

文章编号:1673-9981(2018)04-0308-05

15%甲维盐微乳剂飞防专用药的制备^{*}

黄雪萍,陈维洪,蒋殿君,范小英,邓晓珊

广东省工业技术成果转化推广中心,广东 广州 510650



摘要:为了制备高效飞防药剂-15%甲维盐微乳剂,对配方中的溶剂、防冻剂、乳化剂、水质进行研究,最终确定15%甲维盐微乳剂最优配方为:15%甲维盐,20%的DMP,8%甲醇, $w(\text{乳化剂}7211):w(600\text{号}):w(\text{有机硅})=6:3:4$,防冻剂3%,自来水补足100%。通过最优配方所制备的甲维盐微乳剂各项性能良好,符合标准要求;室内毒力实验表明,药剂杀小菜蛾的高峰时间为第2d前后,并且对其有显著的防治效果。15%甲维盐微乳剂应用于无人机飞防用药,具有良好的开发和应用前景。

关键词:甲维盐;微乳剂;配方;田间防效

中图分类号:TQ457.2

文献标识码:A

甲维盐全称甲氨基阿维菌素苯甲酸盐,可以增强神经质如谷氨酸和Y-氨基丁酸(GABA)的作用,从而使大量氯离子进入神经细胞,使细胞功能丧失,扰乱神经传导,幼虫在接触后马上停止进食,发生不可逆转的麻痹,在3~4天内达到最高致死率。甲维盐是一种新型高效半合成抗生素杀虫剂,其具有超高效、低毒(制剂近无毒)、无残留和无公害等生物农药的特点,对鳞翅目昆虫的幼虫和其它许多害虫及螨类的活性极高,既有胃毒作用又兼触杀作用,在非常低的剂量($0.084\sim 2\text{ g/hm}^2$)下具有很好的效果,而且在防治害虫的过程中对益虫没有伤害,有利于对害虫的综合防治^[1-2]。

无人机低空植保适应性强,不受地形、水田、垄作、平作等因素影响,是实现农业部提出到2020年我国农药使用总量零增长目标及保证食品安全的重要保障。目前,大部分无人机作业时仍然使用普通农药,无法满足航空植保超低容量喷雾要求。研制适合无人机新型高效飞防药剂,以期达到高效防治、农药低残留和减少用药次数的目的,并有效控制鳞翅目蔬菜害虫的危害成为必然^[3]。

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:质量分数为75%的甲氨基阿维菌素苯甲酸盐药粉(湖北荆洪生物科技股份有限公司生产),溶剂包括甲醇(AR级,上海润捷化学试剂有限公司生产)、二甲基甲酰胺(DMF,上海润捷化学试剂有限公司生产)及醋酸仲丁酯(AR级,上海润捷化学试剂有限公司生产),乳化剂包括蓖麻油聚氧乙烯醚(BY-125,邢台蓝天精细化工股份有限公司生产)、苯乙基酚聚氧乙烯醚(600号,邢台蓝天精细化工股份有限公司生产)、有机硅(自制)和7211(自制)。

仪器:0.01 g电子天平(美国双杰兄弟有限公司)、电子恒温培养箱(上海沪南科学仪器联营厂)、冰箱(美的制冷家电集团)、恒温磁力搅拌器、数显高速分散均质机(上海标本模型厂)、OMCC(欧美克)DP-02喷雾粒度分析仪、JYW-200B表面张力测定仪,以及150 ml量杯两个、20 ml试管若干。

收稿日期:2018-06-27

^{*} 基金项目:广东省省级科技项目(2017A070701024)

作者简介:黄雪萍(1983-),女,广东河源人,工程师,硕士,主要从事农药助剂与制剂的应用研究。

1.2 实验方法

1.2.1 制备方法

首先将有效含量 15%的甲维盐溶于 8%甲醇和 20%醋酸仲丁酯的混合溶剂中,搅拌使其充分溶解,然后加入一定量的助剂并加入余量水,最后在数显高速分散均质机下制备均一、透明的微乳剂. 质机转速为 13 000 r/min,时间为 10 min.

