 **学校代码：10481**

 **学 号：**

 **密 级：**

 **分 类 号：**



**硕士学位论文**

**环保型农用喷洒油的研制与应用**

6条线需左右对齐

 专业学位类别 工程硕士

 专业学位领域 生物工程

 作 者 姓 名 韩巧丽

 导师姓名 杨建伟 教授

 毛润乾 研究员

 完成时间 2017年12月

**A Thesis Submitted to**

**Nanyang Normal University for Master Degree**

 **Development and application of environment friendly agricultural spray oil**

**By Qiaoli Han**

**Supervisor: Prof. Jianwei Yang; Prof. Runqian Mao**

**December, 2017**

**南阳师范学院**

本页置于正面，即奇数页面

**学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下完成的，所有数据真实可靠。研究工作所取得的成果和相关知识产权属南阳师范学院所有。除已注明部分外,论文中不包含其他人已经发表过的研究成果，也不包含本人为获得其它学位而使用过的内容。对本文的研究工作提供过重要帮助的个人和集体均已在论文中明确说明并致谢。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 　 签名日期： 年 月 日

**学位论文版权使用授权书**

本学位论文作者完全了解 南阳师范学院 有权保留并向国家有关部门或机构递交本论文的印刷本和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权 南阳师范学院 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用于本授权书）

本学位论文属于：

□保密,在 年解密后适用本授权书。

□不保密。

需双导师签名

作者签名： 导师签名：

签名日期： 年 月 日 签名日期： 年 月 日

目 录

[摘 要 I](#_Toc498118994)

目录置于正面，即奇数页面。目录2个字：黑体四号，中间空一个字。

目录排版要求：一级和二级标题字体用黑体小四，三级标题用宋体小四，四级以上标题不要放在目录中。

目录中数字全部用小四号、Times New Roman，行距固定值24磅，序号与标题之间空半个。

[Abstract IV](#_Toc498118995)

[第一章 综述 1](#_Toc498118996)

[1.1 环保型农用喷洒油概念 1](#_Toc498118997)

[1.2 环保型农用喷洒油的剂型 1](#_Toc498118998)

[1.3 环保型农用喷洒油助剂 1](#_Toc498118999)

[1.4 环保型农用喷洒油的基础油 1](#_Toc498119000)

[1.4.1 植物油基础油 1](#_Toc498119001)

 [1.4.2 矿物油基础油 2](#_Toc498119001)

[1.5 环保型农用喷洒油作用机理 3](#_Toc498119003)

[1.5.1 杀虫机理研究 3](#_Toc498119004)

[1.5.2 杀菌机理研究 4](#_Toc498119005)

[1.5.3 增效作用机理研究 4](#_Toc498119006)

[1.6环保型农用喷洒油的安全性 4](#_Toc498119007)

[1.6.1 对人畜的安全性 4](#_Toc498119008)

[1.6.2 对天敌的安全性 5](#_Toc498119009)

[1.6.3 对环境的安全性 5](#_Toc498119010)

[1.7 环保型农用喷洒油应用 6](#_Toc498119011)

[1.7.1 在虫害防治中的应用 6](#_Toc498119012)

[1.7.2 在病害防治中的应用 6](#_Toc498119013)

[1.7.3 增效作用中的应用 6](#_Toc498119014)

[1.8 研究目的和意义 7](#_Toc498119015)

[第二章 环保型农用喷洒油配方筛选 8](#_Toc498119016)

[2.1 试验材料](#_Toc498119017) 8

[2.1.1 环保型农用喷洒基础油](#_Toc498119018) 8

[2.1.2 乳化剂 8](#_Toc498119019)

[2.1.3 其他试剂与仪器 8](#_Toc498119020)

[2.2 试验方法 8](#_Toc498119021)

[2.2.1 标准硬水配制 8](#_Toc498119022)

[2.2.2 不同HLB值的表面活性剂体系配制 9](#_Toc498119023)

[2.2.3 环保型农用喷洒油基础油HLB值测定 9](#_Toc498119024)

