

◆ 综述与专论 ◆

# 天然高分子基水凝胶在农药缓释领域的研究进展

许春丽<sup>1</sup>, 曹立冬<sup>1\*</sup>, 徐博<sup>2</sup>, 冉刚超<sup>2</sup>, 黄啟良<sup>1\*</sup>

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193; 2. 河南省药肥缓控释工程技术中心, 河南好年景生物发展有限公司, 郑州 450000)

**摘要:**随着材料科学的快速发展, 具有环境友好、经济易得等特点的农药载体成为当前研究的热点。天然高分子材料如壳聚糖、淀粉、海藻酸钠等具有生物可降解性、生物相容性和可再生性等优点, 被广泛应用于水凝胶载药体系中。以天然高分子材料为载体的水凝胶在众多农药缓释制剂体系中优势显著。本文主要围绕近年来天然高分子材料在农药水凝胶缓释体系中的研究及其应用进行综述, 同时对农药水凝胶的研究方向及应用前景进行展望, 以期制备性能优异的农药缓释水凝胶提供参考。

**关键词:**天然高分子材料; 农药; 缓释; 水凝胶; 研究进展

中图分类号: TQ 314.1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.04.001

## Research advances of natural polymer-based hydrogels in sustained release formulations of pesticides

XU Chunli<sup>1</sup>, CAO Lidong<sup>1\*</sup>, XU Bo<sup>2</sup>, RAN Gangchao<sup>2</sup>, HUANG Qiliang<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. Henan Provincial Engineering and Technology Research Center for Controlled Pesticide and Fertilizer Release, Henan Haonianjing Biological Development Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** With the development of material science, pesticide carriers with environmental friendliness, economic availability and other characteristics have become the hot spot. Due to the biodegradability, reproducibility and biocompatibility, natural polymers such as chitosan, starch, sodium alginate, etc, are widely used in hydrogels. Hydrogels based on natural polymer have obvious advantages in numerous controlled sustained-release systems of pesticide. This paper mainly focuses on the recent research progresses of natural polymer-based hydrogels of pesticides, and reviews its application. The research directions and application prospects of pesticide hydrogels are also prospected to provide reference for preparing controlled sustained-release hydrogels of pesticide with excellent properties.

**Key words:** natural polymers; pesticide; sustained release; hydrogel; research progress

随着环境保护及农药减施增效战略的提出, 缓释制剂成为当前科研工作者研究和关注的热点<sup>[1]</sup>。缓释制剂不仅可缓慢释放出有效成分, 释放行为还受环境因素(光、热、酸碱等)以及化学条件(氧化还原、酶促等)因素的调控, 具有减少农药的施用次数, 降低对非靶标生物的风险以及提高农药持效期

等优点<sup>[2]</sup>。目前市场上已经有农药微囊悬浮剂、缓释颗粒剂等不同缓释剂型登记和应用。

区别于微囊及缓释颗粒剂, 水凝胶是一类含有亲水基团的大分子通过共价键、氢键、范德华力等作用形成的聚合物结构体系。其具有三维网络结构, 能够吸收大量的水分, 在水中可以溶胀但不溶

收稿日期: 2020-07-02

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFD1002103 和 2017YFD0200300)

作者简介: 许春丽(1990—), 女, 河南驻马店人, 博士研究生, 研究方向为农药剂型加工与质量控制技术。E-mail: springxcl2013@126.com

通信作者: 曹立冬(1980—), 男, 河南南阳人, 博士, 研究员, 主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: caolidong@caas.cn

共同通信作者: 黄啟良(1968—), 男, 山东宁阳人, 博士, 研究员, 主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: qlhuang@ippcaas.cn

解,内部是多孔结构,可以承载高负荷的化合物<sup>[3]</sup>。水凝胶具有保水性、敏感释放、合成工艺简单等优点,作为可控释放载体在植物保护、医药、化工等领域引起了大量的关注<sup>[4]</sup>。在过去的几十年里,水凝胶被广泛用于农业领域,不仅通过增加生长介质(土壤或无土基质)的保水性能来改善植物的水分可用性<sup>[5]</sup>,还可通过负载农药活性成分以达到缓释的效果及降低农药的残留<sup>[6]</sup>。