1.2.2 质量指标

外观,乳剂需为均一、透明的流动液体;乳液稳定性(5 和 20 倍稀释稳定性),按 GB3776. 3. 83 农药乳化剂乳化性能测定方法进行;pH 值,按 GB/T1600-93 农药 pH 值测定方法进行;高温及低温稳定性,按 GB/T 19137-2003 测定方法进行;抗冻性^[4],将样品密封后于 0~10 ℃冷藏 12 h,然后取出,在室温下结块或浑浊现象可渐渐消失,能恢复到均一的透明状态,并且无析水和析油现象发生,反复试验 3 次,确保重复性好.

2 结果与讨论

2.1 微乳液制备的影响因素

2.1.1 溶剂的选择

甲维盐原药为淡黄色固体,易溶于甲醇、二甲基甲酰胺及醋酸仲丁酯等溶剂,溶剂所起的作用是将甲维盐制成低温下也能稳定的有机溶液. 根据甲维盐的物化性质以及制作微乳剂的基本要求,研究各溶剂的用量对微乳剂的影响,以保证甲维盐的充分溶解.

表 1 为不同溶剂及用量对微乳剂外观的影响. 从表 1 可以看出:在甲醇用量为 30%或者甲醇用量为 8%和醋酸仲丁酯用量为 20%的混溶剂条件下,15%甲维盐微乳液外观为透明;当二甲基甲酰胺或

醋酸仲丁酯的含量在 30 %时,微乳液的外观是浑浊的. 由于甲醇易挥发性会导致制剂长期存放不稳定,从环保与经济的角度出发,选择甲醇与醋酸仲丁酯为混合溶剂. 做进一步确定溶剂含量的实验时发现,当溶剂中甲醇用量为 8%和醋酸仲丁酯用量为 20%时,可以满足检测的条件.

2.1.2 乳化剂的选择

乳化剂是微乳剂配方的关键性因素. 一般的非离子型表面活性剂 HLB 值对温度的变化很敏感,离子型表面活性剂的亲水亲油平衡对温度变化不敏感,但其在低温下的溶解度显著降低^[5]. 实验中乳化剂用非离子型和离子型表面活性剂复配,其 HLB 值在 13~15 之间.

表 2 为乳化剂类型及用量对微乳剂的影响. 由表 2 可知:在外观上 2 号、3 号、4 号及 6 号样品透明、稳定;对初步合格的四种微乳剂样品进行各项测试后进行评价发现,只有 4 号样品通过各项检测,为合格品,测得其透明温度范围为-4~58 ℃.

2.1.3 防冻剂及水质的选择

微乳剂一般都含有大量的水,为了能够在低温情况下贮存和正常使用,防冻剂的添加必不可少. 常用防冻剂有乙二醇、异丙醇、丙二醇、丙三醇、尿素、氯化钠、蔗糖等. 通过对防冻剂种类和用量的优化筛选,乙二醇、异丙醇、丙二醇等效果均良好,但是乙二醇价格相对低廉. 因此,按行业最低添加量,最终确定乙二醇作为防冻剂,其添加量为 3%.

水在微乳剂中占很大的比例,不同的水质会对微乳剂的各项性能造成影响. 为了获得最优配方,比较了不同水质对制剂性能的影响,实验结果列于表 3. 由表 3 可知,自来水、去离子水及一定程度的硬水(溶解在水中的钙盐与镁盐含量)均可,从易得和经济角度考虑,选用自来水.

表 1 不同溶剂及用量对微乳剂外观的影响

Table 1 The influence of different solvents and dosages on the appearance of microemulsions

溶剂及用量 $w / \%$			外观	
甲醇	二甲基甲酰胺	醋酸仲丁酯	常温(20 ℃)	低温(0 ℃)
30	0	0	透明	透明
0	30	0	浑浊	浑浊
0	0	30	浑浊	浑浊
10	20	0	浑浊	浑浊
8	0	20	透明	透明

