

农药控释剂的研究与应用进展

冯建国¹ 郁倩瑶¹ 孙陈铖¹ 杨关天¹ 吴学民^{2*} 瞿唯钢^{3*}

(1. 扬州大学 园艺与植物保护学院, 江苏 扬州 225009;

2. 中国农业大学 理学院, 北京 100193;

3. 农业部 农药检定所, 北京 100125)

摘要 在农药使用过程中,由于理化性质不稳定和施药方法不当而造成有效成分易降解或流失,农药控释剂不仅可以保护有效成分免受环境破坏,而且可以减少农药使用剂量和使用次数,有利于生态环境保护,是今后农药剂型发展的重要方向之一。为使农药控释剂不断创新发展,笔者重点综述了当前农药控释剂主要制备方法的研究现状,简单介绍了国内农药控释剂(主要是微胶囊剂)的登记应用和研究开发情况,并分析了农药控释剂研究开发中存在的主要问题,希望控释技术的进一步推广能够为农药的高效、经济和安全使用提供有效途径。

关键词 农药;控释剂;研究应用

中图分类号 TQ 450.6

文章编号 1007-4333(2016)08-0067-10

文献标志码 A

Progress in research and application of formulations for controlled release of pesticide

FENG Jian-guo¹, YU Qian-yao¹, SUN Chen-cheng¹, YANG Guan-tian¹,
WU Xue-min^{2*}, QU Wei-gang^{3*}

(1. School of Horticulture and Plant Protection, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China;

2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

3. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract In the process of pesticide use, the active ingredients may be lost or degraded because of unstable physicochemical property and improper application methods. Formulations for controlled release of pesticide not only protect the active ingredient from environmental damage, but also reduce the dosage and frequency of pesticide use and in favor of environmental protection. It is one of the important development directions of pesticide formulations in future. To acquire continuous innovation and development for formulations for controlled release of pesticide, the current research status for the main preparation methods was summarized, the domestic situation of registration, research and development (mainly pesticides microcapsules) in China were briefly introduced, and the main presence problems of the research and development were analyzed too. We hope the further promotion of controlled release technology can provide more effective way for the efficient, economic and safe use of pesticides.

Keywords pesticide; formulations for controlled release; research and application

农药是重要的农林业生产资料之一,为农业增产和农民增收作出了不可估量的贡献。然而,在实际应用中,由于农药本身理化性质不稳定以及操作

者施药方法不当,造成有效成分降解和流失,这在乳油和可湿性粉剂等传统农药剂型中尤为突出。为了达到理想的防治效果,人们需要大量且频繁地施药,

收稿日期: 2015-10-15

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目(14KJD210001); 江苏省大学生实践创新训练计划(201511117091X, 201411117014Z); 赣州市重大科技计划项目(赣市财教字[2014]131号)

第一作者: 冯建国, 讲师, 主要从事农药剂型加工原理与应用技术研究, E-mail: jgfeng@yzu.edu.cn

通讯作者: 吴学民, 教授, 主要从事农药助剂与制剂应用技术研究, E-mail: wuxuemin@cau.edu.cn

瞿唯钢, 农艺师, 主要从事农药环境风险评估研究, E-mail: quweigang111@163.com

但是长期的不合理用药,不仅增加防治成本,缩短现有农药的使用寿命,而且导致农产品中农药残留超标^[1],地表及地下水体被污染^[2],有害生物产生抗药性^[3]等一系列问题。近年来,由于人们环保意识的不断增强,水性、粒状、省力化和控制释放成为今后农药剂型发展的主要方向。控制释放技术是通过化学、物理或物理化学手段实现对活性物的有效保护和缓慢释放,在医药^[4]、生物^[5]、食品^[6]和农用化学品^[7]等领域得到了广泛应用,常规的控制释放剂是利用界面聚合法^[8]、原位聚合法^[9]、溶剂蒸发法^[10]和喷雾干燥法^[11]等制备具有释放性能的微胶囊。近年来,随着环糊精包合物^[12]、两亲性共聚物胶束^[13]等控制释放载体以及环境感应型微胶囊(即当温度^[14]、pH^[15]、光^[16]和磁场^[17]等发生变化时,能够以一定形式释放活性物,属于靶向释放的智能体系)的不断出现,如果将这些技术成功引入到农药制剂加工中,将会使合理安全使用农药更易实现,新型农药控释剂的推广应用也会对社会效益、经济效益和生态效益的和谐统一产生重要意义。笔者重点综述了当前农药控释剂主要制备方法的研究现状,简单介绍了国内农药控释剂(重点是微胶囊剂)的登记应用和研究开发情况,并提出了农药控释剂研究开发中存在的主要问题,旨在为农药控释技术的推广应用提供参考。

1 农药控释剂制备方法的研究现状

1974年,美国 Pennwalt 公司首次推出了微胶囊化的杀虫剂甲基对硫磷,随后该公司又陆续推出了微胶囊化的二嗪磷、氯菊酯等,其他发达国家也开始关注农药微胶囊技术。我国农药微胶囊化技术的研究和应用刚刚起步,仅有辛硫磷、毒死蜱和阿维菌素等部分微胶囊产品实现商品化,还很难满足各种施药场合以及不同防治对象的使用要求。目前,国内农药微胶囊的制备方法以界面聚合法、原位聚合法、复凝聚法和溶剂蒸发法等为主,也有少数农药品种制备成环糊精包合物、层层自组装化合物以及水滑石类插层化合物等^[18]。

1.1 界面聚合法

界面聚合法是通过添加扩链剂使油性单体(异氰酸酯、脂肪族酰基卤等)和水溶性单体(多元胺、多元醇等)在油水界面发生缩聚反应,生成具有一定硬度的囊壳(聚脲、聚酰胺、聚胺酯),对活性物进行包裹^[19]。此法工艺简单、反应周期短、条件温

和囊壁渗透性较好,易于实现工业化生产;但壁材单体很难在液体农药中溶解,同时存在未反应的单体,部分单体毒性较大,某些副反应破坏囊芯性能或使其失活;制备过程中有时需要使用大量有机溶剂,生产成本较高。李北兴等^[20]以4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和乙二胺为单体制备了平均粒径4.00 μm 的二甲戊灵微胶囊,其包封率大于87.0%,载药量约82.0%,常温和热贮后微胶囊形貌良好且囊间无粘连,研究还发现MDI用量及固化温度是微囊外观形貌和包封率的主要影响因素。

