

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2022030

己唑醇紫外光降解特性研究

邵闯, 韩利平, 张景朋, 蒋明亮

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)



摘要: 己唑醇 (Hexaconazole, Hex) 对木材腐朽菌具有较强的抑制效果, 具有较好应用前景。为了探究 Hex 的紫外光降解特性, 为 Hex 处理材的户外耐久性能提供依据, 建立 Hex 的高效液相色谱 (HPLC) 分析方法, 并确定 Hex 保留率与紫外光照时间的相关性及降解特性。结果发现: 在波长为 340 nm 的紫外光连续照射 168 h 后, Hex 降解不明显, 表明 Hex 在 340 nm 紫外光源照射下, 稳定性较好; 在波长为 254 nm 紫外光源下, 质量浓度变化对 Hex 降解影响不显著, 紫外光照时间对 Hex 降解的影响较大, Hex 降解过程随时间的变化符合一级动力学方程 ($R^2=0.996$)。以上结果对探究 Hex 处理材的户外耐久性具有参考意义。

关键词: 木材防腐剂; 己唑醇 (Hex); 紫外光; 降解

中图分类号: S782.33; TQ047.6

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2022) 06-0070-05

Study on Photodegradation of Hexaconazole by Ultraviolet Light

SHAO Chuang, HAN Li-ping, ZHANG Jing-peng, JIANG Ming-liang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Hexaconazole (Hex) strongly inhibits the growth of wood decay fungi. It is potentially a high-efficacy wood preservative. This study explored the photodegradation characteristics of Hex and provided a reference for the durability of wood treated with Hex. A standard analysis method of Hex was established by the high-performance liquid chromatography (HPLC). The Hex retention rate and ultraviolet (UV) light exposure duration were measured. Furthermore, the photodegradation characteristics of Hex were concluded. The photodegradation of Hex was not obvious for a 168 h UV-exposure duration at a wavelength of 340 nm. Hex has good stability under 340 nm UV light. Under the UV wavelength of 254 nm, the change of concentration had no significant effect on the photodegradation difference of Hex solution. The UV exposure duration had a great effect on the photodegradation of Hex solution, and the degradation process of Hex showed a certain regularity. The degradation characteristics of Hex conformed to the first-order kinetic equation (coefficient of determination $R^2=0.996$). The above results provide reference for exploring the outdoor durability of wood treated by Hex.

Key words: wood preservative; hexaconazole; UV light; photodegradation

收稿日期: 2022-02-25; 修改日期: 2022-04-01

基金项目: 中央公益性科研院所基金面上项目“木材防水防霉协同作用机制及应用技术研究”(CAFYBB2019SY029)。

作者简介: 邵闯, 男, 博士研究生。Email: icshao@163.com

通讯作者: 蒋明亮, 男, 研究员。Email: jiangml@caf.ac.cn

己唑醇 (Hexaconazole, Hex) 是农作物广泛使用的高效广谱三唑类杀菌剂, 对真菌尤其是子囊菌和担子菌具有良好的杀灭活性^[1-2], 在农药领域得到广泛应用^[3-4]。前期研究表明, Hex 对导致木材

腐朽的担子菌具有较强的抑制效果^[5-6]。Hex载药量为0.05~0.06 kg/m³, 戊唑醇(TEB)/丙环唑(PPZ)载药量 ≥ 0.20 kg/m³时, 实验室耐腐测试处理材的质量损失率均 $\leq 5\%$, 表明Hex的抑菌效果超过TEB和PPZ^[7]; 载药量为2.0~2.8 kg/m³的铜唑(Hex与铜胺复合制剂)处理材, 在北京野外埋地8年后未出现腐朽; 载药量为0.07 kg/m³的Hex制剂处理材, Hex的固着率达79.4%以上, 其抗流失性能较好^[8]。Hex在木材防腐领域具有较好的应用前景。

防腐材长期暴露于户外, 防腐剂有效成分受阳光照射后发生降解, 从而影响木材耐久性能。文献报道显示, Hex在紫外(UV)光源的照射下发生降解^[9-10]。紫外光解的程度与化合物的紫外光吸收谱、周围介质以及紫外光波长相关。但目前对Hex在不同紫外波长下的光降解特性的研究较少。

