高 分 子 学 报
ACTA POLYMERICA SINICA

研究论文
Research Article

DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26076
CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7710

基于Pickering乳液模板法的纤维素纳米晶农药缓/控释微胶囊

康道斌† 周二敏† 谭忆林 李涌江 王江鹏 郎玖逸 赵桂圆 李德强 李 君*

(新疆农业大学化学化工学院 乌鲁木齐 830052)

摘 要 当前农药研究与开发领域强调采用智能、精准以及环境友好的策略，旨在增强害虫防治效果并减少环境污染. 本研究以Pickering乳液为模板，通过原位自由基聚合构建了纤维素纳米晶基微胶囊(IMI@pH-DMAEMA MC)用于农药递送，该微胶囊可作为疏水性药物载体，实现农药的缓释及刺激响应性释放. 该微胶囊对IMI的包封效率(EE)达到95.05%，载药效率(LE)达到61.80%，且具有紫外线屏蔽性能可防止农药分子的自降解，在酸性条件(pH=5)下表现出酸响应释放. 耐雨水冲刷实验表明，IMI@pH-DMAEMA MC在棉花、番茄和卷心菜叶片表面的润湿性和滞留量均优于传统市售IMI乳油(EC). 与EC (LC_{50}：32.035 mg/L)和IMI (LC_{50}：42.760 mg/L)相比，IMI@pH-DMAEMA MC (LC_{50}：10.607 mg/L)在针对防治棉蚜的效果评价实验中也表现出显著优势. 值得注意的是，IMI@pH-DMAEMA MC在初级生态毒性评价中展现出降低急性毒性、提高非靶标生物安全性的潜力. 生命周期评价(LCA)表明，与EC相比，IMI@pH-DMAEMA MC对环境的影响显著降低. 本研究构建了一种环境友好、可缓/控释农药且易于制备的农药递送系统，为智能农药输送提供一种有前景的策略，对推动农药精准施用及农业可持续发展具有重要意义.

关键词 Pickering乳液；原位自由基聚合；纤维素纳米晶；微胶囊；生物安全

Cellulose Nanocrystal-based Pesticide Slow/Controlled-release Microcapsules Prepared by Pickering Emulsion Template Method

Dao-bin Kang†, Er-min Zhou†, Yi-lin Tan, Yong-jiang Li, Jiang-peng Wang, Jiu-yi Lang, Gui-yuan Zhao, De-qiang Li, Jun Li*

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052*)

Abstract Current pesticide research and development emphasizes intelligent, precise, and environmentally friendly strategies aimed at enhancing pest control efficacy and reducing environmental pollution. In this study, cellulose nanocrystal-based microcapsules (IMI@pH-DMAEMA MC) were fabricated *via in situ* free-radical polymerization using Pickering emulsion templates for pesticide delivery. The microcapsules can serve as hydrophobic carriers, enabling sustained and stimuli-responsive pesticide release. The microcapsules achieved an encapsulation efficiency (EE) of 95.05% and a loading efficiency (LE) of 61.80% for IMI. They also exhibited UV-shielding properties that prevent the photodegradation of pesticide molecules and showed acid-responsive release under acidic conditions (pH=5). Rainfastness tests demonstrated that the wettability and retention of IMI@pH-DMAEMA MC on cotton, tomato, and cabbage leaf surfaces were superior to those of conventional commercial IMI emulsifiable concentrate (EC). Compared with EC (LC_{50}: 32.035 mg/L) and IMI (LC_{50}: 42.760 mg/L), IMI@pH-DMAEMA MC (LC_{50}: 10.607 mg/L) exhibited significant advantages in efficacy evaluation against cotton aphids. Notably, preliminary ecotoxicity assessments showed that IMI@pH-DMAEMA MC has the potential to reduce acute toxicity and improve safety toward non-target organisms. Life cycle assessment (LCA)

Received 2026-04-08, Accepted 2026-08-24, Published online .

† These authors contributed equally to this work.

* Corresponding author, E-mail: junli107@163.com

indicated that IMI@pH-DMAEMA MC had significantly lower environmental impacts than EC. Overall, this study developed an environmentally friendly, easy-to-prepare pesticide delivery system capable of sustained/controlled release, providing a promising strategy for smart pesticide delivery and contributing significantly to precision pesticide application and sustainable agricultural development.

Keywords Pickering emulsion; *In situ* free radical polymerization; Cellulose nanocrystal; Microcapsule; Biosafety

引用: 康道斌, 周二敏, 谭忆林, 李涌江, 王江鹏, 郎玖逸, 赵桂圆, 李德强, 李君. 基于Pickering乳液模板法的纤维素纳米晶农药缓/控释微胶囊. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26076.

Citation: Kang, D. B.; Zhou, E. M.; Tan, Y. L.; Li, Y. J.; Wang, J. P.; Lang, J. Y.; Zhao, G. Y.; Li, D. Q.; Li, J. Cellulose nanocrystal-based pesticide slow/controlled-release microcapsules prepared by pickering emulsion template method. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26076.

农药在保障农作物生产方面发挥着不可替代的作用，但传统农药剂型因覆盖率低、喷雾易漂移等问题，难以满足农业可持续发展的要求. 同时，农药易通过挥发、光解、微生物降解和雨水冲刷等途径流失，导致有效浓度下降，极大降低了利用率[1]. 这种低效施用不仅影响防治效果，还会造成环境污染，威胁非靶标生物安全，破坏生态平衡. 因此，发展绿色防控技术，构建具有缓/控释特性且环境相容性高的农药新剂型，已成为当前农业绿色发展的重要方向.

吡虫啉(IMI)是常用新烟碱类杀虫剂，用于防治多种作物的刺吸式口器害虫. 但其在使用过程中存在长期单一用药、剂型无控释结构及药剂本身特性等问题，导致农药持效期短、利用率低及生态环境风险突出. 针对吡虫啉田间应用的上述问题，微胶囊化技术因其在实现农药活性组分可控释放方面的突出优势，已成为构建缓/控释农药新剂型的重要手段之一，为其减药增效与生态风险管控提供可行方案. 微胶囊可通过界面聚合、溶剂蒸发、逐层自组装等方法制备[2]，但这些方法在微观结构精准调控及有害残留物去除方面存在局限，不利于农药制剂的可持续发展. 在当前可持续发展理念推动下，微胶囊技术绿色转型已成为重要研究方向. 目前Pickering乳液模板法已被广泛用于制备农药微胶囊，具有以下优点：(1) 无表面活性剂的制备过程使其毒性更低、污染更小[3]；(2) 高包封和载药效率使微胶囊能够最大程度地减少不良影响[4]；(3) 通过共价键连接而成的外壳比非共价键形成的外壳更加稳定，这种结构使所形成的微胶囊具有抵抗盐或温度引起裂解的能力. 因此，微胶囊在高温蒸发、紫外线降解以及雨水冲刷的情况下也能保持稳定. 总体而言，Pickering乳液模板法适用于合成智能响应型农药微胶囊递送系统. 此外，传统微胶囊所采用的高分子(如聚氨酯[5]、聚脲[6])或无机壳材(如$CaCO_3$[7]、SiO_2[8]等)存在环境污染风险[9,10]. 纤维素纳米晶(CNCs)是一种储量丰富的天然可再生聚合物基纳米材料，兼具生物相容性优良、无毒、可生物降解等特性[11~15]，其纳米尺寸效应和丰富的表面羟基使其成为构筑可持续功能材料的理想原料[16,17]. 因此，采用Pickering乳液模板技术构建的绿色纤维素基微胶囊农药递送系统，不仅具备响应温度[18,19]、pH[20,21]、酶[22,23]、光[24,25]及氧化还原[26]等多种环境因子的智能释放能力，还能在提高农药利用率与杀虫效果的同时，显著降低对非靶标生物的影响. Ke等[27]通过磺化CNCs与NH_2-PDMS-NH_2的静电相互作用，结合单宁酸/聚多巴胺共沉积，形成可控的界面层，制备了通过调节力学性能实现香气释放的微胶囊；Ding等[28]通过采用胺改性纤维素纳米晶稳定Pickering乳液(ACNC-Pickering)作为微胶囊模板，采用金属-多酚(TA-Fe III)网络结构作为微胶囊壁材制备出pH双响应性微胶囊；Chen等[29]利用磺化CNCs来稳定熔融的高效氯氟氰菊酯(LC)，通过高压均质形成稳定的Pickering乳液，通过乳液聚合制备生物可降解微胶囊. 因此，该纤维素基农药递送系统在推动农药剂型向高效、精准与可持续方向发展中展现出广阔的应用前景.

针对传统吡虫啉制剂持效期短、利用率低及生态风险高等现实瓶颈，本研究利用Pickering乳液模板法与原位自由基聚合策略，构建了基于纤维素纳米晶的pH响应性微胶囊递送系统(IMI@pH-DMAEMA MC)，以实现农药的按需精准释放. 该微胶囊的设计源于刺吸式口器害虫(如棉蚜)中肠偏酸性的生理特征[30]：在酸性环境下，囊壁中甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA)链段的二甲氨基完全质子化，产生的静电斥力使聚合物网络溶胀，从而加速包载农药的释放，达到“胃毒”靶向释放并增强杀虫效果

的目的；而在植物叶表及土壤水体等中性或碱性环境(pH=7~9)中，质子化程度降低，囊壁处于收缩或低溶胀状态，活性成分释放缓慢，有效减少了提前流失与非靶标暴露风险. 围绕该递送系统，本研究评价了其释放动力学、叶片性能、抗紫外光解性能、杀虫活性及初级生态毒性，为开发高效、环境相容性好的农药新剂型提供策略参考.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与实验生物

废棉购自新疆；吡虫啉(IMI，95%，上海源叶生物科技有限公司)；市售IMI乳油(EC，河南比赛尔农业科技有限公司)；硫酸(98%，广东锡隆科技有限公司)；*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF，99.5%，天津永晟精细化工有限公司)；甲基丙烯酸酐(MAA，98.7%，上海皓鸿科技有限公司)；无水乙醇(99.7%，天津市致远化学试剂有限公司)；液体石蜡(天津市致远化学试剂有限公司)；甲醇(99.5%，天津市致远化学试剂有限公司)；2-甲基-2-(4-吗啉基)-4′-(甲硫基)苯丙酮(98%，山东科源生化有限公司)；甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA，99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)；*N*,*N*′-亚甲基双丙烯酰胺(MBA，99%，上海麦克林生化科技有限公司).

Nicolet iN10 MX型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，美国赛默飞世尔科技公司；D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)，德国Bruker公司；JEM-F200型透射电子显微镜(TEM)，日本电子株式会社；SL200KB型接触角仪，中国上海梭伦信息科技有限公司；TA550型热重分析仪(TG)，美国沃特世公司；S-4800型扫描电子显微镜(SEM)，日立高新技术公司；Mettler DSC3型示差扫描量热仪(DSC)，瑞士Mettler公司.

所有动物实验均经新疆农业大学实验动物福利伦理委员会批准，并严格遵守中华人民共和国国务院批准的《实验动物管理条例》(国家科学技术委员会令第2号，1988年)及卫生主管部门的相关规定. 实验所用斑马鱼购自国家水生生物种质资源库下属的国家斑马鱼资源中心(中国武汉).

1.2 CNCs和MAACNCs的制备

纤维素纳米晶通过典型的硫酸水解途径制备，并对其具体实验参数进行了优化[31]. 将20 g废棉加入200 g质量分数为64%的硫酸溶液中，在50 ℃、300 r/min条件下机械搅拌1.5 h，然后加入2000 mL去离子水终止反应. 将稀释液静置24 h后出现明显分层，将下层的分散液以5000 r/min离心10 min，多次离心至分层，将下层悬浮液透析至中性，通过冷冻干燥获得固体，标记为CNCs.

在已报道的CNCs改性方法[32]的基础上进行优化，制备了改性CNCs. 具体步骤为：将1 g CNCs均匀分散到30 mL DMF中，加入吡啶和MAA各5 mL，在80 ℃下油浴磁力搅拌4 h，加入100 mL无水乙醇终止反应. 以8500 r/min离心5 min，收集下层沉淀物，用无水乙醇洗涤3次，以去除未反应的MAA、吡啶及DMF. 冷冻干燥得到甲基丙烯酸酐改性纤维素纳米晶粉末(MAACNCs).

1.3 pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC的制备

取0.04 g MBA和365 μL DMAEMA加入到2 mL质量分数为2%的MAACNCs分散液中，超声分散后作为水相；称取0.03 g 2-甲基-2-(4-吗啉基)-4′-(甲硫基)苯丙酮超声分散在8 mL液体石蜡后作为油相，将水相加入油相，12000~14000 r/min均质3~5 min，紫外灯照射60 min，使用甲醇清洗，冷冻干燥后得到pH-DMAEMA MC. IMI@pH-DMAEMA MC的制备方法与pH-DMAEMA MC相同，仅在液体石蜡中加入一定量的IMI.

