

◆ 加工与分析 ◆

# 基于剂量传输过程分析的草甘膦 可溶液剂配方研究

郭勇飞, 张晨辉, 高玉霞, 杜凤沛\*

(中国农业大学理学院, 北京 100193)

**摘要:** 基于农药药液剂量传输过程, 研究分析雾滴与靶标表面的固-液界面作用, 建立快速筛选配方的新方法。选择功能高分子助剂G-801制备得到理化性质稳定的41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂, 分析药液在石蜡板表面的沉积过程, 筛选出黏附力高、沉积量大、静态表面张力和平衡接触角适中的配方进行田间药效试验评价。结果表明, 在各处理剂量下, 配方制剂对阔叶类杂草和莎草类杂草的株防效和鲜重防效均接近100%; 在中高处理剂量下, 配方制剂对禾本科杂草的株防效和鲜重防效高于95%, 获得较优配方。因此, 基于剂量传输的农药制剂快速评价方法, 能科学、准确筛选配方, 减少田间药效试验次数, 促进农业绿色可持续发展。

**关键词:** 草甘膦; 剂量传输效率; 沉积量; 黏附力; 田间防效

中图分类号: TQ 450.6 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.06.004

## Development of Glyphosate Soluble Concentrate Based on Dose Delivery Process

GUO Yongfei, ZHANG Chenhui, GAO Yuxia, DU Fengpei\*

(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract:** Based on the dose delivery efficiency of pesticide solution, the fast and novel method for screening pesticide formulation is built by analyzing the solid-liquid interfacial phenomenon. 41% glyphosate soluble concentrate (SC) with stable physical and chemical properties is prepared by using G-801. The formulation with higher adhesion force, larger deposition, appropriate static surface tension, moderate equilibrium contact angel, is selected to undergo the field efficacy trial. The results show that the field trial efficacy and fresh weight control efficacy of glyphosate SC on broad-leaved and sedge weeds are close to 100%. And the field trial efficacy and fresh weight control efficacy of glyphosate SC on gramineous weeds are over 95% under medium and high concentration. Therefore, the rapid evaluation method based on the dose delivery system is scientific and accurate for screening pesticide formulation, reducing the number of field efficacy test, which promote the green and sustainable development of agriculture.

**Key words:** glyphosate; dose delivery efficiency; deposition; adhesion force; field efficacy

农药作为全球重要的农业生产资料, 是防治病虫害草害最主要的手段。由于有害生物发生与为害相对隐蔽和分散, 农药有效成分必须加工成适宜制剂, 并通过一定的施药技术作用于靶标表面, 形成“微毒力空间”, 于定时、定点、定量释放而发挥效果<sup>[1-2]</sup>。

因此, 农药制剂研发已从理化性质稳定的阶段, 发展为以剂量传输为导向的功能化、精准化、绿色化的新阶段<sup>[3-4]</sup>。

在农药对靶剂量传输过程中, 雾滴撞击靶标表面后, 一部分药液发生弹跳滚落、聚合并滑落而流

收稿日期: 2020-08-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0200302) 新农药创制与开发国家重点实验室(沈阳中化农药化工研发有限公司)开放基金(2019NYRD02)

作者简介: 郭勇飞(1979—), 男, 湖南岳阳人, 博士研究生, 研究方向为农药制剂与助剂研发。E-mail: gyf7911@sohu.com

通信作者: 杜凤沛(1968—), 男, 山东临沂人, 博士, 教授, 主要从事绿色农药制剂、绿色农药功能助剂及化学农药减施增效等研究工作。

E-mail: idufp@cau.edu.cn

失,另一部分药液则发生黏附、润湿、铺展而持留;沉积的药液在靶标表面通过吸收、渗透,使农药有效活性成分作用于靶标,从而减少病虫害发生。研究发现,靶标界面结构特性和药液性质是影响剂量传输效率的关键因素<sup>[5]</sup>。大多数情况下,靶标界面结构特性可通过固体表面自由能(表面化学成分和表面微观形貌)来表征。与亲水靶标相比,疏水靶标(水稻、小麦、稗草、狗尾草等)因具有较厚蜡质层和精细三维立体结构造成较低的固体表面自由能,使药液难于附着,从而降低了剂量传输效率。

