

◆ 专论与综述 ◆

农药微胶囊剂的研究现状与展望

郭雯婷, 崔蕊蕊, 庄占兴*, 左文静, 主艳飞, 高继跃

(山东省农药科学研究院 山东省化学农药重点实验室 济南 250033)

摘要: 综述了农药微胶囊剂的国内外研究进展及应用现状。在总结农药微胶囊芯材与壁材种类及农药微胶囊制备方法的基础上, 对难溶性农药微胶囊化方法、吸附型缓控技术、包合型缓控技术以及化学键合缓控技术等研究进展进行了概述, 指出了我国农药微胶囊研发中存在的问题, 对其发展方向作出了展望。

关键词: 农药; 微胶囊; 现状; 展望; 综述

中图分类号: TQ 450.1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2017.02.001

Research Situation and Prospect of Pesticide Microcapsule

GUO Wen-ting, CUI Rui-rui, ZHUANG Zhan-xing*, ZUO Wen-jing, ZHU Yan-fei, GAO Ji-yue

(Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China)

Abstract: Research advances and application prospects at national and abroad of pesticide microencapsuls were discussed. On the basis of summarizing the core and wall materials of pesticide microcapsule and the preparation method of pesticide microcapsule, the microencapsulation method of poorly soluble solid microencapsulated pesticide, adsorption and controlled-release technology were introduced. The development of pesticide microcapsules in China was summarized, the problems in the research and development of pesticide microcapsules were pointed out.

Key words: pesticide; microcapsule; present situation; prospect; review

随着农药加工行业的发展和人们环保意识的增强, 传统农药剂型存在的有机溶剂使用量大、持效期短、残留高等弊端, 已经不能完全满足现代农业绿色植保的要求。水性、粒状、缓释制剂成为近年来农药加工领域的研究热点, 一些高效安全、经济方便、环境友好的农药新剂型陆续出现^[1]。其中, 农药微胶囊技术由于其具有良好的稳定性和缓释性, 受到了研究者的广泛关注。

农药微胶囊剂是指以高分子材料为壁材, 通过化学、物理或物理化学的方法, 将农药活性成分(固体、液体或气体)包覆起来, 形成一种具有半渗透囊壁的微型胶囊制剂^[2]。农药微胶囊剂由于半透性囊壁的存在, 具备一些不同于传统剂型的特点: ①) 囊壁将油相与水相隔开, 农药活性成分受外界环境影响

较小, 理化稳定性高, 持效期长^[3-4]; ②) 囊壁可有效抑制农药挥发, 降低了对人畜的急性接触、吸入毒性以及对作物的药害^[5-7]; ③) 将水不溶活性成分加工成微胶囊剂, 达到水基化的目的, 且有利于不相容活性成分之间的复配^[8]。微囊悬浮剂是微胶囊制剂中应用最为广泛的一种剂型, 它以水为连续相, 对环境友好, 方便施药。目前国内外已有大量文献对其进行了相关研究, 并有多种商品投入市场。本文在综述了农药微胶囊制剂的研究现状、应用及发展的基础上, 对微胶囊制剂的发展前景进行了展望。

1 农药微胶囊剂的研究现状及应用

国外对微胶囊技术的研究起源于20世纪30年代, 第1个农药微胶囊产品是 PENNWALT 公司于

收稿日期: 2016-12-29

作者简介: 郭雯婷(1986—), 女, 山东省泰安市人, 工程师, 硕士, 主要从事农药理化性质检测工作。E-mail: gw917@126.com

通讯作者: 庄占兴(1965—), 男, 山东省临沂市人, 研究员, 博士, 主要从事农药理化性质及应用技术研究工作。E-mail: zhzhx206@126.com

1974年上市的甲基对硫磷和乙基对硫磷微胶囊剂,目的是将高毒农药低毒化。目前,发达国家一些农化企业尤其是一些领先世界的农药跨国公司的微胶囊技术比较成熟,如美国陶氏益农公司、富美实公司、日本住友化学工业株式会社等^[9]。其中有6家跨国公司在我国进行了农药微胶囊剂的登记^[10]。

1982年,沈阳化工研究院首次应用微囊化技术,生产出50%对硫磷微囊悬浮剂,成为我国第1个商品化的微囊化农药产品^[11]。2000年以后,微胶囊剂的研究增长显著,截至2014年,国内共有农药微胶囊相关专利100余件,但与技术发达的国家相比,我国的微胶囊技术还不够成熟,创新性较低,技术能力有待进一步提高^[12]。2010年后,微胶囊产品新增登记明显加快,截至2016年10月底,有效登记期内的微胶囊产品共计170个,全国有200多家农药企业进行了微胶囊剂的研发及生产,其中以山东、江苏登记产品最多。微胶囊产品的有效成分种类以杀虫剂为主,除草剂次之,杀菌剂少量^[10-12]。

