

2, 5-二苯乙炔噻吩 β -环糊精微胶囊的 研制与性能研究

吴仁海, 王恒亮, 张永超, 孙建伟, 杨东亚

(河南省农业科学院 植物保护研究所, 河南省农作物病虫害防治重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要: 以分子包埋法制备 2, 5-二苯乙炔噻吩(DPET) β -环糊精微胶囊剂, 通过正交试验考察囊芯与囊壁比例、反应温度、反应时间等参数对微胶囊包埋率的影响, 结果表明, 囊芯与囊壁比例为 1 : 40、反应温度 40 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 0.5 ~ 2 h 时, 包埋率在 60% 以上。在紫外光照射下, DPET β -环糊精微胶囊剂半衰期为 4.63 h, 而未包埋的 DPET 半衰期为 11.08 min; 生物活性测定结果表明, β -环糊精包埋能够显著减少 DPET 由于光照降解而产生的活性降低。

关键词: 2, 5-二苯乙炔噻吩; β -环糊精; 微胶囊; 光活化农药

中图分类号: S482.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2011)01-0090-04

Preparation and Properties of the Inclusion Compound of 2, 5-Diphenylethynylthiophene with β -Cyclodextrin

WU Ren-hai, WANG Heng-liang, ZHANG Yong-chao, SUN Jian-wei, YANG Dong-ya
(Institute of Plant Protection, Henan Academy of Agricultural Sciences, Henan Key Laboratory of
Crop Pest Control, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The 2, 5-diphenylethynylthiophene(DPET) with β -cyclodextrin was prepared in inclusion compound. The ratio of DPET to cyclodextrin, the temperature and the time of reaction as the dominating factors were optimized by orthogonal experiment. The results showed that the yield of DPET inclusion compound with β -cyclodextrin was more than 60% when the mass ratio of DPET to cyclodextrin was 1 : 40 and the reaction was under 40—60 $^{\circ}\text{C}$ for 0.5—2 hours. The half life of DPET was 11.08 min under ultraviolet while it extended to 4.63 h for DPET β -cyclodextrin inclusion compound. The bioactivity of the compound was evaluated with the third-instar larvae of *Plutella xylostella* L. Pretreated with ultraviolet, DPET β -cyclodextrin inclusion compound showed higher activity than DPET, which indicated that the inclusion compound with β -cyclodextrin could retard the DPET's decomposition under light.

Key words: 2, 5-Diphenylethynylthiophene; β -cyclodextrin; Inclusion compound; Light-activated insecticide

2, 5-二苯乙炔噻吩 (2, 5-Diphenylethynylthiophene, DPET)是以植物源光敏素 α -三连噻吩 (α -terthienyl, α -T)为先导结构设计而成的一个高效光活化农药, 其对小菜蛾、白纹伊蚊表现出很高的杀灭活性, LC_{50} 值分别为 48.4 mg/L、0.01804 mg/L^[1-2]。光

活化农药本身活性很低或没有活性, 但在光照和氧气作用下其能够产生活性氧等自由基, 生物活性大大提高, 不污染环境, 对人畜安全, 因此, 是一类高效、低毒、环保的新型农药^[3-5]。然而, 光活化农药 DPET 在光照下迅速降解, 在紫外光照射下半衰期

收稿日期: 2010-07-20
基金项目: 郑州市金水区技术与开发经费支持项目(金科字[2008] 18 号); 河南省农科院植保所青年基金项目
作者简介: 吴仁海(1976-), 男, 河南信阳人, 副研究员, 博士, 主要从事农药应用技术研究。E-mail: laohaige@163.com

仅仅 10 多 min^[2-6], 其在田间应用时可能还未与害虫充分接触便降解消失了, 持效期太短, 这大大降低了其应用价值。农药微胶囊制剂是近年来发展较快的一种农药新剂型, 具有缓释、增效、减少降解等作用^[7-8]。鉴此, 将 2,5-二苯乙炔噻吩制备成β-环糊精微胶囊, 期望通过环糊精包埋减少其见光分解, 延长持效期, 从而提高其田间应用价值。

1 材料和方法

1.1 材料

2,5-二苯乙炔噻吩: 按照文献[1] 方法合成, 以硅胶柱层析分离纯化, 并以乙醇重结晶。熔点: 75.8 ~ 76.7℃。β-环糊精: 分析纯; 丙酮: 分析纯; 甲醇: 色谱纯。

