

◆ 研究与开发 ◆

乙羧·草铵膦微乳剂的研制及对非耕地杂草防效

宋伟杰¹, 杨中学¹, 魏伟¹, 王金信², 路福绥¹, 李培强^{1*}

(1. 山东农业大学 化学与材料科学学院, 山东泰安 271018 2. 山东农业大学 植物保护学院, 山东泰安 271018)

摘要:通过表面活性剂的筛选, 制备出20%乙羧·草铵膦微乳剂, 并将其应用于防除非耕地杂草。结果表明: 利用电荷屏蔽等界面手段制备的20%乙羧·草铵膦微乳剂性能良好, 其中SKCL-7和SKCL-19(质量比2:1)复配作为表面活性剂, SK-21为助表面活性剂, 表面活性剂总用量为35%。20%乙羧·草铵膦微乳剂速效性与持效性优于18%草铵膦水剂、10%乙羧氟草醚乳油和20%乙羧·草铵膦可分散油悬浮剂。

关键词:草铵膦; 乙羧氟草醚; 微乳剂; 制备; 非耕地杂草; 防效

中图分类号: TQ 450.6⁺²; TQ 450.2⁺⁶ 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2017.03.002

Preparation of Fluoroglycofen-ethyl + Glufosinate-ammonium ME and Its Control Effect on Weeds in Non-cultivated Land

SONG Wei-jie¹, YANG Zhong-xue¹, WEI Wei¹, WANG Jin-xin², LU Fu-sui¹, LI Pei-qiang^{1*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271018, China; 2. College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271018, China)

Abstract: Fluoroglycofen-ethyl + glufosinate-ammonium 20% ME was prepared by surfactants screening test, and the formulation applied to control weeds in non-cultivated land. The results showed that the ME had excellent properties. SKCL-7 and SKCL-19 with the mass ratio of 2 : 1 worked as the surfactants in the ME, SK-21 was selected as cosurfactant, and the total amount of the surfactants was 35%. Fluoroglycofen-ethyl + glufosinate-ammonium 20% ME exhibited better quick-acting and persistence efficacy, comparing with glufosinate-ammonium 18% AS, fluoroglycofen-ethyl 10% EC and fluoroglycofen-ethyl + glufosinate-ammonium 20% OD.

Key words: glufosinate-ammonium; fluoroglycofen-ethyl; ME; preparation; weed in non-cultivated land; control effect

百草枯是国内使用量比较大的除草剂产品, 然而随着其在国内的禁用, 草甘膦和草铵膦无疑成为目前国内市场上最具潜力替代百草枯的除草剂^[1-2]。其中, 草甘膦由于长期施用, 抗性也问题逐渐凸显, 并且草甘膦不能直接应用于玉米田除草, 这些成为其应用的主要短板。草铵膦在国内的使用时间较短, 尚未出现抗性, 其持效性好并且可以直接应用于玉米田除草, 这些优点无疑使得草铵膦成为下一个除草剂新星^[2]。草铵膦通过抑制谷氨酰胺合成酶(GS)的活性, 导致植物体内氮代谢紊乱, 造成叶绿

体解体, 破坏植物光合作用, 一般喷药4 d左右植物死亡^[3-4]。相对于百草枯, 草铵膦速效性差, 提高其速效性成为目前研究的热点。将草铵膦与乙羧氟草醚复配可以提高其速效性和持效性, 同时能够加强对阔叶杂草的防除效果, 且不影响下茬作物生长。

目前, 市场上草铵膦和乙羧氟草醚复配制剂的剂型以可分散油悬浮剂为主。这主要是因为草铵膦易溶于水, 在有机溶剂中溶解度低, 不适合做成乳油等制剂, 而乙羧氟草醚不溶于水, 易溶于有机溶剂。市场上乙羧·草铵膦可分散油悬浮剂在药效上

收稿日期: 2016-10-24

基金项目: 山东省科技发展计划项目(2013GZX20109)

