

灭子又缓释剂的设计与效果考核

广西寄生虫病防治研究所 吴能

本文通过数学的推导，对杀虫剂在环境中降解状况，杀虫剂的半减期，使用剂量与持久效果的关系等加以阐述，指出常用剂型所存在的缺点。同时对杀虫剂的缓释剂型的数学模型、设计要求、影响因素以及测试方法进行讨论。

杀虫剂在环境中的降解

一、杀虫剂降解的数学模型：杀虫剂直接施放到环境以后，由于不同种类和环境差异，各种杀虫剂具有不同的降解速度，但是，其降解过程都是按照化学动力学的一级反应公式进行的〔9〕，

$$\text{即： } Q_t = Q_0 \times e^{-\lambda t} \dots \text{①}$$

Q_0 = 杀虫剂的开始用量， t = 时间

Q_t = 杀虫剂在环境中经过 t 时间后的剩余量，

$-\lambda$ = 消失率， $e = 2.71828 \dots$

$$\text{又由于 } \lambda = 0.693/t_{0.5} \dots \text{②}$$

$t_{0.5}$ = 杀虫剂的半减期，

将②式代入①式，并加整理即可得到

$$\log Q_0 = \log Q_t + \frac{0.3009}{t_{0.5}} \times t \dots \text{③} \quad \text{或}$$

$$\log Q_t = \log Q_0 - \frac{0.3009}{t_{0.5}} \times t \dots \text{④}$$

①式即为杀虫剂在环境中降解的数学模型，③和④式是根据①、②式推导的两个方程，它在使用起来较方便。

二、杀虫剂的半减期：衡量杀虫剂在环境中的持久性，最好的指标就是它们的半减期，它虽然受到外界因素的影响较大，但只要这些因素固定后，半减期也就趋于稳定了。

杀虫剂的半减期，可以通过实验方法测得。只要在不同时间内，测定加入到环境中杀虫剂的剩余量，然后在半对数坐标纸上，以剩余量作纵座标（对数），时间为横座标，标出一条直线，在这条线上即可查出半减期。也可以根据⑤式计算出半减期：

$$t_{0.5} = \frac{0.3009 \times t}{\log Q_0 - \log Q_t} \dots \text{⑤}$$

在设计、考核和比较缓释剂的效果时，杀虫剂的半减期是一项重要的考虑因素。

三、杀虫剂的半减期、使用剂量与持久效果的关系：由④式画出的图形如图1，杀虫剂的持久时间 t 与使用剂量的对数成直线关系。在图中设 Q_t 为有效防制剂量，为了延长有效防制时间，有两个方法，其一，可改变杀虫剂的半减期，使它在环境中降解变慢如图1中的虚线所示， $Q_{01}P_2$ 线的斜率较 $Q_{01}P_1$ 线平缓（ $t_{0.5}$ 增大），所以 $t_2 > t_1$ 。另一法是通过使用剂量，由 Q_{01} 增至 Q_{02} ，也可以使 t_1 延长至 t_2 。

