

环糊精在农药加工使用中的研究进展

郝宝强,程鸿燕,颜冬冬,李园,王秋霞,曹焯程,欧阳灿彬

(中国农业科学院植物保护研究所,北京 100193)

摘要:在有害生物防治的过程中,为了解决部分农药的持效期短、便捷性差、毒性高、防治效果差等对其使用有影响的问题,农药缓释剂型应运而生,其被认为能够在一定程度上解决这些缺陷。本文概括了环糊精作为农药载体的应用,包括环糊精在杀菌剂、杀虫剂、除草剂和其他农药方面的应用;总结了5种环糊精与农药包合物的制备方法,包括超声法、研磨法、冷冻干燥法、共沉淀法、共溶剂法。最后指明了未来环糊精在农药加工使用中的研究方向。

关键词:缓释;农药载体;环糊精;剂型;包合物

中图分类号:TQ450

文献标志码:A

论文编号:cjas20200200030

The Application of Cyclodextrin in Pesticide Processing: A Review

Hao Baoqiang, Cheng Hongyan, Yan Dongdong, Li Yuan, Wang Qiuxia, Cao Aocheng, Ouyang Canbin

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: In the process of pest control, in order to solve the problems affecting the use of some pesticides, such as short persistent period, poor convenience, high toxicity and poor control effect, the pesticide controlled release formulations came into being, which is regarded as being able to solve these defects to some extent. The application of cyclodextrin as a pesticide carrier was reviewed, including the application in bactericide, insecticide, herbicide and other agricultural chemicals. 5 preparation methods of cyclodextrin and pesticide inclusion complex were concluded, including ultrasonic method, trituration, freeze drying, coprecipitation method and co-solvent method. At last, the research direction of cyclodextrin in pesticide processing in future was provided.

Keywords: Controlled Release; Pesticide Carrier; Cyclodextrin; Formulation; Inclusion Complex

0 引言

近年来,随着中国农业产业结构的调整,以及日益增长的环境压力,农药的使用迎来了挑战。具有使用不便、毒性大、防治效果差等缺点的农药被人们摒弃。因此,农药剂型的加工方面也需要进行创新,开发出高效、低毒、低残留、使用方便的农药剂型日益迫切。环糊精(CD)因形成主体-客体包合物后的保护、稳定、增溶客体分子的作用而进入研究人员视线^[1-2]。

环糊精(CD)是直链淀粉在由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖

的总称^[3-4],通常含有6~12个葡萄糖单元,常见的是 α -环糊精(α -CD)、 β -环糊精(β -CD)、 γ -环糊精(γ -CD)^[5],其中最常见和应用最广的是 β -CD。CD作为一类典型的超分子主体,具有亲水表面和不同大小的疏水空腔,可以在水溶液中与许多疏水性的小分子结合^[6],疏水性物质与CD结合可促进其进入水相,因此在水相中进行很多有机合成反应^[7]。同时,在CD大框架不改变的情况下引入其他化学基团,可以得到不同性质和功能的改性环糊精(modified cyclodextrin)^[8],比如甲基- β -环糊精(M- β -CD)、羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)等。CD应

基金项目:国家重点研发计划(2017YFD0201600)。

第一作者简介:郝宝强,男,1993年出生,河南焦作人,硕士,主要从事农药功能性材料研发。通信地址:100193北京市海淀区圆明园西路2号中国农业科学院植物保护研究所,Tel:010-62815905,E-mail:hbq0222@163.com。

通讯作者:欧阳灿彬,男,1984年出生,江西九江人,副研究员,博士,主要从事功能化新材料农药研究。通信地址:100193北京市海淀区圆明园西路2号中国农业科学院植物保护研究所,Tel:010-62815905,E-mail:oycb@iccas.ac.cn。

收稿日期:2020-02-21,修回日期:2020-04-07。

用涉及到化学、生物、材料等多个领域^[9-10]。据报道其可在氧化^[11]、还原^[12]、水解^[13]等反应以及有机合成、环境保护、医药工业等方面应用^[14-16]。

