

竹醋液与农药助剂对表面张力的联合效应

鲍滨福¹, 王品维², 张齐生¹, 沈哲红¹, 马建义²

(1. 浙江林学院 工程学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江林学院 林业与生物技术学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 为了扩大竹醋液使用范围和提高竹醋液使用量, 研究了竹醋液与 11 种农药助剂对表面张力的联合效应。结果表明: 竹醋液对十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠的表面张力影响较大, 其联合作用方式表现为强烈的拮抗作用; 而 OP-10 和 BD-3071 与竹醋液联合作用效果最好, 其联合作用方式表现为协同作用; 竹醋液和木质素磺酸钙, 渗透剂 810, JFC, NS-146, GL-B005, VIS777 和 GL-B002 表面张力有较小的影响, 表现为相加作用。在测试的 11 种农药助剂中, OP-10 和 BD-3071 与竹醋液联合作用效果最好。表 1 参 13

关键字: 林业工程; 农药助剂; 表面张力; 竹醋液; 联合效应

中图分类号: S482; S767 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2008)05-0569-04

Joint effects of bamboo vinegar and pesticide adjuvant on surface tension

BAO Bin-fu¹, WANG Pin-wei², ZHANG Qi-sheng¹, SHEN Zhe-hong¹, MA Jian-yi²

(1. School of Engineering, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. School of Forestry and Biotechnology, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: The joint effects of bamboo vinegar and 11 kinds of pesticide adjuvant on surface tension were studied to improve the use of bamboo vinegar. The result indicated that combined use of bamboo vinegar with sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate had the comparatively large effects on the surface tension, which could greatly decrease the capability of the pesticide adjuvant, indicating a strong antagonistic joint effect. Among the 11 kinds of pesticide adjuvant, the compound of bamboo vinegar and OP-10, BD-3071 had the greatest effect which could promote the pesticide adjuvant to reduce the surface tension, indicating a synergistic joint effect. The combined use of bamboo vinegar with the Lignosulfonic acid, surfactant-810, NS-146, GL-B005, VIS777 and GL-B002 nearly had no effect on surface tension, indicating an added joint effect. In conclusion, pesticide adjuvant OP-10 and BD-3071 combined with the bamboo vinegar had the greatest joint effects. [Ch, 1 tab. 13 ref.]

Key words: forest engineering; pesticide adjuvant; surface tension; bamboo vinegar; joint effects

20 世纪末, 国内外对表面活性剂的动力学已开展了一些研究^[1- 6], 对平衡表面张力在农药加工和应用领域的研究也已取得了相当的成果^[7- 10], 但有关农药表面张力的研究报道却相对较少。同时有一些研究成果表明, 竹醋液对农药具有一定的增效作用, 竹醋液对有机磷类、氨基甲酸酯类以及拟除虫菊酯类农药的增效均达到或接近 100%^[11- 13], 但其增效的机制并没有相关的研究报道。作者通过测量竹醋液与 11 种常用农药助剂对表面张力的联合效应研究, 初步探索竹醋液和农药助剂对表面张力的影响, 同时对农药助剂的添加剂量进行了讨论。

收稿日期: 2007-10-25; 修回日期: 2008-04-25

基金项目: 浙江省重大科技专项重点项目(2006C12090)

作者简介: 鲍滨福, 教授级高级工程师, 从事木材科学与技术及相关领域的研究。E-mail: bfbao@zjfc.edu.cn。通

信作者: 马建义, 副教授, 从事新农药开发与环境毒理研究。E-mail: mjyzjhg@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

VIS777(主要成分为有机硅, 上海居合杰国际贸易有限公司), 渗透剂810(主要成分为有机硅, 广州多力多化学有限公司), BD-3071(主要成分为有机硅, 杭州包尔得有机硅有限公司), NS-146, GL-B002和GL-B005(主要成分为聚醚类复配, 浙江禾田化工有限公司), 十二烷基硫酸钠(广州化学试剂厂), 渗透剂JFC(主要成分为脂肪醇聚氧乙烯醚, 广州市成盛化学品有限公司), 木质素磺酸钙(MA, 杭州金昊化工有限公司), 十二烷基苯磺酸钠(LAS, 上海盛众精细化工有限公司), 壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10, 无锡市凌飞助剂厂)。以上农药助剂纯度均>90%, BZY-1全自动表面张力仪(上海衡平仪器仪表厂)。

1.2 表面张力的测定

配制VIS777, 渗透剂810, BD-3071, OP-10, NS-146, GL-B002, GL-B005, SDS, JFC, LAS, MA等11种农药助剂成 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液和 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 竹醋液, 然后分别用水稀释为100, 250, 500, 1000和2000倍。

用BZY-1全自动表面张力仪测量各比例11种助剂的表面张力值, 测试液温度控制在(20 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 。以上试验至少重复3次, 表面张力的差值在 $1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以内。

