除草劑嘉磷塞之製劑研究

前　　言

嘉磷塞［Glyphosate, N-(phosphonomethyl) glycine］為現今農藥市場中最大的農藥，因它為廣效性接觸型除草劑，尤其是對深根性多年生雜草的防除效果，更是一般除草劑所不能及，因此銷售量一直維持領先的地位。但是近年來，新農藥的開發愈來愈困難，因此世界主要農藥生產公司的策略均是自舊有農藥中尋求發展，例如：增加使用範圍；將有缺失的農藥改製成農藥前驅物，以便於施用後，在特定目標區體內再分解成農藥的有效型態；將農藥劑型加以調整，以減少對施藥人員與作物的傷害，及環境的污染；混合農藥，以增加施用對象及藥效，降低施藥成本；施藥時改變施藥方式，由萌前處理改成萌後處理；或是在田間配藥時，添加一些增效劑，以增加吸收速率，避免淋失或蒸散等。

目前及將來的主要研究方向，則是更進一步地在配方上加以組合，由原來簡單的組成：農藥原體、溶劑與田間混合用之藥品，發展成農藥原體（或混合不同之農藥原體）、溶劑（或不用其他溶劑）、增效劑等複雜的系統（表1），以降低用藥量，又可提昇有效藥量，不僅符合經濟，也有利於環保。

表1.　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	展著劑	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	+			

本論文發表於「公元2000年的明星工業一特用化學品科技研討會」（八十年十二月二十七日，文化大學）。
臺灣省農業藥物毒物試驗所技術專刊第42號。

現謹以嘉磷塞的製劑研究提供參考，首先要瞭解嘉磷塞的基本理化特性、環境污染性、生理特性、毒性（表2），然後才可以進行劑型的設計、濃度的調整、是否需用特殊的增效劑等，現分述於後。

表2.　嘉磷塞之基本特性說明

理化特性	分子結構：$HO\text{-}C(=O)\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}P(=O)(OH)\text{-}OH$ 分 子 量：169.1 物理型態：固體、無味 密　　度：0.5克/毫升（純體） 熔　　點：200°C 蒸 氣 壓：低 溶 解 度：1.2%（水，25°C），對其他溶劑則大多不溶
生理特性	吸 收 性：植物根葉均可快速吸收 傳 導 性：可快速運送至各植物地上部器官，但地下根較慢 代 謝 性：在植物體內代謝較慢，但在土中則快速代謝 藥　　性：廣效性接觸型除草劑
環境污染性	光分解性：低 揮 發 性：低 土壤吸附性：強 土壤淋失性：弱 微生物分解性：強
生物毒性	哺乳類及野生動物：低 蜜　　蜂：低 水生生物：低

嘉磷塞製劑現況

一、藥劑與濃度

可先由農藥在水或有機溶劑的溶解度中瞭解較適合該農藥的劑型及濃度（圖1）。由常溫下農藥原體為固體或液體，及對熱的安定性，大概便可瞭解其是否適合作成乾劑型之成品農藥。由農藥原體中之不純物含量種類及其生成環境，便可瞭解在成品製劑時，應避免之環境，及可供選用的溶劑與安定劑。由農藥原體之毒性、溶解性而決定是否需調高或降低劑型之黏性，或調為高濃度或低濃度的劑型。依農藥原體對目標生物的特性，與對環境的污染性，再考慮是否需設計成無污染性的劑型，如粒劑、緩釋性劑型等。