在农药制剂中添加适宜的配方助剂或喷雾助剂是提高剂量传输效率的有效手段。研究表明,在农药药液中加入合适浓度的籽油(MSO)、非离子表面活性剂(NIS)或混合油表面活性剂(OSB)均能够有效提高喷雾药液的均匀性,增大液滴在蜡质和绒毛状靶标植物叶片表面的铺展面积,从而减少农药使用量<sup>[6]</sup>。黄桂珍等<sup>[7]</sup>选择功能高分子助剂G-100A制备得到40%苯醚甲环唑·吡唑醚菌酯水乳剂,研究发现较高的空间位阻能提高体系稳定性,同时具有良好抗蒸发性,延缓内吸性农药的作用时间。刘迎等<sup>[8]</sup>通过对比5种喷雾助剂对磺草酮防治杂草的增效作用发现油酸甲酯的株防效和鲜重防效最好。当添加0.5%甲酯化植物油时,能有效降低药液表面张力,显著提高嘧啶唑草胺药液在稗草上的沉积量,提高室内药效<sup>[9]</sup>。在氟磺胺草醚中添加十二烷基苯磺酸钠,可降低药液在杂草叶面接触角,增加铺展面积,而添加有机硅表面活性剂同样可起到实现药液增效的作用<sup>[10-11]</sup>。

究其原因,笔者发现药液理化性质与剂量传输过程息息相关,同时决定了农药的防治效果。Song等<sup>[12]</sup>研究发现,添加1%多库酯钠(AOT)可有效增强药液附着,原因是其具有较低的动态表面张力,形成的囊泡可携带更多表面活性剂分子从体相迁移至表面,从而增强沉积,而十二烷基硫酸钠(SDS)与三乙胺在静电相互作用下形成的超分子低聚物,表面张力在100 ms内降至32 mN/m,完全抑制雾滴在超疏水表面的弹跳<sup>[13]</sup>。Cao等<sup>[14]</sup>研究发现黏附力与弹跳行为呈反比,即黏附力越大,雾滴弹跳高度越低。利用非离子表面活性剂EL-80和Span 60复配,体系较高的扩张损耗模量抑制液滴的弹跳和回缩。与市售农药相比,其雾滴在石蜡板表面不易碎裂,具有良好的沉积能力和铺展性能,有利于药液在靶标表面的附着,提高剂量传递效率<sup>[15]</sup>。高分子聚合物具有较大空间位阻,添加药液后可提高液体层流间的

摩擦(表观黏度)以及改变聚合物链形态(拉伸黏度),增加雾滴能量损耗进而减缓其回缩和弹跳<sup>[16]</sup>。Bergeron等<sup>[17]</sup>研究发现,高分子聚合物聚氧乙烯(PEO)在质量分数大于0.01%时可抑制水滴在疏水表面弹跳。在农药药液中添加功能高分子助剂,研究发现,随着浓度(大于临界胶束浓度)的升高,高分子助剂在气-液界面浅表层形成吸附势垒,其分子间相互作用形成的自组装结构使水分子被束缚,从而抑制了液滴的蒸发<sup>[18]</sup>。

草甘膦作为一种灭生性有机磷类除草剂,经茎叶喷雾后通过叶面吸收传导,抑制杂草体内氨基酸的合成,从而达到除草效果<sup>[19-20]</sup>。因此,抑制药液弹跳、提高雾滴沉积是筛选草甘膦可溶液剂配方助剂的关键。通常情况下,配方研究需通过室内生物测定后进行田间药效试验,但与室内实验条件可控相比,田间试验受季节和气候影响较大,因此无法完全预测实际应用效果,匹配性和重复性不佳,导致较高的经济成本和研发周期<sup>[21]</sup>。笔者基于剂量传输过程研究草甘膦雾滴与杂草叶片的固-液界面作用,将沉积量、黏附力、表面张力和接触角等界面作用参数综合考察,通过调控药液理化性质制备41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂,简便快速筛选出较优配方,进行田间药效试验,旨在探讨实现农药减量增效的方法,供农药制剂配方研究开发人员参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

(1)试剂。62%草甘膦异丙胺盐母液,浙江新安集团化工股份有限公司;功能高分子助剂G-801(聚季铵盐类),汕头大千高科技研究中心有限公司;牛脂胺聚氧乙烯醚NE-1815,海安石油化工厂;GreenAPG 0810(烷基糖苷类),上海发凯化工有限公司;硫酸铵(化学纯),福臣化学试剂有限公司;市售草甘膦农药制剂,跨国公司商业化产品;超纯水,实验室自制。

(2)仪器。AL204万分之一电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;EUROSTAR 60顶置式搅拌器,德国艾卡公司;HH系列恒温水浴,金坛市科析仪器有限公司;Agilent 1220 Infinity高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;Orion 4 Star pH计,赛默飞世尔科技有限公司;GSP-9080 MBE隔水式恒温培养箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;西门子BCD-186直流压缩机冰箱,博西华电器有限公司;低温恒温槽,上海平轩科学仪器有限公司;DCAT 21

表面界面张力仪、OCA 20接触角测量仪,德国Dataphysics公司;Milli-Q超纯水制备机,德国默克-密理博公司;WS-18D电动喷雾器,山东卫士植保机械有限公司;AGROLEX HD 400喷雾器,新加坡利农私人有限公司。

