

一种新型环境友好阿维菌素微乳剂

张子勇 孙旭东

(暨南大学 理工学院 广东 广州 510632)

摘要:选择天然高分子壳聚糖(CS)衍生物羧甲基壳聚糖(CMC)与辛醛(OA)制备一种两亲性的非离子表面活性剂——羧甲基壳聚糖接枝辛醛(CMC-g-OA)。以十二烷基硫酸钠(SDS)、蓖麻油酸钠(SR)和CMC-g-OA作为复合表面活性剂,在室温下制备一种新型环境友好的阿维菌素(Ave)微乳剂(ME)。该微乳剂具有清澈透明的外观,适宜的pH值,良好的耐硬水、低温和热储稳定性,用高效液相色谱测定的最高有效成分含量为1.855%。对Ave微乳剂的形态结构进行表征的结果显示,不同Ave含量的微乳剂100倍稀释液的粒径尺寸在90~160 nm,粒径分布指数(PDI)小于0.3。表面电荷的Zeta电位值均为负值,表明亲水性的羧基负离子分布在微乳粒子的表面,形成了O/W的微乳液。在微乳剂的稀释液中加入商业铺展剂Silwet408,随其含量增加,在不同作物叶片上的接触角呈减小趋势。

关键词:阿维菌素;微乳剂;羧甲基壳聚糖;纳米粒子

中图分类号:TQ455.4 文献标志码:A 文章编号:1000-2286(2011)03-0469-07

A New Environment-friendly Avermectin Microemulsion Formulation

ZHANG Zi-yong, SUN Xu-dong

(Department of Materials Science and Engineering, Science & Industry College, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Based on a nature polysaccharide chitosan derivative-carboxymethyl chitosan (CMC) and a natural octyl aldehyde (OA), a water dissolvable non-ionic surface active agent-octyl aldehyde-grafted-carboxymethyl chitosan (CMC-g-OA) was synthesized. In addition, a new environment-friendly avermectin microemulsion formulation was developed by using sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium ricinoleate (RN) and CMC-g-OA as a compound surface active agent at room temperature. The microemulsion formulation has some advantages, such as transparent appearance, suitable pH, thermostability, better resistance for hard water and low temperature. And the efficient percentage of Ave in microemulsion measured by HPLC is up to 1.855%. The particle size, size distribution, contact angle for various plant leaves were characterized and examined. The results showed that the particle size of the Ave microemulsion diluted by 100 times was between 90 nm and 160 nm and the particle size distribution index was below 0.300. The zeta potential was below zero, indicating that the anion carboxyl groups were distributed on the surface of the microemulsion particle and formed a O/W microemulsion. The contact angle of Ave microemulsion for various plant leaves gradually decreased with an increase of the content of the spreader Silwet 408 in the microemulsion formulation.

Key words: avermectin; microemulsion; carboxymethyl chitosan; nanoparticles

收稿日期:2011-01-06 修回日期:2011-03-29

基金项目:国家自然科学基金(30971915)

作者简介:张子勇(1949—)男,教授,博士生导师,主要从事纳米药物、纳米材料和高分子材料研究, E-mail: tzhangzy@jnu.edu.cn。

性能先进的农药剂型目前努力追求的目标是高效、安全、经济和环境友好。现有的水基化农药剂型,如水溶液剂、可溶液剂(SL)、微乳剂(ME)、水乳剂(EW)、悬浮剂(SC)和悬乳剂(SE)等被认为是环境友好农药制剂,正在逐步取代国内使用量大、含有大量芳烃的乳油(EC)剂型^[1]。随着研究的深入开展,人们开始认识到,农药分子在水中聚集形态的尺寸是影响农药制剂使用效果的重要因素。农药分子的聚集形态越小,表面积越大,对作物的接触面积越大,所起的作用就越大。对于水溶液剂,农药分子溶于水,是真正的分子分散状态,在水中的尺寸约为 1 nm,这是最佳的情况。但这种情况很少,大部分有机农药分子不溶于水,要将其分散在水中,不仅要使用一定数量的表面活性剂和有机溶剂,而且大多数农药剂型的分子聚集尺寸都在微米数量级以上。其中,只有微乳剂^[2-8]的农药分子的聚集尺寸最小,约在几十至 100 nm 范围,加之其热力学稳定、低粘度和低生产成本等特点,正在逐步大量应用。一些报道^[5-6]认为,微乳剂也存在一些不足,主要表现在,一是表面活性剂用量较大,二是要使用增溶剂。后者主要为亲水性的直链或支链的醇、酮等,通常需要添加 10% 左右。这些物质的急毒性与二甲苯相当,更容易渗透到作物内部和溶入农田和水源,对环境的影响还有待于评估。这表明,农药剂型对环境和食品的影响或污染并不只是农药活性物质本身,也包括使用的助剂和有机溶剂。因此,在农药原药高效、安全的基础上,只有选择使用绿色的助剂和溶剂,才能实现农药制剂真正的环境友好。

