

◆ 创制与开发 ◆

51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂的配方研制

李彦飞,冯泽腾,张小军*

(中农立华生物科技股份有限公司 北京 100052)

摘要:采用湿法研磨工艺,将草甘膦和绿草定酯复配制备成可分散油悬浮剂。通过对乳化剂、分散剂、增稠剂、分散介质进行的筛选试验,确定其最优OD配方为:30%草甘膦、21%绿草定酯、18%乳化剂OF-803G、2%分散剂OF-3498D、1%有机土SK-04、1%白炭黑AEROSIL® R 974、油酸甲酯0295补齐到100%。结果表明,所制制剂分散性优,储存稳定性良好,各指标均符合可分散油悬浮剂的相关标准要求,且对柑橘园马唐、婆婆纳、香附子和鸭跖草等杂草有很好的防治效果。

关键词:草甘膦;绿草定酯;可分散油悬浮剂;配方;防效

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.05.004

Preparation of 51% Glyphosate + Triclopyr-butotyl OD

LI Yanfei, FENG Zeteng, ZHANG Xiaojun*

(Sino-Agri Leading Biosciences Co.,Ltd., Beijing 100052, China)

Abstract: Glyphosate + Triclopyr-butotyl OD was prepared by wet grinding process. By screening emulsifiers, dispersants, thickeners and disperse mediums, the optimum formula was determined as follows: 30% glyphosate, 21% triclopyr-butotyl, 18% OF-803G, 2% OF-3498D, 1% SK-04, 1% AEROSIL® R 974 methyl oleate making up to 100%. The formulation had good dispersibility and storage stability. All specifications conformed to the requirements of OD. The control effects of Glyphosate + Triclopyr-butotyl 51% OD on weeds in citrus orchard, such as digitaria sanguinalis, veronica didyma tenole, *Cyperus rotundus* L. and dayflower.

Key words: glyphosate; triclopyr-butotyl; OD; formula; control effect

草甘膦(Glyphosate)是由美国孟山都公司开发的一种有机磷高效低毒除草剂。它是一种非选择性内吸传导型茎叶处理除草剂,可通过溶解杂草的叶枝茎表面蜡质层,药效迅速进入植物传导系统产生作用,使杂草枯竭死亡^[1-5]。其能有效防除一年生、二年生禾本科、莎草科和阔叶杂草,对多年生恶性杂草如茅草、香附子、狗牙根等也有很好的防除效果,广泛应用于果园、桑园、茶园、橡胶园、草原更新、森林防火道、铁路、高速公路荒地以及免耕地等化学除草。

绿草定酯(Triclopyr-butotyl)又名三氯吡氧乙酸丁氧基乙酯,是一种内吸传导型选择性除草剂,可由植物的叶面和根系吸收,并在植物体内传导到全

株,造成其根、茎、叶畸形,使储藏物质耗尽,维管束被栓塞或破裂,最终导致植株逐渐死亡^[6-8]。禾本科作物对它具有耐药性。绿草定酯适用于森林造林前除草灭灌,维护防火线,扶育松树及林分改造,用于非耕地防除阔叶杂草和木本植物,还可用于禾本科作物如小麦、玉米、燕麦、高粱等田地防除阔叶杂草。

二者复配具有良好的协同增效作用,既可延缓杂草抗药性的发生,又可大大降低农民使用单剂的成本。可分散油悬浮剂具有粒径小、悬浮率高、分散性好、黏附性好、对靶标具有良好的亲和性、便于机械化施药等优势^[9-11]。结合当今农药剂型的环保要求,笔者将其开发为可分散油悬浮剂,着重探讨了配方中分散介质、乳化剂、分散剂、增稠剂的筛选过

收稿日期:2020-02-24

作者简介:李彦飞(1985—),男,内蒙古呼和浩特人,本科,工程师,主要从事农药剂型研发与分析工作。E-mail liyanfei@sino-agri-sal.com
通信作者:张小军(1977—),男,山西吕梁人,博士,高级工程师,主要从事农药剂型研发及使用技术研究。E-mail zhangxj369@sina.com

