

棉籽包衣淀粉基缓释缩节安的释放特性

田晓莉¹, 谢湘毅¹, 周春江², 李松林², 杨培珠³, 段留生¹, 李召虎¹, 恽友兰²

(¹中国农业大学农学与生物技术学院作物化学控制研究中心, 北京 100193; ²北京市农业技术推广站, 北京 100029;

³中国农业大学上庄实验站, 北京 100094)

摘要: 【目的】用改性交联淀粉囊化的缩节安 (SRD) 对棉花种子进行包衣, 研究其在水中和土壤中的释放特性。【方法】用水中溶出法、土壤恒温培养法、¹⁴C-DPC 同位素标记法和生物试法测试。【结果】SRD 在水中的释放动态为 S 形曲线, 完全溶出的时间约为 15 min, 较对照 (CK, 缩节安直接拌种) 延长 10 min 左右, 在 1.5、5 和 10 min 的累积释放率分别相当于 CK 的 40.3%、24.8% 和 64.0%。SRD 在土壤中的释放动态为抛物线, 这是释放和降解互相抵消后的结果, SRD 累积释放率达到的最高值 (此时释放与降解的速度相等) 仅为 CK 的 1/3 左右, 达到最高值的时间较 CK 推迟约 10 d, 在土壤中的存留时间为 50 d 以上, 较 CK 延长 2 倍多; ¹⁴C-DPC 同位素标记试验表明, 种子表面的 SRD 在土壤中呈非匀速减少, 且在 70 d 内的减少速度一直慢于 CK, 这使其棉花幼苗体内的 ¹⁴C 放射性活度低于 CK; SRD 包衣种子在出苗后 30 d 内的株高一直高于 CK, 0~10 d 的株高日增量大于 CK, 10~20 d 与 CK 相当, 20~30 d 又大于 CK。【结论】SRD 具有缓释性能, 且呈非匀速释放, 这有利于延长缩节安的有效作用期、减少棉田用工、并提高棉花化控技术的标准化水平。

关键词: 缓释缩节安; 棉籽包衣; 释放特性

Slow Release Characteristics of Mepiquat Chloride from Starch Matrices Coated Cotton Seed

TIAN Xiao-li¹, XIE Xiang-yi¹, ZHOU Chun-jiang², LI Song-lin², YANG Pei-zhu³, DUAN Liu-sheng¹,
LI Zhao-hu¹, YUN You-lan²

(¹Centre of Crop Chemical Control, College of Agriculture and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193;

²Beijing Agro-Technology Extension Station, Beijing 100029; ³Shang-zhuang Experimental Station,

China Agricultural University, Beijing 100094)

Abstract: 【Objective】This research was conducted to examine the release characteristics of slow-release mepiquat chloride (SRD), which is encapsulated by crosslink modified starch, from surface of cotton seeds in water and soil. 【Method】Water dissolution, soil leaching, isotope-labeled (¹⁴C-mepiquat chloride) and biological assay were used in this research. 【Result】The dynamics of mepiquat chloride release of SRD in water was a S-type curve. The period for complete dissolution of mepiquat chloride of SRD was about 15 min, which is 10 min longer than that of control (substituting crosslink modified starch with water). The cumulative mepiquat chloride release rate of SRD in water in 1.5, 5 and 10 min was equal to 40.3%, 24.8% and 64.0% of control, respectively. The dynamics of mepiquat chloride release of SRD in soil was a parabola, which resulted from the joint action of release and degradation. The highest value of cumulative mepiquat chloride release rate of SRD (appearing in the time when release rate is equal to degradation rate) was less than 1/3 of that of control and appears 10 d later than the latter. The period for SRD existing in soil could reach up to more than 50 d and increased more than two-fold when compared with control. The ¹⁴C-labeled SRD coated around cotton seeds decreased in non-constant speed in soil, and the decreasing speed of SRD was always slower than that of control, which resulted in fewer ¹⁴C radioactivity in SRD-treated seedlings relative to control. The plant height of SRD-treated seedlings was

收稿日期: 2007-11-23; 接受日期: 2008-02-15

基金项目: 北京市科委科技计划项目 (H 022020020330)、北京市农委试验示范项目 (20030102)、科技部科技示范县专项计划

作者简介: 田晓莉 (1968-), 女, 山西万荣人, 教授, 研究方向为棉花化学控制原理与技术。Tel: 010-62732567; E-mail: tian_xiaoli@163.com。
通讯作者周春江 (1967-), 男, 江西吉安人, 研究员, 研究方向为作物栽培和调控。Tel: 010-84659582; E-mail: zcjch48@sohu.com

higher than that of control all along during 30 d period after emergence, and its plant height increment per day was higher than control from 0 to 10 d after emergence, but equal to control from 10 to 20 d, from 20 to 30 d, higher than control again. 【Conclusion】 The evidence in present study demonstrated the slow release behaviour of mepiquat chloride within starch matrices, and indicated that this type of SRD release mepiquat chloride in a non-constant speed mode. SRD application is beneficial to prolonging the duration of effective action of mepiquat chloride, reducing the labour time for spraying mepiquat chloride in cotton field and enhancing the standardization level of mepiquat chloride chemical manipulation in cotton production.

Key words: Slow-release mepiquat chloride; Coating cotton seed; Release characteristic

0 引言

【研究意义】缓释技术是指控制/延缓医药、农药和肥料等活性物质的释放,使其在预期的时间内以一定的速度释放到环境中,并保持体系内一定的有效浓度。与传统剂型相比,缓释剂型具有在较长时间内稳定活性物质的水平、降低医药和农药的毒性、减轻活性物质与环境之间的互相影响、提高活性物质的利用率 and 应用方便等优点,近几十年来一直是制剂研究领域的热点。【前人研究进展】目前,医药的缓释技术发展较快^[1~3],一部分药物的缓释剂型已进入临床应用阶段^[4],缓释肥料也已在经济价值高的植物和作物上得到实际应用^[5,6],而农药的缓释技术则相对发展缓慢,自 20 世纪 70 年代中期美国佩恩沃特公司推出第 1 个农药微胶囊剂—甲基对硫磷微胶囊剂 (Pencap-M) 后,虽然相继有 30 多个商品问世,但由于囊材的成本较高和对环境的二次污染等问题,此类产品的产量并不大^[7]。淀粉是廉价、天然可再生的生物大分子,而且具有优良的生物降解性,因此很适合作为医药、肥料和农药的缓释材料^[8~12]。在农药领域,国外于 20 世纪 80 年代末期至 90 年代初期对淀粉囊化除草剂的方法、性能进行了研究^[13~15],国内自 21 世纪初期以来陆续有关于淀粉基缓释除草剂的报道,除了证明淀粉基除草剂的缓释性能,还在降低淀粉的水溶胀性方面做了有益的探索^[16~22]。【本研究切入点】缩节安 (N, N-dimethylpiperidinium chloride, DPC) 是在各主要植棉国家广泛应用的植物生长延缓剂,可以有效防止棉花徒长、塑造理想株型,而且能提高产量、促进早熟^[23~26]。DPC 化控技术目前已覆盖中国植棉面积的 70% 以上,在棉花生产上发挥着非常重要的作用^[27~29]。然而,由于 DPC 的有效作用期一般为 15~20 d,在一个生长季内往往需要叶面喷施 2~5 次,不仅增加了人工投入、劳动效率低,而且棉农对各次使用的时间和剂量判断因人而异,不利于技术的标准化。鉴于此,笔者以交联改性淀粉为缓释材料,研制了淀粉基缓释

