

两种农药悬乳剂的配制及应用

卢向阳 卢盛林

(北京农林科学院植物保护研究所, 北京 100081)

巨修练

(北京农业大学应用化学系, 北京 100094)

摘 要 采用湿磨法, 选用适量的两种表面活性剂、增稠剂、防冻剂等分别制成 48% 乙草胺·莠去津悬乳剂和 48% 丁草胺·莠去津悬乳剂, 可解决用同类药剂配制可湿性粉剂含量低的问题, 而且其物理和应用性能优于可湿性粉剂和悬浮剂。田间试验表明, 两种悬乳剂对夏玉米地主要杂草——马唐的防除效果优于莠去津单用, 残留量符合标准。

关键词 除草剂混用 莠去津 乙草胺 丁草胺

在农药混剂配制中, 如果一种农药原药为不溶于水也不溶于有机溶剂的固体原药(原粉), 而另一种为不溶于水的油状液体(原油)时, 过去常常加工成可湿性粉剂。但所加工的可湿性粉剂的有效成分含量往往达不到要求, 原因是用油状原药加工可湿性粉剂, 容易超过所用载体的饱和吸附容量, 一旦超过载体饱和吸附容量, 制剂就会发生粘滞现象。而采用大量添加吸附容量大的白炭黑来提高制剂含量, 药剂成本就会大幅度提高。此外, 可湿性粉剂还存在悬浮率差, 加工中粉尘污染大等缺陷。因此, 研究与采用新的农药剂型来克服上述问题十分必要。本文以玉米地杂草防除中的实际问题来进行探讨。

莠去津(atrazine, 简称莠)是一种选择性除草剂, 对玉米地多种杂草有良好的防除效果。不足的是在常规剂量(1.2 kg ai/hm^2)下对后茬小麦、大豆等作物容易产生残留药害, 对玉米地主要杂草——马唐[*Digitaria sanguinalis* (L.)]防除效果较差; 相反, 乙草胺(acetochlor, 简称乙)与丁草胺(butachlor, 简称丁)对马唐等禾本科杂草有良好的防除效果, 且残留期短, 对后茬作物无毒害作用。将乙草胺、丁草胺分别与莠去津配制使用, 不但可以降低莠去津的用药量, 避免对后茬作物的药害, 而且还可以提高对马唐的防除作用。但莠去津原药为不溶于水, 亦难溶于有机溶剂的固体原药, 而乙草胺和丁草胺原药为不溶于水的油状液体。经试验, 用可湿性粉剂来加工乙莠或丁莠混剂, 有效成份总含量达不到 15%。但采用新的农药剂型——悬乳剂(Suspoemulsions)来配制则十分理想。

悬乳剂常以水作载体, 不溶于水的固体原药以悬浮形式分散于介质中, 而不溶于水的油状液体则以乳状液形式分散于介质中, 形成悬浮液(固体/液体)和乳状液(液体/液体)混合物的

分散体,其主要组成成分为有效成分(可同时配制 2~4 种)、表面活性剂、防冻剂、增稠剂和水等。它的性能和外观类似于悬浮剂,兼有可湿性粉剂、乳油两种剂型的优点,比乳油(需有机溶剂 30%~75%)使用较少或几乎不用有机溶剂,在加水稀释使用时悬浮性能比可湿性粉剂好,其使用方法与可湿性粉剂、乳油一样均可作喷雾使用,不必象桶混制剂那样在田间现场配制,或象单剂那样常需对作物多次喷药。

1 材料和方法

1.1 实验材料及仪器

87%莠去津原药(河北宣化农药厂);72%乙草胺原油(辽宁大连农药厂);86%丁草胺原油(吉林农药厂);表面活性剂 I~IV 号;增稠剂;防冻剂等。

QZM-1 型锥形磨;显微镜(具校准的接目测微尺);NDJ-1 型旋转式粘度计;酸度计;气相色谱仪(带 FID 检测器)等。

1.2 配比及加工方法

1.2.1 两种悬乳剂原料配比(按重量)见表 1。

表 1 两种悬乳剂的原料及配比

原 材 料	48%乙莠悬乳剂	48%丁莠悬乳剂
原 药	乙草胺原油 22.2 莠去津原粉 36.8	丁草胺原油 22.1 莠去津原粉 33.3
表面活性剂	I, 2.5 II, 2.5	II, 2.5 IV, 2.5
增稠剂	1	1
防冻剂	2	2
水	33.0	36.6

