

提高吡虫啉悬浮剂在水稻叶面 持留量润湿剂筛选

卢忠利^{1,2}, 侯娅南^{1,2}, 张春华^{1,2}, 张宗俭^{1,2}

(1.中化化工科学技术研究总院 功能助剂研发中心, 北京 100083;

2.北京广源益农化学有限责任公司, 北京 100083)

The Wetting Agent Screening for Promoting the Maximum Retention of Imidacloprid 600g/L SC on Rice Leaf Surface

Lu Zhongli, Hou Yanan, Zhang Chunhua, Zhang Zongjian (Functional Adjuvants R&D Center, Central Research Institute of China Chemical Science and Technology, Beijing 100083, China)

Lu Zhongli, Hou Yanan, Zhang Chunhua, Zhang Zongjian (Beijing Grand Agrochem Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: The initial contact angle and maximum retention on rice leaf surface of four kinds of wetting agent solution was measured. GY-S903 and GY-W07 were screened as spray adjuvant to promote the maximum retention of imidacloprid 600g/L SC. The results show that GY-S903 and GY-W07 were promoting the maximum retention in different degree, but GY-S903 has an impact on crystal type and partial size of imidacloprid.

Key words: initial contact angle; maximum retention; imidacloprid 600g/L SC; rice leaf surface

摘要: 通过测试4种润湿剂水溶液在水稻叶面的初始接触角和最大稳定持有量, 筛选出GY-S903和GY-W07作为提高吡虫啉600g/L悬浮剂持留量的喷雾助剂使用。结果表明, GY-S903和GY-W07都不同程度的提高吡虫啉600g/L悬浮剂在水稻叶面的持有量, 但GY-S903会对水分蒸发后的吡虫啉晶型和粒径产生影响。

关键词: 初始接触角; 最大稳定持有量; 吡虫啉600g/L悬浮剂; 水稻叶面

中图分类号: S482.3

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2015)12-26-04

吡虫啉 (Imidacloprid) 是20世纪80年代由德国拜耳公司和日本特殊农药制造公司开发的广谱杀虫剂, 现已广泛应用于作物虫害防治上^[1]。在中国农药信息网查得吡虫啉600g/L悬浮剂主要

应用于防治水稻稻飞虱等害虫。水稻叶面正面的临界表面张力在29.90~31.00mN/m, 当吡虫啉悬浮剂药液表面张力<29.90mN/m时才能迅速地润湿水稻叶面, 被叶片持留而不流失^[2]。由于水

收稿日期: 2015-08-31

作者简介: 卢忠利, 男, 高级工程师, 主要从事农药助剂和制剂研究开发。联系电话: 010-64265489, 18911567510; E-mail: fxn0120@163.com。

稻叶面很难润湿,所以要筛选合适的表面活性剂添加到吡虫啉悬浮剂配方中或作为喷雾助剂配合使用才能达到润湿水稻叶片的目的。本文对4种表面活性剂进行了筛选。

1 实验部分

1.1 主要材料 吡虫啉600g/L悬浮剂(分散剂为6%烯丙醇聚氧乙烯醚类分散剂JM-14,润湿剂为2%阴离子低泡润湿剂GY-W07),自制;润湿剂:异构醇聚氧乙烯醚1380、烷基酚聚氧乙烯醚OP-10,有机硅GY-S903。

1.2 主要仪器设备 JC2000C1接触角/界面张力测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司),XHC-BV1型数码生物显微镜(北京东方华测科学技术中心生物显微镜)。

1.3 实验方法

1.3.1 润湿剂表面张力及临界胶束浓度的测定 临界胶束浓度(cmc)是表面活性剂溶液中开始大量形成胶团的浓度。临界胶束浓度用表面张力法测定^[3]:用去离子水配制1、10、100、200、500、1 000、2 000、3 000、5 000、10 000mg/L润湿剂溶液,用JC2000C1接触角/界面张力测量仪悬滴法测定溶液的表面张力 γ ,同一样品测量3次取平均值,绘制 γ -lg(C)曲线,曲线拐点处的浓度即为润湿剂的临界胶束浓度cmc,对应的表面张力为 γ_{cmc} 。

