农药学学报 2008, 10(2): 247-250
Chinese Journal of Pesticide Science

·研究简报·

20%印楝素水分散粒剂的配方研究

江定心, 徐汉虹*
(天然农药与化学生物学教育部重点实验室,华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广州 510642)

摘 要: 通过对润湿剂、分散剂、崩解剂、乳化剂、黏结剂等助剂的筛选,确定了 20%印楝素水分散粒剂的最佳配方(以质量分数计)为: 有效成分质量分数为 40%的印楝素干粉 50%,润湿剂拉开粉 3%,分散剂萘磺酸甲醛缩合物(NNO)为 5%,崩解剂硫酸铵为 4%,乳化剂 0201B 为 5%,黏结剂聚乙烯醇 0.1%,填料为白炭黑。进一步确定了该制剂的配制方法及生产工艺,测定了产品的性能。结果表明,该产品分散性好,悬浮率大于 90%,润湿时间小于 20 s,崩解时间小于 2 min,(54±2)℃、14 d 后的热贮分解率小于 5%,各项指标均符合水分散粒剂的要求。
关键词: 印楝素; 水分散粒剂; 配方
中图分类号: TQ450.63 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2008)02-0247-04

Study on the Formulation of 20% Azadirachtin Water Dispersible Granules

JIANG Ding-xin, XU Han-hong*
(Key Laboratory of Natural Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, Laboratory of Insect Toxicology, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract The optimum formulation of 20% azadirachtin water dispersible granules was determined through the selection test of wetting agent, dispersing agent, disintegrating agent, emulsifier and sizing agent. 40% Azadirachtin dry powder 50%, Nekal BX 3% as wetting agent, NNO 5% as dispersing agent, ammonium sulfate 4% as disintegrating agent, 0201B 5% as emulsifier, polyvinyl alcohol 0.1% as cohesion agent and silica as filler were formulated into an optimum formulation. Product properties and testing method were described. The granules had good dispersibility, and suspension rate was over 90%, wetting time was less than 20 s, dispersing time was less than 2 minutes, and decomposition rate was less than 5% after heat storage at (54±2)℃, 14 d. All the specifications were up to grade.
Key words azadirachtin; water dispersible granules; formulation

水分散粒剂(WG)具有有效成分含量高、物理化学稳定性好、分散性及悬浮性好、无粉尘飞扬、对作业者安全、对环境污染小的优点[1],被认为是 21世纪最有发展前景的农药剂型之一。印楝素是从植物印楝的种子中分离得到的四环三萜类化合物,为印楝种子中主要的杀虫活性成分,对昆虫具有强的拒食活性,对天敌干扰小,对脊椎动物安全,在环境中易降解[2]。印楝素分子中含有 3个双键、4个酯键,以及烯醚和环氧等不稳定基团,光照、高温、强酸、碱、水、微生物以及极性溶剂等都会引起其分解[3~7]。1985年第一个印楝素乳油制剂 Margoson-O™ 由 Larsom 申请专利,含印楝素 2 000~4 000 μg/mL。目前已有多种市售的印楝素杀虫剂产品,其中多数为乳油[8],所使用的有机

收稿日期: 2007-11-27; 修回日期: 2008-03-16.
作者简介: 江定心(1976-),男,湖北黄梅人,博士,讲师; * 通讯作者(Author for correspondence): 徐汉虹(1961-),男,湖北仙桃人,教授,主要从事农药学科研与教学工作. 联系电话: 020-85285127; E-mail: hhxu@scau.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(20377015; 30671386); 华南农业大学资源环境学院院长基金.