[2.2.4 环保型农用喷洒油配方筛选 1](#_Toc498119025)0

[2.3 结果与分析 1](#_Toc498119026)1

[2.3.1 环保型农用喷洒油基础油HLB值测定结果 1](#_Toc498119027)1

[2.3.2 矿物油乳剂配方筛选 1](#_Toc498119027)1

[2.3.3 生物柴油乳剂配方筛选 1](#_Toc498119028)1

[2.3.4 地沟油乳剂配方筛选 1](#_Toc498119029)2

[2.3.5 棕榈油乳剂配方筛选 1](#_Toc498119030)2

[2.3.6 三油酸甘油酯（97%）乳剂配方筛选 1](#_Toc498119031)3

 [2.3.7 三油酸甘油酯（60%）乳剂配方筛选 1](#_Toc498119032)3

[2.4 小结与讨论 1](#_Toc498119033)4

[第三章 环保型农用喷洒油剂的抑菌作用 1](#_Toc498119034)6

[3.1 材料和方法 1](#_Toc498119035)6

[3.1.1 供试药剂 1](#_Toc498119036)6

[3.1.2 供试病原菌](#_Toc498119037) 16

[3.1.3 培养基配方 1](#_Toc498119038)6

[3.1.4 抑菌作用测定 1](#_Toc498119039)6

[3.2 结果与分析 1](#_Toc498119040)7

[3.3 小结与讨论](#_Toc498119035) 19

[第四章 环保型农用喷洒油剂对无机铜杀菌剂的增效作用 2](#_Toc498119043)0

[4.1 材料和方法](#_Toc498119044) 20

[4.1.1 供试药剂](#_Toc498119045) 20

[4.1.2 供试病原菌](#_Toc498119046) 20

[4.1.3 培养基配方](#_Toc498119047) 20

[4.1.4 增效作用测定](#_Toc498119048) 20

[4.2 结果与分析](#_Toc498119049) 21

[4.3小结与讨论 3](#_Toc498119055)7

[第五章 环保型农用喷洒油剂对有机铜杀菌剂的增效作用](#_Toc498119056) 38

[5.1 材料和方法 3](#_Toc498119057)8

[5.1.1 供试药剂 3](#_Toc498119058)8

[5.1.2 供试病原菌 38](#_Toc498119059)

[5.1.3 培养基配方 3](#_Toc498119060)8

[5.1.4 增效作用测定](#_Toc498119061) 38

[5.2 结果与分析](#_Toc498119062) 39

[5.3 小结与讨论](#_Toc498119070) 45

[第六章 环保型农用喷洒油增效作用田间试验 4](#_Toc498119071)7

[6.1 材料和方法 4](#_Toc498119072)7

[6.1.1 供试药剂](#_Toc498119073) 47

 [6.1.2 试验地基本情况](#_Toc498119074) 47

[6.1.3 试验设计 4](#_Toc498119075)7

 [6.1.4 田间防效方法](#_Toc498119076) 47

[6.1.5 田间调查及统计方法 4](#_Toc498119077)8

[6.2结果与分析](#_Toc498119078) 48

[6.3小结与讨论 4](#_Toc498119078)9

结 论 [5](#_Toc498119085)1

[创新点与展望](#_Toc498119085) 52

[参考文献](#_Toc498119086) 53

[附 录](#_Toc498119087)[56](#_Toc498119087)

[攻读学位期间取得的研究成果](#_Toc498119087)[57](#_Toc498119087)

致 谢58

环保型农用喷洒油的研制与应用

中英文摘要均须单独起页，置于正面，即单数页面。摘要二字小四黑体，中间空一个字。

摘 要

农药的大量使用，导致环境污染严重、生态系统恶化，威胁到人类健康。因此，研发环境友好型农药是未来发展的需要，有利于助力农药“双减”计划。相对于化学农药，环保型农用喷洒油被认为是“生物合理”的农药，对环境及人类健康影响小，能有效控制大多数的虫害，且不易产生抗药性，而且对自然天敌及农作物的干扰程度较小。本文以矿物油、生物柴油、地沟油、棕榈油、三油酸甘油酯（97%）、三油酸甘油酯（60%）为研究对象，进行环保型农用喷洒油的配方研制与增效作用研究。

室内测定矿物油、生物柴油、地沟油、棕榈油、三油酸甘油酯（97%）、三油酸甘油酯（60%）的HLB值。根据亲水亲油平衡原理，筛选合适的乳化剂。在此基础上，配制矿物油乳剂、生物柴油乳剂、地沟油乳剂、棕榈油乳剂和三油酸甘油酯乳剂。

室内测定95%矿物油乳剂、90%生物柴油乳剂、95%地沟油乳剂、95%棕榈油乳剂、90%三油酸甘油酯（97%）乳剂和90%三油酸甘油酯（60%）乳剂对柑橘溃疡病菌的毒力。

室内测定95%矿物油乳剂、90%生物柴油乳剂、95%地沟油乳剂、95%棕榈油乳剂、90%三油酸甘油酯（97%）乳剂和90%三油酸甘油酯（60%）乳剂与无机铜杀菌剂氢氧化铜混用对柑橘溃疡病菌的毒力，明确其增效作用。

室内测定95%矿物油乳剂、90%生物柴油乳剂、95%地沟油乳剂、95%棕榈油乳剂、90%三油酸甘油酯（97%）乳剂和90%三油酸甘油酯（60%）乳剂与有机铜杀菌剂环烷酸铜混用对柑橘溃疡病菌的毒力，明确其增效作用。

田间初步测定棕榈油乳剂和地沟油乳剂与无机铜杀菌剂氢氧化铜混用对柑橘溃疡病的防治效果，评价在田间的增效作用及安全性。

结论如下：

如果摘要中分条写 用1. 2. 逐条表示序号后永圆点不能用顿号，空半格。

关键词三个字小四黑体，设置3~5个关键词

1. 矿物油的HLB值为8.5，选择乳化剂NP10和AEO3，质量比为1:9.4，添加量为5%时，乳化稳定；生物柴油的HLB值为12，选择乳化剂NP10和AEO3，质量比为1:0.3，添加量为10%时，乳化稳定；地沟油的HLB值为10.5，选择乳化剂NP10和