1.3.2 水稻叶面初始接触角的测定 预先配制31.25、62.5、125、250、500、1 000mg/L润湿剂水溶液。采集新鲜水稻叶片,不破坏叶面结构并使叶面保持自然状态,平整固定在载玻片上,放置在JC2000C1接触角/界面张力测量仪的载物台上,旋转旋钮,将溶液滴在水稻叶面上,立即用测量仪上的摄像头拍摄照片,用自带软件

分析药液在水稻叶面上的接触角^[4]。

1.3.3 水稻叶面上最大稳定持留量的测定 采用浸粘法^[5]测定。剪取水稻叶片,将其背面朝上放入佳能3000扫描仪中,叶片之间留有空隙,将扫描设置输出分辨率为150dpi,宽度为21cm,高度为29.7cm,进行扫描。将扫描后的图片用photoshop CS5打开,用磁性套索工具选取叶片,在直方图中查看像素数,记为D,则叶片的面积 $S=2D/(150/2.54)^2$ cm²。再用万分之一天平称重叶片,记为 W_0 ,用镊子夹持叶片垂直放入配置好的样品水溶液中浸沾5s,迅速把叶片拉出水面,垂直悬持约15s,待其不再有液滴流淌时,称重,记为 W_1 ,则叶片最大持留量 $R_m=1\ 000(W_1-W_0)/S$,单位为mg/cm²。

2 结果与讨论

2.1 润湿剂溶液表面张力测定结果分析 试验条件下测得4种润湿剂溶液的临界胶束浓度均为500mg/L,说明4个润湿剂形成胶团的浓度相同且较低;但从对应的临界表面张力来看,<29.90mN/m的润湿剂为GY-W07和GY-S903,即这两个润湿剂达到临界胶束浓度时,能够在水稻叶面完全润湿展布,其余2个则不能在水稻叶面完全润湿展布。

吡虫啉600g/L悬浮剂防治水稻飞虱推荐用量为27~45g/hm²,按15kg/667m²水计算,制剂药液浓度为255.32~425.53mg/L,配方中GY-W07的用量为2%,即在药液中的浓度为5.11~8.51mg/L,远低于临界胶束浓度500mg/L及对应的表面张力28.60mN/m。如果达到临界胶束浓度500mg/L,需要GY-W07的量超出了配方的配比,若增加配方中润湿剂的量,制剂容易析水,影响稳定性,

表1 润湿剂临界胶束浓度cmc和表面张力 γ_{cmc}

编号	润湿剂	临界胶束浓度cmc (mg/L)	表面张力 γ_{cmc} (mN/m)
1	GY-W07	500	28.60
2	1380	500	30.83
3	OP-10	500	34.90
4	GY-S903	500	24.57

通过配方筛选确定GY-W07的量为2%，所以如果想提高制剂在水稻叶面的润湿性能，需要额外加入润湿剂。

2.2 润湿剂溶液在水稻叶面上的初始接触角 接触角 θ 是在固、液、气三相交界处，自固体界面经液体内部到气液界面的夹角。由于雾滴撞击叶面时会发生弹跳，所以溶液与叶面的初始接触角越小越能够被叶面滞留，当初始接触角 $\theta < 60^\circ$ 时润湿性好， $60^\circ \leq \theta < 80^\circ$ 润湿性中等， $80^\circ \leq \theta < 100^\circ$ 润湿性较差， $\theta \geq 100^\circ$ 润湿性差^[2]。在临界胶束浓度500mg/L时，GY-W07和GY-S903

的初始接触角都 $< 60^\circ$ 润湿性好，其他两个则润湿性中等，这与临界表面张力数据相符合；从整体上看，GY-S903润湿性要好于GY-W07，其次是OP-10，最后是异构醇醚1380。初始接触角只是液滴刚接触叶片时的接触角，由于重力和润湿的作用，液滴会在叶片上进行铺展，接触角也随之变小，甚至会完全润湿铺展。由于水稻叶面粗糙不平，即使是达到临界胶束浓度的GY-S903和GY-W07小于水稻叶面的临界表面张力，但初始接触角也不为0，可见初始接触角对于喷雾来说具有较好的参考价值。

