

Nongyao Kexue yu Guanli



(月刊)

第 37 卷

2016 年第 11 期

总字第 257 期 11 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 ●

扎实推进农药供给侧结构性改革 ..... 陈友权 (1)

### ● 农药管理 ●

植物源农药的指导性文件 (上) ..... 于 荣, 李国平, 吴进龙 (5)

### ● 综 述 ●

浙江稻田用药及废弃物处置情况进展分析  
..... 张宏军, 赵东涛, 戴德江, 等 (13)

基于农安信用构建农药行业信用体系的思考  
..... 王 宁, 花荣军, 吴厚斌 (17)

### ● 农药研究 ●

阿维菌素微胶囊剂的研究开发概况 ..... 郁倩瑶, 沈亚明, 董 帆, 等 (21)

新型杀菌剂辛唑啉菌胺的合成研究 ..... 陆 阳, 陶京朝, 周志莲, 等 (25)

### ● 农药残留 ●

己唑醇在水稻田中的残留及消解动态 ..... 陈 耀, 刘一平, 刘照清, 等 (30)

### ● 农药分析 ●

30%甲霜灵·啮菌酯悬浮剂高效液相色谱分析 ..... 李金萍 (37)

苯唑氟草酮原药高效液相色谱分析方法研究 ... 宋俊华, 黄玉贵, 黄 伟 (41)

### ● 应用技术 ●

新烟碱类杀虫剂呋虫胺对褐飞虱的防效及安全性评价  
..... 马俊峰, 郭艳春, 闫振领, 等 (44)

### ● 信息窗口 ●

“农药水分散粒剂耐磨性测定方法”国家标准将自 2017 年 5 月 1 日起实施  
..... 刘 刚 (4)

欧洲化学品监管局公布了 REACH 化学品领头注册者名单 ..... 段丽芳 (36)

BASF 与 PAT 合作开发新型生物农药技术 ..... 徐 军 (40)

拜耳收购孟山都 ..... 朴秀英 (50)

巴斯夫正积极寻求收购目标 ..... 胡轩仪 (51)

全球前六大农化企业变身四大 ..... 薄 瑞 (52)

23 项农药产品化工行业标准 2017 年 4 月 1 日起实施 ..... 刘 刚 (53)

2016 年总目录 ..... (54)

### ● 广 告 ●

封面 封二 封三 封底 夹页

# Pesticide Science and Administration

(Monthly Journal)

Vol.37 No.11 Nov. 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

- Status of Pesticide Application in Rice and Disposal Management in Zhejiang Provinces ..... Zhang Hongjun, Zhao Dongtao et al. (13)
- Thoughts on the Construction of Credit System of Pesticide Industry Based on Agricultural Products Quality Credit ..... Wang Ning, Hua Rongjun et al. (17)
- Overview on Research and Development of Abamectin Microcapsule Formulations ..... Yu Qian Yao, Shen Yaming et al. (21)
- Study on the Synthesis of Novel Fungicide Ametoctradin ..... Lu Yang, Tao Jingzhao et al. (25)
- Residues and Dissipation Dynamics of Hexaconazole in Rice Field ..... Chen Yao, Liu Yiping et al. (30)
- Determination of Metalaxyl and Azoxystrobin in 30% SC by HPLC ..... Li Jinping (37)
- Analytical Method of Bzoufucaotong TC by HPLC ..... Song Junhua, Huang Yugui et al. (41)
- Safety Evaluation and Efficacy of Neonicotinoids Dinotefuran Against *Nilaparvata lugens* ... Ma Junfeng, Guo Yanchun et al. (44)

## 本刊广告咨询服务

全农(北京)科技有限公司

地址:北京市海淀区天秀路10号中国农大国际创业园3号楼1051室

邮编:100081

电话/传真:010-62881832

邮箱:5167468@qq.com

邮编:100193

# 扎实推进农药供给侧结构性改革

陈友权

(农业部种植业管理司, 北京 100125)

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2016)12-01-04

当前,我国经济发展已经进入一个新阶段,正在进行供给侧结构性改革。农业作为国民经济的基础产业,也在进行供给侧结构性改革。农业相对于农产品消费者是供给侧,而相对于农药就是需求侧。需求侧改革了,必然要求供给侧进行相应改革。农业供给侧的问题主要是结构性的有多有缺,改革的措施是结构性的调整,保住和提升优势区、功能区、主产区的产能,调减非优势区、过剩产品生产。农药产业也将面临类似局面。

## 1 充分认识推进农药供给侧结构性改革的必要性

农药是农业发展不可或缺的生产资料,为我国农业持续稳定发展、确保农产品有效供给发挥了重要作用。但是,由于我国农业资源禀赋先天不足,用占世界9%的耕地养活22%的人口,“保吃饭”的弦绷得过紧。长期以来,在增产优先的导向作用下,农业发展一味追求产量和数量,一定程度忽视了农业资源合理配置。在农作物病虫害防控目标上,始终要求把产量损失降到最低程度,造成病虫害防治次数越来越多,用药量越来越大。农药大量的生产和使用带来诸多问题,突出表现为供需结构错位,低端产能严重过剩,必须大力推进农药供给侧结构性改革。

1.1 适应农业供给侧结构性改革的迫切需要  
农药在农业生产中过量使用,既造成农药和人力资源大量浪费,推动农业生产成本快速上升;又成为造成农产品农药残留超标、农业面源污染加重、农村生态环境恶化的重要因素,严重影响我国农产品市场竞争力和农业可持续发展。为此,农业部农业供给侧结构性改革的主要任务之一,就是大力实施农药使用量零增长行动,通过研发应用高效低容量农药替代低效高容量农药、筛选推广高效现代施药机械替代跑冒滴漏的简陋喷雾器、集成示范病虫害绿色防控替代化学防治、扶持发展病虫害专业化统防统治服务替代落后的农民用药习惯,大幅度提高病虫害防治效果和科学用药水平,力争到2020年实现主要农作物病虫害绿色防控覆盖率达到30%以上,农药利用率达到40%以上,分别比2015年提高7个百分点和4个百分点。据此初步测算,2020年全国农药使用量将比2015年减少3万吨以上,减少10%左右。农药需求量的减少、需求结构和服务方式的变化,必将使现已出现的供需矛盾进一步加剧,迫切需要进行农药供给侧结构性改革。

1.2 去除低端无效产能的迫切需要  
目前,我国农药产能严重过剩,利用率偏低。据中国农药工业协会统计,全国现有农药产能超过150万

收稿日期: 2016-10-19

作者简介: 陈友权,男,农业部种植业管理司副巡视员,主要从事种植业生产、植物保护和农药管理工作。联系电话: 13701180628。

吨, 2015年实际总产量为132.8万吨, 其中国内使用49.33万吨(占37.14%), 出口83.49万吨。国内使用量、出口量和总产量均比前几年有所减少。随着我国农业发展方式的转变和农药利用率提高, 国内农药使用量将呈下降趋势。同时, 由于人口红利逐步消失, 扭曲的土地资源价格回归正常, 要素成本迅速上升, 环保要求不断提高, 我国农药工业传统比较优势逐步减弱, 一些跨国公司已经开始把农药生产转移到印度等发展中国家, 我国农药出口量也呈下降趋势。产能严重过剩已成为农药供给侧结构性改革需要解决的突出问题。

**1.3 优化资源要素配置的迫切需要** 目前, 我国农药企业数量多、规模小、实力弱, 缺乏具有国际竞争能力的龙头企业。全国2 243个农药生产企业中, 销售额1亿元及以下的企业多达1 800多个。2014年总销售额超过10亿人民币的企业38个, 前10个农药企业销售收入占全行业的比例10%, 前20位为15.6%。我国农药企业投资能力弱, 大部分资金主要投在农药生产设施上, 而投入新产品研发和营销服务的资金不多。部分农药跨国公司研发投入占销售额10%以上, 以保证新产品源源不断投放市场; 通过自动化、智能化、信息化大型设备进行生产, 以降低生产成本; 并通过知识产权保护和新型营销服务, 持续稳定地获取垄断和超额利润。而我国绝大多数农药企业研发投入不足销售收入的1%, 主要靠生产经营过期专利品种维持运转, 重复投资, 设备简陋, 产品雷同, 恶性竞争, 利润微薄, 缺乏新产品、现代技术装备和先进的营销服务, 致使市场竞争力和持续发展能力较弱。如果不从我国农药企业自身解决这一问题, 在跨国公司不断兼并重组、扩大市场占有率的情况下, 我国农药产业难以做大做强。

**1.4 促进产业结构转型升级的迫切需要** 目前, 我国农药登记结构不尽合理, 存在许多短板。从作物需求看, 粮棉油糖等大宗作物登记使用的农药较多, 特色蔬菜、瓜果、食用菌、

杂粮杂豆、中药材等小宗作物登记使用的农药少, 致使许多小宗作物生产没有登记合法的农药可用, 造成超范围滥用药问题比较突出。从农药品种看, 国家已经淘汰禁用了39种高毒高风险农药。现保留使用的12种高毒化学农药大多存在安全风险, 以及一些高风险农药, 由于暂时缺乏替代产品, 一时难以完全淘汰。随着无人机、大型自走式喷雾剂等现代植保机械的广泛应用, 迫切需要发展高效低容量、沉降快、防漂移农药产品。目前, 我国生物农药使用量只占8.22%, 随着绿色农业的发展和生态文明建设的推进, 生物农药还有很大的发展空间。据调查统计, 2015年我国农业上使用农药30万吨, 其中杀虫剂、杀菌剂、除草剂分别占36.3%、26.67%、35.74%, 杀虫剂仍然偏多, 除草剂、杀菌剂仍然偏少, 尤其用于水果、蔬菜、食用菌等高附加值农产品生产的杀菌剂品种较少。

## 2 进一步明确推进农药供给侧结构性改革的主要任务

农药供给侧结构性改革要以“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展理念为引领, 以改革创新为动力, 以提质增效为中心, 以市场需求为导向, 以资源合理利用为途径, 以增强综合实力和市场竞争力为目标, 调整完善农药产业结构和产品结构, 推动技术创新和产业转型升级, 满足农业生产需求, 提高农药产业国际竞争力, 促进农药产业持续稳定健康发展。

推进农药供给侧结构性改革, 关键要实现“四个提升”。

**2.1 提升科技创新能力** 大力实施化学肥料农药减施增效综合技术研发重点专项等, 加大科技创新投入, 加强农药基础研究, 开展关键共性技术攻关。充分发挥市场在资源配置中的决定性作用, 引导农药企业增加研发投入, 积极与有关科研单位开展多种形式的联合、合作, 集聚资源, 优势互补, 增强企业科技创新能力, 使之成为产品研发和技术集成的主体, 不断创制适应市场需求、具有自主知识产权的新农药、

新产品。

2.2 提升市场占有率 一要调整产品结构。加快淘汰落后产能,充分发挥自身优势,大力发展适销对路、市场潜力大的优新产品,努力实现由生产同质化产品为主向生产个性化、特色化为主转变,牢牢把握市场需求的方向。二要优化产业结构。近年来,随着电子商务、直供直销等流通方式的发展,农药企业必须重新构建营销服务体系,深入广大农村,与病虫害防治服务组织、种植大户、家庭农场、农民专业合作社建立联系,开展农药直供、技术集成、药肥科学配施、操作统一服务的营销方式,实现由生产经营型向生产服务型转变。

2.3 提升资源利用率 结合技术改造,淘汰无效产能,加快落后装备更新换代,充分利用现代信息技术和先进机械设备武装农药产业,使越来越多的农药企业实现自动化、智能化、信息化大型设备生产,减少人工投入,通过要素替代,优化资源配置,降低生产成本。对于替代下来的富余人员,可以加强营销服务。对于缺乏产品优势的农药企业,可以转变为服务型企业,专门为农民提供全程服务。随着农村劳动力的大量转移和农业规模经营的迅速发展,我国农业发展将需要更多服务型企业。美国直接从事农业生产的人口只占全国从业人员总数的1.8%,而为农业提供生产性服务的人员则占到15%。

2.4 提升国际竞争力 企业的国际竞争力来自综合实力。各跨国公司综合实力较强,具有持续强劲的研发投入、一流的科研团队、现代的技术装备、自主知识产权的拳头产品、先进的经营管理、新型的营销服务等。但这些不都是每个公司自身投资建设的,而是通过兼并、重组、股份制改造等强强联合,实现资源集中、优势互补。目前,陶氏和杜邦、中化工和先正达、拜耳和孟山都还在合并。我国农药企业大多综合实力弱,需要走强强联合的道路,通过兼并、重组、股份制改造、结成联盟等方式组

建大型农药企业集团,整合优势资源,完善产业体系,增强国际竞争力。在此基础上,出口农药生产企业要以市场需求为导向,通过政府扶持、企业运作的方式,积极走出去,到其他发展中国家投资建厂,或兼并、改造当地企业,实现“当地生产、当地销售”,充分利用国际国内“两个市场、两种资源”,发展壮大自身,增强参与国际竞争的实力和能力。

### 3 合力推进农药供给侧结构性改革的主要措施

农药供给侧结构性改革是全方位、全链条的调整,涉及理念更新、体制改革、机制完善和实践创新等方方面面,要充分发挥农药企业的主体作用,以时不我待、只争朝夕的精神,共同推进改革的顺利进行。

3.1 完善法规 加快修订《农药管理条例》,改革农药管理体制,解决多头管理、重复审批等问题,加大对侵权生产经营假劣农药行为的处罚力度,取消农药临时登记,改已有登记农药产品的试验审批为备案,允许农药企业自主委托具有资质的试验单位开展登记试验,这将为农药企业减负担、“去杠杆”。条例修订后,允许新农药研制者可以申请农药登记,资料转让,允许获得农药登记的新农药研制者和农药生产企业可以转让登记资料,允许取得农药登记证者可以委托取得农药生产许可证者加工、分装农药,这将有利于农药企业兼并重组、联合、合作。修订完善《农药登记资料规定》等配套规章,鼓励高效低风险低容量农药、生物农药、小宗作物用药登记。

3.2 政策扶持 加快实施“化学肥料农药减施增效综合技术研发重点专项”、动植物保护能力提升工程建设、农药产业技术改造等项目,增强农药基础研究、产品创制、技术集成、示范推广能力,依托病虫害统防统治专业服务组织建设一批区域应急防治设施,支持农药企业发展营销使用环节的专业服务。深入实施低毒生物农药推广补助项目,发布《高效低风险农药、生物农药名录》,引导需求,拓展市场,加速推

广。加强国际交流与合作，充分利用国家实施“一带一路”战略的机遇和政策，大力支持农药企业“走出去”。

3.3 深化改革 各级农业部门要认真落实中央关于深化行政管理体制改革、农业供给侧结构性改革和农药管理法规的要求，帮助农药企业“去杠杆、降成本”，努力营造公平竞争、公正执法的发展环境。充分发挥《“十三五”农业农村经济发展规划》、《现代农业发展规划》和《农药工业“十三五”发展规划》的引领作用，指导农药企业积极投身于供给侧结构性改革，主动调结构、转方式，减少无效产能，扩大有效供给，优化资源配置，发挥优势，补齐短板，提高供给结构适应性和灵活性，更好地适应农业发展需求结构的变化。

3.4 示范带动 农药部组织建立了高效低风险农药、生物农药等科技创新联盟，加强农药企业与科研、教学单位的联合和合作，集聚优势资源，集中精干力量，增强农药科技创新能力。组建这几个联盟还不够，主要目的是引导企业与科研单位、企业与企业之间进行多种形式的联合、合作，抱团取暖，增强实力。深入推进农药使用量零增长行动，组织农药生产企业和新型农业经营主体合作，在全国共建600个统防统治与绿色防控融合示范基地，集成示范病虫绿色防控、农药减量控害综合技术模式，集中展示高效低风险农药、现代植保机械和绿色防控技术。这一做法，主要是引导企业与新型农业经营主体联系、合作，开展新型营销服务，降低成本，抢占市场。

---

## “农药水分散粒剂耐磨性测定方法” 国家标准将自2017年5月1日起实施

由沈阳化工研究院有限公司、合肥星宇化学有限责任公司、江苏龙灯化学有限公司、安徽丰乐农化有限责任公司等单位联合编制的“农药水分散粒剂耐磨性测定方法”国家标准，近期经国家质检总局、国家标准委批准发布，标准编号为GB/T 33031-2016，将自2017年5月1日起正式实施。

我国近年来在农药水分散粒剂产品的研究

开发及推广应用方面发展较快。截至2016年10月18日，我国批准登记并在有效期内的农药水分散粒剂产品共有1 593个（按照卫生杀虫剂登记5个），除了原药外，登记数量位居乳油、可湿性粉剂、悬浮剂、水剂之后，排在第5位。其中单剂1 309个（按照卫生杀虫剂登记4个），混剂284个（按照卫生杀虫剂登记1个）。

（刘刚 山东省宁阳县农业局）

# 植物源农药的指导性文件(上)

于 荣, 李国平, 吴进龙  
(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)12-05-08

欧洲委员会健康与消费者保护部

食品链安全

化学品、污染物、农药

**SANCO/11470/2012-rev. 8**

**20 March 2014**

(本文件被欧盟委员会服务机构作为指导性文件, 不代表欧委会的官方立场, 不产生相关的法律效应, 只有欧洲法院有权依据《条约》第267款对欧盟的机构行为的有效性和解释做出初步裁定。)

目录

1. 引言
2. 实施日程
3. 范围
4. 定义
5. 植物源农药的批准和法律框
6. 文档记录的使用和暴露
7. 鉴别、特征描述和分析
8. 生产方法
9. 相同原药
10. 哺乳动物毒理学
11. 残留
12. 环境行为
13. 对非靶标生物的影响
14. 药效
15. 其它进展

16. 参考文献

## 1 引言

在对委员会准则 (EC) No 2229/2004部分A成分 (植物油和植物提取物) 同行评审期间, 已经明确关于植物源农药资料要求的工作文件草案 (SANCO/10472/2003-rev.5; 6.7.2004)”需要更新。此文件仅覆盖了水和乙醇提取物, 而实际上仅有不到一半的植物源提取物是通过水或乙醇提取的。植物源农药的有效成分可以通过其它提取方法或物理方法如压榨、蒸馏等。因此, 文件的范围应扩大到其它方法。

准则 (EU) No283/2013认为, 在充分合理的情况下, 对某些资料, 植物源农药可以有不同的要求。因此, 有必要建立一个提供实际解决方案的欧盟指导性文件, 文件应用于促进此类物质在欧盟层面上通过, 并在成员国层面上促进植物源制剂的批准。

尽管承认在资料要求准则 (EU) No 283/2013中使用“植物提取物”这个名称, 但“植物源农药”应该是更好的选择。因此, 本文件中提到的“植物源农药”, 根据提供信息时适用协议的规定, 是指《法规》中的“植物提取物”。

植物源农药在起源上不同于合成化学物质。合成化学物质是通过化学反应得到的, 而植物源农药是通过处理生物源物质得到的。

为了保护自己免受食草动物 (包括昆虫)

收稿日期: 2016-09-21

作者简介: 于荣, 女, 高级农艺师, 主要从事农药质量管理工作。联系电话: 010-59194074。

及病原体的伤害,植物会产生各种化合物(也称为“二级植物化合物”),包括挥发性物质,例如醇类、萜类及芳香族化合物。这些次级植物化合物能帮助植物对抗病原体,阻止昆虫及食草动物进食,可以通过非毒性或直接毒杀的方式影响害虫或通过吸引捕食者或拟寄生物对食草生物造成伤害,也可用于吸引授粉者或植物间交流。这些特性已经被发现了很长时间,因此某些化合物已经被识别作为植物保护产品使用。

植物源农药的组成依赖于生物源物质、生产过程、处理过程和纯化过程。因此植物源农药在组分的定性定量方面与合成的化学品有很大不同。

生物源物质的产品受地理位置和气候条件的影响(例如光照时间、雨水、土壤等),每年不同。因此,组分的性质和积累的浓度也会不同,影响到植物源农药的定性组成和定量。

另外,植物源农药的加工方法也会对提取物的组成有影响,采用的技术不同(例如:冷处理、蒸馏、溶剂提取或同时采用几种处理方法)提取物的组成也会有变化,经常会得到多种成分的复杂的混合物,导致同种生物来源的植物源农药可能会有不同的组成。因此,与处理方法相关的物理参数对植物源农药的组成非常重要。

在本文件的编写中,参考了一些非欧盟国家(如美国和加拿大已经有相关的文件)的经验,及欧盟杀虫剂的指导性文件的信息和EFSA出版物(如:科学方面的观点)。

在本次常委会会议加注释后,将探讨是否欧盟指导文件可以作为经济合作组织文件(OECD-document)被采用。

## 2 实施日程

本文件已于2014年3月20日在食物链及动物健康常务委员会上通过,将于2014年10月1日开始在申请人递交材料时实施。

## 3 范围

“植物源农药”的范围覆盖了多种的物质,从简单的植物粉末到加工过或未加工过的植物提取物。而且,植物提取物可以是高度精炼的(如单一的活性成分),也可以是所有活性组分或某些生物活性组分的复杂混合物。

对于本文件,植物源农药是指从植物原料得到的活性物质,因此,本文件的植物源农药不包括类似物、变体、性质相同的合成分子及生物类似物。

另外,本文件的植物源农药不包括转基因产物。目前,也不包括安全剂、增效剂、助剂、助混剂等。

## 4 定义

本文件中将使用以下定义:

**植物源农药 (botanical active substance):** 包括植物中发现的一种或多种组分,从目标植物或植物的某些部位通过压榨、研磨、挤压、蒸馏及提取等处理方式获得。加工方式也可能包括更进一步的浓缩、纯化及混合,只要组分的化学属性没有被故意的通过化学或微生物学等手段改变。

**原药 (technical grade):** 有确定来源,有经过描述的生产过程,与法规(EC) No 1107/2009中的“有效成分”具有相同含义。

**关注组分 (component of concern):** 是指那些能对人类、动物或环境有害的组分,它们原本存在或在生产过程中产生,在一定的浓度时会产生有害风险。(采用法规(EC) No 1107/2009中第3条的定义)。

**纯有效成分 (pure active substance):** 因其复杂的特性,对大多数植物源农药不适用。

植物源农药的原药在大多数情况下,是植物组分的混合物,而且,所有的组分都受到耕作、收获、收获后的储存及初加工和生产过程的影响,区分并确认所有的组分可能很困难,



其中一些可能被认为是“关注组分”，即法规(EC) No 1107/2009中的“相关杂质”。

化学指纹(chemical fingerprint):植物源农药的化学指纹是指它的光谱及色谱的数据,这些数据能够定性定量的与对照样品或标准品相匹配,能够确认样品与样品间在定性定量上的一贯性。

主导化合物(lead component):在进行原药的试验时,需要一到多个组分作为主导化合物(先导化合物的概念)。在不同的风险评估试验中,可以用不同的主导化合物(如代谢、残留、环境行为)。应依据组分在特定的生物活动中的性质和数量是否具有代表性来确定主导化合物。

主导化合物可以是化学指纹中最常出现的物质,也可以是已经确认为(如通过文献或实验室分析)有潜在药效的物质。如果需要主导化合物的确定方法,如果可能,应提交经过确认的分析方法。

植物(plant):指植物界中的任何组织,具有以下基本特征:

- 通过光合作用摄取营养,即通过叶绿体中的叶绿素产生能量,通过二氧化碳和水合成糖和氧气

- 营养以糖和淀粉的形式存在

- 拥有与细胞膜分离的坚固细胞壁

- 真核细胞,即细胞膜中有清晰的细胞核

- 大部分为多细胞,即由多个细胞组成的共同完成特定功能的单元

- 可以无限生长的分生组织(如果存在)

- 器官被区分为固定、支撑和光合(即根、茎部及叶子等)

- 与动物相比,由于缺乏感觉器官和神经系统,应激反应较慢

- 与动物相比,缺乏能运动的器官,使活动范围有限

- 生命循环中同时包括孢子体阶段和配子体

阶段(世代更替)

植物是生态系统的主要生产者,在此背景下,植物包括开花植物、树木、药草、灌木、草、藤、苔藓、蕨类、藻类。不包括真菌、地衣、蘑菇、酵母等。

## 5 植物源农药的批准和法律框架

植物源农药必须按照法规(EC) No 1107/2009经过批准,并按照法规(EC) No 283/2013和(EC) No 284/2013》的要求准备资料。法律框架也是同行评审和作出决策的基础,因此,必须遵守统一性原则中的资料要求和保护目标。

对于所有植物源农药,其植物原料生产应是可持续的、可重复的方法,应遵守生物多样性公约《获取遗传资源以及公正和公平地分享其惠益的名古屋议定书》(2010,名古屋)。

### 咨询会议

鼓励申请者提交资料之前申请与主管部门举行咨询会议,特别是当申请者对管理系统不熟悉时。咨询会议的主要目的是讨论需要的信息及管理方式。尽管资料要求已经在法律文件中规定,申请者也可能在如何理解资料要求,研究、文献及合理的方法是否被接受等方面需要指导。这取决于申请者提交相关资料。

资料应包括以下内容:

- 有效成分(见附录I)的标准良好农业操作(GAP)表及标签草案;

- 植物源农药的产品规格(见第7部分);

- 产品组成列表,须列出所有组分的名称、比例及数量;

- 生产信息简述(应详细描述生产过程,见第8部分);

- 健康、环境、药效及风险评估的总结。

应当指出的是,成员国的主管部门对资料要求没有决定权,最终应取决于完整的评审及同行评审。

法规(EC) No 1107/2009中第63条列出了一

般性的资料保密要求。

如果可能, 资料应还应包括以下内容:

- 国际登记管理情况;
- 其它相关信息, 如在健康、环境、药效及风险评估的其他证据的总结;
- 历史使用情况的资料, 包括植物源农药的其它用途 (如食物或医药) (见第6部分);
- 植物及环境中的自然背景值 (如在作物、饲料或土壤中);
- 安全数据单 (SDS)。

文件准备

需提交用于危害鉴别和暴露评估的所有必要资料。

通常, 通过提交研究报告、合理的方法及相关文献来满足资料要求。如果申请者提交相关文献资料, 则必须明确该文献所对应的资料要求。同时, 在查找和选择所提交的文献时不应带有倾向性, 文献必须可靠。参照欧洲食品安全局 (EFSA) 的关于提交科学的同行评审公开文献的指南 (EFSA 2011; 也可见法规 (EC) No 1107/2009第8条 (5))。

