

◆ 专论:农药加工与剂型(特约稿) ◆

智能响应型农药微囊缓控释系统的研究进展

陈越,李众一,陈春光,李北兴,张大侠,刘峰*

(山东农业大学 山东泰安 271018)

摘要:提高农药利用率并降低其对非靶标生物的影响一直是现代农药发展的重要方向。近年来,新材料、新方法等多领域交叉学科技术的引入为传统农药制剂研究带来了新的重大突破,推动农药制剂由缓释向智能控释的转变。本文结合国内外智能缓控释系统的最新研究进展及自身的工作实践,分析了农药智能缓控释系统的构成、响应因子和触发机理,评述了智能响应性农药微囊缓控释系统在杀虫剂、杀菌剂和除草剂领域的应用,展望了其发展趋势和面临的挑战,以期农药智能缓控释系统的产业化提供借鉴。

关键词:农药智能化;农药微囊;智能响应;多重响应;缓控释系统

中图分类号:TQ 450 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.05.005

Research progress in smart controlled-release pesticide microcapsules

CHEN Yue, LI Zhongyi, CHEN Chunguang, LI Beixing, ZHANG Daxia, LIU Feng*

(Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271018, China)

Abstract: Improving the utilization of pesticides and reducing their effects on nontarget organisms have always been important directions in the development of modern pesticides. In recent years, interdisciplinary technologies such as new materials and methods have been introduced, bringing significant breakthroughs to traditional pesticide formulation research and promoting the transition from sustained-release to smart controlled-release. Combined with the latest research progress at domestic and abroad with work of our research group, the composition, response factors and triggering mechanism of the smart controlled-release system of pesticides were analyzed. The applications of smart controlled-release pesticide microcapsules in insecticides, fungicides and herbicides were reviewed, aiming to provide guidance for the industrialization of smart controlled-release system of pesticides.

Key words: smart pesticide; pesticide microcapsule; smart-response; dual stimuli-response; controlled-release

自21世纪以来,粮食安全和生态环境问题日益成为全球关注的焦点。开发高效、可降解和环境友好型新剂型,以替代传统乳油、可湿性粉剂的需求日益提高^[1]。传统农药剂型中大量有害有机溶剂、助剂和粉尘等不仅增加了施药人员的中毒风险,还在田间喷施过程中大量流失到土壤和水环境中,引发了一系列的环境与生态问题^[2-3]。另据不完全统计,约超过70%的有效成分未被利用^[4-5]。因此,如何提高农药利用率,实现农业的绿色发展和农药的减量增效是我国“十三·五”和“十四·五”时期重点解决的

问题。

理想的农药剂型应具备选择性、控释性和可降解性,能在靶标位置释放有效的药剂成分,同时非靶标位置减少药剂的释放。此外,还需能够有效抵御光解、降雨和微生物等不利环境条件的影响。1974年,美国Pennwalt公司开发了第一款商业化农药微囊产品,旨在降低甲基对硫磷的急性毒性,并降低有机溶剂的使用量,是微囊缓控释技术正式应用于农业生产的标志。近年来,以缓控释载药系统为代表的多领域交叉技术在农药剂型领域取得了

收稿日期:2024-08-06

作者简介:陈越(1999—),男,山东泰安人,硕士,主要从事农药剂型加工研究。E-mail:hdchen86@163.com

通信作者:刘峰(1970—),男,山东沂水人,博士,教授,主要从事农药高效利用与环境安全研究。E-mail:fliu@sdau.edu.cn

长足的进步。根据粒径尺度的不同,这些技术可划分为微米级和纳米级农药运载系统,包括微/纳米囊^[6-7]、微/纳米球^[8-9]、微/纳米颗粒^[10-12]和微/纳米凝胶^[13-16]等。纳米材料由于其小尺寸、高渗透性和大比表面积,使纳米农药在防效、分散性和农药利用率方面优势突出,为农药剂型的进一步发展提供了新思路^[17]。然而,受制于制剂稳定性、开发成本、原材料、生产要求和管理等,目前尚无完全商品化的纳米农药产品和相应的生产技术。与之相比,粒径稍大的农药微囊化制剂由于其成熟的研发体系、较低的纯度要求和简便的制备工艺,是目前缓控释农药产品中工业化程度最高的剂型^[18]。截至2024年7月,已有超过450个农药微囊产品登记,涵盖杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂等主要类别。常用的载体材料包括多异氰酸酯和环氧树脂等人工合成的高分子材料^[19-21]、木质素、淀粉、纤维素和壳聚糖等天然高分子材料^[22-25]和介孔二氧化硅等无机材料^[26]。对应不同结构特性的载体材料,研究人员已开发出多种制备方法,如界面聚合法^[27]、原位聚合法^[28]、喷雾干燥法^[29]、溶剂蒸发法^[30-31]、相分离法^[32-33]和自组合法^[34-35]等。

随着越来越多的新技术、新材料的应用,农药微囊化研究内容已从简单的药效、结构和稳定性拓展至与叶面互作、释放规律和体内代谢相关的问题。特别是智能缓控释材料和技术的进展,使得环境响应和智能释放等概念成为当前研究和开发的热点。在此背景下,结合山东农业大学长期致力于微囊化技术与产业体系的经验,本文归纳了智能响应型农药微囊缓控释系统的进展,结合具体应用场景,阐述了利用智能响应型农药微囊解决问题的策略及其存在的不足之处,并展望了农药微囊未来发展趋势,旨在为该领域的未来研究和应用提供参考。

1 智能响应型农药微囊缓控释系统

1.1 智能响应型农药微囊缓控释系统的优点

智能响应型农药微囊缓控释系统是在传统农药缓释微囊的基础上发展而来的创新技术,以核-壳结构为主,主要成分包括原药、溶剂、囊壁材料、响应触发因子、乳化剂、分散剂以及分散介质(通常为水)。传统农药微囊的释放受施用条件影响显著,例如,在叶面施用场景下,微囊通过气-固界面释放,其释放动力来自囊芯对囊壳的渗透性和囊壳的自然破裂^[36-37];而在水田施药场景下,微囊落入水中后则为液-固界面释放,水介质作为释放驱动力,释放

速率取决于囊壳两侧的渗透压^[38-39]。无论采用何种施药方式,传统农药微囊制剂一经施用即处于持续释放状态,这种被动释放方式对施药时机的选择提出了高要求,用户需了解制剂的释放规律、作物生长和有害生物发生规律,确保在关键防治时段微囊释放的活性成分的量大于田间防治所需剂量,以实现化学防治的有效性。面对复杂多变的田间环境,智能响应型农药微囊缓控释系统可在满足预先设定的条件下,精确调控有效成分的主动释放过程,同时屏蔽不良释放条件,以避免过量的无效释放。这一设计目标不仅提高了传统农药微囊制剂的智能化、精准化水平,同时又改善了农药微囊制剂在控制释放方面的不足,是促进有效成分智能控制释放的新策略。

