

◆ 开发与分析 ◆

# 多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂的制备

王祎萌<sup>1</sup>, 李维坤<sup>2</sup>, 张宏光<sup>2</sup>, 孙健<sup>2</sup>, 孔祥平<sup>2</sup>, 张清明<sup>1</sup>, 王娟<sup>2\*</sup>

(1. 青岛农业大学植物医学学院, 山东青岛 266109; 2. 青岛农业大学化学与药学院, 山东青岛 266109)

**摘要:**基于羧甲基壳聚糖在等电点附近溶解度低的特性,采用pH调节法制备多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂,并初步探究其对小菜蛾幼虫的防治效果。结果表明:缓释悬浮剂适宜的制备条件为羧甲基壳聚糖盐酸溶液质量分数1.0%,多杀霉素甲醇溶液质量分数1.5%,羧甲基壳聚糖与多杀霉素的质量比2:1,15 000 r/min下剪切乳化3 min。缓释悬浮剂呈乳白色,载药量、包封率和中位粒径分别约为25%、74%和48 μm,稀释施用时粒径降为约3 μm。红外光谱分析表明,羧甲基壳聚糖成功包封多杀霉素,其相互间作用力主要为物理吸附。相对传统悬浮剂,多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂在防治小菜蛾方面具有优异的速效性和更长的持效期,在多杀霉素减施增效方面具有一定的应用潜力。

**关键词:**多杀霉素;羧甲基壳聚糖;pH调节法;缓释悬浮剂;制备

中图分类号:TQ 450.6+8 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.03.008

## Preparation of spinosad/carboxymethyl chitosan sustained-release suspension concentrate

WANG Yimeng<sup>1</sup>, LI Weikun<sup>2</sup>, ZHANG Hongguang<sup>2</sup>, SUN Jian<sup>2</sup>, KONG Xiangping<sup>2</sup>, ZHANG Qingming<sup>1</sup>, WANG Juan<sup>2\*</sup>

(1. College of Plant Health and Medicine, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 2. College of Chemistry and Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** Based on the low solubility of carboxymethyl chitosan near its isoelectric point, spinosad/carboxymethyl chitosan sustained-release suspension concentrate was prepared by adjusting the pH of the solution. Its control effect on *Plutella xylostella* (Lepidoptera: Plutellidae) larvae was preliminarily explored. The results showed that the sustained-release suspension concentrate could be prepared under the conditions of carboxymethyl chitosan hydrochloric acid solution 1.0% and spinosad methanol solution 1.5%, the mass ratio of 2:1 (carboxymethyl chitosan to spinosad), at shear emulsification of 15 000 r/min for 3 min. The resulted milky white suspension featured a good loading content of 25% and a high encapsulation efficiency of 74%. The median particle size was determined to be about 48 μm, which would decrease to approximately 3 μm when diluted. Infrared spectrum analysis indicated that the spinosad was successfully encapsulated by carboxymethyl chitosan, and the primary interaction between them was physical adsorption. Comparing with conventional suspension concentrate, the prepared sustained-release formulation had better quick-acting performance and longer duration in controlling *Plutella xylostella*, which exhibited good application potential in reducing the amount and increasing the efficacy of spinosad.

**Key words:** spinosad; carboxymethyl chitosan; pH adjustment method; sustained-release suspension concentrate; preparation

农药在保证农作物的高产、稳产方面具有不可替代的作用,但同时也带来了严重的食品安全、环

境污染和生态问题。利用缓控释技术可以减少环境中光、空气、水和微生物对农药的分解<sup>[1]</sup>,减少有效

收稿日期:2024-03-12

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2021MC072、ZR2022MC213);青岛农业大学实验技术课题(SYJS202322);青岛农业大学研究生创新计划项目(QNYCX24035);青岛农业大学大学生创新训练项目(QNDC20240228)

作者简介:王祎萌(1999—),女,河北邢台人,硕士研究生,主要从事纳米缓控释农药研究。E-mail:940123191@qq.com

通信作者:王娟(1980—),女,山东胶州人,博士,硕士生导师,主要从事纳米缓控释农药研究。E-mail:juaner80@163.com

成分因挥发和流失等造成的损失,延长药物作用时间,提高农药稳定性和施药效果,减少用量,降低成本及农药对环境和农产品的污染。农药缓控释制剂的开发已成为改善农药施用效果、降低环境污染的有效手段之一<sup>[2-5]</sup>。