根据法规 (EC) No 1107/2009中第3条 (19) (20) 的要求, 在提交与人类或动物健康、环境、药效相关的植物源农药的性质或安全性方面的试验 (研究) 报告时, 试验和分析应符合良好实验室规范 (GLP) 准则及良好试验规范 (GEP) 准则要求。但是, 对文献资料中的研究方法不要求GLP和GEP。

在《委员会通讯》2013/C 95/01及2013/0 95/02中对试验方法有详细描述, 使用与其有偏差的方法或其它方法应经过确认。当被试物的鉴别没有被充分的描述或对其在计量器具及试验溶液中的稳定性存疑, 须评估其准确性 (可靠性) 和试验方法的有效性。

资料要求 (法规 (EC) No 283/2013) 附录的介绍指出:

“资料应包括完整的没有偏见的试验报告, 同时, 应有对试验的完整描述。满足以下条件之一的可以免除提交以上资料:

A依据产品特性不需要提交, 或没有科学的必要性;

B技术上不可能提交。

在这种情况下应提交不提交资料的合理性说明。”

对大多数植物源农药来说, 这种情况很可能是存在的。

如果论证 (即科学依据) 是基于记载的历史使用, 须比较预期使用与文献记载使用的暴露区别。植物源农药的化学组成与其历史上使用的相比较时, 应考虑到自然变异的情况。

植物源农药缺乏历史使用的资料或使用剂量明显超过历史使用剂量或背景暴露水平, 评估必须依靠与化学合成农药制剂基本相同的数据 (默认方法), 选择科学合理的资料要求偏差。

通常使用原药进行研究, 尽管进行单独组分研究更合适。单独研究关注组分, 可能对评估预测植物源农药如何作用有用。

当两个植物源农药的某些组成相同或相似, 如果想据此推断其具有相同的 (环境) 毒性时 (交叉参照), 必须证明此相同组成是特定的关注组分。

在进行评估时, 可以允许采用经过评估的非试验方法 (即使用验证过的 (Q) SAR 模型及 TTC模型)。

通过放射性标记植物源农药通常是不可能的, 因此通过放射性检测进行研究在技术上也可能是不可行的。

本文件提供了关于在准备农药植物源资料过程中选择如何处理资料要求的导则, 在以下的章节中有更详细的解释。

资料要求 (法规 (EC) No 283/2013) 的以下几个条款下指出 “对植物提取物应采用适当

的合理的不同途径。”

1.7 应提交有效成分分子组成，分子量及结构式，如相关，有效成分每个异构体的结构式；

1.9 应提交生产制剂时使用原材料中纯有效成分的最低含量 (g/kg)；

1.10 应提交每个添加剂的最高和最低含量 (g/kg)。除添加剂外其它所有组分的最高含量 (g/kg) (1.10.2 重要杂质及1.10.3 相关杂质) (见第8部分)。

另外，1.11指出，5批次报告应选择最近或现行的生产方式下有代表性的产品，应分析有效成分的含量、杂质的含量、添加剂的含量及除添加剂外其它所有组分含量。对植物提取物和化学信息素（如信息素）可以适当的减免。

考虑到实际情况，当生产过程无法取不同批次的样品时，本文的框架文件中用“样品”替代“批次”。

与6.2（代谢、分布和残留表达）相关，对于植物提取物，应采用不同的方法并做适当的改变，通常，有高不确定性保留在自然界及高残留物的植物源农药需要代谢或处理试验研究（见11部分）。

## 6 文献的使用和暴露

几千年来，农业实践依赖作物轮作和混作以控制自然界害虫（例如捕食、寄生和竞争）。因此，很早就有农业实践中有了“自然植物保护”的概念。希腊和罗马学者出版过关于农业实践中减少作物上害虫的负面影响的著作，提到用植物油控制害虫的做法。通过对早期中国的调查（公元前25-220年），显示有267种植物有控制害虫的行为（Dayan, et al., 2009）。

最近的一个有机化学品功能多样性评审证实有143个基本结构基团，在合成物和自然植物提取物的互补性研究表明，与合成的农药相比较，自然产物有更高的结构多样性，手性中心、sp<sup>3</sup>-杂化碳和环更多。一些自然产品含有更多的

卤素（Cl, F, 和Br），在合成化合物中经常加入这些卤素以改变其物理化学或生物学特性。这些自然化合物的多样性也许可以作为新的植物源农药的来源（Dayan, et al., 2009）。

近来，将植物用于植物保护的趋势包括传统用法的再发现，从文献记载中筛选新的物质，改进配方促进药效并系统开发混合有效成分。除了有效性之外，植物源农药在植物保护方面还有很多好处，例如在抗性治理、可持续农业的害虫综合管理（IPM），低（无）残留及有机农业生产。

植物源农药与化学农药相比，在药效上表现不同。在生物活性、对紫外线的稳定性、耐雨性、植物或害虫摄入的有限性上表现都不同。

这些不同也会导致在风险评估上的复杂性，这些自然界的物质并不意味着在使用时不会产生风险。

植物会产生多种化合物（也被称作二级植物化合物），包括挥发物质，如醇类、萜烯及芳香族化合物，这些二级植物化合物的特异性是确定其生态作用的关键，这些二级植物化合物也存在正面或负面的协同效应。

由于这些二级植物化合物在自然界中普遍存在，其在自然中人类和环境接触的暴露是很常见的。对这些暴露定量是很复杂的，但是，有一些物质存在风险评估记录。

在考虑何种程度的暴露对人类和环境是正常的，应强调以下问题：

- “正常的背景暴露”的性质和水平；
- 是否有安全使用的历史，如果有是如何使用如何记录的；
- 在事故报告中，负面影响及暴露的性质和水平；
- 使用的是植物的哪部分及其处理方法。

应当充分考虑所提交的用于植物保护或其它目的的历史使用记文献，包括同行评审的公

开文件及其它可靠的公共来源的使用信息, 比较植物使用部位和生产过程, 如果不同, 应解释其合理性。应当考虑在自然界及其它背景水平的暴露的详细信息, 如暴露的浓度及时间(如环境、化妆品和营养品的使用)。鼓励相似植物使用的相关信息, 但申请者必须确保其相关性。参考自然界或历史使用暴露时, 应考虑所提交的植物原料与自然界或其它背景水平的暴露的来源或质量标准不同。合理的方式应当建立在与暴露相关的剂量、自然浓度(如食物)、背景水平及使用方式上。如果提交的资料满足资料要求, 应与主管部门的评审者在提交前会议上进行讨论。

以下说明, 怎样的资料可以被认为是风险评估资料:

- 人类营养中记载的近似浓度的使用(食物或食物添加剂, 如香料或调味品、卵磷脂、菜籽油)可以替代部分或全部经口毒性或残留研究。

- 动物饲养中记载的近似浓度的使用可以替代部分或全部经口毒性或残留研究。

- 化妆品中的使用记载可以替代部分或全部皮肤刺激/敏感性及经口毒性研究。

- 作为肥料的使用记载可以替代部分或全部环境毒性及环境行为研究, 但这需要作个案区分。应参考法规(EC) No 2003/2003及其后续的补充文件。

- 药典中有使用记载的(在此文中被称为“最初用途”), 根据个案的情况可以替代研究。

- 作为杀虫剂的使用记载, 根据个案的情况可以替代研究。

- 作为技术的使用记载(如油类), 根据个案的情况可以替代研究。

- 作为园艺或农业的使用记载, 根据个案的情况可以替代残留、环境毒理、环境行为研究。

## 7 鉴别、特征描述和分析

### 植物鉴别

鉴别(分类)源植物和植物产品, 建议尽量按照《欧洲药典》的命名学, 其它的命名方法有如下几种:

《植物世界种类名录》(皇家植物园, Kew); Peter Hanelt 著作(如《曼斯菲尔德的园艺和农业作物百科全书(观赏植物除外)》Hanelt et al., 2001); 可在网站“曼斯菲尔德的园艺和农业作物数据库”、“美国农业部数据库”查到。如果在上述参考资料中均没有查到其学名, 可以尝试在“国际植物名称索引”(http://www.ipni.org)中查询。

因为已经有很多物种重新分类或重新命名的先例, 同一物种可能会引用不同的学名。通用名(俗名)也会被提供, 但需要指出, 某种植物一个地区的通用名在另一个地区可能是指另一种植物, 因此, 通用名在鉴别植物方面不具有唯一性, 不如学名可靠。

以下总结了鉴别植物时的描述要求:

- 学名: 完整系统的物种名称包括植物科、属、种, 作者名, 相关的品种、亚种和化学型。

- 其它名称: 与学名可交换使用的其它植物名称。

- 通用名: 俗名。

- 生物地理学: 生长的地区、国家、区域、自然环境等。

- 使用的植物部位: 如根、叶、种子、果实。

- 使用植物的生长阶段。

对源植物和植物制品的鉴别(分类)在某些情况下是很复杂的, 分类应由独立的植物学家进行。

基于分类学或现有的对源植物的了解, 可以分为以下几组, 对其资料要求, 特别是分析方法和管理方法不同:

#### 组1

以现有的知识, 对人类、动物和环境不存在负面的影响, 其原材料已有产品标准, 如食

品级（见第11部分）的植物源农药。

### 组2

植物源农药，其原材料已有产品标准。根据分类学或现有的知识，这些植物源农药可能含有某些对人类、动物或环境有负面影响的关注组分。在这种情况下，必须对关注组分进行定性定量分析。

### 组3

其原材料没有建立产品标准的植物源农药。在这种情况下，原则上需要进行完整的鉴别和描述。

#### 植物材料的来源

众所周知，植物质量随作物不同而不同，因此要求保持原药产品的一贯性。如果原药材料的生产表现出原材料发生了变化，应对变化作充分描述。这些变化应可以合理预期，在评估时一定程度的变化也被接受。但是，减少生产导致变化的目标，仍旧被认为是保证植物原料生产质量一致性的好举措。

应提供足够的农业操作信息。

植物原材料有可能存在多个来源，允许对原材料进行混合以控制原材料的变化性。在这种情况下，应对所有来源作充分的描述，包括地理起源，种植的地域、国家、地区及自然习性等。这些来源也可能是二级材料或废料，在这种情况下，申请者应提交用以确保质量的一贯性及最终产品中的组成所使用方法的相关资料。

#### 种植：

- 野外收获或种植，如果是种植，应详细说明种子及种植材料。
- 生态/栖息地或栽培措施。
- 通常的农业条件。
- 如相关，植物保护措施（包括在培育源植物时使用的农药制剂）。

#### 收获：

- 每年的收获时间，
  - 采用的植物部位，如根、叶、种子、果实。
  - 收获时的生长阶段。
  - 收获方式及贮存时间（如包括田间干燥）。
- 收获后的贮存：

·材料从收获到处理之前的贮存条件（如时间、湿度、干燥、温度），应详细说明在贮存条件下如何避免微生物的生长（如湿度没有超过贮存的植物能忍受的最高限度）。

#### 初加工：

- 对不同来源的植物原材料：如相关，应详细描述源植物的种植、收获和贮存（同上）。
- 提取之前的准备工作（如去除豆荚，挤压，研磨等）。

·植物原材料生产加工前的贮存条件（如时间、温度）。

#### 生产工艺

在第8部分详细给出需要提交的生产工艺信息。生产工艺是有效成分规格的组成部分。

#### 植物材料的组成

植物材料在组成上会有差异，天然成分的含量会有变化，这些组分的某些组合可能是植物源农药生物活性的来源。

为了定性植物源农药，并保证其质量的一贯性，必须用验证过的适当的方法，如色谱-光谱联用技术，对原药进行定性，需说明所用参比样品或标准品的纯度。当认为样品有不同质量时，应采取新方法或修改后的老方法。这些特征图谱就是生物农药的化学指纹。根据法规（EC）No 2011/2009中的12（3）条款，如需要，申请人应向欧盟参考实验室提交参比样品及分析标准品。

根据植物原材料所属分类（组1、组2或组3），应提交植物源农药化学组分的资料，重点关注与风险评估有关的组分浓度，例如：

- 根据化学结构分类（如黄酮类、萜类、生

物碱类等)的组分。如果可能,应给出这些组分在原药和制剂中的不同含量;

·表征质量的组分、化学指纹组分、制剂中与生产过程相关或具有生物活性的组分(主导组分);

·其化学、物理或(生态)毒理学性质可能引起负面作用的组分。

在某些情况下,鉴别有负面作用的组分可能有困难,在这种情况下,应提供某组分有负面作用的证据。

对不同分类的资料要求如下:

#### 组1

根据现有知识,对人类、动物及环境没有负面影响的植物源农药。其源植物已有产品标准,如食品级。

不需要鉴别每个组分,但须证明植物源农药样品在组成上与已有的产品标准相似,其变化应在产品标准定义可接受的范围内。但是,如果已知,应对产品标准中的组分鉴别并公示。应尽量选用确认过的分析方法。应按照欧盟有效成分批次分析和确定含量范围的原则对5个样品进行评估。可接受的变化范围根据植物或化学分类的不同而不同,需要按照个案不同具体评估。如果提交的产品标准与已经批准的其它用途的欧盟标准完全一致,除了生产过程(见第8部分),可以使用欧盟或其它国际组织批准的产品标准(如ISO/TC54香精油、欧洲药品委员会中草药产品(HMPC)的药典或法规)。

在有标准化测定方法的情况下,被视作有效成分的原药可以用“化学指纹”描述。原药/化学指纹的使用应经过全面确认,并证明安全性试验使用了适当材料。

#### 组2

植物源农药的原材料已有产品标准,但从

分类学或现有的知识来看,可能含有一些对人类、动物及环境有害的物质。

在进行样品分析时,应尽量采用确认过的方法对这些产品中的有害物质进行定性定量分析,这是在组1要求上增加的要求。

#### 组3

植物源农药的原材料没有产品标准,在这种情况下,原则上应对产品进行完整的定性和描述。

对那些确实没有负面影响的组分(如糖、叶绿素),没有必要对分析方法进行进一步确认。

对于那些对人类、动物及环境可能存在负面影响的组分,应尽量采用确认过的方法进行定量分析。

对于原药中的其它组分,如果充分证明合理,可以对“重要成分”(化学农药资料要求 $\geq 1\text{g/kg}$ )设立其他阈值。应对任何大于主成分峰面积10%的组分、任何大于 $10\text{g/kg}$ 的组分及总含量中至少80%的组分进行定性定量,不必一定使用正式确认过的分析方法。

对于没有现成的国际认可标准的有效成分,这是一个实际的途径。欧洲食品安全局未来可能会制定组3中植物源农药的鉴别/描述的新指南。

#### 组1、2、3

必要时,根据种植、贮存及处理条件(见本部分的植物材料来源和第8部分生产过程),应提供可能的关注组分的最高含量,包括如:重金属、真菌毒素、农药残留、溶剂、酶及生产过程中进入的其它物质。

如果原药的变化超过产品标准的规定,则应作为植物源农药的新来源,必须对该原药的相同性进行评估(见第9部分)。

# 浙江稻田用药及废弃物处置 情况进展分析

张宏军<sup>1</sup>, 赵东涛<sup>1</sup>, 戴德江<sup>2</sup>, 寿林飞<sup>2</sup>

(1.农业部农药检定所, 北京 100125; 2.浙江省农药检定管理所, 浙江 杭州 310020)

## Status of Pesticide Application in Rice and Disposal Management in Zhejiang Provinces

Zhang Hongjun, Zhao Dongtao (Institute for the Control of the Agrichemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Dai Dejiang, Lin Shoufei (Institute for the Control of the Agrichemicals in Zhejiang Province, Hangzhou Zhejiang 310020, China)

**Abstract:** The status and some issues of pesticide application and disposal management in Zhejiang provinces were discussed in this paper. Afterwards, several effective suggestions were pointed out. It is necessary to establish the supplemental detailed requirements for Regulations on Pesticide Administration, especially those for pesticide disposal management, and apply the special funds and take gradual measures to authorize some pesticides in special crops to make sure the safe and sustainable agricultural production.

**Key words:** pesticide; application; disposal

**摘 要:** 本文概述了我国浙江省稻田用药和农药废弃物处置情况的现状, 对存在问题进行了探讨分析, 提出了一些意见和建议。加强《农药管理条例》配套规章的制定, 尤其是农药废弃物管理办法, 积极申请财政专项, 研发绿色防控技术, 加快解决特色小宗农作物安全用药问题, 将有利于保证我国农产品的质量安全。

**关键词:** 农药; 使用; 废弃物

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2016)12-13-04

我国水稻播种面积约为4.4亿亩, 占全国粮食作物的1/4, 而产量则占一半以上<sup>[1]</sup>。栽培历史已有14 000~18 000年。为重要粮食作物; 除食用颖果外, 可制淀粉、酿酒、制醋, 米糠可制糖、榨油、提取糠醛, 供工业及医药用; 稻秆

为良好饲料及造纸原料和编织材料, 谷芽和稻根可供药用。

为充分掌握浙江水稻用药和废弃物处置情况, 对浙江开展了稻田用药及废弃物处置情况调研, 深入乡村一线、生产企业, 采取走访、

收稿日期: 2016-11-04

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项: 有机化学品污染农田和农产品质量安全综合防治技术方案(201503107)

作者简介: 张宏军, 男, 博士, 高级农艺师, 主要从事农药登记管理。E-mail: zhanghongjun@agri.gov.cn。

座谈、发放调查问卷等方式,深入了解了浙江水稻生产、水稻用药、农药包装废弃物回收处置等情况,基本掌握了存在的问题,并进行了应对分析。现对调研情况进行梳理,供读者参考与借鉴。

## 1 基本情况

据统计,2015年全省水稻种植面积为1 233.7万亩,总产577.2万吨,其中早稻面积为174.9万亩,亩产387公斤,总产67.7万吨;晚稻1 058.8万亩(单季晚稻876.26万亩、连作晚稻182.54万亩),单晚亩产496公斤,总产435万吨,连晚亩产408公斤,总产74.45万吨。浙江的水稻品种主要有甬优、浙优、春优等籼粳杂交系列、常规稻秀水系列及单季稻的中浙优系列等。该省的栽培方式主要以直播和移栽为主,其中直播主要集中在杭嘉湖等浙北地区,约占1/3;机插移栽和人工移栽各约占1/3。此外,也有很少的抛秧和旱育秧栽培模式。

据测算,近年来浙江全省水稻病虫害发生面积0.8~0.9亿亩次,防治面积在1.1~1.2亿亩次(不含除草剂)。早稻病虫害平均防治2~3次,主要防治对象为灰飞虱、稻蓟马、白背飞虱、稻纵卷叶螟、大螟和二化螟及纹枯病等;晚稻病虫害平均防治4~5次,主要防治对象为稻蓟马、灰飞虱、白背飞虱、褐飞虱、稻纵卷叶螟、大螟和二化螟及干尖线虫病、稻瘟病、稻曲病、纹枯病等。水稻田杂草防除一般1~2次,其中移栽田一般防治1次,主要以苜·乙为主;直播田一般防治2次,封杀以苜·丙为主,茎叶处理主要防治禾本科杂草,以氰氟草酯、五氟磺草胺为主。此外,防治稻田上阔叶杂草,用2甲4氯钠盐、灭草松等<sup>[2]</sup>。

调研中还发现,农药包装废弃物在田间地头几乎看不到,各地政府专门有财政预算,开展农药废弃物的清理和回收工作,取得显著成效。

## 2 存在的主要问题

2.1 各项成本有所增加,水稻种植效益缩水在浙江早籼稻每亩总成本1 061.24元,比去年增

加34.49元,增幅3.36%。亩均物质和服务费用成本535.51元,同比增加22.17元,增幅4.32%;亩均土地成本234.92元,同比增加9.2元,增幅4.08%;亩均人工成本290.81元,同比增加3.12元,增幅1.08%。物质与服务费用及土地成本的增加是今年浙江省早籼稻种植成本增加的主要推手。其中,物质与服务费用中,亩均种子费36.74元,同比增加4.85元,增幅15.21%,主要原因是随着专业合作社的不断发展,农户直接购买秧苗的情况增加;亩均肥料费130.58元,其中化肥费亩均126.53元,同比增加6.34元,增幅5.27%,农家肥亩均4.05元,同比减少1.31元,减幅24.44%。虽然近年来化肥价格一直低迷,但由于农户增加了氯化钾、三元素复合肥等这类高价化肥的使用量,从而增加了使用化肥的总费用。早籼稻亩均土地成本234.92元,同比增加9.2元,增幅4.08%。由于各地积极推进土地流转,流转的方式更加丰富多元化。现在越来越多的农民采用入股的形式参加合作社,土地价值随之增加。加之经济作物的比较效益优势,进一步推高了粮田的土地租金。经过连续5年土地租金的大幅度增加,粮田价格已基本达到每亩600~800元,但由于粮食租金滞涨,土地租金的涨幅较前几年有所放缓。早籼稻亩均人工成本290.81元,同比增加3.12元,增幅1.08%。

2.2 稻田有害生物抗性已有显现,尤以害虫抗性更为突出 随着农村劳动力转移,稻田化学除草已经成为常规生产模式。调研发现,稻田杂草基本都能得到有效控制,但也存在防治效果下降的情况,如余杭的水稻种植大户介绍,二氯喹啉酸、氰氟草酯、五氟磺草胺在水稻田杂草防治上,用药量有明显增加,防治效果明显下降,这可能与杂草产生抗药性有关。丽水农科院的专业技术人员反映,稻田杂草对磺酰脲类和磺酰胺类除草剂的抗药性问题已逐渐呈现出来,其中以稗草最为典型,其次为异型莎草、鸭舌草、扁秆藨草等。

浙江省借助财政项目,组织开展了主要害



虫的抗性监测。从室内抗性检测的结果分析,浙江省的褐飞虱对吡虫啉、白背飞虱对噻嗪酮、毒死蜱、二化螟对氯虫苯甲酰胺产生了一定水平的抗药性。浙江金华褐飞虱种群对噻虫啉、噻嗪酮、吡蚜酮产生了高水平抗性,对吡虫啉为极高水平抗性;浙江金华、嘉兴白背飞虱种群对吡蚜酮产生了低水平抗性,对毒死蜱产生了中等水平抗性,对噻嗪酮为极高水平抗性;浙江长兴灰飞虱种群对毒死蜱产生中等水平抗药性;浙江金华、象山二化螟种群对毒死蜱产生低至中等水平抗性,对三唑磷产生了中至高水平抗性。据省植保局反映,今年浙江温岭、萧山等地3代二化螟发生危害较为严重,氯虫苯甲酰胺等鱼尼丁受体抑制剂类药剂对二化螟的防效较差,局部田块二化螟危害非常严重。

2.3 农药废弃物依法回收成效显著,而无害化的处置环节短板明显 2010年,浙江省人大颁布实施的《浙江省农作物病虫害防治条例》第三十七条明确规定:“农药经营者和使用者应当妥善保管农药及农药废弃包装物,不得随意丢弃。废弃农药及农药废弃包装物实行集中回收和无害化处置,具体办法由省人民政府制定”。这为浙江省实施这项工作奠定了法制基础。据此条例,2014年浙江省农业厅制定出台了《浙江省农药废弃包装物回收处置试点实施方案》,在21个县(市、区)开展农药废弃包装物回收处置试点,并将其纳入到省厅对各市农业局的考核绩效。2015年,浙江省政府发布了《浙江省农药废弃包装物回收和集中处置试行办法》(浙政办发〔2015〕82号),按照政府扶持、企业负责、市场运作、属地管理的原则,对适用范围、回收和集中处置的指导原则、政府和部门的职责、农药经营者的职责、农药使用者义务、回收和处置方法、财政经费保障等方面作了原则性规定,具体实施细则仍由各地根据实际情况制定。目前,浙江形成的废弃物回收处置的3种基本模式:一是“镇街为责任主体、相关部门协调监督、经营单位负责回收、农资公

司集中运输存放、专业环保单位无害化处置”的余杭模式;二是“规模种植主体自行收集和环卫站定点收集相结合、专业环保单位无害化处置、回收情况与农业扶持政策挂钩”的鄞州模式;三是“利用供销社农资供销系统进行农资统一配送和废弃包装物统一回收、专业环保单位无害化处置”的海宁模式。截止2016年9月底,全省已累计回收农药废弃包装物2 254吨,无害化处置1 090吨。统计的83个县(市、区),多数都与环保单位签定处置协议。预计全省2016全年回收量将达到3 881吨左右,协议处置量为3 147吨,按此计算,尽管该项目工作还处于刚起步阶段,处置率也能够达到80%以上。工作开展较好的有绍兴、湖州、杭州、舟山、丽水等。

废弃物处置目前存在3个突出问题:一是回收后无害化处置周期长,大量农药包装物长期存放容易造成二次污染,影响周边环境;二是符合资质的环保企业不多,随着该项工作逐步大范围展开,农药废弃物的回收量仍会有较大增加,相应的处置能力仍然存在较大缺口,我们调研的余杭、丽水等都存在农药废弃物堆积,而无法及时进行处置的问题;三是部分地方财政效益差的县市,财政负担过重,农药废弃物回收和处置存在一定的经费缺口。

2.4 农药药害时有发生,与不科学使用密切相关 据了解,水稻上的药害问题主要还是因不合理混用和不科学使用导致。据了解,三唑类杀菌剂在低温、与其他药剂混用、作物不同生育期等都有可能产生药害,且较难恢复。如浙江湖州吴兴区,某水稻大户,有近千亩的种植规模曾将戊唑醇与其他药剂混用,导致大面积发生药害。今年有农户在用弥雾机喷施噁唑酰草胺时发生药害。经调查,噁唑酰草胺在水稻田应用,需要在秧苗3叶1心后使用,籼稻必须在水稻4叶1心后使用,低温或叶龄过小,喷液量每亩低于30升水,都可能会产生药害;有些农户用统防统治喷施杀虫剂和杀菌剂的弥雾机

喷施该药, 由于施药浓度过高, 就产生了严重药害。

### 3 几点建议

3.1 做好生产调研, 可以较好地借鉴基层经验。实地生产调研是较好的政策反馈和研究机制, 在制定新《农药管理条例》配套规章的现阶段, 深入农村、企业、经销门店, 了解和掌握不同区域的做法和经验, 有助于相关农药管理政策更接地气。

3.2 加大基层执法力度, 维护市场正常秩序。针对调研中发现的不规范产品和超范围使用等问题, 有必要重点围绕禁用品种、农药隐性成分、假劣农药、一药多“标”、药肥“乱混”、超范围销售等重点方面, 加大执法力度, 加强技术支撑, 研发现场即时检测技术, 改变现有的“眼看手摸”式市场监管方式, 可以显著提高监督科技含量和执法效率。农药隐性成分是当前市场上发现的较为突出的问题之一。浙江在国家和省财政项目支撑下, 特色小宗农作物逐步解决“无药可用”的问题, 加强超范围使用监管, 将有助于维护在小宗农作物开展登记的企业利益。

3.3 加强法制建设, 确保废弃物回收有法可依。2010年, 浙江省人大颁布实施《浙江省农作物病虫害防治条例》; 2014年浙江省农业厅制定出台《浙江省农药废弃包装物回收处置试点实施方案》; 2015年浙江省政府发布《浙江省农药废弃包装物回收和集中处置试行办法》, 对农药废弃物的回收和处置提出明确要求。农药废弃物污染已经引起社会广泛关注, 近期农业部在中央巡视整改意见中, 也对农业面源污染做出了治理规划, 接下来在制定《农药管理条例》配套规章过程中, 有必要借鉴浙江经验, 进一步明确部门的监管责任和企业的主体职责, 强化政策的带动, 均衡相关方的利益诉求, 探索以

市场为基础的长效机制。

3.4 积极拓展项目资源, 解决特色小宗农作物安全用药。据了解, 浙江省在抓好水稻等主要粮食作物的同时, 还积极破解特色作物上无法合法农药的难题, 2012年起设立省级农财专项, 在全国率先实施特色作物农药登记财政补贴惠民政策项目, 5年来, 共投入专项资金3 300万元, 主要用于支持省内33家农药企业, 在杨梅、草莓、茭白、中药材等17类我省特色作物、70个病虫害防治对象上, 开展170多个农药产品的登记试验。截止目前, 已有20个农药产品取得登记, 分别为杨梅上6个、草莓上3个、茭白上3个、白术上3个、杭白菊上2个, 及元胡、山核桃、雷竹上各1个药剂。有必要借鉴浙江的经验, 通过财政项目来解决小宗农作物无药可用的突出问题。

3.5 研发绿色防控技术, 实现农药减量、农民增收。据了解, 浙江省青田县开发“稻鱼共生”农业生产模式已经有1 300年历史, 2005年“青田稻鱼共生系统”被联合国粮农组织列为首批全球重要农业文化遗产保护试点。据县植保站介绍, “稻鱼共生”模式下, 可以基本不用农药。经现场调查, 田鱼可较好解决虫害和草害问题; 再生稻的稻曲病发病较为严重; 但为保证田鱼不受影响, 农户坚持不施用杀菌剂。全县发展稻鱼共生面积4.2万亩, 水稻亩产456公斤, 田鱼亩产32.5公斤, 部分高产示范基地已达到“百斤鱼、千斤粮、万元钱”的发展水平。青田的“稻鱼共生”农业生产模式, 不仅实现了农药大幅减施, 还大幅增加了农民收益, 田鱼可以最高卖到每斤60元。

#### 参考文献

- [1] 中国农业统计年鉴, 中国农业出版社, 2015.
- [2] [www.chinapesticide.gov.cn](http://www.chinapesticide.gov.cn).

