

文章编号: 0454-6296 (2000) 增刊-0051-06

助剂对高效氯氰菊酯在粘虫 表皮渗透性的影响

王 仪¹, 张立塔¹, 郑斐能¹, 陈福良¹, 梁文平²

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100094; 2. 中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

摘要: 研究了3类助剂(矿物油、高级脂肪酸、非离子表面活性剂)、两种给药方式(点滴法、浸渍法)对非内吸性杀虫剂高效氯氰菊酯在粘虫 *Mythimna separata* 表皮渗透性的影响。证明对适宜的助剂和给药方式而言, 该渗透性在一定范围内与药剂中助剂含量和给药后的时间成正相关。助剂的一些组合对渗透性具有一定的协同作用。

关键词: 助剂; 高效氯氰菊酯; 渗透性; 非离子表面活性剂

中图分类号: S482.35 **文献标识码:** A

半个世纪以来, 由于化学农药使用量几乎逐年增加, 农药对人、畜的危害及对环境的污染已引起社会各界的极大关注。就商品农药而言, 除淘汰高毒、高残留品种及开发高效、低毒、低残留、与环境友好的新品种外, 减少环境污染的另一重要途径是研制农药新剂型或新制剂。其中, 农药制剂中添加助剂是达到易于施用、提高药效、降低农药使用量和使用成本、延长药剂货架寿命、减少环境污染的有效途径^[1]。一些发达国家对农药助剂的研究和应用高度重视, Foy^[2]曾编写出关于农用助剂应用的662篇英文论文。经查检, 其中大部分涉及除草剂和植物生长调节剂, 仅有10篇为有关杀虫剂的探讨。

国内对具有渗透作用的助剂改善药液理化性状及提高药效早已有所认识^[3], 但缺乏深入研究。国外研究有关助剂对农药在植物体的渗透性或吸收传导, 大多采用同位素标记法^[4,5]或测定生物活性的增加^[6,7]。

本文采用气相色谱法直接测定昆虫体内外的药剂来计算药液的渗透率。国内已有用气相色谱法对原药有机溶剂溶液在昆虫表皮渗透性研究的报道^[8], 但未涉及农药制剂水稀释液和助剂添加问题。

1 材料及仪器

1.1 供试昆虫

粘虫 *Mythimna separata* Walker 采自河南省新乡市田间, 室内饲养多代。选择长势一致的健康3龄幼虫。

基金项目: 国家自然科学基金部分资助项目 (A29873055)

收稿日期: 1999-07-19; 修订日期: 2000-01-28

1.2 药剂与试剂

95% 高效氯氰菊酯原药（顺义农药厂提供）、助剂 A（机油，市售）、助剂 B（油酸，市售）、助剂 C（CM-101，北京市中玛生物技术有限公司提供）；用高效氯氰菊酯原药配制 4.5% 高效氯氰菊酯乳油及加入不同类型的助剂配制一系列不同助剂浓度的高效氯氰菊酯乳油；丙酮、苯、石油醚（60~90℃）、无水硫酸钠等，均为分析纯。

1.3 仪器

带电子捕获检测器的 SP-3400 气相色谱仪。色谱柱：5% SE-30/Chromosorb WHP（80~100 目）2 m×2 mm 玻璃柱。色谱条件：柱温 250℃；进样口 280℃；检测器 300℃。外标法定量。

2 试验步骤

2.1 粘虫的药剂处理

点滴法：不同乳油加自来水配制成 250 倍液，用 Burkard 自动微量点滴器在粘虫前胸背板点滴 1 μL 药液。

浸渍法：在不锈钢纱笼中放置 10 头粘虫，浸入上述 250 倍液药液中，10 s 后取出，立即用滤纸吸干昆虫体表多余的药液。

点滴法与浸渍法均每组处理 10 头粘虫，5 次重复。药剂处理后置于 (25±1)℃、相对湿度 (65±5)% 的培养箱中 3 h 后进行下步提取。

2.2 粘虫体内外药剂的提取与测定

粘虫体表：用 50 mL 苯-石油醚（5+95，V/V）淋洗粘虫体表，淋洗后的溶剂浓缩至 5 mL，进气相色谱仪测定高效氯氰菊酯。即留在粘虫体表没有渗透到昆虫体内的药量 ($m_{外}$)。

