

◆ 研究与开发 ◆

882 g/L 乙草胺 + 安全剂乳油的配方研究

黄媛玉¹, 朱艳梅², 张雷雷², 顾洋洋², 张海滨²

(1. 南通科技职业技术学院, 江苏南通 226001 2. 南通江山农药化工股份有限公司, 江苏南通 226017)

摘要:通过试验,对乳化剂及溶剂的种类和用量进行筛选,确定了882 g/L乙草胺+安全剂乳油的最佳配方。与常规乙草胺乳油产品相比,安全剂的加入可以保护作物免受乙草胺药害。同时该配方的开发对于乳油中有毒溶剂替代也有一定的借鉴意义。

关键词:乙草胺;安全剂;环保型溶剂;乳油;配方

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.01.007

Study on the Formula of Acetochlor + Safener 882 g/L EC

HUANG Yuan-yu¹, ZHU Yan-mei², ZHANG Lei-lei², GU Yang-yang², ZHANG Hai-bin²

(1. Nantong Vocational College of Science & Technology, Jiangsu Nantong 226001, China; 2. Nantong Jiangshan Agrochemical & Chemicals Co., Ltd., Jiangsu Nantong 226017, China)

Abstract: According to the research on the types and dosages of solvent and emulsifier, the best formula of acetochlor + safener 882 g/L EC was confirmed. Compared with the common acetochlor EC, the acetochlor + safener 882 g/L EC could relieve the phytotoxicity caused by acetochlor. The study of the formula also has reference significance for replacing toxic solvent.

Key words: acetochlor; safener; environment friendly solvent; EC; formula

由于乳油中含有大量的有机溶剂,存在易燃、毒性较大、潜在的环境污染等问题,目前已不是主流研究剂型,但是乳油剂型具有有效成分含量高,贮存稳定,防治效果好,使用方便,加工工艺简单,设备要求低等优点^[1]。以及考虑到部分农药适合开发乳油配方等特点,国家并没有强令禁止。国家工业和信息化部近期组织编写制定的标准《农药乳油中有害溶剂限量》(HG/T 4576—2013)的出台,对我国农药产品溶剂限量和助剂管理提出了更高的要求。苯类溶剂的替代以及环保型替代产品的开发与生产成为农药企业近年面临的主要挑战^[2]。

乙草胺(acetochlor)于1985年上市,是美国孟山都公司开发的氯代乙酰胺类除草剂^[3]。乙草胺产品使用不当易产生药害问题。芽前使用不当,禾本科植物叶片不能抽出或抽出的叶片畸形、植株矮小、叶暗绿。植物苗期施药,会产生药斑,对植物生长产生不同程度的抑制作用。因此,有必要研究并开发

添加解毒安全剂的产品。苯叉酰胺(AD-67)主要作为乙草胺等酰胺类除草剂的安全剂,能够保护作物免受除草剂药害,增加对作物的安全性。

张荣全^[4]对除草剂安全剂R-28725(二氯乙酰胺基噁唑烷类化合物)和AD-67的合成和生物活性进行了研究。R-28725和AD-67大幅度提高了作物的一些酶活性,施药后作物的抗除草剂性能显著增强,酶活性的提高有益于帮助植物加快代谢除草剂。孔凡彬等^[5]以小麦芽长和根长为指标,测定2种安全剂对乙草胺的解毒作用。二氯丙酰胺和AD-67对乙草胺解毒作用均明显。李绍峰^[6]在研究中发现,除草剂安全剂R-29148(二氯乙酰胺基噁唑烷类化合物)和AD-67对过量施药后的玉米有较大影响,有效保护玉米免受药害。

本文用乙草胺与安全剂苯叉酰胺(AD-67)开发乳油产品,避免或减少乙草胺制剂产品对作物产生药害。为了符合有毒有害溶剂以及乳化剂禁用环

收稿日期:2016-11-20

作者简介:黄媛玉(1963—),女,江苏省海门市人,副教授,从事基础化学、生物化学等方面的教学及研究。E-mail: zhanghaibin@jsac.com.cn

保要求,试验中选用更加环保的溶剂组合,并以三元复配乳化剂替代常规的二元复配乳化剂。阴离子乳化剂采用易分解的直链500#替代支链500#,而非离子乳化剂则增加了易生物降解的AEO。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