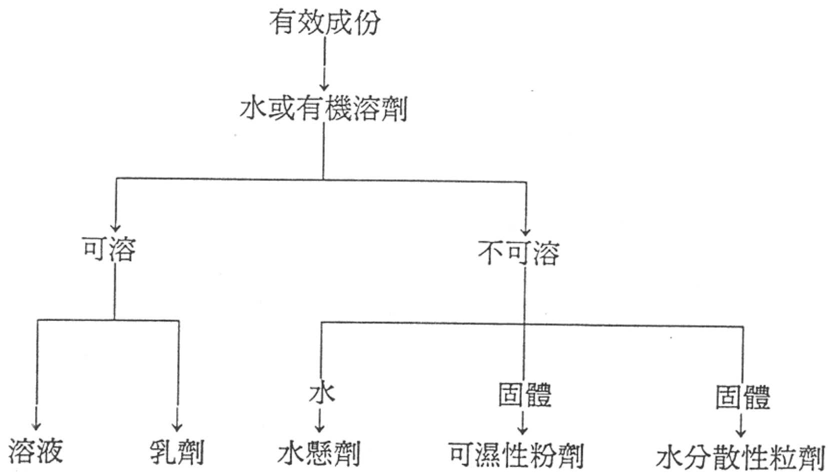

圖1. 有效成份之溶解性與劑型設計之相關性

由於嘉磷塞之水中溶解度較在有機溶劑中高，且在有機溶劑中不易溶，因此可以瞭解嘉磷塞劑型以水作溶劑較以有機溶劑適合。所以發展時以溶液方向較經濟（有效成份＋水即可），但是其水中溶解度僅1.2%（表2），為增加水中溶解性，嘉磷塞可再轉化成鹽類衍生物以增加水溶性（表3），這些鹽類衍生物即是可以水為主要溶劑的工廠用成品(Manufacturing use product)。加以嘉磷塞對非目標生物之毒性不高，環境污染性也低，因此可以液劑型態發展成品，以降低成本。

表3.　嘉磷塞鹽類衍生物

化　　　學　　　名	鹽　基　代　表　式
二甲胺鹽類 (Dimethylamine salt of glyphosate)	$[NH(CH_3)_2]^+_n$
異丙胺鹽類 (Isopropylamine salt of glyphosate)	$[CH(CH_3)_2\ NH_3]^+_n$
胺鹽類 (Ammonium salt of glyphosate)	$[NH_4]^+_n$
三甲硫鹽類 (Trimethylsulfonium salt of glyphosate)	$[S(CH_3)_3]^+_n$
三甲硫氧鹽類 (Trimethylsulfoxonium salt of glyphosate)	$[OS(CH_3)_3]^+_n$

二、增效劑的應用

嘉磷塞鹽類衍生物雖解決了水中溶解性的問題，但是形成鹽類時仍需要考慮其可能對活性的影響。因嘉磷塞主要是葉面使用之除草劑，因此其與植物表面接觸的關係很重要，例如附著性、滲入性，及移行性等。所以在嘉磷塞的成品配方中，即加入了增效劑 MON 0027，或 MON 0818（表4）等，以改善親水性嘉磷塞與植物表面的接觸性。

表4.　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%）

隨著嘉磷塞市場占有率的昇高，因此有更多的增效劑被應用於雜草防除，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5）

表5. 嘉磷塞配方中使用之增效劑

增效劑	成份	離子性	田間效果
MON 0027	—	非離子性	良
MON 0818	Polyoxyethylene tallow amine	兩性或陽離子性	優
Ethomeen T/25	Polyoxyethylene(15) tallow amine	陽離子性	優
Armoblen T/25	Polyethoxylated tallow amine and emulsifier	陽離子性	優
Armoblen 557	Engineered weak cationic surfactant	陽離子性	優
Armoblen NPX	Formulated weak cationic surfactant	陽離子性	優

三、藥試所之配方研究

由於嘉磷塞之特殊除草效果，顯示嘉磷塞在專利權消失後，將為臺灣廠商帶來仿製的熱潮，因此藥試所在五年前即開始研究嘉磷塞配方之改進。因嘉磷塞原體之產製技術與成本，目前仍無其他公司可與孟山多（Monsanto）競爭。或許其他公司可能擁有不同的產製專利權，但並不代表合成的品質、數量與成本，具有實際競爭的能力。加以環保問題，因此臺灣目前仍以配方之研究較適合。

依農資中心提供的資料顯示，當專利權將消失時，臺灣大概有20家以上的單位，向該中心索取有關嘉磷塞的研究報告。可惜的是，本所去年抽驗10家新申請登記的嘉磷塞臺製成品中，竟然有8家與孟山多公司的成品相同。因此，謹將藥試所的研究報告提出，以供各農藥生產工廠參考，而不必仿冒。本所基本配方（表6）與孟山多公司應相近似，但界面活劑的比例提高，而效果顯示較進口之成品更好（表7）。配方中所使用的 Armoblen 系列增效劑，則可向 Akzo Chemie 公司或中日合成化學公司購用。

表6. 藥試所嘉磷塞配方

成份	重量比
嘉磷塞異丙胺鹽	41%
25%界面活性劑	10%
水	49%

表7. 不同嘉磷塞配方之推薦濃度防治禾科雜草之效果比較

配　方[1]	表面張力 (mN/m)	液滴密度 (drop/cm²)	5日分解率 (%,50°C)	15日藥效 (%)
水	73	—	—	0
進口成品	43	138	8.5	50
配方 5	50	154	9.9	65
*配方 6	32	141	0.4	85
*配方 7	53	144	3.8	75
配方 8	39	154	0	65
OECD	--	—	<10.0	—

[1] 配方6之界面活性劑爲 Armoblen 557；配方7之界面活性劑爲 Armoblen NPX.

