

以生物柴油为替代溶剂制备高效氯氟氰菊酯微乳剂及其性能表征

李刚¹, 张正群¹, 马超², 慕卫¹, 刘峰¹

(¹山东农业大学植物保护学院/山东省农药毒理与应用技术实验室, 山东泰安 271018; ²日照市出入境检验检疫局, 山东日照 276826)

摘要: 【目的】探讨环境相容性好的生物柴油作为替代溶剂在高效氯氟氰菊酯微乳剂制备中的应用性能, 为生物柴油在农药绿色制剂加工中推广应用提供依据。【方法】利用相转移法, 制备生物柴油、环己酮和 0#柴油 3 种不同溶剂的 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂, 比较 3 种不同溶剂微乳剂的相行为、对棉蚜和菜青虫幼虫毒力以及对棉苗安全性的差异。【结果】生物柴油对高效氯氟氰菊酯具有较好的溶解性能, 25℃ 为 326 g·L⁻¹; 以生物柴油为溶剂制备的微乳剂外观均一透明、低温贮存稳定, 热贮稳定, 原药分解率仅为 2.0%; 3 种不同溶剂的微乳剂对棉蚜和菜青虫 3 龄幼虫 LC₅₀ 值无显著差别, 对棉苗株高和叶绿素含量基本无影响。【结论】以生物柴油为溶剂能够制备出性能指标优良的高效氯氟氰菊酯微乳剂, 且对有效成分活性没有拮抗作用, 对棉苗安全。

关键词: 生物柴油; 溶剂; 微乳剂; 高效氯氟氰菊酯

Preparation of Lambda-Cyhalothrin Microemulsion with Biodiesel as Substitute Solvent and Study of Its Performance

LI Gang¹, ZHANG Zheng-qun¹, MA Chao², MU Wei¹, LIU Feng¹

(¹College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Shandong Key Laboratory of Pesticide Toxicology and Application Technique, Tai'an 271018, Shandong; ²Rizhao Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Rizhao 276826, Shandong)

Abstract: 【Objective】 The objective was to study the application of environment-friendly solvent, biodiesel as substitute solvent, in preparing the lambda-cyhalothrin microemulsion, and to provide a reference for biodiesel widely used in green pesticide preparations. 【Method】 Using phase transfer method, three 2.5% lambda-cyhalothrin microemulsions with different solvents of biodiesel, cyclohexanone and 0# diesel were prepared. The phase behavior, toxicity to *Aphis gossypii* Glover and larva of *Pieris rapae*, and the safety to cotton of the formulation with different solvents were compared. 【Result】 Biodiesel had good dissolving ability to Lambda-cyhalothrin, could reach 326 g·L⁻¹ under 25℃. The microemulsion with biodiesel as solvent had transparent appearance, good low-temperature performance, and the decomposed ratios of active ingredients only 2.0% after 14 days storage at 54℃. The LC₅₀ values to *A. gossypii* Glover and 3rd larva of *P. rapae* had no difference among the three formulations prepared with different solvents, and had no effect on the shoot height and total chlorophyll content of cotton seedlings. 【Conclusion】 Good lambda-cyhalothrin microemulsion formulation could be prepared with biodiesel as the solvent, the biodiesel has no negative effects on the activity of active ingredients, and is comparatively safe to cotton seedlings.

Key words: biodiesel; solvent; microemulsion; lambda-cyhalothrin

0 引言

【研究意义】近年来, 随着人们环保意识的日益增强以及石油产品价格的不断上涨, 乳油制剂因其有

机溶剂含量高, 对环境压力及成本等问题已引起了人们的广泛关注^[1-5], 正逐渐被水基的微乳剂、水乳剂所替代。微乳剂相对于水乳剂其生产控制简单, 且制剂稳定。但多数微乳剂在配制时需要添加或使用毒性高、

收稿日期: 2008-08-18; 接受日期: 2008-10-24

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD08A03)

作者简介: 李刚(1985—), 男, 山东安丘人, 硕士研究生, 研究方向为农药加工与应用技术。E-mail: 5s5n@163.com。通信作者刘峰(1970—), 男, 山东沂水人, 副教授, 研究方向为农药加工与应用技术。Tel: 0538-8242611; E-mail: fliu@sdau.edu.cn

极性偏强的传统溶剂，对人体健康、环境以及地下水存在着威胁^[6-8]，因此，寻找新型绿色环保溶剂势在必行。生物柴油（biodiesel）是用动植物油脂与甲醇通过酯交换反应制备的混合脂肪酸甲酯，其主要成分为硬脂酸甲酯、软脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯等^[9]。生物柴油作为一种安全、清洁生物燃料属可再生资源，是典型的绿色环保能源，具有毒性小、生物降解快，良好的环境相容性、闪点高、贮运安全等优点^[9-11]，符合农药溶剂的发展方向。【前人研究进展】国内外已开发了很多低毒性、低刺激性和高安全性溶剂产品，如 EXSOL D60、EXSOL D80、ISOPAR L 及一些植物油浓缩物等^[12]。上述产品大多仍为石油化工产品，存在着成本高和不可再生等缺点；植物油浓缩物属于可再生能源，但其对农药的溶解度低，乳化困难，容易酸败，一般只能作为喷雾助剂使用。关于成分较为单一的脂肪酸甲酯作为喷雾助剂在国内外已经应用于除草剂使用中^[13,14]。【本研究切入点】生物柴油是一种价格更加低廉的脂肪酸甲酯混合物，但作为溶剂用于农药制剂加工还未见报道。【拟解决的关键问题】本研究以大豆油为原料制备的生物柴油为研究对象，测定了其对高效氯氟氰菊酯原药的溶解度、闪点、粘度等性能指标；并分别用生物柴油、环己酮和 0#柴油制备了 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂；对 3 种不同溶剂微乳体系的相行为、毒力差异和作物安全性做了比较；进行了生物柴油替代传统溶剂配制农药制剂的初步研究，以期生物柴油在农药加工中的推广应用提供技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

