

⑧ 213-215, 223

麦田广谱除草剂 40%野草净水基微乳剂的研究

刘源发¹⁾ 孙晓红²⁾ 杨玉仓³⁾ 郭治安⁴⁾ 陈 邦¹⁾(1)西北大学农药研究与开发中心,710069,西安;2)陕西省化学研究所,710069,西安;
3)陕西省农药管理检定所,710003,西安;4)西北大学化学系,710069,西安;第一作者 65岁,男,教授)**A 摘要** 报道了40%野草净水基微乳剂及其制备方法,并对其药效,性能和急性毒性等进行了试验、测试。**关键词** 野草净;水基微乳剂;除草剂**分类号** S482.41

麦田,

新农药的创制,新剂型(特别是复配剂型)的研究是我国当前和一段时间内农药研究的重点。微乳剂是农药剂型研究的方向之一,即以水作主要溶剂,不用或用少量有机溶剂(高级醇),采用特定的方法,将水—表面活性剂—原药(油)三元体系配成极细微粒稳定的透明乳剂。

我国麦田种植区域广,面积大,杂草危害严重,麦田杂草大多是野燕麦和阔叶杂草混生,通常用燕麦枯或燕麦畏防除野燕麦,用2,4-D酯等防除阔叶杂草,既费工、费时,也增加了生产成本。对此,文献1~3报道了燕麦枯与2,4-D酯桶混“Tank mix”使用的办法,即现混现用。也有燕麦枯和2,4-D酯二者混用时会产生拮抗作用的报道^[4]。

我们根据文献5的报道,并加以改进,研究成功40%野草净水基微乳剂。实验证明,其各项性能均达到乳剂的要求,田间药效试验表明,40%野草净水基微乳剂不仅除草谱广、使用安全,而且增产效果显著。

1 实验部分

1.1 主要原料及规格

燕麦枯,96%工业原粉(自制);2,4-D酯(简称DE),含量约99%(自制)(DE=C₁~C₈醇与2,4-二氯苯氧乙酸生成的酯);乳化剂,工业品(C₄~C₈烷基酚聚氧乙烯醚);助剂,C.P.;助溶剂,C.P.(C₄~C₈醇类);聚乙二醇(简称PEG),C.P.(M=400~4000)。

1.2 40%野草净水基微乳剂的制备

将DE,乳化剂相互充分混合后,在剧烈搅拌下,慢慢加入到预先配好的燕麦枯水溶液中,得一混浊的稠状液,再加入适量助溶剂,即成一透明液体,并加入所需量的PEG,最后加入余量的水,总有效物含量40%。

1.3 40%野草净水基微乳剂性能测定

1.3.1 外观 均相浅黄色透明稠状液体,无可见悬浮物或沉淀。样品存放一年以上仍无变化。

1.3.2 乳化分散性 按文献6方法进行。40%野草净水基微乳剂在水中能迅速自然均匀分散,呈带有

• 陕西省自然科学基金资助课题

收稿日期:1996-01-31

蓝色荧光的乳白色溶液,符合一级标准。

1.3.3 乳化稳定性 按文献 7 测定方法进行。40%野草净水基微乳剂在水中形成的乳液无浮油、沉油和沉淀析出,乳化稳定性合格。将此乳剂在室温下放置一年(1994-05~1995-05)仍无浮油、沉油和沉淀析出。

1.3.4 热贮藏试验 将 40%野草净水基微乳剂各 50 mL 分别密封在 14 个具塞锥形瓶中,放置在 $54 \pm 1^\circ\text{C}$ 烘箱中,每隔 2 d 取出 2 个样品,室温放置,然后与对照样品一并用高效液相色谱分析有效物含量(允许分析误差为 $\pm 1\%$),结果见附表。

附表 热贮藏稳定性试验结果

Tab. The Results of Heat Storage Stability Test

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	对照样野草净
燕麦枯含量/%	25.6	25.7	27.7	26.3	26.9	27.4	27.2	25.2
DE 含量/%	15.4	15.7	16.1	15.2	15.7	15.7	15.7	15.1

燕麦枯标样含量为 99.5%

由附表可见,40%野草净水基微乳剂中两个有效成分的热贮藏稳定性均好。

1.3.5 冷贮存试验 按文献 6 方法进行。将 50 mL 40%野草净水基微乳剂原液样品冷却到 0°C ,在 0°C 条件下,慢慢搅拌 1 h,无固体物或油状物析出,说明冷贮存性合格。