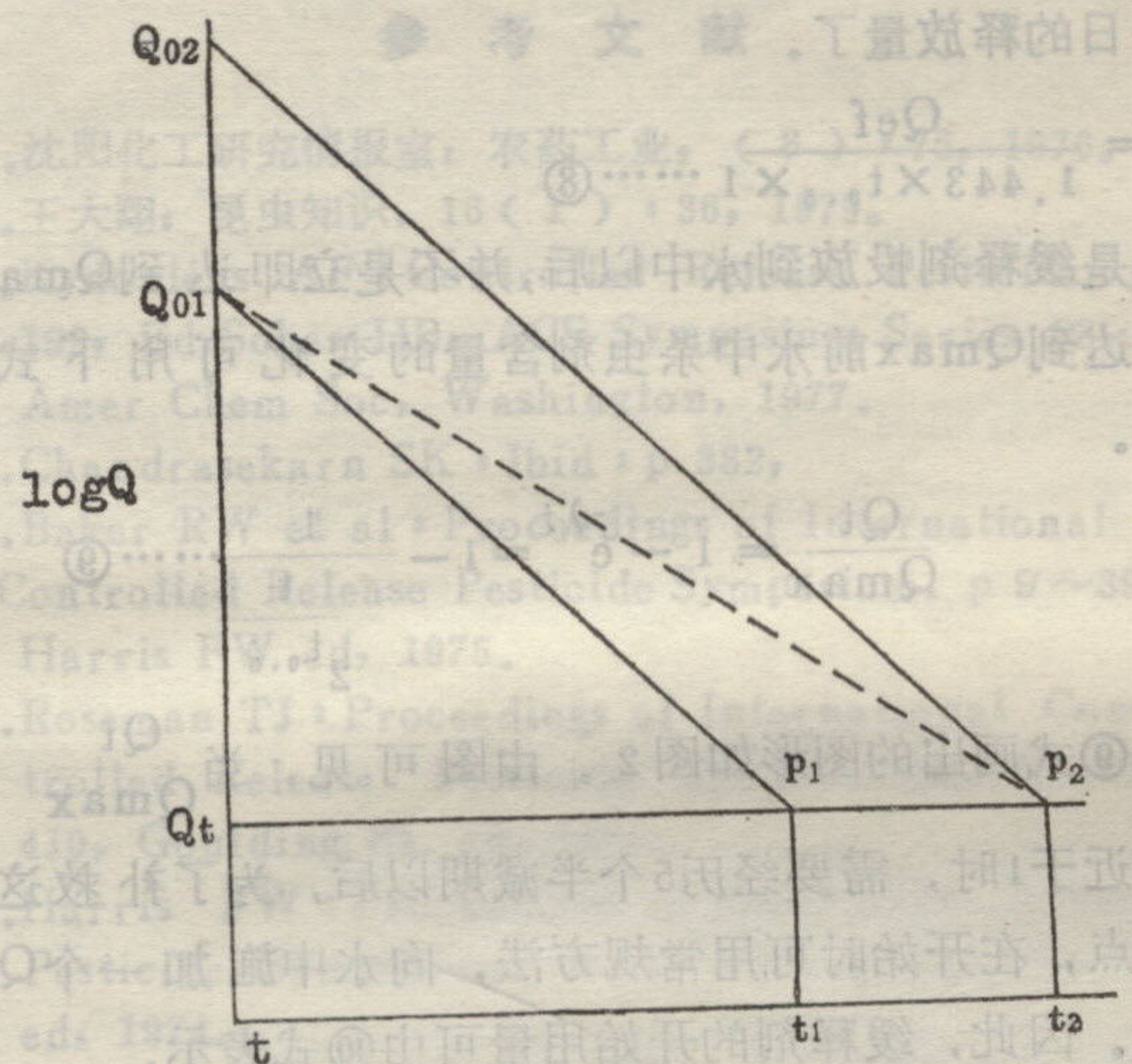


图1 杀虫的半减期、使用剂量与持久时间的关系

在图1中还可以看出：若 Q_t 为最高有效防制剂量，则 Q_t 以上的药量实际上是一项浪费，它既没有起到杀虫作用，而且还对环境造成污染。尤其是在要求维持较长的有效防制时间。这种现象更为严重，这就是采取常用剂型施药的主要缺点。

缓释剂的设计

一、缓释剂的数学模型：如果有一种剂型，它每天的释放量 $-d$ 能控制与①式中的“ $-\lambda$ ”——消失率相等，即设 $d = +\lambda$ ，则 $(-\lambda) + (+\lambda) = 0$
 $e^{(-\lambda + \lambda)t} = e^0 = 1 \therefore Q_t = Q_0 \dots \text{⑥}$

设计一个缓释剂时，应使其释放率恒定，只有当释放率保持为常数时，⑥式才能成立，这种缓释剂方可达到理想的状态。

当一个理想的缓释剂，投放到水中以后，其中有效成分既按照 $-\lambda$ 的规律慢慢消失，也按照 d 的速度进行释放补充。在一定时间后，才能达到平衡状态，平衡后水体中杀虫剂的含量可由下式表示〔8〕：

$$Q_{max} = d \cdot k \cdot t_{0.5} \cdot 1.443 \dots \textcircled{7}$$

Q_{max} = 杀虫剂的最高量， K = 保留系数

d = 杀虫剂的释放率（毫克/日）， $t_{0.5}$ = 半减期保留系数是指在一个定体积的环境中，其介质如水、空气的流动情况，例如在一静止的水体，其 K 值为1，若水是流动的，且流出和流入的水相当总体积的10%，则 $K=0.9$ ，若流动的量相当总体积的30%，则 $K=0.7$ ，以此类推。

