

◆ 综述与专论 ◆

# 甲氧基丙烯酸酯类农药缓控释制剂的研究进展

陈 歌, 曹立冬\*, 赵鹏跃, 曹 冲, 李凤敏, 黄啟良\*

(中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

**摘要:**近年来,通过先进的功能材料和加工工艺进行甲氧基丙烯酸酯类农药缓控释制剂的制备,可有效解决该类农药易光解及对水生生物的毒性问题,这已经成为该类农药的研究重点。笔者综述了甲氧基丙烯酸酯类农药的开发研究现状、国内剂型登记情况、缓控释制剂的制备方法、释放机理及其在农药领域的应用状况,探讨了甲氧基丙烯酸酯类农药缓控释制剂在农药实际应用中存在的问题,并对其应用前景进行了展望,旨在为甲氧基丙烯酸酯类农药新剂型的研发及减施增效应用提供一定的技术参考和理论指导。

**关键词:**甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂;载体材料;制备方法;缓控释制剂;应用

中图分类号:S 482.2 ;TQ 455 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.02.002

## Research Progress on Sustained and Controlled Release of Strobilurin Fungicides

Chen Ge, Cao Lidong\*, Zhao Pengyue, Cao Chong, Li Fengmin, Huang Qiliang\*

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

**Abstract:** In recent years, the preparation of new sustained and controlled release formulations (SCRF) have become the focus of research, which aims to solve the problem of strobilurin fungicides mainly including easy photolysis and toxicity to aquatic organisms. This paper summarized the development and research status of strobilurin fungicides, the domestic registration of formulations, the preparation methods of SCRF, the release mechanisms and application in the field of pesticide researches. The problems in the practical application of SCRF of strobilurin fungicides were discussed, and the application prospects were prospected, aiming at providing certain technical reference and theoretical guidance for the research and development of new formulations of strobilurin fungicides and application with reduced dosage and increased efficiency.

**Key words:** strobilurin fungicides; carrier material; preparation methods; sustained and controlled release formulation; application

甲氧基丙烯酸酯类(strobilurins)物质最早是在1977年由德国科学家从嗜球果伞(*Strobilurus tenacellus*)培养的菌丝体中发现的<sup>[1]</sup>。研究人员在此天然化合物的基础上开发了甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,其对大多数真菌如卵菌纲、子囊菌纲、半知菌纲、担子菌纲引起的霜霉病、白粉病、稻瘟病、锈病等具有良好的杀菌活性<sup>[2]</sup>。其作用机理主要是通过阻止电子从细胞色素b到细胞色素c<sub>1</sub>之间的传递,阻碍三磷

酸腺苷(ATP)的产生,从而抑制其线粒体呼吸而发挥抑菌作用<sup>[1]</sup>。该类杀菌剂具有独特的杀菌机制并且高效、广谱、安全,并于2009年之后成为全球销售量最大的一类杀菌剂<sup>[3]</sup>。其对蚯蚓、蜜蜂、鸟类和哺乳动物等环境生物相对安全<sup>[4]</sup>,但对非靶标水生生物及水生生态系统存在一定风险,在水环境中的残留量较高。

近年来,由于农药缓控释制剂的可控释放、靶

收稿日期:2020-12-14

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y2020XK14);中国农业科学院重大科研任务(CAAS-ZDRW202008)

作者简介:陈歌(1993—),女,山东德州人,硕士研究生,研究方向为丙硫菌唑控制释放制剂研究。E-mail: chenge0036@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: qiliang@iprcaas.cn)

标释放等优良特性。科研工作者针对甲氧基丙烯酸酯类农药对水生生物的安全性问题及环境不稳定特性,对该类杀菌剂进行了缓控释制剂的大量研究。新型农药缓控释放技术主要是利用对载体材料的化学修饰及合成实现对其结构与功能的调控,从而达到缓控释放、环境安全的特点,延长持效期从而降低了农药施用剂量与施用频率,提高了农药利用率,减少了农药施用总量。

