

◆ 开发与分析 ◆

基于HPLC-UV-QDa检测不同剂型中 噻唑膦和吡虫啉

顾爱国¹, 陈昌旻¹, 刘凤琪^{1,2}, 李 雪^{1,3}, 冯 晨¹, 王胜录¹, 肖苏煜¹, 杨 松^{1,4*}

(1. 江苏省产品质量监督检验研究院, 南京 221111 2. 山东农业大学植物保护学院, 山东泰安 271018 3. 长江大学农学院, 湖北荆州 434000 4. 南京农业大学植物保护学院, 南京 221111)

摘要:建立了高效液相色谱-紫外检测器-质谱(HPLC-UV-QDa)测定5种不同剂型产品中噻唑膦和吡虫啉含量的分析方法。样品以乙腈+水(0.05%甲酸)为流动相,采用C₁₈色谱柱进行梯度洗脱,结合紫外和质谱串联检测器进行定性和定量分析。研究结果显示,在质量浓度0.05~50 mg/L,噻唑膦、吡虫啉的线性关系良好, R^2 分别为0.999 2~0.999 9和0.999 1~0.999 6。在0.5、50、500 mg/kg等3个添加水平下,噻唑膦、吡虫啉的平均回收率分别为90.2%~103.9%和94.7%~104.1%,相对标准偏差(RSD)分别为1.04%~6.69%和1.27%~5.88%。噻唑膦和吡虫啉在5种基质中无明显基质效应,检出限分别为0.005和0.01 mg/L,定量限分别为0.02和0.04 mg/kg。方法灵敏度高、稳定性好、准确度高,适用于不同剂型产品中噻唑膦和吡虫啉的分析。

关键词: 高效液相色谱-紫外检测器-质谱; 噻唑膦; 吡虫啉; 基质效应; 分析

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2024.05.010

Determination of fosthiazate and imidacloprid in variety formulations based on HPLC-UV-QDa

GU Aiguo¹, CHEN Changyang¹, LIU Fengqi^{1,2}, LI Xue^{1,3}, FENG Chen¹, WANG Shenglun¹, XIAO Suyu¹, YANG Song^{1,4*}

(1. Jiangsu Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Nanjing 221111, China; 2. College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271018, China; 3. College of Agriculture, Yangtze University, Hubei Jingzhou 434000, China; 4. College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 221111, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography-ultraviolet detector-mass spectrometry (HPLC-UV-QDa) method was developed for the determination of fosthiazate and imidacloprid in 5 different formulations. The samples were analyzed by gradient elution separation, using acetonitrile-water (0.05% formic acid) as the mobile phase on C₁₈ column. The results showed that the linear relations were good at the concentration of 0.05-50 mg/L, R^2 of fosthiazate and imidacloprid were 0.999 2-0.999 9 and 0.999 1-0.999 6, respectively. Under the level of 0.5, 50, 500 mg/kg, the recoveries of fosthiazate and imidacloprid were 90.2%-103.9% and 94.7%-104.1%, and the relative standard deviations were 1.04%-6.69% and 1.27%-5.88%, respectively. The matrix effects of fosthiazate and imidacloprid were non-obvious in 5 typical substrates, and LOD were 0.005 and 0.01 mg/L, LOQ were 0.02 and 0.04 mg/kg. The method was suitable for the analysis of fosthiazate and imidacloprid in different formulations.

