

淀粉囊化农药控释缓释技术

祝志峰, 卓仁禧

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要:介绍了近 20 年来淀粉囊化农药控释缓释技术的研究和发展概况, 详细综述和讨论了淀粉囊化技术的囊化方法、影响释放特性的主要因素、制品耐水性问题的解决办法、开发应用研究及发展前景。

关键词:淀粉; 囊化; 控制释放; 缓释; 农药

淀粉囊化农药控释缓释技术是一种迅速发展的并受到普遍关注的技术, 它在农药使用新技术方面已显示出了诱人的应用前景^[1~2], 也是可控释放技术的一个重要研究方向。它的研究涉及高分子科学、材料科学、化学、生物学、环境科学、工程技术等多种学科领域, 具有知识、技术密集和交叉学科的特点。淀粉资源丰富, 成本低廉, 可生物降解, 易于囊化。作为控释缓释材料, 它不仅解决了化学控释缓释技术中难以解决的高成本问题, 还能避免合成高分子材料对环境的污染。因此, 开发它在农药控释缓释领域中的应用, 是一件利国利民的好事, 符合我国国情。

1 淀粉囊化农药控释缓释技术的意义

人口压力与土地资源、农用化学品与生态环境这两对矛盾是当今世界所必须重视的问题, 它正在一定程度上制约着人类文明的进步。人口的日益膨胀导致可耕土地的大量减少, 迫使人类必须在不断减少的土地上生产出更多的粮食, 以养活不断增加着的人口。为此, 各种农用化学品正源源不断地被研制和生产出来, 并被广泛使用, 以提高农作物的单产, 缓解因人口增长而带来的食品需求与土地资源之间的矛盾。据文献报道, 仅杀虫剂和除草剂的使用就能避免 30%~40% 的粮食损失^[3]。但是, 用于防治或消灭病虫害的化学农药大多都是有毒物质, 人们在利用其有利的一面的同时, 必须充分注意到它对人、畜、鱼类的毒性, 对水源、土壤和农产品的污染, 以及对包括农作物在内的植物的药害。此外, 传统的施药方法不能避免因风吹、日晒、雨淋而造成的农药流失和分解, 据悉农药的有效利用率仅有 20%~30%, 而流失率竟高达 50%~60%^[4]! 流失的农药不仅会流入江河湖泊, 还会通过渗移(Leaching)污染地下水源^[5~7], 长残留的农药还会进入植物体内, 甚至会通过食物链进入人体, 从而对人类健康和生态环境构成严重威胁。为此, 农药的大量使用已引起广泛的警觉和关注。

环境意识、资源保护、使用成本及自身安全都促使人们去研制高效、低毒、低残留的农药新品种, 探讨能够改善农药施用效果、减少危害性的使用新技术, 例如生物农药、控释缓释技术、超低容量喷雾技术等。农药新剂型与农药新品种相比, 前者的研制开发费用低于后者, 因而农药控释缓释技术已受到广泛的关注, 研究成果正日益增多。

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(批准号:中博基[1995]7号);

作者简介:祝志峰(1958-), 男, 博士后, 江南大学教授, 主要从事功能高分子材料及浆料化学的研究, 已在国内外发表学术论文 50 余篇。

所谓淀粉囊化农药控释缓释技术,就是利用淀粉糊化(Gelatinization)和退减(Retrogradation)特性,将粉状固态或油性液态的农药药剂包囊于淀粉基质之中,把药剂置于淀粉囊体的约束之下,然后在使用过程中通过控制药剂分子在囊壁中由内向外的扩散速度,使其在预定的时间里按照预定的速度或以较低的速度释放到周围环境中去。淀粉囊化农药控释缓释技术能够有效地控制药剂的释放速度,延长持效,掩蔽异味,减少药害,降低毒性。农田试验结果表明,使用该技术还能降低药剂在土壤中的渗移^[8],减少施药过程中的漂移^[6],因而能够减少药剂流失,提高药效,防止污染。淀粉材料对环境相容好,可以再生,且资源丰富,价格相对较低,因而日益受到广泛的关注和重视。由此可见,淀粉囊化农药控释缓释技术在保障农药使用效果、提高农业收益的同时,还能大幅度缓解农药的毒性和浪费,从而在环保、安全和使用成本等方面都具有重要意义。

