

# Uporedno ispitivanje karakteristika različitih formulacija pesticida sa istom aktivnom materijom

Slavica Gašić<sup>1</sup> i Zlatko Orešković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institut za pesticide i zaštitu životne sredine, 11080 Beograd, Banatska 31b, Srbija  
(slavica.gasic@pesting.org.yu)*

<sup>2</sup>*Galenika – Fitofarmacija a.d., 11080 Beograd, Batajnički drum bb, Srbija*

## REZIME

U radu su ispitivane i upoređivane karakteristike dve formulacije trifluralina, koncentrat za emulziju (EC) i emulzija ulja u vodi (EW), koja je potpuno nova – nastala kao rezultat sopstvenog rada. Tokom ispitivanja pažnja je bila usmerena na poređenje granulometrijskog sastava i izgleda pomenutih formulacija u razblaženju, kao karakterističnih parametara za poređenje. Rezultati ispitivanja su pokazali da formulacija trifluralina ulje u vodi (EW) pokazuje izvesne prednosti u odnosu na koncentrat za emulziju (EC), s tim da će se konačna ocena dobiti nakon ispitivanja biološke efikasnosti nove formulacije (EW).

**Cljučne reči:** Trifluralin; emulzije ulje u vodi (EW); koncentrat za emulzije (EC)

## UVOD

Veliki broj preparata za zaštitu bilja formulisan je u obliku koncentrata za emulzije (EC). Oni u svom sastavu, obično, sadrže aktivnu materiju – pesticid, rastvarač (ponekad i korastvarač) i emulgatore koji imaju kompleksnu ulogu i funkcionišu kao emulgatori, okvašivači ili komponente koje poboljšavaju distribuciju aktivne materije po tretiranom objektu. Sadržaj rastvarača u ovom tipu formulacija je vrlo visok, često i preko 50%. Zbog mogućih štetnih efekata rastvarača na korisnika i životnu sredinu u svetu je poslednjih godina prisutan trend uklanjanja rastvarača iz ovih formulacija, bilo njihovom zamenom sa tzv. „zelenim rastvaračima” (npr. biljnim uljima) ili formulisanjem iste aktivne materije

je kroz neki drugi oblik formulacije kao što su, recimo, emulzije ulja u vodi (Knowles, 2005).

Emulzije ulja u vodi (EW) predstavljaju stabilne sisteme kod kojih je aktivna materija dispergovana u vodi koja predstavlja kontinualnu fazu. Ove formulacije su se pojavile kao alternativa koncentratima za emulzije naročito u svetlu aktuelnih zahteva za smanjenjem ili potpunom eliminacijom (zamenom) isparljivih organskih rastvarača (VOC) (Knowles, 2006). Međutim, ovaj tip formulacija (EW) često u svom sastavu sadrži i rastvarač, ali u daleko nižem procentu, naročito u slučaju kada se formulišu čvrste aktivne materije (Mollet i Grubenmann, 2001). Uprkos tome, one su sa gledišta zaštite korisnika i životne sredine znatno poželjnije od koncentrata za emulzije (Seaman, 1990).

Na tržištu se često nalaze različito formulisani preparati sa istom aktivnom materijom, pa se postavlja pitanje da li se primenom različitih formulacija mogu očekivati isti efekti. Ovo se naročito odnosi na formulacije koje prilikom primene imaju identičan fizički oblik kao što je slučaj sa EC i EW formulacijama, koje pri primeni (obe) formiraju emulzije ulja u vodi.

Da bi se doprinelo rasvetljavanju ovog pitanja, obavljena su ispitivanja sa formulacijama herbicida trifluralin kao model jedinjenjem. U tom cilju razvijena je EW formulacija, a zatim su obavljena uporedna ispitivanja ove formulacije sa komercijalnom EC formulacijom iste aktivne materije (trifluralin). U ovim ispitivanjima pažnja je bila usmerena pre svega na karakteristike formulacija u finalnom razblaženju.

