

松脂基植物油的农用溶剂性能研究

王文忠^{1,2}, 孔建², 曾鑫年¹, 李谱超²

(1 华南农业大学 天然农药与化学生物学教育部重点实验室, 广东 广州 510642;
2 深圳诺普信农化股份有限公司研究所, 广东 深圳 518102)

摘要:分析测定了松脂基植物油的闪点、挥发性、农药溶解性及对农药稳定性的影响等主要农用溶剂性能指标,为松脂基植物油替代轻芳烃类溶剂用于农药制剂生产提供科学依据. 研究表明,供试的4种松脂基植物油的闪点均大于35℃,明显高于对照溶剂二甲苯的25℃;在25℃下,供试的4种松脂基植物油8h后的挥发率小于45.9%,其中ND-100的挥发率最低,为2.1%,而对照溶剂二甲苯的挥发率达100%. 松脂基植物油ND-60对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、苯丁锡、氟硅唑、戊唑醇、高效氯氟氰菊酯和三唑锡6种农药原药的溶解性优于对照溶剂二甲苯,占供试农药的12.8%,而对多杀菌素和杀扑磷等15种农药原药的溶解性明显不及二甲苯,占供试农药的31.9%. 松脂基植物油ND-60配制的42种农药乳油制剂中,溴氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、毒死蜱等30种制剂(71.4%)有良好的匹配稳定性. 可见松脂基植物油具有替代轻芳烃溶剂用于农药乳油制剂的潜力.

关键词:天然助剂; 植物油; 溶剂性能; 乳油
中图分类号:TQ450.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2013)01-0032-05

Characters of Pine Oleoresin-Based Plant Oils as Solvents
for Pesticide Formulation

WANG Wenzhong^{1,2}, KONG Jian², ZENG Xinnian¹, LI Puchao²

(1 Key Laboratory of Natural Pesticide and Chemical Biology of the Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2 Institute of Shenzhen Noposion Agrochemicals Co., Ltd., Shenzhen 518102, China)

Abstract:The flash point, volatility, pesticide solubility and stability of the pine oleoresin-based plant oils were measured for the purpose of development of natural alternatives of aromatic solvents in pesticide formulation. The results showed that the flash points of the 4 types of pine oleoresin-based plant oils were all above 35℃, which were obviously higher than that of the control solvent xylene. Under test temperature of 25℃, the volatility of the pine oleoresin-based plant oils for 8 h were less than 45.9%, with 2.1% of the least volatility of ND-100, whereas the volatility of xylene was 100%. The solubility of pine oleoresin-based plant oil ND-60 against the technical materials of 47 pesticides showed that 6 pesticides (12.8%), namely emamectin benzoate, fenbutatin-oxide, flusilazole, tebuconazole, lambda-cyhalothrin and azocyclotin, had remarkably higher solubility than that in the control solvent of xylene, while 15 pesticides (31.9%), including spinosad and methidathion, were relatively less soluble in comparison with that in xylene. Measurements of the qualities of 42 emulsifiable concentrate preparations indicated that 30 preparations (71.4%), especially the preparations of deltamethrin, lambda-cyhalothrin and chlorpyrifos, exhibited qualified compatibility and stability in ND-60. These results suggested a positive potential of pine oleoresin-based plant oils as natural alternatives of aromatic solvents in the application of pesticide formulation.

Key words:natural adjuvant; plant oil; solvent character; emulsifiable concentrate

乳油制剂具有生产工艺简单、制剂稳定、使用方便、药效好等优点,长期以来其产量一直稳居我国各种剂型之首,二甲苯、甲苯和苯等轻芳烃为其主要溶剂,即使在水性化制剂高度发展的欧美国家,其仍有 25% 以上的市场份额. 自 20 世纪 80 年代以来,因生产、贮运安全性和健康、环境的风险,欧美等发达国家已在农药中陆续禁、限用了轻芳烃溶剂,乳油溶剂逐渐被更安全的溶剂所替代^[1-3]. 在我国,乳油剂型仍占当前农药制剂产品数的 39.8%,使用量约 100 万 t,平均年消耗 40~50 多万 t 轻芳烃溶剂^[4-5],由此带来的安全、环境和健康问题不容忽视^[6-10]. 为此,解决乳油问题的根本途径必然是寻找轻芳烃溶剂的环保替代品,从而完成传统乳油的绿色升级.

