

利用酯化淀粉和油酸甲酯制备高效氯氟氰菊酯水乳剂

张源 梁启富 张小兵 刘峰*

(山东农业大学农药毒理与应用技术省级重点实验室 泰安 271018)

摘要 以辛烯基琥珀酸淀粉钠和油酸甲酯分别为替代乳化剂和溶剂,采用浓缩乳化法制备了高度稳定的2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂,通过测定乳液油滴粒径分布,结合乳液外观研究了乳化方法、预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数、转速和剪切时间等工艺条件对乳液稳定性的影响。研究表明,辛烯基琥珀酸淀粉钠对油酸甲酯具有较好乳化效果,以其为乳化剂可制备高度稳定的2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂,油滴平均粒径在1.2 μm 左右,且加速试验[即(54 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 密封14 d]和常温储存6个月后平均粒径仅增长了0.1~0.3 μm ,外观无变化;采用浓缩乳化法且预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数在15%~25%时乳液稳定性较好,提高转速可降低油滴平均粒径,但对乳液均一性无显著影响,延长剪切时间对油滴平均粒径影响不大,但有利于提高乳液均一性;辛烯基琥珀酸淀粉钠为乳化剂制备的高效氯氟氰菊酯水乳剂稳定性优于常规水乳剂。

关键词 高效氯氟氰菊酯,水乳剂,辛烯基琥珀酸淀粉钠,油酸甲酯,粒径分布

中图分类号:O648

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)01-0106-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00031

农药水乳剂以其成本低廉、高效安全和环境相容性较好等优点正逐渐成为农药新剂型的发展方向,具有广阔的应用前景^[1]。水乳剂加工中必须借助乳化剂阻止油滴合并和粒径长大以维持乳液稳定。目前在我国加工的水乳剂中,尚使用大量环境相容性差的传统乳化剂(如烷基酚聚氧乙烯醚)和芳烃类溶剂(如二甲苯),对人畜健康、环境和地下水存在着威胁^[2-4],而且也成为限制我国农药制剂出口的瓶颈^[5]。近年来,我国正逐步加强对农药加工中使用表面活性剂和溶剂安全性和环保性的管理,常规、非环境友好表面活性剂和溶剂限用、禁用和替代工作已经进入议事日程。因此,寻找适合农药加工中的新型绿色环保乳化剂和溶剂势在必行。

辛烯基琥珀酸淀粉钠(OSA-modified starch)是由辛烯基琥珀酸酐与原淀粉酯化而成的变性淀粉,淀粉的长链上同时引进了亲水基(羧酸基团)和疏水基(烯基长链),因而具有亲水亲油的乳化性质。由于辛烯基琥珀酸淀粉钠有较大的相对分子质量,在油/水界面处可形成一层强度很大的薄膜,因而具有良好的乳化稳定性,且原料可再生、无毒和易降解^[6-7],现已被美洲、欧洲和亚太地区的主要国家批准使用,WHO/FAO(INS:1450 1982年)评价其日许量无需作特殊的规定,可用于食品中,并对该类淀粉使用范围没有限制^[7]。目前关于酯化淀粉作为乳化剂的研究主要集中在食品和医药等行业,尚未见在农药常规制剂加工中应用的报道。辛烯基琥珀酸淀粉钠有望作为低毒和环境友好的乳化剂用于农药制剂开发。油酸甲酯是一种环保的生物柴油,具有可再生、毒性小、生物降解快、环境相容性好、闪点高和贮运安全等优点,符合未来农药剂型发展对溶剂的要求。高效氯氟氰菊酯是拟除虫菊酯类杀虫剂,杀虫毒力高、击倒快、杀虫谱广和环境安全性好,广泛用于田间害虫和室内卫生害虫防治,利用传统溶剂配制的该药剂制剂相对毒性高、不良气味严重,不适合室内使用^[8]。

本研究探讨了以环境相容性好、无不良气味的酯化淀粉和油酸甲酯分别为乳化剂和溶剂制备高度稳定的高效氯氟氰菊酯水乳剂的可行性,研究了工艺条件对乳液稳定性的影响,并与常规水乳剂的粒径

