

農藥混合劑之研發技術

羅致遠

台灣省農業藥物毒物試驗所

一、前言

二、內含式混合製劑研究

1. 除草劑嘉磷塞之混合製劑研究
2. 裕必松及納乃得混合製劑研究
3. 新殺蟎與芬佈賜混合製劑研究
4. 水懸劑與乳劑混合製劑研究

三、田間混合農藥安定性研究

1. 汽巴嘉基法
2. 伊利諾大學法
3. Whitemore 法
4. 農藥所噴液平台法

四、結論與建議

五、參考文獻

經濟部工業局八十三年度 工業技術人才培訓計畫講義

專案計畫名稱：農藥工業人才培訓計畫

課程名稱：農藥製劑之改良與研發人才培訓班

上課期間：自82年12月2日至82年12月4日

主辦單位：經濟部工業局

執行單位：台灣區農藥工業同業公會

一、前言

農民於田間常會因實際防治需要而將部份農藥混合使用，以同時有效防治病蟲害及草害。同時亦可達到省時、省工、省費用的效益。因此混合農藥成爲現今農藥公司發展產品的主要方向。但是由於各種成品農藥使用的界面活性劑，添加物，及主成份可能不同，以致混合後造成起泡、凝聚、相分離或有效成份的加速分解等現象，使得主成份無法均勻分佈於溶液中，或有效成份量在混合液中減少。

加以灌溉用的水其中所含的電解質，亦可影響界面活性劑與水及目標物表面間的親合力。因此在田間進行混合農藥噴灑之前，或產品直接進行內含式製劑之前，如何藉助簡單的試驗，即可瞭解農藥間是否可以混合，則爲農藥製劑人員與農藥使用人員所關注的問題。

田間混合農藥易致化學與物理的不安定性，化學不安定性主要是混合農藥與配方原料之化學反應，尤其是混合後使溶液酸鹼性改變所導致的水解反應。而物理的不安定性則是農藥與配方原料作用後所導致的溶液性質的改變，如成塊、晶體生成、油聚、或分層，大部份的乳劑使用 Xylene 作主要溶劑，且乳化劑系統大多是以陰離子型乳化劑和非離子型乳化劑預先混合後調配的，但因種類多，混合時彼此作用而引起不溶性問題。例如以可濕性粉劑與乳劑混合，通常導致油狀物的絮聚、或沈澱，此可能導因於乳劑中的乳化劑爲可濕性粉劑的黏土所吸附，導致農藥與可濕性粉劑中的分散劑作用。而乳劑中使用的潤濕劑亦可能造成黏土的絮聚。

如以水懸劑與乳劑混合，則此現象更嚴重，因水懸劑的組成較可濕性粉劑更複雜，除了潤濕劑與分散劑外，水懸劑更多了一些含無機鹽的比重調整劑，醇類的抗凍劑，矽類的消泡劑，及天然或合成的黏稠劑。而乳劑中的乳化劑可能影響到這些物質在水懸劑中的功能。

以上二種不安定性，其中物理的安定性我們可以本所發展的噴液平台法中測知，但化學的不安定性，除非借助儀器分析，否則是不易預先觀察到的。

因此混合藥劑的內含式開發則是比較容易控制的。在內含式設計時，可預先依據農藥原體的性質、作用方式等資料予以組合。亦可依其原有劑型，加以組合及調配成另一劑型。

本文之第一部份係謹就廠商曾提出有關混合製劑之部份提出報告，包括嘉磷塞—巴拉刈—伏寄普—氟氣比等四種殺草劑，裕必松—納乃得兩種殺蟲劑，新殺蟎—芬佈賜兩種殺蟲劑，及水懸劑與乳劑的混合劑等五種情形來說明。混合劑型則以水性乳劑 (EW)，

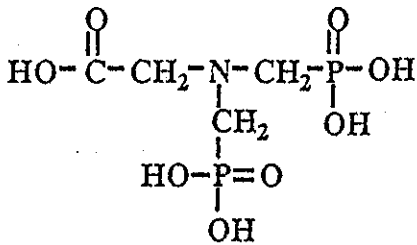
乳劑 (EC)，及可濕性粉劑 (WP) 來作代表。而廠商所提出想瞭解之田間混合安定性的測試，則於本文第二部份中說明。

二、內含式混合製劑研究

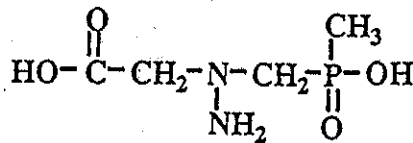
1. 除草劑嘉磷塞之混合製劑研究

一個新農藥的開發，最新的方向是以目標區的酵素來設計農藥 (Enzyme-Targeted Pesticides Design)。但是實際成功的過程往往不是靠著此種設計 (Design)，而是意外 (Accident)

- 例如嘉磷塞的開發即是此種例子的證明，也由於新藥劑的開發往往是來自意外的發現，因此如藉由酵素結構活性來猜測其他可能的類似產品，其結果往往是不能令人滿意的
- 例如 Glyphosine 及 HOE-00661。

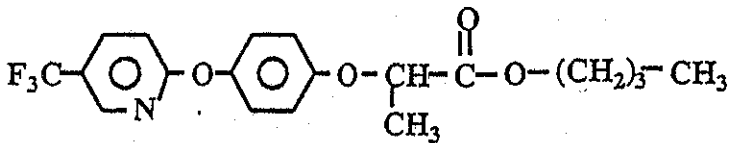


(Glyphosine, PGR)



(HOE-00661, Herbicide)

也由於是意外發現，因此不同化學結構的結果，也令人無法預先設計，如伏寄普 (Fluazifop-butylyl) 其地下傳導性較嘉磷塞優，但其化學結構卻不同。



因此如何充份利用已開發的農藥則是當前農藥公司經營的主要策略，而混合農藥則因此成了現今農藥發展的主要方向。例如進行嘉磷塞混合製劑時，有幾個步驟要先考慮：

1) 增效劑的特性與選擇

2) 增效劑對嘉磷塞活性的影響

3) 嘉磷塞混合製劑

現分別說明於後。

1) 增效劑的特性與選擇：

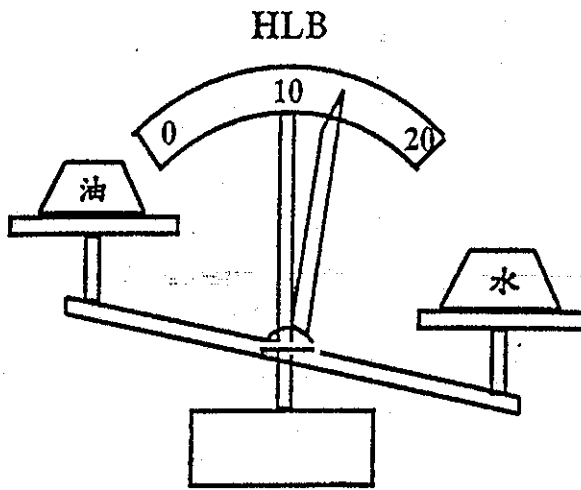
一般植物的表皮層大部份為親油性的物質所組成，如：

Long-chain paraffins (C₁₅-C₃₃), Esters, Ketones, Aliphatic alcohols (C₁₆-C₃₄), Fatty acids (C₁₂-C₂₂), Hydroxy acids 及 Pronounced negative charge。因此施用在植物表面的農藥常需要增效劑來改善其與目標區的接觸性，改善成品稀釋後之藥液均勻性，及增加有效成份之附著量、吸收量及藥效 (表一)。在增效劑中使用程度最大的就是界面活性劑，因此作混合製劑時，一定要多瞭解界面活性劑。

表一、一般增效劑中可增加除草劑藥效之特性說明

特	性	界面活性劑	固著劑	展固劑	持久劑
降低表面張力		+		+	
增加目標物之吸收		+		+	
增加固著		+	+	+	
抗淋失		+	+	+	+
抗光分解			+	+	+
減少揮發		+	+	+	+
增加持久			+	+	+
助溶		+			
增加單一液珠含藥量		+			

界面化學劑一般由親水基與親油基兩部份所組成，因此具有親水與親油兩種性質，此兩種力量的平衡以 HLB (Hydrophile-lipophile balance) 表示。指標大於 10 親水性強，指標小於 10 親油性強 (圖一)。