Trifluralin spada u grupu dinitroanilina i primenjuje se kao herbicid za suzbijanje jednogodišnjih uskolisnih i širokolisnih korova na površinama za proizvodnju suncokreta, soje, uljane repice, pasulja, itd. U primeni u svetu nalazi se preko 40 godina, a u Srbiji od 1975. godine. Poslednjih godina se napušta, ali se još uvek primenjuje i kod nas i u svetu, uključujući i neke zemlje Evropske unije. Prema raspoloživim podacima (Tomlin, 2006), trifluralin se u svetu koristi (formuliše) kao koncentrat za emulziju (EC) i kao granule za direktnu primenu (GR).

## MATERIJAL I METODE

Emulzija ulja u vodi pripremljena je uz poštovanje opštih principa za pripremu ovog tipa formulacija (Gašić i Orešković, 2006). Trifluralin, tehnički (96,7%) je zagrevan da bi se preveo u tečno stanje a potom je rastvaran u rastvaraču Solveso 100 (sadržaj rastvarača u formulaciji iznosio je 26%). Posebno je pripremljena vodena faza, a emulgovanje je obavljeno tako što je uljna faza dodavana u vodenu fazu uz upotrebu smeše anjonskih i nejonskih emulgatora (ukupan sadržaj 4%) i sredstva protiv penušanja (0,2%). Kao antifriz je upotrebljen monopropilen-glikol (5%). Homogenizacija je vršena korišćenjem mešalice Ultra turex (8000 o/min), a vreme mešanja je iznosilo sedam minuta. Na taj način pripremljena je formulacija sa 430 g a.m./L. Nakon formulisanja, određivan je sadržaj aktivne materije (CIPAC, 1980), kao i ostali parametri relevantni za ovaj tip formulacije. Formulacija je podvrgnuta testovima stabilnosti, tako što je „hladni” test (0°C) trajao ukupno mesec dana a „tropski” (54°C) tri meseca. Kao paralelni preparat korišćena je komercijalna EC formulacija

trifluralina, preparat Trefgal (480 g a.m./L), proizvod preduzeća Galenika – Fitofarmacija a.d., Beograd. Granulometrijski sastav je određivan na aparatu CILAS 1064 liquid. Za vizuelno posmatranje formulacija korišćen je optički mikroskop Axioskop 40 (Karl Zeiss) sa digitalnim foto-aparatom Canon, uz objektiv uvećanja 63X. Pre mikroskopiranja, obe ispitivane formulacije razblažene su destilovanom vodom. Sve ostale karakteristike su određivane standardnim CIPAC metodama; MT 75 (pH vrednosti), MT 3 (gustina), MT 47,2 (postojanost pene), MT 36,1 (stabilnost emulzije i reemulzifikacija), MT 39 i MT 46 (stabilnost pri skladištenju) (CIPAC, 1995).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Fizičko-hemijske karakteristike sveže pripremljene EW formulacije trifluralina, kao i nakon testova stabilnosti, prikazane su u tabelama 1, 2 i 3.

Kod ovog tipa formulacije neophodno je obratiti posebnu pažnju na mogućnost pojave kristalizacije, pogotovo što je formulisana čvrsta aktivna materija koju je prethodno bilo neophodno rastvoriti u pogodnom rastvaraču. Zbog toga je test stabilnosti na temperaturi od 0°C produžen na period od mesec dana kako bi bile uočene eventualne promene na kapima dispergovane faze. Da bi se uočile moguće promene određivani su i upoređivani odabrani fizičko-hemijski parametri, a izuzetno važna je bila i vizuelna kontrola sistema korišćenjem optičkog mikroskopa.

**Tabela 1.** Fizičko-hemijske karakteristike EW formulacije odmah nakon pripremanja

**Table 1.** Physical and chemical properties of EW formulation immediately after preparation

Granulometrijski sastav Particle size distribution	Srednji prečnik kapi Mean drop diameter (0,69 μm)
Gustina Density	1,0729 g/cm <sup>3</sup>
pH (1% emulzije / emulsion)	4,3
Postojanost pene Foaming	2,0 cm <sup>3</sup>
Sadržaj aktivne materije Active ingredient content	445,0 g/L
Stabilnost emulzije i reemulzifikacija Stability of emulsion and reemulsification	30 min. – 0/0 cm <sup>3</sup> 1h – 0/0 cm <sup>3</sup> 2h – 0/0 cm <sup>3</sup> 24h – 5/0 cm <sup>3</sup> REE – 0/0 cm <sup>3</sup>

