

· 研究论文 ·

鱼藤酮微胶囊化参数的确定

熊忠华, 曾鑫年*, 李保同, 谭仕禄

(华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广东 广州 510642)

摘 要: 采用界面聚合法以甲苯-2,4-二异氰酸酯 (toluene-2,4-di-isocyanate, TD I) 乙二胺 (TD I-乙二胺) 为成囊单体制备鱼藤酮微囊悬浮剂, 对乳化剂配比、TD I-乙二胺、囊壁/囊芯、分散剂用量、反应 pH 值、乳化机转速、交联度等因子进行 3 水平正交优化试验, 获得具有高成囊率和较佳恒定释放天数的鱼藤酮微囊悬浮剂制备工艺参数为: 乳化剂 1210-0204C 质量比 1/2, 成囊单体 TD I-乙二胺摩尔比 2/5/1, 囊壁/囊芯质量比 1/1, 聚乙烯醇 (PVA) 在水相中的含量为 2.5 mg/g, pH 值 7.2, 转速 1200 r/min, 交联度 10%。对制备的 2.49 mg/g 鱼藤酮微囊悬浮剂的成囊率、平均粒径和囊壁厚度、光解稳定性、热贮与低温稳定性及释放速率进行测定, 结果表明, 以所选定技术参数制备的鱼藤酮微囊悬浮剂具有良好的光解稳定性和优异的控释作用。经 125 W 人工紫外光照 6 d, 鱼藤酮微囊悬浮剂的降解率为 35.74%, 而鱼藤酮乳油则完全降解, 鱼藤酮微囊悬浮剂抗光降解性能显著增强; 其恒定释放天数为 22 d, 具有优异的控释作用。

关键词: 鱼藤酮; 界面聚合法; 微囊悬浮剂; 光解稳定性; 释放速率

中图分类号: TQ 450.68

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2005)02-0165-06

Parameters for Microencapsulation of Rotenone

XIONG Zhong-hua, ZENG Xin-nian*, LI Bao-tong, TAN Shi-lu

(Laboratory of Insect Toxicology of South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Interfacial polymerization method using toluene-2,4-di-isocyanate (TD I) and ethylenediamine as capsule wall was adopted to prepare rotenone aqueous capsule suspension (CS). Three levels of orthogonal test on emulsifying agents proportion, TD I to ethylenediamine (proportion of mol), capsule wall to capsule nuclear, dosage of dispersant agent, pH, stirring speed of emulsifying and crosslinkage degree were designed to obtain the preparing technology parameters of rotenone CS with highest encapsulation rate and stable release speed. The technology parameters were emulsifier 1210-0204C 1/2, TD I-ethylenediamine 2/5/1, capsule wall-capsule nuclear 1/1, content of PVA 2.5 mg/g, pH 7.2, stirring speed 1200 r/min, crosslinkage degree 10%. The critical parameters of 2.49 mg/g rotenone CS such as encapsulation rates, average particle size and the thickness of wall, the stability of photo-degradation, the stability of heating and low temperature storage and releasing speed were determined, and the results showed rotenone CS obtained significant photo-stability and controlling releasing efficiency. Under 125 W artificial ultraviolet radiation for 6 d, the degradation rate of rotenone CS was 35.74%, while the degradation rate of rotenone EC was 100%. The stable releasing time of rotenone CS was 22 d which indicates significant controlling releasing efficiency.

收稿日期: 2004-10-09; 修回日期: 2005-02-02

作者简介: 熊忠华 (1975-), 男, 博士研究生; * 通讯作者: 曾鑫年 (1960-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事昆虫学和农药学的研究。

联系电话: 020-85284925; E-mail: zengxn@scau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号: 20072006)。

Key words: rotenone; interfacial polymerization; aqueous capsule suspension; photodegradation stability; release rate

