

我国农药剂型加工的应用研究概况

冯建国 张小军 于迟 陈维韬 蔡梦玲 吴学民*

(中国农业大学 理学院,北京 100193)

摘要 综述了绿色环保农药剂型和助剂、农药制剂稳定性研究方法和手段以及农药剂型加工专业 and 人才的发展现状,在此基础上对我国农药剂型加工行业的发展进行了展望。结果表明:悬浮剂、水乳剂、微胶囊剂、种衣剂等水性剂型的推广以及聚羧酸盐类分散剂、绿色溶剂、有机硅等助剂的使用都极大地促进了我国农药剂型加工行业的发展;激光粒度仪、流动电位仪、流变仪等先进仪器的出现使农药剂型加工理论研究不断深入,正朝着微观、量化、精准的方向发展;农药产品需求量和性能要求的提高使得国内农药剂型加工专业的发展和人才的培养越来越受到各高等院校、科研院所以及农药企业的重视。随着能源的日渐枯竭以及人们环保意识的增强,农药剂型加工将会对农药工业可持续发展、生态环境保护以及建设节约型社会起到不可估量的重要作用,具有广阔的发展前景。

关键词 农药; 剂型加工; 微胶囊剂; 种衣剂; 绿色溶剂

中图分类号 S 482.92

文章编号 1007-4333(2013)02-0220-07

文献标志码 A

General situation of applied studies on pesticide formulations processing in China

FENG Jian-guo, ZHANG Xiao-jun, YU Chi, CHEN Wei-tao, CAI Meng-ling, WU Xue-min*

(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract The current development situations of the pesticide formulations processing industry in China are briefly introduced, including the green pesticide formulations and additives, the research methods and means of the stability of pesticide formulations, the professional and personnel in pesticide formulations processing, as well as the prospect of pesticide formulations processing industry in China. It was found that the promotion of water-based formulations including suspension concentrate, emulsion in water, microcapsules, seed coating, as well as the use of adjuvants such as poly-carboxylate dispersants, green solvent, organosilicon, made significant contributions to the development of pesticide formulation processing industry in China. The theoretical research of pesticide formulation processing becomes more deeply along with the appearance of advanced instruments such as laser Mastersizer, potential instrument, rheometer, and so on, which develops towards to the microscopic, quantitative and accurate directions. Lots of universities, research institutes, as well as pesticide enterprises paid more attention on the development of pesticide formulation processing profession and training of professionals because of the demand for improvement of pesticide products and the requirements for usability. In the future, due to the energy exhaustion and the strengthening of people's environmental protection consciousness, pesticide formulation processing will play a more important role in the sustainable development of pesticide industry, the ecological environment protection, as well as the construction of economical society, which has broad prospects for development.

Key words pesticide; formulations processing; microcapsules; seed coating; green solvent

收稿日期: 2012-06-10

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划(2011BAE06A06-10)

第一作者: 冯建国, 博士研究生, E-mail: fengjianguo2003@163.com

通讯作者: 吴学民, 教授, 博士生导师, 主要从事农药剂型及使用技术研究, E-mail: wuxuemin@cau.edu.cn

农药剂型加工是指在农药原药中加入适当辅助剂,赋予其一定使用形态,以提高有效成分分散度,优化生物活性,便于使用。农药剂型加工为农药的商品化生产和大面积推广应用提供了有效途径,是农药工业的关键组成部分,也是农药学研究的重要方向^[1-2]。在农药剂型加工的最初阶段,加工工艺和生产设备简陋,剂型种类单一,助剂性能较差,使用效率和效果均不好。近年来,随着物理化学、表面活性化学等相关学科的发展,农药剂型加工行业的发展十分迅速,已能够适应化学防治的不同需要,主要表现在以下几个方面^[3-4]:1)农药新剂型的多样化,且各具特点;2)高性能农药助剂的研发和推广使用;3)先进加工工艺、生产设备、包装设备和材料的引进;4)农药制剂产品质量控制更加严格;5)农药制剂稳定性研究手段和方法的完善;6)农药剂型加工专业及其人才受到重视。深入了解和认识农药剂型加工的作用以及目前在我国的发展现状,对于促进我国农药的行业的发展具有重要意义。本研究拟从绿色环保农药剂型和助剂、农药制剂稳定性研究方法和手段以及农药剂型加工专业发展和人才培养现状等几个方面进行综述,以期为我国植保工作提供一定的参考。

