

绿色表面活性剂在农药加工中的应用

高楠, 张春华, 张宗俭

(中化化工科技研究总院, 北京 100083)

[摘要] 对绿色表面活性剂在农药加工中的应用进行了简要介绍, 对应用脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)、 α -烯基磺酸盐(AOS)、烷基糖苷(APG)的农药制剂进行了开发, 并与传统表面活性剂进行比较, 提出此类表面活性剂在农药加工中的应用对于环境保护具有重要意义。

[关键词] 绿色表面活性剂; 农药加工; 环境保护

[中图分类号] TP393 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2009)04-0036-03

1 前言

表面活性剂在用量较低时即能显著降低溶液的表面张力, 在临界聚集浓度以上可以自发组装形成各种类型的分子有序聚集体, 从而在各种重要过程, 如润湿、铺展、起泡、乳化、增溶、分散、洗涤中发挥重要作用^[1]。表面活性剂在工业生产和人们的日常生活中扮演着极其重要的角色^[2], 截至2005年, 全球表面活性剂的使用量已经超过 $1\ 250 \times 10^4\ \text{t}$ ^[3]。近年来, 随着人们环保意识的增强, 对表面活性剂的开发和应用提出了更高的要求, 绿色表面活性剂的制备和应用已成为研究的热点^[4]。

如常规表面活性剂一样, 根据亲水基团的荷电性质, 绿色表面活性剂也可分为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型^[3]。由于具有两亲分子的典型结构, 绿色表面活性剂具有常规表面活性剂的所有特点; 但与常规表面活性剂不同的是, 该类表面活性剂大多来源于天然原料, 因此具有较低的生物毒性、良好的环境相容性和较快的生物降解速率。目前, 农药中应用较多的绿色表面活性剂主要可分为以下几类: 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)、脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐

(AEC)、 α -烯基磺酸盐(AOS)、烷基糖苷(APG)^[5]等。

农药水基制剂的开发符合国际农药制剂发展的趋势, 具有明显的经济效益和社会效益, 已经引起了人们越来越多的关注^[6,7]。水基制剂的开发离不开表面活性剂的应用。在水乳剂中, 表面活性剂的加入量一般在6%~8%左右; 而在微乳剂中, 表面活性剂的添加量更高, 一般在15%~20%左右。一方面, 大量的表面活性剂的应用给生态环境带来潜在的危害, 如传统农药剂型中常用的烷基酚聚氧乙烯醚(NP)^[8]系列表面活性剂的生物降解率仅为0%~9%, 且降解产物烷基酚毒性更大^[9,10], 连续使用会造成土壤的累积性污染, 影响土壤酸碱性, 导致肥效下降; 应用烷基苯磺酸钠(LAS)的农药制剂被雨水冲刷后会造成河流或灌溉沟渠的泡沫泛滥^[11]; 含有磷酸盐的农药制剂则会造成河流湖泊水质的“富营养化”^[12]。另一方面, 这些表面活性剂的生产往往需要大量的合成化学品, 生产过程中产生较多的副产物, 对环境造成危害^[11]。

选择适当的绿色表面活性剂代替传统表面活性剂作为农药乳化剂和增效剂, 能规避使用残留带来的污染问题, 有利于环境保护。近年来, 国内外研究

[收稿日期] 2008-11-14

[基金项目] “十一五”科技支撑计划课题“农药专用助剂的开发及应用”(2006BAE01A07)

[作者简介] 高楠(1980-), 男, 北京市人, 博士, 主要研究方向为表面活性剂的合成和性质以及农药水基助剂的开发;

E-mail: gn513@126.com

者致力于研究环境友好的表面活性剂^[13]在农药制剂加工中的应用^[14],如烷基糖苷(APG)在水包油水乳剂加工中的应用;由脂肪醇聚氧乙烯醚改性的脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐^[15]在多种农药乳液体系中的应用。

