

天然多糖类材料在农药控制释放领域研究进展

杨晨曦^{1,2,3,4}, 王健^{1,2,3,4}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: 1098002212@qq.com

收稿日期: 2021年4月25日; 录用日期: 2021年5月18日; 发布日期: 2021年5月25日

摘要

农药控制释放技术对于解决过量使用农药具有重要作用。本文总结了可以完全降解的多糖聚合物(海藻酸盐、环糊精、壳聚糖、羧甲基纤维素等及其衍生物)作为农药控制释放基材, 并对这些聚合物体系影响农药释放的因素及优缺点进行了总结。

关键词

天然多糖, 控制释放, 基材

Research Progress in Controlled Release of Pesticides from Natural Polysaccharides

Chenxi Yang^{1,2,3,4}, Jian Wang^{1,2,3,4}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Land and Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: 1098002212@qq.com

Received: Apr. 25th, 2021; accepted: May 18th, 2021; published: May 25th, 2021

Abstract

Pesticide controlled release technology plays an important role in overuse of pesticides. This paper summarized the use of fully degradable polysaccharide polymers (alginate, cyclodextrin, chitosan, carboxymethyl cellulose and their derivatives) as the base materials for pesticide controlled release, and summarized the factors affecting the release of pesticides and the advantages and disadvantages of these polymer systems.

Keywords

Natural Polysaccharide, Controlled Release, Substrate

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

控制释放(CR)是指一种物质在较长时间内以受控速率释放, 这项技术利用天然或合成的聚合物、吸附剂和其他合成材料为基材, 通过设计使得活性成分可以受控制释放。天然和可生物降解聚合物在控制释放系统具有特别的优势, 例如, 其在药物递送[1] [2] [3]、化妆品, 食品和农业应用[4] [5] [6]中得到了广泛的研究。这种技术具有可控速率释放能力, 克服了剂量释放效率低、异物排斥和封装材料丢失的问题[7]。

农药控制释放技术旨在解决农药和其他农用化学品过度使用的问题[8]。目前, 有毒农药和化肥会对水体产生污染并导致水环境退化, 此外, 农产品和食品中的农药残留也是人们关心的问题。这些环境和健康问题导致了目前对于一些有毒农药禁止使用。然而, 随着世界范围内人口增长的不扩大, 对农药的禁令可能导致粮食危机, 因此使用无毒农药和精确释放农药成为了解决这一问题的关键。控制释放技术因其能够可控释放农药成分而成为解决这一问题的可行方法。然而传统的控制释放基材因其不可降解或降解后对环境有害而造成二次污染。据此, 使用天然可降解多糖类材料为基材成为了解决此类问题的途径之一, 天然多糖具有生物可降解、天然丰富、成本低廉、环境友好等优点, 因此使用天然可降解多糖类材料为农药控制释放基材成为了研究热点之一[9]。

本文总结了以海藻酸钠、环糊精、淀粉、壳聚糖、羧甲基纤维素和乙基纤维素等天然可生物降解聚合物作为农药控制释放基材的应用。讨论了使用这些天然聚合物的控制释放研究, 并比较了这些聚合物系的优缺点以及影响农药释放因素。

2. 农药活性成分释放机制

通常, 生物活性物质在聚合物中的结合理论包括活性组分在基材中的吸附[10] [11]、分散和包封等方法, 此外, 基材上官能团和活性组分之间的共价也是活性组分与基材的结合方法之一。通常在合成控制释放制剂时应考虑其释放方式与在目标部位释放活性化合物的能力。目前释放机制有以下两种, 一是从孔隙中扩散、解吸附使得活性成分从表面扩散, 此外, 由于基材受到腐蚀而释放也属于此种释放机制;

二是在活性化合物和聚合物链松弛时进行扩散, 使得活性成分从聚合物链段中逸散, 从而释放出来。目前, 通过 pH 值、温度、压力、酶等环境因素刺激材料使得材料释放活性物质成为了目前的研究热点, 此外, 通过机械触发器, 如震动、声波和涡流等也可以通过物理手段释放与聚合物基质结合的农药。