此外,淀粉也可以作为化学控释缓释法中的载体材料使用。McGuire^[9]等曾利用淀粉羟基的反应活性,将含有羧基基团的药剂分子通过酯化反应键接到淀粉分子链上,然后在使用条件下使药剂与载体间的化学键断裂,从而将农药药剂释放出来。然而这种方法的加工费用不容忽视,其加工成本足以令我国农民望而却步,难以推广使用,可见淀粉材料的化学控释缓释法的开发价值不大。淀粉主要是以囊化的方式用于农药控释和缓释的。

2 淀粉囊化农药技术的研究现状

2.1 囊化方法

糊化和凝胶是淀粉的固有属性,是由淀粉的分子结构所决定的。尽管凝胶现象在造纸施胶、经纱上浆和瓦楞纸粘合等应用场合会给使用带来诸多不便而需设法消除,但它们却是囊化农药的基础。近年来,淀粉囊化农药控释缓释技术已取得很大的进展,无论药剂为粉状固态还是油性液态,都能被囊化于淀粉基质之中,并制成相应的制品。除了各种原淀粉和一些淀粉衍生物外, α -淀粉^[10]、糊精和环糊精^[11]也都能够用于囊化农药。

以原淀粉为囊材的囊化方法是^[12~15]:先将一定浓度的淀粉水悬浮液糊化,加入药剂并充分混合均匀,然后经凝胶、干燥、粉碎,制成粒状制品。淀粉既能采用热糊化的方式,也可以在室温下以碱糊化。该法囊化方便,但制品的水溶胀程度较大,耐水性较差。

在利用淀粉退减特性囊化农药的同时,还可借助在淀粉分子间形成化学交联的方法,以加速囊化过程中囊壁的形成和固化。淀粉黄原酸酯是最早被用来以上述机理进行囊化的淀粉衍生物。囊化的一般方法^[16]是先将 CS_2 加入到经碱预糊化的淀粉浆液中搅拌,制取淀粉黄原酸酯,再加入所要囊化的农药药剂,充分混合均匀后以 H_2O_2 与淀粉黄原酸酯作用,产生分子间交联。然后经脱水、洗涤、干燥和粉碎等程序,制取粒状制品。关于淀粉黄原酸酯化的囊化条件已有研究报道^[17],当淀粉黄原酸酯的取代度 $DS=0.1\sim 0.3$ 时,就能满足囊化过程中交联程度的要求。该研究报道推荐在 30°C 下反应 $1\sim 2\text{h}$ 制取淀粉黄原酸酯,变性深度为 $DS=0.17$,氧化剂用量采用理论计算值,在 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 下进行囊化加工,载药量为 20% 。提高淀粉的变性深度,能够减少囊化后湿态囊粒的含水量,提高硬度,避免干燥过程中的粘结。氧化剂种类对释放特性的影响也很大,对于 $DS=0.3$ 的淀粉黄原酸酯,若以 H_2O_2 为氧化剂,所制取的囊化制品的释放速度要比以 NaNO_2 为氧化剂时慢得多^[18]。淀粉黄原酸酯还能以两次囊化的方式制备双层囊体,很显然,这种双层制品可以提高囊化效率,降低释放速率。淀粉黄原酸酯囊化制品能够缓解药剂的挥发,延长持效,有效地降低药剂在使用过程中的毒性^[19]。然而 CS_2 毕竟是一种易燃和有毒的物质,人们在使用该技术避免污染寻求