表 2 乳化剂的选择
Table 2 The emulsifiers selection

编号	乳化剂类型	乳化剂用量 $w/\%$	外观	评价
1	BY-125+600 号	10+5	乳白色	合格
2	7211+ BY-125	9.0+4.0	透明	不合格
3	7211+ 600 号	9.0+4.0	透明	不合格
4	7211+ 600 号+有机硅	6.0+3.0+4.0	透明	合格
5	BY-125+600 号+有机硅	8.0+5.0+3.0	乳白色	不合格
6	7211+ BY-125+有机硅	6.0+3.0+4.0	透明	不合格

表 3 水质的影响
Table 3 The effect of water quality

水质	冷贮外观	热贮外观	室温经时外观	pH 值	结论
自来水	澄清透明	澄清透明	澄清透明	6.6	合格
去离子水	澄清透明	澄清透明	澄清透明	6.7	合格
硬水(342 mg/L)	澄清透明	澄清透明	澄清透明	6.9	合格
硬水(500 mg/L)	澄清透明	澄清透明	澄清透明	7.1	合格
硬水(1140 mg/L)	澄清透明	澄清透明	澄清透明	7.8	不合格

2.1.4 甲维盐微乳剂质量技术指标

经过以上各项指标筛选,获得了 15%甲维盐微乳剂的最优配方(质量百分数):甲维盐有效含量为 15%,溶剂甲醇及醋酸仲丁酯用量分别为 8%和 20%, $w(\text{乳化剂 } 7211):w(600 \text{ 号}):w(\text{有机硅})=6:3:4$,防冻剂用量为 3%,余量自来水补足,整体达到 100%.

将经优化配方制备的甲维盐微乳剂置于 $(54\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中,静置贮存 14 d 后取出,按实验方法进行外观、pH 值、自发分散性、稀释稳定性、透明温度范围、冷贮和热贮稳定性的检测,其结果列于表 4.由表 4 可知,微乳液的热贮稳定性良好,平均分解率为 2.81%~4.25%,并且各项物理指标符合标准规定.

表 4 15%甲维盐微乳剂质量控制指标
Table 4 The specifications of 15% emamectin benzoate ME

性能	指标
外观	均相透明液体
pH 值	6.63
透明温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	-16~70
分散性	优
乳液稳定性(5 和 20 倍)稳定性	合格
低温稳定性($0\pm 2^{\circ}\text{C}$,14 天)	合格
热贮稳定性($54\pm 2^{\circ}\text{C}$,14 天)	合格
分解率/%	2.81~4.25
表面张力/ $(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$ (药浓度为 0.1%的溶液)	31.79
常贮稳定性(2 年)	合格

2.2 室内毒力测定

15%甲维盐微乳剂对小菜蛾室内毒力测定,采用浸虫法,每次处理设 5~6 个浓度梯度,以蒸馏水为对照,重复 3 次.首先取经过饥饿处理 4 h 后的小菜蛾 3 龄初期幼虫(同批次孵化出)10 头,在微乳剂(药液)中浸泡 10 s 后取出,然后用滤纸吸干虫体表面的药液,将其置于洁净无污染的直径为 9 cm 的培养皿(垫有滤纸保湿)内饲养,皿中放有新鲜甘蓝叶片,加盖.将其置于恒温培养箱中饲养,其温度为 25±1℃、光周期为 16L:8D、相对湿度为 70%.药后 48 和 72 h 后分别检查各处理组幼虫的死、活虫数(用毛笔轻触虫体,无任何反应者为死亡),计算死亡率.若对照组死亡率大于 20%,试验重做;若对照组死亡率小于 20%,用 abbot 公式校正处理组死亡

率.计算公式如下:
死亡率=(施药前活虫数-施药后活虫数)/施药前活虫数×100%;
校正死亡率=(处理组死亡率-对照组死亡率)/(1-对照组死亡率)×100%.
试虫健康标准为于 26~30℃室温下,经过饥饿处理 4 h 后的小菜蛾幼虫,用毛笔轻触能快速爬动.不同含量甲维盐微乳剂对甜菜夜蛾的室内毒力测定结果列于表 5.由表 5 可以看出:实施了药剂后小菜蛾幼虫的校正死亡率均随时间呈递增趋势;药后 1 d 和药后 2 d 校正死亡率均存在显著性差异,而药后 2 d 和药后 3 d 差异不明显,表明药剂杀虫高峰时间为第 2 d 前后.由此说明,高浓度甲维盐微乳剂对小菜蛾有显著的防治效果.

