

◆ 加工与分析 ◆

17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油配方与田间药效研究

李彦飞, 张小军*

(中农立华生物科技股份有限公司, 北京 100052)

摘要:通过对溶剂及乳化剂进行筛选,确定了17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油的最佳配方。该乳油配方如下:12%烯草酮、5%乙羧氟草醚、4%乳化剂EL-20、4%乳化剂B23200、30%油酸甲酯0295、溶剂油330#补齐到100%。所制制剂各指标均符合乳油的相关标准要求,且对大豆田狗尾草、马齿苋、铁苋菜和马唐等一年生杂草防效明显优于单剂,具有较好的应用前景和推广价值。

关键词:烯草酮;乙羧氟草醚;乳油;配方;防效

中图分类号:S 482.4;TQ 450.6+2 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.03.006

Research on Formulation and Field Efficacy of Clethodim+Benzofluorfen 17% EC

LI Yanfei, ZHANG Xiaojun*

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

Abstract: Clethodim + Benzofluorfen 17% EC was prepared by screening organic solvents and emulsifiers. The optimum formula was determined as follows: 12% clethodim, 5% benzofluorfen, 4% EL-20, 4% B23200, 30% methyl oleate 0295, solvent oil No.330 making up to 100%. All specifications of the formulation conformed to the requirements of EC. The control effects of Clethodim + Benzofluorfen 17% EC on annual weeds in soybean field was better than working alone, such as green bristlegrass, purslane, copperleaf herb and crabgrass, it has a good application prospect and popularization value.

Key words: clethodim; benzofluorfen; EC; preparation; control effect

烯草酮(Clethodim)是美国雪佛龙化学公司于1987年开发的环己烯酮类除草剂^[1-5]。它是一种高效安全、高选择性的ACCase抑制剂,对于大多数一年生和多年生的禾本科杂草有特效,对双子叶作物安全。施药后,能被禾本科杂草茎叶迅速吸收并传导至茎尖及分生组织,抑制分生组织的活性,破坏细胞分裂,最终导致杂草死亡^[6]。其适用于大豆、油菜、棉花、花生等阔叶田防除稗草、野燕麦、马唐、狗尾草、牛筋草、看麦娘、早熟禾、硬草等一年生禾本科杂草。烯草酮分子结构中的环己烯酮骨架容易发生氧化、光加成、烯醇互变等反应,酮醚键断裂及硫醚键在环境中易氧化为亚砷和砷,使其不稳定极易降解^[7]。因而,市场上烯草酮的主流剂型以乳油和可分散油悬浮剂为主。

乙羧氟草醚(Benzofluorfen)属二苯醚类除草剂,是原卟啉氧化酶抑制剂,可以防除多种一年生阔叶杂草^[8-10]。其作用机理与特点是:它被植物吸收,只有在光照条件下,才发挥效力。该化合物同分子氧反应,生成对植物细胞具有毒性的四吡咯化合物,积聚而发生作用。积聚过程中,使植物细胞膜完全消失,然后引起细胞内含物渗漏。植物的组织产生物理性伤害,影响其正常生长发育,最终导致死亡^[11]。乙羧氟草醚具有高效、低毒、低残留、见效快、应用范围广等特点,适用于小麦、大麦、花生、大豆、甘蔗、稻田杂草的防治,对马齿苋、铁苋菜、反枝苋、青箱、龙葵防效突出,对苘麻、猪殃殃、婆婆纳、芥菜、繁缕防效明显,对藜、蓼、鸭趾草防效一般。目前,乙羧氟草醚的登记剂型主要以乳油和微乳剂为主。

收稿日期:2020-03-19

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及质检工作。E-mail: liyanfei@sino-agri.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

烯草酮与乙羧氟草醚复配后,提高了除草活性,可以同时防治田间多种杂草,扩大了杀草谱,弥补了单种剂型对主要杂草防效差的缺陷,而且对大豆安全,有效降低农民施药成本,提高经济效益。因此,笔者通过对17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油的配方研制,以期能开发出一种安全高效、成本低廉的大豆田除草剂产品。