圖一. HLB 值與界面活性劑之親水親油性關係

界面活性劑的分類則是依其親水基群之性質作分類的基礎(表二)

表二、界面活性劑之分類：

界面活性劑	親水基性質	基 群
陰離子性	帶有負離子基群	$-\text{COO}^-\text{Na}^+$
陽離子性	帶有正離子基群	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
兩性	同時具有負離子與正離子基群	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
非離子性	中性或不可極化之基群	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$

但是不同的界面活性劑不僅對農藥本身的安定性有影響，也可造成對植物及人畜的傷害，以對植物毒性 (Phytotoxicity) 而言，一般以陽離子型最毒，次為陰離子型，而以非離子型較安全。非離子型界面活性劑中，則又可因鏈長及 EO 數之大小，而增減毒性，如使植物表皮受損造成藥害，或使植物組織受損影響藥量吸收。而界面活性劑中亦含有許多有害不純物，使用時對人畜有害 (表三)。因此，在選擇適合的界面活劑以配合嘉磷塞之混合製劑時，就要先瞭解增效劑對嘉磷塞的影響。

表三、界面活性劑中有害不純物種類及其含量範圍

有害不純物	毒 性	含 量	(重量比)
環氧乙烷	致 癌 性	5~25	ppm
1,4-二氧陸圀	致 癌 性	500~1000	ppm
四氫萘類	致腫瘤性	15	%
氮-亞硝基胺類	致 癌 性	10~15	%

2) 增效劑對嘉磷塞活性的影響：

要瞭解那些增效劑對嘉磷塞活性的影響，比較方便的方法是藉由文獻回顧。以下的 15 個例子即是選錄 1975 年以後的實驗論文報告。

1. 混合使用 Ammoniumsulphate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 增加最初 30 分鐘吸收速率，如使用濃度在 10 至 55 mM 時，最初 2 小時的吸收速率可增加 30%。

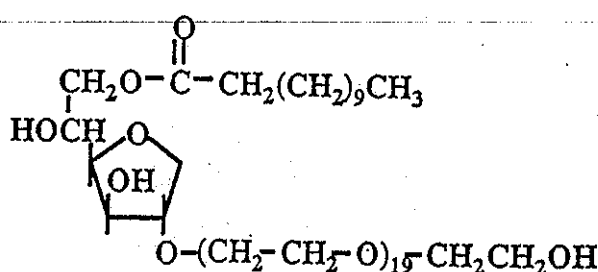
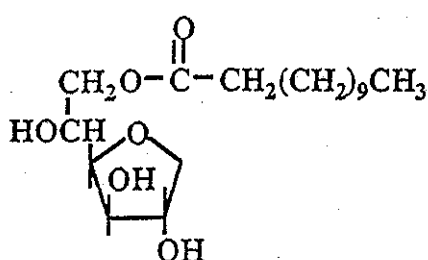
2. 使用非離子性界面活性劑 Tween 20 (濃度 0.5%)，可增加 Canada thistle 15% 之吸收量。

Tween = Span + POE

Span 20 (FW 346.47, 親油性 HLB=8.6) Tween 20 (FW 1227.54, 親水性 HLB=16.7)

Sorbitan monolaurate

Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate



3. 以嘉磷塞異丙胺鹽對 Common milkweed，及 Hemp dogbane 之防除，以 Ethoxylated amine 的增效性最好。混合性界面活性劑藥效較單劑更好，陽離子性界面活性劑較陰離子界面活性劑效果好。HLB 值以 15-16 之 Ethoxylated stearyl ether 及 19-20 之 Ethoxylated amine 藥效最好。

4. 陽離子性界面活性劑 Ethoxylated amine (濃度 0.3%) 較非離子性界面活性劑效果好。但易受 pH 而影響藥效。

5. 單一界面活性劑使用時 HLB 以 16-18 最好，如混合 Ammoniumsulphate 則 HLB 值以 6-12 藥效最好。

6. 使用兩性界面活性劑 MON 0818 (濃度 1%) 可有效增加 Field bindweed 之吸收效率 2 至 3 倍。

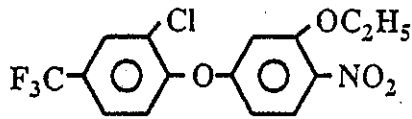
7. 使用非離子性界面活性劑 MON 0818 (濃度 0.05%) 可增進傳導效率。

8. 單價陽離子 NH_4^+ ， K^+ 及 Na^+ 可增加藥效，兩價陽離子 Zn^{2+} 及三價陽離子 Fe^{3+} 則降低藥效。 NH_4Cl 可增加傳導性。

9. 硬水中之兩價陽離子 Ca^{2+} (濃度 200ppm) 可使藥效減少四倍，以 EDTA 混合非離子性界面活性劑 MON-0011 可回復及增加藥效，且硬水達 800ppm 仍不劣化，嘉磷塞最適

pH 值為 4。

10. 兩性界面活性劑 MON 0818 (濃度 1%) 可增加 Field bindweed 吸收速率 (84% 吸收/24 小時)。
11. 復祿芬 Oxyfluorfen 可增加 Yellow nutsedge 對嘉磷塞之吸收傳導。



(Pre and Post annual BL & G)
(Su₉₀: 0.1 ppm)

12. 二-四地 (2,4-D) 及 Dicamba 可抑制嘉磷塞對 Johnsongrass 的藥效。
13. 界面活性劑 Ethylan TT15 (Fatty amine ethoxylate surfactant, 濃度 0.5%) 可有效抑制 Johnsongrass 的再生, 但對 Blackberry 等七種無效。
14. 對於油溶性的農藥使用的界面活性劑濃度不可高過 CMC 值 (微胞形成臨界濃度)。
15. 一般配合農藥施用的增效劑中所使用的界面活性劑大多是非離子型, 或陰離子型, 以避免作物藥害。但是由於嘉磷塞本身具有正價中心的磷原子, 又作為非選擇性除草劑使用, 因此一般避免使用之陽離子性界面活性劑, 反倒成了很好的增效劑 (表四)。

表四、嘉磷塞的基本配方

第一代 (1971): 嘉磷塞鹽類, 水

第二代 (1972): 嘉磷塞二甲胺鹽類 (Dimethylamine salt of glyphosate), 水, 及增效劑
MON 0027 (0.5%)

第三代 (1973): 嘉磷塞異丙胺鹽類 (Isopropylamine salt of glyphosate), 水, 及增效劑
MON 0818 (0.5%~0.8%)

3) 嘉磷塞混合製劑:

由以上的基本資料, 對主要農藥嘉磷塞與其適用的增效劑都瞭解了, 跟著就可考慮嘉磷塞由單劑改成內含式 (Built-in) 混合劑的可行性。

本人以嘉磷塞、巴拉刈、伏寄普, 及氮氣比為例說明。此四種均為除草劑, 在理化性及植物活性上有很大的差別, 因此如要把他們混合製劑, 如何著手 (表五)?

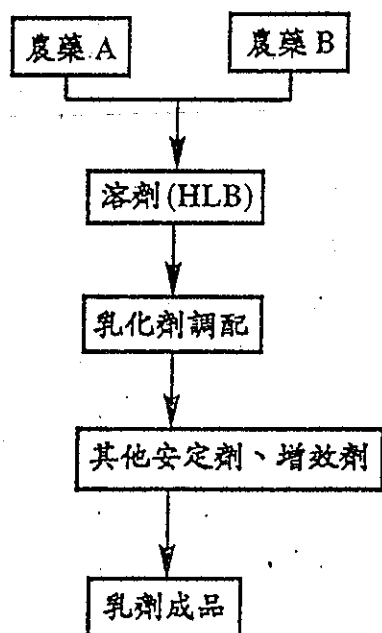
表五、嘉磷塞、巴拉刈、伏寄普及氣氣比四種除草劑之比較

化學名	Glyphosate	Paraquat	Fluazifop-butyl	Fluroxypyr
化學結構	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})_2$	$\text{F}_3\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_3 \right]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$	$\text{F}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)-\text{OCH}_2-\text{COOH}$
溶解度(%)	水 1.2 有機溶劑不溶 加工用原體溶水	水可溶 有機溶劑不溶 加工用原體溶水	水 2ppm Cyclohexanone, Methanol, Xylene, 可溶	水 0.1ppm Methanol 4.4, IPA 1.0, Xylene 0.03
物理性狀	純品：晶體 加工用原體：液體(吸濕)	晶體 液體(吸濕)	液體 —*	晶體 —
熔點(°C)	200	300(分解)	13	232-233
水中安定性	安定	安定	安定	安定
劑型	溶液	溶液	乳劑	乳劑
倍導性	優	無	優	優
防除				
禾本科	一年生 優 多年生 優	優 —	優 優	— —
闊葉	一年生 優 多年生 良	優 —	— —	優 優

