

植物生长调节剂甲哌鎓在土壤中的降解及其影响因子

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

(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:植物生长调节剂甲哌鎓(DPC)主要用于防止棉花徒长,在我国的应用面积每年达400万hm²以上,用量为75~300g·hm⁻²,明确其在土壤中的降解及其影响因子可为评价其环境安全性提供依据。在实验室恒温培养条件下应用紫外分光光度法研究了DPC在土壤中的降解动态,该方法的线性检测范围为0~3.5mg·kg⁻¹,添加浓度为1.0~2.0mg·kg⁻¹时,回收率在74.5%~88.8%之间,标准偏差为3.1%~3.6%,变异系数为3.9%~4.2%。研究结果表明,DPC在土壤中的降解包括微生物降解和化学降解两条途径,化学降解和化学降解+微生物降解的平均降解率分别为1.93和3.12%·d⁻¹,半衰期($T_{1/2}$)分别为13.0和7.2d,降解95%所需时间($T_{0.95}$)分别为53.8和33.2d。另外,土壤温度和湿度对DPC降解均有显著影响,DPC降解的适宜温度为25℃,适宜湿度为饱和持水量的60%~70%,此时平均降解率为(3.0~3.5)%·d⁻¹,半衰期为8d左右,降解95%所需时间($T_{0.95}$)为30~35d。根据《化学农药环境安全评价试验准则》,DPC属于易降解农药,对环境的影响较小、安全性较高。

关键词:甲哌鎓;降解;土壤;温度;湿度

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-1726-06

Factors Affecting the Degradation of Mepiquat Chloride in Soil

TIAN Xiao-li¹, XIE Xiang-yi¹, ZHOU Chun-jiang², YANG Pei-zhu³, WANG Bao-min¹, DUAN Liu-sheng¹, LI Song-lin², YUN You-lan², HE Zhong-pei¹, LI Zhao-hu¹

(1.Centre of Crop Chemical Control, College of Agriculture and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2.Bei-jing Agro-technology Extension Station, Beijing 100029, China; 3.Shang-zhuang Experimental Station, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract:The plant growth regulator mepiquat chloride(DPC) is extensively used for preventing the excessive vegetative growth of cotton world-wide. The applied area reaches more than 4 000 000 hectare every year in China, which is more than 70% of the total planting cotton area. Mepiquat chloride is applied at 75~300 g·hm⁻². Laboratory experiments were performed to elucidate the degradation of DPC in soil for estimating the residue and environmental safety. The residue was extracted ultrasonically and determined by an UV Spectrophotometer. The linear range of the method was 0~3.5 mg·kg⁻¹. The recoveries of DPC were 74.5%~88.8%, with 3.1%~3.6% of standard deviation, and 3.9%~4.2% of coefficient variations from soil when DPC was applied at 1.0~2.0 mg·kg⁻¹. One experiment indicated that DPC was degraded by both microbial biodegradation and chemical degradation in the soil. The average degradation rate was 1.93 % d⁻¹ in sterilized soil, which included chemical degradation alone and 3.12 % d⁻¹ in non-sterilized soil, which included microbial degradation and chemical degradation together. The $T_{1/2}$ was 13.0 d in sterilized soil and 7.2 d in non-sterilized soil, and the $T_{0.95}$ was 53.8 d in sterilized soil and 33.2 d in non-sterilized soil. Another experiment showed that DPC degradation was influenced by both soil temperature and soil moisture. The optimum temperature for DPC degradation was 25℃, which is advantageous for both microbial propagation and the enzyme activity. Low temperature (4℃) or high temperature (35℃) decreased DPC degradation. The $T_{1/2}$ was prolonged from 8.4 d to 22.8 d at 4℃ and to 9.9 d at 35℃. The degradation of DPC was decreased with reduction of the saturation moisture capacity from 70% to 20%. The $T_{1/2}$ was extended from 7.9 d to 10.3 d.

