

农药悬浮剂研究进展

潘立刚¹, 陶岭梅², 张 兴^{1*}

(1. 西北农林科技大学无公害农药研究服务中心, 陕西杨凌 712100; 2. 农业部农药检定所, 北京 100026)

摘要 近年来,以悬浮剂为代表的水基制剂越来越受到重视,其研制技术也逐渐成为热点。本文介绍了农药悬浮剂的特性、分类和国内外发展现状,并探讨了这一领域存在的问题和发展前景。

关键词 农药学; 农药悬浮剂; 表面活性; 应用

中图分类号 TQ 45

Advances in pesticide formulation of suspension concentrate

PAN Li-gang¹, TAO Ling-mei², ZHANG Xing¹

(1. *The R&D Center of Biorational Pesticide, Northwest Sci-Tech. University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shanxi 712100, China*; 2. *Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China*)

Abstract In recent years, studies on water-based pesticide formulation have been regarded as a focus in the realm of pesticide research and development. This paper presents the properties, classification and recent advances in pesticide formulation of suspension concentrate. Finally, some problems and the prospects in this field are discussed.

Key words pesticide science; formulation of suspension concentrate; surface activity; application

近年来,随着人们对农药公害问题认识的不断深化,水基制剂受到高度重视。根据世界农药工业协会统计,目前全球销售的农药制剂中 50% 是乳油,每年投入到环境中的有机溶剂达到 100 万 t 以上。这些非农药活性物质一方面加大了农药制剂的成本,全球每年为此消耗约 40 亿美元;另一方面,大量有机溶剂对环境造成巨大破坏^[1,2]。我国是世界

第二大农药生产国,每年全国生产农药制剂 90 万~100 万 t。我国农药乳油制剂含有大量有机溶剂的产品占全部制剂的 70% 以上,美、英等国为 20%~30%。我国水基制剂占全部制剂的不足 15%,美、英等国为 30%~40%^[1,3]。这样的分布比例说明,与其他农药生产大国相比我国农药剂型品种结构面临着严峻的挑战,对新型水基制剂品种的需求也更

收稿日期: 2004-07-20

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2002BA516A04)

* 通讯作者

加迫切。在这一背景下,以悬浮剂、微乳剂、水乳剂、水剂等水基制剂受到广泛关注,其研制技术也成为当前的热点。与之相关的基础理论研究,如表面活性剂技术、纳米粒子技术、激光粒度和流动电位检测技术、研磨技术和流体力学等也逐步向着农药领域延伸^[4~5],为深入开展悬浮剂的研究提供了必要手段和理论依据。

1 悬浮剂概述

悬浮剂(suspension concentration)又称水悬浮剂、胶悬剂、浓缩悬浮剂,是代表当代农药制剂技术发展的一类重要剂型。其基本原理是在表面活性剂和其他助剂作用下,将不溶或难溶于水的原药分散到水中,形成均匀稳定的粗悬浮体系。悬浮剂主要由农药原药、润湿剂、分散剂、增稠剂、防冻剂、pH 调整剂、消泡剂和水等组成。由于其分散介质是水,所以悬浮剂具有成本低,生产、贮运和使用安全等特点,而且可以与水以任意比例混合,不受水质、水温影响,使用方便^[6]。与以有机溶剂为介质的农药剂型相比,具有对环境影响小和药害轻等优点。根据物理性状,悬浮剂可以分为两类:一是浓缩悬浮剂(SC),由不溶于水的固体原药分散在水中制成,是最常见的悬浮剂品种;二是悬乳剂(SE),分散相由两类原药组成,一类为事先以有机溶剂溶解并乳化了的原药或不溶于水的固体原药,另一类为可直接悬浮(不需有机溶剂溶解)的固体原药,共同分散在水中,制成具有油相、固相和连续水相的多悬浮体系。此外,近年来发展起来的微胶囊悬浮剂和水基悬浮种衣剂等,虽然名称不同,但从其分散原理看,也属应于悬浮剂的范畴,只是前者分散相为微胶囊,后者是在悬浮剂的基础上因引入了成膜剂而具有在种子表面成膜的功能。

悬浮剂的制剂技术涉及到农药化学、农药制剂学、物理化学、化工机械等多个学科,研究和制造技术比较复杂。尽管早在 20 世纪 70 年代,悬浮剂就已经出现,但由于受到研磨机械、表面活性剂等技术发展的影响,其推广规模仍难与乳油、可湿性粉剂等大宗剂型相比。目前开发的品种,尤其是国内生产的多数悬浮剂产品物理稳定性较差,贮存中易发生分层、沉淀,农药有效成份难以均匀分散,甚至结块不能从包装物中倒出,严重影响了悬浮剂这一农药新剂型在农业生产中的推广和使用^[7,8]。