关键词：油乳剂；喷洒油；杀菌剂

Development and application of environment friendly agricultural spray oil

Abstract

英文摘要置于正面，即奇数页面，四号Roman，不加粗。

Overuse of pesticides has led to serious environmental pollution and deterioration of ecosystems, and threatened human health. Therefore, development of environment-friendly pesticides is needed for future development, and facilitates the implementation of the pesticide "double reduction" program. Compared with chemical pesticides, environment friendly agricultural spray oil is considered to be the "biological reasonable pesticide", and has little effect on the environment and human health. It can not only effectively control most of the pests and cause no resistance, but also has little interference on natural enemies and crops. In this paper, using mineral oil, biological diesel, illegally recycled waste cooking oil, palm oil, glycerol trioleate (97%) and glycerol trioleate (60%) as the research object, formulation of environment friendly agricultural spray oil and their synergistic effect were studied.

The HLB values of mineral oil, biological diesel, illegally recycled waste cooking oil, palm oil, glycerol trioleate (97%) and glycerol trioleate (60%) were measured. According to the principle of hydrophilic lipophilic balance, the suitable emulsifiers were screened. On this basis, mineral oil emulsion, biological diesel emulsion, illegally recycled waste cooking oil emulsion, palm oil emulsion and glycerol trioleate emulsion were prepared.

Toxicities of the mixture of 95% mineral oil emulsion, 90% biological diesel emulsion, 95% illegally recycled waste cooking oil emulsion, 95% palm oil emulsion, 90% glycerol trioleate (97%) emulsion or 90% glycerol trioleate (60%) with inorganic copper bactericide copper hydroxide to *Xanthomonas axonopodis pv.citri* were measured in laboratory and the synergistic effect were confirmed.

Toxicities of the mixture of 95% mineral oil emulsion, 90% biological diesel emulsion,

**Key words**：oil emulsion; spray oil; bactericide

第一章 综述

1.一级标题四号黑体，不加粗，居中，段前断后各1.0，24磅。

2.第一章是论文的开篇要置于正面，即奇数页面。其它如第三章、第四章、第五章等一级标题不需置于奇数页面。

3.一级标题不可放在页尾最后一行，须另起一页。

1.1 环保型农用喷洒油概念

环保型农用喷洒油是以天然源的植物油、矿物油等为基础油（又称原药），添加乳化剂、助溶剂、稳定剂等配制成液相均匀的油乳剂。

二级标题：黑体小四。

1.2 环保型农用喷洒油的剂型

目前我国农药生产中，使用最多的剂型是乳剂、悬浮剂、粉剂、粒剂、水剂等十余种剂型。环保型农用喷洒油的加工是将基础油与助剂充分混合，配制成均相透明的油状液体，归属于乳油类，但由于环保型农用喷洒油与化学农药乳油产品相比，其有效成份含量更高，助剂用量通常为0.1%~10%，一般在5%左右，因此，很多文献将农用喷洒油称为油乳剂。

文中所有表示范围的均用“~”，表示，连接符除外。连接方式如百分比必须用30%~50%；其它用2~5 mg/L，3~5 min形式表示；

2. 关于数字与单位之间有以下几种形式：

带空格（半角格式）的如：30 h，5 mg/L等

不带空格的如：30%，10℃ 10个，5年，3个/L，60年代等。

全部正文（**图表除外**）：宋体，小四，行距：固定值24磅。

1.3 环保型农用喷洒油助剂

农药助剂是农药剂型加工或应用中使用的除农药有效成分以外的其它辅助物质的总称，简称为农药助剂，具有改善农药制剂的理化性质、提高药效、方便使用等作用[1]。由于不同农药的物理、化学和生物特异性各不相同，因此对农药助剂的选择也不尽相同，这就需要针对不同的农药配方筛选和设计助剂。农药助剂基本分为两大类，包括表面活性剂和非表面活性剂。按照助剂的功能和在配方中的作用又可分为溶剂、乳化剂、润湿剂、增效剂、填充剂，稀释剂、渗透剂等。乳油类的农药产品，通常是测定原药的HLB（Hydrophile Lipophile Balance）值来筛选合适乳化剂，进而确定乳油配方。HLB值是表面活性剂分子中亲油部分和亲水部分所具有的综合亲油亲水效应强弱的量度，范围通常在1~40之间，HLB值越低，表面活性剂的亲油性越强，反之亲水性越强。一般来讲，用做乳化剂的表面活性剂分子的HLB值通常在3~18之间[2]。

1.4 环保型农用喷洒油的基础油

1.4.1 植物油基础油

植物油基础油主要来源于食用植物油、非食用植物油等。

三级以上标题同正文，宋体小四。二、三级标题前的序号要用Roman字体，字体大小同标题。

全文序号与标题之间空半格（含图表序号与标题之间、参考文献序号与作者之间）

食用植物油是由脂肪酸和甘油化合而成的天然高分子化合物，在自然界分布广泛，主要是从作物的果实、种子、胚芽中经过机械压榨、溶剂浸出等方法提取。主要包括大豆油、玉米油、芥花子油、粟米油、菜籽油、花生油、山茶油、葵花子油、芝麻油等。据文献报道，油中所含的单油酸甘油酯、油酸甘油酯、单月桂酸甘油酯等成分越高，其杀虫效果越显著[3]。考虑到食用植物油的开发成本和杀虫杀菌的效果，现主要是以棕榈油、大豆油、玉米油、芥花油等研制喷洒油农药。