1.2 智能响应型农药微囊缓控释系统的类型和响应机制

根据不同的触发条件,智能响应型农药微囊缓控释系统可分为光响应、pH响应、温度响应、酶响应和氧化还原响应等。近年来,在单一响应因子控释系统的基础上,还衍生出双响应因子和多响应因子的控释系统。多响应控释系统根据其触发机制又可进一步分为串联型和并联型两类。串联型多响应控释系统要求外部条件同时满足所有响应因子,才能有效启动农药有效成分的释放,适用于对施药环境条件有严格要求的应用场景;而并联型多响应控释系统则能根据各响应因子的独立控制触发药剂的释放,只需外部条件满足其中一个响应因子即可。不同响应因子的自由组合,能够针对特定的施用环境提供更加精准、可控的释放需求。

1.2.1 温度响应

农药微囊的智能响应通常需要特定的响应触发因子或引入响应基团来实现。当外部响应条件满足时,引起触发因子的物理化学性质的改变或响应基团的裂解,造成囊芯或囊壳性质改变,从而导致农药有效成分的释放。在农业生产中,存在许多对温度需求的应用场景,例如病虫草害发生的温度变化规律,一天中的早、中、晚温度差异,作物生长季节的温度变化规律,叶面和土壤的温度差异等,这些温度的差异化和变化为温度响应型农药微囊缓控释系统提供了应用场景。温度响应型系统通常使用对温度敏感的材料作为响应触发因子,如正十六烷、二甲基亚砷和N-异丙基丙烯酰胺等物质,在特定温度下(18~32℃)存在明显的相变特性,如固-液转变和膨胀收缩,这些改变促使囊芯性质发生变

化,进而实现农药有效成分的释放。

1.2.2 光响应

光响应型系统通过光敏剂实现光能的捕捉和转化,如香豆素、邻硝基苄、7-硝基吲哚啉、聚吡咯及其衍生物等能够将光能转化为热能,或直接将农药化合物进行光敏改性,进而促使其释放。光响应系统的应用主要以叶面场景为主,以灌根、混土和种子包衣为主的土壤施药和种子处理则无光响应的需求,未见研究报道。光响应系统应用场景的一种特殊情况为土壤地膜场景,使用光响应农药微囊制剂与地膜相结合,通过物理、化学防治相结合的施药方式有效抑制了病虫害的发生^[40]。

1.2.3 pH响应

pH响应系统可分为酸性响应、碱性响应和中性响应系统。对不同pH条件的响应多依赖于特定的响应基团,如分子中的羧基在不同pH条件下呈现不同的状态,在不同酸碱条件下发生羧基的质子化或去质子化,从而改变其分子的表面电荷。除了分子中的羧基,其他酸性官能团磺酸基和碱性官能团嘧啶、氨基等均会在特定pH条件下发生化学结构变化。此外,pH响应也可由囊壁材料在酸性或碱性条件下的降解实现,特别是以金属材料为骨架的缓控释体系,在酸性条件下发生解体,从而实现有效成分的释放。鳞翅目昆虫独特的中肠碱性环境是pH响应系统的理想应用场景^[41]。此外,叶面微环境、土壤中的根际微环境、盐碱地的病虫草害防治均对pH存在特定的需求,可作为缓控释体系的设计目标。

1.2.4 酶和氧化还原响应

酶促响应系统是指体系中的壁材或结构在生物酶的作用下发生降解而引起释放的一类控释体系。不同生物酶有特定的响应基团或化学键,如木质素酶、果胶酶、蛋白酶、纤维素酶和羧酸酯酶等,因此具有较高的选择性。而氧化还原响应则是由生物体内的生物酶所触发引起的氧化还原反应,与酶响应系统的本质相同。病虫害对作物侵染时释放的溶解酶、作物释放的防御酶、特定病原菌产生的特异性酶,以及昆虫唾液及中肠的特异性酶是酶响应系统设计的典型作用场景。通过巧妙设计和应用响应触发因子和响应基团,可以有效实现农药微囊的智能释放,为农业生产提供新的技术手段和应用前景。

2 智能响应型农药微囊杀虫剂

2.1 结构特性导向型释放系统

结构特性导向型释放系统是指依据害虫的结

构特性设计的智能响应型系统,主要根据害虫的生理生化反应特性及其体内微环境,例如消化、蜕皮和进食过程等。此外,特殊的触发式(自爆型)农药微囊缓控释系统也可归纳为此类,这类系统的释放需要与害虫进行物理接触,因此,依据害虫的口器、爬行足或触角结构可实现药剂的高效选择。

鳞翅目昆虫的中肠具有独特的碱性环境,是智能响应型农药微囊杀虫剂释放因子的典型代表。Zhou等^[42]利用铁-单宁酸复合物负载了含有阿维菌素(AVE)的羧基化多孔淀粉,构建了pH和酶双响应农药微囊AVE@CPS-Fe-TA(图1),以提高杀虫效率并降低阿维菌素对非靶标生物的毒性。当含有AVE@CPS-Fe-TA的叶片被昆虫摄食时,这些淀粉基微囊能够迅速响应昆虫唾液和肠道中的 α -淀粉酶,同时在肠道的碱性环境下加速药剂的释放。AVE@CPS-Fe-TA在pH为7的中性缓冲液中,阿维菌素8 d的累计释放率为28.71%,而在酸性环境下(pH为4和5.5),相同时间内的累计释放率分别为92.69%和82.40%,这是由于在酸性条件下,单宁酸的酚羟基质子化导致铁-单宁酸囊壁的解离。相反,在碱性条件下(pH为9),阿维菌素的累计释放率为86.98%,这是由于单宁酸的邻苯二酚和间苯二酚基团被氧化,导致单宁酸和铁的配位相互作用减弱,引起囊壁的解体。AVE@CPS-Fe-TA对亚洲玉米螟(*Ostrinia furnacalis*)幼虫具有良好的毒力作用,药后14 d,处理组的幼虫死亡率接近对照组的2倍。此外,微囊中添加的铁离子促进了植物的生长,增加了叶绿素含量,有助于玉米幼苗的健康生长。