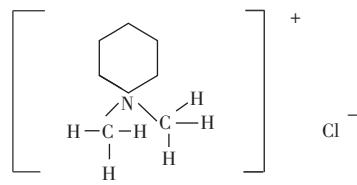
Keywords:mepiquat chloride; degradation; soil; temperature; water content

收稿日期:2007-12-07

基金项目:国家863计划(2003AA246060);农业结构调整重大专项(04207201A);北京市科委科技计划项目(H 022020020330)

作者简介:田晓莉(1968—),女,山西万荣人,教授,主要从事棉花化学控制原理与技术研究。E-mail:xiaolitian@yahoo.com.cn

甲哌鎓(DPC)是防止棉花徒长的一种植物生长延缓剂,化学名称为N,N-二甲基哌啶鎓氯化物(N,N-Dimethylpiperidinium chloride),英文通用名为Mepiquat Chloride,国内商品名有缩节安、助壮素等,国外商品名有Pix等。化学结构式如下:



DPC在世界各国植棉国家的应用非常广泛,美国棉田DPC应用面积占植棉总面积的50%左右^[1],我国棉花DPC化控技术处于世界领先水平,应用面积达到植棉面积的70%(400万hm²左右)以上^[2,3],每公顷有效成分的用量在75~300g之间。DPC的施用技术以叶面喷施为主,也有一些棉区在播前采用拌种处理。无论采用何种使用方式,像其他农药一样,大多数的DPC最终都汇集到土壤中。

由于DPC应用面积大、用量较高,因此研究其在土壤环境中的行为很有必要。土壤对DPC的吸附能力很强,一般很少发生迁移和渗滤^[4];DPC的蒸汽压很低,在25.3℃时仅为2.3×10⁻⁶mm Hg^[4],而一般情况下蒸汽压大于1.0×10⁻⁵mm Hg时物质才会产生挥发作用,所以挥发也不是土壤中DPC消失的主要途径;此外,DPC的化学性质相当稳定,不易发生水解和光解,在厌氧的土壤环境中也不会发生明显的降解反应^[4];DPC只有在有氧的土壤环境中通过微生物的介导才会降解为CO₂^[4]。

至今为止,关于DPC在土壤中降解和残留的公开报道非常少,上述结果是1997年美国环保署(EPA)对Mepiquat chloride重新登记决定(Reregistration Eligibility Decision, RED)^[4]中的资料,但其中未说明温度和水分对DPC在土壤中降解的影响,也未明确指出有氧条件下DPC在土壤中是否会发生化学降解;国内的李保同和江树人于1994年发表了DPC在棉田和盆栽土壤中残留动态的研究结果^[5],但未对微生物降解和化学降解进行区分。鉴于此,本文应用紫外分光光度法在实验室条件下测定了DPC在土壤中的降解及其微生物、温度和水分对它的影响。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

采自中国农业大学上庄试验站未曾施用过DPC

的地块,取0~20cm表层土,风干、除杂、磨碎,过0.5mm孔径筛。土壤质地为砂壤,有机质含量为11.0 g·kg⁻¹(重铬酸钾容量法测定),pH为7.50(玻璃电极法测定)。

1.2 试剂与仪器

DPC标准品(质量分数>99.9%,购于SIGMA公司),甲醇,丙酮,二氯甲烷,六硝基二苯胺等均为分析纯,碱性氧化铝(200~300目);超声波清洗器(KQ5200B,昆山市超声仪器有限公司,昆山),旋转蒸发仪(R-124A,BüCHI,Switzerland),紫外分光光度计(CARY100Bio,Varian,USA),恒温培养箱(SPX-300B-G,上海博讯实业有限公司医疗设备厂,上海),灭菌锅(ss-325,TOMY,Japan)。

1.3 实验方法

1.3.1 微生物对DPC降解的影响

通过比较DPC在灭菌土壤和非灭菌土壤中的降解动态来研究微生物对DPC降解的影响。灭菌土壤:取风干过0.5mm筛的土样20.0g,置于100mL三角瓶中,在126℃、1.5kg·cm⁻²的高温高压条件下连续灭菌2次,每次30min,之后在无菌操作下加入灭菌水调节土壤含水量至饱和持水量的60%。非灭菌土壤:取风干过0.50mm筛的土样20.0g,置于100mL三角瓶中,加入0.4g无水葡萄糖和适量蒸馏水,使土壤含水量为饱和持水量的60%,置于(25±1)℃的恒温培养箱中保持土壤含水量不变暗培养7d。然后向灭菌和非灭菌土壤中分别加入适量浓度的DPC标准溶液1.0mL,混匀,使土壤中DPC的浓度达到100mg·kg⁻¹,继续培养,期间保持含水量不变,于1、4、7、15、20、30d后取样测定DPC含量,灭菌和非灭菌处理各重复3次。