2 悬浮剂发展现状

悬浮剂是农药制剂中发展历史较短,并处于不

断完善中的一种新剂型。这一新剂型的出现,给难溶于水和有机溶剂的固体农药制剂化生产和应用提供了新的契机。

发达国家对悬浮剂的开发较早,推广速度也较快。美国 20 世纪 80 年代初上市的悬浮剂品种就达 29 种。英国在 1992~1993 年间销售的悬浮剂占全部制剂销售量的 23%,超过可湿性粉剂。国外悬浮剂主要优秀品种有 35% 克百威悬浮剂、40% 萎锈灵·福美双悬浮剂、2.5% 咯菌腈种衣剂、30% 噻虫嗪种衣剂、40% 多菌灵悬浮剂,以及氟虫腈、吡虫啉、代森锰锌、硫磺、福美双、甲萘威、莠去津、敌草隆、异丙隆、利谷隆、毒草安、西玛律、去草津等农药的悬浮剂。

我国自 20 世纪 70 年代开始研制悬浮剂以来,无论在配方研究、加工工艺和制剂品种、数量上都获得了较大发展^[8]。到 2003 年我国已登记的主要悬浮剂品种已有 168 种,其中涉及原先品种 41 种。主要优秀品种有:40% 百菌清、40% 西玛津、20% 三唑锡、50% 四螨嗪、20% 虫酰肼、50% 除草灵、25% 三唑酮、50% 硫磺、38% 莠去津、40% 多菌灵、以及苏云金杆菌、碱式硫酸铜、克百威等悬浮剂。此外,近年来特异型悬浮剂进展十分迅速,如出现了一批以 35% 多·克·福种衣剂、20% 克·福种衣剂等为代表的新型复配悬浮种衣剂,登记的品种多达 122 个;干悬浮剂、微胶囊悬浮剂和悬乳剂等也分别有 10 多个品种登记。虽然我国悬浮剂的品种有较大发展,但在产量上仍远远低于乳油和可湿性粉剂^[2,7]。

在悬浮剂研究手段、加工工艺、产品标准、助剂、研磨机械等技术开发方面,发达国家始终处于领先地位。如美、英、德、日等国使用激光粒度仪和流动电位仪测定悬浮剂物理指标,使悬浮剂检测精度有了很大提高。日本借鉴气流粉碎技术研制的液体撞击流纳米粉碎机用于悬浮剂研磨具有能耗低和研磨效率高的优点。意大利研制的双锥砂磨机比传统直筒式砂磨机具有更高的研磨精度、允许使用直径较小的研磨介质、能耗有所降低、自动化程度也有很大提高。

与发达国家相比,我国悬浮剂制剂技术研究水平不够高,农药生产企业的自主研发能力也较弱^[9]。国内现行产品标准中许多技术指标都与国外先进产品存在差异,如国内的常规品种一般只要求悬浮率在 70% 以上,而国外优良品种一般达到 90% 以上^[10]。此外,从产品实际应用和贮存过程中也可以看出这种差距,美国 FMC 公司的 35% 克百威悬

浮剂、有利来路公司的40%菱•福悬浮剂和德国拜耳公司的5%氟虫腈悬浮剂等产品都能保持贮存2年不分层。而国内能够达到这种水平的产品很少。

3 问题与讨论

综上所述,近年来国内外就悬浮剂的研究和开发已经做了许多工作,并取得了一定的进展和成果,但有关悬浮剂关键技术如悬浮与分散机理、有效成份选择与配比、颗粒细度控制、表面活性剂选择以及技术指标测定等方面仍存在许多不足。此外,农药制剂是一个综合了多学科成果的边缘学科,所以其理论和技术创新与相关学科的技术进步及合作交流是分不开的。当前在表面活性剂、物理化学、研磨技术、检测技术等最新的方法和设备一旦被悬浮剂研究所引用,将对这一领域产生深远影响^[3,11,12]。

3.1 有效成份

由于受到原药创制严重滞后和部分高毒品种限制登记的影响,国内悬浮剂有效成份近年来趋于雷同,含量逐年降低。根据我国农药登记公告,国内168个品种中含多菌灵、福美双、三唑酮、铜离子的占到30%以上;122个种衣剂品种中含克百威、多菌灵和福美双的占到50%以上,随着克百威等高毒原药被禁止登记,多数种衣剂品种面临被废止的下场。