# 基于农安信用构建农药行业信用体系的思考

王宁<sup>1</sup>, 花荣军<sup>2</sup>, 吴厚斌<sup>1\*</sup>

(1.农业部农药检定所, 北京 100125; 2.中国农药发展与应用协会, 北京 100125)

## Thoughts on the Construction of Credit System of Pesticide Industry Based on Agricultural Products Quality Credit

Wang Ning, Wu Houbin (The Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Hua Rongjun (China Association of Pesticide Development & Application, Beijing 100125, China)

**Abstract:** As one of the necessary agricultural inputs, pesticide has been listed as the key subject of the agricultural products quality credit system. Based on the general objectives and requirements of the agricultural products quality credit system, this article gave a preliminary discussion on the general idea of the construction of the credit system of pesticide industry, and proposed the main contents in 4 fields and several suggestions.

**Key words:** pesticide; credit system; agricultural products quality credit

**摘要:** 农药作为重要的农业投入品, 被列入农产品质量安全信用体系建设的重点领域。本文基于农安信用体系的总体目标和要求, 初步探讨了农药行业信用体系建设的总体思路, 并提出了4个方面的主要内容, 以及几点建议。

**关键词:** 农药; 信用体系; 农安信用

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2016)12-17-04

农药是农业生产必需的投入品之一, 同时也是农产品质量安全监管的重要对象, 已经列入农产品质量安全信用体系(简称“农安信用”)建设重点领域。构建农药行业信用体系, 既是落实国家及农业部关于信用体系建设有关要求的重要表现, 更是规范农药行业竞争秩序、

提升行业发展水平的迫切需要, 对加强农药管理、保障农产品质量安全具有重要现实意义。但是, 目前针对农药行业诚信建设的专题研究还较少, 更缺乏从农安信用的角度对农药行业信用体系的探讨<sup>[1-3]</sup>。本文在农安信用体系的总体目标和要求下, 对农药行业信用体系建设的

收稿日期: 2016-10-25

作者简介: 王宁, 男, 助理工程师, 主要从事农药管理工作。联系电话: 010-59194109; E-mail: wn9008@126.com。

通讯作者: 吴厚斌, 男, 高级工程师, 主要从事农药管理工作。联系电话: 010-59194167。

总体思路和重点内容进行了初步探讨。

## 1 构建农药行业信用体系的必要性

1.1 落实国家关于信用建设的有关要求 既国务院提出《社会信用体系建设规划纲要(2014-2020年)》之后,国家发展与改革委员会印发了贯彻落实该纲要的通知,农业部也发布了《关于加快推进农产品质量安全信用体系建设的指导意见》(简称《意见》),将农药行业列为信用体系建设的重点领域。构建农药行业信用体系作为落实国家相关要求的基本举措,同时也体现了依法行政和依法履职的政府管理理念,对于推进治理体系和治理能力现代化、提高农药行业科学管理水平具有重要意义。

1.2 保障农产品质量安全的迫切需要 农药是农产品质量安全治理的重要着力点。据统计,近10年农产品质量安全突发事件中,因农药引发的事件占种植业产品的约七成。构建农药行业信用体系,不仅为重点监管和执法提供依据,而且有利于建立政企互信,简化行政手续,并充分调动公众监督以及行业主体的互相监督,有助于提高管理效能,从制度和环境上遏止失信违法行为,为解决农药导致的农产品质量安全问题提供有效途径。

1.3 有助于推进农药产业转型升级 我国现有农药生产企业2千多家,农药登记产品3万多个,然而市场份额却不到全球农化市场的20%,企业多、散、弱的问题制约了产业的发展提升。我国社会经济进入新常态后,农药产业急需转型升级,从世界农药大国向强国转变势在必行。建设农药行业信用体系,推进行业诚信建设和市场监管发力,鼓励企业创新创造,对产业优化升级、集中度提高、竞争力增强能起到“四两拨千斤”的作用,让我国农药更好地服务于农业生产和对外“走出去”。

1.4 回应社会对农药问题的关切 农药作为影响食品安全的重要因素之一,已经成为广大民

众普遍关注且极为敏感的话题之一。而且随着新媒体的发展,舆论传播速度越来越快,及时回应公众关切已经成为加强农药管理的迫切需要。构建农药行业信用体系,有助于推进农药相关政务信息、行业信息等集中公开,有助于提高公众对农药管理的知情度和参与度,对于消除公众对农药的恐惧和疑虑具有积极意义。

## 2 构建农药行业信用体系的总体思路

《社会信用体系建设规划纲要(2014-2020年)》将农产品和农业投入品列入商务诚信建设的重点领域,要求加强各类生产经营主体生产和加工环节的信用管理,建立产品质量信用信息异地和部门间共享制度。根据《意见》,“农业投入品是农产品质量安全信用体系建设的重点领域”,“农业投入品领域的重点是种子、农药、肥料等生产经营单位”。构建农药行业信用体系作为落实农安信用体系建设要求的重要举措,既要遵循商务诚信和农安信用的总体要求,又要考虑农药行业对信用体系的特殊需求。

农安信用体系是社会信用体系的重要组成部分,但不完全等同于社会信用体系,更加侧重于农产品质量安全。《意见》指出,推进农安信用体系建设是强化农产品质量安全监管的重要措施。阶段性目标是信用体系在保障农产品质量安全上发挥重要的基础性作用,农产品质量安全水平大幅提升,消费者对农产品质量安全满意度大幅提高<sup>[4]</sup>。因此,农安信用体系在对接社会信用体系的同时,更加突出保障农产品质量安全的核心要求,既要引导生产经营主体树立农产品质量安全意识,规范生产经营行为,又要围绕农产品质量安全监管工作,提升管理效能。

根据农安信用体系的总体要求,以及农药行业的现状,笔者认为构建农药行业信用体系应围绕3个方面的考虑。

2.1 突出保障农产品质量安全的需要 作为农

安信用的重要组成, 农药行业信用体系必须紧紧围绕农产品质量安全这一核心要求, 通过信用管理有效控制农药的风险隐患。从农药导致农产品质量安全问题的主要原因看, 一方面是要突出保证农药产品质量, 重点打击产品质量不合格和非法添加禁限用农药等失信行为; 另一方面要突出引导安全用药, 重点打击不合理使用农药或违规使用禁限用农药等行为。

**2.2 切合农药行业重点监管的需要** 信用体系建设是推进农药管理“放管结合”的重要内容, 应当着眼于农药监管的重点环节、重点对象和重点行为, 突出农药行业主体资质、生产经营行为、市场反馈、执法处罚记录等, 与实施重点监管相结合, 着力提升农药行业监管效能。

**2.3 引导农药行业健康有序发展** 信用体系是规范农药行业竞争秩序的关键, 应当积极发挥正向引导作用, 在真实反映行业现状的基础上, 突出行业发展的主要方向, 着力解决主体信用意识欠缺、核心竞争力弱及布局分散的问题, 引导行业健康有序发展。

### 3 农药行业信用体系建设的主要内容

**3.1 构建主体信用信息档案, 推进信用信息公示** 整合农药行业主体各方面的相关信息, 建立主体信用档案。农药行业主体信用信息应当以行政许可、监管执法、行政处罚等政府信息为主体, 以社会公开信息、行业协会信息、第三方征信机构资料为补充, 鼓励农药行业主体自愿披露, 积极对接食药、质监、工商、海关、税务等其他部门的信用档案, 并主动采集行业内外部的有关评价信息。

在保护商业秘密和个人隐私的前提下, 积极推进农药行业信用信息公示, 全面开放共享, 提高农药行业主体信用档案透明度, 满足行业及社会的信用信息需求。同时, 接受公众监督举报, 对信用信息存在异议的及时核实处理, 对行业主体发生变动或信用记录出现问题的及

时更新档案。

在主体信用信息档案的基础上, 构建农药行业信用数据库及征信平台, 集成农药生产经营主体信用信息, 面向社会提供行业信用综合服务, 实现在线信息采集、公开查询、监督举报及宣传推广等, 推进信用信息互联互通、共建共享。

**3.2 构建信用评价指标体系, 开展主体信用评级** 信用评级是在行业主体信用信息的基础上, 对主体信用综合情况的集成表达。要鼓励有关组织或机构开展农药行业信用评价指标体系研究, 基于农药行业各类主体的实际情况和发展要求, 综合考虑信用环境、信用基础、信用意愿、信用表现、信用保证等方面的要素, 按照“全面系统、科学可比、公平公正”的原则, 建立适合不同需求的信用评价指标体系和评价方法。

鼓励并规范行业协会等组织开展农药行业信用评级。以行业协会等组织为主体, 发挥熟悉行业、了解企业的特殊优势, 在深化研究和应用的基础上, 探索符合监管需要、行业需求的农药行业信用评级工作机制, 遵循三方独立、企业自愿、公正公开等原则开展评价, 并推动建立各类专业化的信用服务模式。同时建立健全农药行业信用评级工作监管制度, 规范信用评级工作流程, 打击不公正评价行为。

**3.3 建立行业信用管理制度, 鼓励守信惩戒失信** 基于农药行业信用体系, 建立健全行业管理制度。一是加强行业自律, 发挥行业主体的主观意愿, 在行业信用的基础上完善行业交易制度。二是加强行业引导, 突出政府和行业协会的引导作用, 构建政企合作新机制。三是强化行业监管, 着眼农药行业信用体系应用, 建立以行业信用为核心的农药监管执法工作机制。

建立完善信用激励与约束制度, 促进农药行业信用体系可持续运行。激励方面, 加大对

优质信用主体的宣传与支持,在品牌形象宣传、行政许可审批、市场监督管理、国际贸易推介以及政策扶持争取等方面重点倾斜。约束方面,加大对失信企业的惩戒力度,建立黑名单制度,在法规范围内设置信用壁垒,对失信企业进行重点监管与改造。

3.4 开展行业信用宣传教育,提升信用意识能力 开展农药行业信用宣传,营造诚信守法氛围。充分利用电视广播、报纸、网络、新媒体等,结合“放心农资下乡进村宣传周”等活动,积极开展农药行业信用宣传,组织行业信用推介活动,树立诚信典范,努力营造“诚信光荣,失信可耻”的舆论氛围。

开展农药行业信用培训教育,提高信用管理和应用能力。针对农药生产经营主体,强化主观守信意识和责任感,结合监管执法的重点环节及内容开展守信能力建设,培育企业核心竞争力,提高行业主体信用意识和信用行为管理能力。针对农民及农药使用者,在普及农药行业信用体系基础知识的基础上,重点加强信用体系的应用指导,提高信用认知水平和辨别能力。针对社会公众和消费者,加强行业信用基础信息和发展动态的普及,引导公众树立对农药及行业主体的积极认知。

#### 4 关于农药行业信用体系建设的几点建议

4.1 开展农药行业信用体系研究 鼓励行业组织、科研院所等机构,就农安信用及农药行业信用体系建设开展深入研究,包括对国外信用体系及国内其他行业信用体系进行分析总结,完善信用体系理论基础,开展行业主体信用意愿及行为分析,构建一套较为完备的农药行业信用理论体系,为信用体系建设提供指导。

4.2 推进农药生产企业试点工作 农安信用体系建设尚缺乏基础,而且我国农药行业主体众多,全面推进信用体系建设难度较大。当前应以农药生产企业为试点,率先建立农药生产主体信用档案,鼓励行业协会等组织积极开展生产主体信用评价,并组织信用体系试点推介,总结信用体系建设模式,为推广应用提供经验借鉴。

4.3 积极引入社会第三方征信机构 在严格把关和监督规范的基础上,积极推进社会征信业务与农药行业信用体系建设的对接,在构建行业主体信用档案、开展信用评价等工作中,引入第三方征信机构力量,发挥其在征信经验、信息积累及系统建设等方面的优势,提高行业信用体系建设的质量和速度。

4.4 推进信用体系信息化建设 利用信息化手段,整合当前农药行业管理的行政审批、执法监管等平台系统,对各类主体信用相关信息进行归集整合,并对接其他部门管理平台,构建农药行业主体信用信息数据库。同时,利用政务网站、信息平台等窗口,打造信用信息综合服务平台。

#### 参考文献

- [1] 吴继敏. 农药企业的销售信用体系建设初探,浙江化工,2004,35(4):30-31.
- [2] 郭卫. 撑起我们的腰杆 保护我们的品牌 浅谈“全国农药产品质量保证及经营信用安全体系”建设,农药市场信息,2005(6):21-22
- [3] 刘绍仁、魏启文,等. 关于农药行业诚信建设问题的思考[J]. 农药科学与管理,2011,32(10):1-5.
- [4] 陈晓华. 强质量之本 固安全之基 加快推进我国农产品质量安全信用体系建设[J]. 农产品质量与安全,2014(5):3-5.

# 阿维菌素微胶囊剂的研究开发概况

郁倩瑶, 沈亚明, 董帆, 杨关天, 孙陈铨, 冯建国\*

(扬州大学园艺与植物保护学院, 江苏 扬州 225009)

## Overview on Research and Development of Abamectin Microcapsule Formulations

Yu Qian Yao, Shen Ya Ming, Dong Fan, Yang Guan Tian, Sun Chen Chuan, Feng Jian Guo (School of Horticulture and Plant Protection, Yangzhou University, Jiangsu Yangzhou 225009, China)

**Abstract:** Abamectin is a broad-spectrum and highly efficient antibiotic insecticide and acaricide. The market available formulations include emulsifiable concentrate, micro-emulsion, emulsion oil in water and so on. However, few among the above formulations could present sustained-release and long persistent characteristic, which leads to frequent pesticide application and high control cost. Microcapsules formulation can protect the core material of microcapsules, reduce the application frequency, prolong the persistence, improve the utilization of pesticide and reduce toxicity to mammals. This article briefly reviewed the research and development status of abamectin microcapsule formulations, which is aimed to provide the certain reference for efficient and safe application of abamectin.

**Key words:** abamectin; microcapsules; controlled release

**摘要:** 阿维菌素属于广谱、高效的抗生素类杀虫杀螨剂, 现有加工剂型主要包括乳油、微乳剂和水乳剂等。然而, 这些剂型不具有缓释性, 持效期短, 需要频繁施药, 防治成本较高。微胶囊剂可以保护囊芯物, 减少用药次数, 延长持效期, 提高农药利用率, 降低对哺乳动物毒性。本文简单综述了阿维菌素微胶囊剂的研究开发现状, 旨在为阿维菌素的高效、安全应用提供一定的参考。

**关键词:** 阿维菌素; 微胶囊剂; 控制释放

中图分类号: S482.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-5480 (2016)12-21-04

## 1 阿维菌素现有加工剂型的弊端

阿维菌素 (Avermectin) 是由日本北里大学大村智等和美国 Merck 公司联合开发的一类具有杀虫、杀螨、杀线虫活性的十六元大环内酯化

合物, 是由链霉菌发酵后提取分离的代谢产物<sup>[1]</sup>。近年来, 阿维菌素被广泛应用于农、林业上的双翅目、同翅目、鳞翅目等害虫以及害螨的防治, 并且发现对根结线虫有较高的防效。与其

收稿日期: 2016-08-26

作者简介: 郁倩瑶, 女, 主要从事农药剂型加工与使用技术研究。E-mail: xh837140446@163.com。

通讯作者: 冯建国, 男, 讲师, 主要从事农药剂型加工与使用技术研究。E-mail: jgfeng@yzu.edu.cn。

他杀虫剂相比,阿维菌素的作用机制是阻碍害虫运动神经信号传递,刺激释放 $\gamma$ -氨基丁酸,而氨基丁酸对节肢动物的神经传导有抑制作用,从而使害虫麻痹致死<sup>[2,3]</sup>。螨类若虫、成虫接触阿维菌素后,则会出现麻痹症状,不活动,不取食,2~4d后死亡。

阿维菌素原药外观为白色或浅黄色晶体,熔点150~155℃,在水中溶解度为7~10 $\mu\text{g/L}$  (20℃),在强酸、强碱中不稳定<sup>[4]</sup>。阿维菌素在使用中易受紫外线和微生物的影响发生降解,影响其药效的充分发挥<sup>[5]</sup>。目前,阿维菌素的主要加工剂型是乳油,微乳剂和水乳剂,也有部分悬浮剂和水分散粒剂。近年来,国内登记中出现了微囊悬浮剂,主要用于根结线虫的防治。

乳油(Emulsifiable Concentrate, EC)是典型的传统农药剂型,具有稳定性高,加工简单,药效好等优点,但是加工过程中使用大量有机溶剂(如二甲苯等),既污染生态环境,又浪费石化资源,有时还容易产生药害,正逐渐被其他环保剂型所替代。

微乳剂(Microemulsion, ME)是由油-水-表面活性剂构成的透明或半透明的液体剂型,使用时需兑水稀释。与乳油相比,微乳剂以水为介质,减少有机溶剂使用,降低易燃易爆风险,且对环境污染小。然而,微乳剂中乳化剂使用量较大,不仅增加成本,也会对环境产生一定影响,在推广过程中也存在争议。

水乳剂(Emulsion, Oil in Water, EW)是不溶于水的液体农药或固体农药溶于与水不相溶的有机溶剂,通过输入能量并借助适当的乳化剂,以微小液滴分散在水中形成的一定时期内动力学稳定的O/W型乳状液剂型。水乳剂以水代替有机溶剂作介质,避免易燃易爆,节约生产成本,对人畜安全,对环境友好。但是水乳剂的物理稳定性问题始终是制约其进一步发展的瓶颈。

自阿维菌素问世以来,就被加工成乳油、微乳剂和水分散粒剂等多种形态(液态和固态)的剂型。然而,传统的加工剂型均存在一定的

局限性,不具有缓释性,持效期短,需要频繁施药,防治成本较高。因此,具有保护和控释功能的阿维菌素微胶囊剂的研究开发,正逐渐成为人们关注的焦点。

## 2 阿维菌素微胶囊剂的研究现状

微胶囊剂是将药物或其他生物活性物质与壁材有机结合,使囊芯物在某种体系内维持一定的有效浓度,并在预定时间内,以某一速率通过扩散等方式释放到环境中的新剂型<sup>[6]</sup>。微胶囊剂具有保护囊芯物,减少用药次数,延长持效期,提高药物利用率,降低对哺乳动物毒性等优点,在医药和食品等行业中已有非常广泛的应用<sup>[7]</sup>。医药领域是控制释放技术应用最多的领域,如药物微胶囊剂已广泛应用于临床,解决一些疑难杂症,按照给药部位及方式不同,又分为口服型、透皮吸收型、注射型以及靶位给药型等<sup>[8]</sup>。在食品加工行业中,酶类、维生素类、挥发性风味物质、功能性食品等一些易受环境因素干扰,或不能直接接触但仍需加工成多组分制品的物质,通过使用控制释放技术均获得了满意的效果<sup>[9]</sup>。

近年来,随着微囊化技术优势的不断突显,已被广泛应用于农药制剂加工领域。针对阿维菌素传统剂型存在的不足,人们对阿维菌素微胶囊剂的研发开展了大量工作,并取得了一定的成果。

2.1 原位聚合法 原位聚合也称原地聚合,是制备农药微胶囊剂的常用方法之一。原位聚合法是将尿素或三聚氰胺与甲醛等单体在弱碱环境中预聚,调节为酸性条件使预聚物分子不断交联,在芯材表面沉积形成不溶的树脂囊壳,添加分散剂和增稠剂等可制成微胶囊剂悬浮剂,该法具有原料易得,成本低廉,形态较好,包封率高等优点,但是乳化剂和体系pH对微胶囊剂的理化性能影响较大。

李静等<sup>[10]</sup>采用原位聚合法制备了阿维菌素微胶囊剂,并对其各项性能进行了表征,结果表明:微胶囊剂载药量为13.00%,包封率为95.36%,平均粒径为6.33 $\mu\text{m}$ ,囊性良好,大部分微胶囊



剂表面呈多孔状, 在低于 253℃时热稳定性良好。王璐<sup>[11]</sup>以脲醛树脂为壁材, 采用一步原位聚合法和两步原位聚合法分别制备得到了圆整度较好、包封率为83.9%的阿维菌素微胶囊剂。韩志任等<sup>[12]</sup>也以脲醛树脂为壁材, 采用原位聚合法制备了阿维菌素微胶囊剂, 结果发现: 以甲醛: 尿素摩尔比为1.75, 可以制备出平均粒径为4.07 $\mu\text{m}$ , 包封率为98.89%, 形态和贮存稳定性良好且缓释性能优异的阿维菌素微胶囊剂。

**2.2 界面聚合法** 界面聚合法是通过添加扩链剂使油溶性单体(异氰酸酯、脂肪族酰基卤等)和水溶性单体(多元胺、多元醇等)在油水界面发生缩聚反应, 生成具有一定硬度的囊壳(聚脲、聚酰胺、聚胺酯), 对活性物进行包裹。该方法优点是加工方法简单, 反应时间短, 可连续生产, 得到包封率很高的微胶囊剂。缺点是对农药和壁材有一定限制, 中间会有未反应的单体, 容易发生副反应。

樊玉松等<sup>[13]</sup>选用甲苯-2,4-二异氰酸酯和乙二胺作为壁材, 采用界面聚合法制备阿维菌素微胶囊剂, 结果表明: 聚合时间为12h, 搅拌速度为1 000r/min, 选用乳化剂A:农乳500#=3:1, 聚乙烯醇为分散剂, 可制得平均粒径在1~3 $\mu\text{m}$ , 包封率>90%, 且流动性良好的阿维菌素微胶囊剂。

**2.3 复凝聚法** 复凝聚法(Complex coacervation)是由2种带相反电荷的高分子物质或者1种高分子物质与带相反电荷的小分子物质(如乳化剂), 在适当条件下(如改变pH或温度, 添加电解质等)发生静电作用, 使其在水中的溶解度降低而产生新的复合凝聚相, 从而将芯材包覆形成微胶囊剂。复凝聚法具有制备工艺简单, 反应条件温和, 包覆率较高等优点, 可以得到形态规则、粒径均匀的微胶囊剂, 加入适当助剂能够制成微胶囊剂悬浮剂, 但有时由于交联剂的用量不易控制, 会导致微胶囊剂间的粘连团聚。

韩保国<sup>[14]</sup>以明胶、阿拉伯胶为壁材, 采用复凝聚法制出了阿维菌素微胶囊剂, 其凝聚反应

搅拌速度为500r/min, 凝聚反应pH为4.0, 成囊温度为60℃, 芯壁比为1:1, 固化剂甲醛用量为1mL, 固化时间为60min, 固化搅拌速度为150r/min, 固化反应pH为9.0。在此工艺条件下制备出的阿维菌素微胶囊剂外形圆整, 粒度分布均匀, 包封率和载药量分别为92.3%和56%。马丽杰等<sup>[15]</sup>以壳聚糖和木质素磺酸钠为壁材, 以阿维菌素为囊芯, 采用复凝聚法制备微胶囊剂, 得到包封率达82%的微胶囊剂, 并且能够有效控制阿维菌素释放。廖沛峰等<sup>[16]</sup>以阿维菌素为囊芯, 明胶和阿拉伯胶为壁材, 同样采用复凝聚法制备得到平均粒径 $\leq 20\mu\text{m}$ , 包封率为95.42%的阿维菌素微胶囊剂。

