

原子与农业:

核技术在“缓释”农药研究中的应用

塞伯斯多夫实验室的 *FAO / IAEA* 联合研究项目正在把

研制更有效、更安全、对环境危害更小的农药制剂的工作向前推进

Manzoor Hussain

在传统上, 农业虫害的防治, 一直是靠研制新的、效力更大的农药解决的。然而, 由于不能适时地把最佳量的农药施达防治对象, 农药的使用常常不能产生预期的生物效果。

当把农药释向环境时, 大部分农药在到达防治对象之前就已损失掉。这种损失是由于把农药从施药点移走的一些物理因素以及化学分解所造成的。物理损失可起因于挥发, 从动物、植物或土壤表面散失, 以及与土壤结合或被雨水淋溶。化学分解可由光降解和水解造成, 或起因于微生物的生物途径。因此, 某些农药会迅速分解, 而另一些农药则持续时间较长, 后者也许会从施药点迁走, 引起可能是有害的副作用和污染环境。

由于公众对持续时间较长的农药可能危害人类健康和污染环境的认识有了提高, 便越来越多地强调要停止使用这些化合物, 希望开发持续时间较短但选择性更强的农药。研制一种新农药的费用一直在增加, 眼下也许要 2000 万美元或更多些。这笔费用随后要转嫁给用户。因为持续时间较短的农药需要频繁地施用, 因此费用会贵得难以承受, 对于发展中国家来说尤其如此。

Hussain 先生是 IAEA 设在维也纳附近的塞伯斯多夫实验室的农用化学品股股长。

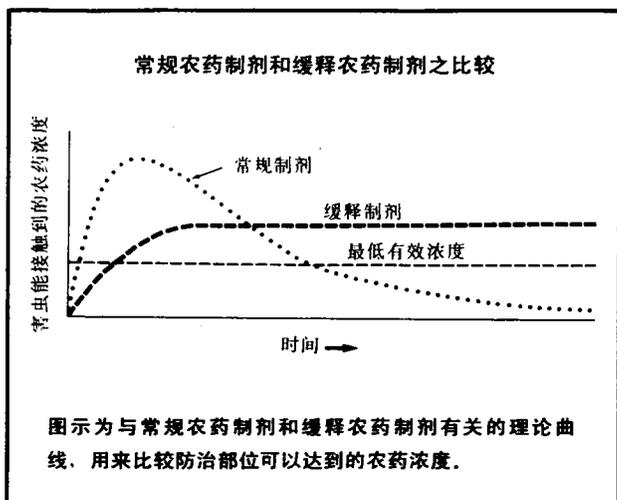
“缓释”农药制剂

考虑到研制新农药的费用与局限性, 农药工业和科学家们已经转向改进农药 (较新的和较老的) 的施放方法。采用缓释 (controlled-release, CR) 技术是减少农药的环境损失的一种有效途径。所谓 CR 农药制剂, 就是使农药和赋形剂 (通常以聚合物作基质) 相结合, 以便能在特定的时期内按受控的速率把农药施放到防治对象上。

对于由可生物降解物质制成的农药来说, 缓释根本不是一个新课题。许多高等植物已经逐渐形成了一些抑制相邻竞争植被的“高招”, 此事被称做“植物毒素抑制”现象。例如, 在沼泽地泛滥之后, 酸果蔓的周围就杂草全无, 这归因于叶片中产生的某些除莠剂化合物, 它们通过雨水的淋溶到达土壤表面。这种天然 CR 机理提供的是植物毒素非活性糖苷。因此, 在观察到天然的除莠效应之前, 一定还发生过水解性降解。上述例证说明了自然界存在着一种利用可生物降解的 CR 机制使植物毒素保持一定化学浓度的途径。

过去 30 年内, 为保证安全而有效地使用药物和药品, 制药工业已经成功地发展了使生物活性成份缓释的基本概念。

CR 技术能减少农药的各种环境损失, 为提高农药功效提供了可能性。而且, 损失于环境的那部分农



药可由制剂释放的农药予以补充并达到平衡。(见附图。) 这种办法要达到的目的是，在预先确定的时间间隔内，以恒定的与有效量相当的水平向防治部位施放农药。该制剂应在该作物的整个生长期内有有效，但到下一茬作物生长时残留的农药又不会达到不能接受的浓度水平。