Key words: HPLC-UV-QDa; fosthiazate; imidacloprid; matrix effect; analysis

收稿日期: 2024-09-09

基金项目: 江苏省农业科技自主创新项目[CX(22)3017] 江苏省市场监督管理局科技计划项目(KJ2023011) 江苏省市场监督管理局科技计划重点研发项目(KJ2024003)

作者简介: 顾爱国(1978—) 男, 硕士, 正高级工程师。研究方向: 农药产品质量分析。E-mail: nj180618@163.com

通信作者: 杨松(1989—) 男, 博士, 农艺师。研究方向: 农药抗性代谢物鉴定及残留分析。E-mail: yangskyfx@163.com

噻唑膦(fosthiazate)是由日本石原研制的一种新型、广谱和高效的有机磷类杀虫剂^[1]。相比于其他有机磷类药剂,噻唑膦的毒性较低,不但可防治地上缨翅目、鳞翅目、鞘翅目、双翅目等多种害虫,而且还对地下害虫,尤其根部害虫防治效果突出,其持效期在2~3个月^[2]。由于噻唑膦具有良好的内吸传导性,其不仅能有效防治根部病虫害,而且对寄生在植物体中的害虫同样具有防治作用^[3]。基于噻唑膦毒性较低、内吸传导性良好,其不但适合于土表施药,同时也可作为土壤处理剂或者种子处理剂使用,成为防治病虫害的理想药剂。吡虫啉(imidacloprid)属于新烟碱类杀虫剂,作用于烟碱乙酰胆碱受体,主要用来防治刺吸式口器类害虫^[4]。其具有广谱、高效、低毒、低残留等特点,并且其对人、畜、植物和天敌安全,是当前应用较为广泛的杀虫药剂^[5]。吡虫啉具有触杀、胃毒和内吸等多重作用,速效性好,药后1 d即表现出较高的防效,持效期在25 d左右,是取代对哺乳动物高毒、高残留和环境影响较大的有机磷、氨基甲酸酯、有机氯类杀虫剂的较好替代药剂^[6]。由于噻唑膦和吡虫啉具有良好的防治效果,并且均属于低毒、环境友好型药剂,近几年,其单剂和混剂产品被频繁登记,登记数量更是高达百余种^[7]。然而,由于其登记频繁,市场前景较好,导致某些不法企业,为节约成本,提高利润,铤而走险生产或销售劣质产品,给农民和正规生产企业带来了巨大的经济损失,严重损害了农民及农药企业的合法利益,扰乱了正常的农药销售市场。因此,亟需研究建立经济、高效、准确、灵敏、适用性强的分析方法用于检测不同剂型产品中噻唑膦和吡虫啉,用以规范噻唑膦和吡虫啉的合法销售和使用。

当前,噻唑膦和吡虫啉的检测方法主要有气相色谱法^[8]、液相色谱法^[9]、气相色谱-质谱法^[10]、液相色谱-质谱法^[11]等。其中,质谱法由于其仪器昂贵,检测成本高;质谱灵敏度高,样品处理过程中往往需要进行多次稀释处理,操作繁琐,且消耗溶剂体积较大^[12]。因此,质谱法非首推检测技术。气相色谱通常用于分析极性弱、沸点低且热稳定好的化合物。其分析周期长,分析效率偏低,往往采用内标法,操作步骤较为繁琐^[13]。因此,气相色谱也不是主推检测技术。

鉴于质谱和气相色谱等技术在噻唑膦和吡虫啉检测上的应用缺点,本研究拟基于液相色谱,结合选择紫外和快速型质谱检测器,建立具有灵敏度

更高、稳定性好、准确度高、定性能力强、操作简便和高效等优势的HPLC-UV-QDa联用检测技术,用于不同剂型产品中噻唑膦和吡虫啉含量检测和质量评价,以期对吡虫啉和噻唑膦的规范登记和政府监管提供有力的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HPLC Arc液相系统,配有二极管阵列紫外、QDa四级杆质谱检测器,美国沃特世科技有限公司;MINIPORE超纯水系统,德国默克密理博公司;Waters XBridge C₁₈色谱柱(4.6 mm×50 mm,3.5 μm),美国沃特世科技有限公司;300E超声波清洗器,昆山舒美超声仪器有限公司。

甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯),德国默克公司;超纯水(电阻率>18 MΩ·cm),实验室自制;空白可湿性粉剂、水分散粒剂、颗粒剂和水乳剂,均购自农药生产企业;微囊悬浮-悬浮剂,实验室自制;噻唑膦标准物质(99.8%)、吡虫啉标准物质(98.5%),北京勤诚亦信科技开发有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

