Abstract

The technical is injection pesticide into the trunk of the tree and then transport to every part of the tree to control plant disease and pest. pesticide will not affect by natural environment such as the rain, drought etc, not limited by the height and the damage position of the tree, avoid pollute the environment, protect people, animal and other insect from the pesticide, for the pesticide inject to the plant directly, not contact with environment, apply medicine to the tree accuracy , high utilization of the pesticide. So it is one perfect pesticide utilize technical as it has high compatible with environment.

To optimize this new technical and support the injection technical, this study researched on develop of injection, the injection transport and distribution in the tree, and the effect of Semiothisa cinerearia control.

1. Develop of the tree trunks injection (2% imidacloprid ME)

According to the selection of solvent, assist solvent ,surfactant, assist surfactant and determine the quality of the original product each item, the final injection ingredient as follows:

Pesticide(percentage)	2%
Complex solvent	10%
Complex surfactant	15%
Assist surfactant	2%
Water	complement to 100%

2: Research on the distribution of imidacloprid in the tree after injection

In the three hours the pesticide will approach the biggest residues in the tree trunks and leaves, the residues will first rapidly and then slowly drop down, and the transport speed of xylem is faster than the leaves. Pesticide residues time is long in the tree, we can detect pesticide after injection in the tree trunks and twenty days after injection in the leaves .In the 24 hours the pesticide residues keep a high level in the leaves ,according as the follow control.

3. Comparation effect of injection imidacloprid, Azadirachtin and acephate to control *Semiothisa cinerearia*

Injection of imidacloprid and acephate get the optimize effect on control Semiothisa cinerearia, and can effectively control the damage of Semiothisa cinerearia. Imidacloprid has very strong

systemic Poison ,and stomach Poison, Contact Poison effect. The effect of pesticide have long times duration when treat with 0.003g/ml can contol 82.2%pest in 48h . The pesticide will transport to the leaf follows the rising after injection imidacloprid to the tree ,in a short time the leaf can absorb some of the medicine during the transport ,it can smoothly transport because of the microemulsion minuteness fluid , finally get the better control effect.

Keywords: trunks-injection imidacloprid transportation distribute control effect

文献综述

农药作为农业生产的重要投入物质，对农业发展和人类粮食供给做出了巨大的贡献。有资料表明，世界范围内农药所避免和挽回的农业病、虫、草害损失占粮食产量的1 /3[1]。在我国，以占有世界7%的耕地面积养活着占世界22%的人口，其中农药的作用功不可没[2]。

1.农药应用现状

1.1 农药在农业生产中的重要性

农药包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、生物调节剂等，是人类农业生产中不可缺少的重要物质。全世界有50000种真菌，能引起1500种病害，有3000种杂草，其中1800种可影响农作物收成，有10000种昆虫能引起各种危害，使用农药可挽回1 /3的收成[3]。

农药为保证农业丰产作出了重要贡献。耕地面积不断减少，人口不断增多，保证粮食需求，特别是提高单位面积的粮食产量是世界面临的一大课题。据报道，在农业生产中受病虫草害而损失的农作物产量，高达实现产量的1/3。如果离开了农药，也就是说如果农业上停止用农药，一年后农作物将减产1/3，两年后将减产50%，甚至会造成绝产。据统计，我国病虫草害常年发生面积约60亿亩，由于使用农药，我国每年平均挽回粮食损失200多亿公斤，棉花10多亿公斤，蔬菜100多亿公斤，果品30多亿公斤，减少直接经济损失约500亿元[4]。有关调查资料表明，如果农业生产上不使用杀虫剂，而用非化学防治方法来代替，估计由害虫引起的作物损失还要增加5%。停止使用杀菌剂，作物的损失估计将增加35%，如果限制使用除草剂，作物损失将增加10%。若不使用农药，农作物的收成及家畜生产减少30%，农副产品价格至少要上升50%～70%[5]。显而易见，农药使用给人们带来了巨大的效益，为人类的生存做出了重大贡献。

我国是一个具有13亿人口的农业大国，并且每年的人口增长为1500万。据国土资源部2007年统计显示，我国当前耕地面积为18.27亿亩，并以每年600万亩的数字不断减少，根据“十一五”规划纲要，到2010年末全国耕地面积必须确保不低于18亿亩。目前我国人均耕地面积仅为1.4亩，仅位居世界第126位，并且已经有664个市县的人均耕地在联合国确定的人均耕地0.8亩的警戒线以下。由此可见，要解决中国的粮食问题，主要靠提高单位面积产量。这除了进一步改进栽培技术、改良品种以外，使用农药自然是一个主要的手段。总之，在当今世界必须发展农业，而发展农业则更离不开农药的情况下，可以预见，农药将会得到更大的发展。

1.2 农药对国民经济的贡献不断提高

农药工业已形成比较完备的工业体系。我国农药行业不仅拥有杀虫剂、杀菌剂、除草剂

以及杀鼠剂、植物生长调节剂等系列品种的生产能力，满足我国农业防治病虫草害的需要；而且还拥有一支从研究开发、工程设计到工业化生产的力量较强的人才队伍，农药创新能力有了明显提高，已经奠定了一定的创新基础。

在此基础上农药产品出口创汇能力不断增强。自1994年我国农药出口首次大于进口以来，连续十几年出口量不断增加，创汇能力不断增强。2005年我国农药总产量103.9万吨（其中杀虫剂43.4万吨，杀菌剂10.5万吨，除草剂29.7万吨）；农药出口总量达到42.9万吨（其中杀虫剂14.7万吨，杀菌剂6.4万吨，除草剂20.4万吨），即出口量占生产量的41%。出口创汇约14亿美元，出口量比上年增长近10%，创汇增长近18%，出口到五大洲100多个国家。农药成为石化行业出口创汇顺差最大的品种[4]。

1.3 农药长期使用过程中出现的问题

随着农药用量的日益增大，品种逐渐增多，农药对生态环境的危害和影响也越来越突出，已经引起人们的高度重视。

1.3.1 抗药性问题

长期连续使用某种单一的化学农药来防治病虫害，某些害虫或病菌在会产生抗药性，即药效明显下降，甚至完全无效。由于抗药性的产生，人们往往采用加大农药使用浓度和使用量的办法，导致抗药性往往也逐渐增加，药效仍然很差，反而对土壤环境造成更加严重的污染。

长期使用农药，有可能杀死某些害虫的天敌，而造成这些虫害的大量发生。此外，由于大量使用农药，往往使某些害虫被大量杀死，而以此害虫为食的天敌，由于得不到足够的食料而大量减少或绝迹，严重破坏了生态平衡。

1.3.2 农药残留问题

有些化学农药性质相当稳定，不易分解失效，能长时间地残留在土壤和植物体内，残效期较长。据有关材料分析，DDT 在土壤中分解95 %所需时间长达4～30年; 六六六为3～20年; 狄氏剂为5～25年[6]。合成农药及其衍生物直接作用并积累于农田、水域、地下水、食品和人体内，威胁着人类的健康，通过风和水的作用，存在于生态系统中的几乎每一个角落，影响农业生态环境，毒化全球生物圈环境[7]。

1.3.3 农药对环境的污染问题

农药的利用率极低，施用农药时，只有10%沉积分布在作物上，其余90%或直接洒落在土壤和水体中，或通过农作物落叶、降雨而进入土壤并被土壤所吸附，大气残留的农药和附着在作物上的农药经雨水淋洗也将落入土中。一些持久性毒剂对土壤中多种生物会产生毒害，或杀死或影响其行为、活动、繁殖、代谢，从而影响到土质。特别是有些农药在土壤中的分

解产物为苯胺类及其衍生物，或者有的产生N-亚硝基化合物。例如，敌稗、草枯醚、氟乐灵、1605等，在土壤中，尤其是淹水的土壤中容易产生苯胺类物质。这些分解产物有的是致癌性物质，有的可能进一步衍生为致癌性物质，还有的农药本身或其中含有的杂质具有致畸、致突变作用。

农药可以通过各种途径进入到大气中，特别是从喷雾飘移及由土壤和水中的挥发。蒸腾作用是农药施用于作物、水分、土壤表面后损失的主要途径。农药进入大气后， 随着大气的运动而扩散，从而使大气污染的范围不断扩大。国外曾有人报道在487.68m的高空监测有DDT;也有人指出杀虫剂能吸附在灰尘上随着季风移带约5997.86km。农药从土壤表面的流失一般认为是进入水环境的主要途径。河流、溪流、湖泊、池塘、海洋和底泥都是持久性农药残留物的贮藏所， 农药的使用不仅能直接污染地表水，同时，通过淋溶、渗透等途径也能污染地下水[8]。

2.我国农药使用技术现状及进展

2.1 农药使用技术现状

目前，我国农药使用技术还较为落后，施药主要以喷雾方式为主，可实际上，喷撒出去的农药只有极少部分能达到防治靶标上，Metcalf(1980)估算，从施药器械喷撒出去的农药只有25%一50%能沉积在作物叶片上，不足1%沉积在靶标害虫上，只有不足0.03%的药剂能起到杀虫作用。并且在农村，除部分地区有少量机动喷雾器外，绝大多数农民使用的是工农—16型手动喷雾器，该喷雾器雾滴粗，农药粘附少，防治效果极差。同时该器械易破损，施药人员长期浸泡在农药中，极易中毒。因而，化学农药是高效的， 但使用却是低效率的。农药使用中的低效率， 不仅浪费大量农药，还使大量农药流失到非靶标环境中，造成人畜中毒、环境污染。如何提高农药的有效利用率，降低农药在非靶标环境中的投放量，成为农药学科必须解决的重要问题[9]。

2.2 农药使用技术的发展趋势

农药使用技术的进步和发展动向，主要是围绕农药的安全使用问题和对环境的影响问题积极研究开发新技术、新工艺和新机具，使人与农药脱离接触，使农药不污染环境。联合国粮农组织（FAO）为这种新技术体系取名为“与环境和用户相容性的农药、农药制剂及农药使用技术”（Environment and user friendly pesticide，formulation and application technique），这些技术与过去开发的技术相比有一个明显的特点，即把农药剂型、施药方法与施药机具紧密结合在一起，使化学防治法所产生的一些负面影响通过农药使用技术的长足发展而逐步得到了解决。

2.2.1 提高工效和农药有效利用率的技术进展

提高施药工效和农药有效利用率是解决当前农药使用技术领域问题的关键环节，国内外在这方面的研究取得了一系列的成绩，主要表现在低量喷雾技术、静电喷雾技术、丸粒化施药技术、循环喷雾技术、药辊涂抹技术、以及电子计算机技术的应用等几个方面，这些新型农药使用技术，不仅大大提高了施药功效，而且大幅度减少农药用量，可节省农药50%—95%，有效提高了农药的有效利用率，此外还大幅度减少或基本消除了农药喷到非靶标植物上去的可能性。

2.2.2 保护环境的施药技术进展

环境保护是当今社会的重中之重，在我国的环境污染源中，农业污染（主要为化肥、农药污染）占据了相当大的比重。传统粗放式喷雾方法致使农药大量的漂移、沉积，严重污染大气、土壤及水环境。为将农药对环境的破坏降低到最低限度，新型施药技术层出不穷，将具代表性的几个新技术简要介绍如下：

2.2.2.1 减少易于飘移的细小雾滴产生

喷头产生的雾滴是呈一定分布的雾滴谱，那些小于50微米的雾滴易于飘失，污染环境。近年Lurmark等公司相继设计制造了较少产生小雾滴的“少飘”或“防飘喷头”，并已在生产中大量应用；还可通过在药液中添加漂移控制剂（如聚丙烯酸胺等）控制雾滴飘移。这些方法都显著减少了雾滴飘失对环境造成的污染。

2.2.2.2 风送式喷雾技术

在拖拉机喷杆喷雾机上，装配一种袖筒式风罩，利用袖筒风罩产生的下行气流把农药雾滴强制喷人作物株冠层中，可大幅度降低农药飘失量。

2.2.2.3 植株茎部施药方法

即将农药以一定的方式注射、涂抹等施于植株茎部，使其进人植株体内并在其中随体液输送至各个部位，从而起到防治病虫害的作用。城市公园、行道树木多采用树干注射方法，避免了药液对环境的污染。

2.2.2.4 根部施药技术

对于那些内吸性好的药剂，可以做成药丸，埋在植株根部，药剂缓慢定期释放，药剂通过根部吸收传导到植株上部用于防治地上病虫害。为防止人员被农药污染，高尔夫球场草皮防治地下害虫使用的杀虫剂不允许沾在草皮上。随着改革开放我国也面临着类似问题。Ozkan等报道了几种特殊的土壤施药机械，使用一种带有导轨的喷杆，用一种缺口圆犁刀把草地切出一组狭缝，然后把药液注人。此法可在不损伤草皮的情况下安全施药而不会在草皮上留下农药[9]。

2.3 树干注射施药技术

树干注射施药技术是现代果树及林木管理的一项新技术，它依靠树体自身的蒸腾拉力或外力向树体内输入营养元素、生长调节剂、农药或其他物质，从而达到防治病虫害、强化营养、矫治缺素症、调节植物生长等目的[10]。药剂直接被注射到树体木质部，伴随导管中水分进行输导，最终可传导至叶片，从而获得杀虫效果[11]。传统喷雾方法防治树木病虫害，导致大量的药液弥散到空气中、滴落到地上，不仅浪费大量的药剂、污染环境、破坏周围的生态环境，而且造成施药者及过往行人吸入、接触到大量药液，严重危害人们的身体健康。树干注射施药方法不受降雨、干旱等自然环境条件和树木高度、危害部位等条件限制，具有施药量精确，药剂利用率高，不污染环境，药液对施药者和过往行人无影响等优点，特别适合于公园林木、行道树以及果园的病虫害防治[12]。

2.3.1 树干注射施药技术的起源及进展

树干注射施药技术起源于1926年Muller发表的《植物内部治疗》中提出的农药注入理论[13]。树干注射施药技术主要用于植物的蛀干害虫、维管束害虫、结包性害虫和具蜡壳保护的吸汁性害虫的防治，随着该技术的不断发展，现已广泛应用于树体营养的补充、果实品质的改良、植物生长活动的调节、植物缺素症的矫治等领域。

2.3.2 注药机械发展概况

1926年世界上产生了第一台树木注药机械，1927年Drister获得世界上第一个树木注药机专利[14]。实际用于应用试验的注药机械，当以美国加里福尼亚的Mauget研制出的一种无压重力输药注射器为代表。后来，Mauget对自流式注药机械进行了细致的研究，为提高注药速度，又进行了改装，开创了气压式注药机的先河，上世纪六十年代美国榆树研究所研制的E. R. I. 机，英国树木保护有限公司研制的“树木保护救星”，1988年中国农业科学研究院周厚基、西南交通大学马世俊联合报道的一种用踏板式喷雾器改制的SZ—1型树木注药机等都是此中代表机型。

