

进展评述

环境响应性微胶囊及其在农业领域中应用的研究进展

谷世豪 徐仁乐 陈劲宇 李 健*

(西北农林科技大学林学院 杨凌 712100)

摘要 在传统农业中,如何高效率地使用农药,提高其利用率,一直是一大难题。环境响应性微胶囊是一类在外界环境的刺激下,可以相适应地改变其表面结构的物质。这一类微胶囊具有智能、可控、精准、高效等特点。目前,这一项技术已经被广泛地应用于农业生产中。本文主要综述了环境中 pH、温度、光以及磁场四大因素对响应性微胶囊的影响,并且简要介绍了该类微胶囊的制备技术、形成机理、主要材料以及在农业领域的应用。

关键词 环境响应 微胶囊 农业应用

Research Progress of Environmental Responsive Microcapsules and Their Applications in Agriculture

Gu Shihao, Xu Renle, Chen Jinyu, Li Jian*

(College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract In traditional agriculture, how to use pesticide efficiently and improve its utilization ratio has always been a big problem. Environmental responsive microcapsules are a kind of material which can change their surface structure adaptively under the stimulation of external environment. These microcapsules are intelligent, controllable, accurate and efficient. At present, this technology has been widely used in agricultural production. In this paper, the effects of environmental pH, temperature, light and magnetic field on environmental responsive microcapsules are reviewed, and the preparation technology, formation mechanism, main materials and application in agriculture of the microcapsules are briefly introduced.

Keywords Environmental responsive, Microcapsules, Agricultural application

微胶囊是直径在纳米至微米尺度范围的球型粒子,该技术起源于 20 世纪 50 年代。近些年,科学家利用其小尺寸、高比表面积和强选择性等特点,向外延伸扩展了多方面的应用。除传统的医药、农业、食品、包装、石油化工等方面,还包括微反应器^[1,2]、催化剂^[3~5]、智能响应材料^[6~8]和功能性涂层^[4~9]等新领域。但是,微胶囊在应用过程中仍存在问题,如制备方式复杂、载药量低、生物相容性不理想、机械强度差^[10]、粒径分布不均匀^[11]等。

针对微胶囊存在的上述问题,人们做出了许多努力,例如开发生物相容性材料(海藻酸盐、壳

聚糖等),设计智能响应微胶囊,建模探究微胶囊涂层的最佳机械性能等来克服上述缺点。其中,环境响应性微胶囊是研究较多的一种。环境响应性微胶囊是一类受到外部环境(如声、光、热、电、pH、磁场、酶等)变化的刺激而引起微胶囊表面结构改变,进而可以控制其内部包埋药物缓释效果的物质。得益于其精确定向性、可调控性、多功能性以及缓释能力,它可广泛应用于靶向治疗^[12~14]、储能相变材料^[15]、智能传感器^[16]、污染治理^[17~19]以及功能化涂层^[20,21]等方面。在农业领域,使用微胶囊包覆农用活性物质(如农药、肥料^[22,23]、植物生长调节剂^[24]、土壤改良剂等),可

* 联系人,李健 男,博士,教授,主要从事天然产物化学研究。E-mail: ericlee99@nwsuaf.edu.cn

国家自然科学基金项目(31870555)资助

2022-07-28 收稿,2022-09-08 接受

以大大改善之前人们因农药滥用而造成的浪费、土壤污染等问题,从而将更加精准、高效并及时地处理农业生产中的病虫害等问题,达到绿色环保的效果。

本文简要概括了环境响应性微胶囊及其在农业领域的研究进展,包括其制备技术、分类、制备原料、响应机制以及载药微胶囊在农业领域的应用情况;最后对微胶囊技术应用在农业领域的发展前景进行了展望。

1 微胶囊制备技术

自 20 世纪微胶囊技术问世以来,根据其制备的原理、技术手段、所使用的设备方法等可将其细分为几百种。在这其中,制备方法可粗略分为物理法、化学法、物理化学法以及生物法,以前三种较为常见。物理方法主要包括喷雾干燥法、超临界流体法、冷冻干燥法、旋转分离法和静电结合法等;化学方法中有原位聚合法、界面聚合法以及悬浮聚合法等;物理化学法主要包括溶剂挥发法、相分离法和囊芯交换法等。以下介绍几种较为常用的微胶囊制备技术。

1.1 物理法

1.1.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法适用于热敏性物料干燥,以保护它们不被降解氧化。它作为一种快速高效的干燥工艺^[25],条件参数易于控制,适用于工业上的逐级放大操作,可以通过迅速脱除溶剂及杂质来保持产物质量^[26]。该过程中影响最终产品的重要因素是出入口温度、载体介质和进料处的流量流速等^[27,28],通常应用于高价值的医药和食品行业中^[29,30]。Vinner 等^[31]使用喷雾干燥法,采用市售的 pH 响应性聚合物 Eudragit S100 以及海藻糖包封囊芯噬菌体。干燥后的粉末呈球形,粒径在 1~10 μm ,具有良好的机械性能和流动性。

1.1.2 超临界流体法

超临界流体是温度和压力超过临界值的流体^[32]。它们的粘度和扩散系数接近气体,密度接近液体。由于大多数制备微胶囊的技术中或多或少使用有毒的有机溶剂,故该技术日益受到人们的重视。它与喷雾干燥都适用于热敏性物料,但超临界流体代替了喷雾干燥中的水。有研究发现,超临界流体法制备的微胶囊比喷雾干燥法的稳定性更好^[33]。微胶囊的制备过程主要包括超临界气体快速膨胀工艺(RESS)、超临界溶液快速

膨胀工艺(PGSS)、超临界流体抗溶剂工艺(SAS)和超临界流体增强溶液扩散工艺(SEDs)^[34]。Chen 等^[35]使用改进的 SEDs 工艺,成功制备了 Fe_3O_4 -PLLA-PEG-PLLA 微球,并通过共沉淀工艺和微囊化工艺将甲氨蝶呤(MTX)负载到复合微球中。结果表明,生产的磁性微胶囊具有极低的有机溶剂残留量,且其粒径更小、载药量和包封率更高。

1.2 化学法

使用化学法制备微胶囊,主要是通过单体发生聚合反应,并将芯材包裹。根据反应机理和体系组成,其中较为常见的制备方法包括界面聚合、原位聚合以及悬浮聚合等。

1.2.1 原位聚合法

原位聚合的反应单体通过乳化剂等物质溶解于连续相,芯材物质为分散相,之后单体发生聚合反应,最终在芯材表面沉积。其主要分为乳化步骤和微胶囊制备步骤,影响因素包括两相的体积比、粘度、密度、pH 以及表面活性剂类型和用量等^[36,37]。但此种方法需要合成预聚物,并且反应对温度和 pH 高度敏感^[38]。Wang 等^[39]通过原位聚合,以在四氯乙烯(TCE)中均匀分散的含有酞菁蓝 BGS(β -CuPc)细颗粒为两相芯材,制备脲醛微胶囊。实验表明,十八胺(ODA)修饰的 β -CuPc 颗粒的分散程度要更好,且微胶囊具备直流电响应特性。

1.2.2 界面聚合法

界面聚合中,化学反应通常发生在液-液或液-气界面。它可分为界面缩聚、界面加聚、界面氧化聚合、界面配位和界面超分子聚合等^[40],但以界面缩聚和界面加聚较为常见。其中,典型的反应如聚氨酯的界面缩聚。在聚合过程中,溶剂、单体、反应温度、表面活性剂等均对最终产品性能有一定影响。另外,这种方法所应用的单体具有高反应性和毒性^[41],且目前对于界面处产物结构的控制仍有一定的困难^[40]。Jiang 等^[42]采用乳化-液滴界面聚合法,以 Fe_3O_4 为芯材,成功制备了双壳相变微胶囊(PS-MPCM)。其具有优异的光热转换效率(93.9%)、快速的磁响应性、优异的光热转换效率以及高化学稳定性。

