

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2022135

醚菌酯高效液相色谱分析方法及其防腐材抗流失性能研究

张景朋, 张卿硕, 蒋明亮, 吴玉章

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)



摘要: 采用紫外检测器及C18反相色谱柱, 优化得到分析醚菌酯的色谱条件: V (甲醇): V (水) = 85 : 15 为流动相, 流速 0.8 mL/min, 检测波长 220 nm。醚菌酯的质量浓度在 5~100 mg/L 范围内时, 标准曲线决定系数为 0.9997, 线性相关性显著; 分析样品的变异系数为 0.55%, 样品的回收率为 99.6%~101.5%。抗流失试验结果表明: 醚菌酯防腐工作液的质量分数为 0.04%、0.08% 和 0.16% 时, 马尾松 (*Pinus massoniana*) 和杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 处理材的流失率分别在 4.7%~7.5% 和 3.2%~6.9% 之间, 低于 107 杨 (*Populus×euramericana* cv. '74/76') 处理材 (11.5%~18.4%)。3 种处理材的流失率均在 20% 以下, 抗流失性较好。乙醇溶解醚菌酯处理材的流失率稍高于水基化制剂处理材的流失率, 因此将醚菌酯制备成水基化制剂可用于户外处理木材及其制品。

关键词: 醚菌酯; 高效液相色谱; 防腐材; 抗流失性

中图分类号: S782.33

文献标识码: A

文章编号: 2096-9694 (2023) 02-0066-06

Analytical Method for Kresoxim-Methyl by HPLC and Leaching Performance of Treated Wood

ZHANG Jingpeng, ZHANG Qingshuo, JIANG Mingliang, WU Yuzhang

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

Abstract: UV detector and C18 reversed-phase column were used for detection. The chromatographic conditions for analysis of kresoxim-methyl were as follows: flow phase methanol-water ratio of 85 : 15, the flow rate of 0.8 mL/min, UV detection wavelength of 220 nm. There was a good linear relationship between kresoxim-methyl concentration and chromatographic peak area in the range of 5~100 mg/L, with a determination coefficient of 0.9997. The coefficient of variation and recovery of samples were 0.55% and 99.6%~101.5%, respectively. The results of the leaching test showed that when the concentrations were 0.04%, 0.08%, and 0.16%, the leaching rate of kresoxim-methyl from Masson pine and Chinese fir were 4.7%~7.5% and 3.2%~6.9%, which were significantly lower than those of treated poplar '107' (11.5%~18.4%). The leaching rate of kresoxim-methyl in the treated Masson pine, Chinese fir and poplar '107' were all below 20%, the leaching resistance were excellent. The leaching rate of the treated wood with ethanol-dissolved kresoxim-methyl was higher than that of the water-based formulation, therefore the water-based formulation of pyraclostrobin was suitable in outdoor applications

收稿日期: 2022-07-15; 修改日期: 2022-08-30

基金项目: 中国林业科学研究院基金重点项目“人工林木材弱相结构研究”(CAFYBB2020ZA003)。

作者简介: 张景朋 (1988—), 男, 助理研究员。Email: zhangjp@caf.ac.cn

of treated wood and wood products.

Key words: kresoxim-methyl; high performance liquid chromatography(HPLC); treated wood; leaching resistance

木材作为生物质材料, 其在加工使用过程中极易遭受虫蛀以及腐朽真菌等微生物的侵害^[1]。木材防腐处理可以提高其抗菌、抗虫等性能, 使木材免受生物危害, 显著延长其使用年限, 是节约木材和延长木材储碳周期的重要途径^[2]。有机防腐剂因具有高效和环保的优点而成为研究热点^[3-4]。