1.3.2 温度对DPC降解的影响

取风干过0.5mm筛的土样20.0g,置于100mL三角瓶中,加入0.4g无水葡萄糖和适量蒸馏水,使土壤含水量为饱和持水量的60%,于(4±1)℃、(25±1)℃和(35±1)℃下在恒温培养箱中暗培养7d,然后加入适量浓度的DPC标准溶液1.0mL,充分混匀,使土壤中DPC的浓度达到100mg·kg⁻¹,继续培养,期间保持含水量不变,于1、4、7、15、20、30d后取样测定DPC含量,每处理重复3次。

1.3.3 湿度对DPC降解的影响

取风干过0.5mm筛的土样20.0g,置于100mL三角瓶中,加入0.4g无水葡萄糖和不同体积的蒸馏水(3.0、7.0、11.0和13.0mL),使土壤含水量为饱和持

水量的20%、40%、60%和70%,置于(25±1)℃的培养箱中保持土壤含水量不变暗培养7 d,然后加入适量浓度的DPC标准溶液1.0 mL,充分混匀,使土壤中DPC的浓度达到100 mg·kg⁻¹,继续培养,期间保持含水量不变,于1、4、7、15、20、30 d后取样测定DPC含量,每处理重复3次。

1.4 分析方法

1.4.1 土壤中DPC的提取与净化

在李保同和江树人报道^[5]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,昆山)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 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的六硝基二苯胺二氯甲烷溶液,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萃取有机相一次,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)。

1.4.2 DPC的紫外分光光度测定

蒸干上述收集的淋洗液,用20 mL 0.03 mol·L⁻¹的NaOH分次溶解,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,用紫外分光光度计(CARY100Bio,Varian,USA)在415 nm处测定其光密度。

1.4.3 标准曲线

用甲醇配制10、20、30、40、50、60、70 mg·L⁻¹ DPC标准溶液,各取1 mL置于干净烧杯中,将烧杯放在水浴槽上蒸干,冷却至室温后如1.4.2步骤进行显色反

应和测定,用不加DPC的平行操作溶剂作参比,测定完毕后以DPC标液浓度为横坐标、光密度为纵坐标绘制标准曲线,其线性方程及决定系数如图1。可以看出,在0~70 mg·L⁻¹范围内,DPC标液浓度与光密度呈线性关系,符合Beer定律。将其除以20换算为土壤样品中的浓度,线性范围为0~3.5 mg·kg⁻¹。本方法最低检出浓度为0.19 mg·kg⁻¹。

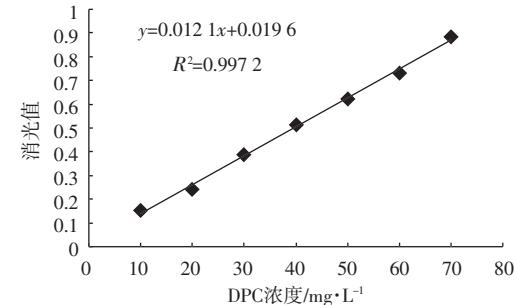


图1 缩节安(DPC)标准曲线图

Figure 1 Standard curve of mepiquat chloride

1.4.4 添加回收率

添加浓度分别为1.0、1.5、2.0 mg·kg⁻¹,土壤样品按前面所述进行提取、净化和比色测定,得到的样品添加回收率在74.5%~88.8%之间,标准偏差在3.1%~3.6%之间,变异系数在3.9%~4.2%之间(表1),符合本试验的测定需要。

表1 土壤样品中缩节安(DPC)的添加回收率、标准偏差和变异系数

Table 1 Recovery, standard deviation and variation coefficient of mepiquat chloride in soil samples

添加浓度 /mg·kg ⁻¹	回收率/%					标准偏差 /%	变异系数 /%
	1	2	3	4	平均值		
1.0	74.5	81.0	77.1	80.5	78.3	3.1	3.9
1.5	83.5	82.9	79.3	76.2	80.5	3.4	4.2
2.0	88.8	84.6	84.4	80.1	84.5	3.6	4.2

