

◆ 专论与综述 ◆

农药微囊剂及其制备技术研究进展

朱峰^{1,2}, 许春丽¹, 曹立冬¹, 曹冲¹, 李凤敏¹, 杜凤沛³, 黄啟良^{1*}

(1. 中国农业科学院 植物保护研究所, 北京 100193; 2. 贵州省农业科学院 植物保护研究所, 贵阳 550009; 3. 中国农业大学 理学院, 北京 100193)

摘要: 具有缓控释功能的微囊化技术在农药制剂的研究开发中广受关注, 并得到越来越多的应用。农药微胶囊制剂具有控制农药有效成分释放, 提高易光解农药的稳定性, 降低农药对非靶标生物的毒性以及减少农药对环境的污染等良好特性。本文综述近年来农药微胶囊制剂产品、囊材以及微胶囊制备方法的研究进展。

关键词: 农药; 微胶囊; 囊材; 制备方法; 研究进展

中图分类号: TQ 450.6 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.02.003

Research Advances of Pesticide Microcapsule and Its Preparative Technique

ZHU Feng^{1,2}, XU Chun-li¹, CAO Li-dong¹, CAO Chong¹, LI Feng-min¹, DU Feng-pei³, HUANG Qi-liang^{1*}

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550009, China; 3. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Microencapsulated technology with controlled release had been applied in pesticide formulation preparation, and it had attracted wide attentions. Current studies showed that pesticide microcapsule could control the release of active ingredients, improve the photolytic stability of pesticides, reduce the toxicity of pesticides on non-target organisms, and the pollution of pesticides to the environment. In this paper, the research progress of microcapsule products, wall materials and preparation methods were reviewed.

Key words: pesticide; microcapsule; wall material; preparation method; research progress

在农业病虫害防治中, 农药常规剂型利用率只有20%~30%, 有效成分释放速度快, 药剂持效时间短。为此, 科研人员不断对现有的农药加工剂型进行改进, 农药缓释剂也因此应运而生^[1]。

与其它剂型相比, 农药微胶囊具有独特的优点, 能够延长持效期, 保护有效成分免受环境影响。微囊化技术是有效成分在预期时间内, 向设定环境持续释放, 并保持一定释放浓度的技术, 使有效成分在较长时间内保持一定剂量水平并持续发挥作用。微囊化技术拥有提高有效成分利用率、延长有效作用时间、减少流失量和使用次数等诸多优势, 已经广泛应用于农业、生物医学、食品、制药等领域^[2-4]。

1 农药微囊化产品及其应用

农药微囊化有效解决农药活性成分释放速度快、持效时间短等问题, 具有很强的市场竞争力。农药微囊化产品主要是根据病虫害发生规律、特点及环境条件, 通过农药加工手段使农药按照需要的剂量、特定的时间, 持续稳定释放, 以达到经济、安全、有效控制病虫害的目的。目前我国登记的微胶囊制剂主要有微囊悬浮剂(CS)、微囊悬浮-悬浮剂(ZC), 包括杀虫剂和除草剂两大类, 主要产品有2%阿维菌素CS、30%毒死蜱CS、0.9%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐CS、30%辛硫磷CS、14%氯虫·高氯氟ZC、

收稿日期: 2017-10-09

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD200302), 贵州省联合基金[黔科合 LH字(2015)7080]

作者简介: 朱峰, 男, 博士研究生, 主要从事农药高效对靶技术研究。E-mail: gzzbszf@163.com

通讯作者: 黄啟良, 男, 博士, 研究员, 主要从事农药剂型加工原理与质量控制技术研究。E-mail: qlhuang@ippcaas.cn

15%吡虫啉CS、22%噻虫·高氯氟ZC、10%高效氯氟氰菊酯CS、3.6%烟碱·苦参碱CS、25%吡虫·毒死蜱CS、30%毒·辛CS、1%虫菊·苦参碱CS、2%噻虫啉CS、25%乙草胺CS、480 g/L甲草胺CS、450 g/L二甲戊灵CS、40%野麦畏CS、360 g/L异噁草松CS、3%阿维菌素CS、15%阿维·吡虫啉CS和30%噻唑磷CS等。通过加工成微胶囊,可以使对非靶标生物高毒的农药低毒化,从而解决其在生产中无法推广的问题,提高使用过程中对人、畜及有益微生物的安全性。例如,吡啶醚菌酯对水生生物高毒,导致该农药在水稻上使用受到限制,巴斯夫公司研制出9%吡啶醚菌酯微囊悬浮剂,使得这一问题得到解决,该微囊悬浮剂已在我国登记上市。除此之外,农药微囊化可减少农药在环境中的光解作用,从而降低农药在生产中的使用量^[5]。