分别称取一定质量噻唑膦、吡虫啉标准物质至50 mL容量瓶中,用乙腈溶解并定容得到质量浓度为1 000 mg/L的标准母液;然后用初始流动相(乙腈、水体积比10:90)稀释得到质量浓度为0.05、1、5、10、50 mg/L系列混合标准溶液,同步配制基质标准溶液,-4℃保存,待测。

准确称取一定量农药制剂产品用乙腈溶解,然后用初始流动相稀释10倍,过0.22 μm有机滤膜后,待测。

1.2.2 分析条件

流动相:0.05%甲酸水溶液(A)、乙腈(B)。梯度洗脱:0~2 min,90% A~5% A;2~3.5 min,5% A;3.5~3.51 min,5% A~90% A;3.51~6 min,90% A。柱温:35℃;流速:0.8 mL/min;进样体积:2 μL;检测波长:噻唑膦230 nm,吡虫啉270 nm。

电喷雾离子源(ESI⁺);选择离子监测模式(SIM);锥孔温度:150℃;喷雾器温度:600℃;喷雾电压:3 000 V。

1.2.3 样品测定

将待测溶液注入HPLC-UV-QDa中,以保留时间及母离子双重定性,将噻唑膦和吡虫啉峰面积代

入标准曲线方程进行定量计算。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的优化

本研究选取质量浓度为 50 mg/L 的混合标准溶液,对噻唑磷和吡虫啉吸收波长进行优化。通过全波段紫外光谱(200~400 nm)扫描发现:当检测波长为 230 nm 时,噻唑磷出现最高吸收峰值;当波长为 270 nm 时,吡虫啉出现最高吸收峰值(图 1)。因此,通过全波段光谱扫描,本研究确定噻唑磷和吡虫啉检测波长分别为 230 和 270 nm。

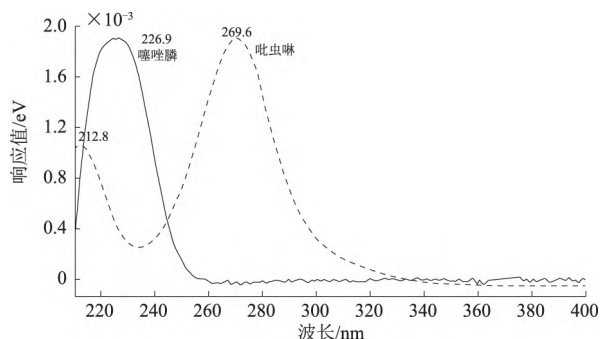


图 1 全波段紫外吸收光谱图(50 mg/L)

选取质量浓度为 5 mg/L 的混合标准溶液对噻唑磷和吡虫啉质谱监测参数进行优化。首先固定锥孔电压为 15 V,设置扫描范围为 100~400 m/z ,分别在 ESI⁺和 ESI⁻模式下对噻唑磷和吡虫啉进行母离子扫描。通过扫描发现,在 ESI⁺模式下,吡虫啉和噻唑磷响应强度最高,其母离子 $[M+H]^+$ 分别为 256 m/z 和 284 m/z (图 2)。