非食用植物油范围广泛，如地沟油、生物柴油以及其它来源于杀虫植物的基础油等，地沟油通常是由餐桌回收的油、反复使用的炸油、劣质动物尸体等原料加工而成，含有黄曲霉素、苯并芘等有毒物质，人们已经无法使用。为寻找地沟油的循环再利用，本文研究其是否具有开发成农药的价值。生物柴油的物理性质与石化柴油接近，但化学组成不同，通常是以废弃的动植物油、废机油及炼油厂的副产品为原料，再加入催化剂，经专用设备和特殊工艺合成。本文使用的生物柴油是地沟油精提后，与甲醇进行酯交换反应生产的，其主要成分是脂肪酸甲酯。目前还没有开发出以地沟油、生物柴油为基础油的农用喷洒油。来源于杀虫植物的基础油，通常是指剔除杀虫油性成份后的基础油，如印楝油、除虫菊等。目前还没有单独的以除虫菊基础油为主要成分的喷洒油农药开发出来，而印楝油基础油是印楝素提取后的油酯。目前，在美国将印楝油加工成70%印楝油乳剂广泛用于病虫防治。

关于表题，第一章的用表1-n；第二章用表2-n，以此类推。标题、表格和表的备注是一个整体，五号宋体，单倍行距，上下各空一行，以便于正文区别。

表格要用三线表表示，第一条和第三条线用1.5磅线型，中间的线用1.0磅线型。

表格宽度比正文宽度要缩进一个字，即比正文宽度窄一个字。

表太大被分成2页时要用“续下表”和“续上表”进行排版，上一页最下面要有横线，下一页的续表要有表头。

注：为了解释分页表格的排版，此表头与表内容不符，且此表内容不多不需要拆成2页。

1.4.2 矿物油基础油

石油经过蒸馏、结晶、萃取、溶剂脱蜡、酸处理、吸附、氢化作用、异构化脱蜡等过程能够分离得到多种馏分，各馏分的化学结构对其理化性质有重要的影响[4]。其中矿物油是石油精炼的产物，别名石蜡油、白色油，一般来讲，只有窄幅的矿物油可以作为基础油用于矿物油农药的生产，具有防治病虫的能力。石油中各馏分（见表1-1）。

表1-1 石油的馏分

Table 1-1 Fractions of petroleum

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 监测站 | 采样时间 | 赋分值En | 综合营养状态指数EI | 营养状态等级 |
| SD | CODM | TN | TP | Chla |
| S3 | 201307 | 22 | 31 | 63 | 36 | 28 | 36 | 中营养 |
|  | 201310 | 29 | 39 | 64 | 30 | 30 | 38.4 | 中营养 |
|  | 201401 | 28 | 44 | 64 | 36 | 28 | 40 | 中营养 |
|  | 201405 | 28 | 32 | 64 | 36 | 30 | 38 | 中营养 |
|  | 201310 | 29 | 40 | 64 | 36 | 26 | 39 | 中营养 |
|  | 201401 | 29 | 44 | 65 | 36 | 27 | 40.2 | 中营养 |
|  | 201405 | 28 | 36 | 66 | 36 | 30 | 39.2 | 中营养 |
|  |  |  |  |  |  |  |  | 续下表 |
| 续上表 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 监测站 | 采样时间 | 赋分值En | 综合营养状态指数EI | 营养状态等级 |
| **SD** | **CODMn** | **TN** | **TP** | **Chla** |
|  | 201405 | 26 | 40 | 67 | 36 | 32 | 40.2 | 中营养 |
|  | 201501 | 27 | 39 | 62 | 36 | 30 | 38.8 | 中营养 |
|  | 201505 | 19 | 43 | 65 | 36 | 33 | 39.2 | 中营养 |
|  | 201507 | 28 | 41 | 65 | 30 | 29 | 38.6 | 中营养 |

由于国内矿物基础油的使用异常混乱，从煤油、柴油到润滑油均有使用。为此，2008年农业部发布了1133号公告，规定生产企业应选择精炼矿物油而不得使用普通石化产品生产矿物油农药产品，精炼矿物油的相对正构烷烃碳数差应当不大于8，相对正构烷烃平均碳数应当在21～24之间，非磺化物质量分数应当不小于92%[5]。除相对正构烷烃碳数差、相对正构烷烃平均碳数、非磺化物含量外，粘度也是衡量矿物基础油杀虫效果的一个重要指标，一般认为，具有较高粘度的矿物油其杀虫效果较好[4]，但是粘度太高，对作物产生药害的风险也随之增加。