户外阳光暴露, 引发木材中的木质素和纤维素解聚以及木材细胞结构的降解^[11]。此外, 阳光透入木材深度有限, 影响紫外光对Hex的降解。为了消除木材成分对Hex降解的影响, 本文直接采用非极性惰性溶剂正己烷溶解Hex。暴露于波长为340 nm和254 nm的紫外光源下, 探究Hex在不同紫外波长、不同照射时间下的光降解程度及光降解特性, 为Hex处理材的耐久性能提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

己唑醇(Hex): 米黄色固体粉末, 质量分数 $\geq 95\%$, 使用重结晶纯化, 外购。

正己烷, 质量分数97%; 无水乙醇, 分析纯; 甲醇, 乙腈, 色谱纯, 均外购。

1.2 主要设备

高效液相色谱仪(HPLC; 大连Elite P230), UV230+紫外-可见光检测器, 大连Elite C18色谱柱[250 mm $\times$ 1.6 mm (内径), 5 μ m], 流动相 $V_{\text{甲醇}}: V_{\text{水}}=3:1$; 流速1.0 mL/min, 柱温25 $^{\circ}\text{C}$, 进样量20 μ L; 在此色谱条件下, 保留时间6.7 min, 一次检测时间为9 min, 进行下次分析前, 重新平衡色谱系统, 平衡时间约需5 min。

紫外可见分光光度计、热重分析仪。

1.3 试验方法

1.3.1 HPLC紫外检测波长的确定 为优化色谱检测条件, 确定Hex较为合适的检测波长, 使用紫外可见分光光度计分析Hex在190~800 nm波长范围内的紫外吸收光谱, 以无水乙醇溶解Hex。

1.3.2 Hex的热稳定性分析 紫外灯管长时间照射导致紫外老化箱内部温度升高, 为确定温度升高是否对Hex的热稳定性产生影响。采用热重分析仪分析Hex的热稳定性。加入Hex固体样品3~5 mg于坩埚中, 温度范围30~600 $^{\circ}\text{C}$, N_2 氛围, 温升速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.3 Hex标准溶液配制 称量0.0050 g (精确至0.0001 g) Hex置于25 mL容量瓶中; 使用移液枪取无水乙醇0.5 mL溶解, 采用正己烷定容至刻度, 制备质量浓度为200 mg/L的Hex标准溶液; 再用正己烷稀释, 制得质量浓度为1、10、20、50、80、100、200 mg/L的Hex溶液, 留存备用。

1.3.4 Hex紫外光降解试验方法

标准曲线绘制: 取1.3.3中已配制的Hex标准溶液, 使用HPLC对Hex溶液进行测定, 以峰面积(y , $\text{mv}\cdot\text{s}$)为纵坐标, 质量浓度(x , mg/L)为横坐标, 建立Hex溶液质量浓度与峰面积之间的线性关系。

紫外光降解试验: 取1.3.3中已配制的各质量浓度的Hex标准溶液两组, 一组移至具塞石英试管中, 放入波长为340 nm紫外光源下的紫外加速老化试验箱中, 设置紫外光照时间为0、0.5、1、3、6、12以及168 h, 每组样品重复检测3次; 另一组放入波长为254 nm光源下的紫外加速老化试验箱中, 设置紫外光照时间为5、10、20、30、40、50和60 min, 每组样品重复检测3次。

1.3.5 数据处理方法 Hex保留率为未紫外降解的Hex质量占Hex总质量的百分比, 计算公式为: $s/s_0 \times 100\%$ 。式中: s 为相应光照时间后HPLC的峰面积, $\text{mv}\cdot\text{s}$; s_0 为同质量浓度下标准溶液HPLC中的峰面积, $\text{mv}\cdot\text{s}$ 。

采用Origin8.5软件, 对检测数据采用一级动力学拟合方程进行拟合, 一级动力学方程为: $c_t = c_0 \cdot e^{-Kt}$ 。式中: c_t 为 t 时刻Hex的保留率, %; c_0 为相应质量浓度溶液的初始保留率, %; K 为该质量浓度时Hex的光解速率常数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 HPLC 紫外检测波长的确定