程,以期研制出分散性及储存稳定性优良、绿色环保的可分散油悬浮剂。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

原药:95%草甘膦原药,浙江新安化工集团股份有限公司;95%绿草定酯原药,利尔化学股份有限公司。分散介质:大豆油,苏州丰倍生物科技有限公司;玉米油,西王集团;油酸甲酯0295,苏州丰倍生物科技有限公司;矿物油Genera-9,法国道达尔集团;乳化剂:OE-02,苏州荣亿达贸易有限公司;OF-803G,南京扬子鸿利源化学有限公司;HDB-D 68,滁州德邦化工科技有限公司;Geronol VO/02N,索尔维集团;SP-OF 3468,江苏擎宇化工有限公司。分散剂:Disper 9200,苏州荣亿达贸易有限公司;SP-OF 3498D,江苏擎宇化工有限公司;Lutensol XL-70,巴斯夫(中国)有限公司;ATLOX 4919,英国禾大公司;YUS-EP60P,日本竹本油脂株式会社。增稠剂:有机土SK-04,苏州中材矿物材料有限公司;有机土HY-758,浙江红宇新材料有限公司;白炭黑AEROSIL® R 974,赢创工业集团;白炭黑HDK H18,德国瓦克化学公司。去离子水及标准硬水。41%草甘膦异丙胺盐水性剂,美国孟山都公司;62%绿草定酯乳油,深圳诺普信农化股份有限公司。

1.2 实验设备

100 mL小型立式砂磨机,实验室;SYP智能玻璃恒温水浴槽,巩义英峪予华仪器厂;KQ-500DE型数控超声波清洗仪,昆山市超声波仪器有限公司;GHP-9080隔水式恒温培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;IKA RW 20 D S25数显型顶式搅拌器,广州

仪科实验室技术有限公司;CP1502C电子天平(精度为0.01 g),奥豪斯仪器(上海)有限公司;AL204/01分析天平(精度为0.000 1 g),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;磁力搅拌器、HPLC1220安捷伦高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;HI2221 pH计,意大利哈纳公司;FYL-YS-100LL福意联冷藏箱,北京福意联电器有限公司;325目标标准筛,北京祥宇伟业仪器设备有限公司;SHB- 循环式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;DFY-300摇摆式高速中药粉碎机,温岭市大德中药机械有限公司;BT-2002激光粒度分布仪,丹东百特科技有限公司;iKA/T25数显型高速分散机,广州仪科实验室技术有限公司;具塞量筒(250 mL和500 mL),北京化玻站科学仪器有限公司。

1.3 主要工艺流程

按实验设计配比要求,称取定量的分散介质、乳化剂、分散剂、增稠剂,混合剪切,随后加入有效成分草甘膦和绿草定酯直至剪切均匀,经砂磨机研磨1.5 h。粒径达到要求后,将物料转入烧杯剪切10 min,并对其性能检测。主要工艺流程见图1。

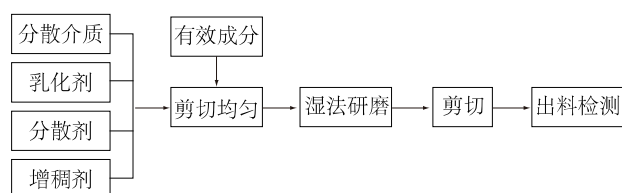


图1 51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂加工工艺流程

1.4 质量控制指标

参考可分散油悬浮剂相关国标及行标,51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂产品质量控制项目指标见表1。

表1 51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂产品质量控制项目指标

检测项目	技术指标	测试方法 / 参考标准
外观	可流动的、易测量体积的悬浮液,无结块	目测
含量 / %	草甘膦	30 ± 1.5
	绿草定酯	21 ± 1.3
pH 值	2~5	GB/T 1601—1993
悬浮率 / %	草甘膦	≥90
	绿草定酯	≥90
分散性稳定性	合格	HG/T 2467.11—2003 中的“4.11”
粒径 / μm	≤3	粒径测量仪
泡沫持久性 / mL(1 min 后)	≤25	GB/T 28137—2011
湿筛试验(通过 75 μm 试验筛) / %	≥98	GB/T 16150—1995 中的“湿筛法”
倾倒性 / %	倾倒后残余物	≤5.0
	洗涤后残余物	≤0.5
热储稳定性	合格	GB/T 19136—2003
冷藏稳定性	合格	GB/T 19137—2003

