

· 研究论文 ·

制备工艺对丁硫克百威微囊理化特性的影响

王芳, 孙妍, 何顺, 敖明鸣, 曹永松*

(中国农业大学 农学与生物技术学院 北京 100193)

摘要:以水为介质,以脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法制备了20%丁硫克百威微囊悬浮剂,并分别讨论了乳化剂种类、芯壁质量比、固化条件等因素对微囊形态、粒径大小及其分布、以及包封率的影响。结果表明:乳化剂1602[#]与500[#]的质量比为15:2(质量分数为6%),芯壁质量比为1:1,并以质量分数为1%的壳聚糖为甲醛吸附剂,2%的聚硅氧烷为改性剂,5%的硫酸铵溶液为酸度调节剂,60℃下固化2h,制备出的丁硫克百威微囊外观形态良好、平均粒径2.00 μm、粒径分布均匀,包封率大于90.9%以上,悬浮率大于92%。该微囊悬浮剂稳定性高,具有较好的开发应用前景。

关键词:丁硫克百威;微囊;脲醛树脂;原位聚合法

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.05.15

中图分类号:TQ450.6

文献标志码:A

文章编号:1008-7303(2011)05-0525-06

The effect of preparation procedure on physico-chemical properties of carbosulfan microcapsules

WANG Fang, SUN Yan, HE Shun, AO Ming-ming, CAO Yong-song*

(College of Agriculture and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Microcapsules containing carbosulfan with urea-formaldehyde (UF) were prepared by the in situ polymerization method in aqueous medium. The properties of carbosulfan microcapsules were analyzed with emulsifier, rate of pesticide and wall, temperature, acidifying agent, adsorbent agent of formaldehyde, modifier. According to the results, optimum reaction conditions were as follows: emulsion 1602[#]:500[#] = 15:2 (m/m), carbosulfan:UF = 1:1 (m/m), the dosage of emulsifier were 6.0%, 5% (NH₄)₂SO₄ as the acidifying agent, 1% chitosan as the adsorbent agent of formaldehyde, 2% polysiloxane as the modifier. Under these conditions, the microcapsules showed satisfied surface morphology and particle size distribution, with the mean particle diameter of 2.00 μm and encapsulating rate was above 90.9%, suspension rate was above 92%. The 20% carbosulfan microcapsule suspension has the characteristics of high stability and possesses a good potential for its development.

Key words: carbosulfan; microcapsule; urea-formaldehyde resin; in situ polymerization

农药微囊(microcapsule)是以天然或合成高分子成膜材料为囊壁,以农药有效成分或其溶液为囊芯,通过物理、化学方法形成的具有核-壳结构的新

型农药载体或剂型^[1]。与常规农药剂型相比,农药微囊具有延长农药持效期、提高农药有效利用率、降低对环境的污染等作用^[2-4]。

收稿日期:2011-03-15;修回日期:2011-06-15.

作者简介:王芳(1986-),女,山东潍坊人,硕士,主要从事农药新剂型的研发,电话:010-62733012, E-mail: wangfangcau@126.com; * 通讯作者(Author for correspondence):曹永松(1968-),男,湖南人,教授,主要从事农业生态健康研究,电话:010-62734302, E-mail: ysongcao@163.com

丁硫克百威是氨基甲酸酯类杀虫剂,广泛应用于苹果、柑橘及甘蓝、水稻等作物上防治蚜虫、蓟马、三化螟、稻飞虱等^[5]。目前丁硫克百威的主要剂型为乳油和颗粒剂^[6],在使用时容易受光照和微生物的影响而发生降解,生成毒性更大的克百威^[7-10]。若将丁硫克百威微囊化,则有利于减少有效成分的分解,提高其稳定性,从而减轻其对环境和农产品的不良影响^[11]。目前尚未见有关丁硫克百威微囊剂的研究报道。本研究以水为介质,以脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法制备了20%丁硫克百威微囊悬浮剂,并研究了制备工艺对微囊理化特性的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 试验药品