1.4 pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iN10 MX，美国)对CNCs、MAACNCs、IMI、pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC的官能团进行表征. CNCs、MAACNCs、pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC的X射线衍射图在X射线衍射仪(D8 Advance，德国)上测定. CNCs、MAACNCs和IMI@pH-DMAEMA MC的接触角由接触角仪(SL200KB，中国)测量. 用热重分析仪(TA550，美国)测试了IMI、pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC的热稳定性. 用扫描电子显微镜(S-4800，日本)观察了pH-DMAEMA MC的形貌. 用示差扫描量热法(Mettler DSC3，瑞士)测量了IMI、pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC的相变特性.

1.5 IMI@pH-DMAEMA MC包封效率和载药效率的测定

根据已发表文献[33]测量方法对IMI@pH-DMAEMA MC的包封效率(EE)和载药效率(LE)进行测定. 取新制备的IMI@pH-DMAEMA MC (50 mg)，用甲醇-水溶液(*V*/*V* = 4:6)洗涤以去除表面游离IMI，将收集的沉淀分散于20 mL甲醇/水溶液 (*V*/*V* = 4/6)

中，超声 30 min 后以 10000 r/min 离心 10 min，吸取上清液，通过0.45 μm有机膜过滤. 重复测定3次. 用紫外分光光度计在270 nm处测定溶液中IMI的吸光度，从而确定微胶囊中封装的IMI质量. EE和LE的计算公式如下：

$$\mathrm{EE}=\frac{\text{Mass of IMI in microcapsules}}{\text{Total mass of IMI}}\times 100\% \quad (1)$$

$$\mathrm{LE}=\frac{\text{Mass of IMI in microcapsules}}{\text{Total mass of microcapsules}}\times 100\% \quad (2)$$

式中，EE (%)为包封效率；LE (%)为载药效率；Mass of IMI in microcapsules (mg)为微胶囊中包载的吡虫啉质量；Total mass of IMI (mg)为制备时投入的吡虫啉总质量；Total mass of microcapsules (mg)为制备得到的微胶囊总质量.

1.6 IMI@pH-DMAEMA MC的缓释性能

为了研究IMI@pH-DMAEMA MC中IMI的缓释行为，将0.5 g IMI@pH-DMAEMA MC装入截留分子量(MWCO)为3500 Da的透析袋中. 将其置于不同pH (5、7、9)的100 mL甲醇/水溶液(V/V = 4/6)中，按照预定时间吸出4 mL缓释介质，及时补充4 mL甲醇/水溶液(V/V = 4/6). 将吸出的溶液在10000 r/min下离心5 min，用0.22 μm微孔过滤器过滤. 重复测定3次. 在紫外可见分光光度计上进一步扫描，计算析出介质中IMI的浓度. IMI的累积释放率用以下公式计算：

$$R=\left(\frac{C_t\cdot V_0+\sum_0^{t-1}C_t\cdot V_t}{m_0}\right)\times 100 \quad (3)$$

式中，C_t (mg/mL)和V_t (mL)为t (h)时刻去除的透析液的浓度和体积(4 mL)，V_0 (100mL)为初始溶液的总体积，m_0 (mg)为IMI@pH-DMAEMA MC中IMI的总质量.

此外，分别采用动态光散射(DLS)和ζ电位测定在不同pH条件下IMI@pH-DMAEMA MC的粒径以及电位变化规律，并使用释放动力学来描述IMI从IMI@pH-DMAEMA MC的持续释放. 常用的零阶、一阶、Higuchi和Baker-Lonsdale动力学模型方程如下：

$$\text{Zero-order model: } \frac{M_t}{M_\infty}=k_1t \quad (4)$$

$$\text{First-order model: } \frac{M_t}{M_\infty}=1-\exp^{-k_2t} \quad (5)$$

$$\text{Higuchi model: } \frac{M_t}{M_\infty}=k_3t^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\text{Baker-Lonsdale model: } \frac{3}{2}\left[1-\left(1-\frac{M_t}{M_\infty}\right)^{\frac{2}{3}}\right]-\frac{M_t}{M_\infty}=k_4t \quad (7)$$

其中M_t (mg)为t (h)时刻的药物释放量，M_∞ (mg)是无限时刻的最大药物释放量，k_i (k_1、k_2、k_4: h^{-1}；k_3: $h^{-1/2}$)为农药的速率常数.

1.7 IMI@pH-DMAEMA MC的叶片性能

在农药使用过程中，相当数量农药往往会因为植物叶片的径流导致土壤和水受到污染. 因此，提升农药微胶囊的叶面铺展性、滞留量及耐雨水侵蚀性能是提高农药利用率的关键.

微胶囊在叶片表面的接触角是评价其扩散性和润湿性的有效指标[34]. 选择棉花、番茄和卷心菜作为目标作物. 将棉花、番茄和卷心菜叶片切成条状，粘在玻璃载玻片上. 将IMI@pH-DMAEMA MC和EC分别稀释至相同浓度，然后用微型注射器分别将3 μL的样品滴在叶片表面，用接触角仪(SL200KB)评价样品表面的润湿性能，并用摄像机捕捉液滴的行为，并利用Laplace-Young方程拟合液滴轮廓并计算其接触角.

通过浸渍法[35]测定IMI@pH-DMAEMA MC在棉花、番茄和卷心菜叶片上的滞留量来评价微胶囊的叶片滞留性能. 将IMI@pH-DMAEMA MC稀释成特定浓度，取叶片面积为6 cm^2的植物叶片，用镊子将植物叶片在IMI@pH-DMAEMA MC悬浮液中浸泡10 s，然后将植物叶片置于烧杯正上方2 min，浸泡前后烧杯和镊子的总质量分别为W_1 (mg)和W_2 (mg). 实验平行重复测定3次. 棉花、番茄和卷心菜叶片表面IMI@pH-DMAEMA MC的滞留量(R，mg/cm^2)由下式计算得出：

$$R=(W_1-W_2)\times 1000/\mathrm{S} \quad (8)$$

通过降雨模拟实验研究IMI@pH-DMAEMA MC的耐雨水侵蚀能力[36]. 以棉花、番茄和卷心菜叶片为模型模拟雨水冲洗. 将IMI@pH-DMAEMA MC、EC和IMI分别稀释为250 mg/L，取1 mL样品稀释溶液均匀喷洒在面积为6 cm^2的植物叶片上，自然干燥. 用自来水模拟雨水冲刷，每片叶子洗涤角度为60°，洗涤高度为10 cm，洗涤速度为20 mL/min，冲洗时间为0、2、4、6、8和10 min. 将冲洗后的叶片转移至含有10 mL甲醇/水(V/V = 4/6)溶液的离心管中，超声30 min. 抽取上清液，用0.22 μm微孔过滤器过滤，用紫外可见分光光度计(270 nm)测定溶液吸光度. 实验平行重复测定3次. 黏附率的计算公式为：

$$\eta=A_1/A_0 \quad (9)$$

式中，A_0为未冲洗叶片离心管中溶液的吸光度；A_1为冲洗叶片离心管中溶液的吸光度.

为了评价IMI@pH-DMAEMA MC在棉花叶片上的叶片亲和力，使用高速摄像机捕捉了水、EC和IMI@pH-DMAEMA MC在叶面上的弹跳行为. 将棉花叶片切成条状，粘在玻璃载玻片上. 将IMI@pH-DMAEMA MC和EC分别稀释至相同浓度，然后分别将5 μL的样品从3 cm高度滴落在叶片表面，使用高速摄像机捕捉评价样品在叶片上的弹跳行为.

1.8 IMI@pH-DMAEMA MC的抗紫外光解性能

紫外光解作用不仅会导致农药有效成分的减少，还会产生剧毒副产物，在水生环境中毒性更加严重. 通过对比EC、IMI和IMI@pH-DMAEMA MC中IMI在紫外光照中降解的含量，确定IMI@pH-DMAEMA MC的抗紫外光解性能. 将一定质量的微胶囊置于透析袋中，放入100 mL甲醇/水溶液(V/V=4/6)中，置于UV降解室，UV灯功率为100 W，发射波长为254 nm. 在不同的时间间隔，收集4 mL上清液，用紫外分光光度计测定残留的IMI量.

$$\frac{m_t}{m_0}=\exp^{-kt} \tag{10}$$

式中，m_0 (mg)表示IMI的初始质量，m_t (mg)表示IMI在t (h)时刻的降解质量，k (h^{-1})表示降解动力学常数.

1.9 IMI@pH-DMAEMA MC的杀虫活性

采用浸渍法[37]测定IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC对棉蚜的杀虫活性. 制备不同浓度的IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC悬浮液. 将新鲜、大小相近的棉花叶片在悬浮液中浸泡10 s，自然干燥. 将50只棉蚜转移到棉花叶片上，培养48 h后计算棉蚜死亡数. 每个实验重复3次. 毒性回归方程、LC_{50}值及95%置信区间采用SPSS 27软件进行计算.

1.10 IMI@pH-DMAEMA MC的初级生态毒性评价

鉴于农药会因长期大量施用在土壤环境中残留累积，并沿食物链产生生物富集与放大效应，可能会危及土壤生物的安全. 通过蚯蚓的存活状态评价IMI@pH-DMAEMA MC对陆生生物的急性毒性. 采用滤纸接触法[38]测定不同浓度的IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC对赤子爱胜蚓的毒性. 培养驯化一周后，将蚯蚓洗涤、干燥，置于20 ℃环境中饥饿空肠24 h，将1 mL不同浓度的IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC溶液均匀倾倒在直径9 cm的培养皿滤纸上. 随机选择10只处理过的赤子爱胜蚓，放入培养皿中. 在20 ℃的恒温培养箱中培养，48 h后评估蚯蚓的死亡情况. 实验重复3次. 用SPSS 27软件计算毒性回归方程、LC_{50}和95%置信区间.

通过斑马鱼的存活状态评价IMI@pH-DMAEMA MC对水生生物的急性毒性. 选择10条体型相近的健康斑马鱼，将其分别置于不同浓度的IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC中，以评估其毒性. 用IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC分别处理96 h后，评估斑马鱼的死亡率. 实验重复3次. 用SPSS 27软件计算毒性回归方程、LC_{50}和95%置信区间.

通过白菜种子的生长状况对IMI@pH-DMAEMA MC、IMI和EC进行生物安全评价. 将40粒大小相近的种子放在一个直径为9 cm的培养皿内衬滤纸. 滤纸分别用10 mL不同浓度的IMI@pH-DMAEMA MC、IMI和EC处理，每次处理重复3次. 培养皿置于光周期为12 h (光照/黑暗)的光照恒温恒湿培养室(25 ℃、80%RH)中培养. 每隔一定时间向培养皿中注入等量蒸馏水. 培养4天后，计算每个培养皿中种子的发芽率.

1.11 IMI@pH-DMAEMA MC的生命周期评价

为了评价2种制剂的环境可持续性，对IMI@pH-DMAEMA MC和EC进行了生命周期评价(LCA). 本研究严格遵循ISO 14040生命周期评价国际标准[39]建立的原则和框架进行，详细分析了产品从原料生产与加工、运输以及田间施用的整个生命周期对环境的影响[40,41]，功能单位定义为含1 kg有效成分IMI的农药制剂. LCA建模与计算采用SimaPro 9.5软件，背景数据库选用Ecoinvent 3.9，影响评价采用ReCiPe 2016 v1.1中点(Hierarchist视角)方法评价9项环境影响类别下的总负荷差异[42,43]，明确IMI@pH-DMAEMA MC相对于EC的环境减排效益.

2 结果与分析

2.1 pH-DMAEMA MC的制备及表征

稳定的Pickering乳液通过固体颗粒在油水界面的不可逆吸附形成. 由于CNCs本身具有亲水性，对其进行疏水改性是实现Pickering乳液稳定的关键. 采用MAA对CNCs进行疏水改性，使用压片机将CNCs和MAACNCs压成薄片. 在“气−液−固”体系中，接触角从52.67°提高到76.72° (图2a)，表明其疏水性有所提升，能够有效吸附于油水界面，进而形成高稳定性的Pickering乳液. 在此基础上，MAACNCs表面的双键在引发剂作用下，在油水界面与DMAEMA发生自由基聚合反应，最终形成微胶囊

(图1). 通过光学显微镜和扫描电子显微镜对Pickering乳液及微胶囊的微观形貌进行表征(图2b)，结果表明，以MAACNCs为固体颗粒的Pickering乳液液滴呈规则球形，表面光滑；经微胶囊化处理后，乳液液滴表面由光滑变为粗糙，呈现褶皱形态，这一A形貌特征说明微胶囊制备成功.

