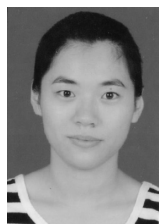


文章编号:1673-9981(2020)02-0133-05

13%甲维盐·二卤代吡啶酰胺微乳剂的制备*

黄雪萍,陈维洪,蒋殿君,彭静

广东省科学院产业技术育成中心,广东 广州 510650



摘要:为制备高效药剂13%甲维盐·二卤代吡啶酰胺微乳剂,对配方中的溶剂、防冻剂、乳化剂和水质进行研究,最终确定13%甲维盐·二卤代吡啶酰胺微乳剂最优配方为:8%的甲维盐,5%的二卤代吡啶酰胺,10%的N-甲基吡咯烷酮,15%的碳酸二甲酯及22%的乳化剂800号,自来水补足100%。通过最优配方所制备的甲维盐·二卤代吡啶酰胺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。13%甲维盐·二卤代吡啶酰胺微乳剂应用鳞翅目蔬菜害虫防治,具有良好的药效和应用前景。

关键词:微乳剂;甲维盐;二卤代吡啶酰胺

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,是一种高效半合成抗生素杀虫剂,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,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]。

二卤代吡啶酰胺是康宽衍生物,属3-卤代乙氧基吡啶酰胺类化合物,能高效激活昆虫细胞内的鱼尼丁受体,与之结合,导致该受体通道非正常长时间开放,从而过度释放细胞内的钙离子,导致昆虫肌肉麻痹,最后瘫痪死亡。二卤代吡啶酰胺对二化螟、稻纵卷叶螟、小菜蛾、棉铃虫、菜青虫、夜蛾类等害虫防治效果显著^[3-4]。

在农业生产的实际过程中,长期连续高剂量的施用单一的化学杀虫剂,容易产生抗药性的问题,同时造成药剂的残留、环境污染等一系列问题,合理的化学杀虫剂复配或混配具有扩大杀虫谱,提高防治效果、延长施药期、减少用药量、降低药害、减少残留、延缓害虫耐药性和抗药性的发生与发展等

积极特点,杀虫杀螨剂复配或混配是解决上述问题的最为有效的方法之一,开发复配型环保高效杀虫制剂13%甲维盐·二卤代吡啶酰胺微乳剂成为研究的重点。

1 实验部分

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),95%二卤代吡啶酰胺原粉(湖北猫尔沃生物医药有限公司)。

溶剂:甲醇(AR,上海润捷化学试剂有限公司)、N-甲基吡咯烷酮(NMF,上海润捷化学试剂有限公司)、碳酸二甲酯(AR,上海润捷化学试剂有限公司)、乳化剂800号、乳化剂830、乳化剂860。

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

收稿日期:2020-04-30

* 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。

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。

1.2 实验方法

1.2.1 制备方法

首先将有效含量 8% 的甲维盐与 5% 的二卤代吡唑酰胺原粉溶于 10% 的 N-甲基吡咯烷酮和 15% 的碳酸二甲酯的混合溶剂中,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,其中质机转速为 10000 r/min,时间为 10 min。

1.2.2 质量指标

外观方面,制剂为均一、透明的流动液体。乳液稳定性(200 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^[5],将样品密封后于 0~10 °C 冷藏 12 h,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且无析水和析油现象,反复试验 3 次,以确

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、N-甲基吡咯烷酮及二甲基甲酰胺及碳酸二甲酯等溶剂,二卤代吡唑酰胺原药不易溶于非极性溶液但可溶于极性溶剂,溶剂所起的作用是将制剂制备成高温、低温下也能稳定的有机溶液。根据甲维盐和二卤代吡唑酰胺的物化性质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,以保证甲维盐和二卤代吡唑酰胺的充分溶解。