1.5 有效成分的分析方法

1.5.1 草甘膦液相色谱方法

仪器:Agilent 1220 Infinity液相色谱仪,美国安捷伦公司;色谱柱:Agilent ZORBAX SAX(150 mm × 4.6 mm, 5 μm),美国安捷伦公司;流动相:称取0.27 g 磷酸二氢钾,用970 mL水溶解,加入30 mL甲醇,用磷酸溶液调pH值至1.9,超声波振荡10 min。色谱条件:流速为1.0 mL/min,柱温为室温,检测波长为195 nm,进样体积为20 μL,草甘膦配样质量浓度为0.002 g/mL(流动相定容),草甘膦保留时间为5.0 min。

1.5.2 绿草定酯液相色谱方法

仪器:Agilent 1220 Infinity液相色谱仪,美国安捷伦公司;色谱柱:Agilent ZORBAX SB-C₁₈(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇+水(体积比85:15);色谱条件:流速为1.0 mL/min,柱温为室温,检测波长为235 nm,进样体积为5 μL,绿草定酯配样质量浓度为0.002 g/mL(流动相定容),绿草定酯保留时间为5.7 min。

2 配方筛选

2.1 分散介质的选择

可分散油悬浮剂的分散介质一般要求闪点高,挥发性小,对有效成分稳定且具有较高的分散性,此外,还应具备良好的黏附展着性。其通常选用大豆油、玉米油、油酸甲酯、矿物油等。草甘膦与绿草定酯复配可分散油悬浮剂的分散介质筛选结果见表2。

表2 分散介质的选择

分散介质	分散性	流动性	悬浮率/%	
			草甘膦	绿草定酯
大豆油	差	差	89.5	88.1
玉米油	差	差	88.5	90.6
油酸甲酯0295	优	优	92.8	94.0
矿物油Genera-9	一般	差	90.3	87.5

由表2可知,在本实验中有效成分含量较高的情况下,分散介质选用大豆油、玉米油、矿物油时,所得制剂的分散性及流动性均较差,而使用油酸甲酯时的流动性及分散性均良好,且悬浮率最高达到90%以上。因此,选用油酸甲酯0295作为分散介质。

2.2 乳化剂的选择

可分散油悬浮剂是活性成分以细小颗粒悬浮存在于分散介质中,并形成稳定的悬浮体系,需要兑水稀释使用。这要求稀释分散液具有较好的分散性和较高的乳液稳定性。因此,乳化剂的筛选尤为重要。选择市场上常用的乳化剂,如OE-02、HDB-D 68、OF-803G、Geronol VO/02N和SP-OF 3468等,依

据经验和助剂厂家推荐,并结合制剂有效成分含量,乳化剂用量初定为15%~18%,筛选结果见表3。

表3 乳化剂的选择

方案	乳化剂添加量/%					乳化分散性	分散稳定性	热储稳定性
	①	②	③	④	⑤			
1#	15					差	差	差 结底
2#		15				良	差	差 结底
3#			15			差	差	差 结底
4#				15		差	差	差 结底
5#					15	差	差	差 结底
6#	18					差	差	差 结底
7#		18				优	优	良
8#			18			良	差	差 结底
9#				18		差	差	差 结底
10#					18	差	差	差 结底

