

张瑞亭等 编

农药的混用与混剂



化学工业出版社

农药的混用与混剂

张瑞亭等 编

内 容 提 要

这是一本较全面介绍农药混用及混剂的书。它介绍了农药混用及混剂的发展概况，各类农药混合之后的物理—化学变化，对生物的联合作用及其测定方法。对各类农药混用后的增效情况，害虫和植物病原菌的抗药性问题以及农药混剂在防治抗性害虫和植物病原菌危害上的作用也作了论述。本书还介绍了农药混用及混剂的加工技术，国内外已商品化或有前途的部分农药混剂品种。

可供农药研究、生产和植保部门的技术人员参考。

农药的混用与混剂

张瑞亭等 编

责任编辑：杨立新
封面设计：许立

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $13^{2/3}$ 字数321千字印数1—2,070

1987年1月北京第1版1987年1月北京第1次印刷

统一书号15063·3833定价2.80元

目 录

第一章 概述	1
一、农药混用及混剂的涵义	1
二、农药混用及混剂发展概况	2
三、农药合理混用的经济效益	3
四、农药混剂的种类和剂型	5
参考文献	6
第二章 农药混合后的作用和混合农药联合作用的测定方法	7
一、农药混合后的作用	7
1. 物理变化	7
2. 化学变化	8
3. 混合农药对生物的联合作用	12
二、混合农药联合作用的测定方法	17
1. 杀虫混剂联合作用的测定方法	17
2. 除草混剂联合作用的测定方法	37
3. 杀菌混剂联合作用测定方法	46
4. 混剂联合毒性评价方法	46
参考文献	47
第三章 农药的现混现用以及混剂的加工	49
一、混剂研究程序	49
二、农药的现混现用	51
三、农药混剂的加工	54
四、农药混剂的分析	75
第四章 杀虫混剂	79
一、害虫抗药性	80

二、混剂在防治抗性害虫上的作用	109
三、杀虫混剂的增效情况	113
四、杀虫混剂品种	164
参考文献	165
第五章 除草混剂	172
一、概况	172
二、除草混剂的作用	173
三、除草剂之间的增效情况	179
四、除草混剂品种	205
五、杀虫除草混剂	205
参考文献	217
第六章 杀菌剂的混用与混剂	223
一、概况	223
二、杀菌剂混用的效果	224
三、杀菌混剂品种	246
四、杀虫杀菌混剂	247
1. 概况	247
2. 杀虫杀菌混剂品种	257
参考文献	257
第七章 植物生长调节物质的混用	260
一、混用的生理基础	260
二、混用的作用及规律	276
三、混用在生产上的应用	286
四、混用技术	305
参考文献	307
第八章 农药与化肥混用	312
一、概况	312
二、农药与化肥混用的作用及意义	313
三、混用方法及可混性	317

参考文献	219
附表1 日本农药混用适否表	321
附表1-1 防治稻田病虫害的农药混用适否表	322
附表1-2 防治蔬菜病虫害的农药混用适否表	325
附表1-3 防治柑桔树病虫害的农药混用适否表	335
附表1-4 防治落叶果树病虫害的农药混用适否表	343
附表1-5 防治茶园病虫害的农药混用适否表	347
附表2 本书涉及农药的化学结构及毒性	351
附表3 我国农药急性毒性分级暂行标准	436
附表4 日本农药对人畜毒性分级标准	437
附表5 日本鱼毒分级标准	438

第一章 概 述

农药在农业生产上起着重要作用，合理混用是发挥农药经济效益、保证农业丰收的重要手段之一。农药混剂在农药的加工和应用方面占有重要地位。现在人们对农药的合理混用及混剂的发展越来越重视。农药混用及混剂发展状况甚至已经成为一个国家农药加工及用药水平高低的标志之一。本书重点介绍农药混合后的联合作用、各类农药之间的增效情况、混用在克服害虫及植物病原菌抗药性方面的作用，希望有助于我国农药合理混用及混剂的发展。

一、农药混用及混剂的涵义

将两种或两种以上的农药混配在一起施用叫做农药的混用。为混用而制备出含两种或两种以上有效成分的农药制剂叫做农药混剂。农药常常和化学肥料混合在一起施用，这也是农药混用的一种形式。农药混剂有两类，最常见的一类是在工厂里将各种有效成分和各种助剂、添加剂等按一定比例混配在一起，加工成某种剂型，直接施用；另一类是在工厂里将各种有效成分分别加工成适宜的剂型，在施药现场根据标签说明按一定比例混配在一起之后立即施用。后者是美国等一些国家近期发展起来的一种混剂，英文名叫 tank mix，意思是在施药器的贮药罐中混合的制剂，可翻译成罐混制剂或现混现用制剂。这类制剂有明确的适用作物和防治对象，是经过注册的。在美国这样的制剂多为除草剂。