分布进行了对比,为酯化淀粉和油酸甲酯在农药水乳剂中的进一步应用提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

B25 型高剪切分散乳化均质机(德国 BRT),LS-POP(6)型激光粒度分析仪(珠海欧美克科技有限公司),Waters 600 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),Sartorius A200S-F1 型分析天平(德国 Sartorius 公司)。

纯度为 95% 高效氯氟氰菊酯原药(南京红太阳股份有限公司生产),用甲醇重结晶提纯,mp 48.4 ~ 49.0 ℃,经高效液相色谱^[9]测得分析纯化后的高效氯氟氰菊酯含量为 99.6%。辛烯基琥珀酸淀粉钠(PURITY GUM 2000 美国 National Starch),取代度(DS)0.018 9,5% 溶液 pH = 4.1,5% 溶液粘度 $\eta = 3.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,粘均相对分子质量 $M_{\eta} = 26\,521.64 \text{ g/mol}$ 。油酸甲酯(天津基准化学试剂有限公司)和二甲苯(天津凯通化学试剂有限公司)均为分析纯试剂。蓖麻油聚氧乙烯醚(EL-20,上海天坛助剂有限公司);烷基酚聚氧乙烯醚(TX-10,江苏省海安石油化工厂)。去离子水为山东农业大学实验中心制备。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备 称取纯化后的高效氯氟氰菊酯原药 2.51 g,用 5.00 g 油酸甲酯将其溶解得油相。另配一定辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数的溶液得水相,调节水相质量为 92.49 g。

乳化方法 1(简称直接乳化法):在一定剪切条件下,2 min 内把水相缓慢加入油相;乳化方法 2(简称浓缩乳化法):先用一部分水制备一定辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数的淀粉预处理液,加入油相,初剪切 1 min,再用其余水稀释至 100 g,均质 1 min。

相同条件下,采用目前生产上常用的乳化剂、溶剂,采用乳化方法 1 制备 2.5% 高效氯氟氰菊酯常规水乳剂。纯化后的高效氯氟氰菊酯原药 2.51 g,溶剂二甲苯 5.00 g,常规乳化剂蓖麻油聚氧乙烯醚(EL-20)3 g,烷基酚聚氧乙烯醚(TX-10)1 g,去离子水补足 100 g。

1.2.2 粒度测定 油滴粒径采用激光粒度分析仪测定,考察了其平均粒径 D_{50} 。用跨距(span)来描述油滴粒径分布:跨距越小分布越窄,表明粒径分布越均匀,体系稳定性越好^[10]。经系统软件分析得粒径分布曲线。

$$\text{跨距} = \frac{D_{90} - D_{50}}{D_{50}}$$

式中, D_{90} 为粒度分布参数,表示样品中小于该粒度的油滴数量占该样品中油滴总数量的 90%。

1.2.3 物理稳定性测试 分别在加速实验条件[即(54 ± 2) ℃密封 14 d]和常温条件(25 ℃密封 6 个月)贮存样品,观察样品外观变化,并测定平均粒径 D_{50} 变化和跨距。

1.2.4 辛烯基琥珀酸淀粉钠对二甲苯与油酸甲酯乳化效果的测试 恒定辛烯基琥珀酸淀粉钠用量为 4%,改变油相(二甲苯和油酸甲酯)用量为 4%、8%、12%、16% 和 20%,去离子水稀释补足 100 g。按照乳化方法 2 分别制备二甲苯和油酸甲酯为油相的 2 种乳液,测定乳液稳定性。

1.2.5 溶剂和乳化剂用量对体系稳定性的影响 恒定辛烯基琥珀酸淀粉钠用量为 4%,改变油酸甲酯用量为 3%、4%、5%、6% 和 7%;恒定油酸甲酯用量为 5%,改变辛烯基琥珀酸淀粉钠用量为 2%、3%、4%、6%、8% 和 10%。按照乳化方法 2 制备 2.5% 高效氯氟氰菊酯水乳剂,测定各样品的稳定性,确定溶剂和乳化剂最佳用量。