多数有机防腐剂来源农用杀菌剂, 醚菌酯(kresoxim-methyl)是一种低毒、高效、广谱的杀菌剂, 其对非靶标生物安全, 具有环境相容性好的优点^[5]。醚菌酯通过阻止细胞色素b和c1间电子传递而抑制线粒体呼吸作用, 使线粒体不能产生和提供细胞正常代谢所需要的能量, 最终导致细胞死亡而起到杀菌作用^[6]。研究表明, 醚菌酯对木材腐朽菌表现出较优的抑制效果, 载药量为0.22~0.46 kg/m³的防腐处理材对白腐菌和褐腐菌的质量损失率均小于6%, 且对串珠镰刀菌和链格孢菌等木竹材变色菌具有较好的防治效果, 可用于新型木材防腐剂的开发利用^[7]。防腐剂良好的抗流失性能是防腐木材保持长期耐久性的关键, 因此醚菌酯处理木材抗流失性能研究对其作为木材防腐剂开发非常必要。

高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)分析方法具有应用范围广、定量准确度高等优点而成为常用分析方法^[8]。醚菌酯的含量检测亦可采用气相色谱和HPLC分析方法^[9-10]。因为木材中存在丰富的抽提物, 造成处理材流失液中抽提物的色谱峰干扰对HPLC分析醚菌酯含量影响较大, 因此检测处理材流失液中的醚菌酯需建立一种准确、快捷的分析方法。

水载型防腐剂因可直接兑水使用, 相比有机溶剂型防腐剂, 可大大减少有机溶剂的释放。笔者在本研究中制备了醚菌酯水基化制剂, 比较水基化制剂和乙醇溶解制剂处理材抗流失性能的差异。选择国产主要树种马尾松、杉木和107杨为处理材研究对象, 探究树种类型和药剂质量分数对处理材中醚菌酯抗流失性能的影响, 旨在为醚菌酯的开发利用提供研究基础。

1 材料和方法

1.1 试验材料

马尾松(*Pinus massoniana*)产自广西派阳山林场, 树龄38年, 气干至含水率8.2%±0.2%, 密度0.70±0.03 g/cm³; 杉木(*Cunninghamia lanceolata*)产自湖南省, 树龄23年, 气干至含水率9.2%±0.4%, 密度0.37±0.01 g/cm³; 107杨(*Populus×euramericana* cv. '74/76')产自山东省, 树龄15年, 气干至含水率8.0%±0.1%, 密度0.44±0.03 g/cm³。选取无明显节子、年轮分布均匀的边材作为试验用材, 锯切制成规格20 mm×20 mm×20 mm(纵向×弦向×径向)的试件。

药剂: 甲醇、乙醇、乙腈、二甲苯, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇(色谱纯), 美国Thermo Fisher公司; 醚菌酯原药, 有效成分质量分数≥98%, 白色粉末, 购买自温州绿佳进出口贸易有限公司; 三苯基苯酚聚氧乙烯醚(农乳601), 购自江苏省海安石油化工厂。

1.2 试验设备

Elite P230高效液相色谱仪, UV230+紫外-可见光检测器, SilGreen C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), UV-2501PC紫外-可见分光光度计, 旋转蒸发器, 电子分析天平(准确至0.0001 g), 真空干燥箱。

1.3 试验方法

首先建立醚菌酯的HPLC分析方法, 并运用此方法分析马尾松、杉木和107杨处理材流失液中醚菌酯的含量。前期研究发现^[7], 醚菌酯的质量分数为0.04%和0.08%时, 处理材(载药量分别约0.22 kg/m³和0.45 kg/m³)室内耐腐效果较优。考虑户外不同的使用条件, 醚菌酯防腐工作液的质量分数设置0.04%、0.08%和0.16%三个水平。

1.3.1 标准溶液的配制 准确称取0.0500 g的醚菌酯标准品, 置于50 mL容量瓶中, 用甲醇溶解稀释至刻度, 摇匀; 移取上述溶液2 mL, 用甲醇定容至10 mL, 配制成200 mg/L的标准溶液, 再用甲醇稀释配得质量浓度梯度为100、80、50、25、10和