而除虫菊素乳油中的有效成分不是一种，就不能称它为混剂。虽含有除虫菊酯Ⅰ和Ⅱ、瓜菊酯Ⅰ和Ⅱ等多种。因为制造它的原料除虫菊植物中含有这些物质。氯丹的有效成分是氯丹的各种异构体及七氯、九氯等化合物，这是在合成过程中形成的。象这样不是人们为了某种目的将几种有效成分有意识地混配一起的制剂通常不列入混剂，仍算做单剂。

二、农药混用及混剂发展概况

在农药发展的早期就出现了农药的混用及混合制剂。1833年坎立克制成的石硫合剂，1882年密拉特教授发现的波尔多液就是早期出现的，至今仍在广泛使用的两种混合农药。1936年顾玄著的《农用杀虫杀菌药剂学》一书中详细记载的农药混用及混剂品种有26个。书中提到，砷酸铅-硫黄粉、砷酸钙-波尔多液等混用不仅能防治咀嚼口器害虫，还有防治病害的功效；将除虫菊石油浸出液洒于稻株之间水面，用棍击禾苗，则浮尘子堕水，触之即死，较单用石油效果好⁽¹⁾。从1938年发现滴滴涕的杀虫活性开始，随着有机合成农药的迅速发展，农药的混用及混合制剂也逐渐发展起来，出现了许多杀虫混剂、杀菌混剂、杀虫杀菌混剂和除草混剂，基本上确定了测定混合农药联合作用的方法，农药的混用及混剂在扩大防治范围、提高药剂效果以及防治抗性害虫方面起了重要作用。

1970年前后，农药的慢性毒性及其对环境的影响引起了人们的注意。高残留性农药六六六、滴滴涕及有机汞杀菌剂在许多国家相继禁用。对于申请注册的新农药的毒性问题要求越来越严，使得开发成功一种新农药的费用成倍增长，周期大大延长。杀虫剂的抗性问题的日益严重，许多农药在某些地区因抗性问题的而不得不停止使用。内吸杀菌剂的抗性问题的开始引起人们

3

的注意，杂草对除草剂的抗性的有关报道也渐渐增多。这些问题的出现迫使人们为久经考验、各种性能优良的老农药寻找出路，也为新合成药剂的寿命而担忧，于是对农药混用及混剂的研究比以往更加盛行。1977年在日本注册的1000余种农药制剂中混剂就达500种以上。1975~1976年间北美市场上出售的5000余种农药制剂中混剂约为1000种。2,4-滴与其它除草剂组成的混剂在38种以上。国外农药的加工剂型与原药之比例很高，重要原因之一就是混剂的飞速发展。为了指导农药的混用，美国和日本等许多国家根据本国生产和使用的农药制剂情况制定了详细的农药混用适用表。农药混用的范围也在扩大，不仅防治病虫草害的农药混用在发展，植物生长调节剂之间的混用，与其它农药或化肥之间的混用也开始发展起来，有些试验与生产实践已经证明，这方面的混用大有可为。目前一些国家不仅对老的农药品种的混用与混剂的研究十分重视，对新农药的混用研究也十分重视。有的新农药在它的单剂被注册之前，含有它的混剂就已获得注册。

我国以前也发展过一些混剂，如粘虫散（滴滴涕-六六六混剂）、甲六粉、乙六粉、退菌特、五西合剂等。它们在防治病虫害方面起过重要作用。最近几年发展起来的混剂如敌马乳油、乐果-甲胺磷乳油、氧乐果-敌敌畏乳油、双敌乳油、拌种双、辛敌乳油等已经试制或生产，许多地方在积极推广农药的混用，混用和混剂正在我国发展。

