

谢慧琳,周新华,林粤顺,等. 氨基化改性 MCM-41/毒死蜱缓释体系的制备与性能[J]. 江苏农业科学,2016,44(9):163-166.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.09.046

氨基化改性 MCM-41/毒死蜱缓释体系的制备与性能

谢慧琳,周新华,林粤顺,周红军,钟洛诚,胡文斌

(仲恺农业工程学院化学化工学院,广东广州 510225)

摘要:采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对 MCM-41 进行改性得到了氨基化介孔硅,并以浸渍法制备了毒死蜱/介孔硅缓释体系。利用红外光谱、氮气吸附-脱附和 X 射线衍射对 MCM-41 和氨基化介孔硅进行了表征,着重探讨了不同 KH550 用量对介孔硅的载药量和载药体系缓释性能的影响。研究表明,氨基化介孔硅的比表面积、孔隙随 KH550 用量的增大而减小,且明显小于未改性的 MCM-41。氨基化介孔硅的载药量低于 MCM-41 的载药量,但其相应载药体系的缓释性能优于未改性的 MCM-41 载药体系。毒死蜱/介孔硅缓释体系,其释药行为可用 Korsmeyer-Pappas 动力学方程描述,其释放受扩散机制控制。

关键词:MCM-41;氨基化改性;毒死蜱;缓释;介孔硅;表征

中图分类号:TQ450.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)09-0163-03

有序介孔硅材料因具有规则孔道、高比表面积、良好的生物相容性等特点,已被广泛应用于生物学和药学等领域^[1-3]。在孔道内引入有机官能团,如氨基、巯基,可以有效改善孔道界面的疏水性,提高其水热稳定性,且又可以对其孔道进行修饰并调控,增强其表面与药物的相互作用,使介孔硅在药物缓释方面发挥了重要作用,受到了广泛的关注。Zeng 等以 MCM-41 分子筛为载体,制备了氨基功能化介孔硅,并用于阿司匹林的控制释放,结果发现,氨基修饰后的 MCM-41 对药物具有明显的缓释性能^[4]。Sevimli 等用 3-氨丙基三乙氧基硅烷嫁接改性介孔硅为材料,以阿莫西林为模型药物,探究了其孔径和表面功能化对药物吸附和缓释的影响^[5]。在农药领域,介孔硅的应用也日益受到重视,但相对于医药领域,介孔硅的研究还比较欠缺。彭林等采用有机疏水改性的 MCM-41 对甲草胺的吸附和缓释行为进行了研究,发现有机改性能延缓甲草胺的释放^[6]。本研究先制备了 MCM-41,然后以 KH550 对其进行修饰改性,得到氨基化介孔硅,以浸渍法制备毒死蜱/介孔硅缓释体系,着重探究了 KH550 对氨基化介孔硅的载药量和缓释性能的影响,揭示了介孔硅结构及其对农药的吸附和缓释的影响,以期对介孔硅材料在农药缓释方面的应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

收稿日期:2016-03-12

基金项目:广东省科技计划(编号:2015A020209197、2014A020208126);广东省广州市科技计划(编号:2001510010150);广东省广州市珠海区科技计划(编号:2014-cg-29);仲恺农业工程学院研究生科技创新基金(编号:KA151495002)。

作者简介:谢慧琳(1991-),女,广东广州人,硕士研究生,从事农药缓释剂、有机硅材料研究。E-mail:787335791@qq.com。

通信作者:周红军,博士,教授,从事农药新剂型开发研究。E-mail:hongjunzhou@163.com。

无水乙醇和氨水(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正硅酸乙酯(TEOS)与 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)(分析纯,阿拉丁试剂有限公司)、盐酸及甲苯(分析纯,广州化学试剂厂)、毒死蜱原药(纯度 $\geq 98\%$,江苏景宏化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

Spectrum100 型傅立叶红外光谱仪(美国珀金埃尔默公司)、D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克仪器公司)、T6 新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)、Quadasorb SI 型氮气吸附/脱附仪(美国康塔仪器公司)。