表 1 为不同溶剂及用量对微乳剂外观的影响。由表 1 可知:在 N-甲基吡咯烷酮用量为 20% 或者 N-甲基吡咯烷酮用量为 10% 和醋酸仲丁酯原料为 15% 的混溶剂条件下,13% 甲维盐·二卤代吡唑酰胺微乳液外观为透明;当甲醇或碳酸二甲酯的含量在 30% 时,微乳液的外观是浑浊的。

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

溶剂用量 $w / \%$			外观	
甲醇	N-甲基吡咯烷酮	碳酸二甲酯	高温(20 °C)	低温(0 °C)
30	0	0	浑浊	浑浊
0	20	0	透明	透明
0	0	30	浑浊	浑浊
10	20	0	浑浊	浑浊
0	10	15	透明	透明

由于 N-甲基吡咯烷酮是极性溶剂,用量高时易对瓶子产生破坏,从环保与经济的角度出发,选择 N-甲基吡咯烷酮与碳酸二甲酯为混溶剂。实验结果表明,当溶剂中 N-甲基吡咯烷酮用量为 10% 和碳酸二甲酯用量为 15% 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^[6]。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 为不同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 号样品透明、稳定,但 3 号 200 倍兑水乳化性不合格;只有 2 号样品通过各项检测,为合格品,测得其透明温度范围为 -4~60 °C。

表 2 乳化剂的选择

Table 2 The choice of emulsifiers

编号	乳化剂类型	乳化剂用量/%	外观	200 倍乳化性	评价
1	860	25	乳白色	乳白色	不合格
2	800	22	透明	透明	合格
3	830	22	透明	半透明	不合格

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发现,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 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	6.7	合格
去离子水	澄清透明	澄清透明	澄清透明	6.8	合格
硬水(钙盐与镁盐含量 342 mg/L)	澄清透明	澄清透明	澄清透明	6.9	合格
硬水(钙盐与镁盐含量 500 mg/L)	澄清透明	澄清透明	澄清透明	7.2	合格
硬水(钙盐与镁盐含量 1140 mg/L)	澄清透明	澄清透明	澄清透明	7.7	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 13%甲维盐·二卤代吡唑啉酰胺微乳剂的最优配方(质量百分数):甲维盐有效含量为 8%、二卤代吡唑啉酰胺有效含量为 5%、溶剂 N-甲基吡咯烷酮及碳酸二甲酯用量分别为 10%和 15%、乳化剂 800 号用量为 22%、防冻剂用量为 3%,余量自来水补足 100%.

将优化配方制备的甲维盐微乳剂置于(54±2)℃恒温箱中,静置贮存 14 d 后取出,按前面的实验方法进行外观、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,甲维平均分解率为 2.81%~4.25%,二卤代吡唑啉酰胺平均分解率<2.0%,微乳液的分解率均小于 5%,并且各项物理指标仍符合标准规定.

表 4 13%甲维盐·二卤代吡唑啉酰胺微乳剂质量控制指标

Table 4 The specifications of 13% emamectin benzoate·dihalonolamide ME

性能	指标
外观	均相透明液体
pH 值	6.63
透明温度范围/℃	-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±2℃,14 天)	合格
热贮稳定性(54±2℃,14 天)	合格
甲维盐分解率/%	2.81~4.25
二卤代吡唑啉酰胺分解率/%	小于 2.0
表面张力/(mN·m ⁻¹)(药浓度为 0.1%水溶液)	28.36
常贮稳定性(2 年)	合格

2.2 室内毒力测定

13%甲维盐·二卤代吡啶酰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4h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10s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9cm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(日长:夜长)为16L:8D、相对湿度为70%.药后48和72h后分别检查幼虫的死、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abbott公式校正处理组死亡率.计算公式如下:

$$\text{死亡率} = (\text{施药前活虫数} - \text{施药后活虫数}) / \text{施药前活虫数} \times 100\%; \quad (1)$$

$$\text{校正死亡率} = (\text{处理组死亡率} - \text{对照组死亡率}) / (1 - \text{对照组死亡率}) \times 100\%. \quad (2)$$

试虫健康标准为于26~30℃室温下,经过饥饿处理4h后的小菜蛾幼虫,用毛笔轻触能快速爬动.