在改造气压式注药机的同时，一种利用近代液压工业技术的蓄能式树木注药机的开发得到了人们的重视。1975年美国林务局研制的F. S. 注药机、美国3992813和4112617号专利注药机械及1991年南京林业大学和徐州市森林防护站等研制的6HZ—1型树木注药机等都是以高压氮气作为压力源，通过调压阀通入贮药缸，使药液被加压注入树体内。20世纪末，日本试制了一种YONDELU TC—31型背负式机动、分体式注药机，中国南京白蚁防治研究所也利用工农—36机动喷雾机改制了一种注药机，由此开始了机械动力型注药机械的研制工作。

从目前国内外总体水平看，注药机械经过近一个世纪的发展，经历了自流式、气压式、液压式和机械动力式的发展历程，实现了由原来自流、大容量、低浓度、车载、慢速到高压、低容量、高渗液、手持、快速的过渡，大大加快了注药效率，减轻了劳动强度。但目前的注

药技术主要还是树木打孔与注药过程分离，还仅仅停留在半机械化、半自动化的水平上。开发研制机械化、自动化、快速、高效的注药机械，将是树干注药技术的发展方向。

2.3.3 树干注射后药剂在树体内传导机理

2.3.3.1 药剂的传导部位及方向

树木木质部的导管、伴胞、筛管、筛胞等组成了树木的疏导组织，导管和伴胞是水分和无机盐的运输通道，筛管和筛胞构成了树木代谢产物的运输通道[15]。药剂注入树体内，随树体的水分运动而发生纵向运输，同时在运输过程中发生横向的扩散，从根部向顶梢叶片运输、扩散、存留和发生代谢。树干注射施药技术就是利用树体的这种物质传输扩散能力，实现药物在树体内的均匀分布，从而实现防治病虫害、矫治缺素症、调节树木生长发育的目的。

同位素示踪、生物测定等研究表明，注射药剂的性质不同其在树体内的在树木体内的传导方向不同[16-19]。如多灭磷注入云杉木质部以后，可以渗透进入韧皮部，但不会到达树皮表面，仅存在上行输导作用，在根际土壤中并未发现[16]；久效磷在杨树体内存在上、下运输，还有横向运输，其中上行输导大于下行输导， 悬铃木体内也存在明显的双向输导[20]；甲胺磷和敌敌畏在黑松与杨树树干内也表现为双向输导，上行输导大于下行输导，黑松干内的输导量较杨树高[19]；唐桦[21]证实了昆虫不育剂六磷胺在杨树干内可上、下输导，氧乐果在小钻杨中由木质部向上输导后再转移到韧皮部而起杀虫作用[22]，戴建昌[23]研究发现氧乐果和敌敌畏在新疆杨、国槐和苹果树体内有良好的传导性能，敌敌畏和氧乐果在新疆杨、国槐和苹果体内呈双向传导，向上传导能力较大。氧乐果在这3种树体的传导主要沿着注药孔一侧木质部传导，敌敌畏在新疆杨和国槐树体的传导方向性不很明显，但在苹果树体内主要沿着注药孔一侧木质部传导。由于蒸腾拉力的作用，杀虫剂一旦进入导管就随液流上升，输入蒸腾作用强烈的成熟叶片，并较多地集中于叶尖及边缘[24]。

2.3.3.2 药剂传导速度与传导量

树木的种类、树龄及天气条件如温度、湿度、风速等都会影响树木对水分及药剂的吸收和传导。吴春笃等[20]采用灰色关联分析结果表明，影响久效磷在悬铃木体内传导速度和传导量的主要因子是气温、气压和风速;树体上部枝叶生命活动旺盛、新陈代谢快、生命力强，其输导量大、输导速度快，因此药剂随树液输导到上部的量较其他部位多[22]。多灭磷在云杉体内的上行输导量受树径和木质部液流的季节性变化影响[24]。晴天国槐和苹果对水分和敌畏·氧乐杀虫注干液剂的吸收量明显大于阴天，光照强度的影响要比温度大，温度高并不一定有利于树木对水分和药剂的吸收，但湿度小却有利于树木对水分和药剂的吸收[25]。

不同类型输导组织的树木对药剂的吸收和传导差异较大。氧乐果和敌敌畏在苹果、新疆杨上的吸收和传导速度明显高于国槐，树体高大、胸径粗的杨树和国槐不一定比树体小、胸径细的杨树和国槐对水分和药剂的吸收量大。北方常见11种木本植物枝条吸药次序依次为山

楂、桃树、苹果、侧柏、女贞、君迁子、七叶树、国槐、泡桐、杨树、核桃[25]。

杀虫剂的理化性质对传导速度和传导量的影响较明显。酸性药液输导速度最快，碱性最慢，不同pH值的久效磷在多种树种间的传导规律同氧化乐果。有机磷酸酯转移进韧皮部比有机磷快，所以前者在韧皮部的输导量和传导速度大，对取食韧皮部的害虫更有效[26]。

2.3.4 树干注射施药技术的特点

树干注射施药不受树木高度和受危害部位等的限制，这使高大树木的上部害虫和根部害虫、具有蜡壳保护的隐蔽性吸汁害虫、钻蛀害虫、维管束害虫等用常规方法难以有效防治的病虫害防治变得简单易行；不受环境条件限制，在连续多雨或干旱缺水条件下也可实施化学防治。

树干注射免除了喷雾法必需大量用水和只能在特定小气候条件下使用的局限性，使多雨地区或严重缺水地区的林木果树病虫害也能用化学方法进行预防和控制，有效地克服了喷施和土施等常规方法受环境因素影响大、效果不稳定、难以普及的难题，同时可以减少常规方法施药造成的药液损失，大幅度提高农药的利用率，降低了成本。

树干注射施药不会对周边生态环境造成污染，有利于保护非靶标生物和施药者的人身安全；树干注射施药采用机械化的干注设备，效率高，劳动量少，可大大降低劳动强度。

注射法可以十分精确地控制进入树体的药液量，使生长调节剂的使用能按人们的愿望准确调整果树的营养生长和生殖生长；通过树干注射矫治果树缺素症，药效快，药效期长，可以显著改善植株生长状况。树干注射营养液可增大树体内的细胞液浓度，使抗旱、抗寒等综合抗性明显提高，并且施肥时期不受限制，既可根据树木生长需要及时补充树体所需的营养，也可以充分利用树体储备营养的能力，在树体休眠期内干注养分。

3. 农药制剂发展概述

对大多数农药来说，必须将原药经过一定的加工过程形成一定形态的制剂，调制生产成可以使用的各种产品后才能够进行应用，这种将原药变成可以使用产品的过程称为农药加工，农药加工产品的总称为农药制剂，制剂的具体形态称为剂型。农药加工是农药工业体系的重要环节，也是农药商品化的最后一步，因此，剂型的好坏直接影响农药的药效和应用[27-28]。农药剂型起着下列作用：

a. 赋形。赋予农药原药以特定的稳定形态，便于运输和使用。通常农药形态可归为三种：液体类（溶液、悬液、乳液）、固体类（烟剂、粉剂、粒剂）、气体类（熏蒸剂）。

b. 稀释作用。将高浓度的原药稀释到将有害生物杀死，而对农作物、牲畜、鸟、鱼类以及自然环境不造成危害的程度。

c. 优化农药的生物活性。使农药获得特定的物理性能、规格和指标。如把这种农药喷洒到作物靶标上，能够均匀分布，牢固地粘着并具有一定的有效沉积率，达到

合格的防治效果。

d. 使原药达到最高的稳定性，以获得良好的“货架寿命”。

3.1 农药制剂使用现状

随着生产发展的需要和加工技术的进步，农药加工剂型和制剂的数量不断增加，根据国际农药工业协会的调查报告，目前国际上 50 多种剂型[29]。我国的农药剂型研究比较落后，老剂型乳油（EC）和可湿性粉剂(WP)两者占总制剂量的 70%－80%，且剂型比较单一，占总产量 50%－60%的乳油每年要耗费 25 万吨、价值 7.5-9.0 亿元的有机溶剂，造成石油资源的大量浪费，而且严重污染环境[30-31]。

农药原药的发展推动了农药加工工业的发展，特别是当今时代，超高效农药的诞生和环保的要求，给农药剂型提出了更高的要求[32]。随着人们对保护环境的重视以及可持续发展的需要，国内外农药的剂型正朝着水基性、粒状、缓释、多功能及省力化的方向发展[33]。一些安全、经济、省力的剂型正在研究并已有应用，他们将代替那些对环境污染严重、毒性高、用量大的剂型[34]。目前，世界上许多国家从可持续发展的战略出发，限制或禁止大量使用甲苯、二甲苯配制的农药乳油新品种注册登记，为了符合环境保护的要求和可持续发展的需要，国际农药加工剂型的发展方向是以水代替现有制剂（乳油等）中使用的有机溶剂（甲苯、二甲苯等）以降低毒性，减轻药害，防止环境污染，以水分散颗粒剂代替粉剂、可湿性粉剂，防止粉尘危害和使用时漂移到靶标外的作物上，控制药剂释放，改进施药方法，使之合乎应用目的，以达到提高药效，节省劳力及减轻重量的目的[35]。近年来，农药剂型加工的发展十分迅速，其发展主要表现在水基化制剂、新型固体制剂、缓释技术等几个方面。

3.2 水基性制剂

农药乳油中的有机溶剂（如甲苯、二甲苯）对环境的污染而日益受到限制，近年来在环境安全、食品安全的推动下，水基化农药剂型的开发研究发展迅速，以水为基质的农药剂型如微乳剂（ME）、水乳剂（EW）、悬浮剂（SC）、悬乳剂（SE）等逐步取代以有机溶剂为基质的乳油，既可节约大量的能源又可减轻对环境的污染，还可减少对生产者、操作者的健康危害。

3.2.1 微乳剂（micro-emulsion，简称 ME）

微乳剂是农药有效成分和乳化剂、分散剂、防冻剂、稳定剂、助溶剂等助剂均匀地分散在水中，形成透明或接近透明的均相液体，和乳油外观相当，但乳化剂比乳油和水乳剂中用量多。微乳剂用水取代有机溶剂，剂型中也不包含固体填料，大大减轻了对环境的压力，是一种行之有效的绿色环保剂型，并且由于添加了大量的表面活性剂，一般田间药效比乳油高 5%-10%。现在国内外农药微乳剂的研究已涉及卫生用药、农用杀虫剂、杀菌剂、除草剂等各领域，且正在深化和扩展。

3.2.2 水乳剂（emulsion， oil in water，简称 EW）

水乳剂是不溶于水的原药液体或原粉溶于有机溶剂所得的液体分散于水中形成的一种农药制剂，外观为不透明的乳状液。水乳剂用大量的水取代了芳香类有机溶剂，所添加的粘度调节剂一般从食品添加剂中选取，是国际公认的对环境安全的农药新剂型。水乳剂可制成高质量浓度制剂，我国注册的水乳剂有45%施保克（咪鲜胺）、60%饶地奥（丁草胺）、0.3%氯氰菊酯、25%杀螟硫磷等。水乳剂无着火危险，对人、畜和植物低毒，对环境安全，随着配方技术的发展，经济上的竞争力日益增强，水乳剂将获得较快发展。

3.2.3 悬浮剂（aqueous suspension concentrate，简称SC）

农药悬浮剂是农药有效成分和分散剂、湿润剂、稳定剂、消泡剂、防冻剂等分散在水中而形成的高分散、稳定的悬浮体[36]。 该剂型加工时不需要任何有机溶剂，使用时无粉尘，对操作者和环境不会造成污染，比可湿性粉剂安全，分散度高，有较高的生物活性。 悬浮剂具有可湿性粉剂和乳油的优点，一度被称为“划时代”的新剂型，它以价廉的水为分散介质，而不用危险、污染环境、价格昂贵的有机溶剂，不需用量很大、要求较严格的填充剂。近年来，悬浮剂在理论和加工技术等方面取得了重大进展，其稳定性问题（主要是分散结块）也得到了较好的解决[37]，这些促进了悬浮剂的迅速发展。悬浮剂是代表当代农药制剂技术发展方向的一类重要剂型并且已经成为我国农药制剂中很有竞争力的新剂型。

3.2.4 悬乳剂（aqueous suspo-emulsion，简称SE）

悬乳剂是由不溶于水的农药原药及各种助剂在介质水中分散均化而形成的稳定的高悬浮乳状体系。悬乳剂是一个三相的稳定体系，具有悬浮剂和水乳剂的优点，打破了只以固体或液体原药配置的单一剂型，实现了固液体原药同时存在的混合剂型。该剂型具有高悬浮率和高分散匀质性，良好的贮存稳定性，对环境污染较少，对操作者的毒害较低，有良好的生物活性等优点。目前，农药悬乳剂品种有均三氮苯-氯代乙酰替苯胺类悬乳剂（如40%乙草胺-莠去津悬浮剂、40%异丙甲草胺-莠去津悬乳剂等）和30%三环唑-异稻瘟净悬乳剂等。

3.2.5 可溶液剂（soluble concentrate，简称SL）

可溶液剂是由农药有效成分与任意所需的助剂及其他溶剂组成的液剂，不含可见的外来物和沉淀，用水稀释后可形成真溶液的液体制剂。可溶液剂容易加工，具有低药害、毒性小、易稀释、使用安全和方便等特点。且具有良好的生物效应。国外在我国登记注册的有41%安达（草甘膦）、20%百草枯（克无踪）、5%普施特（咪草烟）等30多个品种，而且呈逐年增加趋势。目前，我国农药加工制剂中可溶液剂约占15%-20%[38]。

3.3 新型固体制剂再受青睐

20世纪80年代以前，固体制剂是农药制剂的重要剂型。但随着对有机氯产品使用的限制

以及粉剂的粉尘、漂移和药效低等诸多问题，固体制剂的用量大大降低，取而代之的是水分散粒剂（WG）、可溶粉剂（SP）、泡腾片剂（FB）和可分散片剂（WT）等的大量使用，固体制剂的用量又有回升的趋势。这些剂型保持了粉剂使用方便、工效高的优点，克服了粉剂易漂浮污染环境、有效利用率低的缺点。

3.3.1 水分散粒剂（water dispersible granule，简称WG）

将农药有效成分、分散剂、湿润剂、崩解剂、消泡剂、粘结剂、防冻剂等助剂以及少量填料，通过湿法或干法粉碎，使之微细化后，再通过喷雾干燥、硫化床、挤压、盘式造粒等工艺造粒，便可制得水分散粒剂[39]。该剂型的特点是崩解性、分散性、悬浮性好，有效成分含量高，有的高达90％，贮存期物理化学性能稳定，处理时无粉尘，流动性好，计量和使用方便，贮运安全、包装费低，避免了可湿性粉剂在使用时的粉尘对操作者和环境的污染、毒害等缺点。水分散粒剂兼有可湿性粉剂和悬浮剂的优点，高质量浓度水分散粒剂是未来农药市场最具竞争力的产品之一。