注:乳化剂分别为:① OE-2、② OF-803G、③ HDB-D 68、④ Geronol VO/02N、⑤ SP-OF 3468。

由表3可知,从制剂的乳化分散性、分散稳定性及热储稳定性看,选用7#方案,即OF-803G作为乳化剂且添加量为18%时,制剂的性能较优。

2.3 分散剂的选择

在可分散油悬浮剂中,乳化剂有一定的分散作用,但其主要是对分散介质进行乳化。体系中的悬浮粒子间存在范德华引力,所以其会自发地絮凝和沉降。根据可分散油悬浮剂开发经验,适当地加入一定量的分散剂,可明显改善制剂的物理性能,保证制剂在存储期间的稳定。本文以油酸甲酯作为分散介质,OF-803G作为乳化剂,选取了5种分散剂:Disper 9200、SP-OF 3498D、Lutensol XL-70、ATLOX 4919和YUS-EP 60P。通过评价悬浮率、分散稳定性和热储析油率等指标来对分散剂进行筛选。分散剂的选择结果见表4。

由表4可见,采用7#方案,即2% SP-OF 3498D作分散剂时,制剂的悬浮率可达90%以上,且分散稳定性最优,热储析油率最小,制剂储存稳定性最佳。

2.4 增稠剂的选择

可分散油悬浮剂是一种热力学不稳定体系。为了获得长期稳定的悬浮剂,需延长固体颗粒在体系中的悬浮时间。根据Stokes公式,沉降速度与体系的黏度成反比,体系黏度越高,沉降速度越慢,但超过某一阈值,就会增加生产和包装难度。因此,为了阻止粒子沉降,需添加适量的增稠剂来提高分散介质黏度,以提高可分散油悬浮剂储存稳定性^[12]。本文选取了有机土SK-04、有机土HY-758、白炭黑AEROSIL® R 974和白炭黑HDK H18作为增稠剂,评价了制剂的乳化分散性、倾倒性和热储存稳定性,增稠剂的

选择结果见表5。

由表5可见,选用方案5#时,制得的样品乳化分散性优良、倾倒性合格、热储后析油率最小且无结底。因此,本试验最终选定5#方案,即1%有机土SK-04和1%白炭黑AEROSIL® R 974搭配作为增稠剂。

表4 分散剂的选择

方案	分散剂添加量/%					悬浮率/%		分散稳定性	热储析油率/%
	①	②	③	④	⑤	草甘膦	绿草定酯		
1#	1					85.9	87.2	差	15
2#		1				90.1	92.4	良	5
3#			1			88.1	85.6	差	14
4#				1		85.2	87.2	差	10
5#					1	86.8	88.5	差	17
6#	2					87.6	89.2	差	12
7#		2				94.5	93.7	优	2
8#			2			90.2	88.1	差	11
9#				2		89.2	88.4	良	8
10#					2	88.5	90.8	良	14

注:可分散油悬浮剂的热储析油率是指热储样品的上层析油体积占样品总体积的百分比。一般由于采取安剖瓶作为容器进行热储,故热储析油率也可按照热储样品的上层析油高度占样品总高度的百分率来计算。分散剂分别为:① Disper 9200、② SP-OF 3498D、③ Lutensol XL-70、④ ATLOX 4919、⑤ YUS-EP 60P。

表5 增稠剂的选择

方案	增稠剂添加量/%				乳化分散性	倾倒性	热储稳定性
	①	②	③	④			
1#	2				差	合格	良,略有结底
2#		2			差	不合格	差,结底严重
3#			2		良	合格	良,析油10%
4#				2	良	合格	差,析油25%
5#	1		1		优	合格	优,析油2%
6#	1			1	良	合格	良,析油15%
7#		1	1		差	优	良,略有结底
8#		1		1	差	不合格	差,结底严重

注:增稠剂分别为:①有机土SK-04、②有机土HY-758、③白炭黑AEROSIL® R 974、④白炭黑HDK H18。

3 配方的确定

3.1 最优配方的确定

经过以上对分散介质、乳化剂、分散剂及增稠

剂的筛选,并反复验证,最终确定51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂的较优配方为:30%草甘膦、21%绿草定酯、18%乳化剂OF-803G、2%分散剂OF-3498D、1%有机土SK-04、1%白炭黑AEROSIL® R 974、油酸甲酯0295补齐到100%。

