

甲基- β -环糊精与芘包合物的制备与表征

杨 凤¹, 丁克强^{1*}, 刘廷凤¹, 郭 光¹, 张雯娣¹, 李 康^{1,2}

(1. 南京工程学院 环境工程学院, 江苏 南京 211167; 2. 沈阳化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以甲基- β -环糊精 (MCD) 与芘 (Pyr) 为原料, 通过饱和溶液法制得甲基- β -环糊精与芘的包合物 (INC)。利用紫外光谱 (UV)、红外光谱 (IR)、热重-差热分析 (TG-DSC)、扫描电镜 (SEM) 及 X 射线粉末衍射 (XRD) 等对其结构与性能进行了表征与测试。对不同温度下 INC 的紫外光谱和红外光谱进行了考察。结果表明: 当制备温度为 25 °C 时, INC 包合率最高, 为 39%, 在 240 nm 处对应吸光度最大, 为 1.62 a.u.; IR 检测到受包合物形成的影响, 包合物 INC 中芘的特征峰强度变低、峰形变宽或发生位移; TG-DSC 表明, 芘占据甲基- β -环糊精的空腔生成了包合物; SEM、XRD 显示, 包合物出现一组新的特征衍射峰, $2\theta=11.73^\circ$ 、 18.04° 、 20.56° , 表明包合物晶型改变; 甲基- β -环糊精与芘可形成稳定的包合物, 当温度为 25 °C 时, 甲基- β -环糊精使芘在水中的质量浓度增加到 7.36 mg/L, 为 15 °C 时的 2 倍。

关键词: 芘; 甲基- β -环糊精; 包合物; 水处理技术与环境保护

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 09-1589-06

Preparation and Characterization of Inclusion Complex of Pyrene with Methyl- β -cyclodextrin

YANG Feng¹, DING Ke-qiang^{1*}, LIU Ting-feng¹, GUO Guang¹, ZHANG Wen-di¹, LI Kang^{1,2}

(1. School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, Jiangsu, China; 2. College of Environmental and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Inclusion complex (INC) of methyl- β -cyclodextrin (MCD) with pyrene (Pyr) was prepared by saturated solution method, and characterized by ultraviolet spectroscopy (UV), infrared spectroscopy (IR), thermal gravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DSC), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and other techniques. The results showed that the inclusion complex INC achieved the highest inclusion efficiency (39%) at 25 °C. At 240 nm, the corresponding absorbance was the largest (1.62 a.u.). IR results indicated that the characteristic peak intensity of pyrene in INC decreased, the peak became wider or produced a noticeable displacement. TG-DSC results revealed that pyrene could enter into the interior of the cavity of β -cyclodextrin molecule, which promoted the formation of inclusion complex. XRD results displayed that a series of new characteristic diffraction peaks of inclusion complex appeared at 11.73° , 18.04° , 20.56° which revealed the inclusion complex polymorph was changed. It was found that a stable inclusion complex was formed between methyl- β -cyclodextrin and pyrene when the temperature was 25 °C. In addition, methyl- β -cyclodextrin could increase the mass concentration of pyrene in water, and the mass concentration of pyrene was 7.36 mg/L, two times that of 15 °C.

Key words: pyrene; methyl- β -cyclodextrin; inclusion complex; water treatment technology and environmental protection

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (41271329); Talent-Recruiting Program of Nanjing Institute of Technology (YKJ201328)

收稿日期: 2017-11-10; 定用日期: 2018-03-19; DOI: DOI:10.13550/j.jxhg.20170916

基金项目: 国家自然科学基金 (41271329); 南京工程学院人才引进计划 (YKJ201328)

作者简介: 杨 凤 (1981—), 女, 实验师, 硕士。联系人: 丁克强 (1968—), 男, 博士, 教授, 电话: 025-86118972, E-mail: dingkq@njit.edu.cn。