环氧化和甲酯化植物油是分别含有三元环氧基结构和酯基的化合物,可来源于大豆油、菜子油、棉子油、米糠油、葵花子油、玉米油、亚麻油、橡胶籽油、黄连木油等. 国外不少液体类制剂也在使用可再生的植物油及相关衍生物作为溶剂或助剂. 二价酸酯 (DBE) 是一种无色透明、高闪点 (约 100 ℃)、气味很弱、低毒、可生物降解的环保型高沸点溶剂,但在应用上还存在与农药有效成分的相溶性能较差以及价格偏高的问题^[11-13].

松脂及其衍生物是我国林产化工的重要支柱产业之一,目前全国可供采脂的湿地松、马尾松、云南松、思茅松分布面积约 2 246 万 hm²,松脂年储量 162.5 万 t 以上^[14]. 松脂主要用于提炼松香、松节油等产品,年用量 100 万 t,仍然有 60 万 t 以上的富余量^[15-16],如能为富余松脂及提炼松香、松节油后的副产品找到新出路,提高松脂产业现有资源和产能利用率,则无疑会促进林产化工工业的发展,提高林农植树造林和采脂的积极性. 因此,将松脂基植物油作为替代农药轻芳烃溶剂的首选,除了其具备比其他油源更加优越的应用性能之外,更重要的是我国拥有丰富的资源. 本文探讨了松脂基植物油的农药用溶剂性能,为其进一步开发利用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 松脂基植物油制备

原料主要为马尾松脂、湿地松脂或松脂提炼松节油、松香后的副产品及植物油单烷基酯. 采用高剪切强力混合、超声波改性和分馏的技术工艺,定型并制备出 ND-35、ND-45、ND-60、ND-100 共 4 种松脂基植物油 (表 1).

表 1 供试松脂基植物油理化指标
Tab. 1 Quality index of pine oleoresin-based plant oils

松脂基植 物油代号	外观	密度 ¹⁾ / (g·mL ⁻¹)	w _总 ²⁾ / %	w(脂肪酸单 烷基酯)/%	w(水)/ %	酸值/ (mg·g ⁻¹)	凝固点/ ℃
ND-35	淡黄色至淡棕色透明油状液体	0.83±0.05	≥95	≥10	≤0.5	≤20	≤-5
ND-45	淡黄色至淡棕色透明油状液体	0.85±0.05	≥95	≥30	≤0.5	≤40	≤-5
ND-60	淡黄色至淡棕色透明油状液体	0.88±0.05	≥95	≥40	≤0.5	≤50	≤-5
ND-100	淡黄色至淡棕色透明油状液体	0.90±0.05	≥95	≥50	≤0.5	≤60	≤-5

1) 指在 20 ℃ 条件下的密度;2) 指萜烯、树脂酸与脂肪酸单烷基酯类化合物的总质量分数.

1.2 闪点及挥发性测定方法

1.2.1 闪点测定方法 将样品冷却,放入阿贝尔闪点仪杯中,以 10 ℃/min 速度升温. 每隔一定时间转动火焰经过内杯,引起杯中样品上面蒸汽明显闪火的最低温度即为该样品的闪点.

1.2.2 挥发性(率)测定方法 取带环的 11 cm 定性滤纸一张,在扭力天平称质量后,用滴管加约 1 mL 溶剂,均匀滴在滤纸上,使其全部湿透,加溶剂量应以悬挂时,滤纸下端看不出多余的溶剂,更不能有溶剂滴下为宜. 加溶剂后立即称质量,计算出所加溶剂量. 然后将滤纸悬挂在 25 ℃ 室内,一定时间后在扭力天平上称质量. 计算出溶剂的挥发性(率):

挥发性(率) = $(m_2 - m_0) / (m_2 - m_1) \times 100\%$,
式中: m_0 为溶剂挥发一定时间后的滤纸质量, g; m_1 为滤纸质量, g; m_2 为滴上溶剂后立即称出的滤纸质

量, g; 平均测定 3 次,取其平均值.

