

# 噻唑膦在不同介质不同 pH 条件下热贮稳定性

马涛, 袁会珠, 闫晓静, 杨代斌\*

(农业部作物有害生物综合治理重点实验室, 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

**摘要** 噻唑膦加工后的稳定性是剂型选择的关键, 为了提高其稳定性, 延长其持效期, 本研究通过噻唑膦在几种介质中的热贮稳定性试验, 研究了酸碱度及介质对噻唑膦化学稳定性及稳定剂环氧大豆油对噻唑膦水乳剂热贮稳定性的影响, 从而探索出噻唑膦在不同介质中稳定的最佳 pH 范围。研究发现, 噻唑膦在同一 pH 下不同介质中的稳定性表现为硅藻土 > 膨润土 > 水乳剂, 当 pH 为 4.5 时噻唑膦的稳定性最佳, 而且加入 0.2% 的环氧大豆油做稳定剂可使噻唑膦在水乳剂中的分解率控制在 10% 以下。总之噻唑膦在酸性介质中较稳定, 在硅藻土和膨润土中的稳定性要高于水乳剂中的稳定性。

**关键词** 噻唑膦; 酸碱度; 介质; 热贮稳定性

**中图分类号:** S482.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.0529-1542.2017.01.015

## Heat storage stability of fosthiazate in different media and different pH

Ma Tao, Yuan Huizhu, Yan Xiaojing, Yang Daibin

(Key Laboratory of Integrated Pest Management in Crops, Ministry of Agriculture / Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

**Abstract** The stability of fosthiazate is the key to the selection of formulations and application. In order to improve the stability of fosthiazate, prolong the lasting period and screen out the optimal stable condition, the effects of pH and media including EW, bentonite and kieselguhr on the degradation of fosthiazate were conducted by means of hot storage stability test. The results illustrated that the ratios of fosthiazate degradation in different media were: EW > bentonite > kieselguhr at the same pH. pH and stabilizer had a great effect on the single formulations. The results demonstrated that fosthiazate was relatively stable at pH 4.5, and adding 0.2% epoxidized soybean oil could keep the degradation rate below 10%. Our results indicate that fosthiazate is more stable in acidic medium and in soil medium than in EW.

**Key words** fosthiazate; pH; medium; heat storage stability

酸碱度是农药制剂的一项非常重要的理化性质技术指标<sup>[1]</sup>, 直接影响着制剂有效成分的贮存稳定性, 合理的酸碱度不但可以提高农药有效成分在制剂中的稳定性, 防止制剂理化性质发生变化, 减小可能发生的药害问题, 而且还是评价农药制剂包装材料安全性的必要参考指标。分散介质是农药制剂的重要组分, 不但直接影响着农药有效成分的稳定性, 而且对施用方式影响很大。多数有机磷类农药在贮存过程中分解率极高。影响有机磷类农药稳定性的因素可分为内因和外因, 内因主要是原药的纯度和化学结构, 外因分为物理因素和化学

因素两部分, 前者包括光、热、射线等, 后者包括酸、碱性物、氧、水分及化学介质<sup>[2]</sup>。加入稳定剂是目前广泛采用的提高有机磷农药稳定性的方法<sup>[3]</sup>。

噻唑膦[(RS)-S-仲丁基-O-乙基-2-氧代-1,3-噻唑-3-硫代磷酸酯]是日本石原株式会社开发的一种高效、广谱的非熏蒸型有机磷杀线虫剂<sup>[4]</sup>。其作用机理是抑制害虫的乙酰胆碱酯酶, 不仅具有很强的触杀作用, 而且还容易在植物体内吸传导, 尤其对根结线虫与根腐线虫等具有显著的防治效果<sup>[5]</sup>。另外它还对一些在叶部为害的害虫和螨类有一定的防效。但是噻唑膦也存在易分解的问题,

收稿日期: 2016-02-23 修订日期: 2016-05-11

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(2012BAD19B04)