壳聚糖^[9-11](chitosan,简称CS)是自然界唯一带正电荷且大量存在的天然聚多糖。在农业领域的研究发现,CS及其不完全降解产物寡聚糖、衍生物对农作物具有保鲜、杀菌和生长调节等作用。通常,CS只能溶解于酸性水溶液,这在某种程度上限制了它的应用。羧甲基壳聚糖^[12](carboxymethyl chitosan,简称CMC)是它的一种重要的衍生物,可溶于中性水。为了增加其亲油性,可以在大分子的侧基上引入脂肪链^[13-14]。此外,蓖麻油是一种天然植物油,蓖麻油酸钠(sodium ricinoleate,简称SR)常常作为小分子的阴离子表面活性剂使用。

基于上述考虑,笔者在本研究中选择蓖麻油酸钠(SR)与十二烷基硫酸钠(SDS)作为阴离子表面活性剂,使用CMC与辛醛(OAaldehyde,简称OA)的接枝物(CMC-g-OA)作为一种两亲性高分子非离子表面活性剂,与生物杀虫剂阿维菌素(avermectin,简称Ave)一起,制备了一种新型的环境友好的微乳剂。该微乳剂外观清澈透明,并对其物理性能和高温低温储存性能进行了测试和表征。

1 材料与方 法

1.1 材 料

阿维菌素(Ave)原药,纯度 96.8%,河北石家庄威远生物化工股份有限公司;CMC,分子量为 4.23×10^5 ,取代度为 1.68,工业品,浙江磐安县银洲生物制药厂;RNA 56%,由蓖麻油自制,临界胶束质量浓度 0.2 mg/mL,HLB = 8;SDS,分析纯,广州化学试剂厂;蓖麻油聚氧乙烯醚(EL-20),江苏海安石油化工厂;Silwet408,迈腾公司惠赠;乙酸异丙酯,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水。

1.2 CMC-g-OA 的制备

称取 3 g CMC 置于 100 mL 去离子水中,待完全溶解后,得到透明溶液。向其中加入 0.3 g 辛醛,开动搅拌,室温下反应 4~8 h,得到 CMC-g-OA,其外观为微乳白色的粘稠溶液。

1.3 Ave 微乳剂的制备

取 1 g 十二烷基硫酸钠以及 0.5 g 蓖麻油酸钠溶于 1.5 mL 去离子水中,在搅拌下,向其中加入 4 g CMC-g-OA、1g EL-20、0.5 g 乙二醇、0.1 g 有机硅消泡剂,得到无色透明混合液。分别将 2 mL 乙酸异丙酯溶液(分别含有 60、80、100、120、200 mg Ave),滴加入上述混合液中。搅拌 15 min,静置,消泡,得到无色透明微乳液。微乳剂样品依次标号为 1、2、3、4、5。

1.4 红外光谱测定

用德国 Bruker 公司的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, EQUINOX55 型)对 CMC-g-OA 的薄膜样品进行了测定。薄膜样品的制备:将上述接枝产物 CMC-g-OA 的溶液在 PET 胶片上浇铸成膜,在 60 °C 真空干燥过夜,以除去游离醛和水。