1.2.3 悬浮聚合法

悬浮聚合法是一种灵活简便的制备微球和微胶囊的方法。在此过程中,成核和聚合过程都发生在分散的液滴中。此外,致孔剂、药物或其他活

性成分也都溶解在液滴相中。然而,微胶囊一般是通过机械搅拌法制备的,其粒径分布通常较宽。因此,在实际操作中,最重要的问题是控制粒度分布(PSD)、搅拌速率、反应温度和核壳质量比^[43]。Gao 等^[44]使用逆 Pickering 乳液的悬浮聚合,以二氧化硅和聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)制备热敏性微胶囊。实验表明,PNIPAM/SiO₂ 的中空微胶囊和具有 SiO₂ 壳和 PNIPAM 凝胶核的核壳微胶囊可以通过调节温度来控制转换。

但是,通过传统方法形成的乳状液不稳定,制备的微胶囊的尺寸通常不均匀,易受添加物质及外部环境影响^[45],有时会对最终微胶囊的物理化学性质造成一定的影响。针对于此,近些年又在之前的基础上发展了一些新型工艺,例如无皂液聚合^[46]、Pickering 乳液聚合^[47,48]、微乳液聚合^[49]、种子聚合^[50]、沉淀聚合、分散聚合等。

1.3 物理化学法

1.3.1 溶剂挥发法

溶剂挥发法所需要的条件较为简单,是最常用的方法之一。根据制备过程中乳液所形成的体系不同,可以分为单乳化(如 O/W 型和 O/O 型)和复乳化(如 W/O/W 型和 O/W/O 型)。制备核壳微胶囊的溶剂蒸发/萃取方法基于扩散系数理论^[51]。有研究表明,通过复乳化法制备 PLGA(聚乳酸-羟基乙酸共聚物)微球过程中,溶剂二氯甲烷的含量可以影响溶剂蒸发过程中的水扩散系数,并对微球形貌产生影响^[52]。

O/W 型单乳化法适用于封装疏水性药物,而 W/O/W 型复乳化方法则适用于封装亲水性药物。Jia 等^[53]采用溶剂蒸发和乳液聚合相结合的方法制备以聚苯乙烯为壳层、聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-苯乙烯)(PDS)为内层的 pH 响应性微胶囊,并包埋囊芯布洛芬(ibu),其粒径约 500nm。pH 为 3.4 和 5.3 时的累积药物释放量分别是 pH 为 7.5 时的 4 倍和 7 倍,这表明微胶囊具有出色的 pH 响应特性。

1.3.2 相分离法

相分离是一种自发的热力学现象^[54]。通常在乳液中,液滴可以因为重力或其他的原因自发沉降。但由于液滴尺寸非常小,液-液相界面相对稳定,沉降所需的时间会很长。因此,人们会通过使用外力(例如机械、热^[55]、静电^[56]和化学物质^[57])来诱导这一过程的进行。相分离法又称凝

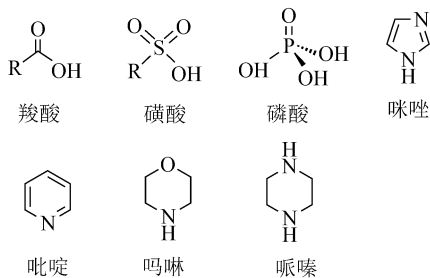
聚法,分为水相分离法和油相分离法,主要包括乳化、混合、冷却、干燥等过程。Zhang 等^[58]利用相分离技术,使用四乙氧基硅烷(TEOS)制备一种中空二氧化硅的壳结构,之后将磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒嵌入到聚合物壳中,制备了磁性微胶囊。这些磁性微胶囊可以在控制释放系统、能量储存转化以及催化中应用。

2 单环境响应性微胶囊

2.1 pH 响应性微胶囊

2.1.1 原理、技术与材料

pH 响应性微胶囊可以被认为是一类具有离子官能团的聚电解质,其响应性主要通过两种途径来实现。其一是聚合物中所含有的基团易于电离(或结合)质子,导致微胶囊溶胀,释放出内部药物。这类基团可分为两类,分别为弱酸性(羧酸、磺酸和磷酸等)和碱性(胺、咪唑、吡啶、吗啉、哌嗪等)^[59,60](如图式 1)。Du 等^[61]使用流动聚焦微通道法来制备单分散薄荷油/壳聚糖微胶囊。基于壳聚糖与戊二醛之间的席夫碱反应,其可以形成具有足够机械强度和 pH 响应能力的外壳。通过研究发现,此种微胶囊在酸性条件(pH 1.5~5.5)下,环境 pH 越高,微胶囊壳的酸触发收缩速度越快。



图式 1 pH 响应性微胶囊中常见的敏感性基团

Scheme 1 Common sensitive groups in pH-responsive microcapsules

另一种制备 pH 响应性微胶囊的途径在于构成其聚合物的结构中含有对 pH 不稳定的化学键(如缩醛、酯键、胺键等)^[62]。在环境 pH 变化的过程中,共价键断裂,从而使内部药物释放。基于 pH 变化的可逆释放归因于静电相互作用和疏水相互作用^[63,64]。两种技术相比较,通过静电作用使微胶囊溶胀更为常见,但制备出的产品机械性能不及通过共价交联的产品^[65],而且最终产品性质受溶液中的 pH、离子强度等影响^[66]。Matsuda

等^[67]合成了由酯链组成壳壁的 pH 响应性微球。在碱性和酸性条件下,酯链可以水解,故芯材在此类环境中会缓慢释放。

2.1.2 农业应用

在农业领域,由于 pH 响应性微胶囊具备化学修饰简单、选择性高、操控性好等特点,因此被广泛应用于杀虫、除草、土壤改良等方面。它可以根据土壤微环境以及植株的 pH 的微小变化来调节内部芯材的释放速率。

在杀虫方面,Zhang 等^[68]使用喷雾干燥技术制备一种 pH 敏感的控释微球,囊芯物质为新烟碱类农药二硝基呋喃(DIN)。其在酸性介质中的释放速度比在碱性和中性介质中慢,这是因为质子降低了酸性溶液中羧基的解离程度,导致凝胶收缩以及微球表面孔的闭合^[69]。此外,微胶囊对温室粉虱有良好的防治效果,比相同的市售农药控制效率高出 15% 以上。Chen 等^[70]利用大豆蛋白(ISP)和羧甲基壳聚糖(CMCS)的静电自组装制备微胶囊来包裹阿维菌素(AVM),得到 ISP/CMCS@AVM 缓释微球。AVM 的释放具有 pH 响应性,这主要与 ISP 和 CMCS 的等电点以及它们之间的静电相互作用有关。ISP/CMCS@AVM 微胶囊对小菜蛾有良好控制效果,其毒性与 AVM 并无明显统计学差异。Song 等^[71]制备了一种羧甲基壳聚糖改性碳纳米颗粒(CMC@CNP),其囊芯物质为甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(EB)。EB@CMC@CNP 颗粒大小为 12nm,药物的负载率约为 55.56%。在酸性条件下,EB 的释放速率和累计释放量均高于中性条件下。与游离 EB 相比,此种缓释微胶囊对黏虫的防治效果更好,其死亡率可以在喷洒 336h 内保持在较高水平。

在杀菌方面,Xiao 等^[72]以醋酸钙、碳酸铵、碳酸钙、单宁酸(TA)、二水氯化铜为原料,通过共沉淀法制备了一种 pH 响应性控释微粒(PC@TA/Cu),并包覆囊芯物质咪鲜胺(Pro)。微粒在酸性环境下的释放率要明显高于中性环境。这主要由于在低 pH 下,TA 中的羟基会质子化,金属-酚络合物逐渐分解。PC@TA/Cu 微粒与 Pro 的水乳剂相比,其在 168h 后对核盘菌引起的菌核病控制效果更好,达到 56.8%,并且对斑马鱼的急性毒性也更低。