## 1.2 草甘膦可溶液剂的制备

(1)制备方法。按照配方称取所需物料,将超纯水、草甘膦异丙胺盐母液、功能高分子助剂G-801、表面活性剂(NE-1815或GreenAPG 0810)依次加入至250 mL三口烧瓶中,置于30℃恒温水浴,机械搅拌(330 r/min)30 min至均匀透明。向溶液中加入5 g硫酸铵,继续搅拌10 min,制备得到41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂1~9#。

(2)理化性质测定。依据GB/T 20684—2017《草甘膦水剂》,测定自制的41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂控制技术指标,包括pH值、稀释稳定性(稀释20倍)、热贮稳定性、低温稳定性及持留起泡性等。

## 1.3 剂量传输性能评价

(1)表面张力测定。利用DCAT 21表面界面张力仪,采用吊片法测定草甘膦可溶液剂稀释200倍后药液的表面张力。每次测量前用无水乙醇和超纯水清洗铂金片,用酒精灯灼烧至发红后放置室温再进行测定,每次测量5次,取平均值。实验温度控制在 $(298.0 \pm 0.2)$ K,湿度控制在65%。

(2)平衡接触角测定。利用OCA 20接触角测量仪,采用微量注射器形成2  $\mu$ L稀释200倍药液。调节工作台,使液滴与石蜡表面接触,经过SCA 20软件处理得到液滴在石蜡表面接触角。实验过程中选择60 s时的接触角为平衡接触角,每次测量10次,取平均值。实验温度控制在 $(298.0 \pm 0.2)$ K,湿度控制在65%。

(3)黏附力测定。利用DCAT 21表面界面张力仪,采用微量注射器将10  $\mu$ L稀释200倍药液固定在金属环上,将石蜡表面固定在升降台。随着平台逐渐上升,固体表面无限接近液滴,当两者接触后,平台逐渐下降直至固-液分离,通过倒置天平测量质量变化来监测黏附力的变化过程,每次测量5次,取平均值。实验温度控制在 $(298.0 \pm 0.2)$ K,湿度控制在65%。

(4)沉积量测定。利用WS-18D电动喷雾器,采用喷雾法将稀释200倍药液喷洒在石蜡表面(倾斜角度为45°),通过测量石蜡板喷雾前后质量变化,计算得到单位面积药液的沉积量,每次测量10次,取平均值。

## 1.4 田间药效试验评价

### 1.4.1 施药方法

采用茎叶喷雾方式,选择适宜配方的41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂配置成675 g/hm<sup>2</sup>喷雾量,利用AGROLEX HD 400喷雾器(标准扇形喷头、最大工作压力45 psi),在杂草处于旺盛生长期至开花结实期施药1次,用于防治田间杂草。

### 1.4.2 调查方法

采用随机取样的方式,每个处理区取3个样点,样方0.5 m  $\times$  0.5 m,面积为0.25 m<sup>2</sup>,调查存活杂草株数或鲜重生物量。调查共进行5次,分别于药后5 d观察杂草叶色变化,药后7、14 d分别调查各处理区存活杂草株数,药后21 d调查各处理区存活杂草株数及存活植株鲜重生物量。按式(1)计算防效。

$$P/\% = \frac{N_{CK} - N_{PT}}{N_{CK}} \times 100 \quad (1)$$

式中:P为防效; $N_{PT}$ 为药剂处理区存活杂草株数或鲜重生物量; $N_{CK}$ 为空白对照区存活杂草株数或鲜重生物量。

使用IBM SPSS V.25.0进行统计学分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 草甘膦可溶液剂配方设计

在传统草甘膦异丙胺盐可溶液剂中,常添加牛脂胺聚氧乙烯醚作为配方助剂使用,其不仅能促进草甘膦在植株体内的吸收和传导,同时可提高药效的低温稳定性和制剂理化稳定性,具有明显增效作用。但诸多研究发现,牛脂胺聚氧乙烯醚对皮肤和眼睛有较大刺激性,对鱼类等水生生物具有较高毒性,故亟需选择合适配方助剂减少或代替牛脂胺聚氧乙烯醚的使用量<sup>[22]</sup>。烷基糖苷类表面活性剂因其良好的环境相容性,常用于替代牛脂胺聚氧乙烯醚作为草甘膦配方助剂使用,但其增效作用不强,包装时易产生泡沫,建议与其他助剂复配使用<sup>[23]</sup>。同时,加入适量硫酸铵能够消除喷施用水中、植物茎叶上乃至植物内部组织中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等金属离子对除草剂的拮抗作用,并促进草甘膦的吸收<sup>[24]</sup>。