1.5 Ave 微乳剂的性能测定

微乳剂的硬水稳定性测定:参照国标 GB/T 1603-2001,取 0.1 mL 试样,加入 100 mL 标准硬水(Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 离子浓度为 342 mg/L) 中,置于 $(30 \pm 1)^\circ C$ 恒温水浴 1 h,上无浮油、下无沉淀为合格。

微乳剂的 pH 值测定:参照国标 GB/T 1601—1993,称取 1 g 试样于 100 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,剧烈搅拌 1 min,静置 1 min。将冲洗干净的玻璃电极和饱和甘汞电极插入试样溶液中,测其 pH 值。至少平行测定 3 次,测定结果的绝对差值小于 0.1,取其算术平均值即为该试样的 pH 值。

微乳剂的低温以及热贮稳定性测定:参照 GB19337—2003 测定方法,测定阿维菌素微乳液的低温及热贮稳定性。

1.6 Ave 微乳剂的粒径测定

用英国 Malvern 仪器有限公司的激光光散射纳米粒度仪(Zetasizer Nano S90)测定了不同 Ave 含量微乳剂样品的粒径、粒径分布及 zeta 电位。对于 5 号样品,又测定了不同稀释倍数和放置时间条件下的粒径、粒径分布以及 zeta 电位。

1.7 Ave 微乳液在不同叶片上接触角的测定

用德国 Kruss 公司的接触角测量仪(DSA100 型)测定了 5 号样品微乳剂 1 000 倍稀释液在玻璃、芥蓝、菠菜、绿萝以及滴水莲叶片上的接触角。加入不同浓度的铺展剂后,进行了同样测试。

1.8 Ave 微乳剂有效成分测定

采用美国惠普公司高效液相色谱仪(Agilent 1100 型)测定了 Ave 微乳剂的有效成分。具体操作步骤如下:色谱柱 250 mm \times 4.6 mm, C18 反相柱;柱温 $25^\circ C$;流动相, $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 85:15$;流速, 1.5 mL/min;检测波长 245 nm;进样量 20 μL 。

标准样品溶液和试样溶液的配制:分别称取 Ave 标样和试样 1 mg,分别置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解稀释并定容至刻度,摇匀。后者用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

2 结果与讨论

从助剂的环境友好考虑,笔者制备了一种两亲性的水溶性天然高分子表面活性剂 CMC-g-OA。使用的脂肪醛接枝物 OA,即使从分子链上离解,也会被氧化成短链脂肪酸,并不具有生物毒性。这一接枝产物不仅绿色,而且天然多糖 CS 及其衍生物 CMC 本身就具有抗病诱导、杀菌杀虫、增效农药^[15]等作用。使用的另一阴离子表面活性剂 SR,据报道也有一定杀虫活性^[16]。此外,使用的溶剂乙酸异丙酯的生物毒性很低。这些绿色助剂与生物农药 Ave 一起,在室温下制备了一种新型的环境友好微乳剂。微乳剂具有清澈透明的外观。

2.1 CMC-g-OA 的化学结构表征

由于 CMC 上存在 $-NH_2$ 基团,可以与辛醛中的醛基 $-CHO$ 反应形成希夫碱基团 $>C=N-$,实现 OA 对 CMC 的接枝。对 CMC-g-OA 的薄膜样品进行了 FT-IR 测定(图 1)。

由图 1 可知,曲线 a、b 和 c 分别是 OA、CMC-g-OA 和 CMC 的红外谱图。在 3 270 cm^{-1} 附近的 $-N-H$ 的伸缩振动峰(曲线 c)及 2 716 cm^{-1} 处的 $-CHO$ 中 $-C-H$ 特征伸缩振动峰(曲线 a)明显减弱和消失,说明在 $-NH_2$ 上发生了取代反应。此外,在 2 922 cm^{-1} 与 1 694 cm^{-1} 处(曲线 b)分别出现了 $-(CH_2)_n-$ 与 $>C=N-$ 的特征吸收峰,说明在 $-NH_2$ 上引入了烷基长链。在 CMC-g-OA 中, $>C=N-$ 与 $-(CH_2)_n-$ 等长链烷基基团的特征吸收峰,成为判断 CMC 接枝 OA 的重要依据。