1 绿色环保农药剂型的发展

传统农药剂型乳油需要大量使用二甲苯等有机溶剂,既污染环境,又浪费石化资源;粉剂和可湿性粉剂等虽然不使用有机溶剂,但是其生产和使用中出现粉尘,对施药者安全性低,造成环境污染,尤其高活性的除草剂,还容易对作物产生药害。同时,传统农药剂型持效期较短,需增大施药量和施药频率,这不仅提高了生产成本,而且使农产品中农药残留量增加;此外,频繁施药容易导致有害生物产生抗药性,缩短农药的使用寿命。随着农药加工行业的发展和人们环保意识的增强,研究和开发“水性、粒状、缓释”剂型已经成为农药加工领域的研究热点,陆续出现了高效安全、经济方便、环境友好农药新剂型^[5-7]。

1.1 剂型水性化

悬浮剂(Suspension Concentrate, SC)、水乳剂(Emulsion in Water, EW)等以水为介质,具有减少有机溶剂使用,对人畜相对安全,环境污染少,减轻药害等优点,也是农药无公害化的有效途径^[8]。据统计,2009年在全球安全的农药新剂型中涉及到悬浮剂的活性成分多达350个,远远多于其他新剂型,

我国悬浮剂已登记农药活性成分近270个,国外农化公司在我国登记的农药活性成分也有70多个^[10]。目前,一些国外农化公司开发的非常有特点且进入中国市场得到广泛认可和使用的农药活性成分,其剂型多以悬浮剂为主,如:200 g/L 氯虫苯甲酰胺 SC、250 g/L 嘧菌酯 SC、480 g/L 多杀霉素 SC、240 g/L 螺螨酯 SC等^[9]。我国水乳剂的发展也很迅猛,截止2008年在我国登记的水乳剂品种已达到395个(包括国外公司76个),如20%氰戊菊酯水乳剂、60%丁草胺水乳剂、40%乙草胺水乳剂、20%杀螟硫磷水乳剂、5%高效氰戊菊酯水乳剂等产品更是受到了广大农户的欢迎^[11]。

1.2 固体制剂再受青睐

20世纪80年代以前,粉剂、可湿性粉剂、粒剂、片剂等是主要的固体制剂,但由于粉尘漂移、药效低、人畜中毒事故频发等诸多问题,固体制剂的用量大大降低^[12]。近年来,出现的水分散粒剂、泡腾片剂等新剂型,由于具有无粉尘污染,加工使用安全;易包装、运输;流动性好、使用方便、药效稳定;入水后分散均匀,悬浮率高等诸多优点,越来越受到人们的青睐^[13]。农药水分散粒剂在我国起步较晚,但是发展非常迅速,国内开发了包括5%甲维盐、10%苯醚甲环唑、40%烯酰吗啉、70%吡虫啉、75%代森锰锌、80%戊唑醇、80%特丁净、80%敌草隆、97%乙酰甲胺磷等多个水分散粒剂产品^[14]。

1.3 缓释技术成研究热点

农药微胶囊剂(Microcapsules, MC)是以高分子材料作为囊壁,通过物理、化学或物理化学方法,将作为囊心的农药(固体、液体或气体)包裹起来,形成具有一定包覆强度、能控制原药释放的半透膜微型胶囊,是一项重要的农药缓释技术。与其他剂型相比,具有独特的优点:1)控制微胶囊中活性成分释放;2)提高稳定性,保护囊心活性成分免受环境影响;3)降低活性成分挥发性,屏蔽气味^[15-16]。近年来,农药微囊化技术得到了国内科研工作者的关注^[17-20],中国农业大学吴学民教授团队联合江西天人生态股份有限公司采用原位聚合法成功开发了1%噻虫啉微胶囊粉剂、2%噻虫啉微胶囊悬浮剂,并在我国多个省份开展了一系列防治试验,取得了令人欣喜的防治效果。