本试验中, HPLC 采用 UV230⁺ 紫外-可见光检测器, 检测波长的选取与 Hex 紫外光最大吸收波长一致, 以确保 Hex 对 HPLC 中电信号响应值最大, 灵敏度最高, 更易被检出。图 1 为 Hex 溶液中的紫外可见光分光光度计的扫描光谱图。

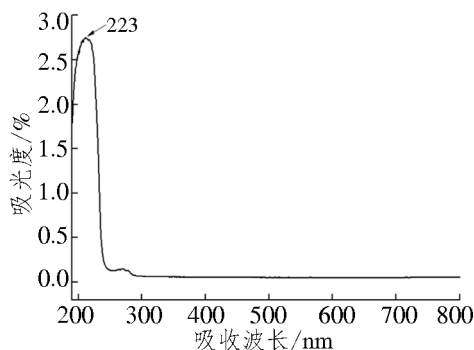


图 1 Hex 的紫外-可见光分光光度计扫描图

Fig.1 Scanning image of Hex UV-visible spectrophotometer

室温下, Hex 的无水乙醇溶液吸收光谱在 190~300 nm 范围内。含苯环的芳香化合物对紫外光有较强的吸收作用^[12], Hex 的无水乙醇溶液在波长 223 nm 附近具有最大吸收波长。因此, HPLC 检测 Hex 时波长设为 223 nm。

2.2 Hex 的热稳定性

Hex 的 TGA/DTG 测试结果, 见图 2。

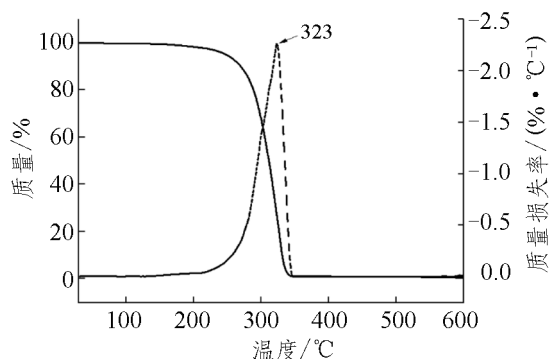


图 2 Hex 的热分解与分解速率图

Fig.2 Thermal decomposition and decomposition rate of Hex

40 °C 时, Hex 质量保留率达 99.8% 以上。当温度达到 250 °C 时, Hex 的质量保留率为 94.6%。表明 Hex 具有良好的热稳定性^[13], 进一步表明紫外光照造成的老化箱内部温度小幅升高对 Hex 的稳定性基本无影响。

2.3 光降解规律分析

2.3.1 建立标准曲线 Hex 的标准曲线见图 3。

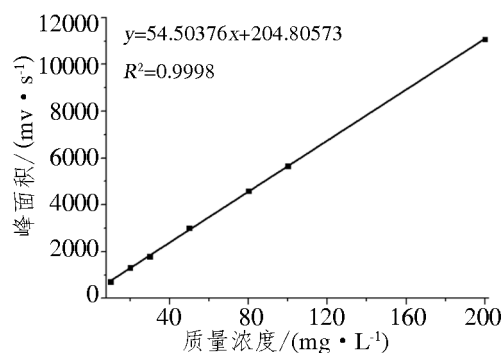


图 3 Hex 标准曲线

Fig.3 Hex standard curve

图 3 显示, Hex 标准溶液回归方程为 $y = 54.50376x + 204.80573$, $R^2 > 0.999$, 表明 Hex 标准溶液在 1~200 mg/L 的质量浓度范围内, 峰面积与质量浓度具有良好的线性关系。

2.3.2 340 nm 紫外波长下 Hex 溶液保留率与时间的关系 由能量与波长公式 $E = hc/\lambda$ (式中 h 、 c 为常量, 其中 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, c 为光在真空中的传播速度, 值约为 $3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 可知, 能量的大小与光源的波长有关, 波长越长, 光子的能量越低。将 Hex 暴露于模拟正常阳光的 340 nm 的紫外波长下, Hex 保留率与时间的关系见表 1。

表 1 340 nm 紫外波长下 Hex 保留率与时间的关系

Tab.1 The relationship between the retention rate of Hex and time under 340 nm ultraviolet wavelength