1.2.6 工艺条件对乳液稳定性的影响 不同乳化方法的影响:按照乳化方法 1 和 2 分别制备水乳剂样品。预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数的影响:恒定辛烯基琥珀酸淀粉钠用量为 4 g,称取不同质量的去离子水,分别制备辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数为 5%、10%、15%、20%、25% 和 30% 的预处理液,按照乳化方法 2 制备样品。转速和剪切时间的影响:恒定剪切时间为 2 min,调节转速为 10 000、13 000、16 000、19 000 和 22 000 r/min;恒定剪切转速为 10 000 r/min,改变初剪切时间为 0.5、1、2、3、4 和 5 min,固定稀释后均质时间为 1 min;按照方法 2 制备样品。测定上述不同工艺条件对乳液稳定性的影响。

2 结果与讨论

2.1 辛烯基琥珀酸淀粉钠对二甲苯与油酸甲酯的乳化效果

溶剂在乳液油相中占较大的比例,乳化剂对溶剂乳化效果的好坏直接影响农药水乳剂的物理稳定性。表 1 为辛烯基琥珀酸淀粉钠乳化二甲苯和油酸甲酯制备的乳液油滴的平均粒径和跨距。由表 1 可知,辛烯基琥珀酸淀粉钠对油酸甲酯的乳化效果明显优于二甲苯。油酸甲酯乳液油滴平均粒径(1.3 ~ 2.5 μm)与跨距(0.4 ~ 0.8)均较小,且在加速试验后平均粒径仅增长 0.1 ~ 0.2 μm ,乳液较稳定;而二甲苯乳液油滴平均粒径(28 ~ 34 μm)与跨距(1.2 ~ 1.3)均较大,且常温贮存 24 h 后即破乳。

水乳剂为热力学不稳定体系,乳液较理想的粒径为 1.5 ~ 3.5 μm ^[11],Varona 等^[12]在研究中也发现油滴粒径越小乳液稳定性越好。根据 Stoke 定则^[13],在连续相剪切粘度、连续相与分散相密度差一定时,乳液油滴粒径较小时有利于体系的稳定。辛烯基琥珀酸淀粉钠不仅能有效降低油酸甲酯乳液油滴粒径而且通过在油滴表面的吸附有效阻止油滴合并和长大,从而使乳液稳定。

表 1 二甲苯和油酸甲酯制备的乳液油滴平均粒径
Table 2 Mean diameter for emulsions prepared with dimethylbenzene and methyl oleate

Emulsified oil	Mean diameter/ μm					Span				
	$w = 4\%$	$w = 8\%$	$w = 12\%$	$w = 16\%$	$w = 20\%$	$w = 4\%$	$w = 8\%$	$w = 12\%$	$w = 16\%$	$w = 20\%$
Dimethylbenzene	28.21	30.05	31.53	33.32	33.43	1.20	1.20	1.21	1.27	1.30
Methyl oleate	1.30	1.42	1.45	2.26	2.46	0.42	0.65	0.67	0.75	0.77

Note: w denotes the mass fraction of emulsified oil in emulsion.

2.2 溶剂和乳化剂用量对乳液稳定性的影响

2.2.1 油酸甲酯用量对乳液稳定性的影响 根据 Stoke 定则^[13],在连续相剪切粘度、乳液油滴粒径一定时,连续相与分散相密度差较小时有利于体系的稳定。在本实验油酸甲酯用量范围内,油酸甲酯用量对乳液油滴粒径和跨距无明显影响,但油酸甲酯用量较高时易分层。油酸甲酯用量为 5% 时,加速试验和常温储存后外观无变化,乳液稳定。

2.2.2 辛烯基琥珀酸淀粉钠用量对乳液稳定性的影响 乳化剂的用量对乳液中油/水界面膜的厚度、致密程度及乳液的粒径分布存在较大影响,确定辛烯基琥珀酸淀粉钠最佳用量是配方筛选的关键。图 1 为乳化剂用量对 2.5% 高效氯氟氰菊酯水乳剂油滴的平均粒径和跨距的影响。由图 1 可知,当辛烯基琥珀酸淀粉钠用量从 2% ~ 4% 依次递增时,乳液油滴平均粒径和跨距均递减,用量增加至 4% 时,油滴平均粒径和跨距均达到最小值,继续增加用量,平均粒径和跨距变化较小。经加速试验和常温贮存后,乳液油滴平均粒径均有不同程度的增大,辛烯基琥珀酸淀粉钠用量低于 4% 时增大幅度较明显,且乳液出现分层现象。

