

以 β -环糊精制备除虫菊酯微胶囊及应用

徐冉^{1,2}, 黄虹^{1,2}, 袁建梅^{1,2}, 刘海容^{1,2}, 李凤亭^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 采用微胶囊技术将天然除虫菊酯包埋在 β -环糊精的中空疏水区以解决其在自然条件下不稳定的问题。制备的微胶囊包埋率为 92.15%, 载药率为 8.5%, 粒径范围为 1~17 μm 。结果表明微胶囊相对原药具有较好的热稳定性和缓释性能, 且缓释行为符合一级动力学模型。微胶囊在 4℃ 冰箱中储存稳定性良好, 5 个月后载药率下降率在 20% 以内。自然条件下, 微胶囊相比原药制剂可以延长 1~1.5 倍的作用时间。制备的微胶囊对淡色库蚊、白纹伊蚊以及二化螟、蚜虫和粘虫具有较高的灭蚊灭虫活性, 可在防治害虫时单独使用。

关键词: 天然农药; 除虫菊酯; β -环糊精; 微胶囊; 稳定性
中图分类号: S482.1; X384 **文献标志码:** A

Preparation of Pyrethrins Microcapsule by β -cyclodextrin and Application

XU Ran^{1,2}, HUANG Hong^{1,2}, YUAN Jianmei^{1,2}, LIU Hairong^{1,2}, LI Fengting^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: Natural pyrethrins was encapsulated in hollow hydrophobic part of β -cyclodextrin to protect it against natural degradation. The encapsulation efficiency and drug content of the pyrethrins microcapsule prepared were 92.15% and 8.5%, respectively, and the particle size ranged from 1 to 17 μm . It was demonstrated that the pyrethrins microcapsule had better thermal stability and slow-release capability than liquid pyrethrins. Its slow-release kinetics could be described as the first-order model. The storage stability of pyrethrins was improved after encapsulation. Results showed that the drug content decreased within 20% after 5 months at 4℃. Under natural conditions, microcapsules could also prolong the storage duration of pyrethrins by 1~1.5 times. The pyrethrins microcapsule in this study had high insecticidal activity against *Culex pipiens pallens*, *Aedes albopictus*, *Chilo suppressalis*, aphids and *Myxodes armyworm*, indicating that it was a promising pesticide for the control of pests.

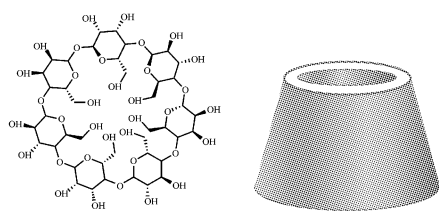
Key words: natural pesticide; pyrethrins; β -cyclodextrin; microcapsule; stability

除虫菊是一种多年生草本菊科植物, 其花朵中可提取出天然除虫菊酯并用以制成各种杀虫产品^[1]。天然除虫菊酯对温血动物毒性极低^[2], 对昆虫击倒速度快^[3], 在环境中及动物体内无残留, 已被广泛应用了 100 多年而没有出现抗性报道, 被认为是最为安全和有效的天然杀虫剂^[4]。然而除虫菊酯易被阳光、空气、较高的温度及金属离子分解, 这种不稳定性使天然除虫菊酯类产品在生产及储存过程中有效成分含量不断损失, 影响杀虫效力, 而且作用的持效性短, 导致施药成本增加^[5]。

目前天然除虫菊酯大多采取原药稀释制备成乳油、水乳剂等的乳液形式进而应用, 但除虫菊酯的环境不稳定性会导致持效性短、施药成本增加。也有研究报道将除虫菊酯制备成纳米微胶囊进行应用, 但所用壁材多为甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯, 材料存在毒性或致癌性, 且工艺复杂、制备成本高^[6-7]。而关于天然除虫菊酯微胶囊的应用却鲜有研究报道。

微胶囊技术具有延长芯材存放时间, 防止被空气氧化, 掩盖芯材不良气味等功效^[8]。这种技术的优势在于形成微胶囊时, 芯材被包裹并与外界环境隔离, 而它的性质能被毫无影响地保留下来^[9]; 并在适当的条件下, 如压力、pH 值、酶、温度等可以完全释放出来^[10-11]。

β -环糊精(β -CD)是由 7 个吡喃型葡萄糖分子以 α -1,4-糖苷键连接而成的环状化合物, 其外形呈圆台状, 亲水性基团分布在表面形成亲水区, 而内部的中空部位则分布着疏水性基团形成疏水区, 疏水中心可与许多物质形成包接配合物并置于中心部位而完成包合过程。其分子结构及立体结构如图 1 所示。

图 1 β -环糊精的分子结构及立体结构Fig.1 Molecular structure and stereostructure of β -cyclodextrin

敖慧君等^[12]以 β -环糊精为壁材对维生素 E 进行微胶囊化,成功解决了维生素 E 易氧化、光热不稳定的问题. Ayala-Zavala 等^[13]利用 β -环糊精制备了以肉桂精油和大蒜精油为芯材的抗菌剂微胶囊,改善了肉桂精油和大蒜精油易挥发的特性,为其更好地应用在食品工业中奠定基础.