3.3.2 可溶粉剂（water soluable powder，简称SP）

可溶粉剂由农药原药、填料和适量的助剂组成。可溶粉剂的特点是质量浓度高、加工过程不需要有机溶剂、贮存时化学稳定性好、加工和贮运成本相对较低。就某一特定的制剂而言，要求细度均匀、流动性好、易于计量、水中溶解迅速、有效成分以分子状态均匀地分散在水中。与可湿性粉剂、悬浮剂及乳油相比，更能充分发挥药效，但目前适合用于加工成可溶粉剂的原药有限，即使水溶性好的农药，也要根据施药方式、作物生长期、作用机制等加工成多种剂型使用，以便做到经济、合理、安全用药[40]。

3.3.3 泡腾片剂（effervescent tablet，简称FB）

泡腾片剂是一种在水中自动崩解，形成悬浮液，供喷雾使用的片状剂型。该剂型施用后在水田中发泡，并释放出有效成分，几小时后，由于扩散剂的作用，在水田中有效成分均匀一致，达到杀灭靶标害虫的目的。近年来在日本和欧美各国已有一些泡腾片剂产品进入农药市场，如50%氯磺隆、50%甲磺隆、10％醚磺隆泡腾片剂。我国也正在开展对泡腾片剂的研究，已登记的商品有18%苄磺隆·二氯喹啉酸、3%吡虫啉和25％吡嘧磺隆泡腾片剂等。泡腾片剂不仅施药省工，而且可以降低农药成本。

3.3.4 可湿性粉剂（wettable powders，简称WP）

可湿性粉剂是含有原药、载体、填料、表面活性剂和辅助剂等，并且经粉碎成一定粒径的粉状制剂，在对水稀释使用时，能形成一种稳定的可供喷雾的悬浮液。可湿性粉剂在农药制剂加工中历史悠久、技术比较成熟、是使用方便的一种剂型。可湿性粉剂的发展一直处于稳步前进的状态，经过多年的发展，其在各国已形成较大的生产能力。由于生产可湿性粉剂

设备的通用性和先进性，可湿性粉剂仍然是农药制剂中稳步发展的剂型之一。

3.4 缓释技术

缓释剂（briquette，简称BR）是根据有害生物的发生规律、危害特点及环境条件，通过农药加工手段，使农药按需要的剂量、特定的时间、持续稳定的释放，以达到最经济、安全、有效地控制有害生物的剂型。缓释剂是具有控制释放能力的各种剂型的总称。缓释剂具有延长农药的持效期、减少施药次数、降低用药量和药剂的使用毒性等优点，缓释剂自20世纪70年代出现以来，受到普遍重视。

缓释剂依据其加工方法可分为物理型缓释剂和化学型缓释剂两大类，物理型缓释剂是利用物理方法加工制造的，其制造原理主要是利用包衣封闭与药剂渗透、贮存体吸附与药剂扩散、药剂与贮存体溶解固化与药剂解析等；化学型缓释剂尚处在探索阶段[41]。缓释剂目前正处于研究和开发阶段，各种缓释剂的选材、制作方法、技术指标、质量检验方法、释放速度与环境条件的关系等研究正在进行。虽然加工成缓释剂可能会提高生产成本，但带来的经济、社会和生态综合效益是无法估量的。

3.5 微乳剂概述

3.5.1 农药微乳剂概念

1943年，Hoar和Schulman首次报道了一种分散体系：水和油与大量表面活性剂（一般为中等链长的醇）混合能自发地形成透明或半透明的体系，这种体系经确证也是一种分散体系，可以是油分散在水中（O/W型），也可以是水分散在油中 (W/O型)，分散相质点为球型，但半径非常小，通常为10-100nm范围，是热力学稳定体系，1959年Schulman等将上述体系称为“微乳状液”或“微乳液”，于是“微乳液”一词正式诞生[42]。目前公认的微乳液的定义是由Danielsson和Lindman 提出的，即“微乳液是一个由水、油两亲性物质(分子)组成的、光学上各向同性、热力学上稳定且经时稳定的外观透明或者近乎透明的胶体分散体系，微观上由表面活性剂界面膜所包覆的一种或两种液体的微滴构成”[43]。

3.5.2 微乳剂制备原理

微乳剂在表面活性剂和助表面活性剂的作用下，界面张力急剧降低，甚至出现瞬间负值，形成稳定的界面膜，油分子向膜内渗透，导致膜压增大到大于油-水界面张力，产生负界面张力。而负界面张力是不可能存在的，为了达到体系平衡，体系将自发扩张界面，导致大量表面活性剂和助表面活性剂混合物吸附于油2水界面上而使其体积浓度降低，直至界面张力恢复至零或微小的正值，使分散质点分散度增加，最终形成更小的液滴，形成微乳液。

当分散质点在热运动下发生碰撞而聚结时，分散质点变大又会形成瞬间负界面张力，使分散质点再次分散变小，以增大界面积，使负界面张力消除，体系又达到平衡。若微乳液滴有发生聚结的趋势，则界面面积缩小，复又产生负界面张力，从而对抗液滴聚结，保持微乳

液的稳定性。因此，微乳液是热力学稳定体系，分散质点不会聚结，体系不会分层。其中助表面活性剂的作用为：降低界面张力；增加界面的柔性，使界面易于弯曲；调节亲水亲油平衡值（hydrophile-lipophile balance，HLB）和界面的自发弯曲，有效促进微乳液的自发形成。农药微乳剂是自发形成的，只要配方合适，稍加搅动即可形成，其形成与配方组成有关，而与制备方式无关[44]。

3.5.3 微乳剂特点[45]

3.5.3.1 较高的稳定性

农药微乳剂液滴微细，粒径在0.01-0.1μm范围内，远小于一般乳状液的颗粒。组成合适的微乳剂可自发形成而且不会发生液滴凝聚作用，能保持较高的稳定性，可长期放置而不发生相分离。水乳剂处于热力学的不稳定状态，不能自发形成，它必须借助特定的外力作用以形成均匀的乳化液粒。悬浮剂是经过机械粉碎及搅拌将固体原药悬浮在水介质中形成的悬浮体系，在储存静止过程中更易出现析水沉淀现象。因此只有微乳剂真正解决了稳定性问题。

3.5.3.2 增溶渗透作用

农药有效成分多数是不溶或难溶于水的，适当的表面活性剂和助表面活性剂对这些成分可以起到增溶作用。增溶的结果增加了原药与昆虫及植物表皮间的浓度梯度，有助于农药成分向昆虫及植物组织半透膜的渗透，提高了药效。

3.5.3.3 高的传递效率

微乳体系由于含有高浓度的表面活性剂，可有效地降低表面张力，改善了雾滴和靶标之间的相互作用，使雾滴达到植物叶面后不发生反弹，使其在植物表面更易粘附、润湿和铺展，大大提高了药液的吸收效率[46]。另外，许多微乳剂农药液滴在蒸发浓缩时生成黏度很高的液晶相，能牢固地将农药粘附在植物表面上，不易被雨水冲刷掉，这是使微乳剂较同等含量的其他剂型药效明显提高的一个重要因素。

3.5.3.4 安全性

农药微乳制剂中含有大量水，既节省有机溶剂又减小对环境的污染，有利于生态环境质量的改善，对生产者和使用者的毒性也大为减轻，以水为分散介质，使微乳剂在生产、贮运过程中不会发生燃烧及爆炸现象，安全性较乳油大大提高。

3.5.4 农药微乳剂研究现状

从20世纪70年代开始，美国、西德、日本、印度就有农药微乳剂的研究报道，美国专利（1974年）、日本专利（1978年）分别对马拉硫磷、对硫磷、二嗪磷、乙拌磷等有机磷杀虫剂进行了微乳剂的研究，解决了有效成份的热贮稳定性问题。1984年，日本专利用阴离子表

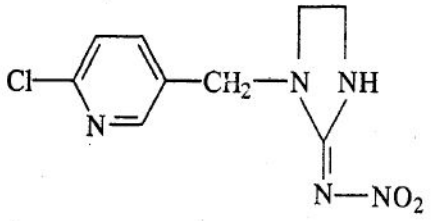
面活性剂和非离子表面活性剂复配制得除草、杀菌和杀虫剂。如今微乳剂的研究已涉及到卫生用药、农用杀虫剂、杀菌剂、除草剂等各领域。国外已有品种为10%高效苯醚菊酯、5%氯菊酯、30%乐杀螨微乳剂等商品。

在国内，农药微乳剂型的研究始于20世纪90年代，1992年安徽省化工研究所首先研制成功了氯戊菊酯微乳液。随后国内有数十种农药微乳剂型在农业部登记，主要的农药是菊酯类和阿维菌素类的单剂或与其它农药的二元复配制剂。我国已有8%氰戊菊酯、5%高效氯氰菊酯及10%丰微、35%草敌等微乳剂型投放市场。

农药微乳剂型的研究已成为国内农药剂型研究的热点之一，它不仅要求对农药特性和剂型有一定认识，更重要的是对微乳液的基础理论和实验方法有一定的基础，只有在表面活性剂溶液理论的指导下才有可能在技术上取得突破。同时，如何降低微乳液中表面活性剂的含量，并真正达到无限稀释时保持微乳液，也将是今后研究的重点[47]。

4. 氯化烟碱类杀虫剂吡虫啉简介

吡虫啉（Imidacloprid）是由德国拜耳公司和日本特殊农药株式会社在九十年代共同开发的一种新型、高效、低毒杀虫剂[48]，其通用名为，化学名称是1-（6-氯-3-吡啶甲基）-N-硝基咪唑-2-亚胺，化学结构为



4.1 吡虫啉的发现

1979 年Soloway 等发现杂环硝基亚甲基化合物的杀虫活性[49]，日本特殊农药公司于1984年便开发出了吡虫啉这一农药品种[50]，80年代末，德国Bayer 公司就成功合成了以吡虫啉为代表的这类高活性化合物，并于1991年在英国布莱顿作物保护会议上首次介绍，我国于1991年开始此项新药剂的开发研究[49]。

4.2 吡虫啉作用机制

吡虫啉系一种神经性杀虫剂，可以象乙酰胆碱（Ach）一样能被乙酰胆碱受体所接受，吡虫啉激活突触膜之后，此时乙酰胆碱酯酶无法将吡虫啉象乙酰胆碱一样水解成乙酸和胆碱，这样就扰乱了昆虫正常的神经活动，昆虫由于长期兴奋过度就会引起死亡，其作用机制与其他杀虫剂是不同的，因而与其他杀虫剂一般无交互抗性。

由于吡虫啉类杀虫剂所作用的烟碱样的乙酰胆碱受体的位点不同，其N位未被取代的亚

胺基作用于哺乳动物烟碱样的乙酰胆碱受体的a4ß2 亚单位，而杀虫剂分子中带负电荷的部分则作用于昆虫的烟碱样的乙酰胆碱受体的阳离子亚单位，所以吡虫啉对昆虫比对哺乳动物有更强的毒性，也就是说它的毒性具有选择性[51]。如吡虫啉对大鼠口服毒性为中等，对皮肤毒性低，对鱼几乎无影响，就这点来讲是安全的。

4.3 吡虫啉特点

4.3.1 作用方式多样

吡虫啉为一种内吸性极强的杀虫剂，具有极高的触杀和胃毒作用。据孙建中等报道：用质量浓度为25～50 mg·kg^{-1}的吡虫啉通过棉苗根部直接吸收可以有效地控制叶部蚜虫。尹设飞等人[52]用质量分数为10%的吡虫啉可湿性粉剂（有效成分为375 g·hm^2）防治水稻二化螟，防枯心效果超过95%。顾正远等[53]用叶鞘处理法（质量分数为10%的吡虫啉可湿性粉剂，药液质量浓度为25 mg·kg^{-1}）测定对飞虱的触杀活性，接虫一天，飞虱死亡率达98. 9 %；用水稻叶片涂叶法（质量分数为10 %的吡虫啉可湿性粉剂，药液质量浓度为25 mg·kg^{-1}）观察其渗透和向下传导作用，处理3d后叶鞘上飞虱死亡率达100%。

4.3.2 持效期长

许小龙等人[54]用吡虫啉20SL（有效成分为15～22.5 g·hm^2）、质量分数为10 %的吡虫啉可湿性粉剂（有效成分为22.5～30g·hm^2）和质量分数为40%的氧化乐果（有效成分为300 g·hm^2）防治棉蚜，吡虫啉20SL和质量分数为10%的吡虫啉可湿性粉剂维持防效90%以上的持效期超过20d，而质量分数为40%的氧化乐果只有5d；据朱久生等[55]报道：用质量分数为6%的吡虫啉可溶液剂（有效成分为27g·hm^2）和质量分数为10 %的吡虫啉可湿性粉剂防治苹果蚜，防效维持在90%以上持效期均超过15d。可见，吡虫啉杀虫剂其持效期长。

4.3.3 杀虫谱广

吡虫琳具有胃毒与触杀作用，除能有效地防治蚜虫、飞虱、叶蝉、介壳虫、梨木虱、白粉虱等刺吸式口器害虫外，还能防治潜叶蝇、潜叶蛾、黄曲跳甲、小型叶甲、蜷象、稻水象甲、马铃薯甲虫、根蛆等蛆嚼口器害虫。

4.3.4 灵活的使用方法

可大量用于喷雾，也可用于灌根、涂茎、树干注射等施药方式，达到一次用药几个月有效的最佳效果。吡虫琳的有效成分还可加工成种子处理剂（高巧70%干种衣剂）在棉花、甜菜等作物上使用。

4.3.5 克服抗性的理想药剂

吡虫琳独特的化学成分与作用机制与常规有机磷类、氨基甲酸酯及拟除虫菊酯类农药无

任何交互抗性，是交替用药的最佳选择。

4.3.6 安全性

对动物毒性较低，原药对大白鼠急性口服LD_{50}450mg·kg^{-1}，急性经皮LD_{50}>5 000mg·kg^{-1}，因此对动物安全无毒[56]。

对植物无药害，顾正远等人分别用质量分数为25%的吡虫啉可湿性粉剂2000、1000、500、250倍溶液在水稻、玉米、棉花苗期及水稻孕穗期喷雾，均未发现任何急、慢性药害；用质量分数为10 %的吡虫啉可湿性粉剂拌棉种（6g·kg^{-1}棉种），对棉苗生长无影响。

对害虫天敌安全，据刘爱芝等[57]报道：用质量分数为10%的可湿性粉剂防治麦蚜，对其天敌—七星瓢虫的杀伤率明显低于用质量分数为40%的氧化乐果乳油和质量分数为40%的久效磷乳油。顾正远等用质量分数为10%的吡虫啉可湿性粉剂防治稻飞虱，对稻田蜘蛛的减退率为27.9% ，明显低于甲胺磷(58.8%) 。仇广灿等[58]用质量分数为10%的吡虫啉可湿性粉剂防治稻飞虱，用药45d内，蛛虱比维持在1∶0.2 以上，建立了稻田良好的益害关系。刘云虹等[59]用质量分数为10%的吡虫啉防治麦蚜的结果表明：对麦蚜的防治效果好，但对其天敌-蚜茧蜂的羽化率影响极小，明显低于氧化乐果。.

