

文章编号:2095-7386(2016)04-0100-03

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.04.020

5%除虫菊素加苦参碱水乳剂的研制

郑宜红, 荆玉娟, 王靖宇, 陈 新

(武汉轻工大学 生物与制药工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘 要: 本研究介绍了一种新型环境友好型农药剂型—水乳剂, 同时选取植物源杀虫剂除虫菊素和苦参碱作为研究对象进行了系列研究。试验以水乳剂外观、稳定性、粒径、pH、分散性、主要活性成分含量为考察指标对5%除虫菊素加苦参碱水乳剂的乳化剂、增稠剂、防冻剂等配方组分进行了筛选, 确定了最佳配方为除虫菊素 1.25%; 苦参碱 3.75%; 丙酮 5%; 聚山梨酯-80 6%; 黄原胶 0.15%; 乙二醇 4%; 甲基硅油 0.2%; 纯水补至 100%。用此配方进行重复性试验, 所得水乳剂的热贮冷贮稳定性、主要活性成分等各项指标均符合水乳剂相关质量标准。

关键词: 除虫菊素; 苦参碱; 水乳剂; 配方

中图分类号: R 931.6

文献标识码: A

Study on the formulation preparation of 5% Pyrethrin-Matrine emulsion in water

ZHENG Yi-hong, XING Yu-juan, WANG Jing-yu, CHEN Xin

(School of Biology and Pharmaceutical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023 China)

Abstract: This paper introduces a new kind of environmentally friendly pesticide formulation—Emulsion in water (EW), selecting plant-derived Pyrethrin and Matrine as the study subject. The dosage of emulsifier, thickeners, antifreezes were studied through a lot of experiments using the appearance, stability, size, pH, dispersibility, the effective content as index. The optimum formula of 5% Pyrethrin-Matrine emulsion in water was obtained as follows: Pyrethrin 1.25%; Matrine 3.75%; acetone 5%; Tween80 6%; xanthan gum 0.15%; ethylene glycol 4%; defoamer 0.2%. It was found that its physical and chemical properties was up to standard.

Key words: Pyrethrin; Matrine; emulsion in water (EW); formulation

1 引言

我国是粮食生产大国, 粮食贮存问题是一个无法回避的重大问题。根据有关报道, 我国储粮被虫

害所造成的损失量约为总储粮量的 6% ~ 12%, 农户的储粮虫害损失较高, 每年储粮经济损失达 200 亿元以上。目前对储粮害虫的最有效和最经济的防治手段是磷化氢熏蒸剂, 但是利用磷化氢熏蒸杀虫,

收稿日期: 2016-10-31. 修回日期: 2016-11-10.

作者介绍: 郑宜红 (1992-), 女, 硕士研究生, E-mail: 493725059@qq.com.

通信作者: 陈新 (1978-), 男, 博士, 教授, E-mail: chenxin_001@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31370369); 湖北省教育厅科学研究计划项目 (B2016077).

不仅让粮食上残留化学物质,还对熏蒸杀虫的直接操作者身体健康造成一定的伤害。近年来,人们的环境意识不断增强,减少和停用化学农药的呼声越来越高,绿色环保的害虫防治技术越来越受到人们的重视^[1]。乳剂是水基性制剂,以水代替有机溶剂的使用,是符合世界农药剂型发展方向的环保型绿色农药新剂型,也是目前国外发达国家主要农药剂型之一。

除虫菊素(pyrethrins)又称天然除虫菊素,是一种源于菊科植物除虫菊的植物源杀虫剂,曾在1840年就开始被人们用作杀虫剂。除虫菊素以杀虫谱广、击倒力强、残效期短等为优点,是一种强力触杀剂。天然除虫菊素见光后会逐渐分解成水和一氧化碳,用其配制成农药,使用后无残留对人畜基本无危害,是种公认的天然环保杀虫剂^[2]。苦参碱是由豆科植物苦参的干燥根、植株、果实经乙醇等有机溶剂提取制成的一种生物碱。同样苦参碱作为生物农药首先是一种植物源农药,在大自然中最终会分解为水和二氧化碳,苦参碱一般为苦参总碱其成分并不是单一的一种,多种成分会相辅相成共同发生作用^[3]。除虫菊素和苦参碱兼具杀虫与环保两大功能,这点是任何化学药物无法相比的。