**2.4 其他方法** 随着化学与农业学科间的交叉渗透, 越来越多的微胶囊制备方法被应用于农药剂型加工, 这其中就包括乳液聚合法, 溶剂蒸发法以及膜乳化法等。

乳液聚合法是将药物溶于聚合物单体作为油相, 在乳化剂作用下加入水相形成乳状液, 再添加水溶性或者油溶性引发剂, 从而引发油相中单体进行聚合反应, 固化后形成载药的聚合物微胶囊<sup>[17]</sup>。宋倩等<sup>[18]</sup>采用乳液聚合法制备了阿维菌素微胶囊剂, 其包裹率达99.98%, 载药率达37.5%, 平均粒径为278nm, 单分散性较好, 研究表明其杀虫活性与原药相近, 杀虫效果较好。

溶剂蒸发法是将成囊材料溶解在易挥发溶剂中, 然后将有效成分(芯材)溶解或分散在成囊材料溶剂中, 加入连续相, 高剪切混合后形成O/W型乳状液, 恒速搅拌挥发去除溶剂, 分离得到微胶囊剂<sup>[19]</sup>。采用溶剂蒸发法制备微胶囊剂工艺简单, 耗时少, 具有体系稳定, 溶剂可回收和残留低等优点; 缺点是溶剂去除条件严格, 如果溶剂蒸发过快, 容易导致微胶囊剂表面粗糙, 增加囊芯物突释。范腾飞等<sup>[20]</sup>采用溶剂蒸发法制得阿维菌素微胶囊剂, 粒径为10~100 $\mu\text{m}$ , 包封率为98.55%, 并且在水和土壤中具有良好的释放功能, 且对根结线虫防治效果明显。

快速膜乳化法是在溶剂蒸发法基础上发展

起来的一种新型微胶囊剂制备技术, 关键技术在于该方法利用膜乳化可以快速形成液滴粒径均一且粒径大小可控的稳定乳状液。李丹等<sup>[21]</sup>采用快速膜乳化法制成了阿维菌素微胶囊剂, 平均粒径在0.7~4.8 $\mu\text{m}$ , 大小均一, 包封率为16%~47%, 且能够均匀稳定地释放活性成分。

### 3 阿维菌素微胶囊剂存在问题及展望

与其他传统剂型相比, 阿维菌素微胶囊剂具有很多独特的优势, 但是微囊化技术在理论和应用方面仍存在一些问題, 主要体现在: ①微胶囊剂的加工成本较高, 制备工艺复杂, 周期较长, 导致不能大量投入工业化生产。②壁材的可降解性存在问題, 当前使用的壁材仍存在毒性高, 难降解等环境相容性差的缺陷。③囊芯物的控制释放问題, 难以实现在特定时间, 空间上的控制释放。④微胶囊剂的负载能力有限, 包封率和载药量还有待于进一步提高。

微胶囊剂在一定程度上弥补了传统加工剂型的不足, 可以保护有效成分免受不良环境影响, 减少施药次数和用药量, 是高效、安全、经济的农药新剂型。随着学科间的交叉渗透, 结合理化特性、防治对象、用药环境、施药方式和实践需要等综合因素, 开发在时间和空间上可控释放的微胶囊剂产品, 对于有害生物的有效防治和阿维菌素使用寿命的延长均具有重要意义。

#### 参考文献

- [1] 徐广春, 顾中言, 徐德进, 等. TBHQ对阿维菌素光解的影响及对灰飞虱的增效作用 [J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(6): 1306-1310.
- [2] 张毅, 胡西洲. 阿维菌素及其衍生物的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2007, 46(5): 845-848.
- [3] 李素霞, 张杰, 张文娟, 等. 不同加工剂型阿维菌素对南方根结线虫的防治效果[J]. 植物保护学报, 2013, 40(6): 575-576.
- [4] 华乃震. 阿维菌素剂型及水乳剂的开发和前景[J]. 世界农药, 2009, 31(S2), 33-41.
- [5] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 等. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊剂的制备及其缓释性能[J]. 农药学报, 2007, 9(4): 405-410.
- [6] 李文明, 秦兴民, 李青阳, 等. 控制释放技术及其在农药中的应用[J]. 农药, 2014, 53(6): 394-398.
- [7] 华乃震. 农药剂型的进展和动向(上)[J]. 农药, 2008, 47(2): 79-89.
- [8] 郑巧东, 高春燕, 陈欢林. 药物控制释放研究及应用[J]. 浙江化工, 2003, 34(5): 26-29.
- [9] 袁向华, 蔡妙颜, 郭祀远, 等. 食品添加剂的控制释放技术[J]. 食品科技, 2001, 4: 33-38.
- [10] 李静, 范腾飞, 冯建国, 等. 阿维菌素微囊悬浮剂的制备及释放行为研究[J]. 现代农药, 2013, 12(1): 20-25.
- [11] 王璐. 原位聚合法制备脲醛树脂微囊的处方工艺和筛选[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- [12] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 等. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊剂的制备及其缓释性能[J]. 农药学报, 2007, 9(4): 405-410.
- [13] 樊玉松, 康占海, 赤国彤. 阿维菌素微胶囊剂的制备[J]. 河北农业大学学报, 2009, 32(2): 97-101.
- [14] 韩保国. 辛硫磷乳液与阿维菌素粉剂微胶囊剂制备研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [15] 马丽杰, 赵静. 壳聚糖/木质素磺酸钠复凝聚法制备生物农药微胶囊剂[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(5): 51-56.
- [16] 廖沛峰, 赖开平, 罗桂新, 等. 复凝聚法制备阿维菌素微胶囊剂工艺研究[J]. 广西科学, 2011, 18(3): 233-234, 237.
- [17] 华乃震. 农药微胶囊剂剂的加工和进展 (I)[J]. 现代农药, 2010, 3(9): 10-18.
- [18] 宋倩, 梅向东, 黄啟良, 等. 乳液聚合法制备阿维菌素微胶囊剂及其生物活性研究[J]. 农药学报, 2009, 11(3): 392-394.
- [19] 华乃震. 农药微胶囊剂剂的加工和进展 (II) [J]. 现代农药, 2010, 4(9): 6-10.
- [20] Fan T F, Feng J G, Ma C, et al. Preparation and characterization of porous microcapsules and application in controlled-release of abamectin in water and soil [J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21: 113-119.
- [21] Li D, Liu B X, Yang F, et al. Preparation of uniform starch microcapsules by premix membrane emulsion for controlled release of avermectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 341-349.

# 新型杀菌剂辛唑啉菌胺的合成研究

陆阳<sup>1</sup>, 陶京朝<sup>2</sup>, 周志莲<sup>3</sup>, 张志荣<sup>4</sup>

(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)

## Study on the Synthesis of Novel Fungicide Ametoctradin

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:** This article is aimed to explore the manufacturing process and synthesis method of fungicide ametoctradin and establish a reasonable route for industrial scale production. The target compound ametoctradin was produced by four steps including substitution, cyclization, chlorination and ammoniation. The method has advantages of simple operation and mild condition, which is suitable for industrialized production. The total reaction yield reached 31.2% and the purity was 96.8%. The final product was identified by <sup>1</sup>H NMR.

**Key words:** fungicide; ametoctradin; synthesis

**摘要:** 为了探索杀菌剂辛唑啉菌胺的工艺路线和合成方法, 并寻找一条适用于工业化生产的路线。以丙酰乙酸甲酯和溴代正辛烷为原料, 经过取代、环合、氯化、胺化4步反应合成了目标化合物辛唑啉菌胺。反应总收率为 31.2%, 含量为 96.8%, 产物经 <sup>1</sup>H NMR 进行表征。该方法操作简单, 条件温和, 适用于工业化生产。

**关键词:** 杀菌剂; 辛唑啉菌胺; 合成

中图分类号: S482.2

文献标识码: A

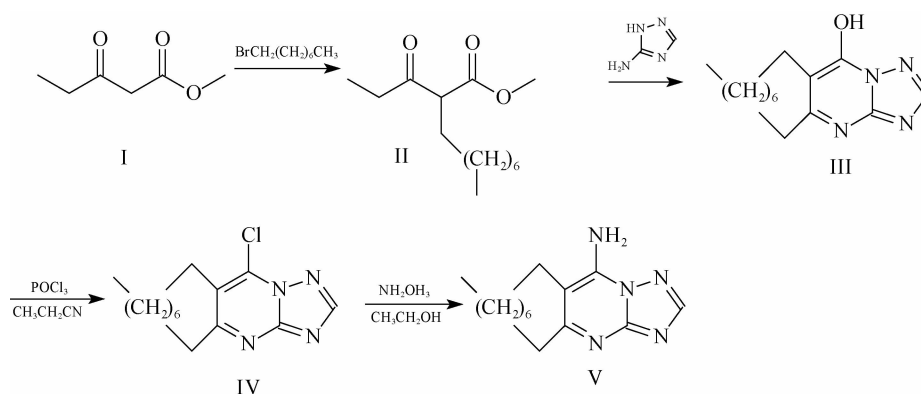
文章编号: 1002-5480 (2016)12-25-05

收稿日期: 2016-08-28

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。

我国是一个农业大国，重视发展农业始终是保证国泰民安的战略大计。而农药是发展农业的重要支持品，是农民抗御生物灾害必不可少的生产资料。研究开发现代农药，对于支持和引领农业发展具有十分重要的意义。好的农药产品需富有高科技含量，具备防治功效高的特质，能够有效抗御生物灾害，促进农业丰产丰收，同时又不会产生药害、残留和抗药性等负面问题。辛唑啉菌胺作为结构新颖的一类杀菌剂，商品名Initium，是巴斯夫公司开发的三唑

并嘧啶类杀菌剂<sup>[1-3]</sup>，2012年在英国获得登记。我们课题组从2014年开始研发辛唑啉菌胺和合成技术，经过科研开发创新了独特的工艺路线，以丙酰乙酸甲酯和溴代正辛烷为原料，经过取代、环合、氯化、胺化4步反应合成了目标化合物辛唑啉菌胺。该路线使原药收率达到国际先进水平，一次性合成原药含量从90%提高到96.8%以上。该产品科技含量的提升，大大增强了挑战市场的竞争优势。合成路线如下：



## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂 金属钠，乙醇，丙酰乙酸甲酯，乙酸乙酯，无水硫酸钠，1H-1,2,4-三唑-5-胺，冰醋酸，三乙胺，三氯氧磷，三乙胺二胺，其中1H-1,2,4-三唑-5-胺和丙酰乙酸甲酯为工业品，其它试剂均为化学纯。

1.1.2 主要仪器 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)。

1.2 取代反应 将35.76g金属钠（1.12mol）溶于560mL无水乙醇中，反应混合物回流至反应液澄清。降温，然后漫漫滴加134.5g丙酰乙酸甲酯（1.03mol），搅拌，缓慢滴加到装有恒压滴液漏斗、温度计、冷凝器和机械搅拌装置的四口烧瓶中，向反应液中滴加210.3g溴代正辛烷（1.09mol），回流反应2.5~3h，然后蒸汽蒸馏，将馏出物分成水层和有机层。加入600mL水，水层用，萃取3

次，将萃取液与有机层合并，用无水硫酸钠干燥，过滤，并减压蒸馏得到2-正辛基丙酰乙酸甲酯。收率95.6%，纯度99.9%。

1.3 环合反应 将上步反应得到的无水液体2-正辛基丙酰乙酸甲酯92.1g（0.38mol）加入到装有搅拌器、温度计、冷凝管的四口烧瓶中，加入29.4g 1H-1,2,4-三唑-5-胺（0.35mol），冰醋酸，加料完毕后，搅拌<sup>[4-6]</sup>，升温回流反应4h。反应完成后，冷却至室温，搅拌，将反应液转移至烧杯中，过滤，滤饼水洗，干燥，得到53.9g 5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑[1,5-a]嘧啶-7醇（0.2mol）。收率57.9%，纯度96.8%。

1.4 氯代反应 室温下，将26.96g 5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑[1,5-a]嘧啶-7醇（0.1mol）加入217mL乙腈中，然后加入24.8mL三氯氧磷，12.7mL三乙胺，搅拌至全溶，升温回流反应<sup>[7-9]</sup>，冷却，用碳酸氢钠溶液将pH值调节至7，抽滤，滤饼用乙腈洗涤，用乙酸乙酯萃取减压脱溶，残留物抽滤，固体洗涤，干燥，得到28.6g 7-氯

5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑[1,5-a]嘧啶 (0.097mol)。收率96.8%，纯度95%。

1.5 胺解反应 在机械搅拌下，将1.82g 7-氯5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑[1,5-a]嘧啶 (6.16mmol) 加入烧瓶中，然后滴加21mL乙醇，加入催化剂三乙胺，匀速滴入16.8mL氨水4h滴完，继续保温反应2h，反应完毕，减压脱溶，残留物用水剧烈搅拌<sup>[10-14]</sup>，过滤固体，滤饼用热水洗涤，滤液和洗液合并后冷却至室温，析出固体，抽滤，滤饼水洗，烘干，得到0.694g白色固体 (3.59mmol)。收率58.2%，纯度96.8%。熔点197.6~198.8℃，文献196~198℃。

<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.21 (s, 1H, triazole-1H), 7.68 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.57 (m, 1H, Et-CH<sub>2</sub>), 2.55 (m, 2H, Et-CH<sub>2</sub>) 1.38 (s, 2H, octy-CH<sub>2</sub>), 1.27 (s, 10H, octy-5CH<sub>2</sub>), 1.26 (m, 3H, octy-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, J=6.0 Hz, 3H, octy-CH<sub>2</sub>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 取代反应

2.1.1 物料比对收率的影响 丙酰乙酸甲酯 (n<sub>1</sub>) 和溴代正辛烷 (n<sub>2</sub>) 的物料比对取代反应收率的影响。由表1可知，当物料比为1:1.16时，收率最佳。

表1 物料比对收率的影响

n <sub>1</sub> :n <sub>2</sub>	1:1.2	1:1.4	1:1.16	1:1.18	1:1.20
收率 (%)	92.6	94.3	95.6	94.7	93.4

2.1.2 反应时间对收率的影响 由表2可知，随着反应时间的延长，收率不断增加，当超过

3h后继续延长反应时间，收率开始下降，所以当反应时间为2.5~3h，收率最大。

表2 反应时间对收率的影响

时间 (h)	0.5~1	1.0~1.5	1.5~2	2.0~2.5	2.5~3	3.0~3.5	3.5~4	4.0~4.5
收率 (%)	84.8	89.3	91.7	94.5	95.6	95.1	94.2	93.1

### 2.2 环合反应

2.2.1 物料比对收率的影响 2-正辛基丙酰乙酸甲酯和1H-1,2,4-三唑-5-胺物料比对环合反

应收率的影响。由表3可知，当物料比为1:1.08时，收率最佳。

表3 物料比对收率的影响

n <sub>1</sub> :n <sub>2</sub>	1:1.2	1:1.4	1:1.16	1:1.08	1:1.20
收率 (%)	52.3	54.8	56.2	57.9	53.7

2.2.2 环合反应回流时间对收率的影响 由表4中数据可以看出，收率随着回流时间的增长而提高，而从4h以后，开始下降。收率随着回流

时间的增加而变大；但是当反应进行到一定程度后，由于环合反应过程中副反应加剧，造成在酯化反应中副反应增加，导致收率下降。

表4 环合反应回流时间对收率的影响

时间 (h)	2	3	4	5	6
收率 (%)	67.2	68.7	57.9	56.6	5.5

## 2.3 氯代反应

2.3.1 催化剂对收率的影响 由表5可知, 使用吡啶和三乙胺作催化剂所得产物的收率相差很大, 同时考虑到成本问题, 三乙胺比吡啶价

格低, 所以选用三乙胺作催化剂。

2.3.2 溶剂对反应收率的影响 改变溶剂, 考察溶剂对反应收率的影响, 当选择乙腈作溶剂时, 收率最大, (表6)。

表5 催化剂对收率的影响

催化剂	吡啶	三乙胺
收率 (%)	76.2	96.8

表6 溶剂对反应收率的影响

溶剂	苯	甲苯	丙酮	乙腈	二氯甲烷	DMF
收率 (%)	64.3	65.2	67.5	98.5	88.6	55.2

## 2.4 胺解反应

2.4.1 反应时间对收率的影响 考察反应时间对收率的影响, 由表7可知, 当7-氯5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑[1,5-a]嘧啶和氨水反应, 反

应时间为6h, 收率最大。

2.4.2 溶剂对反应收率的影响 由表8可知, 改变溶剂, 考察溶剂对反应收率的影响, 当选择乙醇作溶剂时, 收率最大。

表7 反应时间对收率的影响

时间 (h)	3	4	5	6	7
收率 (%)	42.7	54.1	55.8	58.2	57.7

表8 溶剂对反应收率的影响

溶剂	乙酸乙酯	甲苯	丙酮	乙醇	二氯甲烷	甲醇
收率 (%)	44.3	35.2	37.5	58.2	51.4	53.2

2.4.3 投料方式环合反应的影响 该步反应中可有3种加料方式。方式1: 氨水滴加到7-氯5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑[1,5-a]嘧啶的乙醇溶液中。方式2: 7-氯5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑 [1,5-a]嘧啶滴加乙醇和氨水的溶液中。方式

3: 乙醇滴加到7-氯5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑 [1,5-a]嘧啶和氨水溶液中。分别考察这三种加料方式对反应收率的影响, 表9。结果表明: 采用方式1的加料顺序, 产物收率最高, 达到58.2%, 因此最佳加料方式为方式1。

表9 加料方式对收率的影响

加料方式	滴加时间 (h)	收率 (%)
方式1	4	58.2
方式2	4	40.2
方式3	4	51.7

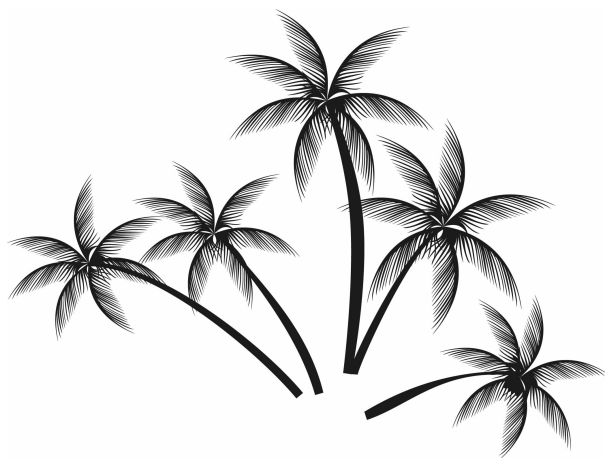
### 3 结论

3.1 本文探索了杀菌剂辛唑啉菌胺的工艺路线和合成方法,并寻找到一条适用于工业化生产的路线。以丙酰乙酸甲酯和溴代正辛烷为原料,经过取代、环合、氯化、胺化4步反应合成了目标化合物辛唑啉菌胺。反应总收率为31.2%,含量为96.8%,产物经<sup>1</sup>H NMR进行表征。该方法操作简单,条件温和,适用于工业化生产。

3.2 在杀菌剂辛唑啉菌胺的开发研究中,新的生产工艺的出现大大降低了生产周期,节约成本,并且纯度也有所提高。

#### 参考文献

- [1] 邵玲,张青,周欣,等. 新型含噻唑和三唑环的亚胺类化合物的合成及生物活性研究[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(2): 270-273.
- [2] 张一宾. 21世纪国外化学农药新品种简介. 现代农药, 2004, 3: 30-34.
- [3] 张一宾. 世界新农药开发动向—第十届国际农药化学会议介绍的新农药综述. 世界农药, 2003, 25: 1-7.
- [4] 史海健,王忠义,史好新. 3,6-二取代-5,6-二氢-1,2,4-均三唑并[3,4-b]-1,3,4-噻二唑的合成及抗菌活性. 农药学报, 2001, 36: 310-312.
- [5] 梅向东,杨国权,宁君. 利用簇合效应发现和创制高效新农药的设想. 农药学报, 2006, 8: 203-208.
- [6] 李再峰,罗富英. 含氮杂环及其衍生物的氮氧化方法研究进展. 有机化学, 2002, 22: 232-238.
- [7] 胡德禹,宋宝安,何伟,等. 噻唑类杀菌剂的合成及生物活性研究进展. 合成化学, 2006, 14: 319-328.
- [8] 柳翠英,赵全芹,李娟. 化学试剂, 2001, 23(6): 344.
- [9] Zou, X. J., Lai, L. H., Jin, G. Y., et al. Synthesis, Fungicidal Activity and 3D-QSAR of Pyridazinone-substituted 1,3,4-oxadiazoles and 1,3,4-thiadiazoles. J. Agric. Food Chem. 2002, 50: 3757-3760.
- [10] Zhao Q. F., Yang G. Q., Mei X. D., et al. Design of Novel Carbamate Acetylcholinesterase Inhibitors Based on the Multiple Binding Sites of Acetylcholinesterase. J. Pestic. Sci., 2008, 33:371-375.
- [11] Yang G. Q., Zhao Q. F., Li Y., et al. Synthesis of Bivalent Organophosphorus Compounds as Acetylcholinesterase Inhibitors. Org. Prep. Proced. Int., 2008, 40: 499-504.
- [12] Sun R. F., Lü M. Y., Chen L., et al. Design, Synthesis, Bioactivity and Structure-Activity Relationship (SAR) Studies of Novel Benzoylphenylureas Containing Oxime Ether Group. J. Agric. Food Chem., 2008, 56: 11376-11391.
- [13] Li X. H., Ling Y., Yang X. L. Synthesis of Novel Benzoyl Ureas Containing Thiadiazole and Their Insecticidal Activity. Huaxue Tongbao, 2003, 66: 333-336.
- [14] Kiran Y., Gunasekar D., Reddy C. D., et al. Synthesis and Bioactivity of Some New N-aryl/alkyl/cyclohexyl-N'-(2,3-dihydro-2-oxo-4H-benz[e][1,3,2]oxazaphosphorin-2-yl) ureas. Pest Manag. Sci., 2005, 61: 1016-1023.



# 己唑醇在水稻田中的残留及消解动态

陈耀<sup>1</sup>, 刘一平<sup>1,2</sup>, 刘照清<sup>3</sup>, 吕运涛<sup>3</sup>, 朱光艳<sup>4</sup>, 薄瑞<sup>4</sup>, 李晓刚<sup>1\*</sup>  
(1.湖南农业大学植保学院, 湖南长沙 410128; 2.湖南省农业科学院, 湖南长沙 410125;  
3.湖南省农药检定所, 湖南长沙 410005; 4.农业部农药检定所, 北京 100125)

## Residues and Dissipation Dynamics of Hexaconazole in Rice Field

Chen Yao, Liu Yiping, Li Xiaogang (College of Plant Protection, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan 410128, China)

Liu Yiping (Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha Hunan 410125, China)

Liu Zhaoqing, Lv Yuntao (Hunan Institute for the Control of Agrochemicals, Changsha Hunan 410005, China)

Zhu Guangyan, Bo Rui (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

**Abstract:** The residual dynamics and final residues of hexaconazole in paddy water, soil, plant, brown rice and rice hull samples in supervised field residue trials were determined by gas chromatography equipped with electron capture detector (GC-ECD). Paddy water samples were extracted with methylene chloride and soil, plant, brown rice and rice hull samples were extracted with methanol. The extracts were cleaned up by column chromatography and determined by GC-ECD. Under the fortified level from 0.005 to 1.0mg/L for water, the recovery ranged from 94.38% to 97.28% with the relative standard deviations of 1.93%~2.87%. Under the fortified level from 0.02 to 2.0mg/kg for soil, plant, brown rice and rice hull, the recovery ranged from 86.20% to 96.30% with the relative standard deviations of 2.25%~6.39%. The limit of detection (LOD) was  $2.0 \times 10^{-11}$ g, and the limit of quantification (LOQ) of the method was 0.005mg/L for paddy water, 0.02mg/kg for soil, plant, brown rice and rice hull. The results showed that the dynamic rules were consistent with the first order kinetics equation, and that the half-life of hexaconazole was 4.12~7.33 days in plant, 11.77~23.18 days in soil and 2.89~7.17 days in paddy water, respectively. The results of residue tests indicated that the final residues in brown rice were less 0.085 7mg/kg after 45 days, below the MRL of China (0.1mg/kg). Hexaconazole 50% WP was recommended to be used in rice field at the dosage of 75~112.5g.a.i/ha, the pre-harvest interval of 45 days and the maximum application frequency of three times.