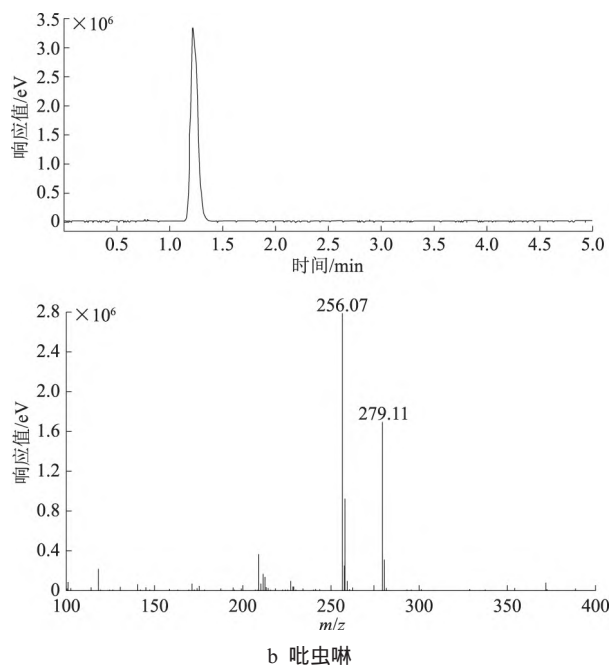
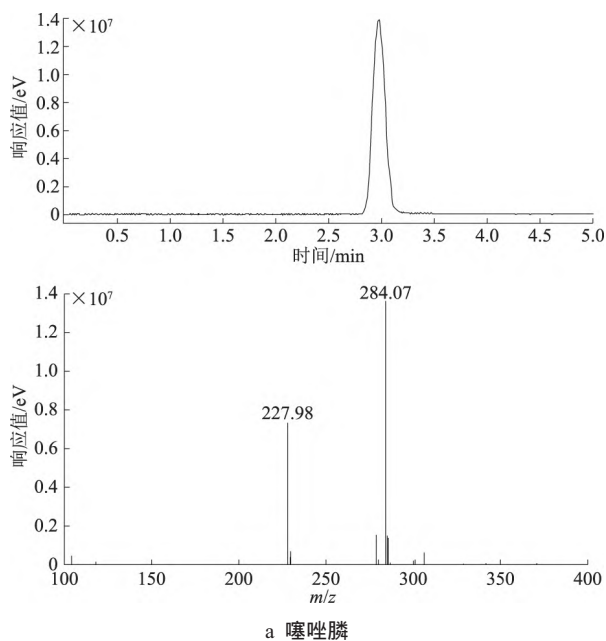


图 2 总离子流色谱及质谱图(50 mg/L)

进一步提升目标化合物灵敏度,基于上述优化结果,分别设置锥孔电压为 5、10、15、20、25 和 30 V,对噻唑磷和吡虫啉进行锥孔电压优化。通过测定噻唑磷和吡虫啉在质量浓度为 5 mg/L 标准溶液中的响应峰面积,筛选最佳锥孔电压(图 3)。由图 3 可知:当锥孔电压为 10 V 时,吡虫啉的峰面积最高;电压为 15 V 时,噻唑磷的峰面积较高。因此,本研究通过母离子及锥孔电压优化,最终确定吡虫啉和噻唑磷母离子 $[M+H]^+$ 分别为 256 m/z 和 284 m/z ,锥孔电压分别为 10 和 15 V。

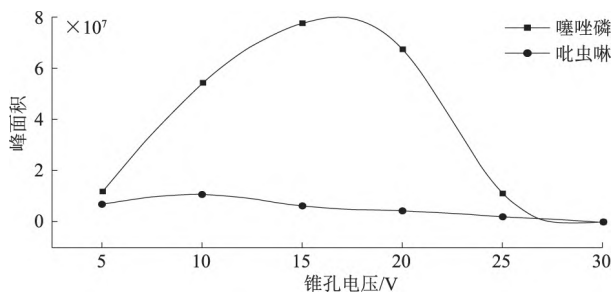


图 3 不同锥孔电压下噻唑磷和吡虫啉的响应峰面积(5 mg/L)

为了提升方法的工作效率,减少分析时间以及防止干扰杂质与目标化合物共流出,确保最佳的分离度和进一步提高目标化合物的检测灵敏度,本研究基于上述确定的监测参数,选择粒径为 3.5 μm ,长度仅为 50 mm 的 C₁₈ 色谱柱,采用梯度洗脱程序对噻唑磷和吡虫啉进行色谱分离研究。当流动相体系