1.4 种子包衣化

种衣剂(Seed Coating Formulation)通常由农药原药(杀虫剂、杀菌剂等)、微肥、生长调节剂和成

膜剂、缓释剂等配套助剂经特定工艺加工制成,可直接或经稀释后包覆于种子表面,形成具有一定强度和通透性保护层膜的农药新制剂。种衣剂作为一种具有独特功效的种子处理技术,是实现作物良种标准化、播种精量化以及农业生产增收节支的重要途径,其显著的防效和环保意义已被人们广泛认可^[21]。截止到2005年底,国内登记的种衣剂产品已达到299种,主要品种为克百威、福美双、多菌灵、萎锈灵等杀菌剂,多应用于玉米、小麦、大豆、花生等作物^[22-23]。

2 高性能农药助剂的推广使用

农药助剂是农药剂型加工和应用中使用的除农药有效成分以外的其他辅助物的总称,主要有配方助剂和喷雾助剂两大类^[24]。农药助剂作为农药制剂的重要组成部分,是农药剂型加工的关键,具有以下功能^[25]:1)有利于有效成分的分散(如分散剂、乳化剂、溶剂、填料等);2)有助于处理对象接触和吸收农药(如润湿剂、渗透剂和展着剂等);3)有助于发挥药效、延长和增强药效(如稳定剂和增效剂等);4)增进安全和方便(如防漂移剂、消泡剂等)。我国早期

使用的农药助剂品种单一,质量参差不齐,且应用效果欠佳^[26]。近年来,随着化工行业的发展和人们对农药剂型加工的重视,国内涌现出北京广源益农化学有限责任公司、南京捷润科技有限公司、江苏钟山化工有限公司、南京太化化工有限公司、河北邢台蓝天助剂厂等多家研究和开发农药助剂的厂家,推出了多款高效、低毒的高性能农药助剂,部分产品的应用性能甚至优于阿克苏(荷兰)、亨斯迈(美国)、巴斯夫(德国)、罗地亚(法国)、迈图(美国)等国外助剂公司的产品,有力推动了我国农药剂型加工行业的发展^[27-28]。

2.1 表面活性剂类农药助剂

全球每年的表面活性剂产量将近1300万t,其中农用市场使用的表面活性剂约23万t。而润湿剂、分散剂、乳化剂等表面活性剂是农药助剂中最重要的部分,其质量和性能的好坏直接关系到农药制剂的贮存稳定性和使用效果。近年来,表面活性剂科学的发展使得润湿剂、分散剂、乳化剂等农药助剂在国内发展迅猛,不仅种类和产量大幅增加,而且产品质量和应用性能也赶超国外公司的同类产品^[29],其中最具有代表性的是聚羧酸盐分散剂^[30]。

表1 国内外聚羧酸盐分散剂主要生产厂商及产品

Table 1 The mainly manufacturers and products for polycarboxylate salt dispersants at home and abroad

助剂名称 Agent name	生产厂商 Manufacturers	助剂名称 Agent name	生产厂商 Manufacturers
550S	Imperial Chemical Industries, UK	GY-D Series	北京广源益农化学有限责任公司 Beijing Grand AgroChem Co., Ltd
CH7000, YUS-WG5	Takemoto Oil Corporation, Japan	SP-2700, SP-2800	江苏擎宇化工科技有限公司 Jiangsu SinvoChem S&D Co., Ltd
Sokalan CP 5, PA 15	Basf, Germany	DISPER AT Series	无锡科力欧化学品有限公司 Wuxi Korio Chemical Co., Ltd
ATLOX 500S, 100L, 4913	Croda, UK	Dispersants Red	南京若恩贸易有限责任公司 Nanjing Nuoen Trade Co., Ltd
TERSPERSE 2700	Huntsman, USA	D-1001, 1003, 1005	北京汉莫克化学技术有限公司 Beijing HammerChem Tech. Co., Ltd
T36	Rhodia, France		

2.2 环保型绿色溶剂

近年来,乳油在农药制剂市场的比例有所下降,但仍占据着40%左右。乳油中二甲苯等芳烃类溶剂和甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等极性较大的传统溶剂不仅污染环境,而且还会威胁人类身体

