

马涛, 杨兴翠, 林娜, 等. 梨小食心虫性信息素微胶囊的制备、缓释及野外迷向效果 [J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(2): 77-86.
MA Tao, YANG Xingcui, LIN Na, et al. Preparation, sustained release and field mating disruption of *Grapholitha molesta* sex pheromone microcapsule[J]. Journal of South China Agricultural University, 2022, 43(2): 77-86.

梨小食心虫性信息素微胶囊的制备、 缓释及野外迷向效果

马 涛, 杨兴翠, 林 娜, 温秀军, 王 偲

(华南农业大学 林学与风景园林学院/广东省森林植物种质创新与利用重点实验室, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】探索梨小食心虫 *Grapholitha molesta* 性信息素微胶囊最佳制备方法, 并在室内条件下对微胶囊的缓释作用进行评估。【方法】采用梨小食心虫性信息素 (反-8-十二碳烯基乙酸酯) 作为芯材, 辛烯基琥珀酸淀粉钠、乳化变性淀粉-809、麦芽糊精、 β -环糊精和明胶作为壁材, 制备梨小食心虫性信息素微胶囊乳液, 研究芯材和壁材不同比例等条件对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响, 并进行室内缓释和野外迷向试验研究。【结果】制备微胶囊乳液的最佳壁材配方 (质量比) 为: 辛烯基琥珀酸淀粉钠: 乳化变性淀粉-809: 明胶: 麦芽糊精: β -环糊精=5:15:0:3:2, 最佳制备条件为: 壁材与芯材质量比 10:1, 剪切速度 10 000 r/min, 剪切时间 2 min, 高压均质压力 20 MPa, 均质时间 2 min; 二次均质加入 10 g 液体石蜡, 均质压力 20 MPa, 均质时间 4 min。在 30、40 和 50 ℃ 条件下进行室内缓释试验, 91 d 时仍可检测到性信息素残留, 而室温下未微胶囊化的性信息素稀释液 5 h 后完全释放。野外迷向试验中, 微胶囊乳液药效可以持续约 80 d, 用药量 (性信息素) 为 45、75、120 和 75 g/hm² (冷藏 1 年) 的梨小食心虫性信息素微胶囊乳液的迷向效果无显著差异。【结论】梨小食心虫性信息素微胶囊乳液显著延长了持效期, 可有效用于梨小食心虫的大面积迷向防治。

关键词: 梨小食心虫; 性信息素; 微胶囊; 迷向
中图分类号: S763.7 文献标志码: A 文章编号: 1001-411X(2022)02-0077-10

Preparation, sustained release and field mating disruption of *Grapholitha molesta* sex pheromone microcapsule

MA Tao, YANG Xingcui, LIN Na, WEN Xiujun, WANG Cai
(College of Forestry and Landscape Architecture, South China Agricultural University/Guangdong Key Laboratory for Innovative Development and Utilization of Forest Plant Germplasm, Guangzhou 510642, China)

Abstract: 【Objective】The preparation of *Grapholitha molesta* sex pheromone microcapsule was investigated, and the sustained release effect of the microcapsule under indoor conditions was evaluated. 【Method】Adopting *G. molesta* sex pheromone (E8-dodecenyl acetate) as core material, octenylsuccinate starch sodium, emulsifying starch-809, maltodextrin, β -cyclodextrin and gelatin as wall materials, *G. molesta* sex pheromone microcapsule emulsion was prepared. The factors that affect the particle size distribution and encapsulation rate of the microcapsule emulsion, including the different proportions of the core material and the wall material, the sustained release ratio under indoor conditions and the mating disruption under field conditions were studied. 【Result】The

收稿日期: 2021-03-05 网络首发时间: 2021-12-13 16:36:41
网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20211210.2215.002.html>
作者简介: 马 涛, 副教授, 博士, 主要从事昆虫害虫信息化合物与害虫控制技术研究, E-mail: matao@scau.edu.cn; 通信作者: 温秀军, 教授, 博士, 主要从事森林害虫综合治理研究, E-mail: wenxiujun@scau.edu.cn; 王 偲, 副教授, 博士, 主要从事昆虫害虫行为学及害虫控制技术研究, E-mail: wangcai@scau.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金 (31270692); 农业部公益性行业科研专项 (201203036)

optimum wall material formula (mass ratio) of microcapsule emulsion was octenylsuccinate starch sodium : emulsifying starch-809 : gelatin : maltodextrin : β -cyclodextrin=5 : 15 : 0 : 3 : 2. The optimum preparation conditions were as follows: The mass ratio of wall material and core material was 10 : 1, the shear velocity was 10 000 r/min, the shearing time was 2 min, the high pressure homogenization pressure was 20 MPa, the homogeneous time was 2 min; During the second homogeneous, 10 g liquid paraffin was added, the homogenization pressure was 20 MPa and the second homogeneous time was 4 min. The indoor sustained release experiments were conducted under 30, 40 and 50 °C. The sex pheromones released from the microcapsules could be detected on the 91st day, whereas the unencapsulated sex pheromone was no longer detectable after 5 h. Field mating disruption study showed that microcapsule emulsion efficacy could last for 80 d and the effects of four sex pheromone dosages of 45, 75, 120 g/hm² and 75 g/hm² (refrigerating for one year) had no significant difference. 【Conclusion】 The *G. molesta* sex pheromones microcapsule emulsion significantly prolongs the duration period, and can be applied for the large-scale mating disruption control of *G. molesta*.

Key words: *Grapholitha molesta*; sex pheromone; microcapsule; mating disruption

近年来, 梨小食心虫 *Grapholitha molesta* 已经成为我国很多果区的重要害虫, 在桃、梨和苹果园造成严重危害, 并有不断上升的趋势, 国内主要分布在东北、华北、西北、华东等地区的省市, 国外分布也比较广泛, 主要发生于亚、欧、南美和北美洲, 目前已成为世界性蛀果害虫^[1-5]。梨小食心虫在早春以蛀食桃或苹果新梢为主, 后期转移为害各种果实, 尤其在桃树与梨树的混栽区, 危害更为严重。长期使用化学农药防控梨小食心虫可造成环境污染, 且害虫抗药性增强, 而昆虫性信息素作为一种新型绿色防控技术, 不仅可以用于监测害虫的发生动态, 还可以大量诱捕害虫, 尤其迷向干扰技术可用于大面积防控害虫, 在害虫综合防治中起着非常重要的作用^[6-8], 但是由于人工合成的昆虫性信息素大多数为挥发性化合物, 野外应用中易受外界环境的影响, 尤其是持效期短, 严重制约着昆虫性信息素技术的大面积推广应用, 要使性信息素在野外使用中长期保持一定浓度而且成分比例相对稳定的状态, 有必要使用微胶囊缓释技术^[9-10], 延长性信息素的作用时间及控制性信息素的释放速度, 进而应用性信息素微胶囊乳液迷向干扰技术防治害虫^[11]。

