

DOI:10.22144/ctu.jvn.2017.143

ĐIỀU CHẾ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT DIETHANOLAMIDE TỪ MỠ CÁ TRA, CÁ BASA ỨNG DỤNG TRONG PHỐI CHẾ CHẾ PHẨM BẢO VỆ THỰC VẬT DẠNG HUYỀN PHÙ ĐẬM ĐẶC

Bùi Thị Bửu Huệ¹, Nguyễn Quốc Châu Thanh¹ và Nguyễn Thị Phong Lan²

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

²Bộ môn Bảo vệ thực vật, Viện lúa Đồng bằng sông Cửu Long

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 15/03/2017

Ngày nhận bài sửa: 03/04/2017

Ngày duyệt đăng: 29/11/2017

Title:

Synthesis of catfish fat based diethanolamide and application in formulating pesticide suspensive concentrate (SC)

Từ khóa:

Chất hoạt động bề mặt, chế phẩm bảo vệ thực vật, dialkanolamides, mỡ cá basa

Keywords:

Catfish fat, dialkanolamides, insecticide formulations, surfactants

ABSTRACT

A non-ionic surfactant diethanolamide has been successfully prepared in rather good yield (62 %) upon treating catfish fat derived methyl esters with diethanolamine at elevated temperature. This surfactant was then used as material for production of suspension concentrate (SC) formulation containing Fipronil, a common active ingredient, along with other additives. The prepared SC formulation meets all required quality standards according to TC-05-2002-CL for Fipronil and showed as good activity as the commercial Fipronil-containing SC insecticide formulations against rice leaf folder (*Cnaphalocrosis medinalis* G).

TÓM TẮT

Một loại chất hoạt động bề mặt không ion diethanolamide đã được tổng hợp thành công với hiệu suất khá tốt (62 %) bằng phản ứng giữa methyl ester tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa và diethanolamine. Chất hoạt động bề mặt này được sử dụng làm nguyên liệu để phối chế ra loại chế phẩm bảo vệ thực vật dạng huyền phù đậm đặc SC chứa hoạt chất Fipronil, một loại hoạt chất trừ sâu phổ biến trên thị trường. Chế phẩm SC phối chế được đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng Việt Nam theo TC-05-2002-CL. Kết quả thử nghiệm trên đồng ruộng cho thấy loại chế phẩm SC điều chế được thể hiện hoạt tính diệt trừ sâu cuốn lá tốt tương đương thuốc trên thị trường chứa cùng hoạt chất.

Trích dẫn: Bùi Thị Bửu Huệ, Nguyễn Quốc Châu Thanh và Nguyễn Thị Phong Lan, 2017. Điều chế chất hoạt động bề mặt diethanolamide từ mỡ cá tra, cá basa ứng dụng trong phối chế chế phẩm bảo vệ thực vật dạng huyền phù đậm đặc. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 53a: 74-81.

1 GIỚI THIỆU

Việc sử dụng có hiệu quả một hoạt chất trong chế phẩm thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) phụ thuộc trực tiếp vào dạng chế phẩm được phối chế. Một chế phẩm BVTV hiệu quả phải đảm bảo dễ sử dụng, an toàn, không bị hỏng trong thời gian bảo quản và đảm bảo cho các hoạt chất thể hiện được tối đa hoạt tính vốn có của chúng nhằm bảo vệ cây trồng đồng thời đảm bảo an toàn tối đa cho người sử dụng và ít tổn hại đến môi trường nói chung.

Chất hoạt động bề mặt (CHĐBM) là một trong những thành phần nguyên liệu đóng vai trò quan trọng trong kỹ thuật phối chế thuốc trừ sâu bệnh ngành Nông dược (Knowles, 2005; Drew Myer, 2006). Phần lớn các "hoạt chất thuốc" được phối chế với các CHĐBM có tính năng và công dụng thích hợp, tạo ra nhiều dạng chế phẩm thuốc trừ sâu bệnh khác nhau. Các chế phẩm này có khả năng phân tán đều khi pha vào nước, tạo thành dung dịch phun bền vững ở dạng nhũ tương hoặc dạng huyền phù. Hiện nay, đa số các CHĐBM sử

dụng vào mục đích này đều phải được nhập ngoại. Hơn nữa, việc sử dụng các loại CHĐBM này đang gây quan ngại về vấn đề môi trường do đặc tính khó phân hủy sinh học của chúng. Chính vì vậy, xu hướng chung của thế giới hiện nay là nghiên cứu thay thế những nguyên liệu truyền thống trong phối trộn chế phẩm BVTV bằng các sản phẩm thân thiện với môi trường hơn và có thể tổng hợp từ nguồn nguyên liệu tái tạo như dầu thực vật, mỡ động vật.

Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) là khu vực sản xuất nông nghiệp trọng điểm của cả nước, do đó việc sử dụng các chế phẩm BVTV thân thiện với môi trường, hạn chế nhập ngoại là một trong những nhân tố có ý nghĩa quan trọng tác động đến tính bền vững trong phát triển kinh tế của khu vực. Mặt khác, ĐBSCL cũng là khu vực nuôi trồng và chế biến thủy sản xuất khẩu thuộc loại lớn nhất nước, trong đó điển hình là nguồn thủy sản cá tra, cá basa. Mỗi năm khu vực này sản xuất ra khoảng 800 ngàn tấn cá tra và cá basa nguyên liệu, lượng mỡ cá khoảng 120 ngàn tấn. Đây là nguồn nguyên liệu đầy tiềm năng có thể dùng để sản xuất ra CHĐBM và dung môi, là các thành phần nguyên liệu chính để phối chế thuốc BVTV thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu này vẫn chưa được quan tâm nhiều trong nước. Dựa trên kết quả nghiên cứu trước đây về tổng hợp CHĐBM không ion loại dialkanolamide từ acid oleic, một loại acid béo phổ biến có trong mỡ cá tra, cá basa (Bùi Thị Bửu Huệ, 2010), bài báo này tiếp tục trình bày kết quả nghiên cứu về tổng hợp CHĐBM không ion loại diethanolamide từ mỡ cá tra, cá basa và ứng dụng CHĐBM này làm nguyên liệu phối chế với hoạt chất Fipronil tạo ra chế phẩm BVTV Fipronil 5 SC.

2 THỰC NGHIỆM

Các hóa chất và dung môi sử dụng có nguồn gốc từ Merck. Sắc ký bản mỏng sử dụng bản nhôm silica gel 60 F254 trắng sẵn độ dày 0,2 mm (Merck). Sắc ký cột sử dụng silica gel cỡ hạt 0,04-0,06 mm (Merck). Mỡ cá tra, cá basa (chỉ số acid AV < 4 mg KOH/g) được thu mua tại Khu Công nghiệp Trà Nóc, thành phố Cần Thơ. Thành phần acid béo có trong mỡ cá được đánh giá bằng GC-MS (Thermal Scientific). Chất lượng chế phẩm SC được đánh giá theo tiêu chuẩn Việt Nam tại Trung tâm Khảo nghiệm Thuốc BVTV phía Nam (28 Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh). Hiệu lực diệt trừ sâu hại của chế phẩm SC được đánh giá tại Khu thí nghiệm Bộ môn BVTV, Viện lúa Đồng bằng sông Cửu Long (xã Tân Thạnh, huyện Thới Lai, Cần Thơ).

Để thực hiện phản ứng, phương pháp khuấy từ kết hợp gia nhiệt cổ điển được sử dụng. Sự kết hợp giữa khuấy cơ học và gia nhiệt giúp tạo tiếp xúc tốt giữa hai pha đồng thời cung cấp nhiệt cho quá trình phản ứng. Đây là phương pháp phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm hiện có và cho hiệu suất tương đối cao.

2.1 Tổng hợp methyl ester (2)

Hỗn hợp gồm 1,5 Kg nguyên liệu mỡ cá (đã được gia nhiệt ở 60 °C), 300 g methanol, 150 g acetone và 15g KOH được khuấy ở tốc độ 700 vòng/phút (v/p) trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp sau phản ứng được tách loại bỏ lớp glycerol. Sản phẩm tiếp tục được gia nhiệt cô đuổi dung môi methanol và acetone dư thu được hỗn hợp methyl ester (2) thô bao gồm: methyl tetradecanoate (C₁₅H₃₀O₂): 5,99 %; methyl palmitoleate (C₁₇H₃₂O₂): 2,5 %; methyl palmitate (C₁₇H₃₄O₂): 26,51 %; methyl oleate (C₁₉H₃₆O₂): 39,41 %; methyl stearate (C₁₉H₃₈O₂): 11,21 %; methyl arachidonate (C₂₁H₃₄O₂): 0,61 %; methyl *cis*-5,8,11-eicosatrienoate (C₂₁H₃₆O₂): 0,76 %; methyl 8,11,14-eicosatrienoate (C₂₁H₃₆O₂): 1,62 %; methyl *cis*-11,14-eicosadienoate (C₂₁H₃₄O₂): 0,65 %; methyl *cis*-11-eicosenoate (C₂₁H₄₀O₂): 3,89 %; methyl stearate (C₁₉H₃₈O₂): 0,64 %; methyl 4,7,10,13,16,19-dodesahexaenoate (C₂₃H₃₄O₂): 0,59 %; methyl 8,11,14,17-eicosatetraenoate (C₂₁H₃₄O₂): 0,69 %. Như vậy, tổng hàm lượng methyl ester có trong hỗn hợp là 95,11 % và khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp methyl ester là 273,26 đvc.

2.2 Tổng hợp diethanolamide (3)

Khuấy hỗn hợp gồm 2 Kg methyl ester thô (2) (6,96 mol) và 584,85 g diethanolamine (5,57 mol) trong bình tam giác dung tích 3 L ở 150°C trong 6,5 giờ với tốc độ khuấy là 900 vòng/phút. Hỗn hợp sau phản ứng được làm nguội tự nhiên thu được chất lỏng màu nâu đỏ. Tiến hành sắc ký cột 1 g hỗn hợp sản phẩm thô này thu được 443 mg diethanolamide (3) (44,3 %); 284 mg methyl ester dư (28,4 %); 221 mg diethanolamine dư (22,1 %) còn lại là tạp chất không xác định. Hiệu suất chuyển hóa là 71,6 % và hiệu suất tổng hợp (3) là 62 %. Sản phẩm CHĐBM này được dùng để phối chế thành dạng chế phẩm SC với loại thuốc BVTV phổ biến là Fipronil. Phổ FT-IR ν cm⁻¹ 3384,62; 2924,36; 1655,07; 1459,41; 1061,21.

