



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03139971.1

[43] 公开日 2004 年 2 月 11 日

[11] 公开号 CN 1473468A

[22] 申请日 2003.7.28 [21] 申请号 03139971.1
[71] 申请人 华南农业大学
地址 510642 广东省广州市天河区五山华南
农业大学
[72] 发明人 曾鑫年 韩建勇

权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 白花丹素杀螨剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种天然杀螨剂，尤其是白花丹素为活性成分的杀螨剂原药及其制剂的制法。本发明用有机溶剂提取植物中的白花丹素，所得白花丹素原药，加入一定比例的溶剂或填料以及其它农药助剂或其它杀螨剂，进行剂型加工，制得乳油、可湿性粉剂或其杀螨复配剂。可以用于防治农作物各种螨类，具有良好的杀成螨、杀螨卵和产卵抑制活性。它属于生物农药，具有环保、安全、高效等特点。其原料价廉易得，生产方法简便，成本低。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 以白花丹素为活性成分的杀螨制剂，其特征在于以白花丹素原药为主要原料，加入溶剂，或填料以及其他农药助剂，可制得白花丹素乳油制剂、可湿性粉剂或其杀螨复配剂。白花丹素含量按重量计为 0.1%—80%，其余是助剂。

2. 根据权利要求书 1 所说的白花丹素乳油制剂，其特征在于：按重量计含 0.1—80%白花丹素，

1—30%乳化剂，乳化剂为斯潘 SPAN 系列、吐温、烷基硫酸钠、烷基苯磺酸盐类 中的任一种或多种；

5—40%有机溶剂，有机溶剂为苯、二苯、萘烷、丁酮或石油馏出物中的任一种；

1—20%稳定剂，稳定剂可以是环氧化植物油如环氧化亚麻油、环氧化豆油 中的任一种或多种；

0—10%增效剂，增效剂可以是增效醚、增效砒、碳酸烷基酯、氯化脂肪、植物油 中的任一种或多种；

0—2%防腐剂，防腐剂可以是活性炭、碱土金属中的任一种或多种；

0—25 %穿透剂；穿透剂可以是月桂氮卓酮、JFC-2、脂肪次磺酸钠类 中的任一种或多种；

其它助剂包括 PH 值调节剂、防晒剂的含量为 0—1%，PH 值调节剂是氢氧化钠、醋酸中的任一种或多种；防晒剂是蓖麻油、当归油中的任一种或多种；

各组分的总和为 100%。

3. 根据权利要求书 1 所说的白花丹素可湿性粉剂，其特征在于按重量计含白花丹素为 0.5—80%；

润湿剂为 3—20%，润湿剂可以是茶枯、皂角、月桂醇聚氧乙烯基醚硫酸钠、吐温、辛基酚聚氧乙烯基醚、木质素磺酸盐、烷基苯磺酸盐、拉开粉、多山梨醇酯 中的任一种或多种；

分散剂的含量为 3—20%，分散剂可以是亚硫酸纸浆废液及其干涸物、烷基磺酸盐、聚氧乙基醚磺酸盐、二异丙基磷酸盐、萘磺酸盐、羧甲基纤维素钠 中的任一种或多种；

填料的含量为 10—60%，填料可以是陶土、高岭土、硅藻土、膨润土、滑石粉 中的任一种或多种；

渗透剂的含量为 0—10%，渗透剂可以是润湿渗透剂 T、JFC 中的任一种或多种；

其它助剂含量为 0—10%，包括防结块剂、防腐剂，

各组分的总和为 100%。

4. 根据权利要求书 1 所说的白花丹素杀螨复配剂，其特征在于白花丹素与其它高效低毒杀螨活性成分按 25：1—50 的比例，进行复配，这些高效低毒杀螨活性成分是哒螨酮、齐墩螨素、双甲脒、克螨特、氟螨脲、灭螨猛、噻螨酮、苯螨特、克杀螨、溴螨酯、四螨嗪、酚螨酯、杀螨酯和抗螨唑，复配可以是白花丹素杀螨剂制剂与 1 种或多种上述杀螨剂制剂的现配使用，也可以是用上述 1 种或多种杀螨活性成份与白花丹素的复配乳油或可湿性粉制剂。

