

中国科技核心期刊
万方数据—中国核心期刊（遴选）数据库收录期刊
列入农家书屋重点出版物推荐目录

ISSN 1002-5480
CN 11-2678/S

农药 科学与管理

8
2016

第37卷 Vo1.37
农业部农药检定所主办 IAMA

PESTICIDE SCIENCE AND ADMINISTRATION

本期导读

- 德国农药管理概况
- 玉米田除草剂登记情况及趋势分析
- 3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙炔基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑的合成研究
- CC/MS技术检测鲜桃中14种菊酯类农药残留
- 啞啉铜33.5%悬浮剂防治杨梅褐斑病药效试验



江苏省激素研究所股份有限公司

公司拥有6大类50多个生产品种，尤其在除草剂和激素方面的开发研究具有较强的优势，名列中国农药企业50强内，成为我国主要农药科研生产单位之一。

地址：江苏省金坛市经济开发区环园北路95号
电话：0519-82838135、82825329
传真：0519-82829413、85108097
网址：www.jsmone.com

ISSN 1002-5480



9 771002 548005

8 >

www.chinapesticide.gov.cn
欢迎访问 中国农药信息网





中宁化



三江益农

宁波中化化学有限公司

公司简介

公司成立于1958年，前身为定点农药生产企业--宁波农药厂，隶属中化宁波（集团）有限公司，属“世界五百强”之一的中国中化集团下属企业，现有员工300余人，占地面积约150亩。公司现有注册资金1.35亿人民币，具有2万多吨原药合成、制剂加工生产能力，是杀螟硫磷、马拉硫磷、吡虫啉、啉虫脒、氟虫脒、丙环唑、戊唑醇、二甲戊灵、烟嘧磺隆等产品的全球供应商。2014年，公司实现产值4亿人民币。

作为一家外向型企业，公司产品如同宁波这座城市一样，一直以海外市场为主要目标市场，经过二十几年的努力，公司产品畅销全球70多个国家和地区。

2015年，公司携出口品质产品，强势回归国内市场。为了突出公司产品的独特性，公司专门注册了“三江益农”农化产品品牌。该品牌的使命是“为人类，为自然”，寓意取自古老的宁波三江文化和现代科技孕育的“三江益农”环境友好型农化产品，承载着公司改善人类生活和保护自然环境的双重使命。

质量和服务是企业生存的根本，合作和共赢是企业发展的基础。“三江益农”产品，将以国际化的品质和服务，为中国广大经销商和农业大户带来不一样的惊喜和体验。

主要产品目录

杀虫剂

150克/升茚虫威悬浮剂
70%吡虫啉种子处理可分散粉剂
70%吡虫啉水分散粒剂
25%吡虫啉可湿性粉剂
20%吡虫啉可溶液剂
70%啉虫脒水分散粒剂
20%啉虫脒可溶液剂
20%啉虫脒可溶粉剂
75%硫双威可湿性粉剂
70%马拉硫磷乳油
45%马拉硫磷乳油
45%杀螟硫磷乳油
40%杀螟硫磷可湿性粉剂
1.8%阿维菌素乳油

杀菌剂

430克/升戊唑醇悬浮剂
250克/升戊唑醇水乳剂
250克/升丙环唑乳油
30%苯甲·丙环唑悬浮剂
325克/升苯甲·嘧菌酯悬浮剂
250克/升苯醚甲环唑乳油
10%苯醚甲环唑水分散粒剂

除草剂

330克/升二甲戊灵乳油
108克/升高效氟吡甲禾灵乳油
150克/升精吡氟禾草灵乳油
40克/升烟嘧磺隆可分散油悬浮剂
75%烟嘧磺隆水分散粒剂
30%草甘膦异丙胺盐水剂
81.5%乙草胺乳油
34%氧氟·甲戊灵乳油

地址：浙江省宁波市镇海区宁波化学工业区北海路1165号

邮编：315204

电话：0574-87684588 87684551

邮箱：agrochem-pd@sinochem-nb.com



2016年《农药科学与管理》理事会

理 事 长

农业部农药检定所

魏启文 副所长

副 理 事 长

拜耳作物科学(中国)有限公司	黄伟东	大中华区总裁	山东潍坊润丰化工股份有限公司	孙国庆	总裁CEO
北京颖泰嘉和生物科技股份有限公司	王 榕	总 裁	先正达(中国)投资有限公司	柯博尔	中国区总经理
成都新朝阳作物科学有限公司	何其明	董事长	浙江禾本科技有限公司	曾 挺	总经理
杜邦中国集团有限公司植物保护部	黄田强	大中华区业务总监	浙江金帆达生化股份有限公司	孔鑫明	董事长
江苏辉丰农化股份有限公司	仲汉根	董事长	浙江世佳科技有限公司	胡剑锋	总经理
江苏省激素研究所股份有限公司	孔繁蕾	董事长	浙江新安化工集团股份有限公司	季诚建	董事长
江苏扬农化工股份有限公司	程晓曦	董事长	浙江新农化工股份有限公司	徐群辉	董事长
乐斯化学有限公司	陈呈新	董事长	中宁化集团有限公司	何东升	副总裁
利尔化学股份有限公司	尹英遂	总经理	中化农化有限公司	李大军	总经理

常 务 理 事 (以下按字母排序)

安道麦(北京)农业技术有限公司	乐思维	总经理	江西天人生态股份有限公司	梁小文	董事长
巴斯夫(中国)有限公司	关志华	大中华区董事长	上海浓辉化工有限公司	宋永平	总经理
江苏蓝丰生物化工股份有限公司	梁华中	总经理	山东康乔生物科技有限公司	祝青波	总经理
江门市植保有限公司	李新杰	董事总经理	深圳市银鲲鹏进出口有限公司	杨士青	总经理
江苏好收成韦恩农化股份有限公司	江 连	总经理	兴农药业(中国)有限公司	杨文彬	董事长
江苏长青农化股份有限公司	于国权	董事长兼总经理	四川国光农化股份有限公司	颜昌绪	董事长
江苏联化科技有限公司	郎玉成	总经理	一帆生物科技集团有限公司	吴正绍	董事长
江苏龙灯化学有限公司	吴一凡	总经理	允发化工(上海)有限公司	林素贞	董事长
江苏耘农化工有限公司	李泽方	董事长	中农立华生物科技股份有限公司	苏 毅	董事长兼总经理
江西日上化工有限公司	丁伟明	总经理	淄博新农基农药化工有限公司	邵长禄	董事长

理 事 (以下按字母排序)

北京广源益农化学有限公司	张宗俭	总经理	南通江山农药化工股份有限公司	薛 健	总经理
广西乐土生物科技有限公司	廖 华	董事长	宁波三江益农化学有限公司	邓长空	总经理
广西田园生化股份有限公司	李卫国	董事长	世科姆化学贸易(上海)有限公司	耿平田	总经理
河北三农农用化工有限公司	刘书延	董事长	沈阳市和田化工有限公司	赵明天	董事长
湖北沙隆达股份有限公司	李作荣	董事长	山东京蓬生物药业股份有限公司	张 毅	总 裁
湖南国发精细化工科技有限公司	胡晓珊	总经理	山东科源化工有限公司	曲江升	董事长
湖南海利化工股份有限公司	黄明智	总经理	山东中石药业有限公司	周庆龙	董事长
江苏永泰丰作物科学有限公司	陈国庆	董事长	山东中新科农生物科技有限公司	王世辉	总经理
江苏常隆化工有限公司	李明军	总经理	陕西美邦农药有限公司	张少武	总经理
江苏剑牌农化股份有限公司	张志勋	董事长	陕西上格之路生物科学有限公司	郑敬敏	董事长
江苏七洲绿色化工股份有限公司	周耀德	董事长	陕西恒田化工有限公司	唐满仓	董事长
江苏仁信作物保护技术有限公司	狄 峰	法人代表兼厂长	上海惠光环境科技有限公司	陈荣东	董事长
江苏托球农化有限公司	廖大章	董事长	苏州富美实植物保护剂有限公司	徐国君	总经理
江西正邦生物化工有限责任公司	邹喜明	董事长	深圳诺普信农化股份有限公司	卢柏强	董事长
江西众和化工有限公司	甘 波	董事长	盐城利民农化有限公司	黄海军	董事长
江阴苏利化学股份有限公司	缪金凤	董事长兼总经理	浙江海正化工股份有限公司	陈张生	总经理
昆明农药有限公司	殷池明	董事长	浙江钱江生物化学股份有限公司	高云跃	董事长
美丰农化有限公司	谢祥其	董事长	浙江升华拜克生物股份有限公司	张文骏	董事长兼总经理
南京太化化工有限公司	黄树华	董事长	浙江龙游东方阿纳萨克作物科技有限公司	徐建自	总经理

2016年《农药科学与管理》— 理事会形象展示

理事会—副理事长单位形象展示



北京颖泰嘉和生物科技股份有限公司

王 榕 总裁
电话: 010-82819999
传真: 010-82819899
www.nutrichem.cn



Bayer CropScience

拜耳作物科学(中国)有限公司

黄伟东 大中华区总裁
电话: 010-65893535
www.bayercropscience.com.cn



新朝阳
NEW SUN

成都新朝阳作物科学有限公司

何其明 董事长
电话: 028-85551481
传真: 028-85543718
www.cdxy.com



杜邦中国集团有限公司植物保护部

黄田强 大中华区业务总监
电话: 021-38622888
传真: 021-38622890
www.crop.dupont.cn



江苏扬农化工股份有限公司

程晓曦 董事长
电话: 0514-87813243
传真: 0514-87814008
www.yangnong.com.cn



江苏辉丰农化股份有限公司

仲汉根 董事长
电话: 0515-83252333
传真: 0515-83252111
www.hfagro.com



江苏省激素研究所股份有限公司

孔繁雷 董事长
电话: 0519-82825329
传真: 0519-82821700
www.jsmono.com



利尔化学
LIER-Chemical

利尔化学股份有限公司

尹英遂 总经理
电话: 0816-2845140
传真: 0816-2845140
www.lierchem.com



乐斯化学有限公司

陈呈新 董事长
电话: 0577-61609995
传真: 0577-61609990
www.rosichem.com



山东潍坊润丰化工股份有限公司

孙国庆 总裁 CEO
电话: 0536-5319100/88875222
传真: 0536-5319101
www.rainbowchem.com



Wynca 新安
赢安之道—新化学先锋

浙江新安化工集团股份有限公司

季诚建 董事长
电话: 0571-64723891
传真: 0571-64713774
www.wynca.com



先正达(中国)投资有限公司

柯博尔 中国区总经理
电话: 010-65506888
www.syngenta-china.com



浙江世佳科技有限公司

胡剑锋 总经理
电话: 0572-8882006
传真: 0572-8882005
www.segaagro.com



浙江新农化工股份有限公司

徐群辉 董事长
电话: 0571-87223148
传真: 0571-87243169
www.xnchem.com



浙江金帆达生化股份有限公司

孔鑫明 董事长
电话: 0571-56986623
传真: 0571-56986685
www.jinfanda.com



浙江禾本科技有限公司

曾挺 总经理
电话: 0577-88798888
传真: 0577-88798627
www.hb-p.com



中化农化有限公司

李大军 总经理
电话: 021-61381970
传真: 021-63742318
www.sinochemagro.com



中宁化集团有限公司

何东升 副总裁
电话: 0574-87774749
传真: 0574-87774751
www.ninhua.cn

理事会—常务理事单位形象展示



安道麦(北京)农业技术有限公司

乐思维 总经理
电话: 010-85317690
传真: 010-85315280
www.adama.com



巴斯夫(中国)有限公司

关志华 巴斯夫大中华区董事长
电话: 021-23203000
传真: 021-23203599
www.greater-china.basf.com



江苏蓝丰生物化工股份有限公司

梁华中 总经理
电话: 0516-88983486
传真: 0516-88929484
www.jslanfeng.com



江门市植保有限公司

李新杰 董事总经理
电话: 0750-3287333
传真: 0750-3222782
www.jmpps.com



江苏好收成丰恩农化股份有限公司

江 连 总经理
电话: 0513-83889007
传真: 0513-83885700
www.good-harvest.cn



江苏长青农化股份有限公司

于国权 董事长兼总经理
电话: 0514-86421237
传真: 0514-86421039
www.jscq.com



江苏联化科技有限公司

叶朝辉 总经理
电话: 0515-86730099
传真: 0515-86734222
www.lianhetechnology.com



加拿大龙灯集团

江苏龙灯化学有限公司
吴一凡 总经理
电话: 0512-57711988
传真: 0512-57718697
www.rotamchina.com



江苏耘农化工有限公司

李泽方 董事长
电话: 0511-81987588
传真: 0511-81987519
www.greenscience.com

2016 年《农药科学与管理》— 理事会形象展示

理事会—常务理事单位形象展示



江西日上化工有限公司
丁伟明 总经理
电话: 0794-7468322
传真: 0794-7468333
www.rshg.com.cn



江西天人生态股份有限公司
梁小文 董事长
电话: 0796-8403926
传真: 0796-8402585
www.jxtianrengroup.com



上海浓辉化工有限公司
宋永平 总经理
电话: 021-51698968
传真: 021-57667799
www.etongchem.com



深圳市银鲲鹏进出口有限公司
何筠 董事长
电话: 0755-86612760
传真: 0755-83953733
www.kingquenson.com



兴农药业(中国)有限公司
杨文彬 董事长
电话: 021-57493733
传真: 021-57493703
www.sinon.com.cn



一帆生物科技集团有限公司
吴正绍 董事长
电话: 0577-86637855
传真: 0577-86636638
www.chinayifan.com



允发化工(上海)有限公司
林素贞 董事长
电话: 021-57589888
传真: 021-57589666
www.pilarquim.com



中农立华生物科技股份有限公司
苏毅 董事长兼总经理
电话: 010-58725986
传真: 010-88416629
www.sino-agri-sal.com



淄博新农基农药化工有限公司
邵长禄 董事长
电话: 0533-8437868
传真: 0533-8437078
www.nabagro.com

理事会—理事单位形象展示



北京广源益农化学有限责任公司
张宗俭 总经理
电话: 010-62399637
传真: 010-64262599
www.bjagrochem.com



广西乐土生物科技有限公司
廖华 董事长
电话: 0771-3210628
传真: 0771-3210606
www.letusw.com



广西田园生化股份有限公司
李卫国 董事长
电话: 0771-2310528
传真: 0771-2310515
www.gxty.com



河北三安农用化工有限公司
刘书延 董事长
电话: 0311-85468822
传真: 0311-85468811
www.sjzsn.com



湖北沙隆达股份有限公司
李作荣 董事长
电话: 0716-8311013
传真: 0716-8319984
www.sanonda.cn



湖南国发精细化工科技有限公司
胡晓珊 总经理
电话: 0730-8461271
传真: 0730-8461271
www.gofar.com.cn



湖南海利化工股份有限公司
黄明智 总经理
电话: 0731-85357883
传真: 0731-85357800
www.hnhlc.com



江苏永泰丰作物科学有限公司
陈国庆 董事长
电话: 0519-89807068
传真: 0519-85770668
www.wintafone.com



江苏常隆化工有限公司
李明军 总经理
电话: 0519-85481164
传真: 0519-85481155
www.jschanglong.com



江苏剑牌农化股份有限公司
张志勋 董事长
电话: 0515-86253585
传真: 0515-86255033
www.swordchem.com



江苏七洲绿色化工股份有限公司
周耀德 董事长
电话: 0512-58678398
传真: 0512-58686995
www.sevencontinent.com



江苏仁信作物保护技术有限公司
狄峰 法人代表兼厂长
电话: 025-58393455-8002
传真: 025-58393455-8008
www.trustchem.com



江苏托球农化有限公司
廖大章 董事长
电话: 0515-88557873
传真: 0515-88550542
www.tuoqiu.com



江西正邦生物化工有限责任公司
邹喜明 董事长
电话: 0791-88115275
传真: 0791-88115275
jiangxizhengbang@163.com



江西众和化工有限公司
甘波 董事长
电话: 0791-83499976
传真: 0791-83499979
www.jxzhhg.com



江阴苏利化学股份有限公司
缪金凤 董事长兼总经理
电话: 0510-86636223
传真: 0510-86636221
www.suli.com



昆明农药有限公司
殷池明 董事长
电话: 0871-68830879
传真: 0871-68830879
www.kmjipc.cn



美丰农化有限公司
谢祥其 董事长
电话: 0577-86521218
传真: 0577-86521212
www.mefront.com

2016 年《农药科学与管理》— 理事会形象展示



南京太化化工有限公司
黄树华 董事长
电话: 025-58394828
传真: 025-58394808
www.tevachem.com



南通江山农药化工股份有限公司
薛健 总经理
电话: 0513-83517081
传真: 0513-83531195
www.jsac.com.cn



宁波三江益农化学有限公司
邓长空 总经理
电话: 0574-87770003
传真: 0574-87774751
www.sunjoyagro.com



世科姆化学贸易(上海)有限公司
耿平田 总经理
电话: 021-32551753
传真: 021-32551750
www.sipcam.cn



沈阳市和田化工有限公司
赵明天 董事长
电话: 010-62131866
传真: 010-62185598
www.syhthg.com



山东康乔生物科技有限公司
祝青波 总经理
电话: 0532-85699108
传真: 0532-85699556
www.kqbiotech.com



山东京蓬生物药业股份有限公司
张毅 总裁
电话: 0535-5915698
传真: 0535-5912408
www.jpyp.com



山东科源化工有限公司
曲江升 董事长
电话: 0535-2887570
传真: 0535-2839180
http://sdkeyuanchem.com



山东中石药业有限公司
周庆龙 董事长
电话: 0635-6820989
传真: 0635-6820989
www.sdzsyy.com



山东中新科农生物科技有限公司
王世辉 总经理
电话: 0531-88774848
传真: 0531-88774848
www.sdzxkn.com



陕西美邦农药有限公司
张少武 总经理
电话: 029-87999509
传真: 029-87999695-185
www.meibang.cn



陕西上格之路生物科学有限公司
郑敬敏 董事长
电话: 029-88256421
传真: 029-88745698
www.sunger.com.cn



陕西恒田化工有限公司
唐满仓 董事长
电话: 029-86517322
传真: 029-86517320
www.xahentin.com



上海惠光环境科技有限公司
陈荣东 董事长
电话: 021-64148568
传真: 021-34120203
www.huikwang.com



苏州富美实植物保护剂有限公司
徐国君 总经理
电话: 021-62351838
传真: 021-62351833
www.fmc.com



深圳诺普信农化股份有限公司
卢柏强 董事长
电话: 0755-29977179
传真: 0755-29977516
www.noposion.com



盐城利民农化有限公司
黄海军 董事长
电话: 0515-88719678
传真: 0515-88719382
www.chinapesticides.com



浙江海正化工股份有限公司
陈张生 总经理
电话: 0576-88827608
传真: 0576-88827732
www.hisunchem.com



浙江钱江生物化学股份有限公司
高云跃 董事长
电话: 0573-87023955
传真: 0573-87026402
www.qianjiangbioch.com



浙江升华拜克生物股份有限公司
张文骏 董事长兼总经理
电话: 0572-8400308
传真: 0572-8400383
www.biok.com



浙江龙游东方阿纳萨克作物科技有限公司
徐建自 总经理
电话: 0570-7855158
传真: 0570-7855632



乐斯化学有限公司

Rosi Chemical Co., Ltd.

广告审查批准文件为：京农药广审（文）……2016013

公司简介

乐斯化学有限公司成立于 1989 年，是定点农药生产企业、浙江省早期诚信示范企业、浙江省较早的清洁生产单位。本公司现有工业园区占地面积总计 500 余亩，员工总数超过 1000 人。生产和服务范围涵盖农药、医药、酸性染料及酒店四大行业。公司注重质量和环境的全面发展，业已通过 ISO9001 质量管理体系认证和 ISO14001 环境管理体系认证。

公司靠创新求发展，引进高级智力和技术，配置先进的实验和分析设备，实行校企联合，不断开发新产品。实施现代企业管理制度，不断提高产品质量和经济效益。

通用名称	CommonName	CAS Number	Content
草铵膦	Glufosinate	77182-82-2	95%
咪鲜胺	Prochloraz	67747-09-5	95%
二甲戊灵	Pendimethalin	40487-42-1	98%
氨磺乐灵	Oryzalin	19044-88-3	96%
苯噻草酮	Metamitron	41394-05-2	98%
炔螨特	Propargite	2312-35-8	91%

制剂产品

二甲戊灵 CS	450 克 / 升	PD20141859
咪鲜胺 EW	450 克 / 升	PD20142315

◆ 乐斯化学有限公司

地址：浙江省乐清市乐怡大厦七楼

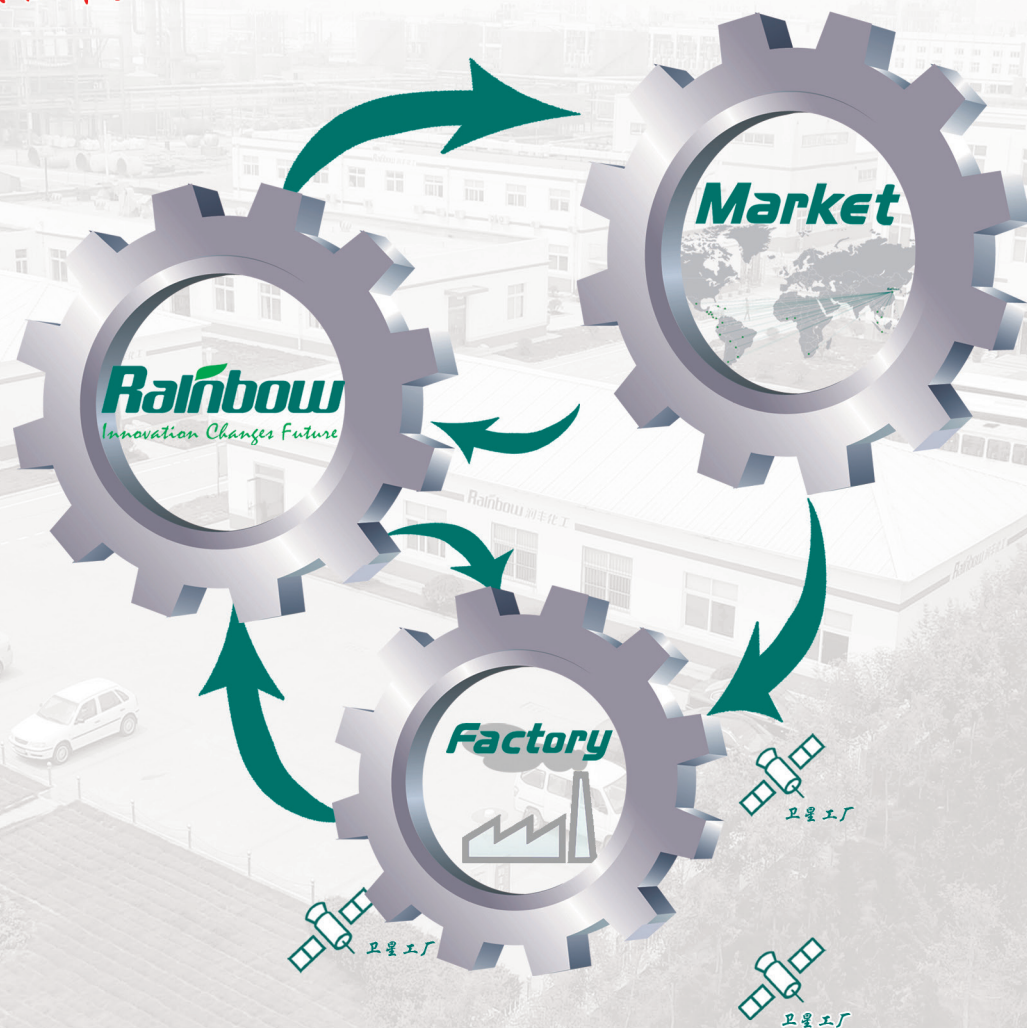
邮箱：sales@rosichem.com

网址：www.rosichem.com

寻求多方合作 实现战略共赢

山东潍坊润丰化工股份有限公司（简称 Rainbow）是属于定点的农药生产企业、山东省高新技术企业，是国内出口领先的农化产品服务商之一。Rainbow旨在农药原药和农药中间体上进行战略合作，现广泛需求合作伙伴。如果您有产品无销路，Rainbow拥有市场平台帮您快速进入全球市场；如果您有设备无项目，Rainbow可提供技术进行委托加工；如果您有项目无资金，Rainbow可帮您盘活资金。

Rainbow有多方位的合作模式供您选择，欢迎各位有识之士前来洽谈合作。



Rainbow
Innovation Changes Future

山东潍坊润丰化工股份有限公司
SHANDONG WEIFANG RAINBOW CHEMICAL CO., LTD.
www.rainbowchem.com

地址：山东·济南高新技术开发区舜华路
750号济南高新技术创业服务中心六楼
电话：0531-88875230, 88875231, 88875227
传真：0531-88875232, 88875224
邮箱：rainbowchem@rainbowchem.com

Nutrichem Company Limited

- ◆ Nutrichem Company Ltd is a partially owned subsidiary of listed company Huapont-Nutrichem. As the agrochemical division of the listed company, Nutrichem operates in the crop protection business independently.
- ◆ Nutrichem specializes in the research, production and sales of agrochemical intermediates, technicals and formulations with high technology content and advanced manufacturing process.



**Building D-1, Zhongguancun Dongsheng Science Park No. 66 Xixiaokou Road,
Haidian District, Beijing 100192, P. R. China**

Office: +86-10 82819999 Fax: +86-10 82819899



SEGA
世 佳

浙江世佳科技有限公司

作物喷速亮

丰收有保障

世佳速亮®——老百姓用得起的真正芸苔素

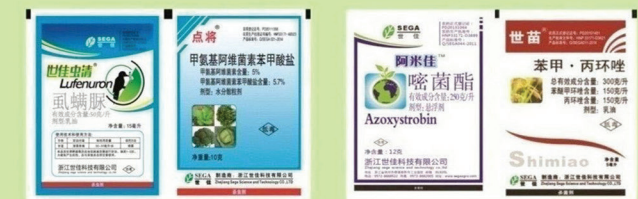
世佳科技自有原药、制剂出口欧洲、亚洲、南美洲、非洲、大洋洲五大洲。全世界农业从事者的共同选择。世佳速亮拥有国际品质，具备竞争价格。

- ✓ 促使植物细胞分裂和延长双重功效
- ✓ 促进植物根系发达，增强光合作用
- ✓ 促进作物新陈代谢与对肥料的有效吸收
- ✓ 促进作物生长，达到丰产效果



世佳双虎™

3%甲维·虱螨脲（悬浮剂）
国内厂家正式登记产品
具有胃毒和触杀双重作用



点将®+世佳虫清®双联袋 阿米佳™+世苗®双联袋



飞特佳™
10%烯啶虫胺AS



世佳粒粒亮™
74.7%草甘膦铵盐SG



火电®
70%吡虫啉WDG



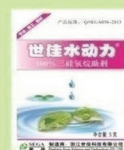
世佳®
41%草甘膦异丙胺盐



世佳®
10%苯醚甲环唑



点将®
5.7%甲维盐



世佳水动力®
100%纯有机硅



霜动™
80%乙磷铝

热销产品

5%阿维菌素EC	75%三环唑WDG	300克/升苯甲·丙环唑EC	1.8%阿维菌素EC	86%十三吗啉OL
525克/升三环·丙环唑SE	0.57%甲维盐ME	80%硫磺DF	50%噻苯隆WP	480克/升毒死蜱EC
2.5%氟虫腈SC	100%纯有机硅	50克/升虱螨脲EC	250克/升噻菌酯SC	

享受世佳科技 成就财富传奇

地址：浙江省湖州市德清县新市工业园区

传真：0572-8882005

邮箱：sega@segaagro.com

邮编：313201

电话：0572-8668522 18057286026

联系人：王经理

网址：www.segaagro.com



E-TONG SHANGHAI E-TONG CHEMICAL CO., LTD.



上海浓辉化工有限公司是一家专业出口除草剂、杀菌剂、杀虫剂和公共卫生产品的公司。通过几年的努力，在中国我们现在已成为农药产品优秀的出口商和供应商。

为了使业务更加规范化，为客户提供更好更专业的服务，我司已通过ISO9001:2008质量管理体系认证和GB/T28001-2011职业健康安全管理体系认证等证书。

我们还专注于支持海外客户注册，通过我们的客户以更好地服务于当地农民，我们与我们的客户一起工作，研究和市场调研，选择产品，并制定一系列新配方和新产品，根据当地市场的要求，并成功地在当地市场注册。

我们公司在60多个国家和地区已提交拥有约1800注册卷宗，截止到2015年1月并已获得超过500个注册证书。这为我们公司的后续发展打下了坚实的基础。

上海浓辉化工有限公司愿与您一起携手，为全球农民提供更好、更环保的植物保护产品。



SHANGHAI E-TONG CHEMICAL CO., LTD. is specialized in exporting Herbicide, Fungicide, Insecticide and public health product. Our company is one of the successful crop protection products suppliers in China, and we have now become one of the largest exporters of agrochemicals products in China through years of hard work.

Our company has got the certificates in order to make the business more standardized, and provide customers with better and professional service, such as ISO9001:2008 quality management system certification and GB/T28001-2011 occupation health and safety management system certification.

We also focus on supporting overseas customers registrations, in order to provide better serve to local farmers through our the customers, we work with our customers to study and market research, select products, and develop a series of new formulation products and new recipes products according to the local market requirement, and successfully registered in the local market.