5 mg/L 的醚菌酯标准溶液, 在优化的色谱条件下进样分析, 绘制标准曲线。

1.3.2 醚菌酯防腐工作液制备 1) 醚菌酯制剂 K: 称取 1.00 g 醚菌酯原药于 25 mL 锥形瓶中, 缓慢加入 3.00 g 乙腈和 3.00 g 二甲苯, 在 25 °C 下搅拌溶解, 加入 5.50 g 农乳 601, 充分搅拌后得质量分数为 8% 醚菌酯制剂。制剂 K 用水稀释 200、100、50 倍后得到质量分数分别为 0.04%、0.08% 和 0.16% 的防腐工作液。

2) 乙醇溶解醚菌酯制剂: 称取 1.00 g 醚菌酯原药, 加入 11.50 g 乙醇溶解, 搅拌均匀后得质量分数为 8% 醚菌酯的乙醇溶液。通过加乙醇稀释分别配置成 0.04%、0.08% 和 0.16% 的防腐工作液。

1.3.3 木材试件防腐处理 参照 GB/T 29905—2013 《木材防腐剂流失率试验方法》, 处理前将试件进行编号、称重 (精确至 0.01 g), 将试件放入 500 mL 烧杯中, 用重物压稳, 注入防腐处理液, 置于真空干燥箱中, 抽真空至 -0.09 MPa, 保持 10 min, 卸压后常压浸泡 5 min。处理完毕后取出试件, 用滤纸擦去表面残留药液, 称取处理后质量 (精确至 0.01 g), 于 28 °C 烘箱中气干至含水率 <20%。

试件中醚菌酯的总质量按式 1 计算:

$$m = (m_2 - m_1) \times c \times 1000 \quad (1)$$

式中: m 为试件中醚菌酯的总质量, mg; m_1 、 m_2 为试件处理前、后的质量, g; c 为防腐液中醚菌酯质量分数, %。

1.3.4 流失试验 参照 GB/T 29905—2013 将相同处理的 6 块试样作为一组, 置于 500 mL 烧杯中, 加入 180 mL 蒸馏水, 试样浸没在蒸馏水液面以下, 用磁力搅拌器搅拌, 在第 6、24、48 h 更换一次蒸馏水, 后每隔 48 h 更换一次蒸馏水, 共计 14 天。收集每次更换的滤出液, 合并后用于醚菌酯的含量分析。

分别取各组收集的流失液 50 mL, 用旋转蒸发器除水后, 加入 2 mL 色谱甲醇充分溶解, 经 0.45 μ m 聚四氟乙烯膜过滤后用于 HPLC 含量分析, 流失液分析进行三次重复, 计算平均值。

醚菌酯流失率计算公式如下:

$$L = kv/m \times 100\% \quad (2)$$

式中: L 为防腐剂的流失率, %; k 为流失液中待测成分的质量浓度, mg/L; v 为流失液的体积, L; m 为试件中防腐剂有效成分的总质量, mg。

1.3.5 色谱条件 结合本研究各种木材的抽提物分离条件, 确定色谱条件: SilGreen C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); 柱温 30 °C; 流动相: V (甲醇): V (水) = 85:15, 流速 0.8 mL/min; 检测波长: 220 nm; 进样量 20 μ L。

2 结果与分析

2.1 醚菌酯的 HPLC 分析方法

将甲醇溶解的醚菌酯标准溶液放置于石英比色皿, 以甲醇作为空白样, 采用紫外-可见分光光度计扫描醚菌酯标准溶液 190~900 nm 波长下的吸光度。图 1 为醚菌酯的全波长扫描图, 可见醚菌酯的吸收峰在 220 nm 处, 为获得较高的灵敏度, 选择 220 nm 作为检测波长。

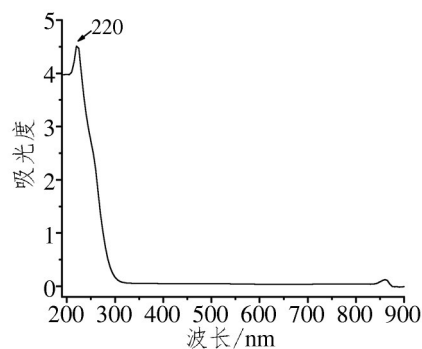


图1 醚菌酯的全波长扫描图

Fig.1 Full wavelength scanning of kresoxim-methyl

质量浓度约为 50 mg/L 的醚菌酯标准溶液的色谱图见图 2a, 基线较稳, 色谱峰峰形较好, 无拖尾。醚菌酯保留时间在 7.40 min 左右, 制剂 K 中醚菌酯和辅助成分的色谱峰恰好可以分开 (图 2b), 可实现醚菌酯准确分析。

