

吡氟氯禾灵与乳氟禾草灵复配的 增效作用评价、配方控制及加工技术研究

尚嘉彦, 艾国民, 王兰芝, 张玉聚, 王恒亮

(河南省农业科学院植物保护研究所, 郑州 450002)

摘要: 通过室内联合毒力测定, 证明了吡氟氯禾灵与乳氟禾草灵复配, 具有增效作用, 找出了最佳配比。通过田间小区试验验证了混剂的除草效果, 找出了最佳用药剂量和施药适期, 明确了杀草谱。通过液相色谱分析, 建立了混剂的分析方法。通过热贮稳定性试验, 证明了两者的复配的物理亲合性和化学稳定性。通过 6% 吡·乳乳油复配技术研究, 提出了除草剂混配研究的通用技术法则及应该必备的研究内容和程序, 分析了吡氟氯禾灵与乳氟禾草灵复配增效的生物化学基础, 阐明了研究除草剂单剂之间相互增效的生化基础在除草剂复配研究中的地位和必要性。

关键词: 吡氟氯禾灵; 乳氟禾草灵; 增效作用; 配方控制; 加工技术

中图分类号: S482 49 文献标识码: A 文章编号: 1000- 7091(1999)04- 0122- 06

目前, 除草剂的混配在生产中愈来愈具有重要意义。实践中已有不少混用实例, 但其中绝大多数配方缺乏严格测定, 尤其缺乏相互增效的生化原理研究, 致使除草剂混用带有一定的盲目性和随机性。本研究旨在通过吡氟氯禾灵与乳氟禾草灵的复配研究, 探讨出一种科学的、合理的、操作性强的除草剂复配技术的准则、内容及程序。

1 材料和方法

1. 1 室内联合毒力测定

1. 1. 1 试验药剂 ①10. 8% 吡氟氯禾灵(美国陶氏益农公司), 有效成份用量: 7. 5, 15, 22. 5, 30. 0, 37. 5, 37. 5 g/hm²。②24% 乳氟禾草灵(德国艾格福公司), 有效成份用量: 15. 0, 45. 0, 75. 0, 105. 0, 135. 0 g/hm²。③吡氟氯禾灵+乳氟禾草灵按 5 种不同比例混合而成的混剂有效成份用量(见表 1)。④清水对照。

表 1 5 种不同比例混合剂有效成分用量

混 剂	有效成份比例(乳氟禾草灵:吡氟氯禾灵)		混剂总有效成份用量(g/hm ²)				
A	1:7. 5	3. 0	6. 0	12. 0	24. 0	48. 0	
B	1:0. 45	3. 0	6. 0	12. 0	24. 0	48. 0	
C	1:0. 15	7. 5	15. 0	22. 5	30. 0	37. 5	
D	1:0. 05	15. 0	30. 0	45. 0	60. 0	75. 0	
E	1:0. 02	15. 0	30. 0	45. 0	60. 0	75. 0	

1.1.2 试草 旱稗+油菜(各占 50%)。

1.1.3 试验方法 首先将单、双子叶两种试草种子催芽至露白,然后播在装有经过灭菌潮湿沙土的培养皿中,覆以厚 1cm 的干沙土,放在 27~28℃生态室中,播种量 100 粒/皿。待试草出苗后,拔除生长过快和过慢苗,保持单、双子叶苗各半,总株数为 30 株/皿,待杂草长至约 5 cm 高时,按照上述用药剂量,折合成每皿用量,用微量喷雾器喷雾处理。然后放在生态室中,在 27~28℃下生长 14 d,然后割去地上部称取鲜重,求得杂草抑制率,试验重复 3 次,取其平均值。然后将各处理生长抑制率转化为机率值,用药剂量取对数,用机率值(Y)和对数值(X)进行回归分析,分别求出 10.8%吡氟氯禾灵、24%乳氟禾草灵、吡·乳混剂五个配方的 ED₅₀。以乳氟禾草灵 ED₅₀为横标,以吡氟氯禾灵 ED₅₀为纵标,做出坐标图,分别在纵轴和横轴上标出吡氟氯禾灵和乳氟禾草灵 ED₅₀所在位置,连接两点,然后再标出两者按 5 种不同比例混配形成的 5 种混剂的 ED₅₀所在位置(如果 5 个混剂的 ED₅₀点均在连线的下方,说明两者复配具有增效作用;如果 5 点均在连线上,说明具有相加作用;如果 5 点均在连线上方,说明具有拮抗作用),绘出 5 个混剂 ED₅₀点的曲线图(此曲线即为混剂的增效作用等效线),向曲线引斜率为 -1 的切线,其切点即为用药量最低的最佳配比。

