

◆ 加工与分析 ◆

高分子助剂G-103改善高效氯氟氰菊酯 悬浮剂刺激性的研究

高雪峰¹, 黄桂珍², 李 娇¹, 高忠文¹, 杨利超², 寇俊杰^{1*}, 张 磊^{2*}

(1. 南开大学 农药国家工程研究中心, 天津 300071; 2. 汕头市深泰新材料科技发展有限公司, 广东汕头 515041)

摘要:传统的高效氯氟氰菊酯制剂对施药人员的皮肤和眼睛有刺激性, 容易引起过敏、中毒反应。为了解决高效氯氟氰菊酯刺激性的问题, 笔者利用纳米级功能高分子助剂G-103, 制备了纳米助剂包裹的低刺激性的5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂。眼部刺激性试验结果表明, 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂无刺激性反应。毒力试验结果表明, 5%低刺激性高效氯氟氰菊酯悬浮剂24 h和48 h的 LC_{50} 值分别为8.599 mg/L和7.664 mg/L, 显著高于对照组10%高效氯氟氰菊酯悬浮剂(24 h和48 h的 LC_{50} 值分别为11.050 mg/L和10.270 mg/L), 表明G-103包裹提高了高效氯氟氰菊酯悬浮剂的持效性, 药效得到了提升。

关键词: 高效氯氟氰菊酯; 功能高分子助剂 G-103; 包裹; 低刺激性; 持效性

中图分类号: TQ 450.45 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2021.04.006

Research on Improvement of the Irritation of λ -Cyhalothrin SC by Polymer Additives G-103

GAO Xuefeng¹, HUANG Guizhen², LI Jiao¹, GAO Zhongwen¹, YANG Lichao², KOU Junjie^{1*}, ZHANG Lei^{2*}

(1. National Pesticide Engineering Research Center, Tianjin 300071, China; 2. Shantou Shentai Development of new material technology Co., Ltd., Guangdong Shantou 515041, China)

Abstract: Traditional λ -cyhalothrin are irritating to the skin and eyes of pesticides users, which can easily cause allergic and toxic reactions. In order to solve this problem, polymer additive G-103 was used to prepare a nanoadditives-wrapped low-irritation 5% λ -cyhalothrin SC. The results of skin and eyes irritation experiments showed that the 5% λ -cyhalothrin SC had no irritation. The results of toxicity test showed that LC_{50} value of 5% low-irritation λ -cyhalothrin SC at 24 h and 48 h were 8.599 mg/L and 7.664 mg/L, respectively, which was significantly higher than the control group of 10% λ -cyhalothrin SC (LC_{50} value at 24 h and 48 h were 11.050 mg/L and 10.270 mg/L, respectively). It is possible that G-103 wrapping improved the persistence of λ -cyhalothrin, and the efficacy was improved.

Key words: λ -cyhalothrin; polymer additives G-103; wrap; low-irritation; persistence

高效氯氟氰菊酯在生产使用过程中对皮肤和眼睛的刺激性是一个不可忽视的问题^[1]。菊酯类原药对皮肤粘膜具有较强的刺激作用, 职业性除虫菊酯急性中毒常由经皮吸收和经呼吸道吸入引起, 主要表现为面部皮肤或其他暴露部位瘙痒, 并伴有

灼烧、针刺或紧麻感, 严重中毒者可因呼吸、循环衰竭而死亡^[2-3]。经呼吸道途径引起的中毒可以防护避免, 但是经裸露的皮肤接触引起的过敏和中毒往往被从业人员所忽视。

现今市场上流通使用的菊酯类制剂大多为乳

收稿日期: 2021-05-25

基金项目: 2020年广东省科技专项资金(2020ST014)

作者简介: 高雪峰(1993—), 男, 山西太原人, 硕士, 助理工程师, 主要从事农药剂型与检测研究。E-mail: 15222166931@163.com

共同第一作者: 黄桂珍(1986—), 女, 江西赣州人, 本科, 副研究员, 主要从事功能高分子助剂开发与应用研究。E-mail: 394616209@qq.com

通信作者: 寇俊杰(1974—), 男, 吉林吉林人, 硕士, 高级工程师, 主要从事农药剂型研究。E-mail: kjj@nankai.edu.cn

(共同通信作者) 张磊(1969—), 男, 上海人, 本科, 研究员, 主要从事功能高分子合成研究。E-mail: zlm369@sina.com <http://www.cnki.net>

