



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20210138

刺激响应性聚合物载体在农药减施增效中的应用研究进展

王美怡, 娄佳玉, 王三艳
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 人口的迅速增长导致粮食短缺, 农药在提高农作物产量方面发挥着巨大作用, 然而农药在保护作物免受病虫害的同时也会引发一系列安全问题. 开发能够防止农药脱靶流失且具有缓/控释功能的新型农药制剂成为农药合理利用、科学防控、减施增效的必然途径. 文章综述了近年来以高分子聚合物为载体的缓/控释农药的开发和应用, 并对该领域未来的发展方向进行展望, 为今后的相关研究提供新思路.

关键词: 农药; 高分子聚合物; 刺激响应性; 控制释放

中图分类号: TQ455 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2021)06-0067-08

Research Progress in the Application of Stimuli-Responsive Polymer Carriers in Reducing Pesticide Application and Increasing Efficiency

WANG Meiyi, LOU Jiayu, WANG Sanyan

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The rapid growth of population has led to food shortage, and pesticides play an important role in improving crop yield. However, pesticides will cause a series of safety problems while protecting crops from diseases and insect pests. The development of new pesticide formulations which can prevent the off-target loss of pesticides and have slow or controlled release functions has become an inevitable way for rational utilization, scientific prevention and control, reduction of application and increase of efficiency of pesticides. In this article we review previous studies of the development and application of slow release and controlled release pesticides supported by high molecular polymer, and discuss the future development direction of this field, thus providing new ideas for the related research in the future.

Key words: pesticide; polymer; stimuli-response; controlled release

人口的迅速增长, 导致人类对粮食作物的需求越来越大, 面对人口持续增长所带来的粮食短缺问题, 只有通过增加粮食作物的产量来解决^[1]. 农药作为保障全球粮食产量和粮食安全的重要产品, 具有有益和有害的双重特性. 虽然农药可以保护作物免受病虫害和杂草的损害, 但传统农药大多使用有害溶剂, 具有分散性差、易飘移等缺点, 且在施用途中易在靶体或靶标附近被光解、水解以及微生物代谢, 导致有效利用率低、流失率高^[2-5]. 以被保护农作物作为实际标

靶, 农药有效利用率仅为 10% ~ 30%, 若以有害生物的实际受药量测算, 有效利用率实则不足 0.1%^[6], 因此在实际使用中需要反复喷施农药, 这会导致有近 50% 的农药残存在环境中^[7-9]. 农药的不当使用还会导致一系列生态环境问题, 包括次要害虫变成主要害虫、面源污染、水体富营养化、土壤板结、破坏生态平衡以及生物多样性丧失等^[10-11]. 因此, 开发能够防止农药脱靶流失且具有缓/控释功能的新型制剂品种成为农药合理利用、科学防控、减施增效的必然途径.

收稿日期: 2021-06-08; 修回日期: 2021-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21262001); 天津科技大学基本科研业务费资助项目(2019KJ223)

作者简介: 王美怡(1979—), 女, 天津人, 副教授, wmy@tust.edu.cn

近年来,以高分子聚合物为载体的控制释放技术成为全球商业和科研领域追求的高新技术^[12]. 智能材料能响应环境(如:光、温度、pH、氧化还原、酶、磁场、湿度等)的改变,从而引起材料自身理化性质改变,最终发生结构变化. 借助智能材料的上述过程变化已经开发了多种刺激响应性聚合物,并且此类聚合物可以应用于农药制剂合成中. 经过吸附、包埋、交联等物理或化学手段,可以将农药装载至刺激响应性聚合物载体上,制成农药制剂,这些刺激响应性农药制剂通过靶向释放或环境控制释放,不仅提高了环境敏感农药有效成分的化学稳定性和生物活性,还可以更精确地作用于靶标,增加一次喷洒的有效性,从而成为农业可持续发展的新动力^[13-14].

