

# 中国矿物油农药的发展现状及展望

张美琼\*, 郝盼东, 彭威, 张霞玲

(中国石油克拉玛依石化公司炼化院, 新疆 克拉玛依 834000)

**摘要:**介绍了矿物油农药的应用历史、性能影响因素和我国质量分类, 对比了国内外产品性质, 综述了我国矿物油农药的应用现状, 对存在的问题给出了建议性的对策, 并展望了我国矿物油农药的应用前景。

**关键词:**矿物油农药; 中国现状; 国内外产品对比; 未来展望

**中图分类号:**S482.3+7

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)10-0007-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.003

## Development status and prospect of mineral oil pesticides in China

ZHANG Mei-qiong\*, PENG Pan-dong, PENG Wei, ZHANG Xia-ling

(Research Institute of PetroChina Karamay Petrochemical Company, Karamay 834000, China)

**Abstract:** The history, influencing factors of the properties and the quality classification of mineral oil pesticides in China are introduced. The feature of the mineral oil pesticide products at home and abroad is compared. The application status of mineral oil pesticides are reviewed. The existing problems are also pointed out. The prospects of the mineral oil pesticides in China are proposed as well.

**Key words:** mineral oil pesticide; status in China; comparison at home and abroad; prospect

矿物油农药可用作杀虫剂、杀菌剂和增效剂, 作用机理为封闭害虫气孔或封闭害虫感触器, 干扰真菌呼吸, 使害虫窒息死亡或使其削弱甚至失去对寄主植物的辨别能力, 属物理灭杀作用。符合质量标准的精炼矿物油具有不易杀伤自然天敌、对人畜安全、无作物和环境残留且害虫不易产生抗性的优点。

润滑油、柴油、煤油和焦油等矿物油均可作为农药应用, 目前生产上应用最广泛的是机械润滑油添加乳化剂制成的农药(即机油乳剂), 其次是柴油, 煤油和焦油应用较少<sup>[1]</sup>。

## 1 矿物油农药的历史

1865年, 即世界上第一口油井开采后第6年, 未经乳化的煤油就开始被用于控制柑橘树上的介壳虫; 20世纪20年代, 润滑油加乳化剂开始被应用于柑橘树和落叶果树, 但对柑桔树的药害问题偶有出现(特别是在与其他农用化学品混用时)<sup>[2]</sup>。随着对机油乳剂植物毒性机理研究的深入, 经多次更新换代后, 国际上对柑桔等植物安全性有显著提高的高精度机油乳剂相继出现。

我国从20世纪80年代开始矿物油农药的应用研究和工业化生产, 80年代后期批量生产的矿物油产品相继投放市场, 但由于这些产品质量较差, 引起作物药害的事件时有发生, 使矿物油的推广应用趋

于萎缩<sup>[3]</sup>。自90年代下半叶开始, 国外高精度的矿物油产品陆续进入中国市场, 并在应用技术方面进行了深入的研究, 加上国家对农产品的安全和农业生态环境问题日益重视, 近年国内矿物油的推广应用取得了显著的进展, 应用对象已从果树为主向蔬菜、花卉拓展。

## 2 矿物油农药性能影响因素和我国质量分类

### 2.1 性能影响因素

矿物油农药能封闭昆虫气孔, 也就可能封闭植物叶片气孔, 干扰光合作用、蒸腾作用和呼吸作用; 另外油的不饱和烃成分在阳光下和空气中的氧作用产生酸性物质, 使植物中毒。影响矿物油农药安全性和药效的主要因素有:

(1) 碳氢化合物的结构影响药效, 链烷烃药效最佳, 环烷烃次之, 芳香烃等不饱和烃不仅药效差, 还是导致植物药害的主要原因<sup>[4]</sup>。

(2) 矿物油的轻重, 现在用相对正构烷烃碳数  $nC_y$  来表示, 一般农用矿物油理想的范围为  $nC_{20} \sim nC_{25}$ <sup>[5]</sup>。