96% 高效氯氟氰菊酯（lambda-cyhalothrin）原药（山东德州恒东农药化工有限公司）；二甲苯、环己酮（分析纯，天津凯通化学试剂有限公司）；生物柴油（大豆油为原料，秦皇岛金海生物能源有限公司）；大豆油，0#柴油（市售）。

壬基酚聚氧乙烯醚 NP-10，山梨醇酐单油酸酯环氧乙烷加成物 Tween-80（江苏海安化工有限公司）；十二烷基苯磺酸钙（山东淄博巨丰乳化剂厂，以下简称 500#）。

棉花（鲁棉研 16 号，山东省棉花研究中心）。

1.2 试验仪器

GC-14B 气相色谱仪，UV-2201 型紫外分光光度计（日本岛津公司），DV-III 旋转粘度计（美国

BROOKFIELD），JBZ-14H 型磁力搅拌器（上海大普仪器）、DDS-11A 电导率仪（上海雷磁仪器公司），电热恒温水浴锅（常州国华电器）。

1.3 试验方法

1.3.1 相图的绘制 在 25℃ 条件下测定和绘制拟三元相图，各相图中油相和表面活性剂相的组分及组成标注于相图的顶角上，水相为去离子水。将油相和表面活性剂相按质量比 10 : 0、9 : 1、8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5、4 : 6、3 : 7、2 : 8、1 : 9、0 : 10 的比例均匀后放在恒温水浴杯中，再在磁力搅拌下边搅拌边逐滴加入去离子水，分别测定不同比例下电导率随含水量变化的曲线^[15]，并根据其外观变化确定体系的相变化，液晶区通过偏光显微镜确认；计算三相比例，用 Origin 6.0 绘制相图。

1.3.2 微乳剂配制方法 采用相转移法。室温下，将高效氯氟氰菊酯原药溶于溶剂中，溶解完全后，加入乳化剂再混合均匀，边搅拌边滴加去离子水，使乳液体系逐渐由油包水型转化为水包油型，得到透明微乳剂。

1.3.3 制剂理化性能测定 乳液稳定性、低温稳定性、透明温度范围、热贮稳定性测定均参照文献[16]中微乳剂的质量标准及检测方法进行。

1.3.4 室内毒力测定方法 棉蚜（*Aphis gossypii* Glover）室内生物测定：采用浸虫浸叶法。从田间棉花上采集蚜虫，转接到室内水培棉苗上饲养，以无翅成蚜供试。先将供试药剂用清水稀释成系列浓度药液，将蚜虫连同棉花叶片浸入药液中 5 s，取出后用吸水纸吸掉叶缘上的多余药液，剔除有翅成蚜、若蚜，只保留无翅成蚜。每浓度设 4 次重复，设清水对照。24 h 后分别检查试虫死亡情况，对照死亡率在 10% 以下为有效试验。数据用软件 DPS 3.01 分析处理。

菜青虫（*Pieris rapae*）室内生物测定：采用浸虫法。采自山东泰安郊区甘蓝地中，选择大小整体一致的三龄幼虫供试。先将供试药剂用清水稀释成系列浓度药液，将供试菜青虫三龄幼虫挑入浸虫器，浸入药液 3 s 后取出，用滤纸吸去虫体上多余药液，然后放入加入甘蓝叶片的养虫盒内，在 25℃ 条件下饲养。每浓度处理重复 4 次，每重复试虫 20 头。处理后 24 h 检查试虫死亡情况。数据用软件 DPS 3.01 分析处理。

1.3.5 对棉苗安全性测定 采用盆栽法，测定药剂对棉花的安全性。试验在温室内进行，将催芽的种子种在塑料盆内，每盆 7~8 棵，土壤为壤土，置于温室内培养；在施药前 1 d 间苗，每盆保留 5 棵，每处理 4

次重复，在棉苗第一片真叶完全展开时喷药。

制剂兑水稀释成 6.25、12.5、25、50、100 mg·L⁻¹ 5 个剂量，设清水对照。喷液后观察药剂对棉花株高及

叶片药害程度的影响。施药 20 d 后测定地上部分的株高和叶片叶绿素含量，计算株高抑制率。数据差异性用 DPS3.01 统计分析软件进行处理。

$$\text{株高抑制率} = \frac{\text{对照组株高增长值} - \text{处理组株高增长值}}{\text{对照组株高增长值}} \times 100\%$$

叶绿素含量的测定：参照文献[17]中方法进行。

药溶解能力差别不大，但相比大豆油溶解能力明显提高。生物柴油闪点明显高于常规有机溶剂和 0#柴油，贮运相对安全，其粘度与常规溶剂差别不大，倾倒性能优良，而且挥发性较弱，对生产者皮肤和眼睛刺激性较小。生物柴油和大豆油相比可以看出，将脂肪酸甲酯化后，其溶解能力有一定程度地提高而粘度明显降低。以上结果表明生物柴油具有作为农药溶剂制备