功能高分子助剂因其良好的生物安全性和环境相容性,近年来被广泛应用于农药制剂配方研发,不仅能增强制剂的理化稳定性,同时能提高药液剂量传输效率。研究表明,季铵盐类表面活性剂可通过与草甘膦形成络合物增强其渗透吸收能力,而其较高的HLB值(亲水亲油平衡值)和EO数(聚氧乙烯聚合度),可以达到更高防效。因此,笔者选择亲水性聚季铵盐类功能高分子助剂G-801作为草甘膦异丙

胺盐可溶液剂的配方助剂,与NE-1815、GreenAPG 0810和硫酸铵进行复配,得到农药制剂配方1~9#,与市售制剂进行对比,并对其理化性质进行测定。

依据GB/T 20684—2017《草甘膦水剂》,41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂的pH值4.0~8.5为合格,稀释稳定性为稀释20倍后,稀释液均一旦无析出物为合格,热贮稳定性为热贮后,草甘膦质量分数不低于热贮前的95%且稀释稳定性符合标准为合格,低温稳定性为贮存后,析出固体或油状物的体积不超过0.3 mL为合格。从表1可知,1~9#配方制剂均符合国家标准,彼此之间无显著性差异,且与市售产品相比无显著性差异。结果表明,1~9#草甘膦可溶液剂均具有良好物理化学稳定性,若全部进行室内生物测定或田间药效试验必然会增加研发成本。因此,笔者基于药液剂量传输过程,提出一种农用化学品的快速评价方法,用于筛选较优配方。

表1 草甘膦可溶液剂理化性质

配方编号	pH	持留起泡性/mL
1#	4.23	25
2#	4.51	24
3#	4.33	25
4#	4.26	25
5#	4.29	22
6#	4.36	26
7#	4.19	26
8#	4.61	25
9#	4.39	35
10#(市售产品)	4.56	30

注:草甘膦可溶液剂各制剂配方与市售产品外观均为淡黄色透明液体,具有均一稀释稳定性,并且热贮稳定性及低温稳定性均合格。

## 2.2 剂量传输性能评价

通过OWRK法可知,石蜡表面自由能约为27.28 mJ/m<sup>2</sup>,以色散分量为主,水在其表面接触角约为110°,表现为低能疏水表面。顾中言等<sup>[25]</sup>通过Zisman法测量杂草叶片表面临界表面张力,发现牛筋草、狗尾草(禾本科杂草),马齿苋、空心莲子草(阔叶类杂草)的临界表面张力为35~40 mN/m,高表面张力液体在其表面接触角大于130°,均为低能疏水表面。因此,在室内剂量传输性能评价实验中,一般选取石蜡表面进行测定。

由图1(a)中可知,草甘膦可溶液剂配方1#、2#、5#在石蜡表面的沉积量分别为9.706、9.888、9.588 mg/cm<sup>2</sup>,与市售产品沉积量(9.722 mg/cm<sup>2</sup>)相比无显著性差异。前人研究表明,增强药液在疏水表面

的沉积,一般通过添加表面活性剂(降低动态表面张力)或高分子化合物(增加黏度)来实现。功能高分子助剂G-801具有良好表面活性并适当增加药液黏度,可以使药液在石蜡表面有效附着。值得注意的是,黏附力的变化趋势与沉积量的变化趋势基本一致,说明较强的固-液界面相互作用可以显著增加药液沉积。当液滴无限接近石蜡表面,液滴中吸附于气-液界面的表面活性物质通过分子间弱相互作用(疏水相互作用、洛伦兹-范德华力等)作用于固体表面,并试图从液滴表面迁移至固体表面;当两者接触时,体相中表面活性剂分子吸附于固-液界面,进一步使黏附力增强,提高药液沉积量<sup>[26]</sup>。Cao等<sup>[14]</sup>研究发现黏附力与药液在甘蓝叶片的弹跳高度呈负相关( $P=0.0003$ ),黏附力越大,弹跳高度越低。当黏附力超过90 μN时,药液可沉积于甘蓝叶片;同时发现,静态表面张力和弹跳高度、接触角随浓度的变化趋势相同,说明静态表面张力降低有利于药液的沉积和铺展。然而,本实验中静态表面张力较低时药液沉积量较少,说明静态表面张力并非是影响剂量传输性能的主要因素。