丁硫克百威(carbosulfan)原油(工业品,有效成分质量分数 $\geq 95\%$),由湖南海利化工股份有限公司提供;壁材单体包括尿素(化学纯)、甲醛溶液(37%,化学纯)和碱性调节剂六亚甲基四胺(分析纯),以及酸度调节剂均为化学纯,均购自国药集团化学试剂有限公司;乳化剂包括烷基苯磺酸钙(500[#])、苯乙基酚聚氧乙烯醚(600[#])、烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚(700[#])、苯乙基酚聚氧乙烯醚(1602[#])、蓖麻油聚氧乙烯醚(EL-40)和烷基酚与环氧乙烷缩合物(OP-10),由江苏省海安石油化工厂提供;消泡剂为聚丙二醇(聚合度为4),购自济南鸿鑫化工有限公司;壳聚糖(脱乙酰度为92%)、氨基淀粉、聚乙烯醇(1788)、聚硅氧烷(聚合度为4),购自上海恒远生物科技有限公司。

1.2 主要仪器

精度分别为0.1 mg和0.01 g的电子天平(Sartorius,德国);ZN17-FJ200高剪切分散均质机(北京中诺远东科技有限公司);FA25高剪切分散乳化机(上海弗鲁克机电设备有限公司);DW-3数显无极恒速磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂);pHS-3C型精密pH计(上海精密科学仪器有限公司);Motic生物摄像显微镜(Motic中国有限公司);GSL-101B1激光颗粒分布测量仪(辽宁仪表研究所有限责任公司);NDJ-2指针式旋转粘度计(上海密通机电科技有限公司);Shimadzu LC-20AT, SPD-M20A高效液相色谱仪(日本岛津公司);101A22数显可控烘箱(上海精宏实验设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 丁硫克百威微囊悬浮剂的制备 在装有温

度计和分散均质机的250 mL三口烧瓶中,加入尿素40.0 g和37%的甲醛108.0 g,用质量分数为5%的六亚甲基四胺调节pH值为8.0,升温至70℃,用分散均质机在100 r/min下搅拌反应1 h,得透明、粘稠、稳定的脲醛树脂预聚体。

将丁硫克百威原油21.1 g、乳化剂6.0 g和适量蒸馏水混合,用高剪切分散乳化机乳化10~15 min,显微镜观察,直至粒径稳定在1~3 μm。将此混合液倒入三口瓶中快速搅拌(1 500 r/min),同时滴加脲醛树脂预聚体20.0 g(1~2滴/s)。加入0.05~0.1 mL(1~2滴)聚丙二醇消泡剂,继续搅拌(1 000 r/min)直至形成稳定的水包油(O/W)型乳状液。用质量分数为5%的硫酸铵溶液逐步分次调节pH值至2.0,常温下反应1.5 h。显微观察发现脲醛树脂已完全包裹液滴。

向上述反应体系中添加1 g壳聚糖(甲醛吸附剂)和2 g聚硅氧烷(改性剂)2 h内升温到60℃,固化成囊。显微镜下观察,丁硫克百威液滴被完全包裹。用质量分数为5%的氢氧化钠溶液调节至中性,加去离子水补足至100.0 g,制得质量分数为20%的丁硫克百威微囊悬浮剂。

1.3.2 丁硫克百威微囊悬浮剂制备条件的优化

1.3.2.1 乳化剂种类及用量对微囊理化特性的影响 分别用600[#]、700[#]、EL-40、OP-10、1602[#]对丁硫克百威进行乳化,固定水/油质量比为4:1,用高剪切分散乳化机于3 000 r/min下乳化10 min,比较不同乳化剂对丁硫克百威微囊理化特性的影响。

1.3.2.2 芯壁质量比的影响 其他反应条件不变,固定丁硫克百威原油的质量为21.1 g,改变脲醛树脂预聚体的添加量,使芯壁质量比分别为1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1,观察芯壁质量比对微囊理化特性的影响。

1.3.2.3 酸度调节剂的影响 其他反应条件不变,分别用质量分数为5%的硫酸、盐酸、磷酸等中强酸,乙酸、草酸、柠檬酸等弱酸,氯化锌、氯化铵、硫酸铵等强酸弱碱盐溶液来调节微囊化过程,比较观察不同酸度调节剂对微囊理化特性的影响。