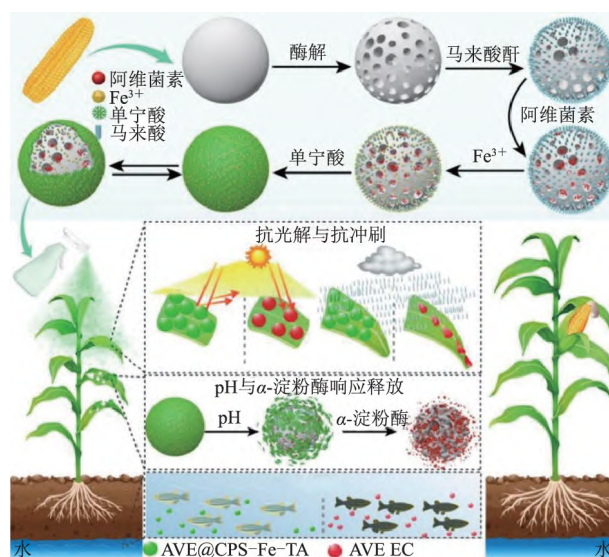


图1 阿维菌素-铁-单宁酸微囊的制备和田间应用示意图

2.2 发生规律导向型释放系统

结合虫害的发生规律,以暴发高峰期的温度、湿度、作物生长阶段为选择依据的智能响应型系统可归为发生规律导向型释放系统。该系统的释放无需接触虫体,可在适当时期主动释放药剂成分进行预防作用。根据Xiao等^[43]的研究,小菜蛾(*Plutella xylostella*)在不同发育阶段对温度的敏感程度存在显著差异。当环境温度低于18℃时,小菜蛾的卵、幼虫和蛹发育时间显著延长,而在18~32.5℃的温度范围内,其生长发育速度显著加快。该研究团队利用纳米纤维素作为微囊的囊壁材料,异佛尔酮二异氰酸酯作为交联剂,通过界面聚合反应成功负载毒死蜱,构建了一种温度响应型农药微囊(图2)。该微囊的智能响应原理是在油相中添加正十六烷(相变温度为20℃)作为温度的响应触发因子。在低于20℃的环境中,液态囊芯的缓慢溶解和共聚物囊壳的膨胀限制了毒死蜱的释放过程,导致了初始阶段的释放速率较慢。而在大于20℃的环境中,囊芯处于自由流动状态,共聚物囊壳迅速坍塌,导致释放速率加快。不同温度下的囊芯渗透性变化实现了毒死蜱有效成分的智能释放。室内生测试验结果表明,该微囊对小菜蛾的防治效果与温度成正相关,并且显著降低了对非靶标生物斑马鱼的毒性。Zhao等^[44]针对小菜蛾在高温环境下种群密度增加问题,开发了一种复合响应型农药微囊系统AVM@CM-SS-PU。该系统具备温度响应、酶响应和氧化还原响应功能。通过界面聚合方法,利用改性羧甲基纤维素和异佛尔酮二异氰酸酯负载阿维菌素,采用正十六烷为

温度响应因子,脲酶和谷胱甘肽作为触发因子。脲键(-NH-CO-NH-)由改性羧甲基纤维素的氨基与异佛尔酮二异氰酸酯的异氰酸酯基团在囊壁上反应形成,作为脲酶的识别位点。在不同质量浓度(0、1和2 mg/mL)脲酶条件下,AVM@CM-SS-PU微囊中阿维菌素累计释放率分别为18.35%、38.18%和55.52%。谷胱甘肽可有效分解囊壳中的二硫键(-S-S-),导致囊壳破裂并释放出有效成分。与传统的阿维菌素乳油相比,AVM@CM-SS-PU在杀虫活性和光稳定性均显著提升,光照180 min后,处理组的防效仍超过50.0%,远高于乳油处理组的16.6%。

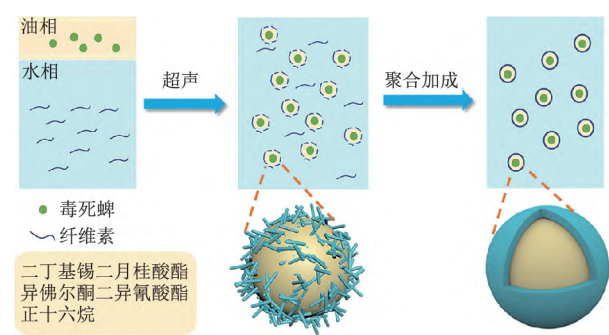


图2 纳米纤维素-异佛尔酮二异氰酸酯构建毒死蜱微囊的制备示意图

智能响应型农药微囊杀虫剂的应用有利于进一步提高药剂的选择性。表1列举了不同智能响应型农药微囊杀虫剂的构成及响应条件。阿维菌素及其衍生物是当前此类研究的模式药剂品种,对于其他新型药剂以及RNA农药的智能化修饰,其必要性和应用潜力需要进一步深入探讨。

表1 不同智能响应型农药微囊杀虫剂的构成及响应条件

响应类别	应用场景	防治对象	囊壳材料	有效成分	制备原理	响应触发因子	参考文献
温度	茎叶喷雾	小菜蛾	纳米纤维素、异佛尔酮二异氰酸酯	毒死蜱	界面聚合法	正十六烷	[43]
温度	茎叶喷雾	小菜蛾	脂肪酸共晶复合物	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	薄膜水合超声法	脂肪酸共晶复合物	[45]
pH	茎叶喷雾	蚜虫	壳寡糖/席夫碱	阿维菌素	界面聚合法	席夫碱	[46]
光	茎叶喷雾	小菜蛾	铁-木质素复合物	阿维菌素	自组装法	铁-木质素复合物	[47]
光	茎叶喷雾	蚜虫	偶氮苯接枝透明质酸-聚二甲基二烯丙基氯化铵	吡虫啉	自组装法	偶氮基团	[48]
pH、 α -淀粉酶	茎叶喷雾	稻纵卷叶螟	铁-单宁酸复合物/羧基化多孔淀粉	阿维菌素	自组装法	铁-单宁酸复合物、羧基化多孔淀粉	[42]
pH、漆酶	茎叶喷雾	小菜蛾	壳聚糖、木质素磺酸钠	阿维菌素	自组装法	木质素	[49]
温度、pH、光	茎叶喷雾	蚜虫	海藻酸钙	吡虫啉	自组装法	N-异丙基丙烯酰胺、海藻酸钙、纳米金刚石	[50]
温度、脲酶、谷胱甘肽	茎叶喷雾	小菜蛾	改性羧甲基纤维素、异佛尔酮二异氰酸酯	阿维菌素	界面聚合法	正十六烷、脲键、二硫键	[44]