DPC^[30,31],期望用播种前的缓释 DPC 包衣技术替代苗期—花铃期的数次叶面喷施 DPC 技术。【拟解决的关键问题】笔者应用水中溶出法、土壤恒温培养法、同位素标记法和生物试法对缓释 DPC 的释放特性进行研究,旨在为该剂型的实际应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

以交联淀粉为基材的缓释缩节安 (slow release DPC, SRD) 由作者自行研制,加工过程如下:将淀粉 (北京全丰淀粉有限公司) 与水按 4 : 1 质量比例混合,再加入一定量黄原胶 (北京化学试剂公司,分析纯) 制成淀粉黄原胶悬浮液;将其加热到 80℃ 并保持 4 h,即成交联淀粉糊化材料;然后将设定剂量的 DPC 加入其中,用高速混合机 (GH-10DQ, 北京塑料机械厂) 搅拌 2 min (3 000 r/min)。2003~2007 年在北疆棉区 (玛纳斯县) 的试验示范证明,应用 SRD 对种子进行包衣处理,有效作用期达 70 d 左右,可维持棉株在打顶前的稳健生长。本文用 SRD 对炒熟的新陆早 24 号死种子或新棉 99B 和 GK22 的市售优质种子进行包衣,种子脱绒后先进行目测初筛,外表一致的种子再以子指 (每 100 粒种子的质量) 为标准进行第二次筛选,严格保证种子的均匀性,然后将各试验所需种子与加工好的 SRD 按一定比例混合,手工反复搅拌包衣 15 min。对照 (CK) 用 DPC 直接拌种。SRD 及 CK 的 DPC 含量均为种子质量的 0.8%, SRD 缓释材料的含量为种子质量的 4%, CK 以等量清水取代缓释材料。

1.2 试验方法

1.2.1 水中溶出试验 参考 Zhu 等^[18]的方法,分别称取适量的 SRD 包衣和 CK 拌种的炒熟棉花种子,置于盛有 100 ml 蒸馏水的 250 ml 容量瓶中,使溶液中 DPC 的理论浓度为 100 mg·L⁻¹。将容量瓶置于 (25±1)℃ 的恒温振荡器上低速振荡,分别于 1.5、5、10、15、30、60 min 取 1 ml 释放溶液待测,同时将等量的蒸馏水补回系统内。所取样品用紫外分光光度法测定 DPC

含量, DPC 的释放速率以最初投药量的百分率表达。重复 3 次。

1.2.2 土壤恒温培养试验 参考包膜控释肥料在土壤中的无机氮增量法^[32], 土壤采自中国农业大学西区科学园未曾施用过 DPC 的田块, 有机质含量为 $19.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH 为 7.82。取 0~20 cm 耕层土, 风干、除杂、磨碎, 过 0.5 mm 孔径筛, 然后称取 20.0 g 置于 100 ml 三角瓶中, 相继加入 0.4 g 无水葡萄糖和蒸馏水, 使土壤含水量达饱和持水量的 60%左右, 置于培养箱中 (25 ± 1) °C 预培养 7 d, 期间保持土壤含水量不变。预培养结束后向三角瓶中加入适量 SRD 和 CK 包衣的

炒熟棉花种子, 使土壤中 DPC 的浓度达到 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 继续培养, 并保持土壤含水量不变, 分别于 1、4、7、15、20、30、50 d 后取出棉种, 用超声波法提取土壤中的 DPC 后再用紫外分光光度法测定, DPC 的释放速率以最初投药量的百分率表达。每处理 3 个重复。

1.2.3 SRD 在不同土壤中的释放 所用土壤分别采自中国农业大学西区科学园、中国农业大学上庄实验站、安徽省蒙城县等未施用过 DPC 的田块, 各土壤样品的编号和基本理化性质见表 1, 取土方法和培养方法同 1.2.2。

表 1 土壤样品基本理化性质

Table 1 The basic physical and chemical properties of soils used in present experiments

编号 Number	采样地点 Location for sampling soil	土壤类型 Soil type	有机质 SOM ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH
A	中国农业大学西区科学园 Scientific Garden, West Campus of China Agriculture University	壤土 Loam	19.6	7.82
B	中国农业大学上庄实验站 Shangzhuang Experimental Station, China Agriculture University	砂壤土 Sandy loam	11.0	7.50
C	安徽省蒙城 Mengcheng County, Anhui Province	粘壤土 Clay loam	8.8	7.65

1.2.4 ^{14}C 标记的 SRD 在土壤中的释放 ^{14}C -DPC 购自美国 ARC 公司, 标记部位为哌啶环上与 N 原子相连的 1 个 $-\text{CH}_3$ (图 1), 放射性比活度为 $1.85\times 10^6 \text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$, 普通冷标样购自 Sigma 公司, 纯度为 99.9%。挑选大小均一的新陆早 24 号炒熟种子, 用 ^{14}C 标记的 SRD 包衣或用 ^{14}C -DPC 直接拌种 (CK), 使每粒种子所包被的 ^{14}C 放射性活度为 $3.7\times 10^4 \text{ Bq}$ 。将处理过的棉种播入田间持水量为 60%的土壤中 (取自中国农业大学上庄实验站, 基本理化性质见表 1), 播深 3 cm, 在中国农业大学科学园温室内培养, 培养温度为 18°C (夜间)/35°C (白天), 光照时间 10 h, 定期浇水, 保持土壤田间持水量不变。SRD 与 CK 对比排列, 重复 3 次。分别于播后 15、45、70、90、105 d 取出棉

