

复凝聚法制备阿维菌素微胶囊工艺研究*

Preparation of Abamectin Microcapsule by Complex Coacervation

廖沛峰, 赖开平, 罗桂新, 农丽华

LIAO Pei-feng, LAI Kai-ping, LUO Gui-xin, NONG Li-hua

(广西化工研究院, 广西南宁 530001)

(Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要: 以阿维菌素为囊芯、明胶和阿拉伯胶为壁材, 采用复凝聚法制备阿维菌素微胶囊, 然后通过正交试验考察 pH 值、芯材比、搅拌速度、体系浓度对包囊率的影响。试验结果表明, 影响包囊率的因素主次关系依次为搅拌速度、pH 值、体系浓度、芯材比, 优水平为搅拌速度 150 r/min, pH 值 4.5, 芯材比 1.1, 体系浓度 2.0%。在此条件下重复试验得到平均粒径 13.65 μm 圆整微胶囊, 包囊率达到 95.42%。

关键词: 阿维菌素 微胶囊 明胶 阿拉伯胶 复合凝聚

中图分类号: TQ450.6 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2011)03-0233-02

Abstract: Using abamectin as capsule core, gelatin and arabic gum as wall material, abamectin microcapsules were prepared by means of complex coacervation. The effects of pH value, core material ratio, stirring speed, and system concentration on entrapment rate were investigated by orthogonal experimental design. The results show that the entrapment rate is affected orderly by stirring speed, pH value, system concentration, and core material ratio. A superior level is stirring speed of 150 r/min, pH value of 4.5, core material ratio of 1.1, and system concentration of 2.0%. Repeating the experiment in this condition, the average particle size of whole microcapsule is 13.65 μm and entrapment rate reaches 95.42%.

Key words: abamectin, microcapsule, gelatin, arabic gum, complex coacervation

阿维菌素是一种抗生素(大环内酯双糖)类杀虫杀螨剂, 对昆虫和螨具有胃毒和触杀作用, 具有广谱高效、抵御抗性、对作物和人及环境安全等使用优点, 近年来还被发现作为杀线虫的特效药剂用于作物根结线虫的防治, 是目前农业害虫综合防治使用最广泛和最有效的农药品种。但是阿维菌素在使用过程中容易受紫外光和微生物的作用产生分解, 从而影响药效的发挥。将阿维菌素微胶囊化可以很好解决上述问题, 同时还能减少有机溶剂和稳定剂的使用, 降低用药成本和防止漂移, 近年来相关领域的研究报道十分活跃^[1~3]。微胶囊技术是农药剂型加工的一项重要应用技术, 近年来受到普遍关注和广泛应用^[4]。微胶囊的制备方法依据囊壁形成机理和成囊条件大致

可以分为物理法、物理机械法和物理化学法^[5]。目前农药制剂工业化生产中, 界面聚合法、原位聚合法、复合凝聚法和锐孔-凝固浴法是最常用方法, 都有商品化产品面世。本试验以阿维菌素为囊芯、明胶和阿拉伯胶为壁材, 采用复合凝聚法制备阿维菌素微胶囊。通过考察复合凝聚反应中 pH 值、芯材比、搅拌速度、体系浓度各因素对包囊率的影响, 得出优化的工艺条件, 为阿维菌素微胶囊水悬浮剂的生产 and 应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和仪器

阿维菌素原药(浙江钱江生化股份有限公司出品) B_{1a} 含量 $\geq 95.2\%$ 。试剂甲醛、戊二醛、醋酸、氢氧化钠和溶剂环己酮、碳 10、氯仿均为分析纯。阿拉伯树胶粉和 A 型明胶为进口分装试剂。

LM 34-A 实验室乳化机(上海福冉乐机电制造公

收稿日期: 2011-01-07

作者简介: 廖沛峰(1970-), 女, 工程师, 主要从事农药剂型加工工作。

* 广西科学研究与技术开发项目(桂科能 0330015-6A)资助。

司出品), XPS-3CB 生物显微镜(上海光学仪器厂出品), PHS-3B 酸度计, 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司出品), JB300-D 强力电动搅拌机(上海标本模型厂出品), LS-POP(III)激光粒度分布仪(欧美克科技有限公司出品)。

1.2 微胶囊的制备方法

取一定量的明胶加入适量水浸泡, 待膨胀后, 搅拌至完全溶解, 配成 5% 明胶溶液。将一定量的阿维菌素原粉溶于溶剂配成溶液, 加入 5% 阿拉伯胶溶液, 乳化 3 min, 移至三口烧瓶, 在搅拌的状态下加入上述配好的明胶溶液, 用醋酸溶液调节 pH 值 3.5 ~ 4.5。取样在显微镜下观察成囊形态, 继续恒温搅拌, 并迅速降温至 10 °C 以下, 加入甲醛溶液使之交联, 自然升至室温后出料。制成的微胶囊溶液经离心、洗涤至中性, 取样分析后加入适量的水、增稠剂和抗沉淀剂配制成稳定的阿维菌素微胶囊水悬浮剂, 经稀释后可以直接喷洒到农作物的表面^[9]。