2 微胶囊的囊材

2.1 天然高分子材料

2.1.1 明胶、阿拉伯胶

明胶是动物胶原蛋白部分水解的产物,是一种无毒,生物降解性、相容性、黏性好的高分子材料。Wu等^[6]采用明胶和阿拉伯胶为囊材将异硫氰酸烯丙酯微囊化,解决了有效成分刺激性较大的问题,并将其用于防治番茄储藏期病害。

2.1.2 淀粉及环糊精包合物

Li等^[7]采用淀粉为囊材制备阿维菌素微胶囊,所制得的微胶囊直径在0.7~4.8 μm之间,阿维菌素的质量分数可以根据释放时间的需要,在16%~47%范围内进行调控。基于羧甲基淀粉为囊材制得的除草剂异丙隆微胶囊能够降低其潜在的淋溶风险,从而降低对环境的危害^[8]。当前农药加工及使用过程中存在着不同程度的健康危害,如呼吸暴露,皮肤渗透,使用对人体有害的原药和有机溶剂等,农药微囊化是最有效的农药利用方式^[9]。吴仁海等^[10]采用分子包埋法,以β-环糊精为囊材制备了2,5-二苯乙炔噻吩微胶囊,并考察了芯材与囊材比例、反应温度及反应时间等参数对微胶囊包封率的影响。李运涛等^[11]对羟丙基-β-环糊精包合阿维菌素进行了研究,包合后阿维菌素的水溶性、光稳定性显著提高,有效延长了阿维菌素的持效期。对于其它水溶性较差的农药,例如西玛津及福美双等,采用β-环糊精包覆能有效提高其水溶性,同时提高其生物利用率和生物降解性^[12]。为了减少除草剂2,4-滴的飘移,Garrido等^[13]采用β-环糊精及其衍生物为囊材制备了2,4-滴

微胶囊。

2.1.3 壳聚糖

壳聚糖属于甲壳素脱乙酰衍生物,其结构类似于纤维,是一种带正电荷的直链多糖。壳聚糖基本无毒,具有良好的生物相容性和生物降解性,且生物黏附作用较强,是农药微胶囊良好的囊材。任璐等^[14]以壳聚糖和DL-丙交酯合成的两亲性共聚物(CS-co-PLA)为囊材,采用双乳法制备了吡虫胺微胶囊。当吡虫胺和CS-co-PLA质量比为1:100,乳化剂聚乙烯醇(PVA)质量分数为3%时,微胶囊包封率较好。周训卿等^[15]同样采用壳聚糖与DL-丙交酯的共聚物(CS-co-PLA)为囊材,以啉菌酯为芯材,制备了啉菌酯微胶囊。对各参数研究结果显示,乳化剂PVA质量分数为1%,芯材与囊材质量比在1:4~1:1之间,油相与水相体积比为1:10,剪切乳化时间为5 min时,在3 000~18 000 r/min之间调节剪切速率,可制备出形状规则,粒径在280 nm~4.5 μm之间,且具有良好缓释性能的啉菌酯微胶囊。田可等^[16]以壳聚糖和海藻酸钠为囊材,利用静电吸附层层自组装技术制备灭幼脲微胶囊,所制备的微胶囊具有良好的缓控释效果。Vincekovic等^[17]采用壳聚糖和海藻酸盐为囊材,以铜离子和绿色木霉(*Trichoderma viride*)为芯材制备了微胶囊,所制备的微胶囊同时负载化学活性物质和生物活性物质,表现出了良好的抑菌活性。

