



D J Rae G A C Beattie 编著
黄明度 杨悦屏 欧阳革成

矿物油乳剂及其应用

害虫持续控制与绿色农业

廣東省出版集團
广东科技出版社·广州·

编 著 者

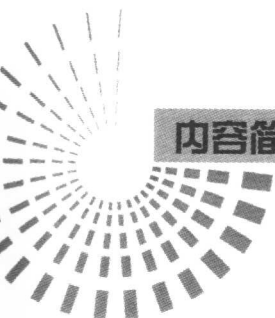
D J Rae	Centre for Plant and Food Science, University of Western Sydney, Australia
G A C Beattie	Centre for Plant and Food Science, University of Western Sydney, Australia
黄明度	广东省昆虫研究所
杨悦屏	广东省昆虫研究所
欧阳革成	广东省昆虫研究所

本书编著者衷心感谢广州市科学技术局和澳大利亚国际农业研究中心



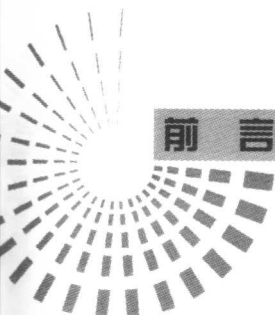
(ACIAR, Australian Government) 对本书的出版给予的大力支持!

Australian Centre for
International Agricultural Research



内容简介

本书介绍了矿物油乳剂应用于害虫防治的历史、矿物油的化学及其炼制和乳剂配制、矿物油在药效和植物安全性方面的化学性质和对害虫的作用机理、矿物油与环境和动物安全以及在果树害虫和其他植物害虫防治上的应用。



前言

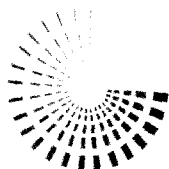
人工合成有机化学农药在农田的大量应用,使农业生态环境不断恶化,农田底下的蓄水层受到污染,农田节肢动物群落多样性严重衰减,害虫发生更加猖獗。实践证明,矿物油乳剂(国内产品一般称作机油乳剂)可替代大量合成有机化学农药成为病虫综合治理的一个重要组成部分。高质量的矿物油乳剂的杀虫效果好,兼对多种植物病害有效,对害虫的天敌较安全,喷洒后残留较易降解,在土壤中能被微生物利用和对人畜安全。矿物油乳剂的这些优点,使人们在近半个世纪以来逐渐重视它在农作物病虫综合防治中的作用,对矿物油的杀虫作用机理及应用等研究也有了显著的进展。

广东省昆虫研究所在20世纪80年代后期开展对矿物油乳剂的应用及乳剂配制的研究,90年代又和澳大利亚西悉尼大学园艺与植物科学中心(现改名为“植物与食品科学中心, Centre for Plant and Food Science”)在中国多个省(区)研究和推广矿物油乳剂的应用技术。矿物油乳剂的使用现在已成为我国柑橘害虫综合防治的重要措施。目前在中国登记销售的矿物油乳剂有15种,其中,国产的12种,其他国家(韩国、美国、法国)的3种。从质量上来讲,从国外进口的均为高质量园艺用矿物油乳剂。本书的出版对我国矿物油乳剂质量的提高或有可供参考之处。

在一百多年的使用矿物油乳剂的历史中，还没有发生过在具体实践操作中出现害虫对矿物油乳剂产生抗药性的事例，也由于其有效性和安全性，国际上的有机农业及中国的A级和AA级绿色食品生产均允许使用。近年的研究与应用表明，矿物油乳剂用在植物病虫害防治上有着广泛的前景。1998年在澳大利亚举行的国际农用喷洒油学术研讨会认为，矿物油乳剂是21世纪农药发展的重要方向。