微胶囊剂在延长农药持效期,降低药害,减少残留方面都有突出的优点,有助于解决病虫害防治中的诸多问题。1)提高对地下害虫和地下线虫的防治效果,如毒死蜱微囊悬浮剂用于花生拌种或喷穴防治地下害虫,有效延长了持效期,降低了光解速率,已得到广泛应用^[13-14]。2)挥发性强、易飘移的农药如异噁草松和2,4-滴丁酯等,通过增加微囊颗粒自身质量及囊壁可有效阻止药剂的挥发,减少对周围作物的药害^[15-16]。3)乙草胺、异丙甲草胺等播后、苗前除草剂,易被淋溶,将其制备成微囊可降低药剂的淋溶性,减少药害的发生^[17]。4)用于防治卫生害虫的拟除虫菊酯类农药制成微胶囊可以较好地解决易光解、水解或被微生物降解等问题^[18]。

2 微胶囊芯材及壁材分类

2.1 微胶囊芯材分类

微胶囊剂的囊芯包括固体、液体、气体3种形态,而农药微胶囊的囊芯主要是液体和固体2种形态。

2.1.1 液体囊芯微胶囊

液体囊芯微胶囊是指以水溶性化合物、油溶性化合物或者液态原药为囊芯的微胶囊剂。其制备过程中,首先通过剪切、搅拌等手段制备出O/W或W/O乳状液,再进一步合成囊壁将液态囊芯包覆。

液体囊芯微胶囊是目前农药微胶囊剂的主要形态,其囊芯成分是液体原药(如辛硫磷、异丙甲草胺、乙草胺等)或者是在常规溶剂中溶解度大的固

体原药(如毒死蜱、二甲戊灵、异噁草松等)。张大夫等^[19]用界面聚合法和原位聚合法2种方法将乙草胺原油包覆,得到的微胶囊平均粒径在7~9 μm之间,释放规律符合一级释放动力学方程,其田间持效期较乳油有明显的延长。赵德等^[20]将毒死蜱溶于少量苯中制备脲醛树脂微胶囊。朱玲等^[21]将毒死蜱溶于苯与异佛尔酮二异氰酸酯三聚体(TIPDI)组成的混合溶剂中制备聚脲微胶囊,取得良好的包封率及缓释性能。

2.1.2 固体囊芯微胶囊

固体囊芯微胶囊是指既难溶于水也难溶于有机溶剂的农药为囊芯的微胶囊剂。由于难溶性固体农药不但在水中溶解度极低,而且也难溶于有机溶剂,无法配制成O/W或W/O分散体系,因而难以用常规的微胶囊技术将其包覆。

常见的难溶性固体农药有吡虫啉、噻虫啉、氟虫腈、硫双威等,它们在农业病虫害防治中具有重要的应用价值,但由于难溶性固体农药性质所限,其制备成微胶囊的难度较大。目前对难溶性固体农药的微胶囊化研究还相对较少。李杰等^[22]将升华硫研磨后,采用原位聚合法制备硫磺微胶囊,用密胺树脂将固体硫磺直接包覆。郑雅婧等^[23]以明胶-阿拉伯胶为壁材,那他霉素为囊芯,采用复合凝聚法,成功地将固体农药微胶囊化。焦永康等^[24]采用界面聚合法,在油水界面生成囊膜将吡虫啉油悬液包覆,得到包覆率大于85%的吡虫啉微胶囊。目前,固体囊芯微胶囊产品多采用此法进行生产。

2.2 微胶囊壁材的分类及选择

2.2.1 微胶囊壁材的分类

壁材是决定微胶囊农药性能的关键因素之一,壁材成膜性要好,且不与囊芯发生化学反应,同时具有一定的机械强度、稳定性及渗透性。壁材的选择决定着囊芯的释放速率,是制备微胶囊农药制剂的首要因素。

目前作为微囊壁材的高分子材料可分为四大类:1)天然高分子材料,如阿拉伯胶、海藻酸盐、淀粉等;2)半合成高分子材料,如甲基纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、邻苯二甲酸乙酸纤维素等;3)全合成不可降解高分子材料,如脲醛树脂、密胺树脂、聚酰胺、聚脲、聚氨酯等;4)全合成可生物降解高分子材料,如聚氨基酸、聚乳酸、聚乳酸聚乙二醇嵌段共聚物等^[25]。目前农药微胶囊剂应用比较成熟的壁材主要有:明胶、阿拉伯胶、脲醛树脂、密胺树脂、聚脲、聚酰胺、聚氨酯和聚酯等^[17]。