2 结果与分析

2.1 生物柴油理化性能指标

测定了生物柴油、大豆油及几种常规溶剂的性能（表 1）。生物柴油对高效氯氟氰菊酯原药具有较好的溶解性能，同常规溶剂相比其对高效氯氟氰菊酯原

表 1 几种溶剂的性能比较

Table 1 The comparison of performance of tested solvents

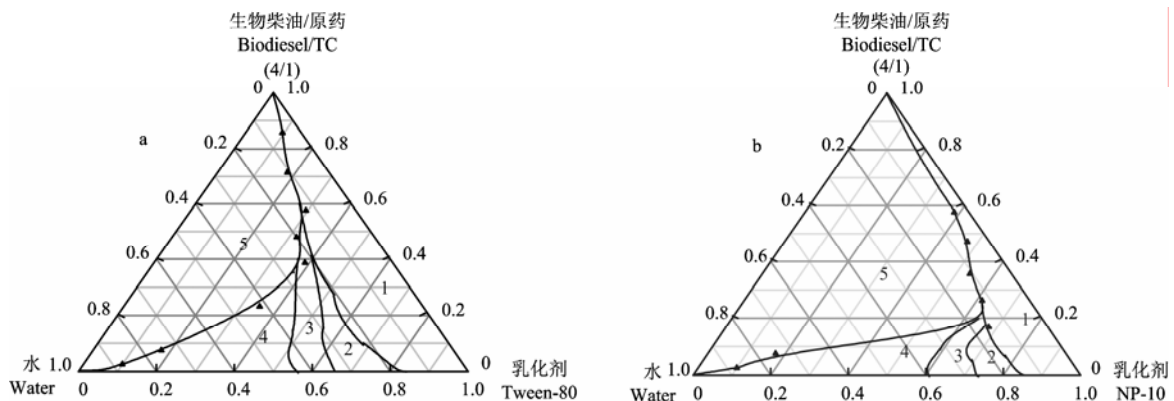
溶剂 Solvent	对高效氯氟氰菊酯溶解度 Dissolving ability to lambda-cyhalothrin (25°C, g·L ⁻¹)	闪点(开口杯法) Flash point (open, °C)	挥发性 Volatility	粘度 Viscosity (20°C, mpa-s)
生物柴油 Biodiesel	326	>100	弱 Weak	5.5
0#柴油 0# diesel	295	60	弱 Weak	6.0
环己酮 Cyclohexanone	364	44	强 Weak	2.0
二甲苯 Xylene	310	29	强 Strong	2.1
大豆油 Soybean oil	150	>100	弱 Weak	65

高效氯氟氰菊酯微乳剂的潜力。

2.2 不同溶剂体系三元相图

图 1、图 2、图 3 分别是在试验条件下，生物柴油、环己酮、0#柴油 3 种溶剂体系以 Tween-80 和 NP-10 为表面活性剂的拟三元相图。图中正三角形的 3 个顶点分别代表 100% 的水相（左角）、100% 的表面活性

剂相（右角）和 100% 的油相（顶角）；三条边分别代表水-表面活性剂（底边）、水-油（左边）和油-表面活性剂（右边）二元体系；三角形内任意一点均表示油-水-表面活性剂三元体系，其总组成由该点出发的与三角形三边分别平行的直线与边线的交点确定；边线上的任意一点与顶点的连线表示底边上两组分比



1: W/O; 2: Liquid crystal; 3: Bicontinuous; 4: O/W; 5: Unstable region 下同 The same as below

图 1 生物柴油溶剂混合油相/表面活性剂单体相/水体系相图

Fig. 1 Biodiesel-surfactant-deionized water lambda-cyhalothrin ME phase diagram

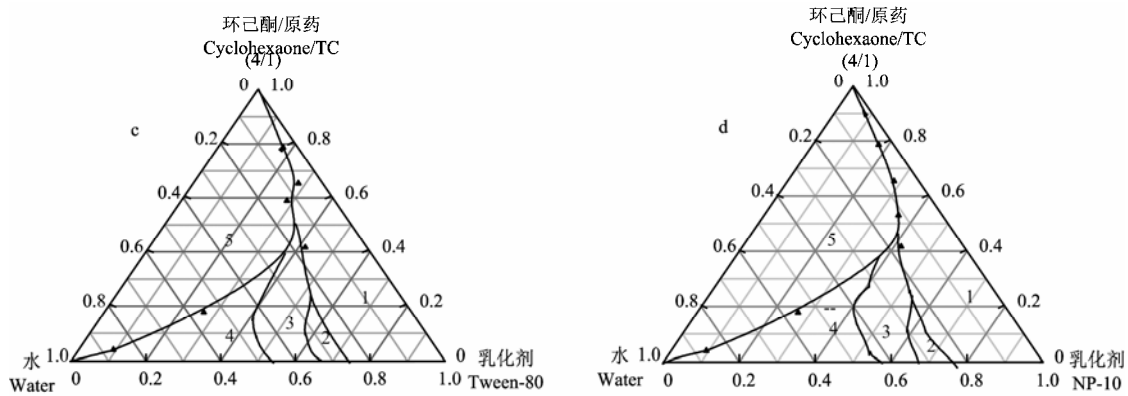


图 2 环己酮溶剂混合油相/表面活性剂单体相/水体系相图

Fig. 2 Cyclohexanone-surfactant-deionized water lambda-cyhalothrin ME phase diagram

