

文章编号: 1000-5692(2002)01-0109-04

微生物农药微胶囊技术及其应用前景

朱丽云¹, 孙培龙¹, 张立钦²

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032, 2. 浙江林学院 资源与环境系, 浙江 临安 311300)

摘要: 针对国内外微生物农药制剂的研究现状及应用中存在的问题, 综述了微胶囊技术应用于微生物农药中的意义及微生物农药微胶囊化的控制释放作用的特点, 阐述了界面聚合法和凝聚相分离法是微生物微胶囊制备的主要方法, 并展望了其应用前景。表 1 参 11

关键词: 微胶囊技术; 微生物农药; 控制释放

中图分类号: TQ458 **文献标识码:** A

微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆形成微小粒子的技术, 其研究开始于 20 世纪 30 年代, 50 年代取得重大成果, 90 年代以来微胶囊技术的研究取得了更大的进展。微胶囊技术的应用范围从最初的药物包覆和无碳复写纸扩展到医药、食品、农药、饲料、涂料、油墨、粘合剂、化妆品、洗涤剂、感光材料和纺织等各个行业, 取得广泛的应用^[1]。化学农药微胶囊剂是当今农药剂型发展的主要方向之一, 虽然, 它在农药制剂市场中占据的份额还很小, 但在农药新型剂中却是技术含量最高的一种。微生物农药中微胶囊技术的应用报道较少, 鉴于它拥有诸多的优点和功能, 已经引起广泛关注。尤其是社会对安全、环境、生态和可持续发展的意识不断增强, 微生物农药不断地被开发与应用之际, 微胶囊剂将成为微生物农药制剂的重要发展方向之一。

1 微生物农药微胶囊技术及制备方法

微胶囊技术是以天然或合成的高分子材料作为囊壁, 通过化学法、物理法或物理化学法将一种活性物质(囊心)包裹起来形成具有半透性或密封囊膜的微型胶囊技术。其优势在于形成微胶囊时, 囊心被包覆而与外界环境隔离, 它的性质能毫无影响的被保留下来, 在适当条件下, 壁材被破坏时又能将囊心释放出来, 可使囊心免受外界的温度、氧气和紫外线等因素的影响, 且对性质不稳定的囊心不会变质。微胶囊粒子的大小和形状, 根据具体的制备工艺不同而在较大范围内变化, 通常制备的微胶囊粒子大小在 2~1 000 μm 范围, 壁材的厚度在 0.01~10 μm 不等。囊心在微胶囊总质量中所占比例在 20%~95% 范围内变化。如果选用的壁材具有半透性, 则液体囊心和水溶性囊心可以通过溶解、渗透和扩散的过程, 透过膜壁释放出来, 释放速度可通过改变壁材的化学组成、厚度、硬度和孔径大小等加以控制。这种具有控制释放速率功能的微胶囊在生物农药中的应用将得到重视^[2]。

1.1 微胶囊的组成

1.1.1 心材 心材亦称囊心物质, 是微胶囊的活性组分, 通常是液体、固体或气体, 其组成可以是单一物质或混合物。微生物农药微胶囊心材是微生物活体或其代谢产物。

收稿日期: 2001-07-17; 修回日期: 2001-11-19

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(399437); 浙江省教育厅资助项目(19990282)

作者简介: 朱丽云(1976-), 女, 浙江永康人, 从事生物制药学研究。

1.1.2 壁材 壁材亦称包囊材料。壁材是影响微胶囊性能的关键。壁材首先应具有成膜性,能在囊心物质上形成一层具有粘附力的薄膜,又不能与它发生化学反应,对它没有毒副作用,还要考虑到产品的渗透性、稳定性、强度及囊心的释放速率等因素。工业上常用的壁材可分为2类,即天然的、半合成的或合成的高分子化合物。天然或半合成的高分子化合物包括:①蛋白质类,如明胶和酪蛋白等;②高分子碳水化合物,如阿拉伯胶、淀粉、琼脂和黄原胶等;③纤维素类,如甲基纤维素、乙基纤维素、醋酸纤维素和羧甲基纤维素等;④脂肪酸及衍生物,如硬脂酸、软脂酸、虫胶和蜂蜡等;⑤无机高分子,如水玻璃胶等。合成高分子化合物包括:①乙烯基聚合物,如聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮和聚苯乙烯等;②聚酰胺、聚脲、聚氨酯和聚酯等;③其他,如氨基树脂、醇酸树脂、聚硅氧烷和环氧树脂等。