## 1 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的开发及登记情况

自1996年德国巴斯夫公司开发了第1个甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂醚菌酯(kresoxim-methyl)以来,1997年捷利康公司又开发嘧菌酯(azoxystrobin),随后各大公司不断推出新型化合物如肟菌酯、啉氧菌酯、吡唑醚菌酯、醚菌胺、氟醚菌酯、肟醚菌胺等。2006—2010年,我国(沈阳化工院研究)自主研发了丁香菌酯、唑菌酯、氯啉菌酯、烯肟菌胺和烯肟菌酯等化合物,浙江和田公司和华中师范大学分别推出了苯醚菌酯、苯噻菌酯2种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂。笔者在中国农药信息网(<http://www.icama.org.cn/>)上查询,截至2020年10月底,我国批准登记使用的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂主要有12种,其中醚菌胺和苯氧菌胺、肟醚菌胺、mandestrobin、氟菌唑酯、苯噻菌酯6种杀菌剂尚未在我国登记。针对已研发的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,尤其是我国自主研发的农药,企业与科研单位在剂型的开发与登记上应更为主动。

## 2 缓控释制剂的制备方法及释放机理的研究

### 2.1 制备方法

近10年来,利用微胶囊技术、纳米颗粒技术及多孔材料载药技术制备微囊、微球、缓释颗粒等缓释制剂,已经成为农药剂型的研究热点。微胶囊技术从20世纪50年代开始发展,目前已有数百种制备方法,随着科学技术、新材料及科研设备的不断发展,新的微胶囊制备技术也在不断涌现,但是没有一种标准的方法适合所有原材料的微囊化生产<sup>[5]</sup>。在制备一种新型的农药微囊时,需根据芯材与壁材的理化性质、释放性能要求、应用环境及生产成本等因素来选择适宜的微囊生产方法。纳米控释系统主要包括纳米粒子和纳米胶囊,活性成分通过溶解、包裹作用位于粒子内部,或者通过吸附、附着作

用位于粒子表面及多孔材料内部,从而达到预期的缓控释效果。多孔材料载药技术是利用无机结构的介孔二氧化硅、活性炭,有机结构的有机物和金属配位的有机金属骨架(MOFs)等负载农药。

### 2.2 释放机制

为了揭示药物从缓控释体系释放的机理或释放动力学,一般将释放数据进行数学模型的拟合。常用于研究药物释放动力学的模型方程有5种:零级释放动力学方程、一级释放动力学方程、Higuchi方程、Korsmeyer-Peppas方程和Weibull方程。不同的模型对应不同的释放机理,通过拟合决定系数判断最佳的拟合模型。陈歌等<sup>[6]</sup>在文献中阐述了前4种模型的方程和释放机理,现笔者补充第5种Weibull模型方程和释放机理<sup>[7]</sup>:

Weibull模型:  $\ln \ln(1/(1-F)) = b \ln t + \ln a$ ,  $F$ 为累积释放率,  $t$ 为时间,  $a$ 、 $b$ 都是常数。释放机理的类型:当 $b$ 值小于0.75时,药物释放以菲克扩散为主;当 $b$ 值在0.75~1内,表明农药的释放行为适合于菲克扩散和Case II运输的联合机制;当 $b$ 值等于1时,农药的释放过程属于一级释放模型,其中溶解介质中的浓度梯度驱动释放;当 $b$ 值大于1时,一个更复杂的机制控制着释放的过程。

## 3 甲氧基丙烯酸酯类农药缓控释制剂的应用研究

近年来,越来越多的天然或合成高分子聚合物被用作农药载体。这些高分子聚合物通常是生物相容性好、环境可降解的材料,其表面功能基团种类繁多,可对其进行修饰改性,从而载体性能得到提升。目前常用的农药载体大概分为3类:天然高分子材料、合成高分子材料、无机或有机多孔材料等。

### 3.1 天然高分子材料为载体制备甲氧基丙烯酸酯类农药缓控释制剂

天然高分子材料,如壳聚糖、纤维素、木质素、海藻酸盐等,这类载体材料具有来源丰富、生物可降解等优点,其长链结构和多种官能团可以与农药活性成分产生较强的结合作用,有助于延长活性成分的释放。

Xu等<sup>[8]</sup>通过化学交联法制备了生物可降解的壳聚糖-聚乳酸共聚物(CPLA),并采用纳米沉淀法以CPLA为载体制备了吡唑醚菌酯纳米颗粒。通过改变共聚物CPLA与吡唑醚菌酯的投料质量比(5:1~50:1),载药纳米颗粒的粒径从77 nm增大