5. 白花丹素原药的制备, 其特征在于将含有白花丹素的植物材料干燥粉碎, 过 40 目筛, 加入 10 倍量 (V/W) 的有机溶剂, 于室温下浸提 1~3 天, 中间经常搅拌, 过滤取滤液。重复 3-4 次。将植物体内的白花丹素浸提完全后, 滤液合并, 用旋转减压蒸发法进行浓缩得浓缩液。于浓缩液中加入 5 倍量 (V/V) 的有机溶剂与水混合液, 有机溶剂与水比例为 1:1 混合, 然后再加入等量石油醚, 分液萃取, 连续 3 次。将石油醚层分出后, 减压、浓缩得提取物为白花丹素原药, 为棕黄色浸膏。或将白花丹属植物粉碎, 用多功能提取仪加入甲醇提取 1~3 次, 每次 2~4 小时, 合并提取液并减压蒸发至干, 得褐色浸膏, 用等量石油醚液分配萃取提取物, 制得原药。

6. 根据权利要求书 5 所说的白花丹素原药制备, 其特征在于所说含有白花丹素的植物为白花丹属植物种类, 包括白花丹 *Plumbago zeylanica*, 蓝雪花 *Plumbago capensis*, *Plumbago coerulea*, *Plumbago europea*, *Plumbago indica*, 也可以是茅膏菜科 *Drosera* 属植物, 包括线叶菜膏莫须有 *D. anglica*, 锦地罗 *D. burmannii*, 长叶茅膏菜 *D. indica*, 长柱茅膏菜 *D. oblongifolia*, 菜膏菜 *D. peltata*, 圆叶茅膏菜 *D. rotundifolia* L. 叉梗茅膏莫须有 *D. rotundifolia* var *furcata*, 匙叶茅膏菜 *D. spatulata*, 宽苞茅膏菜 *D. spatulata* var. *loureirii*, *D. auriculata*, *D. binata*, *D. capensis*, *D. cistiflora* L., *D. intermedia*, *D. intermedia*, *D. longifolia*, *D. whitakeri*, *D. ramiflora*, 植物材料还可以是 *Ceratostigma* 属植物 *Ceratostigma willmottianum*, *Limonium* 属植物 *Limonium carolinianum*, *Statice* 属

植物 *Statice limonium*, 其它植物 *Aldrovanda vesiculosa*、*Dionaea muscipula*, *Drosophyllum lusitanicum* 也可作为白花丹素的原料来源。

7. 根据权利要求书 5 所说的白花丹素原药制备, 其特征在于所说有机溶剂为: 甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、二甲苯、乙烷、石油醚、0 号柴油。

白花丹素杀螨剂及其制备方法

技术领域

本发明属于农药，具体来说属于以白花丹素为活性成分的杀螨剂。

技术背景

常用的杀螨剂大都是神经毒剂和几丁质抑制剂，许多杀螨剂都只对害螨生活史的某一生长阶段有效，有的只杀成螨不杀螨卵，有的只杀螨卵不杀成螨。杀螨谱广、速效性和持效性优良、不易产生抗性、对农作物安全的品种很少。由于多年使用化学防治，螨类已经对包括哒螨酮在内的许多优良的杀螨剂产生了较高的抗性，此外象三氯杀螨醇、辛硫磷和敌杀死在二点叶螨的卵期处理，对成螨的产卵量还有明显的刺激作用。由于传统农药的抗性和毒性问题，社会和公众对高选择性和高效农药的呼声越来越高，生物源农药由于其安全、高效、无残毒等特点，被公认为是未来农药发展的方向。植物源农药属于生物农药一类，近些年来正日益成为研究和开发的热点，成效令人瞩目。植物是生物活性化合物的天然宝库，许多成分具有杀虫、杀螨、杀菌、除草等作用。白花丹素是白花丹科（Plumbaginaceae）和茅膏菜科（Droseraceae）等植物中的主要成分之一，又名白花丹精、白花丹醌、石苻蓉萘醌、蓝雪素、矾松素，英文名为 plumbagin，化学名称为 5-

羟-2-甲基-1, 4-萘醌, 资料表明该化合物具有抗细菌、抗真菌效果, 并被用于抗癌和抗艾滋病感染研究。以白花丹素作为杀螨和杀螨卵等生物活性国内外迄今未见有过报道。

技术内容

本发明的目的是提供一种含有白花丹素的杀螨剂原药及其制剂的制备方法。

发明人经过对白花丹 *Plumbago zeylanica* L. 植物中化学成分的研究, 确定白花丹植物提取物具有良好的杀螨、杀螨卵作用, 对成螨的产卵有一定的抑制作用, 研究表明白花丹提取物中的杀螨有效成分为白花丹素, 白花丹素 1mg/ml 浓度处理, 对柑桔全爪螨的杀螨率和杀螨卵率均达 100%, 24 小时和 48 小时的产卵抑制指数 (产卵抑制指数 = (对照产卵数 - 处理产卵数) / (对照产卵数 + 处理产卵数)) 达 0.906 和 0.852。