1.3 农药溶解性测定方法

在室温下,将供试农药原药溶解在松脂基植物油中,使其达到过饱和,之后离心沉淀,弃去上清液,待溶剂挥发完全后,称量沉淀质量,计算出松脂基植物油对农药原药的溶解能力.

1.4 松脂基植物油农药乳油匹配稳定性测定方法

冷贮稳定性检测方法: 取样品 10 mL, 密封于 15 mL 具塞玻璃试管中, 在 (0 ± 1) ℃ 冰箱中冷藏 7 d, 样品取出后立即观察制剂状态的变化. 如无冻结、分层或析出沉淀则为合格. 若有上述情况, 将制剂置于室温下, 如在 2 h 内自然恢复, 仍为合格产品.

热贮稳定性测定方法: 取配制的一定量样品, 封存于安瓿瓶中, 于 (54 ± 2) ℃ 恒温箱中贮存 14 d. 物理稳定性要求外观保持均相透明. 化学稳定性要求

测定样品的分解率 < 5% .

2 结果与分析

2.1 松脂基植物油的闪点及挥发性

比较分析了松脂基植物油溶剂与轻芳烃溶剂二甲苯的闪点和挥发性,结果(表 2)表明:ND-35、ND-45、ND-60、ND-100 松脂基植物油的闪点均明显高于对照溶剂二甲苯. 其中 ND-35 的闪点最低,为 35 ℃,比二甲苯的闪点高出 10 ℃,而 ND-60 和 ND-100 的闪点高于 60 ℃,为非易燃液体. 可以认为,松脂基植物油的生产贮运安全性明显优于二甲苯等轻芳烃溶剂.

表 2 松脂基植物油与轻芳烃溶剂二甲苯的闪点和挥发性
Tab. 2 Flash point and volatility of pine oleoresin-based plant oil and light aromatic solvents

溶剂	闪点/℃	挥发率/%		
		10 min	1 h	8 h
ND-100	≥100	0.3	0.7	2.1
ND-60	≥60	0.9	2.4	10.3
ND-45	≥45	1.6	5.2	21.6
ND-35	≥35	2.1	9.1	45.9
二甲苯	25	3.3	19.2	100.0

从挥发性来看,松脂基植物油的农用安全性也优于轻芳烃溶剂. 在处理后 10 min,供试的 4 种松脂基植物油的挥发率均低于对照溶剂二甲苯,其中 ND-35 的挥发率最大,为 2.1%;而在处理后 1 和 8 h,供试松脂基植物油的挥发率则明显低于对照溶剂,其中 ND-35 的挥发率分别为 9.1% 和 45.9%,二甲苯的挥发率则分别为 19.2% 和 100%(表 2). 松脂基植物油在同一条件下的挥发率随产品的标号升高而降低.

2.2 松脂基植物油的农药溶解性

在 25 ℃ 条件下,测定了松脂基植物油 ND-60 和对照溶剂二甲苯对 47 种常用农药原药的溶解度. 结果(表 3)表明,ND-60 对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、苯丁锡、氟硅唑、戊唑醇、高效氯氟氰菊酯和三唑锡 6 种(占 12.8%)农药原药的溶解性优于对照溶剂二甲苯,其溶解度比二甲苯平均高 202 g/L (90 ~ 390 g/L);对其余的氯氟菊酯、二嗪磷和丁草胺等 26 种农药的溶解性与二甲苯相当;而对多杀菌素和杀扑磷等 15 种(占 31.9%)农药的溶解性明显不及二甲苯,溶解度比二甲苯平均低 229 g/L (90 ~ 500 g/L). 可以认为,松脂基植物油对农药原药的溶解性能稍差于轻芳烃溶剂二甲苯,但能满足大多数农药原药对溶解度的要求.