鱼藤酮是著名的选择性植物源杀虫剂,对数百种农业和卫生害虫有良好防效,特别是近年在防治抗性害虫(如小菜蛾)上发挥了重要作用,在害虫综合治理中是较理想的杀虫剂^[1,2]。现有的鱼藤酮乳油剂型存在稳定性较差、持效期短的缺陷。农药微胶囊剂是利用微胶囊技术把农药活性物质包覆在囊壁材料中形成的微小囊状制剂^[3]。农药微胶囊剂通过囊壁的屏障效应提高农药活性成分的稳定性并使之具有控制释放的功能,从而提高农药的利用率,延长其持效期,减少施药的数量和频率,改善农药对环境的压力^[4]。笔者拟通过对高效、安全但在环境中不稳定的植物源农药鱼藤酮的微胶囊化以改善其在田间应用中存在的光稳定性差和持效期短的缺陷^[5]。

1 材料与方法

1.1 供试材料与仪器

农药:96.5%鱼藤酮(rotenone)标准品(美国Sigma公司产品);2.5%鱼藤酮乳油(广州市农药厂);鱼藤酮干粉,自制。

壁材:甲苯-2,4-二异氰酸酯(toluen-2,4-diisocyanate,TDI)(化学纯,上海试剂一厂);乙二胺(分析纯,天津市化学试剂一厂)。

乳化剂:农乳-500、吐温-80、农乳-600、农乳-700、农乳-34、By-125、NP-10、OP-10、农乳-0201B、农乳-0204C、农乳-0206B、农乳-0218、农乳-1210、农乳-1210C、农乳-2201等(均由广西安泰化工有限责任公司提供)。

分散剂:聚乙烯醇(PVA),分析纯(广州天马精细化工厂分装)。

消泡剂:有机硅消泡剂(WSE),化学纯(上海化学试剂有限公司)。

溶剂:甲醇、丙酮、氯仿、二甲苯、环己酮等均为分析纯(天津化学试剂厂)。

仪器:FM-200型高效分散剪切乳化机(德国Fluko公司);XK-97-03磁力搅拌器(江苏姜堰市新康仪器厂);125 W 紫外线高压汞灯(上海亚明照明有限公司);HP-1100高效液相色谱仪具可变波长紫外检测器(美国惠普公司);BH-2型光学显微镜(日本Olympus公司);显微摄像系统(日本MEIJI公司);PHS-3C酸度计(上海雷磁仪器厂)。

1.2 微囊悬浮剂的制备

1.2.1 乳化剂的选择 在由一定量的鱼藤酮干粉、二甲苯、环己酮(3:2,质量比,文中未另注明者均为质量比)和TDI组成的油相中,加入100 mg/g不同配比的乳化剂,按文献[6]方法对乳化剂进行筛选。

1.2.2 界面聚合法制备鱼藤酮微囊悬浮剂 称取鱼藤酮干粉0.10 g,溶于1.0 g二甲苯、环己酮(3:2)混合溶剂中,按设定反应条件加入油溶性成囊单体TDI,用乳化机在200 r/min转速下将油相混合均匀;在250 mL的烧杯中用不同pH值的 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 缓冲液配制2.5~7.5 mg/g的PVA溶液25.0 mL,并向其中加入10 mg/g的乳化剂1210-0204C和10 mg/g的有机硅消泡剂WSE;以乳化机搅拌,在转速200 r/min下把油相加入水相中,在800~2000 r/min下乳化,显微镜下(150倍)检测待分散油珠达到预定粒径时,乳化完成;用磁力搅拌器在200~300 r/min下继续搅拌,室温下将一定量的水溶性单体乙二胺加到体系中,维持转速不变继续搅拌反应0.5 h。反应完成后调节体系pH值为6.0~6.5。直接保存上述反应制备的微囊悬浮液或用布氏漏斗抽滤,将样品干燥至恒重备用。

1.2.3 制备技术参数的确定 根据鱼藤酮的理化性质,采用以TDI-乙二胺为成囊单体的界面聚合法制备鱼藤酮微囊悬浮剂。先以成囊率为评价指标,对鱼藤酮微囊悬浮剂的性能参数有重要影响的乳化剂配比、TDI-乙二胺、囊壁、囊芯、分散剂用量及pH值5个因子进行正交优化设计,每因子设置3个水平,选用 $L_{27}(3^{13})$ 正交表进行正交优化试验,反应各因子的3个水平见表1。