1.2 DPET β-环糊精微胶囊的制备及条件优化

将 1g β-环糊精加入 10 mL 水中, 加热搅拌至溶解, 冷却, 制成β-环糊精饱和溶液。另取适量 DPET 结晶, 丙酮溶解, 适当温度下保持搅拌, 缓慢滴加至β-环糊精水溶液中, 密封后, 保持一定温度搅拌不同时间; 冷却至 5 min 室温, 加入石油醚搅拌 5 min 以提取出未包埋的 DPET。然后置冰箱内冷藏 12 h, 离心, 烘干固体, 称其质量。

以囊芯加入量(以囊芯:囊壁表示, A)、包埋温度(B)、搅拌时间(C)为包埋因素设计正交试验, 优化包埋条件, 因素水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平			
水平	A	B/℃	C/h
1	1:10	40	0.5
2	1:20	50	1
3	1:40	60	2

1.3 β-环糊精微胶囊 DPET 含量测定方法

1.3.1 检测色谱条件 液相: Shidum 10A; 色谱柱: Aglinet C18, 4.6mm×250 mm; 检测波长: 344 nm; 流动相: 100% 甲醇。进样量: 5 μL; 出峰时间: 7.5 min。

1.3.2 DPET 液相色谱标准曲线 称取 DPET 0.0200 g, 用甲醇定容至 100 mL, 以此为 200 mg/L 标准液, 后用甲醇稀释为 150、100、50、25、10 mg/L。检测各质量浓度 DPET 液相色谱峰面积, 以 DPET 质量浓度为自变量, 峰面积为因变量进行回归分析, 回归方程: $y=50\,125x+19937$; $r=1$ 。

1.3.3 DPET β-环糊精微胶囊 包埋率的测定 准确称取 DPET β-环糊精微胶囊 0.1000 g (精确到 0.

0002 g), 置于 10 mL 容量瓶中, 加入适量甲醇, 超声提取 10 min, 冷却, 用甲醇定容, 以 0.42 μm 微孔滤膜过滤, 用液相色谱检测 DPET 含量, 并计算包埋率。

包埋率=
$$\frac{\text{囊质量} \times \text{囊中 DPET 含量}}{\text{DPET 加入量}} \times 100\%$$

1.4 DPET 及其β-环糊精微胶囊剂光照降解试验
光照光源为 Philips UV-A, TL-K 40W, 波长 365 nm。

1.4.1 DPET 光照降解试验 称取 DPET 0.0100 g, 以甲醇溶解定容至 100 mL, 取 2 mL, 以 0.1% 吐温 80 水溶液定容至 25 mL, 光照 0、5、10、20、30、40、60 min, 各取 1 mL, 以甲醇定容至 10 mL, 检测 DPET 含量, 计算 DPET 降解率。

1.4.2 DPET β-环糊精微胶囊光照降解试验 称取 DPET β-环糊精微胶囊 0.1000 g, 以 0.1% 吐温 80 水溶液定容至 100 mL, 取 25 mL, 光照 0、0.5、1、2、4、8、16 h, 各取 1 mL, 以甲醇定容 10 mL, 超声提取 10 min, 冷却, 以 0.42 μm 微孔滤膜过滤, 液相色谱检测 DPET 含量, 计算降解率。

降解率=
$$\frac{\text{光照后含量}(\text{光照 } n \text{ 时间})}{\text{光照前含量}} \times 100\%$$

1.5 生物活性测定方法

采用浸叶法。将 DEPT 及其微胶囊包埋剂加入 0.1% 吐温 80 水溶液中, 配制成 200 mg/L; 将甘蓝叶碟浸入药液 2 s 后, 拭去明水, 阴干。然后分为 2 组, 一组叶碟紫外光照射 1 h, 后接入三龄小菜蛾幼虫, 另外一组未经照射直接接入三龄小菜蛾幼虫, 共 4 个处理。各处理在黑暗条件下饲养 4 h, 取出叶碟, 试虫用紫外光照射 1 h, 后添加新鲜叶碟, 黑暗下继续饲养 20 h, 调查死亡虫数, 计算死亡率。每个处理重复 3 次。