多杀霉素(*spinosad*)又名多杀菌素,能有效防治鳞翅目、双翅目和缨翅目等害虫。其是从刺糖多孢菌发酵液中提取的一种大环内酯类高效生物杀虫剂,对害虫具有快速的胃毒和触杀作用<sup>[6-7]</sup>。市场上多杀霉素制剂产品以传统的悬浮剂为主,田间施用存在因降解为非活性物质,而造成药效不能充分发挥和药剂浪费污染环境的问题<sup>[8]</sup>。为解决以上问题,目前已有研究者开展了少量关于多杀霉素缓控释制剂的研究工作<sup>[8-11]</sup>。

羧甲基壳聚糖是壳聚糖的重要水溶性衍生物之一,为来源广泛、安全无毒、可生物降解、生物相容性好的生物源两性醚聚合物,具有良好的保湿性、成膜性、抗菌性和络合性等<sup>[12-13]</sup>。分子中-COOH的引入,增强了其吸水保水性。羧甲基壳聚糖在农业上具有保墒作用,且对植物有免疫、抗病、调节生长等作用,在促进可持续农业发展方面展现出巨大的应用潜力<sup>[14-16]</sup>。羧甲基壳聚糖同时含有-NH<sub>2</sub>和-COOH,存在特定等电点,在等电点时分子易聚集沉淀<sup>[12]</sup>,表现出明显的pH敏感性。本研究基于羧甲基壳聚糖在等电点附近溶解度低的特性,采用pH调节法制备多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂,并初步探究其对小菜蛾幼虫的毒力。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

多杀霉素(多杀霉素A 72%,多杀霉素D 18%),齐鲁制药(内蒙古)有限公司;羧甲基壳聚糖(羧化度 $\geq 80\%$ ),上海源叶生物科技有限公司;吐温80(TP),天津市富宇精细化工有限公司;高效液相色谱用甲醇和乙腈(色谱纯),国药集团化学试剂有限公司;分散剂Well-301和Well-303,福建南平威尔生化科技有限公司;其他试剂均为国产分析纯。

Primaide型高效液相色谱仪,日本Hitachi公司;Nano ZSE型纳米粒度电位仪,英国Malvern公司;Nicolet iS5型红外光谱仪,美国Thermo Fisher公司;ISSMJ0.1-1型立式砂磨机,沈阳化工研究院有限公司;B9300H型激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;FJ200-SH型数显高速分散均质机,上海标本模型厂;DHG-9076A型电热恒温鼓风干燥箱,上海

精宏实验设备有限公司。

### 1.2 试验作物及防治害虫

试验作物为实验室种植白菜(胶白一号),培育40 d用于试验,培育期未使用任何农药处理。

防治害虫为小菜蛾。饲养和试验环境:温度为(25 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C,相对湿度(30 $\pm$ 5)%,光暗周期12 h:12 h(光:暗)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂的制备

按照文献[8,10]描述的调节溶液pH法制备多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂。将多杀霉素甲醇溶液与羧甲基壳聚糖盐酸溶液(0.1 mol/L)混合,加入吐温80(2.0%),15 000 r/min剪切乳化得到水包油乳化液,静置消泡。在不断搅拌下,将5%氨水和异丙醇混合溶液(体积比3:1)逐滴滴加到上述溶液中,调节pH至羧甲基壳聚糖等电点(pH=5.0)附近,继续低速搅拌30 min,调节pH至6.0,得到多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂。

将悬浮液过滤、洗涤得沉淀,50 $^{\circ}$ C干燥。按照文献[10]描述的甲醇浸提、液相色谱测定法计算载药量和包封率。采用单因素试验,以载药量和包封率为主要考察指标,结合悬浮微粒的中位粒径,优化多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂的制备条件。每组试验平行3次,取平均值。