3. 天然多糖类物质

天然多糖类物质是自然界中重要的天然高分子物质, 这种天然高分子物质广泛存在于植物、海藻、动物等机体中。目前自然界中常见的天然多糖类物质包括: 纤维素、淀粉、木质素、壳聚糖、甲壳素、海藻酸盐、葡聚糖等, 这种天然多糖类物质结构通常是由 D-葡萄糖单元共聚而成的[12]。由于天然多糖类高分子物质具有优良的生物相容性、可生物可降解性等优异的性能, 因而其目前广泛成为新型天然农业物材料的基材。

3.1. 海藻酸盐和海藻酸盐混合物

海藻酸钠(ALG)是自然界中含量最丰富的聚合物之一, 其分子由 β -D-甘露糖醛酸(β -D-mannuronic, M)和 α -L-古洛糖醛酸(α -L-guluronic, G)连接而成, 是一种天然多糖, 具有控制释放药物制剂辅料所需的稳定性、溶解性、粘性和安全性。

目前, 许多研究人员对海藻酸盐改性农药的控制释放进行研究。例如, 通过添加不同的吸附剂, 如膨润土和活性炭等对海藻酸盐除草剂水溶液进行改性, 测定敌草隆[13]的控制释放量。颜慧琼等人以聚甲基氢硅氧烷(PMHS)为疏水改性剂, 通过采用球磨法对高岭土微粒进行疏水改性, 合成具有疏水性能的先进农药载体。通过采用负压冷冻干燥技术将广谱性杀虫剂甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(EB)负载至改性疏水高岭土上, 之后以氯化钙溶液为交联剂, 将负载 EB 后的改性高岭土通过包裹技术, 成功将其包裹于海藻酸盐基质中, 成功制备出载药改性疏水高岭土/海藻酸钙复合凝胶微球(MKLCA-CMBs) [14], 实验结果表明农药活性成分可以缓慢释放 55 h 以上。

3.2. 环糊精和淀粉衍生物

环糊精(Cyclodextrin)是直链淀粉在由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖的总称, 由于其特殊的结构, 因而具有疏水的内腔和亲水的表面, 其特殊的性质使得它们可以在溶液和固体中形成包合物, 使得各种分子内置于其疏水内腔中。

Campos 等[15]人制备出含有香芹酚和芳樟醇的 β -环糊精官能化的壳聚糖纳米颗粒, 结果表明单萜类化合物(香芹酚和芳樟醇)的组合封装提供了更好地杀虫效果, 并且不同的香芹酚和芳樟醇的混合物对不同类型的害虫具有拮抗作用。

Zhang 等[16]人通过插入两种杀虫剂的包合物 b-氯氰菊酯与磺化羟乙基-b-环糊精和磺基丁基醚 b-环糊精成层 ZnAl 层状双氢氧化物(ZnAl-LDH)而合成出两种杂化复合材料。在磷酸盐缓冲液下研究了杀虫剂 b-氯氰菊酯从复合物中的释放。研究发现为包合物引入 LDH 基质可以延长释放与改善 β -氯氰菊酯的溶解性能。同时通过 pH 研究发现缓冲溶液的 pH 值对产品的释放性能有重大影响, 此外, 络合物在 ZnAl 中间层中的排列 LDH 在释放过程中也起着重要作用。

3.3. 壳聚糖及其衍生物

壳聚糖(chitosan), 又名脱乙酰甲壳素, 由自然界天然存在的几丁质(chitin)经脱乙酰化作用获得的天然多糖分子, 由于这种天然多糖高分子具有良好的生物官能性、机体相容性、血液相容性、微生物降解性等优良性能, 因而被广泛应用于许多行业。目前, 壳聚糖已被广泛用作药物缓释的控制释放基材, 在农药工业中, 壳聚糖具有良好的生物降解性、生物相容性和固有的杀虫、抗菌和抗真菌活性, 因而被广