Our company has submitted about 1800 registration dossiers in more than 60 countries, and has been awarded more than 500 registration certificates till Jan. 2015. This result a solid foundation for the subsequent development of our company.

SHANGHAI E-TONG CHEMICAL CO., LTD., is willing to work with you together to provide better and more environmentally friendly plant protection products for the global farmers work together.

上海浓辉化工有限公司

地址：上海市沈砖公路5398弄23号

电话：021-51698968

传真：021-57697799

邮箱：admin@etongchem.com

SHANGHAI E-TONG CHEMICAL CO.LTD.

Add: No.23, Lane5398, Shenzhuan Road,

Songjiang District, Shanghai, China.-201619

Office: +86-(0)21-51698968

FAX: +86-(0)21-57697799

Email: admin@etongchem.com

稳稳当当 用闲牛®



- ✓ 对牛筋草、小飞蓬较好的防效
- ✓ 土壤不板结
- ✓ 较佳的动、静表面张力平衡，润湿更彻底，渗透更强劲



闲牛®的云单页



广告审查批准文件为：京农药广审（文）……2015032

Zhejiang Jinfanda Biochemical Co., Ltd. was founded in 2007, with registered capital of 90 million RMB, which was restructured from Hangzhou Jinfanda Chemical Co., Ltd.
(Founded in December 1999)

公司简介

浙江金帆达生化股份有限公司创立于2007年，注册资本9000万元，由创建于1999年12月的杭州金帆达化工有限公司整体改制而成。本公司主要生产草甘膦原药和各种草甘膦制剂产品，也是全球大型草甘膦原药和制剂产品供应商之一。公司获得多项荣誉称号：浙江省中外合资合作百强企业、杭州市百强企业、全国农药行业销售百强企业等。连续多年被认定为国家高新技术企业，并拥有多项草甘膦生产技术专利。

公司奉行“生产优质产品，提供一流服务，致力绿色农业，获得最佳回报”的宗旨，努力建立现代企业管理制度，不断开拓创新，实现持续、快速、稳定发展。

主要产品

草甘膦原药	95%
草甘膦异丙胺盐水剂	41%
草甘膦铵盐水剂	33%
草甘膦铵盐可溶粒剂	75.7%
草甘膦铵盐可溶粒剂	88.8%
草甘膦铵盐可溶粒剂	33%



●●● 专注农药 专注承诺 ●●●

京农药广审(文)……2015056

农笑乐®

冠博士®

农笑乐®

农药登记证号:PD20140444
生产批准证号:HNP33038-D4933
产品标准证号:Q/ZHB166-2014

精甲·王铜

总有效成分含量: 45%
精甲霜灵: 5%
王铜: 40%
剂型: 可湿性粉剂

低毒

使用技术和使用方法

作物	防治对象	制剂用药量	使用方法
黄瓜	细菌性角斑病	100-125克/亩	喷雾

〔注: (1)公顷用制剂量=亩用制剂X15
(2)总有效成分含量(毫克/千克)=(制剂含量X1000000)÷制剂稀释倍数〕

本品应于黄瓜细菌性角斑病发生初期开始施药,推荐用制剂量1425-1875克/公顷,喷雾法对植株叶片正反两面均匀喷雾,喷药间隔7-10天,连续喷药2-3次。

生产企业: 浙江禾本科技有限公司

地址: 浙江省温州市洞头区东岙路
邮编: 325008 电话: 0577-88798888 56885555
传真: 0577-88798627 网址: www.hb-p.com

净含量: 100克

杀菌剂

冠博士®

HBP®
禾本

农药登记证号: PD20150015
生产批准证号: HNP33038-D4811
产品标准证号: Q/ZHB176-2013

精甲·噁霉灵

总有效成分含量: 30%
精甲霜灵: 5%
噁霉灵: 25%
剂型: 水剂

低毒

Metalaxyl-M
Hymexazol

净含量: 10克
禾本科技

杀菌剂

免费植保热线
800-8577135

产品目录

杀菌剂	98%甲霜灵原药	95%丙环唑原药	92%精甲霜灵原药
	95%三苯基氢氧化锡原药	95%三苯基乙酸锡原药	
	95%氟菌唑原药	97%苯醚甲环唑原药	
杀虫剂	95%三唑锡原药	98%二嗪磷原药	97%噻螨酮原药
除草剂	92%二甲戊灵原药	97%辛酰溴苯腈原药	97%乙氧氟草醚原药



禾本科技

Heben Technology

生产企业: 浙江禾本科技有限公司

地址: 浙江省温州市沿江工业区分江村连墩路

国内营销部电话: 0577-88798888

国际贸易部电话: 0577-88797730

传真: 0577-88799999 邮编: 325008

网址: www.hb-p.com 电子信箱: hb-p@hb-p.com

碧生®

20%噻唑锌悬浮剂

广告审查批准文件为：京农药广审（文）……2015023



防病杀细菌

- 低毒，具有很好的保护和治疗作用，内吸性较好
- 有效防治柑橘溃疡病和水稻细菌性病害

病害初期使用 越用越省心

中国发明专利号：ZL00132119.6 国际专利主分类号：C07D285/08



新农®

共 | 创 | 丰 | 收 | 喜 | 悦

果树用正生

防病 保叶 果面光



“正生”是我公司独家开发的一种复配制剂，它安全性高、
治疗活性强，是防治真菌细菌性病害及混发性病害的理想药剂。

浙江海正化工股份有限公司

地址: 浙江省台州市椒江区外沙工业区 邮编: 318000 电话: 0576-88827835 传真: 0576-88827836 网址: www.hisunchem.com



30%毒氟磷可湿性粉剂

荣获国家科技进步二等奖

抗病毒专利产品 国家专利号:200510003041.7

怕病毒，用“独翠”



京农药广审(文).....2016088



广西田园
GUANGXITIANYUAN

农博士

15g/200g

独翠™

• 专业解决 作物矮缩、花叶、皱缩等难题





钱江生化
QIANJIANG BIOCHEMICAL



3%赤霉酸乳油

规格：25毫升、100毫升、250毫升、
500毫升、1升、25升、200升



20%赤霉酸可溶粉剂

规格：4克



85%赤霉酸结晶粉

规格：1克、10克、
1千克、20千克

因为专业
所以极致！

京农药广审（文）.....2016071

中国赤霉酸生产基地

赤霉酸产量占全国60%以上，是全球赤霉酸核心生产基地，率先在国内执行国标。

3%GA3乳油GA含量达4.5%，内在质量大幅提高。

赤霉酸结晶粉含量高达85%，产品晶体规则、密度高、含量纯，用70%酒精溶解最佳。

浙江钱江生物化学股份有限公司
ZHEJIANG QIANJIANG BIOCHEMICAL CO., LTD.

公司地址：浙江省海宁市钱江西路178号 邮编：314400
销售热线：0573-87023955 87035289 传真：0573-87026402



(月刊)

第 37 卷

2016 年第 8 期

总字第 254 期 8 月 15 日出版

主 管 中华人民共和国农业部
主 办 单 位 农业部农药检定所
编 辑 出 版 《农药科学与管理》编辑部
主 任 魏启文
副 主 任 陈铁春 单炜力 姜 辉
李富根 刘绍仁 陶传江
王寿山 吴厚斌 杨 峻
叶贵标 张宏军 张文君
宗伏霖
主 编 魏启文
副 主 编 吴厚斌 宋稳成 薄 瑞
责 任 编 辑 周 蔚 白孟卿
发 行 王 丽
本刊特约顾问:
蔡道基 陈宗懋 姚佩佩 江树人
高希武 乔雄梧 周明国
地 址 北京市朝阳区麦子店街 22 号楼
电 话 010-65937010 (编辑部)
010-65937011 (发行部)
传 真 010-59194075
邮 政 编 码 100125
网 址 www.chinapesticide.gov.cn
E-mail icamainf@agri.gov.cn
发 行 范 围 国内外发行
刊 号 ISSN 1002-5480
CN 11-2678/S
国 内 定 价 ¥10.00 元
国 外 定 价 \$5.00 元
印 刷 北京华正印刷有限公司

广告经营许可证
京朝工商广字第 0104 号

目 次

● 本刊专稿 ●	
德国农药管理概况	吴进龙, 薄 瑞, 周艳明 (1)
● 农药管理 ●	
加强农药监管促进农业供给侧改革	周喜应 (6)
● 综 述 ●	
2004~2015 年蚊香获证登记试验情况分析	辛 正, 朱春雨, 王 东, 等 (10)
玉米田除草剂登记情况及趋势分析	夏 文, 袁善奎, 聂东兴, 等 (14)
● 农药研究 ●	
3-[2-(4- 氯 - 苯基) - 1-(3,3- 二甲基 - 氧代 - 丁基) - 乙烯基]-2- 氰基亚胺-1,3- 噁唑的合成研究	陆 阳, 陶京朝, 周志莲, 等 (19)
● 农药残留 ●	
烯酰吗啉在花椰菜上的残留行为及检测方法研究	王 旭, 于福利, 王素琴 (26)
GC/MS 技术检测鲜桃中 14 种菊酯类农药残留	陈 双, 温清华, 陈雪梅, 等 (32)
● 农药分析 ●	
10%双三氟虫脲悬浮剂的高效液相色谱分析	张含平, 李 慧 (37)
氟胺草唑原药高效液相色谱分析方法研究	武 鹏, 于 荣 (41)
75%异噁唑草酮水分散粒剂高效液相色谱分析方法	郑 杨 (45)
● 应用技术 ●	
甲氨基阿维菌素 0.5%微乳剂防治枇杷黄毛虫田间药效试验研究	宋会鸣, 徐 永, 黄雅俊, 等 (48)
啉啉铜 33.5%悬浮剂防治杨梅褐斑病药效试验	黄雅俊, 宋会鸣, 丁 佩, 等 (51)
● 信息窗口 ●	
欧洲议会敦促优先批准生物农药使用	武丽芬 (18)
中国农药工业发布农药行业发展新规划	张峰祖 (25)
欧盟加快推进可持续农药使用新计划	张 静 (44)
欧盟计划淘汰三种除草剂	段丽芳 (50)
先正达抨击美国关于阿特拉津的评估草案	徐 军 (54)
● 广 告 ●	封面 封二 封三 封底 夹页

Pesticide Science and Administration

(Monthly Journal)

Vol.37 No.8 Aug. 15, 2016

Sponsored Distributed

Institute for the Control of Agrochemicals,Ministry of Agriculture, People’s Republic of China

Chief Editor

Wei Qiwen

Printed

Printed by Beijing Huazheng Printing Co.,Ltd.

Edited

Editorial Board of 《Nongyao Kexue Yu Guanli》(Pesticide Science and Administration)

Address

No.22, Maizidian Street,Chaoyang District, Beijing, People’s Republic of China 100125

Cable

ICAMA

E-mail

icamainf@agri.gov.cn

http://www.chinapesticide.gov.cn

常务编委:

白 音 曹明坤 曾志明 陈 森 陈宝珠
丁 东 傅铭新 葛 军 韩德坤 金 星
潘希波 李 鹏 廖华明 林 永 罗胜军
蒲崇建 乔日红 童 军 钟永荣 王华弟
王凯学 王 林 王文航 吴兵兵 肖时运
邢胜利 徐润邑 杨理健 赵月奎 周春江
朱建华 孙叔宝 孙承业 徐汉虹 袁会珠

编 委:

陈 琳 杜传玉 顾明洁 郭 伦 高黎力
黄光鹏 黄俊霞 黄秀根 黄怡林 姜军侠
李常平 廖宇飞 林伯能 刘 新 陆剑飞
陆一林 马俊峰 孟 威 彭超美 吴晓波
唐 昆 万风彪 吴春先 吴亚玉 杨 维
余 璐 俞 玮 贡和平 张 强 张增福
赵郁强 郑成锐

Main Contents

Strengthening Pesticide Supervision and Promoting Agricultural Supply-Side Structure Reform Zhou Xiyang (6)

Analysis on the Laboratory Efficacy Tests of Mosquito-fighting Products Registered During 2004 to 2015 Xin Zheng, Wang Dong et al. (10)

Overview and Analysis of Herbicides Registered on Corn Xia Wen, Yuan Shankui et al. (14)

Research on Synthesis of 3-[2-(4-phenyl)- 1-(3,3-dimethyl-oxoration-Butyl- enthylen)-]-2- Cyanoimino-1,3-thiazole Lu Yang, Tao Jingzhao et al. (19)

Determination Method and Degradation Dynamics of Dimethomorph in Broccoli Wang Xu, Yu Fuli et al. (26)

Determination of 14 Pyrethroid Pesticides Residue in Peach by GC/MS Chen Shuang, Wen Qinghua et al. (32)

Analysis of Bistrifluron 10% SC by HPLC Zhang Hanping, Li Hui (37)

Analytical Method of FlupoxamTC by HPLC Wu Peng, Yu Rong (41)

Analytical Method for the Determination of Isoxaflutole 75% WG by HPLC Zheng Yang (45)

Field Efficacy of Emamectin Benzoate 0.5% ME against Melanographia Flexilineata Hampson on Loquat Song Huiming, Xu Yong et al. (48)

Study on the Field Efficacy of Oxine-copper 33.5% SC against Leaf Spot Disease on Waxberry Huang Yajun, Song Huiming et al. (51)

德国农药管理概况

吴进龙, 薄 瑞, 周艳明

(农业部农药检定所, 北京 100125)

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2016)08-01-05

欧盟是全球主要的农药研发、生产基地,也是重要的农药市场,农药管理的历史悠久、法规健全,通过在其辖区内施行统一的农药管理模式,实现农药登记的一致性。欧盟各成员国通过本国农药管理机构在欧盟相关法规的支持下,实现对本国农药的全面管理。德国的农药管理情况也反映了欧盟各国的农药管理状况,笔者对欧盟农药管理相关法规制度、德国农药管理相关情况进行了总结,现介绍如下,以期对我国农药管理工作有所启示。

1 德国农药管理法律法规依据

德国农药管理机构依据欧盟农药管理相关法律法规和本国农药管理相关法律法规开展农药管理工作。

1.1 欧盟农药管理法规演变 1991年欧盟(前欧共体)颁布91/414/EEC指令,规定农药产品市场准入的规则,自1993年7月开始实施。为了满足科学技术发展新要求,依据实施91/414/EEC指令的实际情况,2009年10月欧盟颁布1107/2009/EC法令,自2011年6月开始实施,该法令规定了欧盟农药有效成分、制剂登记以及安全剂、增效剂、其他助剂管理的资料总要求、评审和批准程序等。同时取代91/414/EEC指令和关于禁止生产、销售含有特定有效成分农药的79/117/EEC法令。

为了进一步细化明确农药有效成分、制剂

登记以及标签要求,实现1107/2009/EC法令与91/414/EEC指令的有效衔接,2011年欧盟相继发布了四部法令,分别是544/2011/EU、545/2011/EU、546/2011/EU、547/2011/EU法令。其中544/2011/EU法令规定有效成分[特指化学物质和微生物(包括病毒)]的登记资料具体要求,即原91/414/EEC指令附录Ⅱ的内容。545/2011/EU法令规定制剂[特指含化学物质和微生物(包括病毒)]的登记资料具体要求,即原91/414/EEC指令附录Ⅲ的内容。546/2011/EU法令规定制剂(特指含化学物质和微生物)评价和批准统一原则,即原91/414/EEC指令附录Ⅳ的部分内容。547/2011/EU法令规定标签要求,即原91/414/EEC指令附录Ⅳ的部分内容和附录Ⅴ的内容。

为了将有关登记试验的各种方法从登记要求中分离出来,以及考虑到科学技术进一步发展而出现的新要求,欧盟于2013年3月,分别颁布283/2013/EU和284/2013/EU两个法令,取代544/2011/EU、545/2011/法令。为了让欧盟成员国、农药申请者等利益相关方适应新登记要求,新法令规定了实施过渡期,有效成分申请者在2013年12月31日前可以按照544/2011/EU法令要求提交资料,制剂申请者在2015年12月31日前可以按照545/2011/EU法令要求提交资料。

1.2 德国农药管理法律框架 欧盟农药管理分工明确,充分发挥各成员国作用,欧盟负责有

收稿日期: 2016-05-06

作者简介: 吴进龙,男,博士,高级农艺师,主要从事农药质量分析工作。联系电话: 010-59194008。

效成分评价和最大残留限量 (MRLs) 建立, 各成员国负责制剂评价和使用管理。除遵循欧盟关于农药管理的法规外, 德国早在1968年就颁布实施了《植物保护法》, 随后根据欧盟法规的修订进行了多次修改, 并于2012年根据1107/2009/EC法令进行全面修改。另外, 为了规定本国农药产品的登记许可程序, 2013年依据1107/2009/EC法令制定了《植物保护产品法令》。

目前, 德国关于农药管理国家层面法律法规包括:《植物保护法》、《植物保护使用条例》、《植物保护产品法令》、《植物保护药械法令》、《植物保护产品飞机喷雾法令》、《植物保护治理专家资格规定》、《植物保护产品费用规定》、《蜜蜂保护规定》、《植物保护专业细则》等, 其中《植物保护法》是德国农药管理工作的基础性法律, 规定了农药使用、施药器械、市场监测和监管、权力机构和责任、产品许可程序和费用、使用限制、飞机喷雾等要求和程序。

2 德国农药管理机构及其职能

2.1 机构设置 与大多数国家不同, 德国农药管理机构设置特殊, 权力分散。目前共有四个部门共同承担农药管理工作, 分别是联邦消费者保护和食品安全办公室 (简称BVL)、联邦风险评价研究院 (简称BFR)、联邦农林生物研究中心 (简称JKI)、联邦环境保护局 (简称UBA), 前三个部门隶属于联邦农业、食品和消费者保护部, 第四个部门隶属于联邦环境保护部。需要指出的是, 这四个部门只负责植物保护产品即农用农药的管理, 卫生用产品由联邦职业安全健康研究院负责, 隶属于联邦劳动和社会事业部。

2.2 机构职能 BVL成立于2002年, 办公地点设在柏林、布伦瑞克, 是德国农药管理的总协调部门, 其在农药管理中主要职责有七方面, 一是负责登记产品的受理、初审、意见汇总、意见回复和协调、登记证书的发放等日常工作; 二是组织协调其他三个部门评价登记产

品的药效、毒理、环境、残留等资料; 三是审查登记产品的产品化学资料; 四是汇总整理各部门评价意见, 进行风险评估和管理, 最终形成登记决定; 五是组织实施植物保护控制项目, 跟踪监测产品质量; 六是参与制修订和实施有关农药、农产品和食品安全管理的法律法规; 七是代表德国联邦农业、食品和消费者保护部直接与国际组织、欧盟和其他国家的农药登记管理部门进行联络和沟通, 协调有关农药管理、农产品安全和环境安全管理等方面的事务和政策。BFR主要承担对申请登记产品毒理学和对人类健康影响资料的审查与评价, 从事农药产品毒理学方面的科学研究, 制定德国的食品中农药最大残留限量。JKI主要承担对申请登记产品使用效果和蜜蜂影响评价, 从事农药产品的科学研究, 解答使用者在植物保护和农药使用的问题, 负责各类农业病虫害的相关信息公布等。UBA主要承担对申请登记产品环境安全性的评价, 从事农药在环境中行为研究和监测等工作。

3 德国农药登记管理情况

欧盟实现成员国之间协调一致的农药登记管理。农药登记分为有效成分和制剂登记两个阶段, 前者由欧盟委员会授予许可, 同时公布批准的有效成分清单, 后者由各成员国授予许可。申请者提交有效成分登记资料时, 需同时提交至少一个含此有效成分制剂的完整资料, 以便在欧盟层面对产品进行全面评价。有效成分在欧盟统一登记后, 各成员国同时生效, 只有在有效成分取得登记后, 方可进行含此有效成分制剂的成员国国家登记。

3.1 有效成分登记程序 各成员国共同参与有效成分的登记评价过程, 但以其中一个国家为主, 该国称之为主审国 (RMS, Rapporteur Member State), 其他成员国称之为关联国 (cMS, concerned Member States)。欧盟有效成分登记程序共分为七步。第一步提交申请, 申请

者将有效成分完整登记资料提交给资料主审国, 保密资料需单独装订。一般情况下, 资料主审国负责初步核查登记资料的完整性 (如有其他成员国愿意, 也可由其代为审查), 同时确定哪些资料需要保密。第二步接受申请, 在收到申请45天内, 如资料能够通过初步核查, 主审国将发给申请者、其他成员国、欧盟委员会书面确认说明, 包括资料接受日期、核查日期、核查内容等, 同时启动登记资料评价。申请者接到说明后应立刻将完整资料发送给其他成员国、欧盟委员会。如核查发现资料不符合1107/2009/EC法令第8章的要求, 主审国将告知申请者、其他成员国和欧盟委员会, 并规定补充资料的期限, 最长不超过3个月, 逾期未补充将视为放弃此次申请。第三步评审资料, 一般来说, 资料主审国应在12个月内完成资料评价、评价报告初稿起草工作。如在评审过程中发现需要补充试验资料, 主审国将通知申请者, 同时延长资料评审时间, 但额外的延长时间不能超过6个月。第四步征求意见, 此步骤一般有3个阶段, 首先是征求申请者对评价报告保密部分的意见, 时间为2周; 其次是征求申请者、其他成员国、欧洲食品安全局 (EFSA, European Food Safety Authority) 对整个评价报告的意见, 时间为60天; 最后是对各方意见进行收集整理。该步骤应在120天内完成。第五步同行评议, 欧洲食品安全局组织专家会议对该产品进行多次评议, 并基于评价报告草稿、收集到的意见和专家会议讨论情况起草该产品的风险评价结论, 时间为6~9个月。第六步欧盟评议, 28个成员国再次评议该产品的评价结论是否合理, 是否适合本国情况, 时间为6个月。第七步登记公告, 在收到最终评价报告6个月内, 授予该产品登记许可。

3.2 制剂登记程序 为了便于数据互认, 欧盟实现制剂的分区登记, 根据气候、种植条件等因素, 将28个成员国分成南区、中区、北区三

个区。登记申请同时提交给同区成员国, 其中一个成员国作为地区主审国 (ZRMS, Zonal Rapporteur Member State), 其他国家为关联国 (concerned Member States, cMS), 相互之间实现工作成果共享。一般来说, 一个新的地区登记时间一般为1年, 将其扩展到同区其他成员国一般为120天, 同区其他成员国必须认可该登记。德国根据1107/2009/EC法令的要求和自身的实际情况制定了制剂产品评价和批准程序, 包括德国分别作为地区主审国和关联国的首次登记、续展登记程序。

以德国作为地区主审国为例, 下面介绍德国的制剂产品首次登记的程序。首先是登记预备会, 一般在登记申请提交6个月前召开, 会议目的是确定拟提交资料的可靠性、是否得到原药资料授权、是否需要等同性认定、澄清资料保护问题等。其次是提交登记申请, 由于德国农药登记实现无纸化办公, 申请者需在线提交登记申请表, 同时将完整资料电子版邮寄给BVL, 资料输入登记管理系统后发出受理通知书, 申请日期以此为准。德国申请制剂登记, 不仅需要提交制剂的完整资料, 还需要提交原药的完整资料。第三是初次检查, 对应1107/2009/EC法令的要求进行资料完整性检查, 时间为一周, 如果检查发现资料不完整, 不适合进行下一步评价, 申请者可在6个月内进一步补充资料。但如在评价I阶段需要暂时中止进程时, 应扣除该阶段补充时间。第四是初次评估, BVL专家进行专业形式检查以及使用用途检查, 发出第一封临时信, 指出存在问题, 同时将资料传送至BFR、JKI、UBA。此阶段登记进程不中断, 可以补充使用用途资料, 不能补充其他资料, 历时5周。第五是评价I阶段, BVL、BFR、JKI、UBA分别对产品化学、毒理学和残留、药效、环境影响等资料进行评价, 评价结果由BVL汇总, 历时15周。第六是停止计时, BVL根据各方评价结果判断是否需要发出中断程序通知,

要求申请者补充缺少资料, 时间不得超过6个月(含初次检查阶段增加的时间)。第七是评价Ⅱ阶段, 四个部门对补充资料进行再次评价, 时间不超过6周。第八是管理阶段, BVL汇总各方评价意见, 进行风险管理, 起草登记报告草稿, 并将其上传至欧盟数据库, 同时发出第二封临时信。第九是征求意见, 6周内申请者和关联国提出该产品的意见, 申请者提出的有关贸易和商业秘密方面的意见将会被涂黑。第十是登记决定, 四个部门在2周内综合收集到的意见并对产品做出最终评价, BVL在3周内完成最终登记报告起草, 同时发出第三临时信。最终登记报告需输入欧盟数据库。

3.3 登记基本情况 与我国不同, 在德国不仅生产商可以申请农药登记, 销售企业也可以提出申请。截至2014年9月, 批准有效成分270个, 制剂768个, 登记证拥有者95个。制剂中含单个有效成分的为505个, 两个有效成分的为213个, 三个有效成分的为44个, 四个有效成分的为6个, 药肥混剂10个(其中6个除草, 4个杀虫, 剂型为棒剂和颗粒剂, 均用于观赏植物)。

3.4 德国农药资料保护与共享政策

3.4.1 资料保护期限 有效成分首次许可有效期为10年, 续展有效期一般为10年, 但低风险农药续展有效期最长可达到15年。与有效成分相同, 制剂首次许可有效期也为10年, 续展有效期一般为10年, 但低风险农药续展有效期最长可达到15年。有效期内登记资料受到保护。

3.4.2 资料共享政策 一是脊椎动物试验资料强制共享。为达到保护脊椎动物, 减少试验的目的, 欧盟规定任何农药登记申请人在进行脊椎动物试验前, 都需要提供证明显示该项试验没有被重复进行, 并要求新产品的申请者在符合条件的情况下尽量和资料的拥有者达成资料共享的一致意见, 如未能达成一致, 则申请者需要将相关信息告知农药管理部门, 后者将通过法律途径使得二者强制达成一致意见。二是其它登记资料有条件共享。获得资料拥有者授

权或登记产品已过保护期, 可共享已登记产品资料, 申请者只需提供产品化学资料和根据现行有效登记资料要求必须补充的资料, 如蜜蜂影响评价资料。BVL对申请产品和已登记产品的产品化学资料进行比对, 如认定等同, 则可以利用已登记产品的环境、毒理、残留、药效等资料。需要特别说明的是, 即使可以利用已登记产品资料, 由于时间不同, 登记要求和评审标准可能不同, BVL还会对该资料进行评审, 所以评审结论也会不同。另外, 如果原药登记要求发生变化, 该申请者还需同时提交原药所缺资料。因此, 在德国申请质量无明显差异相同制剂几乎不可能。

3.5 德国农药产品登记资料电子化管理 德国BVL有三个系统与农药登记有关。一是针对申请者的资料提交、通讯系统(VPS Client, view virtual postbox), 申请者从该系统提交登记申请表(同时需将完整资料的光盘寄给BVL), 在评审过程中BVL通过该系统与企业联系, 发出各种信函。二是BVL内部使用的资料评审系统(VBS, Process management system), 从电子资料导入开始, 实施评审过程管理, 出具评审意见。三是制剂产品信息数据库, 包括制剂中所用有效成分的物化性质、MRLs等, 制剂本身的各种信息, 如登记证号、生产厂家、产品名称、有效期限、注意事项、良好农业规范(GAP)等, 每月从资料评审系统人工导入。通过这三个系统, BVL不仅实现了评审过程全程电子化管理, 节省了大量人力成本, 还增强了与相关利益方沟通及时性、透明性。另外, 制剂产品信息数据库为市场监管提供了便利。

3.6 德国农药助剂、外来组分、产品组成变化管理 在德国, 农药助剂一般分为桶混助剂(adjuvants)和加工助剂(co-formulants)两种。根据《植物保护法》规定, 桶混助剂实行登记许可制度和正面清单管理, 由BVL组织BFR、JKI、UBA共同评价桶混助剂的申请资料, 只有评价结果表明按照规定使用时不会对环境、健

康等产生危害时才能批准, 评审时间一般为4个月, 有效期为10年, 可使用的桶混助剂清单每月更新, 目前已有200种。加工助剂实现负面清单管理, 列在清单中的物质共有20种, 都是毒性或生态毒性相关的物质, 多年前已禁止在农药产品中使用。德国对外来组分管理非常严格, 制定了有关工作文件, 规定产品中未登记成分不得超过0.1%。

根据欧盟SANCO/12638/2011指南规定, 德国对登记产品组成变化实现分类管理, 根据变化程度, 分为非显著变化和显著变化两类。非显著变化指改变助剂来源而种类不变、更换阴离子表面活性剂/分散剂的阳离子、添加浓度不超过0.1%的标识物以及更换化学性质等同的助剂等, 这类变化只需告知登记管理部门。其他变化称之为显著变化, 根据情况不同提交不同资料进行补充评价, 如改变消泡剂需要重新提交持久气泡性试验资料。

3.7 其它情况 一是药肥混配制剂管理。德国农药和肥料分属不同部门管理, 肥料无需登记, BVL在评审该类产品时把肥料当作助剂, 目前共批准10个产品。标签上农药、肥料含量分成两部分, 其他信息混合标注。二是露地产品与保护地产品管理不同点。第一, 药效资料点数不一样, 大作物的大病虫害试验点数范围为6~15点, 一般为10点, 时间跨度至少为2年; 大作物的小病虫害以及小作物试验点数范围2~6点, 一般为3点; 保护地大作物的大病虫害, 试验点数范围为4~8点, 一般为6点; 保护地大作物的小病虫害和小作物试验点数范围2~6点, 一般为3点。对于特定的贮藏用途, 在有一些商业化使用的基础数据或实验室资料的前提下, 可以参照小作物点数。第二, 同一企业同一产品防治同一靶标, 在露地和保护地良好农业规范不一样, 使用场所、施药时间、施药次数、施药剂量等都有可能不一样。

4 德国农药市场监管

基于欧盟1107/2009/EC法令和本国《植物保

护法》相关规定, 目前德国通过实施植物保护控制项目进行农药市场监管, 具体工作由BVL、联邦各州以及联合工作组共同承担。BVL负责制定国家监管计划、检测抽查样品、撰写国家监管报告, 并在监管进口农药、打击非法贸易等方面与海关、成员国管理机构进行沟通协调。联邦各州下属的植物保护服务组织承担本地区农药的销售和使用监管工作, 实施违法处罚, 制定地区监管计划。联合工作组由各部门专家组成, 负责制定标准操作规程、评议国家监管计划等。

德国农药市场监管有以下特点: 一是实现严格的经营许可制度, 经销商经过专业培训取得许可后方可经销农药, 销售高毒农药还需取得高毒农药经营许可证。二是实现严格的使用管理制度, 使用者需经过培训取得许可方可使用农药, 且自2012年起每三年要进行再培训更新知识。三是实现严格的经营和使用监管检查制度, 全德国有110多名农药市场监管员对批发商、经营门店进行定期监管, 对照检查手册检查经营者资质、产品登记状况、标签信息、不在登记状态产品处置、储存和销售记录等情况; 农药使用检查员针对使用者资质、使用产品登记状况、使用区域、施药方式、不在登记状态产品处置、使用记录等情况进行检查。四是实现严格的农药存放场所和非自助服务式销售管理, 按照规定大田用农药不得放置在门店只能存放于仓库, 使用者查询产品目录选择产品, 庭院及卫生用农药展示柜上锁, 只有经过经销者详细介绍使用注意事项后方能得到产品。

5 结语

我国是农药生产和使用大国, 随着农业生产需求、农产品质量安全与环境保护要求的不断提高, 我国农药产业和农药管理工作既面临难得的发展机遇, 也面临巨大的发展压力, 学习借鉴包括德国在内的欧盟农药管理经验, 对于提高我国农药管理水平大有裨益。

加强农药监管促进农业供给侧改革

周喜应

(农业部农药检定所, 北京 100125)

Strengthening Pesticide Supervision and Promoting Agricultural Supply-Side Structure Reform

Zhou Xiying (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: This paper briefly introduced the necessity and importance of agricultural supply-side reforms, analyzed the pressure and challenges faced by pesticide production, operation, use and regulation, and put forward the strategies on strengthening pesticide regulation, repairing the ecological environment, promoting the sustainable development of agriculture, protecting human and animal safety and safeguarding agricultural products quality safety and supply.