Table 1 Orthogonal test factors and levels of preparation of rotenone aqueous capsule suspension (CS) aiming at encapsulation rate

Factors		Levels		
		1	2	3
Emulsifier(1210-0204C)	(A)	1 3	1 2	1 1
TDI-ethylenediamine (Proportion of mol)	(B)	1 5 1	2 0 1	2 5 1
Capsule wall-capsule nuclear	(C)	1 2	3 4	1 1
Dispersant(PVA) /mg · g ⁻¹	(D)	2 5	5 0	7 5
pH	(E)	7. 2	7. 4	7. 6

在以成囊率为指标的鱼藤酮微囊悬浮剂制备工艺基础上,进一步以成囊率和恒定释放天数为评价指标,对与囊壁厚度和囊壁致密度相关的囊壁 囊芯、乳化机转速、交联度 (本研究中可将交联度定义为交联剂戊二醛质量占囊壁材料和交联剂总质量的百分比) 3因子进行释放速率调控正交试验设计,每因子设置 3个水平,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交优化试验,以获得具有高成囊率和适宜释放速率的鱼藤酮微囊悬浮剂。反应各因子的 3个水平见表 2。

Table 2 Orthogonal test factors and levels of preparation of rotenone CS aiming at encapsulation rate and rate of release

Factors		Levels		
		1	2	3
Capsule wall-capsule nuclear	(F)	1 2	3 4	1 1
Rotate speed of machine for emulsification / $r \cdot \min^{-1}$	(G)	1 200	1 600	2 000
Crosslinkage degree (%)	(H)	0	5	10

1.3 鱼藤酮微囊悬浮剂的主要理化参数测定

1.3.1 形状观察、平均粒径与囊壁厚度测定 参照文献 [7]方法,观测微胶囊形状并测定粒径和囊壁厚度,求出平均粒径、壁厚及其标准偏差。

1.3.2 有效成分含量与成囊率测定 参照文献 [8]方法,对鱼藤酮微胶囊研磨破壁,另参考文献 [9]鱼藤酮的高效液相色谱 (HPLC)分析方法,测定鱼藤酮微囊悬浮剂有效成分含量与成囊率。

1.3.3 热、冷贮稳定性试验 按照 HG/T 2467.5—2003方法进行鱼藤酮微囊悬浮剂热贮及

低温稳定性试验。
1.3.4 紫外光解率测定 用 125 W 紫外高压汞灯照射,测定鱼藤酮乳油和微囊悬浮剂的光解稳定性。光照高度为 30 cm,分别设 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 d (10 h/d)光照处理。光照后,取乳油样品加入到 C_{18} 反相分离柱中,先用少量蒸馏水淋洗,再用甲醇洗脱,定容后过滤上 HPLC 分析;而处理后的鱼藤酮微囊悬浮剂则取少量样品经冷冻干燥后测定其含量,并计算光解率。
1.3.5 释放速率测定 取 2.93 g 2.49 mg/g 的鱼藤酮微囊悬浮剂,干燥后参照文献 [8]方法测定其释放速率。

2 结果与分析

2.1 鱼藤酮微囊悬浮剂最佳制备条件

2.1.1 乳化剂 在选用的 25组乳化剂配伍中,油相 (由鱼藤酮、二甲苯、环己酮和 TD I组成)加入乳化剂 1210-0204C 组合中的乳化性能最好,能在 3个浓度的标准硬水中呈云雾状快速分散,静置后无浮油和沉淀析出,质量比分别为 1 3、1 2、1 1的 1210-0204C 组合能满足油相不同的 TD I乙二胺 (摩尔比)、囊壁 囊芯组合的乳化要求。

2.1.2 正交试验结果与分析 以成囊率为评价指标,对乳化剂配比、TD I乙二胺、囊壁 囊芯、分散剂用量及 pH 值 5个对鱼藤酮微囊悬浮剂的性能参数有重要影响的因子进行 3水平正交试验及其方差分析结果 (见表 3)表明,具最佳成囊率的鱼藤酮微囊悬浮剂制备参数为:乳化剂 1210-0204C

Table 3 The results of orthogonal test of preparation of rotenone CS aiming at encapsulation rate