**Key words:** hexaconazole; rice; residue; dissipation dynamics

收稿日期: 2016-10-09

基金项目: 国家重点研发计划: 化肥农药减施增效的环境效应评价 (2016YFD0201200)。

作者简介: 陈耀, 男, 硕士研究生, 主要从事农药残留研究。E-mail: ypliu619@163.com。

通讯作者: 李晓刚, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农药低毒化应用与环境行为研究。联系电话: 0731-84617373;

E-mail: lxgang@aliyun.com。



**摘要:** 采用气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD) 测定了己唑醇在田水、土壤、水稻植株和糙米、稻壳样品中的消解动态及最终残留。田水样品用二氯甲烷萃取, 土壤、水稻植株、糙米和稻壳样品用甲醇提取, 提取液经柱层析净化、GC-ECD检测。当己唑醇在田水中的添加浓度为0.005~1.0mg/kg时, 其回收率为94.38%~97.28%之间, 相对标准偏差 (RSD) 为1.93%~2.87%, 在土壤、植株、糙米和稻壳中的添加浓度为0.02~2.0mg/kg时, 其平均回收率在86.20%~96.30%之间, RSD为2.25%~6.39%; 己唑醇的最小检出量为 $2.0 \times 10^{-11}$ g, 在田水中的最低检测浓度为0.005mg/kg, 土壤、水稻植株、糙米和稻壳中的最低检测浓度为0.02mg/kg。消解动态试验结果显示, 己唑醇在水稻植株、土壤以及田水中的消解动态规律均符合一级动力学方程, 其半衰期分别为4.12~7.33d, 11.77~23.18d和2.89~7.17d; 最终残留试验结果表明, 药后45d糙米中的己唑醇最终残留量为0.085 mg/kg, 低于我国规定的最大残留限量值0.1mg/kg, 建议在稻田上使用50%己唑醇可湿性粉剂时, 施药剂量为75~112.5g.a.i/ha, 施药2~3次, 安全间隔期为45 d。

**关键词:** 己唑醇; 水稻; 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)12-30-07

己唑醇<sup>[1-3]</sup>, 英文通用名: Hexaconazole, 化学名称: (RS)-2-(2,4-二氯苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-己-2-醇, 相对分子质量为314.2, 其结构式 (图1)。己唑醇在水中溶解度较小, 易溶于甲醇、丙酮、二氯甲烷等有机溶剂。己唑醇为甾醇合成抑制剂, 属于三唑类杀菌剂, 具有内吸、保护和治疗活性, 能有效防治子囊菌、担子菌和半知菌所致病害, 尤其是对担子菌纲和子囊菌纲引起的病害如白粉病、锈病、灰霉病、黑星病、褐斑病等有优异的保护和铲除作用, 对水稻纹枯病亦具有良好的防效<sup>[4-10]</sup>。

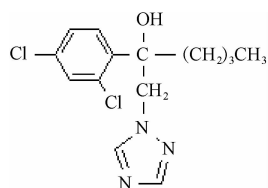


图1 己唑醇化学结构式

欧盟<sup>[11]</sup>制定己唑醇在稻米上的MRL值为0.01mg/kg, 日本<sup>[12]</sup>制定己唑醇在稻米上的MRL值为0.02 mg/kg, 中国<sup>[13]</sup>规定己唑醇在糙米中的MRL值为0.1mg/kg。关于己唑醇在水稻<sup>[14-18]</sup>、水果<sup>[19-21]</sup>、蔬菜<sup>[22-24]</sup>等作物上的残留研究国内外已有报道, 多采用气相色谱 (GC)、气相色谱-串

联质谱 (GC-MS/MS) 等方法, 本研究在参考文献的基础上进行方法优化, 选用二氯甲烷和甲醇提取、固相萃取的净化方法结合气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD), 测定了己唑醇在水稻植株、土壤、田水、糙米和稻壳中的残留量, 并对其降解规律和最终残留进行了研究, 为己唑醇在稻米上的膳食风险评估、稻田环境中的风险评估及残留监测提供了科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

1.1.1 药剂及试剂 己唑醇标准品 (99.9%), 国家农药质检中心; 50%己唑醇可湿性粉剂 (WP), 由农药化学与环境行为实验室研制。

甲醇、正己烷、丙酮和二氯甲烷 (均为色谱级, 美国天地公司), 无水硫酸钠、氯化钠 (均为分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司), 中性氧化铝 (分析纯, 98.5%, 100-200目, 上海国药集团化学试剂有限公司), 活性炭 (分析纯, 26-35目, 上海国药集团化学试剂有限公司)。

1.1.2 仪器设备 GC-2010气相色谱仪 (带ECD检测器, 日本岛津公司), IKAT-25高速组织分散器 (德国IKA公司), 高速冷冻离心机 H2050R-1 (长沙湘仪离心机仪器有限公司),

AB204-E型电子天平(瑞士梅特勒公司), XH-J型涡旋振荡器(金坛市医疗仪器厂), SHZ-C型水浴恒温振荡器(上海跃进医疗器械厂), N-E-VAP111型旋转氮吹仪(Organomation Associates Inc. 美国), DHG-9140型烘箱(上海一恒科技有限公司), 玻璃层析柱(10mm×20cm, 长沙市化学试剂玻璃仪器有限公司)。

1.2 田间试验设计 分别于2013和2014年在湖南省长沙市和江苏省南京市进行。按农药残留试验准则要求设试验小区, 小区面积30m<sup>2</sup>, 重复3次, 随机排列, 小区间设保护带, 另设对照小区。50%己唑醇可湿性粉剂防治水稻纹枯病, 推荐使用有效成分用药量为75g.a.i/ha; 施药方法为喷雾, 施药2次, 推荐的施药间隔期为7d。

1.2.1 消解动态试验 植株样品: 于水稻分蘖期施药, 施药剂量为112.5g.a.i/ha, 于施药后2h、1、3、5、7、14、21、30、45d采样, 处理重复3次, 处理间设保护隔离区, 另设空白对照。在小区内用随机方式多点采集水稻植株样品1kg以上, 装入样品袋中包扎妥当, 贴好标签, 保存在-20℃冰箱中待测。

土壤及田水样品: 与水稻植株消解动态试验同时施药, 施药剂量为制剂量112.5g.a.i/ha, 于施药后2h、1、3、5、7、14、21、30、45d采样, 处理重复3次, 处理间设保护隔离区, 另设空白对照。土壤取样选择8个以上采样点, 取土深度为0~10cm, 采样量不少于1kg, 除去土壤中的碎石、杂草和杂物, 在不锈钢盆中混合均匀后, 取500g装入封口容器中, 容器内外贴好标签; 同时多点采集约1L水样, 混匀后取500mL装入贴好标签的样品瓶中; 土壤及田水样品均保存在-20℃冰箱中待测。

1.2.2 最终残留试验 50%己唑醇可湿性粉剂最终残留试验剂量设2个: 低剂量按75g.a.i/ha和高剂量按112.5g.a.i/ha施药, 设2次和3次施药2个处理, 每个处理设3次重复, 施药间隔期为7d, 最后1次施药后15、30、45d各处理分别采集水稻植株1kg、稻穗2kg(分别取500g的糙米和稻

壳)和0~15cm土壤样品500g, 所有样品均装入样品袋(瓶)中, 贴好标签, 保存于-20℃冰箱中待测。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 样品前处理

1.3.1.1 植株样品 称取10g植株样品于150mL三角瓶中, 加入50mL甲醇, 振荡30min, 过塞有脱脂棉的普通漏斗至250mL的圆底烧瓶中, 用40mL甲醇洗涤样瓶及滤渣, 滤液于50℃水浴旋转蒸去大部分甲醇(剩余约5~10mL)后, 转移至125mL的分液漏斗中, 加20mL 2%的氯化钠水溶液, 用30mL正己烷萃取2次, 弃去水相, 将正己烷相于旋转蒸发仪上45℃蒸至近干, 以2mL丙酮定容, 待净化。

1.3.1.2 田水样品 取经过滤的田水样品50mL于125mL的分液漏斗中, 用30mL二氯甲烷萃取3次, 有机相经无水硫酸钠过滤至250mL的圆底烧瓶中, 于旋转蒸发仪上45℃蒸至近干, 以2mL丙酮定容, 待净化。

1.3.1.3 土壤、稻壳、糙米样品 称取20g土壤样品(稻壳5g、糙米10g)于150mL三角瓶中, 加入50mL甲醇, 振荡提取30min, 将全部溶液转入到50mL离心管中, 以8 000rpm的速度离心5min, 取上清液30mL至100mL的圆底烧瓶中, 置于50℃水浴旋转蒸去大部分甲醇(剩余约5~10mL)后, 转移至125mL的分液漏斗中, 加20mL 2%的氯化钠水溶液, 用30mL正己烷萃取2次, 弃去水相, 将正己烷相于旋转蒸发仪上45℃蒸至近干, 以2mL丙酮定容, 待净化。

1.3.1.4 净化过程 以10mL预淋液(正己烷/丙酮=8:2)湿润玻璃层析柱(内装8g无水硫酸钠+5g中性氧化铝+0.1g活性炭+8g无水硫酸钠)后, 上样, 以预淋液(正己烷/丙酮=8:2)10mL淋洗2次, 并弃去馏出液, 再用10mL淋洗液(甲醇)淋洗5次, 收集洗出液于50℃旋转蒸发仪上蒸至近干, 以2mL丙酮定容后, 待气相色谱仪GC-ECD测定。

1.3.2 气相色谱条件 色谱柱: HP-1 (0.32mm×

30m×0.25μm), 汽化温度: 290℃, 检测器温度: 290℃, 柱流量 (N<sub>2</sub>): 3.5mL/min, 进样量: 1μL, 分流比为8:1; 程序升温: 柱温190℃ (保持13min), 25℃/min升到290℃ (保留4min); 吹扫: 3mL/min, 尾吹: 30mL/min。

### 1.3.3 标准曲线与添加回收率

1.3.3.1 标准曲线 用丙酮将己唑醇标准品配制成母液, 并依次稀释成0.02、0.2、0.4、2.0、4.0mg/L的一系列标准溶液, 在上述气相色谱条件下进行测定, 以己唑醇标准溶液浓度与对应的峰面积作标准曲线。

1.3.3.2 添加回收率 在空白土壤、植株、糙米和稻壳样品中添加浓度分别为0.02、0.2、2.0mg/kg的己唑醇标准溶液, 在空白田水样品中添加浓度为0.005、0.05、1.0mg/kg的己唑醇标准溶液, 每个浓度设5个平行, 同时设空白对照。按上述前处理方法进行操作和分析, 计算添加回收率和相对标准偏差。

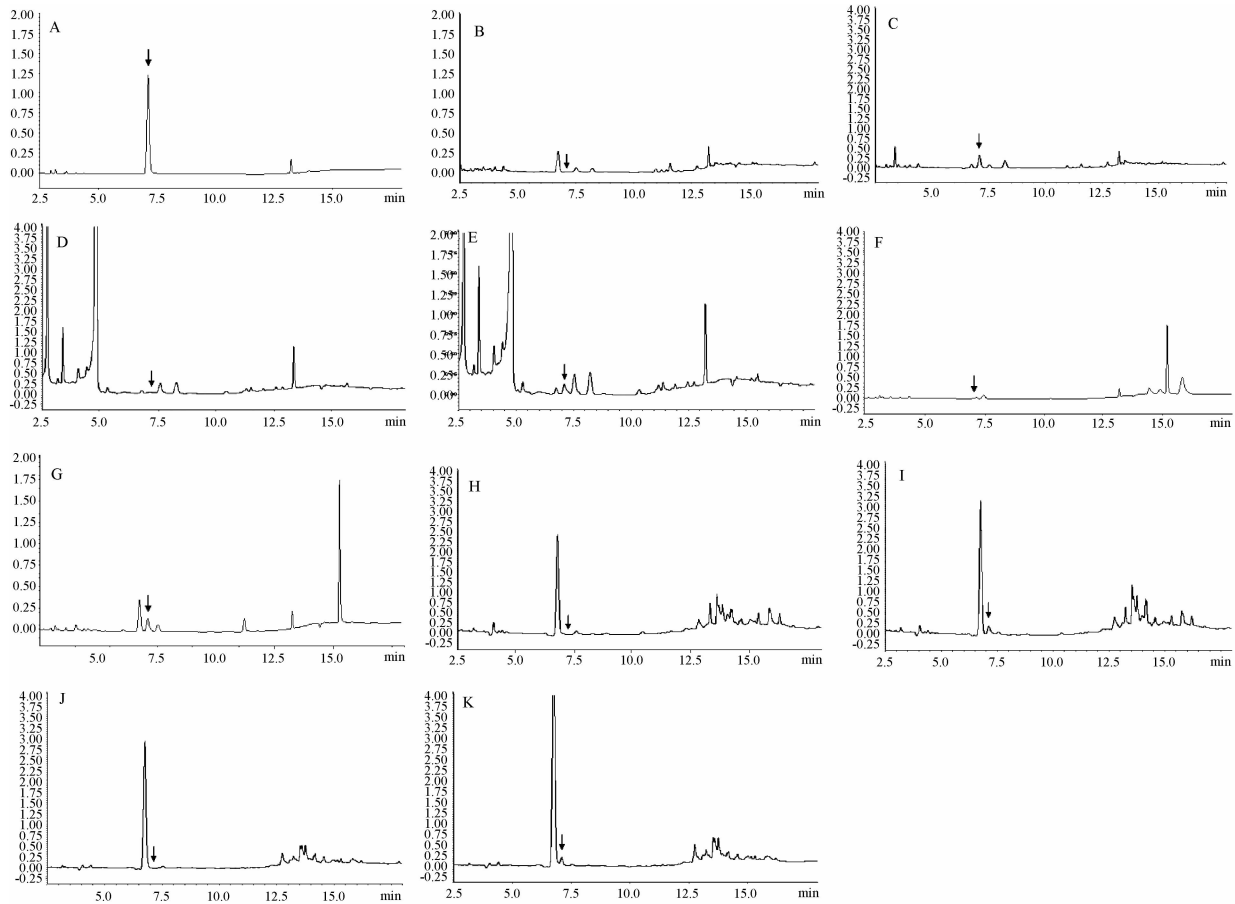
## 2 结果与分析

2.1 标准曲线和灵敏度 以峰面积 $y$ 为纵坐标, 进样浓度 $x$ 为横坐标绘制标准曲线, 己唑醇标样线性方程为:  $y=2\ 490\ 211x+35\ 492$ , 相关系数为:  $R^2=0.999\ 9$ , 结果表明, 己唑醇的色谱峰面积与其相对应的标准工作溶液在0.02~4.0mg/L范围内呈良好的线性关系。通过3倍信噪比计算得仪器对己唑醇的最小检出量为 $2.0\times 10^{-11}$ g。

2.2 回收率和精密度 己唑醇的添加回收率试验结果 (表1), 当添加水平为0.02~2.0mg/kg时, 土壤、水稻植株、糙米和稻壳中的平均回收率在86.20%~96.30%之间, RSD为2.25%~6.39%, 田水的添加水平为0.005~1.0mg/kg时, 其平均回收率在94.38%~97.28%之间, RSD为1.93%~2.87%, 均满足残留分析的要求。由最低添加水平得到土壤、水稻植株、糙米和稻壳中的最低检测浓度为0.02mg/kg, 田水中的最低检测浓度为0.005mg/kg, 相关色谱图 (图2)。

表1 己唑醇在土壤、水稻植株、糙米、稻壳及田水中的添加回收率及相对标准偏差 (n=5)

样品	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
土壤	0.02	93.67	3.59
	0.2	94.33	2.25
	2.0	90.74	3.98
植株	0.02	96.30	4.54
	0.2	92.52	3.00
	2.0	95.59	2.97
糙米	0.02	86.20	4.48
	0.2	92.03	5.24
	2.0	91.80	4.31
稻壳	0.02	91.47	6.39
	0.2	89.65	3.40
	2.0	93.92	6.07
田水	0.005	94.38	2.87
	0.05	97.28	1.93
	1.0	95.06	2.73



A.己唑醇标样 (0.5mg/L); B.植株空白样品; C.植株添加 (0.02mg/kg); D.土壤空白样品; E.土壤添加 (0.02mg/kg); F.田水空白样品;  
G.田水添加 (0.005mg/kg); H.糙米空白样品; I.糙米添加 (0.02mg/kg); J.稻壳空白样品; K.稻壳添加 (0.02mg/kg)

图2 己唑醇在水稻植株、土壤、田水、糙米和稻壳中的色谱图

2.3 消解动态试验结果 采用50%的己唑醇可湿性粉剂对水稻田进行喷雾施药,己唑醇在植株、土壤和田水的原始沉积量最高分别达到了12.86、1.57和3.61mg/kg,且残留量均随着时间的推移而逐渐降低。施药5d后,己唑醇在植株、土壤及田水中的消解率分别>51.19%、51.97%和76.59%,药后30d后植株、土壤及田水中己唑醇的消解率分别在97.72%、60.10%和98.16%以上,符合一级反应动力学方程;从表2中可以看出,己唑醇在水稻植株、土壤和田水中的降解半衰期分别为4.12~7.33d,11.77~23.18d和2.89~7.17d,己唑醇在田水中降解最快,在土壤中降解速度最慢。己唑醇的消解动力学参数(表2)。

2.4 最终残留试验结果 最终残留试验结果表

明,施用50%己唑醇可湿性粉剂分别按有效成分75和112.5 g.a.i/ha的剂量对水稻施药2次和3次,施药间隔期为7 d,最后1次施药后15、30、45d采样分析,己唑醇在水稻植株中的残留量在<0.02~2.65mg/kg之间,在糙米中最终残留量在<0.02~0.32mg/kg之间,在稻壳中最终残留量在<0.02~6.87mg/kg之间,在土壤中最终残留量在<0.02~0.16mg/kg之间,己唑醇在水稻田各基质中的最终残留量大小顺序为:稻壳>植株>糙米>土壤,且己唑醇在水稻田各基质中的残留量均随采收间隔期的延长而降低。根据最终残留试验结果,最后1次施药距采收间隔45 d时己唑醇在糙米中的最终残留量最大值为0.085 7mg/kg,低于我国规定的最高残留限量值0.1mg/kg。

表2 己唑醇在水稻植株、土壤及田水中的消解动力学参数

样品	地点	2013			2014		
		消解动态方程	相关系数	半衰期 (d)	消解动态方程	相关系数	半衰期 (d)
植株	湖南	$Y=21.323e^{-0.0945x}$	0.866 2	7.33	$Y=8.729 4e^{-0.093x}$	0.958 8	6.98
	江苏	$Y=12.573e^{-0.1402x}$	0.911 8	4.94	$Y=8.807 7e^{-0.1681x}$	0.975 1	4.12
土壤	湖南	$Y=1.083 6e^{-0.0372x}$	0.904 3	18.63	$Y=0.412 9e^{-0.0394x}$	0.843 7	17.59
	江苏	$Y=0.565 9e^{-0.0589x}$	0.919 2	11.77	$Y=0.257e^{-0.0299x}$	0.896 6	23.18
田水	湖南	$Y=0.624 6e^{-0.1831x}$	0.920 2	3.78	$Y=0.896 5e^{-0.2401x}$	0.988 9	2.89
	江苏	$Y=1.936 1e^{-0.2102x}$	0.953 3	3.30	$Y=0.299e^{-0.0967x}$	0.882 7	7.17

### 3 结论与讨论

3.1 建立了一种用于测定己唑醇在水稻植株、糙米、稻壳、土壤和田水中残留量的气相色谱分析方法，当添加浓度在0.02~2.0mg/kg时，土壤、水稻植株、糙米和稻壳中的平均回收率在86.20%~96.30%之间，RSD为2.25%~6.39%，田水的添加浓度为0.005~1.0mg/kg时，其平均回收率在94.38%~97.28%之间，RSD为1.93%~2.87%，此结果说明建立的检测方法完全符合农药残留量分析与检测的技术要求。

3.2 根据消解动态试验结果，己唑醇在水稻植株、土壤和田水中的残留量随着时间的推移而逐渐减少，药后30d后在植株、土壤及田水中的消解率分别达到97.72%、60.10%和98.16%以上；己唑醇在水稻植株、土壤和田水中的降解半衰期分别为4.12~7.33d，11.77~23.18 d和2.89~7.17d，由半衰期可见，己唑醇属易降解农药<sup>[25]</sup>。

3.3 我国制定的己唑醇在糙米上的残留限量标准(MRL)为0.1mg/kg。由最终残留试验结果可知，最后1次施药距采收间隔45d时己唑醇在糙米中的最终残留量最大值为0.085 7mg/kg，低于其MRL值。因此，建议使用50%己唑醇可湿性粉剂防治水稻纹枯病，以75和112.5g.a.i/ha的剂量，于水稻纹枯病发病期喷雾施药2~3次，施药间隔7d，推荐的安全间隔期为45d。

#### 参考文献

[1] Kumar V., Ravindranath S.D., Shanker A. Fate of hexa-

conazole residues in tea and its behavior during brewing process[J]. Chemical Health and Safety, 2004, 11(1): 21-25.

[2] Akbari G.A., Hojati M., Mohammad S.A., et al. Exogenously applied hexaconazole ameliorates salinity stress by inducing an antioxidant defense system in Brassica napus L. plants[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2011, 100(3): 244-250.

[3] Yan B., Li H.Y., Ma H.X., et al. Thermodynamic properties of diniconazole and hexaconazole[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016, 99: 82-85.

[4] 王永林, 石立明, 张俊文, 等. 30%己唑醇悬浮剂防治小麦白粉病田间药效试验报告[J]. 陕西农业科学, 2012, (5): 32-33.

[5] 闫佳会, 侯生英, 姚强. 30%己唑醇悬浮剂防治小麦条锈病田间药效试验[J]. 青海农林科技, 2013, (3): 59-60.

[6] 李公启, 孙国刚, 王世伦, 等. 腐霉利与己唑醇复配防治人参灰霉病试验研究[J]. 人参研究, 2014, (4): 57.

[7] 史秀兰, 徐秀丽, 安华. 10%己唑醇乳油防治梨黑星病田间药效试验[J]. 山西果树, 2009, (3): 43-44.

[8] 李海珍, 刘爱娜, 袁宗英. 己唑醇悬浮剂防治桃树褐斑病试验[J]. 中国农村小康科技, 2010, (8): 68-69.

[9] 潘勇, 王东明, 张开朗, 等. 30%己唑醇SC(龙誉)防治水稻纹枯病田间药效试验[J]. 上海农业科技, 2013, (6): 137-138.

[10] 郑莉. 己唑醇防治水稻纹枯病的试验初探[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(8): 1261-1262.

[11] EU Pesticide database[DB/OL]. (2016-07-04) [2016-10-03] <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.Current>

- MRL&language=EN.
- [12] Table of MRLs for Agricultural Chemicals; Hexaconazole. Revision of MRLs of agricultural chemicals, feed additives and veterinary drugs in foods[DB/OL]. (2016-06-07) [2016-10-03]http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/agrdtl.php?a\_inq=68500.
- [13] GB/T 2763-2014, 食品安全国家标准食品中农药最大残留量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
- [14] 刘光明, 罗逢健, 陈宗懋. 5%己唑醇在水稻中的残留降解动态研究[J]. 农药, 2004, 43(4): 181-183.
- [15] 李佳, 龚道新, 胡瑞兰, 等. 25%己唑醇·三环唑悬浮剂在水稻植株上的残留与消解动态[J]. 农药, 2010, 49(8): 590-592.
- [16] 易丽君, 龚道新, 陈金, 等. 己唑醇在水稻上的残留和消解动态研究[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(12): 29-33.
- [17] 王改玲, 石亚中, 段劲生, 等. 稻米中己唑醇的残留检测[J]. 应用化工, 2014, 43(2): 372-375.
- [18] 孔欣欣, 周炳森. 土壤、稻秆和稻米中己唑醇残留量的检测方法[J]. 生物技术世界, 2012, (6): 53, 55.
- [19] 施艳红, 吴祥为, 花日茂, 等. 己唑醇在梨和土壤中残留量的气相色谱分析方法 [J]. 安徽农业大学学报, 2016, 43(5): 146-149.
- [20] 李瑞娟, 于建磊, 宋国春, 等. 己唑醇在苹果和土壤中的残留及安全使用评价[J]. 农药, 2011, 50(10): 748-750.
- [21] 张群, 刘春华, 吴南村, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定龙眼中的噻菌灵、多效唑、己唑醇[J]. 农药, 2014, 53(6): 423-425.
- [22] 马妍, 李薇, 李莉, 等. 番茄中己唑醇残留降解动态研究[J]. 长江蔬菜, 2009, (10): 68-71.
- [23] 付晓芳, 李晶, 王鹏, 等. 气相色谱-串联质谱法检测果蔬中己唑醇残留[J]. 食品科学, 2012, 33(4): 227-229.
- [24] 吴俐, 陈铭学, 牟仁祥, 等. 植物源食品中6种三唑类杀菌剂残留量的气相色谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(7): 846-848.
- [25] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则 [Z]. 北京: 国家环境保护总局, 2003.

---

## 欧洲化学品监管局公布了REACH化学品 领头注册者名单

欧洲化学品监管局 (ECHA) 近日公布了一批化合物清单, 同时根据欧盟化学品登记、评估和批准法规 (REACH 1907/2006) 公布了领头注册者。计划注册同一种化合物的公司可以使用这一清单与领头注册者联系, 协商联合提交资料。监管局的这一举动是在履行“一种化合物, 一个登记”管理系统的新要求, 目的是鼓励公司合作共享数据。REACH涉及的化学品包括农药中间体和助剂。就每个化学品而言, 新

的清单包括了鉴定者、登记类型以及首批登记资料是否已经提交等信息。如果领头登记公司同意公开信息, 那么他们的名字也会出现在清单信息里面。监管局表示, 领头注册者的详细联系信息只能通过监管局的在线REACH提交系统 (REACH-IT) 来获取。与联合提交资料要求相符的是, 该系统鼓励所有的领头登记者在欧洲化学品监管局网站上公布他们的信息。

(段丽芳 译自《Agrow》No.20161003)

# 30%甲霜灵·嘧菌酯悬浮剂 高效液相色谱分析

李金萍

(山西省化肥农药产品质量监督检验站, 山西省应用化学研究所, 山西 太原 030027)

## Determination of Metalaxyl and Azoxystrobin in 30% SC by HPLC

Li Jinping (Shanxi Quality Supervision and Inspection Station of Fertilizer and Pesticide Products, Shanxi Institute of Applied Chemistry, Shanxi Taiyuan 030027, China)

**Abstract:** A method for separation and quantitative analysis of metalaxyl and azoxystrobin in 30% SC by HPLC was described with methanol and water as mobile phase, C<sub>18</sub> column with UV detector at 215nm wavelength. The result showed that the linear correlation was 0.999 4 and 0.999 1, the standard deviation was 0.04 and 0.03, the coefficient of variation was 0.15% and 0.64%, the average recovery was 99.87% and 99.67%, respectively.