3.2 指标的测定

依据配方制得51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂样品,其外观为可流动的、易测量体积的白色悬浮液,其各指标的测定结果见表6。

表6 51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂指标测定结果

检测项目	技术指标	测定结果
含量/%	草甘膦	30 ± 1.5
	绿草定酯	21 ± 1.3
pH值	2~5	2.56
悬浮率/%	草甘膦	94.8
	绿草定酯	≥90
分散性稳定性	合格	合格
粒径/μm	≤3	$d_{50}=1.81$ $d_{90}=4.29$
泡沫持久性/mL	≤25	14
湿筛试验/%	≥98	99.2
倾倒性/%	倾倒后残余物	≤5.0
	洗涤后残余物	≤0.5
热储稳定性	合格	合格
冷藏稳定性	合格	合格

由表6可知,该配方51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂的各项指标均满足可分散油悬浮剂的标准要求。

4 药效试验

为验证51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂的田间药效,于2019年6月进行了51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂对柑橘园杂草的防除试验。杂草以马唐、婆婆纳、香附子和鸭跖草为主,并以41%草甘膦异丙胺盐水剂和62%绿草定酯乳油为对照药剂,设置清水作为空白对照,试验结果见表7。

表7 51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂对柑橘园杂草的防效

药剂	处理/(mL·hm ⁻²)	药后15 d防效/%				药后30 d防效/%			
		马唐	婆婆纳	香附子	鸭跖草	马唐	婆婆纳	香附子	鸭跖草
51%草甘膦·绿草定酯OD	2 250	100	100	82.88	98.64	100	99.31	26.85	82.80
51%草甘膦·绿草定酯OD	4 500	100	100	99.32	95.24	100	100	52.73	95.43
51%草甘膦·绿草定酯OD	6 000	100	100	96.94	100	100	100	71.39	98.92
41%草甘膦异丙胺盐SL	6 000	100	100	90.92	93.21	89.52	96.51	33.58	82.20
62%绿草定酯EC	6 000	78.26	95.26	76.54	83.16	50.17	90.02	20.26	36.41
对照*		26.00	7.67	38.00	25.00	6.00	7.00	30.33	20.67

注:*为空白对照1 m²内杂草密度。

(下转第51页)

建议各地区先进行试验示范,待登记后再大面积推广应用。推荐使用方法:30%乙唑螨腈SC 2 000倍、43%联苯肼酯SC 1 700倍、30%腈吡螨酯SC 2 000倍交替使用,可添加高效助剂,以适当降低施药浓度。施药时根据田间实际情况适当调节喷液量,应使西瓜叶片正反面均匀着药至湿润为止,以达到较好的防治效果。施药间隔期7~10 d,田间螨量得到有效控制后,施药间隔期可控制在10~15 d。

参考文献

- [1] 刘庆娟,于毅,刘永杰,等.二斑叶螨的发生与防治研究进展[J].山东农业科学,2011(9):99-101.
- [2] 于晓,徐加利,范青海.中国叶螨抗药性研究进展[J].武夷科学,2001(1):91-96.
- [3] 沈慧敏,张新虎.二点叶螨对氧乐果、甲氰菊酯、四螨嗪及螨嗪菊酯混剂的抗药性[J].植物保护学报,2002(3):259-264.
- [4] 刘积芝,王振波,王恩祺,等.克螨特等10种药剂防治苹果树二斑叶螨的效果[J].落叶果树,1999(3):11-12.
- [5] 王开运,赵卫东,姜兴印,等.十种杀螨剂对二斑叶螨抗性种群不同发育阶段的毒力比较[J].农药,2002(3):29-31.