安全的同时,却又产生了新的毒性与污染,为此,又探索了在淀粉分子间形成化学交联的其它囊化方法。

淀粉-钙金属加合物(Starch-Calcium Adduct)和淀粉-硼酸络合物(Starch-Borate Complex)囊化制品,是在囊化过程中分别以 Ca^{2+} 和 H_3BO_3 对淀粉进行交联,前者在淀粉分子间形成离子键,后者则形成共价键。淀粉-钙金属加合物囊品的制备方法^[20~21]为:先将所需囊化的农药加入经碱糊化后的淀粉浆液中,充分混合均匀,再逐渐添加 CaCl_2 水溶液或 CaCl_2 粉末^[20],混合均匀,除去胶体脱除的水份后干燥。淀粉-硼酸络合物囊品的制备方法^[22~23]是:将所需囊化的农药与碱糊化后的淀粉浆液混合均匀,加入硼酸并充分混合,当胶体形成之后加入适量的淀粉,搅碎后筛分并干燥。添加淀粉的目的是为了避免胶体粒子在干燥过程中相互粘结,便于筛分及干燥。

在囊化过程中也可以同时使用 CaCl_2 和 H_3BO_3 两种交联剂进行交联^[20]。此时应先在含有药剂的浆液中加入 CaCl_2 ,然后再添加 H_3BO_3 ,这种添加顺序十分重要,否则 H_3BO_3 交联后所形成的橡胶状胶体将使 CaCl_2 难以渗入。增加 CaCl_2 和 H_3BO_3 的用量,都会提高囊壁的交联程度,使释放速率降低。两种交联剂的根本区别在于 H_3BO_3 产生共价交联,而 CaCl_2 则形成离子交联,因而淀粉-钙金属加合物囊品在水中长时间浸泡后,由于离子键的减少而使交联所产生的效果大幅度降低。1984 年 Shashal^[23]等又将淀粉-硼酸络合物的囊化方法加以改进,以热糊化取代碱糊化,大幅度降低了体系的 pH 值,因而对囊化碱敏感型农药有利。

此后,又在粒状制品的基础上发展出了一种喷施囊化的新方法^[13,24]。该法是将含有农药药剂的淀粉浆液直接喷施到植物茎叶上,形成含有农药并能在一定程度上抗拒雨水冲刷的膜状制品。喷施法的灵活性较大,适应性广,因而更具有商业前景。

淀粉还能与其它天然高分子、合成高分子甚至无机材料共混后囊化农药。Wing^[25]和 Chafik^[26]等将一定量的原淀粉与白土(Clay)混合起来囊化农药,实验结果表明,增加白土的掺入比例,囊体的水溶胀程度下降,但释放速度却大幅度提高。若将淀粉与可生物降解的聚己内酸酯共混囊化农药,其释放速度却比纯淀粉显著降低^[27]。Bagi 等^[28]提出了一种将淀粉、纤维素及脲甲酯预缩物混合起来使用的囊化方法,与此同时,另一篇专利也报道了与此相似的方法^[29]。高直链玉米淀粉与 EVA 混合后能以热熔挤出的方式制得囊化制品^[30]。

2.2 影响释放特性的主要因素

Wing^[17]、Trimmell^[22]和祝志峰^[31,32]等借助于电子扫描技术研究了淀粉囊体的结构。从截面切片的扫描电镜照片上可以清楚地看到,油性液态和粉状固态的农药呈分散相,而淀粉基质则构成连续相。可见这种制品是一种典型的贮藏体系,淀粉囊壁层保护着药剂并阻挡着它向外界的通路,药剂分子只能通过在该囊壁层中的扩散、由内向外进行释放。

淀粉中直链淀粉含量的高低对其释放特性影响很大。众所周知,直链淀粉的退减程度远大于支链淀粉,其原因在于淀粉溶液的结晶过程。Kitamura^[33]等的研究表明,淀粉溶液的结晶也包含了淀粉大分子的相分离及形成有序网络结构的过程,即晶核形成与增长过程。在上述过程中,淀粉大分子依靠氢键相互缔合,形成有序和密实的囊壁基质。直链淀粉的含量愈高,氢键缔合的能力愈强,所形成的囊壁也就愈加密实,从而能够有效地阻挡药剂分子的扩散。Wing^[12]等曾将不同品种的淀粉混合起来,配成直链淀粉含量为 0%~70%的试样进行试验,结果表明当直链淀粉的含量小于 10%时,所制得的囊体将会在水中重新分散成浆液;若直链淀粉的含量高于 10%,则不会发生这种解体现象,但随着直链淀粉含量的降低,水溶胀程度和释放速率都会显著增大。为此,直链淀