辛烯基琥珀酸淀粉钠属于阴离子型表面活性剂,通过吸附于油/水界面提供静电斥力和空间位阻来阻止油滴的合并和长大,当辛烯基琥珀酸淀粉钠用量小于 4% 时,随着其用量的增大,吸附在油滴表面的辛烯基琥珀酸淀粉钠分子数增多,油滴间静电斥力和空间位阻作用增大,当辛烯基琥珀酸淀粉钠用量达 4% 时,其在油滴表面的吸附接近饱和,再增加辛烯基琥珀酸淀粉钠的用量,油滴粒径变化较小。

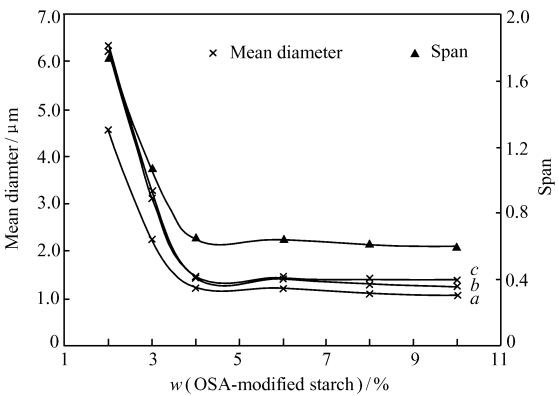


图 1 辛烯基琥珀酸淀粉钠用量对乳液油滴平均粒径和跨距的影响

Fig. 1 Effects of OSA-modified starch content on the mean diameter and span of emulsions
a. initial diameter; b. stored at 25 $^{\circ}\text{C}$ for 6 months; c. stored at $(54 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ for 14 days

2.3 工艺条件对乳液稳定性的影响

2.3.1 乳化方法对乳液稳定性的影响 在水乳剂制备中,乳化方法可以影响乳液平均粒径和均一性,进而影响乳液稳定性。图 2A 与 2B 分别为 2 种乳化方法下油滴平均粒径和跨距随辛烯基琥珀酸淀粉钠用量的变化。如图 2A 与 2B 所示,对于不同辛烯基琥珀酸淀粉钠用量,乳化方法 2 获得的乳液油滴平均粒径和跨距均明显低于方法 1 油滴平均粒径和跨距,乳化方法 2 乳液均一性较好且在加速试验条件前后油滴平均粒径变化较小。观察乳液稳定性发现,在辛烯基琥珀酸淀粉钠用量低于 4% 时,乳化方法 1 制备的乳液在加速试验后分层较明显。乳化方法 2 制备的乳液物理稳定性较好。

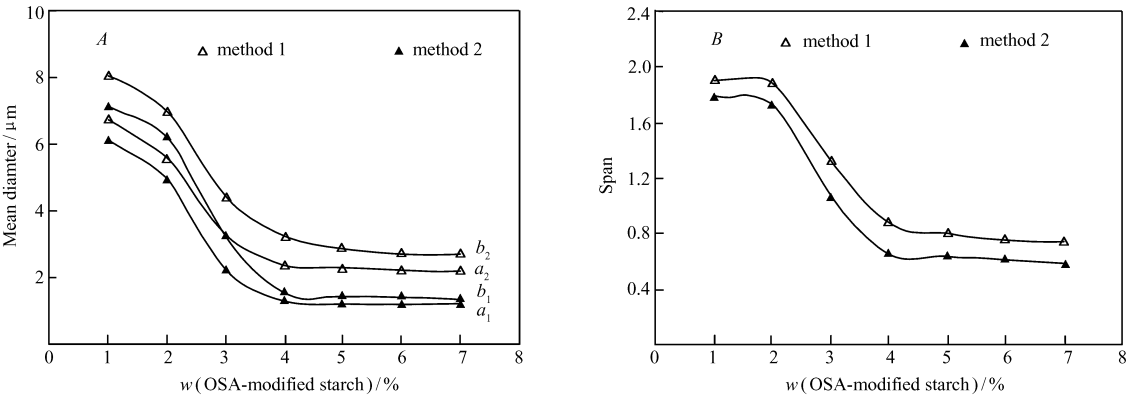


图 2 2 种乳化方法制备的乳液油滴平均粒径(A)和跨距(B)随辛烯基琥珀酸淀粉钠用量的变化

Fig.2 Variations in the mean diameter(A) and span(B) with OSA-modified starch content for the two emulsification methods