1.2 微生物农药微胶囊制备技术及方法

微胶囊制备技术主要有界面聚合法、原位聚合法、凝聚相分离法、锐孔-凝固浴法、干燥浴法、囊心交换法、粉末床法、空气悬浮成膜法、喷雾干燥法、真空蒸发沉积法、静电络合法和生物微胶囊法等,其中界面聚合法和凝聚相分离法是农药微胶囊制备常用的方法^[2]。因为这2种方法都不需要复杂的设备装置,微胶囊粒径和壁厚等参加可通过调节搅拌速度、囊皮材料百分含量来加以控制,易于产业化。

凝聚相分离法是根据天然高分子化合物在某一pH值下呈相反电性的原理,使高分子天然化合物凝积在药滴表面,从而形成双层壁的微胶囊。界面聚合法是把农药原药和油性囊材I相互混溶在分散于水相中,然后加入溶于水相的囊材II,使2种囊材在农药微滴表面迅速发生聚合反应,生成高分子聚合物包裹微滴,从而形成的微胶囊。合成的微胶囊经过成囊情况,抗环境降解情况,生测效果及其他理化性质综合对比,确定一种具有较高药效和较长持效期的囊材。

1.3 微生物农药微胶囊缓释控制作用

如上所述,半透性壁材包囊的微生物农药可以通过渗透或扩散作用穿过聚合物膜,然后从表面解吸进入外部环境,其释放速度可以由Frick S的第一定律得:

$$J_t = AD\Delta C/h。$$

其中 J_t , A , h , D 和 ΔC 分别表示释放速率、微胶囊的外表面积、胶囊壁厚、药物在聚合物中的扩散系数和微胶囊内外表面上农药的浓度差。对某一特定的微胶囊, A , h , D 为定值,当扩散达到平衡时, ΔC 为定值,因而 J_t 也为定值,即释放速率为常数。药物在聚合物中的扩散系数由所选的微胶囊囊壁材料及囊心物质决定^[3],而胶囊壁厚、外表面积与微胶囊粒子大小、囊心物质及相对密度等有关。假设微胶囊是正球形的,囊壁是均匀地分布在粒子上,且囊壁囊心物质密度相同,则可以导出以下公式:

$$h = r_2 - r_1 = [1 + W_w/W_a]^{-1/3} r_1。$$

其中 W_w , W_a , r_1 和 r_2 分别表示囊壁质量、囊心质量、囊颗粒半径和囊内半径。

由上述可见微胶囊的控制释放速率受诸多因素的影响,可以通过壁材的化学组成、包囊的厚度、硬度和孔径大小来加以控制使它符合生产应用的要求。

2 微胶囊技术在微生物农药剂型中的应用前景

2.1 微生物农药的生产现状

微生物农药在我国的研究开发一直非常活跃,尤其是以苏云金杆菌 *Bacillus thuringiensis* (简称Bt)为主的细菌制剂研究较多^[4]。就Bt来说,除对其作用机理和发酵工艺研究外,还致力于Bt工程菌的研究。目前Bt制剂的生产厂家达68家,年产量达2~3万t,在20多个省市自治区用于防治粮、棉、果、蔬和林业等作物上的20多种害虫,使用面积达133万 hm^2 。除Bt外,开发成功的还有亚宝、力宝和蜡质芽孢杆菌等。

对真菌制剂的研究开发也有20多年的历史,其中以白僵菌 *Beauveria* 和绿僵菌 *Metarhizium* 为主,尽管还未成功开发白僵菌的制剂产品,但应用白僵菌防治松毛虫 *Dendrolimus* 和玉米螟 *Diatraea crambidoides* 等的面积达67万 hm^2 以上。木霉菌 *Trichoderma* 已开发成功,取得注册登记,用于蔬菜灰

霉病的防治, 具有较理想的效果和应用前景。

我国病毒资源丰富, “七五”“八五”期间研究开发出的 10 多株病株表现出较好的应用前景, 其中棉铃虫核多角体病毒 *Cytoplasmic polyhedrosis* 已有多个厂家登记注册, 进行工业化的生产, 而斜纹夜蛾 *Prodenia litura* 蔬菜害虫的多病毒产品已实现商品化。