#### 1.3.2 多杀霉素悬浮剂的制备

参考文献[6],采用湿法研磨法制备多杀霉素悬浮剂。多杀霉素2.5%、分散剂Well-301 4.0%、分散剂Well-303 2.0%、尿素4.5%加入砂磨机,再加入2倍于料液体积的锆珠( $d=1.2$  mm),研磨2 h,在研磨结束前5 min,加入0.25%的黄原胶调节悬浮剂黏度。

#### 1.3.3 红外光谱分析

采用溴化钾压片法。将干燥后的样品和溴化钾按质量比约1:100混匀,研磨至颗粒小于2  $\mu$ m,压片,以空白溴化钾为背景,采用软件Omnice 9采集得FT-IR图谱。

#### 1.3.4 杀虫活性测定

采用饲喂有毒叶片法<sup>[7]</sup>测定多杀霉素缓释悬浮剂和悬浮剂对小菜蛾幼虫的防治效果。将2种悬浮剂均稀释至30 mg/L,分别对实验室种植白菜进行喷洒,每盆白菜面积约270 cm<sup>2</sup>,喷施药量约15 mL。采摘喷药后第0天(2 h)和第7天的白菜叶分别喂食20头长势相同且饥饿处理4 h的小菜蛾3龄幼虫,观察24 h和48 h后2种不同剂型的杀虫效果。缓释悬浮剂以不加多杀霉素的空白微粒悬浮液为对照,悬浮剂

以清水为对照,根据以下公式计算小菜蛾幼虫的死亡率和校正死亡率。每组试验重复3次。

$$\text{死亡率}/\% = \frac{\text{死亡虫数}}{\text{试验总虫数}} \times 100 \quad (1)$$

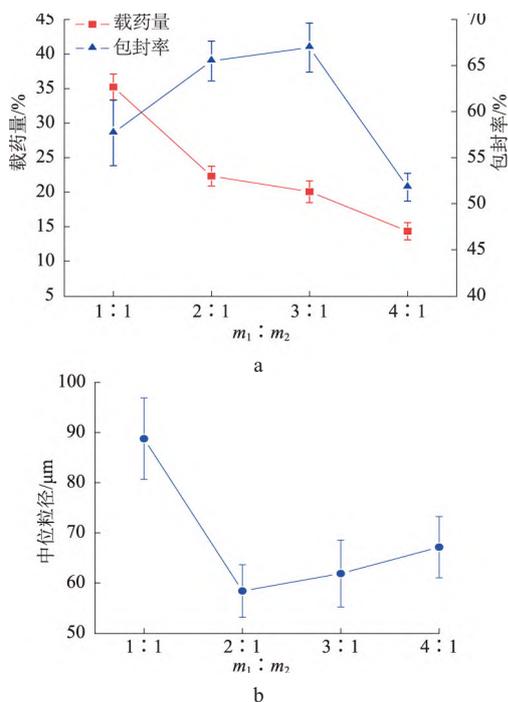
$$\text{校正死亡率}/\% = \frac{\text{处理组死亡率} - \text{对照组死亡率}}{1 - \text{对照组死亡率}} \times 100 \quad (2)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂的制备

#### 2.1.1 羧甲基壳聚糖与多杀霉素的质量比

固定羧甲基壳聚糖盐酸溶液和多杀霉素甲醇溶液的质量分数均为1.0%,剪切时间为2 min,改变两者质量比制备缓释悬浮剂,结果见图1。可以看出,随着两者质量比的增加,载药量逐渐降低,包封率则呈现先增加再降低的趋势,中位粒径呈先快速减小后略微升高的趋势。在羧甲基壳聚糖和多杀霉素质量比为2:1~3:1时,缓释悬浮剂的包封率高,粒径较小,载药量较高,可以在此范围选择质量比。质量比选择2:1,所制缓释悬浮剂载药量、包封率和中位粒径分别约为22%、66%和58  $\mu\text{m}$ 。