1.3.2.4 固化温度对的影响 其他反应条件不变,比较不同固化温度对微囊理化特性的影响。

1.3.2.5 甲醛吸附剂的影响 其他反应条件不变,比较不同甲醛吸附剂对微囊理化特性的影响。

1.3.2.6 改性剂的影响 其他反应条件不变,以聚硅氧烷作为改性剂制备丁硫克百威微囊,观察改性剂对微囊理化特性的影响。

1.3.3 微囊悬浮剂理化特性的测定

1.3.3.1 微囊的形态、粒径及其分布、粘度和悬浮率的测定 采用生物显微镜监测微囊化过程,观察其表面结构及其粒径大小;用激光颗粒分布测量仪测定微囊的平均粒径及其分布;用粘度计测定微囊粘度;按 CIPAC MT161 方法^[12]测定微囊悬浮率。

1.3.3.2 微囊包封率的测定 称取 0.50 g 制备的 20% 丁硫克百威微囊悬浮剂于 15 mL 具塞离心管中,加入质量分数为 60% 的甲醇水溶液 15 mL,振荡 30 s,离心(2 000 r/min) 5 min 后静置,将上清液小心转移至 50 mL 容量瓶中。重复上述操作 3 次,用 60% 甲醇水溶液定容。用高效液相色谱(HPLC)仪测定上清液中游离丁硫克百威的质量,按(1)式计算包封率。

$$\text{包封率} / \% = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 —制剂中丁硫克百威的总质量(g); m_2 —上清液中游离丁硫克百威的质量(g)。

HPLC 测定条件: kromasil ODS C_{18} 色谱柱(250 mm \times Φ 4.6 mm); 流动相为甲醇-水 = 90:10 (体积比); 流速 1.0 mL/min; 检测波长 275 nm; 进样体积 20 μ L。

1.3.4 微囊贮存稳定性测定

1.3.4.1 冷、热贮稳定性 将制备的 20% 丁硫克百威微囊悬浮剂密封于 5 mL 安瓿瓶中,在 0 $^{\circ}$ C \pm 1 $^{\circ}$ C 下冷贮 7 d 或在 54 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C 的恒温箱中热贮 14 d, HPLC 法测定贮存前后样品中有效成分的含量,计算分解率;同时测定平均粒径并观察外观变化。

1.3.4.2 紫外照射稳定性 将制备的 20% 丁硫克百威微囊悬浮剂涂板并干燥后在常温紫外光下照射 1 d,用 60% 的甲醇水溶液淋洗,收集淋洗液, HPLC 法测定贮存前后样品中有效成分的分解率,并测定平均粒径。

2 结果和讨论

2.1 微囊制备条件的优化

2.1.1 乳化剂种类及用量对微囊理化特性的影响

研究表明,采用不同的乳化剂进行乳化,只有 1602[#]能很好地将乳化成大小均匀的液滴(见图 1),但所得制剂放置一段时间后粒子发生聚集,出现分层现象。于是在此基础上,添加了阴离子型表面活性剂 500[#],由于液滴带有一定的负电荷,通过静电互斥作用能使液滴很好地分散,稳定性良好。因此选择 1602[#]-500[#]的混合溶剂作为乳化剂,当

$m_{(1602\#)} : m_{(500\#)} = 15 : 2$ 时,乳液乳化均匀,分散性良好。最后,固定体系中丁硫克百威的质量分数,改变乳化剂的质量分数,发现当乳化剂的质量分数从 2.0% 增加到 6.0% 时,微囊的平均粒径由 25.54 μ m 减小到 2.00 μ m,当乳化剂质量分数为 8.0% 时,粒径不再减小,悬浮率恒定在 93.1% 左右,因此,确定此混合乳化剂的质量分数为 6.0%。

