

文章编号: 1000-5471(2008)01-0053-05

杀虫剂二元复配剂最佳配比的筛选^①

万 莉, 高立明, 秦 蓁, 陈 敏

四川省农药检定所, 成都 610041

摘要: 仅采用共毒系数法对复配剂的最佳配比进行筛选, 可能造成真正最佳配比的漏筛. 以柑桔潜叶蛾 (*Phyllocnistis citrella* Stainton) 幼虫和稻纵卷叶螟 (*Cnaphalocrocis medinalis* Guenée) 3 龄幼虫为试虫, 分别测定 40% 毒死蜱 EC、4.5% 高效氯氰菊酯 EC、1% 氟虫腈 EC、20% 三唑磷 EC 单剂和 50.25% 毒死蜱·高效氯氰菊酯 EC 和 31% 氟虫腈·三唑磷复配剂的毒力, 并计算共毒系数 Y . 将高效氯氰菊酯和氟虫腈在复配剂有效成分中的质量分数 k 进行反正弦转换 ($X = \arcsin(k)^{1/2}$), 通过 SPSS 软件拟合得 k 反正弦转换值与共毒系数的数学模型依次为: $Y_1 = 109.884 + 1.743X_1 - 0.012X_1^2$, $Y_2 = 195.804 + 4.153X_2 - 0.044X_2^2$. 对上述的 2 个方程进行求导可得: $Y'_1 = 1.743 - 0.024X_1$ 和 $Y'_2 = 4.153 - 0.088X_2$. 令 $Y' = 0$, 则有 $X_1 = 72.250$ 和 $X_2 = 47.193$, 将 $X_1 = 72.250$ 和 $X_2 = 47.193$ 代入原方程, 求得最大 CTC 分别为 172.525 和 293.801. 将 $X_1 = 72.250$ 和 $X_2 = 47.193$ 代入 $X = \arcsin(K)^{1/2}$ 中可以求得高效氯氰菊酯在毒·高氯复配剂有效成分中的质量分数 K 值为 0.907, 氟虫腈在氟·三复配剂有效成分中的质量分数 K 为 0.538. 将 K 值转换为两单剂的配比可得毒死蜱: 高效氯氰菊酯最佳配比大约为 10:1, 氟虫腈: 三唑磷最佳配比大约为 1.2:1.

关键词: 共毒系数; 复配; 数学模型; 增效作用; 最佳配比

中图分类号: S482.3

文献标识码: A

杀虫剂的合理复配是克服或延缓害虫抗性、提高药效和降低成本的有效措施之一^[1]. 通常复配农药“最佳”配方的筛选方法是对系列梯度配比进行毒力测定, 按照 Sun-Johnson^[2] 公式计算共毒系数 (CTC, co-toxicity coefficient), 通过比较 CTC 大小来确定最佳配方^[3]. 但该方法可能造成最佳配比的漏设, 所获得的 CTC 值最大的配比可能是所设置配比中最好的, 但未必就是该配方的最佳配比. 因此根据某个配比的 CTC 大小来确定最佳配比具有一定的局限性.

毒死蜱 (chlorpyrifos) 是一种光谱杀虫剂, 重点是通过触杀、胃度和熏蒸作用控制害虫, 高效氯氰菊酯 (beta-cypermethrin) 是一种生物活性较高的拟除虫菊酯类杀虫剂, 两者进行混配可延缓抗性产生, 提高药效^[4]. 氟虫腈 (fipronil) 是一种高效光谱的苯基吡唑类杀虫剂, 以胃毒为主, 兼有触杀和一定的内吸作用, 其杀虫机制在于阻碍昆虫 γ -氨基酸控制的氯化物代谢, 对蚜虫、叶蝉、飞虱和鳞翅目幼虫等具有很高的杀虫活性. 三唑磷 (triazophos) 是抑制昆虫乙酰胆碱脂酶合成的有机磷杀虫剂, 杀虫谱广, 对水稻螟虫等具有良好的防效, 对氟虫腈和三唑磷两者进行混配, 能明显提高药效, 延长持效期^[5]. 笔者采用共毒因子法和 Sun-Johnson 法相结合, 对毒死蜱和高效氯氰菊酯、三唑磷和氟虫腈分别进行最佳单剂组合和最佳配比初筛, 然后采用数学模型对复配剂的增效系数与复配剂中单剂的比例关系进行拟合, 利用数学模型计算出最佳理论配比, 提高了筛选结果的准确性.