在静止的水体中，如要求水中保持杀虫剂的有效浓度为 Q_{ef} ，并令其等于 Q_{max} ，根据⑦式就可算出每日的释放量了。

$$d = \frac{Q_{ef}}{1.443 \times t_{0.5} \times 1 \dots \textcircled{8}}$$

但是缓释剂投放到水中以后，并不是立即达到 Q_{max} ，在达到 Q_{max} 前水中杀虫剂含量的变化可用下式表示。

$$\frac{Qt}{Q_{max}} = 1 - e^{-\lambda t} = 1 - \frac{1}{2^{t/t_{0.5}}} \dots \textcircled{9}$$

由⑨式画出的图形如图2。由图可见，当 $\frac{Qt}{Q_{max}}$ 接近于1时，需要经历5个半减期以后，为了补救这个缺点，在开始时可用常规方法，向水中施加一个 Q_{ef} 量。因此，缓释剂的开始用量可由⑩式表示。

$$d_0 = \frac{Q_{ef}}{1.443 \times t_{0.5} \times K} + Q_{ef} \dots \textcircled{10}$$

若需要维持水中有效剂量（ Q_{ef} ）达到 t 天，则计算杀虫剂的总用量时，只要将⑩式第一项乘以 t ，再经整理如式⑪

$$dt = \left(\frac{t}{1.443 \times t_{0.5} \times K} + 1 \right) \times Q_{ef} \dots \textcircled{11}$$