1.3 方法

1.3.1 MCM-41 的合成 称取 1.0 g CTAB 置于装有 100 mL 蒸馏水和 70 mL 浓氨水的三口烧瓶中,在 60 °C 恒温油浴中搅拌至 CTAB 完全溶解;1 h 后加入 5 g TEOS,连续搅拌 7 h;停止搅拌,置于室温中晶化、过滤、烘干;干燥后的粉末放在装有 150 mL 酸化乙醇(体积比盐酸:乙醇=1:20)的索氏提取器中于 120 °C 下回流 72 h,最后在 60 °C 鼓风干燥箱中烘干至恒重,得到 MCM-41,备用。

1.3.2 氨基改性 MCM-41 称取 1 g MCM-41,置于装有 50 mL 甲苯的三口烧瓶中,边搅拌边滴加 0.5 g KH550。在氮气保护的条件下,加热回流、搅拌、反应 24 h,待体系冷却至室温后,过滤、洗涤、干燥,可制得氨基化介孔硅,记为 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 。重复上述试验,KH550 的添加量改为 MCM-41/KH550=1:1 和 1:2,其余操作不变,分别制得 $\text{NH}_2\text{-MCM-41-1}$ 和 $\text{NH}_2\text{-MCM-41-2}$ 。

1.4 结构表征

1.4.1 傅里叶红外(FTIR)分析 利用红外光谱表征 MCM-41 和氨基化介孔硅的结构,采用溴化钾压片法制样。

1.4.2 氮气吸附-脱附测试 将样品置于 200 °C 下预先脱气 12 h,并在 -196 °C 测试其氮气吸附-脱附等温线,分别采用 BET 法和 BJH 法(脱附分支)分别计算各物理结构参数。

1.4.3 X 射线衍射测试 采用铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线,工作电压 40 kV,管电流 20 mA,小角扫描范围 $2\theta=0.5^\circ\sim 10^\circ$,扫描速

度 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.4.4 载药性能测试 用紫外分光光度计测定介孔硅的载药量,在波长 $\lambda = 290 \text{ nm}$ 的条件下检测,对不同浓度的毒死蜱/乙醇溶液浓度(C)和吸光度(D)进行线性拟合,得到标准工作曲线方程: $C = 63.291D - 0.917, r = 0.9997$ 。

称取一定量(a, mg)的介孔硅置于 50 mL 锥形瓶中,加入一定体积(b, mL)的浓度为 4 mg/mL 的毒死蜱/乙醇溶液,保持 $m(\text{介孔硅}) : m(\text{毒死蜱}) = 1 : 2$,并将锥形瓶移至 37°C 的恒温水浴振荡器中振荡吸附 24 h ;最后,移取 0.2 mL 锥形瓶的上层清液并将其稀释一定倍数,用紫外分光光度计扫描并测定其吸光度。根据下式计算其载药量 LC :

$$LC = \frac{(C_0 - C_1) \times b}{a + (C_0 - C_1) \times b}$$

式中: C_1 为介孔硅吸附 24 h 后上层毒死蜱浓度, mg/L ; C_0 为毒死蜱原溶液浓度, mg/L 。

1.4.5 缓释性能测试 将装有一定量(m, mg)载药介孔硅的透析袋放于锥形瓶中,加入 50 mL 40% 乙醇水溶液,将锥形瓶置于不同温度的恒温振荡水浴中,间隔一定时间移取 1 mL 样品液,并向锥形瓶补加 1 mL 原缓释溶液;将 1 mL 样品液稀释至 25 mL ,用紫外分光光度计测量其吸光度,毒死蜱随时间的累积释放量为 U_i ,绘制 $t - R_i$ 曲线作为毒死蜱的缓释动力学曲线。累积释放量 U_i 由下式计算。

$$U_i = \begin{cases} \frac{p_i \times 0.05}{m \times LC} & (i = 1) \\ \frac{p_i \times 0.05}{m \times LC} + \frac{\sum_{j=1}^{i-1} p_j \times 0.001}{m \times LC} & (i = 2, 3, 4 \dots) \end{cases}$$

式中: p_i 为第 i 次移出液中毒死蜱的质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图1为MCM-41和氨基化介孔硅的FTIR图。MCM-41在 3435 cm^{-1} 处是 Si-OH 和 H_2O 的伸缩振动峰,在 1629 cm^{-1} 处为吸附水分子的特征吸收峰,而在 $1057, 799, 458 \text{ cm}^{-1}$ 为 Si-O-Si 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,说明了MCM-41具有二氧化硅的结构。 $\text{NH}_2\text{-MCM-41-2}$ 、 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 和 $\text{NH}_2\text{-MCM-41-1}$ 的谱线均在 2930 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动峰,在 $696, 1496 \text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了 N-H 键的弯曲振动峰和 $-\text{NH}_3^+$ 的对称振动峰,这表明KH550已经成功嫁接在MCM-41上^[7]。