随着材料科学的快速发展,具有生物相容性、生物可降解性以及可协同促进作物生长等特点的载体材料成为制备水凝胶的理想材料。大部分人工合成的具有优异性能的高分子聚合物,如聚乙二醇,聚乙烯类等,被广泛应用于凝胶体系的合成和药物的负载<sup>[7]</sup>。然而人工合成的材料不仅耗费经济成本,还可能对环境压力等问题。不同于人工合成的高分子材料,天然高分子材料如淀粉、壳聚糖、海藻酸钠、瓜尔胶等化合物具有生物可降解性、可再生性及生物相容性,故被广泛应用于水凝胶载药体系<sup>[8]</sup>。目前,Rudzinski等<sup>[9]</sup>对农业中应用的水凝胶的合成方法、性质、类型进行了综述。王赫等<sup>[10]</sup>对水凝胶在缓/控释肥料中应用研究进展进行了综述,但关于天然高分子基水凝胶调控农药释放的研究鲜有综述报道。笔者就近年来天然高分子材料在农药水凝胶载药体系中的研究及其应用进行综述,并对该领域研究前景进行展望,以期对农药水凝胶体系在农业中的应用提供参考。

## 1 天然高分子水凝胶

### 1.1 羧甲基纤维素

羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose)是一种纤维素衍生物,由纤维素羧甲基化后得到,其水溶液具有增稠、保水等作用。羧甲基纤维素中所含的羧基侧链在不同的pH溶液中表现出质子化或者去质子化,可以赋予羧甲基纤维素基水凝胶pH敏感性。Nangia等<sup>[11]</sup>采用硼酸(BA)交联羧甲基纤维素制备了噻虫嗪水凝胶,该凝胶具有pH敏感的吸水能力。有效成分的释放受到pH的影响,药物的释放速度随着pH的增加而增加。这种pH响应型水凝胶缓释制剂可在酸性和碱性土壤中为植物选择性地释放养分和农药。

### 1.2 壳聚糖

壳聚糖(Chitosan)是一种具有良好生物相容性和生物可降解性能的天然高分子聚合物,其化学结构中含有大量的-NH<sub>2</sub>和-OH官能团,非常适合水凝

胶体系的制备。壳聚糖基水凝胶广泛应用于农业、生物技术和环境等领域。Vincekovic等<sup>[12]</sup>以壳聚糖为材料制备了同时负载金属铜离子和绿色木霉的壳聚糖/海藻酸盐水凝胶(图1)。通过研究发现水凝胶的负载能力、溶胀行为和释放取决于包覆剂的种类和水凝胶的尺寸。壳聚糖层的厚度限制水凝胶的溶胀,装载绿色木霉后水凝胶的释放表现出减慢的趋势。水凝胶中铜离子的释放符合Peppas方程,小粒径凝胶的释放符合菲克扩散。

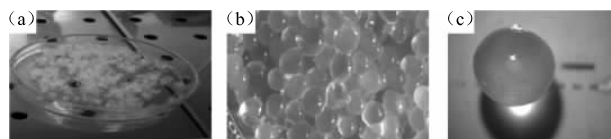


图1 用0.45 mm的注射针头(a)和漏斗(2 mm)制备的水凝胶(b);漏斗制备的凝胶放大图片(背景黑条=0.5 mm)(c)<sup>[12]</sup>

### 1.3 羧甲基壳聚糖

羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitosan)是一种壳聚糖衍生物,具有良好的生物相容性、水溶性、抑菌性能和保湿性能,易与金属阳离子螯合<sup>[13]</sup>。其分子链上既具有阳离子-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,又含有阴离子-COO<sup>-</sup>,属于两性聚电解质,是制备环境敏感水凝胶的理想材料。程丽鸿等<sup>[14]</sup>以戊二醛和氯化钙为交联剂,采用悬浮交联法制备了吡虫啉/羧甲基壳聚糖凝胶微球。凝胶微球的载药量和包封率随交联时间和氯化钙浓度的增加表现出先升后降趋势,随着戊二醛体积分数的增加呈显著下降趋势,最佳载药量为25.71%。凝胶微球中吡虫啉的释放速度随交联剂剂量的增加呈先降后增趋势。不添加交联剂,对羧甲基壳聚糖水溶液进行 $\gamma$ -射线照射也可得到羧甲基壳聚糖水凝胶<sup>[15]</sup>。

### 1.4 淀粉

淀粉(Starch)是一种重要的天然高分子聚合物,储量丰富、价格低廉,而且很容易通过化学、物理和生物改性形成不同分子量的化合物,用于特定的用途<sup>[16]</sup>。淀粉葡萄糖酐单元上的羟基具有形成复杂共聚物网络的潜力,可以吸收大量的水分。张素芬<sup>[17]</sup>以淀粉为基底材料,通过自由基共聚合方法制备了丙酯草醚亲水凝胶。载药凝胶中丙酯草醚的释放动力学符合Peppas方程,在缓冲溶液、去离子水和土壤浸提液中的释放逐渐增加,且释放速率和释放总量与表面活性剂用量成正比。凝胶在较低的施药浓度下对敏感植物高粱幼苗具有除草活性,在土壤中消减速率明显高于丙酯草醚原药在相应土壤中的消减速率,且降解速率和残留形态受土壤类型的