本研究旨在使用经济、环保、无毒的 β -环糊精为壁材,制备天然除虫菊酯微胶囊,并对微胶囊进行性能表征和应用研究.微胶囊化有助于延长天然除虫菊酯的持效期,减少施药次数和频率,从而提高农药的利用率,对于微胶囊剂的制备和使用推广具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

本研究采用从国药集团化学试剂有限公司采购的 β -环糊精作为微胶囊的壁材,芯材为森菊发展肯尼亚有限公司提供的除虫菊酯原液,本研究所用的其他化学试剂均为分析纯级.

实验仪器有:恒温磁力搅拌器(DF-101D, 巩义市予华仪器有限责任公司);真空干燥箱(DZF-6020, 上海精宏试验设备有限公司);超声细胞破碎仪(SY-300, 上海宁商超声仪器有限公司);扫描电子显微镜(SEM, XL-30E, 荷兰 Philips 公司);综合热分析仪(Q600 SDT, 美国 TA 公司);傅里叶变换红外光谱仪(BRUKER VECTOR 22, 瑞士 Bruker 公司);气相色谱-质谱仪(GCMS-QP 2010SE, 日本岛津公司);马尔文激光粒度分析仪(Mastersizer 3000, 英国马尔文仪器有限公司)等.

1.2 微胶囊的制备与表征

根据徐冉等^[14]的方法制备以 β -环糊精为壁材的天然除虫菊酯微胶囊.称取 1 g 的天然除虫菊酯原液溶解分散于 5 mL 乙醇中,再称取 9 g 的 β -环糊精倒入 100 g 水中,70 °C 水浴搅拌,待完全溶解后,将已经完全分散的芯材溶液倒入 β -环糊精溶液中,并降

低温度至 55 °C,继续水浴搅拌包含 4 h 后,包含形成的微胶囊慢慢以沉淀析出.调节温度至 43 °C 继续保温固化 16 h.反应结束后,抽滤,50 °C 烘箱干燥 24 h,得到包埋率(囊壁包裹的芯材占微胶囊总除虫菊酯含量的百分比)为 92.15%、载药率(芯材占微胶囊总质量的百分比)为 8.5%、粒径范围为 1~17 μm 的固体天然除虫菊酯微胶囊.粒径在 1~40 μm 之间,符合农药微胶囊的应用要求^[15].反应机理如图 2 所示.图中, R、R' 表示除虫菊酯分子结构中相连的不同烷基.

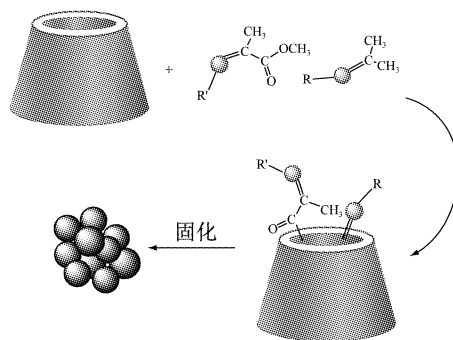


图 2 包合法制备天然除虫菊酯微胶囊机理图

Fig.2 Mechanism of preparation of natural pyrethrins microcapsule by inclusion method

采用气相色谱法对天然除虫菊酯原药及所制备微胶囊进行定性定量分析.采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),对样品在氮气保护下进行表面喷金后在 3.0 kv 的扫描电压下观察其表面形貌.采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared, FTIR),用 KBr 压片法对所制备的微胶囊进行官能团测定.

1.3 微胶囊的应用研究

对所制备的微胶囊进行应用研究,包括热稳定性分析、缓释性能测定、储存稳定性测定、作用时长分析及蚊虫的毒性实验研究.

利用综合热分析仪测定微胶囊的热稳定性,取 10~15 mg 干燥微胶囊粉末于氧化铝坩埚内,测量样品在 N_2 氛围下,10 °C \cdot min⁻¹ 的升温速度时,50~600 °C 温度范围内的质量损失百分比.