1.2 田间药效试验

1.2.1 试验药剂 6%吡·乳混剂用量(ai): 27.0, 54.0, 108.0 g/hm²(河南省农科院植保所农药实验厂); 24%乳氟禾草灵用量(ai.): 90 g/hm²(德国艾格福公司); 10.8%吡氟氯禾灵用量(ai.): 40.5 g/hm²(美国陶氏盖农公司)。人工锄草,清水对照。

1.2.2 试验方法 1996~1997 年在河南和山东两省进行了防除花生田杂草的田间小区药效试验。于花生播种后 20 d,杂草 3~5 叶期,按照上述剂量兑水喷雾处理,喷水量 450 kg/hm²,药械用工农 16 型背负式喷雾器。山东省试验花生品种为海花 1 号,杂草群落为:马唐(17.6%)+旱稗草(16.3%)+狗尾草(9.7%)+马齿苋(25.0%)+铁苋(20.9%)+反枝苋(10.5%),河南省试验花生品种为豫花 6 号,杂草群落为牛筋草(28.6%)+旱稗草(25.3%)+马唐(6.9%)+莎草(10%)+马齿苋(12.7%)+苘麻(16.5%)。对花生安全性试验于 1997 年在郑州郊区进行,设吡乳混剂用量(ai): 27.0、54.0、108.0 g/hm²,人工拔草,清水对照共 5 个处理,分别在花生的 2、4、8、16 个复叶期及开花期喷药处理。施药后对花生的开花时期,果针数量,长势及产量进行调查记录。

1.3 分析方法

仪器: LC-10A 高效液相色谱仪,150×3.9 mm(id)不锈钢柱,内装 Ib-sil. C₁₈ 填充物,5 μm。可调波长紫外检测器,50 μl 微量进样器。

试剂: 吡氟氯禾灵标样(已知含量≥98%, m/m), 乳氟禾草灵标样(已知含量≥96%, m/m), 甲醇(色谱级)。

方法: 首先进行定性分析,然后用外标法进行定量分析。

1.4 混剂理化稳定性实验

选用适当混合有机溶剂,溶解两种原药后,加入适当乳化剂,然后熔封入安培瓶中,在 54±2℃恒温箱中贮存 14 d,再与热贮前样品的外观、有效成份含量比较,求分解率。

$$\text{分解率}(\%) = \frac{\text{热贮前含量} - \text{热贮后含量}}{\text{热贮前含量}} \times 100$$

按照 GB1603—79(89)^[1]规定方法进行乳剂稳定性测定。

2 结果与分析

2.1 室内毒力测定

2.1.1 ED₅₀测定 毒力测定结果列于表 2。

表 2 ED₅₀测定结果

药 剂	回归方程	相关系数	ED ₅₀ (g/hm ²)
10.8%吡氟氯禾灵	$Y = -2.5231 + 5.7168X$	0.9935	20.70
24%乳氟禾草灵	$Y = -2.7595 + 4.2418X$	0.9940	67.50
吡·乳配方 A	$Y = 4.4814 + 0.4649X$	0.9200	13.05
吡·乳配方 B	$Y = 4.4349 + 0.5263X$	0.9996	11.85
吡·乳配方 C	$Y = 0.8849 + 3.3750X$	0.9948	17.10
吡·乳配方 D	$Y = -2.3170 + 4.8835X$	0.9969	31.50
吡·乳配方 E	$Y = -1.2840 + 3.7782X$	0.9903	46.05

2.1.2 吡·乳混剂最佳配方及共毒系数 由图 1 可以看出,吡氟氯禾灵+乳氟禾草灵混配的 5 个配方(A、B、C、D、E)的 ED₅₀均在等效线 GH 的下方,说明两者混配有增效作用。向混剂增效作用等效线引斜率为-1 的切线 JK,切点为 F(3.50, 5.50),则 F 点即为两者混配用药量最低的最佳配比,即吡氟氯禾灵:乳氟禾草灵(有效成分之比)=5.50:3.50,若将这个混剂加工成 6%乳油,则两者所需有效成份含量分别为吡氟氯禾灵 3.67%,乳氟禾草灵 2.33%。过 O、F 两点作直线,交 GH 于 I(11.00, 17.25),则共毒系数 $K = OI/OF = 3.14 > 1$,也说明具有显著增效作用。

