

· 专论与综述 ·

农药微乳剂概念及其生产应用中存在问题辨析

陈福良^{*}, 尹明明

(中国农业科学院 植物保护研究所, 农业部农药化学与使用技术重点实验室, 北京 100094)

摘要: 对农药微乳剂的定义及其组成、性质和外观形态进行了论述, 并对微乳剂目前存在的诸如药效、表面活性剂用量、添加极性溶剂以及微乳剂质量等一系列问题进行了详细的探讨, 从药效、外观、配方组成及稳定性等方面全面比较了微乳剂和水乳剂的优缺点, 认为微乳剂具有较好的市场发展前景。

关键词: 农药微乳剂; 药效; 表面活性剂; 极性溶剂; 水乳剂

中图分类号: TQ450.6

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)02-0110-07

Discussion on Pesticide Microemulsion Concept and its Problems in Production and Application

CHEN Fu-liang^{*}, YIN Ming-ming

(Institute of Plant Protection, CAAS, Key Laboratory of Pesticide Chemistry & Application Technology, Ministry of Agriculture, PRC, Beijing 100094 China)

Abstract The concept of pesticide microemulsion along with its compositions property and appearance were discussed. A series of factors in microemulsion were explored in detail, such as pesticide efficacy, surfactants dosage, addition of polarity solvents, microemulsion quality and so on. The advantage and disadvantage of microemulsion and emulsion (O/W) were compared from the aspects of their biological efficacy, appearance, formulation and stability. In conclusion, microemulsion was expected to have a better market development potential.

Key words pesticide microemulsion; efficacy; surfactants; polarity; solvents; emulsion(O/W)

农药微乳剂 (microemulsion, ME) 属于微乳分散体系, 该体系在微观结构上存在 3 种类型: 水包油、油包水和双连续结构, 但只有水包油型的农药微乳剂对环境友好, 具有应用价值, 所以本文讨论的范畴仅限于水包油型农药微乳剂。该剂型于 20 世纪 70 年代在国外出现, 为透明单相的水基液体制剂。微乳剂中用水部分取代了有机溶剂, 节省了大量有机溶剂, 大大减轻了对环境的压力, 对于维护农业生态平衡具有重要意义, 符合农业可

持续发展的要求, 被誉为绿色农药制剂, 是替代乳油的新剂型之一。

1 农药微乳剂的概念

《农药剂型名称及代码国家标准》(GB/T 19378-2003) 中将微乳剂界定为“透明或半透明的均一液体, 用水稀释后成微乳状液体的制剂”^[1]。该定义只强调了用水稀释后成微乳液状

收稿日期: 2007-01-15 修回日期: 2007-04-13

作者简介: ^{*} 陈福良 (1963-), 男, 福建仙游人, 通讯作者 (Author for correspondence), 博士, 副研究员, 从事农药剂型加工及生物测定研究。

联系电话: 010-62815939 E-mail: chenfu2003@tm.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

态, 而并未说明制剂组成、性质, 因而略显简单和不足。黎金嘉对农药微乳剂的定义则更全面一些: “水和与水不相溶的农药液体, 在表面活性剂和助表面活性剂的作用下, 形成各向同性的、热力学稳定的、外观是透明或半透明的、单相流动的分散体系”^[2]。该定义不但说明了微乳剂剂型组成为有效成分(原油可不加有机溶剂直接配制, 原粉加入适量的有机溶剂溶解, 下同)、表面活性剂、助表面活性剂和水, 而且强调了以水作为连续相(把水放在首要位置), 明确了农药微乳剂属于水包油的微乳液范畴, 是水基化制剂。这与微乳剂的定义较接近。目前公认的微乳剂的定义是由 Danielsson 和 Lindman 提出的, 即“微乳液是一个由水、油两亲性物质(分子)组成的、光学上各向同性、热力学上稳定且经时稳定的外观透明或者近乎透明的胶体分散体系, 微观上由表面活性剂界面膜所包覆的一种或两种液体的微滴构成”^[3]。但黎金嘉对农药微乳剂的定义略显不足的是没有定义稀释液的状态(农药微乳剂不同于一般微乳液之处在于其可对水稀释, 存在着稀释液形态), 若与国标定义相结合, 则可形成较完整的农药微乳剂定义。

