雾技术的应用性能研究[D]. 中国农业大学, 1990.
- [7] 吴学民, 徐妍. 农药制剂加工实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 22-24.
- [8] 于辉. 喷液物理特性对静电喷雾效果影响的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- [9] 周璐, 周继中, 杜凤沛. 喷液的性质对静电喷雾的影响[A]. 2008年植保机械与施药技术国际研讨会[C], 北京: 中国农业大学, 2008: 115-118.