目前国内外主要从两个方面研究植物源杀虫剂,一种是直接应用植物某一特定组织,另一种是药剂间的复配,复配可以提高药效并扩大防治对象。水乳剂作为一种水基质制剂,以水替代传统剂型中的有机试剂的使用,一方面可以降低对环境的污染、降低易燃性;另一方面,也可降低对直接使用者的伤害^[4-6]。本试验考虑将除虫菊素和苦参碱复配从而制得一种新型的环保无公害的水乳剂。

2 材料与方法

2.1 材料

除虫菊素(西安林禾生物技术有限公司);苦参碱(西安林禾生物技术有限公司);聚山梨酯-80(Tween-80 化学纯:天津市百世化工有限公司);聚山梨酯-20(Tween-20 化学纯:天津市天力化学试剂有限公司);司班-20(Span-20 化学纯:上海山浦化工有限公司);丙酮(分析纯:天津市天力化学试剂有限公司);黄原胶、羧甲基纤维素钠(天津市恒兴化学试剂制造有限公司);丙三醇(分析纯:天津市天力化学试剂有限公司);乙二醇(分析纯:天津市天力化学试剂有限公司);甲基硅油(分析纯;Xiya Regent);超纯水(Molecular)。

2.2 主要仪器

79-1 磁力加热搅拌器(上海君竺仪器制造有限公司);D2010W 电动搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司);DF-101B 集热式磁力加热搅拌器(金坛市医疗仪器厂);pH 计(Mettler Toledo);粒度仪(马尔文);恒温培养箱;超声波清洗机(SB25-12DT;宁波新芝生物科技股份有限公司);电子天平(AL204;Mettler Toledo);电热鼓风干燥机(上海一恒科学仪器有限公司)。

2.3 除虫菊素+苦参碱水乳剂的制备方法

采用转相法进行水乳剂的制备。称取处方量的除虫菊素和苦参碱溶于有机溶剂中,再与乳化剂混合在磁力搅拌器上搅拌均匀即成油相;防冻剂、增稠剂等其余辅料加入超纯水充分混合即成水相;将上述水相缓慢加入正在搅拌的油相中再继续搅拌1 h即得分散性好的乳白色液体^[7]。

2.4 水乳剂性能指标测试

2.4.1 外观

包括流动性及均一性;若不是均一液体或有水、油析出或流动性极差则为不合格。

2.4.2 分散性

取250 mL量筒装入249 mL水,使用注射器吸取1 mL水乳剂样品,从量筒上方距离水面5 cm缓慢滴入,观察产品在水中的分散情况。

2.4.3 乳液稳定性实验

参考国家标准 GB/T 1603—2001《农药乳液稳定性测定方法》进行。取试样以342 mg/kg标准硬水稀释200倍液于具塞容器中,静置于30℃烘箱中恒温1 h,观察外观。分为两个等级:在规定的试验条件下,乳状液外观保持均一,无沉淀或浮油析出则为合格;如果乳液外观呈不均状,或有沉淀或浮油析出则为不合格。

2.4.4 热贮稳定性试验

参考国家标准 GB/T 19136—2003《农药热贮稳定性测定方法》进行。待测样10 mL放入安瓿瓶中,置于(54±2)℃的电热恒温箱中贮存14 d,观察其外观变化,若不析油,且析水率低于10%,则合格。

2.4.5 冷贮稳定性试验

参考国家标准 GB/T 19137—2003《农药低温稳定性测定方法》进行。取待测样品10 mL试样放入安瓿瓶中,冰箱中0℃保持14 d。观察其外观变化。若乳液不析水析油、不分层、无沉淀则为合格。

2.4.6 pH值测定

pH值测定按 NY/T 1860.1—2010 的测定方法,

称取 1 g 试样于 100 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,剧烈搅拌 1 min,静置 1 min 后用 pH 测量,至少平行测定 3 次且每次测得结果的绝对差值应小于 0.1,取其算术平均值即为该试样的 pH 值。