在土壤改良方面,Ren 等^[73]通过界面聚合方法结合改性生物碳和聚脲微胶囊(MC)封装异硫氰酸烯丙酯(AITC)制备控释剂(AITC@BC-

MC),微胶囊封装率为 84.7%。与单层 MC 壳相比,AITC@BC-MC 的释放速率更慢。在不同 pH 下处理 72h 后,微胶囊比 MC 的释放率低 10% 以上。不同 pH 对 AITC@BC-MC 的释放有很大影响,弱酸性条件下的累积释放量高于中性与碱性条件,这可能与 AITC 与改性 BC 之间的氢键有关。该微胶囊对土壤病原菌(镰刀菌属、疫霉属)以及杂草(马唐、苘麻)具有良好的防治效果。其中,镰刀菌属和疫霉属的平均死亡率分别为 32.9%~86.6%和 42.9%~73.6%;苘麻的死亡率均超过 90%。此外,对黄瓜种子测试表明,其对作物种子安全。

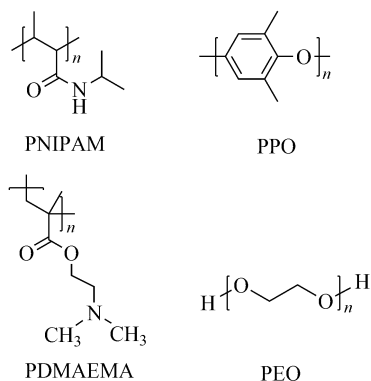
综上,pH 响应性微胶囊是一类极为常见的环境响应性微胶囊,通常其壳壁中有对酸或碱敏感的基团。壳聚糖、羧甲基纤维素、壳聚糖等对环境友好的 pH 响应生物大分子使用广泛。目前,其主要可以分为 pH 响应性聚合物微球、pH 响应性水凝胶、pH 响应性介孔材料等^[74]。除农业外,其主要在生物医药领域应用广泛,但有时存在机械强度不够好,渗透性较低等不足^[75]。将来,不仅要关注其病虫害防治性能,还要强调其定向性及生物相容性等。

2.2 温度响应性微胶囊

2.2.1 原理、技术与材料

温度响应性微胶囊可以随着外界温度的变化而发生结构变化,从而对外界刺激做出反应。并且,这是一种能量驱动的现象,与系统的自由能、焓或熵有一定的关系^[76]。这类微胶囊所具有的代表性特征是存在最低临界溶解温度(LCST)或最高临界溶解温度(UCST)。它可以同时运送亲水和亲脂类药物,并减少毒副作用。但是,其可能导致系统的机械强度降低、生物相容性不好等结果^[77]。

目前,用来制造温度响应性微胶囊的聚合物主要有潜热材料(如相变材料)和显热材料。其中,显热材料有 PNIPAM、聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲基乙酯(PDMAEMA)、聚 2,6-二甲基-1,4-苯醚(PPO)和聚环氧乙烷(PEO)等(如图式 2)。在这些物质中,研究最多的为 PNIPAM。对于 PNIPAM,在外界温度低于 LCST 时,由于分子中的酰胺基团与水分子通过氢键相互作用,使聚合物呈现为水溶性^[78]。温度在 LCST 以上时,分子间的氢键被削弱,异丙基和亲水主链之间的疏水相互作用占主导地位,导致 PNIPAM 聚合物链坍塌^[79]。



图式 2 可用于制造温敏性微胶囊的常见聚合物

Scheme 2 Common polymers that can be used to make temperature-sensitive microcapsules

温敏性微胶囊在外界温度变化时,会导致其组成囊壁的聚合物发生相变,进而引起外壁破裂等现象,使芯材流出。Yue 等^[80]以分级相变机制设计了一种 PNIPAM 水凝胶微球,其平均粒径约为 400nm。微球由 PNIPAM 和亲水的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-*g*-丙烯酸(PNA)基质组成,它们具有不同的体积相变温度。在加热和冷却过程中,复合微球要比 PNA 基质微球的响应速度更快。另一类温敏性微胶囊的释放是由于温度升高导致囊壁物质的解组装^[81]。两种方法中,前一种方法比较常见,主要利用了相变材料(如石蜡和脂肪酸)的特性。它们作为原料,热稳定性较为突出,且没有腐蚀性,但导热系数小^[82]。而后一种则在自组装技术中应用,与离子对断裂、聚电解质重新排列等因素有关^[81]。其制备的微胶囊在加热时壳体密度近似不变,粒径缩小,渗透性降低^[83],但有时高温下体积会膨胀^[84]。

2.2.2 农业应用

在农业生产中,相对较高的温度适于农作物生长,但杂草以及害虫也会繁殖,对其造成威胁。因此,温敏性微胶囊有广泛的应用,它可以提高药物的热稳定性和储存稳定性,并针对特定的温度区间高效灭杀病菌。其主要在杀虫剂、植物生长调节剂以及除草剂等方面发挥效果。

在杀虫方面,Yang 等^[85]制备了一种囊芯物质为噻嗪酮(Bup)的热敏性介孔二氧化硅纳米颗粒[Bup@MSNs@P(NIPAM-MAA)]。控释微胶囊粒径约为 260nm。体外释放实验表明,施药 480h 后,该微胶囊对褐飞虱的防治效果明显优于对照组。随温度升高,微胶囊中被包埋噻嗪酮的释放增加,有利于提高对褐飞虱的控制效果。急

性毒性实验表明,其对水稻幼苗安全,对斑马鱼毒性低。Xiao 等^[86]制备了一种以毒死蜱(CPF)为囊芯的温度响应微胶囊(CPF@CM),微胶囊由作为壳壁材料的纳米纤维素(NFC)和作为交联剂的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)组成。体外释放实验表明,微胶囊的控释特性与温度呈正相关,这与正十六烷核的相变有关。当用 CPF@CM 处理时,小菜蛾死亡率随温度升高而增加,35℃时达到 50%以上。并且,对斑马鱼的生物安全评价表明,CPF@CM 微胶囊可以降低 CPF 的毒性,减少对水生环境的威胁。Wang 等^[87]使用 PNIPAM 改性氧化石墨烯制备缓释微球,并通过物理吸附将囊芯物质氯氰菊酯农药(LC)负载在纳米载体中,形成 LC@PNIPAM-GO 微胶囊。农药负载率约为 15.4%。与游离 LC 相比,LC@PNIPAM-GO 微胶囊表现出优异的缓释性能,168h 后,累计释放量保持在 30%左右,可长期控释。在 30~40℃的范围内,包埋在其中农药的释放速率随温度的上升而增加,这主要由于在此期间纳米复合载体经历了相变过程,表现出从亲水到疏水的结构变化。对玉米幼苗的实验表明,此种微胶囊具有优异的生物安全性。Yao 等^[88]以介孔二氧化硅纳米粒子(MSNs)为核、石蜡(PW)为外层,并用十八烷基三甲氧基硅烷(C₁₈TMS)进行功能化,包埋囊芯物质吡虫啉(IMI),构建温度响应载体。由于石蜡状态的改变,颗粒在 40℃时 48h 内的累计释放量达到 40.81%,远高于 25℃的释放率(低于 10%)。并且,其在高温时对目标生物蚜虫的半数致死浓度(LC₅₀)更接近游离 IMI 组,这进一步说明它适宜在一些高温环境下使用。