2.2 微生物农药的制剂研究现状与问题

现今, 在应用的微生物源农药中, 苏云金杆菌 (Bt) 占据主要市场, 约占整个微生物源农药的 70% 以上, 其中半数在美国。在 120 多种 Bt 商品中, 剂型多样, 有粉剂、可湿性粉剂、悬浮剂、浓水剂、油剂、油乳剂、颗粒剂、片剂、缓释剂和生物包衣剂等。美国 Abbott 实验室生产了 12 种制剂, 其中 Dipel 就有可湿性粉剂、液体水剂、水剂 AF、颗粒剂和悬浮剂等 5 种剂型^[6]。我国目前的剂型有粉剂、可湿性粉剂和悬浮剂等, 对其他的剂型研究较少, 油剂和水分散剂等已作为“九五”攻关项目正在研究之中^[7]。国内外对其他如真菌、病毒和线虫等微生物源农药剂型的研究除了对真菌杀虫剂白僵菌剂型的研究相对多些, 对绿僵菌在生产上的研究报道很少。70 年代多半是粉剂, 制造粉剂使用的填充剂多用粘土、陶土、膨润土, 或碳酸钙、滑石粉甚至草木灰和炉渣灰等, 80 年代开始试制乳剂, 近年来研制出了可湿性粉剂和白僵菌油剂产品以及白僵菌混合制剂。用于害虫防治的主要病毒有 NPV, GV 和 CPV。我国利用病毒治虫的研究十分活跃, 发展迅速, 但剂型单一。由于病毒的专业化极强, 杀虫范围窄, 还没有在农林业上大面积推广。总之, 众多微生物农药中, 除了对苏云金杆菌和白僵菌研究比较深入外, 其他微生物农药的研究及在林业上的应用还比较落后。

微生物农药多半是使用生物活体及其代谢产物制成的制剂, 一般不耐紫外线的照射。阳光中的紫外线是降低微生物农药田间防治效果的首要因素。几种研究较多的微生物如苏云金杆菌、白僵菌和多角体病毒都存在此问题, 而且现有的几种常规剂型 (表 1) 也不能起到保护农药中不耐 UV 活性成分的作用, 而微胶囊剂以其特有的优势解决抗紫外线杀伤问题, 从而提高杀虫效果, 延长残效期^[8]。

表 1 微生物农药剂型特点及存在的问题

Table 1 Characteristics and problems for microbial pesticide formulation

剂型	成分	特点	存在的问题
粉剂	原药, 填料	耐贮藏, 运输方便, 可直接喷撒, 使用方便, 喷粉效率高	干燥过程花费大, 不易被水湿润, 稀释喷雾难, 颗粒小, 易飘移
可湿性粉剂	原药, 湿润剂, 填料	易被水湿润, 分散性好, 飘移损失少	粉碎不完全或调配喷雾液时 2 次凝聚引起的粗粒子沉降速度快, 形成有效成分浓度不均匀剂剂的硬度、粒度及在水中的崩解性
颗粒剂	原药, 辅助剂, 载体	残效期长, 用量少, 便于使用, 容易贮存	
悬浮剂	原药, 乳化剂	具有可湿性粉剂的特点	悬浮性能, 分层
水剂	原药, 少量防腐剂、展着剂, 黏着剂原药	原药的水溶液剂剂展着性, 黏着性好, 抗雨冲刷能力好	不耐高温储存, 不宜长期储存使用
油剂			使用后会有残留
微胶囊剂	原药, 高分子微囊	改变囊壁厚度和孔径大小以控制药物释放速度	生产成本相对较高以及水稻田的漂浮或沉降问题

2.3 微生物农药微胶囊剂现状与展望

微生物农药在自然界中易分解, 残效期短, 其田间药效维持时间比化学农药短, 易受环境影响等问题大都可以通过剂型的改进得以解决。过去的 15 a 里, 在保护微生物杀虫剂免受环境因素破坏方面, 剂型的研究也取得显著成效, 主要包括非水剂型的开发, UV 光保护剂的应用, 淀粉、海藻酸盐胶囊剂的研制, 抗雨冲刷剂和增效剂的开发与应用和生物胶囊剂的研制等。

