

农药剂型与加工配制

徐汉虹 编著

广东科技出版社

图书在版编目(CIP)数据

农药剂型与加工配制/徐汉虹编著·—广州:

广东科技出版社,1997.12

ISBN 7-5359-1860-3

I. 农…

II. 徐…

III. ①农药剂型②农药-加工

IV. S482

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路11号 邮码:510075)

E-mail: gdkjwb@ns.guangzhou.gb.com.cn

印刷: 信成印刷公司

(地址: 信宜市长塘新屋村 邮码:525300)

规格: 787×1092 1/16 印张12 字数280 000

版次: 1997年12月第1版 1997年12月第1次印刷

印数: 0001-1000

ISBN 7-5359-1860-3

分类号: S·207

定价: 38.00元

如发现因印装质量问题影响阅读,请与承印厂联系调换。

序

人类的生存离不开农业生产,农业生产发展的历史是人类与农作物病虫害长期斗争的历史。在与农作物病虫害斗争的过程中,我国劳动人民创造和积累了极其丰富的经验。据记载,早在1800多年前就已经应用汞、砷、硫化合物及杀虫植物巴豆等来防治害虫。二战期间,人们偶然发现 DDT 具有强大的杀虫效果,继而将 DDT 用于农作物害虫防治,开创了利用有机合成农药防治农作物病、虫、杂草的先河。化学农药的问世,极大地促进了农业生产的发展。化学农药的广泛使用,显示了它在保证农业丰收方面的巨大潜力,从而成为防治害虫、病菌、杂草及其它农作物有害生物的重要手段之一。杀虫剂方面,从有机氯到有机磷、氨基甲酸酯类农药,以及 70 年代的拟除虫菊酯农药,涌现出大批有着优良杀虫、杀螨活性的有机合成农药。很长一段时间,人们只看到化学农药的优点,滥用农药,结果造成环境污染、人畜中毒,导致病、虫产生抗药性及破坏整个农田生态系统等严重后果。

尽管化学农药存在某些问题和不足,但必须承认,目前乃至今后相当长的一段时间内,化学农药仍是不可缺少的。随着时代的发展,人们对所生存环境的要求越来越高,从而使现代农药的发展面临着环境质量问题的巨大压力,农药新品种的开发变得步履艰难,所以人们不得不珍惜已有的老品种,千方百计地延长农药的使用寿命。如何充分发挥农药药效是当前农药剂型研究的重要课题,研究开发新的农药剂型,对病虫害综合治理的发展具有深远的意义。

近年来,国外农药剂型发展十分迅速,目前世界上已出现的农药剂型有 60 多种,农药制剂有好几个,各种农药剂型的优点相互渗透与综合,向着高效、安全、经济、方便的方向发展。国内农药加工和使用技术方面的研究起步较晚,农药加工技术还很落后,作为一个植保工作者很有必要掌握农药剂型及其加工配制方面的知识,《农药剂型与加工配制》一书的编写,正是适应了这一要求。尽管该书最初是作为本科生的教材编写的,但也是植保、生产资料和农药厂工作人员的一本不可多得的参考书。

该书作者是我的博士研究生,长期从事植物化学保护的科研和教学工作,近年来在农药加工与配制方面进行了不少有益的探索,积累了一些经验。该书不仅从化工生产的角度阐述了农药加工的原理和方法,而且从生物活性的角度探讨了农药的深加工,如农药复配等问题,是我国高等农业院校植物保护专业农药加工方面的第一本教材,有较好的参考价值。

杨喜双

1997 年 10 月于广州

前 言

农药是人类战胜农作物病虫害,夺取农业丰收的有力武器。由于人类对所生存环境的要求越来越高,使得批准用作农药的化合物越来越少,开发农药新品种的费用越来越大。另一方面,在人与有害生物的斗争中,有害生物对农药也逐渐产生了适应,这就是日益严重的抗药性问题,随着农药品种的特异性越强(因为要保护天敌、维持生态平衡,避免使用广谱农药),有害生物产生抗性的速率越快,使得农药品种的使用寿命越来越短。我国已经加入世界知识产权保护组织,不能再无偿仿制国外农药,必须独立发展我国自己的农药工业,由仿制转向创制。但创制新农药我国在人力物力的投入上都有较大差距,还有较长的一段路要走。以上诸因素,使得农药剂型和加工配制方面的研究变得日益重要,老的农药品种要延长使用寿命,提高防治效果;新的农药品种要扩大使用范围,延缓抗性产生,这些都是农药加工配制研究的范畴,也是农业生产的急需。随着社会的发展和学科的交叉,社会对我们高等院校植保专业的本科生提出了更高的要求,不仅要求你根据有害生物的发生规律,提出防治措施,而且要求你掌握农药制剂的组成及特性,以便更科学地使用农药。还要掌握农药加工配制技术,因为我们的学生在工作中为了克服抗药性或者是为了达到兼治的目的而混用等等,这些工作都要利用这方面的知识。这些年来,更有越来越多的同学分到农药加工企业工作,这方面的知识更是必不可少。有鉴于此,我建议在校植保专业的本科生中开设《农药加工与配制》课程,得到大力支持,遂写出此稿以供教学之需。经一年试用,反映良好。

在本书的编写过程中,我的导师、中国科学院院士、一级教授赵善欢博士给予了细心指导和帮助,并亲笔作序;我的研究生陈立硕士为本书的编写付出了大量艰辛的劳动,谨向他们表示衷心的感谢。本书引用了大量国内外有关文献,因最初是考虑作为教材编写,未能一一列出,谨致歉意。