粘虫体内：经有机溶剂淋洗后的粘虫置于研钵内，加入少量无水硫酸钠一起研碎后，加入 20 mL 丙酮-石油醚（50+50，V/V），超声波提取 5 min 后抽滤。滤液分出上层有机相，下层水相用适量石油醚提取 2 次。合并有机相并浓缩至 5 mL，进气相色谱仪测定高效氯氰菊酯。即渗透到粘虫体内的药量 ($m_{内}$)。

3 计算公式

$$\text{渗透率}(\%) = m_{内} / (m_{内} + m_{外}) \times 100$$

4 结果与讨论

4.1 助剂与杀虫剂毒力的关系

作者在杀虫剂开发研制中发现助剂 A（机油）可以提高高效氯氰菊酯类乳油对菜蚜（桃蚜）的毒力（浸渍法），助剂 A 与 B（油酸）或助剂 C（CM-101）以一定比例相配合，可进一步提高毒力。而 A、B、C 三者以一定比例相配合，毒力与未添加这三种助剂相比，提高

近 4 倍 (表 1)。以粘虫为测试对象 (浸渍法), 毒力提高 8 倍 (表 2)。作者认为, 高效氯氟菊酯乳油添加助剂用浸渍法测试提高对菜蚜与粘虫的毒力原因在于提高了该非内吸性杀虫剂在昆虫表皮的渗透性, 且几种助剂对该渗透性具有协同作用, 这些内容未见国内外文献报道。

表 1 高效氯氟菊酯乳油添加助剂的毒力测定 (桃蚜)

Table 1 The evaluation of toxicity for *beta*-cypermethrin EC

plus adjuvants (*Myzus persicae*)

(1996. 5, 北京 Beijing)

助剂 ^①	毒力回归式 ^② ($y =$)	LC ₅₀ (mg/L)	相关系数 ^③ (R)	毒力倍数 ^④
未加	$2.36 + 1.65x$	39.71	0.9849	
A	$3.16 + 1.52x$	16.14	0.9811	2.46
未加	$4.16 + 0.63x$	20.25	0.9312	
A+B	$3.76 + 1.60x$	5.999	0.9656	3.38
未加	$3.84 + 1.53x$	5.742	0.9608	
A+C	$4.52 + 1.60x$	2.015	0.9619	2.85
未加	$3.47 + 1.59x$	9.173	0.9773	
A+B+C	$4.37 + 1.72x$	2.325	0.9789	3.95

①Adjuvant; ②Toxicity regressive equation; ③Correlation coefficient; ④Toxicity multiple. 表 2、表 6 同此 (The same for Table 2, Table 6)

表 2 高效氯氟菊酯乳油添加助剂的毒力测定 (粘虫)

Table 2 The evaluation of toxicity for *beta*-cypermethrin EC

plus adjuvants (*Mythimna separata*)

(1996. 6, 北京 Beijing)

助剂 ^①	毒力回归式 ^② ($y =$)	LC ₅₀ (mg/L)	相关系数 ^③ (R)	毒力倍数 ^④
未加	$1.39 + 2.16x$	46.59	0.9647	
A	$3.94 + 0.821x$	19.83	0.9735	2.35
A+B+C	$3.72 + 1.74x$	5.432	0.9111	8.58

4.2 不同助剂、含量、给药方式与渗透性的关系

试验结果见表 3。由表 3 可见, 无论点滴法或浸渍法, 随助剂 A 含量增加渗透率逐步提高, 含量增加到 15% 及以上时, 渗透率不再提高; 点滴法给药中, 助剂 B 含量与渗透率关系不大; 助剂 C 的点滴法中助剂添加与否对渗透率没有影响, 浸渍法给药则助剂含量增加渗透率逐步提高, 含量为 15% 时渗透率达到最高值。因此, 以提高渗透性为目的的助剂添加, 要在明确药剂使用技术与作用方式的前提下, 选择适宜助剂及适宜添加量。

表 3 不同助剂、含量、给药方式与渗透性的关系 (粘虫)

Table 3 The effect of the type and concentration of adjuvant and the application

method on penetration (*Mythimna separata*)