1.2.2 48%乙莠悬乳剂和 48%丁莠悬乳剂的配制 先将莠去津块状原药烘干或风干,用粉碎机或手工研磨至 40~60 目备用。然后取一非金属容器,按表 1 配比(根据有关试验确定)称量好各种原料,经初步搅拌均匀后置入锥形磨研磨,调节细度控制螺丝,使物料流量适当,研磨 3~4 遍即为所要配制的悬乳剂。

1.2.3 表面活性剂的选择 一种质量好的悬乳剂应具有:高含量,低粘度,高稳定性和稀释时具有较佳的分散性。要达到上述目的,配制悬乳剂时表面活性剂的选择是一个至关重要的因素。不合适的表面活性剂会使所配制的制剂发生聚结、粘度过大、分散性差、悬浮性与乳化性差等不良现象。

由于悬乳剂是由不溶于水的固体原药、原油和水等组成,因此所选用的表面活性剂应同时具有良好的湿润、分散、乳化功能。非离子表面活性剂比较最能满足上述要求,但它还需与阴离子表面活性剂混合使用。如果单用非离子表面活性剂,制剂稳定性虽好,但自行分散性不佳;单用阴离子表面活性剂则用量很大亦不经济。具体选用哪两种表面活性剂不但要有一定理论知

识,而且也要有经验和技術。

2 主要物理性能及分析方法

2.1 細度、粘度、分散介质与沉降

悬乳剂的物理性能有许多方面类似于悬浮剂,具有胶体性质,沉降规律符合 Stokes 方程^[5]: $V = \frac{2g(d_2 - d_1)r^2}{9\eta}$,沉降速度与粒子的比重 d_2 和分散介质比重 d_1 之差、颗粒半径 r 成正比,与粘度 η 成反比。即要使沉降速度 V 小, $d_2 - d_1$ 及 r 要小,粘度 η 要大。但颗粒半径也不能过小,过小会使颗粒间引力显著加大,分散相的稳定遭到破坏,导致絮凝。一般粒径取 $3 \sim 5 \mu m$ 即可。粘度也不可过大,粘度过大,不但自行分散性变差,而且制剂也难于加工和使用,一般控制在 $1000 \sim 5000 mPa \cdot s$ 比较适宜。对于 $d_2 - d_1$ 来说,采用比重大于水的原油配制的悬乳剂,其制剂的贮藏物理稳定性优于悬浮剂,这是由于悬乳剂分散介质不但含有水,而且也含有比重大于水的油状原药,与仅以水为介质的悬浮剂相比, d_1 值增大, $d_2 - d_1$ 值变小。从而,在其他条件不变的情况下,降低了制剂中颗粒的沉降速度。经我们对两种悬乳剂和 40%莠去津悬浮剂的粘度、介质比重及析水量的测定,证实了上述观点。在悬浮剂粘度大于悬乳剂的情况下,后者的析水量反而比前者小,物理稳定性好,存放一年后不结块(见表 2)。

2.2 粘度与分散

悬乳剂的粘度与物理稳定性呈正相关,而与稀释时自行分散性呈负相关。好的悬乳剂 1 ml 倒入水中应呈蘑菇云状翻腾下散, $1 \sim 2 min$ 内在 200ml 水中自行扩散均匀。粘度过小,虽然分散性好,但制剂易分层;粘度过高,虽可提高制剂的稳定性,减少析水量,但往往会使自行分散性变差,在制剂加工时引起砂磨机阻塞,在使用时也难于从罐内倾出。因此,适宜的粘度十分重要。选择使用多糖类物质和如黄原胶、天然大分子胶、木质素、羧甲基纤维素、羧甲基淀粉、聚乙烯醇等高分子增稠剂及二甘醇等粘度降低剂调节粘度是十分必要的。

2.3 悬浮率

悬浮率是衡量悬乳剂质量的一个重要指标,测定方法大致与可湿性粉剂相同,可参照 CIPAC(国际农药分析协作委员会)手册 1A 卷 MT₁₅水分散性粉剂的悬浮率的测定^[3]。取试样 1 g(准确至 0.2mg)于 250ml 具塞量筒中,加入标准硬水(342×10^{-6} , Ca : Mg = 80 : 20)至 250ml,在 1min 内量筒颠倒 30 次,然后将量筒放入 $30 \pm 1^\circ C$ 恒温水浴中 30min,用吸液管吸去 225ml 悬浮液。将剩余的悬浮液摇匀,用移液管吸取 1/5 置于 50ml 容量瓶中,用丙酮+甲醇(2 : 1)定容,再用气相色谱法分析其有效成分含量^[1,2]。