2.3 Phối chế thuốc BVTV dạng SC

Thành phần 100 g chế phẩm SC bao gồm: hoạt chất Fipronil (95 %): 5,3 g; chất chống tạo bọt: 0,3 g; GROXEL GXL (hoặc formol): 0,2 g; propylene glycol: 5 g; Rhodopol 23: 0,27 g; Igepal CO 660: 0,5 g; CHĐBM (3): 6 g; Nước: 82,43 g. Cách phối

trộn như sau: Rhodopol 23 được khuấy trộn với propyleneglycol để hỗn hợp phân tán ra hoàn toàn. Sau đó, nước được thêm vào và khuấy đều tránh hỗn hợp tạo bọt khí. Tiếp theo cho lần lượt lượng chất chống tạo bọt, GXL, Igepal và CHĐBM (3) vào, khuấy mạnh cho dung dịch đồng nhất. Fipronil được cho vào hỗn hợp trên và khuấy đều ở 600 v/p thu được 100 g dung dịch huyền phù 5 SC chứa 5 % hoạt chất Fipronil.

2.4 Đánh giá hiệu lực diệt trừ sâu hại của chế phẩm SC

Chế phẩm Fipronil 5SC được tiến hành đánh giá hiệu lực diệt trừ sâu cuốn lá (*Cnaphalocrosis*

medinalis) tại Viện lúa Đồng bằng sông Cửu Long từ ngày 27 tháng 12 năm 2016 đến 10 tháng 01 năm 2017, giai đoạn lúa 40 ngày sau sạ. Giống lúa khảo sát là giống OM7347. Mật độ sạ: 120 kg/ha, sử dụng phân bón 100 N - 40 P₂O₅ - 30 K₂O kg/ha. Kiểu bố trí: Khối hoàn toàn ngẫu nhiên, 7 nghiệm thức, 3 lần lặp lại. Diện tích ô: 50 m². Diện tích ruộng thí nghiệm: 1600 m². Các công thức khảo nghiệm được trình bày trong Bảng 1 theo đó sản phẩm Fipronil 5SC được so sánh với chế phẩm cùng loại có trên thị trường Regent 5 SC cũng như một số loại chế phẩm EC chứa hoạt chất khác như Abamectin và α-Cypermethrin.

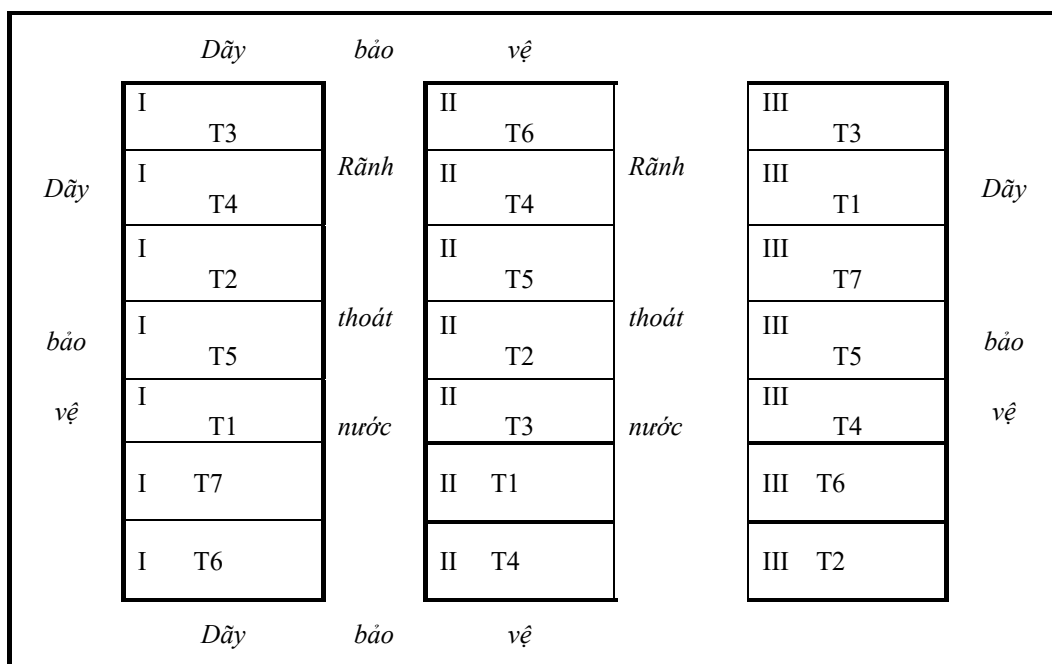
Bảng 1: Các công thức khảo nghiệm

TT	Công thức khảo nghiệm	Hoạt chất	Liều lượng (lít/ha)
1	Abamectin 1.8 EC	Abamectin	0,4
2	Abasuper 1.8 EC (Thuốc đối chứng)	Abamectin	0,4
3	Alpha cypermethrin 10% EC	α – Cypermethrin	0,6
4	Cyper-alpha 5 EC (Thuốc đối chứng)	α – Cypermethrin	0,6
5	Fipronil 5SC	Fipronil	0,6
6	Regent 5SC (Thuốc đối chứng)	Fipronil	0,6
7	Đối chứng (Phun nước lã)	-	-

Ghi chú: Các nghiệm thức T1, T3 và T5 phun thuốc khảo nghiệm; T2, T4 và T6 phun thuốc đối chứng

Sơ đồ bố trí thí nghiệm được trình bày trong Hình 1. Thuốc được phun vào lúc chiều mát và khắp các ô khảo nghiệm. Thuốc được phun đều

trên tán lá lúa khi sâu non tuổi 1-2 và mật độ trung bình 12 đến 15 con/m².