另将上述样品在 $0 \pm 1^\circ\text{C}$ 贮存 7 d,无分层,不析出固体。在试验中观察到,当体系温度降至 -10°C 时,乳剂有分层现象,并析出少量结晶。当再将体系温度恢复到 0°C 以上时,乳剂自动恢复到均相透明状。

1.3.6 接触角(θ)的测定 用 JJC-1 型接触角测量仪(长春第 5 光学仪器厂),石蜡涂片。按文献 8 方法进行,将所测样品用水稀释 100 倍进行测定,蒸馏水作对比,测得的 θ 值分别为:

野草净	燕麦枯水剂	2,4-D 酯乳油	蒸馏水
33.0°	47.9°	50.5°	106.5°

1.4 40%野草净水基微乳剂急性毒性试验

经陕西省卫生防疫站测定,40%野草净水基微乳剂急性口服 LD_{50} (小鼠)雌雄均为 126 mg/kg,属中等毒性。

1.5 40%野草净水基微乳剂田间药效试验

田间药效由陕西省农药管理检定所进行试验,以 40%燕麦枯水剂和 72% 2,4-D 丁酯乳油做对照。结果表明,对野燕麦的防除效果:40%野草净水基微乳剂的效果高于专用于防除麦田野燕麦的 40%燕麦枯水剂;对阔叶杂草的鲜重防效:40%野草净水基微乳剂效果好于 72% 2,4-D 丁酯乳油;增产效果:40%野草净水基微乳剂增产率为 20.47%,40%燕麦枯水剂增产率为 8.64%,72% 2,4-D 丁酯乳油增产率仅为 3.4%。

2 结果与讨论

2.1 配方中有效成分含量的确定

农药剂型中有效成分的含量对此剂型的性能、使用和成本有着很大的关系。文献 9 报道微乳剂中乳化剂的用量大,例如:欲将 10%的油组分微乳化,需加入 20%的乳化剂,一般是其他乳油所需量的两倍以上,因此,该制剂中有效成分含量受到限制。我们根据燕麦枯在水中的溶解度、燕麦枯和 DE 混用时的相对比例等因素,试验成功加入适当的助剂,当乳化剂含量在 15%~25%时,可配制成含有较高有效成分的 40%野草净水基微乳剂,燕麦枯和 DE 的比例为 1:0.35~1。

2.2 乳化剂的选择

燕麦枯是一种季铵盐,因而不能使用离子型乳化剂,因为这些乳化剂可产生盐析作用,或与燕麦枯相互作用,降低燕麦枯的溶解度及药效;配方中的DE在酸或碱性条件下会发生水解作用,由于离子型乳化剂本身具有一定的酸碱性,因而在水介质中易使DE产生水解,不稳定,降低互溶性、降低药效。因此选择非离子型乳化剂最为理想。

对常用的几种非离子型乳化剂的乳化性能、接触角等进行了测试,认为选用HLB值>13的C₁~C₉烷基酚聚氧乙烯醚为乳化剂为宜。

2.3 配方中助剂醇的选择

DE是复配剂型中的有效成分之一,虽然它也是比较稳定的,但在放置过程中,不可避免地会在一定程度上发生水解反应:



由于酯类比其酸类的活性要高,如适当增加R'OH的含量,可抑制酯的水解,使得乳剂的有效物含量基本保持不变。我们在配方中加入适当的醇,达到了预期目的,这点从40%野草净水基微乳剂的贮存稳定性结果可以得到验证。

2.4 助剂的作用

在配方中加入少量PEG助剂,既可作为防冻、消泡剂,又可作为表面活性剂,不但增宽贮存时对环境温度的适应范围,而且PEG可替代传统芳烃或二甲苯等溶剂,避免芳烃、二甲苯易燃、气味大、毒性高、刺激性强、污染环境、对植物产生药害等缺点。

2.5 接触角与制剂性能的关系

接触角是评价乳剂湿润、展着力的重要指标之一。药液的雾化程度(雾滴大小)和在受药作物表面的展着能力与药液的接触角(表面张力)有密切关系,接触角越小,即表面张力越小,在喷洒时容易形成较小雾滴(喷雾器的影响因素除外),同时在作物表面的展着性越好,作物吸收越好。从几种样品的接触角测试结果可以看出,40%野草净水基微乳剂的接触角比其他样品要小得多,说明复配微乳剂的展着润湿性能较单一剂型更优越。