时间/ h	不同质量浓度 Hex 溶液保留率/%					
	10	20	50	80	100	200
0	100	100	100	100	100	100
0.5	99.60	99.30	99.06	99.66	99.37	99.61
1	99.32	99.16	98.66	99.56	98.65	99.39
3	97.55	97.67	98.55	99.30	98.05	98.54
6	97.32	97.20	97.45	99.27	97.97	97.73
12	97.20	97.02	97.03	98.68	97.70	97.62
168	96.86	96.51	96.24	97.07	96.43	96.58

表 1 显示, Hex 在 340 nm 紫外波长下持续照射 12 h, 不同质量浓度的 Hex 保留率均在 97.62% 以上, 由此看出, Hex 保留率未发生明显变化; 将紫外光照时间延长为 168 h, 不同质量浓度 Hex 的保留率在 96.24%~97.07% 之间, 变化仍不显著。此方法模拟 Hex 紫外降解比实际 Hex 处理材在太阳光下降解更快, 因此, 可以间接推断 Hex 处理材在阳

光暴露下基本无降解。此结果与文献报道：当紫外光波长大于 300 nm 时，Hex 无明显降解的结果一致^[14]，也与其户外耐久性能结果相符。

太阳光紫外波长范围 290~340 nm，为进一步探讨紫外光在波长较低、能量较高范围内的影响，后续进行了 254 nm 紫外波长下紫外加速降解试验。

2.3.3 254 nm 紫外波长下 Hex 降解性能 采用一级动力学方程对不同质量浓度 Hex 随紫外光照时间变化的关系进行拟合，结果见表 2。

表 2 254 nm 紫外波长下不同质量浓度 Hex 随时间变化的降解动力学方程

Tab.2 Kinetic equations of Hex photodegradation at different mass concentrations under 254 nm ultraviolet with process				
质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	一级动力学反应 方程	速率常数/ (min ⁻¹)	半衰期/ min	R ²
10	$c_t = 100.32e^{-0.0546t}$	0.0546	12.75	0.995
20	$c_t = 99.53e^{-0.0625t}$	0.0625	11.01	0.993
50	$c_t = 98.54e^{-0.0624t}$	0.0624	10.87	0.997
80	$c_t = 97.28e^{-0.0590t}$	0.0590	11.28	0.993
100	$c_t = 97.39e^{-0.0499t}$	0.0499	13.36	0.997
200	$c_t = 95.45e^{-0.0493t}$	0.0493	13.33	0.990

由表 2 可见，不同质量浓度 Hex 的降解速率常数和降解半衰期相差不大。与文献^[15]相比，Hex 的降解速率较快，不同质量浓度的 Hex 在 254 nm 紫外波长照射后的质量保留率更低。关于 Hex 紫外降解机理，在 254 nm 紫外光照射下，Hex 分子中的 -Cl 基团^[15]，吸收紫外光的能量光子并产生羟基自由基(OH)^[14]，使 Hex 氧化降解；另外，Hex 中-NH 基团也是导致 Hex 发生降解的原因之一^[16]。

在 254 nm 紫外波长下光照不同时间，不同质量浓度 Hex 的保留率相当，其保留率与溶液质量浓度相关性较小（表 2 和图 4），不同质量浓度的 Hex 随照射时间的变化与降解特性比较相似，保留率主要与紫外光照射时间有关。

为验证 2.3.3 中 Hex 降解速率与质量浓度之间的相关性，在相同紫外光照条件下，探究不同质量浓度对 Hex 降解的影响，结果见表 3 及图 4。

结果表明，Hex 降解速率与质量浓度无关。虽然 Hex 初始浓度不同，但在波长为 254 nm 紫外光照时间下，其保留率相当，不同组分之间方差在 1.6~4.6 之间，Hex 降解速率与照射时间的变化规

表 3 254 nm 紫外波长下 Hex 保留率与时间的关系
Tab.3 The relationship between degradation rate of Hex and time under 254 nm ultraviolet

时间/ h	不同质量浓度 Hex 溶液保留率/%					
	10	20	50	80	100	200
5	78.02	74.42	70.74	70.93	73.55	71.05
10	56.78	49.90	52.12	49.75	56.43	59.87
20	31.69	26.76	26.08	29.00	36.70	38.14
30	22.00	17.91	16.65	20.58	23.01	25.40
40	—	11.17	10.43	10.79	13.93	17.71
50	—	—	6.23	6.63	9.08	12.68
60	—	—	4.14	4.77	5.67	8.40