Hình 1: Sơ đồ bố trí thí nghiệm

Chi tiêu và phương pháp đánh giá như sau:

Chỉ tiêu đánh giá:

- Mật số của sâu cuốn lá còn sống tại các thời điểm trước phun và 1, 3, 7, 14 ngày sau phun thuốc.

- Hiệu lực của thuốc với sâu hại ở 1, 3, 7 và 14 ngày sau khi xử lý.
- Tỷ lệ lá hại ở thời điểm trước và 14 ngày sau xử lý.
- Ảnh hưởng của thuốc đối với cây trồng ở 1, 3 và 7 ngày sau khi xử lý.

Phương pháp đánh giá:

- Mỗi ô điều tra 5 điểm phân bố trên đường chéo góc, mỗi điểm là 1 khung có kích thước 0,4 m x 0,5 m. Các điểm này cách xa bờ ít nhất là 0,5 m. Trong khung đếm số sâu còn sống và từ đó quy ra mật số sâu con/m².

- Hiệu lực của thuốc được hiệu chỉnh theo công thức Henderson –Tilton:

$$HL (%) = (1 - \frac{Ta \times Cb}{Tb \times Ca}) \times 100$$

Trong đó:

Ta: Mật số sâu cuốn lá sống ở công thức xử lý sau phun

Tb: Mật số sâu cuốn lá sống ở công thức xử lý trước phun

Ca: Mật số sâu cuốn lá sống ở công thức đối chứng sau phun

Cb: Mật số sâu cuốn lá sống ở công thức đối chứng trước phun

- Mỗi ô điều tra 5 điểm phân bố trên hai đường chéo góc, mỗi điểm là 1 khung có kích thước 0,2 m x 0,2 m. Các điểm này cách xa bờ 0,5 m. Trong khung đếm tổng số lá và số lá bị hại do sâu cuốn lá gây ra, từ đó tính tỷ lệ lá bị hại.

$$Tỉ\ lệ\ lá\ bị\ hại\ (%) = \frac{(Số\ lá\ bị\ hại / tổng\ số\ điều\ tra) \times 100}{}$$

- Đánh giá ảnh hưởng của thuốc đối với cây lúa: Quan sát và ghi nhận mức độ ngộ độc của thuốc đối với cây lúa 1, 3, 7 ngày sau phun thuốc. Nếu có biểu hiện ngộ độc thì mô tả rõ ràng triệu chứng và phân cấp hại theo thang phân cấp sau:

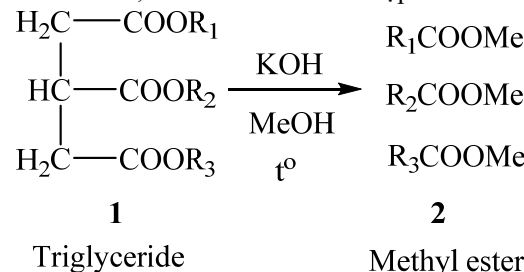
Phân cấp độ độc	Triệu chứng
1	Không có biểu hiện
2	Ngộ độc nhẹ, sinh trưởng của cây giảm nhẹ
3	Có triệu chứng ngộ độc nhẹ nhưng nhìn thấy bằng mắt
4	Triệu chứng ngộ độc nhưng chưa ảnh hưởng đến năng suất
5	Cây biến màu, thuốc gây ảnh hưởng đến năng suất
6	Thuốc làm giảm năng suất ít
7	Thuốc gây ảnh hưởng nhiều đến năng suất
8	Triệu chứng ngộ độc tăng dần đến làm chết cây
9	Cây chết hoàn toàn

Số liệu được xử lý bằng chương trình Microsoft Excel và phân tích thống kê bằng phần mềm SPSS 16.

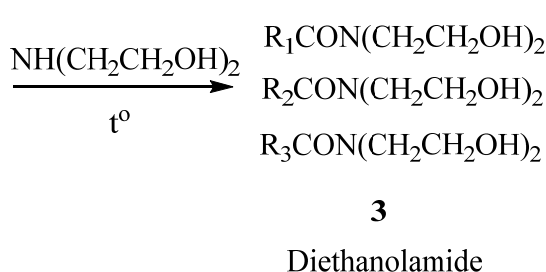
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Phối chế chế phẩm BVTV dạng SC từ mỡ cá tra, cá basa

Mỡ cá tra, cá basa là hỗn hợp của các



triglyceride, là ester giữa các acid béo và glycerol. Trong nghiên cứu này, CHĐBM được điều chế từ mỡ cá tra, cá basa là loại CHĐBM không ion diethanolamide, được tổng hợp bằng phản ứng amide hóa methyl ester sử dụng diethanolamine. Sơ đồ tổng hợp được trình bày tóm tắt trong Sơ đồ 1.



