

壳聚糖在农药微胶囊方面的研究进展

丁芳芳, 王飞娟

(陕西国际商贸学院, 陕西 西安 712046)

摘要:在现代农药中,微胶囊已经占有十分重要的地位,壳聚糖为天然高分子材料中较为常用的微胶囊壁材,综述了壳聚糖农药微胶囊的制备方法及其缓释性能研究,并对其应用前景进行了探讨。

关键词:农药微胶囊;壳聚糖;制备方法

微胶囊是用高分子材料把分散均匀的固体颗粒、液滴或气体完全封装在膜中的一种微型容器,在外层的高分子囊壳能保护囊芯物不受环境影响,目前已被广泛用于生物、医药、食品、建筑、涂料、环境保护等领域^[1-2]。随着环保意识的不断提高,现代农药正朝着“超高效、无毒、无污染”的方向发展,天然高分子材料作为环境友好、无毒、无污染的囊壁材料被越来越多的应用于农药微胶囊方面,其中研究最多的是明胶、阿拉伯胶、壳聚糖、海藻酸钠等体系。笔者着重对壳聚糖制备微胶囊的制备方法、缓释研究进行介绍,总结壳聚糖在农药微胶囊方面的应用,为壳聚糖农药微胶囊的进一步开发利用提供参考依据。

1 壳聚糖的理化性质

壳聚糖也称几丁聚糖,是甲壳素经浓碱加热处理脱去N-乙酰基的产物,甲壳素在地球上的含量在天然有机高分子化合物方面仅次于纤维素位居第二,这为壳聚糖的广泛应用提供可靠保障。壳聚糖可溶于盐酸、醋酸等多数有机酸,不溶于水和碱溶液,是在天然多糖中唯一的碱性多糖,具有来源广泛、无毒、可生物降解性、易化学修饰、易成膜、以及具有良好的吸附性特点,在农药领域,尤其是缓释、控制农药制剂领域,已成为研究热点^[3]。

2 壳聚糖农药微胶囊的制备方法

微胶囊的制备方法很多,从原理上可分为物理法、化学法、物理化学法等类型。化学法一般包括界面聚合法、原位聚合法、锐孔-凝固浴法、乳液聚合法等,其中物理法主要包括喷雾干燥法、空气悬浮图层法、层层自组合法等;化学法主要有乳

液聚合法、界面聚合法、锐孔-凝固浴法、原位聚合法等;物理化学法一般有凝聚法、复相乳法、油相分离法等。制备不同壁材和芯材的微胶囊的制备方法不同^[4]。在农药微胶囊中,以壳聚糖为壁材的农药微胶囊的制备方法主要有凝聚法和层层自组合法。

2.1 凝聚法

凝聚法是由凝聚剂、温度、pH值等引起的一种或两种以上聚合物溶解度减低,产生相分离而凝聚起来形成微胶囊的方法,分为单凝聚法、复凝聚法和盐析凝聚^[5-7]。其中最常用的方法是复合凝聚法。

赵桦萍等^[8]以壳聚糖和木质素磺酸钠为囊材,以三氟氯氰菊酯为囊芯,采用复凝聚法制备得到了具有一定缓释作用的微胶囊。李芝等^[9]采用复凝聚的方法制备吡虫啉羧甲基壳聚糖-阿拉伯胶微胶囊,并通过正交试验优化了微胶囊的制备工艺,并且得到的微胶囊具有很好的缓释性能,其包封率可达58.65%,缓释时间达80 h以上。

2.2 层层自组合法

层层自组合法是依靠组装分子间的静电相互作用,电荷相反的聚电解质在基底上层层沉积,进而得到微纳米或纳米的微胶囊。该方法组装条件比较温和,操作简单易行,并且可以在分子层面控制膜的结构和厚度。

刘村平^[10]以聚电解质壳聚糖和羧甲基纤维素钠为壁材,采用层层自组合法制备联苯腈酯微胶囊,并且通过改变聚电解质溶液的pH和盐离子浓度、组装层数,可以调控联苯腈酯微胶囊的释药行为,并对释药数据进行了分析,探究了微胶囊的释药机制,利用经验公式建立的释药动力学

收稿日期:2017-12-13 修回日期:2018-01-12

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK2005);陕西省教育厅专项项目(16JK2031);陕西国际商贸学院教育改革研究项目(JG201710)。