表 3 松脂基植物油 ND-60 和二甲苯对农药的溶解度
Tab. 3 Solubility of different pesticides in ND-60 and xylene

序号	原药	溶解度/(g · L ⁻¹)		序号	原药	溶解度/(g · L ⁻¹)	
		二甲苯	ND-60			二甲苯	ND-60
1	氯氟菊酯	> 2 000	> 2 000	25	三唑磷	> 2 000	> 2 000
2	高效氯氟菊酯	330	240	26	杀螟硫磷	> 2 000	> 2 000
3	高效氯氟氰菊酯	1 000	1 100	27	丁醚脲	200	80
4	联苯菊酯	600	430	28	克螨特	> 2 000	> 2 000
5	氟氯氟菊酯	250	50	29	毒死蜱	> 2 000	> 2 000
6	溴氟菊酯	250	50	30	杀扑磷	1000	600
7	甲氟菊酯	700	560	31	马拉硫磷	> 2 000	> 2 000
8	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	10	400	32	辛硫磷	> 2 000	> 2 000
9	阿维菌素	10	10	33	吡虫啉	< 10	< 10
10	多杀菌素	600	100	34	啉虫脒	< 10	< 10
11	苯醚甲环唑	500	330	35	异丙威	70	50
12	氟硅唑	600	750	36	仲丁威	> 2 000	> 2 000
13	三唑酮	250	250	37	丁硫克百威	> 2 000	> 2 000
14	腈菌唑	250	250	38	噻嗪酮	330	80
15	戊唑醇	50	160	39	氟虫脲	< 5	< 5
16	异稻瘟净	> 2 000	> 2 000	40	氟铃脲	< 5	< 5
17	咪鲜胺	670	670	41	烯草酮	> 2 000	> 2 000
18	稻瘟灵	670	400	42	异噁草松	> 2 000	> 2 000
19	三唑锡	10	100	43	高效氟吡甲禾灵	> 2 000	> 2 000
20	苯丁锡	30	400	44	精喹禾灵	330	300
21	哒螨灵	400	170	45	丁草胺	> 2 000	> 2 000
22	噻螨酮	330	80	46	乙草胺	> 2 000	> 2 000
23	螺螨酯	500	320	47	二甲戊灵	670	400
24	二嗪磷	> 2 000	> 2 000				

2.3 松脂基植物油与农药的配伍稳定性

选取 42 种农药原药,在不添加任何稳定剂的情况下与松脂基植物油 ND-60 分别配制成乳油,进行冷、热贮稳定性试验.从表 4 结果可以看出,在没有添加任何稳定剂的情况下,溴氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、毒死蜱等 30 种(占 71.4%)农药与 ND-60 的匹

配稳定性合格.甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、辛硫磷、丙溴磷和啶硫磷 4 种(占 9.5%)的热贮分解率高于 5%(5.5%~19.66%),稳定性不合格.此外,稻瘟灵和三唑磷等 8 种农药冷、热贮外观不合格,但这个问题可通过添加一定量的乳化剂或稳定剂而得到解决.

表 4 松脂基植物油 ND-60 配制的乳油制剂稳定性
Tab.4 Stability of emulsifiable concentrate prepared with ND-60