按我国农业部标准，目前，在中国市场上，只有韩国SK公司生产的矿物油符合该标准要求。而该标准的基础油，我国还没有实现产业化，大量依赖于进口，其主要原因是矿物油精炼技术低，其次是用于农用喷洒油的矿物油用量还很低，未引起石油炼制公司的重视。

广东省生物资源应用研究所与中国石化茂名分公司合作，经10年攻关，开发出新的矿物油基础油，其性能指标符合农业部要求，其中非磺化物含量和相对正构烷烃碳数差这两个指标高于农业部要求（见附录）。

1.5 环保型农用喷洒油作用机理

1.5.1 杀虫机理研究

目前普遍认为农用喷洒油的杀虫机理是在昆虫体表形成一层油膜，切断昆虫的呼吸作用，使其窒息而死[6]。也有人认为，农用喷洒油具有脱水作用，能够溶解昆虫体壁的上表皮，破坏其蜡质层，使昆虫在短时间内脱水，从而使其因体内水分蒸发过快而死亡[7]。另外，农用喷洒油还具有杀卵作用，在卵壳表面形成的油膜能够使卵的外壳硬化、软化、溶解或将其封闭，使其无法正常进行气体交换，另外还可以渗透入昆虫的卵，使胚胎原生质凝固，或扰乱卵内水分平衡，影响酶、激素等的活性[8-9]。

第二章 环保型农用喷洒油配方筛选

配制农药乳油所使用的乳化剂主要是混配型，容易控制和调节乳化剂的HLB值，使之对农药的适应性更宽，配成的乳状液更稳定。毛润乾等研制的农用精炼矿物油乳化剂是脂肪醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇油酸酯、烷基酚聚氧乙烯醚和正辛醇按照一定的比例配制而成[40]。本章节根据HLB值平衡原理筛选合适的乳化剂，确定矿物油、生物柴油、地沟油、棕榈油、三油酸甘油酯（97%）和三油酸甘油酯（60%）的最优配方。

第二、第三、第四章等要单独起页，但不一定置于正面，即奇数页和偶数页面均可。

2.1 试验材料

2.1.1 环保型农用喷洒基础油

矿物油：中国石化茂名公司、广东省生物资源应用研究所提供；

生物柴油：江门市江海区嘉诺化工发展有限公司提供；

地沟油：河源市绿宇废油污处理有限公司提供；

棕榈油：10度，广州市金晨油脂有限公司提供；

三油酸甘油酯（97%）：南通恒润新材料科技有限公司提供；

三油酸甘油酯（60%）：武汉远成共创科技有限公司提供。

2.1.2 乳化剂

司盘80（Span80）：天津市福晨化学试剂厂提供；

吐温80（Tween80）：天津市富宇精细化工有限公司提供；

壬基酚聚氧乙烯醚（NP系列）：天津中和盛泰化工有限公司提供；

脂肪醇聚氧乙烯醚（AEO3~5）：广州辰仕（南祥）化工有限公司提供。

2.1.3 其他试剂与仪器

无水氯化钙、六水氯化镁、碳酸钙、盐酸、100 mL具塞量筒、移液管等。

2.2 试验方法

2.2.1 标准硬水配制

配制标准硬水的硬度以碳酸钙计，浓度为0.342 g/L。分别称取2.740 g碳酸钙和0.276 g氯化镁，用少量2 mol/L盐酸溶解，在水浴上蒸发至干以除去多余的盐酸。然后用蒸馏水将残留物完全转移至100 mL容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度，再取出10 mL该溶液于1000 mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。

2.2.2 不同HLB值的表面活性剂体系配制

选用Span80（HLB值=4.3）和Tween80（HLB值=15.0）作为标准乳化剂，配制成HLB值为5.0、6.0、7.0、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0、14.0、15.0的混合乳化剂。根据乳化剂使用量公式计算乳化剂质量比（表2-1）。

公式：五号，单倍行距。公式下面的备注五号宋体，单倍行距。与正文之间空一行。

乳化剂使用量计算公式如下：



a，b：已知HLB值的单个乳化剂；Wa，Wb：乳化剂的质量。

表2-1 乳化剂质量比

Table 2-1 The mass ratio of emulsifiers

|  |  |
| --- | --- |
| 目标HLB值 | Span80:Tween80（质量比） |
| 5.0 | 1: 0.070 |
| 6.0 | 1: 0.188 |
| 7.0 | 1: 0.338 |
| 8.0 | 1: 0.528 |
| 8.5 | 1: 0.640 |
| 9.0 | 1: 0.783 |
| 9.5 | 1: 0.945 |
| 10.0 | 1: 1.140 |
| 10.5 | 1: 1.380 |
| 11.0 | 1: 1.675 |
| 11.5 | 1: 2.000 |
| 12.0 | 1: 2.566 |
| 12.5 | 1: 3.280 |
| 13.0 | 1: 4.350 |
| 14.0 | 1: 9.700 |
| 15.0 | 0: 1.000 |

2.2.3 环保型农用喷洒基础油HLB值测定

农用喷洒基础油HLB值测定分为两大步骤，首先是HLB值粗略测定，其次是HLB值精确测定，步骤如下：

（1）将HLB值为5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0的混合乳化剂分别与各油剂混合，配制成乳化剂质量分数5%~10%体系，充分搅拌混合，并观察液相是否均匀。

