

张贵森,高海霞,刘浪,等. 10% 唑啉草酯水乳剂的研制[J]. 江苏农业科学,2020,48(18):123-127.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.18.023

10% 唑啉草酯水乳剂的研制

张贵森,高海霞,刘浪,张宝俊

(山西农业大学,山西太谷 030800)

摘要:为了制备理化性状稳定的 10% 唑啉草酯水乳剂,并探究其对稗草的生物活性。采用转相法分别制备油相和水相,两相混合后经高剪切均质机乳化获得水乳剂,通过测定贮存稳定性、粒径、pH 值、表面张力、黏度等指标验证体系的稳定性;并采用皿皿法测定对稗草的室内抑制活性。结果表明,选用环己酮为溶剂,用量为 25%;乳化剂为 4KT 和司盘 60,用量为 20%,由此制备出 10% 唑啉草酯水乳剂, D_{50} 粒径为 0.858 ~ 1.650 μm ,黏度为 84.73 ~ 85.83 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,并且热贮、冷贮均稳定;药剂对稗草根、芽的抑制活性 EC_{50} 分别为 91.27、69.67 mg/kg ,高于对照药剂 5% 唑啉草酯乳油。所制备的水乳剂性能结果显示,其各项质量指标均符合水乳剂的相关标准。室内生物活性数据表明,该产品具有较优的生物活性,在环保意义和农药制剂研究等方面均有重要意义。

关键词:水乳剂;唑啉草酯;检测指标;抑制活性;复配

中图分类号: TQ450.6;S482.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2020)18-0123-05

随着对环境保护意识的逐步加强,人们越来越意识到一种好的农药剂型对于环境保护的重要性^[1]。目前,国内外常见的新型农药剂型以水乳剂为首,但在我国农药登记中水乳剂品种所占市场份额仍然极其有限,仅占总登记品种的 1.2%^[2],而乳油仍然占据着主导地位,乳油以有机溶剂为载体,有机溶剂不仅存在易燃、易爆、剧毒等危险,而且浪费石化资源^[3],在人类健康和资源利用等方面均存在弊端;而水乳剂体系中用水替代一部分有机溶剂,可以降低其使用量,但是水乳剂在贮存和使用过程中出现分层、析水、破乳等质量问题,这与表面活性剂的选择有很大的关系。唑啉草酯是一种具有内吸传导性、选择性的新型除草剂,可用于防治麦类田中一年生禾本科杂草^[4],如狗尾草属、藜草属、黑麦草属和燕麦属等^[5]。目前,国内登记的唑啉草酯产品主要是先正达公司生产的 5% 唑啉草酯乳油(EC)。由于其为新型的除草剂,广泛使用的同时在一定程度上给人、动物及环境带来了潜在的危害,也违背了目前所推崇的农药剂型研制水剂化、

安全化、缓释、省力化和精细化的发展方向。与乳油相比,水乳剂可以降低有机溶剂和乳化剂的使用量,成为公认的新型绿色环保农药产品,在市场上具有广阔的发展前景。但目前针对唑啉草酯水乳剂未见有相关报道,本研究通过筛选合适的溶剂和表面活性剂来制备合格的唑啉草酯水乳剂,旨在丰富其剂型种类,为生产上防治杂草提供理论依据与实践基础。

1 材料与方法

1.1 供试材料

96% 唑啉草酯原药,购自安徽省银山药业有限公司。溶剂: N,N 二甲基癸酰胺(分析纯)、环己酮(分析纯)、500#溶剂油(化学纯);乳化剂:OP-10、OP-15,化学纯;吐温 20、吐温 40、吐温 80,化学纯;司盘 60、司盘 80,化学纯;NP-10,化学纯;丙烯酸共聚物钾盐 4KT,化学纯;曲拉通 AX-100,化学纯;聚羧酸铵盐 5029,化学纯;农乳 500#、600#,化学纯;1601,化学纯;黄原胶,化学纯;乙二醇,化学纯。

1.2 仪器设备

高效液相色谱仪(Agilent 1200),购自安捷伦科技(中国)有限公司;JYW-200B 微控表界面自动张力仪,购自承德金和仪器制造有限公司;WJL-602 型激光粒度分析仪,购自上海仪电物理光学仪器有限公司;LVDV-2 数字式黏度计,上海菁海仪器有限公司;FYL-YS-150L 恒温培养箱,购自上海一