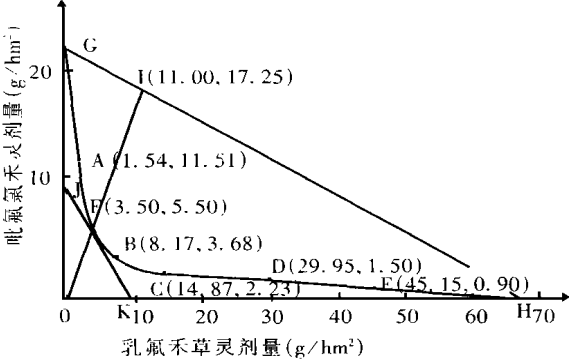


图 1 吡氟氯禾灵与乳氟禾草灵混剂最佳配方

2.2 田间药效试验

2.2.1 杀草谱、最佳施药时期、最佳用药量

及对花生的安全性 河南、山东两省两年的试验结果证明,6%吡·乳乳油的杀草谱为:单子叶杂草有马唐、牛筋草、旱稗草、狗尾草等,双子叶杂草有马齿苋、铁苋、苘麻、野苋等,对莎草,牵牛花等抗性较强的难治杂草具有强烈的抑制作用。最佳施药期:杂草 3~5 叶期,花生出苗后到开花前。最佳用药量(ai)54 g/hm²(对水 450 g/hm²)。对花生安全性:花生出苗后至开花前使用均安全,最大安全使用剂量极限(ai)108 g/hm²,高剂量、天气干旱、气温较高时,会使花生叶片出现灼烧斑点,约 2 周后恢复,不会造成减产。

2.2.2 药效 山东省和河南省两地两年的试验结论是:6%吡·乳乳油在花生田苗后茎叶处理,对双子叶杂草为主,单子叶杂草为辅的杂草群落型田块,或双子叶杂草为主,单子叶杂草为辅的田块除草效果均很好,在(ai)54 g/hm² 剂量下施药后 40 d,平均株防效 93.1%~93.3%,

鲜重防效 92.1%~94.8%, 而且对花生安全, 最高用药量极限为(ai)108 g/hm²(见表 3)。

表 3 6%吡·乳乳油防除花生田杂草施药 40 d 后效果

处 理 (ai) (g/ hm ²)	山 东				河 南			
	杂草总株数 (株/ m ²)	株防效 (%)	鲜草重 (g/ m ²)	较对照减少 (%)	残存单、双子叶草株数 (株/ m ²)	株防效 (%)	残存单、双子叶草鲜重 (g/ m ²)	较对照减少 (%)
6%吡·乳乳油 27	52.4	77.4c	194.5	81.6b	159.25	61.9b	110.75	86.9b
6%吡·乳乳油 54	16.1	93.1a	83.8	92.1a	28.00	93.3a	43.25	94.8a
6%吡·乳乳油 108	10.8	95.4a	34.5	96.7a	16.00	96.2a	18.00	97.9a
10.8 盖草能乳油 40.5	65.5	71.8d	241.5	77.1c	153.00	63.4c	300.25	64.5c
24%克阔乐乳油 90	29.3	87.4b	183.3	82.6b	277.75	33.6b	446.50	47.2d
人工锄草	21.4	90.4b	161.4	84.7b	100.25	76.1b	162.50	80.8b
清水对照	223.3	—	1055.0	—	418.00	—	845.00	—

2.3 分析方法

2.3.1 色谱条件 流动相: 甲醇:水=7:3 混合液; 流量: 0.8 mL/min; 柱温: 室温; 检测波长: 280 nm; 进样体积: 20 μL; 保留时间(min): 吡氟氯禾灵 7.07, 乳氟禾草灵 8.53。

2.3.2 色谱图 本方法测得回收率和变异系数依次为: 吡氟氯禾灵 99.95%, 1.5%; 乳氟禾草灵: 100.06%, 2.2% (见图 2—A, B, C)。