表 5 不同含量甲维盐微乳剂对甜菜夜蛾的室内毒力测定结果

Table 5 The determination of different content of emamectin benzoate ME on asparagus caterpillar insecticide toxicity tests

稀释倍数	药后 1 天		药后 2 天		药后 3 天	
	死亡率/%	校正死亡率/%	死亡率/%	校正死亡率/%	死亡率/%	校正死亡率/%
3000	79.64	79.24	91.70	88.12	100	100
2000	85.27	84.87	100	100	100	100
1000	88.47	85.15	100	100	100	100

无人机飞防药剂要求稀释倍数只有 4.5~10.66 倍^[6].通过实验发现,甲维盐微乳剂在稀释倍数为 5 倍时,其乳化性能合格,与低含量制剂相比减少了溶剂和助剂的用量,从而使生产成本明显降低,因而具有较高的经济效益和推广应用价值,适合作为飞防专用药.

3 结 论

通过对影响甲维盐微乳剂稳定性的各因素,如溶剂、乳化剂、冷冻剂及水的考察,确定了最优配方.微乳剂最优配方为:15%甲维盐,20%醋酸仲丁酯,8%甲醇,乳化剂中 w(7211):w(600 号):w(有机硅)=6:3:4,稳定剂正丁醇 1%,防冻剂 3%,自来水补足.该配方制剂起始外观和冷热贮存外观、经时贮存和稀释稳定性及流动性均达到标准要求.小菜

蛾的室内毒力实验结果表明,药后 2 d 和药后 3 d 差异不明显,药剂杀虫高峰时间在第 2 d 前后,高浓度甲维盐微乳剂对小菜蛾有显著的防治效果.

参考文献:

[1] 伍翔,张登科.3%甲维盐悬浮剂(SC)的开发暨羧酸盐分散剂 GY-D09 的应用[J].农药,2015,54(1):31-33.
[2] 刘志文,唐志军,李净净.4.2%高氯·甲维盐微乳剂研究[J].山东化工,2009,11(38):42-45.
[3] 张国庆.我国农用航空发展瓶颈与对策[J].中国民用航空,2011,124(4):31-33.
[4] 刘步林.农药剂型加工技术[M].北京:化学工业出版社,1998:391-413.
[5] 崔正刚,殷福珊.微乳化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1992:311-319.
[6] 叶发璋,黎金嘉.研究开发无人机飞防专用农药制剂正当时[J].农药市场信息,2016,4(30):6-8.

Preparation of special aviation plant protection formulation for
15% methyl sulphate microemulsion

HUANG Xueping, CHEN Weihong, JIANG Dianjun, FAN Xiaoying
Guangdong Industrial Technology Achievements Transformation and Promotion Center, Guangzhou 510650, China

Abstract: In order to prepare high-efficiency anti-agent-15% emamectin benzoate microemulsion, the solvent, antifreeze, emulsifier and water quality in the formula were studied. The optimal formula of 15% emamectin benzoate salt microemulsion was finally determined: 15% emamectin benzoate, DMP 20%, 8% methanol, 7211 emulsifier : 600 # organosilicon = 6 : 3 : 4, antifreeze 3%, tap water to make up 100%. The N-dimensional salt microemulsion prepared by optimal formula has good performance and meets with standard requirements; the indoor virulence experiment shows that the peak time of the pesticide killing *Plutella xylostella* is around the 2nd day, and it has significant control effect on diamondback moth. 15% emamectin benzoate salt microemulsion is applied to UAV flying anti-drug, which has good development and application prospects.

Key words: microemulsion; cyhalothrin; emamectin benzoate; potency

• 单位介绍 •

广东省新材料研究所	封二
广东省资源综合利用研究所	插页 3
广东省稀有金属研究所	插页 4
广东省半导体产业技术研究院	插页 5
广东省焊接技术研究所(广东省中乌研究院)	插页 6
广东省工业分析检测中心	插页 7
广东省材料与加工研究所	插页 8
广东省工业技术成果转化推广中心	插页 9
广东省材料研究学会	插页 10