原药:95%乙草胺原油(甲叉法生产工艺),南通江山农药化工股份有限公司;93%乙草胺原油(醚法生产工艺);97%苯叉酰胺原药,江苏艾丰农化股份有限公司。乳化剂:500#(直链十二烷基苯磺酸钙)、600#(多苯环聚氧乙烯醚)、AEO(脂肪醇聚氧乙烯醚)。溶剂及助溶剂:二甲苯、150#溶剂油、油酸甲酯、甲醇、癸酰胺环保溶剂、DMF。

1.1.2 主要仪器

气相色谱仪(GC-2014C),岛津上海公司;101A-1电热恒温鼓风干燥箱;冰箱,海尔公司。

1.2 试验方法

试验采用同一配比,对二甲苯、150#溶剂油、甲醇、癸酰胺、油酸甲酯等溶剂进行筛选。溶剂对882 g/L乙草胺+AD-67乳油指标的影响包括:乳油外观、冷贮稳定性、热贮稳定性。

乳化剂筛选指标包括乳化状态以及乳油分散性。

有效成分含量采用气相色谱法测定。乳化稳定性采用FAO规定的测定方法,冷贮稳定性测定样品于0℃冰箱中保存7 d,热贮稳定性测定样品于(54±2)℃恒温箱中贮存14 d^[7]。

2 结果与分析

2.1 溶剂的筛选

试验测试了二甲苯、150#溶剂油、甲醇、癸酰胺、油酸甲酯等作为溶剂对882 g/L乙草胺+AD-67乳油指标的影响,结果见表1。

从表1中可以看出,选用单一溶剂甲醇、癸酰胺环保溶剂做溶剂,乳油各项指标均合格。但甲醇用量超过《农药乳油中有害溶剂限量》(HG/T 4576—2013)标准要求,而癸酰胺环保溶剂各项性能虽合格,但成本比较高。故不考虑选用单一溶剂。6#和10#样品的热贮稳定性不合格,不予采用。7#和11#满足《农药乳油中有害溶剂限量》要求。但7#样品中使用的甲醇闪点低、毒性强;11#样品中采用的DMF极性很强,对后期包材选用有一定影响,因此,也不予以采用。8#与9#相比,8#具有明显的成本优势。

因此,选用混合溶剂癸酰胺(2%)+150#溶剂油较为合理。

表1 不同溶剂对乳油指标的影响

编号	溶剂	外观	稳定性		综合评定
			热贮	冷贮	
1#	二甲苯	清亮	絮状物明显	合格	不合格
2#	150#溶剂油	清亮	少量絮状物	合格	不合格
3#	甲醇	清亮	合格	合格	合格
4#	癸酰胺	清亮	合格	合格	合格
5#	油酸甲酯	浑浊	略浑	浑浊	不合格
6#	甲醇(2.5%)+150#溶剂油	清亮	少量絮状	合格	不合格
7#	甲醇(5%)+150#溶剂油	清亮	合格	合格	合格
8#	癸酰胺(2%)+150#溶剂油	清亮	合格	合格	合格
9#	癸酰胺(4%)+150#溶剂油	清亮	合格	合格	合格
10#	DMF(0.5%)+150#溶剂油	清亮	少量絮状	合格	不合格
11#	DMF(1%)+150#溶剂油	清亮	合格	合格	合格

注:溶剂一栏括号中数据为该溶剂在乳油中的质量分数。

以癸酰胺+150#溶剂油为混合溶剂,可以解决乳油产品热贮易絮凝的问题,同时采用环保溶剂癸酰胺替代甲醇、DMF等极性溶剂是乳油发展的主要趋势。

2.2 乳化剂的筛选

配制农药乳油所使用的乳化剂主要是复配乳化剂,即由一种阴离子型乳化剂和一种及以上非离子型乳化剂复配而成。2015年7月13日,农业部农药检定所公布《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿),壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)被列入农药助剂禁限用名单,寻求NPEO替代产品显得尤为关键。故本试验挑选了易于生物降解的直链500#与AEO进行复配,600#主要起到弥补AEO乳化性能弱的作用。

测试了500#、AEO、600#等分别作为乳化剂对882 g/L乙草胺+AD-67乳油指标的影响,并考查了乳化剂用量对乳油性能的影响,结果见表2、表3。

表2 不同乳化剂对882 g/L乙草胺+AD-67乳油指标的影响

乳化剂	用量/%	乳化状态	分散性
500#	10	呈油珠状下沉	5级
AEO	10	呈油珠状下沉	5级
600#	10	呈油珠状下沉	5级
500#+AEO	5+5	呈白色微粒状下沉	4级
500#+AEO	2+8	呈白色云雾状分散	3级
500#+AEO	8+2	油珠下沉	5级
500#+AEO+600#	2+2+6	能自动均匀分散	2级
500#+AEO+600#	2+4+4	能迅速自动分散	1级
500#+AEO+600#	2+6+2	能自动均匀分散	2级