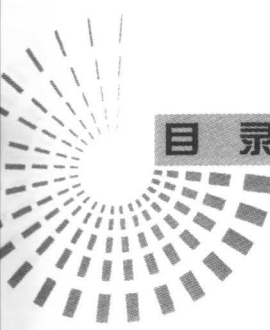
本书论述了矿物油的历史、矿物油的化学及其防治害虫的作用机理、矿物油可能导致的植物药害和对环境及健康问题以及现代园艺用矿物油（Horticultural Mineral Oils, HMOs；旧称为窄馏程机油乳剂）和农用矿物油（Agricultural Mineral Oils, AMOs；旧称为宽馏程机油乳剂）在柑橘和其他植物病虫害综合治理（IPDM）中的实际应用。虽然其中不乏近年研究的新成果，但所收集到的材料毕竟只是众多相关论文的一部分，还限于我们的水平和经验，书中内容的不足之处和错误在所难免，请读者不吝赐教。

承蒙中山大学化学与化学工程学院曾陇梅教授和广州石油化工总厂设计院胡恩福高级工程师对本书的有关部分进行审校和提出宝贵的修改意见，我们深表感谢！



黄明度

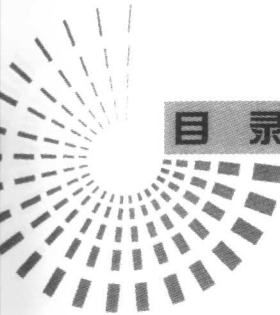
2006年8月



目 录

① 动物油、植物油和矿物油	1
② 矿物油的化学	9
2.1 石油的成分	9
2.1.1 不饱和开链烃和部分氢化环烃（烯烃）	9
2.1.2 不饱和芳香烃（芳香族化合物）	10
2.1.3 环烷烃	11
2.1.4 链烷烃（正烷烃和异烷烃）	11
2.1.5 其他类型化合物	12
2.2 石油的理化性质	12
2.2.1 粘度和分子体积	13
2.2.2 分子量	15
2.2.3 沸点、馏程范围和正-烷烃碳数当量（ nCy ）	16
2.2.4 非磺化物（Un sulfonated Residue, UR）和分子类型	18
2.2.5 苯胺点	19
2.2.6 倾点	19
2.2.7 比重	19
③ 矿物油的炼制和矿物油乳剂的配制	21
3.1 矿物油的炼制	21
3.1.1 蒸馏	21
3.1.2 结晶	22
3.1.3 萃取	22
3.1.4 溶剂脱蜡	23
3.1.5 白油的酸处理	23

3.1.6 吸附	23
3.1.7 技术上的最新进展	23
3.2 矿物油乳剂的配制	24
4 矿物油在药效和植物安全性方面的物理化学性质	27
4.1 芳香烃对矿物油乳剂的影响	27
4.2 分子大小对矿物油乳剂药效的影响	28
4.3 结构组成对矿物油的影响	29
4.4 矿物油乳剂沉积物的影响	29
4.5 矿物油乳剂的选择标准	30
5 园艺用矿物油和农用矿物油防治节肢动物害虫的作用机理 ..	33
5.1 窒息作用（缺氧症）	33
5.2 组织穿透	34
5.3 杀卵的作用机理	35
5.4 对节肢动物行为的影响作用	36
6 矿物油乳剂产生药害的风险和成因	42
6.1 膜破坏学说	45
6.2 蒸馏温度学说	46
6.3 矿物油乳剂对作物产量和新陈代谢的影响	47
6.4 影响药害产生的因素	50
6.4.1 有毒物质的使用剂量	51
6.4.2 叶片和植物形态学	51
6.4.3 喷洒剂乳状液的稳定性	51
6.4.4 矿物油乳剂的物理特性	51
6.4.5 矿物油乳剂的炼制水平	52
6.4.6 外界温度	52
6.4.7 相对湿度	52