2.1.4 海藻酸盐

海藻酸盐是一种多功能生物材料,具有增强黏性的作用,可用作稳定剂、包覆材料等,广泛应用于生物医药、多功能树脂领域。目前,海藻酸钠在农药微胶囊中的应用逐渐增多^[18]。Zhang等^[19]利用二氧化硅和海藻酸钠交联制备了咪鲜胺微胶囊,所制备的微胶囊包封率在30%左右,能够有效保护咪鲜胺,防止其在紫外线和碱性等条件下的降解,持续释放时间在60 d以上。以海藻酸钙为囊材制备的巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)微胶囊,在室温下储存12个月后,其对立枯丝核菌菌丝生长的抑制率仍达到99%,对水稻纹枯病的防治效果与化学药剂相当^[20]。

2.1.5 聚羟基烷酸酯

聚羟基烷酸酯是一类聚酯的总称,该类物质生物降解性、相容性均良好,且无毒,在工业、医药等领域具有广泛的应用前景,在农业生产上也有应用。孙子凤^[21]以聚羟基烷酸酯为囊材,采用溶剂挥发法制备了氟乐灵微胶囊。当芯材与囊材质量比为1:5,油水相体积比为1:5~1:3,PVA质量分数为1%,

剪切时间为3 min,剪切速率为8 000 r/min时,所得微胶囊性能较好。

2.2 合成高分子囊材

2.2.1 聚脲树脂

聚脲树脂是由异氰酸酯组分与氨基化合物反应生成的一类聚合物,具有耐磨、防水、抗冲击、耐高温等性能。Hedao等^[22]以聚脲树脂为囊材制备除草剂二甲戊灵微胶囊,在表面活性剂用量为2.5%,溶液用量为5 mL时,以400 r/min速率搅拌可制备得到性能稳定的微胶囊。采用气相色谱研究其释放,结果显示,在酸性条件下其释放速度最快。

2.2.2 脲醛树脂

脲醛树脂是最早用作农药微胶囊囊材的高分子材料,以其制备微胶囊较为经济。王岩等^[23]采用低分子质量的脲醛树脂作为囊材制备2,4-滴异辛酯微胶囊悬浮剂,制备过程可控,成品质量良好。唐建设等^[24]以脲醛树脂为囊材制备乙酰甲胺磷微胶囊,在控制适当的酸化速度下,反应体系酸性越强对微胶囊的生成越有利。王芳等^[25]以脲醛树脂为囊材,采用原位聚合法制备20%丁硫克百威微胶囊悬浮剂。当乳化剂1602#与500#的质量比为15:2(质量分数为6%),芯材与囊材质量比为1:1,并以质量分数为1%的壳聚糖为甲醛吸附剂,2%的聚硅氧烷为改性剂,5%的硫酸铵溶液为酸度调节剂,于60℃下固化2 h,制备的丁硫克百威微胶囊外观形态良好,平均粒径为2.0 μm,且粒径分布均匀,包封率大于90.9%,悬浮率大于92%。

2.2.3 三聚氰胺甲醛树脂

三聚氰胺甲醛树脂是三聚氰胺和甲醛反应得到的聚合物,具有良好的力学性能。Yang等^[26]采用三聚氰胺甲醛树脂为囊材制备氟虫腈和毒死蜱复配微胶囊,并评价其对花生地下害虫金龟子的防治效果。结果表明,该微胶囊施用后,土壤中毒死蜱的浓度是传统剂型的13.6±9.9倍,而氟虫腈在土壤和花生根部的浓度是传统剂型的2.2倍。Qian等^[27]为了降低2,4-滴丁酯在使用过程中的风险,采用三聚氰胺甲醛树脂为囊材制备微胶囊悬浮剂,所得微胶囊的囊壁厚度在1.5~2.0 μm之间,在水中的释放时间达到14 d,表现出良好的控释效果。

2.2.4 聚碳酸亚丙酯

孟锐等^[28]以聚碳酸亚丙酯为囊材制备毒死蜱微胶囊,所得微胶囊外形规整,表面光滑,95%的微胶囊粒径在3~10 μm范围内,载药量和包封率分别达到16.75%和89.34%。宋思思等^[29]采用改性聚碳酸亚