溶剂易对环境造成污染。国内外也有资料报道一些未商品化的、不用或少用有机溶剂的制剂,如悬浮剂、超低容量剂及颗粒剂等[9~11],但尚未见有关印楝素水分散粒剂的研究报道。笔者对 20% 印楝素水分散粒剂的配方及加工工艺进行了研究,并对其理化性能进行了测试。结果简报如下。

1 材料与方法

1.1 药剂及助剂

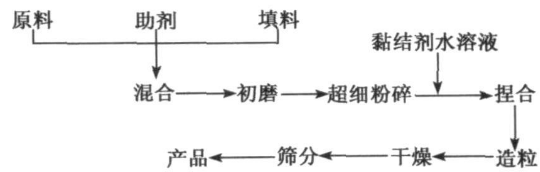
有效成分质量分数为 40% 的印楝素 (azadirachtin)干粉[12] (自制,将印楝种子压榨去油,经溶剂甲醇提取,再利用溶解度的差异沉淀得到,含量经 HPLC测定)。润湿剂:十二烷基硫酸钠 (SDS) (淄博俱进化工有限公司),十二烷基苯磺酸钠 (LAS) (南京米兰化工有限公司),拉开粉 (NekaBX) (上虞市创峰化工厂);分散剂:萘磺酸甲醛缩合物 (NNO)、木质素磺酸钠 (安阳市双环助剂有限责任公司),木质素磺酸钙 (金城纸业锦州四合木质素有限责任公司);崩解剂:尿素、硫酸钠、硫酸铵 (广州化学试剂厂);乳化剂: 0201B (江苏钟山化工有限公司);黏结剂:淀粉 (广州化学试剂厂),甲基纤维素 (蓝波化工有限公司广州分公司),聚乙烯醇 17-88(平均聚合度为 1 700~ 1 900) (南京阿尔斯迪化工有限公司);填料:高岭土 (徐州夹河高岭土厂),白炭黑 (江苏省扬中市天原化工厂),膨润土 (河南省信阳市扬帆膨润土厂)。

1.2 仪器

HR2864三合一搅拌机 (飞利浦公司); QS50气流粉碎机 (上海化工机械三厂); ZLB-80旋转式制粒机 (江苏张家港开创机械制造公司); XF-30A流化床沸腾干燥机 (常州金球干燥设备有限公司); HP1100型高效液相色谱仪 (美国惠普); pHS-3B pH计 (上海精密仪器仪表有限公司)。

1.3 工艺路线及配方筛选

采用干法造粒工艺,流程如下:



先将印楝素干粉与助剂混合,初粉碎后再进气流粉碎机,得到印楝素可湿性粉剂,测定悬浮率,选择悬浮率大于 95% 的配方,进入下一步造粒,继续筛选。

1.4 性能指标测定

有效成分含量: HPLC法测定;分散性:按 CIPAC MT174方法测定,分散体系在 1 h内稳定、静置 24 h后也能很好分散即为再分散性合格;悬浮率:按 CIPAC MT15方法测定;润湿性和崩解性:参考文献 [1]方法测定; pH值:按 GB/T1601-93方法测定;水分:按 GB/T1600-1979共沸法测定;热贮稳定性:将样品密封后置于 (54 ±2) ℃恒温箱中, 14 d后取出检测。

2 结果与分析

2.1 配方筛选

2.1.1 润湿剂、分散剂的选择 水分散粒剂 (WG)的润湿分散性是由润湿剂和分散剂的合理混配来达到的。根据预筛结果进行混配 (表 1),发现润湿剂拉开粉和分散剂 NNO混配对印楝素表现出优良的润湿分散效果。拉开粉和 NNO的用量对 WG润湿分散效果的影响见图 1、图 2。

表 1 润湿剂和分散剂混配对印楝素水分散粒剂分散性和悬浮性的影响

Table 1 The effect of the mixtures of wetting agent and dispersant on the dispersibility and suspensibility of azadirachtin WG