目 录

6.4.8 矿物油乳剂成分的溶解性	52
6.4.9 表皮厚度	53
6.5 研究减轻矿物油乳剂引致药害的最新进展	54
7 矿物油乳剂所引起的环境和健康问题	56
7.1 急性毒性	57
7.2 亚慢性毒性	58
7.3 致癌性	60
7.4 基础油的生态毒性评价	62
7.5 矿物油乳剂添加剂	64
7.6 利用油槽油作为休眠期喷洒剂	65
8 矿物油乳剂在柑橘病虫综合治理(IPDM) 策略中的 实践与应用	66
8.1 矿物油乳剂在亚洲地区柑橘 IPDM 中的应用	71
8.2 其他地区应用矿物油乳剂实施柑橘 IPDM 策略的最新 研究	81
9 矿物油乳剂在其他植物上的应用	90
参考文献	93



1 动物油、植物油和矿物油

农用喷洒油是有机液体，在室温下具粘性，可燃且不溶于水。农用喷洒油有3种截然不同的来源：植物体、动物体和石油。尽管源于石油的农用喷洒油在目前占了主流，但人们使用来源于动、植物体的农用喷洒油却具有悠久的历史。植物油具有最长的应用史，评价植物油对昆虫的毒杀作用始于19世纪。1927年在美国进行的一项研究表明，棉*Gossypium hirsutum* L. [Malvales: Malvaceae]油、亚麻*Linum usitatissimum* L. [Linales: Linaceae]油和蓖麻*Ricinus communis* L. [Euphorbiales: Euphorbiaceae]油能有效控制害虫，但它们引起寄主植物的药害比矿物油的严重。由于工艺技术的限制，植物油中的有害成分不能除去，因而大大限制了植物油在试验研究中的使用。这种情况一直持续到20世纪80年代。

动物油一直都是用在人体皮肤上来防止蚊虫叮咬的。在17~18世纪，在欧洲和美国，鲸鱼[Cetacea]油是动物油的第一大来源，但直至19世纪初期，鲸鱼油才开始在美国用来防治盾蚧[Homoptera: Diaspididae]。从鱼体上取油的加工业始于18世纪，目前已占据了所有海产油料供应的97%，几乎完全取代了鲸鱼油。自20世纪早期起，人们就开始评价含鱼油的产品在害虫防治方面的作用。20世纪30年代，在美国的一些地区，鱼油被普遍用于防治苹果[Rosales: Rosaceae]上的盾蚧。羊毛脂乳剂在那时也广泛用于防治植食性螨类。

早在1世纪人们就已经认识到石油的存在。第一次提及石油用作杀虫剂的文献发表于1787年，但是直到19世纪60年代初才有人正式地描述把一种石油蒸馏物——煤油涂刷在甜橙





Citrus sinensis (L.) Osbeck和柠檬*C. limon* (L.) Burman f. 树上来防治介壳虫。这仅仅是在世界上首次钻探油井6年后发生的事情。19世纪80年代,在美国,一种由煤油和水混合的、以鲸鱼油皂做乳化剂制成的乳剂成为对付越冬蚜虫[Homoptera: Aphididae]和其他软体柑橘害虫的普遍防治手段。从那时起,不同等级和配方的矿物油乳剂在美国,尤其是在澳大利亚的柑橘害虫防治中一直扮演着重要的角色;同样地,在南非、欧洲和日本,矿物油也起着重要的作用。

尽管所有来源的油乳剂,包括植物的、动物的和矿物油的,都能对植食性昆虫和螨类起作用,但是在目前多种因素影响了它们在害虫防治方面的重要作用,包括实用性、成本、配制的难易、不良副作用以及环境等多方面需考虑的因素。目前,全球每年生产约1亿吨的动、植物油脂,其中,来源于植物的占85%,来源于动物的占15%。这些产品中,大约80%是用作人类的营养品。在植物油产品中,大豆*Glycine max* (L.) Merrill [Fabales: Fabaceae] 油和油棕*Elaeis guineensis* Jacq. [Arecales: Arecaceae] 油占的比例最高。相比之下,全球每天生产的原油超过了120亿吨,其中大约1.4亿吨用来加工成润滑油。现代园艺用油和农用油就是由润滑油加工而来的。

