

农药微胶囊壁材设计研究进展

李结瑶^{1,2,3}, 罗文翰^{1,2,3}, 黎汉清^{1,2,3}, 王洪琼⁴,
张雪琴^{1,2,3}, 肖更生^{2,3}, 肖乃玉^{1,2,3}

(1.仲恺农业工程学院 包装工程系, 广州 510225; 2.广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室, 广州 510225; 3.广东省普通高校中央厨房岭南特色食品绿色制造工程技术开发中心, 广州 510225; 4.广东汇发塑业科技有限公司, 广东 茂名 525023)

摘要: **目的** 通过综述农药微胶囊制备过程中壁材的选择、组成、结构性质对微胶囊性能的影响, 以期
为农药微胶囊的制备提供设计依据和思路。**方法** 梳理近年来报道的 5 类不同农药微胶囊壁材体系的研
究进展, 包括天然高分子材料、半合成高分子材料、非降解合成高分子材料、可降解合成高分子材料、
无机材料, 最后提出未来的研究方向。**结果** 近年来农药微胶囊的研发已取得了许多成果, 但制备性能
优异及满足现代化农业绿色发展的农药微胶囊仍需进一步探究。**结论** 传统农药在农药市场会持续占据
较大份额, 但农药微胶囊是未来农药的新方向。

关键词: 农药; 微胶囊; 囊壁材料

中图分类号: TQ450.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2023)01-0052-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.01.007

Research Progress on Design of Pesticide Microcapsule Wall

LI Jie-yao^{1,2,3}, LUO Wen-han^{1,2,3}, LI Han-qing^{1,2,3}, WANG Hong-qiong⁴,
ZHANG Xue-qin^{1,2,3}, XIAO Geng-sheng^{2,3}, XIAO Nai-yu^{1,2,3}

(1. Packaging Engineering Department, Zhongkai University of Agricultural and Engineering, Guangzhou 510225, China;
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Lingnan Specialty Food Science and Technology, Guangzhou 510225, China;
3. Central Kitchen Lingnan Specialty Food Green Manufacture College Engineering Technology Development Center of
Guangdong Province, Guangzhou 510225, China; 4. Guangdong Huifa Plastic Technology Co., Ltd.,
Guangdong Maoming 525023, China)

ABSTRACT: The work aims to review the effects of wall material selection, composition and structural properties on the
performance of pesticide microcapsules, to provide design basis and ideas for preparation of pesticide microcapsules.
First, the research progress of five kinds of pesticide microcapsule wall materials in recent years were summarized, in-
cluding natural polymer materials, semi-synthetic polymer materials, non-degradable synthetic polymer materials, de-
gradable synthetic polymer materials and inorganic materials. Finally, the direction of further research was proposed.
Many achievements had been made in the research and development of pesticide microcapsules in recent years. But the
preparation of pesticide microcapsules with excellent performance and meeting the green development of modern agri-
culture still needed to be further explored. It is concluded that traditional pesticides will continue to occupy a large share
in the pesticide market, but pesticide microcapsules are a new direction of pesticides in the future.

KEY WORDS: pesticides; microcapsules; capsule wall materials

收稿日期: 2022-03-31

基金项目: 民生科技项目(202002020080); 南沙区民生科技项目(2021MSO12); 茂名市大专项(2021S0007); 国家自然科
学基金(32001279); 广东省教育厅乡村振兴重点专项(21031D1)

作者简介: 李结瑶(1998—), 女, 硕士生, 主要研究方向为高分子材料。

通信作者: 罗文翰(1990—), 男, 博士, 特聘副教授, 主要研究方向为功能高分子材料。

农药是保障作物成长或杀灭有害物的一类药物, 包括有机农药、无机农药、植物性农药、微生物农药等。传统农药在长期使用过程中会给农产品安全、生态环境及可持续发展等带来一系列问题, 已不能满足现代绿色农业发展的需求^[1]。农药技术亟待升级, 其中农药微胶囊技术方面的研究备受关注^[2]。农药微胶囊技术利用农药的有效活性成分作为芯材, 通过物理或化学的方法将囊芯封装在囊壁材料中, 形成单核壳结构、多核壳结构或其他微胶囊结构, 通过选择适宜的囊壁材料实现化学物质的受控渗透, 提高农药利用率, 对减少生产资料浪费、降低环境污染具有显著效果^[3]。

在制备微胶囊中, 壁材体系的选择往往是决定微胶囊农药载药率和释放性能的关键因素, 微胶囊在使用过程中表现出的综合特性大多取决于囊壁材料的性质、微胶囊的形成过程。根据微胶囊囊芯的溶解性, 将微胶囊分为油包水 (W/O) 体系和水包油 (O/W) 体系两大类。在 O/W 体系中, 包封物为疏水性药物, 根据相似相溶的原理将原料置于有机溶剂中, 与水相混合形成乳液, 待有机溶剂挥发后形成载药微胶囊。W/O 体系以油相为连续相, 引发疏水性物质聚合包载水溶性药物, 制得 W/O 型微胶囊^[4-5]。通常, 微胶囊存在 3 种不同的囊芯释放机制, 分别为溶解、破裂、扩散这 3 种模式。当外界达到设定温度或遇到溶剂时会引发微胶囊的溶解机制, 囊壁被溶解, 囊芯活性物质逐渐释放至外界环境中发挥作用。与溶解释放机制相比, 破裂释放的过程是微胶囊受到外界的挤压或自身膨胀致使囊内物质释放。另一方面, 由于微胶囊自身与外界环境存在浓度差, 包裹药物可通过囊壁扩散释放, 但实现精准缓释、控释较难, 受微胶囊自身尺寸、厚度、孔隙率、药物负载率的影响较大^[6]。

在微胶囊囊壁体系设计中必须考虑囊壁的生物相容性、药物爆释泄露、微胶囊过早失效、缓释控释等方面的问题。高性能的微胶囊壁材通常生产工艺繁复、价格昂贵, 限制了农药微胶囊壁材的广泛使用。如何开发出低毒性、低成本、高效率、高性能的微胶囊壁材, 是目前农药微胶囊领域的研究热点。