就常规制剂而言，在开头的短时期内，农药释放所提供的浓度高于所需要的最佳浓度。随着制剂向环境中散失，有效释放量很快就降到最低有效水平以下。在这种场合下，若要延长浓度保持有效水平的时间，只好反复施用农药。

可以采用物理方法把农药滞留在聚合物之类的情

缓释农药制剂

缓释 (CR) 农药制剂可以分为四大类:

聚合物膜储液器。 有微囊和微带两种。

● 微囊是可喷射的，其粒径通常为 5—50 微米。中间为液态的农药芯，周围被聚合物膜所包裹 (1)。

● 微带。这是一种三明治式的结构，活性药剂包含在中心的储液层内，上下都是保护层 (2)。

基质起物理截留作用的农药。 在这种情况下，农药弥散或溶解在聚合物基质中。基质可以是橡胶、聚氯乙烯 (PVC)、石膏-石蜡混合物、聚酯和丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯 (PVA)、纤维素、淀粉或藻酸盐和木质素之类的凝胶体 (3)。

共价结合的农药。 在这种结构中，农药与聚合物共价结合，依靠分解 (水解) 释放农药。含有单体的农药也可通过附加的聚合反应聚合 (4)。

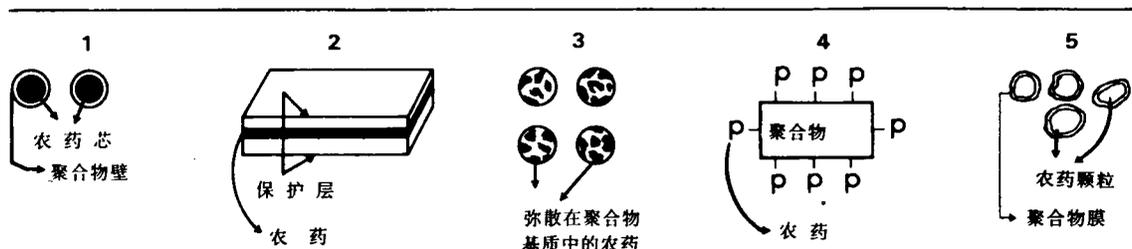
覆膜颗粒农药。 芯部为直径约 1 毫米、浸渍了农药的粘土或其他无机物颗粒，表面覆以聚合物膜。依靠这种薄膜控制农药的释放量 (5)。

缓释农药制剂的优点包括:

- 能够延长非持久性农药的有效期;
- CR 制剂允许使用很少的农药就达到相同的作用期，因而浪费少施用量小;
- 减少了环境因素 (如挥发、光分解、水溶淋、化学降解和微生物降解等) 引起的损耗，因而节省活化剂费用;
- 减少了环境污染;
- 减轻了对非防治对象的植物、哺乳动物、鸟类、鱼类和其他生物的毒性;
- 农药能够更好地施放到需要的地区，因而提高了它们的功效;
- CR 制剂对施药者、操作者和接触农药的其他人员比较安全;

缓释制剂的缺点包括:

- 某些 CR 制剂可能需要特殊的施药设备。
- 由于有专门的研制费和使用比较贵的惰性配料，CR 制剂可能比较贵。





用于测量与农药有关的放射性的液体闪烁计数器。

性基质中，或者采用化学方法把农药附着于惰性基质上。这样得到的制剂所含有的农药，可以通过各种方式释放，包括扩散、浸蚀、水合作用、水解、生物降解、机械破碎等等方式。农药释放速率取决于所使用的缓释系统的性质、有关的释放机制及有关农药的物理化学性质。

放射性示踪剂在农药研究中的应用

在农药研究中使用放射性示踪剂已相当流行。这种技术是可供农药化学家利用的最准确最可靠的手段之一，通常用于对农药及其降解产物进行定量和定性分析。

作为 CR 制剂开发的工作第一步，需要研究活化剂向预定环境（例如空气、水和 / 或土壤）释放的速率。这样的资料是必不可少的，可用于调整配方以改变其释放特性。农药必须以最佳速率释放，使之发挥最大功效。通过定期分析有代表性的环境样品，能够测得释放到该环境各组元（土壤、水、植物、鱼等）中的农药量。这些样品可以采用常规分析技术或放射分析技术进行分析。放射分析技术更灵敏些，而且由于它不大需要对样品进行处理因而分析得更快些。