此外,在 2 922 cm^{-1} 与 1 694 cm^{-1} 处(曲线 b)分别出现了 $-(CH_2)_n-$ 与 $>C=N-$ 的特征吸收峰,说明在 $-NH_2$ 上引入了烷基长链。在 CMC-g-OA 中, $>C=N-$ 与 $-(CH_2)_n-$ 等长链烷基基团的特征吸收峰,成为判断 CMC 接枝 OA 的重要依据。

2.2 Ave 微乳液的质量技术指标

按照国家标准,评价了 Ave 微乳剂样品的物理性能,包括微乳剂的外观、pH 值、对硬水的稳定性及

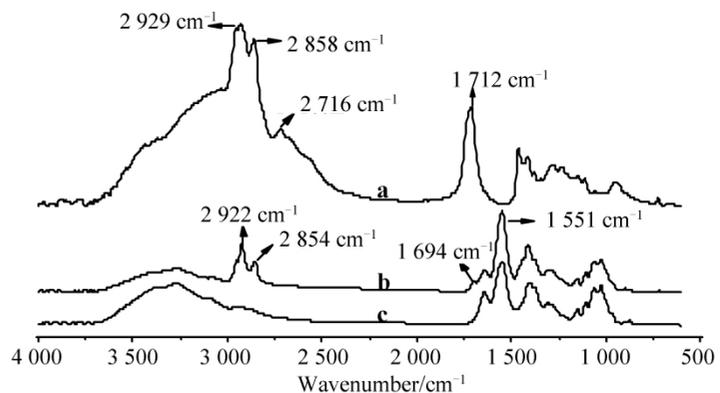


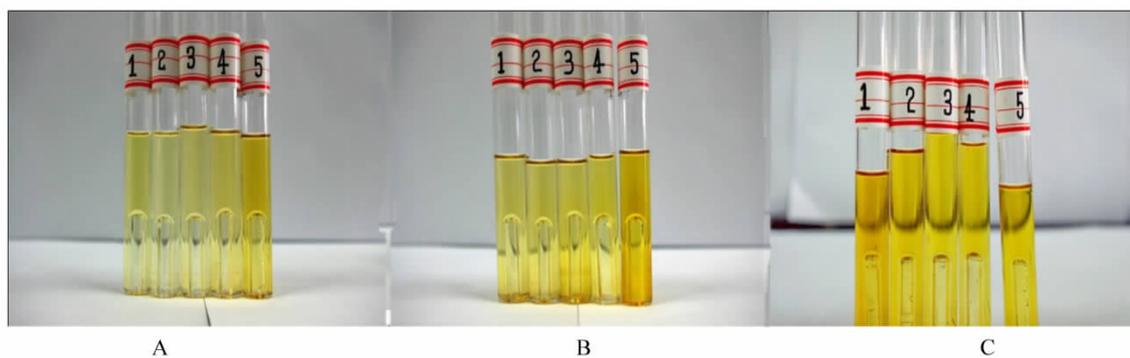
图 1 OA(a)、CMC(c)和 CMC-g-OA(b)的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectrums of OA(a)、CMC(c) and CMC-g-OA(b)

低温和热储的稳定性。对 5 个制备样品的物理性能测试的结果列于表 1 与图 2 中。

表 1 Ave 微乳样品的物理性能

Tab.1 The physical properties of Ave ME samples

Ave 微乳样品 Ave ME samples	外观 Apperance	pH 值 pH Value	硬水稳定性 Hard water stability	低温稳定性 Low temperature stability	热贮稳定性 Thermal stability
1	透明	8.19	无浮油及沉淀	合格	合格
2	透明	8.37	无浮油及沉淀	合格	合格
3	透明	8.40	无浮油及沉淀	合格	合格
4	透明	8.23	无浮油及沉淀	合格	合格
5	透明	8.25	无浮油及沉淀	合格	合格



A: 原始 Ave 微乳样品; B: 低温贮存后 Ave 微乳样品; C: 热贮两周后 Ave 微乳样品。

A: The picture of original Ave ME samples; B: The picture of Ave ME samples after low temperature storage; C: The picture of Ave ME samples after thermal storage.