为0.05%甲酸水溶液(A)+乙腈(B)时 ,通过不断优化洗脱程序 ,最终在5 min内实现了吡虫啉和噻唑膦的高效分离和测定。吡虫啉保留时间约为1.21 min ,噻唑膦保留时间约为3.00 min(图4)。

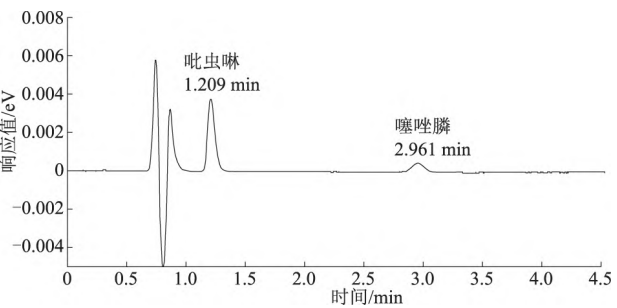


图 4 0.05%甲酸水溶液(A)+乙腈(B)流动相体系下噻唑膦和吡虫啉色谱图(10 mg/L)

综上所述 ,通过对检测波长、质谱监测参数和流动相梯度洗脱程序优化筛选 ,最终确定吡虫啉和

噻唑膦检测波长分别为270和230 nm ,监测母离子分别为256 m/z (10 V)和284 m/z (15 V) ,两者在5 min内实现了高效分离和灵敏检测。

2.2 方法学考察

2.2.1 标准曲线、Me、LOD和LOQ评价

在0.05、1、5、10、50 mg/L质量浓度下 ,以质量浓度为横坐标 ,对应峰面积为纵坐标 ,绘制溶剂标准曲线 ,以及可湿性粉剂、水分散粒剂、颗粒剂和水乳剂微囊悬浮-悬浮剂5种制剂的基质标准曲线。采用基质和溶剂标准曲线斜率之比计算基质效应(Me)。当 $Me < 0.8$ 时 ,为基质抑制效应 ;当 $0.8 \leq Me \leq 1.2$ 时 ,为无基质效应 ;当 $Me > 1.2$ 时 ,为基质增强效应^[14]。以溶剂标准曲线最低浓度3倍信噪比(S/N)计算噻唑膦和吡虫啉的检出限(LOD) ,以添加回收最低浓度10倍 S/N 计算定量限(LOQ)。标准曲线、Me、LOD和LOQ检测结果见表1。

表 1 噻唑膦和吡虫啉的标准曲线、Me、LOD 和 LOQ 检测结果

农药	基质类型	线性方程	R^2	Me	LOD/(mg/L)	LOQ/(mg/kg)
噻唑膦	乙腈	$y=17\,317\,282x+3\,680\,986$	0.999 9			0.02
	可湿性粉剂	$y=18\,471\,450x+3\,668\,905$	0.999 8	1.07		0.02
	水分散粒剂	$y=16\,501\,879x+3\,650\,324$	0.999 6	0.95	0.005	0.02
	颗粒剂	$y=18\,461\,902x+3\,678\,891$	0.999 7	1.07		0.02
	水乳剂	$y=15\,476\,945x+3\,822\,445$	0.999 2	0.89		0.02
	微囊悬浮-悬浮剂	$y=1\,584\,521x+4\,035\,263$	0.999 3	0.92		0.02
吡虫啉	乙腈	$y=3\,685\,674x+4\,336\,698$	0.999 6			0.04
	可湿性粉剂	$y=3\,530\,179x+4\,404\,338$	0.999 5	0.96		0.04
	水分散粒剂	$y=3\,822\,414x+4\,401\,951$	0.999 1	1.04	0.01	0.04
	颗粒剂	$y=3\,655\,430x+4\,218\,546$	0.999 4	0.99		0.04
	水乳剂	$y=3\,477\,187x+4\,136\,912$	0.999 1	0.94		0.04
	微囊悬浮-悬浮剂	$y=3\,724\,562x+4\,258\,632$	0.999 2	0.95		0.04