影响。

### 1.5 海藻酸钠

海藻酸钠(Sodium alginate)是一种阴离子天然高分子多糖,可与多价金属阳离子形成水凝胶。海藻酸钠表面含有的大量氨基和羧基也可以进行修饰改性,制备不同理化性能的药物载体。Xiang等<sup>[18]</sup>以海藻酸钠为原料,制备了负载香菇多糖的海藻酸钙水凝胶,并通过静电作用与氨基多糖作用包裹香菇多糖水凝胶。水凝胶的释放表现出良好的环境敏感性,增加pH值,提高温度和Na<sup>+</sup>浓度,香菇多糖的释放速率也随之增加。该水凝胶不仅可以连续诱导烟草提高抗烟草花叶病毒的能力,促进植物的生长,而且对水生生物斑马鱼无毒副作用。

为克服对疏水性农药的负载问题,Wang等<sup>[19]</sup>将海藻酸钠进行疏水改性,以疏水改性海藻酸钠和聚丙烯酰胺(PAM)为基底材料,制备了可伸展的高效氯氟氰菊酯水凝胶。未改性海藻酸钠水凝胶的载药量为69.48%,而疏水改性后的载药量为75.55%。在凝胶中加入蒙脱石后,低含量的蒙脱石可以提高凝胶载药量,最高达81.30%。

许同桃等<sup>[20]</sup>以海藻酸钠为原料,采用高压静电技术制备了直径为0.5~1.0 mm的海藻酸钠-苯磺隆缓释凝胶微球,并研究了海藻酸钠与苯磺隆的质量比对凝胶包封率和缓释性能的影响。研究发现,海藻酸钠的含量越高,对苯磺隆的包封率也越高,最高可达到92%。原料配比不同的凝胶微球均表现出

优良的缓释性能,可在72 h完全释放。

## 2 天然高分子复合水凝胶

### 2.1 壳聚糖/海藻酸钠/明胶

辛露露等<sup>[21]</sup>采用复凝聚法制备了负载大蒜素的壳聚糖/海藻酸钠/明胶复合微球,考察了不同条件对微球溶胀性、载药性能和缓释性能等指标的影响。结果表明,明胶和海藻酸钠(质量比为1:3)质量分数为2%,大蒜素与混合载体材料质量比为1:2时,制备的载药微球(图2)外形规则,粒径分布在0.8~0.9 mm之间,载药量为24.3%,包封率为69.4%。复合微球的药物释放具有pH敏感性,在pH=7.4介质中微球溶胀率达到450%,药物释放动力学符合Higuchi方程。明胶的加入可以延缓复合微球的药物释放。

### 2.2 明胶/海藻酸钠

明胶(Gelatin)是一种天然可再生的高分子材料,是胶原部分水解后的产物,具有优良的物理性质,如分散稳定性、亲和性、韧性及可逆性等,在食品工业和医药等领域中有着广泛的应用。宋双居等<sup>[22]</sup>以明胶和海藻酸钠为基底材料,采用复凝聚法制备了啶虫脒缓释微球,以包封率和微球的外观作为优化制备工艺的参考指标,通过L<sub>16</sub>(4<sup>3</sup>)正交实验得出微球的最佳制备工艺,在其最佳制备工艺条件下药物包封率可达61.21%。缓释实验证明凝胶微球具有良好的缓释作用,缓释时间能够达到70 h以上。

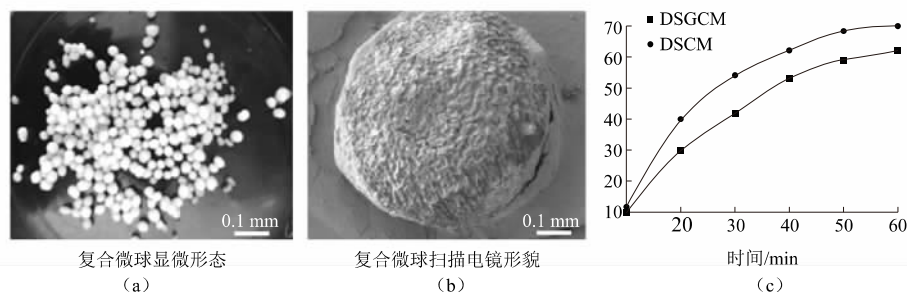


图2 复合凝胶微球外观形貌(a和b)和载药凝胶在pH=7.4时累积释放率(c)<sup>[21]</sup>

### 2.3 羽毛角蛋白/羧甲基纤维素

羽毛角蛋白(Feather keratin)是由多种氨基酸以肽键相连接的天然高分子蛋白质,具有良好的生物相容性和生物可降解性,广泛应用于农业和医药领域。Lin等<sup>[23]</sup>以羽毛角蛋白(FK)和羧甲基纤维素(CMC)为原料,通过静电作用制备了FK/CMC纳米复合物(图3)。以阿维菌素(AVM)为模型药物,在高温条件下获得FK/CMC@AVM载药复合物,平均粒径为387 nm,包封率为67.06%。在紫外光照射下,包