健康^[31-33]。随着石油资源的日趋枯竭和人们环保意识的不断增强,寻找低毒环保溶剂来代替目前乳油中大量使用的传统溶剂,对于减少能源浪费和环境污染具有重大意义^[34]。目前,具有一定发展前景的环保型农药溶剂包括以下几大类:1)矿物油类溶剂,

主要是从石油中提取的一些芳烃类和烷烃类的物质,如高闪点和分子量大的 C₉ 和 C₁₀ 烷基苯类溶剂;2)植物源溶剂,主要是从植物中提取的天然产物及其改性物,如可再生的长链脂肪酸和脂肪酸甘油

酯,甲酯化大豆油、蓖麻油以及松脂基植物油,此外还有植物精油和桉叶油等;3)人工合成类溶剂,此类溶剂主要通过人工合成的方法获得,如吡咯烷酮,丁内酯、二甲酯、乙酸仲丁酯类化合物以及烷基酰胺类

表2 国内外环保型溶剂的主要生产厂商及产品

Table 2 The mainly manufacturers and products for environmentally friendly solvents at home and abroad

助剂名称 Agent name	生产厂商 Manufacturers	助剂名称 Agent name	生产厂商 Manufacturers
松脂油 ND-60 Turpentine oil ND-60	深圳诺普信农化股份有限公司 Shenzhen Noposition AgroChem. Co., Ltd	Rhodiasolv、ADMA810、 RPDE、GREEN 25	Rhodia, France
乙酸仲丁酯 Sec-butyl acetate	湖南中创化工股份有限公司 Hunan Zhongchuang Chemical Co., Ltd	Solvesso 100、150、200	Exxon Mobil, USA
S-100、S-150、S-200	江苏华伦化工有限公司 Jiangsu Hualun ChemIndustry Co., Ltd	DBE	Dupont, USA

化合物。

2.3 有机硅喷雾助剂

药液在靶标体和作物叶片上的沉积、展着以及渗透的好坏直接影响农药制剂的使用效果^[35],近年来,在国内迅速发展起来的有机硅表面活性剂具有

很强的表面活性和良好的展着性,在农药制剂产品使用中添加适当的有机硅助剂后,可使表面张力降到 20 mN/m 以下,其界面性质、雾化效果、湿润粘附性以及植物叶面吸收性能均有明显提高,这是常规表面活性剂所无法比拟的。

表3 国内外农用有机硅助剂的主要生产厂商及产品

Table 3 The mainly manufacturers and products for agricultural organosilicone additive

助剂名称 Agent name	生产厂商 Manufacturers	助剂名称 Agent name	生产厂商 Manufacturers
BD-3077	杭州包尔德有机硅有限公司 Hangzhou Bald Silicone Co., Ltd	Silwet L-77、408、625	Momentive, USA
Agro810、818	广州多力多化学有限公司 Guangzhou Toreto Chemical Co., Ltd	S-309	Dow Corning, USA
XHG-408	浙江新安化工集团股份有限公司 Zhejiang Xinan ChemIndustrial Co., Ltd	B-240	Degussa, USA
Fairiand2408、2618	九江菲蓝高新材料有限公司 Jiujiang Fairland New Material Co., Ltd		

3 农药制剂理论研究与辅助手段的完善

最初,国内对农药剂型加工过程中各项技术指标的表征手段多采用目测、显微测微尺、秒表、pH 试纸等较落后的方法,试验效率低,且结果不准确^[36]。随着物理化学、胶体与界面化学、纳米科学

等的发展以及激光粒度仪、流动电位仪、电子扫描与衍射显微镜、X 射线衍射仪、TURBISCAN LAB 稳定仪、流变仪等先进仪器的出现,农药剂型加工的理论研究也在不断深入,正朝着微观、量化和精准的方向发展^[37-41]。