*—表無或低效

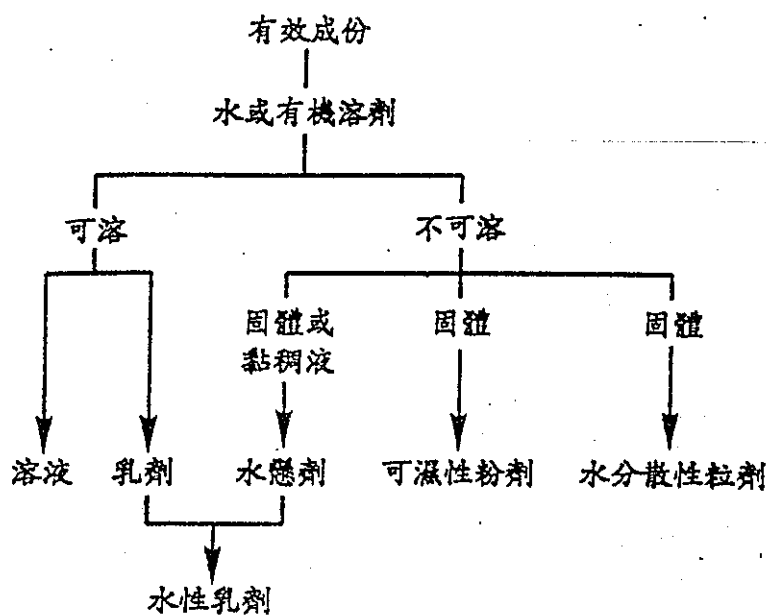
由表中可知嘉磷塞、巴拉刈可作溶液，伏寄普可作乳劑，而氟氣比則適合作可濕性粉劑，或水分散性粒劑，如製成乳劑，則溶劑需改用較貴的醇類，或加重乳化劑的比例。

巴拉刈雖可與嘉磷塞混合，但因傳導性問題而不可以一般傳統製劑技術來處理。而嘉磷塞與伏寄普混合則至少可有兩種方式，其一是將嘉磷塞加工用原體由水溶性改成油溶性以配合伏寄普之油溶性製成乳劑，其製備流程如圖二。

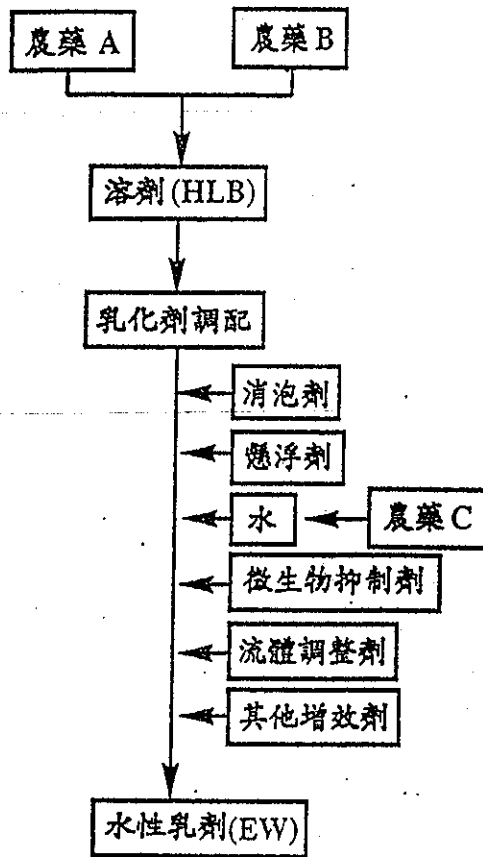


圖二. 混合乳劑之製備

進行含水性乳劑 (CE) 的製劑 (圖三)，如 EW 劑型 (圖四，表六) 亦是可行，但在應用上可能效果有限。嘉磷塞與氟氣比亦可嘗試作成 EW 劑型，在應用上應較嘉磷塞與伏寄普單劑使用好。當然如何加強兩種不同農藥成份之溶解度與安定性，在製劑時要列入考慮。



圖三. 有效成份之理化性與劑型設計之相關性



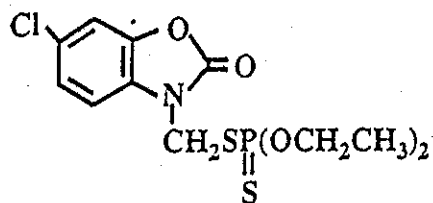
圖四. 混合水性乳劑之製備

表六、一般水性乳劑之配方

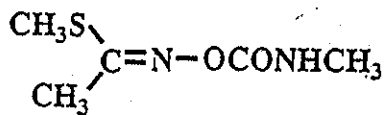
成 份	重量百分比(%)
農藥	10-60
溶劑	6-25
乳化劑系統	2-10
流體性質調整劑	<0.2
微生物抑制劑	<0.1
防凍劑	2-9
比重調整劑	0-10
其他增效劑	0-15
水	其餘

2. 裕必松及納乃得混合製劑研究

裕必松及納乃得各自作成單劑如裕必松 35% 乳劑或納乃得 24% 溶液，其安定性均無問題。但



裕必松 (Phosalone, MW=367.8)

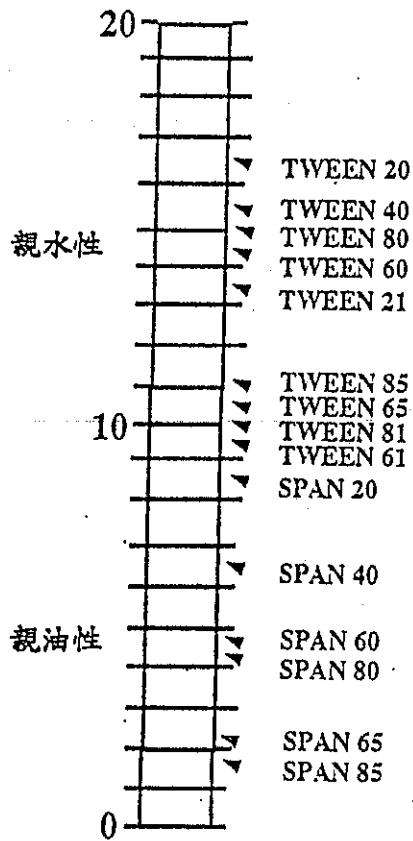


納乃得 (Methomyl, MW=162.2)

是如製成 40% 混合乳劑 (25% 裕必松，15% 納乃得)，則可發現裕必松及納乃得均可發生結晶沈出，其原因即是納乃得不易溶在親油性溶劑 Toluene 中 (溶解度僅有 3%)。因此作成乳劑時，需配合其他醇類的助溶劑，但如選用的助溶劑沸點過低或易揮發，則納乃得結晶即會析出。而裕必松的析出則顯示廠商選用的工業級溶劑種類不對或溶劑純度不足。例如作乳劑常用的溶劑 Cyclohexane 就不適合選用。改善的方法即是嚐試 EW 劑型，而更換溶劑系統 (表七)，選擇適當的乳化劑 (圖五、表八) 後再觀察混合乳劑安定性則是另一種可行性。基本上作成 EW，可能比作成 EC 更方便，更安全。

表七、調配乳劑之 HLB 需求表

Acetophenone.....14	Ethyl Aniline.....13
Alcohol, Decyl.....15	Hydrogenated Peanut
Benzene.....15	Kerosene.....12
Carbon Tetrachloride.....16	Mineral Oil (light)
Castor Oil.....14	Napthenic 11-12
Chlorobenzene.....13	Nitrobenzene.....13
Corn Oil10	Nonyl Phenol.....14
Cottonseed Oil.....5-6	Paraffin Wax10
Cyclohexane15	Toluene,.....15
Diisooctyl Phthalate13	Xylene14