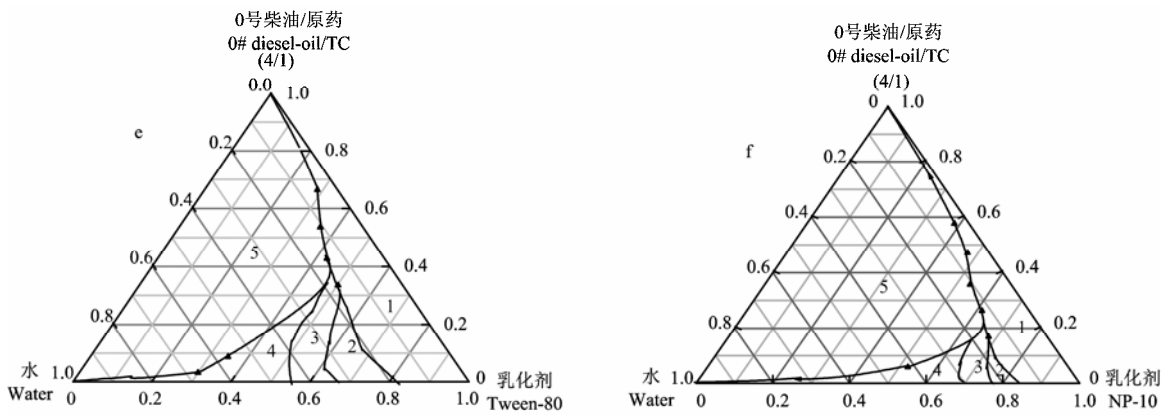


图 3 0#柴油溶剂混合油相/表面活性剂单体相/水体系相图

Fig. 3 0# diesel-surfactant-deionized water lambda-cyhalothrin ME phase diagram

例保持不变的体系^[18]。

采用面积称重法^[19]，可以进一步得出以上 6 个相图中 O/W 型微乳区占总相图面积的百分比（表 2）。

从 3 种不同溶剂的相图（图 1~图 3）和面积分数中均可以看出，Tweeen-80 比 NP-10 形成的 O/W 型微

乳区相当或略大一些，表明更容易形成 O/W 型微乳体系，可能与 Tweeen-80（HLB 值为 15.0）亲水性强于 NP-10（HLB 值为 13.3）有关。用 Tweeen-80 制备的 3 种不同溶剂相图的 O/W 型微乳区面积差别不大（图 1-a，图 2-c，图 3-e，表 2）；NP-10 制备的 3 种溶剂的相图 O/W 型微乳区面积差别较大（图 1-b，图 2-d，图 3-f，表 2），0#柴油制备的相图的微乳区要比生物柴油和环己酮制备单相微乳区面积小很多。上述结果表明用 Tweeen-80 制备微乳剂时生物柴油与环己酮、0#柴油的相行为基本一致，因此在下一步试验中选择 Tweeen-80 为非离子表面活性剂进行微乳剂配方筛选。

2.3 微乳剂的制备及性能表征

以生物柴油为溶剂制备 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂为例。

2.3.1 溶剂体系的确定 通过使用相同用量（20%，m/m）的同一表面活性剂 Tweeen-80，考察生物柴油不

表 2 不同溶剂和乳化剂制备的高效氯氟氰菊酯微乳剂的 O/W 型微乳区面积分数

Table 2 The area percentage of oil-in-water(O/W) microemulsion domains in lambda-cyhalothrin ME preparation by different solvent and emulsifier

溶剂 Solvent	Tweeen-80	NP-10
生物柴油 Biodiesel	13.17a	10.39ab
环己酮 Cyclohexanone	13.76a	13.92a
0#柴油 0# Diesel	11.18a	7.65b

表中数据后不同字母表示在 P=0.05 (HSD) 水平上差异显著。下同 Data followed with different letters are significantly different at P=0.05 level by HSD test. The same as below

同用量对微乳剂稳定性的影响, 结果见表 3。

由表 3 可以看出生物柴油用量为 10% 时微乳剂不稳定, 而用量为 12% 和 15% 时体系较稳定, 且用量 12% 和 15% 时两者物理稳定性能差别不大, 所以体系中溶剂生物柴油的用量定为 12%。

2.3.2 乳化剂比例的确定 单用非离子乳化剂配制的微乳剂对温度比较敏感, 因此一般选用阴离子型乳化剂与之搭配^[16]。将阴离子型乳化剂 500# 作为固定组份, 乳化剂含量固定为 20%, 对配方中乳化剂 500# 和 Tween-80 的比例进行调整, 试验结果见表 4。

表 3 生物柴油不同用量对 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂物理稳定性的影响

Table 3 The physical stability of the 2.5% lambda-cyhalothrin ME with different dosages of biodiesel

用量 Dosage (%)	低温稳定性 Low-temperature performance (0°C)	热贮稳定性 Hot-storage performance (54°C, 14 d)
10	不合格 Unqualified	结晶析出, 混浊 Crystallization Opacity
12	合格 Qualified	透明 Transparent
15	合格 Qualified	透明 Transparent