在农药悬浮剂稳定性研究中,通过引入固/液吸

附理论和静电稳定理论以及对悬浮剂流变学的研究,可以有效指导助剂品种和用量的选择,理论预测样品贮存稳定性的好坏,使人们有的放矢地进行悬浮剂配方的研制^[42-44]。徐妍等^[45]利用傅里叶红外光谱和傅里叶拉曼光谱对超分散剂在莠去津表面的吸附行为进行了光谱学表征,结果表明:氢键是超分散剂分子与莠去津表面结合的主要作用力,是分散剂分子在莠去津表面吸附的重要推动力。庄占兴等^[46]采用 Zeta 电位仪研究萘磺酸甲醛缩合物(NNO)分散剂在氟铃脲颗粒表面的 Zeta 电位时发现 NNO 在氟铃脲表面的 Zeta 电位随 NNO 相对分子质量增加而增大,NNO 在氟铃脲颗粒表面吸附后具有静电排斥作用,可以较好地维持氟铃脲悬浮剂的分散稳定性。陈甜甜等^[47]研究了 Mg-Al 型混合金属氢氧化物(MMH)质量分数(ω)、温度和无机电解质对除虫脲水悬浮剂流变性的影响,并采用 Herschel-Buckley 模型对流变曲线进行拟合。实验结果表明:稠度指数及屈服值均随 ω 增大而增大, ω 越大,体系假塑性越明显,且当 ω 达到一定值后体系产生正触变性;温度升高,稠度指数及屈服值增大,但不影响体系剪切变稀的假塑性特征和正触变性;不同浓度的电解质对体系稠度指数及屈服值的影响程度不同,对于相同浓度的 NaCl 和 CaCl₂, CaCl₂ 对体系的影响更为显著,但电解质的加入不改变体系剪切变稀的假塑性特征及正触变性。

TURBISCAN LAB 是法国 Formulacion 公司采用穿透力极强的近红外脉冲光源研究液体分散体系稳定性的专用仪器,能快速、准确分析乳状液、悬浮液等体系的乳化、絮凝、沉淀、分相等现象,定量分析上述现象所发生的速率以及粒子的平均粒径、浓度等特性,可以为水乳剂物理稳定性评价和配方优化提供可靠的依据。刘迎等^[48]通过稳定性分析仪扫描和粒径测试研究了 4 种乳化方法制备质量分数为 30% 的毒死蜱·噻嗪酮水乳剂的稳定性。结果发现:溶剂用量 12% (质量分数) 时,乳化剂加入油相时水乳剂粒径较小,扫描后 1# 和 3# 轻微沉降,2# 和 4# 沉降明显,稳定性指数表明 1# 最稳定。郭勇飞等^[49]通过 4.5% (质量分数) 高效氯氰菊酯水乳剂配方的研制,证明了来自 TURBISCAN LAB 分散稳定性分析仪的稳定性参数(SI)可以作为水乳剂稳定性判定的量化指标,其结果与传统热贮稳定性和冻融稳定性试验结果一致,SI < 4.0 时 4.5% (质量分数) 高效氯氰菊酯水乳剂具有稳定性。张强

等^[50]利用 TURBISCAN LAB 稳定性分析仪研究了农药 WDG (水分散粒剂) 悬浮液体系的稳定性。将自制苯乙烯磺酸/丙烯酸共聚物钠盐分散剂应用于 75% (质量分数) 的苯磺隆 WDG 配方中,通过测量苯磺隆 WDG 悬浮液的透射光和背散射光强度随时间的变化,可原位描述农药 WDG 悬浮液的动态沉降过程,反映农药 WDG 悬浮体系的稳定性。实验发现:当分散剂用量为 6% (质量分数),重均分子量为 12 000 时,体系的悬浮稳定性较好。通过研究不同分子量及不同含量苯乙烯磺酸/丙烯酸共聚物钠盐分散剂的 WDG 悬浮液沉淀层厚度、颗粒沉降速率、悬浮体系颗粒粒径大小和粒径增大速率,有助于分析体系的不稳定性发生的机理,可方便有效地筛选剂型配方中的助剂及优化农药 WDG 的配方。

4 农药剂型加工专业发展及人才培养

农药剂型加工作为农药学的一个重要分支,是农药新品种开发与商品化的重要桥梁,近年来,由于对农药产品需求量和使用性能要求的不断提高,使得农药剂型加工专业的发展和人才的培养越来越受到国内各高等院校、科研院所以及农药企业的重视。