微胶囊缓释包埋工艺可显著延长挥发性化合物的持效时间, 它通过高分子材料把固体、液体或气体包埋并贮存在一种具有半透性或密封性囊膜的微型胶囊内, 制备成一种微粒^[12-16], 其粒径范围为 5~200 μm , 囊壁厚度范围为 0.2~10 μm , 包埋在微胶囊内部的材料称为芯材, 包附在芯材外的材料称为壁材。因此, 昆虫性信息素经微胶囊包埋工艺处理后, 在包膜内可形成微胶囊, 进而转化为稳定的水溶性溶液, 通过包膜缓慢释放到野外, 促

使林间持续弥漫性信息素气味, 大大降低雌雄成虫的交配率。

目前, 市场上售卖的梨小食心虫防治性信息素类药物基本都是以悬挂“性信息素迷向丝”干扰雌雄交配^[17-18], 例如: 吴甚妍等^[19]报道了迷向丝用于黄桃园梨小食心虫的防控研究, 对 2、3 代成虫迷向效果显著; 郑鹏华等^[20]研究了梨小食心虫性信息素迷向丝在浙北桃园的应用效果对比, 在 45 d 内, 迷向率由 69.2% 提升至 100%, 并保持稳定; 曹敏等^[21]利用性信息素迷向瓶和迷向丝研究了新疆蟠桃园梨小食心虫的防治效果, 其迷向率分别为 84.44% 和 70.02%; 孙圣杰等^[22]报道了梨小食心虫迷向散发器可有效干扰害虫的正常交尾, 全年范围内降低发生数量。但微胶囊乳液迷向干扰防控梨小食心虫的报道甚少。本文通过微胶囊缓释包埋技术将梨小食心虫性信息素制备成微胶囊乳液, 主要通过探索微胶囊乳液的制备过程、缓释时期及野外迷向效果, 明确壁材与芯材比例、剪切速度、均质压力及液体石蜡加入量对微胶囊乳液的影响, 为进一步利用昆虫性信息素迷向防控梨小食心虫提供可靠的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试验试剂: 梨小食心虫性信息素 (北京中捷四方公司); β -环糊精、麦芽糊精 (上海源聚生物科技有限公司); 辛烯基琥珀酸淀粉钠 (广州华汇生物实业有限公司); 乳化变性淀粉-809 (广州艾辉生物科技有限公司); 液体石蜡 (天津市富宇精细化工有限公司)。

试验仪器:高压均质机(ATS公司),电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),激光粒度分析仪(英国Malvern仪器有限公司),高剪切乳化均质机(上海标本模型厂),气相色谱仪(Gas chromatography, GC, 7820A, Agilent),气相色谱-质谱联用仪(GC-Mass spectrometry, GC-MS, 7890A-5975C, Agilent)。

1.2 试验方法

1.2.1 梨小食心虫性信息素微胶囊乳液制备的不同条件选择 壁材溶液的制备:称量20 g 试验所需要的不同比例的辛烯基琥珀酸淀粉钠、乳化变性淀粉-809、明胶、麦芽糊精和β-环糊精,置于150 mL 锥形瓶中,加入100 mL 纯净水,启动带有大号剪切头的搅拌器,以转速8 000~9 000 r/min 搅拌,直至样品全部溶解。

微胶囊乳液的配制:根据计算,称量试验所需要的梨小食心虫性信息素,慢慢加入到上述制备好的壁材溶液中,启动高剪切乳化均质机以转速10 000 r/min 搅拌2 min,直至混合均匀。

微胶囊乳液的高压均质成型:首先用φ为70%的乙醇溶液把仪器内部冲洗洁净,再用纯净水冲洗2~3次,随后顺时针慢速旋转均质阀,等待压力变为稳定值且漏斗内的水到达底部,加入需要均质的样品,出口位置以150 mL 锥形瓶承接均质后的样品溶液,均质好的溶液再次加入漏斗中,重复以上步骤4次,再加入液体石蜡(0.4倍壁材用量),充分混匀,并重复以上步骤,待到溶液表面不再出现油状物,达到均质要求。

壁材不同比例筛选:选择辛烯基琥珀酸淀粉钠、乳化变性淀粉-809、明胶、麦芽糊精和β-环糊精作为壁材料,将其质量配比依次设置成15:5:0:3:2、10:10:0:3:2、5:15:0:3:2、35:0:0:0:0、0:35:0:0:0、0:0:20:3:2和0:0:35:0:0共7组处理,梨小食心虫性信息素作为芯材,壁材与芯材质量配比设置成10:1,剪切速度设置成10 000 r/min,高压均质压力设置成20 MPa,均质持续2 min,常温静置24 h。

不同壁材与芯材比例筛选:选择辛烯基琥珀酸淀粉钠、乳化变性淀粉-809、明胶、麦芽糊精和β-环糊精作为壁材料(质量比5:15:0:3:2),壁材与芯材质量配比依次设置成5:1、10:1和40:1共3组处理,其余设置同“壁材不同比例筛选”。

不同剪切速度筛选:剪切速度依次设置成5 000、10 000和15 000 r/min,壁材与芯材质量比为10:1,其余设置同“不同壁材与芯材比例筛选”。

不同均质压力筛选:高压均质压力依次设置成5、20和45 MPa,剪切速度10 000 r/min,其余设置同“不同剪切速度筛选”。

液体石蜡对乳液的影响:壁材与芯材质量比为10:1、剪切速度10 000 r/min、均质压力20 MPa、均质2 min,然后设置加入液体石蜡0 g(对照)和10 g共2组处理,进行二次均质,均质压力20 MPa、均质持续4 min,加入液体石蜡时进行手动搅拌以使液体石蜡与乳液混合均匀,待乳液表面不再出现油状物时即制备成微胶囊乳液,常温静置24 h。

冷藏时长对乳液的影响:利用上述筛选出的最优条件配制微胶囊乳液。1号样品置于常温24 h,2号样品置于5~10℃冷藏2个月,观察记录微胶囊乳液表现情况。

1.2.2 微胶囊乳液的表现观察和粒径测定 配制好的微胶囊乳液常温下静置24 h,转至1 000 mL 烧杯中,运用激光粒度分布仪对微胶囊乳液的平均粒径进行测定。