在医药方面,毛善勇等^[17]对比了 α -CD、 β -CD、 γ -CD和麦芽糖- β -环糊精(M- β -CD)对漆黄素的包埋效果,制备了漆黄素与M- β -CD的包合物,增加了具有抗氧化抗肿瘤活性的漆黄素的水溶性和稳定性。分子对接分析表明,漆黄素沿M- β -CD的大口端方向进入其空腔形成复合物,该超分子结构可能通过氢键维持。Juliana等^[18]表明麻醉剂普莫卡因(Pramoxine, PMX)因为吗啉环使其在pH 7.4时溶解度仅为3 mmol/L,其余HP- β -CD形成包合物后溶解度提高了14倍,提高了PMX的生物利用度。

在食品方面,陈帅等^[19]以CD作为姜黄素的载体,有效解决了姜黄素作为天然色素调味品和食品的水溶性低、稳定性差、理化性质不稳定的缺点。在腔内疏水作用下姜黄素分子能够自发进入 β -CD的空腔内,自组装形成一个传递体系^[20],从而减少姜黄素与周围体系接触,提高其稳定性。

在环境保护方面, β -CD/Fe₃O₄纳米复合材料对环境污染物的吸附是通过CD在水相中与污染物/被分离物产生包合或吸附富集的作用^[21]。CD表面存在羟基的原因,致使其能与一些重金属离子,如Cu²⁺、Cr⁶⁺、Cd²⁺等,产生络合作用而达到吸附净化的目的^[22-23]。Tian等^[24]以CD代替十二烷基硫酸钠(SDS)作为天然气添加剂以降低其带来的环境风险。

在有机合成方面,刘康恺等^[25]以 β -CD为交联剂氧化石墨烯(GO)为骨架,制备了结构均匀的环糊精基石墨烯气凝胶(C-Gas),进行表征并进一步研究了其孔隙结构对二氧化碳(CO₂)、氢气(H₂)和甲烷(CH₄)气体的吸附性能的影响。当 β -CD:GO为0.5:1时制备的C-GAs对CO₂具有较强的吸附能力以及良好的吸附选择性,且制备过程简单、绿色、安全。张恒等^[26]以 β -CD为成核剂制备了发泡聚丙烯复合材料使其拉伸、弯曲、冲击强度分别提高了21.2%、7%、12%,极大提高了性能。

除此之外,CD在农药方面应用也很广泛,其在农药剂型加工、剂型改良等方面具有重要的意义,以便于研发出便于使用、稳定性强、持效期长的具有缓释作用的新剂型。以微胶囊技术将把除虫菊酯包埋在 β -CD的中空疏水区,可以有效解决其在自然条件下不稳定的缺点,且包合后缓释性能好,能延长1~1.5倍的作用时间^[27];将 β -CD和除虫脲进行物理混合,可能是因为生物膜和 β -CD之间的相互作用,在防治黄粉虫的效果好于单独使用除虫脲^[28]。本研究旨在为CD作为农药

载体而开发新的农药剂型提供参考。

1 环糊精作为农药载体的应用

CD因“外部亲水,内部疏水”和分子内部含有空腔的特殊结构,成为很多疏水性农药的载体,以增加水溶性、稳定性^[29]。同时利用其能形成包合物的特性,控制农药有效成分缓慢释放来延长防控时间,减少用药量降低环境污染^[30]。但持效期过长、溶解度过大可能会造成药害^[31],在不造成药害的情况下CD在农药方面的应用具有重要意义。

