

中图分类号：S532 文献标识码：A 文章编号：1672-3635(2010)05-0284-03

热分析对马铃薯抑芽粉剂中氯苯胺灵缓释机理的研究

葛霞^{1,2}，田世龙^{1,2*}，李守强^{1,2}，黄铮^{1,2}

(1. 甘肃省农业科学院农产品贮藏加工研究所，甘肃 兰州 730070；2. 甘肃省农产品贮藏加工工程技术研究中心，甘肃 兰州 730070)

摘要：采用热重法、导数热重法和差热分析法，分别对基料凹凸棒、主效成分氯苯胺灵和抑芽粉剂进行热分析测定，通过对热分析结果比较，提出了基料凹凸棒对主效成分氯苯胺灵的缓释机理。结果表明，经过液化工艺将氯苯胺灵附载到凹凸棒上，由于基料凹凸棒的比表面积较大，吸附在凹凸棒上的氯苯胺灵因表面效应在较低的温度下也易于挥发，并延缓了挥发速率，为选用凹凸棒作为基料对氯苯胺灵的缓释提供了理论依据。

关键词：马铃薯，抑芽剂，氯苯胺灵，热分析

Investigation on Slow-release Mechanism of Chlorpropham in Potato Sprout Inhibitor by Thermoanalysis

GE Xia^{1,2} , TIAN Shilong^{1,2} , LI Shouqiang^{1,2} , HUANG Zheng^{1,2}

(1. Institute of Agricultural Products Storage and Processing, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou, Gansu 730070, China 2. Engineering and Technology Research Center for Agricultural Product Storage and Processing of Gansu Province, Lanzhou, Gansu 730070, China)

Abstract: In this research, base-powder clay, chlorpropham and potato sprout inhibitor were determined by thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential thermal analyses (DTA), respectively. And the slow-release mechanism of chlorpropham in potato sprout inhibitor was put forward by comparisons. It was concluded that when chlorpropham was carried on the clay by colliquative technology, chlorpropham absorbed on the clay could easily evaporate even at low temperature due to the clay's large specific surface area, and be slowed down for the rate of volatilization, which suggested that the clay could be used as base-powder for chlorpropham's slow-release.

Key Words: potato; inhibit-sprout powder; chlorpropham; thermoanalysis

收稿日期：2010-07-14

基金项目：现代农业产业技术体系建设专项(nyeytx-15)；科技人员服务企业行动项目(SQ2009GJG1005147)；国家科技支撑计划项目(2009BADG5B03)；农业科技成果转化资金项目(2009G10022)。

作者简介：葛霞(1982-)，女，助理研究员，研究方向为工艺助剂与果蔬贮藏保鲜。

* 通信作者：田世龙，高级实验师，主要从事农产品贮藏保鲜工作，E-mail：tianshilong@sohu.com。



研究证明，立体种植模式在恩施州山区是可行的，但对玉米、马铃薯、蔬菜的品种类型需作进一步试验，尤其是各品种的熟型、植株性状、光周期等，以求达到高产、高效^[6]。

[参 考 文 献]

[1] 张世发. 山地四季豆栽培管理技术[J]. 长江蔬菜, 2007, 33(4): 58-59.

[2] 湖北恩施中国南方马铃薯研究中心. 西南山区马铃薯栽培技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 50-55.
[3] 杜培兵, 杜珍, 白小东, 等. 同薯 20 号马铃薯优质高效栽培技术[J]. 中国马铃薯, 2007, 21(3): 176-178.
[4] 田恒林, 沈艳芬, 张远学, 等. 马铃薯新品种—鄂马铃薯 7 号[J]. 中国马铃薯, 2010, 24(1): 63-64.
[5] 王少武. 高山夏季四季豆栽培技术[J]. 上海蔬菜, 1999, 25(2): 15-16.
[6] 黄承贤. 高山蔬菜多熟制栽培技术总结[J]. 长江蔬菜, 1990, 16(1): 22-23.