在1 000 mL 烧杯中倒入800~900 mL 纯净水作为分散剂对微胶囊乳液样品进行分散,搅拌器以2 200 r/min 搅拌,运用的乳液分析模式为:颗粒折射率1.467,粒径检测跨度0.02~2 000 μm。检测完背景后,利用一次性胶头滴管吸取梨小食心虫性信息素微胶囊乳液逐滴滴入烧杯内,直至符合检测范围。每一个样品测定完毕后,立即用自来水冲洗至激光背景高于73%。

使用的粒径分布评价指标为 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 和跨距 $[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$,其中, D_{10} :小于此粒径的颗粒数占总量的10%; D_{50} :也叫中粒径或中值粒径,小于和大于此粒径的颗粒数均占总量的50%; D_{90} :小于此粒径的颗粒数占总量的90%。 D_{50} 越小,表示粒径越小;跨距越小,表示粒径分布越集中。一般情况下,常用 D_{50} 和跨距的均值来评价粒径的分布^[23-24]。

1.2.3 微胶囊乳液包封率的测定 精密称量0.100 g 梨小食心虫性信息素标准化合物,使用环己烷将其均匀溶解并定容至100 mL。依次吸取0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5和3.0 mL 上述溶液于10 mL 比色管中,再加入环己烷至刻度,依次得到质量浓度为0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25和0.30 mg/mL的溶液,对溶液进行气相色谱测定,浓度设置成纵坐标,峰面积设置成横坐标,制作标准曲线。

使用移液枪吸取1 mL 微胶囊乳液原液加入到2 mL 环己烷溶液中,静置均匀后吸取1 μL 上层环己烷溶液进行测定,应用气相色谱法测定其表面含量,得微胶囊剂剂中未包封的芯材含量;再用移液枪吸取1 mL 微胶囊乳液原液加入到2 mL 环己烷溶液中,超声波运行1 h至微胶囊中的芯材物质全部溶解到溶液内,吸取1 μL 上层环己烷溶液进行分析,采用气相色谱法检测含量,得微胶囊剂剂原料

中芯材含量。气相色谱条件为: HP-5 MS 色谱柱 (30 m×250 μm, 0.25 μm), 进样口温度 230 ℃, 分流比 10:1; 检测器 (FID) 温度 250 ℃; 升温程序: 初始温度 150 ℃, 20 ℃/min 升到 190 ℃, 再以 5 ℃/min 升到 220 ℃, 保持 0 min, 最后以 30 ℃/min 升到 250 ℃, 保持 2 min; 氮气、氢气和空气的流量分别设置成 25、30 和 300 mL/min; 进样量 1 μL。

微胶囊包封率=(原料中芯材含量-未包封的芯材含量)/原料中芯材含量×100%。

1.2.4 微胶囊乳液释放速率的测定 梨小食心虫性信息素稀释液释放速率的测定: 使用环己烷作为溶剂, 配制约 25 mg/mL 梨小食心虫性信息素溶液, 用进样针吸取 1 μL 于锡纸上静置, 在 20~25 ℃ 室温下进行缓释试验, 使用 GC-MS 测定微胶囊中芯材物质的含量。

微胶囊乳液释放速率的测定: 根据筛选出的最优条件配制微胶囊乳液, 吸取 1 μL 配制的微胶囊乳液原液至直径为 0.5 cm 的圆形锡纸中部, 分别置于 30、40 和 50 ℃ 的烘箱中, 定期取样, 应用 GC-MS 测定微胶囊中芯材物质的含量。

GC-MS 程序: 载气为 He, 进样口温度为 250 ℃, 设置为不分流, 色谱柱和升温程序同“1.2.3”。

1.2.5 野外迷向试验 野外试验地位于新疆库尔勒沙依东园艺场果园, 占地面积约 20 hm², 主栽品种为香梨, 行距 5 m, 株距 3 m, 树龄 10 年, 树高 2~3 m, 树势整齐。

野外试验共设 4 个不同处理: 处理 1 和 2 分别

为 45 和 75 g/hm²(性信息素的含量, 而非微胶囊乳液的含量); 处理 3 为 120 g/hm²(微胶囊乳液为工厂批量生产, 北京中捷四方生物科技股份有限公司提供); 处理 4 为 75 g/hm²(冷藏 1 年的性信息素微胶囊乳液); 以 0 g/hm² 空白处理为对照 (CK)。每个处理 3 次重复, 共 15 个小区, 每个小区面积 1 hm², 小区间设 50 m 隔离带, 隔离带以 45 g/hm² 性信息素处理, 每个小区悬挂 3 个三角形诱捕器, 诱捕器呈三角形排列, 相邻诱捕器之间距离约为 30 m, 诱捕器挂于树干 1.5~2.0 m 处, 诱芯每月更换 1 次, 每隔 5 d 调查 1 次诱蛾量, 试验期间园内果树正常管理。

迷向处理: 用毛刷把一定量的微胶囊乳液均匀涂抹于每株梨树的主干上, 涂抹处距离地面 1~2 m。进行迷向处理后, 每隔 5 d 调查记录 1 次各处理区内诱捕器所诱梨小食心虫数量, 调查时间段为 4 月 30 日—8 月 18 日 (累计 111 d)。统计调查结果, 计算梨小食心虫性信息素微胶囊乳液对梨小食心虫的迷向率。迷向率=(1-迷向区诱蛾总量/对照区诱蛾总量)×100%。

1.3 数据处理

试验数据采用 SPSS 软件进行处理, 采用 ANOVA 进行方差分析, Tukey HSD 进行差异显著性检验。

2 结果与分析

2.1 壁材比例对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响

表 1 显示, 6 个样品的包封率都高于 99%, 4 号

表 1 壁材比例对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响¹⁾

Table 1 Effect of different proportion of wall materials on particle size distribution and encapsulation rate of microcapsule emulsion