本文就刺激响应性材料对不同环境的响应机理进行分类,对近十年来以高分子聚合物为载体的缓/控释农药的开发和应用情况进行总结和评述,并对该领域未来的发展方向进行展望,为今后的相关研究提供参考.

1 pH 响应性聚合物在农药缓/控释剂领域的开发与应用

pH 响应性材料在当今的农药制剂中研究的最为广泛. 环境 pH 的改变可以使 pH 响应聚合物中的 pH 响应基团接受或者释放质子,导致化学反应平衡的变化和聚合物链电离度的变化,从而引起絮凝、链段的塌陷和聚合物的沉淀,或者自组装形成胶束发生溶胀或收缩^[15-16].

pH 响应性农药缓/控释剂一般分为阴离子型和阳离子型. 阴离子型 pH 响应聚合物能够在 pH 4~8 之间发生离子/去离子作用,调整它们在水溶液中的亲水性,导致聚合物分子链的溶解/沉淀、凝胶的膨胀/脱落、聚合物表面及其颗粒亲水/疏水的变化^[17-18]. 最具代表性的阴离子型 pH 响应聚合物通常都带有羧基(—COOH)、磺酸基(—SO₃H),如聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)、聚苯乙烯磺酸(PSSA)、聚丙烯酰胺-甲基丙磺酸(PAMPS). 带磺酸基的阴离子型 pH 响应聚合物的优点是响应 pH 范围窄、可控性强、灵敏度更高. 阳离子型 pH 响应聚合物在低 pH 环境下接受质子形成聚电解质,在中性或者碱性环境释放质子^[19]. 最受关注的此类物质是带有叔氨基的丙烯酸甲酯类聚合物,包括聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)和聚甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(PDEAEMA),它们常作为 pH 响应单体制备 pH 响

应微胶囊、pH 响应水凝胶、pH 响应膜包覆药物^[20-22].

Hao 等^[23]将玉米醇溶蛋白(Zein)通过 N—磷酸键和 O—磷酸键与无毒的三聚磷酸钠接枝改性,制备了作为纳米农药载体的磷酸化改性玉米醇溶蛋白(P-Zein),改善了玉米醇溶蛋白作为纳米载体的水溶性、叶片湿润能力和黏附能力. 使用 P-Zein 封装阿维菌素(AVM)(图 1^[23]),测定了该体系的缓释能力和刺激响应能力. 在叶片附着力测试中,经流水冲刷后,AVM@P-Zein 在黄瓜叶片的 AVM 残留量可达 39.10%±1.12%,明显高于 AVM(33.49%±0.55%),表明在雨水冲刷等自然环境下,该聚合物载体缓释农药能够增强农药的持效时间及利用率,即可以通过减少施药次数达到农药减施增效的目的. 在紫外光照射下,商品化 AVM 乳油制剂降解较快,半衰期仅为 11 h,而 AVM@P-Zein 在紫外光照射 43 h 后,AVM 残留量仍达 65.13%±2.11%,表现出了良好的抗紫外光性能. 除此之外,在不同 pH 下 AVM@P-Zein 的等电点能够通过磷酸盐质子化和去质子化的行为发生改变,使该缓释农药具有 pH 敏感性,在酸性条件下可实现阿维菌素较快地释放,常温及中性条件下具有出色的稳定性.

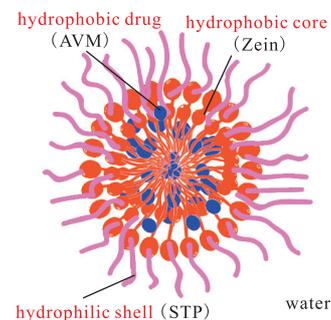


图 1 P-Zein 包裹 AVM 示意图

Fig. 1 Illustration of AVM encapsulated in phosphorylated Zein

Chen 等^[24]使用大豆分离蛋白(ISP)和羧甲基壳聚糖(CMCS)作为载体,采用静电自组装法制备了 ISP/CMCS@AVM 微球. ISP/CMCS@AVM 微球的平均粒径较小,可以达到 283.95 nm,封装效率为 88.42%. ISP/CMCS@AVM 微球具有 pH 响应性,在较高 pH 下 AVM 的释放速率增加. 在紫外光照射 70 h 后,AVM 的残留率为 78.12%,明显高于残留率为 35.18%的 AVM 乳剂. ISP/CMCS@AVM 与 AVM 的半数致死浓度相似,表明微球的杀虫活性与 AVM 没有显著差异.