利用微胶囊技术可以把微生物农药活性物质包覆在囊壁材料中形成微小的囊状制剂, 从而起到延长药效、降低农药毒性、降低药物挥发、减少溶剂用量、减轻对环境的污染和提高药剂选择性等作用。微胶囊剂从外观看, 很像水乳剂, 也是以水作为基质的非均相体系, 活性成分包含在分散的油相之中, 所不同的是在分散的油粒外层, 包以高分子聚合物构成的极薄的囊膜。此囊膜赋予该新剂型许多重要的功能: ①减少了因环境因素 (如光、热、空气、雨水和土壤) 和其他微生物造成的失效影

响,提高了药剂本身的稳定性。②囊膜可抑制活性成分的挥发性,掩蔽其原有的异味,降低它的接触毒性,吸入毒性和药害。③引入控制释放的功能,提高农药的利用率,延长其持效期,从而减少施药的用量和频率。④为多种不同性能的农药活性物质的有效得配提供极大的方便,如具杀虫活性的 Bt 与杀螨活性的阿维菌素的复配。⑤囊膜材料是惰性的,不会改变昆虫病原菌的休眠状态。⑥粒状或液体状的防护剂,增效剂都易于加入到微胶囊中,提高农药的药效^[9]。

不难看出,微胶囊的上述功能,无论是对于现有农药品种的改进和完善,或是促成新农药品种的成功开发和推广应用,都将是极其重要的。在国外许多公司都致力于农药微胶囊的研制,并已形成工业化生产,我国目前已有工业化生产的化学农药有对硫磷、辛硫磷和地亚农等,使高毒性、挥发性和易氧化分解的化学农药大为改善。近年来,也有不少科研单位致力于生物农药、生化农药和微生物农药微胶囊的开发研制。美国科学家对苏云金杆菌淀粉微胶囊剂进行了一系列研究认为^[10],用淀粉将它作成微胶囊剂能提高它在田间条件下使用的稳定性,并延长残效期。Dunkle 和 Shasha 等试验证明淀粉作为胶囊基质确有很多优点,安徽农业大学对白僵菌微胶囊剂也进行了研究(伊可儿等)^[11],中国林业科学研究院亚热带林业研究所研制出了苏云金杆菌制剂微胶囊原粉。不过我国对包括微胶囊剂在内的有关调节有效释放的剂型研究进展缓慢,尚需进一步加强。

参考文献:

- [1] 傅深渊. 缓释农药的应用与研制现状[J]. 浙江林学院学报, 1991, 8(4): 499-504.
- [2] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 4-57.
- [3] 李玉新, 敖聪聪. 微胶囊技术及农药微胶囊剂[J]. 农药, 1998, 37(7): 4-7.
- [4] 谢明杰, 宋玉媛, 曹文伟, 等. 生物杀虫剂应用的研究进展[J]. 辽宁师范大学学报, 1998, 21(1): 326-329.
- [5] 张一宾, 吴霞. 微生物源农药[J]. 上海化工, 1999(23): 26-28.
- [6] Snimmora T A, Orlovva M V, Gannshkina L A. Insecticidal activity of bcillus laterosporus[J]. *Apl Environ Microbial*, 1990, 3(2): 1-8.
- [7] 申继忠. 微生物农药剂型加工研究进展[J]. 中国生物防治, 1998, 14(3): 120-133.
- [8] 喻子牛. 微生物农药及其产业化[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 109-114.
- [9] 袁昂, 黄次沛. 微胶囊农药概述[J]. 农药, 2000, 39(6): 1-4.
- [10] Dunkle R L, Shasha B S. Response of starch-encapsulated *Bacillus thuringiensis* containing ultraviolet screens to sunlight [J], *Entomol Soci America*, 1989, 89(2): 1035-1041.
- [11] 高德林. 微胶囊技术在农药剂型中的应用[J]. 现代化工, 2000, 20(2): 10-14.

Microcapsule technology and application prospects of microbial pesticide

ZHU Li-yun¹, SUN Pei-long¹, ZHANG Li-qin²

(1. College of Biology and Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang China; 2. Department of Resources and Environment, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang China)

Abstract: This paper outlines the present situation, preparation and application problems of microbial pesticides at home and abroad, summarizes the significance of microencapsulated microbial pesticide and superiority of its controlled release. It comments that microcapsule of microbial pesticide may be processed by means of coacervation and interfacial poly merization, and predicts its development prospect in pesticide.

Key words: microcapsule technology; microbial pesticide; controlled release