圖五. 一般界面活性劑之 HLB 值

表八. 界面化學劑混合後之 HLB 值

	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
SPAN 20/TWEEN 20	8.6	9.4	10.2	11.0	11.8	12.6	13.4	14.3	15.9	15.9	16.7
SPAN 40/TWEEN 40	6.7	7.6	8.5	9.4	10.2	11.1	12.0	12.9	13.8	14.7	15.6
SPAN 60/TWEEN 60	4.7	5.7	6.7	7.7	8.8	9.8	10.8	11.8	12.9	13.9	14.9
SPAN 80/TWEEN 80	4.3	5.3	6.4	7.5	8.5	9.6	10.7	11.8	12.8	13.9	15.0
BRIJ 30/BRIJ 58	9.7	10.3	11.2	11.8	12.5	13.2	13.8	14.5	15.3	16.0	16.9
BRIJ 52/BRIJ 58	5.3	6.3	7.3	8.4	9.4	10.5	11.6	12.6	13.7	14.7	15.7
BRIJ 72/BRIJ 78	4.9	5.9	6.9	8.0	9.0	10.1	11.2	12.2	13.3	14.3	15.3
BRIJ 92/BRIJ 98	4.9	5.9	6.9	8.0	9.0	10.1	11.2	12.2	13.3	14.3	15.3

不論作成何種混合劑型，其用料種類、毒性大小、成本均要考慮。因此謹就乳劑、水懸劑及水性乳劑等三種較類似之劑型作一特性比較供參考(表九)。由表七可知如原體物理化學適合，水性乳劑是可作特殊農藥原體混合劑型的參考。而水性乳劑之安定性分析也類似乳劑，一般規格分析同乳劑，但水性乳劑尚需注意粒徑大小及黏性(表十)。

表九、乳劑、水懸劑及水性乳劑之特性比較

EW

	乳 劑	水 懸 劑	水性乳劑
原體熔點	不限	高	低
有機溶劑	多	無	少
水	無	多	少
乳化劑	多	✓多	少
黏稠劑	無	✓有	無
比重調整劑	無	有	有
吸濕劑	無	有	無
防凍劑	無	有	有
眼刺激	可能	可能性低	低
植物毒	可能	可能性低	低
呼吸毒	低	可能	低
皮膚毒	可能	可能或低	低
作物種類	限制	多	多
混合性			
田間	同劑型	同劑型	不同劑型
內含式	原體性質同	原體性質同	原體性質異
成本	低或中	高	中或低

表十、水性乳劑混合劑型安定性分析

1. 一般規格分析同乳劑

2. 平均粒徑大小分析

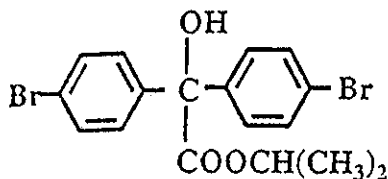
- 乳化劑調配與平均粒徑
- 懸浮與平均粒徑
- 冷熱試驗

3. 黏性

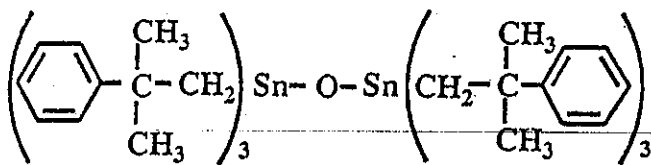
- 乳化劑調配
 - 乳化劑與懸浮劑之調整
 - 冷熱試驗
-

3. 新殺蟎與芬佈賜混合製劑研究

新殺蟎在單劑時為 25% 乳劑，芬佈賜為 50% 可濕性粉劑，在單劑時作成乳劑或可濕性粉劑都是正確的，因前者在 xylene 中溶解度達 53%，而芬佈賜在苯中溶解度為 14%，其熔點為 138-139°C。在作混合製劑時，可優先考慮乳劑，而可濕性粉劑則可能不是最好的選擇，因新殺蟎的熔點略低 (77°C)，可能在研磨過程中有部份溶解而附著在管壁上。如作成乳劑，則形成均勻乳液是不困難的。



新殺蟎(Bromopropylate, MW=428.1)



芬佈賜(Fenbutatin oxide, MW=1053)

4. 水懸劑與乳劑混合製劑研究

下列的問題相信農藥公司很有興趣。在瞭解前面的案例後，你是否可回答這問題？

假如工廠裡有一個水懸劑農藥賣得很好，而想與另一種乳劑農藥搭配：如何解決？田間混合或內含式製劑？

1) 田間混合：方便，一般田間混合可依其性質而配合混合後的順序如：

1. 可濕性粉劑
2. 水分散性粒劑
3. 水懸劑
4. 溶液
5. 乳劑

這些順序也表示了他們彼此間的關係，例如可濕性粉劑與水分散性粒劑近似、溶液與乳劑近似，而水懸劑則介於他們之間。藥劑間是否有負面化學反應？則不易預知。

2) 內含式混合劑：

兩者劑型理化性質差異大，可作水懸劑之農藥其原體大多是在常溫下為固體，在高速研磨情況下仍可維持固態，而本身之水溶解度，或有機溶劑溶解度均低，因此與乳劑作成混合劑型是不平常的。但是仍有方法作成混合劑型，是什麼劑型？

3) 水性乳劑：

此劑型最早應用在巴拉松乳劑之改良，即巴拉松乳劑之配方具葉毒性及動物毒性，此為的方法就是減少溶劑的用量，將部份溶劑改成水(所以，原體必需具有水安定性)，此種改善成效很好。但因使用水，因此防腐劑或微生物抑制劑就可能要配合使用(表十一)。一般的防腐劑應具之特性為廣效性、安定不易分解、易於檢出(表十二)，表十三列出常用的防腐劑可供將來選用的參考。

表十一、使用防腐劑 (Preservatives) 或微生物抑制劑 (Antimicrobial agents) 之用途及農藥中微生物來源

用途：維持含水性劑型理化安定性，避免有效成份，分散劑，及流體調整劑等增效劑之分解、變性。

微生物來源：水、黏土
 有效成份
 鈍性物 (如界面活性劑及黏稠劑)
 貯存桶
 混合研磨機具
 供應管線及容器

表十二、防腐劑的特性

1. 微生物：廣效性、可殺細菌、真菌，及酸鹼安定性
2. 化學：不具反應性，安定
3. 物理：非揮發性，熱安定，且易於轉成液體、無塵
4. 安全：低哺乳動物毒性、低葉毒性、環境安全性
5. 管理：易於檢出

表十三、常用防腐劑特性比較

防腐劑	作用對象*	酸鹼範圍**	熱安定性	揮發性	反應性**
Ascorbyl palmitate	Y,F	-	可	低	-
Benzoic Acid	Y,F,B	+	高	低	-
1,2-Benzisothiazolin-3-one(BIT)	B,F,Y	-	高低	低	-
Formaldehyde	B,F,Y	-	低	高	+
Methyl <i>p</i> -hydroxybenzoate	Y,B	+	高	低	+
Paraformaldehyde	B,F,Y	-	高低	高	+
Propyl <i>p</i> -hydroxybenzoate	Y,B	+	高	低	-
Sodium <i>o</i> -phenylphenate	F,Y	+	高高	低	-
Sodium propionate	Y,F	+	高可	中	-
Sorbic acid and its potassium salt	Y,F,B	+	高	低	-
Sulfurous acid	Y,F	+	高可	高	+

*B：細菌，F：真菌，Y：酵母菌

**-寬，+窄

**-無反應性，+具反應性

三、田間混合農藥安定性研究

1. 汽巴嘉基法

以汽巴嘉基 (Ciba-Geigy) 公司為例，本身即發展了一種測試混合農藥安定性的方法：

- 1). 以 100 毫升廣口瓶測試 (水質硬度為百萬分之 50 及 500 兩種)。
- 2). 依田間用量調配成 100 毫升濃度。
- 3). 混合順序則依可濕性粉劑，溶液，懸浮劑，及乳劑之順序加入。
- 4). 將廣口瓶蓋上蓋子，翻轉 30 次。
- 5). 每半小時，3 小時，及 24 小時觀察相容性。
- 6). 若無凝聚、起泡、相分離、沉澱，且實際噴藥可在該時間內噴施完成者，視為可混合。(如 2 小時可噴完，則每半小時，3 小時觀察即可)。
- 7). 若有上述之現象，則須再測試其噴施均勻性及噴嘴是否阻塞，如果噴施均勻，且無噴嘴阻塞，則視為混合。