β -环糊精 (CD) 是由环糊精葡萄糖基转移酶 (CGT) 作用于淀粉所产生的一组排列而成的环状低聚糖。CD 及其衍生物具有内腔疏水, 外腔亲水的空心截锥状结构。这种特殊结构使得 CD 的内腔能够与多种无机、有机物分子结合形成主-客体包合物, 可改变客体分子的理化性质。由于 CD 外侧亲水, 使得包合物的水溶性大于有机物本身的水溶性, 从而增加了有机物在水中的溶解度^[1-2], CD 具有保护、稳定、增溶客体分子和选择性定向分子的特征, 因而其在环境、医药、农药、化妆品领域有广泛应用^[3]。甲基- β -环糊精 (MCD) 作为 β -环糊精的衍生物, 由于具有亲水性质, 使其有较好的增溶和包合作用^[4]。在去除土壤中多环芳烃时, MCD 对多环芳烃的增溶作用明显优于 β -环糊精^[5-6]。同时, 由于 MCD 制备成本低、毒性小, 因此其是良好的工业用辅料^[7]。

多环芳烃 (PAHs) 通常指两个及以上苯环以稠环形式相连的化合物及其衍生物^[8]。这类化合物具有致癌、致畸、致突变和生物难降解等性质^[9], 广泛存在于土壤、水体和空气中, 为石油类污染物的主要成分。特别是土壤中的多环芳烃, 由于其在水中溶解度低, 容易在土壤中积累, 并向植物中转移, 造成农作物中多环芳烃含量增高, 直接威胁人类健康。芘 (Pyr) 是 4 环 PAHs 的典型代表, 研究表明, CD 与药物分子形成包合物可以提高药物的溶解度和稳定性^[10]。Sun 等研究表明, 在受污染的土壤中添加 MCD 可以显著提高 PAHs 的生物可利用度, 并提高生物的降解能力^[11], Spasojevic^[12]等进一步揭示了 MCD 对低环-多环芳烃 (菲) 的降解有更好的降解效果, 但对四环的芘降解率较低。因此, 本文制备 MCD 和芘的包合物 (INC), 使 MCD 增溶 Pyr, 以提高芘的溶解度, 增加 Pyr 的生物可利用度, 为多环芳烃降解率的提高提供有利条件。

本文利用 MCD 与芘形成包合物 INC, 通过紫外光谱 (UV)、红外光谱 (IR)、热重-差热分析 (TG-DSC)、X 射线粉末衍射 (XRD) 等对包合物 INC 进行了结构表征及包合机理研究, 为 PAHs 的生物修复提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基- β -环糊精 (MCD, 质量分数 $\geq 97\%$)、芘 (质量分数 $\geq 97\%$), 国药集团化学试剂有限公司。其他试剂均为市售 AR。

TU1901 双束紫外分光光度计、XD-2/XD-3 全自动多晶 X 射线衍射仪 (北京普析通用仪器有限公

司); TENSOR27 红外光谱仪 (德国 Bruker 公司); SDTQ600 同步热分析仪 (美国 TA 公司); JSM-6360CC 扫描电子显微镜 (日本电子株式会社)。

1.2 方法

1.2.1 甲基- β -环糊精与芘包合物的制备

采取饱和溶液法^[13]制备甲基- β -环糊精与芘包合物: 精密称取 MCD 2.13 g 溶于 100 mL 蒸馏水中, 分别在 25、35、45 °C 恒温水浴中搅拌溶解, 缓慢滴加 50 mL 含有 0.33 g 芘的丙酮溶液, 磁力搅拌 2 h, 充分进行包合反应, 丙酮完全挥发冷却至室温后放入 4 °C 冰箱静置 24 h, 使包合物充分析出。抽滤, 保留滤液, 用乙醚洗涤滤饼并置于低温真空干燥器中使溶质析出, 得到粉末状淡黄色产物, 即为包合物 INC。

1.3 表征与测试

1.3.1 甲基- β -环糊精与芘包合物 (INC) 包合率测定

利用下式^[14]计算包合率 (W):

$$W/\% = m_{\text{包合物}} / (m_{\text{芘}} + m_{\text{MCD}}) \times 100$$

式中: $m_{\text{包合物}}$ 指包合物 INC 的质量, g; $m_{\text{芘}}$ 为丙酮中溶解芘的质量, g; m_{MCD} 为水中溶解 MCD 的质量; W 为包合率, %。

1.3.2 紫外 (UV) 表征

取不同温度下得到包合物 INC 的水溶液 (即 1.2.1 节中所得滤液), 在 200~400 nm 内进行紫外光谱扫描。

1.3.3 红外 (IR) 表征^[15]