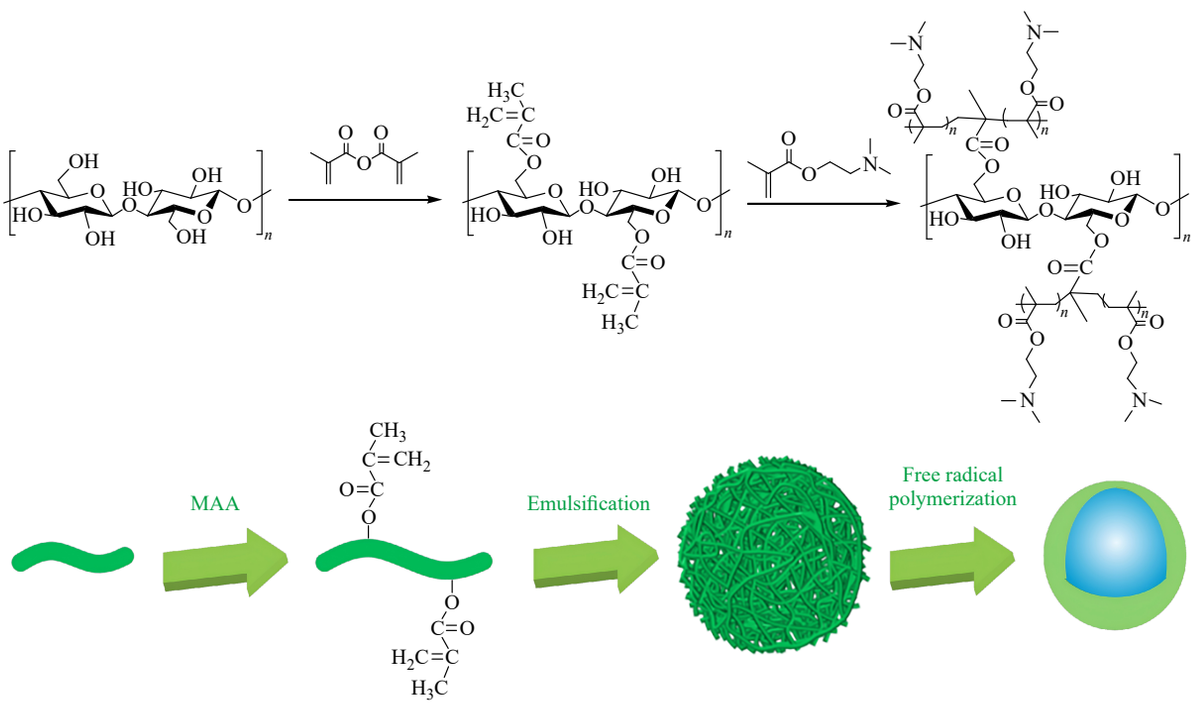


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation mechanism.

CNCs、MAACNCs、IMI、pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC的FTIR光谱如图2(c)所示. CNCs和MAACNCs均显示出纤维素的典型特征峰，包括—OH在3350 cm^{-1}处的伸缩振动，—C—H在2900 cm^{-1}处的伸缩振动，C—O在1055 cm^{-1}处的伸缩振动和β-糖苷键在898 cm^{-1}处的伸缩振动[44]. 与CNCs相比，MAACNCs在1722 cm^{-1}处出现强吸收峰，归因于MAA与CNCs反应生成酯基C=O的伸缩振动，在1637 cm^{-1}处的吸收峰是由C=C键的伸缩振动引起的[32]. 以上特征峰直接证明MAA成功改性CNCs. DMAEMA在2950和2850 cm^{-1}处出现了—CH_3和—CH_2中C—H伸缩振动；1690 cm^{-1}处的尖锐特征峰与C=O的伸缩振动有关；1260 cm^{-1}处的吸收峰是由于DMAEMA中—C—N—的伸缩振动引起，以上特征峰直接证实pH-DMAEMA MC的制备成功[45]. 对于IMI@pH-DMAEMA MC和pH-DMAEMA MC，光谱差异主要出现在微胶囊负载IMI之后，出现与IMI结构相对应的特征吸收峰. 具体而言，特征吸收峰出现在1295和3338 cm^{-1}. 其中，1295 cm^{-1}处的吸收峰是由N—O的伸缩振动引起的；3338 cm^{-1}处的吸收峰则归因于IMI中的N—H伸缩振动. 这一结果与先前研究[46,47]中报道的IMI的FTIR光谱一致，从而证实微胶囊中成功负载IMI.

利用XRD进一步研究了CNCs、MAACNCs、pH-DMAEMA MC和IMI@pH-DMAEMA MC样品的结构. 如图2(d)所示，CNCs和MAACNCs在2θ=12.1°、20.0°和21.9°处出现明显的衍射峰，归属于典型的纤维素II型结构[48]. 由于反应位点仅局限于CNCs的表面，未对其内部晶体结构造成破坏，CNCs表面的衍射峰位置没有变化，只是因表面官能团修饰导致衍射信号强度有所降低[49]. 这进一步表明，Fischer酯化反应只改变了纤维素表面，并不改变纤维素的晶体类型. 微胶囊化后，纤维素的特征峰几乎消失，在18.60°附近出现了一个更宽的衍射峰. 药物装载后，IMI特征尖锐衍射峰的出现，表明药物已成功进入微胶囊内部.

pH-DMAEMA MC、IMI@pH-DMAEMA MC和IMI的TG-DTG如图2(e)和2(f)所示. 310 ℃之前观察到的初始质量损失归因于样品中游离水和吸附水的蒸发；310和470 ℃之间的主要失重与纤维素和DMAEMA的热分解有关. pH-DMAEMA MC的TG曲线大致分为2个阶段：第一阶段为310 ℃之前，质量损失47.60%，包括液体石蜡挥发和MAA的分解[50]. 第二阶段失重温度范围为310~470 ℃，失重

率为40.5%，这可能是DMAEMA分解引起的[51,52]. 与pH-DMAEMA MC相比，IMI@pH-DMAEMA MC多出现一个310 ℃的峰值温度，这与IMI的峰值温度接近，这说明微胶囊负载了IMI.

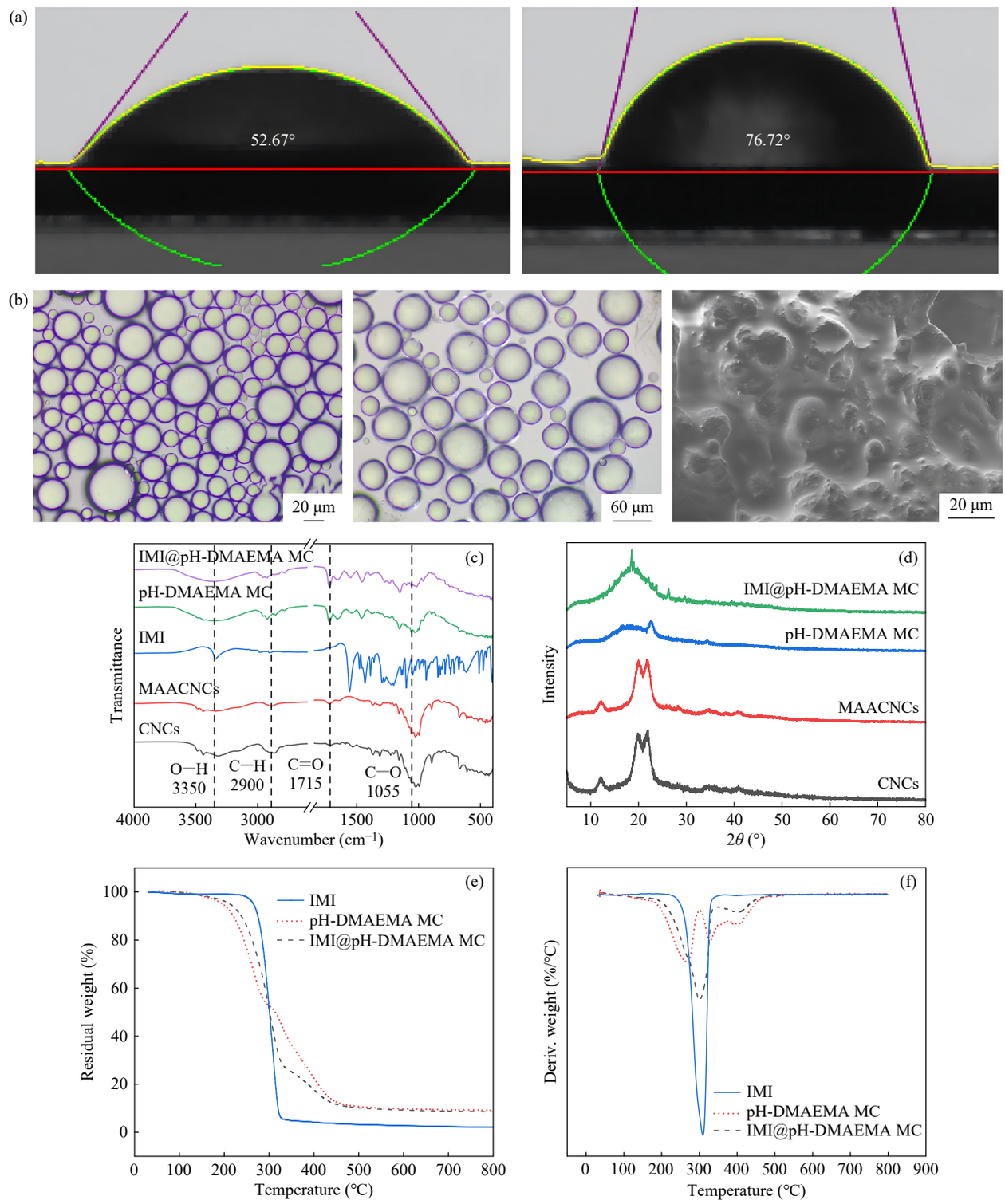


Fig. 2 (a) Water contact angles on the surfaces of CNCs and MAACNCs; (b) Optical and scanning electron (SEM) micrographs of Pickering emulsion and pH-DMAEMA MC; (c) FTIR spectra; (d) XRD patterns; (e) TGA curves; (f) DTG curves.

2.2 IMI@pH-DMAEMA MC包封效率和载药效率

为优化微胶囊中IMI的配方，研究不同IMI用量微胶囊的EE和LE. 如图3(a)所示，随着IMI含量的增加，EE呈增加趋势，表明微胶囊对IMI具有良好的包封效果，最大EE为95.05%，最大LE为61.80%. 随着IMI质量的增加，微胶囊载药率下降可能是由

于过量的药物超出了微胶囊的包埋极限，导致多余药物无法被有效负载到微胶囊中，使载药率下降.

2.3 IMI@pH-DMAEMA MC的缓释性能

IMI@pH-DMAEMA MC旨在实现农药的按需释放，利用棉蚜体内略呈酸性的胃部环境[30]，实现杀虫活性成分的快速响应释放. 如图3(b)所示，与纯IMI相比，IMI@pH-DMAEMA MC对IMI展现出显著的包封效果，能够有效延长IMI的释放周期，从而提高IMI在田间的施用效率. 此外，研究了IMI@pH-DMAEMA MC在不同pH条件下的释放性能. 如图3(c)所示，在pH值为5时，IMI@pH-DMAEMA MC的释放率为88.02%，而在pH为7和9时则各为73.6%和52.14%.

通过测定IMI@pH-DMAEMA MC在不同pH条件下的ζ电位和粒径分布，并结合DMAEMA链段的质子化−去质子化转变，对其pH响应释放机理进行解释. 已知DMAEMA单元的pK_a约为7.5[53]：当释放介质pH为5时(低于pK_a)，囊壁中的叔胺基