2 结果与讨论

2.1 11种农药助剂的表面张力大小比较

从表1可见, 11种农药助剂的表面张力的大小顺序依次是: 木质素磺酸钙(MA)>十二烷基苯磺酸钠(LAS)>JFC>十二烷基硫酸钠(SDS)>GL-B005>GL-B002>NS-146>壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)>BD-3071>渗透剂810>VIS777。

2.2 竹醋液与农药助剂对表面张力的联合效应

表1中, 竹醋液对2种常用的农药助剂表面张力影响较大。即对十二烷基苯磺酸钠, 竹醋液的使水表面张力降低50%的质量浓度(DC_{50})为 $169.441\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而蒸馏水为 $64.663\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 拮抗程度达到了162%, 而十二烷基硫酸钠在竹醋液中 DC_{50} 为 $194.962\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在蒸馏水中, DC_{50} 为 $63.928\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 拮抗程度达到了195%。原因可能与酸碱中和而降低了其效果。即在不考虑竹醋液本身具有杀菌效果前提下, 含有这2种助剂的农药与竹醋液混合使用时, 造成表面张力的急剧升高, 药效降低。因此, 在农药剂型加工的过程中或者与含有这2种助剂的农药现混现用时, 综合考虑竹醋液本身的杀菌效果与对助剂降低的表面张力拮抗作用, 竹醋液不适合与含十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠的农药制剂混合使用。

BD-3071和OP-10这2种农药助剂(表1)在竹醋液和蒸馏水中的 DC_{50} 值分别为28.716和33.465 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 31.919和35.667 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这2种农药助剂在竹醋液中的 DC_{50} 小于在蒸馏水中的 DC_{50} , 由于竹醋液本身没有降低表面张力的作用, 表现出一定的协同作用。可能是竹醋液本身是一种良好的溶剂, 里面包含的酮类物质和醇类物质, 既是良好的增溶剂又是很好的渗透剂, 溶液表面张力小, 经测试, 竹醋液本身的液体表面张力为 $70.865\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 小于水的表面张力($72.000\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$)。竹醋液对这2种助剂协同作用比较小, 但考虑到竹醋液本身的杀菌效果, 在含有这2种助剂的农药与竹醋液混合时可以显著增强农药药效的发挥。

表1中木质素磺酸钙, JFC, NS-146, GL-B005, 渗透剂810, VIS777和GL-B002助剂在竹醋液与蒸馏水中的 DC_{50} 没有显著差异。即竹醋液对于这7种助剂的表面张力没有影响。考虑到竹醋液本身的杀菌作用, 这种影响可以不计, 所以对于农药剂型加工或者含有这7种助剂的农药混用时, 可以优先考虑竹醋液本身的杀菌作用。

竹醋液与农药助剂现混现用的研究越来越多, 国内外研究者开始研究以竹醋液为介质或溶剂来制造新的农药剂型, 本项研究对于上述的研究及农药的生产和使用具有一定指导意义。

表 1 11 种农药助剂的表面张力大小

Table 1 Eleven pesticide adjuvants on surface tension of magnitude in the water and bamboo vinegar

农药助剂	溶剂	回归方程 $y = a + bx$	相关系数 R	显著水平 P	$DC_{50} / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
十二烷基苯磺酸钠	竹醋液	$y = -0.227x + 74.463$	0.979	0.001	169.441
	蒸馏水	$y = -4.000x + 294.650$	0.986	0.001	64.663
十二烷基硫酸钠	竹醋液	$y = -0.186x + 72.263$	0.970	0.002	194.962
	蒸馏水	$y = -4.920x + 350.526$	0.954	0.004	63.928
木质素磺酸钙	竹醋液	$y = -16.085x + 1157.780$	0.992	0.000	69.741
	蒸馏水	$y = -148.440x + 10744.700$	0.746	0.050	72.142
JFC	竹醋液	$y = -4.010x + 295.231$	0.986	0.001	64.646
	蒸馏水	$y = -4.000x + 292.515$	0.973	0.002	64.129
OP-10	竹醋液	$y = -37.852x + 1244.180$	0.867	0.049	31.919
	蒸馏水	$y = -14.144x + 540.461$	0.892	0.010	35.667
NS-146	竹醋液	$y = -2.201x + 142.973$	0.823	0.034	48.602
	蒸馏水	$y = -1.912x + 123.749$	0.851	0.047	45.894
GL-B005	竹醋液	$y = -2.770x + 195.910$	0.828	0.032	57.729
	蒸馏水	$y = -3.552x + 239.720$	0.864	0.022	57.354
GL-B002	竹醋液	$y = -2.676x + 180.506$	0.904	0.013	54.001
	蒸馏水	$y = -2.065x + 136.352$	0.777	0.048	48.597
BD-3071	竹醋液	$y = -10.086x + 325.627$	0.854	0.049	28.716
	蒸馏水	$y = -7.067x + 272.500$	0.816	0.048	33.465
VIS777	竹醋液	$y = -24.799x + 624.350$	0.910	0.046	23.725
	蒸馏水	$y = -20.728x + 532.994$	0.853	0.047	23.977
渗透剂 810	竹醋液	$y = -9.841x + 316.788$	0.825	0.048	28.532
	蒸馏水	$y = -9.743x + 319.883$	0.864	0.026	29.137