参照 Fan 等^[16]、周明松等^[17],以透析袋法测定微胶囊的缓释性能.称取除虫菊酯原药或微胶囊粉末于盛有 3 mL 释放介质(乙腈和超纯水体积比为 1:1 的混合溶液)的透析袋中(截留分子量为 7 000 g \cdot mol⁻¹),将袋口密封后放入装有 150 mL 释放介质的烧杯中,置于恒温摇床中以 100 r \cdot min⁻¹ 振荡.每隔一定时间取 1 mL 烧杯中的释放介质,测定其中天

然除虫菊酯浓度,再补充 1 mL 释放介质;则可计算并绘制出天然除虫菊酯累积释放量-时间的缓释曲线。

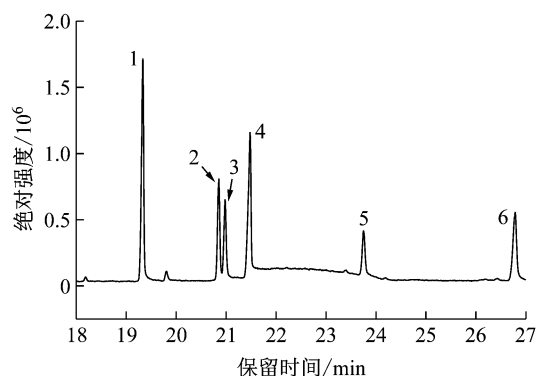
将制备好的微胶囊粉末装入密封袋中,避光储存在 4 °C 冰箱,隔一段时间后,通过扫描电镜观察其形貌的变化,通过测定载药率得出其芯材的损失量,从而判断微胶囊的储存稳定性。

测试以 β -环糊精为壁材的微胶囊分别对淡色库蚊和白纹伊蚊幼虫、二化螟幼虫、粘虫(3 龄初期幼虫)的毒力(试虫均取自于上海南方农药研究中心),24 h 后记录试虫的死亡数,实验重复 2 次,并进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱分析

采用气相色谱法,用乙醇洗去微胶囊表面未被包埋的除虫菊酯后,在 200 Hz 的超声细胞破碎仪中超声 5 min 破囊,而后将样品进行气相色谱测定和定性定量的分析。色谱图中可观察到如图 3 所示除虫菊酯的 6 个特征峰,说明微胶囊制备成功,天然除虫菊酯存在于微胶囊的内部空腔结构。



1-除虫菊素 I 2-瓜叶菊素 I 3-茉酮菊素 I 4-瓜叶菊素 II
5-茉酮菊素 II 6-除虫菊素 II

图 3 气相色谱图

Fig.3 Gas chromatogram

所制备的微胶囊包埋率为 92.15%,载药率为 8.5%,其中未被壁材包埋、附着在微胶囊表面的芯材,虽然不能起到缓慢释放的作用,但可以作为即时药效,和被包埋的芯材共同结合起到瞬时及缓释二合一的作用。理论载药率为 10%,而实际制备的微胶囊载药率为 8.5%,未结合在固体微胶囊中,即仍在乳液中的除虫菊酯可以作为瞬时药效直接喷洒应用。

2.2 SEM 分析

图 4 为以 β -环糊精为壁材的天然除虫菊酯微胶囊的扫描电镜图,其中图 4a、4b 的放大倍数分别为 2 000 倍和 7 000 倍。通过 SEM 图可以看出,微胶囊保留了 β -环糊精的近似菱形结构,天然除虫菊酯进入 β -环糊精的疏水空腔部分形成微胶囊。虽然微胶囊的表面形貌没有太大变化,但根据气相色谱和红外光谱等的定性分析,均可得出除虫菊酯已被成功包埋。说明除虫菊酯与 β -环糊精的疏水性结构相结合并存在于其内部的空腔结构中,因而未对壁材的表面形貌产生影响。

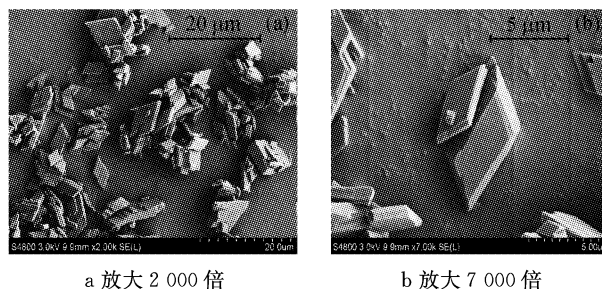
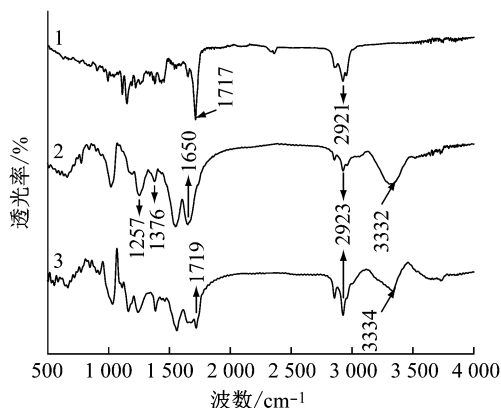