**Tabela 2.** Fizičko-hemijske karakteristike EW formulacije nakon testa stabilnost na 0°C („hladni test“)  
**Table 2.** Physical and chemical properties of EW formulation after stability test at 0°C („cool test“)

Period trajanja testa Test period	7 dana / days	30 dana / days
Granulometrijski sastav Particle size distribution	Srednji prečnik kapi Mean drop diameter (1,13 μm)	Srednji prečnik kapi Mean drop diameter (1,41 μm)
Gustina Density	1,0738 g/cm <sup>3</sup>	1,0752 g/cm <sup>3</sup>
pH (1% emulzije / emulsion)	4,2	4,9
Postojanost pene Foaming	2,0 cm <sup>3</sup>	2,0 cm <sup>3</sup>
Sadržaj aktivne materije Active ingredient content	-	428,7 g/L
Stabilnost emulzije i reemulzifikacija Stability of emulsion and reemulsification	30 min. – 0/0 cm <sup>3</sup>	30 min. – 0/0 cm <sup>3</sup>
	1h – 0/0 cm <sup>3</sup>	1h – 1/0 cm <sup>3</sup>
	2h – 0/0 cm <sup>3</sup>	2h – 1/0 cm <sup>3</sup>
	24h – 6/0 cm <sup>3</sup>	24h – 0/1 cm <sup>3</sup>
	REE – 0/0 cm <sup>3</sup>	REE – 0/0 cm <sup>3</sup>

Test na temperaturi od 54°C („tropski test“) za ovaj tip formulacija izvodi se u periodu od 15 dana (Anonymous, 2006), dok je u našim ispitivanjima njegovo trajanje produženo na 90 dana da bi se pratile eventualne promene u vrednostima određivanih fizičko-hemijskih parametara, kao i ponašanje formulacije u ekstremnim uslovima u dužem vremenskom periodu.

Rezultati ispitivanja su pokazali da je nakon završenih testova granulometrijski sastav (srednji prečnik) formulacije varirao u granicama 0,69-1,41 μm, što znači da je i nakon ekstremnih uslova granulometrija ostala dovoljno fina da obezbedi potrebnu kinetičku stabilnost sistemu. Dakle, tokom trajanja testova ubrzanog

staranja, i neposredno nakon njih, nije došlo do separacije faza, odnosno sistem je ostao stabilan, što ukazuje na dobro izbalansiran udeo emulgatora koji su upotrebljeni prilikom formulisanja. Vrednosti izmerenih gustina kretale su se u intervalu 1,0729-1,0760 g/cm<sup>3</sup> što, takođe, ukazuje na dobru termičku stabilnost sistema, jer nije došlo do eventualnih promena u sistemu (npr. eventualno izdvajanje gasovitih produkata) koje bi uticale na značajniju promenu gustine. Merenjem pH vrednosti (1% emulzija) utvrđeno je da se pH kretao u intervalu 4,2-4,9 u kojem je aktivna materija stabilna. Sadržaj pene se kretao u granicama 2-6 cm<sup>3</sup> što pri eventualnoj primeni ne bi trebalo da predstavlja pro-

**Tabela 3.** Fizičko-hemijske karakteristike EW formulacije nakon testa stabilnosti 54°C („tropski test“)  
**Table 3.** Physical and chemical properties of EW formulation after stability test at 54°C („tropical test“)

Period trajanja testa Test period	15 dana / days	90 dana / days
Granulometrijski sastav Particle size distribution	Srednji prečnik kapi Mean drop diameter (0,91 μm)	Srednji prečnik kapi Mean drop diameter (0,99 μm)
Gustina Density	1,0760 g/cm <sup>3</sup>	1,0742 g/cm <sup>3</sup>
pH (1% emulzije / emulsion)	4,2	4,0
Postojanost pene Foaming	2,0 cm <sup>3</sup>	6,0 cm <sup>3</sup>
Sadržaj aktivne materije Active ingredient content	-	436,2 g/L
Stabilnost emulzije i reemulzifikacija Stability of emulsion and reemulsification	30 min. – 0,5/0 cm <sup>3</sup>	30 min. – 0/0 cm <sup>3</sup>
	1h – 0,5/0 cm <sup>3</sup>	1h – 0/0 cm <sup>3</sup>
	2h – 0,5/0 cm <sup>3</sup>	2h – 0/0 cm <sup>3</sup>
	24h – 3,5/0 cm <sup>3</sup>	24h – 4,5/0,2 cm <sup>3</sup>
	REE – 0/0 cm <sup>3</sup>	REE – 0/0 cm <sup>3</sup>