在植物生长调节方面,Feng 等^[22]制备了一种温敏性微胶囊(TDZ@PDA-g-PMEOMA),其中聚多巴胺(PDA)和聚 2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(PMEOMA)为壁材,包埋芯材噻地唑(TDZ)。微胶囊的负载率为 45.9%。对棉花进行的落叶实验中,药物的释放率随温度的升高而降低,178h 后达到 75.76%(20℃)和 64.75%(32℃),主要由于高温下,聚合物壳在 PDA 表面上迅速塌陷,导致 TDZ 的缓慢释放。

在除草方面,Wang 等^[89]以 NIPAM 和丙烯酸丁酯(BA)的共聚物为微胶囊壁材,包埋囊芯吡啶醚菌酯,得到具有温度响应性的缓释微胶囊,其包封率为 78.30%,载药量为 15.66%。在 35℃时,微胶囊 240h 的累计释放率(接近 80%)远高于

25℃ (35.87%), 这与壁材 P (NIPAM-co-BA) 的 LCST 有关, 该特性可拓展吡啶酯菌酯在水稻上的应用。此外, 微胶囊对斑马鱼的毒性等级为中毒, 大大降低了原药的毒性, 这显著提高了对水生生物的安全性。

综上, 随着温度的升高, 大多数昆虫、杂草、细菌和真菌变得更加活跃^[90]。因此, 需要针对某些温度设计特定的温敏性控释系统。除可以应用于农业领域外, 它还可以用于相变材料、储能材料^[91]、温敏变色材料^[92]等。但是, 目前制备温敏性微胶囊的材质还是主要集中在 PNIPAM 等少数物质上, 且关于其制备材料、响应机理等尚不十分深入。将来需要对其响应速度及制备材料等进行拓展探究。

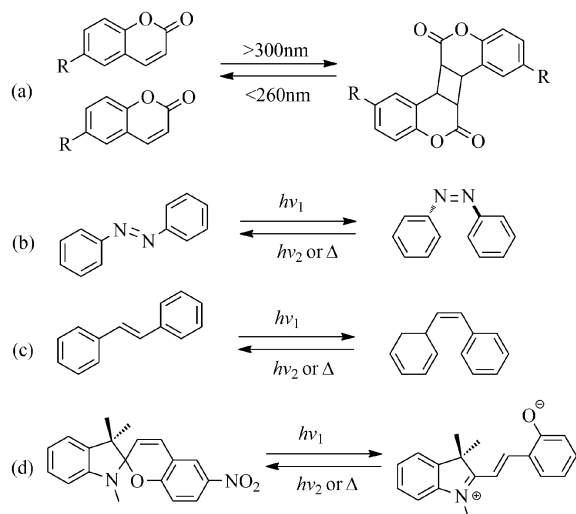
2.3 光响应性微胶囊

2.3.1 原理、技术与材料

微胶囊的光敏感性主要通过在外壳中引入一些含有光响应基团的物质。其过程可以分为两种: 通过光照, 触发囊壁中聚合物的降解或诱导其极性变化, 从而导致负载分子释放^[93]。聚合物发生的化学变化如图式 3 所示。一般来说, 光降解过程主要需含有香豆素类物质, 它会发生光致二聚化和环化加成反应^[94]。其制备的微胶囊多分散性较好^[95], 但回收效率随着光二聚化/光裂解循环而降低^[96]。而极性变化则需含偶氮苯类(可逆的顺反异构化^[97])、螺吡喃类(开环反应异构化^[98])和二苯乙烯类(构型转换^[99])。此种方法中, 部分微胶囊会收缩, 且可调节其渗透性; 然而, 一些逐层自组装微胶囊对光辐射的反应缓慢^[100]。

光敏性微胶囊从光触发的角度可分为紫外光、近红外、远红外、可见光等。其中, 对于农业以及生物医学等领域, 近红外 (NIR) 响应性微胶囊往往是第一选择, 因为它具有高透射率和低散射效应^[101]。

Wang 等^[102]采用沉淀聚合的方法制备 PNIPAM/Azo@SiO₂ 微胶囊, 用来包裹芯材罗丹明 B (RhB)。该纳米颗粒的多分散性指数为 1.01。在紫外线照射下, 随着反式偶氮苯转化为顺式结构, RhB 的总释放率在 5.3h 内稳定在 44.1%。在紫外和可见光的交替照射下, 到 10h 时, RhB 的累计释放率达到 73.5%。Pirone 等^[103]利用缩聚制备了囊芯为芳香油的光敏微胶囊, 探究其释放速率与结构变化之间的关系。结果表



图式 3 (a) 香豆素类光致二聚化; (b) 偶氮苯光致异构化; (c) 二苯乙烯光致异构化; (d) 螺吡喃光致成键和断裂

Scheme 3 (a): photodimerization of coumarins;

(b): photoisomerization of azobenzene; (c): photoisomerization of stilbene; (d): photosynthesis of spiropyrans bonds and breaks

明, 偶氮苯部分的光异构化诱导了微胶囊的形态变化。封装芳香油的释放机制不仅取决于胶囊壳中的光敏部分(偶氮苯), 还取决于交联剂的结构和功能。

2.3.2 农业应用

在农业领域, 光响应性微胶囊由于其自身光化学反应特性, 且具有精确操控、响应迅速、性能优异^[104]等特点, 广泛应用于杀虫、除草等方面。

在杀虫方面, Wu 等^[105]利用 PDA 改性碳化钛(PDA@Ti₃C₂Tx), 来包裹囊芯物质 EB, 最终制备的微胶囊(EB@PDA@Ti₃C₂Tx)农药装载率达到 45.37%。由于载体优异的光热转化能力, 微胶囊在近红外照射 240h 期间, EB 的累计释放率达到 31.02%。使用 1mg/L 缓释剂处理玉米螟 48h 后, 其死亡率高达 85%以上, 且喷洒 336h 后, 其抗虫活性保持在 60%以上。对玉米的实验表明, 该纳米缓释剂对其生长发芽及生物量的影响可忽略。Mei 等^[106]以酵母生物炭(YB)、碳酸氢铵、乙基纤维素(EC)、海藻酸钙(CA)为原料, 设计了一种新型农药缓释剂(YINCP@EC), 其囊芯为新烟碱类杀虫剂吡虫啉(IMI)。研究人员通过在黑暗和光照条件切换来探究缓释剂的光响应行为, 结果发现, 光照条件下, 微胶囊中 IMI 的释放速率(11.16%/h)远大于在黑暗条件下(4.11%/h)。这是因为, YINCP@EC 结构中的酵母生物炭可以有

效地将光能转化为热能,促进农药的释放。Liu 等^[107]以 2-硝基苯甲醛(2-NBA)改性的壳聚糖(CS)、凹凸棒土(ATP)为原料,包埋囊芯 CPF,制备一种紫外响应控释系统(ATP/CS/2-NBA/CPF/GA)。使用紫外光照射 24h 后,CPF 的累计释放率达到 78%,远高于日光下(22%)和暗处(20%)的结果。对玉米螟的活性测试表明,ATP/CS/2-NBA/CPF/GA 比 CPF 有更好的控释效果,达到 LC_{50} 的时间更长,且紫外线刺激下释放量更高。另外,该农药载体有较好的生物相容性。

在除草方面,Feng 等^[108]将疏水性香豆素基团(DEACMS)引入亲水性羧甲基壳聚糖(CMCS)主链,制备光响应控释系统(CMCS-DEACMS),并负载囊芯农药 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)。其包封率和载药量分别为 7.25% 和 8.7%。阳光照射下,由于香豆素基团的光裂解使 2,4-D 从不稳定的胶束中快速逸出,使农药在 8.3h 内释放 90%,高于未照射时水平(65%)。生物活性实验结果显示,施用 240h 后,其对双子叶植株(黄瓜)有根系抑制作用,且在推荐剂量内,其不会影响单子叶植株(如小麦、玉米)的生长。Atta 等^[109]合成了丙烯酸酯和聚乙二醇的光响应性香豆素聚合物,包封囊芯物质 2,4-D。与游离 2,4-D 相比,该物质具有非常好的热稳定性。此外,聚合物的光解速率常数随着照射波长的增加而降低。在 240h 的南瓜生物测试表明,缓释剂显示出比游离农药更好的根系抑制作用。