从图1(b)中可知,平衡接触角的变化趋势与静态表面张力的变化趋势一致,即表面张力较低时接触角较小,说明表面张力与润湿状态息息相关。在植物叶片表面,实现从低黏附的Cassie-Baxter状态向高黏附的Wenzel状态转变是提高药液润湿能力的关键。当表面张力较高时,药液不能突破疏水叶片表面三维立体结构中存在的钉扎效应而处于Cassie-Baxter状态,易于从叶片弹跳和滚落;当表面张力逐渐降低,药液逐步取代了叶片三维立体结构中存在的空气层而处于Wenzel状态,易于在叶片附着;当表面张力继续降低,药液在叶片三维立体结构中实现半渗过程,逐渐达到叶片所承载药液量的饱和点,易于流失和滑落<sup>[27]</sup>。因此,一味追求农药稀释药液较低的静态表面张力并不能提高农药剂量传输效率。从图1可知,当药液静态表面张力低于40 mN/m、接触角低于80°时,附着在石蜡表面(倾斜角度为45°)的药液因达到饱和而不断流失,造成沉积量降低。

当药液附着在石蜡表面后,固-气界面不断被气-液界面和固-液界面取代,表面活性剂分子从体相吸附于新形成的气-液界面和固-液界面,使表面张力和固-液界面张力不断降低。根据润湿方程可知,接触角不断减少,从而实现药液的润湿铺展。药液在靶标的润湿状态和铺展面积与蒸发过程密切

相关,从而影响农药有效成分的吸收和传导。一般而言,接触角越小、铺展面积越大,则蒸发时间越短。Ramsey等<sup>[28]</sup>研究发现,当雾滴完全蒸发后,植物将停止吸收农药有效成分。草甘膦作为内吸传导型除草剂,适当增加液滴粒径大小和降低铺展面积,可

有效延长蒸发时间,提高剂量传输效率。对比配方2#和市售药剂稀释200倍时在石蜡表面的蒸发时间,发现当药液(2 μL)体积减少90%时,配方2#的蒸发时间为 $1\ 592 \pm 62$  s,高于市售药剂的蒸发时间 $1\ 372 \pm 48$  s,可有效延长农药有效成分的吸收传导。

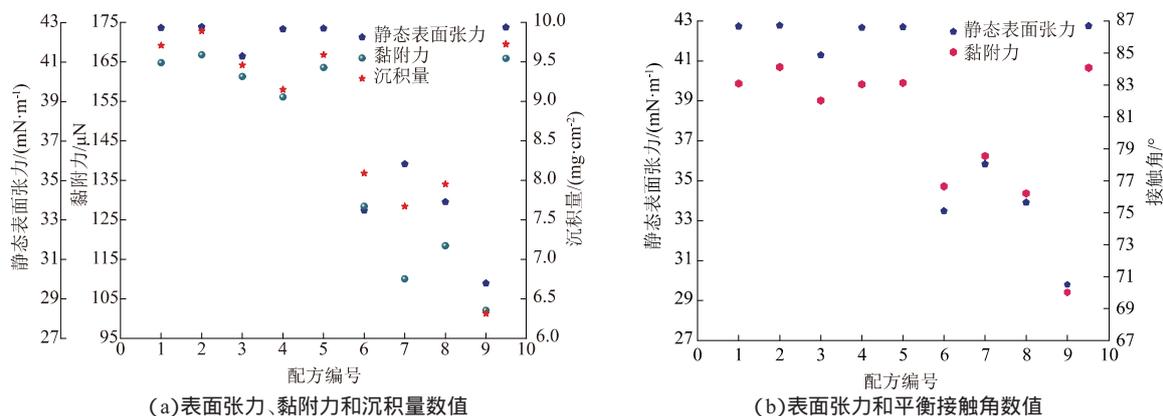


图1 草甘膦可溶液剂剂量传输性能评价

基于41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂剂量传输性能的评价结果,应从沉积量和黏附力出发,综合参考静态表面张力和平衡接触角,筛选出黏附力高、沉积量大、静态表面张力和平衡接触角适中的配方,进行田间药效试验评价。因此,选择配方1#、2#、5#进行后续试验。

### 2.3 田间药效试验评价

将配方1#(164.80  $\mu\text{N}$ 、42.728  $\text{mN}/\text{m}$ 、83.09 $^\circ$ )、配方2#(166.80  $\mu\text{N}$ 、42.774  $\text{mN}/\text{m}$ 、84.12 $^\circ$ )、配方

5#(163.60  $\mu\text{N}$ 、42.696  $\text{mN}/\text{m}$ 、83.13 $^\circ$ )及市售产品(165.90  $\mu\text{N}$ 、42.751  $\text{mN}/\text{m}$ 、84.08 $^\circ$ )通过田间药效试验进一步筛选制剂配方。表2为草甘膦可溶液剂用药7、14 d后株防效。

由表2可见,施药后14 d,所有处理的杂草叶片均变褐,根部变干、变褐。配方2#对杂草防效效果最好,为98.9%;其次是市售产品,防效为97.7%;配方1#、配方5#效果相对较差,防效分别为92.9%、90.5%。因此,选择配方2#继续进行田间药效试验评价。