No.	Factors											Encapsulation rate (%)	
	A	B	A ×B	C	A ×C	D	A ×D	E	Error				
1	1	1	1 1	1	1 1	1	1 1	1	1	1	1	63.58	
2	1	1	1 1	2	2 2	2	2 2	2	2	2	2	64.64	
3	1	1	1 1	3	3 3	3	3 3	3	3	3	3	63.27	
4	1	2	2 2	1	1 1	2	2 2	3	3	3	3	65.71	
5	1	2	2 2	2	2 2	3	3 3	1	1	1	1	68.31	
6	1	2	2 2	3	3 3	1	1 1	2	2	2	2	69.96	
7	1	3	3 3	1	1 1	3	3 3	2	2	2	2	67.19	
8	1	3	3 3	2	2 2	1	1 1	3	3	3	3	72.87	
9	1	3	3 3	3	3 3	2	2 2	1	1	1	1	71.62	
10	2	1	2 3	1	2 3	1	2 3	1	2	3	3	67.14	
11	2	1	2 3	2	3 1	2	3 1	2	3	1	1	69.43	
12	2	1	2 3	3	3 1	3	3 1	3	1	2	2	72.42	
13	2	2	3 1	1	2 3	2	3 1	3	1	3	2	68.11	
14	2	2	3 1	2	3 1	3	3 1	2	2	3	3	72.64	
15	2	2	3 1	3	3 1	1	2 3	2	3	1	1	75.02	

Continued

No	Factors													Encapsulation rate
	A	B	A ×B		C	A ×C		D	A ×D		E	Error	(%)	
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1	71.38
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2	79.31
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	87.69
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2	65.81
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3	68.53
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1	67.04
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1	67.16
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	71.83
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3	72.34
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3	66.12
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1	70.53
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2	68.61
k1	67.46	66.87	71.24	68.06	66.91	71.39	69.54	70.73	69.68	70.74	70.80	70.04	69.34	T = 1 888.22
k2	73.68	70.12	68.69	71.53	70.90	68.94	71.12	70.17	69.83	69.68	69.40	70.44	69.76	
k3	68.66	72.81	69.87	70.22	72.00	69.48	69.15	68.91	70.30	69.39	69.60	69.33	70.70	
R	6.22	5.94	2.55	3.47	5.09	2.45	1.96	1.82	0.61	1.34	1.40	1.12	1.36	

为 1 2,成囊单体 TD I乙二胺 (摩尔比)为 2 5 1,囊壁囊芯为 1 1, PVA 在水相中的含量为 2 5 mg/g,反应 pH 值为 7. 2。其成囊率为 87. 69 %。

在以成囊率为指标的鱼藤酮微囊悬浮剂最佳制备工艺基础上,进一步以成囊率和恒定释放天数为评价指标,确定具有高成囊率和适宜释放速率的鱼藤酮微囊悬浮剂的制备工艺条件 (见表 4、表 5)为囊壁囊芯为 1 1、乳化机转速为 1 200 r/min (油相粒子平均粒径为 15~20μm)、交联度为 10%

时,所制备的鱼藤酮微囊悬浮剂成囊率最高为 95. 78%,恒定释放天数最长为 22 d。由以上结果可知,鱼藤酮微囊悬浮剂的最佳制备技术参数为:乳化剂 1210-0204C 为 1 2,成囊单体 TD I乙二胺 (摩尔比)为 2 5 1,囊壁囊芯为 1 1, PVA 在水相中的含量为 2 5 mg/g,反应 pH 值为 7. 2,乳化机转速为 1 200 r/min (油相粒子平均粒径为 15~20 μm)、交联度为 10 %。所制备的微囊悬浮剂具有高成囊率和较好控释性能。

Table 4 The results of orthogonal test of preparation of rotenone CS aiming at encapsulation rate

No.	Factors				Encapsulation rate (%)
	F	G	H	I (Error)	
1	1	1	1	1	65.43
2	1	2	2	2	70.94
3	1	3	3	3	74.85
4	2	1	2	3	78.91
5	2	2	3	1	85.39
6	2	3	1	2	71.85
7	3	1	3	2	95.78
8	3	2	1	3	86.51
9	3	3	2	1	91.27
k1	70.41	80.04	74.60	80.70	T = 720.93
k2	78.72	80.95	80.37	79.52	
k3	91.19	79.32	85.34	80.09	
R	20.78	1.62	10.74	1.17	