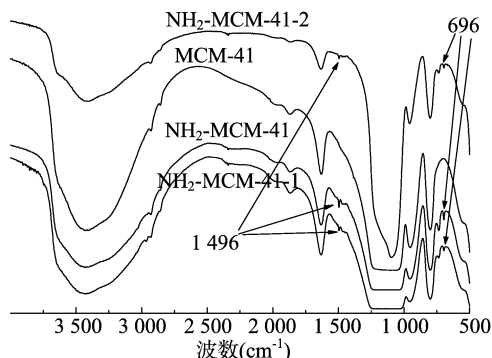


图1 MCM-41和氨基化介孔硅的FTIR图

2.2 XRD 表征

图2为MCM-41和氨基化介孔硅的小角XRD图谱。图中MCM-41在 2θ 为 $2.18^\circ, 3.81^\circ$ 和 4.39° 处出现(100)、(110)和(200)的晶面,表明其属于典型的六方相介孔MCM-41。将KH550嫁接到MCM-41后,MCM-41在 2.18° 处的衍射峰强度显著下降,且随着KH550用量的增加,其衍射峰强度逐渐减弱。此外, 3.81° 和 4.39° 处的衍射峰几乎消失,说明了KH550已嫁接于MCM-41,且在一定程度上降低了MCM-41的有序度。

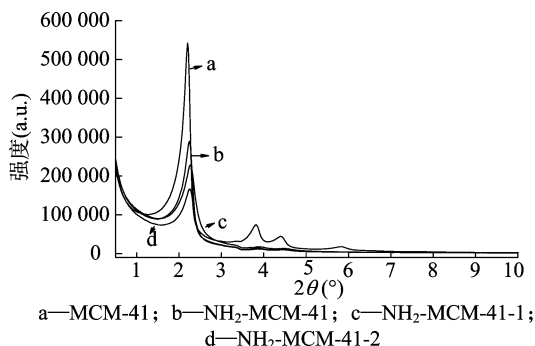


图2 MCM-41和氨基介孔硅的XRD图

2.3 氮气吸附-脱附分析

图3为MCM-41和氨基化介孔硅的 N_2 吸附-脱附等温线以及相应的孔径分布图,由此得到的相关参数列于表1。由图3-A可见,4种介孔硅的等温线都属于Langmuir IV型,且具有H1型滞后环,说明了MCM-41和氨基化介孔硅均属于介孔材料。MCM-41的等温线相对压力在 $0.3 \sim 0.5$ 的中压区,它对氮气的吸附量急剧增加,这是由于MCM-41的孔道内出现毛细管凝聚现象而产生的。由表1可知,经过KH550嫁接修饰后的MCM-41,其比表面积和孔容都明显下降,且随着KH550用量的增加,氨基化介孔硅的比表面积、孔

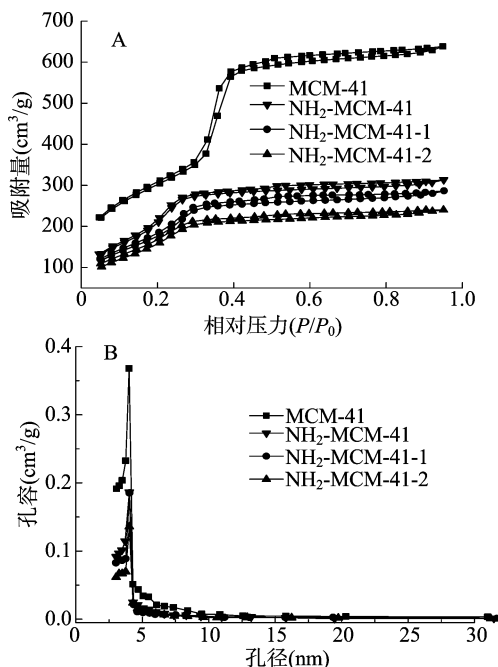


图3 MCM-41和氨基化介孔硅的氮气吸附-脱附等温线(A)和孔径分布(B)