高分子聚脲、聚氨酯等囊壁材料,它们本身比较稳定,机械强度高,降解慢,将这些高分子材料释放到环境中后,可能会给环境带来压力,造成新的污染^[26]。因而,采用可降解材料制备微囊已受到越来越多研究人员的青睐,壁材种类包括聚乳酸、脂肪族聚碳酸酯、聚己内酯等^[27-28]。黄彬彬等^[29]以聚乳酸为壁材,12.5 g/L明胶水溶液为稳定剂,在30~35℃避光条件下,制得甲氨基阿维菌素苯甲酸盐聚乳酸微胶囊,其包封率在98%以上,粒径较小且分布均匀。Takei等^[25]以聚乳酸为载体制备得到啉虫脒载药微球,其在水相中48 h累积释放量小于18%。在聚乳酸中分别加入不同比例的聚己内酯时,载药微球48 h累积释放量提至42.3%,包封率、载药量等无较大变化。但由于可降解缓释材料成本较高,目前尚无成熟产品投入市场。随着技术的革新以及人们环保意识的不断增强,生物可降解材料势必会成为农药微胶囊剂壁材发展的新方向。

2.2.2 微胶囊壁材的选择

微胶囊囊壁具有半透性,囊芯农药小分子能通过囊壁向外扩散,但囊外相对分子质量较大的酶不能透过囊壁,以防止囊芯有效成分失去活性。因而,壁材很大程度上决定着微胶囊产品的性质,是微胶囊的重要组成部分^[30]。由于农药种类多,差异大,因此应根据具体靶标和用药环境,选择不同的壁材和微囊化技术。如用于防治地下害虫,其在作物的整个生长季均有发生,适宜选择降解速率较慢的聚脲、聚氨酯或脲醛树脂等为壁材;在叶面施药防治病虫害时,一般在发生前期施药,宜选择降解速率快的壁材,如聚乳酸、配位聚合物或多孔壁材^[28-29];当用于果蔬保鲜时,则宜选择生物相容性良好的明胶和阿拉伯胶等作为壁材^[31]。

3 农药微胶囊化方法

微胶囊的制备方法很多,主要有物理、化学、物理化学和生物方法。目前农药微胶囊剂多采用前3种方法制备。生物学方法是利用酵母菌等真菌微生物细胞壁的半透性,使芯材进入细胞内,得到粒径为几十微米的微囊产品^[32]。目前采用此方法制备农药微胶囊的研究还很少。

3.1 物理法

利用物理和机械的方法制备微胶囊即为物理法。其又分为喷雾干燥法^[4]、冷冻干燥法^[33]、包合法^[34]、超临界流体法、溶剂蒸发法^[35]和旋转分离法^[36]等。物理法制备过程相对简单,但难以制得粒径较小的颗

粒(粒径一般大于100 μm),易出现无芯胶囊,且有效成分的释放速率难以控制,药效不稳定,生产能力低。因此,在农药微胶囊剂生产中应用较少。其中应用相对广泛的是喷雾干燥法和溶剂蒸发法。喷雾干燥法多以食用蛋白质或多糖为囊材,先将芯材分散在含囊壁材料的溶液中,制成悬浮液或乳浊液,之后物料雾化,并干燥使得雾化液滴中溶剂蒸发,壁材析出成囊。该法在食品领域应用最广。溶剂蒸发法先将芯材和壁材分散到有机相中,后移至与壁材不相溶的溶液中,加热使溶剂蒸发,进而壁材析出成囊^[35]。其常用的壁材有丙烯酸甲酯、壳聚糖、聚己内酯和聚乳酸等^[27-28]。

3.2 物理化学法

物理化学法有干燥浴法、融化分散冷凝法、相分离法、囊芯交换法等^[37]。其中相分离法是农药生产中最常用的方法,又分为水相相分离法(复合凝聚法和简单凝聚法)和油相相分离法。在芯材与囊材混合溶液中,加入溶剂、凝聚剂、凝聚诱导剂等,通过改变温度或pH使聚合物的溶解度降低,并从溶液中凝聚出来,沉积在芯材表面形成微胶囊^[38]。凝聚法一般以天然大分子物质如阿拉伯胶、明胶、海藻酸钠等为壁材。由于其主要通过分子间作用力形成囊壁,因而囊壁的机械强度相对较低且易降解,囊芯活性成分在壁材降解后很快释放到环境中,不宜制备持效期较长的药剂。