植物油和矿物油除了在实用性方面存在很大差别外,植物油的组成和化学性质比矿物油中的石油烃的更为复杂。植物油是甘油三酯和一些游离脂肪酸的混合物。存在于植物油中的常见脂肪酸有棕榈酸、硬脂酸、亚油酸和油酸,在重要的油料作物中还存在着种类繁多的脂肪酸成分。不同的植物种类在含油成分以及植物脂肪酸结构等方面有很大的变化,这意味着,用作防治害虫的植物油产品需要对各种类型的油剂调制出特殊的配方。尽管这样



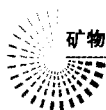


将有利于在自然界中找到一种能满足各种需求的油剂产品，但是这却增加了商业配制和生产的成本。尽管在经济上受到限制，但是近年来人们对应用植物油防治植物病虫害的兴趣逐渐增加，而且植物油已经被证明了能有效地控制多种节肢动物害虫和植物病害（表1）。

表1 可用植物油防治的植物病虫害

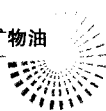
病、虫种类	寄主植物	可利用的植物油
苹果全爪螨 <i>Panonychus ulmi</i> (Koch) [Acari: Tetranychidae]	苹果 <i>Malus sylvestris</i> (L.) Mill var. <i>domestica</i> (Borkh.) Mansf. [Rosales: Rosaceae]	棉 <i>Gossypium hirsutum</i> L. [Malvales: Malvaceae] (Rock & Crabtree, 1987)
		大豆 <i>Glycine max</i> (L.) Merrill [Fabales: Fabaceae] (Moran <i>et al.</i> , 2002)
二点叶螨 <i>Tetranychus urticae</i> Koch [Acari: Tetranychidae]	温室大丽花 <i>Dahlia</i> sp. [Asterales: Asteraceae]	茴芹 <i>Pimpinella anisum</i> L. [Apiales: Apiaceae] (Wickizer & Meisch, 1977)
	矮菜豆	大豆、玉米 <i>Zea mays</i> L. [Cyperales: Poaceae]、向日葵 <i>Helianthus annuus</i> L. [Asterales: Asteraceae]、红花 <i>Carthamus tinctorius</i> L. [Asterales: Asteraceae]、花生 <i>Arachis hypogaea</i> L. Fabales: Fabaceae]和棉子 (Butler & Henneberry, 1990a)





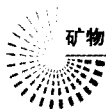
续表

病、虫种类	寄主植物	可利用的植物油
二点叶螨 <i>Tetranychus urticae</i> Koch [Acari: Tetranychidae]	甜椒 <i>Capsicum annuum</i> L. [Solanales: Solanaceae]	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉子 (Butler & Henneberry, 1990a)
	南瓜 <i>Cucurbita</i> sp.	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉子 (Butler & Henneberry, 1990a)
	卫矛 <i>Euonymus alatus</i> (Thunb.) Siebold [Celastrales: Celastraceae]	大豆 (Lancaster <i>et al.</i> , 2002)
谷虫 <i>Rhyzopertha dominica</i> Fabricius [Coleoptera: Bostrichidae]	贮藏高粱 <i>Sorghum vulgare</i> Pers. [Cypeales: Poaceae]	蔬菜 (Obeng-Ofori, 1995)
巴西豆象 <i>Zabrotes subfasciatus</i> (Boh man) [Coleoptera: Bruchidae]	贮藏豆类 <i>Phaseolus vulgaris</i> L. [Fabales: Fabaceae]	蔬菜 (Hill & Schoonhoven, 1981)
长角扁谷盗 <i>Cryptolestes pusillus</i> Sh nherr [Coleoptera: Cucujidae]	贮藏玉米	蔬菜 (Obeng-Ofori, 1995)
谷象 <i>Sitophilus granarius</i> (L.) [Coleoptera: Curculionidae]	贮藏豇豆 <i>Vigna sinensis</i> (L.) Endl. [Fabales: Fabaceae]	花生、椰子 <i>Cocos nucifera</i> L. [Arecales: Arecaceae] 和红花 (Messina & Renwick, 1983)