光作为一种绿色能源,清洁环保。其具有容易调节、可远程操控等优点。在农业上,可以通过调节光强度、波长、曝光时间、载体的尺寸和材料来获得满意的控释效果^[18]。除此之外,光响应性微胶囊还可以用于光热转换^[110]、光致变色材料^[111]、光催化剂^[112]等。然而,紫外光存在着较强的分散效应,使其穿透性受到一些影响,这在其应用方面存在一些限制。而可见光或红外光响应性微胶囊的关键问题主要集中在降低壳孔隙率^[113]。另外,含有偶氮苯的微胶囊响应速度需要进一步提高。今后应注重开发响应速度更快、效率更高的微胶囊^[114]。

2.4 磁响应性微胶囊

2.4.1 原理、技术与材料

磁敏性微胶囊的控释可以分为两类。其一是利用其自身磁性,其二是将其他响应性物质(如温敏性材料)与之复合进行控释。在前一类中,

在磁场作用下的磁性颗粒会高频摆动,类似转子,促进包埋物质释放^[115],并可以通过胶囊直径和壳层厚度来控制磁响应^[116]。后一类则是利用产生的局部热效应促进释放^[117]。其导热性好、控释效果更好,可重复使用,但封装效率仍需提升^[42]。

磁响应性微胶囊通常核壳结构中含有铁基、钴基和镍基的磁性元素、合金、氧化物等。根据性能不同,材料分为顺磁性、反磁性、铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性材料五种。根据微胶囊结构的差异,磁性复合微胶囊又可分为三种类型:其一是磁性纳米颗粒嵌入到微胶囊的外壳中,制作复合型微胶囊;第二种是将磁性纳米颗粒封装在微胶囊核心中,形成磁芯^[118];最后一种是直接将磁性材料用于制作微胶囊的外壳^[119]。

2.4.2 农业应用

由于磁性粒子具有低毒性、稳定性等特点,磁敏性微胶囊在生物医药以及药物输送等方面都有很大发展前景。在农业应用方面,除上述特性外,它还具备高吸附性、可循环使用、低成本等特性,可在污水处理^[120]、土壤修复^[121]、农残检测^[122]以及农药缓释等方面应用。例如,它可以通过在表面上产生氢氧化物沉积物,在其外壳中形成表面键或氧化还原反应来有效控制污染物。此外,重金属(如铅^[123]、镉^[124]、锌、镍、铜、铬、砷、钴)离子、有机化合物(如硝基芳烃化合物^[125]、氯化物、染料和杀虫剂)也可以使用磁性纳米颗粒进行有效的处理。

在农药缓释方面,Chi 等^[126]以凹凸棒土、四氧化三铁(Fe_3O_4)和氨基硅油(ASO)组成的纳米复合材料制备微胶囊 MCRH,囊芯物质为模型农药甘氨酸(Gly)。在外加磁场的作用下,Gly 会加速释放。MCRH 对矮生百慕大草(TB)具有有效的控制性。在 144h 时 TB 开始死亡,288h 时 MCRH 组与 Gly 组具有相似的死亡率。且其具备高度的生物安全性。Meng 等^[127]基于金属有机骨架 UiO-66 制备磁性纳米复合材料,作为农药输送的载体,囊芯物质为模型农药吡虫啉(IMI),载药量为 15.87%。制备过程如图 1 所示。缓释实验的结果表明,48h 后,IMI@ Fe_3O_4 @PDA@UiO-66 组释放量(50%)比游离 IMI 组释放量(80%)低,缓释效果更好。处理 72h 后,微胶囊对于目标生物花生蚜的 LC_{50} 值(2.15mg/L)与市售 70% IMI 水分散粒剂(2.19mg/L)相当。此外,制备的

载体具有良好的磁收集性,约 95% 的 Fe_3O_4 @ PDA@ UiO-66 可以通过磁铁回收循环使用。

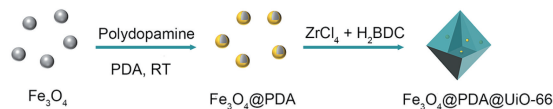


图 1 Fe_3O_4 @ PDA@ UiO-66 纳米复合材料制备示意图^[126]

Fig. 1 Schematic Representation of the Preparation of Fe_3O_4 @PDA@UiO-66 Nanocomposite^[126]

在农残检测方面,Changsang 等^[128]使用氯化铁水合物、吡咯和碳酸钙等物质合成聚吡咯磁性微球。其中,磁性粒子和聚吡咯被吸附在碳酸钙微球内。微粒平均尺寸为 $2.81\mu\text{m}$,可以用于吸附和提取水果蔬菜中的痕量氨基甲酸酯类农药。分析表明,聚吡咯磁性微球对于三种目标农药西维因、呋喃丹和灭多威的提取回收率均在 80% 以上;并且,随着搅拌速率的增加,目标物质的回收率也显著上升。

在土壤修复方面,Baragaño 等^[129]使用市售磁铁矿纳米粒子(平均粒径 20nm,比表面积 $90\text{m}^2/\text{g}$),对土壤中目标物质砷和有机污染物进行固定。实验结果表明,粒子可以固定砷,且高于 1% 磁铁含量的纳米粒子对砷的固定效果显著,这与粒子的粒径和比表面积有关。此外,使用该粒子对土壤的 pH 和电导率没有负面影响,且粒子处理污染土壤后土壤的毒性显著降低。

在污水处理方面,Niu 等^[130]采用鸡骨炭与磁性纳米粒子制备磁性改性鸡骨炭材料(M-SDS-BC-500),用以吸附目标物质 Cu^{2+} 。实验中,其最大去除率为 99.98%,且吸附剂在重复使用 5 次后仍能保持较高的吸附率。

总之,磁敏性微胶囊具有在外界磁场的作用下定向运动的特点,且有较好的吸附性能,因此被广泛应用于农业的各个方面。它可以根据具体需要,在外部磁场的作用下释放,或者可以用于吸附农业生产中产生的废弃物。但是,磁敏性微胶囊在使用中有时也存在其复合物分散不均、容易聚集导致控释效果变差的情况^[131];而且,目前对于磁响应性微胶囊的吸收方式、吸附机理以及再生过程等方面还需要进一步探索^[132]。

3 多环境响应性微胶囊

随着社会的不断发展,单刺激性微胶囊已逐

渐不能满足人们的需求,其不足之处也逐渐暴露,如 pH 响应性微胶囊可能会破坏土壤的微环境^[133]。与其相比,多响应性微胶囊可以将几种特性有机结合,扩大其应用范围。常见的组合有温度-光响应性微胶囊、温度-pH 响应性微胶囊、pH-氧化还原响应性微胶囊以及酶-pH 响应性微胶囊等。

3.1 双重环境响应性微胶囊

在杀虫方面,Wen 等^[134]以 PDA、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷(IPTS)和聚乙烯亚胺(PEI)等为原料制备 pH-酶响应性微胶囊来装载囊芯 AVM。由于 PDA 中氨基在不同环境下所带电荷不同,故在溶液为中性时,阿维菌素的缓释速率最慢,其次为酸性,碱性条件下释放速率最快。在 246h 后,pH 为 10 条件下微胶囊的累计释放率为 66.69%。脲酶可以降解微胶囊中的聚脲间的化学键,246h 的释放过程可以分为三个阶段(快速释放、缓慢释放以及平衡释放)。其中前两个阶段,由于分子间作用力和氢键等作用,添加了脲酶的微胶囊缓释速率比未添加的更快。对小菜蛾的活性测试中,其 LC_{50} 值为 9.60mg/L ,与 AVM 相似(14.33mg/L)。