作者简介: 宋伟杰(1990—)男, 山东省济宁市人, 硕士研究生。研究方向 物理化学。E-mail: zhemsjw@163.com

通讯作者: 李培强 副教授。研究方向 物理化学。E-mail: zhchem_carbon@outlook.com

要远高于草铵膦水剂或乙羧氟草醚乳油。由于乙羧氟草醚的引入,该复配剂在大田使用过程中对阔叶杂草的防除效果会异常明显,但其对节节麦(*Aegilops tauschii*)、马唐(*Digitaria sanguinalis*)、狗尾草(*Green bristlegrass*)等叶片表面具有纤毛或软毛结构的禾本科杂草防除效果稍差^[5]。除了草铵膦自身速效性差外,药剂很难有效铺展于叶片表面也是一个非常重要的原因。微乳剂是自发形成的热力学稳定体系,具有超低的表面张力,能够使药剂到达叶片表面并铺展、渗透。目前国内未见关于乙羧·草铵膦微乳剂的报道,主要是因为该体系属于高盐体系,由于离子带有电荷,造成离子之间的不稳定热运动,二者复配制成微乳剂的难度较大。本文通过电荷屏蔽等界面手段成功研制20%乙羧·草铵膦微乳剂(1%乙羧氟草醚+19%草铵膦),该微乳剂以水替代有机溶剂,降低了生产成本,减小对环境的危害^[6]。本文还研究了20%乙羧·草铵膦微乳剂对非耕地杂草的防除效果,为高盐体系微乳剂的制备提供了一定的理论借鉴,为草铵膦药效的充分表达提供了一个新的思路。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及仪器

95%草铵膦原药,浙江永农生物科学有限公司;94%乙羧氟草醚原药,佳木斯市悦乐农药有限公司。表面活性剂:壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)、蓖麻油聚氧乙烯醚(EL-20),江苏海安石油化工厂;脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-5)、十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227),菏泽天道生物科技有限公司;甜菜碱型两性表面活性剂(BS-12),临沂市绿森化工有限公司;双辛基二甲基氯化铵(D821),上海金山经纬化工有限公司;特殊结构两性咪唑啉类高分子表面活性剂(SKCL-7)、改性嵌段共聚醚类高分子表面活性剂(SKCL-19),泰安仕科诚隆科技有限公司。助表面活性剂:正丁醇、正戊醇、正己醇、SK-21(多元醇),泰安仕科诚隆科技有限公司。

10%乙羧氟草醚乳油,山东神星药业有限公司;18%草铵膦水剂,拜耳作物科学(中国)有限公司。20%乙羧·草铵膦可分散油悬浮剂(1%乙羧氟草醚+19%草铵膦),山东农业大学化学与材料科学学院制。

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市瑞力仪器设备有限公司;DP-AW-型表面张力仪,北京市大西洋仪器工程有限公司;JL-9200型激

光粒度分析仪,山东省济南微纳仪器有限公司;3WBS-16型背负式手动喷雾器,兰山区新波喷雾器厂;PHS-3C型pH计,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 微乳剂的制备

称取一定量的乙羧氟草醚按一定比例溶解于环己酮中,加入一定量的助溶剂,然后再加入一定比例的乳化剂,制得乙羧氟草醚溶液。取一定量的草铵膦,加入定量的去离子水,搅拌使之完全溶解,得到草铵膦溶液。快速搅拌下将制得的乙羧氟草醚溶液加入到草铵膦溶液中,得到乙羧·草铵膦微乳剂。

1.2.2 微乳剂性能检测

热贮、低温稳定性试验:取一定量微乳剂,在(54±2)℃恒温箱中静置14 d,观察外观变化;取一定量微乳剂在0℃冰箱中静置7 d,观察外观变化。

取适量微乳剂,置于玻璃恒温水浴中,不断搅拌下以1℃/min速度升温,观察外观变化。当微乳剂由清变浑浊时的温度即为浊点,重复3次,取平均值。

根据国标,将所制得的微乳剂稀释100倍,然后通过pH计测试其pH值。将制得的微乳剂稀释200倍,然后利用DP-AW-型表面张力仪测试其表面张力。使用JL-9200型激光粒度分析仪测试所制备的微乳剂粒径。