Xiang 等^[25]利用交联反应将龙胆紫(GV)引入由

海藻酸钙包裹的 pH 和离子强度双重敏感的亲水生物炭基水凝胶微球. 微球封装量和封装效率分别为 13.03% 和 52.12%. 在不同 pH 下微球结构发生了变化, 在碱性溶液中游离的海藻酸根和 GV 之间具有静电相互作用, 使得 GV 在碱性溶液中的释放量高于较低 pH 下 GV 的释放量, 从而使该微球具有良好的 pH 响应. 在模拟土壤柱实验中证明, 该微球延缓了农药在模拟土壤柱表面的淋溶. 农药载体安全性的测试中显示, 微球对细胞增殖和斑马鱼胚胎毒副作用小, 具有良好的生物安全性.

2 温度响应性聚合物在农药缓/控释剂领域的开发与应用

温度响应性聚合物的特性是随着环境温度的变化而发生可逆的相变或体积的转变. 当聚合物溶液在特定温度之上或之下进行亲水-疏水转变时, 使温度响应性聚合物发生相分离的温度就是最高临界溶液温度 (UCST) 或最低临界溶液温度 (LCST)^[26]. 最常见的温度响应性聚合物是低临界转变温度型聚合物, 通过改变温度可以导致聚合物分子链在高于 LCST 温度时沉淀, 并在低于 LCST 的温度时完全水合化^[27-28]. 目前研究最广泛的温度响应性聚合物有 N 取代的聚酰胺类、聚醚类和寡聚乙二醇类^[29]. 在 N 取代的聚酰胺类聚合物中, 聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 及其衍生物备受关注^[30]. PNIPAM 具有两亲性以及优异的温度响应能力, 对其进行进一步的功能化改进, 还可使产物具有多重刺激响应性, 如 pH、离子浓度^[31]. 此外, 聚 N-正丙基丙烯酰胺 (PNNPAM)、聚 N-环丙基丙烯酰胺 (PNCPPAM)、聚 N-异丙基甲基丙烯酰胺 (PNIPMAM) 和聚醚类聚合物中聚氧乙烯醚 (PEO)、聚氧丙烯醚 (PPO) 等的研究也较多. 寡聚乙二醇类聚合物由于具有可以设计的链段长度而有着广泛的应用前景^[32-33].

Gao 等^[34]以中空介孔二氧化硅 (HMS) 为核心, 以常用的温度响应共聚物聚 (N-异丙基丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸) (P(NIPAM-MAA)) 为外壳, 选择噻虫嗪 (THI) 作为模型农药, 采用种子沉淀聚合法制备 THI@HMS@P(NIPAM-MAA) (图 2)^[34]. 生物性测定结果显示, 施用 THI@HMS@P(NIPAM-MAA) 后, 褐飞虱的死亡率与温度呈正相关. 此外, THI@HMS@P(NIPAM-MAA) 可以有效防止噻虫嗪在紫外线照射下的降解, 并在水稻叶片上有较强黏附力, 有长期的生物活性, 对水稻生长几乎没有影响.