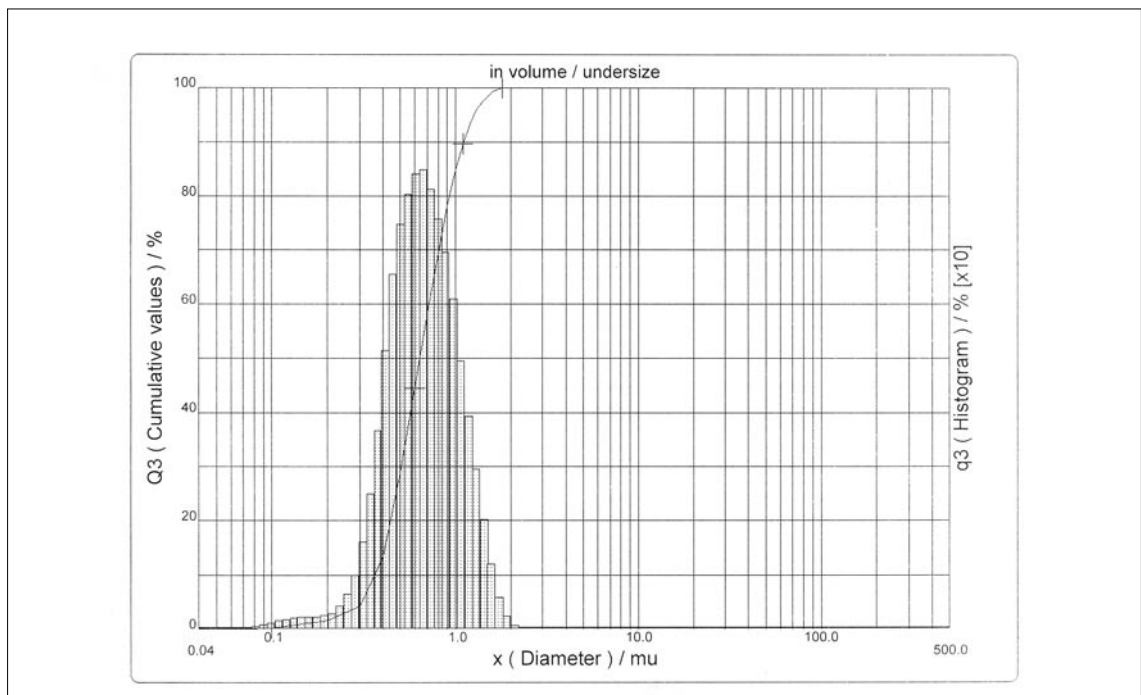
blem, a sadržaj aktivne materije je varirao u intervalu 445,0-428,7 g/L što predstavlja prihvatljivo odstupanje. Stabilnost emulzije bila je dobra na 30 minuta, 1 i 2 sata, a reemulzifikacija potpuna (za sve ispitivane slučajeve). Takođe, mikroskopskim posmatranjem emulzija nakon hladnih testova (7 i 30 dana) nije primećena pojava kristala.

Na osnovu rezultata ovih ispitivanja zaključeno je da je razvijena stabilna EW formulacija trifluralina koja je ostala stabilna i posle izlaganja dugotrajnim ekstremnim temperaturama, u produženim vremenskim intervalima. Kako je ispitivana EW formulacija ispunila zahteve koji se postavljaju pred komercijalne proizvode, bilo je moguće njeno poređenje sa komercijalnim proizvodom iste aktivne materije, što je u daljem radu i učinjeno. U ovim ispitivanjima pažnja je bila usmerena na granulometrijski sastav i izgled formulacija u razblaženju. Naime, fina granulometrija i dobra distribucija uljne faze u kojoj se nalazi aktivna materija, u vodenoj fazi može da poveća depoziciju i pokrivenost kao i da obezbedi uniformnu raspodelu aktivne materije po tretiranom objektu, što može da dovede do porasta biološke efikasnosti (Tadros, 2005).