2. 伊利諾大學法

美國伊利諾大學 (University of Illinois) 亦參考汽巴嘉基的混合農藥安定性測試法而建議了另一種測試法：

- 1). 以 0.95 升 (1 quart) 瓶子測試。
- 2). 同汽巴嘉基公司的方法之第 2,3,4 項。
- 3). 5 分鐘後觀察，若不可互溶，則改變稀釋方法測試 (將單劑農藥先行稀釋再混合)，若仍無法互溶則放棄混合。
- 4). 前項可互溶者於 30 分鐘後再觀察，此時若出現不互溶者，如經攪拌仍可形成互溶情形，則視為可混合，而可於田間噴施。

3. Whitemore 法

農藥工業顧問 T. E. Whitemore 則建議要注意水質酸鹼度及使用助溶劑的方法：

- 1). 加入 0.47 升 (1 pint) 蒸餾水於 0.95 升 (1 quart) 瓶子內，再加入農藥調配成田間用量濃度。
- 2). 分析酸鹼度 (pH 值)，必要時調整至適當值。
- 3). 同汽巴嘉基公司方法之第 4 項。

- 4). 不可混合者，加入助溶劑再試一次 (每 0.95 升使用 6 滴助溶劑)。
- 5). 若溶液均勻，則靜置一小時後，再攪拌一次，如果仍均勻，則可用於田間噴施。
- 6). 若仍不均勻，則加倍量再試驗一次，結果不均勻，則改換劑型或改變該組農藥混合。

4. 農藥所噴液平台法

以上各法具有其優缺點，本人則參考聯合國世界衛生組織 (WHO) 之方法及前述三種方法提供一種共栓量筒及噴液平台的方法協助各位去瞭解田間農藥混合後的物理安定性，以供混合性優劣的判斷。

1. 試驗材料與方法

- (一) 農藥：選擇台中、彰化兩地區部份農友在葡萄作物上比較常用的農藥 (表十四)，其中第滅寧及滅大松為殺蟲劑，其餘為殺菌劑，農藥兩兩混合後共有 105 組，每組三重複。
- (二) 硬水配製：稱 2.201 克氯化鈣 (含兩個結晶水) 及 3.347 克氯化鎂 (6 個結晶水) 於 1 升量瓶中，加入去離子水至 1 升刻度，從其中取 200 毫升至另一個 1 升量瓶，再稀釋至 1 升即成硬度為百萬分之 630 (碳酸鈣, ppm) 硬水。
- (三) 軟化劑：兩種類別軟化劑，一類為可與鈣鎂形成沉澱物而除去水中鈣鎂離子，有碳酸鈣及碳酸氫鈣 (分析級)。另一類為吸附劑，將水中鈣鎂離子吸附後而移去，此類有蛭石 (園藝用) 及陽離子交換樹脂 (工業級, 20-50 網目)。軟化劑加入硬水中比例為 1:10 (重量比)。在磁石攪拌器中攪拌 20 分鐘後，過濾，取其中 50 毫升測定硬度。
- (四) 硬度測定：硬度是利用 EDTA 滴定法測定。硬度是以下列方程式計算：

$$\text{硬度} = (A \times B \times 1000) / \text{樣品體積}$$

A: 為 EDTA 滴定量

B: 是 1 毫升 EDTA 相當於碳酸鈣 (CaCO₃) 之毫克數

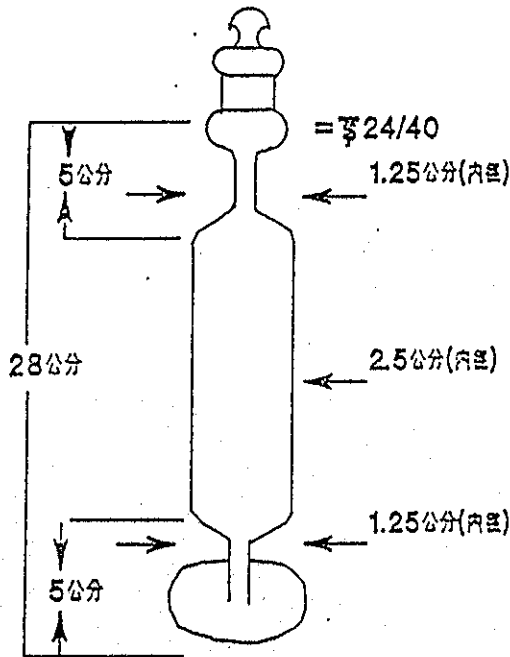
表十四、台中、彰化地區部份農民常使用於葡萄上之農藥

農藥名稱	英文普通名稱	劑型	稀釋倍数	使用百分率 (%)
鋅錒乃浦	Mancozeb	80% W.P.	600	95.8
第滅寧	Decamethrin	2.8% E.C.	1000	91.7
芬瑞莫	Fenarimol	12.27% E.C.	8000	75.0
鋅錒克絕	Curzate-M**	72% W.P.	750	70.8
免賴得	Benomyl	50% W.P.	3000	62.5
白粉克	Dinocap	37.4% E.C.	2000	45.8
甲基鋅乃浦	Propineb	70% W.P.	500	45.8
三泰芬	Triadimefon	5% W.P.	2000	41.7
滅紋	Mon**	16.5% E.C.	200	33.3
蓋普丹	Captan	50% W.P.	400	29.1
撲克拉	Prochloraz	25% E.C.	6000	29.1
鋅錒滅速樂	RidomylMZ**	58% W.P.	400	29.1
免得克絕	Aviso**	75% W.P.	750	20.8
滅大松	Methidathion	40% E.C.	800	20.8
貝芬替	Carbendarzim	50% W.P.	2000	20.8

* 全部調查臺中、彰化地區共 24 戶

** 商品名

(五)物理安定性測定：物理安定性主要是依聯合國世界衛生組織 (WHO) 所建議的方法，以共檢量筒來觀察混合農藥液是否發生化學反應，沉澱，及是否發生氣泡過多的現象，使農藥主成份的分佈不夠均勻。其作法是先依農藥田間使用之稀釋倍數換算為每百毫升水中所含農藥量，稱取經換算的農藥量於 100 毫升共檢量筒中 (或取成品農藥 5 克，或 5 毫升) (圖六)，量筒內預先加入 50 毫升實驗用水，俟農藥加入後，加水至 100 毫升刻度，加蓋，上下翻轉 30 下，靜置 1 小時後觀察。若有氣泡而體積小於 0.2 毫升，或不乳化物低於 2 毫升或沉澱物少於兩單劑沉澱物之和，則認為可以混合 (可)。如果超過以上的量，則列為必須注意 (?)，須經進一步以噴霧模型機試驗。

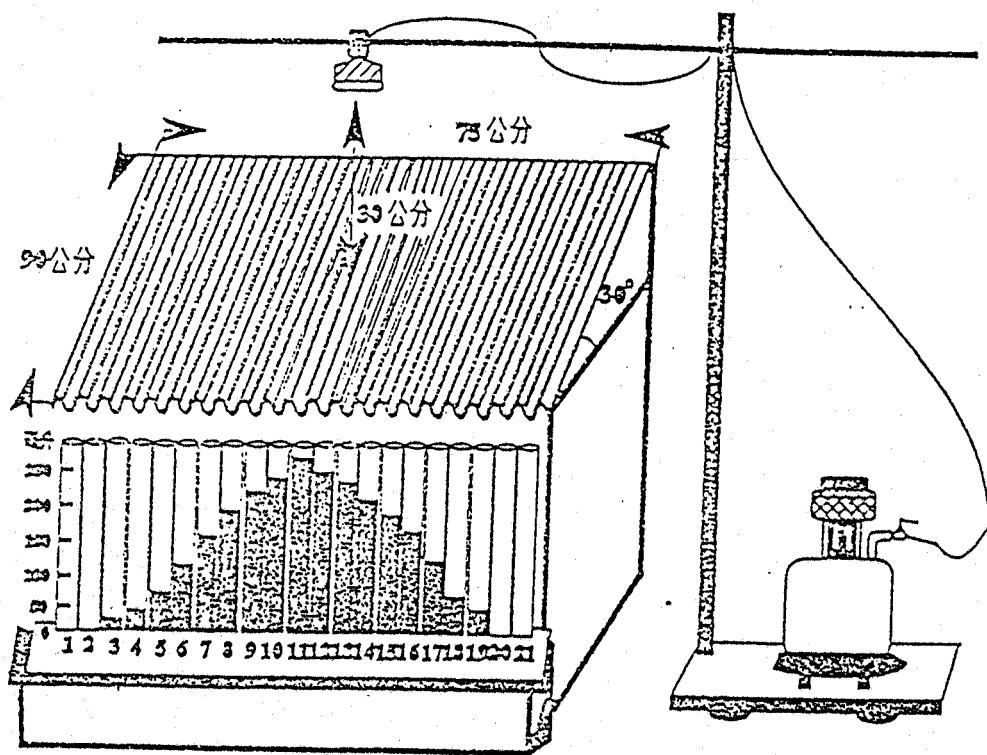


圖六、供混合農藥物理安定性分析用

本圖，易已修正，功能設計中。

詳見 期刊報告 (第 11 卷 6-7 頁)