表2 草甘膦可溶液剂用药7、14 d后株防效

供试药剂	稀释倍数	药前杂草棵数				7 d后杂草死亡棵数				7 d防效/ %	14 d杂草死亡棵数				14 d防效/ %
		1	2	3	平均	1	2	3	平均		1	2	3	平均	
1#	200	37	27	45	36	32	20	20	24	68.34	36	25	40	34	92.9
2#	200	38	25	31	31	35	25	19	26	84.47	38	25	30	31	98.9
5#	200	25	31	43	33	13	28	40	27	78.45	22	28	40	30	90.5
市售产品	200	35	24	28	29	32	12	27	24	79.29	34	23	28	28	97.7
对照		35	31	27	31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

与市售产品相比,配方2#具有较好的田间实际应用效果。在有效使用剂量为 $900 \sim 2\ 250$   $\text{g}/\text{hm}^2$ 时,药剂处理5 d后,各处理区中的碎米莎草绝大多数变黄干枯,其他杂草有不同程度变黄,其中处理3和处理4杂草变黄程度大于对照处理5。

#### 2.3.1 药后7 d对非耕地杂草防效

由表3可见,草甘膦可溶液对非耕地杂草用药7 d后,处理1~4为配方2#在有效成分用量 $900 \sim 2\ 250$   $\text{g}/\text{hm}^2$ 时的株防效,处理5为市售药剂的株防效(下

同)。在低剂量处理下,阔叶类杂草皱果苋、苦苣叶片变黄,大部分叶片脱落,但茎秆仍保持绿色;莎草类杂草绝大部分叶片变黄。在高剂量处理下,皱果苋、苦苣干枯死亡,禾本科杂草马唐、稗草叶片大部分变黄,莎草类杂草绝大部分均已干枯,株防效趋于100%。对于难除杂草牛筋草,处理1和2、对照处理5植株大部分保持绿色,随着配方2#处理剂量增加,植株叶片逐渐变黄,处理4大部分牛筋草变黄,防效达到89.9%,高于市售产品。

表3 草甘膦可溶液剂对非耕地杂草用药7 d后防效

处理 编号	有效成分用量/ (g·hm <sup>-2</sup> )	株防效/%								总草防效/ %
		阔叶类杂草			牛筋草	禾本科杂草			莎草类杂草	
		皱果苋	苦蕒	阔草总		马唐	稗草	禾草总	碎米莎草	
1	900	91.9 e	86.2 b	90.6 e	48.8 d	88.6 c	87.5 c	67.2 d	97.2 b	79.4 d
2	1 350	95.7 cd	93.1 a	95.1 cd	75.4 b	93.3 b	97.1 ab	84.4 b	100.0 a	90.4 b
3	1 800	98.9 ab	98.3 a	98.8 ab	82.8 ab	100.0 a	100.0 a	90.9 a	100.0 a	94.7 a
4	2 250	100.0 a	100.0 a	100.0 a	89.9 a	100.0 a	100.0 a	94.6 a	98.9 a	96.8 a
5	2 250	93.6 de	94.8 a	93.9 d	53.8 cd	91.2 bc	95.2 b	72.0 c	98.9 a	83.1 c

注 表中数据为平均值,同列数据后不同小写字母为0.05水平下差异显著(下同)。

### 2.3.2 药后14 d对非耕地杂草防效

由表4可见,各处理剂量下,皱果苋、苦蕒、马唐、稗草和碎米莎草均干枯死亡,株防效达到100%。对于难除杂草牛筋草,处理1有部分牛筋草保持绿色,株防效为80.6%;处理2有少量植株存活,株防效为95.6%;处理3和处理4的株防效较高,分别可达到98.7%、99.4%。

### 2.3.3 药后21 d对非耕地杂草防效

药后处理21 d后,株防效结果见表5。各处理剂

量下,除牛筋草外其余杂草均干枯死亡,防效达到100%。对于牛筋草,处理1和对照处理5的株防效相当,均较低;在处理2、3中株防效分别为94.7%、96.1%,能达到理想防效;处理4对牛筋草的株防效较高,可达99.7%。

由表6可见,药后处理21 d后,各处理剂量下,皱果苋、苦蕒、马唐、稗草和碎米莎草均干枯死亡,鲜重防效达到100%。对牛筋草处理2、3、4的鲜重防效较高,可达97.1%~99.9%,显著高于对照处理5。