文中通过梳理近年来国内外所报道的不同农药微胶囊壁材体系的研究进展, 包括天然高分子材料、半合成高分子材料、非降解合成高分子材料、可降解合成高分子材料、无机材料, 结合笔者课题组近年来在微胶囊技术应用的经验^[7-8], 针对不同壁材体系的特征进行分析评论, 最后对农药微胶囊技术进行总结和展望, 以期对相关领域的研究人员提供农药微胶囊设计的思路 and 依据。

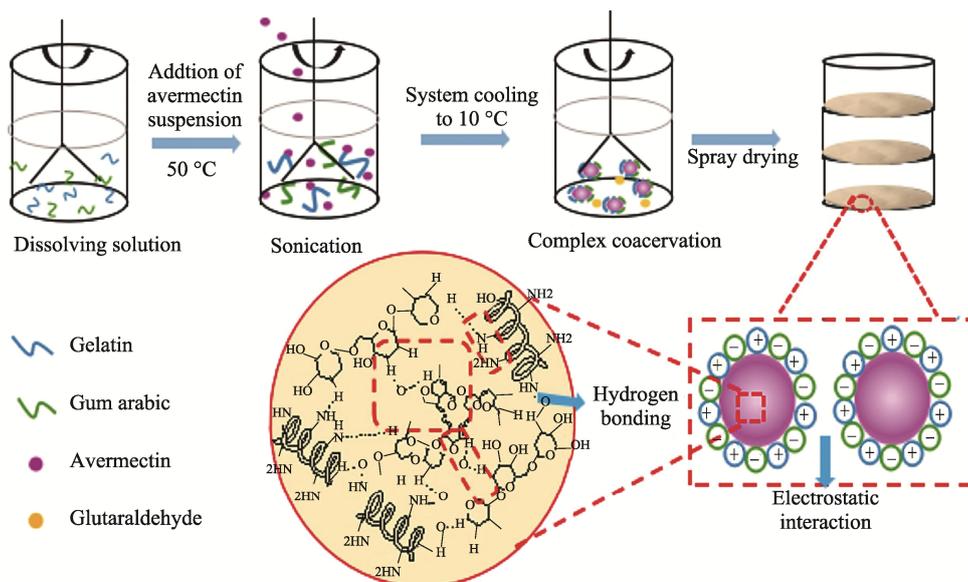
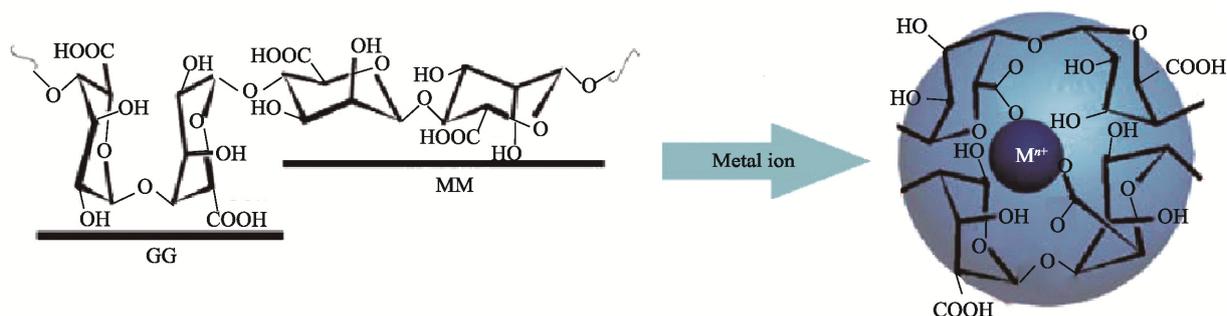
1 天然高分子材料

天然高分子材料具有来源广、稳定性好、生物相容性好、无毒可降解等优点, 它是封装阿维菌素、苏

云金杆菌、绿僵菌等生物农药或微生物杀虫剂的理想材料。在天然高分子材料中, 常用作微胶囊壁的材料有明胶、阿拉伯胶、海藻酸钠等^[9-10]。

明胶是由 18 种氨基酸和多肽交联而成的直链聚合物, 含有大量的—OH 和—NH₂ 基团, 以正离子、负离子或者两性离子的形式存在于溶液体系中, 具有天然优良的胶体保护性、表面活性、生物相容性等优点。阿拉伯胶来源于豆科的金合欢属树木的树干渗出物, 由于阿拉伯胶本身带有多糖和某些蛋白质结构, 具有亲水性和疏水性, 是非常好的天然 O/W 型乳化稳定剂。根据明胶和阿拉伯树胶的电荷调节机制, 将 2 种物质混合, 因其电荷相反而中和, 构成了复合物, 在溶液体系中自发凝聚形成了微胶囊^[11]。Li 等^[12]利用双亲性离子的明胶和带有相反电荷的阿拉伯胶通过静电作用形成了微胶囊 (图 1), 并以此作为封装阿维菌素的载体。SEM 表面形貌分析结果表明, 该微胶囊大小均匀、无开裂, 其表面形成的微小细孔为活性药物的持续释放提供了通道, 是一种有效的农药递送途径。Qiu 等^[13]提供了一种基于明胶-阿拉伯胶包封病原真菌绿僵菌 (微生物农药) 制成微胶囊的方法, 能够有效保护绿僵真菌分生孢子的活性, 避免其过早失效。在储存 3 个月后, 微胶囊化分生孢子的平均萌发率高达 82%, 其抗逆性和杀虫活性仍与第 1 天相当。Xin 等^[14]采用复凝聚法, 通过带相反电荷的高分子聚合物的相互作用, 制备了载有苏云金杆菌的明胶-阿拉伯胶微胶囊。在复合凝聚阶段, 带正电荷的明胶分子通过调节 pH 与带负电荷的阿拉伯胶分子结合, 形成了不溶于水的凝聚体, 并沉积在乳化液滴表面, 形成了微胶囊囊壁。通过对蛴螬的生物活性测试表明, 使用微胶囊的 14 d 后蛴螬的死亡率仍高达 86%, 与对照组相比, 该微胶囊具有更持久的生物活性。

