

二苯基噻吩对三唑磷的光催化氧化降解作用

陈小军, 张志祥, 徐汉虹

(农药与化学生物学教育部重点实验室, 华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广东 广州 510642)

摘要:用 HPLC 法研究了三唑磷在光活化物质二苯基噻吩催化作用及紫外灯照射下的降解情况. 结果表明:二苯基噻吩在玻片上对三唑磷有显著加速降解作用,同时温度和辐照度的增大有利于催化降解反应的进行. 三唑磷降解过程符合一级动力学方程,当 $m(\text{三唑磷}):m(\text{二苯基噻吩})=2:1$ 、辐照度 $3\,800\,\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、温度为 $25\,^{\circ}\text{C}$ 时,降解动力学方程为 $C_t=53.48e^{-0.0096t}$,半衰期为 $72.19\,\text{h}$, $144\,\text{h}$ 后的降解率为 73.96% ,而三唑磷在光照和黑暗处理下,降解率很低.

关键词:二苯基噻吩; 三唑磷; 光催化氧化降解

中图分类号:X505; S481.8

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2007)03-0032-05

Photocatalysis of Diphenylthiophene on the Oxidative Degradation Triazophos

CHEN Xiao-jun, ZHANG Zhi-xiang, XU Han-hong

(Key Lab of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, Lab of Insect Toxicology, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstracts: The degradation rates of triazophos when mixed with diphenylthiophene under ultraviolet radiation were investigated by HPLC. The results indicated that diphenylthiophene was active to accelerate the degradation rate of triazophos on glass. The increase of degradation rates was positively correlated with the increase of temperature and radiation. The degradation kinetic equation of triazophos was $C_t=53.48e^{-0.0096t}$ when $m(\text{triazophos}):m(\text{diphenylthiophene})=2:1$ at $3\,800\,\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ radiation intensity and $25\,^{\circ}\text{C}$ temperature. The half life was $72.19\,\text{h}$ and degradation rate was 73.96% after $144\,\text{h}$ treatment. Degradation rate of triazophos with no diphenylthiophene was low.

Key words: diphenylthiophene; triazophos; photocatalytic oxidation

光活化农药是近年来研究的热点,进入 20 世纪 90 年代后,我国也开始了对光活化杀虫剂的研究. 1993 年,徐汉虹等^[1]报道了猪毛蒿 *Artemisia scoparia* 精油中的茵陈二炔对斜纹夜蛾 *Spodoptera litura* 的光活化毒杀活性,代表国内研究光活化杀虫剂的开端. 此后,国内以华南农业大学为中心,开始了对光活化杀虫剂的系统研究:调查光活化杀虫资源植物,发现

了万寿菊、孔雀草等植物的光活化杀虫活性并分离出活性成分^[2-3];深入研究光活化杀虫剂的作用机理^[4];以植物中的活性成分为基础仿生合成了一些结构新颖的光活化杀虫毒素^[5-8];检测分析光活化化合物含量^[9-10].

三联噻吩(α -T)对多种昆虫具有良好的光活化毒杀活性,但自 α -T 光活化活性被发现已经 30 多年

收稿日期:2006-11-07

作者简介:陈小军(1980—),男,博士研究生;通讯作者:徐汉虹(1961—),教授,博士,E-mail:hhxu@scau.edu.cn

基金项目:科技部农业科技成果转化基金(2003440051163);广东省自然科学基金(04300516);农药与化学生物学教育部重点实验室开放基金(药重开 04-08)