Table 5 The results of orthogonal test of preparation of rotenone CS aiming at the rate of release

No.	Factors				Stable releasing of days/d
	F	G	H	I (Error)	
1	1	1	1	1	7.0
2	1	2	2	2	9.0
3	1	3	3	3	10.0
4	2	1	2	3	15.0
5	2	2	3	1	16.0
6	2	3	1	2	10.0
7	3	1	3	2	22.0
8	3	2	1	3	15.0
9	3	3	2	1	17.0
k1	8.67	14.67	10.67	9.33	T = 121.0
k2	13.67	13.33	13.67	9.33	
k3	18.00	12.33	16.00	9.33	
R	9.33	2.33	5.33	0.33	

2 2 鱼藤酮微囊悬浮剂的主要性能参数

2 2 1 形状、平均粒径与囊壁厚度、含量、成囊率、热冷贮稳定性 对由正交优化试验制备的鱼藤酮微囊悬浮剂进行形状、平均粒径与囊壁厚度、含量、成囊率、热贮和冷贮稳定性测定,结果(表6)表明:所制备的鱼藤酮微囊悬浮剂形状为球形;平均粒径和囊壁厚度分别为 $28.02\ \mu\text{m} \pm 0.37\ \mu\text{m}$ 和 $2.77\ \mu\text{m} \pm 0.04\ \mu\text{m}$;成囊率高达 $95.78\% \pm 0.86\%$;鱼藤酮含量为 $2.49 \pm 0.03\ \text{mg/g}$;热、冷贮稳定性合格。

Table 6 Determination of characteristic parameter of rotenone CS	
Items	Measured value
Shape	Sphericity
Average diameter of granule/ μm	28.02 ± 0.37
Average thickness of microcapsule wall/ μm	2.77 ± 0.04
Content of rotenone / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2.49 ± 0.03
Encapsulation rate (%)	95.78 ± 0.86
Stability of heating storage (Decomposition rate) (%)	4.85 (Eligible)
Stability of low temperature storage (Decomposition rate) (%)	2.98 (Eligible)

2 2 2 鱼藤酮微囊悬浮剂紫外光解稳定性 图1表明,本研究制备的鱼藤酮微囊悬浮剂具有很好的紫外光解稳定性。光照处理 1~12 d内,鱼藤酮微囊悬浮剂和乳油的光解率差异极显著。经 1 d紫外光照处理,鱼藤酮微囊悬浮剂降解率仅为 6.51%,而乳油为 31.04%;光照 6 d后,微囊悬浮剂的降解率为 35.74%,而乳油完全降解;鱼藤酮微囊悬浮剂光照 12 d后,降解率为 80.63%。以上结果表明,由最佳工艺条件制备的鱼藤酮微囊悬浮剂的光解稳定性得到显著提高。

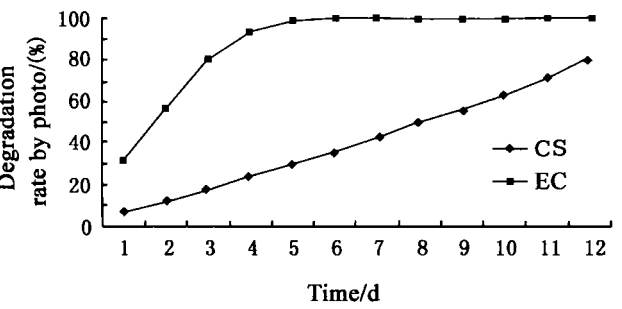


Fig 1 Determination of degradation of CS and EC of rotenone by photo

2 2 3 释放速率 按释放速率测定方法测得 $2.93\ \text{g} \cdot 2.49\ \text{mg/g}$ 的鱼藤酮微囊悬浮剂的日恒定释放量为 $306.67\ \mu\text{g}$,恒速释放天数为 22 d(见图2)。所制备的鱼藤酮微囊悬浮剂在处理 4~24 d时间段内,释放速率恒定,属于零级释放;处理 24 d后,由于微胶囊内鱼藤酮处于不饱和状态,故其释放速率呈快速下降趋势。结果表明,以正交优化试验制备的鱼藤酮微囊悬浮剂具有较长恒定释放天数,对鱼藤酮起到了很好的屏障和控制释放作用。本研究从剂型加工的角度较好地解决了鱼藤酮在应用中存在的易光解的问题,并具有较佳的控释功能。