注:图中误差棒均为3次测定结果的标准偏差;下图同。

图1 羧甲基壳聚糖( $m_1$ )与多杀霉素( $m_2$ )质量比对缓释悬浮微粒载药量、包封率(a)和中位粒径(b)的影响

#### 2.1.2 羧甲基壳聚糖盐酸溶液浓度

固定多杀霉素甲醇溶液质量分数1.0%,羧甲基

壳聚糖与多杀霉素质量比2:1,剪切时间2 min,羧甲基壳聚糖盐酸溶液浓度对缓释悬浮微粒的影响见图2。可以看出,在溶液质量分数低于1.0%时,粒径随着羧甲基壳聚糖浓度的升高缓慢增大,当质量分数高于1.0%时,粒径随着浓度的升高而快速增大。缓释悬浮微粒的载药量和包封率随着羧甲基壳聚糖浓度的升高呈先增加后降低的趋势,且在羧甲基壳聚糖盐酸溶液质量分数1.0%时达到最大。鉴于羧甲基壳聚糖盐酸溶液质量分数在0.4%到1.0%,其粒径增加幅度较小,载药量和包封率增加幅度大,羧甲基壳聚糖盐酸溶液质量分数优选1.0%。

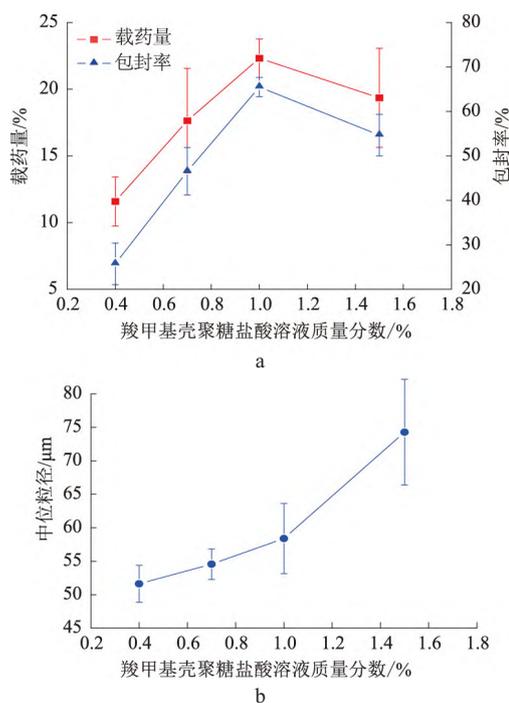


图2 羧甲基壳聚糖盐酸溶液浓度对缓释悬浮微粒载药量、包封率(a)和中位粒径(b)的影响

#### 2.1.3 多杀霉素甲醇溶液的浓度

固定羧甲基壳聚糖盐酸溶液质量分数1.0%,羧甲基壳聚糖与多杀霉素质量比2:1,剪切时间2 min,改变多杀霉素甲醇溶液的浓度,制备多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂,结果见图3。当多杀霉素甲醇溶液的质量分数分别为0.5%、1.0%、1.5%和2.0%时,悬浮微粒中位粒径分别为56、58、63和65  $\mu\text{m}$ 。在此浓度范围内,多杀霉素甲醇溶液浓度对悬浮微粒的粒径几乎不产生影响。由图3可知,载药量和包封率均随着多杀霉素甲醇溶液浓度的增加呈先增加后降低的趋势。多杀霉素甲醇溶液质量分数在1.0%至2.0%时,包封率和载药量变化不大,说明在该范围内多杀霉素甲醇溶液浓度对缓释悬浮微粒的影响

较小。鉴于当多杀霉素甲醇溶液质量分数1.5%时,悬浮微粒载药量和包封率最高,分别约为23%和68%,因此,多杀霉素甲醇溶液质量分数优选1.5%。

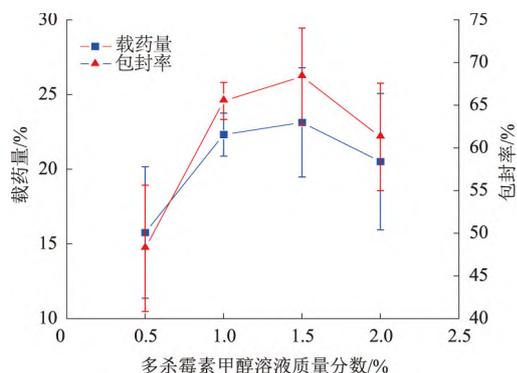


图 3 多杀霉素甲醇溶液浓度对缓释悬浮微粒载药量和包封率的影响

### 2.1.4 剪切时间

固定羧甲基壳聚糖盐酸溶液质量分数1.0%,多杀霉素甲醇溶液质量分数1.5%,羧甲基壳聚糖与多杀霉素质量比2:1,改变剪切时间制备多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂,结果见图4。