到128 nm。此纳米颗粒降低了吡唑醚菌酯在紫外光下的降解,并且表现出突释、缓释和pH控制释放的特征。与25%吡唑醚菌酯乳油(EC)相比,该纳米颗粒在长时间下对炭疽菌(*Colletotrichum gossypii*)有较好的持续杀菌活性。

Xu等<sup>[9]</sup>以2-(二甲基氨基)乙基-2-甲基丙烯酸酯(DMAEMA)为单体,通过自由基接枝共聚方法制备了具有pH和温度双重响应的壳聚糖共聚物(CS-g-PDMAEMA),并采用乳液化学交联法制备了载药量为18.79%,包封率为64.51%的CS-g-PDMAEMA-吡唑醚菌酯微囊。该微囊在酸性条件下释放速率较快,释放速率随着温度的升高而逐渐升高,并且可显著提高吡唑醚菌酯在紫外光照射下的光稳定性,降低对斑马鱼的急性毒性。

Luo等<sup>[10]</sup>通过木质素磺酸盐与异氰酸酯的界面聚合反应制备了木质素磺酸盐改性的吡唑醚菌酯纳米胶囊(NCS),NCS在水中表现出一定的持续释放性能,对番茄土传病害冠腐病、根腐病的防治效果约为未改性微囊的4倍,并且其在土壤中残留风险比传统的聚合物微囊低。

Cao等<sup>[11]</sup>制备了一种水溶性N-2-羟丙基-3-三甲基氯化铵壳聚糖(HTCC)包覆的介孔二氧化硅纳米颗粒(MSNs),并成功实现吡唑醚菌酯的负载。使用HTCC包覆的MSNs大大提高了MSNs的载药效率,可以达到40.3%,而单独的MSNs载药率仅为26.7%。负载吡唑醚菌酯的HTCC-MSN纳米颗粒表现出最初的突释和随后的持续释放行为,对芦笋茎枯病原菌(*Phomopsis asparagi*)的杀菌活性与吡唑醚菌酯原药几乎相同。

周训卿等<sup>[12]</sup>以噁菌酯为芯材,以生物可降解的壳聚糖(CS)和DL-丙交酯为原料,利用开环聚合法合成了壳聚糖-聚乳酸接枝共聚物(CS-co-PLA)载体材料,运用乳化溶剂挥发法制备了不同粒径并具有良好缓释性能的噁菌酯微囊。

### 3.2 合成高分子材料为载体制备甲氧基丙烯酸酯类农药缓控释制剂

目前农业中用于药物载体的合成高分子主要有聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHBV)、聚乳酸(PLA)、聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)、聚己内酯(PCL)等。此类高分子聚合物生产过程无污染,生物降解,且具有结构多样的优势,可以满足不同农药活性成分的负载和缓释的应用要求。

Yao等<sup>[13]</sup>以PLA为载体材料通过溶剂蒸发法,制备了尺寸可控的噁菌酯-PLA纳米微球。其微球粒径

越小,释放速率越快,累积释放量越高,活性氧诱导氧化损伤程度越大,叶片黏附能力越强,抗菌活性越强。Yu等<sup>[14]</sup>运用溶剂蒸发法以PLA为载体材料制备了249.3 nm的噁菌酯纳米微球,并利用生物黏附性天然分子单宁酸进行化学修饰改性。改性后纳米微球在黄瓜叶片上的滞留率与传统农药相比可提高50%以上,具有良好的缓释性能。Wang等<sup>[15]</sup>以PLA作为农药载体,使用高压均质乳化法和乳化溶剂蒸发法制备了吡唑醚菌酯纳米微球(图1),粒径为450 nm,多分散性指数小于0.3,载药量达到53.6%,具有良好的储存稳定性。和商品化制剂相比,纳米微球中吡唑醚菌酯的释放时间明显延长,最长可达250 h。其在黄瓜叶片表面的接触角表明具有良好的润湿性,对青霉菌的生物活性和持效期均优于商品化制剂。



图1 高压均质乳化技术和乳化溶剂蒸发法制备吡唑醚菌酯纳米微球示意图

Yin等<sup>[16]</sup>以PLGA为载体利用超声乳化-溶剂蒸发法制备了粒径为0.6  $\mu\text{m}$ ,载药量为17.2%,包封率为89.7%的吡唑醚菌酯纳米微球。其耐紫外光性能增强,具有良好的释放特性,200 h后活性成分的累积释放率为89.7%。