1.1 环糊精在杀菌剂方面的应用

常相娜等^[32]以 β -CD为载体,采用饱和溶液法成功制备了奥硝唑- β -环糊精包合物,采用显微镜法、红外光谱法对包合物进行表征。通过L₆(3⁴)正交试验设计的方式来考察制备工艺,并得出了奥硝唑与 β -CD可形成可溶性包合物并提高奥硝唑的溶解性和稳定性。解决了奥硝唑因存在味苦、溶解性较低及稳定性差而限制使用的缺点^[33]。当奥硝唑:环糊精为1:1,包合时间为3 h,温度为60℃时包合率24.53%。孙伟等^[34]利用溶液法制备了多菌灵(MBC)与 β -CD、2-羟丙基- β -环糊精(2-HP- β -CD)和2,6-二甲基- β -环糊精(DM- β -CD)的包合物,通过¹H NMR分析了MBC进入CD空腔后的主客体化学位移变化,利用扩散排序核磁共振实验(ROESY)推测包合物可能存在的空间构型,进而使用X-射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)和热重分析(TG)等进行表征,表明其余CD形成包合物后,热稳定性明显提高,克服了MBC使用过程中残留量大、利用率低、易污染土壤的问题^[35-36]。

1.2 环糊精在杀虫剂方面的应用

利用性诱剂对农业害虫进行治理已经成为害虫种群动态监测和防治的重要手段^[37]。但其易挥发、不溶于水^[38],致使其应用困难。针对世界性的蛀果害虫梨小食心虫^[39],薛小连等^[40]以梨小食心虫性诱剂的主要成分顺-8-十二碳烯醇乙酸酯(Z8-12:Ac)为研究对象,通过搅拌法制备水溶性强、不易挥发的Z8-12:Ac与 β -CD包合物,用薄层色谱(TLC)分析、红外光谱(IR)进行表征,通过正交设计试验得到最佳包合条件并发现反应时间和反应温度均对包合得率的影响较大。为解决Z8-12:Ac田间应用持效期短和释放载体选择有限的弊端奠定基础。胡奕俊等^[30]采用液相法制备了杀灭卫生害虫、部分鳞翅目幼虫的联苯菊酯- β -CD包合物,并通过紫外光谱(UV)、差示扫描量热分析(DSC)、红外光谱(IR)及核磁共振(¹H NMR)等分析方法对其结构进行了表征,推测联苯菊酯- β -CD包合物是一种靠疏水作用和分子间作用力结合的超分子结构,包合过程未产生

新化学键,反应未影响联苯菊酯的结构,包合物是由联苯菊酯的苯环端从 β -CD的较大端进入其空腔而形成的。王云等^[41]采用溶液搅拌法制备环氧虫啉-DM- β -CD包合物,以红外光谱法(IR)、X-射线衍射法(XRD)和扫描电镜法(SEM)对其进行表征。环氧虫啉经DM- β -CD包合后,其在水中溶解度由613.5 mg/L提高至14.34 g/L,且稳定性也明显提高。沈文等^[42]同样利用饱和水溶液法制备出阿维菌素- β -CD包合物,用红外光谱法进行表征,证明阿维菌素靠氢键和分子间作用力与 β -CD形成包合物,避免了阿维菌素见光分解失活^[43]、稳定性差的缺点,极大程度地提高了阿维菌素的光稳定性,增大了阿维菌素制剂的使用范围。

1.3 环糊精在除草剂方面的应用

徐妍^[44]为了开发烯草酮环保型制剂,运用采用液相法制备了烯草酮- β -CD包合物,这一应用将烯草酮由液态转变为固态,为其悬浮剂等环保型剂型的制备提供了较大的便利条件;其控制释放性能好、持效期长,水溶性提高4.8倍,改善了农药的传导性提高了农药利用率。张天宇等^[45]以 β -CD为主体,疏水性除草剂硝磺草酮为客体,用饱和水溶液法制备了 β -CD-硝磺草酮包合物,运用紫外(UV)、红外(IR)、扫描电镜(SEM)等手段进行表征与解析,硝磺草酮的甲磺酰基以及苯环部分结构成功进入了 β -CD的空腔内,进而形成包合物。提高硝磺草酮的溶解性,增强药效并方便贮存。Petrovic等^[46]使用改性后的 β -CD对除草剂西玛津和利谷隆进行包合,表明其增溶作用比 β -CD更显著。这2种除草剂的分子体积均小于 β -CD的空腔 0.346 nm^3 ,这就为它们进入 β -CD或者环糊精衍生物(cyclodextrin derivatives)空腔内形成包合物提供了可能。