近年来新创制的农药,杀虫剂中的氟虫腈、吡虫啉,杀菌剂中含氟、硅等元素的酰胺类杀菌剂如噻氟菌胺等,除草剂中最具代表性的磺酰脲类如砒嘧磺隆等,以及在杀虫、除草和杀菌都颇有建树的三唑类农药等,这些都属于水不溶或难溶物质,有些甚至在其他溶剂中也很难溶解。这些新农药的出现,一方面给悬浮剂的发展提供了新的机会和空间;另一方面由于单位面积使用量很小,也对悬浮剂质量提出了新的挑战,例如,磺酰脲类除草剂具有使用量极小,效果突出,但其中一些品种药害和残留药害严重,对悬浮剂的分散性能要求很高^[13-15]。所以,引进新的有效成份,同时提高制剂技术水平是保持悬浮剂这一优良剂型生命力亟待解决的问题。

3.2 表面活性剂及其性能

历史上,用于悬浮剂的表面活性剂多数是从乳化剂中选取出来的,所以悬浮分散性能不能完全适合悬浮剂的要求。以烷基苯磺酸盐、聚乙二醇衍生物为代表的阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,常见品种有聚乙二醇衍生物、TWEEN系列、SPAN系列、农乳500#、脂肪酸盐以及一些复配品

种等,由于自身化学性质所限,这些品种的分散性和抗凝聚能力较低,所以产品稳定性差,常出现分层、沉淀、析水和结块^[3,9]。近年来,在发达国家中率先兴起的高分子非离子或两性离子表面活性剂表现出较好的悬浮分散和湿润能力。国内已经开始开发这类产品,但在农药悬浮剂中应用的研究尚不够深入和普遍。

随着表面活性剂科学的发展,一方面有更多的表面活性剂品种可供选择;另一方面一些新型表面活性剂的出现使得悬浮分散效果更好,对生物和环境的安全性也有了很大提高。以高分子表面活性剂聚甲基丙烯酸甲酯与聚氧乙烯的三嵌段共聚物为例,其在分散稳定性、抗凝聚功能、流变学特性、成膜性及黏结性等方面都表现出良好的性能^[16-18]。

3.3 研磨设备和工艺

20世纪80年代以前,没有专业的研磨机械可供悬浮剂的研磨分散,生产上主要使用搪瓷反应釜加玻璃砂进行搅拌研磨。这种方法研磨效率极低,在开放和间歇的条件下操作,产品技术指标不易控制。近年来,出现的专业砂磨机,虽然研磨效率、封闭性和连续加工能力有所提高,但由于对介质选择、粒径检测和研磨条件选择等技术没有深入研究,加之产品配方不合理等,悬浮剂的物理稳定性仍没有显著提高,反而挫伤了农药生产者选用新型砂磨机的积极性。

与传统的研磨技术相比,近年来出现的新型研磨技术主要向着3个方向发展。一是机械的自动化、封闭性、研磨效率等技术指标有了很大提高,出现了一批专业化研磨机械;二是对撞、涡流、剪切等新研磨理论的应用,使研磨精度提高很快,甚至有些品种粒径可以达到100nm左右,从而使悬浮剂从粗悬浮体系向准纳米级转化成为可能^[19,20];三是全封闭连续加工的工艺技术广泛地应用到生产中,国内也已经有部分厂家设计并装备了这种工艺,使产品质量、产品稳定性和生产效率有了更大提高。

3.4 检测手段

国内对悬浮剂研究和加工过程中各项技术指标的表征手段,一般多采用显微测微尺、目测、秒表、pH试纸等较粗放的手段。发达国家在同类技术研究中已有使用激光粒度仪、流动电位仪、电子显微镜等比较精准的手段表征悬浮剂技术指标的报道^[21]。使用激光粒度仪检测悬浮剂,不仅可以

精确地测定颗粒直径,而且可以测定粒径的分布情况。有报道指出粒径分布是影响悬浮相凝聚的主要因素。离子浓度计和流动电位仪能够准确地描述悬浮相双电层的情况,为选择表面活性剂和调节体系 pH 值提供指导。自动表面张力仪能够测定表面活性剂含量及判定悬浮相与表面活性剂的亲和性,为选择表面活性剂提供参考^[7,22]。这些手段在物理化学研究领域已有应用,但在农药领域所见报道极少。

3.5 种衣剂

种衣剂具有成膜性、包衣均匀、用后脱落率低于粉剂和可湿性粉剂、持效期长、作用集中、害物天敌接触量少和对周围环境污染小等优点,符合高效、经济、安全及多功能的特点,是农药悬浮剂型中又一极其重要的发展方向^[9]。种衣剂在我国推广虽然只有十几年时间,但是推广速度是目前所有农药剂型中最快的。随着种衣剂的快速普及,随之而来的问题也最突出,主要表现为制剂技术水平低下,产品物理稳定性差和有效成份雷同,高毒品种占主要地位等。这些都严重地限制了种衣剂的进一步发展。