图 2 Ave 微乳样品照片

Fig.2 The pictures of Ave ME samples

由表 1 图 2 可知, 几种不同 Ave 含量微乳剂的外观均为微黄色透明液体, 下部呈现气泡状是由于试管下部中空(便于固定)造成的。样品的 pH 值在 8.2 ~ 8.4 处于 Ave 稳定的 pH 值范围。低温和热储存后的样品与原始样品一样, 依然具有透明性, 并无固体析出和出现分层, 仅热储样品的颜色稍微加深。这表明其低温和热贮稳定性均良好。

通过高效液相色谱, 测定了几种不同 Ave 原药加入量的微乳剂样品的 Ave 含量。先用标准样品测定出标准含量曲线, 见图 3。拟合结果为 $A = 2.92 \times 10^{-4} B$ $R^2 = 0.99998$ 。可见, 标准曲线在 20 ~ 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度关系内线性关系良好。根据标准曲线, 测得 1-5 号样品中 Ave 的质量百分含量, 结果列于表 2。可见, 1-5 号样品中 5 号样品的 Ave 质量百分含量最高为 1.855%。这一质量含量已经达到农业部对 Ave 微乳剂规定的最低百分含量 1.8% 的要求。

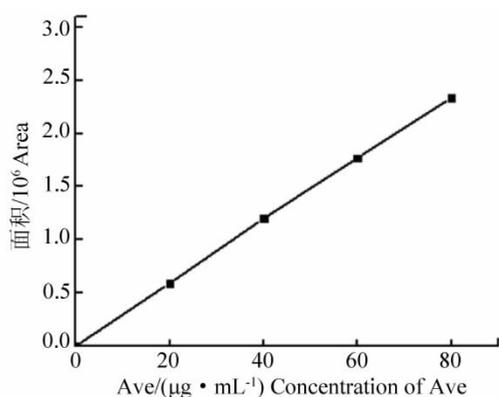


图 3 经 HPLC 测定的 Ave 标准工作曲线

Fig.3 The standard working curve of Ave measured by HPLC

2.3 Ave 微乳剂的粒径测定及影响因素

所有 Ave 微乳剂样品稀释 100 倍后, 用激光粒度仪测定其粒径、粒径分布以及 Zeta 电位值, 其结果列于表 3。可看出, Ave 微乳剂的粒子粒径介于 90 ~ 160 nm 内, 大体随 Ave 含量增加而变小。微乳粒子的粒径分布指数(PDI) 介于 0.120 ~ 0.310, 表明粒径分布较窄。由于微乳粒子的尺寸较小, 约处于可见光波长的 1/4, 因此微乳剂的外观透明, 且稳定性良好。同时, Zeta 电位的测量值均为负值, 显示出

Ave 微乳粒子表面带负电荷。这表明, 蓖麻油酸钠与 CMC - g - OA 中带负电荷的羧基分布在微乳粒子的表面并插入水相, 形成了 O/W 型的微乳液, 并通过静电排斥的作用使得微乳粒子能够稳定地分散在水介质中。

表 2 Ave 微乳样品有效成分经高效液相色谱测定的质量百分含量
Tab. 2 The percent of Ave in Ave ME samples measured by HPLC

Ave 微乳剂样品 Ave ME samples	1	2	3	4	5
Ave 的质量百分含量 / % Weight percentage content of Ave	0.584	0.739	0.924	1.112	1.855

表 3 Ave 微乳剂样品稀释 100 倍后测定的粒径、粒径分布以及 zeta 电位

Tab. 3 Particles size, PDI and zeta potential under 100 times dilution of Ave microemulsion samples

Ave 微乳剂样品 Ave ME samples	粒径 / nm Particles size	粒径分布指数 Polydispersity index	Zeta 电位 / mV Zeta potential
1	162.3	0.236	-41.1
2	158.8	0.260	-37.9
3	144.8	0.284	-37.7
4	132.9	0.290	-35.5
5	96.44	0.120	-42.0