1.4 环糊精在其他农药方面的应用

除了杀菌剂、杀虫剂、除草剂以外,CD还在土壤熏蒸剂,植物生长调节剂,杀鼠剂等方面应用。异硫氰酸烯丙酯(AITC)环境安全,用于土壤熏蒸可有效杀灭土壤中多种病原微生物,具有防控多种土传病害的效果^[47]。张敏等^[48]采用冷冻干燥法制备AITC包合物,当HP- β -CD与AITC配比过小时,HP- β -CD量少不足以包合AITC,配比太大则造成原料浪费;温度过高则造成AITC挥发降低包合率。通过正交试验设计得出当HP- β -CD与AITC配比为1:1、包合温度 30°C 、搅拌2 h时,包合率最高为97.98%,成功地提高了AITC的稳定性。

赤霉素是最常见的植物生长激素之一,可作为植物生长调节剂使用,但稳定性不好。王晓婧等^[49]利用HP- β -CD对在水溶液中极易异构化而失去生物活性的

赤霉素 $\text{A}_3(\text{GA}_3)$ 制备包合物。利用豌豆茎伸长生物测试法和超高效液相色谱分析法,对制备的 GA_3 -HP- β -CD进行稳定性检测,表明在 $(54\pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下贮藏14天后, GA_3 水溶液中的活性 GA_3 几乎全部降解,而 GA_3 -HP- β -CD包合物溶液中 GA_3 的降解率仅为34%,有效地保护了 GA_3 的生物活性,在高温条件下减缓了 GA_3 活性的丧失,延长其保存时间。

炔雌醚存在于啮齿动物脂肪组织中,可以抑制其卵泡生长^[50],可以作为啮齿动物化学绝育药剂。Wang等^[51]采用溶液-超声法制备了炔雌醚与DM- β -CD的包合物,经过元素分析证明了炔雌醚和DM- β -CD的化学计量比为1:1,核磁共振($^1\text{H NMR}$)和核欧沃豪斯效应谱(NOESY)结果表明DM- β -CD腔中含有炔雌醚的羟基和炔基,二者形成的包合物显著提高了炔雌醚的水溶性。

2 环糊精与农药包合物的制备方法

用CD对农药进行包合的方法有很多,现在应用比较多的譬如超声法、研磨法、冷冻干燥法、共沉淀法、共溶剂法等。每种方法都有各自的特点,可以根据需求自行选择使用。

2.1 超声法

先配制一定量的CD包合水溶液,然后加入客体物质,以超声代替搅拌作用对其进行包合,冷藏后将析出的沉淀进行过滤、洗涤、干燥即可得到包合物。影响因素有投料比、超声时间、温度等^[52]。

2.2 研磨法

取CD的2~5倍量的水与其研磨均匀,然后与客体充分混合之后进行研磨,研磨至糊状后进行低温干燥,洗涤、再次干燥后得到包合物。影响因素有研磨时间、溶剂种类、投料比等^[53]。

2.3 冷冻干燥法

将一定比例的主客体进行溶解后,再进行冷冻干燥得到包合物,该方法适合制备易溶于水、干燥易分解的物质^[54]。

2.4 共沉淀法

共沉淀法即饱和水溶液法,将CD制成饱和溶液,再加入客体物质充分搅拌至二者完全反应,然后静置、过滤沉淀并洗涤干燥得到包合物^[55]。

2.5 共溶剂法

将一定配比的客体物质单独溶解于合适的溶剂中,在一定温度下缓慢滴加至正在搅拌的CD饱和溶液中,搅拌一定时间后放置 $4\sim 6^\circ\text{C}$ 的冰箱中冷却、沉淀、过滤、洗涤、干燥得到包合物^[56]。