海藻酸钠是从褐藻类的海带或马尾藻中提取碘和甘露醇之后的副产物, 其链结构中含有大量的—COO—, 在水溶液体系中具有聚阴离子行为, 有一定的黏附性。此外, 海藻酸钠易在强酸或强碱的作用下发生凝结反应, 与一些金属离子形成不溶性凝胶, 金属离子将体系中的分子连接起来, 以三维网络结构形式呈现^[15-16], 如图 2 所示。这种特殊结构可有效保护内部活性成分, 通过外界环境的刺激, 实现包裹药物的缓慢释放^[17]。Cao 等^[18]为维持 Iturin A (酯肽类抗生素) 在田间的稳定性, 将海藻酸钠与生物相容性良好的 γ -聚谷氨酸混合, 并以此为微胶囊壁材, 通过喷雾干燥技术制备稳定的微胶囊。将海藻酸钠作为微胶囊壁材具有有效的保护性, 稳定性实验结果表明, 经微胶囊化后能够持续保持 Iturin A 这类抗生素的活性, 可在田间持续控制植物病原体, 在不破坏生态平衡的情况下具有极高的防治效果。Lemic 等^[19]以海藻酸钠为微胶囊囊壁, 探索出一种含有动物源蜂毒生物

图1 明胶-阿拉伯胶微胶囊的制备和形成机理^[12]Fig.1 Preparation and formation mechanism of Gelatin-Gum Arabic microcapsules^[12]图2 海藻酸钠与体系中的分子连接形成的三维网络结构^[15]Fig.2 Three-dimensional network structure formed by connection of sodium alginate with molecules in the system^[15]

微胶囊, 通过害虫接种实验可知, 基于海藻酸钠对蜂毒的受控释放, 微胶囊具有稳定的初始效应和长期的残留效应, 在接种第3天害虫的死亡率仍高达97%。Naghavi等^[20]为了提高苏云金杆菌的稳定性, 通过乳化法采用明胶和海藻酸钠对其进行微胶囊化, 并喷洒于含小菜蛾的甘蓝盆栽中, 暴露在阳光下10 d后, 非微胶囊化制剂已失去杀虫活性, 使用微胶囊制剂的幼虫死亡率仍达到50%以上。这归因于明胶与海藻酸钠的组配使用进一步提高了微胶囊的致密性, 显著提高了微胶囊内生物活性杀虫剂的稳定性。

2 半合成高分子材料

半合成高分子材料指经过人工改造的天然高分子, 它具有天然高分子类似的优点。半合成高分子材料中常用作微胶囊壁的材料有壳聚糖、乙基纤维素、纳米纤维素。

壳聚糖具有来源广、可生物降解性能好、吸附性能佳等特点, 以及可诱导疏水性药物通过细胞膜

的能力, 在农药领域, 特别是在农药的靶向传递、缓控释放、制剂等领域显示出巨大的潜力。利用壳聚糖分子结构上活性氨基结构可制造两亲性壳聚糖载体, 通过自组装的方法有效地封装药物, 并在输送系统中持续释放^[21-22]。Xu等^[23]通过乙烯基单体与壳聚糖进行自由基接枝共聚, 达到了改性壳聚糖的目的, 采用乳化化学交联法, 成功制备了pH和温度双响应壳聚糖/吡啶菌酯微胶囊(如图3所示)。该微胶囊表现出对酸碱度和温度的响应性释放。同时, 解决了吡啶菌酯高度细胞毒性的固有局限性, 与游离吡啶菌酯相比, 显著提高了其在紫外光照射下的光稳定性。Liao等^[24]通过层层自组装的方式使壳聚糖和十二烷基硫酸钠包裹疏水性药物氟虫腈, 并研究微胶囊中氟虫腈活性成分释放的数学模型, 在缓释阶段, 溶液和固体颗粒的 R^2 值均在0.98以上, 符合一级动力学方程。溶液液滴的释放曲线对应零级, 表明内容物的释放主要受溶解机理的支配。Franca等^[25]采用壳聚糖为外壳材料制备了微胶囊, 经分析发现, 微胶囊的高溶胀度和养分的延迟释放与微胶囊的核

壳结构有关, 释放机制表明材料的溶胀控制物质运输, 具体表现为囊壁(壳聚糖)首先吸水膨胀, 然后释放囊内物质, 以发挥作用。由此可确定以土壤含水量为指标, 制备控释肥料。

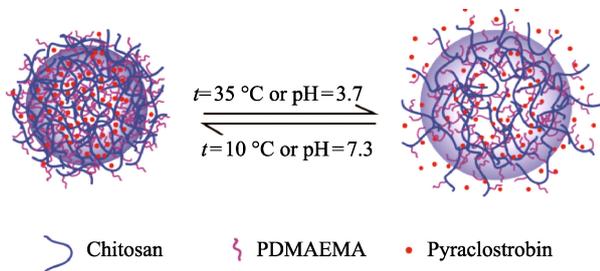


图 3 壳聚糖微胶囊在不同温度和 pH 条件下释放吡唑啉菌酯的示意图^[23]

Fig.3 Schematic diagram for release of pyraclostrobin from chitosan microcapsules at different temperature and pH^[23]

纤维素是自然界中分布最广泛、含量最多的天然聚合物, 与合成聚合物相比, 纤维素具有无毒、无污染、可再生、生物相容性好等特点。在纤维素链上含有大量的羟基基团, 其中, 活性基团伯羟基的存在有利于各种类型的表面改性, 可将其扩展到复杂的应用中^[26]。纳米纤维素因具有纤维素的高模量、亲水性和化学改性能力等关键性能而备受关注, 根据纳米纤维素的大小、组成和性质, 可分为纤维素纳米晶体和纤维素纳米纤维两大类^[27]。基于纳米纤维素的亲水性, 纳米纤维素微胶囊的制备在一定程度上可解决阿维菌素、毒死蜱等高效农药目前存在的水溶性差、易光解等问题, 能够减少有机溶剂的使用。目前, 将纳米纤维素应用于微胶囊领域的研究不多, 以纳米纤维素为农药微胶囊的壁材, 用于药物输送系统的应用研究是对纳米纤维素研究的突破。Xiao 等^[28]以正十六烷水包油乳液为原料, 以纳米纤维素为壳壁材料, 以异佛尔酮二异氰酸酯为交联剂, 通过界面聚合制备了载有毒死蜱 (CPF) 的温度响应型微胶囊。在稳定性试验中, 传统制剂在 72 h 后 CPF 的分解率达到 98.7%, 经微胶囊化后 CPF 的分解率仅为 49.3%, 表明在纳米纤维素的保护下增强了 CPF 的光稳定性, 延长了 CPF 的作用效果。另外, 体外释放试验结果表明, 基于正十六烷的相变, 该微胶囊具有随温度变化的可调控释放的特性, 在不同温度下 CPF 的释放对小菜蛾都具有抑制作用。Tang 等^[29]基于纳米纤维素易被修饰的特点, 利用肉桂酰氯 (CC) 改性纤维素纳米晶体 (CNC), 在微胶囊中形成了致密的 CNC-CC 抗紫外线照射层, 并以 Pickering 乳液为模板制备了聚多巴胺 (PDA) 微胶囊, 用于植物杀虫剂及除草剂的包封, 通过控制多巴胺盐酸盐 (DA) 的含量调节农药微胶囊的负载量和包封率, 使包封率达到 74.9%。