油(EC)、水乳剂(EW)、微囊悬浮剂(CS)、微囊悬浮-悬浮剂(ZC)等产品^[4]。大多数制剂企业均采用小分子表面活性剂满足制剂制备以及使用时的分散性能。制剂加水稀释使用时,药液中的小分子表面活性剂无法起到包裹有效成分、减小皮肤刺激性的作用,容易给实验人员、生产人员及施药人员带来皮肤刺激、过敏甚至中毒的风险。采用微囊悬浮剂虽然可以减少有效成分给皮肤带来的刺激性,但是化学合成微囊的技术受合成时间、成本及产量的限制,大幅度增加制剂生产的成本^[5]。

笔者拟采用功能高分子助剂G-103代替传统小分子表面活性剂,制备5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂^[6]。高分子G-103为带负电的功能高分子,可通过电荷作用、范德华力对高效氯氟氰菊酯颗粒表面进行润湿、分散。经过机械(砂磨)作用力后,G-103包裹在高效氯氟氰菊酯表面,形成一层高分子保护层,既可以将原药和皮肤隔绝,降低甚至完全避免原药的刺激性,又可以实现缓释的功能,从而起到安全使用与增效的作用。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:95.0%高效氯氟氰菊酯原药,江苏优嘉植物保护有限公司;10%高效氯氟氰菊酯悬浮剂,山东绿邦作物科学股份有限公司;10%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂,日本佳田化学(中国)有限公司;高分子助剂G-103(苯乙烯、丙烯酸共聚物),大千高科技研究中心有限公司;黄原胶,鄂尔多斯中轩生化股份有限公司;迈图SAG-1522消泡剂,南京捷润科技有限公司;乙二醇,天津渤化化学试剂有限公司。

仪器:SM-0.2L实验用砂磨机,卓英干燥工程技术有限公司;BT-9300ST激光粒度仪,丹东百特仪器有限公司;Zeta电位仪,英国马尔文仪器有限公司;JK99M全自动表面张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司;BP100动态表面张力仪,德国Kruss GmbH公司。

1.2 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的制备

准确称取5.20 g 96.1%高效氯氟氰菊酯原药、10.00 g高分子助剂G-103、0.25 g消泡剂、3.00 g乙二醇和58.30 g水于250 mL烧杯中,搅拌10 min,之后将混合液转移至砂磨罐中,加入135.00 g砂磨锆珠,砂磨2.5 h,在砂磨结束前5 min再加入0.25 g消泡剂。砂磨结束后,过滤掉锆珠,再加入23.00 g 1.5%黄原胶溶液,剪切5 min,得到最终的5%高效氯氟氰菊

酯悬浮剂。

1.3 基础性质表征

1.3.1 粒径与分布

使用激光粒度仪测试5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的粒径与分布。取适量5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂,加入至激光粒度仪测试样品池中进行稀释,当测试窗口中的遮光率达到10%~20%时停止加样,进行粒径测试。

1.3.2 Zeta电位

将制得的5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂稀释3 000倍,使用Zeta电位仪测试Zeta电位。

1.3.3 静态表面张力

将制得的5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂稀释3 000倍,在静态表面张力仪上使用铂金环法测试静态表面张力。

1.3.4 动态表面张力

将制得的5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂稀释3 000倍,使用动态表面张力仪测试得到10、50、100、500和1 000 ms时的动态表面张力^[7]。

1.4 急性眼刺激性试验

试验方法参照GB/T 15670.8-2017,选择家兔作为试验对象,体重范围为2.0~3.0 kg,每组3只,雌雄随机,记录刺激性评价结果。试验组为本文5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂,对照组为山东绿邦的10%高效氯氟氰菊酯悬浮剂(以下简称“对照1”)和日本佳田的10%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂(以下简称“对照2”)。

1.5 药效试验

试验方法参照NY/T 1154.6—2006,试验组为本文的5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂,对照组为山东绿邦的10%高效氯氟氰菊酯悬浮剂,分别在24 h和48 h后检查蜡蛾若虫的死亡情况,并记录总虫数和死虫数。按式(1)计算各处理的死亡率,使用SPSS16.0数据处理系统处理得到各组的LC₅₀值、LC₉₀值、毒力比值等。

$$\text{死亡率}/\% = \frac{\text{死亡虫数}}{\text{处理总虫数}} \times 100 \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 基础性质表征

本文低刺激性5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的基础性质表征数据如表1所示。从表中可以得知,该悬浮剂的各项指标符合悬浮剂的要求。Zeta电位测试结果如图1、2所示,高分子助剂G-103的Zeta电位为

-33.1 mV 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的Zeta电位稍小,为-25.4 mV。由此可见,5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的负电位是表面包裹的G-103带来的,并且负电位的静电排斥效应也可以防止悬浮剂颗粒团聚,提高体系的稳定性。