将芘、甲基- β -环糊精、甲基- β -环糊精与芘的物理混合物、不同温度下制备的 INC 通过 KBr 压片法进行红外光谱扫描。分辨率: 4 cm^{-1} , $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 全谱扫描。通过比较芘、甲基- β -环糊精、包合物 INC 谱图中特征峰的位置和形状的改变来证明包合物的形成并分析其生成机理。

1.3.4 热重 (TG) 及差热 (DSC) 表征

分别对芘、甲基- β -环糊精、甲基- β -环糊精与芘的物理混合物以及 INC 进行热重、差热分析。测试条件: 铝坩埚; 参比物: Al_2O_3 ; 载气: N_2 ; 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 检测温度 $0\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.5 XRD 表征^[16]

对芘、甲基- β -环糊精、芘和甲基- β -环糊精物理混合物、INC 晶体进行 XRD 分析。分析条件: 室温, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 波长 0.154187 nm , 扫描电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描速率 $2(^\circ)/\text{min}$, 采样间隔为 0.01° , 扫描范围 $5^\circ\sim 60^\circ$ 。

1.3.6 不同温度下甲基- β -环糊精对芘的静态增溶实验

配制 10 mL 甲基- β -环糊精水溶液 (MCD 质量浓度为 15 g/L), 向溶液中加入过量的芘, 置于恒温

振荡器上, 120 r/min 下振荡 48 h, 温度分别设置为 15、25、35、45 °C, 取振荡液过滤, 精确量取 1 mL 滤液经 $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 1 : 1$ 溶液定容至 10 mL, 紫外测定芘 240 nm 波长处的吸光度。由芘的标准曲线计算芘的浓度^[17]。每组实验测定 3 个平行样, β -环糊精为对照实验。

2 结果与讨论

2.1 INC 包合率测定

根据包合率公式计算得到, 饱和溶液法制备而成包合物 INC 的包合率在 25、35、45 °C 下依次为 39%、31%、27%, 表明 25 °C 下制备包合物的包合率最高, 升高温度不利于包合物的生成^[18]。

2.2 不同温度下 INC 的紫外光谱测定

不同制备温度下包合物的紫外谱图见图 1。由图 1 可以看出, 随着包合物制备温度的升高, 包合物的紫外吸收峰位置未发生改变, 对应的紫外吸收强度明显减小。制备温度为 25、35、45 °C 时, 在 240 nm 处对应吸光度分别为 1.62、1.03、0.87 a.u.。由于包合反应的过程是一个放热过程^[19], 随着温度的升高, 包合过程向不利于生成包合物的方向进行, 导致原本生成的包合物解包^[20-21], 芘又从环糊精空腔中释放出来, 使得包合物的浓度降低, 表现为吸光度减小。

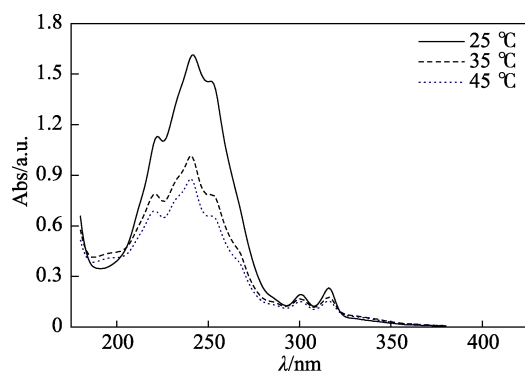


图 1 不同制备温度下包合物的紫外光谱图

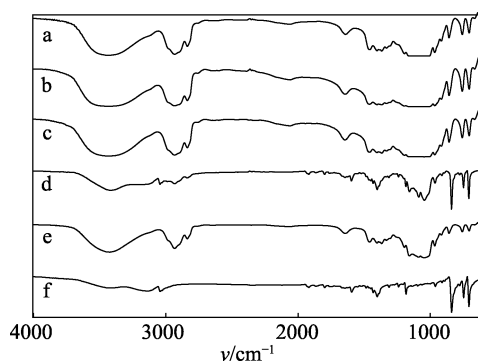
Fig. 1 UV spectra of inclusion complex under different preparation temperature