说明: y 代表表面张力, 单位为 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$; x 代表农药助剂质量浓度($15 \leq x \leq 300$, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); DC_{50} 代表使水表面张力降低 50%($36 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 的农药助剂质量浓度。

3 结论

通过上述的实验结果的分析可以得出如下结论: 在 11 种常见的农药助剂中, 竹醋液对十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠表面张力, 拮抗作用明显, 即竹醋液能明显降低这 2 种助剂表面张力作用, 因而在农药制剂加工的过程中或者与含有这 2 种助剂的农药混合使用时, 竹醋液不适合与这 2 种助剂复合使用。对木质素磺酸钙, JFC, NS-146, GL-B005, 渗透剂 810, VIS777 和 GL-B002 这 7 种农药助剂, 竹醋液对它们的表面张力起了一定的相加作用, 对于农药制剂加工或者含有这几种助剂的农药混用时, 可以优先考虑竹醋液本身杀菌作用。OP-10 和 BD-3071 这 2 种农药助剂, 竹醋液对它们的表面张力作用起了一定的协同作用, 即竹醋液能提高这 2 种助剂对降低液体表面张力作用能力, 加上竹醋液本身的杀菌效果, 在含有这 2 种助剂的农药与竹醋液混合时可以显著提高农药药效。竹醋液与农药助剂对表面张力的联合效应研究表明, OP-10 和 BD-3071 与竹醋液联合使用对表面张力作用最好, 可有效促进农药药效发挥。

参考文献:

- [1] EASTOE J, DALTON J S. Dynamic surface tension and adsorption mechanism s of surfactants at the air-water interface [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2000, 85: 103 - 144.
- [2] 陈文君, 李干佐, 柴金岭, 等. 十八烷基三甲基氯化铵水溶液动态表面张力及吸附动力学研究[J]. 化学学报, 2002, 60 (4) : 669 - 673.
- [3] 李本刚, 陈正国. 表面活性剂溶液动态表面张力及吸附动力学研究[J]. 化学进展, 2005, 17 (2): 233 - 241.
- [4] 俞福良, 谢安君. 表面活性剂和洗涤剂[M]//朱永睿. 化工百科全书: 第1卷. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [5] 北原文雄, 早野茂夫, 原一郎. 表面活性剂分析和试验法[M]. 毛培坤, 译. 北京: 轻工业出版社, 1988.
- [6] 北原文雄, 玉井康腾, 早野茂夫. 表面活性剂: 物理应用化学生态学[M]. 孙绍曾, 译. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [7] DUNCAN A W, PETER J H, NIGEL M W. Effects of some surfactants on foliar impaction and retention of monosize water droplets [J]. *Pestic Sci*, 1999, 55: 343 - 389.
- [8] 顾中言, 许小龙, 韩丽娟. 一些药液难在水稻、小麦和甘蓝表面润湿展布的原因分析[J]. 农药学学报, 2002, 4 (2): 75 - 80.
- [9] MORITZ K, MARTIN J B. Effect of Triton X-100 concentration on NAA penetration through the isolated tomato fruit cuticular membrane [J]. *Crop Prot*, 2004, 23: 141 - 146.
- [10] RICHARD M T, RODERICK D F Y. The effects of six adjuvants on the rainfastness of chlorpyrifos formulated as an emulsifiable concentrate [J]. *Pestic Sci*, 1999, 55: 197 - 218.
- [11] 柴荣耀, 邱海萍, 张振, 等. 竹醋农药对植物病原真菌的抑菌活性研究[C] 中国农药工业协会, 中国农业生态环境保护协会, 中国腐殖酸工业协会. 第3届全国绿色环保农药新技术、新产品交流会暨第2届全国生物农药研讨会论文集. 北京: [出版者不详], 2004: 172 - 174.
- [12] 罗敏, 吴良如, 高文惠, 等. 竹醋液抑菌及增效作用的研究[J]. 竹子研究汇刊, 2004, 23 (2): 46 - 49.
- [13] 李小荣, 吴全聪, 刘志龙, 等. 竹醋液对几种杀虫剂的增效作用[J]. 浙江农业科学, 2005, 26 (2): 144 - 146.