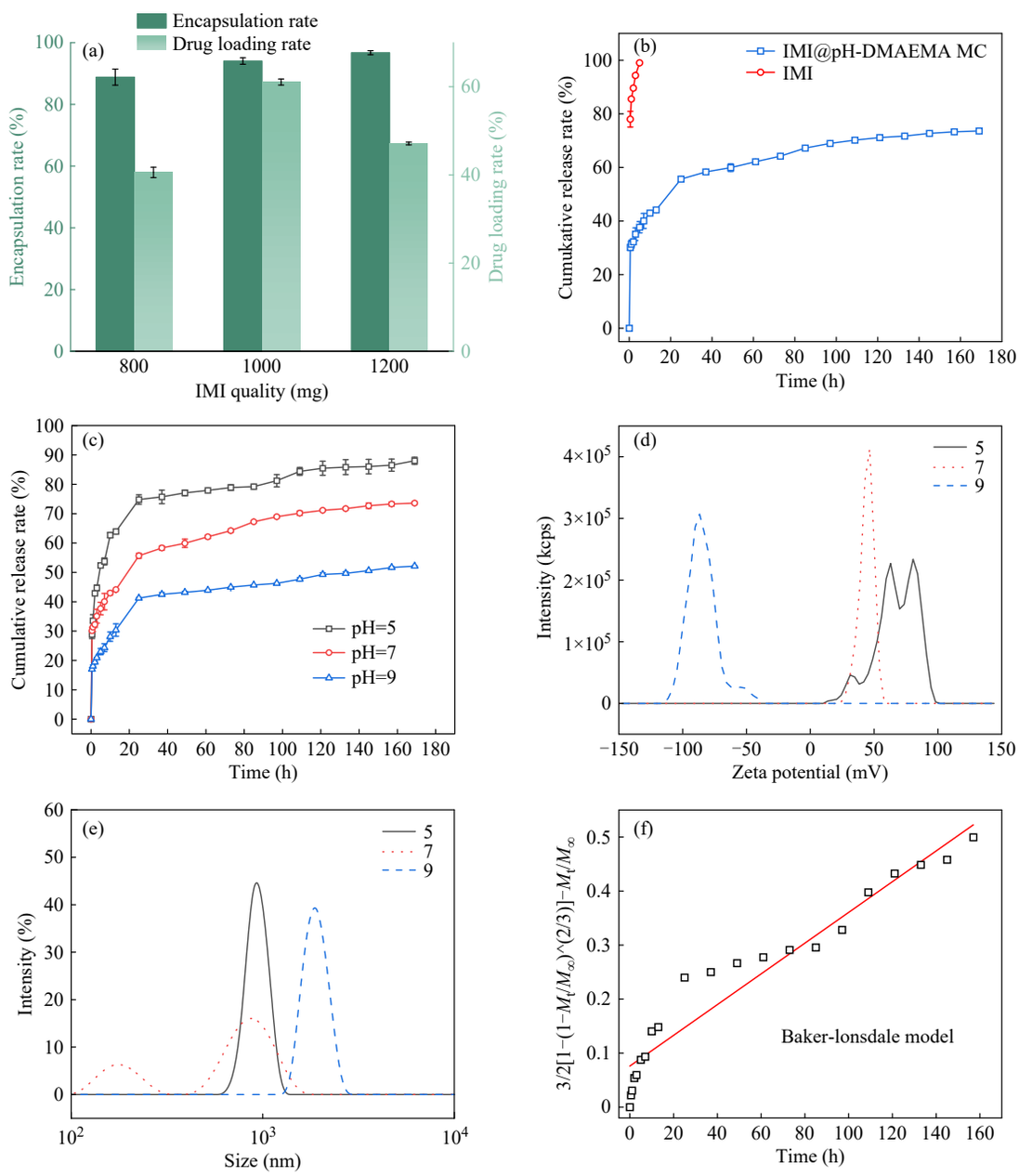


Fig. 3 (a) Encapsulation efficiency and drug loading efficiency of IMI@pH-DMAEMA MC; (b) Release profiles of pure IMI and IMI in the IMI@pH-DMAEMA MC system; (c) Release rates of IMI in the IMI@pH-DMAEMA MC system under different pH conditions; (d) The ζ potential of IMI@pH-DMAEMA MC under different pH conditions; (e) Particle size distribution of IMI@pH-DMAEMA MC under different pH conditions; (f) The Baker-Lonsdale kinetic model was used to determine the release rate of IMI in the IMI@pH-DMAEMA MC blend system at pH=5.

完全质子化为－$NH^+(CH_3)_2$，正电荷间的静电排斥作用增大，叔胺氮原子的孤对电子与H^+结合，使叔胺基团质子化，形成带正电的叔铵基团，分子链间的静电排斥增强，促使聚合物链在水溶液中发生溶胀与伸展[54,55]，自由体积增大，加速IMI的扩散；在pH=7时(接近pK_a)，仅部分链段质子化，溶胀程度下降，释放平缓；而pH=9时(高于pK_a)，胺基去质子化后，链段发生疏水塌缩，带动壳层收缩，从而有效抑制了药物泄漏. 为验证DMAEMA在药物释放条件下的质子化状态，分别测定了微胶囊在pH=5、7、9下的ζ电位和粒径分布. 结果表明，微胶囊的ζ电位随pH下降而增高(图3d). 在pH=5时，电位呈双峰正电分布，峰值分别位于约+62.95和+80.58 mV，表明当环境pH低于DMAEMA的pK_a(7.5)时，叔胺基团质子化[56]；pH=7 (接近pK_a)时，ζ电位降至+46.61 mV，符合部分去质子化的状态；pH=9 (高于pK_a)时，ζ反转为−86.76 mV，归因于叔胺去质子化后溶液中OH^-在疏水表面吸附以及甲基丙烯酸酐改性引入的羧基(－COOH)在碱性条件下完全电离为羧酸根(－COO^-)所致[57~60]. 由粒径分布(图3e)可知，颗粒直径大小顺序为pH=7 < pH=5 < pH=9. pH为7时，部分去质子化的壳层因静电排斥减弱而较为紧致，单颗粒尺寸最小. pH=5时，质子化引发链段间强静电排斥，导致壳层溶胀[60,61]；同时强正电荷提供了充足的静电稳定，微胶囊以单分散的溶胀颗粒形式存在，粒径大于收缩态(pH=7). 当pH=9时，虽然单颗粒壳层已疏水塌缩，但微胶囊之间的疏水吸引作用超过了静电排斥，造成多颗粒聚集[60,62]. DLS的强度加权粒径对聚集体极为敏感($I \propto d^6$)[63]，因此所测粒径为聚集体尺寸，而非单个塌缩颗粒的尺寸，这与Tan等[64]的研究结果相似. 并且根据散射光强度(kcps)可以得出，pH=9的kcps值(306900)较pH=5 (233800)提高了约31%. 根据Rayleigh/Mie散射理论，当散射体尺寸增大时，散射光强以粒径六次方关系剧增. pH=9下kcps的显著升高归因于体系中产生了微胶囊聚集体. 相比之下，pH=7的kcps最高(413200)，是由此时颗粒数密度最大、散射总数最高所致，这与粒径最小的结论一致.

为进一步阐明IMI@pH-DMAEMA MC的药物释放机制，我们采用零级、一级、Higuchi和Baker-Lonsdale动力学模型对在不同pH条件下的释放数据进行了拟合，拟合结果如图3(f)所示. 零级释放模型拟合度较低(R^2=0.8611)，一级模型亦不理想(R^2=0.8950)，表明释放既不符合理想储库的恒速特征，也不遵循简单的一级衰减规律[65]. 这主要是因为pH=5低于DMAEMA的pK_a，叔胺基质子化，壳层发生溶胀，导致囊壁孔隙和有效扩散系数随时间变化，无法维持零级动力学所需的恒定浓度梯度.

而2个基于Fickian扩散的模型均获得了较高的拟合度：Higuchi模型R^2=0.9547，Baker-Lonsdale模型R^2=0.9287. 并且Higuchi模型的拟合度略高于Baker-Lonsdale模型. 这是由于壳层充分溶胀后，药物实际扩散的主要区域为水合壳层，其厚度相对于微球粒径较小，球面曲率效应可忽略，传质行为更贴近Higuchi模型所描述的一维伪稳态平面扩散[66,67]，因此Higuchi模型的拟合度最高. Baker-Lonsdale模型虽然同样遵循Fickian扩散机理，但其基于“药物初始均匀分散于均质球形基质”的假设，与微胶囊药物集中于内核的核−壳储库结构存在偏差，因而拟合度略低. 然而，Baker-Lonsdale模型的R^2仍大于0.92. 这是因为在pH=5下，壳层高度溶胀后形成亲水凝胶网络，药物分子不仅能够穿过壳层，还可以渗入并扩散于壳层内部. 此时，药物浓度从微胶囊内核到外部环境呈现连续的梯度分布，传质行为趋近于药物在均质球形基质中的Fickian扩散[68]，因此该模型仍能较好地拟合释放数据. 因此，2个扩散模型的较高拟合度与零级模型的显著偏离共同证明：药物释放的控制步骤并不是膜控恒速释放，而是壳层质子化溶胀后，药物释放由Fickian扩散控制.

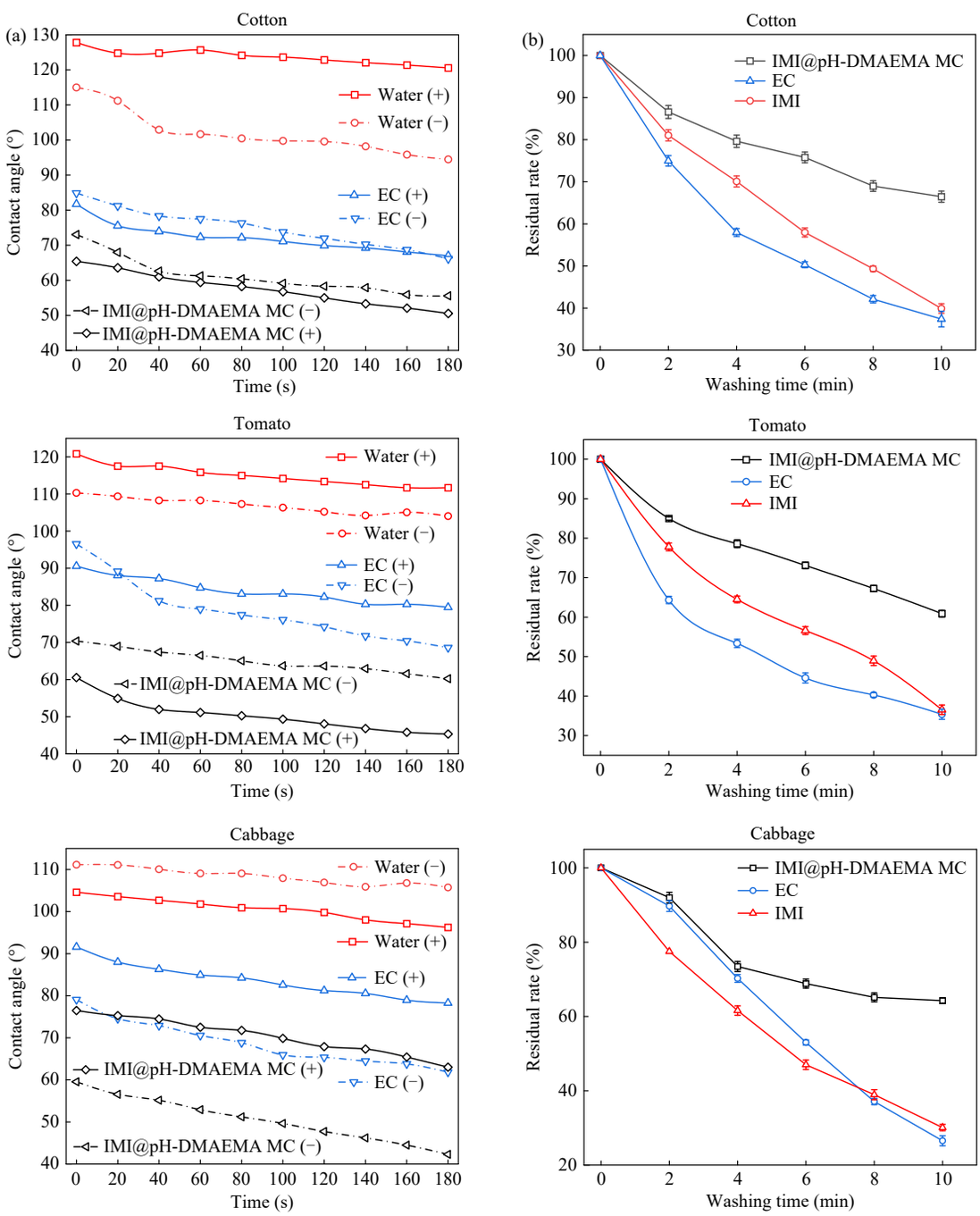
在pH=7和9条件下，壳层质子化程度降低或完全去质子化，溶胀受限，导致扩散系数减小，释放速率显著下降[53,69]，这与ζ电位和DLS显示的壳层pH响应行为一致. 因此，IMI@pH-DMAEMA MC在酸性条件下的高释放率，可归因于DMAEMA质子化引起的壳层溶胀，从而使药物以Fickian扩散的方式快速释放. 该机制为pH响应性微胶囊的释药设计提供了动力学依据.

2.4 IMI@pH-DMAEMA MC的叶片性能

疏水性叶片其表面覆盖着一层由烷烃、醇类、酮类和长链脂肪酸组成的蜡质层. 棉花、番茄、卷心菜等作物因降雨易造成农药流失，既降低病虫害防效，也加剧环境污染与残留风险，因此提升农药制剂的叶片亲和性具有重要应用价值. 测量水、EC和IMI@pH-DMAEMA MC的接触角以评估其在植物叶片上的表面润湿性. 如图4(a)所示，在“气−液−固”体系中，水在棉花、番茄、卷心菜叶片上

的接触角分别为120.6°、111.7°、96.2°；EC对应为67.0°、79.5°、78.3°；而IMI@pH-DMAEMA MC降至50.5°、45.3°、63.0°，证明IMI@pH-DMAEMA MC在叶片表面具有良好的润湿性. 需要指出的是，图2(a)中所见的接触角上升反映的是MAACNCs的疏水性增强，其目的是使固体粒子在油水界面形成不可逆吸附，以保证Pickering乳液模板的稳定. 而微胶囊是由于囊壁表面富含羟基和叔胺基等极性基团，能与叶面蜡质组分形成氢键，因此在叶片上展现出更优的接触角和铺展性.

此外，滞留量测定结果显示(图4c)，IMI@pH-DMAEMA MC在棉花、番茄和卷心菜上的滞留量均远高于EC和水，进一步证实IMI@pH-DMAEMA MC具有优良的叶面粘附性能，延长农药在作物上的停留时间，从而减少农药的施用量. 通过耐雨水冲刷进一步验证叶片附着力性能(图4b). 在冲洗10 min后，IMI@pH-DMAEMA MC在不同叶片的保留率远高于EC和IMI. 总体而言，IMI@pH-DMAEMA MC具有优异的铺展性、滞留量和耐雨水冲刷性，这些性能归因于叶片表面蜡质层中的极性基团与IMI@pH-DMAEMA MC表面的羟基、叔胺基形成氢键，进而增强了微胶囊在叶片表面的附着力.