此外, 检测流失液中醚菌酯含量, 需确保木材抽提物的色谱峰对醚菌酯色谱峰定量分析无影响, 将马尾松、杉木和 107 杨的防腐材进行水流流失试验, 3 种防腐材流失液的高效液相色谱图见图 3。

抽提物的色谱峰均在 5~6 min 之前出峰完成, 对醚菌酯定量分析无干扰, 所以此色谱条件能实现对流失液中醚菌酯的准确分析。

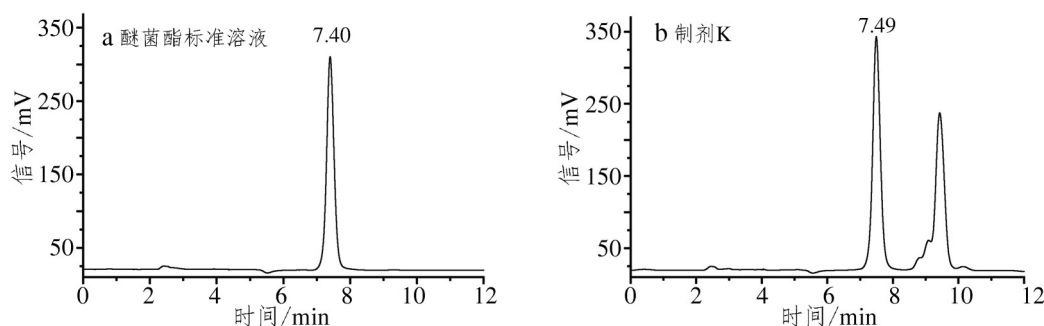


图2 醚菌酯样品色谱图
Fig.2 Chromatograms of kresoxim-methy samples

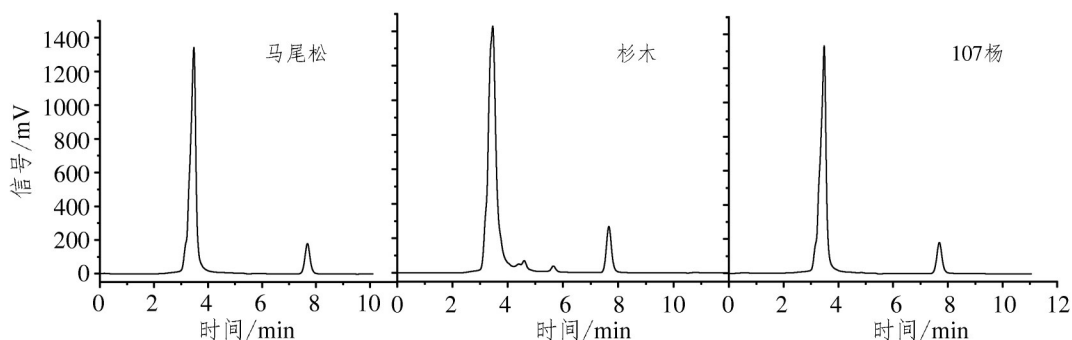


图3 处理材流失液色谱图
Fig.3 Chromatograms of treated woods

2.2 醚菌酯分析方法的评价

采用外标法定量分析醚菌酯含量，对不同质量浓度的醚菌酯标准溶液进行测定，以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标，绘制标准曲线（图4）。在5~100 mg/L线性范围内，得到线性方程 $y=87.4x+78.765$ ，决定系数 $R^2=0.9997$ ，线性相关性显著。