种, 同时在棉种周围和下方 5、10、20 cm 范围内采集土壤, 棉种与土样分别烘干、制样后测定 ^{14}C 放射性强度。

1.2.5 ^{14}C 标记的 SRD 在种壳和棉花幼苗体内的分布 ^{14}C -DPC 由浙江省农业科学院原子能所合成, 标记部位同 1.2.4 (图 1), 放射性比活度为 $2.22\times 10^5 \text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$, 普通冷标样同 1.2.4。挑选大小均一、健康饱满的新棉 99B 种子, 用 ^{14}C 标记的 SRD 包衣或用 ^{14}C -DPC 直接拌种 (CK), 使每粒种子所包被的 ^{14}C 放射性活度为 $2.59\times 10^4 \text{ Bq}$ 。将处理过的棉种播入田间持水量为 60%的土壤中, 播深 3 cm, 土壤来源和培养条件同 1.2.4。SRD 与 CK 对比排列, 重复 3 次。分别于 3 叶期和 5 叶期取出种壳, 同时将植株分为根系和地上部两部分, 烘干, 制样后测定放射性强度。

1.2.6 生物试法 将 GK22 市售优质种子用 SRD 包衣或 DPC 拌种 (CK), 此外, 另设仅以等量清水拌种、不含 DPC 的空白对照 (CK₀)。生物试法于 2006 年在北京市农业推广站小汤山特菜基地田间条件下进行, 5 月 31 日露地播种, 播深 3 cm。播前浇足底墒水, 试验期间不再浇水。SRD 与 CK 对比排列, 重复 3 次。6 月 6 日出苗, 分别于出苗后 10、20、30 d 测量植株

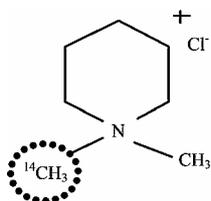


图 1 ^{14}C -DPC 的标记部位

Fig. 1 The labelled site of ^{14}C in mepiquat chloride (DPC)

高度。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤中 DPC 的提取与净化 由作者在李保同和江树人报道^[33]的基础上进行完善, 具体过程如下。称取风干、过 0.5 mm 筛的土壤样品 20.0 g, 加入 100 ml 提取液 (2 mol·L⁻¹ HCl+甲醇, 体积比 1:1), 置于超声波清洗器 (KQ5200B, 昆山市超声仪器有限公司) 中在 25℃ 下超声提取 15 min, 静置片刻, 收集上清液, 残渣中再加入 50 ml 提取液重复提取 2 次。合并上清液, 转移至球形瓶中, 用旋转蒸发仪 (R-124A, BüCHI, Switzerland) 蒸干, 然后向球形瓶中加入适量的蒸馏水, 于超声波清洗器中溶解蒸干所得的残留物, 将其转入 250 ml 三角瓶中, 洗涤 3 次, 所加蒸馏水总量不超过 30 ml。用 KOH 将 pH 调节至 12~13, 用布氏漏斗减压抽滤, 所得残渣加入 30 ml 的 2 mol·L⁻¹ HCl 使之溶解, 再调节 pH 至 12~13, 抽滤, 合并滤液, 转移到 250 ml 分液漏斗中, 加入 120 mg·L⁻¹ 的六-硝基二-苯胺溶液, 静置 5 min 后慢慢摇动分液漏斗进行萃取。静置分层后, 将下层有机相转入另一个 250 ml 分液漏斗中, 继续用 120 mg·L⁻¹ 的六硝基二苯胺溶液萃取 2 次, 合并有机相, 弃去水相。再用 0.03 mol·L⁻¹ NaOH 萃取有机相 1 次, 弃去水相, 然后将下层有机相用 2 mol·L⁻¹ HCl 反萃取 2 次, 弃去有机相, 收集水相, 再用二氯甲烷萃取, 把水相转入圆底烧瓶中, 蒸干, 用甲醇+丙酮 (体积比 1:1) 溶解后过碱性氧化铝柱净化, 洗脱液为甲醇+丙酮 (体积比 18:82)。最后蒸干收集的淋洗液, 用 20 ml 0.03 mol·L⁻¹ 的 NaOH 分次溶解。

1.3.2 DPC 的紫外分光光度测定 参考文献^[33], 将 DPC 溶液加入 250 ml 分液漏斗中, 接着加入 20 ml 的 120 mg·L⁻¹ 六硝基二苯胺进行显色反应, 静置分层后, 用 0.03 mol·L⁻¹ NaOH 溶液萃取下层有机相, 有机相过无水硫酸钠后, 使用紫外分光光度计 (CARY100Bio, Varian, USA) 在 415 nm 处测定其光密度。

1.3.3 ¹⁴C-DPC 的放射性测定 称取 50 mg 植物或土壤样品制样 (每样品重复 3 次), 用 BH1216 低本底 αβ 测量装置测量 ¹⁴C 放射性活度, 测量时间根据样品放射性活度适当调整, 以保证误差 < 5%。

1.3.4 棉花幼苗株高的测量 用直尺测量地面至棉株主茎顶芽的高度。

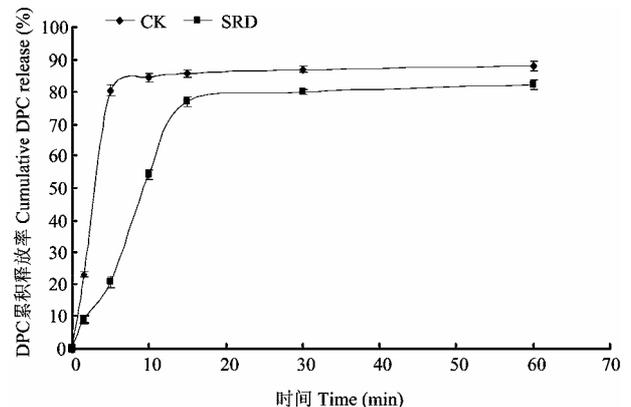
1.4 数据统计

以 SAS 8.0 统计软件的 Duncan 法进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 SRD 在水中的释放特性

如图 2 所示, CK (直接拌种) 的 DPC 在水中释放速度很快, 5 min 之内的释放量呈直线增加, 平均每分钟释放拌种量的 16% 左右, 之后趋于平衡。与 CK 相比, SRD 的释放率在 15 min 之前远低于 CK, 其中 1.5、5、10 和 15 min 的释放率分别相当于 CK 的 40.3%、24.8%、64.0% 和 89.8%。SRD 的释放动态也与 CK 明显不同, 首先在 1.5 min 之内出现突释现象 (可能是吸附在缓释材料表面的 DPC 首先进行非特异性释放的结果), 之后呈 S 形曲线增加, 至 15 min 时接近平衡, 总释放率达到 77.0%。与淀粉囊化含羧基类除草剂 (2,4-D 等) 的结果^[20,21]相比, 本试验中淀粉基缓释 DPC 的释放速度较快, 这与 DPC 的水溶性大 (529 g·L⁻¹)^[34] 有关。