载在纳米颗粒中的阿维菌素的光稳定性显著提高,半衰期从354 min延迟至1 800 min。纳米颗粒中阿维菌素的释放表现出pH敏感性,释放随着pH的增加而加快,释放动力学符合Peppas方程。

### 2.4 琼脂/淀粉

琼脂(Agar)是从红藻的细胞壁中提取的一种亲水性胶体,是一种良好的土壤改良剂,具有提高作物产量等性能。Singh等<sup>[24]</sup>以琼脂和淀粉为基底材料制备了莠去津水凝胶。在最佳条件下(1%琼脂,5%



淀粉, 0.98 mol/L 丙烯酰胺, 12.97 mmol/L *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺) 制备的水凝胶具有最大溶胀率为 551.5%。莠去津在凝胶中缓慢释放, 释放持续时间为 144 h。

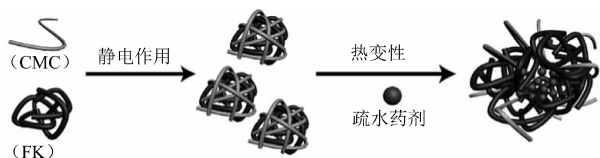


图3 FK/CMC@AVM的合成示意图<sup>[23]</sup>

### 2.5 $\beta$ -环糊精/*O*-羧甲基壳聚糖

$\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -cyclodextrin) 是由  $\alpha$ -1,4-糖苷键连接 7 个葡萄糖组成的环状寡糖, 具有亲水性外部结构和疏水性内部空腔, 可以将疏水药物包合进内部结构空腔而形成水溶性包合物, 进而起到增溶和缓释作用。刘月华等<sup>[25]</sup>采用饱和溶液法制备了避蚊胺/ $\beta$ -环糊精包合物, 并进一步采用离子交联法制备了避蚊胺/ $\beta$ -环糊精/*O*-羧甲基壳聚糖亲水性纳米水凝胶。 $\beta$ -环糊精使避蚊胺在水中的溶解度增加了约 27 倍, 其包封率为 79.93%, 载药量为 12.11%。有效成分在亲水性纳米水凝胶中的释放比包合物更好, 24 h 累积释放率分别为 27.04% 和 38.10%。

## 3 天然高分子/合成高分子复合水凝胶

### 3.1 甲基纤维素/聚丙烯酰胺

Aouada 等<sup>[26]</sup>以甲基纤维素与聚丙烯酰胺结合制备了负载百草枯的聚丙烯酰胺-甲基纤维素水凝胶缓释体系。百草枯的释放能力取决于基质的膨胀和网络链的密度。水凝胶的制备参数影响百草枯的释放机制, 随着甲基纤维素和丙烯酰胺浓度的增加, 百草枯的释放变慢。百草枯的初始释放速率较快, 几天后开始下降, 凝胶化能够将百草枯的缓释时间延长至 45 d。

### 3.2 瓜尔胶/聚合物类

瓜尔胶 (Guar gum) 是一种水溶性阳离子高分子聚合物, 属于天然半乳甘露聚糖, 可以作为开发缓释型农药制剂的理想载体。Kumar 等<sup>[27]</sup>采用瓜尔胶为载体, 制备了咪草烟瓜尔胶/聚丙烯酸酯/膨润土复合水凝胶和咪草烟瓜尔胶/聚*N*-异丙基丙烯酰胺纳米水凝胶。以商品化的咪草烟制剂作为对照, 发现水凝胶体系中有效成分可以缓慢释放出来, 符合菲克扩散机理。经凝胶处理后的杂草种群数量和干重显著下降; 在播种后 90 d 后, 凝胶的除草效果与商品化制剂的除草效果持平。

### 3.3 淀粉/聚合物类

Bai 等<sup>[28]</sup>将淀粉与甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸交联得到负载多菌灵凝胶。通过改变氢氧化钠/丙烯酸的摩尔比得到不同的载药体系。该凝胶具有超强的吸水能力, 且吸水能力随着氢氧化钠/丙烯酸摩尔比的降低而降低, 在超纯水中的吸水能力分别为 800、500 和 250 g/g。3 种凝胶在水溶液中均表现出良好的缓释性能, 释放符合 Peppas 方程; 在不同 pH 的缓冲盐溶液中表现出 pH 敏感性, 在酸性溶液中更容易释放。