嘉磷塞的未來配方發展

嘉磷塞未來配方的發展，應與世界潮流走向一致，即是由田間混合使用增效劑 (Tank mixture) ，改成內含式 (Built-in) 增效劑的組合。有兩個方向可努力：第一就是配方中水與無機鹽的配合，第二則是單一液珠內含藥量的提昇，現分別介紹如後：

一、無機鹽類的配方

在許多田間試驗中，顯示不同價位之陽離子，可改變嘉磷塞之除草藥效（表8）。因此除了嘉磷塞之鹽類衍生物，及提高或改變增效劑之比例外，另一可變的就是配方中所使用的水。由表 8 中顯示二價與三價的陽離子化合添加物對嘉磷塞活性有中程度與強程度的抑制作用，而一價的陽離子化合物則較可能有增效的效果。含緩衝劑的溶液則無必要使用，因pH與抑制率的相關性弱（表8）。

表8. 無機鹽類對嘉磷塞防除多年生香附子之藥效（14日，再生抑制百分率）影響

化學名	分子式	pH 值	抑制率
	(0.1M)		(%)
Potassium bicarbonate	$KHCO_3$	7.6	73j
Ammonium bisulfate	NH_4HSO_4	1.6	71ij
Potassium phosphate monobasic	KH_2PO_4	4.5	68ij
Ammonium phosphate monobasic	$NH_4H_2PO_4$	4.5	67ij
Sodium bicarbonate	$NaHCO_3$	7.6	67ij
Ammonium chloride	NH_4Cl	4.5	61hij
Sodium biphosphate	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	4.5	60hi
Ammonium nitrate	NH_4NO_3	4.4	59ghi
Ammonium bicarbonate	NH_4HCO_3	7.5	58ghi
Sodium bisulfate	$NaHSO_4 \cdot H_2O$	1.6	52fgh
Potassium nitrate	KNO_3	4.5	47efg
Potassium bisulfate	$KHSO_4$	1.6	47efg
Calcium phosphate, dibasic	$CaHPO_4$	5.6	44def
Sodium nitrate	$NaNO_3$	4.5	43def
Sodium chloride	$NaCl$	4.5	43def
Potassium chloride	KCl	4.5	41def
Calcium sulfate	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	5.0	37cde
Calcium chloride	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	4.1	34bcd
Calcium carbonate	$CaCO_3$	6.4	26bc
Zinc phosphate	$Zn_3(PO_4)_2$	4.5	26bc
Ferric phosphate	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	4.5	25bc
Calcium nitrate	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	4.0	24b
Zinc nitrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4.5	6a
Ferric nitrate	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1.7	4a
Ferric chloride	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1.8	4a
Zinc sulfate	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1.6	0a
Zinc chloride	$ZnCl_2$	4.6	0a
Zinc carbonate	$ZnCO_3$	7.6	0a
Ferric sulfate	$Fe_2(SO_4)_3$	3.1	-1a
嘉磷塞		4.4	37cde
無藥處理區			0a

二、液珠含藥量之提高

對農藥而言，提昇每一液滴中農藥的濃度是必要的。早期增加嘉磷塞與水混合後每一液滴之含藥濃度的方法，主要是將增效劑提高至1%，田間混合用水量儘可能減少（表9）。未來這可透過增效劑比例的改善而提高液珠含藥量，但此時要注意的是水—嘉磷塞—界面活性劑三者的相關溶解性，以調整出最適合的界面活性劑濃度，一方面可增加單一液珠含藥量，另一方面又不致影響葉面之滲入性。

以上這兩點是將來嘉磷塞配方開發的主要方向，謹提出供參考。

表9. 嘉磷塞稀釋水用量與對禾科雜草藥效比較

用藥量（公升/公頃）	稀釋水（公升/公頃）[1]	生長抑制（%）[2]
0.1	24	90
	48	87
	96	88
	190	41
0.4	24	100
	48	99
	96	100
	196	92

[1] 水中含鈣 94ppm，鐵 1ppm，鎂 19ppm，鉀 4ppm，鈉 45ppm。
[2] LSD(0.05)＝14%。

結　　論

由以上之資料，可作一結論，就是如能確實瞭解嘉磷塞的基本特性，則嘉磷塞的配方可以有很多種，而且每一種在品質與藥效上均可與孟山多公司產品競爭市場，而不必盜用孟山多公司的品牌。臺灣有技術、人力與財力，只要再稍微花些成本投資於配方上的研究，就有很多改良的農藥成品可以自己的品牌銷售，不僅可免於違反農藥管理法而遭受檢舉與取締，且所有利潤都可由自己公司所控制。對農友而言也可節省用水量，及提高用藥的安全，因此希望相關的業者，於參考本所提供的配方後(本所尚不申請專利)，建立真正的嘉磷塞新成品品牌。