进一步考察了微乳剂经无离子水稀释后的粒径变化。图 4 和图 5 分别为 5 号样品不同稀释倍数和放置时间的粒径及粒径分布变化情况。由图 4 可见, 在低稀释倍数时, 粒径尺寸开始出现轻微减小, 而后随稀释倍数加大而增大并趋于稳定。粒径尺寸的浮动范围并不大, 约为 50 nm。粒径的尺寸分布也出现类似情况, 最后亦随稀释倍数增大而增大, 大约由 0.13 升至 0.28。这些情况表明, 高稀释倍数水的加入对微乳剂中的表面活性剂浓度降低的影响较大, 使其不足以维持大数量小尺寸微乳粒径的稳定, 只有通过小体积农药溶液液滴的相互合并与重组, 并向较大尺寸的液滴过渡。

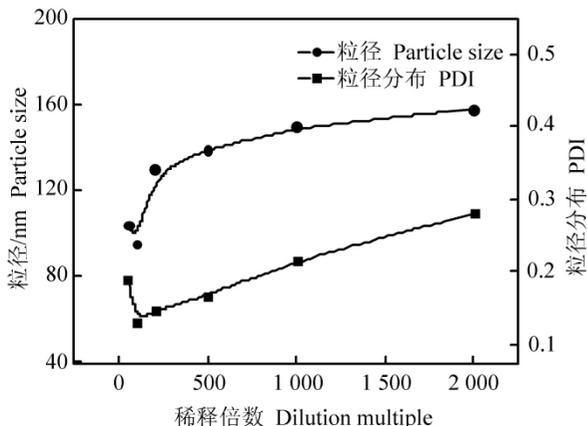


图 4 Ave 微乳剂 (5 号样品) 稀释倍数对粒子粒径以及粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of dilution multiple on particle size and polydispersity of No. 5 Ave microemulsion sample

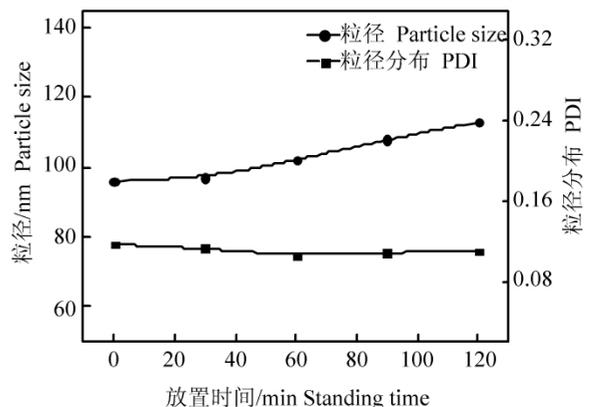


图 5 Ave 微乳剂 (5 号样品) 的放置时间对粒子粒径以及粒径分布的影响

Fig. 5 Effect of standing time on particle size and polydispersity of No. 5 Ave microemulsion sample

图 5 为 5 号样品经 100 倍无离子水稀释后, 微乳液的粒径及粒径分布随放置时间的变化情况。随放置时间的延长, 在 2 h 内, 粒径尺寸稍有增大, 仅在 20 nm 以内, 而粒径分布则轻微降低并趋于稳定, 显示粒径分布更加均匀。这表明, 微乳剂稀释到一定浓度后, 在一定的时间范围内, 依然可以保持微乳液的粒径尺寸及其粒径分布的稳定性。这对于制剂稀释后的应用是有利的。

2.4 Ave 微乳液在不同植物叶片上的接触角

进一步考察和测定了 Ave 微乳剂样品的稀释液在不同植物叶片上的接触角。为了降低 Ave 微乳剂稀释液的表面张力,加入了一种商品化的有机硅农药铺展剂 Silwet408,发现可以有效地降低与植物叶片的接触角。以 5 号样品为例,测定了其 1000 倍稀释液在芥蓝、菠菜、绿萝、滴水莲叶片上及玻璃表面(作为对照)的接触角(表 4)。

表 4 在 5 号 Ave 微乳样品 1000 倍稀释液中加入不同 Silwet408 含量时在作物叶片上的接触角

Tab.4 The contact angles of 1000 times dilution containing different contents of Silwet408 for No.5 Ave microemulsion sample on various leaf surfaces