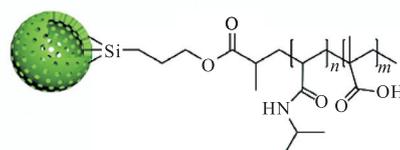


图 2 HMS@P(NIPAM-MAA) 示意图

Fig. 2 Illustration of HMS@P(NIPAM-MAA)

Sheng 等^[35]以 SiO₂ 微粒为模板, 制备了聚多巴胺 (PDA) 包裹的 SiO₂ 微粒. 在紫外光照射下采用光聚合法将聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (PDMAEMA) 薄膜接枝到 PDA 表面, 随后酸蚀得到 PDMAEMA-g-PDA 中空微胶囊, 将 AVM 作为模型农药, 装载进 PDMAEMA-g-PDA 中. 对其进行测试, 结果显示 PDMAEMA-g-PDA 微胶囊载药质量可达到所用载体质量的 52.7%, AVM 的释放动力学表明 AVM@PDMAEMA-g-PDA 微胶囊具有温控释药性能.

Cao 等^[36]通过将三甲基胺 (TA) 基团结合到二氧化硅纳米粒子 (MSNs) 上, 合成正电荷功能化的 MSNs, 再把 2, 4-二氯苯氧乙酸的阴离子形式 (2, 4-D 钠盐) 有效地载入这些带正电的 MSNs-TA 的纳米粒子上制成 2, 4-D 钠盐@MSN-TA. MSN-TA 不仅比 MSNs 作为密封剂的装载量大幅提高, 且农药的载入和释放都有对温度、离子强度响应的特点. MSN-TA 减少了 2, 4-D 钠盐的土壤淋溶作用, 也对目标植物表现出了良好的生物活性, 对非目标植物的生长也没有不利影响.

3 光响应性聚合物在农药缓/控释剂领域的开发与应用

光能清洁环保有很多优异的特性, 所以光响应聚合物也广受研究^[37-38]. 通过在高分子主链或侧链引入某种感光基团设计合成光响应性聚合物是常用的方法. 合成成功后, 制备的光响应聚合物可在特定的波长照射下吸收能量, 发生可逆或不可逆的分子水平上的变化, 如极性、电荷、共轭、构象、两亲性和光学手性等改变, 从而引起材料的形状、湿润度、附着力、光学性质、导电性、溶解度等性能发生变化^[39-41]. 光通过非接触式的远程控制使药物释放, 在生物监测领域具有巨大的应用价值. 研究最多的光响应基团有重氮或叠氮感光基团 (如邻偶氮磺酰基)、光二聚性感光基团 (如香豆素、肉桂酸酯基)、丙烯酸酯基团以及特种功能 (如具有光催化性、光致变色性、光导电性和光热性) 的感光基团等.

Tong 等^[42]使用氧化石墨烯 (GO) 和 PDA 制备纳

化物、二茂铁或其他具有多个氧化态的物质^[50-51]。其中大多都是含有二硫键的,利用二硫键在谷胱甘肽作用下断裂而具有还原响应性。现在已经开发了很多种氧化还原反应系统。此类系统采用了一些有机成分、无机晶体、聚合物、生物分子作为响应外部刺激的媒介进行信息交换。这些信息交换物质包括环糊精、姜黄素、氧化锌量子点、聚乙二醇、透明质酸等^[52-53]。

Liang 等^[54]将 AVM 装载进以 MSN-ss-OH 纳米颗粒为载体构建的新型氧化还原和 α -淀粉酶双刺激响应的农药释放系统。系统中加入谷胱甘肽和 α -淀粉酶后,包覆在纳米颗粒上的淀粉和二硫键桥联结构被分解,从而缓慢释放阿维菌素。合成的 AVM@MSNs-ss-starch 纳米颗粒可有效地保护 AVM 不受光降解,并防止 AVM 过早泄漏。该农药制剂具有更长的杀虫时间,对小菜蛾幼虫也有很好的毒性,提高了农药的利用率,实现了对特定目标的农药释放。