泛应用于农药控制释放制剂中。

Silva 等人[17]制备出壳聚糖海藻酸钠与壳聚糖交联的衍生物。海藻酸钠与壳聚糖共同制备的 197~305 nm 的纳米颗粒球具有优异的胶体稳定性, 他们分散了除草剂百草枯, 并且通过海藻酸钠-壳聚糖基质使纳米粒子能够装载 74.2% 的百草枯, 并且海藻酸钠-壳聚糖纳米颗粒延长了除草剂的释放时间, 比自由除草剂释放时间长达 2 小时, 实验机理表明百草枯与纳米粒子之间的强相互作用可能有对除草剂在土壤中释放的抑制作用。

壳聚糖大分子中含有较为活泼的氨基和羟基, 因此壳聚糖大分子具有较强的进一步化学反应能力。然而对壳聚糖改性会引入了大的侧基, 破坏了其结晶结构, 从而使其溶解性提高, 因此控制释放制剂需调整其分散度以及合理改性。

3.4. 羧甲基纤维素或乙基纤维素

羧甲基纤维素是一种纤维素衍生物, 通过碱催化纤维素与氯乙酸反应获得。它常被发现并用作其盐羧甲基纤维素钠。其主要用途是在食品科学中作为食品增稠剂和稳定剂, 最近已被探索作为农药的控制释放体系。

Li 等人以羧甲基纤维素(CMC)凝胶为基质, 对阴离子除草剂 2, 4-d 的控制释放含量进行了测定, 结果表明释放量在 55% 到 90% 之间, 并且未经控制的 2, 4-d 是在 1 小时内释放在水中, 而从凝胶制剂中释放 90% 的农药需要 48 小时。水中农药的变化从 8.8 到 19.8 小时。进一步研究表明该控制释放制剂在薄的土壤层中也表现出控制释放的现象, 因此, 这种制剂最大限度地减少除草剂在土壤中的解吸和扩散机制[18]。

Mehrez 等人[19]通过利用羟乙基纤维素(HEC)和细菌纤维素(BC)等天然聚合物制备了环境友好型冻凝胶。将 HEC 和 BC 水溶液混合形成冻凝胶与乙二醛交联, 之后利用冷冻干燥技术对混合物进行干燥, 制备不同浓度的银@钛氧化物纳米粒子(Ag@TiO₂ 纳米颗粒), 为了提高其抗菌效率, 在冷冻凝胶形成过程中加入了抗菌剂, 同时为了控制戊唑醇的释放, 将农药戊唑醇封装在冷冻凝胶载体上, 结果表明, 所研制的冻胶具有多孔、廉价、抗菌等优点, 能有效地控制农药的释放。

羧甲基纤维素由于其可发生胶凝或部分溶解而造成不能使用, 因此在使用其制备控制释放制剂时需对其改性, 或分散到其他基材里, 防止其胶凝作用影响控制释放效果。

4. 总结和展望

农药安全是近年来关系到环境及农业的重要问题。其中, 控制释放技术被认为是解决此类问题的重要手段之一。在制备控制释放农药的物质中, 天然和可生物降解的多糖聚合物被认为是研究和设计农用化学品控制释放的绝佳物质。在近几十年中, 通过改性、聚合等方法合成出许多可完全降解的控制释放农药制剂。本文总结了以可完全降解的多糖聚合物(海藻酸盐、环糊精、壳聚糖、羧甲基纤维素等及其衍生物)作为农药控制释放基材, 并对这些聚合物体系影响农药释放的因素及优缺点进行了总结。

然而, 这些控制释放制剂依然有着缺陷, 如光敏农药分子可能会在光照下会分解而失活; pH 类控制农药释放可能会改变土壤 pH, 从而影响植物生长; 温度控制药物释放可能会较难以控制, 从而影响其规模化应用。因此, 合成具有保护性能的农药控制释放制剂成为了未来的研究热点。此外, 具有外部环境刺激响应的农药控制释放制剂也成为了未来研究方向的热点之一。