粉的含量可作为预定释放速率的一个设计变量,该法已在美国获得专利^[34]。

淀粉囊化过程中的干燥温度和老化时间,对其释放速率也有一定的影响。干燥温度越高,或老化时间越长,则淀粉的退减程度越大,囊壁材质越加密实,因而释放速率也就越小。这种规律及其机理已被 Wing^[20] 和 Trimmell^[7] 等的 X 射线衍射及释放实验所证实。

淀粉囊体的水溶胀程度与释放速率密切相关。大量实验结果表明,水溶胀程度越大,释放速率也就越快^[35]。显而易见,水溶胀程度的增大会导致囊壁密度下降,削弱它对药剂扩散释放的阻挡能力。

当农药药剂的水溶性增大时,释放速率将会大幅度提高,完全释放所需的时间也会明显缩短。研究表明^[35],若将淀粉囊化农药制品的使用寿命设定为 14~21 天,则要求农药在水中的溶解度以 20~300mg/L 为宜。很显然,这种缺陷将使它所适宜囊化的农药品种受到限制。

囊粒大小对释放速率的影响也很显著。囊粒小则药剂由里向外扩散的路径短,释放面积(表面积)增大,因而释放速率较快^[7,36]。

2.3 淀粉囊化农药制品的耐水性

淀粉囊化农药制品也还存在着一些尚待解决的问题。众所周知,淀粉材料的亲水性较强,因而当淀粉囊化农药制品在农田中被水浸泡溶胀之后,囊壁密度下降,将使药剂的释放速度大幅度提高,严重影响了它的使用寿命,限制了它的使用范围。水溶胀程度较大是导致该类制品耐水性差的根本原因。由此可见,降低淀粉囊材的水溶胀程度,提高它的耐水性能和对环境的适应能力,已成为这种制品所必须解决的主要问题^[32,37,38]。尽管在早期的农田试验^[39]中就已对该问题有了一定的认识,但针对这种缺陷进行研究则是近几年的工作^[32]。目前所采取的方法是对淀粉基质进行化学变性。截止到目前为止,已提出并论证了四种缓释机理,即通过对淀粉囊体材质的疏水化改性^[37]、异性原子团吸附^[31]、甲醛交联^[36]、以及强化氢键缔合^[38]的方式,来达到降低水溶胀程度的目的。各种变性方式的缓释作用机理如下。

淀粉囊材的疏水化改性^[37]:在淀粉大分子链上引入适量的疏水性接枝支链,以提高囊材的拒水能力,减少制品的水溶胀程度,提高它在水环境条件下对药剂分子的控制能力。对于所引入的疏水性接枝支链,作者选择了具有较强憎水性和较大柔韧性的聚丙烯酸丁酯。

强化淀粉分子间氢键缔合^[38]:将聚乙烯醇分子链通过共价键键接到淀粉分子链上,以增强淀粉分子间的缔合能力,利用氢键缔合来降低囊体的水溶胀程度,改善它在水环境条件下对农药的缓释性能。

异性原子团吸附^[31]:对淀粉进行阳离子化改性,使之与阴离子型农药产生一定的分子间作用力,利用异性原子团相互作用的原理,增强淀粉囊材对阴离子型农药的控制能力。白土缓释除草剂的释放试验表明^[40],这种通过改变材料分子结构、增强材料与药剂分子间作用力而提高缓释效果的方法,对于白土材料而言同样也是有效的。