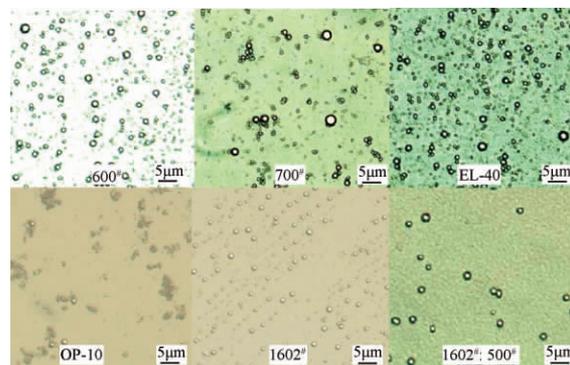


图 1 不同乳化剂制备的微囊形态图(10 \times 20)

Fig. 1 Images of microcapsules prepared with different emulsifiers(10 \times 20)

2.1.2 芯/壁质量比对微囊理化特性的影响 结果见表 1。可见:在相同工艺条件下,芯/壁质量比越小,包封率越高;当芯/壁质量比为 1:2 时,虽然包封率最高,但存在过量游离壁材自聚现象;而当其质量比为 1:1 时,包封率为 90.9%,微囊表面光滑,粒径分布均匀,平均粒径为 2.00 μ m,悬浮率为 93.8%。因此选择芯/壁质量比为 1:1。

2.1.3 酸度调节剂对微囊理化特性的影响 降低反应体系的 pH 值可使脲醛树脂固化,一般采用向树脂中加入酸或能释放出酸的盐的方法^[13]。由表 2 中数据可以看出:用硫酸等中强酸作为酸度调节剂制备的微囊平均粒径大于 10 μ m,包封率在 60% 以上;用乙酸等弱酸制备的微囊平均粒径大于 5 μ m,包封率在 80% 以上;用硫酸铵等强酸弱碱盐制备的微囊平均粒径较小,在 2 μ m 左右,且包封率较高,达 90%。总体而言,用强酸弱碱盐作为酸度调节剂时效果最好。这可能是由于缩聚反应对 pH 值非常敏感,盐酸等中强无机酸,会使体系 pH 值变化太快,容易造成脲醛树脂的相对分子质量迅速增大,囊壁沉积太快,致使包封率降低;乙酸等弱有机酸,须加大使用量才能使 pH 达到 2.0 或者很难达到 2.0,因而使得反应速率降低;而强酸弱碱盐,在缩聚过程中受热分解,与游离甲醛和水反应产生游离酸,可持续不断提供酸,既能保证反应不至于过

快,又能保证适宜的反应条件,同时还可以在反应中起到固化剂的作用,使囊壁更坚固,反应也比较缓

和,容易控制^[13]。此时,所制备的微囊悬浮率达80%以上,符合悬浮剂的要求。

表 1 不同芯壁质量比对微囊理化特性的影响

Table 1 Effect of core-wall ratios on properties of carbosulfan microcapsules

芯/壁质量比 Core/wall ratios (m/m)	包封率 Entrapment rate/%	平均粒径 Mean diameter / μm	粒径分布 Particle size distribution/ μm	悬浮率 Suspension rate/%	形态特征 Morphology
1:2	92.4	4.54	3.20~8.56	92.4	粘连、白色沉淀 Adhesion and white precipitate
1:1	90.9	2.00	1.45~5.90	93.8	光滑、大小均匀 Smooth and uniform
2:1	82.4	3.60	2.67~10.32	88.7	壁薄、大小不均 Thin wall and nonuniform
3:1	81.7	5.47	4.38~13.98	83.6	壁薄、大小不均 Thin wall and nonuniform
4:1	70.9	8.65	5.45~15.21	71.2	浮油 Little oil layer
5:1	66.3	10.05	8.50~18.94	68.3	析出油层 Oil layer