\* 通信作者 E-mail: yangdaibin@gmail.com

导致噻唑膦的持效期比较短。目前噻唑膦的主要剂型是颗粒剂,据报道噻唑膦在 pH 小于 6 的土壤前半衰期为 53.3~57.7 d,在 pH 大于 7 的土壤前半衰期仅为 14.1~20.7 d<sup>[6]</sup>,而目前国内外关于噻唑膦的稳定性研究仅仅局限在噻唑膦在土壤中的降解和吸收<sup>[7]</sup>,而且有关 pH 和介质对噻唑膦稳定性的影响则鲜有报道,因此笔者在实验室条件下通过调节体系 pH、选择不同的介质及添加稳定剂等途径对噻唑膦的稳定性进行了研究。并分析和讨论了噻唑膦在不同介质不同 pH 及添加稳定剂条件下稳定性差异及原因,为噻唑膦的剂型加工提供了理论依据。对扩大噻唑膦的应用范围具有重要的现实意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 药剂与仪器

92.3% 噻唑膦(fosthiazate)原药由河北威远生化有限公司提供,10%噻唑膦水乳剂、10%噻唑膦膨润土颗粒剂、10%噻唑膦硅藻土颗粒剂均由中国农业科学院植保所自制。乙腈为色谱纯,甲醇、柠檬酸、二水合磷酸氢二钠、盐酸、氢氧化钠均为分析纯,所有用水均为超纯水。

主要仪器:高效液相色谱仪(Agilent 1200),万

分之一天平(Sartorius),隔水式电热恒温培养箱(常州诺基仪器有限公司),涡旋振荡器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司),超声波清洗仪,pH 酸度计(上海雷磁)。

### 1.2 液相色谱条件

高效液相色谱(HPLC)检测条件:色谱柱为 C<sub>18</sub> 不锈钢柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);流动相为乙腈:水=45:55(体积比),流速为 1.0 mL/min,进样量为 5 μL检测波长 220 nm;进样量 5 μL;柱温为 30℃。在此色谱条件下噻唑膦的保留时间为 4.907 min。

### 1.3 标准溶液的配制

准确称取噻唑膦原药 0.1083 g(精确至 0.0002 g),用乙腈稀释并定容至 100 mL,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准溶液,置于 4℃冰箱中保存。准确移取适量标准溶液,用乙腈梯度稀释配制质量浓度分别为 200、100、50、25、12.5 mg/L 的系列标准溶液。

### 1.4 不同 pH 缓冲液的配制

分别准确称取 35.01 g 二水合磷酸氢二钠和 21.01 g 柠檬酸于 1 L 的容量瓶中用超纯水定容配制成 0.2 mol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 0.1 mol/L 柠檬酸,然后按表 1 中的方法配制不同 pH 的缓冲液,最后用酸度计进行校正。

表 1 不同缓冲液的配制方法

Table 1 Preparation of different buffers

pH	0.2 mol/L Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /mL	0.1 mol/L 柠檬酸/mL 0.1 mol/L citric acid	pH 计测定值 Measured value by pH meter	pH	0.2 mol/L Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /mL	0.1 mol/L 柠檬酸/mL 0.1 mol/L citric acid	pH 计测定值 Measured value by pH meter
3.0	4.11	15.89	3.02	5.5	11.60	8.40	5.53
3.5	6.44	13.56	3.48	6.0	12.63	7.37	5.99
4.0	7.71	12.29	4.03	6.5	14.55	5.45	6.48
4.5	9.35	10.65	4.51	7.0	16.47	3.53	7.02
5.0	10.30	9.70	5.02				

### 1.5 噻唑膦在膨润土和硅藻土中的添加回收试验

分别称取噻唑膦原药 0.5417、1.0833、2.1667 g 于 50 mL 离心管中,用 1 mL 乙腈溶解,然后再分别称取膨润土和硅藻土各 9.4583、8.917、7.8333 g 加到离心管中,噻唑膦有效成分含量分别为 5%、10%、20%。漩涡振荡 3 min 使药土充分混匀,置于通风橱中过夜待乙腈完全挥发,分别称取 0.1000 g 药土于 100 mL 容量瓶中用乙腈提取定容,取 1.0 mL 提取液过 0.22 μm 滤膜,用 HPLC 法检测噻唑膦有效成分含

量<sup>[8]</sup>。试验设 3 个浓度,每个浓度 5 次重复,并设空白对照。回收率与精密度计算方法如下:

