

5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂的研制

方维臻, 党乐, 冯海婷, 陆群* (西南交通大学生命科学与工程学院, 四川成都 610031)

摘要 [目的] 确定 5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂的最佳配比。[方法] 以溶剂、乳化剂、抗冻剂和增稠剂为影响因子, 筛选 5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂的最佳配方, 并对其各项性能进行测定。[结果] 5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂最优配方为: 以甲苯为溶剂, 其占总含量的 18%, 农乳 2201 为乳化剂, 占总含量的 5%; 甘油为抗冻剂, 占总含量的 3%; 聚乙二醇 400 为增稠剂, 占总含量的 1%。该水乳剂流动性好、不结块、分解率和析水率低, 在不同水质中分散性好, 符合水乳剂生产的要求。它加工工艺简单, 成本低廉, 质量可靠, 具有良好的开发利用前景。[结论] 该研究为 5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂的开发应用奠定了基础。

关键词 氟胺氰菊酯; 水乳剂; 性能测定

中图分类号 S482 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)28-13678-02

Preparation of tau-fluvalinate 5.7% EW

FANG Wei-zhen et al (School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031)

Abstract [Objective] The aim was to determine the optimum proportion of tau-fluvalinate 5.7% EW. [Method] With solvent, emulsifier, cryoprotectant, thickener as influencing factors, the optimum formula of tau-fluvalinate 5.7% EW was screened and each performance was determined. [Result] The optimum formula of tau-fluvalinate 5.7% EW was as follows: toluene was taken as cryoprotectant, which accounted for 18% of total content; Nongru 2201 was taken as emulsifier, which accounted for 5% of total content; glycerin was taken as antifreeze, which accounted for 3% of total content; polyethylene glycol 400 was taken as thickener, which accounted for 1% of total content. The emulsion in water had some advantages such as good fluidity, no caking, low decomposition rate, low syneresis rate and good dispersion in different water, which met the demand of emulsion in water production. The emulsion in water had simple processing, low price, reliable quality and better development and utilization prospect. [Conclusion] The research laid the foundation for development and application of tau-fluvalinate 5.7% EW.

Key words Tau-fluvalinate; Emulsion in water; Performance determination

水乳剂 (Emulsion in water, EW) 是以水为分散介质的一类新农药剂型, 粒径 0.1 ~ 50.0 μm , 外观为乳白色, 连续相为水, 配方中有机溶剂用量较少, 较传统的农药剂型——乳油具有对环境污染小、不易燃和使用安全等优点。目前我国市场销售的农药仍以乳油为主, 乳油刺激性大、溶剂易燃、污染环境, 早在几年前一些发达国家已有较多品种的商品化农药水乳剂上市。由于新农药开发需要投入大量资金, 在当前经济形势下许多公司将重点转向新剂型的开发, 因此, 国内农药水乳剂的研发也成为热点。截至 2007 年 11 月, 我国已登记的水乳剂达 273 个厂次^[1]。

氟胺氰菊酯 (tau-fluvalinate) 属于非环丙烷羧酸类的拟除虫菊酯类杀虫剂, 一般应用于棉花、果树、蔬菜、玉米、茶叶、烟草等作物上包括鳞翅目、鞘翅目、同翅目和双翅目在内的主要害虫防治。与其他菊酯相比, 氟胺氰菊酯还有显著的杀螨作用, 是蜜蜂的高效杀螨剂。蜂螨可影响蜜蜂的生长, 是蜜蜂的主要病症, 使蜂群数量剧减, 给养蜂业造成较大的经济损失。有报道称氟胺氰菊酯对大、小蜂螨的杀灭率达到 95% 以上。用药数小时后, 蜂螨从蜂体脱落, 24 h 内全部死亡。氟胺氰菊酯对蜂螨具有触杀和胃毒作用, 对蜜蜂安全, 对三型蜂的生活无不良影响, 是真正的绿色杀螨药。

到目前为止, 市场上还没有氟胺氰菊酯水乳剂销售, 然而其乳油制剂对蜜蜂的生长、繁殖有较大影响, 且对环境污染较大。氟胺氰菊酯水乳剂加水稀释后在水中分散的粒子比乳油更细, 渗透性增强, 同时吸收率提高, 防治效果和农药的利用率明显得到提升, 因此药效比乳油效果好。综上所述, 该试验研究的氟胺氰菊酯水乳剂具有较高的开发应用价

值, 该制剂符合农业绿色环保的发展要求, 开发潜力巨大。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试剂。氟胺氰菊酯 (自制); 溶剂: 甲苯 (市售); 乳化剂: 吐温 20、40、60、80, 司盘 20、40、60、80, 农乳 400、500、600、700、1601、33 和农乳 2201 等 (市售); 抗冻剂: 乙二醇、甘油、尿素和 NaCl 等 (市售); 增稠剂: 聚乙二醇 400 (进口分装); 水: 自来水, 硬水, 去离子水 (自制)。