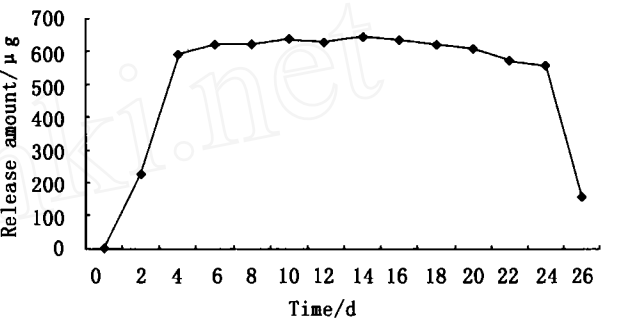


Fig 2 Determination of rotenone from rotenone microcapsule

3 结论与讨论

农药微胶囊剂是技术含量较高、较具开发前景的新剂型。因其具有许多其他剂型难以比拟的优点,因而成为近年来的研究热点^[10]。目前应用于农药微胶囊剂生产的方法主要是界面聚合法^[3, 11~13],其不需要复杂的设备装置,微胶囊粒径和壁厚等参数可通过调节搅拌速率、囊壁材料用量加以控制,易于产业化。先前研究的主要方向是对有机磷和拟除虫菊酯类化学农药的微胶囊化^[12, 14~16],但是化学农药微胶囊化后,在延长持效期的同时,也带来了更加严重的残留毒性的弊端,这也是当前农药微胶囊剂未能工业化生产的一个重要原因。

笔者采用以TDI-乙二胺为成囊单体的界面聚合法制备鱼藤酮微囊悬浮剂,结果表明该方法具有反应快速、制备工艺简单、在常温下就能迅速完成聚合反应的优点。在农药微胶囊剂制备工艺中,比较系统地采用正交设计对对鱼藤酮微囊悬

浮剂的性能参数有重要影响的因子进行优化,获得了具有高成囊率和良好控释性能的鱼藤酮微囊悬浮剂的制备技术参数。所制备的鱼藤酮微囊悬浮剂具有较好的外观、成囊率高、热贮和冷贮稳定性合格、紫外光解稳定性较乳油显著增强以及较佳的控制释放性能,此外,其有效成分含量与微囊悬浮剂的总质量相关并在生产前就可预定。鱼藤酮是一种高效、广谱的杀虫剂,作用方式较多,它对菜粉蝶 *Pieris rapae* 幼虫等害虫有强烈的触杀作用和胃毒作用,对日本甲虫 *Popillia japonica* 有拒食作用,对某些鳞翅目害虫有生长发育抑制作用。通过对鱼藤酮微胶囊化而为囊芯提供了屏障和控制释放作用,很好地解决了其易光解的缺陷,提高了在环境中的稳定性,并大大延长其持效期,从而实现提高药效、减少施药次数、降低有效成分消耗量的愿望、对难以人工合成的植物源农药的使用起到节流作用以及利于资源的可持续开发利用,更重要的是由于鱼藤酮为高效、安全的天然产物,因而鱼藤酮微胶囊剂既具有优异的持效作用又不会带来残留毒性高的问题。此外,针对所制备的鱼藤酮微囊悬浮剂需在 4 d 后才达到最大释放,在田间应用该剂型时,通过与害虫发生的预测预报相合,可适当提前施药或与拟除虫菊酯类药剂复配来解决其药效较慢的问题。

随着囊壁材料、助剂以及微胶囊化技术的不断改进,以及人们对安全、环保和可持续发展意识的不断增强,寻求廉价和无毒副作用的成囊材料,开发出制剂化费用较低、具有控释作用的绿色农药微胶囊新剂型,尤其是天然源农药微胶囊化有着极其诱人的前景。