Sơ đồ 1: Quy trình tổng hợp methyl ester và CHĐBM không ion từ mỡ cá tra, cá basa

Để điều chế methyl ester (2), mỡ cá được thực hiện phản ứng transester hóa với methanol sử dụng KOH làm xúc tác (Trần Thị Kiều Oanh và Bùi Thị

Bừu Huệ, 2008). Acetone được sử dụng với vai trò đồng dung môi (10 %) giúp phản ứng tranester hóa diễn ra nhanh hơn và quá trình tách loại glycerol

sau phản ứng dễ dàng hơn, từ đó làm tăng hiệu suất phản ứng (Y. Maeda *et al.*, 2011; L.T. Thanh *et al.*, 2013). Dựa trên kết quả nghiên cứu tổng hợp CHĐBM ethanolamide và diethanolamide từ acid oleic, một loại acid béo hiện diện nhiều nhất trong mỡ cá tra, cá basa (Bùi Thị Bửu Huệ, 2010), hệ thống tổng hợp CHĐBM diethanolamide từ mỡ cá quy mô 2 Kg nguyên liệu/mẻ được thiết kế theo đó tỉ lệ mol giữa methyl ester và diethanolamine sử dụng là 1 : 0,8; nhiệt độ phản ứng là 150 °C trong 6,5 giờ với tốc độ khuấy là 900 vòng/phút. Hỗn hợp sản phẩm thu được sau phản ứng có dạng chất lỏng màu nâu đỏ có thành phần gồm diethanolamide (3) (44,3 %); methyl ester dư (28,4 %); diethanolamine dư (22,1 %) và tạp chất không xác định (5,2 %) (xác định bằng sắc ký cột silica gel). Như vậy, hiệu suất chuyển hóa là 71,6 % và hiệu suất tổng hợp (3) là 62 %. Sự tạo thành sản phẩm diethanolamide (3) được xác nhận dựa trên dữ liệu phổ FT-IR theo đó tín hiệu ở tần số 1743,53 cm^{-1} là tín hiệu đặc trưng của nhóm C=O của ester đã biến mất, thay vào đó là tín hiệu ở 1655,07 cm^{-1} , là tín hiệu đặc trưng của nhóm C=O của amide bậc 3. Ngoài ra, còn có tín hiệu đặc trưng của nhóm OH ở tần số 3384,62 cm^{-1} .

Trong trường hợp sử dụng tác chất là acid oleic, nếu dùng tỉ lệ mol methyl oleate : diethanolamine = 1 : 6 thì sản phẩm diethanololeamide thu được đạt hiệu suất 85 % (Bùi Thị Bửu Huệ, 2010). Tuy nhiên, trong trường hợp sử dụng methyl ester tổng hợp từ mỡ cá, việc tăng tỉ lệ mol methyl ester : diethanolamine $\geq 1 : 1$ tuy có cải thiện hiệu suất phản ứng nhưng không đáng kể trong khi vẫn còn dư rất nhiều tác chất methyl ester và diethanolamine sau phản ứng. Vì vậy, xét về mặt kinh tế tỉ lệ mol methyl ester : diethanolamine tốt nhất được lựa chọn là 1 : 0,8. Sản phẩm CHĐBM (3) điều chế được có dạng sáp màu vàng nhạt và được dùng để phối chế với hoạt chất Fipronil thành dạng chế phẩm Fipronil 5 SC.

3.2 Phối chế chế phẩm SC

Chế phẩm BVTV dạng huyền phù đậm đặc SC (suspension concentrate) là một trong những dạng chế phẩm được ưa dùng hiện nay. Chế phẩm được tạo thành từ hoạt chất kỹ thuật dạng hạt rất mịn lơ lửng trong nước cùng với các phụ gia cần thiết khác trong đó hàm lượng hoạt chất lơ lửng chiếm từ 50 – 80 %. Sau khi lắc nhẹ thuốc phải đồng nhất để hòa loãng với nước ngay trước khi sử dụng. Vấn đề khó nhất trong sản xuất dạng chế phẩm này là làm sao cho chế phẩm ổn định, bền cả khi có sự thay đổi nhỏ về thành phần các chất trong đó. Việc bổ sung một số phụ gia là cần thiết nhằm làm tăng thêm hoạt lực của hoạt chất có trong chế phẩm. Các chế phẩm dạng SC thường được nông dân

thích dùng hơn là loại bột thấm nước (WP) vì loại này không gây bụi và dễ đong rót vào bình phun. Ngoài ra, chế phẩm SC trên cơ sở pha nước có nhiều ưu điểm như cho phép nồng độ hoạt chất cao, dễ chuyên chở và sử dụng, an toàn hơn cho môi trường và giảm giá thành sản xuất.

Hầu hết các chế phẩm dạng SC thường được chế tạo bằng cách phân tán hoạt chất và dung dịch nước có chứa tác nhân thấm ướt hoặc/và tác nhân phân tán trong máy trộn để có bán thành phẩm sau đó tiến hành nghiền ướt trong máy nghiền bi để đạt được cỡ hạt 0,1 Å – 5 μm . Một số CHĐBM được sử dụng làm tác nhân làm ướt và phân tán nhằm ngăn sự đóng vón và kết tinh lại của các tiểu phân. Ngoài ra, chất HĐBM được hấp phụ trên bề mặt các tiểu phân mới sinh ra trong quá trình nghiền sẽ ngăn cản việc tái đóng vón và đảm bảo cho hệ keo bền hơn. Một số tác nhân thấm ướt và phân tán điển hình thường được dùng trong phối chế chế phẩm SC như sodium lignosulfonate, sodium naphthalene sulfonate formaldehyde condensate (chất đậm đặc nền formaldehyde của sodium naphthalene sulfonate), ethoxylate của rượu no, ethoxylate và các ester của tristyril phenol hoặc copolymer của ethylene oxide và propylene oxide. Thông thường, công thức điển hình cho nhiều loại SC như sau (phần trăm khối lượng): hoạt chất (50 %), tác nhân thấm ướt/phân tán (5 %), chất chống đông (10 %), chất chống lắng (2 %) và nước vừa đủ (100 %). Chất chống lắng được bổ sung vào với mục đích tăng độ nhớt của chế phẩm và tạo ra cấu trúc 3 chiều trong khối chế phẩm, nhằm ngăn sự tách các hạt rắn hoạt chất trong suốt thời kỳ bảo quản.