样品编号 No. of sample	壁材质量比 ²⁾ Mass ratios of wall materials	微胶囊乳液表现 Microcapsule emulsion appearance	粒径/μm Particle diameter			跨距 Span	包封率/% Encapsulation rate
			<i>D</i> ₁₀	<i>D</i> ₅₀	<i>D</i> ₉₀		
1	15 : 5 : 0 : 3 : 2	乳白色, 不分层	0.304±0.002a	0.733±0.005a	5.857±0.119a	7.581±0.105a	99.60±0.02b
2	10 : 10 : 0 : 3 : 2	乳白色, 不分层	0.234±0.014c	0.610±0.003b	1.765±0.157b	2.467±0.287bc	99.49±0.02c
3	5 : 15 : 0 : 3 : 2	乳白色, 不分层	0.136±0.006f	0.535±0.005c	1.569±0.052c	2.672±0.130b	99.63±0.03b
4	35 : 0 : 0 : 0 : 0	浅乳白色, 不分层, 较黏稠, 表面有油状物	0.221±0.00d	0.497±0.001e	1.427±0.002d	2.424±0.002c	98.37±0.02d
5	0 : 35 : 0 : 0 : 0	浅乳白色, 不分层, 较黏稠	0.165±0.001e	0.359±0.000f	0.798±0.001f	1.763±0.003d	99.72±0.02a
6	0 : 0 : 20 : 3 : 2	乳黄色, 不分层, 黏稠	0.257±0.001b	0.518±0.000d	1.037±0.005e	1.504±0.008e	99.75±0.03a
7	0 : 0 : 35 : 0 : 0	乳黄色, 不分层, 黏稠	0.133±0.00f	0.295±0.000g	0.580±0.000g	1.513±0.001e	99.71±0.03a

1) 同列数据后的不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$, Tukey HSD); 2) 壁材成分包括辛烯基琥珀酸淀粉钠、乳化变性淀粉-809, 明胶, 麦芽糊精, β-环糊精

1) Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P < 0.05$, Tukey HSD); 2) The wall material composition includes octenylsuccinate starch sodium, emulsifying starch-809, gelatin, maltodextrin, β-cyclodextrin

样品表面存在油状物(芯材物质)。1~3号样品的包封率随着辛烯基琥珀酸淀粉钠比例的降低,呈现出先下降后上升的趋势:1号(99.60%)>2号(99.49%)<3号(99.63%)。从图1可以看出,1~3号样品都存在不同程度的拖尾情况,大颗粒有小峰拖尾,1号样品的拖尾峰大于2号和3号样品,1号样品的跨距和平均粒径都大于2号和3号样品。4~7

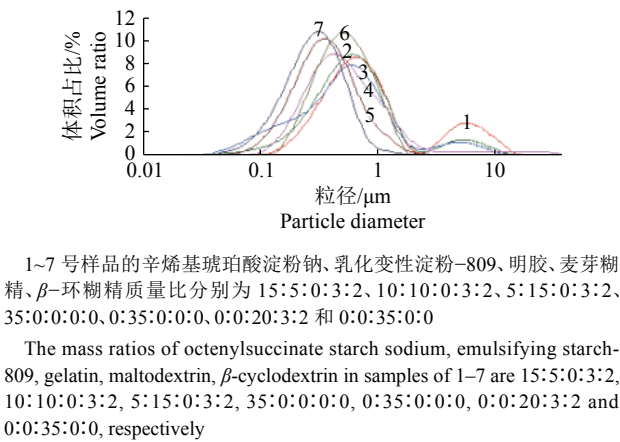


图1 壁材比例对微胶囊乳液粒径分布的影响

Fig. 1 Effect of different proportion of wall materials on particle size distribution of microcapsule emulsion

表2 壁材与芯材比例对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响¹⁾

Table 2 Effect of different mass ratios of wall material to core material on particle size distribution and encapsulation rate of microcapsule emulsion

样品 编号	壁材、芯材质量比 Mass ratio of wall material to core material	微胶囊乳液表观 Microcapsule emulsion appearance	粒径/ μm Particle diameter			跨距 Span	包封率/% Encapsulation rate
No. of sample			D_{10}	D_{50}	D_{90}		
1	5 : 1	乳白色，不明显分层， 上层较下层颜色白	0.294±0.006a	0.673±0.002a	1.528±0.067b	1.825±0.102b	98.93±0.02c
2	10 : 1	乳白色，不分层	0.234±0.014b	0.610±0.003b	1.765±0.157a	2.467±0.287a	99.52±0.03b
3	40 : 1	乳白色，不分层，黏稠	0.190±0.004c	0.490±0.001c	1.143±0.015c	1.942±0.028b	99.75±0.02a

1)同列数据后的不同小写字母表示差异显著($P<0.05$, Tukey HSD)

1)Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$, Tukey HSD)

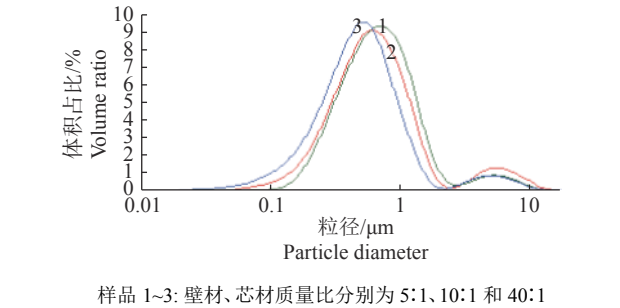


图2 壁材与芯材比例对微胶囊乳液粒径分布的影响

Fig. 2 Effect of different mass ratios of wall materials to core materials on particle size distribution of microcapsule emulsion

号样品的粒径都呈现为正态分布,其中,4、5、7号样品的壁材都是单一样品,除了4号样品,5、6、7号样品的包封率均为99.7%左右,但这4个样品的表观显示均为相对黏稠,不便于野外应用,若是加水稀释则其表观特征会发生很大改变。1~6号样品的 D_{10} 彼此之间均呈现出显著性差异,3号与7号样品没有显著性差异,7个样品的 D_{50} 、 D_{90} 彼此之间也呈现出显著性差异($P<0.05$)。根据表观分层、包封率及粒径分布的综合情况可以得出,3号样品在各方面的性能表现最为优良。

2.2 壁材与芯材比例对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响

从表2可以看出,3个样品的平均粒径随着壁材含量的增大(芯材不变)而逐渐减小,而包封率则逐渐增大。从图2可以看出,3个样品的粒径分布的主峰形态大致相似,主峰后部均存在不同程度的拖尾小峰,其中以2号样品最为明显。3个样品的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 粒径都存在显著性差异($P<0.05$)。综合考虑表观分层、包封率及粒径分布,2号样品在各个方面的表现最为良好。

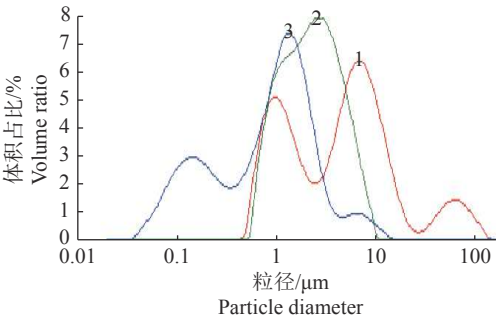
2.3 剪切速度对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响