图 4 β -环糊精微胶囊扫描电镜图

Fig.4 SEM of β -CD microcapsule

2.3 FTIR 分析

图 5 为以 β -环糊精为壁材的微胶囊的红外光谱图,其中 1、2 和 3 图线分别代表天然除虫菊酯原药、空白微胶囊和天然除虫菊酯微胶囊的红外谱图。对比图线 1 和 2 可见,图线 1 在 1 717 cm^{-1} 处的吸收峰是酯类 C=O 伸缩振动的特征峰,来自天然除虫菊酯的酯基官能团;图线 2 在 1 257 cm^{-1} 和 1 376 cm^{-1} 处的中等强度的峰为 O-H 的弯曲振动,3 332 cm^{-1} 处有一个宽且较强的峰,为 -OH 的伸缩振动吸收峰。对比图线 2 和 3 可见,图线 3 在 1 719 cm^{-1} 处出现了新的天然除虫菊酯的特征峰,且在 2 923



1-天然除虫菊酯 2-空白微胶囊 3-天然除虫菊酯微胶囊

图 5 红外光谱图

Fig.5 FTIR

cm^{-1} 处的吸收峰出现增强,也说明是除虫菊酯和 β -环糊精的叠加,证明了天然除虫菊酯成功进入 β -环糊精的疏水空腔。

2.4 热稳定性分析

图 6 为以 β -环糊精为壁材的微胶囊热重分析曲线。其中图 6a 为样品随着温度升高的热分解过程,即热重分析(thermal gravity analysis, TG)曲线。图 6b 为 TG 曲线对温度的一阶导数,以样品的质量变化速率对温度作图,即 DTG(differential thermal gravity)曲线。曲线 1、2 和 3 分别是天然除虫菊酯、空白微胶囊和除虫菊酯微胶囊的曲线。

从图中可看出天然除虫菊酯共有三个阶段的质量损失: 130°C 之前出现的 $2\%\sim 15\%$ 的质量损失是由样品中少量残余的水分挥发引起的,天然除虫菊酯在 $130^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间出现第一次明显的质量损失,损失约为 15% ,说明天然除虫菊酯原药开始分解;第二个较为急速的质量损失出现在 $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围内,损失量约为 50% ,说明天然除虫菊酯

的热解主要集中在此温度范围内;最后在 $350^{\circ}\text{C}\sim 480^{\circ}\text{C}$ 范围内,曲线 1 出现了第三阶段天然除虫菊酯的质量损失,此时热解完全,原药几乎无剩余。

而从图线 2 和 3 中可看出, $130^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间微胶囊几乎无质量损失,这是由于 β -环糊精在此温度范围内热稳定性显著,保护了内部的天然除虫菊酯活性成分,阻止或减缓其损失。在 280°C 时除虫菊酯微胶囊存在明显的质量损失,且相对图线 2,其分解温度减小,曲线前移,说明除虫菊酯的存在使 β -环糊精结构发生了微小变化。这一结果也与 Prabu 等^[18]对咖啡因包合物与 β -环糊精包合物及其各自的纯化化合物的分解温度的研究结果相似。也有研究表明^[19],主、客体间的疏水相互作用在包合物的热稳定性方面起重要的作用。同时,曲线 3 相对于曲线 1 后移,热分解温度向高温移动,说明微胶囊相对于原药可以耐受更高的温度而不发生较大的质量损失。以上说明,以 β -环糊精为壁材制备的除虫菊酯微胶囊相比于天然除虫菊酯具有更好的热稳定性。