表 2 酸度调节剂对微囊理化特性的影响

Table 2 Effect of acidity regulator on properties of carbosulfan microcapsules

酸度调节剂(质量分数 5%) Acidity regulator (Weight percent 5%)	平均粒径 Mean diameter/ μm	包封率 Entrapment rate/%	悬浮率 Suspension rate/%
硫酸 Sulfuric acid	15.09	62.1	89.9
盐酸 Hydrochloric acid	12.32	65.5	92.1
磷酸 Phosphoric acid	10.54	67.2	93.4
乙酸 Acetic acid	7.43	80.2	82.1
草酸 Oxalic acid	6.32	83.2	80.3
柠檬酸 Citric acid	5.67	85.4	78.9
氯化锌 Zinc chloride	2.77	89.4	82.6
氯化铵 Ammonium chloride	2.54	90.1	83.5
硫酸铵 Ammonium sulfate	2.02	92.0	84.3

2.1.4 固化温度对微囊理化特性的影响 由表 3 可知,随着反应温度的升高,固化时间明显缩短,平均粒径增大,包封率降低,同时悬浮率降低,因此选

择合适的固化温度至关重要。本研究选择在 60 °C 下固化 2 h,所制备的丁硫克百威微囊平均粒径为 2.02 μm ,包封率为 90.9%,悬浮率为 93.8%。

表 3 固化温度对微囊理化特性的影响

Table 3 Effect of ageing temperature on properties of carbosulfan microcapsules

固化温度 Ageing temperature/ $^{\circ}\text{C}$	固化时间 Ageing time/h	平均粒径 Mean diameter/ μm	包封率 Entrapment rate/%	悬浮率 Suspension rate/%
40	8	1.45	80.5	95.4
50	4	1.76	85.3	94.1
60	2	2.02	90.9	93.8
70	1	4.67	82.5	83.2
80	0.5	7.38	73.4	75.3

2.1.5 甲醛吸附剂对微囊理化特性的影响 用脲醛树脂制备的微囊存在游离甲醛,对生产和使用者都有不良影响^[14]。本研究分别以壳聚糖、氨基淀粉和聚乙烯醇作为甲醛吸附剂制备了丁硫克百威微囊,结果见表 4。在供试 3 种吸附剂中,壳聚糖吸附甲醛的效果最好,且随着其质量分数的增加,甲醛含量降低,这可能是因为壳聚糖分子中含有大量自由

氨基,能与游离甲醛生成羟甲基脲,形成交联结构。实验发现:当壳聚糖的质量分数低于 0.5% 时,显微观察显示游离壁材量减少不明显;当其质量分数大于 2.0% 时,微囊易发生粘连;而当其质量分数为 1.0% 时,游离甲醛量、粘度、包封率等指标均较好。使用氨基淀粉与聚乙烯醇虽然也能显著降低体系中甲醛的含量,但是体系的粘度太大,影响使用。

表 4 甲醛吸附剂对微囊理化特性的影响

Table 4 Effect of adsorbent agents of formaldehyde on properties of carbosulfan microcapsules

甲醛吸附剂 Adsorbent agents of formaldehyde	质量分数% Weight percent / %	平均粒径 Mean diameter / μm	包封率 Entrapment rate / %	悬浮率 Suspension rate / %	甲醛量 Formaldehyde / %	粘度 Viscosity / (mPa. s)	形态 Morphology
壳聚糖 Chitoson	0.5	1.98	87.2	90.2	0.42	665	分散 Disperse
	1.0	2.02	90.9	91.4	0.04	780	分散 Disperse
	2.0	2.34	91.2	93.2	0.01	834	粘连 Adhesion
	4.0	3.54	92.3	94.1	0.01	882	粘连 Adhesion
氨基淀粉 Amino-starch	0.5	4.67	86.5	89.9	0.65	736	粘连 Adhesion
	1.0	7.45	88.3	90.5	0.12	860	粘连 Adhesion
	2.0	8.34	89.4	91.5	0.02	904	粘连 Adhesion
	4.0	8.43	88.9	92.3	0.01	982	粘连 Adhesion
聚乙烯醇 PVA	0.5	3.33	85.3	87.4	0.56	786	粘连 Adhesion
	1.0	4.25	86.5	87.9	0.22	898	粘连 Adhesion
	2.0	6.43	87.8	88.0	0.04	984	粘连 Adhesion
	4.0	8.44	90.3	89.2	0.01	1182	粘连 Adhesion