农药微乳剂的定义明确了其性质为“各向同性的、热力学稳定”的分散体系。微乳剂在表面活性剂和助表面活性剂的作用下, 界面张力急剧降低, 甚至出现瞬间负值, 形成稳定的界面膜, 油分子向膜内渗透, 导致膜压增大到大于油-水界面张力, 产生负界面张力。而负界面张力是不可能存在的, 为了达到体系平衡, 体系将自发扩张界面, 导致大量表面活性剂和助表面活性剂混合物吸附于油-水界面上而使其体积浓度降低, 直至界面张力恢复至零或微小的正值, 使分散质点分散度增加, 最终形成更小的液滴, 形成微乳液。当分散质点在热运动下发生碰撞而聚结时, 分散质点变大又会形成瞬间负界面张力, 使分散质点再次分散变小, 以增大表面积, 使负界面张力消除, 体系又达到平衡。若微乳液滴有发生聚结的趋势, 则界面面积缩小, 复又产生负界面张力, 从而对抗液滴聚结, 保持微乳液的稳定性。因此, 微乳液是热力学稳定体系, 分散质点不会聚结, 体系不会分层。其中助表面活性剂的作用为: 降低界面张力; 增加界面的柔性, 使界面易于弯曲; 调节亲水亲油平衡(hydrophile-lipophile balance, HLB)值和界面的自发弯曲, 有效促进微乳液的自发形成。农药微乳

剂是自发形成的, 只要配方合适, 稍加搅动即可形成, 其形成与配方组成有关, 而与制备方式无关。

微乳剂的外观为“单相、透明或半透明的流动液体”。由于微乳液的分散质点在 10~100 nm 之间, 远小于可见光的波长(380~780 nm), 因此白光能透过微乳液, 致使肉眼看上去微乳液的外观是透明的单相分散体系, 但在微观上却为两相分散体系, 存在着油珠分散质点。用激光光散射仪可测定其油珠粒径大小及分布。农药微乳剂外观有时呈各种颜色, 这是由于其能较强地选择性吸收某一波长的光, 使该波长的透过光部分变弱, 从而呈现某种颜色(如淡黄色到红色)。每种农药有效成分都有自己的特征吸收波长, 农药微乳剂中液滴对某一波长光的吸收主要取决于农药有效成分的化学结构。

农药微乳剂及其稀释液外观为透明或半透明, 是使用者区分微乳剂与乳油最直观的视觉判断, 无需用仪器检测就能进行。“单相”意味着不分层、无结晶、无液晶、无沉淀、无悬浮物, “流动”意味着不出现凝胶和粘稠。粘稠和不流动的农药制剂常常给使用者带来不便, 因此在微乳剂中添加增黏剂^[4]是不必要的。一般来说, 在农药制剂中添加增黏剂是为了提高制剂的稳定性, 如悬浮剂、水乳剂等, 而微乳剂是热力学稳定体系, 无需再添增加黏剂来提高其稳定性。

针对以上农药微乳剂的概念, 对照来看目前我国农药市场上的微乳剂品种, 大多数还是比较规范的, 的确属于微乳剂的范畴, 如阿维菌素(abamectin)微乳剂、高效氯氰菊酯微乳剂(beta-cypermethrin)、阿维·达微乳剂等等。但也有少数品种并不属于微乳剂, 却冠以微乳剂名称。下面举几个典型的例子, 予以辨析。

20% 杀虫单(monosultap)微乳剂^[5]。杀虫单为水溶性钠盐, 完全溶于水, 在水中可形成真溶液, 液体制剂只能加工成水剂, 在制剂中不可能存在油相, 即不可能在水溶液中发现分散质点(油珠颗粒)。

30% 吡虫啉(imidacloprid)微乳剂(该品种已获得农药临时登记)^[6]。吡虫啉一般溶于极性溶剂, 而不溶于非极性溶剂。但配制农药微乳剂时一般采用非极性溶剂, 因极性溶剂一般与水互溶, 在水相中很容易析出有效成分结晶, 故通常不用作农药微乳剂的溶剂。笔者配制的吡虫啉微乳剂有效成分质量分数仅为 2.5%, 而 30% 的质量分

数则不太可能达到。30%吡虫啉微乳剂应该是由大量的极性溶剂组成,因此该制剂称为可溶液剂^[7]应更为恰当。由于吡虫啉具有一定的水溶性,以使用浓度稀释不会影响乳液稳定性,但20倍稀释液的乳液不稳定,将很快析出吡虫啉结晶。