周小敏等^[39]以明胶和海藻酸钠为壁材,采用复合凝聚法制备了阿维菌素微胶囊,并与明胶-麦芽糊精(质量比1:1)为壁材的直接喷雾干燥法、明胶-阿拉伯胶为壁材制得的微胶囊进行比较研究,对影响微胶囊的制备条件进行单因素及正交试验,以微囊化产率为指标。在最佳条件下制得的微胶囊成囊率为83.21%,高于明胶-阿拉伯胶为壁材(成囊率79.76%)及直接喷雾干燥法(成囊率70.45%)得到的微胶囊。田间模拟释放试验表明,以明胶-海藻酸钠为壁材得到的微胶囊缓释性更佳。陈小军等^[40]采用复合凝聚法,以明胶-阿拉伯胶为壁材制备了2,5-二苯基噻吩微胶囊。结果表明,2,5-二苯基噻吩微胶囊剂光降解半衰期为182.36 h,较原药光降解半衰期(113.62 h)有明显延长,光稳定性增强。其杀虫活性试验表明,2,5-二苯基噻吩经48 h的光活化毒力优于24 h的毒力,且相同时间内2,5-二苯基噻吩微胶囊比原药的毒力强,表明微胶囊剂具有一定的缓释作用。

3.3 化学法

根据原料和聚合方式的不同,化学微囊化方法

分为界面聚合法、原位聚合法和锐孔-凝固浴法等。其中界面聚合法和原位聚合法是目前农药微囊制备最常用的方法。

3.3.1 界面聚合法

界面聚合法通过添加扩链剂使油溶性单体(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壁(聚脲、聚酰胺、聚氨酯),并对活性成分进行包覆^[41]。此方法工艺简单,反应周期短,条件温和,囊壁机械强度较高,易于实现工业化生产。其缺点是部分单体毒性大,且副反应较多,某些副反应会破坏囊芯农药活性,不适用于反应活性较高的农药成分。

郭艳珍^[42]运用界面聚合法,以苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯和双丙酮丙烯酰胺为壁材,制备乙草胺微胶囊,制得微胶囊的粒径为 $1.552\ \mu\text{m}$,包封率为93.25%。田间试验表明,乙草胺微胶囊剂的半衰期为41.5~70.3 d,高于其乳油的半衰期(16.6~18.9 d),降解速率明显减慢。药后40~60 d,乙草胺微胶囊有效成分用量600~750 g/hm²处理的防效明显优于等剂量乙草胺乳油。Tsuda等^[43]以环己烷二异氰酸酯和乙二醇为反应单体,吡丙醚为囊芯,于75℃下固化48 h制得快速释放型聚氨酯微胶囊。该微胶囊在水悬浮体系中具有良好的囊形,水分蒸发后囊壁迅速破裂,囊芯物快速释放。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,脂肪族异氰酸酯制备的囊壁机械强度较低,囊壁厚度小。平均粒径与壁厚的比值大则有助于囊壁破裂。

3.3.2 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性条件下生成稳定的预聚体,加入催化剂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壁,升温固化生成稳定的微胶囊产品^[44]。该法制得的壁材具有较好的刚性和韧性,且防水性和抗微生物性显著增强。缺点是不易获得粉末态的产品,容易因絮凝问题影响产品贮存稳定性,释放速率不易控制,且单体中的甲醛容易残留,对环境和人体健康产生危害。原位聚合的关键在于预聚物沉积,聚合物在囊芯表面沉积关键取决于乳化剂的选择,而微胶囊的形貌以及机械强度则与微胶囊制备的反应条件(温度、pH值等)有密切的关系^[45]。

苏峻峰等^[46]研究温度对微胶囊形变的影响,以屈服点评价微胶囊的强度。在同一粒径及壁厚的情

况下,密胺树脂囊壁的强度比脲醛树脂的大,囊芯成分在吸热和放热的过程中膨胀或收缩,均会导致囊壳破裂。因此,低温贮存时,部分低溶解度原药在微囊中以晶体的形式析出,也会对囊壁造成机械压力。栗乃庆等^[47]以尿素-甲醛(物质的量之比1:1.8)制备了噻虫嗪微胶囊。有效成分包覆率为86.40%,载药量为18.21%,在18 d内可以实现均匀释放,达到了良好的缓释效果。

3.4 难溶性固体农药微胶囊化方法

目前,农药微胶囊化技术多集中于水溶性和油溶性化合物,对于难溶性固体原药的微胶囊化研究相对较少。而吡虫啉、灭幼脲、那他霉素等难溶性固体农药具有巨大的应用潜力,微胶囊化对于提高其稳定性、水溶性以及持效性有明显的促进作用,因而很多国内外研究者开展了相关的探索研究。