由于编者水平有限,编写仓促,书中难免有许多不妥之处,欢迎读者批评指正。

徐汉虹

1997年10月于广州

目 录

第一章 绪论	1
1.1 农药加工与配制的几个基本概念	1
1.2 农药加工的意义	3
1.3 国内外农药发展趋势	4
1.4 国内外农药研究动态	5
1.5 农药加工剂型的发展方向	10
1.6 本课程的任务、学习方法与要求	12
第二章 乳油	13
2.1 乳油的基本性能要求	13
2.2 乳油的组成	13
2.3 乳化剂的选择	14
2.4 溶剂的选择	18
2.5 对原药的要求	20
2.6 乳油的配制	20
2.7 乳油的调制	22
2.8 乳油的质量控制	24
第三章 粉剂	29
3.1 粉剂的种类	29
3.2 粉剂的特性	30
3.3 粉剂的填料和助剂	34
3.4 粉剂的加工工艺	45
3.5 粉剂的包装	58
3.6 粉剂的发展	58
第四章 可湿性粉剂	61
4.1 原药加工成可湿性粉剂的条件	61
4.2 可湿性粉剂的性能要求	62
4.3 影响悬浮率的主要因素	65
4.4 可湿性粉剂的润湿剂、分散剂和其它助剂	69
4.5 可湿性粉剂的载体	84
4.6 可湿性粉剂的加工工艺	85

4.7 可湿性粉剂的包装	87
第五章 粒剂	89
5.1 概述	89
5.2 农药粒剂具备的特性	90
5.3 农药粒剂的配制	91
5.4 农药粒剂的制造工艺	94
第六章 农药其它剂型	108
6.1 烟剂	108
6.2 缓释剂	114
6.3 悬浮剂	129
6.4 可溶剂粉剂	136
6.5 水分散性粒剂	139
6.6 超低容量喷雾剂	142
6.7 种衣剂及其它	145
第七章 农药的混配	154
7.1 概述	154
7.2 农药复配混用后的作用及配伍评价方法	158
7.3 农药混剂品种的开发技术	166
7.4 农药的临时混用	169
7.5 农药混剂的加工	170
附表1 农药剂型目录和国际代码系统(第二版)	177
附表2 不同剂型及再分散体的粒径范围	180
附表3 主要农药的形态、加工、使用情况对比	181
附表4 标准筛表	182
附表5 配制农药乳油适用的乳化剂及用量(参考)	183
附表6 常用计量单位换算表	185
主要参考文献	186

第一章 绪 论

中国是一个人口多、耕地少的农业大国,粮食问题显得越来越突出。提高单位耕地面积的产量是符合我国国情的解决粮食问题的主要措施,而农药的使用对提高单产是十分重要的,农药在有害生物的防治中仍将发挥重要的作用。目前,我国农药事业正处在由仿制转向创制的发展阶段,然而创制新农药周期长、费用高,我们不仅要重视新农药品种的研究开发,更要重视研究现有农药品种的加工剂型和相应的施药技术,以延长农药的使用寿命。随着时代的发展,农药剂型的重要性越发提高,吸引了越来越多的专家、学者开发新的农药剂型。

1.1 农药加工与配制的几个基本概念

农药是指用于防治为害农林作物及农林产品的害虫、螨类、病菌、杂草、线虫、鼠类等的化学物质,包括提高该药剂效力的辅助剂、增效剂等。未经加工的农药叫原药,固体的称为原粉,液体的称原油。原药是不能直接用于大田防治的,而必须对原药进行加工。具有一定组分和规格的农药(确切地说,应该是原药)的加工形态叫农药剂型(pesticide formulations),如乳油、可湿性粉剂、粉剂、粒剂等。而将一种农药剂型制成多种不同用途、不同含量的产品则叫农药制剂,如敌敌畏乳油(DDVp EC)有 50%、70%、80%等不同规格的制剂。

农药制剂的外观形态有固态、液态和糊状物。每一物态又按其形态和功能分为不同的剂型,外观为固态的称为干制剂,为液态的称为液制剂。农药剂型的分类见图 1-1。

为适应不同防治对象的需要,一种农药剂型可制成有效成分含量不同的数种制剂,而两种或两种以上的原药又可制成不同配比的多种混合制剂。据 1984 年国际农药工业协会联合会(GIFAP)的调查报告,按使用方法分类,农药剂型已有 60 种。当前原药和制剂品种之比已高达 1:30,全世界的农药制剂也有好几万种。表 1-1 列举出四个国家的农药原药和制剂比。我国规定(ZGB 23001-86),农药制剂的名称应由三部分组成:第一部分为有效成分的含量(重量百分比或体积重量比);第二部分为农药品种名称;第三部分为剂型名称,例如 40%乐果乳油、25%杀虫双水剂、10%克林丹烟剂等。若为混剂(现只允许二元混配),第一部分则只是两单剂有效成分含量之和;第二部分为两单剂名称的第一个字,含量高的在前,含量低的在后;第三部分为混剂剂型名称。例如 8%杀·氰乳油(6%杀螟腈+2%氰戊菊酯)、40%乐·氰乳油(39.2%乐果+0.8%氰戊菊酯)。为了易叫易记,有些农药混配制剂除了正规产品名称外,还可以有一个商品名,如 50%辛·甲乳油(25%辛硫磷+25%甲基对硫磷)又叫棉铃宝。