了,却一直没能大规模田间应用,主要原因是其在环境中半衰期太短,合成难度较大,成本高,工业化生产面临很多问题.为了克服 α -T等光活化物质应用于田间的不足,本文以优异光活化化合物 α -T为模板,利用生物等排原理,以苯环代替噻吩环,合成二苯基噻吩,从而提高了光活化化合物的稳定性和降低了生产成本,国内外鲜有相关研究报道.前期研究表明二苯基噻吩在光照条件下对白纹伊蚊、小菜蛾的生物活性与 α -T相当,但稳定性比三联噻吩强^[11].已有文献表明,光敏物质受到光激发后,可以释放出具有强氧化特性的活性氧或自由基,可以催化降解环境中的有机污染物^[12].由此设想在田间喷雾施用二苯基噻吩,在自然光照射下可以作为光活化杀虫剂杀死害虫,同时,二苯基噻吩释放的活性氧或自由基可以催化氧化降解植株表面或其他环境中已残留的农药,起到双重效果.为了证实二苯基噻吩催化降解植物叶片上降解残留农药的设想,本试验在玻片上模拟植物叶片上二苯基噻吩对三唑磷的催化降解作用,以期二苯基噻吩多用途开发和田间推广应用提供指导.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

波长 365 nm 紫外灯管:荷兰飞利浦公司生产;UV-A 通道紫外辐照计:北京师范大学光电仪器厂生产;HP1100 高压液相色谱仪(带紫外检测器):美国惠普公司生产;二苯基噻吩($w = 92\%$):华南农业大学昆虫毒理研究室合成;三唑磷标准品($w = 99\%$):广东省农药检定所提供;三唑磷原油($w = 83.6\%$):湖北沙隆达股份有限公司生产.

1.2 三唑磷标准曲线与回收率确定

三唑磷的检测条件参考文献[13].三唑磷保留时间 3.756 min,色谱操作在室温下进行.

1.3 玻片上三唑磷回收率测定

分别将 5 mL 三唑磷 50.000、12.500、1.875 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液用移液管滴加到直径 6 cm 培养皿中,摇匀平铺皿底,黑暗中放置 48 h,向培养皿中依次滴加 2、2、1 mL 的甲醇,每次不断洗涤皿底,合并定容至 5 mL,过滤并经 HP1100 检测.

1.4 光降解反应

光照装置自制,在控温植物培养箱中安装 2 支 60 W 的紫外灯管,辐射波长为 365 nm,辐照度为 3 800 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.4.1 三唑磷在二苯基噻吩不同配比下的降解 配制 $m(\text{三唑磷}):m(\text{二苯基噻吩}) = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2$ 和 $1:4$ 的反应液,使三唑磷质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$,二苯基噻吩质量浓度分别为 12.5、25.0、50.0、100.0 和 200.0 $\mu\text{g/mL}$.用移液管分别准确吸取 5 mL 三唑磷及三唑磷与二苯基噻吩的混合液至直径 6 cm 的培养皿上,振动培养皿,使溶液均匀涂布在培养皿中,溶剂自然挥发后,于光照装置中照射培养皿,灯管距离皿底表面高度 10 cm,保持 25 $^{\circ}\text{C}$,光照时间为 24、48、72、96、120 和 144 h.同时设置三唑磷光照、二苯基噻吩和三唑磷的混合液黑暗处理、三唑磷黑暗处理,黑暗处理用锡纸避光保存,在不同的时间取出培养皿,依次用 2、2、1 mL 甲醇洗涤培养皿 3 次,定容至 5 mL,净化处理后用 HP 1100 测定三唑磷的含量,求出光解率,每处理重复 3 次.

1.4.2 不同温度下三唑磷的降解 方法同 1.4.1. $m(\text{三唑磷}):m(\text{二苯基噻吩}) = 2:1$,辐照度 3 800 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,温度设定为 25、35 和 45 $^{\circ}\text{C}$.

1.4.3 不同辐照度下三唑磷的降解 方法同 1.4.1. $m(\text{三唑磷}):m(\text{二苯基噻吩}) = 2:1$,温度 25 $^{\circ}\text{C}$,辐照度分别为 2 060、2 700 和 3 800 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.4.4 在自然光照下三唑磷的降解 光照地点在华南农业大学昆虫毒理研究室二楼顶,光照试验从 2005 年 8 月 2 日上午 8:30 开始,8 月 6 日下午 4:30 结束.前 4 d 每天处理 10 h,到下午 6:30 停止光照,8 月 6 日处理 8 h,共处理 48 h,在不同时间段取样分析.365 nm 波长的平均辐照度为 1 335 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,420 nm 波长的平均辐照度为 2 442 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,平均温度 30.5 $^{\circ}\text{C}$,最高 35 $^{\circ}\text{C}$,最低 26 $^{\circ}\text{C}$,吹轻微偏南风,湿度最高为 90%,最低为 60%.试验时配制 $m(\text{三唑磷}):m(\text{二苯基噻吩}) = 2:1$ 的溶液,最初的三唑磷质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$,二苯基噻吩 25 $\mu\text{g/mL}$,在上述地点,按光照时间进行光照处理,并在不同的时间段取样分析,同时设定三唑磷光照处理、三唑磷黑暗处理为对照.