1.5 DPC降解半衰期($T_{1/2}$)和降解95%所需时间($T_{0.95}$)的计算

农药在土壤中的降解规律一般符合化学一级动力学反应^[6],可用下列公式计算 $T_{1/2}: C_t = C_0 \exp(-kt)$, $T_{1/2} = \ln 2/k$ 。其中, C_t 为t时土壤中残留的农药浓度,mg·kg⁻¹; C_0 为农药加入土壤中的起始浓度,mg·kg⁻¹; t为培养时间,d;k为降解速率常数,d⁻¹; $T_{1/2}$ 为农药的降解半衰期,d。由上式可得, $\ln C_t = -kt + \ln C_0$,根据实验数据进行回归分析,求k和半衰期 $T_{1/2}$ 及 $T_{0.95}$ 。

1.6 统计方法

用 Excel 模拟 DPC 降解方程,用 SAS 8.0 统计软件的 Duncan 法检验处理之间差异的显著性。

2 结果与分析

2.1 微生物对 DPC 降解的影响

DPC 在灭菌和非灭菌土壤中的降解动态如图 2 所示,降解方程和降解动力学参数见表 2。这些结果表明,未灭菌土壤中 DPC 的降解速率显著高于灭菌处理,15 d 后的降解率接近 60%,30 d 内平均每天的降解率为 3.12 %,半衰期仅有 7.2 d,降解 95% 所需时间为 33.2 d,而灭菌土壤中 15 d 后 DPC 的降解率仅为 30% 左右,平均每天的降解率为 1.93 %,半衰期和降解 95% 所需时间则分别为 13.0 和 53.8 d。由此可见,DPC 在土壤中的降解是微生物降解和化学降解共同作用的结果(由于 DPC 不发生光解^[4],本实验也在黑暗条件下进行,所以可以排除土表光降解作用)。

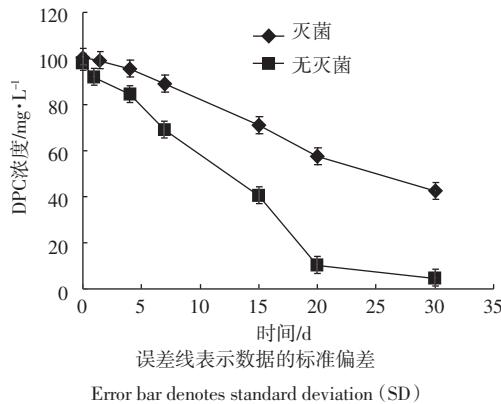


图 2 甲哌鎓(DPC)在灭菌和未灭菌土壤中的降解动态

Figure 2 The degradation of mepiquat chloride in sterilized and unsterilized soil samples

2.2 土壤温度对 DPC 降解的影响

温度对 DPC 降解的影响见图 3 和表 3。从图 3 中可以看出,土壤温度在 4 °C 时 DPC 的降解速度比较缓慢,在 30 d 时仅降解了总量的 70% 左右,温度升高到 25 °C,降解速率明显加快,在 15 d 时即达到 70% 左右,但温度进一步升高到 35 °C,降解速率反而较 25 °C 有所下降,20 d 时才达到 70% 左右。与此对应,在 4、25 和 35 °C 条件下,30 d 内 DPC 平均每天的降解率分别为 2.41%、3.25% 和 2.84%,降解半衰期分别为 22.8、8.4 和 9.9 d,降解 95% 所需时间分别为 98.6、35.2 和 42.2 d。

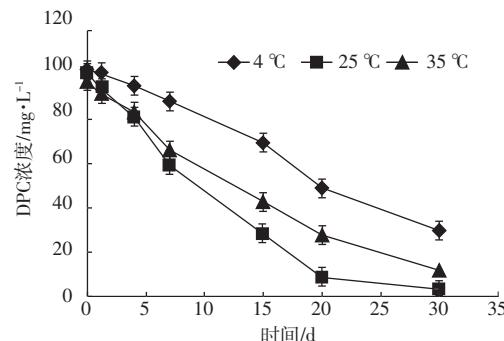


图 3 土壤温度对甲哌鎓(DPC)降解的影响

Figure 3 Effect of soil temperature on the degradation of mepiquat chloride

2.3 土壤湿度对甲哌鎓(DPC)降解的影响

从 DPC 在不同土壤湿度下的降解动态(图 4)可以看出,DPC 的降解速率因土壤含水量不同而存在差异。含水量为饱和持水量的 20% 时 DPC 降解最慢,30 d 内平均每天降解 2.94%,半衰期为 10.3 d,降解 95% 需要 44.8 d(表 4),含水量增加到 40%、60% 和