Singh 等<sup>[29]</sup>以淀粉为原料, 以 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺和硫酸铵为交联剂和引发剂, 合成了负载福美双的淀粉聚(丙烯酰胺)和淀粉聚(丙烯酸)水凝胶。该水凝胶具有很好的缓释效果, 释放机制为非菲克扩散机制。改变凝胶体系中交联剂的用量, 有效成分表现出不同的释放趋势。在交联剂浓度分别为  $6.49 \times 10^3$ 、 $12.97 \times 10^3$ 、 $19.40 \times 10^3$ 、 $25.95 \times 10^3$  和  $32.43 \times 10^3$  mol/L 时, 福美双在淀粉聚(丙烯酰胺)凝胶中的释放量达到总释放量的 50% 的时间分别为 15.84、14.98、13.91、14.82 和 17.89 h, 而在淀粉聚(丙烯酸)水凝胶中的时间分别在 25.20、29.38、20.16、19.01 和 21.07 h。

Xie 等<sup>[30]</sup>采用挤压外源凝胶法制备了螺虫乙酯水凝胶体系: 淀粉壳聚糖海藻酸钙、淀粉海藻酸钙、壳聚糖海藻酸钙和海藻酸钙复合凝胶小球。淀粉壳聚糖海藻酸钙凝胶具有最大的载药量和包封率, 分别为 0.28% 和 68.1%。螺虫乙酯在不同凝胶颗粒中的释放均符合 Logistic 方程, 释放机制为菲克扩散, 淀粉壳聚糖海藻酸钙凝胶中有效成分的释放速度最慢。以商品化的制剂作为对照, 研究了螺虫乙酯在土壤中的降解行为, 淀粉壳聚糖海藻酸钙凝胶中的螺虫乙酯降解速度最慢, 在水稻土、紫土和蒙脱土中的半衰期分别为 2.31、3.25 和 4.51 d, 商品化制剂的半衰期分别为 2.22、2.68 和 3.59 d。

Yang 等<sup>[31]</sup>以淀粉为原料接枝丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯和丙烯酰胺形成水凝胶, 同时负载多菌灵制备多菌灵水凝胶载药体系。将多菌灵与多菌灵凝胶放置于不同的土壤中进行降解观察, 发现在红纱黏土中, 多菌灵的半衰期为 154 d, 而水凝胶化的多菌灵的半衰期降至 70.7 d; 在河海黄壤土和海岸盐渍化土壤中, 多菌灵的半衰期分别从 22.5 d 和 21.9 d 降至 14.8 d 和 13.5 d。研究证明, 凝胶化可有效解决多菌灵在土壤中的残留, 为加速农药在环境中的降解提供有效的解决思路和方法。

### 3.4 海藻酸钠/聚合物类

Ma 等<sup>[32]</sup>以氧化海藻酸钠为载体与己二酰二肼

和钙离子交联,并将杀菌剂四霉素负载到双交联凝胶中。氧化海藻酸钠和己二酰二肼生成的席夫碱对pH具有很强的敏感性,在碱性或中性条件下能够稳定存在,而在酸性条件下发生水解断键行为。载药凝胶表现出pH敏感释放的性能:当 $\text{pH} > 6$ 时可以实现中等的农药释放速率,而在 $\text{pH} < 6$ 时释放速率较快,且释放速率随着pH的减小而增加。

#### 4 天然高分子/无机化合物复合水凝胶

向高分子网络中引入具有特殊性能的无机材料可以克服传统水凝胶的局限性,其越来越受到人们的关注。有机/无机复合水凝胶不仅可以同时赋予凝胶多种性能,还可以降低成本,扩大其应用前景。

##### 4.1 天然高分子/黏土水凝胶体系

黏土(Clay)具有较高的比表面积,可以通过无机或有机阳离子进行表面改性,改性衍生物是许多有机化合物的优良吸附剂。Li等<sup>[33]</sup>以羧甲基纤维素凝胶和不同类型的黏土为原料制备了负载除草剂乙草胺的控释凝胶。水凝胶中乙草胺的释放以扩散为主,且释放速度受制备条件的影响。增加凝胶的交联时间可以减缓有效成分的释放,在凝胶中加入黏土后也可以增加乙草胺的释放时间。