1.2.3 对非耕地杂草田间药效试验

1.2.3.1 试验田基本情况

本试验于2016年5月7日在山东省泰安市泰山山区邱家店镇进行,所选试验区在近3年内未使用过任何除草剂,杂草种类丰富,生长比较茂盛,分布比较均匀。试验田主要杂草有牛筋草(*Eleusine indica*)、马唐(*Digitaria sanguinalis*)、节节麦(*Aegilops tauschii*)、反枝苋(*Amaranthus retroflexus*)、芦苇(*Phragmites australis*)、小飞蓬(*Conyza canadensis*)、看麦娘(*Alopecurus aequalis*)、藜(*Chenopodium album*)、野燕麦(*Avena fatua*)、狗尾草(*Green bristle grass*)、荠菜(*Capsella bursa-pastoris*)、马齿苋(*Portulaca oleracea*)、也有少量雀麦(*Bromus japonicus*)、律草(*Humulus japonicus*)等。试验区杂草大部分处于正常生长,株高为20~40 cm。

1.2.3.2 试验方法

试验共设7个处理,每个处理4次重复,每个小区25 m²,各处理区随机排列^[7]。20%乙羧·草铵膦微乳剂设3个处理,有效成分用量分别为1 200, 1 800, 2 400 g/hm²;处理4为18%草铵膦水剂,有效成分用量为1 800 g/hm²;处理5为10%乙羧氟草醚乳油,有效

成分用量为100 g/hm²;处理6为20%乙羧·草铵膦可分散油悬浮剂,有效成分用量为1 800 g/hm²;处理7为清水对照。

施药器械为恒丰牌3WBS-16型背负式手动喷雾器,喷雾方式为茎叶喷雾。施药当天(2016年5月7日)天气多云,南风3~4级,最低温度16℃,最高温度23℃,平均气温19.4℃,相对湿度78.31%。施药期间,无恶劣气候影响,药效基本正常发挥。

1.2.3.3 调查及统计方法

在喷药前对杂草基数进行调查,每小区选择4个点,所选点杂草种类应较为齐全,具有代表性,然后对其做出标记。施药后,对杂草中毒和死亡情况进行详细记录,并于药后4, 7, 25 d调查杂草种类和株数,在25 d时对杂草鲜重进行称量。计算株防效和鲜重防效^[8]。

2 结果与分析

2.1 乳化剂及其用量的确定

试验证明,乙羧氟草醚易溶于有机溶剂,但是草铵膦水溶液为高盐体系,单一乳化剂难以制备出稳定的乙羧·草铵膦微乳剂,因此乳化剂的筛选是制备微乳剂的关键。本试验中,由于乳化剂的用量

与微乳剂药效的发挥程度以及制剂稳定性有着密切的关系,因此乳化剂在微乳剂中的用量为35%。根据所制备制剂的常温以及低温、热贮试验发现,乳化剂D821、BS-12、SKCL-7、SKCL-19对于乙羧·草铵膦微乳剂的稳定性具有良好改善。通过进一步试验发现,D821、BS-12所制备的制剂在贮存时出现浑浊但不分层。SKCL-7与SKCL-19以质量比2:1复配用于微乳剂,常温与热贮后制剂外观透明,但低温后底部有极微量结晶析出。因此,加入少量助表面活性剂来调整胶束栅栏层结构,调节水和油的极性。在制剂中加入0.5%的SK-21作为助表面活性剂与SKCL-7和SKCL-19配伍使用,能够解决制剂冷藏析晶与分层问题,并且常温与热贮14 d后外观透明,性质稳定。结果见表1。

由于乳化剂用量不仅对微乳剂体系稳定性有着重要影响,还对其药效发挥起着关键作用,因此,乳化剂的用量对于微乳剂的研究有着重要意义。通过试验发现,乳化剂加入量为34%时,冷贮后微乳剂有微量晶体析出,加入量为36%时,热贮过程中微乳剂出现微量分层。乳化剂加入量为35%时最为合适,常温、热贮和冷贮后所制备微乳剂外观透明,无晶体析出,无分层现象,性能稳定。