续表

病、虫种类	寄主植物	可利用的植物油
非洲菊斑潜蝇 <i>Liriomyza trifolii</i> (Burgess) [Diptera: Agromyzidae]	菊花 <i>Dendranthema grandiflora</i> Tzvelv. [Asterales: Asteraceae]	棉 (Larew, 1988)
B 型烟粉虱 <i>Bemisia tabaci</i> (Gennadius) B biotype=银叶粉虱 (<i>B. argentifolia</i> Bellows and Perring [Homoptera: Aleyrodidae])	棉花	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉 (Butler & Henneberry, 1990b)
	西瓜 <i>Citrullus lanatus</i> [Thunb.] Matsum. & Nak. [Violales: Cucurbitaceae]	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉子 (Butler & Henneberry, 1990b)
	黄瓜 <i>Cucumis sativus</i> L. [Violales: Cucurbitaceae]	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉子 (Butler & Henneberry, 1990b)
	棉花	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉子 (Butler & Henneberry, 1990b)
		棉子和蓖麻 <i>Ricinus communis</i> L. [Euphorbiales: Euphorbiaceae] (Butler <i>et al.</i> , 1991)



续表

病、虫种类	寄主植物	可利用的植物油
棉蚜 <i>Aphis gossypii</i> Glover [Homoptera: Aphididae]	棉花	棉和蓖麻 (Butler <i>et al.</i> , 1991)
甘蓝蚜 <i>Brevicoryne brassicae</i> L. [Homoptera: Aphididae]	花椰菜 <i>Brassica oleracea</i> (L.)	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉子 (Butler & Henneberry, 1990b)
桃蚜 <i>Myzus persicae</i> (Sulzer) [Homoptera: Aphididae]	茄子 <i>Solanum melongena</i> L.	大豆、玉米、向日葵、红花、花生和棉子 (Butler & Henneberry, 1990b)
黑斑球蚧 <i>Mesolecanium nigrofasciatum</i> (Pergele) [Homoptera: Coccidae] = <i>Lecanium nigrofasciatum</i>	桃 <i>Prunus persica</i> Miller [Rosales: Rosaceae]	大豆 (Hix <i>et al.</i> , 1999)
梨圆蚧 <i>Quadraspidiotus perniciosus</i> (Comstock) [Homoptera: Diaspididae]	苹果 <i>Malus domestica</i> Borkh. [Rosales: Rosaceae]	大豆 (Pless <i>et al.</i> , 1995; Hix <i>et al.</i> , 1999)
柑橘潜叶蛾 <i>Phyllocnistis citrella</i> Stainton [Lepidoptera: Gracillariidae]	尤力克柠檬 <i>Citrus limon</i> (L.) [Sapindales: Rutaceae]	油菜子 <i>Brassica napus</i> L. [Capparales: Brassicaceae] (Beattie <i>et al.</i> , 2002)
白粉病 <i>Microsphaera</i> sp. [Erysiphales: Erysiphaceae]	多花梾木 <i>Cornus florida</i> L.	大豆 (Sams <i>et al.</i> , 2001)



续表

病、虫种类	寄主植物	可利用的植物油
葡萄白粉病 <i>Uncinula necator</i> (Schw.) Burr. [Erysiphales: Erysiphaceae]	温室栽培的葡萄 <i>Vitis</i> spp. [Rhamnales: Vitaceae]及其栽培种	甘蓝型油菜 <i>Brassica napus</i> L. [Capparales: Brassicaceae]和大豆 (Northover & Schneider, 1996)
月季白粉病 <i>Sphaerotheca pannosa</i> var. <i>rosae</i> (Wallr. et Fr.) L é v. [Erysiphales: Erysiphaceae]	蔷薇 <i>Rosa</i> sp. [Rosales: Rosaceae]	甘蓝型油菜 (Pasini <i>et al.</i> , 1997)