1.5 计算

农药光降解反应动力学方程按一级动力学方程计算:

$$C_t = C_0 e^{-Kt}, \quad T_{1/2} = \frac{\ln 2}{K},$$

式中: $T_{1/2}$ 为光解半衰期, K 为光降解速率常数, C_0 为农药的初始浓度, C_t 为 t 时刻农药的残存浓度.

2 结果与分析

2.1 三唑磷的标准曲线及回收率

三唑磷在 1.875 ~ 50.000 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内显著呈线性关系,线性方程为 $y = 43.48x + 102.36$, 其相关系数为 0.999 7. 在玻片上,在上述的洗涤程序和方法下,三唑磷的回收率为 92.05% ~ 99.28%, 符合农药残留检测的要求.

2.2 不同配比下三唑磷的降解结果

当辐照度为 3 800 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 温度 25 $^{\circ}\text{C}$, m (三唑磷): m (二苯基噻吩) = 2:1 时三唑磷降解的动力学方程为 $C_t = 53.48e^{-0.0096t}$, 半衰期为 72.19 h (表 1); 二苯基噻吩的质量浓度分别为 12.5、25.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/mL}$ 时, 144 h 三唑磷的降解率分别

为 66.67%、73.96%、76.03%、76.91% 和 78.31%. 而三唑磷在玻片上光照或黑暗处理后,其浓度几乎不发生变化,其在单独光照处理下 $C_t = 48.92e^{-0.0013t}$, 半衰期为 533.15 h, 说明二苯基噻吩在自身降解的同时,释放出的单线态氧和自由基具有强氧化作用,加速催化降解三唑磷是确实可行的. 随着光敏剂浓度的增加,三唑磷的半衰期缩短,降解率提高,当 m (三唑磷): m (二苯基噻吩) 由 4:1 变为 1:4 时,三唑磷的半衰期由 90.01 h 变为 63.59 h, 但半衰期缩短的趋势不明显. 在辐照度、温度一定的情况下,光敏剂的浓度增加并不能使半衰期显著缩短,这是因为 $^1\text{O}_2$ 的利用率问题及二苯基噻吩对紫外线有一定的吸收作用. 综合考虑二苯基噻吩的成本及其他因素,确定两者最佳质量配比为 m (三唑磷): m (二苯基噻吩) = 2:1.

表 1 不同浓度二苯基噻吩下三唑磷的降解动力学参数¹⁾

Tab.1 Degradation kinetic parameter of triazophos with different concentrations of diphenylthiophene

m (三唑磷 triazophos): m (二苯基噻吩 diphenylthiophene)	降解动力学方程 degradation kinetic equation	r	速率常数 K velocity constant K	$T_{1/2}/\text{h}$	144 h 降解率 degradation rate/%
4 : 1	$C_t = 51.11e^{-0.0077t}$	0.995 6	0.007 7	90.01	66.67 $\pm$ 0.07
2 : 1	$C_t = 53.48e^{-0.0096t}$	0.984 2	0.009 6	72.19	73.96 $\pm$ 0.05
1 : 1	$C_t = 50.92e^{-0.0100t}$	0.998 7	0.010 0	69.30	76.03 $\pm$ 0.12
1 : 2	$C_t = 52.07e^{-0.0102t}$	0.987 6	0.010 2	67.95	76.91 $\pm$ 0.02
1 : 4	$C_t = 50.62e^{-0.0109t}$	0.997 6	0.010 9	63.59	78.31 $\pm$ 0.04

