

毒死蜱的聚脲微胶囊化、表征及毒力评价

朱 玲, 龙小燕, 王正辉, 张淑婷

(华南农业大学理学院, 广东 广州 510642)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯三聚体和三乙烯四胺为囊壁原料,利用界面聚合法制备了毒死蜱化聚脲微胶囊.通过正交试验研究了微胶囊制备的配方及工艺条件,并用红外和热重对微胶囊的结构及热稳定性进行表征,对微胶囊的缓释性能及对斜纹夜蛾的毒力持效性进行了评价.红外和热重分析结果证实:毒死蜱被成功地微胶囊化,微胶囊结构稳定;正交试验优化条件下的初期包封率超过90%;微胶囊中的毒死蜱在水中30 d释放不超过5%;微胶囊制剂对斜纹夜蛾毒杀的 LC_{50} 值8 d内从28.32 mg/L变化到31.16 mg/L,表明微胶囊中的毒死蜱持效性良好.

关键词:聚脲微胶囊;毒死蜱;缓释;毒力评价

中图分类号:S482.3

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2010)02-0040-03

Microencapsulation, Characterization and Toxicity Evaluation of Chlorpyrifos

ZHU Ling, LONG Xiao-yan, WANG Zheng-hui, ZHANG Shu-ting

(College of Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Polyurea microcapsules containing chlorpyrifos were prepared by interfacial polymerization using trimer of isophorone diisocyanate and triethylenetetramine as membrane materials. Structure and thermal stability of the microcapsule were characterized by FTIR and TGA. The technological conditions were optimized by orthogonal test and the preliminary encapsulation efficiency under the optimized conditions was over 90%. The control-release properties and sustainable toxicity of microcapsules to 3rd-instar larvae of *Spodoptera litura* were evaluated. The microencapsulated chlorpyrifos release in water during 30 d was no more than 5%. LC_{50} value for microencapsulated formulation changed only from 28.32 to 31.16 mg/L within 8 d. It was implied that microencapsulated chlorpyrifos had a sustainable toxicity to *S. litura* larvae.

Key words: polyurea microcapsule; chlorpyrifos; control-release; toxicity evaluation

微胶囊技术^[1]起源于20世纪30年代,并在70年代中期得到迅猛发展.在农药领域,世界上第1个微囊化农药是美国Pennwalt公司研制的Penncapom(甲基对硫磷微胶囊剂),该品种在70年代商品化.农药微胶囊剂是当前农药新剂型中技术含量最高、最具开发前景的一种新剂型^[2-3],国外的一些公司已开始生产农药微胶囊剂,如陶氏益农公司的毒死蜱微胶囊剂、佩恩沃特公司的甲基对硫磷微胶囊剂、住友公司的杀螟硫磷微胶囊剂等^[4-5].本研究用高活性的多官能团原料,在常温下用界面聚合法对毒死蜱进行微囊化,以达到防止光解、保护活性和增强效力

的目的.

1 材料与方法

1.1 主要试剂和仪器

异佛尔酮二异氰酸酯三聚体(TIPDI):分析纯,德国Bayer公司;三乙烯四胺(TETA)、十二烷基磺酸钠(SDS)和黄原胶(XC):化学纯,广州化学试剂公司;苯:分析纯,汕头市光华化学厂;毒死蜱原药($\geq 97\%$):英德广农康盛化工有限责任公司.所有试剂均直接使用.360型傅立叶红外光谱仪:美国Nicolet公司;DTG-60型差热及热重分析仪:日本岛津公司.

收稿日期:2009-05-12

作者简介:朱 玲(1983—),女,硕士研究生;通信作者:王正辉(1963—),男,教授,E-mail:zhwang@scau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(30571086)

1.2 毒死蜱微胶囊的制备

在室温下,将一定质量的毒死蜱原药溶于一定质量配比的苯和 TIPDI 组成的有机相中,然后加入一定质量配比的由 TETA、SDS、XC 与去离子水组成的水相,再用均质机在一定转速下分散,同时完成界面聚合反应,即得毒死蜱微胶囊悬浮液. TIPDI 分子中的一NCO 与 TETA 中的活泼 H 经界面聚加成反应形成交联结构的聚脲囊壁. 将微胶囊悬浮液过滤,用正己烷和去离子水洗涤微胶囊数次,常温真空干燥 24 h,得微胶囊干样用于结构和热稳定性研究.