3 智能响应型农药微囊杀菌剂

3.1 叶面处理施药方式

智能响应型农药缓控释系统在防治病原真菌、降低土传病害风险方面具有巨大应用潜力。二硫键(-S-S-)可被生物体内的还原型谷胱甘肽裂解,本质上是由生物体内的生物酶所触发引起的氧化还原反应。Wang等^[51]利用十二烷基硫酸钠作为二硫键供体,通过界面聚合反应,以异佛尔酮二异氰酸酯和聚乙二醇构建了谷胱甘肽响应型吡唑醚菌酯微囊(图3)。其对禾谷镰孢菌(*Fusarium graminearum*)的抑制作用与谷胱甘肽浓度呈显著的正相关,添加2 mmol谷胱甘肽,微囊处理组的 EC_{50} 为13.5 $\mu\text{L/L}$,远低于未添加谷胱甘肽的对照组微囊处理(EC_{50} 为23.4 $\mu\text{L/L}$)。Li等^[52]结合聚N-异丙基丙烯酰胺的温度响应特性(相变温度为32℃),构建了一种环境友好的温度响应型吡唑醚菌酯微囊。该微囊以 β -环糊精和聚丁二酸丁二醇酯为囊壳材料,通过溶剂蒸发法合成,并在氮气环境中与N-异丙基丙烯酰胺反应24 h进行结构修饰。N-异丙基丙烯酰胺的交联结构使微囊在室温下具有溶胀特性,并随着温度的升高而降低,在25~32℃时急剧下降,在低于25℃和高于32℃时趋于稳定。这种行为主要是由于N-异丙基丙烯酰胺侧链中的亲水酰胺基团和疏水异丙基基团的协同作用,当温度逐渐升高至其相变温度时,其膨胀性能显著减弱。在这一过程中,N-异丙基丙烯酰胺体积收缩并释放吸附的水分,同时也导致其包覆的有效成分被释放。试验结果显示,在不同温度下持续静置26 d,微囊在20℃和28℃的有效成分累计释放率分别为40.8%和91.0%,对稻瘟病菌(*Magnaporthe oryzae*)的抑制作用差异显著, EC_{50} 分别为1.715、0.299 mg/L。此外,由于水环境的平均温度低于微囊的相变温度,从而显著提高了制剂对水生生物的环境安全性,约为吡唑醚菌酯原药的150倍。灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*)是全球第二大真菌病原体,能有效侵染200余种不同植物,引发灰霉病。温度对其生长和发育存在显著影响,其最适生长温度范围在18~32℃。灰葡萄孢的新陈代谢导致感染部位形成酸性微环境。基于这些生理特性,Yu等^[53]开发了一种多响应型木质素基微/纳米囊,能根据特定温度、pH和酶条件,按需释放杀菌剂(图4)。与传统界面聚合、自组装等合成方法不同,该研究使用自由基诱导的界面巯基-烯点击反应,利用木质素颗粒预先形成了稳定的Pickering乳液模板,在模板

基础上有效负载活性成分吡唑醚菌酯,并进行交联。通过调节油相中环己酮的量,进一步调控微/纳米囊的比例。甲基肉豆蔻酸甲酯(相变温度18℃)作为温度响应因子调控囊芯的流动状态,进而调节负载药剂吡唑醚菌酯的释放。而在酸性环境(pH为5)下,交联的 β -硫丙酸酯发生水解。此外,木质素基的囊壳可被漆酶有效降解,这些特点使微囊对特定环境敏感,具有高度选择性。体内杀菌试验表明,微/纳米囊处理组在施用后14 d的药效可达53%,而悬浮剂对照组仅为29%^[54]。

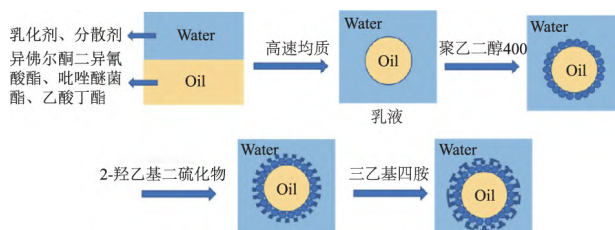


图3 谷胱甘肽响应型吡唑醚菌酯微囊的制备示意图

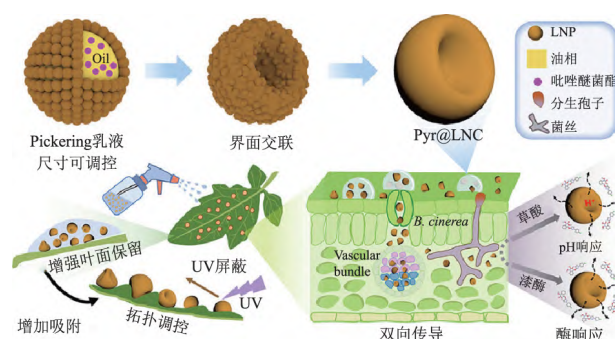


图4 利用Pickering乳液制备的吡唑醚菌酯微囊及其作用机制示意图

3.2 土壤处理施药方式

利用智能响应型农药微囊杀菌剂进行土壤施药防治植物寄生线虫病,近年来成为研究的焦点。传统农药制剂施用后,其有效成分在土壤中的分布受多种因素的限制,如受到土壤微生物的影响、有机质的吸附,以及在土壤微环境中的降解作用^[55-57]。这些因素导致农药在土壤中的分布不均匀、迁移性差,同时也限制了其对地下害虫的防治效果,作用范围和防治效果难以完全令人满意。Li等^[58]基于植物感染根结线虫后活性氧爆发的特性,开发了一种新型活性氧响应智能控释纳米囊,命名为Ave@CO-BZ。研究中使用改性壳聚糖-苯甲醛作为囊壁材料,有效负载了阿维菌素。其具体的响应机制是以苯甲醛作为活性氧的识别基团,当活性氧作用时,苯甲醛氧化为苯甲酸,导致囊内药物的释放。Ave@CO-BZ

在防治根结线虫病方面效果优异,施用45 d后,防治效果达到60%,较传统乳油处理提高了5倍。Zhou等^[59]采用季铵盐离子液体作为功能添加剂,将阿维菌素包裹在介孔二氧化硅纳米球中,并以单宁酸-铜复合物作为密封剂,成功制备了双壳微囊(图5)。该微囊在土壤中表现出良好的稳定性,并具有pH响应特性。单宁酸、铜和季铵盐的共同作用有效地保护了阿维菌素免受土壤微生物的降解,微囊的半衰期为33.66 d,相较于阿维菌素乳油(11.55 d)显著延长。在灌根处理60 d后,微囊对根结线虫卵的防治效果达到了87.10%,显著优于阿维菌素乳油的41.94%。