收稿日期:2019-11-18

基金项目:山西省科技基础条件平台项目(编号:201605D121024);

山西农业大学科技创新项目(编号:412579)。

作者简介:张贵森(1985—),男,山西朔州人,硕士,讲师,主要从事农药制剂研究。E-mail:zhangguisen2005@163.com。

通信作者:张宝俊,博士,副教授,主要从事生物农药研制。E-mail:zhangbj992@163.com。

恒科学仪器有限公司;CP153 分析天平,购自奥豪斯仪器(常州)有限公司;JJ-1 型增力电动搅拌器,购自金坛区西城新瑞仪器厂。

1.3 试验时间与地点

试验于 2018 年 12 月至 2019 年 4 月在山西省生太谷县山西农业大学绿色生物农药工程中心进行。

1.4 10% 唑啉草酯水乳剂研制方法

1.4.1 溶剂的筛选 唑啉草酯原药为淡黄色粉末状固体,选择一种合适的溶剂将其溶解是水乳剂制备成功的重要前提。本试验采用 *N,N*-二甲基癸酰胺、环己酮、500#溶剂油等多种溶剂测定其溶解性能,取原粉按质量比 1:4 分别溶于上述溶剂中,形成油相;然后,将配制好的油相体系密封于具塞试管中,放入低温冰箱(4℃)中贮存 7 d,观察其结晶情况。

1.4.2 乳化剂的筛选

1.4.2.1 单体乳化剂类型及用量筛选 采用“1.4.1”节中所确定的溶剂溶解唑啉草酯后得到油相,对供试乳化剂进行逐一筛选,用量暂定为 10%;乳化条件:转速为 10 000 r/min,剪切时间为 1 min。将制备的水乳剂进行质量指标检测。

以筛选出的 1 种或几种单体乳化剂为基础进行用量筛选,以 10% 为基础,观察所制备体系的稳定性,如果不稳定可适当提高其用量,可选用 15%、20%、25% 等,如果稳定,则降低其用量,同时通过指标检测和结合生产成本确定最佳用量。

1.4.2.2 复配乳化剂的筛选 通过单体乳化剂的筛选试验,发现当单独使用某一种乳化剂时,其乳化效果以及体系稳定性和复配乳化剂相比效果较差,因此选用相对较好的 2 种乳化剂进行复配,在用量为 10% 的基础上按照质量比 1:9~9:1 进行复配,从中选出最佳的配比,筛选过程如“1.4.2.1”节。

1.4.3 增稠剂用量的筛选 增稠剂可以用来提高分散介质的黏度、降低粒子的沉降速度,从而可起到提高制剂稳定性的作用。对筛选好的体系观察其黏度是否符合水乳剂的要求。本试验用黄原胶作为增稠剂,用适量乙二醇溶解后,加入到体系中通过 LVDV-2 数字式黏度计测定样品的黏度,对用量进行筛选。

1.4.4 指标测定

1.4.4.1 热贮(冷贮)稳定性 将筛选好的试样

30 mL 注入洁净的安瓿瓶封口后放在(54±2)℃烘箱中贮存 14 d,在贮存前后分别用高效液相色谱仪分析有效成分的含量及测定其他指标的变化情况^[6]。

1.4.4.2 pH 值 按 GB/T 1601—93《农药 pH 值的测定方法》测定其 pH 值。

1.4.4.3 粒径 粒径的大小也是反映水乳剂质量的重要指标之一,按所筛选出的最佳配方配好成品制剂后,利用 WJL-602 型激光粒度分析仪测定粒径大小。

1.4.4.4 表面张力 表面张力的大小也能反映水乳剂的质量,其主要反映水乳剂的润湿展布性能,表面张力越小,其润湿展布越强。试验利用 JYW-200B 微控表界面自动张力仪测定其表面张力,进而反映水乳剂的质量。

1.4.4.5 黏度 黏度的大小直接反映水乳剂的倾倒性,它也在一定程度影响稳定性。并非黏度越大所配制体系越好,而应黏度适中,即可保证倾倒性好,又能满足稳定性要求。试验将筛选出的体系利用 LVDV-2 数字式黏度计进行黏度的测定。