Yin 等^[55]通过酯酶/谷胱甘肽(GSH)敏感酚酯键将光活化农药荧光桃红 B(PB)与海藻酸钠偶联,然后进行超声分散,得到了一种新型酯酶/GSH 响应光活性纳米农药缓释体系。该体系在 pH 7.4 中稳定,可有效阻止结合态 PB 被光解,当体系暴露于酯酶-6 或 GSH 环境中时释放 PB,联合刺激比单一的刺激释放 PB 更快,且与游离 PB 相比,该体系显示出对 Sf9 昆虫细胞更高的光毒性。

6 结 语

本文总结了近十年来刺激响应性聚合物载体在农药控/缓释剂领域的研究情况,就目前研究较多的 pH、温度、光、酶、氧化还原响应性聚合物农药制剂进行总结。刺激响应性聚合物载体有显著的负载能力,有良好的单刺激响应或多重刺激响应性能,降低了被装载药物的降解速率,延长给药时间,对作物生长没有明显副作用。将农药制成刺激响应性农药制剂后,有效减少了农药的光降解、水解和热降解,对病虫害的活性与未经处理的农药基本相当,且聚合物负载的农药能够更精确地作用于靶标,增加了一次喷洒的有效性。

然而,刺激响应性聚合物载体在农业应用中依然存在以下几方面的问题:(1)生物安全,要实现刺激响应性聚合物载体在农业领域科学化、合理化发展,首先应对刺激响应性聚合物载体潜在的风险(对生态环境和人体健康的危害)进行评估。(2)环保要求,刺激响应性聚合物载体大多难降解或降解产物对作物

和环境的危害尚不明确,今后应开发利用可降解材料制成刺激响应性农药制剂载体,减少聚合物载体及其降解产物在环境中的残留。结合考虑农药以及标靶对象等因素的特性,在作物上进行精准投放,延长一次投放药物的有效性,减少施药次数,实现农药的绿色发展。(3)成本方面,由于合成大多数刺激响应性聚合物载体所需的成本较高,导致农民的可接受度低。因此,如何在原料制造和制剂合成过程中降低成本也是刺激响应性聚合物载体在农业领域发展需要关注的问题。(4)控/缓释性能,其中包括载体的载药量、包封率、稳定性、释药速度、载体对外部刺激的响应速率等因素。增加载体载药量、封装效率和稳定性,调节适宜的释药速率和对响应刺激的敏感度等是今后主要的研究方向。

综上所述,目前刺激响应性聚合物载体在农药缓/控释剂领域中的应用还任重道远,需要我们多方面考量其安全性、实用性,将农药和载体对环境的危害降到最低。只有克服上述困难,才能将刺激响应性农药制剂进行产业化生产,实现商业化应用。

参考文献:

- [1] WU Y Y, XI X C, TANG X, et al. Policy distortions, farm size, and the overuse of agricultural chemicals in China[J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 2018, 115(27): 7010-7015.
- [2] 文朝霞, 席琛, 毛肖娟, 等. 高分子材料在农药缓释剂中的应用[J]. 材料导报, 2014, 28(19): 75-78.
- [3] MATTOS B D, TARDY B L, MAGALHÃES W L E, et al. Controlled release for crop and wood protection: recent progress toward sustainable and safe nanostructured biocidal systems[J]. Journal of controlled release, 2017, 262: 139-150.
- [4] LIU D Y, CABRERA J, ZHONG L J, et al. Using loose nanofiltration membrane for lake water treatment: a pilot study[J]. Frontiers of environmental science & engineering, 2021, 15(4): 1-11.
- [5] CRÉPET A, LUONG T M, BAINES J, et al. An international probabilistic risk assessment of acute dietary exposure to pesticide residues in relation to codex maximum residue limits for pesticides in food[J]. Food control, 2021, 121: 107563.
- [6] MITTER N, WORRALL E A, ROBINSON K E, et al. Clay nanosheets for topical delivery of RNAi for sus-