王宁等<sup>[17]</sup>以N-异丙基丙烯酸酰胺和丙烯酸丁酯的共聚物为壁材,采用乳液聚合法制备了平均粒径为1.04  $\mu\text{m}$ ,载药量为15.66%,包封率为78.30%的温度响应型吡唑醚菌酯微囊。其临界溶解温度(LCST)为28.2 $^{\circ}\text{C}$ ,当环境温度高于LCST时能够快速释放活性成分,而低于该温度时其释放行为受到抑制。喷施在水稻叶面的微囊由于温度相对较高而快速释放活性成分,坠落田间的则因温度较低而受到抑制。其对斑马鱼急性毒性的 $\text{LC}_{50}$ 值为4.48 mg/L,较吡唑醚菌酯原药显著提高了吡唑醚菌酯对水生生物的安全性。

Li等<sup>[18]</sup>通过异氰酸酯与胺的界面聚合反应,制备了形状为近球形,粒径在0.815~8.674  $\mu\text{m}$ ,包封率大于90%吡唑醚菌酯聚脲微囊。微囊中吡唑醚菌

酯的释放受扩散和侵蚀2种机制的控制,并且提高了在水稻叶片的铺展性能,在水稻穗部的累积释放达到85.03%,显著降低其对斑马鱼的毒性。

Zhang等<sup>[19]</sup>采用同轴静电喷雾法(CES)通过对制备工艺参数的调节,制备了PLGA-噁菌酯微囊(图2),最大包封率为99.14%。与商品化噁菌酯悬浮剂相比,CES法制备的微囊具有更好的缓释性能,显著提高了噁菌酯在靶标作物叶面的黏附和渗透性能,并可以通过调节壳层厚度来控制释放速率。

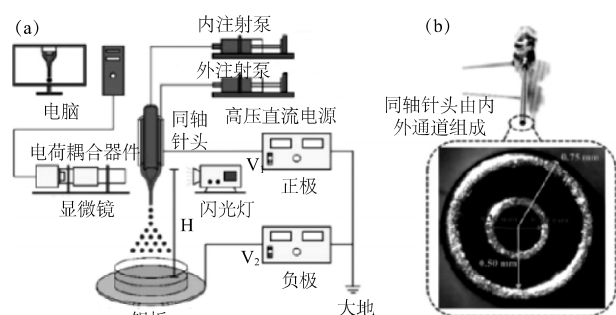


图2 同轴静电喷雾制备PLGA负载噁菌酯微囊的实验装置系统

Yan等<sup>[20]</sup>以吡唑醚菌酯为芯材,三聚氰胺和甲醛为壁材,采用原位聚合法制备了三聚氰胺甲醛树脂微囊。该微囊粒径分布均匀,其载药量约为30%。通过助剂的筛选,制备了一种环保型吡唑醚菌酯微囊悬浮剂。

Volova等<sup>[21]</sup>以PHB和天然填料(粘土、木粉和泥炭)为基质,通过挤压造粒的方法制备了微丸和颗粒状的噁菌酯缓释制剂(图3)。该缓释制剂对黄萎病菌(*F. verticillioides*)具有优异的抗真菌活性,不同填料配方的杀菌效果无显著差异。在土壤中缓释制剂的生物降解受形状如微丸、颗粒的程度影响较大。填充物类型对降解过程影响不大,并且所有配方的杀菌剂都能在土壤中长期发挥作用。



图3 PHB分别与粘土、木粉、泥炭混合挤压制备的噁菌酯微丸和颗粒

### 3.3 多孔材料为载体制备甲氧基丙烯酸酯类农药缓控释制剂

多孔载体主要包括硅质材料、黏土、海泡石、MOFs、介孔二氧化硅(MSNs)等。缓控释放主要是利用这些材料较大的比表面积和良好的吸附性能,将药物分子负载到其孔道内,达到控制药物释放速率的目的。

王娅等<sup>[22]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵为模板,正硅酸乙酯为硅源,在碱性条件下通过水解缩合反应制备了吡唑醚菌酯/二氧化硅微球。其形状较为规整,粒径在0.998~1.428  $\mu\text{m}$ ,最大载药量可达50.73%,在碱性条件下药物释放速率快于酸性条件下,毒力在给药后第5 d与原药相近。给药后第9 d,其毒力是原药的11.7倍,缓释效果显著,并且在紫外灯照射下光解率明显低于吡唑醚菌酯原药的光解率。