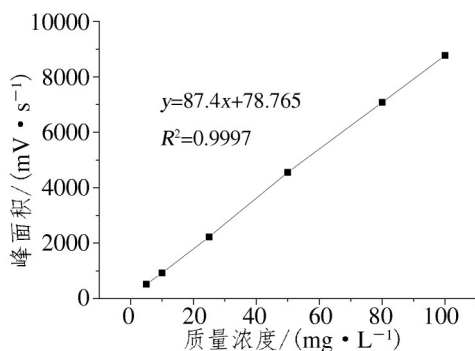


图4 醚菌酯标准曲线
Fig.4 Standard curve of kresoxim-methyl

醚菌酯制剂K的6次平行分析结果见表1。制剂K中醚菌酯的平均质量分数为8.08%，标准偏差为0.04%，变异系数为0.47%；同时将质量浓度为

50 mg/L的标准溶液连续进样6次，分析结果的变异系数为0.55%。上述数据表明平行分析结果之间数据非常接近，分析方法精密度高。

表1 精密度试验结果

Tab.1 Precision of test results

测试结果	制剂K/%	标准液/(mg·L ⁻¹)
1	8.05	50.69
2	8.05	50.50
3	8.04	50.73
4	8.11	51.24
5	8.12	50.47
6	8.11	50.81
平均值	8.08	50.74
标准偏差	0.04	0.28
变异系数/%	0.47	0.55

在空白溶液和已知含量的醚菌酯样品中分别添加一定质量浓度的醚菌酯标准品，配成一定质量浓度的样品溶液，计算加标回收率，结果见表2。

数据显示醚菌酯的加标回收率为99.6%~101.5%，表明该方法准确度较高。由此可知，该分析方法标准曲线线性相关性显著，精密度及准

表2 准确度试验结果

Tab.2 Accuracy of recovery test results

试样 编号	本底值/ (mg·L ⁻¹)	加入标样量/ (mg·L ⁻¹)	理论值/ (mg·L ⁻¹)	实测值/ (mg·L ⁻¹)	加标回收 率/%
1	0	5	5	4.98	99.6
2	0	25	25	25.14	100.6
3	0	50	50	50.71	101.4
4	29.74	5	34.74	34.72	99.7
5	29.74	25	54.74	55.12	101.5
6	29.74	50	79.74	79.68	99.9

准确度较高,可应用于醚菌酯有效成分的含量分析。

2.3 处理材中醚菌酯的抗流失性能

2.3.1 树种及工作液质量分数对流失率的影响
乙醇溶解醚菌酯工作液的处理材中醚菌酯流失试验结果见图5。

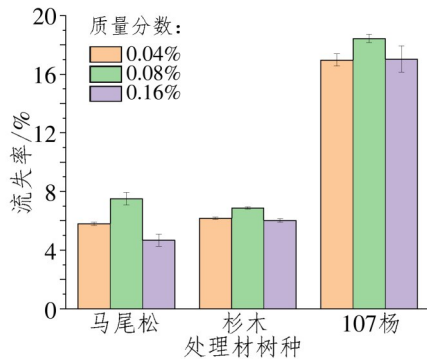


图5 乙醇溶解醚菌酯处理木材的流失率

Fig.5 Leaching rates of treated wood by kresoxim-methyl of ethanol-dissolved

图5显示,各处理材中醚菌酯的流失率均<20%。在醚菌酯的质量分数为0.04%、0.08%和0.16%时,马尾松处理材的流失率分别为5.8%、7.5%和4.7%,杉木处理材的流失率分别为6.2%、6.9%和6.0%,说明醚菌酯在马尾松和杉木中的流失率水平相当,且工作液质量分数对流失率影响较小。107杨处理材的流失率明显高于马尾松和杉木,3种质量分数下的流失率分别为17.0%、18.4%和17.0%,不同质量分数处理材的流失率差别较小。