① 收稿日期: 2007-01-18

作者简介: 万 莉 (1968-), 女, 四川成都人, 高级农艺师, 从事农药分析及管理工作.

1 材料与方法

1.1 供试药品

供试药剂: 90.0% 毒死蜱原粉; 95.0% 高效氯氰菊酯原粉; 87.0% 氟虫腈(原药); 89.0% 三唑磷原药.

供试溶剂: 99.0% 二甲苯、99.5% 甲苯, 上海化学试剂总厂.

供试乳化剂: QR 系列乳化剂, 青岛石油化工厂.

1.2 供试昆虫

柑桔潜叶蛾(*Phyllocnistis citrella* Stainton) 幼虫, 室外采虫, 虫道为 2cm 左右; 稻纵卷叶螟(*Cnaphalocrocis medinalis* Guenée) 3 龄幼虫, 室外采虫.

1.3 试验方法

1.3.1 供试药剂的配制

用适当的助剂将原药分别配制成 40% 毒死蜱 EC、4.5% 高效氯氰菊酯 EC、1% 氟虫腈 EC、20% 三唑磷 EC、50.25% 毒死蜱·高效氯氰菊酯 EC 和 31% 氟虫腈·三唑磷 EC. 参照刘步林法^[6]将 2 种混配剂分别配制 5 种不同配比的组合. 2 种复配剂的配比如下.

50.25% 毒死蜱·高效氯氰菊酯 EC 的不同配比设置分别为: 200 : 1; 136 : 5; 192 : 9; 188 : 13 和 184 : 17.

31.00% 氟虫腈·三唑磷 EC 的不同配比设置分别为: 1 : 61; 1 : 30; 2 : 29; 3 : 28 和 4 : 27.

1.3.2 药剂毒力测定

测定采用浸渍法^[7]各单剂和复配剂进行毒力测定. 将各药剂用丙酮进行稀释为所需要的梯度浓度, 带叶的幼虫在药液中浸置 5 s, 自然凉干. 处理后的试虫置于 25 ± 1 °C, RH=55%~60%, 16 h 光照、8 h 黑暗条件下, 72 h 后用解剖针解剖出柑桔潜叶蛾幼虫并在解剖镜下观察是否死亡, 48 h 后检查稻纵卷叶螟死虫数, 以丙酮处理为对照. 结果使用农业害虫抗药性监测管理软件(IRMS)统计处理.

1.3.3 复配剂联合作用的评价

将浓度转换为自然对数, 校正死亡率转换为机率值, 采用 IRMS 软件进行统计分析, 计算毒力回归方程. 参照 Sun-Johnson 提出的联合毒力计算法计算共毒系数(Co-toxicity coefficient, CTC)并进行评价.

设二元复配剂为 M, 组成 M 的单剂为 A 和 B, 毒力指数为 K, 百分含量为 P, 以 A 为标准单剂, CTC 计算公式如下:

$$A \text{ 药剂的毒力指数}(TI_A) = \frac{A \text{ 药剂的 } LD_{50}}{A \text{ 药剂的 } LD_{50}} \times 100 = 100$$

$$B \text{ 药剂的毒力指数}(TI_B) = \frac{A \text{ 药剂的 } L_{50}}{B \text{ 药剂的 } LD_{50}} \times 100$$

$$M \text{ 药剂的实际毒力指数}(ATI) = \frac{A \text{ 药剂的 } LC_{50}}{M \text{ 药剂的 } LC_{50}} \times 100$$

$$M \text{ 药剂的理论毒力指数}(TTI) = TI_A \times P_A + TI_B \times P_B$$

$$M \text{ 药剂的共毒系数} = \frac{M \text{ 的 } ATI_M}{M \text{ 的 } TTI_M} \times 100$$

1.3.4 数学模型的建立及理论最佳配比的确定

将配方中一种有效成分的质量分数(K)进行反正弦转换, 得反正弦值($X = \arcsin(K)1/2$), 共毒系数 Y 与 X 之间的关系应用 SPSS 软件进行一元二次方程拟合, 根据所拟合的数学模型计算出最佳配比.