Cao等<sup>[23]</sup>制备了碳量子点修饰的中空双壳层介孔二氧化硅,可实现吡唑醚菌酯的有效负载,载药量为28.5%。中空双壳层的结构可实现有效成分初期快速释放,后期缓慢持续释放,满足病害防控速效性和持效性的要求。针对MSNs直接修饰后载药量偏低(3.6%)的局限性,Xu等<sup>[24]</sup>发展了基于乳液体系的同步羧甲基壳聚糖修饰介孔二氧化硅和负载噁菌酯(图4),可提高噁菌酯载药量至21%。制备的载药体系具有pH敏感的释放特征和良好的生物活性,并且该团队研究了载药颗粒在菌丝体和黄瓜植株体内的吸收和传输情况。

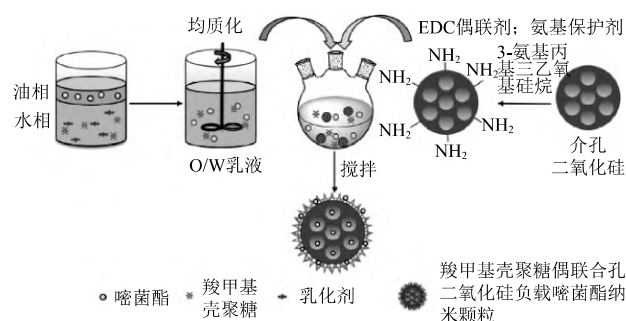


图4 基于羧甲基壳聚糖及氨基修饰的介孔二氧化硅同步乳化封装噁菌酯的合成示意图

Li等<sup>[25]</sup>通过 $\text{Fe}^{3+}$ 与单宁酸的配位自组装制,制备了吡唑醚菌酯微囊,其可提高吡唑醚菌酯的活性和环境安全性。该微囊在水中悬浮时保持球形,但在沉积水稻叶片一个周期后,由于水分蒸发迅速变形或破裂,其对水稻稻瘟病表现出优异的防治效果,在120和180  $\text{g}/\text{hm}^2$ 有效剂量下显著提高了产量,明显降低了对短翅虫、大蓂、非洲爪蟾和黑斑蛙的毒性。

Shan等<sup>[26]</sup>以 $\text{Fe}^{3+}$ 为节点,1,3,5-均苯三甲酸为有机配体,通过水热反应合成了多孔的铁基金属有机骨架材料(Fe-MIL-100),并通过物理吸附法进行噁菌酯的负载,其载药量为16.24%。载药颗粒在酸性介质中的释放速率比在中性和碱性介质中慢,对小麦赤霉病和番茄晚疫病2种病原真菌的杀菌活性与噁菌酯原药和悬浮剂相当,而铁元素作为一种微量营养素对促进小麦生长具有一定的作用,因此小麦生长高度比对照提高了16.4%。

#### 4 展 望

农药缓控释制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,因此是高效、安全、经济的农药新剂型。虽然农药缓控释制剂在研究与应用方面已经均取得了一定的成果,但是在实际应用过程中仍然有很多需要改进和创新的地方。第一,现阶段,天然及合成高分子材料虽然易生物降解、对环境友好、毒性较低,但是其成本相对较高,在农业应用过程中存在一定的局限性;第二,目前农药缓控释制剂的缓释性能主要针对以水为介质的释放环境,这与实际应用中以土壤、植物叶面和汁液、虫体等为释放介质存在一定偏差;第三,缓控释制剂在实际应用过程中,有前期存在突释现象导致持效期缩短,也有前期释放量不足,不能获得良好的释放效果,有时又会在环境中存在时间过长,带来农药残留问题;第四,对于科研单位来讲,大多数环保型、性能优异的缓控释制剂产品仍停留在实验室配方研制阶段,在产业化放大生产的过程中存在一定的问题。

农药缓控释制剂的加工工艺复杂,生产成本较高,筛选及制备性能优异、价格低廉的环保型载体材料对缓控释制剂的发展具有一定的推动作用。随着科学技术的进步、生产设备的改进、学科间的交叉渗透,结合农药及载体材料的理化特性、防治对象、用药环境、施药方式和有害生物防控剂量需求等综合因素,开发在时间和空间上可控释放、性能优良的缓控释制剂在不久的将来定会成为现实。

#### 参考文献

- [1] BALBA H. Review of strobilurin fungicide chemicals[J]. Journal of Environmental Science and Health Part B, 2007, 42(4): 441-451.
- [2] 王丽,石延霞,李宝聚,等. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂研究进展[J].