(3) 蒸馏法测定的90%(体积分数)馏出点和10%(体积分数)馏出点之间温差或碳原子数(测定方法 ASTM D2887, 在101.33 kPa下)反应产品的安

全性和杀虫效果,通常温差小,对作物安全;温差大,安全性较差。

(4)非磺化物含量。不饱和键在室温下与硫酸起磺化作用生成磺化物,除去磺化物即为非磺化物,其数值越大,饱和度就越高。非磺化物含量通常被作为评价矿物油质量和药害风险的最主要依据。一般要求农用矿物油非磺化物质量分数不小于 92%,而小于 95%(测定方法 ASTM D483)的矿物油不宜推荐在作物生长季节使用。

此外,含水量、倾点、闪点、粘度也影响矿物油的使用性能

## 2.2 我国矿物油农药的分类

不少研究者认为<sup>[2,6]</sup>,我国矿物油类农药的开发和管理可分级别进行,根据其来源、理化性质等差异,分为农用喷淋油级和机油乳油级。

根据国际相关标准,农用喷淋油可参照下列要求<sup>[2]</sup>:

(1)使用非回收的石蜡基或经过加氢(降低芳香烃含量)的油作为基础油,基础油应达到 FDA 21 CFR 178.3620 的标准(美国食品和医药管理局规定的可以用于润滑食品或药物的机械或可用于直接接触食品的矿物白油标准)。

(2)非磺化物的质量分数不低于 92%(ASTM D483)。

(3)色泽透明,颜色低于 0.5(ASTM D1500)。

(4)链烷烃(石蜡基)质量分数不低于 65%(ASTM D2140)。

(5)产品碳数分布为  $C_{21} \sim C_{24}$  之间(ASTM D2887)。

(上接第 6 页)

重复工作、数据不一致等问题。应从化学品立法的高度,从顶层设计着手,梳理化学品管理体制,统筹兼顾各部门管理需求,设置专门工作机构,从而能切实构建科学、合理、高效的化学品登记调查工作制度。

## 参考文献

- [1] 中国环境与发展国际合作委员会. 中国化学品环境管理问题与建议 [EB/OL]. <http://www.cciced.net/zcyj/ztbg/subjectpolicy07/201210/U020121030533715120997.pdf>.
- [2] 高桂华, 聂晶磊, 孙强, 等. 美国《有毒物质控制法》的修订进展和启示[J]. 化工环保, 2010, 30(6): 505-508.
- [3] 陈亚玲, 赵智杰, 张成扬. 美国高产量化学品数据库在筛选优先化学品中的应用[J]. 化工环保, 2013, 33(2): 158-161.

(6)赛氏粘度为 55 ~ 75s (37.8℃, SUS, ASTM D445); 密度 0.85 (ASTM D1298)。

(7)倾点 -7℃ (ASTM D97)。

(8)良好的乳化特性 (ASTM D1116)。

由于喷淋油具有低毒、对环境友好、残留低等特点,可用作杀虫(螨)剂、杀菌剂、助剂等,于作物生长期和休眠期使用。但是,该喷淋油标准与国际上矿物油农药的高质量级别白矿油标准(非磺化物质量分数  $\geq 99\%$ , 不能检出芳香族化合物)还有一定差距。

根据国际相关标准,机油乳油须满足下列要求<sup>[2]</sup>:

(1)使用非回收的原基础油,且应达到 FDA 21 CFR 178.3620 的标准。

(2)产品碳数分布为  $C_{17} \sim C_{30}$  之间 (ASTM D2887)。

(3)颜色低于 5.5 (ASTM D1500)。

由于机油乳油可能含有产生作物药害、引起农产品残留等物质,应用上仅作为杀虫(螨)剂,用于冬季休眠期清园。

## 3 我国矿物油农药现状及展望

### 3.1 应用现状及问题对策

农业部第 1133 号公告<sup>[7]</sup>规定:生产企业应选择精炼矿物油而不得使用普通石化产品生产矿物油农药产品;精炼矿物油的相对正构烷烃碳数差应当不大于 8,相对正构烷烃平均碳数应当在 21 ~ 24 之间,非磺化物质量分数应当不小于 92%;减免矿物油农药产品登记的残留、环境资料。本公告自 2009 年

[4] 于相毅, 毛岩, 孙锦业. 美日欧 PRTR 制度比较研究及对我国的启示[J]. 环境科学与技术, 2015, (2): 195-199.