低残毒，陈道文等[60]分别用吡虫啉标样（有效成分=98%）和质量分数为10%的吡虫啉可湿性粉剂喷于蔬菜后定期取样进行液相色谱分析，结果表明，吡虫啉的降解半衰期为2～3d ，最终残留量低于0. 01 mg·kg^{-1}，远远低于该农药在蔬菜中的最高残留限量。张全林等[61]对吡虫啉在苹果中的残留动态进行了研究，用药量高于推广有效剂量的1倍，用药3次，间隔21d后测定，最高残留量为0.278mg·kg^{-1}（国外允许量为0.5mg·kg^{-1}）。刘惠君等根据土壤呼吸的作用（土壤微生物活动中释放CO_2 的过程）来衡量土壤微生物的总活性这一原理[62-64]，通过研究吡虫啉对土壤呼吸作用的影响来检测吡虫啉对土壤微生物作用，研究证明，施药初期对土壤呼吸作用有强烈抑制，但5 d 后低剂量（10μg·g^{-1}）处理的土壤呼吸强度达对照水平，高剂量（109μg·g^{-1}）13d 后达对照水平，并随着施药时间延长，土壤呼吸作用逐渐加强，因此，吡虫啉对土壤微生物无影响。

第一章　树干注射剂（2%吡虫啉微乳剂）的配制及质量测定

目前，树干注射施药技术在许多领域已经得到了广泛的应用,树干注药机械、技术等方面的研究已取得较大进展，但在注射剂的选择和产品开发方面仍存在一些问题。由于药剂进入树体后将沿着导管随水分输送到各个位置，因此内吸性好的药剂是树干注射剂的首要选择。但内吸性药剂不等同于注干药剂，不同厂家的相同产品在树体内吸收、传导都有一定差异，造成防效的差异。农药微乳剂液滴微细,粒径在 0.01-0.1μm范围内,远小于一般乳状液的颗粒，药剂在树体内疏导过程会更加容易通过毛细管、纹孔等微观组织,减少了更多的扩散阻力，也更利于树体对药剂的吸收。因此，将吡虫啉微乳剂作为树干注射剂的研制对象具有现实的可行性。

1. 供试材料及仪器

1.1. 供试原药

97.5%吡虫啉原粉　　江苏克胜集团

1.2 供试试剂

N,N-二甲基甲酰胺　深圳广港化工贸易有限公司

二甲基亚砜　南京东方明珠化工有限公司

乙酸乙酯	北京试剂厂	正丁醇	北京试剂厂
正戊醇	北京试剂厂	甲苯	北京试剂厂
二甲苯	北京试剂厂	甲醇	北京试剂厂
乙醇	北京试剂厂	乙二醇	北京试剂厂
环己酮	北京试剂厂	乙腈	北京试剂厂

二丙酮醇　深圳广港化工贸易有限公司

吡虫啉标准品：纯度 99.8%（德国拜耳公司提供）

1.3 供试乳化剂

壬基酚聚氧乙烯醚：NP-10、NP-15（河北邢台蓝星化工厂）

苯乙基酚聚氧乙烯醚类：农乳601#、农乳602#、农乳603#、农乳650#、农乳670#、农乳690#（江苏钟山化工厂）

蓖麻油聚氧乙烯醚类：EL-20#、EL-40#、BY-140#、BY-270#（南京金陵化工厂）

复配型乳化剂类：0201#、0201B#、0202#、0203B#、0204#、0205#、0206#、0208#、1601#、1602#、6202#、8209#　（河北邢台蓝星化工厂）

吐温系列：Tween20、Tween40、Tween60、Tween80（河北邢台蓝星化工厂）

烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚：农乳700#、农乳770#、农乳790#（河北邢台蓝星化工厂）

十二烷基苯磺酸钙：农乳500#（河北邢台蓝星化工厂）

特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚：农乳401#（河北邢台蓝星化工厂）

SPAN系列：SPAN-20、SPAN-40、SPAN-60、SPAN-80（南京金陵化工厂）

1.4 供试器材

电子天平（Denver Instrument Company,Serial No.B041150,美国）

真空旋转蒸发仪（BUCHI 121 型）

Agilent HPLC1100 色谱工作站 (G1322A,美国)

C_{18} 固相萃取柱（SPE 6mL 500mg,环球分析测试仪器有限公司）

50μL 微量注射器

2. 微乳剂配制方法

2.1 溶剂的确定

参照相关文献方法，根据吡虫啉的理化性质、溶解度确定适宜溶剂，方法是取少量原药溶解，确定溶解效果最好的有机溶剂，其它溶剂备用。

2.2 表面活性剂种类确定

2.2.1 表面活性剂单体的筛选

参照 GB1603—79（88）（农药乳化剂稳定性测定方法）的要求，对供试各乳化剂单体进行筛选。按照刘步林介绍的方法，称取 0.50g 吡虫啉原药，加入溶剂充分溶解，再称取 0.40g 各类乳化剂分别加入到溶液中并搅拌均匀，在 25±1℃的条件下，吸取 1mL 溶液在距离水面 2cm 高处慢慢滴加到装有 200mL 标准硬水的烧杯中稀释，观察溶液是否透明，并详细记录现象。每种乳化剂重复 3 次，乳化效果的评价指标参照下述标准（表 1-1），以二级以上为合格。

2.2.2 表面活性剂混剂的筛选

根据2.2.1试验结果，挑选适宜乳化剂单体遵循非离子型与非离子型混合、阴离子型与非离子型表面活性剂混合的原则，将两种表面活性剂按质量比1：1混匀后使用，按照筛选单体的方法来检测形成为微乳液的情况，对复配的表面活性剂进行筛选，选出最佳的两种乳化剂。然后将两种表面活性剂按照不同的比例混合，检测所形成微乳液的外观变化情况，最后再选出两者的最佳配比。

表 1-1 油相在水中分散状态、乳化状态和评价级别的关系

Table 1-1 Relation of disperse state and emulsifier state in water and appraise

分散状态	乳化状态	评价记号	标记
能迅速自动均匀分散	稍加搅动呈蓝色或蛋白色透明乳状液	一级	+++
能自动均匀分散	稍加搅动呈蓝色半透明乳状液	二级	++
白色云雾状或丝状分散	搅动后为蓝色不透明乳状液	三级	+
白色微粒状下沉	搅动后为白色不透明乳状液	四级	-
油珠状下沉	搅动时能乳化，停止后很快分层	五级	--

注：溶解性一栏中,"-、+、++、+++"分别代表"不溶解"、"少部分溶解,大量沉淀"、"大部分溶解,少量沉淀"、"溶解"

2.3 助表面活性剂的筛选

在100ml烧杯中按照表面活性剂的加入量为20%，吡虫啉原药折百加入量为2%，溶剂加入量为10%，助表面活性剂的加入量分别为1.5%、2%、2.5%，混合均匀后用自来水补足至100%，然后在磁力搅拌器上搅拌混匀，倒入具塞试管。检测所形成的微乳液在热贮（54±2℃）、冷贮（0±2℃）和-5℃两周的外观和含量变化情况，最后再选出合适的助表面活性剂。

2.4 微乳剂加工方法

微乳剂的加工一般有四种方法,分别为乳化水加油法、乳化油加水法、转相法和二次乳化法,本试验采用乳化油加水法,具体步骤如下：

先将表面活性剂、助表面活性剂和农药原药放在一起搅拌混匀后形成透明溶液，再将透明溶液缓慢滴加到水中就能够形成 O/W 型微乳液；若将水滴到透明溶液中，就会形成 W/O 型微乳液。形成何种种类型的微乳剂还需要看乳化剂的亲水亲油性及水量的多少，亲水性强时形成 O/W 型微乳剂，水量太少只能形成 W/O 型微乳剂。本实验目标为形成 O/W 型微乳剂，采用将透明溶液缓慢滴加到水中方法，该方法如图 1-1 所示：

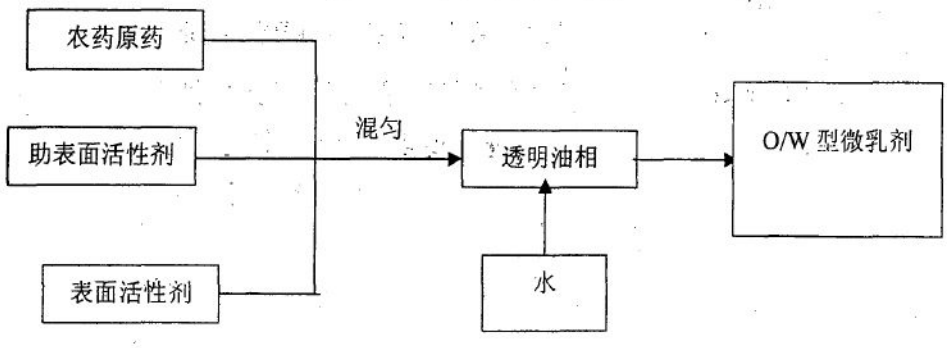


图 1-1 乳化油加水法

Fig 1-1 The method of emulsificating oil plus water

3. 2%吡虫啉微乳剂质量检测与分析方法

3.1 吡虫啉微乳剂质量检测方法

3.1.1 微乳剂贮存稳定性试验方法

3.1.1.1 冷贮稳定性测定

试样在（0±1）℃的冰箱中贮藏14d后，观察微乳剂外观是否变浑浊，并记录有无结晶析出或分层现象。具体测定步骤：取10ml试样放入具塞试管中，在冰箱中冷却至(0±1)℃，保持14d，取出观察外观是否变浑浊，并记录有无结晶析出或分层现象。如外观透明、无沉淀或分层，流动性和乳化性能均无变化，则低温稳定性合格[65-66]。

3.1.1.2 热贮稳定性测定

参照 FAO 方法，将样品设置 6 个重复，在室温下装入具塞试管瓶中（10 克/管），其中三个重复用封口膜迅速封口，放入恒温培养箱中，在温度（54±2）℃条件下贮存 14 天，其余常温放置。14 天后样品取出冷却至室温，分别测定 6 个重复中的有效成分含量，计算分解率。

分解率（%）=100×（X_1-X_2）/ X_1

公式中　X_1——试样贮存前有效成分含量（%）

X_2——试样贮存后有效成分含量（%）

3.1.2 乳液稳定性的测定

参照 GB / T 1603 的测定方法，用移液枪吸取 0.5ml 试样，置于 100ml 量筒中，用标准硬水稀释至刻度，混匀。将此量筒放置到（30±1）℃条件下的恒温水浴中，静至 30min，观察初乳情况。然后将量筒颠倒数次，静止到规定时间，观察无油状物悬浮或固体油状物沉淀，如有生成，记录其体积。如稀释液保持透明或半透明状态，无油状物悬浮或固体油状物沉淀，并能与水以任意比例混合，则视为合格。结果评价标准如表 1-2。

表 1-2 稀释后累计时间和合格乳状液稳定性要求的关系

Table1-2　Relation of emulsion stability and the time after diluting

稀释后累计时间	乳状液稳定性要求
0	初乳完全,呈均匀乳状液
0.5	乳析物不大于 2mL
2.0	乳析物不大于 4mL,无原油析出
24.0	重新乳化完全,呈均匀乳状液
24.5	乳析物不大于 4mL,析出原油不大于 0.5mL

3.1.3 pH 值测定

参照 GB / T1601 的测定方法，称取 1g 样品于 100ml 烧杯中，加入 100ml 水，剧烈搅拌 1min，静置 1min。将冲洗干净的玻璃电极和饱和甘贡电极插入试样溶液中，测其 PH 值，至少平行测定三次，测定结果的绝对差值应小于 0.1，取其算术平均值即为试样的 PH 值。各取一份试样，分别滴加乙酸和氨水，直至出现浑浊，测定该时刻的 PH 值即为临界 PH 值，重复三次记录结果。

3.1.4 透明温度范围的确定

温度下限测定：取3mL样品于10mL试管中，于冰浴上渐渐降温，用细玻璃棒不断上下搅动，直至样品出现浑浊或冻结为止，此转折点的温度为透明温度范围下限t_1：

温度上限（浊点）测定：将试样3ml倒入10ml具塞试管中，塞紧塞子，置于水浴锅内，缓慢加热，边加热边摇动，记录试样完全变浑浊的温度，即为温度上限（浊点）温度t_2。

透明温度范围区域为t_1—t_2。.

3.2 2%吡虫啉微乳剂有效成分分析方法

3.2.1 色谱操作条件

色谱柱：MDS Hypersil 200×4.6mm,5μm 色谱柱

流动相：乙腈+水＝30+70(v/v)

流速：1mL·min^{-1}

进样量：20μL

柱温：室温

检测波长：270nm

定量方法：峰面积外标法

保留时间：6.7min

3.2.2 吡虫啉标准曲线的测定

准确称量吡虫啉标准品 10.00mg 溶于甲醇中，移入 100mL 容量瓶，用甲醇充分溶解并稀释至 100mL，制成 100mg·L^{-1} 的标准母液。将母液分别用甲醇稀释成 0.1、0.5、1、2、5、10mg·L^{-1} 的标准溶液。高效液相色谱按上述工作条件设置，待机器稳定后，从低浓度开始进样，每次进样 20μL，重复 3 次，以标准品的浓度为横坐标 x，峰面积为纵坐标 y，以得到对应的关系曲线。

3.2.3 样品分析操作步骤

称取微乳剂样品 0.5000g（精确至 0.0002 g），置于 100ml 容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀。在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针吡虫啉标样溶液，直至相邻

两针吡虫啉峰面积均相对变化小于 1.5%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样。

3.2.4 结果计算

将测得的两针样品溶液以及样品前后两针标准溶液中吡虫啉峰面积之比分别进行平均，含量(%)按下式计算：

$X_1=（A_2 \times m_1 \times p）/（A_1 \times m_2）$

A_1----标样溶液两次进样时吡虫啉峰面积的平均值；

A_2----试样溶液两次进样时吡虫啉峰面积的平均值；

m_1----标样的质量,g；

m_2----试样的质量,g；

p----标样中吡虫啉的质量分数(%)。

3.2.5 回收率测定

回收率实验采用农业部药检所推荐的方法。在已知含量的样品中，分别加入一定量的吡虫啉标准品，在选定操作条件下进行含量测定，计算回收率。

4.结果与分析

4.1 溶剂筛选结果

参照文献中关于吡虫啉原药在各种溶剂中溶解读的介绍，选取供试溶剂两两按质量比 1：1复配，得到表1-3中结果，吡虫啉在N-N二甲基甲酰胺+二甲苯（质量比1：1）、N-N二甲基甲酰胺+乙酸乙酯（质量比1：1）中溶解效果较好。对溶解情况较好的溶剂组合变化各自配比，检测其热贮和冷藏稳定性，结果见表1-4，得到N-N二甲基甲酰胺+乙酸乙酯（3：1）组合效果最为理想。

表 1-3 吡虫啉在两两复配（质量比 1：1）溶剂中的溶解情况（溶剂量为 2.5g 计）
Table1-3 The determination result of imidacloprid in different solvent