焦永康等^[24]将吡虫啉原药与白油68#混合研磨到一定粒径后,加入囊壁材料甲基丙烯酸甲酯混合得到油相,水相中加入引发剂过氧化苯甲酰和亚硫酸氢钠,油相加入水相乳化得到S/O/W(水包油包固)型双重乳液,在油水界面生成囊膜将吡虫啉油悬液包覆,得到包覆率大于85%的吡虫啉微胶囊。李杰等^[22]以密胺树脂为囊壁材料,升华硫为囊芯,采用原位聚合法制备了密胺树脂硫磺微胶囊,并研究了密胺树脂缩聚pH值、乳化剂浓度、芯壁比等对成囊的影响。测试结果表明,微胶囊有效延长了硫磺的烧焦时间和正硫化时间,提高了其物理应用性能。由于密胺树脂等囊壁材料密封性较好,不适用于茎叶处理药剂。卢向阳^[30]、郑雅婧等^[23]分别采用复凝聚法和层层组合法制备了那他霉素微胶囊,以明胶-阿拉伯胶、阴离子聚电解质海藻酸钠与阳离子聚电解质壳聚糖为壁材,均获得了较好的包覆效果,且在紫外光下,那他霉素微胶囊相对活性下降50%的时间为79 min,较其浓缩液和悬乳剂(含UV-531)分别提高3.0倍和1.1倍,显著提高了那他霉素的抗光解性能。另外,研究结果表明:由明胶与阿拉伯胶构筑的囊壁较脲醛树脂和密胺树脂通透性好,海藻酸钙囊壁的通透性大于海藻酸钙-壳聚糖囊壁。在海藻酸钙-壳聚糖微胶囊中,壳聚糖浓度越小,通透性越好^[23, 48]。

其他包埋固体芯材的微胶囊化方法还有喷雾干燥法、溶剂蒸发法、空气悬浮法、锐孔-凝固浴法等,其中一些方法由于设备、稳定性及农药理化性质等的限制还未能应用于产业化生产,目前仍停留在理论研究阶段。总结难溶性固体农药微胶囊化方

法可以得出,固体农药微胶囊与液体囊芯微胶囊制备技术大体相同,囊壁材料基本通用,但由于难溶性固体农药研磨及成囊过程中对助剂及设备的特殊要求,增加了其微胶囊化的难度,但最终难溶固体农药的微胶囊化方法还要根据其理化性质、应用目的和要求进行综合选择。

3.5 控制释放新技术

近年来随着吸附性缓控技术、包合型缓控技术以及化学键合缓控技术等不断发展,新的控制释放载体以及环境感应型胶囊不断被引入到农药制剂加工中。吸附性制剂是指利用有机、无机或天然高分子载体的吸附性能将活性物质吸附于载体中形成贮存体。Hermosin等^[49]采用黏土和海藻酸盐制备了吡虫啉、异丙隆、灭蝇胺等农药的复合型载体。试验结果表明:由于黏土的吸附性能,复合载体对活性成分的包覆率高达99%,同时显著延长了持效期。活性成分在释放介质中完全释放的时间小于3 d,而经过复合载体加工后活性成分释放时间长达20 d。膨润土、硅藻土、凹凸棒土、沸石、离子交换树脂和氧化铝等都是常用的吸附性载体。

包合型缓控释农药是指原药分子通过不同分子间的相互作用,与其他化合物形成具有不同空间结构特征的新分子化合物。该技术不但具有增溶,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,近年来成为农药制剂领域的研究热点。其主要包括环糊精包合技术和尿素包合技术。Carvalho等^[50]利用 β -环糊精及经二氧化硅修饰过的 β -环糊精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%,说明载体对莠去津进行包合能够达到缓释目的。

层层纳米自组装是将带正、负电荷的物质通过静电引力层层交替沉积的自组装技术,通过调节自组装的成分、条件或循环次数,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。制备过程中选择合适的囊壁组成,可使微胶囊具有良好的生物相容性以及刺激响应性渗透能力,且囊壁的选择不受基底的影响,不同的农药可以使用通用的壁材。该方法制备过程简单,可将固体农药直接包覆,但是水溶性或难以制备成粒状的农药包覆不易实现,且装载效率低并耗时,不利于工业化生产,还有待于进一步研究及改进。

除此之外,通过农药自身活性基团的缩聚或与高分子化合物之间以化学键结合而形成的化学键

合缓控释农药也得到研究者的广泛关注,农药与高分子载体直接反应或者通过交联剂相连、水滑石类化合物插层以及无机、有机化合物生成络合物等都可以有效控制有效成分的释放速率,提高农药的利用率。

4 展望

尽管近年来农药微胶囊剂的研发取得了一定的成果,但是其在制备及应用过程中仍然存在着许多亟待解决的问题,需要不断研究和改进。

1)释放速率难以控制,与“控释剂”的目标还有一定距离。微胶囊剂多是通过囊芯的渗透扩散进行释放,其释放速率受囊壁材料、囊壁厚度以及囊芯活性成分的理化性质等多种因素影响,还不具备完全的可控性,速效性与持效期的矛盾并未得到良好的解决。

2)有效成分单一,应用领域较少。目前市场上微胶囊剂的有效成分主要集中于有机磷类和拟除虫菊酯类杀虫剂,还有部分除草剂、植物生长调节剂和杀菌剂相对较少。而微胶囊剂在果蔬保鲜、种子处理和土壤处理中的应用具有广阔的前景,其应用技术还有待进一步研究。