a. initial diameter; b. stored at (54 ± 2) °C for 14 days

根据油滴变形理论^[14-15],在稳定的剪切流场中,油滴的变形度可由参数 Ca(粘性力和界面张力的比值,又称毛细管数)来表征,只有当 Ca 超过某一临界值时,油滴才发生破裂。

$$Ca = \frac{2\mu_c r d}{\sigma}$$

(1)

式中,μ_c为连续相粘度,r为剪切率,σ为油水界面张力,d为油滴粒径。

连续相粘度越大越利于油滴破裂为更小的油滴,制得的乳液油滴平均粒径越小。乳化方法 2 的高粘度条件使油滴破裂增强,因此,乳化方法 2 更有利于获得粒径较小、均一,并具有良好物理稳定性的高效氯氟氰菊酯水乳剂。

2.3.2 预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数对乳液稳定性的影响 乳化方法 2 中初剪切浓乳液的粘度受预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数的影响,根据式(1)该质量分数可能会影响最终乳液的稳定性。图 3 为预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数对 2.5% 高效氯氟氰菊酯水乳剂油滴平均粒径和跨距的影响。由图 3 可知,随着预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数的增加,油滴平均粒径和跨距均先减小后增加,预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数在 15% ~ 25% 时平均粒径和跨距减大幅度较小,且加速试验和常温储存后乳液无分层现象,继续提高预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数,乳液油滴的平均粒径和跨距又急剧增大,乳液稳定性下降。

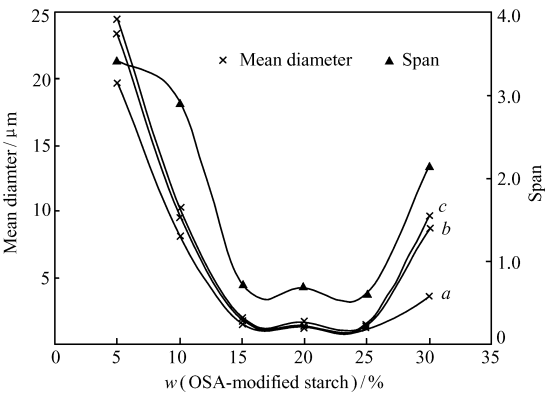


图 3 预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠质量分数对乳液油滴粒径和跨距的影响

Fig.3 Effects of the concentration of pretreating fluid of OSA-modified starch on the mean diameter and span of emulsions

a. initial diameter; b. stored at 25 °C for 6 months; c. stored at (54 ± 2) °C for 14 days

本研究通过调节预处理液中去离子水的质量而改变辛烯基琥珀酸淀粉钠的质量分数,质量分数越大,初剪切浓缩液粘度越大,根据式(1)高粘度有利于形成粒径较小且均一的乳液,但实验中发现,预处理液中辛烯基琥珀酸淀粉钠的质量分数高于 25% 时,由于粘度太大、挂壁严重,剪切不均匀导致油滴平均粒径和跨距急剧增加,乳液稳定性下降。

2.3.3 剪切转速和时间对乳液稳定性的影响 在水乳剂制备过程中,剪切转速和时间影响最终乳液的粒径及分布,对制剂产品的贮存稳定性可能存在影响。图 4 为高效氯氟氰菊酯水乳剂制备过程中的高剪切分散乳化均质机转速对乳液油滴平均粒径和跨距的影响。结果显示,油滴平均粒径随转速增加而减小,不同转速下乳液跨距在 0.5~0.6 间波动,转速对跨距影响不大。各处理样品在加速试验及常温储存前后油滴平均粒径的变化及乳液外观无明显差异。转速越大剪切率越高,根据式(1)越有利于乳液中油滴破裂,从而减小油滴的平均粒径。