Tsuda等^[8]以环己烷二异氰酸酯和乙二醇为反应单体,于75 $^{\circ}\text{C}$ 下固化48 h得到了吡丙醚聚氨酯微胶囊,该微胶囊在水介质中具有良好的囊形,当水分蒸发后囊壳迅速破裂,囊心物快速释放。此外,该研究结果还表明:囊壁厚度和异氰酸酯结构是影响微胶囊自发破裂的主要因素,脂肪族异氰酸酯可制备较柔软的囊壁,而囊壁厚度小、平均粒径与壁厚的比值大则有助于囊壳破裂,这些都为快速释放型农药微胶囊的制备提供了新思路。

1.2 原位聚合法

原位聚合法是将甲醛与尿素或三聚氰胺等单体在弱碱环境中预聚,调节为酸性条件使预聚物分子不断交联,在芯材表面沉积形成不溶的树脂囊壳,添加分散剂和增稠剂等可制成微胶囊悬浮剂^[21],该法优势在于:壁材具有较好的刚性和韧性,微胶囊不易被压破,且防水性和抗微生物性显著增强。缺陷是不易获得粉末态的产品,容易产生絮凝问题,释放速率不易控制,而且单体中的甲醛容易残留,对周围环境和人体健康产生危害^[22]。原位聚合法的关键在于预聚物沉积,而聚合反应速率取决于反应介质的pH,可以影响微胶囊形貌^[23]。此外,温度也是影响囊壁机械性能的重要因素,囊壁材料在吸热和放热过程中膨胀或收缩均会导致囊壳破裂。

董瑜等^[24]以蜜胺树脂为壁材,采用原位聚合法制备出表面光滑致密无凹陷,大小均匀的甲霜灵微胶囊,其平均粒径为12.93 μm ,包覆率为93.58%。盆栽试验结果表明:施药21 d后,25%甲霜灵可湿性粉剂对烟草黑胥病的防治效果仅为75.7%,而15%甲霜灵微胶囊防治效果高达82.2%,显示出良好的缓释性能和防治效果。

李伟等^[25]以三聚氰胺-甲醛树脂为壁材,采用原位聚合法(其中三聚氰胺与甲醛质量比为1:2、芯壁比为3:2、以质量分数1%羟乙基纤维素为乳

化剂、 $\text{pH}=5.0$ 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h) 制备了平均粒径 $4.4\text{ }\mu\text{m}$ 的氨基阿维菌素苯甲酸盐微胶囊, 可以有效降低活性成分的光解。

1.3 复凝聚法

复凝聚法 (Complex coacervation) 是由 2 种带相反电荷的高分子物质或者一种高分子物质与带相反电荷的小分子物质 (如乳化剂), 在适当条件下 (如改变 pH 或温度, 添加电解质等) 发生静电作用, 使其在水中的溶解度降低而产生新的复合凝聚相, 从而将芯材包覆形成微胶囊^[22]。复凝聚法适用于包覆非水溶性的固体粉末或液体, 该方法使用的壁材单体通常为水溶性高分子物质, 根据溶解后所带电荷种类分为阳离子型 (壳聚糖和聚乙烯吡咯烷酮)、阴离子型 (羧甲基纤维素钠、海藻酸钠和阿拉伯胶) 和两性离子型 (明胶、酪氨酸和白蛋白) 等 3 大类。其中, 以明胶-阿拉伯胶为壁材的研究报道最多, 其他组合还包括明胶-海藻酸钠、壳聚糖-海藻酸钠、壳聚糖-羧甲基纤维素钠、壳聚糖-阿拉伯胶以及明胶-壳聚糖等^[26]。

复凝聚法具有制备工艺简单, 反应条件温和, 包覆率较高等优点, 可以得到形态规则、粒径均匀的微胶囊, 加入适当助剂能够制成微胶囊悬浮剂, 但有时由于交联剂的用量不易控制, 会导致微胶囊间的粘连团聚。郑雅婧等^[27]以明胶与阿拉伯胶为壁材, 采用复凝聚法制备了那他霉素 (NA) 微胶囊, 研究发现以水和 30% 甲醇溶液为释放介质, 该微胶囊具有良好的通透性和缓释性, 在紫外光下, NA 微胶囊相对活性下降 50% 的时间为 79 min , 比 NA 浓缩液和 NA 悬乳剂分别提高了 3.0 倍和 1.1 倍, 抗光解性能显著提高。陈小军等^[28]同样以明胶与阿拉伯胶为壁材, 采用复凝聚法制备了 2,5-二苯基噻吩 (2,5-diphenyl-thiophene) 微胶囊剂, 研究发现微胶囊中 2,5-二苯基噻吩的光降解半衰期为 182.39 h , 比 2,5-二苯基噻吩原药的半衰期 (113.62 h) 长, 光稳定性增强。此外, 2,5-二苯基噻吩微胶囊经 48 h 对菜粉蝶 3 龄幼虫的光活化毒力优于 24 h 时的毒力, 且比原药的光活化毒力强, 表明所制备的微胶囊具有一定的缓释作用和持效性。马丽杰等^[29]以壳聚糖和木质素磺酸钠为壁材, 采用复凝聚法制备了阿维菌素微胶囊, 载药量和包封率可达 9.6% 和 82%, 体外释放动力学实验表明, 原药经过 4 h 累积溶出量就达到 99.1%, 而微胶囊的累积释放量达到 50% 时, 时间可推迟到 15 h , 累积释放量为 90% 时, 时间

为 40 h , 说明该微胶囊对阿维菌素具有一定的缓释性能。

1.4 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法是将成囊材料溶解在易挥发溶剂中, 然后将有效成分 (芯材) 溶解或分散在成囊材料溶剂中, 加入连续相, 高剪切混合后形成 O/W 型乳状液, 恒速搅拌挥发去除溶剂, 分离得到微胶囊^[30]。采用溶剂蒸发法制备微胶囊工艺简单, 耗时少, 具有体系稳定, 温度改变小, 溶剂可回收和残留低等优点; 缺点是溶剂去除条件严格, 如果溶剂蒸发过快, 容易导致微胶囊表面粗糙, 增加囊芯物突释。此外, 寻找低沸点且对芯材和壁材均有较高溶解度的有机溶剂较为困难^[31]。溶剂蒸发法主要包括 4 个步骤: 1) 选择芯材和壁材; 2) 形成稳定液滴; 3) 挥发去除溶剂; 4) 洗涤干燥胶囊。其中, 形成油相含芯材和壁材的乳液以及蒸发溶剂使壁材析出成囊是溶剂蒸发法的 2 个主要步骤。