3)制备工艺不尽成熟,专用助剂少。微胶囊剂制备过程中首先要将原药进行分散,在制备成O/W、W/O乳液或固体原药研磨过程中,乳化剂起到关键作用,但是既能将原药进行良好分散,又有助于囊壁形成的乳化剂种类较少。且反应终点难以有效控制,反应过度容易聚合成块,严重影响农药的包覆率和微胶囊的分散性,这个问题是影响其工业化生产的难点之一。

4)一些常用壁材的生物降解性较差。农药有效成分释放完全后,囊壁材料可能对环境造成新的污染,因而,可生物降解壁材的研究应用还有待继续。由此可见,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环境友好产品,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] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京化学工业出版社, 2012: 557-594.
- [2] 高德霖. 微胶囊技术在农药剂型中的应用 [J]. 现代化工, 2000, 20 (2): 10-14.

- [3] Xu J, Zhao W X, Ning Y W, et al. Improved Stability and Controlled Release of ω 3/ ω 6 Polyunsaturated Fatty Acids by Spring Dextrin Encapsulation [J]. Carbohydr Polym, 2013, 92 (2): 1633-1640.
- [4] Aghbashlo M, Mobli H, Rafiee S, et al. Optimization of Emulsification Procedure for Mutual Maximizing the Encapsulation and Exergy Efficiencies of Fish Oil Microencapsulation [J]. Powder Technol, 2012, 225: 107-117.
- [5] Scher H B, Rodson M, Lee K S. Microencapsulation of Pesticides by Interfacial Polymerization Utilizing Isocyanate or Aminoplast Chemistry [J]. Pestic Sci, 1998, 54 (4): 394-400.
- [6] Friedman-Rudovsky J. With Novel Paint, Chemist Aims to Vanquish the *Vinchuca* [J]. Science, 2012, 336 (11): 666-667.
- [7] Stojakovic D, Bugarski B, Rajic N. A Kinetic Study of the Release of Vanillin Encapsulated in Carnauba Wax Microcapsules [J]. J Food Eng, 2012, 109 (3): 640-642.
- [8] 夏红英, 段先志, 徐莱. 影响微胶囊农药释出活性成分因素的研究 [J]. 江西植保, 2005, 28 (4): 149-151.
- [9] 杨淑珍. 农药缓释剂研究进展 [J]. 山西农业科学, 2012, 40 (2): 186-188.
- [10] 冯建国, 郁倩瑶, 孙陈铖, 等. 农药控释剂的研究与应用进展 [J]. 中国农业大学学报, 2016, 21 (8): 67-76.
- [11] 李文明, 秦兴民, 李青阳, 等. 控制释放技术及其在农药中的应用 [J]. 农药, 2014, 53 (6): 394-398.
- [12] 梁艳辉, 陈翠翠, 董玉轩. 农药微胶囊剂型国内外专利分析 [J]. 农药科学与管理, 2015, 36 (6): 19-24.
- [13] 孙培章. 30%毒死蜱微囊悬浮剂防治花生蛱蛄田间药效试验 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (27): 11839; 11863.
- [14] 陶晔, 康占海, 张金林. 硅酸镁铝及其与黄原胶协同使用对30%辛硫磷微囊悬浮剂贮存物理稳定性的影响 [J]. 农药学报, 2012, 14 (5): 574-578.
- [15] Elbahri Z, Taverdet J L. Optimization of an Herbicide Release from Ethylcellulose Microspheres [J]. Polym Bull, 2005, 54 (4): 353-363.
- [16] 葛艳蕊, 冯薇, 吕均超, 等. 除草剂广灭灵脲酯树脂微胶囊剂的研制 [J]. 河北科技大学学报, 2010, 31 (1): 48-51.
- [17] 李北兴, 张大侠, 张灿光, 等. 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.
- [18] 陆年宏, 谭伟龙, 钱趋程, 等. JWX- 型微胶囊悬浮剂滞留喷洒对蚊蝇的灭效研究 [J]. 中华卫生杀虫药械, 2013, 19 (2): 108-110.
- [19] 张大侠. 脲酯树脂和聚氨酯壁材微胶囊农药应用性能的对比研究 [D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2011.
- [20] 赵德, 刘峰, 慕卫, 等. 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.
- [21] 朱玲, 王正辉, 龙小燕, 等. 毒死蜱的微胶囊化及其长效毒杀性能 [J]. 现代农药, 2009, 8 (4): 15-18.
- [22] 李杰, 刘红研, 汪树军, 等. 密胺树脂硫磺微胶囊的制备及应用 [J]. 化工学报, 2011, 62 (6): 1716-1721.
- [23] 郑雅婧, 卢向阳, 巨修练, 等. 那他霉素微胶囊的制备及性能测试 [J]. 农药, 2012, 51 (4): 267-269.
- [24] 焦永康, 康占海, 庞民好, 等. 10%吡虫啉微胶囊悬浮剂的研制及其对棉蚜的防治效果 [J]. 河北农业大学学报, 2011, 34 (6): 83-86.
- [25] Takei T, Yoshida M, Atate Y, et al. Lactic Acid Bacteria Enclosing Polymicrocapsules as Soil Bioamendment [J]. J Biosci Bioeng, 2008, 106 (3): 268-272.
- [26] 张贵森. 不同壁材高效氯氰菊酯微囊悬浮剂应用及环境特性的影响 [D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2012.
- [27] 夏晓静, 周建平, 王翔, 等. 伊维菌素聚乳酸微球的制备 [J]. 中国药科大学学报, 2004, 35 (5): 429-432.
- [28] 郭瑞峰, 黄彬彬, 杨晓伟, 等. 毒死蜱-聚乳酸微球的制备及其性能评价 [J]. 农药学报, 2011, 13 (4): 409-414.
- [29] 黄彬彬, 骆桂红, 童小钰, 等. 复凝聚法制备氨基阿维菌素苯甲酸盐微囊 [J]. 农药学报, 2009, 11 (4): 493-498.
- [30] 卢向阳. 难溶性固体农药微胶囊化及控制释放研究进展 [J]. 现代农药, 2013, 12 (2): 4-9.
- [31] 马春娟, 陶丽华. 复凝聚法制备啉啉酯微囊剂工艺研究 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (9): 3496; 3508.
- [32] 付颖, 叶非, 王常波. 微胶囊剂农药发展概述 [J]. 农药科学与管理, 2001, 22 (4): 39-41.
- [33] Sutter S C, Buera M P, Elizalde B E. β -Carotene Encapsulation in a Mannitol Matrix as Affected by Divalent Cations and Phosphate Anion [J]. Int J Pharm, 2007, 332 (1/2): 45-54.
- [34] 郑立辉. 尿素包合法制取低熔点石蜡的研究 [J]. 精细石油化工, 2002 (6): 11-13.
- [35] O'donnell P B, Mc-Ginity J W. Preparation of Microspheres by the Solvent Evaporation Technique [J]. Adv Drug Delivery Rev, 1997, 28 (1): 25-42.
- [36] 李志强, 任彦荣. 微胶囊技术及其应用研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2 (6): 19-23.
- [37] Nixon J R. Preparation of Microcapsules with Possible Pharmaceutical Use [J]. Endeavour, 1985, 9 (3): 123-128.
- [38] 智亚楠, 王国君, 陈利军. 微胶囊农药的制备技术及发展概述 [J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44 (5): 97-100.
- [39] 周小敏, 于秋生, 陈正行. 复合凝聚法制备阿维菌素微胶囊 [J]. 江苏农业科学, 2013, 41 (6): 104-107.
- [40] 陈小军, 孟志远, 王平. 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.
- [41] 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.
- [42] 郭艳珍. 基于界面聚合法的乙草胺微胶囊研制及其释放机理研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [43] Tsuda N, Ohtsubo T, Fuji M. Preparation of Self-bursting Microcapsules by Interfacial Polymerization [J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23 (6): 724-730.
- [44] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 等. 阿维菌素脲酯树脂微胶囊的制备及其缓释性能 [J]. 农药学报, 2007, 9 (4): 405-410.
- [45] 郭雯婷, 路福绥, 庄占兴, 等. 乳化剂对乙草胺微胶囊悬浮剂形成