悬浮率(%) = $10/9 \times 100(C - Q)/C$ 。

式中: C—称取样品中有效成分的重量; Q—留在量筒的 25ml 悬浮液中有效成分的重量。

测试重复 2 次,取其平均值。经测定,48%乙莠悬乳剂有效成分悬浮率分别为 100.0%和 99.7%;48%丁莠悬乳剂悬浮率为 94.0%和 92.0%。由此可见,所研制的两种悬浮剂的悬浮率与悬浮剂相当,而明显高于可湿性粉剂(一般为 $50 \sim 80\%$ ^[6])。

两种悬乳剂的主要物理性能见表 2。

表 2 两种悬浮剂的主要物理性能

物理性能指标	48%乙莠悬浮剂	48%丁莠悬乳剂	40%莠去津悬浮剂*
外观	白色粘稠液体	浅棕色粘稠液体	白色粘稠液体
有效含量(%)	48	48	40
比重(20℃)	1.1084	1.0990	1.1164
粒径(μm)	3~5	3~5	3~5
pH	6.87	6.62	6.14
介质比重(30℃)	乙草胺原油,1.1070 水,0.9964	丁草胺原油,1.0516 水,0.9964	水,0.9964
粘度(mPa·s)	950	1070	2140
析水量(室温,60天)	0.48%	0.60%	1.20%
悬浮、乳化性(1/1000)	2h后仍为均一体	2h后仍为均一体	2h后仍为均一体
分散性	在水中能自动分散	在水中能自动分散	在水中能自动分散
沉淀状况(室温,1年)	不结块,能摇匀	不结块,能摇匀	结块坚硬,不能摇匀

* 40%莠去津悬浮剂在此作为两种悬乳剂的对照药剂。

3 化学稳定性

将悬乳剂样品用玻璃注射器装于 10ml 玻璃安瓿瓶中,封口密闭,在 54±2℃ 恒温箱中贮存两周,以-5℃ 冷贮作为对照,各做两个重复。两周后分别准确称取约 0.5g(精确至 0.2mg)样品,分别用丙酮+甲醇(2:1)定容至 50ml,然后用气相色谱仪分析其有效成分分解率^[1,2]。经分析,48%乙莠悬浮剂有效成分分解率分别为 2.42%和 1.88%;48%丁莠悬乳剂有效成分分解率分别为 4.27%和 1.41%。分解率均小于 5%,说明制剂中两种有效成分的分解率均在允许范围以内。

4 田间药效试验、残留测定及结果分析

4.1 田间药效试验

1992~1993 年我们在北京、河北等地对两种悬乳剂进行了多点试验,现选择有代表性的两点作一介绍。试验分别在北京通县胡各庄乡和大兴县北臧乡夏玉米地进行,土壤质地为轻壤土,有机质含量 1.60%~1.65%,玉米品种分别为掖单 4 号和农大 60,小区面积为 30m²,4 次重复,随机排列。每公顷药剂加水 450L,于玉米播后苗前用工农-16 型喷雾器喷施,药后 15 天考察杂草株防效,药后 30 天考察杂草鲜重防效,结果见表 3。

从表 3 可见,在北京地区 48%乙莠悬乳剂适宜剂量为 1.88kg/hm²,48%丁莠悬乳剂为 2.25kg/hm²,其对马唐的防除效果明显高于 40%莠去津悬浮剂 3.00kg/hm²。同时,两种悬乳剂对双子叶杂草也有良好的防效,对玉米安全。

表 3 两种悬乳剂田间药效试验结果

药剂 种类	剂量 (kg/hm ²)	北京通县胡各庄乡								北京大兴县北臧乡							
		马 唐				双子叶杂草				马 唐				双子叶杂草			
		株 /m ²	防 效 (%)	g/m ²	防 效 (%)	株 /m ²	防 效 (%)	g/m ²	防 效 (%)	株 /m ²	防 效 (%)	g/m ²	防 效 (%)	株 /m ²	防 效 (%)	g/m ²	防 效 (%)
48%丁莠悬乳剂	1.88	9	88.0	48.9	79.6	10	95.8	16.8	85.4	13	93.1	4.9	98.8	0	100	0	100
	2.25	3	96.0	23.4	90.2	7	97.1	8.6	93.5	6	96.8	3.8	99.2	0	100	0	100
	2.63	0	100	18.0	92.5	4	98.3	2.2	98.1	1	99.5	1.9	99.6	0	100	0	100
48%乙莠悬乳剂	1.50	9	88.0	36.9	84.6	24	90.0	18.4	84.0	11	94.2	2.3	99.5	0	100	0	100
	1.88	3	96.0	24.0	91.0	7	97.1	8.6	92.5	5	97.4	1.5	99.7	0	100	0	100
	2.25	0	100	1.8	99.2	6	95.7	5.1	95.6	2	98.9	0.7	99.8	0	100	0	100
40%莠去津	3.00	22	70.5	67.0	72.0	0	100	0	100	58.6	69.0	114.5	75.0	0	100	0	100
对照	不施药	75		239.4		239		115		189		458		52.4		117.3	