- [6] 喻国泉,李冠雄,王爱平.几种杀螨剂对二斑叶螨的药效试验[J].植物检疫,1997(4):16-20.
- [7] 赵卫东,王开运,姜兴印,等.二斑叶螨对常用杀螨剂的抗药性测定[J].农药学报,2001(3):86-88.
- [8] 刘贻聪,王玲,张友军,等.二斑叶螨田间种群对阿维菌素的抗性及相关基因表达分析[J].昆虫学报,2016,59(11):1199-1205.
- [9] BEERS E H, RIEDL H, DUNLEY J E. Resistance to abamectin and reversion to susceptibility to fenbutatin oxide in spider mite (Acari: Tetranychidae) populations in the Pacific Northwest[J]. Journal of Economic Entomology, 1998, 91(2): 352-360.
- [10] 唐小凤,王少丽,张友军,等.二斑叶螨对阿维菌素的抗药性及抗性基因的PASA检测技术[J].植物保护学报,2014,41(1):67-73.
- [11] 李斌,于海波,罗艳梅,等.乙唑螨腈的合成及其杀螨活性[J].现代农药,2016,15(6):15-16;20.
- [12] 刘少武,宋玉泉,张俊龙,等.30%乙唑螨腈悬浮剂防治不同害螨田间药效试验[J].现代农药,2018,17(3):18-21.
- [13] 程岩,吴鸿飞,罗艳梅,等.腈吡螨酯(cyfenpyrifos)的合成与杀螨活性[J].现代农药,2019,18(3):9-11.
- [14] 徐丹丹,王少丽,何艳艳,等.我国二斑叶螨抗药性现状及抗性基因突变频率检测[J].中国瓜菜,2019,32(8):155-156.

(责任编辑:徐娟)

(上接第23页)

由表7可见,在同等剂量下,51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂对柑橘园马唐、婆婆纳、香附子和鸭跖草4种杂草较单剂具有明显的防效。当制剂用量在4 500~6 000 mL/hm²时,药后15、30 d,马唐和婆婆纳的防效均能达到100%,鸭跖草的防效也达到了95%以上。

5 结 语

本文通过对分散介质、乳化剂、分散剂及增稠剂等进行筛选,确定了最优的51%草甘膦·绿草定酯可分散油悬浮剂配方。按照配方制得的样品各理化性能指标均合格,且对柑橘园马唐、婆婆纳、香附子和鸭跖草等杂草有很好的防效。该制剂绿色环保,加工工艺简单,且性能优异,具有很好市场前景和经济效益。

参考文献

- [1] 王灵光,朱成龙,喻红梅,等.33%草甘膦铵盐水剂配方研究[J].现代农药,2016,15(4):10-13.
- [2] 邓晓,武春媛,李怡,等.土壤微生物种群与酶活性对草铵膦和草甘膦胁迫响应的差异[J].农药,2019,58(8):580-583;600.

- [3] 田学军,陶宏征,沈云玫,等.草甘膦对三叶鬼针草种子活力和幼苗保护酶活性的影响[J].现代农药,2015,14(6):44-45;48.
- [4] 卢信,赵炳梓,张佳宝,等.除草剂草甘膦的性质及环境行为综述[J].土壤通报,2005,36(5):785-790.
- [5] 顾林玲,王欣欣.全球除草剂市场、发展概况及趋势() [J].现代农药,2016,15(2):9.
- [6] 李婷,唐丽霖,徐茂业,等.三氯吡氧乙酸原药高效液相色谱分析方法的研究[J].四川农业科技,2019(1):40-42.
- [7] 李青,徐瑞丽,李丽君,等.固相萃取-高效液相色谱法测定地表水中三氯吡氧乙酸残留量的研究[J].山东化工,2017,46(24):91-93.
- [8] 郭建国.除草剂市场的明日之星:三氯吡氧乙酸[J].农药市场信息,2019(3):33.
- [9] 周惠中,崔勇,董广新.甲基二磺隆可分散油悬浮剂稳定性研究[J].农药,2019,58(11):799-801;815.
- [10] 刘广文.现代农药剂型加工技术[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [11] 张宗俭,张鹏.可分散油悬浮剂(OD)的加工技术与难点分析[J].农药,2016,55(6):391-395.
- [12] 董秀莲,胡国耀,李文刚,等.以油酸甲酯为分散介质24%烟嘧·莠去津可分散油悬浮剂的制备及物理稳定性分析[J].农药,2019,58(6):420-422;435.

(责任编辑:高蕾)