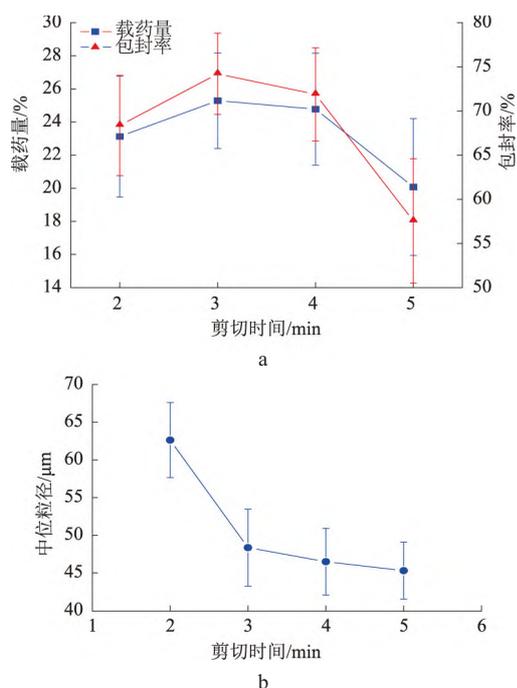


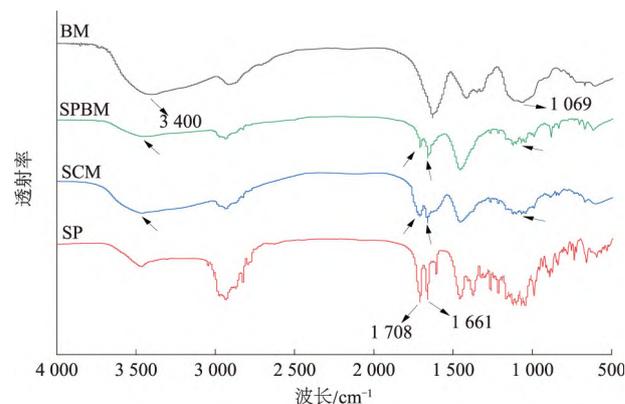
图 4 剪切时间对缓释悬浮微粒载药量、包封率(a)和中位粒径(b)的影响

随着剪切时间的延长,缓释悬浮微粒的载药量和包封率呈先增加后降低的趋势,在剪切3 min时,载药量和包封率达到最大值。剪切时间从2 min延长到3 min,中位粒径骤降,继续延长剪切时间粒径几乎保持不变。剪切时间过短,溶液不易混匀,水包油

微乳液形成不充分,载药量和包封率低,悬浮微粒粒径大;但剪切时间过长,溶液剪切变稀,降低包封效率,载药量和包封率反而降低。综合考虑载药量、包封率和悬浮微粒中位粒径,剪切时间优选3 min,此时载药量、包封率和中位粒径分别为25%、74%和48  $\mu\text{m}$ 。

### 2.2 红外光谱分析

羧甲基壳聚糖空白微粒、多杀霉素、多杀霉素与空白微粒按质量比1:3的混合物(与缓释微粒载药量25%一致)和多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释微粒的红外光谱见图5。空白微粒与文献[12]报道羧甲基壳聚糖的特征吸收峰相似,3400  $\text{cm}^{-1}$ 的宽吸收带为O-H和N-H的振动吸收峰,2919  $\text{cm}^{-1}$ 为C-H伸缩振动吸收峰,1630、1423  $\text{cm}^{-1}$ 分别为-COONa基团中C=O的反对称和对称吸收峰,1069  $\text{cm}^{-1}$ 为C-O伸缩振动吸收峰。多杀霉素特征吸收峰与文献[10]一致,2937、2894  $\text{cm}^{-1}$ 为C-H伸缩振动吸收峰,1708、1661  $\text{cm}^{-1}$ 分别为O=C=O和C=C-C=O中的C=O伸缩振动吸收峰,1463、1377  $\text{cm}^{-1}$ 分别为-CH<sub>3</sub>基团中C-H的反对称和对称变形振动吸收峰,1267  $\text{cm}^{-1}$ 为O=C-C-O中C-O的伸缩振动吸收峰。缓释微粒同时包含羧甲基壳聚糖的特征吸收峰(如3400、1069  $\text{cm}^{-1}$ )和多杀霉素的特征吸收峰(如1708、1661  $\text{cm}^{-1}$ ),说明羧甲基壳聚糖成功包封多杀霉素。缓释微粒与多杀霉素/空白微粒混合物的红外吸收谱图几乎完全一致,既没有产生新的吸收峰,也没有吸收峰的明显偏移,说明多杀霉素与羧甲基壳聚糖之间未产生新的化学键,其相互间作用主要为物理吸附。