表 4 500# 和 Tween-80 的不同配比对 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂稳定性能的影响

Table 4 The effect of different Proportion of the emulsifier on the physical stability of 2.5% Lambda-cyhalothrin ME

500# : Tween-80	透明温度范围 Range of transparent temperature (°C)	低温稳定性 Low-temperature performance (0°C)	热贮稳定性 Hot-storage performance (54°C, 14d)	稀释稳定性 Dilution stability time (min)
8 : 2	-	不合格 Unqualified	混浊 Opacity	0
7 : 3	-	不合格 Unqualified	混浊 Opacity	0
6 : 4	-3~80	合格 Qualified	半透明 Translucent	30
5 : 5	-5~84	合格 Qualified	透明 Transparent	90
4 : 6	-5~85	合格 Qualified	透明 Transparent	120
3 : 7	-	不合格 Unqualified	透明 Transparent	80
2 : 8	-	不合格 Unqualified	混浊 Opacity	30

由表 4 可以看出, 当 500# : Tween-80 的质量比为 5 : 5、4 : 6 时制剂性能都合格, 但 4 : 6 的制剂稀释稳定性能更佳, 所以体系中表面活性剂确定为 500# 和 Tween-80, 两者的质量比为 4 : 6。

将 500# 和 Tween-80 的比例固定为 4 : 6, 逐渐降低微乳剂中的乳化剂用量, 配制系列 25 g·L⁻¹ 高效氯

氟氰菊酯微乳剂, 观察制剂稳定性的变化, 结果见表 5。可以看到随着乳化剂用量的减少, 制剂透明温度范围变窄, 低温稳定性和稀释稳定时间变短; 高温条件下, 在乳化剂质量分数降到 14% 时制剂变为半透明, 进一步降低用量, 则不能形成微乳。综合各项指标和成本, 确定乳化剂的用量为 18% 为宜。

表 5 不同含量表面活性剂配制 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂试验结果

Table 5 The effect of different different amounts of the emulsifier on the physical stability of 2.5% lambda-cyhalothrin ME

用量 Dosage (%)	透明温度范围 Range of transparent temperature (°C)	低温稳定性 Low-temperature performance (0°C)	热贮稳定性 Hot-storage performance (54°C, 14d)	稀释稳定性 Dilution stability time (min)
20	-5~95	合格 Qualified	透明 Transparent	180
18	-5~85	合格 Qualified	透明 Transparent	120
16	-1~75	合格 Qualified	透明 Transparent	80
14	2~65	不合格 Unqualified	半透明 Translucent	30
12	混浊 Opacity	-	-	-

以上述同样的方式, 笔者还得到以环己酮和 0# 柴油为溶剂的 25 g·L⁻¹ 高效氯氟氰菊酯微乳剂的优化配方 (表 6)。

以生物柴油为溶剂制备的微乳剂与以环己酮和普通柴油为溶剂的相比, 所需溶剂用量和表面活性剂用量相近, 表面活性剂种类也不用作较大改变, 只需根

据溶剂的极性调整配比即可（表 6）。生物柴油制备的微乳剂透明温度范围、稀释稳定性、低温稳定性等

指标均合格，且有效成分热贮分解率低（表 7）。由此可见，用生物柴油制备 25 g·L⁻¹ 高效氯氟氰菊酯微

表 6 不同溶剂配制 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂的优化配方

Table 6 The optimization formulations of the 2.5% lambda-cyhalothrin ME with different solvent

配方 Formulation	原药 Technical material (g)		溶剂用量 Solvent content (g)		乳化剂组成及用量 Emulsifier composition (g)		去离子水 Deionized water(g)
1	96%TC	2.6	生物柴油 Biodiesel	12	农乳 500#+吐温 80 500#+Tween-80	7.2 + 10.8	67.4
2	96%TC	2.6	环己酮 Cyclohexanone	12	农乳 500#+吐温 80 500#+Tween-80	3.0 + 15.0	67.4
3	96%TC	2.6	0#柴油 0# Diesel	12	农乳 500#+吐温 80 500#+Tween-80	6.0 + 12.0	67.4

表 7 不同溶剂配制的 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂性能指标

Table 7 The performance index of of the 2.5% lambda-cyhalothrin ME with different solvent

配方 Formulation	外观 Appearance	低温稳定性 Low-temperature performance (4℃)	稀释稳定性 Dilution stability time (min)	透明温度范围 Range of transparent temperature (℃)	热贮 14d 分解率 Decompose rate after hot-storage 14d (%)
1	透明 Transparent	合格 Qualified	120	-5~85	2.0
2	透明 Transparent	合格 Qualified	120	-4~80	1.9
3	透明 Transparent	合格 Qualified	100	-5~85	2.3