Poređenjem granulometrijskih raspodela (Slike 1 i 2) može se videti (na bazi izgleda krivih raspodela) da

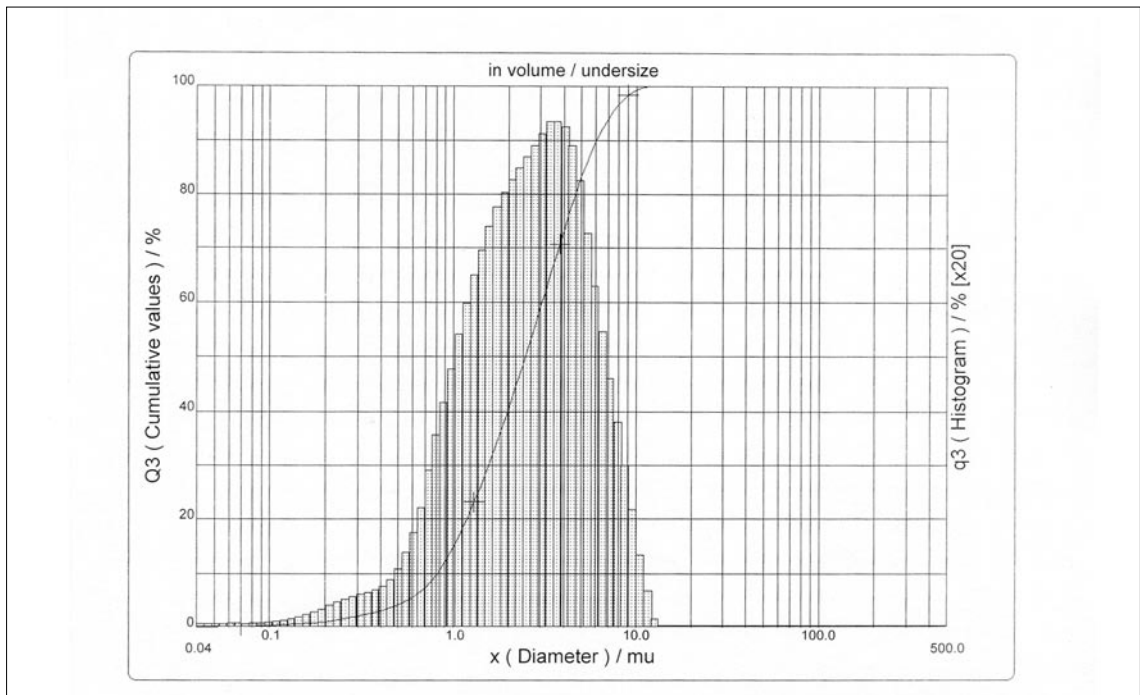
je distribucija emulgovanih kapi uža u EW formulaciji gde se prečnik emulgovanih kapi kretao u intervalu 0,36-1,11  $\mu\text{m}$ , dok je srednji prečnik iznosio 0,69  $\mu\text{m}$ . Kada se radi o EC formulaciji, prečnik emulgovanih kapi se kretao u intervalu 0,81-6,04  $\mu\text{m}$ , dok je srednji prečnik kapi iznosio 3,01  $\mu\text{m}$ . Kao posledica ovakve granulometrijske raspodele, EW formulacija ima homogeniju strukturu u odnosu na EC formulaciju, što je jasno vidljivo na slikama 3 i 4, na kojima je prikazan izgled jedne i druge formulacije u razblaženju. Ovakav rezultat navodi na zaključak da bi zbog homogenije raspodele aktivne materije u EW formulaciji njena efikasnost mogla da bude bolja.