助剂 ^①	给药方式 ^②	不同助剂含量 (%) 的渗透率 (%) ^③				
		0	5	10	15	20
A	点滴法 ^④	20.7 ± 2.7	19.3 ± 2.2	28.8 ± 2.4	31.9 ± 2.7	28.6 ± 2.8
	浸渍法 ^⑤	27.5 ± 3.0	28.2 ± 2.1	31.7 ± 3.1	36.3 ± 2.6	37.6 ± 1.4
B	点滴法 ^④	29.6 ± 2.7	34.3 ± 3.0	38.9 ± 2.5	40.7 ± 3.7	41.0 ± 1.9
	浸渍法 ^⑤	27.5 ± 3.0	28.2 ± 2.1	31.7 ± 3.1	36.3 ± 2.6	37.6 ± 1.4
C	点滴法 ^④	31.4 ± 2.5	27.8 ± 2.3	25.6 ± 1.7	26.7 ± 2.7	31.5 ± 2.0
	浸渍法 ^⑤	34.9 ± 3.0	39.1 ± 2.3	46.1 ± 2.9	51.7 ± 2.7	51.1 ± 1.3

①Adjuvant; ②Method of application; ③Ratio of penetration under different conc. of adjuvant; ④Topical; ⑤Immersion

4.3 渗透性与时间的关系

用含 10% 助剂 A 的 4.5% 高效氯氰菊酯乳油 (乳油 A) 与不含助剂的 4.5% 高效氯氰菊酯乳油 (乳油 R) 比较, 以点滴法给药, 给药后不同时间测定渗透率。试验结果见表 4。从表 4 可见, 在一定范围内渗透率与时间成正相关, 其中乳油 R 的渗透率 3 h 达到平衡, 乳油

表 4 渗透率与时间的关系 (粘虫)

Table 4 The relation of penetration with time course (*Mythimna separata*)

时间 Time (h)	乳油 R 的渗透率 ^① (%)	乳油 A 的渗透率 ^② (%)
0	0	0
0.5	4.0±2.0	5.8±1.7
1.0	7.3±0.2	11.3±0.4
1.5	10.9±0.9	13.8±0.5
2.0	12.1±0.9	20.2±2.3
3.0	15.0±1.9	22.4±2.1
4.0	15.1±1.9	23.4±1.3

① Ratio of penetration on EC R (%);

② Ratio of penetration on EC A (%)

A 的渗透率 2 h 前提高较快, 且同一时刻比乳油 R 的渗透率提高 50% 左右, 3~4 h 趋于平衡。因此, 对于添加助剂提高渗透性的药液, 应避免喷施后 3 h 内降雨, 以保证留有足够的渗透时间。

4.4 各类助剂对渗透性的协同作用

用不含助剂的 4.5% 高效氯氰菊酯乳油 (乳油 R) 与含 20% 助剂 A、10% 助剂 B、20% 助剂 A 加 10% 助剂 B 的 4.5% 高效氯氰菊酯乳油比较 (点滴法、浸渍法中的上栏)、或与含有 10% 助剂 A、5% 助剂 B、10% 助剂 A 加 5% 助剂 B 的 4.5% 高效氯氰菊酯乳油比较 (浸渍法中的下栏), 测定渗透率。试验结果见表 5。

为评价助剂对渗透性影响的协同作

用, 作者参照共毒系数概念提出协同渗透指数。公式:

$$\text{协同渗透指数} = \Delta PR_m / (\Delta PR_1 + \Delta PR_2)$$

式中 $\Delta PR_m = PR_m - PR_r$; $\Delta PR_1 = PR_1 - PR_r$; $\Delta PR_2 = PR_2 - PR_r$ PR_m ——含混合助剂 1 + 2 制剂药液对生物体表皮的渗透比率 (%); PR_1 ——含助剂 1 制剂药液对生物体表皮的渗透比率 (%); PR_2 ——含助剂 2 制剂药液对生物体表皮的渗透比率 (%); PR_r ——不含助剂 1 或 2 的制剂药液对生物体表皮的渗透比率 (%)。

表 5 助剂对渗透性的协同作用 (粘虫)

Table 5 The coordination effect of adjuvants on penetration (*Mythimna separata*)

处理	乳油 EC	R	A	B	A+B
点滴法 Topical	渗透率 ^① (%)	11.7±1.24	18.9±1.9	11.7±1.75	25.5±2.5
	协同指数 ^② (%)				1.89
浸渍法 Immersion	渗透率 ^① (%)	27.4±2.75	37.0±2.8	36.5±1.7	46.8±1.7
	协同指数 ^② (%)				0.93
	渗透率 ^① (%)	23.2±1.7	25.4±1.7	27.9±1.7	33.5±1.7
	协同指数 ^② (%)				1.47