参考文献:

- [1] ZHAO Shan-huan(赵善欢), HUANG Zhang-xin(黄彰欣). 安全高效的鱼藤杀虫剂[J]. *Plant Protection* (植物保护), 1988, 14(1): 44-45.
- [2] MO Mei-hua(莫美华), HUANG Zhang-xin(黄彰欣). 鱼藤酮及其混剂对蔬菜害虫的毒效研究[J]. *South China Agric Univ* (华南农业大学学报), 1994, (154): 58-62.
- [3] LIANG Zhi-qi(梁治齐). *Microcapsule Technology and Application* (微胶囊技术及其应用) [M]. Beijing (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1999. 112-118.

- [4] Sun A M, Vacek I, Tai I. Microencapsulation of living cells and tissues [A]. *Microencapsulation and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy* [M]. Florida: CRC Press, 1992. 315-322.
- [5] XIONG Zhong-hua(熊忠华), ZENG Xin-nian(曾鑫年), ZENG Yuan(曾媛). Study progress on microcapsule (微胶囊剂研究进展) [A]. *Proceeding of Entomology Academic Conferences in South of China* (华南地区昆虫学术讨论会论文集) [C]. Hunan (湖南): 2002. 143-150.
- [6] LIU Bu-lin(刘步林). *Produce Technology of Pesticide* (农药剂型加工技术) [M]. Beijing (北京): Chemistry and Industry Press (化学工业出版社), 1985. 560-576.
- [7] JIANG Ding-xin(江定心). Research of a Water-based Mixture with Azadirachtin (印楝素水性制剂的研究) [D]. Guangzhou (广州): South China Agricultural University (华南农业大学), 2003.
- [8] TANG Jin-gen(唐进根), ZHU Zheng-chang(朱正昌), CHEN Xiao-feng(陈晓峰), et al. 混合型农药缓释微胶囊剂的研究[J]. *J Nanjing Forestry Univ* (南京林业大学学报), 1994, 18(4): 33-38.
- [9] ZHANG Shan-xue(张善学). Studies on the Extraction, Isolation and Bioactivity of Elliptone against Some Pest Insects (毛鱼藤酮的提取分离及其生物活性研究) [D]. Guangzhou (广州): South China Agricultural University (华南农业大学), 2002.
- [10] YUAN Qing-mei(袁青梅), YANG Hong-wei(杨红卫), YANG Kai(杨恺), et al. 微胶囊农药新剂型[J]. *J Yunnan Univ* (云南大学学报), 2002, 24(1A): 95-97.
- [11] GAO De-lin(高德霖). 微胶囊技术在农药剂型中的应用[J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2000, 20(2): 10-14.
- [12] YUAN Ang(袁昂), HUANG Ci-pei(黄次沛). 微胶囊农药概述[J]. *Pesticide* (农药), 2000, 39(6): 1-4.
- [13] FU Ying(付颖), YE Fei(叶非), WANG Chang-bo(王常波). 微胶囊农药发展概述[J]. *Pesticide Science and Administration* (农药科学与管理), 2001, 22(4): 39-41.
- [14] ZHU Zheng-chang(朱正昌), TANG Jin-gen(唐进根), XIA Min-zhou(夏民洲), et al. 混合型农药微胶囊剂生产工艺设计及药效试验[J]. *J Southwest Forestry College* (西南林学院学报), 1995, 15(1): 45-52.
- [15] YAN Jin-ao(严金敖), ZHANG Can-feng(张灿峰), LIU Guo-fu(柳国富), et al. 触破式微胶囊加工工艺及初步研究[J]. *J Nanjing Forestry Univ* (南京林业大学学报), 1999, 23(1): 65-68.
- [16] ZHANG Can-feng(张灿峰), WU Yun(吴芸), JU Yun-wei(巨云为), et al. 触破式微胶囊剂防治城市害虫展望[J]. *Urban Environment & Urban Ecology* (城市环境与城市生态), 2003, 16(4): 89-91.

(Ed J N S H)