20%氧乐果(omethoate)无水微乳剂^[8]。氧乐果是一种溶于水的有机磷农药,但在水相中又极易分解。农药微乳剂其实质是一种分散体系,必须在体系中存在分散质点,即通过物理化学的方法能够测定其体系中的油珠颗粒,而不是以分子状态溶解于其中的溶液。所谓“无水微乳剂”即互不相溶的两种液体借助助溶剂和表面活性剂而使之互溶,该概念与农药微乳剂的概念有较大的差异。另外,互不相溶的两种液体不一定以一种分散质点分散于另一种溶液中,如配制油剂的溶剂对有效成分的溶解度都较低,有时必须加入助溶剂才能完全溶解,而油剂属于真溶液。

2 农药微乳剂存在问题辨析

微乳剂在我国出现约有20多年的历史,但大量推广应用仅有5~6年的时间。一些专家以微乳剂需添加较多的表面活性剂、极性溶剂的毒性以及国外主要研究和推广水乳剂等为由,认为不应提倡微乳剂^[7,9,10]。一种新剂型从发明到推广应用需要一个过程,从用户不认识到认可也需要一定时间,其间难免会出现各种问题,只要本着实事求是的科学精神,认真分析各种问题产生的原因,则有关问题将并不难以解决。

2.1 药效问题

从理论上讲,农药微乳剂有效成分分散度高,有利于发挥药效和增强对有害生物靶标表面的渗透。农药微乳剂因含有相当量的表面活性剂,用水稀释后其喷雾液表面张力得到有效降低,可产生较小的喷雾液滴,使其在到达植物叶面后不易发生反弹;同时由于较低的表面张力,还使其在植物表面更易附着、润湿、铺展和渗透。

国外有报道认为农药微乳剂药效在相同剂量下一般高于乳油。但也有人认为,由于微乳剂中表面活性剂的用量较多,喷洒到生物体上后不易破乳,高容量喷雾易导致药液流失等原因,因而微乳剂药效反而不及乳油^[11]。但是后一种观点并未经过相同剂量下同一种农药有效成分的药效对比试验验证。笔者对相同剂量下同一种农药有效

成分的微乳剂与其他剂型进行的室内毒力测定和田间药效试验结果显示,微乳剂的室内毒力和田间药效均高于乳油和可湿性粉剂^[12]。室内毒力测定结果表明,3%甲氨基阿维菌素B1a苯甲酸盐(amanectin benzoate)微乳剂对小菜蛾*Plutella xylostella*(L.)的室内毒力是乳油的1.5倍,10%啶虫脒(acetamiprid)微乳剂对麦蚜*Sitobion avenae*的室内毒力比乳油高26%。

但在生产应用中,用户普遍反映农药微乳剂药效不及乳油。笔者认为其原因主要有以下两方面:

农药微乳剂本身配方的问题。微乳剂作为一种比较新的农药剂型,且加工方便,因此国内许多农药企业争相投产微乳剂品种,其中难免有些配方不规范,产品质量达不到要求,甚至以次充好,致使已投产的农药微乳剂品种总体科技含量不高,配方不科学,因而难以保证药效。

使用的技术问题。我国传统的常规喷雾方法一般是要喷湿植株全株,直到雾滴滴下为止。而微乳剂含有比乳油更多的表面活性剂,润湿性更好,常规喷雾法会造成比乳油更大的药液流失,达不到有效的药剂沉积,从而使得药效比不上乳油。换言之,即目前我国的喷雾方法无法发挥出微乳剂的优越性。笔者建议在施用农药微乳剂时应采用低容量或超低容量喷雾,才能充分发挥微乳剂有效成分分散度高的特性。

2.2 表面活性剂用量问题

农药微乳剂中表面活性剂用量比乳油高,这是不争的事实。正是由于较高的表面活性剂用量,才保证了农药微乳剂具有高于乳油药效。但有人认为微乳剂表面活性剂用量一定比乳油高2~3倍^[10],这就有些言过其实。农药微乳剂中表面活性剂用量因有效成分的不同而异,如笔者配制的2.5%吡虫啉、10%啶虫脒、3%甲氨基阿维菌素B1a苯甲酸盐、8%氟硅唑(flusilazole)等品种的微乳剂,其表面活性剂用量(质量分数,下同)均低于15%,有些甚至与乳油的10%持平。菊酯类农药的表面活性剂用量为17%~18%,而其他大多数农药品种的用量在20%左右,极个别性质较特殊的有效成分,如5%烯啶醇(diniconazole)微乳剂中表面活性剂用量也才达到25%~28%。