Fan 等^[32]以乙基纤维素为壁材, 二氯甲烷为溶剂, 采用溶剂蒸发法制备了形貌整齐, 表面光滑, 粒径不同的阿维菌素多孔微胶囊, 同时发现不同粒径的微胶囊在不同释放环境下的释放行为存在差异, 粒径较小的微胶囊在水中释放更快, 在土壤中较慢。土壤淋溶试验表明: 较小的粒径有利于药物向下迁移。石淑先等^[33]以聚 D,L-乳酸 (PDLLA) 为壁材, 二氯甲烷为溶剂, 制备了未载药微球和负载吡虫啉、啉虫脒的微球。结果表明: 工艺条件能够显著影响微球粒径, 当 PDLLA 用量为 8% (质量分数), 聚乙烯醇用量 1% (质量分数), 水油相体积比 2:1 时, 载药微球的外观光滑完整, 对药物具有缓释功能, 且主要依靠溶蚀扩散而释放。孟锐等^[34]以生物可降解的聚碳酸亚丙酯 (PPC) 为壁材, 利用溶剂蒸发法制备了球形规整, 表面光滑的毒死蜱微胶囊, 95% 的微胶囊粒径在 $3\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, 载药量和包封率分别达到 16.75% 和 89.34%。经过 27 d , 毒死蜱累积释放量达 86.87%, 分为前期快速释放和中后期稳定释放 2 个阶段。

1.5 环糊精包合物

环糊精 (Cyclodextrin, 简称 CD) 是由 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-葡萄糖苷键连接的环状低聚物, 其中含有 6、7、8 个葡萄糖单元的分子研究较多, 分别称为 α 、 β 和 γ 环糊精^[35]。环糊精分子具有一定尺寸的环外亲水、环内疏水且立体手性的空腔, 可以通过沉淀法、研磨法、冷冻干燥法、喷雾干

燥法或固相包合法等与许多客体分子包结形成包合物。对于同一客体,不同制备方法所得的包合物的数量、质量均不相同,应根据主、客体分子性质选择适宜的方法进行包合^[36]。环糊精包合物不仅具有增溶、提高药物稳定性、掩盖气味、减少刺激性和改进生物利用度等优点,而且具有优异的缓释功能,在食品、化妆品及医药等领域广泛应用。近年来,环糊精包合技术被引入到农药制剂加工领域,其特殊结构成为颇受关注的农药缓释材料。

王佳等^[37]为了改善联苯胂酯的溶解性和稳定性,利用 γ -环糊精对联苯胂酯进行包合,以 $n(\gamma$ -环糊精): $n(\text{联苯胂酯})=1:1$,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 5 h ,最终获得较为理想的包合工艺,包合物收率高达 96.64% ,包合率为 81.76% 。

姜官鑫^[38]在对比阿维菌素原药,阿维菌素 β -CD包合物以及阿维菌素固体分散体系(以聚乙二醇(PEG)6000为载体)的性能时发现:原药在 60% 甲醇溶液中 24 h 的累积释放百分率(ARP)达到 100% ;固体分散体系的ARP为 72.49% (12 h), 91.4% (24 h), 95.2% (96 h);而阿维菌素 β -CD包合物的ARP为 60.50% (12 h), 75.05% (24 h), 94.28% (96 h)。结果表明: β -CD包合物和固体分散体系对阿维菌素均具有缓释作用,但阿维菌素 β -CD包合物的缓释效果和防紫外光解作用更明显。

Carvalho等^[39]利用 β -环糊精及经二氧化硅修饰过的 β -环糊精(CDSI)通过共沉淀法对莠去津分别进行包合,释放试验发现,莠去津原药在 40 h 后释放量为 83% ,而相同时间内经过CD和CDSI包合的莠去津包合物的释放量约为 62% ,说明采用2种载体对莠去津进行包合均能达到缓释效果,这有利于缓解莠去津的毒性以及环境污染。

1.6 层层纳米自组装复合物

层层纳米自组装(Layer-by-layer self-assembly, LbL)是将带正、负电荷的物质通过静电引力层层交替沉积的自组装技术,通过调节自组装的物质与条件或控制自组装循环次数,可以在纳米尺度范围内调节囊壁厚度和结构,从而控制囊芯物的释放速率^[40]。制备过程中选择合适的囊壁组成,可使微胶囊具有生物相容性和刺激响应性渗透能力。此外,加入磁性纳米粒子,能够实现药物的靶向释放^[41]。经典的LbL技术主要以静电作用为驱动力,共价键、范德华力、氢键和聚合物链段间的疏水作用力也

可作为成膜推动力^[42-43]。LbL技术制备的微胶囊其释放速率可调控范围较大,具有新颖、灵活的特点,然而,该方法装载效率低并耗时,不利于工业化生产^[18]。固体农药可以采用LbL直接包埋,但是水溶性或难以制备成微粒的农药包埋不易实现。

贾进伟等^[44]通过在壳聚糖分子上引入疏水性甲基丙烯酸甲酯链,制备了戊唑醇自组装复合物,其平均粒径为 220 nm ,载药量为 21.8% ,包覆率为 85.7% ,以戊唑醇质量浓度为 48.2 mg/L 的复合物处理 40 d 后,对木霉和黑曲霉菌的抑制率仍可达 70.6% 和 89.1% ,持效期明显延长。Sun等^[45]以羟甲基壳聚糖为壁材通过交联自组装制备了灭多威纳米微胶囊,该方法具有不使用模板,且减少有毒溶剂和交联剂使用等特点,通过控制交联度来改变灭多威在释放介质($\text{pH}=6.0$)中的释放速率。Shulkin等^[46]使用水溶性多胺与苯乙烯马来酸酐共聚物反应生成的聚合物对十二烷基乙酸盐和十二烷醇等昆虫性信息素进行了包覆。结果表明:相对分子质量不同的共聚物制备的微胶囊其释放性能差异不显著,快速滴加水溶性多胺可制备多孔微胶囊,但释放速率却低于缓慢滴加时制备的微胶囊。周斌等^[47]以壳聚糖和木质素磺酸钠为壁材对阿维菌素进行包覆,结果表明:该方法制备的阿维菌素微胶囊具有一定的缓释能力,且释放速率随着组装层数($0\sim 32$ 层)的增加显著降低。在实际应用中,海藻酸盐、壳聚糖和改性壳聚糖等壁材单体微溶于水,易溶于酸,很难得到含量较高的微胶囊悬浮剂,今后可以考虑通过抽滤、浓缩或喷雾干燥等手段制备微胶囊粉剂或粒剂。