1) $E = 3\,800\,\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\theta = 25\,^{\circ}\text{C}$

2.3 不同温度下三唑磷的降解结果

当 m (三唑磷): m (二苯基噻吩) = 2:1, 辐照度 3 800 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在 25、35 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 下三唑磷的降解动力学方程分别为 $C_t = 53.48e^{-0.0096t}$ 、 $C_t = 53.50e^{-0.0118t}$ 和 $C_t = 52.24e^{-0.0141t}$, 半衰期分别为 72.20、58.74 和 49.16 h; 在 144 h 三唑磷的降解率分别为 73.96%、80.86%、86.68% (表 2). 说明温度的升高可以加快二苯基噻吩对三唑磷的催化降解作用. 这是因为温度升高可以加速分子的运动,从而增加两者分子的接触机会,使得二苯基噻吩产生的活性氧或自由基碰撞三唑磷的机会大大增加,因此三唑磷有较高的

降解率.

2.4 不同辐照度下三唑磷的降解结果

在 2 060、2 700 和 3 800 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的辐照度下, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, m (三唑磷): m (二苯基噻吩) = 2:1 时,三唑磷光解动力学方程分别为 $C_t = 49.15e^{-0.0068t}$ 、 $C_t = 49.81e^{-0.0078t}$ 和 $C_t = 53.48e^{-0.0096t}$, 半衰期分别为 101.93、88.86 和 72.20 h, 144 h 三唑磷的降解率分别为 63.87%、68.20% 和 73.96% (表 3). 此结果表明辐照度的增加有利于增加二苯基噻吩对三唑磷的降解作用,因为增加辐照度,光敏剂二苯基噻吩吸收的光子数相对增多,光敏分子由基态跃迁到激发

表 2 不同温度下三唑磷降解动力学参数¹⁾

Tab.2 Degradation kinetic parameter of triazophos under different temperature

$\theta/^{\circ}\text{C}$	降解动力学方程 degradation kinetic equation	r	速率常数 K velocity constant K	$T_{1/2}/\text{h}$	144 h 降解率 degradation rate/%
25	$C_t = 53.48e^{-0.0096t}$	0.984 2	0.009 6	72.20	73.96 $\pm$ 0.05
35	$C_t = 53.50e^{-0.0118t}$	0.996 2	0.011 8	58.74	80.86 $\pm$ 0.10
45	$C_t = 52.24e^{-0.0141t}$	0.997 5	0.014 1	49.16	86.68 $\pm$ 0.02

1) m (三唑磷): m (二苯基噻吩) = 2:1, $E = 3\,800\,\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$

表 3 不同的辐照度下三唑磷的降解动力学参数¹⁾

Tab. 3 Degradation kinetic parameter of triazophos under different irradiances

$E/(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	降解动力学方程 degradation kinetic equation	r	速率常数 K velocity constant K	$T_{1/2}/\text{h}$	144 h 降解率 degradation rate/%
2 060	$C_t = 49.15e^{-0.0068t}$	0.994 2	0.006 8	101.93	63.87 ± 0.03
2 700	$C_t = 49.81e^{-0.0078t}$	0.997 1	0.007 8	88.86	68.20 ± 0.09
3 800	$C_t = 53.48e^{-0.0096t}$	0.984 2	0.009 6	72.20	73.96 ± 0.05

1) m (三唑磷): m (二苯基噻吩)=2:1, $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

态的粒子数增多,弛豫到三态能级的粒子数随之增多,产生的¹O₂的发射强度增强,则三唑磷的降解率提高. 所以为加快农药的降解率,缩短半衰期,可以增加辐照度. 在农药的实际使用中,对光稳定的农药在阳光强烈时施用,可以提高农药的使用效果,也可以缩短其在环境中的残留.