3 展望

随着人们环保意识的增强和农药制剂工艺的发

展,原来部分农药剂型的短板越发明显,农药剂型加工工艺需要进行改革优化以克服这些缺点。目前,CD在农药剂型加工方面的研究越来越多,在不造成药害和残留量过高的情况下其与农药形成包合物之后,在一定程度上规避原来稳定性差、水溶性差、持效期短的缺点,同时它还能够有效地增加农药在水中的溶解速度、减少刺激性气味、降低毒性、增加生物利用度,达到缓释控释的效果。

从已经存在的研究方法和研究主体得到启发,对于挥发性比较强的农药如土壤熏蒸剂,缺点为在土壤中持效期短、使用时刺激性气味大。如果用CD对其进行包合则可以极大程度地改善其应用劣势。现在以CD为载体对熏蒸剂进行包合的研究还很少,这将会是一个比较理想的研究方向,其优点在于:(1)CD本身就是生物源产物,不会对环境造成压力;(2)将CD与土壤熏蒸剂等挥发性强的农药进行结合,将会使这类药剂应用局限性减小;(3)防治土传病害效果好、环境污染小。

参考文献

- [1] 刘佳霖,高丽娇,曹兰,等. 蜂王浆- β -环糊精包合物的主要营养成分及抗氧化活性[J]. 福建农林大学学报:自然科学版,2019,48(5):619-624.
- [2] 顾思浩,李宁,李玲,等. 加味芩桂术甘汤中挥发性成分 β -环糊精包合工艺的优化[J]. 中成药,2019,41(9):2039-2043.
- [3] Gamez F, Hurtado P, Hortal A R, et al. Cations in a Molecular Funnel: Vibrational Spectroscopy of Isolated Cyclodextrin Complexes with Alkali Metals[J]. Chemphyschem, 2013,14(2):400-407.
- [4] Wei W, Chu Y, Wang R, et al. Quantifying non-covalent binding affinity using mass spectrometry: A systematic study on complexes of cyclodextrins with alkali metal cations[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2015,29(10):927-936.
- [5] Hwsler M, Schwarz D H, Dahnhardt-pfeiffer S, et al. Synthesis and in vitro evaluation of cyclodextrin hyaluronic acid conjugates as a new candidate for intestinal drug carrier for steroid hormones[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2020,143:105181.
- [6] Chen Y, Liu Y. Construction and Functions of Cyclodextrin-Based 1D Supramolecular Strands and their Secondary Assemblies[J]. Advanced Materials, 2015,27(36):5403-5409.
- [7] 沈海民,武宏科,史鸿鑫,等. 非均相环糊精在水相有机合成反应中的应用[J]. 化学进展,2015,27(1):70-78.
- [8] Xu X, Shang H, Zhang T, et al. A stimuli- responsive insulin delivery system based on reversible phenylboronate modified cyclodextrin with glucose triggered host- guest interaction[J]. International journal of pharmaceutics, 2018,548(1):649-658.
- [9] Yong C, Feihe H, Zhan T L, et al. Controllable macrocyclic supramolecular assemblies in aqueous solution[J]. Science China (Chemistry), 2018,61(8):979-992.
- [10] 王倩,柳志学,张瀛溟,等. 氨基酸修饰 β -环糊精对胆酸分子键合的热力学性质及生物应用[J]. 中国科学:化学,2019,49(11):1343-1350.
- [11] 陈雅琪,桂鑫,段尊斌,等. 环糊精参与的过渡金属催化有机反应[J]. 有机化学,2019(5):1284-1292.
- [12] 赵九阳. 六氢 β -酸/甲基- β -环糊精包合物的抑菌活性及其机理研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2019.