表 1 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的理化参数

| 理化参数 | 参数值 |
|-------------------|--|
| 有效成分分解率/% | <5 |
| pH值 | 7.0 |
| 悬浮率/% | 99 |
| 持久起泡性(1 min后) | 合格 |
| 分散性 | 合格 |
| 热贮稳定性 | 合格 |
| 低温稳定性 | 合格 |
| 粒径/ μm | D_{10} 0.590, D_{50} 1.779, D_{90} 5.391 |

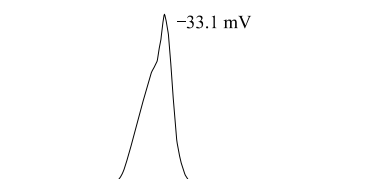


图 1 高分子助剂 G-103 电位

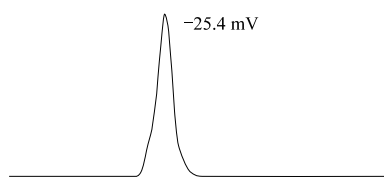


图 2 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂电位

将5%氯氟氰菊酯稀释3 000倍测得的静态表面张力和动态表面张力结果如表2所示。从表中可以看出,静态表面张力和动态表面张力的结果并不出色,因为除G-103外无其他表面活性剂的添加,而G-103为高分子助剂,主要起到包裹的作用,在降低

表面张力方面稍显不足。

表 2 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的静态与动态表面张力

| 静态表面张力/ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) | 动态表面张力/($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) | | | | |
|--|--|-------|--------|--------|----------|
| | 10 ms | 50 ms | 100 ms | 500 ms | 1 000 ms |
| 53.79 | 74.65 | 72.95 | 72.39 | 72.02 | 71.98 |

2.2 刺激性试验

急性眼刺激试验结果虽然都显示未见明显眼刺激性反应,但是2个对照组在眼部给药后,家兔都表现出即刻抓眼的现象,表明2个对照组还是有刺激性,造成了抓眼的刺激反应,而5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂在稀释10倍的高浓度下仍没有给药后抓眼的现象,证明5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的刺激性较低(表3)。

表 3 刺激性试验对比结果

| | 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂 | 对照1 | 对照2 |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| 眼刺激反应积分值 | 0 | 0 | 0 |
| 给药后家兔反应 | 无 | 即刻抓眼 (刺痛) | 即刻抓眼 (刺痛) |

2.3 药效试验

室内毒力试验结果如表4、5所示。从表4中可以得知,在较低浓度(2.5 mg/L)条件下,24 h时对照组1造成的蜡蛾死亡率是13.33%,略高于相同时间5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂造成的死亡率(10.00%)。同样,48 h时对照组1造成的死亡率(16.67%)略高于5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂(13.33%)。当浓度升高,5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的杀虫效果反超对照组1,并且浓度越高,5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的杀虫效果越优于对照组1。当浓度为40.0 mg/L、时间为48 h时,5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂可以造成100%的蜡蛾死亡率,此时对照组1造成的死亡率仅为85.00%。

表 4 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂与对照样品对荔枝蜡蛾的室内毒力结果

| 试验药剂 | 浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 供试虫数/头 | 24 h | | 48 h | |
|--------------|-------------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | | | 死亡虫数/头 | 死亡率/% | 死亡虫数/头 | 死亡率/% |
| 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂 | 2.5 | 60 | 6 | 10.00 | 8 | 13.33 |
| | 5.0 | 60 | 16 | 26.67 | 18 | 30.00 |
| | 10.0 | 60 | 33 | 55.00 | 35 | 58.33 |
| | 20.0 | 60 | 49 | 81.67 | 50 | 83.33 |
| | 40.0 | 60 | 58 | 96.67 | 60 | 100.00 |
| 对照1 | 2.5 | 60 | 8 | 13.33 | 10 | 16.67 |
| | 5.0 | 60 | 16 | 26.67 | 16 | 26.67 |
| | 10.0 | 60 | 29 | 48.33 | 30 | 50.00 |
| | 20.0 | 60 | 40 | 66.67 | 41 | 68.33 |
| | 40.0 | 60 | 50 | 83.33 | 51 | 85.00 |

表5 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂与对照样品的LC₅₀值、LC₉₀值和毒力比值

| 处理时间/h | 试验药剂 | LC ₅₀ /(mg·L ⁻¹) | LC ₉₀ /(mg·L ⁻¹) | 毒力比值 |
|--------|--------------|---|---|------|
| 24 | 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂 | 8.599 | 27.505 | 1.29 |
| | 对照1 | 11.050 | 60.736 | 1.00 |
| 48 | 5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂 | 7.664 | 23.837 | 1.34 |
| | 对照1 | 10.270 | 58.119 | 1.00 |