醚菌酯制剂K工作液处理材中醚菌酯流失试验结果,如图6所示。

可以看出各处理材中醚菌酯的流失率均<16%。马尾松和杉木处理材在3种质量分数下的流失率均分别在5.2%~5.9%和3.2%~4.7%之间,显

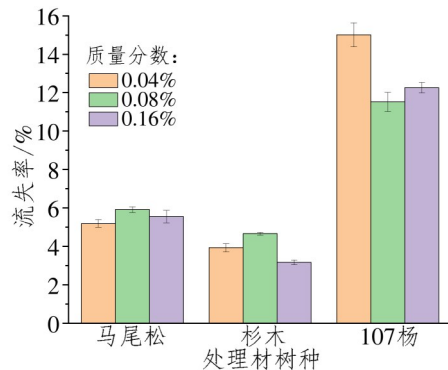


图6 醚菌酯制剂处理木材的流失率

Fig.6 Leaching rates of treated wood by kresoxim-methyl formulation

著低于107杨处理材的流失率(11.5%~15.0%)。

醚菌酯两种工作液处理方式表现出同样的流失规律:在107杨中的流失率高于马尾松和杉木中的流失率。这可能是因为107杨属于阔叶树材,结构中具有导管^[1],水分在其中易溶解或带走较多药剂,不利于醚菌酯在107杨中的固着。

2.3.2 制剂类型对流失率的影响 为比较醚菌酯制剂K和乙醇溶解醚菌酯工作液处理木材流失率的差异,以质量分数为0.04%、0.08%和0.16%时平均流失率作为醚菌酯在试材中的流失率,结果如图7所示。

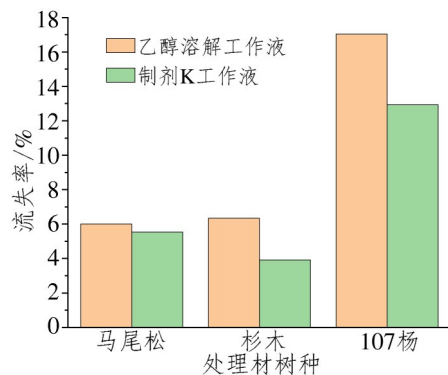


图7 醚菌酯处理木材的流失率

Fig.7 Leaching rates of kresoxim-methyl from treated wood

图7显示,乙醇溶解和制剂K两种工作液处理的马尾松中醚菌酯流失率非常接近,但以制剂K处理材稍低;对杉木和107杨而言,乙醇溶解醚菌酯处理材的流失率高于制剂K处理材的流失率。表明将醚菌酯制备成水基化制剂处理木材不会造成流失率升高,可用于户外处理木材及其制品。

三唑类有机防腐剂流失性能已有较多研究,

戊唑醇和丙环唑处理马尾松防腐材的流失率分别约为12%和10%^[12], 大于醚菌酯处理马尾松和杉木的流失率。关于有机防腐药剂处理木材的流失性能, 有研究认为主要与其在水中的溶解度相关^[13], 醚菌酯在水中溶解度极小, 可能是3种处理材中醚菌酯流失率均较小的原因。

然而, 木材防腐剂流失是一个非常复杂的过程, 不仅仅受药剂溶解度的影响, 药剂和木材相互作用, 药剂、乳化剂和木材之间相互作用, 均可能影响药剂的流失^[14-15]。为了探明醚菌酯在不同木材中表现出不同流失率的具体原因, 关于醚菌酯在木材中的固着机理还需进一步深入研究。

3 结论

1) 采用紫外检测器及C18反相色谱柱, 检测醚菌酯的色谱条件: $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=85:15$ 为流动相, 流速 0.8 mL/min, 检测波长 220 nm; 在 5~100 mg/L 范围内, 标准曲线决定系数为 0.9997, 线性关系显著, 分析样品的变异系数为 0.55%, 样品的加标回收率为 99.6%~101.5%, 方法精密性及准确度较高, 可用于醚菌酯含量准确分析。

2) 在醚菌酯的质量分数为 0.04%、0.08% 和 0.16% 时, 马尾松和杉木处理材的流失率分别在 4.7%~7.5% 和 3.2%~6.9% 之间, 107 杨处理材的流失率在 11.5%~18.4% 之间。3 种处理材中醚菌酯的流失率均小于 20%, 抗流失性较好。