表1 乳化剂种类的确定

乳化剂	乳化剂用量/%	常温外观	热贮外观	冷贮外观
NP-10	35.0	浑浊,分层	浑浊,分层	浑浊,分层
EL-20	35.0	浑浊,分层	浑浊,分层	浑浊,分层
AEO-5	35.0	浑浊	浑浊,分层	浑浊
1227	35.0	透明	透明,分层	透明,析晶
BS-12	35.0	浑浊	浑浊	浑浊
D821	35.0	浑浊	浑浊	浑浊
SKCL-7	35.0	透明	浑浊	透明
SKCL-19	35.0	透明	透明,少量分层	透明
SKCL-7+SKCL-19	23.3+11.7	透明	透明	透明,微量析晶
SKCL-7+SKCL-19+正丁醇	23.0+11.5+0.5	透明	透明	透明,少量分层
SKCL-7+SKCL-19+正戊醇	23.0+11.5+0.5	透明	透明	透明,微量析晶
SKCL-7+SKCL-19+正己醇	23.0+11.5+0.5	透明	透明	透明,微量析晶
SKCL-7+SKCL-19+SK-21	23.0+11.5+0.5	透明	透明	透明

2.2 产品质量指标确定

根据以上试验确定20%乙羧·草铵膦微乳剂的合适配方,并制备出最终制剂,对其性能进行测试。冷贮或热贮后,制剂外观透明,无晶体析出,不分层。该微乳剂浊点为78℃,pH值为4.64,表面张力为27.21 mN/m,粒径为0.11 μm。

2.3 田间药效试验结果

禾本科杂草、阔叶杂草对20%乙羧·草铵膦微乳

剂都比较敏感,且随着药剂用药量的增加,杂草防除效果也更加明显。施药后4 d,对照区杂草生长正常,试验区杂草出现不同程度的失水、枯黄甚至死亡。以20%乙羧·草铵膦微乳剂处理防效最为明显,对杂草防效达到80%,其次为20%乙羧·草铵膦可分散油悬浮剂处理。微乳剂药效高于可分散油悬浮剂的主要原因是:微乳剂稀释200倍时表面张力为27.21 mN/m,远小于同等稀释倍数下可分散油悬

浮剂的表面张力35.47 mN/m;微乳剂粒径为0.11 μm ,远小于可分散油悬浮剂粒径3.32 μm 。10%乙羧氟草醚乳油速效性较好,但是对于禾本科杂草几乎无效。草铵膦与乙羧氟草醚复配对于药剂速效性提高具有重要意义。

药后4, 7, 25 d分别对处理区各类杂草进行统

计,防除效果见表2。10%乙羧氟草醚乳油对于禾本科杂草效果不明显。20%乙羧·草铵膦微乳剂对禾本科杂草与阔叶杂草都具有较好的株防效,并且随着药剂用量的增大,防效更加明显。在同等用药量下,20%乙羧·草铵膦微乳剂速效性与持效性优于20%乙羧·草铵膦可分散油悬浮剂。