2 结果与分析

2.1 单剂、复配剂的毒力及 CTC

当自然度为 3 时, 查 x^2 表, $P=0.05$ 时的 x^2 值为 7.851. 毒死蜱 EC、4.5% 高效氯氰菊酯 EC、1.0%

氟虫腓 EC、20.0%三唑磷 EC 及各配比复配剂的实际 x^2 值均小于理论 x^2 , 表明各毒力回归式符合实际情况。

毒死蜱 EC、4.5%高效氯氰菊酯 EC、1.0%氟虫腓 EC、20.0%三唑磷 EC 及各配比复配剂的毒力及其共毒系数见表 1、表 2。由表中可以看出, 高效氯氰菊酯的毒力高于毒死蜱, 两者混用对柑桔潜夜蛾均有较好的增效作用, 最高 CTC 可达 137.548; 氟虫腓 LC_{50} 为 5.257 mg/L, 其毒力是三唑磷的近 20 倍, 两者以一定比例混用才有增效作用, 其中以 1:30 比例复配增加最明显。

表 1 毒死蜱+高效氯氰菊酯复配剂对柑桔潜夜蛾的毒力和共毒系数

药 剂	毒力回归方程	致死中浓度/ mg · L ⁻¹	x^2	r	ATI	TTI	CTC
毒死蜱	Y=1.876+1.553X	102.880±8.497	0.558	0.998	100		
高效氯氰菊酯	Y=3.059+1.585X	16.780±1.365	0.716	0.997	613.110		
毒·高氯(1:61)C·B(1:61)	Y=1.889+1.607X	86.391±6.924	2.747	0.989	119.086	102.451	116.237
毒·高氯(1:30)C·B(1:30)	Y=1.834+1.674X	77.859±6.110	0.783	0.997	132.136	99.827	132.365
毒·高氯(2:29)C·B(2:29)	Y=1.939+1.596X	82.720±6.699	0.913	0.997	124.370	99.024	125.222
毒·高氯(3:28)C·B(3:28)	Y=1.965+1.591X	80.781±6.581	1.387	0.995	127.357	97.311	130.876
毒·高氯(4:27)C·B(4:27)	Y=2.035+1.566X	78.240±6.497	0.993	0.996	131.493	95.598	137.548

毒·高氯: 毒死蜱·高效氯氰菊酯。

表 2 氟虫腓+三唑磷复配剂对稻纵卷叶螟的毒力和共毒系数

药 剂	毒力回归方程	致死中浓度/ mg · L ⁻¹	x^2	r	ATI	TTI	CTC
氟虫腓	Y=3.693+1.814X	5.257	1.084	0.997	100		
三唑磷	Y=1.221+1.853X	109.421	1.283	0.997	4.804		
氟·三(1:61)F·T(1:61)	Y=1.679+1.929X	52.698	1.295	0.996	9.976	6.340	157.350
氟·三(1:30)F·T(1:30)	Y=2.037+1.831X	41.522	1.107	0.997	12.661	7.875	160.775
氟·三(2:29)F·T(2:29)	Y=1.968+1.888X	40.370	1.136	0.997	13.022	10.946	118.966
氟·三(3:28)F·T(3:28)	Y=2.135+1.832X	36.622	1.970	0.995	14.355	14.016	102.419
氟·三(4:27)F·T(4:27)	Y=2.300+1.811X	30.982	1.856	0.995	16.968	17.087	99.304

氟·三: 氟虫腓·三唑磷。

2.2 数学模型的拟合及理论最佳配比的计算

将高效氯氰菊酯在毒·高氯复配剂中有效成分的质量分数 K 进行反正弦转换, 毒·高氯复配剂的共毒系数 Y 与 K 的反正弦转换值(X)之间的关系见图 1, Y 与 X 之间的关系用 SPSS 软件进行拟合, 得一元二次数学模型 $Y_1 = 109.884 + 1.743X_1 - 0.012X_1^2$ 。对方程求导得: $Y'_1 = 1.734 - 0.024X_1$, 令 $Y'_1 = 0$, 则有 $X_1 = 72.250$ 。将 $X_1 = 72.250$ 代入原方程 $Y_1 = 109.884 + 1.743X_1 - 0.012X_1^2$, 求得最大 CTC = 172.525, 将 $X_1 = 72.250$ 代入 $X = \arcsin(K)^{1/2}$ 中可以求得高效氯氰菊酯在毒·高氯复配剂有效成分中的质量分数 K 值为 0.907。将 K 值转换为两单剂的配比可得: 毒死蜱: 高效氯氰菊酯 = $K : (1-K) = 0.907 : (1-0.907) = 9.753 : 1 \approx 10 : 1$, 即其最佳配比为 10:1。同法, 氟·三复配剂的共毒系数 Y 与 K 的反正弦转换值(X)之间的关系见图 2, 将氟虫腓在氟·三复配剂中有效成分的质量分数 K 进行反正弦转换后, 建立数学模型为 $Y_2 = 195.804 + 4.153X_2 - 0.044X_2^2$ 。对方程求导得: $Y'_2 = 4.153 - 0.088X_2$, 令 $Y'_2 = 0$, 则有 $X_2 = 47.193$ 。将 $X_2 = 47.193$ 代入原方程求得最大 CTC 为 293.801, 将 $X_2 = 47.193$ 代入反正弦转换公式求得氟虫腓在氟·三复配剂有效成分中的质量分数 K 为 0.538, 最佳配比为氟虫腓: 三唑磷 = $K : (1-K) = 0.538 : (1-0.538) \approx 1.2 : 1$ 。