由表1可知 ,在质量浓度为0.05~50 mg/L时 ,噻唑膦和吡虫啉溶剂标准曲线的 R^2 分别为0.999 9和0.999 6 ,5种基质标准曲线的 R^2 分别为0.999 2~0.999 8和0.999 1~0.999 5 ,线性关系良好。噻唑膦和吡虫啉在5种剂型基质中的Me分别为0.89~1.07和0.94~1.04 ,可认为无明显基质效应。通过计算得到噻唑膦和吡虫啉的LOD分别为0.005和0.01 mg/L ,LOQ分别为0.02和0.04 mg/kg ,分析方法的灵敏度较高。综上所述 ,噻唑膦和吡虫啉在可湿性粉剂、水分散粒剂、颗粒剂、水乳剂和微囊悬浮-悬浮剂基质中的线性关系良好 ,无明显基质效应 ,灵敏度高 ,满足噻唑膦和吡虫啉的微量和常量分析^[15-16]。

2.2.2 回收率及精密度评价

在空白可湿性粉剂、水分散粒剂、颗粒剂、水乳

剂和微囊悬浮-悬浮剂5种频繁登记的剂型产品中分别设置0.5、50和500 mg/kg等3个添加水平 ,每个水平进行6次平行试验 ,计算噻唑膦和吡虫啉的平均添加回收率和相对标准偏差(RSD)(表2)。由表2可知 ,添加水平在0.5~500 mg/kg时 ,噻唑膦和吡虫啉平均回收率分别为90.2%~103.9%和94.7%~104.1% ,RSD分别为1.04%~6.69%和1.27%~5.88% ,满足检测要求^[15-16]。该方法具有良好的准确度和精密度。

2.3 实际样品的检测

基于本研究建立的分析方法 ,对购买自商超市场或生产企业抽样的5种典型剂型产品(共计26批次) ,开展产品质量检测 ,检测结果见表3。检测结果显示 ,所有样品均符合标准要求^[17]。产品合格率为

100%。因此 ,本方法适用于可湿性粉剂、水分散粒剂、颗粒剂、水乳剂和微囊悬浮-悬浮剂中噻唑磷和吡虫啉的微量和常量检测 ,具有良好的方法应用性。

表 2 噻唑磷和吡虫啉在 4 种剂型产品中的添加回收率和相对标准偏差(n=6) %

农药	基质类型	0.5 mg/kg		50 mg/kg		500 mg/kg	
		平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
噻唑磷	可湿性粉剂	96.7	4.77	96.0	2.79	95.1	5.67
	水分散粒剂	100.5	1.04	95.5	3.43	96.0	5.25
	颗粒剂	102.4	3.63	93.8	3.24	98.3	3.85
	水乳剂	103.9	6.69	90.2	6.42	97.5	4.61
	微囊悬浮-悬浮剂	101.1	4.25	97.4	4.56	98.1	3.86
吡虫啉	可湿性粉剂	104.1	5.88	98.8	5.26	100.5	2.42
	水分散粒剂	103.4	4.35	98.8	2.21	98.7	2.29
	颗粒剂	100.1	5.76	98.9	3.36	97.7	2.44
	水乳剂	96.5	5.84	99.6	1.27	99.2	2.00
	微囊悬浮-悬浮剂	94.7	5.12	98.7	4.23	97.9	2.28