对于复合的农业-生态系统，如必须在不伤害非防治生物的条件下控制要防治害虫的那种系统，农药从制剂中释出的速率就成了决定因素。例如，为了除去水稻与鱼组成的农业-生态系统中的杂草，最好是

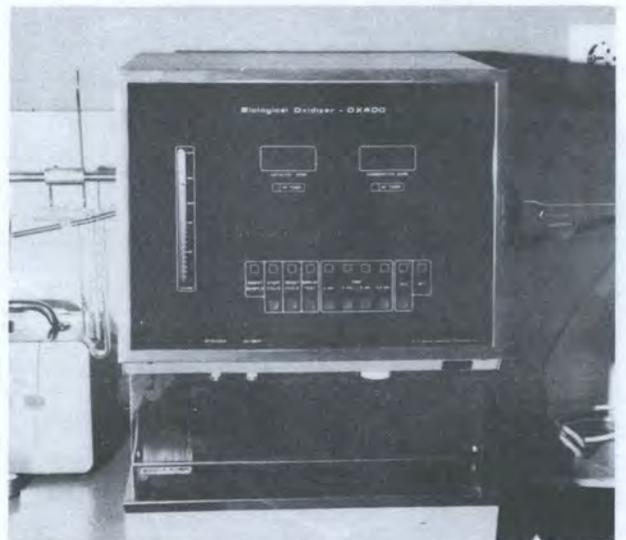
既除去了杂草又不妨碍鱼的生长。许多除莠剂，当使用它们的常规制剂、剂量高到足以控制杂草时，往往也能毒害鱼类。然而，若使用 CR 制剂，就能做到除莠剂的释放量足以消灭预定的杂草但又不伤害鱼或其他非防治物种。为此要求巧妙地调整农药制剂的配方，使农药的释放速率达到所需值。使用经氚、碳-14、磷-32 或氯-35 之类的放射性同位素标记的农药，可以准确地测出农药从制剂中向预定环境（如水）释放的速率。随着农药一起释放出的放射性的浓度，使用液体闪烁计数器测定。

分析化学的常规技术，如色谱法，也可以用来进行这类分析。然而，被分析样品在用色谱法分析之前，常常需要“提纯”。制剂中未释放的农药残留物，同样能比较快地测定，具体做法是让该制剂在氧气氛中烧成能够加以定量的二氧化碳-14。反之，若使用常规分析技术进行分析，要把未经放射性标记的农药残留物从制剂中全部提取出来，却并不总是可能的。在绝大多数分析工作中，常规色谱分析技术和放射分析技术都用，两者相辅相成。

除了测定释放速率之外，为了开发可接受的 CR 农药制剂而需要进行的其他方面的研究包括：

- CR 制剂在预期的环境条件下和贮存期间的稳定性；
- 释放出的农药在土壤、水和环境其他组元中的命运；
- 释放出的农药被活生物摄取的情况及在活生物

CR 制剂中的放射性标记农药残留量，可以让该制剂在氧气氛中烧成能够加以定量的二氧化碳-14 来测定。



中的分布状况，以及由释放速率的改变引起的残留物水平的变化。

核技术的应用能够有助于上述各方面的研究。

FAO / IAEA 支助的研究项目

自 1983 年以来，联合国粮食及农业组织 / 国际原子能机构 (FAO / IAEA) 核技术应用于粮食和农业联合处，一直在组织研制缓释农药方面的国际性协调研究计划。中国、匈牙利、印度、印度尼西亚、马来西亚、巴基斯坦、菲律宾、泰国、坦桑尼亚、比利时、德意志联邦共和国、联合王国和美国等国家的一些研究所，一直参与了这些项目的工作。

为各种农业-生态系统制备和试验过多种 CR 农药制剂，其中包括：滴滴涕、狄氏剂和硫丹杀虫剂的藻朊酸盐制剂；以包括纤维素羟乙基醚、胶乳、藻朊酸盐和硫酸盐木质素在内的几种可生物降解物质作为基质的虫螨威杀虫剂 CR 制剂；以及拟除虫菊脂杀虫剂 (deltamethrin、alfacypermethrin 和 cyfluthrin) 的 CR 制剂。同样地，已制备和试验过几种除杂草用除莠剂的 CR 制剂，其中包括：以藻朊酸盐、纤维素羟乙基醚或胶乳为基质的去草胺 2, 4-滴、敌草腈、去草净和 thiobencarb 除莠剂制剂。