复配剂配比与 CTC 关系数学模型拟和参数具体见表 3。方程代表性检验结果(表 4)表明, 以上拟合方程能够代表 CTC 与单剂在复配剂中质量分数的反正弦转换值之间的相关关系。由表 1 和表 2 可知, 毒·高氯和氟·三复配剂的实际最佳配比的 CTC 分别为 137.548 和 160.775, 由拟合模型求得的理论最佳

配比的 CTC 分别为 172.525 和 293.801, 理论最佳配比的 CTC 高于实际最佳配比的 CTC.

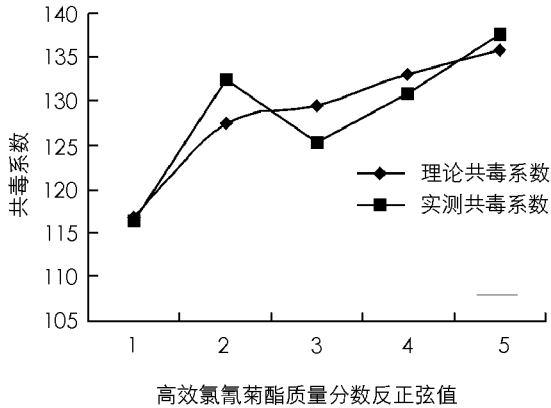


图 1 共毒系数与高效氯氰菊酯质量分数反正弦值之间的关系

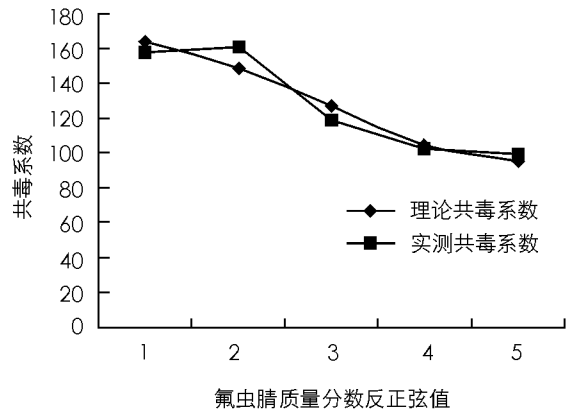


图 2 共毒系数与氟虫腈质量分数反正弦值之间的关系

表 3 复配剂配比与 CTC 关系数学模型拟和参数

药剂	一元二次回归方程参数			<i>r</i>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
毒·高氯(1:61) C-B(1:61)	-0.012±0.125	1.743±2.611	109.884±12.175	0.902
氟·三(1:61) F-T(1:61)	-0.044±0.334	4.153±9.219	195.804±57.625	0.959

$$Y = aX^2 + bX + C.$$

表 4 二次回归的方差分析表

药剂	变异来源	自由度	平方和	均方	<i>F</i>
毒·高氯 C-B	回 归	2	214.239	107.120	4.343
	误 差	4	49.324	24.662	
	总变异	6	263.563		
氟·三 F-T	回 归	2	3 212.936	1 606.468	11.399 *
	误 差	4	281.867	140.934	
	总变异	6	3 494.803		

注: $F(2,4)_{0.05} = 6.94$; $F(2,4)_{0.01} = 18.00$.