[5] 毛岩, 孙锦业, 沈英娃. “国际化学品管理战略方针”发展及应对对策[J]. 毒理学杂志, 2007, (2): 149-152.

[6] 毛岩, 于相毅, 孙锦业. 化学品、危险废物国际环境公约整合探析[J]. 现代化工, 2007, (11): 9-13.

[7] 张静, 陈会明, 李晔, 等. 美国化学品法规改革新进展及应对建议[J]. 现代化工, 2011, (3): 82-86.

[8] 聂晶磊, 霍立彬. 美国五部化学品环境管理制度比较研究[J]. 现代化工, 2014, (1): 18-22.

[9] 于相毅, 毛岩, 孙锦业. 我国化学品环境管理的宏观需求与战略框架分析[J]. 环境科学与技术, 2013, (12): 186-189.

[10] 刘建国, 胡建信, 唐孝炎. 化学品环境管理的原理与制度的框架思考[J]. 环境保护, 2005, (4): 7-10.

[11] 杨红, 夏天南, 孔璐, 等. 江苏省危险化学品生产状况调查分析及监管对策[J]. 中国安全科学学报, 2008, (1): 76-80. ■

3月1日起施行,但规定的质量理化指标基本上仍属休眠油的标准,即用于果树休眠期的清园。

市场调研发现,某油品化工有限公司专门生产矿物油农药所用的矿物油,产品符合农业部公告1133号要求,但销售情况并不理想,国内需求的厂家屈指可数。尽管矿物油农药在我国应用历史较长,但对大多农户来说仍是新鲜事物,他们因为不了解而产生畏惧心理,不愿意或者不敢去尝试。

尽管有1133号公告的约束,但我国对矿物油农药的质量监管不够严格,导致市售的部分国内产品含有环烷烃、芳香烃等不饱和烃,沸程范围较宽<sup>[4]</sup>,甚至还有企业直接购买加油站的油进行制剂加工<sup>[6]</sup>,药效不高而且易产生药害,引起环境污染。

矿物油农药早就从国外引进,国内虽有厂家自己研发产品,但一直都是处于探索试用阶段,很少有厂家规模化生产,且国内产品基本局限在果树的休眠期使用。究其原因,我国矿物油农药的开发、生产和应用等许多方面都存在问题,现将目前的主要问题及相应对策归纳整理如下:

(1)很多厂家资金投入量小,新产品开发后劲不足,要想发展矿物油农药产品,国家应加大扶持政策,增加新产品的资金投入和技术投入。

(2)国内涉足于研究开发矿物油农药的石油石化单位很少,而这方面的科研人员更熟悉矿物油知识,农业机构在开发产品时,如加强与石油石化行业的合作,效果会更好。

(3)目前矿物油农药不做农药残留和环境污染检测,而国内很多厂家没有足够的职业道德,导致不合格的安全隐患产品出现。因此,我国不能盲目地跟着国外走,农业部应根据我国的实际情况,要求对矿物油农药做相关检测。

(4)国家相关法律条款设置不明确,对现有的假冒伪劣等违法现象起不到震慑和阻挡作用,法律法规还需进一步完善。

(5)农户急于防治病虫害,认为矿物油农药见效慢,不能达到立竿见影的效果,导致终端农户依旧使用传统的化学农药。对此,国家和媒体应加大力量宣传矿物油农药的优点和化学农药的毒性,加深农民对两者的认识,从而做出明智的选择。