马铃薯是最经济的作物之一, 目前它是继小麦、水稻和玉米之后的四大农产品之一, 并且也是适合所有纬度生长的少数农作物之一^[1]。我国马铃薯总产量 8 000 多万 t, 种植面积超过 566.67 万 hm^2 , 产量和面积均占到世界的 22%, 我国成为世界马铃薯生产第一大国。在我国, 马铃薯作为重要的旱作农作物, 主要集中于具有生产优势的西部地区, 其中甘肃省区的马铃薯种植面积和产量高居第一^[2]。

近年来, 甘肃省商品薯大量销往国内外, 加工原料薯市场的需求量迅速增长。马铃薯收获后有一个明显的生理休眠期, 一般为 60~90 d, 休眠期内的生理代谢活动极其微弱, 营养物质消耗很少, 不易腐烂损耗, 易于贮藏保存, 休眠期过后, 就进入萌芽期, 由于芽体生长需要消耗大量的营养和水分, 薯块会变软变皱, 薯块内部则会发生生理代谢和生物化学变化, 淀粉、蛋白质转化为糖和氨基酸, 并产生对人畜有毒害的龙葵素^[3], 严重影响了其品质和商品率。1952 年, Marth 等^[4]发现氯苯胺灵(CIPC)有抑制马铃薯发芽的作用, 而今以氯苯胺灵为主要成分的马铃薯抑芽剂在发达国家如美国、荷兰、德国、加拿大、日本等应用, 因它能够在常温下抑制发芽、保持品质、减少损耗、降低贮藏成本, 所以抑芽剂的使用是解决马铃薯发芽问题最经济有效的方法之一。目前在市场上其商品主要以美国戴科抑芽粉剂为主, 近年来我国也自主研发出了此类产品, 应用效果较好^[5-7]。

热分析(Thermal analysis)是在程序控制温度条件下, 测量物质的物理性质随温度变化的函数关系的技术。热分析技术能快速准确地测定物质的晶型转变、熔融、升华、吸附、脱水、分解等变化, 对无机、有机及高分子材料的物理及化学性能方面, 是重要的测试手段^[8]。热分析技术在物理、化学、化工、冶金、地质、建材、燃料、轻纺、食品、生物、农林等领域得到广泛应用^[9-16]。

目前对马铃薯抑芽剂的研究主要集中在以 CIPC 为主效成分的抑芽剂的效果试验上^[17-20], 而对其附载在基料的缓释机理未见报道。本文采用热分析技术研究了氯苯胺灵在抑芽剂中的缓释机理, 为凹凸棒作为基料的马铃薯抑芽粉剂的提出提供了一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

抑芽剂基料; 凹凸棒, 过 120 目, 采自甘肃张掖; 氯苯胺灵(结构式见图 1): 纯度 $\geq 99.0\%$, 购自连云港常泰有限公司。

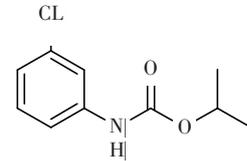


图 1 抑芽剂的主要成分氯苯胺灵(3-氯苯氨基甲酸异丙酯)的结构式

Figure 1 The structure of Chlorpropham

马铃薯抑芽粉剂, 甘肃省农科院农产品贮藏加工研究所研制: 选择吸附性强、分散性好、含量丰富, 具有一定保湿效果的无毒无味的粘土矿物凹凸棒作为基料, 将抑芽剂主效成分氯苯胺灵通过液化工艺吸附在母料上, 再复合一定量防腐剂, 然后经过超微粉碎、均匀混合制备而成, CIPC 含量为 2.5%。

热重-差热分析仪(PYRIS Diamond TG / DTA 6300), PerkinElmer。

1.2 测定条件

分别对基料、氯苯胺灵、抑芽剂进行热重-差热分析, 扫描范围 25~800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 保护, Al_2O_3 坩埚。

1.3 数据处理

利用 Excel 进行数据分析, Origin 7.0 进行谱图处理。

2 结果与分析

2.1 基料热分析

从图 2 可以看出, 基料的 DTA 曲线在 124.9 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一明显的吸热峰, 热重图(a)伴随着明显失重, 导数热重(b)在此温度下失重速率最大, 这可能是基料中存在某一种成分的热分解峰。