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{测定浓度}}{\text{添加浓度}} \times 100;$$

$$\text{精密度(RSD)} =$$

$$\frac{\text{标准偏差(SD)}}{\text{计算结果的算术平均数(X)}} \times 100\%。$$

### 1.6 噻唑膦在不同 pH 下水乳剂中的稳定性

在实验室条件下同时制备两批 10%的噻唑膦

水乳剂,其中一批加入 0.02% 稳定剂环氧大豆油,然后用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L NaOH 溶液分别调节两批水乳剂的 pH 到 2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7,各吸取 3 mL 到安瓿瓶中,在酒精喷灯下封口,最后转移到恒温水浴干燥箱中进行 (54±2)℃ 热贮处理 14 d,在热贮前后分别吸取 0.100 0 g 水乳剂样品于 100 mL 容量瓶中用乙腈定容,取 1.5 mL 过 0.22 μm 滤膜于进样瓶中待测,每处理设 3 个重复。试验设置 3 次平行试验。

### 1.7 噻唑膦在不同 pH 下膨润土和硅藻土中的热贮化学稳定性试验

分别称取 20 g 膨润土和硅藻土于 100 mL 离心管中,然后取 50 mL 事先配制好的各个 pH 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液浸泡,2 d 后于 5 000 r/min 离心处理 5 min,弃去滤液,将滤渣在 120℃ 烘箱中烘干 5 h,以除去残留的水分,最终得到不同 pH 的膨润土和硅藻土。将干燥后的膨润土和硅藻土用粉碎机粉碎后过 400 目筛。然后分别称取处理过的膨润土和硅藻土各 4.458 2 g 于 50 mL 离心管中,重新称取 0.541 7 g 92.3% 的噻唑膦原药用 1 mL 乙腈溶解后加到离心管中,涡旋振荡 3 min 使药土充分混匀,置于通风橱中过夜,使乙腈快速挥发后,将药土装入到安瓿瓶中,在酒精喷灯下封口后置于恒温

水浴干燥箱中 (54±2)℃ 热贮 14 d 处理,热贮前后分别取土样 0.100 0 g 于 100 mL 容量瓶中用乙腈定容,取 1.0 mL 过 0.22 μm 滤膜于进样瓶中待测。每个处理重复 3 次,试验设置 3 次平行试验。

### 1.8 数据处理

热贮分解率计算公式如下:

$$\text{热贮分解率}(\%) = \frac{\text{热贮前浓度} - \text{热贮后浓度}}{\text{热贮前浓度}} \times 100.$$

## 2 结果与分析

### 2.1 线性关系

以外标法峰面积定量,用乙腈配制 12.5、25、50、100、200 mg/L 系列浓度的噻唑膦标准溶液,用 HPLC 法测定。对进样浓度和峰面积进行标准曲线绘制,得出在 12.5~200 mg/L 范围内,其质量浓度与峰面积有良好的线性关系,线性方程为  $y = 6.5416x - 7.6167$ ,决定系数  $R^2 = 0.9999$ 。

### 2.2 添加回收率与方法的精密度

添加回收率结果见表 2。在有效成分含量为 5%~20% 添加水平下,噻唑膦在膨润土和硅藻土中平均回收率分别为 92.54%~103.76%、93.04%~101.54%,相对标准偏差分别为 4.79%~8.11%、4.42%~7.61%,表明该方法具有较高的准确度和精密度。

表 2 噻唑膦在膨润土和硅藻土中的添加回收率

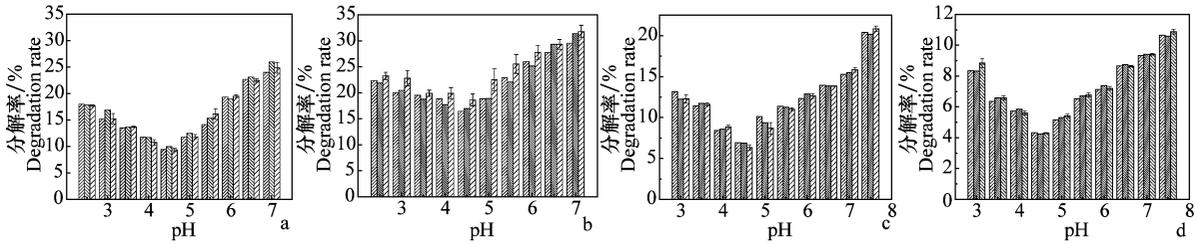
Table 2 Recoveries of fosthiazate in bentonite and kieselguhr