1.3 包封率测定

用正己烷萃取一定质量微胶囊悬浮液中游离的毒死蜱,用紫外分光光度计测定萃取液中毒死蜱的量,再依式(1)计算毒死蜱在微胶囊中的包封率.

包封率 = (毒死蜱总质量 - 游离的毒死蜱质量) / 毒死蜱总质量 × 100%. (1)

1.4 微胶囊悬浮制剂的生物毒杀活性评价

在(25 ± 1)℃ 恒温下,以蒸馏水为对照,将毒死蜱水乳剂和毒死蜱微胶囊制剂分别配制成 160、80、40、20、10 和 5 mg/L 6 个质量浓度梯度,每个质量浓度设 3 个重复,将药剂与人工饲料拌均匀,随后每个重复中接入 10 头生长发育正常、虫体活跃、大小一致的 3 龄斜纹夜蛾 *Spodoptera litura* 幼虫,于 24 h 后统计斜纹夜蛾幼虫的死亡数,并用式(2)计算死亡率,再用计算出的 LC₅₀ 值评价初期药效.

死亡率 = (用药前活虫数 - 用药后活虫数) / 用药前活虫数 × 100%. (2)

将饲料放置在与上述一致条件下,4 和 8 d 后进行同样的操作,通过获得的 LC₅₀ 值来评价药剂的持效性.

2 结果与分析

2.1 正交试验与初期包封率

在去离子水 150 g、毒死蜱 1 g、黄原胶 0.3 g 和 TIPDI 2 g 的条件下,研究溶剂苯用量、分散反应时间、转速、TETA 和 SDS 等因素对初期包封率的影响,设计了 5 因素 4 水平的正交试验. 结果(表 1、2)表明,所有试验都获得了高的包封率. 从极差看出,对初期包封率影响的主次是 C > A > B > D > E; 各因素的水平优势分别为: A₄ > A₂ > A₁ > A₃, B₂ > B₃ > B₁ > B₂, C₂ > C₁ > C₃ > C₄, D₁ > D₃ > D₄ > D₂, E₃ > E₁ > E₂ > E₄. 因此试验的最佳条件为 A₄B₂C₂D₁E₃, 即苯 6 g、分散反应时间 8 min、转速 1 500 r/min、TETA 0.5 g、SDS 0.6 g.

表 1 毒死蜱初期包封率正交试验因素及水平设计

Tab. 1 Design for orthogonal test of the initial encapsulation ratio of chlorpyrifos

水平	m(苯)/ g (A)	t _{分散} / min (B)	转速/ (r · min ⁻¹) (C)	m(TETA)/ g (D)	m(SDS)/ g (E)
1	4	4	1 000	0.5	0.2
2	6	8	1 500	1.0	0.4
3	8	12	2 000	1.5	0.6
4	10	16	2 500	2.0	0.8

表 2 毒死蜱初期包封率正交试验结果

Tab. 2 Results of orthogonal test of the initial encapsulation ratio of chlorpyrifos

试验号 ¹⁾	m(苯)/ g (A)	t _{分散} / min (B)	转速/ (r · min ⁻¹) (C)	m(TETA)/ g (D)	m(SDS)/ g (E)	初期包封率/%
1	1	1	1	1	1	86.95
2	1	2	2	2	2	87.99
3	1	3	3	3	3	88.31
4	1	4	4	4	4	85.17
5	2	1	2	3	4	90.65
6	2	2	1	4	3	88.14
7	2	3	4	1	2	89.73
8	2	4	3	2	1	87.90
9	3	1	3	4	2	84.85
10	3	2	4	3	1	85.54
11	3	3	1	2	4	85.46
12	3	4	2	1	3	91.91
13	4	1	4	2	3	86.83
14	4	2	3	1	4	87.18
15	4	3	2	4	1	94.71
16	4	4	1	3	2	90.68
K ₁	87.10	87.32	87.85	88.94	88.77	
K ₂	89.10	87.21	91.31	87.04	88.31	
K ₃	86.94	89.55	86.96	88.79	88.80	
K ₄	89.85	88.91	84.82	88.21	87.11	
R	2.91	2.34	6.49	1.9	1.69	

1) K₁ 指每列第 1 个水平各试验结果之和的平均数, K₂ ~ K₄ 类推; R 为极差.