2.6 最佳配方

经反复试验,选择出40%野草净水基微乳剂的最佳配方为:

燕麦枯/%	DE/%	乳化剂/%	(助剂、助溶剂、水)/%
20~30	20~10	15~25	余量至100

(含量均指有效物含量,以W/V%表示)

参 考 文 献

- 1 农业部农药检定所情报资料室. 浅谈除草剂的混用. 农药参考信息, 1995(4):25
- 2 张殿京, 陈仁霖. 农田杂草化学防除大全. 上海: 上海科技文献出版社, 1992. 545~547
- 3 Feeny Richard W. Herbicidal Combinations. U. S. Pat. Cl. 71-92; AOIN 9/22, US 4 170 464. 1979-10-09
- 4 Taylor H F, Loader M P. 混用除草剂防除野燕麦和阔叶杂草的研究. 王能武摘译. 农药译丛, 1986, 8(4):22~27
- 5 Ian Fitcher, Fareham. Herbicidal Aqueous Based Microemulsion Compositions. U. S. Pat. Cl. AOIN 43/48. US 4 995 900. 1991-02-26
- 6 华世豪, 邵维忠. 农药加工丛书: 乳油. 北京: 化学工业出版社, 1985. 80~81
- 7 化工部化工产品标准审查委员会. 农药标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 1991. 11
- 8 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984. 334~354
- 9 今井正芳. 农药新剂型. 齐振华编译. 农药译丛, 1991, 13(5):34~41
- 10 陈德化, 吉景颐, 黄建华. 在第七届国际农药化学会议上介绍的新化合物. 农药译丛, 1991, 13(5):5~10

责任编辑 时亚丽

(下转第223页)

责任编辑 时亚丽

Research on the Synthesis of Triazophos InsecticideSun Xiaohong¹⁾ Liu Yuanfa²⁾ Chen Bang²⁾

(1)Chemical Research Institute of Shaanxi Province, 710069, Xi'an;

2) Pesticide Research and Development Centre of Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract A new method of synthesis triazophos insecticide by phase transfer catalysis method is reported. Some important experimental factors, such as different catalyzators, different solvents, reaction temperatures, pH of the solution have been studied. Excellent synthetic conditions have been determined. The yield of the triazophos is high above 90%.

Key words insecticide; triazophos; phase transfer catalysis; synthesis; cocatalysis

(上接第215页)

Research on the Herbicidal Aqueous Based Microemulsion of 40% Ye Cao Jing Used in Wheat FieldLiu Yuanfa¹⁾ Sun Xiaohong²⁾ Yang Yucang³⁾ Guo Zhi'an⁴⁾ Chen Bang¹⁾

(1)Pesticide Research and Development Centre of Northwest University, 710069, Xi'an; 2) Chemical Research Institute of Shaanxi Province, 710069, Xi'an; 3)Institute for the Control of Agrochemicals Shaanxi Province, 710003, Xi'an; 4) Department of Chemistry ;Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract A new pesticide formulation of 40% Ye Cao Jing aqueous based microemulsion is reported. The preparation method, the property and the acute toxicity have been tested and determined.

Key words Ye Cao Jing; aqueous based microemulsion; herbicide

(上接第218页)

Test for the Controlling Weeds in Wheat Field of 40% Ye Cao Jing Aqueous Based MicroemulsionYang Yucang¹⁾ Sun Xiaohong²⁾ Liu Yuanfa³⁾Wang Xinru¹⁾ Li Zhiwen¹⁾ Yu Fuli¹⁾

(1)Institute for the Control of Agrochemicals Shaanxi Province, 710003, Xi'an; 2)Chemical Research Institute of Shaanxi Province, 710069, Xi'an; 3) Pesticide Research and Development Centre of Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract The field test showed that 40% Ye Cao Jing aqueous based microemulsion for the controlling wild oats and broadleaf weeds has better effect than the Yan Mai Ku (difenzoquat) and 2,4-D. This new formulation has many advantages, such as saving a lot of labour, saving time, etc. The effective dose for controlling wild oats and broadleaf weeds are 1 800g/hm² and 900~1 200g/hm².

Key words Ye Cao Jing; aqueous based microemulsion; wheat; herbicide