表 3 吡虫啉和噻唑磷不同剂型产品检测结果

序号	有效成分	剂型	目标物质质量分数/%	检测结果/%	评价
1	吡虫啉	可湿性粉剂	10	9.81	合格
2	吡虫啉	可湿性粉剂	25	25.12	合格
3	吡虫啉	可湿性粉剂	20	19.18	合格
4	吡虫啉	可湿性粉剂	70	68.94	合格
5	吡虫啉	水分散粒剂	70	69.29	合格
6	吡虫啉	水分散粒剂	70	68.46	合格
7	吡虫啉	水分散粒剂	80	78.80	合格
8	吡虫啉	颗粒剂	2.0	2.03	合格
9	吡虫啉	颗粒剂	0.1	0.94	合格
10	阿维菌素·吡虫啉	可湿性粉剂	1.7	1.62	合格
11	氟啶虫酰胺·吡虫啉	水分散粒剂	10	9.47	合格
12	吡虫啉·氯虫苯甲酰胺	颗粒剂	0.085	0.087	合格
13	苏云金杆菌·吡虫啉	可湿性粉剂	1.25	1.27	合格
14	噻唑磷	颗粒剂	5	5.06	合格
15	噻唑磷	颗粒剂	15	14.87	合格
16	噻唑磷	颗粒剂	20	18.93	合格
17	噻唑磷	颗粒剂	10	9.72	合格
18	噻唑磷	水乳剂	20	20.14	合格
19	噻唑磷	水乳剂	40	40.56	合格
20	阿维菌素·噻唑磷	颗粒剂	2.5	2.41	合格
21	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐·噻唑磷	水乳剂	5	5.03	合格
22	阿维菌素·噻唑磷	水乳剂	8	7.91	合格
23	氨基寡糖素·噻唑磷	水乳剂	5	4.93	合格
24	氨基寡糖素·噻唑磷	水乳剂	8	7.95	合格
25	吡虫啉·噻唑磷	颗粒剂	15/10	14.87/10.21	合格
26	吡虫啉·噻唑磷	微囊悬浮-悬浮剂	7.5/2.5	7.48/2.51	合格

3 结 论

本研究基于HPLC-UV-QDa技术 ,建立了可同

时用于可湿性粉剂、水分散粒剂、颗粒剂、水乳剂和微囊悬浮-悬浮剂等频繁登记剂型产品中噻唑磷和吡虫啉的定性、定量分析方法。研究结果显示 ,噻唑

膦和吡虫啉在5种不同剂型产品中的线性关系良好,无明显基质效应,灵敏度、准确度和精密度高,适用性强,满足于噻唑膦和吡虫啉产品中微量和常量分析,可为吡虫啉和噻唑膦的国内规范登记和应用,以及政府部门市场监管提供重要的技术支撑。

参考文献

- [1] 李成江, 谢小林, 陈猛, 等. 生防菌剂与噻唑膦减量配施对番茄根结线虫及根际土壤微生物的影响[J]. 植物保护, 2024, 50(3): 155-164.
- [2] WANG C, YAO X F, LI X X, et al. Fosthiazate, a soil-applied nematicide, induces oxidative stress, neurotoxicity and transcriptome aberrations in earthworm (*Eisenia fetida*)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 463: 132865.
- [3] WANG H F, YAN W R, LUO J G, et al. Fosthiazate inhibits root-knot disease and alters rhizosphere microbiome of *Cucumis melo* var. *saccharinus* [J]. Frontiers in Microbiology, 2023, 13: e1084010.
- [4] 赵一桐, 杨行州, 周冬梅, 等. 噻唑膦和吡虫啉二元复配剂防治水稻干尖线虫效果评价[J]. 江苏农业科学, 2024, 52(6): 131-136.
- [5] KAIUM A, WU C, MAN Y L, et al. Evaluating the safety of imidacloprid fs seed treatment use in potato production: a case study from China[J]. Molecules, 2024, 29(14): 3362.
- [6] 韩明慧, 方虹霁, 王园平, 等. 新烟碱类农药污染和人体暴露及有害效应研究[J]. 上海预防医学, 2021, 33(6): 534-543.
- [7] 农业农村部农药检定所. 农药登记数据[DB/OL]. [2024-08-09]. <http://www.icama.org.cn>.
- [8] 魏芸霞, 江珍凤, 刘照清, 等. 噻唑膦在黄瓜和土壤中的残留及降解动态研究[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(11): 42-47.
- [9] 贾娜尔·吐尔逊, 摆璐, 杨婷, 等. 涡旋辅助分散液微萃取-HPLC法测定石榴汁中吡虫啉和啉虫脒[J]. 分析试验室, 2019, 38(7): 815-818.
- [10] 曲滢, 查欣欣, 沈鹏, 等. 柱前衍生化气相色谱-串联质谱法检测平菇中吡虫啉的残留量[J]. 现代农药, 2022, 21(6): 47-50.
- [11] 徐艳, 何健, 季一兵. 高效液相色谱法同时测定中药材毫菊中多菌灵、吡虫啉和啉虫脒的残留量[J]. 分析试验室, 2011, 30(7): 79-82.
- [12] 冀鹏宇. 食品农药残留检测技术的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2024(12): 160-163.
- [13] 王玥, 程然然, 孟信刚. 气相色谱法测定新烟碱类农药研究进展[J]. 现代农业科技, 2022(8): 89-94.
- [14] 杨松, 邹楠, 尤峥, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测花生中4种农药残留[J]. 农药学报, 2021, 23(2): 414-420.
- [15] 中华人民共和国农业农村部. 农药产品中有效成分含量测定通用分析方法 气相色谱法: NY/T 4432—2023[S]. 北京: 中国农业出版社, 2023.
- [16] 中华人民共和国农业农村部. 农药产品中有效成分含量测定通用分析方法 液相色谱法: NY/T 4119—2022[S]. 北京: 中国农业出版社, 2022.
- [17] 农业农村部农药检定所. 农药登记管理办法(2022年1月7日农业农村部令2022年第1号修订)[EB/OL]. (2022-01-07) [2024-08-09]. <http://www.icama.org.cn/zwb/detail/17802>.