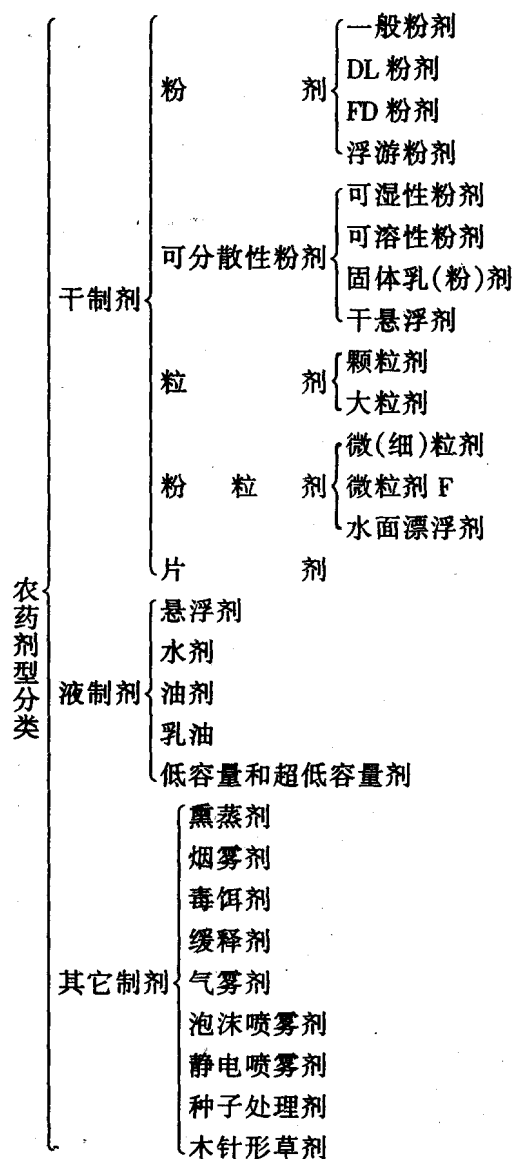


图 1-1 农药剂型分类

表 1-1 四个国家的农药制剂情况比较

国 别	原药种数	加工制剂种数	原药:制剂
美 国	1 000	4 0000	1:40
日 本	300	9 000	1:30
德 国	200	1 600	1:8
中 国	150	800	1:5

1.2 农药加工的意义

1.2.1 延长农药的使用寿命

如几种有效成分复配,延缓了抗药性,从而延长农药的使用寿命。再比如一种农药因抗性而无效后,针对抗性产生的机理,加工成含克服抗性的助剂的制剂,又可使该农药继续发挥作用。

1.2.2 提高分散性,充分发挥农药的药效

原药大多为有机合成化合物,毒性很高,单位面积上所需用的原药甚少,一般每公顷仅需数百克至数千克,现在不少高效农药,每公顷用量只需 10 克至几十克。因而为了经济、安全、有效地使用农药,必须将原药分散成便于在大面积上可均匀撒布的不同剂型。除少数水溶性好或挥发性强的农药可直接用水或空气分散之外,绝大多数原药由于不溶或难溶于水而不能直接对水使用,或由于往往呈块状、油状不能直接作粉剂用,必须经一定方式调制后方可使用。人们常把这种将原药转变成使用形态的过程称之为农药加工或农药制剂化。

农药使用上的理论需要量与实际用药量间存在巨大差异。为了达到农药的一定持效期,不得不大量喷布农药。可想而知,农药分散性越好,接触害虫的机会就越多,药效就越强。

1.2.3 减少环境污染

施用在田间的农药,绝大部分都撒布在环境中,只有少部分击中靶标生物。农药经加工后,可使其容易接触靶标生物,从而降低用量,减少环境污染。如 3% 克百威颗粒剂可施于玉米的喇叭口防治玉米螟,既减少了农药用量,又减少了施药次数。

1.2.4 高毒农药低毒化

农药加工首先是对农药进行了稀释,缓释剂、颗粒剂还对农药进行了包衣和吸附,使施用者不直接接触到农药,提高了使用安全性。例如克百威原药大鼠急性口服致死中量为 8 ~ 14 毫克/公斤,而 3% 颗粒剂为 437 毫克/公斤,毒性降低了 30 ~ 60 倍。

1.2.5 延缓病虫草害抗药性的发生发展

例如,将 A、B 两种作用机制不同的杀虫剂单剂混合加工成复配农药, A 剂可杀死具有抗 B 剂基因的个体,同样, B 剂可杀死具有抗 A 剂基因的个体,减少群体中抗单剂的基因频率。其次,抗 A、B 两剂的频率为两单剂抗性基因频率之积,非常之低,同时有增效作用的复配剂可杀死这种多抗性个体;从而进一步降低抗性基因的频率。如抗性黑尾叶蝉虽抗有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂,但若两杀虫剂合二为一,有增效作用的组合就可杀死这种抗性害虫。

将农药加工成什么样的剂型,也非常重要。原药的剂型种类和质量直接影响着原药药效的发挥和防治效果。如荷兰壳牌国际化学公司生产的新燕灵,开始制成可湿性粉剂,田间

试验效果差,后改用乳剂试验取得了良好的效果。英国生产的乙菌定大量用于大麦种子处理,以防治粉霉病,开始时药害严重,后改胶悬剂,药害基本消除,若再添加植物油,使易渗入种子,且耐久不易流失,药效大增。又如美国道化学公司将茅草枯改成茅草 M,使用方便、毒性低、对环境没有污染,在日本用于防治多年生禾本科杂草,效果较好,很受欢迎。再如美国过去在玉米田中除草占第一位的莠去津单剂,因长期使用,田中遗留下来的农药影响了下茬作物或倒茬作物的生长,现改用与其同系化合物的混剂,如莠去津和扑草净的混合制剂,减少了用量,防止了药害。因此,国外对农药加工十分重视,如美国就有发达的农药加工工业,现生产的有机农药约 390 种,但主要品种也不过几十种,其使用剂型就有近万种,而且在销售地建立剂型加工装置,在当地加工成适宜的制剂来出售。