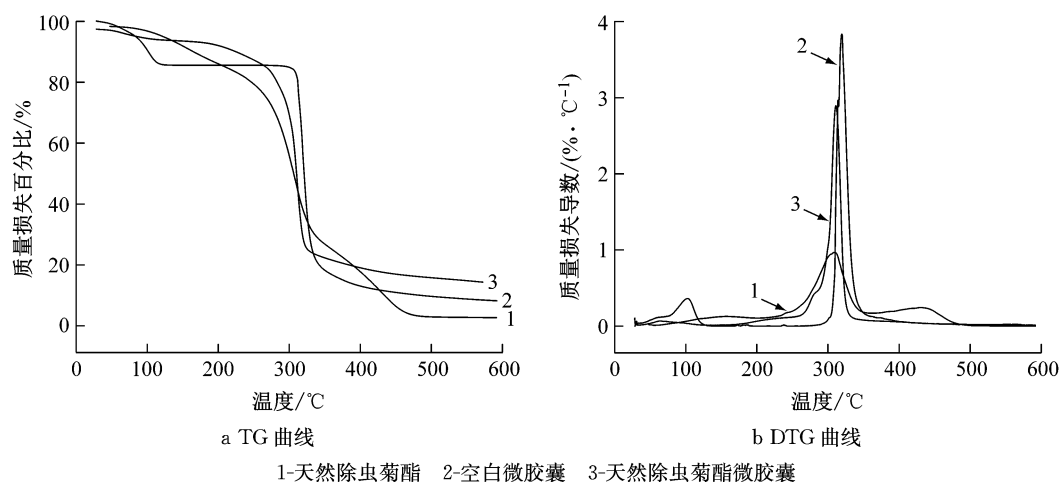


图 6 微胶囊的热重分析曲线

Fig.6 Thermogravimetric analysis of microcapsule

2.5 缓释性能分析

图 7 为天然除虫菊酯原药和以 β -环糊精为壁材的微胶囊的缓释曲线。从图中可以看出,天然除虫菊酯原药在 20 h 累计释放率达到 85% ,并在此之后累计释放率增速极其缓慢,在 34 h,累计释放率达到 99.6% ,释放将近完全。而以 β -环糊精为壁材的天然除虫菊酯微胶囊在 20 h 的累计释放率为 55% ,在 34 h 累计释放率达到 71.5% ,此后累计释放率增速减缓,直至 70 h,累计释放率达到 89.3% 。

为了进一步考察微胶囊的释放动力学,将微胶囊的缓释数据分别代入常见的 4 种释放动力学模型进行参数拟合:零级动力学模型、一级动力学模型、

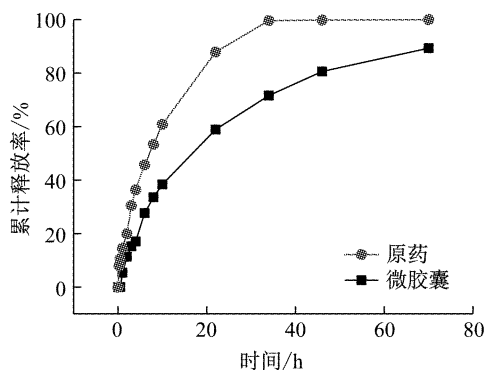


图 7 微胶囊的缓释曲线

Fig.7 Slow-release curve of microcapsule

Higuchi 模型、Ritger-peppas 模型,4 种释放动力学

模型的拟合公式及其对应相关系数 R^2 见表 1. 表中 t 为时间, h ; Q 为 t 时所对应的累计释放率.

表 1 动力学模型拟合结果

Tab.1 Fitting results of dynamic model		
动力学模型	拟合公式	相关系数 R^2
零级动力学模型	$Q = 1.40 t + 10.60$	0.857 0
一级动力学模型	$Q = 88.05 (1 - e^{-0.055 t})$	0.995 5
Higuchi 模型	$Q = 12.18 t^{0.5} - 3.98$	0.982 0
Ritger-peppas 模型	$Q = 10.16 t^{0.53}$	0.975 9

对 4 种不同动力学模型的拟合结果比较可知, 以 β 环糊精为壁材的天然除虫菊酯微胶囊的缓释机制最符合一级动力学模型, 其扩散行为与时间 t 存在指数相关关系. 该模型拟合下微胶囊释放方程为 $Q = 88.05 (1 - e^{-0.055 t})$, 相关系数 $R^2 = 0.995 5$. 而闫丹丹^[20] 制备的丁香精油/ β 环糊精微胶囊缓释结果也接近一级拟合模型, 结果相似. 微胶囊累计释放率的一级动力学模型拟合曲线如图 8 所示.

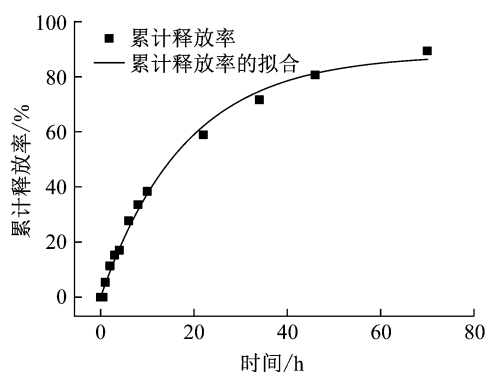


图 8 微胶囊累计释放率的一级动力学模型拟合曲线
Fig.8 Fitting curve of first-order kinetic model for cumulative release rate of microcapsule

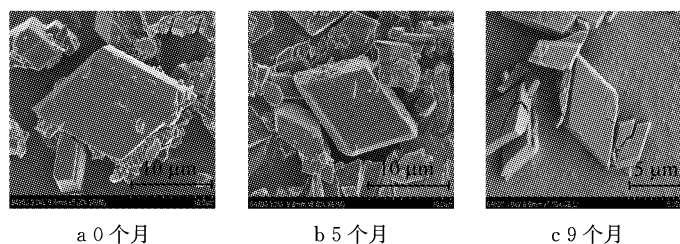


图 9 微胶囊储存稳定性扫描电镜图
Fig.9 SEM of storage stability of microcapsule

在使用过程中, 原药水乳剂的残留率在 6 d 后即下降为 12%, 而 10 d 后完全分解; 微胶囊悬浮剂在 6 d 后载药残留率为 40%, 在 15 d 时仍有 15% 的载药率. 邵凡旭等^[21] 研究发现 25% 除虫菊素 $69 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$ ($6.9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) 对棕榈蓟马药后 3 d 的防效接近或超过 60%, 但持效期较短, 药后 7 d 防效大幅下降; 而 5% 除虫菊素乳油 800, 1000 倍液喷雾防治孔雀竹