介质 Medium	添加水平/% Fortified level	添加回收率/% Recovery					平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差/% RSD
		1	2	3	4	5		
膨润土 Bentonite	5	103.24	93.31	89.97	96.32	87.23	94.01	6.19
	10	91.13	89.70	86.85	97.43	97.58	92.54	4.79
	20	96.51	108.36	111.23	109.14	93.54	103.76	8.11
硅藻土 Kieselguhr	5	91.11	94.57	106.21	90.23	86.24	93.67	7.61
	10	107.65	97.52	103.96	96.85	101.34	101.54	4.42
	20	97.31	102.38	86.21	92.49	86.80	93.04	6.78

### 2.3 pH 对噻唑膦在不同介质中稳定性的影响

大气条件下,大多数有机磷农药都会发生水解反应<sup>[9]</sup>,噻唑膦的水解取决于介质的 pH 和温度。图 1a~d 分别表示 10% 噻唑膦水乳剂不加稳定剂环氧大豆油、10% 噻唑膦水乳剂加稳定剂环氧大豆油、10% 噻唑膦膨润土颗粒剂、10% 噻唑膦硅藻土颗粒剂在不同 pH 下的热贮稳定性结果。从图 1 中可以看出噻唑膦在 pH 为 4.5 时的热贮分解率

是最低的,说明噻唑膦在 pH 为 4.5 左右时是相对稳定的,由于噻唑膦是磷酸酯类化合物,其水解一般是磷酸酯的水解,当 pH 大于 4.5 时,随着 pH 的增大,其分解率也越来越高,这是因为随着 pH 的增大氢氧根离子在磷原子处的亲核攻击导致醇基团的离去,发生亲核取代反应。当 pH 小于 4.5 时,其分解率也呈增大的趋势,是由于噻唑膦发生酸解的缘故。



a: 水乳剂未加稳定剂; b: 水乳剂加稳定剂; c: 膨润土; d: 硅藻土。每处理3组数据均代表3次平行试验

a: Without epoxidized soybean oil in EW; b: 0.2% of epoxidized soybean oil in EW; c: Fosthiazate in bentonite; d: Fosthiazate in kieselguhr. Three groups of data in each processing are representative parallel tests of three times

图1 噻唑磷在不同介质中的热贮稳定性

Fig. 1 Thermal stability of fosthiazate at different pH values and in different media

## 2.4 稳定剂对噻唑磷在水乳剂中的热贮稳定性影响

环氧大豆油是常用的热稳定剂,价格便宜,无毒<sup>[10]</sup>,由于其结构中的环氧基团能捕捉噻唑磷降解所释放的自由基,可以迅速吸收因光和热降解出来的磷酸,阻止噻唑磷的脱磷酸的降解,终止噻唑磷降解的自由基反应,减缓降解速度<sup>[11]</sup>,从而提高噻唑磷的稳定性。在其他条件均相同的条件下,本试验所选择稳定剂环氧大豆油对噻唑磷稳定性有较好的效果,通过图1a和图1b的对比,在pH为4.5时,加入稳定剂环氧大豆油的水乳剂的热贮分解率降低到10%以下。在其他相同pH条件下,加稳定剂的水乳剂比未加的分解率均降低了大约5%。

## 2.5 不同介质对噻唑磷热贮稳定性的影响

介质不同其结构性能及理化性质也不同,对噻唑磷稳定性的影响也不同。本试验所选的水、膨润土、硅藻土3种介质性质各异,对比噻唑磷在3种介质中的热贮稳定性结果可以看出,噻唑磷在3种介质中的稳定性表现为硅藻土>膨润土>水乳剂,究其原因可能是由于噻唑磷在水环境中容易发生水解反应,因此噻唑磷在水乳剂中稳定性要比颗粒剂差,而在膨润土和硅藻土中,由于颗粒剂中不含水分,噻唑磷分子接触不到水分,亲核取代反应较弱,得不到足够的能量,致使其分解率降低,所以发生水解的可能性较低,但是热贮试验提供的热量致使噻唑磷分子获得分解所需能量,从而促进分解反应的发生。但总体来说在膨润土和硅藻土中稳定性要高于水乳剂。由于膨润土和硅藻土本身性质不同,噻唑磷在二者中的稳定性也存在差异,膨润土是一种片层结构的硅酸盐,主要成分是蒙脱石<sup>[12]</sup>,本身有很强的吸附能力,同时还兼具一定的稳定剂的功能,它将噻唑磷分子牢牢吸附在土中,从而使之与外界环境隔