三、农药合理混用的经济效益

实践证明，混用与混剂的经济效果是显著的。

杀虫剂和杀菌剂混配在一起，一次施药能兼治同时发生的虫害和病害；杀禾本科杂草和杀阔叶杂草的除草剂混配施用能

兼治这两类杂草；农药与化肥混合施用，既能防治病虫害，又能肥田，这比单用可减少作业次数，节省劳动力和施药费用。

有些农药混用有增效作用，在保持相同的防治效果条件下，能降低单位面积的施药量，从而节省施药费用。如上海红卫农药厂试验，25%多菌灵+15%福美双可湿性粉剂750倍液，对小麦赤霉病的防治效果为94.14%，而单用50%多菌灵可湿性粉剂1000倍液的防治效果为90.48%，与单剂相比，混剂可使药费降低三分之一。利用增效作用防治抗性害虫，使得一些因抗性问题的销路不好、面临停产危险的农药获得新生，其经济效益就更大了。浙江地区由于稻田害虫对常用有机磷杀虫剂抗性的发展，使这类药剂销售困难，1979年，马拉硫磷、乐果、敌百虫、亚胺硫磷等农药的周转天数高达354天。1980年以后，由于推广农药混用，局面大变，马拉硫磷、敌百虫、亚胺硫磷、杀螟松分别与稻瘟净混用，马拉硫磷与敌百虫或敌敌畏混用，防治稻田的二化螟、三化螟、稻纵卷叶螟、飞虱和叶蝉等害虫，杀虫率都在80%以上，每亩每次药费为0.375~0.535元，低于每亩每次用1.5公斤6%的六六六可湿性粉剂的药费（0.553元），到1981年，药剂周转天数下降到299天，搞得好的地方，这些药剂的年销售量不仅没有下降，反而有所上升。老的农药品种工艺比较成熟，价格低廉，毒性及对环境的影响比较清楚，通过发展混剂使它们不致因抗性问题的退出历史舞台，这在开发新农药的难度越来越大，费用越来越高的今天就显得格外重要。

高价农药和低价农药混用，只要没有拮抗作用，就可以降低单位面积上的药费。例如，国产辛硫磷价格较高，敌百虫价格低廉，50%辛敌乳油（含辛硫磷30%，敌百虫20%）比50%辛硫磷乳油每吨成本低1000多元。田间试验证明，两者的杀虫

效果一样。显然，在相同剂量下，用混剂比用单剂的药费低。又如，昂贵的氰戊菊酯和廉价的乐果配成的菊乐合酯比氰戊菊酯乳油便宜，因而施菊乐合酯比施氰戊菊酯乳油单位面积的药费低。

农药与化肥混用，植物生长调节剂之间的混用以及植物生长调节剂和其它农药之间的混用与各自单用相比，增产的例子不少，经济效益可观（在以后有关章节中详述）。

四、农药混剂的种类和剂型

1. 农药混剂的种类

通常是根据组成混剂的农药类别来分类的。其主要类别如下。

① 杀虫混剂。由两种或多种杀虫剂混配而成，是农药混剂中品种最多的一类。

② 杀菌混剂。由两种或多种杀菌剂混配而成，品种较多。

③ 除草混剂。由两种或多种除草剂混配而成，品种较多。

④ 杀虫杀菌混剂。由一种或多种杀虫剂与一种或多种杀菌剂混配而成，品种较多。

⑤ 杀虫除草混剂。由杀虫剂和除草剂混配而成，品种很少。

⑥ 农药肥料。由农药和化肥混配而成。

⑦ 植物生长调节混剂。由两种或多种植物生长调节剂混配而成，已经出现定型混剂，近期这方面的研究报道较多，有发展之势。

此外，还有杀鼠混剂、植物生长调节剂和其它农药组成的混剂等。

根据组成混剂的农药种数又可将混剂分成二元混剂和多元

混剂。由两种农药组成的混剂称为二元混剂。由三种或三种以上农药组成的混剂称为多元混剂。表1是1982年日本化学工业日报社出版的《农药手册》所记载的农药混剂品种分类情况^[2]，说明农药混剂中绝大多数为二元混剂，多元混剂较少。多元混剂中多数为三元混剂，四元混剂很少。

表 1 日本农药混剂品种分类情况

	二元混剂 品 种 数	三元混剂 品 种 数	四元混剂 品 种 数
杀虫混剂	219	8	0
杀菌混剂	72	7	0
除草混剂	44	16	1
杀虫杀菌混剂	100	97	16
杀虫除草混剂	2	0	0
合 计	435	130	17

2. 农药混剂的剂型

农药混剂和农药单剂一样是农药的一种加工制剂。混剂的剂型也比较多。数量大、应用面广的主要剂型是粉剂、可湿性粉剂、乳油及颗粒剂，另外还有胶悬剂、微胶囊剂、油剂、液剂、熏蒸剂等。总之，农药单剂有什么剂型、农药混剂也有什么剂型。