Dakle, ostavljajući po strani sve druge razlike između ispitivanih formulacija i uzimajući u obzir da obe formulacije u finalnom razblaženju pri primeni predstavljaju emulzije ulja u vodi, ono što ih u tom momentu razlikuje je finija distribucija kapi u kojima se nalazi aktivna materija kod EW formulacije, u odnosu na EC. To bi moglo da predstavlja značajnu prednost pri primeni, ali potvrdu ovih očekivanja treba da da provera biološke efikasnosti obe formulacije.



**Slika 1.** Granulometrijski sastav formulacije trifluralin EW

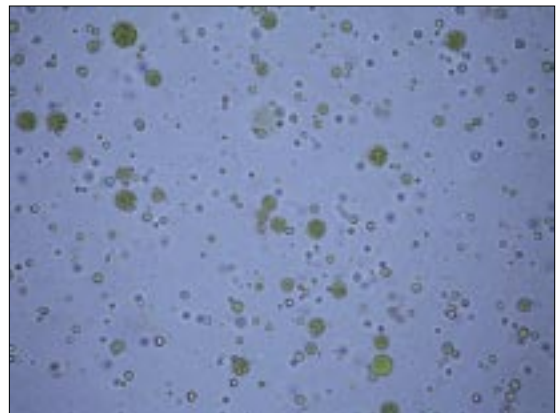
**Figure 1.** Particle size distribution of trifluralin EW formulation



**Slika 2.** Granulometrijski sastav preparata Trefgal EC  
**Figure 2.** Particle size distribution of Trefgal EC product



**Slika 3.** Izgled razblažene formulacije trifluralin EW  
**Figure 3.** Aspect of aqueous dilute formulation of trifluralin EW



**Slika 4.** Izgled razblažene EC formulacije trifluralina  
**Figure 4.** Aspect of aqueous dilute formulation of trifluralin EC

## LITERATURA

**Anonymous:** Manuel on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides (Revision of the First Edition). Food and Agriculture Organization (FAO), Rome, Italy, 2006, pp. 131-133.

**CIPAC:** CIPAC Handbook – Volume 1A: Analysis of Technical and Formulated Pesticides (R. de B. Ashworth,

J. Henriët, J.F. Lovett and A. Martijn, eds.). Collaborative Analytical Council Limited, Harpenden, Herts, AL5 2HG, England, 1980, pp. 1362.

**CIPAC:** CIPAC Handbook – Volume F. Physico-Chemical Methods for Technical and Formulated Pesticides (W. Dobrat and A. Martin, eds.). Collaborative International Pesticides. Analytical Council Limited, Harpenden, Herts, AL5 2HG, England, 1995.

**Gašić, S. i Orešković, Z.:** Novi tipovi formulacija u zaštiti bilja: emulzije ulja u vodi (EW). *Pesticidi i fitomedicina*, 21: 263-271, 2006.

**Knowles, A.:** *New Developments in Crop Protection Product Formulation*. T&F Informa UK Ltd, 2005, pp. 190-193.

**Knowles, A.:** *Adjuvants and Additives*. T&F Informa UK Ltd, 2006, pp. 23-26.

**Mollet, H. and Grubenmann, A.:** *Formulation Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001, pp. 59-67.

**Seaman, D.:** Trends in the Formulation of Pesticides: An Overview. *Pest. Sci.*, 29: 437-449, 1990.

**Tadros, T.F.:** *Applied Surfactants*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005, pp. 1-524.

**Tomlin, C.D.S. (Ed.):** *The Pesticide Manual – A World Compendium (14<sup>th</sup> Edition)*. British Crop Production Council (BCPC), Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK, 2006.

---

## Comparative Study of Properties of Different Pesticide Formulations of the Same Active Ingredient

### SUMMARY

Characteristics of two formulations of trifluralin, an emulsifiable concentrate (EC) and emulsion, oil in water (EW), the latter being a new formulation of our design, were investigated and compared. Attention was focused on particle size distribution and aspects of the two aqueous dilute formulations as the most characteristic and comparable parameters. The results show that the trifluralin EW formulation has certain advantages over the EC formulation, but a final estimate will be possible only after testing biological efficacy of the new formulation (EW).

**Keywords:** Trifluralin; Emulsion, oil in water (EW); Emulsifiable concentrate (EC)