

10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮剂的研制

陈蔚燕^{1,2}, 刘春峰¹, 许良忠¹

(1. 青岛科技大学 化学与分子工程学院农用化学品研究所, 山东 青岛 266042;

2. 青岛农业大学 化学与药学院物理化学教研室, 山东 青岛 266109)

摘要:采用湿法研磨工艺,对 pH、乳化剂、增稠剂等进行了筛选,以确定 10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮剂的稳定配方,并对该配方的粒度、悬浮率和分散性进行了检测。结果表明:10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮剂的优化配方为含氟邻氨基苯甲酰胺 8 g,阿维菌素 2 g,硅酸镁铝 2 g,乙二醇(防冻剂)4 g,消泡剂 1 g,酚醚磷酸酯盐 TXPK 4 g,农乳 500# 2 g,农乳 1601# 2 g,水 75 g,外观白色或乳白色的均匀悬浮液;经冷贮(0±1)℃、热贮(54±2)℃稳定性较好;水中分散性良好,各项指标均符合悬浮剂的相关标准。

关键词:含氟邻氨基苯甲酰胺;阿维菌素;水悬浮剂;配方

中图分类号:TQ 450.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)23-0127-03

当今社会,人们越来越重视自身的健康安全问题。只有对环境或者其它的有益生物不构成影响的商品才会得到人们的认可,才有可能带来较高的经济效益^[1]。农药悬浮剂是液态制剂的一种,但它又不是纯溶液,而是一种可以流动的多相分散悬浮体系,属于假流体,是不稳定的分散体系。悬浮剂在存放过程中易发生分层、絮凝、沉淀、晶体长大等,在此过程中涉及多种学科和理论基础^[2]。研究开发悬浮率高、物理性质稳定、杀虫率高、活性高的农药新剂型至关重要。

阿维菌素是农业上广泛使用的一种杀虫剂,其优点很多,但由于生产成本的问题在很大程度上限制了它的发展^[3];邻氨基苯甲酰胺是重要的农药中间体,在合成杀虫剂的路线中起到很大的作用,该实验室已经合成出新型含氟邻甲酰胺氨基苯甲酰胺类化合物^[4],并对其进行了相应的生物活性测定,为了更好的拓宽二者的使用方式和应用领域,该试验进行了 10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮剂稳定配方的研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试剂:含氟邻氨基苯甲酰胺原药(青岛科技大学农用化学品研究所);阿维菌素(青岛绿源化学品有限公司);硅酸镁铝(江苏汇智精细化工有限公司);乙二醇(临沂市利兴化工有限公司);自来水;木质素磺酸钠(沈阳兴正和化工有限公司);萘磺酸盐甲醛缩合物;酚醚磷酸酯盐 TXPK;农乳 500#;农乳 700#;农乳 1601#;茶皂

素;BY-110等。

仪器:恒压滴液漏斗;砂磨机(SK 系列立式砂磨机);高剪切均质乳化机(L90 型号);旋流粒度分析仪(JXG13-BXF);Waters 高效液相色谱仪;101-2A 型恒温烘箱;海信冰箱 BCD-212DG/A-J;MP200B 型电子天平。

1.2 试验方法

按照配方的要求,将称好的原药、助剂、增稠剂、分散介质加入砂磨机中,先用高速剪切分散机进行预分散 2~3 min,将其料浆中大颗粒打碎,使其粒径至少小于玻璃珠的直径(2 mm)。通入冷凝水,开动砂磨机研磨 2~3 h,用 JL-9200 型激光粒度分布仪检测,直至达到所要求的粒度($\leq 3 \mu\text{m}$)为止,过滤,进行各项技术指标测定。达到要求后对其进行热贮冷藏试验^[5-6]。

2 结果与分析

2.1 润湿乳化剂种类和用量的确定

悬浮剂的润湿分散剂有润湿和分散的双重作用,为了防止固液分散体系中的固体粒子的相互凝聚,使固体微粒在液相中较长时间保持均匀分散,需加入润湿分散剂^[7],一般多选用阴离子表面活性剂。从表 1 可知,2 号样品是比较优秀的一个配方,其中用到该所自己研制的乳化剂 TXPK。对比加入 TXPK 的和没有加入的其它几个配方,在悬浮率、倾倒性、析水率方面均有一定的差异,可以确定乳化剂用量为 8%,其中,农乳 500# 为 2%、农乳 1601# 为 2%,酚醚磷酸酯盐 TXPK 为 4%。

2.2 增稠剂种类和用量的确定

农药水悬浮剂要求有适当的粘度,用增稠剂可以提高分散介质的粘度,降低粒子的沉降速度,从而提高农药水悬浮剂的稳定性。从表 2 可以看出,加入不同的增

第一作者简介:陈蔚燕(1978-),女,博士,研究方向为精细化学。

收稿日期:2013-09-16

表 1 乳化剂的筛选

	1	2	3	4	5
农乳 500 #	4	2	—	1	—
农乳 700 #	—	—	2	4	6
农乳 1601 #	—	2	2	—	—
茶皂素	2	—	—	—	2
木质素磺酸钠	1	—	2	—	3
萘磺酸盐甲醛缩合物	—	—	4	4	—
酚醚磷酸酯盐 TXPK	4	4	2	3	—
BY-110	1	—	2	—	3
乳化分散性	良好	优秀	差	良好	良好
倾倒性	良好	优秀	一般	差	良好
悬浮率/%	95	98	93	95	91
筛析/%	95	97	96	94	92
稳定性	良好	良好	差	差	良好