3) 乙醇溶解和制剂 K 工作液处理的马尾松药剂流失率非常接近, 乙醇溶解醚菌酯工作液处理杉木和 107 杨的流失率高于制剂 K 工作液处理材的流失率, 即醚菌酯制备成水基化制剂处理木材不会造成流失率升高, 可用于户外处理木材及其制品。

参考文献:

[1] Goodell B, Nicholas D D, Suchultz T P. Wood deterioration and

preservation: advances in our changing world[M]. Washington DC: American Chemical Society, 2003.

[2] 劳万里, 段新芳, 吕斌, 等. 碳达峰碳中和目标下木材工业的发展路径分析[J]. 木材科学与技术, 2022, 36(1):87-91.

LAO W L, DUAN X F, LYU B, et al. Development path of China wood industry under the targets of carbon dioxide emission peaking and carbon neutrality[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2022, 36(1):87-91.

[3] 朱愿. 异噻唑啉酮微乳液型木材防腐体系构建及性能[D]. 北京: 北京林业大学, 2017.

[4] 蒋明亮, 李晓文, 马星霞, 等. 丙环唑/戊唑醇处理材的野外耐久性能评价[J]. 木材工业, 2018, 32(6):9-12.

JIANG M L, LI X W, MA X X, et al. Durability of wood treated with preservatives containing propiconazole, tebuconazole and copper by field stake testing in China[J]. China Wood Industry, 2018, 32(6):9-12.

[5] 赵培亮. 新型 Strobilurins 衍生物的设计、合成及生物活性研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2008.

[6] Bartlett D W, Clough J M, Godwin J R, et al. The strobilurin fungicides[J]. Pest Management Science, 2002, 58(7): 649-662.

[7] 张景朋, 蒋明亮, 马星霞, 等. 一种微乳液型木竹材防腐剂及其制备方法: CN112476682B[P]. 2020-12-03.

[8] 李金萍. 39% 甲硫醚菌酯悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2016, 15(1):22-24.

LI J P. Determination of thiophanate-methyl+kresoxim-methyl 39% SC by HPLC[J]. Modern Agrochemicals, 2016, 15(1):22-24.

[9] 宋天玮, 熊胜, 陈恒辉, 等. 气相色谱法快速检测小麦中醚菌酯和噻呋酰胺的残留[J]. 农药, 2019, 58(4):285-287.

SONG T W, XIONG S, CHEN H H, et al. The detection of kresoxim-methyl and thiafuramide residues in wheat by gas chromatography[J]. Agrochemicals, 2019, 58(4):285-287.

[10] 李晓红, 赵传华. 40% 醚菌酯·苯醚甲环唑可湿性粉剂高效液相色谱分析[J]. 广东化工, 2011, 38(3):136-137.

LI X H, ZHAO C H. Analysis of kresoxim-methyl and difenoconazole in 40% WP by HPLC[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(3): 136-137.

[11] 刘一星, 赵广杰. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2012.

[12] 席丽霞, 蒋明亮. 高效液相色谱测定多菌灵及三唑处理材的流失性能[J]. 木材工业, 2013, 27(1):54-57.

XI L X, JIANG M L. Carbendazim and triazole leachability evaluation in treated wood[J]. China Wood Industry, 2013, 27(1):54-57.

[13] 李晓文, 席丽霞, 蒋明亮. 5 种三唑微乳液及其铜胺制剂的抗流失性能[J]. 林业科学, 2017, 53(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, 53(3): 147-153.

[14] ZHANG J, Kamdem D P. FTIR characterization of copper ethanolamine-wood interaction for wood preservation[J]. Holzforschung, 2000, 54(2):119-122.

[15] Kartal S N, Brischke C, Rapp A O, et al. Biological effectiveness of didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) against basidiomycetes following preconditioning in soil bed tests[J]. Wood Science and Technology, 2006, 40(1):63-71.

(本文编校 孟凡丹)