- tained protection against plant viruses[J]. *Nature plants*, 2017, 3(2): 16207.
- [7] XU C L, CAO L D, ZHAO P Y, et al. Emulsion-based synchronous pesticide encapsulation and surface modification of mesoporous silica nanoparticles with carboxymethyl chitosan for controlled azoxystrobin release[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 348: 244–254.
- [8] GAO Y H, ZHANG Y H, HE S, et al. Fabrication of a hollow mesoporous silica hybrid to improve the targeting of a pesticide[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 364: 361–369.
- [9] ISLAM F, WANG J, FAROOQ M A, et al. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems[J]. *Environment international*, 2018, 111: 332–351.
- [10] ZHAO X, CUI H, WANG Y, et al. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2017, 66(26): 6504–6512.
- [11] CHEN K L, WANG Y P, ZHANG R, et al. CRISPR/Cas genome editing and precision plant breeding in agriculture[J]. *Annual review of plant biology*, 2019, 70: 667–697.
- [12] TIAN B R, LIU Y M, LIU J Y. Smart stimuli-responsive drug delivery systems based on cyclodextrin: a review[J]. *Carbohydrate polymers*, 2021, 251: 116871.
- [13] SHU T, SHEN Q M, ZHANG X J, et al. Stimuli-responsive polymer/nanomaterial hybrids for sensing applications[J]. *Analyst*, 2020, 145(17): 5713–5724.
- [14] KUMAR S, SARITA, NEHRA M, et al. Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications[J]. *Progress in polymer science*, 2018, 80: 1–38.
- [15] JIANG Z, JIA K, LIU X, et al. Multiple responsive fluids based on vesicle to wormlike micelle transitions by single-tailed pyrrolidone surfactants[J]. *Langmuir*, 2015, 31(43): 11760–11768.
- [16] LI Z C, LI G K, HU Y L. Stimuli-responsive polymers in biomedical applications[J]. *Progress in chemistry*, 2017, 29(12): 1480–1487.
- [17] KOCAK G, TUNCER C, BÜTÜN V. pH-responsive polymers[J]. *Polymer chemistry*, 2017, 8(1): 144–176.
- [18] HRUBÝ M, FILIPPOV S K, FELKLOVA V, et al. Nature-inspired stimuli-responsive polymers for drug delivery[J]. *Chemické listy*, 2015, 109(7): 482–487.
- [19] LIANG J, FENG A, YUAN J. Synthesis and controllable drug release of stimuli-responsive star polymer[J]. *Progress in chemistry*, 2015, 27(5): 522.
- [20] SUN T M, ZHANG Y S, PANG B, et al. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2014, 53(46): 12320–12364.
- [21] KANAMALA M, WILSON W R, YANG M, et al. Mechanisms and biomaterials in pH-responsive tumour targeted drug delivery: a review[J]. *Biomaterials*, 2016, 85: 152–167.
- [22] KENT E W, LEWOCZKO E M, ZHAO B. pH-and chaotropic anion-induced conformational changes of tertiary amine-containing binary heterografted star molecular bottlebrushes in aqueous solution[J]. *Polymer chemistry*, 2021, 12(2): 265–276.
- [23] HAO L, LIN G, CHEN C, et al. Phosphorylated zein as biodegradable and aqueous nanocarriers for pesticides with sustained-release and anti-UV properties[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2019, 67(36): 9989–9999.
- [24] CHEN L, ZHOU X, LIN G, et al. Synthesis of pH-responsive isolated soy protein/carboxymethyl chitosan microspheres for sustained pesticide release[J]. *Journal of applied polymer science*, 2020, 137(6): 48358.
- [25] XIANG Y, LU X, YUE J, et al. Stimuli-responsive hydrogel as carrier for controlling the release and leaching behavior of hydrophilic pesticide[J]. *Science of the total environment*, 2020, 722: 137811.
- [26] BORDAT A, BOISSENOT T, NICOLAS J, et al. Thermoresponsive polymer nanocarriers for biomedical applications[J]. *Advanced drug delivery reviews*, 2019, 138: 167–192.
- [27] BANSAL K K, UPADHYAY P K, SARAOGI G K, et al. Advances in thermo-responsive polymers exhibiting upper critical solution temperature(UCST) [J]. *Express polymer letters*, 2019, 13(11): 974–992.
- [28] QI M W, LI K, ZHENG Y L, et al. Hyperbranched multiarm copolymers with a UCST phase transition: topological effect and the mechanism[J]. *Langmuir*, 2018, 34(9): 3058–3067.
- [29] MA S J, WANG S W, LI Q, et al. A novel method for preparing poly(vinyl alcohol) hydrogels: preparation, characterization, and application[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2017, 56(28): 7971–7976.