开,减小了外界环境对噻唑磷分子的影响。而硅藻土的主要成分是二氧化硅,硅藻颗粒的独特孔结构与较大的比表面积、良好的热稳定性和耐酸性及表面大量的自由羟基和缔合羟基是良好的载体材料<sup>[13]</sup>,这些特点正是噻唑磷在硅藻土稳定性好的关键因素所在。而且膨润土本身呈碱性,硅藻土呈中性,综合上述原因噻唑磷在硅藻土中的稳定性要优于膨润土。

## 3 结论与讨论

噻唑磷属于易降解农药<sup>[14]</sup>,它的稳定性与它所处的环境介质有很大关系,在热贮稳定性方面,噻唑磷在不同介质中稳定性表现为硅藻土>膨润土>水乳剂,同时噻唑磷的稳定性与pH有极大的关系。研究结果表明在pH为4.5左右时,噻唑磷在水乳剂、膨润土、硅藻土3种介质中的稳定性是最佳的。环氧大豆油稳定剂对提高噻唑磷稳定性起到非常重要的作用,研究结果显示环氧大豆油能将噻唑磷水乳剂的热贮分解率控制在10%以下,本文研究仅限于噻唑磷水乳剂和颗粒剂,对于其他剂型尚待讨论,但可以由此推断,其他剂型,尤其是水基化制剂在很大程度上存在相似的规律。

噻唑磷制剂在贮存过程会发生分解,特别是水基化制剂,随着分解制剂酸度会加大,这种变化对噻唑磷有效成分的稳定性影响还需进一步验证,必要时可以营造缓冲体系来维持体系pH,从而保持噻唑磷的稳定性。