误差线表示数据的标准偏差
Error bar denotes standard deviation (SD)

图 2 淀粉基缓释 DPC (SRD) 在水中的累积释放动态

Fig. 2 The accumulated release rate of mepiquat chloride from starch matrix (slow release mepiquat chloride, SRD) coated cotton seeds in water

2.2 SRD 在土壤中的释放特性

从图 3 可以看出, 在土壤环境中, CK 的 DPC 释放速度很快, 培养 4 d 后即已释放 55.8%。需要注意的是, 随着培养时间的延长, 土壤中可检测到的 DPC 却迅速下降, 如 7 d 和 15 d 的 DPC 释放率分别降至 49.0% 和 12.1%, 20 d 后基本检测不到 DPC。究其原因, 是因为 DPC 在土壤中的降解速度很快, 半衰期仅为 10 d 左右 (本文未列出数据及李保同和江树人报

道^[33]), 因此本试验所测得的 DPC 实际上是 DPC 释放和降解互相抵消后的结果。开始培养后 4 d 之内, 土壤中的 DPC 浓度逐渐增加, 反映了 DPC 的释放速度大于降解速度; 培养后大约 5 d, 释放率达到最高, 之后呈迅速下降的趋势, 说明 DPC 的释放速度与降解速度在培养后 5 d 左右达到平衡, 之后降解速度超过释放速度。SRD 的释放动态(实际为释放与降解的抵消动态)也呈抛物线, 与 CK 基本相同, 但其最高释放率不及 CK 的 1/3, 释放速度与降解速度达到平衡的时间(最大释放率出现的时间)较 CK 推迟约 10 d, 在土壤中的存留时间较 CK 延长 2 倍多, 至 50 d 后仍能测得残留的 DPC。这些差异证明了 SRD 的缓释性能, 同时表明 SRD 的降解速度减慢(可能与 DPC 在土壤中的扩散范围缩小有关), 与释放速度达到平衡的时间推迟至培养后 15 d 左右。从图 3 还可看出, SRD 在土壤中培养后 1 d 也出现突释现象。

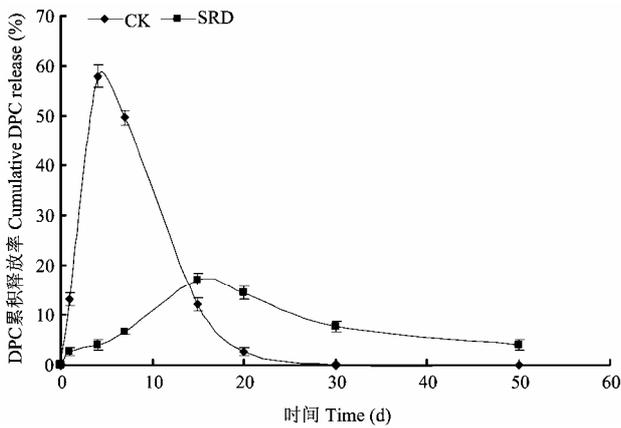


图 3 淀粉基缓释 DPC (SRD) 在土壤中的累积释放动态
Fig. 3 The accumulated release rate of mepiquat chloride from starch matrix (SRD) coated cotton seeds in soil

2.3 SRD 在不同土壤中的释放比较

SRD 在 3 种不同类型土壤中的释放(释放与降解的抵消)趋势很相似(图 4), 但也存在一些差异, 如培养后 15 d 前, 取自中国农业大学西区科学园的壤土(A)中 DPC 的浓度高于取自中国农业大学上庄实验站的砂壤土(B)和安徽省蒙城县的粘壤土(C), 最大释放率出现的时间也较后二者早 5 d 左右, 这可能与该土壤的有机质含量较高(表 1)有关。有机质含量高的土壤一般微生物活动较强^[35], 这一方面会加速缓释材料的分解从而促进 SRD 的释放(因此 A 土

壤 15 d 前的 DPC 浓度较高), 另一方面又会加强 SRD 的降解, 使得释放与降解达到平衡的时间缩短。

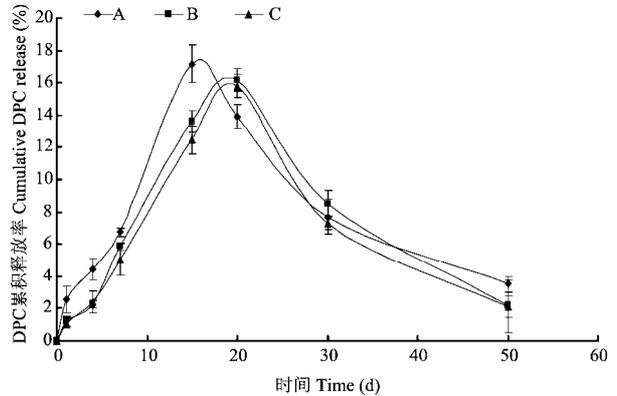


图 4 淀粉基缓释 DPC (SRD) 在不同土壤类型中的累积释放动态
Fig. 4 The accumulated release rate of mepiquat chloride from starch matrix (SRD) coated cotton seeds in different types of soil

2.4 ¹⁴C 标记的 SRD 在土壤中的释放动态

包被在种子表面的 DPC 在土壤中随着时间的推移会逐渐向种子周围扩散, 通过 ¹⁴C 标记检测种壳和种子周围土壤中的放射性强度, 可以了解 DPC 的时空释放动态。然而本试验未在种子(炒熟的死种子)周围土壤中检测到 ¹⁴C 放射性活性, 似乎说明种子表面的 DPC 未扩散到土壤中, 这显然与 2.2 和 2.3 的结果不符。出现这一假象的原因可能主要是本试验所用 ¹⁴C 放射性检测方法(BH1216 低本底 αβ 测量仪)的极限不够高和 ¹⁴C 的标记活度偏低, 因而 ¹⁴C-DPC 扩散到土体中后由于土壤的稀释作用使得 ¹⁴C 的放射性比活度低于仪器的检测范围。另外, DPC 在有氧条件下很快降解为 CO₂^[34], 因此一部分 ¹⁴C-DPC 会通过降解为 ¹⁴CO₂ 挥发到空气中, 这也会减弱土壤中的 ¹⁴C 放射性比活度。