- [13] 焦姣,王高峰,张稳婵,等. β -环糊精包合物的制备及对苯佐卡因水解速度的影响[J]. 贵州师范大学学报:自然科学版,2019,37(1):30-36.
- [14] Braga S S. Cyclodextrins: Emerging Medicines of the New Millennium[J]. Biomolecules, 2019,9(12).
- [15] 丁远民,李莎莎,赵洁,等. β -环糊精基复合材料快速吸附污染物的研究进展[J]. 现代化工,2019,39(12):34-38.
- [16] 李海峰. 新型环糊精衍生物的合成、超分子组装及应用[J]. 合成材料老化与应用,2019,48(5):141-145.
- [17] 毛善勇,李向阳,李刚. 漆黄素与环糊精的相互作用研究[J]. 河南工业大学学报:自然科学版,2019,40(3):86-89.
- [18] Bezamat J M, Yokaichiya F, Disa Franco M K K, et al. Complexation of the local anesthetic pramoxine with hydroxypropyl-beta-cyclodextrin can improve its bioavailability[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2020,55:101475.
- [19] 陈帅,高彦祥. 基于 β -环糊精的姜黄素传递载体的研究进展[J]. 中国调味品,2019,44(1):154-158.
- [20] Ji- Yeon Chun Y J P B. Antimicrobial Effect of α - or β - Cyclodextrin Complexes with Trans- Cinnamaldehyde Against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*[J]. Drying Technology, 2015,33:377-383.
- [21] 蔡松韬,银浩,姚春晖,等. β -环糊精/四氧化三铁纳米复合材料功能化研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2019,48(1):89-92.
- [22] Yuan W, Shen J, Li L, et al. Preparation of POSS- poly(ϵ -caprolactone)- β - cyclodextrin/ Fe_3O_4 hybrid magnetic micelles for removal of bisphenol A from water[J]. Carbohydrate Polymers, 2014,113:353-361.
- [23] Li J, Chen C, Zhao Y, et al. Synthesis of water-dispersible Fe_3O_4 @ β -cyclodextrin by plasma- induced grafting technique for pollutant treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2013,229:296-303.
- [24] Tian L, Wu G. Cyclodextrins as promoter or inhibitor for methane hydrate formation?[J]. Fuel, 2020,264:116828.
- [25] 刘康恺,孟彩云,郑鑫垚,等. 环糊精基石墨烯气凝胶的制备及其气体吸附性能研究[J]. 化工新型材料,2019,47(6):184-188.
- [26] 张恒,周玉惠,张飞,等. 聚丙烯/ β -环糊精复合材料发泡性能及力学性能的研究[J]. 材料导报,2020,34(4):4148-4152.
- [27] 徐冉,黄虹,袁建梅,等. 以 β -环糊精制备除虫菊酯微胶囊及应用[J]. 同济大学学报:自然科学版,2019,47(12):1772-1778.
- [28] Delogu G, Fois X, Mannu R, et al. Enhancing insecticide activity using a physical mixture with cyclodextrin: a witch's cauldron or an opportunity?[J]. Journal of Pest Science, 2019,92(3):943-950.
- [29] Chaudhari P, Ghate V M, Lewis S A. Supramolecular cyclodextrin complex: Diversity, safety, and applications in ocular therapeutics [J]. Exp Eye Res, 2019,189:107829.