表 1 介孔硅和氨基化介孔硅的孔结构参数

样品	比表面积 (m ² /g)	孔径 (nm)	孔容 (cm ³ /g)
MCM-41	1 093.03	4.06	0.321
NH ₂ -MCM-41	772.92	4.04	0.078
NH ₂ -MCM-41-1	685.07	4.02	0.074
NH ₂ -MCM-41-2	540.92	4.02	0.061

径和孔容都逐步下降,这是因为氨丙基占据了 MCM-41 的六方孔道而引起的^[8]。

2.4 载药性能分析

图 4 为 MCM-41 和氨基化介孔硅对毒死蜱的载药量。由图 4 可知,MCM-41 的载药量最高(13.64%),这是由于 MCM-41 具有有序的孔道结构、较大的比表面积和孔容,药物较易进入孔道。经过氨基修饰后的介孔硅,孔道内外接枝了氨基骨架,对药物吸附有一定的阻碍作用^[9],所以吸附量相对 MCM-41 有所下降,NH₂-MCM-41 的载药量为 6.86%。结合表 1 可以发现,随着 KH550 用量的增加,氨基化介孔硅的比表面积和孔容积降低了,但其对药物的吸附量呈增加的趋势,这是因为一方面毒死蜱是疏水性药物,经过氨基改性后得到的氨基化介孔硅,其疏水性增强;另一方面是由于毒死蜱与氨基介孔硅之间可能存在氢键作用,有利于对药物的吸附^[10]。这也说明了介孔硅对药物的吸附不仅取决于其比表面积、孔径和孔容,还受到农药与载体间作用的影响。

2.5 缓释性能分析

图 5 为介孔硅和氨基化介孔硅负载毒死蜱后的药物累积释放量与时间关系图。从图 5 可以看出,随着时间的增加,药物的累积释放率先增加后趋于稳定,其缓释效果为:MCM-41 < NH₂-MCM-41 < NH₂-MCM-41-1 < NH₂-MCM-41-2。因为毒死蜱仅是通过多孔的物理作用负载于 MCM-41,它与载体 MCM-41 的作用力较弱。然而,氨基化改性后的介孔硅与毒死蜱分子之间存在疏水作用和氢键作用,能够阻碍药物从孔道向缓释介质释出。此外,随着 KH550 用量的增加,

MCM-41 介孔硅表面的硅羟基与 KH550 反应使氨基化介孔硅的孔道变小,药物从孔道向外扩散的阻力也会响应变大,故其药物释放速率变慢^[11]。

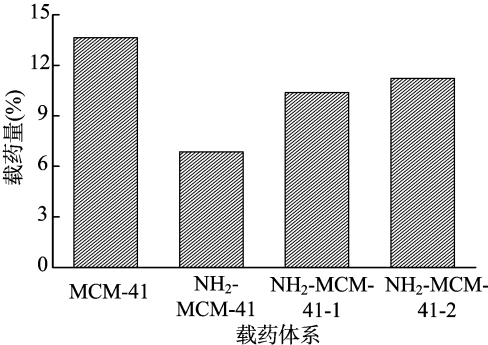


图 4 MCM-41和氨基化介孔硅的载药量

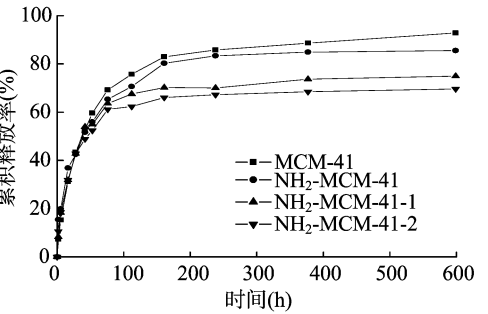


图 5 介孔硅和氨基化介孔硅负载毒死蜱的缓释曲线

为深入了解载药介孔硅的释放行为,对介孔硅及不同氨基化介孔硅的药物释放数据,分别进行零级、一级、Higuchi 和 Korsmeyer-Pappas 动力学模型拟合,结果如表 2 所示。由表 2 可知,载药介孔硅的释放曲线比较符合 Korsmeyer-Pappas 动力学模型,MCM-41、NH₂-MCM-41、NH₂-MCM-41-1 和 NH₂-MCM-41-2 的释放指数分别为 0.360 7、0.328 4、0.372 4 和 0.330 0,即 $n < 0.45$,表明了毒死蜱在介孔硅中的释放主要受扩散机制控制^[12]。