凹凸棒土(Attapulgite)是一种具有独特纤维形

态的水化镁铝硅酸盐,具有成本低、存储量大、环境友好等优点。Xiang等<sup>[34]</sup>利用多巴胺对凹凸棒土进行修饰并对杀虫剂毒死蜱进行负载得到载药体系CPF-PA,通过加入海藻酸钠和氯化钙进一步对载药体系进行包裹,得到多重修饰的凹凸棒土基凝胶体系PRCRC(图4)。凹凸棒土对毒死蜱的包封率为37.2%,多巴胺包覆后其包封率可提高11.6%,海藻酸钠进一步修饰后的PRCRC表现出优异的pH敏感性和优异的杀虫性能。在紫外光照射下,PRCRC比CPF-PA更能提高有效成分的稳定性。凹凸棒土与凝胶体系的结合,为提高农药的利用效率提供了一种成本低、工艺简单的方法,具有实际应用前景。

蒙脱土(Montmorillonite)为一种水滑石,属于亲水性矿物土,具有膨胀性、阳离子可交换性、分散性、比表面积大等优异性能,非常有利于有机化合物的吸附。将蒙脱石引入水凝胶中,可以调节凝胶的性能,适用于吸附、缓释等不同领域。He等<sup>[35]</sup>利用海藻酸钠、聚丙烯酰胺和蒙脱土制备了可拉伸的啉虫脒双网络纳米复合水凝胶缓释体系。凝胶的缓释符合菲克扩散模型,且蒙脱石的加入能显著提高凝胶的缓释性能。此类纳米复合水凝胶集海藻酸盐的凝胶特性和矿物土的吸附能力于一体,在农药载体的应用方面具有很大潜力,可提高水溶性农药的利用率。

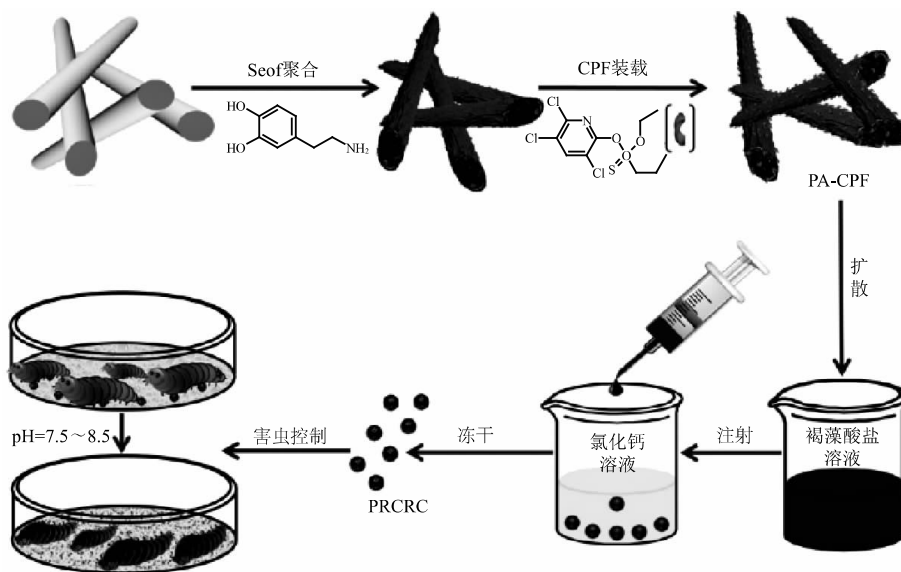


图4 PRCRC制备示意图<sup>[34]</sup>

膨润土(Bentonite)的主要矿物成分是蒙脱石,含量在85%~90%。膨润土具有优良的阳离子交换性能和膨胀性,是共混改性的常用多孔性材料。Sarkar等<sup>[36]</sup>以羧甲基纤维素为原料,柠檬酸为交联剂,在膨润土作用下制备了噻虫嗪黏土水凝胶复

合载药体系,载药量为1.61%~2.16%,包封率为82.72%~98.55%。凝胶在不同pH值水溶液中具有pH触发释放的能力,其在碱性条件下的释放速度快于在中性条件下的释放,释放遵循Gallagher Corrigan方程,可对肠道呈碱性的昆虫进行有效控制。

## 4.2 天然高分子/硅藻土水凝胶体系

硅藻土(Diatomite)主要由无定形的SiO<sub>2</sub>组成,并含有少量有机杂质及其他物质,具有多孔结构。Lv等<sup>[7]</sup>以过硫酸钾为引发剂、四甲基乙二胺为交联剂,利用自由基聚合反应合成聚丙烯酰胺水凝胶,将硅藻土填充到聚丙烯酰胺中合成聚丙烯酰胺/硅藻土复合水凝胶。硅藻土复合水凝胶的抗拉强度和抗压强度分别提高了2倍和13倍。聚丙烯酰胺水凝胶可以降低多菌灵的释放速率,多菌灵原药在水中2 d内的累积释放量为61.6%,12 d后达到97.8%。凝胶化后,多菌灵水的释放速率明显较慢,聚丙烯酰胺/多菌灵凝胶在前两天的累积释放量为38.9%,12 d后的累积释放量为91.6%。当在凝胶体系中添加硅藻土后,多菌灵的释放显著降低,在第12 d的累积释放量仅为52.7%。