农药科学与管理, 2008, 30(9): 24-27.

- [3] 严明, 柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类等四大类杀菌剂市场概况及前景展望[J]. 现代农药, 2016, 15(6): 1-8.
- [4] BARTLETT D W, CLOUGH J M, GODWIN J R, et al. The strobilurin fungicides[J]. Pest Management Science, 2002, 58: 649-662.
- [5] 徐朝阳, 余红伟, 陆刚, 等. 微胶囊的制备方法及应用进展[J]. 弹性体, 2019, 29(4): 78-82.
- [6] 陈歌, 许春丽, 徐博, 等. 聚羟基脂肪酸酯作为农药载体的研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6): 871-882.
- [7] PAPADOPOULOU V, KOSMIDIS K, VLACHOU M, et al. On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2006, 309 (1/2): 44-50.
- [8] XU L, CAO L, LI F, et al. Utilization of chitosan-lactide copolymer nanoparticles as controlled release pesticide carrier for pyraclostrobin against colletotrichum gossypii southw[J]. Journal of Dispersion science and Technology, 2014, 35(4): 544-550.
- [9] XU C, CAO L, ZHAO P, 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.
- [10] LUO J, ZHANG D, JING T, et al. Pyraclostrobin loaded lignin-modified nanocapsules: delivery efficiency enhancement in soil improved control efficacy on tomato *Fusarium* crown and root rot[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124854.
- [11] CAO L, ZHANG H, CAO C, et al. Quaternized chitosan-capped mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers for controlled pesticide release[J]. Nanomaterials, 2016, 6(7): 126.
- [12] 周训卿, 曹立冬, 刘亚静, 等. 噁菌酯微囊的制备及其性能表征[J]. 农药学报, 2014, 16(2): 213-219.
- [13] YAO J, CUI B, ZHAO X, et al. Antagonistic effect of azoxystrobin poly(lactic acid) microspheres with controllable particle size on *Colletotrichum higginsianum* Sacc[J]. Nanomaterials, 2018, 8(10): 857.
- [14] YU M, SUN C, XUE Y, et al. Tannic acid-based nanopesticides coating with highly improved foliage adhesion to enhance foliar retention[J]. RSC Advance, 2019, 9(46): 27096-27104.
- [15] WANG A, CUI J, WANG Y, et al. Preparation and characterization of a novel controlled-release nano-delivery system loaded with pyraclostrobin via high-pressure homogenization[J]. Pest Management Science, 2020, 76(8): 2829-2837.
- [16] YIN M, ZHENG Y, CHEN F, et al. Pyraclostrobin-loaded poly(lactic-co-glycolic acid) nanospheres: preparation and characteristics [J]. Journal of Integrative Agriculture, 2018, 17(8): 1822-1832.
- [17] 王宁, 齐麟, 王娅, 等. 温度响应型吡唑醚菌酯微囊的制备与性能表征[J]. 农药学报, 2017, 19(3): 381-387.

(下转第22页)

- 2016102482A1[P]. 2016-06-30.
- [30] RAUN F, GOCKEL B, HUWYLER N, et al. Substituted succinimide derivatives as pesticides: WO, 2018197466A1[P]. 2018-11-01.
- [31] HUWYLER N, KOERBER K, NARINE A. Substituted glutarimide derivatives: WO, 2020038821A1[P]. 2020-02-27.
- [32] BASTIAANS H M M, BINDSCHAEDLER P, BRAUN F, et al. Method for controlling pests of plants: WO, 2017153218A1[P]. 2017-09-14.
- [33] IHARA H, KUMAMOTO K. Isoxazoline compounds and their use in pest control: WO, 200812665A2[P]. 2008-10-23.
- [34] IHARA H, KUMAMOTO K. Hydrazide compound and use of the same in pest control: WO, 2010090344A1[P]. 2010-08-12.
- [35] KOWATA A, UJIHARA K. Hydrazide compound, and use thereof for controlling harmful arthropods: WO, 2015005408A1[P]. 2015-01-15.
- [36] ARAKI K, BECKER A, DOMON K, et al. Pesticidal condensed-ring aryl compounds: WO, 2009112275A1[P]. 2009-09-17.
- [37] MIHARA J, MURATA T, SHIBUYA K, et al. Insecticidal isoxazolines: WO, 2008019760A1[P]. 2008-02-21.
- [38] GOERGENSEN U, MIHARA J J, ETSUYA, et al. Insecticidal aryl isoxazoline derivatives: WO, 2008122375A2[P]. 2008-10-16.
- [39] LAHM G P, SHOOP W L, XU M. Isoxazolines for controlling invertebrate pests: WO, 2007079162A1[P]. 2007-07-12.
- [40] LAHM G P, LONG J K, XU M. Naphthalene isoxazoline invertebrate pest control agents: WO, 2009002809A2[P]. 2008-12-31.