注:试验条件为制剂在(54±2)℃恒温箱中放置 14 d,冷却后再转入 0℃冰箱中贮存 7 d。表 2 同。

表 2 不同增稠剂试验

增稠剂	用量/%	析水率/%	体系状态	热贮稳定性
聚乙烯醇	0.10	3	分层,摇动难恢复	差
聚乙烯醇	0.15	1	分层严重	差
羧甲基纤维素钠	0.10	2	分层严重	一般
羧甲基纤维素钠	0.15	2	轻微分层	一般
硅酸镁铝	2	1	几乎不分层,摇动恢复	优秀
硅酸镁铝	3	5	分层,摇动恢复	一般
硅酸镁铝	4	3	分层严重	差
黄原胶	0.10	3	分层,摇动难恢复	一般
黄原胶	0.20	3	膏状不流动	差
黄原胶	0.15	2	膏状不流动	差

稠剂,样品会发生不同程度的分层,如果增稠剂加入剂量大,就会发生不流动的现象。因此必须要选择合适的增稠剂种类,再确定用量。该试验选择硅酸镁铝为增稠助悬剂,其用量为 2%即可。

2.3 pH 值对热储稳定性的影响

按上述初筛配方加工样品用有机酸碱调节样品 pH 值。将不同 pH 值的样品在(54±2)℃恒温下贮存 14 d,取出后恢复至常温,观察外观变化和测定有效成分含量的变化,A 代表含氟邻氨基苯甲酰胺,B 代表阿维菌素。从表 3 可以看出,pH 值的改变对主要成分的影响是比较大的。pH 值较大或者较小,有效成分的分解率会比较高。高效液相色谱仪分析显示阿维菌素的含量几乎不变,而含氟邻氨基苯甲酰胺的含量有些小的浮动。因此选择 pH 为 6.5 左右为该配方适宜的 pH 值。

表 3 pH 值对产品热储稳定性的影响

序号	pH	储前 A 含量/%	储前 B 含量/%	储后 A 含量/%	储后 B 含量/%
1	5.0	8.12	2.04	8.01	2.03
2	6.5	8.14	2.07	8.10	2.06
3	7.0	8.10	2.07	8.09	2.05
4	8.0	8.17	2.06	8.11	2.04
5	9.0	8.16	2.03	8.02	2.02

经过上述试验筛选,确定 10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮剂的最佳配方为含氟邻氨基苯甲酰胺 8 g,阿维菌素 2 g,硅酸镁铝 2 g,乙二醇(防冻剂)4 g,消泡剂 1 g,酚醚磷酸酯盐 TXPK 4 g,农乳 500 # 2 g,农乳 1601 # 2 g,水 75 g。

2.4 粒度测定

使用旋流粒度分析仪(JXG13-BXF)测定水悬浮剂样品中颗粒的平均粒径(D_{av} , μm),重复测定 3 次,结果取其平均值为 4.4 μm ,产品为白色悬浮液。

2.5 悬浮率的测定试验

悬浮率是悬浮剂的一个重要性能指标,悬浮性好制剂才有良好的贮存稳定性。取 2 g 样品,按可湿性粉剂的悬浮率测试方法(GB/T14825-93)测定该制剂的悬浮率。从表 4 可以看出,自行研制的 10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮剂的悬浮率一般都在 90%以上,(54±2)℃恒温下贮存 14 d 后,悬浮率稍有降低但变化很小,仍在 90%以上。

表 4 悬浮率测定结果

编号	储前悬浮率/%	热储后悬浮率/%	冷储后悬浮率/%
1	94.10	93.30	93.21
2	93.20	92.31	92.41

2.6 分散性试验

按配方配制样品,用注射器取 1 mL 置于装有 249 mL 水的 250 mL 具塞量筒中,观察制剂在水中分散性。将量筒塞好后来回颠倒 15 次,然后在 25℃下静置 30 min,观察底部无可见沉淀物^[8]。可以看出,10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮剂分散性较好,粘度控制在 300~800 mPa·s 的时候,能使倾倒后残余物小于 10%,洗涤后残余物小于 2%。

3 结论

该试验研制了 10%含氟邻氨基苯甲酰胺阿维菌素水悬浮液,其性能如下:外观白色或乳白色的均匀悬浮液;含氟邻氨基苯甲酰胺有效含量不低于 8%;阿维菌素有效含量不低于 2%;放置半年后析水的高度小于 10%,置于室温下用手摇动能恢复原状;倾倒率合格;流动性好;悬浮率≥90%;粘度在 300~800 mPa·s 之间;用粒度分布仪测定平均粒径为 5 μm 以下。