表 2 载药介孔硅的释放曲线拟合结果

动力学模型方程	拟合方程	R ²
零级	$\frac{m_t}{m_\infty} = \begin{cases} 0.001\ 3t + 0.382\ 4; \text{MCM-41} \\ 0.001\ 2t + 0.378\ 2; \text{NH}_2\text{-MCM-41} \\ 0.001\ 0t + 0.356\ 8; \text{NH}_2\text{-MCM-41-1} \\ 0.000\ 9t + 0.346\ 4; \text{NH}_2\text{-MCM-41-2} \end{cases}$	 0.553 1 0.532 0 0.444 9 0.432 6
一级	$\ln(1 - \frac{m_t}{m_\infty}) = \begin{cases} 0.004\ 3t + 0.522\ 5; \text{MCM-41} \\ -0.001\ 2t + 0.408\ 0; \text{NH}_2\text{-MCM-41} \\ -0.002\ 1t + 0.503\ 1; \text{NH}_2\text{-MCM-41-1} \\ -0.001\ 7t + 0.476\ 7; \text{NH}_2\text{-MCM-41-2} \end{cases}$	 0.820 2 0.821 6 0.574 2 0.538 4
Higuchi	$\frac{m_t}{m_\infty} = \begin{cases} 0.038\ 8t^{1/2} + 0.200\ 4; \text{MCM-41} \\ 0.035\ 5t^{1/2} + 0.210\ 2; \text{NH}_2\text{-MCM-41} \\ 0.030\ 5t^{1/2} + 0.207\ 6; \text{NH}_2\text{-MCM-41-1} \\ 0.027\ 7t^{1/2} + 0.210\ 1; \text{NH}_2\text{-MCM-41-2} \end{cases}$	 0.822 6 0.807 9 0.727 0 0.717 0
Korsmeyer-Peppas	$\frac{m_t}{m_\infty} = \begin{cases} 0.121\ 9t^{0.360\ 7}; \text{MCM-41} \\ 0.136\ 7t^{0.328\ 4}; \text{NH}_2\text{-MCM-41} \\ 0.101\ 2t^{0.372\ 4}; \text{NH}_2\text{-MCM-41-1} \\ 0.117\ 5t^{0.330\ 0}; \text{NH}_2\text{-MCM-41-2} \end{cases}$	 0.943 8 0.944 9 0.868 5 0.884 4

3 结论

本研究采用后嫁接法利用 KH550 对 MCM-41 进行氨基

修饰,制备了氨基化介孔硅。氨基改性后介孔硅对毒死蜱的载药量降低,但随着 KH550 用量的增加,氨基介孔硅对毒死蜱的载药量增大。氨基改性有利于提高毒死蜱/MCM-41 的

张俊喜,王 凯,李红阳,等. 水稻病虫害绿色防控技术研究方法探讨[J]. 江苏农业科学,2016,44(9):166-168.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.09.047

水稻病虫害绿色防控技术研究方法探讨

张俊喜¹, 王 凯¹, 李红阳¹, 顾慧玲¹, 孙星星¹, 高 波¹, 周加春¹, 仇彩云¹, 成晓松², 吴韦薇²

(1. 江苏沿海地区农业科学研究所, 江苏盐城 224002; 2. 江苏省盐城市盐都区病虫测报站, 江苏盐城 224005)

摘要:根据 21 世纪以来水稻主要病虫害发生危害及防治实际, 分析其主要原因, 提出水稻病虫害绿色防控技术研究思路。分析指出, 重点和难点均在农药的选择和使用上, 并提供了 1 套简易可行的水稻主要病虫害绿色防控技术体系雏形, 其要点为播前防苗瘟、干尖线虫病、恶苗病, 苗期防病毒病, 分蘖期控纹枯病, 穗期防稻瘟病、稻曲病, 兼控纹枯病、稻纵卷叶螟、褐飞虱, 该技术体系体现了保株控虫、精准防病的特色。