- [30] HUANG K, WU H, JIANG F, et al. On the near-infrared light-responsive and mechanical properties of PNIPAM-based nanocomposite hydrogels[J]. *Polymer degradation and stability*, 2018, 156: 228–233.
- [31] XU X M, LIU Y, FU W B, et al. Poly(N-isopropylacrylamide)-based thermoresponsive composite hydrogels for biomedical applications[J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 580.
- [32] WANG H, CHEN Q W, ZHOU S Q. Carbon-based hybrid nanogels: a synergistic nanoplatform for combined biosensing, bioimaging, and responsive drug delivery[J]. *Chemical society reviews*, 2018, 47(11): 4198–4232.
- [33] DE OLIVEIRA T E, MARQUES C M, NETZ P A. Molecular dynamics study of the LCST transition in aqueous poly (N-*n*-propylacrylamide) [J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2018, 20(15): 10100–10107.
- [34] GAO Y, XIAO Y, MAO K, et al. Thermoresponsive polymer-encapsulated hollow mesoporous silica nanoparticles and their application in insecticide delivery[J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 383: 123169.
- [35] SHENG W, LI W, LI B, et al. Mussel-inspired photo-grafting on colloidal spheres: a generalized self-template route to stimuli-responsive hollow spheres for controlled pesticide release[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2015, 36(18): 1640–1645.
- [36] CAO L, ZHOU Z, NIU S, et al. Positive-charge functionalized mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers for controlled 2,4-dichlorophenoxy acetic acid sodium salt release[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2017, 66(26): 6594–6603.
- [37] 张留伟, 钱明, 王静云. 光控释药型药物递送系统的研究进展[J]. *化学学报*, 2017, 75(8): 770–782.
- [38] WANG L, LI Q. Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld[J]. *Chemical society reviews*, 2018, 47(3): 1044–1097.
- [39] CHO H J, CHUNG M, SHIM M S. Engineered photo-responsive materials for near-infrared-triggered drug delivery[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2015, 31: 15–25.
- [40] WEI H, GUO Z, LIANG X, et al. Selective photooxidation of amines and sulfides triggered by a superoxide radical using a novel visible-light-responsive metal-organic framework[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2019, 11(3): 3016–3023.
- [41] WANG D L, JIN Y, ZHU X Y, et al. Synthesis and applications of stimuli-responsive hyperbranched polymers[J]. *Progress in polymer science*, 2017, 64: 114–153.
- [42] TONG Y, SHAO L, LI X, et al. Adhesive and stimulus-responsive polydopamine-coated graphene oxide system for pesticide-loss control[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2018, 66(11): 2616–2622.
- [43] GAO C, HUANG Q, LAN Q, et al. A user-friendly herbicide derived from photo-responsive supramolecular vesicles[J]. *Nature communications*, 2018, 9: 2967.
- [44] ZHAO R Y, HAN J S, HUANG M, et al. Photoresponsive conjugated microporous polymer films fabricated by electrochemical deposition for controlled release[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2017, 38(18): 1700274.
- [45] FENTON O S, OLAFSON K N, PILLAI P S, et al. Advances in biomaterials for drug delivery[J]. *Advanced materials*, 2018, 30(29): 1705328.
- [46] YU M T, JI N, WANG Y F, et al. Starch-based nanoparticles: stimuli responsiveness, toxicity, and interactions with food components[J]. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 2021, 20(1): 1075–1100.
- [47] LIU M R, DU H L, KHAN A R, et al. Redox/enzyme sensitive chondroitin sulfate-based self-assembled nanoparticles loading docetaxel for the inhibition of metastasis and growth of melanoma[J]. *Carbohydrate polymers*, 2018, 184: 82–93.
- [48] WEN H, ZHOU H, HAO L, et al. Enzyme cum pH dual-responsive controlled release of avermectin from functional polydopamine microcapsules[J]. *Colloids and surfaces B: biointerfaces*, 2020, 186: 110699.
- [49] GUO M, ZHANG W, DING G, et al. Preparation and characterization of enzyme-responsive emamectin benzoate microcapsules based on a copolymer matrix of silica-epichlorohydrin-carboxymethylcellulose[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(113): 93170–93179.
- [50] ULLAH I, ZHAO J, SU B, et al. Redox stimulus disulfide conjugated polyethyleneimine as a shuttle for gene transfer[J]. *Journal of materials science: materials in medicine*, 2020, 31(12): 118.
- [51] GUAN W L, ADAM K M, QIU M, et al. Research progress of redox-responsive supramolecular gel[J]. *Supramolecular chemistry*, 2020, 32(11): 578–596.
- [52] SINGH G, SINGH P K. Stimulus-responsive supramolecular host-guest assembly of a cationic pyrene