目前使用的表面活性剂均为配制乳油的乳化剂,若要进一步减少表面活性剂的用量,还有待于开发出高效的、微乳剂专用的表面活性剂。有研

究者以最新的表面活性剂烷基聚糖苷替代传统的乙氧基化乳化剂, 以助表面活性剂油酸丙三酯代替醇类, 获得了具有较宽的透明温度范围和对环境更友好的微乳剂^[13]。

2.3 在微乳剂中加入极性溶剂的问题

一个质量合格的微乳剂产品, 除了加入促进形成微乳的助表面活性剂外(有些农药有效成分可以不加助表面活性剂也能形成微乳剂), 一般不应再添加极性有机溶剂如二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮等。除了因这些极性有机溶剂易促使有效成分很快析出结晶外, 还因为随着大量极性溶剂的加入, 水所占的比例必定减少, 该制剂就成为了油包水型微乳剂, 而不是本文所定义的水包油型微乳剂。

根据笔者的研究结果, 以乙醇作为助表面活性剂毒性低, 成本低廉, 能有效提高微乳剂的浊点, 可增大对原药的溶解, 降低微乳剂的黏度, 提高制剂的流动性。在5%啶虫脒微乳剂和8%氟硅唑微乳剂中, 以乙醇作为助表面活性剂比用其他醇类电导活化能更高, 微乳剂更稳定^[14]。

2.4 国外对微乳剂的研究开发问题

尽管跨国农药公司尚未在我国进行农药微乳剂的登记, 但国外很多公司也一直在开展微乳剂剂型的相关研究。已报道的农药微乳剂品种有: 有机氯类的硫丹(endosulfan)^[15]; 有机磷类的10%二嗪磷(diazinon)^[16]、毒死蜱(chlorpyrifos)^[17]、三唑磷(triazophos)^[15]、对氧磷(paraoxon)^[18]、马拉硫磷(malathion)、对硫磷(parathion)、乙拌磷(disulfoton)^[19]; 氨基甲酸酯类的10%苯氧威(fenoxycarb)^[20]、甲萘威(carbaryl)^[21]; 菊酯类的10%氟氰戊菊酯(flucythrinate)^[22]、溴氰菊酯(deltamethrin)^[23]、氯氰菊酯(cypermethrin)^[24]以及氯菊酯(pemethrin)和胺菊酯(tetramethrin)混合微乳剂^[21]、氯菊酯和氯氰菊酯混合微乳剂^[25]、10%苯醚菊酯(phenothrin)微乳剂、10%苯醚菊酯·右旋烯丙菊酯(d-allethrin)微乳剂^[26]、右旋烯丙菊酯、氯菊酯、胺菊酯以及胡椒基丁醚混合微乳剂^[27, 28]; 阿维菌素^[15]; 昆虫生长调节剂类的烯虫乙酯(hydroprene)^[29]; 杀螨剂三氯杀螨醇(dicofol)^[29]、30%乐杀螨(binapacryl); 杀菌剂氯苯嘧啶醇(fenarimol)^[30]; 除草剂类的氟乐灵(trifluralin)^[29]微乳剂以及野燕枯(difenzoquat)和2,4-滴丁酯(2,4D butylate)混合微乳剂^[31]等。此外, 水驱

除剂碳化二亚胺与特殊的溶剂-乳化剂聚合体在缓冲液中形成的结合物可用以制备稳定的双甲脒(amitraz)和磺酰脲类微乳剂^[32]。

国外在微乳剂研究方面卓有成效的农药公司有: 德国Hoechst公司, 法国Rhone-Poulenc公司, 瑞士CibaGeigy公司, 日本北兴化学、三菱油化和Ube工业公司, 美国Isp Investments公司等。这些公司申请了大量的农药微乳剂专利, 如DE 362491Q DE 3707711 EP 371212 EP 388122 EP 432062 EP 533057 EP 648414 US 5106410 US 4824663 US 5298529 US 5338762 US 5045311 WO 906681等等^[19]。

此外, 有些农药公司还公布了一些微乳剂的专用乳化剂专利。如1994年的美国专利^[33]报道了用两种非离子型表面活性剂组合配制三唑类杀菌剂微乳剂。Hobbs公司申请的专利^[34]中公开了一种由脂肪醇环氧乙烷加合物、油性磺酸盐和聚氧乙烯的混合物组成的微乳专用乳化剂。1984年日本一家公司利用阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂混配得到除草、杀虫和杀菌剂的微乳专用乳化剂。美国Horton公司也公开了制造微乳剂的专用乳化剂^[19]等等。