乙基纤维素是纤维素的乙基醚, 在长链聚合物上重复脱水葡萄糖单元的一些羟基被修饰成乙基醚, 具有优良的稳定性、防水解性、抗氧化性、生物相容性、柔韧性、机械强度等。与用于药物输送体系的疏水性聚合物性质相同, 乙基纤维素可在聚合物基质中形成通道, 而被包封药物可利用此通道进行扩散。基于以上特性, 乙基纤维素可被制成缓释型微胶囊, 能够避免活性药物过早发挥作用, 达到缓释、控释的目的。此外, 乙基纤维素还可作为增塑剂促进表面光滑球形微胶囊的形成, 增强微胶囊壁材与包埋物之间的黏附力^[30-31]。徐华等^[32]将乙基纤维素作为微胶囊壁材, 包裹疏水性药物毒死蜱制备了农药缓释剂, 可以稳定药物的活性, 并减弱了毒死蜱对光的敏感性。通过 SEM 形貌分析, 以乙基纤维素为微胶囊壁材可制备形状均一的球形微胶囊, 且微胶囊表面结构的致密性在毒死蜱的释放中起着重要作用, 它在 350 h 后的累积释放率为 33%, 具有良好的缓释特性。Yang 等^[33]研究了戊唑醇/乙基纤维素微胶囊对玉米幼苗播种后的影响, 以及对玉米丝黑穗病的生物防治效果, 发现利用乙基纤维素微胶囊化后可提高出苗率、类胡萝卜素含量和叶绿素含量, 进而诱导戊唑醇的促生作用。通过分析植物激素可知, 与传统戊唑醇不同, 经微胶囊化后, 基于壁材的作用, 使得戊唑醇能够持续释放, 使得玉米赤霉毒素水平略有增加, 脱落酸积累消失, 这影响了玉米幼苗中植物激素的平衡, 能够提供更好的抗玉米丝黑穗病保护。Liu 等^[34]制备了乙基纤维素微胶囊负载高效杀菌剂氟啶胺, 并制成氟啶胺微胶囊悬浮液应用于黄瓜上。由于氟啶胺微胶囊的缓释性能, 增加了氟啶胺对目标作物的药效持续时间, 将其应用于田间时保持了氟啶胺在黄瓜上的含量, 减少了使用农药的频率和总量。

3 非降解合成高分子材料

目前, 在应用于农药微胶囊壁材的生物不可降解全合成高分子材料中, 较多采用脲醛树脂和聚氨酯。脲醛树脂是热固性聚合物中主要的类型之一, 其生产成本相对低廉, 它由线性或分支低聚物及含有一定量单体的聚合物组成, 可通过尿素和甲醛在酸或碱催化剂的作用下缩合而成。脲醛树脂在硬化后呈三维网络结构, 并具备作为微胶囊外壳的基本特性 (包括抗氧化、防水解、高反应性、良好的稳定性、快速固化能力等), 它含有多种反应基团, 可通过改变参数形成功能基团, 提供所需的微胶囊特性^[35]。Wang 等^[36]研究了不同摩尔比的甲醛与尿素所制备的脲醛树脂微胶囊对囊芯乙草胺包封率的影响, 由傅里叶变换红外光谱分析可知, 乙草胺与壁材间不存在化学反应, 随着甲醛与尿素比值的增加, 脲醛预聚体的羟甲基化程度增加, 壳层材料之间的氢键作用增强。由于不同摩

尔比的甲醛与尿素通过氢键作用会影响包埋率,所以壁材摩尔比的调配对微胶囊的制备起着重要作用。Zhang 等^[37]将所制备的脲醛/辛硫磷微胶囊与常规制剂辛硫磷乳油进行对比实验,研究其接触毒性和缓释性能。结果表明,基于微胶囊的释放机制,当微胶囊颗粒暴露在空气时,芯体通过渗透作用逐渐释放辛硫磷,能够显著降低触杀毒性,有效延长了药物的作用时间,具有较好的缓释特性。Wang 等^[38]探讨了交联剂间苯二酚的添加对脲醛树脂微胶囊的影响,发现间苯二酚与脲醛树脂粒之间的化学反应程度可以影响脲醛树脂颗粒的聚合和交联度。通过脲醛树脂微胶囊的形貌分析,以及表面性质、粒径分布的测试可知,该微胶囊的粒径和表面粗糙度随着脲醛树脂交联度的增加而增加。随着间苯二酚与尿素比值的增加,微胶囊的产率和载药量呈先上升后下降的趋势,可见合成条件对制备脲醛微胶囊的影响较大,因此还需深入研究和控制工艺参数。