2.2 氯苯胺灵热分析

从图 3 可以看出, 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 左右氯苯胺灵的 DTA 图出现一放热峰, 相应的 TG 曲线上没有失重, 这一温度与氯苯胺灵的熔点一致, 因此应归属为氯苯胺灵的熔点相变峰; 在 185 $^{\circ}\text{C}$ 左右 DTA 中

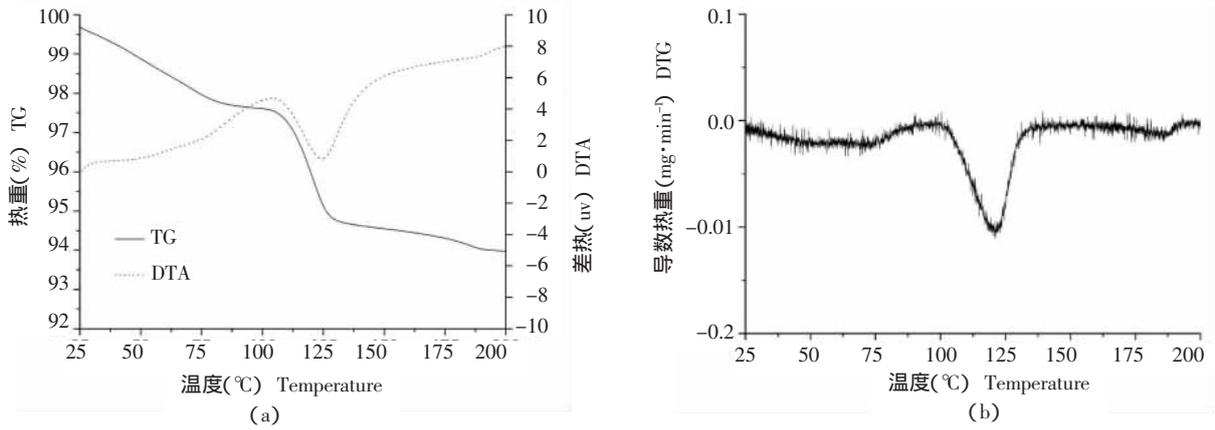


图 2 基料热分析曲线 (a.热重-差热 b.导数热重)

Figure 2 Thermogravimetric analysis(TG-DTA-DTG) curves of base-material

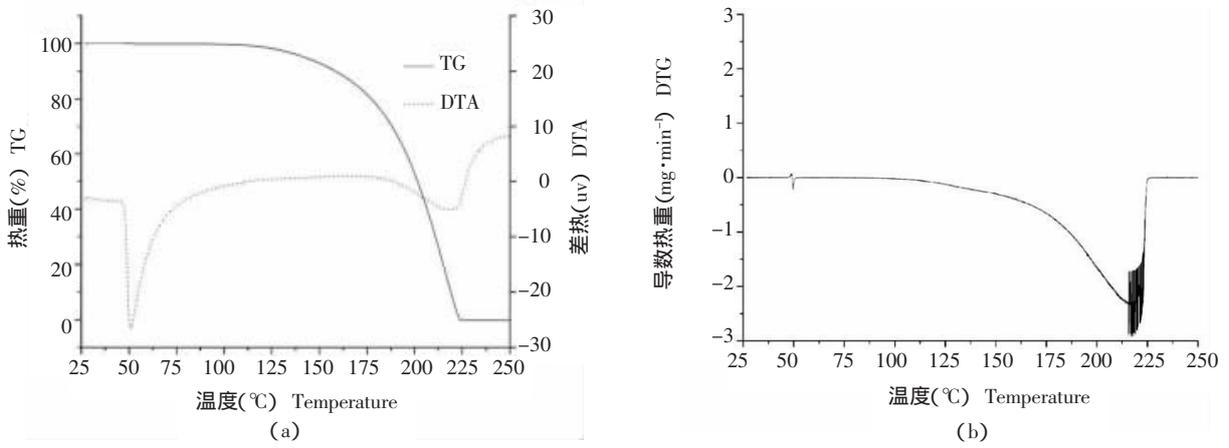


图 3 氯苯胺灵热分析曲线 (a.热重-差热 b.导数热重)