表 2 甲哌鎓(DPC)在灭菌和未灭菌土壤中的降解方程及降解动力学参数

Table 2 Equation, kinetic parameters of degradation of mepiquat chloride in sterilized and unsterilized soil samples

处理	降解动力学方程	决定系数(R^2)	平均降解率%/d ⁻¹	$T_{1/2}/d$	$T_{0.99}/d$
灭菌	$\ln C_i = -0.0562 t + 4.633$	0.987 6	1.93 a	13.0 a	53.8 a
未灭菌	$\ln C_i = -0.0897 t + 4.585$	0.945 0	3.12 b	7.2 b	33.2 b

注:同列内不同字母表示在 0.05 水平下差异显著,下表同。

Values followed by a different letter within a column are significantly different at $P < 0.05$, the same below.

表 3 不同土壤温度条件下甲哌鎓(DPC)的降解方程及降解动力学参数

Table 3 Equation, kinetic parameters of degradation of mepiquat chloride in soils with different temperature

温度	降解动力学方程	决定系数(R^2)	平均降解率%/d ⁻¹	$T_{1/2}/d$	$T_{0.99}/d$
4 °C	$\ln C_i = -0.0304 t + 4.608$	0.969 3	2.41 c	22.8 a	98.6 a
25 °C	$\ln C_i = -0.0857 t + 4.625$	0.977 2	3.25 a	8.4 c	35.2 c
35 °C	$\ln C_i = -0.0703 t + 4.578$	0.987 5	2.84 b	9.9 b	42.2 b

70%时,降解速率逐渐提高(但60%和70%之间的差异不大),平均每天降解率分别增加到3.03%、3.25%和3.55%,半衰期分别缩短为9.6、8.4和7.9 d,降解95%所需时间分别缩短为41.3、35.2和31.6 d(表4)。

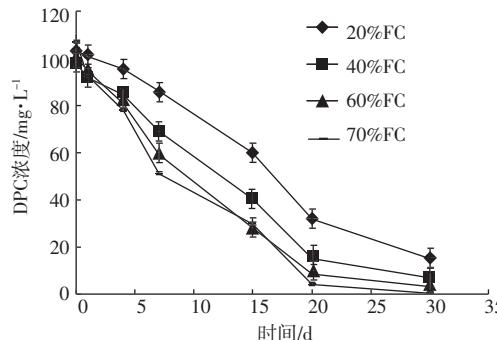


图4 土壤湿度对甲哌鎓(DPC)降解的影响

Figure 4 Effect of soil moisture content on the degradation of mepiquat chloride

3 讨论

DPC在棉花上的应用面积虽然覆盖了植棉面积的70%以上^[2,3],但总体而言植物生长调节剂在农药市场中的份额较小^[7],因此关于其残留和降解的研究也比较少,在国内尤其如此^[8],而且多局限于中等残留延缓剂多效唑^[9,10]。国外对DPC在农产品和植物中残留的研究相对较多,但很少有公开报道涉及DPC在土壤中的降解行为。1997年美国环保署(EPA)在Mepiquat chloride的重新登记决定(RED)中指出,DPC只有在有氧的土壤环境中通过微生物介导才会降解为CO₂^[4],但未明确该条件下DPC是否会发生化学降解。国内也只有李保同和江树人^[5]于20世纪90年代前期对DPC在土壤中的降解进行了初步研究,但由于未采用灭菌处理,因而不能区分DPC的降解方式。本文在实验室应用恒温培养法比较了DPC在灭菌和非灭菌土壤中的降解动力学,结果表明DPC在土壤中的降解包括微生物降解和化学降解两条途径,化学降解(灭菌土壤中)的平均降解率为1.93%·d⁻¹,半衰期和降解95%所需时间为13.0和53.8 d,微生物

降解+化学降解(非灭菌土壤中)的平均降解率为3.12%·d⁻¹,半衰期和降解95%所需时间为7.2和33.2 d。这一结果为明确DPC在土壤中的降解方式提供了依据。