Key words: pesticide; supervision and management; supply-side; reform

摘要: 本文简要阐明了开展农业供给侧改革的必要性和重要性, 分析了农药生产、经营、使用和监管等方面的压力与挑战, 提出了加强农药监管工作, 修复生态环境, 促进农业可持续发展, 保障人畜安全和农产品质量安全及供给的策略。

关键词: 农药; 监督管理; 供给侧; 改革

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2016)08-06-04

2016年中央一号文件《关于落实发展新理念加快农业现代化实现全面小康目标的若干意见》中首次提到农业“供给侧改革”, 并进一步指出, “农业供给侧改革不是聚焦数量问题, 主要是结构和效益问题”, 指明了今年和“十三五”时期农业农村工作的具体思路。

近些年农业发展虽然取得了显著的成绩, 但总体看来, 问题不少。农业面源污染严重, 土壤、水等生态资源环境承载压力越来越大, 阻碍农业可持续发展。部分农产品供给出现结构性失衡, 农产品质量安全堪忧, 不能适应广

大民众对健康食品日益增长的需求。农产品竞争力不断减弱, 农业内外部压力增大, 迫切需要进行供给侧改革。供给侧改革就是从生产端的供给入手, 对症下药, 通过解放生产力, 提升效率, 促进经济发展。农业供给侧改革是农业转型发展的必然结果, 也是提升我国农业竞争力的主动选择, 更是适应和引领社会经济发展新常态的重大创新, 将极大促进农业的提质增效和竞争力的增强, 对于实现全面小康社会和农业现代化, 具有重要意义。改革的目标就是提高农业供给体系质量和效率, 使农产品供

收稿日期: 2016-06-12

作者简介: 周喜应, 男, 高级农艺师, 主要从事农药监督管理工作。联系电话: 010-59194005。

给数量充足,品种和质量满足消费者需要,真正形成结构合理、保障有力和品质优良的农产品有效供给。简单说,就是使农业生产更加符合市场,更加适应消费,更加提高效益和竞争力;使生产和消费两端,以及农业生产者和农产品消费者两方面都能够得到好处。改革就是进行创新,淘汰落后的生产模式,从农业生产的各个要素改起,为民众提供放心、安全、健康的农产品。农药是农业生产很重要的特殊投入要素,与降低农业生产成本、绿色发展、减少农业面源污染、保障农业可持续发展、保障农产品质量安全等关系重大。加强农药监管是农业供给侧改革能否取效的关键因素之一。

1 农药行业面临压力与挑战

2015年底召开的中央经济工作会议指出,“在适度扩大总需求的同时,着力加强供给侧结构性改革,着力提高供给体系质量和效率”。其核心在于提高全要素生产率,提高创新能力,提高投资有效性,加快培育新的发展动能,推动我国社会生产力水平整体改善,努力实现‘十三五’发展的良好开局。农药使用量“零增长”行动的有效实施,对农药行业提出了更高的要求。农药必须提高产品的质量,生产新型安全高效经济的产品。低端农药产品将大量减少,高效低毒环境友好型的农药将大受欢迎,且需求量会大幅增加。为了适应新形势的需要,农药企业必须对产品结构进行调整,加速开发高技术产品。还要积极拓展业务,延伸服务市场,提高服务水平,引导农民科学用药,运用“产品+服务”的生产经营模式,赢得发展空间。

1.1 平衡农业生产投入要素的压力 目前,我国农业生产受到价格“天花板”下压和生产成本“地板”抬高的双重制约,农产品供求结构失衡、生产成本过高、资源错配及透支利用等问题突出,国内国际大宗农产品价格持续倒挂,使得国内农业生产能力弱化,生产成本高企,农产品的竞争力低下。农业生产要素投入结构失衡是问题的症结之一,农药等农业生产投入

品大量不合理使用,甚至滥(乱)用,带来成本和生态双重压力,并危及我国农业的可持续发展。农业增产只能拼资源、拼消耗,耕地经营粗放,农业质量、效益和竞争力等不升反降。因此,迫切需要发展适度规模经营,推进统防统治,减少农药等农业生产投入品不合理使用,开展社会化服务,降低生产成本,提高农业效益和竞争力的农业供给侧改革。一要放弃“高投入、高产出”的掠夺经营习惯性做法,从根本上改变过去依靠物质资本等大量投入与扩张的粗放型增长方式,努力提高生产要素质量和优化生产要素组合。二要紧紧抓住提高农产品市场竞争力和实现农业可持续发展的“牛鼻子”,围绕市场需求进行农业生产,优化资源配置,扩大有效供给,增加供给结构的适应性和灵活性,化解供给侧结构性矛盾,形成有效益、可持续、符合广大民众消费需要的农产品供给体系。三要破解农药产品结构和效率方面存在的突出问题。过去农产品数量严重不足,在相当长时间里,过多地依赖于大量化学品的投入来增加产量,造成食品安全风险猛增。今年中央一号文件提出,“加大农业面源污染防治力度,实施化肥农药零增长行动,实施种养业废弃物资源化利用、无害化处理区域示范工程”。农药的减量控害和提高利用率势在必行。在国家和民众越来越多地关注食品安全的新常态下,农业生产必须寻找新的环境友好型的农业投入品,如生物农药等。

1.2 修复农业生态环境的压力 我国农业资源开发强度过大,利用方式粗放,农业发展过程中付出了资源环境代价。过度使用农药等不合理的高耗费低效率农业生产增长方式使得环境压力巨大,加上林地、草地、湿地被过度开垦,出现耕地质量下降、地下水超采、农业面源污染等问题。对此,中央农村工作会议明确提出,“绿色发展本是农业的天然功能,但目前很多追求眼前利益的做法与绿色发展相悖,需要及时纠正”。推动农业可持续发展,必须确立发展绿色农业就是保护生态的观念,加快形成资源利

用高效、生态系统稳定、产地环境良好、产品质量安全的农业发展新格局。使农产品供给更加有利于资源优势发挥、生态环境保护,更好地满足农业转型发展的需要,努力实现有效率有效益和供给可持续的中国特色农业现代化。

从加强农业面源污染治理入手,修复农业生态环境。由于“面广点多、源头分散、不易监测、难以量化”等,使得农业面源污染长期被忽视,已成为污染防治难点。第一次全国污染源普查结果显示,我国农业化学需氧量排放量为1 324.09万吨,占化学需氧量排放总量的43.7%。农业总氮、总磷排放量分别为270.46万吨和28.47万吨,分别占排放总量的57.2%和67.4%。虽然农业面源污染程度已十分严重,但各主要驱动因素仍然有增无减。就农药而言,我国有农药生产企业2 200多个,农药登记的有效成份660多种,发放产品登记证有效期内的近3.5万个,国内使用量(商品量)100万吨左右,出口量在160万吨以上,农药的生产和出口均居全球第一。由于农药生产企业的技术含量与境外先进企业比差距大,加上我国农业生产绝大部分是家庭小规模经营,农民科技种田素质不高,不能按照操作规程安全合理使用农药,农药的利用率低,部分的农药散落在环境。农业生产过程中不合理和不规范的使用大量化学农业投入品,使水环境、土壤环境、大气环境等都遭到不同程度地污染,也是造成农产品质量不安全的主要根源。

1.3 提高农产品质量安全水平的压力 随着农药等农业化学投入品从西方的全面引进和广泛应用,近几十年来,农用化学物质的大量投入,我国的农产品总量也大幅增长。但我国的食物安全问题日益突出,食品安全风险不断加大且更加隐蔽。面对庞大的分散的小规模的农产品生产者和巨大的农产品数量,普通民众不可能凭感官觉察食品中隐藏的安全问题,只有专业技术人员依靠仪器设备才能检测出风险因素。化解食品安全问题的重要途径也只能进行农产

品的供给侧改革和治理,主动提供安全的农产品。调整农产品结构,提升有机农产品、绿色农产品和无公害农产品的比重。大力推进标准化生产、品牌化营销,着力提升农产品质量安全水平,提高广大消费者对农产品供给的信任度,适应人们消费升级的需要。

2 农药监管策略

突破当前农业发展瓶颈,推进农业供给侧改革,必须始终坚持农业可持续发展的科学理念,加大农业生产投入品监管力度。首先要完善农药监管法律法规体系,使监管和农业面源污染防治等有法可依,有章可循。其次是建立监管和防治农业面源污染的政策扶持体系,增强农业生产者的环保意识,加大公众参与力度;鼓励减少农药等使用量,探索富有灵活性、针对性的奖励性经济措施。加大基层农业机构公益性的培训与推广服务力度,广泛开展宣传和广大农业生产者参与的科学用药及防治农业面源污染等技术方面的培训。通过发展适度规模经营,减少农药等农业化学投入品不合理使用,开展社会化服务等,降低生产成本,提高农业效益和竞争力。

2.1 坚持绿色发展理念不动摇 绿色发展是农业供给侧结构性改革的重要内容。保护生态环境是现代农业发展的前提,农业绿色发展,才能保障农产品供给的可持续。有效建设绿水青山,用科学有效和节约集约的农业投入,优化农业技术和管理,生产优质安全的农产品,才能形成资源利用高效、产品质量安全的农业发展新格局。大力减少农业面源污染,降低农业生产的生态环境资源成本,实施山水林田湖生态保护和修复工程,扩大退耕还林还草,留住青山绿水,才能实现改善生产环境和修复生态环境的目标。开展循环农业建设,提高农业废弃物资源化利用率和农药等使用效率,深入开展农药减量控害行动,促进农业资源永续利用和生产生态协调发展,提高农业可持续发展能力。加快生态农业建设,是绿色发展理念的具

体体现。建立耕地轮作制度,实现用地和养地相结合,促进农业可持续发展。

保护和高效利用农业资源,推动农业绿色发展,补农业生态环境之短。一要完善相关法律法规,健全我国食品安全生产体系和农产品质量安全保障体系,探索中国特色的农业绿色发展路径和模式。二要完善绿色食品生态环境质量标准、绿色食品生产操作规程和绿色食品包装贮运标准。三要开拓绿色创新发展思路,建立农业面源污染减排与防治的有效机制,促进农业发展由主要依靠资源消耗型向资源节约型、环境友好型转变,走产出高效、产品安全、资源节约、环境友好的现代循环农业发展道路。到2020年控制住农业用水浪费和总量过大的现象;实现化肥、农药使用量零增长;畜禽粪便、农作物秸秆、农膜基本资源化利用,有效遏制农业面源污染加剧的趋势,实现国家提出的“一控两减三基本”目标。

2.2 推进农药减量控害行动不松懈 农药是现代农业不可或缺的特殊农业生产资料,是保障农产品有效供给的关键因素之一,过量施用又会造成面源污染,影响生态环境。因此,要大力推广科学合理用药,减少农药面源污染,做到“绿水青山”和农业可持续发展。坚持减量与增效并重,在减少农药使用量的同时,大力提高农药的利用效率。整体推进农药减量控害的使用量零增长行动的开展,全面实施绿色植保、农作物病虫害统防统治、高毒农药替代等项目,将过量施用的农药减下来,促进农业增产和农民增收,降低农业成本提质增效。

坚持问题导向,确保减量控害行动取得实效。当前农药在产品结构、生产使用、经营服务等方面存在的问题十分突出,施药机械也很落后。一要彻底改变我国农药产品结构不合理,技术含量低的问题。大量削减低质同质化严重及高毒高风险的化学农药产品,以新型高效经济环境友好型农药替代。二要加快用药方式的转变。坚持绿色植保,科学植保,构建病

虫监测预警体系,因地制宜推进统防统治,应用农业防治、生物防治、物理防治等绿色防控技术。

目前我国农药市场问题凸出,相同有效成分的同质化产品出现了日益激烈的白热化竞争,有些小宗作物无药可用。对农药行业而言,产品研发和创新是供给侧改革的关键,要将农药使用量零增长这一目标真正落地,农药企业的作用不可或缺。必须淘汰落后产能,加速开发高技术产品,提高产品品质和质量,生产新型高效低风险农药等。农资经销商也必须向服务商转变,通过技术培训、试验示范、现场指导等形式的服务,从植保服务中有效拓展市场空间,针对目前农民打药效率低、防效差、人难找等难题,从卖农药到农民手里转变为把农药喷施到农民田里,着实解决农业科技推广服务“最后一公里”问题。

2.3 加大科技推广力度不降低 加大科技推广应用力度,促进农业供给侧改革顺利进行。优化创新环境,推进机制体制创新。一要要强化农业科技基础条件和装备保障能力建设,提升农业结构调整的科技水平,加大农业科技开发创新力度。通过农业科技创新和优化科技体制机制建设,全面提升农业科技基础实力、创新能力和转化效力。二要积极开展现代农业示范,促进科技成果转化。加快新技术、新品种、新模式、新设施的引进和示范推广,大幅提高农业供给效率。三要培育新型农业经营主体和新型农业服务主体,发展适度规模经营,实现农业集约经营增长方式。培训新型农民,引导鼓励农业科技人员、具有经营管理知识的人才、大中专毕业生、农民技术员领办创办新型农业经营主体,彻底改变目前农业生产者科技种田素质低和自我发展能力弱的被动状态。加快培育职业农民和新型农业经营主体,发展社会化服务组织,扶持统防统治的社会化服务组织。还要注重电子商务和物联网的发展对加强农药监管,促进农业供给侧改革的作用。

2004~2015年蚊香获证登记 试验情况分析

辛 正¹, 朱春雨², 王 东¹, 王永明¹, 张 晓¹, 刘守钦^{1*}

(1.济南市疾病预防控制中心, 山东 济南 250021; 2.农业部农药检定所, 北京 100125)

Analysis on the Laboratory Efficacy Tests of Mosquito-fighting Products Registered During 2004 to 2015

Xin Zheng, Wang Dong, Wang Yongming, Zhang Xiao, Liu Shouqin (Jinan Center for Disease Control and Prevention, Shandong Jinan 250021, China)

Zhu Chunyu (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: To analyze the current situation and development characteristics of mosquito-fighting products in our country. The samples were collected and selected from all public health insecticides registered during 2004~2015 and the investigation was conducted on the formulation type, amount, active ingredient and effective duration. The registered mosquito-fighting products accounted for 20%~40% of all samples. Mosquito coils showed a downward trend while vaporizing mat products maintained stable growth and liquid vaporizer showed a significant rising trend. Pyrethroid was the main used active ingredients and the usage of pyrethroid with fluorine has increased gradually. Mosquito-fighting products are an important part of public health insecticides. The research on the related active ingredient, effective duration and application method are continued to meet the needs of the market.

Key words: mosquito-fighting products; registration; active ingredient; development characteristics

摘 要: 分析蚊香在我国的发展现状与特点。收集并筛选2004~2015年接收检测的蚊香样品, 调查样品剂型、数量、有效成分、持效时间等。获证登记的蚊香数量占有样品的比例基本稳定在20%~40%; 盘式蚊香呈逐渐下降趋势, 电热片蚊香总体保持稳定发展, 电热液体蚊香呈显著上升趋势; 以拟除虫菊酯类杀虫剂为主要有效成分, 氟类菊酯的使用比例逐渐增大。蚊香是卫生杀虫剂的重要剂型, 其有效成分、使用时间、使用方式等方面均在不断地研发以满足市场需求。

关键词: 蚊香; 获证登记; 有效成分; 发展特点

中图分类号: S482.3

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2016)08-10-04

收稿日期: 2016-06-16

作者简介: 辛正, 男, 主任医师, 主要从事消毒监测与病媒生物防制工作。E-mail: xinzhen121@163.com。

通讯作者: 刘守钦, 男, 主任医师, 主要从事预防医学相关工作。E-mail: 75530715@qq.com。

蚊香是一种人人皆知的家庭卫生用杀虫剂,是将具有适宜挥发性的有效成分通过不同的方式施于不同性质的载体之上,采用适宜的助挥发方式,使有效成分在一定时间内,持续均衡地挥发,起到趋避或杀灭蚊虫的作用^[1]。我国是蚊香生产和消费大国,蚊香产品销路日趋旺盛,制香量居世界前列^[2]。本研究以国家农业部卫生杀虫剂定点实验室—济南市疾病预防控制中心2004~2015年接收检测的卫生杀虫剂样品为研究对象,调查获证登记的不同剂型的蚊香产品数量、有效成分及复配类型等,以期获得蚊香在我国的发展现况与特点。

1 材料与方法

1.1 资料来源 2004~2015年济南市疾病预防控制中心接收检测的卫生杀虫剂样品资料均来自本中心消毒监测与病媒生物防制所。

1.2 分析方法 将蚊香样品从历年检测的样品中筛选出来,用Excel 2010软件对2004~2015年接收检测的蚊香进行汇总分析并作图。

2 结果

2.1 检测样品数量 2004~2015年济南市疾病

预防控制中心共接收检测样品1 154个,其中蚊香样品334个,占有所有样品的28.9%,仅次于杀虫气雾剂。从图1中可以看出,除了2005和2006年蚊香样品比例相对较低,其他年份获证登记的蚊香样品数量占有所有样品的比例基本稳定在20%~40%。2004~2009年所占比例平均为24.7%,而2010~2015年该比例上升为32.6%。

2004~2015年获证登记的盘式蚊香178个,占蚊香类样品的53.3%。从图2中可以看出,盘式蚊香的获证登记检测呈现逐渐下降趋势,2015年比例降到最低,占有所有样品的13.6%。

2004~2015年获证登记的电热片蚊香68个,占蚊香类样品的20.4%。从图3中可以看出,电热片蚊香的获证登记检测情况呈锯齿形发展,2004~2009年所占比例平均为15.6%,而2010~2015年该比例略升为22.3%。

2004~2015年获证登记的电热液体蚊香86个,占蚊香类样品的25.7%。从图4中可以看出,电热液体蚊香的获证登记检测呈明显上升趋势,2015年比例达到最高,占有所有样品的81.8%。

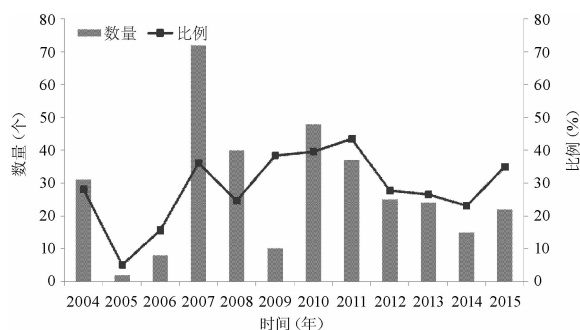


图1 2004~2015年接收检测的蚊香样品数量

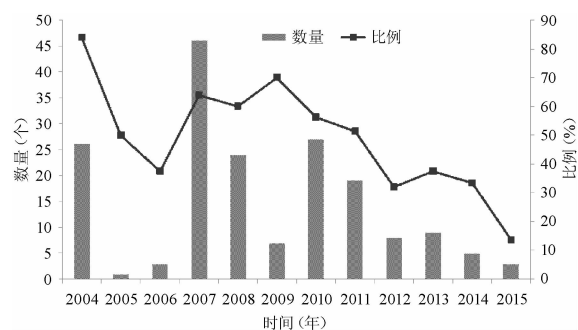


图2 2004~2015年接收检测的盘式蚊香样品数量

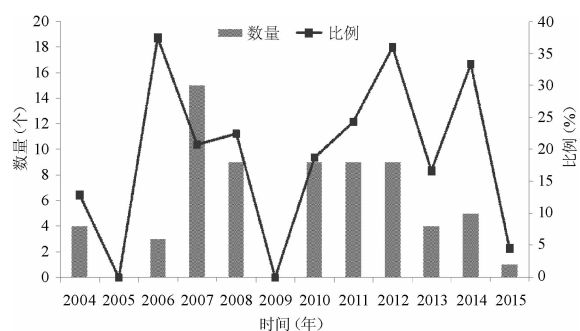


图3 2004~2015年接收检测的电热片蚊香样品数量

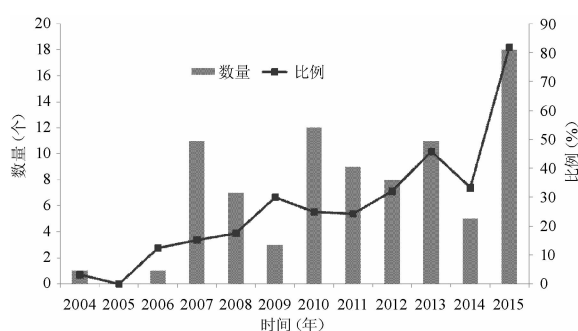


图4 2004~2015年接收检测的电热液体蚊香样品数量

除了盘式蚊香、电热片蚊香、电热液体蚊香3种剂型, 2005和2006年分别接收检测1个电热固液蚊香样品, 仅占有所有样品的0.6%。

2.2 有效成分种类 2004~2015年接收检测的蚊香样品有效成分共11种, 分别为烯丙菊酯、富右旋反式烯丙菊酯、ES-生物烯丙菊酯、炔丙

菊酯、右旋反式炔丙菊酯、除虫菊素、环戊烯丙菊酯、四氟甲醚菊酯、四氟苯菊酯、氯氟醚菊酯和七氟甲醚菊酯, 均属于拟除虫菊酯类杀虫剂(表1)。其中, 氯氟醚菊酯、富右旋反式烯丙菊酯、炔丙菊酯、四氟甲醚菊酯和四氟苯菊酯所占的比例相对较高。

表1 2004~2015年接收检测3类蚊香样品的有效成分

剂型	有效成分										
	烯丙菊酯	富右旋反式烯丙菊酯	ES-生物烯丙菊酯	炔丙菊酯	右旋反式炔丙菊酯	除虫菊素	环戊烯丙菊酯	四氟甲醚菊酯	四氟苯菊酯	氯氟醚菊酯	七氟甲醚菊酯
盘式蚊香	22	54	15	5	0	1	2	22	24	25	16
电热片蚊香	2	12	6	40	2	0	0	5	7	22	0
电热液体蚊香	0	3	4	19	0	0	0	16	11	28	0
合计	24	69	25	64	2	1	2	43	42	75	16

2.3 有效成分复配类型 在334个蚊香样品中, 仅62个样品采用二元复配, 占18.6%。其中, 盘式蚊香、电热片蚊香和电热液体蚊香二元复配的数量分别为24、34和4个。

3 讨论

济南市疾病预防控制中心自1998年成为农业部认证的卫生用杀虫剂获证登记药效鉴定定点实验室之一, 负责接收检测全国卫生杀虫剂生产企业的产品药效。2003~2015年每年平均接收检测89个样品, 位居全国前列, 主要包括蚊香、气雾剂、滞留喷洒类药剂、饵剂、防蛀剂等。利用本中心历年检测的样品资料进行分析, 虽然具有一定片面性, 但仍可以反映卫生用蚊香产品在我国的发展特点。

2003年接收检测卫生杀虫剂样品53个, 未检测蚊香样品。2004~2015年接收检测的蚊香占卫生杀虫剂的28.9%, 仅次于杀虫气雾剂, 表明蚊香是一类常用的卫生杀虫剂, 在人类驱、灭蚊的斗争中起到重要作用。从艾草蚊香、简易蚊香到盘式蚊香、电热蚊香, 蚊香在我国的发展历经百年, 从未出现任何一种剂型能够取代蚊香。从12年的检测数据来看, 蚊香剂型所占

的比例基本维持在20%~40%之间, 表明蚊香作为人类青睐的卫生杀虫剂拥有较为稳定的市场空间和潜力, 势必在今后一定时期内继续稳定地发展。

随着工业经济的繁荣和居住条件的改善, 蚊香工业向着持效时间长、清洁又安全的方向发展^[3]。目前, 蚊香类产品主要包括盘式蚊香、电热片蚊香、电热液体蚊香, 占有所有蚊香产品的99.4%。盘式蚊香是蚊香的鼻祖, 从有烟蚊香到微(无)烟蚊香, 由于生产工艺、配方、材料的不断地改进, 盘式蚊香在蚊香类产品中仍占据一半的份额, 这也与蚊香剂型向电热蚊香过渡过程中, 受经济条件、居住环境、地域习俗等诸多方面的制约有关, 给盘式蚊香在今后一段时间内的生存发展提供了空间和市场。随着电热蚊香的兴起, 盘式蚊香在蚊香类产品中的比重逐渐下降, 2004~2009年所占比例为60.9%, 2010~2015年所占比例显著下降为37.3%。电热片蚊香是电热蚊香的第一代产品, 经过20多年的发展, 该剂型已在蚊香产品中占有一席之地, 2004~2015年的检测数量占蚊香类产品的1/5。为了延长持效时间、增强稳定性能, 电热

液体蚊香作为第二代电热蚊香产品应运而生,在蚊香产品中的比例由2004年的3.2%增加到2015年的81.8%,表明电热液体蚊香越来越受大众喜爱,其市场需求在逐渐扩大。从检测数据上看,获证登记的电热液体蚊香检测的持效时间仍有较大差距,最长持效时间(1 200h)与最短持效时间(240h)相差5倍,336、360和480h是常见的检测持效时间,占有所有样品的67.7%。电热固液蚊香于20世纪90年代研制成功^[4],比电热片蚊香的持效时间长,比电热液体蚊香更易贮存运输,而2012年间仅接收检测2个电热固液蚊香样品。与电热固液蚊香一样,电热膜浆蚊香^[5]、电热带式蚊香^[6]等新型电热蚊香虽然已经研发,但均没有在市场上得以推广应用,可能与电热片蚊香、电热液体蚊香的生产工艺更加成熟有关。

自拟除虫菊酯类杀虫剂研发应用以来,因其适宜的蒸气压、高效、低毒等优势,成为蚊香类产品的主要杀虫成分^[7]。烯丙菊酯和炔丙菊酯类杀虫剂是最早应用于蚊香的有效成分,随着拟除虫菊酯类杀虫剂的发展,氟类菊酯逐渐占据了主导地位^[8-10]。资料显示,以四氟甲醚菊酯、四氟苯菊酯、氯氟醚菊酯和七氟甲醚菊酯为有效成分的蚊香占有所有蚊香样品比例达到48.5%,这一比例也将因市场需求而变得越来越大。与气雾剂不同,蚊香对有效成分的选择多是以单剂为主,仅18.6%的蚊香采用二元复配方式以达到降低成本、提高药效的目的。目前,氟类菊酯的应用完全可以满足蚊香市场的需求,但随着靶标害虫抗药性的发展、杀虫剂使用寿命的缩短,现用的有效成分蚊虫防制效果将降低,因此不应忽视对蚊香有效成分及使用工艺的研发。

本研究分析了蚊香剂型、有效成分的发展

特点,表明蚊香在百年的发展过程中,在外形、使用时间、使用方式等方面都经历了较大的演变。然而,因资料有限,蚊香的重要组分—香精的使用特点无法分析。因蚊香产品要注重燃烧后的效果,蚊香用香精的流行趋势虽然跟随香水香精的发展,但选择性仍受到很大限制,甚至还需考虑对杀虫剂的增效作用^[11]。随着电子技术、用香技术、缓释技术及有效成分的研发,蚊香工业将沿着更安全、更节约、更便捷、更高效的方向发展。

参考文献

- [1] 麻毅,辛正,秦孝明,等.中国蚊香[M].吉林:吉林科学技术出版社,2012:15.
- [2] 麻毅.百年蚊香 蚊香百年[J].中华卫生杀虫药械,2005,11(5):363-363.
- [3] 麻毅.中国蚊香工业的发展概况与挑战[J].中华卫生杀虫药械,2014,20(5):401-405.
- [4] 黄清臻,徐之明,周广平,等.电热固液蚊香的研制与应用[J].医学动物防制,1994,10(2):87-91.
- [5] 林立丰,卢文成.1种新型电膜浆蚊香的药效观察[J].医学动物防制,1998,14(4):11-13.
- [6] 汤国民.电热纸带蚊香的研制[J].中华卫生杀虫药械,2000,6(1):30-32.
- [7] 姜志宽,张桂林.拟除虫菊酯在卫生害虫防治中的应用[J].中华卫生杀虫药械,2007,13(5):307-311.
- [8] 贾炜,赵鹏,唐定龙,等.氯氟醚菊酯在液体蚊香剂型中的应用研究[J].中华卫生杀虫药械,2013,19(4):278-281.
- [9] 陈宝怀.蚊香中七氟甲醚菊酯的气相色谱分析[J].中华卫生杀虫药械,2015,21(2):143-144.
- [10] 谭伟龙,杨大远,王天桃,等.水溶媒剂型在蚊香系列的应用研究[J].中华卫生杀虫药械,2014,20(3):216-219.
- [11] 谢杰.蚊香香精的调配和选香[C].第九届中国香料香精学术研讨会,2012:225-227.