(下转第13页)

各处理的防效逐渐提高 ;药后 7 d ,所有处理的防效皆在80%以上 ,24%螺螨丁酯SC和OD各处理与对照药剂差异不明显 ;药后 14 d ,螺螨丁酯所有处理的防效均达到最高 ,其中螺螨丁酯SC和OD 2 000倍液的防效分别为95.7%和96.2% ,二者3 000倍液的防效分别为91.6%和92.9% ,皆高于对照药剂螺螨酯的防效91.2% ;药后21 d ,防效均有所下降 ,螺螨丁酯的防效与螺螨酯防效相当 ,表现出优异的持效性。

表 3 24%螺螨丁酯 SC 和 OD 对山楂叶螨的田间防效

药剂	稀释 倍数	防效/%				
		药后1 d	药后3 d	药后7 d	药后14 d	药后21 d
24%螺螨丁酯 SC	2 000	74.7	80.9	87.6	95.7	84.4
	3 000	69.3	76.2	84.5	91.6	76.9
	4 000	65.9	73.1	80.2	88.6	73.6
24%螺螨丁酯 OD	2 000	75.9	82.7	88.9	96.2	86.4
	3 000	71.3	77.2	85.9	92.9	82.1
	4 000	67.8	75.1	83.7	89.6	79.7
24%螺螨酯SC	3 000	69.6	75.7	85.1	91.2	77.5