表3 乳化剂用量对882 g/L乙草胺+AD-67乳油指标的影响

乳化剂	总用量/%	乳化状态	分散性
	10	能迅速自动分散	1级
500# + AEO + 600# (质量比1:2:2)	8	能迅速自动分散	1级
	6	能自动均匀分散	2级
	4	呈白色微粒下沉	4级

从表2和表3可知:500#+AEO+600#三元复配乳化效果明显优于500#+AEO二元复配效果,加入600#可以提高500#+AEO的乳化效果。乳化剂总用量 $\leq 4\%$ 时,乳油呈白色微粒下沉,无法满足乳化稳定性要求;用量在6%以上,即可满足自动均匀分散的乳化要求。从成本和环保角度考虑,建议乳化剂总用量为6%,即500#、AEO、600#用量分别为1.2%、2.4%、2.4%。

2.3 配方确定

882 g/L乙草胺+AD-67乳油最佳配方为:乙草胺(折百)840 g/L、AD-67(折百)42 g/L、乳化剂500# 12 g/L、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)24 g/L、乳化剂600# 24 g/L、癸酰胺20 g/L,150#溶剂油补足至100%。

2.4 理化稳定性测试

分别采用甲叉法(95%)和醚法(93%)2种不同合成工艺生产的乙草胺原药对上述配方进行验证试验,并进行冷、热贮稳定性试验,测定乳油的理化性能,结果见表4。

表4 不同工艺乙草胺原药对乳油性能的影响

生产工艺	贮存	质量分数/%		酸度/(g·kg ⁻¹)		分解率/%
		贮前	贮后	贮前	贮后	
甲叉法	冷贮	77.30	77.11	0.35	0.39	0.25
	热贮	77.30	77.12	0.35	0.46	0.23
醚法	冷贮	77.56	77.30	0.28	0.11	0.34
	热贮	77.56	76.86	0.28	0.35	0.90

由表4可以看出:分别采用2种不同合成工艺生

产的乙草胺原药配制882 g/L乙草胺+AD-67乳油,冷贮后,制剂酸度稳定,且无固体析出。热贮后,酸度变化不明显。甲叉法原药配制的乳油热贮后有效成分分解率为0.23%,而醚法原药配制的乳油分解率为0.90%。2种原药所制乳油没有分层及结晶现象,也无絮状物,符合乳油指标要求,且热贮前、后均为均一乳状液,乳液稳定性好。

该配方适用于不同合成工艺路线所制的乙草胺原药,且配制产品符合乳油质量指标要求。

3 结论与讨论

通过试验,确定了采用500#+AEO+600#为乳化剂、癸酰胺+150#溶剂油为溶剂的882 g/L乙草胺+安全剂AD-67乳油配方。所制乳油的理化性能稳定,乳化性能良好,产品符合目前国家标准。同时该配方适用于不同合成路线的乙草胺原药,具有通用性。该配方的成功研究,有助于进一步拓宽乙草胺的应用范围,可以解决乙草胺由于使用不当而造成的药害问题,具有十分重要的现实意义。

参考文献

- [1] 吴学民,徐妍.农药制剂加工试验[M].北京:化学工业出版社,2008:12-14.
- [2] 张宗俭.农药溶剂的种类与苯类替代溶剂应用[J/OL].(2014-05-16)[2016-11-01].http://www.agroinfo.com.cn/news_detail_3747.html.
- [3] 刘长令.世界农药大全:除草剂卷[M].北京:化学工业出版社,2002:254-256.
- [4] 张荣全.除草剂安全剂R-28725和AD-67的合成与生物活性的研究[D].哈尔滨:东北农业大学,1997:2-18.
- [5] 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.
- [6] 李绍峰.除草剂安全剂R-29148和AD-67的合成、表征和生物活性研究[D].哈尔滨:东北农业大学,1999.
- [7] 徐映明,朱文达.农药问答[M].北京:化学工业出版社,2005:301-308.
(责任编辑:顾林玲)

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价:120元/年

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎广告惠顾

编辑部电话:025-86581148 传真:025-86581147 联系人:柏亚罗 顾林玲 靳红华