不同含量13%甲维盐·二卤代吡啶酰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:实施例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1d和药后2d校正死亡率均存在显著性差异,而药后2d和药后3d差异不明显,表明药剂杀虫高峰时间均为第2d前后.由此说明,13%甲维盐·二卤代吡啶酰微乳剂对小菜蛾有显著的防治效果.

表5 不同含量甲维盐·二卤代吡啶酰微乳剂对甜菜夜蛾的室内毒力测定结果

Table 5 The result of different content of emamectin benzoate · dihalonolamide ME on asparagus caterpillar insecticide toxicity tests

稀释倍数	药后 1 d		药后 2 d		药后 3 d	
	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

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:甲维盐为8%、二卤代吡啶酰为5%、N-甲基吡咯烷酮为10%、碳酸二甲酯为15%,乳化剂800号为22%、防冻剂为5%,自来水补足100%.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2d和药后3d差异不明显,药剂杀虫高峰时间均在第2d前后,13%甲维盐·二卤代吡啶酰微乳剂对小菜蛾有显著的防治效果.

参考文献:

- [1] 岳强,闫文涛,张莘,等. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐对苹果树苹小卷叶蛾的田间防治效果[J]. 中国果树,2019(6):80-82.
- [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] 耿丙新. 二卤代吡啶酰胺类化合物的合成及其应用[J]. 农药,2014,53(4):242-244.
- [4] 蒙宗勇. 含有二卤代吡啶酰胺与甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的微乳剂:中国,CN107212010A [P]. 2017-09-29.
- [5] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998:391-413.
- [6] 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.

Preparation of 13% emamectin benzoate · dihalonolamide ME for aviation plant protection formulation

HUANG Xueping, CHEN Weihong, JIANG Dianjun, PENG Jing

Industrial Technology Incubation Center, Guangzhou Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: To prepare the highly effective agent-emamectin benzoate · dihalonolamide 13% ME, solvent, antifreeze, emulsifier and water quality in formula were studied. The best formulation was determined as follows: emamectin benzoate 8%, dihalonolamide 5%, NMF 10%, dimethyl carbonate 15%, 800# emulsifier 22%, antifreeze 3%, water complement to 100%. The emamectin benzoate dihalonolamide prepared by optimal formulation has good performance and compliance with standards; toxicity tests showed that insecticide insecticidal peak time was about second days, and had significant control effect on diamondback moth. It has good prospects for development and application in aviation plant protection formulation.

Key words: microemulsion; emamectin benzoate; dihalonolamide

· 信 息 ·

《材料研究与应用》第一届编委会	封二
《材料研究与应用》征稿启事	插页 1
著作权使用声明	第 132 页
《材料研究与应用》承接广告业务	插页 2
本刊开设特约文章专栏	第 115 页
广东省新材料研究所高层次人才引进公告	插页 16~17

· 单位介绍 ·

广东省新材料研究所	封三
发展中的广东省科学院	封底
广东粤科新材料科技有限公司	插页 3~5
广东省材料研究学会	插页 6~7
广东工业大学材料与能源学院	插页 8
深圳技术大学	插页 9
佛山科学技术学院材料科学与能源工程学院	插页 10
佛山市陶瓷研究所集团股份有限公司	插页 11
东莞宜安科技股份有限公司	插页 12
广东材料谷	插页 13
广州鹿山新材料股份有限公司	插页 14
崇义章源钨业股份有限公司	插页 15
广东省新材料研究所热喷涂研究室	插页 18
广东省新材料研究所冷喷涂研究室	插页 19
广东省新材料研究所真空镀膜研究室	插页 20
广东省新材料研究所激光制造研究室	插页 21
广东省新材料研究所分析测试中心	插页 22