玉米田除草剂登记情况及趋势分析

夏 文¹, 袁善奎², 聂东兴², 白小宁²

(1. 中国农业大学植物保护学院, 北京 100094; 2. 农业部农药检定所, 北京 100125)

Overview and Analysis of Herbicides Registered on Corn

Xia Wen (Plant Protection College, China Agriculture University, Beijing 100094, China)

Yuan Shankui, Nie Dongxing, Bai Xiaoning (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: By December 2015, the total of 395 herbicides have been registered on corn field in China, which accounts for 73% of all registered herbicides. Among them, the number of those containing single active ingredient are 805, covering 36 active ingredients. The number of the mixed for mulations are 590, covering 80 active ingredients. Nicosulfuron were formulated up to 210 products containing single active ingredient and ranked No 1 among the 36 active ingredients. The mixture of nicosulfuron and atrazine are co-formulated most often with the total of 109 formulas, and the dominated formulation type is OD (oil dispersion).

Key words: corn field; herbicide; registration status

摘 要: 草害是制约玉米田高产稳产的因素之一。截至2015年12月, 玉米田除草剂共登记1 395个产品, 占玉米田登记药剂的73%。其中单剂805个, 混剂组合590个。按制剂有效成分统计, 涵盖36个单剂品种, 80个混剂品种。其中登记最多的单剂有效成分为烟嘧磺隆, 共210个产品, 混剂有效成分为烟嘧磺隆·莠去津, 109个配方。剂型主要以可分散油悬浮剂为主。

关键词: 玉米田; 除草剂; 登记现状

中图分类号: S482.4

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2016)08-14-05

玉米是我国的主要粮食作物之一, 自2002年起播种面积已超过小麦, 2013年达5.4亿亩^[1]。玉米田杂草常年发生面积在3.5亿亩次以上, 每年可造成玉米损失约95亿公斤, 对玉米生产构成了严重威胁。本文通过查询统计, 系统介绍和分析了我国玉米田除草剂产品登记现状及发展趋势, 以期为玉米田除草剂的研发和登记推

广提供参考。

1 玉米田除草剂登记情况统计

1.1 产品数量统计 截至2015年12月底, 玉米田上共登记农药产品1 910个, 其中: 杀虫剂359个, 占19%; 杀菌剂125个, 占7%; 除草剂1 395个, 占73%; 其他31个, 占1% (图1)。可见, 玉米田登记的农药类别主要以除草剂为主。

收稿日期: 2016-05-09

作者简介: 夏文, 女, 硕士, 主要从事农药毒理学及抗药性研究。E-mail: xiawen307@163.com。

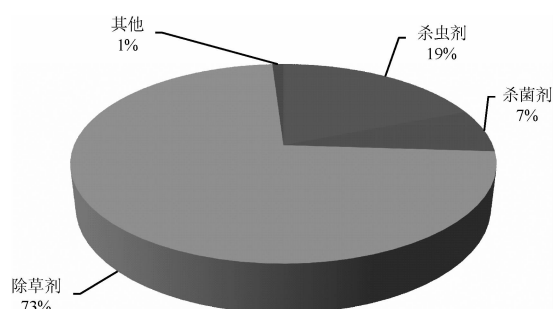


图1 玉米田上登记的农药产品结构

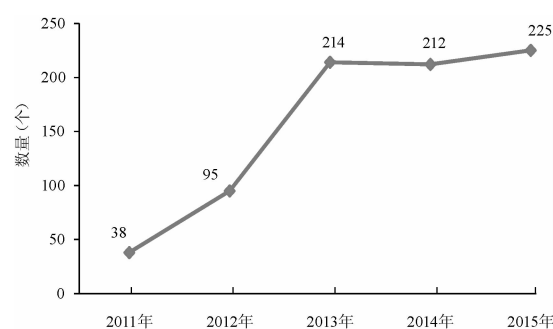


图2 2011-2015年玉米田除草剂产品登记数量变化

近年来，玉米田除草剂登记产品数量呈上升趋势，本文统计了2011-2015年玉米田除草剂登记数量。由图2所示，2013年玉米田登记除草剂较前两年显著增多，之后保持平稳，显示出企业对玉米田除草剂关注度和研发能力的提升。

1.2 登记品种统计 玉米田登记的除草剂共有

116个品种，其中单剂36个，混剂组合80个。登记最多的单剂品种是磺酰脲类选择性茎叶处理剂烟嘧磺隆，共210个产品，其次是乙草胺，为酰胺类选择性土壤处理剂，再次是莠去津、硝磺草酮等品种。这4种单剂也是目前使用最多的产品。登记数量居前10位的单剂品种数量及比例（表1）。

表1 玉米田除草剂单剂有效成分登记数量

序号	有效成分	数量 (个)	比例 (%)
1	烟嘧磺隆	210	26
2	乙草胺	159	19
3	莠去津	154	19
4	硝磺草酮	78	9
5	异丙甲草胺	28	3
6	二甲戊灵	27	3
7	2,4-滴丁酯	20	2
8	噻吩磺隆	13	1
9	2甲4氯钠	11	1
10	氯氟吡氧乙酸异辛酯	10	1

玉米田登记除草剂混配制剂产品590个，涉及80种不同有效成分的混剂配方。登记最多的混

剂品种是烟嘧磺隆·莠去津，共有109个产品，登记数量居前10位的混剂品种数量及比例（表2）。

表2 玉米田除草剂混剂有效成分登记数量

序号	有效成分	数量 (个)	比例 (%)
1	烟嘧磺隆·莠去津	109	18
2	异丙草胺·莠去津	61	10
3	硝磺草酮·莠去津	58	9
4	乙草胺·莠去津	33	5

续表

序号	有效成分	数量(个)	比例(%)
5	2,4-滴丁酯·乙草胺	26	4
6	乙草胺·莠去津·2,4-滴丁酯	25	4
7	丁草胺·莠去津	23	3
8	硝磺草酮·烟嘧磺隆·莠去津	17	2
9	甲草胺·乙草胺·莠去津	14	2
10	烟嘧磺隆·莠去津·氯氟吡氧乙酸	14	2

玉米田登记二元混配除草剂产品417个, 包括 剂173个, 涵盖42种配方。其中, 乙草胺、莠去津、38种配方 (表3)。玉米田上已登记三元混配除草 2,4-滴丁酯复配次数最多, 产品25个 (表4)。

表3 玉米田二元除草剂有效成分登记数量及比例

序号	有效成分	数量(个)	比例(%)
1	烟嘧磺隆·莠去津	109	26
2	异丙草胺·莠去津	61	15
3	硝磺草酮·莠去津	58	14
4	乙草胺·莠去津	33	8
5	2,4-滴丁酯·乙草胺	26	6
6	丁草胺·莠去津	23	6
7	噻草酮·乙草胺	12	3
8	扑草净·乙草胺	11	3
9	磺草酮·莠去津	9	2
10	异丙甲草胺·莠去津	8	2

表4 玉米田三元除草剂有效成分登记数量及比例

序号	有效成分	数量(个)	比例(%)
1	乙草胺·莠去津·2,4-滴丁酯	25	14
2	硝磺草酮·烟嘧磺隆·莠去津	17	10
3	甲草胺·乙草胺·莠去津	14	8
4	烟嘧磺隆·莠去津·氯氟吡氧乙酸	14	8
5	扑草净·乙草胺·2,4-滴丁酯	12	7
6	烟嘧磺隆·乙草胺·莠去津	9	5
7	烟嘧磺隆·莠去津·异丙草胺	9	5
8	乙草胺·噻草酮·2,4-滴丁酯	9	5
9	硝磺草酮·乙草胺·莠去津	6	3
10	硝磺草酮·异丙草胺·莠去津	6	3

1.3 登记剂型统计 玉米田除草剂登记剂型最多的是可分散油悬浮剂,有391个产品,占除草剂制剂总数的28%,其次是乳油和悬浮剂,登记数量分别为334个和232个,分别占除草剂制剂总数的23%和16% (图3)。

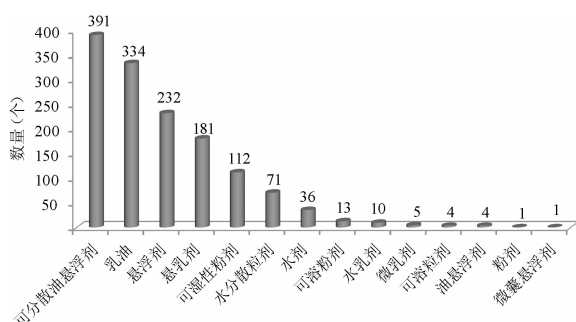


图3 玉米田除草剂不同剂型产品的登记情况

1.4 登记品种类型分析 玉米田除草剂按作用机理分为光合作用抑制剂、乙酰乳酸酶合成抑

制剂、对羟基苯基丙酮酸双氧化酶抑制剂、极长链脂肪酸抑制剂等。按使用方法分为土壤处理剂、茎叶处理剂。目前登记于玉米田土壤处理剂的有668个产品,于杂草出苗前使用;茎叶处理剂有715个产品,于杂草出苗后使用 (表5)。莠去津为土壤兼茎叶处理剂,早期登记产品多与乙草胺、2,4-滴丁酯等混配,用作土壤处理,近年与烟嘧磺隆、硝磺草酮等品种混配居多,用作茎叶处理。

2 玉米田除草剂登记趋势分析

2.1 登记数量和比例呈上升趋势 随着我国现代农业发展,种植业呈规模化、集约化转变,农村劳动力锐减,快速、高效、低成本,成为现代农业产业体系中不可缺少的重要环节。化学除草已经成为当前不可或缺、使用广泛的除草技术,目前玉米上登记的农药,除草剂占70%以上,并且登记产品数量日益增加。

表5 玉米田已登记除草剂的主要类别

土壤处理剂		茎叶处理剂	
单剂	混剂	单剂	混剂
乙草胺	异丙草胺·莠去津	烟嘧磺隆	烟嘧磺隆·莠去津
莠去津	乙草胺·莠去津	硝磺草酮	硝磺草酮·莠去津
异丙甲草胺	丁草胺·莠去津	2甲4氯钠	硝磺草酮·烟嘧磺隆·莠去津
二甲戊灵	乙草胺·2,4-滴丁酯	氯氟吡氧乙酸	烟嘧磺隆·莠去津·氯氟吡氧乙酸
2,4-滴丁酯	乙草胺·莠去津·2,4-滴丁酯	噻吩磺隆	烟嘧磺隆·莠去津·异丙草胺
异丙草胺	乙草胺·噻草酮·2,4-滴丁酯	麦草畏	磺草酮·莠去津
2,4-滴异辛酯	异丙甲草胺·莠去津		烟嘧磺隆·乙草胺·莠去津
			硝磺草酮·异丙草胺·莠去津

2.2 混剂产品的研发呈多元化发展 玉米田除草剂配方多,联合作用防控杂草效果好。玉米田共登记除草混剂产品590个,包含80种混剂配方,其中二元配方38种,三元配方42种。长期使用单一除草剂对后茬作物安全性易造成危害,玉米田化学除草混配已成为玉米生产的重要环节。如三氮苯类除草剂莠去津,复配频次最高,可以有效防治一年生阔叶杂草和一年生禾本科

杂草,防效好,但残效期长、影响后茬作物安全,宜与乙草胺、烟嘧磺隆等混用,提高除草效果和对后茬作物的安全性。

2.3 主要品种及其使用技术逐步发展 早期玉米田除草以土壤处理为主导,常见品种有乙草胺、莠去津、2,4-滴丁酯、异丙甲草胺等及其混剂品种。该类除草剂使用效果受气候条件影响较大,若遇气候干旱、墒情差时,封闭除草效

果不理想；烟嘧磺隆的问世加快了化学除草向茎叶处理方向发展，常用品种有烟嘧磺隆、硝磺草酮、氯氟吡氧乙酸异辛酯等。但单剂品种杀草谱尚存局限。当前，茎叶处理剂混配制剂品种以及茎叶与土壤处理剂混配制剂品种成为登记热点，如烟嘧磺隆·莠去津、硝磺草酮·烟嘧磺隆·莠去津等。但是，不同除草剂的作用特性、使用技术存在差异，因此推广中针对不同混配制剂品种，制定安全合理的使用技术要点尤为重要。

综合近年来玉米田除草剂研发、登记及应用情况，我们可喜地看到除草剂产品数量及比例逐年增加，使用技术日趋成熟，苯唑草酮、

氨唑草酮、异噁唑草酮、噻酮磺隆等一批作用方式独特、防效突出的除草剂品种陆续问世，在农业生产中发挥着重要作用。同时我们也应清醒地认识到，我国玉米田除草剂的研发登记仍存在诸多不足，创制品种稀少、同质化登记严重、产品研发一窝蜂等问题突出。现代农业生产对除草剂的合理应用提出了更大的挑战，这就要求生产企业本着前瞻、创新、务实的态度，研发登记一批符合不同地区主要杂草、难防杂草与抗性杂草防治需求，高效广谱、安全环保的除草剂品种，促进玉米田除草剂多元化发展，为农田化学除草与可持续发展农业提供可靠保障。

欧洲议会敦促优先批准生物农药使用

欧洲议会在本月通过的两个决议中提出，生物农药和其他“低风险”的农用化学品应在欧盟的评估和审批流程中被优先考虑。其中一个决议是由议会农业委员会起草的技术解决方案，其呼吁欧洲委员会确定“明确的标准”，定义低风险活性成分。同时呼吁建立一个行动计划和专家小组致力于“更可持续的有害生物管理系统”。另一项“关于加强农场管理创新”的决议则对上述呼吁进行了积极回应。

技术解决方案的报告员，英国议员安西娅麦金泰尔，敦促欧盟成员国的农业部门、学术

界和植物育种专家共同努力致力于这一目标。该技术解决方案高度关注，由于继续使用已过时的国家审批方法，农药产品审批的地理分布系统并没有真正起到作用。此外，“协调一致”的原则要求保证不同成员国对产品的一致认可。欧洲议会强调“迫切需要”审查农药立法的实施情况。创新决议在呼吁持续发展新的植物育种技术的同时，强调“要警惕新品种的化学依赖性”。

(武丽芬 译自《Agrow》No.20160620)

3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙烯基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑的合成研究

陆 阳¹, 陶京朝², 周志莲³, 张志荣⁴

(1.信阳农林学院有机化学教研室, 河南 信阳 464000;

2.郑州大学化学系, 河南 郑州 450001;

3.河南科易集团新药研究开发中心, 河南 信阳 464000;

4.河南富邦农药化工公司, 河南 信阳 464000)

Research on Synthesis of 3-[2-(4-phenyl)-1-(3,3-dimethyl-oxoration-Butyl-enthylene)]-2- Cyanoimino-1,3-thiazole

Lu Yang (Office of Organic Chemistry, Xinyang Agriculture College, Henan Xinyang 464000, China)

Tao Jingzhao (Chemistry Department of Zhengzhou University, Henan Zhengzhou 450001, China)

Zhou Zhilian (New Drug Research and Development Center Henan KeYi Group, Henan Xinyang 464000, China)

Zhang Zhirong (Henan Province FuBang Pesticides Chemical Engineering Company Manager, Henan Xinyang 464000, Chian)

Abstract: The synthesis of 2-Methyl 2-Methylthio-4-trifluomethyl Benzoate was studied in this paper. The molar ratio, solvent, temperature and catalyst during reaction were compared and the reaction steps were optimized, and a higher yield synthesis route was established. New thiazole derivatives were designed, synthesized and identified by ¹H NMR, IR or GC-MS. The total yield of the three-step reaction was 37.3%. The technology reduced the cost and pollution to the environment, with good development prospect and market Competitiveness.

Key words: nicotinic insecticide; thiazole derivatives; synthesis

摘 要: 本文研究了3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙烯基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑的合成方法, 对反应的各个步骤中的投料摩尔比、溶剂、温度和催化剂进行了对比, 优化了反应步骤, 总结出了产率较高的合成路径。设计合成了未见报道的新型噻唑

收稿日期: 2016-05-17

作者简介: 陆阳, 男, 硕士, 讲师, 主要从事农药研发及有机教学和实验工作。联系电话: 13939784699。

衍生物类化合物, 其结构经红外光谱、氢核磁共振和气质联用谱图确认, 总收率为37.3%。

该合成技术降低了成本, 减轻了对环境的污染, 具有很好的发展前景和市场竞争能力。

关键词: 新烟碱类杀虫剂; 噻唑衍生物; 合成

中图分类号: S482.3

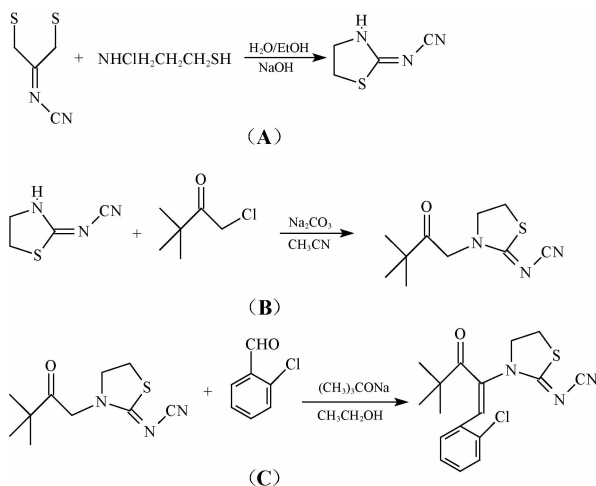
文献标识码: A

文章编号: 1002-5480 (2016)08-19-07

化学农药自诞生以来, 为有害生物的控制做出了不可磨灭的贡献, 它消灭了许许多多的农业有害生物、媒介有害生物, 为人类的粮食和健康提供了一定的保障。随着人们环境意识的提高, 未来农药的发展趋势会朝着绿色、环保、高效的方向发展^[1-6], 绿色农药正被人们所接受, 绿色农药包含以下特点: 第一有很高的生物活性, 对有害生物的药效高, 使用量少; 第二选择性高, 对非靶标生物无毒或毒性极低, 第三施用后无残留或极少的残留可以在短期内分解为对自然界无害的物质。近年来以新烟碱类杀虫剂为代表的含氮杂环化合物成为了杀虫剂研究领域的热点。新烟碱类杀虫剂是近些年来绿色农药的研究热点, 其分子结构中的五元杂环化合物中的噻唑具有高效性和较好的选择性, 很高的应用价值。噻唑环内含有硫、氮杂原子, 具有丰富的电子效应, 可以形成氢键, 也可以与金属配位、形成 $\pi\pi$ 堆积和静电和疏水作用等, 是杂环化合物中一类重要的五元杂环化合物^[7-15], 本文在查阅了大量文献的基础上, 经结构修饰和改造, 设计合成了未见文献报道的含有噻唑环的化合物, 并对 3-氰甲基噻唑-2-亚氨基氨基氰类衍生物的合成工艺进行了探讨, 提出了产率较高的方案, 对合成的化合物进行了 (IR)、核磁氢谱 (¹H NMR) 和气相色谱和质谱联用 (GC-MS) 等方法验证了其结构的正确性。噻唑类化合物表现出高效广谱的抗真菌、抗细菌和抗病毒活性。自上世纪90年代以来越来越受到人们的广泛关注, 随着人们研究的不断深入, 开发出高效、低毒、低残留的农药新品种是大有希望的。

以 α -巯基乙胺和氰基亚胺肟酸二甲酯为原料, 先进行环化 (副产物为甲硫醇), 再让产物与 1-氯频呐酮反应 (氮烷基化), 其产物再利用

Knoevenagel 缩合和邻氯苯甲醛反应 (副产物为水), 生成目标化合物, 其中所有溶剂均可循环使用。化程式为:



1 实验部分

1.1 仪器和药品

1.1.1 仪器 IR用FT-8000红外光谱仪 (KBr压片), PE-2400型元素自动分析仪, HP 5989A质谱仪E150-400 (EI), Bruker AVANCE400核磁共振仪 (以TMS为内标物), SGW X-4显微熔点测定仪 (温度计已校正), Agilent 1200 Series 型液相色谱仪 (HPLC)。

1.1.2 药品 氰亚胺基肟酸二甲酯, 2-氨基乙硫醇盐酸盐, 氢氧化钠, 乙醇, 氯代频呐酮, 邻氯苯甲醛, 叔丁醇钠, 碳酸钠, 乙腈。试剂为分析纯或化学纯, 试剂购自中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 合成方法

1.2.1 环合反应2-氰基亚胺-1,3-噻唑烷 (A) 的合成 在装有电动搅拌器、滴液漏斗和温度计的1 000mL四口烧瓶中加入 80.3g (0.55mol) 氰基肟酸二甲酯, 366mL 乙醇, 30~40℃下搅拌

15min, 0.5h内缓慢向反应瓶中滴加新制备的 63.8g (0.6mol) 2-氨基乙硫醇水溶液 32.85g (0.6mol) 溶解于137g 16%氢氧化钠水溶液中, 用负压碱液吸收瓶吸收反应放出的甲硫醇^[16-18], 滴加完毕后, 升温至 30~40℃, 薄层色谱 (TLC) 跟踪反应进程, 反应完毕后, 减压蒸馏除去乙醇, 母液用饱和碳酸氢钠水溶液清洗, 再用乙酸乙酯萃取, 降至室温静置或低温冷冻洗出固体, 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 得 63.2g (0.495mol) 产物 2-氰基亚胺-1,3-噻唑烷, 纯度 99.5%, 产率 90%。

1.2.2 烷基化反应 3-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-2-氰基亚胺-1,3-噻唑烷 (B) 的合成 在装有电动搅拌器、恒压滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中加入 2-氰基亚胺-1,3-噻唑烷 45.9g (0.36mol), 加入 45.8g (0.432mol) 碳酸钠, 再向三口瓶中加入 428mL 乙腈, 搅拌 15min 后向三口瓶中缓慢滴加 51.1g (0.39mol) 1-氯频呐酮^[19-21], 搅拌 15min, 缓慢升温至回流, 薄层色谱 (TLC) 跟踪反应进程。反应结束后降至室温, 旋蒸除去溶剂, 加入 288mL 水, 充分搅拌, 抽滤, 得白色固体 (粗品)。柱层析 ($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:1$) 提纯, 得白色固体 75.8g (0.33mol), 纯度 96.9%, 收率 90.7%。熔点 101~104℃。

1.2.3 缩合反应 目标化合物 3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙炔基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑 (C) 的合成 在装有温度计、滴液漏斗、回流冷凝管和搅拌器的四口烧瓶中加入 50.2g (0.216mol) 3-(3,3-二甲基-氧

代-丁基)-2-氰基亚胺-1,3-噻唑烷于 100mL 三口瓶中, 加入 24.88g (0.259mol) 叔丁醇钠, 然后加入 1 060mL 乙醇, 搅拌 15min, 缓慢滴入 30.96g (0.22mol) 邻氯苯甲醛, 薄层色谱 (TLC) 监测反应进程, 反应结束后抽滤, 得桔黄色固体 3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙炔基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑, 柱层析 ($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:1$) 提纯, 得 35g (0.098 7mol) 桔黄色固体, 纯度 98%, 产率 45.7%。熔点: 156.2~158.1℃。

目标化合物 3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙炔基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑的结构经 ¹H NMR、IR、GC-MS 结构确认。气质联用测定 3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙炔基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑的保留时间为 9.54min, 主要离子碎片峰为: 376 (分子离子峰)、348、289、257、226、208、177、151、122、88、56、42。¹H NMR (CDCl₃): δ /ppm 1.410 (s, 9H, -CH₃); 3.915 (d, 2H, J=7.6Hz, -CH₂-); 4.488 (d, 2H, J=7.2Hz, -CH₂-); 7.582 (m, 3H, Ar-H); 8.191 (d, 1H, J=6.4Hz, Ar-H); 9.434 (s, 1H, -CH=C)。IR (KBr)

2 结果和讨论

2.1 环合反应 重点考察环合反应温度物料比对收率的影响。

2.1.1 物料比对收率的影响 氰基荒酸二甲酯和 2-氨基乙硫醇盐酸盐的物料比为 1:1.09, 收率最高, 为 90%。物料比对收率的影响 (表 1)。

表1 物料比对收率的影响

物料比	1:1.00	1:1.06	1:1.09	1:1.12	1:1.16
收率 (%)	80.6	88.1	90.0	85.1	83.2

2.1.2 温度对收率的影响 由表 2 可以看出: 反应温度对收率有明显影响, 温度低时催化活

性低, 不利于反应, 温度高了则副反应加剧, 所以当反应温度为 35℃ 时, 收率最高。

表2 反应温度对收率的影响

温度 (℃)	20	25	30	35	40	45
收率 (%)	70.4	71.6	85.6	90.0	88.5	80.4

2.2 烷基化反应

2.2.1 物料比对收率的影响 考察2-氰基亚胺-1,3-噻唑烷和氯乙腈发生烷基化反应，生成3-氰甲基-2-氰基亚胺-1,3-噻唑时，当物料比为1:1.08，收率最佳。反应物微小摩尔比的变化会对产物的产率和含量产生影响，探究反应物摩尔比对现代工业化生产也有十分重要的作用，

所以我们对此作了平行实验。我们控制其它条件不变，2-氰基亚胺-1,3-噻唑烷其它步骤按照3.4.2节进行这可能是因为1-氯频呐酮中有叔丁基，空间位阻要比氯乙腈中的氰基位阻大的原因，稍微加大一点 1-氯频呐酮的量有利于促进产物的收率和含量。物料比对收率的影响（表3）。

表3 物料比对收率的影响

物料比	1:1.00	1:1.02	1:1.04	1:1.08	1:1.12
收率（%）	78.2	81.5	86.1	90.7	85.2

2.2.2 溶剂对收率的影响 考察不同溶剂参与反应时对收率的影响，分别取 DMF、DMSO、乙醇、乙腈和乙酸乙酯作为溶剂，按照步骤进行，由实验得出乙腈做溶剂时收率最高。用乙腈做

溶剂产物的产率和含量较高，且乙腈的沸点低易回收，故取乙腈作为本反应的溶剂。溶剂对收率的影响（表4）。

表4 溶剂对收率的影响

溶剂	乙腈	DMF	DMSO	乙醇	乙酸乙酯
收率（%）	90.7	86.7	84.3	73.0	75.8

2.2.3 温度对收率的影响 由表5中数据可知，从50℃上升到70℃，收率随着温度的升高而增

加，但是从80℃到90℃，收率反而随着温度的不断上升而减少，因此选择反应温度为80℃。

表5 温度对收率的影响

温度（℃）	50	60	70	80	85	90
收率（%）	69.3	70.3	79.2	90.7	75.7	64.1

2.2.4 反应时间对收率的影响 由表6中数据可以看出，随着时间的增加，收率增大，当

超过5h，开始逐渐下降，因此最佳反应时间为5h。

表6 反应时间对收率的影响

时间（h）	2	3	4	4.5	5	6
收率（%）	58.7	73.5	82.3	87.6	90.7	88.3

2.2.5 缚酸剂对反应产率的影响 本反应中两反应物反应后脱去一分子氯化氢，脱去的氯化氢与缚酸剂反应，只要有利于 1-氯频呐酮过渡态负电荷的分散，均有利于 S_N2 取代。选取不同的缚酸剂也可能对反应产率产生影响，我们按照上述 实验步骤进行实验，固定其它条

件不变，选取碳酸钠、碳酸钾、吡啶和三乙胺4种缚酸剂进行实验，实验时发现升温后三乙胺易变黑，缚酸效果不理想，吡啶对人体有一定的伤害，碳酸钠较碳酸钾价格便宜，且易于购买，所以选取碳酸钠。缚酸剂对收率的影响（表7）。