2.3 不同制备温度下 INC 的红外光谱测定

在 25、35、45 °C 下制成包合物 INC 的红外光谱见图 2。

由图 2 可以看出, 芘在 3000 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—H 伸缩振动吸收峰, 2000~1500 cm^{-1} 处为芳环 C=C 骨架振动吸收峰, 839~708 cm^{-1} 处为 C—H 面外弯曲振动吸收峰^[22]。MCD 在 3423 cm^{-1} 处出现多缔合体—OH 的伸缩振动吸收峰, 2933、2837 cm^{-1} 处出现烷烃的反对称伸缩振动吸收峰, 1642 cm^{-1} 处

出现结合水振动吸收峰, 1367 cm^{-1} 处出现—OH 的平面弯曲振动吸收峰, 1045 cm^{-1} 处出现 C—O—C 伸缩振动吸收峰, 966、857、757 和 705 cm^{-1} 等处出现 C—H 变形振动吸收峰。由图 2d~f 可知, 物理混合物的特征峰只是芘和 MCD 特征峰的简单叠加, 特征峰强度和峰位置与 MCD 和芘基本一致。图 2a~c 与 MCD (图 2e) 谱图相似。对比 MCD 和芘的包合物 INC、MCD 和芘物理混合物的红外光谱图发现, 两者明显不同。如, 包合物中芘的芳环骨架振动吸收峰^[23] (1546 cm^{-1}) 蓝移至 1640 cm^{-1} 附近, 在 708~839 cm^{-1} 处 C—H 面外弯曲振动也产生了较大的位移 (706~859 cm^{-1}), 且峰形均变宽。其余芘的特征峰基本消失、峰形减弱或产生明显位移, 说明芘进入 MCD 的疏水空腔后, 许多特征峰被 MCD 所掩盖, 且与 MCD 分子间发生了相互作用, 由于三维空间相互匹配性、范德华力、色散力、静电作用力、氢键、疏水作用等因素的影响^[24], 没有形成新的化学键。因此, INC 的客体分子 Pyr 的吸收强度降低, 峰形变宽, 较弱的吸收峰消失。表明芘和 MCD 可以形成稳定的包合物。



a~c 为 25、35、45 °C 下制得的 INC; d 为 MCD 与 Pyr 的物理混合物; e 为 MCD; f 为 pyr

图 2 不同物质的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of different substances

2.4 热重 (TG) 及差热 (DSC) 分析

芘、甲基- β -环糊精、芘和甲基- β -环糊精物理混合物 (MIX)、芘和甲基- β -环糊精包合物的 TG 和 DSC 曲线分别见图 3a、b。如图 3a 所示, 芘在温度较低时比较稳定, 在 193.78 °C 前失重仅为 9.71%, 在 193.78 °C 后, 失重加速, 并出现很陡的失重阶段, 失重 99.99%。MCD 有两个失重阶段: 第一阶段为 0~55.51 °C, 失重 5.91%, 对应于结晶水的挥发; 第二阶段为 317.15~375.65 °C, 失重 70.35%, 为 MCD 的受热熔融分解阶段。图 3a 的 C 曲线中: 在 0~51.48 °C 阶段, 失重 4.35%; 147.96~300.26 °C, 失重 28.76%; 在 300.26~375.42 °C, 失重 44.57%。其失重曲线分别有芘和 MCD 的曲线特征。从图 3a 的

D 曲线上可以看到：0~53.55 °C，失重 4.22%；从 317.02 °C 开始，失重速度加快，到 375.35 °C 失重率约为 71.35%，失重过程与混合物失重过程不同，趋同于 MCD 失重曲线，表明包合物已经生成。混合物从 147.86 °C 开始失重加快，不同于苈在 146.87 °C 开始熔融分解，包合物在 300 °C 左右才开始熔融分解，表明 MCD 对苈有保护作用，苈经过 MCD 的包合作用后热稳定性得到提高^[25]。