从表3可以看出,随着剪切速度的增加,粒径 D_{50} 减小,包封率先变大后变小,跨距为1号>3号>2号。从图3可以看出,1号样品存在3个峰,颗粒粒径分布相对分散,2号存在1个主要的峰,3号大致存在3个峰。3个样品微胶囊乳液表观都未呈现出分层情况,其粒径的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 及跨距都存在显著性差异($P<0.05$)。综合考虑表观分层、包封率及粒径分布,2号样品在各个方面表现出的性能最为良好。

表 3 剪切速度对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响¹⁾

Table 3 Effect of different shear velocity on particle size distribution and encapsulation rate of microcapsule emulsion							
样品编号 No. of sample	剪切速度/ (r·min ⁻¹) Shear velocity	微胶囊乳液表观 Microcapsule emulsion appearance	粒径/μm Particle diameter			跨距 Span	包封率/% Encapsulation rate
			<i>D</i> ₁₀	<i>D</i> ₅₀	<i>D</i> ₉₀		
1	5 000	乳白色，不分层	0.837±0.019b	4.832±0.317a	19.088±2.074a	3.708±0.182a	99.40±0.02b
2	10 000	乳白色，不分层	0.891±0.007a	2.228±0.001b	5.334±0.041b	1.994±0.021c	99.55±0.02a
3	15 000	乳白色，不分层	0.115±0.004c	0.964±0.020c	2.621±0.054c	2.598±0.114b	99.22±0.02c

1)同列数据后的不同小写字母表示差异显著($P<0.05$, Tukey HSD)
1)Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$, Tukey HSD)



样品 1~3: 剪切速度分别为 5 000、10 000 和 15 000 r/min
Shear velocity of sample 1, 2 and 3 are 5 000, 10 000 and 15 000 r/min, respectively

图 3 剪切速度对微胶囊乳液粒径分布的影响
Fig. 3 Effect of different shear velocity on particle size distribution of microcapsule emulsion

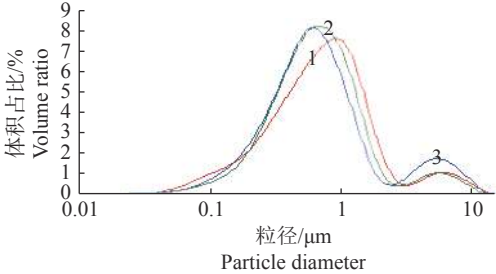
2.4 均质压力对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响

从表 4 可以看出,随着均质压力的增大, D_{50} 粒径逐渐减小,跨距先减小后增大,包封率则逐渐变大:1 号 (99.24%)<2 号 (99.54%)<3 号 (97.67%)。从图 4 可以看出,各样品粒径分布都存在一定的拖尾峰,3 号样品的拖尾峰相对明显,2 号次之,1 号最小。3 个样品均呈现乳白色,不出现分层情况。1 号与 2 号、2 号与 3 号样品的 D_{10} 彼此间存在显著性差异,3 个样品的 D_{50} 、 D_{90} 彼此之间有显著性差异 ($P<0.05$)。综合分析表观分层、包封率及粒径分布,2 号样品在各个方面的表现最为良好。

表 4 均质压力对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响¹⁾

Table 4 Effect of different homogeneous pressure on particle size distribution and encapsulation rate of microcapsule emulsion							
样品编号	均质压力/MPa	微胶囊乳液表观	粒径/ μm			跨距 Span	包封率/% Encapsulation rate
No. of sample	Homogenization pressure	Microcapsule emulsion appearance	Particle diameter				
			D_{10}	D_{50}	D_{90}		
1	5	乳白色，不分层	0.202±0.007b	0.718±0.001a	1.936±0.067b	2.410±0.107b	99.24±0.01c
2	20	乳白色，不分层	0.237±0.013a	0.643±0.002b	1.679±0.092c	2.228±0.168b	99.54±0.02b
3	45	乳白色，不分层	0.217±0.011b	0.613±0.000c	3.633±0.213a	5.602±0.364a	99.67±0.02a

1)同列数据后的不同小写字母表示差异显著($P<0.05$, Tukey HSD)
1)Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$, Tukey HSD)



样品 1~3: 均质压力分别为 5、20 和 45 MPa
Homogenization pressures of sample 1, 2 and 3 are 5, 20 and 45 MPa, respectively

图 4 均质压力对微胶囊乳液粒径分布的影响
Fig. 4 Effect of different homogeneous pressure on particle size distribution of microcapsule emulsion

2.5 加入液体石蜡二次均质对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响

从表 5 可以看出,加入液体石蜡进行二次均质的样品,微胶囊乳液 D_{10} 与 D_{50} 变小,跨距与包封率增大,乳液均匀稳定,粒径分布图 (图 5) 不存在明显的拖尾现象,2 个样品的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 及跨距均有显著差异 ($P<0.05$)。综合分析表观分层、包封率及粒径分布,加入液体石蜡进行二次均质的样品在各个方面的性能均会增强。

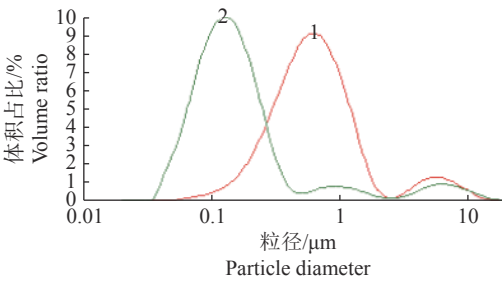
2.6 冷藏对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响
从表 6 可以看出,经过 2 个月的冷藏,样品在

表 5 加入液体石蜡二次均质对微胶囊乳液粒径分布及包封率的影响¹⁾

Table 5 Effect of the second homogeneity with liquid paraffin on particle size distribution and encapsulation rate of microcapsule emulsion

液体石蜡加入量/g Added mass of liquid paraffin	微胶囊乳液外观 Microcapsule emulsion appearance	粒径/ μm Particle diameter			跨距 Span	包封率/% Encapsulation rate
		D_{10}	D_{50}	D_{90}		
0	乳白色, 不分层	0.234 $\pm$ 0.014a	0.610 $\pm$ 0.157a	0.610 $\pm$ 0.003b	2.467 $\pm$ 0.287b	99.52 $\pm$ 0.04b
10	乳白色, 不分层	0.067 $\pm$ 0.000b	0.138 $\pm$ 0.004b	0.688 $\pm$ 0.028a	4.564 $\pm$ 0.082a	99.61 $\pm$ 0.01a