表2 不同浓度润湿剂溶液在水稻叶面的初始接触角

编号	浓度 (mg/L)	GY-W07	1380	OP-10	GY-S903
1	1 000	16.83°	67.33°	71.17°	23.50°
2	500	44.17°	78.33°	88.83°	27.83°
3	250	77.33°	100.17°	94.00°	39.67°
4	125	81.17°	100.67°	98.17°	52.33°
5	62.5	84.83°	103.67°	109.00°	54.17°
6	31.25	90.50°	110.00°	120.83°	86.50°

2.3 润湿剂溶液在水稻叶面上的最大稳定持留量 由于目前施药靶标主要为所保护的植物，所以只有增大农药在植物表面的持有量才能提高有害生物接触机率，持留量的提高需要农药药液很好的润湿植物叶面。配制31.25、62.5、125、250、500、1 000mg/L润湿剂水溶液，测其在水稻叶面的最大稳定持留量，结果（图1）。四种表面活性剂在不同的浓度时的最大稳定持留量不同，都有一个最大值。在相同浓度时，GY-S903和GY-W07最大稳定持留量较大，OP-10和1380的较小。与初始接触角测试结果对照，在临界胶束浓度附近由于润湿剂接触角小润湿性好，它们在水稻叶面最大稳定持留量大，而接触角过大不容易粘附在水稻叶面，接触角过小则容易在叶面流失。根据测试结果，优选GY-S903和GY-W07作为喷雾助剂加入吡虫啉药液中，测试其在水稻叶面的最大稳定持留量。

2.4 添加润湿剂后药液表面张力及其在水稻叶面初始接触角和最大稳定持留量 吡虫啉600g/L

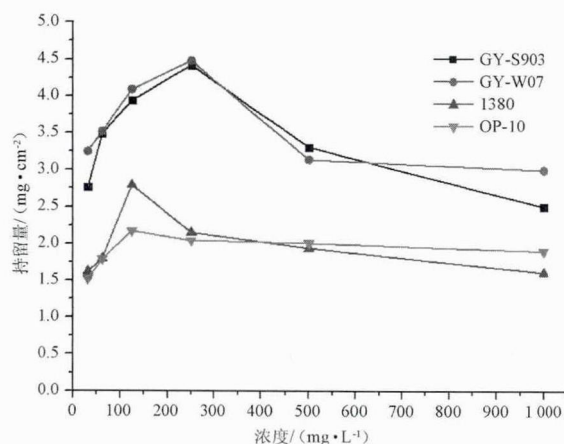


图1 润湿剂溶液在水稻叶面上的最大稳定持留量

悬浮剂推荐用量为255.32~425.53mg/L，取两端浓度分别加入250mg/L GY-S903 和GY-W07。从测试结果（表3）看，吡虫啉药液加入GY-S903和GY-W07后，表面张力和初始接触角都降低，表明药液的润湿性变好；加入GY-W07的药液初始接触角与单独GY-W07溶液在水稻叶面的初始接触角相差不大，而GY-S903的则变大，这说明GY-W07

受制剂影响较小。255.32mg/L药液加入GY-S903后比未加的最大稳定持留量提高了154.9%，加入GY-W07后最大稳定持留量提高了128.0%，而425.53mg/L药液加入GY-S903后比未加的最大稳定持留量提高了70.3%，加入GY-W07后最大稳

定持留量提高了40.5%，这说明GY-S903提高最大稳定持留量的能力大于GY-W07，但都随着制剂浓度的增大而减小，这可能是制剂中的原药粒子吸附了润湿剂，导致初始接触角变大，润湿性变差，从而最大稳定持留量变小。