2.5 农药微乳剂的质量问题

2.5.1 透明温度范围较窄 一般农药微乳剂以非离子型表面活性剂配制, 在水溶液中存在着表面活性剂对温度比较敏感^[35]的浊点问题, 即透明温度上限; 对有些不溶于常规有机溶剂的有效成分, 则存在着低温稳定性问题, 即透明温度下限。一个质量优良的微乳剂应该具有较宽的透明温度范围(-5°C~60°C), 才能保证其在2年的有效期内, 在任何季节、任何时间均能保持微乳剂外观透明。

2.5.2 乳液不稳定问题 在一定浓度范围内[一般要求大于表面活性剂的临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)值], 农药微乳剂应可以以任何比例对水稀释, 乳液稳定, 外观保持清澈透明。笔者研究发现, 大多数农药品种的微乳剂乳液非常稳定, 但对一些有效成分理化性状较特殊者, 如三唑类杀菌剂, 则乳液不稳定问题比较突出。

乳液不稳定, 即微乳油珠在稀释后的微乳液中很快破乳, 析出结晶或油层, 乳液变浑浊或出现悬浮物。在田间使用中, 微乳剂乳液不稳定会严重影响药液在靶标上的沉积和粘着, 析出的结晶

甚至可堵塞喷头,进而影响药效或产生药害。

目前已经发现乳液不稳定的农药微乳剂品种有烯唑醇、三唑酮 (triadimefon)、氟铃脲 (hexaflumuron)^[36]、戊唑醇 (tebuconazole)、氟虫腈 (fipronil)、溴虫腈 (chlorfenapyr)等。其中已完全解决稳定性问题的微乳剂有三唑酮、氟铃脲;解决得较好的有烯唑醇、戊唑醇;有待于解决或难以解决的有溴虫腈(包括 10% 除尽悬浮剂)、氟虫腈等。

2.5.3 微乳剂的用水问题 微乳剂以水为连续相,因此对水质的影响应给予充分重视。一般认为配制微乳剂以蒸馏水为佳^[37]。但在 5% 烯唑醇微乳剂中,用自来水配制反而比用蒸馏水配制的低温稳定性要好^[38]。在 10% 阿维·啉微乳剂中,用蒸馏水和 1 026 mg/L 硬水配制时阿维菌素的分解率较高。根据笔者的研究结果,用自来水配制的某些微乳剂油珠粒径更小,分布更窄,微乳剂更稳定^[14]。

采用各种不同水质的水进行配制对微乳剂的理化性状有一定的影响,一个质量优良的微乳剂配方,应综合考虑各种影响因素,使之有较宽的适应性,在不同水质情况下配制的微乳剂理化性状均应保持稳定。我国各地水质不一样,若一味强调用蒸馏水或去离子水配制,不但会增加企业的成本,而且较为不便。所以制剂工作者为企业研制的微乳剂配方应适合当时当地最适宜的水质,一般应首先考虑以自来水配制微乳剂。

农药微乳剂定义为水包油的微乳液,所以应达到一定的用水量,一般水的质量分数应在 30% 以上^[39]。若用水量太少,则成为油包水的微乳液,和乳油没有什么区别,对保护环境亦没有意义。

3 微乳剂与水乳剂的比较

微乳剂和水乳剂是液体制剂的两种分散体系,微乳剂是微乳液体系,水乳剂是乳状液体系。有人认为因微乳剂存在着诸多问题而应大力发展水乳剂,限制微乳剂的发展^[9,10]。笔者则认为,一种新剂型的形成与发展,不仅与其自身的特点有关,还应符合相应的国情,应该本着实事求是的科学态度,全面比较微乳剂与水乳剂的优缺点,从而作出正确的判断。

3.1 药效

微乳剂油珠粒径为纳米级,有效成分分散度

高,而水乳剂油珠粒径为微米级(约 1~2 μm)。微乳剂粒径小,易于对靶标产生渗透,因此从药效来看,微乳剂应优于水乳剂。就目前的国情而言,药效较好的剂型更易于被用户接受,这也是微乳剂目前在我国发展较快的原因之一。