1.3 国内外农药发展趋势

1.3.1 农药向高效能、高效益和高安全性方向发展

高效能使得单位面积上的用药量大大降低,减少了残留,提高了对环境的安全性。如杀虫剂溴氰菊酯、三氟氯氰菊酯、杀菌剂甲霜灵、三唑酮等和磺酰脲类除草剂如苄磺隆、氯磺隆、甲磺隆等,其单位面积有效成分的使用量每亩只有几克,甚至在 1 克以下,只有常规品种的 1/10 或几十分之一。用药量少,对自然环境的影响就大大减轻了。

高效益指农药生产企业提高技术含量,降低生产成本,使企业产生较高的经济效益,如我国生产 1 吨杀虫双水剂,企业利润只有 500 元左右,而国外生产 1 吨功夫原药(三氟氯氰菊酯),企业利润达百万元。

高安全性、高毒的原药目前已不再给予登记。人们要求农药比每天吃的食盐(氯化钠)还要安全,即使每天吃一点也不影响人体健康。氯化钠的 LD_{50} 为 3.75 克/公斤体重,杀虫剂双硫磷 LD_{50} 8.6 克/公斤体重,多来宝(醚菊酯)为 48.82 克/公斤体重。

1.3.2 新农药品种的开发难度大、风险大、投资大、周期长

经过 50 年的开发,迄今为止,成熟的合成杀虫剂仍只有 3 大类:有机磷类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类。随着环境立法和安全性评价更严以及其他一些原因,使得用作农药的新化合物发现率降低。由 20 年前的 1/5 000,降低到现在的 1/20 000,这导致新登记化合物日趋减少,使得寻求现有农药代用品的需要变得十分迫切,农药开发费用大幅度增加。据美国农业化学协会的调查表明,从 1987 年起,全世界用于农药开发费用直线上升,1992 年达到 19 亿美元;用于新品种研制和登记的费用达到 13.99 亿美元,与 1987 年的 7.4 亿美元相比上升 88%。每种新农药的开发费用达到 15 000 万美元,需要 10 年周期。

1.3.3 世界农药开发与生产、销售的垄断性更强、生产更集中、集团化更加剧、专业性更强

自 1983 年以来,世界农药生产厂家兼并有数十例。其中法国的罗纳——普朗克收购了美国联合碳化合物公司的农药部门;90 年代美国氰胺公司购买了英国壳牌的农药部;德国赫斯特公司收购了美国先令公司农药部门的大部分农药业务,同时兼并了与法国的合资公司尤素福,组成了艾格福公司,大大增强了德国赫斯特公司农药部门的实力;英国 ICI 公司

为了加强农药部门,专门成立了捷尼康(Zeneca)家用化学品及精细化学品部;道化学公司兼并了伊兰考(ELANCO)公司,增强其农药实力;1997年,山德士公司与汽巴·嘉基公司正式合并成立全世界最大的农药公司——诺华公司等等。

上述事例说明,由于农药开发难度大、投资大、时间长,实力较小的公司愈来愈无力参与竞争,导致公司之间相互兼并,使世界农药生产垄断性更强,农药生产更加集中在少数公司手中。1970年世界前22家公司的农药销售额就占世界农药总销售额的80%,1994年降到13家公司,预计到2000年,不到10家公司的农药销售额就可占世界农药销售额的80%。据国外报道,只有农药年销售额在10亿美元以上的公司才有实力进行新农药的筛选与创制。而我国最大的农药企业沙隆达集团年销售额才达4亿元人民币。

1.3.4 除草剂一直处于上升趋势

在除草、杀虫、杀菌和植物生长调节剂等几大类农药中,除草剂一直处于上升趋势。其销售额:1960年仅占农药总销售额的20%,而1990年已达到44%。1985年到1990年,其销售额由70亿美元上升到116亿美元。除草剂的销售额远远高于其它几大类。

随着工业发展水平的提高,人们愈来愈认识到除草剂的重要作用。它不仅减轻了繁重的田间工作,同时节省了燃料、人力,提高了除草效率。

在一系列的除草剂化合物中,最受人注目的是杜邦公司最先开发的磺酰脲类除草剂,其比较有代表性品种,是“农得时”。

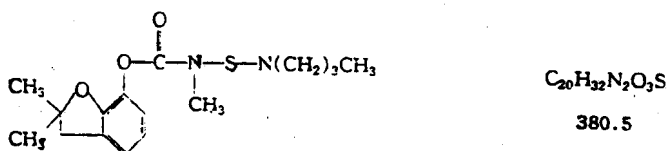
除草剂消费比例最高的是美国,美国农药用量最大的十种农药中,大多数是除草剂,其次是西欧国家。