表7 缚酸剂对收率的影响

溶剂	碳酸钠	碳酸钾	吡啶	三乙胺
收率 (%)	90.7	76.2	41.7	57.3

2.3 缩合反应

物料比为1:1.08。物料比对收率的影响 (表8)。

2.3.1 物料比对收率的影响 从实验发现, 当物料比少时, 反应不完全, 随着用量增大, 收率增加, 当过大时, 产生副产物, 因此, 选择最佳

2.3.2 溶剂对收率的影响 考察不同溶剂参与反应时对收率的影响, 由实验得出乙醇做溶剂时收率最高。溶剂对收率的影响 (表9)。

表8 物料比对收率的影响

物料比	1:0.96	1:0.98	1:1.00	1:1.02	1:1.16	1:1.20
收率 (%)	35.2	39.7	43.4	45.7	40.6	37.8

表9 溶剂对收率的影响

溶剂	乙腈	甲苯	甲醇	乙醇	乙酸乙酯
收率 (%)	21.6	24.2	34.7	45.7	27.8

2.3.3 温度对收率的影响 由表10中数据可知, 从5℃上升到15℃, 收率随着温度的升高而

增加, 但是从15℃到30℃, 收率反而随着温度的不断上升而减少, 因此选择反应温度为15℃。

表10 温度对收率的影响

温度 (℃)	5	10	15	20	25	30
收率 (%)	32.3	41.2	45.7	44.8	41.7	40.3

2.3.4 反应时间对收率的影响 按照上述实验步骤进行实验, 控制其它条件不变, 滴加完对

氯苯甲醛后记时, 反应过程中利用高效液相色谱监控反应, 反应时间和产物的收率关系(表11)。

表11 反应时间对收率的影响

时间 (min)	5	10	15	20	30	60
收率 (%)	32.6	35.2	45.7	42.8	40.2	38.3

由实验数据可知, 随着反应时间增加, 收率变大, 当超过15min, 收率开始下降。反应时间短时, 反应物反应不充分, 产物的产率较低, 反应时间过长, 副反应增多, 副产物的含量增多, 因此, 最佳反应时间为15min。

2.3.5 催化剂对反应产率的影响 想要应用工业必须对催化剂进行合理的选择, 为此我们对

催化剂进行了平行实验, 固定其它条件不变, 催化剂选取醋酸铵、碳酸钠、三乙胺、叔丁醇钠和乙醇钠进行对比, 其余步骤按照 2.4.2 进行实验, 薄层色谱 (TLC) 跟踪反应进程, 实验结果发现选用醋酸铵、碳酸钠、三乙胺作为催化剂不反应, 选用乙醇钠副产物非常多且产率很低, 故催化剂选用叔丁醇钠。

3 结论

3.1 成功开发了以氰亚胺基荒酸二甲酯和2-氨基乙硫醇盐酸盐为起始原料合成3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙烯基]-2-氰基亚胺-1,3-噻唑的新工艺及其精制方法,产品经IR和MS等表征定性确认,其质量达聚合级水平,总收率37.3%以上。该工艺具有避开高压、操作方便、经济性良好及易于产业化等特色。

3.2 近年来,含氮杂环化合物在新型超高效农药创制中占有非常重要的地位,设计和合成各种杂环化合物业已成为相当活跃的领域。由于噻唑环具有对人体低毒及较好的生物活性,从而成为绿色药物研究的一个热点。

参考文献

- [1] Hu Ai-xi, He Li-min, Xia Lin et al. Synthesis of 2-aminothiazole [J]. Chinese Journal Medical Chemistry, 2006, (4): 229-232.
- [2] Hu De-yu, Song Bao-an, He Wei, et al. Progresses in the synthesis and biological activity of thiazole derivatives[J]. Chinese Journal Synthesis Chemistry, 2006, 14 (4): 319-328.
- [3] Nguyen T.B., ErmoLenko L., Al-Mourabit A. Efficient and Selective Multicomponent Oxidative Coupling of Two Different Aliphatic Primary Amines into Thioamides by Elemental Sulfur [J]. Org. Lett., 2012, 14 (16): 4274-4277.
- [4] Cho D., Ahn J., Castro K. A. D., et al. P4S10/dime-thicone tandem; efficient reagent for thionation of various aromatic amides and esters[J]. Tetrahedron, 2010, 66(30): 5583-5588.
- [5] Cho Y. H., Lee C., Ha D., et al. Cyanide as a Powerful Catalyst for Facile Preparation of 2-Substituted Benzoxazoles via Aerobic Oxidation[J]. Adv. Synth. Catal., 2012, 354(16): 2992-2996.
- [6] Mayo M.S., Yu X., Zhou X., et al. Convenient Synthesis of Benzothiazoles and Benzimidazoles through Brønsted Acid Catalyzed Cyclization of 2-Amino Thiophenols/Anilines with β -Diketones[J]. Org. Lett., 2014, 16(3): 764-767.
- [7] Zhang W., Yue Y., Yu D., et al. 1,10-Phenanthroline-Catalyzed Tandem Reaction of 2-Iodoanilines with Isothiocyanates in Water [J]. Adv. Synth. Catal., 2012, 354(11-12): 2283-2287.
- [8] Liu S., Chen R., Guo X., et al. Iron-catalyzed arylation of benzoxazoles with aromatic aldehydes using oxygen as oxidant[J]. Green Chem., 2012, 14(6): 1577-1580.
- [9] Rosario A. R., Casola K. K., Oliveira C. E. S., et al. Copper Oxide Nanoparticle-Catalyzed Chalcogenation of the Carbon-Hydrogen Bond in Thiazoles: Synthesis of 2-(Organochalcogen) thiazoles [J]. Adv. Synth. Catal., 2013, 355(14-15): 2960-2966.
- [10] Zhang X., Zeng W., Yang Y., et al. Copper-Catalyzed Double C-S Bonds Formation via Different Paths: Synthesis of Benzothiazoles from N-Benzyl-2-iodoaniline and Potassium Sulfide [J]. Org. Lett., 2014, 16 (3): 876-879.
- [11] Mayhoub A.S., Kiselev E., Cushman M. An unexpected synthesis of 3,5-diaryl-1,2,4-thiadiazoles from thio-benzamides and methyl bromocyanoacetate[J]. Tetrahedron Lett., 2011, 52(38): 4941-4943.
- [12] Iwata M., Yazaki R., Chen I. H., et al. Direct Catalytic Enantio- and Diastereoselective Aldol Reaction of Thioamides[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(14): 5554-5560.
- [13] Jagodziński T.S., Thioamides as Useful Synthons in the Synthesis of Heterocycles[J]. Chem. Rev., 2003, 103 (1): 197-227.
- [14] Zou B., Yuan Q., Ma D. Synthesis of 1,2-Disubstituted Benzimidazoles by a Cu-Catalyzed Cascade Aryl Amination/Condensation Process[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46(15): 2598-2601.
- [15] Verma A. K., Kesharwani T., Singh J., et al. A Copper-Catalyzed Tandem Synthesis of Indolo- and Pyrrolo [2,1-a]isoquinolines[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48(6): 1138-1143.
- [16] Zeng W., Wu W., Jiang H., et al. Facile synthesis of benzofurans via copper-catalyzed aerobic oxidative cyclization of phenols and alkynes[J]. Chem. Commun., 2013, 49(59): 6611-6613.
- [17] Kumar D., Kumar N. M., Chang K., et al. Synthesis and in-vitro anticancer activity of 3,5-bis (indolyl)-

- 1,2,4-thiadiazoles[J]. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2011, 21(19): 5897-5900.
- [18] Mayhoub A. S., Marler L., Kondratyuk T. P., et al. Optimizing thiadiazole analogues of resveratrol versus three chemopreventive targets[J]. Bioorg. Med. Chem., 2012, 20(1): 510-520.
- [19] Jiang H., Zeng W., L Y., et al. Copper (I)-Catalyzed Synthesis of 2,5-Disubstituted Furans and Thiophenes from Haloalkynes or 1,3-Diynes[J]. J. Org. Chem., 2012, 77(11): 5179-5183.
- [20] Evan G., Coste A., Jouvin K. Ynamides: Versatile Tools in Organic Synthesis[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49(16): 2840-2859.
- [21] Chen Z., Jiang H., Pan X., et al. Practical synthesis of amides from alkynyl bromides, amines, and water [J]. Tetrahedron, 2011, 67(33): 5920-5927.

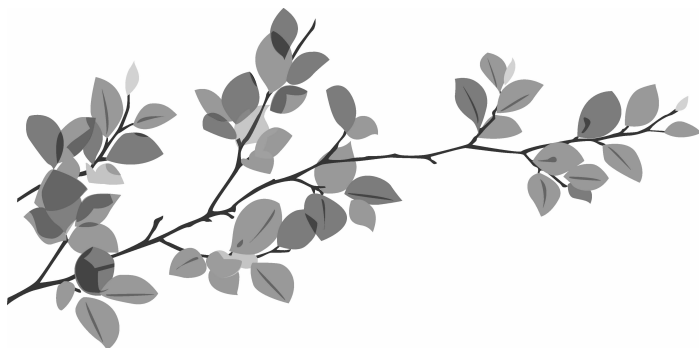
中国农药工业发布农药行业发展新规划

围绕国家“十三五”规划（2016-2020），中国农药工业发布了最新发展路线图。该路线图由中国农药工业协会发布，除了部分与农药行业“十二五”规划重复的目标外，特别提出了行业整合新目标。

新路线图包含五个主要目标。第一个是产业组织发展目标。路线图提出到2020年农药原药企业数量减少30%的整合目标，其中销售额在50亿元（760万美元）以上的农药生产企业达到5个，销售额在20亿元（300万美元）以上的农药生产企业达到30个。第二个目标是提高我国农药产品质量和药效，降低生产成本，减少对

环境的影响。第三个目标是，到2020年农药创制品种要累计达70个以上，国内排名前十位的农药企业建立较完善的创新体系和与之配套的知识产权管理体系，创新研发费用达到企业销售收入的5%以上，农药全行业的研发投入占到销售收入的3%以上。第四个目标是大幅提高农药行业整体技术水平，大型企业实现自动化生产。第五个也是最后一个目标关注的是环境保护，特别提到废水、废气和固体废弃物“三废”排放量要减少50%。

（张峰祖 译自《Agrow》No.20160620）



烯酰吗啉在花椰菜上的残留行为及检测方法研究

王 旭, 于福利, 王素琴

(陕西省农药管理检定所, 陕西 西安 710003)

Determination Method and Degradation Dynamics of Dimethomorph in Broccoli

Wang Xu, Yu Fuli, Wang Suqin (Institute for the Control of Agrochemicals of Shanxi Province, Shanxi Xi'an 710003, China)

Abstract: It was aimed to study the determination method and degradation dynamics of dimethomorph in broccoli. The residue dynamics and final residues of dimethomorph in broccoli were studied through field experiment and gas chromatography method. The average recoveries of dimethomorph in broccoli plant were 77.7%~101.5%, and the relative standard deviations were less than 7.5%. The average recoveries of dimethomorph in broccoli fruit were 77.3%~89.0%, and the relative standard deviations were less than 5.3%. The limit of detection was 1.0×10^{-8} mg. The half-life of dimethomorph were 4.6~5.4 days. Dimethomorph is recommended to be used at the dosage of less than 375g a.i./hm², with the maximum application frequency of 3 times per each-growing season, and pre-harvest interval of 10 days.

Key words: dimethomorph; broccoli; residue; degradation dynamics

摘 要: 研究烯酰吗啉在花椰菜上的残留消解动态及检测方法。采用田间试验和气相色谱分析方法, 研究了烯酰吗啉在花椰菜上的消解动态和最终残留。烯酰吗啉在花椰菜植株中的回收率在77.7%~101.5%之间, 相对标准偏差<7.5%; 在花椰菜中的回收率在77.3%~89.0%之间, 相对标准偏差<5.3%。最低检出限为 1.0×10^{-8} mg, 半衰期为4.6~5.4d。推荐烯酰吗啉在花椰菜上用药量不超过375g a.i./hm², 每季最多使用3次, 安全间隔期10d。

关键词: 烯酰吗啉; 花椰菜; 残留; 消解动态

中图分类号: S482.2; S481+.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2016)08-26-06

烯酰吗啉 (Dimethomorph): (E,Z)-4-[3-(4-氯苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯基) 丙烯酰]吗啉, 化学分子式: C₂₁H₂₂ClNO₄, 相对分子量: 387.86。

烯酰吗啉是吗啉类广谱性杀菌剂, 对藻状菌的霜霉科和疫霉属的真菌有独特的作用方式, 主要是引起孢子囊壁的分解, 从而使菌体死亡。

收稿日期: 2016-05-18

作者简介: 王旭, 男, 助理农艺师, 主要从事农药质量与残留检测工作。联系电话: 029-87310136; E-mail: wanger-pao@163.com。

该药的内吸性极强,根部施药,可通过根部进入植株的各个部位;植株叶面喷洒,烯酰吗啉亦可进入植株片内部,及时防治已侵入作物体内的病菌,同时对新生植株片也具有理想的保护作用^[1]。

烯酰吗啉在番茄、黄瓜、葡萄、大葱、龙眼、人参^[2-8]等作物上的残留研究已有相关报道,但烯酰吗啉在花椰菜上的残留研究尚未报道。烯酰吗啉残留的测定方法主要有GC、HPLC、GC-MS等^[9],经过比较和分析,GC-ECD方法具有精确度好、灵敏度高、简单易操作等特点,便于批量处理样品。本试验采用GC-ECD的检测方法对烯酰吗啉在花椰菜上的消解动态及最终残留进行研究,为烯酰吗啉在花椰菜上的合理使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料与仪器

1.1.1 仪器 气相色谱仪:GC-2010 Plus,带ECD检测器,日本岛津公司;超纯水机:Dura 12FV,泽拉布仪器科技(上海)有限公司;电子天平:BP211D,德国赛多利斯公司;电子天平:TD5102,余兆金诺天平仪器公司;氮吹仪:N-EVAP 112,美国Organomation公司;超声波清洗器:TCQ-250,北京医疗设备二厂;高速离心机、匀浆机、涡流混合器、精密移液枪以及其它常用仪器设备。

1.1.2 试剂 烯酰吗啉标准品:纯度99.88%,由农业部农药检定所提供;乙腈:色谱纯,美国TEDIA公司;丙酮:色谱纯,美国TEDIA公司;正己烷:色谱纯,美国TEDIA公司;淋洗液:丙酮/正己烷=3/7;氯化钠:分析纯,西安化学试剂厂,150℃烘箱中烘4h;供试农药:50%烯酰吗啉可湿性粉剂,陕西标正作物科学有限公司提供。

1.2 田间试验 田间试验时间为2013~2014年,试验地为河北省定州市、陕西省西安市、四川省广元市、湖南省张家界市。试验过程参考《农药残留试验准则》和《农药登记残留田间试验标准操作规程》。试验小区每个30m²,重复

3次,随机排列,小区间设保护带,另设对照小区。

1.2.1 消解动态 花椰菜植株动态试验2013年在河北省露地进行,2014年在河北省保护地进行。消解动态按烯酰吗啉562.5g a.i./hm²于发病初期用药,药后2h、1、3、5、7、14、21、30d采样。处理设重复3次,处理间设保护隔离区,另设清水空白对照。花椰菜植株样本的采集:在试验小区内按棋盘式分布随机采集4~12株生长正常、无病害的花椰菜样本,去除明显腐坏、萎蔫部分的茎叶,切块、装入样本容器中,粘好标签,贮存于-20℃冰柜中保存。小区边行和每行距离两端0.5m内不采样。

1.2.2 最终残留试验 2013年在河北省、陕西省、四川省、湖南省4地露地做花椰菜最终残留试验,2014年在河北省、陕西省2地的保护地做花椰菜最终残留试验。375g a.i./hm²和562.5g a.i./hm²施药,各设3次施药和4次施药2个处理,每个处理设3次重复,每小区30m²,在花椰菜霜霉病发病初期开始第1次施药(根据作物生长情况适当调整),施药间隔期7~10d。采样时间距离最后1次施药的间隔时间为5、7、10d(其中河北省2014年增加一个14d)。另设清水空白对照,处理间设保护带。花椰菜样本的采集:在试验小区内按棋盘式分布随机采集4~12株生长正常、无病害的花椰菜样本,去除茎叶,留可食部分切块、装入样本容器中,粘好标签,贮存于-20℃冰柜中保存。小区边行和每行距离两端0.5m内不采样。

1.3 检测方法

1.3.1 样品提取 称取试样12.5g于50mL离心管中,加入25.0mL乙腈,4.0g氯化钠,高速匀浆1min,静置离心分层。准确移取5.0mL上清液,于70℃恒温水浴锅中氮吹浓缩近干,加2.0mL正己烷待净化。

1.3.2 样品净化 将弗罗里硅土柱先后用5.0mL正己烷/丙酮(7/3)淋洗液和5.0mL正己烷预淋条件化,将浓缩近干的样品用2.0mL正己烷

转移上柱，用10.0mL正己烷/丙酮（7/3）分2次淋洗弗罗里硅土柱，收集淋洗液，氮气吹干，加入淋洗液2.5mL，过0.22μm滤膜待测。

1.3.3 分析条件 进样口温度：280℃，不分流模式；柱流速（N₂）：15.0mL/min；色谱柱：RTX-1柱，30m×0.53mm×1.0μm；升温程序：起始温度200℃，保持3min，以15℃/min升到250℃，保持2min，再以10℃/min升到280℃，保持8.67min；检测器温度：290℃；尾吹流量（N₂）：3.0mL/min；进样体积：0.5μL。

2 结果与分析

2.1 线性关系和检测限的测定 将烯酰吗啉标准品配置成50.0mg/L的母液，用正己烷逐级将母液稀释成浓度为0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、

2.0、4.0mg/L标准工作液，在1.3.3条件下进行测定，以烯酰吗啉标准溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标作标准曲线。烯酰吗啉的线性方程为： $y=261\ 062x+25\ 460$ ，相关系数为： $R=0.994\ 7$ ，其中y为烯酰吗啉峰面积，x为标准溶液浓度。测得烯酰吗啉的最低检出量为 1.0×10^{-8} mg。

2.2 方法正确度与精密度 分别在空白花椰菜植株、花椰菜样品中添加0.02、0.05、0.1mg/kg的烯酰吗啉标准溶液，静置2h后，用1.3方法测定回收率。花椰菜植株中的回收率在88.4%~92.8%之间，相对标准偏差<7.5%；花椰菜中的回收率86.5%~82.2%，相对标准偏差<5.3%。均符合农药残留分析方法的要求。添加回收试验结果（表1-2），相关谱图（图1-5）。

表1 花椰菜植株中烯酰吗啉的添加回收率

添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)						RSD (%)
	1	2	3	4	5	平均值	
0.02	85.4	89.5	87.3	90.9	88.6	88.4	2.4
0.05	93.5	86.6	83.4	77.7	92.6	86.8	7.5
0.1	95.4	90.7	101.5	87.8	88.9	92.8	6.1

表2 花椰菜中烯酰吗啉的添加回收率

添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)					RSD (%)	
	1	2	3	4	5		平均值
0.02	84.2	89.0	86.5	85.3	87.4	86.5	2.2
0.05	77.3	84.2	88.1	84.2	88.5	84.4	5.3
0.1	79.0	80.3	84.0	82.3	85.5	82.2	3.2

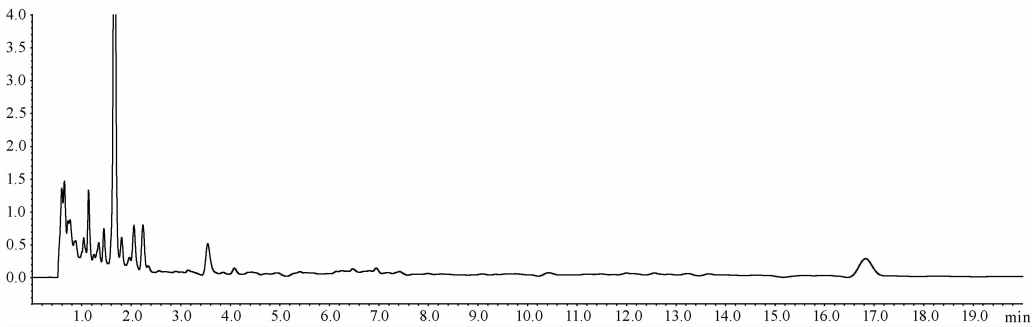


图1 花椰菜植株空白

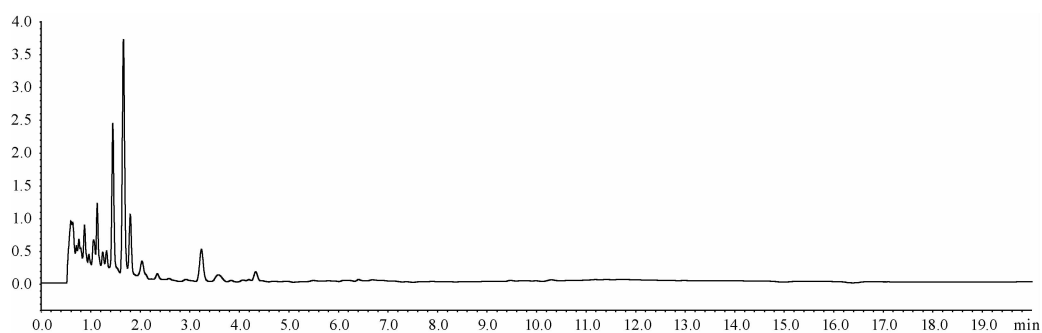


图2 花椰菜空白

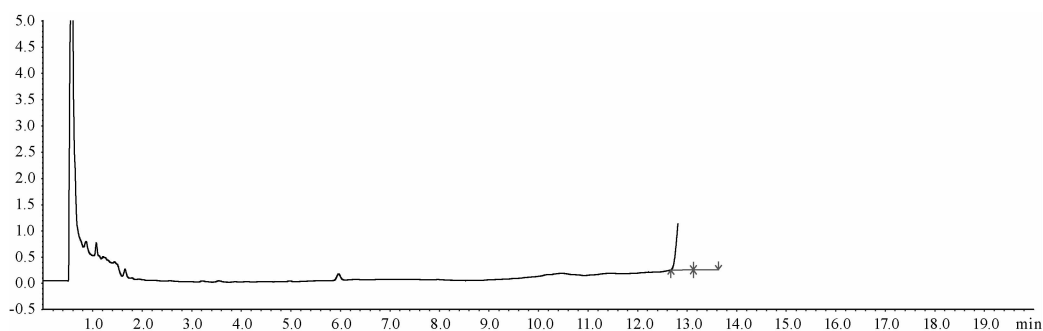


图3 烯酰吗啉标样0.01mg/kg

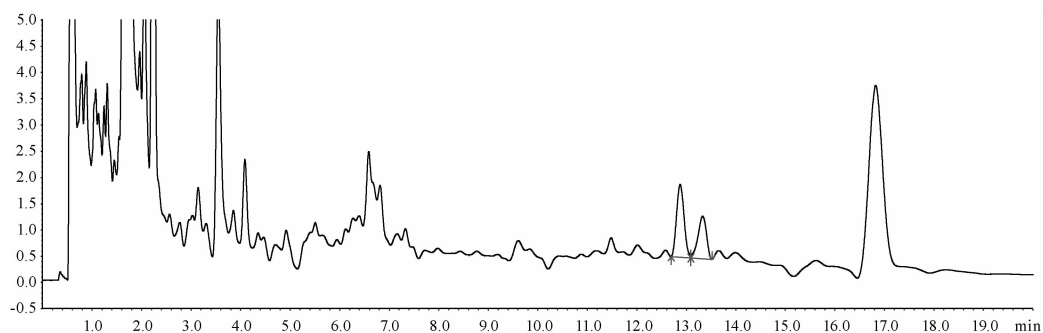


图4 花椰菜植株添加0.01mg/kg

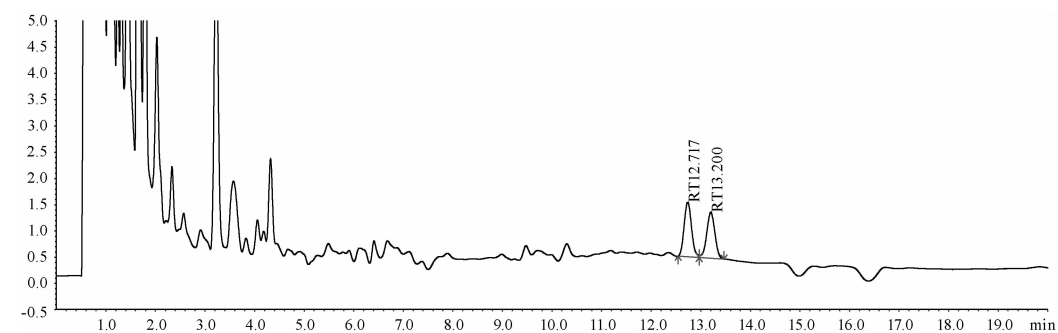


图5 花椰菜添加0.01mg/kg

2.3 消解动态 河北省花椰菜植株中的消解动态试验结果表明, 2013年(露地)、2014年(保护地)烯酰吗啉在植株中原始沉积量为8.96、3.14mg/kg, 半衰期为5.4、4.6d。2014年施药

后间隔30d时残留量低于最低检测浓度。2013年烯酰吗啉在花椰菜植株上的残留消解曲线方程为： $C=9.405\ 7e^{-0.127\ 5T}$ ，半衰期 $T_{(1/2)}=5.4d$ ， $R=0.942\ 5$ ，30d后消解98.2%。2014年烯酰吗啉在花椰菜植株上的残留消解曲线方程为： $C=0.996\ 5e^{-0.150\ 5T}$ ，半衰期 $T_{(1/2)}=4.6d$ ， $R=0.747\ 6$ ，21d后消解98.4%。消解动态试验结果（表3），消解曲线（图6）。

表3 花椰菜植株中烯酰吗啉消解动态

时间（d）	2013年河北省（露地）		2014年河北省（保护地）	
	残留量（mg/kg）	消解率（%）	残留量（mg/kg）	消解率（%）
0	8.96	—	3.14	—
1	6.97	22.2	0.99	68.5
3	5.87	34.5	0.34	89.2
5	4.43	50.6	0.25	92.0
7	3.85	57.0	0.19	93.9
14	3.56	60.3	0.18	94.2
21	0.57	93.6	0.05	98.4
30	0.16	98.2	<0.02	
方程	$C=9.405\ 7e^{-0.127\ 5T}$		$C=0.996\ 5e^{-0.150\ 5T}$	
R	0.942\ 5		0.747\ 6	
$T_{1/2}$ （d）	5.4		4.6	

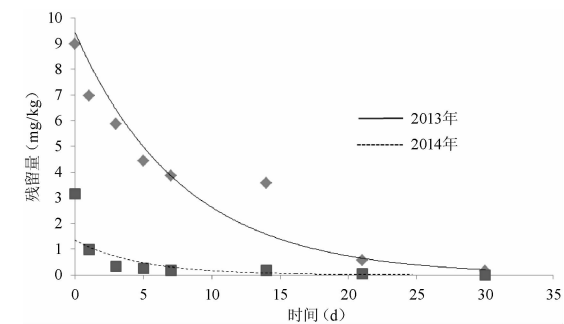


图6 花椰菜植株中烯酰吗啉消解曲线

2. 4 最终残留 2013、2014年烯酰吗啉以375、562.5g a.i./hm²在花椰菜上喷雾，施药3~4次，施药间隔7~10d。采收距末次施药间隔5、7、10d（2014年河北增加14d）。最终残留结果（表4）。从试验结果看，最终残留量呈随着施药次数的增多和施药剂量的增加而增加，随着采收间隔期的延长而降低的趋势。最终残留量普遍<1mg/kg，但2013年湖南张家界高剂量施药后最终残留普遍>1mg/kg。

3 讨论

试验结果表明烯酰吗啉在花椰菜植株上残留量降解较快，5d时降解50%以上。烯酰吗啉在花椰菜植株上的残留消解半衰期为4.6~5.4d，烯酰吗啉在花椰菜植株上属于易降解性农药。我国制定烯酰吗啉在青菜花（西兰花）上的最大残留限量为1mg/kg^[10]，欧盟在花椰菜上为0.05mg/kg，日本为1mg/kg，CAC为1mg/kg^[11]。由于青花菜为花椰菜的一种，暂以1mg/kg为依据。烯酰吗啉在花椰菜上施药3~4次，采收距最后1次施药间隔5、7、10d，用药量在562.5g a.i./hm²时，最终残留量在<0.02~3.95mg/kg之间；用药量在375g a.i./hm²时，最终残留量在<0.02~0.79mg/kg之间。低剂量使用下，最终残留结果均<1mg/kg，可见在使用过程中不得加大使用量。结果表明湖南的最终残留较高，陕西的最终残留较低，而且露地的残留量明显高于保护地的残留量，这应该与试验期间的温度、降雨量及不同的气

表4 花椰菜中烯酰吗啉最终残留结果

年份	施药 次数	采收 间隔期 (d)	残留量 (mg/kg)							
			河北定州		陕西西安		四川广元		湖南张家界	
			低剂量	高剂量	低剂量	高剂量	低剂量	高剂量	低剂量	高剂量
2013	3	5	0.20	0.24	0.25	<0.02	0.25	0.29	0.66	2.91
		7	0.16	0.21	<0.02	<0.02	0.20	0.20	0.37	1.38
		10	0.13	0.20	<0.02	<0.02	0.07	0.13	0.27	0.87
	4	5	0.20	0.33	<0.02	<0.02	0.28	0.33	0.79	3.95
		7	0.17	0.28	<0.02	<0.02	0.19	0.19	0.70	1.87
		10	0.15	0.19	<0.02	<0.02	0.12	0.13	0.42	1.61
2014	3	5	0.04	0.09	<0.02	0.04	/	/	/	/
		7	0.03	0.07	<0.02	<0.02	/	/	/	/
		10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	/	/	/	/
		14	<0.02	<0.02	/	/	/	/	/	/
	4	5	0.07	0.15	<0.02	0.03	/	/	/	/
		7	0.06	0.08	<0.02	<0.02	/	/	/	/
		10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	/	/	/	/
		14	<0.02	<0.02	/	/	/	/	/	/
	3	5	0.04	0.09	<0.02	0.04	/	/	/	/
		7	0.03	0.07	<0.02	<0.02	/	/	/	/

候类型有很大关系,同时不同人员采样时所取部位的差异对检测结果也有影响。

根据残留试验结果,结合已经登记的烯酰吗啉的使用方法,建议烯酰吗啉在花椰菜上用药量不超过375g a.i./hm²,每季最多使用3次,安全间隔期10d。

参考文献

- [1] 黄青春,叶钟音. 烯酰吗啉(DMM)的特性及其作用机制[J]. 农药科学与管理,2000,21(5):28-31.
- [2] 宋春国,于建垒,李瑞娟,等. 烯酰吗啉在黄瓜中的残留消解动态[J]. 中国蔬菜,2006(11):288-291.
- [3] 刘景坤,武春媛,邓晓,等. 液相色谱法分析龙眼及其种植土壤中的烯酰吗啉残留 [J]. 热带作物学报,2015,36(8):1475-1478.
- [4] 倪永付,闫秋成,朱莉萍,等. 搅拌棒萃取LC-MS/MS法检测大蒜中烯酰吗啉残留[J]. 农产品加工(下),2015(7):65-67.
- [5] 王燕,王春伟,高洁,等. 烯酰吗啉在人参和土壤中的残留动态及膳食风险评估[J]. 食品科学,2014(14):170-174.
- [6] 范东升. 烯酰吗啉在葡萄上的残留及消解动态[J]. 农药,2009,48(9):675-676.
- [7] 李荣玉,谢庆艳,王梅,等. 烯酰吗啉在土壤及番茄中残留量的气相色谱分析 [J]. 山地农业生物学报,2013,32(6):495-498.
- [8] 崔淑华,王开运,钱家亮,等. 烯酰吗啉在大葱中的残留消解动态[J]. 农药,2010(1):47-49.
- [9] 吴南村,李春丽,刘春华. 烯酰吗啉残留检测技术研究进展[J]. 热带作物学报,2011,32(12): 2394-2398.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量(GB 2763-2014).北京:中国标准出版社,2013.
- [11] 庄无忌. 国际食品饲料中农药残留限量法规(第一卷) [M]. 北京:化学工业出版社,2010.