1)同列数据后的不同小写字母表示差异显著($P<0.05$, Tukey HSD)
1)Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$, Tukey HSD)



样品 1 和 2: 液体石蜡加入量分别为 0 和 10 g

The addition amounts of liquid paraffin of sample 1 and 2 are 0 and 10 g, respectively

图 5 加入液体石蜡二次均质对微胶囊乳液粒径分布的影响
Fig. 5 Effect of the second homogeneity with liquid paraffin on particle size distribution of microcapsule emulsion

表观上会变黏稠, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 都增大, 而包封率低于新配制的样品, 粒径分布图 (图 6) 峰形比新配

制的样品宽而低, 表明经过冷藏, 微胶囊乳液发生了聚合现象, 致使颗粒变大。2 个样品的 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 都存在显著性差异 ($P<0.05$)。

2.7 微胶囊乳液室内缓释试验分析

从图 7 梨小食心虫性信息素稀释液的释放曲线可以看出, 性信息素按照固定的速度释放, 在 5 h 左右释放完毕。

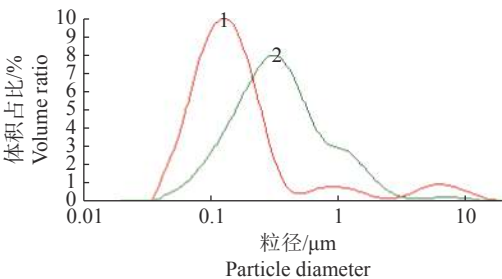
从图 8 可以看出, 放置于 30 ℃ 条件下的性信息素剩余量在前 70 d 高于放置于 40 ℃ 条件下的剩余量, 在 70 d 之后其剩余量与放置于 40 ℃ 条件下的大致相同; 放置于 40 ℃ 条件下的剩余量在前 42 d 高于 40 ℃ (J) (使用剪切均质未使用高压均质的样品, 放置于 40 ℃ 条件下), 从 42 d 至 77 d 其剩余量与 40 ℃ (J) 大致相同, 40 ℃ (J) 的剩余量在 77 d 后大于放置于

表 6 冷藏微胶囊乳液粒径分布及包封率的变化¹⁾

Table 6 Effect of refrigeration on particle size distribution and encapsulation rate of microcapsule emulsion

$t_{\text{冷藏}}/\text{月}$ Refrigeration time	微胶囊乳液外观 Microcapsule emulsion appearance	粒径/ μm Particle diameter			跨距 Span	包封率/% Encapsulation rate
		D_{10}	D_{50}	D_{90}		
0	乳白色, 不分层	0.067 $\pm$ 0.00b	0.138 $\pm$ 0.004b	0.688 $\pm$ 0.028b	4.564 $\pm$ 0.082a	99.63 $\pm$ 0.02a
2	乳白色, 不分层, 黏稠	0.121 $\pm$ 0.001a	0.328 $\pm$ 0.001a	1.139 $\pm$ 0.003a	3.098 $\pm$ 0.011b	99.51 $\pm$ 0.04b

1)同列数据后的不同小写字母表示差异显著($P<0.05$, Tukey HSD)
1)Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$, Tukey HSD)



样品 1 和 2: 不冷藏和冷藏 2 个月

The refrigeration time of sample 1 and 2 are 0 and 2 month, respectively

图 6 冷藏对微胶囊乳液粒径分布的影响
Fig. 6 Effect of refrigeration on particle size distribution of microcapsule emulsion

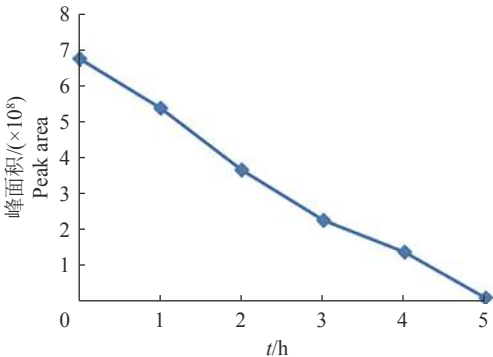


图 7 梨小食心虫性信息素稀释液的释放曲线
Fig. 7 Release profiles of *Grapholitha molesta* sex pheromones from dilute solution

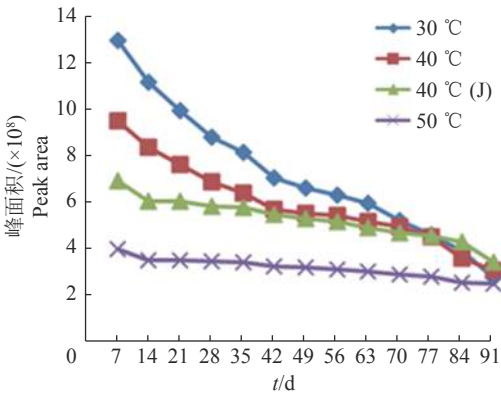


图 8 不同放置温度下梨小食心虫性信息素微胶囊乳剂的释放曲线

Fig. 8 Release profiles of *Grapholitha molesta* sex pheromones from microcapsule emulsion under different temperature

30 和 40 °C 条件下的剩余量;放置于 40 °C(J) 和 50 °C 的 2 个样品的性信息素释放曲线趋势类似, 释放曲线相对平缓, 放置于 50 °C 条件下样品的性信息素剩余量始终维持在比较低的水平;随着缓释时间的延长, 4 个样品性信息素的剩余量在 91 d 后近似相同。

2.8 微胶囊乳液野外迷向效果

图 9 迷向率曲线显示, 迷向处理 77 d 之前, 除了 22 d 时处理 1(迷向率-33.33%) 和处理 3(迷向率 66.67%) 外, 其他处理的迷向率都高于 81%(迷向率为 0 的无参考意义), 80 d 之后各处理的迷向率开始降低, 87 d 之后有个别处理表现出负的迷向率, 但从各处理迷向率的趋势能够看出, 微胶囊乳液药效可以维持 80 d 左右。