在植物生长调节方面,Yang 等^[135]以壳聚糖、NIPAM、甲基丙烯酸为原料,通过自由基聚合法制备 CS-P(NIPAM-co-MAA)微胶囊用于包裹尿素,其具有温度和 pH 双重响应性。微胶囊的包封率为 10.2%。尿素的累计释放率随温度的升高而增加,在 40°C 时,20h 内几乎 90% 的尿素被释放,远高于 10°C 时(59%)。这可能由于温度超过 PNIPAM 的 LCST(32°C)时,酰胺键和水形成的氢键被破坏,尿素会随着微球的收缩而挤出释放。另外,微球的累积释放性能与环境酸度成正比。这可能由于微球壳层中壳聚糖的氨基质子化以及甲基丙烯酸的羧基脱质子化,导致在较低 pH 环境下微球的粒径增大,尿素更容易通过扩散释放^[136]。对玉米、葱等植物的生长实验结果表明,微胶囊可以为植物生长和种子萌发提供所需的条件,并具备响应特性。

3.2 三重环境响应性微胶囊

在植物生长调节方面,Zheng 等^[137]制备了一种三重响应性微球(Ca-alginate/PNIPAM @ PDA),囊芯物质为模型药物吲哚-3-丁酸(IBA),制备过程如图 2 所示。pH 响应方面,低 pH(pH=5)时 IBA 的释放速率大于高 pH(pH=9)时 IBA

的释放速率。由于引入 PNIPAM,其具有一定的温度响应性。当温度低于 PNIPAM 的 LCST 时,微胶囊结构变得松散,IBA 逐渐释放。特别是当温度升高到 PNIPAM 的 LCST 以上时,热敏链迅

速坍塌,使微球收缩从而促进了囊芯物质的释放。光响应方面,PDA 外壳的光热转换能力使得该农药缓释系统可以通过调节光源来实现控释负载农药的目的。

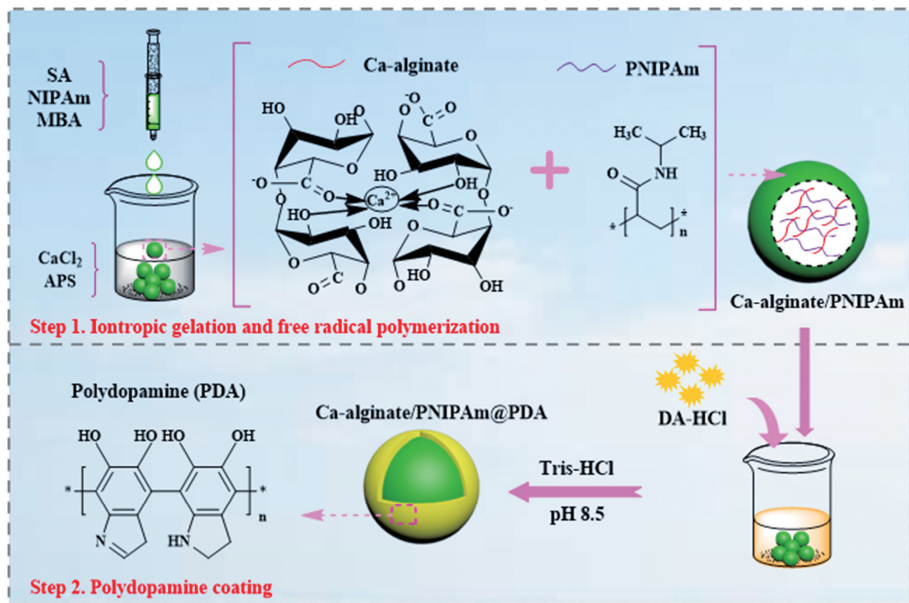


图 2 Ca-alginate/PNIPAM@PDA 微球的合成机理^[136]

Fig. 2 Synthesis mechanism of Ca-alginate/PNIPAM@PDA microspheres^[136]

3.3 四重环境响应性微胶囊

Wang 等^[138]使用还原氧化石墨烯包裹介孔二氧化硅,并在其中接枝 2-羟乙基二硫醚和 PDMAEMA 制备了一种四重环境(近红外光、热、pH、氧化还原)响应纳米载体,囊芯物质为模型药物 RhB,其载药量为 9.2%。在外界环境的多重刺激下,微胶囊对模型药物的累计释放率显著提高。微胶囊在 pH 5.4 环境下保持 24h,只有不到 5%的 RhB 释放,且其累计释放率随 pH 的升高而增加。负载药物的释放率可以通过外界刺激的不同组合实现精确控制。

总之,农业上现在越来越多地使用多刺激响应性微胶囊,它可以提高农药的利用效率,精确施用,降低成本,目前在土壤改良、防治病虫害、作物增产、废弃物处理等方面有很大前景。然而,此类多响应性微胶囊的一个关键问题是精确控制囊壁中包埋的囊芯物质,使其在不同的触发条件下顺序释放。目前,已有研究人员提出利用模板法以及预编程技术构建多室微胶囊^[139]解决这一问题。

4 展望和结语

本文系统总结介绍了 pH、温度、光照、磁场等

四个方面的环境响应性微胶囊的制备机理、制备材料、制备方法以及在农业上的应用。虽然微胶囊已有几十年的发展历史,但是目前在囊壁材料的稳定性、缓释机理、缓释动力学体系方面还有待进一步深入探究。对于环境响应性微胶囊,其作用效果、作用靶点、多响应性协同及顺序释放^[140,141]等方面还存在一些亟待解决问题,需要进行深入的研究。在农业应用方面,虽然已开发出应用于杀菌剂、除草剂、驱虫剂、土壤改良剂、肥料、植物生长激素等方面的微胶囊,但是其在成本控制、生产工艺完善等方面还有待提高。

今后,在环境响应性微胶囊的研究中,可以寻找和开发新的可降解、无毒无害的生物基(如 PLA)和石油基(如 PCL)等新材料,发挥其各方面特性,拓宽其在生物医药、农业、食品、功能涂层、智能材料等领域的应用范围。尤其针对目前农药使用效率低等问题,可以研究农业病虫害的发作规律,寻找到靶标生物与控释剂之间的深层次联系,建立起一套智能控释体系,从而实现精准控释以及高效灭菌、杀虫、除草等目的。

参考文献

[1] Begum G, Swathi P, Bandarapu A K, et al. ACS Appl.