序号	样品名称 ¹⁾	分析方法 ²⁾	分离效果	样品外观	有效成分分解率/%	评价	序号	样品名称 ¹⁾	分析方法 ²⁾	分离效果	样品外观	有效成分分解率/%	评价
1	2.5% 溴氰菊酯	LC	好	合格	1.77	合格	20	51% 仲丁威	LC	好	合格	-0.12	合格
2	2.5% 联苯菊酯	LC	好	合格	0.41	合格	21	45% 马拉硫磷	GC	好	热样结晶	3.91	不合格
		GC	差	不合格			22	25% 丙环唑	GC	好	合格	-0.17	合格
3	2.5% 高效氯氟氰菊酯	LC	好	合格	1.46	合格	23	12.5% 腈菌唑	LC	好	轻微沉淀	1.04	合格
4	4.5% 高效氯氟氰菊酯	LC	好	合格	2.05	合格	25	38% 氟硅唑	GC	好	浑浊,沉淀	-1.66	不合格
5	5.3% 氯氟氰菊酯	LC	好	合格	0.77	合格	26	25% 咪鲜胺	LC	好	合格	1.59	合格
6	10% 氯氟菊酯	LC	好	合格	0.31	合格	27	20% 三唑酮	GC	好	合格	2.54	合格
7	20% 甲氰菊酯	LC	好	合格	0.15	合格	28	10% 己唑醇	GC	好	合格	0.92	合格
		GC	好	合格			29	7.5% 氟环唑	LC	好	冷样固体物析出	-0.79	不合格
8	3% 吡虫啉	LC	好	合格	2.41	合格	30	25% 腈菌唑	LC	好	冷热样沉淀	-1.76	不合格
9	3% 啉虫脒	LC	好	合格	2.60	合格	31	25% 烯肟菌酯	LC	好	合格	2.67	合格
10	2% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	LC	好	合格	6.19	不合格	32	20% 异丙威	GC	好	合格	0.58	合格
11	1.8% 阿维菌素	LC	好	合格	3.05	合格	33	25% 啶硫磷	GC	好	合格	17.31	不合格
12	40% 毒死蜱	LC	好	合格	0.60	合格	34	5% 氟啶脲	LC	好	冷热样沉淀	0.30	不合格
		GC	好	合格			35	5% 氯铃脲	LC	好	冷热样少量沉淀	-0.99	不合格
13	40% 辛硫磷	LC	好	合格	5.50	不合格	36	57% 炔螨特	LC	好	合格	1.30	合格
14	10% 噻嗪酮	LC	好	合格	0.87	合格	37	5% 噻螨酮	LC	好	合格	2.54	合格
15	2% 多杀霉素	LC	好	合格	3.67	合格	38	10% 氟氟草酯	LC	好	合格	1.35	合格
16	40% 丙溴磷	GC	好	合格	19.66	不合格	39	5% 精喹禾灵	GC	好	合格	3.15	合格
17	40% 稻瘟灵	GC	好	冷样结晶	-1.60	不合格	40	5% 虱螨脲	LC	好	合格	1.97	合格
18	40% 异稻瘟净	GC	好	合格	-0.07	合格	41	40% 乙草胺	GC	好	合格	-0.35	合格
19	40% 三唑磷	GC	好	热样大量结晶	2.48	不合格	42	30% 苯醚丙环唑	GC	好	合格	1.16	合格

1)表中样品乳油百分比含量均为质量分数;2)LC:液相色谱分析法;GC:气相色谱分析法.

3 讨论

农药环境安全问题是近年来农药科学关注的核心问题之一. Ritter^[17]在 2012 年提出了农药的“全天然化”观点,并认为这是农药发展的趋势.松脂基植物油是一类主要以脂肪酸单烷基酯和萜烯化合物组成的改性天然产物,在环境安全型农药制剂中的应用具有巨大潜力.本研究证实,松脂基植物油的闪点高,挥发率低,能满足大多数农药对溶解性和稳定性的要求,适合作为二甲苯等轻芳烃溶剂的替代品.

农药制剂中溶剂的闪点和挥发性与农药的安全性密切相关,闪点高、挥发性低的溶剂在生产、贮运、

使用时,对人和环境的安全性高.同时,溶剂挥发性也会影响到药效发挥,挥发性低的溶剂一般都可以延长药剂在作物或靶标表面的滞留时间,有利于药剂吸收,从而可在一定程度上提高药效.从挥发性来看,松脂基植物油的挥发性远低于二甲苯,有较高的安全性能,但其对农药制剂药效的影响则有待进一步研究.