2.1.6 改性剂对微囊理化特性的影响 在实验过程中观察到所制备的丁硫克百威微囊悬浮剂易出现白色凝胶状沉淀,这可能是由于一羟基甲基脲在酸性条件下通过分子内脱水,形成了次甲基脲的白色沉淀,因此本研究在囊壁材料固化过程中加入了聚硅氧烷改性剂,用以抑制脱水反应。结果表明:在固化反应阶段,向体系中加入质量分数为2%的聚硅氧烷能有效地降低壁材之间的动、静摩擦系数,平衡反应进程,制备的微囊悬浮剂具有良好的防结块性,微囊为粒径大小一致,粘度也未变化,结果见图2。

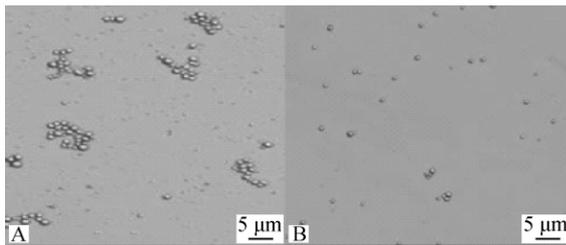


图 2 改性剂对微囊形态的影响 (10 × 20)
Fig. 2 Effect of modifier on microcapsule
(10 × 20)

A. 未添加聚硅氧烷; B. 添加聚硅氧烷。
A. Not add polysiloxane; B. Add polysiloxane.

2.2 微囊悬浮剂最佳制备工艺条件及理化特性

经过反复实验验证,得出制备丁硫克百威微囊悬浮剂的优化条件为:乳化剂 1602[#]与 500[#]质量比为 15:2,质量分数为 6.0%,芯/壁质量比为 1:1,以 1%壳聚糖为甲醛吸附剂,以 2%聚硅氧烷为改性剂,用 5%的硫酸铵为酸度调节剂调节 pH 至 2.0,在 60 °C 下固化 2 h。由此制备出的丁硫克百威微囊

形态良好,平均粒径 2.02 μm ,粒径分布均匀,粘度 780 mPa·s,悬浮率大于 92%,包封率大于 90.9%。其外观显微结构和粒径分布见图 3 和图 4。

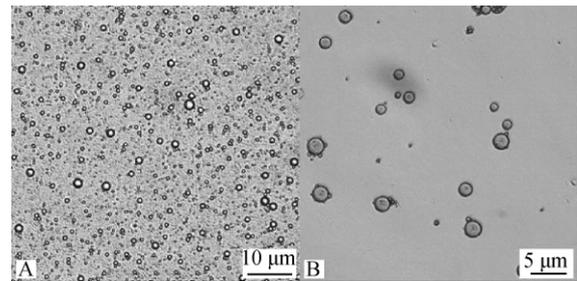


图 3 丁硫克百威微囊生物显微镜照片
Fig. 3 Biological microscope images
of microcapsule
A. 10 × 20; B. 10 × 40.

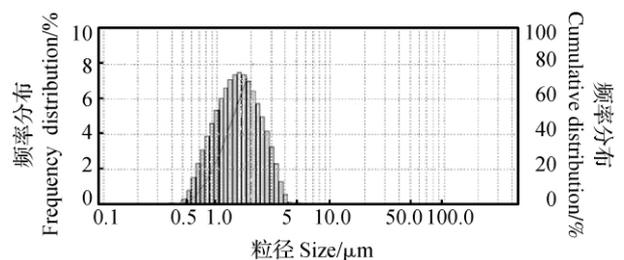


图 4 丁硫克百威微囊粒径分布图
Fig. 4 Distribution of carbosulfan microcapsules
particle size

2.3 贮存稳定性与光稳定性

结果见表 5。20%丁硫克百威微囊悬浮剂在冷贮、热贮和常温紫外光照射下,分解率均低于 5%,说明丁硫克百威微囊化后具有较好的贮存稳定性。

表5 20%丁硫克百威微囊悬浮剂的贮存稳定性
Table 5 Stability of 20% carbosulfan CS in different storage conditions

贮存条件 Storage conditions	分解率 Decomposition rate/%	平均粒径 Mean diameter/ μm	外观 Appearance
冷贮 Cold storage ^a	0.21	2.00	均相乳白色 Ivory
热贮 Hot storage ^b	3.54	3.52	均相乳白色 Ivory
紫外照射 Ultraviolet irradiation ^c	1.68	2.34	-

注: ^a(0 °C ± 1 °C) 7 d; ^b(54 °C ± 2 °C) 14 d; ^c 常温紫外光照射 1 d。

Note: ^a(0 °C ± 1 °C) 7 days; ^b(54 °C ± 2 °C) 14 days; ^c Ambient temperature UV light 1 day.