从图 8 中可以看出, 微胶囊芯材的释放行为可以分为两个阶段, 在 2~30 h 时, 微胶囊内外浓度差较大, 囊内活性成分释放速率较快, 30 h 后, 随着微胶囊囊内活性成分的减少, 扩散驱动力减小, 释放速率减缓, 最终缓慢释放完全.

以上说明, 以 β 环糊精为壁材的天然除虫菊酯微胶囊具有良好的缓释性能, 且相对原药缓慢释放效果更佳, 持效性长, 其缓释行为符合一级动力学模型.

2.6 储存稳定性分析

图 9 是在 4℃ 冰箱中保存一段时间后, 微胶囊的扫描电镜图. 图 9a、9b 和 9c 分别是储存 0、5、9 个月后的 SEM 图, 对比图 9a、9b 可见微胶囊表面没有发生太大的变化; 图 c 中的微胶囊表面有破裂现象, 此为储存时间太长导致壁材的机械性能变差, 从而发生破裂.

通过测定不同储存时间下微胶囊的载药率, 可计算出芯材随着储存时间的残留率. 如图 10 可见 5 个月后, 微胶囊的残留载药率为 87.2%, 9 个月后芯材损失了约 50%. 可见以 β 环糊精为壁材的微胶囊具有较好的储存稳定, 而为了更好地提高微胶囊的作用效果和持效性, 建议储存时间为 5 个月内的微胶囊可以继续使用, 而更长储存时间的微胶囊在使用过程中需要提高剂量以达到同样的杀虫效果.

2.7 作用时长分析

图 11 是将含有相同除虫菊酯浓度的微胶囊悬浮剂和原药水乳剂放置于自然条件下, 进而模拟在使用过程中两者作用时长的对比图. 从图中可看出,

芋红蜘蛛和桃树红蜘蛛的持效期也在 7 d 左右^[22-23].

从作用时长对比图分析可知, 微胶囊相比原药制剂可以延长 1~1.5 倍的作用时间, 降低了使用频率, 可达到减少约 45% 使用成本的效果, 具有实际应用价值.

2.8 杀虫活性分析

以 β 环糊精为壁材的天然除虫菊酯微胶囊对淡

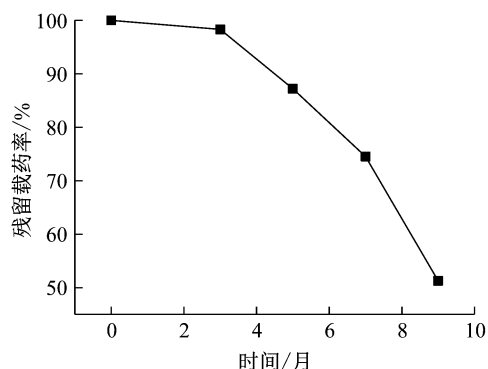


图 10 微胶囊的储存稳定性

Fig.10 Storage stability of microcapsule

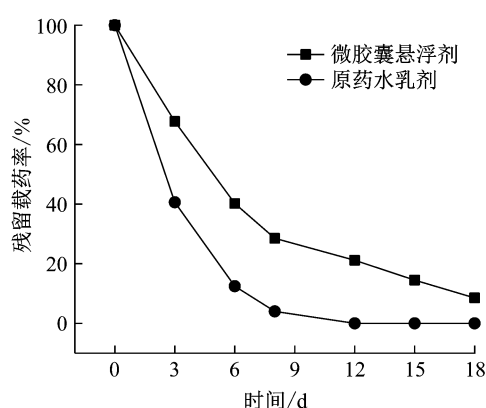


图 11 作用时长对比图

Fig.11 Contrast of the duration of efficacy

表 3 施药 24 h 后三种害虫的毒力基线统计

Tab.3 Toxicity baselines statistics of three pests after treatment for 24 hours

试虫	二化螟	蚜虫	粘虫
毒力基线	$Y=2.55+2.14x$	$Y=2.86+2.68x$	$Y=1.69+2.94x$
$LC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$	13.96(10.86~18.30)	6.275(5.32~7.73)	13.359(10.90~12.52)
$LC_{90}/(mg \cdot L^{-1})$	55.3(37.17~106.99)	18.86(14.04~28.35)	36.41(27.39~56.38)
R^2	0.949 8	0.949 1	0.976 9