2.2 红外表征

图 1 是毒死蜱原药、包药微胶囊及囊壁材料的红外光谱图. 由图 1 可见,囊壁在 3 440.40 cm⁻¹ 处的单峰是仲酰胺的吸收峰,说明—NCO 基团与—NH₂ 发生了反应,生成了脲;由于—NCO 基团在 2 270 cm⁻¹ 处会有很强的吸收峰,而囊壁在此处没吸收,可知—NCO 基团已经完全参与了反应;毒死蜱原药特征吸收峰

1 547.82、1 412.12、1 163.96、1 023.32和 848.36 cm^{-1} 分别是吡啶环中 C=N、芳香族 C—C、芳香族 P—O—C、脂肪族 P—O—C 以及 =S 的吸收峰;微胶囊红外光谱既有囊壁材料脲结构的吸收峰,也在 1 548.45、1 410.87、1 162.45、1 022.77 和 850.16 cm^{-1} 处出现了毒死蜱原药的特征吸收峰.从图 1 可知微胶囊中已成功包入了毒死蜱农药.

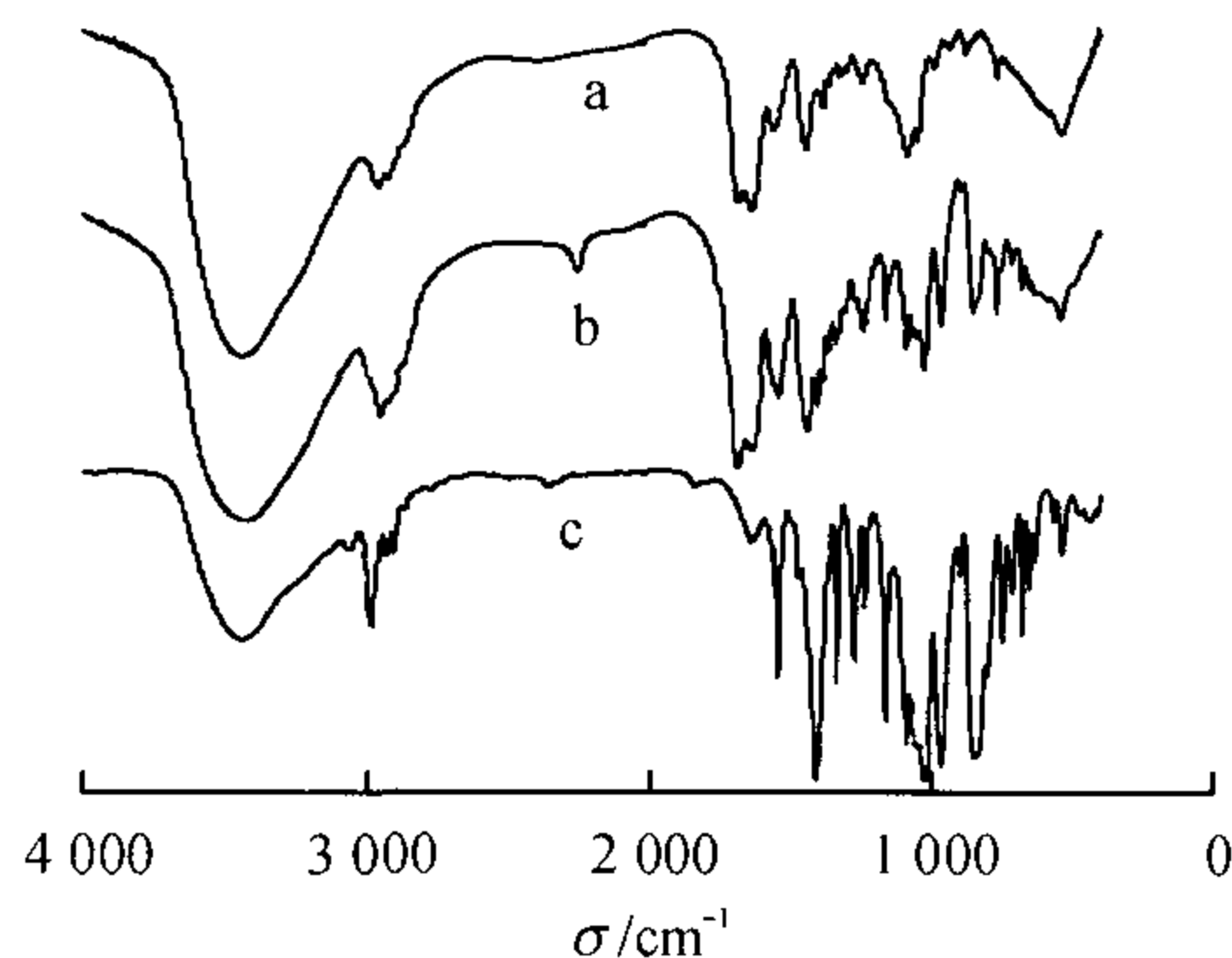


图 1 毒死蜱原药(a)、包药微胶囊(b)和囊壁材料(c)的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of chlorpyrifos (a), chlorpyrifos-loading microcapsules (b) and wall materials(c)

2.3 热重分析

图 2 是毒死蜱原药和毒死蜱微胶囊的热失重曲线.毒死蜱的起始失重的温度为 188 $^{\circ}\text{C}$,在 188 ~ 237 $^{\circ}\text{C}$ 范围内由于挥发和分解而快速失重.微胶囊的失重表现出 2 个阶段,第 1 阶段的失重为毒死蜱的失重引起,失重温度范围为 201 ~ 270 $^{\circ}\text{C}$,与毒死蜱的失重相比,起始失重温度升高,失重的温度区间变宽,失重较为缓慢,这是由于囊壁减缓了微胶囊中的毒死蜱失重速度所致,而第 2 阶段的失重是由于囊壁材料的分解所致.