由于种子表面的 ¹⁴C-DPC 比较集中, 因此放射性活度处于本试验检测范围之内。CK 和 SRD 处理种子表面的 ¹⁴C-DPC 起始放射性活度相同, 而播后 15 d 第一次检测时 CK 种子表面的 ¹⁴C 放射性活度较 SRD 低 33.6%, 以后也一直低于 SRD(图 5), 说明 SRD 的缓释材料可以有效地将 DPC 固着在种子表面, 减少其释放。从图 5 还可看出, 播后 15~105 d, DPC 从种子表面的释放可以划分为两个阶段, 第一个阶段的释

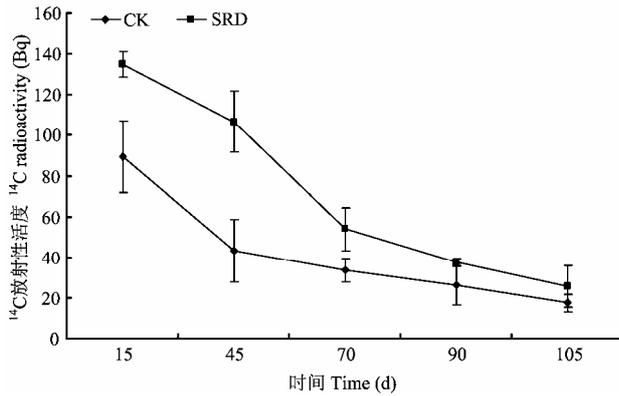


图 5 ^{14}C -SRD 包衣种子表面的 ^{14}C 放射性活度降低动态

Fig. 5 The decreasing dynamics of radioactivity of ^{14}C labeled mepiquat chloride from the surface of starch matrix (SRD) coated cotton seeds in soil

放速度较快, 其中 CK 在 15~45 d、SRD 在 15~70 d, 而且由二者在该阶段的释放曲线基本平行可知: CK 和 SRD 在这一阶段的释放速度基本相当; 第二个阶段 DPC 的释放速度明显放慢, 其中 CK 在 45~105 d、SRD 在 70~105 d。本试验在播后 0~15 d 未取样检测, 但考虑到 CK 与 SRD 的起始放射性活度相同而播后

15 d CK 种子表面的 ^{14}C 放射性活度较 SRD 低 33.6% 的事实可以推测: 0~15 d SRD 的释放速度慢于 CK。

2.5 ^{14}C 标记的 SRD 在种壳和棉花幼苗体内的分布

种子经 DPC 拌种 (CK) 或包衣 (SRD) 后, 种壳上的 DPC 一方面通过渗透直接进入种子内部被种胚吸收, 一方面逐渐向周围土壤中扩散被幼苗的根系吸收。新棉 99B 的正常种子表面包被了 ^{14}C 标记的 DPC 后, 将其播于土壤中, 分别于三叶期和五叶期测定种子周围土壤、种壳、棉花幼苗根系和地上部的放射性活度, 结果仍未在土壤中检测到 ^{14}C 放射性 (与 2.4 相同), 种壳和幼苗的 ^{14}C 放射性活度如表 2 所示。三叶期 CK 种壳的 ^{14}C 放射性活度为 137 Bq, 而 SRD 的高达 687 Bq, 五叶期虽然二者种壳的 ^{14}C 放射性活度均大幅减少, 但 SRD 仍显著高于 CK, 说明了 SRD 缓释材料对 DPC 有较好的固着作用。三叶期时 SRD 茎叶的 ^{14}C 放射性活度较 CK 低 1 倍多, 可见其释放速度慢、释放量少, 因而地上部吸收到的较少; 五叶期时, CK 和 SRD 茎叶的 ^{14}C 放射性活度均有较大幅度增加, CK 仍稍高于 SRD, 但差异不显著。根系的 ^{14}C 放射性活度较弱, SRD 的根系 ^{14}C 放射性活度一直高于 CK。

2.6 SRD 释放特性的生物测定

表 2 ^{14}C -SRD 包衣种子的种壳及棉花幼苗不同部位的 ^{14}C 放射性活度 (Bq)

Table 2 The radioactivity of ^{14}C in hull and different parts of cotton seedling treated with ^{14}C labeled mepiquat chloride of starch matrix (SRD) coated seeds

处理 Treatment	3 叶期 Three-leaf stage			5 叶期 Five-leaf stage		
	种壳 Hull	根系 Root	茎叶 Shoot	种壳 Hull	根系 Root	茎叶 Shoot
拌种对照 DPC dressing seeds (CK)	137 b	40 b	663 a	30 b	23 b	963 a
缓释包衣 SRD coating seeds (SRD)	687 a	80 a	270 b	133 a	87 a	953 a

表中数据为 5 个重复的平均值, 数据后不同字母表示 CK 与 SRD 在 $P < 0.05$ 水平上差异显著 (Duncan 法)

Data in the table are mean of three replicates, values followed by different letters within a column are significantly different at $P < 0.05$ according to Duncan's multiple range test

在北京地区田间条件下, 6~7 月份的气温逐渐上升, 因而未使用 DPC 的空白对照 (CK₀) 的株高增长率自出苗后不断提高 (表 3)。未应用缓释技术的 CK 由于包被在种子表面的 DPC 释放快、释放量大, 因此植株吸收到的 DPC 多、生长受到的延缓作用强, 其株高日增量在出苗后 30 d 内一直仅相当于 CK₀ 的 55%~60%。SRD 的株高介于 CK₀ 和 CK 之间, 表明 SRD 的 DPC 释放较慢、释放量较少, 因此植株吸收

量较小、生长受到的延缓作用较弱。对出苗后不同阶段的株高日增量进行分析, 发现 SRD 为非匀速释放, 出苗后 0~10 d, SRD 的株高日增量为 $0.68 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$, 较 CK 增加 41.2%, 反映其释放慢、释放量少、对植株生长影响小; 而出苗后 10~20 d, SRD 的株高日增量与 CK 持平, 说明该阶段 SRD 的释放速度加快, 与 CK 基本相当; 出苗后 20~30 d, SRD 的株高日增量又较 CK 增加 51.9%, 意味着其释放速度再次减慢。

表 3 SRD 包衣对出苗后不同时间的棉花株高及株高日增量的影响

Table 3 Effects of mepiquat chloride containing starch matrix (SRD) coated seeds on the plant height and plant height increment per day of cotton seedlings