甲醛交联^[36]:以甲醛为交联剂,在囊化过程中对淀粉囊材进行共价交联,以减小其水溶胀程度,使淀粉囊壁在水环境下也能够有效地阻挡农药分子的扩散。

实验结果表明,依据上述作用机理对农药进行缓释,其效果是明显的。这些作用机理不仅能够避免淀粉黄原酸酯、淀粉-钙金属加合物和淀粉-硼酸络合物囊化农药时的强碱性条件,有利于碱敏感型药剂的囊化,还能从根本上解决金属离子交联囊材的交联点在水环境条件下逐渐减少的问题,有效地提高了囊壁的密实程度,因而能够有效地降低水环境条件下的释放速度^[32],提高缓释性能。

应当指出,在解决淀粉囊化农药制品耐水性差这一主要缺陷的研究中,还应当考虑淀粉变性方

式和囊化交联剂这两个因素。在淀粉分子链上引入一定种类和数量的原子团或接枝支链,不仅会改变淀粉分子与药剂分子间的作用力,还会影响到淀粉的亲水性和在药剂相周围的成膜性,影响到囊壁的结构和水溶胀程度,因而会对水环境条件下药剂的释放速度产生影响。化学交联能够降低淀粉囊材的水溶胀程度,提高水环境条件下囊壁的致密性,减小药剂分子在囊壁中的扩散系数,因而可以降低释放速度,延长制品的持效期。交联剂不同,所需要的交联条件和所产生的效果及其持久性也不相同,这显然会影响到农药药剂的释放特性。所以,考虑淀粉的变性方式,筛选适宜的囊化交联剂,对于降低药剂在水环境条件下的释放速度、延长持效期具有重要意义。上述工作正在作者实验室中顺利进行。

3 开发研究及发展前景

在淀粉囊化农药制品的中试与开发过程中,所遇到的主要困难是淀粉糊化后与农药的均匀混合问题。由于高浓度的淀粉浆液十分粘稠,要将大量的粘稠浆液与性状各异的农药药剂充分混合均匀非常困难,为此美国农业部北方研究中心进行了一系列的探索,他们在中试过程中采用 Double Planetary Mixer^[13],每批可以制备 5 磅制品,满足了温室试验的需要;为了适应随后农田试验过程中大批量样品的制备,又尝试了每批可制备 23 公斤制品的 Mortar Mixer。近来 Carr^[41]和 Wing^[42]等报道了一种能够连续化生产的双螺杆挤出机(Twin-screw Extruder),该机在结构上是由一些电热机筒相连而成,当淀粉在机筒内受热糊化后,依靠双螺杆的相向旋转完成浆液与农药的混合,其生产能力高达 150kg/h。鉴于该机的生产能力高,因而在近年来的大田试验中发挥了巨大的作用^[43]。

延长持效期、提高药剂的稳定性是该类制品的普遍效果。在施用之后,药剂将以一定的速度释放出来,作用于靶体并产生药效;对于暂时留在囊体之中尚未释放出来的那部分药剂,仍会受到囊体的有效保护,从而避免或缓解了自然环境中各种不利因素对药剂的破坏,这对于某些稳定性较差的农药尤为重要。利用淀粉囊化技术,已成功地延长了苏云杆菌(*Bacillus Thuringiensis*)杀虫剂在农田中的活性^[44],缓解了硫代氨基甲酸酯(Thiocarbamate)农药在土壤中的加速分解^[45],温室及大田试验都证明了这种效果。

农田试验表明,利用淀粉囊化技术能够显著降低农药在土壤中的渗移。Boydston 曾对西玛津(Simazine)和达草灭(Norflurazon)的淀粉囊化制剂与它们的常规剂型作了对比试验^[8],发现常规剂型的药剂已渗移到 15cm 深的土层时,囊化制品的药剂仍能保持在 0~2.5cm 的表层土壤之中。Fleming 等人也证实了淀粉囊化制剂能够明显减小阿特拉津(Atrazine)^[46,47]、草除灵(Alachlor)和赛克津(Metribuzin)^[48]农药药剂在土壤中的渗移。囊粒越大,这种渗移速度也就越慢。然而囊粒的大小将直接影响到药效,20~40 目囊粒的药效与粉剂相仿,而 14~20 目粒径的药效却显著降低^[46]。使用囊化制剂还能明显减少农药的漂移,Mills^[6]曾对西玛津的淀粉囊化制剂和粉剂的漂移情况进行过测试,结果表明前者的漂移量为 1.8%,而后者是 2.8%,淀粉囊化农药技术能使漂移程度降低 40%。从而减少了农药对地下及地表水源的污染,有利于环境保护。