六)噴施試驗：利用4升噴桶(壓縮式；壓縮氣體為氮氣，壓力設定為每平方英寸30磅，流速設定為每秒14.8毫升及噴液模型器)(每個溝槽3.0公分寬，噴嘴是中空蓮蓬式五孔噴嘴，噴嘴距斜面高30公分，在斜板底部利用21支250毫升量筒收集藥液)(圖七)。收集時分三段收集，0-65秒(0-962毫升，底層)，98-163秒(1450-2412毫升，中層)，197-262秒(2915-3877毫升，表層)。先收集田間水的噴灑分佈圖，然後再收集混合農藥液的噴灑分佈圖，最後是比較統計各量筒藥液量，若藥液分佈量與水分佈量相同，則為可混合，否則應避免混合，或送本所經實驗後，再進行混合性改善的研究。



圖七、噴霧模型機設計圖：(斜面收集法)

(七)結果

(一)105 組混合農藥其物理安定性經以共栓量筒操作，或噴霧模型機的操作結果如表十五。經兩種方法測驗後顯示有 39 組混合性有問題，其中又有 7 組在硬水中可混合，而在去離子水中為不可混合(因發泡量大於 0.2 毫升)。顯示在水質較軟的台灣北部，進行混合時要注意泡沫的含量。這 7 組分別為錳錒乃浦(80% 可濕性粉劑)與芬瑞莫(12.3% 乳劑)；第滅寧(23.8% 乳劑)與滅紋(16.5% 乳劑)；芬瑞莫與撲克拉(25% 乳劑)；三泰芬(5% 可濕性粉劑)與巴斯丁(50% 可濕性粉劑)；三泰芬與撲克拉，滅紋與滅大松(40% 乳劑)，及撲克拉與滅大松混合。

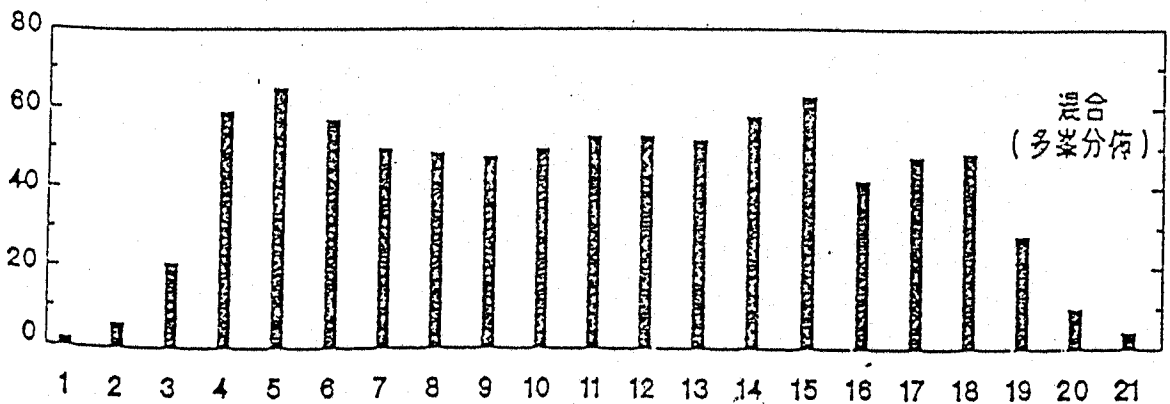
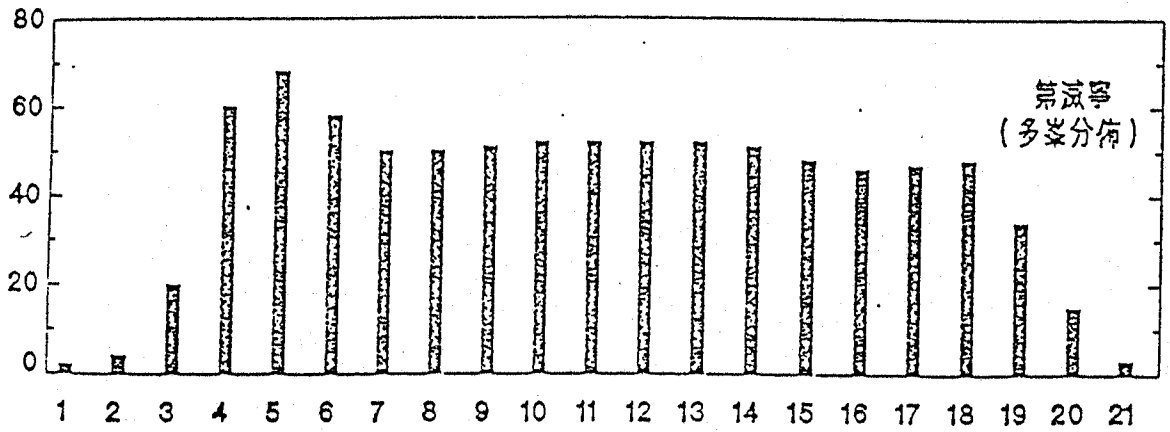
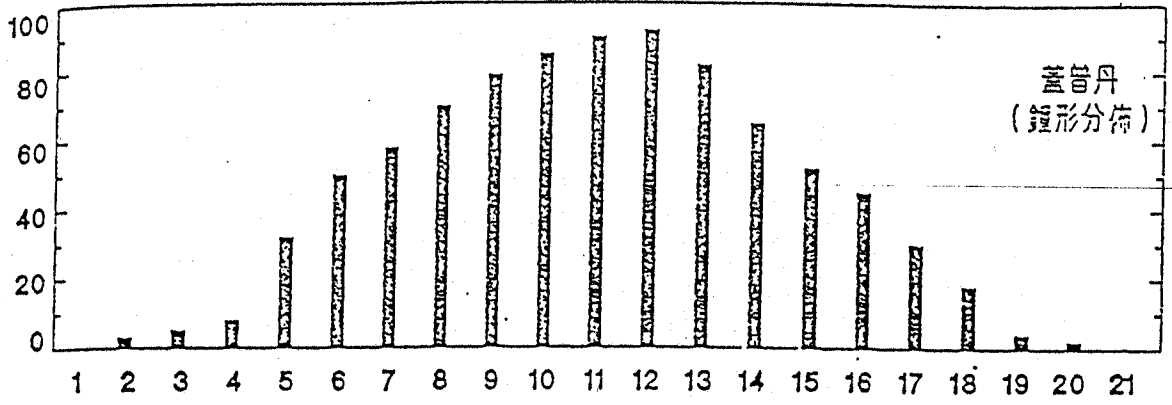
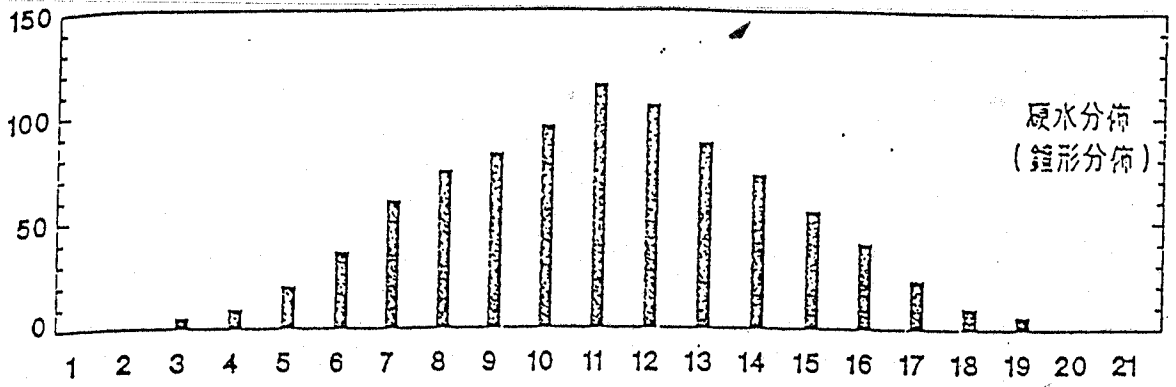
而蓋普丹可濕性粉劑則無法與其他藥劑混合，此亦可由噴液模型器的試驗來說明(圖七)。在試驗中蓋普丹在硬水中不易與其他農藥相容，而第滅寧則易與其他農藥相容。由圖七可知硬水與蓋普丹溶液成常態的鐘形分佈。而第滅寧則為多峰分佈，兩種農藥的混合液亦成多峰分佈，此表示農藥有效成份的分佈面及量均有所改變。尤其是與劣質農藥的混合，更增加混合後品質的不安定性。