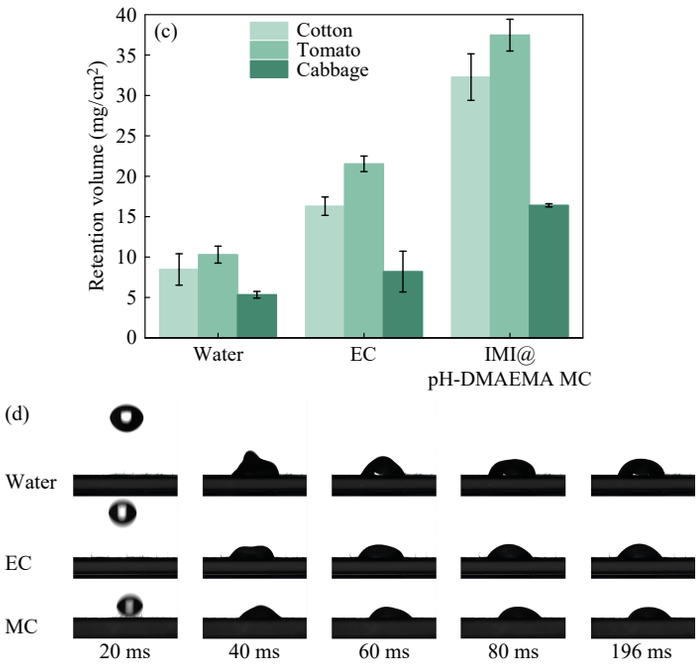


Fig. 4 (a) Contact angles of water, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC on the upper (+) and lower (−) surfaces of cotton, tomato, and cabbage leaves; (b) Rain-eroded residue retention of IMI, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC on cotton, tomato, and cabbage leaf surfaces; (c) Retention of water, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC on cotton, tomato, and cabbage leaves; (d) The bouncing behavior of water, EC and IMI@pH-DMAEMA MC on cotton leaves.

采用高速摄像表征液滴撞击叶片表面过程中的铺展直径以及最大回弹高度，评价水、EC和IMI@pH-DMAEMA MC的叶面沉积性能与抗弹跳流失能力(图4d). 结果表明，IMI@pH-DMAEMA MC液滴铺展直径更大、叶面接触面积更广，回弹动能显著减弱，可有效抑制液滴的回弹与飞溅，显著提升农药的沉积效率，为解决喷施中液滴弹跳流失难题提供了关键实验依据.

2.5 IMI@pH-DMAEMA MC的抗紫外性能

IMI作为一种广谱高效农药，光稳定性较差，易受紫外线降解. 因此，在实际应用中迫切需要提高其光稳定性. 基于此，对IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC进行光降解测试. 如图5(a)和5(b)所示，游离IMI和EC在紫外光下降解迅速，24 h内降解率分别达43.2%和50.7%. 相比之下，IMI@pH-DMAEMA MC在24 h后的降解率仅为18.7%. 这些结果表明，pH-DMAEMA MC的包覆显著提高农药制剂的抗紫外光解能力，从而提高IMI的环境稳定性和应用效果.

2.6 IMI@pH-DMAEMA MC的杀虫活性

使用棉蚜作为害虫模型，对IMI@pH-DMAEMA MC的实际杀虫活性进行评估. 结果如图6(a)~6(d)所示，IMI@pH-DMAEMA MC的杀虫效果显著，且致死率与剂量成正比. 并且我们测定了pH-

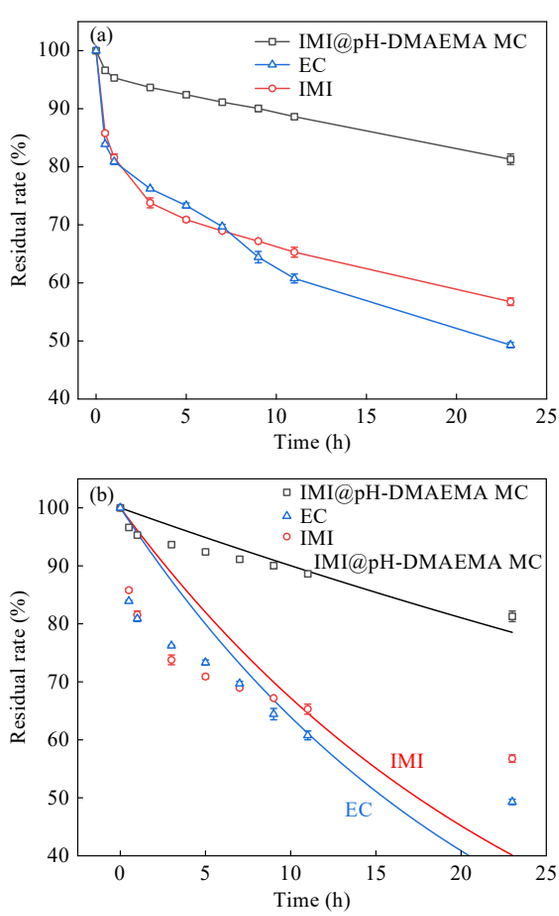


Fig. 5 (a) UV-resistant residues of IMI@pH-DMAEMA MC, EC, and IMI; (b) Photodegradation kinetics of IMI@pH-DMAEMA MC, EC, and IMI.

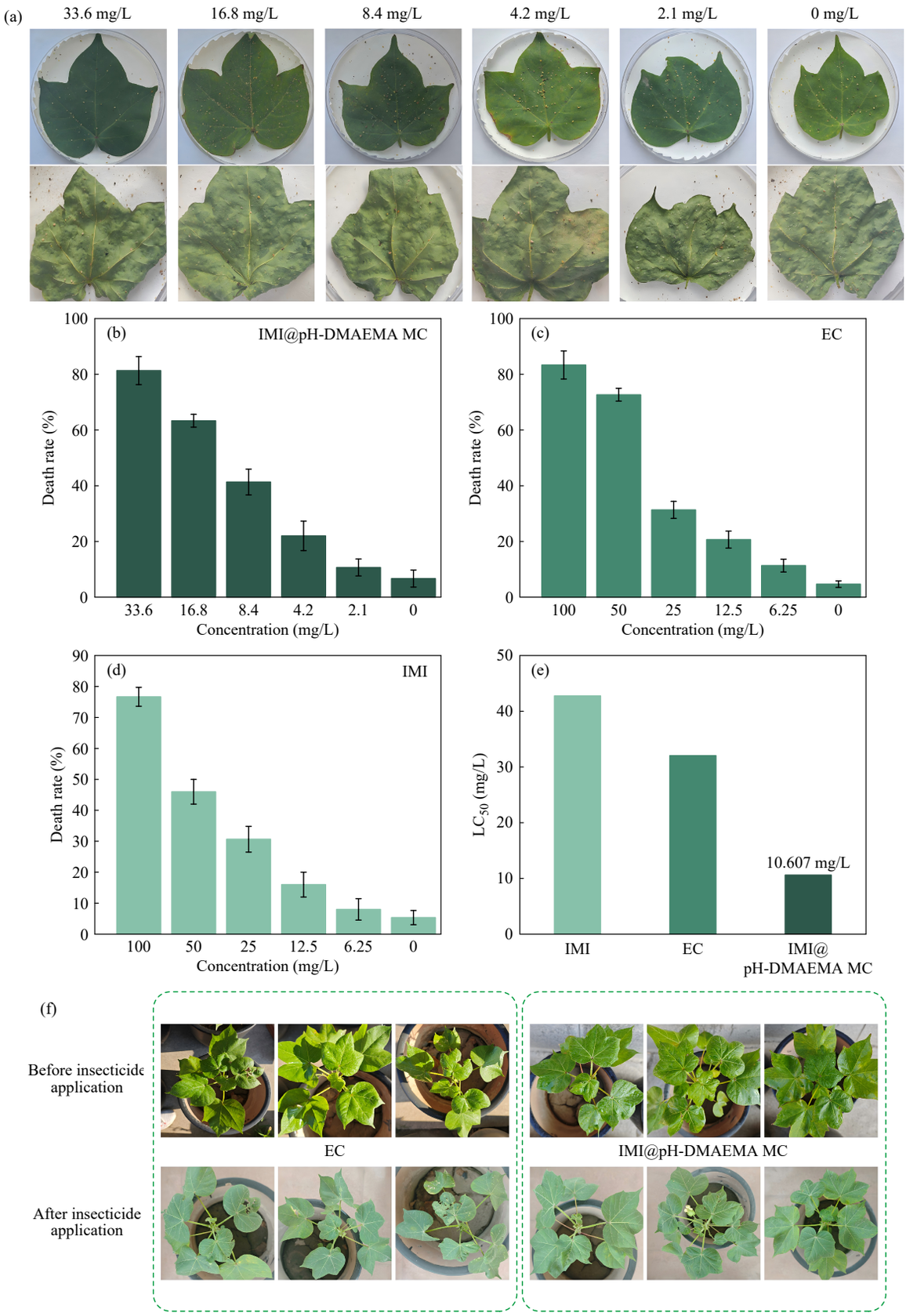


Fig. 6 (a) Mortality of cotton aphids on leaves treated with different concentrations of IMI@pH-DMAEMA MC; (b) Mortality rate of cotton aphids on leaves treated with different concentrations of IMI@pH-DMAEMA MC; (c) Mortality rate of cotton aphids on leaves treated with different concentrations of EC; (d) The mortality rates of cotton aphids on leaves treated with different IMI concentrations; (e) Half-lethal concentrations (LC_{50}) of IMI@pH-DMAEMA MC , EC and IMI; (f) Leaf condition of cotton plants after continuous insect exposure for 216 h using the LC_{50} concentrations of IMI@pH-DMAEMA MC and EC.

DMAEMA MC对棉蚜的致死情况，发现不同浓度pH-DMAEMA MC处理下，棉蚜的死亡情况与空白对照相似，表明该材料本身对棉蚜无明显致死作用. 结果如图6(e)和表1所示，微胶囊对棉蚜的LC_{50}为10.607 mg/L，与EC (LC_{50}：32.035 mg/L)和IMI (LC_{50}：42.760 mg/L)相比具有更高的杀虫效果，这可能与IMI@pH-DMAEMA MC优异的叶面铺展性能及高滞留量相关. 此外，本研究进行盆栽实验来长期监测棉蚜的死亡情况. 接入棉蚜后2天内，微胶囊处理组叶片上的棉蚜数量多于EC处理组，这可能是由于微胶囊中IMI被包封使释放率较低所致，4天时，微胶囊处理组多数棉蚜死亡，且杀虫效果持续稳定. 通过最后观察，经微胶囊处理的棉花叶片受啃食程度远轻于经EC处理的叶片(图6f). 这主要得益于微胶囊的持续缓慢释放、pH响应性释放和抗紫外光解性能. 结果表明IMI@pH-DMAEMA MC对棉蚜具有较高的杀虫能力，可以应用于田间长期防治.

2.7 IMI@pH-DMAEMA MC的初级生态毒性评价

农药易通过挥发、漂移等途径威胁非靶标生物安全. 利用蚯蚓、斑马鱼急性毒性实验和种子发芽实验对IMI@pH-DMAEMA MC的初级生态毒性进行了评估. 如图7(a)~7(c)和表2所示，48 h后IMI、

Table 1 LC_{50} Values, toxicity regression equations, and 95% confidence intervals of IMI, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC against *Aphis gossypii*.