**Key words:** metalaxyl; azoxystrobin; HPLC

**摘要:** 本文采用高效液相色谱法, 以甲醇和水为流动相, 使用C<sub>18</sub>色谱柱和紫外可变波长检测器, 在215nm波长下对30%甲霜灵·嘧菌酯悬浮剂进行分离和定量分析。结果表明, 在该分析方法下, 甲霜灵和嘧菌酯的线性相关系数分别为0.999 4和0.999 1, 标准偏差分别为0.04和0.03, 变异系数分别为0.15%和0.64%, 平均回收率分别为99.87%和99.67%。

**关键词:** 甲霜灵; 嘧菌酯; 高效液相色谱

**中图分类号:** S482.2; O657.7\*2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2016)12-37-04

甲霜灵 (Metalaxyl) 属于苯基酰胺类高效、低毒、低残留杀菌农药, 其内吸和渗透力很强, 对病害植株有保护和治疗作用, 且药效持续时间长; 嘧菌酯 (Azoxystrobin) 嘧菌酯是甲氧基丙炔酸酯类杀菌剂, 是一种高效、广谱、新型杀菌剂, 具有保护、治疗和铲除三重功效。甲霜灵和嘧菌酯混配后不仅可以互补和增效, 还能规避单一农药抗性的快速发生。目前甲霜

灵和嘧菌酯的检测主要有气相色谱法<sup>[1-2]</sup>和液相色谱法<sup>[3-4]</sup>, 但二者混配制剂的分析方法尚未见报道。本文采用高效液相色谱法在同一色谱条件下对甲霜灵和嘧菌酯进行同柱分离测定, 结果表明该方法操作简便、快速、重现性好。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 甲醇: 色谱级, 天津市四友精细

收稿日期: 2016-08-04

作者简介: 李金萍, 女, 工程师, 主要从事化肥农药产品的分析与检测工作。联系电话: 13633474495; E-mail: jp070813@sina.com。

化工有限公司；二次蒸馏水：二级水，电导率（25℃）≤0.10mS/m；甲霜灵标准品（质量分数99.0%），由国家农药质量监督检验中心（沈阳）提供；嘧菌酯标准品（质量分数99.0%），由山西运城绿康实业有限公司提供；30%甲霜灵·嘧菌酯悬浮剂（25%甲霜灵，5%嘧菌酯），由山西运城绿康实业有限公司提供。

1.1.2 仪器 液相色谱仪：UltiMate3000，具有紫外可变波长检测器和自动进样器；Chromleon 7色谱工作站；色谱柱：WondaSil C<sub>18</sub> Superb不锈钢柱（250mm×4.6mm，5μm）；数字电导率仪：DDS-11A型；超声波清洗器；过滤器：滤膜孔径约0.45μm。

1.2 高效液相色谱操作条件 流动相：甲醇+水=67+33（V/V）；流量：1.0mL/min；柱温：室温；检测波长：215nm；进样体积：5μL；保留时间：甲霜灵约为8.0min，嘧菌酯约为11.7min。样品的高效液相色谱图（图1）。

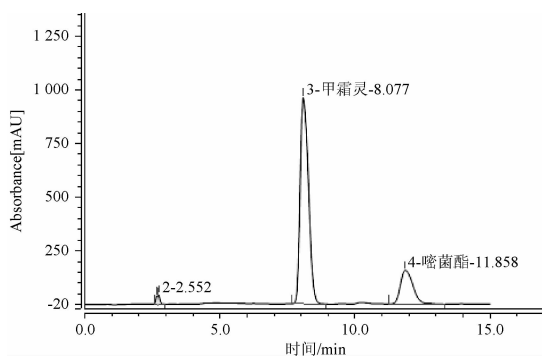


图1 30%甲霜灵·嘧菌酯悬浮剂的高效液相色谱图

### 1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的制备 分别称取甲霜灵标样与嘧菌酯标样0.05g和0.01g（精确至0.000 2g）置于同一50mL容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，超声波震荡5min使试样溶解，冷却至室温，摇匀。用0.45μm滤膜过滤，滤液备用。

1.3.2 试样溶液的制备 将样品充分混匀后称取约0.20g的试样（精确至0.000 2g），置于50mL容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，超声波震荡5min使试样溶解，冷却至室温，摇匀。用0.45μm滤

膜过滤，滤液待测。

1.3.3 测定 在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻2针的甲霜灵（嘧菌酯）峰面积相对变化<1.5%，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。用外标法计算各自含量。

1.3.4 计算 将测得的2针试样溶液以及试样溶液前后2针标样溶液中甲霜灵（嘧菌酯）峰面积分别进行平均。试样中甲霜灵（嘧菌酯）质量分数 $X_1$ （%）按下式计算：

$$X_1(\%) = \frac{A_2 \times m_1 \times p}{A_1 \times m_2}$$

式中： $A_1$ —标样溶液中，甲霜灵（嘧菌酯）峰面积的平均值；

$A_2$ —试样溶液中，甲霜灵（嘧菌酯）峰面积的平均值；

$m_1$ —甲霜灵（嘧菌酯）标样的质量，g；

$m_2$ —样品的质量，g；

$p$ —标样中甲霜灵（嘧菌酯）的质量分数，%。

## 2 结果与讨论

2.1 流动相的选择 为了保证样品能良好的分离，用甲醇和水按不同体积比做流动相进行筛选试验。结果表明当甲醇+水=67+33（V/V）时，基线平稳，甲霜灵、嘧菌酯和杂质分离良好，且保留时间也适当，所以最终选用甲醇+水=67+33（V/V）作为流动相。

2.2 检测波长的选择 利用紫外可变波长检测器考察不同波长下甲霜灵和嘧菌酯的响应值，发现在195nm处甲霜灵和嘧菌酯的响应值最大，但综合考虑到溶剂峰、杂质峰及峰面积比例等因素，最后选用215nm为最佳吸收波长。

2.3 方法的线性相关性测定 分别称取不同质量的甲霜灵和嘧菌酯标样，置于50mL容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀过滤后待测。按上述色谱条件分别进样，以质量浓度为横坐标（ $X$ ），以峰面积为纵坐标（ $Y$ ），分别绘出甲



霜灵和嘧菌酯的线性关系图，并计算其线性方程。在574.20~1 433.52mg/L浓度范围内，甲霜灵的线性方程为 $Y=0.571 1X+20.847 2$ ，相关系数 $R$ 为0.999 4；在108.90~617.76mg/L浓度范围内，嘧菌酯的线性方程为 $Y= 0.771 6X-8.012 8$ ，相关

系数 $R$ 为0.999 1。

2.4 方法的精密度试验 分别称取5个平行试样（准确至0.000 2g），按上述色谱条件和测定步骤进行分析，计算甲霜灵和嘧菌酯的标准偏差和变异系数。（表1）

表1 30%甲霜灵·嘧菌酯悬浮剂精密度测定结果

有效成分	含量 (%)	平均含量 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
甲霜灵	25.15	25.16	0.04	0.15
	25.17			
	25.20			
	25.17			
	25.10			
嘧菌酯	4.98	4.99	0.03	0.64
	5.01			
	4.97			
	5.03			
	4.95			

2.5 方法的准确度试验 称取已知含量的样品5份（0.109 4, 0.111 2, 0.106 6, 0.116 2, 0.104 8g，准确至0.000 2g），分别加入不同量的甲霜灵

（99.0%）和嘧菌酯（99.0%）标样，在上述操作步骤及色谱条件下进行分析，测得甲霜灵和嘧菌酯的平均回收率分别为99.87%和99.67%。（表2）

表2 30%甲霜灵·嘧菌酯悬浮剂准确度测定结果

有效成分	样品中有效成分质量 (mg)	加入标样的有效成分质量 (mg)	理论值 (mg)	实测值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
甲霜灵 (25.16%)	27.52	18.41	45.93	46.10	100.37	99.87
	27.98	24.55	52.53	52.14	99.26	
	26.82	21.38	48.20	48.18	99.96	
	29.24	22.37	51.61	51.65	100.08	
	26.37	17.62	43.99	43.84	99.66	
嘧菌酯 (4.99%)	5.46	10.69	16.15	16.13	99.88	99.67
	5.55	9.31	14.86	14.77	99.39	
	5.32	12.08	17.40	17.31	99.48	
	5.80	11.29	17.09	17.10	100.06	
	5.23	11.68	16.91	16.83	99.53	

### 3 结论

本方法的准确度和精密度较高, 线性关系良好, 且分离效果也能满足产品的检验要求, 可适用于甲霜灵和嘧菌酯混配制剂的质量控制检测。

#### 参考文献

[1] 叶翠翠. 甲霜灵·烯酰吗啉30%可湿性粉剂的气相色谱

分析方法[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(1): 43-45.

[2] 于荣, 王国联. 嘧菌酯·丙环唑悬浮剂气相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(9): 41-43.

[3] 庞元勋, 宋宝安, 胡德禹, 等. 恶霉灵、甲霜灵复配制剂的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2001, 40(8): 23-23.

[4] 钱训, 王莉, 张少军, 等. 30%咪鲜胺·嘧菌酯微乳剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2015, 54(4): 276-277.

---

## BASF与PAT合作开发新型生物农药技术

巴斯夫 (BASF) 与法国植物生物技术公司—植物高新技术 (Plant Advanced Technologies, PAT) 达成一项合作探索和开发农业新型生物农药的意向。PAT将会使用“植物灌浆 (无土培育)”和“靶标结合”技术鉴定潜在的新型生物化学农药候选者。BASF会应用其专有的高级种植平台来对候选的新型农药进行筛选, 通过实验验证其生物效应。而后, BASF将对成功筛选出的新型农药候选者进行进一步开发。两个合作伙伴通过合作分别天然活性成分的鉴别和生产贡献了关键的能力。

PAT是一个利用专利技术专门探索稀有天然植物化合物及其生产工艺的公司。基于这项技术, 植物的自然潜力被解锁, 生产出迄今为止被认为无法获得的生物分子, 利用并保护环境

与天然植物的多样性。基于这些核心能力, 今年年初, PAT公开了这一发现并成功确认了一系列靶标和生物分子。这些分子将成为双方合作的一部分。

BASF作物保护全球研发副总裁Philip Lane说: “PAT对天然活性成分筛选的第一阶段显示其与我们的作物保护解决方案非常吻合, 这使得我们对未来合作的前景感到非常乐观。”他认为对具有新的作用方式的活性成分的鉴定和开发将有助于抗性治理。PAT总裁Jean-Paul Fèvre补充道: “我们看到了巨大的机遇, 就是利用我们的专利技术为那些农用化学品尚未满足的商业领域提供其感兴趣的天然化合物。”

(徐 军 译自《Agrow》No.20160912)

# 苯唑氟草酮原药高效液相色谱 分析方法研究

宋俊华<sup>1</sup>, 黄玉贵<sup>2</sup>, 黄伟<sup>1</sup>

(1.农业部农药检定所, 北京 100125; 2.贵州省分析测试研究院, 贵州 贵阳 550002)

## Analytical Method of Bzuofucaotong TC by HPLC

Song Junhua, Huang Wei (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Huang Yugui (Guizhou Academy of Instrumental Analysis, Guizhou Guiyang 550002, China)

**Abstract:** A method for separation and quantitative analysis of benzuofucaotong TC by HPLC with acetonitrile and 0.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution as mobile phase, ZORBAX SB-C<sub>18</sub> column and DAD at 220nm wavelength was described. The result showed that the linear correlation coefficient was 0.999 6, the standard deviation was 0.50, the variation coefficient was 0.52%, the average recovery was 99.72%.

**Key words:** benzuofucaotong; TC; HPLC; analysis

**摘要:** 本文采用高效液相色谱法, 以乙腈+0.1%磷酸溶液为流动相, 使用以ZORBAX SB-C<sub>18</sub>、5μm为填料的不锈钢柱和二极阵列检测器, 在220nm波长下对苯唑氟草酮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0.999 6, 标准偏差为0.50, 变异系数为0.52%, 平均回收率为99.72%。

**关键词:** 苯唑氟草酮; 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)12-41-03

## 1 前言

苯唑氟草酮分子式: C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S, 化学名称: 4-(2-氯-4-(甲磺酰基)-3-(2,2,2-三氟乙氧基)甲基)苯甲酰基)-1-乙基-1H-吡唑-5-基-1,3-二甲基-1H-吡唑-4-甲酸酯。苯唑氟草酮属于HPPD抑制剂, 主要通过抑制植物体控制光合作用关键色素酶的活性, 使其底物转化为尿酸过程受阻, 从而导致生育酚及质体醌无法正

常合成, 影响靶标体内胡萝卜素合成, 导致叶片发黄、发白, 影响植物体内光合作用正常合成, 最终彻底死亡。HPPD抑制剂可以通过切断光合作用能量转换、切断维生素合成、破坏叶绿素保护3个途径导致杂草死亡, 因此杂草很难对其产生抗性。苯唑氟草酮对马唐、稗草、牛筋草等禾本科杂草有较好的效果, 同时大大提升对绿色狗尾草、野黍、野糜子、野稷、止血

收稿日期: 2016-08-28

作者简介: 宋俊华, 女, 高级工程师, 主要从事农药质量分析与管理工作。联系电话: 010-59194057。

马唐、狗尾根的防除效果<sup>[1]</sup>。

目前国内有关苯唑氟草酮原药的分析方法尚未见公开报道。本文采用高效液相色谱法,对苯唑氟草酮原药进行分析,该方法操作简便、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;超纯水:电阻率18.2MΩ·cm (25℃);磷酸:分析纯;磷酸溶液:ψ(H<sub>2</sub>O:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)=1 000:1;苯唑氟草酮标样:已知质量分数99.0% (由农业部农药检定所提供);苯唑氟草酮原药 (由某公司提供)。

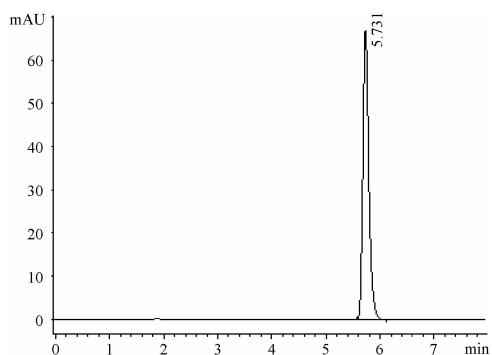


图1 苯唑氟草酮标样高效液相色谱图

2.2 仪器 高效液相色谱仪:Agilent 1100,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:250mm×4.6mm (id) 不锈钢柱,内装ZORBAX SB-C<sub>18</sub>、5μm填充物。

2.3 液相色谱操作条件 流动相:ψ(乙腈:磷酸溶液)=60:40 (V/V);流量:1.0mL/min;柱温:30℃。

检测波长:220nm;进样体积:5μL;保留时间:苯唑氟草酮约5.8min。

苯唑氟草酮标样和原药的高效液相色谱图(图1、2)。

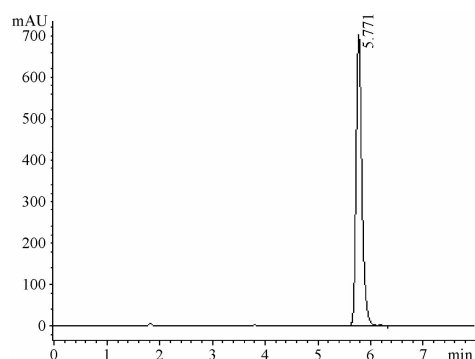


图2 苯唑氟草酮原药高效液相色谱图

## 2.4 测定步骤

2.4.1 标样溶液的配制 称取苯唑氟草酮标样0.02g (精确至0.000 02g),置于50mL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 称取含苯唑氟草酮0.02g的试样 (精确至0.000 02g),置于50mL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针标样溶液中苯唑氟草酮峰面积分别进行平均。试样中苯唑氟草酮的质量分数ω(%),按下式计算:

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

式中: A<sub>1</sub>—标样溶液中苯唑氟草酮峰面积的平均值;

A<sub>2</sub>—试样溶液中苯唑氟草酮峰面积的平均值;

m<sub>1</sub>—标样的质量, g;

m<sub>2</sub>—试样的质量, g;

P—标样中苯唑氟草酮的质量分数, %。

## 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,获得苯唑氟草酮的紫外波长扫描图(图3)。从图中可以看到苯唑氟草酮在220nm吸收波长处有较好的吸收,且该波长下溶剂不会对其产生明显干扰,故将

检测波长定为220nm。

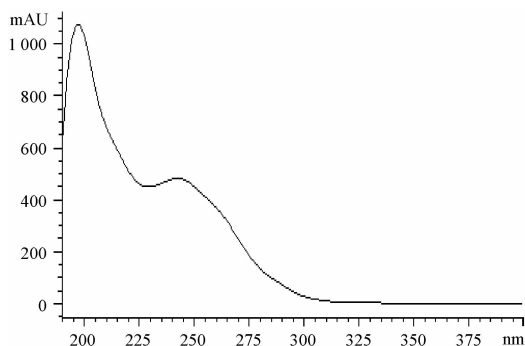


图3 苯唑氟草酮紫外吸收谱图

色谱柱选择常用的ZORBAX SB-C<sub>18</sub>反相柱。依据苯唑氟草酮物化性质和溶剂的紫外吸收截止波长,用乙腈作为溶剂溶解样品,并选择乙腈和水作为流动相,为了得到更好的分离效果和峰形,在1 000mL水里加入1mL磷酸。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 $\psi$ (乙腈:磷酸溶液)=60:40 (V/V),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,并且分析时间较短,提高了工作效率。

3.2 分析方法的线性相关性试验 按2.4.1分别配制5个不同质量浓度的苯唑氟草酮标样溶液,质量浓度分别为22.3、44.7、111.7、223.4、446.9 $\mu$ g/mL,在上述色谱操作条件下进行分析,以苯唑氟草酮浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得线性方程为 $y=12.033x+59.171$ ,其线性相关系数为0.999 6。

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,测得苯唑氟草酮的标准偏差为0.50,变异系数为0.52% (表1)。

3.4 分析方法的准确度试验 从已知质量分数的苯唑氟草酮原药 (95.25%) 中称取5个试样,分别加入一定量的苯唑氟草酮标样 (99.0%),在上述色谱操作条件下进行分析,测得苯唑氟草酮的平均回收率为99.72% (表2)。

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 (%)
苯唑氟草酮质量分数 (%)	95.07	95.45	94.76	96.02	94.97	95.25	0.50	0.52

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	5.34	2.23	7.32	7.33	100.14	
2	5.08	2.23	7.07	7.05	99.62	
3	5.01	2.23	7.01	6.98	99.62	99.72
4	5.07	2.23	7.06	7.01	99.28	
5	5.37	2.23	7.35	7.34	99.93	

#### 4 结论

试验结果表明,本方法具有较高的准确度和精密度,线性关系良好,并且操作简便、快速,是进行产品质量检测较理想的分析方法。

#### 参考文献

- [1] 农药快讯信息网. 清原推出玉米田创制农药苯唑氟草酮[DB/OL]. [2016-7-27]. [http://www.agroinfo.com.cn/other\\_detail\\_2879.html](http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_2879.html).

# 新烟碱类杀虫剂呋虫胺对 褐飞虱的防效及安全性评价

马俊峰, 郭艳春, 闫振领, 包来仓, 王全德\*

(河南省农药检定站, 河南 郑州 450002)

## Safety Evaluation and Efficacy of Neonicotinoids Dinotefuran Against *Nilaparvata lugens*

Ma Junfeng, Guo Yanchun, Yan Zhenling, Bao Laichang, Wang Quande (Institute for the Control of Agrochemicals of Henan Province, Henan Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** To determine the control effect of dinotefuran on rice planthopper and evaluate its safety on rice and natural enemies. The safety of dinotefuran on rice was determined by laboratory tests. The toxicity on *nilaparvata lugens* and *pirata subparaticus* was determined and the field efficacy trials were conducted. The results showed that  $LC_{50}$  and  $LC_{90}$  of dinotefuran on *nilaparvata lugens* were 0.761 0mg/L and 4.305 5mg/L respectively, and that dinotefuran showed less risk to *pirata subparaticus* with the safety factor of 5.443 3. The safety assessment tests showed dinotefuran 20% SC presented no phototoxicity and inhibitory effect on rice. The results of field experiments showed, when compared with imidacloprid 350g/L SC, dinotefuran 20% SC had higher control effect at the recommended application rate. The control effects of dinotefuran reached above 80% 1d after application and above 90% 7d after application. The amount of *pirata subparaticus* decreased obviously in paddy field after applying the product. Therefore, it was concluded that dinotefuran had good control effect on *nilaparvata lugens* and was safety to rice and showed less risk to *pirata subparaticus*.

**Key words:** dinotefuran; *nilaparvata lugens*; *pirata subparaticus*; toxicity; safety; control effect

**摘要:** 为了明确新烟碱类杀虫剂呋虫胺对水稻褐飞虱的防治效果及其对水稻及其天敌拟水狼蛛的安全性。本研究通过室内作物安全性试验, 测定了呋虫胺对水稻的安全性; 采用浸渍法, 测定了呋虫胺对褐飞虱和拟水狼蛛的毒力, 并进行了田间药效试验。室内毒力测定表明, 呋虫胺对水稻褐飞虱的 $LC_{50}$ 和 $LC_{90}$ 分别为0.761 0和4.305 5mg/L, 对天敌拟水狼蛛表现一定低风险, 安全系数为5.443 3; 安全性评估试验表明, 20%呋虫胺悬浮剂喷施后水

收稿日期: 2016-09-13

作者简介: 马俊峰, 男, 高级农艺师, 主要从事农产品质量安全、农药管理、农药检测、农药生物测定和田间试验工作。联系电话: 0371-65917978。

通讯作者: 王全德, 男, 高级农艺师, 主要从事农药生物测定和田间试验工作。联系电话: 0371-65917902, 13603719289; E-mail: 304017224@qq.com。

稻未出现药害,对水稻生长没有抑制作用;大田防效的试验表明,20%呋虫胺悬浮剂推荐剂量的防效高于350g/L吡虫啉悬浮剂推荐剂量的防效,施药后1d防效达到80%以上,施药后7d防效达到90%以上。综上所述,呋虫胺对水稻褐飞虱的防治效果好,对作物安全,对天敌拟水狼蛛低风险。

**关键词:** 呋虫胺; 褐飞虱; 拟水狼蛛; 毒力; 安全性; 防效

**中图分类号:** S482.3; S481+.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2016)12-44-06

据报道,褐飞虱对烟碱类农药已产生不同程度的抗药性,对吡虫啉(Imidacloprid)的抗药倍数为277~811倍;对氟虫腈(Fipronil)的抗药倍数为66.9~73.7倍;对噻嗪酮(Buprofezin)的抗药倍数为3.0~11.9倍;对噻虫嗪(Thiamethoxam)产生的抗药倍数为2.0~15.8倍,对烯啶虫胺(Nitenpyram)的抗药倍数为0.7~4.8倍<sup>[1-4]</sup>。

褐飞虱对呋虫胺的抗药性处于敏感阶段<sup>[4]</sup>,为了延缓和减少害虫对农药抗药性风险,延长其有效使用寿命,充分发挥其杀虫作用。本文深入研究了呋虫胺对水稻褐飞虱的防效及对天敌拟水狼蛛(*Pirata subpiraticus*)和水稻安全性,为呋虫胺的科学和合理使用及推广提供全面的试验依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

1.1.1 供试昆虫 褐飞虱和拟水狼蛛于2015年8月在河南省新乡平原新区河南现代农业研究开发基地水稻田采集,置于温度(25±1)℃、湿度60%~80%、光照周期L:D=(16:8)h实验室条件下饲养,以褐飞虱3龄若虫、离开卵囊1~2d的2龄幼蛛进行测定。

1.1.2 供试水稻 新丰7号、珍珠糯、冈优188,3个品种,试验时选用干净饱满的种子,试验时发芽率97.2%,在人工气候培养箱中培养。

1.1.3 供试药剂 98%呋虫胺原药(江苏安邦电化有限公司);98%吡虫啉原药(江苏扬农化工股份有限公司);20%呋虫胺悬浮剂(江苏众和化工有限公司);350g/L吡虫啉悬浮剂(江苏辉丰农化股份有限公司)。

### 1.2 方 法

1.2.1 呋虫胺对水稻褐飞虱3龄若虫的室内毒力测定 参照中华人民共和国农业行业标准NY/T 1154.11-2008,采用稻茎浸渍法进行室内毒力的测定。

根据预实验结果,将配好的呋虫胺原药母液分别用0.1%吐温-80水溶液稀释,配制成0.2、0.4、0.8、1.6、3.2mg/L 5个浓度梯度;将配好的吡虫啉母液分别用0.1%吐温-80水溶液稀释,配制成0.5、1、2、4、8mg/L 5个浓度梯度备用。

选取实验室培养的健壮一致的水稻苗,连根挖取,洗净,剪成约10cm长的带根稻茎,于阴凉处晾至表面无水痕,然后在药液中浸渍30 s,取出晾干,用脱脂棉包住根部保湿,外包保鲜膜,置于试管中,每试管3株,重复4次,然后接入虫态一致的褐飞虱3龄若虫,每试管15头,管口用纱布罩住,用0.1%吐温-80水溶液处理作为空白对照,置于人工气候箱内饲养。

72h后检查褐飞虱的死亡情况,记录死虫数,计算死亡率。用DPS统计软件进行统计分析,计算各药剂的LC50、LC90及95%置信限。

$$P_i = \frac{K}{N} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $P_i$ —死亡率;

$K$ —表示死亡虫数;

$N$ —表示处理总虫数。

1.2.2 呋虫胺对天敌拟水狼蛛的室内毒力测定 参照中华人民共和国农业行业标准NY/T 1154.6-2006和文献《8种水稻田常用杀虫剂对2种天敌蜘蛛的室内安全性评价》<sup>[5]</sup>,采用浸虫法进行室内毒力的测定。

根据预实验结果,将配好的呋虫胺原药母

液分别用0.1%吐温-80水溶液稀释，配制成4、8、16、32、64mg/L 5个浓度梯度。

选择活泼健康的2龄幼蛛，在不同浓度的药液中浸渍20s取出，用吸水纸吸去多余的药液，置于底部垫有吸水海绵的试管中，每试管1头，不喂养，每个浓度重复4次，每个重复15头蜘蛛，用0.1%吐温-80水溶液处理作为空白对照，置于人工气候箱内饲养。

48h后记录死亡蜘蛛数，计算死亡率。用DPS统计软件进行统计分析，计算各药剂的 $LC_{50}$ 、 $LC_{90}$ 及95%置信限。

安全性评价，参考农业部农药登记环境安全评价试验准则，采用安全系数对呋虫胺进行安全性评价：

$$\text{安全系数(RQ)} = \frac{\text{药剂的} LC_{50} \text{值}}{\text{室内试验低浓度}}$$

$RQ \leq 0.05$ 为极高风险性农药； $0.05 \leq RQ \leq 0.50$ 为高风险性农药； $0.50 \leq RQ \leq 5.00$ 为中等风险性农药； $RQ > 5.00$ 为低风险性农药。

1.2.3 呋虫胺对作物安全性测定 参照中华人民共和国农业行业标准NY/T 1965.1-2010的方法评估20%呋虫胺悬浮剂对作物的安全性。

根据20%呋虫胺悬浮剂大田推荐有效成分用量90~150g/hm<sup>2</sup>，以大田推荐使用的最高剂量为最低试验剂量，设推荐最高制剂量的1、2、4倍3个剂量，分别为90、180、360g/hm<sup>2</sup>，试验以清水处理作为空白对照。

试验土壤定量装至盆的4/5处，然后从盆底部浇灌，使土壤完全湿润至饱和状态。将预处理的供试水稻种子均匀定量撒播于土壤，覆土1.0cm，移入人工气候培养箱中培养，水稻出苗后间苗定株，留取长势一致的供试水稻苗每盆各20株，待水稻长至4~6叶期用Potter喷雾塔进行茎叶喷雾处理。试验在人工气候培养箱中进行，日照温度控制在29~30℃，夜间温度为24~25℃，相对湿度为80%~85%。