3 结果与分析

3.1 乳化剂最佳 HLB 值的确定及用量筛选

水乳剂是种热力学不稳定的 O/W 体系,加入乳化剂可降低其表面和界面张力。一般来说亲水亲油平衡值(HLB)值在 8~16 的乳化剂可用作 O/W 型乳化剂^[8]。初定处方时,乳化剂的用量可以适当增大,这样能够提高界面膜的完整性,有助于提高乳液稳定性^[9-10]。为了确定 5% 除虫菊素加苦参碱水乳剂体系的稳定 HLB 值,选定一对 HLB 值相差较大的乳化剂 Span 20(HLB=8.6)和 Tween 20(HLB=16.7)按不同比例混合,由于 HLB 值具有加合性,可以根据不同配比从而得到不同 HLB 值的系列混合物作为乳化剂来制备水乳剂,根据热贮冷贮稳定性来选择最优 HLB 值,结果见表 1。

表 1 水乳剂的 HLB 值的筛选结果

HLB 值	稳定性	HLB 值	稳定性
9.41	不稳定,出现分层	12.65	不稳定,出现分层
10.22	不稳定,出现分层	13.46	不稳定,出现分层
11.03	不稳定,出现分层	14.27	不稳定,出现分层
11.84	不稳定,出现分层	15.00	较稳定,未明显分层

根据表 1,除虫菊素+苦参碱乳化剂的最佳 HLB 值为 15。HLB=15 的乳化剂初步定为 Tween 80,固定了乳化剂品种后,运用单因素试验方法对其用量筛选结果见下表 2。

表 2 乳化剂用量筛选

乳化剂用量	外观	热贮稳定性	粒径
4%	均相液体,流动性良好	合格	2.03
5%	均相液体,流动性良好	不合格	1.99
6%	均相液体,流动性良好	合格	0.253

根据表 2 结果可得乳化剂的用量为 4%~6% 时乳液外观均符合规定,但随着用量减少粒径增大,综合选取乳化剂 Tween 80 的用量为 6%。

表 4 5%除虫菊素加苦参碱水乳剂的质量指标

批次	外观	热贮稳定性	冷贮稳定性	分散性	pH	粒径
1	乳白色均一液体	合格	合格	优	8.77	0.24 μ m
2	乳白色均一液体	合格	合格	优	8.56	0.31 μ m
3	乳白色均一液体	合格	合格	良	8.70	0.30 μ m

3.2 增稠剂及用量筛选

增稠剂的加入可提高水乳剂的稳定。乳液的黏度是影响乳液稳定的一个重要因素。水乳剂的黏度并不是越高越好,黏度过高会导致乳液的流动性变差、易于凝结、在水中也不易分散。一般的增稠剂有羧甲基纤维素钠、黄原胶,通过热贮结果进行选择。

表 3 增稠剂的筛选

实验编号	黄原胶	羧甲基纤维素钠	热贮稳定性	结论
1	0.15%	-	合格,流动性良好	合格
2	0.3%	-	不合格,分层	不合格
3	0.5%	-	不合格,析水率 1/4	不合格
4	-	0.15%	不合格,析水率 1/8	不合格
5	-	0.3%	不合格,析水率 1/6	不合格
6	-	0.5%	不合格,析水率 1/4	不合格

根据表 3 结果采用羧甲基纤维素钠并不能满足该乳液的要求;增稠剂为黄原胶基本符合其要求,根据上表结果,增加黄原胶用量可以提升热贮稳定性,黄原胶为增稠剂,当用量的比例为 0.15% 时最佳。

3.3 防冻剂及用量筛选

由于水乳剂中含有大量的水,使用防冻剂主要是防止水乳剂在贮存时出现冻结现象而影响其使用。所选用的防冻剂一般要求其防冻性能好、挥发性低、不影响有效成分^[11]。根据冷贮结果对防冻剂进行选择,通过对丙三醇和乙二醇的用量进行筛选实验。通过试验,抗冻剂用乙二醇可以满足冷贮条件,使用量为 4%。

3.4 消泡剂的选择

水乳剂在制备过程中会产生大量气泡,需要添加一定消泡剂进行消除。经筛选,甲基硅油消泡效果符合要求,用量比例为 0.2%。

3.5 水乳剂的配方确定

经过上述系列实验,得出的最优处方为除虫菊素 1.25%;苦参碱 3.75%;丙酮 5%;聚山梨酯 80.6%;黄原胶 0.15%;乙二醇 4%;有氧甲基硅油 0.2%;纯水补至 100%。按照以上配方制备 3 批样品,测定样品的各项指标见表 4。