参考文献

- [1] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,1998:231.
- [2] 德鲁·迈尔斯. 表面、界面和胶体-原理及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:163-188.
- [3] 何焕君,邱丽娜,姚伟芳,等. 阿维菌素的研究进展[J]. 生物技术,2006,16(6):84.
- [4] 许良忠,韩宗岭,石岩,等. 含氟邻甲酰胺苯甲酰胺类化合物的合成及杀虫活性测试[J]. 农药,2013,52(1):15-18.
- [5] 梁静静,关立婷,许良忠. 15%氯虫·甲维盐油悬浮剂的研制[J]. 现代农药,2012,11(5):20-22.
- [6] 华乃震. 农药悬浮剂的进展、前景和加工技术[J]. 现代农药,2007,6(1):1-7.
- [7] 邵维忠. 农药助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2003:240.
- [8] 李波. 25%苯醚甲环唑水悬浮剂的研制[J]. 现代农药,2009,8(1):30-33.

沈阳地区土壤木霉菌分类鉴定

肖淑芹, 白戈, 姜晓颖, 薛春生

(沈阳农业大学 植物保护学院, 辽宁 沈阳 110866)

摘要:利用土壤稀释分离法,采用孟加拉红培养基,对沈阳地区土壤分离得到的木霉菌进行了分类鉴定。结果表明:从沈阳的长白岛、新城子、棋盘山和苏家屯等地区 105 份不同植物根际土壤样品中共分离出木霉菌 41 株,分属 6 种,包括哈茨木霉(*Trichoderma harzianum*)18 株,绿色木霉(*T. viride*)13 株,长枝木霉(*T. longibrachiatum*)3 株,康宁木霉(*T. koningii*)3 株,深绿木霉(*T. atroviride*)3 株,侧沟木霉(*T. parceramosum*)1 株。

关键词:沈阳地区;木霉菌;鉴定

中图分类号:S 154.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)23-0129-04

木霉菌(*Trichoderma* spp.)是一类普遍存在于土壤中的重要微生物种群,该种群不仅在土壤中具有较强的生命力,而且对病原物具有竞争、重寄生和产生抑菌素等生防作用机制,因而备受关注^[1]。目前,木霉菌已被用于防治多种作物的土传病害和叶部病害,取得了显著防效^[2]。由于木霉菌株的形态特征复杂,又缺乏稳定性,

木霉菌的种类鉴定长期处于混乱状态^[3],自 1991 年 Bissett 建立了将木霉菌归为 5 组的分类体系后,木霉菌的分类体系才逐步系统化和稳定化^[4-6],2002 年 Kullnig 等^[7]根据木霉菌核酸序列的分子数据进行了改进,但是形态学鉴定仍然是木霉菌分类最为方便、最为常用的方法。因此,现利用土壤稀释分离法对沈阳地区土壤分离到的木霉菌进行了分类鉴定,以期利用木霉菌防治植物病害奠定基础。

1 材料与方法

1.1 采集地点及取样方法

从辽宁省沈阳市长白岛、苏家屯区、于洪区、棋盘山和新城区等地取不同植物根际土壤样品。植物种类包括油菜、小白菜、莴苣、芸豆、黄瓜、辣椒、茄子、番茄、白

第一作者简介:肖淑芹(1971-),女,博士,助理研究员,现主要从事设施农业病害生物防治研究工作。E-mail: syxiaoshuqin@163.com.

责任作者:薛春生(1970-),男,博士,教授,现主要从事植物病理学研究工作。E-mail: cshxue@sina.com.

基金项目:辽宁省教育厅科学研究资助项目(20060781)。

收稿日期:2013-07-24

Research on Water Suspension of 10% Fluorinated Anthranilamide and Avermectin

CHEN Wei-yan^{1,2}, LIU Chun-feng¹, XU Liang-zhong¹

(1. Agrochemical Graduate School, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042; 2. College of Chemistry and Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109)

Abstract: Wet grinding technology was used and the optimum formulation of 10% fluorinated anthranilamide and avermectin water suspension was determined by the selection of dispersion mediums, emulsifiers and thickeners, and the particle size, suspension rate, dispersion of the suspension were tested. The results showed that the optimum formulation of water suspension of 10% fluorine anthranilamide avermectin was fluorinated anthranilamide 8 g, avermectin 2 g, magnesium aluminumsilicate 2 g, ethylene glycol (antifreeze) 4 g, defoamers 1 g, phenol ether phosphate salts TXPK 4 g, agricultural emulsifier 500 # 2 g, pesticide emulsifier 1601 # 2 g, water 75 g. The formulation was not layered obviously with a white or milky appearance; it had a good dispersion property in water, and all indexes were in line with the criterion of suspension after the formulation was stored under cold (0 ± 1)°C and heating (54 ± 2)°C conditions respectively.

Key words: fluorine anthranilamide; avermectin; aqueous suspensions; formulation