总之,智能响应型农药微囊杀菌剂技术以其杀

菌活性高、针对性强的特点,为农业病害防治带来了新的解决方案。这些技术不仅提高了农药的利用率和持效期,还有效降低了对非靶标生物的影响。表2列举了不同智能响应型农药微囊杀菌剂的构成及响应条件。

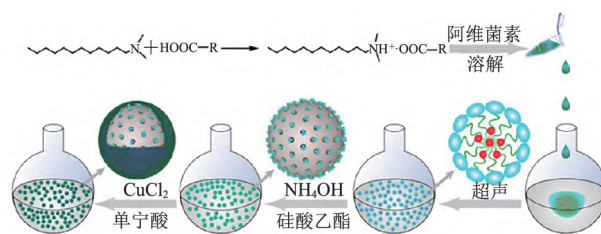


图5 介孔二氧化硅-单宁酸-铜构建阿维菌素微囊的制备示意图

表 2 不同智能响应型农药微囊杀菌剂的构成及响应条件

响应类别	应用场景	防治对象	囊壳材料	有效成分	制备原理	响应触发因子	参考文献
温度			丙烯酸丁酯	吡唑醚菌酯	乳化交联法	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	[60]
温度	土壤施药	大豆疫霉病	纳米纤维素	吡唑醚菌酯	界面聚合法	正十六烷	[61]
温度	茎叶喷雾	水稻稻瘟病	β -环糊精	吡唑醚菌酯	溶剂蒸发法	<i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺	[52]
温度	茎叶喷雾		二氧化硅	吡唑醚菌酯	乳化交联法	正十八烷	[62]
pH	土壤施药	根结线虫	二氧化硅、铜-单宁酸复合物	阿维菌素	自组装法	铜-单宁酸复合物	[59]
光	土壤施药	松材线虫	壳聚糖、聚多巴胺	阿维菌素	界面聚合法	聚多巴胺	[63]
活性氧	土壤施药	根结线虫	苯甲醛改性壳寡糖、二苯基甲烷二异氰酸酯	阿维菌素	界面聚合法	苯甲醛	[58]
谷胱甘肽	茎叶喷雾	小麦茎基腐病	异佛尔酮二异氰酸酯	吡唑醚菌酯	界面聚合法	二硫键	[51]
果胶酶	茎叶喷雾	辣椒软腐病	二氧化硅、果胶	春雷霉素	表面交联	果胶	[64]
温度、pH	茎叶喷雾	水稻稻瘟病	2-二甲氨基乙基丙烯酸甲酯	吡唑醚菌酯	乳化交联法	2-二甲氨基乙基丙烯酸甲酯	[65]
pH、光	土壤施药	松材线虫	壳聚糖、单宁酸	阿维菌素	自组装法	铁-单宁酸复合物	[66]
pH、光	茎叶喷雾	番茄青枯病	氧化锌、ZIF-8	咪鲜胺	乳化交联法	ZIF-8、2,4-二硝基苯甲醛	[67]
温度、pH、漆酶	茎叶喷雾	灰霉病	甲基丙烯酸化碱木质素	吡唑醚菌酯	界面硫基-烯点击反应	甲基肉豆蔻酸甲酯、 β -硫丙酸酯、木质素	[53]

4 智能响应型农药微囊除草剂

智能缓控释系统在除草剂领域的研究较为有限,主要存在以下问题:(1)除草剂的施药方式多为土壤处理,复杂的土壤环境对载体选择和药剂分布提出了挑战,增加了技术开发的复杂性和成本;(2)免耕田杂草的防治需求主要集中在播种前后期,通常采用灭生性除草剂进行土壤封闭处理,如草甘膦和草铵膦等,这一阶段对药剂选择性和缓控释技术的需求相对较低;(3)当前我国农业仍以小农精耕为主,农户持有的个体土地面积偏小,多数农民在杂草再次发生时仍倾向于采用人工除草方法,这限制了智能缓控释系统在除草剂领域的研究和应用。

随着农业生产向机械化、规模化和集中化方向发展,智能缓控释系统在除草剂领域的研究与应用需求逐渐增加。Liang等^[68]通过在改性介孔二氧化硅与多元胺之间引入脲键,成功建立了一种酶响应型二甲戊灵农药微囊缓控释系统。首先,通过界面聚合方法负载二甲戊灵至介孔二氧化硅,随后以硅酸乙酯为反应前体,利用共价交联对二氧化硅微球进行改性,引入异氰酸酯基团得到异氰酸丙基三乙氧基硅烷,进一步与聚乙烯亚胺交联形成囊壳(图6)。在脲酶存在下,囊壳中的脲键发生水解,释放出有效成分。在500~1 500 mg/L的质量浓度范围内,微囊对稗草(*Echinochloa crus-galli*)和反枝苋(*Amaranthus retroflexus*)的盆栽防治效果与乳油处理相当,但显

著降低了毒性。Liu等^[69]以凹凸棒土作为载体吸附草甘膦,与生物炭充分混合后,由硅油和乙基纤维素进行包覆制备了一种近红外光响应型农药微囊。生物炭可将光能转换为热能,分解碳酸氢铵形成二氧化碳和氨气,并造成囊壳表面形成微孔,从而导致草甘膦的释放。此外,该研究团队使用氨基硅油和聚乙烯醇作为壁材,负载凹凸棒土、草甘膦和碳酸氢铵体系,开发了温度响应型控释系统,在受热条件下通过二氧化碳和氨气穿透囊壳形成微孔,释放草甘膦^[70]。表3列举了不同智能响应型农药微囊除草剂的构成及响应条件。

表 3 不同智能响应型农药微囊除草剂的构成及响应条件

响应类别	应用场景	防治对象	囊壳材料	有效成分	制备原理	响应触发因子	参考文献
温度	茎叶喷雾	沟叶结缕草	氨基硅油、聚乙烯醇	草甘膦	乳化交联法	碳酸氢铵	[70]
温度	茎叶喷雾		明胶	2,4-滴钠盐	乳化交联法	碳酸氢铵	[71]
脲酶	茎叶喷雾	稗草、反枝苋	二氧化硅	二甲戊灵	界面聚合法	脲键	[68]
光	茎叶喷雾	矮生百慕大	硅油、乙基纤维素	草甘膦	乳化交联法	生物炭	[69]