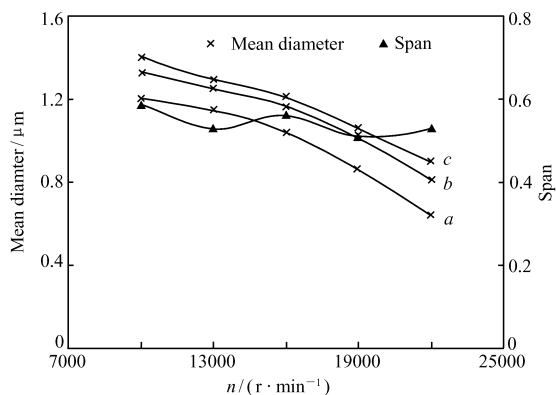


图 4 转速对乳液油滴粒径和跨距的影响

Fig. 4 Effects of the rotational speed on the mean diameter and span of emulsions

a. initial diameter; b. stored at 25 °C for 360 days; c. stored at (54 ± 2) °C for 14 days

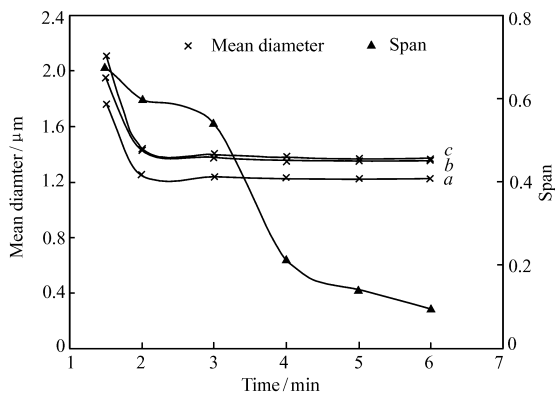


图 5 剪切时间对乳液油滴粒径和跨距的影响

Fig. 5 Effects of the shearing time on the mean diameter and span of emulsions

a. initial diameter; b. stored at 25 °C for 360 days; c. stored at (54 ± 2) °C for 14 days

图 5 为高效氯氟氰菊酯水乳剂制备过程中剪切时间对油滴平均粒径和跨距的影响。结果显示,随着剪切时间增加,油滴平均粒径和跨距均递减,当剪切时间达 2 min 时,油滴平均粒径出现最小值,继续增加剪切时间,平均粒径变化较小,跨距在 3~4 min 间减幅最大,剪切时间越长乳液均一性越好。加速试验及常温储存后,1.5 min 处理乳液轻微分层,其它各处理油滴平均粒径增加幅度及乳液外观无明显差异。

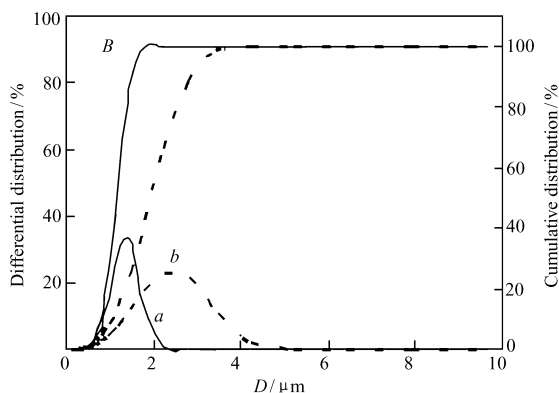
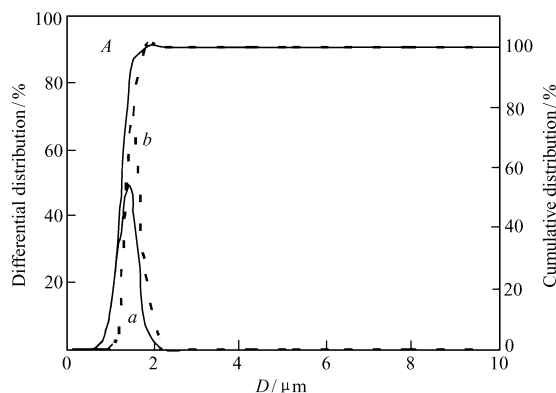