研究发现,松脂基植物油 ND-60 对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、苯丁锡、氟硅唑、戊唑醇、高效氯氟氰菊酯和三唑锡等农药原药的溶解性优于对照溶剂二甲苯,但对多杀菌素和杀扑磷等(占供试农药的 31.9%)的溶解性明显不及二甲苯,表明松脂基植物

油对农药原药的溶解性能整体来说稍差于轻芳烃溶剂二甲苯. 这一结果与前人^[11]对环氧化和甲酯化植物油的研究结果相似.

松脂基植物油 ND-60 与溴氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、毒死蜱等 30 种有效成分与植物油匹配稳定性合格,但对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、辛硫磷、丙溴磷、啶硫磷的稳定性有影响,其热贮分解率高于 5%,表明在应用时有必要针对具体的农药种类进行稳定性评价后选择使用. 此外,松脂基植物油与稻瘟灵、三唑磷、氟硅唑、氟铃脲等 8 种农药的冷、热贮外观不合格,这可以通过添加一定量的乳化剂或稳定剂而得到解决.

松脂基植物油具有资源丰富、环境友好的特点,但将其作为溶剂应用于农药乳油制剂的生产,还需要对制剂的适用条件和植物安全性等方面作进一步的研究.

参考文献:

[1] 冷阳. 农药的环境友好与剂型的科技创新[J]. 农化新世纪, 2007(9): 16-23.

[2] 吴志凤, 刘绍仁. 加拿大对农药助剂的管理[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(2): 50-53.

[3] 孙晗. 我国农药管理工作又上新台阶:农药助剂管理专题研讨会会议综述[J]. 中华卫生杀虫药械, 2006, 12(5): 410-411.

[4] 陈福良. 我国乳油产品现状及发展趋势[J]. 中国农药, 2012, 8(3): 31-37.

[5] 蒋凌雪, 马红, 陶波. 农药助剂的安全性评价[J]. 农药, 2009, 48(40): 235-238.

[6] 王琪, 曾晓非, 蒋学之, 等. 苯、甲苯、二甲苯及其联合作用对暴露工人的遗传毒性[J]. 职业医学, 1993, 20

(3): 167-169.

[7] LINDBOHR M L, TASKINEN H, MARKKU S, et al. Spontaneous abortions among women exposed to organic solvents[J]. Am J Ind Med, 1990, 17(4): 449-463.

[8] TASKINEN H, ANTTILA A, LINDBOHR M L, et al. Spontaneous abortions and congenital malformations among the wives of men occupationally exposed to organic solvents [J]. Scand J Work Environ Health, 1989, 15(5): 345-352.

[9] VAINIO H, SORSA M, HEMMINKI K. Biological monitoring in surveillance of exposure to genotoxicants[J]. Am J Ind Med, 1983, 4(1/2): 87-103.

[10] ESKENAZI B, BRACKEN M B, HOLFORD T R, et al. Exposure to organic solvent and hypertensive disorders of pregnancy[J]. Am J Ind Med, 1988, 14(2): 177-188.

[11] 马立利, 吴厚斌, 刘丰茂. 农药助剂及其危害与管理[J]. 农药, 2008, 47(9): 637-640.

[12] 刘占山, 柏连阳, 王义成, 等. 农药制剂中助剂安全性探讨及管理建议[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(8): 21-25.

[13] 华乃震. 农药剂型中非安全添加物的问题和对策[J]. 现代农药, 2009, 8(4): 3-10.

[14] 董静曦, 郭辉军, 赵元藩, 等. 我国的采脂松树资源和松脂贮量[J]. 林业科学, 2009, 45(12): 112-117.

[15] 董静曦, 林丽华, 刘平, 等. 中国松香产区松脂资源分析比较[J]. 西南林学院学报, 2010, 30(1): 73-79.

[16] 宋湛谦, 商士斌. 我国林产化工学科发展现状及趋势[J]. 应用科技, 2009, 17(22): 13-15.

[17] RITTER S K. Pesticides trend all-natural[J]. Chem Eng News, 2012, 90(36): 64-67.

【责任编辑 李晓卉, 霍 欢】