Trong nghiên cứu này, CHĐBM (3) được phối trộn với hoạt chất Fipronil, là loại hoạt chất trừ sâu phổ biến có mặt trên thị trường, thường được bán dưới dạng SC, cùng với các phụ gia cần thiết khác bao gồm chất chống tạo bọt GROXEL GXL, chất chống đông propylene glycol, Rhodopol 23 và Igepal CO. Việc phối chế được thực hiện trên cơ sở thay đổi tỉ lệ khối lượng của các thành phần trên sao cho tạo hỗn hợp huyền phù bền vững không có hiện tượng lắng tụ của hoạt chất ngay cả khi lưu mẫu ở 0 °C hay ở 54 °C. Kết quả tìm được công thức phối trộn tạo chế phẩm Fipronil 5SC (chứa 5 % hoạt chất) như sau: hoạt chất Fipronil: 5,3 %; chất chống tạo bọt: 0,3 %; GROXEL GXL (hoặc formol): 0,2 %; propylene glycol: 5 %; Rhodopol 23: 0,27 %; Igepal CO 660: 0,5 %; CHĐBM (3): 6 % và nước vừa đủ 100 %. Hệ huyền phù tạo thành theo công thức này rất bền vững, không có hiện tượng kết tụ của chất rắn sau hơn 2 ngày tồn trữ. Để so sánh, thử nghiệm phối chế dạng 5 SC chứa hoạt chất Fipronil với các thành phần như trên

nhưng không sử dụng CHĐBM (3) cũng được tiến hành. Kết quả cho thấy toàn bộ hoạt chất lắng hoàn toàn sau 3 ngày ở điều kiện nhiệt độ phòng. Điều này khẳng định vai trò của CHĐBM (3) như là một thành phần kết dính cho sự hình thành hệ huyền phù Fipronil 5SC điều chế được.

Để đánh giá độ bền lưu trữ, các sản phẩm SC được tiến hành ủ ở 0 °C và 54 °C trong 2 tuần. Kết quả được thể hiện trong Bảng 2. Từ đây cho thấy

Bảng 2: Kết quả đánh giá chất lượng mẫu Fipronil 5 SC

TT	Chỉ tiêu	Yêu cầu TCVN-05-2002-CL	Ban đầu	Mẫu ủ ở 0°C	Mẫu ủ ở 54°C
1	Hàm lượng hoạt chất Fipronil (g/L)	-	52,7	53,5	50,1
2	Tỉ suất lơ lửng (%)	Hàm lượng Fipronil trong dung dịch huyền phù không nhỏ hơn 60 %	93	95,2	94,5
3	Độ mịn (lượng cặn còn lại trên rây có đường kính lỗ 75 µm sau khi thử rây ướt)	Không lớn hơn 2 %	0	0	0

3.3 Đánh giá hiệu lực diệt trừ sâu hại của chế phẩm SC

Chế phẩm Fipronil 5SC sau khi điều chế được tiến hành đánh giá hiệu lực diệt trừ sâu cuốn lá (*Cnaphalocrosis medinalis*) tại Viện lúa Đồng bằng sông Cửu Long. Kết quả khảo nghiệm cho thấy ở thời điểm trước phun, mật số sâu cuốn lá trung bình dao động từ 12 đến 15 con/m² và không khác biệt về mật thống kê giữa các nghiệm thức (Bảng 3). Sau khi phun thuốc 1 ngày, mật số sâu cuốn lá ở tất cả các nghiệm thức thuốc khảo nghiệm và thuốc đối chứng chưa giảm và không khác biệt thống kê so với đối chứng không phun. Sau khi phun thuốc 3 ngày, mật số sâu cuốn lá ở các nghiệm thức có phun thuốc đều giảm so với đối chứng không phun. Trong đó, thuốc khảo nghiệm Fipronil 5SC có mật số SCL thấp hơn có ý nghĩa thống kê so với hai thuốc khảo nghiệm còn lại là Abamectin 1,8 EC và Alpha cypermethrin 10 %

các sản phẩm SC phối chế được đáp ứng tốt các yêu cầu về chất lượng theo tiêu chuẩn TC-05-2002-CL dành cho hoạt chất Fipronil do Cục BVTV, Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn ban hành bao gồm hàm lượng hoạt chất, tỉ suất lơ lửng và về độ mịn. Hàm lượng hoạt chất Fipronil hầu như không đổi sau khi ủ chế phẩm ở 0 °C và chỉ giảm khoảng 5 % sau khi ủ mẫu ở 54 °C trong 2 tuần.