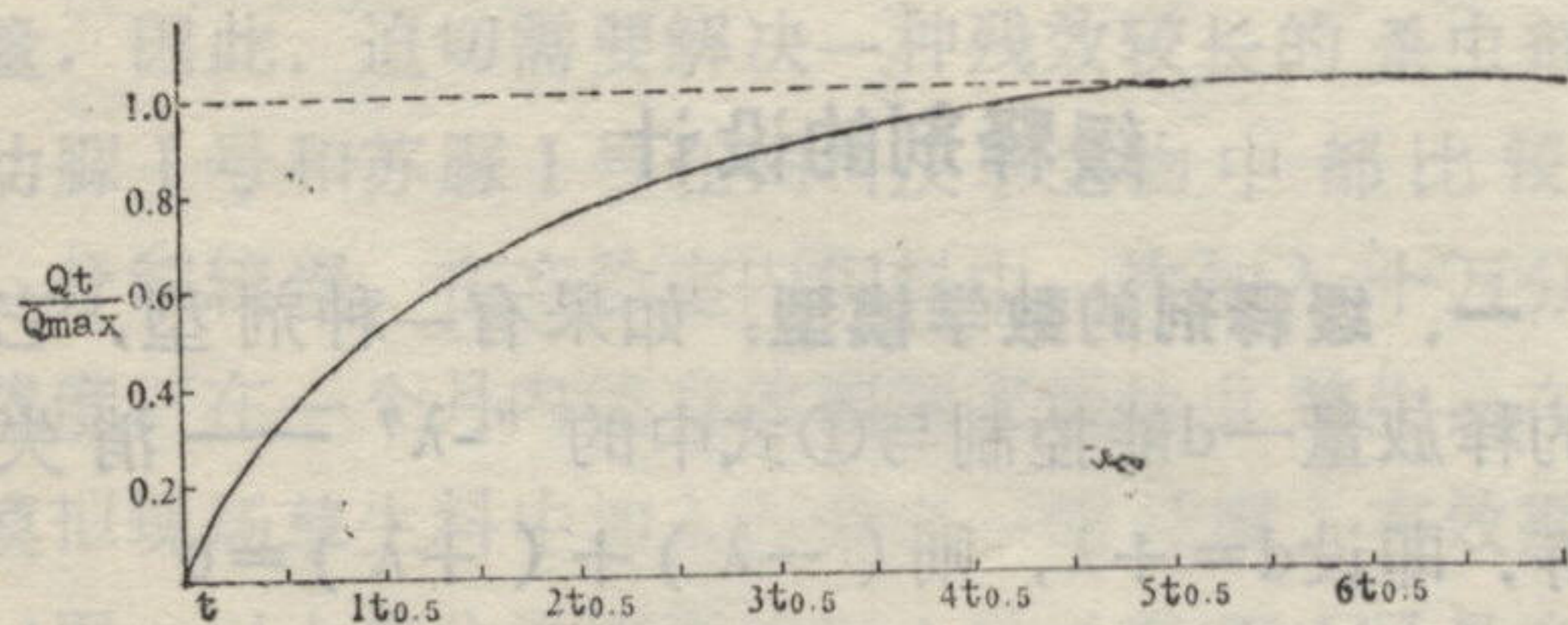


图2 杀虫剂含量增长的情况

现通过具体例子来比较缓释剂与常规剂型用药量的差异。例如在一个 $10m^3$ 静止的积水中，某杀虫剂的

LC_{50} 为0.2ppm，该药的半减期为10天，如需要维持水中杀虫剂浓度为0.2ppm达50、100天，问用常规剂型或缓释剂各需要杀虫剂若干？

解： $10m^3$ 的水，浓度为0.2ppm时，则药剂开始用量为2克。先用③式计算常规喷洒的量。

$$\log Q_{50} = \frac{0.3009}{10} \times 50 + \log 2 = 1.8056$$

$$\therefore Q_{50} = 64 \text{克} \quad \text{同理} \quad Q_{100} = 2042 \text{克}$$

再用⑪式计算缓释法的总用药量

$$d_{50} = \left(\frac{50}{1.443 \times 10 \times 1} + 1 \right) \times 2 = 8.93 \text{克}$$

$$\text{同理} \quad d_{100} = 15.86 \text{克}$$

二、缓释剂的种类及其释放率：杀虫剂的缓释剂型国内已有综述文献介绍〔1,2〕，其中以利用物理方法制成的缓释剂较方便，例如用膨涨珍珠岩、木块等载体使吸附杀虫剂，然后投放到水中，即属这种类型。但是用物理方法制成的缓释剂中，只有微胶囊和包装型的缓释剂，其释放率成为常数，而其它浸泡吸附型的释放率是随时间而变的。因此，在理论上就不可能达到一个理想的缓释状态。

微胶囊和包装型缓释剂的释放率为〔3~7〕：

$$J = \frac{ADK\Delta C}{H} \dots \textcircled{12}$$

J = 释放率（重量/单位面积/单位时间）

A = 膜（包装用）的表面积， H = 膜的厚度

D = 杀虫剂在水中的扩散系数

K = 杀虫剂在膜和水中的分配系数

ΔC = 膜内外杀虫剂的浓度差

式中 D, K, H 均为常数，膜内外杀虫剂的浓度差很大，也可视为常数。因此，只要控制膜的总面积，就可以控制杀虫剂的释放量了。作为包装材料的塑料薄膜，最好选用有机物质容易通透，而水不易通透的材料，如聚乙烯、氯化或磺化聚乙烯、聚氯乙烯、偏聚氯乙烯等。塑料膜对杀虫剂的通透性受温度的影响很大，但是，由于温度对塑料的通透性和杀虫剂的降解正好呈相反的影响。因此，环境中的温度变化，对⑦式的影响就不太明显了，若能选出 $20 \sim 34^\circ C$ 时使⑦式中的 $d \times t_{0.5} = \text{常数}$ 的杀虫剂和包装材料制成缓释剂，则更为理想。

三、缓释剂的效果考核：考核或比较几种杀虫剂的效果时，不能仅仅用有效防制时间的长短来衡量，因为持效的长短是受到使用剂量、杀虫剂的半减期的影响，它往往不能表示出缓释的效果。所以建议用以下

的方法考核。

1. 计算理论持效时间：首先应了解所用的杀虫剂在指定环境中的半减期及其对防制对象的 LC_{50} 。(为了生物测定时取得稳定的结果,最好以 LC_{50} 计算),然后用③、⑪式分别算出相应的理论持效时间,再与实际观察值进行比较。

例：有一吸附型缓释剂,其载体吸附了40%的杀虫剂0.4克,在5升水中可以维持90天的灭蚊效果,试问这种剂型有无发挥缓释作用?