聚氨酯的合成一般是在催化剂的条件下进行多异氰酸酯与多官能化的醇的化学反应,合成后的聚氨酯含有氨基甲酸酯、醚、酯脲等基团,结构变化多,可在很宽的范围内调节性能。聚氨酯具备高弹性、生物相容性、耐腐蚀和耐磨等特性,其致密性使之适用于包埋辛硫磷、甲基嘧啶磷这类光敏性农药,防止施药后过早分解而失去活性。经改性后的聚氨酯具有多孔结构,在农药包覆方面,特别是药物的释放方面,它发挥着重要的作用^[39-41]。Luo 等^[42]通过对聚氨酯微胶囊的粒径调控,探索了3种粒径的辛硫磷微胶囊对叶片的杀虫效果。结果表明,基于聚氨酯的吸附性,辛硫磷经微胶囊化后能更广泛地分布于生物体表面,更容易被害虫附着,对雨水冲刷的抵抗力更强。尺寸较小的微胶囊在幼虫表面具有更高的均匀性和更大的覆盖面积,增加了幼虫接触农药的概率。由温室实验结果可知,小号、中号微胶囊的杀虫活性主要发生在施药后3d内,大号微胶囊的杀虫活性则维持在施药后3~10d内。3种尺寸的微胶囊均具有优良的后杀虫活性,主要是因作为微胶囊壁材的聚氨酯具有优良的光稳定性,使得囊内留存了更多的辛硫磷,通过紫外光线的照射,使微胶囊外壳出现了裂痕,这提供了释放药物的通道。何润合^[43]通过界面聚合法,将聚氨酯作为微胶囊的壁材,以甲基嘧啶磷为芯材,制备了农药缓释微胶囊,微胶囊分别在35、45℃下储存15d后,仍具有药物作用,其活性成分的损失率在5%以下,因此在壁材聚氨酯的保护下,能够有效防止甲基嘧啶磷的降解。Wang 等^[44]利用聚氨酯良好的机械强度和耐水性,通过反向乳液的界面聚合,实现了水溶性农药单磺胺微胶囊化。所制备的聚氨酯/单磺胺微胶囊的包封率高达81.9%,去离子水中累积释放超过98%的时间在25℃下为130d,在35℃酸性条件(pH=5)下为100d,在45℃碱性条件(pH=9)下为30d,具有长期的缓释性能。

4 可降解合成高分子材料

近年来,农药在农业生产中发挥着积极作用的同时,农药污染残留对人类健康、生物平衡、生态环境造成的影响日益凸显,成为社会经济发展中应予以高度重视的问题。将可降解合成材料作为农药的合成物之一,对降低农产品有毒物质的残留,保障农产品优质安全生产,推动绿色农药在农产品中的可持续发展具有重大意义。在“十四五”规划的推动下,农药行业向着更加规范化、精细化、绿色化的方向健康发展,脂肪族聚碳酸酯、聚乳酸等具有良好的生物相容性、无毒性 and 降解性的生物可降解合成材料,无疑是今后农药合成材料的发展方向之一。

聚甲基乙撑碳酸酯(PPC)是一种由二氧化碳和环氧丙烷共聚而成的脂肪族聚酯,具有较好的阻隔性能、生物相容性、可降解性等^[45]。PPC中含有的聚醚链段导致主链内旋,分子链柔性增大,玻璃化转变温度较低,热稳定性较差。Ma 等^[46]采用原子转移自由基聚合和水解法合成了一种新型pH敏感两亲性嵌段共聚物——聚甲基乙撑碳酸酯-b-聚丙烯酸(PPC-b-PAA),它具备疏水和亲水链段,可以在水性介质中自聚集成聚合物胶束,并对毒死蜱进行负载。当pH为2.5~7.5时,该产品的粒径为150.6~371.6nm。由于PAA是pH响应聚合物,具有pH敏感性,因此该产品可以控制突变区域内农药的释放。为了提高PPC的热稳定性,宋思思^[47]以PPC为微胶囊囊壁的基体材料,并加入热稳定性良好的聚乙二醇进行共混,以此作为微胶囊的壁材,以噻虫嗪-高效氯氟菊酯复配农药为微胶囊的芯材,采用溶剂挥发法得到了较为优质的微胶囊。当噻虫嗪与高效氯氟菊酯的质量比为1:2,转速为7000r/min,反应时间为3min时,累积作用时间长达30d以上,具有明显的缓释性能。Li 等^[48]采用环氧丙烷与CO₂交替共聚制备了PPC,通过叠氮化物和炔烃的点击反应生成了两亲性嵌段共聚物(聚碳酸丙烯酯-嵌段-单甲氧基聚环氧乙烷),并对毒死蜱进行了包埋,其包埋率最高可达77.28%。

聚乳酸(PLA)是从植物或由乳酸通过聚合反应制得,可在自然条件下经微生物分解利用,最后生成二氧化碳和水,转而继续被植物利用,环保安全,是公认的环境友好型材料^[49]。PLA通常用于医药学领域的药物传送载体,但制作成本较高,而工业聚乳酸的成本较低廉,作为农药微胶囊壁材也可成功制出微胶囊。同时,可以通过调整PLA的分子量、物理特性和降解率,优化负载农药微胶囊的释放特性^[50]。Liu 等^[51]通过预混膜乳化技术结合乳液法制备了粒径可调至0.68~4.6μm的均匀聚乳酸/高效氯氟菊酯微胶囊。对小菜蛾的初步生物测定实验结果表明,0.68μm的微胶囊具有良好的热稳定性和抗紫外特性,其活性与商用微胶囊制剂相似。经过紫外光照射

12 h 后, 高效氯氟氰菊酯原药的光解率超过 11%, 而微胶囊的光解率仅为 3%, 经微胶囊化后可有效减少高效氯氟氰菊酯的光解, 具有优异的紫外屏蔽性能。为了实现 2 种药物共同递送的协同效应, Suraphan 等^[52]将氯虫苯甲酰胺 (CAP) 直接分散在内水相 (S) 中, 将阿维菌素 (Av) 和聚乳酸 (PLA) 溶解在油相 (O) 中, 通过 S/O/W 法将 CAP 和 Av 包埋在胶囊内, 并进入 PLA 壳层。另外, 在内水相中加入渗透剂牛血清白蛋白, 使内外水产生了不同的渗透压。因不同的渗透压可将外相中的水分子通过油相挤压到内水相中, 从而在油相之间形成一定的水带。通过对二氯甲烷的蒸发和冷冻干燥去除水分, 在壳层中形成了孔隙, 得到了多孔微胶囊。与单独使用 Av 或 CAP 相比, 不同浓度的 Av 和 CAP 的混合物具有协同效应和更高的靶向目标。由于 CAP 很难通过正常微囊的固体表面释放, 因此用该方法所制备的多孔结构对于开发高效的微胶囊共同传送药物系统非常有效。Feng 等^[50]以聚乳酸为微胶囊的壁材, 以氯氟氰菊酯为囊芯, 成功制备了微胶囊, 并研究了该微胶囊的粒径和囊芯含量对释放行为的影响。结果表明, 微胶囊的体积越小, 药物的含量越高, 越有利于氯氟氰菊酯的释放, 可以满足药物持续释放试剂的要求。