（2）用移液管吸取0.5 mL乳剂试样，在不断搅拌的情况下慢慢加入硬水中，兑水200倍稀释，配成100 mL乳状液，用2~3 r/s的速度搅拌30 s，立即将乳状液移至干净的100 mL具塞量筒中，室温静置1 h。

（3）根据表2-2评价乳化指标，记录农用喷洒基础油HLB值的粗略值。

（4）以HLB粗略值（记为A）为中心，选用Span80和Tween80为标准乳化剂，按2.2.2方法配制A±0.5的HLB值表面活性剂体系。

（5）以A－0.5、A和A＋0.5三个HLB值表面活性剂体系重复步骤（1）、（2）、（3），确定农用喷洒基础油的HLB值。

表2-2 乳化效果评价指标

Table 2-2 The evaluation index of emulsification effect

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分散状态 | 乳化状态 |  分级评价  | 记录符号 |
| 呈油珠状下沉 | 搅动时能乳化，停止搅动后很快浑浊 | 1级 | + |
| 呈白色微粒状下沉 | 搅动后呈白色不透明乳状液 | 2级 | ++ |
| 呈白色云雾状或丝状分散 | 搅动后呈蓝色半透明乳状液 | 3级 | +++ |
| 能自动均匀分散 | 稍加搅动呈蓝色半透明乳状液 | 4级 | ++++ |
| 能迅速自动均匀分散 | 稍加搅动呈蓝色或淡白色透明乳状液 | 5级 | +++++ |

2.2.4 环保型农用喷洒油配方筛选

在乳油的配制中，乳化剂的添加量以及乳化剂与有效成分的比例大小，都在很大程度上影响农药的性能指标，要以符合实际使用的要求为标准选择合适乳化剂的添加量[41]。目前在国内农药市场，已批准生产的农药乳油中，乳化剂的添加量大多在5%~10%左右。根据被乳化物所需要的HLB值与乳化剂所具有的HLB值基本相同或非常接近时，能筛选到乳化性能良好的乳化剂的原理。通常选用壬基酚聚氧乙烯醚（NP系列）、脂肪醇聚氧乙烯醚（AEO3-5）等乳化剂进行农药乳油的配制[42]。根据2.2.3测定的农用喷洒基础油的HLB值，配制对应HLB值的复合乳化剂。

将配制的复合乳化剂按5%~10%的量添加到各基础油中，配制成油乳剂（基础油+乳化剂），充分搅拌使其混合均匀，观察液相的均匀性和稳定性。按方法2.2.3测定乳化稳定性，观察其乳化和分散情况，根据是否有沉淀和乳油析出，分级评定乳化效果，从而确定最佳乳化剂组合。

2.3 结果与分析

2.3.1 环保型农用喷洒油基础油HLB值测定结果

2.4 讨论

水和油是互不相溶的两种物质，为了使油水两相形成稳定的乳化液，通常需要选用合适的乳化剂，才能保证互不相溶的油和水能够充分混合并且长期稳定存在[38]。在农药配制中，乳化剂的选择及添加量是一个非常重要的问题，是乳油剂型必不可少的组成成分，除了具有乳化作用外，也有良好的分散作用、润湿作用、增溶作用等特性，从实践经验来看，其中最重要的是乳化作用。良好农药乳化剂的选择不仅可以改善农药制剂的理化性质，提高药效，还可以扩大农药原药的应用范围，有利于助力农药“双减”计划[39]。农药对乳化剂的选择性是很强的，主要表现在非离子乳化剂品种的选择和非离子乳化剂单体聚合度的选择。比较理想的乳状液往往具有这样的特点，即被乳化物所需要的HLB值与乳化剂所具有的HLB值基本相同或非常接近。本研究根据这一特点，进行环保型农用喷洒油HLB值测定和配方筛选。

第三章 环保型农用喷洒油剂的抑菌作用

据报道可用作杀菌剂原材料的植物有1300多种，而开发成植物源杀虫（菌）剂的要少很多[43]。Northover J等人研究的矿物喷洒油和植物喷洒油对葡萄霜霉病和白粉病能够起到保护剂和治疗剂的作用，其中以矿物油使用效果较好[31]。赵博等的研究以大豆油和蛋黄为原料制成的杀菌剂，对防治黄瓜白粉病有显著效果[11]。目前还未见农用喷洒油剂防治细菌性病原菌的报道，本研究初步探索环保型农用喷洒油剂对柑橘溃疡病菌的抑制作用，为农用喷洒油在农药方向的研究提供理论依据。

3.1 材料和方法

3.1.1 供试药剂

..............