Silwet408 含量 / % Weight percentage content of Ave	接触角 / ° Contact angle				
	玻璃 Glass	芥蓝 Cabbage mustard	菠菜 Spinach	绿萝 Scindapsus	滴水莲 Alocasia odora
0	34.7	72.0	59.4	49.8	58.6
0.010	35.0	71.7	62.4	46.5	80.3
0.025	33.1	77.2	49.7	37.4	68.7
0.125	26.6	60.5	26.2	23.5	63.3
0.250	~0	22.5	15.4	~10	23.1

可发现,随 Silwet408 含量的增加,4 号样品在所选择的上述 4 种叶面上的接触角呈现减小的趋势。当 Silwet408 的含量增至 0.125% 时,除芥蓝和滴水莲外,菠菜、绿萝叶面及玻璃的接触角已降至 26° 以下。继续增加至 0.5% 液滴在叶面上瞬间铺展并沿着叶脉纹路迅速延伸渗透,以至于不能对稀释液的接触角进行拍照。此外,还可看出,对于不同的叶面,接触角的大小以及减小的幅度也有很大差别。出现这种现象的原因,主要与植物叶面表层的化学组成和结构不同有关。这可以指导我们在农药制剂喷施时,根据不同的作物选择不同种类的铺展剂类型及用量。

3 结 论

从农药助剂的环境友好考虑,利用 CMC 的氨基与 OA 的醛基之间生成希夫碱的反应,在室温下制备了一种两亲性的天然高分子非离子表面活性剂 CMC-g-OA。这一高分子表面活性剂不仅绿色,且 CMC 本身及其降解产物还具有抗病诱导、杀菌杀虫、农药增效等作用。而另一阴离子表面活性剂 SR 也有一定的杀虫活性。

使用复合的绿色助剂 CMC-g-OA 与 SR,在室温条件下,制备了一种新型的环境友好 Ave 微乳剂。该微乳剂具有清澈透明的外观,用高效液相色谱测定的最高有效成分含量为 1.855%。

对 Ave 微乳剂的质量技术指标进行了测定。微乳剂具有适宜的 pH 值,良好的耐硬水、低温和热储稳定性。

对 Ave 微乳剂的形态结构用 Nano 粒度仪进行了测定与表征。微乳剂 100 倍稀释液的粒径处于纳米数量级,在 90~160 nm; *PDI* 均小于 0.3,表明粒径分布均匀;表面电荷均为负值,表明亲水性的羧基负离子分布在微乳粒子的表面,形成了 O/W 的微乳液。

在微乳剂的稀释液中加入商业铺展剂 Silwet408,在不同作物叶片上的接触角的测定结果表明,随 Silwet408 含量增加,接触角呈现逐渐减小的趋势,当 Silwet408 的含量为 0.25% 时,菠菜和绿萝的接触角已降至 26° 以下,增至 0.5% 时,微乳稀释液在试验叶面上迅速铺展并沿着叶脉纹路渗透。

参考文献:

- [1] 郭武棣. 液体制剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 25-26.
- [2] Hoar T P, Schulman J H. Transparent Water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle [J]. Nature, 1943, 24(152): 102-103.
- [3] Skelton P R, Munk B H, Collins H M, et al. Formulation of pesticide microemulsions [M] // Pesticide formulations and ap-