5 无机材料

从安全环保和环境影响的角度来思考, 以无机材料为微胶囊壁材, 对于活性组分的包覆、农药品种的优化、推进农药绿色发展具有重要意义。目前, 用于微胶囊壁材料的无机材料主要有双金属氢氧化物、碳酸钙、磷酸盐、硅酸盐和二氧化硅 (SiO_2)^[53]。 SiO_2 是一种吸附剂和吸附载体, 能够屏蔽磁性颗粒之间的偶极相互作用, 防止颗粒团聚, 具有良好的生物相容性。其中, 介孔二氧化硅具有更大的比表面积, 它的空隙部分可以提供更高的活性分子负载能力, 其孔道结构有序稳定、孔径均匀可调控、耐热性强, 表面附有大量的硅羟基, 能进行表面化学改性, 是一种很有前途的候选材料^[54]。介孔二氧化硅具有功能特性, 为了按需释放农药, 常将敏感因子嫁接到介孔二氧化硅表面, 实现 pH、酶、温度、光照等响应刺激的释放。Zhou 等^[55]使用季铵离子液体作为功能添加剂, 将阿维菌素包入介孔二氧化硅纳米球中, 以单宁酸-铜络合物为密封剂, 形成 pH 响应微胶囊。分别使用所制备微胶囊和乳油处理番茄盆栽, 在 60 d 后, 采用微胶囊处理更有助于番茄的生长。Liang 等^[56]利用异氰酸酯功能化介孔二氧化硅, 在具有氨基的聚合物之间引入尿素键, 通过脲键与聚乙烯亚胺交联, 制备了具有脲酶响应性的二氧化硅/二甲戊灵微胶囊。与二甲戊灵乳油相比, 微胶囊的除杂草持续时间较长、遗传毒性较低, 作为一种萌发前除草剂在农业上具有较大的应用潜力。Nuruzzaman 等^[57]通过简单的浸渍法,

将吡虫啉装载于中空介孔二氧化硅纳米球中。通过观察发现, 在碗状结构的空心介孔二氧化硅纳米球 (BHSNs) 的壳体上存在单个大的孔隙口, 便于将吡虫啉装载于 BHSNs 的内芯或空隙空间。非线性拟合的 BHSN 相关系数 ($R^2=1$) 和扩散指数 n (0.44) 表明, 吡虫啉最初符合 Fickian 扩散传输机制释放, 吡虫啉在第 1 阶段为溶解扩散; 在第 2 阶段和第 3 阶段, 吡虫啉受到渗透压的驱动, 二氧化硅微胶囊呈持续释放, 具有良好的释放特性。

6 结语

农业农村是国民经济发展的基础, 关系国计民生, 做好新形势下的农业农村工作具有重大意义。高毒性、高残留一直是困扰农药发展的难题, 由于农药微胶囊具有低毒、高效、可调控缓释等特性, 因此针对农药微胶囊的研究正成为农药剂型发展的新方向。近年来, 虽然我国在缓释型微胶囊、相变型微胶囊、靶向性微胶囊、刺激响应型微胶囊等方面的研究取得了一定成果, 但在制备和应用过程中仍有许多问题需要解决, 需要不断研究和改进。

1) 目前, 微胶囊仍存在药物包埋率和载药量不高, 药物突释爆释泄露, 稳定性不可控等问题。针对现阶段存在的技术弊端, 解决包埋率和载药量等关键问题, 提高缓释和持效特性, 实现精准释放和靶向释放的可控性, 对于农业农药的发展具有重要意义。

2) 针对现阶段壁材的多样性, 许多研究人员认为可将壁材进行复配, 进而强化微胶囊的性能, 但如何实现各种壁材之间的优势互补仍需进一步研究。

3) 一些常用的微胶囊壁材具有成本低的优势(如脲醛树脂和聚脲等), 它们在农药市场中所占份额较大, 但其成囊所用的单体大多为有害物质, 会对环境造成负面影响。开发一种低成本、安全环保的多功能性微胶囊载体材料显得至关重要, 如何设计性能优异、满足现代化农业绿色发展的农药产品仍是科研人员需要继续研究的重要课题。

参考文献:

- [1] ZHONG Feng-jing, YANG Chao-yu, WU Qiang, et al. Preparation of Pesticide-Loaded Microcapsules by Liquid-Driven Coaxial Flow Focusing for Controlled Release[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2020, 69(13): 840-847.
- [2] SHEN Yue, WANG Yan, ZHAO Xiang, et al. Preparation and Physicochemical Characteristics of Thermo-Responsive Emamectin Benzoate Microcapsules[J]. Polymers, 2017, 9(9): 418.
- [3] HUANG Yan-min, HU Qiang, CUI Guo-qin, et al. Re-