Figure 3 Thermogravimetric analysis(TG-DTA-DTG) curves of CIPC

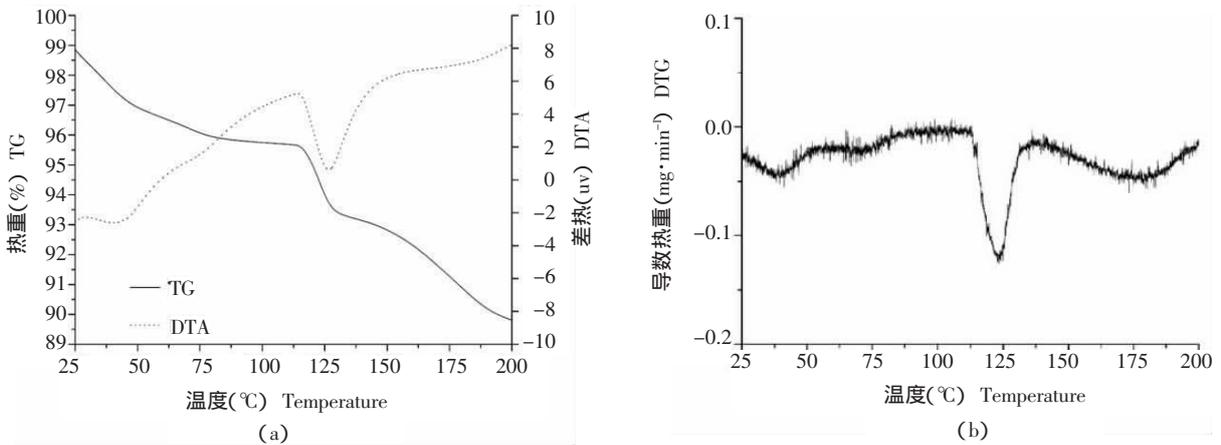


图 4 马铃薯抑芽剂热分析曲线 (a.热重-差热 ; b.导数热重)

Figure 4 Thermogravimetric analysis(TG-DTA-DTG) curves of sprout-inhibitor

出现的放热峰, 对应 TG 有失重, 而且从 DTA 和 DTG 发现该放热峰在 225℃ 左右放热和失重速率都达到最大, 此峰可能归属为氯苯胺灵的热分解峰; 从 DTG 可以看出, 在 100℃ 左右氯苯胺灵开始失重, 可能是氯苯胺灵在此温度开始热分解。因此可以说明氯苯胺灵在 100℃ 之前是稳定的。

2.3 抑芽剂热分析

通过与基料和氯苯胺灵的热分析曲线对比可以看出, 抑芽剂的 DTA 曲线在 43.1℃ 和 125.7℃ 左右出现吸热峰, 其中 43.1℃ 的吸热峰为抑芽剂主要成分氯苯胺灵的熔融峰, 该峰没有氯苯胺灵的 DTA 熔融峰尖锐, 一方面说明抑芽剂中氯苯胺灵附着到凹凸棒上, 增加了抑芽剂有效成分氯苯胺灵的热稳定性, 另一方面说明氯苯胺灵在抑芽剂中可缓慢释放; 从图 4 的 DTG 曲线可以看出, 在 37℃ 时出现导数热重峰, 且此峰出峰较缓, 说明抑芽剂中的氯苯胺灵在此温度下有失重, 由 2.2 中可以说明在 100℃ 之前氯苯胺灵是稳定的, 不会产生热分解, 因此这一失重可归属为抑芽剂中氯苯胺灵的挥发而产生的失重, 其原因可能是因为基料凹凸棒的比表面积大, 吸附在基料凹凸棒上的氯苯胺灵由于表面效应的作用在较低的温度下就可挥发, 延缓了挥发速率。