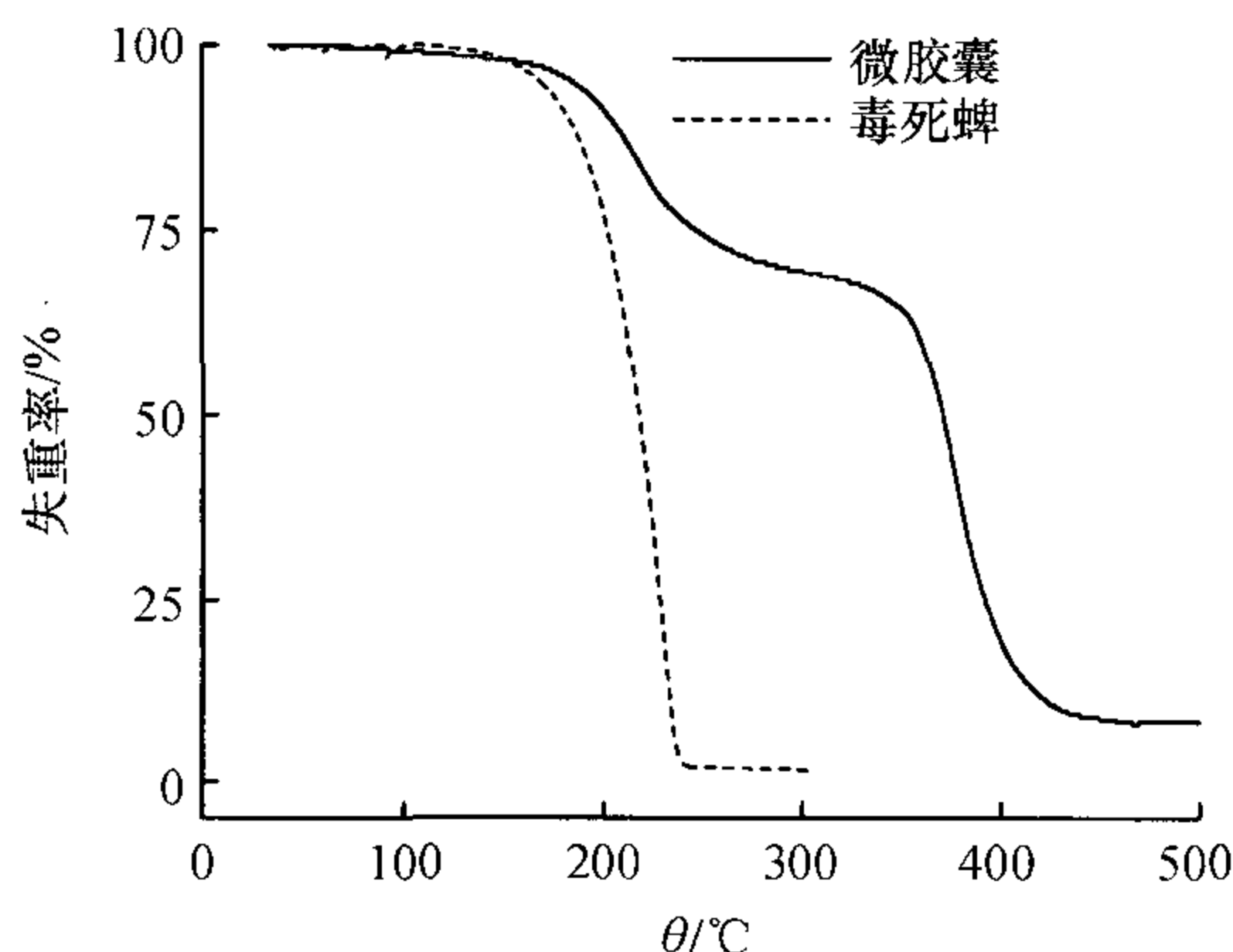


图 2 毒死蜱原药及包药微胶囊的热重曲线

Fig. 2 TGA curves of the chlorpyrifos and chlorpyrifos-loading microcapsules

2.4 微胶囊毒死蜱的缓释

图 3 是正交试验 15、6 和 5 制得的毒死蜱微胶囊

悬浮液在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下不同时间间隔的包封率与时间的关系图.包封率的变化反映出毒死蜱从微胶囊中的释放速度.结果表明,微胶囊化的毒死蜱稳定性很高,释放十分缓慢,正交试验 15、6 和 5 在 30 d 内毒死蜱的包封率下降仅分别为 4%、3% 和 3%.