笔者广泛借鉴其他各组的研究结果,成功地开发了一系列以绿色表面活性剂为乳化剂的农药制剂,拓宽了其在农药制剂中的应用,为保护环境,提高制剂药效提供了技术指导。

2 绿色表面活性剂在农药制剂中的应用 配方举例

2.1 脂肪醇聚氧乙烯醚

脂肪醇聚氧乙烯醚是国内生产的非离子型表面活性剂的重点产品,包括由脂肪醇聚氧乙烯醚类产品衍生出来的脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐和脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐。此类表面活性剂以其良好的耐硬水能力、快速的生物降解率和优异的渗透性能,被广泛用作农药乳化剂应用于多种农药制剂中,如:悬浮剂、微乳剂、水乳剂等。

表1 2.5%功夫菊酯水乳剂配方

Table 1 2.5% cyfluthrin EW formulation

配方	配方一	配方二
原药	2.5%	2.5%
表面活性剂	NP-10 3%~5%	AEO 2.8% 或 AEC 3%
	其他乳化剂 5%~7%	其他乳化剂 5%~7%
植物油	6%~8%	6%~8%
水	补齐至100%	补齐至100%

注:配方一为传统配方,配方二为应用绿色表面活性剂的配方

配方一以 NP-10 为乳化剂,由于其具有较低的生物降解率和较强的生物毒性,在欧美等国家已被严格禁用^[16]。以脂肪醇聚氧乙烯醚或脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐取代后,不仅可以显著提高表面活性剂的生物降解性能,同时可以获得更好的乳化能力,倒置 3~5 次即可分散均匀,而按配方一配制的水乳剂需倒置 10~15 次。

2.2 α -烯基磺酸盐

该产品产量较大,包括 C₁₄₋₁₆ AOS 和 C₁₆₋₁₈ AOS。 α -烯基磺酸盐在溶解性、耐硬水性等方面具有优越性能,广泛用作农药加工的乳化剂。

表2 5%甲维盐水分散粒剂配方

Table 2 5% banleptm WDG formulation

配方	配方一	配方二
原药	5%	5%
表面活性剂	K-12	AOS
	GY-D04	GY-D04
	5%~8%	5%~8%
填料及其它	补齐至100%	补齐至100%

注:配方一为传统配方,配方二为应用绿色表面活性剂的配方,GY-D04 为北京广源益农化学有限公司提供的分散剂

配方一采用 K-12(或 LAS)为润湿剂,以 α -烯基磺酸盐替换后虽用量稍有增加,但 α -烯基磺酸盐在自然环境中具有良好的降解能力,几乎不会对自然环境产生危害,同时悬浮率仍可保持在 85% 以上。

2.3 烷基糖苷

烷基糖苷是单苷与多苷的总称^[17],是 20 世纪 90 年代开发的一种性能较全面的新型非离子表面活性剂。烷基糖苷可生物降解^[18],而且没有逆相浊点,对电解质不敏感,适宜作农药乳化剂。

表3 4.5%高效氯氰菊酯水乳剂配方

Table 3 4.5% beta cypermethrin EW formulation

配方	配方一	配方二
原药	4.5%	4.5%
表面活性剂	LAS 3%~5%	LAS 0.5%~1%
	增效剂 5%	APG 2%~4%
填料及其它	其他分散剂 0.2%	其他分散剂 0.2%
	补齐至100%	补齐至100%

注:配方一为传统配方,配方二为应用绿色表面活性剂的配方

烷基糖苷具有良好的界面性能和优异的生物降解能力,应用于触杀型的农药制剂能显著提高液滴的铺展和渗透性能,从而提高农药的药效;应用于 2.5% 高效氯氰菊酯水乳剂配方可将 LAS 的用量由 3%~5% 降低到 0.5%~1% 之间。同时由于烷基糖苷自身具备优异的增效作用,大大减少了增效剂的用量。