(下转第 106 页)

5 小结

现阶段 BIM 设计,通过 Revit 程序可实现工程初步设计的深度,可满足工程招投标的一些基本图纸设计要求,如何通过 Revit 程序给出满足设计要求的施工图、如何将 BIM 模型在总承包管理过程中实现标准化设计^[5]将作为未来工作中重点研究方向。

BIM 软件绘图错误少、效率高,更方便修改,能更为直观反映工程信息,对前期设计方案的优化能起到十分重要的作用。通过前面建构建筑物单体标准化设计过程的叙述,对单体设计基本过程有一个非常直观的认识,希望对广大参与类似工程 BIM 设计的同仁能提供参考与借鉴。

参考文献:

- [1] BIM 的应用特点[OL]. <http://www.zhuiong.com>, 2012-11-12.
- [2] 张辉.我国工程项目管理中 BIM 技术应用的 价值、难点与发展模式[J]. 建筑技术,2013, 44(10):870-873.
- [3] Autodesk Asia Pte Ltd. Autodesk Revit 2013 族 达人速成[M]. 上海:同济大学出版社,2013.
- [4] 柏慕中国. Autodesk Revit Architecture 2012 官 方标准教程[M]. 北京:电子工业出版社, 2012.
- [5] 黄锰钢,鹏翔. BIM 在施工总承包项目管理中的 应用价值探索[J]. 土木建筑工程信息技术, 2013,5(5):88-91.

(上接第 102 页)

4 结论

通过对 5% 除虫菊素 + 苦参碱水乳剂的配方筛选,得出以下结论:最佳配方为除虫菊素 1.25%;苦参碱 3.75%;丙酮 5%;聚山梨 80.6%;黄原胶 0.15%;乙二醇 4%;有氧甲基硅油 0.2% 纯水补至 100%。确定了最优配方后重复制备三批后各项指标均合格。水乳剂作为水基化农药,在制备过程中减少了有机溶剂的使用、降低了加工成本,且其对像玉米等储量虫害的杀害效果显著,同时由于主要活性成分都是植物源,对环境污染小、使用安全,具有很大的经济效益以及利于环境保护。

参考文献:

- [1] 万拯群. 关于我国粮食储藏工作若干问题的 意见[J]. 现代食品,2015,(15):8-13,27.
- [2] 刘雨晴,赵天增,董建军等. 天然除虫菊的研 究及开发应用[J]. 河南科学,2013,(8): 1151-1155.
- [3] 袁静,张宗俭,丛斌等. 苦参碱的生物活性及 其研究进展[J]. 农药,2003,42(7):1-4.
- [4] 华乃震. 影响农药水乳剂稳定性因素与控制 (上)[J]. 世界农药,2010,32(4):1-4,17.
- [5] 韩鹏杰,范仁俊,李光玉等. 0.5% 苦参碱微乳 剂配方研究[J]. 现代农药,2011,10(2):10- 13.
- [6] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 北京:化学 工业出版社,1998,415.
- [7] 华乃震. 农药水乳剂和表面活性剂的研究 [C]. 杭州:中国化工学会农药专业委员会第 十届年会论文集,2000:309-311.
- [8] 杭建胜. 45% 丙环唑水乳剂的研制[J]. 现代 农药,2015,14(6):25-27.
- [9] 陈才俊,李汶锐,廖国会等. 21% 螺螨酯-阿维 菌素水乳剂的研制[J]. 贵州农业科学,2014, (5):106-108.
- [10] 杜春华,李凌绪,唐莎莎等. 哒螨酮水乳剂制 备及其稳定性[J]. 农药,2011,50(5):344- 347.
- [11] 冯建国. 高效氯氟氰菊酯水乳剂的流变特性 研究[J]. 现代农药,2015,14(6):13-17.
- [12] 汪传新,杜志平,台秀梅等. 环保型高效氯氟 氰菊酯水乳剂及其润湿性能研究[J]. 广东农 业科学,2015,42(23):107-111.