3.2 外观

微乳剂为透明或半透明的液体,对水稀释后的稀释液也是透明的,流动性与乳油接近,使用方便;而水乳剂为乳白色的粘稠液体,其稀释液与乳油接近,也是乳白色,制剂较粘稠,倾倒性较差,有沾壁现象,易造成药液浪费,使用上不如微乳剂方便。

3.3 配方组成

微乳剂主要由有效成分、表面活性剂、助表面活性剂、水等组成,而水乳剂主要由有效成分、表面活性剂、增黏剂、水等组成。两者的区别为微乳剂需添加助表面活性剂,水乳剂则含有增黏剂。另外,微乳剂表面活性剂用量较大,而水乳剂用量较少。有专家认为,有些助表面活性剂与二甲苯毒性相当^[9],但事实上若以乙醇作为助表面活性剂,其毒性远小于二甲苯[乙醇的急性毒性为微毒级,LD₅₀>5 000 mg/kg 而二甲苯的 LD₅₀值为 1 364 mg/kg(小鼠静脉)],属于低毒。

3.4 经时稳定性

微乳剂为热力学稳定体系,只要配方合适,可自动形成,且经时稳定;而水乳剂为热力学不稳定体系,必须借助外力及增黏剂来增加制剂的稳定性,提高其物理稳定性比微乳剂要困难。

3.5 制剂加工工艺

微乳剂加工工艺简单,可节约生产设备投资(可以直接使用乳油的生产线),流动性好,易于包装;水乳剂加工工艺比微乳剂复杂,需要依靠剪切机等外力的作用以形成均相的乳状液,制剂较粘稠,包装不便。

3.6 原料成本

微乳剂的助表面活性剂和表面活性剂用量比水乳剂的增黏剂和表面活性剂用量大,原料成本高于水乳剂。

3.7 农药登记品种

截止 2004 年,在我国登记的农药微乳剂品种有 183 个,水乳剂品种为 118 个;到 2005 年底,登记的微乳剂品种为 263 个,水乳剂品种为 183 个^[9]。从农药登记的发展势头来看,微乳剂要快于水乳剂,具有较好的市场发展前景。

参考文献:

- [1] GB/T 19378-2003 Nom enclature and Codes for Pesticide Formulations(农药剂型名称及代码国家标准) [S]. 2003-11-10.
- [2] LI Jin-jia(黎金嘉). 浅议农药微乳剂 [EB/OL]. 中国农资网, 2006-04-14. [2006-10-20]. [http://www. anpcn. com/new s/detail/20491. asp](http://www.anpcn.com/new s/detail/20491. asp)
- [3] DAN ELLSSON J LINDMAN B. The Definition of Microemulsion [J]. Colloids and Surfaces, 1981, (3): 391.
- [4] YE X i-chun(叶锡纯), ZHOU Chang-jie(周长结), WU X i-hua(吴秀华), et al 溴虫腈微乳剂: CN1500388A [P]. 2004-06-02
- [5] GU Zhong-yan(顾中言), XU X iao-long(许小龙), HAN Li-juan(韩丽娟). 杀虫单微乳剂提高对小菜蛾和水稻纵卷叶螟防治效果的原理 [J]. Jiangsu J Agric Sci(江苏农业科学), 2002, 18(4): 218-222
- [6] HUANG Rong-mao(黄荣茂), ZHANG Hua(张华), CHEN Jia-liang(陈家良). 30% 吡虫啉微乳剂对水稻褐飞虱田间药效试验 [J]. Chin J Pestic(农药), 2001, 40(8): 25-26
- [7] LENG Yang(冷阳), ZHONG Su-lin(仲苏林), WU Jian-lan(吴建兰), et al 农药水基化制剂的开发近况和有关深层次问题的讨论 [J]. Pestic Sci and Manage(农药科学与管理), 2005, 26(4): 29-33
- [8] ZHANG Jia-w ei(张家为). 微乳化农药技术 [EB/OL]. 金桥信息, 2004-12-18. [2007-01-14]. <http://biz. jiqi. com/message/71963. htm l>
- [9] HUA Nai-zhen(华乃震). 水性农药制剂的开发和前景 [J]. Chin J Pestic(农药), 2006, 45(12): 806-809.
- [10] LIU Yu(刘钰). 研发农药水剂剂的展望 [J]. Pestic Sci and Manage(农药科学与管理), 2006, 27(11): 47-49
- [11] XU Y i-m ing(徐映明). Em ulsifiable Concentrate(乳油) [M]/HAN X i-ki(韩熹莱). Chinese Agriculture Encyclopedia • Pesticides(中国农业百科全书 • 农药卷). Beijing(北京): China Agriculture Press(中国农业出版社), 1993: 314.
- [12] CHEN Fu-liang(陈福良), WANG Y i(王仪), ZHENG Fei-neng(郑斐能). 几种微乳剂剂剂与相应其他剂型的药效对比研究 [J]. Chin J Pestic(农药), 2003, 42(4): 26-28
- [13] ANDERSON T, ABRIBAT B, BARKER P. New and Improved Techniques for Microemulsifying Modified Seed Oils and Pesticides [C] //Pesticide Formulations and Application Systems ASTM International 2003, 23: 3-14.
- [14] CHEN Fu-liang(陈福良). Studies on the Mechanism of Microemulsion Stability(农药微乳剂稳定性机理研究) [D]. Beijing(北京): China Agricultural University(中国农业大学), 2006.
- [15] NELSON, THOMAS D, DOUGLAS G. Granular Pest Bait US 6153181 [P]. 2000-11-28
- [16] KARD B, HAN E. Chemical Control of Three White Grub Species (Coleoptera: Scarabaeidae) Attacking Fraser Fir Christmas Trees in the Southern Appalachians [J]. J Entomological Science, 1987, 22(1): 84-89.
- [17] KOEHLER P, PATTERSON R. Suppression of German Cockroach (Orthoptera: Blattellidae) Populations with Cypermethrin and Two Chlorpyrifos Formulations [J]. J Economic Entomology, 1988, 81(3): 845-849
- [18] KOM NES C, OSBORNE D, RUSSELL A. Degradation of Pesticides in a Continuous-flow Two-phase Microemulsion Reactor [J]. Biotechnology Progress, 1994, 10(3): 340-343.
- [19] WANG Jun(王军), LIU Da-yong(刘大勇), XU Pei-yan(许培援). 农药微乳剂型的研究进展 [J]. Henan J Agric Sci(河南农业科学), 2005, (6): 9-14
- [20] TYAGIB, SOMACHARIN, VASUKIV, et al Evaluation of Three Formulations of a Chitin Synthesis Inhibitor (Fenoxycarb) against Mosquito Vectors [J]. Indian J Medical Research, 1987, 85(2): 161-167
- [21] NARAYANAN K, CHAUDHURI R, DEVISSETTY B, et al N-Akyl Pyrimidone Requirement for Stable Water-based Microemulsions [C] //Pesticide Formulations and Application Systems: 1993, 12: 85-104.
- [22] PENMAN D, CHAPMAN R, BOWEM H. Direct Toxicity and Repellent Activity of Pyrethroids against Tetranychus urticae (Acari: Tetranychidae) [J]. J Economic Entomology, 1986, 79(5): 1183-1187.
- [23] LANKFORD W, BUCKLEY G, DAVIES L. Uptake Studies of Microemulsified Deltamethrin using X-ray Analysis [C] //Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases 1990, 2: 571-576.
- [24] LANKFORD W, DAVIES L, DAWSON H. Effects of Surfactant and Solvent Concentration on the Toxicity of Cypermethrin Microemulsion Formulations to Blattella germanica [J]. Mededelingen van de Faculteit Landbouwetenschappen, Rijksuniversiteit Gent, 1991, 56: 821-825
- [25] REBMAN V, FIQUET L. Pyrethroid Microemulsions [C] //Pesticide Formulations and Application Systems ASTM International 1993, 13: 30-44.
- [26] YAPH, CHONG A, ADANAN C. et al Field Efficacy of a Pyrethroid Microemulsion as ULV Ground Aerosols against Three Urban Mosquito Species [J]. Tropical Biomedicine, 1996, 13(1): 59-63
- [27] BARCAY, STEPHEN J DOUGLAS G. Water Powder as a Synergist in Pest Baits US 5820855 [P]. 1998-10-13.
- [28] MURALI PANCHAPAGESA M. Process of Preparing Purified Azadirachtin in Powder Form from Neem Seed and Storage Stable Aqueous Composition Containing Azadirachtin US 6193974 [P]. 2001-02-27.
- [29] SKELTON P. Pesticide Microemulsion Concentrate Formulations Utilizing Fatty Acid Methyl Esters as Solvent Alternatives [C] //Pesticide Formulations and Application Systems ASTM International 1993, 13: 114-120.
- [30] SUTTON T, HUANG J. Evaluation of a Microemulsion Formulation of Fenarimol for the Control of Apple Scab Caused by Venturia inaequalis [J]. Plant Disease, 1989, 73(9): 716-