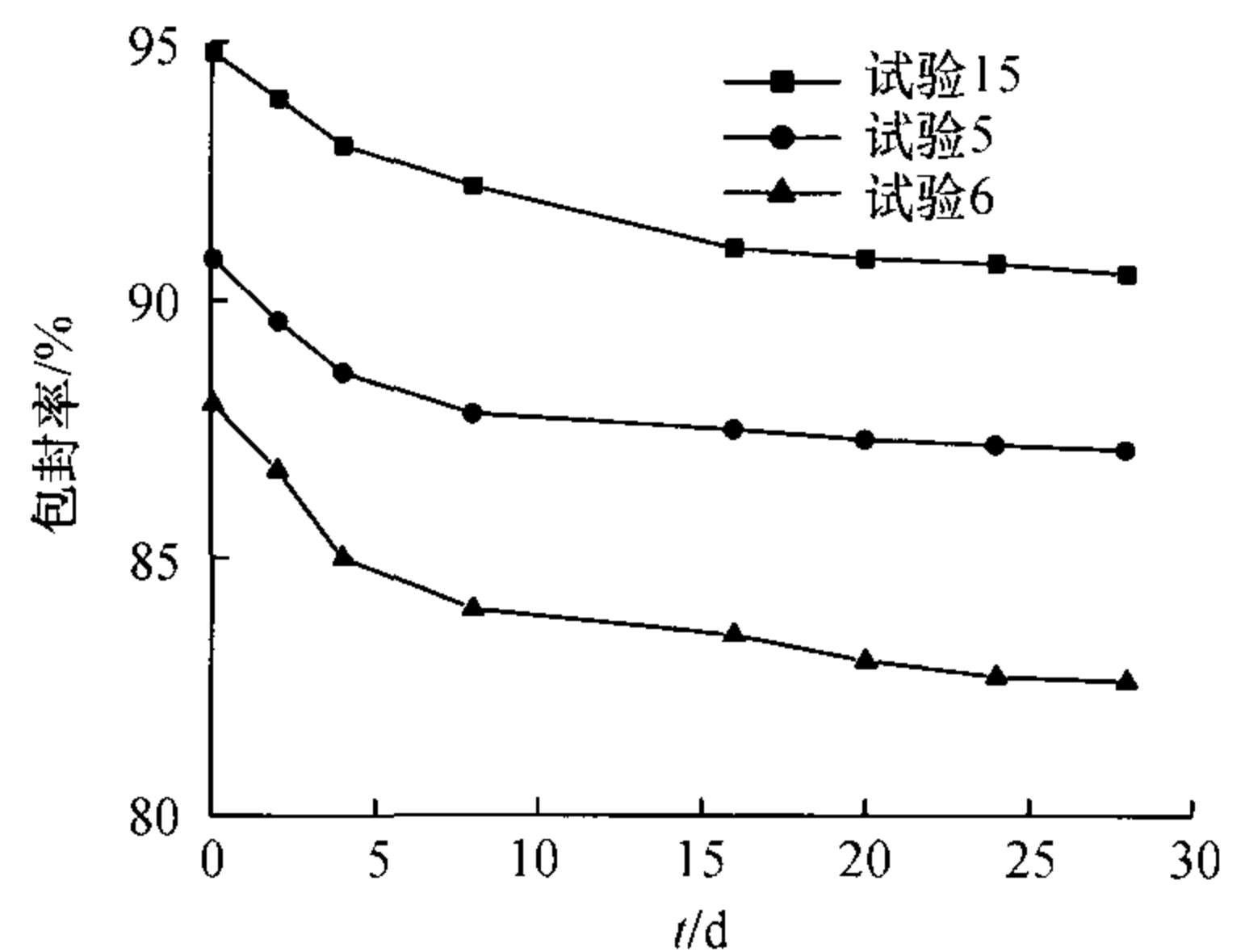


图 3 毒死蜱微胶囊释放曲线

Fig. 3 Release curves of chlorpyrifos-loading microcapsules

2.5 微胶囊悬浮剂生物活性的测定结果

毒死蜱微胶囊悬浮剂与水乳剂对斜纹夜蛾 3 龄幼虫的毒力测定结果见表 3.毒死蜱微胶囊悬浮剂与水乳剂对斜纹夜蛾 3 龄幼虫的初始毒力 LC_{50} 分别为 28.32、21.98 mg/L ,两者的 95% 置信限有很大部分重叠,差异性不明显.毒死蜱水乳剂处理的饵料在 4 和 8 d 后接虫, LC_{50} 值变为 32.60 和 68.06 mg/L ,8 d 后防效只有原来的 32%,表明毒力随时间有显著的下降,这是由于毒死蜱水乳剂在环境中较不稳定,容易受到光、微生物等影响而降解.微胶囊悬浮剂处理的饵料在 4 和 8 d 后接虫的 LC_{50} 值相差并不明显,对斜纹夜蛾幼虫的毒力没有显著下降,这说明聚脲微胶囊壁对毒死蜱有良好的保护作用,使之避免受环境因素的影响,从而延长了毒死蜱的持效期.

表 3 不同毒死蜱制剂对斜纹夜蛾的毒杀活力

Tab. 3 The bioactivities comparison of different chlorpyrifos formulations against 3rd-instar *Spodoptera litura* larvae

处理剂型	$t_{\text{处理}}/$ d	毒力回归方程 ¹⁾	相关系 数(r)	$\text{LC}_{50}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	95% 置信限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
水乳剂	0	$y = 2.9173 + 1.5519x$	0.9966	21.98	15.91 ~ 30.37
	4	$y = 2.5703 + 1.6056x$	0.9745	32.60	23.62 ~ 45.01
	8	$y = 1.8617 + 1.7122x$	0.9841	68.06	47.95 ~ 96.61
微胶囊悬浮剂	0	$y = 2.7204 + 1.5698x$	0.9859	28.32	20.11 ~ 39.89
	4	$y = 2.6588 + 1.5978x$	0.9907	29.20	20.93 ~ 40.74
	8	$y = 2.4176 + 1.7289x$	0.9827	31.16	22.95 ~ 42.32

1) Y 为死亡率; x 为毒死蜱质量浓度.

(下转第 77 页)