注:BM—羧甲基壳聚糖空白微粒;SP—多杀霉素;SPBM—多杀霉素与空白微粒混合物;SCM—多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释微粒。

图 5 红外光谱图

### 2.3 杀虫活性分析

多杀霉素缓释悬浮剂和悬浮剂对小菜蛾幼虫的杀虫活性结果见图6。可以看出,采用施药第0天

的白菜叶饲喂小菜蛾3龄幼虫24 h和48 h后,缓释悬浮剂的校正死亡率约为58%和89%,分别略高于悬浮剂的53%和83%,说明缓释悬浮剂具有良好的速效性。当多杀霉素的质量浓度稀释至30 mg/L时,采用纳米粒度电位仪测得缓释悬浮剂的粒径约3  $\mu\text{m}$ ,与悬浮剂粒径相当,说明缓释悬浮剂的粒径对其杀虫活性没有影响。鉴于缓释悬浮剂的包封率为74%,游离多杀霉素仅为26%,其良好的速效性可能是缓释微粒在小菜蛾幼虫体内能够快速释放以及羧甲基

壳聚糖对多杀霉素产生的协同增效杀虫作用所致,这与多杀霉素/壳聚糖缓释悬浮剂<sup>[17]</sup>研究结果一致。采用施药第7天的白菜叶饲喂小菜蛾幼虫24 h和48 h后,缓释悬浮剂的校正死亡率分别约为37%和70%,明显高于悬浮剂的17%和40%,说明缓释悬浮剂具有更好的持效性。由于多杀霉素/羧甲基壳聚糖悬浮剂具有良好的缓释性,载体对多杀霉素起到有效保护和提高其在叶面上滞留的作用,因此,多杀霉素缓释悬浮剂相对传统悬浮剂,具有更长的持效期。