- lease-Controlled Microcapsules of Thiamethoxam Encapsulated in Beeswax and Their Application in Field[J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part B)*, 2020, 55(4): 342-354.
- [4] LIU Ni-juan, HE Qun, BU Wei-feng. Self-Assembly of Star Micelle into Vesicle in Solvents of Variable Quality: The Star Micelle Retains Its Core-Shell Nanostructure in the Vesicle[J]. *The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2015, 31(8): 2262-2268.
- [5] 马凯文, 王源升, 王轩, 等. 反相乳液体系的制备及其微胶囊化应用研究进展[J]. *弹性体*, 2018, 28(4): 69-74.
MA Kai-wen, WANG Yuan-sheng, WANG Xuan, et al. Preparation of Inverse Emulsion System and Its Application of Microencapsulation Technology[J]. *China Elastomerics*, 2018, 28(4): 69-74.
- [6] HU Miao-miao, GUO Jin-tang, YU Yong-jin, et al. Research Advances of Microencapsulation and Its Prospects in the Petroleum Industry[J]. *Materials*, 2017, 10(4): 369.
- [7] 肖乃玉, 钟乐, 翟万京, 等. 结构明确的可降解醛基功能化含糖纳米微球的制备[J]. *高分子学报*, 2012(8): 818-824.
XIAO Nai-yu, ZHONG Le, ZHAI Wan-jing, et al. Preparation of Well-Defined and Degradable Aldehyde-Functionalized Glycopolymers Nanospheres[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(8): 818-824.
- [8] 肖乃玉, 李善吉, 郭清兵, 等. 自乳化制备新型含醛基纳米微球[J]. *化工进展*, 2010, 29(7): 1267-1271.
XIAO Nai-yu, LI Shan-ji, GUO Qing-bing, et al. A Novel Aldehyde-Containing Nanosphere Prepared by Self-Emulsification[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(7): 1267-1271.
- [9] ZHANG Ming, ZHU Zhi-qiang, YUAN Shuai, et al. One-Step Microencapsulation and Spraying of Pesticide Formulations for Improved Adhesion and Sustained Release[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2019, 36(7): 649-658.
- [10] NERI-BADANG M C, CHAKRABORTY S. Carbohydrate Polymers as Controlled Release Devices for Pesticides[J]. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2019, 38(1): 67-85.
- [11] ZHOU Xue-qin, LIU Liang-zhong, ZENG Xu-rui. Research Progress on the Utilisation of Embedding Technology and Suitable Delivery Systems for Improving the Bioavailability of Nattokinase: A Review[J]. *Food Structure*, 2021, 30: 100219.
- [12] LI Yue-ru, ZHANG Min, WENG Yun-xuan, et al. Effects of Microencapsulated Abamectin on the Mechanical, Cross-Linking, and Release Properties of PBS[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 196: 111290.
- [13] QIU Hua-long, FOX E G P, QIN Chang-sheng, et al. Microcapsuled Entomopathogenic Fungus Against Fire Ants, *Solenopsis Invicta*[J]. *Biological Control*, 2019, 134: 141-149.
- [14] XIN L L, ZHANG B H, LI C Y. Preparation and Bioassay of *Bacillus Thuringiensis* Microcapsules by Complex Coacervation[J]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2018, 13(4): 1239-1247.
- [15] 张立杰. 基于海藻酸钠的单原子催化剂的制备及电催化性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2019: 17-18.
ZHANG Li-jie. Preparation and Electrocatalytic Performance of Monatomic Catalyst Based on Sodium Alginate[D]. Qingdao: Qingdao University, 2019: 17-18.
- [16] 陆敏, 王利强. 茶多酚/壳聚糖/海藻酸钠纳米微球的制备[J]. *包装工程*, 2017, 38(19): 47-51.
LU Min, WANG Li-qiang. Preparation of Polyphenols/Chitosan/Alginate Nano-Microspheres[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(19): 47-51.
- [17] ZOU Xin-quan, ZHANG Hong, CHEN Tao, et al. Preparation and Characterization of Polyacrylamide/Sodium Alginate Microspheres and Its Adsorption of MB Dye[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 567: 184-192.
- [18] CAO Yu, CHENG Wan-li, HUANG Dian, et al. Preparation and Characterization of Iturin A Microcapsules in Sodium Alginate/Poly(γ -glutamic acid) by Spray Drying[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2017, 66(10): 479-484.
- [19] LEMIC D, OREŠKOVIĆ M, MIKAC K M, et al. Sustainable Pest Management Using Biodegradable Apitoxin-Loaded Calcium-Alginate Microspheres[J]. *Sustainability*, 2021, 13(11): 6167.
- [20] NAGHAVI S S, MARZBAN R, IMANI S. Stability of *Bacillus Thuringiensis* and NPV Microencapsulated Formulation under Sunlight[J]. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 2016, 7: 2224-2230.
- [21] KE Ping, ZENG Dan-lin, XU Ke, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Magnetic Chitosan Microsphere for Lactase Immobilization[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 606: 125522.
- [22] KUMAR S, BHANJANA G, SHARMA A, et al. Synthesis, Characterization and on Field Evaluation of Pesti-

- cide Loaded Sodium Alginate Nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 1061-1067.
- [23] XU Chun-li, CAO Li-dong, ZHAO Peng-yue, et al. Synthesis and Characterization of Stimuli-Responsive Poly(2-Dimethylamino-Ethylmethacrylate)-Grafted Chitosan Microcapsule for Controlled Pyraclostrobin Release[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19(3): 854.
- [24] LIAO Ke-chao, LI Peng-fei, CHEN Gui-lan, et al. Preparation and Release Properties of Flufiprole-Loaded Microcapsules with Core Status of Solid Particles, Solution Droplets and Oil Suspending Agent[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 56(3): 171-178.
- [25] FRANÇA D, MEDINA Â F, MESSA L L, et al. Chitosan Spray-Dried Microcapsule and Microsphere as Fertilizer Host for Swellable-Controlled Release Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 196: 47-55.
- [26] 冯志强, 段邓乐, 马路凯, 等. 农产品废弃物中纤维素的提取及其在食品工业中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(18): 7305-7313.
- FENG Zhi-qiang, DUAN Deng-le, MA Lu-kai, et al. Extraction of Cellulose from Agricultural Product Waste and Its Application in Food Industry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(18): 7305-7313.
- [27] RAGHAV N, SHARMA M R, KENNEDY J F. Nanocellulose: A Mini-Review on Types and Use in Drug Delivery Systems[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 2: 100031.
- [28] XIAO Dou-xin, LIANG Wen-long, XIE Zhen-gang, et al. A Temperature-Responsive Release Cellulose-Based Microcapsule Loaded with Chlorpyrifos for Sustainable Pest Control[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123654.
- [29] TANG Chun-xia, LI Ying-zhan, PUN J, et al. Polydopamine Microcapsules from Cellulose Nanocrystal Stabilized Pickering Emulsions for Essential Oil and Pesticide Encapsulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 570: 403-413.
- [30] CHEN Kun-lin, XU Chang-yue, ZHOU Jian-lin, et al. Multifunctional Fabric Coatings with Slow-Releasing Fragrance and UV Resistant Properties from Ethyl Cellulose/Silica Hybrid Microcapsules[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115821.
- [31] MURTAZA G. Ethylcellulose Microparticles: A Review[J]. Acta Poloniae Pharmaceutica, 2012, 69(1): 11-22.
- [32] 徐华, 林粤顺, 周红军, 等. 毒死蜱/乙基纤维素微胶囊的制备及其缓释性能[J]. 化工进展, 2017, 36(12): 4622-4627.
- XU Hua, LIN Yue-shun, ZHOU Hong-jun, et al. Preparation and Sustained Release of Chlorpyrifos/Ethyl Cellulose Microcapsules[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(12): 4622-4627.
- [33] YANG Dai-bin, WANG Na, YAN Xiao-jing, et al. Microencapsulation of Seed-Coating Tebuconazole and Its Effects on Physiology and Biochemistry of Maize Seedlings[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 114: 241-246.
- [34] LIU Qi-zheng, LIU Pan-qing, XU Yan-jun, et al. Encapsulation of Fluazinam to Extend Efficacy Duration in Controlling Botrytis Cinerea on Cucumber[J]. Pest Management Science, 2021, 77(6): 2836-2842.
- [35] 叶鹏飞, 陈葵, 纪利俊, 等. 壳聚糖/脲醛树脂微胶囊的制备和控释性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2017, 43(5): 627-631.
- YE Peng-fei, CHEN Kui, JI Li-jun, et al. Preparation and Sustained-Release of Microcapsules Consisting of Chitosan/Urea-Formaldehyde Resin[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 43(5): 627-631.
- [36] WANG Yan, BAI Wen-ying, CUI Zhan-chen. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Pesticide Microcapsules Influenced by Formaldehyde to Urea Ratio[J]. Spectroscopy Letters, 2015, 48(4): 259-264.
- [37] ZHANG Da-xia, LI Bei-xing, ZHANG Xian-peng, et al. Phoxim Microcapsules Prepared with Polyurea and Urea-Formaldehyde Resins Differ in Photostability and Insecticidal Activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(14): 2841-2846.
- [38] WANG Xin-gang, XU Wei, XIE Yu-hao, et al. Improving Particle Characteristic and Encapsulated Indicators of Urea-Formaldehyde/Epoxy Self-Healing Microcapsule by Incorporating Resorcinol[J]. Materials Technology, 2019, 34(2): 51-58.
- [39] 王冰, 范亚莉, 江贵长, 等. 新型抗菌聚氨酯包装膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2021, 42(17): 155-161.
- WANG Bing, FAN Ya-li, JIANG Gui-chang, et al. Preparation and Characterization of New Antibacterial Polyurethane Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(17): 155-161.
- [40] WANG Shi-ying, ZHANG Yi, YANG Liu-peng, et al. Indoxacarb-Loaded Anionic Polyurethane Blend with Sodium Alginate Improves pH Sensitivity and Ecological Security for Potential Application in Agriculture[J]. Polymers, 2020, 12(5): 1135.
- [41] BUDD M E, STEPHENS R, AFSAR A, et al. Exploiting