GC/MS技术检测鲜桃中14种菊酯类农药残留

陈 双, 温清华, 陈雪梅, 赵 云, 唐仲华

(蓬溪县农业局, 四川 蓬溪 629100)

Determination of 14 Pyrethroid Pesticides Residue in Peach by GC/MS

Chen Shuang, Wen Qinghua, Chen Xuemei, Zhao Yun, Tang Zhonghua (Agricultural Bureau of Pengxi county, Sichuan Pengxi 629100, China)

Abstract: In the article, a GC/MS method was developed for the determination of pyrethroid pesticides residue in peaches. The sample was extracted by acetonitrile, cleaned up by C-NH₂ column and determined by GC/MS. The method recoveries were 71.2%~102.1%. The correlation coefficients for the linear equation was greater than 0.99. The limits of determination of 14 kinds of pesticides residue in peach ranged from 0.006~0.037mg/kg. The results indicated that the method was accurate enough for the determination of pyrethroid pesticide residue in peach.

Key words: gas chromatography mass spectrometry; pyrethroids; peach

摘 要: 本文建立了气质联用技术检测鲜桃中菊酯类农药残留的方法。用乙腈提取, C-NH₂小柱净化, 气质联用仪分析菊酯类农药。该方法回收率在 71.2%~102.1%之间, 线性相关系数>0.99, 14种菊酯类农药检出限范围在0.006~0.037mg/kg。本方法准确可靠, 可应用于桃果中等多种拟除虫菊酯类农药的测定。

关键词: GC/MS; 菊酯类; 桃

中图分类号: S482.3; S481+.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2016)08-32-05

桃 (*Amygdalus persica* L.): 蔷薇科, 色彩鲜艳, 营养丰富, 原产中国, 各省区广泛栽培。蓬溪仙桃是四川省蓬溪县区域优势农产品, 2012年获得农产品地理标志保护认证。据统计, 全县种植面积11万亩, 产量8.6万吨, 产值3.6亿元。

GC/MS技术具有对样品中多种农药残留同时进行快速扫描、定性、定量的优势, 因此在该领域应用广泛^[1], 目前, 对中草药中的农残萃取

检测研究较多^[2-4], 对桃果中农残检测未见报道。为促进蓬溪仙桃产业的持续健康发展, 本研究以鲜桃为原料, 建立一种检测样品中14种菊酯类农药残留的方法, 以期对区域的特色农产品质量安全提供理论和方法依据。

1 试验材料、试剂及仪器

1.1 试验材料 蓬溪仙桃, 依据NY/T 789-2004要求现场抽样。用食物料理机打浆制样,

收稿日期: 2016-04-11

作者简介: 陈双, 男, 农艺师, 主要从事农产品加工与检测方面的研究。联系电话: 18398107050; E-mail: chen-shuang2010@163.com。

装入保鲜盒, 保存待测。

1.2 试验试剂及仪器 正己烷、甲苯、乙腈(色谱纯); 无水硫酸钠、氯化钠; C-NH₂小柱(500mg+500mg/6mL); 溴氰菊酯等14种菊酯类农药标品(100mg/L, 1mL)购于农业部环境保护科研监测所。

Agilent 7890B-5977气质联用仪(EI离子源, 质谱库NIST11, 美国安捷伦公司); Combi Max600食物料理机; DC12H氮吹仪; T25高速分散(匀浆)机; XH-C漩涡混合仪。

2 试验方法

2.1 标准溶液的配制 将14种农药标品全部移入50mL容量瓶中, 用正己烷淋洗安瓿瓶2~3次, 定容至刻度得到2mg/L的菊酯类农药混合标准溶液。低温保存, 使用时稀释成0.05、0.1、0.2、0.5、1.0mg/L混标溶液。

2.2 样品前处理 称取25.0g鲜桃试样, 加入50.0mL乙腈, 在匀浆机中高速匀浆2min后用滤纸过滤, 滤液收集到装有5g氯化钠100mL具塞量筒中, 收集滤液约40mL, 盖上盖子, 剧烈震荡1min, 在室温下静止30min, 使乙腈相和水相分层^[9]。然后从具塞量筒中吸取5.00mL乙腈溶

液, 65℃氮吹, 蒸发近干, 加入3.0mL乙腈+甲苯(3+1)溶解残渣, 待净化。

净化过程: (1) 活化及平衡: 用5 mL乙腈+甲苯(3+1)预淋洗C-NH₂小柱。(2) 上样: 待净化液过C-NH₂小柱上, 用10 mL玻璃管接收。(3) 洗脱: 用3mL乙腈+甲苯(3+1)冲洗后淋洗复合氨基柱, 并重复2次^[6]。

浓缩、定容: 10mL玻璃管接收液, 65℃氮吹, 蒸发近干。准确取用2.0mL正己烷溶解残渣, 装入自动进样瓶中, 供GC/MS检测分析。本次检测鲜桃样品20份, 同时准备空白样品进行添加回收试验。

2.3 色谱-质谱条件 GC色谱柱: HP-5MS(30m×0.25mm×0.25μm); 进样口温度280℃; 柱升温程序70℃(2min)→25℃/min→150℃→3℃/min→200℃→8℃/min→280℃(4min); 载气: 氮气1.5mL/min, 纯度≥99.999%; 进样模式: 不分离; 进样量为1μL。

MS离子源(EI)温度: 230℃; 四级杆温度: 150℃; 色谱-质谱接口温度: 280℃; 溶剂延迟: 10min; 采集方式: 选择离子监测(SIM); SIM条件(表1)。

表1 14种菊酯类农药测定的SIM方法

序号	农药	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	起始监测时间 (min)
1	乙烯菌核利	16.75	285	212 198	10
2	三唑酮	19.445	208	210 181	19
3	腐霉利	21.91	283	285 255	21
4	异菌脲	28.076	187	244 246	27.5
5	联苯菊酯	28.513	181	166 165	28.3
6	甲氰菊酯	28.65	265	181 349	28.58
7	氯氟氰菊酯	29.974	181	197 141	29.6
8	氯菊酯	30.905	183	184 255	30.5
9	氟氯氰菊酯	32	206	199 226	31.5
10	氯氰菊酯	32.127	181	152 180	32.1
11	氟氰戊菊酯	32.442	199	157 451	32.4
12	氰戊菊酯	33.508	167	255 419 181	33
13	氟胺氰菊酯	33.875	250	252 181	33.7
14	溴氰菊酯	34.874	181	172 174	34.5

3 结果与讨论

3.1 菊酯类农药图谱

3.1.1 采用SIM方法扫描混标溶液，得到菊酯

类农药图谱(图1) 如图1所示，菊酯类农药出峰清晰，噪音很小，表明该技术方法分离效果良好。

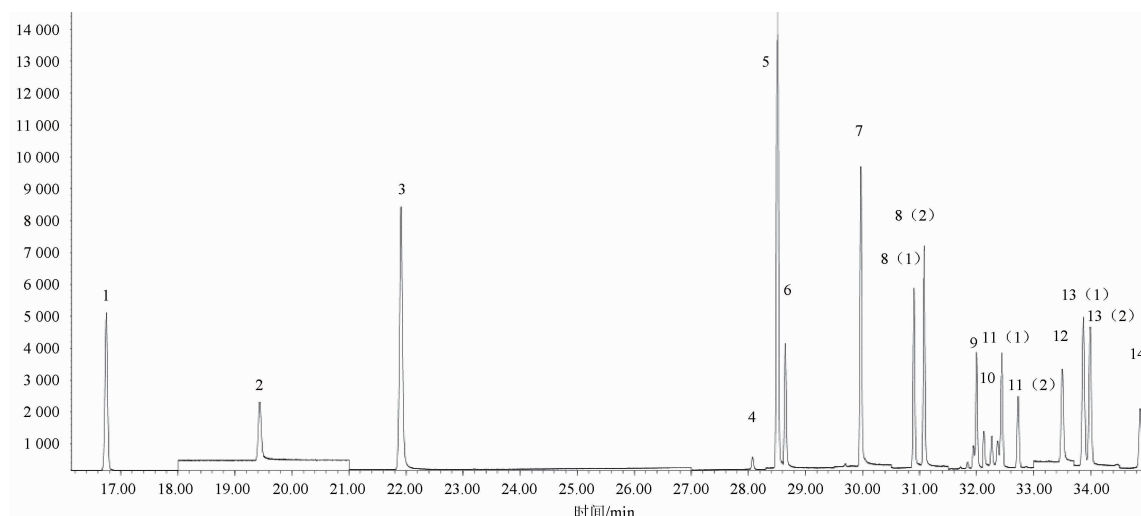


图1 14种菊酯类农药SIM扫描图谱

3.1.2 空白样品图谱与加标样品图谱 空白样品图谱，即桃样进行前处理后进行检测，便于分析过程中除去基质中的干扰物质(图2)。加标样品的图谱，即样品中加入混标溶液后进行前处理，然后上样(图3)。在分析过程中，图3可用于校正前处理过程的损失和基质效应对检测数据的影响。

3.2 标准曲线回归方程与检出限 分别取0.05、

0.1、0.2、0.5、1.0mg/L混合标准溶液绘制标准曲线，以定量离子峰面积为纵坐标，以溶液浓度为横坐标，求得曲线回归方程和相关系数。结果表明，14种菊酯类农药残留在0.05~1.0mg/L范围内线性良好，相关系数为0.993 7~0.999 9。依据仪器信噪峰峰比计算出各化合物检出限($S/N=3$)为0.006~0.037mg/kg。

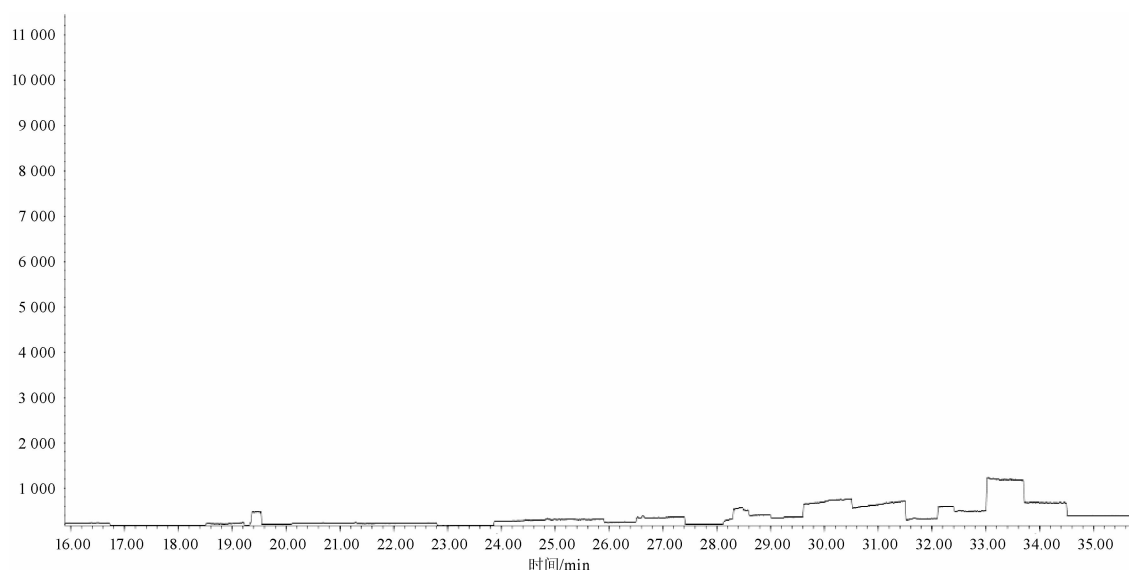


图2 空白样品SIM扫描图谱

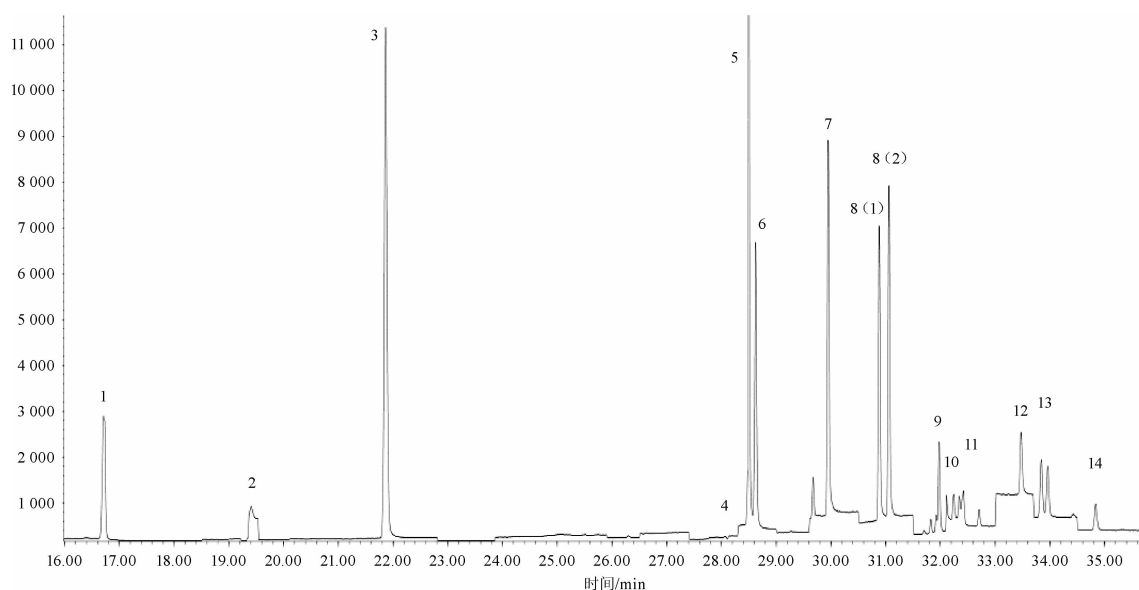


图3 加标样品SIM扫描图谱

表2 方法的曲线回归方程、相关系数、检出限

农药	标准曲线方程	相关系数 R^2	检出限 (mg/kg)
乙烯菌核利	$Y=(1.633E+005)X^2+(1.738E+005)X$	0.999 1	0.006
三唑酮	$Y=(1.962E+005)X^2+(2.276E+005)X+(1.277E+004)$	0.999 5	0.012 5
腐霉利	$Y=(6.123E+005)X+(1.444E+004)$	0.993 7	0.006 3
异菌脲	$Y=(-5.272E+004)X^2+(1.636E+005)X$	0.999 9	0.025
联苯菊酯	$Y=(3.022E+005)X^2+(2.613E+006)X-(2.371E+004)$	0.999 1	0.006 3
甲氧菊酯	$Y=(1.457E+004)X^2+(1.798E+005)X+(6.094E+003)$	0.999 9	0.012 5
氯氟氰菊酯	$Y=(2.605E+005)X^2+(3.672E+005)X+(1.266E+003)$	0.998 9	0.006 3
氯菊酯	$Y=(3.710E+004)X^2+(9.325E+005)X-(3.144E+004)$	0.999 6	0.012 5
氟氯氰菊酯	$Y=(2.653E+005)X$	0.999 9	0.007 5
氯氰菊酯	$Y=(4.529E+005)X^2+(7.772E+005)X$	0.999 9	0.018 8
氟氰戊菊酯	$Y=(4.165E+005)X+(7.718E+003)$	0.998 7	0.012 5
氰戊菊酯	$Y=(4.184E+005)X^2+(6.236E+005)X+(6.019E+003)$	0.999 7	0.025
氟胺氰菊酯	$Y=(2.330E+005)X^2+(2.037E+005)X$	0.999 9	0.007 5
溴氰菊酯	$Y=(2.792E+005)X^2+(6.246E+004)X-(1.348E+002)$	0.999 9	0.037

3.3 回收率和相对标准偏差试验 分别在空白样品中添加浓度为0.5、1.0、2.0 mg/L 3个浓度水平的混标溶液各2mL进行添加回收试验,按照步骤2.2及2.3进行操作,平行测定6次,试验结果(表3)。

3.4 鲜桃样品检测结果与讨论 菊酯类复合杀虫剂常用于桃树的虫害防治,施药时间、用药量要严格按照优质农产品生产的技术规范执行。本方法对桃果中14种菊酯类农药残留进行了测定,该批次样品20份,其中1份样品含甲

表3 鲜桃样品中菊酯类农药的添加回收率、相对标准偏差

农药	添加水平 (mg/L)					
	0.5		1.0		2.0	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
乙烯菌核利	85.5	5.4	91.2	4.9	96.1	3.6
三唑酮	78.1	6.0	81.3	5.6	89.3	4.1
腐霉利	91.2	5.6	102.1	5.1	100.3	3.3
异菌脲	72.2	6.6	82.1	4.5	83.8	5.8
联苯菊酯	85.0	6.2	91.0	4.7	96.5	3.1
甲氰菊酯	84.1	5.1	93.4	5.0	98.0	3.4
氯氟氰菊酯	90.5	6.1	93.8	4.5	100.3	3.8
氯菊酯	80.3	6.5	88.7	5.2	93.6	4.0
氟氯氰菊酯	88.1	5.3	90.5	3.9	97.5	3.6
氯氰菊酯	78.8	7.1	92.8	2.9	96	3.5
氟氰戊菊酯	82.4	6.0	94.2	4.4	95.4	3.7
氰戊菊酯	90.3	5.4	95.4	5.0	96.6	3.3
氟胺氰菊酯	84.7	5.5	89.6	3.0	91.0	3.2
溴氰菊酯	71.2	6.5	80.3	4.6	90.1	4.1

氰菊酯，不超标，判定合格。其余均未检出菊酯类农药残留，表明该批次蓬溪仙桃质量安全可靠。

本工作建立了气质联用测定鲜桃中菊酯类多种农药残留的方法。回收率在 71.2%~102.1% 之间，RSD<8%，重现性好，能够满足大多数水果、蔬菜样品的菊酯类农残测定，确保农产品质量安全。

参考文献

[1] 陈宗懋.食品中农药残留检测发展的新趋势[J].农产品质量与安全,2010(1): 9-12.
[2] Hwang B H,Lee M R. Solid-phase microextraction for organochlorine pesticide residues analysis in Chinese

herbal formulations[J]. J Chromatogra A ,2000 , 898 : 245-256.
[3] 仲岳桐,陈春晓.气质联用法检测茶叶中联苯菊酯等四种拟除虫菊酯类农药[J].中国热带医学, 2010(11): 1373-1374.
[4] Shi Y J,Lu Y L,Wang T Y, et al. Comparison of organochlorin pesticides occurrence, origin, and character in agricultural and industrial soils in Beijing[J]. Arch Environ Contam Toxicol,2009,57(3): 447-455.
[5] 中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局. GB/T 19648-2005, 水果和蔬菜中446 种农药残留测定方法[S].北京: 中国标准出版社,2005.
[6] 易盛国,侯雪,杨晓凤,等. 气相色谱-串联质谱分析芹菜中26 种农药残留[J]. 化学研究与应用,2010,22(10): 25-32.

10%双三氟虫脲悬浮剂的高效液相色谱分析

张含平¹, 李 慧²

(1.佛山市大兴生物化工有限公司, 广东 佛山 528518;

2.中国农药工业协会, 北京 100723)

Analysis of Bistrifluron 10% SC by HPLC

Zhang Hanping (Foshan Daxing Biological Chemical Co., Ltd., Guangdong Foshan 528518, China)

Li Hui (China Crop Protection Industry Association, Beijing 100723, China)

Abstract: The method for the determination of active ingredient content in bistrifluron 10%SC was established. The determination of bistrifluron in the samples was conducted with phenomenex Gemini C₁₈ column and variable wavelength detector while the mixture solution of methanol, acetonitrile and water was used as the mobile phase. The results showed the linear correlation coefficient was 1.000 0 over the range of 0.05 and 1.25g/L, the standard deviation was 0.032, the relative standard deviation was 0.32%, the average recovery rate was 99.98%. The results showed the following advantages of this method: easy to handle, good separation, high precision and accuracy, which can be used in the determination of bistrifluron.

Key words: bistrifluron; HPLC; analysis

摘 要: 建立高效液相色谱分离测定10%双三氟虫脲悬浮剂中有效成分质量分数的分析方法。采用Phenomenex Gemini-C₁₈柱和可变波长检测器,以甲醇-乙腈-水为流动相测定了试样中双三氟虫脲的含量。双三氟虫脲在0.05~1.25g/L质量浓度范围内线性关系良好,相关系数为1.000 0;标准偏差为0.032,变异系数RSD为0.32%;平均回收率为99.98%。该方法操作简便,分离效果好,精密度和准确度高,可快速测定双三氟虫脲的含量。

关键词: 双三氟虫脲; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: S482.3; O657.7*2 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2016)08-37-04

双三氟虫脲(bistrifluron)是韩国东宝化学公司从2 000多个苯甲酰脲衍生物中筛选出的高活性昆虫生长调节剂,属于新型2-氯-3,5-双

(三氟甲基)苯基苯甲酰基脲衍生物,结构新颖,作用机制独特且生物活性高。双三氟虫脲对昆虫具有显著的生长发育抑制作用,对白粉

收稿日期: 2016-05-25

作者简介: 张含平,男,技师,主要从事农药产品配方开发和产品质量控制。联系电话: 13925434817; E-mail: 359019851@qq.com。

虱有特效, 比世界专利 WO95/33711公布的2-溴-3,5-双(三氟甲基)苯基苯甲酰基脲的活性高25~50倍。该化合物抑制昆虫几丁质形成, 影响内表皮生成, 使昆虫不能顺利蜕皮而死亡, 能有效防治蔬菜、茶叶、棉花等多种植物的大多数鳞翅目害虫, 对抗性害虫普遍有效, 且对作物、天敌、人畜和环境高度安全, 其制剂10%悬浮剂、10%乳油正在韩国使用, 用量为75~400g/hm。双三氟虫脲化学结构式(图1)。

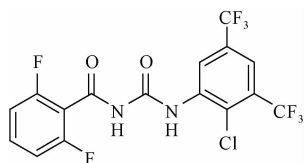


图1 双三氟虫脲化学结构式

目前对新型杀虫剂双三氟虫脲的合成, 双三氟虫脲对小菜蛾的生物活性有文献报道。关于本成分的检测方法尚无报道。作者通过多次实验建立了双三氟虫脲产品的定性定量检测, 该方法适应于双三氟虫脲原药和悬浮制剂含量的检测, 操作方法简单、快速、定量准确、精密度和准确度较好。

1 实验部分

1.1 仪器 Agilent Technologies 1120 Compact 一体式高效液相色谱仪(包含在线脱气机, 低压混合二元泵, 柱温加热箱, 可变波长检测器, 5 μ L手动进样器, Agilent EZChrom Elite compact 工作站), 色谱柱: Phenomenex Gemini-C₁₈柱(4.6mm $\times$ 250mm, 5 μ m), 色谱柱保护柱套(内装Gemini-C₁₈柱蕊), KQ3200超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司), 有机系微孔过滤器(滤膜孔径约0.22 μ m, 天津津腾实验设备有限公司), Sartorius BS224S电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司, 210g/0.1mg), UPT-1-5-T超纯水制备系统(成都优普超纯科技有限公司)。

1.2 试剂和溶液 双三氟虫脲标准品, 纯度99.7%(Sigma-Aldrich公司), 置于4 $^{\circ}$ C冰箱冷藏保存; 98.2%双三氟虫脲工作标样(上海农药研

究所), 10%双三氟虫脲悬浮剂(实验室自制), 甲醇(色谱级, MREDA Technology INC), 乙腈(色谱级, MREDA Technology INC), 乙腈(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司)。

1.3 高效液相色谱测定条件 流动相: ψ (甲醇: 乙腈: 水)=37.5:37.5:25, 流速: 1.30mL/min, 压缩比: 80, 柱温: 40 $^{\circ}$ C, 进样体积: 5 μ L, 检测器波长: 253nm, 满刻度量程: 1AUFS, 保留时间: 双三氟虫脲约为13.2min。

上述高效液相色谱条件为典型操作参数, 可依据不同仪器特点, 对给定的参数做适当调整, 以其获得最佳分离效果, 10%双三氟虫脲悬浮剂试样色谱图(图2)。

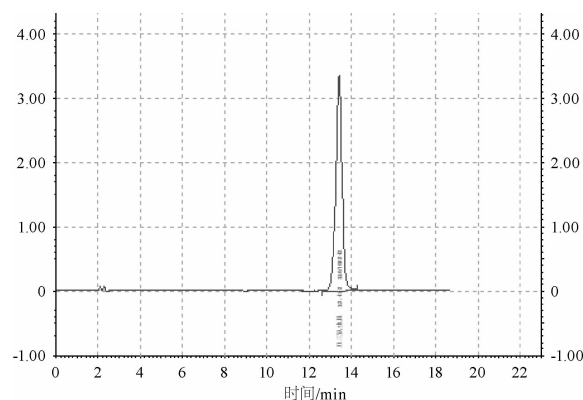


图2 10%双三氟虫脲悬浮剂典型液相色谱图

1.4 测定步骤

1.4.1 标样溶液的配制 准确称取含双三氟虫脲标样约0.05g(准确至0.000 2g), 置于100mL容量瓶中, 加入分析纯乙腈约90mL, 超声震荡5min使试样溶解, 冷却到室温, 用分析纯乙腈稀释并定容至刻度, 摇匀, 经0.22 μ m滤膜过滤, 滤液备用。

1.4.2 试样溶液的配制 准确称取约含双三氟虫脲0.05g的试样(准确至0.000 2g), 置于100mL容量瓶中, 加入0.5mL左右的纯水将试样分散开, 加入分析纯乙腈约90mL, 超声震荡5min使试样溶解, 冷却到室温, 用分析纯乙腈稀释并定容至刻度, 摇匀, 经0.22 μ m滤膜过滤, 滤液备用。

1.4.3 测定 在上述操作条件下, 待仪器基线

稳定后,连续注入数针同一标样溶液,计算各针标样相对响应值(峰面积)的重复性,待相邻2针标样溶液的相对响应值变化 $\leq 1.0\%$,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.4.4 计算 将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中双三氟虫脲的峰面积分别进行平均。试样中双三氟虫脲的质量分数 ω_1 (%)按下式计算:

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2}$$

式中: A_2 —试样溶液中,双三氟虫脲峰面积的平均值;

m_1 —双三氟虫脲标样的质量, g;

ω —双三氟虫脲标样的质量分数, %;

A_1 —标样溶液中,双三氟虫脲峰面积的平均值;

m_2 —试样的质量, g。

1.4.5 允许差 2次平行测定结果之差,应 $\leq 0.5\%$,取其算术平均值作为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择 检测波长的选择:采用紫外可见分光光度计对双三氟虫脲标样溶液进行波长扫描,结果双三氟虫脲在253nm附近有较好吸收且受流动相中所用溶剂的截止波长影响小,故选择253nm作为检测波长。双三氟虫脲波长扫描光谱图(图3)。