1.7 水滑石类插层化合物

水滑石(Hydrotalcite, HT)和类水滑石化合物(Hydrotalcite-like compounds, HTLCs)统称为层状双羟基复合金属氧化物(Layered double hydroxide, LDH),由这些化合物插层组装的超分子材料称为水滑石类插层材料(LDHs)。LDHs是由带正电荷的主体层板和层间阴离子通过非共价键相互作用组装而成的化合物,结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,由 MgO_6 八面体共用棱边形成单元层^[48],其突出特点在于^[49]:1)可调变主体层板的化学组成;2)可调变层间客体阴离子的种类和数量;3)可调控插层组装体的粒径大小和分布。LDHs的制备方法主要有共沉淀法^[50]、水热合成法^[51]、离子交换法^[52]等,在生物^[53]和医药^[54]等众多领域展示了

较好的应用前景。

近年来,已有水滑石类插层化合物在农用化学品领域得到了应用^[55],Hussein 等^[56]制备了植物生长调节剂萘乙酸(Naphthalene acetic acid, NAA)的 Zn-Al-水滑石插层化合物,研究发现其释放过程与介质水溶液 pH 有关,其释放机理是由于 NAA 离子与水溶液中氢氧根和硝酸根的交换有关。Bruna 等^[57]使用十二烷基硫酸钠与 Mg-Al-类水滑石,制备了除草剂特丁净化合物,结果表明:与常规剂型相比,该复合物可以有效控制特丁净的释放速率,同时可以减少其在土壤中的淋溶作用,具有延长生物活性和环境友好的特点。在国内,山东大学侯万国课题组在农药-水滑石类插层化合物方面也进行了大量研究工作^[58-59]。

2 国内农药控释剂的应用研究现状

进入新世纪,乳油、可湿性粉剂等传统剂型在农药产品中所占比重正日益下降,而水性、粒状、省力和控释化剂型正逐渐成为重要的发展方向。1998 年,国内开始有农药微胶囊产品登记,进入 2010 年后,新增登记明显加快,截至 2015 年 5 月在有效登记期内的产品共计 143 个,覆盖了杀虫剂、除草剂、

杀菌剂(嘧菌酯)和植物生长调节剂(1-甲基环丙烯)等农药,大多数产品中有效成分的含量不高(最低 0.1%,最高 450 g/L),登记的主要剂型为微囊悬浮剂(表 1)^[60]。

表 1 我国农药微胶囊主要剂型的登记情况

Table 1 Registration situation of main formulations of pesticide microcapsules in China

剂型 Formulations	有效登记 Valid Registration number
微囊悬浮剂	120
微囊粉剂	2
微囊粒剂	4
种子处理微囊悬浮剂	7
微囊悬浮-悬浮剂	8

农药微胶囊产品登记最多的生产企业主要分布在山东(54 家)和江苏(40 家),产品登记数列前两位的是黑龙江省平山林业制药厂(12 个产品)和江苏省南通联农农药制剂研究开发公司(7 个产品)。国外农化公司也先后在我国进行了农药微胶囊剂的登记(表 2)^[60]。

表 2 国外农化公司农药微胶囊产品在中国的登记情况

Table 2 Registration situation of pesticide microcapsules for abroad agro-chemical companies in China

农化公司 Agro-chemical companies	有效成分 Active ingredients	登记剂型 Registration formulations
美国富美实公司	异噁草松	微囊悬浮剂
美国罗门哈斯公司	1-甲基环丙烯	微囊粒剂
美国陶氏益农公司	毒死蜱、精高效氯氟氰菊酯	微囊悬浮剂
日本住友化学株式会社	右旋苯醚氰菊酯	微囊悬浮剂
瑞士先正达作物保护有限公司	氯虫苯甲酰胺、噻虫嗪、高效氯氟氰菊酯	微囊悬浮-悬浮剂
德国巴斯夫公司	二甲戊灵	微囊悬浮剂

近年来,随着农药学科科研水平的不断提高,越来越国内科研院所开展了农药控制释放技术的研究开发,也取得了不少科研成果。

中国农大吴学民团队多年来一直从事农药微胶囊技术的理论研究和应用开发,制备方法涉及原位聚合法,界面聚合法,乳液聚合法,溶剂蒸发法以及环糊精包合技术等,涉及高效氯氟氰菊酯、联苯菊酯、阿维菌素、二甲戊灵和联苯肼酯等多个农药品

种。该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,并在国内多个省份开展了一系列防治松墨天牛的试验。其中,在江西省万安县使用 1%噻虫啉微胶囊粉剂对马尾松纯林进行松墨天牛防治试验,施药后 14 d,微胶囊粉剂处理松墨天牛诱木刻槽数为 206 个,杀螟松乳油 3 000 倍液处理松墨天牛诱木刻槽数为 485 个;施药后 35 d,微胶囊

粉剂防效高达86%，而对对照药剂杀螟松乳油3000倍液防效仅为42%^[61]。

中国农大曹永松课题组近年来开展了多种新方法制备农药控释剂的研究和应用工作，并取得了一定的成果。该课题组以淀粉、尿素和硼酸钠为壁材制备了对碱和高温具有环境响应的啉虫脒微胶囊^[62]，在紫外照射下其囊心物的分解率低于对照乳油制剂的1/10，且通过改变尿素或硼酸钠的含量可以调节啉虫脒的释放速率。同时，也将壳聚糖与赤霉素通过化学键结合获得了赤霉素控释剂^[63]，与未经修饰的赤霉素相比，不仅提高了水溶性，而且保护其免受pH、光照和高温的影响，60 d内赤霉素的含量未发生改变。