## 4.3 天然高分子/生物炭水凝胶体系

生物炭(Biochar)是由生物质热解转化而成的富碳物质,具有生物相容性好、成本低、比表面积大等优点,被认为是最有前途的可再生资源之一。生物炭的表面特性和孔隙结构使其具有良好的负载能力。Xiang等<sup>[38]</sup>制备了具有pH和离子强度双敏感的生物炭基海藻酸钠水凝胶,以龙胆紫为亲水性模型农药,研究了凝胶颗粒在不同pH和离子强度下的释放以及在模拟土壤柱中的淋溶行为,发现凝胶的淋溶行为与释放性能一致,对于降低农药在土壤中的流失有重要意义。

## 5 总结与展望

农药水凝胶缓释体系可以控制有效成分释放,并且水凝胶还具有土壤保水效果,可提高农药和水资源的利用率,这已成为当前农药缓释制剂研究的热点。目前,农药水凝胶缓释体系的研究已经取得了很大的进展,然而从研发到产业化仍然有很长的路要走。大部分水凝胶需经过脱水干燥后应用,额外的能耗过程会造成成本增加。因此,如何采用简单、经济、有效的方法制备和应用农药水凝胶是一个亟需解决的问题。目前,水凝胶的应用仍局限于土壤施用或作物根部撒施,因此拓展农药水凝胶的使用场景将丰富水凝胶在农药领域中的应用。水凝胶的多样化(如可修复和黏附性水凝胶)为制备适用于不同场景的水凝胶提供了可能。直接喷施具有高黏附性水凝胶,提高农药在作物叶面的沉积效率是未来研究的重点和趋势。另外,以具有杀菌或植物诱抗活性的天然高分子材料制备具有协同增

效的农药水凝胶,也是目前需要深入研究和关注的前沿方向。此外,农药水凝胶的使用风险也需要科研工作者广泛开展环境安全、食品安全等相关应用评价。综合之,农药水凝胶将在未来具有广阔的发展前景。

### 参考文献

- [1] DAVIDSON D, GU F X. Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(4): 870-876.
- [2] SINGH A, DHIMAN N, KAR A K, et al. Advances in controlled release pesticide formulations: prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121525.
- [3] DE FRANCE K J, XU F, HOARE T. Structured macroporous hydrogels: progress, challenges, and opportunities[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 7(1): 1700927.
- [4] FAN H, GONG J P. Fabrication of bioinspired hydrogels: Challenges and opportunities[J]. *Macromolecules* 2020, 53(8): 2769-2782.
- [5] MONTESANO F F, PARENTE A, SANTAMARIA P, et al. Biodegradable superabsorbent hydrogel increases water retention properties of growing media and plant growth[J]. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2015, 4(451): 451-458.
- [6] 高琪, 杨晶莹, 张紫芬, 等. 亲水凝胶包覆乙草胺的药效及在玉米幼苗中的吸收富集研究[J]. *核农学报*, 2018, 32(3): 569-575.
- [7] ALEMZADEH I, VOSSOUGH M. Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel[J]. *Chemical Engineering & Processing*, 2002, 41(8): 707-710.
- [8] SELYUTINA O Y, APANASENKO I E, KHALIKOV S S, et al. Natural poly- and oligosaccharides as novel delivery systems for plant protection compounds[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(31): 6582-6587.
- [9] RUDZINSKI W E, DAVE A M, VAISHNAV U H, et al. Hydrogels as controlled release devices in agriculture[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2002, 5: 39-65.
- [10] 王赫, 李晶晶, 魏宏亮, 等. 水凝胶在缓/控释肥料中应用的研究进展[J]. *轻工学报*, 2017(6): 43-55.
- [11] NANGIA S, WARKAR S, KATYAL D N. A review on environmental applications of chitosan biopolymeric hydrogel based composites[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2019, 55(11): 1-17.
- [12] VINCEKOVIC M, JALSENJAK 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 and Food Chemistry*, 2016, 64(43): 8073-8983.
- [13] SHARIATINIA Z. Carboxymethyl chitosan: properties and