2.5 在自然光照下三唑磷的降解情况

在自然光照及二苯基噻吩存在下,三唑磷的降解动力学方程为 $C_t = 48.37e^{-0.0195t}$,半衰期为35.54 h (图1). 这是因为自然光中存在一部分 200~300 nm 附近的紫外光,而三唑磷的最大吸收波长为 246 nm,所以在自然光照条件下,三唑磷自身会发生一部分的直接光解,同时自然光中存在的一部分 340 nm 波长的紫外光又可以激活二苯基噻吩产生活性氧和自由基,加快了三唑磷的降解,使三唑磷的半衰期大大降低.

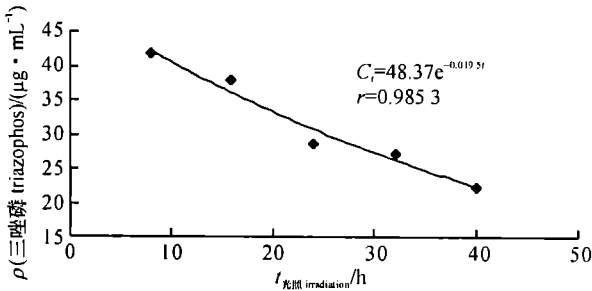


图 1 二苯基噻吩存在下三唑磷在自然光下的降解动态

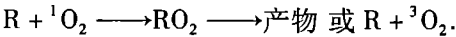
Fig. 1 Degradation of triazophos treated with diphenylthiophene under sunlight

3 讨论与结论

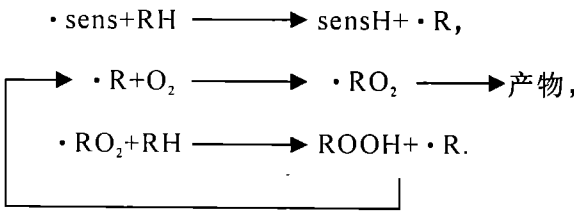
二苯基噻吩作为一种光活化杀虫剂,稳定性好,对害虫的生物活性高,可直接推广应用于农田系统杀灭害虫,施用后既可以加速环境中已经存在的农药的降解,又具有杀虫等功能,起到双重功效. 自由基和活性氧在环境中存在的时间较短($<1\times10^{-5}\text{ s}$),如单线态氧¹O₂在 37 $^{\circ}\text{C}$ 时半衰期 $1\times10^{-6}\text{ s}$. 在光照条件

下,激发供体可被激发产生单线态氧、羟基自由基、超氧阴离子等活性氧和自由基,这些自由基能使有机物发生脱氢或亲电加成反应,自由基一系列的氧化降解反应使有机物矿化,逐步氧化成低分子中间产物最终生成 CO₂、H₂O 及其他的离子如 NO₃⁻、PO₄³⁻、卤素等,这些物质对环境没有毒性,并且矿化比较彻底,不存在中间产物比母体毒性更大的现象^[11,14-15]. 其作用机理可以总结如下:

(1)单线态氧和超氧阴离子具有很强的氧化能力,其氧化能力远远高于氧气本身:



(2)自由基可以直接从农药分子中抽取氢原子而使农药分子生成自由基,农药分子自由基可与氧发生反应,自由基也可以直接从氧化产物中抽取氢原子而使产物生成自由基,通过多次氧化还原反应,最终可使农药分子降解为 CO₂、H₂O 及矿物分子(光敏剂以 sens 表示):



作物上产生的自由基和活性氧不会进入人体产生毒害. 光敏素只有在光照的情况下才会产生光活化毒杀活性,而许多光敏素本身对人畜低毒甚至无毒. 如二苯基噻吩受光激发后的降解产物为苯乙酸类似物,在环境中是无毒物质,可在作物收获前 2~5 d 施光敏素二苯基噻吩降解农药,药后几天,二苯基噻吩在农田系统完全降解,农产品中将不再含有光敏素. 因此,在农田系统施用二苯基噻吩对人畜是安全的,有着广泛的应用前景,值得推广. 而三唑磷的中间产物为 O-乙基-O-1-苯基-1-H-1,2,4-三唑-3-基磷酸、O-1-苯基-1-H-1,2,4-三唑-3-基磷酸、1-苯基-3-羟基-1,2,4-三唑、硫代磷酸等^[16-17],而最终完