标定好Potter喷雾塔的喷雾压力（15psi）、校正好喷液量，按照试验设计的浓度梯度从低剂量到高剂量进行茎叶喷雾处理，每个处理4次

重复，并设空白对照，每盆处理量为2mL药液，处理后移入人工气候培养箱中培养。

水稻施药后逐日观察生长状态，于施药后7、14、21d定期观察作物的生长状况和药害症状，观察有无叶片干枯、变色、坏死、生长发育延缓、萎蔫、畸形等情况，检查和记录不同处理间的苗高及鲜重（仅在21 d调查水稻的鲜重）并按公式（2）、（3）计算生长速率和生长速率抑制率，评价20%呋虫胺悬浮剂的安全性。

$$\text{生长速率} = \frac{\text{植株高度(鲜重)}}{\text{生长时间}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{生长速率的抑制率} = 1 - \frac{\text{药剂处理生长速率}}{\text{空白对照生长速率}} \times 100\% \quad (3)$$

1.2.4 呋虫胺大田防效测定 参照中华人民共和国国家标准GT/T 17980.4-2000的方法评估20%呋虫胺悬浮剂在大田应用的防治效果。

田间试验在河南省新乡平原新区河南现代农业研究开发基地进行，土壤为潮土，pH值为7.5，有机质含量为1.24%，肥力均匀一致，地势平坦，肥力中等，湿度适中。共设20%呋虫胺悬浮剂制剂用量30、60、90mL/hm<sup>2</sup>，对照药剂350g/L吡虫啉悬浮剂制剂推荐用量30mL/hm<sup>2</sup>和清水对照5个处理，每小区面积100m<sup>2</sup>，随机区组排列。

2015年8月21日在褐飞虱低龄幼虫初期施药1次，整个试验期间施药1次，将药剂用水稀释，用新加坡-利农HD背负式喷雾器，按600L/hm<sup>2</sup>药液喷雾处理。施药前调查褐飞虱和拟水狼蛛虫口基数，药后1、3、7d分别调查残留活虫数，计算减退率和校正防效。调查采用平行跳跃每小区随机调查10点，每点5丛，摇动或拍打稻丛，统计稻丛间水面漂浮的飞虱数和拟水狼蛛数。

药效按式（4）、（5）计算：

$$\text{虫口减退率} = \frac{\text{施药前虫数} - \text{施药后虫数}}{\text{施药前虫数}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{防治效果} = \frac{\text{PT} - \text{CK}}{100 - \text{CK}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：PT—药剂处理区虫口减退率；

CK—空白对照区虫口减退率。



## 2 结果与分析

2.1 呋虫胺对水稻褐飞虱3龄若虫的毒力 从表1可以看出, 呋虫胺和对照药剂吡虫啉相比, 对水稻褐飞虱有较好的杀虫活性。呋虫胺作用于褐飞虱72 h的死亡率为16.67%~87.97%,  $LC_{50}$ 和 $LC_{90}$ 分别为0.761 0mg/L和4.305 5mg/L, 吡虫

啉的 $LC_{50}$ 和 $LC_{90}$ 则为2.158 5mg/L和18.755 5mg/L, 呋虫胺对褐飞虱有很好的防治效果, 毒力高于对照药剂吡虫啉。两药剂毒力回归方程的斜率比较接近, 这表明褐飞虱对呋虫胺和吡虫啉敏感性相当, 且随着处理质量浓度的增加, 褐飞虱的死亡率逐渐提高。

表1 呋虫胺对褐飞虱3龄若虫的室内毒力 (72 h)

供试药剂	毒力回归方程	R	$LC_{50}$	$LC_{90}$
呋虫胺	$Y=5.2019+1.7028X$	0.9908	0.7610 (0.6081~0.9468)	4.3055 (2.9550~7.6591)
吡虫啉	$Y=4.5439+1.3648X$	0.9890	2.1585 (1.6566~2.8486)	18.7555 (10.9425~46.7566)

2.2 呋虫胺对天敌拟水狼蛛的毒力 拟水狼蛛是褐飞虱的主要捕食性天敌之一, 对水稻褐飞虱种群数量起着重要的调节作用<sup>[6-7]</sup>。呋虫胺原药5个供试浓度, 处理48h后, 天敌拟水狼蛛的

平均死亡率为13.56%~77.91%,  $LC_{50}$ 和 $LC_{90}$ 值分别为21.673 1和126.500 1。经计算, 安全系数为5.443 3, >5.00, 为低风险农药, 即呋虫胺对天敌拟水狼蛛是较安全的。

表2 呋虫胺对天敌拟水狼蛛的室内毒力 (48h)

药剂	毒力回归方程	R	$LC_{50}$	$LC_{90}$	RQ
呋虫胺	$Y=2.7654+1.6727X$	0.9907	21.6731 (17.3723~28.0999)	126.5001 (80.5042~258.3972)	5.4433

2.3 呋虫胺对作物安全性 施药后观察水稻生长情况, 在21d内无叶片干枯、变色、坏死、畸形等情况, 与未施药对照无明显差异。在施药后7、14、21d调查株高, 结果表明(表3) 20%呋虫胺悬浮剂对新丰7号、珍珠糯、冈优188, 3个品种的生长速率无影响, 最大抑制率仅为1.64%; 在施药后21d, 调查鲜重, 最大抑制率仅为1.61%, 说明呋虫胺对作物是安全的。

2.4 呋虫胺大田药效及安全性 由表4可见, 在大田试验中, 呋虫胺随着有效成分(30、60、90g/hm<sup>2</sup>)的增加, 虫口减退率和防效逐渐增加; 随着时间推移, 各处理的防效也逐渐增加。呋虫胺推荐剂量(90g/hm<sup>2</sup>)的防效在施药后1d为83.21%, 施药后3d为86.28%, 施药后7d达到

91.72%, 与对照药剂吡虫啉相比防效均差异显著, 说明呋虫胺对水稻田褐飞虱具有较好的控制效果。

从表5可见, 呋虫胺3个处理(30、60、90g/hm<sup>2</sup>)施药后1~3d, 拟水狼蛛的虫口减退率在20%左右, 施药7d后, 拟水狼蛛的虫口减退率分别为33.33%、38.89%、35.71%; 吡虫啉药后1~3d, 拟水狼蛛的虫口减退率为20%, 施药7d后, 拟水狼蛛的虫口减退率为40%。说明杀虫剂施用后对天敌拟水狼蛛数量有影响, 且随着时间推移, 各处理区蜘蛛数量下降。而清水对照区蜘蛛数量增加, 可能是由于施药后飞虱数量减少, 食物缺乏导致处理区的拟水狼蛛迁出。

表3 20%呋虫胺悬浮剂对水稻生长的影响

品种	制剂量 (g/hm <sup>2</sup> )	生长速率抑制率 (%) (以株高表示)			生长速率抑制率 (%) (以鲜重表示)	
		7d	14d	21d	21d	21d
新丰7号	90	-0.63	1.64	0.38	0.81	
	180	-0.75	-1.98	-1.76	0.46	
	360	0.02	1.22	-2.07	-0.95	
	CK	—	—	—	—	
珍珠糯	90	-0.57	-0.94	0.22	0.65	
	180	0.74	0.08	-1.42	-1.31	
	360	-0.93	-3.88	-3.16	-1.48	
	CK	—	—	—	—	
冈优188	90	0.72	0.33	0.26	0.07	
	180	-0.44	-0.09	-2.63	-0.68	
	360	0.91	0.70	1.07	1.61	
	CK	—	—	—	—	

表4 20%呋虫胺悬浮剂对褐飞虱大田药效试验结果

药剂处理	制剂量 (g/hm <sup>2</sup> )	施药后1d		施药后3d		施药后7d	
		虫口减退率 (%)	防效 (%)	虫口减退率 (%)	防效 (%)	虫口减退率 (%)	防效 (%)
20%呋虫胺悬浮剂	30	59.10	60.17c	63.94	65.97b	76.88	79.27c
20%呋虫胺悬浮剂	60	73.39	74.08b	74.90	76.31a	87.01	88.36ab
20%呋虫胺悬浮剂	90	82.76	83.21a	85.46	86.28a	90.76	91.72a
350g/L吡虫啉悬浮剂	30	63.35	64.30c	66.24	65.02b	81.10	83.05bc
清水对照	0	-2.66	—	-5.96	—	-11.53	—

表5 20%呋虫胺悬浮剂对田间拟水狼蛛的影响

药剂处理	制剂量 (g/hm <sup>2</sup> )	药前蜘蛛数 (头)	施药后1d		施药后3d		施药后7d	
			蜘蛛数 (头)	虫口减退率 (%)	蜘蛛数 (头)	虫口减退率 (%)	蜘蛛数 (头)	虫口减退率 (%)
20%呋虫胺悬浮剂	30	12	10	16.67	10	16.67	8	33.33
20%呋虫胺悬浮剂	60	18	14	22.22	15	16.67	11	38.89
20%呋虫胺悬浮剂	90	14	11	21.42	11	21.42	9	35.71
350g/L吡虫啉悬浮剂	30	10	8	20.00	8	20.00	6	40.00
清水对照	0	11	16	-23.08	18	-38.46	20	-53.84

### 3 结论与讨论

呋虫胺的室内毒力测定试验表明,处理72 h后,3龄褐飞虱若虫死亡现象明显,与吡虫啉相比具有更高的生物活性和控制作用,对天敌拟水狼蛛的安全性为低毒风险,较安全;作物安全性评估试验中,在安全性评估试验中,20%呋虫胺悬浮剂喷施后水稻未出现药害,对水稻生长没有抑制作用,对3个水稻品种的生长速率抑制率均在3%以下;大田药效试验显示20%呋虫胺悬浮剂作用1d后,对水稻褐飞虱的防效达到80%以上,防效高于常用药剂吡虫啉,可以作为吡虫啉的替代品,交替轮换在水稻生产上应用,防治水稻褐飞虱,减少吡虫啉抗药性风险。

呋虫胺作为新烟碱类杀虫剂,对同翅目等害虫有很好的防治效果<sup>[8-10]</sup>。但也有研究表明呋虫胺对蜜蜂等有益昆虫也有一定的毒杀作用<sup>[11-12]</sup>,本大田试验也表明其施用后对天敌拟水狼蛛的数量有影响,因此在大田应用中应注意药剂的用量,注意保护天敌。另外,褐飞虱作为迁飞性害虫,对其的防控方案应该从整体布局,在迁出区和迁入区之间,同一地区的上下代之间,交替、轮换使用不同作物机制、无交互抗性的杀虫剂,同时根据其生长周期选择和危害方式选择合适的防治时期,根据危害程度选择合适的生物和农业防治方式<sup>[13-14]</sup>,尽量降低农药的施用,避免连续单一用药,以延缓褐飞虱抗药性的产生。再者,呋虫胺作为新型农药,抗性风险评估及对其他生物的影响以及残留药害等也有待进一步深入研究。

#### 参考文献

[1] 唐振华,陶黎明,李忠.害虫对新烟碱类杀虫剂的抗性

性及其治理策略[J].农药学报,2006,8(3):195-202.

- [2] 王彦华,王强,沈晋良,等.褐飞虱抗药性研究现状[J].昆虫知识,2009,46(4):518-524.
- [3] 李燕芳,张扬,崔百元,等.褐飞虱对噻虫嗪和烯啶虫胺的抗性风险评估[J].环境昆虫学报,2013,35(4):539-543.
- [4] 刘徐杆,赵兴华,王彦华,等.褐飞虱对氟虫腈和新烟碱类药剂的抗性动态变化[J].中国水稻科学,2010,24(1):73-80.
- [5] 王玺,贾京京,张一帆,等.8种水稻田常用杀虫剂对2种天敌蜘蛛的室内安全性评价[J].南京农业大学学报,2013,36(3):53-58.
- [6] 王智,颜亨梅,王洪全.稻田蜘蛛混合种群空间分布的动态研究[J].植物保护,2001,27(6):9-11.
- [7] 文斗斗,贺一原,吕志跃,等.水稻-白背飞虱-拟水狼蛛食物链中生物流动的定量研究[J].昆虫学报,2003,46(2):178-183.
- [8] 项庆奶,廖璇刚.呋虫胺对水稻二化螟的防治效果[J].浙江农业科学,2015,56(6):835-836.
- [9] 赵冰梅,马江锋,李子,等.20%呋虫胺可溶粒剂对棉盲蝽田间防效评价[J].现代农药,2013,12(5):44-46.
- [10] 汪爱娟,李阿根,张舟娜.呋虫胺等几种新药剂防治水稻稻飞虱与黑尾叶蝉药效试验[J].江西农业学报,2015,27(3):53-55.
- [11] 张文萍,王全胜,徐吉洋,等.呋虫胺原药及两种剂型对三种甲壳纲生物的毒性与风险评价[J].农业环境科学学报,2015,34(8):1478-1485.
- [12] 陈秀.呋虫胺对映体对蜜蜂选择毒性及其在黄瓜和土壤中降解行为[D].北京:中国农业科学院,2013.
- [13] 霍治国,陈林,叶彩玲,等.气候条件对中国水稻稻飞虱为害规律的影响[J].自然灾害学报,2002,11(1):97-102.
- [14] 于彩霞,霍治国,张蕾,等.中国稻飞虱发生的大气环流指示指标[J].生态学杂志,2014,33(4):1053-1060.

## 拜耳收购孟山都

拜耳作物科学的母公司拜耳公司即将完成对孟山都公司的收购。孟山都接受了660亿美元的收购价，略微高出了拜耳公司的第三次出价。拜耳第三次出价是每股127.5美元，以此计算孟山都总价为650亿美元。拜耳和孟山都签署了最终协议，拜耳以每股128美元的价格收购孟山都，而且是全现金交易。2家公司期望在2017年底完成此次交易。

拜耳首席执行官Werner Baumann强调这是一次引领不同核心领域的商业创新，“这代表我们的作物科学业务又向前迈出了重大一步，加强了拜耳作为全球“创新驱动”生命科学公司的领导地位和其在核心业务领域的领导地位，并持续向股东、客户、员工以及社会提供最大的价值”。孟山都主席兼首席执行官Hugh Grant指出，公司的成功在于为股东创造价值。他说，“这次交易实现了我们承诺。我们相信，这次与拜耳的合并将给我们股东带来最令人瞩目的价值，而通过全现金交易则给出了最大的确定性”。

### 农业巨头

2家公司称，合并后公司将受益于孟山都在种子和转基因领域的领导地位和其气候合作平台的农业和气候数据，同时也将受益于拜耳横跨主要地理区域的、范围广泛的作物保护产品线。据Agrow母公司Informa旗下的种子和农药咨询公司Phillips McDougall的数据，合并后公司将会占据超过1/4（2015年销售额的27.5%）的全球农用化学品和种子市场。2015年全球市场价值约为947亿美元，2家公司在农用化学品和种子及转基因领域的销售总额分别为140亿美元和120亿美元。

新巨头计划将每年25亿欧元（28亿美元）的预算用于研究开发费用，并宣称，通过中长期的努力，加速创新，在应用数字农业应用技术深入分析农事的基础上，向客户提供更好的

解决方案和优化的产品组合。拜耳作物科学的总裁Liam Condon称，他们寻求“一种遵循创新和可持续农业发展，更加系统综合种子、转基因、作物保护和生物学等专业技术的新方式”。Grant先生重申这一点，并称：“与拜耳的合并将提供一种创新驱动动力，即融合拜耳的作物保护产品与我们的世界级种子和转基因技术以及数字农业工具，帮助农业生产者克服未来的障碍”。

### 总部和员工

新公司将拥有位于美国密苏里州圣路易斯的孟山都全球种子、转基因和北美商业总部、位于德国孟海姆的拜耳全球作物保护和综合作物科学总部以及北卡罗莱纳州的杜拉姆的“重要基地”，此外还包括美国和世界范围内的其他地方。合并后其数字农业业务将设在加利福尼亚的旧金山。最近，拜耳收购了一家德国植物诊断公司，融入拜耳数字农业业务。

### 融资

拜耳打算合并债务和股票进行金融交易，宣称通过发布强制性可转换债券和认购权，将有约190亿美元的股票会升值。有6家主要银行承诺提供570亿美元的过渡融资。公司宣称，完成收购将是一项有序去杠杆化的良好业绩，相信合并后的强劲现金流将继续提高其金融收益。拜耳关注投资收盘后的信用评级，承诺长期中高信用评级级别为“A”。最近，信用评级机构穆迪因拜耳对孟山的收购，下调了拜耳公司的信用等级。这次收购受制于常规的成交条件，包括孟山都股东对协议的批准，和监管机构的审查批准。此外，拜耳还承诺了20亿美元的反垄断违约费用。

### 股东收益

拜耳期望，在交易完成后的第一年内提高股东们的核心盈利，在第三年实现每股两位数百分比的收益增长。

（朴秀英 译自《Agrow》No.20160919）

## 巴斯夫正积极寻求收购目标

巴斯夫正在积极寻求潜在的公司和产品收购，包括正在进行的农药行业并购和小企业补充性并购。“巴斯夫已经准备好并愿意进行收购 - 如果我们看到了正确的目标和战略契机，我们会采取行动，”巴斯夫作物保护总裁Markus Heldt说。该公司正考虑寻求可以在战略和经济上与之契合，促进其全球发展，并能够与其目前的产品组合产生协同效应的收购。

巴斯夫对目前六大公司中其他五大间的巨额并购行动持乐观态度。赫尔特先生强调“规模不是一切”。去年，杜邦和陶氏化学达成合并意向，创建了陶氏杜邦(DowDuPont)公司，同时剥离了农业化学品和种子业务。今年2月，先正达接受了中国化工的收购合约。5月，拜耳公司提出全额收购孟山都所有已发行和流通的股票，在遭孟山都拒绝后，拜耳提出了第三个报价，目前已达成并购意向。

谈到巨头收购行动集中爆发的原因，赫尔特先生认为这是一个综合因素，包括：随着监管要求不断增加，带来的监管空间的挑战；较低的研发费用回报；以及2015年以来行业经历的困难的市场条件。但巴斯夫打算继续专注于其农化业务，并不考虑进入种子行业。“我们是种子公司的技术供应商，我们将继续保持这个定位，”赫尔特先生确认。

### 产品线

巴斯夫介绍了其研发阶段的产品，预计在2015-2025年期间推出的活性成分和基因修饰物的顶峰销售额将达到30亿欧元（以当前的汇率计算为33.8亿美元）。其中，20亿欧元（25.54亿美元）的销售额将来自2015~2020年期间推出的有效成分和基因修饰物，包括：杀菌剂mefentri-

fluconazole（商品名为Revysol）；用于草坪杂草管理的除草剂；杀虫剂afidopyropen（商品名为Inscalis）和日本三井农化公司的broflanilide；抗除草剂的转基因作物Engenia和Provisia；以及生物杀虫剂/杀螨剂Velifer（球孢白僵菌菌株PPRI 5339 4.3%）。剩余的10亿欧元（11.27亿美元）将来自在2020~2025年期间推出的产品，包括已经在深度开发阶段的两种杀菌剂、一种杀虫剂和一种除草剂。

巴斯夫对mefentrifluconazole的潜力非常乐观。“Revysol将是我们有史以来上市的最大规模的产品，”赫尔特先生表示。巴斯夫计划在2018/19年在全球约50个国家推出该有效成分。在欧盟的申请，已在3月提交登记资料，预计明年向美国和亚洲国家提交登记申请。Revysol是异丙醇唑类化合物的第一个农药有效成分。巴斯夫推出该有效成分作为唑类杀菌剂面临的抗性问题的解决方案，并表示Revysol将在抗性管理中发挥至关重要的作用。

巴斯夫在4月向美国和加拿大提交了Inscalis的登记申请。该有效成分是与日本明治医疗制药公司共同开发的，用于防治穿刺和吸吮害虫，例如蚜虫、粉虱、木虱、鳞翅目和粉虱。巴斯夫预计将于2018/19年向美国首次推出该产品。

Broflanilide是针对咀嚼害虫，可用于可耕种、特种作物和专业害虫防治。三井公司授予巴斯夫独家许可证，除了日本和其他一些三井拥有独家或多方专有权利的国家外，巴斯夫可在世界范围内将该杀虫剂商业化。赫尔特先生指出：“巴斯夫有25年持有日本公司授权许可的悠久历史。”巴斯夫计划在2017年第一季度向美国和巴西提交登记资料，预计于2018/19年推

向市场。

巴斯夫指出，在开发的除草剂系列产品中，有一种新的原卟啉原氧化酶（PPO）抑制剂，对某些有除草剂抗性的杂草非常有效。

巴斯夫计划于2016年年底在美国注册含麦草畏的先进剂型产品Engenia，将用于孟山都抗麦草畏转基因Xtend系列作物。孟山都公司今年在美国和加拿大推出了Roundup Ready 2 Xtend (MON87708xMON89788) 转基因大豆产品。巴斯夫声称是全球最大的麦草畏生产商。

巴斯夫称，用于草坪杂草管理的Provisia水稻系统预计在2017年在北美启动，该系统将涉及在水稻植株上使用芽后除草剂Provisia（啶禾灵-P-乙基）。其他国家也将陆续采用该系统。

巴斯夫执行董事会成员Harald Schwager表

示，巴斯夫的作物保护业务是公司利润最丰厚的，并且“在集团内得到高度重视”。2015年，农业解决方案部门占2015年集团销售额的8%，同时集团研发费用的26%也分配给该部门。

赫尔特先生在回答有关在中国很有优势的中国化工/先正达实体的问题时指出，跨国公司在中国的市场份额大约为35%，留下了很大的增长空间。

#### 展望2016

赫尔德先生预计巴斯夫利润在2016年下半年与2015年同期相比将出现下降。巴斯夫预计将面临具有挑战性的宏观经济形势和商业环境，其2016年目标是努力实现2015年的盈利水平。

（胡轩仪 译自《Agrow》No.20160912）

---

## 全球前六大农化企业变身四大

根据预测，拜耳收购孟山都后将成为一个年营收（根据2015年数据计算）达260亿美元的超级大公司，它将成为世界农化公司的领头羊，同时拥有140亿美元的农药销售和120亿美元种子销售。先正达公司世界第一的位置将被替换，不过在其完成和中国化工公司并购后，营收有望在100亿美元基础上进一步增加。根据2015年市场统计，先正达的农药和种子业务总营收在130亿美元左右，刚好约为拜耳/孟山都合并后的一半。但是中国化工旗下的安道麦公司和其他农药公司营收之和接近140亿美元，与先正达合并计算后，规模与拜耳/孟山都相当。同样按照2015年市场销售计算，陶氏化学和杜邦化学合并后将组成一个年营收170亿美元的超大农化公

司。这将是世界第三大农化公司，包括80亿美元的农药销售和90亿美元的种子销售。作为现有六大农化企业之一的巴斯夫，似乎在此次合并风潮暂时无动作。巴斯夫农药年营收65亿美元（但没有种子销售），将成为世界第四大农化企业。不过巴斯夫也在积极寻求并购和授权，旨在提高营收。巴斯夫高度关注拜耳/孟山都、陶氏/杜邦的合并进程，并通过董事会授权，向所有潜在的可能收购方敞开，以便达到其战略跟随目标。巴斯夫与前三者将构成世界四大农化企业，并构成第一梯队。其他一些年营收在20亿美元的农化企业将构成第二梯队。

（薄 瑞 译自《Agrow》No.20160919）

# 23项农药产品化工行业标准 2017年4月1日起实施

工业和信息化部近期批准发布以下23项农药产品化工行业标准，均将自2017年4月1日起实施：

标准编号	标准名称	标准主要内容	代替标准
HG/T 3755-2016	啶虫脒原药	本标准规定了啶虫脒原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。 本标准适用于由啶虫脒及其生产中产生的杂质组成的啶虫脒原药。	HG 3755-2004
HG/T 3756-2016	啶虫脒乳油	本标准规定了啶虫脒乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由啶虫脒原药与乳化剂溶解在适宜溶剂中配制而成的啶虫脒乳油。	HG 3756-2004
HG/T 3754-2016	啶虫脒可湿性粉剂	本标准规定了啶虫脒可湿性粉剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由啶虫脒原药、适宜的助剂和填料加工而成的啶虫脒可湿性粉剂。	HG 3754-2004
HG/T 5117-2016	啶虫脒可溶粉剂	本标准规定了啶虫脒可溶粉剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由啶虫脒原药、适宜的助剂和填料加工制成的啶虫脒可溶粉剂。	
HG/T 5118-2016	啶虫脒可溶液剂	本标准规定了啶虫脒可溶液剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由啶虫脒原药和助剂溶解在适宜的水溶性有机溶剂中加工成的啶虫脒可溶液剂。	
HG/T 5119-2016	啶虫脒水分散粒剂	本标准规定了啶虫脒水分散粒剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由啶虫脒原药、载体和助剂加工而成的啶虫脒水分散粒剂。	
HG/T 5120-2016	啶虫脒微乳剂	本标准规定了啶虫脒微乳剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由啶虫脒原药、水与助剂制成的啶虫脒微乳剂。	
HG/T 3625-2016	丙溴磷原药	本标准规定了丙溴磷原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。 本标准适用于由丙溴磷及其生产中产生的杂质组成的丙溴磷原药。	HG 3625-1999
HG/T 3626-2016	丙溴磷乳油	本标准规定了丙溴磷乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由丙溴磷原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制而成的丙溴磷乳油。	HG 3626-1999
HG/T 5121-2016	敌草隆原药	本标准规定了敌草隆原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。 本标准适用于由敌草隆及其生产中产生的杂质组成的敌草隆原药。	