1.1.2 仪器。高效液相色谱仪 (SPD-20A, SHIMADZU); 分散乳化机 (MXR, 上海沐轩); 干燥箱 (D2F-6021 型, 上海一恒科技有限公司); 水浴锅 (DF-1015, 郑州长城科工贸有限公司), 低温冷却循环泵 (DLSB, 郑州长城科工贸有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 加工工艺。水乳剂加工工艺有直接乳化法和转相法^[2]等, 通过比较, 笔者选用转相法。具体步骤是: 用溶剂将原药溶解, 加入适量乳化剂、抗冻剂和增稠剂等助剂混合后得到油相, 然后将水在搅拌中慢慢滴入油相, 刚开始是 W/O 型乳剂, 随着水量的增加, 发生转相, 最终形成 O/W 乳状混合物, 即为氟胺氰菊酯水乳剂。

1.2.2 配方筛选。

1.2.2.1 溶剂的筛选。目前市场上销售的农药剂型以乳油为主, 乳油中常用甲苯、二甲苯等易燃、危害人类健康的芳香烃类溶剂。而水乳剂中这类溶剂用量较小, 具有对环境污染小、不易燃和使用安全等优点。笔者根据原药的理化性质和水乳剂溶剂选用的一般原则, 结合经济因素, 最后确定甲苯为溶剂, 用量为 5% ~ 20%。

1.2.2.2 乳化剂的筛选。乳化剂对于水乳剂配方的研制至关重要, 乳化剂至少具备乳化、增溶和润湿 3 种作用, 选用适合的乳化剂可将含原药的油相良好地分散成微小的油珠, 悬浮于水相中, 形成均匀乳状液。水乳剂乳化剂应根据 HLB

作者简介 方维臻 (1985 -), 男, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 研究方向: 有机合成及药物。* 通讯作者, E-mail: luqun1125@126.com。

收稿日期 2009-05-26

值、CMC、PIT 等理论和丰富的乳油乳化剂调配经验选择,加入乳化剂数量,不仅视制备合格水乳剂需要而定,也应考虑喷洒使用时对靶标的润湿、展着、附着等因素^[3]。通常使用的乳化剂是复配的,即由一种阴离子型乳化剂和一种或几种非离子型乳化剂复配而成的混合物。目前,市场上也推出了针对不同原药的商品化复配农乳剂,大大缩减了农乳剂复配的工序。初筛的乳化剂有:吐温 20、40、60、80,司盘 20、40、60、80,农乳 400、500、600、700、1601、33 和农乳 2201 等,最后确定乳化剂为农乳 2201(复配农乳剂)。乳化剂一般用量为 2.5%~10.0%,该试验的筛选用量为 2%~15%。

1.2.2.3 抗冻剂的筛选。水乳剂需要度过严寒的冬天,故配方中应加入适量的抗冻剂。常用的抗冻剂有乙二醇、甘油、尿素和 NaCl 等,试验发现选用甘油效果较好,用量为 1%~5%。

1.2.2.4 增稠剂筛选。有些水乳剂配方中需加入增稠剂,它可以使水乳剂分散相液滴运动速度减慢,碰撞频率降低,聚合速度减慢,从而提高水乳剂的稳定性。常用的增稠剂有聚丙烯酸酯、天然多糖和无机增稠剂。该试验选用聚乙二醇 400 作为增稠剂,用量为 0~1%。

另外,其他一些水乳剂配方中有共乳化剂、分散剂和防腐剂等助剂,可根据需要选择。

2 结果与分析

2.1 乳化剂及其用量的选择 乳化剂的选择是该试验的关键,因此首先筛选符合要求的乳化剂,先按 10% 的比例筛选乳化剂,最终发现用农乳 2201 得到的水乳剂稳定性最好。然后确定乳化剂的用量,这可通过反复的实验探索来解决。刚开始可不考虑抗冻剂和增稠剂,乳化剂用量的初筛结果见表 1。

表 1 5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂配方中乳化剂用量的初筛

Table 1 Primary screening of emulsifier dosage in formulation of tau-fluvalinate 5.7% EW

编号 No.	氟胺氰菊酯//% Tau-fluvalinate	甲苯//% Toluene	农乳 2201//% Nongru 2201	稳定性 Stability
1	5.7	10	5	+
2	5.7	10	8	--
3	5.7	10	10	--
4	5.7	15	5	++
5	5.7	15	8	-
6	5.7	15	10	-

注: + 为稳定, - 为不稳定。+ 越多表示越稳定, - 越多表示越不稳定。表 2 同。

Note: +, Stable, -, Unstable. More "+" mean more stable, more "-" mean less stable. The same as table 2.