图 6 辛烯基琥珀酸淀粉钠(A)和常规乳化剂(B)制备的水乳剂的粒径分布

Fig. 6 Oil droplets diameter distribution of emulsions prepared with OSA-modified starch(A) and with conventional emulsifiers(B)

a. initial diameter; b. stored at (54 ± 2) °C for 14 days

2.4 辛烯基琥珀酸淀粉钠与常规乳化剂制备的水乳剂粒径分布对比

图6A与6B为通过激光粒度分析仪所测得的分别用辛烯基琥珀酸淀粉钠与常规乳化剂(蓖麻油聚氧乙烯醚 EL-20 与烷基酚聚氧乙烯醚 TX-10)制备的2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂加速试验前后的粒径分布情况。如图6所示,在加速试验前后辛烯基琥珀酸淀粉钠制备的水乳剂平均粒径分布范围和粒径变化均较小,平均粒径由1.24 μm 增大至1.42 μm ,而以常规乳化剂制备的水乳剂粒径分布范围和平均粒径变化均较大,平均粒径由1.17 μm 增大至1.97 μm ,后者粒径分布向粒径大的方向偏移较明显。表明采用辛烯基琥珀酸淀粉钠为乳化剂制备的2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂稳定性更好。

3 结 论

以辛烯基琥珀酸淀粉钠和油酸甲酯分别为乳化剂和溶剂,采用浓缩乳化法制备了高度稳定的2.5%高效氯氟氰菊酯水乳剂,乳液稳定性优于常规乳化剂制备的水乳剂,辛烯基琥珀酸淀粉钠在环境友好农药水乳剂开发中具有较好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] LIU Zhanshan, LI Xujun, CAI Xiangheng. Research Status and Development Trends of Water-based Formulations of Pesticide in China[J]. *Pestic Sci Admin*, 2008, **29**(7):42-45 (in Chinese).
刘占山,李旭君,蔡湘衡. 我国水基性农药剂型研究现状及其发展动向[J]. *农药科学与管理*, 2008, **29**(7):42-45.
- [2] HUA Naizhen. Problems and Solutions of Unsafe Additive in Pesticide Formulation[J]. *Mod Agrochem*, 2009, **8**(4):3-7 (in Chinese).
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):3-7.
- [3] WANG Zhengwu, LI Ganzuo, ZHANG Xiao, et al. The Development of Study on Degradation of Surfactants[J]. *China Surfactant Deterg Cosmet*, 2001, **6**(5):32-36 (in Chinese).
王正武,李干佐,张笑,等. 表面活性剂降解研究进展[J]. *日用化学工业*, 2001, **6**(5):32-36.
- [4] LEI Ming, LIAO Baihan. Progress of Application and Ecotoxicity of Surfactants[J]. *J Safe Environ*, 2004, **4**(7):27-30 (in Chinese).
雷鸣,廖柏寒. 表面活性剂的生态毒理学及其应用研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2004, **4**(7):27-30.
- [5] MA Lili, WU Houbin, LIU Fengmao. The Development Hazards and Management of Pesticide Adjuvants[J]. *Pesticide*, 2008, **47**(9):637-640 (in Chinese).
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.
- [6] HUANG Qiang, LUO Xingfa, LI Lin. Emulsification and Rheology Properties of Starch Sodium Octenylsuccinate[J]. *J South China Univ Technol*, 2005, **33**(11):42-45 (in Chinese).
黄强,罗兴发,李琳. 辛烯基琥珀酸淀粉钠的乳化性和流变性[J]. *华南理工大学学报*, 2005, **33**(11):42-45.
- [7] LING Guanting. Handbook of Food Additives[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2000:883-884 (in Chinese).
凌关庭. 食品添加剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000:883-884.
- [8] XU Hanhong. Plant Chemical Protection[M]. Beijing:China Agricultural Press, 2007:82-87 (in Chinese).
徐汉虹. 植物化学保护学[M]. 北京:中国农业出版社, 2007:82-87.
- [9] LIN Bo, LI Dongqin. Determination of 26% Phoxim and Lambda-cyhalothrin EC by HPLC[J]. *Technol Dev Chem Ind*, 2005, **34**(3):33-40 (in Chinese).
凌波,李东芹. 高效液相色谱法检测26%辛·高效氯氟氰菊酯乳油用量[J]. *化工技术与开发*, 2005, **34**(3):33-40.
- [10] LU Bin, WU Wei. Optimization of Preparation of Dexamethasone Acetate-Loaded Poly(D, L-lactide) Microspheres by Central Composite Design[J]. *Acta Pharm Sin*, 1999, **34**(5):387-391 (in Chinese).
陆彬,王伟. 中心多点等距设计法优化醋酸地塞米松聚丙交酯微球的制备工艺[J]. *药学报*, 1999, **34**(5):387-391.
- [11] GUO Wuli. Liquid Formulation[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003:90 (in Chinese).
郭武棣. 液体制剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:90.
- [12] Varona S, Martin A, Jose M. Formulation of a Natural Biocide Based on Lavandin Essential Oil by Emulsification Using Modified Starches[J]. *Chem Eng Proc*, 2009, **48**:1121-1128.
- [13] Chanamai R, McClements D J. Dependence of Creaming and Rheology of Monodisperse Oil-in-water Emulsions on Droplet Size and Concentration[J]. *Colloid Interface Sci A*, 2000, **172**:79-86.
- [14] ZHANG Hongguang, DONG Shouping, JIANG Xuemei. Mechanism of Deformation and Breakup of Single Drop in a Shear or an Extensional Flow[J]. *Sci Technol Eng*, 2006, **6**(24):3896-3899 (in Chinese).
张红光,董守平,姜雪梅. 剪切或拉伸流场中油滴的变形和破裂准则[J]. *科学技术与工程*, 2006, **6**(24):3896-