- 文集. 广州:广东科技出版社,1993:1-7.
- [10] 李石周. 车八岭自然保护区的特点及评价[J]. 生态科学,1991(1):41-45.
- [11] 苏志尧,吴大荣,陈北光. 粤北天然优势种群生态位研究[J]. 应用生态学报,2003,14(1):25-29.
- [12] 李斐,朱金兆,朱清科. 生态位理论及其测度研究进展[J]. 北京林业大学学报,2003,25(1):100-107.
- [13] 岳永杰,余新晓,张振明,等. 北京山区天然次生林群落结构与种群分布格局研究[J]. 水土保持学报,2007,21(6):192-196.
- [14] 金则新. 浙江仙居俞坑森林群落优势种群结构与分布格局研究[J]. 武汉植物学研究,2000,18(5):383-389.
- [15] 蒋雪琴,刘艳红,赵本元. 神农架巴山冷杉 (*Abies fargesii*) 林群落特征及其优势种群结构[J]. 生态学报,2009,29(5):2211-2218.
- [16] 朱春全. 生态位理论及其在森林生态学研究中的应用[J]. 生态学杂志,1993,12(4):41-46.
- [17] 柳静,胡楠,丁圣,等. 伏牛山自然保护区植物功能群组成种的生态位研究[J]. 武汉植物学研究,2008,26(6):595-599.
- [18] 薛智德,朱清科,山中典和,等. 延安地区辽东栎群落结构特征的研究[J]. 西北农林大学学报:自然科学版,2008,36(20):81-87.
- [19] 上官铁梁,张峰. 山西主要山地植被优势种格局与种间联结性研究[J]. 武汉植物学研究,1988,6:357-364.
- [20] 张赟,赵亚洲,张春雨,等. 北京松山油松种群结构及空间分布格局[J]. 应用与环境生物学报,2009,15(2):175-179.
- [21] 刘智慧. 四川省缙云山栲树种群结构和动态的初步研究[J]. 植物生态学与地植物学学报,1990,14(2):120-128.
- [22] 张金屯. 数量生态学[M]. 北京:科学出版社,2004:264-325.
- [23] 蔡飞. 杭州西湖山区青冈种群结构和动态的研究[J]. 林业科学,2000,36(3):67-72.

【责任编辑 李晓卉】

(上接第42页)

3 讨论与结论

界面聚合法是制备微胶囊的常用方法,但由于所采取的原料等的不同,所需要的条件以及得到微胶囊的性能有较大差异. Hong 等^[6]已报道过聚脲微胶囊的制备,Tadatsugu 等^[7]和 Zhang 等^[8]也分别报道了聚脲微胶囊对农药的负载,他们都是在较高温度和较长时间等条件下完成的,增加了大规模生产的难度. 本研究利用含活泼化学结构的单体在常温下利用界面聚合方法制备出毒死蜱包封率高于90%的交联型聚脲微胶囊.

热重和红外数据表明微胶囊已经成功地包裹了毒死蜱农药. 微胶囊的2阶段失重是内含毒死蜱的证据;微胶囊的红外光谱中不仅有膜材的特征吸收,也有毒死蜱的特征峰,这佐证了毒死蜱被成功微胶囊化. 微胶囊在水中的缓释性能研究表明,毒死蜱微胶囊悬浮剂在30 d内的释放率不超过5%,这是微胶囊结构稳定,能有效阻碍毒死蜱的扩散所致;对斜纹夜蛾毒杀能力评价结果表明,水乳剂的 LC_{50} 值8 d内增大2倍多,而微胶囊化制剂只增大10%. 可见处于微胶囊中的毒死蜱能受到囊壁的良好保护,从而免受外界因素的影响,使其生物活性得到长期保持. 当微胶囊被试虫吃进胃后,在体内介质等因素作用下,囊壁被水解而破裂,从而发挥毒杀作用.

参考文献:

- [1] 李志强,任彦荣. 微胶囊技术及其应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2004,2(6):19-23.
- [2] 袁青梅,杨红卫,周管,等. 生物农药微胶囊壁材料研究[J]. 功能高分子学报,2004,17(4):599-602.
- [3] 李伟,路福绥,陈甜甜,等. 微胶囊技术在农药中应用研究进展[J]. 剂型加工,2009,8:25-28.
- [4] 凌世海. 农药剂型进展评述[J]. 农药,1998,37(8):6-9.
- [5] SCHER H B, RODSON M, LEE K S. Microencapsulation of pesticides by interfacial polymerization utilizing isocyanate or aminoplast chemistry[J]. Pestic Sci,1998,54(4):394-400.
- [6] HONG K, PARK S. Polyurea microcapsules with different structure: Preparation and properties [J]. J Appl Polym Sci,2000,78:894-898.
- [7] TADATSUGU T, YOSHINARI T, MASATO T. Preparation of polyurea microcapsules containing pyrethroid insecticide with hexamethylene diisocyanate isocyanurate [J]. J Appl Polym Sci,2008,107:2000-2006.
- [8] ZHANG Qiang, ZHANG Pei-pei, JIAO Qing-ze. Synthesis and characterization of microcapsules with chlorpyrifos cores and polyurea walls [J]. Chem Res Chinese U, 2006,22(3):379-382.

【责任编辑 李晓卉】