2.4 制剂稳定性

吡氟氯禾灵与乳氟禾草灵混用后在 54±2℃恒温箱中热贮 14 d, 混剂物理性状合格。有效成份分解率(%)均小于 5%, 达国家标准(表 4)。

3 讨论

在除草剂的混配技术研究中, 苏少泉曾提出, 除草剂混配应该遵循物理亲合性, 杀草谱和作用部位的不一致性^[2]。笔者认为加上化学稳定性及对作物安全性, 可以作为除草剂复配技术的总法则。因为, 除草剂的物理亲合性和化学稳定性是决定能否加工成一个合格混剂品种, 建立其分析及企业标准的依据; 杀草谱的差异是决定混剂能否扩大杀草谱的条件; 而作用部位的不同, 是单剂之间相互增效的生化基础; 混剂对作物安全与否, 是决定能否运用于生产的基本条件。因此, 只有具备了上述 5 个基本条件, 才能有可能考虑相互复配, 缺少其一, 都不可能做成一种严格的复配品种或者在生产中没有意义。

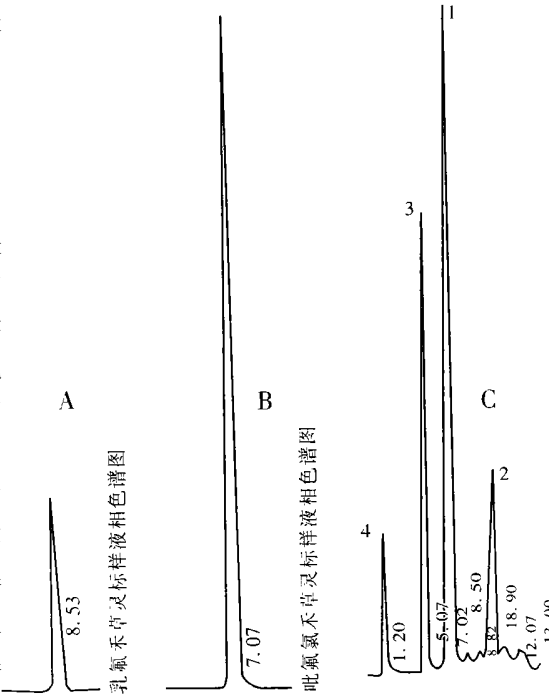


图 2 吡氟氯禾灵+乳氟禾草灵液相色谱图
1 吡氟氯禾灵; 2 乳氟禾草灵; 3、4 杂质峰。

表4 6%吡·乳乳油热贮稳定性数据

重复	热贮前含量(%, m/ m)		热贮 14 d 后含量(%, m/ m)		有效成份解率(%)		乳液稳定性
	吡氟氯禾灵	乳氟禾草灵	吡氟氯禾灵	乳氟禾草灵	吡氟氯禾灵	乳氟禾草灵	
1	3.69	2.36	3.61	2.29	2.21	2.86	合格
2	3.68	2.35	3.60	2.26	2.09	3.87	合格
3	3.67	2.34	3.58	2.25	2.35	3.93	合格
4	3.69	2.37	3.60	2.30	2.34	2.78	合格
5	3.65	2.35	3.55	2.27	2.79	3.39	合格
平均	3.68	2.35	3.59	2.27	2.34	3.37	

除草剂复配研究中,首先应当考虑的是相互增效的生化基础,这样才能避免筛选单剂时的盲目性,减少工作量,如果两种或多种单剂之间没有相互增效的生化基础,可以不必考虑它们之间复配的可能性。因此,在复配之前,首先应当进行文献检索或试验,初步确定单剂对杂草的生化作用部位,在确定两种或多种单剂作用部位不同时,再进行深入研究,以吡氟氯禾灵与乳氟禾草灵复配为例。文献表明^[3,4],吡氟氯禾灵主要用于防治农田禾本科杂草,抑制敏感植物叶绿体中乙酰辅酶A羧基酶的活性,从而阻止脂肪酸的生物合成。乳氟禾草灵主要用于防治农田阔叶杂草,是敏感植物原卟啉氧化酶的严重抑制剂,原卟啉氧化酶催化叶绿素生物合成途径中原卟啉向原卟啉IX的氧化,原卟啉IX是一种瞬变态代谢产物,是显著引起组织中脂类过氧化的光敏剂,在植物组织中不积累,它是血红素前体物质及叶绿素早期前体物质的一种中间产物。在除草剂作用下,原卟啉IX积累,其积累量与毒性水平显著正相关,随着原卟啉增加,脱植叶绿素下降,最终造成脂类过氧化,导致膜破坏,造成细胞渗漏。