若将含有除草剂的淀粉浆液涂覆在粒状化肥的表面,可以制成同时对化肥和农药进行控释缓释的囊化制品^[49],在减少农药和化肥流失的同时,还能以除草剂杀灭杂草,避免肥效为杂草所利用,提高了农作物对化肥的利用率。

在养殖领域,Devis^[50]用淀粉囊化甲酸,然后将所制得的凝胶状囊体放入蜂巢并对甲酸进行控制释放,以防止蜂巢感染能传播疾病的满虫。在园艺方面还尝试过以囊有适宜除草剂的淀粉制品

来控制夏季草坪中草势的过速生长^[51]。这方面的基本要求是既要达到控制草势的过快生长,又不能使释放速度过快而伤及草坪。这种方法的有效性已为实验结果所证实。

淀粉囊化农药控释缓释技术的工艺方法简单,费用低廉,所用材料与环境的相容性好,能够改善几种主要农药的性能,且对于延长持效、避免药害、减少浪费、防止污染都具有明显效果,因而近来发展较快,已取得了不少令人振奋的研究成果。目前已对多种淀粉及其衍生物进行了研究,掌握了利用淀粉退减、交联、异性原子团吸附、疏水化改性、以及强化氢键缔合等几种机理进行控释或缓释的技术,并在中试开发、农田试验及效果评估等方面取得了令人满意的结果。在施用方法上,制品的形态即能适应于撒播,又能利用现有喷雾农具进行喷施。由此可见,淀粉囊化技术在农药的控释缓释领域已展示出诱人的应用前景,有助于解决因大量使用农药而产生的环境污染等问题。

参考文献:

- [1] Hickman M V. Controlled-Release Delivery Syst Pestic. New York; Scher H B, 1999, 153~157.
- [2] Tsuji K. Pharm Tech Jpn, 1999, 15(2); 261~279.
- [3] Bahadir M. Chemosphere, 1987, 16(2/3); 615~621.
- [4] 邱勇等, 宋心琦. 大学化学, 1992, 7(5); 24~28.
- [5] Gerstl Z, Nasser A, Mingelgrin U. J Agric Food Chem, 1998, 46(9); 3797~3802.
- [6] Mills M S, Thuman E M. Environ Sci Technol, 1994, 28(1); 73~79.
- [7] Trimmell D, Shasha B S. J Controlled Release, 1990, 12(3); 251~256.
- [8] Boydston R A. Weed Technol, 1992, 6(2); 317~321.
- [9] McGuire T A, Wing R E, Doane W M. Starch/Stärke, 1981, 33(4); 138~141.
- [10] Hondo M. US, 5882669. 1996.
- [11] Akashi K, Ebisaw Y. WO, 9626719. 1996.
- [12] Wing R E, Doane W M. Polym Prepr, 1987, 28(2); 108~109.
- [13] Shasha B S, McGuire M R. ASTM Spec Tech Publ, 1992, STP 1112, 33~40.
- [14] Trimmell D, Shasha B S, Baruch S. J Controlled Release, 1985, 1(3); 183~190.
- [15] Wing R E, Maiti S, Doane W M. Starch/Stärke, 1987, 39(12); 422~425.
- [16] Wing R E, Shasha B S. J Chem Educ, 1983, 60(3); 247~248.
- [17] Wing R E, Otey F H. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1983, 21(1); 121~140.
- [18] Shasha B S; 石容 摘译. 农药译丛, 1992, 14(4); 54~59.
- [19] Riley R T. J Agric Food Chem, 1983, 31(2); 202~206.
- [20] Wing R E, Maiti S, Doane W M. J Controlled Release, 1987, 5(1); 79~89.
- [21] Shasha B S, Trimmell D, Otey F H. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1981, 19(8); 1891~1899.
- [22] Trimmell D, Shasha B S, Wing R E, et al. J Appl Polym Sci, 1982, 27(10); 3919~3928.
- [23] Shasha B S, Trimmell D, Otey F H. J Appl Polym Sci, 1984, 29(1); 67~73.
- [24] Trimmell D, Shasha B S. J Controlled Release, 1988, 7(3); 263~268.
- [25] Wing R E, Carr M E, Doane W M, et al. ACS Symp Ser, 1993, 520(Polymeric Delivery Systems), 213~219.
- [26] Chafik N, Dahchour A, Elamrani M K, Int Symp Controlled Release Bioact Mater, 26th, 1999, 297~298.
- [27] Southard M Z, US, 5565407. 1996.
- [28] Bagi A, Farago M, Meiszel L, et al. WO, 9011129. 1990.
- [29] Bhaskar C, Shukla P G, Rajagopalan N, et al. IN, 167769. 1990.
- [30] Knight A T, CA, 2025367. 1991.
- [31] Zhu Z F, Zhuo R X. Starch/Stärke, 2000, 52(2/3); 58~63.
- [32] 祝志峰. 农药控制释放新型淀粉囊材的研究. 武汉: 武汉大学博士后工作报告, 1997.
- [33] Kitamura S, Yoneda S, Kuge T. Carbohydr Polym, 1984, 4(2); 127~136.