8.5%,粒径范围为 1~17 μm 。热重法分析表明微胶囊阻止或减缓了天然除虫菊酯在 130℃时的第一阶段的热分解,且出现急速质量损失的热分解温度向更高方向移动,相对于原药可以耐受更高的温度,具有较好的热稳定性。透析袋缓释实验表明天然除虫菊酯微胶囊相对原药缓慢释放效果更佳,持效性长,具有良好的缓释性能且其缓释行为符合一级动力学模型。在 4℃冰箱内避光保存 5 个月,微胶囊的形态仍然完整,载药率降低了约 13%,说明微胶囊具有良好的储存稳定性。自然条件下,微胶囊相比原药制剂可以延长 1~1.5 倍的作用时间,降低了使用频率,可以减少约 45%的使用成本,具有实际应用价值。

微胶囊对淡色库蚊幼虫和白纹伊蚊幼虫的 LC_{50}

色库蚊和白纹伊蚊幼虫的生物毒性测定结果如表 2 所示,其中 LC_{50} 为杀死 50%防治对象的药剂质量浓度, LC_{90} 为杀死 90%防治对象的药剂质量浓度, $mg \cdot L^{-1}$ 。从表中可看出,所制微胶囊对于蚊子具有很好的防治效果。

表 2 淡色库蚊幼虫和白纹伊蚊幼虫的毒性测定结果

Tab.2 Toxicity of *Culex pipiens pallens* larvae and*Aedes albopictus* larvae

试虫	LC_{50} 平均值/ $(mg \cdot L^{-1})$	LC_{90} 平均值/ $(mg \cdot L^{-1})$
淡色库蚊幼虫	0.77	2.63
白纹伊蚊幼虫	1.81	3.73

采用生物统计软件计算出微胶囊对二化螟、蚜虫和粘虫的 LC_{50} 等统计数据,得出结果如表 3 所示,其中括号内数字表示致死浓度的波动范围。此三种害虫的 LC_{50} 、 LC_{90} 基本上小于 50 $mg \cdot L^{-1}$,可见微胶囊对此三种害虫具有较高的杀虫活性,可以在防治二化螟、蚕豆蚜和粘虫时单独使用,由于其作用快速,适宜在卵孵高峰期施药,等幼虫开始危害时正好发挥药效。

3 结论

本研究采用包合法制备了以 β -环糊精为壁材的天然除虫菊酯微胶囊,包埋率为 92.15%,载药率为

分别为 0.77×10^{-6} 和 $1.81 \times 10^{-6} mg \cdot L^{-1}$, LC_{90} 分别为 2.63×10^{-6} 和 $3.73 \times 10^{-6} mg \cdot L^{-1}$,在灭蚊方面表现出较高的活性。采用生物统计软件计算出二化螟、蚜虫和粘虫的 LC_{50} 、 LC_{90} 基本上小于 50 $mg \cdot L^{-1}$,可见微胶囊对此三种害虫具有较高的杀虫活性,可以在防治二化螟、蚕豆蚜和粘虫时单独使用,由于其作用快速,适宜在卵孵高峰期施药,等幼虫开始危害时正好发挥药效。

参考文献:

- [1] 王丰玲,张英锋,李阳,等. 绿色杀虫剂-天然除虫菊酯[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2008, 29 (2): 21.
WANG Fengling, ZHANG Yingfeng, LI Yang, et al. Natural pyrethrum ester; green pesticide [J]. Journal of Bohai