3 结论与讨论

目前,对某些单剂进行合理混配能够治理有害生物的抗药性,降低农药研制及使用成本,以及充分发挥现有农药潜力的有效方法.具有增效作用,是评价复配剂合理性的一个重要指标.但并不是所有药剂复配均具有显著的增效作用,即使具有增效作用的单剂组合中,在不同配比范围内的增效作用也不尽相同.所以寻找增效组合和最大增效配比,是复配剂研究的重要内容.复配剂是否具有增效作用或增效作用的大小,目前主要依据单剂和混剂毒力间的比较.常用的评价方法有 Bliss 法、Sakai 法、Finney 法、共毒系数法、共毒因子法、等毒法、按比例混合法、等效线法等,在杀虫剂中主要采用共毒系数法.但如果采用该方法对不同单剂组配和同一组配不同的配比进行筛选,不仅工作量大,而且由于所设置的配比个数有限,容易出现漏筛.顾中言^[3]等人采用共毒因子法先在众多的单剂中筛选增效组合,然后采用 CTC 法对筛选出的增效组合进行最佳配比筛选,从而大大减少了工作量,但仍未解决漏筛问题.陈立等^[8,9]改良此方法,应用均匀设计、拟合数学模型来获取最优配方,也只是就单个配方进行研究,代表性较差.本研究采用共毒因子法和 CTC 法相结合,获得最佳单剂组合和实测最佳配比,然后通过数学模型,求得 3 种复配剂的最佳配比及 CTC,其结果可以较全面、客观反映出二元复配剂的增效情况.最佳配比差异则较为明显,这表明两

种方法求得的最佳配比存在一定的差异. 但共毒系数法仅依赖一条独立回归直线求取最佳配比, 其可靠性和准确性不及由多条回归直线拟合的数学模型高. 因此采用数学模型的方式求取复配剂的最佳配比, 较之 Sun-Johnson 法更为准确、可靠.

参考文献:

- [1] 唐振华. 昆虫抗药性及其治理 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1993: 422 - 440.
- [2] Sun Y P, Johnson E R. Analysis of insecticides against houseflies [J]. J. on. Entomol., 1960, 53: 887 - 892.
- [3] 顾中言, 韩丽娟, 钟定亮, 等. 农药复配剂增效作用的定性定量分析 [J]. 江苏农业科学, 1990, 3: 31 - 34.
- [4] 农业部农药检定所. 新编农药手册 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [5] 农业部农药检定所. 新编农药手册(续集) [M]. 北京: 中国农业出版社, 1998.
- [6] 刘步林. 农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] FAO. Plant Production and Protction Paper 21 [C]. Roma: Italy, 1980.
- [8] 慕立义. 植物化学保护研究方法 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1994.
- [9] 陈 立, 徐汉虹, 赵善欢. 应用均匀设计获取复配农药最佳增效配方 [J]. 华南农业大学学报, 2000, 21(3): 33 - 35.
- [10] 陈 立, 徐汉虹, 李云宇, 等. 农药复配最佳增效配方筛选方法的探讨 [J]. 植物保护学报, 2000, 27(4): 349 - 353.

Application of Mathematical Model in Screening Mixing Proportion

WAN Li, GAO Li-ming, QIN Zhen, CHEN Min

Sichuan Province Institute for the Control of Agrochemicals, Chengdu 610041, China

Abstract: It was usually used that screen the optimum proportion of combination insecticides through the base of co-toxicity coefficient evaluating joint action of two insecticides, but it could lead to miss of the best proportion in fact. *Phyllocnistis citrella* Stainton and *Cnaphalocrocis medinalis* Guenée were used to bio-assay chlorpyrifos, beta-cypermethrin, fipronil, triazophos, chlorpyrifos beta-cypermethrin and fipronil triazophos respectively. SPSS was used to establish mathematical model of co-toxicity coefficient and arc-sine value of the proportion in combination insecticides. The mathematical models of chlorpyrifos beta-cypermethrin and fipronil triazophos were $Y_1 = 109.884 + 1.743X_1 - 0.012X_1^2$, $Y_2 = 195.804 + 4.153X_2 - 0.044X_2^2$, respectively. Accounting the differential coefficients of the above models, it was received that two equations are $Y'_1 = 1.743 - 0.024X_1$ and $Y'_2 = 4.153 - 0.088X_2$, respectively. If $Y = 0$, then $X_1 = 72.250$ and $X_2 = 47.193$. Put X_1 and X_2 to the corresponding models and it can draw a conclusion that the most significant co-toxicity coefficients of chlorpyrifos beta-cypermethrin and fipronil triazophos were 172.525 and 293.801, and the most significant synergism appropriate proportions of combinations were 10 : 1 and 1.2 : 1.

Key words: co-toxicity coefficient; combination; mathematical model; synergism; proportion mixture