1.4 国内外农药研究动态

1.4.1 低毒衍生化研究与前体农药的开发

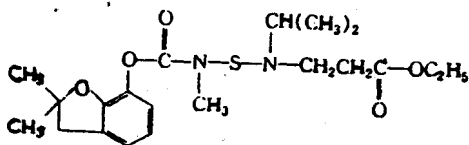
许多高效广谱农药,由于毒性太大,不仅使其使用受到限制,而且面临被淘汰的危险,如氨基甲酸酯类杀虫剂涕灭威($LD_{50} = 1.0$ 毫克/公斤)、克百威(呋喃丹)($LD_{50} = 8 \sim 14$ 毫克/公斤)由于毒性太高,只能施用于土壤。现在人们将这类化合物转变成低毒的衍生物商品出售,在虫体内再转回成原来的化合物,这样既保持了原来农药的杀虫活性,又降低了对哺乳动物的毒性。如克百威就有如下低毒衍生物:

丁硫克百威 carbosulfan, 急性经口 $LD_{50} 250 \sim 185$ 毫克/公斤



如美国 FMC 公司的 20% 好年冬乳油、湖南化工研究院的 20% 好安威乳油。

丙硫克百威(benfuracarb)急性经口 $LD_{50} 175 \sim 138$ 毫克/公斤

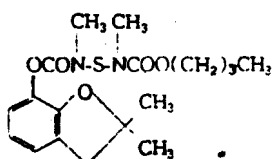


$C_{26}H_{30}N_2O_5S$

410.5

如日本大塚化学药品公司的 5% 安克力颗粒剂。

呋线威, 急性经口 LD_{50} 106 毫克/公斤

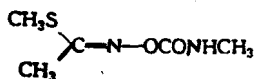


$C_{13}H_{26}N_2O_5S$

382.5

涕灭威有如下低毒化衍生物:

灭多威(万灵)(methomyl), 急性经口 LD_{50} 17 ~ 24 毫克/公斤



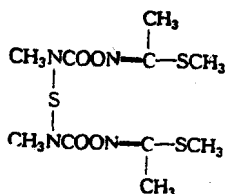
$C_5H_{10}N_2O_2S$

162.2

如美国杜邦公司的 24% 万灵水剂、江门农药厂的 20% 灭多威乳油。

灭多威毒性仍高, 它有如下低毒化衍生物:

硫双灭多威(thiodicarb), 急性经口 LD_{50} 201 ~ 195 毫克/公斤

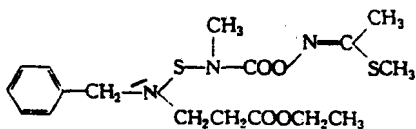


$C_{10}H_{18}N_4O_4S_2$

354.5

如法国罗纳—普朗克公司的 75% 拉维因 WP、青岛农药厂的 25% 硫双威 WP。

棉铃威(ananycarb), 急性经口 LD_{50} 330 毫克/公斤



$C_{17}H_{25}N_3O_4S_2$

399.5

所谓前体农药(propesticide), 是指该化合物本身不具生物活性或生物活性较低, 而其降解产物却具有优异的生物活性。如杀螨隆(diafenthion) (Polo 宝路) 是瑞士 Ciba - Geigy 公司于 1988 年首次报道的广谱高效前体杀虫杀螨剂, 属于硫脲类农药。其分子结构中的硫脲基在阳光及多功能氧化酶作用下把硫原子的共价键切断变成活性更高的碳化二亚胺类化合物(DFCD), DFCD 对小菜蛾活性比 Polo 提高 9.1 倍 (DFCD 的 LD_{50} 为 29.7 微克/克, Polo 为

269.4 微克/克)。其杀虫作用机理与常用杀虫剂不同,是章鱼胺的拮抗剂,也抑制质子转移酶和 ATP 酶活性。宝路受光的影响较大,施药 3 天后才见效,5 天后达到高峰。药效稳定持久,残留低,安全性高。具有触杀、胃毒、渗透和熏蒸作用,对鳞类、同翅目害虫,蔬菜上的高抗小菜蛾、甜菜夜蛾有较高的防治效果。是防治高抗害虫具战略意义的新型杀虫杀鳞剂。该药 Ciba-Geigy 公司已投放中国市场,湖南化工研究院已仿制成功。

1.4.2 光活化农药

当今使用的有机合成杀虫剂大多是光分解的,如辛硫磷等,在光照条件下药效降低。植物体内存在的许多具有杀虫活性的次生物质也是光分解的,如除虫菊酯、鱼藤酮等。由于农作物都是生长在光照条件下,这些杀虫物质的应用就受到了一定的限制。近年来,人们可喜地发现,一些植物次生物质在光照条件下对害虫的毒杀效果成几倍、几十倍、甚至上千倍地提高,显示其光活化的特性。这一类化合物用于害虫防治上无疑地具有巨大的潜力。

1978 年, Berenbaum 首先报道了一些植物源化合物对植食性昆虫的光活化毒性。她用含有呋喃香豆素类化合物——花椒毒素的饲料饲养亚热带粘虫 (*Spodoptera eridania*) 的幼虫,并在模拟日光照射的条件下进行试验,发现这些幼虫都不能正常发育到达下一个龄期。但是在滤掉长波紫外光 (UV-A) 的光照条件下,40% 供试幼虫能存活下来,并发育到蛹期,且化为成虫。这一研究结果首次指出了作为生态因子的紫外光能诱发植物次生化化合物对昆虫的毒力这一重要事实。