丙酯为囊材,制备噻虫嗪、高效氯氟菊酯复配农药微胶囊,所制微胶囊基本呈规则球形,且具有良好的缓控释性能。

2.2.5 甲基丙烯酸甲酯

滑海涛等^[30]以甲基丙烯酸甲酯为囊材,采用乳液聚合法制备了阿维菌素微胶囊悬浮剂。当聚合反应时间大于3 h,芯材与囊材质量比为1:3~1:2,十二烷基硫酸钠质量分数为6%~8%时,制备的阿维菌素微胶囊外形规则,包封率和载药量都较高,具有较好的稳定性和释放特性。刘亚静等^[5]采用原位聚合法,以壳聚糖和甲基丙烯酸甲酯为囊材制备氟乐灵微胶囊,所制氟乐灵微胶囊的光稳定性显著增强,在土壤表面和水中的光解半衰期分别为22 d和173 min。宋倩等^[31]以甲基丙烯酸甲酯为囊材制备阿维菌素微胶囊,并对其在棉花植株中的传导性及生物活性进行了研究。结果表明,阿维菌素微胶囊比乳油具有更好的渗透性与传导性,生物活性与原药相近。

2.3 半合成高分子囊材

2.3.1 甲基纤维素/羧甲基纤维素

Guo等^[32]采用二氧化硅交联羧甲基纤维素研制基于酶响应的甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微胶囊,所得微胶囊载药量达35%,显著减少有效成分光解和热分解。

2.3.2 麦芽糊精

马新等^[33]采用喷雾干燥法制备了枯草芽孢杆菌微胶囊。该微胶囊的最佳工艺参数为:囊材质量与芯材体积比1:1,进样温度125℃,进样流量750 mL/h,喷雾压力0.20 MPa。

2.3.3 聚多巴胺

Jia等^[34]采用聚多巴胺为囊材制备阿维菌素微胶囊,所制微胶囊载药量高达66.5%,能有效阻止阿维菌素的光解,有效延长阿维菌素持效期,使其更适于叶面喷雾使用。

2.3.4 其它

除上述材料外,腰果酚^[35]、酚醛树脂^[36]、淀粉-海藻胶-黏土^[37]等材料也常用作农药微胶囊囊材,皆具有较好的缓控释效果。

3 制备方法

3.1 原位聚合法(In-situ polymerization)

原位聚合法制备农药微胶囊过程中,囊材将农药有效成分包埋于内部,单体必须能溶于连续相,而生成的聚合物在连续相中不可溶,囊材逐步沉积在芯材表面,将芯材包埋于微胶囊之中^[38]。韩志任等^[39]

以脲醛树脂为囊材,采用原位聚合法制备阿维菌素微胶囊,并测定了其释放特性。结果表明,阿维菌素微胶囊的 T_{50} 是阿维菌素原药的3.4倍,说明阿维菌素微胶囊具有较好的缓释性能。陈金红等^[40]探索了以水为介质,采用原位聚合法制备囊材为脲醛树脂的氟虫腈微囊粒剂的缩聚反应工艺。结果表明,用酸性无机盐作催化剂,在酸化时间为120 min,固化时间为90 min,搅拌速度为3 000 r/min条件下,可制得包覆良好,粒径分布均匀的微囊剂。

3.2 凝聚相法(Coacervation method)

3.2.1 单凝聚法(Simple coacervation)

在有效成分与聚合物的有机溶液中,加入另一种能与溶解聚合物的溶剂任意混溶,但不能溶解有效成分和聚合物的有机溶剂,以降低高分子聚合物的溶解度,使凝聚、固化成球,该方法即为单凝聚法。

3.2.2 复凝聚法(Complex coacervation)

复凝聚法使用带相反电荷的2种高分子聚合物作为复合载体,将有效成分分散在含高分子聚合物水溶液中,通过改变体系pH值、温度、浓度、电解质等,使得相反电荷的高分子聚合物相互作用形成复合物,溶解度降低并凝聚成囊析出^[38]。马春娟等^[41]用复凝聚法制备噁菌酯微胶囊。噁菌酯微胶囊包封率的影响因素依次为芯材、囊材质量比、搅拌速度、固化时间。黄彬彬等^[42]用复凝聚法制备了甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微胶囊,研究结果显示,甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微胶囊性能与芯材、囊材质量比、囊材浓度有关。