### 3.2 国内外产品比较

发达国家针对矿物油的不同特性和农业生产使用时期、使用范围等实际情况开发了多种产品,其中有些已达到日用化学品甚至食品级标准,在各个季

节的园艺作物(特别是果树)上得到了非常广泛的使用,成为重要的农药品种。在我国市场上较为常见的有韩国SK商事株式会社生产的Enspray99(绿颖)、美国加德士石油公司的D-C-Tron(敌死虫)和Lovis、美国太阳公司的Sunspray(杀死倍)系列产品,均优于国产品种<sup>[8]</sup>。它们的性质对比如表1<sup>[9-11]</sup>所示。

表1 我国市场上几种矿物油农药性质对比

项目	测试方法	矿物油农药名称			
		Enspray 99 (绿颖)	D-C-Tron (敌死虫)	Sunspray 8N <sup>①</sup>	广东机 油乳剂 <sup>②</sup>
蒸馏温度/°C	ASTM D2887				
10% 馏出点		344	355	338	364
90% 馏出点		426	421	396	469
非磺化物质量 分数/%	ASTM D483	99	94	92	86.7
分子类型	ASTM D2140				
占比/%					
饱和烃					89.5
链烷烃		74	69		
环烷烃		26	28		
芳香烃		0	3	10.3	
极性物质		0	0	0.2	
运动粘度 (40°C)/cSt 或 SUS(100 °F)/s		12.6 (cSt)	12.0 (cSt)	85 (s)	
闪点/°C		198	193		
倾点/°C			-15	0	
密度(15°C)/ (g·cm <sup>-3</sup> )	ASTM D1298	0.830	0.846		

注:①美国太阳公司有多种矿物油农药产品,Sunspray 8N不是该公司质量最好的产品;②广东机油乳剂由广东省罗定市生物化工有限公司生产。

从表1可以看出,广东机油乳剂与3种国外产品相比,10%馏出点和90%馏出点的温度差大,非磺化物含量低,影响安全性和药效的关键性质有待提高。

因国产品种达不到高效低毒农药的要求,高端产品必须依赖进口。由韩国SK、美国加德士等公司生产的高精炼程度的矿物油在我国南方地区的柑橘、茶叶等作物上已有大范围的推广应用,特别是在生长季节推荐用于红蜘蛛、蚧壳虫、煤烟病等病虫害

的防治,改变了过去对矿物油只能用于休眠期清园的传统认识,且取得了很好的防效<sup>[12]</sup>。

### 3.3 未来展望

从农药登记情况看,我国当前防治作物害虫的主要手段仍然是施用化学农药,但化学农药长期不合理使用严重影响了果品质量安全,并造成害虫的抗药性和对生态环境的破坏不断加剧,更限制了我国农产品的出口贸易<sup>[13]</sup>。近年来我国对环保污染治理的控制措施越来越严,对环境违法犯罪的打击力度越来越大,农药行业必须改革,改革思路主要是对低毒农药的扶持和对高毒农药的市场限制,根据替代品种的发展逐步实施高毒、高残留品种的淘汰方案。

高品质的矿物油乳剂毒副作用小、有利于环境保护和生态多样性发展,是国际有机农业生产及中国的 A 级和 AA 级绿色食品生产均允许使用的植物保护剂,是一种重要的高毒农药替代品种,被专家们认定为是 21 世纪农药发展的新方向。

过去我国矿物油农药的应用基本处于被动状态,从目前相关政策可以看出,国家着手开始了矿物油农药的发展工作。2014 年,农业部根据农药品种毒性、残留限量标准、农业生产使用及风险监测等情况,组织有关专家对已取得正式登记的 700 余种农药品种进行筛选、评估,正式制定并推出了《种植业生产使用低毒低残留农药主要品种名录》,在筛选出的 29 个杀虫剂品种中,包括了矿物油<sup>[14]</sup>。这不仅是对矿物油农药的肯定,也为其发展起到了宣传作用。2014 年农业部已试点启动低毒农药补贴政策,为矿物油的发展提供了资金扶持的希望。