乳剂在技术上是可行的。

2.4 3 种溶剂制备的高效氯氟氰菊酯微乳剂对棉蚜和菜青虫的毒力比较

分别测定了 3 种不同溶剂的 25 g·L⁻¹ 高效氯氟氰菊酯微乳剂对蚜虫和菜青虫 3 龄幼虫的毒力，比较 3 种溶剂对药剂毒力的影响。

生物柴油、环己酮、0#柴油三种溶剂制备的微乳剂对棉蚜 24h 的 LC₅₀ 分别为 5.49、5.21、5.60 mg·L⁻¹，毒力没有明显差异（表 8）。

从表 9 结果来看，3 种不同溶剂制备的微乳剂对菜青虫三龄幼虫的 24 h 的 LC₅₀ 值也没有显著性差异。

上述结果表明，与传统溶剂环己酮和普通柴油相比，以生物柴油为溶剂不会对高效氯氟氰菊酯产生拮抗效果，但也没有表现出明显的增效作用。

2.5 对作物安全性试验

柴油是一种常用农药溶剂，但据文献[9]报道容易引起某些敏感作物如棉苗的药害。考虑到高效氯氟氰菊酯药剂在棉花害虫防治中的重要作用，测定了生物

表 8 3 种不同溶剂高效氯氟氰菊酯微乳剂对棉蚜的毒力

Table 8 Toxicity of lambda-cyhalothrin ME with different solvents to *Aphis gossypii* Glover

处理 Treatment	毒力回归方程 Toxicity regression equation	致死中浓度 LC ₅₀ (mg·L ⁻¹)	95% 置信限 95% confidence interval (mg·L ⁻¹)
生物柴油 Biodiesel	$Y=3.7819+1.6475x$	5.49a	4.61~6.73
环己酮 Cyclohexanone	$Y=3.7583+1.7313x$	5.21a	3.63~8.81
0#柴油 0# Diesel	$Y=3.6884+1.7530x$	5.60a	4.78~6.72

表 9 3 种不同溶剂高效氯氟氰菊酯微乳剂对菜青虫 3 龄幼虫的毒力

Table 9 Toxicity of lambda-cyhalothrin ME with different solvents to 3th instar larvae of *Pieris rapae*

处理 Treatment	毒力回归方程 Toxicity regression equation	致死中浓度 LC ₅₀ (mg·L ⁻¹)	95% 置信限 95% confidence interval (mg·L ⁻¹)
生物柴油 Biodiesel	$Y=3.1445+1.7742x$	11.11a	8.01~16.95
环己酮 Cyclohexanone	$Y=3.3173+1.5665x$	11.86a	8.54~18.09
0#柴油 0# Diesel	$Y=3.2098+1.7188x$	11.00a	9.29~13.32

柴油制备的微乳剂对棉花幼苗安全性，以观察其对棉苗生长发育的影响。

3 种不同溶剂制备的微乳剂对棉花幼苗生长发育均无明显不良影响。生物柴油为溶剂的微乳剂各浓度处理棉苗的株高之间无明显差异，生物柴油在 480 mg·L⁻¹（相当于制剂稀释 250 倍）时对棉苗株高抑制率为 3.1%，但同 30 mg·L⁻¹ 的株高抑制率差异不显著。

环己酮各浓度处理之间差异不显著，0#柴油在 480 mg·L⁻¹ 时对棉苗株高抑制率稍高，同 30 mg·L⁻¹ 的株高抑制率差异显著，但同其它 3 个处理差异不显著，说明 0#柴油溶剂在高浓度时对棉苗株高有一定的抑制作用（表 10）。而 3 种不同溶剂的微乳剂各处理对棉花叶绿素含量基本无影响，各处理与对照之间均无显著差异（表 11）。因此，用生物柴油作为溶剂制备的

表 10 3 种溶剂高效氯氟氰菊酯微乳剂不同处理对棉花株高的影响

Table 10 The influence of lambda-cyhalothrin ME with different solvents to plant height of cotton

有效成分浓度 Concentration of a.i. (mg·L ⁻¹)	溶剂浓度 Concentration of solvent (mg·L ⁻¹)	生物柴油 Biodiesel		环己酮 Cyclohexanone		0#柴油 0# Diesel	
		株高增长 Shoot increase (cm)	株高增长抑制率 Inhibition rate (%)	株高增长 Shoot increase (cm)	株高增长抑制率 Inhibition rate (%)	株高增长 Shoot increase (cm)	株高增长抑制率 Inhibition rate (%)
		100	480	13.5	3.1 a	14.1	-1.2 a
50	240	14.0	-0.5 a	13.6	2.2 a	14.1	-1.2 ab
25	120	14.3	-3.0 a	13.5	2.7 a	13.5	3.1 ab
12.5	60	13.2	5.0 a	14.1	-1.7 a	14.0	-0.7 ab
6.25	30	14.4	-3.6 a	13.2	4.8 a	14.4	-3.4 b
0	0	13.9	-	13.9	-	13.9	-

表 11 3 种溶剂高效氯氟氰菊酯微乳剂不同处理对棉花叶绿素含量的影响

Table 11 The influence of lambda-cyhalothrin ME with different solvents to chlorophyll content of cotton leaves

有效成分浓度 Concentration of a.i. (mg·L ⁻¹)	溶剂浓度 Concentration of solvent (mg·L ⁻¹)	总叶绿素含量 Total chlorophyll content (mg·g ⁻¹ FW)		
		生物柴油 Biodiesel	环己酮 Cyclohexanone	0#柴油 0# Diesel
100	480	1.15 a	1.21 a	1.23 a
50	240	1.25 a	1.14 a	1.18 a
25	120	1.05 a	1.21 a	1.25 a
12.5	60	1.16 a	1.18 a	1.08 a
6.25	30	1.23 a	1.10 a	1.23 a
0	0	1.19 a	1.19 a	1.19 a