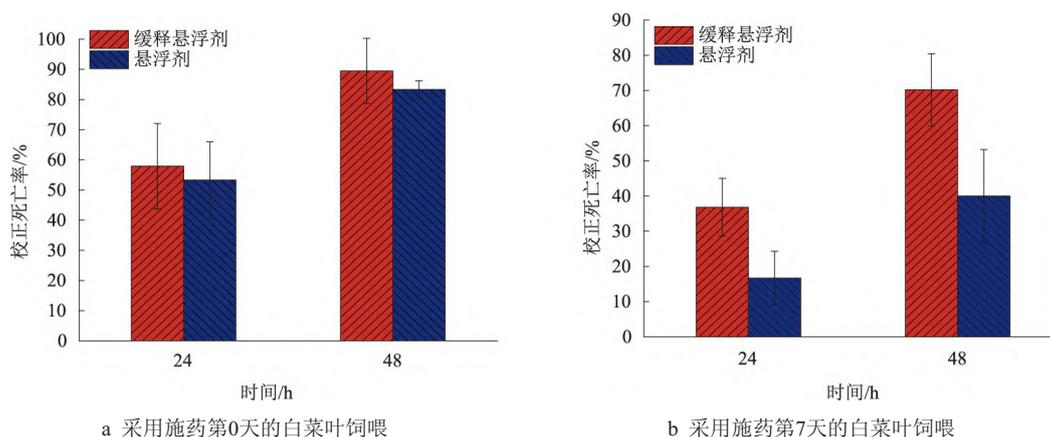


图6 多杀霉素不同制剂对小菜蛾幼虫的校正死亡率

### 3 结论与讨论

基于羧甲基壳聚糖在等电点附近溶解度低的特性,采用pH调节法可以制备多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂。其适宜的制备条件:羧甲基壳聚糖盐酸溶液质量分数1.0%,多杀霉素甲醇溶液质量分数1.5%,羧甲基壳聚糖与多杀霉素的质量比2:1,15 000 r/min下剪切乳化3 min。该条件下制得的缓释悬浮剂外观呈乳白色,其载药量、包封率和中位粒径分别约为25%、74%和48  $\mu\text{m}$ ,其稀释施用时粒径降为约3  $\mu\text{m}$ ,与传统悬浮剂相当。羧甲基壳聚糖与多杀霉素相互间作用力主要为物理吸附。相对传统悬浮剂,多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂具有优异的速效性和更长的持效期,在多杀霉素减施增效方面具有一定应用潜力。

兼顾速效性和持效性是农药缓控释制剂研究的难点之一<sup>[3]</sup>。除具有更长的持效期外,多杀霉素/羧甲基壳聚糖缓释悬浮剂兼具优异的速效性,其速效性可能是由药物在小菜蛾幼虫体内快速释放以及羧甲基壳聚糖对多杀霉素产生的协同增效作用所致,但其增效机理尚不清楚。目前,缓控释农药的优势仅仅停留在延长施药时间、刺激响应释放、增强

抗光解性能以及提高农药在植物叶面上的滞留量等表观分析层次,有关载体对农药产生协同增效作用的报道较少,缺乏协同增效机理的研究。挖掘具有协同控害的环境友好型多功能载体材料,明确其协同增效机制,将是未来缓控释农药研究的重要方向,是促进其商业化应用的重要手段。

#### 参考文献

- [1] 李芝, 武伟红, 刘敏, 等. 啮虫脒/羧甲基壳聚糖-海藻酸钠凝胶球的制备与控制释放性能研究[J]. 河北农业大学学报, 2010, 33(3): 107-110.
- [2] 周闯, 李普旺, 冯岗, 等. 纳米材料在缓/控释农药中的研究进展[J]. 农药, 2019, 58(5): 318-323.
- [3] 马悦, 张晨辉, 杜凤沛. 农药制剂发展趋势及前沿技术概况[J]. 现代农药, 2022, 21(1): 1-8.
- [4] KONG X P, ZHANG B H, WANG J. Multiple roles of mesoporous silica in safe pesticide application by nanotechnology: a review[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(24): 6735-6754.
- [5] TAO R P, YOU C Q, QU Q L, et al. Recent advances in the design of controlled- and sustained-release micro/nanocarriers of pesticide[J]. Environmental Science: Nano, 2023, 10(2): 351-371.
- [6] 王娟, 牛悦, 张保华, 等. 槐糖脂为助剂的多杀霉素悬浮剂的润湿

- 分散剂筛选[J]. 现代农药, 2016, 15(5): 18-21.
- [7] THOMPSON G D, DUTTON R, SPARKS T C. Spinosad - a case study: an example from a natural products discovery programme[J]. Pest Management Science, 2000, 56(8): 696-702.
- [8] 王娟, 李国宾, 张保华, 等. 多杀霉素/壳聚糖控释微球的制备及其释药温敏性[J]. 农药, 2019, 58(4): 266-270.
- [9] 徐蕾, 曹立冬, 李凤敏, 等. 多杀霉素-壳聚糖共聚物微球的制备及性能评价[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(5): 23-26.
- [10] LI G B, WANG J, KONG X P. Coprecipitation-based synchronous pesticide encapsulation with chitosan for controlled spinosad release[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 249: 116865.
- [11] ZHOU C, YANG Z M, ZHANG L, et al. Self-assembled nano-vesicles based on mPEG-NH<sub>2</sub> modified carboxymethyl chitosan-graft-eleostearic acid conjugates for delivery of spinosad for *Helicoverpa armigera*[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 146: 104438.
- [12] KONG X P. Simultaneous determination of degree of deacetylation, degree of substitution and distribution fraction of -COONa in carboxymethyl chitosan by potentiometric titration [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(1): 336-341.
- [13] UPADHYAYA L, SINGH J, AGARWAL V, et al. Biomedical applications of carboxymethyl chitosans[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 452-466.
- [14] XU C L, CAO L D, ZHAO P Y, et al. Emulsion-based synchronous pesticide encapsulation and surface modification of mesoporous silica nanoparticles with carboxymethyl chitosan for controlled azoxystrobin release[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 244-254.
- [15] SONG S J, WANG Y L, Xie J, et al. Carboxymethyl chitosan modified carbon nanoparticle for controlled emamectin benzoate delivery: improved solubility, pH responsive release, and sustainable pest control[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(37): 34258-34267.
- [16] XU C L, CAO L D, BILAL M, et al. Multifunctional manganese-based carboxymethyl chitosan hydrogels for pH-triggered pesticide release and enhanced fungicidal activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117933.
- [17] WANG J, WANG M, LI G B, et al. Evaluation of a spinosad controlled-release formulation based on chitosan carrier: insecticidal activity against *Plutella xylostella* (L.) larvae and dissipation behavior in soil[J]. ACS Omega, 2021, 6(45): 30762-30768.