EC (tương ứng 8,0; 13,0 và 10,0 con/m²). Ngoài ra, nghiệm thức Fipronil 5SC cũng có mật số sâu cuốn lá không khác biệt có ý nghĩa thống kê so với thuốc đối chứng Regent 5SC (6 con/m²). Ở 7 ngày sau khi phun thuốc, mật số sâu cuốn lá ở các nghiệm thức thuốc khảo nghiệm và thuốc đối chứng tiếp tục giảm. Trong đó, thuốc khảo nghiệm Fipronil 5SC có mật số SCL thấp hơn hai thuốc khảo nghiệm Abamectin 1.8 EC và Alpha cypermethrin 10 % EC (tương ứng 5,7; 8,7 và 8,3 con/m²). Đồng thời, nghiệm thức Fipronil 5SC cũng có mật số sâu cuốn lá không khác biệt có ý nghĩa thống kê so với thuốc đối chứng Regent 5SC (4,7 con/m²). Ở 14NSP, mật số sâu cuốn lá ở tất cả các nghiệm thức đều giảm. Mật số sâu cuốn lá giữa ba nghiệm thức thuốc khảo nghiệm Abamectin 1.8EC, Alpha cypermethrin 10 % EC và Fipronil 5SC giảm còn 4,7; 6,7 và 5,7 con/m² và không khác biệt về mật thống kê so với thuốc đối chứng cùng hoạt chất.

Bảng 3: Diễn biến mật số sâu cuốn lá ở các thời điểm quan sát

TT	Công thức	Mật độ sâu cuốn lá (con/m ²)				
		TP	1NSP	3NSP	7NSP	14NSP
1	Abamectin 1.8EC	13,0 a	13,7 a	13,0 b	8,7 b	6,7 bc
2	Abasuper 1.8EC	15,0 a	15,3 a	12,7 b	9,0 b	7,0 b
3	Alpha cypermethrin 10% EC	13,3 a	13,3 a	10,0 bc	8,3 b	5,7 bc
4	Cyper-alpha 5EC	14,3 a	13,3 a	8,7 c	6,0 c	5,0 bc
5	Fipronil 5SC	12,3 a	12,0 a	8,0 c	5,7 c	4,7 bc
6	Regent 5SC	12,0 a	11,7 a	6,0 c	4,7 c	4,0 c
7	Đối chứng (Phun nước lã)	14,3 a	16,0 a	17,0 a	14,7 a	11,7 a
	F	ns	ns	**	**	**
	CV (%)	17,8	18,8	19,5	14,8	22,2

Ghi chú: Trong cùng một cột, các số có cùng chữ theo sau không khác biệt ở mức ý nghĩa 5% qua phép kiểm định Duncan; ns không khác biệt; ** khác biệt ở mức ý nghĩa 1%. TP: Trước phun, NSP: Ngày sau phun.

Như vậy, trong ba thuốc khảo nghiệm (Abamectin 1.8 EC, Alpha cypermethrin 10% EC và Fipronil 5SC) thì Fipronil 5SC có mật số sâu

cuốn lá thấp nhất ở 3 và 7NSP và không khác biệt có ý nghĩa thống kê so với thuốc đối chứng Regent 5SC.

Bảng 4: Hiệu lực của thuốc khảo nghiệm đối với sâu cuốn lá qua các thời điểm quan sát

STT	Công thức	Hiệu lực (%)			
		1NSP	3NSP	7NSP	14NSP
1	Abamectin 1.8 EC	5,7 b	15,1 d	33,5 b	34,7 c
2	Abasuper 1.8 EC	8,9 ab	29,0 cd	39,9 b	41,8 bc
3	Alpha cypermethrin 10% EC	9,8 ab	35,6 bc	36,4 b	48,7 ab
4	Cyper-alpha 5 EC	17,0 a	50,2 ab	58,2 a	57,2 a
5	Fipronil 5 SC	13,7 ab	48,5 ab	56,0 a	51,9 ab
6	Regent 5 SC	12,9 ab	57,2 a	62,5 a	59,8 a
	F	ns	**	**	**
	CV (%)	37,1	22,0	16,2	13,6

Ghi chú: Trong cùng một cột, các số có cùng chữ theo sau không khác biệt ở mức ý nghĩa 5% qua phép kiểm định Duncan; ns không khác biệt; ** khác biệt ở mức ý nghĩa 1%. TP: Trước phun, NSP: Ngày sau phun

Kết quả ở Bảng 4 cho thấy các loại thuốc khảo nghiệm chưa có hiệu lực trừ sâu cuốn lá ở 1 NSP. Đến 3 NSP, Fipronil 5SC có hiệu lực trừ sâu cuốn lá đạt 48,5 %, tuy thấp hơn thuốc đối chứng cùng hoạt chất là Regent 5SC (57,2 %) nhưng không khác biệt có ý nghĩa thống kê. Hai nghiệm thức phun thuốc Abamectin 1.8EC và Alpha cypermethrin 10 % EC có hiệu quả trừ sâu cuốn lá thấp.

Vào các thời điểm 7 và 14 NSP, hiệu lực trừ sâu cuốn lá của hai nghiệm thức thuốc khảo nghiệm là Abamectin 1.8EC và Alpha cypermethrin 10 % EC chỉ đạt dưới 50 % (Bảng 2). Trong khi, hiệu lực trừ sâu cuốn lá của nghiệm thức Fipronil 5SC đạt 56,0 % ở 7NSP và 51,9 % ở 14 NSP và không khác biệt về mặt thống kê so với nghiệm thức thuốc đối chứng Regent 5SC (trung ứng 62,5 và 59,8 % ở 7 và 14 NSP).