Compound	LC_{50} (mg/L)	Toxin potency regression equation	95% Confidence interval (mg/L)
IMI	42.760	$y = 1.819\lg C - 2.966$	34.154−55.992
EC	32.035	$y = 1.841\lg C - 2.771$	25.771−40.575
IMI@pH-DMAEMA MC	10.607	$y = 1.963\lg C - 2.013$	8.625−13.259

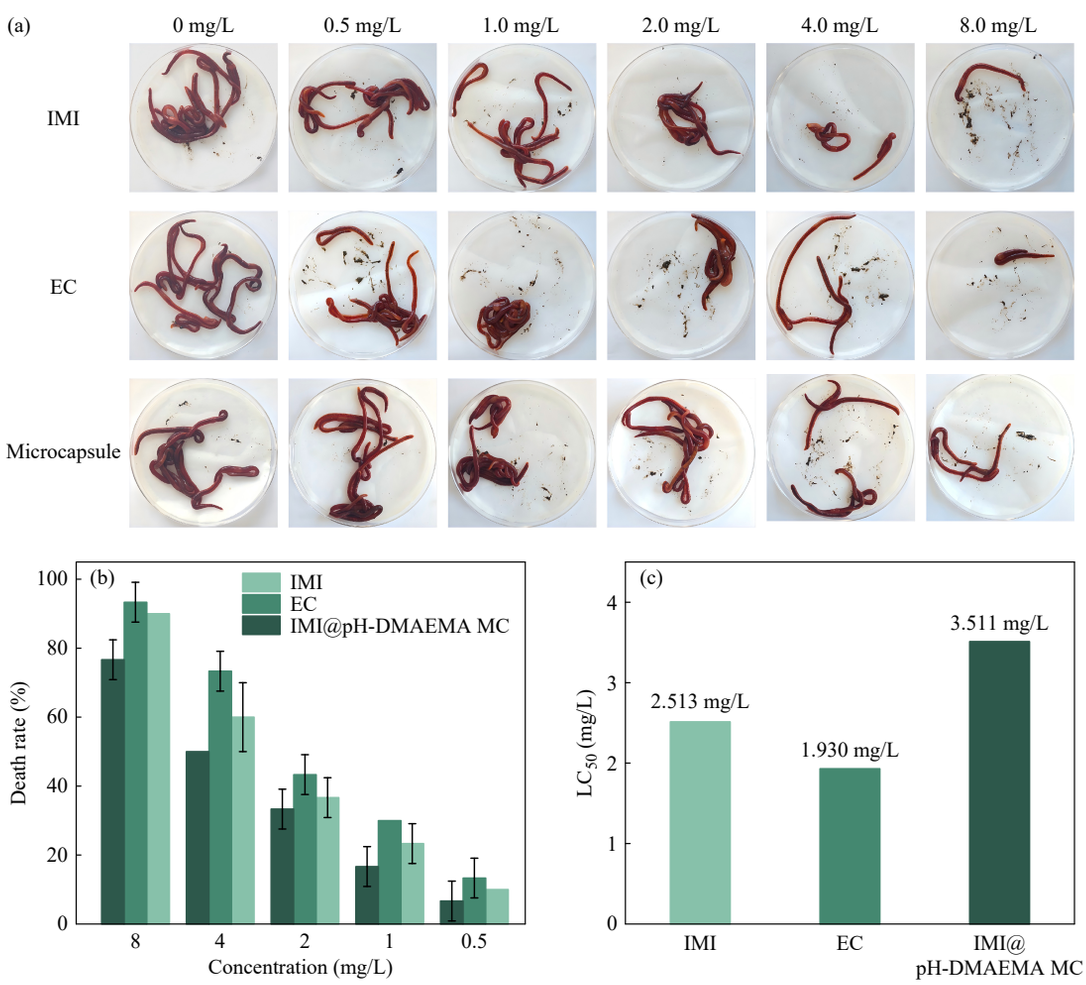


Fig. 7 (a) Mortality of earthworms after treatment with IMI, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC at different concentrations; (b) Mortality rate of earthworms after treatment with IMI, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC at different concentrations; (c) Median lethal concentration of IMI, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC for earthworms.

Table 2 LC_{50} values, toxicity regression equations, and 95% confidence intervals of IMI, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC against *Eisenia fetida*.

Compound	LC_{50} (mg/L)	Toxin potency regression equation	95% Confidence interval (mg/L)
IMI	2.513	$y = 1.999\lg C - 0.800$	1.543−4.545
EC	1.930	$y = 2.067\lg C - 0.590$	1.158−3.214
IMI@pH-DMAEMA MC	3.511	$y = 1.806\lg C - 0.985$	2.109−8.164

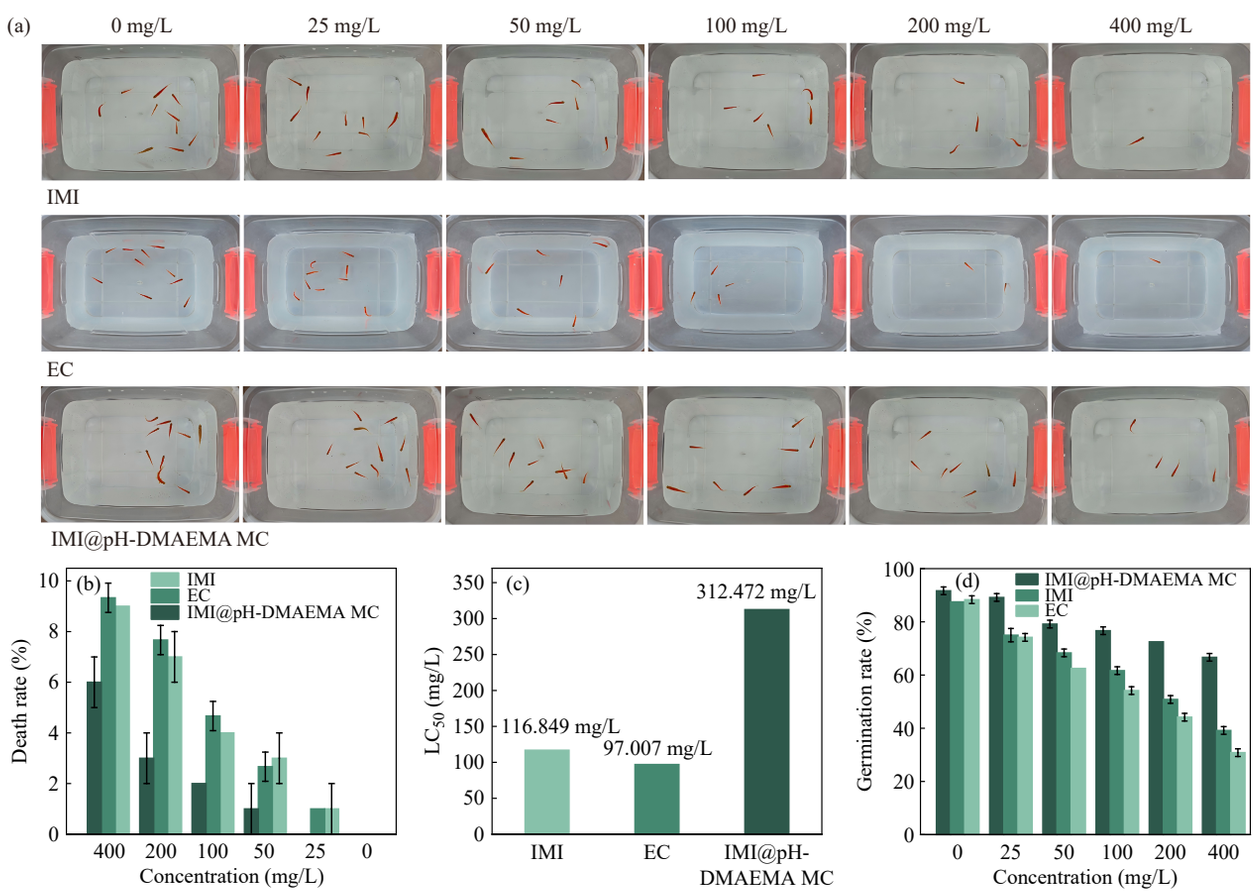
EC和IMI@pH-DMAEMA MC对蚯蚓的LC_{50}分别为2.513、1.930和3.511 mg/L. 与IMI和EC处理组相比，IMI@pH-DMAEMA MC对蚯蚓的急性毒性显著降低. 斑马鱼急性毒性实验进一步证实了IMI@pH-DMAEMA MC的初级生态毒性风险有效降低. 如图8(a)~8(c)和表3所示，IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC对斑马鱼的LC_{50}分别为116.849、97.007和312.472 mg/L. IMI@pH-DMAEMA MC对斑马鱼的LC_{50}显著高于IMI与EC，急性毒性降低约67%，与蚯蚓急性毒性实验的初级生态毒性评价结果一致.

此外，研究了IMI、EC和IMI@pH-DMAEMA MC对白菜种子发芽率的影响. 如图8(d)和8(e)所示，EC和IMI在较宽的浓度范围内均对白菜种子发芽有明显的抑制作用. 相比之下，经IMI@pH-DMAEMA MC处理种子的发芽率均高于对照组.

以上结果归因于IMI@pH-DMAEMA MC中包封活性成分IMI，能够延缓其释放速率，避免造成瞬间的高浓度暴露，减少活性成分对斑马鱼和发芽种子的直接接触. 在急性暴露条件下，IMI@pH-DMAEMA MC对斑马鱼及供试种子的毒性效应显著低于等量游离IMI，表现出控制释放所带来的急性毒性减缓趋势.

2.8 IMI@pH-DMAEMA MC的生命周期评价

生命周期评价提供了从原材料生产加工到田间施用的环境影响. 如图9(a)所示，系统边界包括了原材料的制备及加工、运输以及田间施用. 本研究通过生命周期评价，探究IMI@pH-DMAEMA MC作为缓/控释农药制剂的环境表现和应用前景，同时探明其潜在的改进环节. 本评价考虑了多个环境



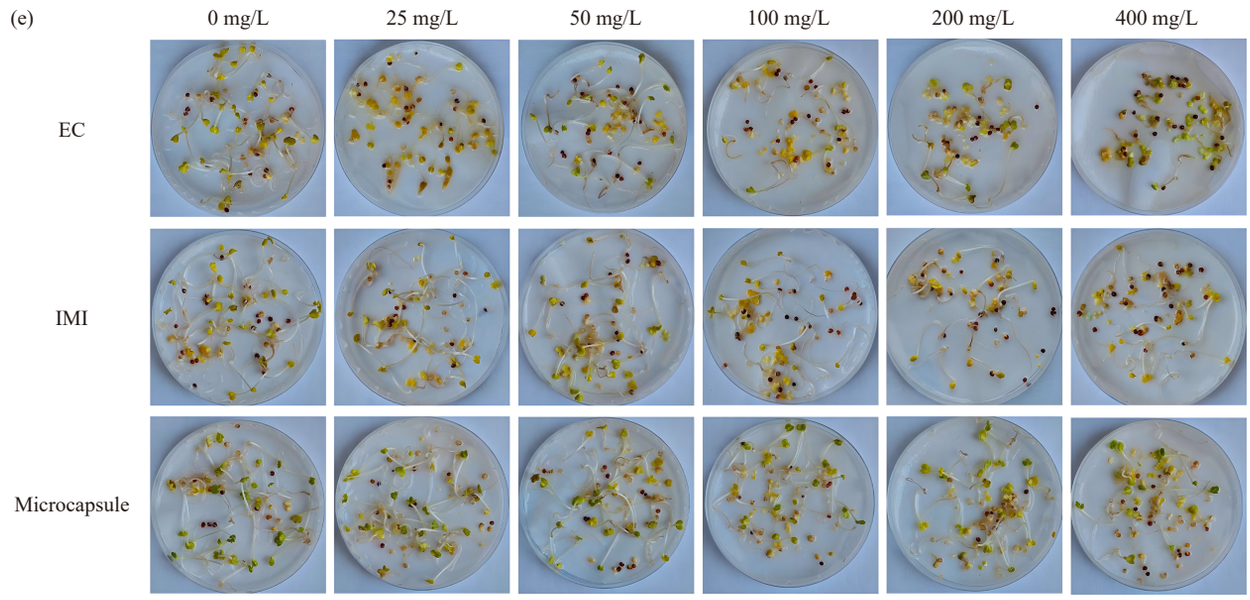
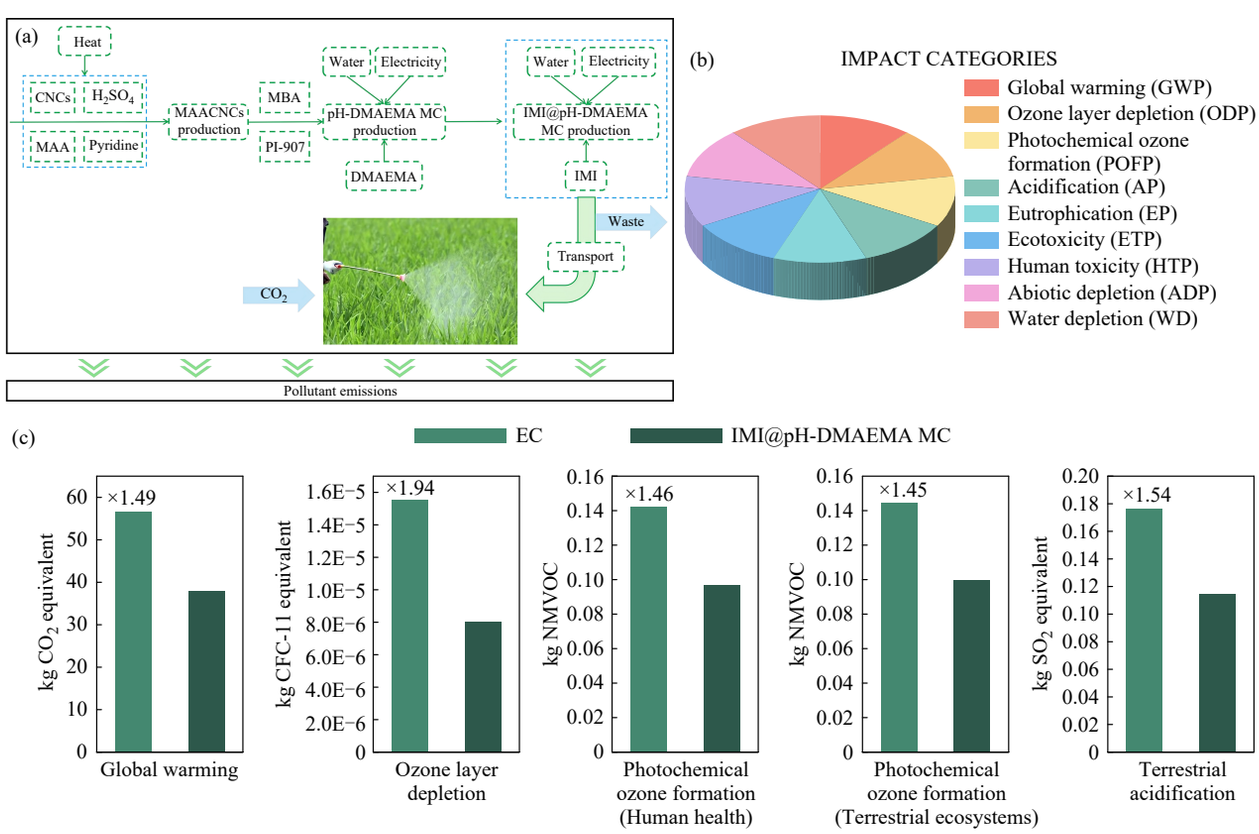


Fig. 8 (a) Mortality of zebrafish treated with different concentrations of IMI@pH-DMAEMA MC and IMI; (b) Mortality rates of IMI@pH-DMAEMA MC and IMI; (c) Half-lethal concentrations (LC_{50}) of IMI@pH-DMAEMA MC and IMI; (d) Cabbage seed germination rate; (e) Growth of seeds in different concentrations of IMI@pH-DMAEMA MC, IMI, and EC.