高效氯氟氰菊酯微乳剂对棉花是安全的。

3 讨论

农药溶剂是农药工业生产和应用技术研究中不可或缺的成分，应用中一般要求对原药溶解能力强；与制剂其它组分相容性好；挥发性适中；对植物无药害，对环境安全；对人畜毒性低，刺激性低；并要求货源充足，质量稳定等^[9]。现在常规农药溶剂主要是二甲苯型为主体的芳烃类溶剂、酮类溶剂和醇类有机溶剂，迫于环境和成本的压力，使用逐渐受到限制。为解决以上问题，人们已开发了一些非石油类溶剂，而此类

溶剂对原药的溶解能力、成本、对作物安全性等是影响其能否替代传统有机溶剂广泛应用的重要因素。

生物柴油是一种新型绿色能源，制取原料广泛。植物源原料可利用大豆油、菜籽油、玉米油、棕榈油、棉籽油、麻风树（小油桐）等；动物源原料可利用鱼油、猪油、牛羊油等，以及回收的废弃食用油脂（地沟油）^[10,20-22]。生物柴油具有低毒、绿色环保、可再生的优点，目前其价格也显著低于芳烃类石油溶剂，本文证实其对高效氯氟氰菊酯具有较好的溶解性能，与原药相容性好，对作物安全性也较高，因此有望在剂型加工中取代传统有机溶剂而发挥重要的作用。

鲁梅等^[13-14]研究发现单一的脂肪酸甲酯作为喷雾助剂对除草剂有明显的增效作用。本研究中生物柴油对高效氯氟氰菊酯并没有表现出明显的增效作用,可能与试虫本身的特性以及生物柴油在微乳剂中含量不够高,在毒力测定时其浓度达不到增效剂量有关。

目前,国内外对于生物柴油的应用研究正在起步,在农业方面还有许多工作要做。如对不同农药原药的溶解能力、与制剂其它组分相容性、对各类农药增效程度、对作物是否会产生或增加药害、在水基制剂中是否水解及其控制等。而且,中国在发展生物柴油方面与国外相比还有较大差距,长期徘徊在初级研究阶段,未能形成生物柴油的规模化;用于生产生物柴油的原料比较复杂,统一的质量控制标准特别作为农药溶剂应用时其主要控制指标标准亟待制定^[23-25]。相信随着生物柴油的竞争力不断提高、国家产业政策的调整和扶持以及世界范围内汽车柴油化趋势的加快,生物柴油的应用前景将更加广泛,生物柴油在农业上的应用值得深入研究。

4 结论

以生物柴油为溶剂能够制备出各项性能指标优良的高效氯氟氰菊酯微乳剂。室内生物测定和作物安全性测定表明生物柴油对高效氯氟氰菊酯的活性没有拮抗作用,对棉苗生长发育安全。而且生物柴油没有刺激性气味,可再生和环境相容性高。因此,以生物柴油取代传统有机溶剂制备高效氯氟氰菊酯微乳剂是可行的,该技术的应用必将有助于减少农药生产和使用带来的副作用,取得良好的社会和生态效益。

References

- [1] 王庆利, 何 丹, 郑晓冬. 有机溶剂对细胞的毒害及细胞的耐受性机制. *微生物通报*, 2002, 29(4): 81-85.
Wang Q L, He D, Zheng X D. Toxicity of the organic solvent to cell and study on the tolerance mechanism. *Microbiology*, 2002, 29(4): 81-85. (in Chinese)
- [2] Fang J, Lovanh N, Alvarez P J J. The use of isotopic and lipid analysis techniques linking toluene degradation to specific microorganisms: applications and limitations. *Water Research*, 2004, 38(10): 2529-2536.
- [3] 钱 玲, 李 涛. 环境化学物的生殖毒性研究进展. *环境与职业医学*. 2005, 22(2): 167-171.
Qian L, Li T. Review of reproductive toxicity of environmental chemical pollutants. *Environmental & Occupational Medicine*, 2005, 22(2): 167-171. (in Chinese)
- [4] 黄之瑜, 张志文. 环境中化学物质对女性生殖功能的影响. *生物学通报*, 2000, 35(9): 6-9.
Huang Z Y, Zhang Z W. Influence of the environmental chemical pollutants to woman reproductive function. *Bulletin of Biology*, 2000, 35(9): 6-9. (in Chinese)
- [5] 张小啸, 王红旗, 刘敬奇. 土壤微生物对苯的降解研究. *环境科学*, 2005, 26(6): 148-152.
Zhang X X, Wang H Q, Liu J Q. Study on benzene degraded by soil microorganism. *Environmental Science*, 2005, 26(6): 148-152. (in Chinese)
- [6] 王彦华, 王鸣华, 张久双. 农药剂型发展概况. *农药*, 2007, 46(5): 300-304.
Wang Y H, Wang M H, Zhang J S. Present situation on pesticide formulations. *Agrochemicals*, 2007, 46(5): 300-304. (in Chinese)
- [7] 魏红涛, 赵 莉. 农药微乳剂简述. *农药科学与管理*, 2003, 24(6): 35-37.
Wei H T, Zhao L. Review for microemulsion. *Pesticide Science and Administration*, 2003, 24(6): 35-37. (in Chinese)
- [8] 冷 阳, 仲苏林, 吴建兰, 曹新梅, 曹雄飞. 农药水基化制剂的开发近况和有关深层次问题的讨论. *农药科学与管理*, 2005, 26(4): 29-33.
Leng Y, Zhong S L, Wu J L, Cao X M, Cao X F. Recent development and study of water-based pesticide formulations. *Pesticide Science and Administration*, 2005, 26(4): 29-33. (in Chinese)
- [9] 李昌珠, 蒋丽娟, 程树棋. 生物柴油—绿色能源. 北京: 化学工业出版社, 2004, 9-18, 228-236, 239-244.
Li C Z, Jiang L J, Cheng S Q. *Biodiesel-Green Energy*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 9-18, 228-236, 239-244. (in Chinese)
- [10] 巫森鑫, 邬国英, 韩 英, 张培娣. 6 种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究. *中国油脂*, 2003, 28(12): 65-67.
Wu S X, Wu G Y, Han Y, Zhang P D. Fatty acid composition of six edible vegetable oils and their biodiesel fuels. *Chinese Fats*, 2003, 28(12): 65-67. (in Chinese)
- [11] Vicente G, Coteron A, Martinez M, Aracil J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 1998, 8: 29-35.
- [12] 邵维忠. 农药助剂. 北京: 化学工业出版社. 2003: 185-193.
Shao W Z. *Agrochemical Adjuvant*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 185-193. (in Chinese)
- [13] 鲁 梅, 王金信, 连玉朱, 王利平, 李浙江, 刘 伟, 董晓雯. 油酸甲酯助剂对除草剂增效作用及其对大豆安全性测定. *山东农业大*