现在已经发现的植物源光活化毒素主要有呋喃香豆素类、 α -噻吩和聚乙炔类、醌类(如金丝桃素和 Cercosporin)以及由色氨酸和酪氨酸衍生出来的生物碱(呋喃唑啉碱)等。许多科的植物体内都含有一种异喹啉生物碱——小檗碱,它也是具有光活化毒性的。如果把经小檗碱处理的一种伊蚊 (*Aedes atropalpus*) 的幼虫、蛹和成虫置于光照条件下,能明显提高其死亡率 (Philogene et. al. 1984)。

光活化毒素的作用机制有两种,最常见的是光动力作用 (Phytdynamic action)。噻吩类、醌的衍生物就是这种作用。光活化毒素能吸收光能,生成激发单重态,经系统间窜跃后成为激发三重态,处在三重态的光活化毒剂随即将激发能转移给基态氧,使之生成激发单重态,产生单线态氧。玫瑰红吸收光能后产生单线态氧的量子效力为 76%,而 α -三噻吩 (α -terthienyl, 简称 α -T) 为 86%,为已知光活化毒素中效果最佳的一种。通过电子传递的机制,也可能产生过氧化物。它们和单线态氧一样也会破坏各种重要的生物分子 (Arnason et. al, 1983)。光活化毒素的另一作用机理是光诱发的毒性 (Photogenotoxic), 如呋喃香豆素、呋喃唑啉碱、呋喃色酮等,这些化合物可以不依靠氧原子直接与脱氧核糖核酸 (DNA) 起化学反应,从而产生毒杀作用 (Towers, 1984, Berenbaum, 1987)。

国外研究光活化杀虫剂的主要国家是加拿大和美国。国内对光活化杀虫剂的研究才刚刚起步。徐汉虹等 (1993) 首先报道了猪毛蒿 (*Artemisia scoparia*) 精油含有的茵陈二炔 (Capilene) 对斜纹夜蛾 (*Spodoptera litura*) 的生物活性受光照的激发而增强。在 15 微克/头虫的剂量下,光照组的所有幼虫表皮都出现坏死,处理 7 天后全都死亡。黑暗组只有 20% 的试虫表皮出现坏死,7 天后死亡率只有 30%。华东理工大学陶志福等 (1996) 也已开始了这方面的研究工作。

从菊科植物万寿菊中分离得到的化合物 α -T, 在光照条件下 (300 ~ 400 纳米长波紫外

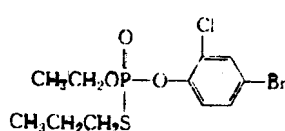
光或太阳光照射)对埃及伊蚊(*Aedes aegypti*)的 LC_{50} 是19微克/公斤(同样条件下马拉硫磷的 LC_{50} 为62微克/克, DDT为70微克/克),而在黑暗条件下是0.74微克/克。光照条件下的效果是黑暗中的40倍。 α -T对果蝇卵的毒力在紫外光下能提高4333倍。目前, α -T已有人工合成产品氰基- α -T(Cyano- α -thienyl),该化合物在有光照时对埃及伊蚊幼虫的活性比没光照时高出80倍。噻吩类化合物已开始用于田间防治蚊子幼虫。加拿大的研究人员在天然水产养殖池或人工开设的水塘中使用 α -T防治伊蚊幼虫,所需药量为10~100克/公顷,药量多少因环境条件及加工剂型而变异(Philogene, et. al., 1985)。在热带地区用 α -T防治冈比亚按蚊(*Anopheles gambiae*), ED_{50} 为7.45克/公顷, ED_{90} 为18.9克/公顷,比常规合成杀虫剂效果高得多。

光活化杀虫剂已经开始应用于田间,特别是在防治蚊子幼虫方面获得成功。聚乙炔类化合物作为有害生物控制剂在加拿大获得了专利保护(Can. Pat. 1173743)(Heitz, 1986)。将光活化杀虫剂施用于田间来防治农业害虫尚无成功的例子,一个主要的原因是害虫在接触或取食了这类化合物后产生避光行为,使光活化杀虫剂发挥不了应有的药效。

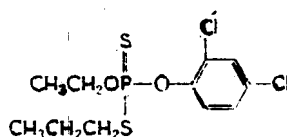
植物光活化毒素是植物在与植食性昆虫的长期生存竞争中产生的,是植物保护自身的一种防御武器。光活化杀虫剂对害虫高效,对人和天敌安全,在环境中易于降解(活化作用的过程也是降解的过程),作为一类新型的无公害害虫防治剂显示出巨大的潜力。随着研究的深入,极有可能取代现在广泛使用的有机合成杀虫剂。

1.4.3 不对称有机磷农药

其代表品种为丙溴磷、丙硫磷。



profenofos



prothiofos

虽然这两种农药也属有机磷农药,但对抗有机磷的害虫却具有优良的防效。在近年来抗性棉铃虫的防治中发挥了较大的作用。国外产品有Ciba-Geigy公司的莱乐康50%EC(丙溴磷)、宝剑55%EC(丙溴磷+lufenuron)、多虫清44%EC(丙溴磷+氯氰菊酯)。国内也已有农药厂家生产丙溴磷。丙硫磷在河北和江苏已试制成功,并正在办理有关登记手续。

这类不对称有机磷类农药的特点是对鳞翅目害虫有特效,毒性较低,但有异臭,用药成本较高。

1.4.4 杂环类农药

近二十年来,农药开发工作中最有成效的工作是众多杂环化合物被开发为超高效类农药。而在杂环化合物中,含氮杂环有机物又是最为突出。这些含氮杂环化合物农药中,不但有杀菌剂、除草剂,而且已有高效的杀虫剂。这种新的进展,为化学农药的发展开拓了新天地。因为这些含氮杂环化合物的品种特别多,效果也特别好,因而最引人注目。最为重要的是吡啶类、吡唑类、三唑类、噻啶类、咪唑类、噻唑类等。如1994年在中国获得登记的锐劲特