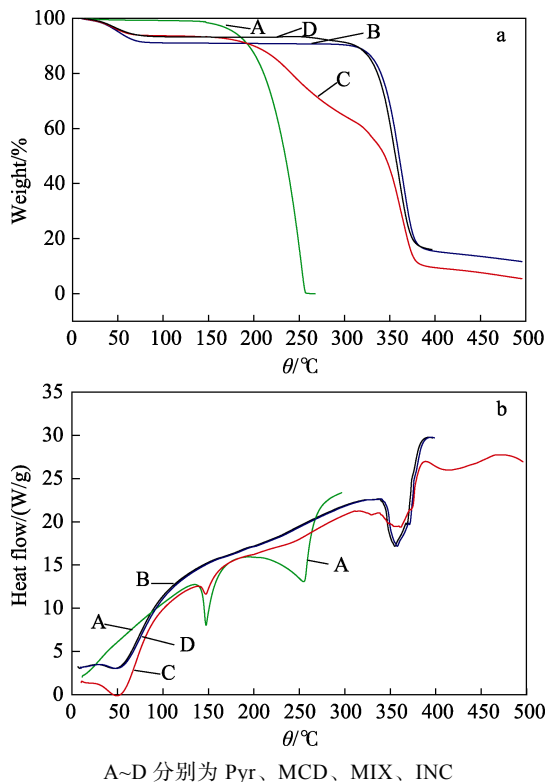


图 3 Pyr、MCD、MIX、INC 的 TG (a) 和 DSC (b) 曲线
Fig. 3 TG (a) and DSC (b) curves of Pyr, MCD, pyrene and MCD physical mixture and inclusion complex

由图 3b 可以得出：a 曲线在苈的熔点附近（147.16 °C）出现明显吸热峰，在 254.53 °C 出现一个明显的吸热峰，表明随着温度的上升，苈蒸发加快。b 曲线在 55.51 °C 左右有一吸热峰，在 335.20 °C 处出现放热峰。c 曲线在 51.48 °C 处有 MCD 的强吸热峰，但却在 147.11 °C 处出现苈的放热峰以及在 335.20 °C 处出现 MCD 的吸热峰。包合物 INC 的 DSC 曲线（图 3b 中 d 曲线）几乎与 MCD 重合，并且在 147.16 °C 处无吸热峰，表明苈已经进入 MCD 的空腔，包合物 INC 已经生成。

2.5 SEM 表征

对苈、甲基-β-环糊精、苈和甲基-β-环糊精物理混合物、INC 晶体进行 SEM 分析，结果见图 4。由图 4 可知，苈以块状和粒状存在（图 4a），甲基-β-环糊精是内陷的球体（图 4b），物理混合物为棱角分明的块状物（图 4c），包合物 INC 晶型模糊，边

界变形（图 4d），由晶体转化为不定形结构。其原因在于苈分子进入甲基-β-环糊精空腔后形成包合物，导致包合物相对于甲基-β-环糊精的球形度降低，由此推断包合物已形成。

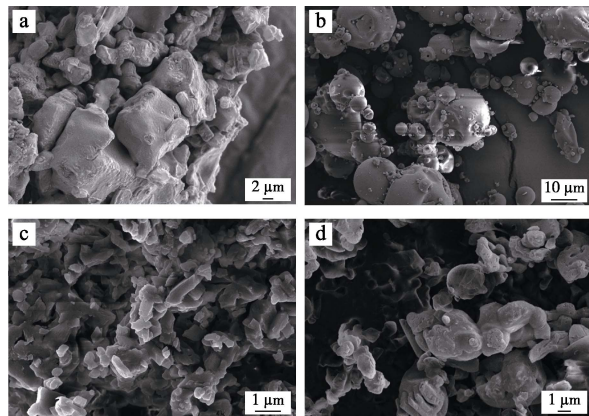


图 4 Pyr(a)、MCD(b)、Pyr 和 MCD 物理混合物(c)、包合物 INC(d) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of Pyr(a), MCD(b), Pyr and MCD physical mixture(c) and inclusion complex(d)

2.6 XRD 表征

苈（a）、MCD（b）、物理混合物（c）、包合物（d）的 XRD 谱图见图 5。由图 5 可以看出，苈具有良好的晶形结构，所以有明显的特征峰。在 2θ=10.47°、11.37°、23.15° 和 24.49° 处苈与 MCD 的物理混合物在苈的特征峰处有峰出现，但有所减弱，总体与 MCD 的谱图类似，说明物理混合后 Pyr 晶形并没有发生改变，没有形成新的晶体^[26]。MCD 为无定型结构，苈与 MCD 包合后形成一个新的无定型结构^[27]。因此，MCD 的谱图与包合物类似，MCD 的强衍射峰出现在 2θ=11.28°、19.46° 和 23.22° 处，而包合物特征峰的位置则明显低于 MCD，在 2θ=11.73°、18.04° 和 20.56° 处出现强衍射峰，包合物与混合物的谱图明显不同，Pyr 和 MCD 的大多数峰消失、减弱或位移，表明晶型明显改变。