目前我国矿物油农药从产品开发到应用各个环节都存在诸多问题,要使其大面积推广应用,还有很多工作要做,有很长的路要走,需要全民共同努力。

## 4 结论

多种因素影响矿物油农药的药效和安全性。链烷烃药效最佳,芳香烃等不饱和烃不仅药效差,还是导致植物药害的主要原因。一般农用矿物油理想的相对正构烷烃碳数范围为  $nC_{20} \sim nC_{25}$ ,非磺化物质质量分数应不小于 92%,而小于 95%的矿物油不宜推荐在作物生长季节使用。蒸馏法测定的 90% 馏出点和 10% 馏出点之间温差小,对作物安全;温差大,安全性较差。符合质量标准的精炼矿物油不易杀伤自然天敌,环境友好,且害虫不易产生抗性。

矿物油农药在国外得到了非常广泛的应用,在我国应用历史较长,但国内产品达不到高效低毒的要求,基本局限在休眠期使用,高端产品必须依赖进口。

在日益重视环保的 21 世纪,矿物油农药作为重要的高毒农药替代品种,迎来了良好的发展机遇。但是,我国矿物油农药产品的开发、生产、应用和监督体系不够健全,需要每个相关部门共同努力解决问题,才能让矿物油农药大面积推广应用,并逐步走进每一块农户的土地。

## 参考文献

- [1] Buteler M, Stadler T. Pesticides in the modern world-pesticides use and management[M]. Rijeka, Croatia: INTECH Open Access Publisher, 2011: 5-6.
- [2] 吴志凤, 刘绍仁, 陈景芬. 矿物油类农药的使用现状和发展方向[J]. 中国植保导刊, 2007, 27(5): 37-39.
- [3] 张志恒, 陈丽萍. 矿物油的安全性及其在植物病虫害防治中的应用[A]. 江树人. 农药与环境安全国际会议论文集[C]. 北京: 中国农业大学出版社, 2005. 358-362.
- [4] 周蔚, 王雪娟, 刘绍仁. 国外矿物油农药管理概况[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(5): 18-21.
- [5] Walker L A. Properties of banana spray oils in relation to sigatoka disease control and phytotoxicity on banana leaves[J]. International Journal of Pest Management, 1972, 18(1): 12-15.
- [6] 刘海全, 洪天求. 安徽省矿物油农药现状及发展前景[J]. 安徽农学通报, 2011, 17(7): 120.
- [7] 刘刚. 农业部加强矿物油农药产品质量管理[J]. 农药市场信息, 2009, (3): 7.
- [8] 吕劳富. B 型烟粉虱防治技术[J]. 农药市场信息, 2007, (6): 37.
- [9] 陈正冬. 绿颖应用概述[J]. 农药科学与管理, 2007, 28(10): 25-29.
- [10] 毛润乾, 陆雨丽, 华献君, 等. 矿物油农药中基础油的研究[A]. 李典谟. 当代昆虫学研究-中国昆虫学会成立 60 周年纪念大会暨学术讨论会论文集[C]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2004. 421-429.
- [11] 张志恒, 王强, 吴电. 机油乳剂绿颖与 12 种农用化学品混用对柑橘的安全性试验[J]. 中国南方果树, 2004, 33(6): 27-28.
- [12] 黄振东, 占红木. 农用矿物油的起源与发展[J]. 江西农业, 2014, (9): 58.
- [13] 熊忠华, 席运官, 陈小俊, 等. 4 种天然源农药对有机橘园柑橘全爪螨的防治技术研究[J]. 江西农业大学学报, 2013, 35(1): 97-101.
- [14] 汪建沃. 农业部对部分农药品种给予扶持 91 个农药品种发展前景看好[J]. 农药市场信息, 2014, (24): 32. ■