(编辑:顾玲玲)

(上接第 7 页)

- [J]. 农业与技术, 2017, 37(8): 50-55.
- [13] 陈海涛, 张鸿超, 刘爽, 等. 秸秆纤维基膜覆盖栽培薄皮甜瓜试验研究[J]. 东北农业大学学报, 2019, 50(5): 80-86.
- [14] 马永清, 李朴芳, 陈连芳, 等. 瓜列当土壤种子库生物诱捕消除技术研究与应用[C]//中国植物保护学会. 绿色植保与乡村振兴——中国植物保护学会2018年学术年会论文集. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2018: 264-265.
- [15] 苏甘世. 甘蔗木薯间套种矮秆早熟作物的栽培技术分析[J]. 南方农业, 2018, 12(35): 19-20.
- [16] 袁卫建, 曾小分, 文蓉, 等. 赣中南西瓜栽培与病虫害防治技术研究[J]. 农业技术与装备, 2019, 356(8): 71-73.
- [17] 杨茂元. 河西寒旱区露地南瓜一大白菜高效生态栽培模式[J]. 蔬菜, 2019(8): 46-48.
- [18] JOSHUA I A, WILLIAM M S, BIELINSKI M, et al. Critical period of interference between American black nightshade and triploid watermelon[J]. Weed Technology, 2010, 24(3): 397-400.
- [19] FRANCO J G, KING S R, MASABNI J G, et al. Intercropped watermelon for weed suppression in a low-input organic system[J]. Hort Technology, 2018, 28(2): 172-181.
- [20] 曲耀训. 西瓜田化学除草技术[J]. 杂草学报, 2007(1): 49-50.
- [21] 李香菊, 杨殿贤, 赵郁强, 等. 除草剂对作物产生药害的原因及治理对策[J]. 农药科学与管理, 2007, 28(3): 39-44.
- [22] 张倩倩, 许勇, 田守蔚. 利用CRISPR/Cas9介导的单碱基编辑技术创制抗除草剂西瓜新种质[J]. 中国瓜菜, 2019, 32(8): 219-220.
- [23] JOHNSON W C, RAY J N, DAVIS J W. Rolled cotton mulch as an alternative mulching material for transplanted cucurbit crops[J]. Weed Technology, 2014, 28(1): 272-280.
- [24] LIMA C H O, SARMENTO R A, ROSADO J F, et al. Efficiency and economic feasibility of pest control systems in watermelon cropping[J]. Journal of Economic Entomology, 2014, 107(3): 1118-1126.
- [25] HALDHAR S M, CHOUDHARY B R, BHARGAVA R, et al. Antixenotic and allelochemical resistance traits of watermelon against *Bactrocera cucurbitae* in a hot arid region of India [J]. Florida Entomologist, 2015, 98(3): 827-834.
- [26] 康允尧, 金钟, 徐效华. 含黄酮母核的独脚金内酯类似物的合成及应用[C]//中国植物保护学会植物化感作用专业委员会. 中国第九届植物化感作用学术研讨会论文摘要集. 陕西杨凌: [出版者不详], 2019: 36.
- [27] 陈杰, 马永清, 郭振国, 等. 灰黄青霉对瓜列当的防效及对番茄根区土壤微生物的影响[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(5): 766-773.

(编辑:顾玲玲)