中国农业大学农药加工与制剂实验室多年来一直开展农药制剂与助剂使用技术的研究的工作,紧跟国际农化市场发展,成为阿克苏、罗地亚、亨斯迈等国外主要助剂公司在中国的重要合作伙伴,从事高性能环保农药助剂的推广使用,与国内外多家农药企业建立了良好的技术合作关系,不仅在制剂新产品研发方面成绩突出,而且在农药悬浮剂稳定性理论研究方面取得了可喜的成果,利用红外光谱法、X 射线光电子能谱分析(XPS 衍射)、扫描电子显微镜等从微观研究了分散剂在农药颗粒界面的吸附,为悬浮剂配方的研制提供了充分的实验支持和理论指导^[51-52]。中国农业科学院植物保护研究所农药剂型与分析课题组长期进行农药新剂型以及功能性表面活性剂的研发,在农药微乳化形成的动力学和热力学机制与贮存稳定性关系方面做了大量工作,同时开展了不同农药剂型再次分散体系的性能以及不同使用技术对生物效果的影响,探索静电喷雾等提高农药利用率、减少药液流失的有效途径^[53-54]。

浙江大学农药与环境毒理研究所长期开展农药制剂配方及加工工艺的研究,并实现了产学研的良好转化,已开发的剂型主要涉及水乳剂、微乳剂、悬浮剂、悬乳剂、水分散粒剂、可分散片剂、水剂、超低

容量液剂等多种环保型剂型^[55-56]。山东农业大学植物保护学院农药加工与应用技术实验室利用物理化学与胶体化学原理研究水基化农药新剂型的加工技术及其稳定性原理,开发了多个缓释农药新品种和农药专用助剂品种,部分缓释农药品种已经产业化生产^[57-58]。此外,沈阳化工研究院、安徽省国家农药剂型工程技术中心、联合国南通剂型开发中心、深圳诺普信农化股份有限公司、青岛海利尔药业有限公司等科研院所和大型制剂企业也在农药新剂型、制剂、助剂新产品的开发和推广以及农药剂型加工人才培养等方面做出了卓越贡献^[59-60]。

5 结束语

进入 21 世纪,世界人口持续增长与粮食短缺之间矛盾的突显,随着能源的日渐枯竭,人们对环境保护越来越关注,乳油和可湿性粉剂等传统农药剂型的应用将受到限制,而农药新品种研究开发周期长、投资大、风险高以及筛选成功率低,使得农药新品种的开发困难重重。因此,研究和开发水性化、省力化、精细化、多功能和缓释型的农药剂型,赋予农药制剂新的功能和特性,提高其环境相容性已迫在眉睫,通过农药剂型加工来最大限度地发挥农药的效能,扩大应用范围,减少用药量,降低防治成本,对于农药工业可持续发展、生态环境保护以及建设节约型社会都有着积极的意义。

参 考 文 献

[1] 刘步林,吕盘根,邵维忠,等. 农药剂型加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998:1-15

[2] 黄金友. 中国农药剂型及表面活性剂的发展趋势[J]. 精细化工中间体,2003,33(1):11-13

[3] 沈晋良,周明国,胡美英,等. 农药加工与管理[M]. 北京:中国农业出版社,2001:2-10

[4] 徐妍,孙宝利,战瑞,等. 浅谈农药剂型的新进展[J]. 现代农药,2008,7(3):10-13

[5] 王彦华,王鸣华,张久双. 农药剂型发展概况[J]. 农药,2007,46(5):300-304

[6] Sushil K K. Pesticide Formulation Design[M]. Vienna: United Nations Industrial Development Organization Vienna, 1998: 62-66

[7] 张梅凤,范金勇. 水基性农药制剂及其加工技术[J]. 山东农药信息,2008(4):25-27

[8] 冯建国,路福绥,张青华. 农药水悬浮剂的开发应用[J]. 今日农药,1999(1):13-16

[9] 华乃震. 农药水悬浮剂的进展、前景和加工技术[J]. 现代农药,

2007,6(1):1-7

[10] 农业部农药检定所. 农药电子手册[DB/OL]. (2011-07-01)[2012-06-10]. <http://www.ny100.cn>.