参 考 文 献

- 〔1〕 顾玄：《农用杀虫杀菌药剂学》，第3版，商务印书馆，1950。
- 〔2〕 “农药の手引”化学工业日报社，昭和57年版。

第二章 农药混合后的作用和混合农药 联合作用的测定方法

一、农药混合后的作用

农药混用有许多好处，但并不是任意两种农药都可以混用，更不是随便将两种农药掺混在一起就能加工成混剂。为了搞清那些农药可以混用，那些农药不能混用，那些农药可以加工成混剂，那些农药不能加工成混剂，就需要深入研究农药混用后的物理变化、化学变化以及生物活性上的变化。

1. 物理变化

农药混用首先应该注意到物理性能是否有变化。众所周知，农药的各种制剂在物理性能方面是有一定要求的。例如，粉剂要求有一定的粉粒细度和分散性，可湿性粉剂除了要求有一定的粉粒细度外，还要求具有良好的悬浮率、湿润性能、展着性能等。同样，乳油则要求具有良好的乳化性能、分散性能、湿润性能、展着性能等。这些物理性能都是充分发挥防治效果所必不可少的。因此，两种或多种农药混用时，其物理性能是否有变化，是首先应该注意到的问题。

农药混合后的物理变化无非有三种情况。

1. 农药混合后，物理性能基本不发生变化，保持原来制剂所具有的物理性能，因而不会因物理性能影响其防治效果，也不会因物理性能对作物产生药害。这样的制剂是可以混用的。
2. 农药混合后改善了制剂的物理性能，提高了药剂的防

治效果。这方面有成功的实例，由敌稗和杀草丹混配的乳油不容易出现结晶，乳化性能好，从而提高了药效。

3. 农药混合后产生了不良的物理变化。诸如乳油的破乳、各种制剂的分散性不良，可湿性粉剂悬浮率降低，甚至于絮结或产生大量沉淀等，从而使药剂失去原来良好的物理性能。其结果常常降低或失去药剂原有的防治效果，甚至还可能对作物产生药害。

可湿性粉剂混合后悬浮率降低也是有害的。如敌菌丹、地亚农可湿性粉剂与乳油混用时，容易产生悬浮粒子的凝聚作用而使悬浮率显著降低。有机磷可湿性粉剂与其它可湿性粉剂混合成高浓度混合液时，即使在稀释后施用，粒子也容易凝聚。悬浮率降低不仅会降低药效，而且还容易产生药害。

农药混合后改变溶解度也会影响药剂的防治效果。五氯酚与石硫合剂混用时，应在五氯酚稀释液中加入石硫合剂，否则，在高浓度下容易在五氯酚的粒子表面生成难溶于水的五氯酚钙盐，而不易发挥五氯酚的作用。特别值得注意的是，即使在配制顺序正常，过分剧烈的搅拌也会发生凝胶化，降低防治效果。

2. 化学变化

各种农药本身都具有一定的化学性质。这些化学性质与其生物活性紧密相关。因此，在农药混用时，如果其化学性质不变，就勿须担心因此而产生的不良影响。但是化学性质不同的农药混用时，有的会发生化学变化。根据其对生物的作用，化学变化可分成有益和有害两种。提高药剂的防治效果，降低对温血动物的毒性、减轻药害或增加一些其它有益特性的化学变化就是有益的，这种情况是少数。多数是降低药效，有时还可能增加对温血动物的毒性和对作物的药害。

农药之间常发生的化学变化有以下几种^[1,2,3]。

(1) 水解作用

一些碱性农药如波尔多液、石硫合剂等在和一些有机磷农药如杀螟松、倍硫磷、对硫磷等或氨基甲酸酯类农药如西维因、速灭威等混用时,容易使有机磷和氨基甲酸酯类农药水解。

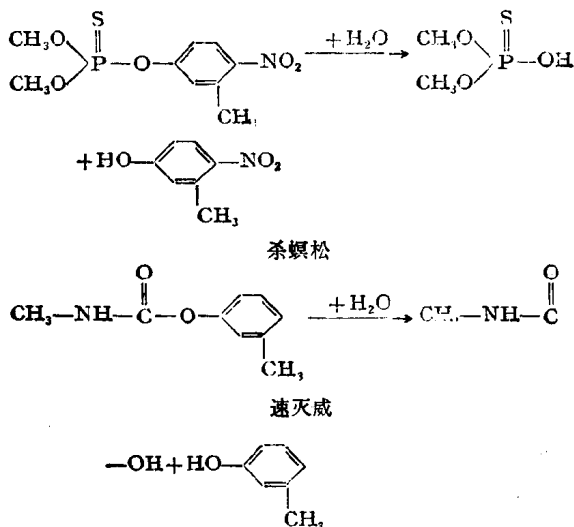


表 2 杀螟松和几种杀菌剂混合后对米象成虫活性的变化⁽¹⁾

杀菌剂名称	杀 虫 率 (%)		
	刚混合后	4 小时后	24 小时后
石硫合剂	94.4	15.3	3.9
波尔多液	91.3	1.7	0.6
代森锌	99.4	76.4	78.6