Table 3 LC_{50} values, toxicity regression equations, and 95% confidence intervals of IMI, EC, and IMI@pH-DMAEMA MC against *Eisenia fetida*.

Compound	LC_{50} (mg/L)	Toxin potency regression equation	95% confidence interval (mg/L)
IMI	116.849	$y = 1.892\lg C - 3.913$	69.273−214.215
EC	97.007	$y = 2.282\lg C - 4.534$	60.748−154.550
IMI@pH-DMAEMA MC	312.472	$y = 1.880\lg C - 4.689$	183.030−1394.413



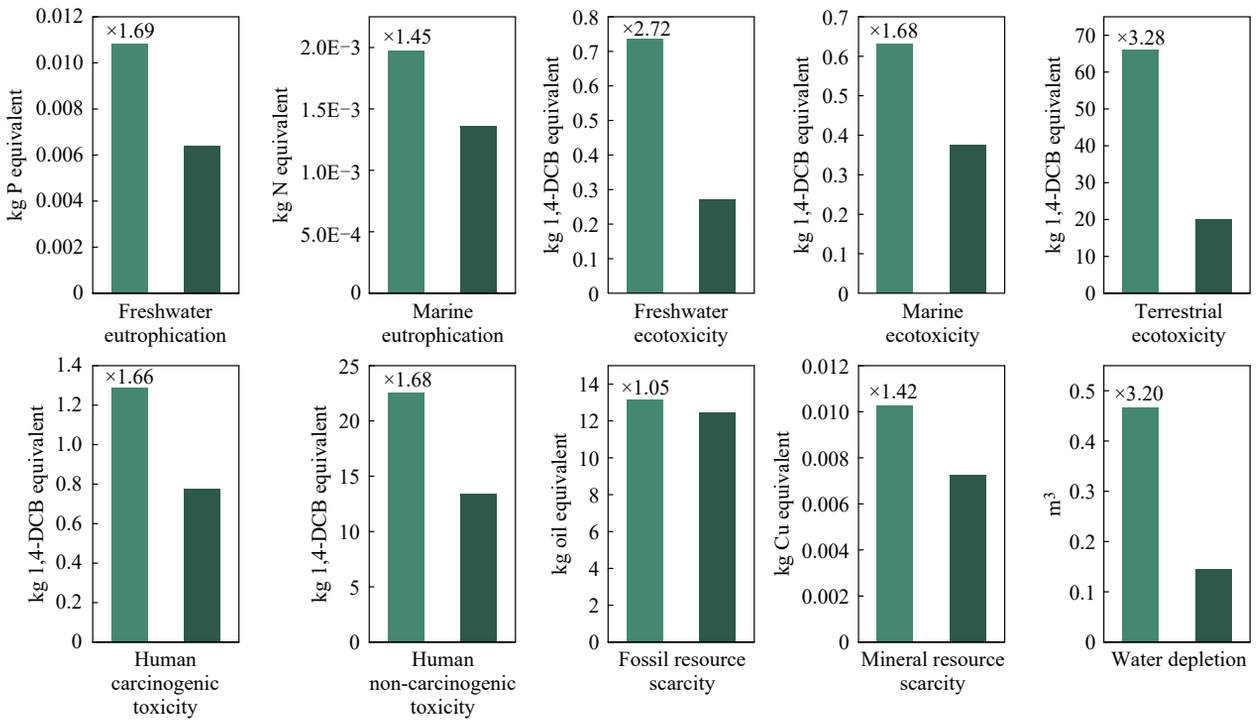


Fig. 9 (a) System boundaries and material flow pathways of the LCA; (b) Impact categories assessed; (c) Comparative analysis of environmental impacts. 1,4-Dichlorobenzene (1,4-DCB) was used as the reference substance.

影响指标，如图9(b)所示，以全面了解IMI@pH-DMAEMA MC生命周期相关的生态环境影响. LCA分析表明(图9c)，在矿物与化石资源消耗方面，IMI@pH-DMAEMA MC的环境负担低于EC，表明功能单位下其矿物与化石资源消耗更低、资源利用效率更高. 就全球变暖潜值而言，IMI@pH-DMAEMA MC具有更低的环境影响(38.02 kg CO_2 eq)，相较于EC (56.59 kg CO_2 eq)降低了约32.8%，为温室气体减排做出了积极贡献. 在人体毒性、生态毒性和水资源消耗方面，IMI@pH-DMAEMA MC的环境负荷均低于EC，说明其能更有效降低对人体毒性、生态毒性以及淡水资源的潜在风险. 总体而言，LCA表明，IMI@pH-DMAEMA MC在评估的9个中点类别中的结果均低于EC，表明其环境负荷更小.

3 结论

以Pickering乳液为模板，成功构建了具有pH响应性的纤维素纳米晶农药递送系统. 利用靶标害虫消化道酸性与自然环境中性/碱性之间的pH差异，该微胶囊实现了活性成分的智能控释：在酸性刺激下，囊壁高度溶胀，促进吡虫啉快速扩散，提高害虫体内有效杀虫浓度；在中性或碱性条件下释放受到抑制，降低了农药在非靶标区域的过早损失与环境暴露风险. 与EC相比，该微胶囊在棉花、番茄和卷心菜叶面上表现出更低的接触角和更高的滞留量，耐雨水冲刷性能优异，且因囊壁屏蔽效应显著提升了抗紫外光解能力. 杀虫活性试验证实，IMI@pH-DMAEMA MC对棉蚜的LC_{50}为10.607 mg/L，远低于EC (32.035 mg/L)和IMI (LC_{50}：42.760 mg/L)，田间模拟试验亦显示其长效防治潜力. 此外，初级生态毒性评价表明，微胶囊化能有效降低游离吡虫啉的急性毒性，并减轻对种子萌发的抑制，展现出较低的急性毒性和较好的生态安全潜力. 生命周期评价结果表明，IMI@pH-DMAEMA MC的环境兼容性和可持续性均优于EC，为降低污染风险，减少生态危害提供可行方案. 综上所述，本研究提供了一种兼具酸敏可控释放、优良叶面附着性和环境友好特征的农药递送策略，为推动农药精准减量施用及农业可持续发展提供了可行的候选方案.

致谢

本研究由国家自然科学基金(基金号32160352)；新疆天山英才-青年拔尖人才计划(基金号2023TSYCCX0039)资助.

REFERENCES

1 Li, L. H.; Cen, J.; Huang, L. L.; Luo, L.; Jiang, G. Q. Fabrication of a dual pH-responsive and photothermal microcapsule pesticide delivery system for controlled release of pesticides. *Pest Manag. Sci.*, **2023**, 79(3), 969−979.

2 Li, J.; Wu, C.; Xu, H. J.; Ding, J. W.; Li, Y. J.; Jiang, H.; Su, H. F.; Chen, S.; Li, X.; Javaid, M. A.; Li, D. Q. Fabrication of thermo-responsive microcapsule pesticide delivery system from maleic anhydride-functionalized cellulose nanocrystals-stabilized pickering emulsion template. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 344, 122531.

3 Kadam, S. L.; Yadav, P.; Bhutkar, S.; Patil, V. D.; Shukla, P. G.; Shanmuganathan, K. Sustained release insect repellent microcapsules using modified cellulose nanofibers (mCNF) as pickering emulsifier. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 582, 123883.

4 Pang, Y. X.; Sun, Y. N.; Luo, Y. L.; Zhou, M. S.; Qiu, X. Q.; Yi, C. H.; Lou, H. M. Preparation of novel all-lignin microcapsules *via* interfacial cross-linking of Pickering emulsion. *Ind. Crops Prod.*, **2021**, 167, 113468.

5 Simón, D.; Rodríguez, J. F.; Carmona, M.; Serrano, A.; Borreguero, A. M. Glycolysis of advanced polyurethanes composites containing thermoregulating microcapsules. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 350, 300−311.

6 Maia, F.; Yasakau, K. A.; Carneiro, J.; Kallip, S.; Tedim, J.; Henriques, T.; Cabral, A.; Venâncio, J.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S. Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 283, 1108−1117.

7 Xiang, Y. B.; Li, J.; Wang, K.; Zhang, Y. F.; Li, Z. Y.; Li, Z.; Lu, X.; Guo, Y. M. Tannic acid-iron(III) complex functionalized porous calcium carbonate as pesticide carrier for pH-controlled release. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(3), 110124.

8 Cao, P.; Liu, H.; Wu, D. Z.; Wang, X. D. Immobilization of laccase on phase-change microcapsules as self-thermoregulatory enzyme carrier for biocatalytic enhancement. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405, 126695.

9 Zhang, P.; Huang, P.; Sun, H. W.; Ma, J. L.; Li, B. X. The structure of agricultural microplastics (PT, PU and UF) and their sorption capacities for PAHs and PHE derivates under various salinity and oxidation treatments. *Environ. Pollut.*, **2020**, 257, 113525.

10 Hochella, M. F. Jr.; Mogk, D. W.; Ranville, J.; Allen, I. C.; Luther, G. W.; Marr, L. C.; McGrail, B. P.; Murayama, M.; Qafoku, N. P.; Rosso, K. M.; Sahai, N. T.; Schroeder, P. A.; Vikesland, P.; Westerhoff, P.; Yang, Y. Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science*, **2019**, 363(6434), eaau8299.

11 陈阳, 林宁. 纤维素纳米晶的表面接枝修饰及聚酯复合材料的力学增强效应. 高分子学报, **2026**, 57(2), 540−553.

12 He, Z. J.; Chen, K.; Liu, Z. H.; Li, B. Z.; Yuan, Y. J. Valorizing renewable cellulose from lignocellulosic biomass toward functional products. *J. Clean. Prod.*, **2023**, 414, 137708.

13 Liu, W. Y.; Lin, J. P.; Zhao, S. L.; Yang, Y. L.; Chen, Y.; Zeng, G. S. Recent advances in cellulose-based antimicrobial films: a review. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 356, 123398.

14 Li, X.; Li, J.; Gong, J.; Kuang, Y. S.; Mo, L. H.; Song, T. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 183, 303−310.

15 李媛, 侯晓宇, 刘克, 黄鑫, 张建明, 段咏欣. 氨基硅烷偶联剂酰胺化改性纤维素纳米晶交联和补强聚二甲基硅氧烷的研究. 高分子学报, **2025**, 56(9), 1597−1609.

16 Eyley, S.; Thielemans, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*, **2014**, 6(14), 7764−7779.

17 Habibi, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(5), 1519−1542.

18 Wu, J.; Yu, P. C.; Wang, L. J.; Zhang, X. J.; Xie, W. W.; Zeng, J.; Zhou, G. F.; Zhang, Z. Reversible thermochromic phase change material microcapsules with high latent heat *via* cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion for smart coatings. *Small*, **2025**, 21(35), 2505575.

19 Wen, Y.; Yu, S. Y.; Ge, Z. Q.; Jiang, J. L. Temperature-responsive microcapsule hydrogel fabricated by pickering emulsion polymerization for pheromones application. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2024**, 684, 133127.

20 Wu, M.; Xue, Z.; Wang, C. X.; Wang, T.; Zou, D. C.; Lu, P.; Song, X. P. Smart antibacterial nanocellulose packaging film based on pH-stimulate responsive microcapsules synthesized by Pickering emulsion template. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 323, 121409.

21 Yu, S. M.; Zhong, J.; Zhong, Y. T.; Yu, M. M.; Liu, Z. Y.; Shen, L. Improvement of extrinsic self-healing performance by dual pH-responsive, two-compartment microcapsules. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(7), 4005−4013.