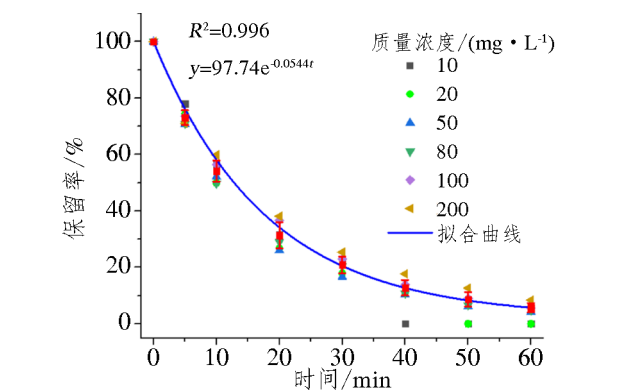


图 4 Hex 保留率与时间的关系
Fig.4 Relationship between retention rate of Hex and time

律与一级动力学方程 ($c_t = 97.74e^{-0.0544t}$, $R^2 = 0.996$) 变化趋势一致，保留率与紫外光照时间的拟合方程吻合度较高。此外，在 254 nm 的紫外波长下，Hex 低质量浓度（10 和 20 mg/L）时，光照 40 min 降解后浓度太低，超过仪器测试范围，未检出。

虽然 254 nm 光源能量高于可见光，但此结果也可作为 Hex 紫外降解性能评价的依据，对户外防腐材中有效成分的降解具有参考意义。

3 结论

1) 本试验建立 Hex 的 HPLC 分析方法，Hex 在质量浓度 1~200 mg/L 范围内，峰面积与质量浓度之间存在一定的线性关系， R^2 大于 0.999，准确度高，分析方法可靠，可用于 Hex 含量及紫外降解保留率的检测。

2) 波长 340 nm 的紫外光持续照射 12 h，Hex 质量浓度未发生明显变化，其最高浓度达到 98.68%；延长光照时间至 168 h，其保留率仍达 96% 以上，表明 Hex 不易被 340 nm 波长紫外光降

解,可推断Hex处理材在阳光暴露下基本无降解,这为Hex处理材强耐久性能提供了依据。

3)在波长254 nm紫外光加速老化时,Hex降解明显,但各质量浓度之间降解半衰期基本相同。Hex的降解速率与质量浓度相关性较小,与紫外光照时间相关性较大,且Hex降解过程随时间的变化符合一级动力学方程, $R^2=0.996$,具有较好的规律性。这为考察Hex防腐剂在户外木材中的用量以及耐久性提供了依据。

参考文献:

- [1] Worthington P A. Synthesis of 1, 2, 4-triazole compounds related to the fungicides flutriafol and hexaconazole[J]. Pesticide Science, 1991, 31(4): 457-498.
- [2] YAN B, Li H Y, Gao J, et al. Thermodynamic properties of diniconazole and hexaconazole[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2016, 99: 82-85.
- [3] JIANG D, DUAN L, LI R, et al. Evaluation of the safe application of copper nonylphenolsulfonate and hexaconazole in wax gourd under field conditions[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 159:71-76.
- [4] 畅引东, 靳彦卿, 沈晓强, 等. 不同杀菌剂对黄瓜白粉病的药效评价[J]. 农业技术与装备, 2021(10): 9-11, 14.
- [5] 席丽霞, 马星霞, 蒋明亮. 三唑制剂的防腐及防白蚁性能[J]. 林业科学, 2013, 49(7): 123-128.
XI L X, MA X X, JIANG M L. Decay and termite resistant performance of triazole preservatives[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2013, 49(7): 123-128.
- [6] 席丽霞, 蒋明亮, 马星霞. 三唑制剂及其铜唑制剂处理材的防腐性能[J]. 木材工业, 2015, 29(3): 14-17.
XI L X, JIANG M L, MA X X. Decay resistance of wood treated with triazole and copper triazole preservatives[J]. China Wood Industry, 2015, 29(3): 14-17.
- [7] 席丽霞. 三唑类木材防腐剂的制备及其性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2014.
- [8] 李晓文, 席丽霞, 蒋明亮. 5种三唑微乳液及其铜唑制剂的抗流失性能[J]. 林业科学, 2017(3), 147-153.
LI X W, XI L X, JIANG M L. The Leachability of five kinds of triazoles and their copper triazole formulations[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2017(3), 147-153.
- [9] Santoro A, Scopa A, Bufo S A, et al. Photodegradation of the triazole fungicide hexaconazole[J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2000, 64(4): 475-480.
- [10] Navarro S, Fenoll J, Vela N, et al. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 172(2-3): 1303-1310.
- [11] Kataoka Y, Kiguchi M, Williams R S, et al. Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation[J]. Holzforschung, 2007, 61: 23-27.
- [12] DA Z, YANG L, ZHANG X, et al. Optical constants of oilfield wastewater[J]. Optik, 2018, 167: 37-41.
- [13] ZHAO J H, LAI S H, Ruan L L, et al. Structure, bioactivity and implications for environmental remediation of complexes comprising the fungicide hexaconazole bound to copper[J]. Pest Management Science, 2014, 70(2):228-233.
- [14] 任丽萍, 田芹, 周志强, 等. 己唑醇的光化学降解[J]. 农药学报, 2004, 6(4):73-77.
REN L P, TIAN Q, ZHOU Z Q, et al. Photochemical Degradation of Hexaconazole[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2004, 6(4): 73-77.
- [15] At A, Sab C, Ja A, et al. Combining enzymatic membrane bioreactor and ultraviolet photolysis for enhanced removal of trace organic contaminants: Degradation efficiency and by-products formation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 145:110-119.
- [16] LI C, LU Z, AO X, et al. Degradation kinetics and removal efficiencies of pharmaceuticals by photocatalytic ceramic membranes using ultraviolet light-emitting diodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, doi.org/10.1016/j.cej.2021. 130828.
(本文编校 孟凡丹)

(上接第31页)

- [54] Kliger R, Johansson M, Crocetti R. Strengthening timber with CFRP or steel plates - short and long-term performance[C]//Proceedings of world conference on timber engineering, Miyazaki, Japan, 2008.
- [55] 杨昕卉, 薛伟, 郭楠. 钢板增强胶合木梁的抗弯性能[J]. 吉林大学学报(工学版), 2017, 47(2): 468-477.
YANG X H, XUE W, GUO N. Bending performance of glued-lumber beam reinforced with steel plate[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2017, 47(2): 468-477.
- [56] 陈伯望, 刘陈诚, 刘建文, 等. 小跨高比胶合木梁受弯性能及增强试验[J]. 建筑科学与工程学报, 2019, 36(6): 26-34.
CHEN B W, LIU C C, LIU J W, et al. Experiment on flexural behavior and strengthening of glued timber beams with small span to height ratio[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2019, 36(6): 26-34.
- [57] 陈冠华, 刘琦, 曾宪沂, 等. 重组竹板增强胶合木梁研究[J]. 山西建筑, 2015, 41(34): 53-54.
CHEN G H, LIU Q, ZENG X Y, et al. Study on reconstituted bamboo board strengthening laminated wood beam[J]. Shanxi Architecture, 2015, 41(34): 53-54.
- [58] 冷予冰, 欧加加, 许清风. 工程竹木梁受弯性能试验研究[J]. 施工技术, 2020, 49(15): 5-8, 88.
LENG Y B, OU J J, XU Q F. Experimental study on bending performance of engineered bamboo timber beam[J]. Construction Technology, 2020, 49(15): 5-8, 88.
- [59] 郭楠, 张平阳, 左煜, 等. 竹板增强胶合木梁受弯性能[J]. 吉林大学学报(工学版), 2017, 47(3): 778-788.
GUO N, ZHANG P Y, ZUO Y, et al. Bending performance of glue-lumber beam reinforced by bamboo plyboard[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2017, 47(3): 778-788.
- [60] 李杰, 申世杰, 赵立. FRP增强结构用集成材木梁弯曲力学性能研究[J]. 木材加工机械, 2014, 25(5): 41-43, 47.
LI J, SHEN S J, ZHAO L. Bending mechanical properties study on glulam beam strengthened by basalt fiber reinforced polymer[J]. Wood Processing Machinery, 2014, 25(5): 41-43, 47.
(本文编校 张鹏、向琴)