处理 Treatment	株高 Plant height (cm)			株高日增量 Increased plant height per day (cm·d ⁻¹)		
	10 d	20 d	30 d	0~10 d	10~20 d	20~30 d
空白对照 Without DPC (CK ₀)	8.3 a	18.8 a	38.4 a	0.83 a	1.05 a	1.96 a
拌种对照 DPC dressing seeds (CK)	4.8 c	10.4 b	21.2 c	0.48 c	0.56 b	1.08 c
缓释包衣 SRD coating seeds (SRD)	6.8 b	12.1 b	28.5 b	0.68 b	0.53 b	1.64 b

各处理每重复测量 5 株, 数据后不同字母表示在 $P < 0.05$ 水平上差异显著 (Duncan 法)

Five plants are determined for each replicate, values followed by different letters within a column are significantly different at $P < 0.05$ according to Duncan's multiple range test

3 讨论

3.1 包被于棉花种子表面的改性交联淀粉囊化 DPC 具有缓释性能

本文通过水中溶出试验、土壤培养试验、¹⁴C-DPC 标记试验和生物试法均证明淀粉基缓释 DPC (SRD) 具有缓释性能。本试验未设置淀粉包衣处理, 但淀粉是天然高分子物质, 一般以 15~100 μm 的小颗粒状态存在^[36,37], 而且溶解性很差, 通过种壳或根系被棉花吸收的可能性不大; 另外, 淀粉最终被微生物降解为 CO₂ 和 H₂O^[38], 从理论上讲也不会影响棉花幼苗的生长。因此可以认为本试验中 SRD 对幼苗控制强度减弱与淀粉的关系不大, 而主要是由于 DPC 被交联糊化淀粉囊化后释放速度减慢造成的。

3.2 包被于棉花种子表面的淀粉基 SRD 呈非匀速释放

SRD 的释放动态如果与棉花生长受控的需求相吻合, 即可获得最佳的应用效果。本文结果表明, SRD 的释放动态呈先慢、后快、再减慢的非匀速变化趋势。在水中溶出试验中, SRD 的释放自 1.5 min 之前的突释后呈比较典型的 S 形曲线, 1.5~5 min 的速度较慢, 5~10 min 的速度加快, 10~15 min 又减慢 (图 2)。¹⁴C-DPC 标记炒熟种子后 0~15 d, SRD ¹⁴C 放射性活度的减弱速度慢于 CK, 标记后 15~70 d, 与 CK 标记后 15~45 d 的速度相当, 标记 70 d 后 ¹⁴C 放射性活度的减弱速度明显慢于 15~70 d (图 5)。¹⁴C-DPC 标记正常种子, 三叶期 SRD 处理种壳上滞留的 ¹⁴C 放射性活度远高于 CK, 幼苗地上部的 ¹⁴C 放射性活度远低于 CK, 而五叶期与 CK 的差异则大幅缩小, 表明三叶期前 SRD 的释放速度远慢于 CK, 而三叶期到五叶期的释放速度加快, 与 CK 之间的差异缩小。生物试法中, SRD 在出苗后不同阶段的株高日增量也表现出低

于 CK、与 CK 相当、再低于 CK 的趋势, 体现出 SRD 释放先慢、后快、再减慢的特点。

SRD 的这种先慢后快的释放动态意味着介质中的 DPC 先少后多, 对棉花植株的控制则先弱后强, 符合棉花生长控制前轻后重的要求^[25]。然而快速释放阶段结束后 SRD 的释放再次减慢, 这不能满足棉株生长控制的要求, 在北疆棉区的实际生产中, SRD 作用有效期的结束时间一般在田间打顶前后, 此时可配合叶面喷施一次 DPC 实现对棉株全生育期的控制。

3.3 研究 SRD 缓释性能的几种方法的比较

本文所用的几种方法各有优缺点。由于 DPC 极易溶于水, 因此水中溶出试验所需时间很短 (本试验不超过 20 min), 这虽然可以加快试验进程并排除 DPC 降解对试验结果的干扰 (体现在 DPC 达到最大释放率后其浓度在一定时间内维持稳定), 但不利于增加取样次数, 从而影响释放曲线的准确绘制。另外, SRD 在水中的释放过程与在土壤中必然不同, 因此水中溶出试验更适合对缓释材料进行快速筛选和初步评价。土壤培养试验比较接近 SRD 的实际应用情况, 因此结果更具参考价值。然而不如人意的是 DPC 在土壤中降解很快, 试验测得的结果实际上是 DPC 释放和降解互相抵消后的结果, 所以不能真正反映 DPC 的释放动态。¹⁴C-DPC 标记试验虽然成本较高, 但从理论上讲可以最准确而全面地描述种子表面的 SRD 在土壤和幼苗体内的时空分布, 但本试验在土壤中一直未检测到 ¹⁴C 的放射性, 在种壳与植株内虽然可检测到放射性, 但其活度也远低于标记量。究其原因, 可能是因为本试验所采用的放射性检测方法 (BH1216 低本底 αβ 测量装置) 的检测极限不够高, 另外与标记活度不是足够大和 ¹⁴C-DPC 通过某些途径 (如降解等) 损失也有关系。生物试法虽然不能直接表征 SRD 的释放动态, 但可以反映 SRD 的作用结果, 从而间接判断

SRD 的释放性能。生物试法还是评价 SRD 是否具有实用价值的最有效手段, 但对较多的缓释材料进行连续评价时, 一定要保证生物试法条件的可控性和一致性。

3.4 SRD 有利于提高 DPC 的利用率

SRD 在土壤中达到最高浓度的时间较 CK 推迟约 10 d, 说明其释放速度虽然慢于 CK, 但降解速度较 CK 更慢, 需要更长的时间才能达到与释放速度相当的水平。另外, CK 的 DPC 浓度达到最高点至降为 0 只经过了 20 余天, 而 SRD 的这一阶段历时 30 d 以上。由于本文的水中溶出试验、¹⁴C-DPC 标记试验和生物试法均未发现 SRD 的释放速度在某个阶段超过 CK (至多在释放加速后与 CK 持平), 因此这一结果同样说明 SRD 的降解速度慢于 CK, 这显然对延长 DPC 的作用期、提高 DPC 的利用率有积极作用。

3.5 影响 SRD 作用的因素及其适用范围

本文 2.4 结果表明, 土壤类型对 SRD 释放与降解的平衡有一定影响, 但变化幅度不大。DPC 极易溶于水和淀粉基缓释材料的耐水性不强^[17,18] 的特性提示土壤含水量对 SRD 的有效作用期影响较大。鉴于新疆棉区降水量小的生态条件和棉田几乎完全依赖灌溉的生产条件, 该产品在这一地区具有较高的实用性, 笔者连续 5 年在北疆棉区的试验、示范和推广也证明了这一点。