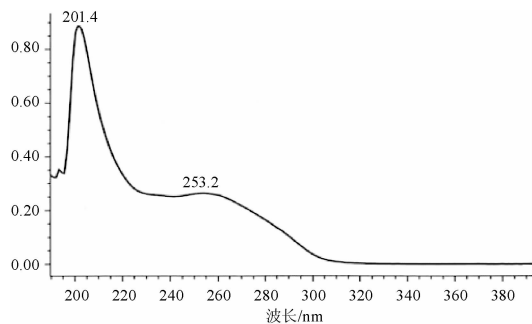


图3 双三氟虫脲紫外可见光谱图

2.2 色谱柱的选择 依据化合物的Pka数值和不同pH值下稳定性数据,选择了pH适应范围广

(1~12)且对酸、碱性物质有良好分离效果、色谱峰对称性能良好,杂质与主峰分离效果良好的Gemini-C₁₈柱。流动相不需要使用酸碱性试剂调节pH值或者使用缓冲盐溶液形成缓冲,简化了流动相的组合。

2.3 流动相的选择 依据化合物在不同溶剂中溶解度的特性(易溶解于极性溶剂中),故选择乙腈为溶剂,可有效溶解标样(工作标样),原药并能够顺利萃取悬浮剂等含水制剂中的组份,也能够顺利萃取出悬浮液中组份,通过实验对比了6组流动相(①甲醇:水=80:20(v/v),②甲醇:水=75:25(v/v),③乙腈:水=80:20(v/v),④乙腈:水=75:25(v/v),⑤甲醇:乙腈:水=40:40:20(v/v/v),⑥甲醇:乙腈:水=37.5:37.5:25(v/v/v))的洗脱情况,发现选择甲醇:乙腈:水=37.5:37.5:25(v/v/v)为流动相,流速选择1.30mL/min时,柱压适中,有效成分与杂质能得到很好的分离,峰形对称,重现好并且分析时间适中。

2.4 标准工作曲线的线性

2.4.1 标准曲线溶液的制备 准确称取98.2%双三氟虫脲工作标样0.509 2g(折纯量0.500 0g),置于100mL容量瓶中,加入分析纯乙腈约90mL,超声波震荡5min,使标样溶解,冷却到室温,用分析纯乙腈稀释并定容到刻度,摇匀得到标样母液。分别用移液管移取标样母液1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0mL(均精确到0.02mL)于100mL容量瓶中,用分析纯乙腈稀释并定容到刻度,摇匀,经0.22 μ m滤膜过滤,得到一系列的标准工作曲线用溶液,此溶液在4℃冰箱保存有效期至少可达2周。

在上述色谱条件下,对不同质量浓度的工作曲线溶液进行进样,得到相应的响应值,取2次平行测试结果的平均值,(表1),以响应值(峰面积)为纵坐标(y),标样质量浓度为横坐标(x),拟合线性方程 $y=116\ 000\ 000x-495\ 300$,线性相关系数 $R=1.000\ 0$ 。结果表明双三氟虫脲在0.05~1.25g/L质量浓度范围内线性关系良好,具有较好的定量线性关系。

表1 标准曲线线性试验数据

序号	标样溶液体积 (mL)	标样溶液浓度 (mg/mL)	保留时间 (min)	峰面积平均值 ($\mu\text{V}\cdot\text{S}$)
1	1.00	0.050 00	13.247	5 765 083
2	2.00	0.100 0	13.243	11 540 551
3	5.00	0.250 0	13.245	28 923 745
4	10.00	0.500 0	13.242	58 001 189
5	15.00	0.750 0	13.248	86 931 021
6	20.00	1.000 0	13.250	115 897 257
7	25.00	1.250 0	13.245	144 978 990

2.5 方法的精密度 准确称取双三氟虫脒悬浮剂平行试样3个,按照1.4.2进行制备,每个试样进行5次重复测定考察定量分析的精密度(表2)。

实验结果表明:双三氟虫脒的定量结果变异系数为0.32%;满足样品定量分析要求。

表2 精密度试验数据

样品名称	试样序号	质量分数 (%)						标准偏差	平均标准偏差	平均RSD (%)
		1	2	3	4	5	平均值			
双三氟虫脒	1	10.27	10.22	10.20	10.29	10.21	10.24	0.040		
	2	10.15	10.20	10.21	10.13	10.17	10.17	0.033	0.04	0.32
	3	10.23	10.18	10.22	10.24	10.21	10.22	0.023		

2.6 方法的准确度测定 称取适量上述平均质量分数为10.21%双三氟虫脒悬浮剂试样5份于100mL容量瓶中,加入0.5mL左右的纯水将试样分散开,依次分别添加5个不同量的标准溶液,按照1.4.2进行制样,使添加后双三氟虫脒的总

质量浓度处于试样测定质量浓度50%~150%的范围,进行添加回收率实验,(表3),试验结果表明:双三氟虫脒的回收率为99.88%~100.01%,平均回收率为99.98%,方法准确性较高,满足定量分析要求。

表3 回收率试验结果

样品名称	序号	添加后质量 (mg)	实测质量 (mg)	回收率 (%)	回收率 (%)
双三氟虫脒	1	5.000	4.994	99.88	
	2	10.000	10.000 5	100.01	
	3	15.000	14.999 3	100.00	99.98
	4	20.000	20.001 0	100.01	
	5	25.000	24.998 7	99.99	

3 结论

综上所述,试验建立的高效液相色谱方法可快速高效分离、测试10%双三氟虫脒悬浮剂,线性关系良好,操作简便,精密度与准确度完全满足分析检验要求,适合于质检机构与生产企业对双三氟虫脒悬浮剂的质量监督

与控制。

参考文献

- [1] 林兴发,李铭,黎薇薇,等. 农药氟虫脒的高效液相色谱分析[J]. 广东化工,2006,33(163):83-84.
- [2] 陈铁春,李国平,赵永辉. 农药分析手册[M]. 北京:化学工业出版社,2013,78-80.

氟胺草唑原药高效液相色谱 分析方法研究

武 鹏, 于 荣*

(农业部农药检定所, 北京 100125)

Analytical Method of Flupoxam TC by HPLC

Wu Peng, Yu Rong (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of flupoxam TC by HPLC with acetonitrile and water as mobile phase, ZORBAX SB-C₁₈ column and DAD at 230nm wavelength was described. The result showed that the linear correlation coefficient was 1.000 0, the standard deviation was 0.41, the variation coefficient was 0.42%, and the average recovery was 100.01%.

Key words: flupoxam; TC; HPLC; analysis

摘 要: 本文采用高效液相色谱法, 以乙腈+水为流动相, 使用ZORBAX SB-C₁₈色谱柱和二极阵列检测器, 在230nm波长下对氟胺草唑原药进行分离和定量分析。结果表明, 该分析方法的线性相关系数为1.000 0, 标准偏差为0.41, 变异系数为0.42%, 平均回收率为100.01%。

关键词: 氟胺草唑; 原药; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: S482.4; O657.7*2 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2016)08-41-04

1 前言

氟胺草唑英文名称: flupoxam, CAS号: 119126-15-7, 分子式: C₁₉H₁₄ClF₅N₄O₂, 化学名称: 1-[4-氟-3-(2,2,3,3,3-五氟-丙氧基甲基)苯基]-5-苯基-1H-1,2,4-三唑-3-甲酰胺。氟胺草唑该药属三唑并嘧啶磺酰胺类, 是典型的乙酰乳酸合成酶抑制剂。通过抑制支链氨基酸的合成使蛋白质合成受阻, 植物停止生长。残效期长、杀草谱广, 土壤、茎叶处理均可。适用

范围适于玉米、大豆、小麦、大麦等田中防治1年生及多年生阔叶杂草如蓼、婆婆纳、苍耳、龙葵、反枝苋、藜、苘麻、猪殃殃、曼陀罗等。对幼龄禾本科杂草也有一定抑制作用^[1,2,3]。该药剂最早由日本吴羽化学公司发现, 并与孟山都公司共同开发的一种新型除草剂^[4]。

目前国内有关氟胺草唑原药的分析方法未见公开报道。本文采用高效液相色谱法, 对氟胺草唑原药进行定量分析, 该方法操作简便、

收稿日期: 2016-05-06

作者简介: 武鹏, 男, 工程师, 主要从事农药质量分析与管理工作。联系电话: 010-59194074。

通讯作者: 于荣, 女, 高级农艺师, 要从事农药质量分析与管理工作。联系电话: 010-59194074。

快速、准确, 分离效果好, 准确度和精密度均能达到定量分析的要求。

2 试验部分

2.1 试剂和溶液 乙腈 (色谱纯); 超纯水 (电阻率 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 25°C); 氟胺草唑标样, 已知质量分数99.9%, (由农业部农药检定所提供); 氟胺草唑原药 (由某公司提供)。

2.2 仪器 高效液相色谱仪: Agilent 1200, 具有二极管阵列检测器和自动进样器; Agilent色谱工作站; Millipore超纯水制备系统; 色谱柱: $250\text{mm}\times 4.6\text{mm}$ (id) 不锈钢柱, 内装ZORBAX SB- C_{18} $5.0\mu\text{m}$ 填充物。

2.3 液相色谱操作条件 流动相: ψ (乙腈:水)=70:30; 流量: $1.0\text{mL}/\text{min}$; 柱温: 25°C ; 检测波长: 230nm ; 进样体积: $2\mu\text{L}$; 保留时间: 氟胺草唑约 4.8min 。

上述液相色谱操作条件, 系典型操作参数, 可根据不同仪器特点, 对给定的操作参数作适当调整, 以期获得最佳效果。氟胺草唑标样和原药的高效液相色谱图 (图1、2)。

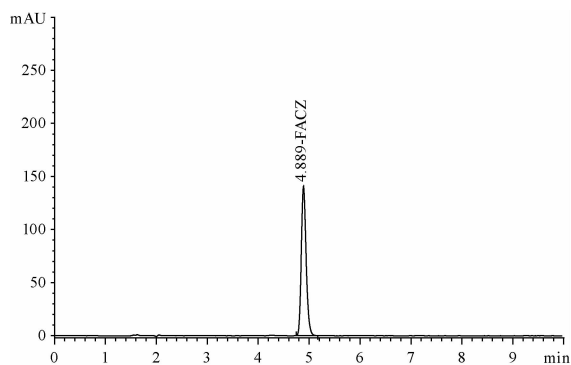


图1 氟胺草唑标样高效液相色谱图

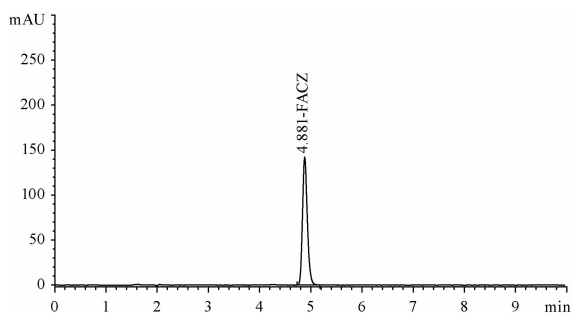


图2 氟胺草唑原药高效液相色谱图

2.4 测定步骤

2.4.1 标样溶液的配制 称取氟胺草唑标样 0.01g (精确至 0.0002g), 置于 100mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

2.4.2 试样溶液的配制 称取含氟胺草唑 0.01g 的试样 (精确至 0.0002g), 置于 100mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

2.4.3 测定 在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻2针标样溶液的响应值相对变化 $<1.5\%$ 后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

2.4.4 计算 将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中氟胺草唑峰面积分别进行平均。试样中氟胺草唑的质量分数 ω (%), 按下式计算:

$$\omega = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中: A_1 —标样溶液中氟胺草唑峰面积的平均值;

A_2 —试样溶液中氟胺草唑峰面积的平均值;

m_1 —标样的质量, g;

m_2 —试样的质量, g;

P —标样中氟胺草唑的质量分数, %。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择 通过Agilent 1100高效液相色谱仪的光谱数据采集功能, 获得氟胺草唑的紫外波长扫描图 (图3)。从图中可以看到氟

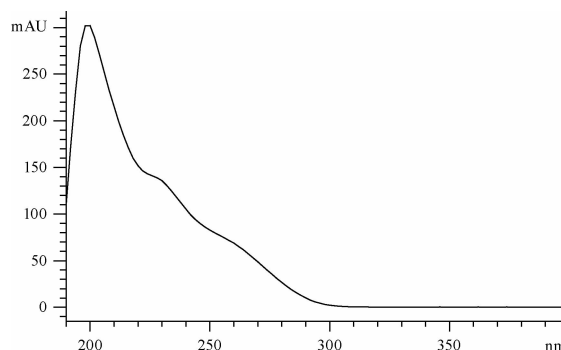


图3 氟胺草唑紫外吸收谱图

胺草唑最大吸收波长在200nm处,在230nm处也有较大的吸收,为了尽量减少溶剂的干扰,将检测波长定为230nm。

色谱柱选择常规的ZORBAX SB-C₁₈反相柱。依据氟胺草唑物化性质,用乙腈作为溶剂溶解样品,并选择乙腈和乙酸溶液作为流动相,为了得到更好的分离效果和峰形,将流动相按不同比例在色谱柱上进行试验,最终确定流动相为 ψ (乙腈:水)=70:30,在流速1.0mL/min时,有效成分与杂质能得到很好的分离,峰形对称,基线平稳,能在短时间能得到满意的分析结果,提高了工作效率。

3.2 分析方法的线性相关性试验 将2.4.1中配制的标样溶液在上述色谱操作条件下进行分析,进样量分别为0.5、1、2、5、10 μ L,以氟胺草唑的质量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制校正曲线。试验测得氟胺草唑线性方程为 $y=3\ 101\ 261.153\ 9x+23.359\ 8$,相关系数为1.000 0。结果表明氟胺草唑在测试的质量浓度范围内线性关系良好。

3.3 分析方法的精密度试验 从同一产品中准确称取5个试样,在上述色谱操作条件下进行分析,测得氟胺草唑的标准偏差为0.41,变异系数为0.42% (表1)。

表1 分析方法的精密度试验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
氟胺草唑 质量分数 (%)	97.63	97.86	97.29	96.77	97.36	97.38	0.41	0.42

3.4 分析方法的准确度试验 从已知质量分数的氟胺草唑(96.58%)中称取5个试样,分别加入一定量的氟胺草唑标样(99.9%),在上述色

谱操作条件下进行分析,测得氟胺草唑的平均回收率为100.01% (表2)。

表2 分析方法的准确度试验结果

编号	试样称样量 (mg)	标样称样量 (mg)	理论值 (mg)	实测值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	14.98	15.33	29.89	29.89	99.99	
2	17.09	17.46	34.08	34.13	100.16	
3	15.77	16.52	31.84	31.87	100.09	100.01
4	15.86	16.58	31.99	31.92	99.78	
5	15.61	15.52	30.71	30.71	100.01	

4 结论

试验建立了高效液相色谱法检测氟胺草唑中有效成分的分析方法。试验结果表明,氟胺草唑在测试浓度范围内线性关系良好,方法准确度和精密度较高,具有操作简便、快速的特点,是产品质量控制和应用研究中较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] O.Novakova.Determination of Flupoxam Residues in Soil by High Performance Liquid Chromatography [J]. Chromatographia,1999,49(9-10):535-538
- [2] M. G Klevorn, T. B.Chida, T Shida.Flupoxam: a new pre- and post-emergence herbicide for broad-leaved weed control in winter cereals [C]. Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Weeds. 1991,

63-68.

- [3] John C Hoffman, Kevin C. Vaughn. Flupoxam Induces Classic Club Root Morphology but Is Not a Mitotic Disrupter Herbicide[J]. Pesticide Biochemistry and Physiol-

ogy, 1996(55):49-53.

- [4] H.G.O'Keeffe T.Chida, 彭玉宁. Flupoxam——一种防除越冬谷物田中芽前、芽后阔叶杂草的除草剂[J]. 世界农药, 1992(4).

欧盟加快推进可持续农药使用新计划

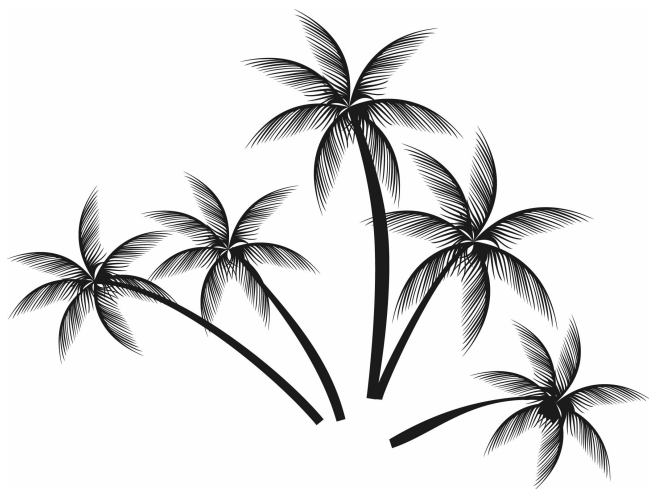
为了推动欧盟通过“低风险”农用化学品议案，由19个欧盟成员国组建的专家组和欧盟食品安全局提出新的行动计划。计划分为四部分：加快有效成分和产品的行政审批进程；采取措施“引导和激励”产品申请；对市场上的低风险农药进行鉴定；确定低风险化学产品及其药效评估管理标准。该计划在去年由荷兰提出，目的是为了加速可持续植保产品议案的实施。

专家组称，在即将到来的欧盟化学品管理条例的审核中，应探索相关举措以增加低风险农用化学品和其他替代品，例如基础物质，

的实用性。随着对“降低对农药依赖性”方面的不断研究和发展，示范农场为农民引入新的耕作方法，欧盟应加快有害生物综合防治措施的实施。

荷兰在六月份即将结束六个月的轮值主席国任期时，将计划方案提交欧盟农业部长们。专家组希望欧盟委员会与欧盟各成员国讨论计划进程，并于2017年底前按照计划执行。这个月欧盟议会同样收到了类似的要求优先通过生物农药和其他低风险农药产品的提案。

(张 静 译自《Agrow》No.20160627)



75%异噁唑草酮水分散粒剂 高效液相色谱分析方法

郑 杨

(黑龙江省农药管理检定站, 黑龙江 哈尔滨 150090)

Analytical Method for the Determination of Isoxaflutole 75% WG by HPLC

Zheng Yang (Pesticide Management and Test Station of Heilongjiang Province, Heilongjiang Harbin 150090, China)

Abstract: A method for the separation and quantitative analysis of isoxaflutole by HPLC with acetonitrile and acetic acid (pH=3) as mobile phase, using C_{18} column and DAD at 220nm wavelength was described. The result showed that the linear relative coefficient for isoxaflutole was 0.999, the standard deviation was 0.02, the variation coefficient was 0.02%, and the average recovery was 99.75%.

Key words: isoxaflutole; HPLC; DAD

摘 要: 本文采用高效液相色谱法, 以乙腈+冰乙酸 (pH=3) 溶液为流动相, 使用 C_{18} 色谱柱和二极阵列检测器, 在220nm波长下对试样中的异噁唑草酮进行分离和定量分析。结果表明异噁唑草酮的线性相关系数分别为0.999; 标准偏差为0.02; 变异系数为0.02%; 平均回收率99.75%。

关键词: 异噁唑草酮; 高效液相色谱; 二极阵列检测器

中图分类号: S482.4; O657.7*2 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2016)08-45-03

1 前言

异噁唑草酮是一个选择性、内吸型除草剂, 它通过植物的根部和叶面吸收后, 在韧皮部与木质部传导至整个植株。其广泛应用于玉米、甘蔗和甜菜等作物, 防除50多种禾本科杂草和阔叶杂草^[1]。敏感杂草吸收了此药之后, 通过抑制对羟基苯丙酮双氧酶而破坏叶绿素的形成, 导致受害杂草失绿枯萎。异噁唑草酮在潮湿的条件下用药, 可以获得最佳效果; 种植前使用,

可以提供8~10w的特效作用; 并且田间试验证明其具有独特的“再充电”作用, 即遇雨后, 其除草活性仍能被激发。这是其他除草剂无法比拟的。其在土壤中的半衰期比较短, 通常在4个月基本无残留, 因此对后茬作物没有不良的影响^[2]。

目前, 国内有关异噁唑草酮水分散粒剂的分析方法未见公开报道。经过试验, 研究出用 C_{18} 柱对试样中的异噁唑草酮进行分析, 该方法

收稿日期: 2016-05-04

作者简介: 郑杨, 女, 农艺师, 主要从事质量分析、农药残留检测工作。联系电话: 0451-82282131; E-mail: zhengyang2001@sina.com.cn。

操作简便、快速、准确,分离效果好,准确度和精密度均能达到定量分析的要求。

2 试验部分

2.1 试剂和溶液 乙腈:色谱纯;水:超纯水(电阻率 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 25°C);冰乙酸:分析纯;异噁唑草酮标样 $\geq 97.5\%$;试样:75%异噁唑草酮水分散粒剂(哈尔滨利民农化技术有限公司提供)。

2.2 仪器 高效液相色谱仪:Agilent 1260,具有二极管阵列检测器和自动进样器;Agilent

1260 色谱工作站;艾科超纯水机;色谱柱:250mm $\times$ 4.6mm(id)不锈钢柱,内装ZORBAX SB-C₁₈、5 μm 填充物;过滤器:滤膜孔径约0.45 μm 。

2.3 液相色谱操作条件 流动相:乙腈:乙酸溶液(pH=3)=65:35(V/V);流量:1.0mL/min;柱温:30 $\pm$ 2 $^\circ\text{C}$;检测波长:220nm;进样体积:5.0 μL ;保留时间:5.6min。

异噁唑草酮标样高效液相色谱图(图1)和75%异噁唑草酮水分散粒剂高效液相色谱图(图2)。

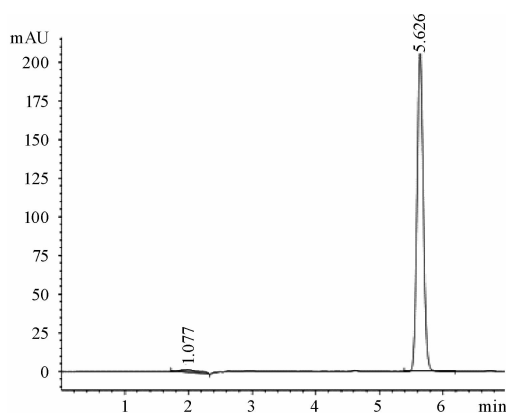


图1 异噁唑草酮标样高效液相色谱图

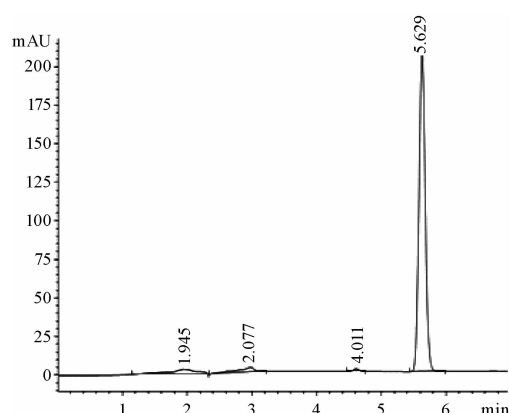


图2 75%异噁唑草酮水分散粒剂高效液相色谱图

2.4 测定步骤

2.4.1 标样溶液的配制 称取异噁唑草酮标样0.026 0g(精确至0.000 2g),置于100mL容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀备用。

2.4.2 试样溶液的配制 称取75%异噁唑草酮水分散粒剂试样0.035 2g(精确至0.000 2g),置于100mL容量瓶中,先加入10mL超纯水使试样分散,再用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀过滤备用。

2.4.3 测定 在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针标样溶液的响应值相对变化 $\leq 1.5\%$ 后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

2.4.4 计算 将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中异噁唑草酮峰面积分别进行平均。试样中异噁唑草酮的质量分数X(%),

按下式计算:

$$X = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中: A_1 —标样溶液中异噁唑草酮峰面积的平均值;

A_2 —试样溶液中异噁唑草酮峰面积的平均值;

m_1 —标样的质量, g;

m_2 —试样的质量, g;

P —标样中异噁唑草酮的质量分数, %。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择 利用DAD检测器进行紫外全波长采集,获得异噁唑草酮的紫外吸收图(图3)。从图中可以看到异噁唑草酮的最大吸收波长在200nm附近,而在220nm和254nm处也有较大吸收;为了兼顾吸收和减少溶剂干扰,将

检测波长定为220nm。

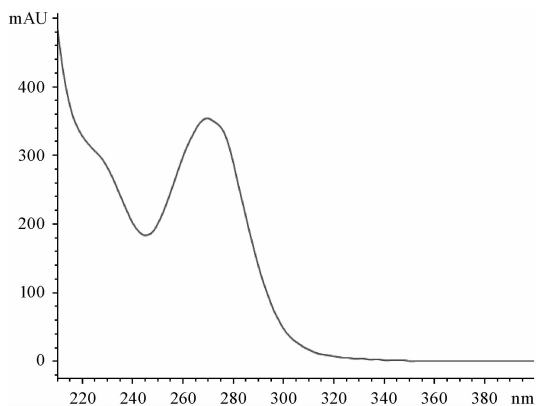


图3 异噁唑草酮紫外吸收图

根据化合物的理化性质,选择乙腈和酸水作为流动相,经测定,选择流动相乙腈:乙酸

溶液 (pH=3) =65:35 (V/V),流速为1.0mL/min时,有效成分能得到很好的分离,峰形对称,基线平稳,保留时间适宜。

3.2 分析方法的线性相关性试验 称取异噁唑草酮标样0.031 2g (精确至0.000 2g),置于50mL容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。移取上述溶液1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0mL,分别置于10mL容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。在上述色谱操作条件下进行分析,以异噁唑草酮标样浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。异噁唑草酮在62.4~624mg/L范围内线性方程为 $y=630.9x+768.5$,其线性相关系数为0.999。线性相关性的测定结果 (表1)。

表1 分析方法的线性关系试验结果

编号	1	2	3	4	5	6
异噁唑草酮浓度 (mg/mL)	0.062 4	0.124 8	0.249 6	0.374 4	0.499 2	0.624 0
异噁唑草酮峰面积	348	689	1 406	2 012	2 678	3 287

3.3 分析方法的精密度试验 从同一样品中准确称取5个试样,在上述色谱操作条件下进行分

析,测得异噁唑草酮的标准偏差为0.02,变异系数为0.02% (表2)。

表2 分析方法的精密度试验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
异噁唑草酮质量分数 (%)	75.02	75.01	75.03	75.04	75.03	75.03	0.02	0.02

3.4 分析方法的准确度试验 在已知样品中分别准确加入不同量的异噁唑草酮标样,在上述

色谱操作条件下进行分析,测得异噁唑草酮的平均回收率为99.75% (表3)。

表3 分析方法的准确度试验结果

编号	已知量 (mg)	加入量 (mg)	测定值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	22.55	25.42	47.90	99.85	99.75
2	22.58	26.40	48.48	98.98	
3	22.75	27.86	50.72	100.02	
4	22.60	26.07	49.15	100.10	
5	22.67	25.94	48.51	99.79	

4 结论

上述试验结果表明,本方法检测75%异噁唑草酮水分散粒剂有较高的准确度和精密度,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点,是一种可行的分析方法。

参考文献

- [1] 柏亚罗. 2012—2016年专利过期农药品种点评——异噁唑草酮.
- [2] 牛纪凤. 异噁唑草酮的合成工艺研究. 华东理工大学, 2013.

甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂防治 枇杷黄毛虫田间药效试验研究

宋会鸣¹, 徐 永¹, 黄雅俊¹, 丁 佩^{1*}, 徐小春²

(1.浙江省农药检定管理所, 浙江 杭州 310020;

2.余姚市兰江街道农经办, 浙江 余姚 315408)

Field Efficacy of Emamectin Benzoate 0.5% ME against *Melanographia Flexilineata* Hampson on Loquat

Song Huiming, Xu Yong, Huang Yajun, Ding Pei (Institute for the Control of Agrochemicals Zhejiang Province, Zhejiang Hangzhou 310020, China)

Xu Xiaochun (Agriculture and Economic Office of Lanjiang Sub-district, Yu Yao Municipality, Zhejiang Yu Yao 315408, China)

Abstract: The results showed that the field efficacy of emamectin benzoate 0.5% ME against melanographia flexilineata Hampson had the characteristics of quick-acting and long-persistence, and the controlling effect was still between 99.3%~100% after 14 days of application. The tested product is safe to Loquatplant at the dosage range of application and can be used to control melanographia flexilineata hampson effectively on Loquat.