同等稀释倍数下 ,24%螺螨丁酯OD的防效略高于SC ,处理间差异不显著。OD药效并未明显好于SC ,这可能与该制剂配方不是非常完善有关。

随着螺螨丁酯SC和OD稀释倍数的增大 ,其防效逐渐下降 ,但下降并不明显 ,所以其推荐稀释倍数在3 000倍左右。螺螨丁酯具有持效期长的优点 ,田间使用时可以适当延长用药时间。更加详细的使用说明和规律 ,还需进行大量的后续田间试验。

3 结论

本文以环己酮和2,4-二氯苯乙酸为起始原料 ,通过加成、水解、酯化、酰化、环合等反应制备螺螨酯中间体3-(2,4-二氯苯基)-4-羟基-1-氧杂螺[4.5]癸-3-烯-2-酮 ,进而与农药合成中重要的原料丁基磺酰氯反应得到目标产物3-(2,4-二氯苯基)-2-氧-1-氧杂螺[4.5]癸-3-烯-4-基-丁基-1-磺酸酯(AC-101、螺螨丁酯)。反应总收率为47.7%。文中还介绍了24%螺螨

丁酯悬浮剂和24%可分散油悬浮剂开发情况。

室内生物活性测试显示 :在1 mg/L质量浓度下 ,螺螨丁酯对朱砂叶螨螨卵的防效达95% ,优于对照药剂螺螨酯(88%)。田间药效试验显示 :稀释2 000倍后 ,24%螺螨丁酯SC和OD药后 14 d对山楂叶螨的最高防效分别为95.7%和96.2% ;稀释4 000倍后 ,对山楂叶螨的药后21 d防效达73.6% ,与螺螨酯药效相当。实际使用中 ,推荐稀释倍数为3 000倍。值得一提的是 ,同等稀释倍数下24%螺螨丁酯OD的防效略高于SC ,但并未表现出显著差异 ,可能与该制剂配方有待进一步完善有关。

螺螨丁酯具有速效性好和持效期长的优点 ,有一定的开发和应用价值。

参考文献

[1] 张金勇,陈汉杰,涂洪涛,等.杀螨剂对螨类不同螨态四种毒力室内测定标准的建议[J].昆虫知识,2010,47(5):1021-1024.

[2] 仇是胜,柏亚罗.螺环季酮酸类杀虫杀螨剂的研究与开发(I)[J].现代农药,2013,12(3):1-5;17.

[3] 许良忠,吴华龙,王明慧,等.一种含螺环的磺酸酯类杀螨剂:ZL,201610102604.6[P].2016-06-08.

[4] 赵金浩,王宗成,周勇,等.螺环季酮酸衍生物的合成及生物活性研究[J].有机化学,2011,31(10):1631-1638.

[5] 高聪杰.螺环季酮酸衍生物的合成及生物活性研究[J].现代农药,2012,11(1):15-21.

[6] 高树坤,石莹,韩宗岭,等.螺环季酮酸的羧酸酯衍生物的合成及其杀螨活性[J].应用化学,2012,29(8):885-891.

[7] 安光伟.螺螨酯合成工艺研究及几种季酮酸类新化合物的合成、生物活性研究[D].山东青岛:青岛科技大学,2009.

[8] 中华人民共和国农业部.NY/T 1154.5—2006 农药室内生物测定试验准则 杀虫剂第5部分:杀卵活性试验 浸渍法[S].北京:中国农业出版社,2006.

[9] 孙瑞红,王贵芳,李爱华,等.螺螨酯对山楂叶螨的生物活性和防治效果[J].昆虫知识,2010,47(5):968-973.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第 6 页)

的影响[J].农药,2010,49(11):804-806.

[46] 苏峻峰,任丽,王立新.相变储热微胶囊储热调温效果的研究[J].太阳能学报,2005,26(3):327-331.

[47] 粟乃庆,宋福干,崔七泽,等.脲醛树脂包裹噻虫嗪微胶囊的制备及其释放性能研究[J].广州化工,2016,44(2):50-53.

[48] 卢向阳,刘伟成,卢彩鸽,等.那他霉素微胶囊层层组装体系优化及释放行为[J].农药,2013,52(5):340-343.

[49] Hermosin M C, Celis R, Facenda G, et al. Bioavailability of the Herbicide 2,4-D Formulated with Organoclayes[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38(8): 2117-2124.

[50] Carvalho L B, Pinto L M A. Formation of Inclusion Complexes and Controlled Release of Atrazine Using Free or Silica-anchored b-cyclodextrin [J]. Journal of Tnclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2012, 74(1/2/3/4): 375-381.

(责任编辑:顾林玲)