- Thermally-Reversible Covalent Bonds for the Controlled Release of Microencapsulated Isocyanate Crosslinkers[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 135: 23-31.
- [42] LUO Jian, HUANG Xue-ping, JING Tong-fang, et al. Analysis of Particle Size Regulating the Insecticidal Efficacy of Phoxim Polyurethane Microcapsules on Leaves[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 17194-17203.
- [43] 何润合. 农药缓释微胶囊的制备与表征[D]. 天津: 天津工业大学, 2018: 18-24.
HE Run-he. Preparation and Characterization of Pesticide Sustained Release Microcapsules[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018: 18-24.
- [44] WANG Rui, XIAO Yao. Preparation of Monosultap-Polyurethane Microcapsules in an Inverse Emulsion through Interfacial Polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(16): 48594.
- [45] 王华山, 陈岷. 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的包装性能研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(11): 5-9.
WANG Hua-shan, CHEN Yang. Preparation and Performance of Cellulose/PPC Blend Package Films[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(11): 5-9.
- [46] MA Hui-xin, NIU Yong-sheng, WANG Man, et al. Synthesis and Characterization of PH-Sensitive Block Polymer Poly(Propylene Carbonate)-b-Poly(Acrylic Acid) for Sustained Chlorpyrifos Release[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 24: 100974.
- [47] 宋思思. 基于聚碳酸亚丙酯—聚乙二醇为载体的双组分农药微胶囊制备及性能表征[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2016: 23-31.
SONG Si-si. Preparation and Performance Characteristics of Binary Compound Pesticide Microcapsules Based on PPC-PEG[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2016: 23-31.
- [48] LI Hong-chun, SUI Lu-lu, NIU Yong-sheng. Synthesis of a Carbon Dioxide-Based Amphiphilic Block Copolymer and Its Evaluation as a Nanodrug Carrier[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18): 12718-12730.
- [49] KONSTANTINA C, DIMITRIOS M, CONSTANTINE D, et al. Poly(Lactic Acid) Microcapsules: Tailoring Properties Via Solid State Polymerization[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 179: 109283.
- [50] FENG Jian-guo, YANG Guan-tian, ZHANG Sheng-wei, et al. Fabrication and Characterization of B-Cypermethrin-Loaded PLA Microcapsules Prepared by Emulsion-Solvent Evaporation: Loading and Release Properties[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(14): 13525-13535.
- [51] LIU Bao-xia, WANG Yan, YANG Fei, et al. Construction of a Controlled-Release Delivery System for Pesticides Using Biodegradable PLA-Based Microcapsules[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 144: 38-45.
- [52] SURAPHAN N, FAN Lin-feng, LIU Bao-xia, et al. Co-Delivery of Chlorantraniliprole and Avermectin with a Polylactide Microcapsule Formulation[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(43): 25418-25425.
- [53] LI Ting, TENG Da, MAO Ruo-yu, et al. Recent Progress in Preparation and Agricultural Application of Microcapsules[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2019, 107(10): 2371-2385.
- [54] ZHANG Wen-bing, TANG Gang, DONG Hong-qiang, et al. Targeted Release Mechanism of Λ -Cyhalothrin Nanocapsules Using Dopamine-Conjugated Silica as Carrier Materials[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 178: 153-162.
- [55] ZHOU Zhi-yuan, GAO Yun-hao, CHEN Xi, et al. One-Pot Facile Synthesis of Double-Shelled Mesoporous Silica Microcapsules with an Improved Soft-Template Method for Sustainable Pest Management[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(33): 39066-39075.
- [56] LIANG You, GUO Ming-cheng, FAN Chen, et al. Development of Novel Urease-Responsive Pendimethalin Microcapsules Using Silica-IPTS-PEI as Controlled Release Carrier Materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4802-4810.
- [57] NURUZZAMAN M, REN Jia-wei, LIU Yan-ju, et al. Hollow Porous Silica Nanosphere with Single Large Pore Opening for Pesticide Loading and Delivery[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 3(1): 105-113.