1 试验材料与方法

1.1 供试药剂

原药:烯草酮原药(含量90%),山东先达农化股份有限公司;乙羧氟草醚原药(含量95%),江苏长青农化股份有限公司。乳化剂:EL-20(蓖麻油聚氧乙炔醚),江苏省海安石油化工厂;601#(苯乙基苯酚聚氧乙炔醚),江苏省海安石油化工厂;500#-50A(十二烷基苯磺酸钙-甲醇体系),邢台市燕诚化学助剂有限公司;505#(十二烷基苯磺酸钙-溶剂油体系),江苏新德生物科技有限公司;B23200(十二烷基苯磺酸钙-特殊溶剂油体系),苏州荣亿达化工有限公司。溶剂:溶剂油S-200#,江苏华伦化工有限公司;溶剂油330#(环保型溶剂),鹏辰新材料科技股份有限公司;油酸甲酯0295,苏州丰倍生物科技有限公司;松脂基植物油ND-60,福建诺德生物科技有限责任公司;N,N-二甲基癸酰胺,南通众凯化工有限公司;对照药剂:120 g/L烯草酮乳油,杭州颖泰生物科技有限公司;10%乙羧氟草醚乳油,海利尔药业集团股份有限公司。去离子水及标准硬水。

1.2 供试仪器

安捷伦HPLC1220,安捷伦科技有限公司;FYL-YS-100LL福意联冷藏箱,北京福意联电器有限公司;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;AKF-3微量水分测定仪,上海禾工科学仪器有限公司;SYP智能玻璃恒温水浴槽,巩义英峪予华仪器厂;TDL-60B低速台式离心机,上海安亭科学仪器厂;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;HI2221 pH计,意大利哈纳公司;DHG-9140A电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;具塞量筒(250 mL),北京化玻站。

1.3 试验方法

试验采用同一配比,选溶剂油S-200#、330#、油酸甲酯0295、松脂基植物油ND-60及N,N-二甲基癸酰胺等溶剂进行筛选。溶剂对17%烯草酮·乙羧氟草

醚乳油指标的影响包括乳油外观、冷储稳定性、热储稳定性(烯草酮热分解率小于或等于5%)。

乳化剂筛选包括乳化状态、乳液稳定性、热储稳定性(烯草酮热分解率小于或等于5%)。

有效成分采用液相色谱法测定。其中,烯草酮参照GB/T 22615—2008《烯草酮乳油》;乙羧氟草醚参照GB/T 28156—2011《乙羧氟草醚乳油》,pH值的测定参照GB/T 1601—1993《农药pH值的测定方法》;水分的测定参照GB/T 1600—2001《农药水分测定方法》中的“卡尔·费休法”;持久起泡性的测定参照GB/T 28137—2011《农药持久起泡性测定方法》;乳液稳定性(稀释200倍)测定参照GB/T 1603—2001《农药乳液稳定性测定方法》;热储稳定性(54℃, 14 d)的测定参照GB/T 19136—2003《农药热贮稳定性测定方法》;冷储稳定性(0℃, 7 d)的测定参照GB/T 19137—2003《农药低温稳定性测定方法》。

2 结果与分析

2.1 溶剂的选择

乳油中所用的溶剂不仅要原药有良好溶解度,而且对原药要稳定,不与之发生化学反应。由于本试验组合中有效成分含有烯草酮,其在极性溶剂中分子结构容易形成电子跃迁而发生分解。因此,在实验中尽量避免使用DMF、NMP、DMSO、CYC以及醇类等极性溶剂。笔者选用了市场上常用的溶剂油S-200#、环保溶剂油330#、油酸甲酯0295、松脂基植物油ND-60及N,N-二甲基癸酰胺作为溶剂,对17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油进行配方筛选,结果见表1。

由表1试验结果可知,在本实验中,溶剂油330#对配方中烯草酮较为稳定,溶剂油S-200#次之,松脂基植物油ND-60和N,N-二甲基癸酰胺最差。在理化性能合格的基础上,为了达到进一步增效的目的^[12-13],本实验最终选定油酸甲酯0295(30%)+溶剂油330#作为最佳溶剂。

2.2 乳化剂的选择

乳油中的乳化剂一般是由阴离子型乳化剂和非离子型乳化剂复配而成,其用量一般是根据乳化状态、成本以及配方稳定性确定。本实验中选取了EL-20、601#、500#-50A、505#和B23200 5种乳化剂,乳化剂总用量初定为8.0%~10.0%,筛选结果见表2。