- derivative with sulfated β -cyclodextrin[J]. *Langmuir*, 2019, 35(45): 14628–14638.
- [53] ALTINBASAK I, ARSLAN M, SANYAL R, et al. Pyridyl disulfide-based thiol-disulfide exchange reaction: shaping the design of redox-responsive polymeric materials[J]. *Polymer chemistry*, 2020, 11(48): 7603–7624.
- [54] LIANG Y, GAO Y, WANG W, et al. Fabrication of smart stimuli-responsive mesoporous organosilica nano-vehicles for targeted pesticide delivery[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 389: 122075.
- [55] YIN Y, YANG M, XI J, et al. A sodium alginate-based nano-pesticide delivery system for enhanced in vitro photostability and insecticidal efficacy of phloxine B[J]. *Carbohydrate polymers*, 2020, 247: 116677.

责任编辑:周建军

(上接第 59 页)

- tile organic compounds in the atmosphere of Mexico City[J]. *Atmospheric environment*, 2015, 119: 415–429.
- [9] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(5): 1–5.
- [10] MOZAFFAR A, ZHANG Y, FAN M, et al. Characteristics of summertime ambient VOCs and their contributions to O₃ and SOA formation in a suburban area of Nanjing, China[J]. *Atmospheric research*, 2020, 240: 104923.
- [11] 环境保护部. 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行): HJ 633—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [12] 李小飞, 张明军, 王圣杰, 等. 中国空气污染指数变化特征及影响因素分析[J]. *环境科学*, 2012, 33(6): 1936–1943.
- [13] 田家顺, 温弟如, 刘倩, 等. 苯甲酸对植物病原菌的离体抗菌活性研究[J]. *农药科学与管理*, 2011, 32(5): 26–31.
- [14] 孙宝国. 香料与香精[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 38.
- [15] ZAVALA M, HERNDON S C, SLOTT R S, et al. Characterization of on-road vehicle emissions in the Mexico City Metropolitan Area using a mobile laboratory in chase and fleet average measurement modes during the MCMA-2003 field campaign[J]. *Atmospheric chemistry physics*, 2006(6): 5129–5142.
- [16] GELENCSEK A, SISZLER K, HLAVAY J. Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources[J]. *Environmental science & technology*, 1997, 31(10): 2869–2872.

责任编辑:周建军