- University (Natural Science Edition), 2008, 29(2): 21.
- [2] ELLIOTT M. Synthetic pyrethroids [C]// ACS Symposium Series. Washington D C: American Chemical Society, 1977: 1-28.
- [3] 张夏亭, 聂秋林, 高欣. 除虫菊素的杀虫特性与作用机理[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(2): 22.
ZHANG Xiating, NIE Qiulin, GAO Xin. The characteristic and mechanism of pyrethrins acting in pests[J]. Pesticide Science and Management, 2003, 24(2): 22.
- [4] 朱丽华. 天然植物源杀虫剂——除虫菊[J]. 世界农药, 2002, 24(3): 30.
ZHU Lihua. Pyrethrum, a natural botanical insecticide[J]. World Pesticides, 2002, 24(3): 30.
- [5] ELLIOTT M, JANES N F. Chemistry of the natural pyrethrins [J]. Fortschr Chem Org Naturst, 1973, 19(19): 120.
- [6] 武锦, 周艺峰, 陈静, 等. 微乳液聚合法制天然除虫菊酯纳米胶囊[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(2): 35.
WU Jin, ZHOU Yifeng, CHEN Jing, *et al.* Preparation of natural pyrethrum nanocapsule by means of microemulsion polymerization [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(2): 35.
- [7] 武锦, 陈静, 周艺峰, 等. 天然除虫菊素和阿维菌素纳米胶囊结构表征及杀虫活性测定[J]. 农药, 2007, 46(10): 672.
WU Jin, CHEN Jing, ZHOU Yifeng, *et al.* Structure characterization and insecticidal activity tests of natural pyrethrin and avermectin nanocapsules [J]. Agrochemicals, 2007, 46(10): 672.
- [8] PIACENTINI E, GIORNO L, DRAGOSAVAC M M, *et al.* Microencapsulation of oil droplets using cold water fish gelatine/gum arabic complex coacervation by membrane emulsification [J]. Food Research International, 2013, 53(1): 362.
- [9] 郭雯婷, 崔蕊蕊, 庄占兴, 等. 农药微胶囊剂的研究现状与展望[J]. 现代农药, 2017, 16(2): 1.
GUO Wenting, CUI Ruirui, ZHUANG Zhanxing, *et al.* Research situation and prospect of pesticide microcapsule[J]. Modern Agrochemicals, 2017, 16(2): 1.
- [10] SHEKHAR K. A review on microencapsulation [J]. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res, 2010, 5(2): 58.
- [11] BANSODE S. Microencapsulation: a review [J]. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 2010, 1(2): 38.
- [12] 敖慧君, 黄清松. 维生素 E 微胶囊的制备工艺研究[J]. 赣南医学院学报, 2015, 35(1): 33.
AO Huijun, HUANG Qingsong. Study on the preparation of vitamin E microcapsules [J]. Journal of Gannan Medical University, 2015, 35(1): 33.
- [13] AYALA-ZAVALA J F, SOTO-VALDEZ H, GONZÁLEZ-LEÓN A, *et al.* Microencapsulation of cinnamon leaf (*cinnamomum zeylanicum*) and garlic (*allium sativum*) oils in β -cyclodextrin [J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2008, 60(3/4): 359.
- [14] 徐冉, 李凤亭, 袁建梅, 等. 以 β -环糊精或其衍生物为壁材的除虫菊酯微胶囊剂及其制备方法和应用: 中国, CN108184833A[P]. 2018-06-22.
XU Ran, LI Fengting, YUAN Jianmei, *et al.* Preparation of pyrethrins microcapsules by β -cyclodextrin or its derivatives and applications: China, CN108184833A[P]. 2018-06-22.
- [15] 陆静. 高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂的研制及释放机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
LU Jing. Study on preparation and release mechanism of high-performance cyhalothrin microcapsule suspension [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- [16] FAN T, FENG J, MA C, *et al.* Preparation and characterization of porous microspheres and applications in controlled-release of abamectin in water and soil [J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21(1): 113.
- [17] 周明松, 刘庆芳, 王素雅, 等. 静电自组装法制备阿维菌素微胶囊[J]. 精细化工, 2017, 34(5): 519.
ZHOU Mingsong, LIU Qingfang, WANG Suyu, *et al.* Preparation of avermectin microcapsules by electrostatic self-assembly method [J]. Fine Chemicals, 2017, 34(5): 519.
- [18] PRABU S, SWAMINATHAN M, SIVAKUMAR K, *et al.* Preparation, characterization and molecular modeling studies of the inclusion complex of Caffeine with Beta-cyclodextrin [J]. Journal of Molecular Structure, 1984, 100(2): 303.
- [19] WANG Qifang, FAN Xiaowen, WANG Zhongyan, *et al.* Study on thermal decomposition kinetics for inclusion complexes of drug with β -cyclodextrin and β -cyclodextrin polymer [J]. Chinese Journal of Pharmaceutics, 2007, 5: 9.
- [20] 闫丹丹. 基于微胶囊技术的淀粉基抗菌膜制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
YAN Dandan. Study on the preparation and property of starch-based antibacterial film by microcapsules technology [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [21] 邵凡旭, 杨栋, 任立云. 14 种生物杀虫剂对棕榈蓟马的田间防治效果[J]. 南方农业学报, 2015, 46(7): 1237.
SHAO Fanxu, YANG Dong, REN Liyun. Field experiment on control effects of 14 biopesticides on thrips palmi karny [J]. Journal of Southern Agriculture, 2015, 46(7): 1237.
- [22] 李绍萍, 赵明方, 陈武荣, 等. 5% 除虫菊素乳油对孔雀竹芋红蜘蛛的防效[J]. 北方园艺, 2012(4): 134.
LI Shaoping, ZHAO Mingfang, CHEN Wurong, *et al.* Efficacy of 5% pyrethrin on tetranychus cinnabarinus of calathea makoyana [J]. Northern Horticulture, 2012(4): 134.
- [23] 王向阳, 李昌春, 刘伟, 等. 5% 除虫菊素乳油防治桃树红蜘蛛田间药效试验[J]. 安徽农学通报, 2010, 16(3): 106.
WANG Xiangyang, LI Changchun, LIU Wei, *et al.* Efficacy of 5% pyrethrin on peach red spider [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2010, 16(3): 106.