Như vậy, trong ba nghiệm thức thuốc khảo nghiệm chỉ có nghiệm thức Fipronil 5SC có hiệu lực trừ sâu cuốn lá đạt trên 50 % ở 7 và 14 NSP và không khác biệt có nghĩa thống kê so với nghiệm thức thuốc đối chứng Regent 5SC.

Kết quả đánh giá tỉ lệ lá lúa bị hại được trình bày trong Bảng 5.

Vào thời điểm 14 NSP tỉ lệ lá bị hại (%) do sâu cuốn lá gây ra ở nghiệm thức đối chứng (phun nước lã) cao hơn có ý nghĩa thống kê so với tất cả các nghiệm thức có phun thuốc. Nghiệm thức thuốc khảo nghiệm Fipronil 5SC có tỉ lệ lá bị hại thấp hơn có ý nghĩa thống kê so với 2 nghiệm thức thuốc khảo nghiệm còn lại và khác biệt không có ý nghĩa thống kê so với nghiệm thức thuốc đối chứng Regent 5SC.

Bảng 5: Tỷ lệ lá hại (%) ở các thời điểm quan sát

STT	Công thức	Tỷ lệ lá hại (%)	
		TP	14NSP
1	Abamectin 1.8EC	1,02 a	5,60 b
2	Abasuper 1.8EC	1,30 a	4,60 b
3	Alpha cypermethrin 10%EC	1,27 a	4,92 b
4	Cyper-alpha 5EC	0,92 a	2,97 c
5	Fipronil 5SC	1,08 a	2,62 c
6	Regent 5SC	1,01 a	2,79 c
7	Đối chứng (Phun nước lã)	1,14 a	9,03 a
	F	ns	**
	CV (%)	34,1	13,9

Ghi chú: Trong cùng một cột, các số có cùng chữ theo sau không khác biệt ở mức ý nghĩa 5% qua phép kiểm định Duncan; ns không khác biệt; ** khác biệt ở mức ý nghĩa 1%. TP: Trước phun, NSP: Ngày sau phun

Bảng 6: Ảnh hưởng của thuốc đối với cây trồng ở các ngày sau khi xử lý thuốc

STT	Công thức	Cấp hại		
		1NSP	3NSP	7NSP
1	Abamectin 1.8 EC	1	1	1
2	Abasuper 1.8 EC	1	1	1
3	Alpha cypermethrin 10% EC	1	1	1
4	Cyper-alpha 5EC	1	1	1
5	Fipronil 5SC	1	1	1
6	Regent 5SC	1	1	1

Ghi chú: NSP: Ngày sau phun

Về ảnh hưởng của thuốc đối với cây trồng ở các ngày sau khi xử lý thuốc, Bảng 6 cho thấy cây lúa không có biểu hiện ngộ độc khi phun các loại thuốc xử lý ở cả 3 thời điểm 1, 3 và 7 ngày sau khi phun thuốc.

Như vậy, kết quả khảo nghiệm trên đồng ruộng cho thấy sản phẩm Fipronil 5SC điều chế được có hiệu lực trừ sâu cuốn lá đạt trên 50 % ở 7 và 14 NSP, tương đương với thuốc thương mại Regent 5SC (chứa cùng hoạt chất Fipronil) và cao hơn các chế phẩm EC đối chứng. Cây lúa không có biểu hiện ngộ độc khi phun các loại thuốc khảo nghiệm với các liều lượng sử dụng như trên.

4 KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Quy trình phối trộn chế phẩm BVTV dạng SC sử dụng CHĐBM tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa và một số phụ gia cần thiết khác đã được xây dựng thành công. Chế phẩm này đạt chất lượng theo tiêu chuẩn Việt Nam TC-05-2002-CL áp dụng cho hoạt chất Fipronil cũng như có hiệu lực diệt trừ sâu cuốn lá tương đương các sản phẩm trên thị trường. Kết quả nghiên cứu này không những giúp tăng giá trị kinh tế của cá tra, cá basa mà còn góp phần vào việc tìm ra các sản phẩm mới có khả năng tái tạo, sạch và thân thiện với môi trường hơn so với các sản phẩm dựa trên các loại nguyên liệu truyền thống; hạn chế nhập ngoại, thúc đẩy phát triển kinh tế khu vực theo hướng bền vững.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bùi Thị Bửu Huệ, Hà Thanh Mỹ Phương, 2010. Tổng hợp Alkanolamit và Alkanediamit từ Oleic Axit. Tạp chí Hóa Học, Viện KH&CN VN, 4B, 75-80.
- Drew Myer, 2006. Surfactant Science and Technology, Third Edition, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Knowles, 2005. New Developments in Crop Protection Product Formulation. Agrow Reports, 177-198.
- L.T. Thanh, K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, H. Bandow. 2013. A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel – Optimization and practical application. Fuel, 103, 742-748.
- Trần Thị Kiều Oanh và Bùi Thị Bửu Huệ. 2008. Tổng hợp biodiesel từ mỡ cá tra, cá basa. Tạp chí Khoa học - Đại học Cần Thơ, 10,1-5.
- Maeda, Y., Imamura, K., Izutani, K., Okitsu, K., Van Boi, L., Lan, P.N., Tuan, N.C., Yoo, Y.E. and Takenaka, N. 2011. New technology for the production of biodiesel fuel. Green Chemistry, 13(5): 1124-1128.