土壤温度对DPC的降解有显著影响,本试验中25℃下降解最快,4℃下最慢,35℃下较25℃有所减慢(图3,表3)。农药的生物降解过程实际上是微生物所产生的酶催化的生化反应^[11],升高温度可能通过改变土壤微生物群落的组成结构、微生物多样性、微生物生物量和呼吸作用、土壤有机物质的矿化率、土壤的水热条件、有机物质分解等因素间接影响酶的活性,也可能通过影响酶动力学直接影响酶的活性^[12],因而温度对控制农药的降解起着关键作用。另外,较高的温度一般情况下也有利于农药的化学分解。25℃下DPC的降解速率最高、降解最快,表明这一温度有利于以DPC作为靶标的微生物的生长和酶活性的提高,也比较适宜于DPC进行化学降解,而4℃的低温可能对DPC的生物降解和化学降解均有不利影响,至于35℃下DPC的降解较25℃下又减慢,可能与过高的温度抑制了微生物的生长或者通过其他直接或间接作用导致酶活性的钝化和失活有关。

另外,土壤湿度也是影响DPC降解的主要因素,在本试验所设置的范围内(20%~70%),土壤湿度越大DPC降解越快、在土壤中的残留时间越短(含水量为70%时的半衰期和降解95%所需时间分别较20%缩短2.4和13.2 d),这一方面是因为土壤含水量增加有利于土壤微生物的繁殖、活动及酶活性的提高,从而促进DPC的生物降解,另一方面,土壤水分还与氧化还原电位、化合物在固相和液相之间的分配等密切相关^[11],这些也可能影响DPC的化学降解、并在一定程度上改变DPC的生物有效性和矿化动力学。

不同来源资料中DPC的半衰期有较大差异。李保同和江树人^[5]报道的半衰期与本试验接近,为8.2 d;EPA关于Mepiquat chloride重新登记资料^[4]提供的半衰期为3~21 d;PAN Pesticides Database Chemicals^[1]

表4 不同土壤含水量条件下甲哌鎓(DPC)的降解方程及降解动力学参数

Table 4 Equation, kinetic parameters of degradation of mepiquat chloride in soils with different moisture content

土壤含水量/% FC	降解动力学方程	决定系数(R ²)	平均降解率 /%/·d ⁻¹	T _{1/2} /d	T _{0.95} /d
20	ln C _t =-0.067 8 t+4.646	0.954 5	2.94 c	10.3 a	44.8 a
40	ln C _t =-0.072 1 t+4.586	0.966 4	3.03 c	9.6 b	41.3 b
60	ln C _t =-0.085 7 t+4.625	0.977 2	3.25 b	8.4 c	35.2 c
70	ln C _t =-0.097 0 t+4.673	0.938 7	3.55 a	7.9 c	31.6 d

①http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC32887

中 DPC 在有氧土壤中的平均半衰期为 39.0 d; 欧盟 FOOTPRINT Pesticide Properties Database^② 中 DPC 在实验室条件下的土壤降解半衰期为 11~40 d(20 °C), 平均值为 26 d; Orion Crop Protection Ltd 和 Barclay Chemicals Ltd 分别在其调节剂产品 ALIGN 和 Barclay Banshee 的 MATERIAL SAFETY DATA SHEET 中说明 DPC 的土壤降解半衰期为 10 d 和 10~97 d(20 °C)。EPA 的 Mepiquat chloride 重新登记资料^[4]曾指出, 使用浓度和地点会影响 DPC 在土壤中的降解速度, 本文结果则表明土壤温度和湿度对 DPC 的降解有显著影响。因此, 不同来源资料中关于 DPC 降解半衰期的差异可能与实验条件的不同有关。

《化学农药环境安全评价试验准则》^[13] 按照半衰期($T_{1/2}$)将农药的残留性划分为 3 个等级: <3 个月的为易降解农药, 3~12 个月的为中等残留性农药, >12 个月的为长残留农药。据此, DPC 属于易降解农药, 在土壤中的持留时间短, 环境安全性较高, 这也是 DPC 在农产品和植物中无残留或残留很低^[4,14~18]的主要原因。

参考文献:

- [1] Zhao D L, Reddy K R, Kakani V G, et al. Selection of optimum reflectance ratios for estimating leaf nitrogen and chlorophyll concentrations of field-grown cotton[J]. *Agronomy Journal*, 2005, 97:89~98.
- [2] 何钟佩, 李丕明, 李召虎, 等. 中国棉花化学控制栽培工程的建立和发展[J]. 植物学通报, 1995(专辑):83~87.
- HE Zhong-pei, LI Pi-ming, LI Zhao-hu, et al. Establishment and development of chemically-manipulated cotton culture engineering in China[J]. *Chinese Bulletin of Botany*, 1995,(Special):83~87.
- [3] 田晓莉, 李召虎, 段留生, 等. 作物化学控制的研究进展及前景[J]. 中国农业科技导报, 2004, 6(5):11~15.
- TIAN Xiao-li, LI Zhao-hu, DUAN Liu-sheng, et al. Progress and prospect of crop chemical regulation technology[J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2004, 6(5):11~15.
- [4] Reregistration Eligibility Decision (RED), Mepiquat Chloride. www.epa.gov/opprrd1/REDS/2375red.pdf, March 1997.
- [5] 李保同, 江树人. 甲哌啶在棉田土壤中的残留及动态研究 [J]. 农药, 1994, 33(4):40~41.
- LI Bao-tong, JIANG Shu-ren. Degradation and residue of mepiquat chloride in soil of cotton field [J]. *Pesticides*, 1994, 33(4):40~41.
- [6] 樊德方. 农药残留分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- FAN De-fang. Analysis and Measurement of Pesticides Residue [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1982.
- [7] 张一宾. 世界植物生长调节剂的市场与品种发展概况 [J]. 农药市场信息, 2006, 3:14~15.
- ZHANG Yi-bin. The general situation of development in market and kinds of plant growth regulators in the world [J]. *Pesticide Market News*, 2006, (3):14~15.
- [8] 赵尔成, 王祥云, 韩丽君, 等. 常用植物生长调节剂残留分析研究进展[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(9):1709~1711.
- ZHAO Er-cheng, WANG Xiang-yun, HAN Li-jun, et al. Research advance in the residue analysis of plant growth regulator[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2005, 33(9):1709~1711.
- [9] 方慧珍, 徐家基, 严兴祥. 小麦及土壤中烯效唑残留量测定方法[J]. 江苏农药, 1996, 1:26~27.
- FANG Hui-zhen, XU Jia-ji, Yan Xing-xiang. Method for measuring u-niconazole residue in wheat and soil[J]. *Jiangsu Pesticides*, 1996, 1:26~27.
- [10] 于声, 程波, 袁志华. 多效唑 15% 可湿性粉剂在小白菜和土壤中残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5):1768~1771.
- YU Sheng, CHENG Bo, YUAN Zhi-hua. Residual dynamics of 15% paclobutrazol wettable powder on cabbage and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5):1768~1771.
- [11] 孔繁翔. 环境生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- KONG Fan-xiang. Environmental Biology [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2000.
- [12] 吴秀臣, 孙辉, 杨万勤. 土壤酶活性对温度和 CO₂ 浓度升高的响应研究[J]. 土壤, 2007, 39(3):358~363.
- WU Xiu-chen, SUN Hui, YANG Wan-qin. Effects of elevated temperature and atmospheric carbon dioxide on activity of soil enzymes[J]. *Soils*, 2007, 39(3):358~363.
- [13] 国家环保总局. 化学农药环境安全评价试验准则(续)[J]. 农药科学与管理, 1990, 4:4~9,3.
- State Environmental Protection Administration. Guideline for environmental safety evaluation of chemical pesticide in china [J]. *Pesticide Science and Administration*, 1990, 4:4~9,3.
- [14] 李保同, 江树人. 甲哌啶在棉花上的残留动态研究 [J]. 棉花学报, 1995, 7(1):56~58.
- LI Bao-tong, JIANG Shu-ren. Research on degradation of mepiquat chloride in cotton[J]. *Acta Gossypii Sinica*, 1995, 7(1):56~58.
- [15] Juhler R K, Vahl M. Residues of chlormequat and mepiquat in grain—results from the Danish National Pesticide Survey [J]. *Journal of AOAC International*, 1999, 82(2):331~336.
- [16] Riedikera S, Obristb H, Vargaa N, et al. Determination of chlormequat and mepiquat in pear, tomato, and wheat flour using on-line solid-phase extractio(Prospekt)coupled with liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 966:15~23.
- [17] Alder L, Startin J R. Determination of chlormequat and mepiquat in foods by liquid chromatography/mass spectrometry or liquid chromatography/tandem mass spectrometry: interlaboratory study[J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(6):1762~1776.
- [18] Andersen J H, Bille R L L, Granby K. An intercomparison study of the determination of glyphosate, chlormequat and mepiquat residues in wheat[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2007, 24(2):140~148.