从这些研究工作中获得的结果清楚表明，针对已经过检验的某些农药研制一批具有潜在实用价值的 CR 制剂是可行的，并可能导致研制出以这些农药为基础的更有效、更安全、而且对环境危害更小的制剂，使这些农药制剂既可在发达国家也可在发展中国家中普遍使用。

目前，FAO / IAEA 联合处农用化学品科有一项题为“利用核技术研制缓释农药制剂”的协调研究计划。这项计划始于 1988 年，有两部分组成：一是研制防治采采蝇的 CR 杀虫剂制剂；二是研制除去稻田和水稻 / 鱼生态系统中杂草的 CR 除莠剂制剂。已与发展中国家的 9 个研究所签订了研究合同，与联合王国和美国的三个研究所签订了研究协议书。

采采蝇防治。非洲的一些地区正在使用浸渍了杀虫剂的防治屏障监测采采蝇群和防止蝇群进入未蔓延地区。然而，由于防治屏障是置于露天环境中的，屏障上的杀虫剂会因光分解作用、雨水淋溶及其他环境效应，而损失掉。因而需要反复加以处理，造成防治效率低下，费用增高。农用化学品科的这个研究项目



为开发防治采采蝇用的缓释杀虫剂制剂的研究工作正在进行。上图所示为浸渍了放射性标记杀虫剂的采采蝇防治屏障，正在 Osram 紫外线太阳灯下进行辐照；下图所示为正在对浸渍了杀虫剂的防治屏障进行生物鉴定。



的目标，就是研制筛选出的某些杀虫剂的 CR 制剂，使浸渍了杀虫剂的防治屏障的环境寿命延长。主要目标是防止太阳紫外辐射引起杀虫剂损失，因为人们已经知道，对防治采采蝇非常有效的那些杀虫剂，对紫外辐射也是敏感的。

利用碳-14 标记的杀虫剂和相关的核技术，就有可能弄清在能吸收紫外辐射的化合物中，有哪些化合物在加入杀虫剂制剂后能防止光分解引起的损失。

另一些实验已经表明，制剂中加入油类便能使屏障中的杀虫剂被雨水淋溶掉的可能性减小。若能将采采蝇吸引到防治屏障上去那就更好。对采采蝇有引诱作用的一些化学品已有报道，今后也将加到 CR 制剂中去。人们希望，经过在这个项目中合作共事的科学家们的共同努力，能得到一批新的杀虫剂制剂，使这些杀虫剂在防治屏障上的有效期延长，并能有助于经济、高效且环境可容许地防治非洲采采蝇。

水稻 / 鱼生态系统的杂草控制。 开发除去稻田和水稻 / 鱼生态系统中杂草用 CR 除莠剂制剂的研究工作，正在与中国、印度、菲律宾、印度尼西亚、匈牙利和马来西亚等国的一些研究所协作进行。IAEA 塞伯斯多夫实验室的初步研究表明，可以制备以藻朊酸盐为基质、以高岭土为填料的 thiobencarb 除莠剂制剂。人们正在研究用碳-14 标记的除莠剂从含有不同比例的藻朊酸盐与高岭土的制剂中释出的速率。（见附图。）

目前收集到的数据表明，除莠剂从这种制剂中释出的速率会随着藻朊酸盐与高岭土的比例的改变而变化。目前，这些制剂正在塞伯斯多夫实验室的温室和几个发展中国家的若干合作研究所中进行试验，研究它们对水稻和一些有经济价值的杂草的发芽和生长情况的影响。塞伯斯多夫实验室和参加协调研究计划的一些研究所，还将研究各种 CR 除莠剂制剂对鱼类的相对安全性。理想的 CR 除莠剂制剂应能除去稻田或水稻 / 鱼生态系统中希望除去的杂草，但又无损于水稻植株、鱼或其他非防治生物，不至于遗留下不可接受水平的除莠剂或其代谢物的残留物。

文献中有关出版物的数量，和每年有关这一课题的学术会议数的不断增加，都是 CR 作为一个既定科学领域正在迅速脱颖而出的证据。由于在这一领域工作的科学家人数迅速增加，于 1978 年成立了“缓释学会”；1984 年该学会开始出版《缓释杂志》（*Journal of Controlled-Release*）。现在，人们已充分认识到了 CR 技术能够为粮食和农业问题作出积极贡献这一事实。