[11] 张登科,魏方林,朱国念,等. 我国农药水乳剂的发展现状及稳定机理研究[J]. 现代农药,2007,6(5):1-4

[12] Knowles D A. Trends in Pesticide Formulations [M]. London: PJB publications Ltd,2001:80-95

[13] 谢毅,吴学民. 农药水分散粒剂造粒方法研究[J]. 农药科学与管理,2006,25(10):37-40

[14] 华乃震. 农药水分散粒剂的开发和进展[J]. 现代农药,2006,5(2):232-237

[15] 冷阳,仲苏林,吴建兰,等. 农药微囊剂型的开发与现状[J]. 农药科学与管理,2003,24(3):34-37

[16] Jian H L, Zhu L W, Zhang W M, et al. Galactomannan (from *Gleditsia sinensis* Lam) and xanthan gum matrix tablets for controlled delivery of theophylline: In vitro drug release and swelling behavior [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (3): 2176-2182

[17] 赵德,刘峰,慕卫,等. 毒死蜱微囊悬浮剂的制备及微囊化条件的优化[J]. 农药学报,2006,8(1):77-82

[18] 赵德,韩志任,杜有辰,等. 毒死蜱微胶囊化及释放性能表征[J]. 中国农业科学,2007,40(12):2753-2758

[19] 陈金红,李学锋,詹福康. 氟虫腈微囊剂农药的制备[J]. 农药学报,2005,7(2):189-192

[20] Zhu L, Wang Z H, Zhang S T, et al. Fast microencapsulation of chlorpyrifos and bioassay [J]. J Pestic Sci, 2010, 35(3): 339-343

[21] 冯建国. 浅谈种衣剂的研究现状[J]. 世界农药,2010,32(1):48-52

[22] 刘鹏飞,刘西莉,慕康国. 用作悬浮种衣剂增稠剂的膨润土筛选及效果研究[J]. 农药学报,2000,2(3):62-67

[23] 熊远福,文祝友,江巨鳌,等. 农作物种衣剂研究进展[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2004,30(2):187-192