(责任编辑:徐娟)

## (上接第11页)

- [18] LI M, XU W, HU D, et al. Preparation and application of pyraclostrobin microcapsule formulations[J]. Colloids and Surfaces A, 2018, 553: 578-585.
- [19] ZHANG M, ZHU Z, YUAN S, 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.
- [20] YAN X, WANG Y, LIU H, et al. Synthesis and characterization of melamine-formaldehyde microcapsules containing pyraclostrobin by in situ polymerization[J]. Polymer Science Series B, 2018, 60(6): 798-805.
- [21] VOLOVA T, PRUDNIKOVA S, BOYANDIN A, et al. Constructing slow-release fungicide formulations based on poly(3-hydroxybutyrate) and natural materials as a degradable matrix[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(33): 9220-9231.
- [22] 王娅, 王昱翔, 张盈, 等. 吡唑醚菌酯/二氧化硅微球的释放行为与生物活性评价[J]. 农药学报, 2018, 20(4): 506-513.
- [23] CAO L, ZHANG H, ZHOU Z, et al. Fluorophore-free luminescent double-shelled hollow mesoporous silica nanoparticles as pesticide delivery vehicles[J]. Nanoscale, 2018, 10(43): 20354-20365.
- [24] XU C, CAO L, ZHAO P, et al. Emulsion-based synchronous pesticide encapsulation and surface modification of mesoporous silica nanoparticles with carboxymethyl chitosan for controlled azoxystrobin release[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 244-254.
- [25] LI B, WANG W, ZHANG X, et al. Using coordination assembly as the microencapsulation strategy to promote the efficacy and environmental safety of pyraclostrobin[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(29): 1701841.
- [26] SHAN Y, CAO L, MUHAMMAD B, et al. Iron-based porous metal-organic frameworks with crop nutritional function as carriers for controlled fungicide release[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 566: 383-393.

(责任编辑:高蕾)

## 2020年巴西农药市场销售额121亿美元,同比下降10.4%

据巴西植保产品行业联盟发布的数据,2020年,巴西农药市场的美元价值下降了10.4%,销售额为121亿美元,而2019年销售额为135亿美元。

Sindiveg总裁Júlio Borges表示,从2020年1—12月,该行业的汇率损失为18.5%。雷亚尔兑美元持续贬值对农药行业来说是一个巨大的挑战,因为大部分成本都花费在投入品和原材料的进口上。由于来自中国原材料价格的上涨以及物流成本(由于集装箱和轮船短缺而翻了一番)的增加,预计投入品的价格还将进一步上涨。他们预计中国本土经济将继续增长,有望达到两年来的最高峰,这推了人民币兑美元的升值,再加上原材料和包装成本(如纸板和树脂)的上涨,都在迫使行业重新调整农业投入品价格。尽管以美元投资的产品价值下降(比该机构12月的预测低1.4%),但实际上,作物保护产品市场价值从93.83亿美元增加到103.07亿美元,增长了10%。若以美元计算,则是该行业五年来首次出现销售下滑。Sindiveg指出,农药市场的规模不是由该行业出售的产品价值来衡量,而是由农村生产者为其农作物所支付的农资投入品的价格来衡量。因此,在这种计算方法中,除了行业的贸易成本外,分销商的利润率也被纳入在内。值得关注的一点是,2020年,经农药处理过的土地面积进一步扩大,导致这一结果主要有两个因素,一是扩大了几种农作物的种植面积,另外一个根本原因是作物中病虫害导致的植物检疫压力增加。

巴西2020年使用农药处理的土地面积增长了6.9%,达到16亿hm<sup>2</sup>,比2019年增加1.07亿hm<sup>2</sup>。(来源:Grupo Cultivar)