4 结论

用改性交联淀粉囊化的缩节安 (SRD) 对棉花种子进行包衣, 通过水中溶出法、土壤恒温培养法、¹⁴C-DPC 同位素标记法和生物试法证明 SRD 确有缓释性能, 且其释放动态为先慢后快再减慢的非匀速方式。该产品及其技术在新疆棉区具有较大的应用潜力。

References

- [1] 李俊松, 冯 怡, 徐德生. 中药缓、控释制剂研究现状及思考. 中成药, 2007, 29(4): 563-567.
Li J S, Feng Y, Xu D S. Current situation and consideration about controlled-release formulation of Chinese traditional medicine. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2007, 29(4): 563-567. (in Chinese)
- [2] 远立国, 李成明, 杜 琼, 张秀英. 兽药缓控速释药剂型的研究进展. 中国兽医科学, 2007, 37(8): 731-735.
Yuan L G, Li C M, Du Q, Zhang X Y. Research advance in sustained-and-controlled release preparations of veterinary drugs. *Veterinary Science in China*, 2007, 37(8): 731-735. (in Chinese)
- [3] 张玉琥. 对口服缓控释制剂研发中几个问题的思考. 中国新药杂志, 2007, 16(1): 4-7.
Zhang Y H. Consideration about development of oral sustained-release drugs. *Chinese Journal of New Drugs*, 2007, 16(1): 4-7. (in Chinese)
- [4] 郑文钦. 2003~2006 年我院口服抗高血压药的应用和销售分析. 现代食品与药品杂志, 2007, 17(4): 81-83.
Zheng W Q. Analysis of application and sell of oral drugs resistant to high blood pressure in our hospital from 2003 to 2006. *Journal of Modern Food and Pharmaceuticals*, 2007, 17(4): 81-83. (in Chinese)
- [5] 许秀成. 缓释、控释肥料生产、使用前景展望. 磷肥与复肥, 2006, 21(6): 9-11.
Xu X C. Prospects for the production and application of slow and controlled release fertilizers. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2006, 21(6): 9-11. (in Chinese)
- [6] Tang S H, Yang S H, Chen J S, Xu P Z, Zhang F B, Ai S Y, Huang X. Studies on the mechanism of single basal application of controlled-release fertilizers for increasing yield of rice (*Oryza sativa* L.). *Agricultural Sciences in China*, 2007, 6(5): 586-596.
- [7] 凌世海. 农药剂型加工工业现状及发展趋势. 农药市场信息, 2006, (15): 12-16.
Ling S H. Current situation and developmental trend of pesticide formulation. *Pesticide Market News*, 2006, (15): 12-16. (in Chinese)
- [8] 吴春华, 安鑫南, 刘应隆. 淀粉基缓释肥料的研制. 南京林业大学学报(自然科学版), 2002, 26(5): 21-23.
Wu C H, An X N, Liu Y L. A preparation of slow-release fertilizer. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2002, 26(5): 21-23. (in Chinese)
- [9] 赵若冬. 尿素缓释膜材料高取代醋酸酯淀粉的研制. 应用化工, 2005, 34(4): 232-235.
Zhao R D. Preparation of high substituent acetic starch ester-film material for carbamide controlled release. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(4): 232-235. (in Chinese)
- [10] The'rien-Aubin H, Janvier F, Baille W E, Zhu X X, Marchessault R H. Study of hydration of cross-linked high amylose starch by solid state ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 2007, 342: 1525-1529.
- [11] 俞丹密, 肖苏尧, 童春义, 陈 霖, 刘选明. 双醛淀粉纳米颗粒制备及作为药物载体的应用. 科学通报, 2007, 52(12): 1407-1412.
Yu D M, Xiao S Y, Tong C Y, Chen L, Liu X M. Preparation of nano-scale particles of double aldehyde starch and its application as carrier of drugs. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(12): 1407-1412. (in Chinese)