(Regent)是罗纳普朗克公司开发的一种苯基吡唑类新型杀虫剂,对多种抗性害虫有优异的防效。该杀虫剂广谱、高效、低剂量,持效长。

1.4.5 高效体的拆分

在我们所使用的农药品种中,许多是某种化合物的立体异构体的混合物,有些异构体是有效成分,有些异构体为无效成分。最著名的如有机氯杀虫剂六六六,有甲、乙、丙、丁、戊 5 种异构体,丙体才是有效成分。只含丙体的六六六,我们称之为林丹。

目前手性磷酸酯杀虫剂如甲胺磷等都是作为消旋体使用,如果将活性异构体分离出来,生物活性将会明显提高,同时减轻对环境的污染,降低成本,减轻对有益生物的危害。因此,手性磷酸酯异构体的开发以及立体有择合成方法,是目前广为研究的课题。目前还没有一个手性磷酸酯杀虫剂销售于市场,关键是用于拆分的费用太高。许多化学家都在致力研究一种经济、简便的合成方法以制备手性磷酸酯。

高效体的拆分转位最成功的是拟除虫菊酯类杀虫剂,如 10% 氯氰菊酯 EC(灭百可、兴棉宝、安绿宝)是含有 4 组对映异构体的混合物,而只有两组属于高效体,含量为 4.5%,有 55% 的无效体施用于田间,不仅造成浪费,而且加重了环境的污染。我国黄润秋等人于 1988 年实现了将高效体分离的工业化生产,这就是我们见到的 4.5% 高效氯氰菊酯 EC,它与 10% 氯氰菊酯 EC 等效,而成本却大大地降低。20% 氰戊菊酯是 4 种光学异构体的混合物,经拆分后的顺式(S,S)氰戊菊酯(来福灵)杀虫活性提高了 4 倍。

甲霜灵是著名的内吸性杀菌剂,兼有保护和治疗作用并具有在植物体内双向传输的优良性能。最近 Ciba-Geigy 公司在 1996 年底召开的英国 Brighton 植保会议上,介绍了它新近开发成功的高效甲霜灵。所谓高效甲霜灵实际上是甲霜灵中原包含有的两种光学对映异构体中的一种,其生物活性与原甲霜灵相比至少高出一倍。这是以单光学对映异构体形式面市的第一个杀菌剂。其显著特点是杀菌活性高,在土壤中降解更快,对环境更为安全。

1.4.6 生物农药和仿生农药

生物农药是指来源于生物的农用药剂。植物源的如印楝素、鱼藤酮、羊角扭甙等;微生物源的如 B.t、爱比菌素等;动物源的如沙蚕毒素等。开发生物农药不是“土农药”的简单重复,而是借助先进的化学方法,以及组织培养、基因工程等现代化科学技术,开发人类理想的无公害农药。从 1985 年到 1995 年,生物农药的年均增长率达 25.9%。

华南农业大学昆虫毒理研究室暨华南植物性农药研究中心在赵善欢教授的领导下,在植物性农药方面进行了卓有成效的研究,筛选了近百种杀虫植物,对印楝素、鱼藤酮的作用机理进行了深入的探讨,先后研制出了蔬果净、羊角扭甙、仓虫净等植物性杀虫剂应用于生产,在国内外产生了一定的影响。我省中山大学、华南植物研究所、仲恺农学院和广州化学研究所也都在从事生物农药的研究与开发。

仿生农药就是仿天然产物的结构合成出来的生物合理农药。近几年的一个突破是新烟碱类化合物的合成与应用。通过对烟碱结构式的改造,导入氯吡啶甲基活化剂,从而使化合物的杀虫活性提高近百倍。这类化合物的代表为吡虫啉,80 年代末由德国 Bayer 公司开发,目前已经商品化,在国内有 48 家农药厂已经生产或将要生产。该药同样作用于昆虫的乙酰胆碱受体,其特点是高效、广谱,持效期长(称之为一遍净),低毒、安全,对天敌有选择性,内

吸性强,对刺吸式口器害虫有特效。

1.5 农药加工剂型的发展方向

乳油、粉剂、可湿性粉剂和粒剂是世界上最早发展的农药剂型,也是我国的四大基本农药剂型。这些剂型越来越不能满足农业生产的要求,况且农药创制又变得步履艰难,这势必引起对现有农药通过加工剂型和配方的改进、应用混合及控制释放技术,轮换使用农药和改革施药器械等途径来解决应用中的实际问题,延长农药的使用寿命,因而农药的加工和应用技术受到更多的农药工作者的关注,进而不断加强新剂型、新制剂的研制和性能测试手段的基本建设,重视新助剂、新制剂研究和国内天然资源的综合利用等。

随着我国社会经济的发展 and 农药品种结构的调整,普遍用雷蒙机大吨位生产、大批量贮存、远距离运输低浓度粉剂的办法已经过时,代之而起的是高效或超高效农药的高浓度制剂及其混剂、控制释放剂和新的应用技术的不断问世,农药制剂向着高质量、多品种、多剂型、少包装,即精细化、多样化的方向发展。