由表2可知,在该实验中,乳化剂EL-20与阴离子乳化剂复配的乳油初乳化状态明显优于乳化剂601#与阴离子乳化剂复配,EL-20与B23200复配作

为乳化剂对烯草酮的稳定性影响最小,添加量为 4.0%时,烯草酮热储分解率小于5.0%。因此,最终选

定乳化剂EL-20与B23200质量比1:1作为最佳乳化剂,总用量定为8.0%。

表 1 不同溶剂对 17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油指标的影响

方案	溶剂	初始外观	冷储稳定性	热储稳定性		评定结论
				外观	烯草酮分解率/%	
1#	溶剂油S-200 #	清亮	合格	清亮	4.41	合格
2#	溶剂油330 #	清亮	合格	清亮	4.26	合格
3#	油酸甲酯0295	浑浊	浑浊	浑浊		不合格
4#	松脂基植物油ND-60	清亮	合格	略有絮状物	17.26	不合格
5#	N,N-二甲基癸酰胺	清亮	合格	合格	27.31	不合格
6#	油酸甲酯0295(30%)+溶剂油S-200 #	清亮	合格	合格	5.91	不合格
7#	油酸甲酯0295(30%)+溶剂油330 #	清亮	合格	合格	4.51	合格
8#	松脂基植物油ND-60(30%)+溶剂油S-200 #	清亮	合格	合格	17.42	不合格
9#	松脂基植物油ND-60(30%)+溶剂油330 #	清亮	合格	合格	15.38	不合格
10#	油酸甲酯0295(30%)+N,N-二甲基癸酰胺	清亮	合格	合格	23.31	不合格
11#	松脂基植物油ND-60(30%)+N,N-二甲基癸酰胺	清亮	合格	合格	21.74	不合格

注:溶剂一栏括号中数据为该溶剂在乳油中的质量分数。

表 2 不同乳化剂搭配 17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油指标的影响

方案	乳化剂添加量/%					乳化状态	乳液稳定性	烯草酮热储分解率/%	评定结论
	EL-20	601#	500#-50A	505#	B23200				
1#	5.0		5.0			云雾状自动分散	合格	13.26	不合格
2#	5.0			5.0		云雾状自动分散	合格	8.64	不合格
3#	5.0				5.0	云雾状自动分散	合格	5.59	不合格
4#		5.5	4.5			白色微粒状下沉	合格	14.88	不合格
5#		5.5		4.5		白色微粒状下沉	合格	9.46	不合格
6#		5.5			4.5	白色微粒状下沉	合格	7.26	不合格
7#	4.0				4.0	云雾状自动分散	合格	4.34	合格
8#		4.4			3.6	油珠状下沉	有油状沉淀物	6.54	不合格

3 配方的确定

3.1 最优配方的确定

通过以上试验,最终确定17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油的最优配方为12%烯草酮、5%乙羧氟草醚、4%乳化剂EL-20、4%乳化剂B23200、30%油酸甲酯0295、溶剂油330#补齐到100%。

3.2 指标的测定

依据配方制得17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油样品,且根据乳油的行业编写规范,该产品的质量应控制的指标及检测结果见表3。

由表3可知,该17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油配方样品的各项指标均能满足乳油的相关标准要求。

表 3 17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油指标及测定结果

检测项目	技术指标	测定结果
外观	稳定的均相液体,无可见悬浮物或沉淀	稳定的琥珀色均相液体,无可见悬浮物或沉淀
含量/%	烯草酮	12 ± 0.7
	乙羧氟草醚	5 ± 0.5
pH值	4~7	4.62
水分/%	≤0.5	0.22
乳液稳定性	上无浮油,下无沉淀	合格
泡沫持久性/mL(1 min后)	≤60	18
热储稳定性	合格	合格
冷藏稳定性	合格(有效成分热分解率≤5%)	合格

4 药效试验

供试药剂为17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油(本实验自配),对照药剂为120 g/L烯草酮乳油和10%乙羧氟草醚乳油。

试验地址:试验安排在黑龙江大豆试验田。豆苗长势良好,植株健壮,无其他病虫害。田间杂草主要以狗尾草、马齿苋、铁苋菜和马唐等一年生杂草

为主,且杂草处于3~5叶期。

试验方法:按照试验小区面积,将各药剂按照公顷(hm²)用量称好,兑水30 L进行稀释,选用除草剂专用的扇形喷头对试验田中的杂草进行茎叶喷雾。每处理重复4次,分别在药后15 d和30 d调查试验区杂草死亡情况,并计算防效和比较各药剂的除草活性。此外,药后不定期观察大豆的生长情况。试验结果见表4。