溶剂	溶解性	溶剂	溶解性
N-N 二甲基甲酰胺+二甲苯	+++	二甲基亚砜+二甲苯	++
N-N 二甲基甲酰胺+丙酮	++	二甲基亚砜+丙酮	+
N-N 二甲基甲酰胺+甲苯	++	二甲基亚砜+甲苯	+
N-N 二甲基甲酰胺+乙酸乙酯	+++	乙酸乙酯+二甲苯	++
二甲苯+甲苯	++	二甲苯+乙酸乙酯	+
甲苯+乙酸乙酯	++	二甲苯+丙酮	++
甲苯+丙酮	++	乙酸乙酯+丙酮	++

注：溶解性一栏中,"+、++、+++"分别代表"少部分溶解,大量沉淀"、"太部分溶解,少量沉淀"、"溶解"

表 1-4 溶剂筛选结果

Table1-4 The determination result of solven

溶剂种类	热贮 54±2℃	冷贮 0±1℃	实验结论
N-N 二甲基甲酰胺+二甲苯（1：1）	结晶析出	结晶析出	×
N-N 二甲基甲酰胺+二甲苯（2：1）	清澈透明	结晶析出	×
N-N 二甲基甲酰胺+二甲苯（3：1）	结晶析出	结晶析出	×
N-N 二甲基甲酰胺+乙酸乙酯（1：1）	结晶析出	清澈透明	×
N-N 二甲基甲酰胺+乙酸乙酯（2：1）	结晶析出	结晶析出	×
N-N 二甲基甲酰胺+乙酸乙酯（3：1）	清澈透明	清澈透明	√

注：×表示淘汰，√表示合格

4.2 乳化剂的筛选结果

通过表1-5可以看到，只有NP-10和0206两种乳化剂在试验24h之后仍然能保持较好的乳化效果，而农乳700#、1601、1602、0202、BY-270五种乳化剂试验当天乳化效果良好。考虑到单一乳化剂稳定性较差的问题，将NP-10和0206分别与其余六种乳化剂进行两两复配筛选，得到表1-6中结果，可知NP-10与0206按质量比1：1混合乳化效果最好。

表 1-5 乳化剂单体筛选结果

Table1-5 The results of one surfactant to be screening

乳化剂名称 Emulsifier	2h 后结果 result after 2h	24h 后结果 Result after 24h	判定 Ecision
NP-10	++	↓	√
NP-15	+	↓	×
401	+	↓	×
500	—	↓	×
601#	—	↓	×
602#	—	↓	×
603#	+	↓	×
650#	+	↓	×
670#	+	↓	×
690#	——	↓↑	×
700#	++	↓	√
770#	++	↓	×
790#	+	↑	×
1601	++	↓	√
1602	++	↓	√
0201	+	↓	×
0201B	+	↓	×
0202	++	↓	√
0203B	+	↓	×
0204	+	↓	×
0205	+	↓↑	×
0206	++	↓	√
0208	+	↓	×
2201	+	↓	×
6202	+	↑	×
8209	+	↑	×
EL-20	+	↑	×
EL-40	+	↓	×
BY-140	+	↓	×
BY-270	++	↓	√

T-20	+	↓	×
T-40	+	↓	×
T-60	+	↓	×
T-80	+	↓	×
SPAN-20	+	↓	×
SPAN-40	+	↓	×
SPAN-60	+	↓	×
SPAN-80	+	↓	×

注：结果栏中,"+、++、+++"分别代表"少部分溶解,大量沉淀"、"大部分溶解,少量沉淀"、"溶解","↓"表示有沉淀生成,"↑"表示有浮油生成

表 1-6 复配乳化剂筛选结果

Table1-6 The results of two surfactants to be screening

乳化剂名称 Emulsifier	2h 后结果 result after 2h	48h 后结果 result after48h	判定 Ecision
NP-10+1601(1:1)	+	↓	×
NP-10+1601(2:1)	++	↓	×
NP-10+1602(1:1)	++	↓	×
NP-10+1602(2:1)	++	↓	×
NP-10+0202 (1:1)	++	↓	×
NP-10+0202 (2:1)	+	↓	×
NP-10+0206 (1:1)	+++		√
NP-10+0206 (1:2)	++	↓	×
NP-10+0206 (2:1)	++	↓	×
NP-10+700# (1:1)	++	↓	×
NP-10+700# (2:1)	++	↓	×
NP-10+BY-270(1:1)	+	↓	×
NP-10+BY-270(2:1)	+	↓	×
0206+1601(1:1)	++	↓	×
0206+1601(2:1)	+	↓	×
0206+1602(1:1)	++	↓	×
0206+1602(2:1)	+	↓	×
0206+700#(1:1)	++	↓	×

0206+700#(2:1)	++	↓	×
0206+0202(1:1)	++	↓	×
0206+0202(2:1)	++	↓	×
0206+BY-270(1:1)	+	↓	×
0206+BY-270(2:1)	++	↓	×

注：结果栏中,"+、++、+++"分别代表"少部分溶解,大量沉淀"、"大部分溶解,少量沉淀"、"溶解","↓"表示有浮油生成。

4.3 助表面活性剂筛选

不同的助表面活性剂对 2%微乳剂的影响见表 1-7。可知二丙酮醇与正丁醇以 1：1 的比例混合效果最好

表 1-7 助表面活性剂种类的筛选结果

Table1-7 The results of co-surfactants to be screening

助表面活性剂	加入量（%）	热贮（54±2℃）	冷贮（0±2℃）	（-5℃）	结论
正丙醇	1	浑浊	—	—	×
	2	浑浊	—	—	×
	3	浑浊	—	—	×
正丁醇	1	半透明	透明	浑浊	×
	2	半透明	透明	浑浊	×
	3	清澈透明	透明	半透明	×
正戊醇	1	分层	半透明	浑浊	×
	2	分层	半透明	浑浊	×
	3	分层	半透明	浑浊	×
二丙酮醇	1	半透明	半透明	半透明	×
	2	半透明	透明	半透明	×
	3	半透明	透明	半透明	×
二丙酮醇+正丁醇（1：1）	1	半透明	透明	半透明	×
	2	透明	透明	半透明	×
	3	透明	透明	透明	√

4.4 冷贮稳定性结果

试样在(0±1)℃的冰箱中贮藏14d后，外观透明，无沉淀、结晶和分层现象，流动性和乳化性能均无变化，低温稳定性合格。

4.5 热贮稳定性结果

将一组样品在恒温培养箱（温度54±2℃）中贮存14天后取出，对两组样品进行检测，计算其分解率，结果如表1-8所示，样品常规分解率为0.933%，热贮分解率为1.400%，符合试验要求。

表 1-8 吡虫啉热贮稳定性试验结果

Table1-8 Stability of 2% imidacloprid ME after warm stockpile

药剂	含量（%）							
	常温 20℃				热贮 54±2℃			
	1	2	3	分解率（%）	1	2	3	分解率（%）
吡虫啉	1.965	1.996	1.983	0.933	1.979	1.983	1.954	1.400

4.6 乳液稳定性

样品微乳剂在标准硬水中的初乳完全，呈均匀乳状液，稀释后 0.5、2.0、24、24.5h 后，稀释液保持透明或半透明状态，无油状物悬浮或固体油状物沉淀，并能与水以任意比例混合，没有乳析物生成，符合标准，表明该微乳剂配方的乳状液稳定性良好，视为合格。

4.7 PH 值范围

不同有效成分稳定贮存的 PH 值不同，不同微乳剂要求的 PH 值也不同。应结合热贮稳定性试验，兼顾制剂稳定性及所有含有有效成分稳定性的要求确定微乳剂合适的 PH 值范围。2%吡虫啉微乳剂的 PH 值为 5.69，显酸性，PH 值范围是 5.0-7.0。

4.8 透明温度区域范围

按照上述 3.1.4 方法进行，当冰浴温度下降到-9℃时，微乳剂样品出现浑浊现象，温度下限为-9℃。温度上限当水浴温度为 73℃时，样品出现浑浊现象，则浊点温度为 73℃。因此透

明温度区域范围为-9℃—73℃。

4.9 吡虫啉的仪器分析

在 3.2.1 分析方法下，吡虫啉标样和 2%吡虫啉微乳剂样品色谱图见图 1-2、图 1-3。保留时间为 6.7min。

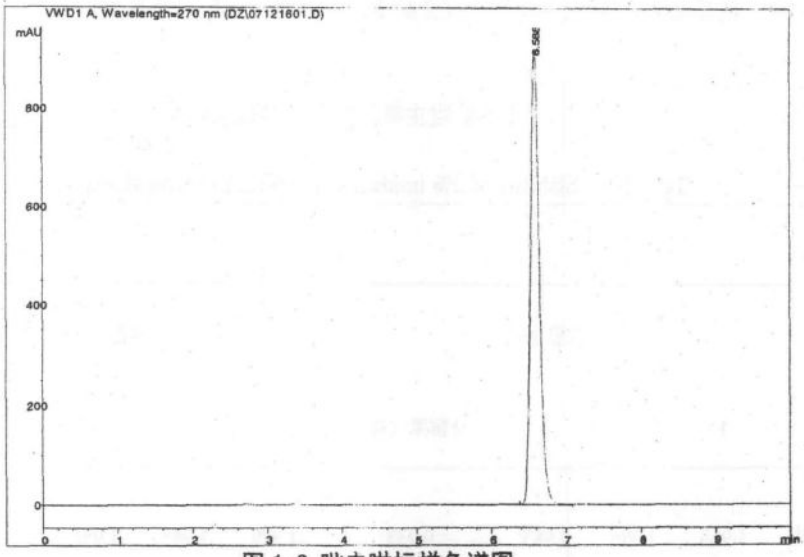


图 1-2 吡虫啉标样色谱图

Figure 1-2 Chromatogram of abamectin standard

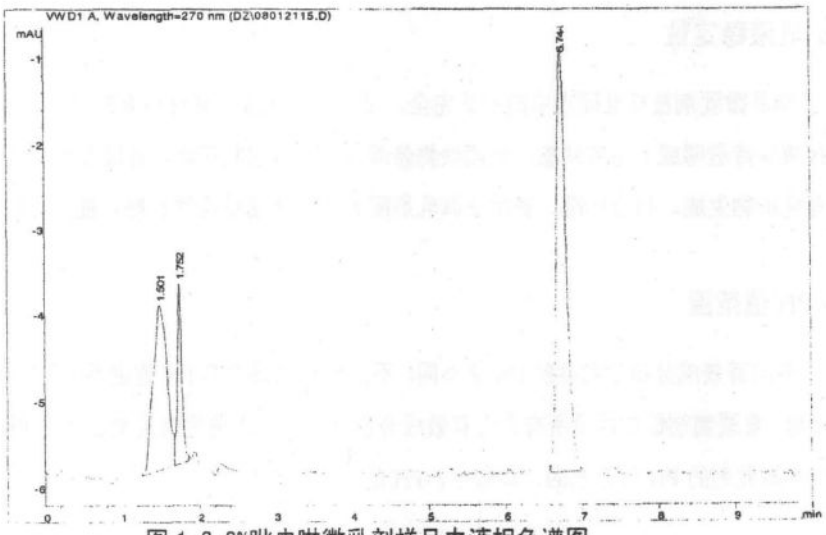


图 1-3 2%吡虫啉微乳剂样品中液相色谱图

Figure1-3 Chromatogram of abamectin in 2% imidacloprid ME sample

4.10 标准曲线测定结果

吡虫啉浓度在 0.1mg/l～10mg/l（单位规范）之间，药剂浓度与出峰面积间呈良好的线性关系，一元线形回归方程：y= 76.199x-2.3672 R^2=0.9998，表明两者在 0.1 – 10mg·L^{-1} 有明显的线性关系。见表 1-9、图 1-4。

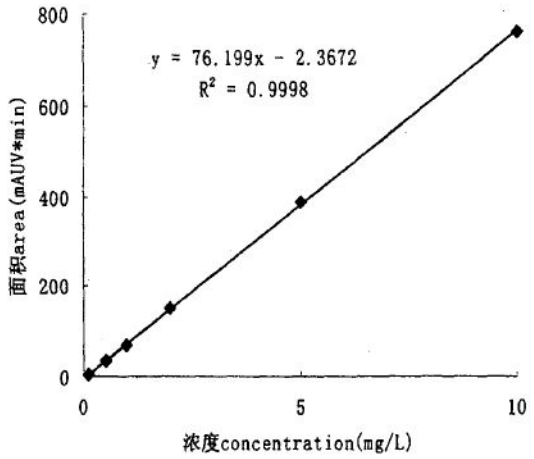


图 1-4 吡虫啉标准曲线

Figure1-4 The standard curve of imidacloprid with HPLC

表 1-9 吡虫啉浓度与峰面积线性关系结果

Table1-9 Results on the linear relation between imicidaclpid concentration and peak area

水平 Level	浓度($\mu g \cdot mg^{-1}$) concentration	平均峰面积 Average Area
1	0.10	6.245
2	0.50	35.167
3	1.00	69.600
4	2.00	149.500
5	5.00	386.200
6	10.00	756.380

4.11 回收率测定结果

通过测定，吡虫啉的回收率结果在 98.24%-99.58%之间，平均为 98.95%，见表 1-10。此结果表示本方法的准确度是可信的。

表 1-10 吡虫啉质量分析方法的回收率

Table 1-10 Fortified recoveries of imidacloprid

药剂	已知量（mg）	加入量（mg）	总量（mg）	测定（mg）	回收率（%）
吡虫啉	23.13	3.56	26.69	26.58	99.58
	11.76	3.05	14.81	14.55	98.24
	7.44	2.77	10.21	10.11	99.02

5.结论

5.1 配方确定

本文通过对溶剂的筛选试验，选择了N-N二甲基甲酰胺与乙酸乙酯作为复合溶剂将固体药溶解，然后对数十种不同类型表面活性剂的进行配伍和配比的详细试验，通过对以上方法的不断试验，并使其达到微乳剂各项质量指标要求，最终确定了吡虫啉树干注射剂（2%微乳剂）的最佳配方，筛选结果具体如下：

原药（折百）	2%
N-N二甲基甲酰胺	7.5%
乙酸乙酯	2.5%
Np-10	7.5%
0206	7.5%
二丙酮醇	1.5%
正丁醇	1.5%

5.2 质量指标

通过对2%吡虫啉微乳剂进行各项质量检测，其各项结果均达到标准要求，具体如表1-9所示

表 1-9 2%吡虫啉微乳剂质量指标

Table1-9 Product quality index of 2% imidacloprid ME

项目	指标
外观	淡黄透明均相液体
吡虫啉质量分数（%）	≥2.00
PH 值	5.0-7.0
乳液稳定性（稀释 200 倍）	合格
透明温度范围（℃）	-9—73℃
低温稳定性	合格
热贮稳定性	合格

5.3 吡虫啉是一个极性较强的原药，在芳烃等极性差的溶剂中溶解度很小，而在极性强的溶剂中溶解度较大，溶剂的选择主要考虑该溶剂对吡虫啉原药的溶解度、来源等因素。强极性溶剂主要有甲醇、丙酮、乙酸乙酯、N-N二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等。微乳剂要求使用尽量少的有机溶剂，而单一的溶剂对吡虫啉的溶解度又很难达到要求，我们试验了多种溶剂组合，最终确定了以N-N二甲基甲酰胺为主溶剂，乙酸乙酯为助溶剂两者复合的溶剂选择，获得了较好的试验效果。