5 思考与展望

农药智能缓控释系统是当前农药制剂领域的研究热点之一。相较于传统农药剂型,智能缓控释系统要求农药有效成分的释放受到特定的光照、温度、酶和pH等环境条件的触发,从而实现农药的精准控释,以有效降低农药的使用量并减轻对环境的不良影响。目前,农药智能缓控释系统的研究已经由单一的微囊悬浮剂,延伸至微球、凝胶和颗粒,甚至粒径更小、穿透性更强的纳米体系,这些技术的应用将极大拓展农药应用的广度和深度。然而,多数智能控释系统尚仅限于实验室的理想环境条件下使用,与工业化生产还有很大距离。农药微囊悬浮剂是目前大量登记的主要缓释制剂体系,对其进一步智能化改造将有助于从“被动”释放向“主动”和“可选择”释放转变,这是农药制剂向纳米化转型过渡期间较为可行的策略,产业化潜力大。尽管如此,农药智能缓控释体系的开发仍面临一些挑战和问题,需要进一步深入研究和思考。

5.1 响应条件、施药方式与药效的关系

农药智能缓控释体系的触发条件在实验室环境下相对易于满足,然而在实际生产中,施药过程中的环境因素变化常常难以控制,可能导致农药的释放受阻或未能按预期释放。此外,不同类型的响应型智能缓控释体系的药效与施药方式密切相关。例如,光响应型缓控释体系不易满足土壤处理的需

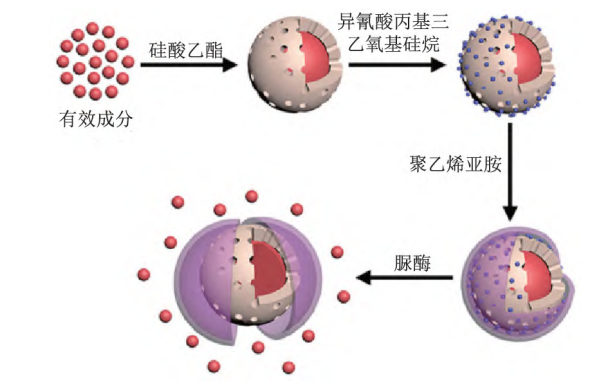


图 6 介孔二氧化硅二甲戊灵微囊的制备和作用机制示意图

求,而在茎叶喷雾的施药场景中,位于作物下部的叶片和叶背面会受到光照不足的限制,可能影响其释放效果。因此,智能缓控释体系的研发应结合相匹配的施药技术,需要精细化研究,以实现智能缓控释体系在复杂农业生产环境中的可靠应用。

5.2 囊壁材料、农药残留与生态环境的压力

智能缓控释体系常采用具有清晰反应机理和易于交联的高分子材料作为囊壳,如聚脲、聚氨酯和热固性树脂^[72-74]。这些材料具有较稳定的性质和较缓慢的降解速度。然而,微米级塑料颗粒可能存在环境和生物风险,并在食物链中最终富集于人体^[75-77]。近10年来,微塑料在环境中的传播及其对人类健康的潜在影响成为研究热点。欧盟监管机构于2023年底通过了对微塑料的限制法案,要求限制产品中微塑料的使用,含有超过0.01%有意添加的微塑料产品将不得在欧盟市场上销售。在这些条款中,微塑料被定义为尺寸在0.1 μm到5 mm之间的颗粒,该法案将对农药领域聚合物的使用施加严格的限制。如果聚合物属于以下任何一类,则不受此限制的约束:(1)液体聚合物;(2)未经化学修饰,天然来源的;(3)具有较强水溶性,水中溶解度超过2 g/L;(4)可生物降解;(5)不含碳原子。这些限制将影响智能缓控释系统的材料选择和设计,是今后载药体系开发时不可回避和亟待解决的重要课题。

5.3 开发导向、生产成本与产品稳定性

目前,农药智能缓控释系统的研究,大多数集

中于利用物理、化学和生物学手段表征其结构、性能和药效,这些结果为系统的缓释效果和形貌调控提供了理论依据。然而,评估这些载药体系与应用环境的适配性、工业化生产潜力及产品长期稳定性的系统研究还相对缺乏。生产设备、工艺流程等对产品质量、稳定性和性能的影响更是少见报道。在实验室条件下制备的样品,关于增稠剂、润湿剂、消泡剂和防腐剂等农药助剂对反应的影响等也缺乏深入探讨。而在工业化生产中,农药产品为了维持2年货架期稳定性,更多依赖于这类助剂,因此还需要加强对缓控释系统的质量控制研究,缩短实验室小试与工业化生产之间的差距。

农药缓控释产品的核心配方和工艺还影响着产品在市场上的竞争力,当前主要依赖于研究人员在筛选和优化工作中积累的经验。受产品产销量的限制,传统微囊一般采用间歇式工艺生产,而以基于微流控技术更为先进的连续流工艺对智能载药微囊化农药产品的质量提升和成本控制方面是否具有更大优势还有待进一步评估。

参考文献

- [1] LI N J, SUN C J, JIANG J J, et al. Advances in controlled-release pesticide formulations with improved efficacy and targetability[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(43): 12579-12597.
- [2] LEONG W H, TEH S, HOSSAIN M M, et al. Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: the importance of reinforcement of good agricultural practices (GAPs)[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 260(15): 109987.
- [3] DEGUINE J, AUBERTOT J N, FLOR R J, et al. Integrated pest management: good intentions, hard realities. a review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2021, 41(3): 38.
- [4] 中华人民共和国农业农村部. 中国农业年鉴 2020[M]. 北京: 中国农业出版社, 2022: 17-20.
- [5] 赵克非, 吴天岳, 马悦, 等. 高效叶面沉积的功能化农药递送体系研究进展[J]. 农药学报, 2022, 24(5): 1049-1064.
- [6] CHEN Y, LI Z Y, HAN C et al. Lignin microcapsules prepared on the basis of flexible skeleton with high foliar retention and UV shielding properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 273(2): 132944.
- [7] PENG X Y, HU Y, WANG Y L, et al. Preparation of cyflumetofen nanocapsules and study on the controlled release performance and its field efficacy[J]. Pest Management Science, 2019, 75(5): 1354-1360.
- [8] DONALDSON P M, HAMM P. Gold nanoparticle capping layers: structure, dynamics, and surface enhancement measured using 2D-IR spectroscopy[J]. Angewandte Communicaton, 2013, 52(2): 634-638.
- [9] QIAN K, SHI T, HE S, et al. Release kinetics of tebuconazole from porous hollow silica nanospheres prepared by miniemulsion method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 169: 1-6.
- [10] CAETANO A, CARDOSO M, HADDI K, et al. *Rosmarinus officinalis* essential oil incorporated into nanoparticles as an efficient insecticide against *Drosophila suzukii* (Diptera: Drosophilidae)[J]. Australian Entomological Society, 2022, 61: 265-272.
- [11] ANJALI C H, SUDHEER S S, MARGULIS-GOSHEN K, et al. Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, 73(8): 1932-1936.
- [12] 巩丽丽. 吡啶丁酸钠纳米混悬剂促进大叶黄杨绿枝扦插生根效果研究[D]. 辽宁大连: 辽宁师范大学, 2011.
- [13] PENG R F, YANG D, QIU X, et al. Preparation of self-dispersed lignin-based drug-loaded material and its application in avermectin nano-formulation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 421-427.
- [14] LUO J, ZHANG D, JING F, 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: e124854.
- [15] LV X, YUAN M T, PEI Y H, et al. The enhancement of antiviral activity of chloroinconazole by aglinate-based nanogel and its plant growth promotion effect[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(17): 4992-5002.
- [16] ZIAEE M, MOHARRAMIPOUR S, MOHSENI FAR A. Toxicity of *Carum copticum* essential oil-loaded nanogel against *Sitophilus granarius* and *Tribolium confusum*[J]. Journal of Applied Entomology, 2014, 138(10): 763-771.
- [17] BAYDA S, ADEEL M, TUCCINARDI T, et al. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical-physical applications to nanomedicine[J]. Molecules, 2019, 25(1): 112.
- [18] 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]. 农药学报, 2014, 16(5): 483-496.
- [19] CAO H, CHEN Y, QIAN Z, et al. Amphiphilicity-driven small alcohols regulate the flexibility of pesticide-loaded microcapsules for better foliar adhesion and utilization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(17): 21444-21456.
- [20] CAO H, CHEN Y, ZHANG D, et al. Octaphenyl polyoxyethylene regulates the flexibility of pyraclostrobin-loaded soft microcapsules by interfacial polymerization for better foliar adhesion and pesticide utilization[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135805.
- [21] DU J, WANG C, LIU Y, et al. One pot construction of epoxy resin nanocarrier delivering abamectin and its efficacy on plant root-knot nematodes[J]. Pest Management Science, 2023, 79(9): 3103-3113.
- [22] HUANG L L, JIANG G Q. Photothermal controlled-release microcapsule pesticide delivery systems constructed with sodium lignosulfonate and transition metal ions: construction, efficacy and on-demand pesticide delivery[J]. Pest Management Science, 2024, 80(6): 2827-2838.
- [23] WU T, FANG X L, YANG Y, et al. Eco-friendly water-based