- [12] 张宏梅. 淀粉类功能材料在新型药物载体中的研究与应用. 广东化工, 2007, 34(8): 61-63.
Zhang H M. Study and application of starch functional material in oral drug sustained-release system. *Guangdong Chemical Industry*, 2007, 34(8): 61-63. (in Chinese)
- [13] Reed, J P, Hall F R, Trimmell D. Effect of encapsulating thiocarbamate herbicides within starch for overcoming enhanced degradation in soils. *Starch/Stärke*, 1989, 41(5): 184-186.
- [14] Carr M E, Wing R E, Doane W M. Encapsulation of atrazine within a starch matrix by extrusion processing. *Cereal Chemistry*, 1991, 68(3): 262-266.
- [15] Gish T G, Shirmohammadi A, Wienhold B J. Fieldscale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23: 355-359.
- [16] Zhu Z F, Zhuo R X. Crosslinked quaternary ammonium cornstarch matrix for slow release of carboxylic groups-containing herbicides. *Starch/Stärke*, 2000, 52(2-3): 58-63.
- [17] Zhu Z F, Zhuo R X. Controlled release of carboxylic-containing herbicides by starch-g-poly (butyl acrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81: 1535-1543.
- [18] Zhu Z F, Zhuo R X. Slow release behavior of starch-g-poly (vinyl alcohol) matrix for 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid herbicide. *European Polymer Journal*, 2001, 37(9): 1913-1919.
- [19] 祝志峰. 交联淀粉囊材对含羧基类除草剂的缓释性能研究. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1163-1165.
Zhu Z F. Crosslinked corn starch matrix for slow release of carboxylic-containing herbicides. *Chemical Journal of Chinese University*, 2001, 22(7): 1163-1165. (in Chinese)
- [20] 张贞浴, 吴延丽, 孙立国, 于佳. 淀粉基农药缓释基材的研究. 黑龙江大学自然科学学报, 2004, 21(3): 92-95.
Zhang Z Y, Wu Y L, Sun L G, Yu J. Studies on the starch foundation degradable materials of controlled release agrochemicals. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2004, 21(3): 92-95. (in Chinese)
- [21] 喻翠云, 祝志峰, 马玉龙, 周新花. 淀粉/PVA 囊化含羧基类除草剂的缓释性能. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 280-283.
Yu C Y, Zhu Z F, Ma Y L, Zhou X H. Slow release behaviors of carboxylic-containing herbicide within starch/PVA matrix. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, 21(4): 280-283. (in Chinese)
- [22] 台立民, 朱秀云, 林长福. 淀粉/EVA 复合基材对除草剂控制释放的影响. 农药, 2007, 46(9): 599-601.
Tai L M, Zhu X Y, Lin C F. Effect of starch/EVA composite matrixes on the controlled-release herbicide. *Agrochemicals*, 2007, 46(9): 599-601. (in Chinese)
- [23] 何钟佩, 奚惠达, 杨秉芳, 李丕明, 韩碧文. 缩节安效应的定向定量诱导及其在棉花丰产栽培中的应用. 北京农业大学学报, 1984, 10(1): 19-28.
He Z P, Xi H D, Yang B F, Li P M, Han B W. The key to get good yield of cotton by inducing the response to DPC towards a planted direction and in planted strength. *Acta Agricultural Unveisitatis Pekinensis*, 1984, 10(1): 19-28. (in Chinese)
- [24] 李丕明, 何钟佩, 洪声瑜, 刘启, 杨秉芳, 奚惠达. 缩节安化学控制对棉花冠层结构和生态因子的影响. 棉花学报, 1986, (2): 13-21.
Li P M, He Z P, Hong S C, Liu Q, Yang B F, Xi H D. Effects of chemical regulation with DPC on cotton plant canopy structure and ecological factors. *Acta Gossypii Sinica*, 1986, (2): 13-21. (in Chinese)
- [25] 何钟佩, 李丕明, 奚惠达, 李召虎, 白玉良. DPC 化控技术在棉花上的应用和发展——从防止徒长到系统的定向诱导. 北京农业大学学报, 1991, 17(增刊): 58-63.
He Z P, Li P M, Xi H D, Li Z H, Bai Y L. Application and evolution of DPC chemical regulation technique in cotton production, from preventing excessive growth to directional inducement. *Acta Agricultural Unveisitatis Pekinensis*, 1991, 17(Suppl.): 58-63. (in Chinese)
- [26] 何钟佩, 李丕明, 杨秉芳, 韩碧文, 奚惠达, 白玉良, 刘启. 黄淮海地区短季棉应用 DPC 诱导最佳部位成铃与优质栽培的研究. 北京农业大学学报, 1991, 17(增刊): 38-45.
He Z P, Li P M, Yang B F, Han B W, Xi H D, Bai Y L, Liu Q. Studies on inducing boll setting in optimum position with DPC and high-quality culture of short-season cotton in Huang-Huai-Hai region. *Acta Agricultural Unveisitatis Pekinensis*, 1991, 17(Suppl.): 38-45. (in Chinese)
- [27] 何钟佩, 李丕明, 李召虎, 田晓莉, 段留生, 奚惠达. 中国棉花化学控制栽培工程的建立和发展. 植物学通报, 1995 (专辑): 83-87.
He Z P, Li P M, Li Z H, Tian X L, Duan L S, Xi H D. Establishment and development of chemically-manipulated cotton culture engineering in China. *Chinese Bulletin of Botany*, 1995 (Special): 83-87. (in Chinese)
- [28] 田晓莉, 于运华, 段留生, 何钟佩, 李丕明. 作物化学控制技术的增产潜力. 作物杂志, 1997, (4): 7-9.
Tian X L, Yu Y H, Duan L S, He Z P, Li P M. Potentiality of crop chemical regulation in raising yield. *Crops*, 1997, (4): 7-9. (in Chinese)
- [29] 田晓莉, 李召虎, 段留生, 王保民, 何钟佩. 作物化学控制的研究

- 进展及前景. 中国农业科技导报, 2004, 6(5): 11-15.
- Tian X L, Li Z H, Duan L S, Wang B M, He Z P. Progress and prospect of crop chemical regulation technology. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2004, 6(5): 11-15. (in Chinese)
- [30] 周春江, 田晓莉, 李松林, 恽友兰. 缓释缩节胺包衣处理对棉花农艺及经济性状的调控效果. 中国棉花, 2004, 31(9): 14-16.
- Zhou C J, Tian X L, Li S L, Yun Y L. Effects of coating seeds with slow-release mepiquat chloride on agronomic and economic characters in cotton. *China Cotton*, 2004, 31(9): 14-16. (in Chinese)
- [31] 周春江, 李松林, 恽友兰, 田晓莉, 刘西莉. 农药缓释技术研究与应用. 农药市场信息, 2005, (6): 12-13.
- Zhou C J, Li S L, Yun Y L, Tian X L, Liu X L. Study and application of slow release of pesticides. *Pesticide Market News*, 2005, (6): 12-13. (in Chinese)
- [32] 谢银旦, 杨相东, 曹一平, 江荣风, 张福锁. 包膜控释肥料在土壤中养分释放特性的测试方法与评价. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(3): 491-497.
- Xie Y D, Yang X D, Cao Y P, Jiang R F, Zhang F S. Evaluation of determination methods for nutrient release characteristics of coated controlled-release fertilizer under soil and water incubation conditions. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(3): 491-497. (in Chinese)
- [33] 李保同, 江树人. 甲哌啶在棉田土壤中的残留及动态研究. 农药, 1994, 33(4): 40-41.
- Li B T, Jiang S R. Degradation and residue of mepiquat chloride in soil of cotton field. *Pesticides*, 1994, 33(4): 40-41. (in Chinese)
- [34] Reregistration Eligibility Decision (RED), Mepiquat Chloride. www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/2375red.pdf, March 1997.
- [35] 李东坡, 武志杰, 陈利军. 有机农业施肥方式对土壤微生物活性的影响研究. 中国生态农业学报, 2005, 13(2): 99-101.
- Li D P, Wu Z J, Chen L J. Influence of fertilizing modes of organic agriculture on the soil microbial activities. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2005, 13(2): 99-101. (in Chinese)
- [36] Cael J J, Koenig J L, Blackwell J. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates. Paper VI. Normal coordinate analysis of V-amylose. *Biopolymers*, 1975, 14: 1885-1903.
- [37] Otey F H, Doane W M. Chemicals from starch. In: Whistler R L, Bemiller J N, Paschall E F (eds). *Starch: Chemistry and Technology (2nd ed)*. New York: Academic Press, 1984: 389-416.
- [38] Bagley E B, Fanta G F, Burr R C, Doane W M, Russell C R. Graft copolymers of polysaccharides with thermoplastic polymers. A new type of filled plastic. *Polymer Engineering and Science*, 1977, 17: 311-316.

(责任编辑 吴晓丽, 郭银巧)