基金项目

陕西省土地工程建设集团内部科研项目(DJNY2020-17, DJNY2021-22)。

参考文献

- [1] Madhusudhan, R., Karthikeyan, R., Vejjandla, R., *et al.* (2017) Controlled Release Matrix Drug Delivery System—A Review. *International Journal of Allied Medical Sciences and Clinical Research*, **5**, 384-398.
- [2] Luo, Y. and Wang, Q. (2014) Recent Development of Chitosan-Based Polyelectrolyte Complexes with Natural Polysaccharides for Drug Delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, **64**, 353-367. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.017>
- [3] Bhattarai, N., Gunn, J. and Zhang, M. (2010) Chitosan-Based Hydrogels for Controlled, Localized Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **62**, 83-99. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.07.019>
- [4] Nuruzzaman, M., Rahman, M.M., Liu, Y., *et al.* (2016) Nanoencapsulation, Nanoguard for Pesticides: A New Window for Safe Application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **64**, 1447-1483. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05214>
- [5] Li, J., Yao, J., Li, Y., *et al.* (2012) Controlled Release and Retarded Leaching of Pesticides by Encapsulating in Carboxymethyl Chitosan/Bentonite Composite Gel. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **47**, 795-803. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.676421>
- [6] Sionkowska, A. (2011) Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, **36**, 1254-1276. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.003>
- [7] 史湘宁. 功能化改性复合纳米纤维素载药体系的构建及多重刺激响应控制释放研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2014.
- [8] 关文勋, 唐黎明. 多功能阿维菌素纳米农药的制备及控制释放[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(5): 1096-1102.
- [9] 杨泽川. 基于天然多糖的 pH 响应型高分子材料的合成及其生物功能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [10] Karimi, K. and Taherzadeh, M.J. (2016) A Critical Review on Analysis in Pretreatment of Lignocelluloses: Degree of Polymerization, Adsorption/Desorption, and Accessibility. *Bioresource Technology*, **203**, 348-356. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.035>
- [11] Otero, R., Fernandez, J.M., Ulibarri, M.A., *et al.* (2012) Adsorption of Nonionic Pesticide S-Metolachlor on Layered Double Hydroxides Intercalated with Dodecylsulfate and Tetradecanedioate. *Applied Clay Science*, **65-66**, 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.022>
- [12] Maria, C. and Soma, C. (2019) Carbohydrate Polymers as Controlled Release Devices for Pesticides. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, **38**, 1-19. <https://doi.org/10.1080/07328303.2019.1568449>
- [13] Fernandez, P., Villafranca, S., Gonzalez, P., *et al.* (1999) Controlled Release of Diuron from an Alginate-Bentonite Formulation: Water Release Kinetics and Soil Mobility Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 791-798. <https://doi.org/10.1021/jf980878y>
- [14] 颜慧琼, 李嘉诚, 冯玉红, 等. 膨润土对海藻酸钠/壳聚糖凝胶微球性能的影响[J]. 精细化工, 2013, 30(2): 121-125.
- [15] Campos, E., Proença, P., Oliveira, J., *et al.* (2018) Carvacrol and Linalool Co-Loaded in β -Cyclodextrin-Grafted Chitosan Nanoparticles as Sustainable Biopesticide Aiming Pest Control. *Scientific Reports*, **8**, Article No. 7623. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26043-x>
- [16] Zhang, X., Liu, J., Hou, W., *et al.* (2016) Preparation and Properties of Pesticide/Cyclodextrin Complex Intercalated into ZnAl-Layered Double Hydroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55**, 1550-1558. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04001>
- [17] Silva, M., Cocenza, D., Grillo, R., *et al.* (2011) Paraquat-Loaded Alginate/Chitosan Nanoparticles: Preparation, Characterization and Soil Sorption Studies. *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 366-374. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.057>
- [18] Li, J., Jiang, M., Wu, H., *et al.* (2009) Addition of Modified Bentonites in Polymer Gel Formulation of 2,4-D for Its Controlled Release in Water and Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**, 2868-2874. <https://doi.org/10.1021/jf803744w>
- [19] El-Naggar, M.E., Hasanin, M., Youssef, A.M., *et al.* (2020) Hydroxyethyl Cellulose/Bacterial Cellulose Cryogel Doped Silver@titanium Oxide Nanoparticles: Antimicrobial Activity and Controlled Release of Tebuconazole Fungicide. *International Journal of Biological Macromolecules*, **165**, 1010-1021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.226>