通过统计分析处理表4的数据,得到表5中的LC₅₀值、LC₉₀值和毒力比值等结果。可以看出,24 h时,5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的LC₅₀值(8.559 mg/L)明显低于对照组1(11.050 mg/L),此时5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂对荔枝蜡蚧的毒力是对照组1的1.29倍,同时5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的LC₉₀值(27.505 mg/L)也明显低于对照组1(60.736 mg/L),证明短时间内5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的杀虫效果明显好于对照组1。48 h时,5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的LC₅₀值(7.664 mg/L)同样明显低于对照组1(10.270 mg/L),此时5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂对荔枝蜡蚧的毒力是对照组1的1.34倍,同时5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的LC₉₀值(23.837 mg/L)也明显低于对照组1(58.119 mg/L),说明5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂具有更长的持效性,杀虫效果更好。

3 讨论

笔者设计的5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂的核心是高分子助剂G-103的使用,如图3所示。G-103是一种纳米级高分子聚合物,可以包裹到农药原药颗粒表面,形成一层保护屏蔽层。一方面其带有的较多的负电荷(-33.1 mV)可以提高体系的稳定性,防止制剂有效成分沉底团聚;另一方面根据室内毒力试验结果可以推测,G-103形成的保护层可能具有一定的缓释能力,提高了持效性。

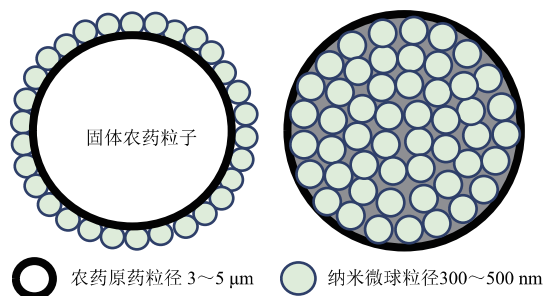


图3 功能高分子助剂G-103包裹农药颗粒示意图

在眼刺激性试验中,对照组家兔均表现出给药后即刻抓眼的反应,说明2个对照组具有一定的眼部刺激性,而5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂给药后家兔

完全没有抓眼的反应,说明G-103功能高分子很好地将高效氯氟氰菊酯颗粒包裹,避免了高效氯氟氰菊酯带来的刺激性。

在药效试验结果中,低浓度下对照组比5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂造成了更高的蜡蚧死亡率。因为低浓度条件下,缓释带来的持续释药机制反而会使得初始浓度过低,达不到较好的杀虫效果。在较高浓度条件下,缓释可以使得高效氯氟氰菊酯在一定时间内维持在较高的浓度水平,相比于无缓释功能的悬浮剂具有更好的杀虫效果。除此之外,5%高效氯氟氰菊酯药效更高还可能与G-103带来的粘附性有关。虽然G-103的加入没有明显降低表面张力,润湿铺展效果较差,但是G-103是纳米高分子材料,可以提高粘附性,使得更多的药物附着在靶标上,提高最终的药效。

综合以上结果可知,笔者设计的5%高效氯氟氰菊酯悬浮剂通过添加G-103功能高分子助剂,实现对高效氯氟氰菊酯原药颗粒的高分子包裹,这既可以减轻甚至消除高效氯氟氰菊酯对皮肤和眼睛的刺激,同时高分子包裹带来的缓释功能和较好的附着性提高了高效氯氟氰菊酯悬浮剂的持效性,使得杀虫活性优于普通的高效氯氟氰菊酯悬浮剂。

参考文献

- [1] 梁少华,陈晓琴,李美筠,等.化学杀虫剂的眼刺激性试验研究[J].职业与健康,2009,25(24):2706-2707.
- [2] 鲁锡荣.拟除虫菊酯类农药急性中毒的防治[J].农药科学与管理,1994(4):16.
- [3] 黄兴平.除虫菊酯类农药中毒患者的抢救与护理[J].系统医学,2019,4(6):186-188.
- [4] 张子勇,翟溯航,王金慧.高效氯氟氰菊酯微乳剂的制备及其液径尺寸[J].农药,2012,51(5):351-354.
- [5] 冯建国,孙陈铨,钱坤,等.溶剂蒸发法制备高效氯氟氰菊酯微胶囊及性能[J].精细化工,2018,35(8):1271-1277.
- [6] 陈福良,张磊,贾伟娜,等.高分子乳化剂在高效氯氟氰菊酯水乳剂中的应用[J].现代农药,2015,14(3):21-23.
- [7] 遇璐,丑靖宇.硝磺草酮悬浮体系的动态表面张力与药效关系[J].世界农药,2020,42(7):35-40.

(责任编辑:徐娟)