22 Chen, L.; Li, L.; Chen, H. Y.; Cui, B.; Gao, F.; Gao, J. M.; Zhao, X.; Wang, Y.; Cui, H. X.; Zeng, Z. H. Chitin nanocrystal Pickering emulsions for sustainable release pesticide microencapsulation with superior leaf adhesion and enhanced safety. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 157452.

23 Yu, B.; Li, Z. R.; Zhang, H. N.; Xiong, Q. Y.; Zhang, D. L.; Cheng, J. L.; Zhao, J. H. Aminated lignin-based microcapsules from pickering emulsions for tunable sustained release and enhanced foliar retention. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 524, 168956.

24 Wei, Q.; Sun, W.; Zhang, Z.; Zhou, G. F.; Zhang, Z. High thermal conductive and photothermal phase change material microcapsules *via* cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion for solar harvesting and thermal energy storage. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 284, 138162.

25 Wang, Y.; Zhang, Y.; Li, S. H.; Sun, W.; Zhang, Z.; Zhou, G. F.; Feringa, B. L.; Chen, J. W. Photoresponsive coatings by light-driven molecular motors in cholesteric liquid crystal microcapsules. *Precis. Chem.*, **2025**, 3(3), 149−156.

26 Wu, G. Y.; Wang, J. Y.; Liu, Q.; Lu, R.; Wei, Y. H.; Cheng, F.; Han, J. G.; Xing, W. N.; Huang, Y. D. Surface permeability of membrane and catalytic performance based on redox-responsive of hybrid hollow polymeric microcapsules. *Molecules*, **2021**, 26(3), 633.

27 Ke, Q. F.; Qin, Z. Y.; Zhang, Y. F.; Yang, Y. X.; Zhang, Y. C.; Kou, X. R. Tunable mechanical properties of aroma microcapsules achieved *via* cellulose nanocrystals interfacial self-assembly strategies. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 368, 124252.

28 Ding, J. W.; Guo, L. N.; Li, S. H.; Gao, Q.; Wu, W.; Li, D. Q.; Li, J. Bi-directional pH-responsive cellulose nanocrystals-based pesticide microcapsules for sustainable agriculture. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 368, 124242.

29 Chen, L.; Zhang, W. Q.; Du, H.; Ding, X. Q.; Li, L.; Chen, H. Y.; Gao, F.; Cui, B.; Gao, J. M.; Cui, H. X.; Yao, Y. S.; Zeng, Z. H. Enhancing safety through the biodegradable pesticide microcapsules produced *via* melt emulsification and interfacial polymerization. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 483, 149407.

30 Ramasamy, A.; Suresh, M.; Mallesh, M. S. H. Toxicity evaluation of Aphidicidal crystalliferous toxins from Bacillus thuringiensis strains: a molecular study. *Ann. Microbiol.*, **2020**, 70(1), 52.

31 Jiang, F.; Esker, A. R.; Roman, M. Acid-catalyzed and solvolytic desulfation of H_2SO_4-hydrolyzed cellulose nanocrystals. *Langmuir*, **2010**, 26(23), 17919−17925.

32 Chen, T. T.; Liu, W. D. Highly unsaturated microcrystalline cellulose and its cross-linked soybean-oil-based thermoset composites. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(1), 1796−1805.

33 Wang, S.; Liu, H.; Wu, D. Z.; Wang, X. D. Temperature and pH dual-stimuli-responsive phase-change microcapsules for multipurpose applications in smart drug delivery. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 583, 470−486.

34 Chen, L. H.; Huang, J. W.; Chen, J.; Shi, Q. X.; Chen, T.; Qi, G. J.; Liu, M. X. Halloysite nanotube-based pesticide formulations with enhanced rain erosion resistance, foliar adhesion, and insecticidal effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(36), 41605−41617.

35 Wu, T.; Fang, X. L.; Yang, Y.; Meng, W. Y.; Yao, P. J.; Liu, Q.; Zhang, B.; Liu, F.; Zou, A. H.; Cheng, J. G. Eco-friendly water-based λ-cyhalothrin polydopamine microcapsule suspension with high adhesion on leaf for reducing pesticides loss. *J. Agric. Food Chem.*, **2020**, 68(45), 12549−12557.

36 Zhu, X.; He, W. J.; Wang, J.; Liu, C. Y.; Pei, Y. H.; Wen, Y. X.; Wang, X. Y.; Chen, H. T.; Wang, H. F.; Ran, M.; Ma, X. Z.; Sun, X. C. A high rain-erosion resistant bio-based nanogel with continuous immunity induction for plant virus inhibition. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 258, 128965.

37 Xiao, D. X.; Liang, W. L.; Xie, Z. G.; Cheng, J. L.; Du, Y. J.; Zhao, J. H. A temperature-responsive release cellulose-based microcapsule loaded with chlorpyrifos for sustainable pest control. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 403, 123654.

38 Li, L.; Chen, L.; Du, Q.; Ding, X. Q.; Chen, H. Y.; Gao, F.; Cui, B.; Cui, H. X.; Zeng, Z. H. Development of biodegradable starch-based lambda-cyhalothrin microcapsules for sustainable long-term pest control and enhanced utilization efficacy. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 368, 124146.

39 International Organization for Standardization. Environmental management: life cycle assessment: principles and framework. ISO 14040: 2006[S]., **2006**.

40 Shi, X. C.; Wang, Z. B.; Liu, S. Y.; Xia, Q. Q.; Liu, Y. Z.; Chen, W. S.; Yu, H. P.; Zhang, K. Scalable production of carboxylated cellulose nanofibres using a green and recyclable solvent. *Nat. Sustain.*, **2024**, 7(3), 315−325.

41 Li, Z. L.; Sun, C.; Wu, C.; Abdalkarim, S. Y. H.; Yu, H. Y. Cellulose nanocrystal/Zn-MOF nanocarriers for enhanced foliar adhesion, pH-responsive release, and efficient pesticide delivery. *Small*, **2026**, 22(38), e14881.

42 Huijbregts, M. A. J.; Steinmann, Z. J. N.; Elshout, P. M. F.; Stam, G.; Verones, F.; Vieira, M.; Zijp, M.; Hollander, A.; van Zelm, R. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *Int. J. Life Cycle Assess.*, **2017**, 22(2), 138−147.

43 Ji, H. B.; Abdalkarim, S. Y. H.; Nie, R. X.; Yu, H. Y. Functionalization of slow-release fertilizers and "passive predation microplastics" mechanism for polylactic acid composites. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 491, 137853.

44 Chen, W. S.; Yu, H. P.; Liu, Y. X.; Chen, P.; Zhang, M. X.; Hai, Y. F. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 83(4), 1804−1811.

45 Jiang, P.; Li, G.; Lv, L. D.; Ji, H. M.; Li, Z. W.; Chen, S. W.; Chu, S. Effect of DMAEMA content and polymerization mode on morphologies and properties of pH and temperature double-sensitive cellulose-based hydrogels. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2020**, 57(3), 207−216.

46 Lim, G. P.; Ahmad, M. S. Development of Ca-alginate-chitosan microcapsules for encapsulation and controlled release of imidacloprid to control dengue outbreaks. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2017**, 56, 382−393.

47 Zhang, L. H.; Ren, S. Y.; Chen, C. W.; Wang, D. F.; Liu, B.; Cai, D. Q.; Wu, Z. Y. Near infrared light-driven release of pesticide with magnetic collectability using gel-based nanocomposite. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 411, 127881.

48 Peter, Z. Order in cellulosics: historical review of crystal structure research on cellulose. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 254, 117417.

49 Chen, H.; Li, R.; Xie, J. T.; Xu, X. Y.; Chen, S. J. Facile methacrylation of cellulose *via* alkaline aqueous esterification for thiol-ene click functionalization. *Mater. Lett.*, **2019**, 245, 18−21.

50 Yu, A. Z.; Rahimi, A.; Webster, D. C. High performance bio-based thermosets from dimethacrylated epoxidized sucrose soyate (DMESS). *Eur. Polym. J.*, **2018**, 99, 202−211.

51 Li, W. Y.; Zuo, P.; Xu, D. D.; Xu, Y. L.; Wang, K. W.; Bai, Y. S.; Ma, H. Z. Tunable adsorption properties of bentonite/carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) composites toward anionic dyes. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2017**, 124, 260−270.

52 Roka, N.; Kokkorogianni, O.; Pitsikalis, M. Statistical copolymers of *N*-vinylpyrrolidone and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate *via* RAFT: Monomer reactivity ratios, thermal properties, and kinetics of thermal decomposition. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2017**, 55(22), 3776−3787.

53 Roointan, A.; Farzanfar, J.; Mohammadi-Samani, S.; Behzad-Behbahani, A.; Farjadian, F. Smart pH responsive drug delivery system based on poly(HEMA-*co*-DMAEMA) nanohydrogel. *Int. J. Pharm.*, **2018**, 552(1−2), 301−311.

54 Blazhynska, M. M.; Kyrychenko, A.; Kalugin, O. N. pH-responsive coating of silver nanoparticles with poly(2-(*N*,*N*-dimethylamino)ethyl methacrylate): the role of polymer size and degree of protonation. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(22), 12118−12130.

55 Liu, F.; Urban, M. W. Dual temperature and pH responsiveness of poly(2-(*N*,*N*-dimethylamino)ethyl methacrylate-*co*-*n*-butyl acrylate) colloidal dispersions and their films. *Macromolecules*, **2008**, 41(17), 6531−6539.

56 Zengin, A.; Karakose, G.; Caykara, T. Poly(2- (dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes fabricated by surface-mediated RAFT polymerization and their response to pH. *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49(10), 3350−3358.

57 Shen, J.; Xu, J.; Hu, Y.; Sun, J. W.; Li, L. X.; Kan, C. Y. Investigation of cationic soapless P(St-*co*-DMAEMA) latex and its electrostatic adsorption of laponite. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(10), 1240−1250.

58 Xia, Y. F.; Xu, X. H.; Yu, H. H.; Zhou, C.; Nie, Z. Z.; Yang, J. F.; Qian, J. J.; Ni, H. M. Preparation of zwitterionic microspheres of PDMAEMA-b-PMAA by RAFT dispersion polymerization in alcohol, their pH-sensitivity in water, and self-assembly in KCl solution. *Colloid Polym. Sci.*, **2021**, 299(4), 663−674.

59 Gumus, O. Y.; Unal, H. I.; Erol, O.; Sari, B. Synthesis, characterization, and colloidal properties of polythiophene/borax conducting composite. *Polym. Compos.*, **2011**, 32(3), 418−426.

60 Liu, G. Q.; Li, X. L.; Xiong, S. D.; Li, L.; Chu, P. K.; Yeung, K. W. K.; Wu, S. L.; Xu, Z. S. Fluorine-containing pH-responsive core/shell microgel particles: preparation, characterization, and their applications in controlled drug release. *Colloid Polym. Sci.*, **2012**, 290(4), 349−357.

61 Xu, W. N.; Ledin, P. A.; Plamper, F. A.; Synatschke, C. V.; Müller, A. H. E.; Tsukruk, V. V. Multiresponsive microcapsules based on multilayer assembly of star polyelectrolytes. *Macromolecules*, **2014**, 47(22), 7858−7868.

62 Emileh, A.; Vasheghani-Farahani, E.; Imani, M. Preparation and characterization of pH-sensitive microgels of poly((2-dimethylamino) ethyl methacrylate). *Macromol. Symp.*, **2007**, 255(1), 1−7.

63 Sprouse, D.; Jiang, Y. M.; Laaser, J. E.; Lodge, T. P.; Reineke, T. M. Tuning cationic block copolymer micelle size by pH and ionic strength. *Biomacromolecules*, **2016**, 17(9), 2849−2859.

64 Tan, H.; Park, S. Y. One-step fabrication of pH-responsive microcapsules with aqueous cargo using aqueous two-phase system. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2022**, 650, 129506.

65 Lapidus, H.; Lordi, N. G. Drug release from compressed hydrophilic matrices. *J. Pharm. Sci.*, **1968**, 57(8), 1292−1301.

66 Cobby, J.; Mayersohn, M.; Walker, G. C. Influence of shape factors on kinetics of drug release from matrix tablets I: theoretical. *J. Pharm. Sci.*, **1974**, 63(5), 725−732.

67 Borodkin, S.; Tucker, F. E. Linear drug release from laminated hydroxypropyl cellulose-polyvinyl acetate films. *J. Pharm. Sci.*, **1975**, 64(8), 1289−1294.

68 Donbrow, M.; Friedman, M. Timed release from polymeric films containing drugs and kinetics of drug release. *J. Pharm. Sci.*, **1975**, 64(1), 76−80.

69 Wang, F. P.; Zhang, J. Y.; Mu, H. P.; Li, W. X.; Yuan, T.; Du, X. Z. Preparation and application in drug controlled delivery of pH-sensitive P(CE-*co*-DMAEMA-*co*-MEG) hydrogel. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(17), app.40737.

基于甲基丙烯酸酐疏水改性纤维素纳米晶稳定的Pickering乳液模板，通过自由基聚合引入甲基丙烯酸二甲氨乙酯，构建了pH响应性农药微胶囊递送系统. 该微胶囊包载率高，兼具优异叶面附着性、抗紫外光解能力及显著的杀虫效果.