表4 草甘膦可溶液剂对非耕地杂草用药14 d后防效

处理 编号	有效成分用量/ (g·hm <sup>-2</sup> )	株防效/%								总草防效/ %
		阔叶类杂草			牛筋草	禾本科杂草			莎草类杂草	
		皱果苋	苦蕒	阔草总		马唐	稗草	禾草总	碎米莎草	
1	900	100.0 a	100.0 a	100.0 a	80.6 b	100.0 a	100.0 a	90.9 b	99.3 b	94.7 b
2	1 350	100.0 a	100.0 a	100.0 a	95.6 a	100.0 a	100.0 a	97.9 a	100.0 a	98.8 a
3	1 800	100.0 a	100.0 a	100.0 a	98.7 a	100.0 a	100.0 a	99.4 a	100.0 a	99.7 a
4	2 250	100.0 a	100.0 a	100.0 a	99.4 a	100.0 a	100.0 a	99.7 a	100.0 a	99.8 a
5	2 250	98.4 b	97.7 b	98.3 b	65.1 c	100.0 a	100.0 a	83.6 c	100.0 a	90.40 c

表5 草甘膦可溶液剂对非耕地杂草用药21 d后株防效

处理 编号	有效成分用量/ (g·hm <sup>-2</sup> )	株防效/%								总草防效/ %
		阔叶类杂草			牛筋草	禾本科杂草			莎草类杂草	
		皱果苋	苦蕒	阔草总		马唐	稗草	禾草总	碎米莎草	
1	900	100.0 a	100.0 a	100.0 a	76.8 b	100.0 a	100.0 a	87.9 b	100.0	92.9 b
2	1 350	100.0 a	100.0 a	100.0 a	94.7 a	100.0 a	100.0 a	97.2 a	100.0	98.4 a
3	1 800	100.0 a	100.0 a	100.0 a	96.1 a	100.0 a	100.0 a	98.0 a	100.0	98.8 a
4	2 250	100.0 a	100.0 a	100.0 a	99.7 a	100.0 a	100.0 a	99.9 a	99.6	99.8 a
5	2 250	100.0 a	100.0 a	100.0 a	76.3 b	100.0 a	100.0 a	87.6 b	100.0	92.8 b

表6 草甘膦可溶液剂对非耕地杂草用药21 d后鲜重防效

处理 编号	有效成分用量/ (g·hm <sup>-2</sup> )	鲜重防效/%								总草防效/ %
		阔叶类杂草			牛筋草	禾本科杂草			莎草类杂草	
		皱果苋	苦蕒	阔草总		马唐	稗草	禾草总	碎米莎草	
1	900	100.0 a	100.0 a	100.0 a	79.3 c	100.0 a	100.0 a	89.8 c	100.0	96.4 c
2	1 350	100.0 a	100.0 a	100.0 a	97.1 a	100.0 a	100.0 a	98.6 a	100.0	99.5 a
3	1 800	100.0 a	100.0 a	100.0 a	98.7 a	100.0 a	100.0 a	99.4 a	100.0	99.8 a
4	2 250	100.0 a	100.0 a	100.0 a	99.9 a	100.0 a	100.0 a	100.0 a	100.0	100.0 a
5	2 250	100.0 a	100.0 a	100.0 a	88.5 b	100.0 a	100.0 a	94.3 b	100.0	98.0 b

### 3 结 论

本文选择功能高分子助剂G-801作为配方助剂,得到41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂配方1-9#,均表现出较好的物理化学稳定性。为便于筛选较优配方,基于药液剂量传输过程,考虑杂草低能疏水的界面结构特性和草甘膦内吸传导的作用方式,对于较高黏附力、适中静态表面张力,可增加药液在叶片表面附着,减少弹跳和流失,得到较高沉积量。同时,适度的润湿铺展能力,可有效延长蒸发时间,提高农药有效成分的渗透和吸收。选择剂量传输效率较高的配方1#、2#、5#进行田间药效试验验证,在各处理剂量下,配方2#对阔叶类、莎草类、禾本科杂草的株防效和鲜重防效均显著优于对照处理市售产品。其结果与根据界面作用参数预测结果基本一致,并成功开发了一种与市售产品药效相当的41%草甘膦异丙胺盐可溶液剂。

结果表明,基于剂量传输的草甘膦可溶液剂配方设计方法,可从大量配方中快速筛选出较优配方。本研究提出的农药制剂配方的快速评价方法有助于降低产品开发成本、缩短研发周期,同时提升制剂研发的准确性和科学性,有利于促进我国农业绿色可持续发展。

#### 参 考 文 献

[1] 屠豫钦. 农药剂型和制剂与农药的剂量传输[J]. 农药学报, 1999, 1(1): 1-6.

[2] 屠豫钦. 论农药的宏观毒理学[J]. 农药学报, 2004, 6(1): 1-10.

[3] 吴孔明. 中国农作物病虫害防控科技的发展方向[J]. 农学学报, 2018, 8(1): 35-38.

[4] TAYLOR P. The wetting of leaf surfaces[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2011, 16(4): 326-334.