（資料提供：羅致逑）

品質檢驗之標準設備與配件：

1. 分析用參考物質	☐	21. 塑膠洗瓶	☐
2. 密度測定器	☐	22. 合格水	☐
3. 氣相層析儀	☐	23. 冰箱	☐
4. 烘箱	☐	24. 濃縮機	☐
5. 電子天秤	☐	25. 橡皮管	☐
6. 計算機	☐	26. 過篩機	☐
7. 萃取裝置	☐	27. 溶劑	☐
8. 濾紙	☐	28. 廢液桶	☐
9. 閃火點測定器	☐	29. 電源穩定供應器	☐
10. 排煙櫃	☐	30. 標準試劑	☐
11. 加熱器	☐	31. 碼錶	☐
12. 液相層析儀	☐	32. 純水/去離子	☐
13. 比重計	☐	33. 溫度計	☐
14. 紅外線光譜儀	☐	34. 薄層分析	☐
15. 紫外線光譜儀	☐	35. 工具組	☐
16. Karl Fischer 水份及酸鹼滴定儀	☐	36. 粗天秤	☐
17. 各式玻璃用品	☐	37. 扭尺	☐
18. 尺	☐	38. 真空唧筒與壓縮機	☐
19. 微尺	☐	39. 真空乾燥箱	☐
20. 測酸鹼器	☐	40. 黏度計	☐

台灣省農業藥物毒物試驗所　農藥化學系製

Trade name	Chemical description[a]	Structural formula[b]	Source[c]	Ionic form[d]	HLB[e]
Bionol RO-50	C_{12} to C_{18} benzyldimethyl ammonium chloride	$R-\underset{R}{N}(CH_3)_2\cdot Cl$	GAF	C	–
BRIJ 30	Polyoxyethylene(4) lauryl ether	$R-O(CH_2CH_2O)_xH$	ICI America	N	9.7
BRIJ 35	Polyoxyethylene(23) lauryl ether	$R-O(CH_2CH_2O)_xH$	ICI America	N	16.9
BRIJ 72	Polyoxyethylene(2) stearyl ether	$R-O(CH_2CH_2O)_xH$	ICI America	N	4.9
BRIJ 76	Polyoxyethylene(10) stearyl ether	$R-O(CH_2CH_2O)_xH$	ICI America	N	12.4
BRIJ 78	Polyoxyethylene(20) stearyl ether	$R-O(CH_2CH_2O)_xH$	ICI America	N	15.3
Centromix CPS	Mixture of phosphatides	NA	Central Soya	Z	–
Citowett PLUS	Alkylaryl polyglycol ether	NA	BASF Wyandotte	N	–
Darvan NO. 1	Polymerized sodium salts of alkylnaphthalene sulfonic acids	NA	R. T. Vanderbilt	A	–
Dow-Corning XF-1-1522	Silicone-glycol copolymer	NA	Dow Corning	N	
Dow-Corning 471A	Polyoxyethylene polymethylsiloxane	NA	Dow Corning	N	13.2
Duomac T	Diacetate salt of tallow propylene diamine	$R-NHCH_2CH_2CH_2NH_2\cdot HOOCCH_3$ $HOOCCH_3$	Armak	C	10.7
Ethoduomeen T/13	Polyoxyethylene(3) tallow diaminopropane	$R-\underset{(CH_2CH_2O)_zH}{N}CH_2CH_2CH_2N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	10.1
Ethoduomeen T/25	Polyoxyethylene(15)tallow diaminopropane	$R-\underset{(CH_2CH_2O)_zH}{N}CH_2CH_2CH_2N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	18.5
Ethomeen C/20	Polyoxyethylene(10) coco amine	$R-N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	19.2
Ethomeen C/15	Polyoxyethylene(5) coco amine	$R-N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	17.9
Ethomeen LPS/12	Polyoxyethylene(2) phenylstearyl beta amine	$CH_3-\underset{R}{CH}-N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	4.2
Ethomeen S/25	Polyoxyethylene(15) soya amine	$R-N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	19.0
Ethomeen T/12	Polyoxyethylene(2) tallow amine	$R-N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	9.8
Ethomeen T/15	Polyoxyethylene(5) tallow amine	$R-N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	14.9
Ethomeen T/25	Polyoxyethylene(15) tallow amine	$R-N\begin{smallmatrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{smallmatrix}$	Armak	C	19.3