5.4 乳化剂在微乳剂的制备中，其主要作用在于降低界面张力和形成吸附膜，能使油性原药均匀分散在水中形成热力学稳定体系。因此，乳化剂是微乳剂的关键组成，是制备微乳剂的先决条件，它的选择应考虑结合制剂外观和热贮稳定性等因素，它除了应具有很好的乳化作用外，还要有良好的对吡虫啉原药的增溶作用。在微乳剂配方研究过程中，乳化剂的选择参考表面活性剂的值法和胶束浓度理论进行综合考虑和选择，一般非离子表面活性剂的亲水亲油平衡对温度很敏感，离子型表面活性剂的亲水亲油虽然不敏感，但它们具有点，在低温下溶解度显著降低，由此，在微乳剂的配制中采用非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的合理组合在乳化剂选择方面，通过对十数个类别数十个单一乳化剂筛选的基础上，选择乳化效果较好的表面活性剂进行两两复配，大量试验获得了较好的配伍（NP-10+0206）及配比（质量比1：1）。

5.5 在微乳剂的加工过程中加入一定量的助表面活性剂能够使形成的微乳剂稳定，且能使微乳剂的透明温度范围增宽，增强其冷贮和热贮稳定性。助表面活性剂虽然不是表面活性剂，但由于它是小的极性分子，有极性头，在微乳剂中被吸附在油-水界面上，有利于油-水间界面张力的降低，并能降低界面膜的弹性膜量，因此大大改善表面活性剂的性能，使微乳剂的微粒结构更加稳定。根据试验效果，我们选择正丁醇和二丙酮醇（质量比1：1）复合液作为助表面活性剂。

第二章 树干注射后吡虫啉在树体内的输送分布规律研究

1.供试材料

1.1 供试药剂

吡虫啉标准品（97.4%，国家农药质量检测中心提供）

3%吡虫啉微乳剂（自制）

10%吡虫啉可湿性粉剂（苏州华源农用生物化学品有限公司）

乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、盐酸、氯化钠、无水硫酸钠， 均为分析纯;

甲醇、乙腈， 色谱纯。（北京试剂厂）

吡虫啉标准品（纯度 99.8%德国拜耳公司提供）

1.2 供试器械

金鼎牌电池电钻（江苏金鼎电动工具集团公司）

健林牌 6HZ-B 型高压树干注射机（江苏省新沂中凯农用化工有限公司）

生长锥（szz-20A 哈维斯廷）

高效液相色谱仪HPLC（agilent 1100）

回旋振荡器（HY-5 常州国华电器有限公司）

旋转蒸发仪(RE2000A 上海亚荣生化仪器厂)

超声波清洗器（KQ250B型 昆山市超声仪器有限公司）

高速匀浆分散机（ULTRA-TURRAX 德国IKA公司）

C18 固相萃取柱(SPE 500mg/6mL Agela Technologies Inc)

1.3 供试树种

10年生槐树，平均胸径20cm、树高10m、冠径8m

1.4 试验时间及试验场地情况

1.4.1 试验时间

槐尺蠖在北京每年发生四代，每代间隔期约为一个月，八月中下旬是槐尺蠖第三代危害盛期，试验时间定于2007年8月16日至9月16日。

1.4.2 试验场地情况

试验地点位于北京市海淀区百旺绿洲园林绿化有限公司苗圃内，外来人员极少，环境相对封闭。

2. 试验设计

2.1 施药方法

选取六棵胸径、树高、冠径基本一致的槐树，三棵为一组，两组分别注射吡虫啉微乳剂和可湿性粉剂。在距地面一米处树干上用电钻向下倾斜 45°钻孔，选择直径 7mm 钻头（与注射机针头相对应），孔深约 3cm（钻至 2－3 年生木质部），然后将注射器插入注射孔定量注射药剂，每颗树注射孔数量为 2 个。每棵树注射浓度均为有效成分含量 0.002g/ml，注射量 20ml。

2.3 采样方法

注药后分时段采集距注射孔 3 米和 5 米处叶片以及用生长锥采集距注射孔 1-2 米处的木质部样品带回实验室进行药剂残留量检测分析。采样时间分别为注射后 3 小时、6 小时、9 小时、15 小时、24 小时、36 小时、48 小时以及 3 天、4 天、5 天、10 天、15 天、20 天、25 天和 30 天。

2.4 吡虫啉检测方法

2.4.1 样品处理

2.4.1.1 树叶样品处理

提取步骤：将采集的树叶样品剪碎→准确称取剪碎的样品10.0g置于250 mL具塞三角瓶中→加入1mol·L^{-1} 盐酸3mL→再加入100mL的二氯甲烷→高速匀浆分散机上匀浆1min→静置2h后回旋振荡器上振荡1h→无水硫酸钠脱水，过滤到250mL平底烧瓶中→剩余残渣再加二氯甲烷80mL，回旋振荡器上振荡1h，无水硫酸钠脱水过滤→滤液合并后在旋转蒸发仪上减压浓缩至干， 待过C18 SPE柱。

净化步骤：取C18 SPE柱→用10mL甲醇预淋，至干→再用10mL去离子水预淋， 至干→用10mL石油醚-乙酸乙酯混合液（85∶15V/V），分3次冲洗平底烧瓶中的提取物→分别倒入C18 SPE柱内，淋洗液弃去→再用15mL石油醚-乙酸乙酯混合液（30∶70V/V）淋洗→用100mL平底烧瓶收集洗脱液→旋转蒸发仪上减压浓缩至干→用甲醇定容至1ml，供液相色谱测定。

2.4.1.2 树干木质部样品处理

提取步骤：准确称取木质部的样品10.0g置于250 mL具塞三角瓶中→加入1mol·L^{-1} 盐酸3mL→再加入100mL的二氯甲烷→高速匀浆分散机上匀浆1min→静置2h后回旋振荡器上振荡1h→无水硫酸钠脱水，过滤到250mL平底烧瓶中→剩余残渣再加二氯甲烷80mL，回旋振荡器上振荡1h，无水硫酸钠脱水过滤→滤液合并后在旋转蒸发仪上减压浓缩至干， 待过C18 SPE柱。

净化步骤：取C18 SPE柱→用10mL甲醇预淋，至干→再用10mL去离子水预淋， 至干→用10mL石油醚-乙酸乙酯混合液（85∶15V/V），分3次冲洗平底烧瓶中的提取物→分别倒入C18

SPE柱内，淋洗液弃去→再用15mL石油醚-乙酸乙酯混合液（30：70V/V）淋洗→用100mL平底烧瓶收集洗脱液→旋转蒸发仪上减压浓缩至干→用甲醇定容至1ml，供液相色谱测定。

2.4.2 色谱条件

采用MOS Hypersil200×4.6mm，5μm色谱柱，流动相为乙腈：水=30：70，流速为1mL·min^{-1}，进样量20μL，检测波长270 nm。在此条件下吡虫啉标准品的保留时间为6.7min，吡虫啉最小检出量为1×10^{-9}g，最低检测浓度为0.05μg·mL^{-1}。

2.4.3 吡虫啉标准曲线的测定

参照第一章4.10结果。

2.4.3 添加回收率测定

准确称取空白样品10.0 g，添加吡虫啉标准母液，使其添加浓度分别为0.1、0.5、1μg·mL^{-1}，每个浓度重复3 次，按上述条件提取和净化以及HPLC 测定。结果表明，本试验的分析方法符合农药检测的要求，平均回收率在83.9%～101.1%之间，变异系数为4.4% - 9.6%。见表2-1。

表2-1 吡虫啉在槐树样品中的添加回收率试验

Table 2-1 Fortified recoveries of imidacloprid

部位	添加浓度（μg·mL^{-1}）	三次重复回收率（%）			平均回收率（%）
叶片	0.1	83.9	93.6	101.1	92.7
	0.5	93.2	89.5	91.3	91.3
	1.0	92.4	90.0	87.7	90.0
木质部	0.1	96.9	92.1	90.6	93.2
	0.5	89.2	92.8	94.3	92.1
	1.0	91.8	86.6	92.9	90.4

3. 结果与分析

3.1 注射微乳剂和可湿性粉剂后药剂在树体各部位的残留量变化

施药后通过对不同时间不同部位采样的分析，注射后 48 小时内，药剂在树体内的持留量急剧下降，而后随着时间的推移，下降速度变缓，但一直维持在一个较低的水平上，直至降解完毕。见表 2-2、表 2-3 所示。

表 2-2 树干注射吡虫啉微乳剂后药剂在杨树体内不同部位的残留量变化（mg/L）

Table2-2 Change of pesticide residue in different position after injected imidacloprid ME

注射时间	吡虫啉微乳剂 各部位药剂残留量（mg/kg）		
	3 米叶片	5 米叶片	木质部
3h	53.075±2.16c	44.297±2.32d	84.833±4.74a
6h	44.396±2.96a	42.676±1.63a	30.743±2.68c
9h	38.906±2.94a	35.692±4.94a	11.671±1.81b
12h	31.145±2.61a	29.514±0.42a	9.468±0.96c
15h	22.026±3.58a	20.783±2.60a	5.501±1.56b
24h	7.488±1.39b	11.387±0.83a	0.989±0.10d
36h	4.388±0.63b	5.706±0.99a	0.603±0.14d
48h	2.600±0.48a	1.477±0.43b	0.082±0.03c
3d	1.577±0.57ab	0.676±0.35cd	0.026±0.01e
4d	0.146±0.05d	0.460±0.07c	0.012±0.00d
5d	0.106±0.01b	0.208±0.03b	N
10d	0.052±0.01b	0.099±0.02ab	N
15d	0.031±0.01b	0.06±0.01a	N
20d	0.025±0.01a	0.02±0.00a	N
25d	0.022±0.00	N	N
30d	N	N	N

注：表中字母 N 表示仪器未能检测到，“±”号后数据为标准差，同一时间段内相同字母表示表示 5%显著水平内差异不显著。

通过表 2-2 和表 2-3 中数据我们可以看到，注射后树体不同部位的药剂残留量变化以木质部最为明显，由两种剂型药剂分别注射后三小时明显高于叶片的 84.833mg/L 和 89.653mg/L 迅速下降为 36 小时后的 0.603mg/L 和 1.058mg/L。而 3 米和 5 米树叶样品所反映的药剂在叶片中的残留量变化情况则相差不大，两种剂型药剂施药后 3 天的持留量分别为 1.577mg/L、0.676mg/L 和 1.183mg/L、1.829mg/L，均大于对应木质部 36 小时的残留量，相比而言叶片中药剂浓度下降速度稍慢。从两个表中数据还能够看出，药剂在槐树叶片中可持留 20-25 天，而在木质部中第 5 天就不能够再检测到相应的数值。

表 2-3 树干注射吡虫啉可湿性粉剂后药剂在杨树体内不同部位的残留量变化（mg/L）

Table2-3 Change of pesticide residue in different position after injected imidacloprid WP

注射时间	吡虫啉可湿性粉剂 各部位药剂残留量（mg/kg）		
	3 米叶片	5 米叶片	木质部
3h	71.709±2.11b	56.307±4.00c	89.653±3.30a
6h	36.427±3.67b	32.845±2.58bc	30.183±3.15c
9h	12.534±0.68b	15.331±1.14b	15.384±3.16b
12h	11.781±0.86bc	12.574±1.39b	10.687±1.84bc
15h	8.986±0.71b	8.633±1.44b	7.506±2.08b
24h	5.322±0.91c	5.189±0.61c	5.354±0.33c
36h	3.348±0.37c	3.221±0.67c	1.058±0.24d
48h	2.489±0.36a	2.803±0.20a	0.401±0.10c
3d	1.183±0.41bc	1.829±0.18a	0.106±0.03de
4d	0.836±0.25a	1.348±0.20b	0.033±0.01d
5d	0.512±0.11a	0.67±0.26a	N
10d	0.096±0.01ab	0.184±0.13a	N
15d	0.026±0.01b	0.042±0.02ab	N
20d	0.023±0.00a	0.029±0.01a	N
25d	N	N	N
30d	N	N	N

注：表中字母 N 表示仪器未能检测到，"±"号后数据为标准差，同一时间段内相同字母表示表示 5%显著水平内差异不显著。

3.2 施药后不同剂型处理内各部位间药剂残留量变化比较

3.2.1 施用吡虫啉微乳剂后各部位间药剂残留量变化比较

由表 2-2 和表 2-3 可知，药剂注射后，随着时间的延长，药剂在树体内的含量发生了很大的变化，比较各部位之间的残留量变化，有一定的差别。我们可以看到在三个部位都能够检测到药剂的 4 天 10 个时间段内，木质部中药剂的残留量与两个位置叶片相比都呈现显著性差异。分析 3 米处叶片与 5 米处叶片中的药剂含量可知二者的显著性差异有着复杂变化，注射后 6-15 小时内持留量没有显著性差异，注射后 24 小时到第 4 天这段时间内则存在明显的差异，而从第 5 天开始直到最后，药剂含量差异不显著。

3.2.2 施用吡虫啉可湿性粉剂后各部位间药剂残留量变化比较

与微乳剂不同，注射可湿性粉剂后木质部与叶片中药剂残留量在 6-24 小时之内基本没有显著性差异，在随后的 36 小时至 4 天时间内则呈现显著性差异，而两处叶片中药剂含量差异基本不显著。

3.3 注射后两种剂型间相同部位药剂残留量比较

由表 2-2 和表 2-3 中数据可知，从注射后 3 小时到注射后第 5 天，两种不同剂型药剂在 3 米处叶片中的残留量几乎一直存在显著性差异，第 10 天以后的残留量差异不显著。同样我们在图 2-1 中也可以明显的看出两种剂型药剂的差异，微乳剂在注射后 24 小时之内比可湿性粉剂有更长的持效期，随后的时间内两者差距不大。

5 米处叶片两种剂型药剂残留量变化规律与 3 米处叶片基本相同（图 2-2），注射后第 5 天二者含量一直存在显著性差异，而后趋于一致。在持效期方面，也是微乳剂占优势，并且在注射后 36 小时的药剂含量微乳剂仍然高于可湿性粉剂。

木质部的变化规律不同于叶片，两种剂型药剂的残留量从开始到最后几乎一直没有显著性差异，二者的药剂含量变化规律基本保持一致。（见图 2-3）

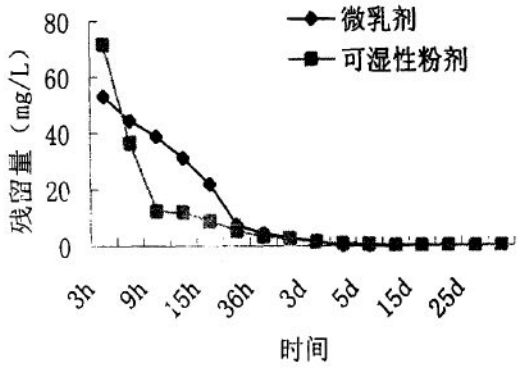


图 2-1 注射两种不同剂型药剂同一部位残留量变化（距注射孔三米处叶片）

Figure2-1 Change of pesticide residue in same position after injected two different formulation(Distance between leaves and injection hole 3m)