解：设该杀虫剂在水中的 $t_{0.5}=30$ 天, $LC_{50}=0.1$ ppm,则由题知,加入水中的杀虫剂总量为： $0.4 \times 40\% = 0.16$ 克=160,000微克,在5升水中维持0.1ppm时只需要5,000毫升 $\times 0.1$ 微克/毫升ppm=500微克,由160,000微克降至500微克时,根据③可算出用通常喷洒法需经250天,根据⑪式算出理想的缓释法需经13,809天,现在实际结果仅90天,说明本剂型远远没有发挥缓释作用,甚至比常规喷洒法还短,造成这种现象的主要原因是由于被载体吸附的杀虫剂没有能全部释放出来之故,如果实际观察的持效时间,介于两种理论值之间,则说明已起到缓释作用。凡实际的持效时间与缓释法的t值之比越近于1,其效果也越好。

2. 测定缓释剂释放率的稳定性：一个理想的缓释剂型,在恒温条件下,其释放率也应稳定少变。要比较几种缓释剂的释放性能时,可将其置于流动的水中,定期地测定其释放率。当测定时,先将其置于恒温的水中,让杀虫剂释放出来,再测定水中杀虫剂的含量,并算出其释放率。将各次释放率进行统计计算,凡变异系数越小越好。

3. 测定水中杀虫剂的浓度：一个静止的水体,

如经理想的杀虫缓释剂处理后,水中杀虫剂的含量应基本维持一条平线如图2,如果水中杀虫剂浓度的变化是按照图1,或④式进行,则没有起到缓释作用。假若水中杀虫剂浓度的变化介于二者之间,说明此剂型虽已发挥了缓释作用,但尚有待改进之处。

至于杀虫剂测定方法,可采取适当的化学、生物或仪器方法进行。

结 语

以上介绍了杀虫剂在环境中的降解动力学与缓释剂的数学模型,这项工作Lewis等[9]已有报道,但本文所引用和推导公式6~11,却比Lewis所引证的数学模型更易理解和符合实际情况。

参 考 文 献

1. 沈阳化工研究情报室：农药工业, (3) : 75, 1976.
2. 王大翔：昆虫知识, 16(1) : 36, 1979.
3. Kydonieus AF : Controlled Release Pesticide, p 152, Ed Scher HB, ACS Symposium Series 53, Amer Chem Soc, Washington, 1977.
4. Chandrasekarn SK : Ibid : p 382,
5. Baker RW et al : Proceedings of International Controlled Release Pesticide Symposium, p 9~39, Harris FW ed, 1975.
6. Roseman TJ : Proceedings of International Controlled Release Pesticide Symposium, p 403~410, Goulding RL ed, 1977.
7. Harris FW : Proceedings of Controlled Release Pesticide Symposium, 8.1~8.6, Cardarelli NF ed, 1974.
8. 《工业毒理学实验方法》编写组：工业毒理学实验方法, 66页, 上海科技出版社, 1977.
9. Lewis DH et al : 同文献3, p1.

炉霍县布鲁氏菌牛7型一例的分离报告

四川省甘孜州卫生防疫站 炉霍县卫生防疫站

炉霍县兽医站

我们于1981年3~4月收集牛流产胎14个,分离出6株布鲁氏菌,经鉴定第4号流产胎牛分离的布氏菌为牛7型,这是我国首次报告。

在布氏菌病血清学阳性率高的宗塔公社,收集流产胎牛,取其胃液、肝肺、脾肾、心血四份材料接种于肝浸液琼脂斜面培养基,分别在普通环境和二氧化碳环境中 37°C 培养。有12管在二氧化碳环境内4天

出菌,有12管是加马血清二氧化碳培养3天出菌,普通环境培养未出菌。

分离出的6株布氏菌送四川省卫生防疫站和医科院流研所反复鉴定,其中一株(分别从胃液、肝肺、肾脾分离出)确定为牛7型。这对布病的防治具有一定的意义。