许多植物油产品包括Golden Natur l Spray Oil和Codacide都已登记注册允许用于害虫防治。美国农业部在1992年建议,农业上应采用可替代石油的环保产品以提高环境质量。更值得注意的是,美国环保局在1996年解除了包括大豆 *Glycine max* (L.) Merrill [Fabales: Fabaceae]油、玉米 *Zea mays* L. [Cyperales: Poaceae]油和大蒜 *Allium sativum* L. [Liliales: Liliaceae]油作为普通杀虫剂登记注册的规定,因为这几种植物油对人类相对无毒害,不会永久存在于环境中且对环境没有明显的副作用。虽然植物油具有这些优点,但它们在农业上的应用仍处于初级阶段,仍需要作多方面的研究从而确定其最有效的馏分以及最好的、适合各种类型植物油的乳化体系。

与植物油相反,矿物油作为植物保护剂使用,已经在多方面取得了显著的进展,这些进展涵盖了从矿物油的地理来源和化学纯化到矿物油的乳化技术以及与其他作物喷洒剂混配使用





等的各个方面。在过去40多年来石油化学有了巨大进展，人们已不如以往那么重视原油的来源及其对成品的某些物理化学特性曾经造成的影响。目前，可以对各种不同类型的矿物油进行混合、纯化和合成，采用这些方法，能够生产出满足不同需要的有效的矿物油产品。以往为了避免矿物油对绿色植物组织造成伤害，矿物油被限于在春季或休眠期使用。目前，现代高度精炼的园艺用矿物油（HMOs）和农用矿物油（AMOs）在现代害虫管理策略中的有效性及其与策略中的各种措施的可协调性越来越受到认可。以下几个部分概述了矿物油作为植物保护剂使用的发展史，并对HMOs和AMOs在目前病虫综合治理中的实践应用进行了讨论。



2 矿物油的化学

2.1 石油的成分

未加工的石油是由许多化合物组成的复杂的混合物，这些化合物主要由烃（由碳、氢分子组成）组成。不同油田之间甚至同一油田不同油井之间，在化合物类型、化合物的比例以及存在于特定原油中的特殊化合物成分等方面都有变化。根据原油的基本成分为石蜡基的，沥青基的（经常误称为环烷基），或两者都有，在商业上把它们依次称为石蜡油、沥青油和混合油。这些术语是以蒸馏后的残留物的类型为根据的。由于各种特殊原油中化合物存在的复杂性，因而对其组成的各种混合物的化学分类都不可能是固定的，但为了实际应用起见，其主要成分可分为以下几大类：不饱和开链烃和部分氢化环烃，不饱和芳香烃，饱和环烷烃，饱和链烷烃（包括直链的和支链的）以及其他物质如沥青等。前四大类是按照化学活性由高到低依次排列的，后三类的活性明显地比不饱和烃的低。在同一类别中，化合物活性增强与分子大小增大或附带的甲基基团增多有关。分子量大的化合物，尤其是具有长侧链的化合物，更易于被硝化、磺化和氧化。

2.1.1 不饱和开链烃和部分氢化环烃（烯烃）

不饱和烃在两个碳原子间含有1个以上双键，主要由开链烯烃（有时称为烯类）、乙炔和部分氢化环烃如萘烯等组成。这些化合物性质活跃，能与有机卤化物和浓硫酸起加成反应，容易发生氧化反应和聚合反应，特别是在有催化剂如氯化铝、木炭以及其他多孔的物质存在下，更容易发生这些反应。由