表十五、混合農藥在硬水中之親合性

	錳錒乃浦 WP*		第滅寧 EC			芬瑞莫 EC				錳錒克絕 WP			免賴得 WP		白粉克 EC		甲基錳乃浦 WP			三泰芬 WP		滅紋 EC		蓋普丹 WP		撲克拉 EC		錳錒滅達樂 WP		免得克絕 WP		滅大松 EC	
第滅寧 EC	可**																																
芬瑞莫 EC	可	可																															
錳錒克絕 WP	可	?	可																														
免賴得 WP	可	可	可	可																													
白粉克 EC	可	可	可	?	可																												
甲基錳乃浦 WP	可	?	?	可	?	?																											
三泰芬 WP	可	?	?	可	可	可	可																										
滅紋 EC	?	可	可	可	可	可	?	可																									
蓋普丹 WP	?	?	?	?	?	?	?	?	?																								
撲克拉 EC	?	可	可	?	可	?	?	可	可																								
錳錒滅達樂 WP	?	可	?	?	可	可	?	?	?	?																							
免得克絕 WP	可	可	可	可	可	可	可	可	可	?	可																						
滅大松 EC	可	可	可	可	可	可	?	可	可	?	可	可																					
貝芬替 WP	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	?	?	?	可	可																

* EC：乳劑；WP：可濕性粉劑

** 可：可以混合；?：注意



圖八、正常品質之蓋普丹可濕性粉劑(鐘形分佈)與不良品質之第滅寧乳劑(多峰分佈)混合後，使農藥噴灑面劣化

(二)劑型對混合性亦有影響(表十六)，在硬水中乳劑型農藥彼此間相容性較高(93.3%)，但乳劑與可濕性粉劑則只有59.2%。可濕性粉劑之間亦只有58.3%可以混合。但是乳劑的混合性易受乳化劑、水質硬度、酸鹼度及溫度的影響。這在混合時要注意，而不可因要混合的兩種農藥均是乳劑就不去作混合性測試。另外田間混合乳劑也易引起藥害，因此如混合的物理安定性沒問題，在施用前最好還先作小區域的試驗，觀察確定無藥害的發生後，再進行大規模的噴灑，以免因藥害而損失。

表十六、農藥劑型對混合農藥在硬水中之物理相容性影響

劑 型	混合組數	相容組數(%)
乳劑+乳劑	15	14(93.3)
乳劑+可濕性粉劑	54	32(59.2)
可濕性粉劑+可濕性粉劑	36	21(58.3)

(三)水質對混合安定性的影響可由表十七中得到部份的證明，即我們發現水質硬度與物理相容性成負相關。因此嘗試選用4種軟化材料，以降低水質硬度。它們分別為化學沉澱法的碳酸鈉及碳酸氫鈉，及物理吸附法的陽離子交換樹脂及蛭石。

表十七、以共檢量筒測試水質硬度對混合農藥相容性影響

水 質	相容組數(%)	注意組數(%)
去離子水	75(71.4)	30(28.6)
630ppm硬水	60(57.2)	45(42.8)

測試農藥共105組

相容：100毫升共檢量筒中發泡量少於0.2毫升，且沉澱物量少於兩單劑沉澱物量之和。

注意：100毫升共檢量筒中發泡量大於0.2毫升或沉澱物量大於單劑沉澱物量之和。

其中以陽離子交換樹脂可除去 96.2% 硬度最好，其次是碳酸鈉除去 53.7%，碳酸氫鈉除去 48.0%，而蛭石只可除去 3.2% 硬度(表十八)。經多次使用過的陽離子交換樹脂還可再以飽和食鹽水予以再生(圖九)，因此是值得推廣的水質軟化劑材料。

表十八、軟化劑對 630ppm 硬水之軟化效果

硬 度	軟 化 劑			
	碳酸鈉	碳酸氫鈉	蛭 石	陽離子交換樹脂
殘留量 (ppm)	280	328	586	23
除去率 (%)	53.7	48.0	3.2	96.2

四、結論與建議

發現一個具有農藥藥效的化學物質及合成法，對於農藥的商品價值，仍是有限的，因該有效成份尚無法以經濟、有效、方便及安全的方法來使用。如有效成份再經適當的配方與製劑，其產品才具有商業與應用的價值，應用的價值指的是可以實際用於植物保護，及環境保護。商業的價值則指其受消費者的歡迎而購買使用的。其重要性也可由以下的說明來看。

以農藥登記資料審查中所包含的理化性質、毒性、環境安全、藥效說明等四項資料來說，後三者是公開的，但是第一項中卻有三條是列入機密需政府以嚴謹的過程來接觸這些資料，以避免資料外流而影響其商業價值。這三條就是：(一)產地，(二)產量，(三)配方與製劑技術。

第一條及第二條是保障農藥公司的生產系統在經政府審查核准製造後，依核定的製程生產時可避免一般民眾抗議。而農藥生產的流程則為公開的，因流程大都經專利保護，或授權生產，或專利消失而仿製的，因此製程並不列入機密保護的。

第三條則是涉及產品的優劣，各家均有其不同的方式來表現其產品的特性：藥效好、安定性好，使用與貯存方便，對非目標生物具安全性，配方與製劑的成本低等性質。因此最具商業價值的，就是第三條。而各農藥公司，都是盡力去開發更好的配方與製劑技術，並防止資料外洩。

為何配方與製劑技術具有商業競爭性，而需予以保護？這可由以下功能來說明：

1. 用藥量精確：這是製劑技術的最初目的。取用高純度原體(如95%純度)的誤差，較取用低濃度成品(如25%乳劑)的誤差大。
2. 對農友安全：取用低濃度成品的安全性較取用高純度原體的安全性高。
3. 原體缺點的改善：藉由配方製劑可將原體的缺點逐一改正，而具有商品價值。例如：
 - 1) 原體藥效好，但在水中不安定，則可藉配方與製劑，利用衍生物方式，或其他方式改善其安定性。
 - 2) 如有效成份藥效好，但與土壤吸附性強，則可調整劑型減少與土壤接觸的機會。
 - 3) 如有效成份藥效好，但揮發性高，則可藉合成或增效劑來降低其揮發性。
 - 4) 如有效成份藥效好，但與水親和性差，則可藉合成，或助溶劑來改善其親水性。
 - 5) 如有效成份噴失性(Drift)高，則可藉配方加入抑制噴失的原料。
 - 6) 如有效成份呼吸毒性大，則可製成較不具揮發性或噴失性的劑型。