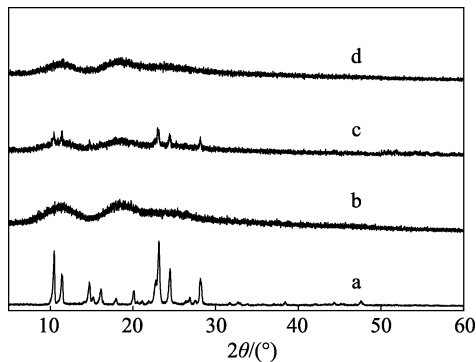


图 5 Pyr(a)、MCD(b)、Pyr 和 MCD 物理混合物(c)、包合物 INC(d) 的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of Pyr(a), MCD(b), Pyr and MCD physical mixture(c), inclusion complex INC(d)

2.7 不同温度下甲基- β -环糊精对芘的增溶效果测定

当 MCD 质量浓度为 15 g/L 时, 不同温度下 MCD 对芘的增溶效果见图 6, 在 15 °C 时, MCD 对芘的增溶质量浓度仅为 3.08 mg/L, 当温度升高到 25 °C 后, 芘在水中的质量浓度增加到 7.36 mg/L, 为 15 °C 时 2 倍。而 β -环糊精在 15~45 °C 对芘增溶时, 芘在溶液中的质量浓度从 2.52 mg/L 增加到 5.07 mg/L。随着温度的升高, MCD 对芘的增溶效果增强, 芘在水中的溶解度升高, 导致水溶液中芘的浓度增大, 使芘与 MCD 的“物理接触频率”增加, 包合反应向有利于生成包合物的方向进行。但由于包合反应属于放热反应, 其焓变小于零 ($\Delta H < 0$), 且是一个熵减少的反应 ($\Delta S < 0$), 整个包合反应是一个低温自发, 高温非自发的反应^[28], 因此, 温度大于 25 °C 对增溶效果有不利影响。

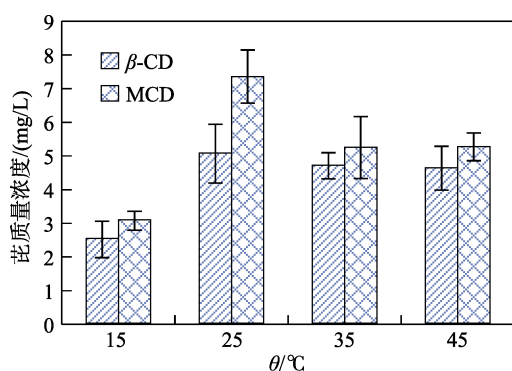


图 6 不同温度下 β -环糊精与甲基- β -环糊精对芘的增溶效果

Fig. 6 Solubilization curves of β -CD and MCD to pyrene under different temperature

3 结论

采用饱和溶液法在 25、35、45 °C 下制备了芘与 MCD 的包合物 INC。其中, 25 °C 下得到包合率最高 (39%), 说明升高温度不利于包合反应的进行。芘经 MCD 包合后其在水相中的溶解度增加, 25 °C 下, 芘在水相中的质量浓度达到 7.36 mg/L。UV 测试结果显示, 包合物的紫外吸收峰位置未发生改变, 制备温度为 25、35、45 °C 时, 包合物 INC 在 240 nm 处对应吸光度分别为 1.62、1.03、0.87 a.u.。IR、TG、XRD 测试结果显示, 芘被 MCD 包合后各特征峰消失、峰形变化或产生位移, 包合物的谱图均与 MCD 谱图类似, 这 3 种表征均证明包合物的生成。由于主客体分子间的相互作用, 包合物的热稳定性得到提高。

参考文献:

[1] Gu Jun (古俊), Chang Yan (常雁), Pan Jinghao (潘景浩). Advances in practical applications cyclodextrins[J]. Chinese Journal of Applied

Chemistry (应用化学), 1996, 13(4): 5-9.