表 3 5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂热贮存稳定性结果

Table 3 Thermal storage stability results of tau-fluvalinate 5.7% EW

编号 No.	贮存前含量//% Content before storage	贮存后含量//% Content after storage	分解率//% Ratio of water separation	热贮后外观 Appearance after thermal storage	热贮存稳定性 Thermal storage stability
1	5.793	5.729	1.105	均匀乳状液	合格
2	5.587	5.497	1.611	均匀乳状液	合格

2.2.2 抗冻稳定性测定。按 GB/T19137-2003 进行。恢复室温后水乳剂呈均匀乳状液,分散型良好,平均分解率为

试验发现(表 1),甲苯用量低于 10% 容易析油,而 2201 用量高于 10% 则会出现絮状浑浊,故进一步筛选时将甲苯用量调为 10%~20%,乳化剂用量为 4%~10%(表 2)。

根据表 2 结果,对 11 号进行优化,加入抗冻剂、增稠剂等助剂,最终筛选到最优惠的水乳剂配方:氟胺氰菊酯含量为 5.7%,甲苯含量为 18%,农乳 2201 含量为 5%,甘油含量为 3%,聚乙二醇 400 含量为 1%。

2.2 质量检测 通过反相高效液相色谱法测定原药含量。选用 YWG C₁₈ 柱(25 cm×4.6 mm,10 μm),在常温下以甲醇-水(体积比 90:10)为流动相,流速 1.0 ml/min,检测波长为 256 nm。

配制标准曲线溶液:准确称取氟胺氰菊酯标准品(纯度≥98%)0.100 0 g,用甲醇稀释至 100 ml,得到 1.00 mg/ml 的标准储备液,然后分别配制 5、10、25、50、100 μg/ml 的工作溶液。峰面积与浓度呈正比,线性回归方程为: $y = 3E-05x - 0.5644$; $R^2 = 0.9994$ (其中 y 为进样标准液浓度, x 为检测峰峰面积)。通过线性回归方程来计算样品中氟胺氰菊酯的含量。

表 2 5.7% 氟胺氰菊酯水乳剂配方中乳化剂用量的复筛

Table 2 Secondary screening of emulsifier dosage in formulation of tau-fluvalinate 5.7% EW

编号 No.	氟胺氰菊酯//% Tau-fluvalinate	甲苯//% Toluene	农乳 2201//% Nongru 2201	稳定性 Stability
1	5.7	12	4	-
2	5.7	12	6	-
3	5.7	12	8	-
4	5.7	14	4	-
5	5.7	14	6	-
6	5.7	14	8	--
7	5.7	16	4	+
8	5.7	16	6	-
9	5.7	16	8	--
10	5.7	18	4	--
11	5.7	18	6	++
12	5.7	18	8	----
13	5.7	20	4	----
14	5.7	20	6	+
15	5.7	20	8	----

2.2.1 热贮存稳定性测定。按 GB/T19136-2003 进行。将水乳剂密封在安培瓶中,(54±2)℃恒温箱贮存 14 d,用高效测贮存前后的原药含量,得出分解率在 1.358%,符合要求的小于 5%。热贮存后,稳定性良好,无油析出,稍有分层,测定其析水率为 2.0%(表 3)。

2.482%,低于 5%,抗冻稳定性合格,符合要求。

(下转第 13696 页)

表4 各区域各年代四季降水量变化情况

Table 4 Changes of precipitation in four seasons of each age

mm

时段 Age	春季 Spring			夏季 Summer			秋季 Autumn			冬季 Winter		
	南部 South	西部 West	北部 North	南部 South	西部 West	北部 North	南部 South	西部 West	北部 North	南部 South	西部 West	北部 North
20世纪60年代 1960s	54	58	55	390	373	342	58	63	62	7	7	7
20世纪70年代 1970s	56	56	62	337	328	294	73	68	70	7	8	7
20世纪80年代 1980s	77	78	85	295	290	270	69	70	68	7	7	8
20世纪90年代 1990s	74	73	80	378	321	305	67	63	64	4	4	6
2000后 After 2000	68	66	62	291	309	266	57	67	63	4	3	4

3 结论与讨论

(1)近50年来,朝阳地区在全球变暖的大环境下,年平均气温升高了0.8~1.9℃,20世纪90年代之后增温更为明显,1991~2008年的平均气温比累年平均气温高了0.6~0.8℃。各个季节增温变暖的幅度不尽一致,冬季明显大于夏季,致使暖冬的发生频率较高。