处理 Treatment	润湿剂 + 分散剂 Wetting agent + dispersant	分散性能 Dispersibility	悬浮性能 Suspensibility
T-1	十二烷基硫酸钠 + 萘磺酸甲醛缩合物 SDS + NNO	差 Bad	好 Good
T-2	十二烷基硫酸钠 + 木质素磺酸钠 SDS + sodium lignosulfonate	差 Bad	差 Bad
T-3	十二烷基硫酸钠 + 木质素磺酸钙 SDS + calcium lignosulfonate	差 Bad	差 Bad
T-4	十二烷基苯磺酸钠 + 萘磺酸甲醛缩合物 LAS + NNO	差 Bad	好 Good
T-5	十二烷基苯磺酸钠 + 木质素磺酸钠 LAS + sodium lignosulfonate	差 Bad	差 Bad
T-6	十二烷基苯磺酸钠 + 木质素磺酸钙 LAS + calcium lignosulfonate	差 Bad	差 Bad
T-7	拉开粉 + 萘磺酸甲醛缩合物 NekalBX + NNO	好 Good	好 Good
T-8	拉开粉 + 木质素磺酸钠 NekaBX + sodium lignosulfonate	差 Bad	差 Bad
T-9	拉开粉 + 木质素磺酸钙 NekaBX + calcium lignosulfonate	好 Good	差 Bad

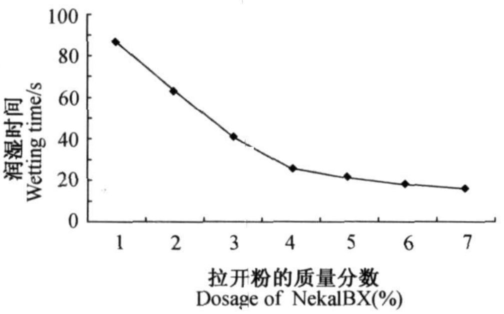


图 1 拉开粉的用量对印楝素水分散粒剂润湿时间的影响

Fig. 1 Effects of dosage of NekalBX on wetting time of azadirachtin WG

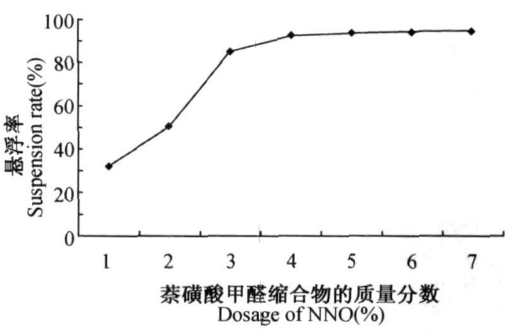


图 2 NNO 的用量对印楝素水分散粒剂悬浮率的影响

Fig. 2 Effects of dosage of NNO on suspension rate of azadirachtin WG

由图 1可知, 当拉开粉的用量小于 2% 时, 润湿时间较长, 一般大于 40 s, 其用量大于 3% 时, 润湿时间约为 21 s, 且基本保持稳定, 因此确定拉开粉的用量为 3%。由图 2可知, 当 NNO 的用量小于 5% 时, 制剂的悬浮率小于 90%, 当用量大于 5% 时, 悬浮率为 92.5%, 继续增加 NNO 的用量, 悬浮率变化不明显, 但添加量过大会直接影响造粒。因此确定 NNO 的用量为 5%。

2.1.2 崩解剂的选择 选用尿素、硫酸钠和硫酸铵进行对比实验, 结果 (见表 2) 发现硫酸铵的崩解性能较好, 其适宜的质量分数为 4%。

表 2 崩解剂及其用量对印楝素水分散粒剂崩解时间的影响

Table 2 The effect of disintegrating agent and its dosage on dispersing time of azadirachtin WG

处理 Treatment	崩解剂 Disintegrating agent	用量 Dosage (%, m/m)	崩解时间 Dispersing time/s
T-1	尿素 Urea	1	136
T-2	硫酸钠 Sodium sulfate	1	112
T-3	硫酸铵 Ammonium sulfate	1	102
T-4	尿素 Urea	4	122
T-5	硫酸钠 Sodium sulfate	4	103
T-6	硫酸铵 Ammonium sulfate	4	95