续表

标准编号	标准名称	标准主要内容	代替标准
HG/T 5122-2016	敌草隆可湿性粉剂	本标准规定了敌草隆可湿性粉剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由敌草隆原药、适宜的助剂和填料加工而成的敌草隆可湿性粉剂。	
HG/T 5123-2016	敌草隆水分散粒剂	本标准规定了敌草隆水分散粒剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由敌草隆原药、载体和助剂加工而成的敌草隆水分散粒剂。	
HG/T 5124-2016	乙氧氟草醚原药	本标准规定了乙氧氟草醚原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运、验收期。 本标准适用于由乙氧氟草醚及其生产中产生的杂质组成的乙氧氟草醚原药。	
HG/T 5125-2016	乙氧氟草醚乳油	本标准规定了乙氧氟草醚乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运、保证期。 本标准适用于由乙氧氟草醚原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制而成的乙氧氟草醚乳油。	
HG/T 5126-2016	异菌脲原药	本标准规定了异菌脲原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。 本标准适用于由异菌脲及其生产中产生的杂质组成的异菌脲原药。	
HG/T 5127-2016	异菌脲可湿性粉剂	本标准规定了异菌脲可湿性粉剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由异菌脲原药、适宜的助剂和填料加工而成的异菌脲可湿性粉剂。	
HG/T 5128-2016	异菌脲悬浮剂	本标准规定了异菌脲悬浮剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。 本标准适用于由异菌脲原药、助剂和填料加工而成的异菌脲悬浮剂。	
HG/T 3624-2016	2,4-滴原药	本标准规定了2,4-滴原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。 本标准适用于由2,4-滴及其生产中产生的杂质组成的2,4-滴原药。	HG 3624-1999
HG/T 5129-2016	草铵膦水剂	本标准规定了草铵膦水剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运、保证期。 本标准适用于由草铵膦原药、水及适宜的助剂组成的草铵膦水剂。	
HG/T 5130-2016	二氯吡啶酸原药	本标准规定了二氯吡啶酸原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。 本标准适用于由二氯吡啶酸及其生产中产生的杂质组成的二氯吡啶酸原药。	
HG/T 5131-2016	二氯吡啶酸水剂	本标准规定了二氯吡啶酸水剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运、保证期。 本标准适用于由二氯吡啶酸原药、水及适宜的助剂组成的二氯吡啶酸水剂。	
HG/T 5133-2016	噻虫嗪水分散粒剂	本标准规定了噻虫嗪水分散粒剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运、保证期。 本标准适用于由噻虫嗪原药、载体和助剂加工而成的噻虫嗪水分散粒剂。	
HG/T 5134-2016	霜脲氰原药	本标准规定了霜脲氰原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运、验收期。 本标准适用于由霜脲氰及其生产中产生的杂质组成的霜脲氰原药。	

(刘 刚 山东省宁阳县农业局)



# 2016年总目录

## ● 本刊专稿 ●

- 构建协同联动机制 开创农药管理工作新局面 ... 陈友权 (1-1)
- 我国农药登记管理发展史 (I)
- 1~5届全国农药登记评审会要点回顾  
..... 王以燕, 赵永辉, 宋俊华, 等 (1-7)
- 关于“十三五”实现农药零增长目标的几点思考  
..... 金书泰 (2-1)
- 中国农药使用现状及对策建议  
..... 陈晓明, 王程龙, 薄 瑞 (2-4)
- 我国农药登记试验许可制度的演变及发展对策  
..... 魏启文, 嵇莉莉, 单炜力 (3-1)
- 2015年我国农药进出口情况分析  
..... 王晓军, 曹兵伟, 刘芊芊, 等 (3-5)
- 2015年我国农药生产与使用概况  
..... 束 放, 熊延坤, 韩 梅 (7-1)
- 德国农药管理概况 ..... 吴进龙, 薄 瑞, 周艳明 (8-1)
- 农药包装回收是农业面源污染治理的重要突破口  
..... 金书泰 (9-1)
- 经济新常态下农药产业发展研究和新思考 ..... 周普国 (11-1)
- 扎实推进农药供给侧结构性改革 ..... 陈友权 (12-1)

## ● 农药管理 ●

- 浅析山西省推进农药使用量零增长对策  
..... 宋丽花, □和平 (1-12)
- 哈尔滨市呼兰区农药经营使用现状存在问题及对策  
..... 张晓燕 (1-16)
- 美国对药肥产品的登记管理 ..... 李一飞 (1-20)
- 我国农药登记管理发展史 (II)
- 6~8届全国农药登记评审会要点回顾  
..... 王以燕, 赵永辉, 宋俊华, 等 (2-9)
- 浙江省加强农药登记后续管理的实践与思考  
..... 戴德江, 王华弟, 沈 瑶, 等 (3-9)
- 重庆市秀山县农药使用量零增长措施及成效 ... 肖晓华 (4-1)
- 完善法规制度建设, 创新农药管理措施  
——山东省农药市场与使用管理经验探讨 ... 夏 雨 (5-1)
- 陕西蔬菜农药使用现状及问题思考  
..... 姜军侠, 白 伟, 何 玲, 等 (5-6)
- 晋中市农药减量控害实践与思考 ..... 赵克勤 (6-1)
- 高危害农药释义及对我国农药管理的启示  
..... 李 敏, 傅桂平, 吕 宁, 等 (6-4)
- 浙江省农药监管创新实践 ..... 殷 琛 (7-7)

- 加强农药监管促进农业供给侧改革 ..... 周喜应 (8-6)
- 新形势下加强农药市场监管的思考  
..... 张 燕, 陈 华, 马 蕊, 等 (9-4)
- 浅议浙江农药检定管理机构的定位与发展 ..... 殷 琛 (9-9)
- 特色小作物农药登记管理国际经验分析及我国的  
管理对策建议 ..... 袁会珠, 朱春雨, 沈迎春 (10-1)
- 申请农药续展登记时需要关注的内容  
..... 任晓东, 吕 宁, 林荣华, 等 (11-15)
- 植物源农药的指导性文件 (上)  
..... 于 荣, 李国平, 吴进龙 (12-5)

## ● 综 述 ●

- 乌拉圭农药进口情况分析与展望  
..... 吴厚斌, 王 宁, 薄 瑞, 等 (1-23)
- 国内农药剂型加工行业的现状及展望  
..... 冯建国, 吴学民 (1-26)
- 2015年度农药舆情分析 ..... 周 蔚, 薄 瑞, 吴厚斌 (2-15)
- 国际食品法典农药残留限量标准2016年制修订情况分析  
..... 段丽芳, 张峰祖, 赵尔成, 等 (2-19)
- 农药田间试验申请及登记药效资料应注意的若干问题  
..... 陈立萍, 杨 峻, 袁善奎, 等 (2-27)
- 美国EPA农药登记残留试验样品储藏稳定性资料要求概述  
..... 张宏军, 李富根, 姜文议 (3-16)
- 农药标签与农药产品警示缺陷的侵权责任  
——从裁判文书看我国司法对农药标签的认知  
..... 于 辉, 张荣全, 于志波, 等 (3-24)
- 皖西2016年农药用量需求趋势预测分析  
..... 席春虎, 李金叶, 张玉美 (3-33)
- 2003~2015年杀蟑饵剂获证登记试验情况分析  
..... 王 东, 张 晓, 朱春雨, 等 (4-7)
- 水稻杀菌剂有效成分登记情况分析  
..... 曹 艳, 袁善奎, 陈立萍, 等 (4-11)
- EPA内分泌干扰物研究进展  
..... 李 敏, 傅桂平, 吕 宁, 等 (4-16)
- 农药事故的行政鉴定 ... 于 辉, 付鑫羽, 刘 亮, 等 (5-10)
- 质量不合格农药的判别及监管案例分析  
..... 宋小桃, 范 军, 徐丽君 (5-15)
- 山东招远农药环境影响与监管现状“微调研”  
..... 陈安娜, 何丽华, 靖广林 (5-21)
- 近3年蔬菜等作物用药质量监督抽查结果分析  
..... 董记萍, 刘 亮, 付鑫羽, 等 (5-25)

发展前进中的安徽农药产业	325g/L 苯甲·嘧菌酯悬浮剂的研制
——“十二五”期间安徽省农药产品登记情况统计分析报告	…………… 张树鹏, 项 汉, 任帅臻, 等 (10-24)
…………… 宁伟文, 曹明坤, 汪晓红 (6-11)	15%毒死蜱颗粒剂配方及小试工艺探索
农业行政执法与刑事司法衔接的难点与建议 …… 于 妮 (6-23)	…………… 宋文勇, 张现红, 孔 斌, 等 (10-29)
农药助剂烷基酚及其醚的限用或禁用	阿维菌素微胶囊剂的研究开发概况
…………… 于 洋, 张 楠, 朱 赫, 等 (7-10)	…………… 郁倩瑶, 沈亚明, 董 帆, 等 (12-21)
2011~2015年江苏省农药出口情况分析	新型杀菌剂辛唑啉菌胺的合成研究
…………… 张 渝, 曹兵伟, 任晓东, 等 (7-15)	…………… 陆 阳, 陶京朝, 周志莲, 等 (12-25)
2004~2015年蚊香获证登记试验情况分析	● 农药残留 ●
…………… 辛 正, 朱春雨, 王 东, 等 (8-10)	OECD农药残留定义导则 …………… 朱光艳, 龚 勇 (2-37)
玉米田除草剂登记情况及趋势分析	三种不同来源胆碱酯酶用于农药残留快速检测的比较
…………… 夏 文, 袁善奎, 聂东兴, 等 (8-14)	…………… 丁运华, 李素玲, 陈 敏, 等 (3-42)
供给侧改革下农药产品发展趋势分析	气相色谱法测定西瓜中仲丁灵的残留量 …………… 刘 芳 (3-48)
…………… 何丽华, 余晓江, 陈安娜 (10-12)	25%氟吗啉·啶菌酯悬浮剂在人参土壤中的残留动态
农药减量综合技术的KAP调查分析	…………… 高贻轩, 王 洋, 梁 爽, 等 (4-36)
…………… 李 淑, 肖满开, 沈迎春, 等 (10-16)	高效液相色谱-质谱联用仪测定韭菜中多菌灵、吡虫啉等
基于SOA架构农药管理信息系统集成应用研究	7种农药残留量 …… 张 璇, 姜 敏, 何锦惠, 等 (4-41)
…………… 白小宁, 薄 瑞, 王 宁, 等 (10-21)	烟草及土壤中阿维菌素1%颗粒剂高效液相色谱分析方法研究
飞防及其专用药剂与助剂的发展现状与趋势	…………… 郑 晓, 徐光军, 徐金丽, 等 (5-35)
…………… 张宗俭, 卢忠利, 姚登峰, 等 (11-19)	二嗪磷在水稻中的液相色谱串联质谱残留分析方法
直升飞机用于农业病虫害防治的实践及思考	…………… 徐 永, 梁赤周, 虞 森, 等 (7-25)
…………… 刘 刚, 宗 雷, 王 璐, 等 (11-24)	超高效液相色谱-串联质谱法检测水样中藜芦碱
从我国蔬菜用药登记现状看优先再评价农药初筛	…………… 瞿唯钢, 尹姗姗, 刘 伟, 等 (7-29)
…………… 于 洋, 纪明山, 赵铂锤, 等 (11-28)	HPLC/MS/MS测定铁皮石斛中咪鲜胺残留
浙江稻田用药及废弃物处置情况进展分析	…………… 虞 森, 梁赤周, 唐芬芬, 等 (7-34)
…………… 张宏军, 赵东涛, 戴德江, 等 (12-13)	烯酰吗啉在花椰菜上的残留行为及检测方法研究
基于安农信用构建农药行业信用体系的思考	…………… 王 旭, 于福利, 王素琴 (8-26)
…………… 王 宁, 花荣军, 吴厚斌 (12-17)	GC/MS技术检测鲜桃中14种菊酯类农药残留
● 农药研究 ●	…………… 陈 双, 温清华, 陈雪梅, 等 (8-32)
啶菌酯·氟霜唑30%水悬浮剂配方的研究	高效氯氰菊酯在韭菜中的残留消解动态及残留量
…………… 孙 倩, 叶进刚, 吴志杰, 等 (2-32)	…………… 冯义志, 潘金菊, 周 力, 等 (9-25)
啶菌酯250g/L悬浮剂的研制 …… 张树鹏, 桂奇峰, 任天瑞 (3-36)	啉虫脒在小麦及土壤中残留行为研究
禁限用农药隐性添加的检测与风险分析研究	…………… 刘育清, 杨俊杰, 周 扬, 等 (9-30)
…………… 陈书华, 汪 浩, 张念洁, 等 (4-25)	气相色谱法检测非水溶性原料药中残留溶剂 …… 王雪丽 (10-35)
50%二氯萘醌悬浮剂的研制	超高效液相色谱串联质谱法检测辣椒及土壤中啉氧菌酯的残留
…………… 张树鹏, 郭振豪, 李新忠, 等 (4-31)	…………… 张爱娟, 梁 林, 翟淑华, 等 (10-40)
呋虫胺4%展膜油剂的配制及田间防效研究	己唑醇在水稻田中的残留及消解动态
…………… 黄崇春, 王迎春, 杨代斌, 等 (5-30)	…………… 陈 耀, 刘一平, 刘照清, 等 (12-30)
磷酸、膦酸酯类农药的质谱裂解规律研究 …… 李 娇 (6-25)	● 环境毒理 ●
1%噻虫嗪·联苯菊酯颗粒剂的配方筛选及药效研究	不同生长月份蜜蜂对农药的敏感性差异比较
…………… 陈劲礼, 李新杰, 李健明, 等 (7-20)	…………… 徐 晖, 姜 辉, 张金振, 等 (1-32)
3-[2-(4-氯-苯基)-1-(3,3-二甲基-氧代-丁基)-乙炔基]-2-	园林绿地土壤的农药污染与植物修复技术
氰基亚胺-1,3-噻唑的合成研究	…………… 刘 倩, 吴建芝, 李 芳 (1-36)
…………… 陆 阳, 陶京朝, 周志莲, 等 (8-19)	基于登记试验的农药对环境影响分析 …………… 何丽华 (6-31)
芸苔素内酯类化合物的合成与分析方法研究进展	长期使用农药涕灭威对地下水的的影响研究
…………… 曹立冬, 吴进龙, 李友顺, 等 (9-12)	…………… 周艳明, 周 力, 武丽芬, 等 (11-39)
70%麦畏·草甘膦铵盐可溶剂剂配方研制	14种农药对9·荚家蚕 ( <i>Bombyxmori</i> ) 的急性毒性评价
…………… 揭少卫, 钱志刚, 孙 斌, 等 (9-20)	…………… 张 晶, 贾鹏龙, 陈秋初, 等 (11-44)

● 农药分析 ●

苯·吡·西草净56%可湿性粉剂高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 郑 杨, 李 岩, 刘运凤 (1-41)

敌草隆原药中二甲胺分析方法研究  
 ..... 裴建伟, 田 静, 王 敏 (1-45)

氟丙菊酯·阿维菌素水乳剂高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 朱洪伟, 黄 伟, 姜宜飞 (2-47)

灭草灵的高效液相色谱分析方法  
 ..... 高立明, 许艳秋, 王广成, 等 (2-51)

溴氰虫酰胺原药的高效液相色谱法研究  
 ..... 丛云波, 石隆平, 朱洪伟 (3-52)

5%啉啉草酯乳油高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 武 鹏, 于 荣 (4-48)

30%噁唑啉酮·咪鲜胺悬浮剂高效液相色谱分析  
 ..... 李金萍 (5-40)

25%吡唑·毒氟磷悬浮剂高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 卢 瑞, 陈小鹏, 崔郭勤, 等 (6-35)

氟吡呋喃酮原药高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 武 鹏, 黄 伟, 吴进龙 (7-38)

10%双三氟虫脲悬浮剂的高效液相色谱分析  
 ..... 张含平, 李 慧 (8-37)

氟胺草啉原药高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 武 鹏, 于 荣 (8-41)

75%异噁唑草酮水分散粒剂高效液相色谱分析方法  
 ..... 郑 杨 (8-45)

环吡氟草酮原药高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 朱洪伟, 石隆平, 吴 培, 等 (9-36)

高效液相色谱-蒸发光散射检测器测定14-羟基芸苔素甾醇  
 ..... 吴进龙, 李秀环, 刘革革, 等 (9-40)

氰氟草酯及其同系衍生物的分离与测定  
 ..... 黄晓华, 肖 鸣, 郑爱妹 (10-44)

5%环磺酮可分散油悬浮剂高效液相色谱方法研究  
 ..... 姜宜飞, 狄凤娟, 宋俊华 (10-49)

500g/L三氟草啉悬浮剂高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 黄 伟, 李晓昀, 吴进龙 (10-52)

30%甲霜灵·啉菌酯悬浮剂高效液相色谱分析  
 ..... 李金萍 (12-37)

苯唑氟草酮原药高效液相色谱分析方法研究  
 ..... 宋俊华, 黄玉贵, 黄 伟 (12-41)

● 应用技术 ●

山东覆膜棉田杂草调查及化学除草剂应用  
 ..... 郭建军, 王湘峻, 李 凯, 等 (1-47)

螺威4%粉剂防治水稻福寿螺药效田间药效试验  
 ..... 尹丰平, 贾雄兵 (2-54)

不同药剂防治水稻稻飞虱效果评价  
 ..... 张 怡, 沈迎春, 钱忠海 (3-55)

申噻霉素对广东水稻稻瘟病的防治效果  
 ..... 周振标, 张晓华 (3-59)

甘薯茎线虫病药剂防治效果试验示范研究  
 ..... 杨 锋, 王 建, 任 娜 (4-51)

枯草芽孢杆菌防治棉花黄萎病试验示范效果初报  
 ..... 李 红, 赵冰梅, 李贤超 (4-55)

呋虫胺20%悬浮剂防治小麦蚜虫田间药效试验  
 ..... 李人杰, 暴连群 (4-59)

梨小食心虫迷向丝防治桃树梨小食心虫迷向技术探究  
 ..... 王科峰, 张 怡, 沈迎春, 等 (5-43)

氟噻唑吡乙酮防治葡萄霜霉病田间药效试验 ... 王 猛 (5-47)

短稳杆菌防控烟青虫效果综述  
 ..... 吴铭忻, 高小文, 孙剑华, 等 (5-50)

花椰菜鳞翅目害虫安全用药技术试验初探  
 ..... 朱龙粉, 荆卫锋, 沈迎春, 等 (5-56)

3种药剂对薤菜白锈病药效比较和残留分析初探  
 ..... 洪素娣, 黄建华, 沈迎春, 等 (6-39)

枯草芽孢杆菌可湿性粉剂对大白菜根肿病防效的研究  
 ..... 夏丽娟, 郑纪英, 赵 霞, 等 (6-44)

葡萄黑痘病防治药剂试验初探  
 ..... 邵昌余, 秦治勇, 李大庆, 等 (6-48)

兴化芋头疫病安全用药筛选试验初探  
 ..... 丁治军, 葛玉林, 沈迎春, 等 (6-52)

几种常用杀菌剂对马铃薯晚疫病防治效果比较研究  
 ..... 郝丽萍, 巩亮军, 沈慧梅 (7-41)

多粘类芽孢杆菌对小麦赤霉病田间防治效果研究  
 ..... 孙光忠, 刘元明, 彭超美, 等 (7-45)

5种杀虫剂防控茶树茶网蝽试验初探  
 ..... 于忠明, 李瑞清, 甘立奎, 等 (7-48)

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 (8-48)

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 (8-51)

葱蒜叶枯病原菌的分离鉴定与生物农药筛选  
 ..... 张礼维, 李思梅, 陈 曦 (9-45)

不同配比多菌灵与戊唑醇防治小麦赤霉病研究  
 ..... 沈迎春, 张 怡, 刘福海, 等 (9-50)

3亿CFU/g哈茨木霉菌可湿性粉剂防治番茄灰霉病田间药效评价  
 ..... 杜玉宁, 邵鹏梅, 康萍芝, 等 (10-55)

江苏省建湖县2016年小麦赤霉病发生特点及防控措施  
 ..... 周 艳, 潘 勇, 张如标, 等 (11-52)

新型种衣剂对玉米苗期病虫害及瘤黑粉病的防治效果  
 ..... 丁丽丽, 马江锋, 赵冰梅 (11-60)

新烟碱类杀虫剂呋虫胺对褐飞虱的防效及安全性评价  
 ..... 马俊峰, 郭艳春, 闫振领, 等 (12-44)

● 科普知识 ●

如何简易识别生物农药 ..... (5-60)

使用生物农药有哪些好处 ..... (6-30)

什么是生物农药 ..... (6-56)

科学使用生物农药口诀 ..... (7-14)

生物农药主要品种名单 .....	(7-50)	2015年中国农药出口举步维艰 .....	张 静 (7-33)
怎样科学使用生物农药 .....	(7-51)	欧盟提议续展草甘膦登记 .....	段丽芳 (7-37)
<b>● 信息窗口 ●</b>			
新西兰限制敌敌畏的使用 .....	李 敏 (1-15)	欧盟正试图将草甘膦的使用降到最低 .....	胡轩仪 (7-44)
欧洲议会环境委员会驳回反对延长草甘膦有效期的提案 .....	胡轩仪 (1-19)	美国EPA确定2018财年的新有效成分评估计划 .....	朴秀英 (7-53)
荷兰提出加快低风险农药登记计划 .....	薄 瑞 (1-31)	JMPR澄清草甘膦致癌风险 .....	薄 瑞 (7-54)
美国EPA发布有机磷杀虫剂和磺酰脲类草剂风险评估报告草案 .....	张峰祖 (1-40)	欧洲议会敦促优先批准生物农药使用 .....	武丽芬 (8-18)
美国农业部, 行业支持累积风险评估计划 .....	宋俊华 (1-44)	中国农药工业发布农药行业发展新规划 .....	张峰祖 (8-25)
EPA撤销氟啶虫胺胍的产品登记 .....	赵尔成 (2-3)	欧盟加快推进可持续农药使用新计划 .....	张 静 (8-44)
新发布3项农药领域农业行业标准 .....	刘 刚 (2-31)	欧盟计划淘汰三种除草剂 .....	段丽芳 (8-50)
6种农药新增列入《环境保护综合名录(2015年版)》		先正达抨击美国关于阿特拉津的评估草案 .....	徐 军 (8-54)
不含氯化苦 .....	刘 刚 (2-36)	法国将于2018年禁用新烟碱类杀虫剂 .....	于 洋 (9-8)
欧盟委员会不急于对草甘膦做出决议 .....	宋俊华 (2-50)	欧盟公布内分泌干扰物筛选项目结果 .....	李 敏 (9-24)
美国EPA准备禁用毒死蜱 .....	宋俊华 (2-56)	美国通过转基因标签法案 .....	朴秀英 (9-29)
肥料违规添加农药成分案 .....	赵新生 (2-57)	欧盟规划下一轮农用化学品有效成分续展计划 .....	李 敏 (9-39)
ESFA认为草甘膦不太可能具有致癌性 .....	薄 瑞 (2-58)	诺贝尔奖获得者驳斥绿色和平组织的反转基因立场 .....	刘一平 (9-44)
欧盟推迟完成内分泌干扰物筛选工作 .....	段丽芳 (3-23)	欧盟同意限制草甘膦的使用 .....	周欣欣 (9-49)
澳大利亚计划更新农药对蜜蜂的风险评估指南 .....	周欣欣 (3-51)	中国化工收购Adama全部股份 .....	薄 瑞 (9-56)
欧盟法院判决内分泌干扰物标准延迟出台违反法律 .....	李 敏 (3-58)	业界猛烈抨击欧盟内分泌干扰物鉴定标准草案 .....	宋俊华 (9-57)
2015年前九个月中国农药出口情况 .....	于 雪 (3-62)	陶氏和杜邦股东通过两公司合并意向 .....	张 静 (9-58)
美国EPA计划撤销氟苯虫酰胺产品登记 .....	张峰祖 (4-6)	美国EPA再次获得许可延期解决毒死蜱登记争议 .....	朴秀英 (10-15)
欧盟刑警组织查封190吨非法农药 .....	薄 瑞 (4-10)	欧盟实施新的草甘膦使用措施 .....	袁龙飞 (10-39)
澳大利亚制定农药化学品评估优先列表 .....	张峰祖 (4-15)	中国化工对先正达公司的收购通过了美国安全调查 .....	张 静 (10-43)
美国环保署延迟对农药施药者规定的征求意见稿 .....	陈 秀 (4-40)	欧盟批准溴氰虫酰胺登记 .....	夏 文 (10-48)
美国2015财年农药登记情况 .....	张峰祖 (5-5)	有关三环唑提案提交欧盟仲裁委员会裁决 .....	白孟卿 (11-23)
加拿大计划禁止3种二硫代氨基甲酸酯类农药 .....	郭海霞 (5-9)	EFSA敦促应用新的农化品毒理学资料要求 .....	李 敏 (11-27)
欧盟同意除草剂2,4-D的登记续展 .....	夏 文 (5-20)	欧盟调查陶氏杜邦合并案 .....	薄 瑞 (11-51)
欧洲食品安全局征询农药膳食风险评估意见 .....	李 敏 (5-24)	新西兰澄清草甘膦致癌性 .....	李 敏 (11-59)
更多中国农化公司离开中国市场 .....	周欣欣 (5-46)	企业反对撤销美国氟苯虫酰胺登记的上诉被驳回 .....	张峰祖 (11-65)
中国对农药喷洒无人机的需求增加 .....	夏 文 (5-49)	大多数全球前20农药公司2015年的销售业绩出现下滑 .....	段丽芳 (11-66)
美国EPA 2016/2017财年新有效成分评估计划 .....	张 静 (5-55)	“农药水分散粒剂耐磨性测定方法”国家标准将自 .....	刘 刚 (12-4)
2015年全球植保产品市场下降9% .....	刘一平 (5-61)	2017年5月1日起实施 .....	刘 刚 (12-4)
EU重新批准高效氰戊菊酯 .....	刘一平 (5-62)	欧洲化学品监管局公布了REACH化学品领头注册者名单 .....	段丽芳 (12-36)
加拿大计划限制克菌丹的登记使用 .....	张峰祖 (6-47)	BASF与PAT合作开发新型生物农药技术 .....	徐 军 (12-40)
加拿大计划限制甲萘威的使用 .....	夏 文 (6-51)	拜耳收购孟山都 .....	朴秀英 (12-50)
美国今年主要粮食作物种植面积 .....	薄 瑞 (6-57)	巴斯夫正积极寻求收购目标 .....	胡轩仪 (12-51)
农用化学品研发费用持续上涨 .....	徐 军 (6-58)	全球前六大农化企业变身四大 .....	薄 瑞 (12-52)
美国EPA发现三种杀虫剂对濒危物种造成威胁 .....	徐 军 (6-60)	23项农药产品化工行业标准2017年4月1日起实施 .....	刘 刚 (12-53)
转基因作物种植面积20年来首次下降 .....	胡轩仪 (6-61)		
欧盟有望在6月中旬公布内分泌干扰物标准 .....	李 敏 (7-6)		
2015年中国百强农药企业销售量下降2% .....	张 静 (7-19)		