选择合理的剂型与调整环境pH能够使噻唑磷具有更长的持效期,不仅能够有效地控制有害生物的危害,而且还能为噻唑磷其他不同剂型的开发提供非常重要的理论依据。

- [8] 郭青云, 辛存岳, 郭良芝. 世玛 3% OF 防除春麦田禾本科杂草药效试验[J]. 农药, 2002, 41(3): 38-45.
- [9] 陈银朝, 杜小娟, 张睿, 等. 奇善宝对世玛除草剂药害小麦的恢复效应研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(19): 304-307.
- [10] 于海峰, 耿贺利. 异丙隆和酰胺类除草剂及其混剂对不同播种方式的小麦安全性研究[J]. 农药, 2000, 39(7): 35-36.
- [11] 钱贵喜, 冯成玉, 陆晓峰, 等. 小麦田苗前化学除草试验研究[J]. 现代农业科技, 2008(23): 143-146.
- [12] 李霞, 王纯兰, 郑亚东, 等. 96%精异丙甲草胺乳油防除玉米、大豆田杂草试验[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(6): 23-25.
- [13] 朱文达, 何燕红, 杨峻, 等. 杂草防除对油菜田间透光率、养分和水分的影响[J]. 植物保护学报, 2008, 35(6): 557-562.
- [14] 赵月荣. 几种酰胺类选择性除草剂的特性[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(11): 56-57.
- [15] 孔凡彬, 徐瑞富, 韩倩. 二氯丙烯胺和苯叉酰胺对小麦中乙草胺的解毒作用[J]. 广东农业科学, 2007(8): 60-62.
- [16] 牛俊凡, 江慧, 董文苹, 等. 解草啶解除乙草胺对油菜药害的解毒效果[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2015, 12(9): 16-19.
- [17] 张彬, 金燕, 张自常, 等. 解草啶浸种减轻丙草胺对水稻药害的机制[J]. 江苏农业学报, 2014, 30(6): 1345-1349.
- [18] 吴仁海, 孙慧慧, 苏旺苍, 等. 高粱上精异丙甲草胺安全剂的筛选[J]. 河南农业科学, 2014(9): 93-96.
- [19] 郭玉莲, 陶波, 高希武. 玉米谷胱甘肽转移酶(GSTs)特性及除草剂的诱导作用[J]. 玉米科学, 2008, 16(1): 122-125.
- [20] 陈建勋, 王晓峰. 植物生理学实验指导[M]. 第2版. 广州: 华南理工大学出版社, 2006: 1-100.
- [21] 刘霞, 路永贵, 闫当萍. EXCEL 在农药毒力测定中的应用[J]. 中国农学通报, 2009, 25(19): 206-208.
- [22] 陈国参, 张玉聚, 石红霞, 等. 酰胺类除草剂的药害表现与安全应用[J]. 农药, 2002, 43(9): 32-33.
- [23] 王爽. 三种安全剂对单啶磺隆解毒效应的生测研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2005: 1-75.
- [24] 毕洪梅, 张金艳. 新型除草剂解毒剂减轻氯啶磺隆残留对玉米的药害作用及机理[J]. 玉米科学, 2012, 20(4): 139-142.
- [25] 张玉聚, 李凤敏, 王桂武, 等. 复配农药实用技术[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1994: 1-222.
- [26] 王恒亮, 艾国民, 刘芳, 等. 新编除草剂应用技术手册[M]. 郑州: 中原农民出版社, 2003: 1-371.
- [27] 裴冬丽. 谷胱甘肽还原酶在植物防御中的研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(18): 185-188.
- [28] 柴超, 叶非. 除草剂安全剂对氯乙酰胺苯胺类除草剂代谢的影响[J]. 农药, 2004, 43(6): 241-245.

(责任编辑: 田 喆)

(上接 98 页)

## 参考文献

- [1] 陈福良, 尹明明, 王仪, 等. 酸碱度对微乳剂剂热贮稳定性的影响[J]. 农药, 2008(5): 344-345.
- [2] 张国生, 郑瑞琴. 甲基嘧啶磷稳定剂的研究[J]. 浙江化工, 2002, 30(1): 13-14.
- [3] 吴婉娥, 朱绪恩, 苏力宏, 等. 有机磷农药稳定剂进展[J]. 应用化工, 1997(4): 13-16.
- [4] Koyanagi T, Imai O, Yoshida K. Development of a new nematicide, fosthiazate [J]. Journal of Pesticide Science, 1998, 23(2): 174-183.
- [5] Geun K D, Bae K J, Kook L J, et al. Effects of treatment time of cadusafos and fosthiazate for the control of *Meloidogyne arenaria* on oriental melon [J]. Korean Journal of Applied Entomology, 41(4): 293-298.
- [6] Pantelelis I, Karpouzias D G, Menkissoglu-Spiroudi U, et al. Influence of soil physicochemical and biological properties on the degradation and adsorption of the nematicide fosthiazate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(18): 6783-6789.
- [7] Qin Sujie, Gan Jianying, Liu Weiping, et al. Degradation and adsorption of fosthiazate in soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(20): 6239-6242.
- [8] 马涛, 袁会珠, 闫晓静, 等. 10%噻嗪磷微囊的研制及其对番茄根结线虫的防治效果[J]. 农药, 2016, 55(4): 256-260.
- [9] 麦尔尼科夫. 农药与环境[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 45-49.
- [10] 李玉芳. 环氧大豆油的开发和利用前景[J]. 精细化工原料及中间体, 2011(2): 20-23.
- [11] 汪多仁. 环氧大豆油的开发与应用[J]. 化学工业, 2010, 28(5): 38-44.
- [12] Grim R E, Güven N, 杨殿范, 等. 膨润土的性质与利用[J]. 世界地质, 1984(2): 47-55.
- [13] 郑水林, 孙志明, 胡志波, 等. 中国硅藻土资源及加工利用现状与发展趋势[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 274-280.
- [14] 方晓航, 仇荣亮. 有机磷农药在土壤环境中的降解转化[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(2): 57-59.

(责任编辑: 田 喆)