(编辑:顾林玲)

(上接第 63 页)

- [6] DAS S, LEE S H, CHIA V D, et al. Development of microemulsion based topical ivermectin formulations: pre-formulation and formulation studies[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2020, 189: 110823.
- [7] HU J, AKULA N, WANG N. Development of a microemulsion formulation for antimicrobial seba inhibitors[J]. PLoS One, 2016, 11(3): e0150433.
- [8] SHAO H N, XI N, ZHANG Y L. Microemulsion formulation of a newbiopesticide to control the *Diamondback moth* (Lepidoptera: Plutellidae)[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 10565.
- [9] XU C L, CAO L D, ZHAO P Y, et al. Synthesis and characterization of stimuli-responsive poly (2-dimethylamino-ethylmethacrylate) -grafted chitosan microcapsule for controlled pyraclostrobin release [J]. Int J Mol Sci, 2018, 19(3): 854.
- [10] YU F Q, WANG Y, ZHAO Y, et al. Preparation of polyurea microcapsules by interfacial polymerization of isocyanate and chitosan oligosaccharide[J]. Materials (Basel), 2021, 14(13): 3753.
- [11] FENG B Y, ZHI H, CHEN H Y, et al. Development of chlorantraniliprole and *lambda*-cyhalothrin double-loaded nano-microcapsules for synergistical pest control[J]. Nanomaterials (Basel), 2021, 11(10): 2730.
- [12] SADECKA E, SZELEG H. One-step synthesis of W/O and O/W emulsifiers in the presence of surface active agents[J]. J Surfactants Deterg, 2013, 16(3): 305-315.
- [13] KIM S, NG W K, SHEN S, et al. Phase behavior, microstructure transition, and antiradical activity of sucrose laurate/propylene glycol/the essential oil of melaleuca alternifolia/water microemulsions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 348(1/3): 289-297.
- [14] SURAPHAN N, FAN L F, LIU B X, et al. Co-delivery of chlorantraniliprole and avermectin with a polylactide microcapsule formulation[J]. RSC Advances, 2020, 10(43): 25418-25425.
- [15] ZHANG Z Q, GAO Q, YANG J M, et al. Fabrication and release behavior of nitrapyrin microcapsules: using modified nelamine-formaldehyde resin as shell material[J]. Sci Total Environ, 2020, 704: 135394.

(编辑:顾林玲)