1.6 统计方法

采用 DPS 2000 软件进行统计分析, 以 Duncan 新复极差法进行多重比较分析。

2 结果与分析

2.1 DPET β-环糊精微胶囊的制备条件正交试验结果

从表 2 极差分析结果可知, 各因素对包埋综合评价值的影响程度依次为: $A > C \geq B$, 即囊芯与囊壁比例对包埋率影响最大, 而包埋温度与包埋时间对包埋率的影响相近。方差分析表明, 仅仅囊芯与囊壁比例对包埋率的影响达到了显著水平。

表 2 正交试验结果

试验号	A	B	C	包埋率/%
1	1	1	2	37.32
2	1	2	3	39.12
3	1	3	1	37.35
4	2	1	3	45.05
5	2	2	1	43.20
6	2	3	2	48.17
7	3	1	1	61.62
8	3	2	2	61.73
9	3	3	3	84.48
k_1	113.80	143.99	142.17	
k_2	136.41	144.05	147.22	
k_3	207.83	170.00	168.65	
R	94.03	26.02	26.48	

注: k_i 为各处理在水平 i 时的各试验结果取值之和。 R 为各处理的不同水平 k_i 值的极差

2.2 光照降解试验结果

由图 1 可以看出, DPET 在紫外光照射下很快降解, 光照 60 min 降解了近 90%, 降解曲线为: $y=25.004\ln x-10.143$, 半衰期仅 11.08 min。 DPET 被 β -环糊精包埋之后(图 2), 降解速率大大降低, 降解曲线为: $y=21.821\ln x-12.55$; 紫外光照 60 min 仅降解了 18.92%, 光照 16 h 降解近 75%, 其光照下半衰期为 4.63 h。 以上结果表明, β -环糊精包埋能够大大延长 DPET 光照下的半衰期。

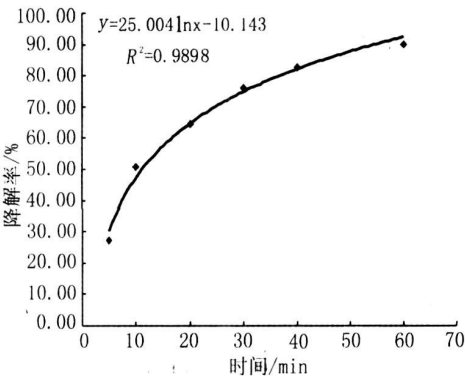


图 1 紫外光照下 DPET 的降解曲线

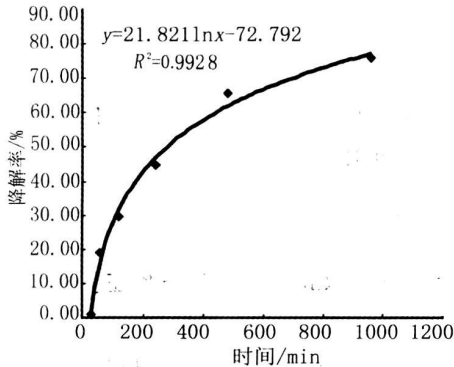


图 2 紫外光照下 DPET β -环糊精包埋物的降解曲线

2.3 生物活性测定结果

由表 3 可知, 在 200 mg/L 质量浓度下, DEPT

及其环糊精微胶囊包埋剂(处理 3 和处理 1)饲喂的小菜蛾幼虫死亡率分别为 94.87%和 97.22%, 无显著差异, 表明环糊精包埋对 DEPT 活性不会产生不良影响。 在处理 2 和处理 4 中, 供试的叶碟先经过光照处理后再饲养小菜蛾幼虫, 小菜蛾的死亡率均较处理 1 和处理 3 显著下降, 分别为 72.22%和 45.2%, 这表明光照使叶碟上 DEPT 降解而引起活性下降。 然而, 处理 2 的活性显著高于处理 4, 说明 β -环糊精包埋能够有效减少光照下 DEPT 的降解。

表 3 DPET 制剂对小菜蛾三龄幼虫活性的影响

处理编号	剂型	叶碟处理方式	死亡率/%
1	微胶囊包埋	未经光照射	97.22a
2	微胶囊包埋	光照射	72.22b
3	未包埋	未经光照射	94.87a
4	未包埋	光照射	45.20c

注: 表中死亡率数值为 3 个重复的死亡率平均值, 不同字母表示差异显著($p<0.05$)