- 学报(自然科学版), 2006, 37(1): 31-34.
- Lu M, Wang J X, Lian Y Z, Wang L P, Li Z J, Liu W, Dong X W. Synergism of methyl oleate adjuvant herbicides and its safety on soybean seedling. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science)*, 2006, 37 (1): 31-34. (in Chinese)
- [14] 鲁梅, 王金信, 王利平, 连玉朱, 刘伟, 李海涛. 油酸甲酯助剂对除草剂的增效作用及其对玉米苗期安全性测定. *植物保护*, 2005, 31(5): 83-85.
- Lu M, Wang J X, Wang L P, Lian Y Z, Liu W, Li H T. Synergism of methyl oleate adjuvant herbicides and its safety on mealie seedling. *Plant Protection*, 2005, 31(5): 83-85. (in Chinese)
- [15] 郭荣, 李干佐. 阴离子型乳液的电导行为及其溶液结构. *化学学报*, 1987, (1): 55-58.
- Guo R, Li G Z. Electrical conduction behaviour and solution structure of anionic microemulsion. *Acta Chimica Sinica*, 1987, (1): 55-58. (in Chinese)
- [16] 郭武棣. 液体制剂. 北京: 化学工业出版社, 2003: 83-85.
- Guo W D. *Liquid Formulation*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 83-85. (in Chinese)
- [17] Lichtenthaler H K. Chlorophylls and carotenoids, pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology*. San Diego, CA: Academic Press, 1987: 350-382.
- [18] 黄敏良, 李干佐, 张文吉, 折东梅, 李凤敏, 张春华, 卜小莉. 高效氯氟菊酯微乳复合表面活性剂体系的相行为及增溶. *中国农业科学*, 2006, 39(6): 1173-1178.
- Huang Q L, Li G Z, Zhang W J, She D M, Li F M, Zhang C H, Piao X L. Phase behavior and solubilization of mixed surfactants for the microemulsification of beta-cypermethrin. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(6): 1173-1178. (in Chinese)
- [19] 刘钰, 路福绥, 陈甜甜, 刘月, 高翠丽. 溶剂极性对高效氯氟菊酯微乳液相行为及其稳定性的影响. *应用化学*, 2008, 25(1): 73-76.
- Liu Y, Lu F S, Chen T T, Liu Y, Gao C L. Effects of solvent polarity on phase behavior and stability of cyhalothr in microemulsion. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(1): 73-76. (in Chinese)
- [20] Kalam M A, Masjuki H H. Biodiesel from palmoil-an analysis of its properties and potential. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23: 471-479.
- [21] 徐桂转, 张百良, 刘会丽. 固定化酶催化桐油脂交换反应的研究. *中国农业科学*, 2006, 39(10): 2089-2094.
- Xu G Z, Zhang B L, Liu H L. A study on immobilized lipase catalyzed transesterification reaction of tung oil. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(10): 2089-2094. (in Chinese)
- [22] 金付强, 张建春, 杨儒, 李敏, 郝新敏, 张华. 大麻籽油合成生物柴油. *应用化学*, 2007, 24(1): 100-104.
- Jin F Q, Zhang J C, Yang R, Li M, Hao X M, Zhang H. Preparation of biodiesel with hempseed oil. *Chinese Journal of applied Chemistry*, 2007, 24(1): 100-104. (in Chinese)
- [23] 张纪红, 杨红健, 侯凯湖. 生物柴油研究进展. *天津化工*. 2006, 20(6): 15-17.
- Zhang J H, Yang H J, Hou K H. Research progress for biodiesel. *Tianjing Chemical Industry*, 2006, 20(6): 15-17. (in Chinese)
- [24] Ranese A R, Glaser L K, Price J M. Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States. *Industrial Crops and Products*, 1999, 9: 151-162.
- [25] 徐元浩. 生物柴油实用性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- Xu Y H. Practical research of biodiesel[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005. (in Chinese)

(责任编辑 毕京翠)