3899.

- [15] Sajjadi S. Formation of Fine Emulsions by Emulsification at High Viscosity or Low Interfacial Tension; A Comparative Study[J]. *Colloid Interface Sci A*, 2007, **299**:73-78.

Preparation of Lambda-Cyhalothrin Oil-in-water Emulsion with Esterified Starch and Methyl Oleate as Emulsifier and Solvent

ZHANG Yuan, LIANG Qifu, ZHANG Xiaobing, LIU Feng*

(Key Laboratory of Pesticide Toxicology & Application Technique,
Shandong Agricultural University, Taian 271018)

Abstract In order to provide a reference for octenyl succinic anhydride (OSA)-modified starch and methyl oleate used in green pesticide preparations, the formulation of the lambda-cyhalothrin oil-in-water emulsion with OSA-modified starch and methyl oleate as emulsifier and solvent was studied. Furthermore, the effects of different processing parameters, including the concentration of pretreating fluid of OSA-modified starch, rotational speed and shearing time on the stability of emulsion were studied by measuring oil droplet diameter distribution. Results demonstrated that OSA-modified starch had excellent emulsification ability to methyl oleate. High stable emulsions (2.5%) could be prepared with OSA-modified starch. The mean droplet diameters of emulsion were about 1.2 μm , and increased by only 0.1 ~ 0.3 μm after storing at 25 $^{\circ}\text{C}$ for 6 months or at (54 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ for 14 days, and approximately 100% of the oil remained stable in the emulsion. Higher stable emulsions could be prepared by emulsification at high viscosity with mass fraction of pretreating fluid of OSA-modified starch in the range of 15% ~ 25%. Smaller oil droplet diameters were obtained when the rotational speed was increased, which had no significant effect on homogeneity of emulsions. On the other hand, an increase of the shearing time reduced the span of oil droplet diameter distribution, but had no significant impact on the mean oil droplet diameter. Lambda-cyhalothrin oil-in-water emulsion prepared with OSA-modified starch had a better stability than the conventional emulsions. The results of this study show that OSA-modified starch and methyl oleate can be used as an effective emulsifier and solvent for the environment-friendly lambda-cyhalothrin oil-in-water emulsion formulations.

Keywords lambda-cyhalothrin, oil-in-water emulsion, octenyl succinic anhydride-modified starch, methyl oleate, oil droplet diameter distribution