中国农科院植保所袁会珠课题组在种子处理微囊悬浮剂方面做了大量研究工作，该团队利用乙纤维素作壁材制备了戊唑醇微胶囊^[64]，通过处理玉米种子防治玉米丝黑穗病，不仅可以促进玉米种子发芽，增加芽和根的鲜重，而且使幼苗叶片中类胡萝卜素和叶绿素含量增加。戊唑醇微胶囊还会影响玉米植株的激素，使赤霉素和脱落酸含量略有增加。此外，课题组成员以氟虫腈和毒死蜱为囊芯采用原位聚合法制备了密胺树脂微胶囊^[65]，该药剂甲醛排放量低，处理花生种子后对地下害虫蛴螬的防治效果优于传统剂型。

山东农大刘峰团队主要以脲醛树脂为壁材，采用原位聚合法研制出阿维菌素、毒死蜱、辛硫磷和二甲戊灵等微胶囊，载药量和包封率均较高，同时将其加工成高含量的微胶囊悬浮剂，具有良好的缓释性能。该团队研究发现自制的毒死蜱微胶囊悬浮剂与乳油对韭菜迟眼蕈蚊幼虫的初始 LC_{50} 值分别为3.02和2.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，而在自然环境中放置32 d后，对该虫的 LC_{50} 值分别为15.63和100.23 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，表明毒死蜱微囊悬浮剂兼具速效性高和持效期长的优点^[66]。此外，以二甲戊灵乳油为对照，该团队制备的二甲戊灵微胶囊对斑马鱼和鹌鹑的急性毒性均低于乳油，在土中、沙中以及在添加不同含量的有机质的沙中，对高粱种子的毒性降低；在大蒜田杂草防除试验中，二甲戊灵微囊悬浮剂对大蒜有较高安全性，且持效性长^[67]。

联合国南通农药剂型开发中心是中国政府和联合国共同设置的专业从事对环境友好农药新剂型研发的高新技术平台。目前，该中心在有效登记期内的产品有8个^[60]，主要涉及高效氯氟氰菊酯、毒死

蜱、阿维菌素、噻虫啉、氟虫腈、三唑磷、噻唑磷和异噁草松等多个农药微胶囊剂，适用于卫生和大田用药。

3 农药控释剂研究开发中存在的问题

尽管农药控释剂尤其是农药微胶囊剂，在研究与应用方面均取得了一定的成果，但是仍有许多方面需要不断改进和创新，主要体现在以下几个方面^[68-69]：

1) 农药品种单一，有效成分含量偏低。目前，加工成控释剂的农药品种并不多，主要集中在有机磷类和拟除虫菊酯类杀虫剂，还有部分除草剂，而昆虫性信息激素和杀菌剂相对较少。例如，毒死蜱和辛硫磷在田间施用受光照的影响较大，以致叶面防治持效期较短，常规水基化剂型的化学稳定性又差；高效氯氟氰菊酯和高效氯氰菊酯等使用常规剂型在室内防治卫生害虫时，对人畜皮肤存在一定的刺激性。异噁草松在使用过程中容易挥发性而导致相邻敏感作物产生药害，二甲戊灵则存在挥发性强，对水生生物高毒等缺陷，且在不同地区受土壤类型和温度、湿度等条件的影 响，二甲戊灵的半衰期为4~90 d不等，导致药剂持效期长短不一，影响了其在覆膜大蒜田的应用效果。可见，理化性质易受环境影响是农药制备成控释剂的重要原因之一。今后，控释技术在果蔬保鲜、种子处理和土壤处理中的应用具有广阔的前景。然而，并不是所有农药品种都需要或者能够制备成控制释放剂，选择农药品种时必须综合考虑以下几点：①对人畜和有益生物毒性高；②易受环境因素影响发生降解；③具有不良气味或易挥发；④易在土壤中淋溶和漂移；⑤生产成本。此外，由于受到制备方法和体系物理稳定性的限制，现有控释剂中有效成分的包封率和载药量相对较低，对于活性较低的农药品种并不适合。

2) 壁材理化性质与控释性能。壁材是农药控释剂的核心组成，现有壁材主要是脲醛树脂、密胺树脂和聚氨酯等高分子材料，其致密度、抗压强度、化学稳定性以及扩散系数等均会影响到囊心物的释放速率和释放浓度^[70]。在实际应用过程中，有时会在施药前期发生突释现象而导致持效期不长，有时又会在前期释放量不足，导致浓度太低，不能获得良好的防治效果。如果持续时间太长，超过了作物生长期，反而会带来农药残留问题。此外，壁材的生物降解性太差，且对人畜的毒性太高，也会对生态环境造成

压力。因此,壳聚糖、明胶和阿拉伯胶等天然高分子物质以及脂肪族聚碳酸酯、聚乳酸共聚物等合成类高分子物质,由于易生物降解,对环境友好,毒性较低,逐渐成为人们关注的焦点。

3) 释放机制。现在的控释剂主要是通过壁材孔隙向外缓慢渗透释放,依靠囊壁内外活性物的浓度差,当释放介质不同时,活性成分释放速率亦不同,大多数遵循分子扩散的非克定律,而大多数研究主要针对以水为介质的释放环境,这与实际应用中以土壤、叶面和果面等为释放介质存在一定偏差。目前,在医药领域中出现了环境响应型微胶囊,即当pH和温度等环境条件改变时,囊壁及结合部位发生物理或化学变化而释放出活性成分,能够在特定环境和特定时间实现可控释放。农药的使用环境复杂多变,防治要求多种多样,如果可以依照使用环境和防治要求的变化实现活性成分的可控释放将具有重要意义。

4) 工艺复杂,生产成本较高。相对于乳油,可湿性粉剂,水乳剂和悬浮剂等常规剂型,农药控释剂的加工工艺复杂,生产成本较高,技术难度大,存在一定的投资风险。对于科研院所来讲,大多数控释剂产品仍停留在实验室配方研制阶段,放大生产过程中仍存在问题;而从经营者的角度出发,没有十足把握的情况下,不愿意进行相关产品的投入开发,因此,与巴斯夫等国外农化公司相比,目前国内农药制剂企业相对成熟的控释剂产品并不多,尚需要进一步研究。

5) 农民接受程度。与传统农药剂型相比,尽管控释剂在持效性方面占有优势,但是其速效性却存在一定差距,难以满足农民对防治效果立竿见影的要求。在我国当前的农药使用技术水平下,短期内农药控释技术还很难被农民完全接受。如何进一步提高农药控释剂的使用性能并引导农民合理正确使用,是植保部门和植保工作者面临的重大挑战。