表3 添加润湿剂后吡虫啉悬浮剂药液的表面张力及其在水稻叶面的初始接触角

	A	B	C	D	E	F
γ (mN/m)	42.97	26.74	30.81	40.03	28.74	28.37
θ (°)	118.0	99.0	74.5	117.2	100.0	85.2
R_m (mg/cm ²)	0.82	2.09	1.87	1.11	1.89	1.56

注： γ 为表面张力， θ 为初始接触角， R_m 为最大稳定持有量，A为255.32mg/L悬浮剂，B为255.32mg/L悬浮剂+25mg/L GY-S903，C为255.32mg/L悬浮剂+250mg/L GY-W07，D为425.53mg/L悬浮剂，E为425.53mg/L悬浮剂+250mg/L GY-S903，F为425.53mg/L悬浮剂+250mg/L GY-W07。

原药粒径的减小有助于提高原药的利用度，从理论上说，减少体积平均粒径仅为10%，可提高生物利用度约20%^[6]。为了考察喷雾助剂对原药晶型的影响，配制了1 702mg/L吡虫啉药液（4倍的425.53mg/L）和含有1 000mg/L GY-S903和GY-W07的吡虫啉药液。从显微镜图上，加入喷雾助剂后的吡虫啉药液粒径没有发生太大的变化。但当药液中水分蒸发后，吡虫啉原药的粒径大小有所不同。未加入任何喷雾助剂药液蒸发后，吡虫啉原药的晶型为大小不一的长方体状，长度大约在2~15 μm （图2a）；加入GY-S903的药液蒸发后，吡虫啉原药的晶型为针状，长度比未加的要大，长度大约在2~67 μm ，大部分在15 μm 以上（图2b）；加入GY-W07的药液蒸发后，吡虫啉原药的晶型为大小不一的长方体状，长度大约在2~15 μm ，粒径大小变化不大（图2c）。可见，加入不同的喷雾助剂对原药的晶型和粒径大小产生了影响，也影响了农药的利用度，所以在实际应用中选择合适的喷雾助剂（或润湿剂）才能提到原药的利用度。

3 结论

润湿剂GY-W07、异构醇醚1380、OP-10、GY-S903临界胶束浓度相同，但临界表面张力GY-S903、GY-W07要小于异构醇醚1380和OP-10的表面张力；由于GY-S903、GY-W07润湿性

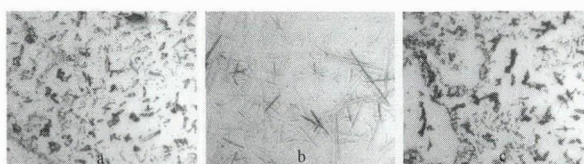


图2 吡虫啉悬浮剂溶液蒸发后的生物显微镜图

注：a 1 702mg/L吡虫啉药液，b 1 702mg/L吡虫啉药液+1 000mg/L GY-S903，c. 1 702mg/L吡虫啉药液+1 000mg/L GY-W07。

能较强，在水稻叶面的初始接触角较小和最大稳定持留量较大，能够提高吡虫啉600g/L药液在水稻叶面的最大稳定持有量，两者适合作为喷雾助剂使用，但GY-S903会对水分蒸发后吡虫啉的晶型和粒径产生影响。

参考文献

- [1] 华纯. 浅议吡虫啉的剂型[J]. 现代农药, 2007, 6(4).
- [2] 徐广春, 顾中言, 徐德进, 等. 促进稻田农药利用效率的表面活性剂筛选[J]. 中国农业科学, 2013, 46(7): 1370-1379.
- [3] 刘程, 张万福, 陈长明. 表面活性剂应用手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [4] 徐广春, 顾中言, 徐德进, 等. 常用农药在水稻叶片上的润湿能力分析[J]. 中国农业科学, 2012(9).
- [5] 黄啟良, 李凤敏, 袁会珠, 等. 悬浮剂润湿分散剂选择方法研究[J]. 农药学报, 2001, 3(3): 66-70.
- [6] Robert M. Strom, D. Claude Price, Steven D. Lubetkin. Aqueous dispersions of agricultural chemicals: US, 2001 0051175[P]. 2001-12-13.