- Mater. Interf. , 2020, 12(40) : 45476~45484.
- [2] Zolghadr A, Templeton C, Biernacki J J. Energy Fuels, 2019, 33(11) : 10999~11008.
- [3] Cao P, Liu H, Wu D Z, et al. Chem. Eng. J. , 2021, 405: 126695.
- [4] Huang L Y, Wu K, He Q, et al. AICHE J. , 2021, 67(6) : e17197.
- [5] Seok Kwon O, Jang J, Bae J J C O C. Curr. Org. Chem. 2013, 17(1) : 3~13.
- [6] Lemos T S A, de Souza J F, Fajardo A R. Carbohydr. Polym. , 2021, 265: 118013.
- [7] Ni X X, Gao Y J, Zhang X H, et al. Chem. Eng. J. , 2021, 406: 126725.
- [8] Parida D, Moreau E, Nazir R, et al. J. Hazard. Mater. , 2021, 416: 126237.
- [9] Wang M J, Xu Y, Liu Y, et al. Prog. Org. Coat. , 2019, 136: 105229.
- [10] Han K H, Ju W O, Zhang H, et al. Constr. Build. Mater. , 2021, 280: 122251.
- [11] Luo J, Huang X P, Jing T F, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2018, 6(12) : 17194~17203.
- [12] Ma Y, Thurecht K J, Coombes A G A. Int. J. Pharm. , 2021, 607: 121026.
- [13] Shi C, Zhong S, Sun Y, et al. Mater. Sci. Eng. C, 2020, 106: 110251.
- [14] Zhu X, Shi J, Ma H, et al. Mater. Sci. Eng. C, 2019, 99: 1236~1245.
- [15] Pornea A M, Kim H. Energ. Conv. Manag. , 2021, 232: 113801.
- [16] Yang X, Wang S, Wang Y, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2018, 10(15) : 12491~12496.
- [17] Feng M L, Yu S C, Wu P C, et al. Appl. Surf. Sci. , 2021, 542: 148633.
- [18] Fu J W, Zhu J H, Wang Z W, et al. J. Colloid Interf. Sci. , 2019, 542: 123~135.
- [19] Srisawang N, Chaiyasat A, Ngerchuklin P, et al. Int. J. Energy Res. , 2021, 45(5) : 7535~7548.
- [20] Adibzadeh E, Mirabedini S M, Behzadnasab M, et al. Prog. Org. Coat. , 2021, 154: 106220.
- [21] Zhu Y Y, Cao K L, Chen M, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2019, 11(36) : 33314~33322.
- [22] Guo L Z, Wang Y Q, Wang M, et al. J. Clean Prod. , 2021, 324: 129274.
- [23] Lin X, Guo L, Shaghaleh H, et al. Int. J. Biol. Macromol. , 2021, 191: 483~491.
- [24] Feng X, Zhu Y, Liu Z, et al. ACS Agr. Sci. Technol. , 2021, 1(5) : 507~514.
- [25] Estevinho B N, Rocha F, Santos L, et al. Trends Food Sci. Technol. , 2013, 31(2) : 138~155.
- [26] Chen P, Ye N, He C, et al. Appl. Sci. , 2019, 9(2) : 228.
- [27] Deshmukh R, Wagh P, Naik J. Drying Technol. , 2016, 34(15) : 1758~1772.
- [28] Shishir M R I, Chen W. Trends Food Sci. Technol. , 2017, 65: 49~67.
- [29] B Patel B, K Patel J, Chakraborty S. Recent Pat. Drug Deliv. Formul. , 2014, 8(1) : 63~78.
- [30] Sollohub K, Cal K. J. Pharm. Sci. , 2010, 99(2) : 587~597.
- [31] Vinner G K, Rezaie-Yazdi Z, Leppanen M, et al. Pharmaceuticals, 2019, 12(1) : 43.
- [32] Meziani M J, Pathak P, Sun Y-P. Nanotechnology in Drug Delivery. New York: Springer, 2009.
- [33] Lee W J, Tan C P, Sulaiman R, et al. Food Chem. , 2020, 304: 125427.
- [34] Jung J, Perrut M. J. Supercrit. Fluids, 2001, 20(3) : 179~219.
- [35] Chen A-Z, Li L, Wang S-B, et al. J. Supercrit. Fluids, 2012, 67: 139~148.
- [36] Fan C, Zhou X. Colloid. Surf. A, 2010, 363(1-3) : 49~55.
- [37] Salatin F, Devaux E, Bourbigot S, et al. Chem. Eng. J. , 2009, 155(1-2) : 457~465.
- [38] Yuan H, Li G, Yang L, et al. Colloid. Surf. B, 2015, 128: 149~154.
- [39] Wang J-P, Zhao X-P, Guo H-L, et al. Langmuir, 2004, 20(25) : 10845~10850.
- [40] Zhang F, Fan J b, Wang S. Angew. Chem. Int. Ed. , 2020, 59(49) : 21840~21856.
- [41] Tsuda N, Ohtsubo T, Fuji M. Adv. Powder Technol. , 2012, 23(6) : 724~730.
- [42] Jiang Z, Shu J, Ge Z, et al. Sol. Energy Mat. Sol. Cells, 2022, 240: 111716.
- [43] Salatin F, Bedek G, Devaux E, et al. J. Membr. Sci. , 2011, 370(1-2) : 23~33.
- [44] Gao Q, Wang C, Liu H, et al. Polymer, 2009, 50(12) : 2587~2594.
- [45] Nguon O, Lagugn -Labarthe F, Brandys F A, et al. Polym. Rev. , 2018, 58(2) : 326~375.
- [46] Zhang J, Peng Z, Zou C, et al. Adv. Cem. Res. , 2019, 31(1) : 13~25.
- [47] Wang R, Cheng H, Gong Y, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2019, 11(45) : 42818~42826.
- [48] Wang Z, Zhang Z, Yan R, et al. React. Funct. Polym. , 2021, 164: 104911.
- [49] Chen S, Xu H, He X, et al. J. Polym. Res. , 2022, 29(1) : 34.
- [50] Yu B, Xue T, Pang L, et al. Materials, 2018, 11(5) : 705.
- [51] Xiao C-D, Shen X-C, Tao L. Int. J. Pharm. , 2013, 452(1-2) : 227~232.
- [52] Si W, Yang Q, Zong Y, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2021, 60(25) : 9196~9205.
- [53] Jia J, Wang C, Chen K, et al. Chem. Eng. J. , 2017, 327: 953~961.

[54] Marques A C, Vale M. Materials, 2021, 14(15): 4247.

[55] Blaker J J, Knowles J C, Day R M. Acta Biomater. , 2008, 4(2): 264~272.

[56] Mhatre S, Vivacqua V, Ghadiri M, et al. Chem. Eng. Res. Des. , 2015, 96: 177~195.

[57] Guillen G R, Pan Y, Li M, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2011, 50(7): 3798~3817.

[58] Zhang J, Qiu S, Zhu Y, et al. Polym. Chem. , 2013, 4(5): 1459~1466.

[59] Bazban-Shotorbani S, Hasani-Sadrabadi M M, Karkhaneh A, et al. J. Control. Release, 2017, 253: 46~63.

[60] Shchukin D G, Grigoriev D O, Mohwald H. Soft Matter, 2010, 6(4): 720~725.

[61] Du Y, Mo L, Wang X, et al. Microfluid. Nanofluid. , 2020, 24(6): 42.

[62] 侯肖邦, 肖惠宁, 潘远凤, 林业工程学报, 2019, (2): 19~25.

[63] Li Y, Zhao T, Wang C, et al. Nat. Commun. , 2016, 7(1): 13214.

[64] Skirtach A G, Yashchenok A M, Mohwald H. Chem. Commun. , 2011, 47(48): 12736~12746.

[65] Tong W, Gao C, Möhwald H. Macromolecules, 2006, 39(1): 335~340.

[66] Picone C S F, Cunha R L. Carbohydr. Polym. , 2013, 94(1): 695~703.

[67] Matsuda T, Jadhav N, Kashi K B, et al. Prog. Org. Coat. , 2019, 132: 9~14.

[68] Zhang Q, Du Y, Yu M, et al. Carbohydr. Polym. , 2022, 277: 118880.

[69] Xu C L, Cao L D, Zhao P Y, et al. Chem. Eng. J. , 2018, 348: 244~254.

[70] Chen L, Zhou X H, Lin G Q, et al. J. Appl. Polym. Sci. , 2020, 137(6): 48358.

[71] Song S, Wang Y, Xie J, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2019, 11(37): 34258~34267.

[72] Xiao D X, Cheng J L, Liang W L, et al. Chem. Eng. J. , 2021, 418: 129274.

[73] Ren L, Hao B, Fang W, et al. Pest Manag. Sci. , 2022, 78(1): 73~85.

[74] 张海群, 张旭. 化工新型材料, 2011, 39(10): 11~13.

[75] San Miguel A, Behrens S H. Soft Matter, 2011, 7(5): 1948~1956.

[76] Aghabegi Moghanjoughi A, Khoshnevis D, Zarrabi A. Drug Deliv. Transl. Res. , 2016, 6(3): 333~340.