- biomedical applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 1406-1419.
- [14] 程丽鸿, 赵静. 吡虫啉/羧甲基壳聚糖凝胶球的制备及释放性能[J]. *精细化工*, 2005, 22(9): 653-657.
- [15] WANG M, XU L, ZHAI M, et al.  $\gamma$ -ray radiation-induced synthesis and Fe(III) ion adsorption of carboxymethylated chitosan hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(3): 498-503.
- [16] ISMAIL H, IRANI M, AHMAD Z. Starch-based hydrogels: present status and applications[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2013, 62(7): 411-420.
- [17] 张素芬. 亲水凝胶包覆型丙酯草醚的制备、性能及其土壤行为规律的示踪法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [18] XIANG A, LYU X, HE L, et al. Dual-action pesticide carrier that continuously induces plant resistance, enhances plant anti-tobacco mosaic virus activity, and promotes plant growth[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019, 67(36): 10000-10009.
- [19] WANG L, YU G, LI J, et al. Stretchable hydrophobic modified alginate double-network nanocomposite hydrogels for sustained release of water-insoluble pesticides[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 226: 122-132.
- [20] 许同桃, 金义翠, 朱文静, 等. 微囊化缓释复合农药海藻酸钠-苯磺隆的制备与表征[J]. *江苏农业科学*, 2016, 44(6): 202-204.
- [21] 辛露露, 李付军, 薛飞, 等. 大蒜素/海藻酸钠/明胶/壳聚糖复合微球的制备及性能[J]. *化工进展*, 2017, 36(10): 3826-3831.
- [22] 宋双居, 李芝, 刘伟华, 等. 明胶/海藻酸钠缓释微胶囊的制备与控制释放性能研究[J]. *河北农业大学学报*, 2013(2): 94-97.
- [23] LIN G, CHEN X, ZHOU H, et al. Elaboration of a feather keratin/carboxymethyl cellulose complex exhibiting pH sensitivity for sustained pesticide release[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(10): 47160.
- [24] SINGH B, SHARMA D K, NEGI S, et al. Synthesis and characterization of agar-starch based hydrogels for slow herbicide delivery applications[J]. *International Journal of Plastics Technology*, 2015, 19(2): 263-274.
- [25] 刘月华, 季金苟, 郭红霞, 等. 基于避蚊胺/ $\beta$ -环糊精/O-羧甲基壳聚糖亲水性纳米胶囊载药及缓释性能研究[J]. *农药学报*, 2017, 19(4): 528-532.
- [26] AOUADA F A, DE MOURA M R, ORTS W J, et al. Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(18): 4977-4985.
- [27] KUMAR V, SINGH A, DAS T K, et al. Release behavior and bioefficacy of imazethapyr formulations based on biopolymeric hydrogels[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2017, 52(6): 402-409.
- [28] BAI C, ZHANG S, HUANG L, et al. Starch-based hydrogel loading with carbendazim for controlled-release and water absorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 125: 376-383.
- [29] SINGH B, SHARMA D K, GUPTA A. Controlled release of thiram fungicide from starch-based hydrogels[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2007, 42(6): 677-695.
- [30] XIE Y L, JIANG W, LI F, et al. Controlled release of spirotriamat using starch-chitosan-alginate-encapsulation[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 104(1): 149-155.
- [31] YANG Y, ZHANG S, YANG J, et al. Superabsorbent hydrogels coating increased degradation and decreased bound residues formation of carbendazim in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 1133-1142.
- [32] MA X, XIANG S, XIE H, et al. Fabrication of pH-sensitive tetracycline releasing gel and its antibacterial bioactivity against *Ralstonia solanacearum*[J]. *Molecules*, 2019, 24(19): 3606.
- [33] LI J, LI Y, DONG H. Controlled release of herbicide acetochlor from clay/carboxymethylcellulose gel formulations[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(4): 1336-1342.
- [34] XIANG Y, ZHANG G, CHEN C, et al. Fabrication a pH-responsively controlled-release pesticide using an attapulgite-based hydrogel[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 1192-1201.
- [35] HE F, ZHOU Q, WANG L, et al. Fabrication of a sustained release delivery system for pesticides using interpenetrating polyacrylamide/alginate/montmorillonite nanocomposite hydrogels[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105347.
- [36] SARKAR D J, SINGH A. Base triggered release of insecticide from bentonite reinforced citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 156: 303-311.
- [37] LYU J, SUN B, JIN J, et al. Mechanical and slow-released property of poly(acrylamide) hydrogel reinforced by diatomite[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2019, 99: 315-321.
- [38] XIANG Y, LU X, YUE J, et al. Stimuli-responsive hydrogel as carrier for controlling the release and leaching behavior of hydrophilic pesticide[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137811.

(责任编辑:高蕾)

## 扫一扫下方二维码



微信号: M-pesticide-E

公众号: 现代农药

QQ: 906491600

电话: 025-86581148

传真: 025-86581147

网址: www.agroinfo.com.cn