- 719.
- [31] JON, DOMINGO I, DONALD I et al Water-dilutable Microemulsion Concentrate and Pour on Formulations Thereof US 5968990 [P]. 1999-10-19.
- [32] NARAYANAN K, JON D, BEESTMAN G. Use of Carbodimides as Stabilizing Agents to Deliver water-labile Active Ingredients in Liquid Systems Including Aqueous Medium—Amiraz as a Case Study [C]// Pesticide Formulations and Delivery Systems ASTM International 2006 26 32-38
- [33] HENRICH RUDOLF H, DETLEV M. Selective Herbicidal Compositions in the Form of Concentrated Microemulsions US 5733847 [P]. 1998-03-01.
- [34] ROCHLING, HANS A, KONRAD. Concentrated Aqueous Microemulsions US 5227402 [P]. 1993-07-13.
- [35] TADROS T. Surfactants in Agrochemicals [M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1995 207-248
- [36] CHEN Fu-liang (陈福良), TIAN Hui-qin (田慧琴), WANG Yi (王仪), et al 农药微乳剂乳液稳定性研究 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学学报), 2005, 7(1): 63-68.
- [37] WU Xiu-hua (吴秀华), CHEN Wei-lin (陈蔚林), WANG Fei (王飞). 农药微乳液物理稳定性的探讨 [J]. Chemistry (化学通报), 1999, (3): 36-38.
- [38] CHEN Fu-liang (陈福良), WANG Yi (王仪), ZHENG Fei-neng (郑斐能), et al 5% 烯唑醇微乳剂的研制 [J]. Chin J Pestic (农药), 2001, 40(3): 12-13
- [39] CHEN Fu-liang (陈福良), WANG Yi (王仪), ZHENG Fei-neng (郑斐能). 微乳剂质量技术指标的确定及测定方法研究 [J]. Chin J Pestic (农药), 2004, 43(2): 67-69.

(Ed TANG J)

• 会议纪要 •

第 39 届国际食品法典农药残留委员会 (CCPR) 会议在京召开

2007 年 5 月 7 日, 第 39 届国际食品法典农药残留委员会 (CCPR) 会议在京召开。农业部范小建副部长、世界卫生组织驻华代表贝汉卫先生出席了开幕式并致辞。会议重点讨论了食品和饲料中农药最大残留限量 (MRLs) 的草案与建议草案、食品与饮料法典分类修订建议草案、农药残留分析方法目录修订建议草案、农药残留分析方法以及制定 MRLs 优先考虑的农药名单等内容。

本次会议是我国担任 CCPR 主持国后首次组织该委员会会议, 由农业部农药检定所具体承办。来自 50 多个国家和地区的 200 多名代表参加了会议。联合国粮农组织及世界卫生组织官员、阿根廷驻华大使、摩洛哥驻华大使、格鲁吉亚卫生部副部长、国家工商总局副局长刘凡、国家食品药品监督管理局副局长惠鲁生、国家标准委副主任张健伟及外交部、科技部、商务部、卫生部、国家质量监督检验检疫总局、国家环境保护总局等相关部委的领导出席了开幕式。中国代表团由来自农业部、卫生部、商务部、国家质检总局、国家食品药品监督管理局等部门的代表组成。会议的召开对于推进我国

农产品农药残留标准建设、促进农产品质量安全工作、保障老百姓饮食健康具有一定的促进作用, 同时对保障我国农产品进出口具有推动作用。

国际食品法典委员会 (CAC) 是负责实施联合国粮农组织 (FAO) 和世界卫生组织 (WHO) 联合食品标准计划的政府间国际组织, 被世界贸易组织 (WTO) 确认为 3 个农产品及食品国际标准化机构之一, 食品法典标准被认可为国际农产品及食品贸易仲裁的依据。CCPR 是 CAC 下属的 10 个综合主题委员会之一, 也是 CAC 重点关注的委员会, 其制定的农药残留限量标准几乎涉及所有的种植、养殖农产品及其加工制品。我国于 2006 年申请成为 CCPR 主持国, 秘书处设在农业部农药检定所内。担任 CCPR 主持国对于进一步提高我国在国际食品法典农药残留限量制定中的参与度, 实现在国际规则制定中由被动执行到主动制定的角色变化, 推进我国农业标准化建设, 保障农产品安全等都将起到积极作用。

(潘灿平)