4 结语与展望

随着农药公害问题和人们对生存环境的关注日益突出,通过制剂技术的创新谋求降低农药及其使用带来的风险,已经成为制剂领域的热点问题。Georghiou 在回顾了有关害虫抗药性治理的问题后在其著作中指出,农药的分布不均匀是由于使用技术和农药剂型不适宜所造成的;并强调在今后的抗药性综合治理策略中,必须把农药剂型和农药使用技术作为抗药性治理研究的必要组成部分^[23]。有研究指出,如以有害生物靶标的实际受药量计,在大规模农田施药过程中大约不超过田间用药量的 6%,但大多数情况下则不超过 0.1%,极大部分均脱靶^[12]。由此看来,造成当前农药环境问题的主要原因并不完全在于农药本身,很大程度上在于不适宜的剂型和使用技术。张兴等指出,技术发展因素是促进农药无公害化最直接的影响因素。近年来正在开发的悬浮剂、种衣剂、微胶囊剂、微乳剂、水分散粒剂等技术是基于现代制剂加工技术农药无公害化的有效途径^[24]。悬浮剂在减少有机溶剂用量、使用和贮运安全方便、持效期长、生产中不产生“三废”等方面的特点顺应

了农药无公害化的大趋势。从上述意义出发,以悬浮剂为代表的水基制剂,将成为解决农药公害问题的重要手段之一。

参考文献

- [1] 凌世海. 农药剂型加工工业现状和发展建议[J]. 安徽化工, 2001, 118(4): 2~5.
- [2] 凌世海. 农药剂型进展评述[J]. 农药, 1998, 37(8): 6~10.
- [3] 郑铁军. 农药新剂型的研究[J]. 黑龙江农业科学, 2003, (1): 35~37.
- [4] 杨代斌, 黄启良, 袁会珠, 等. 农药悬乳体系流变学特性研究[J]. 农药学报, 2002, 4(4): 75~78.
- [5] Edgar W S. Stabilizing agents for agricultural suspensions and emulsions[J]. Ind Chem Prod Res Dev, 1982, (21): 285~290.
- [6] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] 赵月荣, 张百臻. 种衣剂质量亟待提高[J]. 农药科学与管理, 1998(1): 31.
- [8] 彭志平, 钟家有, 刘光荣, 等. 浅谈种衣剂的预分散工艺[J]. 江西农业科技, 2000, (4): 29~30.
- [9] 郭武棣. 液体制剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [10] 亢秀敏. 可湿性粉剂与悬浮剂差异的探析[J]. 中国媒介生物学及控制杂志, 1999, 10(2): 156~157.
- [11] 马文有, 田秋, 曹茂盛. 纳米颗粒分散技术研究进展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 28~31.
- [12] 屠豫钦. 农药剂型和制剂与农药的剂量转移[J]. 农药学报, 1999, 1(1): 1~6.
- [13] 梁文平, 郑斐能, 王仪, 等. 21世纪农药发展的趋势: 绿色农药与绿色农药制剂[J]. 农药, 1999, 38(9): 1~2.
- [14] 刘建, 徐瑶, 王琐牢, 等. 国内外农药剂型的发展及现状简介[J]. 新疆农业科学, 1998, (4): 179~181.
- [15] 张瑞亭. 农药的混用与混剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [16] 黄卫东, 王佩璋, 孙慧. 非离子系高分子表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业, 2002, 32(5): 30~35.
- [17] 杨锦宗, 张淑芬. 综论表面活性剂与高新技术产业[J]. 精细化工, 2000, (19): 12~15.
- [18] 赵国玺. 表面活性剂科学的一些进展[J]. 物理化学学报, 1997, 13(8): 60~68.
- [19] 何林, 慕立义. 农药悬浮剂物理稳定性的预测和评价[J]. 农药科学与管理, 2001, 22(5): 10~12.
- [20] Qian Q Z, George S. Effect of motive gases on fine grinding in a fluid energy mill[J]. Powder Technology, 2002, 122(2-3): 129~135.
- [21] 徐年凤, 闻 柳. 有关悬浮剂稳定性的几个问题[J]. 世界农药, 2002, 22(3): 42~44.
- [22] 沈德隆, 周 英. 农药多组分悬浮体系的流变学行为研究[J]. 农药, 1995, 34(5): 6~9.
- [23] Georghiou G, Satio T. Pest resistance to pesticides[M]. New York: Plenum Press, 1983.
- [24] 张兴, 李广泽, 马志卿. 试论农药无公害化[J]. 西北农林科技大学学报, 2002, 30(3): 130~136.