① Ratio of penetration; ② index of coordination effect

协同作用评价标准: 当协同渗透指数在 0.9~1.1 范围, 助剂 1 和助剂 2 对渗透具有加合

作用; 当协同渗透指数大于 1.1 时, 助剂 1 和助剂 2 对渗透具有增渗作用; 当协同渗透指数小于 0.9 时, 助剂 1 和助剂 2 对渗透具有减渗作用。

从表 5 可见, 点滴法药剂处理时协同渗透指数为 1.89, 说明助剂 A 与助剂 B 对渗透性存在相互促进的协同作用。但浸渍法中当助剂 A 为 20% 与助剂 B 为 10% 时, 协同渗透指数为 0.93, 对渗透性只是相加作用; 但助剂 A 为 10% 与助剂 B 为 5% 时, 协同渗透指数为 1.47 对渗透性起增渗作用。说明相同两种助剂在不同含量时协同作用也不同。

这种助剂间的协同作用在生产实践中具有重要意义, 作者主要运用这个原理开发出另一种非内吸性菊酯类杀虫剂的新制剂品种 10% 高渗氟戊菊酯乳油。在相同制剂剂量下, 其对一般防治对象药效相当于或高于 20% 氟戊菊酯乳油。该品种对桃蚜的室内毒力测定结果见表 6,

表 6 氟戊菊酯乳油添加助剂的毒力测定 (桃蚜)

Table 6 The evaluation of toxicity for fenvalerate EC plus adjuvants (*Myzus persicae*)

(1997, 北京 Beijing)

助剂 ^①	毒力回归式 ^② ($y=$)	LC ₅₀ (mg/L)	相关系数 ^③ (R)	毒力倍数 ^④
未加	$3.61 + 1.63x$	7.083	0.9977	
A	$4.32 + 1.29x$	3.380	0.9380	2.10
B	$4.19 + 1.22x$	4.583	0.9848	1.55
A+B	$4.99 + 0.77x$	1.019	0.9908	6.95

所用助剂类别即本文中的助剂 A 和助剂 B。从表 6 可见, 助剂 A、B 的添加可以提高氟戊菊酯对桃蚜的毒力, 而 A+B 比单用助剂 A、B 毒力大幅度提高, 与未添加助剂相比提高近 7 倍。表明助剂的协同作用非常显著。

参 考 文 献 (References)

- [1] Reeves B G. The rationale for adjuvant use with agrichemicals. In: Foy C L ed. Adjuvants for Agrichemicals. Boca Raton: CRC Press, 1992. 487~501
- [2] Foy C L, Chow P N P, Grant C A. Formulations and applications of adjuvants for agrichemicals: a selected bibliography of world literatures in English (revised and updated). *ibid.* 691~715
- [3] 王早骧. 农药助剂. 见: 刘步林主编. 农药剂型加工技术 (第二版). 北京: 化学工业出版社, 1998. 938~957
- [4] Tan S. Relationship of chemical classification and hydrophilic-lipophilic balance of surfactants to upper leaf-surface penetration of growth regulators in apples. In: Foy C L ed. Adjuvants for Agrichemicals. Boca Raton: CRC Press. 1992, 561~566
- [5] Buick R D, Field R J, Robson A B *et al.* A foliar uptake model of triclopyr. *ibid.* 87~99
- [6] Holoman S, Quencer L B. The use of dowfax surfactants to improve the efficacy of herbicide products. *ibid.* 533~543
- [7] Schonherr J, Bauer H. Analysis of effects of surfactants on permeability of plant cuticles. *ibid.* 17~35
- [8] 冯国蕾, 孙耘芹, 孟玉兰. 7504、DDT 对抗性和正常家蝇的毒效及其穿透和解毒速率关系. 动物学集刊, 第 4 集. 1986, 23~29

The effect of adjuvants on penetration of *beta*-cypermethrin across the armyworm epidermis (*Mythimna separata* Walker)

WANG Yi¹, ZHANG Li-ta¹, ZHENG Fei-neng¹, CHEN Fu-liang¹, LIANG Wen-ping²

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100094;

2. Molecule Science Center in Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract: The effects of various adjuvants (mineral oil, higher aliphatic acid and non-ionic surfactant) and two application methods (topical and immersion) on the penetration of *beta*-cypermethrin across the armyworm (*Mythimna separata* Walker) epidermis were studied. The results showed that the penetration was directly correlated with the concentration of adjuvants and with the time course after application, within the definite range of adjuvant concentration. A coordination effect of two types of adjuvant on the penetration was found.

Key words: adjuvant; *beta*-cypermethrin; penetration; non-ionic surfactant