- λ -cyhalothrin polydopamine microcapsule suspension with high adhesion on leaf for reducing pesticides loss[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(45): 12549-12557.
- [24] CHEN G, SHANGGUAN W J, CHEN H P, et al. Chitooligosaccharide modified pesticide-loaded polyurethane microcapsules to mitigate drought stress in wheat[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479(1): 147688.
- [25] 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(20): 341-349.
- [26] ZHOU Z Y, GAO Y H, CHEN X, et al. One-pot facile synthesis of double-shelled mesoporous silica microcapsules with an improved soft-template method for sustainable pest management[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(33): 39066-39075.
- [27] ZHOU J, XU W, WANG Y, et al. Preparation of polyurea microcapsules containing phase change materials in a rotating packed bed[J]. Rsc Advances, 2017, 7(37): 21196-21204.
- [28] ZHANG D, LI B, ZHANG X, et al. Phoxim microcapsules prepared with polyurea and urea-formaldehyde resins differ in photostability and insecticidal activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(14): 2841-2846.
- [29] TORRES P, VILLA F, GONZALEZ J, et al. Preparation and characterization of the emamectin benzoate/hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex[J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2011, 56(4): 951-954.
- [30] 陈歌, 曹立冬, 许春丽, 等. 溶剂蒸发法制备丙硫菌唑微囊及其性能研究[J]. 中国农业科学, 2021, 54(4): 754-767.
- [31] CHAIYASAT P, PHOLSRIMUANG P, BOONTUNG W, et al. Influence of poly (*L*-lactic acid) molecular weight on the encapsulation efficiency of urea in microcapsule using a simple solvent evaporation technique[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, 55(11): 1131-1136.
- [32] NAKAGAWA K, NAGAO H. Microencapsulation of oil droplets using freezing-induced gelatin-acacia complex coacervation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 411: 129-139.
- [33] SHIMOKAWA K I, SAEGUSA K, WADA Y, et al. Physicochemical properties and controlled drug release of microcapsules prepared by simple coacervation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 104: 1-4.
- [34] 王瑞, 张涛, 韩志任, 等. 静电自组装法制备阿维菌素纳米囊悬浮剂及其对黄瓜根结线虫病的防治效果[J]. 农药学报, 2022, 24(5): 1215-1223.
- [35] YANG D B, LI G X, YAN X J, 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 and Food Chemistry, 2014, 62(44): 10632-10637.
- [36] JEONG H S, KIM E, NAM C, et al. Hydrogel microcapsules with a thin oil layer: smart triggered release via diverse stimuli [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 31(18): 2009553.
- [37] HICKEY J, BURKE N A D, STOVER H D H. Layer-by-layer deposition of clay and a polycation to control diffusive release from polyurea microcapsules[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 369(1/2): 68-76.
- [38] ZHANG W, QU L, PEI H, et al. Controllable fabrication of inhomogeneous microcapsules for triggered release by osmotic pressure[J]. Small, 2019, 15(42): 1903087.
- [39] ZHANG W, ABBASPOURRAD A, CHEN D, et al. Osmotic pressure triggered rapid release of encapsulated enzymes with enhanced activity[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(29): 1700975.
- [40] XIE Z G, XIONG Q Y, FANG Y, et al. Novel biodegradable composite mulch film embedded with temperature-responsive pesticide microcapsules for durable control of phytophthora root rot on soybean[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 9868-9879.
- [41] 严盈, 彭露, 刘万学, 等. 昆虫碱性磷酸酶的研究进展[J]. 昆虫学报, 2009, 52(1): 95-105.
- [42] ZHOU Z Y, HU G G, TANG G, et al. Fabrication of dual responsive microcapsules based on starch with enhanced foliar adhesion and photostability for improving control efficacy and reducing environmental risks[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 153290.
- [43] XIAO D X, LIANG W L, XIE Z G, et al. A temperature-responsive release cellulose-based microcapsule loaded with chlorpyrifos for sustainable pest control[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123654.
- [44] ZHAO M, CHEN Z H, LI H, et al. CMC based microcapsules for smart delivery of pesticides with reduced risks to the environment [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 300: 120260.
- [45] DU Q, DING X Q, GAO F, et al. Thermo-responsive liposome nano-vesicles for co-delivery of emamectin benzoate and nitenpyram with synergistic pest control[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479(1): 147548.
- [46] CHEN H Y, ZHI H, LIANG J. Development of leaf-adhesive pesticide nanocapsules with pH-responsive release to enhance retention time on crop leaves and improve utilization efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021, 9(3): 783-792.
- [47] HUANG L L, JIANG G Q. Photothermal controlled-release microcapsule pesticide delivery systems constructed with sodium lignosulfonate and transition metal ions: construction, efficacy and on-demand pesticide delivery[J]. Pest Management Science, 2024, 80(6): 2827-2838.
- [48] GAO Y Y, XIAO W J, GU C H, et al. Layer-by-layer assembled decomposable nanocapsules for light-responsive release of pesticide imidacloprid on *Aphis craccivora* Koch[J]. Pest Management Science, 2024, 7(80): 3207-3214.
- [49] YU X, LI X, MA S S, et al. Biomass-based, interface tunable, and dual-responsive pickering emulsions for smart release of pesticides [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(27): 2214911.
- [50] ZHENG D, BAI B, ZHAO H, et al. Stimuli-responsive ca-alginate-based photothermal system with enhanced foliar adhesion for controlled pesticide release[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 207: 112004.