3 结论与讨论

以 β -环糊精对 2, 5-二苯乙炔噻吩(DPET)进行包埋, 制备出 DPET β -环糊精微胶囊剂。 通过正交试验对囊心与囊壁比例、反应温度、反应时间等参数进行优化, 结果表明, 包埋率随囊心与囊壁比例上升而呈下降趋势, 反应温度(40~60℃)、反应时间(0.5~2h)对其包埋率影响不大。 通过 β -环糊精包埋后, DPET 在紫外光下的半衰期由 11.08 min 延长至 4.63h, 表明 β -环糊精微胶囊包埋能够阻碍 DPET 的光降解。 活性测定表明, 光照 1h 后, DPET β -环糊精微胶囊剂对三龄小菜蛾幼虫的活性显著高于未包埋的 DPET。 这表明, 通过 β -环糊精微胶囊包埋能够延长光活化农药 DPET 在田间应用时的持效期。

微胶囊囊壁材料不同缓释性能会各不相同。 杨静美等^[9]以异佛尔酮二异氰酸酯三聚体和二乙烯三胺为原料, 制备出 DEPT 的聚脲微胶囊, 但该微胶囊剂在 24 h 内对菜粉蝶幼虫的活性显著低于未包埋的 DEPT, 这可能是活性物质无法在有限时间内从囊壁材料中完全释放导致。 本试验制备的微胶囊是以 β -环糊精为囊壁材料, 其在昆虫消化道内可以被分解消化, 可以保证囊芯活性物质在虫体内得以完全释放, 不会产生因释放不完全而影响药效的问题, 保证了 DEPT 的活性不受影响。

光活化农药在光照下易降解, 田间使用时无残留, 这是光活化农药的一个显著优点。 然而, 易降解的农药在田间使用时无法达到理想的效果而不被人们所接受, 如胺菊酯等早期发现的拟除虫菊酯类农

药只能用于室内防治卫生害虫。本研究通过 β -环糊精包埋将 DPET 在紫外光下的半衰期有效延长,使其在田间应用的可能性大大增加,具有重要应用价值。

参考文献:

[1] Wu R H, Hu S Xu H H, *et al.* The synthesis and photolarvicidal activity of 2,5-diarylethynylthiophenes[J] . Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2007, 88: 180-184.

[2] 吴仁海. 二炔噻吩类光活化农药的合成与构效关系研究[D] . 广州: 华南农业大学, 2006.

[3] 马金石, 成昊, 张骅, 等. 新型绿色农药—光活化农药[J] . 化学进展, 1999, 11(4): 341-347.

[4] 蒋志胜, 尚稚珍, 万树青, 等. 光活化农药的研究与应用[J] . 农药学学报, 2001, 3(1): 1-5.

[5] 汤长青, 卢鑫, 杨艳春. 绿色化学与绿色农药[J] . 河南农业科学, 2003(9): 35-36.

[6] 陈小军, 徐汉虹, 王玉键, 等. 二苯基噻吩活性氧量子产率、杀虫活性及稳定性研究[J] . 中国农业科学, 2006, 39(1): 81-87.

[7] 袁昂, 黄次沛. 微胶囊农药概述[J] . 农药, 2009, 39(6): 1-4.

[8] 李玉新, 敖聪聪. 微胶囊技术及农药微胶囊剂[J] . 农药, 1998, 37(7): 4-7.

[9] 杨静美, 王正辉, 徐汉虹, 等. 2,5-二苯乙炔基噻吩的微胶囊化及其性能[J] . 华中农业大学学报, 2010, 29(1): 41-44.

《广西农业科学》更名为《南方农业学报》

经国家新闻出版总署批准,《广西农业科学》杂志从 2011 年第 1 期起更名为《南方农业学报》,国内刊号变更为 CN45-1381/S, 刊期仍为月刊, 原卷期编号顺延。改版后的《南方农业学报》将传承《广西农业科学》的荣誉与业绩, 仍为中国科技核心期刊、英国国际农业与生物科学研究中心(CABI)全文收录期刊等。

更名后的《南方农业学报》将根据“特色、权威、深度、质量”的刊物定位, 在刊登原创性论著、前瞻性综述、创新性强的新技术和新方法基础上, 增加东盟农业、农业防灾减灾等专题, 以及重点项目追踪和研究简报等栏目。

欢迎投稿! 欢迎订阅!

地 址: 南宁市大学东路 174 号《南方农业学报》编辑部 邮 编: 530007

电 话: (0771)3244920 3243905 E-mail: gxny @163. net gxny @gxaas. net