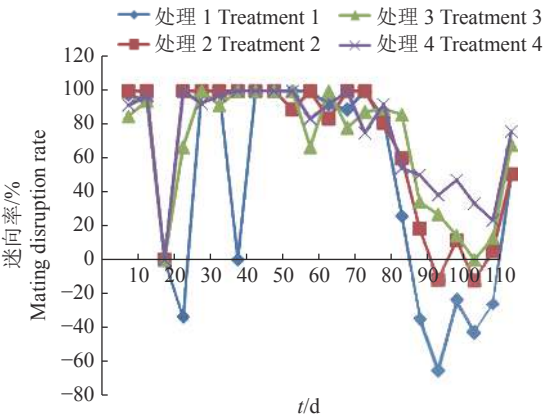


图 9 不同含量的性信息素及微胶囊乳液对梨小食心虫的迷向率

Fig. 9 The isotropic rates of different contents of sex pheromones and microcapsule emulsion to *Grapholitha molesta*

3 讨论与结论

根据上述微胶囊乳液配制的试验结果, 得出最佳的配制条件为: 辛烯基琥珀酸淀粉钠、乳化变

性淀粉-809、明胶、麦芽糊精、 β -环糊精的质量比为 5:15:0:3:2, 壁材、芯材的质量比为 10:1, 剪切速度 10 000 r/min, 剪切时间 2 min, 高压均质压力 20 MPa, 均质 2 min, 二次均质加入 10 g 液体石蜡, 均质压力 20 MPa、均质时间 4 min。以最佳配方配制梨小食心虫微胶囊乳液, 室内缓释试验结果表明, 梨小食心虫性信息素微胶囊缓释液在室温下放置 5 h 后释放完毕, 而不同温度下的微胶囊乳液释放率不同, 30 °C 条件下微胶囊乳液的释放量相对较小, 微胶囊乳液在室内 91 d 仍可检测到性信息素, 而微胶囊乳液的野外持效期约为 80 d。

应用昆虫性信息素防治害虫具有高效、安全无毒、不污染环境、不伤害有益生物等特点。昆虫性信息素配制成微胶囊能够增强有效物质的稳定性, 通过改变微胶囊本身的各项系数(如囊壁厚度、粒径大小、壁材与芯材配制比例)达到缓慢释放性信息素的目的。目前, 昆虫性信息素微胶囊技术在农林害虫绿色防控技术中扮演着日益重要的角色, 配制成微胶囊后壁材不与性信息素产生化学作用, 不会导致性信息素发生异构, 能够确保性信息素不被外界环境所干扰^[25-28], 可产生非常可观的生态效益和社会效益, 在农林害虫防治中已经得到了一定的应用。例如: 徐妍等^[29]使用乙基纤维素作为囊壳, 应用相分离法配制梨小食心虫性信息素微囊粒剂, 比较了不同条件对微囊粒剂的平均粒径和包封率的影响, 进行了室内缓释试验, 试验结果显示, 在室温时, 微囊粒剂可以持续释放约 110 d; 李波等^[30]分别使用微胶囊缓释剂、梨小食心虫硅橡胶性诱芯 Y(北京中捷四方有限公司) 和 Isomate M Rosso(Pacific Biocontrol Corp, USA) 进行迷向效果比较试验, 微胶囊表现较好; 利用微胶囊高空喷洒和喷雾喷洒, 通过蜡滴将性信息素包埋并进行迷向试验, 同样能够取得不错的效果^[31]。除此之外, 微胶囊包埋工艺技术在小菜蛾 *Plutella xylostella*、松毛虫 *Dendrolimus* 及暗黑鳃金龟 *Holotrichia parallela* 性信息素制备等方面也有相关研究^[32-34]。

在不同剪切速度和不同均质压力 2 个条件下, 样品粒径分布图的双峰现象比较明显, 出现双峰的原因可能是这 2 个因素对乳液均匀度起着关键性作用^[35-36], 低值剪切速度、压力的力度不够使乳液达到均匀, 而过高的剪切速度和力度容易破坏乳液的稳定平衡。在不同的剪切速度和压力下, 双峰的变化比较明显, 说明剪切速度和均质压力对粒子分布集中度的影响比较大, 当剪切速度

变大时,粒径分布相对集中,而压力变大时粒径的分布却易分散,其可能原因是过高的压力破坏了乳液的稳定性,使乳液产生了部分聚集。

液体石蜡对微胶囊乳液粒径分布的影响表明:加入液体石蜡,可以在微胶囊外部形成一层保护膜,进而增加微胶囊壁厚度,减缓微胶囊芯材的释放速率。随着石蜡加入量的增多,粒径越来越小,包封率升高,乳液均匀稳定,但液体石蜡加入量过多时,易导致包封率下降^[23]。因此,适当的液体石蜡含量可提高乳液的稳定性。

野外迷向试验中,80 d 后 4 个处理的迷向率开始降低,主要原因是过了梨小食心虫发生的高峰期,新疆地区梨小食心虫在 6 月中旬达到第 1 代成虫羽化高峰,7 月中旬为第 2 代成虫羽化高峰,而微胶囊乳液药效可以维持 80 d 左右,因此可有效防控梨小食心虫 2 代,实现跨时空覆盖,大大降低了梨小食心虫的危害;由于在 77 d 前,处理 1(性信息素含量为 45 g/hm²)和处理 3(性信息素微胶囊乳液含量 120 g/hm²)有迷向率较低的情况,因此综合考虑得出:处理 2(性信息素含量为 75 g/hm²)和处理 4(性信息素微胶囊乳液含量 75 g/hm²,冷藏 1 年)的迷向效果较佳,但 4 个处理的迷向效果无显著差异,说明冷藏条件不会对微胶囊乳液的野外迷向效果及持效时间造成太大影响,但微胶囊乳液经过冷藏,常常会发生聚合现象,致使乳液粒径和黏度变大,尤其是黏度较大会导致乳液流动性较差^[37]。

梨小食心虫性信息素经微胶囊包埋技术处理后,延长了性信息素的作用持效期,性信息素微胶囊乳液可对梨小食心虫危害期进行时空全覆盖,持续降低虫口密度,引诱效果理想,对环境无污染,省时省力。因此,性信息素迷向法可以作为一种高效防控梨小食心虫的绿色防控技术,进而大面积应用示范推广。

参考文献:

[1] ROELOFS W L, COMEAU A, SELLE R. Sex Pheromone of the oriental fruit moth[J]. *Nature*, 1969, 224: 723-726.

[2] 张箭,徐洁. 梨小食心虫等蛀果害虫地域分布及鉴定[J]. *植物保护*, 2000, 26(6): 40-41.

[3] ZHAO Z G, RONG E H, LI S C, et al. Research on the practical parameters of sex pheromone traps for the oriental fruit moth[J]. *Pest Management Science*, 2013, 69(10): 1181-1186.