2.1.3 乳化剂的用量 对初筛的乳化剂 0201B 的用量进行了筛选, 结果见表 3。结合经济成本考虑, 认为制剂中乳化剂 0201B 的质量分数为 5% 较合适。

表 3 乳化剂的用量对印楝素水分散粒剂分散性能和再分散性能的影响

Table 3 The effect of emulsifier dosage on the dispersibility and re-dispersibility of azadirachtin WG

处理 Treatment	用量 Dosage(%, m/m)	分散性能 Dispersibility	再分散性能 Re-dispersibility
T-1	2	差 Bad	差 Bad
T-2	3	好 Good	差 Bad
T-3	4	好 Good	差 Bad
T-4	5	好 Good	好 Good
T-5	6	好 Good	好 Good

2.1.4 黏结剂的选择 通过对淀粉水溶液、甲基纤维素水溶液、聚乙烯醇水溶液进行实验, 确定当聚乙烯醇质量分数为 0.1% 时较理想。

2.1.5 填料的选择 20% 印楝素 WG 中填料的质量分数约占 30% 左右, 对制剂的性能影响较大。在不影响活性成分稳定性的前提下, 应尽量选用在水中易崩解的填料。选用高岭土、白炭黑、膨润土进行对比实验发现, 以白炭黑为填料时制剂的颗粒崩解性能良好, 悬浮率高, 且分散性和再分散性好。这可能是因为 40% 印楝素干粉中含有部分油性杂质, 而白炭黑具有良好的吸油性能[12], 用其作为填料, 对维持制剂的性能指标有重要的作用。

2.2 最佳配方和加工工艺

2.2.1 最佳配方 经过上述配方筛选, 确定 20% 印楝素 WG 的最佳配方 (以质量分数计) 为: 40% 的印楝素干粉为 50%, 润湿剂拉开粉为 3%, 分散剂 NNO 为 5%, 崩解剂硫酸铵为 4%, 乳化剂 0201B 为 5%, 黏结剂聚乙烯醇为 0.1%, 以白炭黑为填料补至 100%。

2.2.2 加工工艺 将印楝素干粉与初选的润湿剂、分散剂、崩解剂和经填料吸附的乳化剂混合均匀, 用三合一搅拌机初粉碎后过 80目筛 (粒径 0.175 mm), 再进气流粉碎机过 325目筛 (粒径 0.043 mm) 得到印楝素 WG, 加入含有 1% 黏结剂的水溶液 (与物料质量分数比为 1∶11), 制成可塑形的物料, 将此物料送进制粒机造粒, 再经

流化床沸腾干燥机在 60℃下干燥 20 min, 筛分得到目标产品。

2.3 产品主要性能指标

加工所得制剂各项性能指标检测结果见表 4。

表 4 20%印楝素 WG 性能指标

Table 4 The specification of the quality of 20% azadirachtin WG

项目 /Items	结果 Results
形状 Shape	黄色柱状粒子 Yellow columnar granule
粒径 Diameter/mm	1.5~2
印楝素含量 Azadirachtin content (%, m/m)	21.6
润湿时间 Wetting time/s	17
悬浮率 Suspension rate (%)	94.1
分散时间 Dispersing time/s	92
含水量 Water (%, m/m)	0.8
pH	4.4
热贮分散率 Decomposition rate after heat storage(%)	4.8

3 讨论

水分散粒剂的制造方法主要有湿法和干法[1]。湿法是将原药、助剂、填料与水混合制成水悬浮体系, 再进行喷雾造粒, 该工艺无粉尘污染, 但生产成本高, 配方技术难度大。干法是将原药与助剂、填料混合经超微粉碎制成可湿性粉剂, 然后加入适量的水造粒, 该方法快速、简单, 易于掌握, 生产成本低。本实验采用干法造粒。