3 讨论

氯苯胺灵因其易于挥发的性质, 经由马铃薯表皮吸收从而产生抑芽作用, 然而如果单独使用氯苯胺灵, 其水溶性差, 不能分散在水中, 对马铃薯均匀施药; 其次如果用有机溶剂对其分散, 一方面有机溶剂可助于氯苯胺灵的挥发, 增加其挥发速率, 使马铃薯还未吸收足够的量, 氯苯胺灵就已经挥发完毕, 达不到抑芽效果; 另一方面大量的有机溶剂和反复施药将对环境造成污染。而在本试验中可以发现, 抑芽粉剂将有效成分氯苯胺灵吸附到基料凹凸棒的表面, 一方面增加了氯苯胺灵的热稳定性(DTA 吸热峰平缓); 另一方面利用凹凸棒的多孔性和强吸附以及 CIPC 挥发的特性。通过二者相互作用, 有效降低抑芽剂中 CIPC 的释放温度, 使得热重图上抑芽剂中的氯苯胺灵在 37℃ 即开始产生挥发失重, 且降低了挥发速率, 从而在实际应用中, 凹凸棒可使氯苯胺灵在较低的温度下就可挥发, 并缓慢释放, 因此以凹

凸棒为基料制成的抑芽粉剂可使氯苯胺灵在实际使用中的药效得到大大提高, 减少了对环境的污染, 为国外广泛使用凹凸棒作为基料将氯苯胺灵制成粉剂提供了一定的理论依据。

[参 考 文 献]

- [1] 魏延安. 世界马铃薯产业发展现状及特点[J]. 世界农业, 2005, 311(3): 29-32.
- [2] 孙东升, 刘合光. 我国马铃薯产业发展现状及前景展望[J]. AO 农业展望, 2009(3): 26-28.
- [3] 杨春, 杜珍, 裴荣信, 等. 氯苯胺灵对马铃薯的抑芽效果[J]. 陕西农业科学, 1999(2): 25.
- [4] Marth P C, Schultz E S. A new sprout inhibitor for potato tubers [J]. American Journal of Potato Research, 1952, 29: 268-272.
- [5] 陈彦云, 刘成敏, 郑学平, 等. 马铃薯抑芽剂研制效果试验[J]. 中国马铃薯, 2001, 15(5): 284-285.
- [6] 田世龙, 李守强, 李梅, 等. 马铃薯抑芽剂研发[J]. 农产品加工业, 2008(10): 26-27.
- [7] 田世龙, 李守强, 李玉梅, 等. 马铃薯抑芽剂基料的筛选初报[J]. 甘肃农业科技, 2008(9): 13-15.
- [8] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 183-241.
- [9] 张良, 姚超, 蒋凯, 等. 凹凸棒土有机表面改性的工艺研究[J]. 江苏工业学院学报, 2008, 20(1): 9-12.
- [10] Ren G Y, Li D. Morphological properties and thermoanalysis of micronized cassava starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79: 101-105.
- [11] 纪雷, 王岩, 王英杰, 等. 差热分析法测定化工品、药品纯度[J]. 化学分析计量, 2001, 10(6): 23-24.
- [12] 于颖, 宋林. 对乐果的热分析研究[J]. 辽东学院学报(自然科学版), 2006, 13(2): 69-71.
- [13] 刘鸿. 红外和热分析联用在化工产品研究中的应用[J]. 环境技术, 2005(1): 43-45.
- [14] 陈永顺, 杜士明. 热分析法在药学领域中的应用进展[J]. 中国药房, 2005, 16(20): 1583-1584.
- [15] 田共有, 苗蓉丽, 肖亚洲. 热分析技术在区分常用尼龙材料中的应用[J]. 理化检验-物理分册, 2009, 45(1): 29-30.
- [16] He J, Deng L, Yang S S. Synthesis and characterization of β -cyclodextrin inclusion complex containing di (8-hydroxyquinoline) magnesium[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 70: 878-883.
- [17] 刘朝祯, 王璧生, 丁爱冬. CIPC 抑芽剂对马铃薯抑芽效果试验[J]. 植物保护, 1994, 20(1): 26-27.
- [18] 冯双庆, 魏明峰, 苑秋研, 等. 马铃薯抑芽剂 CIPC 的抑芽效果[J]. 北京农业大学学报, 1995, 21(2): 171-174.
- [19] 李树莲, 孙茂林, 李先平, 等. 马铃薯抑芽剂戴科(DEECO)的效果评价[J]. 中国马铃薯, 2003, 17(6): 349-351.
- [20] 谭宗九, 王福合, 李济宸. 马铃薯抑芽剂使用效果试验[J]. 中国蔬菜, 1994(3): 38-45.