3 结语

农药之所以被指责为环境安全的罪魁祸首^[19],

除使用技术水平的落后和缺乏科学合理使用知识的影响外,农药制剂中各种成分的毒性和累积性污染也很重要,带来环境污染、人员中毒、残留超标等一系列负面问题。生物源、环境友好型、低生物毒性、易降解、对作物没有危害的绿色表面活性剂的开发正在国外兴起。这些表面活性剂表现出很好的界面性能,对提高农药生物活性,减少用药量,降低成本,减轻对环境的污染有重要作用。我国是农业大国,农药的需求量非常大,居世界第二位^[20],对表面活性剂的需求量日益增长,这就对农药加工中表面活性剂的使用提出了更高的要求。目前,以水基制剂代替高污染、高毒性的乳油制剂已引起了广泛的关注,但绿色表面活性剂代替传统乳化剂在水基制剂中的应用并未引起足够的重视。绿色表面活性剂大多来源于生物材料,作为乳化剂又可作用于生物材料,这对于化工原料的合理使用和环境保护具有重要意义。因此,如何改进配方,以绿色表面活性剂取代传统表面活性剂在农药加工中的应用,是今后环保农药制剂发展的指导方向。

参考文献

- [1] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[M].北京:化学工业出版社,2003
- [2] 王正武,李干佐,张笑一,等.表面活性剂降解研究进展[J].日用化学工业,2001,31(5):32-36
- [3] 李文安.表面活性剂的应用及研究进展[J].安徽农业科学,2007(19):5691-5692
- [4] 刘军海,冯练享.表面活性剂的研究热点及其绿色化发展[J].西部皮革,2008(30):23-26
- [5] 黄洪周.中国表面活性剂工业可实施的绿色表面活性剂新产品[J].精细与专用化学品,2007(16):1-5
- [6] 沈娟,黄敖良,折东梅,等.农药用表面活性剂的研究进展[J].农化新世纪,2008(3):13-16
- [7] 华乃震.农药剂型的进展和动向(下)[J].农药,2008,47(04):235-239
- [8] 张国生.表面活性剂在农药加工领域中的应用及展望[A].全国农药剂型加工及专用助剂研讨会[C],合肥,2007.113-128
- [9] Uguz C, Iscan M, Erguven A, et al. The bioaccumulation of non-phenol and its adverse effect on the liver of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Environ Res, 2003, 92: 262-270
- [10] 龚宁,李玉平,杨公明.表面活性剂对食品安全的影响[J].环境与健康杂志,2007,24(09):747-750
- [11] 李健飞.表面活性剂的绿色化学[J].石家庄职业技术学院学报,2005,(02):62-65
- [12] 李佐荣,鲍素敏,黄祥明.水体的富营养化及其防治[J].安徽农学通报,2007,(10):73-74
- [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(09):3-4
- [14] 张高勇,王军.表面活性剂的绿色化学进展[J].日用化学科学,2000(S1):200-202
- [15] 周其南.90年代开发的绿色表面活性剂[J].石油化工动态,2000,8(01):54-56
- [16] 章杰.纺织品中新有害纺织助剂状况与对策[J].印染助剂,2006,(10):4-9
- [17] 王志良,陈雪梅.烷基糖苷合成技术进展[J].化学工业与工程技术,2000,21(03):29-32
- [18] 马红梅,朱志良.表面活性剂在化学清洗中的应用及研究进展[J].清洗世界,2005(04):22-27
- [19] 薛勇.控制农药污染的措施[J].植物医生,2004,(04):41-42
- [20] 袁会珠.农药使用技术指南[M].北京:化学工业出版社,2004

The application of green surfactants in pesticide formulation

Gao Nan, Zhang Chunhua, Zhang Zongjian

(Central Research Institute of China Chemical Science and Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] The application of green surfactants in pesticide processing was discussed. Formulations, which utilize green surfactants such as AEO, AES, AOS and APG rather than traditional surfactants, were developed in this work. Comparing with traditional surfactants, the application of green surfactants in pesticide processing is of great interest in environmental protection.

[Key words] green surfactant; pesticide processing; environment protection