表2 20%乙羧·草铵膦微乳剂对杂草的防效

药剂处理/(g·hm ⁻²)	药后4 d防效/%		药后7 d防效/%		药后25 d防效/%		鲜重防效/%	
	禾本科杂草	阔叶杂草	禾本科杂草	阔叶杂草	禾本科杂草	阔叶杂草	禾本科杂草	阔叶杂草
20%乙羧·草铵膦ME 1 200	77.37 bB	78.26 bcBC	92.31 bcBC	91.69 cBC	94.28 bAB	93.77 cBC	94.45 bB	93.19 bcAB
20%乙羧·草铵膦ME 1 800	82.38 aA	83.47 aAB	94.88 abAB	93.76 aAB	96.79 abAB	95.82 bcBC	96.63 bB	95.32 abAB
20%乙羧·草铵膦ME 2 400	85.83 aA	86.28 aA	95.92 aAB	94.84 aAB	98.01 aA	97.47 aA	98.12 aA	97.48 aA
18%草铵膦AS 1 800	57.56 cC	58.39 dD	92.42 bcBC	91.88 cBC	95.10 bAB	94.28 cBC	95.21 bB	94.33 bcAB
10%乙羧氟草醚EC 100		84.29 abAB		92.12 bcBC		94.41 cBC		94.12 bcAB
20%乙羧·草铵膦OD 1 800	73.27 bB	74.49 cC	93.49 bcBC	92.85 bcBC	95.36 bAB	94.72 cBC	95.49 bB	95.53 abAB

注:同列数据后不同大、小写字母分别表示0.01、0.05水平上差异显著。

药后25 d,各处理对杂草鲜重防效与株防效结果相符,并无太大差异。

3 结论

试验探究了20%乙羧·草铵膦微乳剂的制备,通过试验筛选出合适的乳化剂配比与用量,乳化剂包括表面活性剂与助表面活性剂。SKCL-7和SKCL-19以质量比2:1复配作为表面活性剂,在制剂中用量为34.5%;以SK-21为助表面活性剂,在制剂中用量为0.5%。所制备的微乳剂外观透明,性能稳定。将所制备的微乳剂应用于非耕地杂草防除,试验结果表明,20%乙羧·草铵膦微乳剂对非耕地杂草具有优异的速效性与持效性。

参考文献

[1] 苏少泉. 草甘膦的述评[J]. 农药, 2005, 44(4): 145-149.

[2] 宋宏涛, 楚士晋. 草铵膦制备合成方法简述[J]. 现代农药, 2006, 5(3): 1-3; 30.

[3] 李珣, 陈永, 曾勇, 等. 新型灭生性除草剂草铵膦对柑桔园杂草的防效研究[J]. 中国南方果树, 2010, 39(4): 28-31.

[4] 楼亿圆, 林志坚, 郑仁朝, 等. 生物法合成L-草铵膦的研究进展[J]. 现代农药, 2009, 8(3): 1-4; 10.

[5] 于天丛, 丁君, 张黎辉, 等. 乙羧氟草醚与精喹禾灵混用对稗草、反枝苋防效研究[J]. 农药研究与应用, 2008, 12(3): 28-29.

[6] 陈福良, 尹明明. 农药微乳剂概念及其生产应用中存在问题辨析[J]. 农药学报, 2007, 9(2): 110-116.

[7] 凌进. 草铵膦、百草枯、草甘膦对非耕地杂草的防效比较[J]. 农药, 2014, 53(8): 613-615.

[8] 张惟, 刘亦学, 张学文, 等. 乙羧氟草醚微乳剂对大豆田阔叶杂草的防除效果[J]. 杂草科学, 2006(3): 54-55.

(责任编辑:柏亚罗)

3种除草剂获欧盟续展登记

欧盟委员会批准陶氏益农氰氟草酯(cyhalofop-butyl)、拜耳甲基二磺隆(mesosulfuron-methyl)、先正达硝磺草酮(mesotrione)续展登记。硝磺草酮续展登记有效起始日为6月1日,氰氟草酯和甲基二磺隆续展登记有效起始日为7月1日,有效期皆为15年。

3种有效成分的续展登记均有一定的附加条件。氰氟草酯续展登记要求成员国注意其使用技术规范,保护操作者以及非靶标陆生植物的安全,此外需采取降低风险措施。氰氟草酯2002年登记时的附加条件被撤销,包括飞防施药对非靶标生物的影响以及地面应用对水田水生生物的影响等。甲基二磺隆续展登记要求成员国采取措施保护地下水,保护水生植物、水生生物和非靶标陆生植物等。硝磺草酮续展登记要求成员国注意保护操作者、地下水、哺乳动物、水生和非靶标植物。该有效成分2003年登记时无附加条件。

(顾林玲译自《AGROW》)