3.3 界面聚合法(Interfacial polymerization)

界面聚合法1957年由杜邦公司发明,并成功应用于尼龙、聚酯及聚氨酯的合成。界面聚合在互不相溶的2种液体组成的液-液分散体系中进行,形成囊材的化学反应发生在分散后形成的油珠(分散相)与连续相界面,在界面处形成的聚合物构成微胶囊的囊壁,反应完成后剩下的油珠构成微胶囊的囊芯^[38]。赤国彤等^[43]采用界面聚合法,用尿素替换水溶性单体多元胺和多元醇,所制备的农药微胶囊包封率较高,微胶囊粒径为3~5 μm ,具有制剂水基化的特点,能够更好发挥缓释作用。马涛等^[44]采用界面聚合法制备了10%噁唑磷微胶囊,所制噁唑磷微胶囊对番茄根结线虫的防治效果优于10%噁唑磷颗粒剂。

3.4 乳化溶剂挥发法(Emulsion solvent evaporation method)

在微胶囊制备中,目前使用比较广泛的是O/W

型乳化溶剂挥发法。该方法将有效成分和囊材溶解在有机溶剂中制成油相,将乳化剂溶于水中制成水相。然后将油相分散到含有乳化剂的水相中,通过机械搅拌或超声搅拌形成O/W型乳液,除去有机溶剂后,囊材和有效成分固化成囊^[38]。刘润峰等^[45]以聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸亚丙酯复合材料为囊材,采用乳化溶剂挥发法制备毒死蜱微胶囊。在降解性和缓释性方面,2种聚合物共混改性后所制的微胶囊克服了以单一聚合物为囊材微胶囊的缺点。

3.5 喷雾干燥法(Spray drying)

喷雾干燥法是将农药有效成分分散在含囊材的溶液中,然后将形成的悬浮液或乳浊液雾化,通过干燥使溶剂迅速蒸发,囊材析出成囊^[46]。徐鹏等^[47]采用乳化喷雾干燥法制备的戊唑醇/壳聚糖微胶囊外观为规整的球形,具有良好的缓释性能,对白色念珠菌具有明显的抑菌效果。生物农药如枯草芽孢杆菌对植物病害具有良好的防治效果,但是由于其货架期较短而限制了其在生产中的使用。采用喷雾干燥法,以麦芽糖糊精为囊材制备的高浓度枯草芽孢杆菌微胶囊货架期比其粉剂货架期更长,储存540 d后活性仍能达到87.53%^[48]。

4 结论展望

农药微胶囊囊材主要有天然高分子材料、合成高分子材料以及半合成高分子材料等。制备方法较为常用的主要有原位聚合法、凝聚相法、界面聚合法以及乳化溶剂挥发法等。通过对农药有效成分的微囊化,农药在使用过程中的作用时间延长,易光解或水解农药的稳定性提高等,从而提高农药在生产、使用过程中的有效利用率。

农药微囊化在改善农药使用特性方面的研究较多,但关于农药微胶囊使用后的安全性,如由于延长农药在田间的释放带来的农药残留问题,农药微胶囊在植物表面的沉积,在植物中的传导行为等方面的研究较少,而这些与农药的生物活性及安全性息息相关,是今后研究值得关注的地方。在国家减量增效实施背景下,针对特定靶标作物及农药特定施用环境,设计制备合适的微胶囊对农药精确控释,提高农药有效利用率,减少农药使用量,具有重要意义,且能为我国农药的减量施用提供依据。

参考文献

- [1] 杨蕾,叶非. 农药缓释剂的研究进展 [J]. 农药科学与管理, 2009, 30(10): 36-39.