4.2 残留测定

在北京通县胡各庄乡夏玉米地喷施 48%乙莠悬乳剂(1.88kg/hm²)和 48%丁莠悬乳剂(2.25kg/hm²)90 天后,随机选取 3 点,每点 0.11m²,取 0~15cm 表层土样混匀后,用甲醇提取其中莠去津,再用气相色谱法测定^[1,2]。分析结果是:前者莠去津平均残留量为 0.0435×10⁻⁶,后者莠去津平均残留量为 0.0567×10⁻⁶,均低于国际上所规定的莠去津土壤残留量标准(0.10×10⁻⁶)。在这一残留水平下不会影响后茬小麦的萌发与生长^[4]。

5 结论与讨论

48%乙草胺·莠去津悬乳剂和 48%丁草胺·莠去津悬乳剂具有含量高、化学稳定性好、节省有机溶剂、加工过程简单、易于生产、无粉尘污染、在水中能分散为均一液体、悬浮性好等优点。尤其是其分散介质含有比重大于水的农药原油,提高了制剂的物理稳定性,产品贮存一年后不结块,经摇动后仍能形成均匀的悬浮乳状液,明显优于易结块的莠去津悬浮剂。

48%乙莠、丁莠悬乳剂使用的适宜剂量分别为 1.88kg/hm² 和 2.25kg/hm²,适宜于玉米播后苗前作土壤处理剂使用。两种悬乳剂均可提高对主要杂草——马唐的防效,同时防除一年生单、双子叶杂草,降低莠去津单位面积用药量,有效地避免其残留对后茬小麦的毒害作用。

参 考 文 献

- 1 卢向阳,卢盛林,高宣德等.阿特拉津和乙草胺悬乳剂的两种定量分析方法研究.农药,1993(2):30~31
- 2 卢向阳,卢盛林,高宣德等.除草灵悬乳剂的定量分析方法.北京农业科学,1993(增刊):15~17
- 3 沈阳化工研究院情报室编译.农药原药和制剂分析(国际农药分析协作委员会,CIPAC 手册 1A 卷).沈阳化工研究院国内印刷发行,1984,395~398
- 4 张殿京.莠去津应用技术的进展.天津农业科学,1990(1):13~14
- 5 沈钟,王果庭.胶体与表面化学.北京:化学工业出版社,1991,24~25
- 6 蒋志坚,马毓龙.农药加工丛书—可湿性粉剂.北京:化学工业出版社,1991,421~433
- 7 Mulqueen PJ et al. 农药悬乳剂的新进展.农药译丛,1993,15(3):44~49

- 8 Behren R. Weed Control in US Maize. 1979, 38~45
- 9 Belavadi VK. Roles of surface active agent in peiticide formulation. Renpap Gazette, 1991, 1(1): 27~31

A Study on Preparation and Application of Two Pesticide Suspoemulsions

Lu Xiangyang

Lu Shenglin

(Institute of Plant Protection, Beijing Municipal Academy of
Agricultural and Forestry Sciences, Beijing 100081)

Ju Xiulian

(Department of Applied Chemistry, Beijing Agricultural University, Beijing)

Abstract Described in this paper is the right dosage of surface active agents, sticking agents, anti-frostbite agents used in the preparation of two suspoemulsions containing 48% mixture of atrazine and butachlor or acetochlor through the wet grind method. The formulation increased the content of active ingredients in the two preparations. Their physical properties and application performances were better than those of the corresponding wettable powders and suspension concentrate. The results of field experiments indicated that the application of the two suspoemulsions exercised better control over *Digitaria sanguinalis*, a main weed in summer corn fields, than the single application of atrazine. Their atrazine residues conformed with the standards.

Key words: Herbicide mixture; Atrazine; Acetochlor; Butachlor