酸碱性是影响印楝素稳定性的重要因素。印楝素在弱酸性条件下稳定[2,6], 因此在造粒过程中先将含黏结剂的水溶液调至弱酸性, 将加入的水量控制在质量分数为 12%, 使干燥时间缩短为 60℃下 20 min左右, 并且使制剂的 pH 值在 4~5 之间, 可大大减少制备过程中印楝素的分解。

20% 印楝素 WG 是一种环保新剂型。按所选配方制备的样品具有良好的物理、化学稳定性和优良的润湿分散性, 悬浮率高, 再分散性好, 尤其是很好地解决了崩解性问题。加速热贮试验表明, 产品的各项技术指标均能达到要求: 润湿时间小于 20 s, 悬浮率达到 90% 以上, 崩解时间在 2 min 以内, 热贮分解率小于 5%。

参考文献:

[1] GUO Wu-di (郭武棣). 水分散粒剂 (Water Dispersible Granules) [M] //LIU Bu-lin (刘步林). The Technique of Pesticide Formulation (农药剂型加工技术), Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1998: 293-300.

[2] XU Han-hong (徐汉虹). Insecticidal Plant & Botanical Insecticide (杀虫植物与植物性杀虫剂) [M]. Beijing (北京): Chinese Agricultural Press (中国农业出版社), 2001: 175-186.

[3] ZHAO Shu-ying (赵淑英), TAN Wei-hong (谭卫红), SONG Zhan-qian (宋湛谦). 印楝素的稳定性研究 [J]. J Fujian College Forestry (福建林学院学报), 2005, 25(3): 247-25

[4] TIAN Yong-qing (田永清), XU Han-hong (徐汉虹). 印楝素在不同溶剂中的稳定性 [J]. Chin J Pestic (农药), 2004, 43 (10): 453-454, 457.

[5] LIN Jing-ling (林靖凌), PENG Li-xu (彭黎旭). 影响印楝素稳定性的因素和一些解决方法 [J]. Chin J Trop Agric (热带农业科学), 2006, 26(5): 71-74.

[6] WANG Rui-bo (王瑞波), LIU Xin-long (刘新龙), ZHANG Yan-ping (张燕平). 影响印楝素稳定性及其含量的主要因素 [J]. J West Chin Forest Sci (西部林业科学), 2004, 33 (1): 59-61, 93.

[7] JARVIS A P, JOHNSON S, MORGAN E D. Stability of the Natural Insecticide Azadirachtin in Aqueous and Organic Solvents [J]. Pestic Sci, 1998, 53: 217-222.

[8] TOMLIN C D S. The Pesticide Manual A World Compendium, 13th Edition [M]. Farnham, UK: The British Crop Protection Council, 2003: 1250.

[9] FEUERHAKE K, SCHMUTTERER H. Development of a Standardized and Formulated Insecticide from a Crude Neem (Azadirachta indica) Kernel Extract [J]. Zeitschrift Fuer Pflanzenkrankheiten Und Pflanzenschutz, 1986, 92 (6): 643-649.

[10] SAXENA R C. Insecticides from Neem [M] //ARNASON JT, PHILOGENE B JR, MORAND P. Insecticides of Plant Origin, ACS Symp. Ser, 1989: 110-135.

[11] JIANG Ding-xin (江定心), XU Han-hong (徐汉虹), YANG Xiao-yun (杨晓云). 印楝素悬浮剂的制备及拒食活性测定 [J]. J South China Agric Univ (华南农业大学学报), 2007, 28(4): 47-50, 55.

[12] SANKARAM A V B, MARTHANDAMURTHI M, AKKEWAR D M, et al. Pesticidal Dry Powder Formulation Enriched in Azadirachtin up to 88% an Emulsifiable Concentrate Enriched up to 30% of Azadirachtin and a Process for Preparing such Formulation and Concentrate from Neem Seed/Kernel 美国, US 5856526 [P]. 1999-01-05.

(Ed. TANG J)