本发明的植物杀螨剂通过以下技术方案实现:

以白花丹素为活性成分的杀螨剂, 用有机溶剂提取植物中的白花丹素, 所得白花丹素原药, 加入一定比例的溶剂或填料以及其他农药助剂, 进行剂型加工, 可制得乳油制剂、可湿性粉剂或其杀螨复配助剂。白花丹素含量按重量计为 0.1%—80%, 其余是助剂。

1、以白花丹素为活性成分的杀螨剂。

①白花丹素乳油制剂, 按重量计含 0.1—80% 白花丹素, 5—40% 有机溶剂, 有机溶剂为苯、二苯、萘烷、丁酮或石油馏出物中的任一种。

1—30%乳化剂，乳化剂为斯潘 SPAN 系列、吐温、烷基硫酸钠、烷基苯磺酸盐类等中的任一种或多种；

1—20%稳定剂，稳定剂可以是环氧化植物油如环氧化亚麻油、环氧化豆油等中的任一种或多种；

0—10%增效剂，增效剂可以是增效醚、增效砒、碳酸烷基酯、氯化脂肪、植物油等中的任一种或多种；

0—2%防腐剂，防腐剂可以是活性炭、碱土金属中的任一种或多种；

0—25 %穿透剂；穿透剂可以是月桂氮卓酮、JFC-2、脂肪次磺酸钠类等中的任一种或多种；

其它助剂包括 PH 值调节剂、防晒剂的含量为 0—1%，PH 值调节剂是氢氧化钠、醋酸中的任一种或多种；防晒剂是蓖麻油、当归油中的任一种或多种；

各组分的总和为 100%（重量）。

②白花丹素可湿性粉剂按重量计含白花丹素为 0.5—80%；

润湿剂为 3—20%，润湿剂可以是茶枯、皂角、月桂醇聚氧乙烯基醚硫酸钠、吐温、辛基酚聚氧乙烯基醚、木质素磺酸盐、烷基苯磺酸盐、拉开粉、多山梨醇酯等中的任一种或多种；

分散剂的含量为 3—20%，分散剂可以是亚硫酸纸浆废液及其干涸物、烷基磺酸盐、聚氧乙基醚磺酸盐、二异丙基磷酸盐、萘磺酸盐、羧甲基纤维素钠等中的任一种或多种；

填料的含量为 10—60%，填料可以是陶土、高岭土、硅藻土、膨

润土、滑石粉等中的任一种或多种。

渗透剂的含量为 0—10%，渗透剂可以是润湿渗透剂 T、JFC 等中的任一种或多种；

其它助剂含量为 0—10%，包括防结块剂、防腐剂等。

各组分的总和为 100%。

③白花丹素杀螨剂复配剂，白花丹素与其它高效低毒杀螨活性成分按 25：1—50 的比例，进行复配使用可以有显著增效的作用。这些高效低毒杀螨活性成分可以是哒螨酮、齐墩螨素、双甲脒、克螨特、氟螨脒、灭螨猛、噻螨酮、苯螨特、克杀螨、溴螨酯、四螨嗪、酚螨酯、杀螨酯和抗螨唑等。复配可以是白花丹素杀螨剂制剂与 1 种或多种上术杀螨剂制剂的现配使用，也可以是用上述 1 种或多种杀螨活性成份与白花丹素复配的乳油或可湿性粉制剂。

2、白花丹素原药的制备，将含有白花丹素的植物材料干燥粉碎，过 40 目筛，加入 10 倍量（V/W）的有机溶剂，于室温下浸提 1~3 天，中间经常搅拌，过滤取滤液。重复 3-4 次。将植物体内的白花丹素浸提完全后，滤液合并，用旋转减压蒸发法进行浓缩得浓缩液。于浓缩液中加入 5 倍量（V/V）的有机溶剂与水混合液，有机溶剂与水比例为 1：1 混合，然后再加入等量石油醚，分液萃取，连续 3 次。将石油醚层减压、浓缩得提取物为白花丹素原药，为棕黄色浸膏。或将白花丹属植物粉碎，用多功能提取仪加入甲醇提取 1~3 次，每次 2~4 小时，合并提取液并减压蒸发至干，得褐色浸膏，用等量石油醚液分配萃取提取物，制得原药，所得提取物原药用液相色谱法检测