4 展望

农药控释剂在一定程度上可以弥补传统农药剂型的不足,保护有效成分免受不良环境影响,减少施药次数和用药量,是高效、安全、经济的农药新剂型。当前,在农药控释剂中仍以农药微胶囊剂为主,且在整个农药制剂产品中所占比例逐渐上升,今后,通过控释技术是实现农药高效,安全使用的主要途径之一。随着学科间的交叉渗透,结合农药的理化特性、

防治对象、用药环境、施药方式和实践需要等综合因素,开发在时间和空间上可控释放的产品,对于有害生物的有效防治和农业的可持续发展均具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Kaushik G, Satya S, Naik S N. Food processing a tool to pesticide residue dissipation—a review [J]. *Food Research International*, 2009, 42(1): 26-40
- [2] Zhao Y Y, Pei Y S. Risk evaluation of groundwater pollution by pesticides in China a short review [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 13(1): 1739-1747
- [3] Hillocks R J. Farming with fewer pesticides: EU pesticide review and resulting challenges for UK agriculture [J]. *Crop Protection*, 2012, 31(1): 85-93
- [4] Alizadeh N, Shamaeli E. Electrochemically controlled release of anticancer drug methotrexate using nanostructured polypyrrole modified with cetylpyridinium: Release kinetics investigation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130(1): 488-496
- [5] Timothy D K, Steven R L, Robert S P. A systems approach to modeling drug release from polymer microspheres to accelerate in vitro to in vivo translation [J]. *Journal of Controlled Release*, 2015, 211: 74-84
- [6] Lee P S, Yim S G, Choi Y, Anh H T V, Ko S. Physicochemical properties and prolonged release behaviours of chitosan-denatured β -lactoglobulin microcapsules for potential food applications [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(2): 992-998
- [7] Singh B, Sharma D K, Kumar R, Gupta A. Controlled release of thiram from neem-alginate-clay based delivery systems to manage environmental and health hazards [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 47(3/4): 384-391
- [8] Tsuda N, Ohtsubo T, Fuji M. Preparation of self-bursting microcapsules by interfacial polymerization [J]. *Advanced Powder Technology*, 2012, 23(6): 724-730
- [9] Fan C J, Zhou X D. Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 363: 49-55
- [10] Liu R, Ma G H, Wan Y H, Su Z G. Influence of process parameters on the size distribution of PLA microcapsules prepared by combining membrane emulsification technique and double emulsion-solvent evaporation method [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2005, 45(3): 144-153
- [11] Borreguero A M, Valverde J L, Rodríguez J F, Barber A H, Cubillo J J, Carmona M. Synthesis and characterization of microcapsules containing Rubitherm® RT27 obtained by spray drying [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1): 384-390
- [12] Pariot N, Edwards-Lévy F, Andry M C, Lévy M C. Cross-

- linked β -cyclodextrin microcapsules: Preparation and properties [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2000, 211(1): 19-27
- [13] 袁兰花, 朱爱萍, 王倩倩. N-琥珀酰-O-羧甲基壳聚糖对喜树碱的增溶及控制释放[J]. 扬州大学学报: 自然科学版, 2008, 11(4): 36-40
Yuan L H, Zhu A P, Wang Q Q. Solubilization and controlled release of camptothecin by N-succinyl-O-carboxymethylchitosan [J]. *Journal of Yangzhou University: Natural Science Edition*, 2008, 11(4): 36-40 (in Chinese)
- [14] Cheng C J, Chu L Y, Ren P W, Zhang J, Hua L. Preparation of monodisperse thermo-sensitive poly (N-isopropylacrylamide) hollow microcapsules [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(2): 383-388
- [15] Yun J, Kim H I. Preparation of poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) microcapsules and microspheres and their pH-responsive release behavior [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(6): 902-906
- [16] Sawada K, Urakawa H. Preparation of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65(1): 45-49
- [17] Guo P Z, Wei Z B, Wang B Y, Ding Y H, Li H L, Zhang G L, Zhao X S. Controlled synthesis, magnetic and sensing properties of hematite nanorods and microcapsules [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 380(1/2/3): 234-240
- [18] 李北兴, 张大侠, 张灿光, 管磊, 王凯, 刘峰. 微胶囊化技术研究进展及其在农药领域的应用 [J]. 农药学报, 2014, 16(5): 483-496
Li B X, Zhang D X, Zhang C G, Guan L, Wang K, Liu F. Research advances and application prospects of microencapsulation techniques in pesticide [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2014, 16(5): 483-496 (in Chinese)
- [19] Bhanvase B A, Sonawane S H. Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: A review [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014, 85: 86-107
- [20] 李北兴, 王凯, 张大侠, 张灿光, 管磊, 刘峰. 高含量二甲戊灵微囊悬浮剂物理稳定性的影响因素及优化 [J]. 农药学报, 2013, 15(6): 692-698
Li B X, Wang K, Zhang D X, Zhang C G, Guan L, Liu F. Factors that affecting physical stability of high content pendimethalin capsule suspension and its optimization [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2013, 15(6): 692-698 (in Chinese)
- [21] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 慕卫, 刘峰. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊的制备及其缓释性能 [J]. 农药学报, 2007, 9(4): 405-410
Han Z R, Du Y C, Li G, Mu W, Liu F. Preparation and sustained-release behavior of abamectin urea-formaldehyde resin microcapsules [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2007, 9(4): 405-410 (in Chinese)
- [22] 卢向阳. 难溶性固体农药微胶囊化及控制释放研究进展 [J]. 现代农业, 2013, 12(2): 4-9
Lu X Y. Research progress on microencapsulation of poorly soluble solid pesticides and controlled release [J]. *Modern Agrochemicals*, 2013, 12(2): 4-9 (in Chinese)
- [23] 周磊, 曹立新, 柳伟, 苏革, 韩冰. 原位聚合法制备微胶囊过程中影响因素的研究 [J]. 科技导报, 2009, 27(4): 54-57
Zhou L, Cao L X, Liu W, Su G, Han B. Influencing factors in the process of preparing microcapsules via in situ polymerization of urea-formaldehyde [J]. *Science & Technology Review*, 2009, 27(4): 54-57 (in Chinese)
- [24] 董瑜, 田华, 冯超, 袁会珠, 张成省, 孔凡玉. 15% 甲霜灵微胶囊缓释剂制备及对烟草黑胫病的防治效果 [J]. 植物保护学报, 2015, 42(3): 396-403
Dong Y, Tian H, Feng C, Yuan H Z, Zhang C S, Kong F Y. Preparation of 15% metalaxyl sustained-release microcapsules and the control efficacy to tobacco black shank [J]. *Journal of Plant Protection*, 2015, 42(3): 396-403 (in Chinese)
- [25] 李伟, 路福绥, 郭雯婷, 李慧. 甲胺基阿维菌素苯甲酸盐微胶囊的制备与表征 [J]. 应用化学, 2010, 27(12): 1381-1385
Li W, Lu F S, Guo W T, Li H. Preparation and characterization of emamectin benzoate microcapsules [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2010, 27(12): 1381-1385 (in Chinese)
- [26] Cornelus G. de K, Fanny W, Renko de V. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 9: 340-349.
- [27] 郑雅婧, 卢向阳, 巨修练, 卢彩鸽, 刘伟成, 高攀. 那他霉素微胶囊的制备及性能测试 [J]. 农药, 2012, 51(4): 267-269
Zheng Y J, Lu X Y, Ju X L, Lu C G, Liu W C, Gao P. Preparation of natamycin microcapsule and its properties [J]. *Agrochemicals*, 2012, 51(4): 267-269 (in Chinese)
- [28] 陈小军, 孟志远, 王宁, 王平, 徐西凯, 杨益众. 复凝聚法制备 2, 5-二苯基噻吩微胶囊剂 [J]. 扬州大学学报: 自然科学版, 2014, 17(1): 30-33
Chen X J, Meng Z Y, Wang N, Wang P, Xu X K, Yang Y Z. Preparation of 2,5-diphenylthiophene microcapsule by complex coacervation method [J]. *Journal of Yangzhou University: Natural Science Edition*, 2014, 17(1): 30-33 (in Chinese)
- [29] 马丽杰, 赵静. 壳聚糖/木质素磺酸钠复凝聚法制备生物农药微胶囊 [J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(6): 51-56
Ma L J, Zhao J. Complex coacervation of chitosan and sodium lignosulfonate for microencapsulation of a biopesticide [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2006, 33(6): 51-56 (in Chinese)
- [30] 冯建国, 徐妍, 罗湘仁, 严寒, 吴学民. 浅谈溶剂蒸发法制备微胶囊与农药微胶囊的开发 [J]. 农药学报, 2011, 13(6): 568-575
Feng J G, Xu Y, Luo X R, Yan H, Wu X M. Discussion on the solvent evaporation method for preparation of microcapsules and the development of the pesticides microcapsules [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2011, 13(6): 568-575 (in Chinese)