(2)气候变暖对农业气象资源和灾害有不同的影响,对农业生产的影响是利弊共存的。一方面,气温增高、积温增多,为大农业生产提供了更好的热量条件,对调整农作物品种结构、延长保护地生长期、增加生物产量十分有利。改变农业措施、提高复种指数,可以充分利用气候资源,提高土地利用效率,增加单位面积生物产量和经济产量。气温的升高、积温的增多,可促进植物生长发育加快,减少早霜冻的危害。另一方面,气候变暖使早春植物提前萌动和返青,有可能受到较严重晚霜冻和春季干旱的威胁。特别是冬季气温上升幅度较大,将有利于病虫害越冬、繁殖,造成越冬虫源基数增加,加重病虫害对农业生产的危害程度。气候变暖将使农作物、果树病虫害的发育速度和繁殖代数加快,使越冬界限北移,害虫迁飞危害范围扩大,造成农作物、果树等受灾次数和程度加大,使农业投资和成本大幅度提高。最为突出的是农业水分供需矛盾加剧,热量增加将导致土壤潜在蒸散增大,水资源减少,降水利用率减小,使农业生产环境恶化,旱地农

业、灌溉农业前景受到威胁。

(3)近50年朝阳地区年降水量呈下降趋势,截至目前年降水量减少了约50mm,这些减少的降水量主要在夏季,减少约23%左右;冬季减少降水量约50%。降水量的减少,使农业旱灾相对增加,也频繁出现人畜供水不足现象。冬季气温升高、雨雪的减少增加了气候的干燥指数,给病菌、害虫越冬提供了良好的生存环境,冬季雨雪减少对土壤保墒十分不利,同时加重了春季旱灾的可能性。

(4)应正确理解气候变暖所带来的利弊关系,提高对气候变暖、水资源减少的认识,增强防灾的自觉性和主动性。同时,应增加对自然灾害的研究、监测、预报、预防的投入。在充分利用增加的热量资源,节水、保护水资源的同时,也要树立抗灾、减灾意识。

参考文献

- [1] 张国林,姚玉凤,梁群.近500年辽宁西部地区干旱成因分析及防御[J].中国农业气象,2007,28(S1):215-218.
- [2] 张国林,梁群.从辽西地区森林毁灭看干旱发生频度[J].江西农业大学学报,2008,30(S1):80-83.
- [3] 衣霞,贾斌,王建,等.聊城市近40年气温变化特征分析[J].安徽农业科学,2008,36(26):11457,11519.
- [4] 唐红玉,翟盘茂,王振宇.1951~2002年中国平均最高、最低气温及日较差变化[J].气候与环境研究,2005,10(4):728-735.
- [5] 于淑秋,林学椿,徐祥德.我国西北地区近50年温度和降水变化[J].气候与环境研究,2003,8(1):9-17.

(上接第13679页)

表4 5.7%氟胺氰菊酯水乳剂的水质影响

Table 4 Water quality impact of tau-fluvalinate 5.7% EW

水质 Water quality	起始外观 Original appearance	冷贮外观 Appearance of cold storage	热贮外观 Appearance of thermal storage	判定 Determination
蒸馏水 Distilled water	均匀乳状液	均匀乳状液	均匀乳状液	合格
自来水 Tap water	均匀乳状液	均匀乳状液	均匀乳状液	合格
标准硬水 342 mg/L Standard hard water 342 mg/L	均匀乳状液	均匀乳状液	均匀乳状液	合格
硬水 1 140 mg/L Hard water 1 140 mg/L	浑浊	浑浊	分层	不合格

2.2.3 水质影响。试验结果表明(表4),在不同水质情况下,水乳剂外观均良好。其中利用自来水加工时析水率大于用去离子水和蒸馏水的,而蒸馏水和去离子水的析水率相

近。由于水质对该乳化剂影响较小,生产上使用自来水即可。

3 结论

作为一种新型农药制剂,水乳剂有着多方面的优越性。经测定,笔者研制的5.7%氟胺氰菊酯水乳剂配方是可行的,该水乳剂流动性好、不结块、分解率和析水率低,在不同水质中分散性好,符合水乳剂生产的要求。它加工工艺简单,成本低廉,质量可靠,具有良好的开发利用前景。由于条件限制,该试验尚未做田间药效试验。

参考文献

- [1] 张强,周省金,汪国平,等.农药水乳剂专用乳化剂的研制[J].农药研究与应用,2008,12(1):18-19.
- [2] 吴学民,徐妍.农药制剂加工实验[M].北京:化学工业出版社,2008:69-77.
- [3] 刘钰.研发农药水乳剂的展望[J].农药科学与管理,2006,25(11):49.