白花丹素含量可达 50%以上。

所说的白花丹属植物种类, 包括白花丹 *Plumbago zeylanica*, 蓝雪花 *Plumbago capensis*, *Plumbago coerulea*, *Plumbago europea*, *Plumbago indica* 等, 也可以是茅膏菜科 *Drosera* 属植物, 包括线叶菜膏莫须有 *D. anglica*, 锦地罗 *D. burmannii*, 长叶茅膏菜 *D. indica*, 长柱茅膏菜 *D. oblongeolata*, 菜膏菜 *D. peltata*, 圆叶茅膏菜 *D. rotundifolia* L. 叉梗茅膏莫须有 *D. rotundifolia*. var *furcata*, 匙叶茅膏菜 *D. spatulata*, 宽苞茅膏菜 *D. spatulata* var. *loureirii*, *D. auriculata*, *D. binata*, *D. capensis*, *D. cistiflora* L, *D. intermedia*, *D. intermedia*, *D. longifolia*, *D. whitakeri*, *D. ramientacea* 等, 植物材料还可以是 *Ceratostigma* 属植物 *Ceratostigma willmottianum* 等, *Limonium* 属植物 *Limonium carolinianum* 等, *Statice* 属植物 *Statice limonium* 等, 其它植物 *Aldrovanda vesiculosa*、*Dionaea muscipula*, *Drosophyllum lusitanicum* 等也可作为白花丹素的原料来源。

所说的有机溶剂为: 甲醇、乙醇、丙酮、乙酸、乙酯、苯、甲苯、二甲苯、乙烷、石油醚、0 号柴油。

本发明的以白花丹素为活性成分的植物杀螨剂是一种新型的杀螨剂, 可以用于防治园艺、农业等场所的害螨危害, 具有良好的杀成螨、杀螨卵和产卵抑制活性。同时它属于生物农药, 环保、安全。

本发明的杀螨剂原料价廉易得, 生产方法简便, 成本低、药效好, 具有良好的社会效益、生态效益和经济效益。

实施例 1：20%白花丹素乳油制法

取一定量白花丹素原药，根据白花丹素的含量加入适量二甲苯和占总重量 10%的农乳 0201B。使得白花丹素的含量占总重的为 20%。混合搅拌均匀，检验质量合格后，即可得到 20%的白花丹素乳油。稀释 1000 倍，对番茄上神泽氏叶螨 1 天后的田间防效为 90%。

实施例 2：白花丹素与哒螨酮复配混剂乳油制法

取一定量白花丹原药和哒螨酮原药，按 1：1 的比例（有效成分重量比）混合，加入适量二甲苯和占总重量 10%的农乳 0201B，使得混剂的含量占总重的 20%。混和搅拌均匀，检验质量合格后，即可得到 20%的白花丹素和哒螨酮剂乳油。稀释 4000 倍后对番茄上神泽氏叶螨 1—3 天的田间防效均达 100%。

杀螨和杀卵活性的毒力的测定

杀螨毒力和测定方法综合参考 FAO 叶片残毒法和刘玉美（1995）方法。设计采用叶片涂药法。田间采集新鲜未喷酒农药的柑桔（砂糖桔）叶片，用棉花蘸取自来水擦洗叶片，去除天敌和其它杂物，晾干后先在叶背上划出约 2 cm^2 区域，将药剂用丙酮配成 5—6 个浓度，用微量注射器将配好的药剂吸取 $10\text{ }\mu\text{ l}$ ，涂布在所划定的区域内，待溶剂挥发至干后，将柑桔叶片正面朝下覆盖在内垫吸水棉花的培养皿中，两端用湿棉花覆盖，加水至饱和，阻止螨逃逸。每叶接入活泼雌成螨 20 头以上，每处理重复 4 次。然后将培养皿置于温度为 25 ± 1

℃，相对湿度为 $70 \pm 10\%$ 的养虫室中，保持连续光照。分别于 12 小时和 24 小时后检查死亡率，以软毛笔触动螨体，螨不能爬行 1 个体长距离为死亡标准，计算校正杀螨率并计算 LC_{50} 和毒力回归方程。

杀卵作用 LC_{50} 的测定方法参考 IRAC (2000) 方法，将提取物配成 5—6 个浓度，将去除成螨而仅粘螨卵的柑桔叶片在药液中浸渍处理 5s，进行杀卵测试，螨卵以 10 天仍不孵化为死亡标准，计算校正杀卵率，并计算 LC_{50} 和毒力回归方程。