[24] 邵维忠,王早骧,缪鑫才,等. 农药助剂[M]. 3版. 北京:化学工业出版社,2002:1-15

[26] 沈娟,黄啟良,折东梅,等. 农药用表面活性剂的研究进展[J]. 农药,2007,46(12):806-809

[25] 凌世海. 农药助剂工业现状和发展趋势[J]. 安徽化工,2007,33(1):2-7

[27] 张国生,郑瑞琴. 乳化剂在农药领域中的应用[J]. 精细与专用化学品 2003(14):3-5

[28] 吴亦光,周莉. PEP 嵌段共聚醚非离子表面活性剂研究[J]. 功能高分子学报,1997,10(4):564-570

[29] 陈铭录,黄树华,王家保. 我国农药用非离子型表面活性剂现状和发展探讨[J]. 现代农药,2008,7(1):6-8

[30] 徐妍,张政,盛琦,等. 高性能表面活性剂在农药悬浮剂中的应用[J]. 农药,2007,46(6):374-378

[31] 马立利,吴厚斌,刘丰茂. 农药助剂及其危害与管理[J]. 农药,2008,47(9):637-640

[32] 任晓东,吴厚斌,王以燕. 台湾地区农药产品中有机溶剂的管理[J]. 农药科学与管理,2007,28(3):48-49

[33] 刘跃群,李艳芳,郭天娥,等. 生物柴油作为精喹禾灵乳油中二

- 甲苯替代溶剂的应用初探[J]. 农药学学报, 2009, 11(1): 131-136
- [34] 华乃震. 农药剂型中非安全添加物的问题和对策[J]. 现代农药, 2009, 8(4): 3-10
- [35] 邓巍, 丁为民, 何雄奎. 变量喷施技术及其雾化特性评价方法综述[J]. 中国农业大学学报, 2009, 14(3): 94-102
- [36] 潘立刚, 陶岭梅, 张兴. 农药悬浮剂研究进展[J]. 植物保护, 2005, 31(2): 17-20
- [37] 黄敏良, 李凤敏, 袁会珠, 等. 颗粒粒径和粒谱对悬浮剂贮存物理稳定性影响研究[J]. 农药学学报, 2001, 3(2): 77-80
- [38] Liang Y C, Nidal H, Paul L, et al. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 134-135: 151-166
- [39] 秦友山, 李汉承, 高楠. Zeta 电位法探索聚羧酸盐分散剂在农药水分散剂中的最佳用量[J]. 现代农药, 2008, 7(6): 10-12
- [40] Zhang X G, Liu J X. Effect of Arabic Gum and Xanthan Gum on the Stability of Pesticide in Water Emulsion[J]. *J Agric Food Chem* 2011, 59(4), 1308-1315
- [41] 张晓光, 刘洁翔, 王海英, 等. 阿维菌素水乳剂的稳定性[J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 617-625
- [42] 卜小莉, 黄敏良, 王国平, 等. 触变性及其在农药悬浮体系中的应用前景[J]. 农药, 2006, 45(4): 231-236
- [43] 庄占兴, 路福绥, 陈甜甜. 聚合物分散剂对氟铃脲水悬浮剂流变性质的影响[J]. 应用化学, 2010, 27(4): 470-473
- [44] 冯建国, 路福绥, 李明, 等. 悬浮液的稳定性与农药水悬浮剂研究开发现状[J]. 农药研究与应用, 2009, 13(3): 12-19
- [45] 徐妍, 马超, 贾然, 等. 超分散剂在莠去津颗粒表面吸附的红外和拉曼光谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 640-643
- [46] 庄占兴, 路福绥, 刘月, 等. 萘磺酸甲醛缩合物分散剂在氟铃脲颗粒表面的吸附性能研究[J]. 农药学学报, 2008, 10(4): 477-482
- [47] 陈甜甜, 路福绥, 李现伟, 等. Mg-Al MMH 对除虫脲水悬浮剂流变性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(10): 2036-2041
- [48] 刘迎, 魏方林, 王阳阳, 等. 不同乳化方法对 30% 毒死蜱·噻嗪酮水乳剂稳定性的影响[J]. 农药, 2011, 50(10): 726-729
- [49] 郭勇飞, 尹明明, 陈福良. 光散射技术在 4.5% 高效氯氰菊酯水乳剂物理稳定性研究中的应用[J]. 农药学学报, 2010, 12(1): 79-84
- [50] 张强, 陈颖, 付文静, 等. TURBISCAN LAB 稳定性分析仪研究农药 WDG 悬浮液稳定性[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(14): 843-846
- [51] 徐妍, 吴国林, 吴学民, 等. 梨小食心虫性信息素微囊化及释放特性[J]. 农药学学报, 2009, 11(1): 65-71
- [52] 徐妍, 孙宝利, 马超, 等. 双梳型共聚物在莠去津颗粒表面吸附的 X 射线光电子能谱分析[J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1437-1441
- [53] 陈丹, 黄敏良, 吕和平, 等. 拟三元相图在农药水乳剂配方筛选中的应用研究[J]. 现代农药, 2008, 7(4): 25-28
- [54] 郭勇飞, 尹明明, 陈福良. 乳化剂对 4.5% 高效氯氰菊酯水乳剂物理稳定性的影响[J]. 农药学学报, 2011, 13(1): 71-78
- [55] 程敬丽, 朱金文, 魏方林, 等. 机械能与界面张力在农药水乳剂制备中的作用机理研究[J]. 农药学学报, 2004, 6(2): 62-67
- [56] 伍翔, 魏方林, 魏晓林, 等. 震荡制乳的可行性及 NaCl 影响水乳剂体系稳定性[J]. 农药, 2006, 45(7): 452-455
- [57] 冯建国, 路福绥, 陈甜甜, 等. 聚合物分散剂对氟虫脲水悬浮剂分散稳定性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(7): 1386-1390
- [58] 刘彦良, 慕卫, 刘峰, 等. 分散、乳化条件及成囊工艺对二甲戊灵微胶囊形成状态的影响[J]. 农药学学报, 2006, 8(2): 152-156
- [59] 冷阳, 仲苏林, 吴建兰, 等. 高浓度农药水悬浮体系中分子长大现象的抑制和多层静电屏蔽系统的研究开发及应用[J]. 世界农药, 2005, 27(5): 32-34
- [60] 林雨佳, 赵军, 华乃震, 等. 拟除虫菊酯水乳剂的研发和生产[J]. 农药, 2009, 48(9): 633-636

责任编辑: 刘迎春