1.5 室内活性测定

将制备好的 10% 唑啉草酯水乳剂和对照药剂 5% 唑啉草酯乳油分别配制成 5、10、100、500、1 000 mg/kg 的母液待用,通过平皿法^[7]测定药剂的生物活性。

2 结果与分析

2.1 溶剂的筛选

当溶剂用量为 40% 时结果见表 1,选用环己酮溶解后得到黄色透明油相液体,并在冷贮 7 d 后没有发生变化。将环己酮用量从 40% 依次降低,直至原药能完全溶解,并且在冷贮条件下油相体系稳定,最终确定溶剂与原药比为 2.5:1.0,即用量为 25%。

2.2 乳化剂的筛选

2.2.1 单体乳化剂类型及用量筛选 乳化剂筛选结果见表 2,丙烯酸共聚物钾盐 4KT 乳化效果最好,所得到的水乳剂在常温条件下,外观为均一乳白色液体,放置一段时间无分层,镜检其粒径均匀、无油珠及晶体;热贮 14 d 后进行观察,与常温几乎无变化。司盘 60 乳化效果次之,常温放置正常,镜检发现无油珠及晶体;热贮 14 d 后,出现分层。其他水乳剂均不合格。经过初步筛选,得出较好的单体乳

表 1 溶剂的筛选

溶剂种类	常温溶解	加热状态	冷贮 7 d 情况
<i>N,N</i> -二甲基癸酰胺	淡黄色浑浊液体	加热溶液为黄色透明液体,冷却后有晶体析出	-
环己酮	黄色透明液体	-	正常
500#溶剂油	淡黄色浑浊液体,未完全溶解	加热溶液为黄色透明液体,冷却后有晶体析出	-

注:“-”代表未检测。

表 2 表面活性剂初步筛选结果

乳化剂	常温 是否分层	镜检是 否有油珠	热贮之后 是否分层	热贮 14 d 镜检是否 析油析晶
OP-10	√	√	-	-
OP-15	√	√	-	-
吐温 20	√	√	-	-
吐温 40	√	√	-	-
吐温 80	√	√	-	-
司盘 60	×	×	√	×
司盘 80	√	√	-	-
NP-10	√	√	√	√
聚羧酸铵盐 5029	√	√	-	-
曲拉通 AX-100	√	√	√	√
丙烯酸共聚物钾盐 4KT	×	×	×	×
乳化剂 1601	√	×	√	√
农乳 500#	√	√	-	-
农乳 600#	√	√	-	-

注:“√”代表是;“×”代表否;“-”代表未检测。表 3 同。

化剂为丙烯酸共聚物钾盐 4KT,或可用司盘 60 和丙烯酸共聚物钾盐 4KT 进行复配。

在用量为 10% 时所制备的体系稳定,降低用量后会出现不同程度的析水、破乳等现象,同时结合生产实际成本确定其最佳用量为 10%。

2.2.2 复配乳化剂的筛选 单体乳化剂筛选试验中得出司盘 60 乳化效果相比丙烯酸共聚物钾盐 4KT 乳化效果较差,所以选用 4KT 与其复配进行优化,可以丰富其配方种类。按照总用量为 10% 进行筛选,结果如表 3 所示,当配比为 5:5 的乳化效果最佳,热贮 14 d 后无油珠无晶体,但出现析水现象;其他配比乳化效果较差,镜检有油珠或晶体。

为解决体系不稳定等问题,将乳化剂用量提高为 20% 后发现配比为 5:5 时乳化的水乳剂体系外观为均一乳白、镜检无油珠及晶体,符合水乳剂研制要求;其他配比无论从外观还是镜检、热贮等结果都不符合水乳剂的研制要求。