- plication systems: Hovde D A , Beestman G B: American society for testing and materials , Philadelphia , 1988.
- [4] Pratap A P , Bhowmick D N. Pesticides as microemulsion formulations [J]. Journal of dispersion science and technology , 2008 29: 1325-1330.
- [5] 陈福良, 尹明明. 农药微乳剂概念及其生产应用中存在问题辨析 [J]. 农药学学报, 2007 9(2): 110-116.
- [6] 华乃震. 农药微乳剂的研究和进展 [J]. 现代农药, 2004 3(5): 19-23.
- [7] Narayanan. Water - based microemulsion of a pyrethroid: US , 6045816 [P].
- [8] Heinrich. Selective herbicidal compositions in the form of concentrated microemulsions: US , 5733847 [P].
- [9] No H K , Park N Y , Lee S H , et al. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oli-gomers with different molecular weights [J]. Int J Food Microbiol , 2002 74(1/2) : 65-72.
- [10] Prapagdee B , Kotchadt K , Kumsopa A , et al. The role of chitosan in protection of soybean from sudden death syndrome caused by *Fusarium solani* f. sp. *glycines* [J]. Bioresource Technology , 2007 98(7) : 1353-1358.
- [11] 祝美云, 赵晓芳. 壳聚糖及其衍生物在鲜切果蔬和食品保鲜中的应用进展 [J]. 食品研究与开发, 2007 28(4): 153-155.
- [12] 蒋挺大. 壳聚糖 [M]. 北京: 化学工业出版社 2001.
- [13] 霍美蓉, 周建平, 张勇, 等. 新型两性壳聚糖衍生物的合成、表征及对难溶性药物的增溶性 [J]. 高等学校化学学报 2007 28(10) : 1995-1999.
- [14] 杨华, 马林, 黄爱民, 等. 两性型羧甲基壳聚糖衍生物的合成及体外药物释放 [J]. 功能高分子学报, 2007 19/20(3) : 315-319.
- [15] Marc A T , William J P , Edward J D , et al. Assessment of chitosan gels for the controlled release of agrochemicals [J]. Ind Eng Chem Res , 1990 29: 1205-1209.
- [16] 薛勇. 植物源杀虫剂常用种类及优缺点 [J]. 河北果树 2007(4) : 17-18.

(上接第 468 页)

- [8] 庞雄飞. 植物保护剂与植物免害工程: 异源植物次生化合物在害虫防治中的应用 [J]. 世界科技研究与发展 , 1999 21(2) : 24-28.
- [9] 钟平生, 梁广文, 曾玲. 非嗜食植物次生化合物对褐稻虱实验种群的控制作用 [J]. 仲恺农业技术学院学报, 2004 17(2) : 13-18.
- [10] 钟平生, 梁广文, 曾玲. 植物粗提物对褐稻虱成虫取食的影响 [J]. 昆虫知识 2009 46(4) : 620-623.
- [11] 钟平生, 梁广文, 曾玲. 非嗜食植物次生物质对褐稻虱种群的干扰作用 [J]. 环境昆虫学报 2009 31(1) : 85-89.
- [12] 庞雄飞, 张茂新, 侯有明, 等. 植物保护剂防治害虫效果的评价方法 [J]. 应用生态学报, 2000 11(2) : 108-110.
- [13] 张兴. 川楝素引致菜青虫中毒症状研究 [J]. 西北农业大学学报, 1993 21(1) : 27-30.
- [14] 华纯. 拟除虫菊酯类农药的进展和剂型 [J]. 世界农药 2009 31(5) : 39-44.
- [15] 黄继光. 非洲山毛豆中鱼藤酮的应用初步研究 [D]. 广州: 华南农业大学, 2001.
- [16] 尚稚珍, 张庆林, 刘准, 等. 黄杜鹃杀虫物质的提取与活性研究 [J]. 化学生态物质, 1990(2) : 6-9.
- [17] 张庭英, 徐虹虹, 王长宏. 鱼藤酮的应用现状及存在问题 [J]. 农药 2005 44(8) : 352-355.
- [18] 邱晨, 吴晓峰, 张立洋. 几种非十字花科蔬菜提取物对菜青虫的干扰控制作用 [J]. 中国农学通报 2009 25(1) : 190-193.
- [19] 苏远萍. 植物提取物及其混剂防治褐飞虱的研究 [D]. 武汉: 华中农业大学 2009.
- [20] 钟平生, 梁广文, 曾玲. 非嗜食植物提取物对褐稻虱产卵的驱避作用 [J]. 植物保护 2010 36(4) : 85-89.
- [21] 洗继东, 梁广文, 沈叔平, 等. 非嗜食植物乙醇提取物对小菜蛾种群的控制作用研究 [J]. 应用生态学报 2005 16(2) : 313-316.
- [22] 岑伊静, 庞雄飞, 徐长宝, 等. 薇甘菊乙醇提取物对桔全爪螨种群的控制作用 [J]. 应用生态学报 2005 16(4) : 754-757.