表 2 说明, 杀螟松与石硫合剂或波尔多液等碱性农药混合后会很快失效。

敌菌丹与碱性农药混用虽然不像有机磷、氨基甲酸酯类农

药与碱性农药混用分解的那样快，但其分解产物容易使皮肤起斑疹。

(2) 脱氯化氢作用

许多有机氯农药与碱性农药混用容易发生脱氯化氢作用，如滴滴涕、敌百虫、敌敌畏、三氯杀螨醇等都容易在碱的作用下脱去氯化氢。

(3) 金属置换反应

二硫代氨基甲酸盐类如代森锌、代森锰等杀菌剂中的金属与铜制剂或磷酸钙中的金属容易发生置换反应。前者生成难溶性的铜盐，降低药效，甚至于分解出的硫和铜发生作用，生成有药害的硫化铜。后者则锌、锰离子被钙离子所取代，增加其溶解度，容易对皮肤产生斑疹性危害。

(4) 其它化学反应

石硫合剂与铜制剂如波尔多液混合，发生硫化反应，容易生成有药害的硫化铜。福美双、代森环和克菌丹等与碱性农药混用，则发生更为复杂的化学变化，而使药效降低或者产生药害。

因化学变化提高药剂的防治效果的情况虽然不多，但在实际应用中也有成功的实例。有机磷杀虫剂敌百虫在碱性条件下不稳定，首先容易生成另一种杀虫剂敌敌畏，生成的敌敌畏能继续被碱性物质分解成对生物无活性的物质。根据敌百虫这一性质，将它与某些碱性药剂临时混用，使部分敌百虫转化为敌敌畏，这样一来不仅使药剂具有敌百虫的胃毒作用，而且还具有敌敌畏的触杀和熏蒸作用，从而提高了杀虫效果。含金属元素的农药如杀菌剂代森锌，也有促使敌百虫转化成敌敌畏而增强杀虫效果的作用。这种化学变化之所以能增效，是由于一种有效药剂转变成另一种更为有效药剂的缘故。

在农药混用时应当极力避免不良的化学变化。不同的农药有不同的化学性质，因而了解各类农药可能发生的化学变化，对考虑农药的混用是很有必要的。

有机磷农药大多数具有酸性，在碱性条件下不稳定，容易分解生成无生物活性的物质，失去防治效果，如对硫磷、甲基对硫磷、杀螟松、马拉硫磷、乐果等杀虫剂和稻瘟净、异稻瘟净等杀菌剂，都不能与碱性农药混用。与此相反，八甲磷在碱性介质中稳定，在酸性介质中反而容易分解，因此八甲磷不适合与酸性农药混用。

有机氯农药化学性质相对的比有机磷稳定。如滴滴涕、氯丹、毒杀芬、艾氏剂和狄氏剂以及一些有机氯杀螨剂，它们在酸性介质中稳定，在碱性介质中分解速度也比较缓慢。如六六六虽然在碱性条件下也能分解失效，但其稳定性远高于有机磷农药，因而六六六与碱性药剂混用，一般不致于使药效显著降低。

氨基甲酸酯类农药像有机磷农药一样，遇碱容易水解失效，它们不宜与碱性药剂混用。

在有机硫杀菌剂中，二硫代氨基甲酸衍生物如代森锌、代森锰、福美锌、福美双等，虽然有一定的稳定性，但在强碱性条件亦会分解失效，不宜与碱性药剂混用。另外含铜制剂如王铜、波尔多液等也能在混合后数小时内分解失效，因此也归于禁混之列，含三氯甲基硫基的杀菌剂克菌丹和灭菌丹、虽然强碱性也能使其发生复杂的化学变化，但通常是比较稳定的，因此它们的混用范围比较广，尤其含克菌丹的混剂具有较大的数量。

近年来出现的一些内吸性杀菌剂如多菌灵、硫菌灵、三环唑、叶锈特、三唑酮等，都有一定的稳定性，适合与许多保护