[4] 翟浩,王金政,薛晓敏,等. 苹果不套袋栽培模式下梨小食心虫(鳞翅目:卷蛾科)发生动态及性迷向素的防治

效果[J]. *林业科学*, 2019, 55(7): 111-118.

[5] 窦蕊,杜少芳,王洋,等. 荧光猝灭法测定梨小食心虫性诱剂含量以及田间应用[J]. *中国生物防治学报*, 2021, 37(2): 385-392.

[6] MA T, LIU Z T, WANG C, et al. Production, identification, and field evaluation of sex pheromone from calling females in *Diaphania angustalis* (Lepidoptera: Crambidae)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(31): 24485-24493.

[7] 马涛,林娜,刘小蓓,等. 昆虫性信息素提取与分析[J]. *实验技术与管理*, 2018, 35(12): 68-71.

[8] 马涛,黄志嘉,朱映,等. 尺蛾科昆虫性信息素组分特征及应用进展[J]. *林业科学*, 2019, 55(5): 152-162.

[9] DIAS M I, FERREIRA I C F R, BARREIRO M F. Microencapsulation of bioactives for food applications[J]. *Food and Function*, 2015, 6(4): 1035-1052.

[10] YE Q, GEORGES N, SELOMULYA C. Microencapsulation of active ingredients in functional foods: From research stage to commercial food products[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2018, 78: 167-179.

[11] 马涛,林娜,周丽丽,等. 性信息素迷向干扰防控害虫的研究进展及应用前景[J]. *林业科学研究*, 2018, 31(4): 172-182.

[12] 田应娟,朱良,李琳,等. 微胶囊技术在功能食品应用中的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2010(12): 358-360.

[13] 倪卓,杜学晓,王帅,等. 微胶囊对微胶囊/环氧树脂复合材料增韧作用[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 63-69.

[14] 蔡茜彤,段小明,冯叙桥,等. 微胶囊技术及其在食品添加剂中的应用与展望[J]. *食品与机械*, 2014, 30(4): 247-251.

[15] 赵萌,蔡沙,屈方宁,等. 海藻酸钠-魔芋葡甘聚糖微胶囊对嗜酸乳杆菌 CGMCC1.2686 保护研究[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(2): 70-75.

[16] 陈雨露,吕沛峰,袁芳. 新型番茄红素微胶囊的制备及稳定性评价[J]. *食品科学*, 2021, 42(19): 134-140.

[17] 李晓龙,贾永华,窦云萍,等. 性信息素迷向丝对不同果树梨小食心虫的防控效果[J]. *植物保护*, 2019, 45(1): 212-215.

[18] 封传红,张志东,徐翔,等. 剂量性信息素迷向技术防控梨小食心虫的田间应用效果评价[J]. *中国生物防治学报*, 2021, 36(6): 946-953.

[19] 吴甚妍,沈志杰,房明华,等. 性信息素迷向丝在黄桃园梨小食心虫防控中的应用效果[J]. *中国生物防治学报*, 2020, 40(4): 52-54.

[20] 郑鹏华,俞波,沈卫新. 梨小食心虫性信息素迷向丝在浙北桃园中的应用效果初探[J]. *中国南方果树*, 2020, 49(1): 110-111+114.

[21] 曹敏,武越,相会明,等. 新疆蟠桃园梨小食心虫发生动态及迷向法防效[J]. *中国植保导刊*, 2020, 40(11): 52-55.

[22] 孙圣杰,任爱华,王晓祥,等. 利用迷向散发器和释放松毛虫赤眼蜂对梨树蛀果害虫的防控效果[J]. *中国生物防治学报*, 2021, 37(1): 102-109.

[23] 李继成,董立峰,刘振邦,等. 剪切转速、时间和乳化剂含量对水乳剂粒度分布的影响[J]. *世界农药*, 2011, 33(3): 53-57.

[24] 杨兴翠, 易思雨, 马涛, 等. 苹果蠹蛾性信息素微胶囊的制备及其缓释效果试验[J]. 植物保护学报, 2015, 42(3): 432-439.

[25] BERA A, MANDAL A. Microemulsions: A novel approach to enhanced oil recovery: A review[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2015, 5(3): 255-268.

[26] PAVONI L, PAVELA R, CESPI M, et al. Green micro- and nanoemulsions for managing parasites, vectors and pests[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1285. doi: 10.3390/nano9091285.

[27] 孟宪佐, 汪宜惠, 叶孟贤. 用性信息素诱捕法大面积防治梨小食心虫的田间试验[J]. 昆虫学报, 1985, 28(2): 142-147.

[28] 陈增良, 张钟宁. 昆虫性信息素微胶囊的研究进展[J]. *应用昆虫学报*, 2008, 45(3): 362-367.

[29] 徐妍, 吴国林, 吴学民, 等. 梨小食心虫性信息素微囊化及释放特性[J]. *农药学学报*, 2009, 11(1): 65-71.

[30] 李波, 秦玉川, 何亮, 等. 不同性诱芯与糖醋酒液防治梨小食心虫[J]. *植物保护学报*, 2008, 35(3): 285-286.

[31] STELINSKI L L, VOGEL K J, GUT L J, et al. Seconds-long preexposures to pheromone from rubber septum or polyethylene tube dispensers alters subsequent behavioral responses of male *Grapholita molesta* (Lepidoptera: Tortricidae) in a sustained-flight tunnel[J]. *Environmental Entomology*, 2005, 34(3): 696-704.

[32] 李学琳. 松毛虫性信息素微胶囊缓释载体研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.

[33] 王爱霞. 暗黑鳃金龟性信息素缓释制剂的研制[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.

[34] 郑睿. 小菜蛾性信息素微胶囊的制备及室内诱捕作用[D]. 福州: 福建农林大学, 2017.

[35] FERNANDA V L, ODINEI H G, RICARDO A F M, et al. Antimicrobial activity of microencapsulated lemon-grass essential oil and the effect of experimental parameters on microcapsules size and morphology[J]. *Materials Science and Engineering*, 2009, 29(2): 430-436.

[36] 刘盛楠, 刘书来, 丁玉庭. 均质压力及喷雾干燥温度对鱼油微胶囊化的影响[J]. 食品科技, 2012, 37(10): 101-106.

[37] LEE W J, TAN C P, SULAIMAN R, et al. Microencapsulation of red palm oil as an oil-in-water emulsion with supercritical carbon dioxide solution-enhanced dispersion[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 222: 100-109.

【责任编辑 李晓卉】