- [51] WANG J, WANG R, SHI Z F, et al. Glutathione-responsive pyraclostrobin-loaded polyurea microcapsules for their intelligent controlled release[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(17): 5310-5318.
- [52] LI C N, WANG N, JIAO L Y, et al. Safe and intelligent thermoresponsive β -cyclodextrin pyraclostrobin microcapsules for targeted pesticide release in rice disease management[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(3): 1922-1928.
- [53] YU B, CHENG J L, FANG Y, et al. Multi-stimuli-responsive, topology-regulated, and lignin-based nano/microcapsules from pickering emulsion templates for bidirectional delivery of pesticides[J]. ACS Nano, 2024, 18(14): 10031-10044.
- [54] PEZET R. Purification and characterization of a 32-kDa laccase-like stilbene oxidase produced by *Botrytis cinerea*[J]. Fems Microbiology Letters, 1998, 167(2): 203-208.
- [55] JING F, ZHANG D X, PAN S H, et al. Phenyl isocyanate modified avermectin B_{1a} improves the efficacy against plant parasitic nematode diseases by facilitating its soil mobility[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(5): 2310-2319.
- [56] RAZA W, LING N, ZHANG R F, et al. Success evaluation of the biological control of *Fusarium wilts* of cucumber, banana, and tomato since 2000 and future research strategies[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2017, 37(2): 202-212.
- [57] PENG H, JIAN J Z, LONG H B, et al. Self-assembled nanonematicide induces adverse effects on oxidative stress, succinate dehydrogenase activity, and ATP generation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(26): 31173-31184.
- [58] LI L J, ZHAO R, WANG Y M, et al. ROS-responsive modified chitosan oligosaccharide nanocapsules for improving pesticide efficiency and intelligent release[J]. Pest Management Science, 2023, 10(79): 3808-3818.
- [59] ZHOU Z Y, GAO Y H, CHEN X, et al. One-pot facile synthesis of double-shelled mesoporous silica microcapsules with an improved soft-template method for sustainable pest management[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(33): 39066-39075.
- [60] 王宁, 齐麟, 王娅, 等. 温度响应型吡啶噻菌酯微囊的制备与性能表征[J]. 农药学报, 2017, 19(3): 381-387.
- [61] XIE Z G, XIONG Q Y, FANG Y, et al. Novel biodegradable composite mulch film embedded with temperature-responsive pesticide microcapsules for durable control of phytophthora root rot on soybean[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(26): 9868-9879.
- [62] TLEUOVA A, TALLURI, V P, KUMAR R, et al. Temperature-responsive pyraclostrobin-loaded octadecane submicrocapsules with lowered toxicity[J]. Nanomaterials, 2020, 10: 2374.
- [63] CEN J, LI L H, HUANG L L, et al. Construction of a photothermal controlled-release microcapsule pesticide delivery system[J]. RSC Advances, 2022, 12(36): 23387-23395.
- [64] FAN C, GUO M C, LIANG Y, et al. Pectin-conjugated silica microcapsules as dual-responsive carriers for increasing the stability and antimicrobial efficacy of kasugamycin[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 172: 322-331.
- [65] XU C L, CAO L D, ZHAO P Y, 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: 854.
- [66] LI L H, CEN J, HUANG L L, et al. Fabrication of a dual pH-responsive and photothermal microcapsule pesticide delivery system for controlled release of pesticides[J]. Pest Management Science. 2022, 79(3): 969-979.
- [67] LIANG W L, CHENG J L, ZHANG J D, et al. pH-responsive on-demand alkaloids release from core-shell ZnO@ZIF-8 nanosphere for synergistic control of bacterial wilt disease[J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 2762-2773.
- [68] LIANG Y, GUO M C, FAN C, et al. Development of novel urease-responsive pendimethalin microcapsules using silica-ipts-pei as controlled release carrier materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 4802-4810.
- [69] LIU B, CHEN C W, WANG R, et al. Near-infrared light-responsively controlled-release herbicide using biochar as a photothermal agent[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 14924-14932.
- [70] LIU H, ZHANG Z, LI J A, et al. Fabrication of gelatin microspheres containing ammonium hydrogen carbonate for the tunable release of herbicide[J]. Biotechnology Letters, 2021, 43: 1747-1755.
- [71] CHI Y, ZHANG G L, XIANG Y B, et al. Fabrication of a temperature-controlled-release herbicide using a nanocomposite[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 4969-4975.
- [72] WANG M, ZHANG K, WU W, et al. Synthesis of temperature-responsive hybrid capsules and their controlled release property[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 385(1/3): 126-133.
- [73] ZHANG T, SUN H, YANG L, et al. Interfacial polymerization depth mediated by the shuttle effect regulating the application performance of pesticide-loaded microcapsules[J]. ACS Nano, 2023, 17(20): 20654-20665.
- [74] NAKAGAWA K, NAGAO H. Microencapsulation of oil droplets using freezing-induced gelatin-acacia complex coacervation [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 411: 129-139.
- [75] HUANG X, WANG A, LUO J, et al. *Lambda*-cyhalothrin-loaded nanocapsules pose an unacceptable acute toxicological risk to zebrafish (*Danio rerio*) at the adult and larval stages but present an acceptable risk to embryos[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 422: 126853.
- [76] HUANG X, YANG S, LI B, et al. Comparative toxicity of multiple exposure routes of pyraclostrobin in adult zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Science of the Total Environment, 2021, 777: 145957.
- [77] LI H, CAO F, ZHAO F, et al. Developmental toxicity, oxidative stress and immunotoxicity induced by three strobilurins (pyraclostrobin, trifloxystrobin and picoxystrobin) in zebrafish embryos[J]. Chemosphere, 2018, 207: 781-790.

(编辑:顾林玲)