3 结论

本研究以脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法制备了丁硫克百威微囊悬浮剂,并对微囊的粒径大小及分布、包封率进行了表征,得到 20% 丁硫克百威微囊悬浮剂制备的最佳工艺条件。所制备的 20% 丁硫克百威微囊悬浮剂稳定性高,以水为介质,生产、贮运安全,符合当今农药剂型发展趋势,具有较好的开发应用前景。

参考文献:

- [1] BENITA S. Microencapsulation: Methods and Industrial Applications[M]. New York: Marcel Dekker, 1996: 1-2.
- [2] DESAVIGNY C B. Microencapsulated methyl and ethyl parathion insecticide in aqueous carrier: US 3959464 [P]. 1976-05-25.
- [3] HONG K, PARK S. Preparation of polyurea microcapsules containing ovalbumin[J]. *Mater Chem Phys* 2000 64(1): 20-24.
- [4] BROWN E N, KESSLER M R, SOTTOS N R *et al.* In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene [J]. *J Microencapsulation* 2003 20(6): 719-730.
- [5] UNGER T A. Carbosulfan. Pesticide Synthesis Handbook [M]. New Jersey: Noyes Publication, 1996: 73.
- [6] CLEMENTS R O, BENTLEY B R, JACKSON C A. The impact of granular formulations of phorate, terbufos, carbofuran, carbosulfan and thiofanox on newly sown Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) [J]. *Crop Prot* 1986 5(6): 389-394.
- [7] PLESE L P M, PARAIBA L C, FOLONI L L *et al.* Kinetics of carbosulfan hydrolysis to carbofuran and the subsequent degradation of this last compound in irrigated rice fields [J]. *Chemosphere* 2005 60: 149-156.
- [8] SOLER C, MAÑES J, PICÓ Y. Determination of carbosulfan and its metabolites in oranges by liquid chromatography ion-trap triple-stage mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1109(2): 228-241
- [9] ZHAO Ke-feng(赵可丰). Study on the residue and degradation of benfuracarb and carbosulfan and their main metabolites in apple and soil(丙硫克百威和丁硫克百威及其代谢物在苹果和土壤中的残留动态研究) [D]. Beijing (北京): China Agricultural University(中国农业大学). 2007.
- [10] HOU Xian-wen(侯宪文), LI Qin-fen(李勤奋), DENG Xiao(邓晓) *et al.* 高效液相色谱法分析丁硫克百威及其降解产物 [J]. *Agrochemicals(农药)* 2009 48(9): 654-657.
- [11] FENG Jian-guo(冯建国), LU Fu-sui(路福绥), LI Wei(李伟), *et al.* 微囊农药的研究现状与发展 [J]. *World Pestic(世界农药)* 2009 31(4): 37-42.
- [12] Manual on the Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products. Prepared by the group on specifications of the FAO panel of experts on pesticide specifications, registration requirements and application standards and prior informed consent, Fifth edition [S]. 1999: 105-108.
- [13] FENG Wei(冯薇), WANG Shen(王申), WANG Li(王丽). 原位聚合法制备酞菁绿 G 颜料微囊 [J]. *Fine Chem(精细化工)*, 2002, 19(9): 538-540.
- [14] ZHENG Li-hui(郑立辉), FANG Mei-hua(方美华), CHENG Si-qing(程四清) *et al.* 微囊化石蜡的制备和热性能 [J]. *Chin J Appl Chem(应用化学)* 2004 21(2): 200-202.

(责任编辑: 金淑惠)