3.2 结果与分析

经测定，95%矿物油乳剂在80、60、40、20、10 ml/L5种浓度梯度条件下，各培养皿中4个带药滤纸片无抑菌圈出现，与中央对照滤纸片相同（图3-1）。抑菌率为0，无法计算EC50值。

**10**00

**20**00

**40**00

**80**00

**60**00

图3-1 95%矿物油乳剂对柑橘溃疡病菌的抑制效果

Fig.3-1 The inhibitory effect of 95% mineral oil emulsion on *Xanthomonas axonopodis pv.citri*

1.图题采用宋体+Times Nw Rman，五号单倍行距。第一章的用图1-n；第二章用图2-n，以此类推。

2.图注是指插图的注解和说明，如果有图注，图注一般应放在图题的下方。居中（图注太多不需居中可左对齐，宽度可大于图但不得超过正文，比正文缩进一个字），五号字单倍行距。

3.图和图题是一个整体，上下各空一行，以此与正文区别。

经测定，对照药剂氢氧化铜在100、80、60、40、20 g/L 5种浓度梯度条件下，各培养皿中4个带药滤纸片抑菌圈大小相近，中央对照滤纸片均无抑菌圈出现，说明试验对照明显。氢氧化铜5个浓度的抑菌效果差别很大。100 g/L浓度下抑菌圈最大，80、60 g/L次之，40、20 g/L浓度下抑菌圈较接近（图3-2）。

第四章 环保型农用喷洒油剂对无机铜杀菌剂的增效作用

近年来，农用喷洒油剂作为助剂的研究越来越多，除了用作助剂外，还可作为农药、替代苯类溶剂及农药乳化剂使用[45]。全金成等研究的矿物油增效助剂可以显著提高氢氧化铜对柑橘溃疡病的防治效果[46]。鲁梅研究的甲酯化的植物油类助剂对除草剂有增效作用[47]。本章节研究环保型农用喷洒油乳剂对氢氧化铜的增效作用，为农用喷洒油在农药方向的深入研究奠定基础。

4.1 材料和方法

4.2 结果与分析

4.2.1 95%矿物油乳剂对无机铜杀菌剂的增效作用

表4-2、4-3、4-4、4-5和4-6为矿物油乳剂添加量为10、20、40、60、80 ml/L时，氢氧化铜对柑橘溃疡病菌的抑菌直径、抑菌率和机率值。

表4-2 氢氧化铜中添加10 ml/L矿物油乳剂的毒力作用

Table 4-2 The virulence of add 10 ml/L mineral oil emulsion in copper hydroxide

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 杀菌剂配制浓度（g/L） | 杀菌剂实际浓度(g/L) | 浓度对数值 | 平均抑菌直径(mm) | 相对抑菌率（%） | 机率值 |
| 100 | 53.80 | 1.73 | 14.50 | 49.40 | 4.9850 |
| 80 | 43.04 | 1.63 | 13.00 | 38.40 | 4.7050 |
| 60 | 32.28 | 1.51 | 11.50 | 28.60 | 4.4349 |
| 40 | 21.52 | 1.33 | 8.20 | 11.26 | 3.7893 |
| 20 | 10.76 | 1.03 | 6.50 | 4.60 | 3.3151 |

..............

4.3 讨论

.........

结 论

结论、创新点与展望黑体、四号，需单独起页，但不一定置于正面，即奇数页和偶数页面均可。

1.环保型农用喷洒油剂配方筛选

............

2 .环保型农用喷洒油剂的抑菌作用

............

3.环保型农用喷洒油剂对无机铜杀菌剂的增效作用

............

4.环保型农用喷洒油剂对有机铜杀菌剂的增效作用

............

5.环保型农用喷洒油剂增效作用田间试验

............

创新点与展望

未来农药是以农业可持续发展、对环境友好、对农产品安全、对生态平衡等为前提，向着低毒、无公害的方向发展。为了探究农用喷洒油是否具有开发成杀虫杀菌剂的价值，本研究对6种农用喷洒油进行配方筛选，研制出环保型农用喷洒油乳剂，分别为：95%矿物油乳剂、90%生物柴油乳剂、95%地沟油乳剂、95%棕榈油乳剂、90%三油酸甘油酯（97%）乳剂和90%三油酸甘油酯（60%）乳剂。本研究创新点如下：

1.探索了环保型农用喷洒油乳剂用作细菌性病害防治的可能性，初步测定了农用喷洒油对柑橘溃疡病菌的毒力作用。

2.探索了环保型农用喷洒油乳剂作为增效剂与无机铜杀菌剂和有机铜杀菌剂混配对柑橘溃疡病菌的毒力作用。

不足之处：未完成矿物油乳剂、生物柴油乳剂、三油酸甘油酯（97%）乳剂和三油酸甘油酯（60%）乳剂的大田试验，已完成的地沟油乳剂和棕榈油乳剂对柑橘溃疡病的田间防效很低。在今后的试验研究中，仍需进一步探究，寻找杀菌效果好，安全性高的油剂配方。

参考文献

[1] 张宗俭.农药助剂的应用与研究进展[J].农药科学与管理,2009,30(01):42-47.