Key words: emamectin benzoate; melanographia flexilineata hampson; efficacy; loquat

摘 要: 试验结果表明, 甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂防治枇杷黄毛虫具有速效性快、持效期长的特点, 药后14d的防效仍高达99.3%~100%。供试药剂在试验剂量范围内对作物安全, 是防治枇杷黄毛虫较理想的药剂。

关键词: 甲氨基阿维菌素; 黄毛虫; 药效试验; 枇杷

中图分类号: S482.3; S481+.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2016)08-48-03

枇杷黄毛虫又名枇杷瘤蛾, 为鳞翅目, 灯蛾科^[1]。是枇杷主要害虫之一, 各枇杷产区都有不同程度的受害, 在长江中下游产区, 曾多次造成灾害^[2], 不但严重减产, 且大大削弱树势。枇杷黄毛虫主要为害叶片, 幼虫食芽、嫩叶, 猖獗时也为害老叶、嫩茎皮和花果, 被害叶残

留上表皮和叶脉^[1-6]。目前, 枇杷上未有防治该害虫的药剂登记。

甲氨基阿维菌素是从发酵产品阿维菌素B₁开始合成的一种新型高效半合成抗生素杀虫剂, 对鳞翅目昆虫的幼虫和其它许多害虫及螨类的活性极高, 既有胃毒作用又兼触杀作用, 在低

收稿日期: 2016-05-27

作者简介: 宋会鸣, 男, 高级农艺师, 主要从事农药药效研究。E-mail: shmhz123@sina.com。

通讯作者: 丁佩, 女, 高级农艺师, 主要从事农药管理。E-mail: dp2088@aliyun.com。

剂量 (0.084~2g/ha) 下具有很好的效果。为了验证甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂防治枇杷黄毛虫田间使用剂量和安全性, 为该产品申报农药登记和推广应用提供依据, 特进行本试验研究。

1 材料与方法

1.1 试验作物 供试作物为枇杷。品种为塘栖软条白沙, 树龄: 5年。

1.2 试验对象 枇杷黄毛虫 *Melanographia flexilineata* Hampson。

1.3 试验环境条件 试验地点设在余姚市兰江街道姚江农场。供试土壤为沿海沙壤土, pH值6.67, 有机质含量2.65%, 肥力中等、排灌方便, 周围为枇杷或蔬菜地。品种为塘栖软条白沙, 树龄: 5年。

施药当天天气阴天, 东南风1~2级, 最高气温31.3℃, 最低气温25.1℃, 相对湿度55%。试验期间7月8日至7月22日平均气温30.4℃, 相对湿度50%~90%, 总降水量119.1mm, 雨日5d, 总体气候正常。

1.4 试验方法

1.4.1 试验药剂 甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂(美丰农化有限公司)。

1.4.2 对照药剂 溴氰菊酯2.5%乳油(海利尔药业集团股份有限公司)。

1.4.3 试验设计 甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂: (A) 500倍、(B) 1 000倍、(C) 2 000倍; 溴氰菊酯2.5%乳油: (D) 2 000倍; 空白对照: (ck)。

试验药剂、空白对照5个处理, 4次重复, 共计20个小区, 小区采用随机区组排列, 小区面积: 25m², 小区间及试验田四周设保护行。

1.4.4 施药时间和方法 本试验于2014年7月8日上午1次性施药, 施药时枇杷已采摘结束, 枇杷黄毛虫低龄幼虫盛发期。使用背负式手动喷雾器进行常规叶面喷雾。用水量1 050L/hm²。

1.4.5 调查方法 每小区调查2株树, 每株分东、南、西、北、中5点定梢调查, 每梢调查5~10片叶的活虫数。

本试验于2014年7月8日调查基数, 药后1、

3、7、14d调查残存虫量, 与药前基数比较计算虫口减退率和防效。

1.4.6 药效计算方法

$$\text{虫口减退率} = \frac{(\text{施药前虫数} - \text{施药后虫数})}{\text{施药前虫数}} \times 100\%$$

$$\text{防治效果} = \frac{(\text{处理虫口减退率} - \text{对照虫口减退率})}{(100 - \text{对照虫口减退率})} \times 100\%$$

1.4.7 对作物的直接影响 试验期间, 未发现药剂对作物有不良影响。

2 结果与分析

2.1 对枇杷黄毛虫的防效 由表1结果可知, 供试药剂甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂防治枇杷黄毛虫, 药后1d调查, A、B、C 3个处理防效分别为65.4%、63.2%、54.3%; 药后3d调查, 防效分别为84.1%、82.9%、76.9%; 药后7d调查, 防效分别为98.8%、97.6%、94.4%; 药后14d调查, 防效分别为100%、100%、99.3%; 对照药剂溴氰菊酯2.5%乳油D处理1~14d防效分别为66.8%、85.1%、99.2%、97.6%; 药后1、3d调查, 甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂A、B 2个处理的防效与对照药剂溴氰菊酯2.5%乳油D处理相当, 方差分析显示3个处理之间均无显著差异, 均显著优于C处理; 药后7d, C处理与A、D 2个处理达显著差异, 与B处理则差异不显著, B处理与A、D 2处理无显著差异; 药后14d, A、B、C处理的防效均达99%以上, 与对照药剂D处理差异不显著。

2.2 对枇杷树的安全性 经调查, 各处理施药区枇杷树与空白对照区比较, 无明显异常表现, 对枇杷树生长发育安全。

3 小结与讨论

试验表明, 甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂防治枇杷黄毛虫效果较好, 且其防治效果随亩用量的增加而提高。本次试验结果其速效性一般, 药后1d调查, A、B、C 3个处理防效在54.3%~65.4%水平之间, 可能与防治适期遇到连续下雨, 无法及时施药, 造成虫龄偏大(大多数幼虫处于2龄末期, 部份3龄初期)有关, 导致药后1d的防效偏低; 持效期较长, 药后7d, A、B、

表1 甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂防治枇杷黄毛虫试验结果

药剂 处理	药后1d		药后3d		药后7d		药后14d	
	防效 (%)	差异显著性	防效 (%)	差异显著性	防效 (%)	差异显著性	防效 (%)	差异显著性
A	65.4	aAB	84.1	aAB	98.8	aA	100.0	aA
B	63.2	aAB	82.9	aAB	97.6	abA	100.0	aA
C	54.3	bB	76.9	bB	94.4	bA	99.3	aA
D	66.8	aA	85.1	aA	99.2	aA	97.6	aA

注：表中的防效（%）为各重复平均值，生物统计分析方法：采用邓肯氏新复极差（DMRT）法对试验数据进行统计分析。

C 3个处理防效达94.4%~98.8%水平之间，药后14d，A、B、C 3个处理防效仍达99%以上，因此该药剂的持效期可达14d以上。供试药剂在试验剂量范围内对作物和其它生物安全，可在大面积推广应用。

甲氨基阿维菌素0.5%微乳剂防治枇杷黄毛虫，推荐使用稀释倍数为1 000~2 000倍（有效浓度2.5~5mg/kg），在枇杷黄毛虫卵孵盛期~2龄幼虫期喷雾施药，要求以嫩梢为主，所有叶片都喷湿为度。注意交替用药，以免黄毛虫产生抗性。

参考文献

[1] 徐春明. 枇杷黄毛虫种名考证及发生规律与防治技术

[J]. 中国南方果树, 2006, 35(2) : 46.
[2] 徐旺瑞. 浙江黄岩防治枇杷黄毛虫情况[J]. 昆虫知识, 1958, 4(4) : 172-173.
[3] 张秀仑, 孙兴全, 等. 枇杷黄毛虫生物学特性及其防治[J]. 上海交通大学学报 (农业科学版), 2003, 21(3) : 242-245.
[4] 王穿才, 胡小三. 枇杷瘤蛾生活习性、发生规律及寄生性天敌的观察研究[J]. 中国植保导刊, 2010 (1): 23-25.
[5] 罗佳, 谢嫦, 谢慧峰. 枇杷食叶害虫调查及枇杷黄毛虫室内药效试验[J]. 亚热带植物科学, 2007, 36(3) : 27-30.
[6] 王智圣, 黄勇. 枇杷黄毛虫的防治技巧[J]. 现代园艺, 2010 (8): 42-43.

欧盟计划淘汰三种除草剂

欧盟委员会正式通知欧盟各成员国在9月30日前撤除除草剂杀草强、异丙隆、醚苯磺隆的登记，对库存产品的使用放宽到2017年9月30日。停止续展的决议主要是基于三种农药对地下水的高污染风险。此外，对于杀草强的评估结果确定了其对使用者、作业工人以及周边人群的风险，并将其重新分类到生殖毒性1B类。对于异丙隆的评估则证实其对鸟类、野生哺乳动物以及水生有机体的风险，危害分类列为了致癌和生殖毒性。对于醚苯磺隆的评估确定了

其对水生植物的风险，同时由于缺乏数据不能完成对人类健康风险的评估。同时，欧盟委员会否认了一些主流媒体报道，认为对杀草强和异丙隆的决议是基于内分泌干扰物标准。杀草强的正式决议中指出，尽管杀草强被认为具有一些内分泌干扰物特性，但是由于已经得到了其他确证的风险，因而对是否是内分泌干扰物的研究没有继续，也就无从得知杀草强是否符合内分泌干扰物评判标准。（段丽芳 译自《Agrow》No.20160613）

喹啉铜33.5%悬浮剂防治杨梅 褐斑病药效试验

黄雅俊¹, 宋会鸣¹, 丁 佩¹, 郭利丰¹, 徐 永¹, 黄茜斌²

(1.浙江省农药检定管理所, 浙江 杭州 310020; 2.黄岩区农林局, 浙江 台州 318020)

Study on the Field Efficacy of Oxine-copper 33.5% SC against Leaf Spot Disease on Waxberry

Huang Yajun, Song Huiming, Ding Pei, Guo Lifeng, Xu Yong (Institute for the Control of Agrochemicals Zhejiang Department of Agriculture, Zhejiang Hangzhou 310020, China)

Huang Xibin (Bureau of Agriculture and Forestry of Huangyan District, Zhejiang Taizhou 318020, China)

Abstract: The field trials results showed that the control rate of oxine-copper 33.5% SC against leaf spot disease on waxberry could reach above 74% when used at the dosage of 167.5~223.3mg/kg. Oxine-copper 33.5% SC could be used to control leaf spot disease on waxberry.

Key words: oxine-copper; waxberry; leaf spot disease; field efficacy

摘 要: 田间药效试验表明: 喹啉铜33.5%悬浮剂供试药剂有效成分用量167.5~223.3mg/kg处理, 防效达74%以上, 可以用于防治和控制杨梅褐斑病。

关键词: 喹啉铜; 杨梅; 褐斑病; 药效

中图分类号: S482.2; S481+.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2016)08-51-03

杨梅原产我国温带、亚热带湿润气候的山区, 主要分布在长江流域以南、海南岛以北^[3], 主要分布的省份有浙江、福建、云南等, 其中以浙江的栽培面积最大, 品种质量最优, 产量也最高^[4]。国外, 如日本和韩国少量栽培, 东南亚各国, 如印度、缅甸、越南、菲律宾等国也有分布, 但因其果形小、味酸, 多种植在庭院供作观赏, 或作糖渍食用, 没有作为经济果树栽培^{[5][6]}。因此, 杨梅是浙江的特色经济水果。杨梅褐斑病 [*Mycosphaerella myricae* Saw.] 是真

菌引起的, 主要为害叶片, 初期在叶面上出现针头大小的紫红色小点, 以后逐渐扩大为圆形或不规则形病斑, 中央呈浅红褐色或灰白色, 边缘褐色, 直径4~8mm。后期在病斑中央长出黑色小点, 是病菌的子囊果。当叶片上有较多病斑时, 病叶就干枯脱落, 受害严重时全树叶片落光, 仅剩秃枝, 直接影响树势、产量和品质, 目前还未有防治杨梅褐斑病的登记药剂。喹啉铜, 化学名称为: 喹啉铜, 分子式为: $C_{18}H_{12}CuN_2O_2$, 是有机螯合铜内吸杀菌剂, 具有治疗和保护作

收稿日期: 2016-04-24

作者简介: 黄雅俊, 女, 高级农艺师, 主要从事农药田间药效工作。联系电话: 13958081726; E-mail: 2944961605@qq.com。

用,对大多数细菌病害^[2](如:细菌性穿孔病、细菌性角斑病、青枯病、立枯病、溃疡病、软腐病)和部分低等真菌性病害^[1](如:霜霉病、疫病等)有效果。该产品喷于作物表面可形成一层严密的保护膜,直接杀死膜内病原菌,防止再侵染发病,安全性高,不易产生药害,连续使用无抗性,持效期长,耐雨水冲刷,具有低毒、低残留、环保的特点,不会引起螨类、锈壁虱、蚧壳虫繁衍和增殖,有利于作物生长发育,提高光合作用,能提高作物的抗寒、抗旱能力,能增强植株抗病能力:喷施螯合铜可使菜豆炭疽病,番茄褐斑病,以及亚麻立枯病、炭疽病等感染率显著降低。为进一步明确喹啉铜防治褐斑病的效果,我们用喹啉铜33.5%悬浮剂进行了杨梅褐斑病的田间药效试验。

1 材料与方法

1.1 试验作物及防治对象 试验作物:杨梅;品种:东魁杨梅(*Myrica rubra* cv. *DongKui Orient Pearl*);防治对象:褐斑病。

1.2 供试药剂 喹啉铜33.5%悬浮剂(浙江海正化工股份有限公司生产);代森锰锌80%可湿性粉剂(江苏龙灯化学有限公司)。

1.3 试验地概况 试验设在浙江省台州市黄岩区的平田乡天灯洋村杨梅园,共有80棵杨梅树,该地为山地黄壤,实验地多年失管,杨梅褐斑病危害比较严重,试验区的土壤类型、施肥和耕作体系与当地杨梅栽培实践基本一致。

1.4 试验设计和安排 试验设5个处理,喹啉铜33.5%悬浮剂有效成分施药剂量为有效用量335.0、223.3、167.5mg/kg;代森锰锌80%可湿性粉剂1333.3mg/kg;清水空白对照(CK)。试验药剂、对照药剂和空白对照的小区随机排列,每处理小区为2株杨梅树,重复4次,周围设保护行。

1.5 试验方法 试验用蓄电池喷雾器常量喷雾,喷雾器械用药液量为150kg/667m²。药剂33.5%喹啉铜悬浮剂设1000倍、1500倍和2000倍3个水平(即有效用量335.0、223.3、167.5mg/kg);对照药剂为代森锰锌80%可湿性粉剂设600倍1个

水平,并设空白对照,共5个处理。于2014年4月28日、2014年5月6日、2014年5月13日、2014年8月15日喷药4次。试验期间除喷施供试药剂外再未喷用其它任何农药。第1次施药当天天气多云,沿海海面南到西南风5~7级转6~8级,最高气温25.3℃,最低气温15.9℃,无降雨。整个试验期间未出现直接影响试验结果的恶劣气象因子。

1.6 调查方法、时间和次数 药前调查病情指数,夏秋梢叶片发病基数,喷药后待杨梅褐斑病发病症状表现稳定后(10月26日)调查今年杨梅一年生新梢叶片的发病情况,共调查2次。每小区调查2株树,在每树的东、南、西、北、中五个方位随机调查1年生新梢,共调查20~30个枝条的大约300片叶子,调查叶片发病情况,计算病情指数和防效^[7]。

发病叶片分级标准:0级:叶片无病斑;

1级:叶片有1~2个病斑;

3级:叶片有3~5个病斑;

5级:叶片有6~8个病斑;

7级:病斑8个以上,面积占1/2叶面以下;

9级:病斑相连面积占1/2叶面以上。

1.7 药效计算方法

$$\text{病情指数} = \frac{\sum (\text{各级病叶数} \times \text{相对级数值})}{\text{调查总叶数} \times \text{最高发病级数}} \times 100$$

防治效果=

$$\left(1 - \frac{\text{空白对照区药前病情指数} \times \text{药剂处理区药后病情指数}}{\text{空白对照区药后病情指数} \times \text{药剂处理区药前病情指数}} \right) \times 100$$

2 结果与分析

2.1 防效 由表1可以看出:供试药剂喹啉铜33.5%悬浮剂1000倍、1500倍、2000倍处理(即有效用量335.0、223.3、167.5mg/kg)对杨梅褐斑病的防效都比较好,分别为78.83%、76.79%、74.05%,对照药剂代森锰锌80%可湿性粉剂600倍的防效为68.94%。在0.01和0.05水平下,供试药剂喹啉铜33.5%悬浮剂1000倍、1500倍、2000倍(即有效用量335.0、223.3、167.5mg/kg)与对照药剂代森锰锌600倍的防效接近,各处理之间差异不显著。

2.2 对作物及其它生物的影响 供试药剂喹

表1 啶啉铜33.5%悬浮剂防治杨梅褐斑病试验结果

药剂	制剂量 (稀释 倍数)	有效 用量 (mg/kg)	重复1		重复2		重复3		重复4		平均	平均	差异 显著性
			病情	相对	病情	相对	病情	相对	病情	相对	病情	相对	
			指数	防效	指数	防效	指数	防效	指数	防效	指数	防效	
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
啶啉铜33.5% 悬浮剂	1 000	335.0	2.01	76.27	1.67	81.87	1.94	78.03	2.12	79.13	1.94	78.83	aA
啶啉铜33.5% 悬浮剂	1 500	223.3	2.40	71.66	1.89	79.48	2.13	75.88	2.02	80.12	2.11	76.79	aA
啶啉铜33.5% 悬浮剂	2 000	167.5	2.88	66.00	1.97	78.61	2.31	73.84	2.26	77.76	2.36	74.05	aA
代森锰锌80% 可湿性粉剂	600	1 333.3	2.56	69.78	2.47	73.18	3.51	60.25	2.79	72.54	2.83	68.94	aA
空白对照	-	-	8.47	-	9.21	-	8.83	-	10.16	-	9.17	-	-

注：表中数据为四次重复平均值，小写字母代表P=0.05，大写字母代表P=0.01。

啶啉铜33.5%悬浮剂对杨梅安全，未发现药害现象。

2.3 对其它非靶标生物的影响 试验期间未发现供试药剂啶啉铜33.5%悬浮剂对其它非靶标生物有明显影响。据田间调查，各处理区杨梅生长正常，未发现任何不良影响。

3 结论

通过试验数据可知供试药剂啶啉铜33.5%悬浮剂对杨梅褐斑病有良好的防治效果。建议在杨梅春梢抽发初期，杨梅褐斑病病原菌开始侵染时施药，喷药采用蓄电池喷雾器喷洒杨梅树树冠，以杨梅树枝叶正反喷湿为准，重点注意对新梢的喷药保护。施药3~4次，间隔期7~10d，并根据病害发生情况决定防治间隔期和次数。推荐药剂用量在1 500~2 000倍液（有效用量167.5~223.3mg/kg），用药液量为150kg/667m²。

参考文献

- [1] 陈广艳. 40%啶啉酮·霜脲氰悬浮剂防治黄瓜霜霉病药效试验. 吉林农业科学, 2011, 36(3): 39-40.
- [2] 田养光, 陈岚, 张琨, 宋成荣, 高洁, 周文明, 等. 新型含2(1H)-啶啉酮的甲氧基丙烯酸酯类化合物的合成及抑菌活性. 农药学报, 2011, 13(6): 641-644.
- [3] 金志凤, 李永秀, 景元书, 王立宏. 杨梅光合作用与生理生态因子的关系. 果树学报, 2008 (5).
- [4] 李兴军, 等. 中国杨梅研究进展. 四川农业科技学院. 1999, 17(2): 224-228.
- [5] 张跃建, 等. 我国杨梅品种资源及利用. 中国南方果树, 1999, 28(4): 24-25.
- [6] 张梅芳, 等. 我国杨梅资源研究进展(综述). 亚热带植物科学, 2012 (2): 77-80.
- [7] GB/T 17980.86-2004中华人民共和国国家标准农药田间试验准则(二)第86部分: 杀菌剂防治甜菜褐斑病. 农药田间试验准则(二)北京: 中国标准出版社, 2004: 193-198.

先正达抨击美国关于阿特拉津的评估草案

先正达公司表明，美国环境保护署（EPA）关于除草剂阿特拉津的生态风险评估的草案包含“大量数据和方法上的错误，需要更正”。先正达北美产品研发主管Marian Stypa博士表示“我们担忧评估草案没有遵守EPA自己的高标准，降低了科学研究的严谨性和质量”。

作为登记审查程序的一部分，该机构发布了三嗪类除草剂，阿特拉津、扑灭津和西玛津的初步生态风险评估草案，并已向公众开放征求意见，截止日期为8月5日。阿特拉津评估草案将在2017年由科学顾问小组（SAP）进行同行评议。对三嗪类除草剂的人类健康风险评估正在进行评审，预计将在今年晚些时候发布。2013年EPA启动了登记审查。

EPA机构指出，其对阿特拉津的评估是基于除草剂对动植物影响的“几百种”毒性研究结果和20多年的地表水检测数据以及更高级的水生态暴露模型来进行的。研究结果表明在许多阿特拉津大量使用的地区，水生植物群落受到了影响并且阿特拉津对鱼类、两栖动物和水生无脊椎动物存在潜在的慢性风险。520页的评估草案同样引发了对陆地哺乳动物、鸟类、爬行动物和植物风险的担忧。

EPA指出，阿特拉津慢性风险的关注水平分别超过了鸟类、哺乳动物和鱼的22、198和62倍。对于水生两栖生物，大量的证据分析表明，与测量和预计的表层水浓度相比，基于多重影响的终点浓度，阿特拉津存在潜在的慢性风险。EPA指出，在目前阿特拉津标签剂量0.5磅/英亩（0.6千克/公顷）以及降低的剂量0.25磅/英亩条件下，陆生植物的生物多样性和群落可能受到来自农田以外的。通过径流和喷雾漂移的阿特拉津的潜在影响。阿特拉津在水中连续几周的平均浓度大于等于 $5\mu\text{g/L}$ 时，预计会导致对鱼类生殖的影响，而在60天内阿特拉津平均浓度在

$3.4\mu\text{g/L}$ 时有“更大的可能影响水生植物群落的初级生产力、结构和功能”。

先正达公司表示，2012年科学顾问小组提供的数据表明，对阿特拉津的关注水平可能超过美国EPA初步报告中提出的保守数字的6倍，并且在该水平下仍然可保护水生群落。该公司指出，与大多数意见及科学顾问小组不同，基于水生植物研究来定义对水生态的影响水平的评估在科学上是无效的。

先正达坚持，评估错误降低了对鸟类的慢性无作用水平，因为没有新信息或者数据来支持这种改变。它指出，研究没有按照需要降低鱼类终点浓度12倍的方法要求来进行实施，同时忽视了一个最新的、标准兼容研究结果以及美国EPA自身进行的其他鱼类研究。公司指出暴露数据库的错误和方法上的错误导致了对水生和陆地暴露的超高估计。先正达公司强调，评估估计的“膨胀的假设风险”在超过50多年的实际的严密产品使用审查中还没有被观察到过。

据先正达公司讲，继续依赖在科学角度上有缺陷的初步风险评估可能会削弱公众对美国EPA监管科学框架完整性的公信力。“那些具有深远影响的评估，甚至是那些草案，应该是基于最好最高质量的科学研究，以确保美国农业及农民拥有这重要和不可替代的工具，”先正达作物保护和北美地区负责人弗恩霍金斯说。“我们有相信如果进行一次彻底的科学评估，阿特拉津的长期安全性将得到确认。

上周，美国农业部官员对过早发布和删除阿特拉津生态风险评估草案表示担忧。美国众议院的成员也批评该机构4月29日发布、并在5月2日在没有解释的情况下删除了文档。除草剂草甘膦的一项最新的癌症风险评估的发布和删除也是在同一时间。

（徐 军 译自《Agrow》No.201607069）

保多多[®]



京农药广审(文).....2016070

品质创造信誉 信誉保证品质



欢迎关注惠光公众号

保多多除草，效果就是好！



上海惠光环境科技有限公司
Shanghai HKC Ltd.

地址：上海市奉贤区泰日镇航塘公路2701号
邮编：201405 电话：021-64148568 传真：021-34120203
网址：www.huikwang.com



RISHANG 日上化工
chemical industry

做除草剂领域值得尊重的企业

C 企业简介 Company introduction

江西日上化工有限公司位于黎川化工园区，是国家农药定点生产企业。公司创建于1997年，是一家集农药研发、生产、销售、服务于一体的高新技术企业。

公司以市场为导向，结合自身技术实力，精准定位，开发出系列针对性强，效果优异的除草剂系列产品。

企业以人才为根本，以科技为依托，以产品为体现。以合作共赢为基础，为农业创造价值。

专注 专业 专心



水稻



小麦



玉米

江西日上化工有限公司拥有水稻田，小麦田，玉米田，甘蔗田等多种作物的系列除草剂。无论是苗前封闭，还是苗后除草，无论是阔叶杂草，还是禾本科杂草。我们均能给你提供精准的解决方案。且我们具备可湿粉，乳油，水乳，水悬浮，颗粒剂等多种剂型。

详情联络：0794-7468322



江西日上化工有限公司
Jiangxi Rishang Chemical Industry Co., Ltd.

地址：江西黎川工业园区
电话：0794-7468322



SIPCAM
世 科 姆



世科姆作物科技（无锡）有限公司

Sipcam Crop Science(WuXi) Co.,Ltd.

地址：上海市普陀区光新路88号中一国际商务大厦1102室

邮编：200061

电话：021-32551491

传真：021-32551750

网址：www.sipcam.cn

Growing Well Together
相 伴 好 成 长



好迪施®

先正达的百菌清



好迪施®

syngenta
先正达®

产品性能(用途):

本品为一种非内吸性的杀菌剂。它通过与真菌细胞中的3-磷酸甘油酯脱氢酶发生作用,破坏酶的活力,从而使真菌细胞的新陈代谢受到破坏而丧失生命力。

使用技术和使用方法:

作物(或范围)	防治对象	制剂用药量	使用方法
番茄	早疫病	147-267克/亩	喷雾
花生	叶斑病	111-133克/亩	喷雾
黄瓜	霜霉病	147-267克/亩	喷雾

(注: (1)公顷用制剂量=亩用制剂量×15
(2)总有效成分量浓度(毫克/千克)=(制剂含量×1000000)÷制剂稀释倍数)

- 大风天或预计1小时内降雨,请勿施药。
- 本品对葡萄某些品种敏感,请勿使用。
- 本品为保护性杀菌剂,请尽量于发病前开始用药,且喷雾力求均匀。
- 按推荐剂量,兑水叶面均匀喷雾。根据天气条件和病情发展用药,间隔7-10天。
- 喷雾量:根据作物生育阶段和种植密度,番茄黄瓜一般45-75升/亩;花生30-60升/亩。
- 防治黄瓜霜霉病,一季作物最多施用次数3次,安全间隔期3天。
- 防治番茄早疫病,一季作物最多施用次数3次,安全间隔期7天。
- 防治花生叶斑病,一季作物最多施用次数3次,安全间隔期14天。

生产企业名称:先正达(苏州)作物保护有限公司

地址:江苏省昆山市经济技术开发区黄浦江中路255号

邮编:215301

电话:0512-5771 6998, 400-681-2568

传真:0512-5771 9942

网址: <http://www.syngenta-china.com>

净含量: 100克

杀菌剂

认准
先正达
来自瑞士

先正达百菌清 认准红蓝边框

请严格按标签说明使用

沪(浦)农药广审(文):20160006



好迪施®

syngenta
先正达®

2016年市场上流通的带有红蓝边框包装的
“好迪施®”和“达科宁®”,均为先正达出品。



欲了解更多,请登录先正达(中国)投资有限公司官方网站<http://www.syngenta.com/chn/cn/>或致电服务热线400-8812-568

如未注明,所有标注有®、TM的产品品牌均为先正达(中国)投资有限公司的商标。©2015先正达版权所有

先正达(中国)投资有限公司
地址:中国上海浦东新区浦东南路999号新梅联合广场21楼

上海 地址:中国上海浦东新区浦东南路999号新梅联合广场21楼

电话:021-38651800 传真:021-6882277 邮编:200120

北京 地址:北京市朝阳区东四环中路56号远洋国际中心A座20层

电话:010-65506888 传真:010-65506899 邮编:100025

广州 地址:中国广州市东山区建设路6号天安广场2301-02室

电话:020-83836666 传真:020-83634585 邮编:510060

成都 地址:成都市人民南路中段12号华丰国际中心9楼9-1~9-2单元

电话:028-89496000 传真:028-89491699 邮编:610041

深圳市银鲲鹏进出口有限公司

www.kingquenson.com

深圳市银鲲鹏进出口有限公司是一家从事农药进出口业务的农化企业，公司创立于2003年，在美国、黎巴嫩等国设有分公司。公司出口的农药产品主要以银鲲鹏自主品牌的制剂小包装产品为主。公司业务涵盖世界60多个国家及地区，在中东及美国建立了银鲲鹏全资的海外分公司，在全球市场拥有超过600多个产品登记。

目前，我司的业绩良好，在不同的国际市场份额逐年扩大。在10余年的国际市场拓展中，我们注重公司及制造商共享品牌的终端市场体系建设，注重专业化的团队建设，恪守契约精神，打造专业化的植保团队与不同国家的合作伙伴共同努力，着力建设最具品牌深度的中国农药出口企业。

我们真诚的寻求国内更多优秀的农化企业以目标市场合伙企业的方式与我司共同拓展国际市场，结合彼此优势，合作登记并共享市场收益，合力打造出更多优质的国际市场。

我们也诚挚的欢迎国内外热爱农化事业、勇于超越自我、认同银鲲鹏企业价值观的有识之士加盟我公司。我司独创的市场绩效体系将推动您成为真正意义上的企业合伙人！



以诚相待
共谋发展



地址：中国广东省深圳市南山区侨香路香年广场A座1402室
传真：86-755-83953733, 86612765
电话：86-755-86612760, 86612770, 86612769
邮箱：info@kingquenson.com

Wynca新安®

中国农药百强企业前列

除草剂 / 杀虫剂 / 农用助剂 / 农肥

广告审查批准文件为：京农药广审（文）……2015022

打造中国草甘膦优秀品牌

除草效果较好 控草时间较长



扫一扫 有收获



37% 草甘膦钾盐水剂

33% 草甘膦胺盐水剂

41% 草甘膦异丙胺盐水剂