产卵抑制活性的测定

参照杀螨和杀卵活性的毒力测定方法，用微量注射器在叶背涂布药液，挥发干溶剂后，将柑桔叶片正面朝下覆盖在内垫吸水棉花的培养皿中，两端用湿棉花覆盖，加水至饱和。然后接入 20 头活泼雌成螨，统计 12 小时和 24 小时内的产卵量。按（式 1）计算产卵抑制指数和产卵抑制率，并根据产卵抑制率计算产卵抑制中浓度。

$$\text{产卵抑制指数} = \frac{\text{对照产卵数} - \text{处理产卵数}}{\text{对照产卵数} + \text{处理产卵数}} \dots\dots\dots \text{(式 1)}$$

田间药效试验方法

取适量的哒螨酮原药和白花丹素原药以及二者的复配混剂（质量比为 1：1），加入约 10% 乳化剂和适量有机溶剂，配制成有效成分为 20% 的乳油制剂，哒螨酮由于溶解度的原因配成 10% 的乳油制剂，做田间药效试验。

田间药效试验选择在螨口密度较高的番茄地做，地点为华南农业大学园艺农场，叶螨种为神泽氏叶螨。哒螨酮制剂稀释 2000 倍（哒

螨酮浓度 50 μ g/ml) 两个水平, 按不同药剂分为 4 个小区, 设一株番茄为一个重复, 每药剂处理 3 个重复, 每个重复 5 片叶, 药前调查螨口基数, 用 MATABI 型背负喷雾器喷雾, 喷雾至叶片开始滴水为止, 分别于药后 1 天、3 天和 7 天调查残活螨数, 按 (式 2) 和 (式 3) 分别计算螨口减退率和防效。

螨口减退率 (%) = $\frac{\text{处理前活螨数}-\text{处理后活螨数}}{\text{处理前活螨数}} \times 100 \cdots \cdots (\text{式 } 2)$

防治效果 (%) = $\frac{\text{处理区螨口减退率}-\text{对照区螨口减退率}}{1-\text{对照区螨口减退率}} \times 100 \cdots (\text{式 } 2)$

试验结果

0.001g/ml 白花丹素对柑桔全爪螨的生物活性

处理药剂	24h		48h		平均杀卵率 ±SE (%)
	杀螨率 ±SE (%)	产卵抑制 指数	杀螨率 ±SE (%)	产卵抑制 指数	
白花丹素	83.15±5. 83	0.906	84.81±5. 61	0.852	100.00±0. 00
CK	0.00±0. 00	—	0.00±0. 00	—	2.34±0. 82

白花丹素的杀成螨和杀螨卵毒力测定结果

(2003.2, 广州)				
白花丹素	LC ₅₀ (mg/ml)	LC ₅₀ (95%置信区间)	毒力回归方程 (Y=a+bx)	相关系数 (R)
12h 毒力	0.71	0.68-0.73	Y=7.3899+15.7427x	0.9375**
24h 毒力	0.67	0.64-0.69	Y=7.6206+14.8524x	0.9862**
杀卵毒力	0.66	0.58-0.75	Y=5.5562+3.0567x	0.9627**

注：相关系数后标**者，表示在 a=0.01 水平显著。

田间药效试验结果

(2003.5, 广州)									
处理	处理浓度 (μ g/ml)	蚜口基数 (头)	1 d		3 d		7 d		防效 (%)
			蚜口减退率 (%)	防效 (%)	蚜口减退率 (%)	防效 (%)	蚜口减退率 (%)	防效 (%)	
啶白混剂	50	914	100.00 $\pm$ 0.00a	100.00	100.00 $\pm$ 0.00a	100.00	86.80 $\pm$ 3.80b	86.10	
白花丹素	1000	1545	98.99 $\pm$ 0.69ab	98.56	90.61 $\pm$ 3.17a	88.60	—	—	
白花丹素	200	1360	93.00 $\pm$ 4.03b	90.00	67.87 $\pm$ 7.18b	62.80	36.48 $\pm$ 17.36b	33.09	
CK (清水)	—	1268	29.98 $\pm$ 1.56c	—	17.63 $\pm$ 9.48c	—	5.06 $\pm$ 11.32c	—	

注：1、喷药后第18小时、24小时分别有雷阵雨，总雨量>50 mm，之后天气维持多云及晴天，气温在25—32℃之间，风力<3级。
2、药后7d白花丹素A处理的植物叶片干枯，无数据。
3、药后1d结果由于小雨，调查时间为药后38h结果。
4、数列后标相同字母者，表示差异不显著（DMRT法，a=0.05）
5、啶白混剂为啶虫脒与白花丹素按有效成分质量比1：1混合物。