[77] James H P, John R, Alex A, et al. Acta Pharm. Sin. , 2014, 4(2): 120~127.

[78] 杨倩丽, 康晓明, 孙静, 等. 化工进展, 2015, 34(8): 3075~3084.

[79] Luo G F, Chen W H, Zhang X Z. ACS Macro Lett. , 2020, 9(6): 872~881.

[80] Yue L L, Xie R, Wei J, et al. J. Colloid Interf. Sci. , 2012, 377(1): 137~144.

[81] Zhou J, Pishko M V, Lutkenhaus J L. Langmuir, 2014, 30(20): 5903~5910.

[82] Giro-Paloma J, Martínez M, Cabeza L F, et al. Renew. Sust. Energ. Rev. , 2016, 53: 1059~1075.

[83] Xu W, Ledin P A, Plamper F A, et al. Macromolecules, 2014, 47(22): 7858~7868.

[84] Gao C, Leporatti S, Moya S, et al. Chem. Eur. J. , 2003, 9(4): 915~920.

[85] Yang J, Feng J, He K, et al. Pest Manag. Sci. , 2021, 77(10): 4627~4637.

[86] Xiao D, Liang W, Xie Z, et al. J. Hazard. Mater. , 2021, 403: 123654.

[87] Wang Y, Song S, Chu X, et al. Colloid. Surf. A, 2021, 612: 125987.

[88] Yao P, Zou A, Tian Z, et al. Colloid. Surf. B, 2021, 198: 111464.

[89] Ning W, Lin Q, Ya W, et al. Chin. J. Pestic. Sci. , 2017, 19(3): 381~387.

[90] Dossa G S, Quibod I, Atienza-Grande G, et al. Sci. Rep. , 2020, 10(1): 683.

[91] Huang Y T, Zhang H, Wan X J, et al. J. Mater. Chem. A, 2017, 5(16): 7482~7493.

[92] Yang T, Yuan D, Liu W, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2022, 14(3): 4588~4597.

[93] Xiao P, Zhang J, Zhao J C, et al. Prog. Polym. Sci. , 2017, 74: 1~33.

[94] Zhu C N, Li C Y, Wang H, et al. Adv. Mater. , 2021, 33(18): 2008057.

[95] Babin J, Lepage M, Zhao Y. Macromolecules, 2008, 41(4): 1246~1253.

[96] Chung J W, Lee K, Neikirk C, et al. Small, 2012, 8(11): 1693~1700.

[97] Trojanowska A, Bandeira N A G, Nogalska A, et al. Appl. Surf. Sci. , 2019, 472: 143~149.

[98] Li C, Iscen A, Palmer L C, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2020, 142(18): 8447~8453.

[99] Bhadra M, Kandambeth S, Sahoo M K, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2019, 141(15): 6152~6156.

[100] Akiba U, Minaki D, Anzai J-I. Polymers-Basel, 2017, 9(11): 553.

[101] Weissleder R. Nat. Biotechnol. , 2001, 19(4): 316~317.

[102] Wang X T, Huang T, Law W C, et al. J. Phys. Chem. C, 2018, 122(5): 3039~3046.

[103] Pirone D, Marturano V, Del Pezzo R, et al. Polymers-Basel, 2019, 11(5): 904.

[104] Shen Y, Zhu H, Wang Y, et al. Polymers for Agri-Food Applications. Switzerland: Springer, 2019.

[105] Wu W, Wan M, Fei Q, et al. Pest Manag. Sci. , 2021, 77(11): 4960~4970.

[106] Mei M, Bai B, Zheng D, et al. RSC Adv. , 2021, 11(32): 19395~19405.

[107] Liu B, Chen C W, Teng G P, et al. Pest Manag. Sci. ,

2022, 78(6): 2299~2308.

[108] Feng S, Wang J Q, Zhang L H, et al. Polymers-Basel, 2020, 12(10): 2268.

[109] Atta S, Paul A, Banerjee R, et al. RSC Adv. , 2015, 5 (121): 99968~99975.

[110] Fan X Y, Qiu X L, Lu L X, et al. Sol. Energy Mat. Sol. Cells, 2021, 223: 110937.

[111] Sun S F, Gao Y, Han N, et al. Energy, 2021, 219: 119630.

[112] Bédard M F, De Geest B G, Skirtach A G, et al. Adv. Colloid Interf. Sci. , 2010, 158(1~2): 2~14.

[113] Yi Q, Sukhorukov G B. Adv. Colloid Interf. Sci. , 2014, 207: 280~289.

[114] 钱思佳, 聂慧君, 李申振, 等. 中国科学:化学, 2019, 49(5): 704~715.

[115] 姜涛, 胡亚楠, 龙玥, 等. 影像科学与光化学, 2015, 33 (2): 168~176.

[116] Leopércio B C, Ribeiro S, Gomes F, et al. Microfluid. Nanofluid. , 2021, 25(12): 98.

[117] Ridi F, Bonini M, Baglioni P. Adv. Colloid Interf. Sci. , 2014, 207: 3~13.

[118] Li Z, Du X, Cui X, et al. Ultrason. Sonochem. , 2019, 57: 223~232.

[119] Zhang B L, Zhang H P, Tian L, et al. Chem. Eng. J. , 2015, 275: 235~244.

[120] Zhou G, Jiang W, Xu Z, et al. J. Water Proc. Eng. , 2022, 48: 102894.

[121] Wang Z, Zhang J, Wen T, et al. Sci. Total Environ. , 2020, 699: 134341.

[122] Xu G, Hou L, Liu C, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2021, 13(43): 51535~51545.

[123] Feng J, Zhang J, Song W, et al. Ecotox. Environ. Safe. , 2020, 203: 111002.

[124] Zhang H, Dang Q, Liu C, et al. J. Hazard. Mater. , 2019, 366: 346~357.

[125] Duan Y X, Xu X, Zhou L. React. Funct. Polym. , 2019, 142: 53~59.

[126] Chi Y, Chen C, Zhang G, et al. Colloid. Surf. B, 2021, 208: 112115.

[127] Meng W, Gao Y, Tian Z, et al. ACS Appl. Nano Mater. , 2021, 4(6): 5864~5870.

[128] Changsan T, Wannapob R, Kaewpet M, et al. Food Chem. , 2021, 342: 128336.

[129] Baragaño D, Alonso J, Gallego J, et al. Chem. Eng. J. , 2020, 399: 125809.

[130] Niu C, Li S, Zhou G, et al. J. Environ. Manage. , 2021, 297: 113221.

[131] Sun Y, Zheng Y, Ran H, et al. Biomaterials, 2012, 33 (24): 5854~5864.

[132] Spanos A, Athanasiou K, Ioannou A, et al. Nanomaterials, 2021, 11(11): 3106.

[133] Grillo R, Mattos B D, Antunes D R, et al. Nano Today, 2021, 37: 101078.

[134] Wen H, Zhou H, Hao L, et al. Colloid. Surf. B, 2020, 186: 110699.

[135] Yang F, Wang J, Song S, et al. J. Agr. Food Chem. , 2020, 68(30): 7819~7829.

[136] Tang H, Guo J, Sun Y, et al. Int. J. Pharm. , 2011, 421 (2): 388~396.

[137] Zheng D, Bai B, He Y, et al. Int. J. Biol. Macromol. , 2020, 160: 518~530.

[138] Wang P, Chen S, Cao Z, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2017, 9(34): 29055~29062.

[139] Chen Y, Wei W, Zhu Y, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2020, 12(4): 4821~4832.

[140] Xu W, Steinschulte A A, Plamper F A, et al. Chem. Mater. , 2016, 28(3): 975~985.

[141] Yang X L, Ju X J, Mu X T, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2016, 8(16): 10524~10534.