表4 17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油对大豆田一年生杂草的防效

药剂	处理/(mL·hm ⁻²)	药后15 d防效/%				药后30 d防效/%			
		狗尾草	马齿苋	铁苋菜	马唐	狗尾草	马齿苋	铁苋菜	马唐
17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油	450	94.2	94.6	92.8	91.9	85.5	87.4	83.6	80.7
17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油	600	96.7	97.2	95.2	94.7	91.2	92.6	92.8	90.8
17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油	750	98.2	99.2	97.6	96.8	93.3	94.1	93.9	92.7
120 g/L烯草酮乳油	600	93.8	17.2	35.9	85.9	86.5	10.1	13.4	76.4
10%乙羧氟草醚乳油	750	13.4	89.1	93.2	15.6	6.3	77.4	87.7	8.6

由表4可见,当17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油样品用量在600~750 mL/hm²药后15 d和30 d时,对狗尾草、马齿苋、铁苋菜和马唐等一年生杂草的防效均高于90%。该复配乳油与对照单剂相比,杀草谱明显扩大,增效显著。安全性调查发现,不同处理对大豆均较安全,叶色无明显发黄,各处理对株高和分蘖均无影响,安全性较好。

5 结果与讨论

笔者通过大量实验确定了最优的17%烯草酮·乙羧氟草醚乳油配方。该配方所用溶剂及乳化剂均符合环保要求,所制样品各理化性能均符合相关规定及指标要求。当该复配制剂用于防治大豆田一年生杂草,且用量在600~750 mL/hm²,其药后15 d和30 d时,对狗尾草、马齿苋、铁苋菜和马唐等一年生杂草的防效均高于90%。与单剂(120 g/L烯草酮乳油及10%乙羧氟草醚乳油)相比,杀草谱明显扩大,不仅有烯草酮对狗尾草、马唐等禾本科杂草的防治特效,而且还兼具了乙羧氟草醚对马齿苋、铁苋菜等阔叶科杂草的防除效果,增效突出,且使用成本较低,其推广应用有着巨大的经济和社会效益。

参考文献

[1] 张一宾. 环己烯酮类除草剂的品种、市场及发展[J]. 世界农药,

2016, 33(6): 26-28.

[2] 程春生,魏振云,李全国,等. 烯草酮合成工艺热危险性及其动力学[J]. 农药, 2014, 53(2): 99-101; 125.

[3] 敏恒,赵平,严秋旭,等. 环己烯酮类除草剂市场开发[J]. 农药, 2012, 51(2): 79-82; 89.

[4] 孙光强,程志明. 环己烯酮类除草剂—烯草酮的合成[J]. 现代农药, 2011, 10(1): 24-26.

[5] 闫强. 120 g/L烯草酮乳油防除春大豆田间杂草效果研究[J]. 现代农业科技, 2013(5): 145.

[6] 张秀珍. 烯草酮在我国的登记情况[J]. 山东农药信息, 2012(3): 37-39.

[7] 张瑾. 烯草酮非生物降解行为研究[D]. 沈阳: 沈阳化工研究院, 2007.

[8] 吴翠霞,周超,张田田,等. 乙羧氟草醚与高效氟吡甲禾灵混配的联合作用[J]. 农药, 2018, 57(3): 222-224.

[9] 高森,高立明,王广成. 高效液相色谱法测定30%乙羧·氟磺胺水剂[J]. 现代农药, 2015, 14(3): 37-39.

[10] 张远,陈均坤. 乙羧氟草醚生产的新工艺[J]. 今日农药, 2015(1): 21-22.

[11] 吴凌云. 乙羧氟草醚环境行为研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.

[12] 鲁梅,王金信,连玉朱,等. 油酸甲酯助剂对除草剂的增效作用及其对大豆苗期安全性测定[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2006(1): 31-34; 38.

[13] 鲁梅. 甲酯化植物油类助剂对除草剂增效作用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2005.

(责任编辑:高蕾)

欢迎订阅 2021 年《现代农药》和《农药快讯》