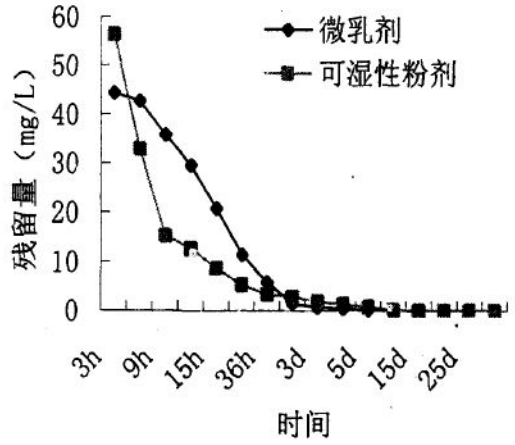


图 2-2 注射两种不同剂型药剂同一部位残留量变化（距注射孔五米处叶片）

Figure2-2 Change of pesticide residue in same position after injected two different formulation(Distance between leaves and injection hole 5m)

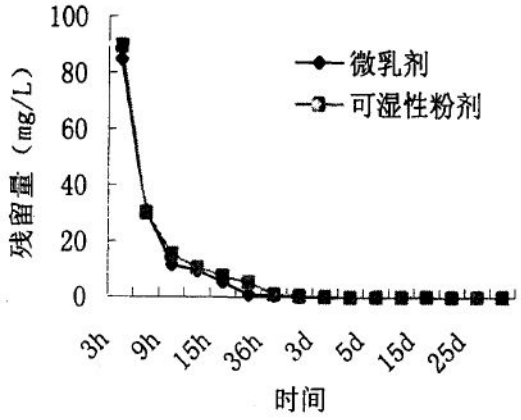


图 2-3 注射两种不同剂型药剂同一部位残留量变化（木质部）

Figure2-3 Change of pesticide residue in same position after injected two different formulation(xylem)

4. 结论

4.1 通过试验我们得知，树干注射后，药剂在树体内有较长时间的残留期，叶片中药剂在注射后 20 天仍然可以检测到。树体内各部位药剂的残留量变化都呈现先迅速下降而后缓慢下降的规律，但是不同部位不同剂型药剂处理之间变化程度有所不同，总体来说，木质部中药剂

残留量的下降速度比叶片更为迅速，微乳剂处理的叶片中药剂残留量下降速度比可湿性粉剂处理的叶片缓慢。

4.2 试验结果中我们发现，木质部中药剂的残留时间明显短于叶片，分析认为注射后药剂通过木质部同水分一起被输送到树体的各部位枝条和叶片，导致施药后短时间内木质部中药剂含量明显高于其他部位。而随着时间的推移，药剂不断的被输送、稀释，作为输送终端的叶片在降解药剂的同时也在接受药剂，而作为输送渠道的木质部则没有药剂补偿，最终出现木质部药剂持留量急剧下降且持留时间极短。

4.3 注射吡虫啉微乳剂后两处叶片中药剂残留量存在着复杂的变化，究其原因是由于两处叶片所处高度的不同，注射后短时间内导致药剂在到达时间和浓度上都有一定的差距，而随着试验当天气温的升高，树体蒸腾作用的增强，药剂的疏导速度不断加快，从而在随后的一段时间内不同位置叶片中药剂含量差别不大。在接下来的几天中，不同位置叶片所获得的光照时间和光照强度不同，其光合作用强弱有很大差别，导致对叶片中吡虫啉的降解产生影响，造成药剂持留量的显著性差异。随着试验时间的不断延长，叶片中药剂的含量变得很低，此时光合作用的强弱对药剂降解的影响则不再明显，叶片中药剂残留量长时间维持在低水平，差异不显著。

4.4 注射后两种不同剂型药剂在木质部和叶片中的残留量差异以及不同剂型相同部位叶片间药剂残留量差异性比较，说明药剂进入树体后可湿性粉剂有较快的降解速度，能够在较短时间内将药剂降低到较低水平，相比较而言微乳剂则可以在 24 小时之内维持一个较高的药剂浓度，获得较长时间的药效高峰期，从而达到对目标害虫理想的防治效果。

第三章 树干注射吡虫啉、印楝素和乙酰甲胺磷防治槐尺蠖药效对比试验

1.供试材料

1.1 供试药剂

95%乙酰甲胺磷原药（江苏省新沂中凯农用化工有限公司提供）

2%吡虫啉微乳剂（自制）

10%吡虫啉可湿性粉剂（苏州华源农用生物化学品有限公司）

0.3%印楝素乳油（云南中科生物产业有限公司　云南新联化工厂）

80%敌敌畏乳油（河北新丰农药化工股份有限公司）

1.2 供试器械

金鼎牌电池电钻（江苏金鼎电动工具集团公司）

健林牌6HZ-B型高压树干注射机（江苏省新沂中凯农用化工有限公司）

农老大牌XL-2A型高压自动喷雾器（江苏省丹阳市农益高压喷雾器有限公司）

1.3 供试树种

行道槐树（pagoda）

1.4 防治对象

槐尺蠖(*Sermothisa cinerearia* Bremer et Grey)

2.试验时间及试验场地情况

2.1 试验时间

调查槐尺蠖的危害规律，于第二代和第三代槐尺蠖发生盛期进行药剂防治。注射三种不同类型药剂药效对比试验时间定于2007年7月16日－18日；注射吡虫啉两种不同剂型药剂之间药效对比试验时间定于2007年8月16-18日。

2.2 试验场地情况

选取北京市海淀区东北旺中路为试验场地，此路段车流量较少，行道槐树平均胸径20cm、树高10m、冠径8m，树龄基本一致，两树间隔8-10米，主要害虫为槐尺蠖，极少量刺蛾及蝉危害，且未发现病害。

3. 试验方法

3.1 小区设计

3.1.1 注射三种不同类型药剂药效对比试验小区设计

试验共设三种药剂，分别为吡虫啉微乳剂、印楝素乳油和乙酰甲胺磷原药稀释药剂，每种药剂三个浓度梯度，每个浓度三组处理，每组处理为相邻三棵槐树。以每组处理为一个试验单元，采用所有试验单元随机排布且相邻单元之间设置隔离树的方法，以尽量减少由于虫口密度不均和相邻处理间的干扰对试验造成的影响。其余槐树注射相应量的清水，作为对照处理。

3.1.2 注射吡虫啉两种不同剂型药剂之间药效对比试验小区设计

小区设计方法基本同3.1.1，吡虫啉微乳剂和可湿性粉剂各设三个浓度梯度，每个浓度三组处理，每组处理为相邻三棵槐树。以每组处理为一个试验单元，采用所有试验单元随机排布且相邻单元之间设置隔离树的，其余槐树注射相应量的清水，作为对照处理。

3.2 试验设计

3.2.1 注射三种不同类型药剂药效对比试验方案

选择乙酰甲胺磷、吡虫啉微乳剂、印楝素乳油三种药剂，并分别稀释至有效成分含量乙酰甲胺磷0.01g/ml、0.02 g/ml、0.04 g/ml；吡虫啉0.0015 g/ml、0.003 g/ml、0.006 g/ml；印楝素0.00075 g/ml、0.0015 g/ml、0.003 g/ml。注射量为树干每厘米胸径1ml药剂。

3.2.2 注射吡虫啉两种不同剂型药剂之间药效对比试验方案

选择吡虫啉微乳剂和可湿性粉剂两种剂型，并分别稀释至有效成分含量0.003 g/ml，注射量为树干每厘米胸径1ml药剂。

3.3 施药方法

选择直径 7mm 钻头（与注射机针头相对应），在距地面一米处树干上用电钻向下倾斜 45°钻孔，孔深约 3－4cm（钻至 2－3 年生木质部）。注射孔数量为 2 个（胸径 10cm 以下 1 个孔，10－25cm 两个孔），且尽量相对。然后将注射机插入注射孔，密封圈密封后缓慢施压，定量注射药剂。

3.4 调查方法和药效计算

于施药后 6 小时即开始调查试验结果，每天调查 3 次，选择靠近路边的一半树冠下掉落虫数为调查对象，掉落到地面的槐尺蠖身体严重扭曲变形，很快死亡，因此本试验中把落虫数认定是死虫数，树干注射后 48 小时停止调查，计算不同时间段的槐尺蠖落虫数占 48 小时内落虫总数的百分比。

$$\text{槐尺蠖落虫百分比（\%）} = \frac{\text{某一时间段收集到的掉落到地面的槐尺蠖}}{\text{48小时内收集到的掉落到地面槐尺蠖的总数}} \times 100$$

查阅相关资料，喷洒敌敌畏防治槐尺蠖可达到95%以上的效果，因此在注射施药48小时后，用80%敌敌畏乳油500倍药液对试验树进行高压喷雾处理，清除槐树上残存的槐尺蠖，使之落到地面，便于统计处理槐树上的槐尺蠖虫口基数。受药剂影响，落于地面上的槐尺蠖身体严重扭曲变形，不久就会死亡，因此落虫数既可认为是死虫数。查阅相关资料，以注射施药后落虫数加上喷雾施药后落虫数之和作为虫口基数，计算公式如下：

$$\text{槐尺蠖基数} = \text{施药后48小时内的落虫数} + \text{喷洒敌敌畏后的落虫数}$$

$$\text{防治效果（\%）} = \frac{\text{施药后48小时内的落虫数}}{\text{槐尺蠖基数}} \times 100$$

4.结果与分析

4.1 注射三种不同类型药剂药效对比试验结果

4.1.1 树干注射药剂后48小时内，槐尺蠖落虫分布

由表3-1中试验数据可以看出，树干注射吡虫啉、印楝素和乙酰甲胺磷三种药剂后，48小时之内都出现了槐尺蠖掉落高峰值，说明这三种药剂在槐树树干注射48小时内都能发挥其药效。乙酰甲胺磷药效发挥最为迅速，树干注射后6小时之内槐尺蠖落虫百分比就达到最大值，在0.01g/ml、0.02 g/ml和0.04 g/ml三个注射液浓度条件下，树干注射后12小时，槐尺蠖落虫百分比分别为58%、84%和70%，随后槐尺蠖落虫百分比明显降低，24小时之后的槐尺蠖落虫百分比均在10%以下。吡虫啉的药效发挥较慢，树干注射后6-12小时之间，槐尺蠖的落虫百分比才达到高峰值，这种高峰期持续时间较长，可持续到树干注射32小时，在此期间每个时间段的槐尺蠖落虫百分比相差不大，在0.0015 g/ml、0.003 g/ml和0.006 g/ml三种浓度条件下，吡虫啉树干注射32小时之内的槐尺蠖落虫百分比分别达到了88%、92%和94%。作为植物源杀虫剂的印楝素，其药效发挥最为缓慢，在0.00075 g/ml、0.0015 g/ml和0.003 g/ml三个浓度处理条件下，树干注射24小时内槐尺蠖落虫百分比分别为45%、52%和59%，在24-32小时之间才达到最高的落虫百分比，32小时后落虫百分比明显下降，均在10%以下。

表 3-1 树干注射 48 小时内，槐尺蠖落虫数（头）和百分比分布

Table3-1 The number of dead insects and percentage distribution within 48 hours

药剂	浓度	树干注射不同时间的落虫数分布					总计
	（g/ml）	6 小时	12 小时	24 小时	32 小时	48 小时	
乙酰甲胺磷	0.01	15	12	12	3	4	46
		（32%）	（26%）	（26%）	（7%）	（9%）	（100%）
	0.02	22	49	8	4	2	85
		（26%）	（58%）	（9%）	（5%）	（2%）	（100%）
	0.04	44	53	26	9	7	139
		（32%）	（38%）	（19%）	（6%）	（5%）	（100%）
吡虫啉	0.0015	3	21	25	19	9	77
		（4%）	（27%）	（32%）	（25%）	（12%）	（100%）
	0.003	4	80	48	30	14	176
		（2%）	（45%）	（28%）	（17%）	（8%）	（100%）
	0.006	27	34	37	28	8	134
		（20%）	（25%）	（28%）	（21%）	（6%）	（100%）
印楝素	0.00075	5	3	7	15	3	33
		（15%）	（9%）	（21%）	（46%）	（9%）	（100%）
	0.0015	4	5	14	18	3	44
		（9%）	（11%）	（32%）	（41%）	（7%）	（100%）
	0.003	7	8	8	12	4	39
		（18%）	（21%）	（20%）	（31%）	（10%）	（100%）

*注：括号内数值表示某一时间段的槐尺蠖落虫占 48 小时收集到的槐尺蠖总数之百分比。

4.1.2. 树干注射药剂后 48 小时内落虫龄期情况

通过表 3-2 统计结果可以看出，由于试验时间选在第二代槐尺蠖发生危害盛期，注射三种不同药剂后，中毒后从槐树上掉落的下的槐尺蠖均以 5 龄幼虫数量最多，分别占各自落虫总数的 66.3%、62.1%和 63.8%；4 龄虫次之，各占到 18.9%、20.1%和 20.7%；3 龄及 3 龄以前的幼虫数量最少，只占到总落虫的 14.8%、17.8%和 15.5%。对于每一种杀虫剂，树干注射后，各龄幼虫中毒落地的高峰时间段情况基本一致，乙酰甲胺磷为注药后 6 小时至 12 小时，吡虫啉为注药后 12 小时至 32 小时，印楝素为注药后 24 小时，与各药剂的药效高峰期时间吻合。

表 3-2 树干注射药剂后 48 小时内，掉落下来槐尺蠖的龄期统计

Table3-2 Instar of dead insects within 48 hours

药剂	龄期	注射后时间					总计	所占比例
		6 小时	12 小时	24 小时	32 小时	48 小时		
乙酰甲胺磷	3 龄及以前	10	18	6	2	4	40	14.8%
	4 龄	11	22	5	8	5	51	18.9%
	5 龄	60	74	35	6	4	179	66.3%
吡虫啉	3 龄及以前	8	16	10	26	9	69	17.8%
	4 龄	5	23	15	29	6	78	20.1%
	5 龄	21	96	76	31	16	240	62.1%
印楝素	3 龄及以前	4	3	7	4	0	18	15.5%
	4 龄	2	3	9	6	4	24	20.7%
	5 龄	15	10	25	18	6	74	63.8%