第一作者简介:丁芳芳(1986-),河南人。硕士,讲师,主要研究方向:药物微胶囊。

模型表明,组装次数为 12、16、20 的联苯肼酯微胶囊制剂的释放机制相同,都属于扩散-侵蚀结合型释放机制。田可等^[11]采用壳聚糖和海藻酸钠作为囊材,利用静电吸附层层自组装技术制备出具有明显的缓释性能的灭幼脲微胶囊,通过正交试验优化制备工艺得到微胶囊的载药量和包封率分别为 $(68.8 \pm 0.86)\%$ 和 $(69.1 \pm 0.86)\%$ 。张思宇^[12]以海藻酸钠和壳聚糖为囊材,以重结晶的阿维菌素为核心材料,采用层层自组装技术制备微胶囊,通过体外释放试验得到,阿维菌素微晶体释放率随着微胶囊的涂层数增加而下降,说明新型阿维菌素的释放能够通过自动装配的壳聚糖/海藻酸钠层层数的改变而调控。宇佳等^[13]为了提高农药在生态环境中的持效性和生物安全性,采用层层自组装技术,构建了杀铃脲/海藻酸钠-壳聚糖微胶囊,并对其性能进行了表征。结果表明杀铃脲微胶囊的包封率和载药量可达到 77.4% 和 75.2%,微胶囊的形状良好,表面光滑,没有药物溶出,平均粒径为 6 μm , Zeta 电位为 -12.5 mV,通过体外缓释实验证实随着包覆层数的增加,杀铃脲微胶囊的缓释性能明显增强。

3 壳聚糖农药微胶囊的缓释研究

农药微胶囊中芯材药物的释放一般通过 2 种机制实现:第一是通过壁材上的微孔进行渗透扩散,主要依赖微胶囊内外的浓度差、渗透压差等;第二是在微胶囊破裂的同时导致芯材药物的瞬间释放,这种现象可能是由于囊壁材料的生物降解或光解造成,也可能是受害虫、鼠类的咀嚼和践踏造成^[14]。以壳聚糖为壁材的农药微胶囊一般是以第二种释放机制实现药物的缓释,但释放速率受壁材性质、厚度以及芯材理化性质等多种因素影响。

刘月悦^[15]以烟碱作为芯材,以壳聚糖作为壁材,经过烟碱的预分散、纳米壳聚糖的溶胶等系列纳米化包载技术,制备得到纳米生物农药—6% 烟碱微胶囊包载缓释剂。并通过对 9 种常见害虫的田间药效评价,6% 烟碱微胶囊缓释剂的防治效果均很好,其速效性和持效作用明显优于未经纳米处理的 40% 硫酸烟碱乳油,与生产常用药剂相比,速效性略低于对照药剂,但持效作用却略优于或相当于试验对照药剂。张谦^[16]采用高压静电喷雾技术制备出了以海藻酸盐/壳聚糖负载啉虫脒的纳米微胶囊,研究该载药微胶囊的药物释放规律发现该药物释放符合一级释放动力学模型,属于水溶性药物的多孔基质载体的药物释放,药物释放过程由扩散作用和微胶囊的降解作用共同

控制。徐蕾^[17]利用降解改性后的水溶性壳聚糖与 DL-丙交酯进行接枝聚合反应制备的 CPLA 两亲性高分子共聚物,以高效广谱杀菌剂吡唑醚菌酯和大环内酯类杀虫剂多杀霉素作为模型药物制备得到载药微胶囊,通过缓释实验证明载药微胶囊具有突释能力,可达到迅速杀菌或杀虫效果,缓释情况随着 pH 值变化而变化,控制释放效果显著,能够达到延长药物的持效期的目的。

4 结论与展望

我国是农业大国,对农药的需求量较大,从环境、生态等角度考虑,更应大力研制开发高效、安全的农药。以壳聚糖为壁材的农药微胶囊将进一步取代传统农药,在未来的农药市场上将占有越来越重要的地位,但是以壳聚糖为壁材的农药微胶囊也存在一些问题,如:微胶囊的制备成本较常规农药高,同时,壳聚糖本身的成本也较高,致使得到的微胶囊的大规模推广应用较困难。另外,目前的壳聚糖农药微胶囊的释放速率难以控制,速效性与持效期的矛盾未得到较好的解决^[18-19]。

参 考 文 献:

- [1] 管磊,王晓坤,王伟昌,等.以聚氨酯聚为囊壁材料农药微胶囊研究进展[J].农药科学与管理,2015,36(06):37-40.
- [2] 张娅,邵明明,张敏.建筑节能型相变微胶囊材料的研究进展[J].合成树脂及塑料,2017,34(01):95-98.
- [3] 何荣军,杨爽,孙培龙,等.海藻酸钠/壳聚糖微胶囊的制备及其应用研究进展[J].食品与科技,2010,26(02):166-169.
- [4] 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].合成材料与老化,2015,44(05):97-100.
- [5] 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(02):4-9.
- [6] 沈宇燕,王洪海.微胶囊技术及其研究进展[J].广东化工,2013,40(264):77-78.
- [7] 郁倩瑶,沈亚明,董帆,等.阿维菌素微胶囊剂的研究开发概况[J].农药科学与管理,2016,37(12):21-24.
- [8] 赵桦萍,晋凤丹,白丽明,等.复凝聚法制备农药微胶囊剂的研究[J].齐齐哈尔大学学报,2010,26(06):52-54.
- [9] 李芝,武伟红,张冬暖,等.啉虫脒与羧甲基壳聚糖和阿拉伯胶缓释微胶囊的制备及性能研究[J].化学研究与应用,2010,22(06):745-748.