- [30] 吴学民,胡奕俊,徐妍马,等. 联苯菊酯- β -环糊精包合物的制备及其光谱研究[J]. 农药学报,2010(12):324-328.
- [31] 张定华,王振华,汪卫东. 农药药害发生的主要原因分析及预防处置措施[J]. 中国农技推广,2019,35(9):93-95.
- [32] 常相娜,沈文,周璐璐,等. 奥硝唑 β -环糊精包合物的制备[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版,2013,31(6):132-135.
- [33] 王兰,葛雪梅,易定峰. 奥硝唑双层缓释膜的制备工艺及其体外释放度研究[J]. 中国药房,2009,20(7):525-527.
- [34] 孙伟,庠梦尧,马思悦,等. 多菌灵与3种环糊精的识别研究[J]. 分析化学,2018,46(2):246-253.
- [35] 崔丽丽,闫梅霞,王春伟,等. 液相色谱-质谱/质谱法检测人参和土壤中多菌灵的残留动态[J]. 分析科学学报,2015,31(2):223-227.
- [36] 檀笑昕,李楠,李享,等. 在线净化-高效液相色谱双检测器法测定土壤中多菌灵、磺胺类、新烟碱类农兽药残留[J]. 分析试验室,2016,35(8):874-879.
- [37] 李红梅. 昆虫性诱技术在凌海地区的应用[J]. 新农业,2019(13):47-49.
- [38] 李咏玲,韩福生,张金桐. 昆虫性信息素研究综述[J]. 山西农业科学,2010,38(6):51-54.
- [39] Li G W, Chen X L, Chen L H, et al. Functional Analysis of the Chemosensory Protein GmolCSP8 From the Oriental Fruit Moth, *Grapholita molesta* (Busck) (Lepidoptera: Tortricidae) [J]. Front Physiol, 2019,10:552.
- [40] 薛小连,刘金龙,马瑞燕,等. 梨小食心虫性诱剂和 β -环糊精包合物的制备与表征[J]. 农药学报,2014,16(6):740-745.
- [41] 王云,谭文娟,冯舒,等. 环氧虫啉-二甲基- β -环糊精包合物的制备及表征[J]. 农药,2016,55(5):331-333.
- [42] 沈文,张光华,郭宁,等. 阿维菌素包合物的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(5):1201-1205.
- [43] Yan Y, Hou H, Ren T, et al. Utilization of environmental waste cyanobacteria as a pesticide carrier: Studies on controlled release and photostability of avermectin[J]. Colloids And Surfaces B-Biointerfaces, 2013,102:341-347.
- [44] 徐妍,马超,胡奕俊,等. 烯草酮- β -环糊精包合物悬浮剂的制备及流变学行为[J]. 农药,2011,50(2):109-112.
- [45] 张天宇,丁雪娇,冯馨瑶,等. β -环糊精与硝磺草酮水相包合物的制备与性质研究[J]. 当代化工研究,2018(3):29-30.
- [46] Petrovic G, Stojanovic G, Palic R. Modified β - cyclodextrins as prospective agents for improving water solubility of organic pesticides[J]. Environmental Chemistry Letters, 2011,9(3):423-429.
- [47] 肖长坤,张涛,陈海明,等. 20%辣根素水剂对设施草莓土壤消毒的效果[J]. 中国蔬菜,2010(21):29-31.
- [48] 张敏,汪电雷,徐晓雅,等. 异硫氰酸烯丙酯羟丙基 β 环糊精包合物的制备和表征[J]. 广州化工,2017,45(14):64-66.
- [49] 王晓婧,夏凯,朱昌华,等. 赤霉素A₃与羟丙基- β -环糊精包合物的制备及其稳定性研究[J]. 农药学报,2015,17(5):596-602.
- [50] Zhao M, Liu M, LI D, et al. Anti-fertility effect of levonorgestrel and quinestril in *Brandt's voles* (*Lasiopodomys brandtii*) [J]. Integrative Zoology, 2007,2(4):260-268.
- [51] Wang D, Ouyang C, Liu Q, et al. Inclusion of quinestril and 2,6-di-O- methyl- β - cyclodextrin: Preparation, characterization, and inclusion mode[J]. Carbohydrate Polymers, 2013,93(2):753-760.
- [52] 汪文来,杨立新,赵红霞. 青皮挥发油 β -环糊精包合工艺优选[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010,16(18):36-38.
- [53] 熊耀坤,张国松,魏惠珍,等. 胶体磨制备冰片- β 环糊精包合物工艺研究[J]. 江西中医学院学报,2009,21(1):30-33.
- [54] 冯桂芬. 吡啶酮-羟丙基- β -环糊精包合物的研制[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2007.
- [55] Cruickshank D L, Bourne S A, Cairn M R. Solid-state structures and thermal properties of inclusion complexes of the phenylurea herbicide cycluron with permethylated cyclodextrins[J]. Arkivoc, 2011(7):103-115.
- [56] Chen X, Zhou M, Chang Y, et al. Novel synthesis of β -cyclodextrin functionalized CdTe quantum dots as luminescent probes[J]. Applied Surface Science, 2012,263:491-496.