4.1.3. 树干注射吡虫啉、印楝素和乙酰甲胺磷三种药剂对槐尺蠖的防治效果

树干注射吡虫啉微乳剂、印楝素乳油和乙酰甲胺磷水溶液三种杀虫剂，48 小时之内对槐尺蠖都起到了一定的防治效果，由表 3-3 试验数据可以看出，吡虫啉树干注射药效最好，乙酰甲胺磷次之，印楝素最差，三者最高防效分别达到了 86.8%、78.0%和 65.2%。在注射量相同的情况下，根据对平均死亡率数值的显著性分析可知，三种药剂中等浓度防效与高浓度防效均差异不显著，说明在用药量减少一半的情况下仍然可以取得较好的效果。吡虫啉中等注射浓度获得了 82.2%的防治效果，且与乙酰甲胺磷的最高防效 78.0%差异不显著，而印楝素最高防效仅与吡虫啉和乙酰甲胺磷最低防效差异不显著，因此，树干注射法防治槐树槐尺蠖，推荐使用吡虫啉微乳剂做为注射液，建议使用浓度为 0.003 g/ml，每厘米树干胸径注射稀释后药剂 1ml。

表 3-3　三种药剂树干注射防治槐树槐尺蠖 48 小时后的防效

Table3-3 The control effect for *Sermothisa cinerearia* by injected three pesticides after 48 hours

药剂	浓度	防效（%）			平均防效(%)
	（g/ml）	重复 1	重复 2	重复 3	
乙酰甲	0.01	69.2	63.2	61.9	64.8 cd
胺磷	0.02	79.6	75.0	68.0	74.2 bc
	0.04	74.3	85.4	74.2	78.0 ab
	0.0015	56.0	59.5	73.2	62.9 d
吡虫啉	0.003	84.1	83.3	79.2	82.2 ab
	0.006	87.8	83.3	89.2	86.8 a
印楝素	0.00075	48.5	41.9	36.4	42.3 e
	0.0015	58.8	54.1	58.3	57.1 d
	0.003	58.8	72.7	64.0	65.2 cd
对照	0	0	0	0	0

注：表格中含有相同字母表示差异性不显著，不同字母表示差异性显著

4.2 注射吡虫啉两种不同剂型药剂之间药效对比试验结果

树干注射吡虫啉两种剂型药剂防治槐树槐尺蠖均取得了一定的防治效果，由表 3-4 中试验数据可以看出，在注射浓度 0.003 g/ml，注射量每厘米树干胸径 1ml 药剂的前提下，吡虫啉微乳剂获得的 83.8%的防效高于可湿性粉剂的 76.5%。同时，就两种药剂施药后不同时间段内落虫数的分布规律而言，微乳剂药效高峰期可持续至 24 小时，24 小时内落虫数占总落虫数的 77%，而可湿性粉剂的药效高峰期只能持续到施药后 12 小时，12 小时内落虫数已占总落虫数的 70%。

表 3-4　注射两种剂型药剂后不同时间的落虫分布及防治效果

Table3-4　control effect in different time by injection two formulation

剂型	注射后不同时间的落虫分布					总计	防效
	6 小时	12 小时	24 小时	36 小时	48 小时		
微乳剂	21（17%）	36（29%）	38（31%）	20（16%）	9（7%）	124（100%）	83.8%
可湿粉	34（33%）	38（37%）	16（15%）	10（9%）	6（6%）	104（100%）	76.5%

注：括号内数值表示某一时间段的槐尺蠖落虫占 48 小时收集到的槐尺蠖总数之百分比。

5. 讨论

本药效试验选择了三种低毒杀虫剂作为注射药剂，比较了其对槐尺蠖的防治效果。在槐尺蠖的防治效果计算时，由于槐树树体高大，试验人员不可能爬上树木仔细调查，很难准确查明树体上的虫口基数，因此，本次试验就暂时以树干注射后 48 小时收集到的落虫总数和随后用叶面喷雾法收集到的落虫数之合为虫口基数，来计算比较不同药剂的防治效果，可以初步说明不同药剂、不同浓度之间的防效差异。通过药效试验结果，可以看到树干注射吡虫啉微乳剂和乙酰甲胺磷水溶液对槐树槐尺蠖都起到了较为理想的防治效果，有效的控制了槐尺蠖的危害。

不同药剂的不同特性致使注射后药效各不相同。乙酰甲胺磷易溶于水，兼有胃毒和触杀作用，进入树体木质部导管后很容易被树体内的水分溶解、稀释并随蒸腾流迅速输导至叶片并发挥作用，因此，对槐树槐尺蠖表现出较为迅速的药效，树干注射后 6-12 小时即表现出药效高峰。吡虫啉水中溶解度低，但具有很强的内吸作用，且具有胃毒和触杀作用，持效期长。药剂进入树体后，随蒸腾流输导至叶片，叶片被槐尺蠖取食后导致死亡。药剂在疏导过程中能够在较短的时间内被叶片吸收一部分，因此可以维持较长的持效期，树干注射后 32 小时仍保持较高的槐尺蠖落虫百分比。印楝素为植物源杀虫剂，其药效相对于以上两种药剂在常规喷雾防治的情况下也较低，此次试验用做注射剂，药效低属于情理之中，另外印楝素为乳油剂型，相对于微乳剂，其乳化后颗粒较大，在进入叶片过程中势必会受到更大的阻力，更加延缓了药效的发挥。

通过吡虫啉两种不同剂型药剂的注射对比试验，我们可以看到不同剂型药剂注射进入树体后对目标害虫的防治效果有较为明显的差异，微乳剂效果好于可湿性粉剂。就当前吡虫啉市场剂型情况来看，以可湿性粉剂为主，其余剂型所占份额极小。由试验结果可知简单的将可湿性粉剂当作注射剂并不能发挥其应有的效果，而实验室自行研制的微乳剂型则获得了较好的防治效果，显然更加适合注射使用。

用树干注射的方法防治槐树槐尺蠖，取得了较为理想的防治效果，加之树干注射施药方法是一种隐蔽施药技术，具有保护生态环境、对喷雾法难以防治的害虫效果好、避免施药人员和行人接触药剂、施药工效高等传统喷雾方法难以比拟的优点，特别适合于城市行道树及园林公园的病虫害防治，有利于城市及园林单位绿化工作，有利于北京 2008 年绿色奥运战略的实施。

参考文献

[1] 刘长江，门万杰，刘彦军等．农药对土壤的污染及污染土壤的生物修复[J]．农业系统科学与综合研究，2002，18（4）：295-297

[2] 黄箐，乔传令．昆虫解毒酶解毒机理及其在农药污染治理中的应用[J]．农业环境保护，2002，2（13）：285-287

[3] 沈齐英，沈秋英．农药的使用现状和发展趋势[J]．北京石油化工学院学报，2003，11（1）：56-60

[4] 傅向升．农药大国的喜与忧[J]．化工管理，2007，10（1）：4-7

[5]Higgins Ⅱ，Best D J ，ones J．Biotechnology Principles and Applications[M]．Oxford ：Blackwell Scientific Publications ，1995

[6] 马文漪，杨柳燕．环境微生物工程[M] ．南京：南京大学出版社，1996

[7] 张鑫，叶非．农药与生态环境安全[J]．东北农业大学学报，2007，38（5）：716-720

[8] 王小艺， 黄炳球． 农药对农业生态系统的影响与生态学控制对策[J]．农业环境保护，1997，16（6）：279-282

[9] 袁会珠，齐淑华，杨代斌．农药使用技术的发展趋势[J]．植保技术与推广，2001，21（2）：37-38．

[10] 萧刚柔．中国森林昆虫[M]．北京：中国林业出版社，1992

[11] 王慧瑜，赵玉安， 贾耀军．树干注射施药技术使用概况[J]．农药学学报，2005，7（2）：104－108

[12] 武维华，植物生理学[M]．北京：科学出版社，2003

[13] 胥占义，秦飞，周正标． 树木注射施药机械与使用技术发展[J]． 世界林业研究， 1998，（2）：38-43

[14] 秦飞，魏玉松，穆作文．树干注射施药技术及应用[J]．农业科技开发，1997，（1）：20-21

[15]贺学礼．植物生理 [M]． 西安：兴界图书出版公司， 1998：77-95

[16] Dedek W， Pape J． Integrated pest control in forest management combined use of pheromones and insecticides for attracting and killing the bark beetle Ipstypo graphus．Studieswith ^{32}P labeled Metham idophos in the Ascending sap of spruce[J]．Forest Ecology and Management，1988，26 （1）：47-61

[17] Rediske J K，Gauditz J，Johnson N E．Distribution of dimethoate ^{32}P in fir，following stem injection [J]．ForSci，1970，15：106-110

[18] 杨牡丹．氧化乐果在板栗中输导规律的研究[J]．西南林学院学报， 1993， 13 （2）：127-137

[19] 夏民州，唐进根，朱正昌等．甲胺磷等农药在树干内输导动态及防治试验[J]．森林病虫通讯，1993，（4）：31-33

[20] 吴春笃，王光亮，沈林生．久效磷在悬铃木植株体内动态分布的研究[J]．农业工程学报，1994，10 （4）：96-101

[21] 唐桦．六磷胺在树干内的输导动态及其对光肩星天牛的不育效应[J]．陕西师范大学学报（自然科学版），1996，24 （ 2）：72-76．

[22] 朱正昌，闵水发．氧化乐果在小钻杨中的输导动态[J]．浙江林学院学报，1991，8 （1）：80-84

[23] 戴建昌．杀虫剂在木本植物体内的传导机理及应用研究[M]．福建福州：福建农林科技大学，2001

[24] Dedek W， Grahl R，MothesB，etal．Studien zum abbau und zurauscheidung von ^{32}P-mehtamidophos nachoraler app lication amlak tienden rind[J]．Arch ExperVetMed（Leipzig），1986，40：621-626

[25] 唐光辉．30%敌畏·氧乐注干液剂对木本植物的药害机理及药效研究[D]．陕西杨陵：西北农林科技大学， 2001

[26] 贺红．树干注药杀虫机理及防治技术研究[D]．陕西杨陵：西北农林科技大学， 1998

[27] 刘步林．农药剂型加工技术[M]．北京化学工业出版社，1998：391-41

[28] 张金艳，王延锋，王志军等．我国农药剂型加工工业的现状和发展建议[J]．黑龙江农业科学，2001，2：39—41

[29] 李丽芳，王开运等．悬浮剂及其稳定性[J]．农药，2000，39（5）：14-16

[30] 蒲定一．农药水性化制剂的发展[J]．广东化工，2006，6：9-10

[31] 成家壮．农药水性化剂型的前景[J]．农药快讯，2001，21：27-28

[32] 吴秀华．浅谈农药剂型的发展动向[J]．安徽化工， 1999， 3： 5-7

[33] 凌世海．农药剂型进展评述[J]．农药， 1998， 37（8）： 6-9

[34] 王彦华，王鸣华，张久双．农药剂型发展概况[J]．农药，2007，46（5）：300-304

[35] 张丽萍．国内外农药加工现状[J]．山西农药科学，2000，28（1）：71-74

[36] 王勇， 张文革， 张宗俭．水基性农药新剂型技术的进展及展望[J]．湖北植保， 2003，5：36-38

[37] 冷阳， 仲苏林， 吴建兰等．农药水基化制剂的开发近况和有关深层次问题的讨论[J]．农药科学与管理，2005，26（4）：29-33

[38] 沈晋良．农药加工与管理[M]．北京：中国农业出版社，2002：110-115

[39] 黄金友．中国农药剂型及表面活性剂的发展趋势[J]．精细化工中间体，2003，（1）：11-13

[40] 凌世海．固体制剂[M]．北京：化学工业出版社，2003：176-203

[41] 张文吉．新农药应用指南[M]．北京：中国林业出版社，2000：12-19

[42] 马勇. 微乳液影响因素的研究[D]. 北京：清华大学，2002

[43] DAN IELSSON I，L INDMAN B. The Definition of M icroemulsion[J]. Colloids and Surfaces，1981，（3）：391

[44] 陈福良，尹明明. 农药微乳剂概念及其生产应用中存在问题辨析[J]. 农药学学报，2007，9（2）：110-116

[45] 张春华，王忠伟，黄啟良，张宗俭，卜小莉. 农药微乳剂的优越性及其发展现状[J]. 农药科学与管理，2006，27（1）：35-37

[46] 浦定一. 重视农药水性化制剂的发展[J]. 广东化工，2005，5：12～14

[47] 高扬帆，王建华，王振河，张素琴. 农药微乳剂发展现状及其制备影响因素研究[J]. 河南科技学院学报（自然科学版），2007，35（4）：44-46

[48] 刘漪，石德清. 吡虫啉的研究与进展[J]. 高等函授学报（自然科学版），2004，17（1）：6-9

[49] 孙中建，方雄朝，杜正文. 吡虫啉—一种超高效多用途的内吸性杀虫剂[J]. 植物保护，1995，21（2）：44-45

[50] 史成华，徐红彪. 吡虫啉的合成方法[J]. 农药，1997，37（10）：11-14

[51] 伍一军，冷欣夫. 杀虫药剂的神经毒理学研究进展[J]. 昆虫学报，2003，46（3）：382-389

[52] 尹设飞，叶磊，钱春生等. 吡虫啉防治水稻二化螟[J]. Pesticides，1997，36（7）：38-39.

[53] 顾正远，刘贤金，韩丽娟等. 吡虫啉的杀虫机制及配套技术研究[J]. 西南农业大学学报，1998，20（5）：397-400

[54] 许小龙，韩丽娟，王小平等. 吡虫啉20%SL新剂型对三种蚜虫的田间防治效果[J]. Pesticides，2000，39（5）：26-28

[55] 朱久生，秦曙，王静等. 6%吡虫啉可溶性液剂防治苹果蚜虫田间药效试验[J]. 农药，2002，41（3）：25-26

[56] 吴笛，封少龙. 吡虫啉的生物效应研究[J]. 重庆环境科学，2002，24（1）：24-25

[57] 刘爱芝，李世功. 四种农药对麦蚜的防治效果及其对天敌的影响[J]. 农药，1999，38（5）：29-30

[58] 仇广灿，孙广仲. 吡虫啉对稻田蜘蛛种群的影响[J]. 昆虫天敌，1996，18（3）：139-140

[59] 刘云虹，张玉坤，赵勤. 10%吡虫啉防治麦蚜效果及对天敌的影响[J]. 农药科学与管理，1999，20（1）：25-26

[60] 陈道文，杨养龙，黄丽琴. 吡虫啉在蔬菜上的残留及动态研究[J]. 农药，1998，37（4）：21-22

[61] 张全林，石健. 吡虫啉在苹果上残留动态研究[J]. 农业环境保护，1997，16（6）：247-251

[62] 刘惠君，郑巍，刘维屏．新农药及其代谢产物对土壤呼吸作用的影响[J]. 环境科学，2001，22（4）：73-76

[63] WARDLE D A ， PARKINSON D. Effect of three herbicides on soil microbial biomass and activity[J] . Plant and Soil ， 1990 ， 122 ： 21 - 28.

[64] ZELLES L ，BAHIG M E. Measurement of bioactivity based on CO_2 - release and ATP content in soil after different treatements[J]. Chemosphere ， 1984 ， 13（8）：899-913

[65] 陈福良，王仪，郑斐能．微乳剂质量技术指标的确定及测定方法[J]. 农药，2004，43（2）：67-69

[66] 陈福良，王仪，郑斐能．微乳剂低温稳定性的研究[J]. 物理化学学报，2002，18（7）661-664