- 7) 如有效成份皮膚毒性大，則可以較安全的物質將有效成份包覆於內避免接觸。
- 8) 如有效成份需藉漂浮以殺死作物生長環境中的害蟲，則可藉微小粒子攜帶原劑的方式，保持在空中的漂浮率。
- 9) 如有效成份需在水中維持一段時間，則可藉製劑時比重的調整而達到水中浮游的目的地。
- 10) 如有效成份安定性差，則可藉安定劑或特殊劑型來延長其有效期。
- 11) 如有效成份易分解成有害物質，則可配合其分解抑制的機制，以配方製劑或混合製劑來改善，例如有機硫磺殺菌劑可藉由混合製劑有效抑低 ETU 含量，且經五年室內貯存效果仍然很好(表十九、二十)。
- 12) 如需混合劑型，將兩種可同時施用，但性質不同的有效成份混合，則可經由配方與製劑技術，而將原本不可混合的農藥改換成可混合型。
- 13) 如有效成份直接接觸害蟲才可發生藥效，但其具有的異味，無法吸引害蟲，則可藉配方與製劑而予以改善。
- 14) 如有效成份的選擇毒性是經過特殊酵素的作用所產生，則亦可透過配方與製劑技術轉換有效成份的型態及劑型，而達到增加選擇性的目的。

4. 舊成品的改善

- 1) 如原有劑型使用的溶劑可對環境具有傷害性，則可重新設計配方或製劑，而予以改善。
- 2) 原有劑型使用的界面活性劑，經發現含有致變性或致癌性，亦可予以改善。
- 3) 原有劑型使用較具藥害的溶劑，亦可予以改善。
- 4) 原有劑型對農藥在目標區作物表面的滯留時間不足，則亦可予以改善。
- 5) 原有成品經水稀釋後可造成噴頭腐蝕者，亦可予以改善。
- 6) 舊有成品使用範圍有限，如需擴大使用範圍，如目標區表面性質不同致駐留時間減少，亦可予以改善。

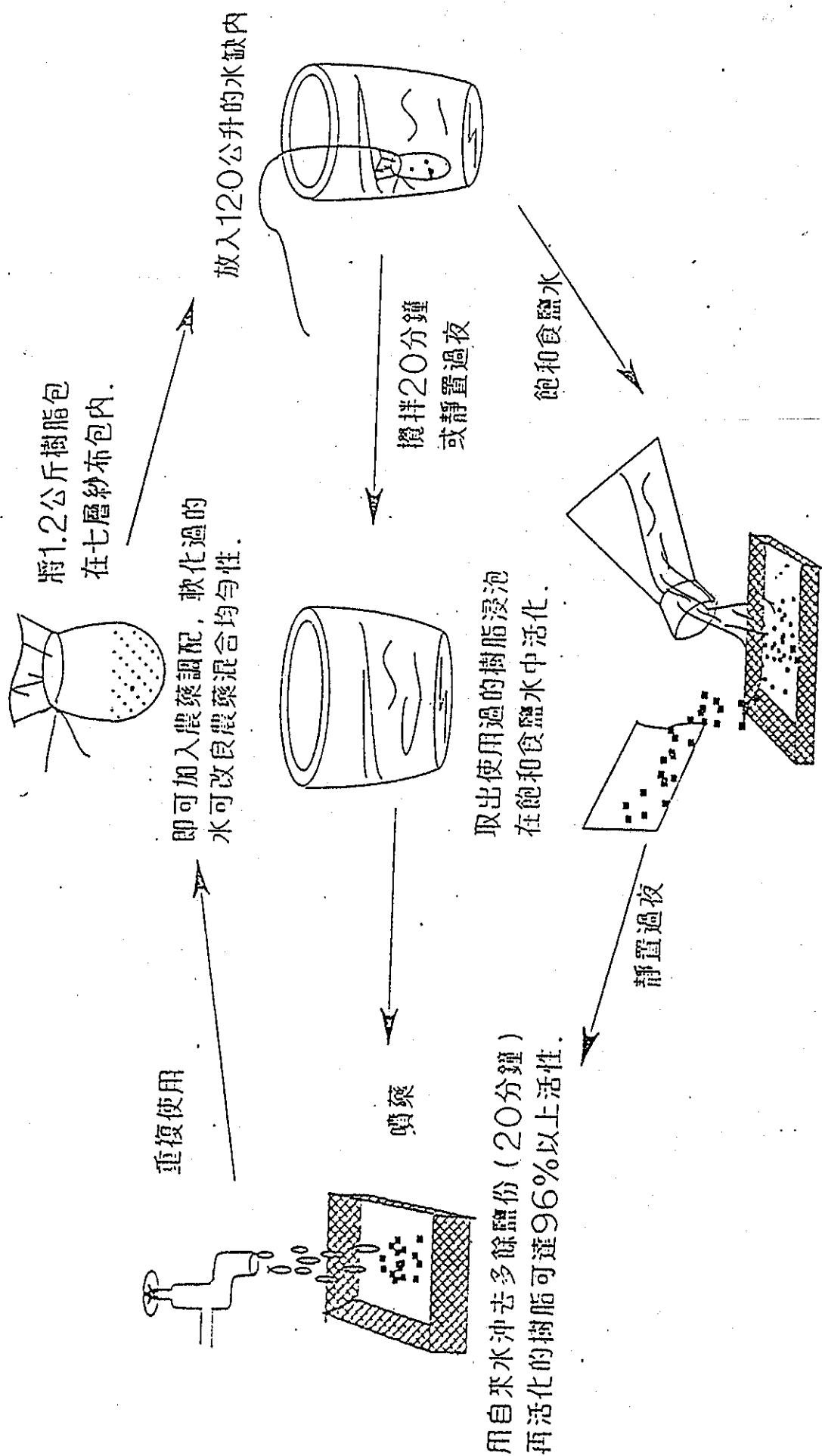
由以上數例的說明，我們可以瞭解農藥配方與製劑技術在植保、環保及商品之價值。歐、美、日各國對此項技術莫不全力以赴。因此本文提供部份資料，供各位參考，不僅期望我國農藥品質日益優良，也期望我國農藥工業事業蒸蒸日上。

表十九、有機硫磺殺菌劑中 ETU 含量調查 (1986-1991)

EBDC	Formulation	No. samples analysed	ETU content (% a.i.)	ETU>0.5%
Zineb	800gkg ⁻¹ WP	1	1.69	1
	750gkg ⁻¹ WP	6	ND-2.46	4
	720gkg ⁻¹ WP	4	0.22-1.25	2
	700gkg ⁻¹ WP	35	0.05-9.31	24
	650gkg ⁻¹ WP	55	0.5-5.13	49
	700gkg ⁻¹ WP	1	0.48	0
	650gkg ⁻¹ WP	2	0.22-3.61	1
Maneb	800gkg ⁻¹ WP	26	0.01-1.12	6
	370gkg ⁻¹ WP	9	0.24-0.71	1
	330gkg ⁻¹ WP	1	0.24	0
Mancozeb	800gkg ⁻¹ WP	94	0.02-4.95	24
	730gkg ⁻¹ WP	1	0.39	0
	720gkg ⁻¹ WP	1	0.64	1
	700gkg ⁻¹ WP	1	0.56	1
	330gkg ⁻¹ WP	4	0.38-2.14	2
	200gkg ⁻¹ WP	2	0.01-0.14	0
	800gkg ⁻¹ WP	1	1.18	1
	330gkg ⁻¹ WP	28	0.18-2.32	9
Total		272		126(46.3%)

表二十、有機硫磺殺菌劑混合劑型中之 ETU 含量調查

Active ingredients (gkg ⁻¹)	Formulation	No. samples analysed	ETU content (% EBDC)	ETU>0.5%
Zineb(40)+maneb(40)+basic copper sulfate(700)	780gkg ⁻¹ WP	2	0.03	0
Zineb(100)+maneb(100)+copper oxychloride(430)	630gkg ⁻¹ WP	5	0.07-0.27	0
Maneb(300)+copper sulfate(520)	820gkg ⁻¹ WP	4	0.04-0.38	0
Maneb(360)+tridemorph(110)	470gkg ⁻¹ WP	3	0.05-0.12	0
Mancozeb(200)+copper oxychloride(210)	410gkg ⁻¹ WP	3	0.01-0.09	0
Mancozeb(560)+oxadixyl(80)	640gkg ⁻¹ WP	3	0.18-0.33	0
Mancozeb(480)+metalaxyl(100)	580gkg ⁻¹ WP	5	0.06-0.24	0
Mancozeb(640)+cymoxanil(80)	720gkg ⁻¹ WP	2	0.03-0.06	0
Mancozeb(650)+benalaxyl(80)	730gkg ⁻¹ WP	3	0.22-0.55	1



圖九、以軟化劑軟化硬水及其再活化流程圖