近年来,低浓度粉剂在世界范围内呈下降趋势,转向温室作弥雾性喷粉和种衣剂等非喷布法施用。其它基本剂型都在向着克服自身不足,综合其它剂型之长,完善自我的方向发展。如为克服可湿性粉剂的粉尘飞扬,向可湿性粒剂、水溶性包装和干悬浮剂方向发展;为克服乳油中有机溶剂的诸多缺陷,向着悬浮剂、浓乳剂、微乳剂、微胶囊剂等方向发展;粒剂为克服分散性差向着高扩散性、漂浮性、缓释性和种衣剂等方向发展。各剂型的优点在相互渗透与综合,逐步形成新的剂型。

在农药剂型方面的发展,当前趋向减少或不用有机溶剂,向水性转化;流体(液体、粉体)剂型向水可分散化(或溶化)的固体型(粒、片、块、丸等)转化;低浓度制剂向水可分散(或溶化)的高浓度固体剂型转化;单剂向混剂转化;自由释放型向控制释放型、功能型、器具药物一体化方向转化;辅助剂选择上向天然或拟天然物转化。总之向着高效、安全、经济、方便的方向发展,突出表现有如下特点。

1.5.1 着重发展高浓度固体剂型

由于高浓度固体剂型可大大减少加工、贮存和运输助剂的数量,避免原药大量分解;利于超高效农药的加工;利于混用和轮换使用;易于精细化加工、包装和贮运,所以高浓度固体剂型是今后农药剂型发展的主要方向之一。如高浓度母粉、温室用高浓度流动性粉剂、高浓度可湿性粉剂、高浓度干悬浮剂(乳粉、固体乳剂等)、高浓度可湿性粉剂等。与此同时,要求原药(原油)的纯度要高,才能适宜加工成该类剂型。

1.5.2 混用与混剂迅猛发展

在一个地区较长时期使用某种农药,被杀伤的生物群体为适应环境、维持生存,而对农药产生抗性,是不可避免的。生物体产生抗药性的主要表现是:体表渗透性降低;药剂对作用点的敏感性减弱,如神经纤维或神经鞘的微妙变化,使药剂不能通过钠离子通道;多功能氧化酶、酯酶等降解酶系的种类增多和酶的活性增强。为避免抗性的迅速发展,除合成新的化学结构和不同作用机制的化合物之外,通过应用增效剂和加工技术、应用技术的研究,尤

其是向混用与混剂、轮换用药、科学施药等方向努力更容易收到立竿见影的效果,这些均属农药制剂研究的重要内容。

1.5.3 缓释剂受到高度重视

控制释放技术的研究在国外十分活跃,并已取得很多有实用价值的成果,从1974年起每年在美国召开一次“国际控制释放农药讨论会”,总结交流研究成果。缓释剂是利用物理、化学或物理化学相结合的方法把农药包裹或束缚起来,以降低接触毒性,控制释放速度,增加稳定性,延长持效期,减少对环境的污染,其总的经济收益成倍增长。因为它最能经济合理地使用农药,把农药对环境的污染降至最低限度,因而它是农药制剂发展的主要方向。

1.5.4 包装向易降解型方向发展

包装材质、规格和装璜,影响着商品的流通、产品质量和环境污染。以聚乙烯醇、氧化聚乙烯为材料制成的可溶性薄膜包装袋在欧美已经实用化,用它们包装的农药制剂整袋投入水中后,薄膜立即溶化,药剂迅速分散,既避免了操作者与药剂的接触,又无包装容器回收问题。采用水溶解、光降解、生物降解的包装材料以及小容量可回收使用容器(SVR)、密闭输送(close transfer system)体系容器等所谓“绿色包装”技术正在研究开发和推广之中。国外的一些水溶性包装的农药已经进入中国市场,我国也已有些地方能生产这种水溶性包装袋,如广东省中山市。

1.5.5 大力发展农药专用助剂

农药助剂在赋予有效成分最佳效力等方面起着重要的作用,也是发展新剂型(如浓乳剂和微乳剂)的先决条件。美国目前已有上千种助剂用于农业化学品种中,销售额相当于农药市场的6%。我国在“七五”期间打破了农药专用助剂为零的历史,开发出4种农药专用助剂,其中安徽化工院开发的N-2号助剂在草甘膦制剂中应用后,在相同防效下,用药量可降低30%。“八五”期间出现的“885”助剂、渗透促进剂月桂氮卓酮应用于农药制剂中,都展现出良好的应用前景。

1.5.6 应用技术与药械的研究促进农药制剂的发展

事实已经证明,应用技术的研究与新药械的研制是实现农药制剂预期目标的关键步骤,也是促进农药制剂发展的重要因素。超低容量喷布技术的应用,在林业、稻麦田的大面积害虫防治上已取得较大经济效益,低容量喷布将有更多的实用价值。如果说超低容量喷布技术是农药加工应用中的巨大变革,那么静电喷布技术将是应用技术的重大突破,它大大提高了农药的利用率和防治效果,明显减少了对环境的污染,必将获得迅速发展。

所谓静电喷布技术,是使药剂微粒带电而利于在作物体表附着的喷布技术。其原理是,在喷布机械上设有诱导带电或电晕带电的装置,使药剂从喷布口雾化飞出的微粒带有与被保护作物相反的电荷,带电微粒克服自身惯性力和重力,沿着电力线的方向使药剂微粒均匀牢固地附着在作物的各个角落。

在温室或田间,对液剂、油剂、粉剂、熏烟剂等进行少量或微量静电喷布,可提高药剂对作物尤其叶背的附着率,漂流飞散锐减。从各地试验看,静电喷粉为一般喷粉附着量的2~