[5] 张晨辉, 马悦, 杜凤沛. 表面活性剂调控农药药液对靶润湿沉积研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6): 883-894.

[6] XU L Y, ZHU H P, OZKAN H E, et al. Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants[J]. Pest Management Science, 2011, 67(7): 842-851.

[7] 黄桂珍, 冯逸鑫, 张凯, 等. 高分子乳化剂在苯甲·吡唑酯水乳剂中的应用[J]. 现代农药, 2019, 18(3): 28-38.

[8] 刘迎, 王金信, 鲁梅, 等. 5种助剂对磺草酮增效作用及其对玉米安全性研究初报[J]. 现代农药, 2005, 4(5): 34-36.

[9] 郭红霞, 纪明山. 七种甲酯化植物油及其复配助剂对噻唑草胺的增效作用[J]. 农药学报, 2020, 22(1): 163-170.

[10] 卢向阳, 徐筠, 陈莉. 几种除草剂药液表面张力、叶面接触角与药效的相关性研究[J]. 农药学报, 2002, 4(3): 67-71.

[11] 张忠亮, 李相全, 王欢, 等. 六种有机硅助剂对氟磺胺草醚的增效作用及其增效机理初探[J]. 农药学报, 2015, 17(1): 115-118.

[12] SONG M R, JU J, LUO S Q, et al. Controlling liquid splash on superhydrophobic surfaces by a vesicle surfactant[J]. Science Advances, 2017, 3(3): e1602188.

[13] LUO S Q, CHEN Z D, DONG Z C, et al. Uniform spread of high-speed drops on superhydrophobic surface by live-oligomeric surfactant jamming[J]. Advanced Materials, 2019, 31(41): 1904475.

[14] CAO C, ZHOU Z L, CAO L D, et al. Influence of the surface limiting elasticity modulus on the impact behavior of droplets of difenconazole-loaded mesoporous silica nanoparticles with associated SDS[J]. Soft Matter, 2018, 14(29): 6070-6075.

[15] LEI J M, GAO Y X, HOU X, et al. A simple and effective strategy to enhance the stability and solid-liquid interfacial interaction of an emulsion by the interfacial dilational rheological properties[J]. Soft Matter, 2020, 16: 5650-5658.

[16] CHEN L Q, WANG Y G, PENG X Y, et al. Impact dynamics of aqueous polymer deoplets on superhydrophobic surfaces[J]. Macromolecules, 2018, 51:7817-7827.

[17] BERGERON V, BONN D, MARTIN J Y, et al. Controlling droplet deposition with polymer additives[J]. Nature, 2000, 405(6788): 772-775.

[18] ZHOU Z L, CAO C, CAO L D, et al. Effect of surfactant concentration on the evaporation of droplets on cotton (*Gossypium hirsutum* L.) leaves[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 167: 206-212.

[19] GHISI N D, ZUANAZZI N R, FABRIN T M C, et al. Glyphosate and its toxicology: a scientometric review[J]. Science of Total Environment, 2020, 733: 139359.

[20] 张立斌. 药液表面张力和粘度对草甘膦药效影响及其机理研究[J]. 植物保护, 2011, 37(5): 160-163.

[21] 周欣欣, 张宏军, 张佳, 等. 除草剂田间药效试验申请应注意的几个问题[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(7):8-12.

[22] 沈书群, 金晓莉. 草甘膦助剂的选择与展望[J]. 农药科学与管理, 2014, 35(8): 15-17.

[23] 于厚春, 刘剑洪, 周莉, 等. 烷基糖苷对草甘膦除草剂的增效作用[J]. 农药, 2008, 47(7): 532-536.

[24] PRATAP D, WILLIAN G J. Influence of carrier water pH, foliar fertilizer, and ammonium sulfate on 2,4-D and 2,4-D plus glyphosate efficacy[J]. Weed Technology, 2019, 33(4): 562-568.

[25] 顾中言, 许小龙, 韩丽娟. 几种植物临界表面张力值的估测[J]. 现代农药, 2002, 1(2): 18-20.

[26] LIN J, ZHU M N, WU X, et al. Microwave-assisted synthesis of trisiloxane superspreader and its superspreading behavior on plant leaves surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 511: 190-200.

[27] ZHANG C H, ZHAO X, LEI J M, et al. The wetting behavior of aqueous surfactant solutions on wheat (*Triticum aestivum*) leaf surfaces[J]. Soft Matter, 2017, 13(2):503-513.

[28] RAMSEY R J L, STEPHENSON G R, HALL J C. A review of the effects of humidity, humectants, and surfactant composition on the absorption and efficacy of highly water-soluble herbicides[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2005, 82(2):162-175.

(责任编辑:高蕾)