2.3 增稠剂用量筛选结果

加入增稠剂可以提高体系的稳定性,另一方面

表 3 复配乳化剂的筛选结果

用量	司盘 60 与 4KT 配比	常温是否 分层	镜检是否 有油珠	热贮之后 是否分层	热贮 14 d 镜检是否 析油析晶
10%	1:9	×	×	√	√
	2:8	×	×	√	√
	3:7	×	×	√	√
	4:6	×	×	√	√
	5:5	×	×	√	×
	6:4	×	×	√	√
20%	7:3	×	×	√	√
	8:2	×	×	√	√
	9:1	×	×	√	√
	1:9	√	×	√	√
	2:8	√	×	√	√
	3:7	×	×	√	√
	4:6	×	×	√	√
	5:5	×	×	×	×
	6:4	√	×	√	√
	7:3	×	×	√	√
	8:2	×	×	√	√
	9:1	×	×	√	√

增稠剂也影响着乳液的黏度,减少析水等情况的出现,但是黏度太大影响其倾倒性。前期笔者所在实验室已经明确黄原胶为一种较好的增稠剂,对用量进行了筛选,从表 4 可以看出,适宜的黄原胶用量可以改善样品的黏度,并提高体系稳定性,最佳用量为 0.02%。

2.4 指标性能测定结果

由表 5 可知,单体乳化剂 4KT 在用量为 10% 时所制备的水乳剂体系热贮、冷贮 14 d 后都显示正常;而复配乳化剂以司盘 60 与 4KT 以 5:5 配比、用量为 20% 时,所乳化的水乳剂体系的热贮、冷贮结果最为稳定;二者的 pH 值为中性偏碱,符合要求。水乳剂粒径 D_{50} 分别为 0.858、1.650 μm ,10% 唑啉草酯水乳剂(2)的表面张力更小一些,利于润湿铺展;体系黏度较为接近,即其倾倒能力几乎相同。

2.5 配方确定

通过试验贮存稳定性筛选出的 2 个体系:10%

表 4 增稠剂的筛选结果

体系	黄原胶的用量 (%)	黏度	是否析水分层	结论
10% 唑啉草酯水乳剂(1)	0.01	偏小	是	不合格
	0.02	适宜	否	合格
	0.03	偏大	是	不合格
10% 唑啉草酯水乳剂(2)	0.01	偏小	是	不合格
	0.02	适宜	否	合格
	0.03	偏大	是	不合格

注:10% 唑啉草酯水乳剂(1)指乳化剂为 10% 4KT 的唑啉草酯水乳剂;10% 唑啉草酯水乳剂(2)指乳化剂为 20% 时,司盘 60、4KT 以 5 : 5 配比的唑啉草酯水乳剂。表 5、表 6、表 7、表 8 同。

表 5 2 种水乳剂体系指标性能测定结果

体系	pH 值	粒径(μm)			表面张力 (mN/m)	黏度 (mPa·s)	热贮稳定性	冷贮稳定性
		<i>D</i> ₁₀	<i>D</i> ₅₀	<i>D</i> ₉₀				
10% 唑啉草酯水乳剂(1)	7.27	0.352	0.858	15.650	23.6	85.83	合格	合格
10% 唑啉草酯水乳剂(2)	7.40	0.885	1.650	3.253	19.3	84.73	合格	合格

唑啉草酯水乳剂(1)(乳化剂为 10% 4KT)与 10% 唑啉草酯水乳剂(2)(乳化剂为司盘 60 与 4KT 以 5 : 5 复配,用量为 20%)。经过指标检测,判定 10% 唑啉草酯水乳剂(2)和 10% 唑啉草酯水乳剂(1)均满足要求,其配方如表 6 所示。

表 6 筛选完整配方的组成及用量

体系	组成成分	用量 (%)
10% 唑啉草酯水乳剂(1)	96% 唑啉草酯原药	10
	环己酮	25
	丙烯酸共聚物钾盐 4KT	10
	黄原胶	0.02
	乙二醇	2
	水	补足 100%
10% 唑啉草酯水乳剂(2)	96% 唑啉草酯原药	10
	环己酮	25
	4KT 与司盘 60	20
	黄原胶	0.02
	乙二醇	2
	水	补足 100%

2.6 室内活性试验结果

采用平皿法测定药剂的室内活性,选用 5% 唑啉草酯单剂乳油为对照药剂,对稗草根长和芽长的抑制效果分别见表 7、表 8,结果表明,10% 唑啉草酯水乳剂(2)对稗草的根长、芽长的 EC₅₀最小,抑制活性最强,分别为 91.27、69.67 mg/kg,效果优于 10% 唑啉草酯水乳剂(1)和对照药剂。