1.3 微胶囊的性能表征

1.3.1 微胶囊形态和粒径的测定

采用生物显微镜观察微胶囊形态。使用激光粒度分布仪测定微胶囊的粒径与分布。

1.3.2 微胶囊包囊率的测定

微胶囊包囊率是指被微胶囊化的农药有效成分占总投入农药有效成分的百分比。分别测定微胶囊水悬浮剂和试样中总的阿维菌素 B_{1a} 含量, 计算微胶囊中阿维菌素 B_{1a} 所占试样中阿维菌素 B_{1a} 总量的比例即为包囊率。微胶囊中阿维菌素含量的测定方法是准确称取一定量微胶囊水悬浮剂置于离心管中, 离心后取出, 弃去上层清液, 加入去离子水, 摇荡, 继续离心、洗涤 3 次, 最后得到沉降物, 用适量的甲醇溶解, 转移到容量瓶稀释、定容, 根据 HG JY03-A《农药产品的液相色谱检验方法》测定阿维菌素 B_{1a} 含量。

2 结果与分析

2.1 工艺条件选择

通过单因素试验发现, 影响复凝聚法制备微胶囊的因素很多, 主要有 pH 值、芯材比、搅拌速度、体系的浓度、反应温度以及交联度等等。选定其中对微胶囊成囊有较大影响的 4 个因素 (pH 值、芯材比、搅拌速度、体系浓度), 每因素选择 3 水平 (表 1), 以包囊率为判断指标进行正交试验。正交试验结果和极差分析结果 (表 2) 表明, 在复凝聚法制备阿维菌素微胶囊的反应中, 影响包囊率的因素主次关系依次为 $B > A > D > C$, 即搅拌速度、pH 值、体系浓度、芯材比, 优水平为 B_1 、 A_3 、 D_3 、 C_2 , 即搅拌速度 150 r/min, pH 值

4.5, 体系浓度 2.0%, 芯材比 1.1。在此条件下重复试验得到平均粒径 13.65 μm 圆整微胶囊, 包囊率 95.42%。

表 1 因素水平

Table 1 Factors and level

因素水平 Factor and level	A (pH 值 pH value)	B (搅拌速 度 Stirring speed, r/min)	C (芯材比 Ratio of core to wall)	D (体系浓度 System con- centration, %)
1	3.5	150	1.0	3.0
2	4.0	250	1.1	2.5
3	4.5	350	1.2	2.0

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

编号 No.	A	B	C	D	包囊率 Entrapment rate(%)	平均粒径 Mean diameter (μm)	胶囊形 态 Capsule shape
1	1	1	3	2	93.03	28.46	圆整 Round
2	2	1	1	1	96.10	32.67	圆整 Round
3	3	1	2	3	96.98	53.67	圆整 Round
4	1	2	2	1	93.46	15.76	不圆整 Out of round
5	2	2	3	3	96.16	23.52	圆整 Round
6	3	2	1	2	92.63	25.47	圆整 Round
7	1	3	1	3	90.12	10.23	圆整 Round
8	2	3	2	2	91.40	15.78	圆整 Round
9	3	3	3	1	88.19	12.36	不圆整 Out of round
X_1	276.61	286.11	278.85	277.75			
X_2	283.66	282.25	281.84	277.06			
X_3	277.80	269.72	277.38	283.26			
K_1	92.20	95.37	92.95	92.58			
K_2	94.55	94.08	93.95	92.35			
K_3	92.60	89.91	92.46	94.42			
R	2.35	5.46	1.49	2.07			

2.2 稳定性试验

阿维菌素是大环内酯双糖类抗生素, 通常情况下贮存稳定性差, 容易分解。本试验分别将阿维菌素原粉、阿维菌素-环己酮溶液、阿维菌素-氯仿溶液、阿维菌素乳油 (自配, 配方 1、配方 2)、阿维菌素微胶囊水悬浮剂置于室温 (20 ~ 35 °C) 中自然放置, 7d 和 14d 后测定阿维菌素含量的结果 (表 3) 显示, 通过包囊可以提高阿维菌素的稳定性。

3 结论

本试验以阿拉伯胶和明胶为壁材, 用复凝聚反应
(下转第 237 页 Continue on page 237)