[2] Zhang Bin (张斌), Qin Ling (秦岭), Zhang Lingling (张玲玲), *et al.* Preparation and characterization of inclusion complex of β -cyclodextrin and its derivative with chlorpyrifos[J]. Chinese Journal of Pesticide Science (农药学报), 2010, 12(2): 127-134.

[3] Xie Botai (谢伯泰), Ma Xiaoming (马晓明), Yao Sunxian (姚孙贤), *et al.* Characteristic of methylated- β -cyclodextrins and their application in pharmacy[J]. Chinese Journal of New Drugs (中国新药杂志), 2009, 18(8): 705-709.

[4] Zhang Xiaoguang (张晓光), Liu Jiexiang (刘洁翔), Fan Zhijin (范志金), *et al.* Advances of research on cyclodextrin and its derivatives applied insecticides[J]. Chinese Journal of Pesticide Science (农药学报), 2009, 11(3): 291-297.

[5] Zhou Yan (周妍). The effect on degradation of PAHs polluted soil by microbial reinforcement remediation[D]. Guizhou (贵州): Guizhou University (贵州大学), 2015.

[6] Viglianti C, Hanna K, Debrauer C. Use of cyclodextrins as an environmentally friendly extracting agent in organic aged contaminated soil remediation[J]. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2006, 56(1): 275-280.

[7] Marttin E, Verhoef J C, Romeijn S G, *et al.* Cyclodextrins in nasal drug delivery: trends and perspectives [M]// Proceedings of the Eighth International Symposium on Cyclodextrins. Berlin: Springer Netherlands, 1996: 381-386.

[8] Cui Haiming (崔海明), Wang Yi (王一), Wang Xiaotao (王晓涛), *et al.* Research status repair polycyclic aromatic hydrocarbon pollution [J]. Chinese Journal of Green Science and Technology (绿色科技), 2012, 29(6): 134-136.

[9] Shen Songmei (申松梅), Cao Xianzhong (曹先仲), Song Yanhui (宋艳辉), *et al.* Nature and the impact of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Guizhou Chemical Industry. (贵州化工), 2008, 33(3): 61-63.

[10] Zhu Shilong (朱士龙), Chen Dizhao (陈迪钊), Li Yong (李勇). Preparation and characterization of sinomenine- β -cyclodextrin inclusion complex[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs (中草药), 2012, 43(7): 1328-1332.

[11] Sun M M, Mao Y, Feng H, *et al.* Tenax extraction for exploring rate-limiting factors in methyl- β -cyclodextrin enhanced anaerobic biodegradation of PAHs under denitrifying conditions in a red paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 264(11): 501-513.

[12] Spasojevic J M, Maleti S P, Ronevi S D, *et al.* Using chemical desorption of PAHs from sediment to model biodegradation during bioavailability assessment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 60-69.

[13] Wang Lihong (王立红), Ding Keqiang (丁克强), Zhao Zhenhua (赵振华), *et al.* Continuous remediation of pyrene and benzo [a] pyrene-contaminated soil by cyclodextrin-microbial remediation[J]. Sichuan Environment (四川环境), 2015, 34(6): 5-9.

[14] Li Xiang (李香), Lin Xiuli (林秀丽). The researching progress of exosyndrome method used in studying cyclodextrin inclusion complex[J]. Food and Drug (食品与药品), 2007, 9(7): 35-39.

[15] Li Zhongjin (李仲谨), Yang Wei (杨威), Chen Yumiao (陈玉苗), *et al.* Preparation and characterization of peppermint oil- β -cyclodextrin polymer microsphere inclusion compound[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs (中草药), 2011, 42(2): 271-274.

[16] Chen Jianping (陈建平), Zhao Ling (赵玲), Su Jianyu (苏健裕), *et al.* Preparation and structure identification of inclusion complex of florfenicol with hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. Journal of Basic Science and Engineering (应用基础与工程科学学报), 2013, 21(1): 63-70.

[17] Wang Lihong (王立红). Continuous remediation of pyrene and benzo[a]pyrene contaminated soil by hydroxypropyl- β -cyclodextrin-microbial remediation[D]. Nanjing (南京): Hohai University (河海大学), 2016.