(下转第 90 页)

类和品种在试验基础上,确定具体浓度和浸种时间。

参 考 文 献:

- [1] 司静静,豆强红,蔡霞.狭叶柴胡胚及胚乳发育的研究[J].西北植物学报,2012,32(11):2 211-2 214.
- [2] 陈莹,蔡霞,胡正海,等.北柴胡胚和胚乳的发育及其种子萌发的影响[J].植物研究,2008,28(01):14-19.
- [3] 曹海禄,魏建和,等.3种柴胡种质的种胚发育特性研究[J].中国现代中药,2008,10(10):11-12.
- [4] 豆强红.狭叶柴胡胚胎学及北柴胡果实发育过程中贮藏物含量变化的研究[D].西安:西北大学,2010.
- [5] 杜士明,孙荣近,张文明,等.鄂西北地区竹叶柴胡种子萌发特性研究[J].中药材,2013,36(05):705-707.
- [6] 魏建和,李昆同,程惠珍,等.种子成熟度及种皮对北柴胡和三岛柴胡种子萌发的影响[J].中国中药杂志,2003,28(07):614-617.
- [7] 张婕,魏建和,隋春,等.柴胡种子检验规程研究[J].种子,2011,30(06):112-118.
- [8] 孟祥才,孙辉,颜丙鹏,等.狭叶柴胡种子发芽特性研究[J].种子,2008,27(02):63-65.
- [9] 姚入宇,陈兴福,邹元锋,等.北柴胡种子生物学研究进展[J].中国中药杂志,2011,36(17):2 429-2 432.
- [10] 徐丽霞,杨新根,杨东方,等.北柴胡种子发芽试验研究[J].山西农业科学,2008,36(10):23-24.
- [11] 赵义发,曹长清,庞维忠,等.北柴胡种子发芽试验研究[J].种养科学,2014,(09):117.
- [12] 葛淑俊,孟义江,甄瑞,等.不同处理方法对柴胡种子萌发的影响[J].中国农学通报,2006,22(04):178-180.
- [13] 史君星,雷敬卫,董诚明.柴胡种子质量标准研究[J].中医学报,2012,27(05):592-594.
- [14] 楚胜等,郭留城,李传俊.柴胡种子萌发特性研究[J].中文信息,2014,208(04):330-331.
- [15] 胡继鹰,张正磷,何德刚.柴胡种子处理对发芽及生长的影响[J].中药材,2004,27(08):553-554.
- [16] 于晓艳,于辉,任亚超,等.北柴胡和狭叶柴胡萌发试验研究[J].现代生物医学进展,2009,20(04):3 962-3 963.
- [17] 谢志明,初敬华,张朝举.北柴胡在白城地区的驯化栽培研究[J].现代农业科技,2009,498(04):22-22.
- [18] 朱利君,张红敏.水杨酸对北柴胡种子萌发的影响[J].江苏农业科学,2013,41(02):206-208.
- [19] 沈路莹.柴胡种子处理技术及播种密度研究[D].杨陵:西北农林科技大学,2014.
- [20] 彭琳,季良,赛都拉.柴胡种子发芽特性研究[J].新疆农业科学,2003,40(03):182-183.
- [21] 邓友平,赵力强,张立鸣.外源激素促进北柴胡和三岛柴胡种子萌发的研究[J].中草药,1996,27(07):427-429.
- [22] 雍山玉,桑德福.不同浓度沼液浸种对柴胡种子发芽绿的影响[J].中国沼气,2013,31(06):57-58.

(上接第 82 页)

- [10] 刘村平.联苯胍酯微胶囊的制备及性能研究[D].泰安:山东农业大学,2016.
- [11] 田可,迟德富,张喆.灭幼脲缓释微胶囊的制备与性能[J].农药,2011,50(03):184-186.
- [12] 张思宇.光降解阿维菌素微胶囊的制备与表征[D].哈尔滨:东北林业大学,2009.
- [13] 宇佳,关桦楠,田可,等.杀铃脲缓释微胶囊制备表征及缓释性能的研究[J].食品工业科技,2013,34(19):32-35.
- [14] 廖超起,路福绥.农药微胶囊性能表征方法研究现状[J].现代农药,2017,16(01):13-17.
- [15] 刘月悦.纳米生物农药-6%烟碱微胶囊包载缓释剂的制备与药效评价[D].雅安:四川农业大学,2014.
- [16] 张谦.单分散纳米缓释微胶囊的制备及其释药行为研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [17] 徐蕾.农药-壳聚糖共聚合物微胶囊缓释剂的制备及性能研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2013.
- [18] 赵桦萍,靳凤丹.农药新剂型-微胶囊剂[J].化工时刊,2015,29(09):31-33.
- [19] 郭雯婷,崔蕊蕊,庄占兴.农药微胶囊剂的研究现状与展望[J].现代农药,2017,16(02):1-6.