全矿化为 PO_4^{3-} 等无机物,中间产物和最终产物的毒性远低于母体化合物,达到了将有毒物质降解为无毒物质的目的。

在玻片上模拟植株表面农药降解情况,结果表明二苯基噻吩在玻片上对三唑磷有显著催化降解作用,降解过程符合一级动力学方程,当 $m(\text{三唑磷}):m(\text{二苯基噻吩}) = 2:1$,辐照度 $3\,800\,\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,温度 $25\,^{\circ}\text{C}$ 时,降解动力学方程为 $C_t = 53.48e^{-0.0096t}$,半衰期为 $72.19\,\text{h}$, $144\,\text{h}$ 时降解率为 73.96% 。在自然光照情况下三唑磷的降解动力学方程为 $C_t = 48.37e^{-0.0195t}$,半衰期为 $35.54\,\text{h}$ 。

参考文献:

- [1] 徐汉虹,赵善欢. 猪毛蒿精油的杀虫作用研究[J]. 华南农业大学学报,1993,14(1):97-102.
- [2] 乐海洋,赵善欢. 万寿菊提取物对白纹伊蚊幼虫的光活化活性及有效成分研究[J]. 华南农业大学学报,1998,19(2):8-12.
- [3] 王新国,徐汉虹,刘新清,等. 四种菊科植物 α -三唑磷的含量测定及杀虫活性研究[J]. 华南农业大学学报,2001,22(3):26-28.
- [4] 蒋志胜. 光活化杀虫剂作用机理研究[D]. 广州:华南农业大学资源环境学院,1999.
- [5] 万树青,徐汉虹,赵善欢,等. 光活化多炔化合物对蚊幼虫的毒力[J]. 昆虫学报,2000,43(3):264-270.
- [6] 万树青,徐汉虹,赵善欢,等. 多炔化合物对美洲大蠊的触杀活性及对乙酰胆碱酯酶和腺苷三磷酸酶活性的影响[J]. 昆虫学报,2005,48(4):526-530.
- [7] WAN Shu-qing, XU Han-hong, ZHAO Shan-huan, et al. Oviposition repelling activity of synthetic polyacetylenes and electroantennogram responses in *Ostrinia furnacalis* (Lepidoptera:Pyralidae) [J]. Acta Entomologica Sinica, 2004,47(3):293-297.
- [8] 张耀谋. 光学活性物质的合成及其生物活性研究[D]. 广州:华南农业大学资源环境学院,2004.
- [9] 王玉健,胡林,徐汉虹. α -三唑磷的 β -环糊精包结物荧光检测[J]. 农药,2004,43(3):406-408.
- [10] 王玉健,胡林,徐汉虹. 植物中 α -三唑磷的荧光分光光度法检测[J]. 华南农业大学学报,2005,26(1):73-75.
- [11] 陈小军,徐汉虹,王玉健,等. 二苯基噻吩的活性氧量子产率、杀虫活性及稳定性研究[J]. 中国农业科学,2006,39(1):81-87.
- [12] MARIA C, ROBERT J C. Photosensitized singlet oxygen and its applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002,233/234:351-371.
- [13] 张行之,单光霞,王丽红,等. 三唑磷的液相色谱分析方法[J]. 农药科学与管理,2003,24(12):11-12.
- [14] 陈小军. 二苯基噻吩生物活性及对三唑磷催化降解研究[D]. 华南农业大学资源环境学院,2006.
- [15] CHEN Xiao-jun, XU Han-hong, WANG Yu-jian, et al. Study on active oxygen quantum yield, insecticidal activities and stability of diphenylthiophene [J]. Agricultural Sciences in China, 2007,6(4):458-465.
- [16] LIN Kai-de, YUAN Dong-xing, CHEN Ming. Kinetic and products of photo-fenton degradation of triazophos [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004,52(25):7614-7620.
- [17] 戴青华,张瑞福,蒋建东,等. 一株三唑磷降解菌的分离鉴定及降解特性的研究[J]. 土壤学报,2005,42(1):112-115.

【责任编辑 李晓卉】