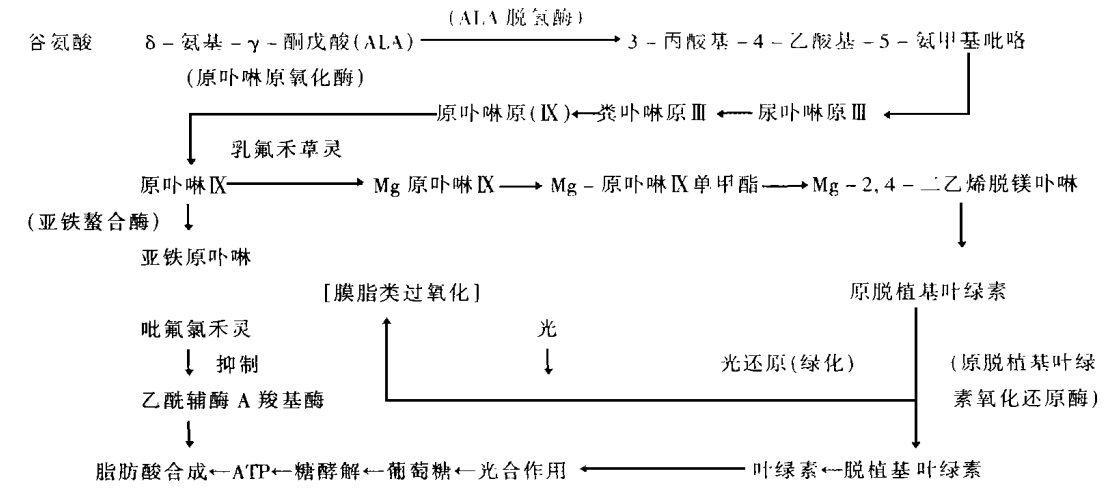


图3 乳氟禾草灵及吡氟氯禾灵增效的作用机理

由此可见,吡氟氯禾灵和乳氟禾草灵复配增效的生化机理(见图3)在于:由于乳氟禾草灵抑制了杂草叶绿素的生物合成,从而导致光合作用不能正常进行,阻断了脂肪酸的生物合成途径中必须的能源来源ATP,使得脂肪酸生物合成受到更加严重的抑制,同时也间接说明,二者的增效作用主要来源于乳氟禾草灵。

笔者认为,在目前除草剂复配技术程序相对不太严格的情况下,起码应当做5个方面工作:①研究除草剂单剂之间相互增效的生化基础。②进行生物测定,证明增效作用,选出最佳

配方或最佳配方范围。③研究单剂有效成份之间的理化兼容性, 加工合格剂型, 建立分析方法, 进行热贮和冷贮稳定性实验。④进行田间试验, 研究对作物安全性、杀草效果、杀草谱、确定安全使用剂量及合适的施用时期。⑤建立企业标准, 组织登记及示范推广。这样才能真正的配出一种符合农业生产需要的合格品种。

等效线法在除草剂室内联合毒力测定中, 具有简便、准确、操作性强的优点, 在一般生测室均可开展工作, 可以作为除草剂混配研究及生产中一种常规方法加以推广。

参考文献

- [1] 化工部化学工业标准汇编(农药版)[M]. 北京: 中国标准出版社, 1995. 11—12
- [2] 苏少泉. 除草剂的发展及其前景[J]. 农药译丛, 1989, 11(1): 2—13.
- [3] 苏少泉. 需光性除草剂作用机制与新品种开发[J]. 农药译丛, 1991, 13(2): 39—43.
- [4] 马场正纪. 抑制营养代谢型除草剂[J]. 农药译丛, 1991, 13(2): 26—28.

Studies on Complex Technique of Haloxyfop and Lactofen

SHANG Jia-yan, AI Guo-min, WANG Lan-zhi, ZHANG Yu-ju, WANG Heng-liang

(Institute of Plant Protection, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002)

Abstract: Complexing with haloxyfop and Lactofen had synergy to weeds had been demonstrated and the best complex rate was found out by indoor unit toxicity test. The mixture of haloxyfop and Lactofen with good controlling effect to weeds was tested and verified and the suitable compound applying dosage and the spraying periods and the controlling range to weeds were looked out by field trials for two years in two provinces. The mixture's analysis method was established by high liquid chromatography. The physical affinity and the chemical stability of haloxyfop and lactofen were proved by heat storage experiment at $54 \pm 2^{\circ}\text{C}$ for two weeks.

Key words: Haloxyfop; Lactofen; Complex technique