参考文献四个字：四号黑体，在论文结束后单独起页，奇数页和偶数页面均可。其它内容 宋体+Romen；字号小四；行间距：24磅，按文中出现先后顺序排列。

作者三人及三人以下全写出，三人以上第四个作者写成等。

文献题目后应有相应的标识。期刊[J], 著作[M], 学位论文[D], 报纸[N], 专利[P]等。著作和学位论文需加上地点，地点后用：

序号与作者之间空半格

[2] 王早骧.表面活性剂的亲水亲油平衡(HLB)及其在农药制剂研究中的应用[J].精细化工,1986,(02):7-22.

# [3] Oliveira N N F C, Galvao A S, Amaral E A, et al. Toxicity of vegetable oils to the coconut mite *Aceria guerreronis* and selectivity against the predator *baraki*[J]. Experi

# -mental & Applied Acarology,2017,72(04):23-34.

[4] 黄明度.矿物油乳剂及其应用[M].广东:广东科技出版社,2006:13.

[5] 刘刚.农业部加强矿物油农药产品质量管理[J].农药市场信息,2009,(3):7.

[6] 杜学林,邢光耀,仁爱芝,等.豆油和棉籽油乳油对吡虫啉和阿维菌素的增效作用[J].安徽农业科学,2010,38(15):7927-7928+7946.

[8] 杜学林,邢光耀,戴明勋.几种植物油乳油对菜蚜的室内毒力和田间药效试验[J].农药,

2006,45(7):496-497.

[9] Nita A D. Managing insects and mites with spray oil[M]. DANR, USA: IPM Education and Publications. 1991.

[10] 杜学林,仁爱芝,邢光耀,等.植物油乳油对白粉病分生孢子细胞壁作用机理研究[J].北方园艺,2013,(11):119-121.

[11] 赵博.植物油生物农药对黄瓜白粉病的防治效果与抑菌机理研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2016.

[55] 农业部农药检定所.农药田间药效试验准则(二)第103部分:杀菌剂防治柑橘溃疡病[S].GB/T17980.103-2004.

[76] 刘建康.高级水生生物学[M].北京:科学出版社,2000.

附 录

附录需要单独起页，奇数和偶数页面均可。附录部分是放一些大型图表或英文简称缩写用的（其排版随正文图表要求），如果没有大型图表和英文简称之类，此页删除。

攻读学位期间取得的研究成果

攻读硕士期间的研究成果要置于正面，即置于奇数页面。

不管本人是第几作者，要将作者全部列出，论文作者本人名字加粗。

一 二. 三标题小四黑体。内容小四宋体， 24磅行距。

一．发表的文章

**韩巧丽**,杨建伟,董冰雪,张宇宏,付佩珊,毛润乾.桂林柑桔全爪螨对几种杀螨剂的抗药性测定[J].中国南方果树,2017,46(4):24-26.

二．授权的专利

1. **韩巧丽**,陈吉宝,杨建伟,曾辉,梁咪咪,沙文佩.一种纤维素分解菌种的筛选装置.专利号：201620345773.8,2016年授权.

2. 杨建伟,**韩巧丽**,梁咪咪,沙文佩,庞发虎,陈吉宝,李玉英,杜瑞卿,张征田.一种辣椒栽培土壤水分控制供给装置.专利号：201520769815.6,2015年授权.

3. 杨琼玉,毛润乾,张宇宏,董冰雪,**韩巧丽**,王许会.一种昆虫定量采集器.专利号：201620870379.6,2016年授权.

4. 毛润乾,全金成,付佩珊,杨琼玉,王许会,**韩巧丽**.一种应对害虫抗药性的方法.专利号：201610658410.4,实审中.

三．其它成果

致 谢

提笔写这份致谢时，不禁使我想起很多人和事，感慨良多。在这两年半的学习期间，虽然辛苦但学到了很多东西，也锻炼了自己，太多的人给予我无私的帮助和支持，让我在整个学习和科研过程中不断的成长和进步，在此先对所有曾经帮助过我的人表示深深的敬意！

致谢整体置于正面，即置于奇数页面。致谢二字中间空一个字，四号黑体。内容要求字数500字左右，小四宋体，24磅行间距。

衷心感谢我的导师杨建伟教授和毛润乾研究员在两年半的学习工作中对我的悉心教导，在导师的指导下，我的知识面有了更大的扩展，科学研究能力和文章写作水平都得到了更大的提高。同时，我也要感谢董冰雪老师、李刚老师、杜贺老师和张宇红老师在实验设计和数据处理方面对我尽心尽力的帮助，我的论文才得以顺利的完成。

感谢实验室管理员杨琼芳老师和科研小组助理付佩珊老师在科研过程中为我提供的试验仪器的使用和试验材料的及时供给，感谢我的同学远万里、赵青云、押玉柯、杨琼玉、王许会、黄庆，冯耀恒等 在生活、学习和研究过程中对我的的大力帮助。诚挚感谢广东省生物资源应用研究所良好农业示范中心对本研究提供的试验平台，为我的论文研究顺利进行提供了基本保障。

感谢我的父母和家人对我的关爱和照顾，并谨此向所有关心帮助过我的人表示我最诚挚的谢意。

最后，特向百忙之中评阅论文的老师、专家及教授致敬！

日期与封面完成时间保持一致。

韩巧丽

2017年12月 于南阳