- [31] 乔吉超, 胡小玲, 张团红, 管萍. 溶剂蒸发法制备药物微胶囊研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(8): 885-889
Qiao J C, Hu X L, Zhang T H, Guan P. Applied of solvent evaporation method in preparation of drug microcapsule[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(8): 885-889 (in Chinese)
- [32] Fan T F, Feng J G, Ma C, Yu C, Li J, Wu X M. Preparation and characterization of porous microspheres and applications in controlled-release of abamectin in water and soil[J]. *Journal of Porous Mater*, 2014, 21: 113-119
- [33] 石淑先, 韩文卿, 渠艳, 林伟峰, 夏宇正, 王为民. 聚(D, L-乳酸)微球的制备与释药性能研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(6): 60-63
Shi S X, Han W Q, Qu Y, Lin W F, Xia Y Z, Wang W M. Preparation and drug-releasing performance of poly(D, L-lactic acid) microspheres [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 2010, 37(6): 60-63 (in Chinese)
- [34] 孟锐, 李晓刚, 刘双清, 朱锐, 柏连阳, 蒋金芝. 基于聚碳酸亚丙酯载体的农药微胶囊制备与表征[J]. 功能材料, 2012, 43(22): 3143-3147
Meng R, Li X G, Liu S Q, Zhu R, Bo L Y, Jiang J Z. Preparation and characterization of pesticide microcapsule based on the poly(propylene carbonate) carrier[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(22): 3143-3147 (in Chinese)
- [35] 张晓光, 刘洁翔, 范志金, 王海英. 环糊精及其衍生物在农药领域应用的研究进展[J]. 农药学学报, 2009, 11(3): 291-297
Zhang X G, Liu J X, Fan Z J, Wang H Y. Advances of research on cyclodextrin and its derivatives applied in pesticides[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2009, 11(3): 291-297 (in Chinese)
- [36] 王佳, 冯建国, 马超, 范腾飞, 吴学民. 环糊精包合技术及其在农药制剂加工中的应用[J]. 农药学学报, 2013, 15(1): 23-31
Wang J, Feng J G, Ma C, Fan T F, Wu X M. Technology of cyclodextrin and its application in pesticide formulation processing[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2013, 15(1): 23-31 (in Chinese)
- [37] 王佳, 冯建国, 马超, 于迟, 陈维韬, 吴学民. 正交试验优选联苯肼酯 γ -环糊精的包合工艺[J]. 现代农药, 2013, 12(6): 15-16
Wang J, Feng J G, Ma C, Yu C, Chen W T, Wu X M. Optimization of γ -cyclodextrin inclusion technology for bifentate by orthogonal test[J]. *Modern Agrochemicals*, 2013, 12(6): 15-16 (in Chinese)
- [38] 姜官鑫. 阿维菌素缓释载药体系的制备及其性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012
Jiang G X. Preparation and properties of drug loaded systems for controlled release of avermectin [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2012 (in Chinese)
- [39] Carvalho L B, Pinto L M A. Formation of inclusion complexes and controlled release of atrazine using free or silica-anchored β -cyclodextrin [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2012, 74(1/2/3/4): 375-381
- [40] 梁振鹏, 王朝阳, 孙启龙, 童真. LbL 层层纳米自组装法制备新型微胶囊[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 485-490
Liang Z P, Wang C Y, Sun Q L, Tong Z. Novel microcapsule fabricated by LbL nano self-assembly [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(4): 485-490 (in Chinese)
- [41] Delcea M, Möhwald H, Skirtach A G. Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011, 63: 730-747
- [42] Benjamin M W, Johan F J E. Responsive layer-by-layer materials for drug delivery[J]. *Journal of Controlled Release*, 2012, 158(1): 2-14
- [43] Deshmukh P K, Ramani K P, Singh S S, Tekade A R, Chatap V K, Patil G B, Bari S B. Stimuli-sensitive layer-by-layer (LbL) self-assembly systems; Targeting and biosensory applications [J]. *Journal of Controlled Release*, 2013, 166(3): 294-306
- [44] 贾进伟, 张绍勇, 张爽, 陈安良, 孙芳利. 负载戊唑醇的壳聚糖纳米胶囊的制备与性能研究[J]. 农药学学报, 2013, 15(5): 582-586
Jia J W, Zhang S Y, Zhang S, Chen A L, Sun L F. Preparation and properties of chitosan nanocapsules loaded with tebuconazole[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2013, 15(5): 582-586 (in Chinese)
- [45] Sun C X, Shu K, Wang W, Ye Z, Liu T, Gao Y X, Zheng H, He G H, Yin Y H. Encapsulation and controlled release of hydrophilic pesticide in shell cross-linked nanocapsules containing aqueous core [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 463(1): 108-114
- [46] Shulkin A, Stöver H D H. Polymer microcapsules by interfacial polyaddition between styrene-maleic anhydride copolymers and amines[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 209(2): 421-432
- [47] 周斌, 赵静. 层层自组装制备阿维菌素微胶囊及其释药行为[J]. 精细化工, 2008, 25(7): 625-627
Zhou B, Zhao J. Microencapsulation and release kinetics of abamectin by layer-by-layer polyelectrolyte self-assembly[J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(7): 625-627 (in Chinese)
- [48] 孙金陆, 甄卫军, 李进. LDHs 材料的结构、性质及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 610-616
Sun J L, Zhen W J, Li J. Structure, properties and applications of LDHs[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(3): 610-616 (in Chinese)
- [49] Rives V, Arco M, Martín C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review[J]. *Journal of Controlled Release*, 2013, 169(1/2): 28-39
- [50] Tsyganok A, Sayari A. Incorporation of transition metals into Mg-Al layered double hydroxides; Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179: 1830-1841
- [51] Liao L B, Zhao N, Xia Z G. Hydrothermal synthesis of Mg-Al

- layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(11): 3897-3901
- [52] Radha A V, Vishnu K P, Shivakumara C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al[J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7(11): 1180-1187
- [53] Li C M, Wei M, David G E. Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media[J]. *Catalysis Today*, 2015, 247: 163-169
- [54] Miao Y E, Zhu H, Chen D, Wang R Y, Tjui W W, Liu T X. Electrospun fibers of layered double hydroxide /biopolymer nanocomposites as effective drug delivery systems [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 134(2/3): 623-630
- [55] Bruna F, Celis R, Pavlovic I, Vui F D W. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): Systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1476-1481
- [56] Hussein M Z, Zainal Z, Yahaya A H, Dickens W V F. Controlled release of a plant growth regulator, alpha-naphthaleneacetate from the lamella of Zn-Al-layered double hydroxide nanocomposite[J]. *Journal of Controlled Release*, 2002, 82(2/3): 417-427
- [57] Bruna F, Pavlovic I, Celis R, Hou W G. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): Systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 42(1/2): 194-200
- [58] Qiu D P, Hou W G. Synthesis and characterization of indole-3-butyric acid/hydroxalcalite-like compound nanohybrids [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 336(1): 12-17
- [59] Quan Z L, Yang H, Zheng B, Hou W G. Synthesis and release behavior of bactericides intercalated Mg-Al layered double hydroxides[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 348(1): 164-169
- [60] 北京众联新科信息技术有限公司. 农药助手查询软件[CP/OL]. (2015-05-20) <http://www.ny188.cn/>
Beijing Zhonglian Xinke Information Technology Company Limited. Pesticide Assistant Query Software[CP/OL]. (2015-05-20) [Http://www.ny188.cn/](http://www.ny188.cn/) (in Chinese)
- [61] 袁敬峰, 朱晓光, 王斯荣. 噻虫咪微胶囊粉剂防治松墨天牛药效比较[J]. *中国森林病虫害*, 2014(1): 46
Zhong J F, Zhu X G, Wang S R. Efficacy test of thiacloprid microcapsule powder against *Monochamus alternatus* [J]. *Forest Pest and Disease*, 2014(1): 46 (in Chinese)
- [62] Cao Y S, Huang L, Chen J X, Liang J, Long S Y, Lu Y T. Development of a controlled release formulation based on a starch matrix system [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2005, 298(1): 108-116
- [63] Liu Y, Sun Y, He S, Zhu Y C, Zhu Y C, Ao M M, Li J Q, Cao Y S. Synthesis and characterization of gibberellin-chitosan conjugate for controlled-release applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 57: 213-217
- [64] Yang D B, Wang N, Yan X J, Shi J, Zhang M, Wang Z Y, Yuan H Z. 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
- [65] Yuan H Z, Li G X, Yang L J, Yan X J, Yang D B. Development of melamine-formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 128: 149-154
- [66] 赵德, 刘峰, 慕卫, 马超, 陈召亮. 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
Zhao D, Liu F, Mu W, Mao C, Chen Z L. Preparation of chlorpyrifos aqueous capsules suspension and optimization of encapsulation conditions [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2006, 8(1): 77-82 (in Chinese)
- [67] 杜有辰. 二甲戊灵脲醛树脂微胶囊的配方优化及部分性能测定[D]. 泰安: 山东农业大学, 2009.
Du Y C. Formulation optimization and part of performance measurement of pendimethalin urea-formaldehyde resin microcapsules[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2009 (in Chinese)
- [68] 华乃震. 农药微胶囊剂的加工和进展(I)[J]. *现代农药*, 2010, 9(3): 10-14
Hua N Z. Development and recent progress of pesticide microcapsules (I) [J]. *Modern Agrochemicals*, 2010, 9(3): 10-14 (in Chinese)
- [69] 华乃震. 农药微胶囊剂的加工和进展(II)[J]. *现代农药*, 2010, 9(4): 6-10
Hua N Z. Development and recent progress of pesticide microcapsules (II) [J]. *Modern Agrochemicals*, 2010, 9(4): 6-10 (in Chinese)
- [70] 许艳玲. 农药微胶囊剂用高分子囊材的研究进展[J]. *天津农学院学报*, 2009, 16(1): 49-51
Xu Y L. Research progress on macromolecular wall materials used for pesticide microcapsule [J]. *Journal of Tianjin Agricultural University*, 2009, 16(1): 49-51 (in Chinese)