- [34] Doane W M, Morton I, Maiti S. US, 4911952. 1990.
- [35] Wienhold B J, Gish T J. Chemosphere, 1994, 28(5); 1035~1046.
- [36] 祝志峰. 高等学校化学学报, 2001, 22(7); 1163~1165.
- [37] Zhu Z F, Zhuo R X. J Appl Polym Sci, 2001, 81(6); 1535~1543.
- [38] Zhu Z F, Zhuo R X. European Polym J, 2001, 37(9); 1913~1919.
- [39] Foley M T, Wax L M. Weed Sci, 1980, 28(2); 626~632.
- [40] Margulies L, El-Nahhal Y, Nir S. WO, 9808380. 1998.
- [41] Carr M E, Wing R E, Doane W M. Cereal Chem, 1991, 68(3); 262~266.
- [42] Wing R E, Carr M E, Doane W M. ASTM Spec Tech Publ, 1993, STP 1183, 293~299.
- [43] Wing R E, Carr M E, Doane W M, et al. ASTM Spec Tech Publ, 1992, STP 1112, 41~47.
- [44] Dunkle R E. Environmental Entomology, 1988, 17, 120~126.
- [45] Reed J P, Hall F R, Trimmell D. Starch/Stärke, 1989, 41(5); 184~186.
- [46] Fleming G F, Wax L M, Simmons F W. Weed Technol, 1992, 6(2); 297~302.
- [47] Fleming G F, Simmons F W, Wax L M, et al. Weed Sci, 1992, 40(3); 465~470.
- [48] Fleming G F, Wax L M, Simmons F W, et al. Weed Sci, 1992, 40(4); 606~613.
- [49] Shasha B S, Trimmell D. J Controlled Release, 1989, 9(3); 255~257.
- [50] Devis D A. CA, 2237484. 1998.
- [51] Chalmers D R, Hopen H J, Turgeon A J. Weed Sci, 1987, 35(4); 533~540.

Starch-Encapsulation Technology for Controlled and/or Slow Release of Pesticides and Herbicides

ZHU Zhi-feng, ZHUO Ren-xi

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A review with 51 references, including authors' works, is on the research developments of starch encapsulating pesticides or herbicides for controlled and/or slow release in recent 20 years. The encapsulation methods, main factors affecting release behaviors, methods for solving the low water-tolerance of these starch products, progress in the developments and applications, and the prospects of this technology are emphatically introduced and surveyed.

Key words: Starch; Encapsulation; Controlled release; Slow release; Pesticides; Herbicides