- [2] 黄海燕. 缓控释制剂研究进展 [J]. 西昌学院学报: 自然科学版, 2008, 22 (2): 57-59.
- [3] Zhang S F, Chen P H, Zhang F, et al. Preparation and Physicochemical Characteristics of Polylactide Microspheres of Emamectin Benzoate by Modified Solvent Evaporation/Extraction Method [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61 (50): 12219-12225.
- [4] 马涛, 孙哲, 张小军. 微胶囊释放机制概述 [J]. 现代农药, 2017, 16 (5): 1-6.
- [5] 刘亚静, 曹立冬, 张嘉坤, 等. 氟乐灵微囊的制备表征及其光稳定性研究 [J]. 农药学学报, 2015, 17 (3): 341-347.
- [6] Wu H, Xue N, Hou C L, et al. Microcapsule Preparation of Allyl Isothiocyanate and Its Application on Mature Green Tomato Preservation [J]. Food Chemistry, 2015, 175: 344-349.
- [7] Li D, Liu B X, Yang F, et al. Preparation of Uniform Starch Microcapsules by Premix Membrane Emulsion for Controlled Release of Avermectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 341-349.
- [8] Wilpiszewska K, Spychaj T, Pazdziuch W. Carboxymethyl Starch/Montmorillonite Composite Microparticles: Properties and Controlled Release of Isoproturon [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 101-106.
- [9] Alonso M L, Laza J M, Alonso R M, et al. Pesticides Microencapsulation. A Safe and Sustainable Industrial Process [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89 (7): 1077-1085.
- [10] 吴仁海, 王恒亮, 张永超, 等. 2,5-二苯乙炔噻吩 β -环糊精微胶囊的研制与性能研究 [J]. 河南农业科学, 2011, 40 (1): 90-93.
- [11] 李运涛, 郭宁, 沈文. 阿维菌素-羟丙基 β -环糊精包合物的制备 [J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2014, 42 (2): 50-54.
- [12] Petrovic G M, Stojanovic G S, Jovanovic O P, et al. Inclusion Complexes of Pesticides in Aqueous Solutions of Methylated- β -cyclodextrin [J]. Hemijska Industrija, 2013, 67 (2): 231-237.
- [13] Garrido J, Cagide F, Melle-Franco M, et al. Microencapsulation of Herbicide MCPA with Native β -cyclodextrin and Its Methyl and Hydroxypropyl Derivatives: An Experimental and Theoretical Investigation [J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1061 (1): 76-81.
- [14] 任璐, 宋思思, 李晓刚. 呋虫胺微囊的制备及性能表征 [J]. 精细化工中间体, 2015, 45 (2): 16-19.
- [15] 周训卿, 曹立冬, 刘亚静, 等. 啞菌酯微囊的制备及其性能表征 [J]. 农药学学报, 2014, 16 (2): 213-219.
- [16] 田可, 迟德富, 张喆. 灭幼脉缓释微胶囊的制备与性能 [J]. 农药, 2011, 50 (3): 184-186.
- [17] Vincekovic M, Jalšenjak N, Topolovec-Pintaric S, et al. Encapsulation of Biological and Chemical Agents for Plant Nutrition and Protection: Chitosan/Alginate Microcapsules Loaded with Copper Cations and *Trichoderma viride* [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2016, 64 (43): 8073-8083.
- [18] Sachan N K, Pushkar S, Jha A, et al. Sodium Alginate: The Wonder Polymer for Controlled Drug Delivery [J]. Journal of Pharmacy Research, 2009 (8): 1191-1199.