3), 这可能是溶出的部分胶原蛋白被进一步降解。因此酶解时间过长或过短, 都会影响胶原蛋白的提取率, 酶解时间控制在 30min。

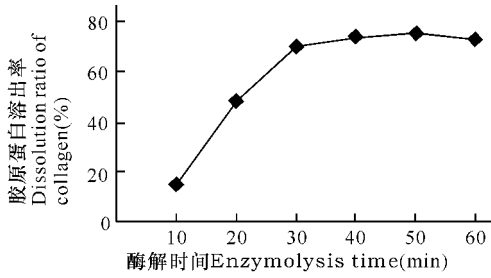


图 3 酶解时间对胶原蛋白溶出率的影响

Fig. 3 Effect of enzymolysis time on dissolution ratio of collagen

3 结论

本研究发现, 高压脉冲电场对胶原蛋白的提取有较大影响, 较为适宜的提取条件为电场强度 25kV · cm⁻¹、脉冲频率 40Hz、脉冲时间 1s、酶用量 400U/g、温度 40℃、pH 值 6.5、液料比 1 : 10、酶解时间 30min。在此条件下进行三次平行试验, 胶原蛋白平

均溶出率为 81.3%, 与文献[5] 酶解时间 2h、胶原蛋白溶出率 70.54%相比, 提取效果更好, 酶解时间更短。

参考文献:

- [1] 李开雄, 赵志远, 刘霞. 猪皮中胶原蛋白的提取及其应用 [J]. 肉类研究, 1996(04): 43-48.
- [2] 蒋挺大. 胶原与胶原蛋白 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 98-102.
- [3] 李贺. 酶法提取猪皮胶原及其结构表征 [J]. 中国皮革, 2002, 31(23): 14-16.
- [4] 吴小辉, 龚雪梅, 贺苏岚, 等. 高压脉冲电场在食品加工及天然产物提取中的研究现状和前景展望 [J]. 安徽农学通报, 2008, 14(24): 24-26.
- [5] 胡二坤, 郭兴凤, 谭凤艳, 等. 猪皮中胶原蛋白的提取 [J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2006, 27(01): 50-53.
- [6] 李宁. 几种蛋白质测定方法的比较 [J]. 山西农业大学学报, 2006, 2: 132-134.
- [7] 胡胜, 李志强, 陈敏. 猪皮残存 AsL 398 酶活力的酸性抑制 [J]. 中国皮革, 2001, 30(21): 13-15.

(责任编辑: 陈小玲)

(上接第 234 页 Continue from page 234)

表 3 稳定性试验结果

Table 3 Stability test table

样品名称 Sample name	含量 Contents (%)			14d 分解率 Decomposition rate after 14d (%)
	0d	7d	14d	
阿维菌素原粉 Abamectin Tech	82.60	81.52	80.73	2.26
阿维菌素-环己酮溶液 Abamectin-Cyclohexanone Solution	24.34	21.72	19.15	21.32
阿维菌素-氯仿溶液 Abamectin-Chloroform Solution	11.09	10.57	9.98	10.01
阿维菌素乳油 (配方 1) Abamectin Ec (Formulation 1)	1.83	1.78	1.75	4.37
阿维菌素乳油 (配方 2, 添加稳定剂) Abamectin Ec (Formulation 2)	2.15	2.15	2.14	0.47
阿维菌素微胶囊水悬浮剂 Abamectin Cs	2.14	2.13	2.13	0.48

制备阿维菌素微胶囊。通过正交试验筛选出最佳工

艺条件为: 搅拌速度 150 r/min, pH 值 4.5, 体系浓度 2.0%, 芯材比为 1.1, 制得包囊率 > 95%, 平均粒径 ≤ 20μm 的圆整阿维菌素微胶囊。制得的微胶囊粒径分布均匀, 贮存稳定性合格。本试验方法过程简单, 反应易于控制, 所需时间短, 最重要的是整个过程对阿维菌素稳定性无影响, 完全适用于制备阿维菌素微胶囊。

参考文献:

- [1] 樊玉松, 康占海, 赤国彤. 阿维菌素微胶囊剂的制备 [J]. 河北农业大学学报, 2009, 32(2): 97-101.
- [2] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 等. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊的制备及其缓释性能 [J]. 农药学报, 2007, 9(4): 405-410.
- [3] 马丽杰, 赵静. 壳聚糖/木质素磺酸钠复凝聚法制备生物农药微胶囊 [J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(6): 51-56.
- [4] 华乃震. 农药微胶囊剂的加工和进展 (I) [J]. 现代农药, 2010, 9(3): 10-13.
- [5] 宋建, 陈磊, 李效军. 微胶囊化技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 赖开平, 廖沛峰, 莫友彬, 等. 0.8% 阿维菌素微胶囊悬浮剂对蔬菜几种主要害虫的毒力和田间药效 [J]. 植物保护, 2011, 37(1): 157-160.

(责任编辑: 邓大玉)