关键词:水稻; 病虫害; 绿色防控; 药剂选择

中图分类号: S435.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)09-0166-03

我国 1975 年提出“预防为主, 综合防治”的植保工作方针^[1], 2006 年提出“公共植保、绿色植保”的全新理念^[2], 2013 年新的 NYT 393—2013《绿色食品 农药使用准则》颁布, 2014 年全国农业技术推广服务中心提出“农作物病虫害绿色防控技术集成遵循的基本原则”^[3]。水稻病虫害的防控一直是水稻生产中的重要环节, 化学农药防治仍是水稻病虫害防治的主要手段, 而绿色防控是植保界研究应用的热点。绿色

防控研究的目标是在水稻产量安全、稻谷质量安全、农田生态环境安全的前提下, 综合权衡得失, 尽可能省工、最大限度地降低投入品(农药、器具等)的用量, 在“断流、竭库、增抗、生防”上多作工作, 避免过分依赖化学药剂的防治。笔者通过对水稻病虫害防治的持续研究, 对水稻主要病虫害的重发作一些分析, 对水稻病虫害绿色防控所做的工作进行整理小结, 提出一些观点, 供同行参考。

2013 年江苏全省使用农药制剂总量为 8 万 t^[4], 其中化学农药占总量的 77% 以上, 在盐城地区 50% 以上为水稻田使用。稻田常发主要病虫害有灰飞虱、稻纵卷叶螟、褐飞虱, 稻瘟病、纹枯病、稻曲病; 次要病虫害有白叶枯病、干尖线虫病、恶苗病、细菌性基腐病、稻象甲、稻蓟马、大螟、稻叶蝉、二化螟、三化螟。自 2003 年以来, 农民打“保险药”已成常态, 农药使用浓度成倍提高, 导致环境污染加重, 恶化了稻田生态环境, 破坏了稻田自然生物种群的平衡, 农村水域及环境逐渐恶

收稿日期: 2016-04-26

基金项目: 江苏省自然科学基金(编号: BK20141264、BK2009169); 江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(15)1054]。

作者简介: 张俊喜(1966—), 男, 江苏盐城人, 副研究员, 主要从事水稻病虫害防治基础和应用研究。Tel: (0515) 68668961; E-mail: ycnkzjx@sohu.com。

通信作者: 成晓松, 高级农艺师, 主要从事病虫害测报和防治研究。E-mail: ydcxs@163.com。

缓释性能, 且 KH550 用量越大, 其缓释效果越好; 载药介孔硅的药物释放曲线符合 Korsmeyer-Pappas 动力学模型, 其药物释放主要受扩散机制控制。

参考文献:

- [1] Vallet-Regí M. Ordered mesoporous materials in the context of drug delivery systems and bone tissue engineering [J]. Chemistry European Journal, 2006, 12(23): 5934-5943.
- [2] Hussain H I, Yi Z F, Rookes J E, et al. Mesoporous silica nanoparticles as a biomolecule delivery vehicle in plants [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15: 1-15.
- [3] Mal N K, Fujiwara M, Tanaka Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica [J]. Nature, 2003, 421(6921): 350-353.
- [4] Zeng W, Qian X F, Yin J, et al. The drug delivery system of MCM-41 materials via co-condensation synthesis [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97(2/3): 437-441.
- [5] Sevimli F, Yilmaz A. Surface functionalization of SBA-15 particles for amoxicillin delivery [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 158: 281-291.

- [6] 彭 林, 喻宁亚, 唐群力, 等. 疏水改性 MCM-41 对甲草胺缓释性能的影响 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(10): 1572-1576.
- [7] Dai X, Qiu F, Zhou X, et al. Amino-functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for ultra-trace copper(II) determination [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 848: 25-31.
- [8] Timin A, Rumyantsev E, Solomonov A. Synthesis and application of amino-modified silicas containing albumin as hemoadsorbents for bilirubin adsorption [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 385: 81-88.
- [9] 李玲玲. SBA-15 介孔材料的制备、改性及吸附性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [10] 胡坪华, 邱莉苹, 宁方红, 等. 氨基表面修饰有序介孔硅对槲皮素的载药性能及药物释放影响研究 [J]. 中国药学杂志, 2013(11): 894-898.
- [11] Ghaffari A, Tehrani M S, Husain S W, et al. Adsorption of chlorophenols from aqueous solution over amino-modified ordered nanoporous silica materials [J]. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2014(4): 1-10.
- [12] Dash S, Murthy P N, Nath L, et al. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems [J]. Acta Poloniae Pharmaceutica, 2010, 67(3): 217-223.