- [19] Zhang W, He S, Liu Y, et al. Preparation and Characterization of Novel Functionalized Prochloraz Microcapsules Using Silica-Alginate-Elements as Controlled Release Carrier Materials [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (14): 11783-11790.
- [20] Wiwattanapatapee R, Chumthong A, Pengnoo A, et al. Preparation and Evaluation of *Bacillus megaterium*-Alginate Microcapsules for Control of Rice Sheath Blight Disease [J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2013, 29 (8): 1487-1497.
- [21] 孙子凤. 溶剂挥发法制备氟乐灵微胶囊工艺条件 [J]. 广州化工, 2016, 44 (11): 120-122.
- [22] Hedao R K, Tatiya P D, Mahulikar P P, et al. Fabrication of Dendritic 0 G PAMAM-based Novel Polyurea Microcapsules for Encapsulation of Herbicide and Release Rate from Polymer Shell in Different Environment [J]. Designed Monomers & Polymers, 2014, 17 (2): 111-125.
- [23] 王岩, 万邱影. 农药2,4-D微胶囊悬浮剂的研制 [J]. 广州化工, 2012, 40 (1): 78-79.
- [24] 唐建设, 项丽. 乙酰甲胺磷农药微胶囊剂制备研究 [J]. 现代农药, 2008, 7 (6): 29-31.
- [25] 王芳, 孙妍, 何顺, 等. 制备工艺对丁硫克百威微囊理化特性的影响 [J]. 农药学学报, 2011, 13 (5): 525-530.
- [26] Yang D, Li G, Yan X, et al. Controlled Release Study on Microencapsulated Mixture of Fipronil and Chlorpyrifos for the Management of White Grubs (*Holotrichia parallela*) in Peanuts (*Arachis hypogaea* L.) [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62 (44): 10632-10637.
- [27] Qian C Q, Li R H, Wang Y, et al. Preparation and Characterization of 2,4-D Butyl Ester Capsule Suspension for Mitigation of Its Drift Risk [J]. Journal of Macromolecular Science: Part A Pure and Applied Chemistry, 2017, 54 (2): 118-123.
- [28] 孟锐, 李晓刚, 刘双清, 等. 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.
- [29] 宋思思, 夏娇, 王宁, 等. 噻虫嗪-高效氯氟菊酯复配农药微胶囊的制备与性能 [J]. 农药, 2016, 55 (1): 22-25.
- [30] 滑海涛, 李敏, 翟晓曼, 等. 反应时间、芯壁比及表面活性剂用量对阿维菌素微囊制备的影响 [J]. 农药学学报, 2010, 12 (1): 54-60.
- [31] 宋倩, 梅向东, 黄放良, 等. 乳液聚合法制备阿维菌素微胶囊及其生物活性研究 [J]. 农药学学报, 2009, 11 (3): 392-394.
- [32] Guo M C, Zhang W B, Ding G L, et al. Preparation and Characterization of Enzyme-responsive Emamectin Benzoate Microcapsules Based on a Copolymer Matrix of Silica-epichlorohydrin-carboxymethylcellulose [J]. Rsc Advances, 2015, 5 (113): 93170-93179.
- [33] 马新, 黄永, 程娟, 等. 枯草芽孢杆菌微囊剂的制备及其对番茄立枯病的防治效果 [J]. 农药学学报, 2015, 17 (4): 462-468.
- [34] Jia X, Sheng W B, Li W, et al. Adhesive Polydopamine Coated Avermectin Microcapsules for Prolonging Foliar Pesticide Retention [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6 (22): 19552-19558.
- [35] Hedao R, Gite V. Renewable Resource-based Polymeric Microencapsulation of Natural Pesticide and Its Release Study: An Alternative Green Approach [J]. Rsc Advances, 2014, 4 (36): 18637-18644.
- [36] Hedao R K, Mahulikar P P, Gite V V. Synthesis and Characterization of Resorcinol-based Cross Linked Phenol Formaldehyde Mi-