3 结论

乳化剂具有乳化、分散、润湿、分散等一系列的

作用,在水乳剂的筛选过程中乳化剂可以提高组分间的乳化作用,能够使各组分之间更加充分混合;在发泡过程中,使体系具备适当的表面张力,产生良好的气泡网络结构,所以也可称为泡沫稳定剂^[8]。本试验通过筛选合适的乳化剂及其他组分等可以制备出 2 种不同乳化剂体系的合格水乳剂,其除草活性较对照药剂优良,并且各项指标均符合要求。本着丰富其剂型种类和绿色环保的理念,探索出更加高效环保的药剂新剂型,以期为后续工业生产提供新的思路与方向。

表 7 3 种药剂对稗草根长的抑制效果

处理	浓度 (mg/kg)	抑制率 (%)	回归方程	相关系数	EC ₅₀ (mg/kg)	EC ₅₀ 的 95% 置信区间 (mg/kg)
5% 唑啉草酯单剂乳油	5	13.83e	$y = 0.784\ 7x + 3.399\ 1$	0.994\ 6	109.70	85.39 ~ 140.92
	10	23.67d				
	100	44.05c				
	500	69.90b				
	1 000	78.90a				
10% 唑啉草酯水乳剂(1)	5	12.60c	$y = 0.702\ 7x + 3.458\ 8$	0.981\ 5	156.04	95.79 ~ 254.19
	10	25.85bc				
	100	37.98b				
	500	65.00a				
	1 000	72.98a				
10% 唑啉草酯水乳剂(2)	5	16.67d	$y = 0.710\ 2x + 3.610\ 7$	0.983\ 8	91.27	59.22 ~ 140.66
	10	30.36c				
	100	44.54b				
	500	69.32a				
	1 000	79.59a				

注:同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。表 8 同。

表 8 3 种药剂对稗草芽长的抑制效果

处理	浓度 (mg/kg)	抑制率 (%)	回归方程	相关系数	EC ₅₀ (mg/kg)	EC ₅₀ 的 95% 置信区间 (mg/kg)
5% 唑啉草酯单剂乳油	5	18.24e	$y = 0.600\ 6x + 3.817\ 6$	0.963\ 3	92.94	47.98 ~ 180.04
	10	35.95d				
	100	48.02c				
	500	61.49b				
	1 000	77.56a				
10% 唑啉草酯水乳剂(1)	5	14.08d	$y = 0.712\ 3x + 3.580\ 4$	0.968\ 7	98.40	53.46 ~ 181.13
	10	32.86c				
	100	44.47c				
	500	66.11b				
	1 000	79.96a				
10% 唑啉草酯水乳剂(2)	5	18.70e	$y = 0.696\ 0x + 3.717\ 2$	0.977\ 1	69.67	41.63 ~ 116.60
	10	34.39d				
	100	49.58c				
	500	68.21b				
	1 000	83.02a				

参考文献:

[1]冷 阳,仲苏林,吴建兰,等. 农药水基化制剂的开发近况和有关深层次问题的讨论[J]. 农药科学与管理,2005,26(4):29-33,20.

[2]冯建国,张小军,赵哲伟,等. 农药水乳剂用乳化剂的应用研究现状[J]. 农药,2012,51(10):706-709.

[3]严孝东. 稻瘟灵用新型农药乳化剂研究[J]. 科技经济导刊,2018,26(8):129-130.

[4]王晓霞,姬鹏燕,魏万磊,等. 唑啉草酯合成的研究进展[J]. 农药,2018,57(8):547-550,559.

[5]武 鹏,于 荣. 5% 唑啉草酯乳油高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理,2016,37(4):48-50.

[6]遇 璐,吴元华,崔东亮,等. 无溶剂悬乳剂 3% 双氟·唑草酮的开发[J]. 农药,2019,58(8):576-579.

[7]中华人民共和国农业部. 农药室内生物测定试验准则 除草剂第 1 部分:活性试验 平皿法:NY/T 1155.1—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[8]黄树华,陈铭录,王家保. 我国农药乳化剂现状和发展的探讨[J]. 现代农药,2006,5(6):7-11.