(下转第 33 页)

统计:乙唑螨腈质量分数平均值为4.61%,标准偏差为0.04,变异系数为0.01%;炔螨特质量分数平均

值为41.59%,标准偏差为0.38,变异系数为0.01%。该方法的精密度良好,结果见表2。

表2 精密度测定结果

序号	乙唑螨腈				炔螨特			
	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
1	4.54				40.99			
2	4.61				41.86			
3	4.65	4.61	0.04	0.01	41.82	41.59	0.38	0.01
4	4.58				41.43			
5	4.63				41.84			

2.4 方法的准确度

根据45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂配方,将除乙唑螨腈、炔螨特原药以外的所有助剂混匀配制空白样品,按该制剂标称值加入乙唑螨腈、炔螨特原药,得到实验室合成样品5个,分别测定并计算合成样品中有效成分的理论加入量与实际测得量,计算回收率,结果见表3。乙唑螨腈的平均回收率为100.51%,炔螨特的平均回收率为99.92%。该方法的准确度良好。

表3 准确度测定结果

序号	乙唑螨腈			炔螨特		
	加入量/ mg	检出量/ mg	回收率/ %	加入量/ mg	检出量/ mg	回收率/ %
1	22.1	22.2	100.46	182.3	181.5	99.57
2	22.1	22.1	99.81	182.3	181.3	99.45
3	22.1	22.3	100.82	182.3	181.3	99.43
4	22.1	22.4	101.18	182.3	182.6	100.14
5	22.1	22.2	100.28	182.3	184.1	101.01

3 结论

结果表明,采用本方法测定45%乙唑螨腈·炔螨

特悬乳剂中乙唑螨腈和炔螨特质量分数,具有操作简单,方便省时,结果准确可靠等特点,且重现性、稳定性好,适用于产品的质量控制,是较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 李斌,于海波,罗艳梅,等.乙唑螨腈的合成及其杀螨活性[J].现代农药,2016,15(6):15-20.
- [2] 宋玉泉,冯聪,刘少斌,等.新型杀螨剂乙唑螨腈的生物活性[J].农药,2017,56(9):628-631.
- [3] 宫亚军,陈金翠,王泽华,等.新型杀螨剂乙唑螨腈对二斑叶螨的毒力及田间防效[J].农药,2017,56(8):561-563.
- [4] 李伟男,薛兆民.炔螨特的合成研究[J].山东教育学院学报,2009,24(5):77-79.
- [5] 叶艳明.乙唑螨腈原药的高效液相色谱分析[J].农药,2017,56(6):424-426.
- [6] 任冲,雷琪,于福利,等.50%溴螨·炔螨特乳油的气相色谱分析[J].农药,2012,51(2):119-120.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第16页)

- crocapsules for Encapsulation of Pendimethalin [J]. Journal of Macromolecular Science: Part D Reviews in Polymer Processing, 2013, 52(3): 243-249.
- [37] Singh B, Sharma D K, Kumar R, et al. Controlled Release of the Fungicide Thiram from Starch-Alginate-Clay Based Formulation [J]. Applied Clay Science, 2009, 45(1/2): 76-82.
- [38] 陈福良. 农药新剂型加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 232-248.
- [39] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 等. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊的制备及其缓释性能 [J]. 农药学学报, 2007, 9(4): 405-410.
- [40] 陈金红, 李学锋, 詹福康. 氟虫腈微囊剂农药的制备 [J]. 农药学报, 2005, 7(2): 21-22.
- [41] 马春娟, 陶丽华. 复凝聚法制备噁菌酯微囊剂工艺研究 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(9): 3496; 3508.
- [42] 黄彬彬, 骆桂红, 董小钰, 等. 复凝聚法制备甲基氨基阿维菌素苯甲

酸盐微囊 [J]. 农药学学报, 2009, 11(4): 493-498.

- [43] 赤国彤, 樊玉松, 庞民好. 界面聚合法制备农药微胶囊的工艺: ZL 200810079700.9 [P]. 2010-06-16.
- [44] 马涛, 袁会珠, 闫晓静, 等. 10%噁唑磷微囊的研制及其对番茄根结线虫的防治效果 [J]. 农药, 2016, 55(4): 256-260.
- [45] 刘润峰, 宋建华, 柳海营, 等. 树脂共混改性制备毒死蜱微胶囊 [J]. 农药, 2016, 55(1): 26-29.
- [46] 李北兴, 张大侠, 张灿光, 等. 微囊化技术研究进展及其在农药领域的应用 [J]. 农药学学报, 2014, 16(5): 483-496.
- [47] 徐鹏, 王利莹, 曹小勇, 等. 乳化喷雾干燥法制备戊唑醇/壳聚糖微胶囊 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2017, 41(3): 157-161.
- [48] Ma X, Wang X B, Cheng J, et al. Microencapsulation of *Bacillus subtilis* B99-2 and Its Biocontrol Efficiency Against *Rhizoctonia solani* in Tomato [J]. Biological Control, 2015, 90: 34-41.

(责任编辑:顾林玲)